

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-610)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 1-10

TECHNICAL PAPER

New Hollow Extrusion of High Strength Al-Mg-Si-Cu Alloy

Hideo Sano and Hideyuki Kondo

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

New Hollow Extrusion of High Strength Al—Mg—Si—Cu Alloy *

Hideo Sano** and Hideyuki Kondo**

A newly developed Al—Mg—Si—Cu alloy—T6 has the strength almost equal to that of 2024—T3 and the good corrosion resistance of the 6000 series alloy. The new alloy can be extruded into a hollow section by porthole die while 2024 cannot be extruded. The extrusion process to produce the high strength hollow extrusion with seam which can be substituted for the seamless extrusion has been developed. In the hollow extrusion of the new alloy, the seam at solid state bonding in the same billet is not observed in the metallographic cross section of the profile, the strength of solid state bonding is almost equal to the inherent strength. The hollow shape in the thickness of 1.3mm of the new alloy extruded with water quenching and aged artificially has a tensile strength of 411—426N/mm² and a yield strength of 355—385N/mm².

1. Introduction

High strength alloy 2024—T3 and 7075—T6 have been used for many aerospace applications. 2024—T3 has been used for the body and the wing lower sheet of airplane because its excellent fracture toughness and fatigue strength. But it has some problems with corrosion resistance and extrudability. The improvement of corrosion resistance and extrudability has been requested. Especially the improvement of extrudability makes the assembly structure integrated, and then the weight and cost reduction in aerospace applications will be promoted by simplification the process.

6000 series alloys can be extruded to hollow shapes and have good mechanical properties and good corrosion resistance, so they have been applied to the materials for structures. 6013 is a recently developed alloy with a much higher yield strength than other 6000 series alloys. The properties of 6013 rolled sheets have been reported¹⁾, but the properties of 6013 extrusions have not been reported. The use of aluminum instead of steel enables the reduction in weight of the automotive parts.

Therefore, 6000 series alloys have been used for them. The increase of the strength of high corrosion resistant 6000 series alloys has been expected in order to reduce the weight by means of thinning. When the high strength 6000 series alloy is applied to the automotive parts, it can reduce in their weight.

A new Al—Mg—Si—Cu alloy has been developed, and it exhibits a tensile strength equivalent to 2024—T3 and greater than 6013—T6, along with an intergranular corrosion resistance similar to 6061—T6²⁾. As Bureleigh showed that Al—Mn dispersoids in 6000 series alloy act as preferential attack points, the improved corrosion resistance may be due to the reducing the number of dispersoids³⁾. In the new alloy, Cr was used to replace Mn as a grain refining element²⁾. Also, the formability of the new alloy rolled sheet—T4 was the same as that of 6013—T4 and better than that of 2024—T3²⁾. This new alloy is expected to have better extrudability than 2024.

In this paper, the basic properties of the new alloy extrusion were investigated in laboratory scale. The extrudability of the new alloy was compared with other alloys. And also, the strength of solid state bonding in the same billet was investigated at the distance from the front end of extruded round pipe. Considering the results in laboratory scale, the applications to structures of the new alloy

* Main part of this paper was presented at seventh International Aluminum Extrusion Technology Seminar, Chicago, USA, May 17—19, 2000.

** No.2 Department, Research & Development Center

was examined, and then the trial production was performed in industrial scale and the properties of extrusions were investigated.

2. Investigation in Laboratory Scale

2.1 Extrudability

2.1.1 Experimental Procedure

The extrudability depends on the ductility and the flow stress of alloy. In general, the extrudability has been shown in the limit diagrams, and the extrusion limit is determined by surface cracking and the pressure of the extrusion press⁴⁾. An operating "window" is defined such that billet temperature and extrusion speed would fall within the maximum productivity.

The extrudability was investigated on the new alloy, 6013, 6061, 2024 and 7075⁵⁾. The billets were cast to 90mm in diameter, cut and homogenized. The chemical composition (mass %) is shown in Table 1. The extrusion press has maximum load of 4.9×10^6 N.

The extrusion was performed in direct mode with solid dies and porthole dies. With solid die, the alloys were extruded to the bar of 18mm in square at a 23 extrusion ratio. 6013 and 6061 were extruded also at 55 and 91 extrusion ratio. With porthole die shown in Fig. 1, the round pipe was extruded at a 13 extrusion ratio. 6013 and 6061 were extruded also at 27 and 39 extrusion ratio.

The ductility in extrusion is estimated by surface cracking. When the billet temperature rises or the extrusion speed rises, surface cracking happens. The extrusion speed in which the surface cracking happened was measured in the temperature of 663 – 763K.

In the direct mode, the friction force of billet/container interface is added to the force to

Table 1 The chemical composition of alloys (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
New	0.84	0.15	1.75	0.01	0.94	0.16	0.01	Bal.
6013	0.83	0.15	0.91	0.35	1.01	0.01	0.01	
6061	0.63	0.23	0.26	0.01	1.10	0.06	----	
2024	0.05	0.10	4.75	0.67	1.64	0.01	0.01	
7075	0.07	0.06	1.69	----	2.65	0.21	5.71	

deform metal, so the extrusion force decreases during one billet extrusion. At first, the flow stress and coefficient of friction in extrusion is calculated in experimental equation 1⁶⁾. And also, in this experiment the flow stress was in the linear relation of billet temperature.

$$p = \sigma \times (f_F \times f_R \times \ln R + 2\mu L/r) \quad (1)$$

where p = extrusion pressure,

σ = flow stress in extrusion,

R = extrusion ratio,

μ = coefficient of friction,

r = radius of container,

L = length of billet/container interface,

f_F = coefficient of cross section shape of extrusion, 1.5 at complex shape, 1 at others⁷⁾,

f_R = coefficient of die shape, 1 at flat die, 2.5 – 3.2 at porthole die⁷⁾.

and strain rate shown in equation 2. And also, Feltham showed that the strain was derived from equation 3⁸⁾. Accordingly in one condition the pressure at the beginning of extrusion can be calculated by equation 1, 2 and 3.

$$\sigma = a + b \times (T - 273) + c \times \dot{\varepsilon}^m \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon} = 3V \times \ln R / r \quad (3)$$

where T = absolute temperature,

$\dot{\varepsilon}$ = strain rate,

V = ram speed,

a, b, c, m = coefficients.

When the pressure at the beginning of extrusion is higher than the upper limit of press, metal cannot be extruded in required speed. So, the combination of billet temperature and extrusion speed, which satisfied equation 4, should be calculated. Table 2 shows the extrusion conditions to calculate p_{limit} .

$$p_{limit} = P / \pi r^2 \geq p \quad (4)$$

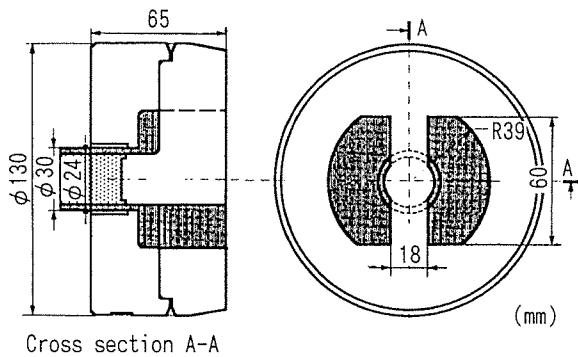


Fig. 1 Porthole die for extrusion of the round pipe.

where P = press maximum force.

2.1.2 Results and Discussion

Fig. 2 shows the appearances of extrusions in investigation of the extrudability. In solid extrusion, the surface cracking happened at the corner of cross section. In hollow extrusion, the surface cracking happened at the outer surface of seam. The limit of surface cracking varied with alloy. The surface cracking limit of the new alloy was much higher than that of 2024 and 7075.

And also, the flow stress varied with alloy, and the flow stress of the new alloy was much smaller than that of 2024 and 7075. **Table 3** shows the coefficients of equation 2 derived from this experiment of solid extrusion.

Fig. 3 shows the extrusion limit diagram obtained in laboratory scale⁵⁾. The new alloy covers a much wider extrusion limit than 2024 and 7075, and it can also be extruded into hollow section in production while 2024 and 7075 cannot be extruded.

Table 2 The conditions to calculate p_{limit} .

Die	P	μ	r	f_F	f_R	R	$L(mm)$
Flat	$2.6 \times 10^7 N$	0.38	132mm	1	1	61	540
Porthole					1.8	35	300

Table 3 The coefficients of equation 2 derived from this experiment of solid extrusion.

Alloy	a	b	c	m
New	96.4	-0.205	62.9	0.109
6013	135.0	-0.275	52.0	0.089
6061	129.4	-0.271	51.0	0.085
2024	83.1	-0.200	87.7	0.124
7075	225.0	-0.393	38.9	0.218

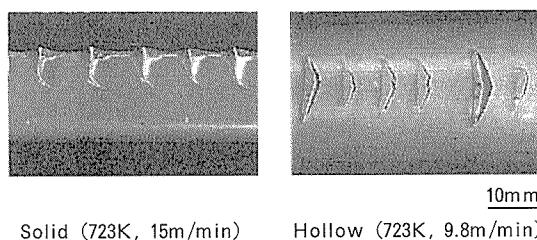


Fig. 2 The appearances of extrusion in investigation of the extrudability.

2.2 The Strength of Solid State Bonding in Hollow Extrusion

2.2.1 Experimental Procedure

In order to confirm the adequate properties of the hollow extrusion of the new alloy, the strength of solid state bonding was investigated at the distance from the front end of extruded round pipe.

The trial production of the new alloy and 6061 was done using laboratory facilities for all the processes. The billets were cast to 90mm in diameter, cut and homogenized. The billet was extruded to the round pipe at a 16 extrusion ratio with a porthole die. The temperature was set at 773K and the extrusion speed was set at 3m/min. The extrusion of the new alloy was solution heat treated at 818K, quenched in a water and aged at 463K in 8h. The extrusion of 6061 was solution heat treated at 793K, quenched in a water and aged at 448K in 8h.

Fig. 4 shows the metallographic cross sec-

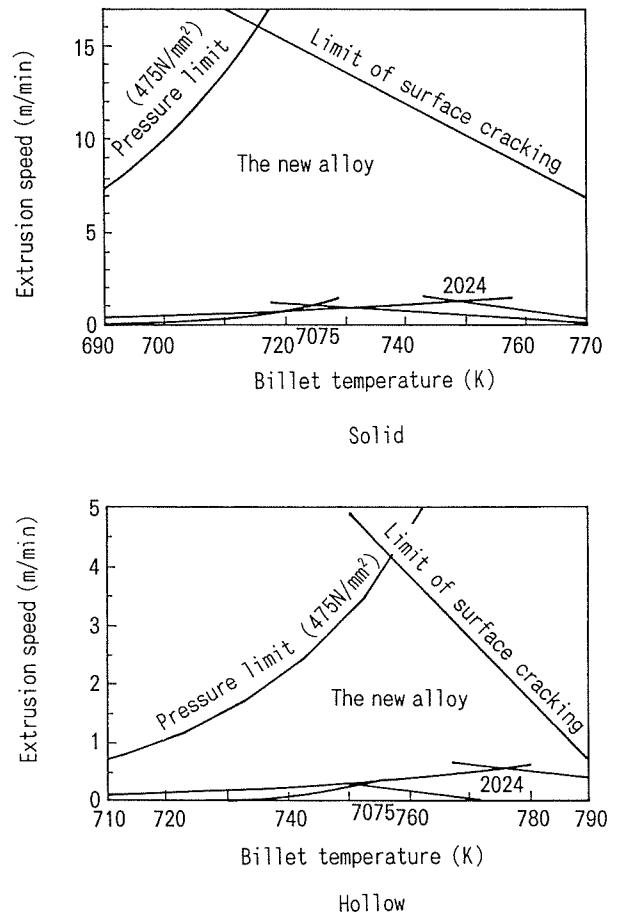


Fig. 3 The extrusion limit diagram obtained in laboratory scale.

tion of the extrusion-T6 of the new alloy. The fully recrystallized structure with fine grains was observed. The extruded round pipe-T6 of the new alloy had a tensile strength of 427N/mm² and a yield strength of 362N/mm² in longitudinal direction.

