

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 1-6

論 文

7475 アルミニウム合金板の曲げ  
加工性に及ぼす復元処理の効果

箕 田 正 吉 田 英 雄  
都 築 隆 之

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 1-6

The Effect of Reversion Heat Treatment on  
Bendability of 7475 Aluminium Alloy Sheet

Tadashi Minoda, Hideo Yoshida and Takayuki Tsuzuku

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曲げ 加工性に及ぼす復元処理の効果\*

箕田 正\*\* 吉田 英雄\*\*\*  
都筑 隆之\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 1-6

## The Effect of Reversion Heat Treatment on Bendability of 7475 Aluminium Alloy Sheet

Tadashi Minoda, Hideo Yoshida and Takayuki Tsuzuku

A new process of producing airplane frames was designed to reduce the costs. In this new process, 7475-W aluminium alloy sheets followed by reversion heat treatment (RHT) were used before roll formings instead of 7475-O ones. In this process, the hardness of the sheets after RHT should be below HV120, which was the limited hardness of roll forming. The most suitable condition of RHT, 453K-40s was recommended in this study. But the hardness after RHT wasn't reduced to the as-quenched condition. Furthermore, the hardness of the as-quenched specimen followed by RHT was raised to HV110 level. It was confirmed that copper addition reduces the precipitating temperature of  $\eta'$  and  $\eta$  phase in the Al-Zn-Mg alloy. Then it was suggested that the dissolution of GP Zones and precipitation of  $\eta'$  and  $\eta$  phase occurred simultaneously in 7475-W aluminium alloy sheet at the reversion heat treatment of 453K-40s.

### 1. 緒 言

7075 アルミニウム合金は、古くから航空機用構造材料として広く用いられている。航空機用フレームの製造において、7075合金を板材から成形する場合には、O材のコイル素材を用い、曲げ加工主体のセクションロール成形及びコンターロール成形の後、溶体化処理、ストレッチ成形、人工時効、トリムの工程により製造される<sup>1)</sup>。ここでストレッチ成形は金型費、成形費ともに高価であり、特にロットが小さい場合には、本工程の省略はフレーム製造コストの低減に極めて効果が大きい。従って從来のO材に替わり焼入れ材(W材)での成形が可能となれば、大幅な工程減とコスト低減が達成される。

ところが、W材は焼入れ後の室温時効硬化の度合いにより、曲げ加工性にばらつきが生じやすい。時効硬化の進展に伴って最小曲げ半径及びスプリングバック量が増大することから、ロール成形可能な素材硬さの限界値はおよそHV120<sup>2)</sup>であるが、気温が高く時効速度が速い場合には、W材の成形が困難になることが予想される。しかし、成形直前に復元処理を行えば、素材の硬さが低下し、成形性が回復すると考えられる。従来復元についてはAl-Cu合金<sup>3)</sup>あるいはAl-Zn-Mg合金を主体に多くの研究報告があるが、これらはいずれも初期時効の解析を目的に行われているものが多く、工業材料における成形性向上を目的とした研究、さらに銅を含むAl-Zn-Mg合金の復元処理性についての研究報告例は少ない。そこで、本研究では7475-W材の曲げ加工性改善を目的として、最適な復元処理条件の検討を行った。さらに、銅が復元処理性に影響を及ぼすと考えられたため、その調査を行った。

\* 軽金属学会第91回秋期大会(平成8年11月)にて一部発表、軽金属、49(1999)、161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

\*\*\*\* 三菱重工業(株)

## 2. 実験方法

### 2.1 最適復元処理条件の調査

供試材として、工業的に試作した 7475 合金（7075 合金の不純物成分を低減した合金）の 1mm 厚さの圧延板を用いた。化学成分を Table 1 に示す。これを 753K に昇温、保持した塩浴炉中で 1800s の溶体化処理後、298K に水焼入れを行った。供試材の光学顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。結晶粒径は板表面で 15μm である。焼入れ後、273, 293, 313K で 1~200h の時効処理を施し、ビッカース硬さの測定により自然時効特性を調査した。また、焼入れ後室温で 20 日間の自然時効を行った供試材について、示差走査熱量計 (DSC) による熱分析を行った。DSC は島津製作所製 DSC600 を用い、室温から 573K まで 0.33K/s の昇温速度で測定を行った。最適復元処理温

Table 1 Chemical composition of 7475 alloy for this study (mass%).

Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Fe	Si	Ti	Al
5.78	2.16	1.60	0.20	Tr.	0.02	0.03	0.03	Bal.

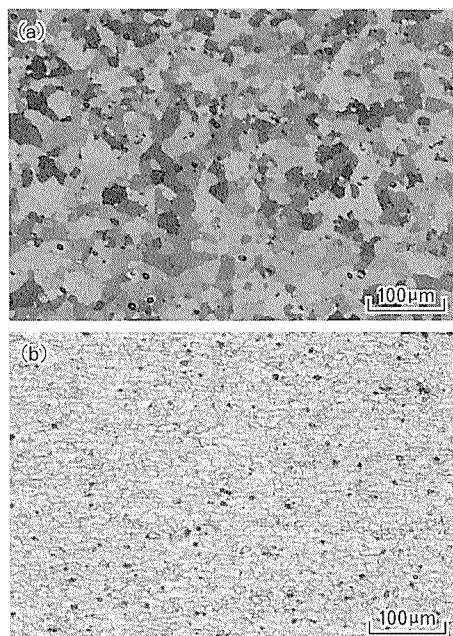


Fig. 1 Optical microstructures of 7475 aluminium alloy sheet, (a) surface, (b) L-ST cross section.

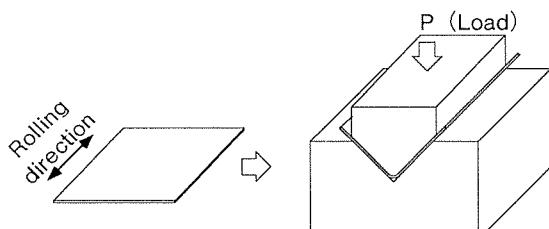


Fig. 2 Schematic diagram of bending test.

度は、復元処理時間を 120s とした時の処理温度と処理後のビッカース硬さの関係から求め、さらにその温度における最適処理時間を調査した。復元処理には目標温度に昇温、保持したオイルバスを用いた。さらに、焼入れ後 273, 293, 313K の各温度で 100h 自然時効を行った供試材を用い、最適条件での復元処理前後で曲げ試験を行い、曲げ加工性への影響を調査した。曲げ試験は Fig. 2 に示すように、圧延直角方向に 90° の角度で無潤滑の曲げ加工を行い、割れを目視観察することにより、最小曲げ半径を調査した。また、最適条件での復元処理前後の試験片について、393K-24h の人工時効処理後、引張試験を行った。

### 2.2 復元処理性に及ぼす銅添加量の影響調査

供試材として、Table 2 に示す成分を有する 4 種類の合金について、厚さ 1mm の圧延板を作製した。合金 A は銅添加量が 0.01mass%未満であり、B, C, D の順に銅添加量が増加し、合金 D は 7475 の標準添加量とした。また、いずれにおいてもクロムは無添加とした。各合金について、前述の最適復元処理条件調査と同一条件で溶体化処理及び焼入れを行い、273, 293, 313K の各温度にて 100h の自然時効を行った後、最適復元処理条件で復元処理を行った。また、比較のため焼入れ直後の材料についても最適復元処理条件での熱処理を行った。復元処理前後のビッカース硬さを測定し、銅添加量と復元処理性の関係を調査した。また、合金 A 及び D について、DSC による熱分析を行い、銅添加量が復元処理性に及ぼす影響のメカニズムについて検討を行った。なお、昇温速度は前述と同様、0.33K/s とした。

Table 2 Chemical composition of specimens which contain various amount of Cu element (mass%).

Alloy	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Fe	Si	Ti	Al
A	5.77	2.48	Tr.	Tr.	Tr.	0.01	0.02	0.02	Bal.
B	5.69	2.45	0.60	Tr.	Tr.	0.01	0.02	0.02	Bal.
C	5.60	2.52	1.08	Tr.	Tr.	0.01	0.02	0.02	Bal.
D	5.62	2.50	1.59	Tr.	Tr.	0.01	0.02	0.02	Bal.

## 3. 結果及び考察

### 3.1 最適復元処理条件

焼入れ後の 273, 293, 313K における時効曲線を Fig. 3 に示す。時効温度が高いほど硬化開始時間が早く、さらに硬化速度も速くなり、293K では 40h, 313K では 6h で成形限界硬さ (HV120) に達することが分かる。気温が高い夏場では、焼入後 6h 以内に成形を行わなければならぬことから、W 材での成形が非常に困難であることが分かる。

Fig. 4 に DSC による熱分析結果を示す。室温から温度が上昇するにつれ吸熱反応が起こり、385K 付近で吸熱ピークが観察され、次いで 475K 付近に発熱ピークが

観察される。385K付近に観察される吸熱ピークはGPゾーンの分解によるものと考えられ、475K付近に観察される発熱ピークは $\eta'$ 相及び $\eta$ 相の析出によるものと考えられる<sup>4-6)</sup>。今回、復元処理はGPゾーンの分解による硬さ低下を目的としていることから、GPゾーンの分解ピークと、 $\eta'$ 相及び $\eta$ 相の析出ピークの間、すなわち393Kから473Kの範囲で最適条件を調査することとした。

Fig.5に復元処理時間を120sとした場合の復元処理温度と処理後のビッカース硬さの関係を示す。293K-100h時効材は温度上昇に伴い、ビッカース硬さが低下する。これに対し、313K-100h時効材では433Kで硬さは最低となり、433K以上では処理温度に伴って硬さが上昇する傾向がみられる。313K時効材は293K時効

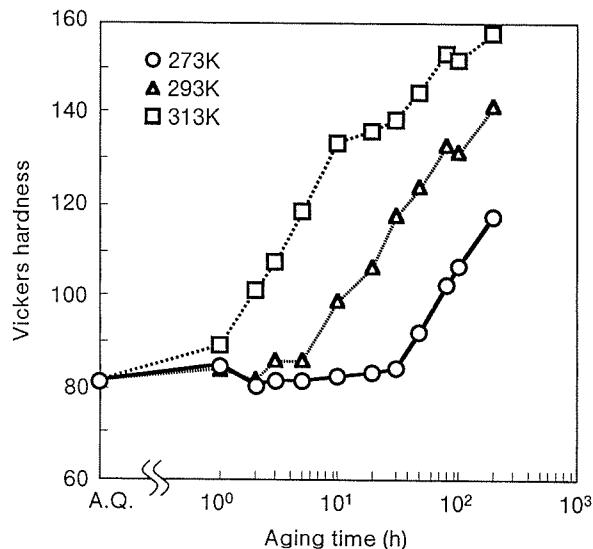


Fig. 3 Natural aging properties of 7475 aluminium alloy sheet.

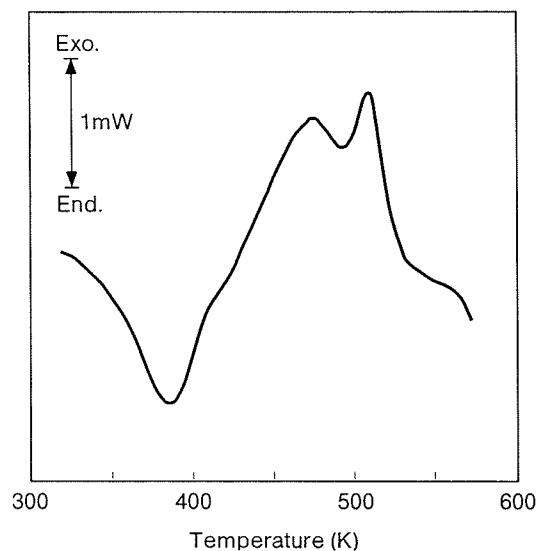


Fig. 4 DSC thermograms for 7475 aluminium sheet in the T4 temper.

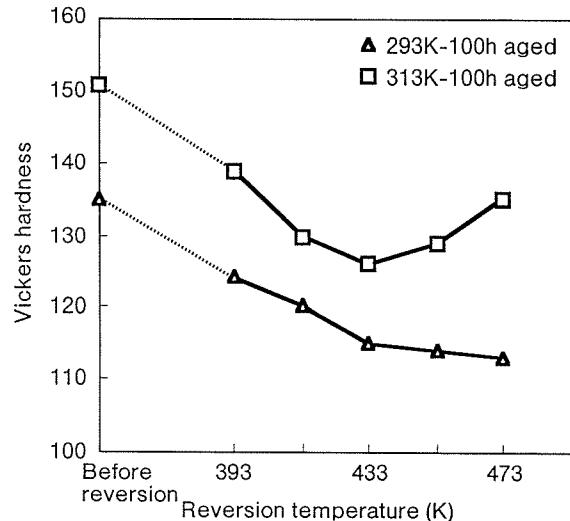


Fig. 5 Effect of reversion temperature on the hardness of 7475 aluminium sheet (reversion time: 120s).

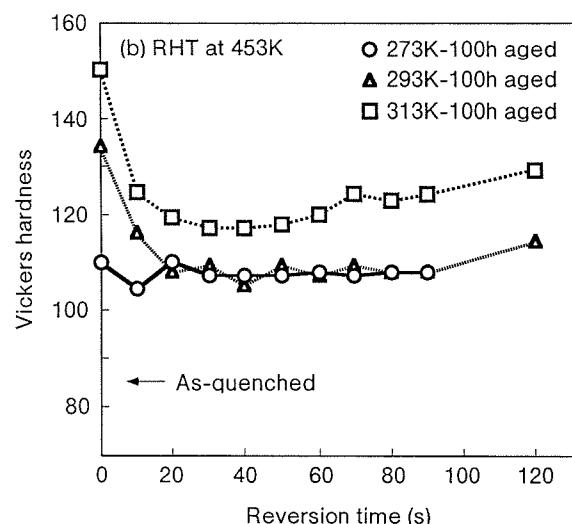
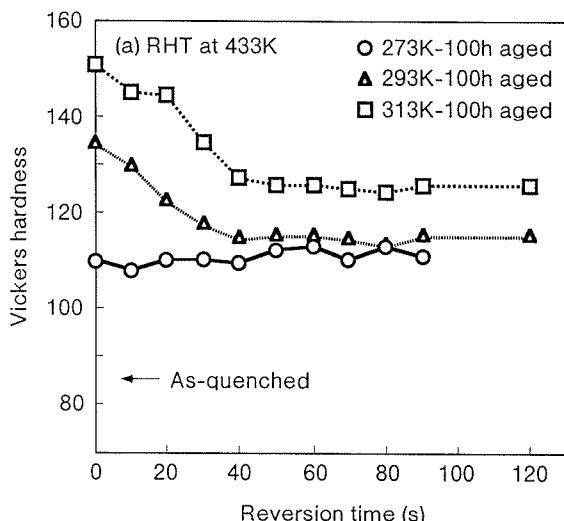


Fig. 6 Effect of reversion time on the hardness of 7475 aluminium alloy sheet (a) at 433K, (b) at 453K.

Table 3 Bending properties before and after reversion (reversion : 453K - 40s).

Aging condition		273K - 100h		293K - 100h		313K - 100h	
Reversion		Before	After	Before	After	Before	After
Vickers hardness		110	107	134	105	144	117
Bending radius	0mm	××	×	××	×	××	×
	0.25mm	××	××	××	××	××	××
	0.50mm	○○×	○○○	××	○○○	××	○○×
	1.0mm	○○	○○	○○○	○○	××	○○○

(○ : no crack, × : crack)

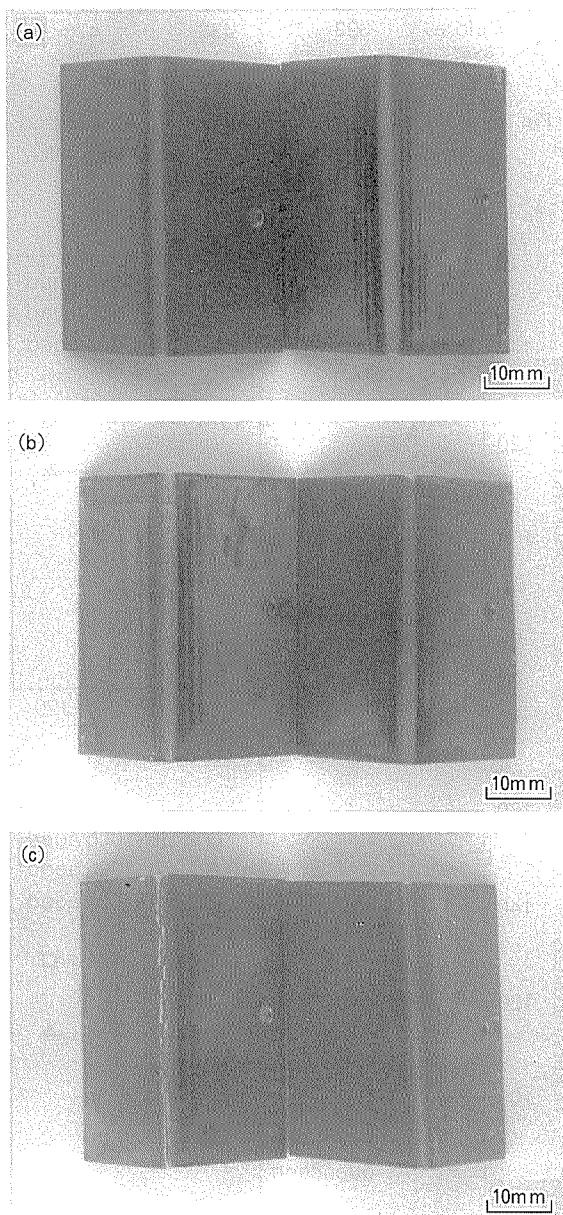


Fig. 7 Appearance of specimens after bending tests (radius 0.50mm). Previous aging conditions were (a) 273K-100h, (b) 293K-100h and (c) 313K-100h. Left specimens were bended before reversion and right specimens were bended after reversion.

Table 4 Mechanical properties after artificial aging at 393K for 24h.

Specimen	UTS (MPa)	YS (MPa)	EL (%)
With RHT	547	476	16
Without RHT	589	518	17
Specification	≥530	≥460	≥7

材に比べて初期時効硬化量が大きいため、GPゾーンの分解と同時に $\eta'$ 及び $\eta$ 相の析出が起こりやすく、復元処理後の硬さが293K時効材よりも高くなり、433K以上で復元処理温度に伴う硬さ上昇が起こったと推測される。

433K及び453Kでの復元処理時間と処理後のビッカース硬さの関係を調査し、Fig. 6に示す。復元処理温度433Kにおいて、273K時効材は復元処理時間に関係なく、処理後の硬さはHV110程度である。293K及び313K時効材は40sで硬さが最低値を示し、120sまでは硬さ変化がほとんどみられない。復元処理温度453Kにおいて、273K時効材はFig. 6(a)と同様、処理時間に伴う硬さ変化はほとんどみられない。293K時効材は30sで最低値を示し、90sまでは硬さ変化がみられない。313K時効材は30~40sで硬さが最低値を示し、40sを超えると処理時間に伴って硬さが上昇する傾向がみられる。このとき、40s処理後のビッカース硬さはHV120以下を示しており、硬さの目標値を満足している。このことから、最適復元処理条件を453K-40sと設定し、曲げ試験によって復元処理の効果を確認した。

Table 3に復元処理前後における曲げ試験結果を示す。また、一部について曲げ試験後の外観をFig. 7に示す。Table 3より、復元処理前では素材のビッカース硬さは時効温度に伴って上昇し、曲げ可能な曲げ半径が上昇する傾向がみられる。しかし、復元処理後はいずれもHV120以下を示しており、曲げ半径0.5mmでもほとんど割れが発生しない。453K-40sの復元処理により、ビッカース硬さが目標値のHV120以下となり、曲げ加工性に改善が認められた。さらに、復元処理前後の試験片について、393K-24hの人工時効処理後の引張試験結果

を Table 4 に示す。復元処理を行ったものは、復元処理を行わなかったものに比べて引張強さ、耐力ともに 40 MPa 程度低い傾向がみられるが、規格 (JIS H 4000) は満足している。

### 3.2 銅添加量の影響

最適復元処理条件は 453K-40s と決定したが、Fig. 6 (b) において復元処理後の硬さは焼入れ直後の硬さ (HV80~85) まで低下しなかった。別途焼入れ直後の 7475 合金（自然時効 5 分以内）について 453K-40s の熱処理を行ったところ、HV110 程度まで硬さの上昇が認められた。また、Al-Zn-Mg 合金（銅無添加）に関して、室温時効初期では復元処理により硬さが焼入れ直後の状態にまで低下することが報告されており<sup>7)</sup>、今回のような現象は確認されていない。このことから、7475 合金の復元処理後の硬さが焼入直後まで低下しない現象

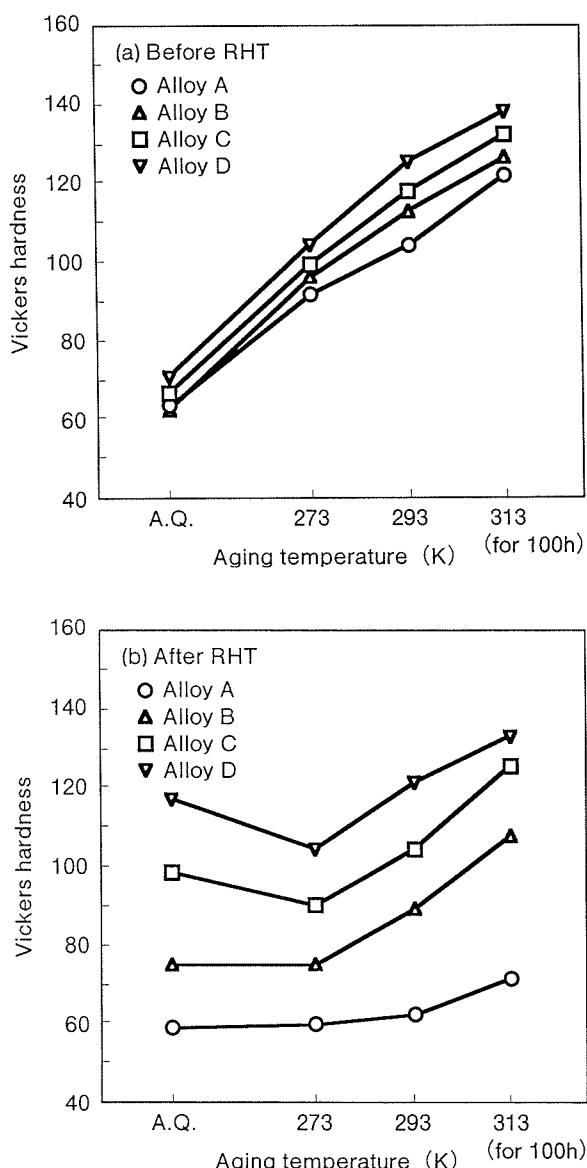


Fig. 8 Effect of Cu amount on the reversion property of Al-Zn-Mg alloys in several aging conditions (RHT : 453K-40s).

は、銅の影響と考えられる。

Fig. 8 に銅添加量と時効温度が復元処理前後の硬さに及ぼす影響を示す。焼入れ直後の復元処理における硬さは、銅添加量の増加に伴い上昇する傾向は見られるが、合金 A と合金 D の差は HV10 程度であり、大差のないレベルである。また、273, 293, 313K における自然時効硬化後の硬さにも、銅添加量の影響はあまりみられない。しかし、復元処理後の硬さは、いずれの時効条件においても銅添加量に伴って上昇する傾向がみられる。特に合金 D においては復元処理前後の硬さ変化がほとんどみられず、硬さがほとんど低下していないことが分かる。また、焼入れ直後の供試材について復元処理と同一条件の熱処理を行った場合にも、銅添加量に伴って硬さの上昇がみられる。7475 合金において復元処理後の硬さが焼入れ直後の状態まで低下しなかったのは、銅を含有しているためであることが分かる。

Fig. 9 に合金 A 及び合金 D における、DSC による熱分析結果を示す。合金 A は GP ゾーンの分解によるものと考えられる最初の吸熱ピークが 390K 付近に観察され、 $\eta'$  相及び  $\eta$  相の析出によるものと考えられる最初の発熱ピークが 500K 付近に観察される<sup>8)</sup>。これに対し、合金 D では最初の吸熱ピークは合金 A と同様 390K 付近に観察されるが、発熱ピークは 475K 付近に観察され、低温側にずれている。このことから、銅を含まない Al-Zn-Mg 合金では 453K において GP ゾーンが消滅し、硬さが焼入れ直後の状態まで低下するが、Al-Zn-Mg-Cu 合金では銅が添加されることにより、 $\eta'$  相及び  $\eta$  相の析出温度が低温側に移行し、GP ゾーンの消滅による硬さ低下と同時に  $\eta'$  相及び  $\eta$  相の析出による硬さ上昇が起こるものと推測される。従って、Fig. 8 の合金 B～D に観察された焼入れ材での復元処理による硬さ上昇は、 $\eta'$  相及び  $\eta$  相の析出硬化によるものと考えられ

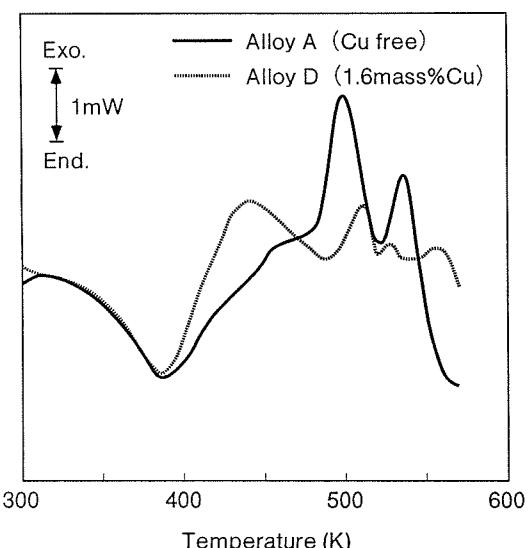


Fig. 9 Effect of Cu addition on DSC thermograms for Al-Zn-Mg alloys in the T4 temper.

る。また、合金C及び合金Dについて、焼入れ直後と273K時効材の復元処理後の硬さを比較した場合、273K時効材の方が硬さが小さい。これは273K時効材では焼入れ時に発生した空孔を核としてクラスターあるいはGPゾーンが形成され、復元処理によりそれが消滅するが、焼入れ直後材では空孔濃度が高いために $\eta'$ 相及び $\eta$ 相の析出が多くなり、硬さが大きくなつたものと考えられる<sup>⑨</sup>。

#### 4. 結 論

航空機フレームの製造コストダウンを目的として、7475合金の最適復元処理条件を調査したところ、以下の結論を得た。

(1) 7475合金の最適復元処理条件は453K-40sであり、これにより焼入れ後313K-100hで自然時効したW材でも硬さはHV120以下まで低下し、フレームの加工が可能となった。

(2) 自然時効初期において、銅を含まないAl-Zn-Mg合金では、453K-40sの復元処理により硬さは焼入れ直後まで低下したが、7475合金の場合には復元処理を行っても、硬さは焼入れ直後の状態までは低下せず、最低でもHV110程度であった。

(3) 銅の添加により $\eta'$ 相及び $\eta$ 相の析出温度が低温

側にシフトするため、7475合金では453KでGPゾーンの消滅による硬さ低下と、 $\eta'$ 相及び $\eta$ 相の析出による硬さ上昇が同時に起こっていると考えられた。

なお、本研究の一部は平成5、6年度に日本航空宇宙工業会の受託研究として実施されたものである。

#### 参 考 文 献

- 1) 都筑隆之、吉田英雄、箕田 正他：航空機部品・素材産業振興に関する調査研究成果報告書、No.807、(低コスト胴体構造部品加工法の開発)、日本航空宇宙工業会、(1994), 97.
- 2) 都筑隆之、吉田英雄、箕田 正他：航空機部品・素材産業振興に関する調査研究成果報告書、No.904、(低コスト胴体構造部品加工法の開発)、日本航空宇宙工業会、(1995), 73.
- 3) M. V. L. Gayler : J. Inst. Met., 28 (1922), 213.
- 4) Uma Batra and S. R. Prabhakar : Trans. Indian Inst. Met., 48 (1995), 55.
- 5) C. Garcia-Cordovilla and E. Louis : Met. Trans, 21A (1990), 2277.
- 6) T. E. Mitchell, D. A. Voss and E. P. Butler : J. Mater. Sci., 17 (1982), 1825.
- 7) 崔 相根：軽金属, 17 (1967), 341.
- 8) A. K. Mukhopadhyay, Q. B. Yang and S. R. Singh : Acta. Metall. Mater., 42 (1994), 3083.
- 9) 木村 宏：アルトピア, 2-1 (1972), 49.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-600)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 7-11

論 文

Al-4.5%Mg 合金板の再結晶及び集合組織

平野清一

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 7-11

Recrystallization and Texture  
in Al-4.5%Mg Alloy Sheet

Seiichi Hirano

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

## Al-4.5%Mg 合金板の再結晶及び集合組織\*

平野清一\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 7-11

Recrystallization and Texture  
in Al-4.5%Mg Alloy Sheet

Seiichi Hirano

The anisotropy in mechanical properties, especially r-values, was controlled in annealed sheet of an Al-4.5%Mg alloy produced by using various combination of cold rolling reduction and annealing. High r-values were obtained in the following method : hot rolling, high reduction of cold rolling, intermediate annealing, appropriate reduction of cold rolling to final gauge and final annealing. The high r-values achieved in this process resulted from the higher  $r_{45}$  that remained even after the final annealing, indicating a retention of rolling texture components. There are various types of recrystallized textures, for example, CH texture. CH texture was also measured by EBSP.

## 1. 緒 言

Al-Mg 系合金は非熱処理型合金であるが、アルミニウム合金の中では比較的高強度が得られ、かつ成形性が良いことから、自動車ボディパネル用をはじめ多くの用途に使用されている。これらの用途には、結晶粒が制御しやすく SS マークを抑制しやすいので、500°C 以上の高温で焼なました Al-4-5%Mg 合金板を使うことが多い。

成形性を向上させる方法としては、加工熱処理工程の工夫による r 値の増加があり、r 値と結晶方位との関係が考察されている。例えば、長谷川ら<sup>1)</sup>は、Al-0~7% Mg 合金において、熱間圧延（厚さ 3mm）、冷間圧延（厚さ 1mm）、530°C のソルトバス中で 25s 間の最終熱処理の工程で製造した板の異方性を評価している。ここで、純アルミニウムでは  $r_0$ （圧延方向に対し 0° 方向の r 値）及び  $r_{90}$  が高く、 $r_{45}$  が小さかったが、Mg 量の増加に伴い  $r_{45}$  は高くなり、5% Mg 合金で最大値をとった。 $\{111\}$  極点図から、純アルミニウムでは立方体方位の  $\{001\} <100>$  方位が非常に強く、5% Mg 合金では立方体方位に代わって  $\{013\} <231>$  方位が多く認められた。理想方位の単結晶でシュミット因子に比例してすべり系

が活動すると仮定して計算すると、立方体方位では  $r_0$  及び  $r_{90}$  は高く  $r_{45}$  方向は低い、また  $\{013\} <231>$  方位は  $r_{45}$  が高く  $r_0$  及び  $r_{90}$  は低いという結果になり、定性的に r 値の変化を説明できるとしている。また、笠田ら<sup>2)</sup>は、Al-4.4%Mg 合金を用いて、厚さ 8mm の熱間圧延板から冷間圧延、中間焼鈍、冷間圧延、530°C のソルトバス中での最終熱処理の工程で材料を製造し評価している。そして、最終熱処理前の冷間加工度を種々に変えた場合、冷間加工度の増加とともに r 値は単調に減少した。r 値と結晶方位の関係としては、 $r_{AVE}$  ( $= (r_0 + 2r_{45} + r_{90})/4$ ) の増加に伴い、(200) 面の X 線積分強度が減少したと述べている。

以上のように、異方性と結晶方位に関するいくつかの研究例があるが、本報では、Al-4.5%Mg 合金において、種々の加工熱処理工程の材料について異方性を検討し、異方性の差に対し再結晶集合組織及び残留圧延集合組織がどのように異なるか検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

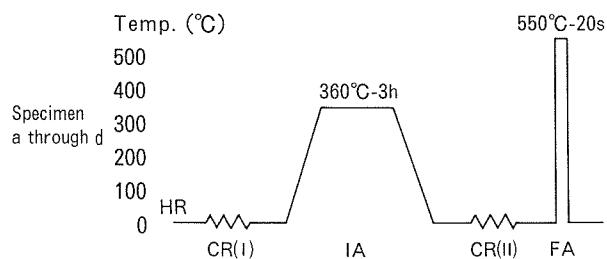
供試材<sup>3)</sup>は、Table 1 に示す化学成分の A5182 合金で、工業的に製造した厚さ 4.8mm 热間圧延板から、ラボにて冷間圧延 (I)，中間焼鈍 (360°C - 3h)，冷間圧延 (II)，最終熱処理 (ソルトバス中で 550°C - 20s 保持後、強制空冷) の工程 (Fig. 1) で製造された厚さ 1mm の

\* 軽金属学会第 50 回シンポジウム（再結晶・集合組織の解析と制御）、(1996 年 10 月 3 日) にて一部発表

\*\* 研究開発センター 第五部

Table 1 Chemical composition (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.04	0.05	0.08	0.23	4.6	0.01	0.01	0.03	bal.



HR : Hot Rolling CR : Cold Rolling  
IA : Intermediate Annealing FA : Final Annealing

Fig. 1 Thermomechanical processing of the specimens.

Blank size :  $\phi 112.5\text{mm}$   
Blank holding force : 34kN  
Punch speed : 2mm/s

Blank size :  $\phi 120\text{mm}$   
Blank holding force : 40kN  
Punch speed : 2mm/s

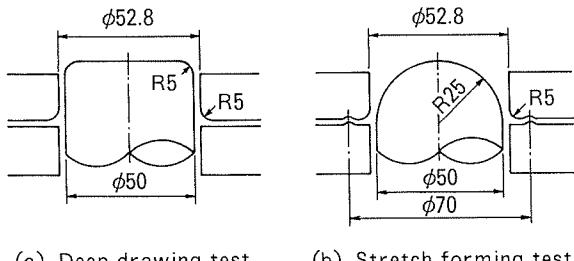


Fig. 2 Deep drawing and stretch forming tests.

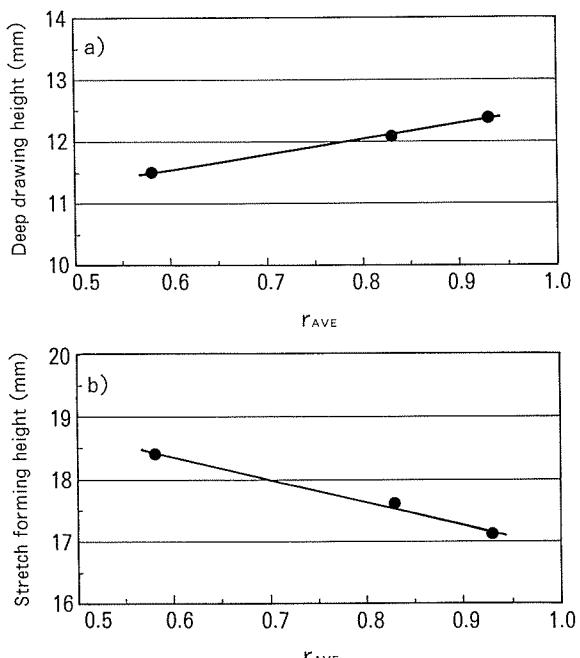
焼なまし板とした。ここで、冷間圧延（I）及び冷間圧延（II）の加工度を種々に変えて、異方性の異なる材料を製造した。

引張試験には標点距離 50mm の JIS5号試験片を用いた。また、加工硬化指数  $n$  値は引張試験での伸び 10~15% の範囲で、塑性異方性  $r$  値は伸び 15% でそれぞれ求めた。成形性は、Fig. 2 に示すパンチ直径 50mm の小型軸対称成形とし、深絞り性及び張出し性を評価した<sup>4)</sup>。結晶組織は、板面を電解研磨後、電解エッチングして写真撮影し、結晶粒径は ASTM Grain Size Standards を用いて比較法で求めた。

集合組織は、供試材の表層から 1/4 の厚さまで電解研磨で除去した板面で測定した。測定には、Siemens D5000 を用い、反射法で {111}, {100}, {110} 極点図を作成した。これらから、 $\alpha = 0 \sim 90^\circ$  の全方位極点図、及び結晶粒方位分布関数を求めた。解析ソフトウェアは、popLA (Preferred Orientation Package - Los Alamos)<sup>5)</sup>を用いた。ここで、popLA でのオイラー角の表示 ( $\Psi, \theta, \phi$ ) は、Bunge の表示 ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ) に対

Table 2 Tensile properties,  $n$ -values and  $r$ -values.

Sample	Reduction of CR(I)	Reduction of CR(II)	Angle to RD	TS	YS	E	$n$			$r_{AVE}$	$r_{45}$	$\Delta r$
							$n_{AVE}$	$n_{45}$	$r$			
a	0.0	79.2	0	260	110	34	0.37	0.37	0.53	0.58	-0.17	
		45	261	110	31	0.36			0.66			
		90	260	107	33	0.38			0.45			
b	74.0	20.0	0	266	112	30	0.38	0.37	0.64	0.83	-0.16	
		45	262	108	34	0.37			0.91			
		90	270	114	33	0.35			0.86			
c	76.9	9.9	0	268	108	26	0.37	0.36	0.44	0.81	-0.38	
		45	259	103	34	0.38			1.00			
		90	272	112	31	0.33			0.80			
d	78.1	4.8	0	263	105	27	0.37	0.37	0.36	0.93	-0.63	
		45	253	96	35	0.38			1.24			
		90	275	115	29	0.35			0.86			

Fig. 3 Relation between forming height and  $r_{AVE}$ .

して、以下に示される。

$$\varphi_1 = \Psi + \pi/2, \Phi = \theta, \varphi_2 = \pi/2 - \phi \quad (1)$$

さらに、一部の試料について、EBSP (Electron Back-Scatter Diffraction Pattern) で結晶方位を解析した (EBSP は、EBSD, BKD, BEKP 等とも言われている<sup>6)</sup>)。測定は走査型電子顕微鏡内で、1.5X1.5mm の領域について、8μm 間隔で約 35000 点とした。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 材料特性評価結果

Table 2 に機械的性質、 $n$  値、 $r$  値測定結果を示す。4 種類の供試材において、引張強さ、耐力、伸び、 $n$  値は、ほぼ同じ値となった。これに対して、 $r_{AVE}$  は 0.58 から 0.93 まで変化させることができた。試料 a では  $r_{45}$  及び

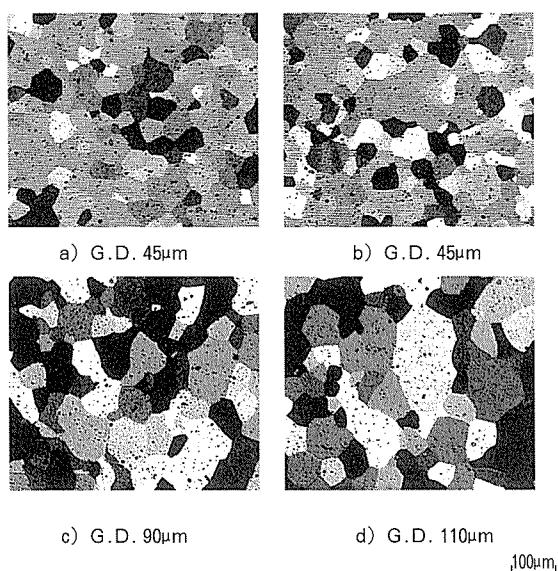


Fig. 4 Grain structure of the specimens.  
G.D. : Grain Diameter

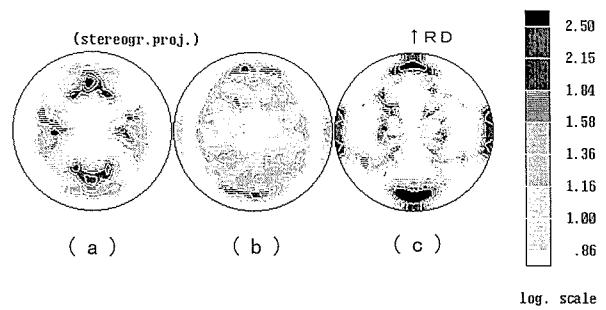


Fig. 5 {111} pole figures of annealed sheet in an Al-4.5%Mg alloy of (a) sample a, (b) sample b and (c) sample d.

$r_{90}$  が供試材間で最も小さく、機械的性質の異方性も小さかった。そして、試料 b, c, d の順に  $r_{45}$  が大きくなり、 $r_0$  が小さくなかった。また、機械的性質の異方性もこの順に大きくなった。

Fig. 3 に成形性試験結果を示す。 $r_{AVE}$  が大きくなると深絞り性は増加したが、張り出し性は低下した。従って、 $r$  値の増加は深絞り成形には良いが、張出し性が重要と

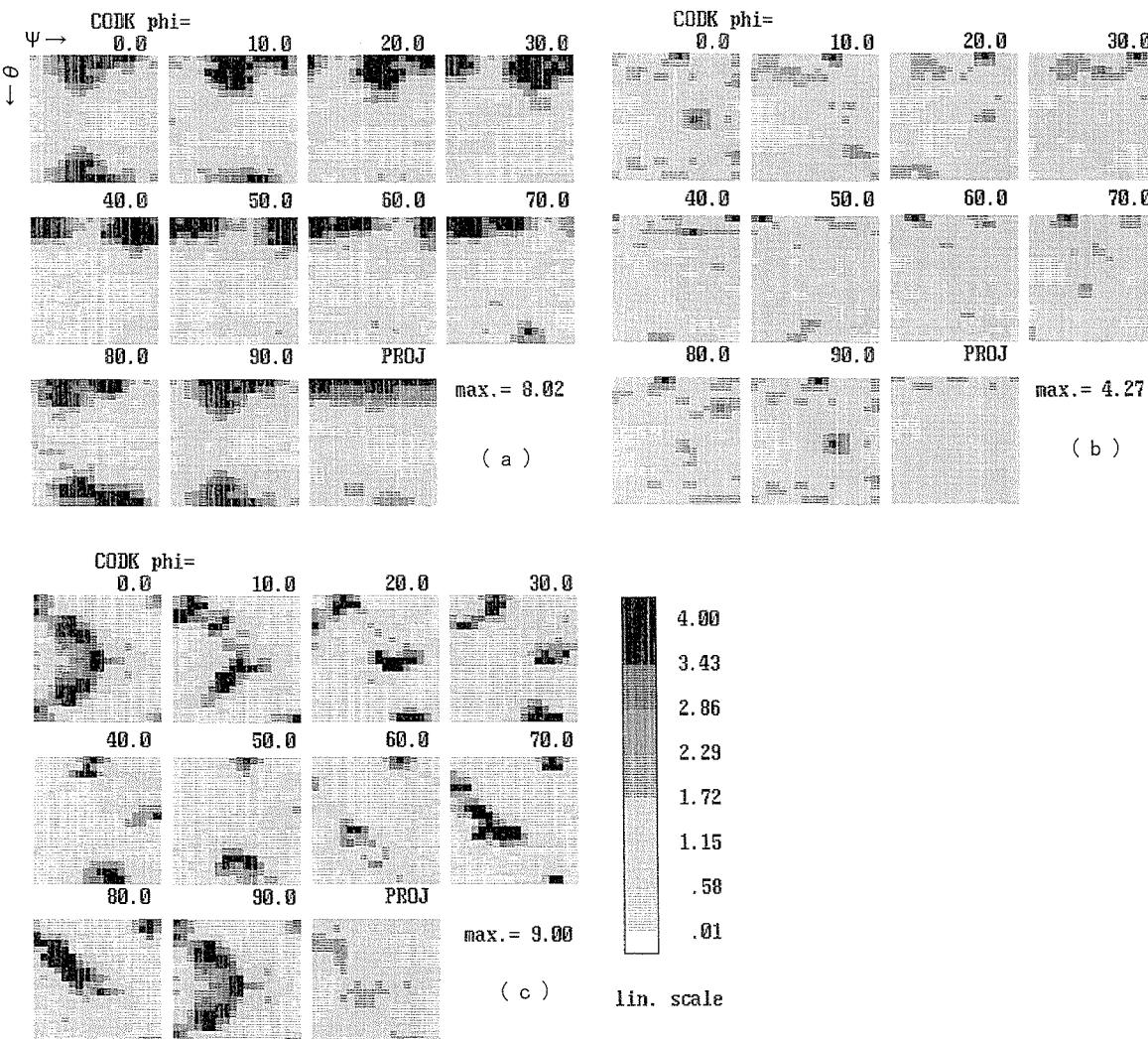


Fig. 6 Orientation distribution of square section in (a) sample a, (b) sample b and (c) sample d.

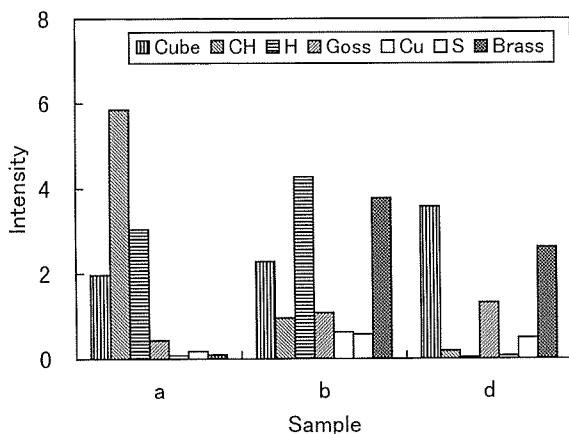


Fig. 7 Intensity of the texture components.

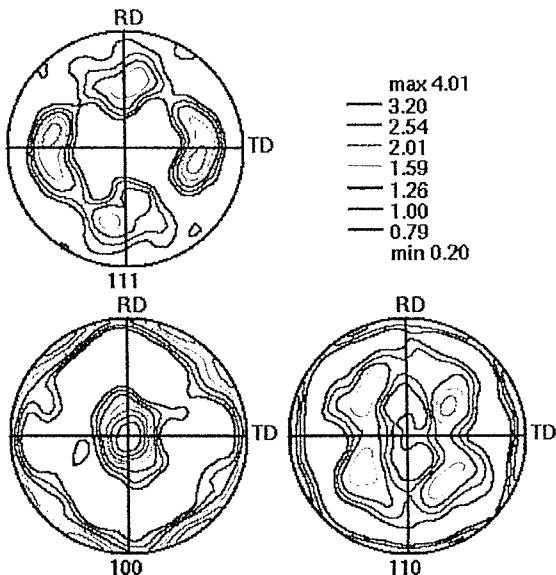


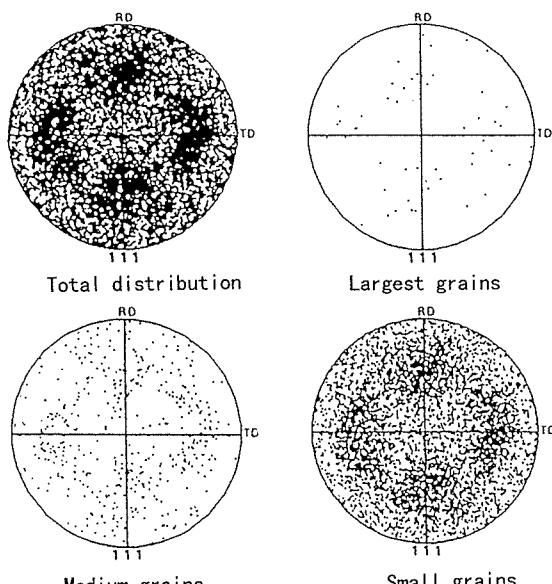
Fig. 8 Pole figures produced from EBSP data.

なる部材の成形には好ましくないと考えられる。

Fig. 4 に供試材板面の結晶組織を示す。いずれも等方的な再結晶組織であったが、結晶粒径は試料 a 及び b の  $45\mu\text{m}$  に対し、試料 c で  $90\mu\text{m}$ 、試料 d で  $110\mu\text{m}$  とやや大きかった。結晶粒の形態から、異方性の差を説明することはできなかった。

### 3.2 集合組織測定

Fig. 5 に試料 a, b, d の {111} 極点図をそれぞれ示す。集合組織はいずれも比較的ランダムであった。Fig. 6 には、popLA の COD (crystal orientation distribution) file で結晶粒方位分布関数を求めた結果を示す。また、Fig. 7 は、求めた結晶粒方位分布関数から、 $\beta$ -fiber 上の圧延集合組織の強度及び再結晶集合組織成分の強度をまとめたものである。これらから、いずれもミクロ組織上は再結晶組織だが、集合組織の分布は r 値と同様異なっていることがわかった。特に再結晶集合組織成分については、ND 軸回りで回転の異なる Cube

Fig. 9 Texture comparison by grain size<sup>8)</sup>.

成分が認められた。具体的には、試料 a では CH texture  $\{001\}<120>$ 、試料 b では ND 軸回りに  $45^\circ$  回転した H texture、試料 c 及び d では Cube texture が最も多く認められた。試料 b 及び d では、Brass 成分も多く認められた。試料 a で認められた CH 方位に関する報告は少ないが、例えば、Saimoto らによる自動車ボディパネル用 6000 系合金板の研究での測定がある<sup>7)</sup>。

### 3.3 EBSP による再結晶挙動の検討

これまでの報告が少ない CH texture が最も多く認められた試料 a について、EBSP で解析した。Fig. 8 に EBSP のデータから求められた極点図を示す。この結果は、従来の X 線回折によって求められた結果と同様である。また、EBSP のデータから特定の集合組織を結晶粒ごとに図示すると、CH texture がほぼ均一に分布している様子がわかる。ここで、粒界方位差  $15^\circ$  以上の結晶粒から求めた平均結晶粒領域は  $1680\mu\text{m}^2$  となった。等軸粒を仮定すると結晶粒径は  $46.2\mu\text{m}$  となり、Fig. 4 の比較法で求めた結果とほぼ一致する。

次に、結晶粒の大きさと方位、粒界方位差 (misorientation angle) の検討結果を示す<sup>8)</sup>。Fig. 9 に結晶粒の面積を、大 ( $5000\mu\text{m}^2$  越え)、中 ( $2000\sim 5000\mu\text{m}^2$ )、小 ( $2000\mu\text{m}^2$  未満) に分けた時の方方位のマッピングを示す。結晶粒面積大では、Cube texture は全く見られず、わずかの Rotated Cube texture が見られ、残りは random 方位であった。

Rabet ら<sup>9)</sup>は、熱間圧延、冷間圧延、 $500^\circ\text{C}$  のソルトバスによる最終熱処理の工程で製造した厚さ  $1.2\text{mm}$  の AA5182 合金板において、EBSP を用いて再結晶初期の方方位を検討している。再結晶率が低い軟化状況では Rotated Cube である  $\{001\}<130>$  等が認められたが、再結晶が進行すると Rotated Cube は少なくなり、Cube

が多くなったとしている。CH texture, H texture 等の Rotated Cube はこの例からも、再結晶初期にみられやすい方位であり、熱処理前の加工熱処理工程に依存して得られると考えられる。これらの再結晶挙動の詳細の解析は、今後の検討課題である。

#### 4. 結 言

- 1) Al-4.5%Mg 合金焼きなまし板の製造工程を変えて、 $r_{AVE}$ を 0.6 から 0.9 まで変えた再結晶組織の材料を製造することができる。
- 2) これらの材料には、ND 軸回りの回転の仕方の異なる再結晶組織をはじめ、残留している集合組織の分布にも異方性に応じて差が認められる。
- 3) 種々の方位の現れる材料のより詳細な方位解析に、EBSP は有効な手段の 1 つである。

#### 謝 辞

本報告にあたり、X 線回折試験していただいた Reynolds Metals Company の Mr. K. D. Wade, popLA に関し貴重なアドバイスをいただいた Reynolds Metals Company (現在 Illinois 大学) の Dr. A. J. Beaudoin,

EBSP での測定及びアドバイスをしていただいた TexSEM Laboratories (USA) の Dr. D. P. Field に感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) 長谷川浩平, 三田尾真司, 新倉正和 : 軽金属学会第 85 回秋期大会講演概要, (1993.11), 133.
- 2) 笹田総一, 大堀紘一, 斎藤 洋, 辻山慶信 : 軽金属学会第 84 回春期大会講演概要, (1993.5), 49.
- 3) S. Hirano, H. Uchida, and H. Yoshida : The 4th International Conference on Aluminium Alloys, (1994), 362.
- 4) 竹島義雄, 斎田達也, 宇都秀之 : 本誌 : 34 (1993), 59.
- 5) J. S. Kallend, U. F. Kocks, A. D. Rollett, and H. R. Wenk : Mat. Sci. and Eng., A132 (1991), 1.
- 6) D. P. Field : 金属学会セミナー (金属組織観察の基礎と最近の進歩), (1996.8), 講演 OHP 資料
- 7) S. Saimoto, B. J. Diak, and M. Carbone : International Symposium on Light Metals for Transportation Systems, (1993).
- 8) D. P. Field, T. W. Nelson, and D. J. Dingley : Material Science Forum, 204-206 (1996), 735.
- 9) L. Rabet, P. Ratchev, B. Verlinden and P. Van Houtte, ibid., 217-222 (1996) 465.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-601)

---

nitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 12-15

TECHNICAL PAPER

---

## High Strain Rate Superplastic Forming of a New Al-Mg Alloy

Hidetoshi Uchida , Mineo Asano and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# High Strain Rate Superplastic Forming of a New Al—Mg Alloy \*

Hidetoshi Uchida \*\*, Mineo Asano \*\*\* and Hideo Yoshida \*\*\*\*

A new Al—Mg alloy, SX01 designated by Sumitomo Light Metal, for high strain rate superplastic forming (SPF) has been developed. The elongation of this alloy indicates more than 300 % at a strain rate of  $10^{-1}$  to  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . The strain rate is the 10 to 100 times of the conventional one for SPF.

A SPF using the new alloy can be completed within a few minutes. Cavitation is one of problems on the conventional alloys. Cavity volume fraction after SPF of the new alloy is marvelously lower than that of the conventional alloys. The products using the new alloy would be made in less time and with lower cavity volume fraction compared with conventional alloys.

## 1. Introduction

Recently weight saving of autobody is desired for fuel economy. Aluminium alloys are applied to some body parts of light structures. Stamping performance of the aluminium alloy sheets is inferior to that of steel sheets. It is hard to apply the aluminium alloy sheets for complex shape parts by the stamping. Compared with the stamping, superplastic forming (SPF) can make more complex shapes and has cost merit since a die is alternative, male or female die, because of blow forming. Many studies have been performed for the SPF<sup>1~2)</sup>.

Conventional SPF aluminium alloys are formed at low strain rates, such as  $10^{-4}$  to  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . It takes more than 30 minutes to make one forming part. Shrinking the forming time need that optimum strain rate for SPF should be higher. For the demand, a new Al—Mg

alloy, SX01 designated by Sumitomo Light Metal, was developed for high strain rate SPF. In this paper, SPF properties and example of the new alloy, SX01, are introduced.

## 2. Feature of the new alloy, SX01

The developed new alloy is an Al—Mg series alloy and has similar chemical compositions of auto body panels for stamping. The alloy has high strength after SPF (TS = 280MPa, YS = 120MPa) and good corrosion resistance and weldability. The mechanism of the deformation is related to the formation of subgrains during the deformation<sup>3)</sup>.

## 3. Properties of the SPF

### 3.1 Results of the tensile test at high temperature

Fig. 1 shows the relationship between tensile temperature and elongation to failure of the new alloy. In case of the strain rate of  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , the elongation was more than 400 % at the temperature of 370 to 525°C. Even in the strain rate of  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , the elongation was more than 300 % at the temperature of 425 to 525°C. When the strain rate was  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , the elongation was more than 300 % at the temperature of 400 to 450°C. but cavity volume fraction in the new alloy increases at low temperatures and low

\* This paper was presented at International Symposium "Towards Innovation in Superplasticity II", JIMIS-9, Kobe, Japan, September 21–24, 1998. The proceeding was published by Trans Tech Publications.

\*\* No. 3 Department, Research and Development Center

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

\*\*\*\* No.1 Department, Research and Development Center, Dr. of Eng.

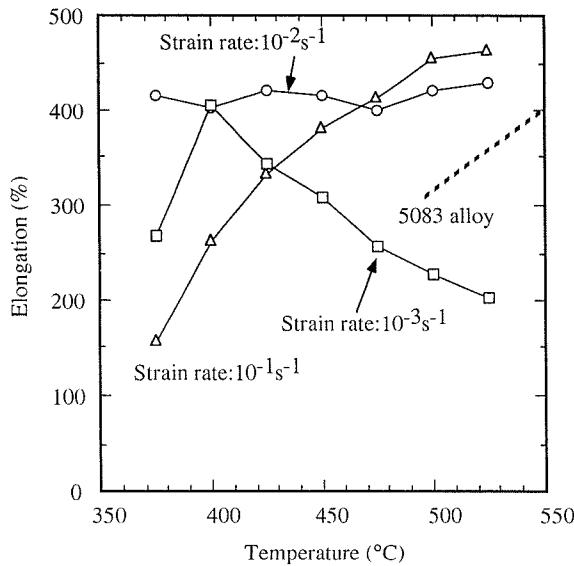


Fig. 1 Relationship between temperature and elongation of the new alloy.

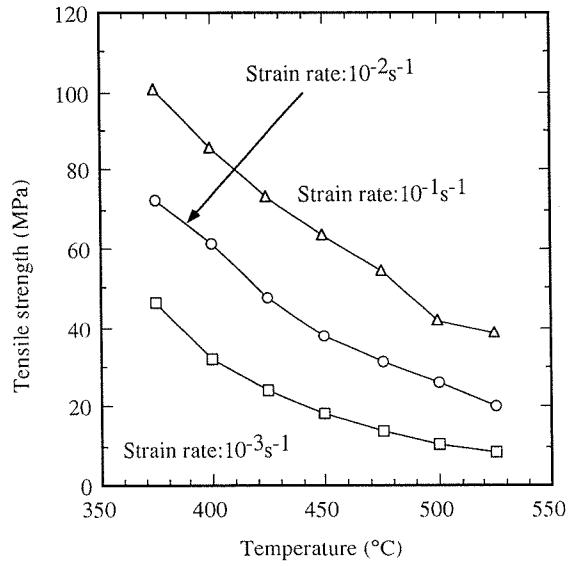


Fig. 2 Relationship between temperature and tensile strength of the new alloy.

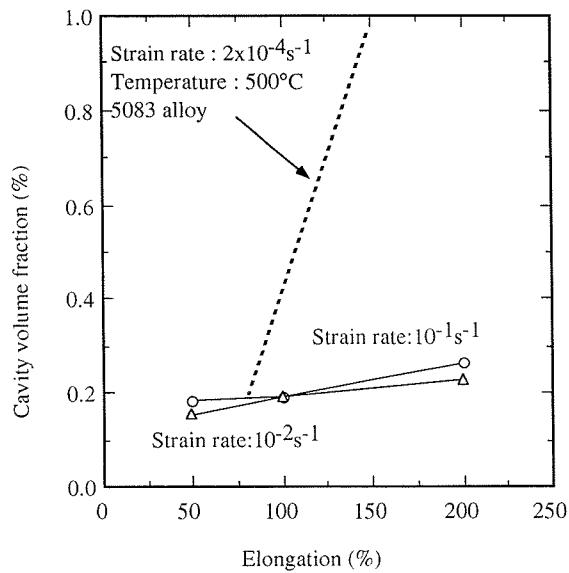


Fig. 3 Changes of cavity volume fraction on elongation.

strain rates. The optimum SPF condition for the new alloy is the strain rate of  $10^{-2}$  to  $10^{-1}\text{s}^{-1}$  and the temperature of 450 to 500°C. The elongation of the new alloy is almost same to that of the conventional SPF 5083 alloy.

Fig. 2 shows the relationship between tensile temperature and tensile strength of the new alloy. The tensile strength decreases with the decrease of the strain rate and the increase of the temperature. The tensile strength relates to the necessary gas pressure for blow forming.

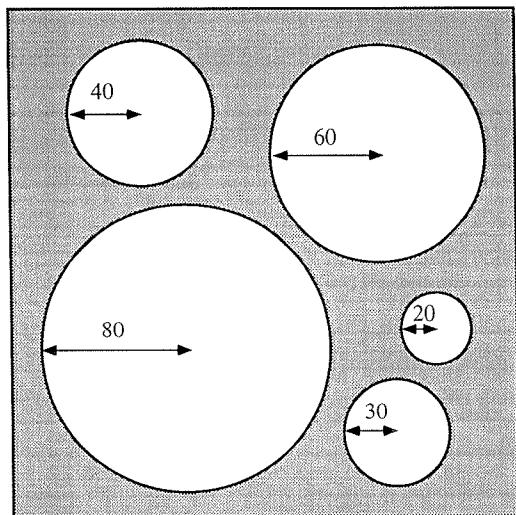


Fig. 4 Die for the blow forming test.

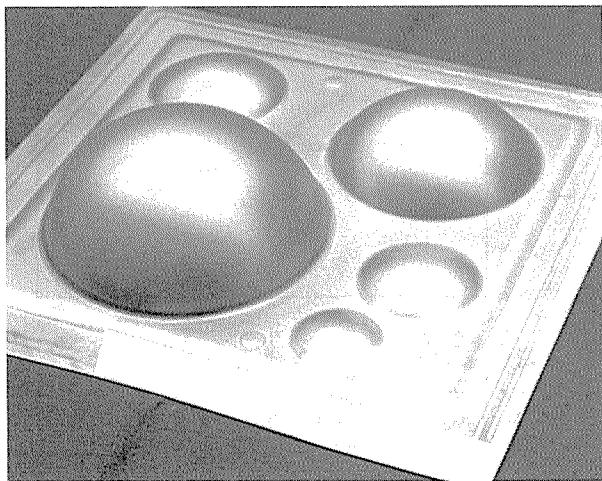
Fig. 3 shows the changes of cavity volume fraction with the elongation. The cavity volume fraction of the new alloy is lower than 0.3% at the elongation of 200 %. The cavity volume fraction of a conventional SPF 5083 alloy remarkably increases with elongation as shown in Fig. 3<sup>4</sup>. The new alloy has less sensitivity and very low level for cavitation with the increase of the elongation. For a real application, elongation should be less than 200 % because of a drop of rigidity by thin thickness.

### 3.2 Blow forming test

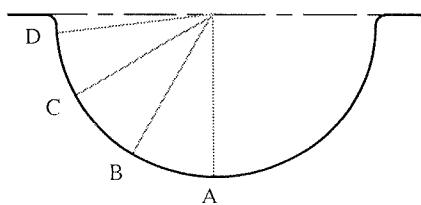
Fig. 4 shows a die for the blow forming. The radii of cylindrical shape are 80, 60, 40, 30 and

20mm. The depth of the die is 80mm. The edge of the cylindrical die was rounded with a radius of 5mm.

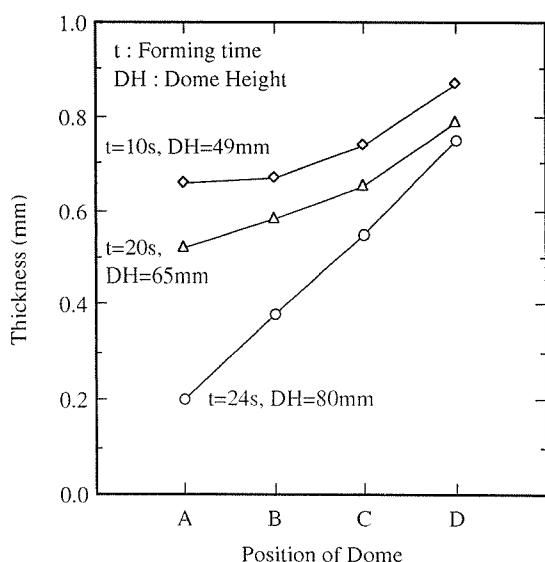
**Fig. 5** shows a panel formed superplastically by the die using the new alloy. It took only



**Fig. 5** Panel formed superplastically using the new alloy.  
(Original thickness:1.0mm, 470°C, 0.5MPa, 20s)



**Fig. 6** Positions of thickness measurement on the blow forming test.

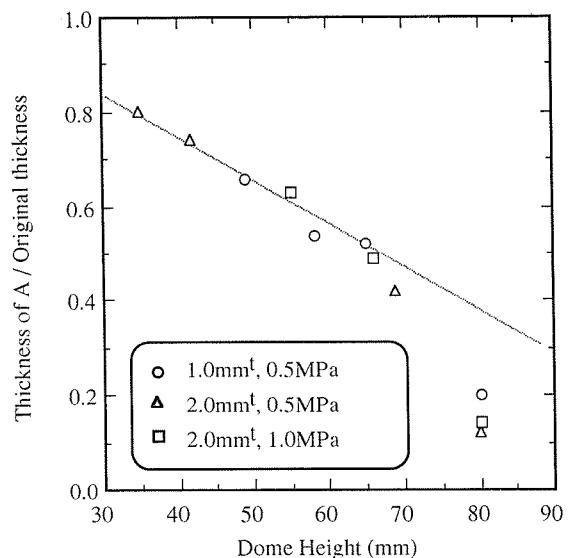


**Fig. 7** Effect of forming time on the thickness of the dome.  
(Original thickness:1.0mm, 470°C, 0.5MPa)

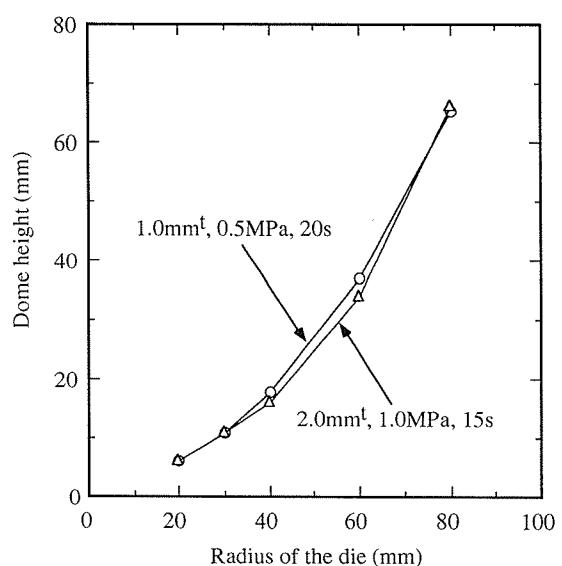
20 seconds for forming. The top (position A shown in Fig. 6) of the dome whose radius was 80 mm had the largest strain in the panel. The strain rate of the position corresponds to  $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

**Fig. 6** shows the positions of thickness measurement after the blow forming test. The top of the dome is defined as position A. Positions inclined 30°, 60° and 85° from the top of the dome are defined as B, C and D.

**Fig. 7** shows the effect of forming time on the thickness of the dome. Position A, the top of the dome was thinner than any other positions. The difference of the thickness between



**Fig. 8** Thickness in position A on the dome height.



**Fig. 9** Relationship between the radius of the die and the ratio of the dome height to the radius.

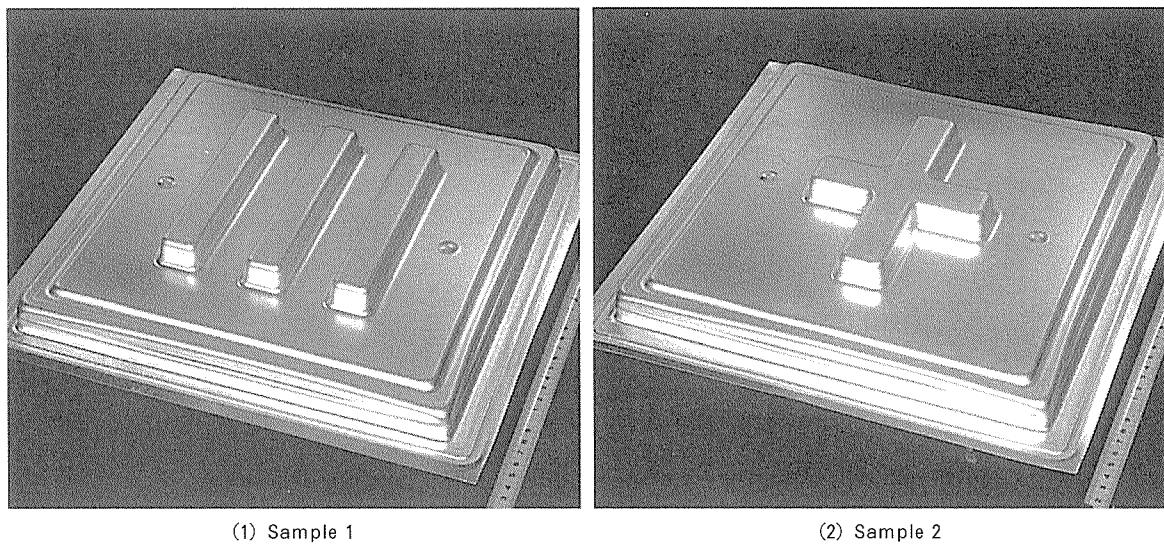


Fig. 10 Superplastic formed samples of the new alloy.

A and other positions increased with the increase of the dome height.

Fig. 8 shows the thickness of position A on the dome height using the new alloy sheet with original thickness of 1.0 and 2.0mm and the gas pressure of 0.5 and 1.0MPa. A ratio, thickness divided by original thickness, in position A is independent of original thickness and gas pressure. When the dome height was lower than 65mm, the ratio in position A increased with the increase of the dome height. When the dome height was over 65mm, the ratio in position A increased remarkably.

Fig. 9 shows the relationship between the radius of the die and the ratio of the dome height to the radius. The larger the die radius, the higher the dome height because the applied stress by gas pressure increases with increasing the radius of curvature.

### 3.3 Examples of SPF using the new alloy, SX01

Fig. 10 shows two panels formed superplastically using the new alloy, SX01. Both panels can be completed within 3 minutes.

### 4. Summary

The SPF properties of the new alloy, SX01 designated by Sumitomo Light Metal, are as follows.

- (1) The optimum SPF condition for the new alloy is the strain rate of  $10^{-2}$  to  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  and the temperature of 450 to 500°C.
- (2) The cavity volume fraction of the new alloy is lower than 0.3 % at the elongation of 200 %.
- (3) The SPF can be completed within a few minutes.

### References

- 1) H. Yoshida, S. Hirano, Y. Baba, T. Tsuzuku and A. Takahashi : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 28 (1987), 121.
- 2) H. Yoshida, H. Tanaka and S. Tsuchida : ibid., 29 (1987), 28.
- 3) K. Takiguchi, H. Uchida and H. Yoshida : *Aluminium Alloys*, Edited by T. Sato, et al., (1998), 1009.
- 4) H. Iwasaki, K. Higashi, S. Tanimura, T. Komatsubara and S. Hayami : ICSAM-91, (1991), 447.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-602)

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 16-21

論 文

電解コンデンサ用アルミニウム箔の直流エッチング挙動  
に及ぼす結晶性酸化物の影響

大澤伸夫 福岡潔

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 16-21

Effects of Crystalline Oxide on Pit Nucleation  
of Aluminium Foil for Electrolytic  
Capacitors during DC Etching

Nobuo Osawa and Kiyoshi Fukuoka

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 電解コンデンサ用アルミニウム箔の直流エッチング挙動 に及ぼす結晶性酸化物の影響\*

大澤伸夫\*\* 福岡潔\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 16-21

## Effects of Crystalline Oxide on Pit Nucleation of Aluminium Foil for Electrolytic Capacitors during DC Etching

Nobuo Osawa and Kiyoshi Fukuoka

The electrode potential of high-purity aluminium foils for electrolytic capacitors moves from a high potential period to a stability period during the early stage of DC etching in hot hydrochloric acid. In this study, changes in pit structures were observed in transmission electron micrographs of films stripped from etched foils, and a potential change was measured using a digital oscilloscope. Pitting attack occurred around  $MgAl_2O_4$  spinel or  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Pits varied from hemispherical to half-cubic, and the etch tunnel growth was promoted by crystallographic dissolutions of the (100) faces. Pit wall surfaces of a half-cubic pit and part of the tips of etch tunnels were passivated. Both  $MgAl_2O_4$  spinel and  $\gamma$ - $Al_2O_3$  crystals were observed at the metal ridges on the aluminium substrate by transmission electron micrographs of ultramicrotomed sections. Pits are considered to be initiated at cracks associated with oxide film crystallizations.  $MgAl_2O_4$  spinel crystals were observed in a foil containing 123wt-ppm magnesium after annealing at 445°C for 5h in an Ar gas atmosphere. At 575°C,  $\gamma$ - $Al_2O_3$  crystals were only observed in a foil containing 1wt-ppm magnesium. The growth of  $MgAl_2O_4$  crystals was accelerated above 1wt-ppm magnesium.

### 1. 緒 言

エッチャピット（以下、ピット）の形成機構を解明し、ピット開始点を制御することは、電解コンデンサ用アルミニウム箔の性能を向上させる上で重要である。

直流エッチャング時のピット形成過程については、エッチャング開始直後の電位変化と形成されたピット形態に密接な関係が認められることが明らかにされている<sup>1), 2)</sup>。また、トンネルピットの成長挙動に関しては、電解条件の影響<sup>3), 4)</sup>やトンネル成長速度<sup>5), 6)</sup>について多くの報告例がある。

しかしながら、ピット開始点については、酸化皮膜の欠陥部であるとされているのみであり、ピット開始点に

関する研究例は非常に少ない。しかも、欠陥部を含む酸化皮膜が破壊する過程やピット内部の不働態化現象を観察した例はほとんどない。

そこで、本研究では酸化皮膜中の結晶性酸化物に着目し、ピット成長挙動との関係を調査した。次いで、アルミニウム箔のMg含有量と焼純温度による結晶性酸化物の存在形態の変化についても検討を行った。

### 2. 実験方法

エッチャング時のピット形成挙動の検討には、三層電解法による99.99%アルミニウムをベースとしたMg含有量41ppmおよび1ppm未満の2種類の高純度アルミニウム箔（厚み104μm）を用いた。アルミニウム箔の主要成分をTable 1に示す。焼純はボンベを使用したアルゴンガス雰囲気中（酸素濃度<10ppm）で575°C、5h保持

\* 表面技術協会第97回講演大会（平成10年3月）にて一部発表、表面技術、50（1999）、643に掲載

\*\* 研究開発センター 第5部

Table 1 Chemical compositions of specimens. (ppm)

Specimen	Si	Fe	Cu	Mg	Others	Al
A	11	10	46	41	<1	R
B	12	12	45	<1	<1	R

して行った。

エッティングは 70°C, 1.5mol/dm<sup>3</sup> 塩酸中、電流密度 200mA/cm<sup>2</sup> の直流で行い、電解時間を 5ms~15s とした。装置には、ポテンショスタット（北斗電工製 HA-501G）とファンクションジェネレータ（同 HB105）を組み合わせ、対極に白金電極を用いた。試料面積は 2cm<sup>2</sup> とし、アクリル樹脂製のホルダーを用いて、片面のみをエッティングした。エッティング時の電位変化は、デジタルオシロスコープ（アドバンテスト製デジタルスベクトラムアナライザ R9211B）で飽和甘こう電極 (SCE) を基準に測定した。なお、エッティングは試料を前処理をせずにホルダーに挿入後、直ちに開始し、エッティング後は試料を純水で洗浄後、大気中、室温で乾燥させた。

さらに、結晶性酸化物の存在形態に及ぼす Mg 含有量および焼鈍温度の検討を行った。試料には、Si8ppm, Fe10ppm の三層電解法による 99.99% アルミニウムをベースとした Mg 含有量 1~123ppm のアルミニウム箔（厚み 104μm）をアルゴンガス雰囲気中、260~575°C で 5h 焼鈍したもの用いた。

アルミニウム箔の酸化皮膜およびエッチド箔のピット形態については、カーボン蒸着後、アルミニウム素地のみをヨウ素-メタノール溶液中で溶解し、銅メッシュで採取した皮膜を透過電子顕微鏡（以下、TEM；日本電子製 JEM-200CX）で観察することにより調査した。また、結晶性酸化物の断面形態の観察には、超ミクロトーム（LKB 製-2088型）およびダイヤモンドナイフ（DuPont 製）にて作製した超薄切片を使用し<sup>7)</sup>、ピット先端部の溶解形態の観察には、表面をポリスチロールで被覆し、片面のみをエレクトロ・ジェット研磨で溶解した試料を用いた<sup>8)</sup>。ピット形態の SEM（日立製作所製、S-800 電界放射形）観察には、樹脂レプリカ<sup>9)</sup>を用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 結晶性酸化物とピット形成過程

Mg を添加したアルミニウム箔（試料 A）の酸化皮膜の TEM 像を Fig. 1 に示す。酸化皮膜には、0.2~0.3μm の粒子が多数観察され、この粒子の一部は圧延方向に沿って分布していた。Fig. 1 (b) に矢印で示した粒子を電子線回折および EDX 分析したところ、スピネル MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であることが確認され、観察した他の粒子についても同様の結果が得られた。

エッティング開始 50ms までの電位変化を Fig. 2 に示す。電位には、高電位領域から定常領域への変化がみられる。

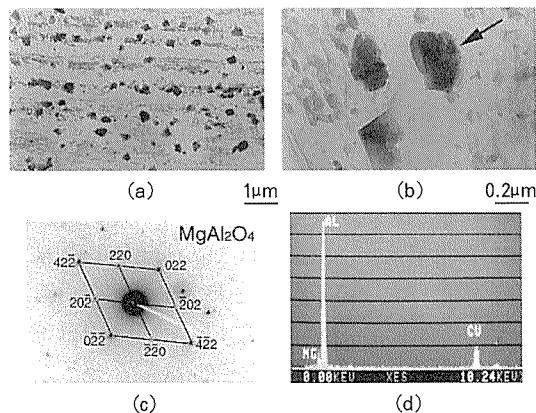


Fig. 1 TEM micrographs of oxide film on aluminium foil (Specimen A).

- (a), (b) : Surface oxide film,
- (c) : Selected area diffraction pattern,
- (d) : EDX spectra.

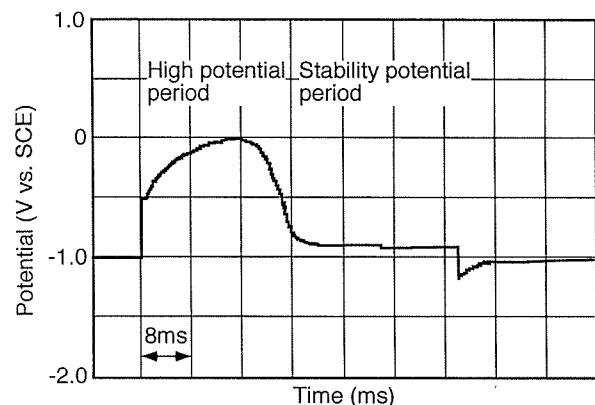


Fig. 2 Change in electrode potential during early stage of DC etching.

高電位領域はピットが形成される期間を示し、定常領域は (100) 面の優先的溶解に伴うトンネル成長の電位であることが既に明らかにされている<sup>1), 2)</sup>。

そこで、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とピット核形成の関係を調査する目的で、初期エッティングを行ったアルミニウム箔の酸化皮膜を TEM 観察した。本結果を Fig. 3 に示す。エッティング開始 5ms 後には、酸化皮膜に分布する MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 周辺部が僅かに溶解し、10ms 後には MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を核とした半球状ピットが形成されていた。このとき、半球状ピット内部では、塩化アルミニウム濃度が飽和に達しているものと考えられ<sup>10)</sup>、ピット内部には膜<sup>11)</sup>が観察された。さらに、エッティング開始 50ms 後には、半立方体状ピットが形成され、ピットの中心部には MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が存在していた。既報<sup>2)</sup>において、トンネル成長を開始するときのピット形状は半立方体であることが確認されているが、新たにピット側壁の不働態皮膜を TEM 観察により識別することができた。この皮膜は、ピット内部の塩化アルミニウムの加水分解によって生じた不働態皮膜<sup>3)</sup>である。

と考えられる。エッチング時間が500msを越えると、圧延方向に並んで分布する結晶に沿って表面の溶解が生じ、1s後には隣接するピットが合体するようになった。エッチング開始15s後には明瞭なトンネル成長の溶解形態が認められ、うねりを伴うトンネル壁の不働態皮膜が観察された。これらのピット形態の変化はFig.4に示すように樹脂レプリカのSEM観察によっても確認され、エッチング開始直後の5msでは $MgAl_2O_4$ の周辺部が溶解し、1s後にはトンネル状ピットが成長していた。半立方体状ピットがトンネル状ピットへと成長する過程に

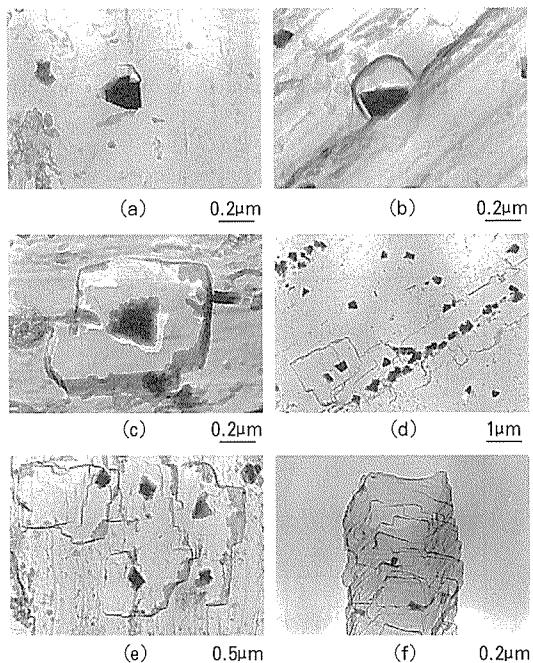


Fig. 3 TEM micrographs of nucleation of pits around  $MgAl_2O_4$  crystal during DC etching.  
(a) 5ms, (b) 10ms, (c) 50ms, (d) 500ms, (e) 1s, (f) 15s.

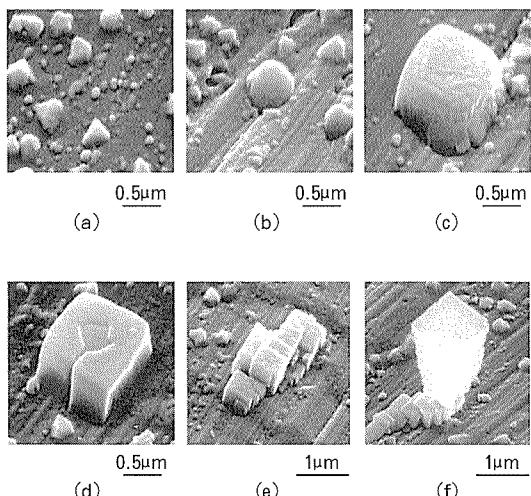


Fig. 4 SEM micrographs of nucleation of pits during DC etching.  
(a) 5ms, (b) 10ms, (c)(d) 50ms, (e) 500ms, (f) 1s.

おいては、Fig.5に示すように、ピット先端部の一部に膜が形成されていた。Fig.5中の模式図に示すように、ピット先端部ではファセット溶解<sup>3)</sup>が生じ、その結果、トンネルが成長する。したがって、ピット先端部で観察された膜はアルミニウムのトンネル溶解に伴い、ピット先端部の一部が溶解と不働態化を繰り返していることを示すものである。

エッチング開始50ms後のピット形態をエレクトロ・ジェット研磨により作製した試料を用いて、TEM観察した。本結果をFig.6に示す。半立方体状ピットには中心部の $MgAl_2O_4$ が残存するもの以外に、ファセット溶解形態を有するピットが観察された。

### 3.2 結晶性酸化物の分布に及ぼす表面形態の影響

$Mg$ を添加しないアルミニウム箔(試料B)を用い、エッチング開始50ms後のエッチド箔のピット形態を

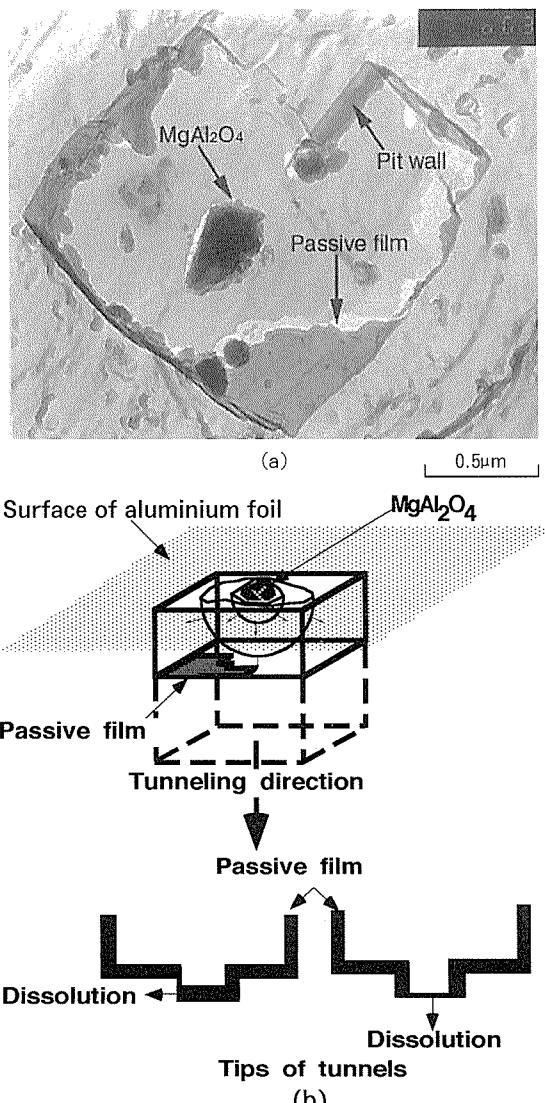


Fig. 5 TEM micrograph of pit with facet and schematic diagram of tunnel growth.  
(a) : Tips of pit,  
(b) : Schematic diagram of tunnel growth.

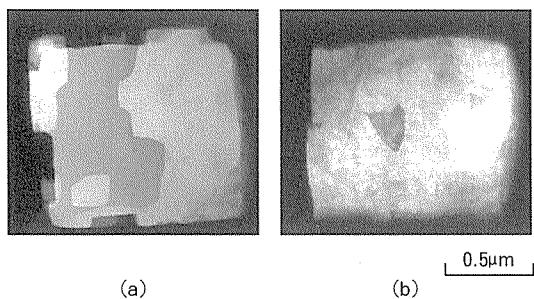


Fig. 6 TEM micrographs of pit structures after 50ms etching by jet electropolishing from one side. Tips of pit with (a)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , (b) facet.

TEM観察した。本結果を Fig. 7 に示す。試料表面には約  $0.2\mu\text{m}$  の  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子が多数分布し、ほとんどの粒子の周辺部には半立方体状ピットが形成されていた。 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  と初期ピットの分布状態を Fig. 8 に示す。 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  が圧延方向に沿って分布する部分には、ピット同士の合体部が観察された。

そこで、アルミニウム箔（試料 A, B）に存在する  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の断面（圧延方向に対して垂直な面）を超ミクロトームで切断し観察した。その結果を Fig. 9 に示す。アルミニウム箔の表面には圧延による突起部が

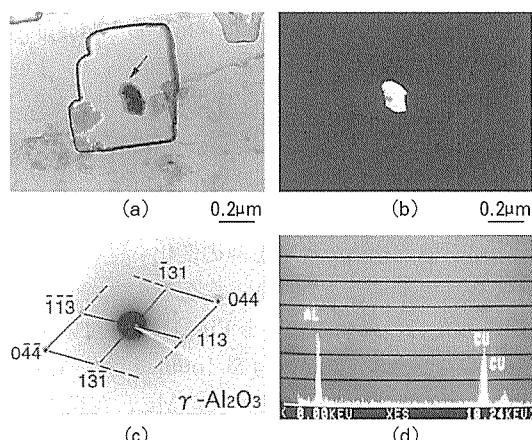


Fig. 7 TEM micrograph of pit around  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal after 50ms etching (Specimen B).  
(a) : Bright field, (b)Dark field, (c)Selected area diffraction pattern, (d)EDX spectra.

多く分布し、 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  はともに突起部近傍に存在していた。

電解研磨後の表面には隆起した部分が多く存在し、 $515^\circ\text{C}$ で 30min の熱処理を行うと隆起部近傍の無定形酸化皮膜には酸素分子が容易に拡散することができるクラックが発生するため、酸素分子とアルミニウム素地が直接、反応することにより  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成されることが知られている<sup>7)</sup>。クラックの原因是酸化皮膜とアルミニウム

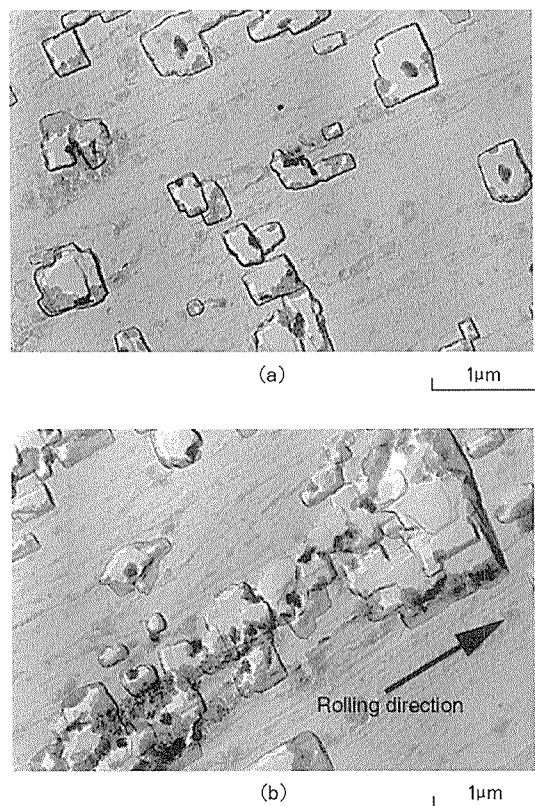


Fig. 8 TEM micrographs of pit distributions after 50ms etching.  
(a) : Pits around  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals,  
(b) : Cluster of pits along the rolling direction.

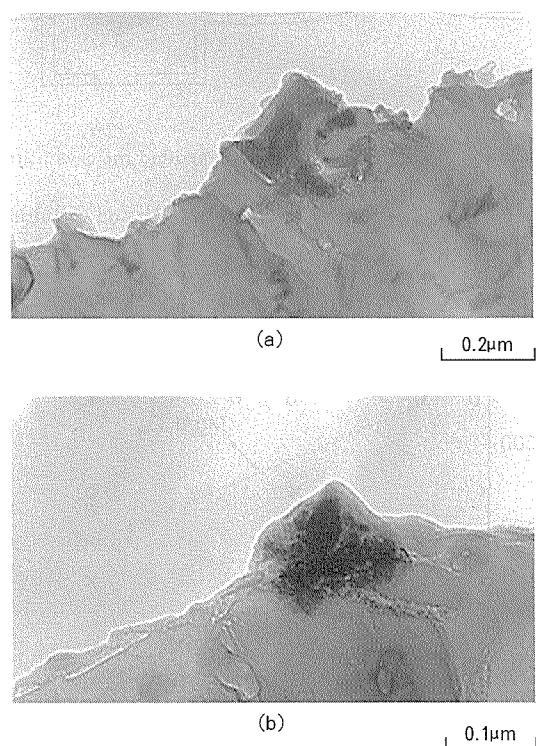


Fig. 9 TEM micrographs of ultramicrotomed cross sections of surfaces on aluminium foils.  
(a) :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Specimen A),  
(b) :  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Specimen B).

の膨張係数の差による圧縮応力であるとされており、圧延方向に沿って  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多数分布するのは、同様なことが原因であると考えられる。したがって、Fig. 10 の模式図に示すように、結晶性酸化物を核としピットが形成されることには、結晶周辺部に多くのクラックが存在していることを示唆するものと考えられる。

### 3.3 アルミニウム箔の Mg 含有量と焼純温度による結晶性酸化物の存在形態の変化

TEM 観察により得られた Mg 含有量および焼純温度と結晶性酸化物の種類の関係を Fig. 11 に示す。焼純温度が 575°C の場合は、Mg 含有量 1ppm を除く全ての試料で MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の存在が確認された。Mg 含有量 123ppm の場合、酸化皮膜中に MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が存在するようになる温度は 445°C と低温側へシフトした。また、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が観察されたのは Mg 含有量が 1ppm で焼純温度が 575°C の場合のみであった。Fig. 11 中の a~f で示した試料の酸化皮膜の TEM 像を Fig. 12 に示す。Mg 含有量 123ppm の試料を 445°C で焼純した場合に観察される MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、サイズが 0.05μm 前後と非常に微細であった。焼純温度が 575°C の場合は Mg 含有量の増加に伴い、

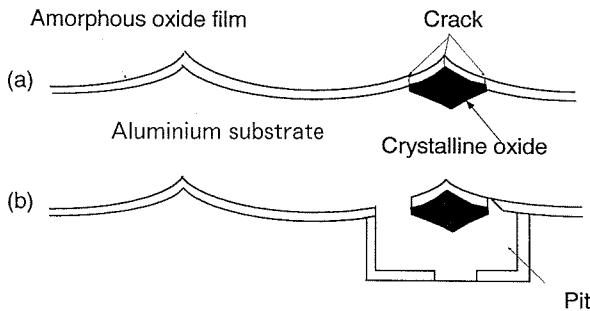


Fig. 10 Model of nucleation of pit around the crystalline oxide particle.  
Cross section of (a) unetched foil<sup>7)</sup> and (b) initial etched foil.

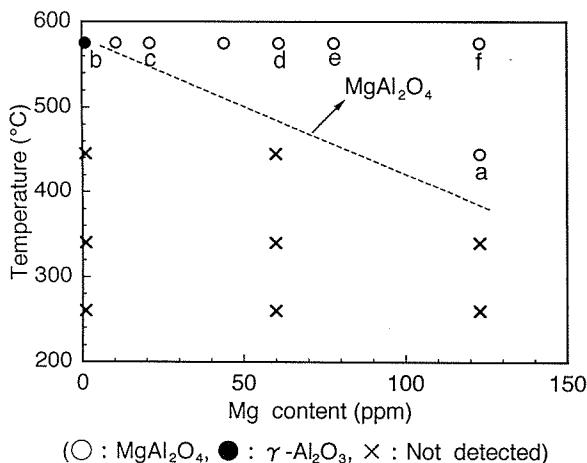


Fig. 11 Effect of Mg content and annealing temperature on kind of crystalline oxide particles.

結晶性酸化物 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の数とサイズがともに大きくなる傾向がみられた。そこで、TEM 像の画像解析により、Mg 含有量と結晶粒子の数およびサイズ（平均粒径）の関係を求めた。本結果を Fig. 13 に示す。この結果、Mg 含有量と結晶粒子の数およびサイズには直線関係が認められた。

なお、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、空気中で 450°C 以上で形成されることが知られている<sup>12)</sup>。また、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の形成については、Al-Mg-O<sub>2</sub> 系平衡状態図<sup>13)</sup> や Al-1.2at.%Mg 合金を酸素中で 350°C 以上で焼純することにより、酸化皮膜中に MgO と MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が得られたという報告例<sup>14)</sup> 等がある。

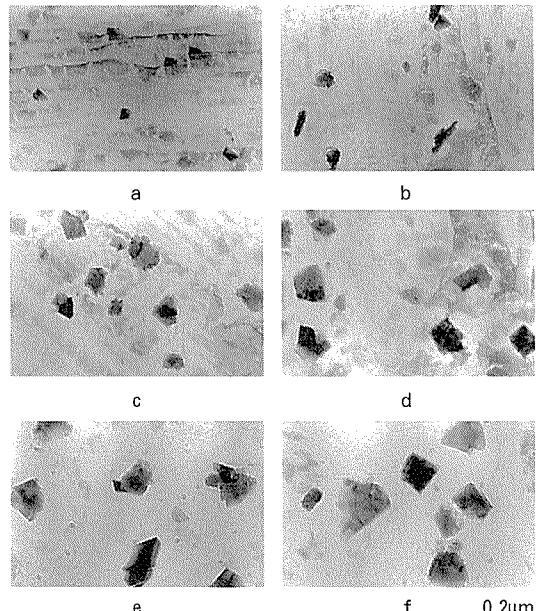


Fig. 12 TEM micrographs of oxide films on aluminium foils annealed at 445°C and 575°C (a~f in Fig. 11).

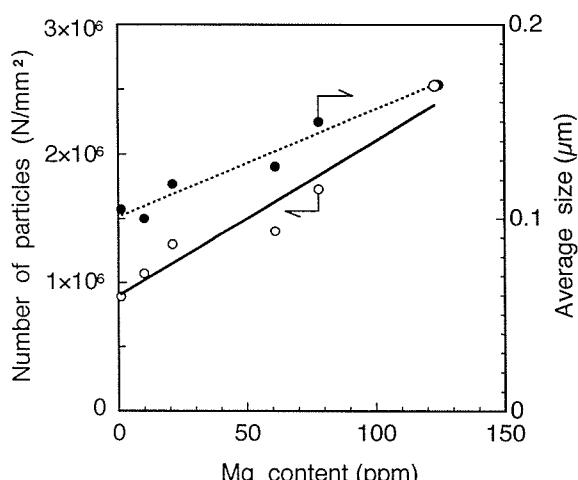


Fig. 13 Effect of Mg content in aluminium foil on density and average size of crystalline oxide particles at 575°C.

