

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 95-99

論 文

7475アルミニウム合金板の成形性に及ぼす
材料組織の影響

平野清一 吉田英雄

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 95-99

Effect of Microstructures on Formability in 7475
Aluminium Alloy Sheets

Seiichi Hirano and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

7475アルミニウム合金板の成形性に及ぼす 材料組織の影響*

平野清一** 吉田英雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 95-99

Effect of Microstructures on Formability in 7475 Aluminium Alloy Sheets

Seiichi Hirano and Hideo Yoshida

Aluminium alloy 7475 sheets were prepared by hot rolling, intermediate annealing, cold rolling and solution heat treating followed by water quenching and final heat treatment. Annealing or natural aging conditions were used as the final heat treatment. Equiaxed fine grain structure and anisotropy of the specimens with different final heat treatment conditions were almost the same. Formability was evaluated using the Erichsen test and a bend test. Higher post-uniform elongation and higher reduction in thickness near the neck in the tensile specimen led to the better formability. Formability was associated with solute atoms and precipitates. Solute atoms restricted the slip deformation, and precipitates of 0.2 through 0.5 μm were good for uniform deformation. Fine precipitates of below 0.1 μm caused less formability by preventing the dislocation mobility.

1. 緒 言

金属板の成形性は、引張試験から求まる伸び、加工硬化指数(n 値)、塑性ひずみ比(r 値)と各種成形試験値との関係から、しばしば議論されてきた¹⁾。

アルミニウム合金板も各種成形部材として使われており、成形性の評価において、引張試験値と成形試験値との相関が報告されている。例えば、Grimesらは純アルミニウム及びAl-Mg合金の焼なまし板で引張試験での破断伸びが大きい材料ほど、エリクセン値が大きいことを報告している²⁾。また、竹島らは熱処理型アルミニウム合金の2036, 6061, 6009, 7N01合金板において、引張試験の全伸びや n 値が大きいほど最高張出し高さが大きいことを報告している³⁾。

しかし、こうした成形性試験結果を引張試験結果のみからは完全には解釈できず、金属組織を考慮した解析が重要である。ここで、7000系合金はアルミニウム合金

中最も高強度が得られる合金であるが、その成形は焼なまし状態で行われることが多く、固溶析出状態がミクロ組織に現れやすいため、成形性と金属組織との関係を検討しやすい。そこで、本報では、固溶析出状態が全く異なる7475合金の焼なまし材及びT4材を用いて引張試験を行い、その結果と成形性との関係について金属組織を考慮して検討した。

2. 実 験 方 法

Table 1に示す化学成分の7475合金鉄塊を、工場にて板厚8mmまで熱間圧延し、480°C-4hの中間熱処理後厚さ1mmまで冷間圧延した板を供試材とした。これを実験室においてソルトバス中で480°C-5minの溶体化

Table 1 Chemical composition of a 7475 alloy investigated.
(mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.03	0.04	1.6	<0.01	2.3	0.17	5.7	0.03	bal.

* 軽金属学会第81回秋期大会(1991年11月)にて
一部発表

** 研究開発センター 第五部

*** 研究開発センター 第一部、工学博士

Table 2 Final heat treatment conditions for the specimens.

O-350	Annealing at 350°C for 6h
O-410	Annealing at 410°C for 1h
T4	Natural aging for 2 weeks (T4 temper)

Table 3 Tensile and formability properties of the specimens.

Material	Tensile direction (degree)	Tensile properties						Erichsen cup height (mm)	Bending ^{*)}	
		σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	e_t (%)	e_u (%)	$e_t - e_u$ (%)	R=0t		R=0t	R=1t
O-350	0	209	90	22	16	6	10.4	○ ○	○ ○	○ ○
	45	206	91	22	17	5				
	90	209	92	22	17	5				
O-410	0	207	88	20	17	3	9.4	× ○	○ ○	○ ○
	45	204	87	18	16	2				
	90	204	88	18	16	2				
T4	0	479	310	23	22	1	8.4	× ×	× ×	× ×
	45	472	309	26	25	1				
	90	477	312	24	22	2				

*) ○: No fracture
×: Fracture

熱処理、水焼入れにより、結晶粒径を一定にした。その後、最終熱処理を施した。最終熱処理条件は、Table 2 に示す 350°C 焼なまし (O-350), 410°C 焼なまし (O-410) 及び T4 の 3 種類とし、得られた試料を各種試験に供試した。

材料の評価試験としては、① JIS 5号試験片を用いた引張試験、② JIS-A 法に従い潤滑剤としてジョンソンワックス使用したエリクセン試験、及び③ 曲げ試験とした。

引張試験は、圧延方向に対して 0°, 45° 及び 90° 方向を引張軸とする 3 方向とし、クロスヘッド速度を 10mm/min とした。全伸び (e_t) は試験片の突き合わせで求めた破断伸びとし、一様伸び (e_u) は、荷重-変位曲線の最高荷重点での伸びが明確でなかったため、荷重が低下し始める瞬間の公称伸びとした。また、引張試験供試と同一形状の試験片を用いて、伸び 10%において、引張方向に直角な方向での試験片の変形量を求めて r 値を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 引張試験結果と成形性との関係

Table 3 に引張試験結果及び成形性評価結果を示す。引張強さ及び耐力は、焼なまし材が T4 材よりも小さく、焼なまし条件による差はほとんどなかった。Fig. 1 に各最終熱処理材の引張試験における荷重-変位曲線の例を

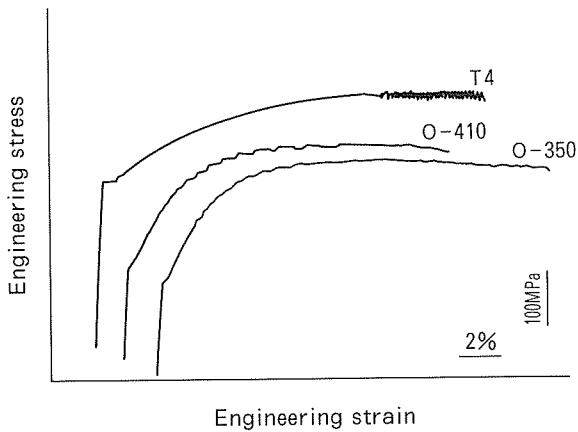


Fig. 1 Effect of final heat treatment on tensile stress-strain curves of longitudinal specimens at a crosshead speed of 10 mm/min.

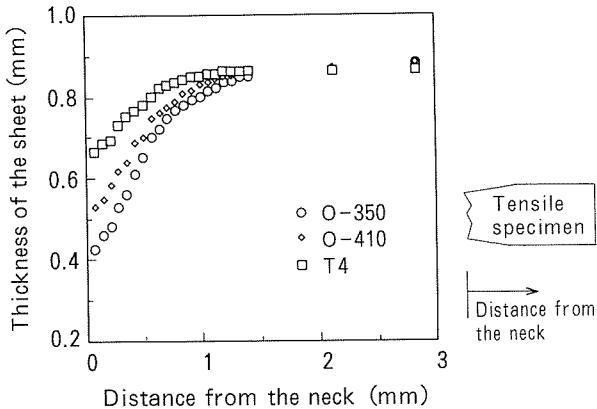


Fig. 2 The distribution of the sheet thickness near the neck.

Table 4 Results of the r -values of the specimens.

Material	r_0	r_{45}	r_{90}	\bar{r}	Δr
O-350	0.65	0.80	0.65	0.73	-0.15
O-410	0.58	0.77	0.56	0.67	-0.20
T4	0.70	0.79	0.64	0.73	-0.12

示す。T4 材では降伏点伸びが認められた。成形性については、エリクセン値では O-350 材が最も大きく、ついで O-410 材、T4 材の順となった。曲げ性についても、O-350 材が最も良好で、ついで O-410 材、T4 材の順となった。エリクセン値で示される張出し性あるいは曲げ性の良好な順番と引張試験での伸び (e_t) の大小とは対応しなかった。つまり、伸びの最も大きかった T4 材で必ずしも張出し性、曲げ性が良好ではなかった。しかし、この伸びを一様伸びと局部伸び ($e_t - e_u$) に分けて考えると、局部伸びが大きい材料ほど張出し性、曲げ性が良好となった。

さらに、引張試験片の破面近傍の板厚変化について、Fig. 2 に示すように、板厚減少が大きい材料ほど張出し性、曲げ性が良好となった。Table 4 に供試材の r 値を示すが、最終熱処理条件による r 値の差は少なかった。

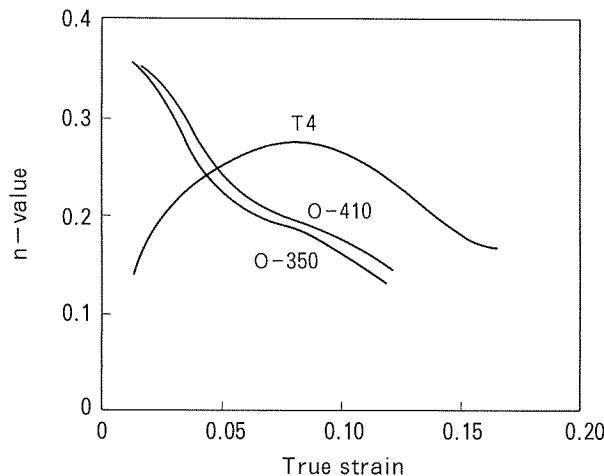


Fig. 3 Relation between n-value and true strain in the tensile test.

3.2 n 値による成形性の考察

成形性の解釈にしばしば用いられる n 値と、成形性試験結果との関係を検討した。

成形性と n 値との関係については、n 値が大きいほど成形性が良好になると報告がいくつかある。アルミニウム合金では、例えば竹島らが 6061 合金において n 値が大きいほど張出し高さが高いことを報告している³⁾。しかし、ひずみ量に対し n 値一定での議論であり、n 値が真ひずみとともに大きく変化する場合には、どのひずみ量の n 値で議論するかが重要である。小原らは、少なくとも 2 点法で n 値を求める場合にはそれらの点が応力-ひずみ曲線の直線範囲内であることを確かめる必要があると指摘している⁴⁾。

本報では、まず、引張試験での変位 e_i 及び荷重 P_i から求まる真ひずみ ε_i 及び真応力 σ_i を用いて、(1) 式の関係から n_i 値を求めた。

$$\sigma_i = \alpha \cdot \varepsilon_i n_i \quad (\alpha : \text{係数}) \quad (1)$$

Fig. 3 に真ひずみに対する n 値を示す。n 値の変化は、最終熱処理条件により全く異なった。すなわち、焼なまし材では真ひずみの増加とともに n 値が大きく低下した。O-350 材と O-410 材との比較では、O-350 材の方が真ひずみに対する n 値の低下がやや大きかった。T4 材では n 値は真ひずみの増加とともに増加し、真ひずみ 0.08 付近で極大値をとった後、減少した。さらに、焼なまし材と T4 材との n 値の数値の比較では、真ひずみ 0.05 付近までは T4 材よりも焼なまし材の方が、これを越えた真ひずみでは T4 材の方が大きかった。

このように材料に対し真ひずみに対する n 値の変化には特徴があり、従来の報告にあるように、単純に n 値の大小で張出し性、曲げ性の結果を解釈できなかった。

3.3 各最終熱処理材の変形形態と金属組織との関係

前節で示した材料によって異なる真ひずみに対する n 値の変化を理解し、成形性との関係を考察するために、

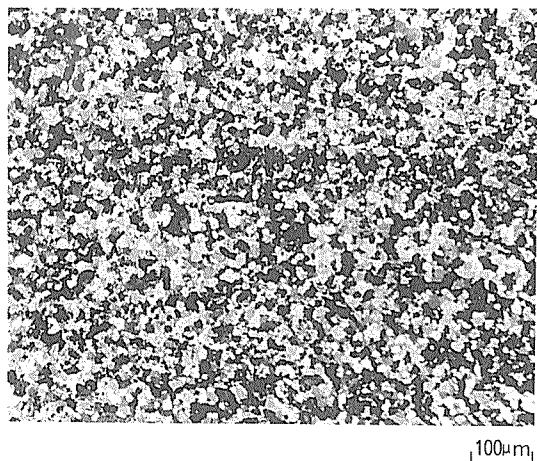


Fig. 4 Optical micrograph showing equiaxed fine grains in the L-LT section after final heat treatment.

Table 5 Electrical conductivities for the specimens.

Material	O-350	O-410	T4
IACS(%)	48.5	47.8	32.9

各最終熱処理材の金属組織を調査した。

まず、結晶粒組織は、いずれも結晶粒径が約 10 μm の等軸微細粒組織 (Fig. 4) で、供試材間で差がなかった。

つぎに、溶質原子の固溶析出状態を検討した。Fig. 5 に、各試料の TEM 観察による析出物分布を示す。O-350 材では、0.2~0.5 μm の大きさの析出物が多く分布していた。EDX 分析結果から、これらは η 相 ($MgZn_2$) と考えられるマトリックスに対して非整合な析出物であった。O-410 材では、AlZnMgCu 系の板状相、微細な η' 相及び AlMgCr 系析出物 (E 相) が分布していた。また、導電率 (Table 5) は、O-350 材の方が O-410 材よりも 0.7 IACS% 大きく、O-350 材の方が O-410 材より析出が進行し固溶原子が少ないことがわかる。T4 材では Zn 及び Mg はほとんど固溶もしくは GP ゾーンを形成していると考えられ、TEM で観察される 0.1 μm 以下の微細化合物は AlMgCr 系析出物であった。

つぎに、変形に及ぼす固溶析出状態の影響を調べるために、所定の変形後の金属組織を観察した。Fig. 6 には、T4 材において n 値が極大値をとった後のひずみに相当する 10% 引張変形後の TEM 組織を示す。第二相粒子が多く固溶原子が少ない焼なまし材 (O-350) では、動的回復が進行していた。しかし、T4 材では Zn, Mg, 及び Cu の固溶原子が多く存在するため、変形とともに粒内に不均一変形を示すマイクロバンドが形成されていた。これらのバンドは、いくつかの結晶粒を横切ってせん断帯を形成し破壊に至り、局部伸びの低下をもたらす。

以上のような固溶析出状態の差による変形の特徴は、Fig. 7 に示す引張試験片の破面にも現れた。焼なまし材

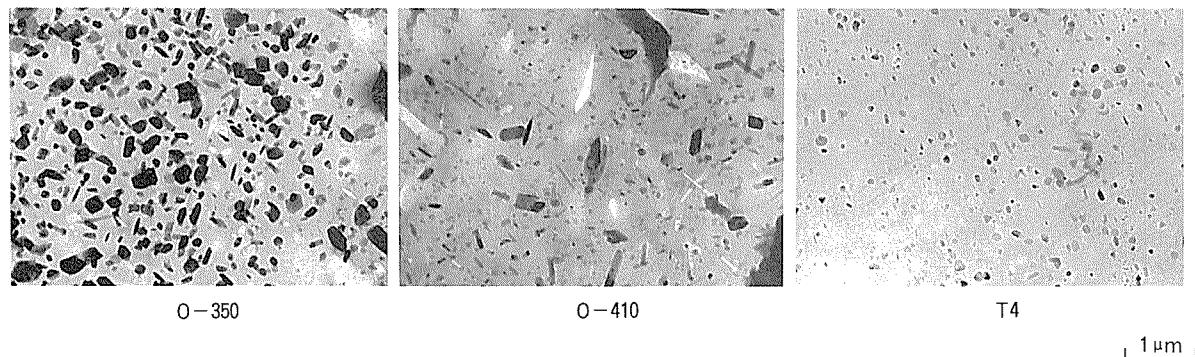


Fig. 5 Transmission electron microscopy (TEM) images of the specimens.

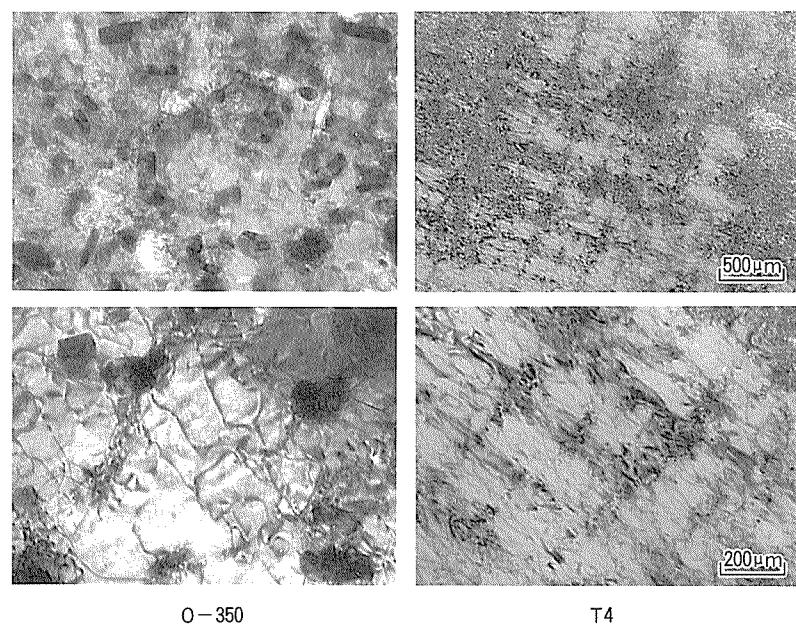


Fig. 6 TEM images of the tensile specimens after 10% deformation by tensile test.

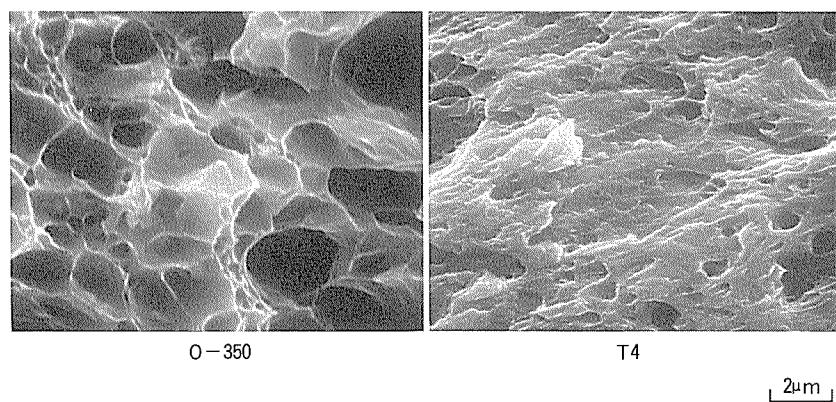


Fig. 7 Scanning electron microscopy images of fracture surface of the tensile specimens at a crosshead speed of 10 mm/min.

では第二相粒子近傍で回復が進み、その周囲にディンプルを形成しながら均一変形して破壊に至った様子がうかがえた。固溶原子 (Zn, Mg, Cu) が多い T4 材では、せん断帯が形成され破壊に至ったと考えられる。つまり、T4 材において、引張試験での伸びが大きかったがエリクセン試験での張出し性、曲げ性が劣った理由は、エリクセン試験では頂点付近の変形が拘束されるために不等二軸変形となり⁴⁾、また曲げ加工での変形は局所的⁵⁾であり、いずれもひずみが局所的に集中し広い領域に分散できないので、せん断帯が形成されやすく破断したためと考えられる。

7000 系合金の固溶析出状態と成形性との関係については、松田らも 7N01 合金の焼なまし材において、焼なまし温度を変えて母相中の固溶原子量を種々に変えた実験を報告しており⁶⁾、母相中の固溶原子量が多い場合には、流動応力が高くかつせん断変形が生じやすくなるため、成形性が劣ることを報告している。また、F. Barlat ら⁷⁾は、結晶粒組織と集合組織に差がない 7075 合金の T6 亜時効材及び過時効材で、成形性が固溶析出状態に影響されることを指摘している。この中で、多結晶体に関する Taylor/Bishop 及び Hill の理論に基づく成形性予想結果が、過時効材では実験値と一致したが亜時効材では一致しなかったことを述べている。これは T6 亜時効材では GP ゾーン及び固溶体の影響で、Taylor の理論に反して、ごくわずかのすべり系のみが活発であるためとしている。

こうした金属組織の変化から真ひずみに対する n 値の変化も説明できる。つまり、回復しやすい組織の O-350 材では真ひずみの増加とともに n 値が大きく低下する。固溶原子が O-350 材よりもやや多い O-410 材では回復の程度が O-350 材よりも小さく n 値の低下もやや小さい。T4 材では加工硬化が進行している間は n 値が増加するが、せん断帯が形成されてからは n 値が低下する。さらに、局部伸び領域での変形も金属組織に対応して、固溶原子が少なく第二相粒子の多い材料ほど局部伸びが大きい。

以上のように、 n 値の変化をはじめとする引張試験結果及び成形性は金属組織に依存しており、金属組織を介することにより引張試験結果と張出し性、曲げ性との関係を理解できる。

4. 結 言

各種最終熱処理を施した 7475 合金板の成形性は、以下にまとめられる。

(1) 成形性評価として用いたエリクセン試験及び曲げ試験結果では、350°C 焼なまし (O-350) 材が最も良好で、ついで 410°C 焼なまし (O-410) 材、T4 材の順に劣る。T4 材は一軸引張での一樣伸びが最も大きいが、エリクセン値で示される張出し性、曲げ性は最も良好ではない。引張試験において、局部伸びが大きく、破面近傍の板厚減少が大きい材料ほど、張出し性、曲げ性が良好である。

(2) 変形挙動の差は、Mg, Zn, Cu 等の原子の固溶析出状態に依存し、固溶原子が多いとせん断帯を形成しやすく、変形が制限される。つまり、固溶原子が多い T4 材では一軸引張ではひずみが分散されやすく伸びが大きいが、エリクセン試験のような二軸変形ではひずみが局所集中するため変形しにくい。いっぽう、O-350 材に多く観察されるマトリックスと非整合な均一で 0.2~0.5 μm の大きさの第二相粒子は動的回復を促進し、成形性を著しく向上させる。

(3) 回復しやすい組織の O-350 材では真ひずみの増加とともに n 値が大きく低下する。固溶原子が O-350 材よりもやや多い O-410 材では回復の程度が O-350 材よりも小さく n 値の低下もやや小さい。T4 材では加工硬化が進行している間は n 値が増加するが、せん断帯が形成されてからは n 値が低下する。このように、 n 値は真ひずみとともに大きく変化するので、 n 値の単なる大小で張出し性、曲げ性の結果を議論することは困難である。

参 考 文 献

- 1) 例えば、日本金属学会編、金属便覧改訂 5 版、(1990), 1180.
- 2) R. Grimes and J. C. Wright : Sheet Met. Ind., 44 (1967), 391.
- 3) 竹島正博、菅又信、金子純一：軽金属, 33 (1983), 610.
- 4) 小原嗣朗、勝田基嗣：軽金属, 28 (1978), 277.
- 5) 田尻彰：軽金属, 45 (1995), 226.
- 6) 松田眞一、吉田英雄：軽金属, 44 (1994), 400.
- 7) F. Barlat and A. K. Vasudevan : Acta Metall. Mater., 39 (1991), 391.

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 100-106

論 文

高純度アルミニウム箔の交流エッチング特性に及ぼす
微量タンクスチタンの影響

福岡 潔 倉橋 正晴
佐々木 茂明 日比野 淳

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 100-106

Effect of Small Amount of Tungsten
on the AC Etching Phenomena of
High Purity Aluminium Foils

Kiyoshi Fukuoka, Masaharu Kurahashi, Shigeaki Sasaki and Atushi Hibino

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

高純度アルミニウム箔の交流エッチング特性に及ぼす 微量タンクステンの影響*

福岡 潔** 倉橋 正晴***
佐々木 茂明**** 日比野 淳*****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 100-106

Effect of Small Amount of Tungsten on the AC Etching Phenomena of High Purity Aluminium Foils

Kiyoshi Fukuoka, Masaharu Kurahashi, Shigeaki Sasaki and Atushi Hibino

Capacitance of the high purity aluminium foil after AC etching varies with the regularity of the sponge structure. An AC etched foil has regular sponge structure and higher capacitance when the initial pits are distributed uniformly in the foil surface and the pits propagate equally into the inside of the foil. The distribution of the initial pits depends on the surface oxide film and the morphology of the sponge structure depends on the etch film formed during cathodic half-cycle of AC etching. Their peculiarities are changed by the impurities and the precipitates in the high purity aluminium foil. In this study, the effects of a small amount of tungsten in the high purity aluminium foil on AC etching behaviour were investigated with respect to the relationship between the pit initiated place and the precipitate of impurities. Capacitance after AC etching of 5ppm W contained and 523K annealed foil was smaller than that of no W contained and 523K annealed foil or 5ppm W contained and 723K annealed foil, and pits initiated partially in the surface for the former foil. The intensities by SIMS measurement of Si and Fe in the thin surface layer of the 5ppm W contained and 523K annealed foil were smaller in quantity than that of the other foils. It was inferred from the experimental results that small segregation in quantity of Si and Fe at the 5ppm W contained and 523K annealed foil made few defects in the surface oxide film, so the pits initiated place were limited.

1. 緒 言

アルミニウム電解コンデンサの電極箔にはエッチング適性と化成皮膜の健全性から、高純度アルミニウム箔が用いられている。高純度アルミニウムの精製法には大別

して三層電解法と偏析純化法の2種類があり、価格と残存不純物の量と種類に差が見られる¹⁾が、コンデンサ用の箔に用いるに当たっては、エッチング性と強度等の観点から残存微量不純物の種類と量を制限したり、不足する場合には添加²⁾して調整している。

三層電解法では炉や治工具からの汚染が無ければ非常に高い純度のアルミニウムが得られる³⁾が、偏析純化法の場合には元素によって除去効率が原理的に異なることから、不可避的に包含される元素が存在する。即ち、鉄やケイ素に代表される除去効率が高い元素、亜鉛やガリウムに代表される除去効率の低い元素がある。また、チタンやバナジウムのように包晶系の元素では、偏析純化

* 軽金属学会第90回春季大会(1996年5月)にて、一部発表

** 研究開発センター 第五部

*** 住軽アルミ箔(株)(前 研究開発センター 第五部)

**** 名古屋製造所 板生産技術部(前 研究開発センター 第五部)

***** 研究開発センター 第五部、工学博士

Table 1 Chemical composition of specimens (ppm).

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ga	Ti	W
Al-5W	52	40	34	2	<1	6	22	<1	5
Al	47	41	34	3	<1	8	23	<1	<1

工程により逆に含有量は増加する⁴⁾が、このような元素には周期律表の第4, 5, 6族のTi, V, Cr, Zr, Mo, W等が含まれる。即ち、この場合の純化とは、一次製錬のアルミニウム中に最も多く含まれるケイ素と鉄⁵⁾を減少させることによるアルミニウムの高純度化であって、全ての元素を除去している訳ではない。

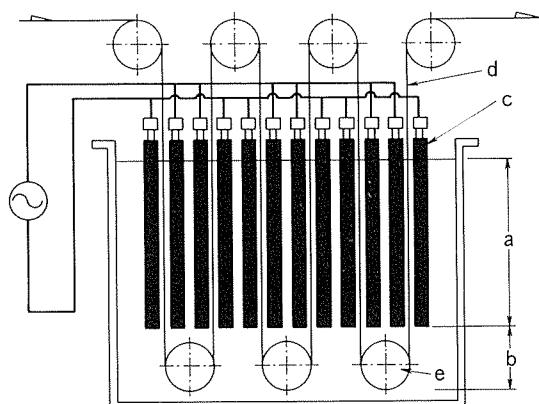
エッティング性等の電解コンデンサ用の箔としての特性は、三層電解法と偏析純化法で異なる他、偏析純化操作の回数によっても異なることがある。これには、先の偏析純化操作で濃化する元素の影響が考えられる。筆者もこの中のチタンについて交流エッティング性に及ぼす影響を中心に試験し、チタンは交流エッティングのカソード半サイクルに形成するエッチフィルム量に影響し、エッチピットによる海綿状構造が変化することが原因であると報告⁶⁾した。

第4, 5, 6族元素を含むアルミニウム合金の塩化カリウム水溶液中のアノード分極挙動についてはShawら⁷⁾の実験があり、いずれの元素も孔食電位を貴に移行させる作用があるが中でもタングステンの効果が大きいと報告されている。又、Smithら⁸⁾も、アルミニウム表面にタングステンを注入することにより孔食電位が貴に移行したとの結果を報告している。これ等の実験では高濃度のタングステンを添加しているのと、エッティング性等のコンデンサに必要な特性が未評価なことから、最も孔食電位を貴にする効果が大きいと報告されているタングステンを取り上げ、交流エッティング性を中心に影響を調査した。

2. 試験方法

2.1 供試材

偏析純化法による高純度アルミニウム地金に5ppmのタングステンとエッチピットの伝播性を高める目的で35ppmの銅を添加し、半連続鋳造にて鋳塊を作成した。この鋳塊を873Kで10hの均質化処理後、熱間で5mmに、次に冷間で厚み0.1mmの箔に圧延した。この箔の表面に付着した圧延油を有機溶剤で除去した後、10⁻³Torrの真空中で423~823Kで3hの焼鈍を行い、各種の試験に供した。Table 1に、5ppmのタングステンを添加した試験箔(以下、Al-5W添加箔と呼ぶ)と、比較用のタングステン無添加の箔(以下、比較箔と呼ぶ)の化学成分を示した。



a) Electrochemical etching zone b) Chemical etching zone
c) Electrode d) Aluminium foil
e) Roller

Fig. 1 AC etching cell (Indirect contact current supply)⁹⁾

Table 2 Experimental procedure for AC etching.

AC etching	12.5%HCl-0.6%H ₃ PO ₄ -0.6%HNO ₃ 105K 25Hz Sine wave 200A/cm ² ×450s
Forming	150g/l NH ₄ OOC(CH ₂) ₄ COONH ₄ 333K 100mA/cm ² 20Vf

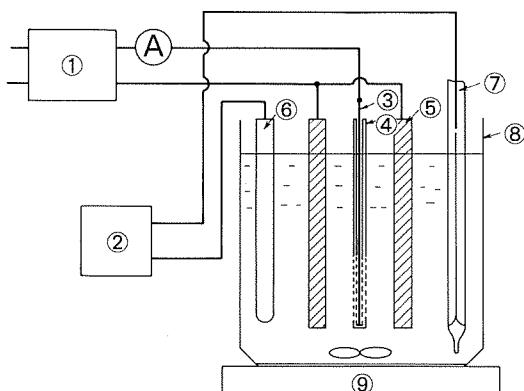
2.2 評価方法

生産ラインに於ける交流エッティングでは、間接通電方式が採用されていることが多い。Fig. 1は、この場合の電解槽の模式図⁹⁾であり、電極とアルミニウム箔の相対位置関係を示す。Fig. 1のaの範囲では、アルミニウム箔は通電状態にあり、電解エッティング反応が起きている。一方、bの範囲では非通電状態にあり、アルミニウム箔と電解液との化学反応が生じていると考えられる。本報では、通電状態における反応を交流エッティングで、非通電状態における反応を塩酸中に浸漬した時の化学的溶解量で評価することとした。

2.2.1 交流エッティング試験

Fig. 2に示す装置を用い、Table 2の条件で交流エッティングを行った。即ち、交流電源にNF回路設計ブロック製のファンクションシンセサイザ1731と電力増幅器TA-250を用い、出力端子の一端を中央の試料に接続し、他端を試料から10mm離して両側に配した黒鉛電極に接続する直接通電方式を採用した。なお、試料はアクリル樹脂製のホルダーに挿入することにより、エッティング面積を20×50mm²に規制した。

容量測定後の試料を用いて、化成皮膜によるピットのレプリカを作成し、走査電子顕微鏡でピットの進行状態を調査した。



- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| ① AC power supply | ⑥ Quartz heater |
| ② Temperature controller | ⑦ Thermocontroller |
| ③ Specimen | ⑧ 3 liter capacity glass bath |
| ④ Specimen holder | ⑨ Magnetic agitator |
| ⑤ Graphite electrode | |

Fig. 2 Apparatus schema for AC etching.

2.2.2 塩酸浸漬試験

非通電状態を想定して、アルミニウム箔を塩酸に浸漬した時の質量減少量を測定した。質量減少量は、353Kの20vol%塩酸中にアセトンで脱脂した $50 \times 50\text{mm}^2$ の試料を600s浸漬し、浸漬前後の質量差から算出した。

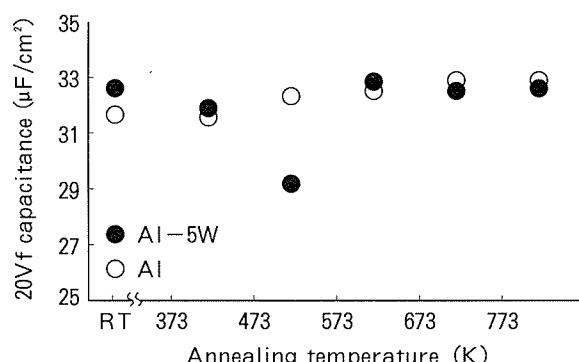


Fig. 3 Effect of 5ppm tungsten addition in 99.98%aluminium at various annealing temperature on the capacitance of AC etched foils in hydrochloric acid at 305K.

3. 試験結果

3.1 交流エッティング試験

Fig. 3 に、450sの交流エッティング後20Vに化成した箔の静電容量を示す。タンゲステン添加の有無によらず、また焼純温度によらずほぼ一定の容量であったが、唯一、Al-5W 添加箔を523Kで焼純した場合、容量は約6%低下した。エッティング後の代表的な箔の表面写真をFig. 4 に、断面写真をFig. 5 に示す。Al-5W 添加

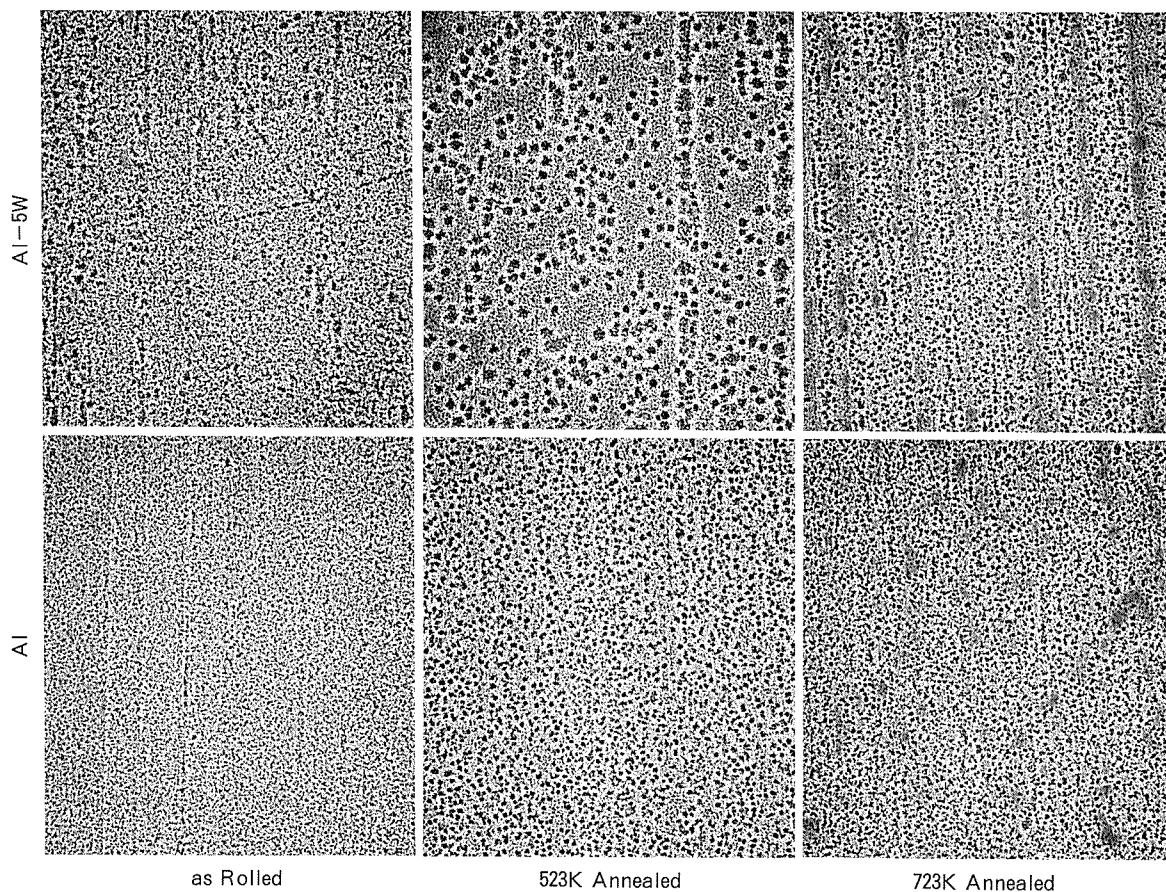


Fig. 4 Surface morphologies of non-annealed foil or annealed foils at 523K or 723K after 450s AC etching in hydrochloric acid at 305K.

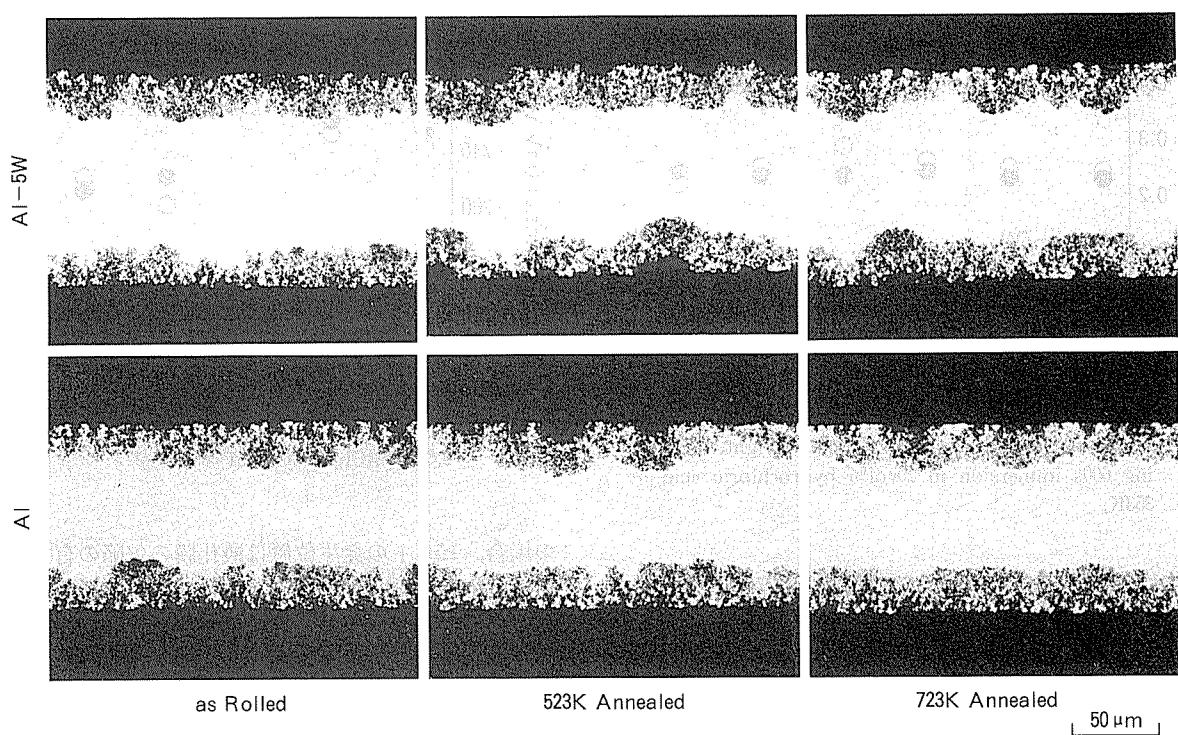


Fig. 5 Cross sections of 450s AC etched foils in hydrochloric acid.

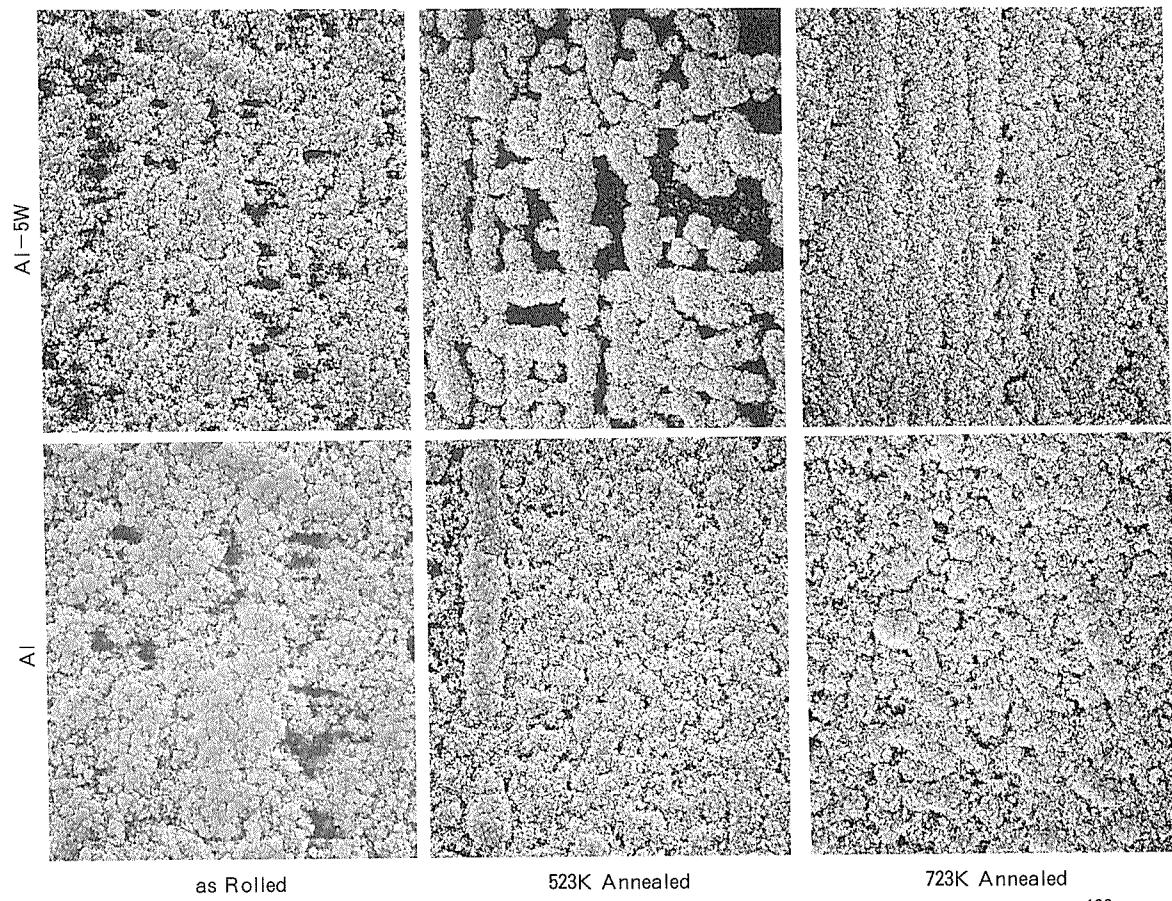


Fig. 6 Scanning electron micrographs of oxide replicas of etched pits formed in 450s AC etched foils.

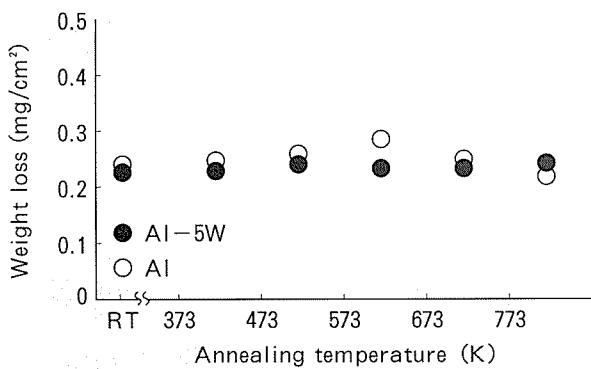


Fig. 7 Effect of 5ppm tungsten addition in 99.98% aluminium at various annealing temperature on weight loss during 600s immersion in 20vol% hydrochloric acid at 353K.

523K 烧鈍箔のエッチピットの分布状態は、他の箔に比べ不均一である。即ち、表面写真ではエッチピットの発生場所と発生していない場所が明確に分かれ、断面写真では発生場所の表面が欠落している様子が判る。

静電容量測定後の試料を塩酸に浸漬しアルミニウムを溶解除去して、化成皮膜によるエッチピットのレプリカを作製した。Fig. 6 は、走査電子顕微鏡で撮影したレプリカの写真で、エッチピットの進行状態を箔の内側から観察した様子を表す。Al-5W 添加 523K 烧鈍箔ではピットが圧延方向と圧延直角方向に並んで団塊状に進行していたのに対し、他の箔ではほぼ均一に全面で進行していた。なお、Al-5W 添加 523K 烧鈍箔の写真で黒く見える部分では、ピットの進行が遅い為先端部が見えていないだけであり、ピットが生成しなかったのではない。

3.2 塩酸浸漬試験

Fig. 7 に、Al-5W 添加箔と比較箔の焼鈍温度による塩酸に対する溶解性の変化を示す。比較箔の溶解減量は焼鈍温度が 623K で小さなピークが見られたのに対し、Al-5W 添加箔は焼鈍温度によらずほぼ一定の溶解減量を示した。電解コンデンサ用の箔に使用する高純度アルミニウムの成分範囲内において、塩酸に対する溶解性は析出した鉄の有無で変化する¹⁰⁾が、Fig. 7 の溶解減量は全体に低く大きな変化は見られなかったことから、本実験範囲内では顕著な析出はおきていないかったと推定できる。

4. 考 察

高純度アルミニウムへの微量のタンゲステンの添加は、塩酸に対する化学反応性には影響しなかったが、交流エッチング時のピットの進行性に影響し、523K 烧鈍時にはピットの進行に場所による大きな差が見られた。

交流エッチングに於いてピットの進行状態に差が生じる原因には、ピットの発生位置に偏りのある場合¹¹⁾と、ピットの伝播性に差のある場合¹²⁾がある。アルミニウム

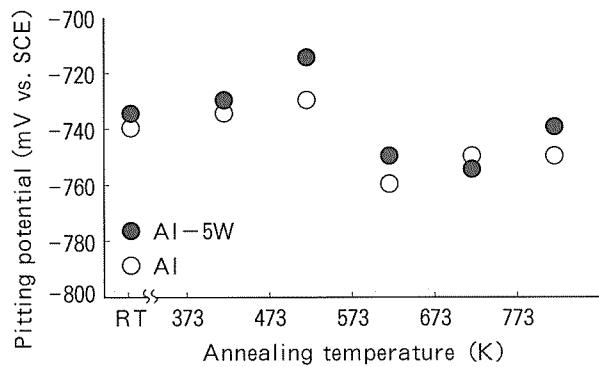


Fig. 8 Anodic polarization characteristics in deaerated 2.67% AlCl_3 solution at 303K.

の場合、ピットの発生位置は酸化膜の欠陥の有無に關係することが多く、アノード分極時の電流急増電位で捉えることができる。アノード分極挙動は、303K の 2.67% 塩化アルミニウム水溶液中において、電位掃引速度 20 mV/min で飽和甘汞電極を参照電極にして測定した。Fig. 8 は各種の温度で焼鈍した箔のアノード分極曲線から、電流の急増電位を求めた結果である。Al-5W 添加箔の電流急増電位は、交流エッチング時にピットの発生位置に偏りのあった 523K 烧鈍箔で極大値を示した。比較箔も 523K 烧鈍時に電流急増電位の極大が見られたが、Al-5W 添加箔程顕著ではなかった。この結果からは、523K 烧鈍時の表面皮膜が最も欠陥が少なく、微量のタンゲステンの添加による効果と推定できる。

表面皮膜に欠陥が導入される原因には多くの現象が挙げられるが、不純物元素の表面偏析もその一因である¹¹⁾。本実験に於いても、添加元素又は不純物元素の表面への偏析量が焼鈍温度により変化していた可能性があることから、二次イオン質量分析法（以下、SIMS と記す）にて確認をした。使用装置は CAMECA IMF-3F 型二次イオン質量分析計で、一次イオンには酸素イオンを用いた。Al-5W 添加箔の 523K と 723K 烧鈍箔、及び比較箔の 523K 烧鈍箔のケイ素と鉄の $\phi 150\mu\text{m}$ の平面イオン像を Fig. 9 に、深さ $1\mu\text{m}$ までの断面イオン像を Fig. 10 に示す。なお、タンゲステンについても同様の分析を行ったが、平面イオン像、断面イオン像共に検出できなかった。Al-5W 添加箔表面の平面イオン像に見られるケイ素と鉄の量は、523K 烧鈍時には比較箔に比べ少なかつたが、焼鈍温度を 723K に高くすることにより比較箔同等か少し多い程度にまで増加した。また、523K 烧鈍箔の場合、鉄のイオン像には Al-5W 添加箔及び比較箔共に圧延方向に平行な筋状の濃淡が見られた。この間隔は数十 μm であり、Fig. 8 のエッチピットの進行ムラの間隔とほぼ一致する。断面イオン像でも同様の結果が得られ、Al-5W 添加 523K 烧鈍箔では他の箔に比べ最表面のケイ素と鉄の検出量が少なく、鉄には偏析部が見られた。

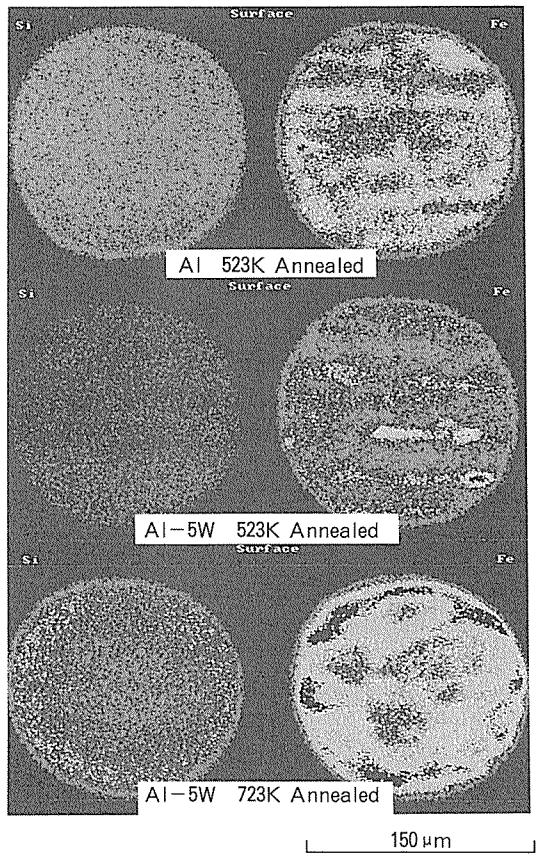


Fig. 9 SIMS surface profiles obtained from the specimens for 523K annealed foils with/without 5ppm W and 773K annealed foil with 5ppm W.

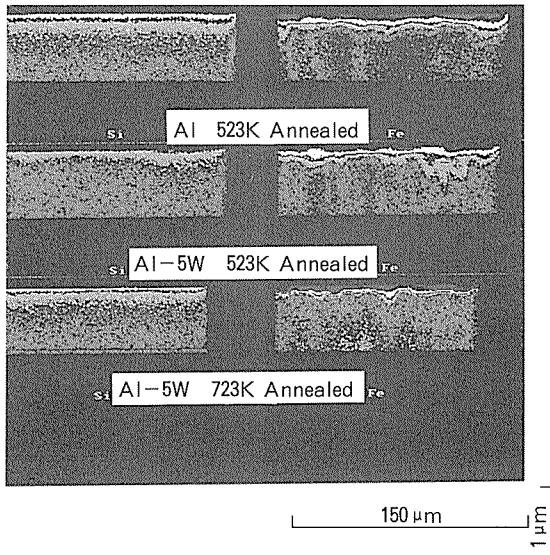


Fig. 10 SIMS depth profiles obtained from the specimens for 523K annealed foils with/without 5ppm W and 773K annealed foil with 5ppm W.

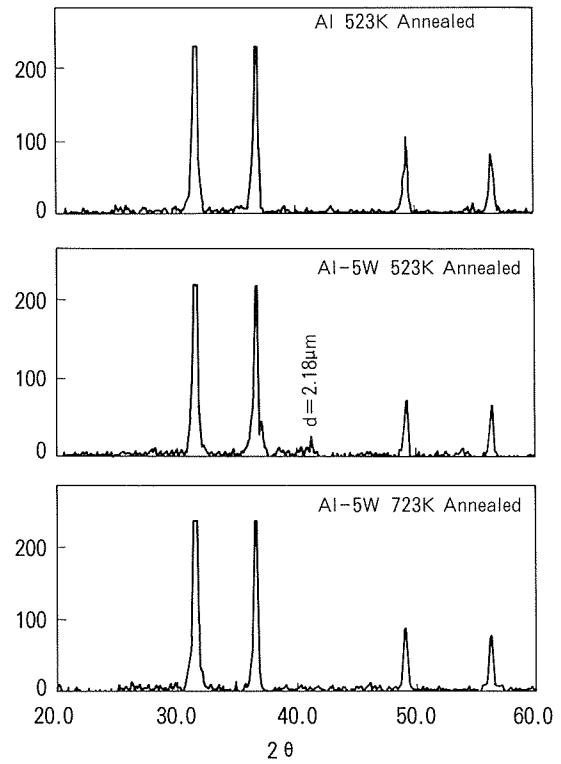


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of the extracted remnants for 523K annealed foils with/without 5ppm W and 773K annealed foil with 5ppm W.