After the extruded pipe was cut to half in longitudinal direction, the flattening test of half pipe shown in Fig. 5 has been carried out. There are some papers about the estimation of the solid state bonding of hollow extrusion by expanding test^{9), 10)}. The expanding ratio is defined as the inner diameter at the happening of fracture divided by inner diameter before expanding. The higher the expanding ratio is, the better the solid state bonding is. In expanding test, the strength of the solid state bonding cannot be evaluated. While, the flattened test pieces of the new alloy fractured at maximum load, so the maximum load could be regarded as the strength of solid state bonding. On the other hand, the flattened test pieces of 6061 did not fracture except the front end of extrusion.

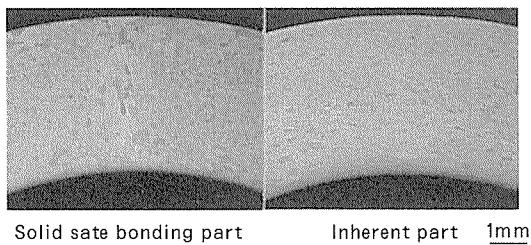


Fig. 4 The metallographic cross section of the extrusion-T6 of the new alloy in laboratory scale.

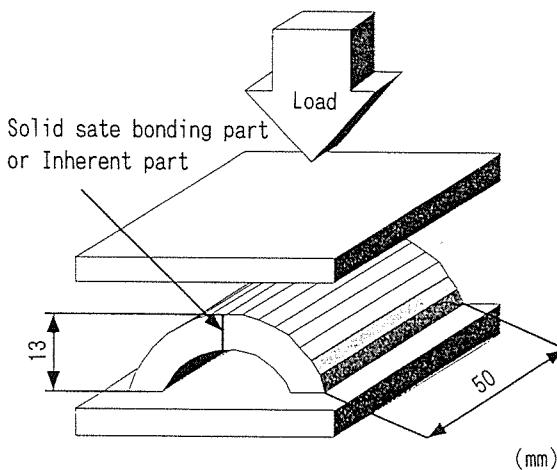


Fig. 5 The flattening test of half pipe.

2.2.2 Results and Discussion

Fig. 6 shows the maximum load at the distance from the front end of extruded round pipe-T6 of the new alloy and 6061 in the flattening test. 6061 fractured only at 0.1m from the front end. The load of the new alloy at 0.1m from the front end was half as much as that at the middle position of extrusion. The load of the new alloy at 0.3m from the front end was lower than that at the middle position of extrusion. The load of the new alloy at 0.5m from the front end was same as that at the middle position of extrusion. The volume of the extrusion by 0.5m from the front end is 70% as much as the metal volume in die. And the inherent load was almost same as that of solid state bonding part at the middle position of extrusion. It was confirmed that the strength of the solid state bonding was same as the inherent strength in the extrusion-T6 of the new alloy.

Fig. 7 shows the fractured surface at the solid state bonding of flattened half pipe of the new alloy-T6. The fractured surface at the middle position of extrusion was rugged. But the fractured surface at 0.1m from the front end, which had the strength as half as the inherent strength, was smooth in the whole of thickness. At 0.3m from the front end of extrusion, the outside of the fractured surface was smooth and the inside of the fractured surface was rugged. Fig. 8 shows the microstructures of transverse plane at 0.3m from the front end of the new alloy extrusion-T6. The seam line in thickness of 3μm formed

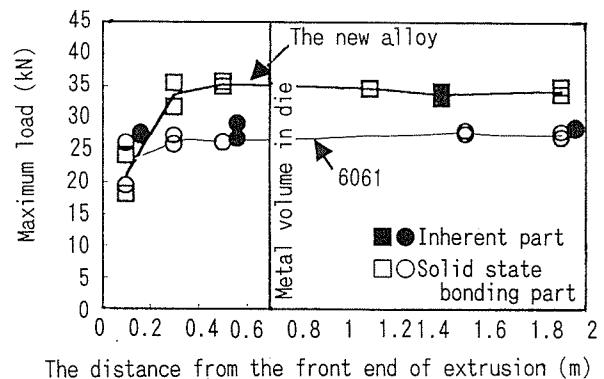


Fig. 6 The maximum load at the distance from the front end of extruded round pipe-T6 of the new alloy and 6061 in the flattening test.

the grain boundaries in the outside of thickness, so the solid state bonding was not enough sound. At the center of thickness where seam line was broken, the broken seam line existed in the grain boundaries, so the solid state bonding was sound. And the position and length of smooth part in fractured surface corresponded with those of seam line.

Fig. 9 shows the EPMA mapping analysis of transverse plane at 0.3m from the front end of

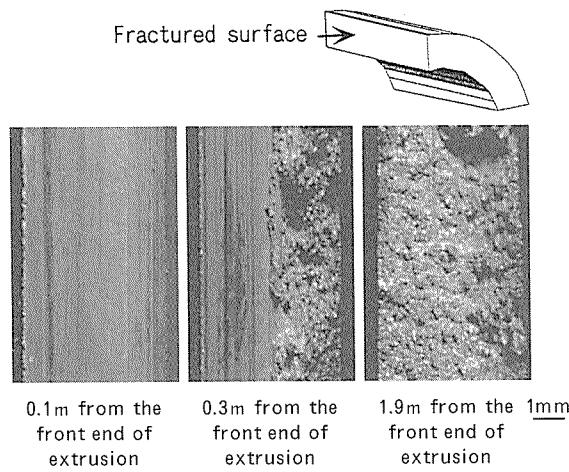


Fig. 7 The fractured surface at the solid state bonding of flattened half pipe of the new alloy-T6.

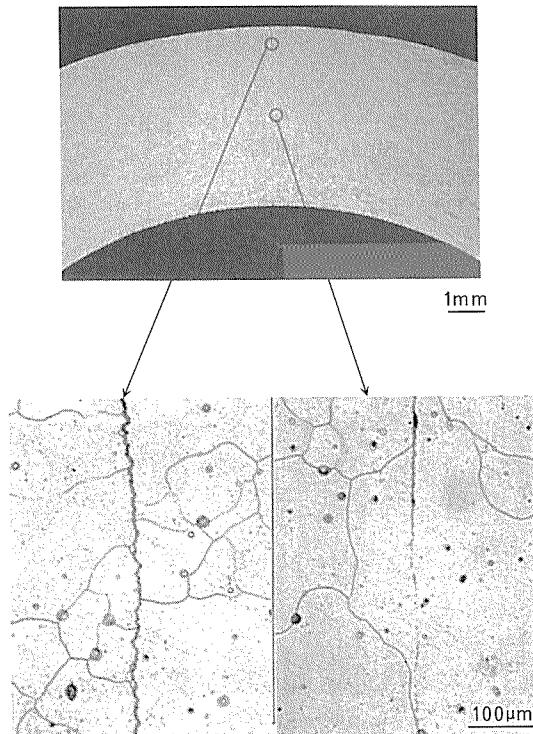


Fig. 8 The microstructures of transverse plane at 0.3m from the front end of the new alloy extrusion-T6.

the new alloy extrusion-T6. Magnesium and oxygen at the seam line existed more than at the inherent metal. It was considered that seam line consisted of magnesium oxides. Fig. 10 shows the EPMA mapping analysis of the front end surface of the new alloy billet. Magnesium and oxygen at the surface layer thickness of 6μm existed more than at the inherent metal. It was presumed that the oxide layer on the front end surface of billet formed the seam line at the front end of extrusion, so the seam line obstructed the solid state bonding and resulted in the reduction of its strength.

Practically, the front end of the extrusion

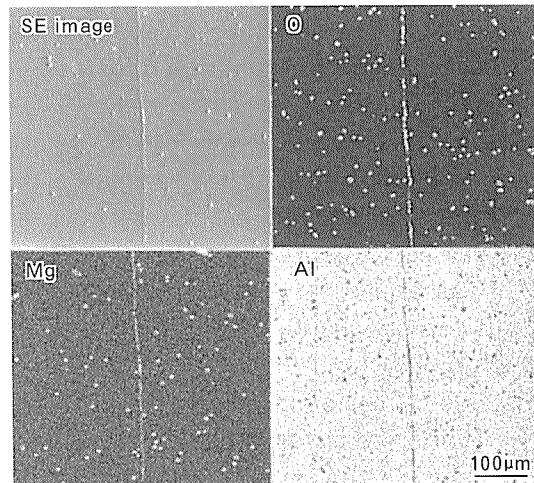


Fig. 9 The EPMA mapping analysis of transverse plane at 0.3m from the front end of the new alloy extrusion-T6.

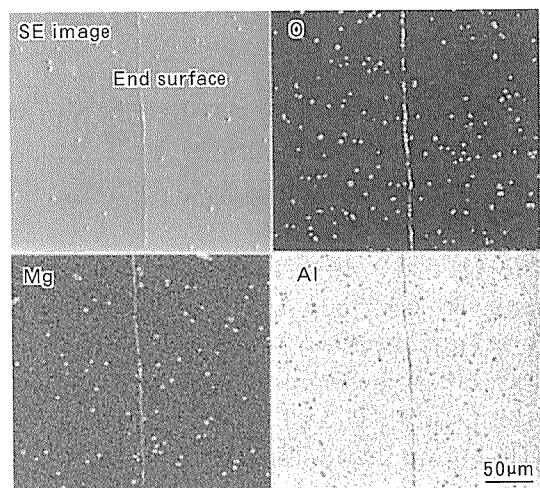


Fig. 10 The EPMA mapping analysis of the front end surface of the new alloy billet.

has been cut and has not been used for the products, accordingly it is considered that the strength of the solid state bonding is same as the inherent strength in the extrusion products of the new alloy.

2.3 The corrosion resistance of Extrusion

After the extrusions were machined to nine tenths of thickness, the exfoliation corrosion test was performed according to ASTM G85 Annex A2⁵⁾. Fig. 11 shows the results of the exfoliation corrosion test after 336h. On the surfaces of the new alloy and 6061 heavy pitting was observed after 168h and superficial exfoliation was observed after 336h. However, on the surface of 2024-T3511 very severe exfoliation was observed after 336h. Fig. 12 shows the results of salt spray corrosion test after 24h. On the surfaces of the new alloy and 6061 slight pitting was observed, however on the surface of 2024-T3511 heavy pitting was observed. Fig. 13 shows the results of the intergranular corrosion test. Heavy corrosion was observed only on the surface of 2024-T3511. It was confirmed that the new alloy-T6511 had a much better corrosion resistance than 2024-T3511.

In stress corrosion cracking life of the new alloy-T6511 was not so long. It is considered that its short life depends on the recrystallized structure. We found that adding manganese changed the structure of the new alloy extrusion from recrystallized to fiberous, and the SCC life of fiberous material was twice as much as that of recrystallized material.

3. Application and Trial Production in Industrial Scale

3.1 Application of The New Alloy to Aircraft Structure^{11), 12)}

The pressure deck beam and the window frame were selected as the trial aircraft structure products shown in Fig. 14¹²⁾. The beam consists of an assembly structure using rolled sheets of 2024-T3 and solid extrusions of 7075-T6511 and 2024-T3511. Also, the window frame consists of an assembly structure using rolled sheets of 7075-T6 and solid extrusions of 2024-T42. The beam consists of three parts and the window frame consists of six parts.

When the new alloy is applied to them, they can be the integrated extruded sections because of its high extrudability. Consequently, the cost of assembly is expected to decrease because the number of fastners can be reduced. Also, they are in a highly corrosive circumstance, accordingly their lives can increase because of its high corrosion resistance.

The trial production was performed using

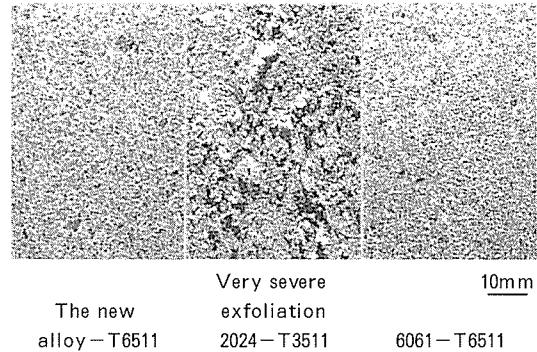


Fig. 11 The results of the exfoliation corrosion test after 336h.