#### 4. 結 言

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の直流エッチング挙動に及ぼす結晶性酸化物の影響と Mg 含有量 (1~123ppm) および焼鈍温度 (260~575°C) の変化に伴う酸化皮膜中の結晶粒子の存在形態を調査したところ、以下の諸点が明らかになった。

(1) 酸化皮膜中の結晶性酸化物 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) は直流エッチング初期にピット形成の核として作用する。

(2)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はともにアルミニウム箔表面の圧延による突起部近傍に多く存在する。

(3) 焼鈍温度が 575°C の場合、Mg 含有量が 1ppm では酸化皮膜中に  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成され、Mg 含有量が 1ppm を越えると MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が存在する。

(4) Mg 含有量が 123ppm の場合、酸化皮膜中に MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が存在するようになる温度は 445°C と低温側へシフトする。

(5) Mg 含有量の増加は、焼鈍時における酸化皮膜の結晶化を促進させる。

#### 参 考 文 献

- 1) 大澤伸夫, 福岡 潔, 田部善一 : 表面技術, 42 (1991), 236.
- 2) 大澤伸夫, 福岡 潔, 田部善一 : 本誌, 33 (1992), 166.
- 3) R. S. Alwitt, H. Uchi and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 13.
- 4) 牧野英司, 菅沼栄一 : 精密工学会誌, 55 (1989), 1633.
- 5) K. Hebert and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 2447.
- 6) 大澤伸夫, 福岡 潔, 田部善一 : 表面技術, 42 (1991), 437.
- 7) K. Shimizu, R. C. Furneaux, G. E. Thompson, G. C. Wood, A. Gotoh and K. Kobayashi : Oxid. Met., 35 (1991), 427.
- 8) G. J. Marshall and J. A. Ward : Mater. Sci. Technol., 11 (1995), 1015.
- 9) 丹野裕司, 菅沼栄一 : 金属表面技術, 38 (1987), 34.
- 10) T. R. Beck : Electrochim. Acta, 29 (1984), 485.
- 11) T. R. Beck : ibid., 30 (1985), 725.
- 12) K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson and G. C. Wood : Oxid. Met., 36 (1991), 1.
- 13) R. Grauer and P. Schmoker : Werkst. Korros., 27 (1976), 769.
- 14) I. M. Ritchie, I. V. Sanders and P. L. Weickhardt : Oxid. Met., 3 (1971), 91.

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 22-27

論 文

## 6063 アルミニウム合金押出材の ピックアップ欠陥発生機構

箕田 正 早川 秀哉  
吉田 英雄

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 22-27

## A Mechanism of Pick-up Formation on 6063 Aluminium Alloy Extrusions

Tadashi Minoda, Hideya Hayakawa and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 6063 アルミニウム合金押出材の ピックアップ欠陥発生機構\*

箕 田 正\*\* 早 川 秀 哉\*\*\*  
吉 田 英 雄\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 22-27

## A Mechanism of Pick-up Formation on 6063 Aluminium Alloy Extrusions

Tadashi Minoda, Hideya Hayakawa and Hideo Yoshida

A mechanism of pick-up formation that occurs at the surface of 6063 aluminium alloy extrusions was discussed in this work. At first, a quantitative evaluation method was established to determine the transformation ratio of  $\alpha$ -AlFeSi ( $\alpha$  ratio) from  $\beta$  in the billets. The integrated intensity technique of X-ray diffraction peak was appropriate for estimating the  $\alpha$  ratio. Then the correlation between  $\alpha$  ratio and pick-up was indicated by this method quantitatively. Furthermore, it became clear that the segregation zones in the billet surface affected the pick-up formation. When the  $\alpha$  ratio at the billet surface was below 10 %, heavy pick-up was observed on the extruded surface even though the  $\alpha$  ratio was 100 % at the billet center. In the surface of low  $\alpha$  ratio billets, Mg<sub>2</sub>Si compounds existed around  $\beta$ -AlFeSi particles and it was observed that local melting occurred around them at a temperature between 570 and 580 °C. Furthermore, pick-up defects were not found with low magnesium content billets although they showed the  $\alpha$  ratio below 10% at the surface. In conclusion, it was considered that pick-up defects occurred due to the peritectic reaction of Al, Mg<sub>2</sub>Si and  $\beta$ -AlFeSi at 576 °C in cell boundaries.

### 1. 緒 言

6063 アルミニウム合金は押出速度の上昇とともに、ピックアップと呼ばれるムシレ状の欠陥の発生によって押出速度が制限される。この合金には晶出相として AlFeSi 及び Mg<sub>2</sub>Si 化合物が鋳造時に形成される。AlFeSi 晶出物は鉄含有量や鋳造冷却速度によってその形態が異なることが報告されている<sup>1,2)</sup>が、工業レベルの鋳塊では  $\beta$ -AlFeSi 化合物（单斜晶,  $a=0.612\text{nm}$ ,  $b=0.612\text{nm}$ ,  $c=4.15\text{nm}$ ）として晶出することが多い。

ピックアップの原因として、この針状に晶出した  $\beta$ -AlFeSi が主因であり、均質化処理によって球状の  $\alpha$ -AlFeSi（体心立方晶,  $a=1.256\text{nm}$ ）への相変態率を上昇させることによりピックアップが抑制されるという報告<sup>3,4)</sup>や、デンドライト境界に晶出した Si 及び Mg<sub>2</sub>Si の共晶融解が主因であるという説<sup>5)</sup>などがある。しかし、いずれもピックアップとの相関を系統立てて論じたものではなく、ピックアップの発生機構については不明な点が多い。また、これまで AlFeSi 晶出物の  $\alpha$ 化率の評価は、鋳塊内部について行われたものがほとんどであり、表層に存在する偏析層の影響については議論されていない。さらにその定量測定法も、晶出物各個について分析を行う<sup>6)</sup>ものが多く、定量化には手間がかかるという問題がある。ところで、鉄鋼において硬化鋼中の残留オーステナイト量の定量測定法として、X線回折を用いた方法が広く用いられている<sup>7,8)</sup>。これを 6063 合金鋳塊に応用し、

\* 軽金属学会第 92 回春期大会 (1997 年 5 月) 及び ICAA-6 (1998 年 7 月) にて一部発表、軽金属, 49 (1999), 253 に掲載

\*\* 研究開発センター 第一部

\*\*\* 押出事業部 千葉製作所 製造部

\*\*\*\* 研究開発センター 第一部、工学博士

他の成分と分離可能な $\alpha$ -AlFeSi及び $\beta$ -AlFeSiのピークの積分強度を直接比較すれば、マクロ的かつ定量的な $\alpha$ 化率測定が可能になるものと考えられる。

本研究では、X線回折ピークの積分強度からAlFeSi晶出物の $\alpha$ 化率を定量測定する手法について検討するとともに、 $\alpha$ 化率とピックアップの関係及び鋳塊偏析層の影響を調査し、さらにピックアップの発生機構を明らかにすることを目的として、系統的に実験を行った。

## 2. 実験方法

供試材として、Table 1 に示すサンプル A の成分を有する直径 200mm の 6063 合金 DC 鋳塊を半連続鋳造法により作製し、570°C にて最長 100 時間の均質化処理を行い、ファンによる強制空冷を行った。各鋳塊について、断面の光学顕微鏡組織を観察するとともに、鋳塊表層での AlFeSi 晶出物の $\alpha$ 化率を測定した。 $\alpha$ 化率測定の試験片は、Fig. 1 に示すように鋳肌より切り出し、表面を平らにする目的で厚さ 2mm から 1mm まで冷間鍛造を行い、さらに表面を清浄化するためエッチング処理を行った。エッチングは硝酸、塩酸及びフッ酸を 2 : 6 : 1 に混合した溶液を用い、処理時間は 10s とした。X 線回折にはマックサイエンス社製 MXP3A を用い、鋳肌に X 線を照射した。このとき X 線源として CuK $\alpha$  線を用いた。6063 合金鋳塊の X 線回折線の一例を Fig. 2 に示す。AlFeSi 晶出物の $\alpha$ 化率 R $\alpha$  は、

$$R\alpha = I\alpha / (I\alpha + I\beta) \times 100 (\%) \quad (1)$$

により算出した。ここで、 $I\alpha$ 、 $I\beta$  はそれぞれ  $d=0.214\text{nm}$  における $\alpha$ -AlFeSi 及び  $d=0.519\text{nm}$  における $\beta$ -AlFeSi 化合物の積分強度である。本来 $\alpha$ -AlFeSi 晶出物の最大ピークは  $d=0.203\text{nm}$  に観察されるが、マトリックスの(200)ピークと分離できないことから 2 番目に強度の高い  $d=0.214\text{nm}$  のピークを用いた。ただし、 $d=0.214\text{nm}$  にピークを有する AlFeSi 晶出物には $\alpha$  (体心立方晶,  $a=1.256\text{nm}$ ) 及び $\alpha'$  (六方晶,  $a=1.23\text{nm}$ ,  $c=2.62\text{nm}$ ) が存在するが、ここではこれらを区別することなく、 $\alpha$  相として扱っている。さらに、式(1)より与えられる $\alpha$ 化率は回折強度率を表すものであり、体積率や質量比と正の相関はあるものの、必ずしも直線関係にはならない。体積率や質量比としての $\alpha$ 化率への換算には、溶解抽出法などで得られた $\alpha$ -AlFeSi 化合物と $\beta$ -AlFeSi 化合物を種々の割合に混合した標準試料を作製し、X 線回折法による $\alpha$ 化率を測定することにより、検量線を作製する必要がある。しかし、X 線回折法により求められた $\alpha$ 化率でも、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相との量的な相対比較は十分に可能であることから、今回の実験では検量線を作製せずに回折強度率としての $\alpha$ 化率を用いた。

均質化処理後の各鋳塊について、ピックアップの評価を行うために熱間押出を行った。押出材の形状を Fig. 3

に示す。鋳塊の加熱には誘導加熱炉を用い、420°C まで約 300s で加熱を行った後、45m/min の速度で押出を行った。ピックアップの評価は Fig. 3 に示す押出材の上面について行った。ピックアップの外観を Fig. 4 に示すが、粗大なピックアップは前方よりむしれたメタルが後方に盛り上がりとして残存することから、その盛り上がりの数を測定することにより、ピックアップの評価を行った。

均質化処理後の鋳塊について、表層の $\alpha$ 化率とピックアップの関係を調査した。さらに鋳塊表層の偏析層がピックアップに及ぼす影響を調査するため、表層の $\alpha$ 化率の低い鋳塊について鋳塊表面からの深さと $\alpha$ 化率の関係を

Table 1 Chemical compositions of alloys in this study.

Alloy A was used for various tests and alloys 0M, 1M, 3M, 5M were used for verifying pick-up mechanism.

Alloy	Mg	Si	Fe	Al
A	0.49	0.43	0.20	Bal.
0M	<0.01	0.46	0.09	Bal.
1M	0.11	0.46	0.10	Bal.
3M	0.33	0.44	0.11	Bal.
5M	0.53	0.44	0.10	Bal.

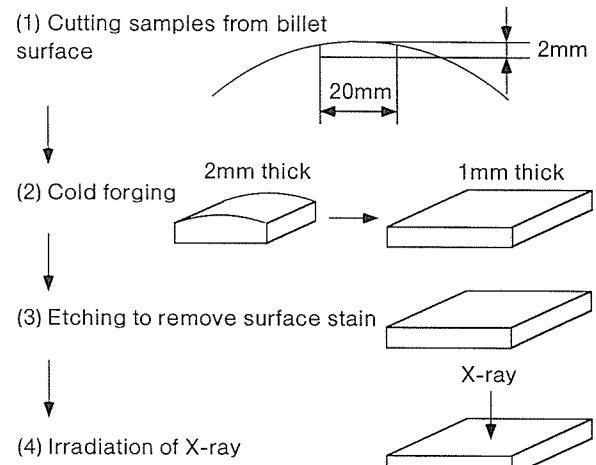


Fig. 1 Schematic model of preparing samples for X-ray diffraction analysis.

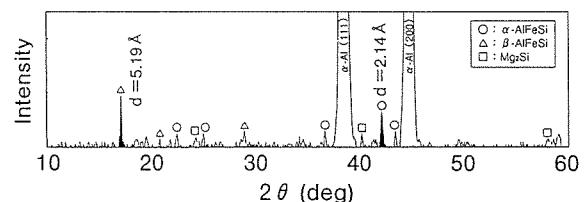


Fig. 2 Typical X-ray diffraction pattern of 6063 aluminium billet surface.

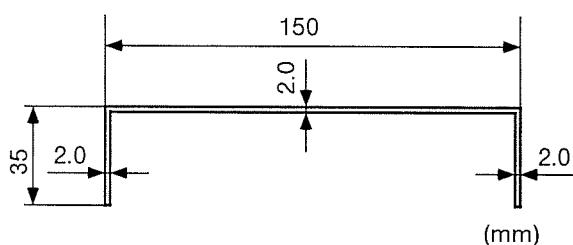


Fig. 3 Geometry of extruded section.

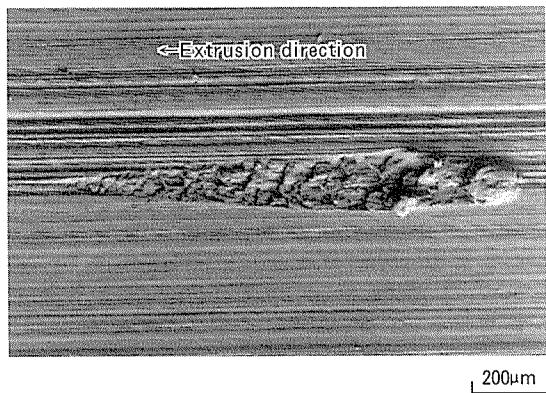


Fig. 4 Appearance of a pick-up defect.

調査するとともに、鋳塊表面を 0.5mm の深さまで外削し、その押出材についてピックアップの測定を行った。また、ピックアップの発生機構を検討するため、表層の  $\alpha$  化率が 0%, 5%, 20%, 98% の鋳塊について EPMA による元素分布調査を行った。さらに表層の  $\alpha$  化率の低い鋳塊について偏析層の融点を測定するため、570°C, 580°C, 590°C の各温度で昇温保持した塩浴炉を用い、10 分間の熱処理後、断面の光学顕微鏡組織観察を行った。そして、推測したピックアップ発生機構の検証を行うことを目的として、Table 1 に示す合金 0M, 1M, 3M, 5M について直径 200mm の鋳塊を半連続鋳造法により作製し、570°C にて 4h の均質化処理後強制空冷を行い、X 線回折法による AlFeSi 晶出物の  $\alpha$  化率測定を行うとともに、前述と同様の熱間押出を行い、ピックアップの評価を行った。

### 3. 実験結果

均質化処理後の鋳塊表層の断面光学顕微鏡組織及び  $\alpha$  化率の代表例を Fig. 5 に示す。均質化処理が長時間であるほど  $\alpha$  化率が高くなり、さらに偏析層の晶出物が分断・凝集化する様子が窺える。ここでは  $\alpha$ -AlFeSi と  $\alpha'$ -AlFeSi 相を区別していないが、均質化処理が長時間であるほど  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha'$  相への相変態が進むという報告<sup>9)</sup> に一致するとみられる。そして Fig. 6 に X 線回折により求められた鋳塊表層の  $\alpha$  化率とピックアップの関係を示すが、 $\alpha$  化率が高いほどピックアップが減少する

様子がみられる。従って、化学成分が一定の場合、鋳塊の均質化が進むにつれて  $\alpha$  化率が上昇し、ピックアップが減少することが明らかである。

ピックアップが多く発生する  $\alpha$  化率 5% の鋳塊について、その鋳塊表面からの深さと  $\alpha$  化率の関係を Fig. 7 に示す。鋳塊表層では  $\alpha$  化率は 5% と低い値を示したが、内部では  $\alpha$  化率が高くなり、中心部ではほぼ 100% の値を示している。そして表層を 0.5mm 削除した鋳塊を用いて熱間押出を行った形材のピックアップ測定結果を Fig. 8 に示すが、外削を行うことによりピックアップが減少し、Fig. 6 の関係に一致することが認められる。この結果より、従来の報告では鋳塊の内部で  $\alpha$  化率を議論しているものが多いが、実際には鋳塊の偏析層がピック

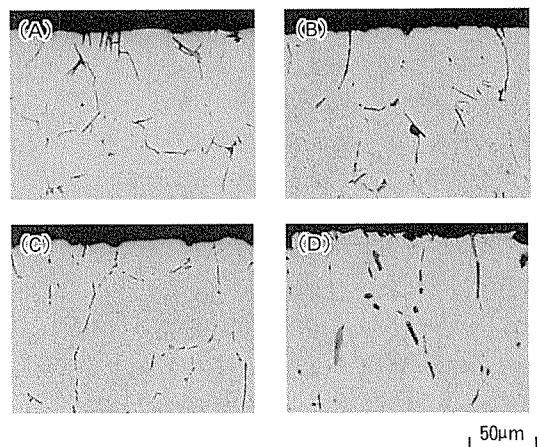


Fig. 5 Optical microstructures of 6063 aluminium billets before and after homogenization heat treatments, which were carried out at 570 °C for (A) 0h (as-cast), (B) 4h, (C) 20h, (D) 100h, and the  $\alpha$  ratio at the billet surface were 0%, 5%, 40% and 98% respectively.

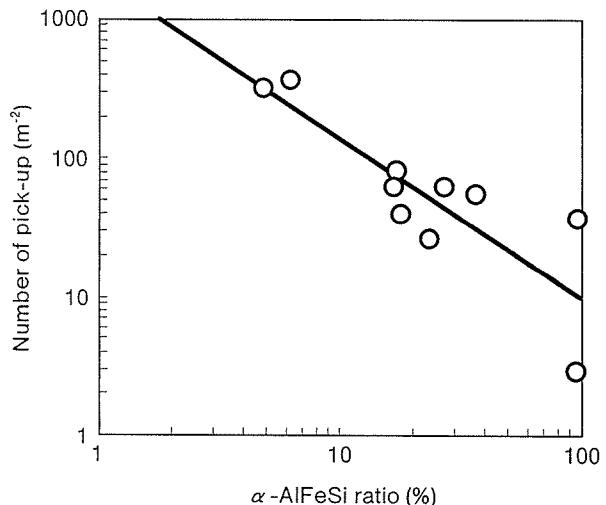


Fig. 6 Relationship between the number of pick-up defects and the  $\alpha$ -AlFeSi ratio estimated at the billet surface by X-ray diffraction technique.

アップの発生に影響を及ぼしており、ピックアップと $\alpha$ 化率の対応をとるために表層付近で行う必要があると考えられる。従来行われてきた溶解残渣法などでは鋳塊の偏析層のみをマクロ的に評価するのは困難であったが、今回用いたX線回折法による $\alpha$ 化率測定方法は、これを比較的容易に行えるものであり、鋳塊表層の評価に適したものであると考えられる。

#### 4. 考 察

AlFeSi晶出物を均質化処理により $\beta$ から $\alpha$ 相へ変態させることによりピックアップが低減することが明らかとなつたが、6063アルミニウム合金鋳塊にはAlFeSi化

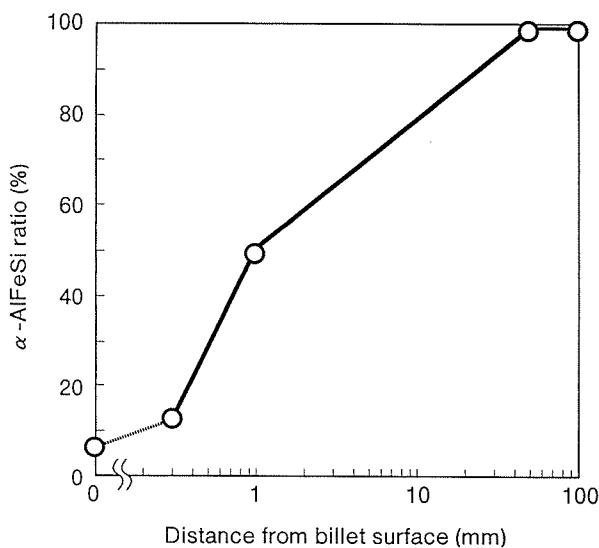


Fig. 7 Effect of distance from billet surface on the  $\alpha$  ratio.

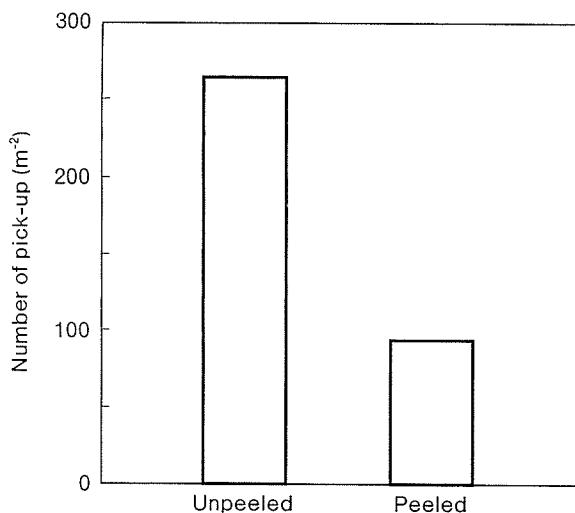
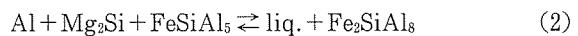


Fig. 8 Effect of billet peeling on pick-up. Billet peeling was carried out to the thickness of 0.5mm from the surface.

合物の他にMg<sub>2</sub>Si化合物も存在しており、均質化処理前後におけるその挙動ならびに、ピックアップに対する影響は明らかでない。そこで4種類の $\alpha$ 化率の鋳塊についてEPMAによる元素分布分析を行った結果をFig. 9に示す。均質化処理前の鋳塊では表層の $\alpha$ 化率が0%であるが、鉄及びケイ素が存在するのと同じ位置にマグネシウム元素が存在することがわかる。すなわち、 $\beta$ -AlFeSi晶出物とMg<sub>2</sub>Si晶出物が共存している。そして鋳塊の均質化が進み、AlFeSi晶出物の $\alpha$ 化率が高くなるにつれてMg<sub>2</sub>Si晶出物の分解・固溶が進み、 $\alpha$ 化率98%ではAlFeSi化合物とMg<sub>2</sub>Siの共存は認められない。

Fig. 4よりピックアップ後方のメタルの盛り上がりは直径約100μmであり、Fig. 5より本実験に用いた鋳塊の偏析層におけるセルサイズも直径約100μmであることがわかる。これらの大きさはほぼ同等であることから、セル境界が押出中に溶解し、セルの脱落によってムシレ状の欠陥が発生したものがピックアップではないかと推測される。ピックアップが多量に発生する鋳塊表層の $\alpha$ 化率が5%の鋳塊について、塩浴炉で10minの熱処理を行った後の断面光学顕微鏡組織をFig. 10に示すが、570°Cでは溶解した形跡が見られないのに対し、580°C以上では晶出物の周囲で溶解の形跡が観察される。従来の報告<sup>5)</sup>では、セル境界のMg<sub>2</sub>Siがアルミニウム及びケイ素と555°Cで共晶反応を起こすことにより、ピックアップが発生すると言われているが、本実験での結果はこれと異なっている。570°Cから580°Cの範囲で起こる溶解反応として、



の包晶反応が576°Cで起こることが知られている<sup>10)</sup>。ここでFeSiAl<sub>5</sub>及びFe<sub>2</sub>SiAl<sub>8</sub>はそれぞれ $\beta$ -AlFeSi及び $\alpha$ -AlFeSiである。すなわち、ピックアップの発生機構をFig. 11に模式的に示すが、ピックアップは $\beta$ -AlFeSi晶出物とMg<sub>2</sub>Si晶出物が共存し、これらの包晶反応によってセル境界が押出加工熱で溶解し、セルが脱落することによって発生するものであり、 $\alpha$ 化率の高い鋳塊では $\beta$ -AlFeSi晶出物とMg<sub>2</sub>Si晶出物の両方が減少するため、ピックアップが発生しにくいと考えられる。そのため、 $\beta$ -AlFeSi晶出物が多く存在し、 $\alpha$ 化率が低い場合でも、Mg<sub>2</sub>Si化合物が $\beta$ -AlFeSi晶出物と共に存していなければピックアップは発生しないものと考えられる。このことから、マグネシウム量と鋳塊表層におけるAlFeSi晶出物の $\alpha$ 化率及びピックアップの関係をFig. 12に示す。サンプル5M(0.53mass%Mg)では $\alpha$ 化率がほぼ0%であり、ピックアップも非常に多く発生しているが、サンプル3M, 1M, 0Mでは $\alpha$ 化率はサンプル5Mと同様に低いものの、ピックアップはほとんど発生していない。従って、マグネシウム量の低減に伴い、 $\beta$ -AlFeSi晶出物と共に存するMg<sub>2</sub>Si晶出物が減少し、加工発熱による上記式(2)の局所溶解を起さないためにピックアップが発生しなくなったと考えられる。

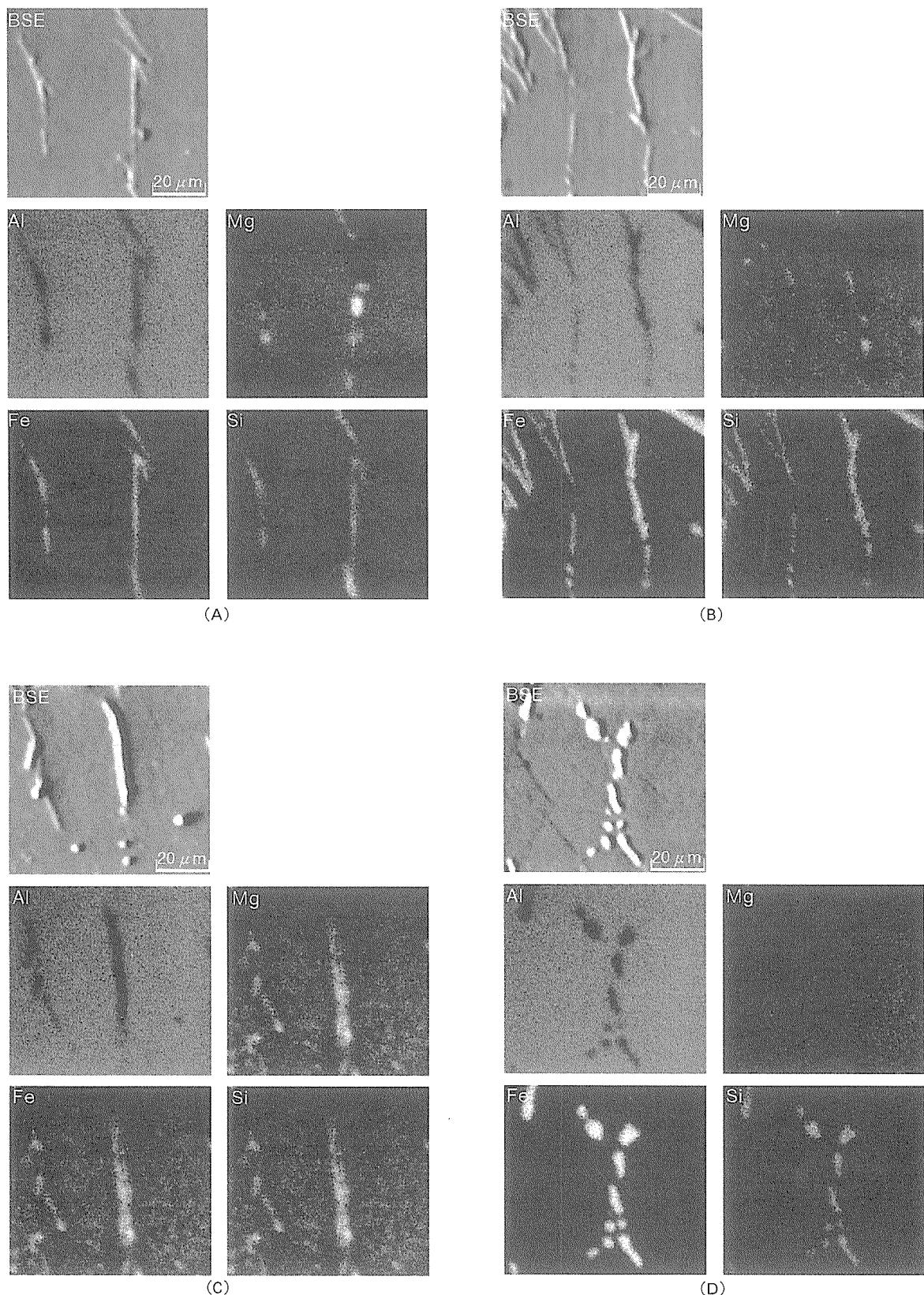


Fig. 9 Distribution of elements in segregation zones of 6063 aluminium alloy billets with various  $\alpha$ -AlFeSi ratio.  
The  $\alpha$  ratio at the billet surface were (A) 0% (as-cast), (B) 5%, (C) 20%, (D) 98%.

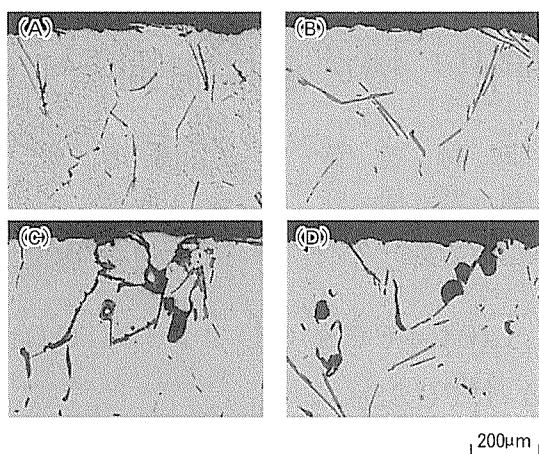


Fig. 10 Traces of peritectic melting of Al, Mg<sub>2</sub>Si and AlFeSi in segregation zones of a low  $\alpha$  ratio billet. Samples were heat treated for 10 minutes at (A) before heat treatment, (B) 570 °C (C) 580 °C, (D) 590 °C.

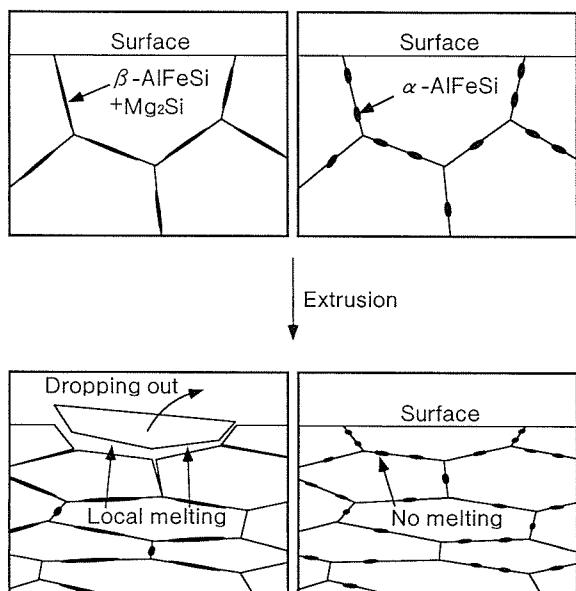


Fig. 11 Schematic model of pick-up formation considered in this study. The left figures are the case of low  $\alpha$  ratio billet and the right figures are of high  $\alpha$  ratio billet.

## 5. 結 言

6063 アルミニウム合金鉄塊について、ピックアップに影響を及ぼすとされる AlFeSi 晶出物の  $\alpha$  化率定量測定方法を検討するとともに、ピックアップの発生機構を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) X 線回折法を用いた  $\alpha$  化率定量測定方法により、鉄塊表層の  $\alpha$  化率とピックアップの発生量には相関がみられ、 $\alpha$  化率が高いほどピックアップが減少する傾向が

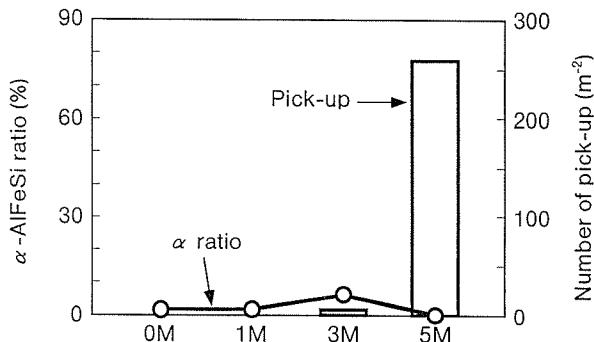


Fig. 12 Effect of magnesium content on the  $\alpha$  ratio at the surface of the billets and the number of pick-up defects of the extrusions.

みられた。

(2) ピックアップには鉄塊表面付近の偏析層が影響を及ぼしていることがわかり、 $\alpha$  化率の評価は鉄塊表層に対して行う必要があることが明らかとなった。

(3)  $\alpha$  化率の低い鉄塊表層において、 $\beta$ -AlFeSi 晶出物と Mg<sub>2</sub>Si 晶出物がセル境界に共存していることがわかった。また、これらの化合物は 576°Cにおいて包晶反応を起こし、溶解を起こすことが認められた。

(4) ピックアップはセル境界に共存する  $\beta$ -AlFeSi 晶出物と Mg<sub>2</sub>Si 晶出物が押出加工熱で溶解し、セルが脱落することによって発生するものであると考えられた。

(5) マグネシウム量が少なくなると、鉄塊表層の  $\alpha$  化率が低い場合でもピックアップが発生しなくなることが認められた。これは  $\beta$ -AlFeSi 晶出物の周囲に Mg<sub>2</sub>Si 晶出物が共存しなくなるためと考えられた。

## 参 考 文 献

- 1) 谷畠弘之、松田健二、池野 進：軽金属, 47 (1997), 515.
- 2) 谷畠弘之、松田健二、池野 進：軽金属, 47 (1997), 661.
- 3) E. C. Beatty : Pro. 2nd Inter. Aluminium Extrusion Tech. Semi., Vol.1, (1977), 225.
- 4) L. R. Morris, F. B. Miner and J. B. Lowe : UK Patent, 1333327.
- 5) H. Bischel, A. Reid and J. Langerweger : Aluminium, 57 (1981), E281.
- 6) S. Zajac, B. Hutchinson, A. Johansson and L. O. Gullman : Mater. Sci. Tech., 10 (1994), 323.
- 7) A. P. Voskamp : Adv. in X-Ray Analysis, 20 (1977), 529.
- 8) Carol J. Kelly and M. A. Short : ibid., 15 (1972), 102.
- 9) 谷畠弘之、菅原智志、松田健二、池野 進：軽金属, 48 (1998), 489.
- 10) L. F. Mondolfo : *Aluminium Alloys, Structure and Properties*, Butterworths, London, (1976), 658.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-604)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 28-36

論 文

## 2 自由度制御理論を用いた押出し機の速度制御

岡 村 義 英 高 橋 昌 也  
星 野 郁 弥

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 28-36

## Velocity Control with Two Degrees of Freedom for Extrusion Press

Yoshihide Okamura, Masaya Takahashi and Ikuya Hoshino

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 2 自由度制御理論を用いた押出し機の速度制御\*

岡 村 義 英\*\* 高 橋 昌 也\*\*  
星 野 郁 弥\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 28-36

## Velocity Control with Two Degrees of Freedom for Extrusion Press

Yoshihide Okamura, Masaya Takahashi and Ikuya Hoshino

This paper describes an outline of mathematical models for velocity control and practical results of a new system for aluminum extrusion press. To improve the velocity control accuracy and reduce the settling time, a new velocity control system based on mathematical models has been developed. The new system is very suitable for a large variety of small quantity production line such as extrusion press, because the controller parameters are derived from the plant parameters analytically. In a small variety production line, the PI control system with two degrees of freedom has been developed. The PI parameters of the obtained controller are derived analytically from parameters of plant models. In a large variety small quantity production line, the  $H_\infty$  control system with two degrees of freedom has been developed to cope with model errors. The effectiveness of the new system has been shown by application in an actual plant.

### 1. 緒 言

アルミニウム形材押出しは 400~500°C 前後の高温のビレットをコンテナ内に裝てんし、ラムを押しつけて圧力をかけ、材料がダイスを通過することで製品形状となる塑性加工プロセスである。押出し製品の速度を目標値に制御することは品質確保や生産能率向上をはかるうえで重要な技術の一つであり、速度が目標値に到達する時間をいかに短くするかということが課題となる。また押出し製品には様々な形状のものがある、いわゆる多品種少量生産となり速度制御特性も品種に応じて変化するため押出し条件変化に合理的に対処できることが望まれる。

従来の押出し速度制御方式として目標値と実績値との偏差にもとづく 1 自由度のフィードバック制御が広く用いられている。しかし、この場合制御ゲインを上げると目標速度到達までの時間は短縮されるが、速度がオーバーシュートしてしまい操業安定性を損ねたり材質的に硬い場合では割れ欠陥が発生する可能性があった。逆に制御

ゲインを低くしてオーバーシュートを抑制しようとすると目標速度到達時間が遅くなる。このように 1 自由度制御では目標値到達時間の短縮とオーバーシュート抑制を両立させることができない。オーバーシュートを抑制しようとすると制御ゲインを保守的に設定することとなり目標値到達が遅くなってしまう。フィードバック制御ゲインをファジィ推論により決定する方式<sup>1)</sup>も用いられているが 1 自由度制御であるという本質的な問題は残されたままである。またファジィ推論によるゲイン決定は制御対象のモデルにもとづいたものではなく経験的な要素が支配的となるため、多品種少量生産時の押出し条件変化への合理的な対処が難しい。

一方フィードバック制御とフィードフォワード制御を切り替えて使用する方式<sup>2)</sup>も用いられている。これはラム速度などの実績値より制御方式を切り替えるなどの工夫はされているが、上記の方法と同様に制御対象のモデルにもとづくものではなく種々変化する押出し条件への合理的な対処が困難である。

そこで種々変化する押出し条件に合理的に対処とともに目標速度到達時間の短縮とオーバーシュート抑制を両立させ押出し能率の向上をはかることを目的とした新

\* 計測自動制御学会論文集, 35 (1999), 926に掲載

\*\* 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

しい押出し速度制御を開発した。本論文ではまず押出し速度制御のための数式モデルについて検討しモデル精度について検証した。制御系設計においては押出し条件の変化の程度を考慮した設計とした。具体的にはモデルベースによる2自由度制御系を基本構成とし、押出し条件変化があまり大きくない押出し機についてはPI制御により設計した。また押出し条件変化が比較的大きい押出し機についてはH<sub>∞</sub>制御により設計してモデル誤差に積極的に対処した。本制御の有効性を実機適用にて確認するとともに押出し速度制御における1自由度制御と2自由度制御の制御特性及びPI制御とH<sub>∞</sub>制御での制御特性について考察した。

## 2. 制御対象の概要

押出し機における押出し方法としては直接押出し法と間接押出し法とに分けられる。直接押出し法は最も基本的な押出し方法であり広く用いられている方式である。一方間接押出し法は直接押出し法に比べて押出し力が少なくて済むため、高力アルミニウム合金などの押出しに用いられている<sup>3)</sup>。

押出し機の構造としては単動型と複動型に大別される。Fig. 1では直接複動型押出し機の概略を示した。最も汎用的な押出し機は直接単動型とよばれる押出し機でFig. 1においてマンドレルがない構造のもので、おもに棒材や型材の押出しを行っている。一方直接複動型押出し機ではステムとマンドレルをそれぞれ独立して駆動することができ棒材、管材及び形材製品の押出しを行っている。

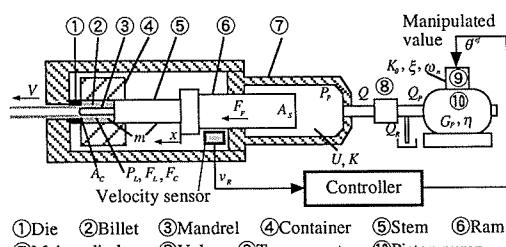


Fig. 1 Schematic diagram of the velocity control for extrusion press.

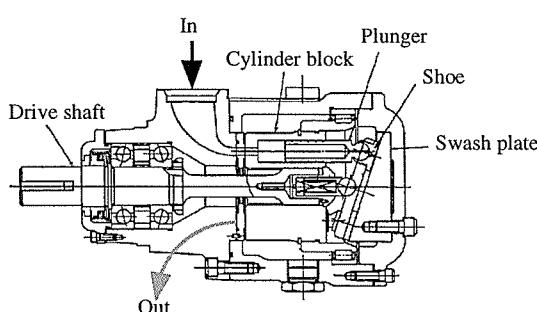


Fig. 2 Piston pump.

押出し機の駆動方式にはポンプから吐出する流体を制御弁を介して直接シリンダ内へ流入させてラムを駆動するポンプ直接駆動方式と、ポンプから吐出した流体をいったんアキュームレータに蓄積してからシリンダに流入させるアキュームレータ駆動方式とに大別される。本論文で対象とした押出し機はいずれもポンプ直接駆動方式であり、ポンプとしては斜板式ピストンポンプとよばれるFig. 2のような構造のもの<sup>4)</sup>が用いられている。図において駆動軸は一定回転されており油は吸入口からプランジャーに吸い込まれ吐出側へ回転してシリンダへ送られる構造となっている。したがって傾板の角度を変更することによりシリンダ流入油量が変化してラム速度を変化させることが出来る。このように速度制御系としてはポンプ傾角を操作量、ラム速度を制御量とする1入力1出力系である。なお本論文で取り扱う速度制御では単動式、複動式といった押出し機の構造によってモデル式を変える必要はない、同一のモデル式を用いて対象とする押出しラインの製造条件変化の程度を考慮して制御系を設計する。

## 3. 制御対象のモデル

今回対象とした押出し機の速度制御では押出し力とラム速度及び製品速度との関係について実機の特徴をよく表現できることが重要となる。実機では後述するようなビレットの圧縮変形が介在するため製品速度とラム速度は一致するとは限らない。したがって押出し速度制御のためのモデルとしては製品速度を考慮する必要がある。従来<sup>5,6)</sup>は製品速度やアクチュエータであるポンプの特性が考慮されていないため、本論文ではこれらを考慮し実機の特徴をより正確に表現できるよう以下の数式モデルを作成した。

### 3.1 基本式

ポンプ吐出流量とシリンダ内流入油量との関係はつぎのように表せる。

$$Q = A_s \frac{dx}{dt} + \frac{U}{K} \frac{dP_p}{dt} \quad (1)$$

$$Q_p = Q + Q_R \quad (2)$$

傾角指令と吐出流量の関係は次式のように表せる。

$$Q_p = \eta G_t \theta \quad (3)$$

摩擦の影響を無視するとラム運動方程式はつぎのように表せる。

$$\frac{m}{9.8} \frac{d^2x}{dt^2} = F_p - F_c \quad (4)$$

$$F_p = A_s P_p \quad (5)$$

所要押出し圧力式<sup>7)</sup>は Siebel の式よりつぎのように表せる。

$$F_L = A_C P_L \quad (6)$$

$$P_L = \beta Y \cdot \ln R + Y \frac{4\mu L}{D} \quad (7)$$

$$Y = Y(T, V) \quad (8)$$

コンテナ内の空気を抜くため、製品が出る直前まで圧力をかけた後いったん圧力を下げる「バープ」と呼ばれる処理を行った後を対象とし、コンテナ内ビレット変形力をつぎのようすに表す。

$$F_C = f(\varepsilon) \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{L} \int \left( -\frac{V}{R} + v_R \right) dt \quad (10)$$

コンテナ内ビレット変形力が所要押出し力すなわちダイス内変形と摩擦力に等しくなったときにダイスから材料が出てくるものと考えて、コンテナ内ビレット変形力と所要押出し力の関係をつぎのようすに表す。

$$F_C = F_L \quad (V > 0) \quad (11)$$

$$F_C < F_L \quad (V = 0) \quad (12)$$

シリンダポンプ傾角制御はトルクモータにより制御され、つぎのようすに二次遅れで近似する。

$$\theta = \frac{K_\theta \omega_n^2}{s^2 + 2\xi\omega_n s + \omega_n^2} \theta^{ref} \quad (13)$$

### 3.2 基本式の線形化

(6)式～(9)式について、つぎのようすに線形化する。

$$F_L = \frac{\partial F_L}{\partial V} V + \frac{\partial F_L}{\partial L} \Delta L + F_S \quad (14)$$

$$F_C = \frac{\partial F_C}{\partial \varepsilon} \varepsilon \quad (15)$$

また(1)式及び(5)式より次式が得られる。

$$\frac{d}{dt} F_P = \frac{K}{U} A_S (Q - A_S v_R) \quad (16)$$

一方(4)式より次式を得る。

$$\frac{dv_R}{dt} = \frac{9.8}{m} (F_P - F_C) \quad (17)$$

(10)式、(11)式及び(15)式を整理して次式を得る。

$$F_L = F_C = \frac{\partial F_C}{\partial \varepsilon} \frac{1}{L} \int \left( -\frac{V}{R} + v_R \right) dt \quad (18)$$

(14)式を変形すると次式を得る。

$$V = \frac{1}{\partial F_L / \partial V} \left( F_L - \frac{\partial F_L}{\partial L} \Delta L - F_S \right) \quad (19)$$

またビレット長変化についてはつぎのようすに表わせる。

$$\Delta L = \int_0^t v_R dt \quad (20)$$

以上を整理すると Fig. 3 の制御対象モデルのブロック図が得られる。

### 3.3 モデル精度についての検討

Fig. 4 に実測値とモデルとの比較結果を示す。計算条件は Table 1 に示した通りであり  $L$ ,  $R$  及び  $F_S$  については実績値を用いた。 $\partial F_C / \partial \varepsilon$  については実測した押

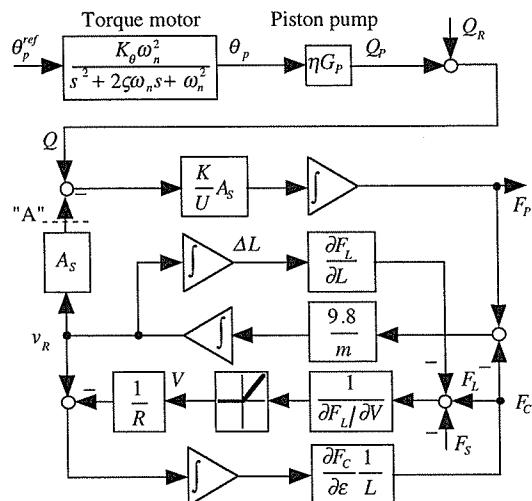


Fig. 3 Block diagram of the plant model for velocity control.

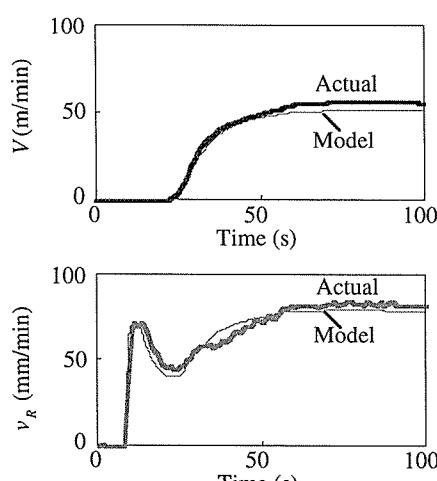


Fig. 4 Model accuracy.

出し力とラム変位及びビレット長から求めたひずみ量にもとづいて計算した。 $\partial F_L/\partial V$ については実測した押出し力と製品速度より計算した。また $G_P$ 以下については設備仕様にもとづいて計算した。図よりラム速度及び製品速度ともに計算値は実測値と比較的よく一致しており、製品が始めるまでのむだ時間などの実機の特徴をよく表していることが確認できる。モデル精度に影響を及ぼす各パラメータの変化については以下のように考えられる。

製品速度変化による押出し力変化を表す係数 $\partial F_L/\partial V$ 及びビレット長変化による押出し力変化を表す係数 $\partial F_L/\partial L$ については、(6)式及び(7)式より製品速度、製

Table 1 Model parameters.

Ram velocity ref.	80(mm/min)
$L$	600(mm)
$R$	650
$\partial F_c/\partial \epsilon$	$4.67 \times 10^7$ (9.8N)
$\partial F_L/\partial V$	$5.81 \times 10^2$ (9.8Ns/mm)
$\partial F_L/\partial L$	0
$F_s$	$1.13 \times 10^6$ (9.8N)
$G_P$	$7.40 \times 10^4$ (mm <sup>3</sup> /deg)
$\eta$	0.6
$K$	120(kg/mm <sup>2</sup> )
$U$	$5.26 \times 10^8$ (mm <sup>3</sup> )
$A_s$	$5.81 \times 10^5$ (mm <sup>2</sup> )
$m$	$1.0 \times 10^4$ (kg)
$K_\theta$	1.0
$Q_R$	0
$\xi$	0.7
$\omega_n$	6.28(rad/s)

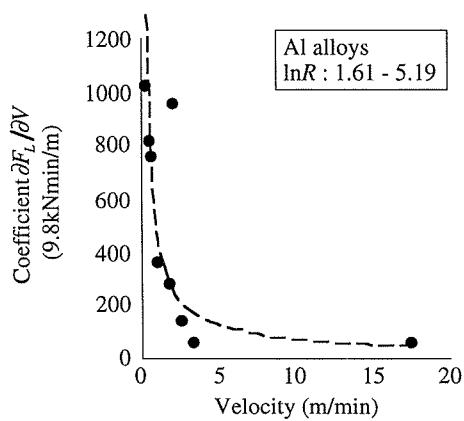


Fig. 5 Relation between velocity and coefficient.

品形状、変形抵抗、押出し比などの押出し条件により変化する。一例としてFig. 5に製品速度と $\partial F_L/\partial V$ の関係を示した。 $\partial F_L/\partial V$ は製品速度により大きく変化することがわかる。したがって速度制御の高精度化のためには押出し条件変化をできる限り正確に把握してモデル精度の向上をはかるとともに、モデル誤差にも積極的に対処することが必要となってくる。また押出し開始から製品が始めるまでの間の歪み変化と変形力変化の関係の一例をFig. 6に示した。図における歪みと変形力の関係がほぼ直線で表されることから変形力はコンテナの弾性変形が支配的となって生じていると考えられる。したがって歪み変化と変形力変化を表す係数 $\partial F_c/\partial \epsilon$ については押出し機の設備仕様により定まり、押出し条件による変化は少ない。

#### 4. 速度制御系の設計

##### 4.1 モデルの簡略化

補償器の設計に際しては、補償器の構造を簡単化して調整を容易とするため以下のモデルの簡略化を行う。なおモデル簡略化による影響については6章で考察する。Fig. 3のモデルにおいてビレット長変化による押出し力変化は小さいため $\partial F_L/\partial L = 0$ とし $F_s$ は固定値であるので無視すると、Fig. 3の“A”的フィードバックループを切り離した状態での $F_P$ から $v_R$ までの伝達特性 $G_{vP}(s)$ は(11)式、(17)～(19)式を用いてつぎのように表せる。

$$G_{vP}(s) = \frac{\alpha_1(s + \alpha_3\alpha_4)}{s^2 + \alpha_3\alpha_4s + \alpha_1\alpha_2} \quad (21)$$

ただし $\alpha_1 = 9.8/m$ 、 $\alpha_2 = (\partial F_C/\partial \epsilon)/L$ 、 $\alpha_3 = \alpha_2/R$ 、 $\alpha_4 = 1/(\partial F_L/\partial V)$ である。ここで $G_{vP}(s)$ の応答は十分早いと考えてダイナミクスを無視すると(21)式はつぎのような係数項のみとなり $v_R$ は(23)式で表せる。

$$G_{vP} = \frac{\alpha_3\alpha_4}{\alpha_2} = \frac{1}{R} \frac{1}{\partial F_L/\partial V} \quad (22)$$

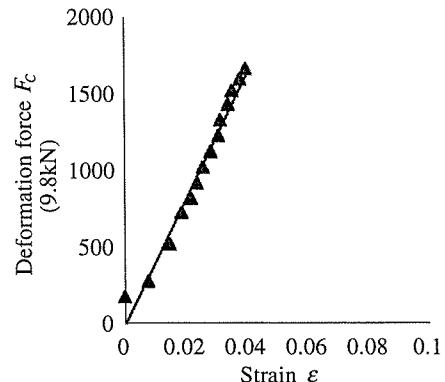


Fig. 6 Relation between strain and deformation force.

$$v_R = \frac{1}{R} \frac{1}{\partial F_L / \partial V} F_P \quad (23)$$

またトルクモータの応答も十分早いとして(13)式のダイナミクスを無視し、さらに  $Q_R = 0$  とすると(3)式はつぎのように表せる。

$$Q_P = Q = \eta G_P K_\theta \cdot \theta^{ref} \quad (24)$$

したがって(16)式、(23)式及び(24)式から制御対象のモデルはつぎのような一次遅れ系に簡略化される。

$$\frac{d}{dt} F_P = -\frac{K}{U} A_S^2 Z \cdot F_P + \frac{K}{U} A_S \eta G_P K_\theta \cdot \theta^{ref} \quad (25)$$

$$v_R = Z \cdot F_P \quad (26)$$

ただし  $Z = 1/(R \cdot \partial F_L / \partial V)$  である。これより簡略化した制御対象の伝達特性  $P_n(s)$  はつぎのように表せる。

$$P_n(s) = \frac{K_m}{T_m s + 1} \quad (27)$$

$$K_m = \frac{G_p}{A_s} K_\theta \eta \quad (28)$$

$$T_m = \frac{R \cdot \partial F_L / \partial V}{K / U \cdot A_s^2}$$

(28)式より制御系のゲイン  $K_m$  はポンプ及び押出し設備仕様から定まり押出し条件変化の影響を直接うけないこと、一方時定数  $T_m$  は係数  $\partial F_L / \partial V$ 、押出し比といった押出し条件変化の影響をうけることがわかる。

#### 4.2 2自由度制御系の設計

むだ時間短縮とオーバーシュート抑制を両立させるため

Fig. 7 のような目標値フィードフォワード型 2 自由度制御系<sup>8)</sup>を構成する。ラム速度目標値に対する目標値応答  $F(s)$  としては調整のしやすさを優先してつぎのような一次遅れ系で指定した。

$$F(s) = \frac{1}{T_F s + 1} \quad (29)$$

ここで  $T_F$  は目標値応答調整パラメータである。したがって補償器  $P_n^{-1}(s) \cdot F(s)$  は次式のように与えられる。

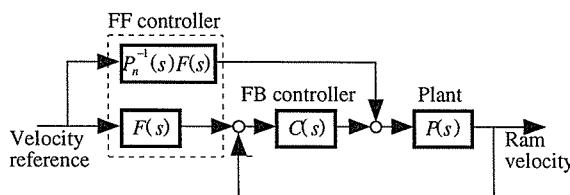


Fig. 7 Block diagram of the two degrees of freedom control.

$$P_n^{-1}(s) \cdot F(s) = \frac{1}{K_m} + \frac{T_m - T_F}{K_m \cdot T_F} \cdot \left( 1 - \frac{1}{T_F s + 1} \right) \quad (30)$$

#### 4.3 PI 制御による補償器の設計

フィードバック補償器については 2 自由度制御の設計理論から目標値応答とは独立して設計可能である。ここで対象とした押出し機では特定の製品を専用に製造している。押出し材質は 2~3 種類程度であり、たとえば製品速度の変化範囲は 50~100m/min でこのときの影響係数  $\partial F_L / \partial V$  の変化は公称値に対して ±20% 程度と比較的小さい。したがって押出し条件変化も少ないため数式モデルの各パラメータは実測値などから比較的正確に計算できモデル誤差は小さいと考えられた。また速度制御仕様としてはステップ状の目標値変化に対して定常偏差なく追従させるサーボ問題であるので補償器に積分特性を含むことが必要である。以上よりフィードバック補償器  $C(s)$  としては PI 制御で設計することとした。ただし PI 制御ゲインには制御対象の特性を反映させるため、(27) 式のモデルを用いて閉ループ伝達特性が  $1/(T s + 1)$  となるようにつぎのように決定した。

$$K_p = \frac{T_m}{K_m T} \quad (31)$$

$$T_i = T_m \quad (32)$$

PI 制御のゲインを上記のように制御対象のモデルから解析的に定めることにより制御対象のパラメータ変化に対処できるという点にこの方式の特徴がある。したがってモデル誤差が小さければ上記の方法を適用することにより押出し材料の違いなどにも安定して対処することができる。

#### 4.4 $H_\infty$ 制御による補償器の設計

本節で対象とする押出し機では、材質としては 1000~7000 系のすべてのアルミ合金材を押出しており、たとえば製品速度の変化範囲は 0.5~20m/min である。このときの影響係数  $\partial F_L / \partial V$  は Fig. 5 に示すように 490~9800kN·min/m と 20 倍程度も変化し押出し条件変化が大きくなることから、制御精度向上のためにはモデル誤差に積極的に対処する必要があると考えられた。そこで本押出し機においては  $H_\infty$  制御理論を用いて補償器  $C(s)$  を設計した。設計に際しては主に低周波数領域での外乱抑制能力を高め、高周波数領域でのノイズやモデル誤差に対する安定性確保をはかるため混合感度問題として取り扱うこととした。したがって目的とする感度関数  $S(s)$  と相補感度関数  $T(s)$  を得るために周波数重み関数をそれぞれ  $W_S(s)$ ,  $W_T(s)$  とすると次式の条件を満たす問題に帰着される。

$$\left\| \begin{bmatrix} W_S(s)S(s) \\ W_T(s)T(s) \end{bmatrix} \right\|_\infty < 1 \quad (33)$$

ここで $\|\cdot\|_\infty$ は $H_\infty$ ノルムである。すでに述べたように速度制御仕様として補償器に積分特性を含むことが必要であるため、感度関数を整形するための周波数重み関数 $W_s(s)$ に積分特性を含ませて<sup>9)</sup>下記のように設定することとした。

$$W_s(s) = \frac{\gamma}{s} \quad (34)$$

$\gamma$ は調整パラメータでありこの値を大きくすることで速応性が改善される。一方モデル誤差 $\Delta(s)$ については $P_n(s)$ を公称モデルとしてFig. 3の詳細モデルとの差や実際と詳細モデルとの差(パラメータ変動として考慮)について乗法的摂動で評価した。Fig. 8に代表的な種々押出し条件での $\Delta(s)$ のゲイン線図を示した。本ゲイン線図から任意のモデル誤差に対して伝達関数 $P_n(s)$ を安定化するための重み関数 $W_T(s)$ を次式のように選定した。

$$W_T(s) = \frac{185s+1}{2.5} \quad (35)$$

以上の結果より制御系設計用 CAD, MATLAB<sup>10)</sup>を用いて次式に示す補償器 $C(s)$ を設計した。ただしポンプ運転台数は状況に応じて1台あるいは2台使用と切り替えるため、ポンプ能力に応じて定まる $K_m$ は補償器設計時のモデルに含めず設計した補償器に $1/K_m$ を乗じてポンプ運転台数に応じて $1/K_m$ を変化させる構造とすることで、できる限りモデル誤差の低減をはかった。

$$C(s) = \frac{1}{K_m s} \cdot \frac{n_1 s + n_0}{s + d_0} \quad (36)$$

ここで $n_0, n_1, d_0$ は係数である。

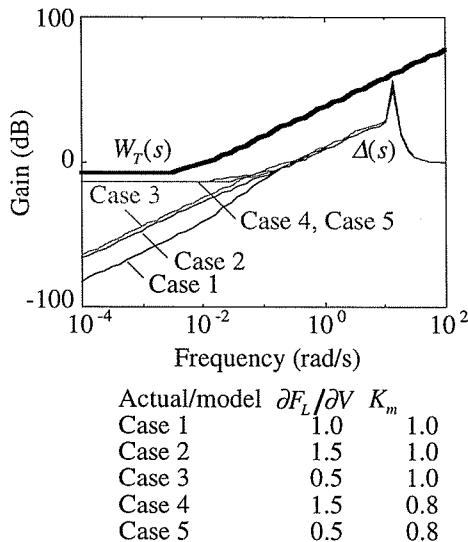
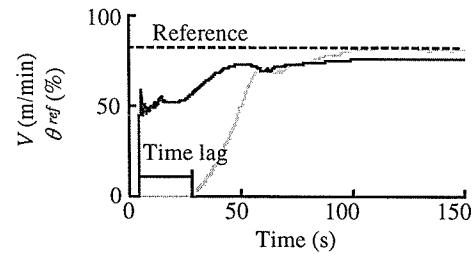


Fig. 8 Gain response of the model error  $\Delta(s)$  and the weight function  $W_T(s)$ .

## 5. 実機適用結果

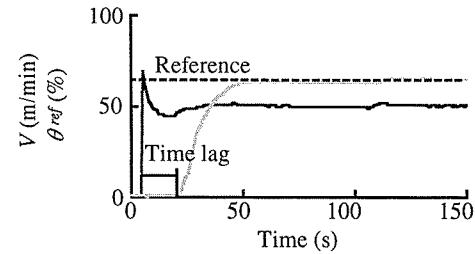
Fig. 9にPI制御を用いて構成した2自由度制御を実機適用した結果を示す。実機の主要諸元はTable 2の通りである。2自由度制御を用いることでオーバーシュートを抑制して目標値に速やかに到達させることができた。このように押出し条件変化が少なくモデル誤差が比較的少ないと考えられる場合にはPI制御でも十分な特性が得られた。

またFig. 10に $H_\infty$ 制御を用いて構成した2自由度制御を実機適用した結果を示す。実機の主要諸元はTable 3の通りである。従来の手動操作ではオーバーシュートを避けるため速度を必要以上に低めに設定しており、押出し時間が長くなつて能率が低下していた。またビレット長の減少に伴い必要押出し力が減少してラム速度が徐々に増加するため、速度指令を下げる必要がありオーバーシュートの危険性があった。新制御によりオーバーシュートを抑制して目標値に速やかに到達させることができとなり、押出し時間が平均で約8%短縮された。また押出し条件



Aluminum alloy : 1050, R=2060, L=600mm

(a) Conventional system



Aluminum alloy : 1050, R=914, L=600mm

(b) New system

Fig. 9 Practical result of the new system using PI controller.

Table 2 Specifications of direct single action type extrusion press.

Maximum extrusion force	1,500(9.8kN)
Maximum pressure	250(98kPa)
Maximum ram velocity	2.58(mm/s)
Main cylinder stroke	1,778(mm)

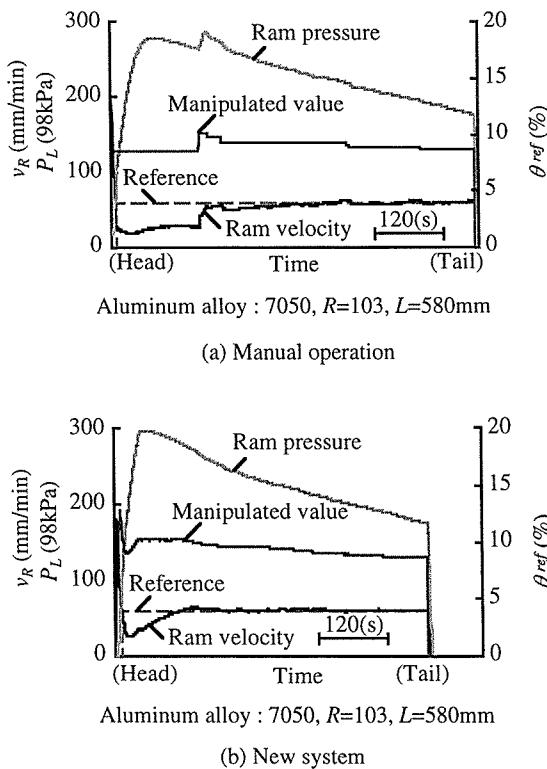


Fig. 10 Practical result of the new system using  $H_\infty$  controller.

Table 3 Specifications of direct double action type extrusion press.

Maximum extrusion force	2,660(9.8kN)
Maximum pressure	315(98kPa)
Maximum ram velocity	23.6(mm/s)
Main cylinder stroke	1,900(mm)
Piercer cylinder stroke	850(mm)

が種々変化した場合でも安定した特性が得られた。さらに速度制御導入により定常部の速度精度±5%を達成することができた。

## 6. 考察

### 6.1 モデル簡略化の影響

代表的な押出し条件におけるFig. 3の詳細モデルと(27)式の簡略モデルとのステップ応答を比較した結果をFig. 11に示す。入力はポンプ傾角目標 $\theta^{\text{ref}}$ であり出力はラム速度 $v_R$ である。傾角指令は最初 $v_R = 50\text{mm/min}$ となる角度として定常状態である100s時点 $v_R = 100\text{mm/min}$ となる角度に変更した。押出し初期の状態においては簡略化で無視したダイナミクスの差による影響が比較的大きいが、定常状態からの変化においては両者の応答はほぼ一致し簡略化の影響は小さい。4章で設計

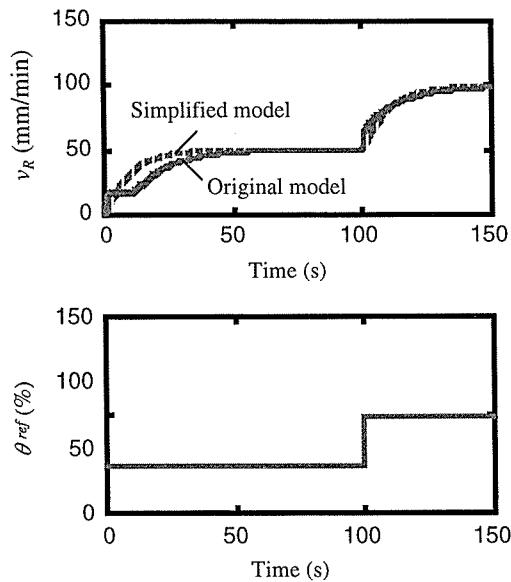


Fig. 11 Step response of the plant models.

した $H_\infty$ 制御ではこのような簡略モデルと詳細モデルとの差についても考慮することで簡略化による影響をにくくしている。

### 6.2 補償器の制御特性

従来の1自由度制御すなわちFig. 7におけるフィードフォワード制御部分がない場合と2自由度制御とのシミュレーションによる比較結果をFig. 12に示す。

1自由度制御において目標速度到達時間の短縮をはかるには補償器 $C(s)$ の応答を上げる必要があるが、 $C(s)$ の応答を上げるとFig. 12(a)に示したようにオーバーシュートが発生しやすくなる。このように1自由度制御では目標値応答とフィードバック特性を一つの補償器 $C(s)$ のみで指定しなければならないため両者のトレードオフをとる必要が生じ、目標速度到達時間の短縮とオーバーシュート抑制を両立させることが困難であることがわかる。一方2自由度制御では目標値応答とフィードバック特性を独立して指定することが可能であり、目標値応答をFig. 12(b)のようにたとえば $T_F=8\text{s}$ の場合に対して $T_F=2\text{s}$ と設定し、フィードバック特性としてはオーバーシュートが発生しないように $C(s)$ を調節することでオーバーシュートなく目標値到達時間を短縮させることができる。

つぎにPI制御と $H_\infty$ 制御との場合で外乱除去特性とモデル誤差に対する安定性について比較検討した。2自由度制御の場合においても外乱除去特性及びモデル誤差に対する安定性については、フィードフォワード補償器に依存せずフィードバック補償器のみに依存する<sup>8)</sup>。評価方法としてPI制御でのモデル誤差に対する安定性が $H_\infty$ 制御とほぼ同程度となるよう相補感度関数のゲイン線図にもとづいて $T'=76.9\text{s}$ としてPI制御ゲインを設定し、そのときの外乱除去特性について比較した。Fig. 13に感度関数及び相補感度関数のゲイン線図を示

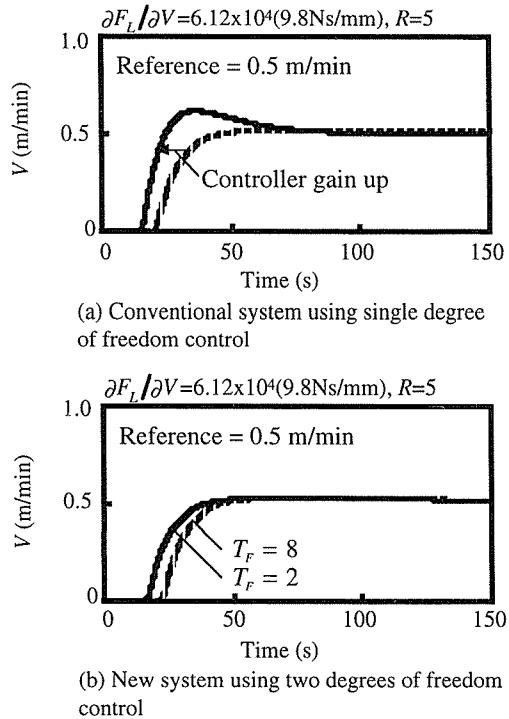


Fig. 12 Comparison between the conventional and the new system.

す。図より相補感度関数の特性は $-10\text{dB}$ 付近までは $-20\text{dB}/\text{dec}$ とほとんど同じでありモデル誤差に対する安定性の差が生じるのは $-10\text{dB}$ 以下の領域であることから両者の差は比較的小さいものと考えられる。一方感度関数のゲイン特性よりPI制御では低減できる外乱の周波数領域は $0.1\text{rad/s}$ 以下であるが $H_\infty$ 制御では $1\text{rad/s}$ 以下であり外乱除去特性がPI制御に比べて向上している。これは $H_\infty$ 制御では与えられた重み関数にもとづいて、より限界まで制御性能を追求できているためである。今回用いた重み関数  $W_T(s)$ によれば Fig. 13 に示すように制御特性の差が生じるのは限られた周波数領域となるが、 $W_T(s)$ をより限界まで設定すれば制御性能はさらに向上するものと考えられる。このように $H_\infty$ 制御理論を用いることによりモデル誤差に対する制御性能の限界が明らかとなり最適な制御ゲインが決定できることはいうまでもないが、押出し条件変化に合理的に対処し常に最適な制御ゲインにより押出し速度の高精度化が達成されるという点で $H_\infty$ 制御を用いることの優位性があるといえる。

## 7. 結 言

種々変化する押出し条件に対処しむだ時間短縮とオーバシュート抑制の両立による押出し能率の向上を目的として、2自由度制御理論を用いたモデルベースによる押出し速度制御を開発した。その結果以下の成果を得た。

(1) 押出し速度制御のための数式モデルとその精度に

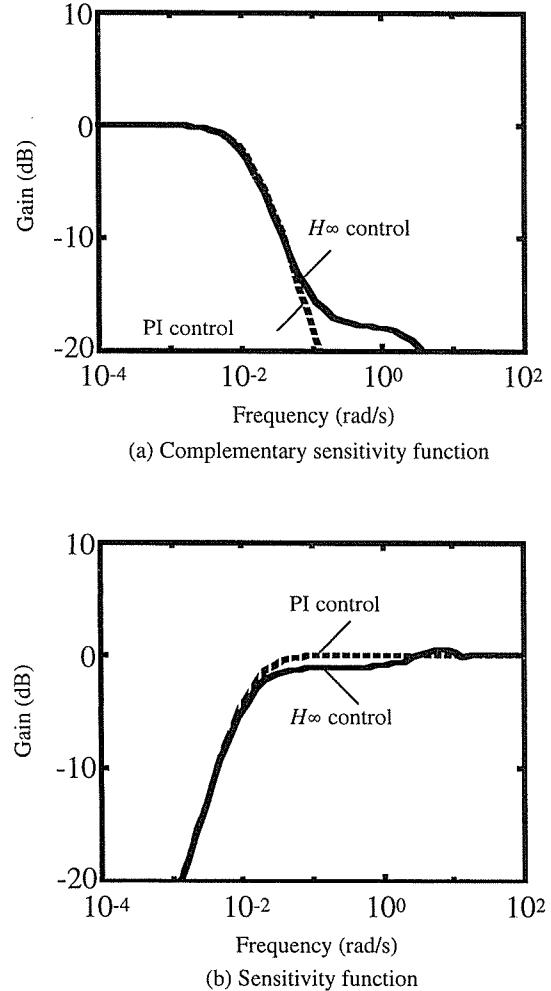


Fig. 13 Gain of the sensitivity and the complementary sensitivity function.

について検討した。モデルを用いた計算値は実測値によく一致し、むだ時間後に製品が出始めるなどの実機の特徴をよく表すことを確認した。

(2) 制御系設計においては2自由度制御を基本構造として制御対象の押出し条件の変化の程度を考慮した設計とした。すなわち押出し条件変化が小さい対象についてはPI制御系で構成し、押出し条件変化の大きい対象については $H_\infty$ 制御系を構成してモデル誤差に積極的に対処した。

(3) 開発した速度制御を実機に適用し押出し時間短縮による生産能率の向上及び速度精度向上が達成された。

(4) 押出し速度制御における制御特性について1自由度制御と2自由度制御、PI制御と $H_\infty$ 制御とでそれぞれ比較検討し、2自由度制御及び $H_\infty$ 制御の有効性について明らかにした。

多品種少量生産ラインにおいては制御モデルにもとづいて押出し条件変化に対処するとともに、押出し条件変化の大きい対象についてはモデル誤差に積極的に対処することが特に有効であるといえる。また本論文で示した

ようを開発した数式モデルは構造的に類似の押出し機への展開が可能であり、今後は種々押出し機での速度制御性能の向上が課題である。

最後に本研究の遂行にあたりご指導頂いた東京大学木村英紀教授に感謝の意を表します。

#### 記号の意味

$Q$	: プレスシリンダ内流入油量( $\text{mm}^3$ )
$A_s$	: プレスシリンダ内断面積( $\text{mm}^2$ )
$x$	: ラム変位( $\text{mm}$ )
$P_p$	: シリンダ内油圧(98kPa)
$U$	: プレスシリンダ内油体積( $\text{mm}^3$ )
$K$	: プレスシリンダ内油体積弾性係数( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )
$Q_R$	: ドレン流量( $\text{mm}^3$ )
$Q_P$	: ポンプ吐出油流量( $\text{mm}^3$ )
$\eta$	: ポンプ効率(−)
$\theta$	: シリンダポンプ傾角(deg)
$G_p$	: 傾角流量変換係数( $\text{mm}^3/\text{deg}$ )
$F_p$	: ラム押力(9.8N)
$F_c$	: コンテナ内ビレット変形力(9.8N)
$A_c$	: コンテナ内断面積( $\text{mm}^2$ )
$m$	: 負荷質量(ラム+システム+ビレット)(kg)
$F_L$	: 所要押出し力(9.8N)
$P_L$	: 所要押出し圧力(98kPa)
$\beta$	: 形状係数(−)
$Y$	: 変形抵抗( $9.8\text{N}/\text{mm}^2$ )
$T$	: 材料温度(deg)
$v_R$	: ラム速度( $\text{mm}/\text{min}$ )
$V$	: 製品速度( $\text{m}/\text{min}$ )
$R$	: 押出し比(−)
$\mu$	: ビレットとコンテナ間の摩擦係数(−)
$L$	: ビレット長( $\text{mm}$ )

$\Delta L$	: ビレット長変化( $\text{mm}$ )
$D$	: コンテナ内径( $\text{mm}$ )
$\varepsilon$	: コンテナ内ビレット変形歪み(−)
$\theta^{ref}$	: ポンプ傾角目標値(deg)
$\xi$	: 減衰係数(−)
$\omega_n$	: 固有振動数( $\text{rad}/\text{s}$ )
$K_\theta$	: トルクモータゲイン(−)
$s$	: ラプラス演算子
$\partial F_L / \partial V$	: 製品速度変化による押出し力変化を表す係数
$\partial F_L / \partial L$	: ビレット長変化による押出し力変化を表す係数
$\partial F_C / \partial \varepsilon$	: 歪み変化による変形力変化を表す係数
$F_S$	: 製品が出始める所要押出し力(98kPa)
$K_P$	: PI制御の比例ゲイン(−)
$T_i$	: PI制御の積分時間(s)

#### 参考文献

- 奥村 肇: アルトピア, 8 (1994), 41.
- 鷺塚征三, 二口憲夫, 中野泰夫, 久湊 悟, 大窪武志, 汐海規人, 酒井慎一, 吉尾慶一: 公開特許公報, 7-236913 (1995).
- 日本塑性加工学会編: 押出し加工, コロナ社, (1992).
- 石原智男, 市川常雄, 金子敏夫, 竹中俊夫: 油圧工学ハンドブック, 朝倉書店, (1972), 242.
- Andrzej Lawniczak and Andrzej Kabala : Eng. System Design and Analysis, ASME, 64 (1994), 181.
- 山口正邦: 塑性と加工, 19 (1978), 615.
- 竹内寛司, 小林啓行, 菊池隆士: 軽金属, 15 (1965), 340.
- 前田 肇, 杉江俊治: アドバンスト制御のためのシステム制御理論, 朝倉書店, (1992).
- 細江繁幸, 荒木光彦: 制御系設計, 朝倉書店, (1994), 125.
- R. Chiang and M. Safonov : Robust Control Toolbox User's Guide, The Math Works Inc., (1992).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-605)

---

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 37-42

---

TECHNICAL PAPER

---

## Tee Fitting Hydraulic Formability of Aluminium Alloy Tubes

Hideo Mizukoshi , Hideto Okada and Hiroyuki Wakabayashi

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# Tee Fitting Hydraulic Formability of Aluminium Alloy Tubes\*

Hideo Mizukoshi\*\*, Hideto Okada\*\* and Hiroyuki Wakabayashi\*\*\*

Tee fitting hydraulic formability of A1050, A3003 and A6063 alloy tubes have been investigated, and it was found that it was possible to produce the tee fitting made of A6063-T6 alloy by using selected forming conditions, which has enough forming height of branch. Expansion forming limits of aluminium alloy tubes have also been investigated by using cylindrical die, and it was found that expansion limits without axial compression were within 18%, and there appeared to be a little correlation between expansion limits and n-value. Expansion limits of O temper and H34 temper materials with suitable axial displacement were higher than 50% and 25%, respectively.

## 1. Introduction

Tube hydroforming process has been used for the production of tubular components. This process provides many advantages compared to parts composed of stampings that are welded together. The advantages are lower weight, tool cost and higher rigidity, reliability. The ULSAB project applies this process to produce side roof rails<sup>1)</sup>, and steel exhaust pipes and chassis parts have already been mass produced by using this process. On the other hand, aluminium hydroformed suspension parts have been used by BMW<sup>2)</sup>, but unknown problems such as forming limit of aluminium alloys still remain. Moreover, though hydraulic formability of aluminium alloy tubes have been investigated for only O-temper materials such as A6063-O<sup>3~5)</sup>, hydraulic formability of H-temper materials and T5 or T6 temper materials have not been enough investigated yet.

In this paper, hydraulic formability of aluminium alloy tubes have been investigated by tee fitting hydroforming. And expansion forming limits of various aluminium alloy tubes have also been investigated with cylind-

rical die.

## 2. Experimental Procedure

### 2.1 Test materials

A1050, A3003 and A6063 extruded-drawn tubes, which have different mechanical properties, were used for tee fitting test materials. Tube diameter is 23mm, and wall thicknesses are 1.0, 1.2 and 1.5mm. Mechanical properties of test materials are shown in Table 1. The product length is fixed to 60mm, so axial displacement is controlled by various test tube length.

A5052, A5154 extruded-drawn tubes and A7N01 extruded tube were used for the expansion forming limit test materials in addition to the materials in Table 1. Tube diameter is 23mm, and wall thickness is 1.2mm. Mechanical properties of these materials are shown in Table 2. The product length is fixed

Table 1 Mechanical properties of test materials (tee fitting hydroforming).

Material	YS(MPa)	UTS(MPa)	Elong.(%)	n-value	F-value(MPa)
A1050-O	23	75	41	0.259	142
A3003-O	39	119	36	0.246	218
A6063-O	30	96	32	0.256	181
A6063-T4	73	164	24	0.294	336
A6063-T6	194	231	14	0.125	344

\* Main part of this paper was presented at 6th International Conference on Technology of Plasticity, Sept. 19-24, 1999, Nuremberg, Germany.

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

\*\*\* Toyo Fitting Co., Ltd.

to 90mm, so axial displacement is also controlled by various test tube length.

## 2.2 Hydroforming

Hydroforming facility for mass production of copper tee fitting has been used for these tests. Test tube that is cut into given length is set on the forming die, and tube is sealed at both ends by axial compression cylinders. Internal pressure and axial compression gradually increase according to forming diagram. In the case of tee fitting hydroforming, a fixed pressure is applied to branch head by knockout cylinder at the time that branch begin to form. Tee fitting is formed by controlling internal pressure and axial compression during hydroforming. The processes with and without knockout cylinder that push the branch head are called compressed branch and free branch, respectively. Fig. 1 shows a scheme of tee fitting forming method. In the case of expansion hydroforming, cylindrical dies which expansion rates are 1.25 and 1.5 have been used. Schematic diagram of expan-

sion hydroforming is shown in Fig. 2.

Scribed circles whose diameters are 10mm are stamped on the surface of the test tubes before forming to investigate deformation modes in the various conditions. A forming oil whose dynamic viscosity is  $7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  has been used for all forming tests.

## 2.3 Evaluation of formability

The forming height of branch, which is forming height of branch( $H$ ) divided by test tube's diameter( $D$ ), is set as index of hydraulic formability for tee fitting hydroforming test, and limit of expansion rate is also set as the index of hydraulic formability for expansion hydroforming test.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Tee fitting hydroforming

The relationships between forming heights of branch and total elongation of test materials are shown in Fig. 3. In the case of free branch condition without axial compression, the forming height of branch increases linearly with increase of elongation. The forming height of A1050-O is maximum, 0.72. Moreover, the forming height increases with increase of axial compression, and the forming height increases up to 1.6 by giving 50mm of axial displacement. However, the difference in the forming height of these materials is scarcely distinguished.

On the other hand, in the case of compressed branch condition, the forming height

**Table 2** Mechanical properties of test materials (expansion hydroforming in addition to test materials in Table 1).

Material	YS(MPa)	UTS(MPa)	Elong.(%)	n-value	F-value(MPa)
A5052-O	95	205	28	0.338	474
A5052-H34	169	238	13	0.179	404
A5154-O	117	245	24	0.360	576
A5154-H34	199	277	11	0.177	462
A5083-O	162	319	21	0.357	705
A5083-H34	242	350	13	0.181	580
A7N01-O	112	215	14	0.223	409
A7N01-T5	357	403	14	0.104	568

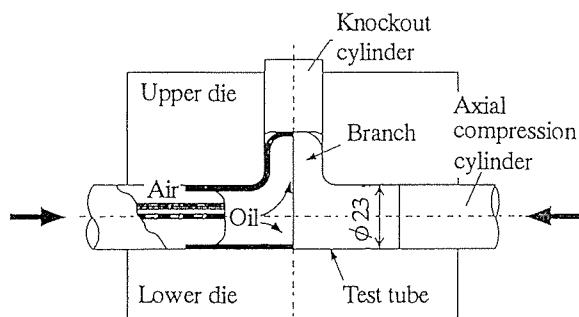


Fig. 1 Schematic diagram of tee fitting forming.

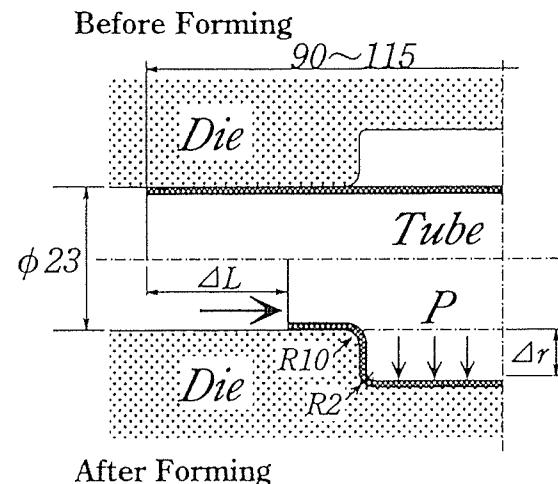


Fig. 2 Schematic diagram of expansion forming.

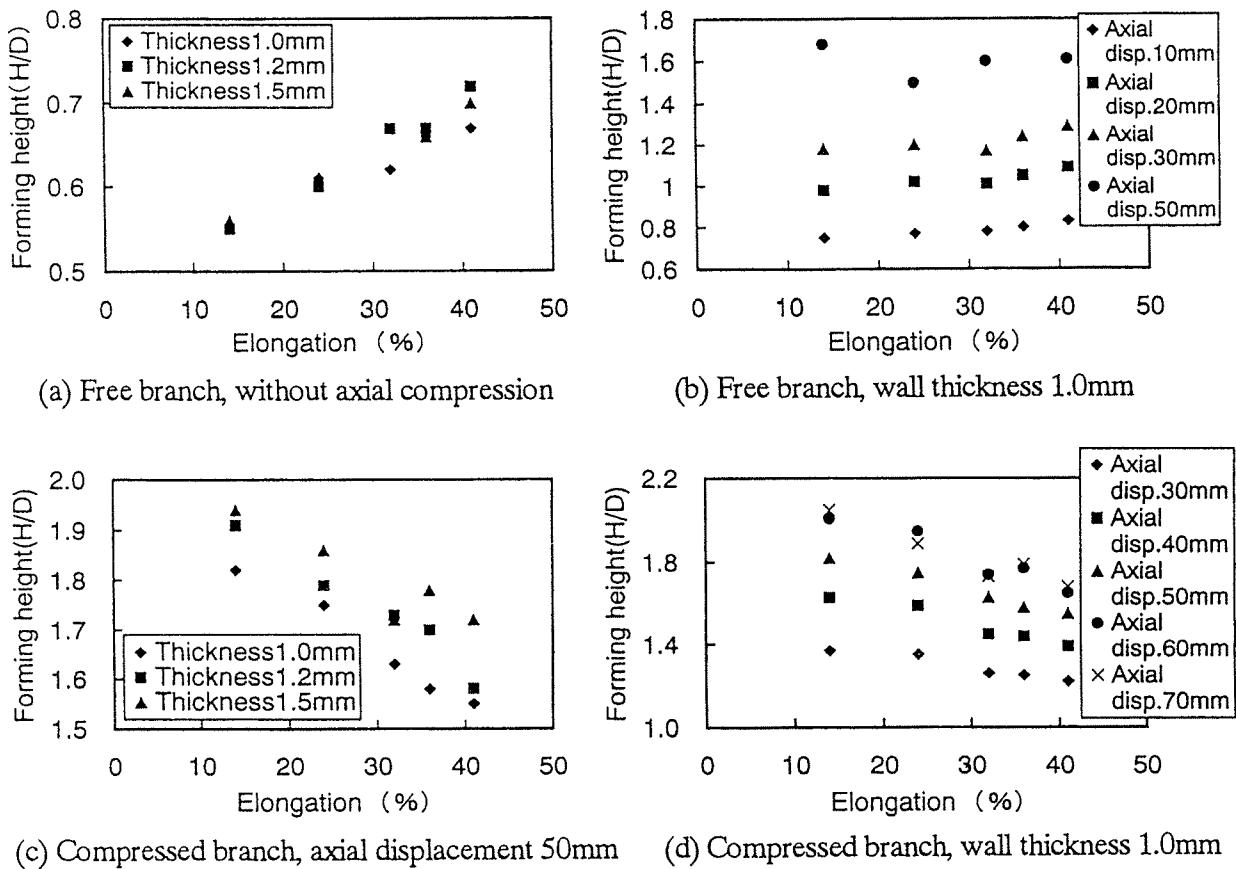


Fig. 3 The relationships between forming height of branch and elongation.

of branch increases with decrease of elongation. When the 50mm axial displacement is given, the forming height of A6063-T6 material is about 1.9. Moreover, the forming height increases with increase of axial displacement, but is saturated to 2.1 even 70mm of axial displacement.

Generally, it is said that the forming height affected by elongation and strechability ( $n$ -value) of forming part<sup>6)</sup>, and this is in good agreement with test results in the case of free branch condition. Axial compression makes it easy to supply material to branch forming part, so forming height of branch increases. Moreover, in the case of compressed branch condition, local reduction of wall thickness caused by stretching at the top of branch is suppressed, so forming limit seems to be improved. Though the forming height of A6063-T6 is the highest value by controlling forming conditions, the probability of failure increases because of its higher internal pressure.

An example of wall thickness distribution

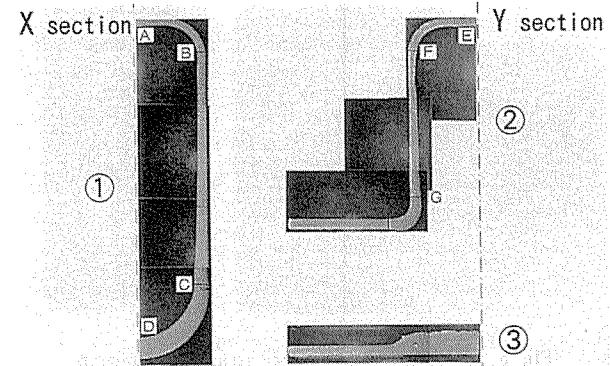


Fig. 4 An example of wall thickness distribution (6063-T6, 1.5mm, axial disp.50mm).

after forming is shown in Fig. 4. In the case of compressed branch condition, change of wall thickness is relatively small, and local reduction of wall thickness at the top of branch is little. The product length in this forming condition is so short that the effect of axial compression on the forming height of branch would be heavy. An excess material accumulate at opposite side of branch, so wall

thickness of that part increases up to 2.5 times that of test tube.

An example of surface strain distribution is shown in Fig. 5. Side part of tubes flow into branch part because of enough axial compression, so surface strain is over 200%. On the other hand, the opposite side of branch is extremely compressed.

### 3.2 Expansion hydroforming

Expansion hydrofouming test results without axial compression are shown in Table 3. Expansion limits of A1050, A3003 and A5000 series alloy O-temper materials are higher than those of H34 temper materials and A6063, A7N01 materials. And limit of A3003 O-temper materials is the highest value, 18%. Relationship between expansion limit without axial compression and n-value is shown in Fig. 6. Expansion limit nearly increases with increase of n-value. Though relationships between expansion limit and other mechanical properties such as elongation were investigated, clear correlation was not found any more.

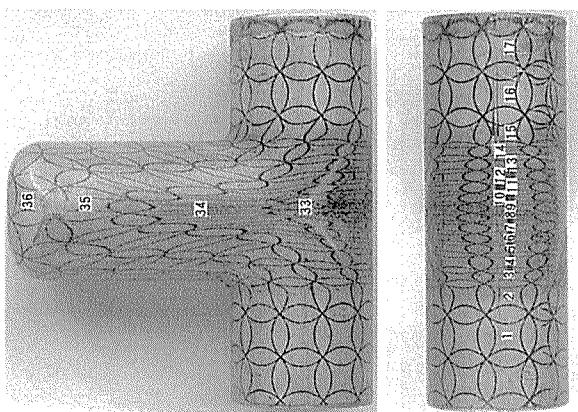


Fig. 5 An example of surface strain distribution (6063-T6, 1.2mm, axial disp.70mm).

Table 3 Expansion limit (without axial compression).

Material		Exp. Limit	Material		Exp. Limit
A1050	O	1.15	A5083	O	1.13
A3003	O	1.18		H34	1.06
A5052	O	1.16	A6063	O	1.08
	H34	1.10		T6	1.05
A5154	O	1.17	A7N01	O	1.06
	H34	1.07		T5	1.05

And expansion hydroforming test results with cylindrical die whose expansion rates are 1.25 and 1.5 are shown in Table 4 and Table 5, respectively. It is possible to form of expansion rate 1.25 for all materials with above 20mm of axial displacement. Moreover, it is possible for O-temper materials except A1050 and A7N01 to form of expansion rate 1.5 with

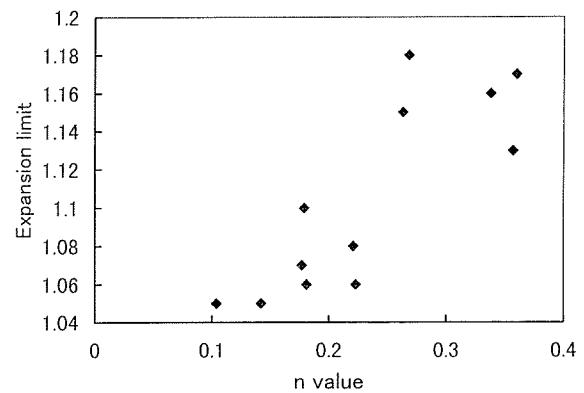


Fig. 6 Relationship between expansion limit and n-value.

Table 4 Expansion test result (expansion rate : 1.25).

Material	Axial disp.(mm)		Material	Axial disp.(mm)	
	0	20		0	20
A1050	O	×	A5083	O	×
A3003	O	×		H34	×
A5052	O	×	A6063	O	×
	H34	×		T6	×
A5154	O	×	A7N01	O	×
	H34	×		T5	×

○ : completely formed, △ : lack of machine capacity,  
× : failure

Table 5 Expansion test result (expansion rate : 1.5).

Material	Axial disp.(mm)		Material	Axial disp.(mm)	
	15	25		15	25
A1050	O	×	A5083	O	×
A3003	O	×		H34	×
A5052	O	×	A6063	O	×
	H34	×		T6	×
A5154	O	×	A7N01	O	×
	H34	×		T6	×

○ : completely formed, × : failure

above 25mm of axial displacement. When the axial displacement is insufficient, test tubes cannot contact with inner surface of the die and failure such as free stretch condition. On the other hand, when the axial displacement is sufficient to contact with inner die face, it is possible for H34 temper materials and T5, T6 temper materials to form of expansion rate 1.25. However, if the machine capacity of pressure is higher, it may be possible to investigate expansion limit over expansion rate 1.25.

Appearances of formed tubes for O temper

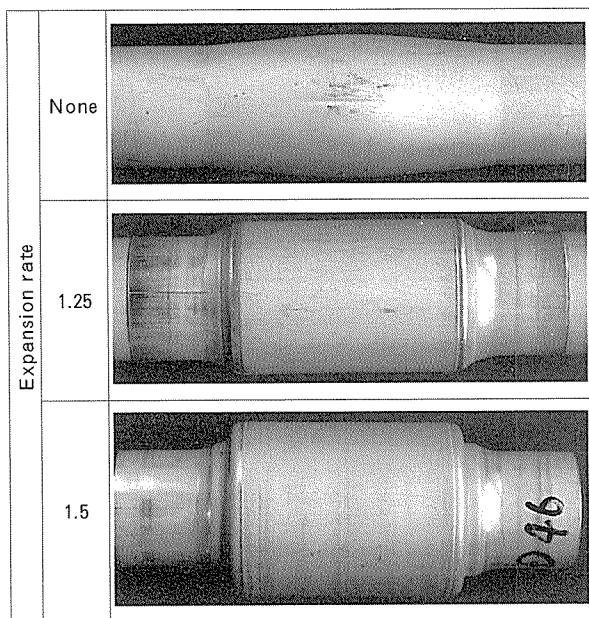


Fig. 7 Appearances of formed tubes (5083-O).

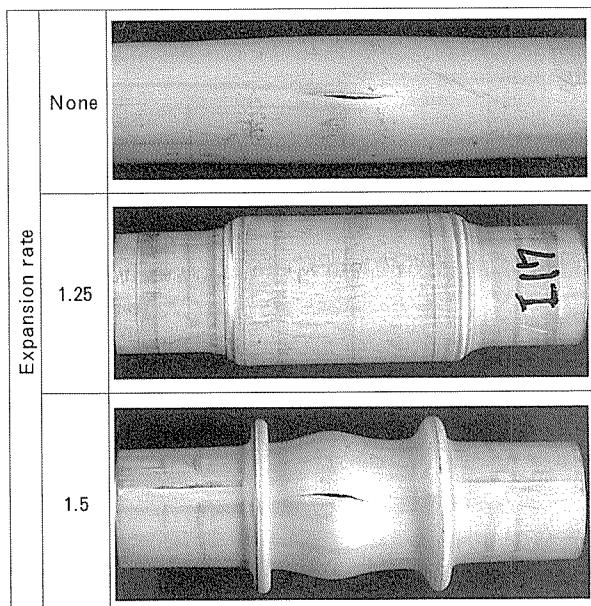


Fig. 8 Appearances of formed tubes (5083-H34).

and H34 temper materials are shown in Fig. 7 and Fig. 8, respectively. An example of surface strain distribution and hardness distribution of formed tubes are shown in Fig. 9 and Fig. 10, respectively. As forming limits of O temper materials are higher than 1.5, and hardness of the formed products of O temper materials are higher than that of H34 temper material, so it seems to be easy to use A5000 series O-temper materials for hydroformed parts.