高純度アルミニウム箔を焼鈍した場合、温度と雰囲気で異なるが不純物元素が箔表面に偏析する現象があることは知られている¹³⁾¹⁴⁾。焼鈍温度が523Kの場合、タングステンの添加によってケイ素と鉄の表面への偏析傾向に差が見られた。また、タングステン添加箔でも焼鈍温度によって差が見られたことより、タングステンを含む金属間化合物が生成しケイ素と鉄を固定していた可能性が考えられた。確認の為、試料1gを加熱したフェノールに溶解させた後、目開き1μmのメンブランフィルターでろ過して残差を採取した。この残差の組成を、X線回折法にて同定した。得られたX線回折チャートをFig. 11に示す。ほとんどの回折線が全試料共通でAl-Fe又はAl-Fe-Siの金属間化合物であったが、Al-5W添加523K焼鈍箔にのみ $d=2.18\text{ }\mu\text{m}$ の特異な回折線が存在した。これは、W-Fe-Siの(103)面からの回折線¹⁵⁾に一致することから、タングステンと鉄とケイ素から成る金属間化合物が存在し、この為鉄とケイ素が箔表面に拡散できなかったと推定できる。この金属間化合物の熱的挙動は不明であるが、723K焼鈍箔には観察されなかったことから、この温度までに分解し鉄とケイ素の拡散が容易になったものと思われる。

5. まとめ

偏析純化法による高純度アルミニウムを用い、5ppmのタンクス滕が交流エッティング性に及ぼす影響を調査し、以下の結果を得た。

(1) 5ppmのタンクス滕を添加し523Kで焼鈍した箔では、交流エッティング後のピットは不均一に分布し、静電容量は最低であった。

(2) アノード分極時の電流急増電位は、この箔が最も貴であったことから、表面皮膜に欠陥が少なくピットの開始点が少なかったのが原因と推定した。

(3) 箔表面に於ける鉄とケイ素の表面及び断面の濃度分布をSIMSで測定した結果では、箔表面におけるケイ素と鉄の偏析量は、5ppmのタンクス滕を添加し523Kで焼鈍した場合に最も少なく不均一であった。

この現象がエッチピット発生位置の不均一性の原因になったと推定した。

参考文献

- 1) 麻草春海、佐藤朋有、高橋昭彦、前田秀雄：住友化学、

- No. 2 (1988), 69.
- 2) 永田伊佐也：電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ、日本蓄電器工業（1997），168.
- 3) 近藤光博、水野幸夫、前田秀雄：までりあ、33 (1994), 62.
- 4) 新井浩三、大塚良達：省エネルギー、35 (1983), 45.
- 5) M. Ishihara and K. Mukai : J. Met., 17 (1965), 944.
- 6) 福岡 潔、佐々木茂明、倉橋正晴：本誌、36 (1995), 127.
- 7) B. A. Shaw, G. D. Davis, T. L. Fritz and B. J. Rees : J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 3288.
- 8) P. P. Smith, R. A. Buchaman and J. M. Williams : Scripta. Metall. Mater., 32 (1995), 2021.
- 9) T. Kudo and M. Watase : 159th Meet. Electrochem. Soc., Mineapolis, (1981).
- 10) 福岡 潔、倉橋正晴：本誌、28 (1987), 7.
- 11) 福岡 潔、倉橋正晴：本誌、34 (1993), 205.
- 12) 福岡 潔、倉橋正晴：本誌、31 (1990), 238.
- 13) 新井浩三：電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッティング挙動に関する研究（学位論文）、(1985).
- 14) 名取敏雄、細田昌孝、石井由美子：電解蓄電器評論、47 (1997), 48.
- 15) Gladyshevsky and Kuz'ma : J. Struct. Chem., 1 (1960), 57.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-578)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp.107-113

TECHNICAL PAPER

Fatigue Properties of Mechanical Fastening Joints

Hideo Mizukoshi and Hideto Okada

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Fatigue Properties of Mechanical Fastening Joints *

Hideo Mizukoshi ** and Hideto Okada **

Tensile-shear strength and fatigue strength of riveting joints, clinching joints, and riv-bonded joints for aluminium auto body sheets, GC45-O (Al-4.5mass%Mg-Cu), GC55-O (Al-5.5mass% Mg-Cu) and SG112-T4 (Al-1.1mass%Si-0.5mass%Mg), have been investigated compared with those of spot-welded joints. Their corrosion performance has also been investigated. Though tensile-shear strength of riveting joints was inferior to that of spot-welded joints, their fatigue strength was superior to that of spot-welded joints. Fatigue ratios of riveting joints were about 0.4 regardless of the base metal, as twice as those of spot-welded joints.

1. Introduction

Recently, the light-weight automobiles have been required because of environmental protection. Since material substitution is more effective for weight reduction, some kinds of aluminium parts substitute for steel parts, or an all aluminium automobile, such as Audi A8, has been mass-produced. Resistance spot welding has been generally used for automotive applications. Accordingly, the performance of spot-welded joint had been investigated by many people¹⁾, and the study of spot welding has been continued all the time²⁻⁴⁾. On the other hand, mechanical fastening methods, such as riveting, clinching and with or without an adhesive, are also effective for aluminium auto body sheet materials. Mechanical properties of these joints, especially fatigue strength, have been also investigated⁵⁻⁷⁾.

In this paper, tensile-shear strength and fatigue strength of riveting joint, press clinching joint, and riv-bonded joint have been investigated compared with those of spot-welded joint. HENROB "self-piercing rivet" has been used for riveting joints, and clinching joint has been made by Tog-L-locTM applications. Moreover mechanical properties of these joints

after salt-spray exposure for 2000 hours, which is prescribed in ASTM B117, have also been investigated.

2. Experimental Procedure

2.1 Base metals

For the test materials, GC45-O, GC55-O and SG112-T4 have been used. They are our typical auto body sheet materials for closure panels. Chemical compositions and tensile properties of these materials are shown in Table 1 and Table 2, respectively. Thickness of these materials are 1.0mm for GC45 and GC55, 1.1mm for SG112, and they are coated with conventional rust preventive oil, which has been used at one of the car-makers in Japan, applied at about 1g/m².

2.2 Joints

Some mechanical fastening joints, riveting joint, press clinching joint, and riv-bonded joint, were selected for aluminium auto body sheet materials. Shape and size of joint specimen are shown in Fig. 1, which is fastened at the center of lapping part. Details of these joints are described below.

2.2.1 Riveting joint

HENROB self-piercing riveting joints were made by using two different dies, DR10 and DR11, which have different die heights. 5mm long steel rivet, which is Zn and Sn coated, has been used.

* This paper was presented at the 5th International Conference of Aluminium Alloys, Grenoble, France, July 1-5, 1996.

** No.4 Department, Research & Development Center.

Table 1 Chemical compositions of test materials.

Alloys	Si	Cu	Mn	Mg	Al
GC45	0.06	0.34	0.17	4.54	bal.
GC55	0.04	0.33	<0.01	5.31	bal.
SG112	1.16	0.01	0.06	0.50	bal.

Table 2 Tensile properties of test materials.

Alloys	Directions	UTS (MPa)	YS (MPa)	Elongation (%)
GC45-O	L	278	135	31
	LT	282	135	32
GC55-O	L	283	130	32
	LT	282	129	33
SG112-T4	L	234	144	25
	LT	228	135	27

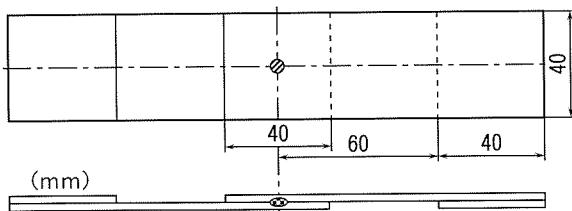


Fig. 1 Shape and size of tensile-shear specimen.

2.2.2 Press clinching joint

Clinching joints were made by BTM Co., USA for Tog-L-loc™ application.

2.2.3 Riv-bonded joint

HENROB self-piercing riveting joints with an adhesive were made by using 5mm long rivet and DR11 die. Versilok™ adhesive was selected because of its room temperature curing. No surface treatment was carried out before adhesion.

2.2.4 Spot-welded joint

A single phase AC welding machine and DR dome type electrode were used. Pressure force was 2.65kN, and welding currents were arranged to form suitable nuggets whose sizes were 5.0mm.

Examples of cross sectional shape of these joints are shown in Fig. 2. All specimens were simulated at 443K for 30min as paint-bake heat treatment before testing. This heat treatment condition is based on the car-maker's standard condition in Japan.

Table 3 Tensile-shear test results (kN).

Joint method	GC45	GC55	SG112
Rivet (DR10)	2.50	2.60	2.45
Rivet (DR11)	2.61	2.88	2.75
Riv-bonded	9.65	11.25	>10.35
Press clinch	1.64	1.62	1.67
Spot-welded	3.75	4.01	3.89

2.3 Evaluation methods

2.3.1 Tensile-shear test

Test conditions were based on JIS (Japan Industrial Standard) K-6850. Test speed was 5.0mm/min, and all tests were conducted at room temperature.

2.3.2 Fatigue test

Tensile-shear type specimens have been used for axial fatigue test. A servo-hydraulic fatigue testing machine has been used, and tests have been conducted at room temperature. Load ratio was 0.1, and cyclic speed was 30Hz.

2.3.3 Salt-spray exposure

All kind of specimens have been exposed in salt-spray atmosphere for 2000 hours to investigate corrosion performance. After salt-spray exposure, tensile-shear strength and fatigue strength were investigated as well as before exposure.

3. Results and Discussion

3.1 Tensile-shear strength

Tensile-shear test results, which are the average of five specimens, are shown in Table 3. Tensile-shear strengths of riv-bonded joints show the maximum value, about 10kN or more, as three times as those of spot-welded joints and as four times as those of riveting joints. Riv-bonded joint of SG112 was broken at the base metal. Tensile-shear strength of clinching joints show the smallest value, about 1.6kN, regardless of the base materials. All joint specimens, except riv-bonded joint of SG112, were pulled out at just around the fastening part.

3.2 Fatigue strength

Fatigue test results are shown in Fig. 3. Fatigue strengths at 10^7 cycles are also shown

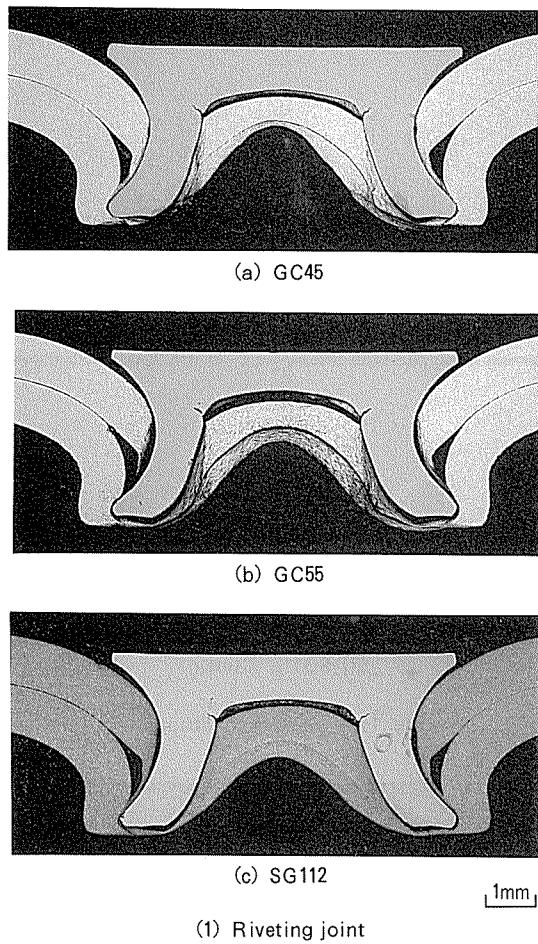


Fig. 2-1 Macro structure of each joint.

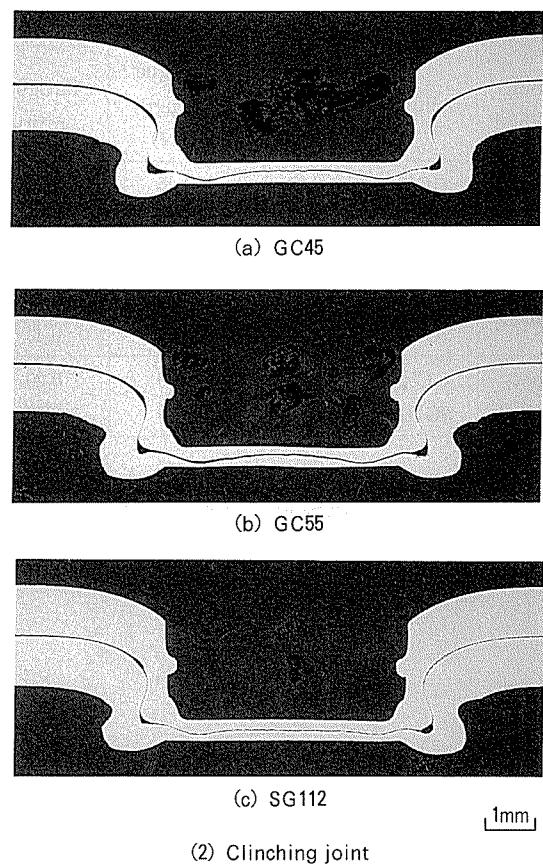


Fig. 2-2 Macro structure of each joint.

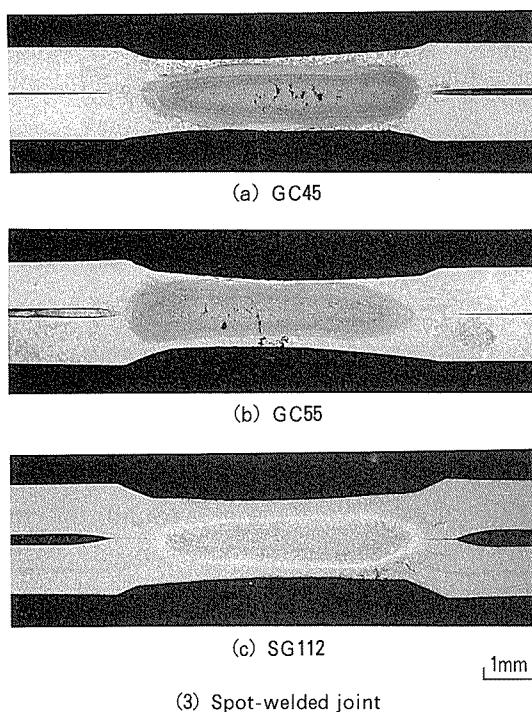


Fig. 2-3 Macro structure of each joint.

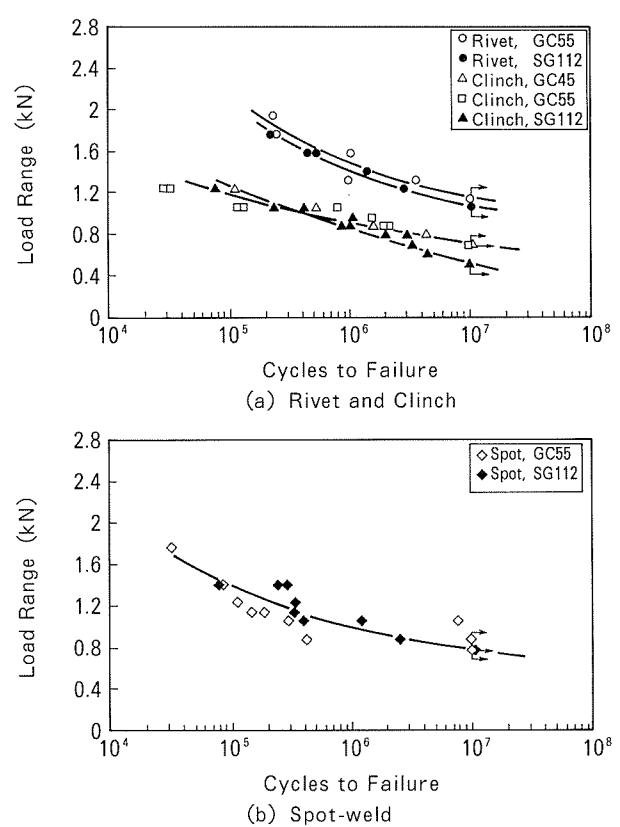
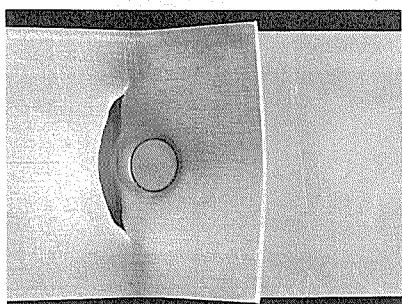


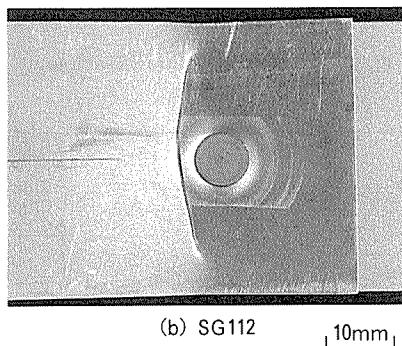
Fig. 3 Fatigue test results.

Table 4 Fatigue strength (Load range at 10^7 cycles).

Joint method	Alloys	Tensile-shear strength (kN)	Fatigue strength (kN)	Fatigue ratio
Rivet (DR11)	GC55	2.88	1.15	0.40
	SG112	2.75	1.06	0.39
Press clinch	GC45	1.64	0.71	0.43
	GC55	1.62	0.71	0.44
	SG112	1.67	0.71	0.43
Spot-welded	GC55	4.01	0.79	0.20
	SG112	3.89	0.79	0.20



(a) GC55

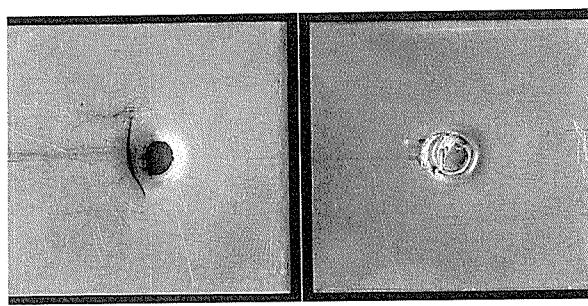


(b) SG112 10mm

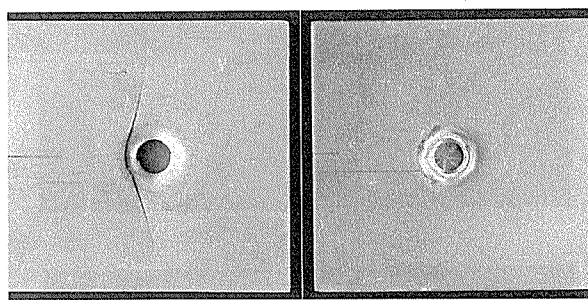
Fig. 4-1 Failure conditions.

in Table 4. Fatigue strengths of riveting joints using DR11 die were about 1.1kN, so fatigue ratio (fatigue strength/tensile-shear strength) was 0.40, regardless of the base materials. Fatigue strengths of clinching joints were comparatively low, but fatigue ratios were the highest value. On the other hand, fatigue strengths of spot-welded joints were 0.79kN, so fatigue ratios were the lowest value, 0.20. All specimens were broken at the base metal around the fastening part.

For the reason of low fatigue strength of spot-welded joints, it is first considered that the base metal around the spot-welded part has been softened by welding heat. On the



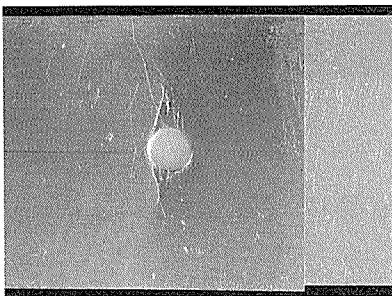
(c) GC55, Clinch



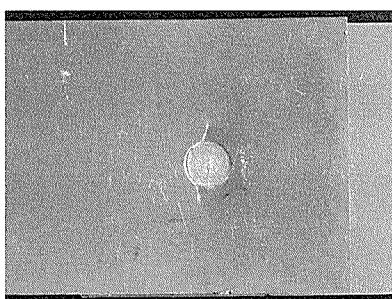
(d) SG112, Clinch

10mm

Fig. 4-2 Failure conditions.



(e) GC55, Spot-weld



(f) SG112, Spot-weld

10mm

Fig. 4-3 Failure conditions.

other hand, the base metal around the mechanical fastened part has been work-hardened. Tensile-shear strengths of spot-welded joints, however, were higher than those of riveting joints, so stress distribution around the fastening part of these joints would be different. Examples of failure condition of fatigue test specimens are shown in Fig. 4. It

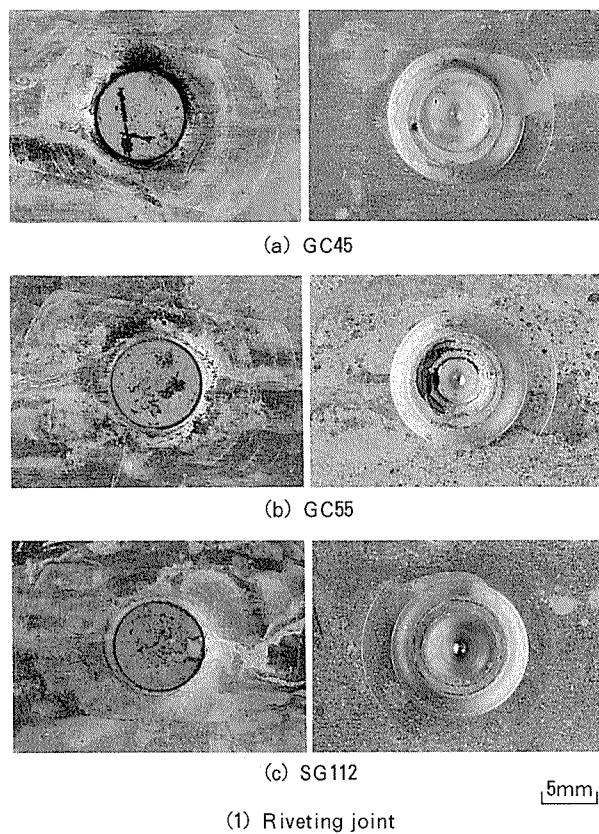


Fig. 5-1 External appearance after corrosion treatment for 2000 hours.

would be necessary to examine their stress distribution in detail.

3.3 Mechanical properties after salt-spray exposure

3.3.1 Tensile-shear strength

External appearance after salt-spray exposure is shown in Fig. 5. Remarkable damage on external appearance was not seen for all specimens. All specimens were cleaned in boiling phosphoric-chromic acid for 10min, and offered to tensile-shear test and fatigue test. Tensile-shear test results are shown in Table 5. The average tensile-shear strengths of three specimens after salt-spray exposure are shown in Fig. 6 compared with the results before exposure. Tensile-shear strength of riveted joint for SG112 extremely decreased after salt-spray exposure, whereas that of spot-welded joint for SG112 slightly decreased. Other joints have not shown any strength change.

3.3.2 Fatigue strength

Fatigue strengths at 10^7 cycles after salt-spray exposure are shown in Table 6. Though

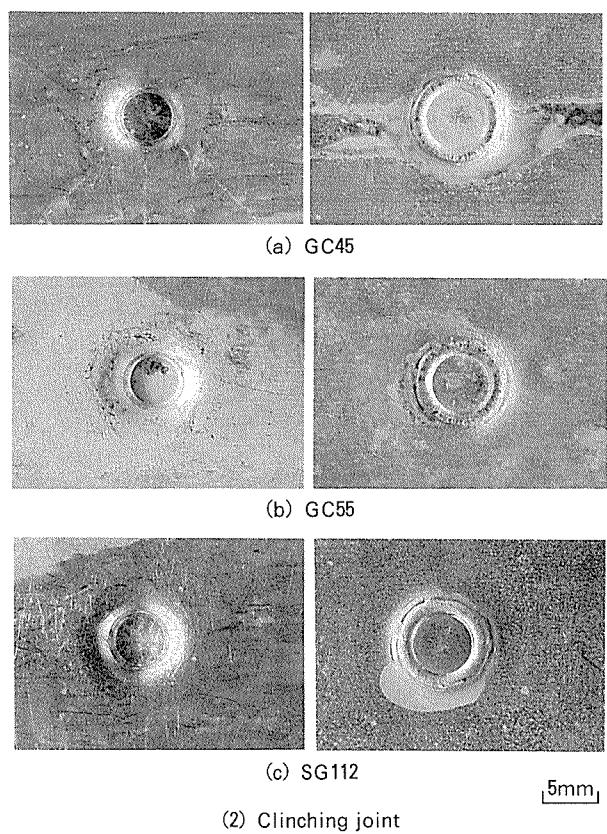


Fig. 5-2 External appearance after corrosion treatment for 2000 hours.

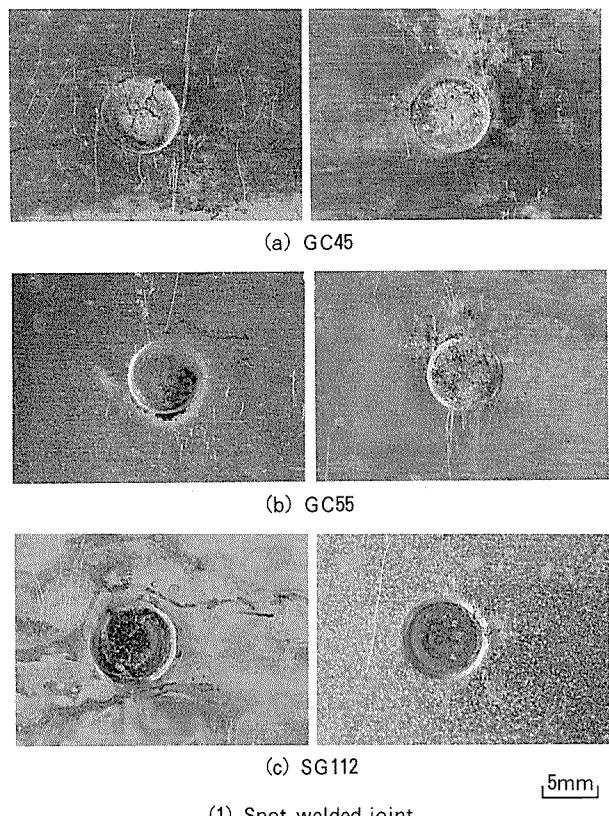


Fig. 5-3 External appearance after corrosion treatment for 2000 hours.

Table 5 Tensile-shear test results after salt-spray exposure.

Joint method	Alloys	Strength B.E* (kN)	Strength A.E** (kN)
Rivet (DR10)	GC45	2.50	2.65
	GC55	2.60	2.71
	SG112	2.45	2.55
Rivet (DR11)	GC45	2.61	2.70
	GC55	2.88	2.85
	SG112	2.75	2.81
Riveted	GC45	9.65	10.00
	GC55	11.25	11.27
	SG112	>10.35	6.87
Press clinch	GC45	1.64	1.72
	GC55	1.62	1.69
	SG112	1.67	1.62
Spot-welded	GC45	3.75	3.55
	GC55	4.01	3.99
	SG112	3.89	3.13

*B.E : before exposure.

**A.E : after exposure.

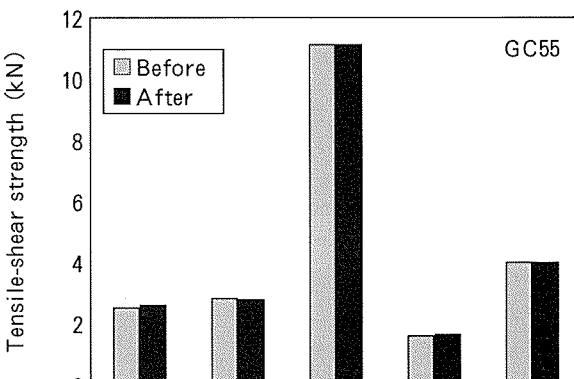
Table 6 Fatigue strength after salt-spray exposure for 2000 hours.

Joint method	Alloys	Fatigue strength 1* (kN)	Fatigue strength 2** (kN)	Difference (%)
Rivet (DR11)	GC55	1.15	0.79	-31
	SG112	1.06	0.79	-25
Press clinch	GC55	0.71	0.71	0
	SG112	0.71	0.71	0
Spot-welded	GC55	0.79	0.79	0
	SG112	0.79	0.79	0

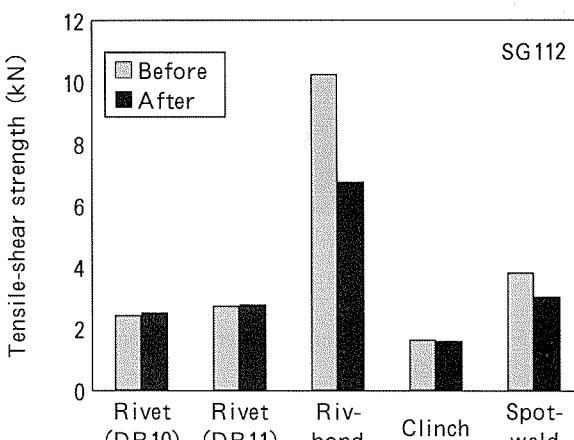
*Fatigue strength without salt-spray exposure.

**Fatigue strength after salt-spray exposure.

tensile-shear strengths of riveting joints have not changed after exposure for 2000 hours, fatigue strengths decreased about 30%, regardless of the base materials. The mechanism of this phenomenon has not been acquired yet. It is speculated, however, that some oxide corrosion products, which generated inside of the joints, contributed to tensile-shear strength, and may have been removed during fatigue cycles. Examples of failure condition of riveting joint fatigue test specimens after salt-spray exposure are shown in Fig. 7. The initiation site of fatigue crack is the inside of riveting

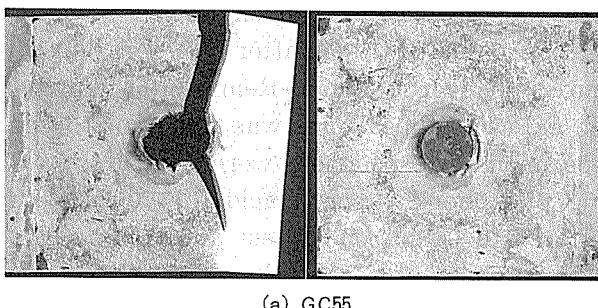


(a) GC55



(b) SG112

Fig. 6 Tensile-shear test results for exposed joints.



(a) GC55

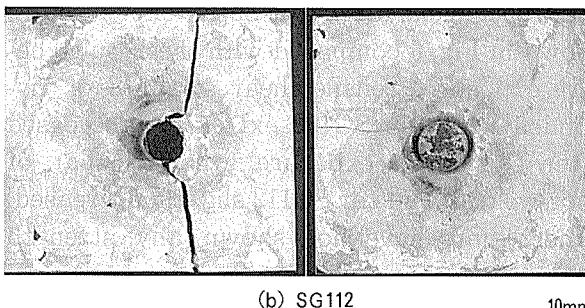


Fig. 7 Failure condition of riveting joints.

part, so this is different from the case without exposure. Fatigue strengths of clinching joints and spot-welded joints have not changed after salt-spray exposure.

4. Conclusion

Tensile-shear strengths and fatigue strengths of mechanical fastening joints have been investigated in comparison with those of spot-welded joints for 5000 and 6000 series aluminum auto body sheet materials. Fatigue strengths at 10^7 cycles of mechanical fastening joints are relatively high, so fatigue ratios of these joints are more than 0.4, which are as twice as those of spot-welded joints. Moreover, fatigue properties after salt-spray exposure for 2000 hours have been investigated. Though fatigue strengths of riveting joints decreased about 30% with this exposure condition, they are almost the same as those of

spot-welded joints, regardless of the base materials.

Mechanical fastening joints with or without an adhesive would be gradually used for automotive applications because of their durability and low cost.

References

- 1) For example, A. Sakaguchi : J. Light Met. Weld. Constr., 17 (1979), 126.
- 2) E. R. Pickering and C. J. Hart : SAE Tech. Paper No. 940662 (1994).
- 3) H. Mizukoshi, K. Namba and H. Sano : J. Jpn. Inst. Light Met., 41 (1991), 711.
- 4) J. R. Auhl and E. P. Patrick : SAE Tech. Paper No. 940160 (1994).
- 5) S. P. Sunday : SAE Tech. Paper No. 830526 (1983).
- 6) R. M. Howard and S. P. Sunday : SAE Tech. Paper No. 831816 (1983).
- 7) R. A. Chernenkoff and A. R. Krause : Proc. Int. Symp. Recent Develop. Light Met., Toronto, (1994), 293.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-579)

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 114-120

論 文

アルミニウム黄銅の脆化対策

安 藤 哲 也 湧 美 哲 郎

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 114-120

Improvement of Ductilities of Cast Aluminium Brass

Tetsuya Ando and Tetsuro Atsumi

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

アルミニウム黄銅の脆化対策*

安 藤 哲 也** 湧 美 哲 郎**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 114-120

Improvement of Ductilities of Cast Aluminium Brass

Tetsuya Ando and Tetsuro Atsumi

The effect of the addition of a small amount of Zr on grain-refining and on ductilities in the range of intermediate temperature of cast aluminium brass was investigated. By the addition of about 100ppm Zr, the grain-refining derived from nuclei formation of Zr compounds was achieved. As the concentration of Zr increased, ductilities of aluminium brass were improved by grain-refining. The corrosion resistance in sea water was also investigated from the view point of application of this material for seawater-cooled condenser tubes. The influence by the addition of Zr on corrosion resistance in sea water was not recognized.

1. はじめに

海水を冷却水とする多管式熱交換器の伝熱管には、アルミニウム黄銅（JIS C6870～6872）管が標準材料として使用されている。この合金系では、その製造における熱間あるいは冷間加工時に、焼純脆性あるいは中間温度脆性といった脆化現象を示すことが知られており、この現象解明のため様々な研究がなされ、対策も提示されている¹⁾。

熱間加工時に発生する脆化現象を抑制するには、鋳塊組織の微細化が最も有効な対策である²⁾。結晶粒を微細化する方法として、鋳造温度や鋳造速度などの鋳造条件の制御、あるいは微細化剤の添加がある。前者に比べ後者は、確実に微細な鋳塊組織を得ることができる。Cu-Zn系合金の結晶粒微細化剤として、Fe, Co, Ti, Zr等があげられているが、とくにZrは様々な合金系で、高温における延性を改善する効果が知られており³⁾、著者らは、Cu-Ni合金においては、約100ppmのZr添加により、脆化抑制効果があることを報告した⁴⁾。アルミニウム黄銅に対しても、Zrの添加が焼純脆性あるいは中間温度脆性を抑制する効果があると報告されている^{3,5)}。しかしながら、その報告は結晶粒の微細な加工材に関してのみであり、鋳塊に対する効果を調査した例はなく、

その脆化抑制機構に関する詳細な調査も行われていない。また、報告されている添加量は500ppm以上と多量であり、本合金の使用用途から考えて、耐食性に及ぼす影響が懸念される。

本研究では、Zrを微量添加したアルミニウム黄銅鋳塊の結晶粒微細化効果、中間温度域における延性改善効果、並びにその機構を調査すること目的とした。さらに、耐食材料という観点から、Zr添加が及ぼす海水耐食性への影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

高純度金をJIS C6871合金の標準組成となるように秤量後、電気炉で溶解し、大気中の落込鋳造(100mm径)、及び連続鋳造(254mm径)により鋳塊を作製した。落込鋳塊の分析結果をTable 1に、連続鋳塊の分析結果をTable 2に示す。Zrの添加は、いずれの場合も鋳込みの直前に行なった。

2.2 鋳塊マクロ観察

Zr添加による微細化効果を検証するため、落込鋳塊及び連続鋳塊のマクロ組織を観察した後、落込鋳塊について、X線マイクロアナライザー(E.P.M.A.)によりZrの存在形態を調査した。

* 伸銅技術研究会誌第36巻に主要部投稿

** 研究開発センター第一部

Table 1 Chemical composition of test alloys fabricated by top pour casting.

No.	Cu	Zn	Al	Si	As	Zr
	[mass%]					
1-1	78.1	R	1.94	0.20	0.036	0
1-2	77.6	R	1.92	0.20	0.042	0.011
1-3	77.7	R	1.89	0.20	0.038	0.021
1-4	78.0	R	1.97	0.20	0.049	0.033
1-5	77.9	R	1.97	0.20	0.049	0.122
Chem. Comp.	76.0		1.8	0.20	0.02	
Limits of	~79.0	R	~2.5	~0.50	~0.06	
JIS C6871						

Table 2 Chemical composition of test alloys fabricated by continuous casting.

No.	Cu	Zn	Al	Si	As	Zr
	[mass%]					
2-1	76.9	R	1.98	0.26	0.037	0
2-2	76.9	R	1.98	0.26	0.039	0.007
2-3	76.8	R	1.97	0.26	0.038	0.012
Chem. Comp.	76.0		1.8	0.20	0.02	
Limits of	~79.0	R	~2.5	~0.50	~0.06	
JIS C6871						

2.3 引張試験

中間温度域における延性の改善効果を調査するため、高温引張試験を行った。引張試験には、落込鉄塊から平行部の径が10mm、評点距離が50mmの引張試験片を作製し、電気炉を付帯したインストロン型引張試験機を使用した。試験温度は、アルミニウム黄銅の中間温度脆性域において、延性の極小値を示す623Kとし、初期歪み速度は、 $1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 及び $2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。試験後、引張軸に平行な断面の光学顕微鏡組織観察を行った。

2.4 耐食性試験

耐食性の評価として脱Zn腐食試験、汚染海水腐食試験及び漬食（ジェット）試験を行った。脱Zn腐食試験は熱間押出材を試験片として用い、ISO 6509-1981に準拠した方法により行った。すなわち、348Kに保持された 12.7g/l の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中に試料を24h浸漬後、光学顕微鏡により断面観察を行った。

汚染海水腐食試験には約95%の冷間加工及び、JIS C6871軟質材としての規格を満たすように軟化処理を施した材料を用いた。巾20mm、長さ70mm、厚さ1.0mmの板状に成形した材料を、回転速度1720rpmのモーターの先端に、板厚面を回転方向と垂直に固定し、 S^{2-} 濃度が1ppmとなるように調整した人工海水中で0.5ヶ月間回転させた。試料先端部における試料-試験水の相対速度は約19m/sとなる。

漬食（ジェット）試験は、連鉄塊を用い、最終冷間加

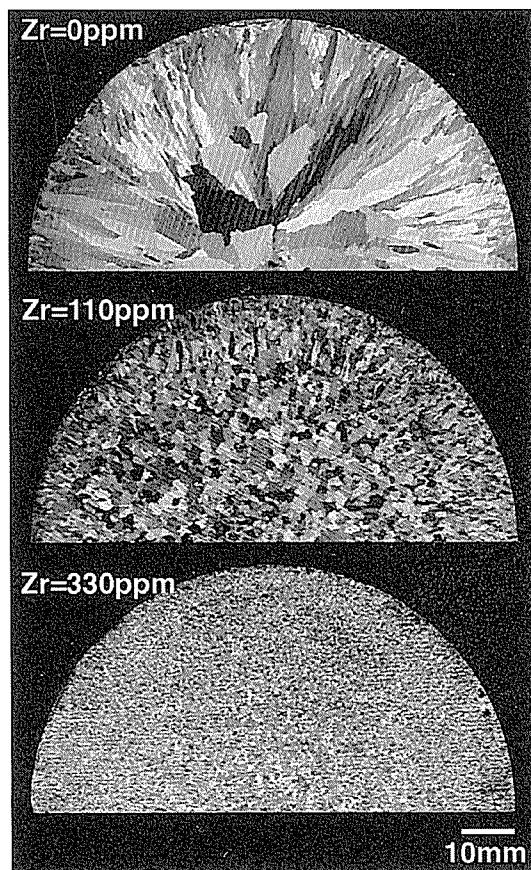


Fig. 1 Macro structure of cast aluminium brass fabricated by top pour casting with 0~330ppm Zr.

工度が約95%の加工により、外径25.4mm、肉厚1.25mmの管形状とし、JIS C6871軟質材としての規格を満足するように軟化処理を実施した後、1~2 vol.%の空気泡を混入させた海水を、内径2mmのノズルから、半割した管内面に8m/sで7日間噴射した。ノズルと管内面との距離は2mmとした。また、試料表面性状の影響を調べるために、予め管内面を酸洗した管材も試験に供した。

いずれの試験についても、Zr未添加のJIS C6871軟質材を比較材として使用した。

3. 実験結果

3.1 マクロ組織

落込鉄塊及び連鉄塊のマクロ組織写真を、それぞれFig. 1, 2に示す。いずれの鉄塊においても、Zrを添加しない場合には粗大な柱状晶が観察された。Zrの添加により、柱状晶の成長が抑制され、前者では110ppm、後者では70ppmのZrを含有することにより、柱状晶は全く観察されなくなった。さらにZr含有量を増加させると、結晶粒径はより微細となった。

E.P.M.A.により、Zrの存在形態を調査した結果を

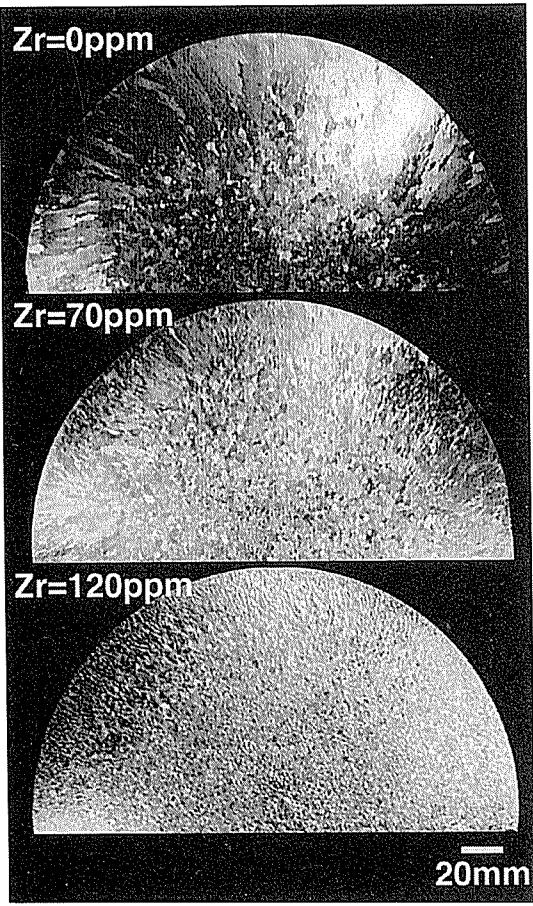


Fig. 2 Macro structure of cast aluminium brass fabricated by continuous casting with 0~120ppm Zr.

Fig. 3 に示す。Zr 及び As は同じ位置に濃縮して存在していた。これは、濃縮点を E. P. M. A. 点分析することにより確認された。すなわち、アルミニウム黄銅に添加された Zr は、結晶粒界、粒内に関係なく、JIS C6871 合金の必須添加元素である As と化合物を生成していると推測される。通常、Zr を添加しない場合には、As は固溶している。

3.2 引張試験

結晶粒径の比較的小さな落込鋳塊についての、623K における引張試験結果を Fig. 4 に示す。3.1 で Zr の添加により結晶粒が微細化することを示したが、この結晶粒径の $-1/2$ 乗に対し、引張強さは直線的に、伸び及び断面減少率は指数関数的に増加している。これを連鋳塊にあてはめ、Zr 無添加の場合と、Zr を 120ppm 含有した場合とを比較すると、伸びは約 2 倍に改善されると推定される。

引張試験後の断面組織写真を Fig. 5 に示す。Zr を 300ppm 程度まで含む場合の破断形態は、歪み速度に関係なく、すべて粒界破断であり、Zr 無添加の場合と同様の破断形態であった。しかしながら、最大 Zr 量である 1300ppm の場合には、破断は結晶粒界だけでなく、

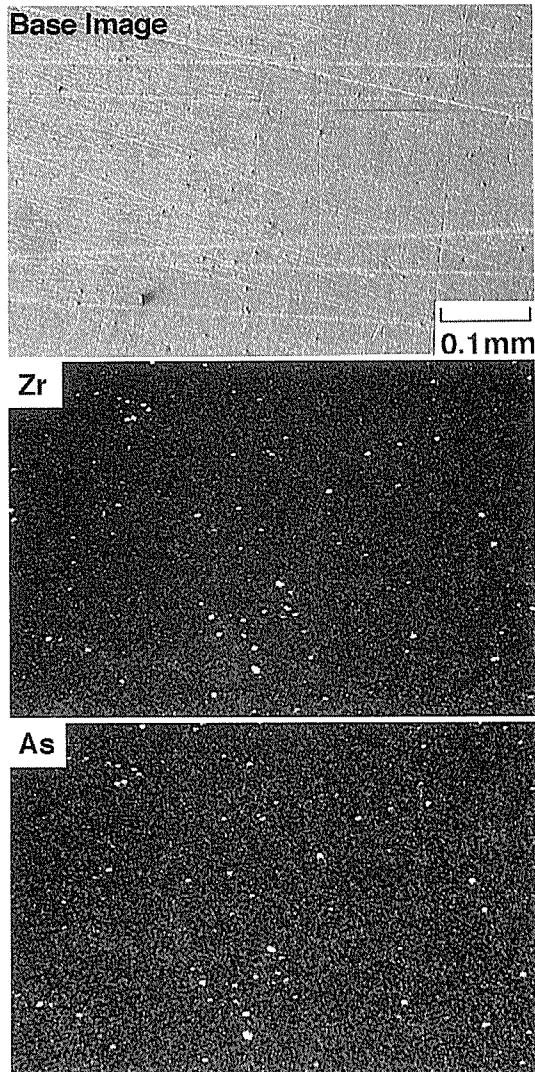


Fig. 3 Electron probe X-ray micro analysis of cast aluminium brass fabricated by top pour casting with 330ppm Zr.

粒内にまでクラックの伝播が観察された。

3.3 耐食性試験

Zr 量が 1300ppm までの試料を用いて行った脱 Zn 腐食試験結果を、Fig. 6 に示す。3.1 で述べたが、添加された Zr が、Cu-Zn 系合金の脱 Zn 腐食を抑制する添加元素である As と化合物を生成しているため、脱 Zn 腐食が懸念された。しかしながら、Zr 含有量が 800ppm までの材料については、Zr 無添加材との差はみられなかった。

汚染海水回転腐食試験の結果、Zr 量 800ppm までの試料について、外観上は Zr 量に対する有意差はなかった。試料最端部から 10mm の位置における断面写真を Fig. 7 に示す。断面形状もまた、Zr 含有量による差は生じなかった。

潰食（ジェット）試験に関しては、落込鋳塊を使用した引張試験において、Zr 量が 330ppm で延性が十分改

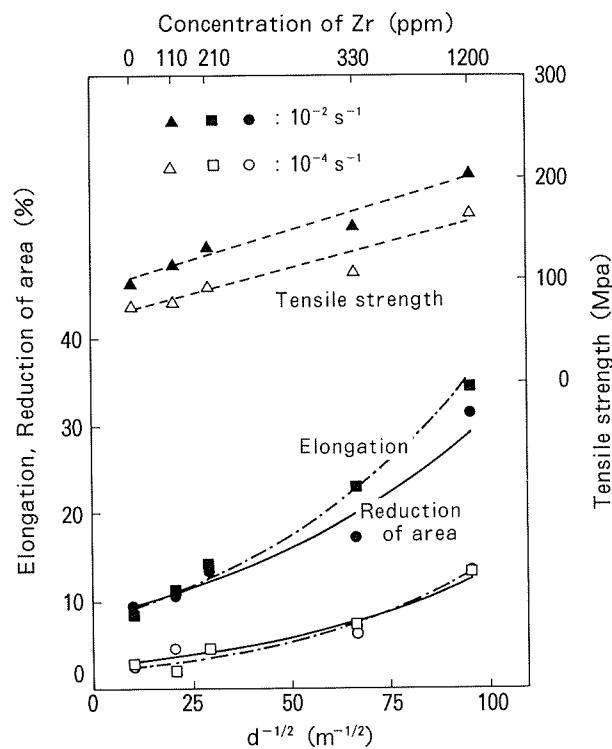


Fig. 4 Effect of Zr addition on grain size dependence of tensile properties of cast aluminium brass at 623K.

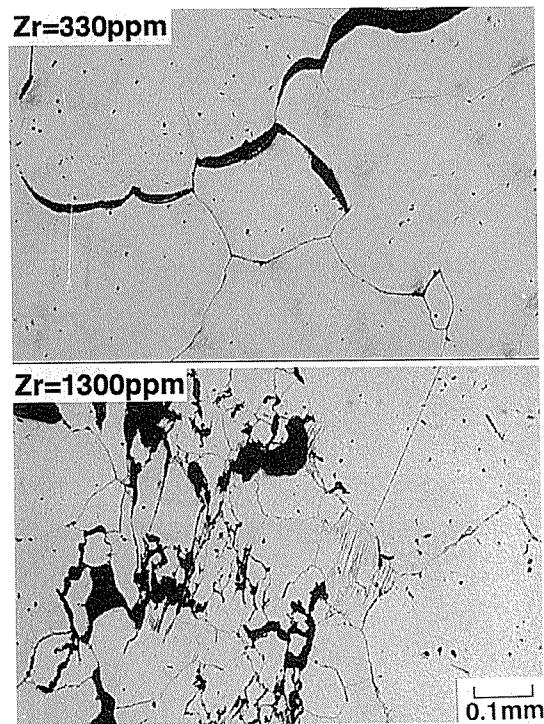


Fig. 5 Optical micrography of specimens of cast aluminium brass after tensile test at 623K. Initial strain rate is $1.4 \times 10^{-2} s^{-1}$.

善されたことから、実用性を考慮し、結晶粒径が前述鋳塊と同等の、連鋳塊で120ppm以下の試料についてのみ

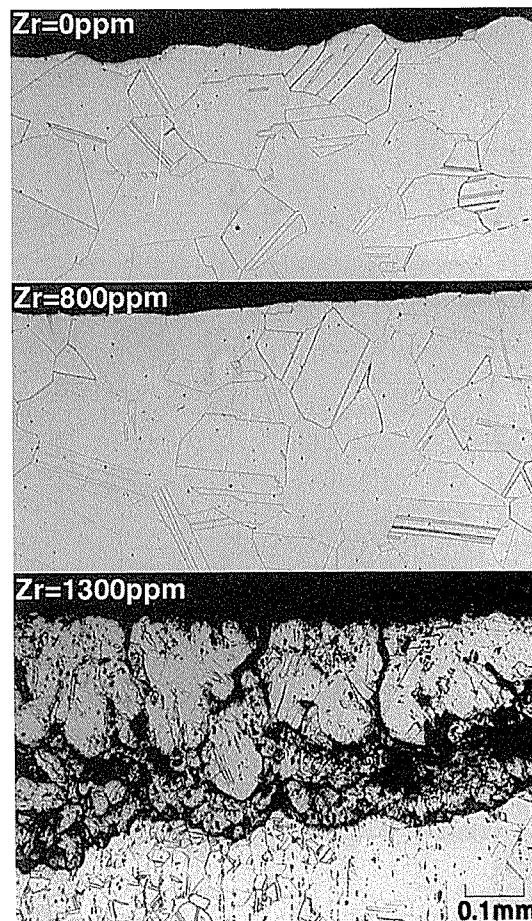


Fig. 6 Optical micrography of cross section of specimens with 0~1300ppm Zr after corrosion test against dezincification.

行った。試験後の外観状況をFig. 8に示す。表面性状にかかわらず、Zr量による差はみられなかった。腐食深さを調査した結果、いずれの試料も約0.1mm程度であり、耐食性に関しても、Zr量による影響はみられなかった。

4. 考 察

4.1 結晶粒の微細化に及ぼすZr添加の影響

アルミニウム黄銅の鋳造時に約100ppmのZrを添加することにより、落込鋳造、連続鋳造にかかわらず、鋳塊組織を微細化する効果があることがわかった。

ZrはCuと共に共晶系であるため、Cu合金に添加されたZrは、通常の鋳造速度であれば結晶粒界に偏晶する。しかしながら、アルミニウム黄銅に添加されたZrは、必須添加元素であるAsと化合物を生成していた。これは、融点の高いZr化合物が溶湯中で結晶化するためと推測される。さらにこの化合物が、結晶化の核となることにより、鋳塊組織が微細化するものと推測される。

4.2 Zr含有による延性改善効果

アルミニウム黄銅鋳塊の中間温度脆性が、最も顕著な

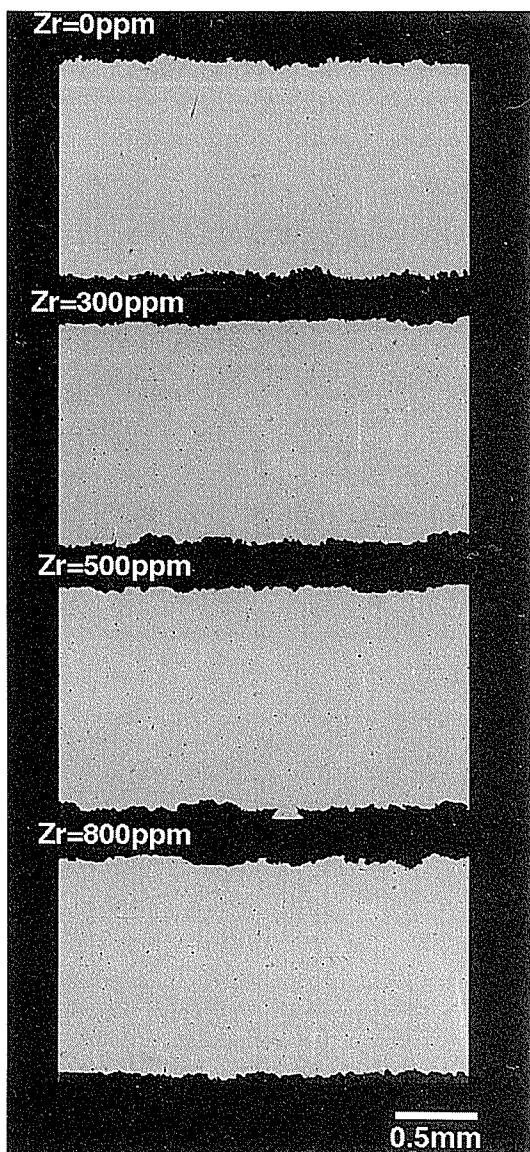


Fig. 7 Optical micrography of cross section of specimens with 0~800ppm Zr after rotating corrosion test in polluted sea water.

623Kで引張試験を行った結果、Zr量とともに延性は改善された。さらにその破断形態は、Zr量にかかわらず粒界破断であった。すなわち、延性改善の機構としては、結晶粒の微細化によるものと考えられる。しかしながら、Zr量が1300ppmの場合には、破断は結晶粒界だけでなく、粒内にまでクラックが伝播していたことから、Zrには微細化効果以外の延性改善効果が期待される。

前述の効果を検証するため、As無添加材による延性調査を行った。調査に用いた鋳塊は、落込により鋳造した。鋳塊のマクロ組織をFig. 9に示す。Fig. 2にみられたように、アルミニウム黄銅においてZr量が300ppmのときには、著しい結晶粒の微細化が観察された。しかしながら、Asが添加されていないCu-Zn-Al合金の場合には、同量のZrを添加した場合でも、結晶粒の微細化は生じなかった。Zrを800ppm含有することによ

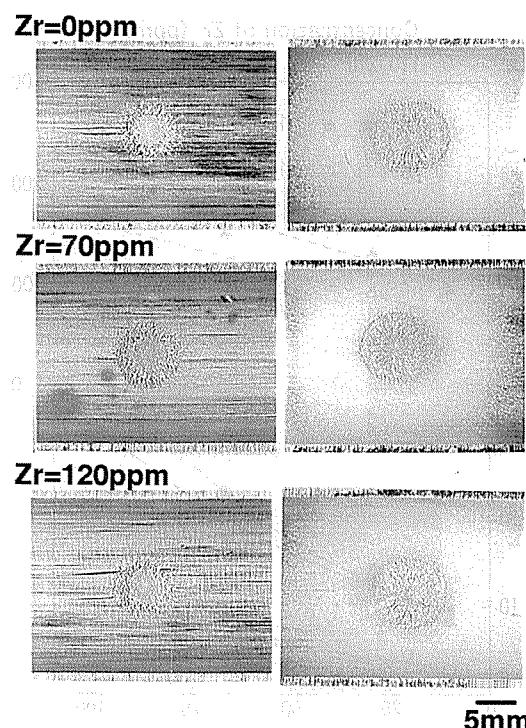


Fig. 8 Appearance of specimens with 0~120ppm Zr after erosion corrosion test (jet-test). Left sides are as manufactured. Right sides are after polished with acid.