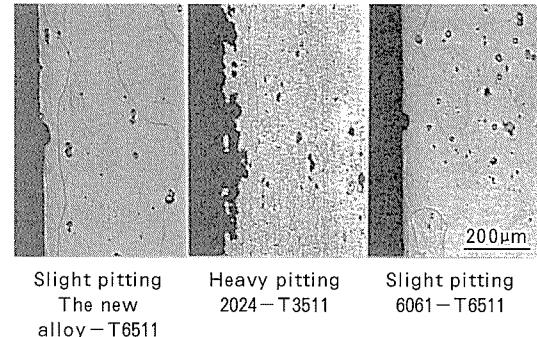


Fig. 12 The results of salt spray corrosion test after 24h.

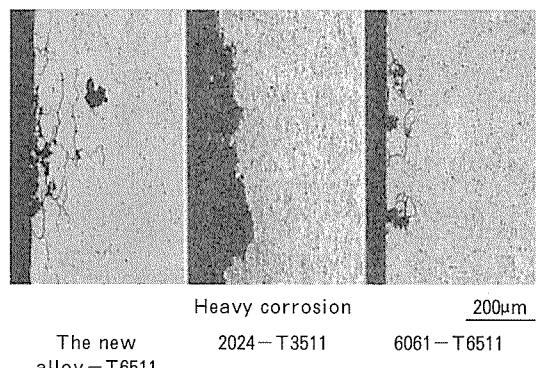


Fig. 13 The results of the intergranular corrosion test.

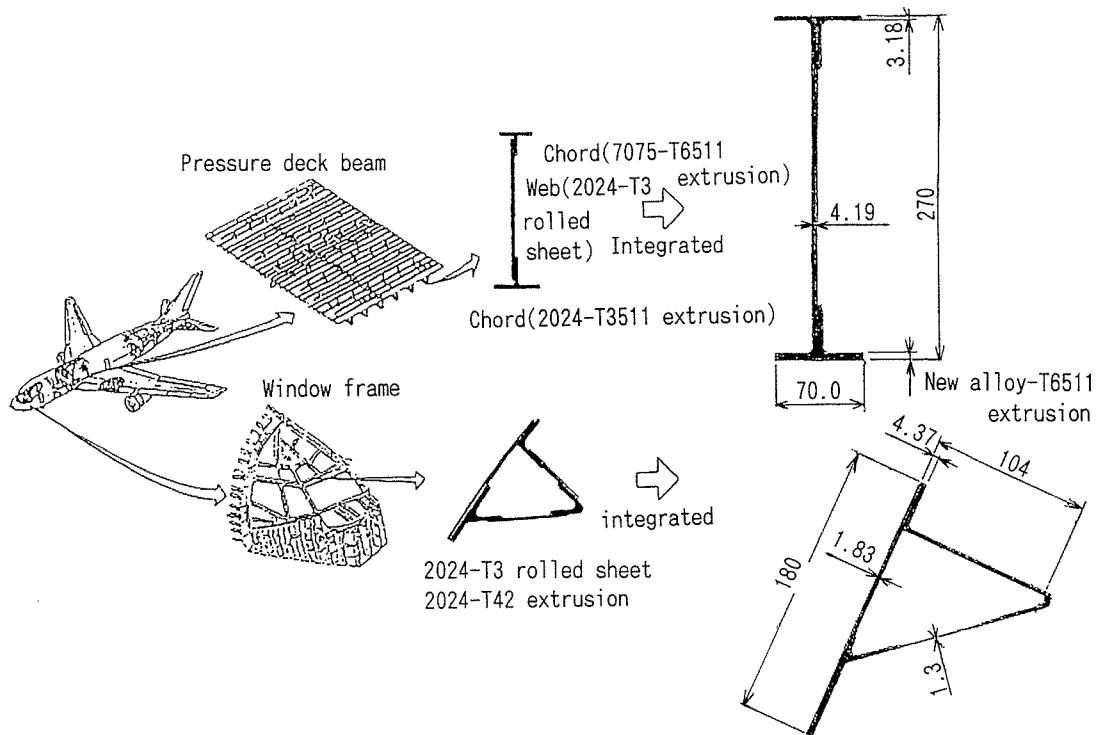


Fig. 14 The Application of the new alloy to aircraft structures.

production facilities for all processes. The billets were cast to 328mm in diameter, and homogenized. The chemical composition (mass %) of the new alloy is shown in Table 4. The billet was extruded for the beam at a 44 extrusion ratio with a solid die. The billet was scalped in diameter of 254mm and extruded for the window frame at a 51 extrusion ratio with a porthole die. The temperature was set at 753K in the solid and at 738K in the hollow. The extrusion speed was set at 3m/min. Both conditions are greater than the extrusion limit of 2024 shown in Fig. 3, so 2024 cannot be extruded in both conditions. The new alloy extrusions were solution heat treated at 818K, quenched in a polymer liquid, stretched and aged at 463K in 8h.

3.1.1 Extrusion

The extrusion for the beam is wide and thin in cross section as shown in Fig. 14, and its size is over the limit depending on the extrusion press^{11), 12)}. Therefore, it was extruded by expanding flow guide. As the thickness of the sides is different, it is difficult to get the desirable shape because of unequal metal speed of both sides during the extrusion. The desirable shape of the beam shown in Fig. 15 was

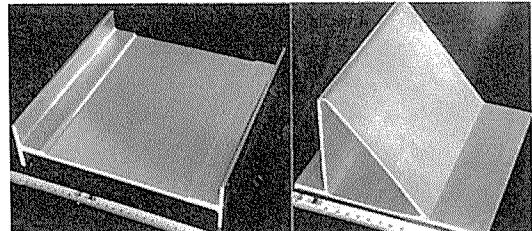


Fig. 15 The appearances of the extrusions for the beam and the window frame.

extruded by adjusting the flow guide shape. The extrusion pressure was 404N/mm², which was much lower than the capacity of the extrusion press in this condition, therefore it was expected that the speed could be set higher than 3m/min. The sizes of the extrusion for the beam were within the tolerance of ANSI H35.2.

The extrusion for the window frame is not symmetric in cross section and its minimum thickness is very small, 1.3mm as shown in Fig. 14. So it is difficult to get the desirable shape because of unequal metal speed during the extrusion¹²⁾. The desirable shape of the window frame shown in Fig. 15 was extruded by adjusting bridge shape and the bearing

length of die. The sizes of the extrusion for the window frame were within the tolerance of ANSI H35.2.

3.1.2 Evaluation of extrusion properties

Fig. 16 shows the metallographic cross section of the extrusion - T6511 of the new alloy for window frame. The seam lines were not clear, so it was considered that the solid state bonding was sound. Fig. 17 shows the tensile properties of the new alloy extrusions - T6511 for the beam and the window frame. The tensile strength was 398 - 426 N/mm² and the yield strength was 364 - 396 N/mm². Their properties were higher than the standards of 2024-T3511, and its yield strength was much higher than the 2024-T3511 standard.

Also, the cost saving by the application of the new alloy was estimated. The cost of assembling largely decreased because the num-

ber of fastners could be reduced using an integrated structure. Also, the material cost decreased because the new alloy had better extrudability than 2024 and 7075. Consequently the cost saving of the beam was estimated to be 29%.

3.2 Application of The New Alloy to Automotive Structure

Aluminum alloys used for the bumper reinforcements were 6063, 6N01, 7003 and 7108. 7003 had yield strength of 290 - 310 N/mm², while 6000 series alloys had that of 200 - 250 N/mm²^[13]. The increase of the strength of 6000 series alloys has been expected in order to reduce the weight of conventional bumper reinforcements by means of thinning. When the new alloy is applied to them, their weight can be reduced.

As the trial production, the new alloy billet in diameter of 254mm was extruded in triple hollow section at a 44 extrusion ratio with a porthole die. Fig. 18 shows the appearance of the triple hollow extrusion. The triple hollow extrusion of the new alloy was solution heat treated at 818K, quenched in a water and aged at 463K in 8h. Fig. 19 shows the tensile properties of the triple hollow extrusion - T6 of the new alloy. The tensile strength was 402 - 426 N/mm² and the yield strength was 356 - 382

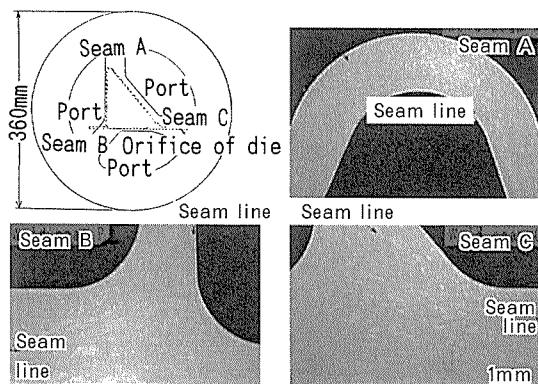


Fig. 16 The metallographic cross section of the new alloy extrusion - T6511 for window frame.

Table 4 The chemical composition of the new alloy (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Al
0.76	0.14	1.65	0.01	0.96	0.16	bal.

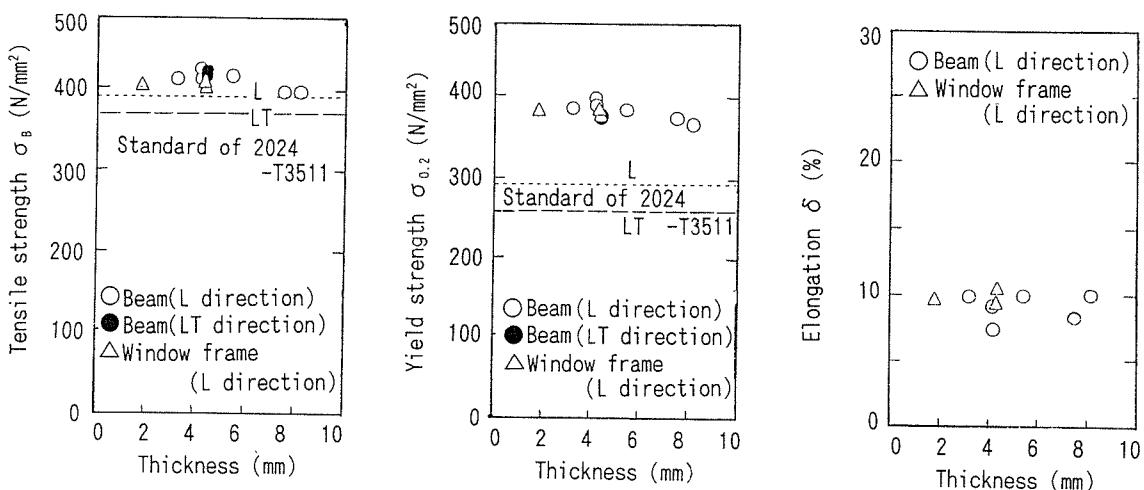


Fig. 17 The tensile properties of the new alloy extrusions - T6511 for the beam and the window frame.

N/mm². In the transverse direction, the tensile properties of the solid state bonding were equal to the inherent tensile properties, so it was considered that the solid state bonding was sound.

3.3 Rapid Quench at The Press

The rapid quench (usually a water-quench) at the press can omit the solution treatment, so the cost of the extrusions can be reduced. As the trial production, the new alloy was extruded to the shape for window frame with water-quenching. The extrusion speed was set at 5m/min. The new alloy extrusion was stretched and aged at 463K in 8h.

There was no surface cracking in the new alloy extrusion. Fig. 20 shows the tensile properties of the hollow shape extruded with water quenching and aged artificially. Its tensile

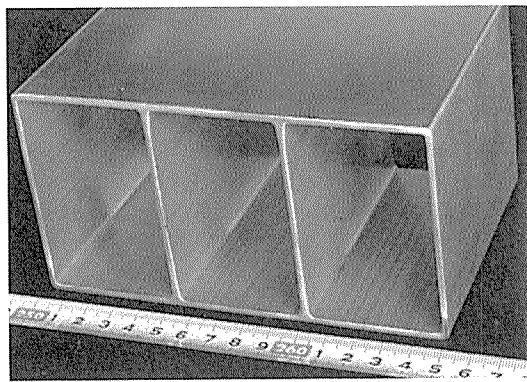


Fig. 18 The appearance of the triple hollow extrusion.