#### 4. Conclusions

Tee fitting hydraulic formability of A1050, A3003 and A6063 alloy tubes have been investigated, and it was found that it was possible to produce the tee fitting made of A6063-T6 alloy by using selected forming conditions, which has enough forming height of branch. Expansion forming limits of aluminium alloy

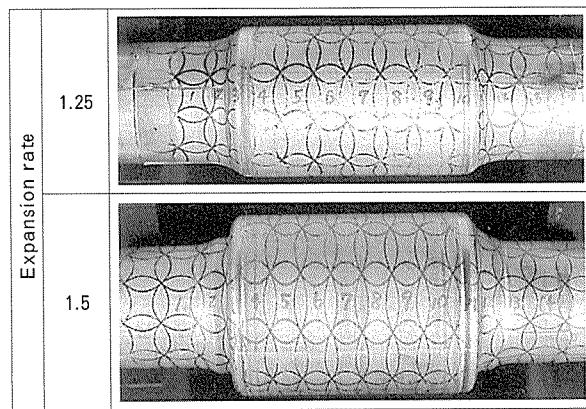


Fig. 9 An example of surface strain distribution (5052-O).

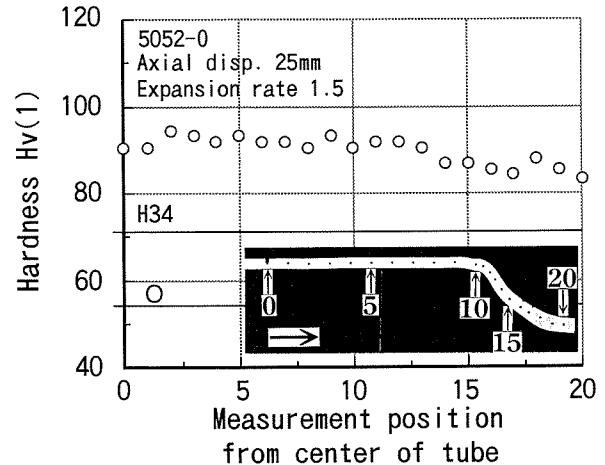


Fig. 10 An example of hardness distribution (5052-O).

tubes have also been investigated by using cylindrical die, and it was found that expansion forming limits without axial compression were less than 18% and expansion limits with suitable axial displacement of O-temper and H34 temper materials were higher than expansion rate of 1.5 and 1.25, respectively. It is found that forming limits of aluminium alloy tubes are relatively high, so we would like to expect that aluminium alloys might be used more and more for automotive applications.

#### References

- 1) For example, Y. Kuriyama : Proceedings of 29th Round-table Conference of JSTP Tokai Branch, (July 10, 1998), 6.
- 2) W. Kosak : Proceedings of 53th Symposium of JILM, (March 9, 1998), 48.
- 3) S. Mori, K. Manabe and H. Nishimura : Journal of the JSTP, **29** (1988), 131.
- 4) S. Fuchizawa, M. Narazaki and A. Shirayori : *Advanced Technology of Plasticity 1996*, 1 (1996), 497.
- 5) K. Manabe and M. Amino : Proceedings of the 4th Int. Conf. on Advances in Mat. Process Tech., (1998), 523.
- 6) S. Fuchizawa : Journal of the JSTP, **30** (1989), 473.

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 43-52

論 文

---

アルミニウム合金ボールジョイントを用いた  
単位単層ラチスドームの載荷試験と弾塑性解析

桧 山 裕二郎 水 越 秀 雄  
高 島 英 幸 飯 島 俊比古

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 43-52

Experiments and Analyses of Unit Single  
Layered Reticular Domes using Aluminium  
Ball Joints for the Connection

Yujiro Hiyama, Hideo Mizukoshi, Hideyuki Takashima and Toshihiko Iijima

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# アルミニウム合金ボールジョイントを用いた 単層ラチスドームの載荷試験と弾塑性解析\*

桧山 裕二郎\*\* 水越 秀雄\*\*\*  
高島 英幸\*\*\*\* 飯島 俊比古\*\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 43-52

## Experiments and Analyses of Unit Single Layered Reticular Domes using Aluminium Ball Joints for the Connection

Yujiro Hiyama, Hideo Mizukoshi, Hideyuki Takashima and Toshihiko Iijima

An aluminium single layered reticular dome is expected to be a suitable construction system for large span dome structures, because of characteristics such as a high strength and stiffness to weight ratio. Regarding the aluminium ball joints of single layered reticular domes, the authors have researched the bending stiffness and strength through structural testing and numerical simulation as discussed in a previous paper. As a result, this type of connection, with semi-rigidity, was confirmed to perform stable hysteresis.

This study deals with the structural behavior of the unit reticular dome, making use of aluminium ball joints. In order to clarify the buckling behavior of such a unit dome, structural testing and analyses are executed with varied parameters; the subtended half angle and the slenderness ratio. Through these structural tests and analyses, a yielding interaction formula for such aluminium ball joints is obtained, and further an effective coefficient for the bending stiffness of the connection is found in order to simulate the actual behaviors of such unit domes.

### 1. はじめに

アルミニウム合金製の単層ラチスドームは、アルミニウムが比重に対して剛性や耐力が高いことから、大スパンの架構に適することが予想される。一方、アルミニウム合金は剛性が鋼材の約1/3と構造としての変形が大きいが、単層ラチスドームが荷重を面内力で負担することから際立った欠点とはならない。しかしながら、アルミニウム合金は一般に材料の降伏比が高く降伏後の耐力

上昇が見込めないことから、単層ラチスドームとして用いる場合、ドームの変形と応力状態を考慮した座屈耐力の正しい評価が必要となる。

著者らは既報<sup>1)</sup>において、このアルミニウム合金製単層ラチスドームに用いるねじ込み式ボールジョイントについて、その曲げ剛性と耐力を構造実験と数値解析により分析した。単層ラチスドームの外力に対する幾何非線形性と座屈挙動は、接合部の曲げ剛性と耐力に大きく左右される。たとえば加藤<sup>2,3)</sup>は、ドームの座屈荷重推定法としてその無次元表示である $\eta$ ー $S$ 関係の中で、また、山田<sup>4)</sup>は同様にドームの座屈荷重の無次元表示である $\alpha$ ー $S$ 関係を用い、ドームの座屈挙動が接合部の曲げ剛性に強く影響されることを解析的に示している。そこで既報<sup>1)</sup>では、当該接合部に関して、まず軸力がない場合の接合部の曲げ性能を構造実験により明らかにした。既報<sup>1)</sup>で対象としたねじ込み式ボールジョイントは、接合

\* 日本建築学会構造系論文集, No.518, (1999), 33.  
(J.Struct.Constr.Eng., AJ, No.518, (1999), 33.)  
に掲載

\*\* アーバンエンジニアリング事業部 設計技術部  
\*\*\* 研究開発センター 第四部  
\*\*\*\* 関東学院大学工学部建築学科, 工学博士  
\*\*\*\*\* 飯島建築事務所, 工学博士

部が曲げに対して離間するため、その特性をシミュレートするための数値解析手法を検討し、実験の挙動を表現でき得ることが確認できた。さらに、曲げ剛性と耐力を算定する近似式を提案し、実験値との比較を踏まえ、その力学特性をほぼ把握できた。つまり、この半剛接合的な特性を持つ当該接合部は、曲げ降伏による脆性的な破壊ではなく、その曲げ挙動は比較的安定した復元力特性を有していること、また接合部を構成するカラー (Fig. 1) の剛性を上げることにより曲げ剛性と耐力の上昇が期待できることが確認できた。その結果、当該接合部は、トラス部材に対して曲げ剛性を比較的高く設定できるため、単層ラチスドームの接合部として有効であろうことが予想される。

本研究の背景に関わる研究を列挙しておく。トラス節点に用いるねじ込み接合部に関する実験的研究については、坂ら<sup>5)</sup>、岩田ら<sup>6)</sup>、谷口ら<sup>7)</sup>、辻岡ら<sup>8)</sup>の報告があり、この種の接合部を用いた単層ラチスドームの載荷試験に基づく座屈耐力については、斎藤ら<sup>9)</sup>、植木ら<sup>10, 11)</sup>等で議論されている。また、鈴木ら<sup>12)</sup>、山田ら<sup>13~15)</sup>、植木ら<sup>16)</sup>は、接合部の剛性を考慮したドームの座屈耐力の分析を進めた。さらに、ドームの座屈荷重の推定法として、山田ら<sup>4)</sup>、植木ら<sup>2)</sup>、加藤ら<sup>3, 17~19)</sup>、藤本ら<sup>20)</sup>、大沢ら<sup>21)</sup>の提案がある。接合部の回転座屈については、半谷ら<sup>22, 23)</sup>の研究もある。本研究でも用いたねじ込み接合部の数値解析手法については、高島ら<sup>24, 25)</sup>の研究がある。一方、アルミニウム合金については、はめ合い接合を用いた単層ラチスドームに関する杉崎ら<sup>26, 27)</sup>の研究がある。これに対して、単層ラチスドームにアルミニウム合金製のねじ込み式ボールジョイントを用い、その座屈挙動を構造実験と数値解析から分析した例はない。

そこで本研究では、既報<sup>1)</sup>に引き続き、この接合部を用いた単層ラチスドームに関して、ドームの座屈挙動に大きく影響する接合部の剛性と耐力に関する設計的知見を得るために、以下の研究を進める。1) ドームの最小単

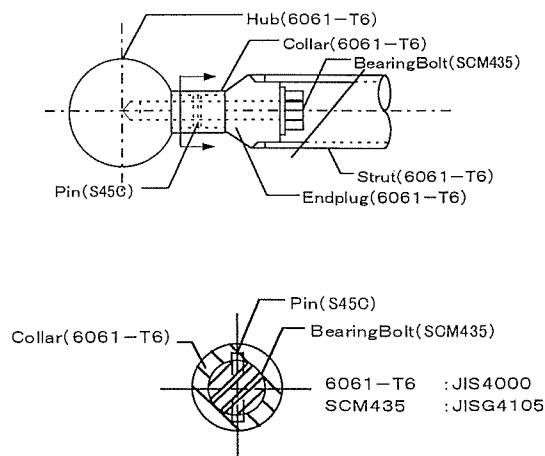


Fig. 1 Configuration and material standards of aluminium alloy truss connections.

位である単位ラチスドームを対象に、部材半開角、部材細長比を実験変数とした載荷試験を実施し、その崩壊形式を確認する。次に、2) 実験結果から、単位ドームの応力・変形特性を調べるとともに、3) 軸力と曲げモーメントがある場合の当該接合部の耐力を分析し、設計用の降伏関数を定義する。さらに、4) 実験モデルに対して材料及び幾何非線形解析を実施し、実験結果と比較して数値解析の適用性を明らかにする。

## 2. 載荷試験

当該接合部を用いた単層ラチスドームに関して、その耐力と座屈挙動、及び軸力と曲げモーメントが導入された接合部の力学特性を調べる目的で、実大の単層ラチスドームの骨組試験体を用い、静的な載荷試験を実施した。

### 2.1 供試体

載荷試験に用いた接合部は既報<sup>1)</sup>で対象としたアルミニウム合金ねじ込み式ボールジョイントと同じ形状、機構である。接合部の形状と使用材料及びその規格を Fig. 1 に示す。ストラットと称するトラス材は、中空円形管の材端にエンドプラグと称する金物を溶接して製作される。ストラットには高力ボルトがあらかじめ挿入されており、またこの高力ボルトは断面方向にピンが打ち込まれており、このピンがパイプ形状のカラーの溝に納まっている。このカラーを回転させ締め込むことにより高力ボルトはハブと称する中実球形体の接合金具にねじ込まれ、ストラットとハブが接合される。

ハブとエンドプラグは、アルミニウム合金押出棒を切削加工して、所定の形状に製作される。ストラットとカラーはアルミニウム押出材をそのまま用いている。アルミニウム部材は全て Al-Mg-Si 系熱処理合金 A6061-T6 材であり、高力ボルトは F8T 相当のクロムモリブデン鋼の焼き入れ材である。アルミニウム部材の材料特性については既報<sup>1)</sup>に詳述されているのでここではその説明を割愛する。

載荷試験に用いた6種類の供試体の構成部材を Table 1 に、構成材の素材試験結果を Table 2 に示す。Table 3 には供試体の形状寸法を示す。また、Fig. 2 に載荷試験の概要図と計測対象点を示す。

Table 1において、構成部材の組み合わせは 2 種類である。U1 から U4 まではストラットが  $\phi 73.03\text{mm} \times 3.05\text{mm}$  で、M20 の高力ボルトを用いたハブの直径が 101.6mm の接合部とし、U5 と U6 は同様にストラット  $\phi 101.6\text{mm} \times 5.74\text{mm}$  と M33 ボルト及び径  $\phi 139.7\text{mm}$  ハブの組み合わせである。それぞれのカラーの径はボルト径の 2 倍である。ボルトの引張耐力及びハブへのねじ込み深さは、ストラットの引張耐力を上回るよう設定されている。

供試体はそれぞれ部材半開角  $\theta_0$ 、接合部の曲げ剛性

$K_b$  と降伏曲げモーメント  $M_y$ , 部材細長比  $\lambda_s$  ( $\lambda_s = l_k/i$ ,  $l_k = l_0, i$ :断面二次半径) の異なる正六角形平面の単位ラチスドームである。Table 3において、部材半開角  $\theta_0$  は鋼材による単層ラチスドームの既往の研究<sup>2, 3, 10, 11, 16, 17~19)</sup>を参照して  $\theta_0 = 3^\circ$  と  $5^\circ$  を採用した。つまり、 $\theta_0 = 3^\circ$  は接合部の剛性がドームの節点座屈に敏感に影響を与える、また、 $\theta_0 = 5^\circ$  はドームの耐力がほぼ個材の座屈と全体座屈で決定される。Table 4 に各供試体ストラットの断面性能及び細長比  $\lambda_s$ 、接合部の曲げ剛性  $K_b$  と降伏曲げモーメント  $M_y$ 、カラーの圧縮有効断面積  $c_A_e$ 、 $K_b$  をストラット材の曲げ剛性  $EI/l_0$  で除した無次元化バネ定数  $\kappa$  を示す。表中の細長比  $\lambda_s$  は節点間を座屈長さとして計算している。また  $\lambda_s$  を (1)

Table 1 Constitutive members of test models.

Code	Strut (mm)	Bolt (mm)	Collar (mm)	Hub (mm)
U1	$\phi 73.03 \times 3.05$	M20	$\phi 40$	$\phi 101.6$
U2	$\phi 73.03 \times 3.05$	M20	$\phi 40$	$\phi 101.6$
U3	$\phi 73.03 \times 3.05$	M20	$\phi 40$	$\phi 101.6$
U4	$\phi 73.03 \times 3.05$	M20	$\phi 40$	$\phi 101.6$
U5	$\phi 101.60 \times 5.74$	M33	$\phi 66$	$\phi 139.7$
U6	$\phi 101.60 \times 5.74$	M33	$\phi 66$	$\phi 139.7$

式で表されるアルミニウム合金の限界細長比<sup>28)</sup>  $\Lambda = 80$  (A6061-T6) で無次元化した値は、0.73 から 1.00 である。 $K_b$  と  $M_y$  及び  $c_A_e$  は既報<sup>1)</sup>で実施した単純梁による

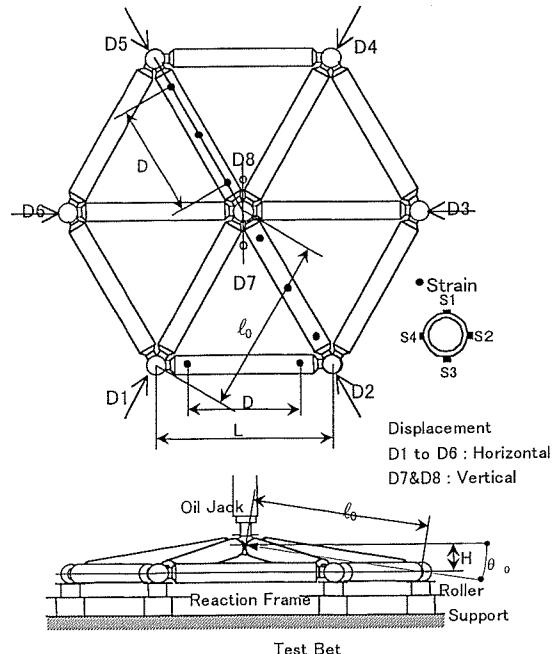


Fig. 2 Experimental set up of the unit single layered reticular domes.

Table 2 Mechanical properties of components.

Component	Shape (mm)	Yield Stress		Tensile Strength	Elongation (%)
		$\sigma_y$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	
Strut	$\phi 73.03 \times 3.05$	275	305	305	15
	$\phi 101.60 \times 5.74$	272	297	297	17
Bolt	M20	846	941	941	—
	M33	898	1056	1056	—
Collar	$\phi 40$	279	314	314	17
	$\phi 66$	290	323	323	19
Hub, End-Plug	—	276	367	367	15

Table 3 Properties and geometrical imperfection of test models.

Code	$L$ (mm)	$D$ (mm)	$l_0$ (mm)	$\theta_0$	$H$ (mm)	$H'$ (mm)	$h/i$	$h/te$
U1	1997	1700	2000	$3^\circ$	104.7	105.5	0.032	0.010
U2	1992	1700	2000	$5^\circ$	174.3	172.5	-0.073	-0.023
U3	1498	1200	1500	$3^\circ$	78.5	77.0	-0.060	-0.019
U4	1494	1200	1500	$5^\circ$	130.7	133.0	0.093	0.029
U5	1992	1700	2000	$5^\circ$	174.3	175.5	0.035	0.011
U6	2740	2300	2750	$5^\circ$	239.7	240.0	0.009	0.003

$$(h = (H' - H)/10)$$

Table 4 Section properties of Struts and truss connections.

Code	$A$ (cm <sup>2</sup> )	$I$ (cm <sup>4</sup> )	$\lambda_s$	$\lambda_s/L$	$K_h$ (kN·m/rad)	$M_y$ (kN·m)	$\alpha A_e$ (cm <sup>2</sup> )	$\kappa$
U1	6.71	41.12	80.76	1.00	47.85	1.65	2.27	3.325
U2	6.71	41.12	80.76	1.00	47.85	1.65	2.27	3.325
U3	6.71	41.12	60.57	0.75	47.85	1.65	2.27	2.493
U4	6.71	41.12	60.57	0.75	47.85	1.65	2.27	2.493
U5	17.29	199.27	58.91	0.73	225.0	7.64	6.67	3.226
U6	17.29	199.27	81.00	1.00	225.0	7.64	6.67	4.436

曲げ試験で得られた値である。

$$A = \sqrt{\pi^2 E / 0.5 \sigma_y} \quad (1)$$

$$E = 7 \times 10^4 \text{ N/mm}^2, \sigma_y = 210 \text{ N/mm}^2$$

実験の供試体は、 $\theta_0$ 、 $\lambda_s$ をパラメータとして以下の比較を前提としている。つまり、部材半開角 $\theta_0$ については、供試体U1とU2、U3とU4、細長比 $\lambda_s$ についてはU1とU3、U2とU4及びU5とU6である。6体の供試体は、ストラットと接合部の組み合わせや部材の長さ、部材半開角 $\theta_0$ が、単層ラチスドームの構造として実現可能と予想されるものとし、特に極端な組み合わせは除外している。

供試体の組み立ては、まず外周のストラット6本をハブにねじ込み、次に、接合部に面外の曲げが入らないよう、対角線上の2本のストラットを3対について順次ねじ込み組み立てた。

## 2.2 試験方法

供試体の支持点の境界条件は、曲げの発生の最も大きくなる平面内ローラ支持を採用した。Fig. 2において、6点の支持点は、2枚の鋼板の間に直径7mmの鋼球を入れた支持金具を介して支持フレーム上に設置した。供試体は、カラーの締め付けトルクを一律に3kN·cmとしている。

荷重はテストベッド上に架設された反力フレームから、200kNオイルジャッキを用いて中央部のハブに鉛直下向きに加えた。荷重値はハブとオイルジャッキ間に取り付けたロードセルにより検出している。載荷は、U1からU5は、弾性域で数回繰り返した後、引き続き最大荷重が得られるまで単調に加力した。U6については、弾性域の繰り返しに加えて、降伏荷重と推定される荷重と最大荷重近傍でそれぞれ載荷と除荷を繰り返した。

変位の計測は、支持点のハブについて水平、放射方向に6点と加力点のハブ直下とした。加力点については、供試体の降伏から最大耐力に至る仮定でハブの面内外への回転・移動を考慮し、ハブの両側の対象位置2点で計測している。

ひずみは対角線上(稜線上)の2本のストラットと引張材となる外周ストラットの内の一本について計測した。稜線上のストラットについては、部材座屈時に塑性ヒンジの形成が予想される部材中央部とエンドプラグとの溶接部近傍の、合計6箇所に、ひずみゲージをそれぞれ断

面周の4箇所貼り付けた。それぞれのカラーについては中央部に断面周の4箇所貼り付けている。また、外周のストラットについては、エンドプラグとの溶接部近傍2箇所に、断面周の4箇所貼り付けている。

## 2.3 実験結果及び考察

実験に先立ち、供試体の組立て後のライズを計測した。Table 3に計測値(H')を示すが、完全形状のライズHに対する誤差h(H'-H)の最大は、ストラットの断面二次半径*i*に対して約10%であり、方向は上向き下向き両方向に認められた。この誤差は、連続体シェルとしての等価板厚 $te^{*1}$ に対しては僅か0.03teであり、実験結果の分析に際して完全形状のライズを用いることで差し支えないと判断される。

Fig. 3にU1とU2について、実験から得られた荷重・変位曲線の処女載荷から線形範囲内の荷重での部材軸力と曲げモーメント、変位の計測結果を単位加力1tf(9.8kN)に対して換算して示す。図中の解析値はトラス材の両端を弾性の曲げバネとし、接合部をハブの直径の長さを持つ剛域とした、線材モデルによる線形計算の結果である。ここで、曲げばねの剛性は、Table 4に示す既報<sup>1)</sup>の結果を用いている。実験値は解析値に対して、軸力は最大1.15倍である。曲げモーメントはモードに関してはほぼ符合しているものの、頂点と材端で25~50%，部材中間部で20~80%の値の差異がある。変位は約2割実験値が大きい。また、実験の応力の対称性は良好である。なお、曲げモーメントは単位ドームの頂点の節点で最大で、材端の節点位置は反曲してその約1/4~1/5である。この曲げモーメントが反曲する理由は、外周部材で面外の回転が拘束されているためである。

Fig. 4に実験の荷重と中央部節点変位の関係を示す。また、弾性域のみを拡大して示した。Fig. 4において、各供試体は顕著な初期すべりではなく、また弾性域での繰り返し載荷による残留変形もほとんど認められない。<sup>2)</sup>

\*1: 文末に記載。

\*2: 載荷試験は、荷重・変形曲線が線形の範囲では荷重増分で、線形を外れた後は変位増分で行った。しかし、オイルジャッキの加力コントロールがプログラム制御ではなく、任意の変位計あるいはひずみゲージをモニターすることによる手動であるため、特に線形を外れた後は荷重または変位が行き過ぎたケースがある。

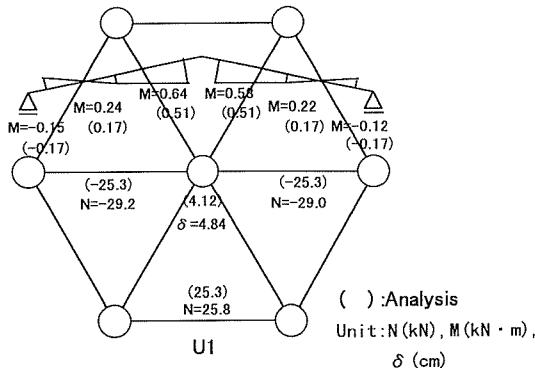


Fig. 3-a Comparison of experimental and analyzed member forces in elastic region for Specimen U1.

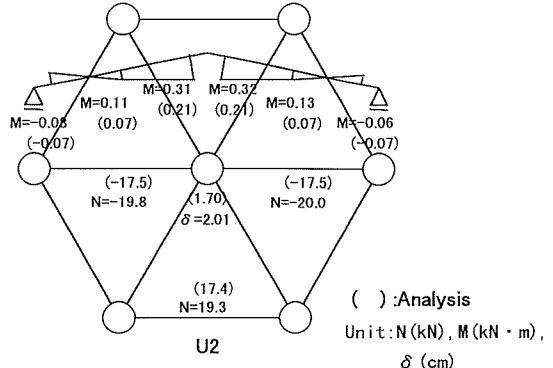


Fig. 3-b Comparison of experimental and analyzed member forces in elastic region for Specimen U2.

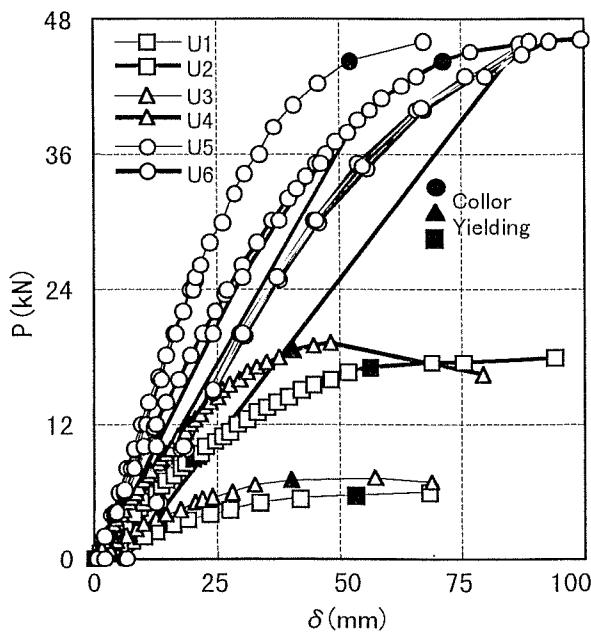


Fig. 4-a Relationship between applied load and maximum displacement.

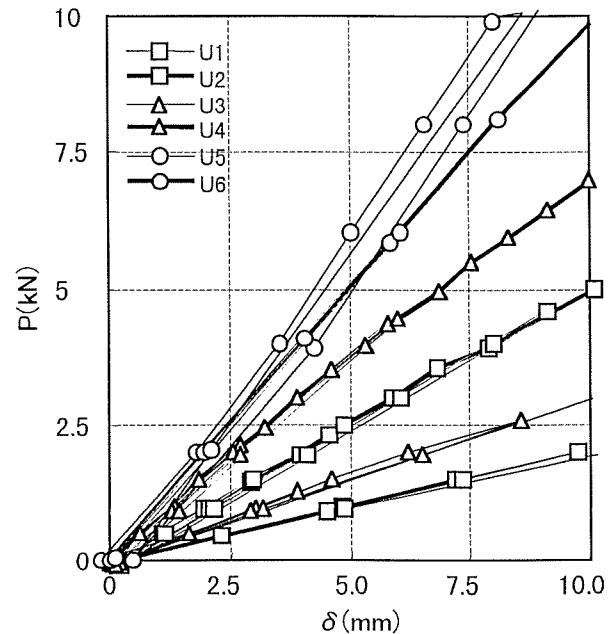


Fig. 4-b Initial stiffness for six kind of specimen.

U1からU6の供試体は、載荷の過程において、いずれも部材には顕著な座屈現象が確認できなかった。また、接合部の面内外への急激な耐力低下によるドームの反転などは見られなかった。これは、実験の供試体が、部材の細長比が小さくドームのライズが比較的高いことによるためである。各供試体は、緩やかな幾何非線形性を示しながら、接合部の降伏に伴い、単位ドーム全体の剛性が減少し最大耐力に至っている。実験後の接合部は、単位ドーム頂点のカラーの圧縮側接合面において圧壊が確認された。最大耐力時のライズは、完全形状のライズの64%から26%まで減少し、非線形性が比較的大きい。

U6については、降伏荷重あるいは最大荷重直前からの除荷過程で、幾何学的非線形性が顕著に確認でき、降伏荷重時の残留変位は、ライズの0.8%、最大荷重時で、2.5%であった。また、最大荷重付近で、ドーム外周の引張材においてエンドプラグとストラットの溶接部で引

張破断が確認された。前述の線材による線形計算では、実験の最大荷重46kNの軸力は周辺材、稜線材ともにほぼ79kNである。つまり、単位ドームの周辺部材の引張軸力と稜線部材の圧縮力はほぼ同じ値となる。3章で述べる弾塑性解析からも同様の結果が得られており、ドーム頂点の鉛直変位が10cm程度の時の周辺・稜線部材の軸力は、約143kNとなっている。本実験で用いたA6061-T6合金は溶接により耐力が溶接前の1/2程度となる<sup>28)</sup>。仮に素材試験結果の値の1/2を溶接部の耐力とすれば、理論値は降伏軸力  $N_{yw}$  が  $N_{yw} = 1/2(\sigma_y A) = 231.5\text{kN}$ 、破断軸力  $N_{uw}$  は  $N_{uw} = 1/2(\sigma_u A) = 256.8\text{kN}$  となり、ドーム周辺部材の溶接部の引張破断は、実験の荷重・変形レベルでは生じないであろう事が予想される。従って、この溶接部の破断は、施工過程での不具合と考えられるが、更に実験数を増やして再現性の有無を検討する必要があろう。

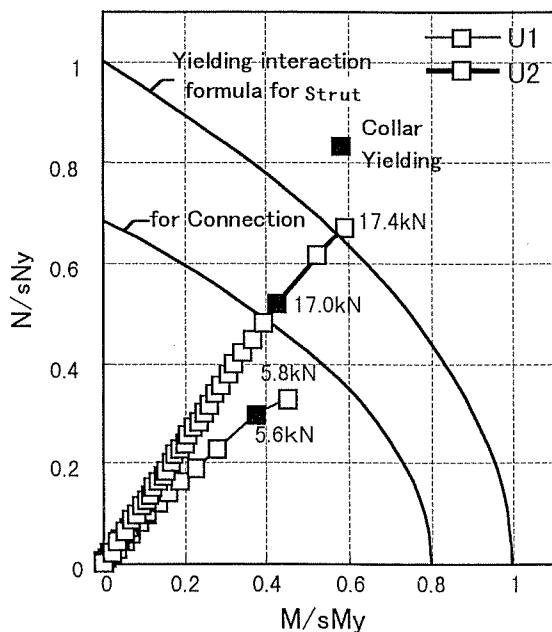


Fig. 5-a Comparison of axial forces and bending moments relationship between specimen U1 and U2.

Fig. 5 にストラット材の軸力  $N$  と曲げモーメント  $M$  の関係を荷重とともに示す。縦軸は、計測した 2 本のストラットの平均軸力を降伏軸力  $sN_y$  ( $sA \cdot \sigma_y$ ;  $sA$  はストラットの断面積) で無次元化している。横軸は、計測した 2 本のストラットの 6 点の各曲げモーメントから、2 本のストラット材を連続した梁と見なした場合の単位ドーム頂点位置の曲げモーメントを求め、それをストラット軸部の降伏曲げモーメント  $sM_y$  ( $sZ_p \cdot \sigma_y$ ;  $sZ_p$  はストラットの塑性断面係数) で無次元化している。図中に(2)式で示されるストラット軸部の降伏関数<sup>10)</sup>を示した。ここで、 $sN_y$  と  $sM_y$  の計算に用いた降伏応力度  $\sigma_y$  は、それぞれの素材試験による値を用いている。次に、接合部に関して、 $M_y$  については既報<sup>11)</sup>で得られた実験による接合部の降伏曲げモーメント  $M_y$  を（以降  $cM_y$  と表示する）、 $N_y$  は同じく既報<sup>11)</sup>で実験結果から分析されたカラーの圧縮側有効断面積  $cA_e$  を用い  $cN_y = cA_e \cdot \sigma_y$  として新たに降伏関数を定義した。これを(3)式のようにストラット軸部の降伏関数で規準化し、接合部の降伏関数として図中に示した。なお、部材軸力と曲げモーメントの計算は、ヤング率を一定 ( $7 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$ ) としていることから降伏関数近傍では応力を過大に評価することになる。U2 の最大荷重時の軸力と曲げモーメントはストラット軸部の降伏関数を超えており、そのため  $N$ - $M$  線図のプロットはストラット軸部の降伏関数までとしている。

$$f = (N/sN_y)^2 + (M/sM_y) = 1 \quad (2)$$

$$f' = C_n(N/sN_y)^2 + C_m(M/sM_y) \quad (3)$$

$$\text{ただし, } C_n = cN_y/sN_y$$

$$C_m = cM_y/sM_y$$

実験結果の単位ドームの挙動は、部材半開角  $\theta_0$  の影

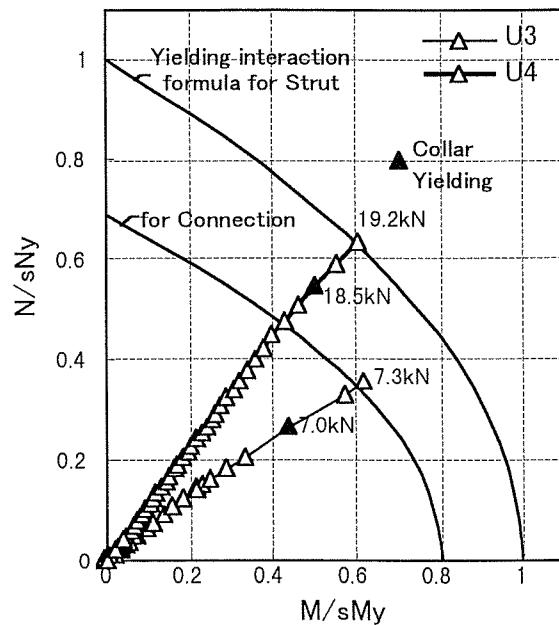


Fig. 5-b Comparison of axial forces and bending moments relationship between specimen U3 and U4.

響が支配的であり、細長比  $\lambda_s$  に関しては明確な違いが確認されなかった。つまり、ストラットには部材座屈が確認されず、また細長比が変わることによる接合部の無次元ばね定数  $\kappa$  の違いが、当該実験パラメータの範囲では、接合部の降伏挙動に明確な影響を及ぼしていない。以下に、部材半開角  $\theta_0$  の違いによる単位ドームの挙動を比較する。

Fig. 4 の荷重-変形曲線において、U1 ( $\theta_0 = 3^\circ$ ) と U2 ( $\theta_0 = 5^\circ$ ) を比較すると、U2 は U1 に対して単位ドームの初期剛性が 2.3 倍に、最大荷重は 3 倍となっている。U3 ( $\theta_0 = 3^\circ$ ) と U4 ( $\theta_0 = 5^\circ$ ) では、初期剛性は 2.5 倍、最大荷重は 2.6 倍である (Table 5 に一覧を示す)。線形剛性に関して、節点が剛接合の場合の理論値は、 $\theta_0 = 5^\circ$  は  $\theta_0 = 3^\circ$  に対して 2.07 倍となる。一方、節点がピン接合の場合、線形剛性は  $\theta_0^3$  に比例するため 4.6 倍 ( $5^3 / 3^3$ ) となる<sup>\*3)</sup>。実験の単位ドームは節点にある程度の曲げ剛性が存在するため、剛接合の場合の理論値にほぼ符合した結果となっている。

Fig. 5において、軸力と曲げモーメントの単純比率による曲げモーメントの負担率を比較すると、 $\theta_0 = 3^\circ$  は  $5^\circ$  に対して約 10%多い。ドームの幾何非線形性は、 $\theta_0 = 3^\circ$  (U1, U3) では、接合部の降伏関数の手前から現れ、ストラットの軸部の降伏関数に対する比が 0.2 から 0.6 と比較的低い応力レベルから確認できる。また、接合部の降伏関数をわずかに超えて最大荷重を示している。

\*3 : ピン接合周辺ローラー支持単位ドームの頂部に作用する荷重  $P$  と鉛直変位  $\delta$  の釣り合い関係は下式で表される<sup>30)</sup>。

$$P = 3EA\theta_0^3 \{(\delta/H) - 3/2 \cdot (\delta/H)^2 + 1/2 \cdot (\delta/H)^3\}$$

ここで、 $-3/2 \cdot (\delta/H)^2 + 1/2 \cdot (\delta/H)^3$  が無視でき得るものとすれば、鉛直変位  $\delta$  は  $\theta_0^3$  に比例する。

Table 5 Results of experiments.

Code	Initial Stiffness (kN/cm)	Collar Yielding Load(kN)	Maximum Load(kN)	Maximum Deflection(mm)
U1	2.0	5.6	5.8	68.3 (0.65)
U2	4.9	17.0	18.0	94.1 (0.55)
U3	2.9	7.0	7.3	57.3 (0.74)
U4	7.0	18.5	19.2	48.4 (0.36)
U5	12.4	44.2	46.0	67.5 (0.38)
U6	9.8	44.3	46.0	93.0 (0.39)

( ) shows the ratio to the rise of dome.

$\theta_0 = 5^\circ$  (U2, U4) では同様に 0.6 付近から生じるが、それ程明瞭ではない。また、最大荷重は接合部の降伏関数を大きく超えてストラット軸部の降伏関数まで達している。

U1～U4 供試体のドーム頂点周辺のカラー周面で測定されたひずみを Fig. 6 にプロットした。カラー上面 S1 での圧縮ひずみは、部材半開角の違いによりその進展に明らかな差異が確認された。 $\theta_0 = 3^\circ$  の U1 と U3 は、 $\theta_0 = 5^\circ$  の U2 と U4 の約 2 倍の勾配で増加している。 $\theta_0 = 3^\circ$  の S1 ひずみは、U1 で 5.6kN, U3 では 7.0kN の荷重レベルから大きく増加している。また、 $\theta_0 = 5^\circ$  の U2 で 17.0kN, U4 では 18.5kN から値の増加が顕著になる。(同図の矢印参照) それぞれの荷重でのカラーのひずみは、必ずしも 0.2% の永久ひずみを与えるものではないが、この初期降伏を接合部の線形の荷重限界とし接合部の降伏荷重と仮定する。次に、カラー 中立軸の S2 と S4 のひずみは、U1 から U4 供試体いずれも S1 の約 1/5 の勾配で圧縮ひずみが増加している。最大ひずみは  $\varepsilon = 0.1\%$  以内である。カラー下面 S3 については、U1 から U4 いずれも引張りひずみとなっており、ひずみの増加傾向は中立軸の圧縮ひずみに対してほぼ対称形で値はやや低い。一方、既報<sup>1)</sup>で実施した純曲げ時の同様な分析では、カラー上面は本実験結果と同様な結果を示したが、

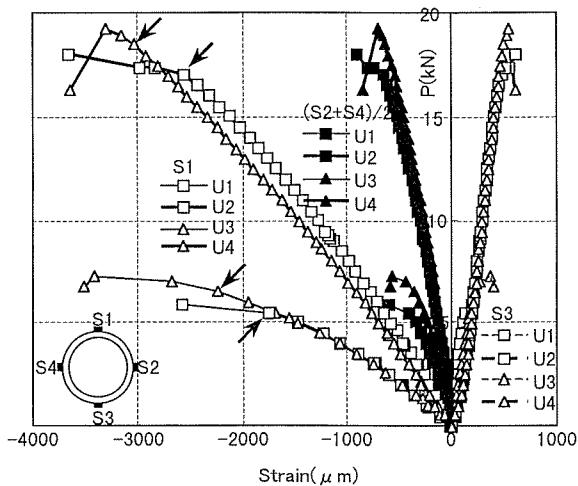


Fig. 6 Compressive strain of collar for specimen U1 to U4.

中立軸と下面是  $\varepsilon = 0.05 \sim 0.07\%$  以下の引張りひずみとなっている。これは、単位ドームによる載荷試験が、軸力が導入されることによりカラーの中立軸にも圧縮力が働くこと、また、いずれの場合もカラーの下面は離間して、施工時の導入軸力が解放されることを示している。このことから軸力が存在する実際の応力状態では、既報<sup>1)</sup>で求めたカラーの圧縮有効断面積  $cA_e$  は増加する傾向にあると予想される。

Fig. 4 の荷重・変形曲線と Fig. 5 の軸力と曲げモーメントの関係に、Fig. 6 のカラーのひずみから仮定した降伏荷重を図示した。Fig. 4において、この降伏荷重は、 $\theta_0 = 3^\circ$  の U1 と U3 については、ほぼその最大荷重となっている。 $\theta_0 = 5^\circ$  の U2 と U4 では、それぞれの曲線を 2 直線近似とした場合、その二次勾配の線上にある。また、Fig. 5においてこの降伏荷重は、 $\theta_0 = 3^\circ$  では接合部の降伏関数の手前にあり、一方  $\theta_0 = 5^\circ$  では、接合部の降伏関数とストラット軸部の降伏関数の間にいる。つまり、ドーム頂点の節点はカラーの圧縮側が軸圧縮を付加されて曲げ降伏し、単位ドームの節点座屈を誘発する。 $\theta_0 = 5^\circ$  の降伏荷重が接合部の降伏関数を上回っているのは、軸力が比較的卓越していることにより、カラーの圧縮側有効断面積  $cA_e$  が増加傾向にあるためと考えられる。一方、 $\theta_0 = 3^\circ$  の場合が接合部の降伏関数を下回っているのは、 $\theta_0 = 3^\circ$  は形状の非線形性が大きいことにより曲げモーメントが卓越し、またこの有効断面積  $cA_e$  が、荷重の増加とともに減少傾向にあるためと推定される。

当該実験ケースからは、接合部の降伏は本節で定義した接合部の降伏関数に、 $\theta_0 = 3^\circ$  については 0.65 から 0.85,  $\theta_0 = 5^\circ$  は 1.1 から 1.3 を係数として用いることが妥当と考えられる。

### 3. 数値解析

本章では、各々の実験ケースに対して、既報<sup>1)</sup>で採用した数値解析法を用いて、荷重・変形曲線を追跡した結果について述べる。

#### 3.1 接合部の解析モデル

接合部の解析モデルは、既報<sup>1)</sup>すでに紹介しているため、ここでは概略の説明にとどめる。接合部は、構造

物の節点となるボルトに、部材となるストラットを鋼製のボルトで取り付ける形式のもので、ボルトの外側に円筒状のカラーが付されている(2.1節参照)。これをFig.7のようにモデル化し、ボルトの応力・ひずみ関係にFig.8に示す、ねじの緩みを考慮した関数を、また、カラーの要素には、同じくFig.8にあるように、引張応力が作用する領域では応力が発生しないようなメカニズムを仮定した応力・ひずみ関係を採用している。また、カラー要素に曲げ剛性有効係数 $\alpha$ を導入している。これは、解析で用いたカラーの断面二次モーメントを $I_e$ 、実際のカラーの断面二次モーメントを $I_c$ とすれば、 $I_e = \alpha \cdot I_c$ という関係を仮定しての係数である。

弾塑性シミュレーションは、ボルトの緩みの大きさを、 $d_r = 0.15\text{mm}$ とし、 $\alpha = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ と変化させて実行され、実験で得られた荷重・変形曲線と照査しながらその傾向と構造挙動を分析した。

### 3.2 解析結果及び考察

Fig.9にU3とU6の荷重・変形曲線を示す。また、Table 6に荷重・変形曲線の初期剛性 $K_e$ 、降伏後の二次勾配 $K_p$ 、最大荷重 $P_{cr}$ の実験値との比較を示す。 $K_e$ と $K_p$ については、実験を最もシミュレートできるパラメータ $\alpha$ の値を示した。最大荷重はその $\alpha$ を採用した場合の実験との差異である。

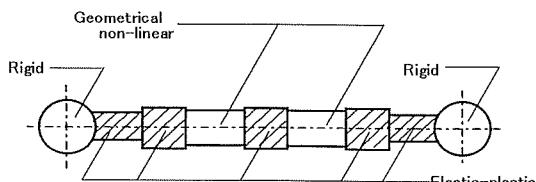


Fig. 7 Analytical model.

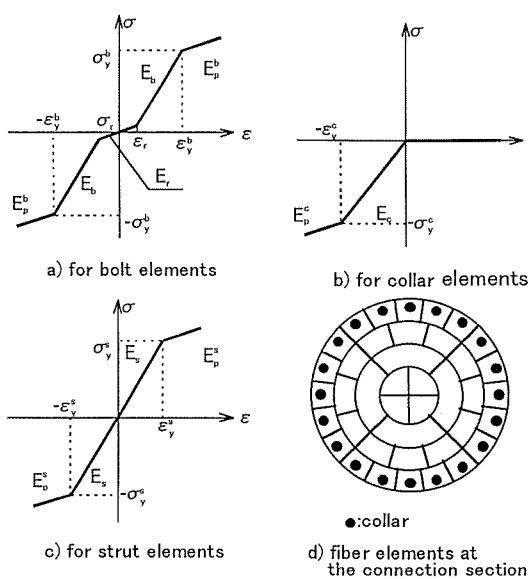


Fig. 8 Stress-strain relationship of material non-linearity for truss members.

すべてのケースを通して、カラーの断面二次モーメントの影響を表す係数 $\alpha$ は、0.4程度を採用することで、実験対象の単位ドームの初期剛性を解析上に反映できることが確認できた。既報<sup>1)</sup>の梁部材によるシミュレーションでは $\alpha$ は0.3~0.6を採用することで実験挙動をシミュレートできており、本解析の結果とも符合している。しかし、曲げの影響の出やすいむくり（部材半開角）が小さく、さらに $\lambda/\Lambda$ が1付近の範囲では $\alpha = 0.6 \sim 0.8$ がもっとも実験結果に追従するケースもある。また、全てのケースについて弾性域では $\alpha$ の影響が比較的小ないが、部材半開角が小さいモデルでは弾塑性領域で $\alpha$ の影響が大きく現れており、 $\alpha$ の取り方で単位ドームの耐力が左右されることになる。これは2.3節で実験結果

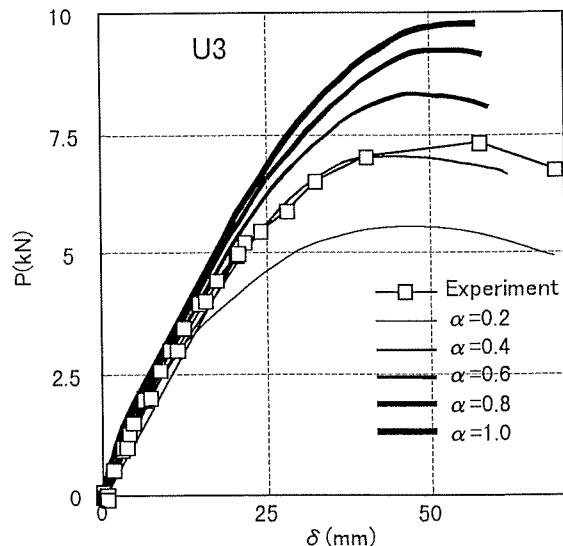


Fig. 9-a Comparison of load-displacement relationship between experiments and analyses of U3.

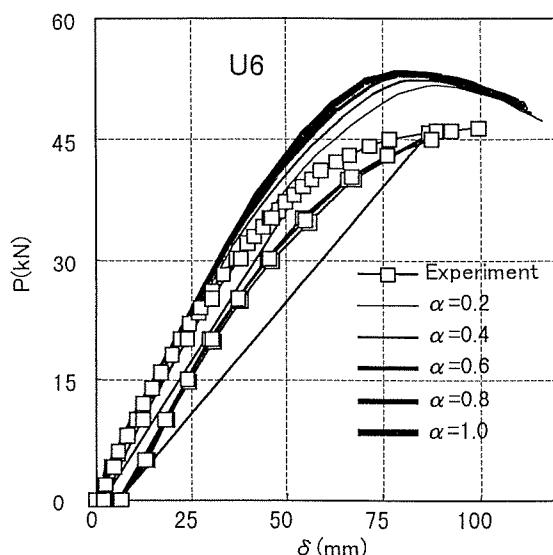


Fig. 9-b Comparison of load-displacement relationship between experiments and analyses of U6.

Table 6 Comparison of  $P_{cr}$  between experiments and analyses.

models			parameter- $\alpha$		$P_{cr}$ (Ana./Exper.)
code	$\theta_0$	$\lambda_s/A$	$K_e$	$K_p$	
U1	3°	1.00	0.6~0.8	0.6	0.55/0.58=0.95
U2	5°	1.00	0.4	0.2	1.93/1.80=1.07
U3	3°	0.75	0.4	0.4	0.70/0.73=0.96
U4	5°	0.75	0.2~0.4	0.2	2.12/1.92=1.10
U5	5°	0.73	0.2	0.2	5.5/4.6=1.20
U6	5°	1.00	0.4	0.2	5.2/4.6=1.13

を分析する際に定義した接合部の降伏関数  $f'$  が、部材半開角が小さい範囲でその耐力をほぼ決定していることとも傾向が符合している。しかしながら、カラーを含めた接合部の詳細挙動の分析にはさらに細部にわたる実験と解析が必要とされるであろう。

また、解析と実験間に最大荷重の隔たりが1割程度生ずる場合が多かったが、これは、解析がドームの頂点につながる6本の部材が同時に同じ過程で塑性化していくのに対して、実験では、1本の部材が集中的に破壊して最大荷重に達していることに起因していると考えられる。

#### 4. ま と め

本研究では、ねじ込み式ボールジョイントを用いた単位単層ラチスドームの載荷試験と数値解析を通して、その剛性と耐力及び崩壊挙動を確認した。以下に本研究で得られた結論を要約する。

(1) 構造実験において、実験対象の単位ラチスドームは、いずれも接合部が曲げ降伏し塑性化していく過程で最大耐力を示した。部材半開角  $\theta_0 = 3^\circ$  の試験体では接合部の降伏、 $\theta_0 = 5^\circ$  ではストラットの部材座屈を想定した形状ではあったが、当該実験対象が、支持点の境界条件をローラー支持とした単位ドームであることによる曲げ挙動の卓越と、接合部の挙動との複合により、実挙動では、接合部の曲げ降伏によって耐力に至ったと考えられる。

(2) 軸力と曲げモーメントが導入された場合の接合部の降伏挙動は、既報<sup>1)</sup>で得られた接合部の降伏曲げモーメントとカラーの圧縮有効断面積  $cA_e$  に対する降伏軸力を用いた降伏関数によりほぼ表現可能である。この降伏関数を構造設計に用いる際の補正係数は、本研究で対象とした、部材細長比が60~80、接合部の無次元ばね定数が2~5の範囲では、部材半開角  $\theta_0 = 5^\circ$  については約1.2、 $\theta_0 = 3^\circ$  では約0.7が妥当であろう。なお、部材細長比と無次元ばね定数が大きく異なる場合について、さらに詳細な分析が必要と考えられる。

(3) 実験結果の単位ドームの挙動は、部材半開角  $\theta_0$  の

影響が支配的であり、接合部で降伏したこともあり、細長比  $\lambda$  に関しては明確な違いが確認されなかった。実験対象の  $\theta_0 = 5^\circ$  は  $\theta_0 = 3^\circ$  に対して、その剛性と耐力が2.5倍から3倍に上昇した。また応力の非線形性は、 $\theta_0 = 5^\circ$  はストラット材の降伏関数までほぼ生じていないが、 $\theta_0 = 3^\circ$  は接合部の降伏関数付近から生じた。すなわち、 $\theta_0$  が小さい場合は、実用的な設計レベルでも幾何非線形を考慮した分析が必要であろう。

(4) 数値解析において、カラーの曲げ剛性有効係数  $\alpha$  を導入し、実験対象の単位ドームの荷重-変形履歴を追跡した結果、 $\alpha = 0.4$  程度の値を取ることで、挙動の追跡ができるであろうと思われる結果となっている。この  $\alpha$  の値は既報<sup>1)</sup>で実施した単純梁による同様な数値解析結果の  $\alpha = 0.3 \sim 0.6$  とも符合している。しかし、弾塑性域まで丁寧に追跡するには0.2~0.8までの値を取り得、実験サンプル数を増やすことで、精度を上げていく必要がある。

今後は、本研究で得られた接合部の特性を用い、実規模の単層ラチスドームの静的及び動的座屈解析から、当該接合部を用いた単層ラチスドームの座屈耐力と崩壊挙動の分析を進める予定である。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、包括的なご教示をいただきました豊橋技術科学大学教授・加藤史郎博士に深く感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 松山裕二郎、高島英幸、飯島俊比古：日本建築学会構造系論文報告集、No.502、(1997)，85.
- 2) 植木隆司、向山洋一、加藤史郎：同上、No.441、(1990)，117.
- 3) 加藤史郎、庄村昌明：同上、No.465、(1994)，97.
- 4) M. Yamada, K. Uchiyama, S. Yamada, T. Ishikawa : IASS Symposium, Osaka, Vol.3, (1986), 117.
- 5) 坂壽二、日置興一郎：日本建築学会論文報告集、No.331、(1982), 1.
- 6) 岩田衛、和田章、白井貴志：日本建築学会構造系論文報告集、No.442、(1991), 123.

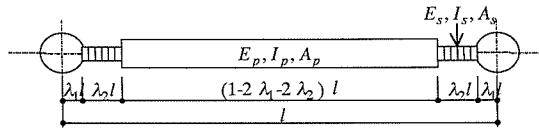
- 7) 谷口与史也, 坂 壽二: 同上, No.408, (1995), 91.
- 8) 辻岡静夫, 山田義智, 安井信行, 今井克彦, 脇山広三: 同上, No.490, (1996), 223.
- 9) 斎藤公男, 黒木二三夫, 谷口尚範, 戸田郁也, 奥原剛彦: 日本建築学会大会学術講演梗概集, (1986), 281.
- 10) 植木隆司, 向山洋一, 庄村昌明, 加藤史郎: 日本建築学会構造系論文報告集, No.421, (1991), 117.
- 11) 植木隆司, 松栄泰男, 加藤史郎, 山田聖志: 同上, No.452, (1993), 67.
- 12) 鈴木敏郎, 小河利行, 久保寺勲, 五十嵐規矩夫: 同上, No.444, (1993), 53.
- 13) 山田大彦, 山本博志, 王 麗: 日本建築学会大会学術講演梗概集, (1988), 1427.
- 14) 山田大彦, 山本博志, 王 麗: 同上, (1988), 1429.
- 15) 有山伸之, 王 麗, 鄭 煥穆, 山田大彦: 同上, (1989), 1245.
- 16) 植木隆司, 加藤史郎, 向山洋一, 松栄泰男: 日本建築学会構造系論文報告集, No.448, (1993), 47.
- 17) 加藤史郎, 山田聖志, 高島英幸, 柴田良一: 同上, No.428, (1991), 97.
- 18) 加藤史郎, 柴田良一, 植木隆司: 同上, No.436, (1992), 91.
- 19) 柴田良一, 加藤史郎, 植木隆司: 同上, No.449, (1993), 143.
- 20) M. Fujimoto, K. Imai, and T. Saka,: Proceedings of the IASS-ASCE International Symposium, Atlanta, (1994), 509.
- 21) K. Ohsawa and M. Yamada : Proceedings of the IASS-Asia Pacific conference, Beijing, (1996), 366.
- 22) 半谷裕彦, 小田憲史, 西田明美: 日本建築学会大会学術講演梗概集, (1991), 1247.
- 23) 半谷裕彦, 小田憲史, 西田明美: 同上, (1991), 1249.
- 24) 高島英幸, 柴田良一, 加藤史郎: 日本建築学会構造系論文報告集, No.455, (1994), 105.
- 25) 高島英幸, 加藤史郎: 同上, No.498, (1997), 91.
- 26) 杉崎健一, 河村 繁, 半谷裕彦: 同上, No. 480, (1996), 113.
- 27) 杉崎健一, 河村 繁, 半谷裕彦: 同上, No.488, (1996), 97.
- 28) 建設省建築研究所: アルミニウム合金利用技術指針, (1996).

- 29) 武藤 至, 庄村昌明, 加藤史郎: 日本建築学会大会学術講演梗概集, (1993), 1341.
- 30) 日本建築学会: 単層ラチスドームの安定解析 (その現状と問題点), (1989).
- 31) 日置興一郎: 日本建築学会大会学術講演梗概集, (1993), 1337.
- 32) 日本建築学会シェル空間構造運営委員会: 空間骨組構造形態・性能・生産, 日本建築学会, (1995).
- 33) D. T. Wright : ASCE-Membrane Forces and Buckling in Reticulated Shells, (1965).

\*1: 下表に実験の単位ラチスドームに関して、部材を一本の連続した梁に置換した場合の  $A_e$ ,  $I_e$ ,  $\lambda_e$ , 連続体シェルに置換した場合の  $t_e$ ,  $E_e$  の計算結果を示す。等価断面積  $A_e$ , 等価断面二次モーメント  $I_e$  は、接合部の半剛接合的な特性を考慮し、次式により算出している<sup>29)</sup>。

$$A_e = A_p / \gamma_2, \gamma_2 = \{1 - 2\lambda_1 - 2\lambda_2\} + 2\lambda_2 E_p A_p / E_s A_s$$

$$I_e = I_p / \gamma_1, \gamma_1 = \{1 - 2\lambda_1 - 2\lambda_2\} + 2\lambda_2 E_p I_p / E_s I_s$$



ここで、 $E_s A_s$  はカーラーのみの軸剛性を、 $E_s I_s$  は実験で求めた接合部の曲げ剛性<sup>1)</sup>を用いている。等価細長比  $\lambda_e$ 、連続体シェル置換した場合の等価シェル厚  $t_e$ 、等価ヤング係数  $E_e$  は、それぞれ次式により計算される。

$$\lambda_e = \frac{l}{r_e}, \left( \text{但し } r_e = \sqrt{\frac{I_e}{A_e}} \right), t_e = 2\sqrt{3} \cdot r_e, E_e = \frac{E A_e}{3 l r_e}$$

Code	$A_e$ (cm <sup>2</sup> )	$I_e$ (cm <sup>4</sup> )	$\lambda_e$	$t_e$ (cm)	$E_e$ (N/mm <sup>2</sup> ) (tf/cm <sup>2</sup> )
U1	6.33	33.36	87.13	7.95	322 3.22
U2	6.33	33.36	87.13	7.95	322 3.22
U3	6.22	31.38	66.76	7.78	430 4.30
U4	6.22	31.38	66.76	7.78	430 4.30
U5	16.25	164.88	62.76	11.04	595 5.95
U6	16.25	173.03	84.94	11.21	433 4.33

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-607)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 53-60

論文

## 地下水使用環境下での銅管の孔食

山田 豊 河野 浩三  
鈴木 忍 湧美哲郎  
澤 聖 健

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 53-60

## Pitting Corrosion of Copper Soft Tubes in Well Water

Yutaka Yamada, Kozo Kawano, Sinobu Suzuki, Tetsuro Atsumi and Kiyotake Sawa

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 地下水使用環境下での銅管の孔食\*

山田 豊\*\* 河野 浩三\*\*\*  
鈴木 忍\*\*\* 渥美哲郎\*\*\*  
澤 聖健\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 53-60

## Pitting Corrosion of Copper Soft Tubes in Well Water

Yutaka Yamada, Kozo Kawano, Sinobu Suzuki, Tetsuro Atsumi and Kiyotake Sawa

The Pitting corrosion of copper soft tubes has been experienced in the pass-through plumbing system using well water. Although the morphology of the pitting was similar to type 1 pitting corrosion of copper tubes, the quality of well water was different from those in Europe. The factor of the pitting corrosion has been investigated by field test in actual plumbing system. The free carbon dioxide in well water was 17 to 20 ppm. The presence of both carbon film on the copper tubes and free carbon dioxide in well water caused the pitting corrosion. The pitting corrosion of copper tubes occurred under the presence of both residual free carbon on the inner surface in excess of 5 mg/m<sup>2</sup> and free carbon dioxide in well water in excess of 15 ppm.

### 1. 緒 言

わが国において、一過式給水・給湯配管用の軟質銅管及び給湯器用熱交換器銅管に欧米で言われているI型孔食に類似した孔食を経験することがある。その特徴は地下水を扱う給水・給湯配管に生じ、孔食部の上に塩基性炭酸銅  $[Cu_2(OH)_2CO_3]$  からなる緑青色の盛り上がりを生成し、孔食内部に軟らかい亜酸化銅  $[Cu_2O]$  及び塩化第一銅  $[CuCl]$  を含み、また孔食の間口が広いことである<sup>1, 2)</sup>。

欧米で言われているI型孔食に関し、調査・研究がなされ、次のことが示されている。孔食を生じる水には特徴があり、Luceyにより水質分析値から孔食発生傾向を求める方法が考案され<sup>3)</sup>、Lymanらは低pHで遊離炭酸の多い水の中で生じやすいと指摘している<sup>4)</sup>。欧州では銅管製管時の潤滑油の焼き付きで銅管内面に生成するカーボン皮膜がI型孔食の発生に関与しているとの考えが一

般的であり、Cornwellらはカーボン皮膜が存在すると電位が上昇し、臨界電位 170 mV vs SCE を越えて孔食が発生することを実験的に示している<sup>5)</sup>。一方、わが国の場合、浜元らが孔食事例を調査し、水のpHがやや低く、遊離炭酸濃度が20 ppm以上の地下水で生じ易いことを報告している<sup>2)</sup>。水質的には硬度はそれほど高くなく、欧州の定説と異なる使用環境で孔食（以後、わが国での孔食をI'型孔食と記す）が発生している。

I'型孔食に関する報告は浜元らの事例調査の報告のみで、他に見あたらない。しかし、この事例調査においても、I'型孔食の発生に遊離炭酸が関係するとの指摘のみであり、I'型孔食発生有無の地下水の比較検討ならびに孔食発生因子について明らかにされた報告は見あたらない。

本研究では、全国のI'型孔食が発生した水質の調査をおこなうとともに、I'型孔食の発生要因について銅管内表面のカーボン皮膜と水中の遊離炭酸に着目して、孔食が発生している実使用環境にて調べた。

### 2. 水質調査及び実験方法

#### 2.1 水質調査

水質調査はI'型孔食が原因で銅管或いは給湯器用熱

\* 第45回材料と環境討論会（1998年8月）にて発表、材料と環境、48（1999）647、伸銅技術研究会誌、38（1999）、298にて掲載

\*\* 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

\*\*\*\* 伸銅事業部 伸銅所 製造部

交換器銅管に漏洩事故が生じた全国 24箇所より地下水を採水し、水質分析をおこなった。更に、I'型孔食発生有無と地下水の関係を調査すべく、岐阜地区で I'型孔食が発生した 4箇所の地下水及び I'型孔食が経験されていない 6箇所の地下水を採水し、水質分析をおこなった。分析は JIS K0101 工業用水試験法に準拠し、おこなった。また、一部、イオンクロマトグラフ法も用いた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 供試管

外径 15.88mm × 肉厚 0.71mm × 長さ 500mm の JIS H3300 C1220 リン脱酸銅軟質管（以後、銅管と記す）を用い、管内平均残留 C 量が No.1 管；0mg/m<sup>2</sup>、No.2 管；5mg/m<sup>2</sup> 及び No.3 管；10mg/m<sup>2</sup> とした 3 種を供試管とした。供試管は抽伸油の使用量を変えて作製した外径 15.88mm × 肉厚 0.71mm × 長さ 100m のレベルワンドに巻き上げられた硬質銅管を使用し、管内窒素雰囲気、温度 823K で軟化焼純してカーボン皮膜を管内面に生成させて作製した。また、No.1 管には、以下に示す管内残留 C 量測定後の銅管を用いた。管内残留 C 量は管内表面に付着したカーボン皮膜を定量的に示したものであり、その量は管内の残油を有機溶剤で洗浄除去した後、硝酸と塩酸の混酸溶液で管内面を溶解させて付着 C を捕集し、赤外線吸収法により測定した<sup>6)</sup>。

### 2.2.2 試験条件

試験は I'型孔食による漏洩が生じた集合住宅の一過式配管系統にバイパス配管を設け、これに供試管を配管し、年間を通じ水温が 287K～290K である地下水を管内に通水しておこなった。一過式配管であることから、水の流動状態は使用時に水が流れ、使用時以外は水が停滞する。また、本集合住宅における 1 日当たりの地下水使用量は 12～14t/日 (380～460 l/戸) であった。Table 1 に地下水の水質分析結果を示す。地下水は年間を通じ、遊離炭酸が 17～20ppm であった。水質は本試験期間内に 3 回測定をおこなった。遊離炭酸の影響を調べる為、この地下水を次の 2 条件で供試管内に 14 カ月間通水した。また、最大腐食深さは銅管内表面スケール除去後、実態顕微鏡を用いて測定した。

- (1) 試験 1：遊離炭酸が 17～20ppm の地下水を直接通水
- (2) 試験 2：試験 1 の地下水を散水しながら給水タンクに貯水し、遊離炭酸を 10～12ppm に低減後、通水

## 3. 水質調査結果及び実験結果

### 3.1 水質調査結果

I'型孔食による漏洩事故が生じた全国 24 箇所の地下水の水質分析結果を Fig. 1 に、岐阜地区での I'型孔食による漏洩事故発生有無別の水質分析結果 Fig. 2 に示す。全国 24 箇所の水質分析結果は pH 6.0～7.2、導電率

60～695μS/cm、全硬度 18～310CaCO<sub>3</sub>ppm、Ca 硬度 7～64CaCO<sub>3</sub>ppm、M アルカリ度 9～180CaCO<sub>3</sub>ppm、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 11～220ppm、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1～53ppm、Cl<sup>-</sup> 4～56ppm、SiO<sub>2</sub> 9～50ppm 及び遊離炭酸濃度 15～50ppm であった。一方、岐阜地区の地下水は漏洩発生有の場合、pH 6.3～7.0、導電率 180～210μS/cm、全硬度 80～100CaCO<sub>3</sub> ppm、Ca 硬度 60～74CaCO<sub>3</sub>ppm、M アルカリ度 51～79CaCO<sub>3</sub>ppm、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 62～96ppm、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 11～14 ppm、Cl<sup>-</sup> 4～9ppm、SiO<sub>2</sub> 17～19ppm 及び遊離炭酸濃度 15～46ppm あり、漏洩発生無の場合、pH 6.5～7.4、導電率 100～200μS/cm、全硬度 30～70CaCO<sub>3</sub>ppm、Ca 硬度 20～40CaCO<sub>3</sub>ppm、M アルカリ度 20～49CaCO<sub>3</sub> ppm、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 24～60ppm、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 5～8ppm、Cl<sup>-</sup> 2～4 ppm、SiO<sub>2</sub> 14～23ppm 及び遊離炭酸濃度 3～13ppm であった。

### 3.2 通水試験結果

試験 1 における各試験期間通水後の供試管の内面及び断面状況を Fig. 3 に示し、試験 2 について Fig. 4 に示した。また、I'型孔食の特徴として、孔食部の間口が広いため<sup>1, 7, 8)</sup>、すり鉢状を示す孔食底部近傍の断面状況を示した。試験 1 において、試験開始から 4 カ月後ではいずれの供試管も管内面に比較的硬質で粗な緑青色スケールが散在している程度であった。試験期間が 11 カ月になると、No.3 管に緑青色マウンドの形成と孔食の発生が認められ、漏洩に至っていた。No.1 及び No.2 管については、管内全面に緑青色スケールが密に生成していた。

Table 1 Typical analysis of test water.

pH	6.8～6.9
Conductivity (μS/cm)	183～188
Total hardness (CaCO <sub>3</sub> ppm)	85～91
Ca hardness (CaCO <sub>3</sub> ppm)	68～72
M alkalinity (CaCO <sub>3</sub> ppm)	67～74
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	82～90
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	13～14
Cl <sup>-</sup> (ppm)	4～6
SiO <sub>2</sub> (ppm)	17～18
Free carbon dioxide (ppm)	17～20

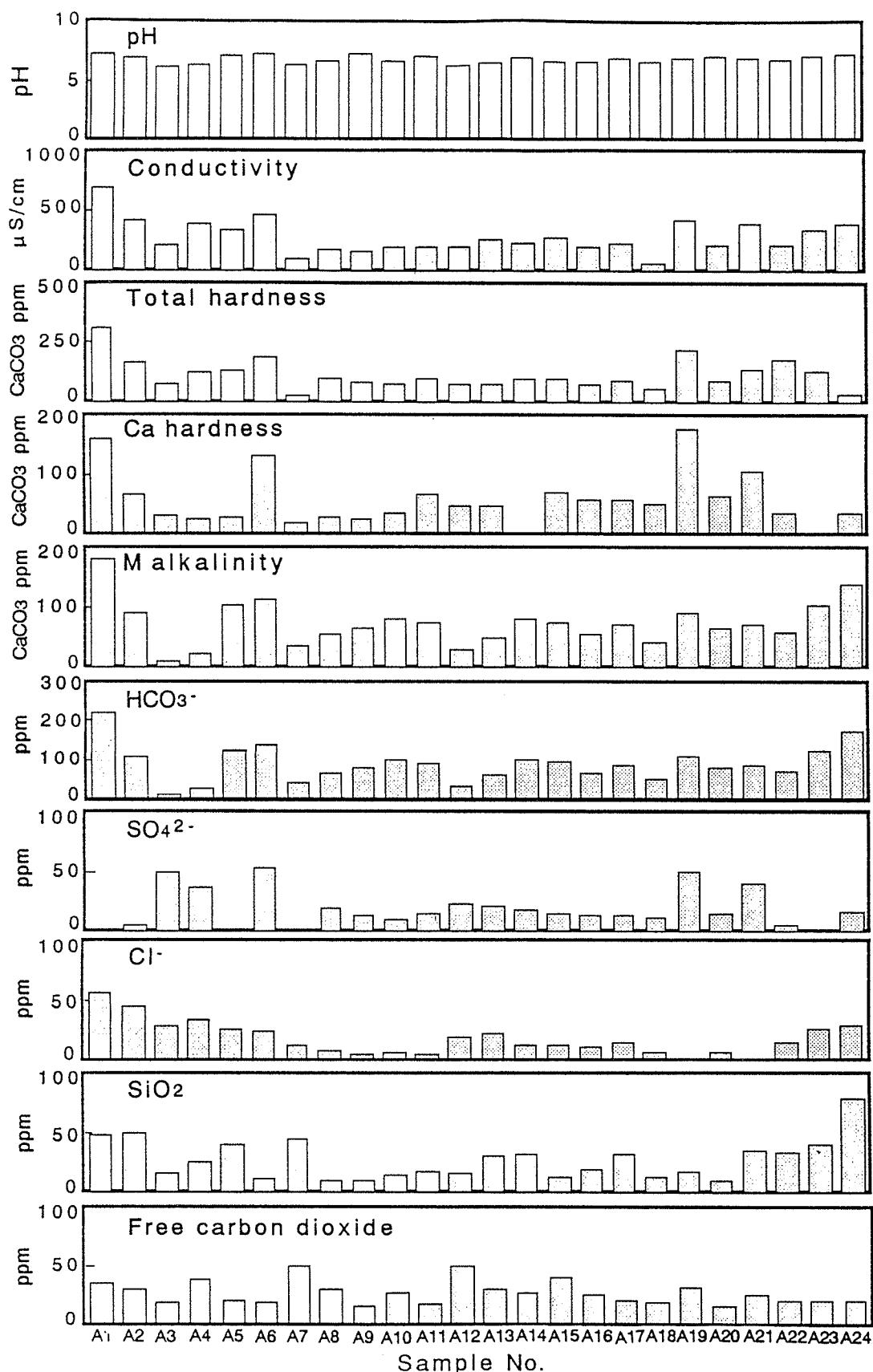


Fig. 1 Water analysis in which copper tubes were attacked by pitting corrosion in Japan.  
 A1~A3 ; Chiba, A4 A5 ; Ibaragi, A6 ; Gunma, A7 ; Shizuoka, A8~A11 ; Gifu, A12 ; Mie, A13 ; Kyoto,  
 A14~A17 ; Ishikawa, A18 A19 ; Kochi, A20 ; Tokushima, A21 ; Kagawa, A22 ; Fukuoka, A23 ; Nagasaki,  
 A24 ; Kagoshima

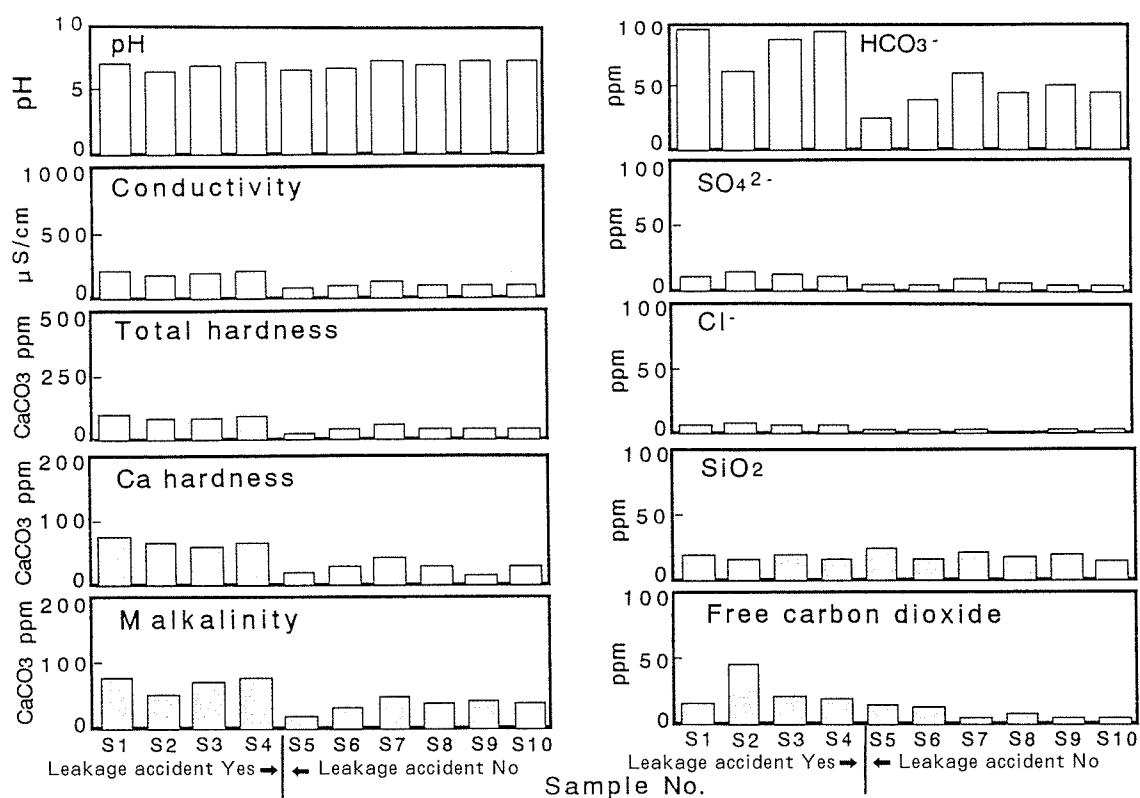


Fig. 2 Water analysis of leakage accident yes or no by pitting corrosion in Gifu Prefecture.

Leakage accident Yes : S1 S2 ; Gifu city Kawabe, S3 ; Gifu city Goudo, S4 ; Motosu district Kitagata

Leakage accident No : S5 ; Gifu city Naga sakurai, S6 ; Gifu city Nisikimachi, S7, S8 ; Motosu district Hozumi, S9 ; Motosu district Anpachi, S10 ; Motosu district Sunan

が、孔食の発生は見られなかった。この状況は試験開始14ヵ月後でもほとんど変わらなかった。

一方、試験2ではいずれの供試管も同様な状況で、管内面は亜酸化銅の皮膜が生成した茶褐色の表面を呈していた。そして、試験開始4ヵ月及び11ヵ月後では緑青色スケールの生成は全くみられず、試験開始14ヵ月後で容易に除去できる軟質の緑青色スケールが点在して見られた。I'型孔食は全面緑青色スケールが生成し、そこにマウンドが点在して、マウンド部の下で孔食が進行するのが特徴である<sup>1,7,8)</sup>。14ヵ月後の状況はI'型孔食の特徴とは異なっており、この状況は全面腐食の進行途中と考えている。しかし、この結果も新しい知見であり、今後の検討課題と考える。試験後に観察された緑青色スケールはX線回折で全て塩基性炭酸銅と同定された。

Fig.5に試験1と試験2の最大腐食深さの経時変化を示す。最大腐食深さの経時変化は試験1のNo.3管が顕著で、試験開始4ヵ月後で0.1mm以下であったものが、試験開始11ヵ月後に最大腐食深さ0.71mmと管肉厚を貫通していた。これを除く、試験1と試験2の供試管は試験開始14ヵ月後でも、0.1mm以下であった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 孔食発生水質

Fig. 6にFig. 1及びFig. 2の平均値をまとめた結果を示す。全国24箇所の地下水と岐阜地区漏洩発生有の地下水の平均値はほぼ同値を示し、岐阜地区漏洩発生無の地下水と比較すると、孔食が発生した水質の特徴としては、遊離炭酸濃度が25~27ppmと漏洩発生無の7ppmの約3~4倍多いことの他、Ca硬度、Mアルカリ度及び $\text{HCO}_3^-$ が漏洩発生無の約2倍多いことであった。更に、Fig. 7にI'型孔食発生有無と地下水のpH及び遊離炭酸との関係を示す。I'型孔食は水のpHによらず遊離炭酸15ppm以上で発生し、それ未満では発生しておらず、孔食が発生する遊離炭酸の下限値は15ppmと考えられた。

##### 4.2 孔食発生に及ぼす残留C量と遊離炭酸濃度

通水試験開始14ヵ月後の試験1及び試験2の結果を管内残留C量と最大腐食深さの関係で整理し、Fig. 8に示した。遊離炭酸濃度が17~20ppmの試験1では残留C量が5mg/m<sup>2</sup>までは最大腐食深さが0.1mm以下、残留C量が10mg/m<sup>2</sup>では最大腐食深さが0.71mm以上であった。一方、遊離炭酸濃度が10~12ppmの試験2で

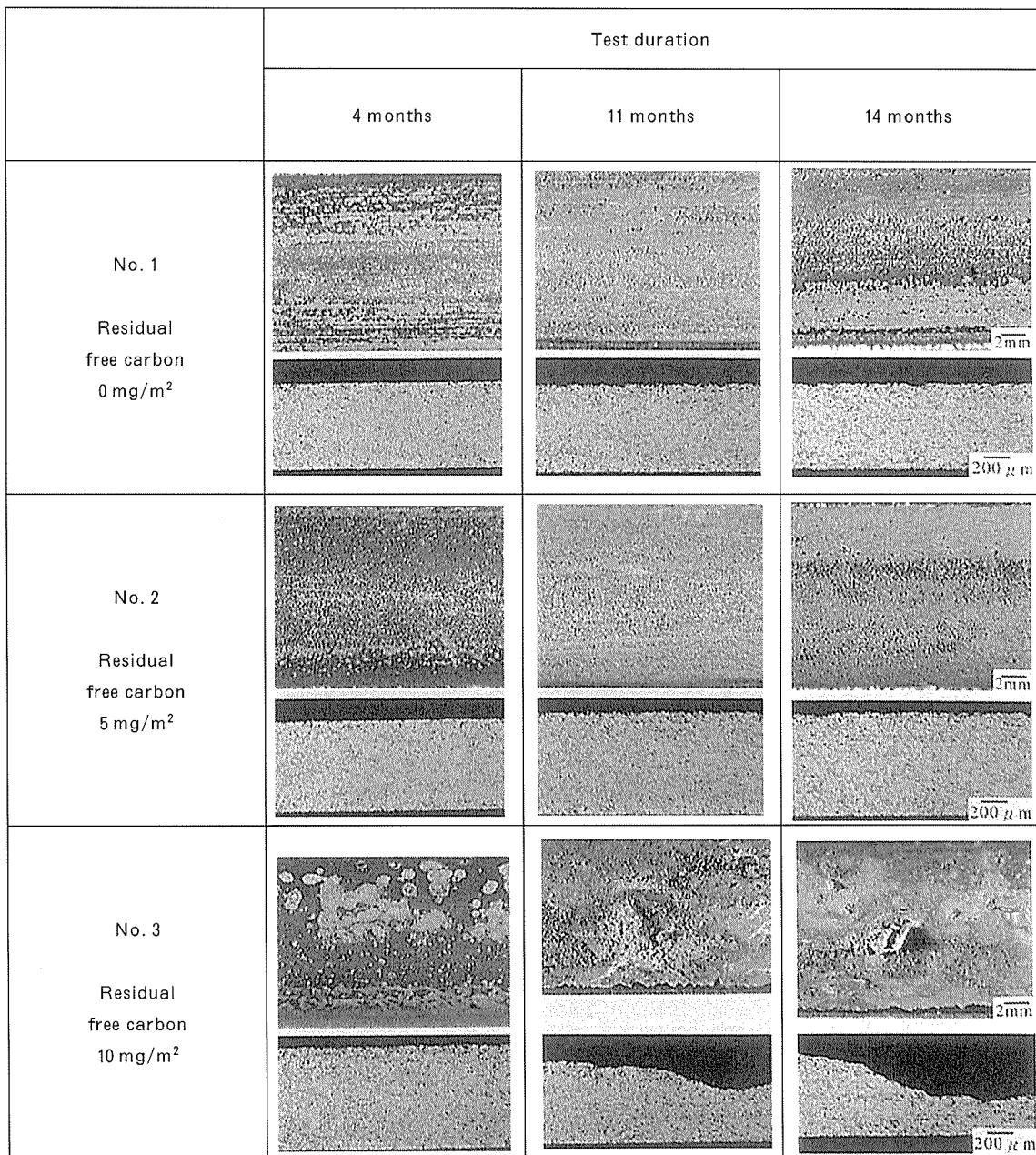


Fig. 3 Surface appearance and cross section of copper tubes tested for 4, 11 and 14 months in Test 1.

は、いずれの残留 C 量でも最大腐食深さが 0.1mm 以下であった。銅管の残留 C 量が 10mg/m<sup>2</sup> で遊離炭酸濃度が 17~20ppm の場合のみに I' 型孔食が発生していることから、I' 型孔食は地下水の遊離炭酸濃度と銅管の残留 C 量、すなわちカーボン皮膜との相乗作用により発生、I' 型孔食が発生する残留 C 量の下限値は 5~10mg/m<sup>2</sup> の範囲に存在するものと考えられた。更に、通水試験結果は水質調査で得られた I' 型孔食発生の遊離炭酸濃度下限値 15ppm を支持するものであった。

#### 4.3 孔食発生

4.1 で述べたように I' 型孔食は地下水の遊離炭酸濃度とカーボン皮膜との相乗作用により発生するものと考えられた。ここで、孔食発生について考察すべく、改め

て通水試験と水質調査結果を整理し、Table 2 に示した。遊離炭酸濃度と銅管の残留 C 量の関係において、遊離炭酸濃度 15ppm 未満では残留 C 量によらず、管内面は茶褐色の表面、すなわち亜酸化銅の皮膜が生成し、緑青の生成及び孔食の発生がみられない（以後、Corrosion 1 と呼ぶ）。遊離炭酸濃度 15ppm 以上では残留 C 量 5mg/m<sup>2</sup> 以下で管内面全体に硬質な緑青の生成はみられるが、孔食の発生がみられず（以後、Corrosion 2 と呼ぶ）、残留 C 量 10mg/m<sup>2</sup> で緑青の生成と孔食の発生がみられる（以後、Corrosion 3 と呼ぶ）。このように遊離炭酸と残留 C の関係で大きく 3 つの腐食状況に分類することができる。そして、管内に地下水が通水された時の腐食反応としては(1)~(3)式が考えられ、カーボン皮膜部

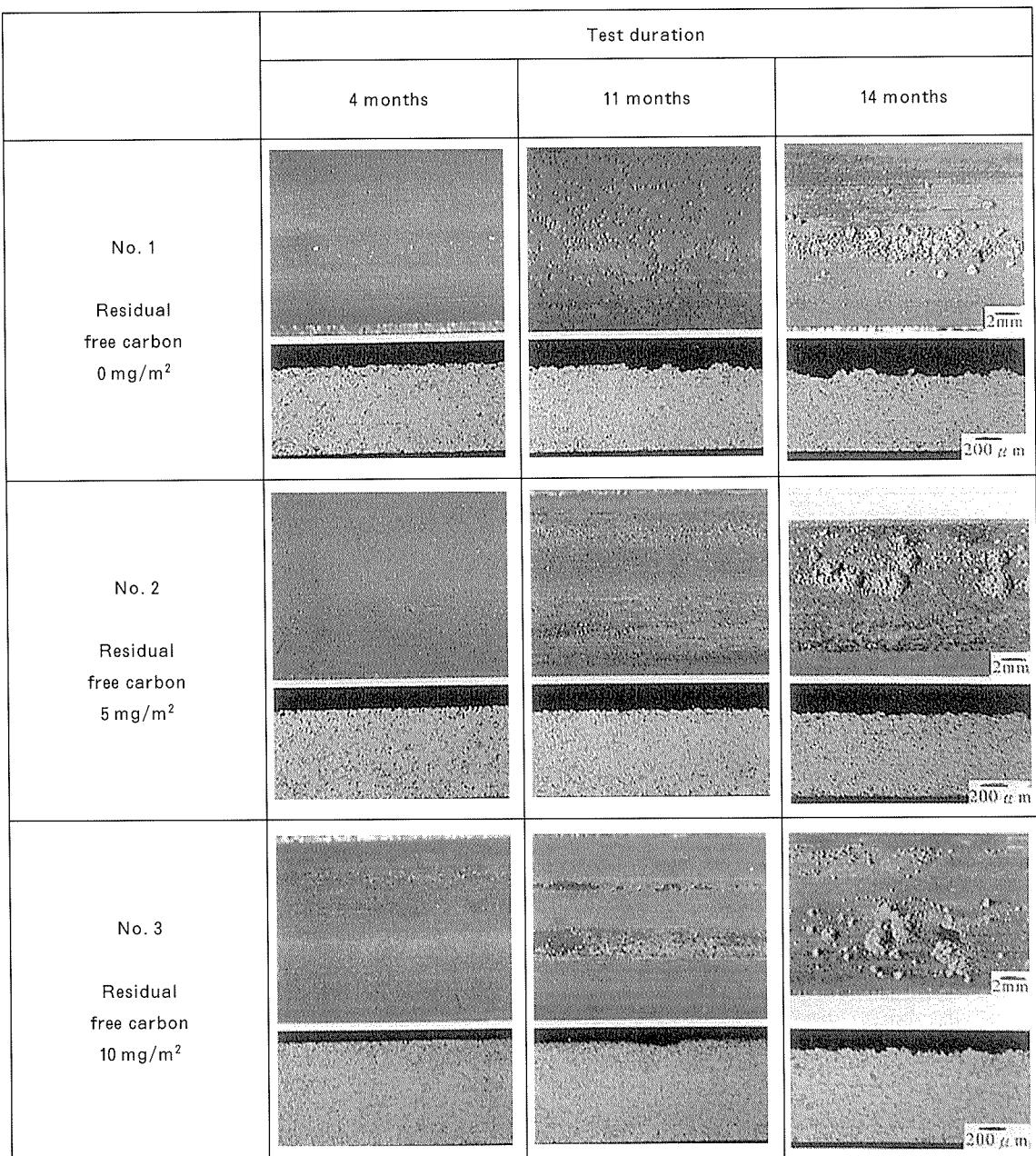
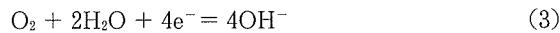
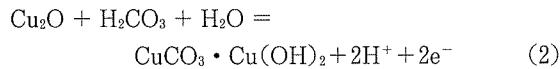


Fig. 4 Surface appearance and cross section of copper tubes tested for 4, 11 and 14 months in Test 2.

がカソード、銅露出部がアノードとなる<sup>6)</sup>。銅の場合、カソード反応は(3)式に限られる。また、カーボン皮膜



は銅管表面に不均一に生成し<sup>6)</sup>、著しく自然電位を上昇させ、孔食発生を容易にすることも知られている<sup>5, 6)</sup>。Corrosion 1 の場合、腐食状況から(1)式のアノード反

応にとどまり、遊離炭酸濃度 15ppm 未満では、残留C量が多くとも遊離炭酸は腐食反応に大きな影響を及ぼさないものと考えられた。一方、遊離炭酸濃度 15ppm 以上のCorrosion 2 及び Corrosion 3 の場合、(1)式に遊離炭酸の影響である(2)式の反応が加わって管内面に緑青が生成するものと考えられ、特に Corrosion 3 ではカーボン皮膜で覆われる面積が広い為、銅露出部のアノード面積が減少し、孔食が発生したものと考えられた。また、孔食の進行については孔食内部に塩化銅を有するという特徴から、塩素イオンの影響によるところが大きいものと考えられる<sup>1)</sup>。その濃度について明らかにされた報告はなく、本研究で水中の遊離炭酸と銅管表面のカーボン皮膜の相乗作用により発生することを明らかにしたとと

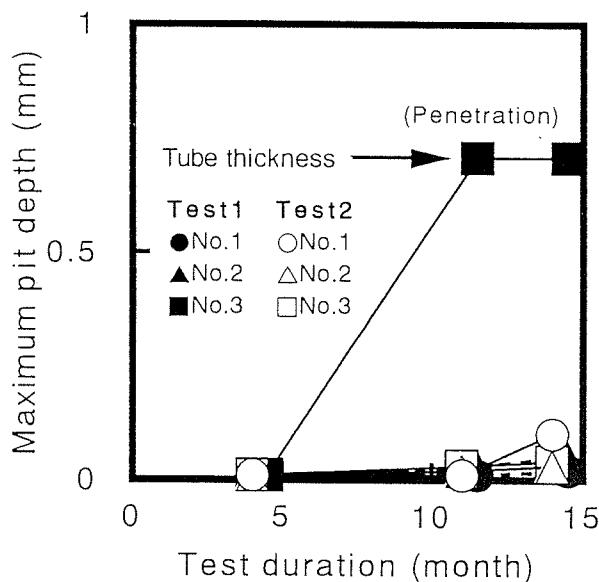


Fig. 5 Variation of maximum pit depth of test tubes with time in Test 1 and Test 2.

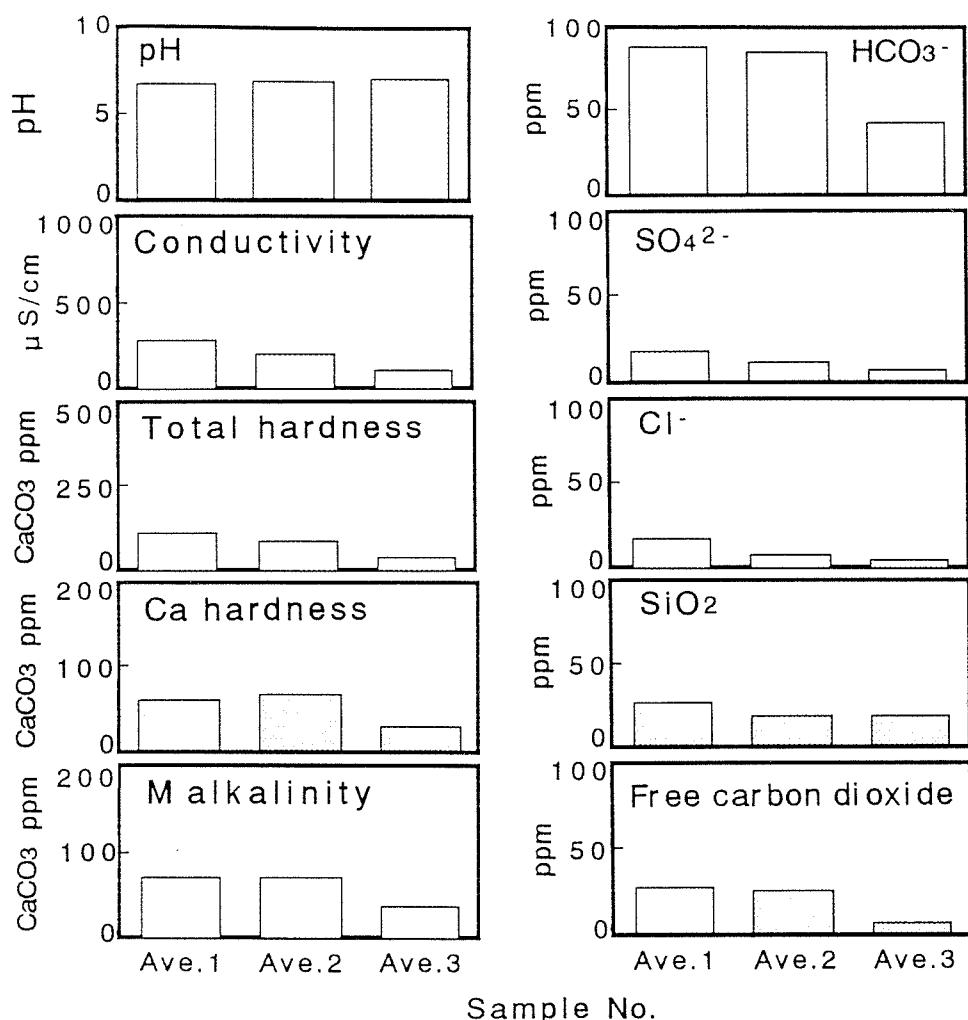


Fig. 6 Average of water analysis data indicated in both Fig.1 and Fig.2.

Ave.1 ; Leakage accident Yes (Whole area), Ave.2 ; Leakage accident Yes (Gifu Prefecture),  
Ave.3 ; Leakage accident No (Gifu Prefecture)

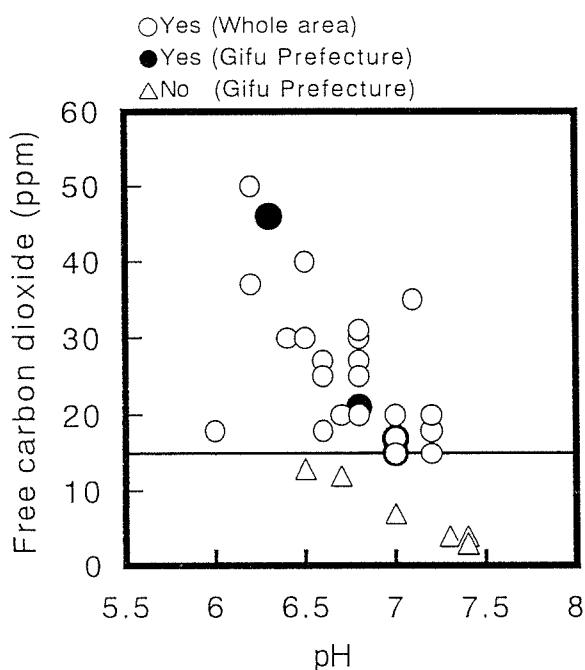


Fig. 7 Tendency of leakage accident by pitting corrosion under the relation between pH and free carbon dioxide of the well water.

のと考えられた。

(2) 通水試験において、銅管の残留 C 量が  $10\text{mg}/\text{m}^2$  で遊離炭酸が  $17\sim20\text{ppm}$  の場合のみに孔食が発生した。遊離炭酸が同値でも残留 C 量が  $5\text{mg}/\text{m}^2$  以下の場合、あるいは遊離炭酸が  $10\sim12\text{ppm}$  で残留 C 量が  $0\sim10\text{mg}/\text{m}^2$  の場合には孔食は発生しなかった。

(3) I'型孔食は地下水の遊離炭酸濃度と銅管の残留 C 量、すなわちカーボン皮膜との相乗作用により発生するものと考えられた。

(4) 孔食対策として、遊離炭酸濃度を  $15\text{ppm}$  未満に低減し、銅管の残留 C 量を  $5\text{mg}/\text{m}^2$  以下とすることを提案する。材料面では内面 Sn 被覆銅管が有効である。

#### 参考文献

- 1) H. S. Campbell : BNF Miscellaneous Publication, No.574 (1972).
- 2) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三 : 伸銅技術研究会誌, 29 (1990), 101.
- 3) V. F. Lucey : BNF Research Report, No.A1838 (1972).

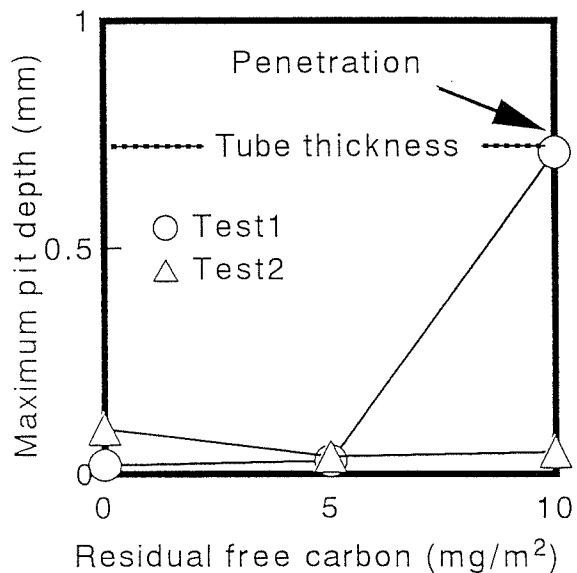


Fig. 8 Relationship between maximum pit depth and residual free carbon of copper tubes tested for 14 months in Test 1 and Test 2.

Table 2 Relationship between free carbon dioxide and residual free carbon on the corrosion.

		residual free carbon ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )		
		0	5	10
free carbon dioxide	<15ppm	Corrosion 1 (copper oxide)		Corrosion 3 (pitting)
	$\geq 15\text{ppm}$	Corrosion 2 (non-pitting, general patina scale)		

- 4) W. S. Lyman & A. Cohen, Pro.Int.Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, (1972), 16.
- 5) F. J. Cornwell, G. Wildsmith & P. T. Gilbert : *Gaiwanic and Pitting Corrosion*, ASTM STP, No.576, (1972), 155.
- 6) 山田 豊, 森 明久, 畠中隆一, 渥美哲郎, 中尾信之 : 材料と環境, 47 (1990), 723.
- 7) 山内重徳, 河野浩三, 山田 豊 : 第1回技術セミナー, (社)腐食防食協会, (1992), 87.
- 8) 山田 豊 : 第16回技術セミナー, (社)腐食防食協会 (1998), 31.