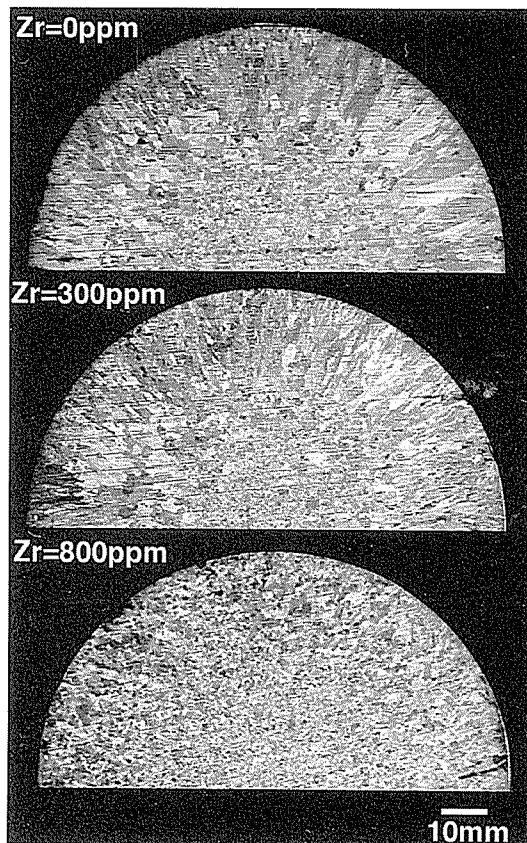


Fig. 9 Macro structure of cast Cu-Zn-Al alloy fabricated by top pour casting with 0~800ppm Zr.

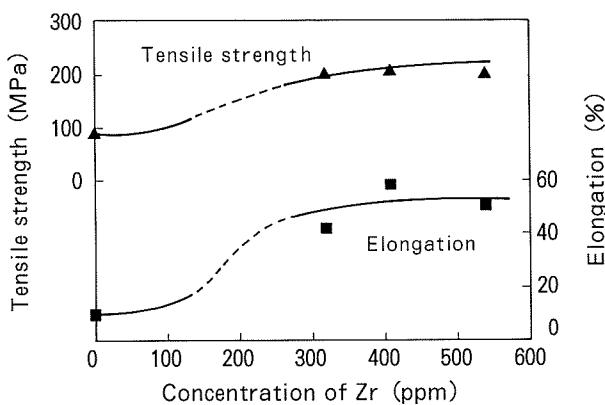


Fig. 10 Tensile properties of cast Cu-Zn-Al alloy with Zr in the range of 0~550 ppm at 623K.

り、柱状晶の成長は抑制されたが、等軸晶粒の微細化は生じなかった。

Zr量によらず結晶粒径がほぼ同等な上記鋳塊の等軸晶部を用い、アルミニウム黄銅と同じ条件で引張試験を行った結果をFig. 10に示す。アルミニウム黄銅の場合とは異なり、結晶粒径は同等にもかかわらず、Zrを含む場合には、延性が改善された。これらの試料について組織観察を行った結果をFig. 11に示す。Zr無添加試料では、アルミニウム黄銅と同様に、破断形態は粒界破断であった。一方、Zrを含む場合には、破断形態は延性破断であり、結晶粒界にはクラックはおろか、ポイドさえも存在しておらず、また結晶粒界には、歪みを緩和するための変形双晶が多数観察された。

Zrによる脆化抑制機構としては、中間温度脆性の原因元素であるSをトラップする説⁶⁻⁸⁾と、脆化原因としてHがあり、このHをトラップする説⁹⁻¹¹⁾がある。荒木ら⁸⁾によると、約100ppmのZrを含むCu-Zn合金では、ZrがSをトラップするため、脆化が抑制される。上述のAs無添加材による実験結果は、荒木らの報告を再現するものではあるが、脆化原因元素を特定するものではない。

4.3 耐食性への影響

3.3でも述べたが、アルミニウム黄銅中のAsは、Cu-Zn系合金を海水環境下で使用するときに生じる脱Zn腐食を抑制するために添加されている。しかしながら、過剰なAsは応力腐食割れの原因となりうる。以上の点を考慮に入れると、実用性の点から、100~150ppm程度のZrは、耐食性に影響を与えることなく、延性を十分に改善する効果があるものと考える。

5. まとめ

以上の結果をまとめると次のようである。

- (1) アルミニウム黄銅の鋳造時に約100ppmのZrを添加することにより、落込鋳造、連続鋳造にかかわらず、鋳

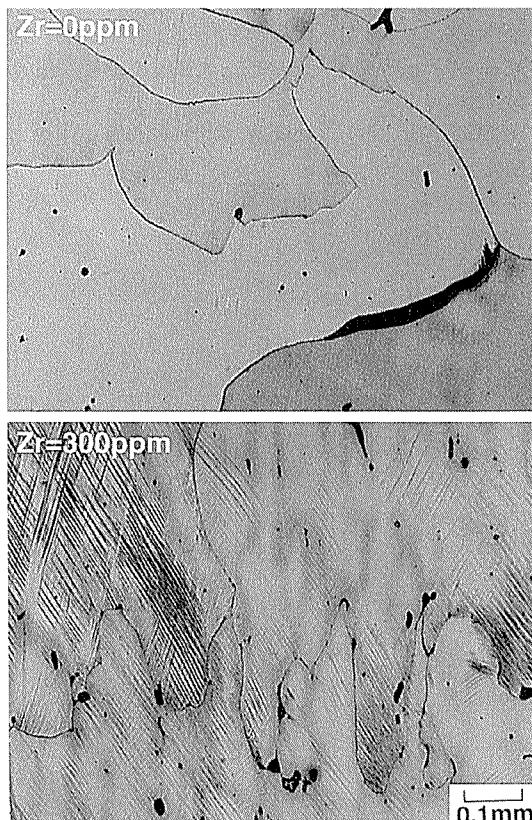


Fig. 11 Optical micrography of specimens of cast Cu-Zn-Al alloy after tensile test at 623K. Initial strain rate is $1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

塊組織を微細化する効果があることが明らかとなった。この機構は、Zr化合物による核形成によるものと考えられた。

(2) アルミニウム黄銅に、落込鋳塊で約300ppmのZrを添加することにより、中間温度域における延性が、Zr無添加の場合に比べ約2倍に改善された。これは結晶粒の微細化効果によるものであった。

(3) 脱Zn腐食試験及び汚染海水腐食試験において、Zr量が800ppmまでであれば、耐食性に影響を与えないことが明らかとなった。また、Zr量が120ppm以下について漬食試験をした結果、Zr無添加の場合と差がないことを確認した。

(4) 上記(2)の結果を連鋳塊に適用し、耐食性試験及び実用性を考慮に入れるに、100~150ppm程度のZr添加により、耐食性に影響を与えることなく、延性を十分に改善する効果があるものと考える。

参考文献

- 1) 例えば、佐藤史郎：日本金属学会誌, 29 (1965), 41.
- 2) 永田公二、佐藤史郎：本誌, 23 (1982), 10.
- 3) J. H. Cairns : British Patent, No. 1144334 (1969).
- 4) 安藤哲也、渥美哲郎、永田公二：本誌, 37 (1996), 141.
- 5) M. Hecht : Metall., 42 (1988), 1078.

- 6) 菅野幹宏, 伊藤吾朗 : 日本金属学会会報, 27 (1988), 532.
- 7) 菅野幹宏, 下平憲昭 : 日本金属学会誌, 51 (1987), 530.
- 8) 荒木一郎, 水野博之, 菅野幹宏 : 伸銅技術研究会誌, 33 (1994), 219.
- 9) H. Stürer, B. Rönigk and W. Dürrschnabel : Metall, 32 (1978), 156.
- 10) P. Isler and W. Form : J. Inst. Met., 100 (1972), 107.
- 11) 水野博之, 伊藤吾朗, 荒木一郎, 菅野幹宏 : 日本金属学会春季大会講演概要, (1994), 358.

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 121-126

論 文

強制循環給湯配管における銅管の潰食現象とその対策

山田 豊 河野 浩三
渥美 哲郎

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 121-126

Erosion Corrosion and its Countermeasure of Copper
Tube in Hot Water Forced Circulating System

Yutaka Yamada, Kozo Kawano and Tetsuro Atsumi

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

強制循環給湯配管における銅管の潰食現象とその対策*

山田 豊** 河野 浩三***
渥美 哲郎***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 121-126

Erosion Corrosion and its Countermeasure of Copper Tube in Hot Water Forced Circulating System

Yutaka Yamada, Kozo Kawano and Tetsuro Atsumi

Erosion corrosion of copper tube is well known and many workers studied this phenomenon. However laboratory corrosion test often does not duplicate operating factor in actual forced circulating system and erosion corrosion of copper tube does not always occur in similar form and conditions to those of actual plumbing system. In this paper, one hundred nine cases of erosion corrosion failures were statistically analyzed to duplicate erosion corrosion of copper tube and corrosion test was carried out at model plumbing system. Most of erosion corrosion failures of copper tubes have occurred at the nearby joints, especially elbows of return tubes in the hot water forced circulating system. Erosion corrosion of copper tube has been duplicated at model plumbing system in similar form and conditions to those of actual plumbing system. As regards the erosion corrosion of copper tubes, importance of two factors must be stressed; one is the supersaturated dissolved oxygen of water which forms the tiny gas bubble, and the other is fluid dynamic condition which mechanically breaks down the protective film on the tube surface. In addition, erosion corrosion resistance of tin coated copper tube, which has been developed as an anti-corrosion material, was evaluated. Tin coated copper tubes showed the excellent erosion corrosion resistance under the turbulent flow of model plumbing system.

1. 緒 言

ホテル、病院、集合住宅等に採用されている中央給湯方式の強制循環給湯システムの配管材料にリン脱酸銅管(以後、銅管と記す)が多く使用されている。本配管システムに使用された銅管において、潰食による漏洩事故が経験される。潰食現象については、多くの研究者^{1)~5)}により実験が試みられており、これら結果を基に潰食発生に関する影響因子がまとめられ⁶⁾、潰食抑制の設計指針としてKnutsson³⁾らの研究結果に基づき管内流速1.5m/s以下が示されている⁷⁾。銅管の潰食現象には物理的要因と化学的要因が影響し、前者は流速、温度、管径/

流路変化、後者は水のpH、炭酸成分、陰イオン及び塩成分の飽和度があげられる。しかし、実使用環境下では、管内流速が1.5m/s以下であっても潰食が発生しており⁸⁾、これまでの研究は実態を充分に考慮し、潰食発生要因を充分に明らかにしたものとは言えない。

一般に強制循環給湯システムは高架水槽、密閉型貯湯槽、往管、還管及び膨張管から成る。高架水槽に貯えられた水は地上或いは地下に設置された密閉型貯湯槽に送られて加熱され、往管を通じ各室及び設備に供給される。過剰の湯は還管を通じて再び貯湯槽に戻る。そして、水は使用された分だけ、高架水槽から密閉型貯湯槽に補給される。通常、水中の溶存酸素量は常温で8ppm前後であり、水温の上昇とともにその量は減少する。しかしながら、強制循環給湯システムでは高架水槽設置高さ相当の圧力が密閉型貯湯槽に負荷される為、溶存酸素量が

* 伸銅技術研究会誌第36号に主要部を発表

** 研究開発センター第一部、工学博士

*** 研究開発センター第一部

10~20 ppm に増加することが示されている⁷⁾。これまでの研究ではこのような配管システム及び水中の溶存酸素を考慮した例はない。

本研究では潰食による漏洩事故の事例調査をおこない、さらに水中の溶存酸素に着目して実配管を模擬したモデル配管試験装置を設置し、銅管の潰食現象について調べた。また、併せて材料面からの対策として内面スズ被覆銅管の耐潰食性を調べた。

2. 事例調査

1993から1995年までの3カ年に発生した潰食による漏洩事故109件⁹⁾について調査をおこなった。Fig. 1に給湯システム別の漏洩件数を示す。漏洩の発生した109件の内90件が強制循環給湯システムであり、一過式配管は1件だけであった。また、不明が18件あるが、強制循環給湯システムで使用されたと思われるものであった。さらに、強制循環給湯システムで発生した漏洩を配管系統別に分けると、還管が52件、往管が8件、不明が30件と還管に集中していた。

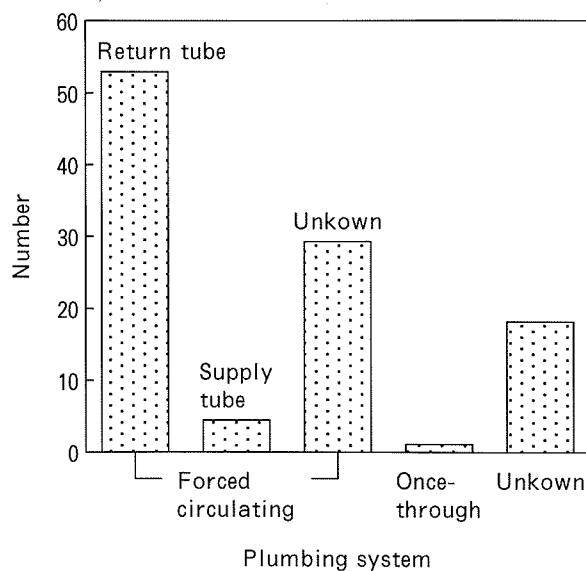


Fig. 1 Statistics on the number of copper tubes failures by erosion corrosion on plumbing system.

Fig. 2に漏洩部位別の件数を示し、Fig. 3に潰食による漏洩事例の一例を示す。部位別では銅管とエルボ継手或いはチーズ継手を接合した部位で水流方向に対し、下流側の銅管部（以後、継手近傍と記す）での漏洩が80件と最も多く、次いで直管部の20件であった。また、継手近傍における80件の潰食事例において、継手の大部分は漏洩にまで至っていないものの、潰食が発生していた。これら事例調査から、給湯用銅配管における潰食は強制循環給湯システムの還管の継手近傍で発生し易いことが再確認された。

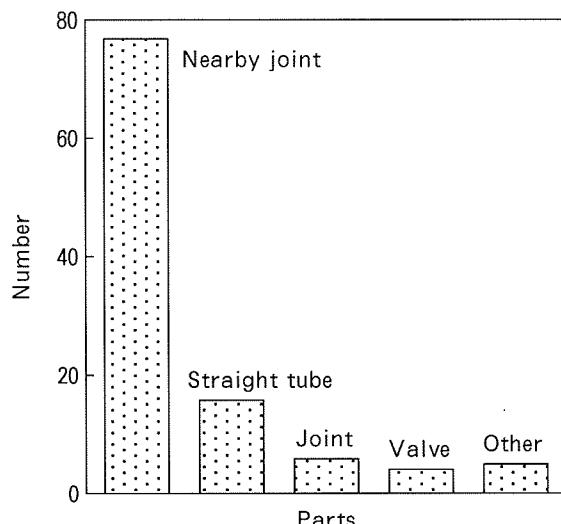


Fig. 2 Statistics on the number of copper tubes failures by erosion corrosion on leaky parts.

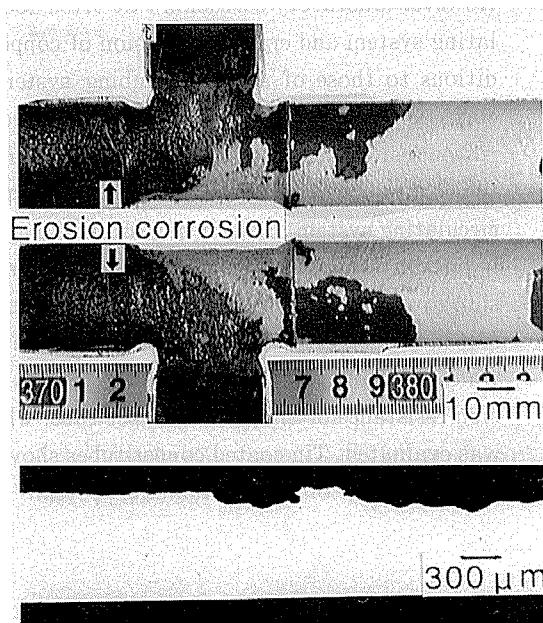


Fig. 3 Erosion corrosion of copper tube in actual plumbing system.

3. 実験方法

3.1 実験装置

Fig. 4にモデル配管潰食試験装置概要を示す。装置は500 l の高架水槽、500 l の蒸気加熱式密閉型貯湯槽、外径41.2mmの給水配管、往管、還管、膨張管及び4系統の供試管配管部からなる。高架水槽は密閉型貯湯槽設置場所よりも15m高い建物の屋上に設置、水を高架水槽より密閉型貯湯槽に送水して貯水後加熱した。貯湯槽より出た湯は往管を通し供試管に供給し、還管を通って再び貯湯槽にもどるようにした。供試水は1日、1回排水し、高架水槽より自動的に水を補給した。循環ポンプは

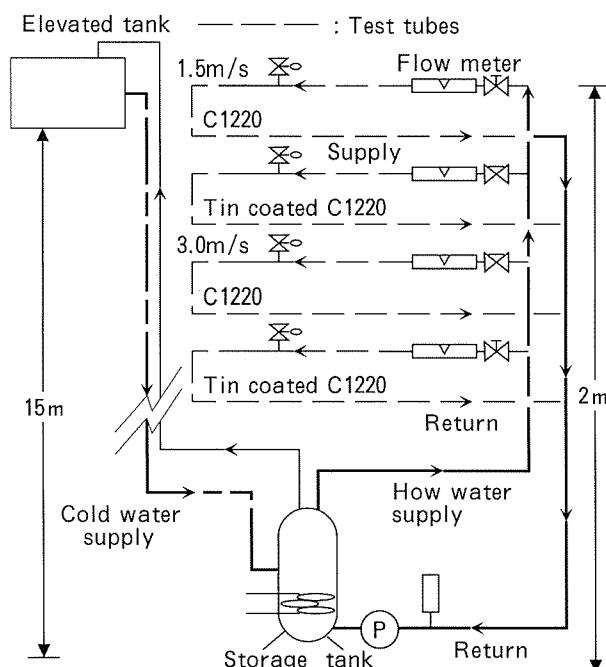


Fig. 4 Schematic diagram of model plumbing system of hot water forced circulating.

還管側に設置する引き込みポンプを採用した。また、各系統の供試管配管部延べ長さは 5000mm とした。

3.2 供試管

供試管は外径 15.88mm × 肉厚 0.71mm (呼び径 15A, M タイプ) 及び外径 22.22mm × 肉厚 0.81mm (呼び径 20A, M タイプ) の硬質のリン脱酸銅管 (JIS H3300, C1220-H) 及び硬質のリン脱酸銅管に膜厚 2μm のスズ皮膜を形成させた内面スズ被覆銅管 (以後、内面スズ被覆銅管と記す) を用いた。また、継手は 15A 及び 20A 用のエルボ継手 (JIS H3401, 1 種 90EA) を用いた。

3.3 実験条件

試験水は名古屋市上水を使用し、密閉型貯湯槽内で 338±5K に保持し、供試管内に流速 1.5m/s 及び 3.0m/s で常時循環通湯した。名古屋市上水の分析結果を Table 1 に示す。試験水は 200 ℥/d の割合で交換し、

Table 1 Typical analysis of Nagoya tap water.

pH	Conductivity (μS/cm)	Total hardness (CaCO ₃ ppm)	M alkalinity (CaCO ₃ ppm)				
				HC ₀₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂
6.5	70	30	11	13	6	10	10

Fig. 5 に示すように定期的に密閉型貯湯槽内の溶存酸素量を測定して、試験期間を通じ溶存酸素量が 15ppm 前後と過飽和状態で推移することを確認した。なお、密閉型貯湯槽内圧力は 1.3kg/cm² であった。試験は 10 カ月間おこない、試験開始から 3 カ月後、6 カ月後及び試験終了時に供試管を抜管して腐食状況を調べた。

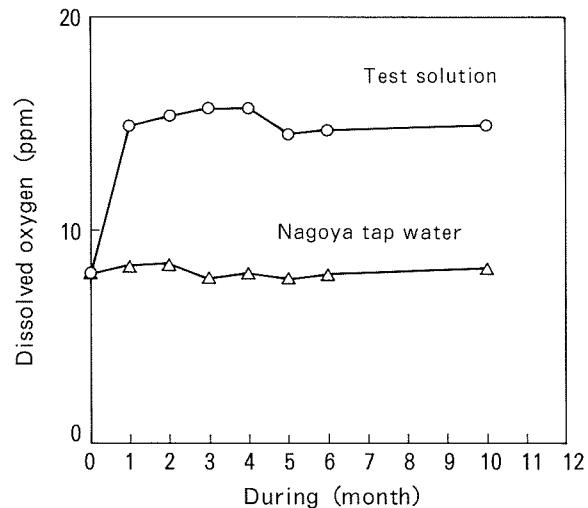


Fig. 5 Variation of dissolved oxygen in both test solution and Nagoya tap water.

4. 実験結果

管内流速 1.5m/s で循環通湯した供試管の各試験期間における内面及び断面状況を Fig. 6、管内流速 3.0m/s で循環通湯した場合の内面及び断面状況を Fig. 7 に示す。管内流速 1.5m/s で循環通湯した銅管は試験期間 3 カ月で継手近傍に肌荒れの腐食が見られる程度であった。試験期間 6 カ月になると継手近傍に微小な漬食がみられ、試験期間 10 カ月になると更に漬食が進行していた。管内流速 3.0m/s で循環通湯した銅管では試験期間 3 カ月で継手近傍に多数の微小な漬食の発生が観察され、その後、試験の経過とともに漬食が進行していた。これら継手近傍の漬食発生部は赤褐色表面を呈し、漬食未発生部は非晶質の黄土色スケールが付着し、その下に酸化銅の黒色皮膜が生成していた。継手近傍を除く直管部も、上記漬食未発生部と同様な表面状態で、漬食は観察されなかった。

一方、漬食対策として配管した内面スズ被覆銅管は試験期間を通じ、白色、灰白色あるいは黄土色スケールが付着した表面を呈し、いずれの箇所においても漬食の発生はみられなかった。漬食の各試験期間における最大腐食深さ測定結果を Fig. 8 に示す。管内流速 1.5m/s よりも流速 3.0m/s の方が常に腐食が深かった。

5. 考察

5.1 漬食の発生

実配管を模擬したモデル配管試験装置にて再現した漬食は還管の継手近傍に生じ、かつ流速 1.5m/s でも漬食が生じており、十分に実態を模擬しているものであった。漬食発生防止のため推奨されている管内流速値 1.5m/s の基となっている Knutsson³⁾ らの結果と本試験結果の比較を Table 2 に示す。試験条件で顕著な差を示しているのは水中の溶存酸素量である。本試験の値は 1.5m/s

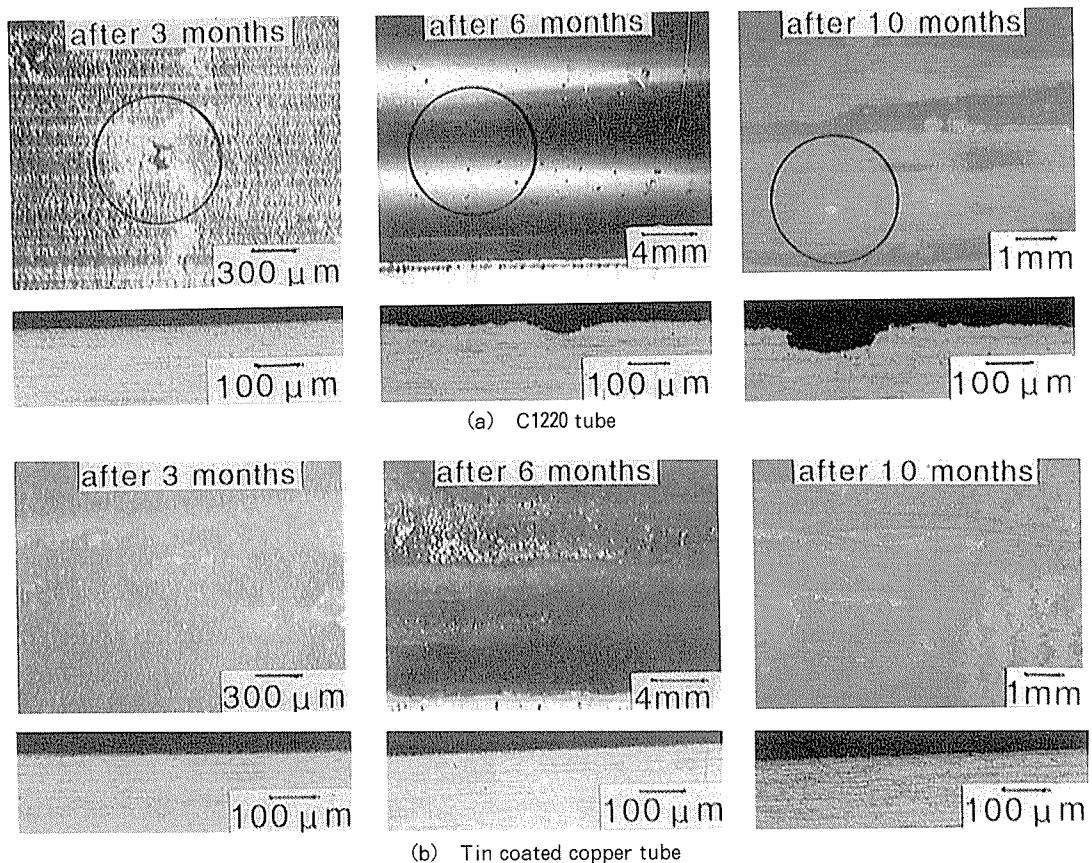


Fig. 6 Surface appearance and cross section of copper tubes and tin coated copper tubes tested for 3 to 10 months at flowing rate of 1.5m/s. (a) copper tube (b) tin coated copper tube

で潰食が再現されなかったKnutssonらのそれよりも数倍高い。そして、本試験の方が潰食の進行が速く、潰食に及ぼす影響因子として流速よりも水中の溶存酸素の影響の方が大きいものと考えられる。潰食の進行への関与について、次の2点が考えられる。

①過飽和溶存酸素が管径変化等の圧力変動によって気泡化し、皮膜剥離作用を促進

②陰極反応の促進

陰極反応の促進が主とすれば、直管部等配管部位に関係なく潰食が発生することが考えられる。潰食状況をみると発生部位は圧力変動が生じ易く、水の乱流が著しい曲がり部或いはその近傍で発生している。この状況から考えると、潰食発生の主因として過飽和溶存酸素が管径変化等の圧力変動によって気泡化し、乱流とともに皮膜剥離作用を促進する物理的作用の可能性が高いものと考えられる。そして、本試験における貯湯槽内圧力は1.3 kg/cm²で、この時の酸素溶解度は8ppmである。本試験での溶存酸素量は15ppmと2倍近い値を示し、充分に過飽和な状態となっており、僅かな圧力変動でも微細な気泡が発生することは明らかである。また、高流速ほど潰食が進行し易いことから、流速の増加は主因ではないまでも、陰極反応を促進させ、潰食の助長に影響することが示唆された。

一方、対策として評価した内面スズ被覆銅管に潰食は全く発生しておらず、優れた耐潰食性を示した。スズ膜はその使用により母材の銅、純スズ、最表層がスズ酸化物皮膜或いはろう付部では母材の銅、金属間化合物、純スズ、最表層がスズ酸化物皮膜で構成される。よって、内面スズ被覆銅管の良好な耐潰食性は生成するスズ酸化物皮膜に負うものである¹⁰⁾。

Table 2 Comparison of test results between this study and Knutsson et al.

	pH	Temperature (K)	Dissolved oxygen (ppm)	during (month)	Flowing rate (m/s)	Corrosion rate (mm/y)
This study	6.5	338±5	15	6	1.5	0.06
					3.0	0.18
Knutsson et al.	6.5	338	2	12	1.5	<0.03
					3.0	<0.03

5.2 実環境での管内流速

実配管において、潰食の大部分は強制循環給湯システムの還管に集中している。配管設計において、一般にいわれる管内流速は往管が基準とされ、還管は湯の循環中

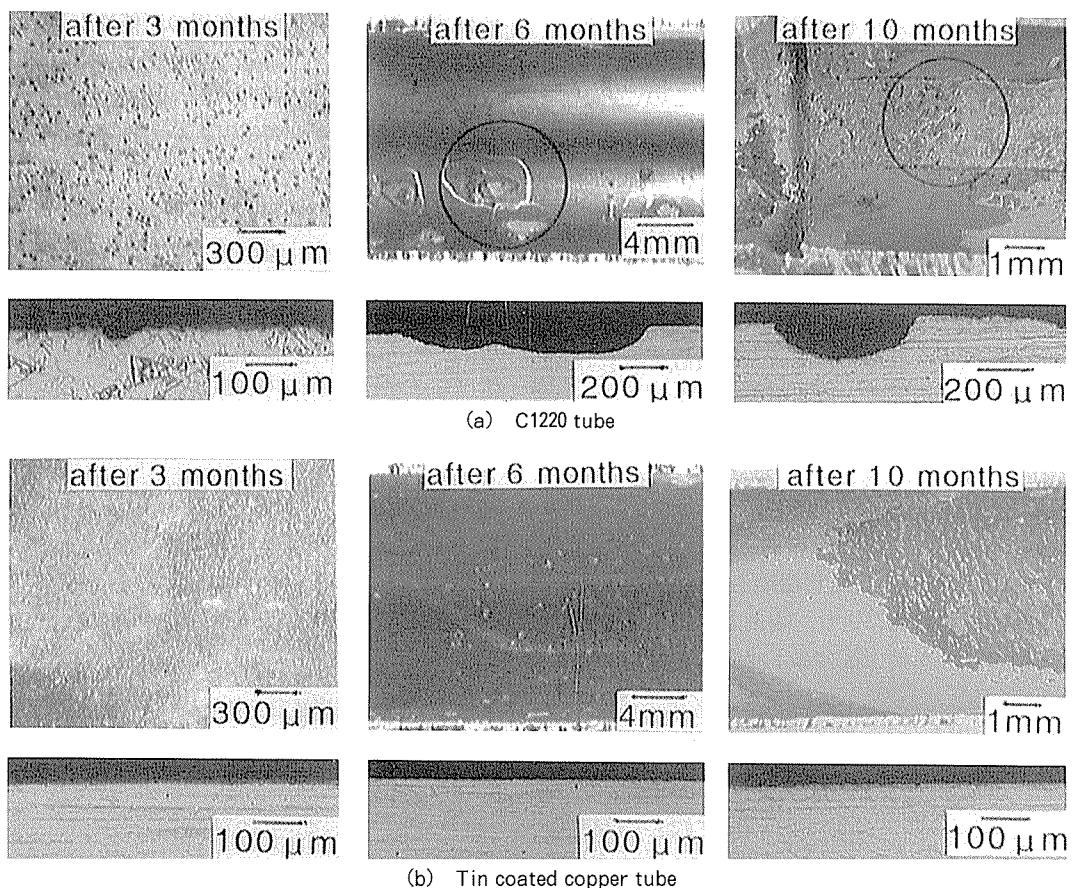


Fig. 7 Surface appearance and cross section of copper tubes and tin coated copper tubes tested for 3 to 10 months at flowing rate of 3.0m/s. (a) copper tube (b) tin coated copper tube

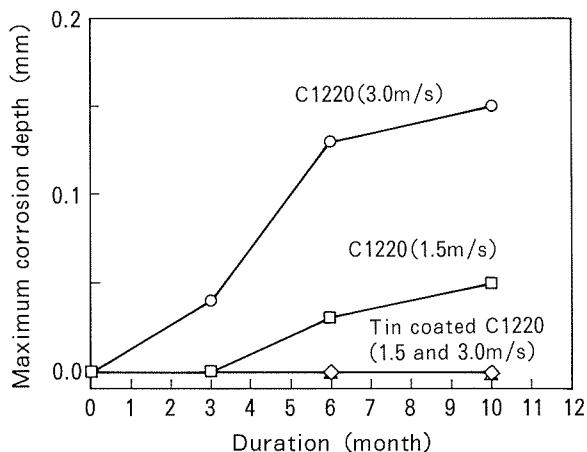


Fig. 8 Variation of maximum corrosion depth of both copper tubes and tin coated copper tubes tested in flowing rate of 1.5 and 3.0m/s.

の著しい温度低下を抑制して密閉型貯湯槽内に戻すため、往管よりも管径が細く設計されている。すなわち、還管の流速は往管よりも速くなっている。事例調査した109件の管径及びタイプ別の腐食速度を求め、Fig. 9に示す。腐食速度は最小で0.12mm/y、最大で0.40mm/yであり、事例が43件と最も多かった20A、Mタイプで0.16mm/y、次いで34件と多かった25A、Mタイプで0.20

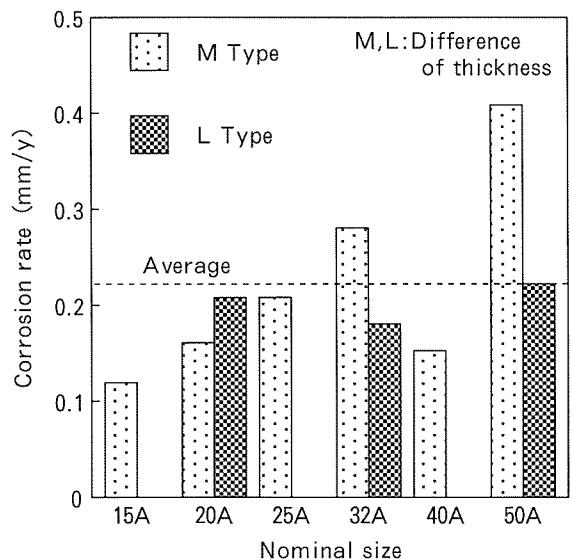


Fig. 9 Corrosion rate of copper tubes failed by erosion corrosion in actual plumbing system.

mm/yである。また、全平均腐食速度は0.21mm/yである。一方、モデル配管試験装置にて再現した潰食の10ヵ月試験後の最大腐食深さより求まる腐食速度は流速1.5m/sで0.06mm/s、流速3.0m/sで0.18mm/yである。モデル配管試験装置にて流速3.0m/sで再現した潰

食の腐食速度は事例調査のそれとほぼ同等な値を示しており、再現した潰食は腐食速度の点でも実使用環境で生じている潰食と類似するものである。また、このことから、実使用環境下で潰食が多く発生している還管の大部分は管内流速が3.0m/s前後となっているものと推察される。

6. ま と め

強制循環給湯システムに使用された銅管の潰食事例を調査し、実配管を模擬したモデル配管試験装置を設置して銅管の潰食発生因子の調査と対策材の評価をおこない以下の結果を得た。

- (1) 事例調査から、給湯用銅配管における潰食は強制循環給湯システムの還管の継手近傍で発生し易いことが再確認された。
- (2) 設置した試験装置は、実配管環境を充分模擬し、本装置による銅管通湯試験により、事例調査において発生し易いとされたエルボ継手接合部下流側に潰食を再現した。
- (3) 潰食発生の主因として、過飽和溶存酸素が管径変化等の圧力変動によって気泡化し、乱流とともに皮膜剥離作用を促進さす物理的作用の可能性が高いものと考えられた。

(4) 内面スズ被覆銅管には、本試験において潰食発生は全く認められず、対策材として有効とみなされた。

参 考 文 献

- 1) M. F. Obrecht : Corrosion, 18 (1962), 189.
- 2) 佐藤史朗, 匂坂喜代治 : 本誌, 12 (1971), 231.
- 3) L. Knutsson, E. Mattsson and B. E. Ramberg : Br. Corros. J., 7 (1972) 208.
- 4) 佐藤史朗, 永田公二, 下野三樹雄 : 伸銅技術研究会誌, 19 (1980) 51.
- 5) Hirosi Yamamoto and Hirosi Kunieda : Proc. Int. Symp. Corros. Copper Alloy Buld., Tokyo, (1982), 146.
- 6) 山内重徳, 佐藤史朗 : 防食技術, 30 (1981), 469.
- 7) (社) 日本銅センター建築用銅管腐食対策委員会, 建築配管用銅管腐食対策指針, (1987), 331.
- 8) 中島博志 : 未発表.
- 9) 山田 豊, 河野浩三 : 未発表.
- 10) 山田 豊, 渥美哲郎, 伊藤順一, 永田公二 : 本誌, 35 (1994), 151.

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp.127-135

TECHNICAL PAPER

Properties of Gamma Titanium Aluminide Fabricated by the Reactive-sintering Process Combined with Powder-extrusion

Kazuhisa Shibue and Tsutomu Furuyama

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Properties of Gamma Titanium Aluminide Fabricated by the Reactive-sintering Process Combined with Powder-extrusion *

Kazuhisa Shibue ** and Tsutomu Furuyama **

The reactive-sintering process combined with powder-extrusion was developed for γ -TiAl based alloys about ten years ago by Sumitomo Light Metal Ind., Ltd. In this paper, the characteristics of the alloys and the reactive-sintering process were reviewed. The valve testing results and the production cost were also shown to clarify the possibility of commercial application. These results are summarized as follows:

- (1) The reactive-sintering process is promising for fabricating the γ -TiAl alloy because of the following reasons : 1) it has balanced mechanical properties and good oxidation resistance, 2) there is a small composition deviation, 3) the pre-sintered materials can be worked easily to make a shape, and 4) characteristic microstructure is fabricated.
- (2) The engine valves of this alloy can offer the advantages such as better fatigue strength.

1. Introduction

Titanium aluminides have many advantages such as high strength at elevated temperatures, high modulus and low density, which allow the aluminides for potential use in high-temperature structural applications. A lot of fabrication processes have been tried and developed in order to synthesize titanium aluminides technically as well as economically. As a result, many high-performance alloys have been developed via attractive processing routes¹⁾. Reactive-sintering having unique characteristics is expected to be one of the promising candidates. For example, when the reactive-sintering is applied to the synthesis of the γ -TiAl alloy, the following advantages are reported²⁾. Firstly, the reactive-sintering is free from melting. Because the γ -TiAl alloys are synthesized under the melting point, and the obtained alloys have less contamination from the environment such as the crucible and atmosphere. In addition, it is easy to control

the chemical composition due to avoiding the evaporation of the constituent elements. Secondly, it is easy to shape by using the reactive-sintering because the plastic deformation is in the state of the mixed material of titanium and aluminium. Finally, some properties are clarified to be advantageous by recent studies^{2)~4)}. For instance, the γ -TiAl alloys fabricated by the reactive-sintering process have an excellent oxidation resistance due to the chlorine effect⁴⁾⁵⁾.

Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. has been developing the γ -TiAl alloys by using the reactive-sintering technology for ten years. As a result, promising γ -TiAl alloys as well as process improvement in the reactive-sintering have been proposed²⁾. In this report, fundamental properties of the developed alloys and valve testing results are reviewed.

2. Processing

Fig. 1 schematically shows a reactive-sintering process. This process is divided into two parts ; one is from the raw materials to extrusion in order to make a shape, and the other is a part of the hot isostatic pressing to

* The main part of this paper was originally presented at 4th International Conference on High-Temperature Intermetallics, San Diego, USA (1997).

** No.1 Department, Research and Development Center.

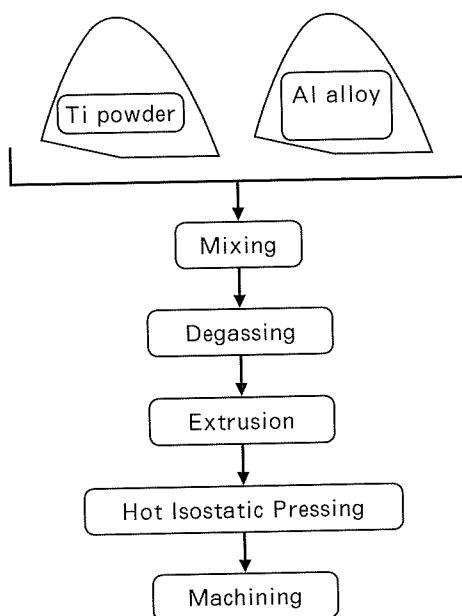


Fig. 1 A schematic flow of reactive-sintering process combined with powder extrusion.

synthesize the γ -TiAl alloys.

The starting materials are titanium powders and aluminium alloy powders. HDH (Hydride-Dehydride) titanium powders, which originate from sponge titanium, are prepared as raw powders. On the other hand, the aluminium alloy powders are prepared by the gas-atomization method that is popular for making them. Both powders are mechanically mixed, and then the mixture is encapsulated and vacuum-degassed at the relatively low-temperature of about 450°C to eliminate the absorbed water and hydrogen. The degassed materials are consolidated and extruded below 450°C and kept in the mixed state.

Microstructures of the extrusions are shown in Fig. 2. The extrusions consist of the finely mixed fiber-structure of titanium and aluminium. When the shaped materials such as an engine valve are required, forging is available by using a conventional forging press. However, the forging conditions have to be carefully controlled in order to make a near net shape. If the forging stocks are forged at a higher rate and/or a higher temperature, the stocks are spontaneously synthesized into TiAl intermetallic due to the heat of working so that the stocks become porous. Fig. 3 shows the temperature-dependence of the tensile properties of pre-sintered material, that

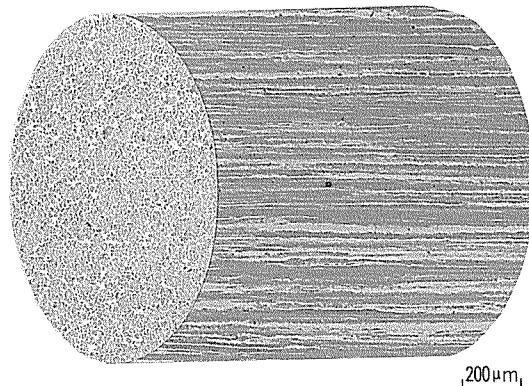


Fig. 2 Microstructures of extrusion consisting a mixture of titanium and aluminium.

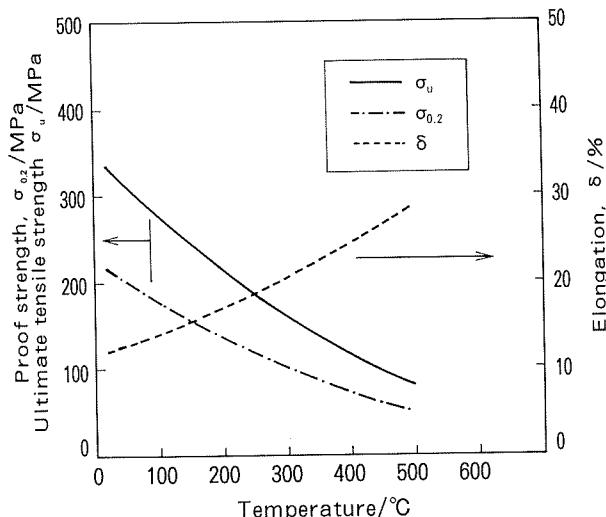


Fig. 3 Temperature-dependence of tensile properties of pre-sintered material that is extrusion bar²⁾.

is, the forging stock. The stock had low strengths and high elongation so that it could be forged by a conventional method.

Next, the shaped materials are reactive-sintered to synthesize the γ -TiAl alloys under high pressure at high temperature. High pressure is required not to form the porosity in the sintered materials caused by the Kirkendall effect⁶⁾. Hot isostatic pressing is utilized for this heat-treatment. Moreover, it is emphasized that the pre-sintered materials are hipped without encapsulation in the reactive-sintering process due to the fine microstructures as shown in Fig. 2. This non-encapsulation characterizes the reactive-sintering process technologically as well as economically.

Several samples obtained by the reactive-

sintering process, combined with powder-extrusion and hipping with non-encapsulation, are shown in Fig. 4.

3. Composition

It is well-known that the addition of a third element to the γ -TiAl alloys remarkably improved its properties such as elongation, creep, and oxidation resistance as well as strength¹⁾. For example, manganese is found to improve the room temperature ductility⁶⁾. Moreover, manganese enhances the reactive-sintering characteristic so that the Ti-Al-Mn ternary alloy is chosen for development



Fig. 4 Samples prepared by reactive-sintering process.

sequence⁷⁾.

The proper aluminium content is investigated based on the room temperature tensile properties as shown in Fig. 5⁸⁾. With increasing aluminium content, the elongation increases.

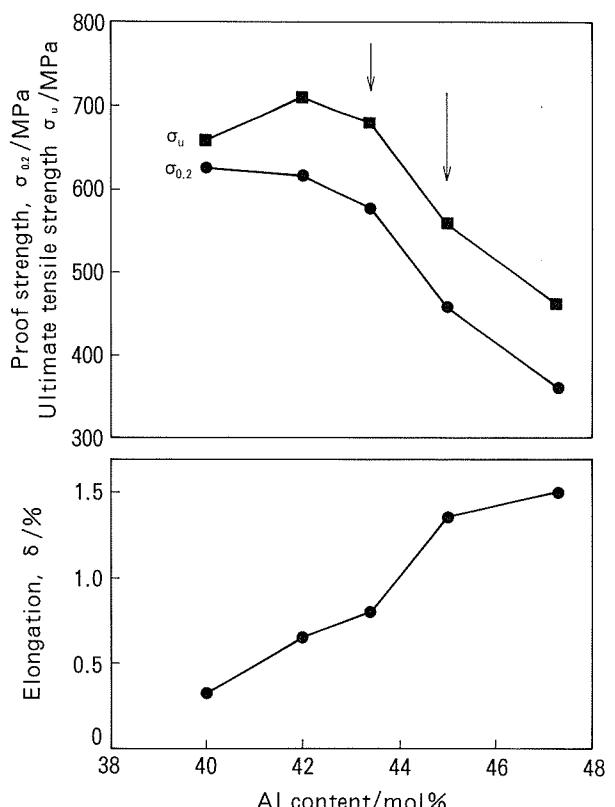
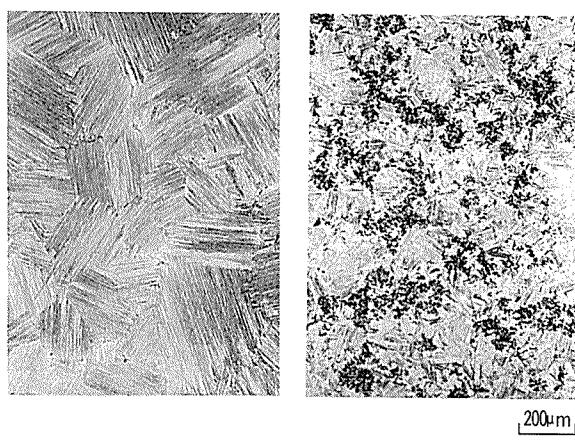


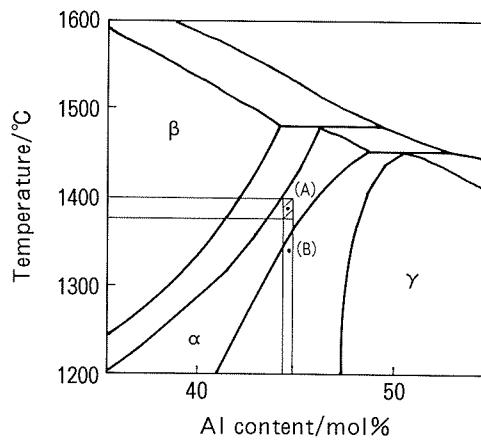
Fig. 5 Aluminium content dependence of tensile properties at room-temperature.



(a) Fully lamellar
(Hipped at A)

(b) Duplex
(Hipped at B)

Extrusion direction is up and down.



(c) Ti-Al phase diagram

Fig. 6 Microstructures of the reactive-sintered Ti-45Al-1.6Mn, and Ti-Al phase diagram.

However, the proof strength decreases gradually up to 43%, and rapidly over 43%. Based on the balance of the elongation and the strength, two alloys are chosen; one is the higher strength alloy (Ti-43mol%Al-1.6mol%Mn), the other is the higher elongation alloy (Ti-45mol%Al-1.6mol%Mn).

The mechanical properties of the γ -TiAl alloys strongly depend on the content of aluminium and its microstructures, so that the aluminium content and process parameter such as heat-treatment temperature must be strictly controlled. The aluminium content in the reactive-sintering process is controllable in a very narrow range because of the non-melting process. For instance, a small window in the phase diagram as shown in Fig. 6 is in the range of production in order to obtain the expected properties by the reactive-sintering process.

The reactive-sintered γ -TiAl alloys have impurities such as oxygen, magnesium, and chlorine. The contents of oxygen, magnesium and chlorine are 0.1mass%, 0.04mass% and 0.04mass%, respectively. The oxygen comes from both the titanium and the aluminium powders. However, the oxygen hardly increased during the processing because of sufficient degassing. Moreover, the oxygen mostly comes from the titanium so that the oxygen content can be reduced when the oxygen content in the raw titanium powders is lowered. Magnesium and chlorine as a $MgCl_2$ particle come from the titanium powders produced using Mg-reduced titanium sponge. The contents of magnesium and chlorine are controlled by the titanium powder production conditions. Finally, $MgCl_2$ particles are finely dispersed in the reactive-sintered γ -TiAl when the extrusion of the pre-sintered material is performed.

4. Microstructure

Two typical microstructures of the γ -TiAl alloys are reported; one is a lamellar microstructure consisting of alternative γ and α_2 laths, and the other is a duplex microstructure consisting of γ and lamellar grains. The γ -TiAl alloys fabricated by the reactive-

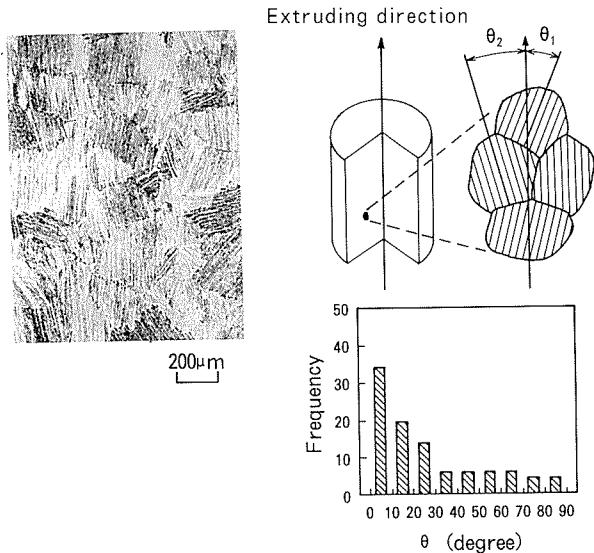
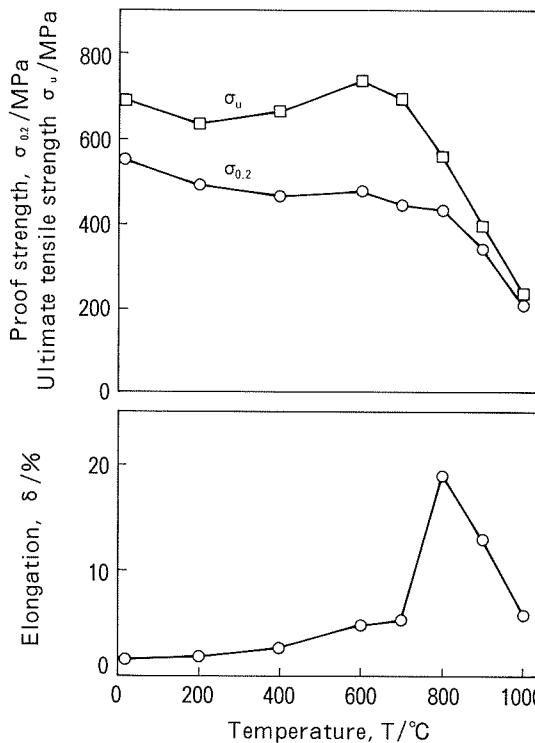


Fig. 7 Typical aligned lamellar microstructure of the reactive-sintered γ -TiAl.

sintering process can realize both microstructures by using the proper heat-treatment.

According to the phase diagram as shown in Fig. 6 (c), the lamellar and duplex phases can be obtained after the heat-treatment of the α region and $\alpha + \gamma$ region, respectively. These typical microstructures are shown in Figs. 6 (a) and (b). The colony size of the lamellar depends on the heat-treatment conditions such as temperature, time, and pre-sintered microstructure as shown in Fig. 2 as well as the composition. The grain or colony size can be varied from 10 to 1000 μm by controlling these conditions. It is noted that a fine full-lamellar microstructure can be simply obtained by heat-treating under the condition of 1390°C for 3hr.

Recently, it is expected to utilize the anisotropy of the lamellar structure like the directional casting of Ni alloys. In the case of reactive-sintering, the lamellar structure depends on the pre-sintered structure. When the pre-sintered structure is fibrous as shown in Fig. 2, the lamellar structure of the sintered material is directionally formed. This directionality is caused by the formed texture-structure of the titanium by plastic-working⁹. Fig. 7 shows a typical aligned microstructure. This method is expected to obtain the controlled lamellar structure.

Fig. 8 Temperature-dependence of tensile properties of the reactive-sintered γ -Ti-45Al-1.6Mn.

5. Properties

5.1 Physical properties

The physical properties of the γ -TiAl alloys are indicated in Table 1. The density of the alloys is approximately $3.94 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ which is a little higher than a stoichiometric γ -TiAl alloy because of both the Ti-rich composition and Mn addition. The thermal conductivity and the coefficient of thermal expansion are nearly equal to the titanium alloy values.

5.2 Mechanical properties

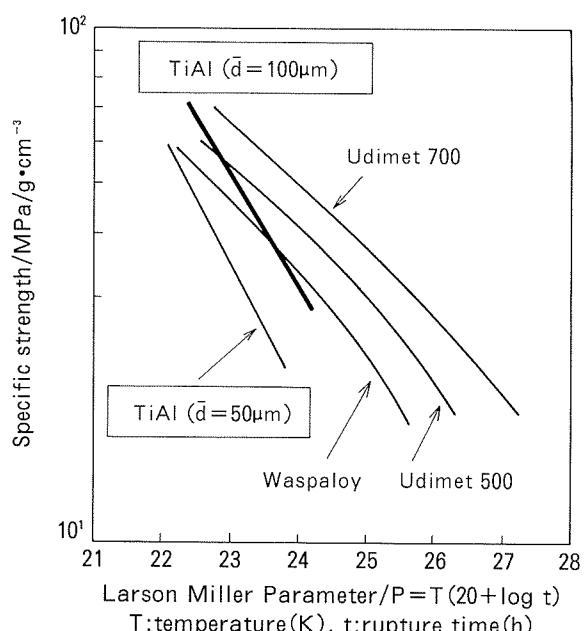
The temperature-dependence of the tensile properties of Ti-45Al-1.6Mn is shown in Fig. 8. With increasing temperature, the proof strength gradually decreased up to 800°C, and rapidly went down above 800°C. On the contrary, the elongation gradually increased up to 700°C, reached a peak at 700°C, and dropped above 900°C. Moreover, the deviations at room temperature and 800°C were very small because of the narrow deviation of composition and homogeneous microstructures.