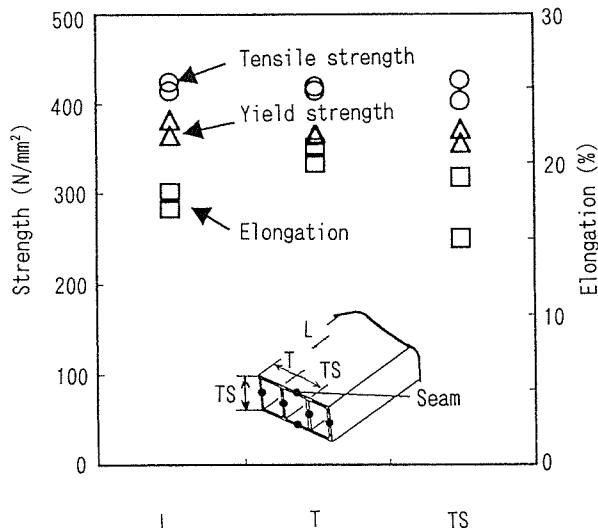


Fig. 19 The tensile properties of the triple hollow extrusion -T6 of the new alloy.

properties were equal to those of extruded with water quenching and aged artificially. In longitudinal direction its tensile strength was 420 – 426N/mm² and its yield strength was 368 – 385N/mm². And in transverse direction the strength of solid state bonding in seam B shown in Fig. 16 was almost same as the inherent strength. Its tensile strength was 411 – 415N/mm² and its yield strength was 355 – 357 N/mm². It was shown that the hollow extrusion of the new alloy with cost performance attained the adequate properties.

4. Conclusion

A newly developed Al-Mg-Si-Cu alloy-T6 has the strength almost equal to that of 2024-T3 and the good corrosion resistance of the 6000 series alloy. The new alloy can be extruded into a hollow section with porthole die while 2024 cannot be extruded.

The extrusion process to produce the high strength hollow extrusion with seam which can be substituted for the seamless extrusion has been developed. In the hollow extrusion of the new alloy, the seam at solid state bonding is not observed in the metallographic cross section of the profile, so the solid state bonding is sound. In flattening test of half pipe to which the extruded round pipe with porthole die was cut, it was confirmed that the strength

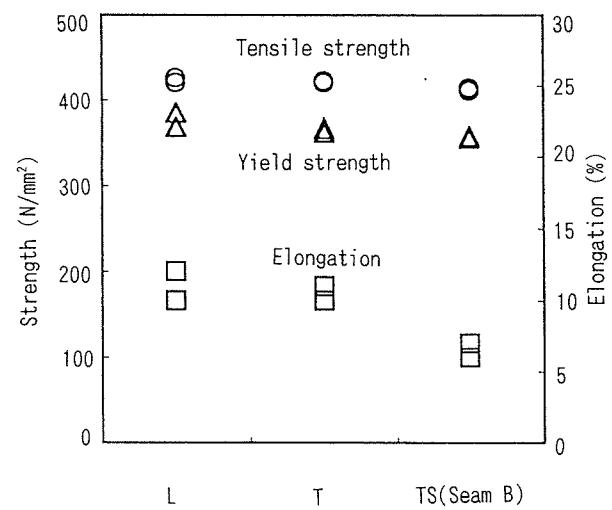


Fig. 20 The tensile properties of the hollow shape extruded with water-quenching and aged artificially.

of the solid state bonding was same as the inherent strength in the hollow extrusion of the new alloy. While, the magnesium oxide layer of the front end surface of billet formed seam line only at the front end of extrusion and the seam line obstructed the solid state bonding and resulted in the reduction of its strength.

The hollow shape in thickness of 1.3mm extruded with water-quenching and aged artificially attains adequate tensile properties. Its tensile strength is 411 – 426N/mm² and its yield strength is 355 – 385N/mm². Its tensile properties are equal to those of hollow extrusion-T6511. And the strength of the solid state bonding is almost equal to the inherent strength in transverse direction.

References

- 1) R. A. Jeniski, Jr., B. Thanaboonsoobut and T. H. Sanders, Jr. : Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996), 19.
- 2) H. Uchida, H. Yoshida, H. Hira and T. Amano : Proceedings of the Fifth International Conference on Aluminum Alloys, Vol.217–222, Part3, Grenoble, France, (1996), 1753.
- 3) T. D. Burleigh : Proceedings of the Third International Conference on Aluminum Alloys,
- 4) J. Zasadzinski and W. Misiolek : Proceedings of the Fourth International Aluminium Extrusion Technology Seminar, Vol.2, (1988), 241.
- 5) H. Sano, S. Tani, H. Yoshida, S. Komazawa, T. Iwakami and Y. Yoshino : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 38 (1997), 44.
- 6) E. Siebel and E. Fangmeier : Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch., 13, (1931).
- 7) H. Tanaka : *Plastic Deformation of Nonferrous metal*, The Nikkankogyo-shinbunsha, Tokyo, (1970), 124.
- 8) P. Feltham : Metal Treatment and Drop Forging, November (1956), 440.
- 9) K. Ikeda, Jian X. Murakami, K. Takaku and H. Takahashi : Journal of Japan Institute of Light Metals, 43 (1993), 76.
- 10) N. Takatuji, M. Tokizawa, S. Murakami, K. Murotani, K. Matsuki and K. Yuasa : Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity, 36 (1995), 731.
- 11) H. Sano, S. Tani, H. Yoshida, T. Minoda, T. Iwakami and Y. Yoshino : Proceedings of the Sixth International Conference on Aluminum Alloys, Vol. 1, (1998), 413.
- 12) H. Sano, S. Tani, H. Yoshida, T. Minoda, T. Iwakami and Y. Yoshino : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 39 (1998), 31.
- 13) H. Wakabayashi, S. Hisada, S. Matsuda and H. Yoshida : ibid., 33 (1992), 243.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-611)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 11-16

論 文

6061 アルミニウム合金押出材の粒界腐食性に
及ぼすミクロ組織の影響

箕 田 正 吉 田 英 雄

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 11-16

The Effect of Microstructure on
Intergranular Corrosion Resistance of
6061 Aluminium Alloy Extrusions

Tadashi Minoda and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

6061 アルミニウム合金押出材の粒界腐食性に及ぼすミクロ組織の影響*

箕 田 正** 吉 田 英 雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 11-16

The Effect of Microstructure on Intergranular Corrosion Resistance of 6061 Aluminium Alloy Extrusions

Tadashi Minoda and Hideo Yoshida

Intergranular corrosion (IGC) behaviour of 6061 aluminium alloy extrusions was investigated. After IGC test in accordance with ISO/DIS 11846 (method B), heavy IGC was observed and the corrosion reached about 300 μm deep from the surface. However, it became clear that the IGC did not propagate more than 300 μm deep from the surface during IGC test for a long period. It was considered that the IGC was caused by the dissolution of PFZs because PFZs were clearly observed on the surface layer of the extrusion but were not observed in the center position of the extrusion thickness. Moreover, it became clear that grain boundary characteristics affect the formation of grain boundary precipitates and PFZs. Grain boundary precipitates and PFZs form easily at random high angle boundaries in the surface layer, while they form hardly at low angle boundaries in the center of thickness. Thus, heavy IGC was observed at the center plane which was cold rolled and recrystallized to have random high angle boundaries and PFZs before IGC test.

1. 緒 言

6061 アルミニウム合金は Al-Mg-Si 系の代表的な合金の一つであり、中空押出が比較的容易なことや、強度が高いことなどから、構造用部材として広く用いられている。しかし 6061 合金のように、銅を含有した Al-Mg-Si 合金は一般に粒界腐食を生じる可能性があり^{1)~4)}、海洋などの腐食環境下ではその適用範囲が制限されることが多い⁵⁾。近年、自動車ボディパネル材への Al-Mg-Si 合金の適用が進んでおり、銅を含有した Al-Mg-Si 合金においても、人工時効処理条件や亜鉛添加による電位の調整などによって、耐粒界腐食性が改善されることが報告されている^{2)~3)}。ボディパネル材の

場合は冷間圧延後に溶体化処理を行うが、押出材、特に形材の場合には熱間押出中に固溶を促進させ、押出機出側で焼入れを行うプレス焼入れにより製造することが多い⁶⁾。形材とシート材でミクロ組織が異なることから、形材の腐食特性について知見を得ることは重要である。

本研究では、6061-T6 押出材の粒界腐食挙動について調査を行うとともに、粒界腐食に及ぼすミクロ組織の影響について検討を行った。

2. 実験方法

Table 1 に示す成分を有する $\phi 250\text{mm}$ の 6061 合金鋳塊を半連続鋳造法により作製し、550°Cにて均質化処理を行った。これを誘導加熱炉にて 520°Cに約 300s で加熱し、Fig. 1 に示す形状に熱間押出を行い、押出機出側でシャワー水冷によるプレス焼入れを行った。このとき押出速度は 133mm/s とした。得られた押出材について、

* 軽金属学会第 93 回秋期大会（平成 9 年 11 月）にて一部発表、軽金属、49 (1999), 548 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

175°C-8h の人工時効処理を行い、供試材とした。

供試材について、その上面より 50×60mm の試験片を採取し、粒界腐食試験に供試した。粒界腐食試験は ISO/DIS 11846 (Method B) に準拠した方法で行った。すなわち、試験片をアセトンにて脱脂し、化学洗浄を行った後、常温に保持した試験液 (3mass%NaCl+1vol% HCl 水溶液) に浸せきさせた。このとき腐食試験時間は、標準条件である 24h 及びさらに長時間である 96h, 240h の3条件とした。長時間の腐食試験は試験液の劣化を考慮し、24h 毎に液を交換した。

また、押出材表層部と内部の腐食挙動の差を明確にするために、供試材の片面を厚さ 3mm まで面削し、機械加工の影響を除去するため耐水研磨紙にて #1200 まで研磨を行った後、24h の粒界腐食試験に供試した。

そして、長時間の溶体化処理を行った場合の粒界腐食挙動への影響を調査するため、プレス焼入れ後の供試材を用い、空気炉で 550°C で 100h の溶体化処理後、水焼入れを行い、さらに 175°C-8h の人工時効処理を行った後、24h の上記粒界腐食試験を行った。

Table 1 Chemical composition of 6061 alloy extrusion (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
0.54	0.23	0.33	0.03	1.03	0.06	0.03	0.02

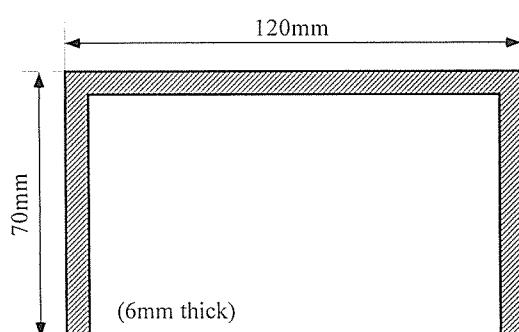


Fig. 1 Geometry of extruded section.