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 61-66

論 文

---

## 銅管内水素置換焼鈍による加工油の熱分解挙動

三好 静夫 丹羽道代

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 61-66

## The Thermal Decomposition Behavior of Lubricants in Hydrogen during Annealing of Copper Tube

Shizuo Miyoshi and Michiyo Niwa

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 銅管内水素置換焼鈍による加工油の熱分解挙動\*

三好 静夫\*\* 丹羽道代\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 61-66

## The Thermal Decomposition Behavior of Lubricants in Hydrogen during Annealing of Copper Tube

Shizuo Miyoshi and Michiyo Niwa

Since the international agreement regarding the phase-out of CFCs and HCFCs was ratified, refrigerants for air-conditioner and refrigerator have been going to be shifted to alternative refrigerants such as HFCs. Several problems arise along with it. As one of the countermeasures, manufacturers of air-conditioner and refrigerator have desired that residual oils inside surface with copper tubes were decreased after annealing. This report deals with thermal decomposition of polybutene used for main component of lubricants of copper tubes and with the effect of atmosphere for thermal decomposition of it. Further, we describe the effect of temperature on the thermal decomposition behavior of lubricants during annealing of copper tube in which atmosphere was replaced with hydrogen and the effect of decreasing residual oils.

Thermal decomposition of lubricants during annealing of copper tube leads to the formation of volatile components and residual oils. The residual oils consist of long chain hydrocarbons and aromatic compounds containing polycyclic aromatic hydrocarbons. Thermal decomposition of lubricants with hydrogen atmosphere proceeds vaporization and saturation of the first-order products. On the other hand, polymerization, condensation and cyclic dehydrogenation which lead to the formation of residual oils are depressed. It is proved that annealing of copper tube in which atmosphere was replaced with hydrogen is effective for decreasing residual oils.

### 1. 緒 言

環境保護の観点から、CFC (Chloro Fluoro Carbon) や HCFC (Hydro Chloro Fluorocarbon) などの全廃・削減に関する国際的な合意が得られた後、空調機や冷凍機においては、HFC (Hydro Fluoro Carbon) 系の代替冷媒への移行が進められている。HFC 系代替冷媒では、冷凍機油が鉛油から合成油に変更されるため、油分などのコンタミネーションによるキャピラリーや膨張弁の閉塞などの問題が懸念された。また、熱交換器組立時の洗浄工程の廃止にともない、ろう付け接合不良が発生する場合がある。これらの対策として、空調機や冷凍機

用熱交換器に使用される銅管の管内残留油を低減することが求められた<sup>1)</sup>。

熱交換器用の銅管は、一般に引き抜き加工後の長尺銅管を整列巻き取りした LWC (Level Wound Coil) の状態で焼鈍される。引き抜き加工後の銅管内に付着した油分は、焼鈍時に蒸発・熱分解されて気化し管外に揮散するが、長尺コイルのため一部はそのまま残留油分となる。この残留油分にかかるトラブルを防止するために、焼鈍工程において、管内を非酸化性ガスでバージし、蒸発・熱分解した成分を強制的に排出する方法が採用されている<sup>2)</sup>。しかし、この方法では、焼鈍設備の改造、生産効率の低下など製造コストの増加が避けられない。そこで、従来の設備で残留油を低減するための対策の一つとして、焼鈍条件の最適化を検討した。

銅管の引き抜き加工には、炭化水素系高分子化合物を

\* 伸銅技術研究会誌, 38 (1999), 90 に主要部を掲載

\*\* 研究開発センター 第三部

\*\*\* 元 住友軽金属工業(株)研究開発センター

主成分とする合成潤滑油が管内面加工油として広く使用されている。この管内面加工油は、銅管の加工後に管内にそのまま付着しているため、焼鈍の際に蒸発・熱分解される。加工油の熱分解に関する現象の一つとして、炭素質皮膜の生成がある<sup>3)</sup>。この炭素質皮膜の低減対策として水素置換焼鈍の有効性が示されているが<sup>3)</sup>、焼鈍後の銅管内に残留する油分量の低減効果も期待された。

本研究では、加工油の主成分として使用される炭化水素系高分子化合物の熱分解特性及び加熱雰囲気の影響について検討した。さらに、銅管内水素置換焼鈍による加工油の熱分解挙動に及ぼす加熱温度の影響について検討を行い、残留油の低減効果について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試油

#### (1) 炭化水素系高分子化合物：ポリブテン A

イソブチレンを主体とし、一部 *n*-ブテンが反応した共重合物で、末端に二重結合を1個有する工業用ポリブテン、平均分子量 970、動粘度 9600cSt (40°C)

#### (2) 合成潤滑油：加工油 A

ポリブテン A (約 75mass%) とメチルエステル (約 25mass%) の混合物、動粘度 980cSt (40°C)

### 2.2 ポリブテンの熱分解特性に関する熱分解実験

フロンティア・ラボ(㈱)製のマイクロ縦型加熱炉のダブルショットパイロライザーを用いて、ポリブテン A の熱分解を行った。その熱分解条件は、高分子の熱分解実験において一般的である、ヘリウムガス雰囲気、600°C × 6s を適用した。この熱分解生成物を、(㈱)島津製作所製のガスクロマトグラフ／質量分析計 GC/MS-QP-1000EX (イオン化法：EI 法・70eV、マスレンジ：40～500AMU) で同定した。

### 2.3 ポリブテン (加工油) の熱分解挙動に及ぼす加熱雰囲気の影響に関する熱分解実験

一次熱分解生成物の二次的な反応を可能とするため、熱分解時間を長くし、加熱炉内が閉鎖系となる(㈱)島津製作所製の横型加熱炉熱分解装置 PYR-1A を用いた。その熱分解条件は、水素雰囲気及び窒素雰囲気、600°C × 60s を適用した。この熱分解生成物を、(㈱)島津製作所製のガスクロマトグラフ／質量分析計 GC/MS-QP-1000EX と、ガスクロマトグラフ GC-14B (FID) にて分析した。

### 2.4 加工油の銅管内加熱分解試験 (加工油の熱分解挙動に及ぼす加熱温度の影響)

φ 4.0 × t 0.5 × L 6000 mm の銅管内を有機溶剤で洗浄した後、加工油 A を 20mg/m 注入した。その管内を水素置換後、両端を封じ、400～580°C × 30min の条件で加熱した。自然冷却後に、管内の残留油分を有機溶剤で回収した。その回収油分量を測定した後、油分を KRS-5 に塗布し、パーキンエルマー社製 FT-IR 1725X にて、

赤外吸収スペクトルを測定した。さらに、管内ガス成分の定量分析をヒューレットパッカード社製のガスクロマトグラフ HP5890 (TCD) と、(㈱)島津製作所製のガスクロマトグラフ GC-14B (FID) を用いて行った。

銅管の両端を封じて行うこの試験法では、加熱によって気化した加工油成分、あるいはガス状の熱分解生成物は管外に揮散することができない。そこで、LWC における『残留油量』とは区別するために、この試験法では『残油率(%)=(試験後の管内回収油分量/注入油量)×100』として評価した。

## 3. 結 果

### 3.1 ポリブテンの熱分解特性

ポリブテン A の 600°C × 6s、ヘリウムガス雰囲気における熱分解生成物のトータルイオノクロマトグラムを Fig. 1 に示す。熱分解生成物の主成分はイソブチレン (モノマー： $(CH_3)_2C=CH_2$ ) であるが、主鎖のランダム開裂によるダイマーやトライマーなどの種々の炭素数の鎖式炭化水素が八量体 ( $C_{32}$ ) 程度まで多数観測された<sup>4～7)</sup>。ポリブテン A の一般的な熱分解特性は、ポリイソブチレンと比較すると解重合性がやや劣り、*n*-ブテン ( $CH_3CH_2CH=CH_2$ ) が一部反応した共重合物である特徴が現れている。したがって、焼鈍時も一次熱分解物としては、イソブチレンなどの種々の鎖式炭化水素を生成するものと考えられた。

### 3.2 ポリブテン (加工油) の熱分解挙動に及ぼす加熱雰囲気の影響

銅管内面加工油の主成分であるポリブテンについて、窒素雰囲気 (非酸化性条件) と水素雰囲気 (還元性条件) における熱分解実験を実施し、焼鈍時の加熱による加工油の熱分解挙動に及ぼす加熱雰囲気の影響を検討した。600°C × 60s、両雰囲気におけるポリブテン A の熱分解

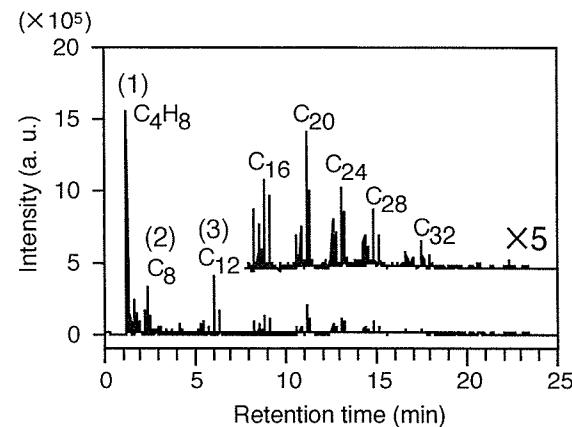


Fig. 1 Total ion chromatogram of thermal decomposition products from polybutene-A with helium atmosphere at 600°C for 6s from 40 to 500AMU.  
(1) Monomers, (2) Dimers, and (3) Trimers.

生成物のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 2 に示す。ここでは、質量分析計のマスレンジを 40AMU 以上として測定したため、鎖式炭化水素の場合には炭素数 3 以上を検出対象とした。

窒素雰囲気においては、炭素数 5 以下の鎖式炭化水素

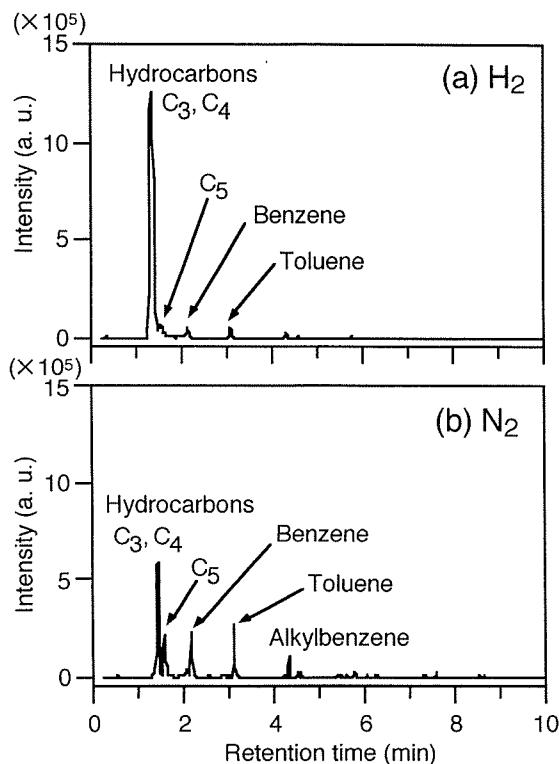


Fig. 2 Total ion chromatograms of thermal decomposition products from polybutene-A (a) with hydrogen atmosphere and (b) with nitrogen atmosphere at 600 °C for 60s from 40 to 500AMU.

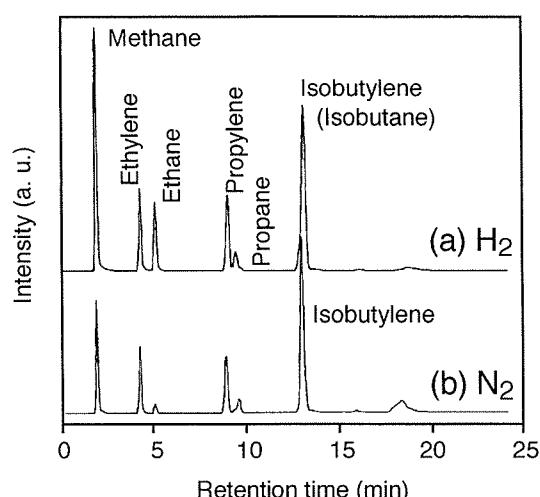


Fig. 3 Gas chromatograms for low-molecular-weight products by the thermal decomposition of polybutene-A (a) with hydrogen atmosphere and (b) with nitrogen atmosphere at 600°C for 60s.

の他に、ベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物も多数検出された。一方、水素雰囲気においては、芳香族化合物及び炭素数 5 の鎖式炭化水素が減少したのに対し、炭素数 4 以下の鎖式炭化水素が著しく増加した。

次に、この同一熱分解条件における炭素数 4 以下の低分子量の熱分解生成物のガスクロマトグラムを Fig. 3 に示す。窒素雰囲気においては、イソブチレンなどの不飽和炭化水素が主に検出されたが、水素雰囲気においては、メタンやエタンなどの低分子量の飽和炭化水素が増加する傾向が認められた。

### 3.3 銅管内水素置換焼鈍における加工油の熱分解挙動に及ぼす加熱温度の影響

加工油 A の銅管内加熱分解試験による加熱温度と残油率の関係を Fig. 4 に示す。400°C 程度では残油率が約 16% と高い値を示し、加工油の熱分解が不十分であると推察されたが、加熱温度の上昇と共に残油率は 5% 以下まで減少した。

次に、Fig. 5 に示す各温度における加工油 A の銅管内加熱分解試験後の残留油と未加熱油（加工油 A）の赤外吸収スペクトルに基づき、未加熱油と残留油の成分的な特徴を比較した。400°C の残留油では、1740cm<sup>-1</sup> 付近の C=O 結合（エステル）の吸収強度に比べて、3000~2800cm<sup>-1</sup> 付近の C-H 結合の吸収強度がやや低下したことから、ポリブテン A の一部が熱分解されたと考えられた。460°C ではエステルの C=O 結合の吸収帯が変化し、O-H 結合の吸収が現れたことから、エステルの一部で熱分解が生じたと推測された。520°C では C-H 結合の吸収強度が低下し、C=O 結合の吸収が消失しており、ポリブテン及びエステルはほぼ熱分解されたと判断された。さらに、800cm<sup>-1</sup> や 3000cm<sup>-1</sup> 付近の =C-H 結合の吸収帶、及び 1600cm<sup>-1</sup> 付近の C=C 結合のベンゼン核の吸収が現れており、残留油成分として芳香族化合物の生成が推測された。580°C の残留油では、=C-H 結合に由来する吸収帶がさらに顕著になり、多環芳香族炭化水素が増加したが、3000~2800cm<sup>-1</sup> 付近

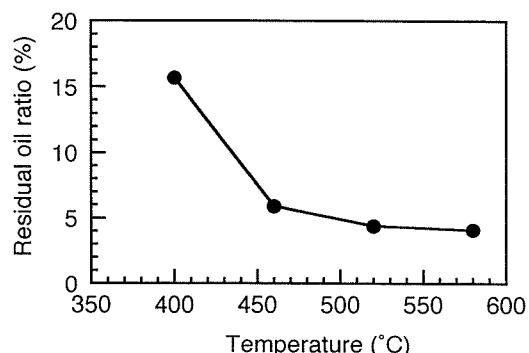


Fig. 4 Percentage of the residual oil produced by thermal decomposition test of lubricant-A in the copper tube with hydrogen atmosphere treated at different temperatures for 30min.

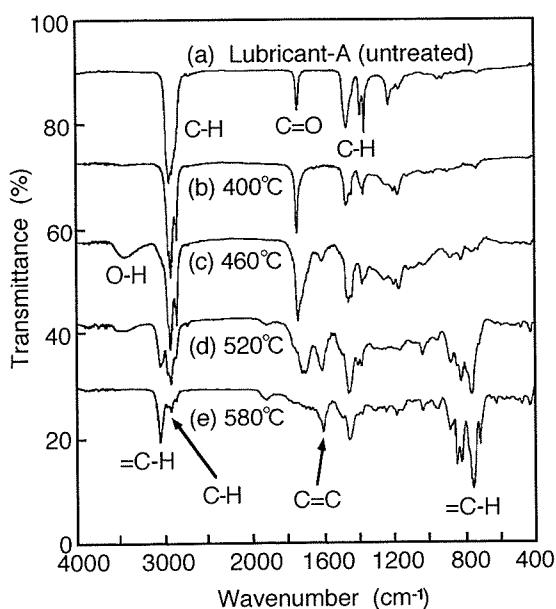


Fig. 5 FT-IR spectra for (a) untreated lubricant-A and (b)~(e) residual oil produced by thermal decomposition test of lubricant-A in the copper tube with hydrogen atmosphere treated at different temperatures for 30min.

のC—H結合の吸収強度が低下したことから鎖式炭化水素は減少したと考えられた。

Fig. 6に、各温度における加工油Aの銅管内加熱分解試験後の管内ガス成分を示す。400°Cでは、水素の残存量が多く、発生ガス量が少ないと考えられた。460°Cでは、イソブチレンを主成分とする低分子量の鎖式炭化水素の生成が増加し、水素はやや減少した。520°Cでは、メタン、エタンやプロパンの生成が増加したが、イソブチレンは僅かに減少した。これに対し、水素の減少が顕著であることから、水素の関与する反応は460°C程度では十分に進行しないが、520°Cでは進行するものと考えられた。580°Cでは、水素の残量は極わずかとなり、メタンの生成量が著しく増加したことから、水素の関与する熱分解物の飽和化及び低分子量化の反応が進行したことが明らかになった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 ポリブテン（加工油）の熱分解挙動に及ぼす加熱雰囲気の影響

ポリブテンを主成分とする銅管内面加工油の水素雰囲気と窒素雰囲気における熱分解挙動をFig. 7に示す。加工油は、焼鈍による加熱で熱分解されて、モノマーであるイソブチレンなどの鎖式炭化水素を一次熱分解物として生成する<sup>4)</sup>。

窒素雰囲気においては、イソブチレンなどの反応性の高い不飽和炭化水素の生成が多いことが判明した。しか

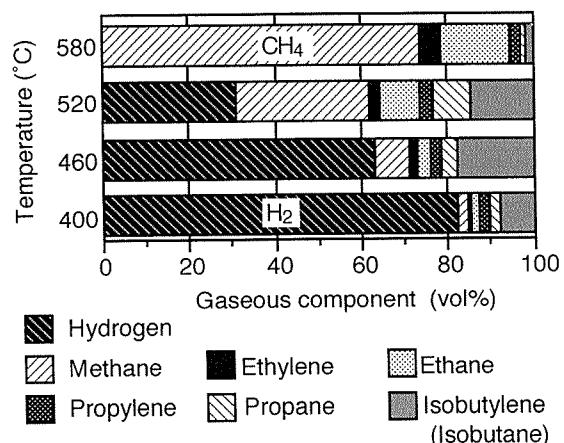


Fig. 6 Effect of temperature on the gaseous components produced by thermal decomposition test of lubricant-A in the copper tube with hydrogen atmosphere treated at different temperatures for 30min.

し、加熱時間が長くなると、一次熱分解物が重合し長鎖の炭化水素を形成したり、環化脱水素反応や縮合反応により、多環芳香族炭化水素を生成するなどの脱水素を伴う二次的な反応が起きる<sup>8)</sup>。これらの化合物は残留油の成分となるものであり、さらに脱水素反応が進行すると、炭素質が生成することも示されている<sup>3)</sup>。

一方、水素雰囲気においては、イソブチレンなどの一次熱分解物は、水素化分解反応及び水素付加反応によりメタン、エタンやプロパンなどの低分子量の飽和炭化水素に分解される。これらの反応性の低い揮発性成分が増加するため、環化脱水素反応や重縮合反応などの二次的な反応は抑制される傾向が認められた。その結果として、残留油の成分となる比較的大きい分子量の化合物の生成が減少した。すなわち、ポリブテンを主成分とする合成潤滑油で加工した銅管の管内を、水素置換した後に焼鈍することにより、熱分解物の低分子量化とともに飽和化が進行するものと予想される。したがって、このような挙動に基づき、銅管内水素置換焼鈍により残留油が低減されるものと推定した。

そこでLWC（φ8.00mm×t0.295mm×L4500m）について、管内を水素置換後520°Cで焼鈍した場合と、従来の非酸化性ガス置換の場合の残留油量を比較した。その結果、非酸化性ガス置換時の残留油量は0.20～0.90mg/mであったのに対し、水素置換時の残留油量は0.01～0.15mg/mと有意に減少した。したがって、LWCの管内水素置換焼鈍が残留油の低減対策として有効であることを確認した。

##### 4.2 銅管内水素置換焼鈍における加工油の熱分解挙動に及ぼす加熱温度の影響

水素雰囲気における加工油の熱分解挙動に及ぼす加熱温度の影響をFig. 8に示す。加熱温度が400～460°C程度の場合には、加工油成分の熱分解が十分に進行しない

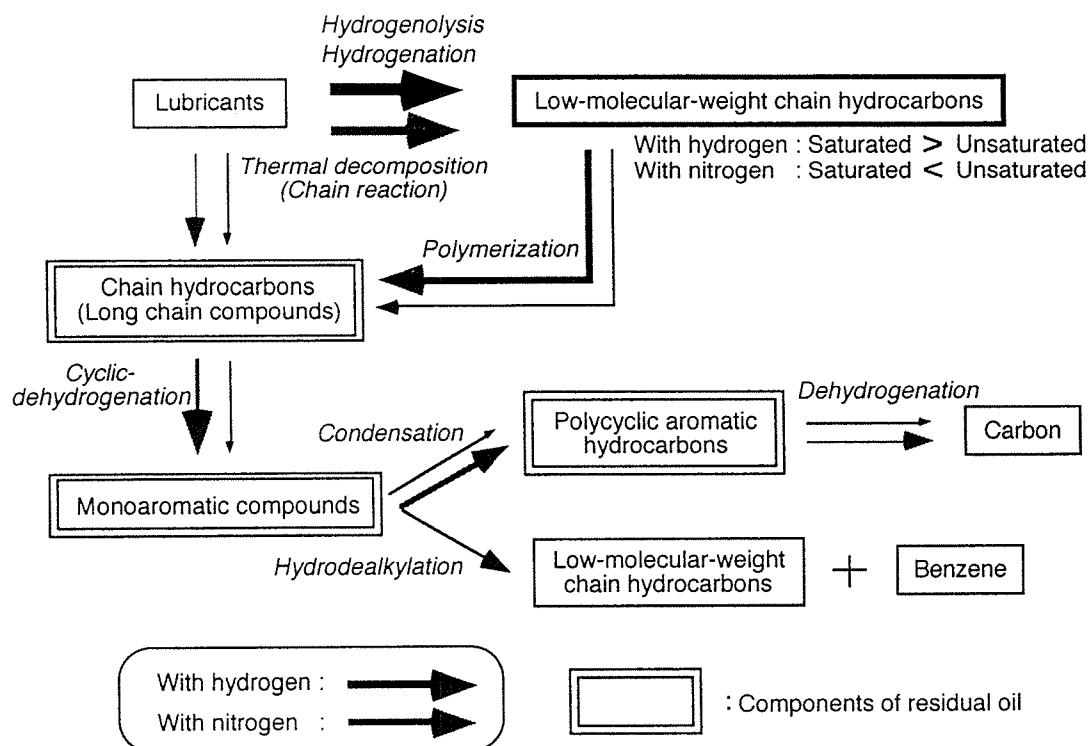


Fig. 7 Pathways of thermal decomposition of lubricants with nitrogen atmosphere and with hydrogen atmosphere.

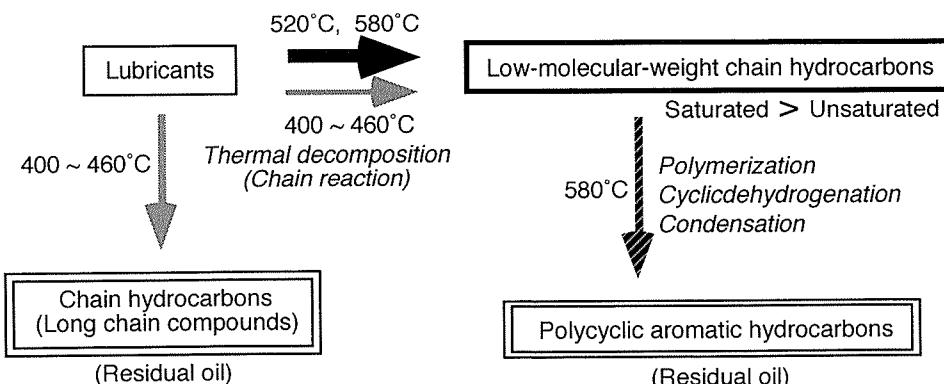


Fig. 8 Effect of temperature on pathways of thermal decomposition of lubricants with hydrogen atmosphere.  
Thermal decomposition is incomplete below 460°C.

ため、長鎖の炭化水素が残存し残留油量が多い。520°C程度の場合には、熱分解反応、水素化分解反応及び水素付加反応により、反応性の低い揮発性熱分解物が多く生成するため、残留油の生成が抑制される。580°C程度の高温では、水素化分解反応及び水素付加反応が著しく進行するため、熱分解物の低分子量化とともに飽和化が進む。しかしその一方で、水素が不足する状態に至ると、環化脱水素反応や縮合反応が起き、多環芳香族炭化水素が形成される。したがって、残留油の低減には、適正な焼鉈温度における水素置換焼鉈を実施する必要があると言える。

## 5. 結 言

銅管内面加工油の熱分解挙動に及ぼす加熱雰囲気及び加熱温度の影響について検討を行い、水素置換焼鉈による残留油の低減効果について以下の知見を得た。

- (1) 加工油は、焼鉈時の加熱により熱分解され、揮発性成分と残留油を生成する。残留油は長鎖の炭化水素と、多環芳香族炭化水素を含む芳香族化合物からなるものである。
- (2) 加工油を水素雰囲気で熱分解した場合には、水素化分解反応や水素付加反応による熱分解物の低分子量化

及び飽和化が進行し、残留油成分の生成につながる重縮合反応や環化脱水素反応が抑制される。

(3) 銅管内水素置換焼鈍は、残留油の低減対策として有効である。

#### 参考文献

- 1) 大谷忠男：伸銅技術研究会誌，37（1998），16.
- 2) 浜 龍一：伸銅技術研究会誌，34（1995），81.
- 3) 丹羽道代，今井正也，渥美哲郎：伸銅技術研究会誌，35（1996），60.
- 4) 柏植 新，大谷 肇：高分子のガスクロマトグラフィー基礎及びデータ集，テクノシステム（1991），49，90，94.
- 5) 大津隆行：高分子合成の化学，化学同人，（1991），248.
- 6) M. R. Grimbley, R. S. Lehrle, R. J. Williams and D. M. Bate : *Polym. Degradation Stab.*, 48 (1995), 143.
- 7) M. R. Grimbley and R. S. Lehrle : *ibid.*, 49 (1995), 223.
- 8) 石油学会編：新石油化学プロセス，幸書房，（1986），38, 80, 148.

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 67-73

論 文

空調機用内面溝付銅管の管内熱伝達特性に及ぼす  
諸因子の影響

佐々木 直栄 鬼頭 幸秀  
森田 浩之

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 67-73

Effects of Several Factors on the Heat Transfer  
Characteristics Inside Internally Grooved  
Copper Tubes for Air-Conditioners

Naoe Sasaki, Yukihide Kitou, and Hiroyuki Morita

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 論 文

# 空調機用内面溝付銅管の管内熱伝達特性に及ぼす 諸因子の影響\*

佐々木 直 栄\*\* 鬼頭 幸秀\*\*\*  
森 田 浩 之\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 67-73

## Effects of Several Factors on the Heat Transfer Characteristics Inside Internally Grooved Copper Tubes for Air-Conditioners

Naoe Sasaki, Yukihide Kitou, and Hiroyuki Morita

Internally grooved tubes generally used in the heat exchangers of Room Air-Conditioners (RAC) and Package Air-Conditioners (PAC) have contributed to miniaturizing in size and to enhancing in performance. Recently, it has become hard to enhance heat exchanger performance by the tube shape improvements such as deepening the grooves and enlarging the bottom width of the grooves. An objective of this work is the influence of the tube shape changes before and after tube-expanding during assembling of the heat exchangers on the heat transfer performance in the internally grooved tube. This paper provides the heat transfer coefficient and pressure drop for HCFC-22 condensation and evaporation in a plain tube and two kinds of internally grooved tubes with and without tube-expanding. The heat transfer coefficient and pressure drop for evaporation in the test tubes after tube-expanding are higher than that before it, however, those for condensation after tube-expanding are lower than that before it. The collapse of the fin tip after tube-expanding is considered to decrease the heat transfer coefficient and the pressure drop for both condensation and evaporation in internally grooved tubes. The micro structural surface and the axial undulation that took place on the bottom of the grooves after tube-expanding are suspected to enhance the nuclear boiling and turbulent flow for a low refrigerant mass velocity, respectively.

### 1. 緒 言

内面溝付管は、ルームエアコンやパッケージエアコンに代表される空調機の熱交換器に用いられ、空調機の小型化及び高性能化に大きく貢献してきた<sup>1)</sup>。これら内面溝付管の代表的な形状としては、微細な溝を螺旋状に多数形成したものが知られており、深溝化や広溝底幅化などの溝形状改善による伝熱促進が進められてきた<sup>2)</sup>。

最近では、この種の螺旋溝形状改善による空調機の高性能化にも限界が見え始めてきており、螺旋溝をベースに2次溝を付与したもの<sup>3)</sup>や閉塞した冷媒流路を形成するW字溝と称するもの<sup>4)</sup>等が提案され、管内熱伝達特性やこれらの内面溝付管を使用したシステム性能等が報告されている。

これらの内面溝付管は、その外側にアルミニウム製放熱フィンを拡管装着した空気熱交換器の伝熱管として機能する。熱交換器組立工程において実施される拡管により内面溝付管の形状が変化するにも関わらず、拡管による形状変化や、管内熱伝達特性に及ぼす形状変化の影響等に関する報告はほとんど見られない。

本論文では、拡管工程における形状変化が管内熱伝達特

\* 第37回伸銅技術研究会講演会（平成9年11月）にて一部発表、伸銅技術研究会誌、37（1998）、279に掲載

\*\* 研究開発センター 第四部

\*\*\* 伸銅事業部 伸銅所 設備部

\*\*\*\* 伸銅事業部 伸銅所 製造部

性に及ぼす影響に着目し、熱交換器に組み込む前後、つまり拡管前後の内面溝付管の形状変化及び管内熱伝達特性を調査した結果について考察する。

## 2. 供試伝熱管

供試伝熱管の諸元をTable 1に、内面溝付管の各部名称の定義をFig. 1に示す。拡管前の伝熱管としては、平滑管(B09)、従来仕様の内面螺旋溝付管(G0919)、及び深溝仕様の内面螺旋溝付管(G0926)の3種類を用いた。これらの外径は、何れも9.52mmであった。拡管後の供試伝熱管としては、上述した3種類の伝熱管をヘアピン曲げ加工してアルミニウムフィンに挿入し、機械拡管して製作した熱交換器からアルミニウムフィンを

Table 1 Specifications of test tubes.

	$D_o$ (mm)	$d_g$ (mm)	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$N_g$	$\gamma_e$ (-)
B09	9.52	—	—	—	—	—
B10	10.03	—	—	—	—	1.054
G0919	9.52	0.19	58	25	60	—
G1017	10.05	0.17	59	26	60	1.056
G0926	9.52	0.26	35	22	55	—
G1023	10.06	0.23	36	23	55	1.057

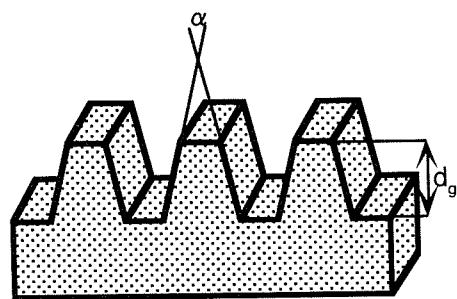
$D_o$ : Outside diameter,  $d_g$ : Groove depth,

$\alpha$ : Fin included angle,  $\beta$ : Helix angle,

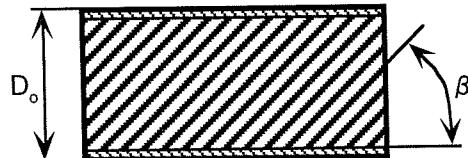
$N_g$ : Number of grooves,

$\gamma_e$ : Tube-expanding rate

取り除いたものの直管部を用いた。拡管率(=拡管後の管外径/素管外径)は、平滑管(B10)の場合が1.05であり、内面溝付管(G1017及びG1023)の場合が1.06であった。従来仕様の内面溝付管の拡管前後の断面拡大像をFig. 2に、深溝仕様の内面溝付管の拡管前後の断面拡大像をFig. 3に示す。従来仕様の場合には、拡管によりフィン先端部に0.02mm程度の潰れが生じている。一方の深溝仕様の場合には、拡管により0.03mm程度のフィン潰れが生じているだけでなく、フィン倒れも観察できる。

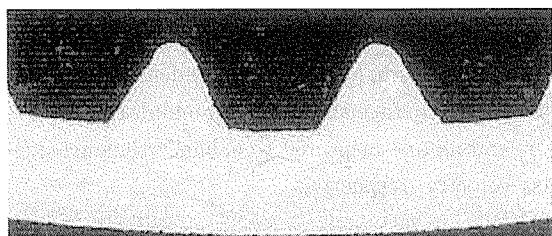


(a) Vertical cross-section

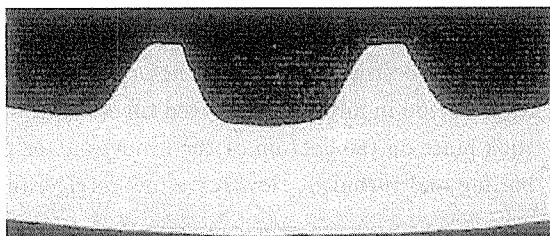


(b) Horizontal cross-section

Fig. 1 Detail of internally grooved tube geometry.



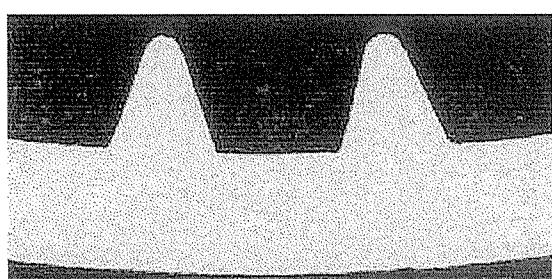
(a) Before tube-expanding



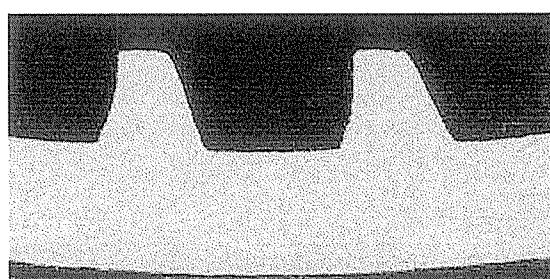
(b) After tube-expanding

0.4mm

Fig. 2 Cross-sections of conventional internally grooved tube.



(a) Before tube-expanding



(b) After tube-expanding

0.4mm

Fig. 3 Cross-sections of internally deeply grooved tube.

### 3. 実験装置及び方法

#### 3.1 管内熱伝達特性評価

実験装置の系統概略図を Fig. 4 に示す。試験部は、内管に供試伝熱管を配し、環状部を熱源水が流れる水冷式二重管熱交換器であり、環状部の熱源水は供試伝熱管内の冷媒の流れに対して対向流となる方向に流した。環状部の熱源水流量は 1000kg/h 一定とした。Table 2 に示す実験条件で定常に達したところで各データを測定した。試験部の有効長さは 4 m とした。ただし、拡管後の供試伝熱管については全長 1 m 程度の直管しか入手できなかったため、1 m の伝熱管を 4 本接続して供試した。拡管前の供試伝熱管についても、拡管後の場合と同様に、1 m 長さに予め切断した伝熱管を 4 本接続して供試した。

各供試伝熱管の管内熱伝達特性として、伝熱管全長に

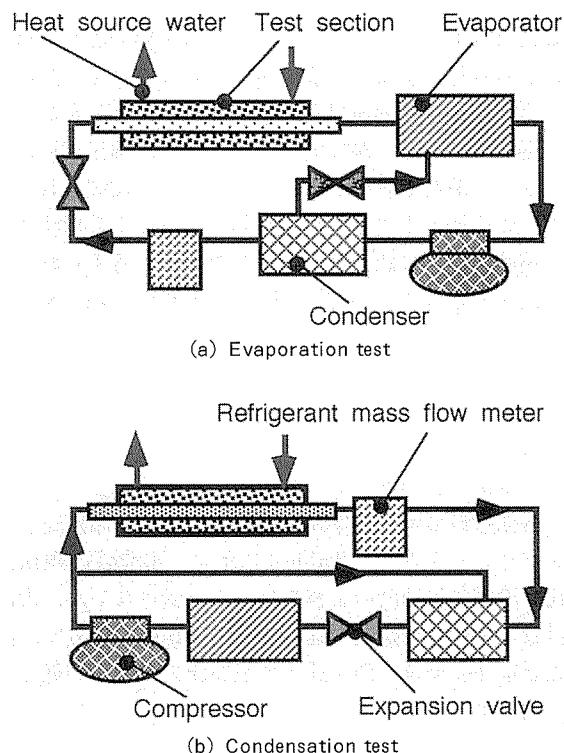


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2 Experimental conditions.

Test	Evaporation	Condensation
Vapor saturation temp.	7.5°C	50°C
Inlet condition	$x=0.2$	S.H.=35K
Outlet condition	S.H.=5K	S.C.=5K
Refrigerant mass velocity	90~210kg/(m²·s)	

$x$  : Vapor quality, S.H. : Degree of superheat,  
S.C. : Degree of subcooling

おける平均熱伝達率及び単位長さ当たりの圧力損失を評価した。

平均熱伝達率  $\alpha$  は次式(1)で示される。

$$\alpha = [(1/K) - (1/\alpha_0)]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $K$  は熱通過率を、 $\alpha_0$  は環状部側（管外）の熱伝達率を示す。伝熱管の管壁の伝熱抵抗は無視した。

式(1)中に示す熱通過率  $K$  は次式(2)で示される。

$$K = Q/(A_0 \cdot \Delta T) \quad (2)$$

ここで、 $Q$  は熱源水出入口温度差と流量から求めた交換熱量を、 $A_0$  は管外伝熱面積を、 $\Delta T$  は冷媒と熱源水との間の対数平均温度差を示す。対数平均温度差の計算に用いる冷媒出入口温度は出入口圧力基準の飽和蒸気温度を用いた。

式(1)中に示す管外熱伝達率  $\alpha_0$  は次式(3)で示される。

$$\alpha_0 = 0.023(\lambda/D_e)Re^{0.8}Pr^{1/3} \quad (3)$$

ここで、 $\lambda$  は水の熱伝導率を、 $D_e$  は環状部流路の相当直径を、 $Re$  はレイノルズ数を、 $Pr$  はプラントル数を示す。

圧力損失  $\Delta P$  は次式(4)で示される。

$$\Delta P = (P_1 - P_2)/L \quad (4)$$

ここで、 $P_1$  は冷媒入口圧力を、 $P_2$  は冷媒出口圧力を、 $L$  は供試伝熱管有効長さを示す。

#### 3.2 拡管前後の形状変化調査

拡管による管径増大及び内面溝付管におけるフィン潰れ以外の形状変化を明らかにする目的で、各供試伝熱管の内面及び外面の表面性状を調査した。拡管前後の伝熱面の微細構造を観察するため、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。また、拡管前後の管内または管外の管軸方向プロファイルを測定するために、ポータブル表面粗さ測定機(ランクテーラーホブソン社製“サートロニック-3+型”)を用いた。

### 4. 実験結果及び考察

#### 4.1 管内熱伝達特性

##### 4.1.1 蒸発熱伝達特性

各供試伝熱管の蒸発熱伝達率と冷媒質量速度との関係を Fig. 5 に示す。何れの伝熱管の場合も、冷媒質量速度の増加とともに蒸発熱伝達率が増加する傾向が認められ、内面溝付管の熱伝達率の増加勾配は平滑管の場合よりも明らかに大きかった。拡管前後の熱伝達率を比較すると、拡管後の熱伝達率の方が拡管前の場合よりも高かった。拡管による管径増大及び内面溝付管におけるフィン潰れによる熱伝達率の低下が懸念されたが、管径増加やフィン潰れ以外の拡管による形状変化の影響により蒸発熱伝達率が向上したものと推測される。

蒸発圧力損失と冷媒質量速度との関係を Fig. 6 に示す。拡管前後の圧力損失を比較すると、拡管後の圧力損失の方が拡管前よりもやや高かった。拡管による管径増加や内面溝付管におけるフィン潰れなどの圧力損失低減

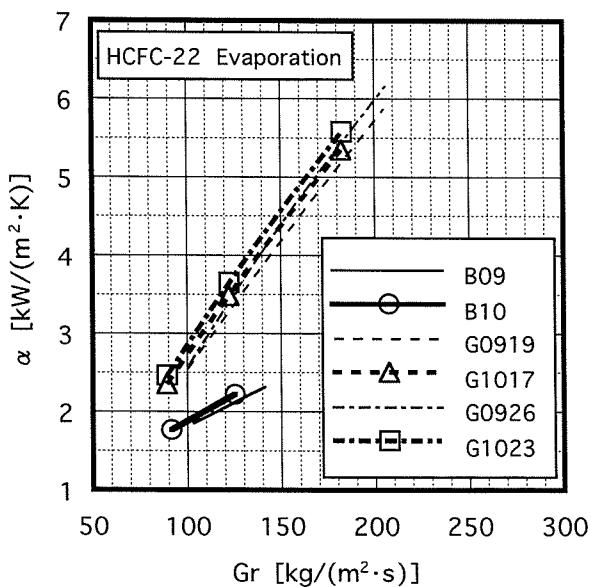


Fig. 5 Relation between refrigerant mass velocity,  $Gr$  and heat transfer coefficient,  $\alpha$  for evaporation.

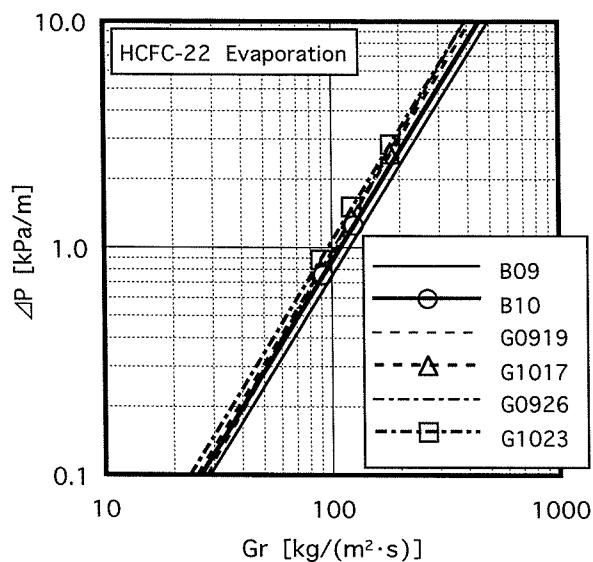


Fig. 6 Relation between refrigerant mass velocity,  $Gr$  and pressure drop,  $\Delta P$  for evaporation.

Table 3 Ratio of performance in tube after tube-expanding to that before tube-expanding for evaporation.

Mass velocity, $Gr$ ( $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ )	100	150	200	
Heat transfer coefficient ratio	B10/09	1.04	1.05	1.06
	G1017/0919	1.08	1.05	1.02
	G1023/0926	1.12	1.04	1.02
Pressure drop ratio	B10/09	1.17	1.17	1.17
	G1017/0919	1.04	1.00	0.97
	G1023/0926	1.10	1.07	1.05

要因を上回るような拡管時の形状変化による圧力損失増大要因があるものと推測される。

各供試伝熱管の拡管前の蒸発熱伝達率及び圧力損失に対する拡管後の熱伝達率比及び圧力損失比を冷媒質量速度をパラメータとして Table 3 に示す。平滑管の熱伝達率比及び圧力損失比は冷媒質量速度の影響をほとんど受けないが、内面溝付管の場合は溝深さが大きいほど冷媒質量速度の影響も大きく、低冷媒質量速度域ほど熱伝達率比及び圧力損失比が高くなる傾向を示した。この結果から、拡管による何らかの形状変化により、核沸騰及び乱流が促進されたことが推測される。

#### 4.1.2 凝縮熱伝達特性

凝縮熱伝達率と冷媒質量速度との関係を Fig. 7 に示す。蒸発の場合と同様に、冷媒質量速度の増加とともに凝縮熱伝達率が増加する傾向が認められたが、熱伝達率の増加勾配は蒸発の場合よりも小さかった。拡管前後の熱伝達率を比較すると、拡管後の熱伝達率の方が拡管前の場合よりも低かった。熱伝達率の低下要因としては拡管による管径増加及び内面溝付管におけるフィン潰れが考えられるが、内面溝付管の熱伝達率の低下割合が平滑管の場合よりも明らかに大きいことから、熱伝達率に及ぼすフィン潰れの影響がより大きいものと推測される。また、管径増大やフィン潰れ以外の拡管による形状変化が凝縮熱伝達率に悪影響を及ぼしたことも考えられる。

凝縮圧力損失と冷媒質量速度との関係を Fig. 8 に示す。拡管前後の圧力損失を比較すると、拡管後の圧力損失の方が明らかに低かった。拡管による管径増加及び内面溝付管におけるフィン潰れの影響が大きいものと推測される。

各供試伝熱管の拡管前の凝縮熱伝達率及び圧力損失に対する拡管後の熱伝達率比及び圧力損失比を冷媒質量速度をパラメータとして Table 4 に示す。平滑管の熱伝達率比は冷媒質量速度の影響をほとんど受けないが、内面溝付管の場合は冷媒質量速度の影響が比較的大きく、高冷媒質量速度域ほど熱伝達率比及び圧力損失比が低くなる傾向を示した。

#### 4.2 拡管前後の表面性状

##### 4.2.1 管内表面 SEM 像

平滑管の拡管前後の管内表面 SEM 像を Fig. 9 に、内面溝付管の溝底部の SEM 像を Fig. 10 に示す。平滑管の拡管後の管内表面は拡管前に比べて明らかに微細な構造を呈していた。拡管前の内表面には、抽伸プラグとの摩擦により生じたと推測される管軸方向の極微細な筋状擦過痕、及び焼き付きにより生じたと推測される管周方向の開口面積が比較的大きい微細な亀裂が観察された。管軸方向の筋状擦過痕は拡管時の管周方向に働く引張力により開口し、管周方向の亀裂は拡管時の管軸方向に働く圧縮力によりその開口面積が削減され、拡管前に比べて明らかに微細な構造に変化したものと推測される。内面溝付管の溝底部に関しては、主に管周方向の引張力に

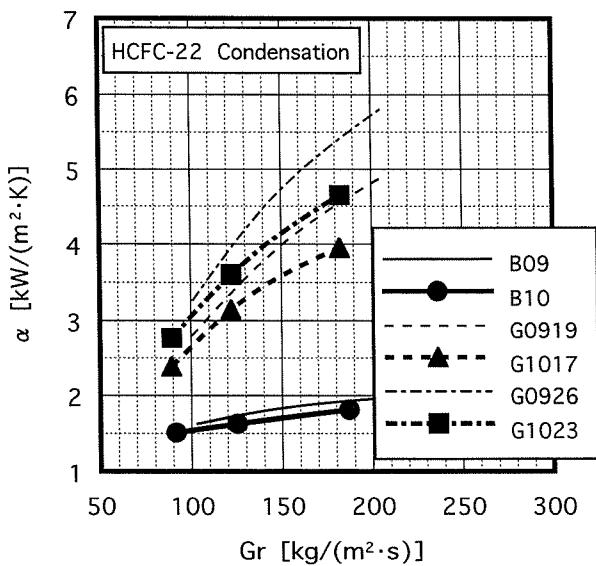


Fig. 7 Relation between refrigerant mass velocity,  $Gr$  and heat transfer coefficient,  $\alpha$  for condensation.

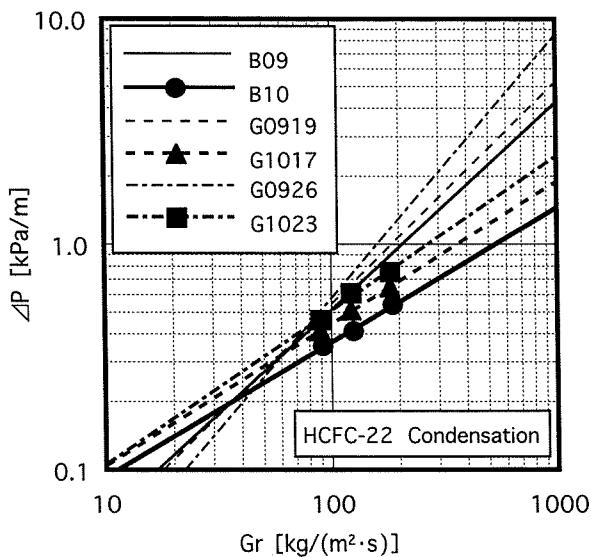


Fig. 8 Relation between refrigerant mass velocity,  $Gr$  and pressure drop,  $\Delta P$  for condensation.

Table 4 Ratio of performance in tube after tube-expanding to that before tube-expanding for condensation.

Mass velocity, $Gr$ ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ )		100	150	200
Heat transfer coefficient ratio	B10/09	0.96	0.93	0.94
	G1017/0919	0.96	0.90	0.84
	G1023/0926	0.95	0.88	0.84
Pressure drop ratio	B10/09	0.72	0.63	0.57
	G1017/0919	0.82	0.71	0.64
	G1023/0926	0.88	0.72	0.63

より管軸方向（正確には溝に平行な方向）の筋状擦過痕が開口したことにより、拡管前の溝底部に比べて微細な構造に変化したものと考えられる。微細構造伝熱面による蒸発熱伝達率促進要因としては、伝熱面積増大効果、キャビティによる核沸騰促進効果、毛細管力による濡れ性向上効果などが考えられる。これらのうち伝熱面積増大効果以外の効果に関しては、凝縮液の排除性を低下させることが予想され、凝縮熱伝達率の低下要因ともなり得るものと考えられる。また、微細構造伝熱面が低冷媒質量速度域、特に高品質域において乱流促進に寄与していることも考えられる。

#### 4.2.2 管内外表面プロファイル

平滑管の拡管前後の代表的な管内表面プロファイルの測定結果を Fig. 11 に、拡管後の代表的な管内及び管外表面プロファイルを Fig. 12 に示す。拡管により管内面及び管外面に同様のうねりが生じていることを確認した。拡管時の管軸方向の圧縮力によりこのようなうねりが発生したものと考えられる。内面溝付管の代表的な管外表面プロファイルを Fig. 13 に示す。平滑管の場合と同様に、うねりが観察され、少なくとも内表面の溝底部においては外表面と同様のうねりが発生しているものと推測できる。このようなうねりはリング状に形成されており、特に低冷媒質量速度域での乱流促進効果を有するものと考えられる。平滑管の内外表面プロファイル及び内面溝付管の外表面プロファイルから測定したうねり深さ及びピッチを Table 5 に示す。うねりピッチは伝熱管の種類及び内外表面の相違にほとんど関係なく  $4.1 \pm 0.2\text{mm}$  程度であった。一方、平滑管のうねり深さを見ると、内表面の方が外表面よりもうねり深さが大きいことがわかる。また、外表面のうねり深さを比較すると、深溝仕様内面溝付管の場合が  $49\mu\text{m}$  で最も大きく、次いで平滑管の場合が  $37\mu\text{m}$  であり、従来仕様内面溝付管の場合は  $27\mu\text{m}$  と最も小さかった。従来仕様内面溝付管の場合はアルミニウムフィンカラーの拘束を受けてうねり凸部先端が座屈していたこともあり、うねり深さが最も小さかったが、平滑管及び深溝仕様内面溝付管にはこのような座屈箇所はほとんど見当たらなかった。また、熱交換器のアルミニウムフィンピッチが約  $1.3\text{mm}$  であることを考慮すると、うねり凸部と密着するアルミニウムフィンは4枚中2枚程度と換算され、約半分のアルミニウムフィンしか伝熱管と有効に密着していない恐れがある。拡管により発生する管外表面のうねりが熱交換器性能に及ぼす影響については、今後の研究課題である。

## 5. 結 言

- (1) 拡管により内面溝付管の凝縮熱伝達率及び圧力損失は減少するが、蒸発熱伝達率及び圧力損失は増加する。
- (2) 拡管前の熱伝達率及び圧力損失に対する拡管後の熱伝達率比及び圧力損失比は、蒸発、凝縮とともに冷媒質

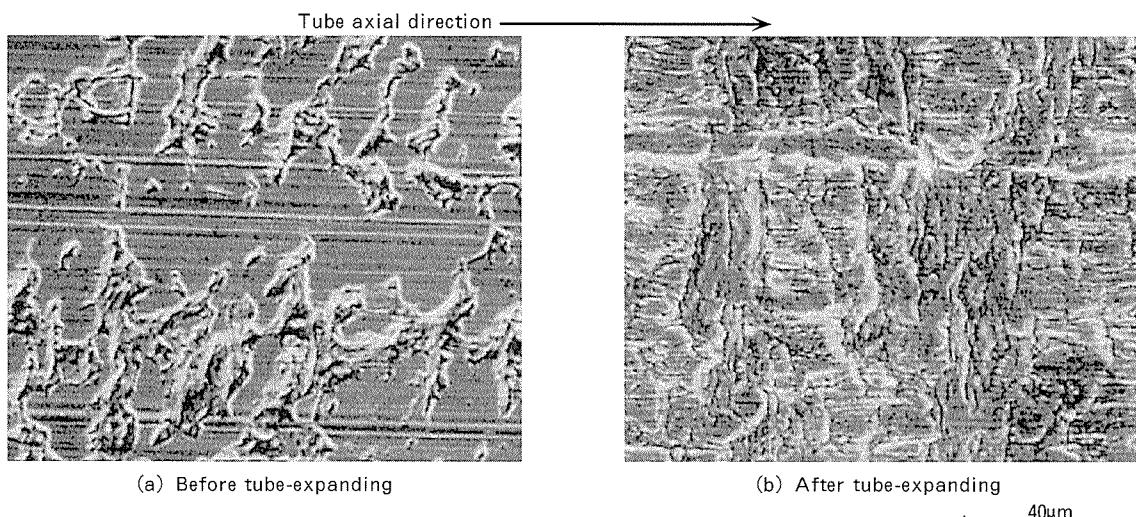


Fig. 9 SEM photographies of surface inside plain tube.

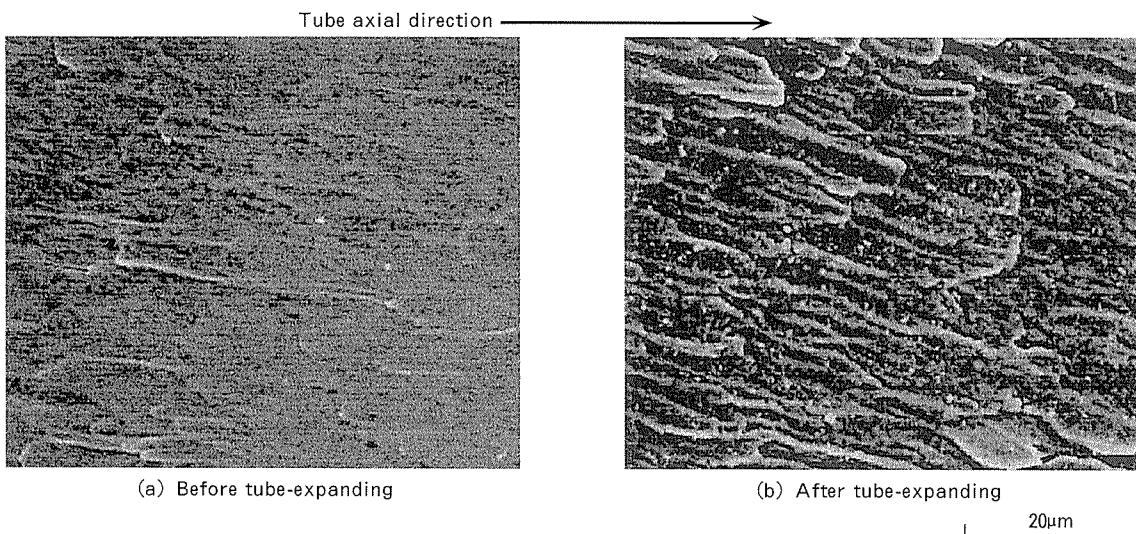


Fig. 10 SEM photographies of surface inside internally grooved tube.

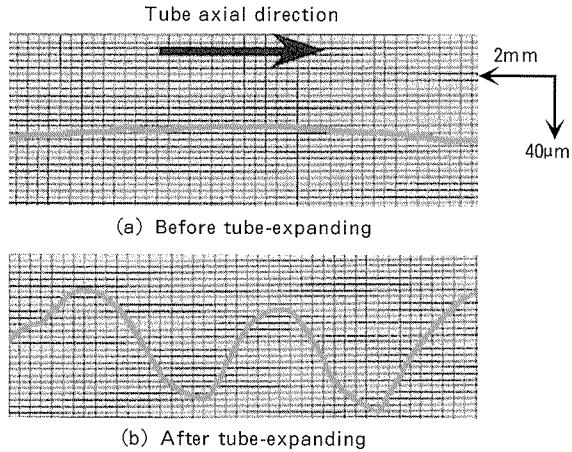


Fig. 11 Inside surface profiles of plain tube.

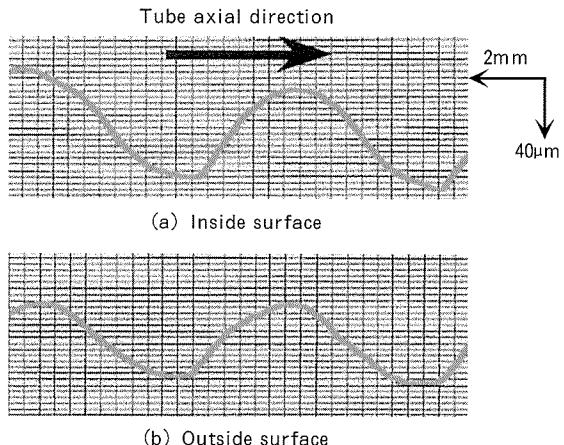


Fig. 12 Surface profiles of plain tube after tube-expanding.

量速度が低いほど高い値を示す。

(3) 拡管により内面溝付管内表面の溝底部は微細構造伝熱面を形成する。

(4) 微細構造伝熱面に起因する蒸発熱伝達率向上効果としては、伝熱面積拡大効果、キャビティ形成による核沸騰促進効果、及び毛細管力による濡れ性向上効果等が

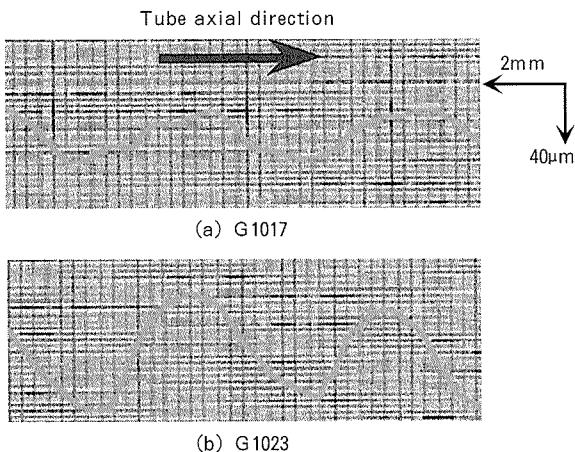


Fig. 13 Outside surface profiles of internally grooved tube after tube-expanding.

考えられるが、伝熱面積拡大効果以外は凝縮熱伝達率を低下させる要因ともなり得る。

(5) 拡管により内面溝付管内表面の少なくとも溝底部にリング状のうねりが形成され、低冷媒質量速度域において乱流を促進するものと考えられる。

Table 5 Dimensions of surface undulation after tube-expanding.

		B10	G1017	G1023
Undulation depth (μm)	Inside	56.5	—	—
	Outside	37.0	27.3	48.8
Undulation pitch (mm)	Inside	4.14	—	—
	Outside	4.18	4.29	3.93

(6) 拡管により内面溝付管外表面に形成されるうねりが熱交換器性能に及ぼす影響を明らかにすることが今後の研究課題となる。

#### 参考文献

- 1) 飯島茂男, 森田浩之, 石黒則充, 鬼頭幸秀, 目時 寛, 清谷明弘, 佐藤好生: 本誌, 35 (1994), 17.
- 2) 山本孝司, 橋爪利明: 第27回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, (1993-4), 105.
- 3) 内田麻理, 伊藤正昭, 鹿園直毅, 畑田敏夫, 大谷忠男: 第34回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1997-5), 301.
- 4) 蛭子 毅, 藤野宏和, 鳥越邦和: 第34回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1997-5), 305.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-463)

---

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 74-75

---

TECHNICAL REVIEW

---

## Duralumin of Zeppelin's Airship

Shiro Sato

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## Duralumin of Zeppelin's Airship\*

Shiro Sato\*\*

In a guest room of R&D Center of Sumitomo Light Metal Ind. (Nagoya), you will find a demonstration of a small metallic piece placed in a glass case. This metallic piece is L-shaped and looks nothing special indeed, as you see in the picture. Together with this metallic piece, there is a short statement which explains the metallic piece as following;

"In 1914, Count Zeppelin of Germany manufactured airships by Duralumin. During World War I, Japanese Navy got some fragments of this airship in London and sent one piece of them to the laboratories of Sumitomo Copper Works in Osaka in order to make an investigation.

During World War II, Sumitomo Copper Works were completely destroyed by air-raid.

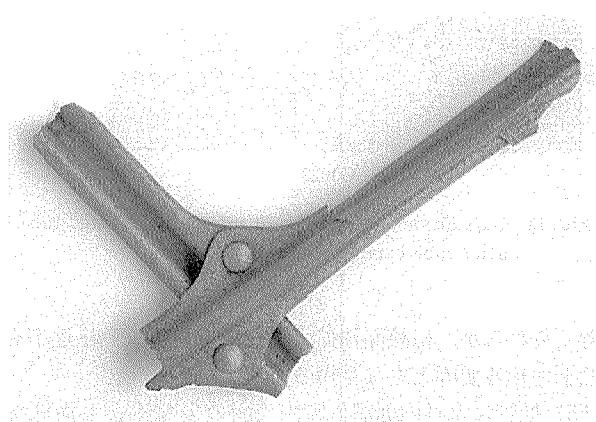
It seems fortunate that a part of specimen has been reserved cautiously by Mr. Tatsuo Munakata, Managing Director of Sumitomo Light Metal Ind.

Small metallic piece you are now looking at is surely the one obtained from Zeppelin's airship.

By Dr. Isamu Igarashi"

The signatory, Dr. Isamu Igarashi (1892–1986), was a man known as the inventor of Extra Super Duralumin (ESD), who had been in charge of Director of Research Laboratories of Sumitomo Metal Industries during World War II and also, in later years, Professor of Tohoku University. Mr. Tatsuo Munakata (1909–1992) was known as one of the extinguished engineers in Copper Works of Sumitomo Metal Ind. and also known as Vice President of Sumitomo Light Metal Ind.

It seems worth while to recall the fact that this small metallic piece was the milestone of



developmental process of Japanese aluminum industries. Based on the document available today, a brief reviewal of this small metallic piece is presented as following.

During World War I (1914–1918), Imperial Germany has succeed in the production of airship under the leadership of Count Zeppelin (1838–1917). The airships were used strategically to perform air-raid to the military spots of Britain and France. Count Zeppelin selected Duralumin as the main structural material for airships because of its superior characteristics for aviation-stiffness and lightness.

Some specimens of Duralumin were collected from a German airship wrecked presumably by shot or heavy storm. A piece of specimens was sent to the Head Quarter of Japanese Navy by a naval officer in charge of Japanese Embassy in London, Commander, Nagaaki Ujiie, and, then, it was delivered to Sumitomo Copper Works for investigation. This metallic piece had been the first industrial product of Duralumin experienced in Japan.

In the laboratories of Sumitomo Copper Works, an investigation had been made on the small metallic piece of Duralumin. The specimen received was a triangle column of truss structure made by bending of sheets but not by extrusions.

\* Translated from the Journal of Japan Institute of Light Metals, 49 (1999), 145.

\*\* Chairman, Sumitomo Light Metal Ind., Ltd.

The investigation has been made since January of 1917 in the laboratories of Sumitomo Copper Works by Dr. Shigezou Sugiura (1884 – 1982) and his staffs. It was clarified that chemical composition was copper 4%, manganese 1%, magnesium 0.5% and aluminum rest. It is to be regretted that the investigation records other than chemical composition are not available today, probably lost during World War II.

It is well known that Duralumin was invented in Germany by Dr. Alfred Wilm (1869 – 1938), Chief Research Engineer in the Scientific Technical Institute in Berlin and put into practical production in Dürner Metallwerke A.G. in 1910. In Sumitomo Copper Works the investigation of aluminum alloys including Duralumin has been made since 1913 referring to the literatures.

After the investigational works on a small piece of Duralumin obtained from Zeppelin's airship, the staffs in charge of research in Sumitomo became to concentrate their effort to the systematic investigation of precipitation hardening aluminum alloys.

In April, 1922, a Japanese technical mission

was sent to Dürner Metallwerke in Germany. The member of this mission was Naval Captain, Dr. Tokizi Ishikawa (1879 – 1964, Vice Admiral, Prof. Waseda University) as a leader, each three engineers from Navy and Army and four engineers from Sumitomo Copper Works. From the fact that Sumitomo's four engineers were selected from the experts in production technologies, each from the plant engineering, the melting and casting, the rolling and the extrusion, it was clear that the main purpose of this mission was to study the production technologies of Duralumin. It is said that the fee to accept this mission was compensated by the reparations from Germany to Japan of World War I.

Taking the opportunity of World War I, the main player in aviation had changed from airships to aeroplanes. In this context, the investigation on high strength aluminum alloys for aeroplanes had been deployed in the major countries. As a result, following to the successful development of Super Duralumin by Alcoa (1930), Extra Super Duralumin –ESD– was invented by Dr. Isamu Igarashi and his staffs of Sumitomo in 1936.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-464)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 76-84

技術資料

## 自動車ボディパネル用アルミニウム合金の最近の動向

宇野照生

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 76-84

## Recent Trend on Aluminum Alloys for Autobody Panel

Teruo Uno

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# 自動車ボディパネル用アルミニウム合金の最近の動向

宇野 照生\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 76-84

## Recent Trend on Aluminum Alloys for Autobody Panel

Teruo Uno

In recent years, the demand of aluminum in automobile has grown up to 8% of automobile raw materials in Japan. In particular, the use of wrought aluminum alloys has much increased. In addition, it is predicted that the aluminization in automobile will much proceed due to fuel saving and environmental problems in near future. In this paper, recent trend on aluminum alloys for autobody panels is reviewed. Some properties, such as mechanical properties, formability, weldability and surface treatability on recent aluminum alloys for autobody panel are presented and discussed.

### 1. はじめに

自動車を取り巻く環境は、燃費、地球温暖化、大気汚染、リサイクル、安全性などの各種規制により年々厳しくなり、省エネ・省資源、環境との調和を重視した車造り体系への転換が急がれており、軽量化、リサイクル性からアルミニウム材料が大きな役割を果たすことが期待され、今後の軽量車開発の中で自動車のアルミ化は増え進展するものと考えられる。

国内の自動車向けアルミニウム製品総需要は年間110万トン程度であり、全体使用量のうち、エンジン、トランスミッション部位を中心とした鋳物が80%程度を占めている。この10年間では、鋳物・ダイカスト製品も需要が拡大しているが、特に板材、押出材、鍛造材などの展伸材の伸び率が大きい。現在、乗用車1台あたり80~90kgのアルミニウムが使用され、乗用車の構成材料に占めるアルミニウムの比率は約8%にまで向上し、乗用車のアルミ化は着実に進展しているが、ボディパネルや構造部位へのアルミニウム展伸材の本格的な適用はまだこれからである。本稿では、自動車用アルミニウム材料のうち、今後に期待の大きいボディパネル用合金の動向と当社のボディパネル用合金の諸特性について述べる。

### 2. ボディパネルのアルミ化動向

Table 1は米国アルミニウム協会に国際合金として登録されている主要なボディパネル用アルミニウム合金の化学成分規格を示す。大別して、非熱処理型の5000系(Al-Mg系)合金と、熱処理型の2000系(Al-Cu-Mg系)及び6000系(Al-Mg-Si系)合金に分類できる。Table 2は主要な自動車ボディパネル用アルミニウム合金の機械的性質と成形特性を示す。これらのボディパネル用合金は石油危機以降の1970年代に米国で軽量化による燃費節減を目的に適用が始まった。当初は高強度の2036合金(アウターパネル)と成形性に優れた5182合金(インナーパネル)の組み合わせで適用された事例が多いが、塗装焼付による高強度化、アウター及びインナーパネルの同一合金化、リサイクル性などの観点より6000系合金が多用されるようになった。現在では6111合金のような6000系合金が米国や欧州における標準的な材料としてボディパネルに適用されている。最近ではCAFE規制を達成するため、ピックアップトラックF150のような生産量の多い車種でのボディパネルのアルミ化が進んでおり、米国車の約15%になんらかの形でアルミニウム合金製パネルが適用されている。

Table 3は国内におけるボディパネルのアルミ化状況を示す。国内では、比較的小型乗用車が多いため、燃費規制絡みでの軽量化、アルミ化の流れは米国より遅く、量産車ボディ外板のアルミ化は、1985年のマツダ

\* 研究開発センター 第六部、工学博士

Table 1 Chemical composition limits of aluminum alloys for autobody panel (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
2002	0.35–0.8	0.3	1.5–2.5	0.2	0.5–1.0	0.2	0.2	0.2	Rem.
2036	0.5	0.5	2.2–3.0	0.10–0.40	0.30–0.6	0.1	0.25	0.15	Rem.
2037	0.5	0.5	1.4–2.2	0.10–0.40	0.30–0.8	0.1	0.25	0.15	Rem.
2038	0.50–1.3	0.6	0.8–1.8	0.10–0.40	0.40–1.0	0.2	0.5	0.15	Rem.
5182	0.2	0.35	0.15	0.20–0.50	4.0–5.0	0.1	0.25	0.1	Rem.
6009	0.6–1.0	0.5	0.15–0.6	0.20–0.8	0.40–0.8	0.1	0.25	0.1	Rem.
6010	0.8–1.2	0.5	0.15–0.6	0.20–0.8	0.6–1.0	0.1	0.25	0.1	Rem.
6111	0.6–1.1	0.4	0.50–0.9	0.15–0.45	0.50–1.0	0.1	0.15	0.1	Rem.
6016	1.0–1.5	0.5	0.2	0.2	0.25–0.60	0.1	0.2	0.1	Rem.
6022	0.5–1.5	0.05–0.20	0.02–0.10	0.02–0.1	0.20–0.70	0.1	0.25	0.15	Rem.

Table 2 Tensile properties and formability of aluminum alloys for autobody panel.

Alloy and temper	T.S. (N/mm <sup>2</sup> )	Y.S. (N/mm <sup>2</sup> )	E. (%)	n	r	Olsen cup height(mm)	180° flat hemming	S.S. marking
2002-T4	330	180	26	0.25	0.63	9.6	1t	○
2036-T4	340	195	24	0.23	0.75	9.1	1t	○
2037-T4	310	170	25	0.24	0.7	9.4	1t	○
2038-T4	325	170	25	0.26	0.75	—	1/2t	○
5182-0	275	130	26	0.33	0.8	9.9	1/2t	×
5182-SSF	270	125	24	9.31	0.67	9.7	1/2t	○
6009-T4	230	125	25	0.23	0.7	9.7	1/2t	○
6010-T4	290	120	24	0.22	0.7	9.1	1t	○
6111-T4	290	160	27	—	—	8.4	1/2t	○
6016-T4	235	125	28	0.26	0.7	—	—	○
6022-T4	255	152	26	0.25	0.67	—	—	○
SPCC	315	175	42	0.23	1.39	11.9	0t	○

Table 3 Adoption of aluminum autobody panels in Japan.

Car makers	Hood	Fender	Decklid	Removal roof
TOYOTA	Supra Celica			RAV-4
NISSAN	Fairlady Z Skyline GTR Cedric Gloria			
HONDA	NSX S2000 Insight	NSX S2000 Insight	NSX S2000 Insight	
MAZDA	RX-7 Roadster			
FUJI	Legacy Impreza			
MITSUBISHI				RVR

RX-7が最初である<sup>1)</sup>。その後、大型化、高級化、高性能化など顧客ニーズの変化、あるいは安全対策強化などにより生じた車両質量の増加を低減するためアルミ化が進展し、現在に至っている。国内では、これまで成形性に重点を置いた材料開発が行われ、Table 3 に示したボディパネルには、成形性の観点より 5000 系合金が多用されているが、近年高強度の 6000 系合金の実用化も進んでいる。

### 3. ボディパネル用アルミニウム合金

#### 3.1 非熱処理型合金

非熱処理型の 5000 系合金は、鋼板並みの強度を有し、成形性や耐食性にも優れていることから、これまで国内外でボディパネル用合金として最も多く使用されている。本系合金の主添加元素であるマグネシウムはアルミニウム中への固溶量が多く、固溶体硬化を示す。Fig. 1 は Al-Mg 合金焼なまし材のマグネシウム添加量と引張性

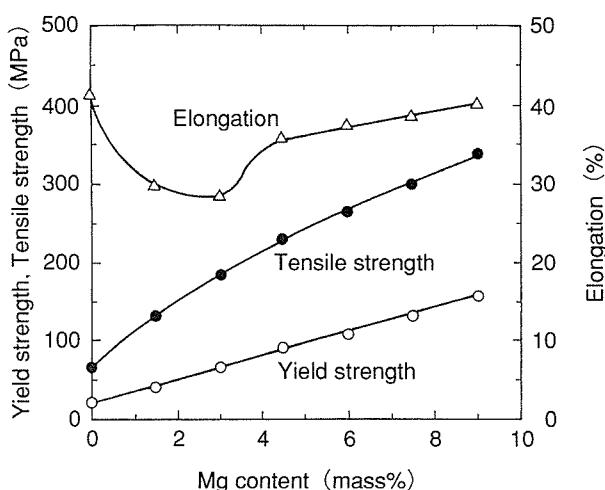


Fig. 1 Effect of Mg content on tensile properties of annealed Al-Mg alloys<sup>2)</sup>.

質の関係<sup>2)</sup>を示す。引張強さや耐力はマグネシウム量にほぼ比例して直線的に増加する。一方、伸びはマグネシウム量の増加につれていったん低下するが、2%を境にして再び上昇する。また、マグネシウム量の増加に伴い引張強さと耐力の差が大きくなっている。このような変化は加工硬化指数（n値）や一様伸びの増加と相関している。

自動車ボディパネルに使用される代表的なAl-Mg系合金は4~5%のマグネシウムを含む5182合金である。この合金は鋼板並の強度を示し、成形性や耐食性に優れることから、自動車ボディパネルに海外で広く適用されてきた。国内では、さらに成形性に優れた材料の開発が自動車メーカーより要請され、筆者らが開発した微量の銅を含むAl-Mg-Zn系合金GZ45<sup>3)</sup>（引張強さ300 MPa、伸び30%）が1985年に初めてマツダRX-7フロントフードに採用された<sup>1)</sup>。この合金は室温で長時間保存すると時効硬化して若干成形性が低下するため、その後は亜鉛を添加せず、マグネシウムと銅量を少し増やした合金（当社呼称GC45）などが開発され、国内における標準的なボディパネル材として適用されている。本系合金への銅添加の効果は、プレス時の引張加工により増加した耐力が、塗装焼付加熱（170°Cで30min.）後も低下しにくくなることである。Table 3に示すように、国内でも多くの車種にアルミニウム合金製ボディパネルが適用されているが、そのほとんどは本系合金であり、

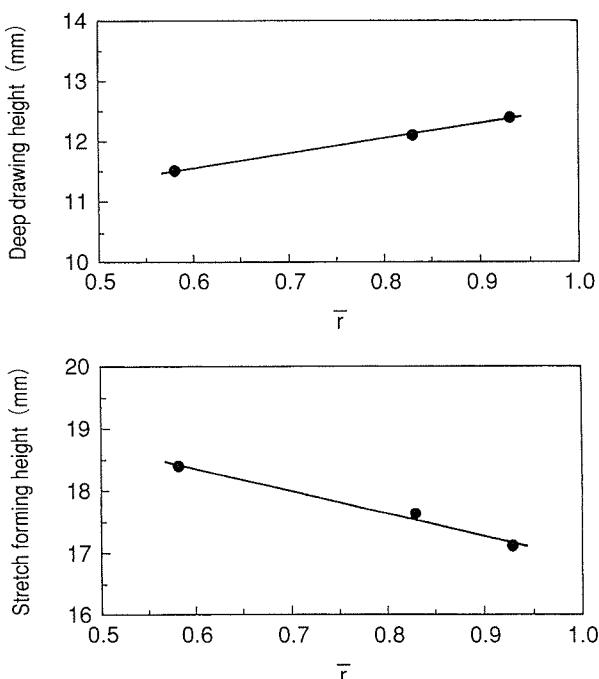


Fig. 2 Relation between forming height and r on 5182 alloy<sup>4)</sup>.

6000系などの熱処理型合金の適用例はまだ少ない。近年、成形性をさらに改良する目的で、5~6%のマグネシウムを含む高マグネシウム合金（当社呼称GC55）も開発されている。

深絞り性と相関のあるr値は冷間圧延、中間焼純などの製造条件の制御によりある程度は調整できる。Fig. 2は5182合金のr値と成形性の関係<sup>4)</sup>を示すが、r値の増加と共に絞り性は向上するが、逆に張出し性は低下する。

Table 4及びTable 5は当社の非熱処理型ボディパネル用合金GC45、GC55、GM245の機械的性質と成形特

Table 4 Tensile properties of GC45, GC55 and GM245 alloys for autobody panel (1mm<sup>t</sup>).

Alloy and temper	T.S. (N/mm <sup>2</sup> )	Y.S. (N/mm <sup>2</sup> )	E. (%)	n	r
GC45-0	275	140	30	0.30	0.72
GC55-0	280	120	35	0.35	0.75
GM245-0	270	130	28	0.30	0.80
SPCC	305	160	46	0.24	2.0

Table 5 Formability of GC45, GC55 and GM245 alloys for autobody panel (1mm<sup>t</sup>).

Alloy and temper	L.D.R.	Erichsen height (mm)	Bulge height (mm)			180° minimum bend radius
			Φ100	58×94	38×94	
GC45-0	2.07	10.5	30.2	21.2	15.2	0~0.5t
GC55-0	2.1	10.9	29.8	21.0	15.8	0~0.5t
GM245-0	2.08	10.2	30.1	20.3	14.5	0~0.5t
SPCC	2.23	13.1	36.6	27.1	19.9	0t

性をそれぞれ示す。GC45は適度な強度と優れた成形性を有し、国内における標準的なボディパネル用合金として多くの実績を有する。GC55はGC45よりさらに成形性を向上させた合金である。GM245は5182合金相当材である。

### 3.2 熱処理型合金

2000系及び6000系合金は、焼入れ、焼戻し処理により高い強度が得られる熱処理型合金である。米国ではボディパネルに特に耐デント性が重視されることから、これまで高強度の2000系及び6000系合金を中心に合金開発が行われてきた。当初は2000系の2036合金などが多用されたが、最近では塗装焼付け硬化性(Bake Hardening: BH)、リサイクル性などの観点より6000系合金に開発の重点が移行している。6000系合金では、塗装焼付温度によってはFig.3に示すように耐力が焼付前に比較して150MPa程度まで向上する。一般に、時効硬化が速くなるのは180~200°C付近で、この温度域で強度が急激に増加することが多い。近年、海外では5000系合金に代わり、比較的高い温度域で顕著なBH性を示

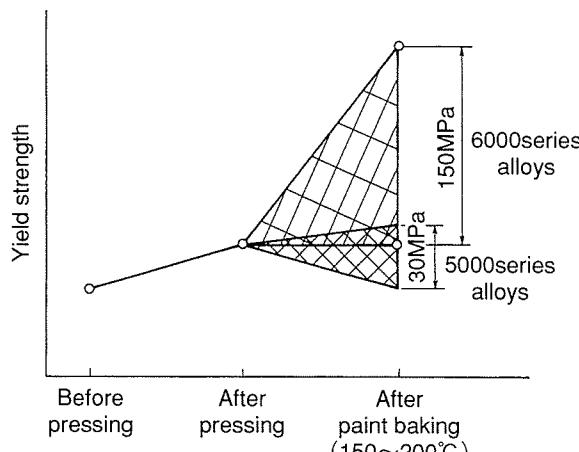


Fig. 3 Schematic illustration on change of yield strength by paint bake cycles.

す6000系合金が多用されている。米国では今後多くの乗用車に6111、6022などの6000系合金が使われる予定である。

6111合金のように、海外で適用例の多い6000系合金には銅が添加されているため、耐糸さび腐食性が問題となり、国内では採用されていない。当社では、銅を含まずに耐食性が良好で、170°C程度の比較的低い塗装焼付

Table 6 Tensile properties of SG112 alloys for autobody panel (1mm<sup>t</sup>).

Alloy and temper	T.S. (N/mm <sup>2</sup> )	Y.S. (N/mm <sup>2</sup> )	E. (%)	n	r
SG112-T4A	220	120	27	0.25	0.55
SG112-T4	240	130	30	0.27	0.55
SPCC	305	160	46	0.24	2.0

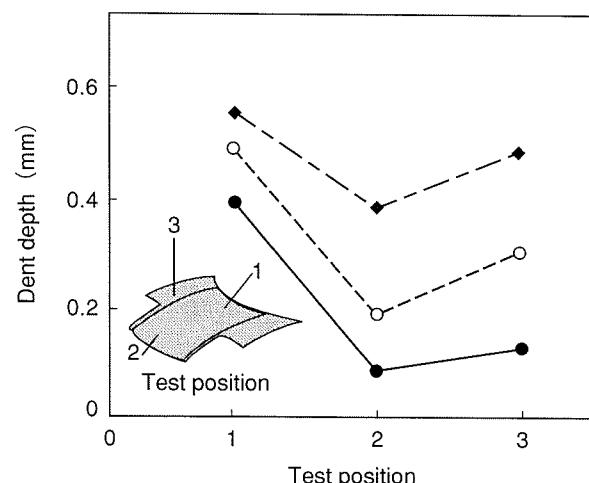


Fig. 4 Dent resistance of SG112 alloy in comparison with that of conventional 6000 series alloy<sup>5)</sup>.

- : SG112 (1.0mm<sup>t</sup>)
- : Conventional 6000 series alloy (1.1mm<sup>t</sup>)
- ◆ : SPCC. (0.75mm<sup>t</sup>)

Table 7 Formability of SG112 alloys for autobody panel (1mm<sup>t</sup>).

Alloy and temper	L.D.R.	Erichsen height (mm)	Bulge height (mm)			180° minimum bend radius
			Φ100	58×94	38×94	
SG112-T4A	2.03	10.5	29.1	21.7	16.3	0~0.5t
SG112-T4	2.05	10.9	31.8	22.0	16.7	0~0.5t
SPCC	2.23	13.1	36.6	27.1	19.9	0t

Table 8 Tensile properties of SG112 alloy after paint bake cycles (1mm<sup>t</sup>).

Alloy and temper	170°C×30min			2% strain+170°C×20min		
	T.S. (N/mm <sup>2</sup> )	Y.S. (N/mm <sup>2</sup> )	E. (%)	T.S. (N/mm <sup>2</sup> )	Y.S. (N/mm <sup>2</sup> )	E. (%)
SG112-T4A	270	165	25	275	195	23
SG112-T4	245	145	30	260	165	27

温度でも優れた BH 性を有する高成形 6000 系合金 SG112 を開発している。Table 6, Table 7 及び Table 8 は SG112 合金の引張特性、成形特性、塗装焼付硬化性をそれぞれ示す。本合金は、従来合金より塗装焼付加熱前後の耐力差が大きく、BH 性に優れている。SG112 では T4 及び T4A という 2 つの質別に区分している。T4 は成形性に重点を置いた質別である。T4A という質別では、特別な処理及び製造工程の管理により低温短時間の加熱により高い BH 性を示す。Fig. 4 は SG112-T4A と 6000 系従来合金の耐デント性試験結果<sup>5)</sup>を示す。高 BH 性を示す本合金を適用すれば、6000 系従来合金に対して 0.1mm の薄肉化が可能となる。SG112 は成形性や耐食性も良好で、本田 NS-X 外板パネルやマツダロードスターのフードに適用されている。

#### 4. ボディパネルの成形

Table 2 に示すように、ボディパネル用アルミニウム合金板は鋼板に比較して成形限界が低く、スプリングバックが大きいなどプレス成形性に劣る。アルミニウム合金自体の成形性も改良されてはいるが、依然として鋼板に比較して劣るため、アルミニウム合金を適用するには、製品形状の緩和やプレス技術上の配慮が必要とされる。プレス成形性向上には、しわの発生を防ぎながら極力金型に流入させるプレス成形法が採用されている。そのため、プレス型設計においては、余肉形状の緩和及びプランク形状・絞りビードの最適化による材料の流入の適正化を図り、局部伸びを回避することが必要である。またプレス時のしわについては、しわ押さえ圧を成形初期に低圧、成形後期に高圧となるよう制御することで、しわの抑制に効果があることが報告されている<sup>6)</sup>。

プレス成形における潤滑の役割は極めて大きく、成形性の観点よりは高粘度油の使用が望ましい。しかし、生産現場における高粘度油の使用はハンドリング性などに問題があるため、それに代わる手段として固形潤滑剤をプレコートしておく方法が開発されている。Fig. 5 は非熱処理型合金 GC45 の成形性に及ぼす固形潤滑材 DL1 の塗布効果<sup>7)</sup>を示す。固形潤滑剤の適用により張り出し成形性は顕著に改良される。

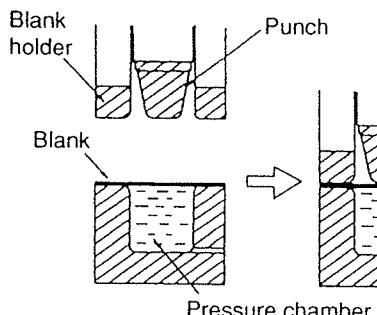


Fig. 6 Process for sheet hydraulic press forming<sup>8)</sup>.

成形性を向上させる特殊成形法として、対抗液圧成形法や超塑性成形法なども一部に適用されている。Fig. 6 は対抗液圧成形の加工工程<sup>8)</sup>を示す。本成形法は、加工速度が遅く生産性は低いが、限界絞り比が向上するため、一部のフードやフェンダーに実用化されている。また、本成形法では下型が不要なため、少量生産車に対しては設備投資削減効果が大きいことが報告されている<sup>9)</sup>。

超塑性特性を利用して自動車ボディパネルの成形加工を行っている例もある。Fig. 7 は米国の Panoz Roadster の例を示す<sup>10)</sup>。このような超塑性による一体化成形加工では、雄・雌型の一方のみで成形し、また複数の部品を一体化できる。このため、型費や作業工数の削減によるコスト低減が可能となる。ただし、通常の常温プレス成形に比較して成形に時間がかかるため、多品種少量生産に適している。なお最近では、超塑性成形速度を高めた Al-Mg 系新合金（当社呼称：SX01）が開発されている。Fig. 8 は新合金 SX01 の高温引張特性<sup>11)</sup>を示す。従来使用されている 5083 合金や 7475 合金に比較し、新合金は 1 術大きいひずみ速度で超塑性特性を示すため、成形時間を大幅に短縮でき、高速超塑性成形材料として期待される。

アルミニウムボディパネル材は、鋼板に比較して弾性係数が小さい分スプリングバック量が大きくなる。

Fig. 9 は帯板の両端部を押された状態から中央部を半径

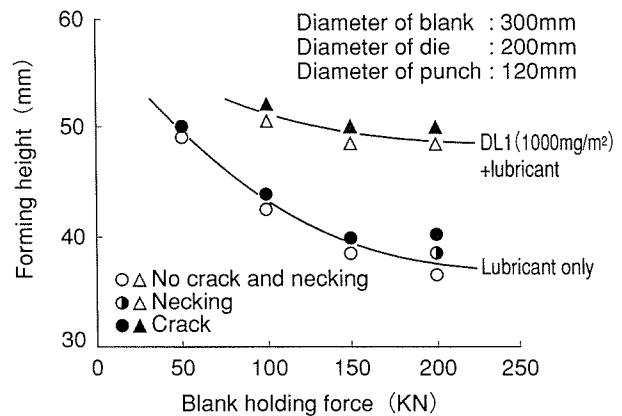
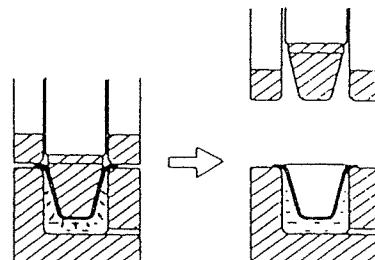


Fig. 5 Effect of dry lubricant DL1 on formability of GC45 alloy (1mm<sup>t</sup>)<sup>7)</sup>.



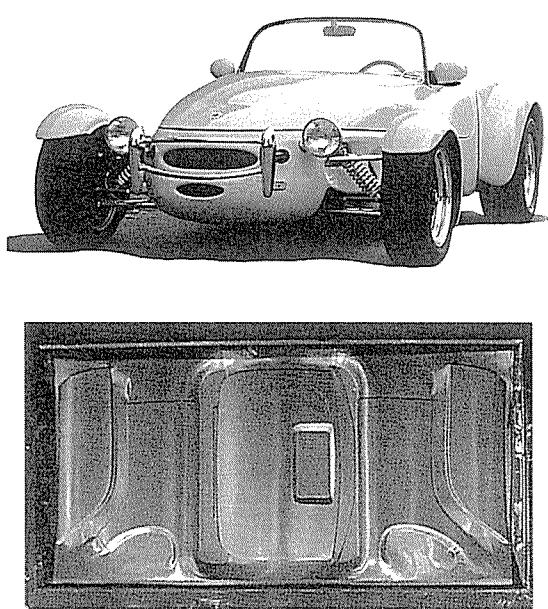


Fig. 7 Autobody panels of Panoz Roadster fabricated by superplastic forming<sup>10)</sup>.

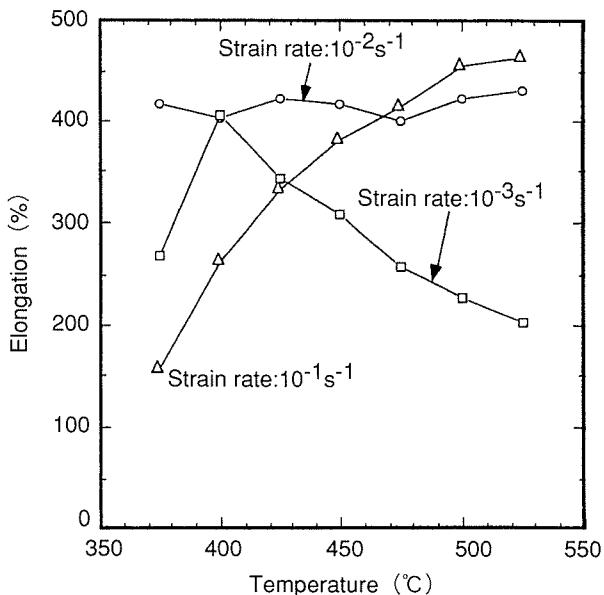


Fig. 8 Relationship between temperature and elongation of new superplastic forming alloy SX01<sup>11)</sup>.

55mm の円筒面パンチで一定高さまで突き上げた時のスプリングバック量と材料に発生した引張応力の関係を示す<sup>7)</sup>。引張応力が小さい場合は、アルミニウムボディパネル材のスプリングバック量は鋼板より大きいが、引張応力が大きくなるとその傾向は逆転する。すなわち、アルミニウム成形品のスプリングバックを抑制するには、成形時に張りをきかせることが効果的である。また、アルミニウム合金は伸びが低いため、曲げ加工性に劣り、フラットヘム加工が難しい。この対策として、最近ローラヘミング法が開発され、アルミニウム合金製フードの

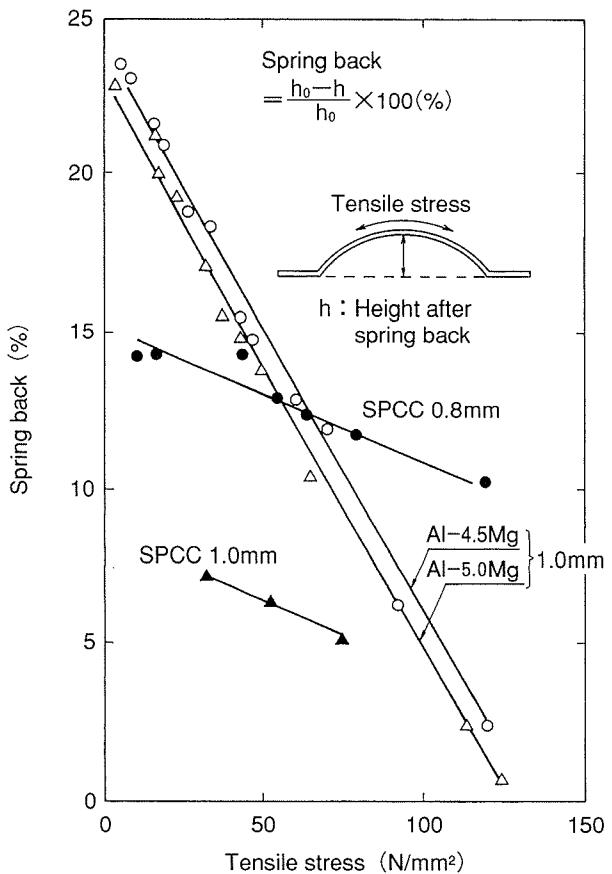


Fig. 9 Effect of tensile stress on spring back in circular stretch bending of autobody sheets<sup>7)</sup>.

生産に一部適用されている。

## 5. ボディパネルの接合

現在量産されているモノコック構造の自動車ボディでは、プレス成形部材の接合にはスポット溶接が主として採用されている。アルミニウム合金は鋼に比較して熱伝導度と電気伝導度が高いため、抵抗スポット溶接には大電流、短時間通電が必要である。板厚が同一の鋼板同士あるいはアルミニウム合金板同士をスポット溶接する場合、およその目安としてアルミニウム合金板では、溶接電流で鋼板の3倍、通電時間で1/7~1/8としなければならない。アルミニウム合金板のスポット溶接では、電極のドレッシング間隔（電極寿命あるいは連続スポット溶接可能回数）が鋼板（軟鋼板：数万回、めっき鋼板：数千点）より短い問題がある。連続スポット溶接試験において、溶接部の強度低下を生じさせ、溶接回数を減少させているのは、電極と母材の接触面での発熱のために損耗した電極により溶接部に発生した融合不良であると考えられる。

代表的な自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の連続スポット溶接試験結果<sup>12)</sup>をTable 9に示す。合金により適切な溶接電流は少し異なるが、いずれも電極寿命

Table 9 Electrode life in continuous spot welding of typical aluminum alloys for autobody panel<sup>12)</sup>.

Test alloy	Al-4.5Mg-Cu	Al-4.5Mg-Mn	Al-0.5Mg-1.3Si
T.S. (N/mm <sup>2</sup> )	261	265	264
Y.S. (N/mm <sup>2</sup> )	132	127	141
E. (%)	31	26	31
Sheet surface	Sand finish		
Pre-treatment	None		
Surface Resistance ( $\mu\Omega$ )	196	195	70
Welding current (KA)	22	22	24
Electrode life	800 shot		
Tensile shear load(N/1 spot)	2790	2860	2530

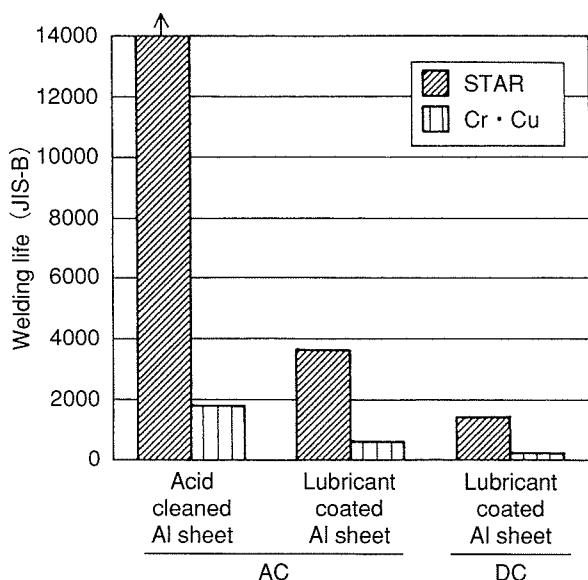


Fig. 10 Resistance spot welding properties of both STAR and Cu-Cr electrodes<sup>12)</sup>.