The creep strengths of Ti-45Al-1.6Mn and Ti-43Al-1.6Mn are shown in Fig. 9 and compared with those of heat-resistant alloys. The creep strength of both γ -TiAl alloys were not high due to the fine grain size marked in Fig. 9.

RT	ave.	standard deviation
$\sigma_{0.2}$	552MPa	17
ϵ	1.69%	0.28
σ_u	692MPa	19
800°C	ave.	standard deviation
$\sigma_{0.2}$	433MPa	8
ϵ	19%	5
σ_u	559MPa	9

Table 1 Physical properties of the reactive-sintered γ -TiAl.

	Density (kg/m³)	Specific heat (J/kg/K)	Thermal conductivity (W/m/K)	Young's modulus (GPa)
RT	3.9×10^3	674	14.6	157
800°C	—	916	28.9	—

Fig. 9 Creep rupture strengths of the reactive-sintered γ -TiAl compared to the conventional heat-resistant alloys.

However, these strengths were enough for use to as engine valves which currently utilize steel¹⁰⁾.

Fig. 10 shows the fracture toughness as a function of the grain size of Ti-43Al-1.6Mn having the full lamellar microstructure. The alloy with a grain size of 100μm as well as 1000 μm had a high fracture toughness.

The engine valves require high wear resistance under severe operating conditions so that the steel valves utilized currently are surface-treated to improve their wear resistance. The wear resistance of the γ -TiAl alloys depends on the counterpart as well as the operating conditions. **Fig. 11** shows the wear test results using a pin-on-disk wear test apparatus¹¹⁾. In the case of the as-machined state, the γ -TiAl alloy was worn severely versus the steel counterpart. Therefore, the γ -TiAl alloy parts need the surface treatment for wear resistance when the γ -TiAl alloy parts are assembled with steel ones. By the way, the protective Al_2O_3 film, naturally formed at high temperature on the surface of the γ -TiAl alloy with chlorine (mentioned later), is a candidate surface-treatment to improve wear resistance. **Fig. 11** also indicates the wear test of the γ -TiAl alloy covered with the oxide film. The γ -TiAl alloy had an excel-

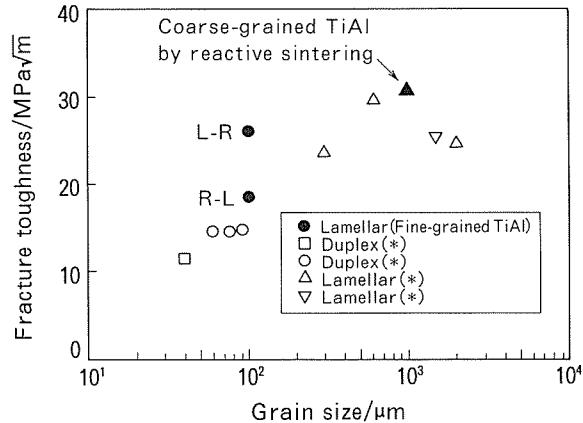


Fig. 10 Fracture toughness as a function of grain size of the reactive-sintered γ -Ti-43Al-1.6Mn with full lamellar microstructure.

lent wear resistance versus the steel counterpart so that the oxide film was suggested to be available for valve application¹⁰⁾.

5.3 Corrosive properties

5.3.1 Oxidation

The oxidation resistance of γ -TiAl alloys is reported to degrade over 800°C because titanium in the alloys preferentially oxidized to form the porous oxides. Therefore, it is important to improve the oxidation resistance of the γ -TiAl alloys for high-temperature application. The addition of elements is one of the fundamental methods to improve the oxidation resistance of alloys. In the case of the γ -

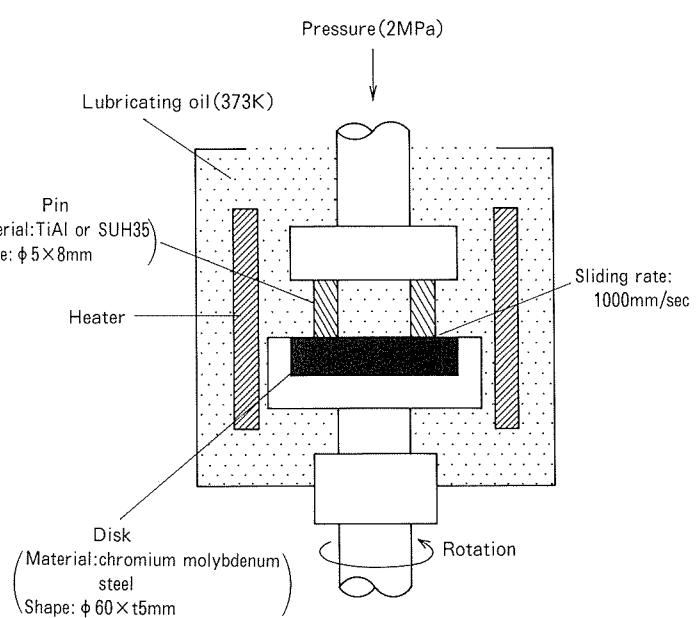
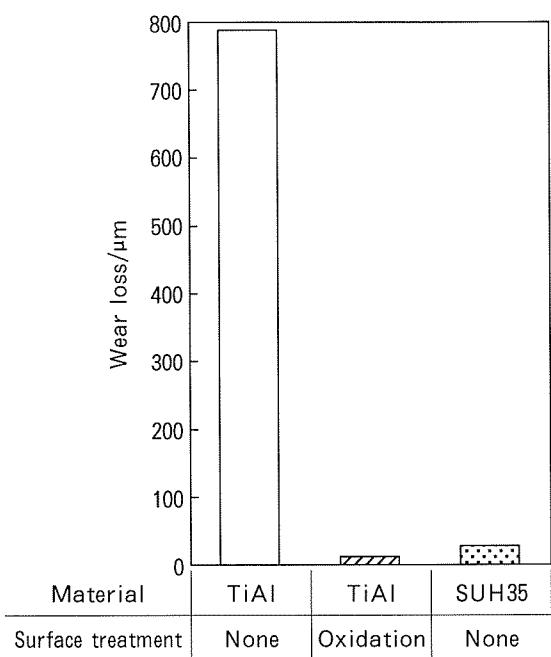


Fig. 11 Wear test result of the reactive-sintered γ -TiAl by using a pin-on-disk wear test apparatus¹⁰⁾.

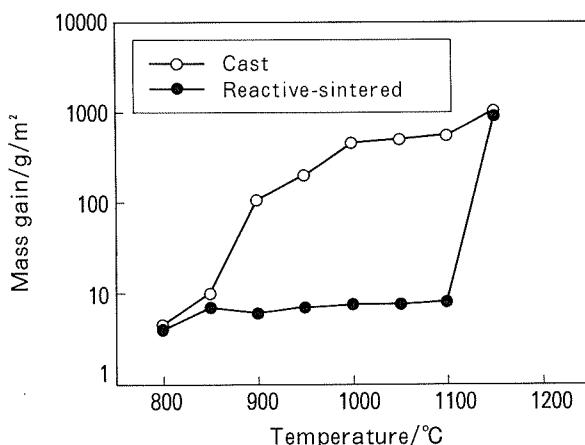


Fig. 12 Comparison of oxidation mass gain of the γ -TiAl prepared by both the reactive-sintering process and casting process⁵⁾.

TiAl alloys, Nb, Si, Mo, and Cl are reported to be effective¹²⁾. Especially, Cl is available to improve the oxidation property of the γ -TiAl alloys as shown in Fig. 12¹³⁾. The reactive-sintered γ -TiAl alloy containing Cl showed less mass gain resulting from oxidation up to 1100°C than the cast γ -TiAl alloy without Cl did. The reactive-sintered γ -TiAl alloy was observed to be covered by the protective oxide film which was analyzed as the Al_2O_3 formed during the initial stage of oxidation. This protective oxide film is effective against further oxidation of this alloy. On the other hand, in the case of the Cl-free gamma alloy, the Al_2O_3 film was broken down due to the rapid growth of porous TiO_2 film. However, the chlorine in the γ -TiAl alloy prevents TiO_2 from growing. The chlorine is a gaseous element at room-temperature so that the chlorine is introduced into the γ -TiAl alloy as a chlorine compound such as MgCl_2 during the reactive-sintering process. On the contrary, the fabrication process via melting can hardly introduce chlorine in the γ -TiAl alloy because the MgCl_2 is evaporated during the melting of the alloy.

The chlorine content-dependence of mass gain after oxidation of the reactive-sintered γ -TiAl alloy is shown in Fig. 13¹³⁾. The mass gain sharply decreased up to 0.02mass% of chlorine. The mechanisms of the chlorine effect are proposed in order to clarify the phenomenon of dramatic oxidation resistance of the reactive-sintered γ -TiAl alloy. If the Cl ion replaces the oxygen ion in the TiO_2 lattice

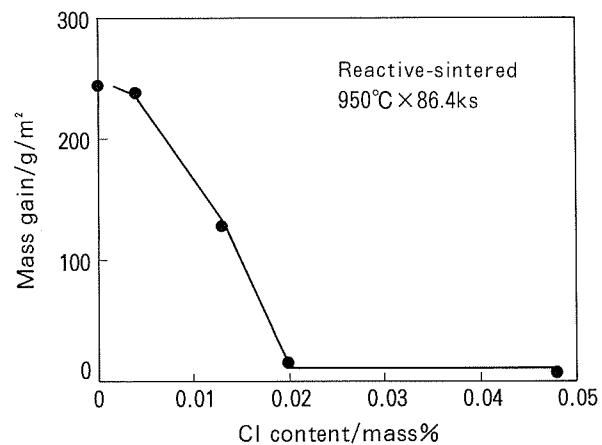


Fig. 13 Chlorine content-dependence of oxidation mass gain of the reactive-sintered¹¹⁾ $\text{Ti}-47.3\text{Al}-1.7\text{Mn}$.

having a valence of -1, the oxygen vacancy will be decreased according to the valence-control rule. This will finally decrease the oxidation rate. Another suggested mechanism is the vaporization of titanium chloride, because it will enrich Al in the surface layer.

5.3.2 Corrosion properties of PbO and sulfidation

The engine valve is heated to high temperature in an atmosphere of exhaust gases containing sulfite and / or Pb compounds. Therefore, some valve materials are required to be resistant to these exhaust gases¹⁰⁾.

Fig. 14 indicates the mass loss after removing scales formed on the specimen surface by holding in PbO at 920°C. The γ -TiAl alloy had a slightly higher loss than the SUH35 which is

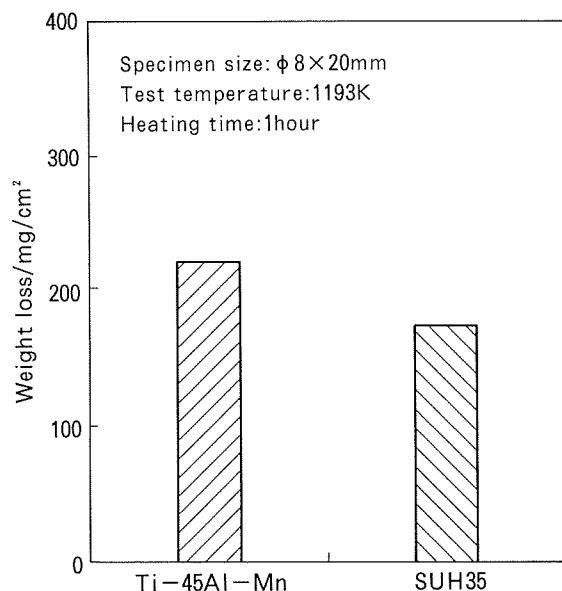


Fig. 14 Results of PbO corrosion tests⁹⁾.

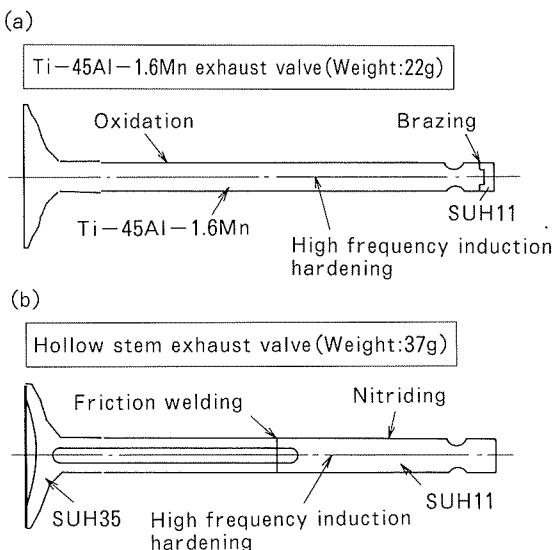


Fig. 15 Appearance of tested valves ; (a) TiAl (b) steel⁹⁾.

the representative steel for exhaust valves in automobiles.

The corrosion due to sulfidation was investigated at a temperature of 870°C for 80hr in the salt of $\text{CaSO}_4 + 30\text{mass\% BaSO}_4 + 10\text{mass\% Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{mass\% C}$. The sulfidation resistance of the γ -TiAl alloy was estimated to be equivalent to that of SUH35. These corrosion tests of the γ -TiAl alloy resulted in having an adequate resistance for Pb and sulfidation against combustion gases.

6. Valve testing

Generally, a weight reduction in engine valves can provide a higher engine speed because the inertia weight of the valve train system, consisting of valves, valve spring retainer, valve springs and rocker arms, is a dominant factor in determining the upper limit of engine speed at which the valve motion follows the cam, in other words, the valve "jumps". Therefore, the γ -TiAl alloy is promising candidate for engine valves because it is a lightweight heat-resistant alloy.

The valve testing was conducted by Fukuhara et al. in order to confirm the durability of the reactive-sintered Ti-45Al-1.6Mn exhaust valves compared with the hollow stem steel ones as shown in Fig. 15¹⁰⁾. The fatigue property and durability were investigated by using an engine with an electric motor driven crankshaft.

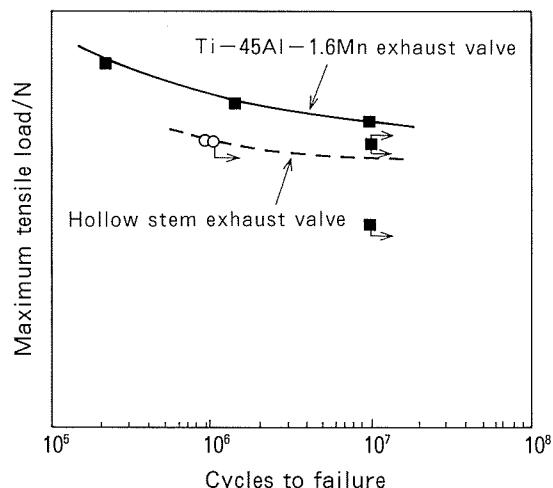


Fig. 16 Fatigue test results of exhaust valves of Ti-45Al-1.6Mn alloy and steel¹⁰⁾.

The fatigue tests of the exhaust valves were carried out at room temperature to evaluate fatigue strength of the valve stem region and the valve spring retainer lock groove region¹⁰⁾. Tensile load was cyclically applied to the valves with the load ratio of 0.1. The fatigue test results are shown in Fig. 16. The fatigue strength, defined as the maximum tensile load measured at 10^7 cycles, of the γ -TiAl alloy valve exceeds that of its counterpart. Moreover, the crack initiation of the γ -TiAl alloy valve was observed near the groove region. On the contrary, in the case of the hollow valve, the fatigue failure initiated in the friction welding region.

The durability of the γ -TiAl alloy valves coated with the oxide film was investigated by using an in-line 4-cylinder engine. The coated γ -TiAl alloy valves were found to possess enough durability for automobile engine use.

The effect of weight reduction in valves on engine speed is indicated in Fig. 17¹⁰⁾. Increasing the speed, the valve suddenly jumped. The rate of occurrence of these jumps limits the valve utilization. The γ -TiAl alloy valve could increase the upper limit of engine speed by approximately 300rpm.

7. Cost estimation

Cost is one of the important factors for large-scale commercial application.

In this report the production cost based on

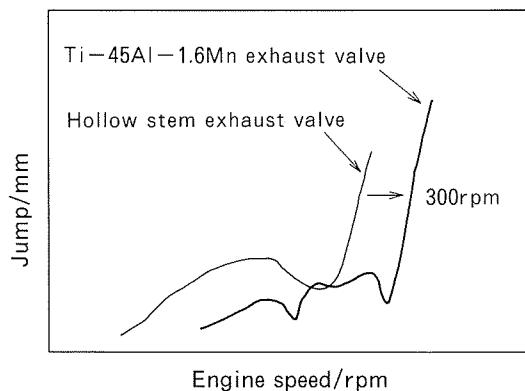
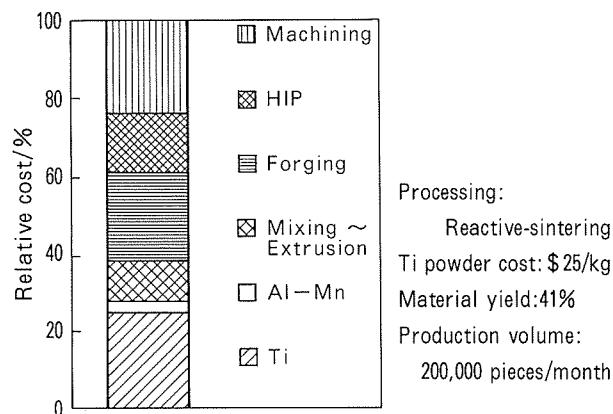
Fig. 17 Effect of engine speed on jumping property⁹⁾.

Fig. 18 Cost analysis result of reactive-sintered TiAl alloy valve.

the prerequisites as shown in Fig. 18 was estimated. Fig. 18 shows the result of the production cost analysis. The total cost of the γ -TiAl valve was about \$8 higher than that of the typical steel valve. The cost of raw titanium powder, forging, heat-treatment (HIP) and machining mainly contributed to the total cost. The titanium powder cost depends on the production method. Though the HDH titanium powders used in this analysis are expensive, it is said that so-called sponge fines, which is the by-product coming from the Hunter process, are cheaper than the HDH powders. If the sponge fines are available, the total cost could be reduced. Hipping is well-known to be a higher cost process. However, it is effective to use larger equipment to reduce cost. Furthermore, if pressure-less reactive-sintering is developed, the cost of heat-treatment could be dramatically reduced. This will require the control of the microstructure of the pre-sintered material as well as the chemistry and heat-treatment conditions. However, pressure-

less reactive-sintering is expected as a cost-reduction method.

8. Summary

The γ -TiAl alloy has been developed by using the reactive-sintering process combined with powder extrusion. The characteristics including microstructures, mechanical and corrosive properties of the obtained alloys were reviewed. Moreover, the valve testing and the cost estimation were performed to clarify the possibility of commercial application. These results are summarized as follows :

- (1) The reactive-sintering process is promising for fabricating the γ -TiAl alloy because of the following reasons ; 1) it has balanced mechanical properties and good oxidation resistance, 2) there is a small composition deviation, 3) the pre-sintered materials can be worked easily to make a shape and 4) a characteristic microstructure is fabricated.
- (2) The engine valves of this alloy can offer the advantages such as better fatigue strength.

References

- 1) Y-W. Kim : JOM, 46-7 (1994), 30.
- 2) K. Shibue, M-S. Kim, M. Kumagai and T. Furuyama : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 35 (1994), 210.
- 3) M-S. Kim : J. Japan Inst. Met., 58 (1994), 819.
- 4) K. Shibue, M. Kumagai and M-S. Kim : J. Japan Inst. Met., 56 (1992), 1457.
- 5) M. Kumagai, K. Shibue and M-S. Kim : J. Japan Inst. Met., 57 (1993), 721.
- 6) K. Shibue : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 32 (1991), 95.
- 7) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : MRS Symp. Proc., 133 (1989), 391.
- 8) M-S. Kim and K. Shibue : *Light Materials for Transportation Systems*, Ed. by N-J. Kim, (1993), 295.
- 9) T. Suzuki, Y. Tomota, T. Tsujimoto, T. Furuyama and K. Shibue : Philos. Mag. Lett., 75 (1997), 337.
- 10) Y. Fukuhara, M. Mushiake and S. Niwa : Proc. FISITA 96, Praha (1996), M1815.
- 11) M. Kumagai, K. Shibue, M-S. Kim and T. Furuyama : J. Japan Inst. Light Met., 44 (1994), 669.
- 12) S. Taniguchi : Werkst. Korros., 48 (1997), 1.
- 13) M. Kumagai, K. Shibue and M. Yonemitsu : Intermetallics, 4 (1996), 557.

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 136-140

論 文

反応焼結における TiAl(Mn) 金属間化合物の寸法変化

渋 江 和 久 古 山 努

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 136-140

Dimensional Change of TiAl(Mn) Intermetallic Compound during Reactive-sintering

Kazuhisa Shibue and Tsutomu Furuyama

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

反応焼結における TiAl (Mn) 金属間化合物の寸法変化*

渋 江 和 久** 古 山 努**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 136-140

Dimensional Change of TiAl (Mn) Intermetallic Compound during Reactive-sintering

Kazuhisa Shibue and Tsutomu Furuyama

The dimensional change of γ -TiAl during reactive-sintering was investigated to clarify the characteristic change. The powder mixture of titanium and aluminium alloy was prepared using powder extrusion process with various extrusion ratios. The materials with extrusion ratios over 5.4 showed a volumetric shrinkage. These materials, however, exhibited anisotropic dimensional change. The materials showed the expansion for the parallel direction to extrusion and the shrinkage for the perpendicular direction. This anisotropy is due to the fibrous microstructure developed by extrusion.

1. はじめに

航空機・自動車等の輸送分野では、高速・高性能化とともに省エネルギー化が要求されるにつれ、使用される材料に一層の軽量・高性能化が求められている。 γ -TiAl系金属間化合物は低密度 ($3.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) で高温強度に優れており、航空機用エンジン部品¹⁾、自動車用エンジン部品²⁾への適用が検討されており、次世代の軽量耐熱材料として注目されている。当社では、 γ -TiAl系金属間化合物を粉末押出と反応焼結を利用して形状付与するとともに合成するプロセスを開発し、本合金の研究開発を実施してきている³⁾。本法はチタン粉末とアルミニウム合金粉末を混合し、これに押出加工を行った後、熱間等方圧プレス (Hot isostatic press; HIP) 中にて反応焼結させ γ -TiAl系金属間化合物を合成するプロセスである。ここではチタン粉末とアルミニウム合金粉末の混合状態にて塑性加工を実施するため、形状付与が比較的容易であり難加工材である γ -TiAl系金属間化合物の成形技術として期待されている。

一般に、焼結では焼結過程中に寸法変化が発生することが知られており、この変化量を定量的に把握することは工業的には極めて重要である。これまでに、 γ -TiAlの反応焼結における寸法変化については、多田ら⁴⁾が擬HIP条件下での反応焼結による寸法変化を、また黒木

ら⁵⁾が大気中でのその寸法変化を調査しており、いずれも大きな寸法変化が生じたことを報告している。これらの研究では、得られた金属間化合物の真密度に対する相対密度は前者が約90%、後者が約80%と低く、この寸法変化は多量のボアの発生によるものと報告されている。

ところで、筆者らは押出等の塑性加工を加えた後反応焼結した場合、得られた γ -TiAl系金属間化合物では相対密度がほぼ100%となることを明らかにしてきた³⁾。この場合、反応焼結前後で密度変化が予想されることから寸法が変化することが考えられ、実際これまでの試験で100%密度においても寸法が変化することを経験的を得ていた。

そこで、本研究ではボアが発生しない反応焼結において、寸法変化に及ぼす反応前の加工度及び試験片寸法の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

Fig. 1に粉末押出と反応焼結とを用いた γ -TiAl合金の製造工程を模式的に示す。

原料粉末には水素化-脱水素化による純チタン粉末と窒素ガスマイズ法によるAl-3.6mol%Mn合金粉末を用いた。両粉末ともに粒径は149μm以下とした。これらの粉末をTi-45mol%Al-1.6mol%Mnとなるように配合し、クロスロータリ式の混合装置で900s混合した後、アルミニウム合金製容器に充填した。これを

* 粉体及び粉末冶金、42 (1995), 1083 に主要部分を掲載

** 研究開発センター 第一部

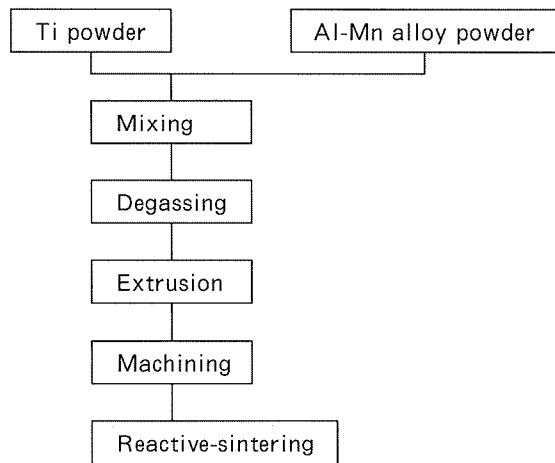


Fig. 1 Flow chart of experimental procedure.

450°C, 1.3Pa 以下にて 14.4ks 脱気し, 押出用ビレットとした。なお、マンガンは γ -TiAl 合金の延性向上⁶⁾ と反応焼結時のボアの抑制⁷⁾ のため添加した。

得られたビレットを温度 400°C, 押出比 1, 5.4, 17.6, 36, 50 の 5 条件で熱間押出に供した。ここではホットプレス材を押出比 1 とした。また、さらに高い押出比を得るために、押出比 36 の材料を再び押出し、押出比 295 の押出材を得た。なおこの場合の押出比は 1 回目と 2 回目の押出比の積とした。得られた押出材から容器として用いたアルミニウム合金の外皮を除去した後、直径 10 mm, 長さ 100mm へと機械加工し反応焼結時の寸法変化調査用試料とした。また、寸法変化に及ぼす試験片形状の影響を調査するため、押出比 36 の押出材を用いて直径 10mm, 長さ 5, 10, 20mm 及び直径 30mm 長さ 18mm の試料を作製した。試料は押出方向と平行に採取し、一部の試料については押出方向と垂直に採取した。

HIP 中における反応焼結条件は 1300 °C × 10.8ks, 150MPa とし非封缶にて実施した。

反応焼結前後の寸法をデジタルマイクロメータにて測定し、反応後の寸法を反応前の寸法で除した値を寸法変化率とした。また、反応焼結前後のミクロ組織を光学顕微鏡で観察した。反応焼結前の組織については、チタンとアルミニウム合金との混合状態を定量化するため、混合組織の層間隔を切断法にて測定した。さらに、反応前後の密度測定を実施した。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織

押出材（反応焼結前の状態）のミクロ組織と押出比との関係を Fig. 2 に示す。これらの図では黒灰色部及び白灰色部がそれぞれチタンとアルミニウム合金に対応していた。紙面の左右が押出方向であり、押出比の増加とともに押出方向に伸長した纖維組織を呈していた。これらよりチタン粉末及びアルミニウム合金粉末ともに押出加工により塑性変形したことが明かであった。また、いずれの組織にもボアはほとんど観察されずほぼ緻密な混合体であった。

Fig. 2 中の纖維組織の纖維層の間隔をミクロ組織から測定した結果を Fig. 3 に示す。押出比が増加するとともに層の間隔は減少し、押出比 10 以上では 20μm 以下であった。

反応焼結後の押出方向に平行なミクロ組織を Fig. 4 に示す。いずれの組織も γ 粒（図中の①）と、 γ 相と α_2 相のラメラ粒（図中の②）からなるデュプレックス組織を示していた。それぞれの粒からなる領域は押出方向と平行に伸長しており、押出比の増加とともに領域内の

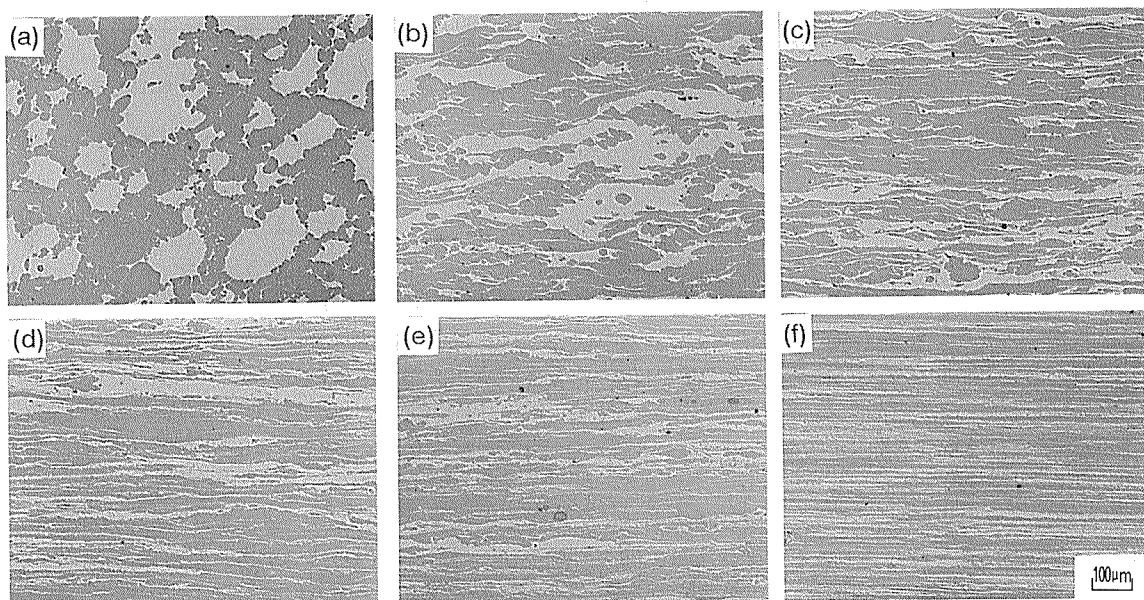


Fig. 2 Optical micrographs of extruded mixture of Ti and Al-3.6mol% Mn alloy as a function of extrusion ratio.
(Extrusion ratio : (a) 1 (b) 5.4 (c) 17.6 (d) 36 (e) 50 (f) 295)

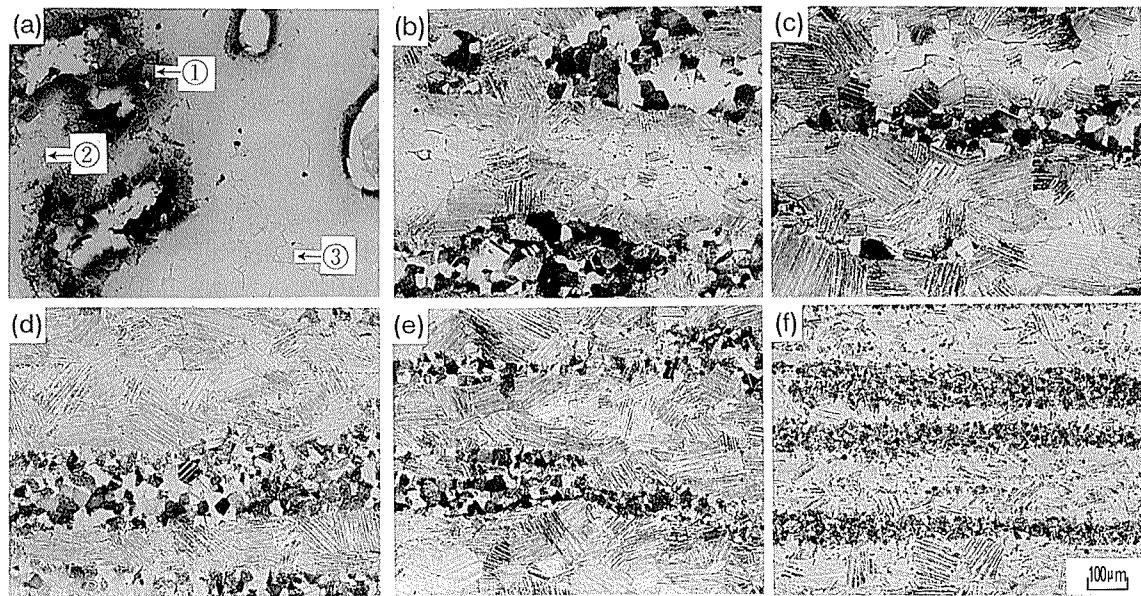


Fig. 4 Optical micrographs of reactive-sintered TiAl (Mn) as a function of extrusion ratio.
(Extrusion ratio : (a) 1 (b) 5.4 (c) 17.6 (d) 36 (e) 50 (f) 295)

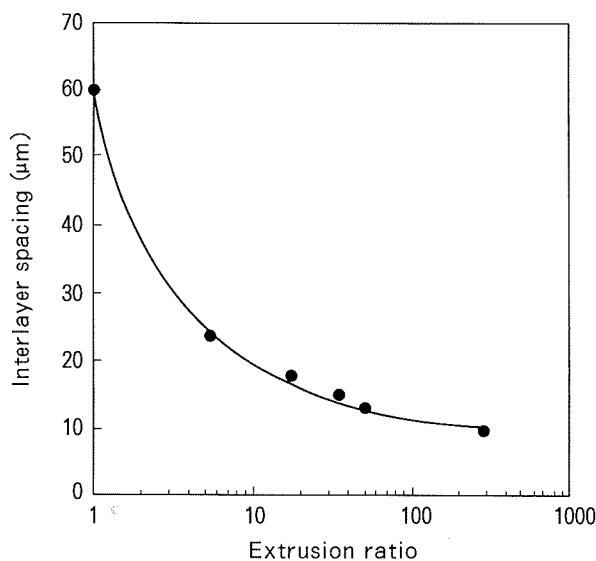


Fig. 3 Variation of interlayer spacing of the extruded mixture as a function of extrusion ratio.

結晶粒は微細になっていた。なお、領域の幅は、押出比とともに減少する傾向を示したが、反応焼結前の層間隔に対する対応してはおらず広かった。また、押出比 5.4 以下の試料ではポア及びラメラ組織の不鮮明な粒（図中の③）が観察された。この不鮮明な組織は既報⁸⁾にて示した拡散が不十分な粒である。

3.2 反応焼結における寸法変化

3.2.1 押出比の影響

Fig. 5 に押出比と反応焼結後の寸法変化率の関係を示す。押出比 1 の場合、直径及び長さとともに変化率は 1.03 であり、体積は膨張していた。押出比 5.4 以上では、直徑方向に収縮し長さ方向に伸長していた。ただし、押出比 5.4 ではそれ以上の押出比に対して変化がやや小さかっ

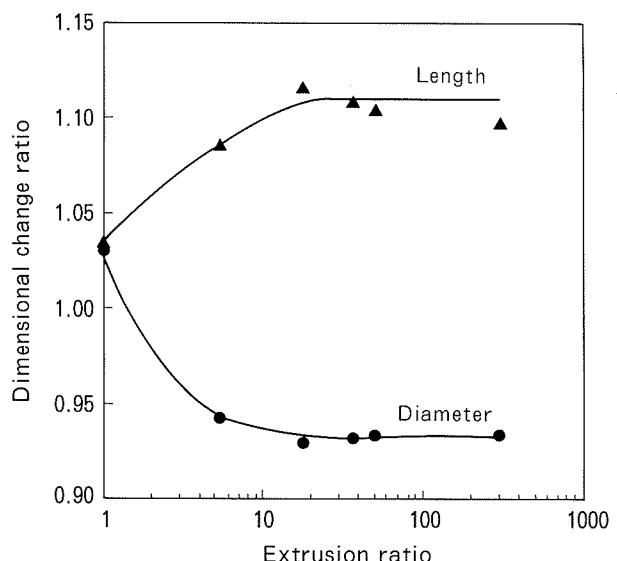


Fig. 5 Dimensional change during reactive-sintering as a function of extrusion ratio.

た。押出比 17.6 以上では寸法変化率はほぼ一定となっていた。

3.2.2 試験片寸法の影響

試験片の寸法が反応焼結による寸法変化に及ぼす影響を調査するため、試験片の長さと直徑との比 (L/D) を 0.5~10 と変化させて寸法変化を測定した。 L/D と反応焼結後の変化率の関係を Fig. 6 に示す。直徑及び長さの変化率は L/D 比にかかわらずそれぞれ 0.94, 1.1 と一定であった。これより、本実験条件では反応焼結の寸法変化率に試験片の寸法は影響しなかった。

3.2.3 押出方向の影響

反応焼結による寸法変化に及ぼす押出方向の影響を調査した。Fig. 7 にこれらの測定結果を示す。試験片 1 で

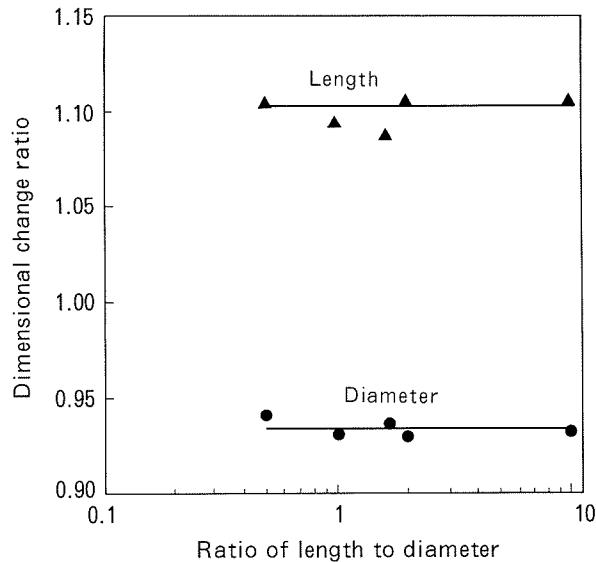


Fig. 6 Dimensional change during reactive-sintering as a function of ratio of length to diameter.

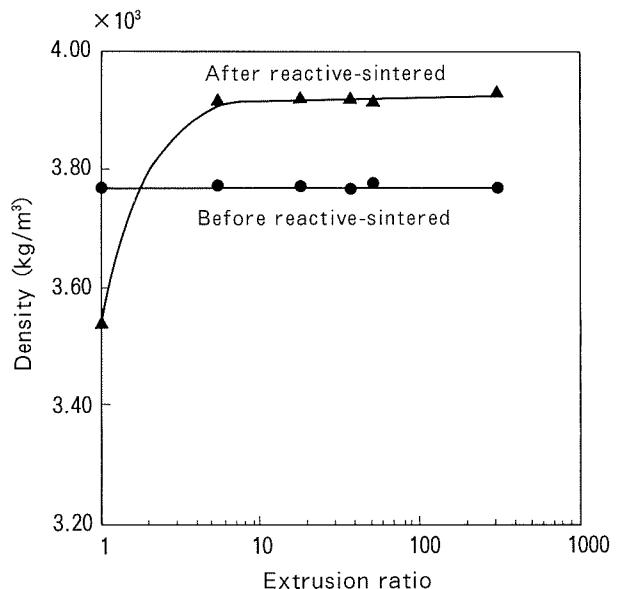


Fig. 8 Density change during reactive-sintering as a function of extrusion ratio.

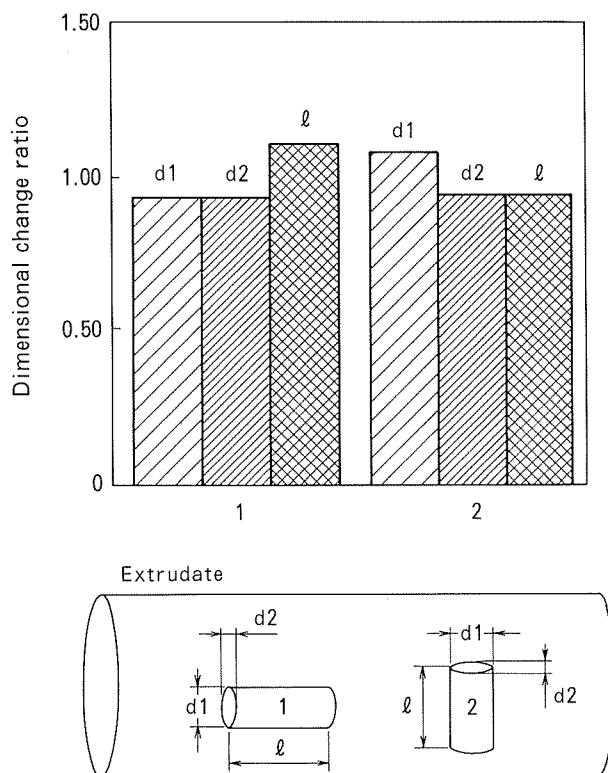


Fig. 7 Influence of sampling direction on dimensional change during reactive-sintering.

は押出方向を試験片の長さ方向、押出と垂直方向を直径方向とした。一方、試験片 2 では、押出と垂直方向を試験片の長さ方向、押出方向を直径方向とした。試験片 1 では、その断面は均一に収縮し ($d_1 = d_2$)、長さ方向には膨張した。しかし、試験片 2 では、その断面が梢円に変形し長さ方向では収縮した。梢円の長軸 (d_1) は伸長しており、押出方向に対応していた。一方、短軸

(d_2) は収縮しており、これは押出の垂直方向であった。また、試験 1、2 ともに伸長率及び収縮率ともにほぼ同等であった。

3.3 密度変化

反応焼結前後における密度測定結果を Fig. 8 に示す。反応焼結前の押出材では、密度は押出比にかかわらず $3.77 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ と一定であった。一方、反応焼結後の密度は押出比 1 では $3.54 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で、押出比 5.4 以上では $3.92 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった。押出比 1 の密度が低いのは、反応焼結により多量にポアが発生したことに対応している。

4. 考察

Fig. 9 に押出比と反応焼結による体積変化率の関係を示す。体積変化率は反応焼結前後の寸法測定より求めた値である。押出比 1 の場合、反応焼結により体積は膨張していた。これは反応焼結によりポアが発生したことに対応していると考えられる。一方、押出比 5.4 以上では体積変化率は押出比によらず 0.96 と一定であった。本系では、反応焼結前のチタンとアルミニウム合金の混合状態つまり押出材の密度は $3.77 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であり、反応焼結後の密度は $3.92 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった。この密度の差異は反応焼結による結晶構造の変化によるものと考えられる。反応焼結前の混合状態は稠密六方晶のチタンと面心立方晶のアルミニウム合金から構成されているが、反応焼結後は主に面心正方晶の γ 相からなり、この結晶構造の変化にともなう密度の変化率は 0.96 と計算される。この値は前述の測定値から求めた値と一致する。つまり、反応焼結では、焼結前後で体積は収縮することになる。実際、Fig. 9 で示されたように反応焼結では体

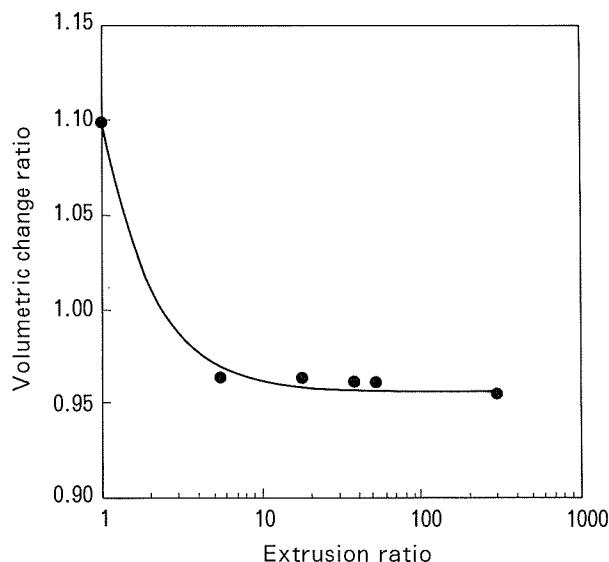


Fig. 9 Volume change during reactive-sintering as a function of extrusion ratio.

積は4%程度収縮しており、密度変化の結果とよく一致していた。

ところで、本実験では等方圧下にて反応焼結を実施しているため、寸法変化は等方的に生じると推測される。しかし、実際はFig. 3に示したように異方性を示した。さらに、この異方性は試験片の寸法には関係せず、押出方向と押出比の影響を受けていた。これらについては以下のように考える。

本押出材では約560°Cで発熱とともに合成反応が生じ、この反応熱(75kJ/mol)により合成反応が材料中を次々と伝播していく³⁾。しかし急激な反応により素材中のアルミニウム合金領域の一部が溶融することが考えられる。アルミニウムの溶融による固液変態の結果、その体積は約1.13倍に膨張する。本実験において、押出方向に纖維組織が発達しており纖維方向つまり押出方向に沿って溶融アルミニウム合金が膨張したものと考えられる。このため、押出比が小さく纖維組織があまり発達していない場合はこの傾向が小さかったものと考えられる。

次に押出に垂直方向の収縮についてであるが、押出材は纖維組織であるため、チタンとアルミニウム合金の界面は主に押出方向と平行に存在している。つまり、原子は押出方向と垂直な境界面を通じて主に拡散し合成するものと考えられ、混合状態から合成による体積収縮はこの垂直方向に生じるものと推測される。

5. まとめ

反応焼結により作製したTi-45mol%Al-1.6mol%MnをHIP中に反応焼結させ、その寸法変化を測定し以下の結果を得た。

- (1) 押出比17.6以上では、反応焼結により押出に垂直な方向に収縮し、押出に平行な方向に伸長した。反応焼結前後の寸法変化率は前者が0.93、後者が1.1と一定であった。
- (2) 反応焼結による寸法変化は反応前の押出組織に依存し、試験片の形状には影響されなかった。
- (3) 押出比5.4以上の試験片では、反応焼結により体積が0.96と収縮した。この収縮は混合状態と反応焼結材での密度の差によるものであった。

参考文献

- 1) C. M. Austin and T. J. Kelly : *Structural Intermetallics*, TMS (1993), 143.
- 2) W. D. Dowling, Jr. J. E. Allison, L. R. Swank, and A. M. Sherman : SAE Tech. Pap. No. 930620, (1993).
- 3) 渋江和久 : 本誌, 33 (1992), 98.
- 4) 多田吉宏, 佐藤悌介, 生駒匡伸 : 粉体及び粉末冶金, 40 (1993), 902.
- 5) 黒木英憲, 桜井大和, 土取 功 : 粉体及び粉末冶金, 41 (1994), 999.
- 6) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : High-temperature Ordered Intermetallics Alloys III, MRS, 33 (1989), 391.
- 7) 渋江和久 : 本誌, 32 (1991), 95.
- 8) 渋江和久, 古山 努, 金 瞳淳, 熊谷正樹 : 粉体及び粉末冶金, 41 (1994), 146.

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 141-146

論 文

アルミニウム熱間仕上圧延の
板流れ現象に及ぼす各種要因の影響

岡 村 義 英 星 野 郁 弥
杉 江 明 士

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 141-146

Influence of Various Factors on the Strip
Wandering in Aluminium Hot Finishing Mills

Yoshihide Okamura, Ikuya Hoshino and Akio Sugie

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

アルミニウム熱間仕上圧延の 板流れ現象に及ぼす各種要因の影響*

岡 村 義 英** 星 野 郁 弥***
杉 江 明 士****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 141-146

Influence of Various Factors on the Strip Wandering in Aluminium Hot Finishing Mills*

Yoshihide Okamura, Ikuya Hoshino and Akio Sugie

Strip wandering in rolling processes is an unstable and rapidly growing phenomenon. Strip wandering is a serious problem because it leads to strip tearing in the extreme case, and moreover, it significantly reduces productivity. When the strip crown is reduced to improve the thickness accuracy, strip wandering easily occurs, and it is caused by various asymmetric factors such as mechanical asymmetry of the mill. In this paper, first, the influence of various factors on strip wandering, and the importance of preventing deterioration of the parallel mill modulus are discussed. Second, the parallel mill modulus control method using the roll bending force is discussed, and the effectiveness of this method has been recognized in the application in an actual plant.

1. 緒 言

板圧延中に発生する、板流れと呼ばれる不安定現象は一旦発生すると急速に進行し、場合によっては板切れや絞り込み等のトラブル発生となり生産性を著しく阻害するため、従来よりその防止対策が種々検討されてきている¹⁾²⁾。板流れは、圧延機ロールギャップ内の左右材料速度差に起因して発生するものであり、圧延機が機械的に左右非対称である場合や、左右の摩擦係数差などの圧延条件の種々の非対称要因により引き起こされる。したがって、これらの種々要因が板流れにどのような影響を及ぼすかを評価することは、板流れ対策を行う上で重要である。

また、圧延材の板厚精度に対する要求は、近年ますます厳しくなってきており、長手方向だけでなく幅方向の板厚についても均一化することが望まれるが、幅方向の板厚を均一化しようとすると板流れが発生しやすくなる

ことはよく知られている。高クラウン制御ミルのように、幅方向の板厚制御能力を高めた圧延機では、幅方向での圧延機の傾きやすさを表す指標である、平行剛性(後出)とよばれる特性値が低下することがあるが、板流れは平行剛性の低い圧延機で特に顕著となる。したがって、このような圧延機では、平行剛性を積極的に制御し板流れを抑制することが必要となる。

そこで本稿では、圧延機の左右非対称性を考慮した板流れの数式モデルを用いて、各種の要因が板流れ現象に及ぼす影響について評価を行った。また、板流れ抑制に有効である平行剛性の制御方法として、ロールベンダを用いた制御方法について検討し、その効果について検証した。

2. 板流れ発生の原理

板流れとは、圧延中に板がミル中心から幅方向にずれながら進行する状態のことである。板流れ量は、ロール直下における板中心とロール中心とのずれ量で定義される。板流れ現象を模式的に表したもの(Fig. 1)を示す。ここでは、板中心とロール中心がずれて圧延機に噛み込

* 軽金属学会第88回、第90回春期大会にて一部発表

** 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

**** 名古屋製造所板生産技術部

まれている例を示している。この場合、左右のミルハウジングに加わる力に差が生じ、ロールが傾くことによって圧延材の左右圧下率に差が生じ、圧延機入側において左右の速度差が生じる。これにより、材料は圧下率の小さい側に横ずれし、ロールの傾きを増大し、寄った側のロールギャップをさらに広げることとなる。このように、材料の横ずれがますます進行する現象が板流れであり、板流れが大きくなると、板切れや絞り込み等を引き起こす。Fig. 2に、板流れを引き起こすと考えられる主な要因を示した。なお、図中の主要記号の意味は文末に示すとおりである。

一方、板流れの現象はロールが傾くことによって成長することから、板が横ずれしても圧延機が傾き難ければ、板流れの進行が妨げられることとなる。この圧延機の傾き難さの指標は平行剛性³⁾、あるいは平行剛性係数⁴⁾と呼ばれており、Fig. 3のように定義される。すなわち、平行剛性が高いほど板流れは発生し難くなる。

3. 板流れ現象の数式モデル

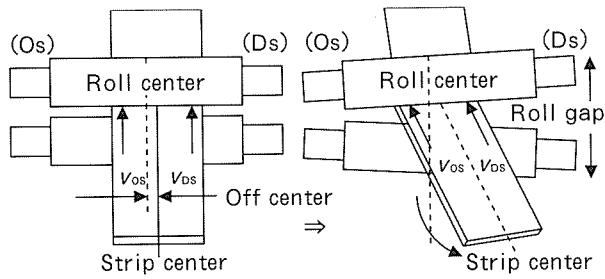
板流れ現象を表す数式モデルは、Fig. 4で示される。本モデルは、圧延機の左右非対称性を考慮した単スタンダード対象のモデルであり、その妥当性については文献⁵⁾によって既に報告されており、圧延尾端部での板流れ現象を定量的に評価することが可能である。各種要因の影響は、例えばミル機械的精度不良等によるロールギャップの左右差は S_{A0} 、 S_{B0} の差となり、またブラシロール片当たり等による左右摩擦係数差は、影響係数 $\partial P/\partial h$ の差となる。

本モデル精度検証のため、当社での熱間仕上げ圧延機における最終スタンダード尾端部での板流れを実測値と計算値とで比較した結果⁶⁾をFig. 5に示す。計算条件としては初期板ずれ量実測値20mmを設定し、入側板ウエッジについても実測ができないので、実際に変化し得る範囲、すなわち0%及び、±0.2%の3条件とした。入側ウエッジの設定により板流れ量は変化するが、実際に変化し得る範囲の計算結果に実際の板流れ量は含まれておらず、板流れが急速に成長する傾向は概ね一致している。

4. 各種要因の板流れに及ぼす影響

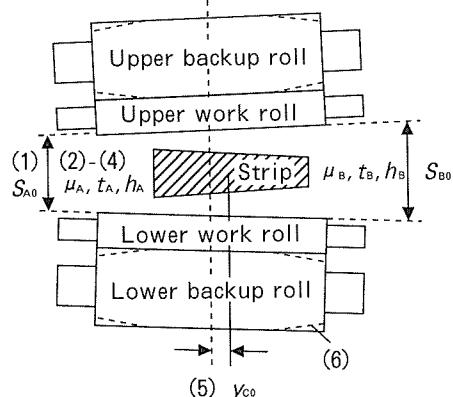
4.1 評価方法

Fig. 2で示した各種要因について、板流れに及ぼす影響をFig. 4のモデルを用いて評価した。ここで、各種要因の具体的な数値については、実際に変化し得ると考えられる値とし、板流れ量は、圧延材尾端部が前段スタンダードを抜けてから当該スタンダードを抜けるまでの間（スタンダード間距離=4.9m）に進行する最大値で評価した。また、計算に用いたパラメータ値をTable 1に示した。



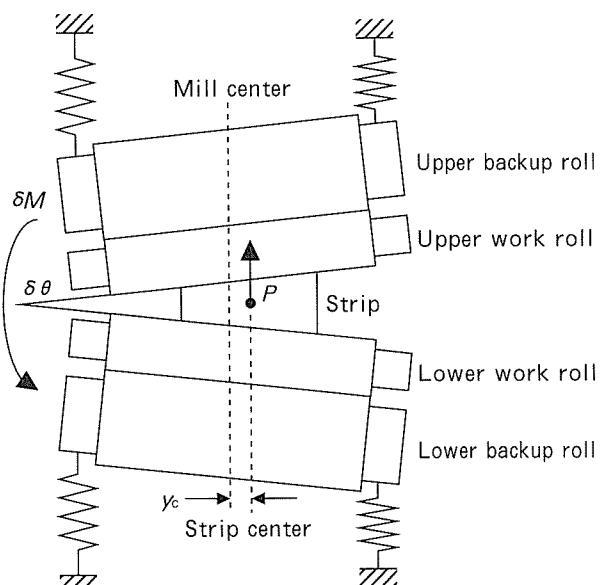
Roll gap : Os=Ds Roll gap : Os<Ds
(Os) : Operator side, (Ds) : Drive side
 v_{os} : Operator side entry strip velocity
 v_{ds} : Drive side entry strip velocity

Fig. 1 A phenomenon of the strip wandering.