粒界腐食試験の終了した試験片は、水洗を行った後、断面観察を行い腐食状況の調査を行った。また、腐食試験前の試験片を用い、表層部及び肉厚中心部について、L-ST 断面の偏光光学顕微鏡組織観察及び L-LT 断面の集合組織の調査 ({111} 極点図) を行うとともに、透過電子顕微鏡 (TEM) による粒界の組織観察を行い、粒界腐食のメカニズムについて検討を行った。

さらに形材の集合組織をランダムに配向させることによる粒界腐食挙動への影響を調査するため、プレス焼入れまで行った 6061-T4 材について、片面のみ 3mm の面削を行い、加工度 25% の冷間圧延を行った後、空気炉にて 520°C-1h の溶体化処理及び水焼入れを行い、175°C-8h の人工時効処理を施した試験片を作製し、24h の粒界腐食試験に供試するとともに、偏光光学顕微鏡組織観察、集合組織の調査及び透過電子顕微鏡組織観察を行った。このとき、比較材として冷間圧延を行わずに同様の面削及び熱処理を行った試験片も作製し、同様の調査を行った。

3. 結 果

Fig. 2 に長時間の粒界腐食試験結果を示す。24h で 300μm 程度の深さの顕著な粒界腐食が観察される。しかし、時間の経過に伴って押出方向への腐食の進展はみられるものの、肉厚方向への進展はほとんどみられない。Fig. 3 に 3mm の面削を行った供試材の粒界腐食試験結果を示す。Fig. 2 の結果と異なり、ほとんど粒界腐食が観察されない。このことから、押出材の表層と内部で腐食挙動が異なり、表層では粒界腐食が起こりやすいが、内部では粒界腐食が起こりにくいことが明らかである。Fig. 4 に 550°C-100h の溶体化処理後、人工時効処理を行った供試材の粒界腐食試験結果を示す。Fig. 2 と同様、押出材表層付近に顕著な粒界腐食が観察される。もともと供試材はプレス焼入れを行っているが、再度長時間の溶体化処理を行っても粒界腐食が生じることから、プレス焼入れ時の冷却速度が遅いために粒界腐食が生じた訳ではないことがわかる。Fig. 5 に供試材の透過電子顕微

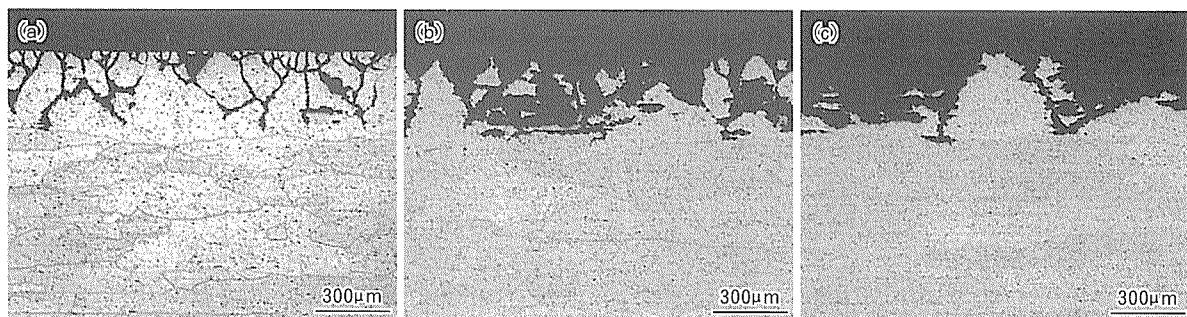


Fig. 2 Effect of immersed time on intergranular corrosion (IGC). Specimens were immersed in a solution for (a) 24h, (b) 96h, (c) 240h.

鏡組織を示す。表層より 100μm 内部では結晶粒界に明瞭な PFZ が観察されるのに対し、肉厚中心部では粒界析出物は観察されるが PFZ は不明瞭である。従来ピ-

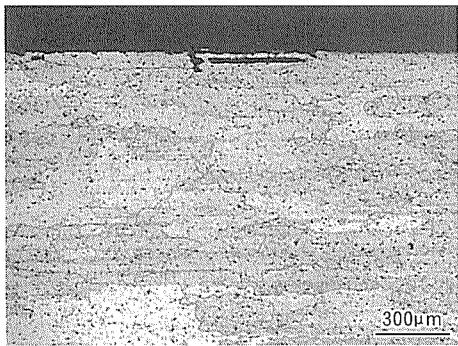


Fig. 3 Cross section of a specimen after IGC test. The specimen was ground to half thickness before IGC test.

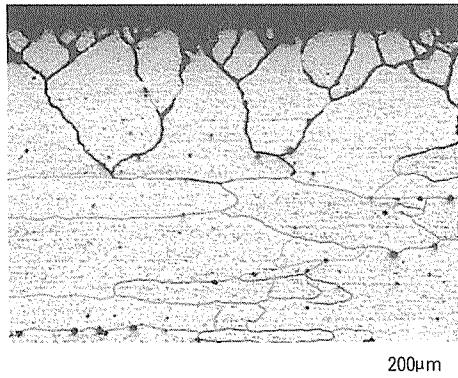


Fig. 4 Effect of solution heat treatment after press quenching on IGC behaviour. This specimen was heated at 550°C for 100h before artificial aging.

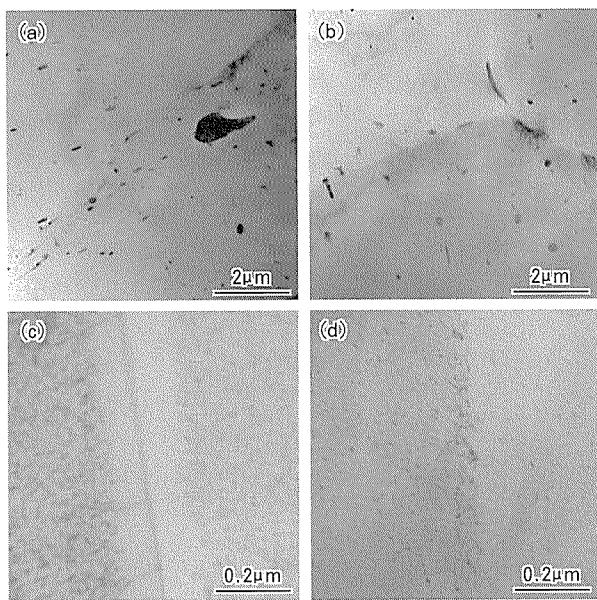


Fig. 5 TEM structures of a 6061-T6 extrusion, (a) (c) surface and (b) (d) center of thickness.

ク時効の Al-Mg-Si-Cu 合金において、電位は粒内が最も貴であり、次いで PFZ、粒界析出物の順に卑であると考えられており、粒界腐食は粒界析出物の選択溶解の後、粒内と PFZ の電位差によって PFZ が溶解することで説明されている⁷⁾。6061-T6 押出材においても、表層では PFZ の発達が顕著であることから、粒界析出物及び PFZ の選択溶解によって粒界腐食が起りやすいと考えられる。Fig. 6 に供試材の L-LT 断面における {111} 極点図を示す。表層では特定方位への集積はみられず結晶粒が比較的ランダムに配向しているのに対し、肉厚中心部では {100} <001> 方位 (Cube 方位)への集積が大きいことがわかる。さらに、Fig. 7 は L-ST 断面の偏光光学顕微鏡組織を示しているが、表層付近では結晶粒のコントラストが明瞭であるのに対し、肉厚中心部ではコントラストがほとんどつかない。これは押出中あるいは直後の再結晶過程において、表層ではダイスとのせん断ひずみが大きく、さらに加工発熱も大きいことから、再結晶粒が比較的ランダムに配向したためと考えられる。

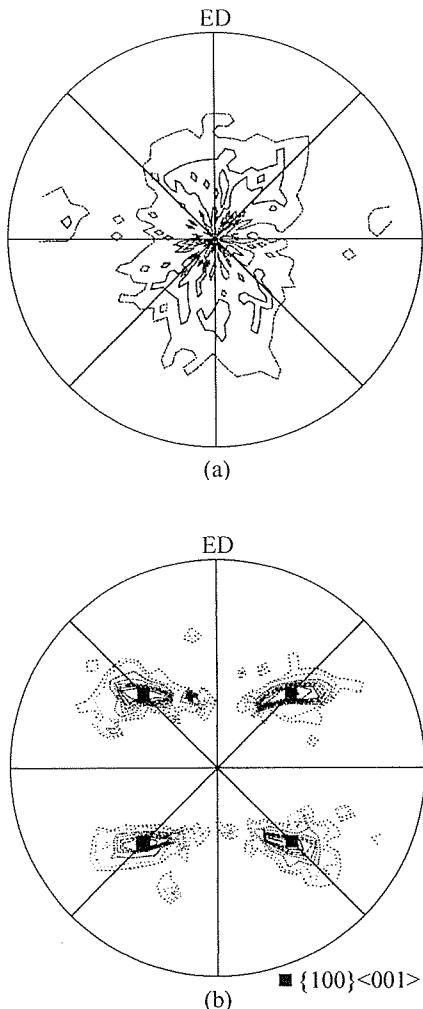


Fig. 6 {111} pole figures of a 6061-T6 extrusion, (a) surface and (b) center of thickness.

4. 考 察

押出材表層では、PFZが形成され粒界腐食が起こりやすいが、肉厚中心部ではPFZが観察されず、粒界腐食もほとんど進展しない。PFZと結晶粒の関係を考えると、押出材表層の集合組織は特定方位への集積が小さく、偏光顕微鏡組織におけるコントラストが明瞭であったことから、大傾角粒界が多いと推測される。また肉厚中心部の集合組織はCube方位への集積が大きく、さらに偏光顕微鏡組織におけるコントラストが不明瞭であったことから、比較的傾角の小さな粒界が多いと推測される。ところで、Al-Zn-Mg合金において粒界析出物の生成と成長が粒界構造に影響されることが報告されている⁸⁾。さらに、オーステナイト系ステンレス鋼のウェルドディケイ（溶接熱影響部に見られる粒界腐食）は、Cr₂₃C₆炭化物が粒界に析出することによって生じるクロム欠乏域に起因することが知られているが、そのクロム欠乏域の形成には粒界構造が影響していると考えられており、小傾角粒界や対応粒界のような規則粒界ではクロム欠乏域が小さく、ランダム粒界ではクロム欠乏域が大きくなることが報告されている⁹⁾。一般に粒界エネルギーは小傾角粒界や対応粒界のような規則粒界ほど低く、ランダム粒界では高いことが知られており^{10)~11)}、このエネルギーの差によって粒界析出のしやすさも変化すると考えられる。6061合金においてもステンレス鋼の場合と同様に、小傾角粒界のような比較的規則度の高い粒界

には粒界析出が起こりにくいためPFZが形成されにくく、傾角の大きなランダム粒界には析出が起こりやすいためPFZが形成されやすいのではないかと推測される。ただし、詳細な検討にはECPやEBSPなどを用いた解析が必要であり、今後の課題としたい。

以上の結果より、押出材内部は結晶粒方位が比較的揃っているため粒界腐食が起こりにくいが、これをランダムにすれば粒界析出及びPFZの形成が起こり、粒界腐食が起こりやすくなるのではないかと考えられる。そこで、結晶方位をランダムに配向させるため、面削+（冷間圧延）+溶体化処理+人工時効処理を行った供試材の偏光光学顕微鏡組織をFig.8に示す。圧延を行わないものはFig.7(b)に比べると若干コントラストが明瞭になっているものの、全体的にはコントラストが不明瞭である。しかし、圧延を行ったものはコントラストが明瞭であり、結晶粒が比較的ランダムに配向しているものと考えられる。これらの粒界腐食試験結果をFig.9に示すが、圧延を行わないものは若干の粒界腐食が観察される程度であるのに対し、圧延を行ったものは顕著な粒界腐食が観察される。さらに、供試材の{111}極点図をFig.10に示す。圧延を行わないものはCube方位からの結晶粒の回転がみられるものの、Cube方位への集積も大きい。ダイクエンチ材は押出直後からの高温での保持時間が比較的短いため、再結晶の途中過程で焼入れが行われ、Cube方位への結晶粒の集積が特に大きかったが、これを再溶体化処理することにより、中断していた再結晶が

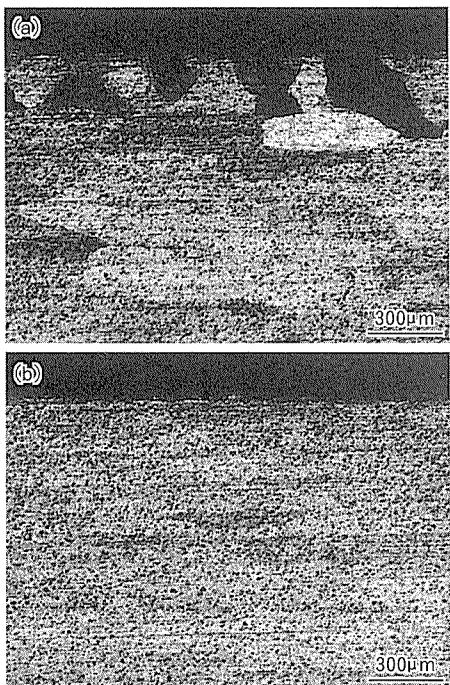


Fig. 7 Optical microstructures of L-ST cross section, (a) surface and (b) center of thickness.