Table 10 Comparison of joining methods applied for Audi A8 and A12.

Joining method	A8	A12
MIG welding	70m	20m
Laser welding	—	35m
Spot welding	500 spot	—
Self piercing rivet	1100 spot	1500 spot
Mechanical clinching	178 spot	—

は800回程度で、差はほとんど認められない。Al-4.5Mg-Cu合金の場合、前処理の酸化膜除去処理（酸洗）により、溶接部の強度が向上し、かつ、そのばらつきも

減少し、電極寿命が伸びる。これは、酸化膜除去処理により母材表面の酸化膜層が薄くなり、母材と電極との接触面での接触抵抗による発熱量が低下して電極の損耗が低減され、融合不良の発生が妨げられるためである。

アルミニウム合金板のスポット溶接用電極には、これまでクロム銅などが用いられているが、電極寿命の改良をはかるため、高導電型のCu-Ag-O合金（STAR : Sumitomo Tough and Robust）電極材料が開発されている。Fig. 10<sup>13)</sup>に示すように、母材や溶接機の条件にもよるが、本電極はクロム銅電極の2~7倍の寿命を示し、酸洗後塗油した5000系合金に対する抵抗スポット溶接において、亜鉛めっき鋼板並の電極寿命を達成している。

アルミニウムを適用した最近の車体では、スポット溶接やMIG溶接以外に接着、ウェルドボンディング、セルフピアシングリベット、メカニカルクリンチング、レーザ溶接などの接合法がそれぞれの特徴を生かして適用されている。世界初の全アルミ製スペースフレーム車Audi A8では、スポット溶接の適用部位は少なく、これに代わりセルフピアシングリベットやメカニカルクリンチングが多用されている。A8を発展させた次世代のスペースフレーム車A12は1999年より量産の計画であるが、本車体にはレーザ溶接とセルフピアシングリベットが多用されている。Table 10はAudi A8とA12に適用された接合法を比較して示す。

最近、鋼板において、異なった材質、板厚の板同士を溶接したティラードブランクがボディパネルにプレス成形して適用されているが、アルミニウム合金板でも同様な接合技術の検討が行われている。

## 6. ボディパネルの表面処理

自動車ボディパネルにアルミニウム合金を採用するにあたり、鋼板と同様に、耐食性の確保は重要な課題である。アルミニウム合金を自動車ボディパネルに適用した場合、外観さび、特に糸さび腐食などの塗膜下腐食の発生による美観の低下が問題とされることが多い。自動車ボディパネル用合金の塗装下地処理には、コスト及び生産性の観点から、鋼板と同一のリン酸亜鉛処理を適用することが望ましく、リン酸亜鉛成処理薬剤の改良あるいはこれに適したアルミニウム合金素材の開発が行われている。

リン酸亜鉛処理とは、リン酸、亜鉛、酸化剤などを含む溶液を用いた化成処理であり、自動車メーカーで鋼板の下地処理に適用されている。鋼板用のリン酸亜鉛処理液でアルミニウム合金を処理すると、アルミニウムは反応性が乏しく、皮膜が少量しか析出しない<sup>14)</sup>、液中に溶出したアルミニウムイオンはリン酸亜鉛皮膜の析出を阻害する<sup>15)</sup>などの問題が報告されている。現在では、これらの問題を解決するために、遊離フッ化物イオン(F<sup>-</sup>)

を添加<sup>14)</sup>して反応性を高めると共に、溶出したアルミニウマイオンをスラッジ化している。5000系アルミニウム合金におけるリン酸亜鉛皮膜量と、塗装後の糸さび性の関係をFig. 11<sup>15)</sup>に示す。リン酸亜鉛皮膜量が増加するほど糸さび長さが短くなる。アルミニウム合金板表面の汚染された酸化皮膜は、リン酸亜鉛処理性に影響を及ぼす。5000系合金についてリン酸亜鉛皮膜を比較した例を、Fig. 12に示す<sup>17)</sup>。酸化皮膜を除去すると、均一なリン酸亜鉛皮膜が生成する。

自動車ボディパネル用5000系または6000系合金では、銅量が多いほどリン酸亜鉛皮膜が生成しやすい<sup>18)</sup>。従って銅量の少ない合金では、リン酸亜鉛皮膜生成不足に注意する必要がある。6000系合金では、銅添加は素材自体の塗装耐食性を大きく劣化させるので、できるだけ銅量を少なくすることが好ましい。しかし、銅量を減少させるとリン酸亜鉛処理性が低下するため、6000系合金へのリン酸亜鉛処理の適用には注意が必要である。

現在では、多くの自動車メーカーで、5000系アルミ

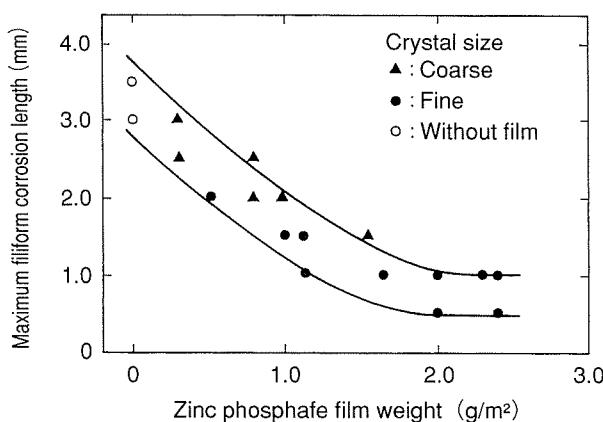


Fig. 11 Relation between maximum filiform corrosion length and zinc phosphate film<sup>15)</sup>.

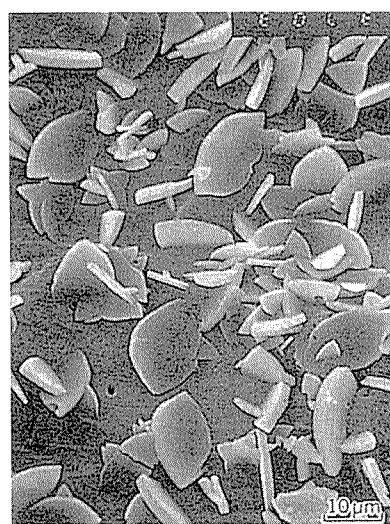
ニウム合金ボディパネルにリン酸亜鉛処理を施して実用化されている。なお、アルミニウム合金表面に亜鉛系金属めっきを施すことにより、アルミニウム合金のリン酸亜鉛処理性は亜鉛めっき鋼板と同等になる。このような亜鉛めっきを施したアルミニウム合金材も既に一部の自動車に適用されている。今後は、特に、銅を含む6000系合金の適用や、研削部の耐食性向上などが課題である。

## 7. おわりに

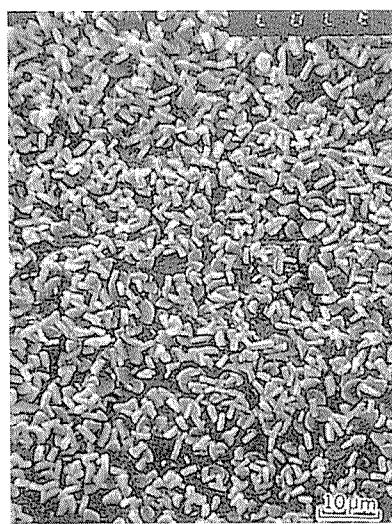
自動車ボディパネル用アルミニウム合金の開発動向について概説した。国内では、自動車ボディパネルには成形性の観点より5000系合金が多く使用してきた。これは鋼板の強度及び成形性に匹敵する材料として5000系合金が最適であったためである。しかしながら、今後さらに軽量化、薄肉化をはかるには塗装焼付後に高い耐力が得られる6000系合金の活用が必要であり、国内でも多用されると考えられる。最近では鋼板と同程度の焼き付け温度で高い強度の得られる材料も開発されており、代替化が比較的容易になっている。また、6000系合金は押出形材としてスペースフレーム構造用材料にも検討されており、自動車用材料のリサイクルの観点よりも有利な合金である。材料の製造側からは材料コストの一層の削減が、使用側からは6000系合金の成形、接合、表面処理技術の向上が今後の課題であろう。

## 参考文献

- 宗藤修義、西村嘉彦：本誌、27（1986），15.
- 内田秀俊、吉田英雄：軽金属、45（1995），193.
- Automotive Engineering, 88-2 (1980), 42.
- 吉田英雄、平野清一：本誌、32（1991），20.
- 林 登、安永晋拓：軽金属学会第91回秋季大会講演概要，（1996），33.



(a) with oxide film



(b) without oxide film

Fig. 12 SEM micrographs of zinc phosphate films of 5000 series autobody aluminum alloy sheet<sup>17)</sup>.

- 6) 広瀬洋三, 小嶋正康, 菱田祐次, 氏原 新, 古林 忠 : 平成 2 年度塑性加工春季講演会講演概要, (1990), 45.
- 7) 竹島義雄, 斎田達也, 宇都秀之 : 本誌, 32 (1991), 39.
- 8) 中村和彦 : プレス技術, 25-9 (1987), 101.
- 9) 夏見文章 : 第 183 回塑性加工シンポジウム講演概要, (1998), 17.
- 10) Superform 社資料.
- 11) 内田秀俊, 吉田英雄 : 1998 年自動車技術会秋季大会講演概要, No.91-98, (1998), 13.
- 12) 難波圭三, 佐野啓路, 水越秀雄, 長谷川義文 : 本誌, 32 (1991), 56.
- 13) 熊谷正樹 : 第 183 回塑性加工シンポジウム講演概要, (1998), 59.
- 14) O. Furumura, H. Ishii and S. Tanaka : 日本パーカラ イジング技報, No.5, (1992), 8.
- 15) 斎田靖治, 鈴木 勝, 今村 勉, 出口武典, 片山喜一郎 : 日新製鋼技報, No.51, (1984), 39.
- 16) 鶴野招弘, 豊瀬喜久郎, 藤本日出男 : R&D 神戸製鋼技報, 42 (1992), 41.
- 17) 長谷川義文, 清谷明弘, 伊藤秀男, 宇佐美勉, 小山高弘 : 本誌, 32 (1991), 74.
- 18) 小山高弘, 長谷川義文 : 本誌, 33 (1992), 92.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-465)

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 85-92

## 技術資料

# 電解コンデンサ陽極用アルミニウム箔の ピット生成に及ぼす材料の影響

福岡 潔

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1998), pp. 85-92

## Influence of High Purity Aluminium Foils on the Etch Pits Formation Phenomena for Electrolytic Capacitor's Anode

Kiyoshi Fukuoka

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 技術資料

# 電解コンデンサ陽極用アルミニウム箔の ピット生成に及ぼす材料の影響

福岡 潔\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1998), pp. 85-92

## Influence of High Purity Aluminium Foils on the Etch Pits Formation Phenomena for Electrolytic Capacitor's Anode

Kiyoshi Fukuoka

Influence of high purity aluminium foils on the etch pits formation phenomena concerning to the surface oxide film and the small amount of impurities were summarized.

We may easily imagine that etch pits will take place at the weak points of the surface oxide film, and it involves many weak points in electrochemical etching, because it is not uniform in chemical or physical qualities. There are many crystal particles, such as  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, in the amorphous oxide film and they make weak points in the oxide film around them. Mechanical flaw made by tensile stress in the oxide film is also weak points.

Small amount of impurities which concentrate in the surface layer of the high purity aluminium foil during the final annealing, has influence on the number of pits.

Higher capacitance after DC etching of the foil will be achieved when pits distribute uniformly and densely, and pits developed at the same length with rectangular to the surface. Therefore, foil surface must parallel with (100) plane and surface oxide film have suitable amount of weak point in it, and also concentrated impurities must be controlled in quantity.

### 1. はじめに

アルミニウム電解コンデンサは、小型で高容量、且つ他のコンデンサに比べ価格的にも優位にあることから、あらゆる電気、電子製品に使用されており、1998年の国内生産量は221億個、2062億円<sup>1)</sup>に達している。今後も安定した需要の伸びが期待されているが、特に電気自動車を始めとした動力用に高圧用のコンデンサが増加するものと思われる。

高圧用のコンデンサの陽極には、直流でエッチングして表面積を拡大した高純度アルミニウム箔が使用<sup>2)</sup>されているが、この時のエッチングでトンネル状のピットが形成されている。この場合、トンネルピットの側壁が実質的に箔の表面として作用していると言っても過言では

無いことから、一定長さの独立したトンネルピットが高密度で均一に分布したエッティング形態が求められる。このような状態を得るべく箔の材料とエッティング方法の両面から研究が続けられ、年率4<sup>3)</sup>～5<sup>4)</sup>% (Fig. 1) で容量の増加が継続している。

本稿は、トンネルピットの分布に深く関係すると考えられるピットの生成挙動に関する材料面の影響をまとめたものである。

### 2. 箔の表面状態の影響

高圧陽極用の高純度アルミニウム箔は、773Kを越える高温で焼鈍されている<sup>5)</sup>ことから、不活性ガス雰囲気中とは言え表面には厚み数nmの酸化皮膜が存在し<sup>6)</sup>ているが、この皮膜はエッチャビリティ生成の抵抗となる。しかし、この酸化皮膜は構造上また組成的に不均一であり、

\* 研究開発センター 第五部

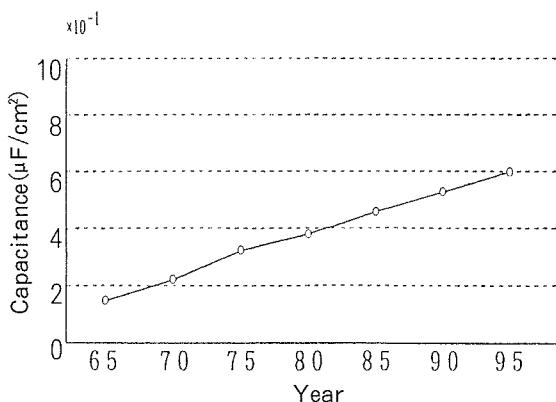


Fig. 1 Development of capacitance of the high voltage anode foil for 400VW capacitor<sup>3)</sup>.

種々の欠陥を含んでいてこの部分がエッチピットの起点となると考えられる。

高温で焼鈍したアルミニウムの表面皮膜には結晶化部が存在<sup>7)</sup>し、この場所を起点としてエッチピットが生成する<sup>8)</sup>ことが観察されている。大澤ら<sup>9)</sup>により、アルゴン雰囲気中に於いて848Kで焼鈍した電解コンデンサ用の99.99%のアルミニウム箔の表面酸化皮膜中には0.1～0.2μmの塊状の $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ が存在し、塩酸中でエッティングした場合にはこの場所からピットが生成(Fig. 2)す

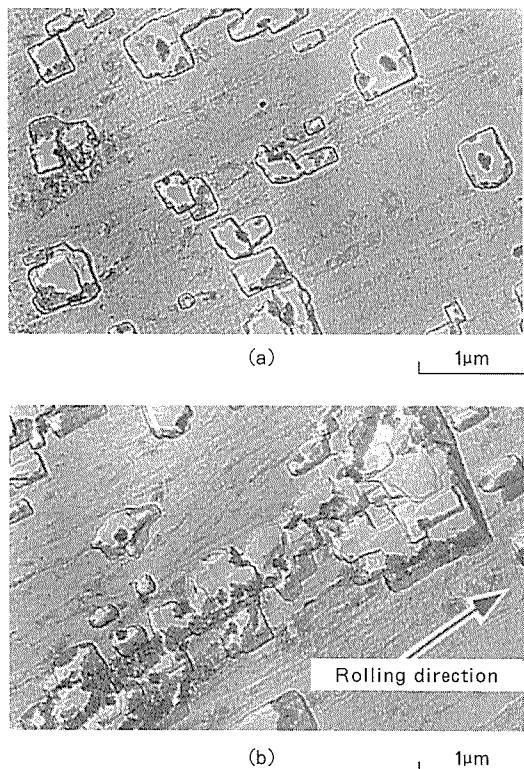


Fig. 2 TEM micrographs of pit distribution after 50ms etching<sup>9)</sup>.

- (a) : Pits around  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals
- (b) : Cluster of pits along the rolling direction

る。また、塊状の $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ は圧延条痕に沿って存在し易いことから、このような場所ではピットも圧延条痕に沿って生成する。又、マグネシウムを添加した箔では、表面皮膜中に $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 結晶が観察され、この粒子もエッチピット生成の核として作用する(Fig. 3)ことが明らかにされた。

結晶化した粒子の存在は、生成過程もしくは生成後にその周囲の表面皮膜に欠陥を作り、これがエッチピット生成の核になったとたとえられるが、J. A. Richardsonら<sup>10, 11)</sup>は、機械的に形成された酸化皮膜のヒビがピットの生成に関係すると報告している。これには皮膜に取り込まれた塩素イオンがピットの生成を支配する<sup>12)</sup>としたM.J.Pryorの反論<sup>13)</sup>とこれに対する回答<sup>14)</sup>がある。著者ら<sup>15)</sup>の実験では、焼鈍後の箔に2%までの引張り伸びを与えた場合、0.3%まではピット数が増加(Fig. 4)し静電容量も高くなつたが、それ以上ではピットの集中部ができ容量は低下(Fig. 5)した。このことは、引張りにより導入された酸化皮膜の欠陥部分でピットが生成した結果と考えられる。美浦ら<sup>16)</sup>は、アルミニウム箔表面に現れた転位がトンネルピットの起点になる(Fig. 6)と報告していることから、引張り変形させた箔の場合も転位の増殖がピットの増加につながったと考えることもできるが、化学処理でピットの生成位置が変化しており酸化皮膜の影響がより大きいと考えた。

箔表面の酸化皮膜の機械的な欠陥以外に、皮膜に取り込まれた汚れもピットの起点となる(Fig. 7)<sup>8)</sup>他、皮膜の構造も影響する。櫻井ら<sup>17)</sup>は、圧延後に4種類の条件で洗浄し焼鈍したの箔の反応性を、交流インピーダンスで評価した。Cole-Coleプロットから求めた反応抵抗( $R_p$ )と反応時定数(1/f<sub>max</sub>)はいずれも強洗浄の方が反応性が高い(Fig. 8)ことを示していた。又、ESCAで測定したO<sub>1s</sub>の結合エネルギー(Fig. 9)は、反応性の高い箔の表面皮膜には-OH基が最も多く取り込まれていたことを示しており、Al-OH結合が多いほど表面反応性が高いと推定された。

アルミニウム箔の表面の凹凸もエッチピットの生成に

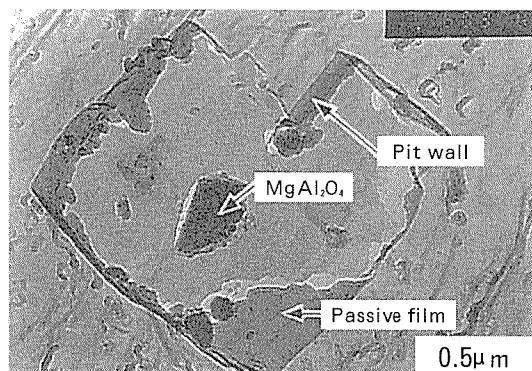


Fig. 3 TEM micrograph of pit with facet formed around  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystal<sup>9)</sup>.

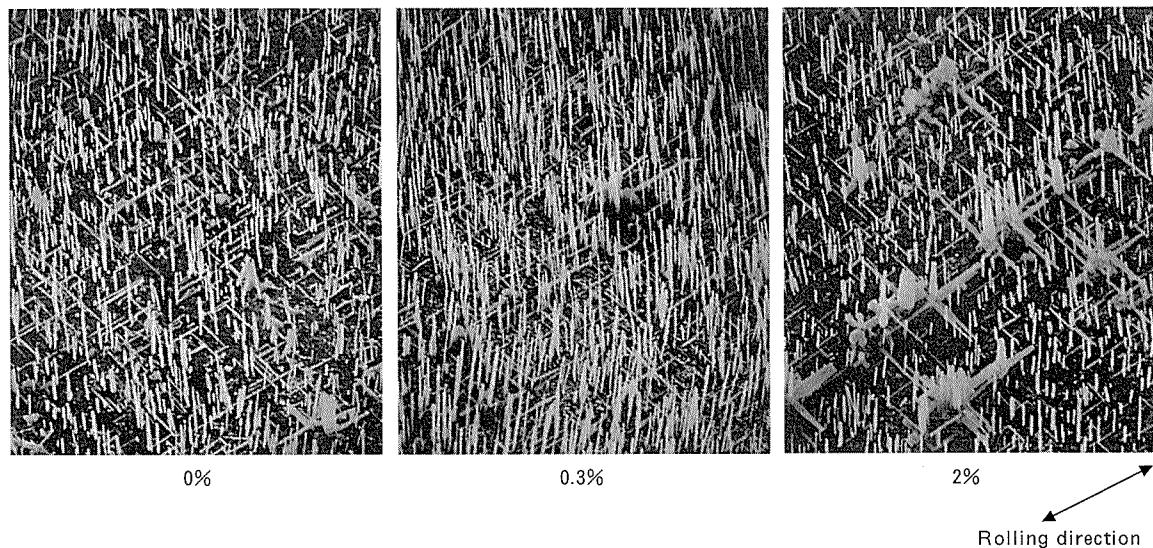


Fig. 4 Scanning electron micrographs of pits formed 5sec DC etching in 1.5N HCl solution for various strained foil<sup>15)</sup>.

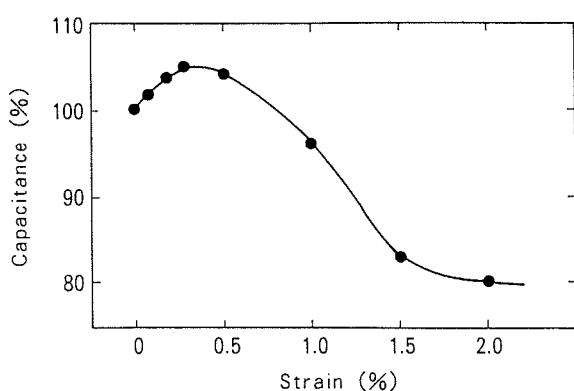


Fig. 5 Effects of strain on 350Vf capacitance after DC etching for various strained foils<sup>15)</sup>.

影響する。大澤ら<sup>19)</sup>は、塩酸-硝酸の混酸中で電解エッティングして箔表面に 10μm程度の方形ピットを作った後に塩酸中で直流エッティングした場合には、ピットは方形ピットのエッジ部から発生(Fig. 10)し、ピットの分散性の良くなつたことを報告している。

### 3. 結晶面の影響

塩素イオンを含む水溶液中で高純度アルミニウム箔をエッティングした場合に、ピットの進む方向は(100)面に垂直である<sup>19)</sup>。又、単結晶を用いた試験<sup>20)</sup>では、同一腐食減量で比較すると、静電容量は(110)面が圧延面に平行な時に最も低く、この面を離れ(100)面または(111)面に近づくにつれ大きくなつた。又、単位胞を表面から押し込んだと仮定して計算した時の表面積は、(100)面が最も大きく次いで(110)面であり、(111)面は最も小さい結果となつた。実用されているエッティングでは、ピットの大きさは単位胞に留まらない為実際と

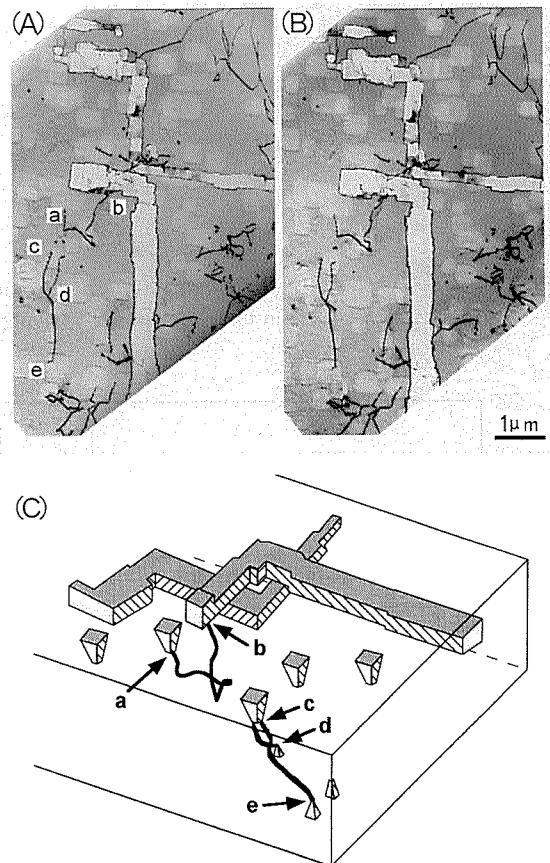


Fig. 6 Stereo pair showing dislocations and etch pits in as-annealed high purity aluminium foil<sup>16)</sup>.

は異なる評価と思われるが、電解コンデンサに用いられる高純度アルミニウム箔の場合、高い焼純温度で(100)面が圧延面に平行な箔が得られ<sup>21)</sup>、高い焼純温度ほどエッティング後の静電容量も高い<sup>22)</sup>ことから、(100)面の量と静電容量には関係があると思われる。この関係について

は新井ら<sup>23)</sup>の報告があり、(100)面以外の面が多い場合にはピットが短く満足なエッチング形態が得られない(Fig. 11)為容量も低い。従って、箔表面で(100)面占有率の高い箔を目指して組成と圧延条件の両面から検討されてきたが、村上ら<sup>24)</sup>は冷間圧延途中で部分的に再結晶させてから軽度の付加的圧延をしたのち高温で焼鈍すると立方体方位が非常に鋭く発達することを報告している。この方法については、牧野ら<sup>25)</sup>と高橋ら<sup>26)</sup>も確認し、99.0%以上の(100)面占有率を得る条件を求めているが、条件範囲が非常に狭く工業的に実施するのは困難であると言われる。

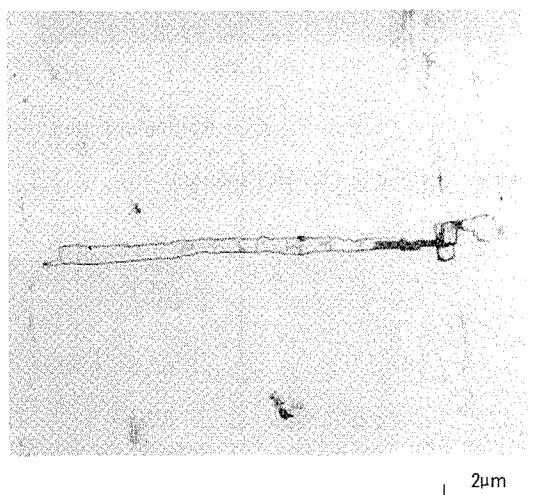


Fig. 7 TEM micrograph of tunnel and pit formed around surface contamination in the initial stage of etching<sup>8)</sup>.

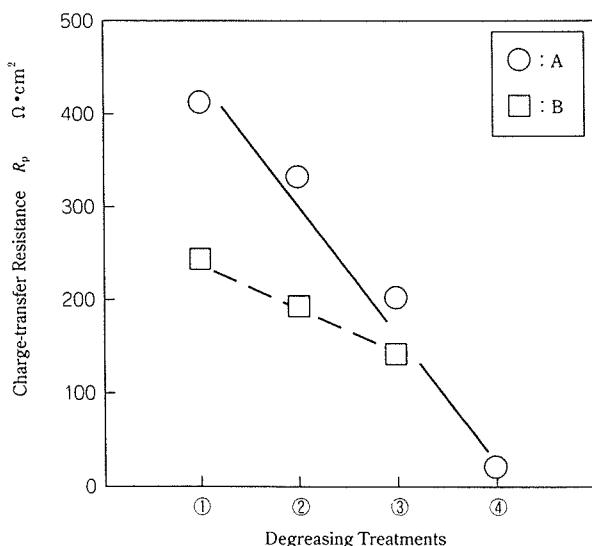


Fig. 8 Relation between  $R_p$  of Coal-Coal prots and degreasing treatment<sup>17)</sup>. Chemical compositions in mass ppm of the foils,  
A : 16Si-8Fe-34Cu-0.3Pb,  
B : 7Si-6Fe-49Cu-0.5Pb.  
① : Organic solvent    ② : Neutral cleaner  
③ : Alkaline cleaner    ④ : 5%NaOH solution

結晶面については、エッチピットの進む方向に影響してエッチング後の静電容量を支配する他に、エッチピットの生成そのものに影響することも確認されている。結晶面と NaCl 水溶液中に於ける孔食電位の関係を I. Garz ら<sup>27)</sup>と M. Yasuda ら<sup>28)</sup>が報告している他、著者ら<sup>29)</sup>も塩酸中に於ける孔食電位と結晶面の関係を報告した。1.5N 塩酸中に於ける孔食電位は、SCE 基準で(100)面が-898mV、(110)面が-906mV、(111)面が-930mV であり、(100)面が最も貴で(111)面が最も卑との結果を得た。直流エッチングの初期の電位変化にも結晶面によって差が見られた(Fig. 12)が、高電位期間( $\tau$ )の長さによって初期ピットのサイズと数が変化する<sup>30)</sup>ことが知られており、この場合も高電位期間の長い(100)面では他の面に比べピットは大きく数は少なかった(Fig. 13)。しかし、いずれの場合もピットの溶解方向は<100>方向であるためピットの形が結晶面により異なり、(100)面は一方向に溶解が進むことから平面型、(110)面は二方向で屋根型、(111)面は三

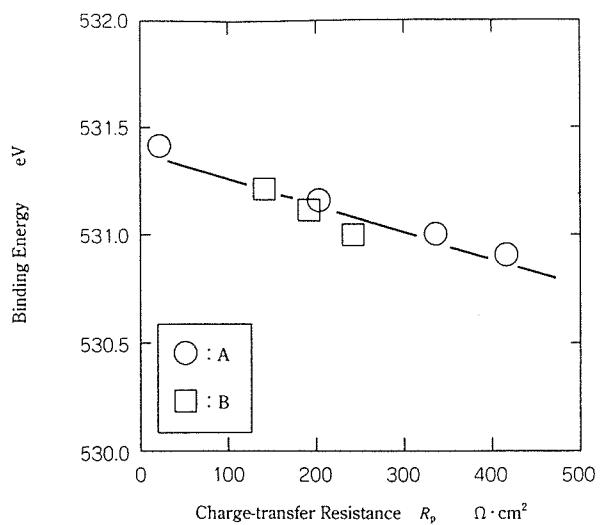


Fig. 9 Relation between  $R_p$  of Coal-Coal prots and Ols binding energy measured by ESCA for several foils shown in Fig. 8<sup>17)</sup>.

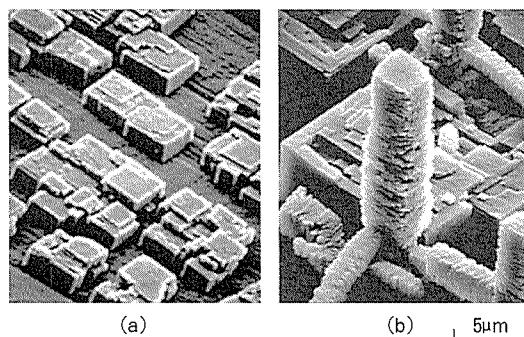


Fig. 10 SEM micrographs of resin replicas of the foil (a) : after 5C/cm<sup>2</sup> grained in HNO<sub>3</sub>-HCl solution and (b) : after grained and 5sec DC etching in HCl solution<sup>18)</sup>.

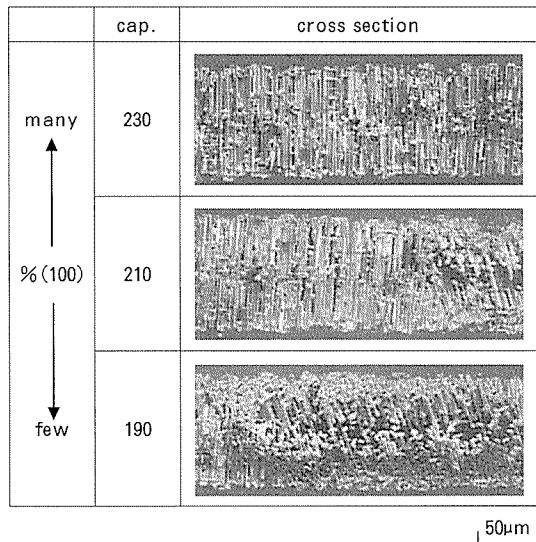


Fig. 11 Relation between the rate of (100) plains and capacitance and morphology of tunnel pits after DC etching<sup>23)</sup>.

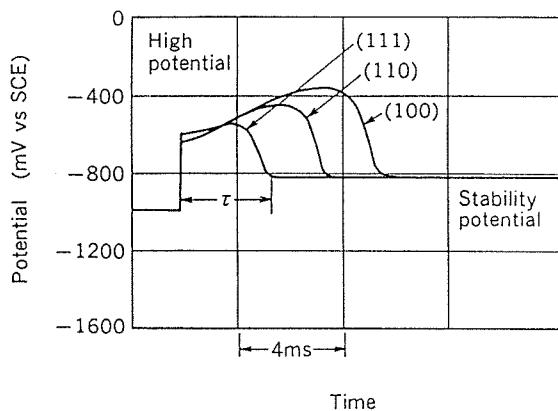


Fig. 12 Changes of electrode potential during the initial stage of galvanostatic etching in the 1.5mol/l HCl solution<sup>29)</sup>.

方向で三角屋根型であった。

#### 4. 微量不純物の影響

高純度アルミニウム箔を直流でエッチングした時に生成するピットは、数μmのループを描いて分布（Fig. 14）する特徴がある。この大きさは亜結晶粒界とほぼ同じであり、何らか関係を捨てきれない。

Cuff ら<sup>31)</sup>は、高純度アルミニウムを化学研磨した場合に1μm程度のモザイク模様が現れるのは、不純物濃度の高い部分がカソードとして作用しアルミニウムが溶解した結果と推測し、Altenpohl<sup>32)</sup>はこの場所に濃化した不純物として鉄と水素、及び可能性として銅を挙げている。菅沼ら<sup>33, 34)</sup>はモザイク模様とエッチピット生成との関係について試験し、モザイクの境界特に三重点でピットが生成（Fig. 15）し、この部分では銅濃度が高いことをAESで確認している。これについて山越ら<sup>35)</sup>

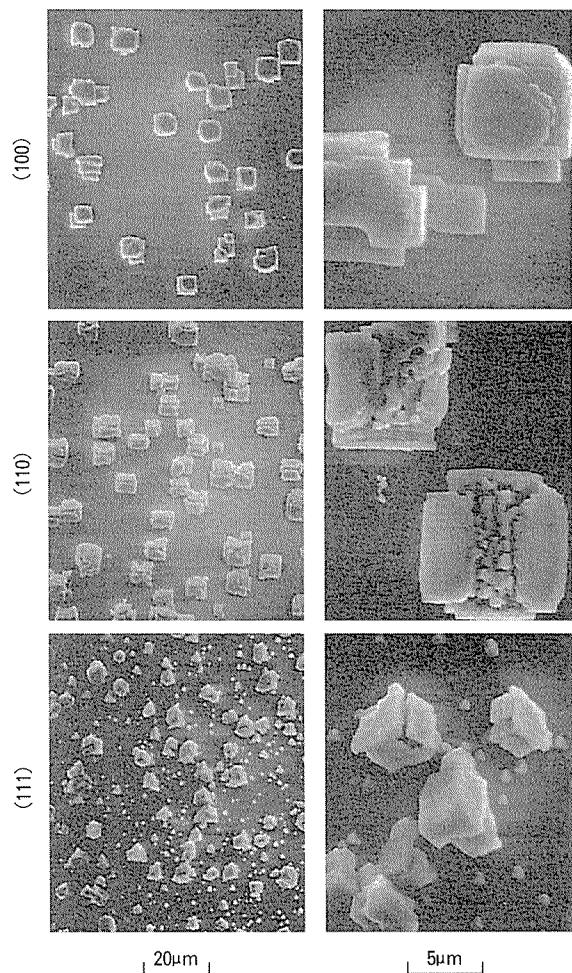


Fig. 13 SEM micrographs of resin replicas of pits formed in the 500ms potentiostatic etching in the HCl solution<sup>29)</sup>.

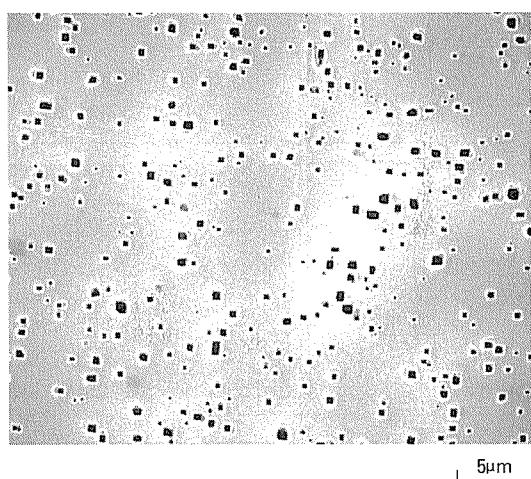


Fig. 14 Pits distribution after 30s DC etching in the HCl solution.

ば、この組織は材料中に存在するのではなく、化学研磨時に銅が表面に濃縮して形成したものであることを、SIMSを含む一連の実験結果から導いて（Fig. 16）いる。金属を加熱すると内部に含まれている不純物が結晶粒

界や表面に偏析濃縮する現象については、鉄中のリンや硫黄の挙動が高温脆性に及ぼす影響を中心に詳細に研究<sup>36)</sup>されている。高純度アルミニウム中の微量不純物に関しては、Arai ら<sup>37)</sup>が焼鈍後の箔の表面層を IMA で分析し、ビスマスと鉄は酸化皮膜と金属の界面に、ボロンとマグネシウムは酸化皮膜の外側に濃縮すると報告している。ビスマスの濃縮量は焼鈍温度によって変化し高温ほど高いが、ビスマスやボロンが表層に濃化した箔では、エッチング時に表面溶解がおこり静電容量は低下 (Fig. 17) した。この他、焼鈍時の鉛の表面層への濃縮とエッチング挙動についても調べられ、新井<sup>38)</sup>によれば、鉛は酸化皮膜と金属の界面に濃縮し、濃縮量は鉛含有量の多いほど高く (Fig. 18) なった。また、名取ら<sup>39)</sup>の試験では、鉛は箔表面に濃縮するが、その量によって静電容量が変化して高い容量の得られる適量が存在した。沖

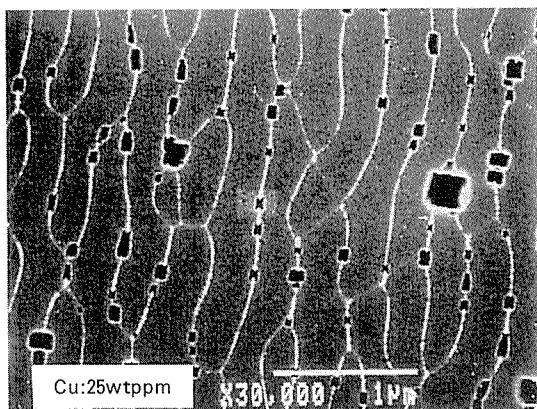


Fig. 15 SEM micrograph about the relation of the mosaic pattern and the pits distribution in the initial stage of DC etching<sup>34)</sup>.

ら<sup>39)</sup>は、高純度アルミニウム箔の孔食電位と焼鈍温度との関係を求め、高温焼鈍ほど孔食電位が卑 (Fig. 19) になり、これは表層への鉛の濃縮量が高くなっていくことによると報告している。高純度アルミニウム中の微量の鉛の挙動に関しては、藤井ら<sup>40)</sup>が SIMS の分析結果から、酸化皮膜と金属の界面に圧延方向に筋状に分布 (Fig. 20) していることを示唆する結果を報告している。また、同時に箔断面方向の二次元分布 (Fig. 21) 状態から、鉛の濃縮筋と箔表面の圧延による凹凸とは対応しないことを示している。Ashitaka ら<sup>41)</sup>は、焼鈍後の箔の表層には鉛の濃縮が見られたが銅の濃縮は認められなかった。さらに、この箔を電解研磨すると鉛の濃縮層は無くなり銅の高い層が現れたと報告している。

現在の分析装置では、エッチピットの発生点を分析することはできず、その周囲の平均的な成分を分析してい

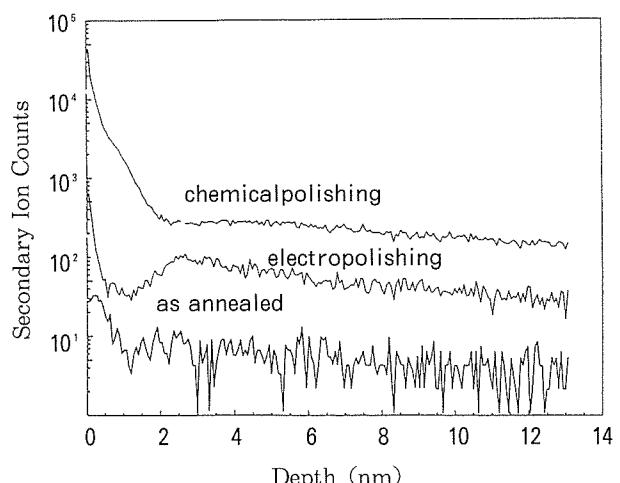


Fig. 16 Cu depth profiles measured by SIMS for various stage of the foils<sup>35)</sup>.

Material	7Fe-7Si-41Cu-2Bi 1.60FV/m <sup>2</sup>	9Fe-9Si-40Cu-3B 1.97FV/m <sup>2</sup>	8Fe-9Si-41Cu 2.50FV/m <sup>2</sup>
Surface			
cross-section			

Fig. 17 SEM micrographs of surface and cross section after 630s etching<sup>37)</sup>.

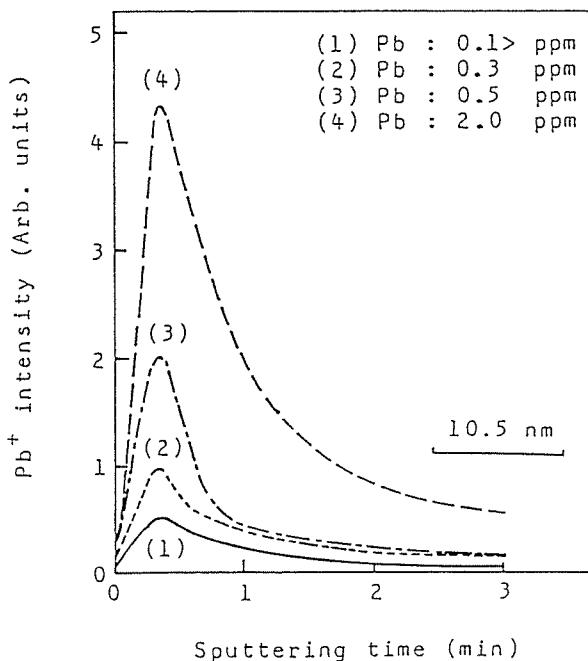


Fig. 18 Pb depth profiles measured by SIMS for various Pb content foils after annealing at 823K for 1h<sup>38)</sup>.

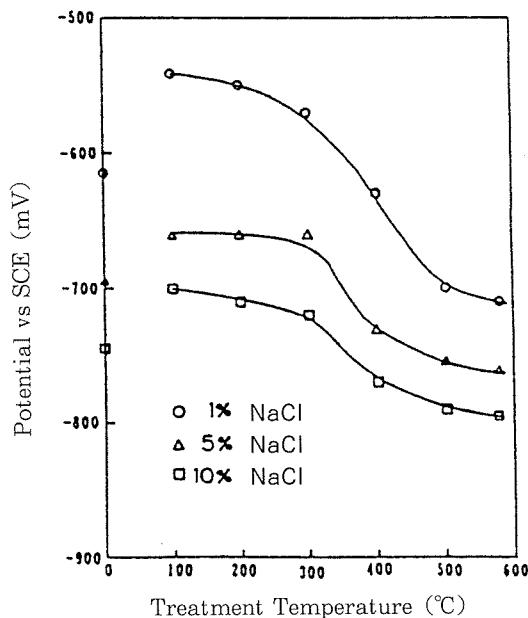


Fig. 19 Relation between annealing temperature and pitting potential measured in NaCl solution<sup>39)</sup>.

ることから、分析装置の進歩と共に表層の不純物とピットの発生との関係がより明らかにされていくものと思われる。

## 5. おわりに

電解コンデンサ用の高純度アルミニウム箔の表面状態、金属組織及び不純物とエッチピットの発生挙動に関する

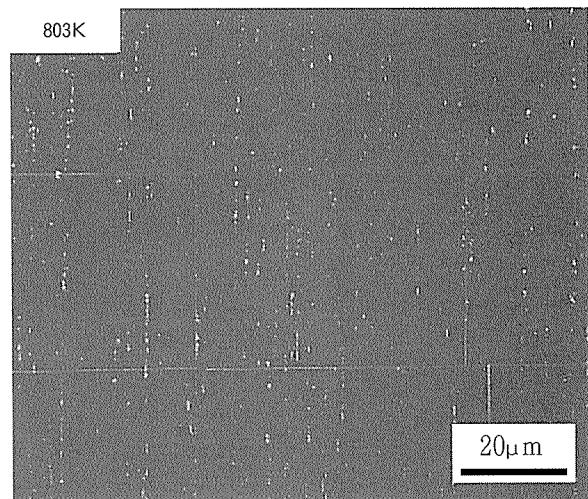


Fig. 20 Pb two-dimensional profile measured by SEM/BEI for the 0.1%Pb contained foil after annealing at 803K for 6h<sup>41)</sup>.

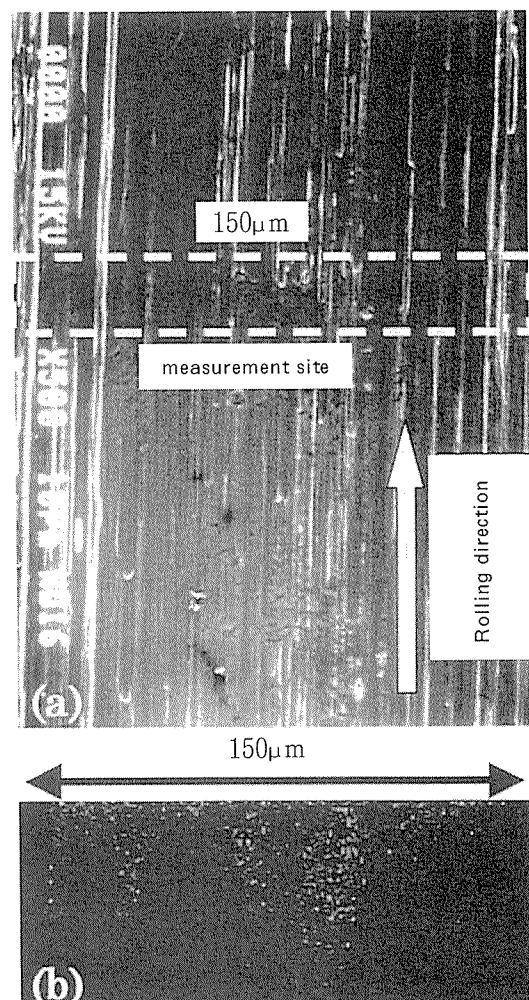


Fig. 21 Pb two-dimensional depth profile measured by SIMS for the 0.5ppm Pb contained foil after annealing at 823K<sup>41)</sup>.

研究報告を紹介した。

アルミニウム箔には表面に酸化皮膜が存在し、この弱点からピットが生成することは想像に難くないが、弱点をもたらす要因には機械的、化学的、金属組織的なものがあることは本報告で述べたとおりである。実用上のエッチングでは、これらが単独では無く複雑に組み合わされた条件下でピットが生成しているものと思われるが、ピットの生成位置を自由に制御する技術は確立されていないのが現状である。従って、高圧用の箔の直流エッチング後の静電容量は、ピットの分布状態と長さ及び太さが理想的な状態と比較すると、現時点では 55%程度<sup>42)</sup>であり、静電容量を大きくできる余地が残されている。今後とも、理想状態に近いエッチャビリティを得て高い静電容量の箔を得るためにも、エッチングの方法と共に材料の研究も続けられていかねばならない。

#### 参考文献

- 1) 1998 年日本電子機械工業会生産統計資料
- 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)，159.
- 3) 神崎信義：アルミニウム，2 (1995)，130.
- 4) 佐伯俊一：アルミプロダクト，No.11，(1991)，2.
- 5) 潮田豊治：アルミニウムハンドブック，朝倉書店，(1963)，487.
- 6) 山口謙四郎：軽金属学会第 25 回シンポジウム，(1984)，42.
- 7) M. J. Dignam : J. Electrochem.Soc., 109 (1962), 184.
- 8) 新井浩三：電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング挙動に関する研究（学位論文），(1985)，130, 146.
- 9) 大澤伸夫，福岡 潔：表面技術，50 (1999)，643.
- 10) J. A. Richardson, G. C. Wood : Corros. Sci., 10 (1970), 313.
- 11) M. F. Abd Rabbo, G. C. Wood, J. A. Richardson : ibid., 14 (1974), 645.
- 12) M. A. Heine, D. S. Keir, M. J. Pryor : J. Electrochem.Soc., 112 (1965), 24.
- 13) M. J. Pryor : Corros. Sci., 11 (1971), 463.
- 14) J. A. Richardson, G. C. Wood : ibid., 11 (1971), 953.
- 15) 福岡 潔，大澤伸夫：本誌，36 (1995)，133.
- 16) 大田和広，川井正彦，美浦康宏：軽金属学会第 97 回秋季大会講演概要集，(1999)，111.
- 17) 櫻井 強，星野晃三，佐藤文博：神戸製鋼技報，48-3 (1998)，9.
- 18) 大澤伸夫，福岡 潔：表面技術，投稿中
- 19) C. Edeleanu : J. Inst.Metals., 89 (1960-61), 90.
- 20) 中村雄造，西坂 基：日本金属学会誌，19 (1955), 539.
- 21) 辺見善三，永井 武：同上，31 (1967), 329.
- 22) 木村 亭，岩尾 修，川井正彦：電解蓄電器評論，25-3 (1971), 28.
- 23) 新井浩三，鈴木崇生：軽金属，31 (1981), 675.
- 24) 村上 雄，グエン・コン・ダン，高橋恒夫：同上，28 (1978), 267.
- 25) 牧野英司，竹田浩治，矢島宇生，佐藤敏一，菅沼栄一：金属表面技術，39 (1988), 446.
- 26) 高橋正弘，牛野俊一，狩野俊行，高橋 徹，平澤宏章：電解蓄電器評論，49-2 (1998), 183.
- 27) I. Garz, W. Schatt : Z. Physik. Chem., 240 (1969), 371.
- 28) M. Yasuda, F. Weinberg, D. Tromas : J. Electrochem.Soc., 137 (1990), 3708.
- 29) 福岡 潔，大澤伸夫：本誌，35 (1994)，90.
- 30) 大澤伸夫，福岡 潔，田部善一：本誌，33 (1992), 166.
- 31) F. B. Cuff, N. J. Grant : J. Inst. Metals., 87 (1958-59), 248.
- 32) D. Altenpohl : Z. Metallkde., 49 (1958), 331.
- 33) 菅沼栄一，丹野祐司，伊藤 武，中野正博：山形県工業技術センター報告，No.26 (1994), 1.
- 34) 菅沼栄一：第 15 回 ARS コンファレンス，(1998), 28.
- 35) 山越哲弥，清水 遼：電解蓄電器評論，49-2 (1998), 168.
- 36) 吉原一絃，倉橋正保，新居和嘉：日本金属学会誌，43 (1979), 409.
- 37) K. Arai, T. Suzuki, T. Atsumi : J. Electrochem.Soc., 132 (1985), 1667.
- 38) 名取敏雄，細田昌孝，石井由美子：電解蓄電器評論，47-2 (1997), 48.
- 39) 沖 猛雄，興戸正純，市野良一，竹内宏充：軽金属学会第 80 回春期大会講演概要集，(1991), 123.
- 40) 藤井一男，清水 遼：1999 年 12 月 9 日電解蓄電器研究会資料。
- 41) Z. Ashitaka, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood, K. Shimizu : J. Electrochem.Soc., 146 (1999), 1380.
- 42) 小島浩一：第 12 回 ARS コンファレンス，(1995), 6.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-466)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 93-98

技術資料

## 粒子分散型アルミニウム合金複合材料の開発

渋江和久 大久保喜正

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 93-98

## Development of Particulate Reinforced Aluminium Composites via Powder Extrusion

Kazuhisa Shibue and Yoshimasa Ohkubo

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# 粒子分散型アルミニウム合金複合材料の開発\*

渋江和久\*\* 大久保喜正\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 93-98

## Development of Particulate Reinforced Aluminium Composites via Powder Extrusion

Kazuhisa Shibue and Yoshimasa Ohkubo

The fabrication processes and properties of particulate reinforced aluminium matrix composites are reviewed. Mainly the process via powder extrusion has been developed in our company because of its attractive features including; (1)composition of the matrix and the type of reinforced particle is not limited, (2)uniform dispersion of particle can be easily achieved, (3)excellent mechanical properties can be obtained. We have successfully developed Al-Si-Fe-Zr-Cu-Mg/SiC composite for high-performance engine piston which combines the wear resistance and high-temperature mechanical properties. Si was added in order to enhance the wear resistance and lower the coefficient of thermal expansion. Fe and Zr was effective to increase the strength at the elevated temperatures. Moreover, SiC particles was most effective to enhance the wear resistance. The developed composite are applied as a piston for the snowmobile.

### 1. はじめに

金属基複合材料 (Metal Matrix Composites ; MMC) では、金属相に、高弾性・耐摩耗性等に優れる強化相を複合することにより、金属単体で得られない特性を有することが期待され研究・開発が進められている。アルミニウム合金は低密度・高強度であることから、MMC のマトリックスとして選択されることが多く、アルミニウム合金基複合材料として広く研究開発されている。また、複合される強化相に関しては、通常、セラミックス系が使用され、その形態は連続纖維、短纖維、粒子などがある。連続纖維を用いた複合材料は纖維方向に優れた強度特性を示すものの、纖維自身が高価でありかつ高度な製造技術を必要とするため、高コストとなっている。短纖維を用いたものでは、単纖維のプリフォームを作製し、それにアルミニウム合金溶湯を含浸させたものが工業化されているが、いずれも広範囲に実用されていない。一方、粒子は炭化物、酸化物、窒化物、ホウ化物あるいはこれらの複合体など数多く存在し、しかも安価であるこ

とが多く強化相として選択範囲が広い。これらのことより、近年、粒子分散アルミニウム基複合材料が広く研究・開発されている。

当社では、粉末冶金法を用いた粒子分散アルミニウム基複合材料を研究・開発している。粉末冶金では、マトリックスとして急冷凝固アルミニウム合金が利用でき、さらに強化粒子の添加量・種類の制約が少ないとなどの特徴があり、用途に応じた複合材料を開発することができる。本法により自動車エンジン向けピストンや自転車用リムへの実用をはじめ、鉄道車両用ブレーキなどへの実用化研究を進めている。本稿では、この粒子分散アルミニウム合金基複合材料についての開発状況について紹介する。

### 2. プロセス

粒子分散アルミニウム基複合材料によく利用される強化粒子の物理的性質を Table 1 に示す。いずれも、アルミニウムに比較して、弾性率が高く、線膨張係数が低く、硬さが高いなどの特徴を有する。添加粒子は、要求特性、製造法、経済性などを考慮して選択される。分散アルミニウム基複合材料の製造法は Fig. 1 に示すように 3 種に

\* 日本材料学会高温強度部門委員会第48期第1回高温強度部門委員会に主要部を発表

\*\* 研究開発センター 第一部

Table 1 Comparison of physical properties of ceramics materials utilized for aluminium alloy matrix composites.

material	Young's modulus /GPa	thermal conductivity /Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	coefficient of thermal expansion/K <sup>-1</sup>	density/kg·m <sup>-3</sup>
SiC	400	120	3.4×10 <sup>-6</sup>	3200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	379	30	7.0×10 <sup>-6</sup>	3980
AIN	345	150	3.3×10 <sup>-6</sup>	3260
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	207	28	1.5×10 <sup>-6</sup>	3180
A6061	70	171	23.4×10 <sup>-6</sup>	2680

- (1) cast            (2) powder            (3) spray forming  
metallurgy
- compcasting      • extrusion      • osprey
  - in-situ            • hot pressing    • metalizing
  - squeeze cast     • forging

Fig. 1 Fabrication processes of aluminium alloy matrix composites reinforced by particulates.

大別される。①鋳造技術を利用するもの、②粉末冶金技術を利用するもの、③スプレイフォーミング技術を利用するものである。このうち、鋳造法は最も経済的に製造できる方法であるが、アルミニウム溶湯と添加粒子が反応し界面強度が低下することがあり、マトリックスの合金系や添加粒子の組み合わせに制約を受けることがある。鋳造法では、セラミックス粒子をアルミニウム溶湯へ攪拌しながら添加し、均一に分散した後、これを鋳込み製品としたり、ビレット状に鋳造し押出などの二次加工を施した後、製品となる。この方法は粒子の添加以外、従来のアルミニウム合金の鋳造工程であるため、既存設備がそのまま利用でき大規模生産と低コスト化がはかりやすい。

Fig. 2 に粉末冶金法による粒子分散アルミニウム合金基複合材料の製造プロセス例を示す。アルミニウム合金粉末とセラミックス粒子とを所定量混合し、その後この混合粉末を圧粉し緻密化と塑性及び機械加工による形状付与を行う。粉末冶金法では固相状態で製造されるため、マトリックスと粒子との反応はほとんど生じない。また、急冷凝固により、耐熱性・剛性などを高めた高性能アルミニウム合金をマトリックスとして利用できる。さらに、押出により塑性加工を付与することにより、粒子を一層分散することができる。

スプレイフォーミングとは金属液滴を半溶融状態でサブストレート上に堆積させて、急冷凝固プリフォームを得るものである。スプレイフォーミングを利用した複合材の製造方法としては、添加法と反応法の二種類が提案されている。前者はスプレイ中に粒子を同時に添加、堆積させるものである。この方法でアルミニウム合金に

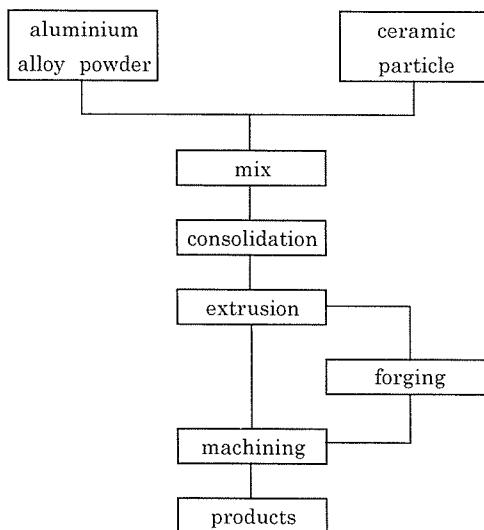


Fig. 2 Fabrication process of powder extrusion.

10~20%のSiCあるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した複合材が報告されている<sup>1,2)</sup>。後者はスプレイ中あるいは堆積直後に、液一ガス、液一液あるいは液一固反応を利用して、粒子分散を行うものである。例えば、Fe-2%Al合金を酸素を5-12%含む窒素ガスでスプレイしAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を分散したFeプリフォームができることが報告されている<sup>3)</sup>。アルミニウム合金については、この方法での製造は報告されておらず、今後の発展が期待される。

### 3. 特 性

複合材料では2種またはそれ以上の素材を組合わせることで、マトリックスよりも優れた特性が得られる。複合材料の特性を得る基礎となるものに、いわゆる複合則(Rule of Mixture ; ROM)

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

P<sub>c</sub> : 複合材料の物性

P<sub>m</sub> : マトリックスの物性

P<sub>r</sub> : 強化相の物性

V<sub>m</sub> : マトリックスの体積率

V<sub>r</sub> : 強化相の体積率

がある(以下、添字c,m,rはそれぞれ複合材料、マトリックス、強化相を示す)。一方性の連続繊維を用いた複合材料では弾性率をはじめ多くの物性がROMで表せるが、粒子分散複合材料の場合、物性は必ずしもROMで表せない。以下に粒子分散アルミニウム基複合材料の物理的及び機械的性質について述べる。

#### 3. 1 物理的性質

##### 3. 1. 1 密度及び熱容量

密度及び熱容量についてはほぼ正確にROMが成立し、例えば、密度( $\rho$ )では(1)のPを $\rho$ に置換えると、

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

で表される。

### 3.1.2 線膨張係数

線膨張係数については弾性力学を基礎に多くの理論的計算が試みられてきた。例えば、Turner<sup>4)</sup>は粒子を球形として温度変化があったときに粒子とマトリックスの熱膨張差から粒子の周りに等方的な応力が発生するとして、複合材の線膨張係数 $\alpha_c$ を

$$\alpha_c = (\alpha_m V_m K_m + \alpha_r V_r K_r) / (V_m K_m + V_r K_r) \quad (3)$$

で表されると提案している。ここで、 $K$ は体積弾性率である。また、Kerner<sup>5)</sup>は粒子とマトリックスとの間のせん断応力を考慮にいれて

$$\begin{aligned} \alpha_c &= \alpha_m - V_r (\alpha_m - \alpha_r) \times \{K_m (3K_r + 4G_m)^2 + \\ &(K_r - K_m)(16G_m^2 + 12G_m K_r)\} / \{(4G_m + 3K_r) \\ &(4V_r G_m (K_r - K_m) + 3K_r K_m + 4G_m K_m)\} \end{aligned} \quad (4)$$

と表した。ここで、 $G$ はせん断弾性率である。

Fig.3に6061合金をマトリックスとしてSiC、AlN、Si粒子を複合化したときの実測された線膨張係数を(3)、(4)式とともに示す(計算ではSiNの物性値を用いているが、SiCやSiでもほとんど同様の線である)。いずれの粒子においても体積率の増加とともに線膨張係数は減少することがわかる。実測値と計算値とを比較すると、実測値はROMよりも低く、(3)式と(4)式との計算値の間に位置している。これより複合材の線膨張係数は粒子の種類と体積率から(3)式あるいは(4)式を用いてある程度推測できる。

### 3.1.3 热伝導率

热伝導率( $\kappa$ )について多くの計算式が報告されている。そのうち、Rayleigh-Maxwell<sup>6)</sup>の式は

$$\begin{aligned} \kappa_c &= \kappa_m \{1 + 2V_r(1 - \kappa_m/\kappa_r)/(2\kappa_m/\kappa_r + 1)\} / \\ &\{1 - V_r(1 - \kappa_m/\kappa_r)/(2\kappa_m/\kappa_r + 1)\} \end{aligned} \quad (5)$$

で表わされ、粒子の体積率が小さいとき対応がよいとされている。Fig.4に(5)式から計算される6061/SiC<sub>p</sub>複合材の热伝導率を示す。粒子体積率が小さい場合、(5)式はROMとあまり差はない、ROMを用いて計算してもよいと考える。

### 3.2 機械的性質

#### 3.2.1 弹性率

複合材料が有する優れた性質のひとつに高弾性率があり、弾性率について多くの報告がなされている。HalpinとTsai<sup>7)</sup>とは不連続繊維において

$$\begin{aligned} E_c &= E_m (1 + 2S_q V_r) / (1 - q V_r) \\ q &= (E_r/E_m - 1) / (E_r/E_m + 2S) \end{aligned} \quad (6)$$

$S$ :粒子のアスペクト比(長さ/直径)

を提案している。なお、粒子の場合、 $S=1\sim1.5$ の値が使用される。

式(6)において、 $S\rightarrow\infty$ とすればROMとなる。他に球状粒子を仮定したHashinとShtrikman<sup>8)</sup>による

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

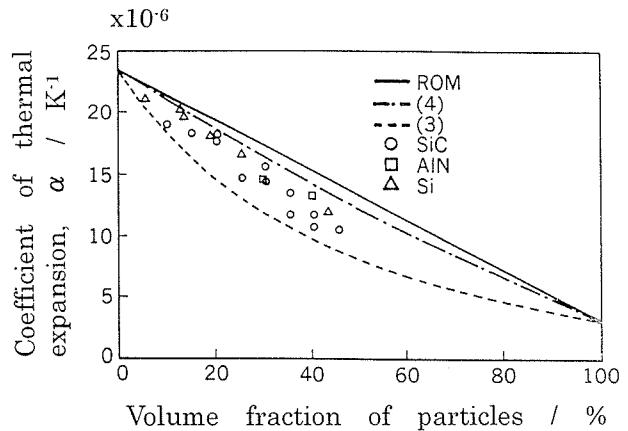


Fig. 3 Relationship between coefficient of thermal expansion and volume fraction of particulate in aluminium matrix composites.

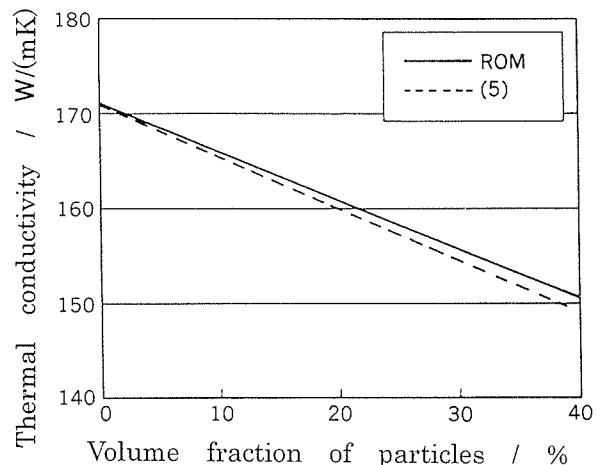


Fig. 4 Relationship between thermal conductivity and volume fraction of particulate in aluminium matrix composites.

もある。

Fig.5に6061にSiC粒子を複合化した時の実測した縦弾性率と体積率の関係を(6)及び(7)式からの計算値とをあわせて示す。体積率の増加とともに弾性率は大幅に増加している。(6)及び(7)式は実測値とかなりよい対応があり弾性率の推測に役立つと言える。

ところで、複合材料に変形を加えた場合、ひずみの大きさに伴って弾性率が低下する減少が見出されている<sup>9,10)</sup>。これは、変形中に粒子が破壊し、そこがボイドとなり粒子が弾性率の増加に寄与しなくなるためである。変形中の粒子破壊は多くの研究で確認されており、例えば、引き抜き加工された複合材は予測値よりも弾性率が小さくなることがある<sup>11)</sup>。

#### 3.2.2 強度

粒子分散アルミニウム合金複合材料の強度を複合則等で予測することは困難である。アルミニウム合金はひずみ硬化、析出硬化、結晶粒微細化による強化等種々の因子により強化される。粒子添加にともない、マトリック

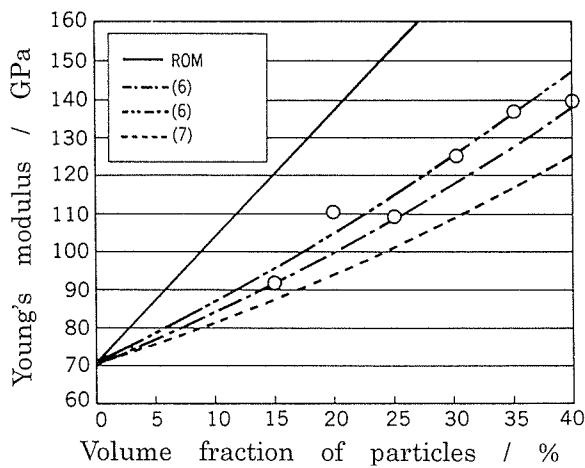


Fig. 5 Relationship between Young's modulus and volume fraction of particulate in aluminium matrix composites.

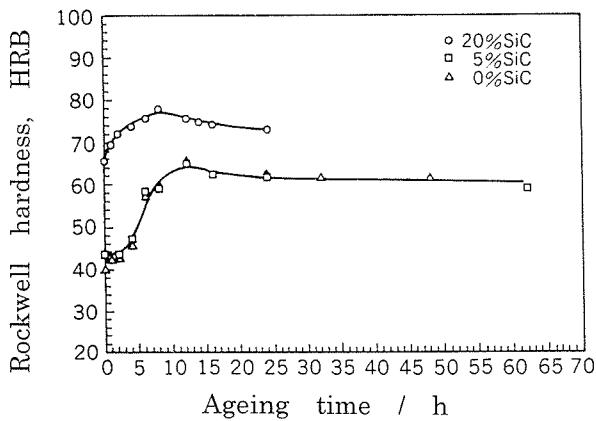


Fig. 6 Ageing properties of aluminium alloy matrix composites.

スの結晶粒径が変化したり、転位密度が変化するが、それらを定量的に理解することは困難である。粒子を複合化することによってマトリックスの時効挙動が変化することがある。Fig. 6 に示すように時効が促進されてピーク硬さが短時間側へシフトすることがしばしば報告されている<sup>12)</sup>。これは、マトリックスと粒子の熱膨張差に基づき焼入れ時の転位密度が増加することにともない溶質の拡散が促進されること、転位上への不均質析出が増加すること、粒子との界面が析出物の不均質核サイトとなったりすること、粒子とマトリックスが反応しマトリックスの化学組成が変化することによると考えられている<sup>13, 14)</sup>。さらに、粉末法で作製した6000系/SiC複合材ではマトリックス粉末の粒界が析出サイトとなり焼きいれ感受性が高まることが見出されている<sup>15)</sup>。

### 3. 2. 3 耐摩耗性

粒子分散アルミニウム複合材料は耐摩耗性に優れており、その特性を利用した用途開発が活発になされている。Fig. 7 に粒径 10 μm の SiC 粒子を 0~5 wt% 添加した複合材料のピンーディスク式摩耗試験の結果である（ピンに

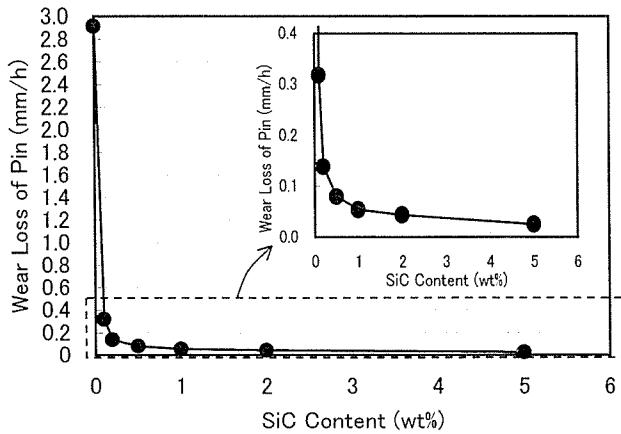


Fig. 7 Relationship between wear property and the volume fraction of particulate of aluminium alloy matrix composites.

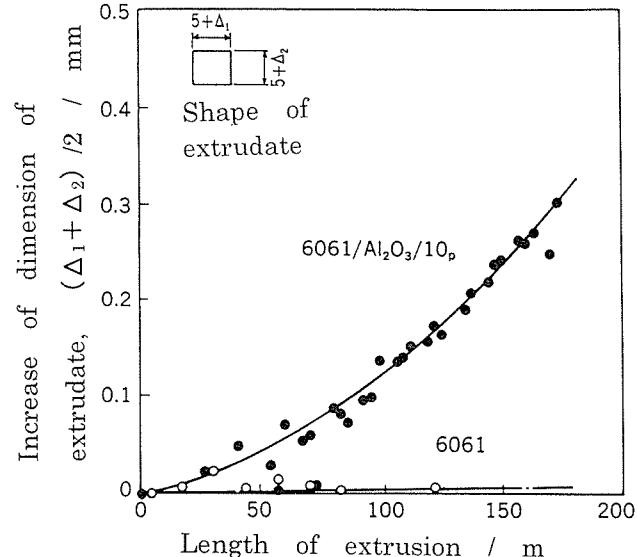


Fig. 8 Wear of the die during extrusion for aluminium alloy matrix composite.

複合材を供試)。潤滑条件下の場合、SiCをわずかに添加しただけで、摩耗量は著しく減少している。一方、相手材の摩耗量はマトリックス材(0%SiC)の値と比較して増加している。また、添加量が増加するにつれて耐摩耗性が向上することが報告されている<sup>16)</sup>。なお、複合材を摺動部品として適用する場合、複合材自身の摩耗のみならず、相手材への攻撃性を考慮して、マトリックスや粒子の種類・量・大きさを選択する必要がある。

このように複合材料は耐摩耗性に優れているが、このため複合材を加工する場合、工具摩耗が著しいことが知られている。例えば、Fig. 8 に押出加工時に工具(押出ダイス)摩耗例を示す<sup>17)</sup>。6061系複合材料のダイス摩耗はマトリックスと比較して数十倍であり、複合材の製造コストを上昇させる一因となっている。同様に切削性も著しく低下する。これらの加工性は粒子の添加量とともに低下する。複合材料を実用化するさい、加工性を考

慮してできるだけ粒子の添加量を低減することも重要である。

#### 4. 用途例

粒子分散アルミニウム合金基複合材料は耐摩耗性に優れ、低密度、高弾性、低熱膨張などの特性をいかして、

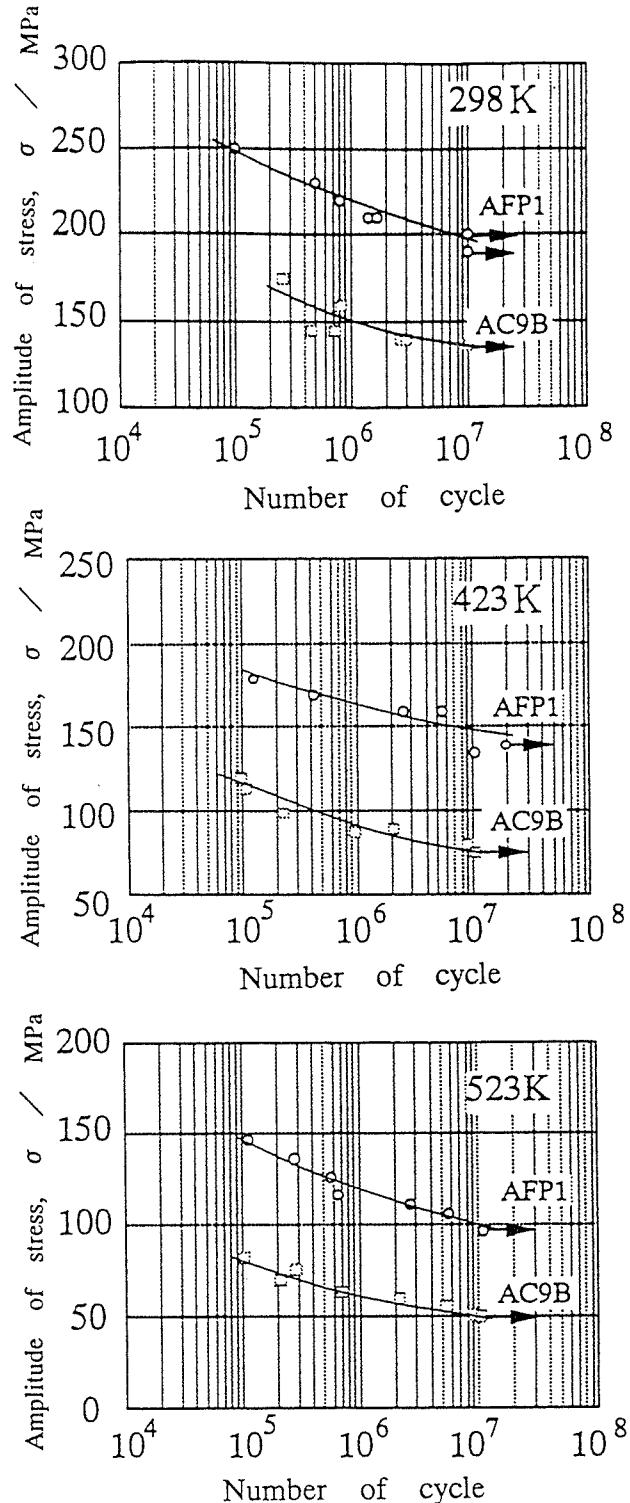


Fig. 9 Comparison of fatigue property between AFP1 composite and aluminium alloy (AC9B).

軽量化が要求される摺動部品などに適用されてきている。自動車関連では、ピストン・シリンドライナー・バルブスプリングリテーナなどのエンジン部品やブレーキへ検討あるいは適用されている。

##### 4.1 ピストン

自動車用エンジンの高出力化、排ガス対策などによりピストンにかかる温度は高くなってきており、ピストン材料にも一層の高温強度が求められている。ピストン材料には、高温強度の他、耐摩耗性が要求される。当社ではヤマハ発動機殿と共同で粉末押出法を用いた粒子分散型アルミ合金複合材料の開発を行い量産車へ実用した。開発材料は、Siを主添加元素とし耐摩耗性、低熱膨張を付与するとともに、Fe、Zr添加により耐熱性が向上されている。さらに、SiC粒子添加により耐摩耗性が向上されている。Fig. 9に開発合金（AFP1）の疲労特性を現行鋳造ピストン合金（AC9B）と比較して示す<sup>18)</sup>。常温から523Kまでの温度域において、開発合金の疲労特性が優れている。これは、開発合金中に含まれる微細なAl-Fe系金属間化合物によるものとみられる。さらに、開発合金では、主添加元素であるSiがAC9Bと比較して微細に分散しており、Si粒子近傍での応力集中が軽減され疲労クラックの発生が起りにくくなっているものと考えられる。Fig. 10に耐摩耗特性を示す<sup>18)</sup>。試験方法はフレッチング摩耗試験でなされたものである。開発合金はAC9Bに比べて、耐摩耗性が優れていることがあきらかである。これは、Al-Fe系金属間化合物の微細分散によるマトリックスの高温強度の向上と、SiC粒子添加による耐摩耗性の向上によるものとみられる。本開発合金は、熱間鍛造条件が制御された鍛造（制御鍛造）によりピストンに形状付与される。Fig. 11に開発ピストンのエンジン限界性能で連続運転を行った場合のピストン天井部のへこみ量と運転時間の関係を示す<sup>18)</sup>。鋳造ピストン（AC9B）に比較して、開発ピストンは天井へこみ量が小さく、優れた耐久性を示している。これより、レース用ピストンではエンジン出力を10%

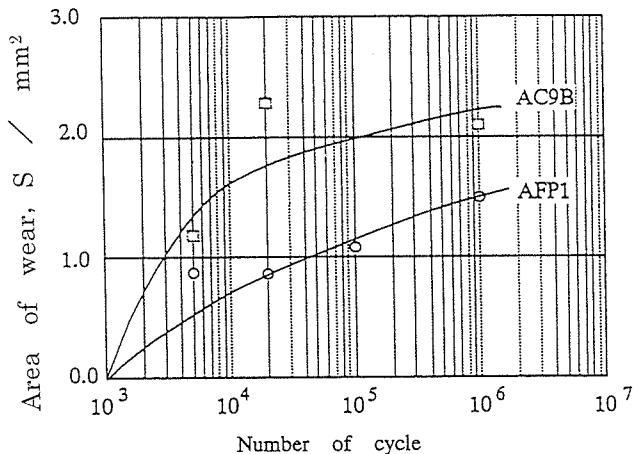


Fig. 10 Relationship between the wear scar area and the number of load cycle at 523K.

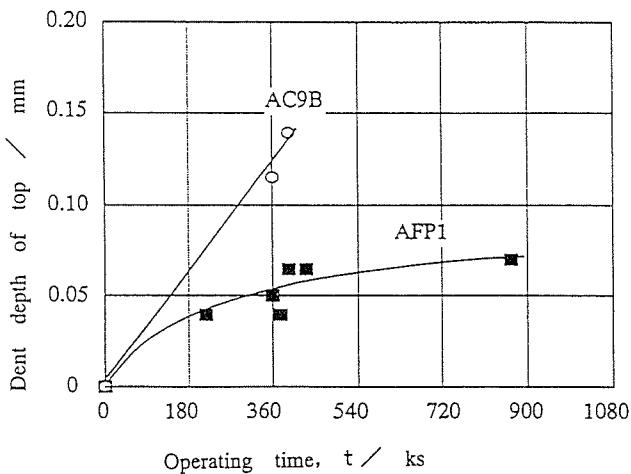


Fig. 11 Relationship between the dent depth of the top of piston and the operating time of the engine.

向上しつつ、ピストン単体重量を20%軽量化している。さらに、本開発合金は市販スノーモービル向2サイクルエンジン用ピストンに適用されている(Fig. 12)<sup>18)</sup>。

このような高性能ピストンの採用により、市販車エンジンでは燃費の向上、振動・騒音の低減、ハイドロカーボンの低減など地球環境対応型のエンジンにおける設計自由度を拡大するものと期待されている。

#### 4.2 ブレーキ

鉄道車両の高速化には車両の軽量化、特にばね下重量の軽減が不可欠である。ばね下部品のひとつであるブレーキディスクの軽量化が注目されている<sup>19)</sup>。この軽量化には現行の鉄系材料をアルミニウム系材料へ変更することが有効であるが、通常のアルミニウム合金では耐摩耗性が不十分であるため、硬質粒子を添加した複合材料が候補材に挙げられている。Al-8wt%Si系合金に10wt%SiCを添加した複合材料を用いて、ブレーキ耐久試験が実施され、試験前後のディスクの摩耗による重量変化が微量であり、またき裂の発生や顕著な変形もなく、実用性の目処が得られている。

### 5. まとめ

金属基複合材料の材料・製造技術の研究、開発が長年なされてきているが、今のところ、その市場は拡大していない。その中で、粒子分散アルミニウム合金基複合材料は連続繊維やウイスカーを用いた複合材よりも安価であることや特性に異方性がなく部品の設計が容易であることなどの特徴を持ち、広範囲な実用化が期待される。現在、自動車部品などの用途に対しての実用化をめざした開発がなされており、近い将来、本材が一般構造材料となるかあるいは特殊な材料のまま終わるのかが判断さ

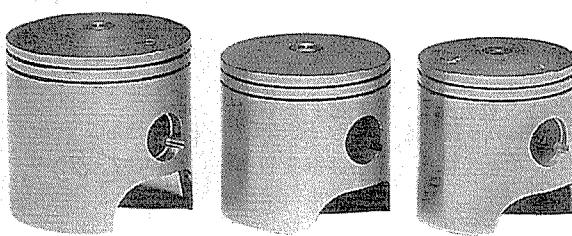


Fig. 12 Appearance of the forged pistons of aluminium alloy matrix composite.

れよう。成功への拍車をかけるため性能の向上、低コスト化は必須であろう。粉末冶金法は性能面で向上する余地が大きく、有望な製造法と考える。さらに、複合材料のリサイクル技術を確立し、地球環境を配慮した材料とすることも重要となろう。

#### 参考文献

- 1) Osprey Metals : UK Pat. 1379261 (1975).
- 2) Osprey Metals : UK Pat. 1472939 (1977).
- 3) K. Ranganathan, A. Lawley and D. Apelian : Proceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress, ed. by Y. Bando and K. Kosuge, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993), 836.
- 4) P. S. Turner : J. Res. NBS, 37 (1946), 239.
- 5) E. H. Kerner : Proc. Phys. Soc., 68B (1956), 808.
- 6) Load Rayleigh : Phil. Mag., 34 (1892), 481.
- 7) J. C. Halpin : Primer on Composite Materials : Analysis, Technomic Publ., (1984), 130.
- 8) M. Jeong, D. K. Hsu, R. E. Shannon and P. K. Liaw : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 799.
- 9) D. J. Lloyd, P. L. Morris and E. Nehme : Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, ed. by J. Masounave and F. G. Hamel, ASM International, (1990), 209.
- 10) D. L. Lloyd : Acta Metall. Mater., 39 (1991), 59.
- 11) 横野治道 : 第2回強度評価セミナー(アルミニウム合金の強度設計と破壊特性), 軽金属学会, (1994), 38.
- 12) M. Vedani, E. Gariboldi, G. Silva and C. Di. Gregorio : Mater. Sci. Tech., 10 (1994), 132.
- 13) W. S. Miller P. K. Liaw and M.N.Gungor, TMS, (1990), 517.
- 14) H. Ribes and M. Suery : Scr. Metall., 23 (1989), 705.
- 15) 谷 真一, 大久保喜正, 渋江和久 : 軽金属学会第85回秋期大会講演概要, (1993), 21.
- 16) 大久保喜正, 佐野秀男, 犬丸 晋 : 本誌, 32 (1991), 102.
- 17) 大久保喜正, 渋江和久 : 本誌, 35 (1994), 185.
- 18) 山縣 裕, 小池俊勝 : 軽金属, 48 (1998), 52.
- 19) 大久保喜正, 渋江和久, 坂口篤司, 古谷精一 : 軽金属学会第96回春期大会講演概要, (1999), 69.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-467)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 99-108

技術資料

## アルミニウム DI 缶の軽量化動向

横井 洋 平野 清一

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 99-108

## The Trend of Light-weighting in Aluminium D&I Cans

Hiroshi Yokoi and Seiichi Hirano

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 DI 缶の軽量化動向

横井 洋\* 平野 清一\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 99-108

## The Trend of Light-weighting in Aluminium D&I Cans

Hiroshi Yokoi and Seiichi Hirano

Aluminium drawn and ironed can (D&I can) consumption in Japan has increased year by year, 16,360 million cans were used in the year 1998. In connection with the increasing consumption, light-weighting is an important issue for saving energy and resources.

This paper reviews the trend of light-weighting in aluminium D&I cans through the Japanese and USA markets from 1987 to 1998.

The weight of aluminium D&I cans has decreased since 1987, but, such a trend almost stopped around 1996 both in Japan and in USA. The thicknesses of the body, end, and tab stocks have decreased with light-weighting. The strength of the can body stock has not decreased with the decreasing thickness. As for the end, the buckle pressure has not changed in spite of decreasing the end stock thickness. The end diameter has been reduced allowing for the reduced thickness. Also higher end stocks strengths have been achieved by chemical composition changes and/or higher cold rolling reductions.

The lightest can in the USA is 13.7g, which is lighter by 1.5g than the Japanese can.

### 1. はじめに

現在のアルミニウム飲料缶は、缶蓋（エンド、タブ）部とDI (Drawn and Ironed Can) 成形の缶胴（ボディ）部からなる2ピース缶が主流である。このアルミニウムDI缶は1963年に米国で誕生し、国内では1971年（昭和46年）に生産が開始された。その後、アルミニウムDI缶の需要は世界中で年々増加し、国内では1998年に年間で163億6千万缶（飲料用金属缶の中の44%<sup>1)</sup>）が使用された。これはアルミニウム素材に換算すると約27万トン<sup>2)</sup>に相当する。

アルミニウムDI缶は、軽い、成形性がよい、耐食性がよい、赤錆を発生しない、熱伝導性がよい、スクラップ価格が高い、食品の味に影響しない等のアルミニウム合金特有の性質を十分に活かし、さらに蓋部も胴部もアルミニウム合金なのでリサイクル性が良いことが特徴である。1998年のリサイクル率は74.4%<sup>2)</sup>で過去最高を更新している。このようなリサイクル率の增加の他に、

アルミニウムDI缶の薄肉軽量化が、省資源・省エネルギーの観点から重要な課題である。

本報では、アルミニウムDI缶の軽量化動向について、1987～1998年に国内及び米国で市販された350ml用缶の調査結果を紹介する。

### 2. 缶質量の変遷

過去12年間の本誌<sup>3~5)</sup>、及びその他の350ml用アルミニウムDI缶の各種調査結果から、缶体の軽量化変遷をまとめるとFig.1のようになる。ここで、ビール用と炭酸飲料用を区別して示した。これは、炭酸飲料がビールに比べて内圧が高いこと、米国ではビールを充填してからバスタライズ処理するなど、缶の使用環境の違いから材料設計が異なる場合があるためである。

ビール用缶の質量はFig.1(a)に示すように、1987年から1998年で国内、米国ともに約15%軽量化されたが、国内では1993年頃から、米国も1996年頃から軽量化が頭打ちである。米国缶は国内缶に比べて1~2g（約

\*研究開発センター 第五部

10%) 軽量である。

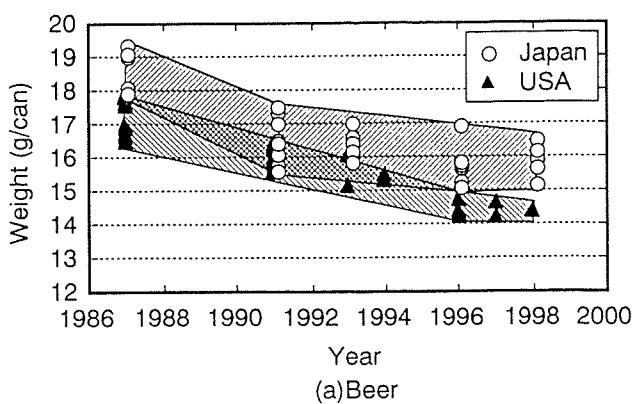
炭酸飲料用缶の質量は Fig. 1(b) に示すように、1987 年から 1998 年で 3~3.5g 軽量化（約 18%）された。そのなかで、米国では 1994 年以降に急激に軽量化が進んだ。

ビール用と炭酸飲料用の缶の軽量化動向を比べると、国内では 1987 年にビール用缶が炭酸飲料用缶よりも約 1g 軽量であったが、1998 年では両者ほぼ同等となった。米国では、炭酸飲料用缶がビール用缶よりも軽量であることが特徴である。これは、後述するように、炭酸飲料

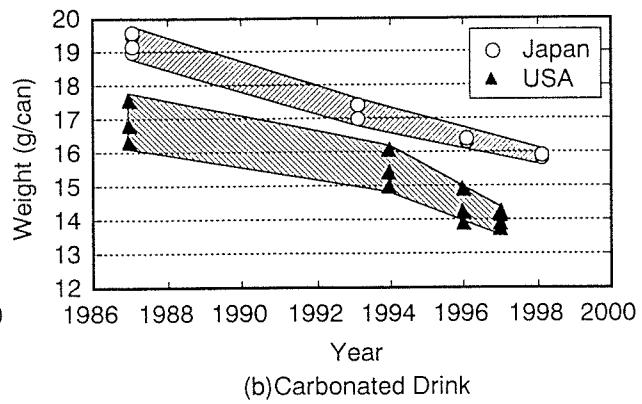
用缶の方がビール用缶よりもエンド径が小さいことが影響している。

次に、アルミニウム DI 缶を構成しているボディ、エンド、タブの 3 部位について、各部位の軽量化動向を Fig. 2 に示す。

ボディは、年々軽量化傾向にあったが、1996 年以降大幅な軽量化は進んでいない。エンドは、エンドの縮径による軽量化が主であり、同じエンド径での軽量化は殆んど進んでいない。エンド径は、従来の 206 径（2+6/16 インチ）からビール用では 204 径へ、炭酸飲料用で

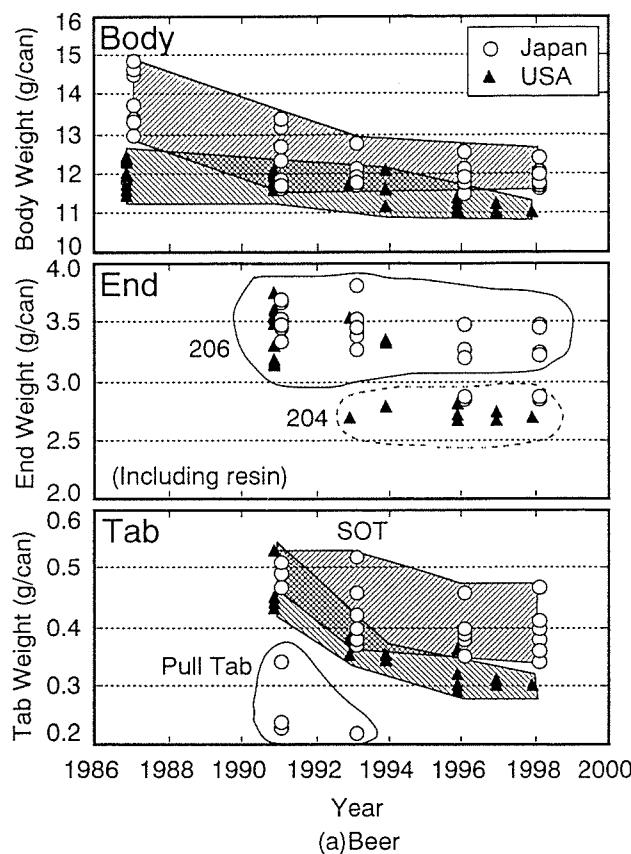


(a)Beer

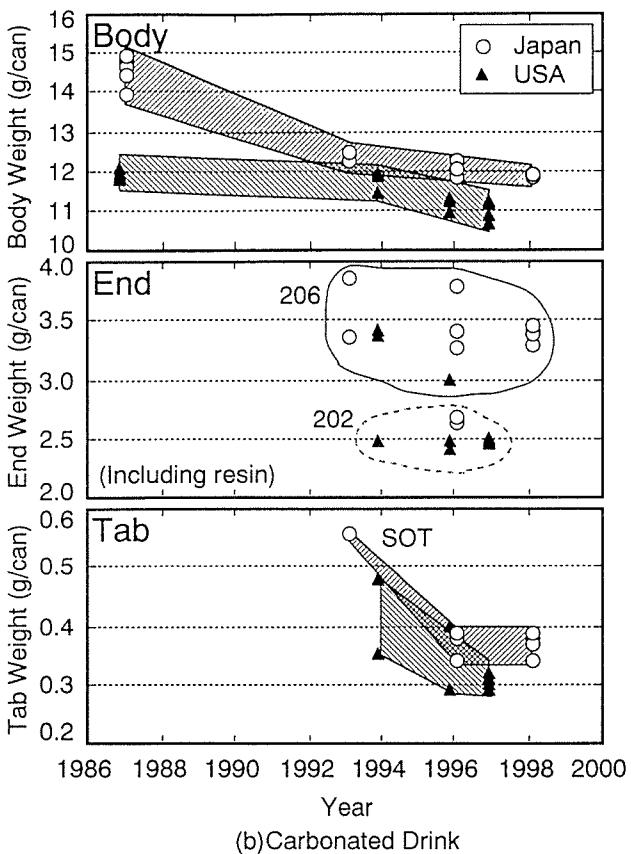


(b)Carbonated Drink

Fig. 1 History of can weight.



(a)Beer



(b)Carbonated Drink

Fig. 2 History of can body, end and tab weight.

は 202 径へ移行している。このエンドの縮径は米国で著しく、国内でもエンドの縮径が一部で進行しているが、国内では 206 径が主流である。タブは、国内では 1993 年までエンドからタブが取れるプルタブが見られたが、環境対策として質量が約 2 倍の SOT (ステイオンタブ) が主流となった。1993 年以降、SOT の質量はほとんど変化していない。タブは個々の質量が小さく、缶全体の軽量化への影響は小さいが、米国では軽量化が進み、この 10 年間で約 35% 軽量化された。なお、本調査で最も軽量な缶は、米国缶の 13.7g で、国内缶に比べて 1.5g 軽量であった。

### 3. 耐圧の変遷

以上のような軽量化を達成するには、缶の諸性能をいかに確保するかが重要であり、特に缶内圧に対する耐圧が重要である。Fig. 3 及び Fig. 4 に缶底及びエンド耐圧の変遷を示す。

缶底耐圧は、国内では年々低下傾向にあるのに対し、

米国は調査した 1987 年から 1998 年の間で変化は認められなかった。国内缶の缶底耐圧は、米国缶に比べて高めであり、バラツキが大きい。国内缶の缶底耐圧が低下したのは、缶底耐圧の規格を切り下げたことによると考えられる。

エンド耐圧は、調査した 12 年間でほとんど変化は認められなかった。変化しなかった理由として、エンドは内圧上昇でエンドが反転した際に亀裂が発生し、内容物が吹き出す危険があるので、エンド耐圧の規格は軽量化されても切り下げていないと考えられる。なお、ビール用で国内缶よりも米国缶の方が耐圧は高かった。

一般に缶底及びエンド耐圧は材料要因と形状要因に支配され、いくつかの実験式が提案されている。

缶底耐圧は、市販缶での詳細調査<sup>6,7)</sup>から、いくつかの実験式が提案されているが、便宜的には(1)<sup>8)</sup>式で示される。

$$P_c = K(t/D_b)^2 \cdot \sigma_{0.2} \quad (1)$$

ここで、 $P_c$ ：缶底耐圧、 $t$ ：缶底板厚、 $D_b$ ：缶底接地径、 $\sigma_{0.2}$ ：材料の耐力、 $K$ ：缶形状因子

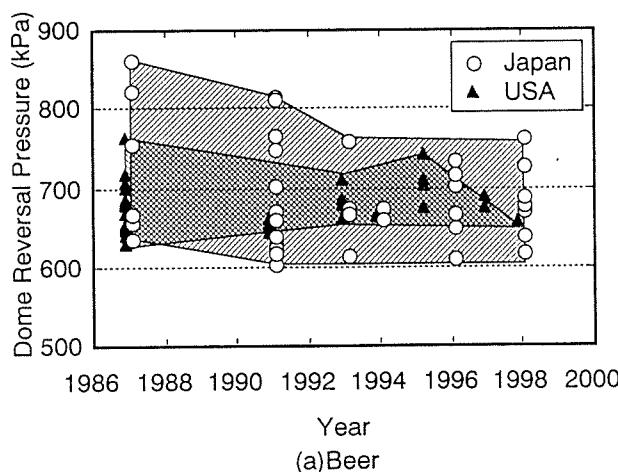
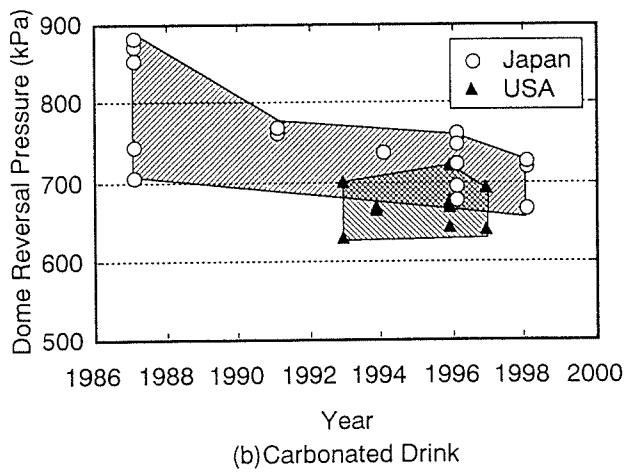


Fig. 3 History of dome reversal pressure.