- (1) Difference in roll gap : $S_{A0} \neq S_{B0}$
- (2) Difference in friction coefficient : $\mu_A \neq \mu_B$
- (3) Difference in strip temperature distribution : $t_A \neq t_B$
- (4) Strip wedge : $h_A \neq h_B$
- (5) Off center rolling : y_{co}
- (6) Deterioration of the parallel mill modulus

Fig. 2 Various asymmetric factors influence on the strip wandering.



$$\text{Parallel mill modulus : } K_a = \delta M / \delta \theta = P \cdot y_c / (\delta h / b)$$

$$\text{Parallel mill modulus coefficient : } M_b = \delta P / \delta h$$

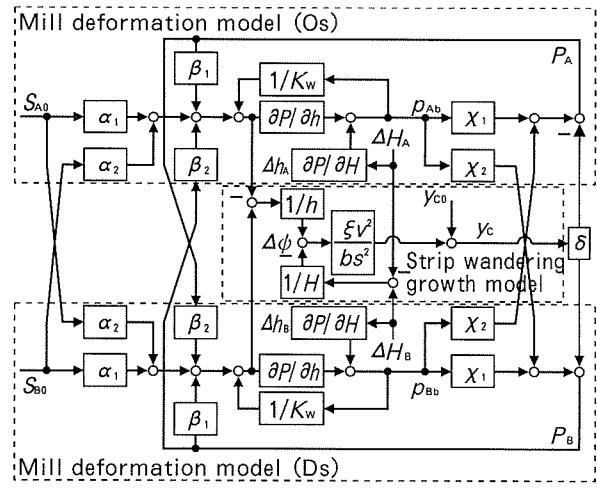
Fig. 3 Definition of the parallel mill modulus.

4.2 評価結果

各種要因による、板流れへの影響を評価した結果をFig. 6に示す。これより、圧延機の機械的非対称が板流れに及ぼす影響が大きいことがわかる。ここで、ブラシロール片当たりによる左右での摩擦係数変化0.05は、当社での熱間仕上げ圧延での計算対象スタンドにおいて、コイル間で変化し得る長手方向の摩擦係数の50%程度の値である。ブラシロール片当たり状態という異常状態において、左右で摩擦係数がどの程度変化するかは不明であるが、ここでは幅方向でもこの程度変化したものと仮定している。また、ミル機械的精度不良としてのロールギャップ左右差については、機械的精度上の要因に加えて、板流れ抑制のため意図的に片圧下操作等をすることがあるが、設定ミス等により0.1mm程度のロールギャップ差がつくことは通常の操業において十分に起こり得ると考えられる。いずれにしても、Fig. 6の評価結果から、圧延機の機械的対称性を確保することが、板流れを抑制する上で極めて重要であると言える。また、圧延材側での左右非対称性としては、元板の幅方向温度差、元板ウェッジによる影響が大きい。さらに、ミル平行剛性の低下は、全ての要因に影響し、板流れがより発生しやすくなることがわかる。したがって、板流れ抑制のためには、ブラシロールの幅方向での押し付け圧力管理や、ミル機械的精度管理等の厳格化、元板の左右非対称要因の排除と共に、平行剛性低下の抑制をはかることが重要であることがわかった。

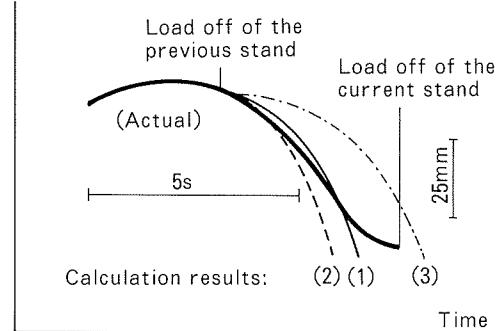
Table 1 Model parameters.

P	700 (9.8kN)
ξ	1 (-)
v	50 (m/min)
b	1400 (mm)
K_H	1000 (9.8kN)
K_F	3000 (9.8kN)
K_W	2000 (9.8kN)
l_s	3302 (mm)
l_R	2286 (mm)
h	8.0 (mm)
H	12.0 (mm)
$\partial P / \partial h$	-175 (9.8kN/mm)
$\partial P / \partial H$	175 (9.8kN/mm)



$$\begin{aligned} \alpha_1 &= (k+b)/2l_s & \chi_1 &= (3k+b)/12l_s & p_{Ab} &= p_A \cdot b \\ \alpha_2 &= (k-b)/2l_s & \chi_2 &= (3k-b)/12l_s & p_{Bb} &= p_B \cdot b \\ \beta_1 &= (k+b)/(k \cdot K_H) + (1+3kb/l_s^2)/K_F & & & \beta_1 &= (k-b)/(k \cdot K_H) + (1-3kb/l_s^2)/K_F \\ \beta_2 &= (k-b)/(k \cdot K_H) + (1-3kb/l_s^2)/K_F & & & \delta &= P/l_s \end{aligned}$$

Fig. 4 Block diagram of the strip wandering model.



- (1) : Strip wedge = 0%
- (2) : Strip wedge = +0.2%
- (3) : Strip wedge = -0.2%

A1050, exit thickness = 5.6mm, width = 1930mm, rolling speed = 100m/min, off center = 20mm.

Fig. 5 Model accuracy.

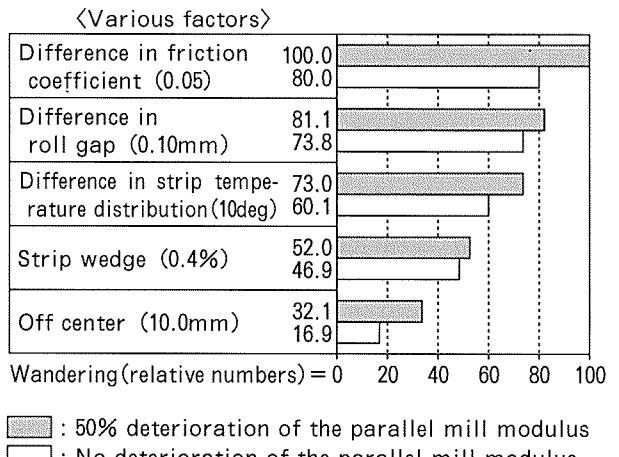


Fig. 6 Influence of various factors on the strip wandering.

5. ロールベンダを用いたミル平行剛性制御方法

5.1 平行剛性値の変化

ミル平行剛性は圧延機の幅方向の傾き難さを示す指標であることは既に述べたが、板幅方向の板厚制御能力を高めるため、バックアップロールのプロフィールを油圧で制御したり、ロールを幅方向にシフトしたりして、Fig. 7 のようにワークロールとバックアップロールや中間ロールとの接触長さを調整することが多い。このような圧延機では、Fig. 8 及び Table 2 に示したようにワークロールとバックアップロールの接触長さが短くなると、平行剛性が大きく低下することがわかる。したがって、接触長さを調整して板幅方向の板厚制御能力を高めた圧延機で平行剛性が低下するような場合、板流れ抑制のため平行剛性を積極的に制御することが必要となる。

5.2 従来の平行剛性制御

従来の一般的に使用されている平行剛性制御として、Fig. 9 に示す圧下装置を用いた方法⁴⁾がある。圧延機左右の圧下位置差を δS 、左右ロードセル荷重差を δP_{LC} とすると、左右板厚差 δh との関係は次式のように表せる。

$$\delta h = \delta S + \frac{\delta P_{LC}}{M_p} \quad (1)$$

ここで、 M_p は平行剛性係数である。左右圧下位置差を(2)式のように操作すると、左右板厚差は(3)式のようになり、みかけの平行剛性係数 M_c (等価平行剛性係数とよぶ) は(4)式のように表せる。

$$\delta S = -c \frac{\delta P_{LC}}{M_p} \quad (2)$$

$$\delta h = \frac{\delta P_{LC}}{M_c} \quad (3)$$

$$M_c = M_p / (1 - c) \quad (4)$$

ここで、 $0 \leq c < 1$ と調節することにより、等価平行剛性を $M_p \leq M_c < \infty$ とすることが可能となる。このように、従来の平行剛性制御は、 δS を操作して M_c を大きくすることにより、板流れを抑制する方法である。

5.3 ロールベンダを用いた平行剛性制御

圧下装置を用いる方法に代わる方法として、一般的ではないが次のようなロールベンダを用いる方法が考案されている⁶⁾。(1)式にて、ロールベンディング力の左右差 δP_B を考慮すると、次式のように表せる。

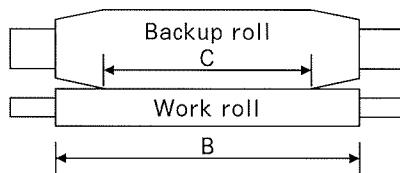
$$\delta h = \delta S + \frac{\delta P + \delta P_B}{M_p} \quad (5)$$

ただし、 δP は圧延荷重差であり、 $\delta P = \delta P_{LC} - \delta P_B$ である。ここで、 δP_B を(6)式のように操作すると、左右板厚差は(7)式のようになり、みかけの平行剛性係数は(4)式と同じとなる。ただし、ここでは δS は外乱である。

$$\delta P_B = -c \delta P \quad (6)$$

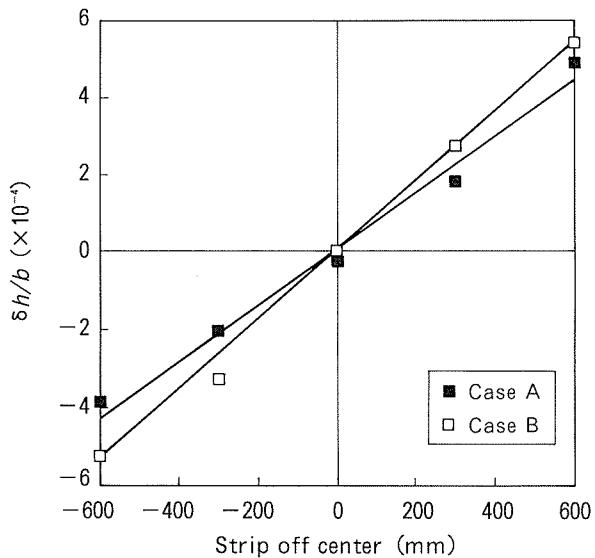
$$\delta h = \delta S + \frac{\delta P}{M_c} \quad (7)$$

このように、本方法では、 δP_B を操作して M_c を大きくすることにより、板流れを抑制する方法である。



C : contact length
B : roll face length

Fig. 7 Definition of the contact length between the work roll and the backup roll.



Diameter of the backup roll = 1386mm,
Diameter of the work roll = 733mm,
Roll face length = 2280mm,
Rolling load = 800($\times 9.8kN$), Strip width = 1000mm.
Case A : C/B=0.70(in Fig. 7)
Case B : C/B=0.35(in Fig. 7)

Fig. 8 Measurement result of the relation between strip off center and $\delta h/b$.

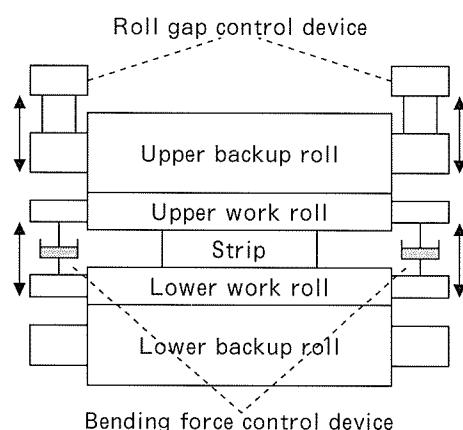


Fig. 9 Actuators of the parallel mill modulus control.

Table 2 Measurement results of the parallel mill modulus.

Test case	C/B	Parallel mill modulus
A	0.70	1.29×10^9 (9.8kNmm)
B	0.35	0.87×10^9 (9.8kNmm)

5.4 平行剛性制御の比較

前述の平行剛性制御方法において、従来の圧下位置差を用いる場合には、操作量を決定するに際して平行剛性係数 M_p が必要となることが(2)式より明らかである。一方、ロールベンダを用いる場合には、(6)式より M_p は不要となる点に特徴がある。平行剛性係数は板幅などの圧延条件によって変化するため、 M_p を用いる方法ではその計算誤差等の影響を受けやすくなる。したがって、ロールベンダを用いる方が、より安定した制御を行えることが期待できる。

5.5 ロールベンダによる平行剛性制御結果

Fig. 10 はロールベンダを用いる方法にて、等価平行剛性係数を変更した場合での板流れ量を、先に述べた数式モデルを用いて計算した結果である。計算条件は、被圧延材の材質＝アルミニウム合金、出側板厚＝2.0mm、板幅＝952mm、圧延速度＝300m/minとし、左右圧下位置差が0.02mm発生した場合での板流れ量で評価した。等価平行剛性係数を大きくすることにより、板流れ量は減少するが、アクチュエータであるロールベンダの応答遅れ（時定数 T_B ）が大きくなると振動しながら発散する状態となる。全圧延長にわたって安定した制御を実施するためには、発散する現象を安定化する必要があるが、圧延材尾端部等の短時間に限定して適用するならば、無制御時に比べて板流れ量を抑制する効果が期待される。

Fig. 11 は当社名古屋製造所の熱間仕上げ圧延機での尾端部板流れ対策として、本ロールベンダを用いる方法をテスト的に適用した結果である。無制御時に比べて、板流れ量が平均で35%程度減少し、特に100mmを超える板流れが抑制されたことが確認された。

なお、筆者らはアクチュエータであるロールベンダの応答遅れを補償し、より高精度に板流れを制御する方法についても既に報告^{7,8)}しており、その効果を確認していることを付記しておく。

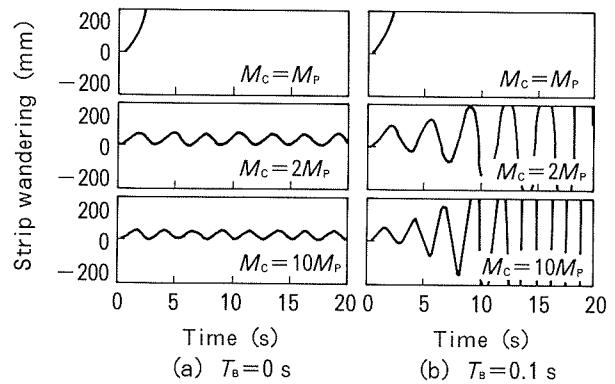
6. 結 言

本稿では、まず圧延機の左右非対称性を考慮した板流れの数式モデルを用いて、各種の要因が板流れ現象に及ぼす影響について評価を行った。その結果、板流れ抑制には圧延機の機械的対称性を確保すると同時に、平行剛性の低下を抑制することが重要であることがわかった。

また、平行剛性を積極的に制御する方法として、従来の圧下位置差を用いる方法に代えて、ロールベンダを用いた平行剛性制御方法について検討し、無制御時に比べて約35%の板流れ抑制効果があることを確認した。

主要記号の意味

y_c	: 板流れ量
y_{c0}	: 初期板ずれ量
ξ	: 圧延条件により決まる係数



A5182, exit thickness=2.0mm, width=952mm, rolling speed=300m/min, disturbance=difference in roll gap 0.02mm at 0.5s.

Fig. 10 Simulation results of the parallel mill modulus control using the bending force difference.

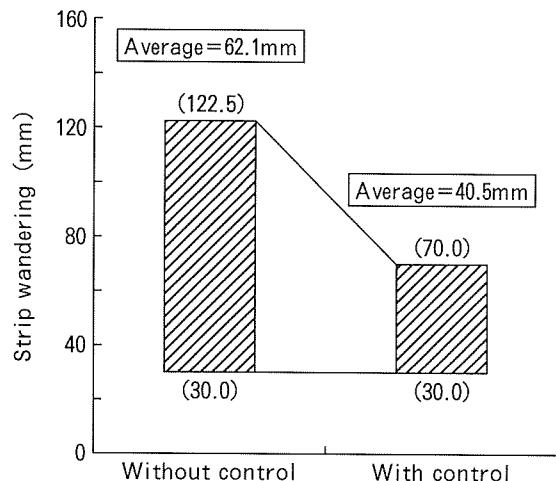


Fig. 11 Test results of the parallel mill modulus control using the bending force control device.

v	: 圧延機入側での板速度
A, B	: 圧延機の操作側、駆動側を表す添字
S_{A0}, S_{B0}	: ロールギャップ初期値
$\Delta\phi$: ウエッジ率変化
$\Delta h_A, \Delta h_B$: 出側板ウェッジ
$\Delta H_A, \Delta H_B$: 入側板ウェッジ
b	: 板幅
P_A, P_B	: 各側の圧延荷重
p_A, p_B	: 板端部での単位幅接触荷重
P	: 圧延荷重
K_H	: ハウジング・チョック等の撓みバネ定数
K_F	: WR・BUR間偏平バネ定数
K_W	: ロールバイト内でのWR偏平バネ定数
l_s	: 左右荷重点間距離
l_R	: ロール胴長
h	: 出側板厚
H	: 入側板厚
$\partial P / \partial H$: 影響係数
s	: ラプラス演算子

参考文献

- 1) 井上正敏, 大森和郎, 三宅孝則, 田中佑児, 西崎克己,
北浜正法: 109回塑性加工シンポジウム, (1987), 63.
- 2) 高木 清, 田中伸治, 堀田悠生, 侍留 誠, 中野貞則,
二階堂英幸: CAMP-ISIJ, 5 (1992), 1511.
- 3) 日本鉄鋼協会: 板圧延の理論と実際, (1984), 224.
- 4) 木村智明, 田川昌良: 日立評論, 65 (1983), 115.
- 5) 中島浩衛, 梶原利幸, 菊間敏夫, 木村智明, 松本絢美,
田川昌良: 塑性加工春季講演会, (1980), 61.
- 6) 菊間敏夫, 松本絢美, 梶原利幸, 田川昌良: 公開特許公報,
昭56-11107号 (1981).
- 7) 岡村義英, 星野郁弥: 本誌, 37 (1996), 172.
- 8) 岡村義英, 星野郁弥, 上野順一郎, 松浦達郎, 大嶽 篤
藤本隆行, 阿部慎一: 特許公報, 第2575585号 (1996).

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp.147-160

TECHNICAL REVIEW

The Trend of Wrought Aluminium Alloys and their Applications for Automobiles in Japan

Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

The Trend of Wrought Aluminium Alloys and their Applications for Automobiles in Japan*

Yoshio Baba **

The aluminium industry is expected to contribute to weight reduction through automobile aluminization by developing aluminium alloys and their application technologies. In Japan, the use of aluminium in automobiles is growing steadily, and aluminium and its alloys constitute 6.0% of the automobile raw materials. However, 83% of that is aluminium alloy castings, and most parts which are replaceable by the castings have already been aluminized. Therefore, the role of wrought aluminium alloys will become more important than before in promoting further aluminization. This paper reviews the situation of the research and development of wrought aluminium alloys and their application technologies for automobiles in Japan and discusses problems that need to be addressed. The items to be discussed are (1) body sheets and their application technologies, (2) heat exchanger materials, (3) extrusions and forgings, and (4) advanced materials.

1. Introduction

Aluminium alloys offer many inherent advantages such as light weight, high strength to weight ratio, durability, corrosion resistance and recyclability, and are used in many fields. Fig. 1^{1),2)} shows changes in domestic aluminium demand, aluminium demand for automobiles, and annual car production over the past 25 years in Japan. The domestic aluminium demand had steadily increased over the past 20 years and was 3.85 million tons in 1995.

Aluminium for automobile demand has increased due to a rapid increase in car production and automakers' interest in aluminization and reached 1.18 million tons in 1995. The ratio of the automobile demand to domestic aluminium consumption has risen from 20% in the 1970s to 30% in the 1990s. The auto industry is now the biggest customer for aluminium producers. Fig. 2³⁾ shows how much aluminium has been used for automotive raw materials. Its percentage increased gradually from 2.8% in 1973 to 6.3% in 1995. Fig. 3¹⁾ shows the increase in demand for aluminium categorized

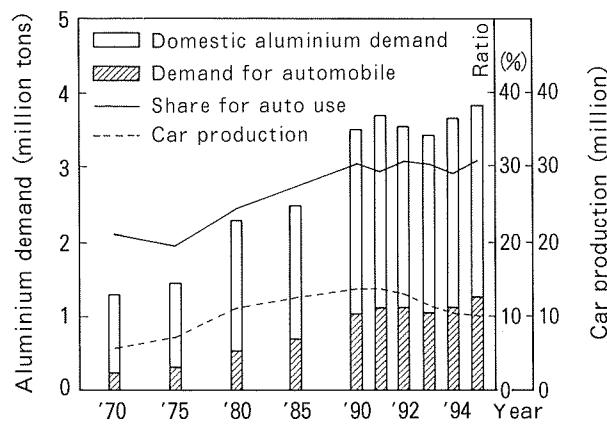


Fig. 1 Changes in domestic aluminium demand, aluminium demand for automobiles, and annual car production.

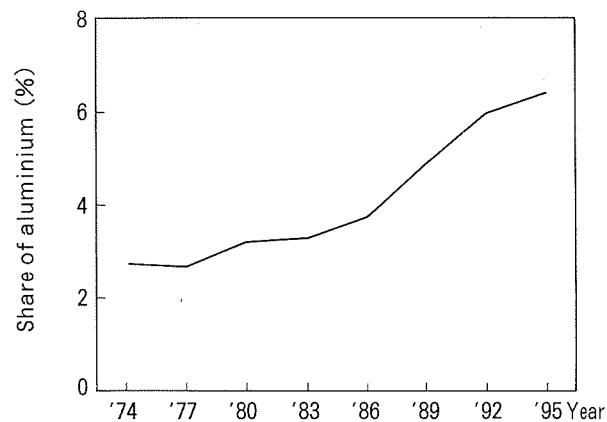


Fig. 2 Share of aluminium in automotive raw materials constitution.

* This paper was presented at FISITA '96 16th Congress held at Praha, Czech Republic, June 17-21, 1996.

** Senior Managing Director, Dr. of Eng.

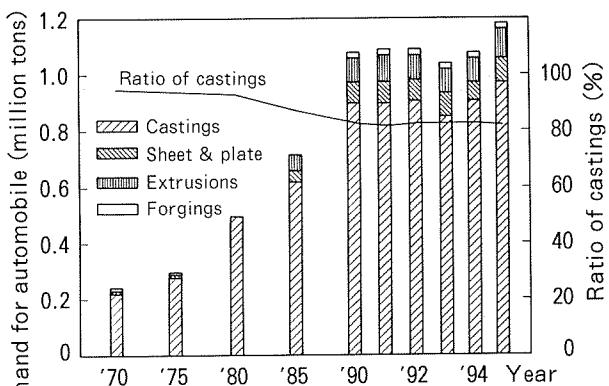


Fig. 3 Ratio of castings to aluminium demand for automobiles.

by products. Although castings represented 95% of the demand in the 1970s, their share has decreased to 82% in the 1990s. The role of wrought aluminium alloys will become more important than before in promoting further aluminization.

2. Body sheets and their technologies

2.1 Body sheets

Though at present (1995) there are 17 car models in production by seven auto companies using aluminium alloy body panels in Japan, their productions are limited, and the number of these cars produced each month is about 20,000. The weight reduction is about 50% by adopting aluminium. Aluminium alloy body sheets are used not only for hang-on parts such as hoods, sun roofs, and fenders but also for all-aluminium monocoque body construction like the body of Honda NSX. It is a big difference from Europe and the U.S. that the 5000 series alloys are used exclusively for all hang-on parts with the exception of the outer body panel of the NSX for which the 6000 series alloy is used. There are three reasons for

this trend. The first is that the 5000 series alloys have better formability. The second is that both Japanese automakers and end users demand high corrosion resistance, especially cosmetic corrosion resistance. The last is that in Japan the baking temperature has been lower than that in other countries and at that temperature the conventional 6000 series alloys do not harden sufficiently. Table 1 shows body sheets produced by Sumitomo Light Metals (SLM) and their typical mechanical properties⁴⁾.

A 5000 series alloy, GC45, is generally used for Japanese cars. It contains a small amount of copper compared with AA 5182 for better formability, resistance to stress corrosion cracking, and zinc phosphatability. Alloy GC55 which contains 5.5 mass % magnesium is used for some cars for increased formability. With an increase in magnesium content, not only elongation increases, but also large n-values are stably obtained even in the higher strain region. On the other hand, alloys containing 6% and more of magnesium are not desirable, because of their poor productivity and sensitivity to stress corrosion cracking. When 5000 series alloys are used for outer panels, surface defects called stretcher-strain markings often occur after stamping and painting. These defects can mostly be prevented by keeping the grain size suitably large with temperature control during hot rolling process and by applying a light cold reduction after the final annealing process.

Two 6000 series alloys, SG112 (copper free alloy) and SG08 (similar to AA 6111), have been developed⁴⁾. Although the merit of using 6000 and 2000 series alloys is to take full advantage of the bake hardening effect during the paint baking cycle, alloys produced by the

Table 1 Typical mechanical properties of body sheets.

Alloy name	Alloy series	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	n-value	r-value
GM245	Al-4.5Mg-Mn	270	130	28	0.30	0.80
GC45	Al-4.5Mg-Cu-Mn	275	140	30	0.30	0.72
GC55	Al-5.5Mg-Cu	280	120	35	0.31	0.80
SG112	Al-Mg-Si	240	135	32	0.28	0.55
SG08	Al-Mg-Si-Cu	280	150	28	0.23	0.70

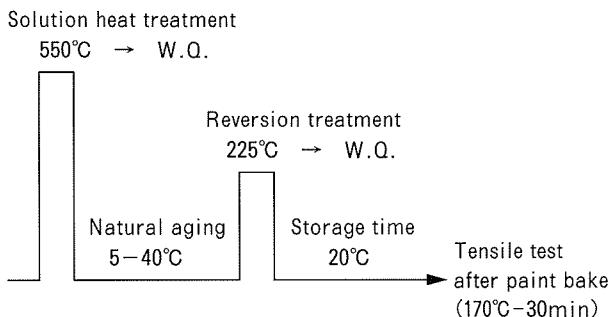


Fig. 4 Schematic process of reversion.

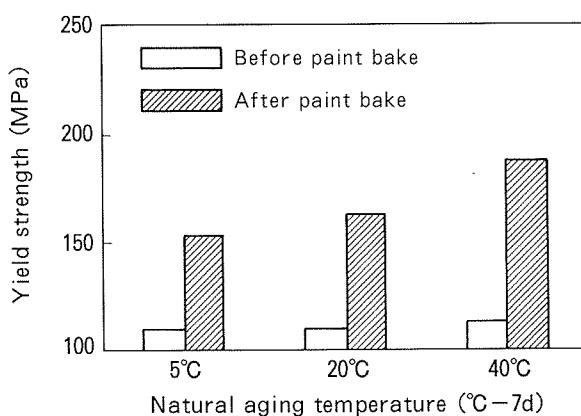


Fig. 5 Paint bake response of SG112 with reversion.

conventional process did not show enough bake hardenability by the typical paint bake cycle (e.g., 170°C for 30 minutes) employed by Japanese auto makers.

Recently, special manufacturing processes—a reversion process or a pre-aging process—have been invented, and aluminium alloy sheets with large bake hardenability can be produced in SLM. Fig. 4 shows a reversion process schematically, and Fig. 5 shows the paint bake response of SG112 alloy with reversion^{5), 6)}. In the reversion process, GP zones which have been formed while keeping the alloys at room temperature are decomposed and clusters which will be the nuclei of precipitation during the paint baking cycle are formed by the heat from the reversion process. In the pre-aging process, the clusters are formed by heating at about 100°C for 24 hours after quenching⁷⁾, and the same effect as the reversion treatment can be obtained. When 6000 series alloys are used for outer panels, such surface defects, so called high ridges or paint brush lines, are often observed after

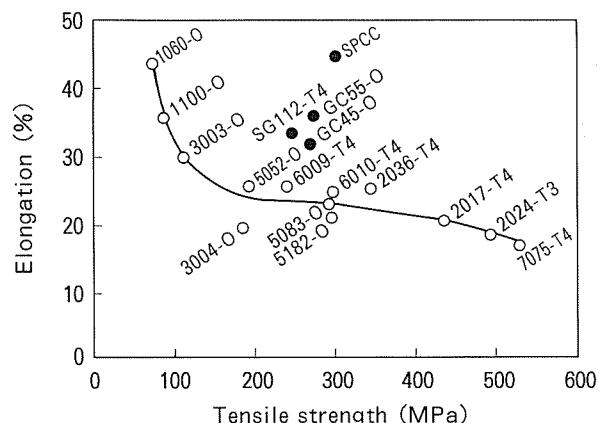


Fig. 6 Relationship between tensile strength and elongation.

stamping and painting. These defects are prevented by controlling the temperature of the hot rolling process.

The relationship between the tensile strength and elongation of typical aluminium alloys in comparison with those of steel is shown in Fig. 6⁸⁾. The mechanical properties of GC45, GC55, and SG112 which have been developed for use in automotive body panels are superior to those of conventional aluminium alloys but inferior to those of steel. Stamping lubricants and stamping methods are being investigated to compensate for this fault.

2.2 Stamping

A stamping factory for cars usually applies a low viscosity oil to a sheet at the entrance of a press machine for the purpose of washing, lubrication and rust prevention. A supplier of aluminium alloy sheets applies the same oil or some similar oil on the surface of the sheets in advance. Dry type lubricants are also under development to meet more severe formability requirements. Dry type lubricants (DL300 and DL1000) can improve formability further, but their resistance spot weldability is poor and their cost is greater than that of liquid types.

There are several stamping methods such as hydraulic counter pressure forming, variable blank holding force forming, warm forming, and hot forming which are expected to improve formability. However, only forming with hydraulic counter pressure is actually applied to aluminium alloy sheets on a mass production basis. The limiting drawing ratio of the GC45 alloy, which is 2.0 by the conventional

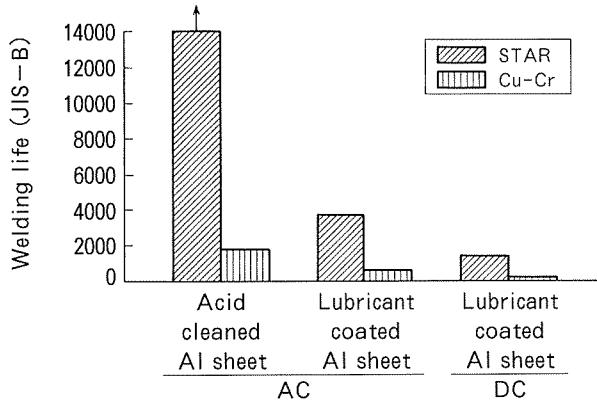


Fig. 7 Resistance spot welding properties.

deep drawing (counter pressure, $P_c=0$ MPa), has been raised to 2.3 by the forming with hydraulic counter pressure ($P_c=19.6$ MPa). This value is larger than that of cold rolled steel by the conventional deep drawing ($P_c=0$ MPa)⁹.

2.3 Resistance spot welding

One of the problems when aluminium alloy sheets are used for auto body panels is the poor resistance spot weldability, i.e., the shorter interval for dressing electrodes than that of cold rolled steel. Aluminium alloys require larger current in a shorter welding time than steel because their heat and electrical conductivities are larger than those of steel. Therefore, the damage to electrodes in spot welding of aluminium alloys is more severe than that of steel. For aluminium alloys, it is difficult to maintain the formation of normal nuggets for a long period of time.

To solve this problem, decreasing heat generation at the contact surface between the electrode and the aluminium alloy sheet is necessary. The Cu—Ag—O electrode (STAR Electrode™, which is a trademark of SLM) which has high electrical conductivity and suitable hardness at elevated temperature has been developed and is used already in practice by some customers. The results of consecutive spot welding tests with both STAR™ and conventional Cu—Cr electrodes are shown in Fig. 7¹⁰.

2.4 Conversion treatment

Chromate is generally used as a pre-treatment before coating of aluminium alloys, and it is also applied to the aluminium alloy panels of cars in some cases. However,

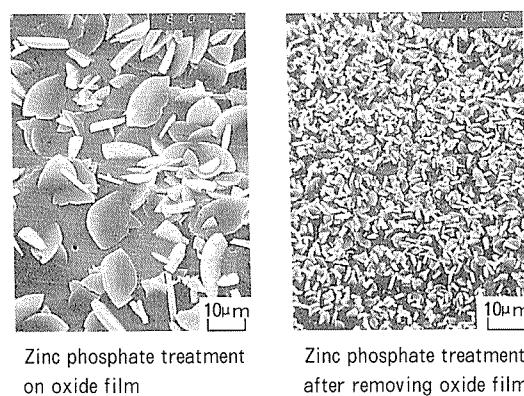


Fig. 8 SEM micrographs of zinc phosphate precipitation on 5000 series alloys.

because the zinc phosphate treatment is applied to the steel panels in the car industry, it is not desirable to apply the chromate treatment only for aluminium alloy panels from the viewpoint of investment and running costs. Therefore, it is desirable to apply a zinc phosphate treatment to both steel and aluminium alloy panels simultaneously.

As a countermeasure from the conversion treatment chemicals, a fluoride is added into the zinc phosphate bath in order to enhance the etching ability of aluminium alloy panels and to discharge the dissolved aluminium ions as precipitates such as cryolites or elpasolites from the zinc phosphating bath¹¹. On the other hand, the following countermeasures are put into practical use from the material side:

(1) Addition of copper into the Al—Mg series alloys accelerates the reduction of hydrogen ions between the cathode area and the solution interface, resulting in the improvement of phosphatability¹².

(2) Acid cleaning process to remove the surface oxide film, mainly MgO, promotes the uniformity of phosphating which is shown in Fig. 8¹³.

However, differences in the natural electrode potential between steel and aluminium—or between 5000 and 6000 series alloys—occur during zinc phosphating when they are used coupled, and as a result the differences in potential disturb the fine and uniform deposition of zinc phosphate on the less noble metal or alloy. To solve this problem,

(3) Zincate conversion coating on aluminium sheets prior to zinc phosphating contributes to accelerate the reaction and to deposit a fine and uniform zinc phosphate film, resulting in good corrosion resistance¹⁴⁾.

The same problem as aforementioned occurs, however, on repaired portions of not only acid-cleaned but also zincate-coated sheets where defects are repaired using a grinder or sand paper¹⁵⁾.

3. Heat exchanger materials

Aluminium alloys are used in large quantities for automobile heat exchangers due to their light weight, good corrosion resistance, heat conductivity and brazeability. Down-sizing and worldwide usage of aluminium heat exchangers have been achieved based upon many innovations in unit design, brazing process, and materials. Fig. 9 shows the trend of the average weight per unit in condensers, evaporators and radiators. The weight reduction of heat exchangers is about 30% by replacing brass or modifying the design.

3.1 Unit design

The design of condensers and evaporators is

shown in Fig. 10. The condenser design for air-conditioners changed from the skived-fin type to the serpentine-tube type, and it is changing further to the parallel-flow type. In the evaporator, the design changed from the plate-fin type to the drawn-cup type through the corrugated-fin type. As for radiators, aluminization is progressing with the tube and corrugated-fin types.

3.2 Brazing process

The conventional flux brazing process changed to either a fluxless brazing process such as vacuum brazing or the VAW process,

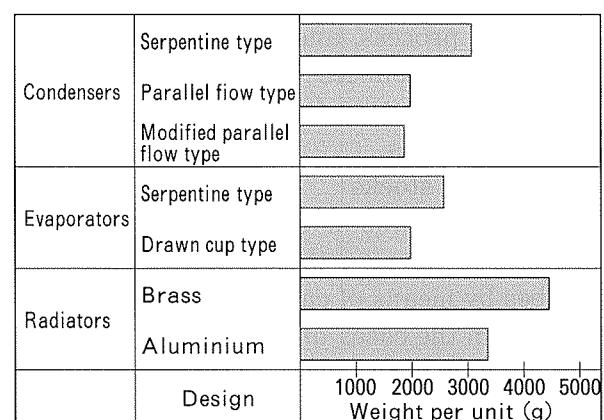


Fig. 9 Trend of average weight per unit in heat exchangers.

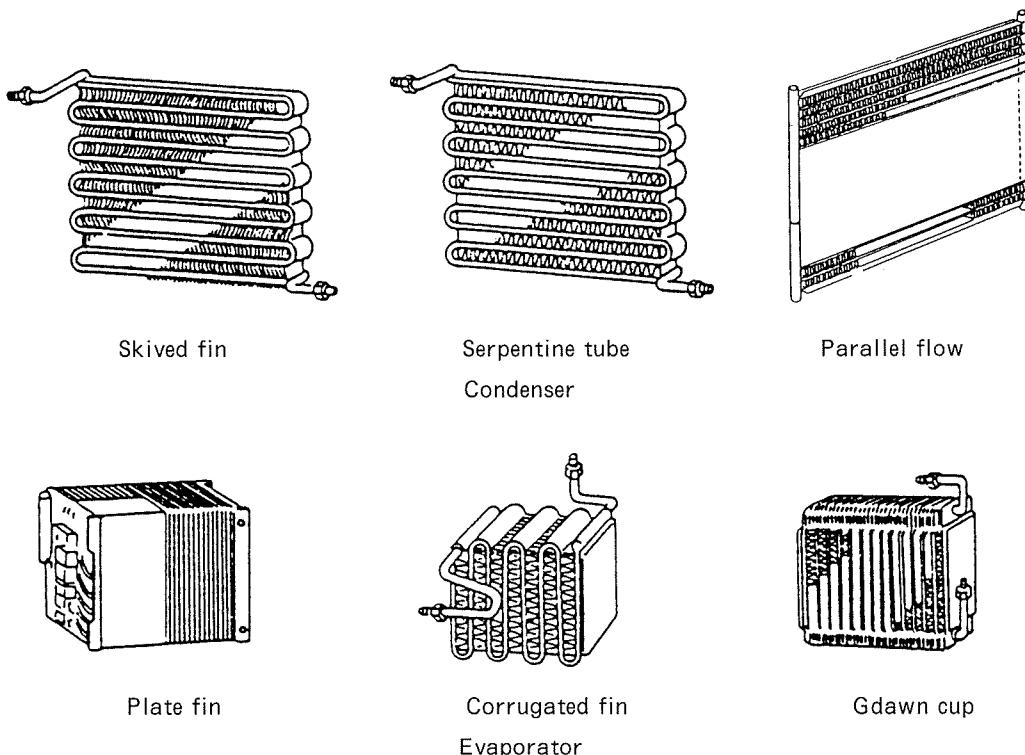


Fig. 10 Design of condensers and evaporators.

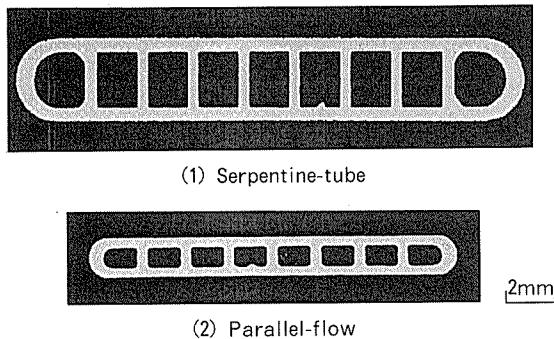


Fig. 11 Cross section of condenser tubes.

or the Nocolok™ process using non-corrosive flux. Major condensers are produced by the Nocolok™ process, and evaporators and radiators are produced by both the vacuum brazing and the Nocolok™ processes.

3.3 Materials

3.3.1 Fin stocks

A sacrificial anodic fin has been developed and used to improve the corrosion resistance of tubes by means of cathodic protection. Zinc is added in the cases of Nocolok™ and VAW; indium or tin for vacuum brazing is added to the alloy in order to make the potential of the fin stock less noble than that of the tubes¹⁶⁾. Also, processing were improved to prevent sag resistance during brazing¹⁷⁾.

3.3.2 Tubes for a condenser

Though multi-port tubes for a serpentine-tube type condenser are produced by an extrusion process, those for a parallel-flow type condenser are produced by one of the following processes as extrusion, Conform process, or welding with inner fins. Some examples of the tubes in the market are shown in Fig. 11. The size and wall thickness of tubes for the parallel-flow type condenser are smaller than those for the serpentine type.

Tubes for a condenser should have good self-corrosion resistance and a more noble potential than sacrificial anodic fin stocks. The tube stocks containing both manganese and copper, which contents are from 0.1% to 0.5%, respectively, were developed to meet both requirements¹⁵⁾. Because the corrosion-preventive effect of sacrificial anodic fins cannot be expected at the bent parts of serpentine type condensers, a sacrificial anodic layer is made by spraying molten zinc on the surface of

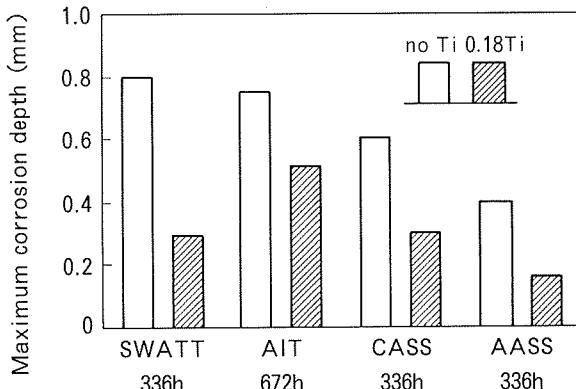


Fig. 12 Effect of Ti addition on corrosion depth of Al-Mn series alloys.

tubes immediately after extrusion¹⁸⁾.

3.3.3 Evaporator materials

In the case of the serpentine type evaporator, corrosion is prevented by causing an adequate sacrificial anodic reaction between the fins and the tubes in the same way as in the case of the condenser¹⁹⁾. In the case of a drawn-cup type evaporator, galvanic corrosion which may occur on a core of a cup due to the potential difference between the brazed filler metal and the core of a cup is prevented by adding copper to the core alloy in order to make the corrosion potential of the core more noble²⁰⁾. Furthermore, a material which has a small amount of titanium in its core alloy is used in order to set up corrosion morphology from pit to lamella, resulting in good penetration corrosion resistance as shown in Fig. 12^{21), 22)}. In a drawn-cup type one, erosion easily occurs during brazing on the low reduction parts formed locally during a press-forming process. To solve this problem, the manufacturing conditions to control the dispersion of precipitation suitably in the core alloy are established²³⁾.

3.3.4 Radiator materials

In Japan, aluminization of radiators had been slow-paced in comparison with that in Europe and the U.S., because the makers had suspected corrosion on the inner side of the tube. A full-scale mass production of aluminium radiators started in 1987 using an Al-Zn series alclad on the inner side of the tubes as a sacrificial anodic layer by the Nocolok™ process²⁴⁾. Recently, gauge-down of radiator mate-

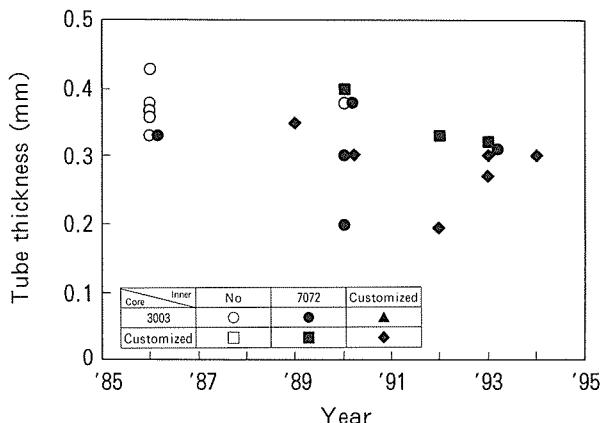


Fig. 13 Trend of gauge-down in radiator tube stocks.

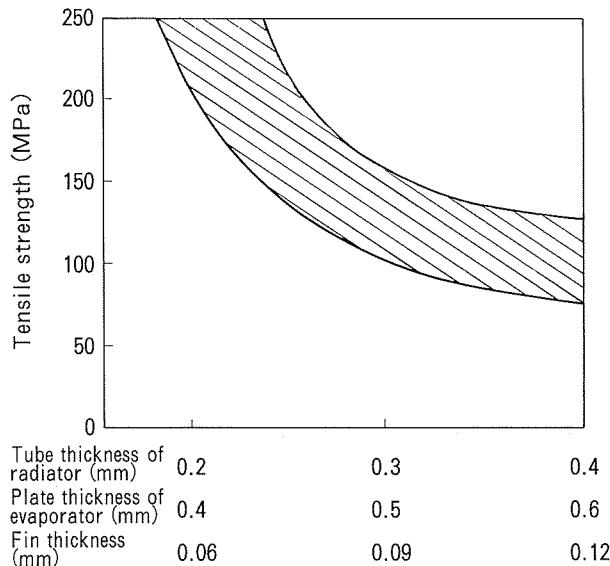


Fig. 14 Relationship between thickness and necessary strength.

rials are progressing rapidly with customizing of alloys having high tensile strength by adding magnesium to inner anodic clad and improving inner corrosion resistance by optimizing inner clad thickness²⁵⁾. Fig. 13 shows the recent gauge-down and customization of materials for radiator tube stocks.

3.4 Subjects to be developed

The subject of future material development will be how to reduce thickness without sacrificing necessary characteristics for a unit such as corrosion resistance and strength. The relationship between the thickness of typical parts and the necessary strength required is estimated schematically in Fig. 14²⁵⁾.

3.4.1 Fin stocks

Because the countermeasures for improving corrosion resistance corresponding to each brazing process seem to be almost completely studied, the subjects of fin stocks involve down-gauging by developing higher strength alloys, improving of heat exchange characteristics by applying higher heat conductive alloys and improving of brazeability of thin gauge fin stocks.

The strength of an Al-Mn alloy fin stock was improved to about 140 MPa by controlling solidification and precipitation of iron and silicon compounds²⁶⁾. As a result, the high strength of the alloy has proved the possibility of reducing the thickness of fin stocks to 0.08 mm from the conventional range of 0.10 mm to 0.12 mm. In further reduction of thickness, higher strength of fin stocks will be required. In that case, the addition of magnesium is inevitably necessary, and then the improvement of brazing processes for magnesium containing materials will also become indispensable²⁶⁾.

3.4.2 Condenser tubes

The subjects of the condenser tube are how to reduce its size and wall thickness. The design change from the serpentine to the parallel flow is one solution. The further reduction of the size and wall thickness, and the increase of port numbers for condenser tubes will require several improvements in manufacturing technologies. In the case of shapes by either extrusion or Conform process, such technological improvements in dimensional tolerance, productivity and die life are important in order to achieve wall and pillar thickness less than 0.3 mm. In the case of welded tubes with inner fins, improvement of both brazeability of fins which constitute multiport passages in the tube and welding technics will be necessary when the thickness of the fin and tube stock will reduced less than 0.07 and 0.25 mm, respectively²⁵⁾.

3.4.3 Evaporator materials

For reducing the thickness of drawn-cup type evaporators to 0.4 mm, the strength of the core material should be improved to 200 MPa, and at the same time better corrosion resistance is essential. Not only the improvement of the conventional sacrificial anodic fins

Table 2 Alloys and their properties for bumper armatures.

Alloy	JIS	Mechanical properties TS(MPa)	YS(MPa)	(T5, T6) E(%)	Corrosion General	resistance* SCC	Weld- ability	Bend- ability(T4)
163S	6063	230	200	14	A	A	B	A
165S	6N01	280	245	14	A	A	B	A
261S	6061	310	280	16	B	A	B	A
SG109	Al-Mg-Si	365	345	15	B	A	B	A
ZK460	7003	343	295	16	B	B	A	B
ZK47	7N01	380	320	16	B	B	A	B
ZK55	Al-Zn-Mg	460	410	15	B	B	A	B
ZK70	Al-Zn-Mg	490	450	15	B	B	A	B

* A : excellent, B : good

but also a new countermeasure for preventing corrosion such as a surface treatment will be necessary²⁵⁾.

3.4.4 Radiator tubes

For reducing the thickness of radiator tubes to 0.2 mm, tensile strength beyond 200 MPa will be necessary. In adopting alloys containing high amount of magnesium to improve the strength, development in the brazing process is expected, because such materials cannot be brazed with the current mainstream process such as vacuum brazing and Nocolok™²⁵⁾. Also many breakthroughs are required in many fields, such as material development maintaining corrosion resistance of tube, welding techniques for fabricating tubes, designing to prevent units from being damaged by water pressure, thermal and vibrational shock, and the development of an alloy which contains high magnesium.

4. Extrusions and forgings

Aluminium alloy extrusions are used in many automotive parts such as bumper armatures, fuel delivery tubes, ABS housings, engine or body mounting brackets, several types of rails, connectors and rubber hose joints for heat exchangers, and multi-port tubes for condensers, by utilizing their design flexibility of the section size and shape by allowing the use of varying wall thickness. Demand for them is likely to increase in the future as more space-framed cars are manufactured.

4.1 Bumper armatures

Some examples of cross sections of bumper

armatures on the market in Japan are shown in Fig. 15. There are 15 car models adopting aluminium alloys for bumper armatures. Although the weights of most armatures are about 4 kg per meter, some light-weight armatures of about 2 kg per meter are also used²⁷⁾. The weight reduction is about 70% by adopting aluminium alloys. Alloys of the 6000 or 7000 series are used for bumper armatures because of their strength, bendability, corrosion resistance, and extrudability. The mechanical properties, corrosion resistance, weldability, and bendability of aluminium alloys for bumper armatures in SLM are shown in Table 2²⁷⁾.

Alloy SG109 has the highest yield and ultimate tensile strengths among the 6000 series alloys. Alloys of ZK55 and ZK70 show higher yield and ultimate tensile strength than mild steel. Although high strength 7000 series alloys usually show higher stress corrosion cracking sensitivities, ZK55 and ZK70 have good resistance to stress corrosion cracking because of suppressed recrystallization and improved microstructure by controlling manufacturing conditions and the amounts of additional elements²⁷⁾. From the position of the bumper armature manufacturer, the establishment of both methods for the most cost and mass effective design and more precise bending are necessary²⁸⁾. From the position of the extruder, both technologies, to produce precise and high productive thin wall and high strength hollow extrusions, and to extend the die life, are greatly in need²⁷⁾.

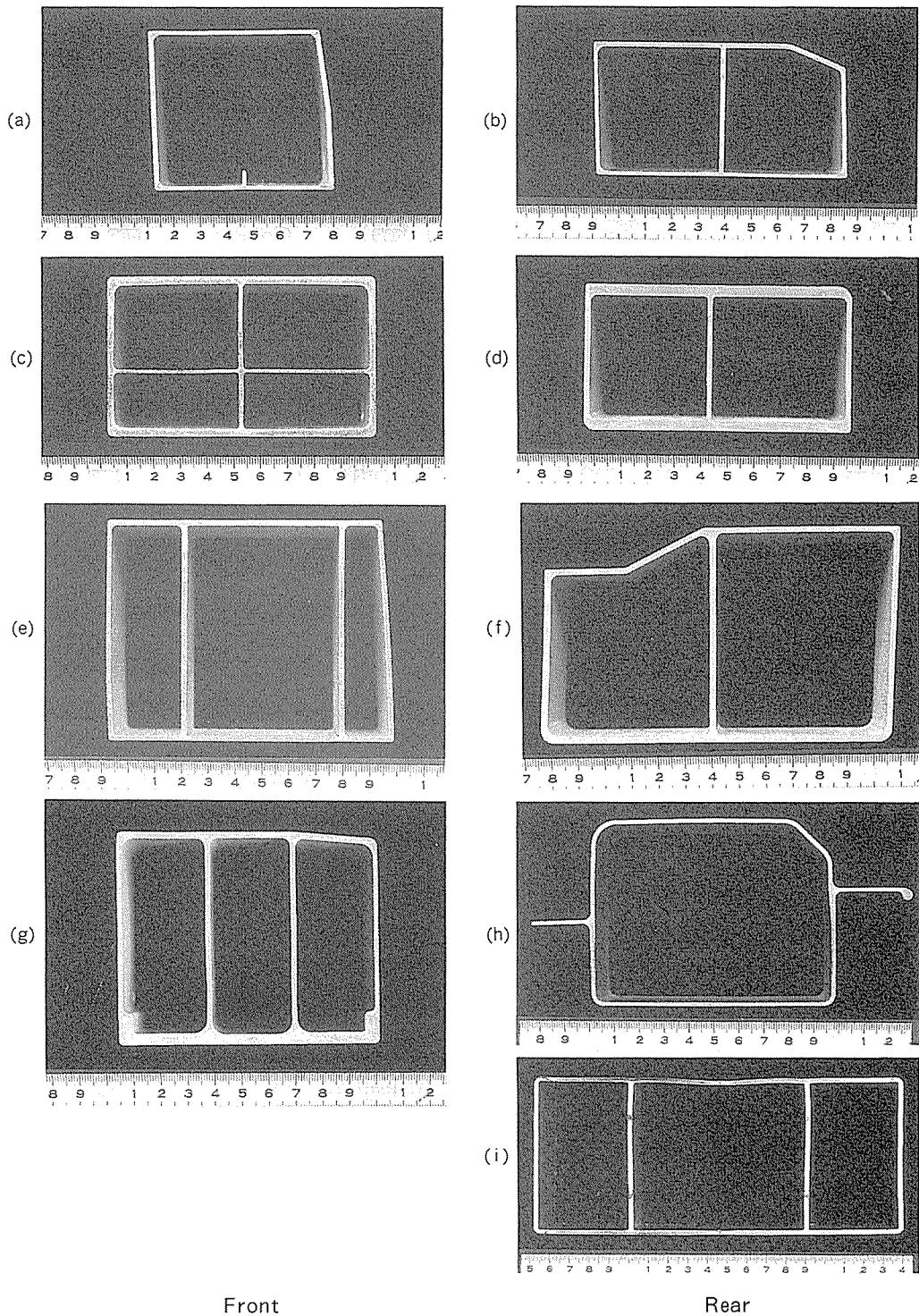


Fig. 15 Cross section of bumper armatures.

4.2 Frames for space framed cars

Various concept cars whose weights have been significantly reduced have been announced, and the space-framed car is one of the promised solutions. Many space-framed concept cars have been produced and displayed in Japan²⁹⁾. The same 6000 and 7000 series alloys used for the bumper armatures are

used for the frames of the space-framed cars because of their good balance of strength, corrosion resistance, bendability, and weldability.