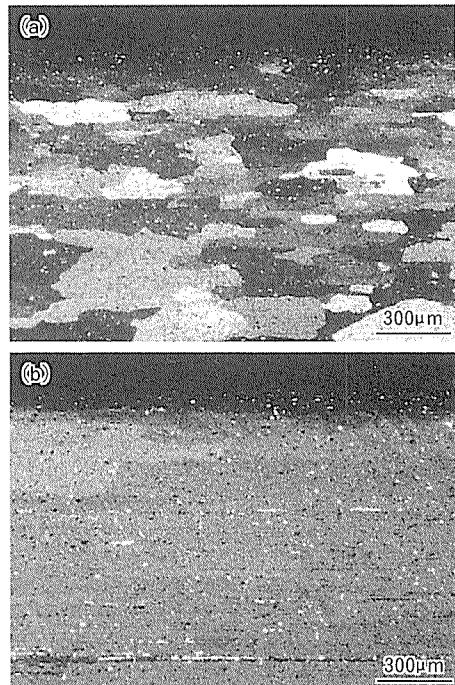


Fig. 8 Effect of the reduction of cold rolling on the recrystallized grains after cold rolling, solution heat treatment and artificial aging. The reductions of cold rolling were (a) 30% and (b) 0%.

再び進展するため、Cube方位からの結晶粒の回転が起り、ランダム粒界が増加することによって、粒界腐食が若干起りやすくなったものと推測される。これに対し、圧延を行ったものはCube方位への集積はみられず、集合組織の点からも結晶方位がランダムに配向していることが分かる。そして、供試材の電子顕微鏡組織をFig. 11に示すが、圧延を行わぬものはPFZが観察されないので対し、圧延を行ったものはPFZが形成されている。このように、PFZの形成には粒界構造が強く影響していることが明らかである。

これまでAl-Mg-Si合金に銅元素を添加すると粒界腐食が起りやすくなることが知られているが、本結果は銅元素を添加した場合でも粒界構造を制御することによって粒界腐食の抑制も可能であることを示唆するものと考えられる。

5. 結 言

プレス焼入れによって作製した6061-T6押出材の粒界腐食性について調査を行ったところ、以下の結論を得た。

(1) 粒界腐食試験を行ったところ、押出材の表層にのみ顕著な粒界腐食が観察され、押出材中心部では粒界腐食の進展はほとんどみられなかった。

(2) 透過電子顕微鏡組織観察により、押出材表層には明瞭なPFZが観察されたが、中心部では明瞭なPFZは観察されなかった。押出材表層では粒界析出物及び

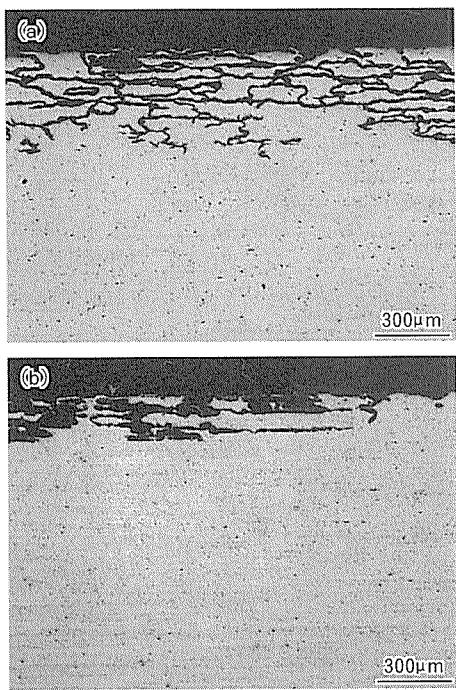


Fig. 9 Cross section of recrystallized specimens after IGC test. The reductions of cold rolling before solution heat treatment were (a) 30% and (b) 0%.

PFZの選択溶解によって粒界腐食が起こったと考えられた。

(3) 押出材の中心部ではCube方位への結晶粒の集積が観察され、比較的小傾角の粒界が多いが、表層では特定方位への集積は観察されず、結晶方位が比較的ランダムであり、比較的傾角の大きい粒界が多いと推測された。

(4) 粒界腐食には粒界析出物及びPFZが関与している

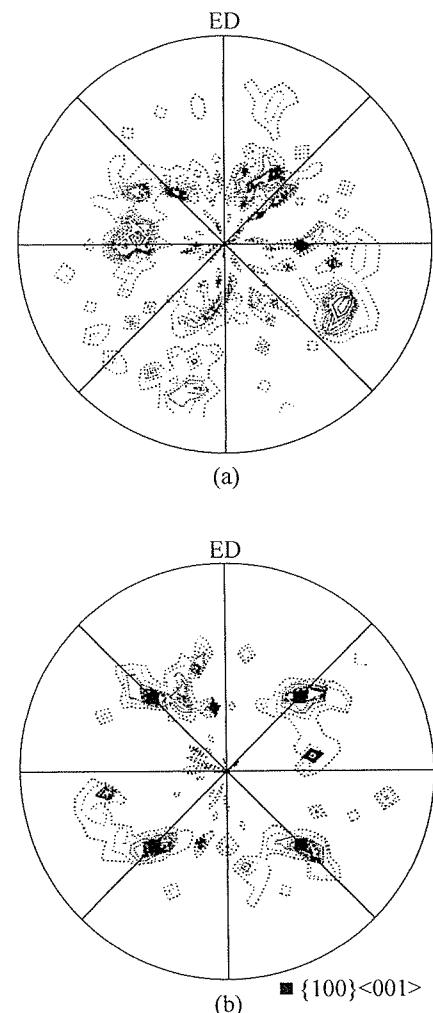


Fig. 10 {111} pole figures of recrystallized specimens. The reductions of cold rolling before solution heat treatment were (a) 30% and (b) 0%.

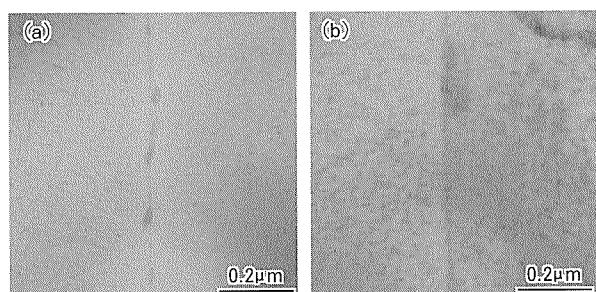


Fig. 11 TEM structures of recrystallized specimens. The reductions of cold rolling before solution heat treatment were (a) 30% and (b) 0%.

が、これらの形成には粒界構造が影響を及ぼしていた。大傾角粒界では粒界析出及びPFZ形成が起こりやすいため粒界腐食が起こりやすく、小傾角粒界ではこれらの形成が起こりにくいために粒界腐食が起こりにくくと考えられた。

参考文献

- 1) 当摩 建 : 軽金属, 34 (1984), 351.
- 2) 山口恵太郎, 当摩 建 : 軽金属, 47 (1997), 285.
- 3) K. Yamaguchi and K. Tohma : Proc. 6th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (1998), 1657.
- 4) M. Bloeck and J. Timm : Aluminum, 70 (1994), 87.
- 5) 日本小型船舶工業会 : アルミニウム合金船建造技術指導書 設計編再版, (1996), 13.
- 6) 大堀紘一 : アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会編, (1991), 278.
- 7) R. Dif, D. Bechet, T. Warner and H. Ribes : Proc. 6th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (1998), 1991.
- 8) P. Czurratis, R. Kroggel and H. Loffler : Z. Metallkde., 79 (1988), 307.
- 9) 粉川博之 : までりあ, 35 (1996), 655.
- 10) 藤田英一 : 金属物理—材料科学の基礎ー, アグネ技術センター, (1996), 350.
- 11) P. J. Goodhew : *Grain-Boundary Structure and Kinetics*, ASM, Ohio, (1979), 165.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-612)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 17-22

論 文

6063 アルミニウム合金押出材の表面品質
に及ぼす鉄量の影響

箕 田 正 早 川 秀 哉
吉 田 英 雄

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 17-22

Effect of Iron Content on the Surface Quality of
6063 Aluminium Alloy Extrusion

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表面品質 に及ぼす鉄量の影響*

箕田 正** 早川 秀哉***
吉田 英雄****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 17-22

Effect of Iron Content on the Surface Quality of 6063 Aluminium Alloy Extrusion

Tadashi Minoda, Hideya Hayakawa and Hideo Yoshida

The effect of iron content on the surface quality of 6063 alloy extrusions was investigated. From the view point of surface defects, pick-up decreased with iron content. In our previous paper, it was found out that pick-up defects were caused by peritectic reaction of Al, β -AlFeSi and Mg₂Si in cell boundaries during extrusion and the transformation of AlFeSi particles from β to α and dissolution of Mg₂Si particles during homogenization was effective to reduce pick-up. As the result of estimation of α ratio, α ratio increased with iron content in the as-cast ingots. Furthermore, it was confirmed that the transformation of AlFeSi particles from β to α during homogenization was encouraged and Mg₂Si particles decreased with iron content. Then, there was a good correlation between pick-up and α ratio. From the view point of surface roughness, R_z decreased with iron content because heavy pick-up defects decreased with increasing iron content. On the other hand, R_a increased with iron content because die line became severely.

1. 緒 言

6063 アルミニウム合金は Al-Mg-Si 系の代表的な合金の一つであり、押出性、強度、耐食性に優れることから、アルミサッシュを代表として一般に広く用いられている。6063 合金はアルミ合金の中で最も生産量が多く、スクラップの発生量も多い。そのため、スクラップのリサイクルが重要であるが、リサイクル材では不純物元素の増加が避けられず、その品質管理の基準を明確にする必要がある。ところで、ステレオパネルなどの装飾性が要求される用途では、高い表面品質を求められる場合が多く、ピックアップ欠陥や表面粗さの低減が課題となる。従来表面品質には、不純物として含有される鉄量が大きく影響していると考えられている。中でもピックアップ

欠陥には β -AlFeSi 晶出物（单斜晶, $a=b=0.612\text{nm}$, $c=4.15\text{nm}$ ）が主因とする説^{1)~2)}や、鋳塊のセル境界に存在する Mg₂Si とけい素が 555°Cで共晶融解するという説³⁾などがあるが、著者らはセル境界の Al+ β -AlFeSi+Mg₂Si が 576°Cで包晶反応を起こし、液相の発生によってセルが欠落しピックアップ欠陥が発生することを明らかとした⁴⁾。いずれにせよピックアップ欠陥を抑制するには、 β 相として晶出した AlFeSi 化合物を均質化処理で α 相（体心立方晶, $a=1.256\text{nm}$ ）または α' 相（六方晶, $a=1.23\text{nm}$, $c=2.62\text{nm}$ ）に変態させることが有効であり、工業レベルの鋳塊では Al-Mg-Si 合金の鉄量が多いほど α 相が晶出しやすいことが報告されている^{5)~6)}。しかし、工業レベルの 6063 合金において、鉄量が鋳塊に晶出した AlFeSi 化合物の α 化率や、それに起因して発生するピックアップ欠陥、さらに表面粗さに及ぼす影響は定量的には明らかにされていない。

本研究では、不純物である鉄元素の含有量が、鋳塊の偏析層における AlFeSi 晶出物の α 化率及びピックアップ欠陥、並びに押出材の表面粗さに及ぼす影響を調査した。

* 軽金属学会第 94 回春期大会（平成 10 年 5 月）にて一部発表、軽金属、50 (2000), 491 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

2. 実験方法

供試材として、Table. 1 に示す成分を有する直径 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 4h の均質化処理を行った後、ファンによる強制空冷を行った。各鋳塊について、均質化処理前後の断面の光学顕微鏡組織観察及び鋳塊表層での AlFeSi 晶出物の α 化率を測定するとともに、均質化処理後の EPMA 面分析による元素マッピングを行った。具体的な試料調製及び測定方法は前報⁴⁾で述べているが、 α 化率の測定は鋳塊表層について X 線回折法によって行い、AlFeSi 晶出物の α 化率 R_α は、

$$R_\alpha = I_\alpha / (I_\alpha + I_\beta) \times 100 (\%) \quad (1)$$

により算出した。ここで、 I_α 、 I_β はそれぞれ $d=0.214\text{nm}$ における α -AlFeSi 及び $d=0.519\text{nm}$ における β -AlFeSi 化合物の積分強度である。ただし、 $d=0.214\text{nm}$ にピークを有する AlFeSi 晶出物には α 相及び α' 相が存在するが、ここではこれらを区別することなく、 α 相として扱っている。均質化処理後の鋳塊について、ピックアップの評価を行うために熱間押出しを行った。押出材の形状を Fig. 1 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 の速度で押出しを行った。得られた押出材の上面について、ピックアップの評価を行うとともに表面粗さの測定を行った。ピックアップの外観を Fig. 2 に示すが、ピックアップはむしれたメタルが押出後方に盛上りを形成することから、ピックアップの評価は盛上りの数を測定することにより行った。

また、けい素量が 6063 合金成分範囲の上限まで増加した場合の、鉄量と AlFeSi 晶出物の α 化率の関係を調査するために、Table 2 に示す成分を有する直径 200mm の DC 鋳塊を半連続鋳造法により作製し、570°C にて 4h の均質化処理を行った後、ファンによる強制空冷を行い、

Table 1 Chemical compositions of ingots (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A	0.46	0.04	<0.01	<0.01	0.54	<0.01	<0.01	0.01	Bal.
B	0.47	0.11	<0.01	<0.01	0.53	<0.01	<0.01	0.02	Bal.
C	0.41	0.19	<0.01	<0.01	0.51	<0.01	<0.01	0.02	Bal.
D	0.41	0.30	<0.01	<0.01	0.52	<0.01	<0.01	0.02	Bal.