(b) Carbonated Drink

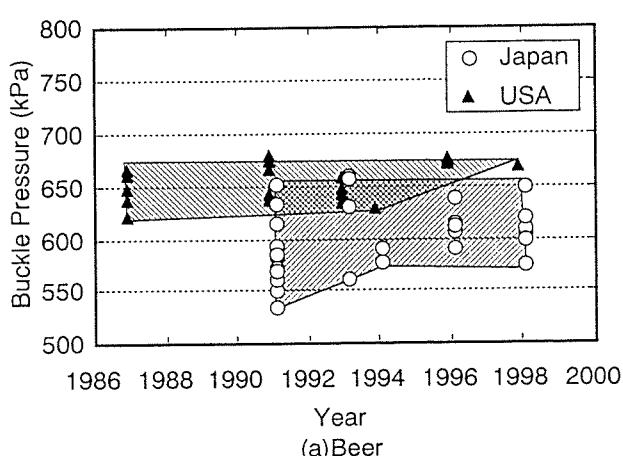


Fig. 4 History of end buckle pressure.

以上のように材料因子としては、素材板厚と材料の耐力が影響している。なお、必要な缶底耐圧を得ながら薄肉軽量化を進めるためには、他の特性（形状：積み重ね性など、材料：しごき、ネック成形性など）を考慮しつつ最適化されている。

エンド耐圧は、実験結果より(2)<sup>9</sup>式の例がある。

$$P_c = \alpha \cdot t \cdot H_p^\beta \cdot \sigma_{fm} / (\sigma_{0.2} / \sigma_B) \quad (2)$$

ここで、 $P_c$ ：耐圧、 $t$ ：板厚、 $H_p$ ：パネルハイト、 $\sigma_{fm}$ ：平均変形抵抗、 $\sigma_{0.2}$ ：材料の耐力、 $\sigma_B$ ：材料の引張強さ、 $\alpha$ 、 $\beta$ ：形状定数

以上のように材料因子としては、素材板厚、材料強度、及び加工硬化性が重要である。

#### 4. 材料の変遷

以上の軽量化動向に対応した材料の変化について調査した。材料の調査位置は、ボディでは缶底ドーム中央部、エンドではパネル部、タブでは平坦部である。

##### 4.1 板厚

軽量化に直接影響を及ぼす素材板厚の動向をFig. 5に示す。ボディ材板厚は、国内では1991年から横ばいで薄肉化が進んでいないが、米国では年々薄肉化傾向である。調査した中で最も薄肉のボディ材は、米国では

1998年のビール用で0.250mm、国内では1998年のビール用で0.267mmであった。エンド材板厚は、エンド径に依存し、径が小さいほど薄い。同径での変遷を見ると、国内では1993年以降、米国でも1996年以降は薄肉化していない。最も薄肉のエンド材は、米国では1996年のビール用で0.216mm、国内では1997年の炭酸飲料用で0.231mmであった。なお、ビール用204径エンド材と炭酸飲料用202径エンド材は、板厚がほぼ同じであり、耐圧の差をエンド径で調整している。タブ材板厚は、米国では順調に減少しているが、国内では変化していない。最も薄肉のタブ材は、1998年の米国ビール用、1997年の米国炭酸飲料用の0.226mm、国内では1998年のビール用の0.302mmであった。

##### 4.2 材料硬さ

各部の断面硬さと板厚の関係をFig. 6に示す。ボディ材は板厚及び飲料種に関わらず国内・米国ともに硬さは同等であった。従って、薄肉軽量化に伴う耐圧不足は、材料強度を上げるのではなく、缶形状の変更で補っていると考えられる。一般にボディ材の材料強度を高めると、しごき成形時の破壊、ネック成形時のしわ、フランジ成形時の割れなどの不良が発生しやすくなるため、成形性を低下してまでの材料変更はなされていないと考えられる。エンド材は、板厚が薄くなるに従い材料は硬くなる傾向があり、その傾向は米国のビール用で顕著で、材料

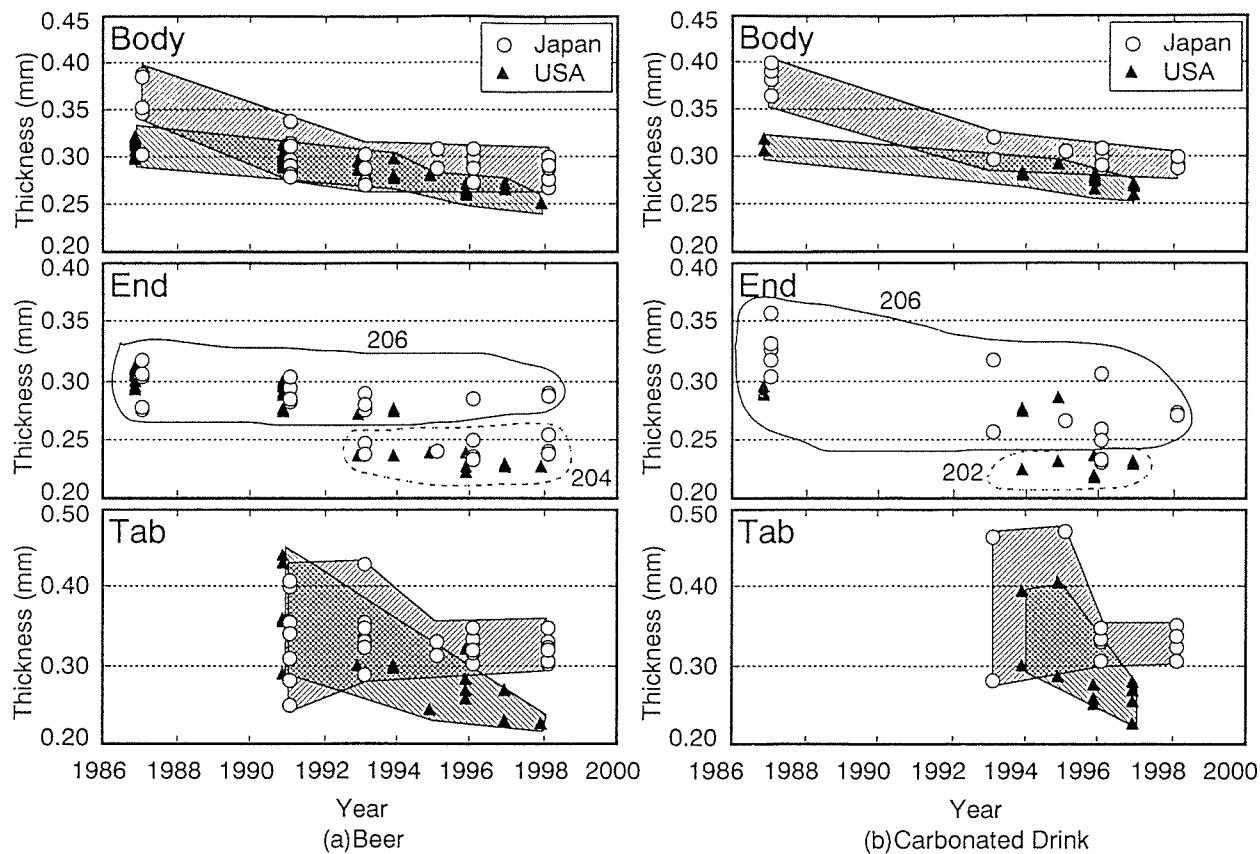


Fig. 5 History of can body, end and tab thickness.

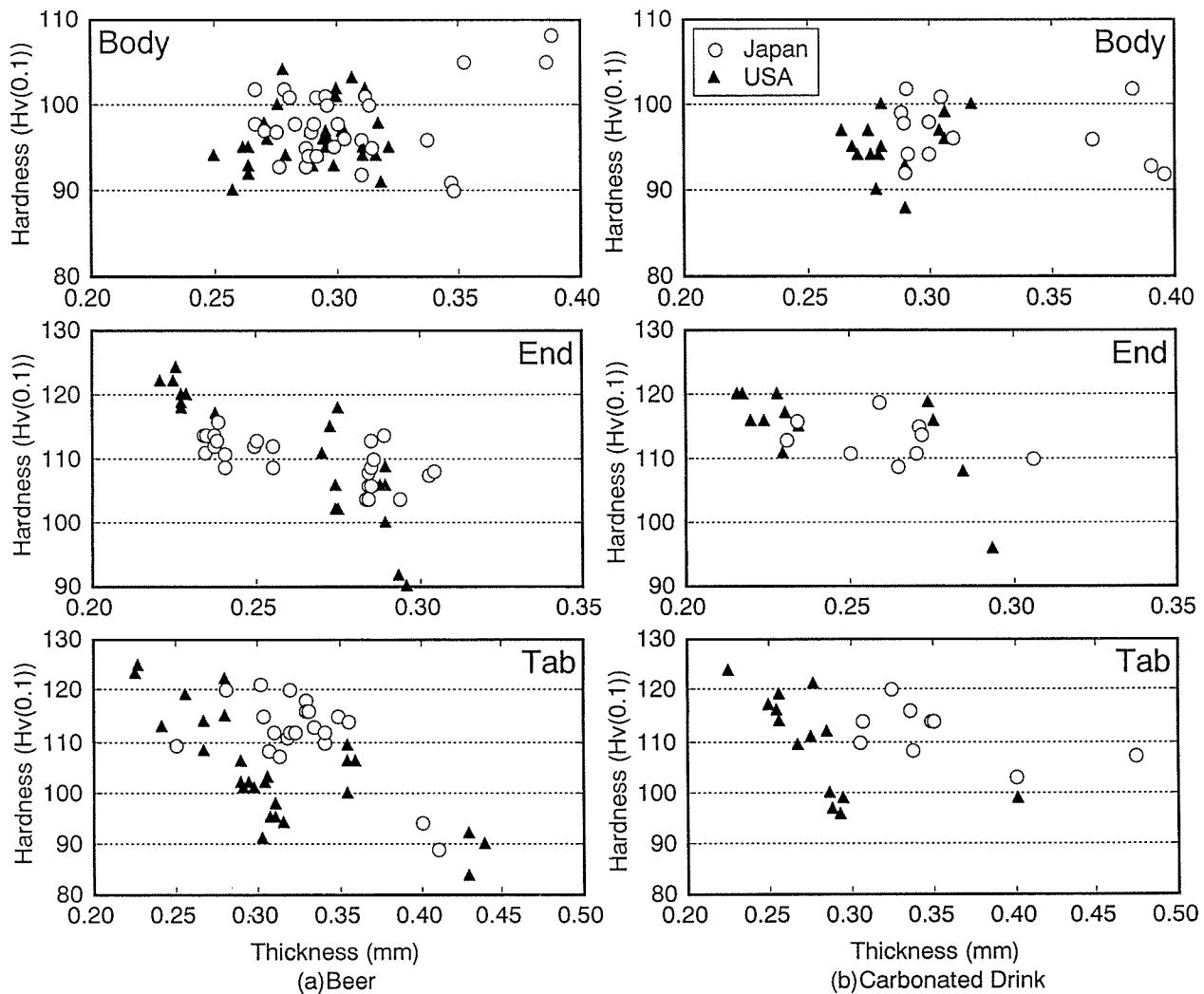


Fig. 6 Relation between hardness and thickness.

強度を上げて薄肉化を進めているようである。タブ材もエンド材と同様に板厚が薄いほど硬い材料を用いているが、米国のタブ材は国内に比べて材料硬さが同じであるが約0.05mm薄肉で、タブ強度の不足が懸念される。

#### 4.3 化学成分

ボディ材、エンド材及びタブ材の材料強度に影響する合金成分(Cu, Mn, Mg)の変遷をFig. 7に示す。ボディ材は1%のMnと1%のMgを主要成分とする3004合金が主で、Mn添加量と不純物成分の規制範囲が異なる3104合金が併用されている。国内缶は全て3004合金であるが、米国では3004合金とMn添加量の少ない3104合金が使われていた。国内缶の特徴は、米国缶に比べて強度増加のためCu量が多いことである。エンド材やタブ材は、高強度を得やすいAl-Mg系合金が用いられる。エンド材は国内、米国ともに4.5%のMgを含む5182合金であり、Mg量が年々増加傾向にある。薄肉化による材料の高強度化にはMg量の増加で達成されているようである。国内缶の特徴は、米国缶に比べて強度確保のためCu, Mn, Mg量が多い。

タブ材は5182及びMn量の少ない5082合金が主であるが、1996年頃まで5042合金が使われており、年々Mg量が増加傾向にある。薄肉化による材料の高強度化はMg量の増加で達成されているようである。

#### 4.4 製造工程

Fig. 8にボディ材、エンド材の代表的な結晶組織を示す。缶材は概ね下記の2工程のどちらかで製造されている。

工程A：熱延—(熱処理)—冷延

工程B：熱延—冷延—熱処理—冷延

Fig. 9に1997～1998年のボディ材、エンド材及びタブ材の結晶組織から推定した製造工程の比率を示す。

米国では、工程Aが圧倒的に多く、特にボディ材では全てが工程Aである。エンド材は、国内では全て工程Bであるが、米国では工程Aが主流である。つまり高強度達成を、国内では合金成分、米国では高冷間加工度で得る傾向があると考えられる。

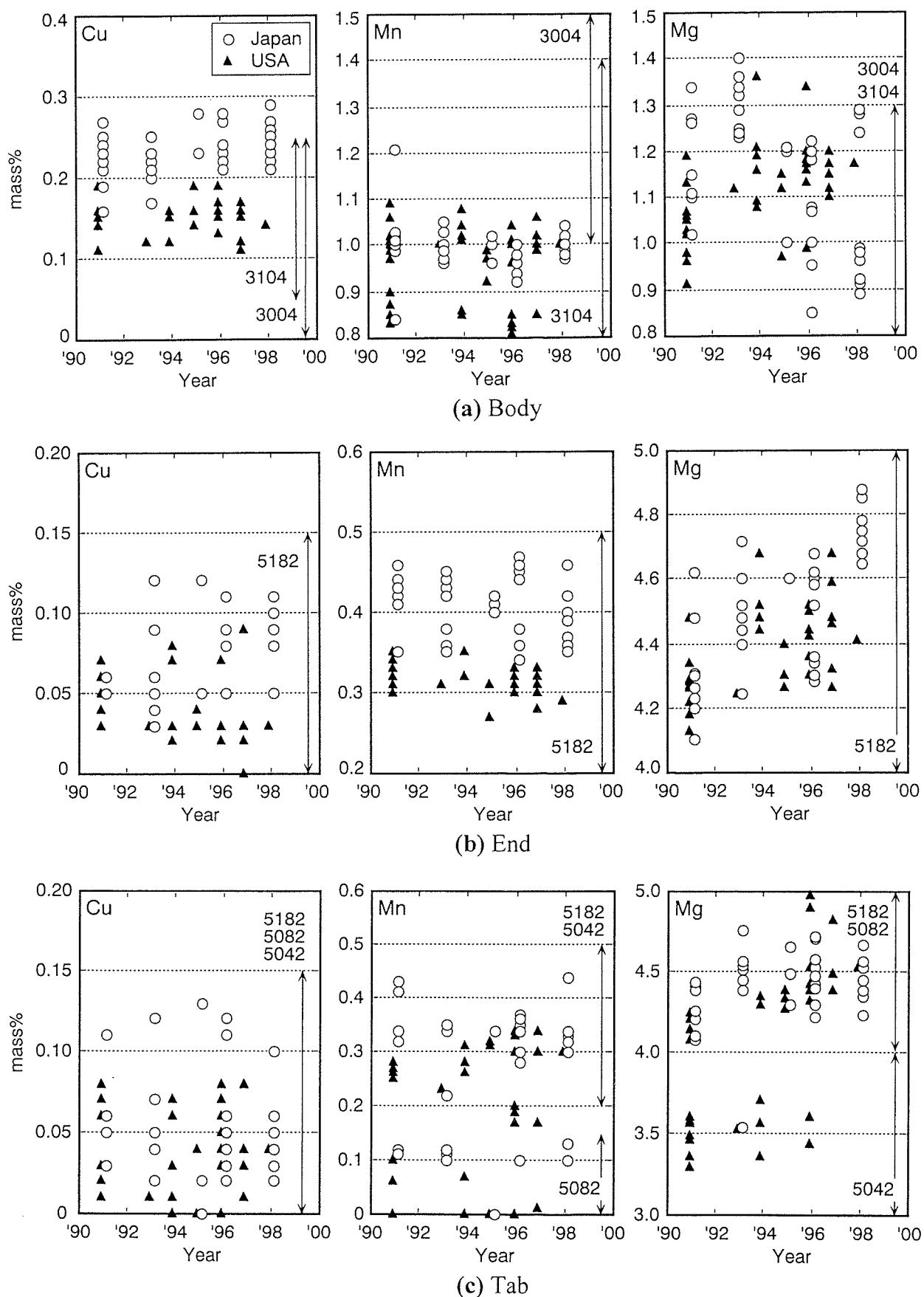


Fig. 7 History of chemical composition.

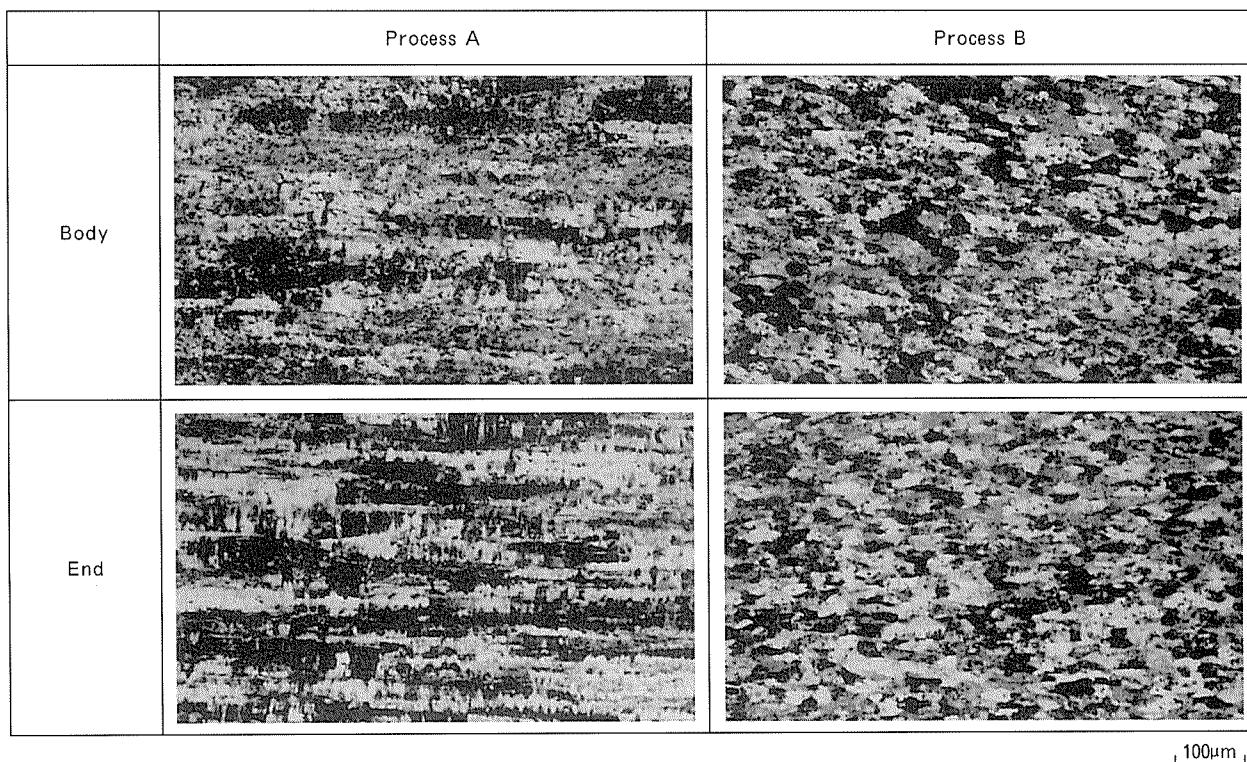


Fig. 8 Photomicrographs showing typical grain structure of body and end stocks.  
(Process A : HR-(IA)-CR Process B : HR-CR-IA-CR)

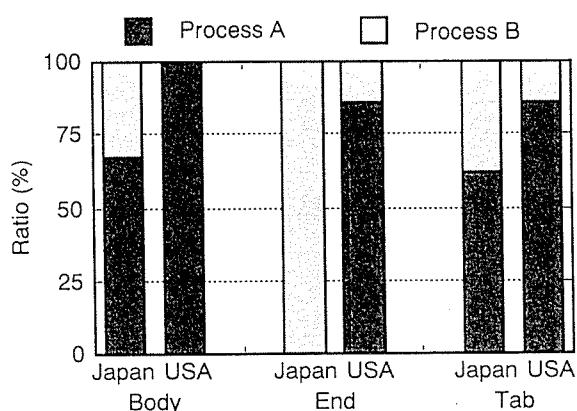


Fig. 9 Estimated manufacturing of aluminium can stocks used in 1997 and 1998.

## 5. おわりに

アルミニウム DI 缶の軽量化は、調査した 1987 年から順調に進んだが、1996 年頃から国内、米国ともにかな

り失速してきた。その理由は、缶体強度と成形性の両立が困難になりつつあることが考えられる。

しかし、国内缶と米国缶の最軽量缶を比べると、国内缶は全体質量で 1.5g (約 10%) も米国缶より重く、缶としては、国内はまだ十分軽量化する余地があると考えられる。

1997, 1998 年の調査結果の詳細を付録 (Table 1~6) に示す。

## 参考文献

- 1) ビバリッジジャパン, No.210, (1999), 53.
- 2) ビバリッジジャパン, No.211, (1999), 80.
- 3) 竹島義雄, 伊藤清文, 木村博政, 久田貞夫: 本誌, 29 (1988), 210.
- 4) 伊藤清文, 土田 信: 本誌, 34 (1993), 258.
- 5) 菊田良成, 水谷博之, 横井 洋, 花木和宏: 本誌, 37 (1996), 77.
- 6) 斎藤莞爾, 福田康廣, 平田勝彦: 本誌, 25 (1984), 184.
- 7) 伊藤清文, 竹島義雄: 本誌, 29 (1988), 120.
- 8) 川島敏彦: 軽金属, 40 (1990), 856.
- 9) 伊藤清文, 土田 信: 本誌, 33 (1992), 18.

## 付 錄

Table 1 Details of cans investigated.

Country	Beverage <sup>(*)1</sup>	Can Manufacturer	End Size <sup>(*)2</sup>	Neck Type <sup>(*)3</sup>	End/Tab Type		Year
					End <sup>(*)4</sup>	Tab	
Japan	B	1	A	206	Quad	F	Stolle 1998
		2	B	204	SNF	F	Stolle 1998
		3		204	SDN	F	LOE Stolle 1998
		4	C	204	SDN	F	Stolle 1998
		5		204	SDN	F	LOE Stolle 1998
		6	D	206	Quad	F	Stolle 1998
		7	E	206	Quad	F	DRT 1998
		8	F	206	Quad	C	DRT 1998
		9	A	206	Quad	F	Stolle 1998
		10	B	206	Quad	F	Stolle 1998
USA	B	11	G	204	SNF	F	LOE DRT 1998
		12		204	SNF	F	DRT 1997
		13	H	204	SDN	F	LOE Stolle 1997
	C	14	I	202	SDN	F	Stolle 1997
		15	J	202	SDN	F	DRT 1997
		16	H	202	SNF	F	Stolle 1997
		17	K	202	SNF	F	Stolle 1997

(\*1) B : Beer C : Carbonated Drink

(\*2) e.g. 206 : 2+6/16 inch

(\*3) SDN : Smooth Die Neck SNF : Spin Neck and Flange SFN : Spinflow Neck

(\*4) F : Full Form C : Conventional LOE : Large Open End

Table 2 Can weight and thickness.

Country	Beverage <sup>(*)1</sup>	Weight (g)				Thickness (mm)				
		Total	Body <sup>(*)2</sup>	End <sup>(*)3</sup>	Tab	Body		End	Tab	
						Dome center	Thin wall			
Japan	B	1	16.537	12.017	3.485	0.378	0.288	0.105	0.289	0.329
		2	16.167	12.374	2.857	0.344	0.296	0.113	0.239	0.302
		3	15.902	12.424	2.845	0.343	0.300	0.113	0.237	0.306
		4	15.209	11.649	2.848	0.362	0.267	0.101	0.238	0.323
		5	15.181	11.627	2.856	0.365	0.267	0.105	0.237	0.322
		6	15.688	11.713	3.242	0.395	0.276	0.100	0.255	0.348
		7	15.687	11.780	3.222	0.410	0.287	0.101	0.255	0.319
		8	16.223	12.002	3.450	0.468	0.292	0.103	0.286	0.319
USA	C	9	15.938	11.847	3.410	0.405	0.290	0.104	0.272	0.351
		10	15.858	11.807	3.416	0.345	0.290	0.102	0.272	0.306
	B	11	14.365	10.970	2.691	0.299	0.250	0.102	0.226	0.226
		12	14.611	11.204	2.716	0.298	0.265	0.100	0.229	0.227
		13	14.202	11.016	2.660	0.308	0.271	0.097	0.227	0.267
	C	14	14.208	11.195	2.502	0.293	0.271	0.100	0.231	0.254
		15	14.152	11.143	2.449	0.298	0.269	0.100	0.228	0.226
		16	13.916	10.848	2.436	0.308	0.272	0.099	0.228	0.268
		17	13.716	10.674	2.460	0.321	0.259	0.095	0.229	0.277

(\*1) B : Beer C : Carbonated Drink

(\*2) Delaquered

(\*3) Calculation : End = Total - Body - Tab

Table 3 Can bottom characteristics.

Country	Beverage (*1)	Dome Profile		Buckle	Hardness	
		Diameter (mm)	Depth (mm)	Pressure (kPa)	Dome (HV0.1)	
Japan	B	1	47.67	9.96	671	94
		2	49.12	9.97	728	101
		3	48.73	10.13	765	98
		4	47.83	10.64	676	102
		5	47.85	10.65	689	98
		6	48.01	10.11	638	93
		7	48.03	9.82	631	93
		8	47.86	10.10	690	94
	C	9	47.81	9.86	667	92
		10	48.83	9.86	721	102
USA	B	11	48.61	10.56	655	94
		12	48.42	10.46	686	93
		13	48.92	10.68	675	98
	C	14	48.61	10.51	693	94
		15	48.34	9.88	638	95
		16	48.40	—	—	—
		17	48.05	10.12	—	—

(\*1) B : Beer C : Carbonated Drink

Table 4 End and tab characteristics.

Country	Beverage (*1)	End Profile		Buckle Pressure (kPa)	Hardness	
		Countersink Depth (mm)	Score Residual (mm) (*2)		End (HV0.1)	Tab (HV0.1)
Japan	B	1	6.32	0.095	649	114 118
		2	6.76	0.090	604	116 121
		3	6.85	0.090	606	114 108
		4	6.86	0.105	606	113 112
		5	6.86	0.085	609	112 112
		6	6.79	0.100	622	109 115
		7	6.77	0.090	574	112 112
		8	6.18	0.085	599	110 112
USA	C	9	6.77	0.100	652	114 114
		10	6.67	0.095	591	114 114
		11	6.85	0.080	669	124 123
		12	6.79	0.095	—	120 125
		13	6.79	0.100	—	118 114
		14	6.85	0.075	—	117 116
		15	6.80	0.080	—	120 124
		16	6.88	—	—	— 109
		17	6.97	—	—	— 121

(\*1) B : Beer C : Carbonated Drink

(\*2) Measured at 3 o'clock

Table 5 Lacquer (resin) type.

Country	Beverage (*1)	End		Tab
		Inside	Outside	
Japan	B	1	A	B
		2	A	B
		3	A	B
		4	C	B (Bare)
		5	C	B (Bare)
		6	D	D (Bare)
		7	A	B
		8	B	B
	C	9	A	B
		10	A	B
USA	B	11	D	D (Bare)
		12	D	D (Bare)
		13	E	E (Bare)
	C	14	E	E (Bare)
		15	E	E (Bare)
		16	E	E (Bare)
		17	E	E (Bare)

(\*1) B : Beer C : Carbonated Drink

A : Vinyl Chloride Organosol

B : Epoxy Urea

C : Epoxy Phenolic

D : Acryl Modified Epoxy

E : Thermosetting Vinyl Chloride

Table 6 Chemical composition and estimated manufacturing process.

Country	Beverage (*1)	Part	Alloy	Estimated Manufacturing Process(*2)	Chemical Composition (mass%)									
					Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	
Japan	B	1	Body	3004	A	0.26	0.47	0.21	0.98	0.96	0.02	0.21	0.03	Bal.
			End	5182	B	0.12	0.22	0.09	0.40	4.85	0.03	0.04	0.02	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.06	0.32	4.38	—	—	—	Bal.
		2	Body	3004	B	0.28	0.47	0.27	0.98	1.24	0.02	0.14	0.03	Bal.
			End	5182	B	0.10	0.23	0.10	0.42	4.75	0.04	0.03	0.01	Bal.
			Tab	5182	B	—	—	0.05	0.33	4.23	—	—	—	Bal.
		3	Body	3004	B	0.30	0.43	0.26	1.00	1.29	0.03	0.13	0.04	Bal.
			End	5182	B	0.10	0.22	0.10	0.40	4.88	0.03	0.08	0.01	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.05	0.32	4.34	—	—	—	Bal.
		4	Body	3004	A	0.30	0.42	0.23	1.04	0.89	0.02	0.22	0.02	Bal.
			End	5182	B	0.11	0.21	0.09	0.40	4.75	0.03	0.05	0.01	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.02	0.30	4.52	—	—	—	Bal.
		5	Body	3004	A	0.29	0.43	0.24	1.04	0.91	0.02	0.22	0.02	Bal.
			End	5182	B	0.12	0.21	0.11	0.46	4.68	0.05	0.08	0.01	Bal.
			Tab	5182	B	—	—	0.04	0.30	4.52	—	—	—	Bal.
		6	Body	(3004)	A	0.31	0.45	0.25	1.04	0.92	0.03	0.22	0.03	Bal.
			End	5182	B	0.11	0.24	0.10	0.35	4.68	0.04	0.05	0.01	Bal.
			Tab	5182	B	—	—	0.03	0.34	4.38	—	—	—	Bal.
		7	Body	3004	A	0.30	0.43	0.24	1.04	0.98	0.02	0.23	0.03	Bal.
			End	5182	B	0.13	0.25	0.08	0.38	4.72	0.04	0.05	0.02	Bal.
			Tab	5082	A	—	—	0.04	0.10	4.38	—	—	—	Bal.
		8	Body	3004	A	0.25	0.46	0.21	1.00	0.92	0.03	0.16	0.03	Bal.
			End	5182	B	0.08	0.18	0.09	0.39	4.75	0.03	0.05	0.01	Bal.
			Tab	5082	A	—	—	0.02	0.13	4.56	—	—	—	Bal.
	C	9	Body	3004	A	0.25	0.38	0.22	1.00	0.99	0.02	0.20	0.02	Bal.
			End	5182	B	0.11	0.24	0.08	0.40	4.78	0.03	0.04	0.02	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.06	0.32	4.34	—	—	—	Bal.
	10	(3004)	Body	(3004)	B	0.31	0.46	0.29	0.97	1.28	0.03	0.14	0.04	Bal.
			End	5182	B	0.11	0.26	0.11	0.40	4.68	0.03	0.09	0.01	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.04	0.33	4.34	—	—	—	Bal.
USA	B	11	Body	3004	A	0.16	0.39	0.11	1.02	1.20	0.01	0.02	0.01	Bal.
			End	5182	A	0.07	0.19	0.03	0.31	4.59	0.00	0.01	0.01	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.04	0.34	4.38	—	—	—	Bal.
	12	12	Body	3004	A	0.16	0.41	0.14	1.00	1.17	0.01	0.02	0.01	Bal.
			End	5182	A	0.07	0.16	0.03	0.29	4.41	0.00	0.01	0.00	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.04	0.30	4.54	—	—	—	Bal.
	13	13	Body	3004	A	0.20	0.44	0.15	1.06	1.12	0.01	0.03	0.01	Bal.
			End	5182	A	0.09	0.24	0.03	0.32	4.32	0.02	0.01	0.01	Bal.
			Tab	5082	B	—	—	0.01	0.01	4.38	—	—	—	Bal.
	14	14	Body	3104	A	0.17	0.37	0.17	0.85	1.17	0.01	0.04	0.01	Bal.
			End	5182	A	0.04	0.13	0.00	0.30	4.48	0.00	0.01	0.00	Bal.
			Tab	5082	A	—	—	0.08	0.17	4.82	—	—	—	Bal.
	15	15	Body	3004	A	0.14	0.34	0.16	1.02	1.10	0.02	0.03	0.01	Bal.
			End	5182	A	0.07	0.17	0.02	0.31	4.46	0.01	0.01	0.01	Bal.
			Tab	5182	A	—	—	0.03	0.30	4.49	—	—	—	Bal.
	C	16	Body	3004	A	0.17	0.42	0.15	1.00	1.15	0.01	0.04	0.01	Bal.
			End	5182	B	0.15	0.32	0.09	0.33	4.68	0.02	0.02	0.01	Bal.
		17	Body	3004	A	0.16	0.36	0.12	0.99	1.20	0.01	0.03	0.01	Bal.
			End	5182	A	0.08	0.20	0.03	0.28	4.26	0.03	0.01	0.00	Bal.
			Tab	—	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(\*1) B : Beer C : Carbonated Drink

(\*2) A : HR-(IA)-CR B : HR-CR-IA-CR

HR : Hot Rolling CR : Cold Rolling IA : Intermediate Annealing

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-468)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 109-121

技術資料

---

## スーパーハニカムパネルの開発

鈴木 敏夫 高田 邦夫  
宇佐見 勉 久田 貞夫

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 109-121

## Development of Super Honeycomb Panel

Toshio Suzuki, Kunio Takada, Tsutomu Usami and Sadao Hisada

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 技術資料

# スーパーハニカムパネルの開発

鈴木 敏夫\* 高田 邦夫\*\*  
宇佐見 勉\*\*\* 久田 貞夫\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 109-121

## Development of Super Honeycomb Panel

Toshio Suzuki, Kunio Takada, Tsutomu Usami and Sadao Hisada

A honeycomb panel that is thicker than 45mm is used for a curtain wall. We named it "Super Honeycomb Panel", which has been patented in USA and pending in Japan. This panel has several striking features such as low cost, high strength, excellent stiffness-to-weight ratio, and durable adhesion.

In the developing process of this panel, there were two major problems. One was thermal stresses in adhesive joints, which were primarily present because of expansion and contraction forces generated by changes in the service temperature. The other was adhesive joints failure caused by water in the service environment.

The elastic adhesive between face sheets and honeycomb core has been vital to the successful production of the "Super Honeycomb Panel". These problems have been solved by applying the new elastic adhesives, which are two-part modified silicone-epoxy adhesive and one-part silicone adhesive.

The tensile strength of the silicone adhesive is generally less than 7MPa, as compared with 12MPa for the modified silicone-epoxy adhesive. But the durability test in the humid environment shows the one-part middle temperature curing silicone adhesive outperforms the two-part, low-temperature curing modified silicone-epoxy adhesive.

To improve adhesion durability of both elastic adhesives, we have got to apply special coupling agents which have a potential to form chemical bonds between adhesive polymers and adherent surfaces.

### 1. はじめに

当社のハニカム事業は、通産省補助金研究「ハニカムコアの開発研究」(1982年)に始まる。この研究では、共同研究者(東亜合成(株))のコア用接着剤の開発協力を得て、アルミ箔ストリップへの自動印刷、積層装置、ミクロン精度のホーブ切断機、自動展張機等からなる一連のハニカムコア製造技術を確立した。この間、約5年を要したがハニカムコアの低コスト化とコア高さ精度の向上を達成した。

このハニカムコアを使用したアルミハニカムパネルの

開発を目的とし、加工品本部内にハニカム部が発足した(～1989年)。当初は建築現場の仮囲いである養生パネルの生産で一連の生産技術の確立を目指した。偶々、ハニカムパネル用接着剤として、東亜合成(株)から低温硬化型(50°C～80°C)の2液変性シリコーン・エポキシ系弹性接着剤の提案をうけ、その改良、実用化を進める中で、ビル用外壁パネルにも実績をつくった(1990年)。

この間、接着剤の2液定量混合法と自動定量塗布法、大型パネルの昇温加熱時の温度差を低減した均熱多段積層圧縮接着法等の生産技術を確立し、これをSLEAM工法(Sumitomo Liquid Epoxy Adhesive Method)と称した。当時、米国Cupples社は、建築外装用アルミハニカムパネルを、航空機用に開発されたフィルム型接着剤を使用し130°C前後の熱プレスにより、一枚ずつ单層でパネルの接着を行っており、SLEAM工法の採用は、

\* 研究開発センター

\*\* アーバンエンジニアリング事業部 設計技術部

\*\*\* 研究開発センター 第三部

\*\*\*\* 住軽エンジニアリング(株)

画期的に低コスト化できると予測された。

ハニカムコア製造とSLEAM工法の確立により、ハニカムパネル事業は、エンジニアリング事業本部ハニカム部(1990年)を経て、同ハニカム事業部に名称変更し(1991年)、さらに、ハニカムパネル事業の生産拠点として住軽エンジニアリング(株)設立(1991年)、同社郡山操業開始(1993年)と基盤を整備していった。

自社生産したハニカムコアとSLEAM工法により製造したハニカムパネルは、1992年頃より本格化した高層ビルの外装パネルに適用された。特に、本外装パネルは、当時、超高層ビルのカーテンウォールにアルミハニカムパネルを使用することを検討していた建築設計者(当時日建設計(株)技術室千葉春海技師長)に、低コストハニカムパネルの開発可能性を示唆することになり、同氏のスーパー・ハニカムパネル開発の推進力となった。

スーパー・ハニカムパネルの開発指針は、その後一連の技術報文<sup>1~3)</sup>で公表されたが、その概要は次の諸項に示すとおりである。

- (1) ハニカムカーテンウォールの特徴である、高い表面精度を達成し、建築設計者の表現の自由度(意匠性)を高め、今までなかったメタリック系塗装を実現する。
- (2) 従来の20mm厚さのハニカムパネルを100mm厚さとし、剛性当たりのコストを5分の1にする。
- (3) 100mm厚さのハニカムパネルは200mm厚さのプレキャストコンクリートと同程度の剛性を持ち、重量は約10分の1に軽量化する。
- (4) この軽量化により、ユニットパネルの大型化を達成し、運送、施工の容易性を向上し、コストの低減を図る。

スーパー・ハニカムパネルは、ビルカーテンウォールの長寿命外装のために以下に示す既存の関連技術を取り入れた。

- (1) 1965年に米国ペンウォルト社より上市され、1980年にはメタリック塗料も開発されていたポリフッ化ビニリデン塗料(カイナー500)を塗装系とした。
- (2) 大きな金属部材の熱膨脹・収縮により接合部に発生する応力に対して、耐候性があり、かつ圧縮セッティングの低い(へたらない)シリコーンシールを適用した。
- (3) 1964年カナダ建築研究所の研究から発明された等圧法が、1966年以降Cupples社の建築設計に取り入れられた。同時期に日建設計でプレキャストコンクリートカーテンウォールを等圧で設計されていたものを乾式等圧排水方式に展開していた設計技術を導入した。
- (4) 疲労試験、促進耐候性試験、環境デッドロードストレス試験等の促進試験を導入し、長期の耐久性を調査した。

以上のスーパー・ハニカムの開発にかかわる関連技術をすべて組み合せて、初めて、低コスト、軽量、高剛性、耐久性、生産性等が達成されることになる。1992年には、カーテンウォールの実物大のパネルを使用した実験

を行うために、サッシメーカー連合体と共同でスーパー・ハニカム研究会が発足し、特定の設計における施工性の問題点の解明、性能評価が進められた。

本報では、弊社のハニカムパネル製造の中核技術である弾性接着剤とパネルの接着下地処理について解説するとともに、接着機構について言及した。

## 2. 弾性接着剤の開発・実用化

### 2.1 變性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤の組成と硬化物の構造

スーパー・ハニカムパネルの開発が急速に推進された1992年頃、具体的な技術課題は、

- (1) “剥がれない接着パネル”を評価する実物大パネルによる試験の実施とその背景となる弾性接着理論の確立
- (2) リベット接合に相当する接着強度の確保
- (3) 接着剤に適合する接着下地処理とその接着機構の解明

であった。

桜井<sup>4)</sup>は、構造用接着剤の定義を次のように紹介している。

- (1) 長期間大きな荷重に耐える信頼できる接着剤(JIS)
- (2) 構造部位に使用され、実用環境下で被着体どうしの荷重伝達が可能な接着剤(ASTM)

一方、弾性接着の概念は、前節の東亞合成(株)の2液変性シリコーン・エポキシ系接着剤の提案を受けたと同時に奥野<sup>5)</sup>の製品紹介にある。弾性接着とは、接着剤層内に発生する内部応力を接着剤層内で緩和し、接着強度の経時変化(低下)を少なくし、耐久性を向上させることである。すなわち、硬化時に発生する収縮応力(一次歪)や被着材の熱膨脹係数の違い等によって発生する内部応力(二次歪)を接着剤層で吸収し、常に残留応力がない状態を維持しようとするものである。従って、低温から高温までの実際の使用温度範囲において、かつ、熱、水分等の環境に曝露した後、接着剤がゴム弾性を失なることが肝要である。

高強度を追求してきた従来の接着技術は、構造接着として荷重伝達機能に特化した接着剤の進歩をもたらした。接着剤の剛性を高め、強度を向上させるには、分子構造は剛直にならざるをえない。じん性を高める技術は進歩しているものの、せん断方向の強度を重視する構造接着においては、負荷時における接合部端末の応力集中は避けられない。一方、弾性接着剤は硬化に伴う収縮応力、異種材料の接着における熱膨脹率の差による応力、力学的衝撃応力、負荷時の端末応力集中などを緩和して安定な接着性能を維持することを目指した接着剤で、応力緩和機能に特化した接着剤である<sup>6)</sup>。構造接着で必要なことは、剥がれないことであり、剥がれないためには強い接着強さが必要としても、その必要強度はそれほどでもないといえるのである。

スーパーハニカムパネルで求められた接着強度は、航空機分野における接着接合の展開で目標とされたりベット接合に替わるそれであった。浅井ら<sup>7)</sup>の航空機用接着接合の総説では次のようにある。

航空機用アルミニウム合金は熱処理型の2024, 7075が構造部材の主体である。これらは焼き戻し、又は溶体化、時効処理等の熱処理が実施され高強度化したものである。

従って、溶接接合では材料が焼鈍状態になり強度が低下し、時には、溶接時に割れも発生する。リベット接合が採用され、接着接合が拡大してきた理由である。リベット接合は、リベット1本のせん断荷重を重ね代の面積で割った値をせん断強度とみなすと、4.0mm径のAD鉄で、40kgf/cm<sup>2</sup>、4.8mmのDD鉄で83kgf/cm<sup>2</sup>である。

接着接合では、米軍規格MMM-A-132における航空機用接着剤の常温引張りせん断強度の規格値は176kgf/cm<sup>2</sup>であり、リベット接合の40~80kgf/cm<sup>2</sup>に対し4~2倍の値である。弾性接着剤を適用した建築外装用ハニカムパネルの目標強度は、リベット接合のそれであれば十分であると考えられた。

東亞合成（株）から提案され、改良されて実用化に到達した2液変性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤（以下AP-400系）は、相分離構造型接着剤の1つであった。次に、相分離構造型の変性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤の組成物について概観する。

諫山ら<sup>8)</sup>は、「硬化性樹脂組成物」で、目的と効果に、エポキシ樹脂硬化物の脆さの改善を唱っている。

組成物は、エポキシ樹脂と分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素を有するポリエーテルを含有する硬化性樹脂からなり、さらに、ポリエーテルの分子末端に反応性ケイ素基を有し、反応性ケイ素基がアルコキシシリル基であるものとしている。

配合例を次に示す。

- エポキシ樹脂（エピコート828）100部
- 反応性ケイ素基含有ポリエーテル（変性シリコーン）20~50部
- エポキシ樹脂用硬化剤8~10部（DMP-30:2, 4, 6-トリスジメチルアミノメチルフェノール
- シラノール縮合触媒1.5部（#918三共有機合成（株）：有機錫化合物）

変性シリコーンの硬化物とその中で第二相として析出したエポキシ樹脂硬化物とが海島構造を形成することにより強靭化する。海成分である変性シリコーンの加水分解に必要な水についての記載はなく、大気中からの湿気供給を前提としていると考えられる。

中谷ら<sup>9)</sup>の、「ハニカムサンドイッチ構造体用接着剤及びハニカムサンドイッチ構造体」も変性シリコーン樹脂とエポキシ樹脂との構成である。さらに、変性シリコーン樹脂は、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基及びカルボキシル基から選ばれた官能基とケイ素原子含有反応

性基とを末端に併せ有するポリプロピレンオキシドである。

その他添加剤として、エポキシ樹脂と変性シリコーン樹脂（シリル基末端ポリプロピレンオキシド）の硬化反応を促進する触媒（オクチル酸塩など）を、さらにエポキシ樹脂の硬化剤にアミン系有機化合物を使用している。必要に応じ、充填剤、シランカップリング剤、タレ防止剤、可塑剤、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加する。

これらの添加剤のうち、シランカップリング剤は充填剤とエポキシ樹脂との結合を強固にするとし、アミノアルコキシシランなどを用いるとしている。しかし、このシランカップリング剤は、それ自体シラノール基を生じ、海成分となる変性シリコーン樹脂のアルコキシシリル基とも、また被着体表面とも反応することが考えられ、かつ、この硬化物が良好な接着耐久性を有する大きな原因となるとみるがその観点からは述べられていない。変性シリコーンやシランカップリング剤の硬化反応の第1段階であるアルコキシシリル基の加水分解に必要な水については、この明細書も言及しておらず、湿気硬化が前提であると考えられる。

変性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤が、技術開発の潜伏期間を経て、その組成物が公開されたのは若林<sup>10)</sup>の「変性シリコーン系接着剤について」においてである。組成物は次のようである。

- 変性シリコーン：シリル基末端ポリプロピレンオキシド（サイリル）
- エポキシ樹脂：ビスフェノールAジグリシジルエーテル
- サイリルの硬化触媒：有機スズ化合物（#918三共有機合成（株））
- エポキシ樹脂用硬化剤：2, 4, 6-トリスジメチルアミノメチルフェノール（DMP-30）
- アミノシラン化合物：分子内にシリル官能基とエポキシ基と反応しうるアミノ基を有するアミノシラン化合物、サイリル／エポキシ樹脂系の反応性相溶化剤として作用する。（A-1122、日本ユニカー（株））
- 水

桜井<sup>11)</sup>は、エポキシ系接着剤の強靭化動向を調査し、上記若林の報文を相分離系の例としてあげている。すなわち、汎用エポキシ樹脂は変性シリコーンリッチのところで相溶し、エポキシとアロイ化し、この系の硬化物は変性シリコーンの海に微細なエポキシ硬化物の島が浮いた構造であり、室温で柔軟な弾性体であることを示した。

この系の硬化物の凝集力に及ぼす硬化温度条件、あるいは接着性能に及ぼす相構造の影響なども相次いで報告された<sup>12, 13)</sup>。これらの報文で弾性接着剤の組成物が接着強度及び硬化物の構造と物性に及ぼす影響が明確になった。特に、変性シリコーン及びシランカップリング剤の

アルコキシリル基の加水分解に必要な水が予め添加されていて、両者から生成するシラノール基がお互いに縮合反応すること、海と島、海と被着体表面、島と被着体表面とが化学結合でより安定な界面を形成し、これが接着耐久性向上の原因であることが明らかにされた。

上記にみた一連の報文が公表された後にもなお、添加物としての水の作用を確認する出願が見られた。

松本ら<sup>14)</sup>は、「変性シリコーン樹脂組成物」において、

- ・少量の水の添加で接着性能、深部硬化速度のバラツキを無くす。
- ・2液型の変性シリコーン樹脂組成物は、変性シリコーン樹脂及び変性シリコーン樹脂用硬化剤を含有する主剤と水を含む組成物を含有する硬化促進剤からなるとした。

変性シリコーン樹脂組成物は湿気による加水分解を経て硬化するため、湿気が到達しにくい深部の硬化性が悪いという欠点がある。そこで、変性シリコーン樹脂組成物中に水を予め分散させることが必要である。ただし、水を添加しすぎた場合には、接着付与剤であるシランカッピング剤が加水分解しシラノール基を生成し、シランカッピング剤どうしの縮合が起こり、変性シリコーン樹脂どうしの反応、すなわち硬化が遅れることがある。従って、組成物中に適量の水を十分に分散させるために、

- (1) 水溶性溶媒と水からなる組成物
- (2) 疎水性溶媒に水をエマルジョン化した組成物
- (3) 特定の含水フィラー

等の添加が請求事項となっている。

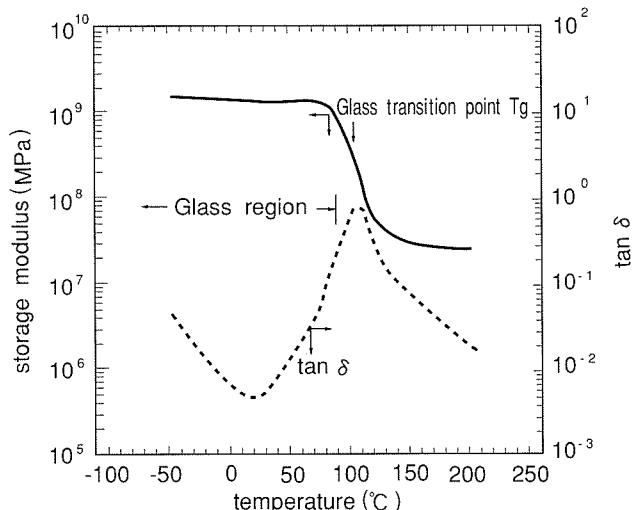
岡松<sup>15)</sup>は、「硬化性樹脂組成物」において、大気中からの水分供給が不十分な状況下においても十分な硬化性能を発揮する組成物を提供するとしている。すなわち、樹脂組成物の1成分としてポリオキシアルキレンポリオールを使用し、この100mass%に対して、水分が0.05～1.0mass%となるように水を予め組成物に添加する。

アルコキシリル基を有する変性シリコーン樹脂とエポキシ樹脂を主成分とする弾性接着剤は既に十数年の開発・改良の期間を経ており、少量の試験・試作段階ではほとんど問題はない。しかし、大型、長大なパネル生産などでは硬化速度が速すぎると、接着剤の塗布作業が終了する前に硬化してしまうため、いわゆる、接着剤の可使時間を調整することが肝要である。

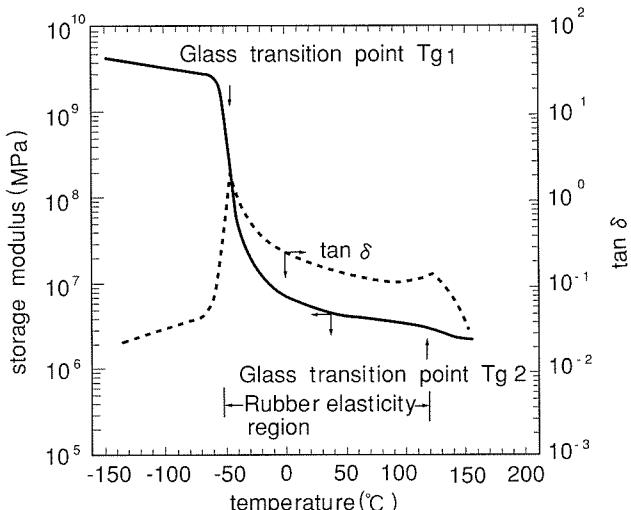
従来のフィルム型エポキシ接着剤と2液型変性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤の動的粘弹性（貯蔵弾性率、損失正接）の特徴をFig.1に示す<sup>16)</sup>。

フィルム型エポキシ接着剤は110°C付近にエポキシ樹脂のガラス転移点（tan δの極大値）に基づく单一な減衰ピークを示すのに対し、2液型弾性エポキシ接着剤では110°C付近の減衰ピークのほかに、-55°Cにも減衰ピークが観察される。

2液型変性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤は、硬化が進行するにつれて液状エラストマーからなるマトリッ



(1) One-part epoxy based film type adhesive



(2) Two-part modified silicone-epoxy liquid adhesive

Fig. 1 Temperature dependance of storage modulus and tan δ for cured adhesives.<sup>16)</sup>

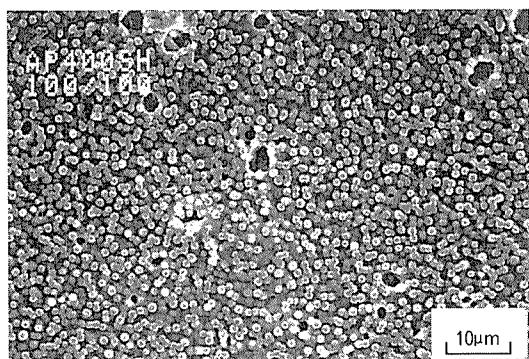


Fig. 2 Sea-island type phase separation structure of modified silicone epoxy adhesive.

クス（海）中にエポキシ樹脂がドメイン（島）となって分散したミクロ相分離構造（Fig. 2）を形成する<sup>17)</sup>。

液状エラストマー相のガラス転移点（-55°C）での減衰ピークは、エポキシ樹脂相のそれに比べて大きく、か

つ貯蔵弾性率も前者の転移で大きく低下し、-55°Cから110°Cの広い範囲でゴム状弾性を示す。従って、外部からの機械的応力や温度変化などにより接着剤層に生ずる内部応力を変形、吸収することにより、接着力の経時変化が小さくなると推測している。

一方、フィルム型エポキシ接着剤は、通常の使用範囲ではガラス状領域であり、硬くて脆く、初期の引張りせん断強度は大きいが、剥がれやすいと考えられる。

## 2.2 弹性接着剤のせん断応力分布

スーパーハニカムパネルを構成するハニカムコアと表面板間の応力伝達を実験で検証し、別に公表した<sup>18)</sup>。概要を次に示す。

フィルム型エポキシ接着剤（三菱レーヨン製 NB101）と2液型変性シリコーン・エポキシ系弹性接着剤（東亜合成製、AP-405SH）を用いて継手試験片TP-1とTP-2を作製した。両接着剤の機械的性質をTable 1に示す。試験片の形状、及び歪ゲージの貼付位置をFig. 3に示す。

接着剤による応力伝達は、アルミブロックと1.5mm表面板の接着区間60mmで行われる。歪はこの区間の材軸方向に端は0.5mm、中間部は5から10mm間隔で24点測定した。接着剤は非線形弾性体であることから荷重は500kgf、1000kgf、1500kgfについて比較した。

Fig. 4に測定した表面板の軸方向応力度を示した。縦

軸の応力度は、表面板の軸方向応力で除した係数としたが、各荷重でほとんど近似しており、代表して1000kgfのものを示した。

TP-2は接着区間60mm全域にわたりほぼ線形に応力が増加しているが、TP-1は端部で応力が急激に増加している。

Fig. 5は、表面板の応力分布の傾きとなる接着材のせん断力であり、TP-1が継手の端で突出しており、中間部ではほとんど無効となっている。図中の理論式は文献<sup>19)</sup>を基に算出した。

接着層に生じる設計せん断力が硬化した接着剤の耐力

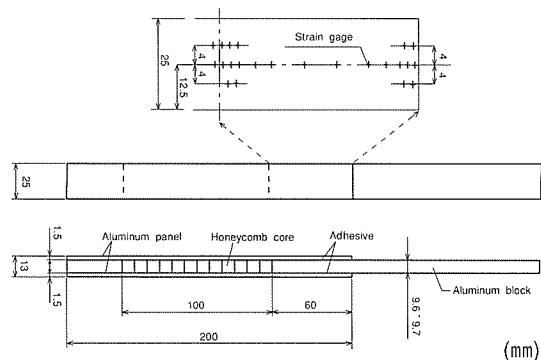


Fig. 3 Configurations and dimensions of adhesive bonded sandwich panel specimen<sup>18)</sup>.

Table 1 Mechanical properties of adhesives<sup>18)</sup>.

Specimen	Adhesive	E(kgf/mm <sup>2</sup> ): Youngs modulus	G(kgf/mm <sup>2</sup> ): Modulus of rigidity	$\sigma_u$ (kgf/mm <sup>2</sup> ): Tensile strength	$\tau_u$ (kgf/mm <sup>2</sup> ): Shear strength	elongation(%)
TP-1	Film type Epoxy*	146.88	45.25	6.88	3.56	3.6
TP-2	Two-part liquid epoxy**	6.11	7.00	1.26	1.06	20.5

\* NB101 (Mitsubishi Rayon Co,LTD) Thickness=0.19mm

\*\* AP405SH (Toagosei Co,LTD) Thickness=0.12mm

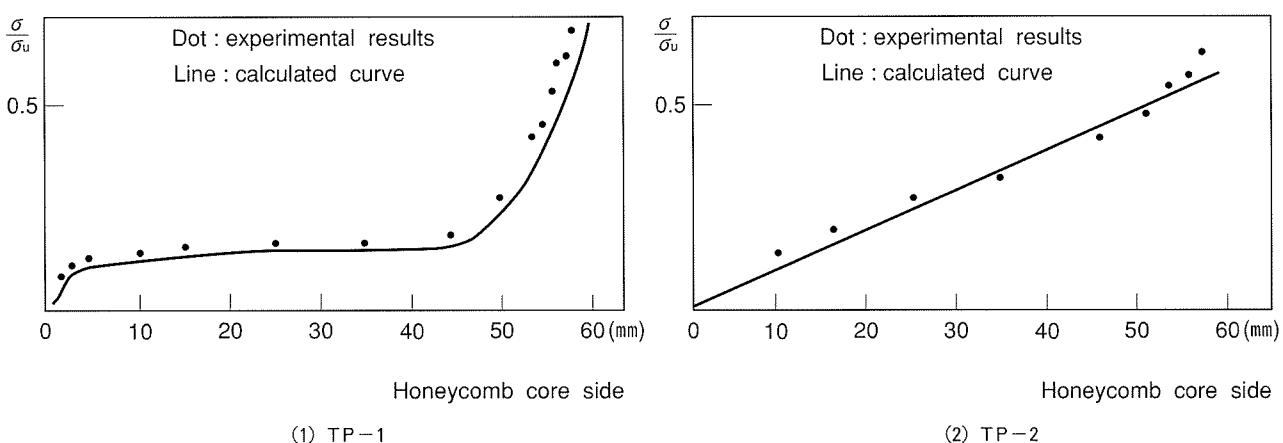
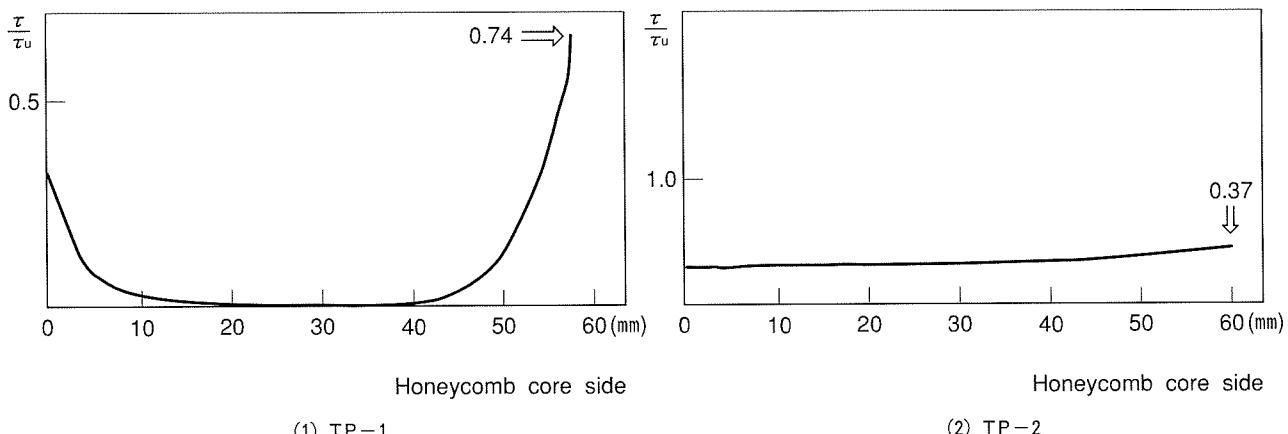
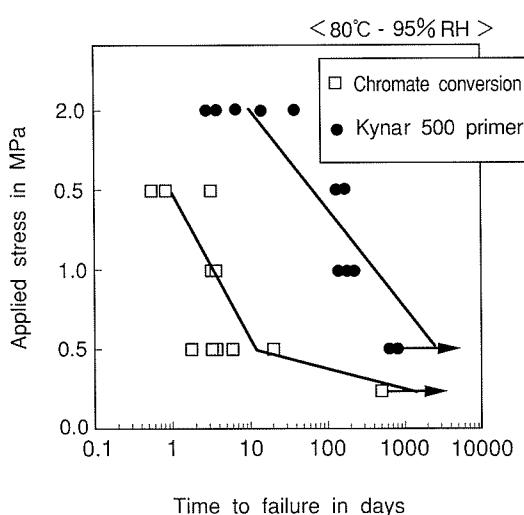


Fig. 4 Axial stress distribution in facing sheet<sup>18)</sup>.

Fig. 5 Shear stress distributions in the adhesive layer<sup>18)</sup>.Fig. 6 Stress-endurance curves in humid environment for chromated and primer-coated aluminium joints bonded with two-part modified-silicone epoxy adhesive<sup>20)</sup>.

以下であるならば、接着剤の剛性は、むしろ低い方が表面に発生する引張り応力が均一化されることがわかる。

### 2.3 変性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤の接着耐久性

弾性接着剤で接合した引張りせん断試験片は、接着剤層で凝集破壊するため、被着体の接着下地処理の種類に関係なく、その初期接着強さはほぼ同じ値を示す。しかし、湿潤環境における耐久性は、リン酸クロメート後カイナー500系プライマーを塗布した被着体の系が格段に優れていた。

カイナー500系プライマーのワニス成分は、フッ化ビニリデン樹脂(PVdF)、アクリル樹脂とエポキシ樹脂からなり、その標準的焼付け条件は200°C、20分である。しかし面板の意匠面がメタリック塗装仕様の場合、中塗りと上塗りで、さらに240°C、20分の焼付けが2回なされる。すなわち、面板の裏面(接着面)側のプライマー塗装面は3回の高温焼付けをうける。

このプライマー塗装面とリン酸クロメート処理を接着

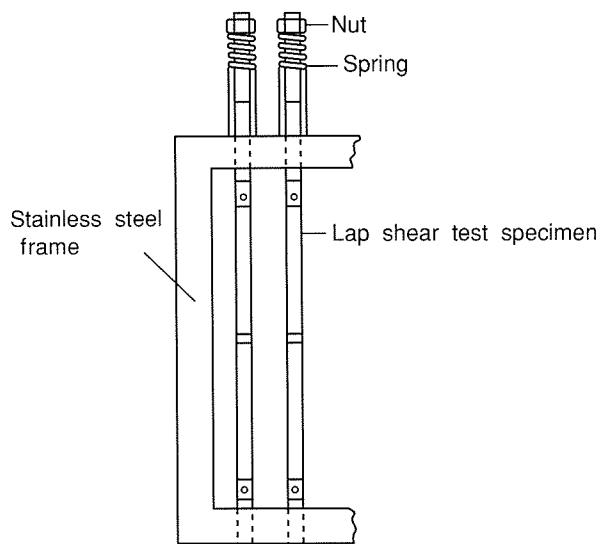


Fig. 7 Dead load stress test.

下地にした接着耐久性試験結果<sup>20)</sup>をFig. 6に示す。本試験は、Fig. 7に示すバネ式応力負荷装置に引張りせん断用試験片を装着し、接着部にせん断応力を負荷した状態で恒温恒湿下に保管し、破断に至るまでの時間(日数)を測定するものである。

プライマー塗装した接着試験片は、破断日数が著しく長く、接着部の破断形態が、接着剤層の凝集破壊であるのに対し、リン酸クロメートのそれは、破断日数も短く、クロメート処理面と接着剤間の界面破壊であった。このことから、カイナー500プライマーと本弾性接着剤の界面は、湿潤環境下において、極めて安定であるといえる。カイナー500プライマー硬化物は上述のワニス組成物からなる。このワニスが3回の加熱処理を受けてどのような構造物になるかを解析しなければならない。プライマー硬化物は相分離するのか、そうなる場合どの樹脂成分がどこに偏在するか、それをどのように解析するか等が検討課題である。塗料サプライヤーで厳密な調査が進められており、近い将来公表されるであろう。これらの検討課題となつた事項につき、加納ら<sup>21~24)</sup>が行った類似組

成物の解析結果を紹介する。

アクリルコポリマー（2-エチルヘキシルアクリラート）とフッ素コポリマー（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン）との混合で粘着剤を作製し、その性能、物性について調査し、いくつかの興味ある結果を得ている。

(1)  $T_g$  が 2 点あり ( $-40^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ )、相分離系である。X 線回折でもこれを観察している。

(2) 離型紙に塗工し、 $90^{\circ}\text{C}$ 、60 秒で乾燥後、離型紙から剥離して赤外全反射 (ATR-FTIR) を測定し、フッ素コポリマーの  $870\text{cm}^{-1}$  における C-F の吸光度  $I_{870}$  及び、アクリルコポリマーの  $1730\text{cm}^{-1}$  における C=O の吸光度  $I_{1730}$  の比を求めた。その結果、比は、塗工面上方では下方に比べて著しく増大した。即ち、上面はフッ素コポリマーリッチ層、下面はアクリルコポリマーリッチ層に相分離していた。

(3) 両コポリマーの表面張力  $\gamma_s$  を試算した結果、アクリルコポリマー及びフッ素コポリマーの  $\gamma_s$  は夫々 28.3, 19.1 (dyn/cm) と約 33% 程度の差があった。このため、低表面エネルギー成分であるフッ素コポリマーが空気との界面エネルギーを最小にすべく表面に偏在する。

加納らの成果をカイナー 500 プライマー硬化物にあてはめれば、表面側に PVdF のリッチ層が偏在する相分離系が考えられる。しかし、その添加量がアクリルに比べて少ないので島状に点在しているとみる。

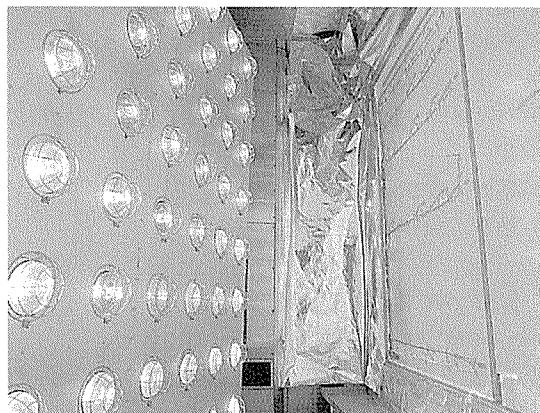
接着試験片を湿潤環境に暴露した場合、水は PVdF リッチ層では水され基材側表面に到達しがたくなることが、接着耐久性が良好な原因と考える。また、接着剤成分の接着機構については、変性シリコーンのアルコキシリル基の加水分解生成物であるシラノール基、接着助剤のシランカップリング剤に関わるシラノール基、エポキシ樹脂のエポキシ基（開環時のヒドロシル基）等は PVdF をとりまくアクリル樹脂、エポキシ樹脂と安定な共有結合や水素結合を形成することで接着強度と接着耐久性に寄与すると考えている。今後、厳密な分析結果でこれらを実証したいと考えている。

なお、屋外で使用するパネル内部に水が侵入することは施工上避けられない。侵入した水は、接着剤に浸透し、滞留する。接着剤中に滞留した水が冬季に凍結すれば、その体積膨脹により大きな応力が生じ、接着剤層の破壊をもたらすこともある。

変性シリコーン・エポキシ系弾性接着剤を使用したハニカムパネルでは、設計段階、施工段階で水に対するシールが厳密に制御されなければならない理由である。

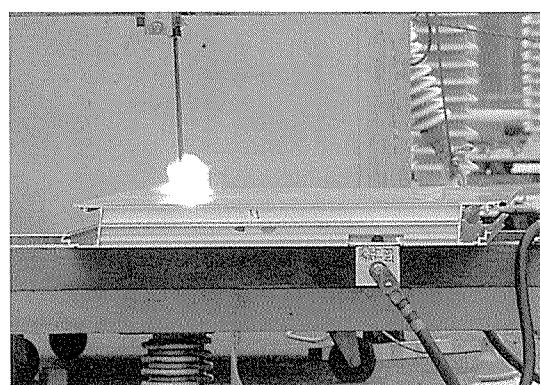
#### 2.4 実物大パネル試験による耐久性試験と採用例

スーパー・ハニカムパネルを、建築外装（特に、外装カーテンウォール）として使用した場合、30 年以上、時には、100 年以上の耐久性を要求される。この長期間の耐久性を確認するために、各種試験を行ったのでその概要を記す。



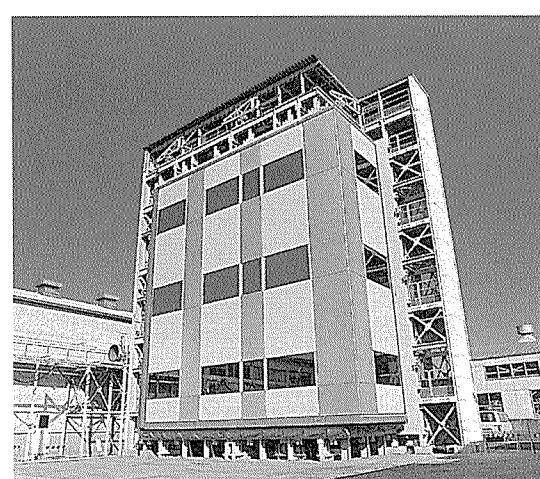
(1) Heat irradiation test

Change of temperature, thermal expansion and stress by sunlight were measured using a heat irradiation apparatus. And adhesive durability was also tested.



(2) Thunderbolt test

High voltage of 700,000V was applied to confirm safety when honeycomb panels are struck by thunderbolt.



(3) Full-scale test

The performance of honeycomb curtain walls to wind pressure, rainfall, and earthquake were confirmed using full-scale test panels.

Fig. 8 Various tests of honeycomb panels used for Rinku-Gate Tower building.

- (1) 実物大パネルの強度解析と応力たわみ曲線の測定
- (2) 热照射試験（断面内温度差試験）
- (3) パネル耐久強度試験（曲げ疲労試験）
- (4) ペリメーター・フレーム部の接合部応力分布の測定
- (5) 落雷電撃試験
- (6) 風洞実験（実大動風圧試験）

これらの試験は、新規に試験装置を開発し、世界的にも初めてのものも多い。熱照射試験、落雷電撃試験、实物大パネル試験の試験状況を Fig. 8 に示す。

パネル耐久性試験は、夏季、太陽光線が繰り返し当った場合を想定し、熱照射試験により得られた表裏の最大温度差によって生じる面外変形を、空気圧で与えた。試験前後による、ハニカムパネルの強度低下がないことを確認した。

それまでカーテンウォールに落雷試験を行なった事例はなく今回初めて、国内で最大電圧を発生することが出来る電力中央研究所で試験した。この試験も特には問題なく、ハニカムパネルの安全性が確認された。

カーテンウォール、庇、シェルターへ採用された代表例を、Fig. 9～Fig. 11 に示す。

### 3. 弹性接着剤の新展開—シリコーン系接着剤

硬化後、弾性を示す接着剤層を得るポリマー組成で、無溶剤反応形接着剤として永田<sup>25)</sup>がリストアップした第1の組成物はシリコーン系であった。しかし、その接着剤組成物の詳細については言及していない。

一方、スーパー・ハニカムパネルの設計には、不燃建材のため、変性シリコーン・エポキシ系弹性接着剤からの新展開が求められていた。ここで、契機となった实物大パネル耐火試験を振りかえってみる。

2液型変性シリコーン・エポキシ系弹性接着剤を使用したハニカムパネルを、建材センターで耐火試験をした時、パネル温度が 250°C を越えたところで接着剤が激しく燃焼した。

変性シリコーン・エポキシ系弹性接着剤（東亞合成製 AP-400 系）、フィルム型エポキシ系接着剤（三菱レーション製 NB101）及びシリコーン系接着剤（信越化学工業製 SL-8 系）の発熱量を測定した<sup>26)</sup>。加熱条件は 25 ～ 600°C（昇温スピード 20°C/分），雰囲気は空气中とした。この結果、AP-400 系 : 5118 J/g，NB101 : 6479 J/g に対比して、SL-8 : 3860J/g となり、シリコーン

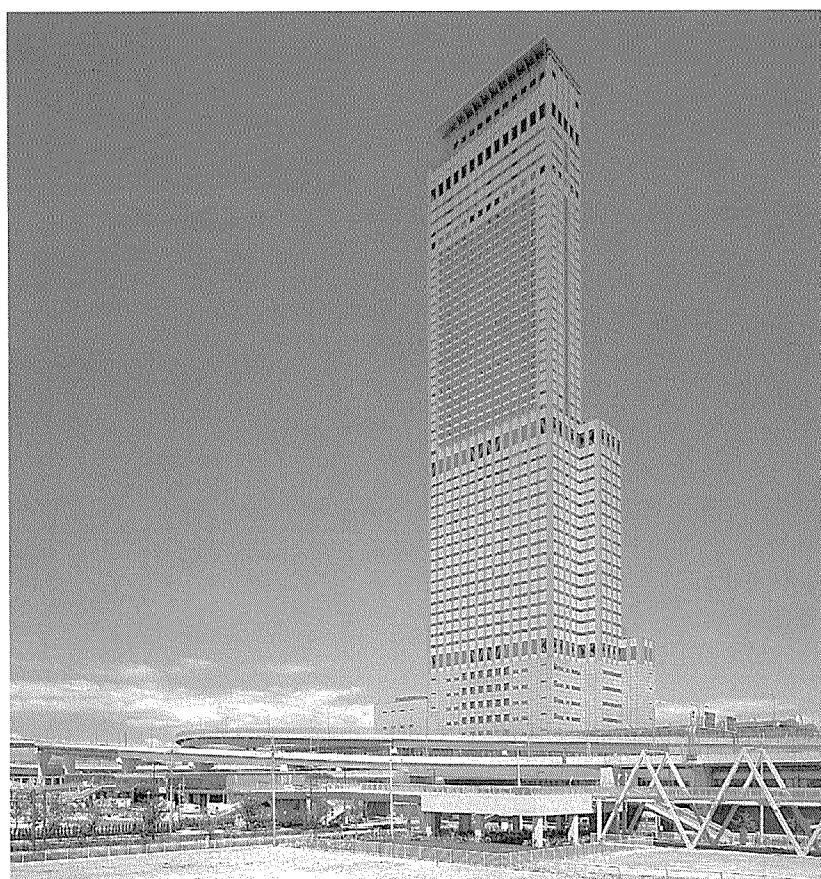


Fig. 9 Rinku-Gate Tower building.

A super high-rise building which is the highest in the west Japan is located on the opposite shore of Kansai new airport. Super-honeycomb panels were used for about 12,000m<sup>2</sup> curtain walls of its high-rise stories.



Fig. 10 Zeria Sinyaku kogyo's new building.

Honeycomb panels for metal curtain wall with a size of  $2m \times 10m$  which is in the largest class in the world. Their weight is only one tenth of that of conventional concrete curtain wall.

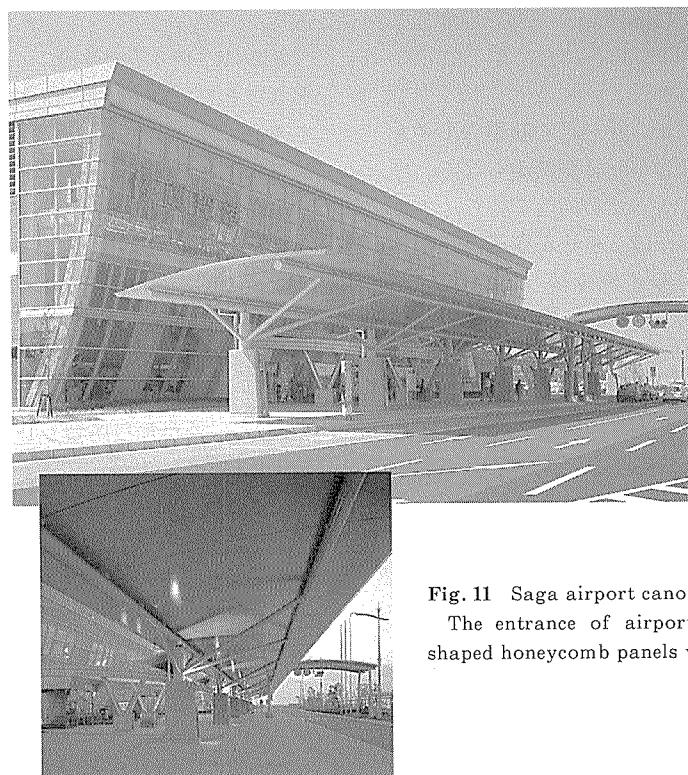


Fig. 11 Saga airport canopy.

The entrance of airport consisted of large arch-shaped honeycomb panels with a length of 8.8m.

系接着剤の発熱量がエポキシ系のそれに比べ小さいことがわかった。さらに、不燃建材用に改良したシリコーン接着剤の発熱量は2063J/gまで低減できることがわかり、変性シリコーン・エポキシ系接着剤に代わる弾性接着剤として、シリコーン系接着剤が大きく浮上した。

しかし、1994年1月当時、シリコーン系接着剤で接合した引張りせん断接着強さは、3MPa程度であり、スーパーHニカムパネルに求められる6MPaにははるかに及ばなかった。

他方、当時実用化されて十数年を経過していた建築用シリコーンシーラントは、風雨に曝されてほとんど変質することなく、その耐久性は極めて魅力的であった。これを接着剤に改良することができれば耐久性のある接着剤となるが、接着強度の向上が大きな課題であった。

シリコーン系接着剤を構造用接着剤として利用するためには、せん断強度の向上について、画期的な技術開発を必要とし、開発には、かなりの時間を要すると予測された。

### 3.1 シリコーンの構造と物性

田中<sup>27)</sup>と牧野<sup>28)</sup>は、シリコーンの構造と物性について次のように解説している。

ポリシロキサンとポリエチレンの分子構造をFig. 12に示す<sup>27)</sup>。ポリシロキサンの主鎖は、炭素鎖に比べて結合距離や結合角が大きく、主鎖が変形しやすく柔軟性に富む。また、炭素系有機ポリマーの主鎖を構成するC—C, C—O結合の結合エネルギーは、それぞれ85kcal/mol, 81kcal/molであるのに対し、シリコーンの主鎖Si—Oのそれは101kcal/molと20kcal/mol程大きく、熱安定性、紫外線安定性がより高い<sup>27)</sup>。これはSiとOとの電気陰性度の差が大きく(Paulingの電気陰性度Si: 1.8, C: 2.5, O: 3.5), Si—Oが共有結合に加えてイオン結合性を有することによる<sup>28)</sup>。

ポリシロキサン分子は、イオン性が高く凝集力の大きい主鎖と、非イオン性で凝集力が弱い側鎖からなる。ポリジメチルシロキサン分子は、らせん構造を持ち、イオン性の高い主鎖間の引力はもっぱららせん構造の内側で働き、らせんの外側にでているメチル基(Fig. 13)どうしは、相互作用が小さい<sup>28)</sup>。分子内で働く主鎖の引力によりらせん構造に固定された分子は、分子間の拘束が小さく、シリコーンポリマー間の間隔が大きくなる。

ポリシロキサン分子のこのような性質によって、炭素を主鎖にもつ高分子とは異なる様々な特性を示す。すなわち、架橋密度の小さいシリコーン接着剤硬化物は弾性があり、パネル構造体の熱膨脹による応力や外部応力の緩和に有効に働く。また、シリコーンの表面張力は、ポリシロキサン分子のらせん構造の外側にメチル基が出てることにより、低い値を示す(ジメチルシリコーンオイルの表面張力(25°C): 20~21dyn/cm, 水の表面張力: 72dyn/cm)。表面張力が低いということは、分子間引力が小さく、多くの物質表面を容易に濡らすことを意味す

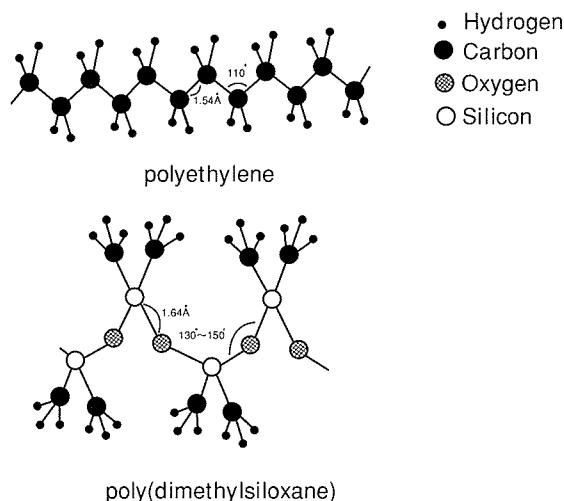


Fig. 12 Chemical structure of polyethylene and polydimethylsiloxane<sup>27)</sup>.

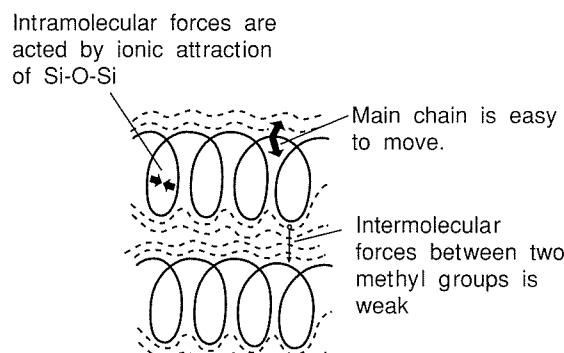


Fig. 13 Behavior of polydimethylsiloxane<sup>27)</sup>.

る<sup>28)</sup>。

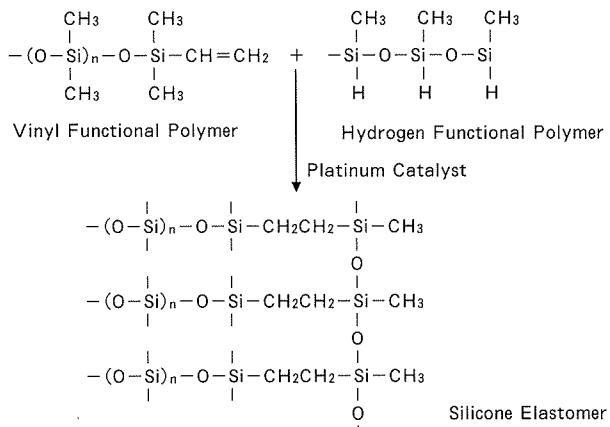
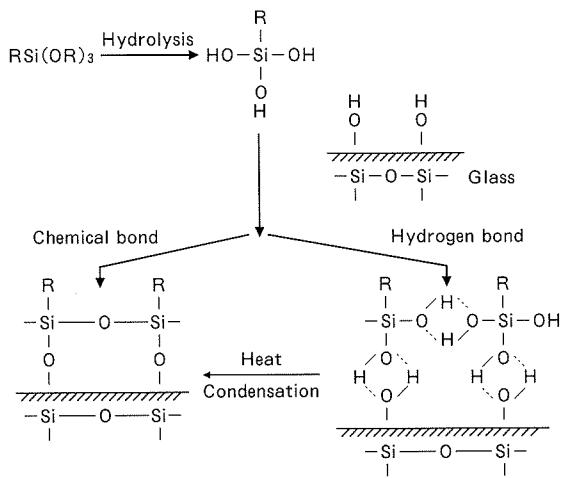
さらに、ポリシロキサン分子は、その構造的特徴から、水蒸気としての水は透過しても、液体としての水は極めて透過し難く、水を保持しないという特徴がある。

シリコーン接着剤をHニカムパネル用構造接着剤として使用するには、接着剤自体の凝集力(接着強さ)、硬化温度の低温度化、更には価格面でなお問題が多かった。特に、接着強さについては、リベット接合に相当する強度(4~8MPa)を目標に、拘束接着で必要とされる6MPaの達成を、硬化温度80°Cで得ることが求められた。

### 3.2 一液付加反応型シリコーン接着剤の硬化機構

SLEAM工法で使用するHニカムコアには孔がない。従って、硬化過程で外部からの湿気を必要としたり、反応時に副次生成物として気体が生じる接着剤は使用できない。また、薄くて大きな面板を使用するため、硬化温度の高い接着剤では、熱歪みの発生が避けられない。

Fig. 14に示すように、付加反応型シリコーン接着剤は、ビニル基含有ポリシロキサンと水素-ケイ素含有ポリシロキサンを、微量の白金化合物を触媒として架橋硬化させて揮発性副次生成物は生じない<sup>29)</sup>。また、可

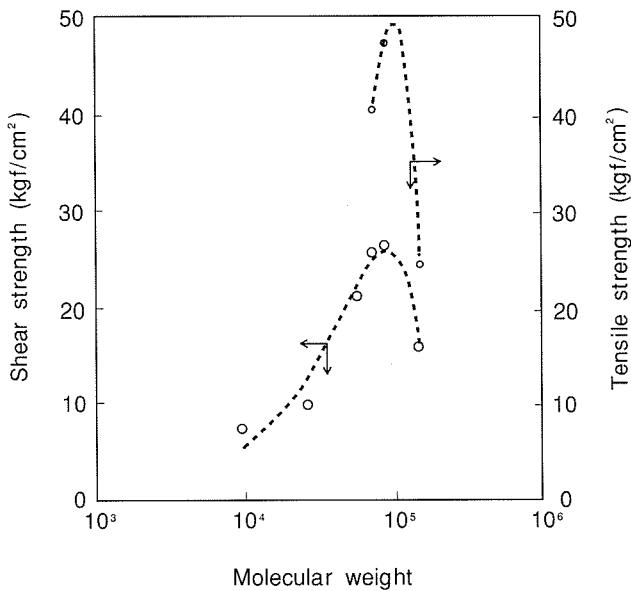
Fig. 14 Addition reaction of one-part silicone adhesive<sup>30)</sup>.Fig. 15 Structure and interfacial bonding of alkoxy silane on a glass surface<sup>31)</sup>.

使時間を制御することができるアセチレンアルコール等の反応制御剤も開発されている。

### 3.3 接着機構

一液付加反応型接着剤は、100°C程度の硬化温度で短時間で接着剤の深部まで均一硬化する性能を持っている<sup>30)</sup>。本来、シリコーン樹脂には、接着に有効に働く官能基もないため、被着体との接着力を増すためには、シランカップリング剤等の接着性付与剤の添加が不可欠である。これのガラス面への接着モデルをFig. 15に示す<sup>31)</sup>が、被着体がアルミである場合も同様のモデルが成立しうるか否かは実験による検証が必要である。いずれにしても、シランカップリング剤は、シリコーンゴムと被着体とのバインダーの働きをし、かつ、接着表面へ拡散し、被着体との親和性が良好であることが肝要であり、

- (1) 分子中に官能基を有すること
- (2) 反応性の高い加水分解性基を有すること
- (3) 表面張力が低く被着体に濡れやすいこと
- (4) シリコーン成分と溶解度パラメーターがずれており、完全には相溶しないこと

Fig. 16 Effects of molecular weights on the shear and tensile strength of silicone resins<sup>31)</sup>.

等の性質を有することが求められる<sup>31)</sup>。

### 3.4 分子量と接着強さ

分子量とせん断接着強さ、ゴム弹性体としての引張り強さとの相関をFig. 16に示す<sup>31)</sup>。せん断接着強さ、引張り強さとも分子量約10万前後に極大値を示している。硬化物自身の歪みを解消するため、あるいは、外部応力を分散させるためには、架橋密度が小さいほど有効である。しかしながら、架橋密度が小さくなりすぎると、シリコーン硬化物自身の凝集力が低下し、接着力も低下することとなる。両者のバランスをとるためにには、約10万の分子量が最適とされる。

分子量を最適化するほかに、煙霧シリカなどの補強剤の添加も硬化物の凝集力向上に有効である<sup>29)</sup>。

### 3.5 湿潤環境における接着耐久性

シリコーン接着剤の湿潤環境におけるデッドロードストレス試験結果をFig. 17に示す<sup>20)</sup>。シリコーン接着剤は、被着体に特別なプライマー処理を施す必要がなく、極めて、良好な耐久性を示したのに対し、比較としたフィルム型エポキシ接着剤は短期間で破断した。

接着耐久性を向上させるには、接着剤層内の応力の緩和と接着界面の安定が必要である。前者は弾性接着剤選択の根拠である。接着剤と被着体の界面に水素結合やファンデルワース結合しか存在しない場合、界面に水が侵入すると結合は容易に破壊される。水は酸性及び塩基性を示す両性物質であり、弱い相互作用を持つ酸性基又は塩基性基が界面に存在すると、これらの極性基と相互作用しながら界面に侵入する。しかし、水の酸塩基性はそれほど強くないので、既に界面に強い結合が存在する場合には水は侵入できない。

シリコーン接着剤の場合には接着付与剤としてシラン

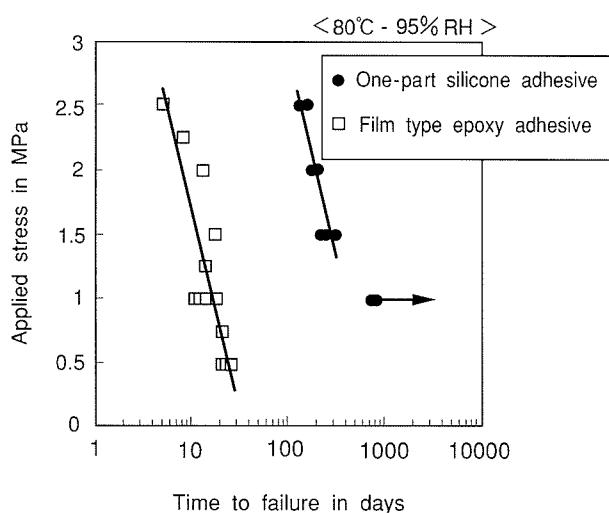


Fig. 17 Stress-endurance curves in humid environment for chromated and aluminium joints using two kinds of adhesives<sup>20)</sup>.

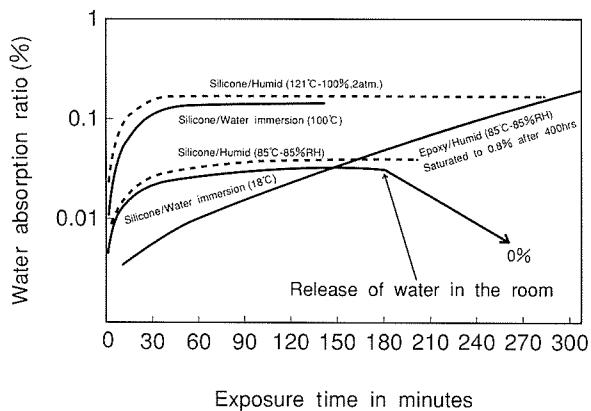


Fig. 18 Water absorption ratio of silicone resin exposed to various condition<sup>32)</sup>.

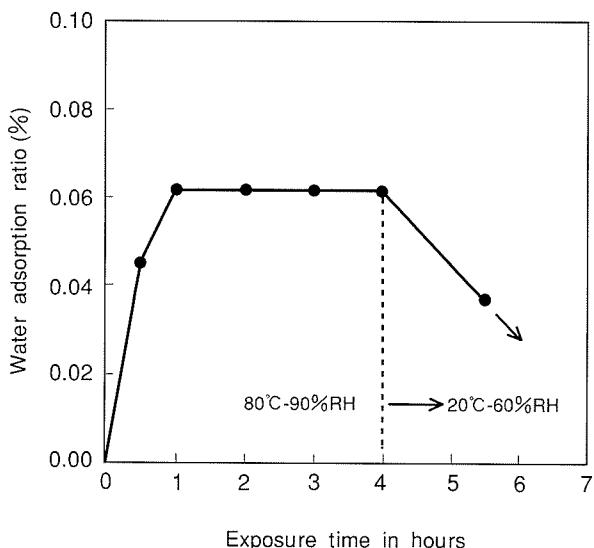


Fig. 19 Water absorption ratio of cured silicone adhesive under hot humidity exposure and room temperature<sup>26)</sup>.

カップリング剤が使用され、シラノール基と被着体表面に存在するヒドロシリル基は、Fig. 15と同様に、加熱硬化時に脱水し、強力な共有結合が生成することが接着耐久性に寄与すると考える。

エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の水の飽和度をFig. 18に示す<sup>32)</sup>。85°C, 85%RHにおける水の飽和度は、エポキシ樹脂が0.8%であるのに対し、シリコーン樹脂のそれは1桁以下小さい0.03%である。湿潤環境(80°C, 95%RH)におけるシリコーン樹脂の吸水挙動をFig. 19に示す<sup>26)</sup>。シリコーン樹脂は急速に吸水するが、吸水率は0.06%と極めて低く、この低吸水率も、湿潤環境における接着耐久性が極めて良好なことの一因であると推定される。

#### 4. まとめ

スーパー・ハニカムパネルの特許が米国で登録されたのは1995年である。そのほかに、種々の関連特許を出願しているが、パネル製造の基礎となる面板とコアとの接着剤開発に一区切りが出来たこの機会に総括し、顧客のご理解を得たいと考え、本報をまとめた。

スーパー・ハニカムパネルはその優れた平面性を生かした美装仕上げとインナーフレームを内蔵した巨大な構造体であることに最大の特徴がある。しかしながら、その巨大さゆえ、使用環境での熱応力やシール等の施工上の不備による水の侵入による接着破壊の懸念を払拭しなければならない。

変性シリコーン・エポキシ系接着剤に接着付与剤として添加するシランカップリング剤の適切な選択、及び被着体の接着下地処理に適切なプライマーを選択したことが、スーパー・ハニカムパネルの開発を短期間に達成することができた要因である。

しかしながら、変性シリコーン・エポキシ系接着剤はその分子構造体に多くの官能基があるため、ハニカムパネル内に侵入した水は、接着剤に浸透し、保持され、往々にして、接着破壊の原因となる。従って、変性シリコーン・エポキシ系弹性接着剤を使用する場合には、パネル内への水の侵入を、設計及び施工の各段階で極力抑制することが求められるとともに、被着面にはプライマー塗装することが必要である。

弹性接着剤開発の第二段階は、「シリコーン樹脂を主成分とする接着剤であれば、たとえパネル内に水が侵入することがあっても、剥離することがないのではないか」という発想から始まった。すなわち、シリコーン樹脂の特長は、気体としての水は入り込むことができるが、液体としての水は浸透・保持しがたいことにある。この特性を持つシリコーン樹脂に、接着付与剤としてのシランカップリング剤と補強剤としての煙霧シリカを添加することにより、接着強度及び耐久性に優れた新しいタイプの弹性接着剤を開発することができた。

## 参考文献

- 1) 日刊金属特報, (1993. 5. 20).
- 2) 千葉春海: アルミニウム, 2-3 (1995), 87.
- 3) 千葉春海: 建築と社会, (1997年1月), 54.
- 4) 桜井富美夫: 日本接着学会誌, 33 (1997), 118.
- 5) 奥野英一: 接着の技術, 創立25周年記念特集号, (1989), 21.
- 6) 永田宏二: 同上, 14-3 (1994), 30.
- 7) 浅井 渡, 的場正明: 日本接着協会誌, 25 (1989), 107.
- 8) 謙山克彦, 広瀬俊文, 岩原孝尚, 川久保文夫: 特開昭61-247723.
- 9) 中谷 隆, 宇野 通, 奥山登志夫, 箕浦道了, 馬場武明: 特開平2-26388.
- 10) 若林 宏: 日本接着学会誌, 30 (1994), 29.
- 11) 桜井富美夫: 同上, 33 (1997), 118.
- 12) 岡松隆裕, 北嶋正彦, 花沢英昭, 越智光一: 同上, 30 (1994), 542.
- 13) 岡松隆裕, 北嶋正彦, 花沢英昭, 越智光一: 同上, 30 (1994), 398.
- 14) 松本秀俊, 堀江康信, 橋向秀治: 特開平8-231855.
- 15) 岡松隆裕: 特開平9-227657.
- 16) 宇佐見 勉, 望月浩一: 本誌, 37 (1996), 99.
- 17) 中谷 隆, 奥山登志夫: 接着の技術, 創立25周年記念特集号, (1989), 34.
- 18) 檜山裕二郎, 高橋和子, 高田邦夫, 馬場武明, 千葉春海: 日本建築学会学術講演概集(近畿), (1996年9月), 237.
- 19) A. Pizzi, K. L. Mittle: *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, Inc., N.Y., (1994), 65.
- 20) 宇佐見 勉: 私信.
- 21) 加納義久, 秋山三郎: 日本接着学会誌, 26 (1990), 176.
- 22) 加納義久, 石倉一仁, 秋山三郎: 同上, 26 (1990), 252.
- 23) 加納義久, 鎌上三郎, 秋山三郎: 同上, 26 (1990), 284.
- 24) 加納義久, 秋山三郎: 同上, 20 (1990) 367.
- 25) 永田宏二: 接着の技術, 14-3 (1994), 30.
- 26) 宮尾武史: 私信.
- 27) 田中 収: 日本接着学会誌, 31 (1995), 291.
- 28) 牧野成昭: 同上, 33 (1997), 144.
- 29) 伊藤邦雄編: シリコーンハンドブック, 日刊工業新聞社, (1990), 385.
- 30) 柳沼 篤, 井上凱夫, 宮尾武史, 渡辺吉章, 宇佐見 勉, 千葉春海, 馬場武明: 特開平10-219226.
- 31) 福田 建, 藤木弘直: 接着, 36 (1992), 409.
- 32) 大塚寛治, 白井優之, 藤田 奥: 電子情報通信学会研究報告, 89 (1989) 19.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-469)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 122-131

技術資料

## 最近のアルミニウム合金の接合技術

熊谷正樹

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 122-131

## Advanced Joining Techniques of Aluminium Alloys

Masaki Kumagai

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 最近のアルミニウム合金の接合技術\*

熊 谷 正 樹\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 122-131

## Advanced Joining Techniques of Aluminium Alloys

Masaki Kumagai

Aluminium alloys are considered to be indispensable material to realize weight reduction of vehicles. Practical assembling of transportation construction with high performance is possible by selecting optimum joining methods for aluminium alloys. This paper describes advanced joining techniques of aluminium alloys such as durable electrode for resistance spot welding, transition spot welding of aluminium sheets to steel sheets, double wire MIG welding, high speed TIG welding for tailored blanks, low frequency pulsed MIG welding, MIG spot welding, laser welding, mechanical fastening, friction stir welding and soldering of brazed honeycomb panel.