The influences of cross sectional dimension on energy absorption characteristics in axial collisions have been investigated³⁰⁾. According to the calculation, the effect of modulus of elasticity on the average crushing loads is

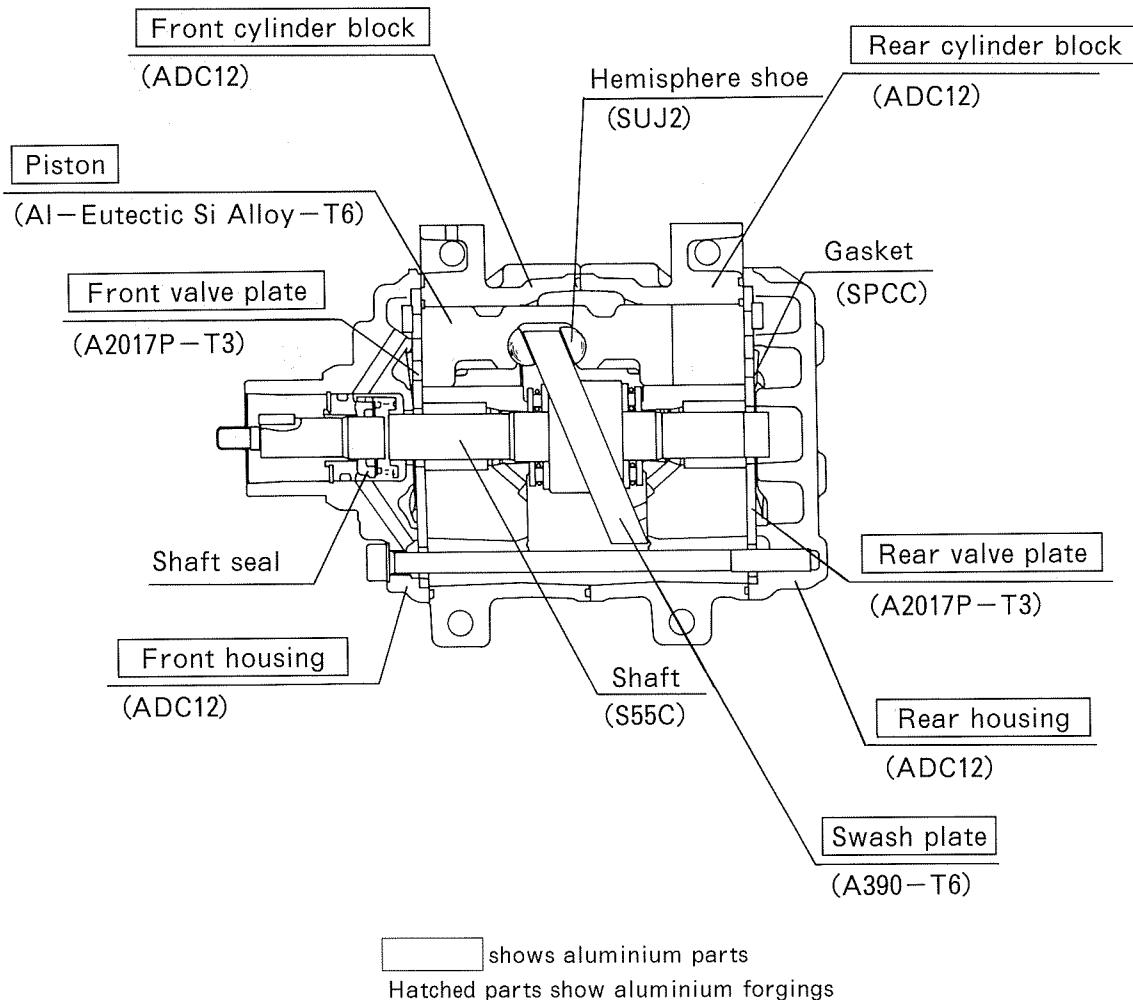


Fig. 16 Aluminium forging used in swash-plate type compressor.

comparatively small, and consequently, aluminium is a suitable metal for the frames even though the modulus of elasticity of aluminium is smaller than that of steel.

4.3 Drawn tubes

A large number of aluminium drawn tubes are used for the transport of air, fuel and other fluids in automotive applications. In air-conditioning lines, 3003 and 6063 alloys drawn tubes having a range of from 8 to 20 mm in outer diameter and from 0.8 to 2.0 mm in wall thickness are mainly produced. In particular, 6063-T83 drawn tube was developed for a rubber hose joint which requires high strength and high formability. This alloy tube has tensile strength of more than 230 MPa and elongation of more than 14%. The demand of the drawn tubes will be enlarged in power steering, brake and fuel lines.

4.4 forgings

Although the uses of forged aluminium products are limited because of cost, their uses in heat exchanger compressors, suspension arms, air-bag inflators, wheels, and others are increasing gradually. Fig. 16 shows the construction of the swash-plate type compressor³¹⁾. An Al-eutectic Si alloy similar to AA4032 is used for the piston, A390 is used for the swash plate, and AA2011 is used for the service flange. They are all produced by hot forging extruded or continuous cast bars.

For suspension parts such as upper and lower arms, hot forged AA6061 is used because of strength, fatigue strength, ductility, and corrosion resistance requirements. When the shape is complex, the product tends to have lower yield and increased production cost. For the material, an Al-Mg-Si-Cu

alloy, GS310, registered by Sumitomo Light Metal³²⁾, which has higher tensile and fatigue strength than AA6061 was developed. The tensile and yield strength of Alloy GS310 are 390 MPa and 360 MPa, respectively. This alloy is expected to replace 6061 in the future and to be used more widely, because it has similar forgeability and corrosion resistance to 6061.

5. Advanced materials

5.1 Rapidly solidified aluminium alloys

The high-performance aluminium alloys with improved heat and wear resistance, higher elastic modulus and lower coefficient of thermal expansion are required to automobile engine parts. However, the alloy development by using the conventional manufacturing process may be limited not to satisfy these requirements. The rapid solidification technologies such as powder metallurgy or spray forming have been developed to break through the technological limits. These processes make it possible to obtain fine grain structures, because a much greater amount of alloying elements can be added in comparison with conventional process. Consequently, the characteristics of alloys improve greatly.

Typical physical and mechanical properties, and the main applications of these alloys are shown in Table 3. These alloys are applied to automotive parts such as compressor vanes, rotors of car air-conditioners, and rotors of the Lysholm compressor shown in Fig. 17^{33), 34)}. For example, the PA406 alloy shows the high strength at elevated temperature and the high modulus as well as the low coefficient of thermal expansion required as the rotor for the Lysholm compressor. These high-performance

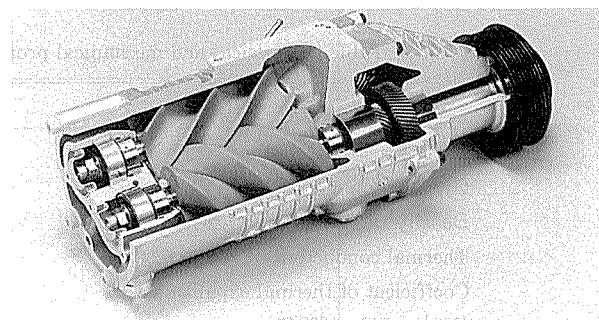


Fig. 17 Rotors of Lysholm compressor.

aluminium alloys are expected to increase the application to automobile parts when the production cost is reasonable.

5.2 TiAl intermetallic compounds

TiAl intermetallic compounds are expected as a candidate material for high-temperature applications because of their low density (3.9 g/cm³) and superior tensile strength at elevated temperatures. The applications of this material to exhaust engine valves³⁵⁾, turbine rotors of turbo-chargers³⁶⁾ and brake disks³⁷⁾ have been evaluated. The cost competitive production technology as well as the proper mechanical properties and reliability must be developed in order to put into practice the compound as an industrial material.

γ -TiAl alloys based on the reactive-sintering process in combination with the powder extrusion technology with the elemental powders (titanium and aluminium powders) have been developed in SLM³⁸⁾. These alloys have excellent high-temperature strength and corrosion-resistance compared with the steel for engine-valves as shown in Table 4. Moreover, the wear resistance of the alloys is improved due to the controlled oxidation treatment. The oxidation surface of the γ -

Table 3 Typical physical and mechanical properties and main applications of rapidly solidified aluminium alloys.

Alloy and temper	Chemical composition (mass%)	Modulus of elasticity (GPa)	Coefficient of thermal expansion of n ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) [RT to 200°C]	Tensile strength (MPa) RT 200°C	Application
PA405-T6	Al-20Si-Ni-Cu-Mg	99	16.4	490 294	Vane
PA406-T6	Al-17Si-Fe-Cu-Mg	99	17.2	539 290	Rotor for Lysholm compressor
PA421-T1	Al-20Si-5Fe-Zr	95	17.0	373 250	Piston for racing
PD601-T5	Al-Si-Mg/SiC(MMC)	71	23.9	363 ...	Rim for mountain bike

Table 4 Physical and mechanical properties of reactive-sintered γ -TiAl and SUH35.

Properties	TiAl (RS303) ^{*1}	TiAl (RS505) ^{*2}	SUH35
Microstructure	Duplex	Fully Lamellar
Grain size (μm)	30–50	80–120
Density (kg/m^3)	3.9×10^3	3.9×10^3	7.8×10^3
Thermal conductivity ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	15.7	14.5	13.4
Coefficient of thermal expansion (K^{-1}) [RT to 200°C]	11×10^{-6}	11×10^{-6}	17×10^{-6}
Modulus of elasticity (GPa)	1.7×10^2	1.7×10^2	2.1×10^2
Mechanical properties: temp. (°C)	RT 800	RT 800	RT 800
Tensile strength (MPa)	530–740 530–580	720 640	1100 380
Yield strength (MPa)	430–610 380–450	600 480
Elongation (%)	1.3–1.8 14–25	1.3 9
Fracture toughness, K_Q ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	L–R R–L 25 16	L–R R–L 25 20	L–R R–L
Creep rupture time (h) [98MPa, 800°C]	120	500	100
Oxidation mass gain (g/m^2) [900°C, 100h]	16	17	21

^{*1}: TiAl (Mn) alloy ^{*2}: TiAl (Mn)+TiB₂ alloy

TiAl valve is contributed to the wear resistance. It is reported that the γ -TiAl valve prepared by the reactive-sintering process can reduce the weight by 40% compared with the steel ones and can increase the high speed capability of the exhaust valve trains by more than 300 rpm through the use of steel valves³⁹⁾. In addition, the fatigue strength of the γ -TiAl at high temperature get the enhancement of 30% compared with the steel.

5.3 Aluminium honeycomb panels

Many concept cars using light weight and high rigidity aluminium honeycomb panels for their floors in order to improve their body rigidity have been produced and exhibited in Japan. For example, light weight concept cars such as Mazda Convertible in 1987^{40), 41)},

Daihatsu TA-X80 in 1987⁴²⁾, Mazda AZ550 in 1989⁴³⁾, Toyota AXV-4 in 1991⁴⁴⁾ and Kyocera SCV-2 in 1992²⁹⁾ were produced. Figs. 18 and 19 show the aluminium honeycomb parts of Mazda AZ550 and Toyota AXV-4.

Fig. 20 shows the fundamental constitution of a honeycomb panel⁴⁵⁾. The aluminium honeycomb panel consists of honeycomb cores and aluminium face plates. There are two

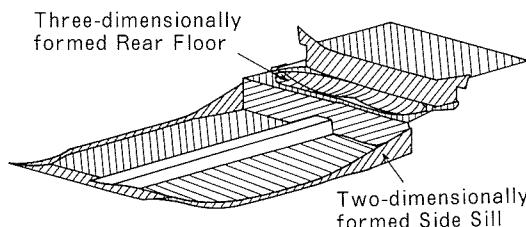


Fig. 19 Aluminium honeycomb parts of AXV-4 underbody (shown by hatching).

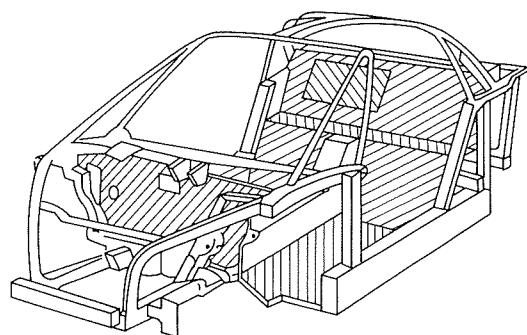


Fig. 18 Aluminium honeycomb parts of AZ550 (shown by hatching).

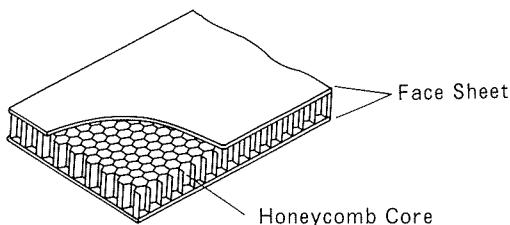


Fig. 20 Fundamental constitution of honeycomb panel.

Table 5 Rigidity comparison.

Items	Honeycomb panel	Aluminium plate	Steel plate
Thickness (mm)	26.6	2.7	1.0
Width (mm)	900	900	900
Length (mm)	1800	1800	1800
Unit weight (kg/m ²)	7.3	7.3	7.9
Bending rigidity, EI ($\times 10^4$ N·m ²)	1.95	0.01	0.002
Torsional rigidity, GJ ($\times 10^4$ N·m ² /rad)	5.92	0.08	0.005

(Honeycomb panel) Thickness of face plater : 1.0mm, Thickness of core : 0.2mm, Core size : 19mm

Table 6 Weight comparison.

Items	Honeycomb panel	Aluminium plate	Steel plate
Thickness (mm)	26.6	15.6	10.8
Width (mm)	900	900	900
Length (mm)	1800	1800	1800
Bending rigidity, EI ($\times 10^4$ N·m ²)	1.95	1.95	1.95
Unit weight (kg/m ²)	7.3	42.1	86.4

types of honeycomb panels according to the joining method: (1) adhesive honeycomb panel and (2) brazed honeycomb panel^{46), 47)}. Both of them have the same characteristics of light weight, high rigidity and good energy absorptivity in a collision. Table 5 shows the rigidity comparison results of brazed aluminium honeycomb panel, aluminium alloy plate and steel plate having almost the same weight. Table 6 shows the weight comparison results for them at the same bending rigidity⁴⁵⁾.

The use of brazed honeycomb panels is inevitable in welding the floor to the side sills, because adhesive honeycomb panel cannot be welded.

Although the honeycomb panel is usually used in the flat plate condition, two or three dimensionally formed honeycomb panels having a devised configuration of cores⁴⁸⁾ are used in the case of Toyota AXV-4^{29), 44)}.

6. Conclusions

This paper has reviewed the research and development status of wrought aluminium alloys and their application technologies used for automobiles in Japan. Most of the difficulties in the car applications of wrought aluminium have been cleared away due to the many research results introduced here, and

consequently, wrought aluminium is becoming a more useful and essential material for automobiles. However, technical problems still remain unsolved as stated in this paper, and more technical and economic problems such as the difficulties of promoting recycling and reducing metal costs remain to be addressed. To solve these problems, a closer partnership not only between aluminium manufacturers but also between aluminium users and manufacturers than before seems necessary. Fortunately, in these several years, Japanese aluminium manufacturers have been entering actively into technical cooperation contracts with the U.S. and European aluminium manufacturers in order to 1) exchange existing technologies, 2) promote joint research, and 3) establish global supply agreements on car-related materials and technologies. The advantage of the materials and technologies stated here will be of any use in reducing the weight of cars.

References

- 1) Annual Statistic Report, Japan Aluminium Association, (1996).
- 2) Monthly Statistic Report on Automobiles, Society of Japan Automotive Industries, (1996).
- 3) Survey Report on Automotive Raw Materials, Society of Japan Automotive Industries, (1996).
- 4) S. Hirano, H. Uchida and H. Yoshida: Sumitomo

- Light Met. Tech. Rep., 33 (1992), 207.
- 5) H. Uchida and H. Yoshida: 86th Conf. Jpn. Inst. Light Met., 24 (1994), 47.
- 6) H. Uchida and H. Yoshida: *Aluminum and Magnesium for Automotive Applications*, ed. by J.D. Bryant and Dawn R. White, TMS, (1996), 97.
- 7) M. Yanagawa: 86th Conf. Jpn. Inst. Light Met., 24 (1994), 203.
- 8) H. Yoshida and S. Hirano: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 32 (1991), 21.
- 9) Y. Takeshima, T. Hikita and H. Uto: ibid., 32 (1991), 53.
- 10) M. Kumagai, K. Sano, K. Nagata. and K. Nanba: ibid., 35 (1994), 29.
- 11) Y. Hasegawa, A. Kiyotani, H. Itoh, T. Usami and T. Koyama: ibid., 32 (1991), 80.
- 12) T. Koyama and Y. Hasegawa: ibid., 33 (1992), 29.
- 13) Y. Hasegawa, A. Kiyotani, H. Itoh, T. Usami and T. Koyama: ibid., 32 (1991), 75.
- 14) K. Kaneko, A. Mochizuki, H. Nakajima, K. Ikeda and K. Toyose: SAE Tech. Paper, No. 930703, (1993).
- 15) C.T. Su and T. Koyama: 87th Conf. Jpn. Inst. Light Met., 106 (1994), 215.
- 16) M. Hasegawa, Y. Baba, Z. Tanabe, T. Miura, Y. Hasegawa and K. Iijima: SAE Tech. Paper, No. 860080, (1980).
- 17) Z. Tanabe, Y. Baba, T. Uno and M. Hagiwara: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 27 (1986), 4.
- 18) K. Ishikawa, H. Kawase, H. Koyama, K. Negura and M. Nonogai: SAE Tech. Paper, No. 91052, (1991).
- 19) K. Iijima, T. Miura, Y. Hasegawa , Y. Baba, Z. Tanabe and M. Hagiwara: ibid., No. 860081, (1986).
- 20) Y. Shoji and Z. Tanabe: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 30 (1989), 8.
- 21) K.D. Wade and D.H. Scott: *Aluminium Alloys Physical and Mechanical Properties*, Vol. 2, Engineering Materials Advisory Service Ltd., (1986), 1141.
- 22) S. Yamauchi and Y. Isobe: SAE Tech. Paper, No. 930148, (1993).
- 23) S. Yamauchi and K. Kato: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 32 (1991), 165.
- 24) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai and T. Fujiyoshi: SAE Tech. Paper, No. 870180, (1987)
- 25) H. Ikeda and Y. Shoji: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 35 (1994), 52.
- 26) N. Tokizane and S. Yamauchi: ibid., 34 (1993), 72.
- 27) H. Wakabayashi, S. Hisada, S. Matsuda and H. Yoshida: ibid., 33 (1992), 33.
- 28) Y. Yamaguchi, M. Isogai and T. Murakami: J. Jpn. Inst. of Light Met., 41 (1991), 126.
- 29) Y. Itoh: Alutopia (Jpn.), 23 (1993), 49.
- 30) K. Sugiyama, H. Hino, M. Tsuge, T. Sasamoto and I.J. McGreger: 85th Conf. Jpn. Inst. Light Met., (1993), 241.
- 31) S. Nakayama, M. Kurahashi and K. Takenaka: J. Jpn. Inst. Light Met., 40 (1990), 312.
- 32) Sumitomo's Aluminium Alloys for Forging Stocks, Catalogue of Sumitomo Light Metal, (1995).
- 33) H. Sano, N. Tokizane, Y. Ohkubo and K. Shibue: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 35 (1994), 88.
- 34) H. Sano, N. Tokizane, Y. Ohkubo and K. Shibue: ibid., 35 (1994), 7.
- 35) W.E. Dowling Jr., J.E. Allison and A.M. Sherman: *Titanium '92, Science and Technology*, ed. by R. Darolia et al. TMS, (1993), 2681.
- 36) T. Minakata, J. Fujioka, H. Hino, T. Miyashita and T. Araki: Kawasaki Tech. Rev., No.111, (1991).
- 37) N. Hojo, Y. Shiroi, Y. Miwa and S. Itoh: Vehicle Weight Reduction Using Light Materials at Worldwide Passenger Car Conference and Exposition, Oral Presentation, (1992).
- 38) K. Shibue, M.S. Kim, M. Kumagai and T. Furuyama: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 35 (1994), 94.
- 39) Y. Fukuhara, M. Mushiake and S. Niwa: "Development of TiAl-Based Alloy Exhaust Valves for Automotive Engines" in the proceeding of FISITA '96.
- 40) K. Tobita, T. Hara, K. Fujise, Y. Kinoshita, K. Nanba, T. Baba, Y. Takeshima and H. Sano: SAE Tech. Paper, No. 870147, (1987).
- 41) K. Nanba, T. Baba, Y. Takeshima, H. Sano, K. Tobita, T. Hara, K. Fujise and Y. Kinoshita: ibid., No. 870148, (1987).
- 42) The 27th Tokyo Motor Show, Catalogue (1987).
- 43) The 28th Tokyo Motor Show, Catalogue (1989).
- 44) The 29th Tokyo Motor Show, Catalogue (1991).
- 45) H. Nakanishi, K. Nanba, H. Sano and Y. Itoh: Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 29 (1988), 218.
- 46) Japanese Patent, No.1,602,314.
- 47) Japanese Patent, No.1,666,302.
- 48) U.S. Patent, No. 803,099.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-453)

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 161-168

技術資料

自動車ボディ用アルミニウム合金のリン酸亜鉛処理技術

宇佐見 勉 蘇 建 堂

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 161-168

Recent Progress in Phosphating Process for Auto Body Aluminium Alloy Panels

Tsutomu Usami and Chian-Tang Su

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

自動車ボディ用アルミニウム合金のリン酸亜鉛処理技術*

宇佐見 勉** 蘇 建 堂***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 161-168

Recent Progress in Phosphating Process for Auto Body Aluminium Alloy Panels*

Tsutomu Usami and Chian-Tang Su

Instead of chromating process zinc phosphating process is widely applied at present in auto manufacturing industry to improve the service life of surface coating due to its compatibility both with steel and aluminium alloy. Aluminium alloy exhibits inferior phosphatability, so many efforts have been spent to improve it. This review outlines the recent progress in zinc phosphating process for aluminium alloy panels. The effects of pretreatment, alloy composition, fluoride ion concentration and ultrasonic stirring in the phosphating solution on phosphatability are mentioned. Additionally, we also mention the corrosion behaviour of zinc coated aluminium alloy panels and galvanic effects during phosphating process.

1. 緒 言

国内における自動車ボディパネルへのアルミニウム材の採用は、1984年にマツダが発売した対米仕様のサバンナRX7のエンジンフードが初めてである。その後、「'89年まで新たに採用する車種はなかったが、「'89年から'94年にかけてアルミニウム材をフード等に採用する車種は10種以上にのぼった¹⁾。

アルミニウム材採用の機運は、ユーザーの高級志向や安全対策により車両重量が増加し燃費が悪化していたところへ、地球温暖化抑制のため自動車の炭酸ガス排出量削減を目的とした大幅な燃費規制強化法案が米国議会に提出されたことによるところが大きかった。

しかし、一時かなり有力視されたBrian法案も経済性の観点から'91年以来見送られる²⁾一方、国内ではバブル経済終焉後の景気後退による自動車販売の不振から、大幅なコストダウンが求められたこともあり、アルミニウム材の採用は一時的に停滞していた。しかしながら、ここにきて、環境問題の高まりを背景とした燃費向上への要請や安全装備の充実による車体重量の増加による燃

費の低下から、再びアルミニウム材を使用する機運が高まろうとしている。

自動車ボディパネルにアルミニウム材を使用するためには、関連した表面処理技術の開発が盛んに行われた。そこで、本報では、これらの自動車ボディパネルの表面処理技術の現状についてまとめた。

2. 塗装下地処理法の選択

アルミニウム合金は鋼に比べ耐食性がよいため、図1に示すように、無処理のまま使用しても、いわゆる孔あき腐食に関しては全く問題なく³⁾、塗装下地処理は、もっぱら、塗装アルミニウム合金板の糸状腐食(糸錆)や、ふくれなどの外観腐食を防止するために行われている⁴⁾。

アルミニウム合金板のボディへの採用が、フード、フロントフェンダー、トランクリッドなど一部に限られている場合には、アルミニウム材の下地処理は、鋼板の下地処理と併せて考えなければならない。

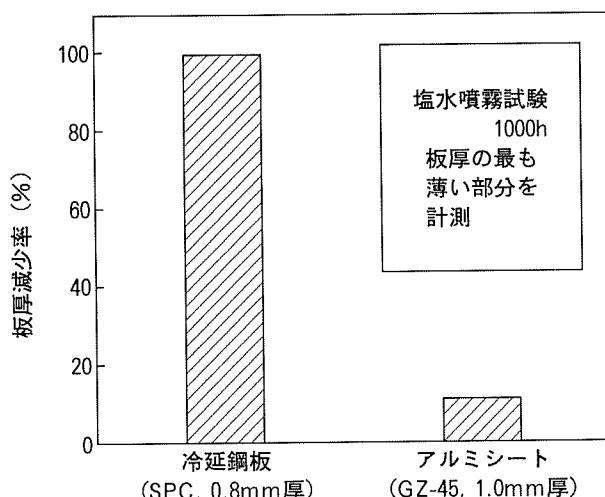
アルミニウム材と鋼板からなる車体の塗装下地処理工程を表1に示す⁴⁾。

アルミニウム材が採用された当初は、塗装耐食性の観点から、鋼板とは別工程でアルミニウム材にクロム酸クロメート処理を施すC工程が採用されたが、アルミニウム材の採用が増加するに従って、現状の設備でアルミニ

* 日本国金属学会東海支部、日本鉄鋼協会東海支部主催の学術討論会(平成7年11月13日)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 第三部、工学博士

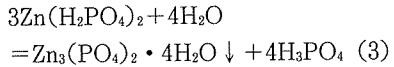
図1 アルミシートの耐穴あき錆性³⁾

ウム材と鋼板を同時にリン酸亜鉛処理するD工程が主流となった。そのために、リン酸亜鉛処理液の改良、アルミニウム合金の改良あるいは亜鉛めっき等の技術開発がなされた。

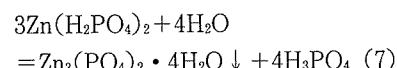
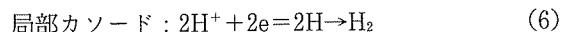
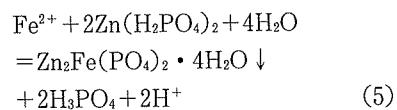
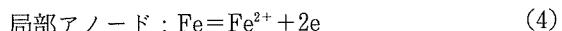
3. リン酸亜鉛処理の機構

アルミニウム合金表面上では、リン酸亜鉛処理液（約pH3）中の遊離リン酸とアルミニウムが反応し、アルミニウムの溶解反応と水素イオンの還元反応が起こる。材料表面の局部電池において、カソード部の界面近傍では、水素イオンの還元反応によってpHが上昇し、ある臨界値（約pH5）に達すると、Hopeite結晶 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ が生成する⁵⁾（式(1), (2), (3)）。

$Al = Al^{3+} + 3e$ (1)
 $2H^+ + 2e = 2H \rightarrow H_2$ (2)



一方、鋼板の場合、アノード部で溶出した鉄が、 Zn^{2+} と $H_2PO_4^-$ と反応して溶解度の小さいPhosphophyllite結晶 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ がHopeite結晶 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ よりも低いpHで局部アノードに析出する^{6)~8)}（式(4), (5)）。その他に、アルミニウム材の場合と同様の機構によりHopeite結晶が局部カソードに析出する（式(6), (7)）。



アルミニウムの場合、リン酸亜鉛処理時の電位の経時変化（図2）より、反応を次の3段階に分類できる⁵⁾。すなわち、

①水素イオンの還元反応段階

この段階では、アルミニウム合金の種類に関係なく、約-1.1V(vs. SCE)の卑な電位を示し、水素ガス発生が金属表面のpH上昇とともに認められるが、その間電位の変化はほとんどみられない。

②リン酸塩皮膜の核生成段階

界面のpHが臨界値に達するとリン酸塩皮膜の核が生

表1 アルミ外板ボディ用塗装前処理工序⁴⁾

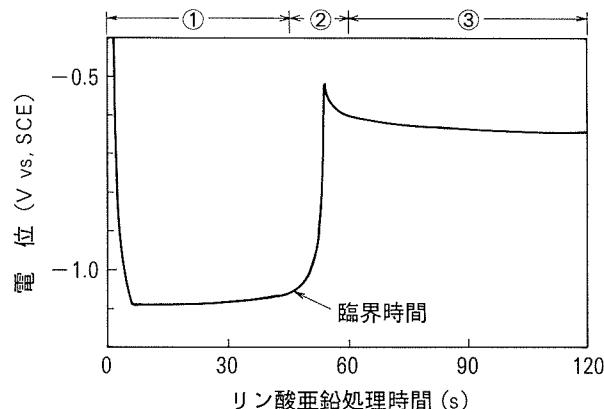
工程	工 程 概 略	コスト負担	特 徴
A	アルミ材：-[Cr]-[ED]- 鋼材：-[Phos]-[ED]-[Assy]- 中・上塗り塗装へ	大	・クロメート処理ライン、電着塗装ラインの新設が必要 ・Assyのためのライン変更が必要
B	アルミ材：-[Cr]- 鋼材：-[Phos]-[Assy]-[ED]-	大	・クロメート処理ラインの新設 ・Assyのため、現ラインの大幅変更が必要 ・Assy時のハンドリングによるクロメート皮膜の汚染
C	アルミ材：-[Cr]- 鋼材：-----[Assy]-[Phos]-[ED]	中	・クロメート処理ラインの新設 ・Assy時のハンドリングによるクロメート皮膜の汚染
D	アルミ材：----- 鋼材：-[Assy]-[Phos]-[ED]-	小	・現行処理設備の使用により設備変更なし

[Cr] : クロメート処理工程 [Phos] : リン酸亜鉛処理工程

(アルミ用処理) (鋼材用処理: 現ライン前処理)

[ED] : 電着塗装工程

[Assy] : アルミ材の鋼材ボディへの組込み工程

図2 リン酸亜鉛処理時のアルミニウム合金の電位変化⁵⁾

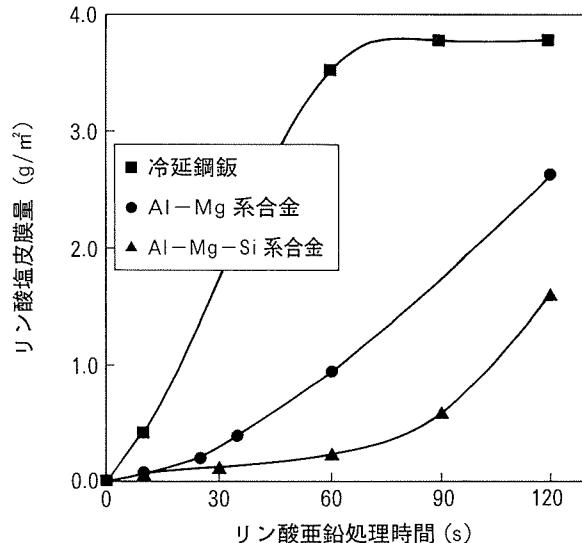
成し始め、金属表面から水素ガスが激しく発生すると同時に、電位が急激に貴に変化する。

③リン酸塩皮膜の成長段階

皮膜の成長に従って、金属表面はリン酸塩皮膜に覆われ、電位が次第に安定になり、水素ガスの発生はほとんど認められない。

冷延鋼板とアルミニウム合金について、リン酸亜鉛処理時間とリン酸塩皮膜量の関係を図3に示す⁹⁾。

鋼板の場合、局部アノードでの鉄の溶解とほぼ同時にPhosphophyllite結晶の生成が開始されるのに対し、アルミニウム合金では、水素イオンの還元反応段階を経て、リン酸塩皮膜の生成が開始するため、鋼板と同じ処理時間（通常2分）では、アルミニウム合金上には十分な量のリン酸塩皮膜は生成しない。そこで、アルミニウム合金板上に均一、かつ微細で、十分な量のリン酸塩皮膜を生成するための技術について、以下の項で解説する。

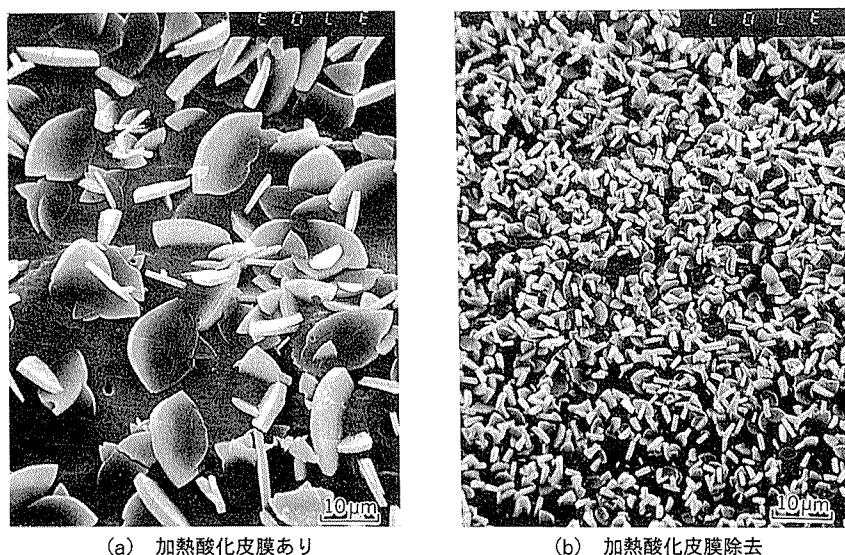
図3 リン酸亜鉛処理時間とリン酸塩皮膜量の関係⁹⁾

4. アルミニウム合金板のリン酸亜鉛処理性の改善

4.1 MgOを含む酸化皮膜の影響

高温で熱処理されたAl-Mg系合金の表面は、表層のMgO層とその下にあるAl₂O₃層からなる2層構造をした酸化皮膜で覆われており¹⁰⁾、そのような酸化皮膜は、リン酸亜鉛処理性、接着性、スポット溶接性等に悪影響することが知られている¹¹⁾¹²⁾。

MgOに富む酸化皮膜で覆われたAl-Mg系合金をリン酸亜鉛処理した場合、粗大なリン酸亜鉛結晶が粗に析出するのに対し、予めMgOに富む酸化皮膜を除去しておいた場合には、微細なリン酸亜鉛結晶が密に析出する

図4 自動車ボディパネル用Al-Mg系アルミニウム合金上のリン酸塩皮膜のSEM写真¹¹⁾

(図4)¹¹⁾。MgOに富む酸化皮膜は硫酸や硝酸で短時間で除去でき、その後には薄いAl₂O₃層からなる自然酸化皮膜層が形成される。

現在使用されているAl-Mg系合金板はアルミニウム圧延メーカーで必要に応じて、MgOに富む酸化皮膜を酸で予め除去して自動車メーカーに供給している。

一方、Al-Mg-Si系合金上の酸化皮膜の組成と厚さは、下地の組成に影響される。すなわち、マトリックスとAl-Fe-Si晶出物は、AlとMgの混合酸化物に覆われているのに対し、Mg₂Si晶出物は比較的厚いMgOに覆われている¹³⁾。

4.2 合金中の微量添加成分の影響

Al-Mg系合金に微量の元素を添加することによりリン酸亜鉛処理性を改善することができる。

Al-Mg系合金中に添加した銅、亜鉛及びマグネシウムのリン酸亜鉛処理における皮膜量への影響を図5に示す¹⁴⁾。銅、亜鉛、マグネシウムとも添加量が多いほどリン酸塩皮膜量は増加するが、銅>亜鉛>マグネシウムの順で前者ほど効果が顕著である。Al-Mg-Si系合金においても、銅の添加により同様の効果が認められるが、その効果はAl-Mg系合金に比較して小さい¹⁴⁾。

銅添加量の異なるAl-Mg系合金についてリン酸亜鉛処理時間を調節して十分な量のリン酸亜鉛皮膜を生成させ、リン酸亜鉛処理の良否が塗装耐食性試験結果に影響を及ぼさないようにして行った糸錆試験(図6)では、銅添加量0.02mass%~0.31mass%の間で糸錆長さはほとんど変わらない¹⁵⁾。一方、Al-Mg-Si系合金については、銅添加量の増加に伴って、糸錆は長くなる¹⁵⁾。

グロー放電発光分光法による酸洗したAl-5.5mass%Mg-0.3mass%Cu合金表面の深さ方向の元素分析によると、MgO層が除去され、約5nmのAl₂O₃酸化層が自然酸化により形成するとともに、Al₂O₃酸化層と下地金属の界面あるいは最表面には銅の濃化層が認められる¹³⁾。銅の濃化は、製造工程中の焼純でアルミニウムやマグネシウムより酸化されにくく、酸洗ではマグネシウムやアルミニウムより溶解が遅いため¹⁶⁾、あるいは、酸中に銅が溶解し、銅イオン濃度が高くなると、酸洗中のアルミニウム合金表面に再び析出するため¹⁴⁾ともいわれている。従って、リン酸亜鉛処理性には、母材中の銅だけでなく、表面に濃化した銅も局部カソードとして影響する。

リン酸亜鉛処理性の向上のほかにも、銅の添加により、塗装焼付け後の強度低下を少なくでき¹⁷⁾、かつ応力腐食割れ寿命が向上する¹⁷⁾ことから、現在ボディパネルに使用されているAl-Mg系合金には、銅が微量添加されている。

4.3 リン酸亜鉛処理液の改良

リン酸亜鉛処理液中のフッ素成分は、フッ化物と錯化合物の形で添加されるが、アルミニウムとのエッチング反応に寄与するのは、フッ化物として添加され、水溶液

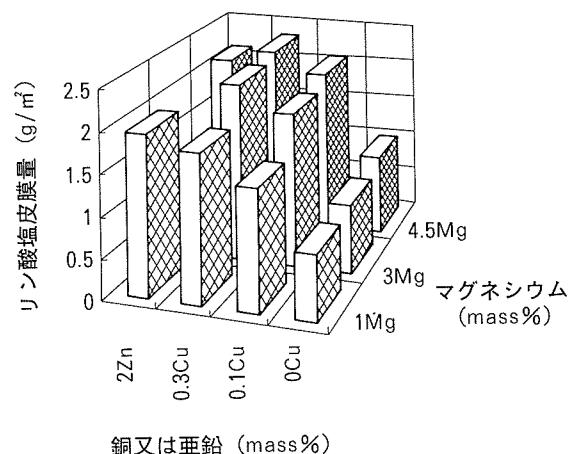


図5 Al-Mg系合金中の微量添加元素の
リン酸塩皮膜量への影響¹⁴⁾

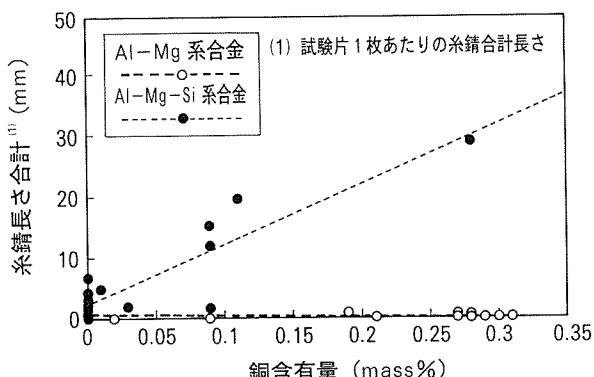


図6 糸錆試験結果に及ぼす銅含有量の影響¹⁵⁾

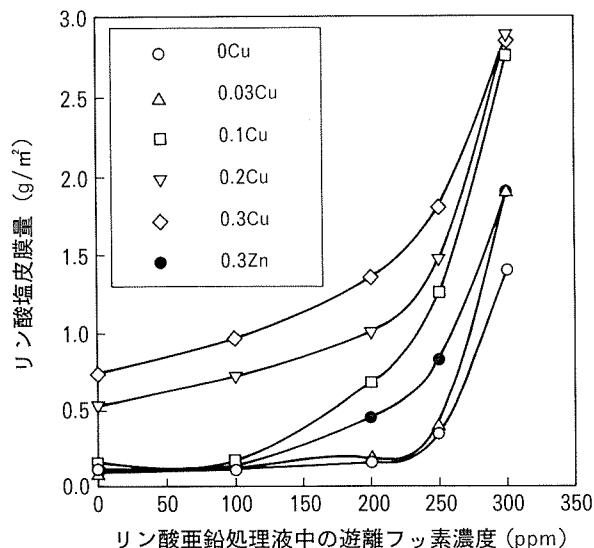


図7 Al-Mg系合金のリン酸亜鉛処理性に対する
遊離フッ素濃度の影響¹⁴⁾

中で解離したフッ化物イオンである。しかし、錯化合物も、直接、アルミニウムをエッチングするものではないが、自身の分解によって、若干のフッ化物イオンを解離

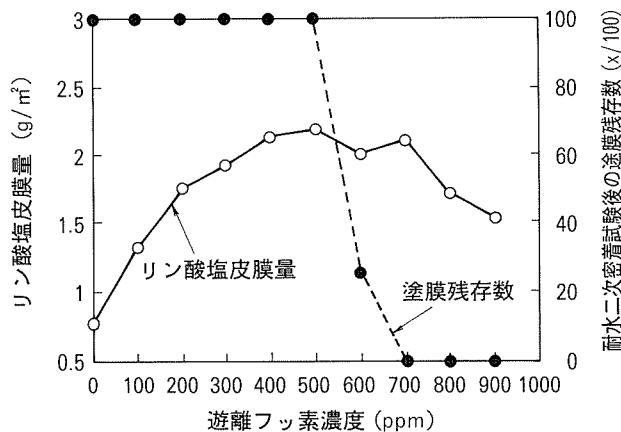


図8 遊離フッ素濃度のリン酸塩皮膜量と塗膜の耐水二次密着性に及ぼす影響¹⁴⁾

し、エッチングに寄与するため、ある程度添加されるのが一般的である¹⁸⁾¹⁹⁾。

図7に示すように、リン酸亜鉛処理液中にフッ化物イオン（遊離フッ素）を添加することにより、リン酸塩皮膜の生成量を増加させることができ、特に、300ppm以上の添加により著しい効果が認められる¹⁴⁾。フッ化物イオンの添加によりエッチング速度が増し、pH上昇に要する時間が短くなるためである。

一方、図8に示すようにリン酸亜鉛処理液中のフッ化物イオンが500ppm以上になると、耐水二次密着性が悪化する¹⁴⁾。過剰なフッ化物イオンの存在下で処理すると、Hopeite結晶とともに水晶石（Na₃AlF₆）を主成分とするフッ素化合物が析出する。これらフッ素化合物は温水に対する溶解度が大きく、塗膜を浸透してきた水により含水膨脹し、塗膜の耐水二次密着性を劣化させるためである¹⁸⁾¹⁹⁾。従って、リン酸亜鉛処理液中のフッ化物イオンは300～500ppmの範囲で管理する必要がある。

4.4 リン酸亜鉛処理方法の改良²⁰⁾

リン酸亜鉛処理は、固相－液相反応であるため、液の攪拌はリン酸塩の生成速度に影響する。液の攪拌により、Zn(H₂PO₄)₂は金属表面への拡散が、Fe²⁺やAl³⁺は液中（沖合）への拡散がそれぞれ促進される。前述したように、アルミニウムの場合、カソード部の水素還元反応（式(2)）に伴って、金属／液界面のpHが上昇し、ある臨界値に達するとHopeite結晶が析出はじめる（式(3)）。従って、攪拌により、Zn(H₂PO₄)₂を効率よく金属／液界面に供給することにより、リン酸塩皮膜量を増加させることができる。一方、攪拌を激しく行うと金属／液界面のFe²⁺の濃度が減少し、鋼板上では式(5)に従って生成するPhosphophyllite結晶のほかに、式(7)に従って生成するHopeite結晶も生成することとなる。Phosphophyllite結晶の割合が大きいリン酸塩皮膜ほど塗膜の耐水密着性が優れているため、製造ラインでは激しい攪拌は行わないのが一般的である。

緩やかな攪拌と超音波照射を併用することにより、リ

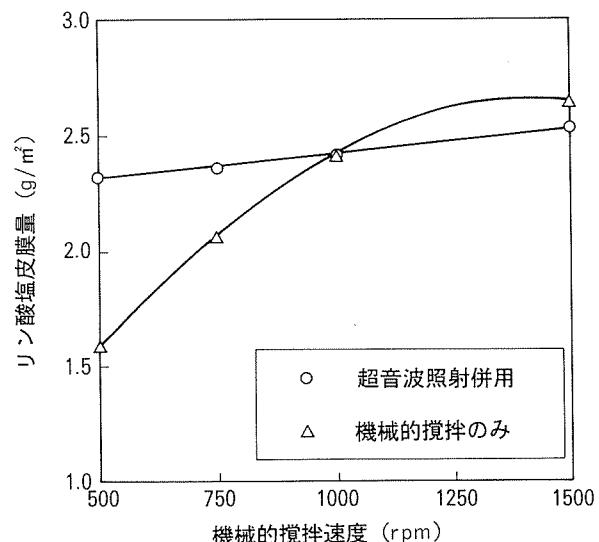


図9 機械的攪拌と超音波照射のリン酸塩皮膜量への影響²⁰⁾

ン酸塩皮膜の生成を促進できる。機械的攪拌と超音波照射のリン酸塩皮膜量に及ぼす影響を図9に示す。超音波照射の効果は、特に、機械的攪拌が緩やかな場合に顕著である。

冷延鋼板とアルミニウム材を同時にリン酸亜鉛処理する場合、1000rpm以上の回転速度で攪拌すると、鋼板上にはPhosphophyllite結晶とHopeite結晶が混在する。一方、機械的攪拌を500rpmで行うと、鋼板上にはPhosphophyllite結晶のみ生成するが、アルミニウム上には、十分な量のリン酸塩皮膜が生成しない。500rpmの機械的攪拌に超音波照射を併用することにより、鋼板上にHopeite結晶を生成させることなく、アルミニウム上に十分な量のリン酸塩皮膜を生成することができる。超音波照射は、アルミニウム上の局部カソードでの水素還元反応の律速過程である吸着水素の脱着過程（2H→H₂）を促進すると考えられる。

4.5 ジンケート処理（亜鉛置換めっき）による改良

鋼板とアルミニウム材を同時にリン酸亜鉛処理する場合、液中のフッ化物イオンは300～500ppmの範囲で管理するとともに、溶出するアルミニウムイオンを水晶石として系外に除去する必要がある。

溶出するアルミニウムイオンを減らすとともに、短時間でリン酸塩皮膜を生成するために、アルミニウムに亜鉛置換めっきが行われる場合がある。

図10に示すように、ジンケート処理アルミニウム板からのリン酸亜鉛処理液へのアルミニウム溶出量は、酸洗アルミニウム板のそれの2/3から1/2に減少し、液管理を容易にする²¹⁾。ジンケート皮膜量とリン酸塩皮膜量及びリン酸亜鉛処理後に残存するジンケート皮膜量の関係を図11に示す。ジンケート皮膜量0.3～0.5g/m²の範囲で、十分なリン酸塩皮膜量が確保でき、かつ、亜鉛めっき層も残らない²²⁾。ジンケート皮膜量には、最適な範囲があり、少量すぎるとリン酸亜鉛処理性（糸錆）の改善が十

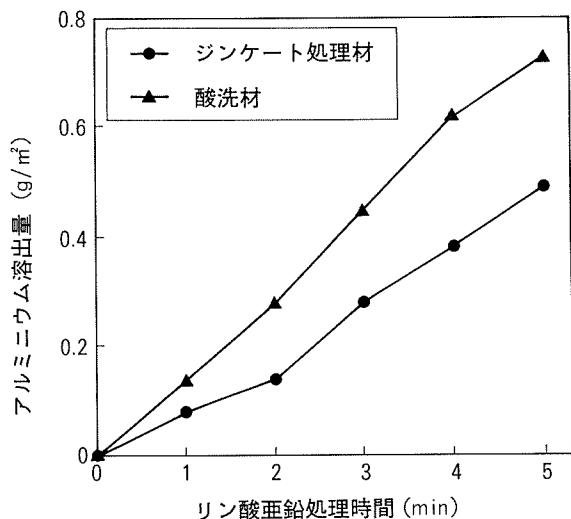


図10 ジンケート処理及び酸洗したアルミ合金板から
リン酸亜鉛処理液に溶出するアルミニウム量²¹⁾

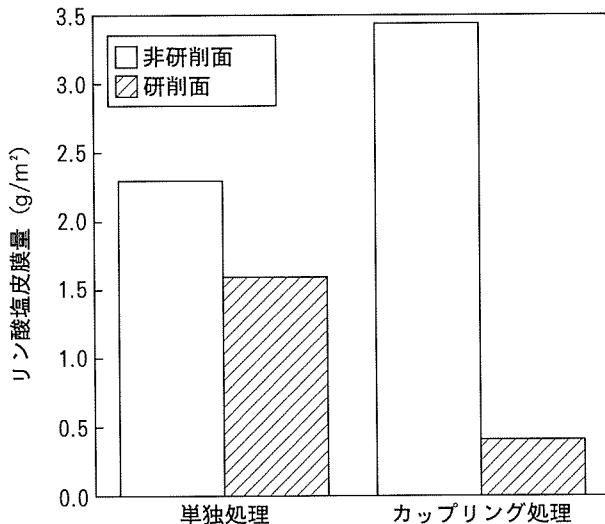


図12 研削面と非研削面上に生成するリン酸塩皮膜量に及ぼす
カップリングの影響⁵⁾

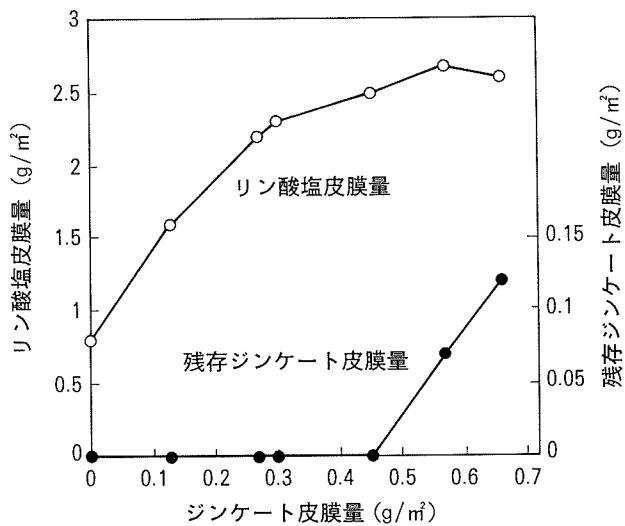


図11 ジンケート皮膜量とリン酸塩皮膜量及びリン酸亜鉛
処理後の残存ジンケート皮膜量の関係²²⁾

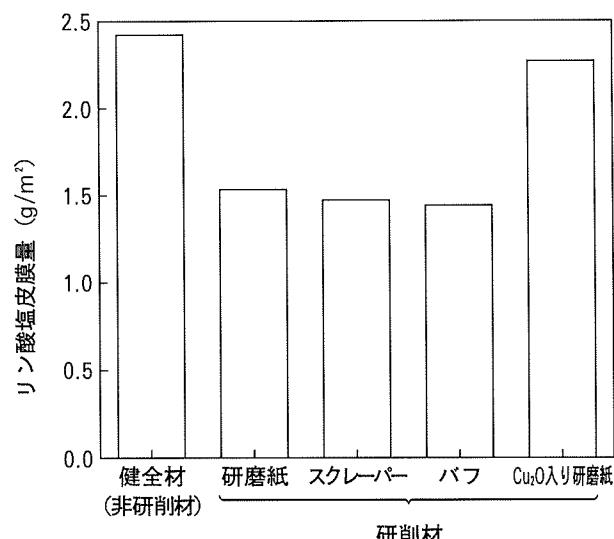


図13 リン酸塩皮膜量に及ぼす研削方法の影響⁵⁾

分でなく、多量すぎると残留亜鉛めっき層とアルミニウム材間のガルバニック腐食により塗膜の膨れが発生する²³⁾。

ジンケート処理した Al-Mg 系合金板は、'93年より一部車種に採用されている。

ジンケート処理の他に、アルミニウム材上に亜鉛めっき鋼板と同様な電気めっきを施す試みもある²⁴⁾。

5. アルミニウム材のリン酸亜鉛処理に伴う その他の問題

5.1 プレス成形後のアルミニウム材の研削の影響⁵⁾

ボディパネル材は、プレス成形時に発生する微小な傷やストレッチャ・ストレインマークなどを補修するため、部分的な研削がしばしば施される。この場合、同一パネル上にある研削部と非研削部（健全部）間で電池が形成

されるため、アノードとなる研削部上へのリン酸塩皮膜量は極端に減少する（図12）。

研削方法と化成処理性、耐糸錆性の関係が Al-Mg 系合金で調査されている。表面の最大粗さ R_m は、研削方法により変化し、バフ研磨研削材、健全材（非研削材）、研磨紙研削材、スクレーパー研削材の順で後者ほど大きくなるが、リン酸塩皮膜量は、研削方法によらずいずれの研削材もほぼ同じであり、健全材よりも少なかつた（図13）。 Cu_2O 粉末を混入した研磨紙で研削したアルミニウム材では、健全材と同等以上のリン酸塩皮膜量が得られる。これは Cu_2O 粉末がアルミニウム表面に残留し、カソードとして働くことにより、リン酸亜鉛処理時の臨界時間が短くなるためである。従って、研削による

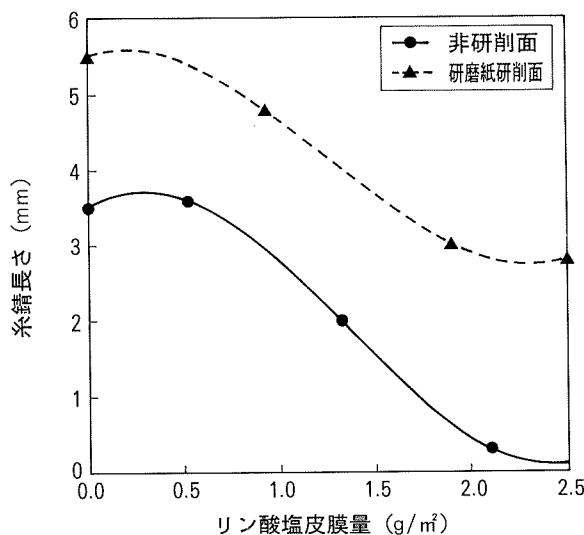


図14 非研削面と研磨紙研削面上に生成したリノ酸塩皮膜量と糸錆長さの関係⁵⁾

化成処理性の劣化は、アルミニウム表面の形状変化というよりは、電気化学的変化が支配的であるといえる。

健全材と研磨紙研削材について、リノ酸塩皮膜量と糸錆長さの関係を図14に示す。健全材の糸錆は圧延方向に沿って成長するのに対し、研削材は研削筋に沿って成長する。健全材、研磨紙研削材とともに、リノ酸塩皮膜量の増加とともに糸錆長さは短くなるが、研磨紙研削材の耐糸錆性は、同じリノ酸塩皮膜量の健全材のそれと比較し劣る。同程度のリノ酸塩皮膜量が得られる研削材の中では、研磨紙研削材の耐糸錆性が最も悪く、スクレーパー研削材、バフ研磨研削材は健全材と同程度である。アルミニウム合金の耐糸錆性は、リノ酸塩皮膜量だけでなく、表面の形状が大きく影響する。

5.2 鋼板の締結によるアルミニウム材の

リノ酸塩処理性の低下

エンジンフードやフェンダーにアルミニウム板を使用する場合、ボルト締結により鋼板と接合されることになる。アルミニウム板と鋼板間に電気的に導通があると、5.1の場合と同様に、アルミニウム板と鋼板の間で電池を形成し、アノードとなるアルミニウム板上へのリノ酸塩皮膜の生成量が極端に減少する⁹⁾(図15)。従って、アルミニウム板と鋼板を電気的に絶縁することが肝要である。アルミニウム上に十分な量のリノ酸塩皮膜が生成し、塗装耐食性が確保できるばかりでなく、ガルバニック腐食(異種金属接触腐食)を防止することができる⁴⁾。

6. おわりに

自動車ボディパネル用アルミニウム合金の塗装下地処理の主流であるリノ酸亜鉛処理技術について概説した。リノ酸亜鉛処理は、アルミニウムの塗装下地処理としてはほとんど利用されてこなかったため、解決すべき課題

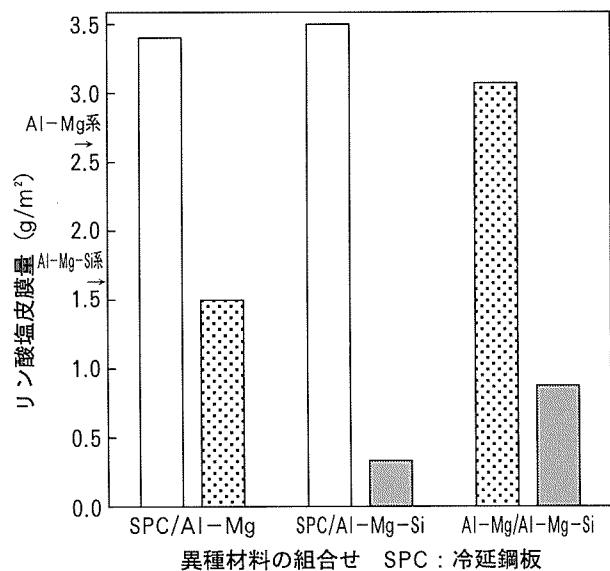


図15 異種材料をカッピングした場合のリノ酸塩皮膜量⁹⁾
(矢印はAl-Mg系合金とAl-Mg-Si系合金単独の場合のリノ酸塩皮膜量)

多かったが、短期間で長足の進歩を遂げた。

しかしながら、国内景気の低迷によりコスト上昇を伴う軽量化は受け入れられないのが現状であり、鋼板の単なる置き換えだけでなく、アルミニウムの特性や多様な加工法(製造法)を生かすことができる部品へ適用することが肝要である。今後は、リサイクル性、安全性、組立易さをも考慮した車体構造の開発の進展とともに、再びアルミニウムが注目されるであろう。

参考文献

- 1) 西村嘉彦: 金属, 65 (1995), 1194.
- 2) 西村嘉彦: 本誌, 34 (1993), 264.
- 3) 大石政利, 藤原孝士, 中務幹郎, 山根 誠, 高須賀俊藏: 自動車技術, 44-1 (1990), 62.
- 4) 坂内恒雄, 熊本 隆, 山本勝也, 松田義満: 日産技報, No.27 (1990), 29.
- 5) 蘇 建堂, 小山高弘: 本誌, 36 (1995), 139.
- 6) W. Machu: Chem. Fabrik, 13 (1940), 461.
- 7) 佐藤教男, 上野忠之, 岡本 剛: 防食技術, 15 (1996), 24.
- 8) G. Lorin: *Phosphating of Metals*, Finshing Pub. Ltd., (1970).
- 9) 蘇 建堂, 小山高弘: 軽金属学会第85回秋期大会講演概要, (1993), 37.
- 10) K. Wefes: Aluminium, 57 (1981), 722.
- 11) 長谷川義文, 清谷明弘, 伊藤秀男, 宇佐見勉, 小山高弘: 本誌, 32 (1991), 74.
- 12) 宇佐見勉, 長谷川義文: 本誌, 34 (1993), 171.
- 13) 水野 薫, 高木康夫: 新日鉄技報, No.359 (1996), 12.
- 14) 蘇 建堂: 未発表
- 15) 小山高弘: アルトピア, 23-10 (1993), 16.
- 16) 広前義孝, 小林敏明, 斎藤正次, 水野 薫, 前田 滋, 本田和彦: 軽金属, 43 (1993), 372.
- 17) 吉田英雄, 平野清一: 本誌, 32 (1991), 20.
- 18) 石井 均, 吉田敦紀, 宮脇 憲: 第39回腐食防食討論会

- 講演集, (1992), 449.
- 19) H. Ishii, O. Furuyama and S. Tanaka :
Met. Finish., 91-4 (1993), 7.
- 20) 蘇 建堂, 小山高弘 : 軽金属学会第86回春期大会講演概要,
(1994), 173.
- 21) 小山高弘 : 私信
- 22) 小山高弘, 長谷川義文, 竹田委千央, 林 壮一, 金子鉱一,
望月朝夫 : 軽金属学会第85回秋期大会講演概要,
(1993), 39.
- 23) K. Kaneko, A. Mochizuki, H. Nakajima,
K. Ikeda and K. Toyose :
SAE Tech. Paper, No.930703 (1993).
- 24) 小山高弘, 池田 洋, 相武隆男, 保母芳彦 : 本誌, 36
(1995), 147.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-454)

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 169-176

技術資料

アルミニウム及びアルミニウム合金の腐食試験方法

正 路 美 房

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 169-176

Corrosion Test Methods for Aluminium and Aluminium Alloys

Yoshifusa Shoji

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

アルミニウム及びアルミニウム合金の腐食試験方法

正路美房*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 169-176

Corrosion Test Methods for Aluminium and Aluminium Alloys

Yoshifusa Shoji

This paper gives an outline of corrosion test methods of JIS, ASTM and ISO standards for aluminium and aluminium alloys. Test methods for salt spray testing, immersion testing and atmospheric corrosion testing are explained. Preparation of test specimens, evaluation of test results and electrochemical measurements in corrosion testing are described. From a practical point of view, corrosion test methods for automotive parts and automotive heat exchangers are summarized.