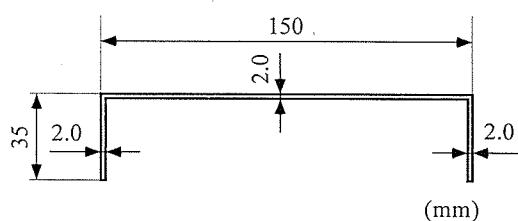


Fig. 1 Geometry of extruded section.

前述と同様に均質化処理後の断面光学顕微鏡組織観察を行うとともに、鋳塊表層での α 化率を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 鋳塊の組織

合金 A～D (0.41～0.47 mass% Si) について、均質化処理前後における鋳塊表層部の断面光学顕微鏡組織を Fig. 3 に示す。鉄量が 0.04 mass% の場合、均質化処理前後で AlFeSi 晶出物はほとんど観察されない。アルミニウム中の鉄の固溶限は、550°C～570°C の範囲では 0.013～0.021 mass% であることが報告されていることから^{7)～8)}、均質化処理後は 0.02～0.03 mass% 程度が析出していると考えられる。また鉄量が 0.1 mass% 以上では、均質化処理前後で AlFeSi 化合物がセル境界に晶出している様子が観察され、均質化処理後は晶出物の分断凝集化が起こっている。特に鉄量が 0.1 mass% 及び 0.2 mass% では、AlFeSi 化合物は針状の形態が多く、球状化している様子はあまり観察されないが、0.3 mass% では前者よりも分断凝集化が進んでいる。

均質化処理前後における AlFeSi 化合物の α 化率変化を Fig. 4 に示す。鉄量が 0.04 mass% の場合、AlFeSi 化合物の量がもともと少ないために、 α 相及び β 相の積分強度測定値が 0.1 mass% 以上の場合に比べて 1～2 衍小さく、計算された α 化率は 0～49% の範囲でばらついていた。よって、 $n=4$ で求めた α 化率の平均値を計算し、参考値として破線で示した。鉄量が 0.1～0.3 mass% の範囲では、鉄量の増加に伴って均質化処理前の α 化率が上昇している。谷畠ら⁶⁾は鋳塊の冷却速度が製造現場の

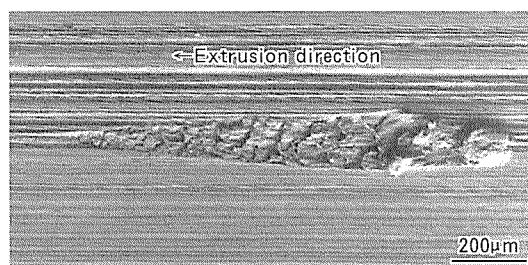


Fig. 2 Appearance of a pick-up defect.

Table 2 Chemical compositions of ingots with high Si contents (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
1	0.62	0.07	0.02	<0.01	0.57	<0.01	<0.01	0.01	Bal.
2	0.61	0.11	0.01	<0.01	0.60	<0.01	<0.01	0.01	Bal.
3	0.56	0.19	<0.01	<0.01	0.54	<0.01	<0.01	0.02	Bal.
4	0.57	0.31	<0.01	<0.01	0.59	<0.01	<0.01	0.02	Bal.
5	0.59	0.43	<0.01	<0.01	0.63	<0.01	<0.01	0.01	Bal.
6	0.58	0.53	<0.01	<0.01	0.64	<0.01	<0.01	0.01	Bal.

半連続 DC 鋳造法に近い $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の場合に、鉄量が 0.1 mass% では $\alpha + \alpha' + \beta$ 相、0.2 mass% では β 相、0.3 mass% の場合には α 相が主として晶出すると述べている。今回の実験では鋳塊表層付近の偏析層に存在する晶出物を評価しているため、結果は多少異なるものの、傾向としては同様であると考えられる。また Fig. 4 より、均質化処理による β 相から α 相への変態も、鉄量が多いほど促進されやすいことが分かる。谷畠ら⁹⁾は $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で製造された鋳塊について、 585°C で 15h の均質化処理を行った場合、0.1 mass% Fe では 60% 以上の α' 相と 23% の β 相が観察され、0.2~0.5 mass% では α 相と α' 相がほぼ同量観察されたことを示しており、Fe 量が少ない場合に β 相から α 相への相変態が起こりにくくことを示唆している。そのメカニズムについては詳細な解析が必要であり今後の課題としたいが、Fe/Si 比が β 相の場合は 1 であるのに対して α 相は 2 であり、組成比の影響も考えられる。逆に考えれば、鉄量が同一の場合にはけい素量が多いほど、 $\alpha - \text{AlFeSi}$ が形成されにくくことが予測される。

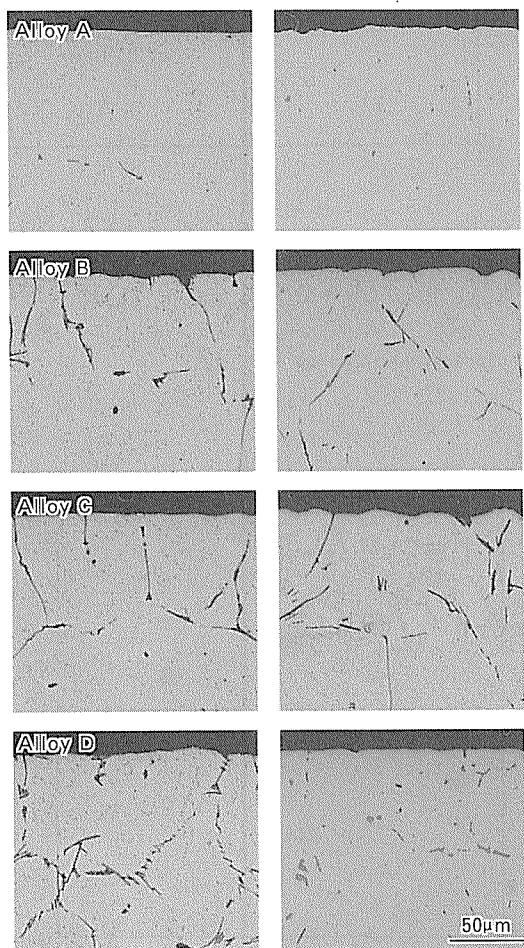


Fig. 3 Optical microstructures of ingots before and after homogenization with 0.41–0.47 mass% Si. Left figures are before and right ones are after homogenization.

けい素が 6063 合金の上限値である 0.6 mass% の場合について、均質化処理後の断面光学顕微鏡組織を Fig. 5、鉄量と均質化処理後の α 化率の関係を Fig. 6 に示す。Fig. 5 より、鉄量が 0.3 mass% 以下では AlFeSi 晶出物の凝集化はあまり観察されないが、0.4 mass% 以上で分散凝集化が進んでいる様子が観察される。また Fig. 6 では、Fig. 4 と同様鉄量の増加に伴って α 化率が高くなる傾向はみられるが、Fig. 4 に比べて α 化率は全体的に低く、鉄量が 0.5 mass% の場合でも 14.3% であり、均質化処理による α 相への変態が起こりにくくことが分かる。Griger ら¹⁰⁾は純アルミニウムにおいて、0.5 mass% Fe + 0.2 mass% Si を含有している場合に $\alpha - \text{AlFeSi}$ が観察され、0.5 mass% Fe + 1.0 mass% Si では $\beta - \text{AlFeSi}$ が観察されることを報告しており、今回の結果と同様の傾向を示している。なお、Phillips ら¹¹⁾は Al-Mg₂Si 摂二元系合金において、 595°C における Mg₂Si の最大固溶量が 1.85 mass% であることを示しており、計算上 0.66 mass% のけい素が固溶できる。Fig. 4 で用いた 6063 合金のけい素量は 0.41~0.47 mass% であり、均質化処理温度ではそのほとんどが固溶体として存在可能であるが、Fig. 6 ではけい素量が 0.58~0.62 mass% であり、固溶限に近いけい素量である。したがって、けい素量が多い場合には β 相が分解されてもけい素が固溶体として存在しにくく、 α 相が形成されにくく可能性も考えられる。いずれにせよ、成分的に α 化率を高くするには、鉄量を高く、けい素量を低くするのが望ましいと考えられる。

3.2 押出材のピックアップ

合金 A~D について、鉄量とピックアップの関係を Fig. 7 に示す。鉄量が 0.04 mass% の場合には AlFeSi 化合物の絶対量が少ないので、ピックアップの発生量も少ないが、鉄量が 0.1~0.3 mass% の範囲では、鉄量の増

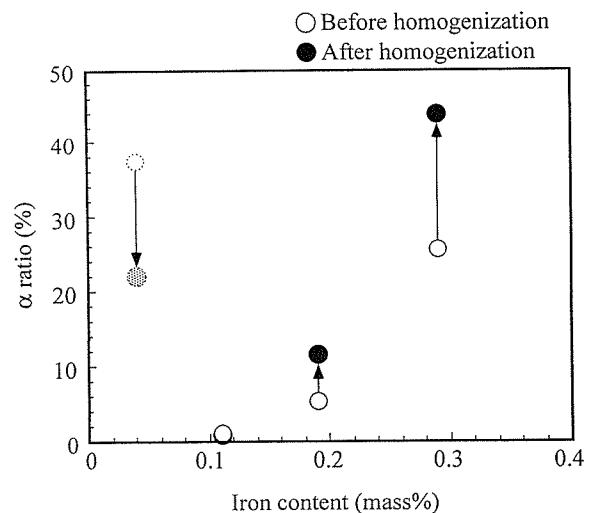


Fig. 4 Effect of iron content on α ratios of the ingots before and after homogenization with 0.41–0.47 mass% Si. The results of 0.04 mass% Fe have error because the value of α ratio had large deviation from 0% to 49%.