### 1. はじめに

最近、地球環境保護及び省エネルギーの観点から、自動車の排出する有害ガスや二酸化炭素の抑止、燃費の向上が叫ばれている。自動車の軽量化には軽量材料の使用が最も有効であり、ボディ及び部品の、鋼からアルミニウムへの転換が盛んに検討されている。自動車ボディには成形性の良い 5000 系 (Al-Mg) 合金板が用いられてきたが、ペークハーディネスに優れた 6000 系 (Al-Mg-Si) 合金板も使われるようになってきた。最近ではアウディ A8 や A2 に代表される、押出性に優れた 6000 系合金の形材を枠組みしたスペースフレーム構造の自動車も実用化されている。

アルミニウム合金をモノコックあるいはスペースフレーム構造の自動車ボディへ適用するため、それぞれの用途に合った接合法が種々開発あるいは提案されており (Fig. 1), 量産を行う上で信頼性のある技術に育ってきている。アルミニウム合金の溶接は、鋼板に適用されている方法と本質的には変わらず、抵抗スポット溶接及び不活性ガスアーク溶接が代表的である (Fig. 2)。しかし、アルミニウム合金と鋼の物性が大きく異なるため、溶接条件の選定には十分な注意を要する。アルミニウム合金は熱及び電気の優れた伝導体であるために、鋼板に

比べて抵抗スポット溶接には多くの電流を要する。アルミニウムの不活性ガスアーク溶接の代表的なものは、ティグ (TIG : Tungsten Inert Gas Arc) 溶接及びミグ (MIG : Metal Inert Gas Arc) 溶接である。一般に、ティグ溶接は溶接品質に優れ、ミグ溶接は溶接速度が速いのが特長である。バイクのフレームのように外観を重視する場合を除いて、自動車部材の量産には通常生産性の良いミグ溶接が適する。これらの既存の接合技術に加えて、アルミニウムの接合に適した改良や特有の新技術も種々登場しつつある。

ここでは、最近開発あるいは実用化されたアルミニウム合金の接合法と、接合技術を応用した素材について紹介する。

### 2. 各種接合技術

#### 2.1 抵抗スポット溶接用電極材料

アルミニウム合金の抵抗スポット溶接を行う上で最も大きな問題は、鋼の溶接時に比べて極端に短い電極寿命である。Table 1<sup>1)</sup>に示すように、アルミニウム合金は鋼に比べて電気抵抗が小さく、高い熱伝導度を有するため、鋼板の約 3 倍の大きな電流をおよそ半分の時間で流さないと十分な強度を有する溶融部 (ナゲット) を得ることはできない。鋼板用の従来の電極材料であるクロム銅をアルミニウム合金の抵抗スポット溶接に用いると、電極表面へ付着したアルミニウムが溶接時の発熱により

\* 軽金属学会シンポジウム (98年3月) で一部発表、アルミニウム、5-25 (1998), 169に一部掲載

\*\* 研究開発センター 第四部、工学博士

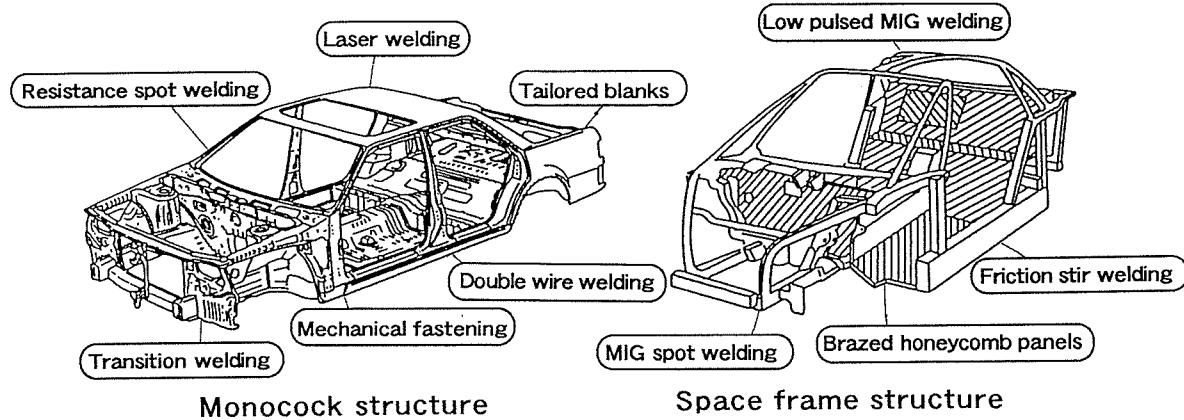


Fig. 1 Advanced joining methods for aluminium.

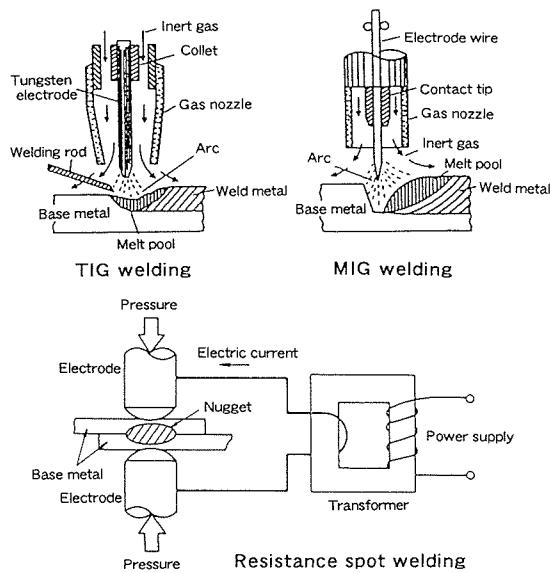


Fig. 2 Conventional welding methods for aluminium.

共晶融解を誘発し、電極先端の損耗が激しく生じる。ボディシートに用いられる5000系合金は、成形性に有利であることから通常焼鈍材が用いられるため、酸化マグネシウムを主とする酸化皮膜が厚く、溶接時に電極との接触面で発熱しやすい。また、成形性向上のために塗布される油の影響で電極先端の損耗が激しくなる。従来は交流溶接機が用いられていたが、溶接機がロボットに搭載されるに連れて、電源が小さく軽いインバータ直流溶接機が選択されるようになってきた。直流溶接機を用いると、ペルチェ効果により正極側の電極が著しく発熱し、損耗するため薦められない。一方、成形時には軟らかく、焼き付け塗装の加熱時に時効させることにより高い強度が得られるベイクハード性が好まれ、6000系合金のボディシートが使用されるようになってきた。6000系合金は5000系合金に比べて導電率が高く、抵抗溶接には大きな電流を必要とするため、電極の損耗はさらに激しい。

Table 1 Influence of material properties on resistance weldability.

Properties		Aluminium alloys	Steel	Influence on weldability of aluminium alloys
Heat input for melting	per mass	0.8	1	Difference of heat input
	per volume	0.33	1	
Heat conductivity		4~5	1	High welding current for resistance welding
Electrical conductivity		3~5	1	
Heat expansion coefficient		2	1	High welding tolerance
Solidification shrinkage coefficient		1.5	1	Formation of shrinkage
Oxidation		Easy to be oxidized Stable oxide film	—	Lack of fusion Require of cleaning action
Change of hydrogen solubility between liquid and solid		9	1	Formation of porosity
Sensitivity of welding crack		Depend on alloy composition	—	Shrinkage or microfissure

これらの問題を解決する方策として、母材側、溶接条件、及び電極の改良が考えられる。母材に関しては他の特性も考慮すると困難であるが、5000系合金の場合は焼鈍後酸洗い等で酸化皮膜を除去することにより電極寿命が伸びることが確認されている。溶接条件の改良も効果があると思われるが、既存の設備を考えると限界がある。そこで、電極を変えるだけで電極寿命の向上が計れるかどうか、アルミニウム合金に適した電極材料の開発を試みた結果、Fig. 3に示すように電極材料の導電率と軟化温度の影響が大きいことが判明した。成分及び調質

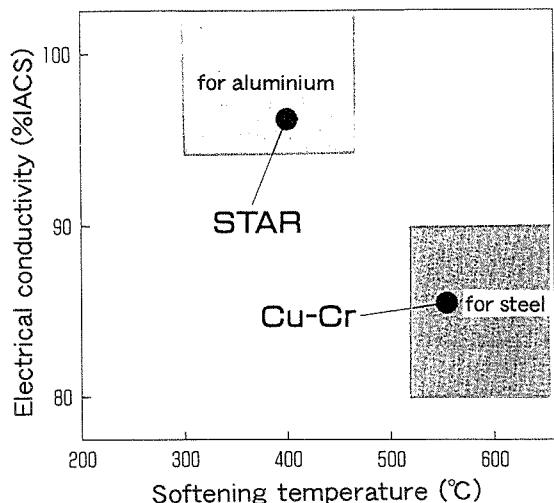


Fig. 3 Properties of electrode materials suited for resistance welding.

Table 2 Properties of electrode material.

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

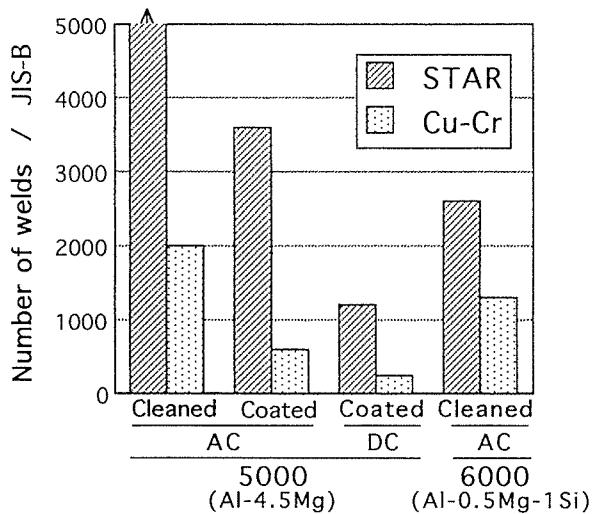


Fig. 4 Electrode life in various welding conditions.

の最適化を計り、Cu-Ag-O合金(STAR: Sumitomo Tough And Robust)電極材料(Table 2)が開発された<sup>2)</sup>。この材料は高い導電率を有するため電極自体が発熱しにくく、電極先端に付着するアルミニウムと銅の共晶融解が生じにくい。また、適度な硬さと軟化温度に調質することにより、電極先端面に損耗が生じてもそれを埋めるように表層部が塑性変形し、長期にわたって母材と電極の接触面積が確保される。

この電極材料は、Fig. 4に示すように母材や溶接機の条件にもよるがクロム銅電極の2~7倍の寿命を示し、酸洗後塗油した5000系合金に対する単相交流抵抗スポット溶接において、亜鉛めっき鋼板並みの電極寿命を達成している。

## 2.2 異種金属トランジション溶接

アルミニウム合金の使用範囲が拡大しても鋼が全てアルミニウム合金に代わる訳ではなく、アルミニウムと鋼を接合する部分が出てくる。アルミニウム合金板と鋼板の抵抗スポット溶接は、溶融時に接合面にアルミニウムと鉄の脆い金属間化合物( $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ )が形成されるため、Fig. 5に示すように接合強度が著しく低下する<sup>3)</sup>。

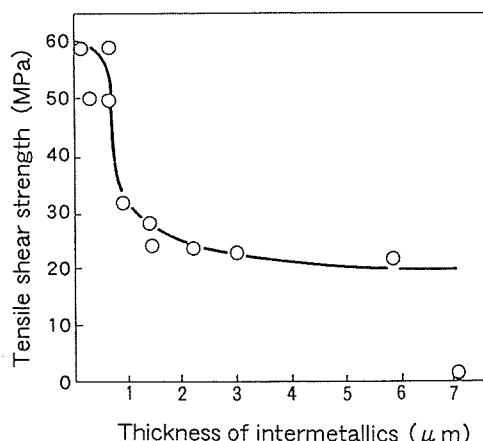


Fig. 5 Effect of thickness of intermetallics between aluminium and steel sheets of direct welding on joint strength.

そこで、その接合面にアルミニウムと鋼のクラッド板を挟んで抵抗スポット溶接することにより、優れた機械的性質の重ね継手が得られるトランジション溶接法が開発された<sup>3)</sup>。それぞれの母材の厚さに近いクラッド板をアルミニウム合金同士及び鋼同士が抵抗溶接されるように挟み、同材質同士の溶接とする。溶接により別個に2つのナゲットが形成される。1つは鋼板とクラッド板の鋼間に鋼板同士の溶接でみられるナゲットで、もう1つはアルミニウム合金板とクラッド板のアルミニウム間に鋼板側に偏ったナゲットである。アルミニウム側のナゲットが偏るのは、鋼板の抵抗発熱によるものであり、アルミニウム合金同士の溶接時よりも低い電流でナゲットが形成される。アルミニウム側のナゲットはクラッド界面に達するが、脆い金属間化合物の形成は少なく、ナゲッ

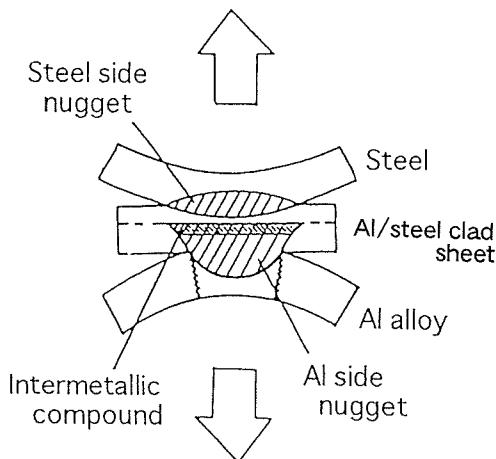


Fig. 6 Fracture of Fe-Al transition weld.

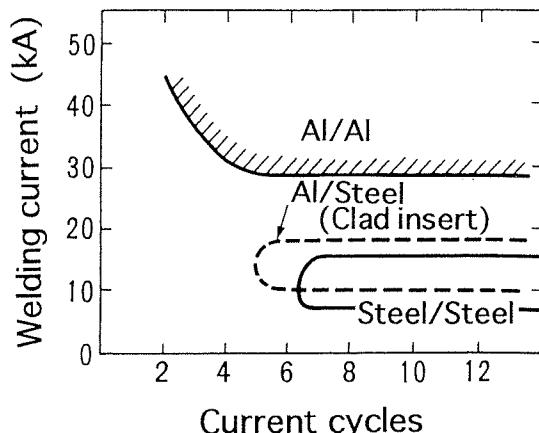


Fig. 7 Welding condition for transition joint.

ト周辺の熱間圧延界面が剥離しにくいため、十字引張試験においてもアルミニウム合金板の母材破断となる(Fig. 6)。クラッド板のアルミニウムには純アルミニウムが用いられ、鋼側はステンレス鋼でも良い。この接合方法の実用上の利点は、従来の鋼板溶接時に近い電流で溶接が可能であり、既存の溶接機で異種金属の接合が可能となる点である(Fig. 7)。

### 2.3 ダブルワイヤ溶接

ダブルワイヤ溶接はミグ溶接の1種であり、Fig. 8に示すように電極ワイヤ(先行ワイヤ)でアーケを発生させ、消耗ワイヤを電極ワイヤに平行に溶融池に入れる方法である。2本のワイヤを溶融池に供給するため、従来の溶接に比べて溶着量が多くなり、厚板における溶接の層数を減らすことができ、溶接速度が上げられる(Fig. 9)。1層溶接でも、通常のミグ溶接と同じ電流値で約2倍の溶接速度が得られる。溶着量が多いため、大きなギャップの溶接にも対応できる。

消耗ワイヤが直接溶融池に入ることにより溶融池の温度が低く保たれ、薄板の溶接時にも熱歪みが生じにくく、溶け落ちも生じにくい。溶融池の温度が低いので、溶接電流が過剰になってもパックアーリングが生じにくい等、多

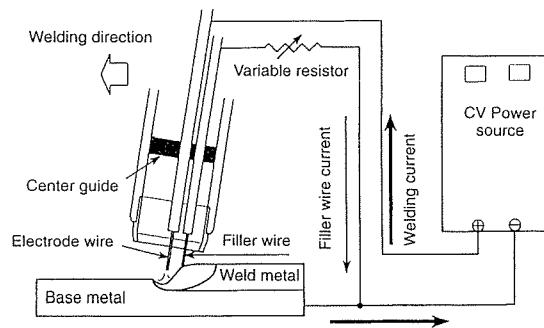


Fig. 8 Principle of double wire welding.

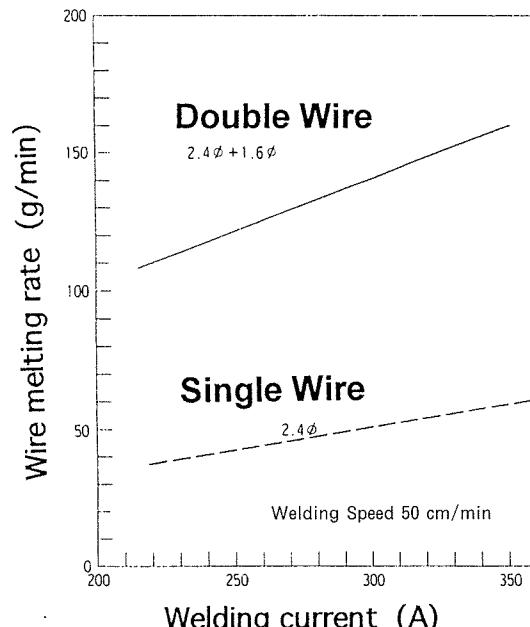


Fig. 9 Quantity of weld metal in double wire welding in comparison with single wire welding.

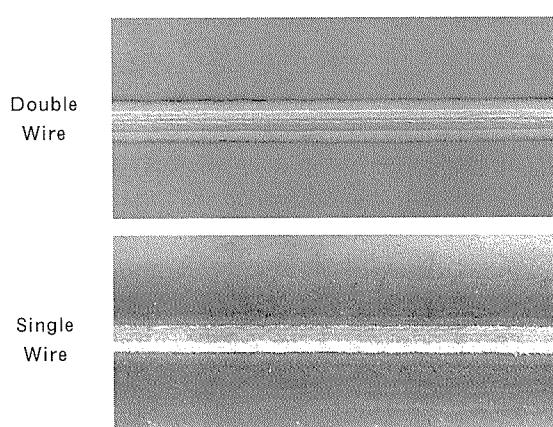


Fig. 10 Smut reduction in double wire welding (base metal: 5083, forward wire: 1050, filler wire: 5356).

くの利点がある<sup>4)</sup>。

ミグ溶接でマグネシウムを多く含むアルミニウム合金のワイヤを用いて同材質の溶接を行う際、溶接部の周辺に黒粉(スマット)が多量に付着し、その除去に手間取

ことがある。ダブルワイヤ溶接にて、アークが発生する電極ワイヤに純アルミニウム系の溶加材を、消耗ワイヤにAl-Mg合金ワイヤを用いることにより、黒粉をほとんど発生させることなく、本来の継手強度を確保することが可能である(Fig. 10)<sup>5)</sup>。

#### 2.4 テーラードブランク

所定の材料を必要な場所に必要なだけ配置するために、プレス成形前にあらかじめ材質あるいは板厚の異なる材料をつなぎ合わせて構成される、テーラードブランクの利用が鋼板で広まりつつある(Fig. 11)。鋼板の場合には、レーザー溶接あるいはマッシュシーム溶接により、プレス成形に耐えるブランク材を作製することができる。ボディシート用アルミニウム合金の場合、溶接継手をプレス成形に耐えるものにするためには、現状のレーザー溶接技術では不十分である。また、マッシュシーム溶接ではアルミニウム合金が熱及び電気伝導度が高いため、滑らかな表面を持つ継手に圧潰されない。

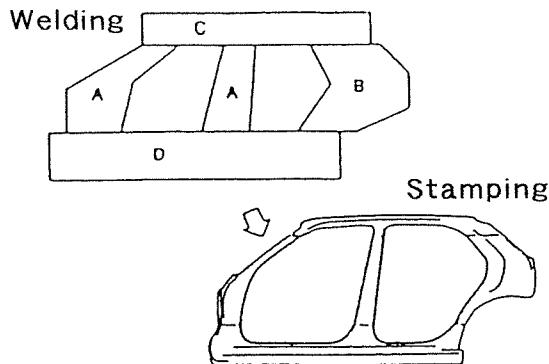


Fig. 11 Application of tailored blanks to car body.

そこで、従来の溶接方法に立ち戻って検討がなされ、以下に示すように溶接の極性をうまく利用したDCEN(Direct current electrode negative)-TIG溶接により、レーザー溶接並みの溶接速度での差厚溶接が可能になるとしている<sup>6)</sup>。DCEN-TIGはタングステン電極側を負極として溶接を行うことにより、深い溶け込みを得る方法であり、溶け込み部の形状の安定した制御が可能である。この方法により、Table 3に示すように、異なる厚さの板や異なる材質のアルミニウム合金の突合せ溶接が、かなりの速度で可能である。5000系合金の焼鈍材では溶加材なしで約7m/minの速い溶接速度で健全な溶接が可能であり、Fig. 12に示すように溶接部の断面形状は滑らかで欠陥はみられない。Fig. 13によると板厚比2.2の5000系合金焼鈍材の溶接による強度低下はほとんどなく、破断は薄板側の母材で生じる。熱処理合金である2000及び6000系合金においても、溶接部の強度低下は少ない。これは溶接速度が速く、熱影響が少ないとある。

DCEN-TIG溶接を用いることにより、適当な引張特性と成形性を有するテーラードブランクの作製が可能で

Table 3 DCEN-TIG welding condition of 1mm/2mm thickness sheets.

Alloy	Filler	Max weld speed
5000	Autogenous	6.9m/min
5000 to 6000	Autogenous	2.3m/min
2000 and 6000	4043	3.6m/min

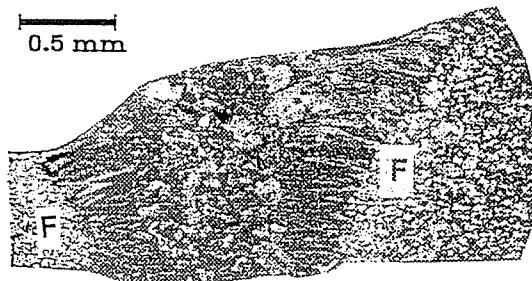


Fig. 12 Cross section of DCEN-TIG weld between different thickness sheets.

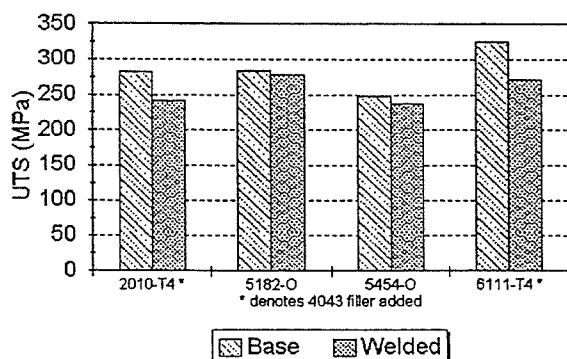


Fig. 13 Joint strength of DCEN-TIG weld.

ある。プレス成形を想定した5182合金O材の差厚溶接部の張り出し試験において、溶接部が破断することなく、薄板の母材が破断し、本溶接部は成形性に悪い影響を及ぼさないことが示されている。レーザー溶接や他の溶接法と比べて溶接速度や溶接部の機械的性質は遜色無く、特に初期投資が少なくて済むことが本法の利点である。

#### 2.5 低周波パルスミグ溶接

スペースフレーム構造でアルミニウム合金車体の量産を考える際、フレーム同士の接合にどのような手法を用いるかが議論の対象となる。現状では、溶接速度が比較的速度く、トーチがコンパクトでロボットへの搭載による溶接の自動化が容易なミグ溶接が妥当と考えられる。最近の溶接電源の進歩はめざましく、従来のミグ溶接ではできなかった正確な溶接条件の制御が可能となっている。フレームの組立のような短溶接長の溶接の場合には、アークスタートでの溶け込み不足や、溶加材が母材と溶け合わないオーバーラップ等の不良が出やすいが、電流の立ち上がりが速いインバータ電源を用いることにより改善

される。最近はミグ溶接機のほとんどがインバータ電源による50~500Hz程度のパルス制御機能を備えており、溶接電流波形の高速で精密な制御が可能となっている。低周波パルスミグ溶接は、Fig. 14に示すように従来のパルス機能に加えて1~10Hz程度の低周波を重畠し、アーク長を変化させながら溶接することが可能である<sup>7)</sup>。溶け込みの制御が可能であり、Fig. 15に示すように、比較的大きな重ね隅肉溶接のギャップに対しても溶け落ちなく溶接ができる、スペースフレームのような複雑な形状の部材を自動溶接する際、部材の組み付け時にある程度の隙間があっても許容できる。さらに、溶融池の攪拌作用によりブローホールの発生が抑えられ、溶接割れ感受性も改善される。これらの利点から、最近のアルミニウム合金製のサブフレームでは、ハイドロフォームしたパイプ同士の溶接やプレスした板同士のもなか状の溶接に使用されている。また、数Hzの低周波を重畠させることにより、Fig. 16に示すようにティグ溶接のような波目模様の綺麗なビード外観となり、オートバイフレー

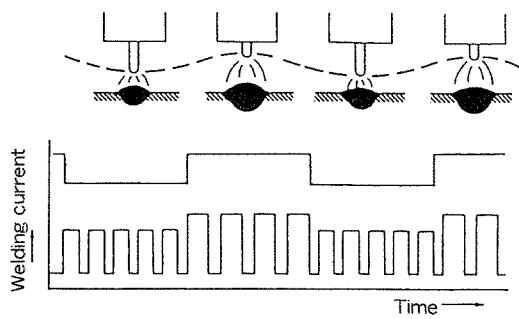


Fig. 14 Electric current pulse configuration of low pulsed MIG welding.

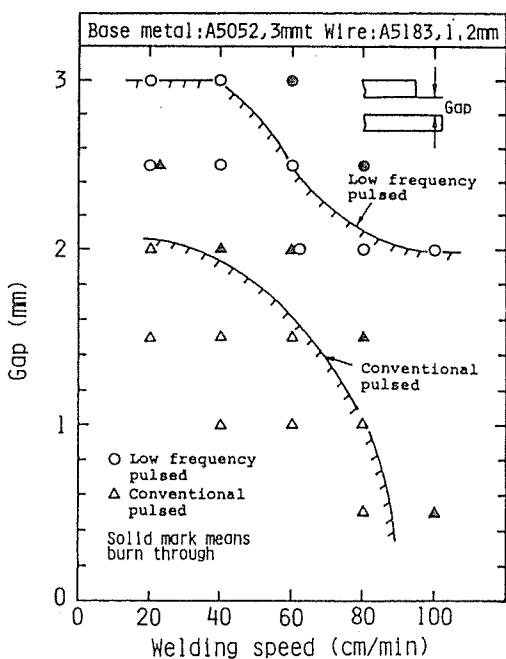


Fig. 15 Relation between gap and welding speed.

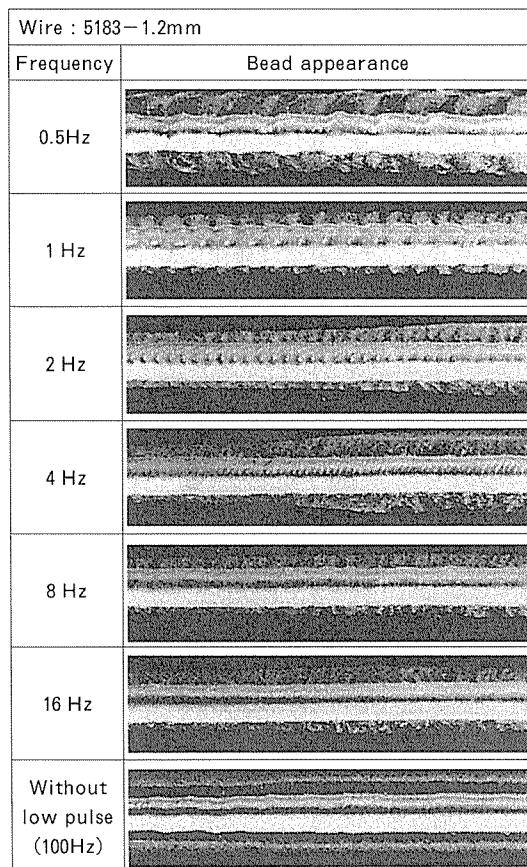


Fig. 16 Effect of pulsed frequency on bead appearances.

ムの自動溶接に適用されている。

## 2.6 ミグスポット溶接

ミグスポット溶接法は従来からの接合技術であるが、スペースフレームへのボディシートの接合方法として再び見直されている。抵抗スポット溶接では電極で被溶接材を挟まないと接合できないが、この方法によると片側から重ね溶接が可能である。原理及び装置はミグ溶接とほぼ同じであり、トーチノズル先端に母材との距離を一定にする筒をつけ、電源にタイマーを付与するだけで、Fig. 17に示すような断面の点溶接が可能となる<sup>8)</sup>。通常

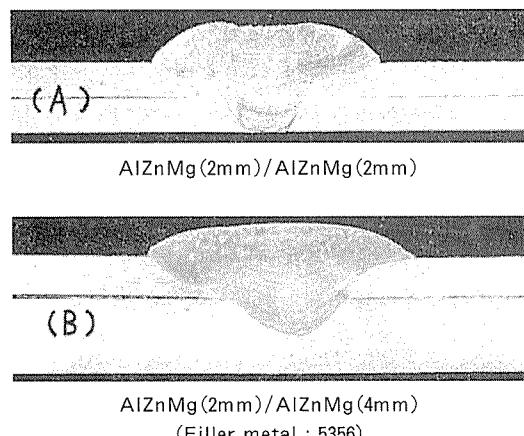
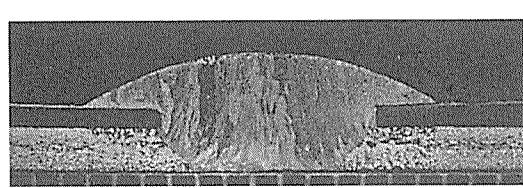
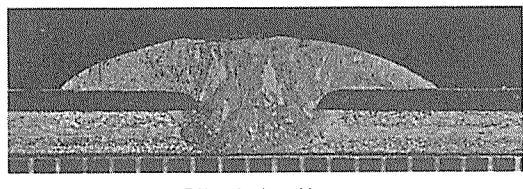


Fig. 17 Cross sections of MIG spot weld of aluminium alloy sheets.

上板はそのまま使用するが、大きな接合面積が必要な場合には上板に穴を開けておく。Fig. 18 に示すように、上板を鋼板やチタン板等の異種材料にしても溶接が可能であり、界面に若干の脆い金属間化合物が形成されるが溶け込みがリベット状になり強度のある重ね継手が得られる<sup>9)</sup>。ミグスポット溶接において安定した溶接品質を保つためには、溶接1回毎に所定のワイヤ先端形状を維持することが課題である。



Top sheet	0.8mm thick mild steel
Bottom sheet	1.6mm thick aluminium
Welding current	280 A
Arc voltage	25 V
Arc time	0.9 sec

Fig. 18 Joints between different materials by MIG spot welding.

## 2.7 レーザー溶接

炭酸ガスレーザー及びYAG (Yttrium Aluminium Garnet) レーザーを用いたアルミニウム合金の溶接の研究が、欧州を中心に盛んになされている。特に、Fig. 19 に示す YAG レーザー溶接機は、レーザーを光ファイバーで伝送でき、ロボットに搭載して複雑な形状の溶接を行うのに適する。レーザーはアークに比べてエネルギーを集中でき、Fig. 20 に示すように溶融部の幅が小さく、歪みや熱影響による強度低下が少ない<sup>10)</sup>。

このようなレーザー溶接への期待は大きいが、アルミニウム合金ではヘム加工部への適用例<sup>11)</sup>等、実用化の域に達したものは少なく、強度部材に適用するには種々の問題を解決しなければならない。ひとつは接合部の隙間裕度で、クリアランスが大きいとレーザー光が貫通し安定した溶接ができない。特に溶加材をともなう際にはビームが溶加材から離れないように注意が必要である。この点についてはビームを振らせたり、焦点をぼかしたりしてある程度改善ができるといわれている。また、マグネシウムや亜鉛を含む合金では溶接時にこれらの金属が蒸発し、急冷されるため溶接部に孔が残りやすい。アルミニウム合金は鋼よりもレーザーの吸収率が低く効率が悪いため、現状の YAG レーザー装置の出力では、安定した溶け込みを得るには板厚 3mm 程度が限界である。

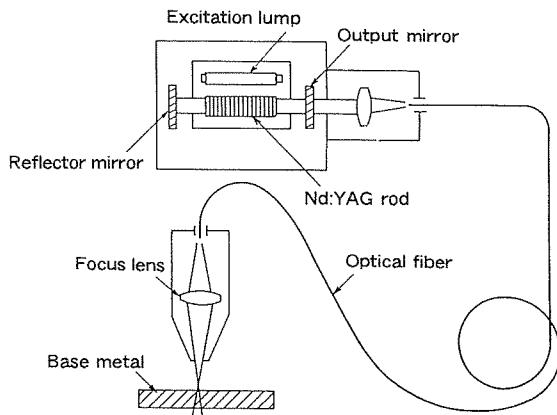


Fig. 19 Principle of YAG laser welding system.

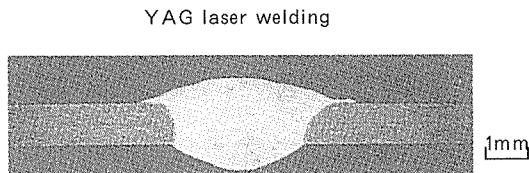
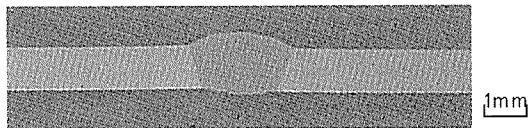


Fig. 20 Cross sections of YAG laser and MIG welds.

深い溶け込みを得るために、レーザーとティグを組み合わせた溶接法も考案されている。現在これらの課題を解決すべく鋭意研究がなされており、今後出力の高いレーザー溶接機が安価に供給されれば、さらに利用価値が高まるであろう。

## 2.8 機械的接合

自動車ボディへの部品や内装品の取り付けにはボルトとナットの利用が考えられるが、生産性の点からはメカニカルクリンチやブラインドリベットが有利である<sup>12)</sup>。

メカニカルクリンチは、雌型工具と雄型工具で重ねた板を挟んで加工することにより強固な接合部を得る。Fig. 21 に最近自動車に適用され始めた一例 (TOX 法) を示す。この方法の特長は雌型工具の底外周に溝があることである。雌型側の上板が変形の後期に溝の中に充填され、下板が外周方向に膨らんで上板に食い込む。この方法によると、種々のアルミニウム合金板同士はもちろんのこと、表面処理材同士、あるいは、鋼板、プラスチック、樹脂との接合も可能である。接合強度を上げるため、界面に接着剤を塗布する方法 (リブボンド) もある。

Fig. 22 に示すセルフピアシングリベットの一例 (HENROB 法) も最近自動車部材の接合に良く利用されている。これはアルミニウム合金板を重ね、電食防止のために塗装された鋼製リベットを打ち込み、被接合材

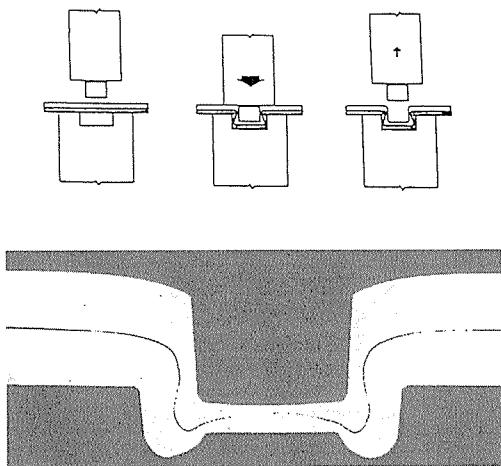


Fig. 21 Principle of mechanical clinching (TOX)

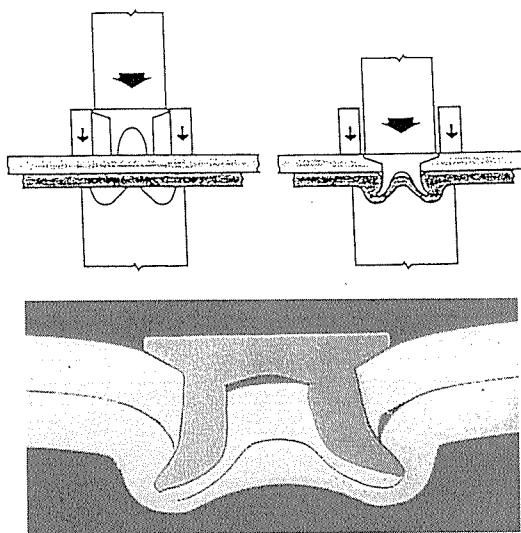


Fig. 22 Principle of self-piercing rivet (HENROB)

中でリベットが脚を抜けて接合する方法で、打ち込む側の表面がほぼ平坦になる点が特長である。

Table 4 にこれらの継手のピール荷重及び剪断荷重を抵抗スポット溶接と比較した結果を示す。メカニカルクリンチの継手の接合強度は抵抗スポット溶接より低いが、セルフピアシングリベットは同等以上である。これらの機械的接合部の疲労強度は抵抗スポット溶接に比べて高いといわれている。これは、スポット溶接では母材熱影響部が軟化するのに対し、接合部周辺の母材が加工硬化するためと考えられている。

Table 4 Comparison of strength between mechanical joints and spot weld.

Average peel failure load, kN			Average shear failure load, kN		
Self-piercing rivets	Press joint	Spot welds	Self-piercing rivets	Press joint	Spot welds
1.5	0.6	1.1	5.2	1.8	5.0

### 2.9 摩擦攪拌接合

数年前、金属を回転、攪拌するだけで接合する摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding) 法が開発された<sup>13)</sup>。これは Fig. 23 に示すように、アルミニウム合金板を突合せ、裏当てに拘束し、突合せ面に先端に突起の付いた工具を回転させながら差し込み、突合せ面に沿って移動させることにより、母材を溶融させることなく接合する方法で、新しい接合方法である。Fig. 24 に 6000 系合金の接合部の断面組織を示す。接合部は母材に近い微細な再結晶組織で凝固組織は認められず、溶接特有のブローホールや高温割れ等の欠陥がない。溶接に比べて入熱が著しく少ないため、熱処理合金や加工硬化材でも熱影響部の強度低下は少なく、歪みも少ない。溶加材や不活性ガスが要らず、閃光、スペッター、スマットも発生しない。接合部表面はほぼ平坦であるので余盛除去が不要で、完全溶け込みでも裏面が平坦である。6000 系合金なら 1.2~25mm の板厚が 1 層で接合できる。アーク溶接では割れ感受性が高く、溶接が困難な Al-Cu 合金や Al-

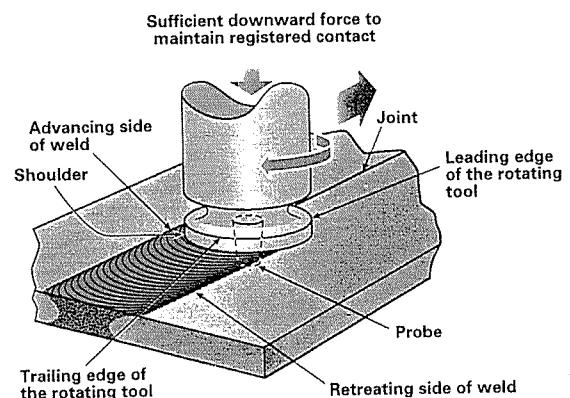


Fig. 23 Principle of friction stir welding.

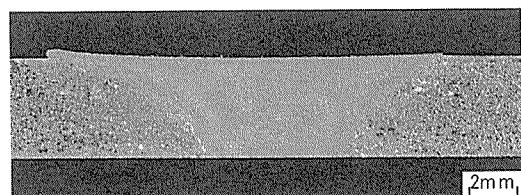


Fig. 24 Cross section of friction stir weld of 6N01 alloy.

Zn-Mg-Cu 合金でも接合でき、鋳物や複合材、異材質の接合も可能である。材質によってはミグ溶接に近い速度で接合でき、生産性の点でも有利である。Fig. 25 に 6N01 合金のリブ付き押出形材を 4 枚並列に接合した 700 系新幹線床パネルを示す<sup>14)</sup>。定常部の肉厚が 2.3mm と薄いにも関わらず非常に歪みの少ない大型素材が得られる。また Fig. 26 に示すように、種々の継手形状が考案されており、複雑な形状の自動車部材の接合にも適用が考えられる。摩擦攪拌接合はこれまでの溶融溶接の種々の欠点を払拭する画期的な方法であり、今後盛んに活用されるであろう。

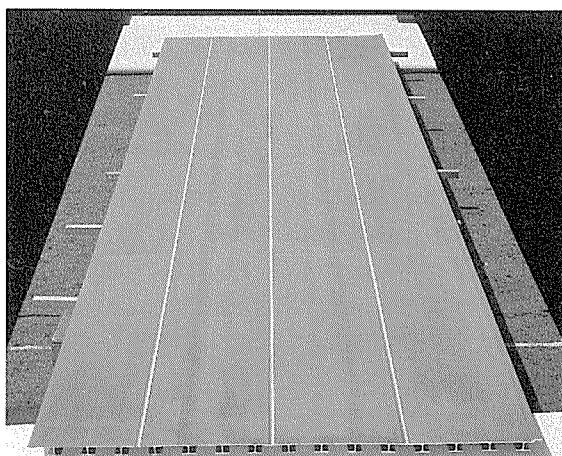


Fig. 25 The 700 Series Shinkansen floor panel produced by friction stir welding (1.3m width, 5m length).

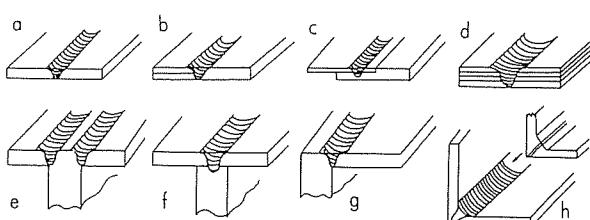


Fig. 26 Joint shapes suited for friction stir welding.

### 2.10 ろう付けハニカムパネル

Al-Si ろうによるろう付けは、ラジエーター、コンデンサー、ヒーター等の自動車熱交換器に多用されている。ここではろう付けを応用した素材としてハニカムパネルを紹介する。これは六角形の板状のアルミニウム製コアの両面にアルミニウム合金製面板をろう付けして作製されるサンドイッチ構造のパネルで、軽量で剛性が高いので自動車の軽量化に最適である。

ろう付けハニカムパネル (BP : Braze Honeycomb Panel) は、Al-Si ろうをクラッドした面板を用いて真空ろう付けされ、ハニカムコアと面板は Fig. 27 に示すようになる。Table 5 に示すように、剛性を一定にした質量の比較ではアルミニウム合金板の約 1/6 の軽さである。また、ろう付けハニカムパネルはオールアルミであるため、アルミニウムの特性をそのまま引き継ぎ、溶接や曲げ加工も可能であり、リサイクルも容易である。本パネルを利用して軽量、高剛性の自動車ボディの試作が行われてきた<sup>15)</sup>。Fig. 28 にコンセプトカーのアンダーボディに使われた例を示す。ろう付けハニカムパネルは強度と平滑性に優れることから、500 系のぞみ型新幹線車両構体にも実用化されている。

### 3. おわりに

ここに挙げた技術の他にも、アルミホイールのフラッ

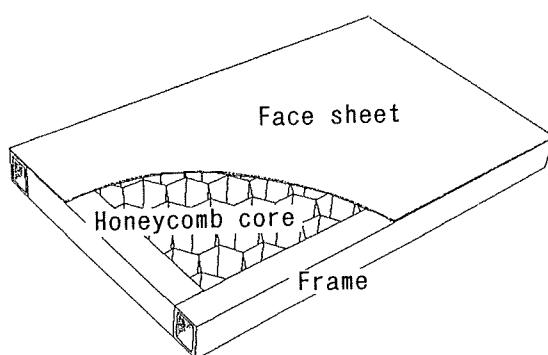


Fig. 27 Construction of braze honeycomb panel.

Table 5 Comparison of weight of various material panels with the same rigidity.

Plate	Panel Thickness (mm)	Rigidity ** (N·m <sup>2</sup> )	Weight (kg/m <sup>2</sup> )	Weight ratio
BP *	26.6	$1.95 \times 10^4$	7.3	1.0
Aluminium plate	15.6	$1.95 \times 10^4$	42.1	5.7
Steel plate	10.8	$1.95 \times 10^4$	86.4	11.8

\*) Face sheet thickness: 1mm, Core height: 24.6mm,

\*\*) Panel width: 900mm

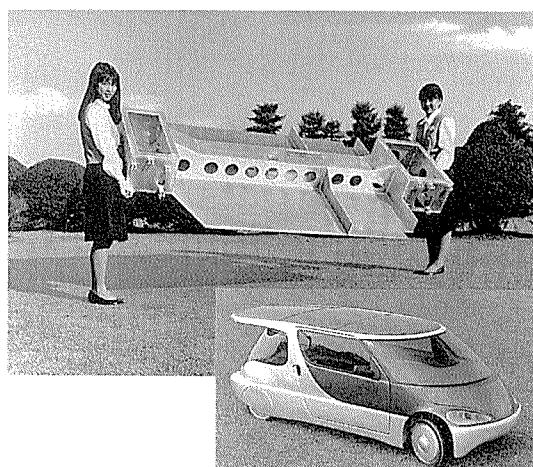


Fig. 28 Application of braze honeycomb panels to car under-body.

シュバット溶接及びDCバット溶接、エアバック部品等の電子ビーム溶接、ねじのスタッド溶接、接着接合、ボルト止め及びねじ止め等、多種多様な接合方法が自動車部材に活かされている。自動車の軽量化への要望が強いにも関わらず、期待通りにアルミ化が進まないのはコストが最大の要因といわれている。これらの要素技術をうまく組み合わせることにより、アルミニウム車体及び部品の生産コストが大幅に軽減され、自動車の軽量化が大きく推進されるであろう。

## 参考文献

- 1) 難波圭三, 佐野啓路, 水越秀雄, 長谷川義文: 本誌, 32 (1991), 56.
- 2) 熊谷正樹, 佐野啓路, 永田公二, 難波圭三: 本誌, 35 (1994), 145.
- 3) 泰山正則, 小川和博, 高 隆夫: 溶接学会秋期大会概要, 51 (1992), 302.
- 4) 高野英明, 中田実雄, 中原雄治, 宮内秀樹: 溶接技術, 40 (1991), 82.
- 5) 杉山禎彦, 中田実雄, 宮内秀樹: 軽金属溶接, 30 (1992), 353.
- 6) E. Pickering, M. A. Glagola, R. M. Ramage and G. A. Taylor : SAE Technical Paper 950722, (1995), 67.
- 7) 山本英幸, 原田章二, 上山智之, 小川俊一: 溶接学会論文集, 10 (1992), 233.
- 8) 杉山禎彦, 福井利安: 本誌, 9 (1968), 105.
- 9) 杉山禎彦: 本誌, 21 (1980), 28.
- 10) 前田興一, 宇都秀之: 軽金属学会第88回講演概要, (1995), 285.
- 11) 高橋雄二: 溶接技術, 43 (1994), 69.
- 12) S. Westgate, S. Riches, D. Nicholas and H. Powell : Proceedings of IBEC '95, (Advanced Technologies & Processes), (1995), 127.
- 13) C. Dawes : Welding & Metal Fabrication, 63 (1995), 13.
- 14) 熊谷正樹, 田中 直: 軽金属学会第94回講演概要, (1998), 239.
- 15) 伊藤泰永: アルトピア, 23-1 (1993), 49.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-470)

---

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 132-141

技術資料

---

## 自動車熱交換器用アルミニウム材料のろう付け技術

正路美房

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 132-141

### Review of Brazing Methods of Aluminium Materials for Automotive Heat Exchangers

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

# 自動車熱交換器用アルミニウム材料のろう付け技術

正路美房\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 132-141

## Review of Brazing Methods of Aluminium Materials for Automotive Heat Exchangers

Yoshifusa Shoji

This paper gives a review of nocolok and vacuum brazing methods of aluminium materials for automotive heat exchangers, namely evaporator, condenser, radiator, and heater. From a practical point of view, applications of brazing methods and aluminium materials for automotive heat exchangers are explained. Brazing characteristics of aluminium fin stock and brazing sheet are described, and the issue surrounding the use of aluminium materials are revealed. Finally, mention are made of new brazing methods of aluminium materials.

### 1. はじめに

金属接合の基本は、接合しようとする金属を原子間距離相当まで近接させることである。アルミニウム材料の場合は材料表面に緻密な酸化皮膜が存在するため、フラックスの使用あるいは雰囲気の制御によって酸化皮膜の除去及び酸化皮膜の成長を抑制して接合が行われる。

ろう付けは母材よりも融点の低いろうを溶融し、母材のすき間に溶融ろうを流入して接合する。ろう付けは溶融ろうによって同時に数多くの箇所が接合可能であり、冷媒通路材と放熱フィンなどを複数箇所接合する熱交換器の接合に適しており、古くから各種の熱交換器に適用されている<sup>1~7)</sup>。自動車熱交換器は軽量化と高性能化が常に要求されており、それに対応するアルミニウム材料の改良・開発に伴って、ろう付け技術の改良も常に行われている<sup>1~7)</sup>。

アルミニウム材料のろう付けに関しては数多くの研究が行われ、それらをまとめた解説など<sup>8~21)</sup>も多く報告されている。また、アルミニウムのろう付け技術全般を集大成したアルミニウムブレージングハンドブック<sup>22)</sup>が発行されている。

本報では、特に自動車熱交換器用のアルミニウム材料に関して、最近のろう付け技術の動向について概説する。

### 2. 自動車熱交換器のろう付け法

アルミニウム製自動車熱交換器のろう付けは、1970年代までは塩化物系フラックスを用いた浸漬及び炉中ろう付け (Furnace Brazing : FB) が主体であり、1970年代後半からはフラックスを用いない真空ろう付け (Vacuum Brazing : VB) 及びVAWろう付けが採用され、さらに1980年代に入ると非腐食性のふっ化物系フラックスを用いたノコロックろう付け (Nocolok Brazing : NB) が採用されるようになった<sup>2,6,12)</sup>。現在、アルミニウム製自動車熱交換器のろう付けは、真空ろう付けとノコロックろう付けの2種類に大別される。

Table 1にアルミニウム材料における主なろう付け法の概略を示す<sup>19)</sup>。炉中ろう付けは、塩化物系のフラックスを用いるため、ろう付け後にフラックスを除去する洗浄処理が必要であり、フラックスが残存しているとアルミニウム材料に孔食が発生して耐食性を害する。

真空ろう付けは、フラックスを用いずろう付け後の材料表面が清浄であり、ろう付け後に表面処理を実施する場合に適している。真空ろう付け炉は設備費が高く、また、炉の保守点検を定期的に実施して常に炉内雰囲気を清浄に保つ必要がある。真空ろう付けでは材料中の亜鉛やマグネシウムなどが蒸発しやすいことを想定して材料の合金設計をする必要がある。

VAWろう付けは、炉内の酸素濃度と露点を厳しく管

\* 研究開発センター 第六部、工学博士

Table 1 Summary of brazing methods of aluminium materials<sup>19)</sup>.

Brazing methods	Aluminium materials		Pre-treatment	Fluxes	Furnace atmosphere	Post-treatment
	Filler metals	Base metals				
Furnace brazing	Al-Si	1000 system 3000 system	Degrease	Chloride	Air	Flux removal
Vacuum brazing		5000 system (partially) 6000 system 7000 system (partially)	Degrease	None	Vacuum : $\leq 10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa	
VAW brazing	Al-Si-Bi-Be	1000 system 3000 system (Mg $\leq 0.5\%$ )	Degrease and oxide removal	None	Inert gas : Oxygen $\leq 5$ ppm Dew point $\leq -65^{\circ}\text{C}$ or Vacuum : $\leq 10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa	None
Nocolok brazing		1000 system 3000 system (Mg $\leq 0.5\%$ )	Degrease	Fluoride	Inert gas : Oxygen $\leq 1000$ ppm Dew point $\leq -40^{\circ}\text{C}$	

理する必要があり、また、ろう付け前の材料表面をエッチング処理で清浄にしておかなければならない。VAW ろう付けの特徴は、ろうにビスマスやベリリウムを微量添加して濡れ性を向上していることと、使用する心材合金成分に制限が無いために広範囲な合金設計が可能であることである。ただし、真空ろう付けと同様に継手部の組み付け精度を厳しく管理する必要がある。

ノコロックろう付けは、非腐食性のふっ化物系のフラックスを使用するため、塩化物系フラックスを使用した場合のような洗浄後処理は不要である。ろう付け炉内の雰囲気としては酸素濃度と露点を管理しなければならないが、その条件は VAW ろう付けに比べてそれほど厳しく管理しなくとも良い。ただし、使用する材料の合金成分に制限があり、マグネシウムが含まれる場合にはフラックス中のふっ素と反応して、MgF<sub>2</sub>やKMgF<sub>3</sub>が形成され、溶融ろうのぬれ拡がり性が低下する<sup>20)</sup>。材料中のマグネシウム量は、通常、0.5%以下に制限されている。

Table 2 にアルミニウム製自動車熱交換器として生産されているコンデンサ、エバポレータ及びラジエータの国内及び海外におけるろう付け法の適用例を示す<sup>21)</sup>。同じ種類の熱交換器においても、熱交換器メーカーによって採用するろう付け法が異なり、真空ろう付けまたはノコロックろう付けに分かれる。ろう付け法を選択する基準は、熱交換器の製品に要求される性能を確保するための

Table 2 Application of brazing methods for automotive heat exchangers<sup>21)</sup>.

Heat exchangers	Domestic company			Foreign company	
	A	B	C	D	E
Condenser	NB	NB	VB, NB	NB	NB
Evaporator	VB	NB	VB	VB	VB
Radiator	NB	NB	NB	VB, NB	VB, NB

(NB : Nocolok Brazing, VB : Vacuum Brazing)

最適な手段として、また、既存の設備を有効利用するためなど各種の都合により決定されている。

### 3. ろう付け用アルミニウム材料

Table 3 にアルミニウム材料のろうの種類と化学成分規格を示す<sup>22)</sup>。アルミニウム材料のろう付けに用いられるろうは、融点、流動性及び耐食性などの観点から、Al-Si (-Mg) 系合金が一般的に用いられている。真空ろう付け用ろうとしては Al-Si-Mg 系の 4004 合金及びビスマスを添加した 4104 合金があり、また、ノコロックろう付け用としては Al-Si 系の 4343 合金及び 4045 合金が主に用いられている。真空ろう付けは炉内雰囲気の影響を大きく受けるため、使用される炉及び熱交換器の種類によりろうの成分も微妙に異なり、シリコン及びマグネシウム量の最適化は製造メーカ毎に行われている。Al-Si 系合金に銅を添加した場合には 4145 合金があるが、ろう材としての圧延加工性が悪く、耐食性も劣ることから実用化されていない。ろうに犠牲陽極効果を発揮するために Al-Si 系合金に亜鉛を添加した 4N43 及び 4N45 合金は、主にクラッドフィンのろうとして用いられている。

Table 4 にアルミニウム材料のブレージングシートに用いられる基本的な心材の種類と化学成分規格を示す<sup>23)</sup>。ブレージングシートの心材には Al-Mn 系の 3003 合金が古くから用いられている。ただし、自動車熱交換器用薄肉材料には高強度及び高耐食性が要求されることから、3003 合金中の銅量などを増加させた JIS 規格以外の合金も数多く用いられている。犠牲陽極フィンの心材には、Al-Mn 系合金に亜鉛を添加した 3N03 及び 3N23 合金が基本合金として用いられている。真空ろう付けでは高強度材料として Al-Si-Mg 系の 6951 合金があるが、Al-Mn 系の合金に比べて耐食性が劣るため自動車熱交換器用材料には適用例が少ない。7072 合金はラジエータ及びヒータ用 3 層クラッド材の内皮に用いられ、犠牲

Table 3 Chemical composition limits and solidus, liquidus, and brazing temperature ranges of brazing filler metals for use on aluminium alloys<sup>23)</sup>. (an abstract of JIS Z 3263-1992)

JIS Classification	Composition (mass%)							Temperature		
	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Bi	Al	Solidus (°C)	Liquidus (°C)	Brazing range (°C)
4343	6.8~8.2	≤0.8	≤0.25	—	≤0.20	—	Rem.	577	615	600~620
4045	9.0~11.0	≤0.8	≤0.30	≤0.05	≤0.10	—	Rem.	577	590	590~605
4047	11.0~13.0	≤0.8	≤0.30	≤0.10	≤0.20	—	Rem.	577	580	580~605
4004	9.0~10.5	≤0.8	≤0.25	1.0~2.0	≤0.20	—	Rem.	559	591	590~605
4005	9.5~11.0	≤0.8	≤0.25	0.2~1.0	≤0.20	—	Rem.	559	582	585~605
4N04	11.0~13.0	≤0.8	≤0.25	1.0~2.0	≤0.20	—	Rem.	559	579	580~600
4104	9.0~10.5	≤0.8	≤0.25	1.0~2.0	≤0.20	0.02~0.20	Rem.	559	591	590~605
4N43	6.8~8.2	≤0.8	≤0.25	—	0.5~2.5	—	Rem.	576	609	600~620
4N45	9.0~11.0	≤0.8	≤0.30	≤0.05	0.5~2.5	—	Rem.	576	588	590~605
4145	9.3~10.7	≤0.8	3.3~4.7	≤0.15	≤0.20	—	Rem.	520	585	570~605

Table 4 Chemical composition limits and solidus, and liquidus temperatures of core alloys for aluminium brazing sheet<sup>23)</sup>. (an abstract of JIS Z 3263-1992)

JIS Classification	Composition (mass%)							Temperature	
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al	Solidus (°C)	Liquidus (°C)
3003	≤0.6	≤0.7	0.05~0.20	1.0~1.5	—	≤0.10	Rem.	643	654
3N03	≤0.6	≤0.7	0.05~0.20	1.0~1.5	—	0.5~2.5	Rem.	641	653
3N23	≤0.6	≤0.7	≤0.05	1.0~1.5	—	0.5~2.5	Rem.	641	653
6951	0.20~0.50	≤0.8	0.15~0.40	≤0.10	0.40~0.8	≤0.20	Rem.	616	654
7072	Si+Fe≤0.7	—	≤0.10	≤0.10	≤0.10	0.8~1.3	Rem.	646	657

陽極効果により内面水側の耐食性の向上に寄与している。

Table 5 に自動車熱交換器用アルミニウム材料の適用例を示す。自動車用熱交換器は、ろう付けによる接合不良（洩れ）あるいは腐食による貫通孔が一箇所でも発生すると熱交換器の機能が失われるため、ろう付け不良率の低減及び耐食性の向上が最重要課題として取り上げられている<sup>6,7)</sup>。

エバポレータの型式は、従来はクラッドフィンと押出多穴管から構成されたサーベンタイン型が主流であったが、現在では裸フィンと両面ろうクラッドのプレートから構成されたドロンカップ型が主流になっている。エバポレータはエアコン稼働時に表面が凝縮水によって湿潤状態になるため、親水性及び耐食性の確保に表面処理が施されており、良好な表面処理特性を得るために真空ろう付けが適用される場合が多い。エバポレータの接合方法にノコロックろう付けが用いられる場合もあるが、良好な表面処理特性の確保が課題になっている。ドロンカップ型では冷媒流路を形成するためにプレス成形板が積層

にろう付けされており、多数の接合箇所を有するために特に優れたろう付け性が要求される。真空ろう付けでは錫あるいはインジウムを添加した犠牲陽極フィンを用いることが多い<sup>6,7,24)</sup>。なお、プレート自体の耐食性を向上させるために、心材にチタンを添加して腐食形態を孔食型から層状型に改良した合金も用いられている<sup>25,26,27)</sup>。

コンデンサの型式は従来はサーベンタイン型であったが、現在ではパラレルフロー型が主流になっている。コンデンサは表面処理を必要としないことが多いため、ノコロックろう付けが適用される場合が多い。パラレルフロー型では押出多穴管とヘッダーパイプとのろう付けが重要であり、ヘッダーパイプにはろうをクラッドした板材が用いられる。なお、管材は耐食性向上のために表面に亜鉛溶射を施した押出多穴管が主流であるが、クラッド板材を成形加工して重ね合わせて管形状にし、フィン及びヘッダーパイプとともに一体ろう付けする型式もある。

ラジエータ及びヒータは表面処理を必要としないため、

Table 5 Application of aluminium materials for automotive heat exchangers.

Heat exchangers	Brazing methods	Aluminium materials	
		Fin stock	Tube stock
Evaporator	Vacuum brazing	Clad : Filler Al-Si-Mg Core Al-Mn-(Sn, In)	Extruded tube Al-Cu-Mn Pure Al
		Clad : Filler Al-Si-Mg Core Al-Mn	
		Bare Al-Mn-(Sn, In) Bare Al-Mn	Clad : Filler Al-Si-Mg Core Al-Mn-Cu
			Clad : Filler Al-Si-Mg Core Al-Mn-Cu-Ti
	Nocolok brazing	Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn(-Cu)-Zn	Extruded tube Al-Cu-Mn Pure Al
		Bare Al-Mn-Zn	Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn-Cu(-Ti)
Condenser	Vacuum brazing	Clad : Filler Al-Si-Mg Core Al-Mn-In	Extruded tube Al-Mn-Cu Pure Al
	Nocolok brazing	Clad : Filler Al-Si(-Zn) Core Al-Mn(-Cu)-Zn	Extruded tube (Zn spray) Al-Cu-Mn
		Clad : Filler Al-Si Core Al-Fe-Zn	Pure Al
		Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn-Cu-Zn	Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn-Cu
	Vacuum brazing	Bare Al-Mn-Zn-In	Clad : Filler Al-Si-Mg Core Al-Mn-Cu Inner Al-Zn-Mg
Radiator	Nocolok brazing	Bare Al-Mn-Cu-Zn Bare Al-Mn-Si-Zn Bare Al-Fe-Si-Zn Bare Al-Fe-Si-Ni-Zn	Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn-Cu Inner Al-Zn Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn-Cu Inner Al-Mg-In Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn-Si Inner Al-Zn-Mg
Heater	Nocolok brazing	Bare Al-Mn-Cu-Zn Bare Al-Mn-Si-Cu-Zn	Clad : Filler Al-Si Core Al-Mn-Cu Inner Al-Zn

ノコロックろう付けが適用される場合が多い。ラジエータ及びヒーターは冷却液による腐食が問題になる場合があるため、チューブ及びプレート材は3層構造になっており、内面の耐食性を向上させるために内皮に亜鉛あるいはインジウムを添加して犠牲陽極効果を発揮させている例が多い<sup>5,28)</sup>。チューブあるいはプレート材の強度を向上させるために内皮にマグネシウムを添加した材料<sup>5,28,29)</sup>もあるが、ノコロックろう付け性を確保するた

めにブラックス塗布量を多くするなどの工夫がなされている。なお、チューブの型式は溶接偏平管が主流であるが、クラッド板材を成形加工してろう付けにより冷却液流路を形成するものもある。ノコロックろう付け用のフィンはAl-Mn系合金に亜鉛を添加したAl-Mn-Zn系合金が一般的であるが、熱伝導性を高めたAl-Fe-Si-Ni-Zn系合金も用いられている<sup>30)</sup>。

#### 4. フィンのろう付け性

フィンには裸フィンあるいはろうをクラッドしたフィンが用いられており、ろう付け加熱時のサグ垂下挙動及びろう溜り性やフィレット形成などのろう付け挙動については多くの研究が行われている<sup>17, 24, 31~39)</sup>。

Table 6 にフィンの諸特性に及ぼす材料中の合金元素の主要効果を示す。Table 6 では合金元素を添加することにより、性能を向上させる効果の大きいものを上矢印で、性能を低下させる効果の大きいものを下矢印で示す。ろう付け加熱過程におけるフィンの耐高温座屈性の向上には、結晶粒を粗大化する傾向を有するマンガンやクロム、ジルコニウムの添加が効果的であり<sup>31, 32, 40)</sup>、一方、鉄やニッケルは結晶粒を微細化するため耐座屈性を低下させる傾向を有する。アルミニウム材料の強度の向上と熱伝導度の確保とは相反するところがあり、目標性能を達成するには合金元素の添加量の最適化が必要となる。フィンには通常、チューブ材を防食するために犠牲陽極効果が要求され、電位を卑にする効果の大きい亜鉛や錫、インジウムなどが添加されることが多く<sup>4~7, 24)</sup>、一方、電位を貴にする効果の大きい銅は添加量が制限されている。ノコロックろう付けにおいて、マグネシウムは溶融ろうのフィレット形成を低下させるため添加は少量に制限されている。

Fig. 1 に 3003 合金裸フィンのろう付け加熱時のサグ垂下量に及ぼす材料の製造条件の影響を示す。また、Fig. 2 には 3003 合金及び 3N23 合金にジルコニウムを添加した材料のサグ垂下量に及ぼす結晶粒径の影響を示す。

Fig. 1 から、フィンのサグ垂下量は均質化処理が高温の場合及び中間焼鈍処理が低温（再結晶温度以下）の場合に大きくなる傾向を示す。また、Fig. 2 から、サグ垂下量は材料のろう付け加熱時の結晶粒径の大小に支配されることがわかり、結晶粒径が小さくなるにしたがってサグ垂下量は大きくなり、結晶粒径が約 100 μm 以下になるとサグ垂下量は急増する。ろう付け加熱時の高温状態では、結晶粒の微細化とともに粒界におけるすべり変形が活発になるためにサグ垂下量も大きくなると考えられる。耐サグ性に対する合金成分の影響としては、3003 合金は鉄量が多いために結晶粒径が小さくなりやすくサグ垂

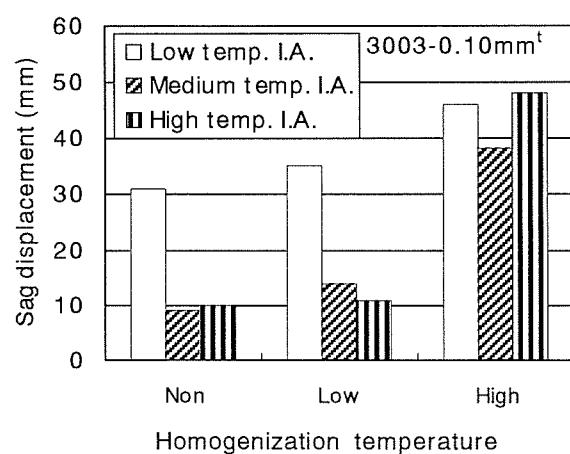


Fig. 1 Effect of homogenization and intermediate annealing temperature on the sag displacement of 3003 fin stock after nocolok brazing.

Table 6 Effect of alloying elements of aluminium materials on the characteristics of fin stock for automotive heat exchangers.

Alloying elements	Strength	Sag resistance (brazing temp.)	Sacrificial anodic effect	Thermal conductivity	Ability of fillet formation
Si	↑			↓	
Fe	↑	↓			
Cu	↑		↓	↓	
Mn	↑	↑	↓	↓	
Mg	↑			↓	NB ↓
Cr		↑		↓	
Zn			↑	↓	
Ti				↓	
Zr		↑		↓	
Sn			↑		
In			↑		
Ni	↑	↓			

↑ : Increase, ↓ : Decrease

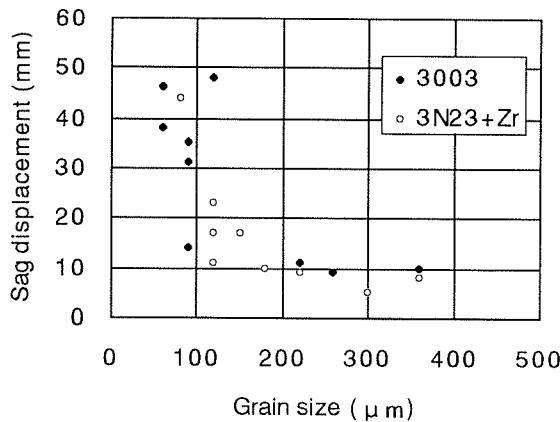


Fig. 2 Effect of grain size on the sag displacement of bare fin stock ( $0.10\text{mm}^t$ ) after nocolok brazing.

下量も大きくなる。一方、3N23合金にジルコニウムを添加した合金では製造条件が変わっても大きな結晶粒径が得られやすく、サグ垂下量は小さくなる。

Fig. 3は3003合金の裸フィンのろう付け加熱過程におけるサグ垂下量の連続的変化をビデオを用いてその場観察した結果である<sup>38)</sup>。Fig. 3から、フィンの合金成分が同じでも、H1n材の最終冷間圧延率が異なると昇温過程におけるサグ垂下量は異なった挙動を示す。フィンの最終冷間圧延率が低い場合には、亜結晶粒が高温まで残存しやすいためにろう付け加熱時のサグ垂下量は大きくなりやすい。一方、フィン材の最終冷間圧延率が高い場合には、比較的低い温度で再結晶するために亜結晶粒が昇温過程の早い段階で消滅しやすく、ろう付け加熱時のサグ垂下量は小さくなる。

自動車熱交換器の軽量化及び製造コスト低減の観点から、クラッドフィンの薄肉化が進められている。薄肉クラッドフィンはろうの流動不足や溶融ろうの心材への侵食による座屈変形が発生しやすいため、ろう中のシリコン量やクラッド率の調整あるいは侵食の少ない製造条件を選定するなどの工夫が施されている<sup>31, 32, 34, 36, 39)</sup>。

Fig. 4にミニコア接合部のフィレット面積に及ぼすクラッドフィンのろう及び心材のSi量の影響を示す<sup>39)</sup>。Fig. 4は、板厚0.07mmの薄肉クラッドフィンをコルゲート成形加工し、純Al系の押出多穴管と組み付けてミニコアを作成した後、ノコロックろう付け加熱を行った結果である。フィンのろう及び心材のシリコン量が多くなるにしたがって、フィレット面積は増加する傾向が認められる。これはろう付け加熱過程でろう中のシリコンが心材に拡散することに関係しており、その拡散量が心材中のシリコン量によって異なるためである<sup>39)</sup>。なお、フィンのろう及び心材のシリコン量がともに少ない場合にはフィレットはほとんど形成されておらず、一方、シリコン量がともに多い場合には溶融ろうの心材への侵食が発生してフィンに座屈が発生している<sup>39)</sup>。本結果より、クラッドフィンの板厚が薄い場合には、ろうだけではなく心

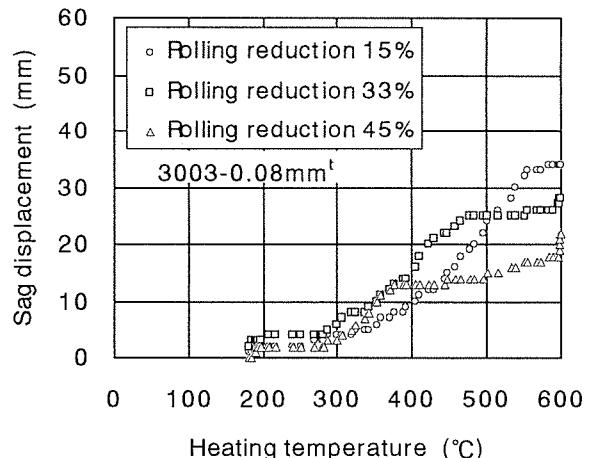


Fig. 3 Continuous observation of the sag displacement of 3003 fin stock during heating<sup>38)</sup>.

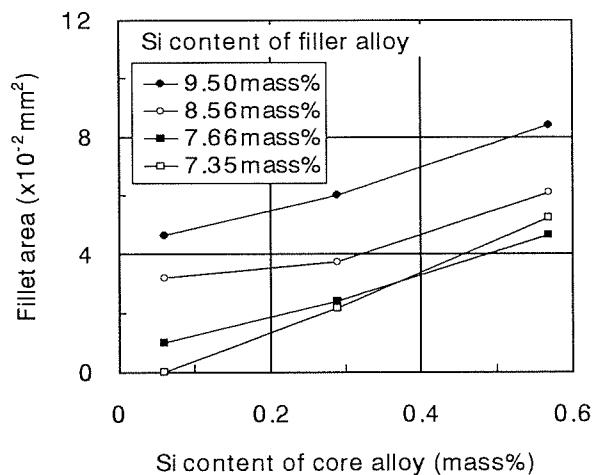


Fig. 4 Effect of silicon content of core and filler alloys on the ability of fillet formation of clad fin stock ( $0.07\text{mm}^t$ ) after nocolok brazing<sup>39)</sup>.  
(Core : 3N23)

材のシリコン量も考慮して最適なクラッド材の組合せを選定することが必要である。

## 5. ブレージングシートのろう付け性

冷媒通路材としてのブレージングシートには、成形性、ろう付け性、ろう付け後の強度及び耐食性が要求される。材料の薄肉化のために心材には銅やマグネシウムなどを多く含む特殊な合金が用いられ<sup>6, 7)</sup>、また、ろうの厚さも薄くなるため、ブレージングシートのろう付けが難しくなる。

Fig. 5に、ブレージングシートのろうの流動係数に及ぼすろう中のシリコン量及びろう付け加熱温度の影響を示す<sup>41)</sup>。流動係数はろう付け部に供給されるろう量を把握する上で重要な指標であり、逆T字型試験片のろう付け加熱後のフィレット断面積を、ブレージングシートの

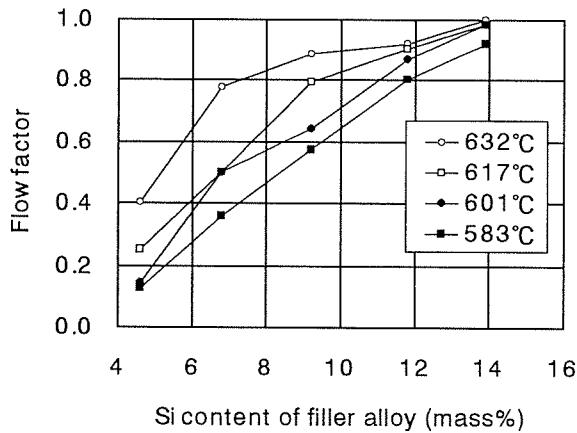


Fig. 5 Effect of silicon contents of filler alloys on the flow factor of aluminium brazing sheet at various brazing temperatures<sup>41)</sup>. (Core : 3003)

加熱前の初期のろう量（断面積）で除したものである<sup>41)</sup>。Fig. 5 から、ブレージングシートの流動係数はろう中のシリコン量が増加すると大きくなり、また、ろう付け加熱温度が高くなるほど増加する。特に、ろう中のシリコン量が少ない場合には、ろう付け加熱温度の影響が大きく温度の管理が重要になる。流動係数が大きく接合部のろう量が多い場合には、心材の溶融ろうへの溶解反応も増加する<sup>41)</sup>。この溶解反応は溶質の拡散過程に律速され、温度の上昇とともに反応量が著しく増加する。したがって、ろう付けによるブレージングシートの板厚減少量を抑制するためには、ろう付け加熱温度の管理が重要である。

エバボレータの型式はドロンカップ型が主流になっており、プレート材はプレス成形後、積層に組み付けられてろう付けされるため、外部側のろう付け性だけでなく冷媒流路になる内部側のろう付け性も重要である<sup>6, 7, 18, 42, 43)</sup>。ドロンカップ型のような中空構造体の熱交換器を真空ろう付けする場合には、外部側と内部側でマグネシウムの蒸発挙動が異なり、ろう中のマグネシウム量がろう付け性に大きく影響する。

Fig. 6.1 及び Fig. 6.2 に中空構造体の外部側及び内部側の真空ろう付け性に及ぼすブレージングシートのろう及び心材成分の影響を示す<sup>43)</sup>。Fig. 6 のろう付け試験はドロンカップ型エバボレータのタンク部を模擬しており、カップ接合部に形成される外部側及び内部側のフィレット断面積の大小でろう付け性が評価される。カップ接合部の外部側のろう付け性はろう中のマグネシウム量が多い方が良好になり、一方、内部側のろう付け性はろう中のマグネシウム量が少ない方が良好になる傾向を示している。ろう中のマグネシウム量が多い場合には、カップ接合部の内部側はろう中のマグネシウムの蒸発が外部側に比べて相対的に遅いため、外部側に比べてマグネシウムの実質的な量が相対的に多くなり、内部側が外部側よりも早く溶融することになる。その後、内部側のろうは継

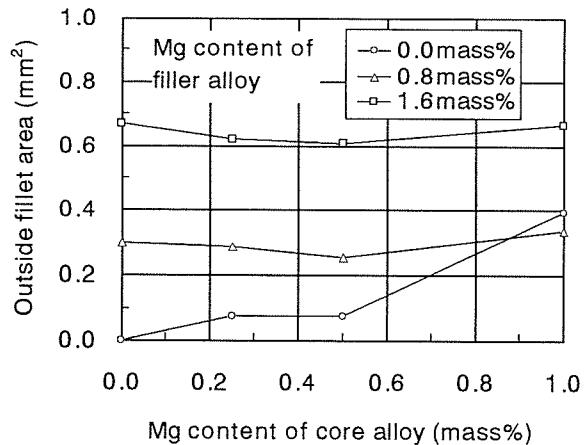


Fig. 6.1 Effect of magnesium content of core and filler alloys on the cross-sectional area of outside fillet in cup-test specimen after vacuum brazing<sup>43)</sup>.  
(Core : 3003 + Mg, Filler : Al - 10mass%Si - Mg)

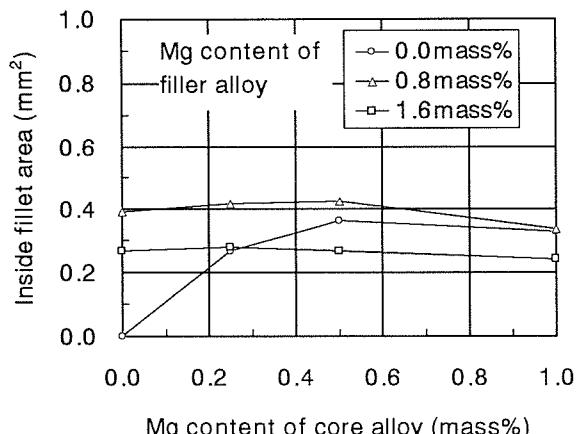


Fig. 6.2 Effect of magnesium content of core and filler alloys on the cross-sectional area of inside fillet in cup-test specimen after vacuum brazing<sup>43)</sup>.  
(Core : 3003 + Mg, Filler : Al - 10mass%Si - Mg)

手間隙を通じて外部側に流出するため、継手外部側には充分なフィレットが形成され、一方、継手内部側のフィレットは小さくなる傾向を示す<sup>42, 43)</sup>。なお、ろうにマグネシウムが含まれていなくても心材にマグネシウムがある程度含まれている場合には、ろう付け過程で心材のマグネシウムがろう中に拡散するため、カップ接合部の内部側及び外部側にフィレットが形成される<sup>43)</sup>。実際の熱交換器のろう付けでは、合金成分以外に製品の内部空間と外部空間（VB 炉内の体積）の比率、炉内の真空度、ろう付け加熱パターンなど各種要因が複雑に関係してろう付け性に影響している。

ブレージングシートを自動車熱交換器用材料に用いる場合、なんらかの成形加工が行われた後にろう付けされることが多く、素材に加わる加工度の違いがろう付け性

に影響することが多い。ブレージングシートのろう付け性、特に心材へのろうの侵食現象（エロージョン）に関しては多くの研究<sup>27, 31~33, 35, 44)</sup>が行われ、実用面では材料の薄肉化要求に対応すべく製造面での対策が実施されている。ブレージングシートの耐侵食性が悪い場合、継手接合部に充分なろうが供給されずフィレット切れや洩れなどのろう付け不良が発生し、熱交製品の耐久性及び耐食性が低下する。

Fig. 7 はブレージングシートの侵食深さに及ぼすろう付け加熱前の加工度の影響を示す<sup>27)</sup>。素材の加工度が0%（焼鈍状態）及び高加工度側では侵食深さが浅く良好であるが、加工度が低い場合にはろうの侵食が激しくなる。試料No.AやNo.Cは微細な析出物が多いために加工度3~15%の広い範囲で侵食深さが深い。一方、試料No.Bは微細な析出物が少ないために加工度2~5%の狭い範囲でのみ侵食が発生している<sup>27)</sup>。すなわち、約

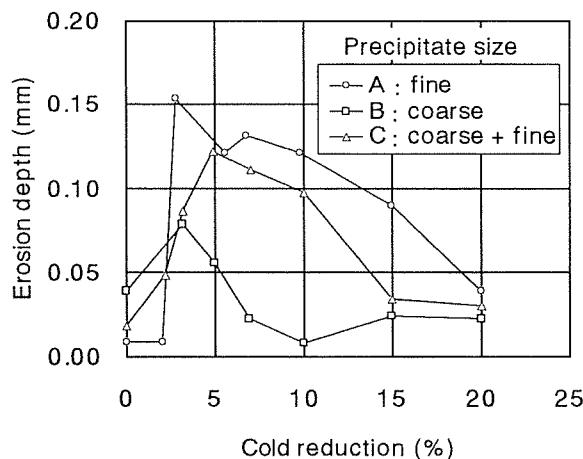


Fig. 7 Effect of cold reduction before brazing on the average erosion depth of aluminium brazing sheet (4104/3003/4104)<sup>27)</sup>.

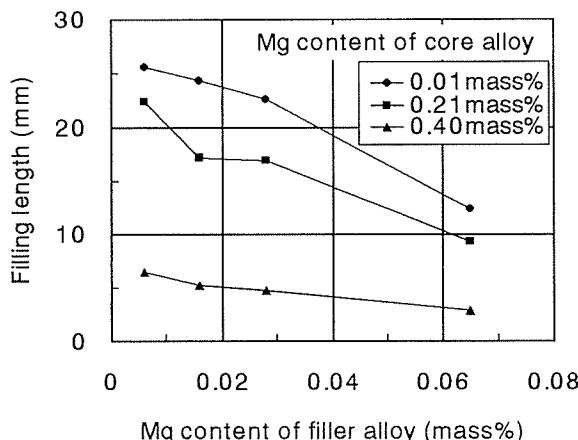


Fig. 8 Effect of magnesium content of core and filler alloys on the filling length in clearance test of aluminium brazing sheet after nocolok brazing<sup>53)</sup>.  
(Flux : 8g/m<sup>2</sup>, Core : 3003+Mg, Filler : 4045+Mg)

0.1μm以下の微細析出物が多い材料で加工度が低い場合には、ろう付け加熱過程で心材が再結晶せずに亜結晶粒が残存するため広い加工度範囲で侵食が発生する。一方、微細析出物が少ない材料では再結晶を妨害する作用が弱いために再結晶しやすくなり、侵食が発生する低加工度の範囲が狭くなる<sup>27)</sup>。

ラジエータやヒーターの製造はノコロックろう付けが主流であるが、高強度・薄肉化のためにブレージングシートの心材や内皮にマグネシウムを添加することも多く<sup>5, 28, 29)</sup>、また、製品コスト削減のためにフラックス塗布量を低減する傾向もあり、ろう付けが益々難くなっている。ノコロックろう付け性については、合金成分やフラックス塗布量及び炉内雰囲気の影響に関する研究が数多く行われている<sup>45~53)</sup>。

Fig. 8 はブレージングシートのノコロックろう付けに対するろう中の微量マグネシウム及び心材中のマグネシウムの影響を示す<sup>53)</sup>。心材中のマグネシウム量がノコロックろう付け性を阻害することは公知であるが、ろう中のマグネシウムは微量でもろう付け性に大きく影響する。なお、フラックス塗布量が多い場合にはろう中の微量マグネシウムの影響は小さくなる<sup>53)</sup>。フラックス塗布量が少ない場合にろう中の微量マグネシウムがろう付け性に大きく影響する原因是、ろう付け加熱とともにろう中の微量マグネシウムが表面に拡散して濃縮し、マグネシウムとフラックスが反応することによりろう付けに寄与すべきフラックス量が不足したためと考えられる<sup>53)</sup>。したがって、少ないフラックス使用量で良好なろう付け性を確保するためには、心材中のマグネシウム量だけでなくろう中の微量マグネシウムも制御する必要がある。

## 6. アルミニウム材料の今後のろう付け技術

アルミニウム材料のろう付けは通常600°C前後の高い温度で行われているが、さらに低い温度でのろう付け法の開発は従来からの大きな研究課題となっている<sup>8, 18, 54~59)</sup>。低温でのろう付けが可能になれば熱エネルギー的に有利になるだけでなく、使用できるアルミニウム材料の種類も多くなり新たな材料開発も期待できる。接合温度が400°C前後のはんだとしてはZn-Al系合金があるが<sup>8)</sup>、接合部の優先腐食が問題になるため、自動車熱交換器のように耐食性が重要視されるものには適用されていない。また、接合温度が500~550°Cのろうとしては、Al-Ge-Si系<sup>54, 55)</sup>、Al-Si-Y系<sup>54)</sup>、Al-Ge-Si-Mg系<sup>57)</sup>、Al-Ge-Cu系<sup>58)</sup>、Al-Cu-Ni-Si系<sup>59)</sup>などに関する報告があるが、これらの合金は硬くて脆いなどの問題があり実用化されていない。

一般的なノコロックフラックスを使用できる温度域において、現行のAl-Si系ろうよりも少しでも低い温度でろう付けできるろうの検討も行われている<sup>60~64)</sup>。Fig. 9 は Al-Si-Cu-Zn系ろうの流動係数に及ぼする

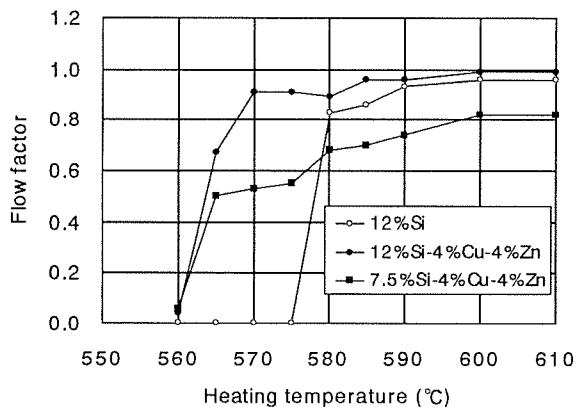


Fig. 9 Effect of heating temperature on the flow factor of various aluminum brazing sheets after nocolok brazing.<sup>61)</sup>  
(Core : 3003, Filler : Al-Si-Cu-Zn)

う付け加熱温度の影響を示す<sup>61)</sup>。Al-12%Si合金は580°Cからろうが流動するのに対して、Al-Si系合金に亜鉛を4%及び銅を4%添加したろうは約20°C低い560°Cからろうが流動し始めている。なお、心材の溶融ろうによる侵食の度合いはAl-12%Si系合金よりもAl-7.5%Si系合金の方が少なく良好である<sup>61)</sup>。また、Al-Si-4%Cu-4%Zn合金のシリコン量を12%から7.5%に低減することにより、ブレージングシートの製造・加工性が改善される<sup>61)</sup>。

最近、従来のAl-Si系ろうを用いない新ろう付け法として、ノコロックSilフラックス（ノコロックフラックスと金属Si粉末の混合物）をアルミニウム材料に塗布し、昇温時に金属Si粒子とアルミニウム母材が反応してAl-Si共晶融液（ろう）を形成し、ろう付けされる方法も開発されている<sup>65, 66)</sup>。コンデンサの主流は押出多穴管とクラッドフィンで構成されているが、新ろう付け法ではノコロックSilフラックスを押出多穴管の表面に浸漬法などにより塗布するため、裸フィンが使用される<sup>66)</sup>。熱交換器として組み付ける際にはノコロックSilフラックスの剥離が問題になるが、これはバインダの添加により防止されている<sup>66)</sup>。なお、ノコロックSilフラックスの塗布量が多いと、アルミニウム母材に生じる局所的な肉厚減少量（侵食量）も多くなるため、塗布量の最適化が重要である<sup>66)</sup>。

ノコロックろう付け法の短所は、アルミニウム材料中のマグネシウムがろう付け性を阻害するためにその量が制限されることである。Al-Si系ろうにリチウムを微量添加することによりノコロックろう付け性が向上するとの報告もあるが、実用化はされていない<sup>67)</sup>。自動車熱交換器の軽量化のためにはアルミニウム材料の高強度化による薄肉化が必要となり、マグネシウムを多く含む材料でも接合可能な新ろう付け法の開発が望まれる。

## 7. おわりに

自動車熱交換器用アルミニウム材料の開発は、ろう付け性、耐食性及び強度特性の3つの要素から構成されており、各要素をバランス良く向上させることが材料開発のキーポイントである。本報で概説したろう付け技術は、熱交換器を製造する観点からは最も重要なものであり、新ろう付け法が開発されれば熱交換器の構造も変更可能と考えられる。現在のアルミニウム材料のろう付け法は一長一短あり、真空ろう付け及びノコロックろう付けに変わりうる新ろう付け法の開発が切望されている。

## 参考文献

- 1) 福井利安, 竹内勝治: 本誌, 21 (1980), 45.
- 2) 岩井克夫, 長谷川義治, 井口 健: 軽金属学会第34回シンポジウム（アルミニウムの低温接合の現状と実用例）, 軽金属学会, (1989), 75.
- 3) 岡本昌義, 星野良一: アルトピア, 20 (1990), 77.
- 4) 竹内圭三, 森 政己, 井口 健: 軽金属, 41 (1991), 208.
- 5) 下河部龍治: 同上, 41 (1991), 284.
- 6) 池田 洋, 正路美房: 本誌, 35 (1994), 43.
- 7) 竹内桂三, 磯部保明, 外山猛敏: 軽金属, 48 (1998), 446.
- 8) 川勝一郎: 同上, 22 (1972), 151.
- 9) 今泉重威: 同上, 29 (1979), 115.
- 10) 低温接合委員会: 軽金属溶接, 19 (1981), 343.
- 11) 難波圭三, 杉山禎彦: 本誌, 26 (1985), 145.
- 12) 川瀬 寛: 軽金属, 36 (1986), 514.
- 13) 低温接合委員会: 軽金属溶接, 25 (1987), 61.
- 14) 低温接合委員会: 同上, 25 (1987), 102.
- 15) 伊藤泰永, 難波圭三: 本誌, 30 (1989), 103.
- 16) 石川和徳: 軽金属学会第34回シンポジウム（アルミニウムの低温接合の現状と実用例）, 軽金属学会, (1989), 11.
- 17) 低温接合委員会: 軽金属溶接, 27 (1989), 401.
- 18) 竹本 正: 軽金属, 41 (1991), 639.
- 19) 難波圭三: 同上, 43 (1993), 111.
- 20) 低温接合委員会: 軽金属溶接, 35 (1997), 212.
- 21) 低温接合委員会: 同上, 36 (1998), 426.
- 22) アルミニウムブレージングハンドブック編集委員会: アルミニウムブレージングハンドブック, 軽金属溶接構造協会, (1992).
- 23) JIS Z 3263-1992.
- 24) 田部善一, 馬場義雄, 宇野照生, 萩原理樹: 本誌, 27 (1986), 1.
- 25) K. D. Wade and D. H. Scott: *Aluminium Alloys-Physical and Mechanical Properties*, Vol.2, Engineering Materials Advisory Services Ltd., (1986), 1141.
- 26) 正路美房, 山内重徳: 本誌, 31 (1990), 99.
- 27) S. Yamauchi, Y. Shoji, K. Kato, Y. Suzuki, K. Takeuchi, and Y. Isobe: SAE Tech. Paper, No. 930148, (1993).
- 28) 浦本松信, 清田純一, 鈴木祐行, 若狭洋一: Calsonic World, 1 (1994), 22.
- 29) 伊東章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 龍川 淳: 軽金属, 44 (1994), 246.

- 30) 新保胤治, 福田 淳, 土光武宣, 新倉昭男 : 自動車技術会  
春季大会講演集, (1998), 129.
- 31) 鈴木 寿, 伊藤吾朗, 小山克己 : 軽金属, 34 (1984), 708.
- 32) 当摩 建, 麻野雅三, 竹内 庸 : 同上, 37 (1987), 119.
- 33) 伊藤吾朗, 菅野幹宏 : 同上, 37 (1987), 754.
- 34) 土光武宣, 浅見重則, 石川和徳 : 同上, 40 (1990), 138.
- 35) 藤谷 渉, 坂本和夫, 堀 茂徳, 田井英男, 柴柳敏哉 :  
同上, 42 (1992), 327.
- 36) 桃崎博人, 岩田光浩, 当摩 建 : 軽金属学会第 87 回秋期  
大会講演概要, (1994), 293.
- 37) 新倉昭男, 土光武宣, 石川和徳 : 軽金属学会第 92 回春期  
大会講演概要, (1997), 279.
- 38) 前田興一, 久富裕二 : 同上, (1997), 281.
- 39) 久富裕二, 正路美房 : 軽金属学会第 93 回秋期大会講演  
概要, (1997), 281.
- 40) 日本特許第 1733212 号 (特公平 2-61536).
- 41) 前田興一, 伊藤泰永, 難波圭三 : 本誌, 35 (1994), 57.
- 42) 伊藤泰永, 難波圭三 : 本誌, 32 (1991), 116.
- 43) 前田興一, 難波圭三 : 軽金属学会第 83 回秋期大会講演  
概要, (1992), 209.
- 44) 山内重徳, 加藤健志 : 軽金属, 41 (1991), 238.
- 45) W. E. Cooke, T. E. Wright, and J. A. Hirschfield :  
Weld. J., 57 (1978), 23.
- 46) D. G. W. Claydon and A. Sugihara : SAE Tech.  
Paper, No.830021, (1983).
- 47) 杉原 謙, 小笠原明徳 : 軽金属溶接, 23 (1985), 506.
- 48) D. F. field and N. I. Steward : SAE Tech. Paper,  
No.870186, (1987).
- 49) 川瀬 寛, 山口元由, 小山 斎 : 軽金属溶接, 28 (1990),  
193.
- 50) 川瀬 寛, 山口元由, 小山 斎 : 同上, 28 (1990), 534.
- 51) 竹本 正, 渋谷季弘, 松繩 朗 : 同上, 35 (1997), 2.
- 52) 竹本 正, 渋谷季弘, 松繩 朗 : 溶接学会論文集,  
15 (1997), 241.
- 53) 久富裕二, 正路美房 : 軽金属学会第 95 回秋期大会講演  
概要, (1998), 239.
- 54) W. J. Werner, G. M. Slaughter, and F. B. Gurtner :  
Weld. J., 51 (1972), 64-s.
- 55) 竹本 正, 岡本郁男, 吉岡浩一 : 軽金属学会第 75 回秋期  
大会講演概要, (1988), 165.
- 56) E. J. Morley and M. Syslak : SAE Tech. Paper,  
No.930152, (1993).
- 57) 茅本隆司, 金 鐘勲, 斎藤慎二, 恩澤忠男 : 溶接学会  
論文集, 12 (1994), 495.
- 58) 茅本隆司, 斎藤慎二, 小楠真弘, 恩澤忠男 : 同上,  
14 (1996), 63.
- 59) D. M. Jacobson, G. Humpston, and S. P. S. Sangha :  
Weld. J., 75 (1996), 243-s.
- 60) 正路美房, 久富裕二 : 軽金属学会第 87 回秋期大会講演  
概要, (1994), 291.
- 61) 久富裕二, 正路美房 : 軽金属学会第 90 回春期大会講演  
概要, (1996), 105.
- 62) K. Okada, T. Dokô, K. Ishikawa, and T. Toyama :  
Proceedings of ICAA-6, J. I. L. M., (1998), 1465.
- 63) 土光武宣, 岡田光司, 石川和徳 : 軽金属学会第 95 回秋期  
大会講演概要, (1998), 235.
- 64) 斎所 晋, 鶴野招弘, 瀧川 淳 : 軽金属学会第 96 回春期  
大会講演概要, (1999), 285.
- 65) A. Baldantoni, B. J. Janeway, D. C. Lauzon,  
M. J. Purdon, and R. S. Timsit : SAE Tech. Paper,  
No.940502, (1994).
- 66) 沖 義人, 小笠原明徳 : 軽金属, 48 (1998), 432.
- 67) D. L. Childree : SAE Tech. Paper, No.960247,  
(1996).