1. はじめに

腐食試験の目的は、基礎的な腐食機構の解明あるいは実用的な耐食材料の選定・開発及び品質管理・検査に分けられる。通常、実際の使用環境の再現は困難なため、実験室的に模擬した加速(促進)試験が行われることが多い。しかし、一般的に試験を加速するほど実際の環境との近似が難しくなるため、試験条件を設定する場合には充分な検討が必要である。

腐食試験方法全般に関しては、便覧等^{1)~7)}において詳細に解説されているので参考にされたい。本報では、主にアルミニウム及びアルミニウム合金に関する各種腐食試験方法とその特徴について述べる。

2. 腐食試験の種類

2.1 腐食試験の分類

腐食試験を環境によって分類すると、気体に対する腐食試験と液体に対する腐食試験の2つに大別される。また、腐食試験方法(場所)によって分類すると、実験室(室内)試験と実地(暴露)試験の2つに分けられる。さらに実験室試験は全面浸漬試験、部分浸漬試験、交互浸漬試験、噴霧試験、応力腐食試験及び電気化学的試験等に、また、実地試験は大気暴露試験、水中暴露試験及びプラント試験等に分けられる。

2.2 腐食試験の各種規格

腐食反応には多くの因子(材料及び環境)が関与するため、ある目的の試験に対して再現性のある結果が得られるための手引き書が必要であり、種々の腐食試験が規格化されている。腐食試験法を規定している主な団体には、ASTM (American Society for Testing and Materials) とNACE (National Association of Corrosion Engineers) がある。また各国にて制定している規格には、JIS (日本)、BS (イギリス) 及びDIN (ドイツ) 等があり、国際的な統一規格にはISO (International Organization for Standardization) がある。

アルミニウム及びアルミニウム合金に関する各種腐食試験の主なものとして、表1にJIS規格を、表2にASTM規格を、また、表3にISO規格のそれぞれの規格番号及び名称を示す。これらの規格は数年に一度見直されており、古い規格の中には廃止または統合されているものもあるため注意されたい。主な腐食試験方法については以下にその概要を示す。

2.3 噴霧試験

食塩水等の腐食液を試験片に噴霧する試験では、噴霧によって液中の溶存酸素量が増加するため、溶存酸素還元反応が支配するアルミニウム合金では腐食が促進される。噴霧試験は材料の耐食性を比較する試験として広く一般的に用いられ、めっき及び陽極酸化皮膜の耐食性試験としても採用されている。

表4に代表的な噴霧試験方法の試験条件の概要を示す。腐食試験には5%NaClの中性液が用いられるが、腐食

* 研究開発センター第六部、工学博士

表1 アルミニウムの腐食試験方法に関するJIS規格

規格番号	規格の名称
H0521-1996	アルミニウム及びアルミニウム合金の大気暴露試験方法
H8502-1988	めっきの耐食性試験方法 (1)中性塩水噴霧試験方法 (2)酢酸酸性塩水噴霧試験方法 (3)キャス試験方法 (4)コロードコート試験方法 (5)二酸化硫黄試験方法
H8681-1988	アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の耐食性試験方法 (1)耐アルカリ試験方法 (2)キャス試験方法
H8711-1990	アルミニウム合金材料の応力腐食割れ試験方法
Z2371-1994	塩水噴霧試験方法
Z2381-1987	屋外暴露試験方法通則

表3 アルミニウムの腐食試験方法に関するISO規格

規格番号	規格の名称
7411(1984)	金属及び合金の腐食 —屋外暴露試験におけるガルバニック腐食の決定
7539-1~7 (1987, 1989)	金属及び合金の腐食 —応力腐食割れ試験
9227(1990)	人工雰囲気における腐食試験—塩水噴霧試験 (NSS 試験, AASS 試験, CASS 試験)
9591(1992)	アルミニウム合金の腐食 —応力腐食割れ抵抗性の決定
11463(1995)	金属及び合金の腐食—孔食の評価
11846(1995)	金属及び合金の腐食—熱処理型アルミニウム合金の粒界腐食抵抗性の決定

性を増すために酢酸で酸性(pH3)にした試験、さらに塩化第二銅を添加してより腐食性を促進したCASS試験等が採用されている。また、腐食液を酸性の人工海水にして実際に近い腐食環境を作り出すとともに、噴霧と湿潤を組み合わせて腐食性をさらに増大させたSWAAT試験も採用されている。

軽金属学会表面技術部会ではアルミニウム合金1100, 3003及び5182を用いて各種促進腐食試験法を比較検討し、最大孔食深さ及び腐食減量から腐食性の大きい順に並べ、次のような結果を得ている⁸⁾。

SWAAT>CASS>AASS=交互浸漬

>中性の腐食試験(SST, CCT等)

図1⁸⁾に1100-H24材、3003-O材及び5182-O材の腐食試験後の最大孔食深さ及び腐食減量を示す。CASS試

表2 アルミニウムの腐食試験方法に関するASTM規格

規格番号	規格の名称
B117-95	塩水噴霧試験法
B368-85(1990)	銅促進酢酸酸性塩水噴霧試験法(CASS試験)
G1-90(1994)	腐食試験試料の調整、洗浄及び評価法
G3-89(1994)	腐食試験における電気化学的測定の適用に関する規約
G5-94	定電位及び動電位アノード分極測定法
G30-94	U曲げ応力腐食試験試料の調整法と使用法
G31-72(1995)	金属の実験室浸漬腐食試験法
G34-97	2XXX及び7XXX系アルミニウム合金の層状腐食感受性試験法(EXCO試験)
G38-73(1995)	Cリング応力腐食試験試料の調整法と使用法
G39-90(1994)	曲げビーム応力腐食試験試料の調整法と使用法
G44-94	3.5%NaCl溶液中での交互浸漬による金属及び合金の応力腐食割れ抵抗性の評価法
G46-94	孔食の調査と評価の方法
G47-90	高力アルミニウム合金製品の応力腐食割れ感受性決定法
G49-85(1995)	単軸引張応力腐食試験試料の調整法と使用法
G50-76(1992)	金属の大気暴露試験法
G58-85(1994)	溶接部を含む応力腐食試験試料の調整法
G64-91	熱処理型アルミニウム合金の応力腐食割れ抵抗性の分類
G66-95	5XXX系アルミニウム合金の層状腐食感受性の目視による評価法(ASSET試験)
G67-93	硝酸にさらした後の重量減少により5XXX系アルミニウム合金の粒界腐食感受性を決定する方法(NAMLT試験)
G69-81(1994)	アルミニウム合金の腐食電位測定法
G71-81(1992)	電解質中のガルバニック腐食試験法
G82-83(1993)	ガルバニック腐食予測のための腐食電位列の使用法
G85-94	改良塩水噴霧試験法(酢酸酸性塩水噴霧、酸性塩水噴霧サイクル、SWAAT、二酸化硫黄-塩水噴霧他)
G87-84(1990)	湿潤二酸化硫黄試験法
G104-89(1993)	大気によるガルバニック腐食試験法
G112-92	アルミニウム合金の層状腐食試験の指針
G116-93	大気中ガルバニック腐食のワイヤンボルト試験法

験では噴霧液中の銅イオンが試料表面に析出して強力なカソードになるため、塩水噴霧試験に比べて腐食性が数

表4 代表的な噴霧試験方法の試験条件

試験方法名称	規格番号	試験条件
塩水噴霧試験 (SST)	JIS Z 2371	試験液: 5%NaCl
	JIS H 8502	試験液 pH: 6.5~7.2
	ASTM B 117	噴霧室内温度: 35±2°C
酸性塩水噴霧試験 (AASS)	ISO 9227	噴霧量: 1~2ml/80cm ² /h
	JIS H 8502	試験液: 5%NaCl
	ASTM G 85-A1 (ASTM B 287)	試験液 pH: 3.0 噴霧室内温度: 35±2°C 噴霧量: 1~2ml/80cm ² /h
キャス試験 (CASS)	JIS H 8681	試験液: 5%NaCl
	JIS H 8502	+0.26g/l CuCl ₂ ·2H ₂ O
	ASTM B 368	試験液 pH: 3.0 噴霧室内温度: 50±2°C 噴霧量: 1~2ml/80cm ² /h
酸性人工海水 噴霧試験 (SWAAT)	ISO 9227	
	ASTM G 85-A3	噴霧: 人工海水 (ASTM D 1141) pH 2.8~3.0 温度 49 (or 35) °C 湿潤: 温度 49 (or 35) °C 相対湿度 98%以上 1サイクル: 2h 噴霧 ⇌ 湿潤 (30min) (90min)

倍に促進される。なお、CASS 試験は本来、陽極酸化皮膜等表面処理材の耐食性評価法として規定されたものだが、腐食促進性が大きく短時間で評価できるため、一般的のアルミニウム合金の促進腐食試験としても用いられている。

2.4 浸漬試験

試験片を腐食液中に浸漬する試験方法は最も簡単な実験室試験である。浸漬試験は材料の耐食性を比較する場合、または液の種類による腐食性を比較する場合に用いられる。浸漬試験に影響を及ぼす因子には、試験液の成分、pH、温度、試験片の表面積に対する液量の比（比液量）、液の流動と通気の有無、液の更新方法、試験片の浸漬方法等がある。

表5には規格化されている浸漬試験方法の試験条件を示す。各試験方法はアルミニウム合金の層状腐食及び粒界腐食の感受性を簡便に評価する場合に用いられている。なお、これらの試験はあくまで簡易法であるため、材料の耐食性評価には実際の腐食環境と比較して試験条件が過酷すぎる場合もあり、他の腐食試験と併用して用いることが望ましい。

2.5 応力腐食割れ試験

応力腐食割れ（SCC）試験は応力を負荷した試験片を腐食環境中に保持する試験であり、応力、環境及び材料の3つの主要因子に影響される。応力腐食割れ試験は応

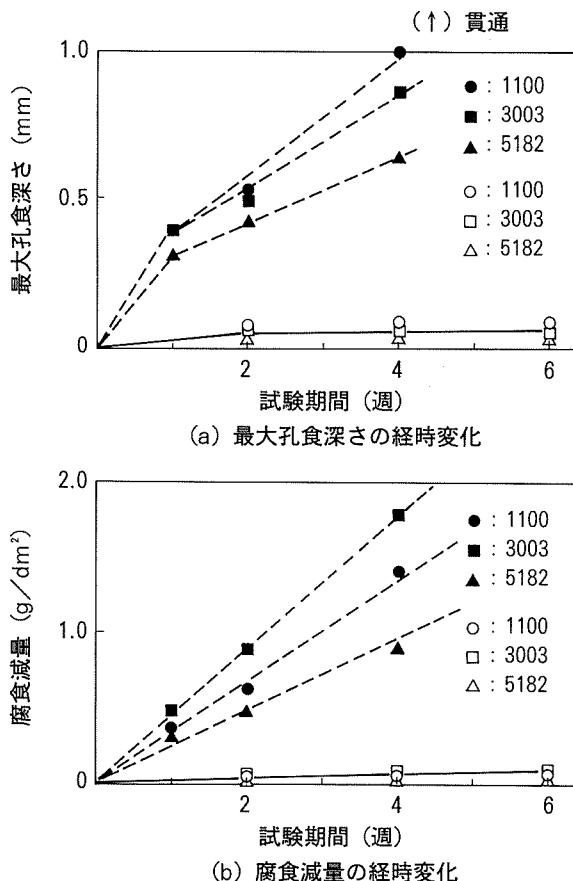


図1 1100-H24材、3003-O材及び5182-O材のCASS試験及び塩水噴霧試験後の最大孔食深さ及び腐食減量⁸⁾
(CASS試験: ●■▲, 塩水噴霧試験: ○□△)

表5 代表的な浸漬試験方法の試験条件

試験方法名称	規格番号	試験条件
層状腐食試験 (EXCO)	ASTM G 34	試験液: 234g/l NaCl 50g/l KNO ₃ 6.3ml/l HNO ₃ 温度: 25±3°C 時間: 96h (2XXX系合金) 48h (7XXX系合金)
層状腐食試験 (ASSET)	ASTM G 66	試験液: 53.5g/l NH ₄ Cl 20g/l NH ₄ NO ₃ 1.8g/l (NH ₄) ₂ C ₄ H ₅ O ₄ 10ml/l H ₂ O ₂ 温度: 65±1°C 時間: 24h
粒界腐食試験 (NAMLT)	ASTM G 67	試験液: HNO ₃ 温度: 30±0.1°C 時間: 24h
粒界腐食試験 (B法)	ISO 11846 (B法)	試験液: 30g/l NaCl 10ml/l HCl 温度: 室温 時間: 24h

力の負荷方法により、定ひずみ法、定荷重法、定ひずみ速度法、破壊力学的方法（予き裂入り試験片）等に分類される。定ひずみ法は一定のひずみを与えた試験片を試験液中に浸漬する方法であり、U字曲げ試験片、Cリング試験片等がある。定荷重法は試験片に一定の荷重を負荷する試験であり、単軸引張試験法が一般的である。

アルミニウム合金の応力腐食割れ試験規格には、JIS H 8711, ASTM G30, G38, G44, G47, G49, G58, G64, ISO 7539-1~7, 9591 等がある。JIS H 8711⁹⁾には連続浸漬法と交互浸漬法があり、試験液は $3.5 \pm 0.2\%$ NaCl で pH は 6.5 ± 0.5 、温度は $30 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、交互浸漬法では試験液中浸漬 10min と試験雰囲気（常温、常湿）中保持 50min を交互に繰り返す。なお、応力腐食割れ試験方法とその評価方法については詳細な解説^{10)~12)}を参考にされたい。

2.6 暴露試験

実際の腐食環境を実験室で再現することは不可能に近いため、代表的な材料及び製品については屋外暴露により耐食性を評価する必要がある。ただし、腐食状況は暴露場の地理的及び気象的環境によって大きな影響を受けるため、試験期間中の環境の変化は充分把握しておかなければならぬ。アルミニウム及びアルミニウム合金の大気暴露試験方法には JIS 規格に H 0521¹³⁾があり、環境因子の測定項目として、気温、相対湿度、絶対湿度、降水量、降水の pH、降水中の成分 (SO_4^{2-} , Cl^-)、ぬれ時間、硫黄酸化物量、海塩粒子量、日射量の各々月及び年ごとの平均値の記録を推奨している。

水中暴露試験では淡水と海水で大きく異なるが、いずれも試験場所の水の特性及び気象環境に影響されるため、水流速、水の pH、比伝導度、溶解イオン、溶存酸素、付着生物の種類等に関する調査が重要になる。

3. 試験片の調整及び試験結果の評価

3.1 試験片の調整

(1) 試験片の形状と大きさ

試験片は材料の組織の影響を無視しうる程度大きい方が望ましく、より多くの平均的な情報が得られる。試験片は板材を用いることが多いが、試験の目的に応じて、形、管、棒材等からも切り出して使用する。例えば、塩水噴霧試験 JIS Z 2371¹⁴⁾では $70 \times 150 \times 1.0\text{mm}$ または $60 \times 80 \times 1.0\text{mm}$ の平板が推奨されている。腐食状況は試験片の形状によって影響を受ける場合があり、板材では表面と端面との違いに注意を要する。また、成形あるいは接合された最終製品の腐食試験では、形状によっては試験液の溜まりやすい部分が発生するため試験片の設置方向にも注意を要する。なお、試験片の数は腐食試験結果のばらつき等を考えると複数個準備するのが望ましい。

(2) 試験片の前処理

試験片の表面状態が腐食試験結果に影響を与える場合

表 6 アルミニウム及びアルミニウム合金の化学的腐食生成物除去方法¹⁴⁾

項目	内 容	
薬 品	リン酸 (H_3PO_4 , 比重 1.69) 50ml 酸化クロム (VI) (CrO_3) 20g 蒸溜水を加えて 1000ml にする。	硝酸 (HNO_3 , 比重 1.42)
時 間	5~10min	1~5min
温 度	90°C 沸騰	20~25°C
備 考	腐食生成物の膜が残っているときは、右記の硝酸による方法を続けて行う。	素地金属の過剰な除去を誘引する反応を防ぐため、外周の付着物及びかさのある腐食生成物を取り除く。

があるため、試験の目的に応じて研磨、脱脂、洗浄等の前処理を行う。研磨にはエメリーピー等を、また、脱脂にはアルコール、アセトン等を用いることが多い。洗浄は酸あるいはアルカリ溶液中で行われ、アルカリ洗浄には水酸化ナトリウム溶液（5~20%，室温~60°C，数分以内）が一般的である。洗浄後は酸あるいはアルカリで中和し、充分に水洗後、直ちに乾燥させる。

(3) 試験後の処理

腐食試験後の試験片の表面に付着した腐食生成物は機械的方法、化学的方法あるいは電気化学的方法にて除去する。腐食生成物のみを厳密に溶解・除去することは難しいが、アルミニウム合金では表 6¹⁴⁾のような化学的方法が一般的に用いられている。

3.2 試験結果の評価

腐食試験結果の評価方法は腐食試験の種類と目的によってそれぞれ異なるが、良く用いられる評価手順の一例を表 7⁶⁾に示す。また、一般的な評価・測定方法の概要を以下に示す。

(1) 表面状況の観察

腐食試験後の試験片の表面観察により、腐食状況の概略を把握できる。観察方法には、肉眼、低倍率拡大鏡及び顕微鏡（光学、SEM）が用いられる。

(2) 質量変化の測定

腐食試験前後の試験片の質量変化の測定は全面腐食型の腐食状況の調査に対して有効である。腐食量の表示は一般的に全面腐食型を想定した平均的腐食速度が用いられ、表 8 に示すように単位時間における単位面積当たりの腐食量を示す場合と、単位時間における腐食深さを示す場合とがある。

(3) 断面状況の観察

アルミニウム合金の孔食及び粒界腐食等の局部腐食状況の調査では、一般的に試験片を樹脂に埋め込んで研磨

表7 腐食試験結果の評価手順⁶⁾

評価項目	具体的内容	得られる結果
(1)腐食状況の観察	目視、写真撮影 腐食生成物の収集 腐食試験液の変化	腐食生成物の量と分布
(2)腐食生成物の分析	pH、湿式化学分析 発光分光、原子吸光 X線回折、蛍光X線	腐食生成物の組織と同定
(3)腐食液の分析	液の伝導度、pH 金属イオン分析	腐食量
(4)試験片の洗浄	機械的洗浄 化学的洗浄 電気化学的洗浄	
(5)質量変化の測定	化学用天秤(0.1mg)	腐食量
(6)腐食状況の観察	腐食形状と分布	腐食形態
(7)侵食深さ 厚みの測定	デプスゲージ、顕微鏡 (焦点法、断面観察) マイクロメータ	侵食深さ 減肉量
(8)金属組織	顕微鏡(光学、SEM)	腐食形態 腐食経路

表8 平均腐食速度の表示法と換算係数

表示単位	略号	mm/yへの換算係数
mg/dm ² /d	mdd	×0.0365/金属の比重
g/m ² /d	gmd	×0.365/金属の比重
g/m ² /h	gmh	×8.76/金属の比重
mil/y (1 mil=0.001inch)	mpy	×0.0254
inch/y	ipy	×25.4

し、腐食部の断面を顕微鏡にて観察する。

(4) 孔食の測定

アルミニウム合金の孔食の程度はその数、大きさ及び深さで表すことが多く、実用的には孔食深さが最も重要である。孔食深さを正確に測定することは難しいが、顕微鏡による焦点深度法(健全部と腐食底部の焦点距離の差をダイヤルゲージ等にて表示する)が一般的に用いられる。最も一般的な表示法は最大孔食深さであるが、10個の最大深さの平均値で表す場合もある。なお、腐食形態が複雑な場合には、断面観察による腐食深さの測定と焦点深度法を併用することが望ましい。

(5) 機械的性質の変化の測定

腐食による機械的性質の劣化は構造材では重要な問題であり、粒界腐食等では引張強さや伸び等の機械的性質を腐食試験の前後で測定する。具体的方法としては、大きな試験片で腐食試験を行いそれから引張試験片を採取

表9 軽金属学会で検討された分極測定用試料の前処理条件¹⁵⁾

工程	内 容
1. 被覆	ポリエステルテープ+エポキシ樹脂系接着剤を用いて測定部(1cm×1cm)以外を被覆する。
2. エッティング	5%NaOH水溶液、60°C×30s
3. 水洗	イオン交換水
4. スマット除去	30%HNO ₃ 水溶液、室温×60s
5. 水洗	イオン交換水
6. 浸漬	表面を乾燥させずに直ちに測定液に浸漬

する場合と、成形済みの引張試験片について腐食試験を行う場合とがある。

4. 電気化学的試験

金属の腐食現象は電気化学的反応であり、各種環境中における腐食機構の解明及び腐食挙動の推定に電気化学的試験が広く活用されている。

4.1 電位及び分極の測定

腐食溶液中における材料の電位は、供試材と基準電極を組み合わせて次のような電池を形成させ、そこに発生する起電力を測定する。

供試材／腐食溶液／中間液／照合電極

照合電極にはカロメル(甘こう)電極、塩化銀電極、水素電極等があるが、飽和カロメル電極(SCE)が最も一般的に用いられている。

分極測定では溶液中に材料を浸漬し、その時の電位と電流の関係を求め、腐食速度及び孔食発生の可能性を推定する。分極測定には2種類あり、電位を制御してその時に流れる電流を測定する定電位法と、一定の電流を測定回路に流してその時の電位を測定する定電流法とに分けられる。ところで、各一定電位において安定電流を求める定電位法では測定に長時間を要するため、通常は簡便方法として、電位を一定速度で変化させながら電流の変化を連続して測定する動電位法(電位走査法)が用いられることが多い。なお、電位及び分極測定に関する規格にはASTM G3とG5があるので参考にされたい。

軽金属学会表面処理部会ではアルミニウム及びアルミニウム合金の分極測定法に関して共同研究を実施し、試料の前処理、測定装置、電位掃引速度、電解液、塩素イオン濃度等について検討を行い、各種実用材料の測定結果を報告している¹⁵⁾。アルミニウム合金では孔食が問題になることが多いため、各種材料の孔食電位を求めるこことは耐食性評価の基本となる。表9¹⁵⁾に軽金属学会で推奨されている分極測定試料の前処理条件を、また、表10¹⁵⁾にアノード分極測定条件を示す。試験液が3.5%NaClの中性の場合には分極測定のばらつきが大きくなりやすいが、塩素濃度の等しい2.67%AlCl₃水溶液

表10 軽金属学会で検討されたアノード分極測定条件¹⁵⁾

項目	内 容
試験液	2.67% AlCl ₃ 水溶液
液の pH	調整無し（液作成のままで約 pH3 になる）
脱気	窒素あるいはアルゴンガス吹き込み (100~200ml/min) × 約60min
電位掃引速度	20mV/min が標準（状況により変更する）

にすると液作製のままで pH が約 3 になり分極測定のばらつきが小さくなる。図 2¹⁵⁾に分極測定のための電解槽の模式図を示す。分極測定前に試験液中に不活性ガスを吹き込んで脱気（溶存酸素の除去）を行うと、アノード分極曲線から孔食電位が求めやすい。

図 3¹⁵⁾に各種アルミニウム合金の孔食電位と試験液中の塩素イオン濃度の関係を示す。孔食電位は試験液中の塩素イオン濃度の増加とともに卑になるが、同一塩素イオン濃度でも合金成分により孔食電位が異なり、銅やマンガンは貴に、亜鉛は卑にする。また、同一合金でも調質により添加元素の固溶・析出状態が変われば孔食電位も異なり、図 3¹⁵⁾の 2017 合金では銅の固溶量の少ない T6 材が T4 材より卑になる。

4.2 アノード溶解試験

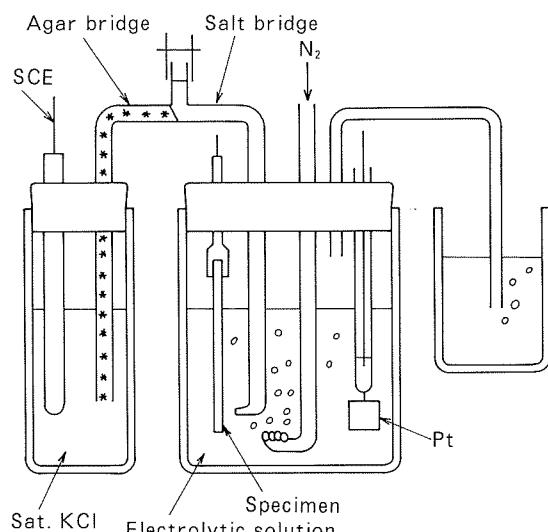
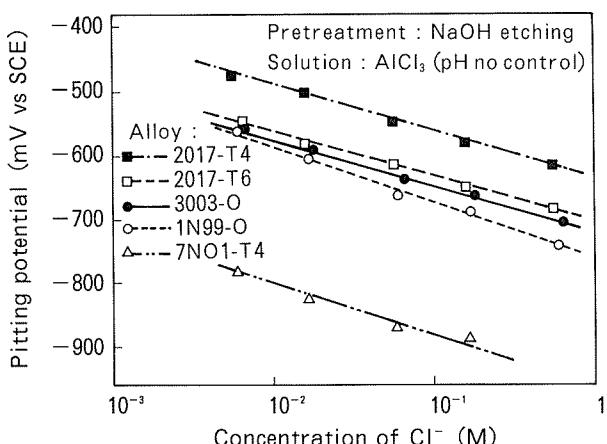
アノード分極測定の応用として、アノード分極曲線上の種々の位置で材料を強制的に定電位または定電流溶解させることにより、腐食形態が全面溶解型か局部溶解型か、さらに粒界腐食等の選択溶解が生じるか否かをある程度推定できる。例えば、アルミニウム合金を食塩水中で定電流电解する場合には、数～100 μA/cm² 程度のアノード電流を試験片に一定時間印加し、その後の表面観察及び断面観察によって孔食型と粒界腐食型が判別できる。なお、これらの電気化学的方法はあくまで迅速評価法であるため、材料の耐食性を評価するには通常の腐食試験結果と比較しながら判断する必要がある。

5. 各種実用的腐食試験

5.1 自動車用材料の腐食試験

自動車における腐食試験法¹⁶⁾では、実車の塩害腐食は乾湿の繰り返しであり、塩素イオンの供給、濡れ、湿潤、乾燥等のサイクルの中で複雑な化学変化を伴って腐食が発生・進行するため、実験室試験には従来の塩水噴霧試験 JIS Z 2371 よりも複合サイクル試験 (CCT) が自動車の塩害腐食の再現と促進には適すると考えられる。また、自動車用材料の腐食試験の手順としては、実験室で基礎的な評価をした後、実車での腐食試験を実施し、さらに市場モニターカー走行で最終的な確認が行われている¹⁶⁾。

自動車技術会では各種の複合サイクル試験方法及び条件を検討し、自動車部品に用いられる金属材料及び表面

図 2 分極測定のための電解槽の模式図¹⁵⁾図 3 各種アルミニウム合金の孔食電位と試験液中の塩素イオン濃度の関係¹⁵⁾

処理の、外部環境に対する耐食性を調べる方法として自動車部品外観腐食試験方法 JASO M 610-92 を規格化している。表 11¹⁷⁾に JASO M 610-92 の試験条件の概要を示す。なお、自動車部品の持つ機能は多種多様に渡っており、各々の腐食のメカニズムも異なるため標準化は困難であることから、JASO M 610-92 の対象は外観腐食に限定している。

5.2 自動車熱交換器用材料の腐食試験

自動車は全世界で使用されるため、自動車用熱交換器の腐食環境も様々である。熱交換器の場合には外部環境及び熱交換媒体による腐食が問題となり、一ヶ所でも貫通孔が発生すると熱交換器としての機能が失われる。

ラジエータ及びコンデンサでは、泥、海塩及び凍結防止塩などの付着と乾湿の繰り返しによって腐食が促進される。促進腐食試験には塩水噴霧以外に、酸性塩水噴霧、CASS、乾湿交互浸漬及び SWAAT 等の各種試験が一般的に用いられる。また、市場との相関性を考慮した複合

表11 JASO M610-92 自動車部品外観腐食試験方法の試験条件¹⁷⁾

項目	条件
1. 塩水噴霧	
(1)温度	35±1°C
(2)塩水の濃度	5±0.5%
	その他は JIS Z 2371による。
2. 乾燥	
(1)温度	60±1°C
(2)相対湿度	20~30%RH
3. 湿潤	
(1)温度	50±1°C
(2)相対湿度	95%RH以上
4. 1サイクルの時間及び内容	8h 塩水噴霧 2h 乾燥 4h 湿潤 2h (それぞれ移行時間を含む。)

表12 ラジエータ用各種内面腐食試験液^{18) 20) 21)}

液名称	液組成(添加量: ppm)					液pH 実測値
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cu ²⁺	Fe ³⁺	
ASTM ²⁰⁾	100	100	100	—	—	9.0
GM ¹⁸⁾	100	300	200	1	—	9.5
OY ¹⁸⁾	195	60	—	1	30	3.0
ND ²¹⁾	300	100	—	10	—	5.5

サイクル試験が各熱交換器メーカー独自の試験条件で実施されている¹⁸⁾。

エバボレータでは、エアコン稼働時に表面が凝縮水によって湿潤状態となり、また、エアコンが停止しても高温地域（東南アジア、中米、中近東等）では乾燥する時期がほとんど無く、高温湿潤環境によって腐食が促進される¹⁹⁾。また、各地域におけるエバボレータの凝縮水を分析した結果、いずれも pH は中性から弱酸性で、導電率は極めて低く、塩化物イオンよりも硫酸イオン濃度が高い結果が得られており、その環境を模擬した複合サイクル試験も検討・実施されている¹⁹⁾。

ラジエータ及びヒータの場合には冷却液による腐食が問題になる。冷却液に使用される各地域の水質等が調査・検討され、表12^{18) 20) 21)}に示すような腐食促進性を高めた各種内面腐食試験液が用いられている。各試験液の腐食促進性は OY 水が最も大きく、ASTM 水が最も小さい¹⁸⁾。ラジエータ及びヒータ内面の耐食性評価には、浸漬腐食試験及び循環腐食試験が行われている。腐食試験サイクルは 24h で高温 (88°C) 8h 保持と室温 16h 保持が繰り返され、循環試験では試験液が高温側で 35 l/min 程度の流量で循環される¹⁸⁾。また、ラジエータチューブ内面

の循環試験として試験液の流速を 0.6 m/s から 2.0 m/s まで変化させて、チューブ内面のエロージョン・コロージョン特性を評価している研究もある²²⁾。

6. おわりに

本報では規格化された腐食試験方法を中心に各種試験条件の概要をまとめた。各規格試験には適用範囲が規定されており、規定外の試験では充分な検討が必要である。また、実用的には規格化されていない腐食試験も種々適用されているが、試験を実施する際には目的を明確にし、それに合致した試験方法と評価方法を選定することが肝要である。

ところで、各種規格試験に関する最新情報を入手する場合には、インターネットによる検索が非常に便利である。特に ASTM では規格の概要をその場で見ることができる。主な機関のホームページアドレスを以下に示すので参考にされたい。

JIS 規格 : <http://www.jsa.or.jp>

ASTM 規格 : <http://www.astm.org>

ISO 規格 : <http://www.iso.ch>

参考文献

- 伊藤伍郎：アルミニウムハンドブック、軽金属協会編、朝倉書店、(1963), 288.
- 寺井土郎、田部善一、萩原理樹：本誌、8 (1967), 174.
- 当摩 建：アルミニウム技術便覧、軽金属協会編、軽金属出版、(1985), 235.
- 腐食防食協会編：防食技術便覧、日刊工業新聞社、(1986), 751.
- 日本材料学会編：金属腐食の現地試験と評価、さんえい出版、(1990), 69.
- 腐食防食協会編：コロージョンエンジニアリング、腐食防食協会、(1991), 217.
- R. Baboian (Ed.) : *Corrosion Tests and Standards : Application and Interpretation*, ASTM, (1995).
- 軽金属学会表面技術部会：軽金属学会第 82 回春期大会講演概要、(1992), 251.
- JIS H 8711-1990.
- 小島 陽、高橋恒夫：軽金属、26 (1976), 473.
- 大西忠一：軽金属、34 (1984), 132.
- 柴田俊夫：アルミニウムの腐食・防食技術、軽金属学会、(1985), 1.
- JIS H 0521-1996.
- JIS Z 2371-1994.
- 軽金属学会表面処理部会編：アルミニウム及びアルミニウム合金の電気化学的分極測定、軽金属学会、(1985).
- 小山 浩：防食技術、31 (1982), 34.
- JASO M 610-92.
- Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai and T. Fujiyoshi : SAE Tech. Paper, No. 870180, (1987).

- 19) Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, M. Mori,
S. Yamauchi and K. Namba : SAE Tech. Paper,
No. 930149, (1993).
- 20) ASTM D 1384-87.
- 21) 伊藤章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出男,
瀧川 淳 : 軽金属, 44 (1994), 246.
- 22) J. J. Garcia and D. J. Twichell : SAE VTMS,
No. 954033, (1995).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-455)

住友軽金属技報 第38巻 第2号 (1997) 177-190

技術資料

アルミニウムの熱処理

内田秀俊 吉田英雄

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 177-190

Heat Treatment of Aluminium Alloys

Hidetoshi Uchida and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

アルミニウムの熱処理*

内田秀俊** 吉田英雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 38, No. 2 (1997), pp. 177-190

Heat Treatment of Aluminium Alloys

Hidetoshi Uchida and Hideo Yoshida

Aluminium and aluminium alloys need proper heat treatment to obtain required properties. In this review, standards for heat treatment of aluminium alloys are introduced and the significance of the heat treatment is described. New heat treatments, such as retrogression and reaging (RRA) and thermomechanical treatment (TMT) for aircraft, have been developed. The RRA process improves the resistance of stress corrosion cracking in high strength 7XXX alloys which have the same strength of T6 temper. The TMT process in which fine grain microstructures are achieved on some aluminium alloys improves strength, fracture toughness, fatigue properties and corrosion resistance. Finally recent industrial equipments for the heat treatment are introduced.

1. はじめに

工業用アルミニウム合金展伸材は、各種の熱処理を経て製品となる場合が多い。すなわち展伸材は、一般に鋳塊の均質化処理、熱間加工、冷間加工、最終焼なまし(焼鈍)あるいは焼入れ焼戻しにより、所定の性能を有した工業製品となる。これらの熱処理が正しく行われないと、強度が不適切であったり、加工性や耐食性の劣化等、所定の性能が得られないことになる。

ここでは、まずアルミニウム合金の製造に必要な各種の熱処理規格及びその製造条件について述べる。さらに航空機用アルミニウム合金の開発で発展してきた加工熱処理法や熱処理炉の現状についても簡単に触れる。熱処理による金属組織の変化の詳細については著者らの文献を参考にされたい¹⁾。

2. 調質と質別記号

2.1 各種規格

アルミニウム及びアルミニウム合金は、冷間加工度、熱処理条件によって強度、耐食性、その他の諸特性が大きく変化する。このように製造過程における条件の違いによって必要な材料特性を得ることを調質といい、その

機械的性質の区分を質別という。合金と調質が組合わされて初めてその特性が明確になる。

代表的な材料・調質に対する規格を表1に示す。規格により製品形状によって規格番号をまとめている場合(JIS, ASTM等)や主要材質ごとにそれぞれ規格番号が異なる場合(AMS等)がある。

またMIL-Handbook²⁾やAA(Aluminum Association)のAluminum Standards and Data³⁾にもいくつかの材質について材料規格が紹介されている。

さらに、厳密な材料特性と品質保証が要求される航空機用材料は、その熱処理条件や方法が規定されている。

2.2 調質記号

アルミニウム合金の調質は、ANSI(American National Standard Institute) H 35.1を基にしており、JIS-H-0001にも規定されている。

ここでは、基本的な調質記号と特殊な調質記号の一部に関して述べる。

アルミニウムもしくはアルミニウム合金の質別記号は鋳塊を除いた全ての製品形状(展伸材や鋳物)に対して使用される。JISでは質別記号を合金、製品形状に引き続き示し、ハイフンで区別される^{4) 5) 6)}。

基本的な質別記号はその頭文字で示され、さらに細かく区分された熱処理・加工条件及びその程度を1桁もしくはそれ以上数字で示す。

(1) 基本的な質別記号

基本的な質別記号は以下の様に区分される。

* 主要部を軽金属(1995.1)の連載講座に掲載

** 研究開発センター第一部

*** 研究開発センター第一部、工学博士

表1 代表的な材料規格とその規格番号

規格(略称)	JIS	ASTM	QQ	AMS
(正式名称)	日本工業規格	American Society for Testing and Materials	Federal Specification	Aerospace Material Specification
板及び条	H4000	B209	QQ-A-250	各材質ごとに規定
棒及び線	H4040	B221, B211	QQ-A-200, QQ-A-225	同上
継目無管	H4080	B210, B221, B234 B241, B345, B404 B483, B491	QQ-A-200, WW-T-700	同上
溶接管	H4090	B313, B547	—	—
押出型材	H4100	B221	—	各材質ごとに規定
鍛造品	H4140	B247	QQ-A-367	同上
鋳物	H5202	B26, B108, B618, B686	—	—
ダイカスト	H5302	B85	—	各材質ごとに規定

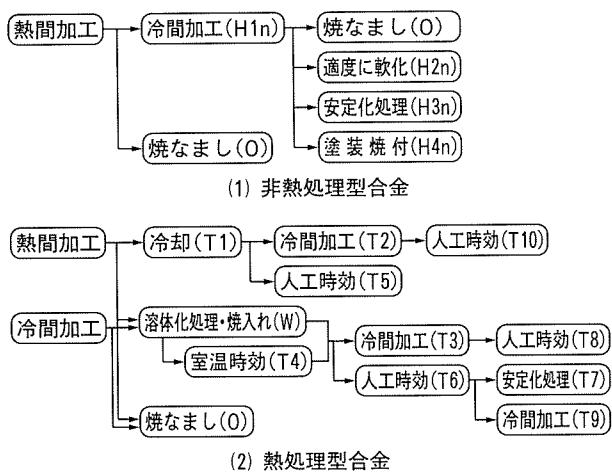


図1 アルミニウム合金の製造条件と調質記号

F: 製造のままのもの。機械的性質に制限を設けない。

O: 焼なましたもの。最も柔らかい状態を得るよう
に焼なましたもの。

H: 冷間加工したもの。(展伸材のみに使用)

W: 溶体化処理したもの。(焼入れ後の時間を示す数
字が附加されることがある) 溶体化処理、焼入れ後
の室温において機械的性質が不安定な状態を示す。

T: 溶体化処理もしくは高温加工後に冷却したもの。

(2) 細分化された質別記号

調質を区分する際に、まず非熱処理型合金と熱処理型合金に区別する。図1に製造条件と調質の関係を示す。非熱処理型合金は、主に冷間加工度の調節によって強度を得るタイプの合金で1000, 3000, 4000, 5000系合金がこれに相当する。この合金系では、F, O, Hのいずれかを頭文字とした調質を用い、一般的にはWやTは用いない。

表2 H及びTを頭文字とした調質の基本分類

調質	意味
H 1 n	加工硬化だけのもの
H 2 n	加工硬化後、適度に軟化処理したもの
H 3 n	加工硬化後、安定化処理したもの
H 4 n	加工硬化後、塗装工程により多少軟化したもの
T 1	高温加工から冷却後自然時効させたもの
T 2	高温加工から冷却後冷間加工を行い自然時効させたもの
T 3	溶体化処理後焼入れし、冷間加工を行い更に自然時効させたもの
T 4	溶体化処理後焼入れし、自然時効させたもの
T 5	高温加工から冷却後人工時効硬化処理したもの
T 6	溶体化処理後焼入れし、人工時効硬化処理したもの
T 7	溶体化処理後焼入れし、過時効処理したもの
T 8	溶体化処理後焼入れし冷間加工を行い、更に人工時効硬化処理したもの
T 9	溶体化処理後焼入れし人工時効硬化処理を行い、更に冷間加工したもの
T10	高温加工から冷却後冷間加工を行い、更に人工時効硬化処理したもの

Hを頭文字とする調質は、その後に2桁の数字で示される記号が一般的で、その1桁目(1~4)は表2に示す4通りに分けられる。

2桁目の数字(n: 1~9)は、強度の程度を示し、数字が大きいほど強度の高い調質である。断面減少率約75%の冷間加工を施したときの強度を、H_8(硬質)で示し、O材との中間の引張強さをH_4(1/2硬質)で表す。その間の数字も、引張強さを基準として1~8の数字で分類している。また断面減少率約75%以上の冷間加工を施し、H_8より10MPa以上の引張強さを有するときの調質を、H_9(超硬質)で示す⁷⁾。

JIS規格では、2桁目の数字が同じ(H1n, H2n, H3n)であれば同じ規格値が用いられているが、実際にはH2nやH3nは、H1nに比べ耐力がやや低く伸びが

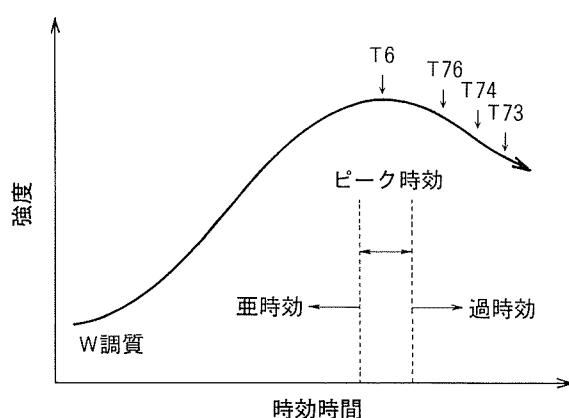


図2 7000系合金の人工時効による強度と調質の関係

表3 残留応力除去方法との調質記号

記号	適用製品	方法	加工度(%)	矯正*
TX51	プレート	引張	1.5~3	なし
	圧延, 抽伸棒	引張	1~3	なし
	型, リング鍛造	引張	1~3	なし
TX510	押出し棒, 形材, 管	引張	1~3	なし
	抽伸管	引張	0.5~3	なし
TX511	押出し棒, 形材, 管	引張	1~3	可
	抽伸管	引張	0.5~3	可
TX52	--	圧縮	1~5	--
TX54	型鍛造	仕上げの型により再度冷間鍛造		

* 残留応力除去後の矯正を示す。-- : 規定なし

大きくなる。

これに対して熱処理型合金は、熱処理によるGPゾーンや微細析出物によって強度を得るタイプの合金で、2000, 6000, 7000系合金がこれに相当する。この合金系では、F, O, W, Tのいずれかを頭文字とした調質を用いる。Hは一般的には使用しないがリベットや導電用材料として一部に規格化されている。

Tを頭文字とする調質は、表2に示す10通りに細分される。

T7調質は、T73, T74(旧T736), T76にさらに細分される。強度と調質の関係を図2に示す。一般的には、7の後の数字が小さいほど過時効が進行し、強度が低くなるが耐食性は優れる。

焼入れや高温加工後の冷却を行った材料は、歪や残留応力が生じる。このため、焼入れや高温加工後に行われる残留応力除去の方法が調質記号で規定されており表3に示す。例えば残留応力除去が行われた場合T351, T6510, T73511等の調質記号として示される。

(3) 特殊な調質記号

その他、特殊な調質記号を表4に示す^{3) 4)}。

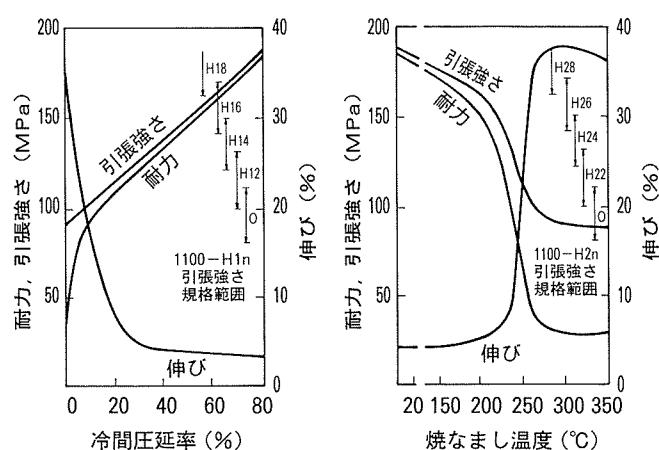
表4 特殊な調質記号

調質記号	意味・特徴
H111	焼なまし後わずかに冷間加工(圧延または矯正)したもの
H112	熱間加工から得られた製品で、機械的性質の規定があるもの
H114	O材をエンボス加工したもの
H116	圧延と熱処理の組み合わせにより応力腐食割れ、剥離腐食性を改善したもの
H_95	H_9材をエンボス加工したもの
H_4	エンボス加工したもの。強度を示す2桁目の数字が1つ大きくなり末尾に4を追加する。 (例えば、H14→H154, H22→H234, H38→H394)
H343(H323)	H34(H32)の応力腐食割れ性を改善したもの
T31,36,37,39	それぞれ1%, 6%, 7~8%, 9~13%の加工度によるT3調質
T81,86,87,89	それぞれT31, 36, 37, 39を人工時効したもの
T41,61	高温水焼入れしたT4(T6)
T42,62,7_2	ユーザーによって行われる熱処理を規定したもの
T77	T6の強度とT76の耐食性を兼ね合わせたもの

3. 冷間加工と軟化処理

3.1 加工硬化と回復・再結晶

アルミニウム及びアルミニウム合金は、一般に冷間加工を行うと加工硬化を生じる。これに対し、高純度アルミニウムあるいはAl-Fe系合金等では、冷間加工を行っても強度が上昇せず加工軟化現象を生じる場合がある。これはマトリックス中の不純物濃度と関連していると考えられている⁵⁾。しかしながら、一般の工業用アルミニウム材料では冷間加工により加工硬化が生じ、強度を高めることができる。図3(a)は純アルミニウム1100-O材の冷間圧延率と引張特性の関係を示す⁵⁾。加工硬化の程度は冷間加工度に比例して上昇する。図3(a)にはO, H1n材の引張強さの規格範囲も併せて示す。こ



(a) 冷間加工率と引張特性の関係

(b) 焼なまし温度と引張特性の関係

図3 純アルミニウムの冷間加工率、焼なまし温度と引張特性⁶⁾

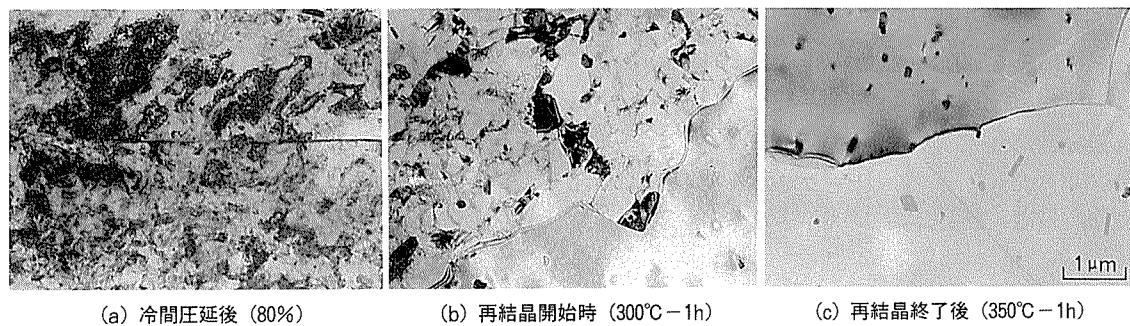
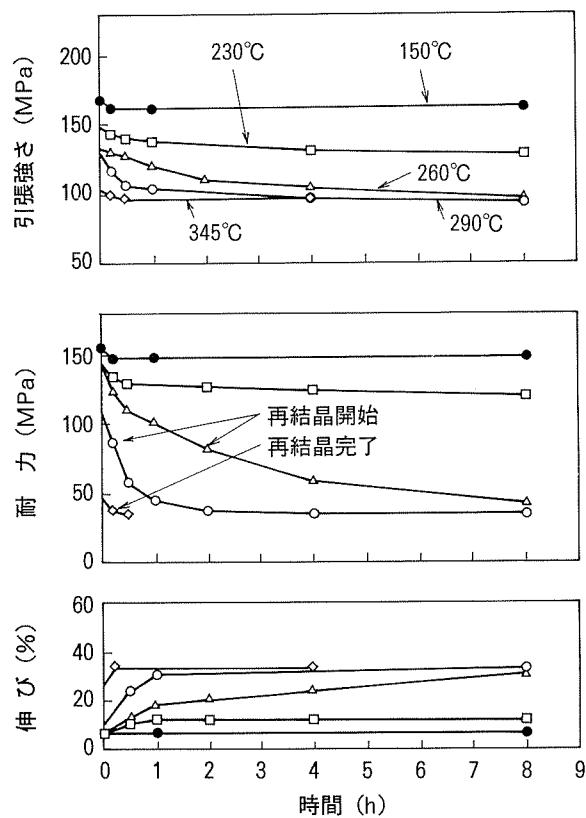
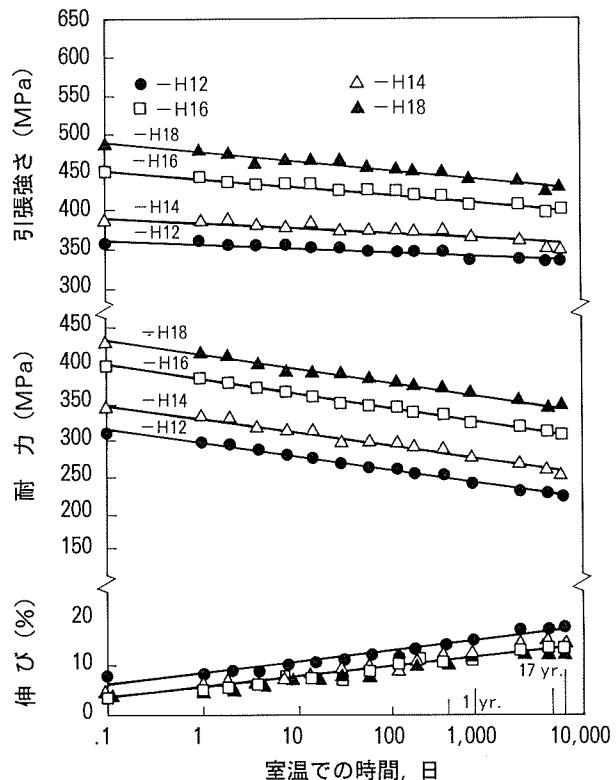


図4 5182合金の冷間圧延後及び再結晶開始、終了後のTEM組織

図5 1100-H18板材の等温焼なまし曲線⁹⁾

のように強度を高めた材料を、焼なましすると強度は低下する。1100-H18材を焼なまし温度を変えて引張特性を調べたのが図3(b)である⁵⁾。焼なまし温度が高くなるにつれて、強度が低下し、伸びが向上する。この図にはO, H2n材の引張強さの規格範囲も示す。焼なまし温度が上昇すると、冷間加工で導入された転位組織が再配列しセル組織、さらに亜結晶粒組織が形成される。これが回復といわれる段階である。さらに高温になると元の結晶粒界や剪断帶あるいは第二相粒子近傍で元の結晶粒と結晶方位の異なる新たな結晶粒が形成される再結晶段階となる。再結晶が開始されると引張強さは急激に低下し、一定の強度で安定となり再結晶が終了する。さらに高温に加熱されると二次再結晶を生じて結晶粒が粗

図6 Al-6%Mg合金の冷間圧延後の時効軟化¹²⁾

大化する。図4は5182合金板の冷間圧延のまま、再結晶開始及び終了時の電子顕微鏡組織である。冷間圧延での転位の集積した組織が亜結晶組織さらに完全な再結晶組織に移行する様子がわかる。図5は1100-H18板材の等温焼鈍曲線である⁹⁾。再結晶は熱活性で生じ、再結晶速度は焼なまし温度に依存する。再結晶の分類及び機構の詳細については文献等を参照されたい^{10) 11)}。

3.2 安定化処理

加工硬化させたAl-Mg系合金は室温で放置しておくと、時効時間とともに強度が低下する「時効軟化」が生じる問題がある。この時効軟化の程度は冷間加工度やマグネシウム量が増加すると増大する。図6は冷間加工したAl-6%Mg合金板の時効軟化を示す¹²⁾。工業製品としては強度を保証するために、あらかじめこの経時

表5 アルミニウム合金の時効析出により生成するゾーン及び相

合金系	GPゾーン	中間相	平衡相
Al-Cu	GP(1), Cu 1 原子層 GP(2)あるいは θ'' Al 3 原子層をはさんだ Cu 2 原子層 整合, 板状, {100} _a 面上	θ' -CuAl ₂ , 正方晶 半整合, 板状 {100} _a 面上	θ -CuAl ₂ , 体心正方晶 非整合
Al-Cu-Mg	GPB(Cu,Mg)ゾーン $<100>_a$ 方向のロッド状	S'-Al ₂ CuMg, 斜方晶 半整合, ラス状 {210} _a 面上 $<001>_a$ 方向	S-Al ₂ CuMg, 斜方晶 非整合
Al-Mg-Si	針状 GP ゾーン $<100>_a$ に平行	β' -Mg ₂ Si, 六方晶 半整合, ロッド状 $<100>_a$ 方向 (001) _{β} //(100) _a , [100] _{β} //[011] _a	β -Mg ₂ Si, 面心立方晶 {100} _a 面上, 小板状 (001) _{β} //(100) _a , [110] _{β} //[100] _a
Al-Zn-Mg	球状 GP ゾーン 整合, 2種類のゾーン	η' -MgZn ₂ , 六方晶 (0001) _{η} //(111) _a [1120] _{η} //[112] _a	η -MgZn ₂ , 六方晶 T-Mg ₃₂ (Al,Zn) ₄₉ (190°C以上)

表6 代表的なアルミニウム合金の溶体化処理温度と溶融温度範囲¹²⁾

合金	溶体化処理温度(°C)	溶融温度範囲*(°C)
2011	525	535-641
2014	500	507-638
2017	500	513-641
2024	495	502-638
2219	535	543-643
6N01	530	615-652
6061	530	582-652
6063	520	616-654
6262	540	582-652
7003	450	615-650
7N01	450	604-643
7050	475	488-635
7075	480	532-635
7475	515	538-635

* 均質化熱処理後展伸加工した材料の溶融温度範囲

変化を防止する必要がある。このため 120~175°C にあらかじめ加熱することで、若干の強度低下を生じるが経時変化を防ぐことができる。この調質は H 3 n で表示され、マグネシウムを含む 3000 系及び 5000 系に適用される。

4. 溶体化処理・焼入れと時効処理

4.1 時効析出の機構

熱処理型(析出硬化型)アルミニウム合金は、強度を高めるために溶体化処理・焼入れ後、室温時効処理あるいは人工時効処理を施す。

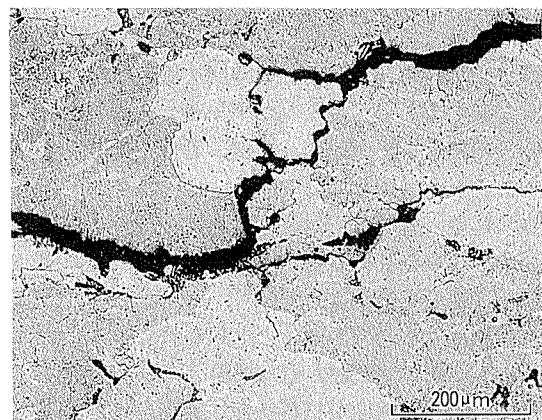


図7 2014 鍛造品の焼き割れ後の断面組織

どのような析出物がどのような分布、速度で形成されるかは、合金組成、微量元素、熱処理条件(特に焼入れ速度や時効温度と時間)、時効前の塑性加工量によって大きく影響される。また GP ゾーンや中間相の強度に及ぼす影響も合金系によって違がある。代表的な熱処理型アルミニウム合金とその主な強化機構に作用する GP ゾーンや中間相、平衡相を表5に示す¹³⁾。

4.2 溶体化処理

溶体化処理は、合金成分に含まれる溶質原子を最大限に固溶させるために高温かつ長時間で行われる。代表的な合金の溶体化処理温度と溶融温度範囲を表6に示す¹³⁾。溶体化処理温度は、高すぎると共晶融解が起こり、低すぎると固溶が不十分となるため、合金の溶質原子の固溶温度と共晶温度の間で条件が選ばれる。

溶体化処理温度が高すぎると一部に共晶融解が発生することがある。共晶融解が起こった材料は、図7に示す

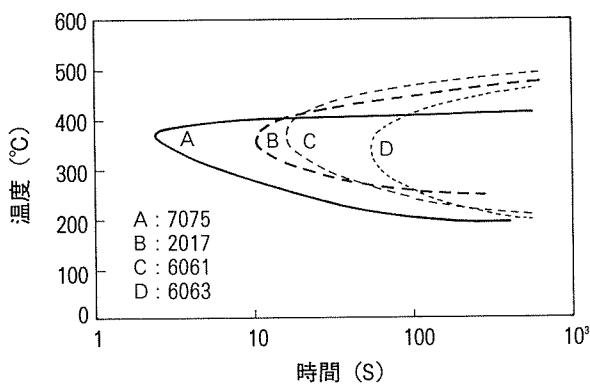


図8 代表的なアルミニウム合金のT-T-P曲線
(最大強度の95%)¹⁴⁾

のような焼入れ時の割れを生じたり、強度、延性、靭性が著しく低下する。

4.3 焼入れ処理

焼入れ処理は、溶体化処理によって固溶した状態を急速によって室温まで強制的に凍結し、過飽和固溶体を得るために行われる。従って焼入れ処理に際しては、冷却速度が十分であること、焼入れ遅れのないように加熱炉の取り出しから焼入れまでの時間を出来るだけ短くすることが必要である。焼入れが不十分であると固溶した溶質原子の粒界析出が起こり強度、延性を低下させことがある。

さらに焼入れでは、過飽和固溶体を得るだけでなく、高温での高い空孔密度もある程度凍結してその後の低温での拡散速度を増加させ、GPゾーン形成や中間相の析出を促進させる効果があるともいわれている。

4.3.1 焼入れ感受性 (C曲線)

一般に焼入れ速度が材料特性に影響を与えるやすいものを「焼入れ感受性が高い(敏感である)」もしくは「焼入れ性が悪い」と表現される。図8に代表的な熱処理合金のT-T-P曲線を示す¹⁴⁾。この図は温度、時間をパラメーターとして水冷の95%の強度が得られる条件を示したもので、曲線の形状からC曲線とも呼ばれる。曲線のノーズが左にある材料ほど焼入れ感受性が高いことを示している。この図より焼入れ感受性は7075>2017>6061>6063の順に低下することがわかる。

特に焼入れ感受性の高い材料は、強度、延性が十分得られていても冷却速度が遅くなると靭性が低下することがある。図9に7075合金の水冷と温水焼入れの場合の引裂き強度の違いを示す⁹⁾。水冷に比べ、温水焼入れの場合は靭性が約20%の低下している。このような結果を踏まえて航空機用の熱処理規格には焼入れ後の水温が38°C以下であることを規定している。

4.3.2 プレス焼入れ

焼入れ感受性の鈍い材料は、熱間加工後に空冷程度の冷却速度で十分な強度が得られる。特に押出し加工において、その押出し温度は、固溶限より低いが、加工によ

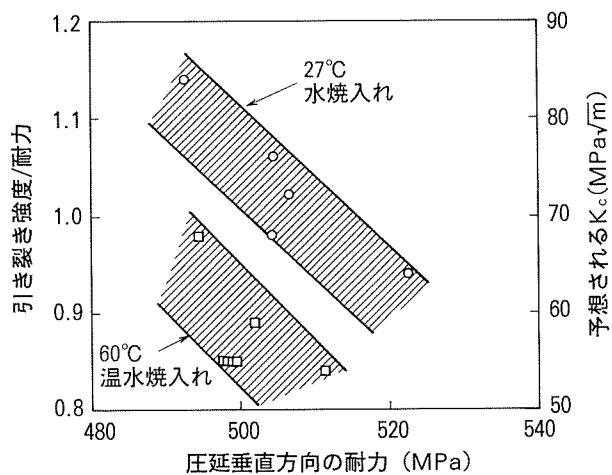
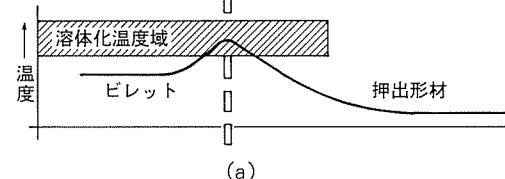
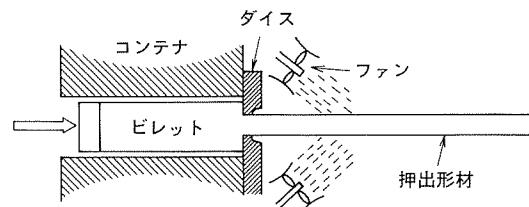


図9 7075合金の引裂き強度と耐力の比に及ぼす
焼入れ水温度の影響⁹⁾



(a)

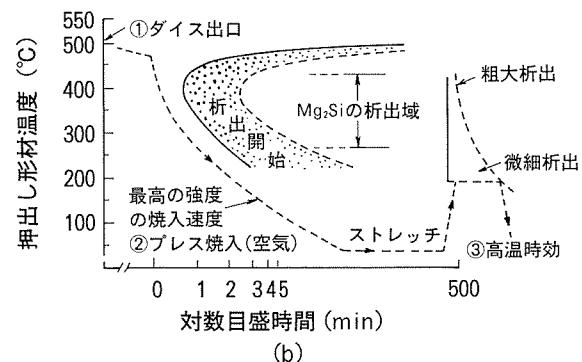


図10 プレス熱処理の模式図¹³⁾
(a) プレス熱処理と温度分布
(b) 6063合金のプレス熱処理サイクル

る発熱によって溶体化処理温度域に加熱されるため析出物の固溶が起こる。ただし押出し加工は、比較的短時間で行われるため、押出し前の析出状態が最終強度に影響する。つまり、押出し前の均質化処理からの冷却や、押出し温度への加熱を速やかに行うことによって析出物の凝集粗大化を防ぎ、押出し加工の短時間加熱によって十分な固溶状態が得られるようにする必要がある。図10に

6063合金の押出し加工時の熱処理サイクルを示す¹³⁾。押出しの加熱により十分な固溶体が得られるような均質化処理後の冷却、押出し条件を選び、押出し後の冷却をC曲線のノーズに影響されない速度で行えば十分な強度が得られる。6061合金の場合、6063合金より焼入れ感受性が高いため押出し材がダイスを出た直後に水冷する、いわゆるダイクエンチを行う必要がある。このようなプレス焼入れによる製品は、押出し後に正規の溶体化処理、焼入れする材料に比べ、結晶粒が細かく添加元素によっては、纖維状組織となりやすく、ダイクエンチにより過飽和固溶体が十分に凍結できれば強度的に優れた特性が得られる。

4.3.3 焼入れのシミュレーション

焼入れ後の材料特性を予測する際に、冷却速度が一定でない場合、その平均冷却速度だけでは不正確である。この様な場合の評価を行うためにEvankoらは、焼入れ因子による解析を試みている^{9) 15)}。冷却中の析出挙動は、焼入れ因子 τ によって表現し以下のように定義している。

$$\tau = \int C_t^{-1} dt$$

ここで t は時間、 C_t は図11のC曲線から得られる各温度での臨界時間である。この積分によって、焼入れの冷却過程でどの程度の変化が起こったかを予想することができる。 $\tau=1$ の場合は、各温度での臨界時間は、C曲線上の値にならないが総合的に判断してC曲線で示される特性になると予想される。

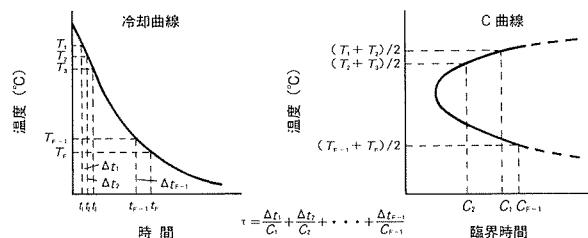


図11 C曲線と冷却曲線による焼入れ因子(τ)の計算方法^{14) 15)}

4.4 時効処理

溶体化処理、焼入れによって得られた過飽和固溶体は、焼入れ直後では高い強度を有しない。この状態から室温時効も含めた時効硬化処理によって必要な強度を得ることができる。

4.4.1 室温時効

室温時効硬化は、全ての熱処理型合金について観察でき、自然時効、低温時効と表現されることもある。代表的な合金の室温時効硬化曲線を図12に示す¹³⁾。2000系や6000系合金は、4~14日でほぼ安定した強度に達するのに対して、7000系合金は数年に渡り室温時効硬化が進行する。このため7000系合金では一般的にT4調質を使用せずW調質で表現することが多い。

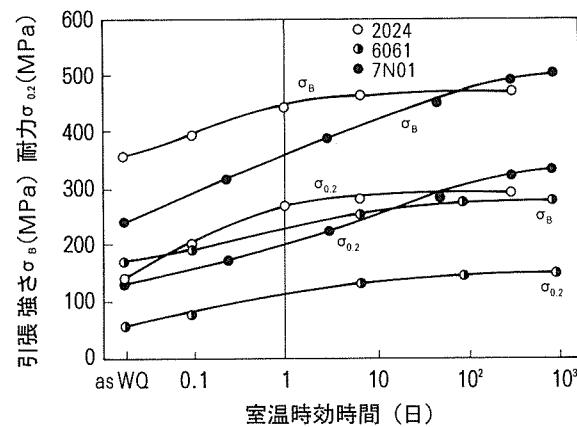


図12 2024, 6061, 7N01合金の室温時効曲線¹³⁾

2000系合金は、室温時効によってかなりの強度が得られ、高温時効による強度の向上は耐力では顕著だが、引張強さの増加はわずかである。また室温時効ままの方が韌性や疲労強度が優れる特性をもつたため、T4やT3調質で使用されることが多い。

4.4.2 高温時効

高温時効とは、室温時効後もしくは焼入れ後すぐに100~200°Cの熱処理を行うことで人工時効もしくは焼戻しとも呼ばれる。

図13に2014合金と6061合金の人工時効曲線を示す¹⁴⁾。一般に低温で長時間の高温時効処理の方が強度に優れるが、工業的には好ましくないため、2000系合金は、約190°C、6000系合金は約175°Cで時効処理される。図14はAl-1.2%Si-0.5%Mg合金の時効温度と析出組織である。時効温度が高温になるほど析出物が粗大化する。図15に6010合金の高温時効条件と耐力の関係を示す⁹⁾。この図からも200°C以上の時効では、高い強度が得られないことが分かる。

7000系合金は他の熱処理型合金に比べ比較的低い約120~160°Cで時効処理されることが多い。

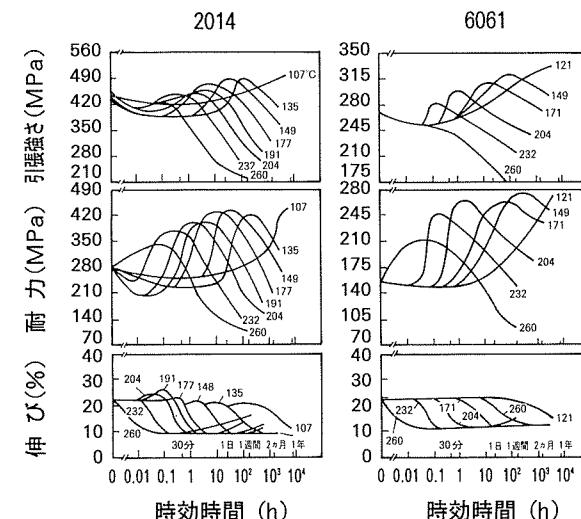


図13 2014, 6061合金の人工時効曲線¹⁴⁾

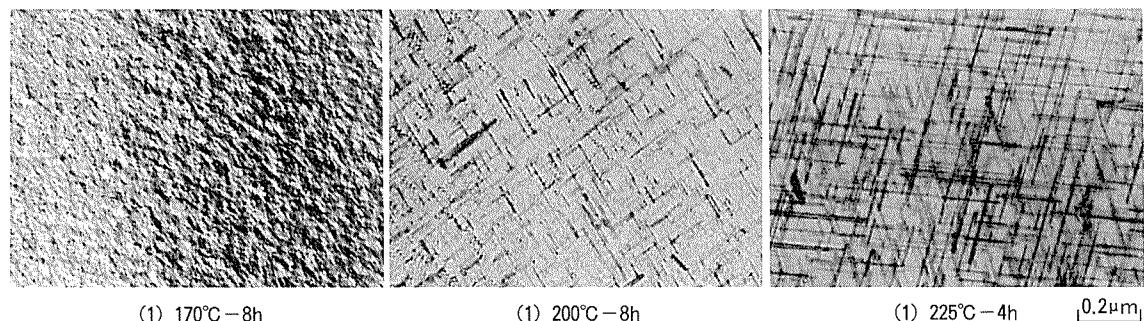
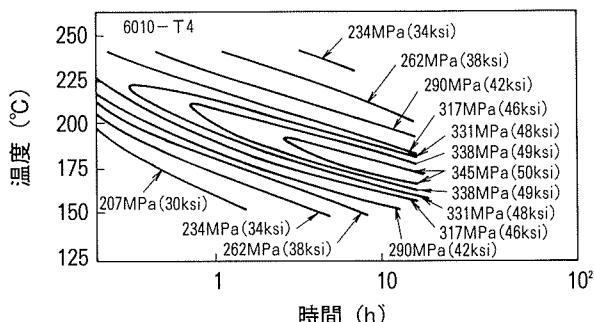


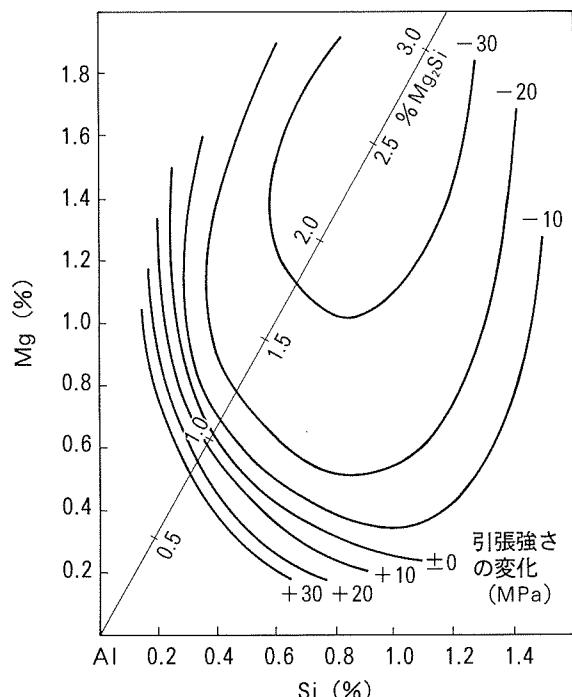
図14 Al-1.2%Si-0.5%Mg合金の時効温度と析出組織

図15 6010合金の人工時効条件と耐力の関係(L方向)⁹⁾

4.4.3 二段時効

6000系合金では、主要成分であるマグネシウム、ケイ素の量によって室温時効を行った後、高温時効する方が焼入れ直後に行うより強度が優れることがある。図16にマグネシウム、ケイ素量と高温時効後の引張強さに及ぼす室温時効の影響を示す¹⁾。過剰ケイ素や過剰マグネシウムに影響されるがMg₂Siが0.9wt%以下では、室温時効によって高温時効後の引張強さは改善される。これを室温時効による正の効果と呼ばれ6063合金等がこの合金成分に相当する。これに対して6061合金の室温時効は負の効果に作用し、焼入れ直後に高温時効を行った方が強度に優れる。このような時効処理は、二段時効と呼ばれる。

このように焼入れ後の室温時効と高温時効の組み合わせによる二段時効の研究はこれまでに多くなされ、実用化されている。7000系合金では、高温時効前に室温時効時間が長いほど強度が高くなる。また高温時効処理を行う時に、室温時効時間が短すぎたり高温時効の加熱が急速であると粗大な不均一な析出が起こり強度低下の原因となることがある。工業的には長期間の室温時効は好ましくないので100~120°Cで一段目の高温時効を行ってから150°C以上の高温時効を行うことが多い。また最近では自動車のボディパネルのアルミ化において、170°Cあるいはそれ以下で短時間加熱で耐力が増加する合金あるいは熱処理法が求められている。このため6000系

図16 Al-Mg-Si合金の高温時効後の引張強さに及ぼす室温予備時効の影響¹⁾

合金の高温時効速度を速める研究が注目を浴びており、二段時効に関する研究も再び活発化してきている^{16) 17)}。

4.4.4 耐食性向上のための熱処理

二段時効を含めて高温時効により材料特性は、連続的に変化する。しかしそれぞれの特性が最も優れる条件が異なるため、材料の用途によって高温時効条件を選択する必要がある。その最も一般的な例として7000系合金のT7調質があげられる。強度的にはT6調質が最も優れるが応力腐食割れや剥離腐食性が劣るため、目的に応じて過時効により耐食性を改善できる。図17に7075, 7178合金の高温時効条件による強度と応力腐食割れの関係を示す^{1) 9)}。7075合金では、T76で10%, T73で15%の耐力の低下が見られるが、耐応力腐食割れ性は確実に向上している。

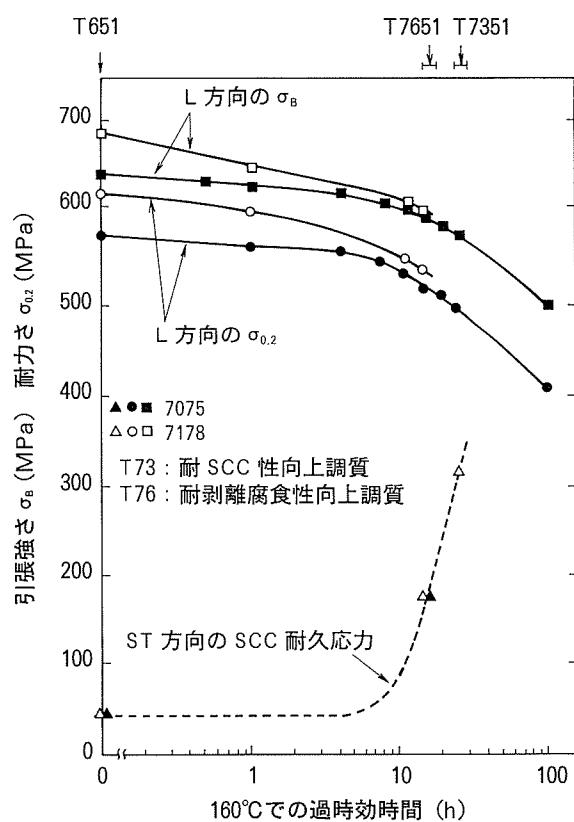


図17 7075 及び 7178 合金の強度及び耐 SCC 性に及ぼす過時効条件の影響^{1) 9)}

この過時効と応力腐食割れの関係は導電率測定によって判断される場合がある¹⁸⁾。表7に7050-T7合金の材料規格を示す³⁾。応力腐食割れや剥離腐食の程度もそれぞれ規定されているが導電率も基準としており、導電率が基準値未満の場合でも耐力との関係より規格を満足する条件が定められている(耐力の上限、SCF(応力腐食割れ感受性因子)、表7参照)。

また近年、RRA(Retrogression and Reaging)処理による応力腐食割れの改善を行ったT77調質が最新の民間航空機B777に実用化され注目されている。この処理は、図18に示す様にT6調質後に171~260°Cで短時

間の処理を行い、さらにT6調質と同等の高温時効を行う三段時効によるものである^{19)~22)}。この処理によって強度はT6相当で、T74~T76と同程度の応力腐食割れ性を実現している。図19は7150-T6及びRRA処理後のTEM組織である。結晶粒界での析出状態が大きく変化している。

4.4.5 冷間加工の効果

2000系合金(2024, 2124, 2219)は焼入れ後、冷間加工を行うと高い強度が得られる。図20は2024合金のT6とT81(1.5%引張)のTEM組織である⁹⁾。冷間加工を付加することにより析出が均一になる。通常、冷間加工は引張矯正機(ストレッチャー)で行い、2024-T3で1~2%, T361で5~6%の永久ひずみを与える。

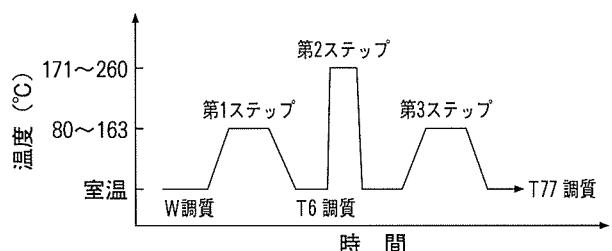


図18 RRA処理条件の概要

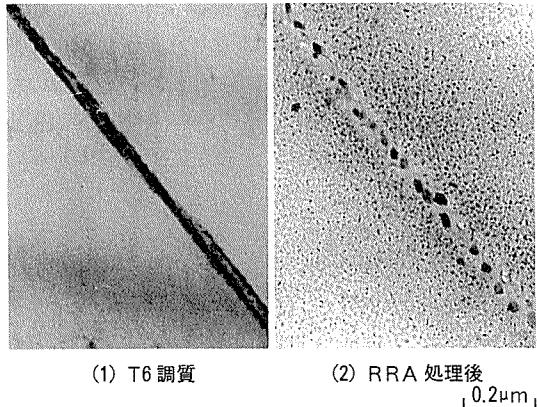


図19 7150-T6 及び RRA 処理後の TEM 組織

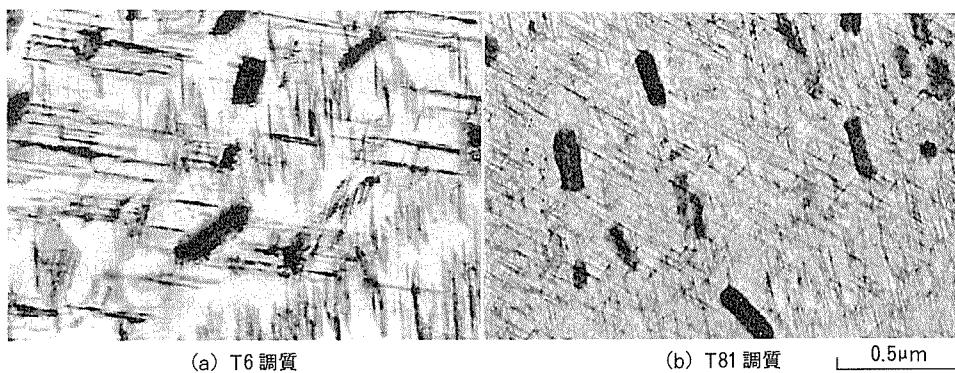
表7 7050-T7合金の材料規格(押出し材)

調質	引張強さ(MPa)	耐力(MPa)	伸び(%)	剥離腐食	応力腐食割れ(MPa)	導電率(%IACS)
T73511	≥483	≥414	≥8	規定なし	≥75%RLYS (≥310)	≥41.0 40.0~40.9 (耐力≤476MPa)
T74511	≥503	≥434	≥7	≥EB	≥241	≥38.0 (SCF≤32.0)
T76511	≥531	≥469	≥7	≥EB	≥117	≥39.0 37.0~39.0 (SCF≤39.0)

RLYS (Registered Longitudinal Yield Strength) : L方向耐力

SCF (Stress Corrosion Susceptibility Factor, 応力腐食割れ感受性因子) : (耐力, MPa)/6.9-(導電率, %IACS)

EB (Exfoliation B (Moderate) Level) : 並みの剥離腐食性

図20 2024合金のT6, T81のTEM組織⁹⁾

2324-T39では約10%の冷間圧延を行い、さらに引張矯正により応力除去する。2000系合金では冷間加工の有無にかかわらず人工時効により韌性や疲労強度が低下する。

7000系合金では冷間加工して160°Cで時効するとむしろ強度が低下する。冷間加工で導入された転位が η' 相の不均一析出を促進するからと考えられている。

5. 性能向上のための熱処理

5.1 鋸塊の熱処理

鋸塊熱処理は均質化処理とかソーキングあるいは予備加熱と呼ばれている。この熱処理には主に3つの役割がある^{11) 13)}。第1に凝固によって生じたミクロ偏析の均質化、第2に凝固によって生じた過飽和固溶元素の析出、第3に凝固によって形成された準安定相の平衡相への変化である。

(1) ミクロ偏析の均質化

鋸造のままではデンドライトセル境界に共晶成分の溶質原子が濃化しているが、高温での均質化処理によりマトリックス中へ主要成分元素が拡散して成分の均質化が生じる。デンドライトセルサイズやセル境界の厚みは鋸造時の凝固速度で決まる。セルサイズが小さくなれば、拡散が容易で均質化に要する時間は短くなる。鋸造時の凝固速度を大きくし、かつ均質化処理を行うことにより、熱間の変形能を大きく向上させることが可能となる。

(2) 過飽和固溶元素の析出

鉄、マンガン、クロム、ジルコニウムなどの遷移元素は凝固速度が大きい場合には平衡濃度以上に固溶される。これらの元素は、通常の均質化温度ではアルミニウムと金属間化合物を形成して析出する。これらの金属間化合物の分散状態は、加工後の金属組織を変化させ機械的性質に大きな影響を与える。このため、遷移金属の析出挙動を把握することは工業的に重要である。

(3) 準安定相の相変化

凝固時に生じた準安定相は、均質化処理時に相変化する。Al-Fe合金のDC鋸塊では鋸造時に生成した準安

定相の Al_6Fe や Al_mFe は、加熱温度が高くなるにつれて分断され、母相へ固溶し、一方、デンドライト境界や結晶粒界に、あるいは準安定相と母相との界面に、 Al_3Fe が生成する。 Al_6Fe が存在するとアルマイ特処理した時、自然発色により黒くなるが、 Al_3Fe が存在すると乳白色になるため、Al-Fe系合金を建材パネルとして用いる時には、鋸造の凝固速度や鋸塊の熱処理温度の管理が重要となる。

その他、鋸塊の加熱時には、低融点の共晶化合物が存在すると、共晶融解を生じることがある。また、高純度アルミニウムの鋸塊を高温加熱すると鋸塊に固溶していた水素が粒界に拡散して、キャビティを形成することがある。このような欠陥はその後の熱間圧延での割れや焼鈍でのふくれの原因になりやすいので、鋸塊の水素量などの制御が必要である。

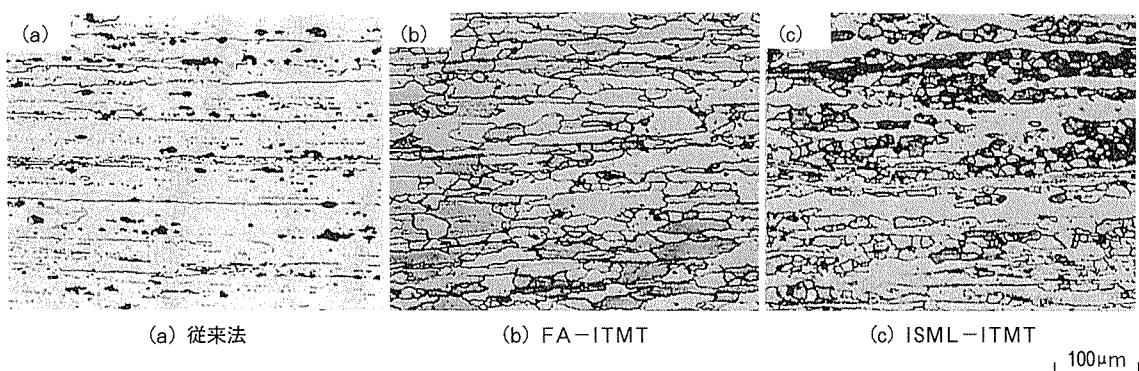
5.2 加工熱処理

展伸用アルミニウム合金においてはその機械的特性、たとえば強度、韌性、延性、疲労強度、耐応力腐食割れ性などを向上させるために各種の加工熱処理法が開発され用いられている²³⁾。歴史的にはアルミニウム合金の加工熱処理は、航空機の軽量化をはかり、かつ安全性を高めるために、高強度アルミニウム合金の強度、破壊韌性、疲労特性、耐応力腐食割れ性等を向上させるために開発された方法である。

これらの加工熱処理法は中間加工熱処理法 (ITMT : Intermediate Thermomechanical Treatment) と最終加工熱処理法 (FTMT : Final Thermomechanical Treatment) とに大別される。

5.2.1 中間加工熱処理法

中間加工熱処理法は、鋸塊の熱処理を制御して熱間圧延での組織を改善するものである。従来法では、熱間圧延後でも再結晶にくく、鋸造欠陥（不純物の偏析など）が結晶粒界に残存しやすいため、特に厚板材では、板厚方向の韌性が低いのが問題とされた。このため新しい二つの加工熱処理法が開発された。一つは、Russoらの方法で鋸塊を低温で熱処理した後、330°Cで温間加工を行い、その温度から急冷し、さらに高温へ急熱して再結晶

図21 7075合金厚板断面ミクロ組織に及ぼす加工プロセスの影響²⁶⁾

させる加工法である (ISML-ITMT)²⁴⁾。この処理により鋳造組織は完全に消失し、微細な再結晶粒が得られることが明らかになった。このようにして得られた圧延板を従来と同様な方法で熱間・冷間加工、熱処理すると、従来材より韌性・延性に優れた材料が得られた。また、Waldman らは鋳塊を高温で熱処理後炉冷し、温間加工→急熱再結晶というプロセスを開発し、同じような微細結晶組織を得ることに成功した (FA-ITMT)²⁵⁾。従来法とこれらの中間加工熱処理後の厚板の断面組織を比較したのが図21である²⁶⁾。Wert らは、この考え方を発展させ、さらに微細な再結晶粒を作ることに成功した。高強度アルミニウム合金の 7075、あるいはその不純物量を規制した 7475 合金で適切な加工熱処理を選べば、結晶粒径を 10μm にできることを明らかにした²⁷⁾。

5.2.2 最終加工熱処理

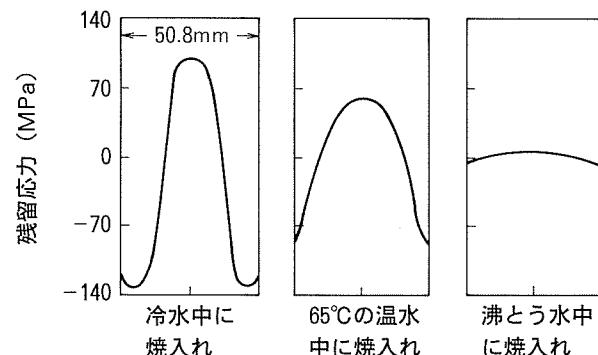
最終加工熱処理は熱間圧延板あるいは冷間圧延板の焼入れ後に加工と時効処理を施し、強度、延性、韌性等を改善する処理である。2000 系合金の最終加工熱処理には 2 種類ある。冷間圧延と低温時効を組み合わせたものと冷間から温間温度域での圧延と高温時効を組み合わせたものである。前者は延性及び韌性を保持したまま従来より高強度を得ること後者は強度及び対応力腐食割れ性の改善を目的としている²⁸⁾。

Ostermann²⁹⁾ や Russo²⁴⁾ ら 7000 系合金に最終加工熱処理を適用し、7075 合金を焼入れ後に冷間または温間加工で 10%以上の加工を行い、その後に低温あるいは高温時効することで、強度を維持したまま伸びや韌性、疲労強度あるいは耐応力腐食割れ性を改善した。

6. 热処理に伴う問題

6.1 焼入れ時の残留応力防止

熱処理型アルミニウム合金では、焼入れの際、非常に大きな残留応力が発生する。残留応力は、焼入れ後の切断き裂が発生したり、厚板の場合には、板端面に板面と平行に応力腐食割れが発生する原因となることがあります。この低減及び除去は重要である。残留応力は、材料

図22 7075-T6合金厚板の冷却媒の温度による
残留応力分布³⁰⁾

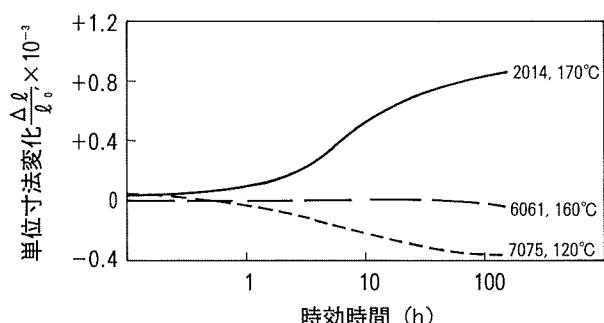
表面層の冷却速度が速く、中心部が遅い場合に発生するため、図22 のように、冷却媒の温度によって冷却速度を変えると、発生する応力の大きさや分布を変化させることができる³⁰⁾。冷却媒としては水が最も一般的であるが、型鍛造品のように断面形状が複雑な部材では、冷却媒に温水、油または PVA (ポバール), PEG (ポリエチレングリコール), PAG (ポリアルキレングリコール) などの水溶液を用いて冷却速度を緩めることが行われる。最近では、油に近い冷却能力を持ち、寿命、公害性などの性能の優れたポリマー液が開発実用化されている³¹⁾。

6.2 热処理の寸法変化

熱処理の際、単純な熱膨張以外に恒久的な膨張や収縮が発生する。これは主に、残留応力や再結晶、あるいは合金成分の固溶や析出によって起こる。

残留応力による寸法変化は、熱処理によって加工の際に導入された残留応力の解放や、焼入れの残留応力によって起こる。寸法変化の方向性は、加工の型、形状、製品の断面厚さ、焼入れ媒質、焼入れ方法などに大きく依存する。再結晶の際の寸法変化は、その前に行われた加工の種類や程度によって変化する。

固溶によりマトリックスの格子間隔を減少させるような合金成分は、一般的に長さを減少させる傾向を示す。

図23 2014, 6061, 7075 合金の時効硬化による寸法変化⁹⁾

そして、溶体化処理に続く析出処理で長さを増大させる。格子間隔に対する影響は、元素により異なり、その比率によっても大きく変化するが固溶及び析出による寸法変化には、本質的に方向性はない。

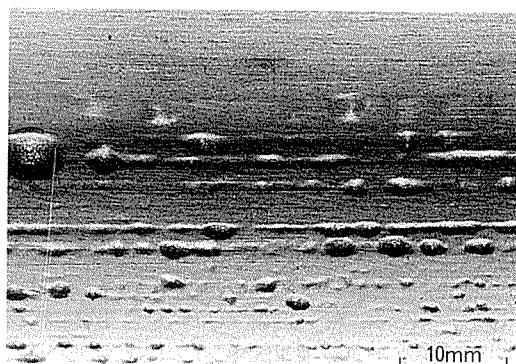
3種類の合金について、T6処理の際の析出熱処理に伴う寸法変化を図23に示す⁹⁾。銅を多量に含有する合金では、析出による寸法の増加が大きい。しかし、2014や2024合金の様なAl-Cu-Mg系合金では、マグネシウム量が増加するにつれ、寸法増加量は次第に減少する。Al-Mg-Si系の6061合金は、人工時効処理の際に寸法変化はほとんど見られないが、Al-Zn-Mg-Cu系の7075合金では逆に収縮が見られる。

このような寸法変化は、エンジンピストンの様に高温で使用し、かつ長期間にわたって寸法精度を維持しなければならない部品では、無視することができない。このような部品では、予め熱処理により寸法変化を最大限に起こさせ、実際の使用中にはほとんど寸法が変化しないようにする必要がある。このため、析出処理は十分高い温度で行われるが、製品の硬さと強度は、T6材に比べ低くなる。

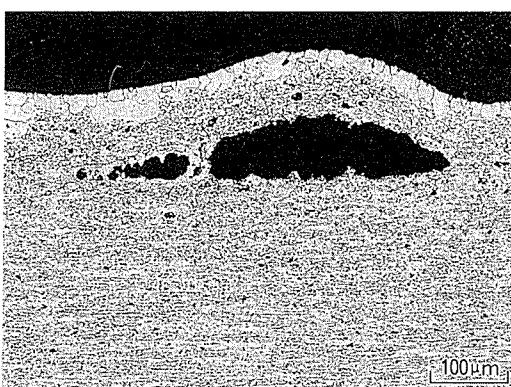
6.3 表面欠陥

熱処理によって発生する表面欠陥として、膨れやアルマイト処理後の色ムラなどがある。図24は押出形材を溶体化処理したときに発生した膨れである。材料中に固溶していた水素が、溶体化処理時に表面近傍の欠陥に集まって、膨れが形成されたと考えられる。膨れは高温酸化によっても生じる。ガス炉を用いて溶体化処理を行うと、膨れが発生する場合がある。これは湿度が高く、ガス状硫化物が燃焼生成物として材料に付着すると、表面の自然酸化皮膜を破って、材料中に発生期の水素が侵入し、ガス化して膨れとなる。そのため、熱処理の際には炉の選択、炉の雰囲気の管理が必要である。防止手段として、ホウフッ化アンモニウムなどを用いて雰囲気を制御することが有効である。

焼入れや時効の熱処理条件が変動すると、析出物の形態が異なり、アルマイト処理後に色ムラの原因となる。炉内の温度分布を均一にして、ロット間の熱処理条件が変動しないように制御することにより、色ムラの発生を



(a) 表面外観



(b) 断面組織

図24 7000系合金押出し形材の溶体化処理後の膨れ

抑制できる。

7. 各種熱処理設備

7.1 鋸塊熱処理炉

鋸出用鋸塊（ビレット）の均質化処理には灯油、ガスまたは電気を熱源とする台車式横型バッチ炉を使用することが多い。長期間にわたって同一材質を均質化処理する場合、連続式の処理炉が用いられる。いずれの場合も、均質化処理後の冷却速度が、鋸出の際の面圧や鋸出後の強度に影響を及ぼすため、材質と目的により冷却速度は制御される。

圧延用鋸塊（スラブ）は単重が5～20トンに及び、高温長時間の熱処理を必要とするので、大型のピット型炉を用いるのが主流である。この形式の炉は深いピット内に設置された箱型の炉体と蓋及びその開閉装置から構成され、スラブは上方からピットクレーンによって炉底のグリッド上に垂直に立てられて処理される。熱源はガス、灯油または重油であるが、燃焼ガスを直接炉内に送る直火式とラジアントチューブを介して加熱する間接式がある。

圧延用鋸塊が大型化されるに伴い、グリッド上に立てることが困難になり、また長いスラブの上下間温度差を解消する時間が長くなるなどの問題が生じる。これに対

して、台車式バッチ炉が、スラブを等間隔で横型に配置するので均熱が易しく、設備費も安いことから見直され、挿入量200トンを超える大型の台車式バッチ炉も稼働している。

7.2 焼なまし炉

焼なましを行う際、装入する材料の形状によって様々な形式の炉が利用される。最も一般的なのは台車式のバッチ炉である。この炉は気密性に優れるので雰囲気により製品の表面品質特性を制御できる。

アルミニウム圧延コイルを均一に焼なましするのに連続熱処理炉が適している。炉体は加熱ゾーン、均熱ゾーン、冷却ゾーンに分けられ、数10°C/秒で加熱される。アルミニウム帯板は炉内では上下両面から吹き付けられる熱風で支えられ、ロール等に接触することなく連続的に移動される。急速加熱効果で微細粒組織が得られるほか、帯板で熱処理されるため組織の均一性、オイルステンの防止、ひずみ、そりの減少などの利点がある。また急速冷却が可能なため焼入れ処理に使うことも可能である。

なお表面酸化を防止するために、雰囲気加熱処理炉が用いられる場合がある。これは、アルミニウム箔の焼なましのように、熱処理中の酸化が問題となる材料に使用され、雰囲気には窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスが用いられる。また特殊な例として、粉末やそのCIP(Cold Isostatic Pressing)体の熱処理に雰囲気加熱処理炉を使用する場合もある。

7.3 溶体化処理炉

溶体化処理は必要な合金成分をマトリックスに固溶させるために行い、すばやい加熱と±3°C以内の確実な温度調整が重要である。焼なまし炉と同様熱風循環式横型バッチ炉が多く用いられている。しかし、大型長尺製品では均一に焼きが入りにくく、焼入れ遅れあるいは曲がりや歪みが発生しやすい。このため後加工の切削では残留応力の影響で寸法変化が生じたり、アルマイドでは色ムラが生じたりする問題があるので、最近では図25に示すような縦型焼入れ炉が用いられるようになってきた。

塩浴炉(ソルトバス)は古くから焼入れ用によく使われてきた熱処理炉である。アルミニウム合金用としては、硝酸ナトリウムと硝酸カリウムを4:6ないし6:4で混合した浴が使用される。塩浴炉は熱伝達性が良く、厚肉材の熱処理に適するが、焼入れの際に塩浴の持ち出しがあり、大気、排水、作業環境を汚しやすい。操業コストや安全の観点から最近は工業的には用いられなくなっている。

塩浴炉に代わる急速加熱冷却用熱処理炉として注目されているのが流動床炉である。加熱したアルミナ等の微粉末をガスで流動させて装入した材料を加熱する。熱伝達は微粉末の流動接触によるもので、加熱特性は塩浴に近く、冷却に用いた時には油に近い冷却速度が得られる。微粉末の粒径、ガスの流量などによって均一流動を制御

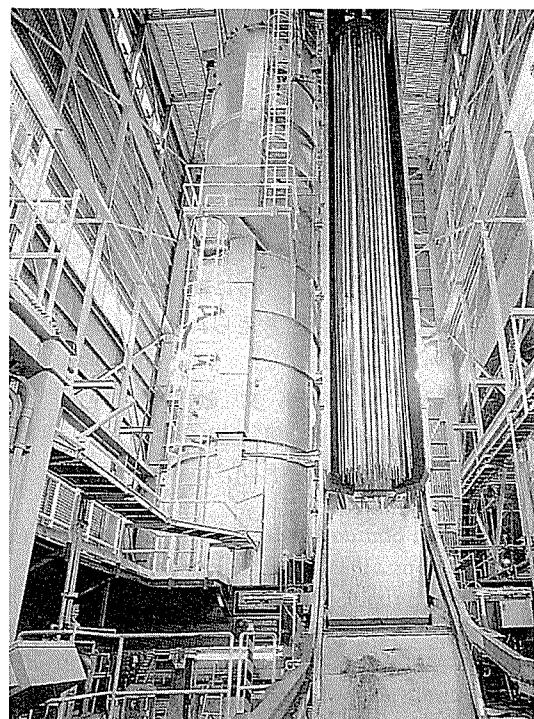


図25 縦型焼入れ炉

するのが難しいが、塩浴炉のような公害性、危険性はほとんど無く、近い将来広く採用されそうである。

帯板の溶体化処理には、前述のフロータ型連続熱処理炉が用いられることがあるが、さらに急熱を行う場合には、電磁誘導加熱方式を利用した炉が実用化されている。数百Hzの電磁誘導加熱によって20~1000°C/秒の急速加熱がなされ、保温のためのマッフルを通して後、スプレーまたは水槽中を通じて急冷される。フロータ型に比べて設置面積ははるかに狭くて済み、急熱・急冷が容易であるので、焼なましと焼入れに利用される。電磁誘導加熱方式の代わりに、赤外線を利用して加熱方式もある。

7.4 焼戻し炉

焼なまし炉と兼用されることが多い、台車式バッチ炉、ベル型炉、ウォーキングハース機構を持つ連続処理炉などがある。処理温度が低いので温度管理には細心の注意が必要である。その他、実験室的にはさらに温度精度の高いオイルバスが用いられる。

8. おわりに

アルミニウム材料の用途が広範囲に拡大していくとともに新たな特性が求められるため、新合金や各種の熱処理方法が開発されてきている。たとえば従来製造が困難で耐応力腐食割れに問題があるとされてきた高力アルミニウム合金においても、RRAを利用して新たな熱処理

法が開発され、耐応力腐食割れ性に優れた合金が製造されるようになってきている。今後自動車等軽量化が期待される分野では、いくつかの特性を組み合わせた性能が要求されるため、それに応じた新合金や新たな熱処理法が開発されていくものと考えられる。合金開発はその特性を最大限に発揮させるための製造プロセスの開発が伴うものである。このためには、再度、回復・再結晶、時効析出といった金属学の基本問題に立ち戻って考える必要があり、またその概念もさらに検討し、理論的にも深化させる必要があるものと考えられる。

参考文献

- 1) 土田信、吉田英雄：軽金属、39(1989), 587.
- 2) MILITARY Handbook-5F, Department of Defense (USA), (1990).
- 3) Aluminum Standard and Data, The Aluminum Association, (1993).
- 4) Metals Handbook (10th ed.), Vol. 2, ASM, (1990).
- 5) JIS ハンドブック 2, 非鉄, 日本規格協会, (1994).
- 6) アルミニウムハンドブック(第5版), 軽金属協会, (1994).
- 7) American National Standards Institute, ANSI-H35.1, (1993).
- 8) 山本悟、水野正隆、切畠敦詞：日本金属学会誌、56(1992), 142, 757.
- 9) Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, Ed. by J. E. Hatch, ASM, (1984).
- 10) 伊藤邦夫：軽金属、31(1981), 497.
- 11) 東健司、村松尚国、洪俞義、遠藤孝雄：軽金属、39(1989), 751, 783.
- 12) Aluminum Alloys—Contemporary Research and Applications, Ed. by A. K. Vasudevan and R. D. Doherty, Academic Press, (1989), 91.
- 13) アルミニウム材料の基礎と工業技術、軽金属協会, (1985), 146.
- 14) ASM Handbook Vol. 4, ASM International, (1990), 841.
- 15) J. W. Evancho and J. T. Staley : Metall. Trans. 5A (1974), 43.
- 16) K. Kobayashi, S. Koga and M. Hino : Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, (1989), 59.
- 17) 内田秀俊、吉田英雄：軽金属学会第86回春期大会講演概要, (1994), 47.
- 18) Annual Book of ASTM Standards, Sec. 2, Vol. 02. 02, B209M, (1993).
- 19) B. M. Cina : US Patent 3,856,584 (1974).
- 20) W. H. Hunt, Jr. and J. T. Staley : Light-Weight Alloys for Aerospace Applications, Ed. by E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim, TMS, (1989), 111.
- 21) N. C. Danh, K. Rajan and W. Wallace : Metall. Trans. 14A (1983), 1843.
- 22) J. K. Park and A. J. Ardell : Metall. Trans. 15A (1984), 1531.
- 23) 吉田英雄：塑性と加工、34(1993), 764.
- 24) E. di Russo, M. Conseva, M. Buratti and F. Gatto : Mater. Sci. Eng., 14 (1974), 23.
- 25) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : Metall. Trans., 5A (1974), 573.
- 26) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : Aluminium Alloys in the Aircraft Industry (AIM and ISML), Technocopy Limited, (1978), 105.
- 27) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahony : Metall. Trans., 12A (1981), 1267.
- 28) R. J. Wanhill : Aluminium, 54 (1978), 455.
- 29) F. Ostermann : Metall. Trans., 2A (1971), 2897.
- 30) R. S. Barker and J. G. Sutton : Aluminum, Vol. 3, ASM, (1967), 355.
- 31) 鳴海孝雄：金属、臨時増刊号(1987. 7), 79.