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 142-147

技術資料

水中押出による押出素管の結晶粒微細化と  
ACR用銅管の品質向上

志賀義則 松下彰

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 142-147

The Grain Refinement of the Extruded Mother  
Tubes with Water Quenched Extrusion and  
the Quality Improvements of Seamless  
Copper Tubes for ACR

Yoshinori Shiga and Akira Matsushita

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 水中押出による押出素管の結晶粒微細化と ACR用銅管の品質向上

志賀義則\* 松下彰\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 142-147

### The Grain Refinement of the Extruded Mother Tubes with Water Quenched Extrusion and the Quality Improvements of Seamless Copper Tubes for ACR

Yoshinori Shiga and Akira Matsushita

To improve the quality of seamless copper tubes for ACR, we have successfully modified the extrusion method from extrusion into reducing gas to water quenched extrusion. In the modified method, the mother tubes are extruded into the Water Jet Tube device made by Mitsui Engineering & Shipbuilding Co.,Ltd. for quickly quenching. On minimizing the outer surface defects of extruded mother tubes, we adopted new handling equipments such as ascending and descending roll, lifter without rolling and so on.

From these modifications, we could improve the copper tube quality such as the grain refinement and the decrease in number and depth of outer surface defects of the extruded mother tubes. In addition, for final products, the number of cracking in tube expanding process at customers, which is caused by micro axial defects on the outer surface of tube, was greatly decreased.

#### 1. はじめに

伸銅事業部・伸銅所は銅・銅合金継目無管の専門工場として1969年の創立以来、30年にわたり操業を続いている。伸銅所での銅継目無管の生産諸元及び品質は世界のトップレベルにあるが、差別化を図るために、製品品質の向上が重要な課題であり、従来から新たな技術の導入・開発に取組んできた。中でも空調冷凍機(ACR)用銅管については、エアコンの高性能化に伴なう内面溝付管フィン形状の変化及び管の細径化等により、要求品質もより高いレベルになってきている。特に、客先でのヘアピン曲げ加工及び拡管加工等で、割れや破断等の不具合原因となる、管外面欠陥や金属組織の不均一が問題とされている。その原因の多くは、銅継目無管製造工程の初期段階にある事が明らかになってきた。

銅継目無管の製造工程をFig. 1に示す。ビレットを加熱して押出す熱間押出法で素管が製造され、その後、冷間圧延・引抜加工、更に、用途に応じて中間焼鈍、内面溝付け加工、整列巻取り、調質、仕上げ焼鈍等の工程を経て製品となる。

本報では、主に銅継目無管成形加工の最も上工程に位置する熱間押出工程において、この度導入した水中押出方式の概要と品質改善効果について紹介する。

#### 2. 水中押出方式

銅の熱間押出加工では、加工直後の管表面の酸化が次工程の圧延・引抜加工でのダイ焼付等のトラブル要因となる。このため、出来る限り酸化を抑えた状態での熱間押出加工が不可欠である。従来方式では、Fig. 2に示すように、還元性DXガス雰囲気(組成; CO<sub>2</sub>5%, H<sub>2</sub>1.5%, CO<sub>2</sub>15%, O<sub>2</sub>0.1%以下, N<sub>2</sub>残り)中へ押出した

\* 伸銅事業部 伸銅所 製造部

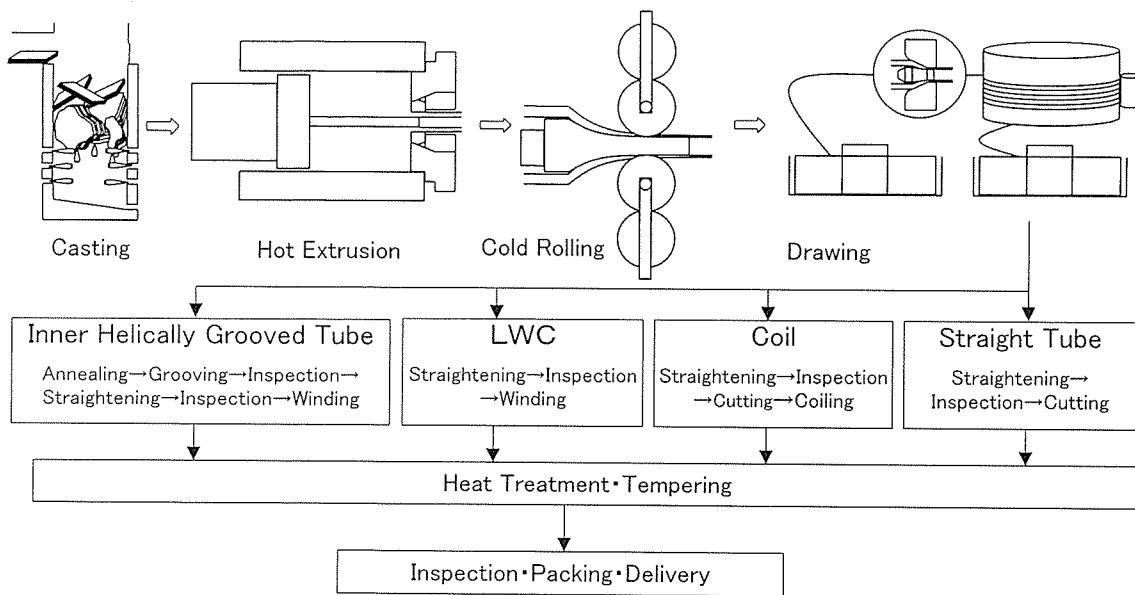


Fig. 1 Manufacturing process of seamless copper tube.

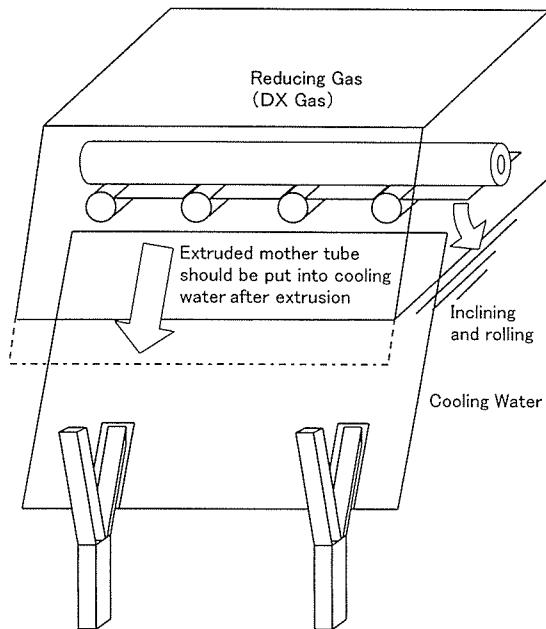


Fig. 2 Conventional extrusion.

後、水中に投入して冷却する事により、素管の酸化を防止していた。

この方式では、押出されてから冷却までの間に結晶粒の成長が避けられず、平均結晶粒径は約 150μmとなっていた。また、押出直後の赤熱した押出素管(1200~1300K)がダイ以降の素管冷却搬送設備の各部位に直接接触するため、Fig. 3 に例示した、押出素管外面の接触傷、微細な異物押込み傷等が避けられなかった。

また、押出素管と直接接触する各部位の焼付き、ヒートクラック等の押出素管外面欠陥発生要因に対し、その部位の表面性状を維持管理する事にも課題があった。

そこで、押出素管の外面傷の減少と金属組織の均一微細化を図るため、押出機後面設備への水中押出設備の導入を行った。

この水中押出設備を導入するに当たり、以下の 2 点について留意する必要があった。

- (1) 後面冷却水槽から押出ダイ側への冷却水逆流防止
- (2) 押出ダイから冷却水浸漬までの素管外面の酸化防止

冷却水逆流防止については、非押出時は後面水槽のヘッド圧よりイニシャルチューブのジェット水流(低圧)の圧力を高くする事で逆流を防止する。また、押出時は従来の管形状での押出では、素管内部を通って冷却水(熱水)が押出ダイ側へ逆流してしまう。これを防止するため、Fig. 4 に示すように、押出機の動作シーケンスを変更して、素管頭尾部を棒状にする事で逆流防止を図った。この際、素管内部は真空状態となる。

また、ジェット水流(高圧)の粘性吸引効果により、押出ダイとジェット水流ノズル間の空間を真空にして、外面酸化の防止を図った。

今回導入した水中押出設備(三井造船(株)殿製造)を Fig. 5 に、これに付随した本体側の改造を Fig. 6 に、その概略を示した。これらの特徴は以下の通りである。

## 2.1 水中押出設備

### 2.1.1 ジェット水

水槽入口のイニシャルチューブ内にリングスリット状のノズルが、押出ダイ側から高圧用、低圧用の順で各 1 台ずつタンデムに並んでいる。

急速冷却用の高圧ジェット水流は圧力 1.3MPa、流量  $4.2 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ 、冷却水逆流防止用の低圧ジェット水流は 0.3MPa、流量  $2.8 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$  で、その中心を赤熱した押出素管(約 600kg、17m、1200~1300K)が約 3m/s

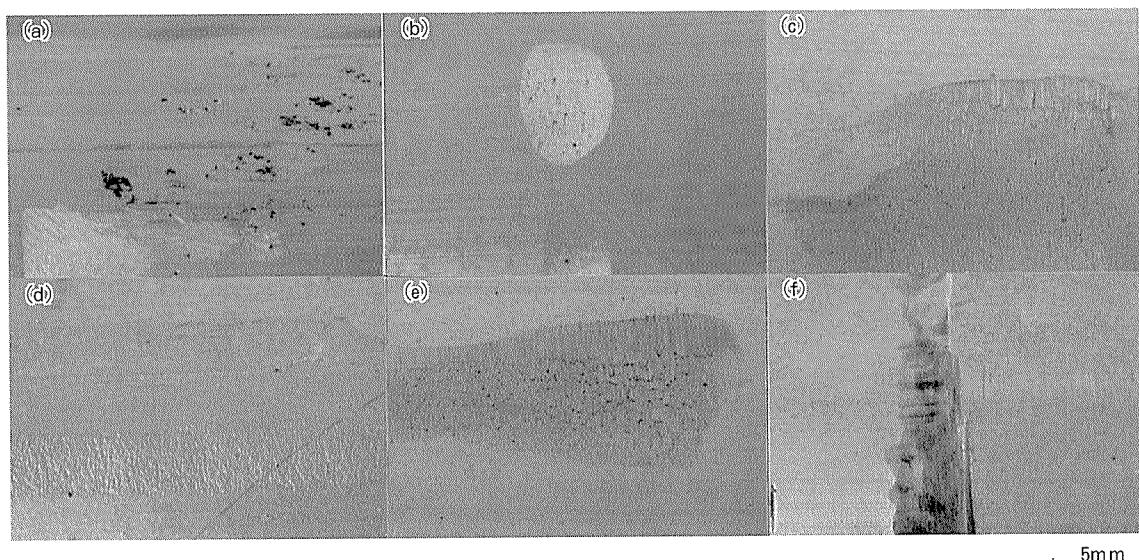


Fig. 3 Appearance of defects on extruded mother tube surface in conventional extrusion.

(Phosphorus deoxidized copper;  $\phi 102\text{mm} \times t13.5\text{mm}$ , 540kg)

- (a) Scratch by guide tube.
- (b) Scratch by run out roll at inclining and rolling.
- (c) Scratch by inclining table defect.
- (d) Scratch by run out roll.
- (e) Scratch by shoot stopper.
- (f) Scratch by cooling table.

5mm

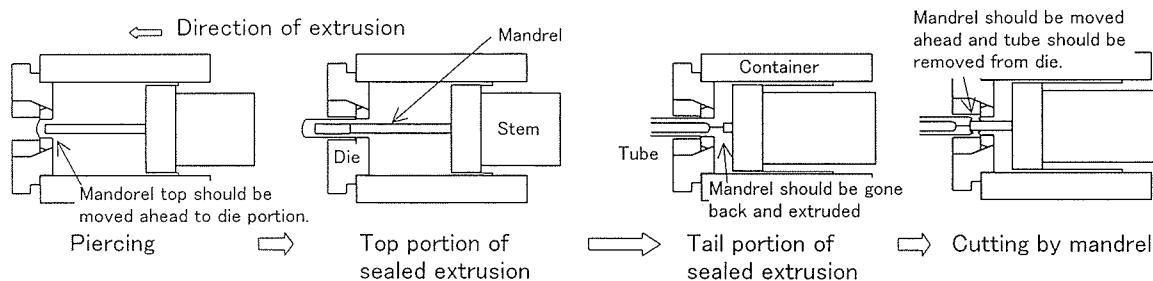


Fig. 4 Sequence of extrusion press for making sealed tube ends.

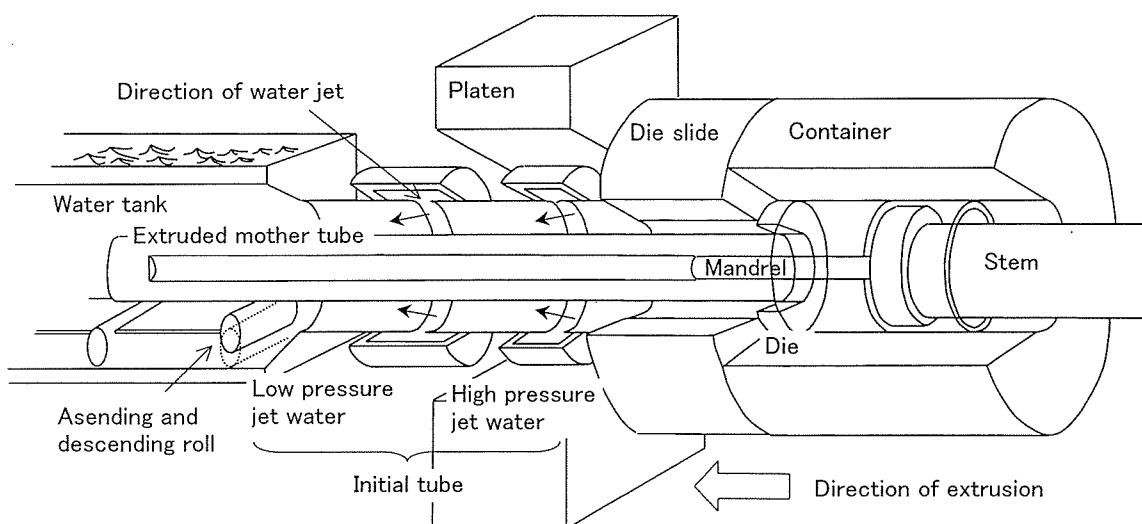


Fig. 5 Quenching equipment of water jet tube and ascending and descending roll unit.

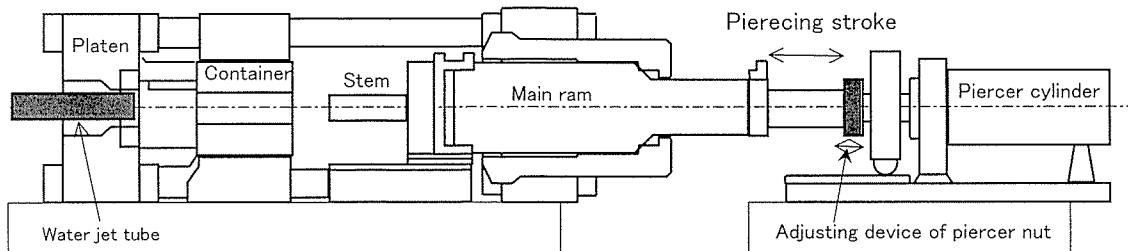


Fig. 6 Modification of extrusion press.

で走る。

(1) 急冷：押出素管は、数秒で 800K 以下まで冷却される。なお、従来は雰囲気中に押出された後、約 20s を経て、静水へ投入後冷却されていた。

(2) 酸化防止：外面色調は橙色<sup>1)</sup>（酸化膜厚さ約 100 nm）で従来品に比べると酸化皮膜は約 10% 厚くなつたが、冷間加工上問題とはならなかつた。

### 2. 1.2 昇降式ロール

素管の均一冷却、曲がり防止並びにイニシャルチューブ等搬送各部との接触による擦り傷を出来る限り小さくするため、イニシャルチューブと水槽の間に昇降式ロールを設置した。この昇降式ロールは素管の先端が通過した直後に上昇して、押出加工及び冷却中に素管をイニシャルチューブ内に浮かせた形で保持させ、押出素管外面がイニシャルチューブ等と接触する事を防止する。

### 2. 2 本体側の改造

#### 2. 2. 1 ピアシングストローク調整用ナット自動回転装置

Fig. 4 に示すように押出素管の頭部側を棒状にするため、ピアシングストロークを固定する方法を採用した。ピアシングストロークの調整は、ピアサナットを自動回転させる事で行い、各種ビレット寸法に対応出来るものとした。

### 3. 水中押出化による品質向上

上述の水中押出設備を導入した結果、次の品質向上の効果が得られた。

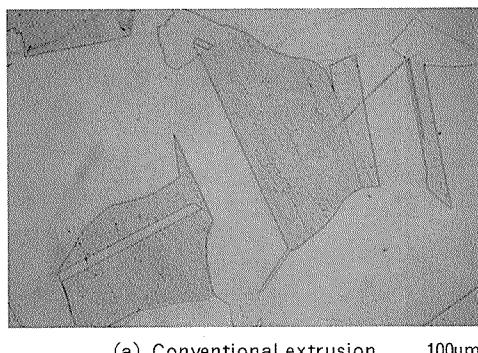
#### 3. 1 押出素管

##### 3. 1. 1 結晶粒微細化

水中押出と高圧ジェット水冷却採用の結果、押出加工から素管冷却完了までの時間が大幅に短縮する事が出来た。この結果、Fig. 7 に示すように微細かつ均一な組織の押出素管が得られるようになった。また Fig. 8 に示すように従来の製造方法による押出素管と比較し、平均結晶粒径でおよそ 1/3、粒径のバラツキでは 6σ の幅が約 1/2 になった。これにより、ミクロ的な機械的性質の不均一による冷間加工以降での品質トラブル<sup>2)</sup>、例えば管外面肌荒れや製品抜管時の縦筋欠陥の発生等が防止出来た。

##### 3. 1. 2 接触傷低減

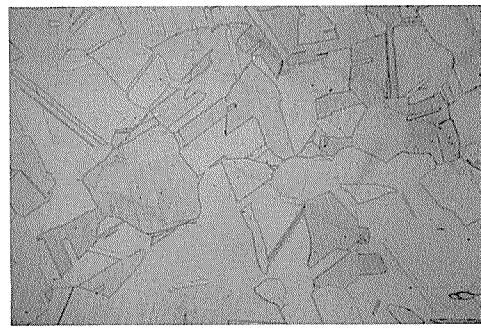
Fig. 9 に示すように、従来の製造方法に比べ、傷の個数は約 1/3 に、深さは約 1/2 に低減する事が出来た。また、熱間での押出素管と搬送設備との接触が無くなつた事により、ロール等の接触部の劣化による傷が無くなつた上に、水の潤滑作用によって焼付きや擦り傷も大幅に減少させる事が出来た。これは Fig. 7 で示された、結晶粒径微細化の付随効果として素管の表面硬さが向上し



(a) Conventional extrusion 100μm

Average grain size : 155μm

Hardness : 37HV1



(b) Water quenched extrusion 100μm

Average grain size : 56μm

Hardness : 43HV1

Fig. 7 Microstructure of extruded mother tubes.  
(Phosphorus deoxidized copper; φ 102mm × t13.5mm, 600kg)

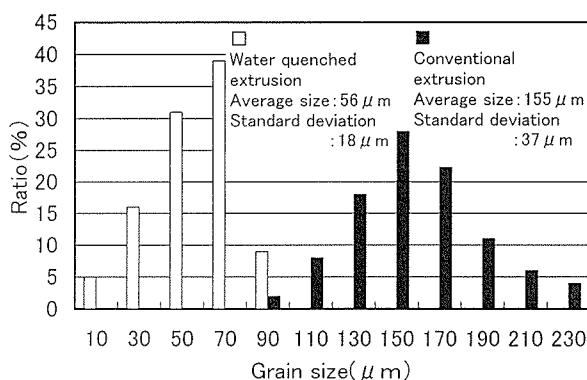


Fig. 8 Comparison in grain size of extruded mother tubes.

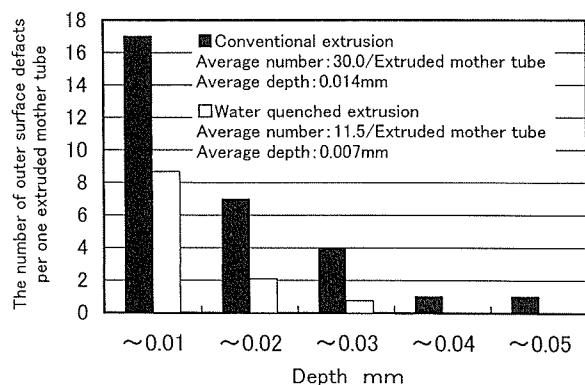
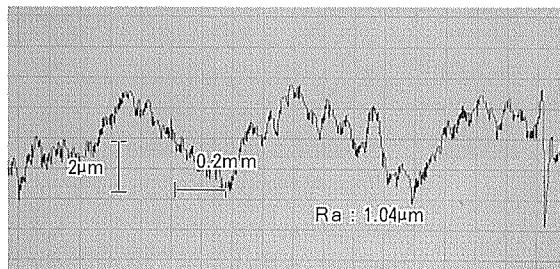
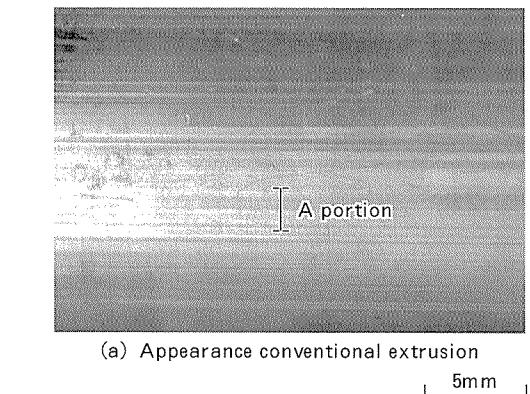


Fig. 9 Comparison in surface defects of extruded mother tubes.



た事も、接触傷発生防止に寄与しているものと考えられる。

### 3. 1. 3 表面微小縦筋傷

押出素管外周面には、長手方向に平行な筋状の傷が発生するが、Fig. 10 に示すように水中押出化により円周方向の表面粗さは、 $\text{Ra}$  (10点平均表面粗さ) で従来の1/2以下となり、外観上の光沢も向上した。

### 3. 2 製品

#### 3. 2. 1 機械的性質

従来の押出方法と改善後の押出方法で、それぞれの押出素管を使用して製造された最終製品の機械的性質を外径 9.52mm りん脱酸銅内面溝付管 (OL相当品) を例に、Table 1 に比較した。0.2%耐力値は同程度だが、引張強度と伸びについてはそれぞれ数%高い値を示した。また、押出素管の結晶粒が従来に比べより微細となり、バラツキも小さくなつた事で、製品での結晶粒径のバラツキは、1/2程度に小さくなっている。このことが、引張強度と伸びの向上に、つながつたものと考えられる。

#### 3. 2. 2 拡管及びフレア試験

Fig. 11 に示すように、客先での3次拡管部の拡管率以上に相当する、外径拡管率1.4倍での、外径7.0mm 内面溝付管の外面観察による縦筋傷発生状況を比較すると、明らかに水中押出材の方が少ないことがわかる。また、社内で実施していた、フレア試験 (90°円錐による拡管率1.4D) でのミクロ割れ発生頻度も19.5%から1.1%に減少した。

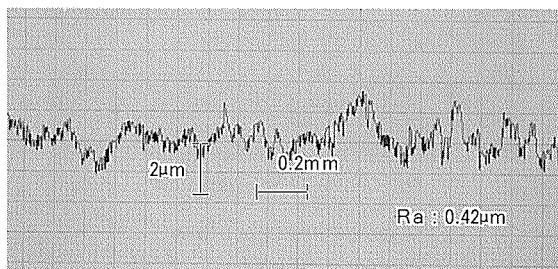
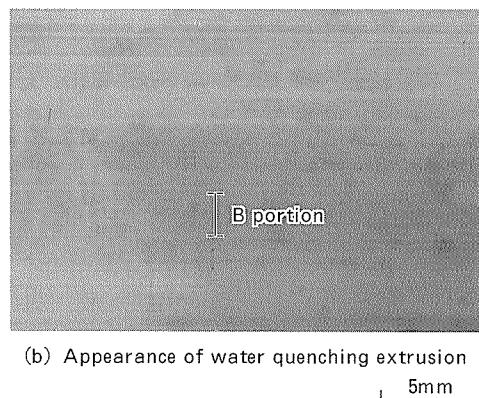


Fig. 10 Appearance and surface roughness of extruded mother tubes.

Table 1 Comparison in mechanical properties of final products.  
(Inner helically grooved tube of phosphorus deoxidized copper OL;  $\phi 9.52\text{mm}$ )

	Conventional extrusion			Water quenched extrusion		
	Top	Middle	Tail	Top	Middle	Tail
Yield strength (MPa)	74.4	77.6	78	76.3	77.8	76.9
Tensile strength (MPa)	244.8	244.6	245	246.6	245.9	246.0
Elongation (%)	47	48	47	50	51	51
Grain size (mm)	0.025	0.020	0.025	0.022	0.021	0.022

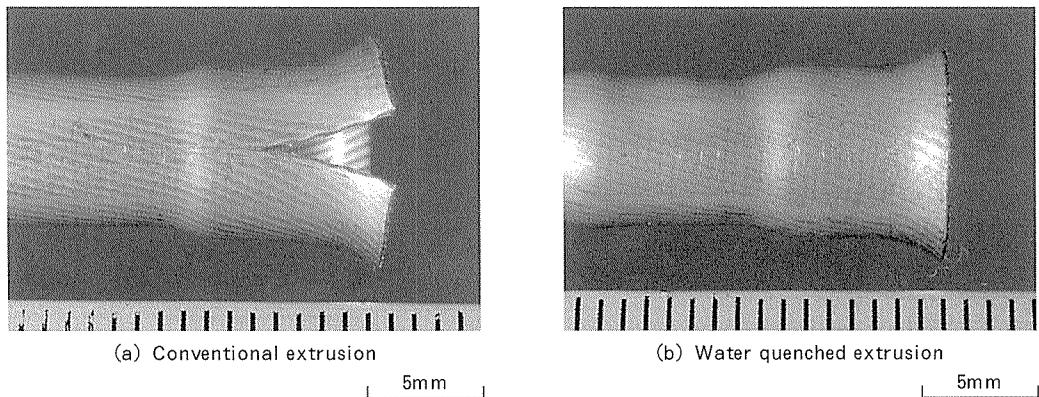


Fig. 11 Final products surface after expanding test. ( $\times 1.4D$ )

#### 4. おわりに

本報では、水中押出化改造による結晶粒の微細化、及び管外面接触傷の減少等、品質向上について述べた。

今後も、薄肉細径化に加えて、伝熱性能向上を目的とした内面溝付管のフィン形状の難加工化が進む中で、客先において不具合を発生しない、より使い易い高品質な

銅継目無管の製造を継続して行く所存である。

#### 参考文献

- 日本伸銅協会：伸銅品データブック（第1版），(1997)，316.
- 酒井 拓，徐 洲：日本金属学会誌，59 (1995)，125.

『軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 148-156

技術資料

---

## 熱交換器用銅合金材料の使用動向と損傷対策

渥 美 哲 郎

nitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 148-156

## Experiences of Copper Alloy Condenser and Heat Exchanger Tubes Used in Sea Water and Their Countermeasures for Corrosion and Fouling

Tetsuro Atsumi

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

# 熱交換器用銅合金材料の使用動向と損傷対策\*

渥 美 哲 郎\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 148-156

## Experiences of Copper Alloy Condenser and Heat Exchanger Tubes Used in Sea Water and Their Countermeasures for Corrosion and Fouling

Tetsuro Atsumi

Copper alloy tubes, especially aluminium brass tubes, have been predominantly used for sea-water cooled condensers and heat exchangers in Japanese fossil/nuclear power plants and chemical plants. Corrosion problems of aluminium brass tubes have been essentially solved by various countermeasures and performance of those tubes is considered to be satisfactory under the widely application of several countermeasures to prevent corrosion and fouling. In addition, leakage troubles of condenser and heat exchanger tubes have been remarkably decreased by not only preventive measures but also periodical inspection using improved eddy current testing.

It is expected that the application of high reliable tubes such as APF tubes and the Duplex tubes composed of aluminium brass and titanium improve the performance and reliability of condensers and heat exchangers.

### 1. 銅合金材料の開発経緯

銅・銅合金材料は、加工性、伝熱性に加え、耐食性に優れることから、古くから熱交換器用材料、特に伝熱管として広く使用されてきた。各種プラントの多管式熱交換器では、海水を冷却水とする場合が圧倒的に多く、伝熱管には主として海水耐食性に優れる銅合金管、とりわけアルミニウム黄銅管（以下アルミ黄銅管）が使用されている。

熱交換器用銅合金管の発展経過は、大型多管式熱交換器である復水器の伝熱管（復水器管）のそれと一致する。復水器管材料ならびに防食技術の開発経緯を Table 1 に示した。復水器が蒸気タービンに本格的に使用されるようになつた 1860 年以降、1970 年代までは、復水器管には銅合金管が独占的に使用されてきた。この間、種々の腐食問題が経験され、それに応じて材料の改良がなされ、各種材料が実用に供してきた。そして、復水器管とし

て開発された材料は、ほぼそのまま他の用途、例えば石油精製プラントや海水淡化化プラントの熱交換器用伝熱管として適用され、今日に至っている。

以上の状況から、本報では熱交換器用銅合金管の使用動向、ならびに損傷対策に関し、復水器管を主体にとりまとめた。なお、熱交換器用管板にもネーバル黄銅、アルミ青銅等の銅合金が使用されているが、管板材料には後述する電気防食の適用により実用上問題となる損傷は生じていないことから、本報では省略する。

### 2. 銅合金復水器管の種類と使用動向

#### 2.1 銅合金復水器管の種類

これまでに多くの銅合金の中から取捨選択がなされ、今日では Table 2 に示す 6 種の合金が実用されている。アドミラルティ黄銅は、海水中では漬食を受けやすいことから、淡水用の標準材料として使用されている。海水用復水器管にはアルミニウム黄銅が標準材料として大量に使用され、特に海水への鉄イオン注入による防食皮膜の形成により大幅に耐食性が向上し、ほぼ良好な使用実

\* 主要部を日本材料学会 腐食防食部門委員会 第198回  
例会（1997年5月、於 大阪）にて発表

\*\* 研究開発センター 第一部

績を示している。10%, 30%キュプロニッケルは、比較的高温環境下において使用される例が多く、給水加熱器、湿分分離器ならびに海水淡水化プラントの伝熱管として採用されている。高Fe高Mn30%キュプロニッケル(ヨーコロン)は、海水中での耐漬食性、特に耐サンドエロージョン性に優れ<sup>1)</sup>、中近東の海水淡水化プラント熱放棄部の標準材料として使用される。なお、キュプロニッケル管は硫化物汚染海水下では激しい腐食を生じる<sup>2)</sup>。APブロンズは、わが国で開発された合金であり、硫化物汚染海水に対する耐食性に優れる<sup>3,4)</sup>。

## 2.2 使用動向

復水器管材料の使用動向として、1970年から最近に至るまでの約20年間に運転を開始した、わが国の発電

プラント復水器における管材料の採用状況をTable 3<sup>5)</sup>に示した。1980年以前は専らアルミ黄銅管(空気冷却部に限りチタン管)復水器であるが、1980年以降においては全チタン管復水器が実現し、その良好な使用実績が確認されたことから、原子力は無論のこと、火力プラントにおいても全チタン管復水器の採用例が増えている。しかしながら、1993年時点における銅合金管の使用比率は基数で84%、冷却面積で68%を占め、銅合金管が復水器管材料として重要な位置にあることに変わりはない。この状況は他の用途、例えば石油精製プラントや海水淡水化プラントの熱交換器用伝熱管においても同様とみなされる。

Table 1 The history of development of material and preventive measures against corrosion for condenser and heat exchanger tubes.

1887	Development of admiralty brass (UK)
1909	Commercial production of condenser tube in Japan (Sumitomo Copper Works "Shindojyo")
1910	Settlement of corrosion engineering committee for condenser tube (UK)
1924	Confirmation of preventive effect of Arsenal addition against dezincification of brass (UK)
1929	Development of aluminium brass tube with small amount of Arsenal (UK)
1932	Production of ALBRAC tube (Sumitomo Metal Copper Works "Shindojyo")
1935	Improvement of anti-corrosion property of copper nickel alloy by iron addition (UK)
1945	Development of 10% Cupronickel tube (USA)
1960	Application of welded 18-8 stainless for condenser tube (USA)
1961	Confirmation of protective effect of ferrous ion against corrosion of copper alloy tube in sea water (USA)
1963	Development of AP bronze tube against corrosion in polluted sea water by sulfide (SLM)
1970	Application of welded titanium tube at air cooling zone in condenser to prevent ammonia attack (Japan)
1973	Application of 20Cr-24Ni-6Mo stainless tube (USA) Development of modified cupronickel tube by addition of Chromium (USA)
1975	Confirmation of harmfulness of MnO <sub>2</sub> film on inner surface of aluminium brass tube under chlorination - Malignant erosion corrosion - (SLM)
1978	Development of APF ALBRAC condenser tube (SLM)
1981	Realization of all titanium condenser in Japan (TEPCO Hirono Fossil Power Plant)
1982	Ditto (TEPCO Fukushima II Nuclear Power Plant)
1986	Application of Duplex condenser tube composed of copper alloy and titanium (SLM)

Table 2 Copper alloy condenser and heat exchanger tubes.

Material	Specification			Chemical composition (mass%)						
	JIS H3300	ASTM B111	BS 2871 (1972)	Cu	Zn	Ni	Al	Fe	Sn	Others
Admiralty brass	C4430	C44300	CZ111	70	29				1	As : 0.04
Aluminium brass	C6870~2	C68700	CZ110	77	20	(0.5) <sup>*2</sup>	2			(Si:0.25) <sup>*1</sup> As : 0.04
10% Cupronickel	C7060	C70600	CN102	88		10		1.5		Mn : 0.8
30% Cupronickel	C7150	C71500	CN107	69		30		0.5		Mn : 0.5
High Fe-High Mn 30% Cupronickel	C7164	C71640	CN108	66		30		2		Mn : 2
AP bronze	-	-	-	91			1		8	Si : 0.1

\*1 : JIS H3300 C6871 \*2 : JIS H3300 C6872

Table 3 Material selection of condenser tubes of power plants in Japan<sup>5)</sup>.

Classification Period	Fossil power plant				Nuclear power plant			
	Aluminium brass		Titanium		Aluminium brass		Titanium	
	No. of Units	Quantity (Ton)	No. of Units	Quantity (Ton)	No. of Units	Quantity (Ton)	No. of Units	Quantity (Ton)
1970~1974	87	17,538	0	0	7	3,102	0	0
1975~1979	28	7,159	0	0	2	8,066	0	0
1980~1984	27	6,662	4	751	2	1,158	2	319
1985~1989	14	3,607	5	431	0	0	10	2,020
1990~1993	8	2,933	7	510	0	0	7	1,370
Total (area, $10^6 \text{m}^2$ ) <sup>*1</sup>	164	37,899 (3.80)	16	1,692 (0.75)	21	12,326 (1.250)	19	3,709 (1.59)

\* 1 : Calculation was made assuming that the dimensions of aluminium brass tube and titanium tube are OD 25.4×t 1.245, OD 25.4×t 0.5 in mm, respectively.

### 3. 腐食現象と保守対策

#### 3.1 腐食現象

流動海水中における銅・銅合金の腐食は、陰極反応である酸素の還元反応に律速される。復水器管用銅合金では、使用条件下において徐々に管表面に皮膜を形成し、これが酸素の拡散を抑制、すなわち陰分極抵抗が増大し、保護皮膜の働きをする。保護皮膜の主体は酸化皮膜、ならびに鉄イオン注入によって形成した水酸化第二鉄等の沈殿皮膜であり、これら皮膜形成によって、自然電極電位が大きく変化することはない。Fig. 1<sup>6)</sup>にアルミ黄銅管の分極曲線の経時変化を示すが、陰分極は週単位で増大し、皮膜形成は2~4週間で完了する。

銅合金復水器管の管内の海水によって生じる腐食現象は、潰食と汚染海水腐食に大別される。これら腐食現象の形態、機構の概念図を一括してFig. 2<sup>7)</sup>に示した。

潰食は、復水器管の保護皮膜が冷却海水の流れに伴って生じる剪断剥離作用によって直接的に剥離されたり、

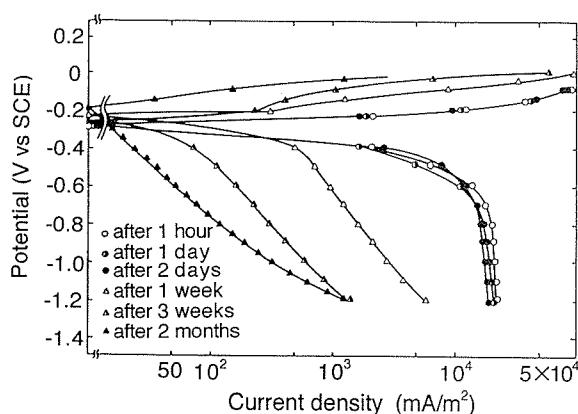


Fig. 1 Changes of polarization characteristics of aluminium brass tube after the flowing 3% NaCl<sup>6)</sup>.

それに類する力によって破壊され、その結果、金属面が露出し、その部分が加速的に腐食される現象である。腐食形態は管壁が流れの方向に深く抉られるのが特徴である。潰食はその発生個所や発生原因によってFig. 2に示したようにインレットアタック、固体異物閉塞や振動異物に起因した局部潰食、サンドエロージョン、異常(悪性)潰食として現れる。このうち、異常潰食は、海水汚染によって生じた  $Mn^{2+}$  が塩素処理下において酸化され、 $MnO_2$ 粒子となって管内に付着し、陰極活性な皮膜を形成することに起因するもので、海水汚染の要素が含まれる。

汚染海水腐食は、硫化物(イオウ)イオンの存在下で生じる激しい腐食である。硫化物は都市廃水などによって海水が貧酸素な状態になったとき、硫酸還元菌(SRB)の作用により、海水中の  $SO_4^{2-}$  が還元されて生じたものである。海水中の硫化物は微量、例えば0.05ppm であっても銅合金管の腐食を10~100倍に増加させる。腐食形態は、孔食状となるのが特徴である。汚染海水腐食は、管内への海生生物の付着死滅により、生物付着直下においても経験される(生物腐食)<sup>8)</sup>。この場合、滅菌、付着生物の機械的除去、生物が付着しにくい流速の維持等が対策となる。

Fig. 2に示した以外に、石油精製プラント等、被冷却媒体が比較的の高温となる熱交換器において、銅合金管の海水側に熱点腐食(ホットスポットコロージョン)が経験される場合がある。腐食形態は円形孔食であって、脱亜鉛を伴う場合が多く、海水が硫化物で汚染している場合に生じやすい<sup>9)</sup>。これは、硬質スケールの付着等によって管内面が局所的に高温となる個所において腐食が加速されることによって生じるものである。対策として、例えば被冷却媒体入口部に邪魔板等を設け、局所的な温度上昇を避けるよう配慮すること、材料面では10%キュプロニッケル管の使用が挙げられる。

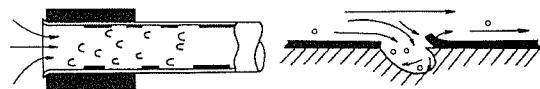
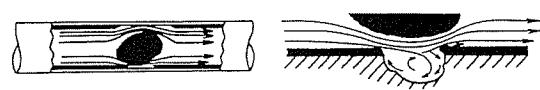
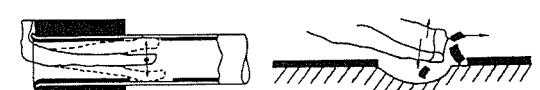
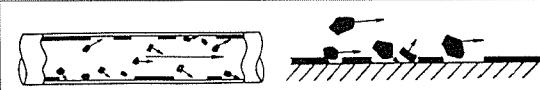
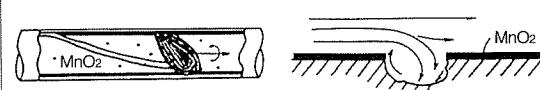
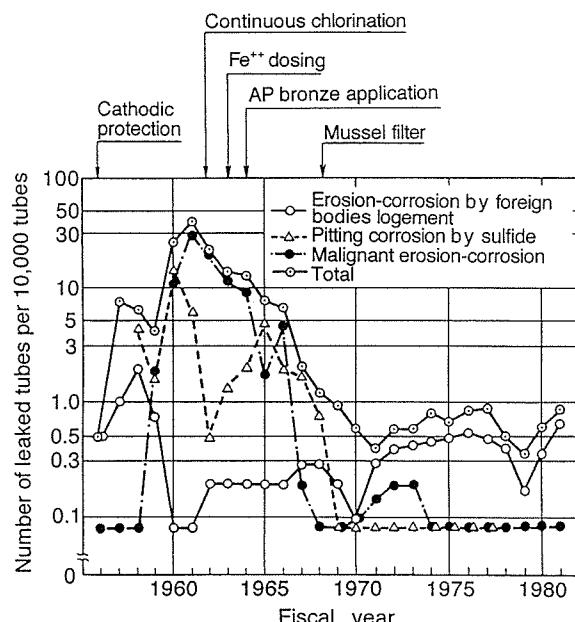
Corrosion phenomena		Important mechanism of corrosion	Schematic diagram of corrosion phenomena
Erosion-corrosion	Inlet attack	Film breakdown due to the surface shear stress increased by undeveloped turbulent flow at the inlet	
	Local erosion-corrosion by lodgement of foreign bodies	As same above by abnormally high flow velocity and strong turbulent around the lodgment	
	Local erosion-corrosion by vibrating materials	Film breakdown due to repeated beats by vibrating fibrous materials	
	Sand erosion	Film breakdown by sand particles entrained in sea water	
	Malignant erosion-corrosion	Formation of Mn rich film due to oxidation of Mn <sup>2+</sup> by chlorination, and local film removal	
Corrosion by polluted sea water	Sulfide corrosion (Pitting corrosion)	Predominant formation of active sulfide film under intermittent/continuous pollution by sulfide	

Fig. 2 Corrosion phenomena and their mechanism on copper alloy condenser tubes used in sea water<sup>7)</sup>.

一方、管外面側には、アンモニア成分による腐食（アンモニアアタック）、応力腐食割れ（SCC）が経験される。SCCは腐食媒、応力の両者の作用によって生じるもので、黄銅系材料の腐食媒としてはアンモニアが代表例である。SCCは淡水、硫化物汚染海水、あるいは高温蒸気等の環境下において、管内面側にも経験される場合がある<sup>10)</sup>。アンモニアアタック対策は、30%キュプロニッケル管、あるいはチタン管の採用が、SCC対策としては管装着時に過度な応力を残留させないよう配慮すること、材料面ではキュプロニッケル系材料の選択が挙げられる。

### 3.2 使用実績

Fig. 3<sup>11)</sup>は、わが国の火力発電プラント復水器管の漏洩事故の発生状況とその経年変化を示したものである。清浄海水下におけるアルミニウム黄銅管の腐食漏洩事故は、主として鉄イオン注入等の効果により、また汚染海水下における漏洩事故はAPブロンズ管の採用により著しく減少している。現状における漏洩事故率は0.5本/万本/年程度に過ぎず、銅合金管復水器は、防食技術の進歩、ならびに非破壊検査技術の向上によって、充分高い信頼性を維持しているものといえる。しかしながら、

Fig. 3 Changes of failure rate and failure causes of copper alloy condenser tubes of 111 Japanese fossil condenser using saline water as coolant<sup>11)</sup>.

より信頼性を高めるためには、現状の腐食漏洩事故の主因である固体物の詰まりに起因した局部潰食の防止が必要となる。また、最近では環境面の規制の関係から、防汚対策としての塩素処理を実施しないプラントが多くなり、塩素処理に替わる防汚措置として、スポンジボール

洗浄が実施される。復水器伝熱性能維持を求めるあまり、これが過洗浄となり、潰食発生をもたらす事例も経験されている<sup>5)</sup>。

### 3.3 保守対策

銅合金復水器管の潰食、ならびに汚染海水腐食の対策

Table 4 Effectiveness and induced problems of preventive measures against corrosion and fouling of aluminium brass condenser and heat exchanger tubes.

Category	Contents		Objective (Preventive corrosion phenomena)	Induced problems
Sea water treatment	Chlorination	NaClO injection Cl <sub>2</sub> gas injection Electrolytic	To reduce bio-fouling : To maintain heat transfer rate	Malignant erosion-corrosion caused by formation of Mn rich film
	Ferrous ion injection (Intermittent /Continuous)	FeSO <sub>4</sub> dosing Electrolytic	Formation of protective film to improve anti-corrosion properties : <i>Malignant erosion-corrosion</i> : <i>Pitting corrosion by sulfide</i>	Deterioration of heat transfer rate caused by excessive film formation
Electro-chemical	Cathodic protection	Sacrificial anode Impressed current system	To prevent the corrosion of tube end, tube plate and water box : <i>Inlet attack</i>	Hydrogen adsorption of titanium tube leads to the brittle fracture
Mechanical (Equipment)	Screen	Bar screen Rotary screen Mussel filter	To avoid incoming of foreign bodies : Local erosion-corrosion : To maintain the heat transfer rate	—
	Ball cleaning	Sponge ball Carborundum ball Polishing ball Granulate ball	To remove attached slime layer on the inside of tube : Improved heat transfer rate	Erosion-corrosion by excessive ball cleaning caused by break down of protective film
	Back wash		To remove the foreign bodies lodged in the tubes : Local erosion-corrosion	—
Materials /Surface treatment	Admiralty brass AP bronze 30% Cupronickel, Titanium APF tube Duplex tube with Ti lining		: Pitting corrosion in fresh water : Pitting corrosion by sulfide : Ammonia attack : Malignant/Local erosion-corrosion, Pitting corrosion by sulfide : All corrosion phenomena	—

は、(1) 保護皮膜剥離・破壊に作用する機械的要因の排除、(2) 剥離作用、あるいは硫化物汚染に耐えうる保護皮膜の形成、(3) 電気化学的防食(電気防食)に集約される<sup>12)</sup>。これら対策を適用するにあたり、復水器管に要求される伝熱性能を考慮する必要がある。管内面への過剰な皮膜形成は、伝熱性能を阻害し、本来の熱交換機能を損なうこととなる。従って防食対策は、防汚対策とともに保守対策として検討されなければならない。実用されている復水器管の保守対策とその効果、ならびに生じうる二次障害をTable 4に示した。

塩素処理は生物汚損対策として有効であるが、腐食を増大さす傾向を持つ。最近では環境保全の観点から、取りやめる例も多い。この塩素無処理の場合、海生生物の繁殖により復水器管内に貝殻等の固体物が詰まり局部潰食の発生傾向が高まる。このため、取水路、海水配管の防汚塗装や、後述するスポンジボール洗浄が適用される例が多い。

鉄イオン注入は、硫酸第一鉄溶液、鉄電極電解により冷却海水中に間欠的、あるいは連続的に鉄イオンを供給するものである。供給された鉄イオンは海水中で酸化されて水酸化第二鉄(FeOOH)のコロイドとなり、管内面に付着して陰分極抵抗を高め、保護皮膜として作用する<sup>13)</sup>。アルミニウム黄銅管の異常潰食の抑制に著しい成果を挙げ<sup>14)</sup>、さらには通水初期に本法により皮膜形成する、いわゆる初期皮膜形成により、一時的な硫化物汚染による腐食の抑制にも効果を示す<sup>15)</sup>。このため、本皮膜と同種の皮膜を人工的に形成させた管も開発されているが<sup>16)</sup>、異物の詰まりによる局部潰食、あるいは固体異物の擦過に起因する局部潰食に対しては充分な防食効果を期待し難い。

電気防食は、管板、水室壁、ならびに管端部(インレットアタック)の防食のため、小型熱交換器には亜鉛、鉄などの犠牲陽極方式が、復水器等の大型熱交換器には外部電源方式によって適用されている。電気防食の有効範囲は、管内面の保護皮膜の形成によって左右され、陰分極抵抗の大きな皮膜が形成するほどその有効範囲は増大する<sup>17)</sup>。従って、鉄イオン注入による保護皮膜の形成は、電気防食の効果を助長する。なお、復水器においては空気冷却部にチタン管が採用されるのが標準的となっているが、電気防食が過防食となつた場合、チタン管に水素吸収が生じ、水素化物の形成により脆化が生じる危険性がある。このため、定電位制御方式の電気防食により管板面のガルバニックアタックとチタン管の水素吸収との両者を防止する電位にて運用されている<sup>18)</sup>。

復水器管内への異物の流入(閉塞)防止のため、取水口へのバースクリーン、ロータリースクリーンに加え、復水器近傍に除貝フィルターが設置される。除貝フィルターの設置は異物の詰まりによる局部潰食の防止に有效であることは実証されている<sup>19)</sup>。また、管内に閉塞した異物除去のため、海水配管に設けた逆洗弁の操作により

海水の流れを逆転させる逆洗も局部潰食の防止として有効である。

管内面に付着したスライム、沈殿皮膜の除去に、特に塩素無処理海水の場合にボール洗浄は有効であり、わが国の復水器においては良く普及している。最近では洗浄力の異なる種々のボールが開発されており、通常運転時の洗浄、硬質皮膜除去のための短期集中洗浄時等、目的に応じてボール種が選択されている。通常運転時には軟質のスポンジボールが使用されているが、過度に用いると保護皮膜を破壊し、潰食発生の原因になることから、適度な使用、例えば1週間に1本の管当たり10回通過程度が望ましい<sup>20)</sup>。

材料選択、表面処理に関しては、硫化物によって常時高度に汚染した海水に対し、APブロンズが好適である。本合金は管内面にSnO<sub>2</sub>皮膜を形成し、それによって耐食性を維持するものであり<sup>3,4)</sup>、実用化以来20年以上経過しているが、良好な使用実績を収めている<sup>21)</sup>。一方、水酸化第二鉄皮膜の有する防食機能、すなわち高い陰分極抵抗を有し、下地金属との電位差の小さな皮膜を有する種の有機樹脂(内面塗装)によって代替させた内面人工保護皮膜(APF: Artificial Protective Film)付管が実用化されている<sup>22)</sup>。APF皮膜は耐久性に優れ、水酸化第二鉄皮膜では防止不可能であった異物の詰まりに起因した局部潰食の防止にも有効であり、各種水質下においてほぼ満足すべき使用実績を収めている<sup>23)</sup>。一例として全APF管復水器における使用実績をFig. 4<sup>24)</sup>に示した。APF管の使用実績において問題とされた電気防食下でのAPF皮膜の膨れ、剥離(カソード劣化)現象は、改良型APF管の開発によりほぼ解決され、現状では良好な使用状況にある<sup>25)</sup>。改良型APF管、ならびに超薄

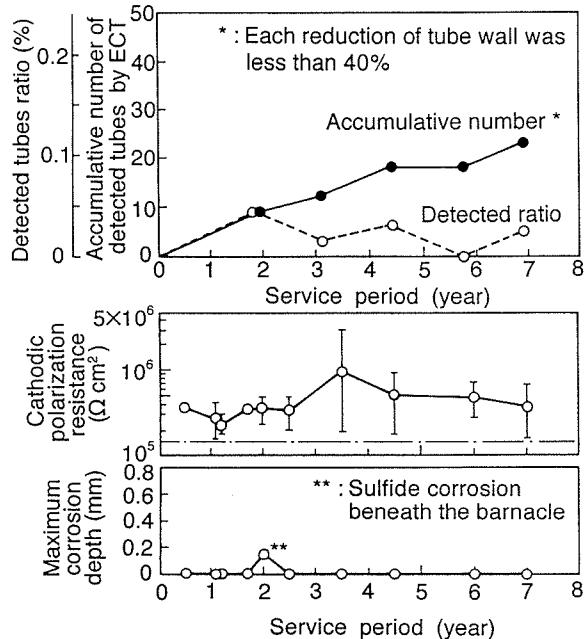


Fig. 4 Change of ECT results and properties of tubes in the entire APF tubes condenser<sup>24)</sup>.

肉チタン二重管の詳細については、次項に示した。

#### 4. 最近の研究開発状況

##### 4.1 性能管理・回復技術

銅合金管内面に形成した皮膜は耐食性と伝熱性を支配するが、前述したように両者は相反する関係にある。このため、運転中に両特性をモニタリングし、両性能を最適な状態に維持管理するシステムとして MAC (Monitoring And Control) システムが開発され<sup>26)</sup>、その実用化研究がなされた。

管内面の防食皮膜の形成状態を復水器水室内に設置された既設電気防食装置を利用して測定した分極抵抗値 (R値) によりモニタリングすること<sup>27)</sup>は既に提案されていたが、本システムでは、同時に復水器の運転特性(出力、冷却水量、海水入出口温度、蒸気温度、真空度)より復水器管の伝熱性能(管清浄度:C値)を算出し、このR値とC値の両者をFig.5に示すように冷却水質毎に設定した管理範囲内に収まるように鉄イオン注入とスポンジボール洗浄を実施するものである。実証試験においては、本システムにより両性能を設定した管理範囲内に収めることができたが、実復水器ではスポンジボール洗浄が機能面で完全を期したい、すなわち硬質化したスケールに対する除去能力不足、あるいは管軸方向での除去程度・管束全体に対するボール通過の不均一さ等のため、本システムは実用されるに至ってはいない。なお、今日多くの発電所では、R値とC値を別々に測定、管理されているが、本概念のもとで両者を関連づけて処理すれば、現状の問題点がより明確となろう。

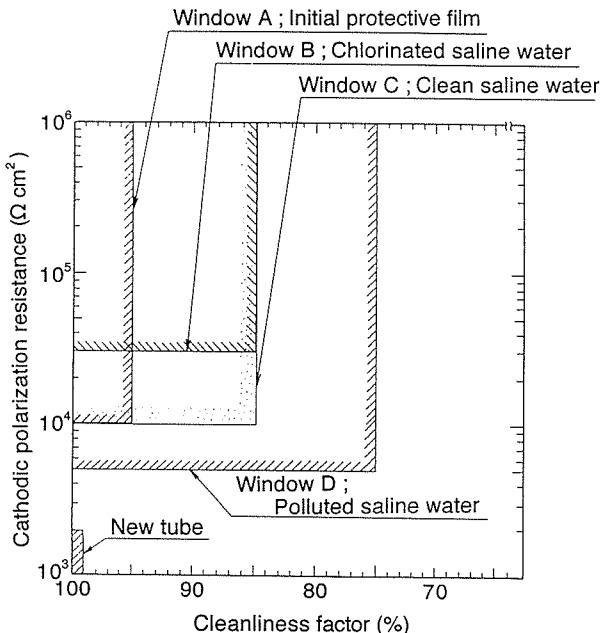


Fig. 5 Typical examples of "window" on the performance coordinates in MAC system for copper alloy condenser tube performance<sup>26)</sup>.

プラントの使用年数とともに、冷却水質、水処理やスポンジボール洗浄条件との関係で、管内面の付着物が硬質化し、定期検査時に実施するナイロンブラシ洗浄では伝熱性能が充分に回復しない状況に陥る場合がある。この場合、より強力な洗浄具を適用して伝熱性能を回復させ、かつその後の運転において充分な耐食性を確保させる、いわゆる再活性化技術が検討された。管洗浄後においては、コスト面から初期皮膜形成が不要なことが望ましい。Fig. 6に硬質スケールが付着したアルミ黄銅管に対する各種洗浄具、洗浄方法による再生処理試験結果を示した<sup>28)</sup>。各種洗浄法の評価結果により、付着物が比較的軟質の場合にはグラニュレートボールによる洗浄が、硬質化したスケールについてはジェット洗浄が最適と評価されている。

最近、硬質化したスケール除去のための方法として、鉄製バレットによる洗浄法<sup>29)</sup>が紹介されているが、洗浄後に局部的にでも金属面が露出した場合には腐食を生じる危険性があるので、その適用にあたっては洗浄後の皮膜形成を含めた充分な検討が必要である。

##### 4.2 材料開発

###### 4.2.1 改良型APF管

APF管は1978年の実用化以来、各種水質下においてほぼ満足すべき使用実績を収めている。しかしながら、その使用実績において電気防食下でのAPF皮膜の膨れ、剥離(カソード劣化)現象が問題とされ、現象解明とともに対策材が開発された。

APF皮膜のカソード劣化現象は、皮膜下に浸透した

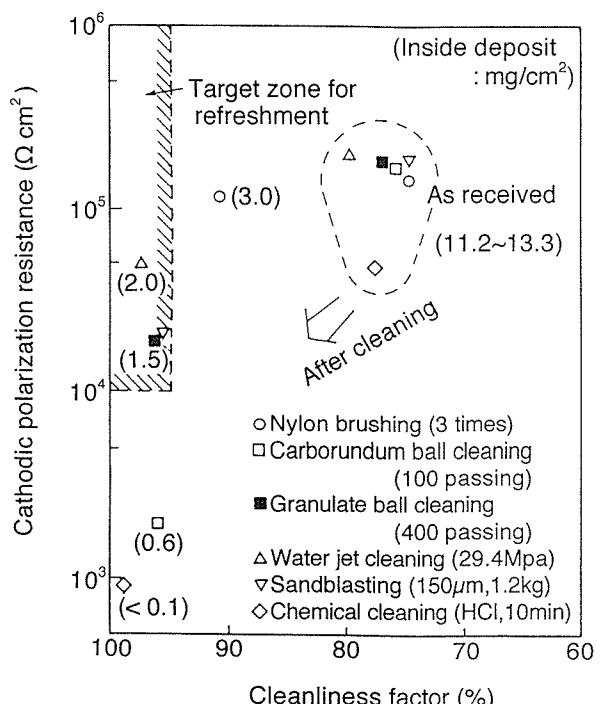


Fig. 6 Changes of the performance of aluminium brass tubes served in the actual condenser after cleaning of various methods<sup>28)</sup>.

海水が、防食電流によって生じる界面での酸素還元反応によりアルカリ側にシフトし、アルカリ化した滞留海水により皮膜/金属間の結合が破壊され、皮膜密着性が低下することによって生じるものと推測された。皮膜密着性の低下により、浸透圧、塩類析出による体積膨張によって皮膜膨れ、さらには剥離に至る。このため、各種イオン、特に水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)に対するAPF皮膜の透過性を向上させることができ、カソード劣化に対する抵抗を向上させることに有効との考えの下、皮膜透過性の指標とした透湿度を従来の約3倍とする改良型APF管(APF-AX)が開発された<sup>25)</sup>。Table 5にAPF-AX管の性能の一例を示すが、電気防食電位が従来型APF管に比較して200mV卑な電位であっても、皮膜密着性は充分維持され、皮膜のカソード劣化に対する抵抗は大幅に向上している。さらに透過性の向上により皮膜の熱伝導率も向上し、管清浄度も大きく向上している。また、APF-AX管の耐食性、耐久性は従来型APF管と同等であって、従来型APF管との比較試験においてもカソード劣化に対する抵抗の向上が実証され、1989年には全APF-AX管復水器も実現した<sup>30)</sup>。本復水器における5ヶ年使用後のAPF-AX管の抜管調査において、極めて稀に生じた管内閉塞異物の振動によると推定される損傷以外は、何ら障害は認められておらず、ほぼ良好な使用実績が確認されている<sup>30)</sup>。

#### 4.2.2 超薄肉チタン二重管

既設アルミ黄銅管復水器の高信頼性確保のため、損傷管の取替え材料として高耐食性のチタン管が候補となるが、耐振性、ネーバル黄銅管板への拡管固定性/気密性の確保、伝熱性能の維持の点で不具合が生じる可能性

Table 5 Standard specification and typical properties of both conventional and modified APF aluminium brass tube.

Item	APF tube		Bara tube (Un-treated)
	Modified	Conventional	
Standard thickness of film (μm)	20	20	—
Thermal conductivity of film (W/mK)	1.51	0.80	—
Heat transfer resistance of film ( $\times 10^{-5}$ m <sup>2</sup> K/W)	1.32	2.49	—
Cleanliness factor (%)	95.4	91.6	100
Polarization resistance (kΩcm <sup>2</sup> )	150	200	1~3
Corrosion potential (mV vs SCE)	-240	-250	-280
Commendable potential in cathodic protection (mV vs SCE)	-650	-450	—

がある。一方、管群ごとチタン管に取り替えることも提案されてはいる<sup>31)</sup>が、コスト対効果の観点から、その可能性は極めて低い。

これら不具合を解消しつつ、かつチタン管と同様の高耐食性が確保される取替え材料として、超薄肉チタン管をアルミ黄銅管の内面、あるいは外面に液圧拡管により複合させた二重管が開発、実用化されている<sup>32,33)</sup>。本二重管の標準仕様をTable 6に、他材料との伝熱性能比較をFig. 7に示した。内面チタン二重管の使用実績として、6ヶ年の使用後の抜管調査結果をTable 7<sup>34)</sup>に示すが、腐食の発生は全くなく、使用前と同程度の性能が維持されている。また、この状態は10ヶ年経過後においても同様であることが確認されている。

このように、既設銅合金管復水器において海水漏洩、あるいは管外面の腐食、銅イオンの溶出を忌避しようとする場合、内面、あるいは外面にチタン管を複合した二重管を使用すれば、管板、支持板の改造が不要であって、

Table 6 Standard specification of the Duplex condenser tubes.

Tube size	Outside diameter : 16.0~38.1mm Wall thickness : 1.25mm (Standard) Length : max. 24m
Duplex tube with internal Ti lining	Outside tube : Aluminium brass (C6871), 1.05~0.95mm thick Inside tube : Titanium (TTH270W), 0.2~0.3 mm thick
Duplex tube with external Ti lining	Outside tube : Titanium (TTH340W), 0.2~0.3 mm thick Inside tube : Aluminium brass (C6871), 1.05~0.95mm thick

Specification. Aluminium brass ; JIS H3300,  
Titanium ; JIS H4631

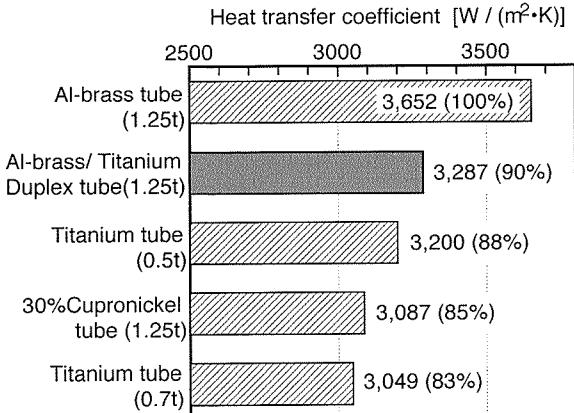


Fig. 7 Comparison of heat transfer coefficient of condenser tubes.  
[based HEI, OD25.4mm, Inlet water temp.; 20°C, flowing rate; 2.0m/s]

Table 7 Properties of the Duplex condenser tubes with internal Ti lining after 6 years service in the actual condenser<sup>34)</sup>.  
Tube size :  $\phi 25.4 \times t(1.0/0.3) \times \ell 12,198$ , mm.

Item		No. 1	No. 2	As manufactured
Corrosion	Inside	None	None	—
	Outside	None	None	—
Inside deposit (mg/cm <sup>2</sup> )		1.35	0.44	—
Fouling factor ( $\times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K/W}$ ) <sup>*</sup>		4.42	3.02	2.1~3.8
Heat transfer rate (W/m <sup>2</sup> K) <sup>*</sup>		3,116	3,258	3,180~3,361
Cleanliness factor (%) <sup>*</sup>		86	90	88~93
Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )		472	474	460~480
Elongation (%)		46	45	41~51
Contact strength (N/cm <sup>2</sup> )		65	64	40~70
Hydrogen content of internal Ti tube (ppm)	Inlet	65	64	30~70
	Middle	63	65	
	Outlet	96	73	

\* : Compared with solid aluminium brass tube with same dimensions.

より経済的にその実現が可能となる。一部のプラントでは、既設アルミ黄銅管を内面チタン二重管に全面的に交換する計画が実行、あるいは計画されており、さらには石油精製プラント海水熱交においても、その実用化試験が進められている。

## 5. まとめ

海水冷却多管式熱交換器用伝熱管として使用される銅合金管について、復水器管を主体にその使用動向と損傷対策、さらには研究開発状況についてとりまとめた。

銅合金復水器管の使用実績は、各種防食技術の開発と検査技術の向上により、以前にもまして良好となり、現状の腐食漏洩事故率は低レベルにある。銅合金管は熱交換器用伝熱管としての特性、すなわち強度、加工性、熱伝導性、耐生物汚損性、等に優れ、腐食問題も基本的に解決している。さらにコスト対効果の観点からも、極めて実用性の高い材料である。今後、腐食現象の充分な理解と防食技術の適用により、さらには高耐食性材料として開発された二重管の採用により、高信頼性が確保されることを期待したい。

## 参考文献

- P. T. Gilbert : Chemistry & Industry, 11-July (1959).
- 大津武通、佐藤史郎、大川睦：本誌、4 (1963), 304.
- S. Sato : Proc. 4th ICMC, NACE, (1972), 795.
- S. Sato : 本誌、14 (1973), 8.
- 永田公二：本誌、35 (1994), 74.
- 田部善一：本誌、8 (1967), 10.
- 住友軽金属技術資料（発電プラントにおける復水器管の材料選定と使用時の問題点と対策について）、(1981), 8.
- 川辺允志、永田公二、須藤久治、田部善一、加戸隆介、橋高二郎：防食技術、37 (1988), 131.
- R. S. Bem and H. S. Campbell : Proc. 2nd ICMC, (1966), 771.
- 佐藤史郎、永田公二：本誌、15 (1974), 174.
- K. Nagata and S. Sato : 本誌、27 (1986), 18.
- 佐藤史郎：日本金属学会会報、22 (1983), 1046.
- 佐藤史郎：火力原子力発電、21 (1970), 295.
- 佐藤史郎、大川睦：火力原子力発電、26 (1975), 671.
- 安藤秀一、山口謙、恩田勝弘、佐藤史郎、小木曾昭夫：火力原子力発電、23 (1972), 207.
- 黒田太郎、源堅樹：神戸製鋼技報、43 (1993), 91.
- 佐藤史郎、山内重徳：防食技術、24 (1973), 375.
- 山口謙、恩田勝弘、広瀬仁志、佐藤史郎、田部善一、下野三樹雄、野世溪精：火力原子力発電、25 (1974), 172.
- 永田公二、小木曾昭夫、佐藤史郎：火力原子力発電、34 (1983), 1421.
- 佐藤史郎、永田公二、小木曾昭夫：本誌、11 (1970), 187.
- 渥美哲郎、小木曾昭夫、永田公二、佐藤史郎：伸銅技術研究会誌、26 (1987), 110.
- 佐藤史郎、永田公二、小木曾昭夫：火力原子力発電、32 (1981), 577.
- K. Nagata and S. Sato : Condenser Biofouling Control Symp. (The State-of-Art), EPRI, (1985).
- 渥美哲郎：セミナー 復水器の管理技術予稿集、電気化学協会海生生物汚損対策懇談会、(1991), 121.
- T. Atsumi, K. Nagata and S. Sato : Proc. of 11th ICC, (1990).
- T. Atsumi, S. Sato, K. Nagata and T. Hamamoto : EPRI Condenser Tech. Symp., (1987).
- S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi : Corrosion/81, Paper No.195, NACE, (1981).
- 永田公二、須藤久治、加藤雄平、恩田勝弘：本誌、30 (1989), 197.
- 川辺允志：セミナー 復水器の管理技術予稿集、電気化学協会海生生物汚損対策懇談会、(1991), 71.
- 渥美哲郎、永田公二：本誌、36 (1995), 197.
- 例えば山岸弘樹、安田竜馬ら、住谷吉男ら；電気化学協会海生生物汚損対策懇談会主催セミナー復水器の管理技術予稿集、(1991), 11, 23, 177.
- 野世溪精：本誌、24 (1983), 159.
- 永田公二、須藤久治、水野稔、川辺允志：本誌、26 (1985), 113.
- 渥美哲郎、渡邊俊彦、永田公二、梅田典孝：火力原子力発電、46 (1995), 272.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-473)

住友軽金属技報 第40巻 第1号 (1999) 157-163

技術資料

## 復水器用銅合金－チタン二重管の使用実績

渥 美 哲 郎 山 田 豊  
安 藤 哲 也 渡 邊 俊 彦

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 157-163

## Experiences of the Duplex Condenser tube Composed of Copper Alloy and Titanium

Tetsuro Atsumi, Yutaka Yamada, Tetsuya Ando and Toshihiko Watanabe

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

## 技術資料

# 復水器用銅合金－チタン二重管の使用実績\*

渥 美 哲 郎\*\* 山 田 豊\*\*\*  
安 藤 哲 也\*\* 渡 邊 俊 彦\*\*\*\*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 40 No. 1 (1999), pp. 157-163

## Experiences of the Duplex Condenser tube Composed of Copper Alloy and Titanium

Tetsuro Atsumi, Yutaka Yamada, Tetsuya Ando and Toshihiko Watanabe

As a high reliable condenser tube, the Duplex tube has been successfully developed for replacement of copper alloy tubes in seawater-cooled condenser. The Duplex tube-ultra thin titanium tube clad inside or outside of aluminium brass tube by hydraulic expansion method-shows perfect corrosion resistance and sufficient heat transfer rate. Furthermore, the Duplex tube has compatibility for retubing with copper alloy tubes without alteration of the existing condenser. Since 1986, approximately 42,000 Duplex condenser tubes have been put into practical service. Periodic examinations of tubes have revealed that high performance of the Duplex tube have been satisfactorily maintained. It is expected that application of the Duplex tubes can convert the existing condenser to high performance and reliable one.

### 1. 緒 言

海水を冷却水とする我が国の発電プラント復水器の伝熱管には、アルミ黄銅管が標準材料として使用され、ほぼ満足すべき使用実績を収めている<sup>1,2)</sup>。しかしながら、使用環境、運用条件によっては、海水側、あるいは蒸気側から腐食が生じ、その程度により管取替えが必要となる。高信頼性材料として近年採用傾向が高い薄肉チタン溶接管はこの種の問題が無く、取替材の候補とはなる<sup>3)</sup>が、既設復水器の保修用に薄肉チタン溶接管を使用する場合、伝熱性能の低下、振動問題等から装着個所が小範囲に限定される。また、信頼性確保の上では薄肉チタン溶接管の全数採用が望ましいが、この場合、支持板増設、管束再配列、ならびにチタン管板採用のため復水器の大規模な改造が必要となり<sup>4)</sup>、経済的ではない。このため、既設復水器を改造することなく適用可能で、コスト的にも実用性のある高信頼性材料の開発が望まれていた。

銅合金－チタン二重管は、上記観点から、既設アルミ

黄銅管の取替え用として開発、実用化したもの<sup>5)</sup>であり、アルミ黄銅管の高伝熱性、耐振剛性、ならびに拡管装着性を生かしつつ、高耐食性確保のため、その内面側、あるいは外側に超薄肉チタン溶接管を複合した。防食対象に応じて内面チタン二重管、あるいは外側チタン二重管が選択されるが、1986年実用化以来、両種二重管は主として各地発電プラント復水器に採用され、期待通りの優れた使用成績を収めている<sup>6,7)</sup>。

本報では、銅合金－チタン二重管の標準仕様、製造法、性能、適用法、ならびに使用実績をとりまとめた。

### 2. 標 準 仕 様

Table 1に銅合金－チタン二重管の標準仕様を示した。二重管の構成材料はいずれもJIS規格を満足するが、超薄肉チタン管の肉厚は現状0.3mmを採用し、二重管肉厚は一般的なアルミ黄銅管と同一の1.25mmを標準とする。

### 3. 製造法と特性

変形抵抗の大きく異なる2種材質からなる二重管の製造方法として、最も適した高圧水による拡管法<sup>8)</sup>を採用

\* 主要部を日本材料学会 腐食防食部門委員会 第210回  
例会(1999年5月、於 福岡)にて発表

\*\* 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

\*\*\*\* 伸銅事業部 伸銅所 製造部

している。各々の構成材料は標準製造－検査工程を経て製作し、密着条件を満足するように熱処理にて機械的性質を調整する。得られた両材質管を嵌合し、水圧拡管により複合するが、両材質管の弾塑性変形特性の違いにより、液圧除荷の際、外管の戻り量（スプリングバック量）が内管のそれを上回り、外管の収縮力によって両管が密着する。

二重管の諸特性を Table 2<sup>9)</sup>に示す。両種二重管とも強度、耐振剛性、拡管装着性はアルミ黄銅管と同等以上であり、渦流探傷検査も従来のアルミ黄銅管と同様に適用が可能である。また、二重管の界面接触抵抗は平均  $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K/W}$  であり、復水器管としての同一寸法アルミ黄銅新管に対する熱貫流率比（管清浄度）は 90% と充分高値が確保される。さらにアルミ黄銅管の残留応力は無視しうる程度であり、JIS 及び DIN アンモニア

試験においても支障は認められず、製造状態のままのみならず、復水器装着後の拡管部においても実用上、応力腐食割れの懸念はない。

#### 4. 二重管の適用方法

既設アルミ黄銅管復水器への両種二重管の採用の考え方を Table 3 に示した。

内面チタン二重管の場合、内面腐食対策としての部分装着はもとより、計画的換装による全面採用により、管内面（海水）側はチタン管と同等となる。この場合、アルミ黄銅管の防食措置である鉄イオン注入が不要となる。さらに管内流速の向上、高頻度ボール洗浄等の防汚措置が可能となり、伝熱性能の維持・向上が達成される。従って、内面チタン二重管の採用においては、部分装着よりも管全数採用により、その性能を充分に発揮させることが可能となる。内面チタン二重管の運用条件として、管端部においてのみ懸念されるアルミ黄銅管の接触腐食防止のため、電気防食の適用が必須である。アルミ黄銅管の防食、ならびにチタン管の水素吸収による脆化防止の観点から、設定電位として  $-500 \sim -800 \text{ mV vs SCE}$  が推奨される<sup>10)</sup>。なお、その使用実績<sup>11)</sup>から、一般に亜鉛犠牲陽極下においてもチタン管の水素吸収による脆化を引き起こすことなく二重管の使用が可能である。

一方、外表面チタン二重管は、管外側の腐食対策として採用される。対象復水器のアルミ黄銅管内面側の耐食性が確保されることを基本とするが、必要に応じ、アルミ黄銅管内面への人工防食皮膜（APF）処理が適用される。また、生物汚損対策が重視される場合、本二重管に交換することも推奨され、一部の発電プラント復水器では、空気冷却部の既存チタン管を本二重管に計画的に

Table 1 Standard specification of the Duplex condenser tubes.

Tube size	Outside diameter : 16.0~38.1mm Wall thickness : 1.25mm (Standard) Length : max. 24m
Duplex tube with internal Ti lining	Outside tube : Aluminium brass (C6871), 1.05~0.95mm thick Inside tube : Titanium (TTH270W), 0.2~0.3 mm thick
Duplex tube with external Ti lining	Outside tube : Titanium (TTH340W), 0.2~0.3 mm thick Inside tube : Aluminium brass (C6871), 1.05~0.95mm thick

Specification. Aluminium brass ; JIS H3300,  
Titanium ; JIS H4631

Table 2 Typical properties of the Duplex condenser tubes.

	Item	Internal Ti lining	External Ti lining
Mechanical properties	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	460~480	430~480
	Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	280~330	255~295
	Elongation (%)	41~51	25~50
	Contact strength (N/cm <sup>2</sup> ) *1	40~70	30~70
	Flattering test (3t)	Good	Good
	Flaring test (1.25d)	Good	Good
	Ammonia test	Good	Good
Heat transfer property	Cleanliness factor (%) *2	90 (88~93)	90 (86~92)
Application properties	Holding strength at naval brass tube sheet (Mpa)	5 ~ 10	5 ~ 7
	Comparative ratio of allowable span length *2	1.0	1.0

\*1 : Measured by pull-out test of 100mm length contact with both material.

\*2 : Compared with solid aluminum brass tube with same dimensions.

Table 3 Application of the Duplex condenser tube to existing condenser

Preventive item	Type of tube	Application	Remarks
Corrosion in sea water	Internal Ti lining	Entirely without ACZ <sup>*1</sup>	Equivalent to all Ti condenser. Need for CP <sup>*2</sup> system.
		Partially without ACZ <sup>*1</sup>	Equivalent to Ti tubes. Need for CP <sup>*2</sup> system.
Ammonia attack Biofouling in sea water	External Ti lining	Partially in or around ACZ <sup>*1</sup>	Equivalent to Ti tubes with anti-biofouling properti.
		Entirely	Preferable for CP <sup>*2</sup> system.

\*1 : Air Cooling Zone \*2 : Cathodic Protection

換装することも進められている。外面チタン二重管は内管、すなわち海水側は従来のアルミ黄銅管であり、既設アルミ黄銅管と同一の運用条件が推奨されるが、腐食損傷によりアルミ黄銅管が貫通に至ることもありうる。この場合においても、外管であるチタン管のバックアップにより海水漏洩が生じることはなく、またアルミ黄銅管の貫通部が加速的に腐食しないことも、試験により確認されている<sup>11)</sup>。

## 5. 納入実績

二重管の納入状況を Fig. 1, Fig. 2 に示した。内面チタン二重管は計画的換装による復水器への全面採用が開始した 1995 年より採用量が増加し、外面チタン二重管についても、同年より計画的な部分交換が開始され、採用量が漸増している。両種二重管は主として各地発電プラント復水器において採用され、その量は 1998 年末までに約 4.2 万本、延べ長さ 850km に至る。

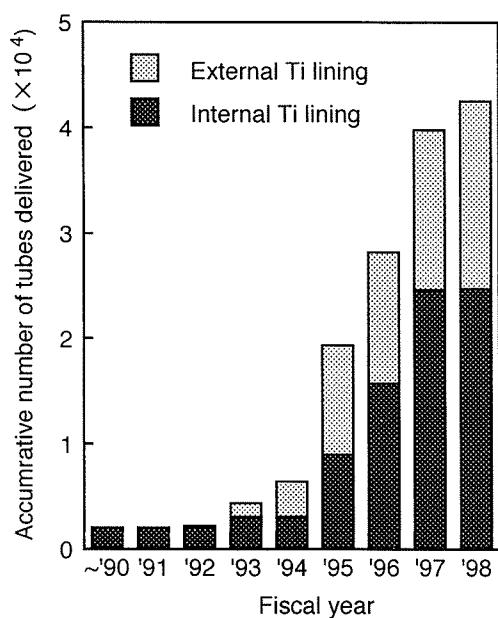


Fig. 1 Delivery records of the Duplex condenser tubes.

## 6. 使用実績

1986 年の実用化以来、両種二重管は、各種運用条件下において高耐食性、機械的特性が維持され、期待どおりの優れた成績を収めている<sup>7)</sup>。以下に復水器、ならびに海水熱交換器において使用された両種二重管の代表的な性能調査結果を示す。

### 6.1 内面チタン二重管

最長使用期間となる B 電力 O 発電所 2 号機復水器において、10 ヶ年使用された内面チタン二重管の性能調査結果を Table 4 に示した。熊野灘に面して立地し、塩素無処理海水を冷却水とする本プラントでは、既設アルミ黄銅管に多発した局部潰食による損傷対策として、2 号機（1986 年）、1 号機（1987 年）の順で各 1,000 本の内面チタン二重管が部分装着された。復水器は既存アルミ黄銅管との関係上、鉄イオン注入あり（電解式：0.0075~0.015ppm 連続/3 ヶ月毎）、スポンジボール洗浄 2~7 回/週（4~12 個/本）のアルミ黄銅管基準の条件で運用され、電気防食における防食電位は、水室側壁に設置された照合電極により -700~-900mV vs SCE の範囲に管理された。調査した 2 本の内面チタン二重管とも内外面に腐食は全く生じておらず、またアルミ黄銅管

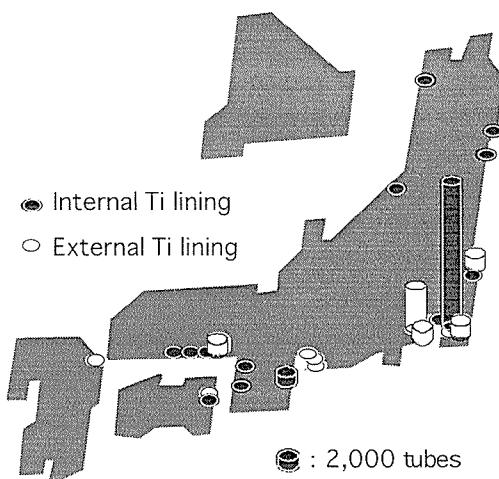


Fig. 2 Practical application of the Duplex condenser tubes to actual condenser in Japan.

Table 4 Properties of the Duplex condenser tubes with internal Ti lining after 10 years service in the actual condenser. Tube size :  $\phi 25.4 \times t(1.0/0.3) \times \ell 12,198$ , mm.

Item		No. 1	No. 2	As manufactured
Corrosion	Inside	None	None	—
	Outside	None	None	—
Inside deposit (mg/cm <sup>2</sup> )		0.85	0.91	—
Fouling factor ( $\times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K/W}$ ) <sup>*</sup>		4.77 (1.65)	4.80 (2.38)	2.1~3.8
Heat transfer rate (W/m <sup>2</sup> K) <sup>*</sup>		3,080 (3,410)	3,080 (3,330)	3,180~3,361
Cleanliness factor (%) <sup>*</sup>		85 (94)	85 (92)	88~93
Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )		466	467	460~480
Elongation (%)		47	48	41~51
Contact strength (N/cm <sup>2</sup> )		65	62	40~70
Hydrogen content of internal Ti tube (ppm)	Inlet	150	90	30~70
	Outlet	100	150	

\* : Compared with solid aluminium brass tube with same dimensions. The values in the brackets were measured after removing inside deposits by acid cleaning.

/チタン管界面に海水が侵入した形跡も全く認められていない。二重管の管清浄度は85%と高伝熱性能が維持されており、内面スケール除去後は初期伝熱性能値に回復することも確認された。内管であるチタン管の水素吸収が両端部に僅かに認められるが、水素化物は形成しておらず、機械的特性の経年劣化は全く認められていない。内面チタン二重管は10ヶ年と長期使用後においても優れた性能が維持されており、装着された計2,000本の内面チタン二重管についても、渦流探傷検査により良好な耐食性確保が確認されている。

A電力S発電所復水器、P電力T発電所復水器、ならびにE電力O発電所冷却水冷却器に実用、あるいは試験装着された内面チタン二重管の性能調査結果をTable 5にとりまとめた。

東京湾東岸に立地するS発電所1~4号機復水器では、既設アルミ黄銅管にスポンジボール過剰洗浄による潰食が多発し、管修復とともに対策が求められていた。試験装着された内面チタン二重管の優れた性能が既に確認されていたこと、ならびに今後の運用における経済性評価から、全ユニット復水器への内面チタン二重管全面採用が決定され、1995年より計画的換装が進められている。5ヶ年使用後の調査二重管は、空気冷却部に装着されていた関係上、外管であるアルミ黄銅管外面に軽微なアンモニアアタックが認められた。しかし、内チタン管内面側には腐食損傷は全く認められず、優れた耐食性が維持されていた。また伝熱性能も管清浄度85%と高値を示し、初期伝熱性能（管内酸洗浄後の値）の低下も認められていない。なお、S発電所復水器は、現時点では内面チタン二重管と既設アルミ黄銅管との混在装着のため、鉄イオン注入あり、低頻度スポンジボール洗浄の

アルミ黄銅管基準の条件で運用されている。従って、全面採用後は鉄イオン注入の中止、管内流速の向上、高頻度ボール洗浄の適用により、更なる高伝熱性能の維持が期待される。

瀬戸内海に面して立地するP電力T発電所1号機のアルミ黄銅管復水器は、防汚対策が塩素処理(0.2~0.3ppm連続)のみで、スポンジボール洗浄は実施されておらず、防食措置は低濃度(0.03ppm)鉄イオン連続注入が適用されている。内面腐食対策検討の一環として本復水器に内面チタン二重管が試験装着されたが、1.5ヶ年経過後においてもその優れた耐食性は維持・発揮されており、またブラシ洗浄後の状態ではあるが、充分高い伝熱性能が確保されている。防汚対策が塩素処理のみの運用においても、内面チタン二重管の伝熱性能は高値に維持可能であることが確認された。

東北太平洋岸に立地するE電力O発電所では、使用冷却海水下での二重管性能評価として、冷却水冷却器において小径(外径19mm)内面チタン二重管の実機試験が実施されている。冷却水冷却器は塩素処理なし、鉄イオン注入ありの条件で、3~6ヶ月毎に通水-待機と交互運転された。電気防食は亜鉛犠牲陽極方式が適用され、設計管内平均流速は2.0m/sである。2ヶ年経過後の内面チタン二重管の状況は管内外面、ならびに界面とも極めて健全であり、良好な耐食性が維持されていた。特に亜鉛犠牲陽極による電気防食下においても、管端部の接触腐食は充分防止され、かつチタン管の水素吸収も10~20ppmと極めて僅かに認められたのみであった。管内には電気防食の影響により析出したCaCO<sub>3</sub>を主体とする多量の硬質スケールが付着していたが、伝熱性能は充分高値が維持されていた。加えて、機械的特性の

Table 5 Typical properties of the Duplex condenser tubes with internal Ti lining served in the actual condensers and heat exchanger under several conditions.

Equipment		A-S P/S Condenser	P-T P/S Condenser	E-O P/S Cooler
Operating Conditions	Chlorination	None	Applied	None
	Fe <sup>++</sup> dosing	Applied	Applied	Applied
	Ball cleaning	Applied	None	None
Item	OD of tube/Service period		Φ38.1 <sup>*1</sup> /5years	Φ25.4/1.5years
Corrosion	Inside	None	None	None
	Outside	0.14mm <sup>*1</sup>	None	None
Inside deposit (mg/cm <sup>2</sup> )		1.16	0.25	16.8
Fouling factor (×10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> K/W) <sup>*2</sup>		4.91 (2.37)	2.58 (2.11)	4.17 (1.31)
Heat transfer rate (W/m <sup>2</sup> K) <sup>*2</sup>		2,990 (3,240)	3,300 (3,350)	2,333 (2,500)
Cleanliness factor (%) <sup>*2</sup>		85.2 (92.3)	91.4 (92.8)	90.3 (96.7)
Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )		477	466	469
Elongation (%)		48	43~45	41
Contact strength (N/cm <sup>2</sup> )		53	57	75
Hydrogen content of internal Ti tube (ppm)	Inlet	60	71	63
	Middle	46	44	55
	Outlet	60	88	—

\*1 : The tube installed in the air cooling zone suffered from ammonia attack.

\*2 : Compared with solid aluminium brass tube with same dimensions. The values in the bracket were measured after removing inside deposits by acid cleaning.

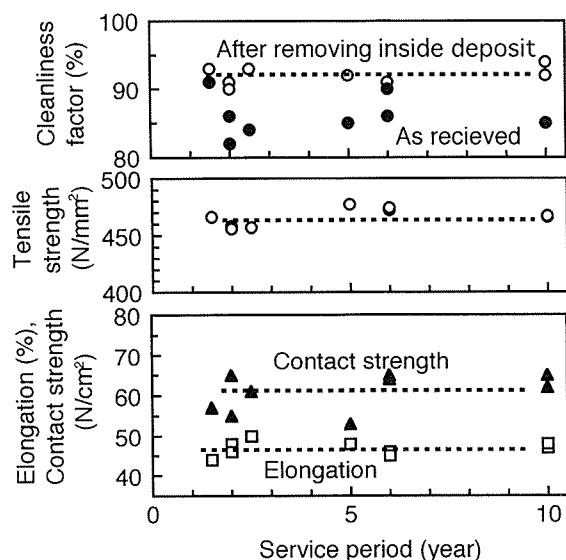


Fig. 3 Properties of the Duplex condenser tubes with internal titanium lining served in the actual condensers.

劣化も全く認められず、内面チタン二重管は、期待どおりの優れた性能が維持されていた。

内面チタン二重管の特性変化を Fig. 3 にとりまとめた。これら内面チタン二重管はいずれも各地発電プラント復水器において部分装着され、かつアルミ黄銅管基準

の条件にて運用された。このため、スケール付着状態における管清浄度は運用条件の違いによりばらついている。しかし管清浄度は80%以上とほぼ充分な値が維持され、極端な低下は認められない。また、内面酸洗浄により管内面スケールを除去した状態の管清浄度は、いずれも初期性能値である90%以上が確保されており、管自体の伝熱性能の低下は生じていない。さらに、界面密着力をはじめとする機械的特性の劣化も認められない。内面チタン二重管は10ヶ年と長期使用後においても、極めて良好な性能が維持されている。

## 6.2 外面チタン二重管

A電力M発電所、ならびにK電力K発電所復水器に使用された外面チタン二重管の性能調査結果をTable 6に示した。

東京湾西岸に立地するA電力M発電所1~3号機のアルミ黄銅管復水器では、空気冷却部近傍における管外側のアンモニアアタック対策が必要とされていた。蒸気による振動問題が懸念される範囲であったことから、各ユニットについて対象となる区域に外面チタン二重管を部分装着することが決定され、1994年より1996年にかけ、3基ユニットへの2,000~3,000本/基の外面チタン二重管の部分装着が完了した。なお、本発電所復水器では内面人工防食皮膜付管が大部分を占め、高頻度ス

Table 6 Typical properties of the Duplex condenser tubes with external Ti lining served in the actual condensers.

Item	Equipment		A-M P/S Condenser	K-K P/S Cooler
	Operating Conditions	Chlorination	None	None
		Fe <sup>++</sup> dosing	Applied	Applied
		Ball cleaning	Applied	Applied
OD of tube/Service period		Φ25.4 <sup>*1</sup> /1.5years		Φ38.1/2years
Corrosion	Inside	None		0.95mm (Erosion corrosion)
	Outside	None <sup>*3</sup>		None
Inside deposit (mg/cm <sup>2</sup> )		1.48~1.57		0.91~1.09
Fouling factor ( $\times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K/W}$ ) <sup>*2</sup>		6.55 (3.24)		3.51 (2.47)
Heat transfer rate (W/m <sup>2</sup> K) <sup>*2</sup>		2,920 (3,240)		3,120 (3,230)
Cleanliness factor (%) <sup>*2</sup>		81 (90)		89 (92)
Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )		435		449
Elongation (%)		36		39
Contact strength (N/cm <sup>2</sup> )		41		46
Hydrogen content of extenal Ti tube (ppm)	Inlet	58~91		76
	Outlet	112~198		79

\*1 : APF treatment has been applied on the inner surface of tube.

\*2 : Compared with solid aluminium brass tube with same dimensions. The values in the bracket were measured after removing inside deposits and APF film.

\*3 : Outer surface of plane aluminium brass tube close to the Duplex tube suffered from ammonia attack in the depth of 0.25 mm.

ソリボル洗浄が適用されていたことから、外面チタン二重管の内管（アルミ黄銅管）内面にはAPF処理が施された。APF処理により新管における管清浄度は約4%低下するが、初期伝熱性能は0.7mm厚さの薄肉チタン溶接管のそれを上回る。調査管は3号機復水器に装着され、1.5ヶ年使用後の状態であるが、管内外面、界面とも腐食は全く生じておらず、伝熱性能も極端な低下は認められていない。また、両管端部のチタン管に水素吸収が認められたが、水素化物の形成は認められず、機械的特性の低下も生じていない。特に、比較のため本二重管の近接位置より抜管されたアルミ黄銅管の外面には、両管端部、ならびに支持板直下位置において最大深さ0.26mmのアンモニアアタックが生じていたこと、ならびに同管の伝熱性能が管清浄度にして75%まで低下していたことと対照的であった。

鹿島灘に面して立地するK電力K発電所アルミ黄銅管復水器においても、上述同様、空気冷却部近傍における管外面側のアンモニアアタック対策が必要とされていた。試験装着による性能確認後、1993年、3号機復水器に外面チタン二重管1,200本が本格採用された。復水器は塩素無処理海水を冷却水とし、間欠鉄イオン注入、低～高頻度ソリボル洗浄の条件で運用された。2ヶ年使用後の外面チタン二重管の外面は極めて健全であり、伝熱性能も高値が維持されており、機械的特性も初期性

能の低下は認められなかった。但し本調査管は、渦流探傷検査において内管であるアルミ黄銅管に100%減肉指示が検出され、管内面には、指示相当位置に固形異物の閉塞に起因したアルミ黄銅管肉厚を貫通する局部潰食が生じていた。しかしながら、外管であるチタン管には何ら損傷は認められず、またアルミ黄銅管/チタン管界面にも海水の浸透は全く観察されなかった。加えてチタン管の局所的露出によりアルミ黄銅管の局部潰食が加速された状況も認められなかった。当然ながら復水側への海水漏洩は生じておらず、外面チタン二重管は内管であるアルミ黄銅管に仮に貫通孔が生じたとしても、チタン管のバックアップにより実用上の障害は生じないことが実証された。なお、装着された外面チタン二重管1,200本の内、アルミ黄銅管内面に本現象が生じた管は1本のみであり、他二重管は良好な性能が維持されている。

## 7. 結 言

既設アルミ黄銅管の取替え用として開発、実用化された二重管は、各地発電プラント復水器を主体に使用され、期待どおりの優れた性能が発揮されている。復水器への全面採用の計画も進行しつつある二重管の使用実績は充分満足されるものであり、その採用により既存熱交換器の高性能化、高信頼性確保が可能と考える。

## 参考文献

- 1) 佐藤史郎：日本金属学会報，22（1983），1046.
- 2) 永田公二，小木曾昭夫，佐藤史郎：火力原子力発電，34（1983），1421.
- 3) 永田公二：本誌，35（1994），74.
- 4) 山岸弘樹，安田龍馬ら，住谷吉男ら：電気化学協会海生生物汚損対策懇談会主催セミナー復水器の管理技術予稿集，（1991），11，23，177.
- 5) 野世溪 精：本誌，24（1983），159.
- 6) S. Sato, K. Nagata, T. Nosetani, N. Umeda, Y. G. Mussalli and S. R. Mikhail : The EPRI

Condenser Technology Symposium 22-24 Sept.  
1987, Providence, Rhode Island

- 7) 渥美哲郎，山田 豊，安藤哲也，渡邊俊彦：火力原子力発電，49（1998），775.
- 8) 佐藤史郎，渡辺敏彦：特許 824895（昭和 51 年 8 月）
- 9) 渥美哲郎，渡邊俊彦，永田公二，梅田典孝：火力原子力発電，46（1995），272.
- 10) 山口 謙，恩田勝弘，広瀬仁志，佐藤史郎，野世溪 精，田部善一，下野三樹雄：火力原子力発電，25（1974），172.
- 11) 永田公二，須藤久治，水野 稔，川邊允志：本誌，26（1985），113.