加に伴ってピックアップが減少しており、 α 化率とも良い相関がみられる。また、Fig. 8に均質化処理後の各鋳塊におけるEPMAによる元素マッピング像を示すが、鉄量が0.1mass%以下の場合にはAlFeSi化合物にMg元素が重なっているのに対し、0.2mass%以上ではMg元素の重複はほとんどみられない。

前報⁴⁾において、ピックアップ欠陥の発生機構は、セル境界に共存する β -AlFeSiとMg₂Siが押出中の加工発熱によって576°Cで包晶反応を起こし、セルが脱落するものと考えたが、今回の実験でも同様の現象が起こっていると考えられる。

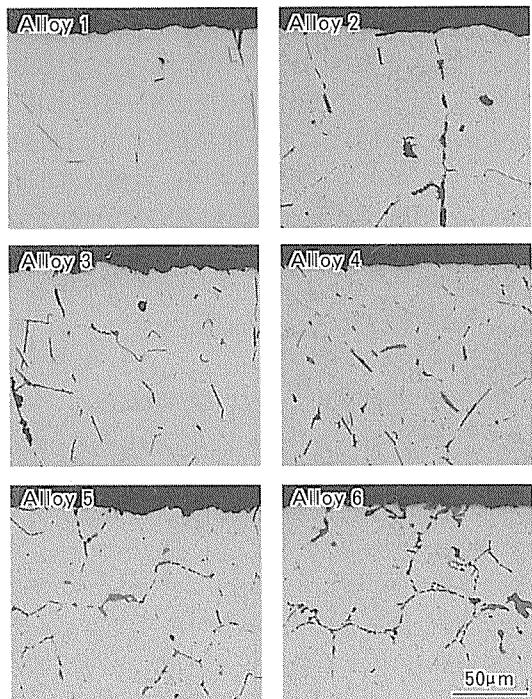


Fig. 5 Optical microstructures of ingots after homogenization with 0.58–0.62 mass% Si.

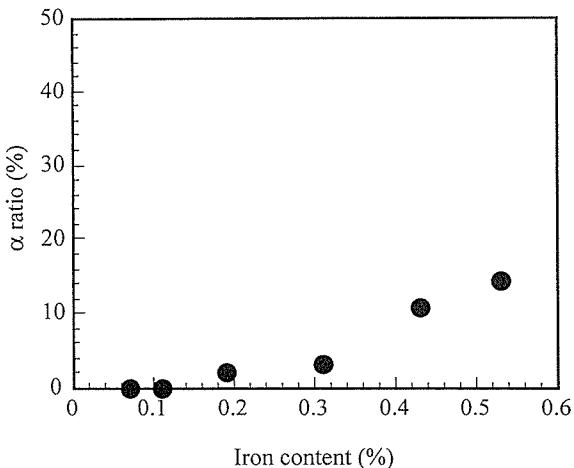


Fig. 6 Effect of iron content on α ratios of the ingots after homogenization with 0.58–0.62 mass% Si.

3.3 押出材の表面粗さ

鋳塊の鉄量と押出材表面粗さの関係をFig. 9に示す。鉄量が0.04mass%の場合には、十点平均粗さ R_z 、算術平均粗さ R_a とともに最も値が小さく、鉄量が0.1~0.3mass%の範囲では、鉄量の増加に伴って R_z は減少し、 R_a は増加する傾向がみられる。 R_z は最大凹凸を5点ずつ測定した値の平均値であることから、ピックアップの影響を強く受けており、ピックアップが軽度であるほど R_z は低い値を示しているものと考えられる。これに対し、 R_a は全ての凹凸の平均値であることから、ダイスラインの影響が大きいと考えられる。ダイスラインにつ

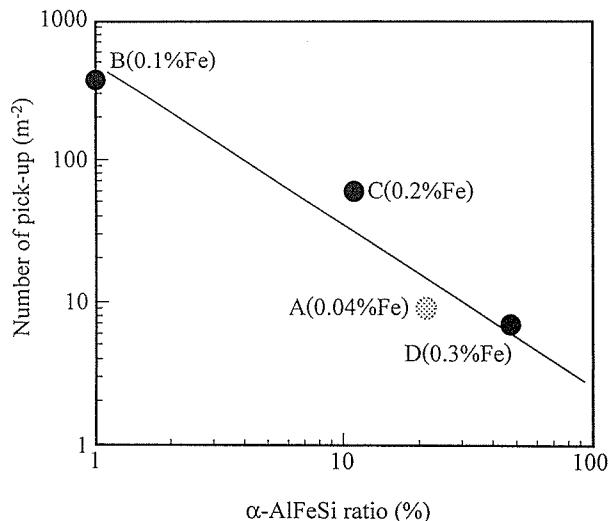


Fig. 7 Relationship between iron content and the number of pick-up with 0.41–0.47 mass% Si. The result of 0.04 mass% Fe has error because the value of α ratio had large deviation from 0% to 49%.

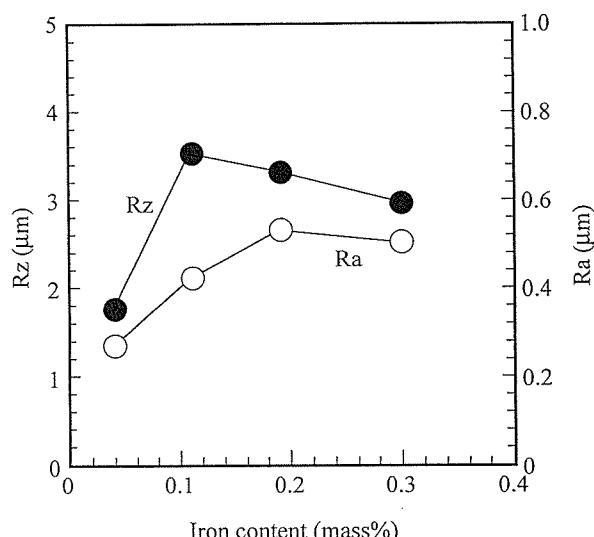


Fig. 9 Effect of iron content on roughness of the extrusion surfaces with 0.41–0.47 mass% Si.

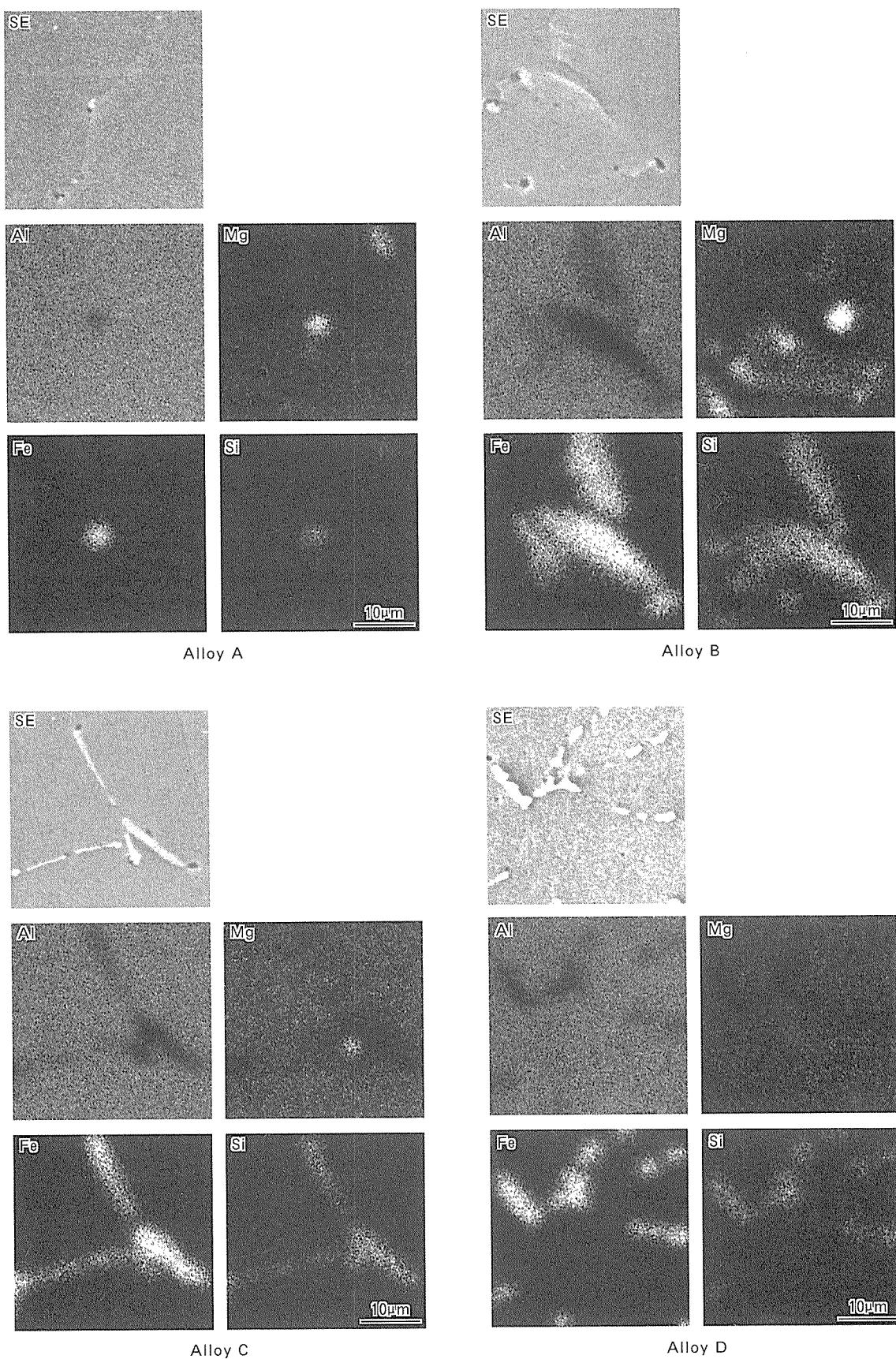


Fig. 8 Distribution of elements in segregation zones of 6063 aluminum billets with various Fe content.

いってはペアリングの状態が影響しているといわれており、ペアリングの材質、形状や表面処理によって変化する。鋳塊の鉄量が多くなると、変形抵抗が増加する¹²⁾ことでダイスとの摩擦が大きくなることや、AlFeSi 化合物がペアリング面を荒らすことによって、ダイスラインが大きくなると考えられる。

以上のように、鉄量が 0.04mass% の場合にはピックアップ、表面粗さとともに最良の結果が得られた。しかし、鉄量が実用的な範囲である 0.1~0.3mass% では、鉄量が多いほど AlFeSi 晶出物の α 化率が高く、ピックアップは低減されるのに対し、ダイスラインの観点からは鉄量が少なく、AlFeSi の絶対量が少ないほうが有利であり、押出条件やダイスとの関係を考慮した上で、最適な鉄量を決定する必要があると考えられる。

4. 結 言

6063 合金の押出材の表面品質に及ぼす鉄量の影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 鉄量が 0.04mass% の場合、AlFeSi 晶出物は少なく、ピックアップの発生量も少なかった。さらに表面粗さ (R_a , R_z) は最も低い値を示した。

(2) 鉄量が 0.1~0.3mass% の範囲では、鉄量の増加に伴って均質化処理前後における AlFeSi 晶出物の α 化率が高くなり、ピックアップ発生量も減少した。このことから、ピックアップを抑制するには鉄量が多い方が良いと考えられた。

(3) けい素量が 6063 合金の上限である 0.6mass% の場合にも、鉄量の増加に伴って均質化処理後における

AlFeSi 晶出物の α 化率は上昇する傾向がみられたが、その絶対値は 0.4mass% Si 材に比べて著しく低かった。したがって、 α 化率を高くするにはけい素量を低くする方が良いと考えられた。

(4) 鉄量が 0.1~0.3mass% の範囲では、鉄量の増加に伴って表面粗さ R_z は減少し、 R_a は上昇する傾向がみられた。 R_z はピックアップと相関があり、 R_a はダイスラインと相関があるためと考えられた。

参 考 文 献

- 1) E. C. Beatty : Proc. 2nd Inter. Aluminum Extrusion Tech. Semi., Vol.1, (1977), 225.
- 2) L. R. Morris, F. B. Miner and J. B. Lowe : UK Patent, No. 1333327 (1973).
- 3) H. Bischel, A. Reid and J. Langerweger : Aluminum, 57 (1981), E281.
- 4) 篠田 正、早川秀哉、吉田英雄 : 軽金属, 49 (1999), 253.
- 5) 谷畠弘之、松田健二、池野 進 : 軽金属, 47 (1997), 515.
- 6) 谷畠弘之、松田健二、池野 進 : 軽金属, 47 (1997), 661.
- 7) J. K. Edgar : Trans. AIME., 180 (1948), 225.
- 8) 西尾通卓、那須三郎、村上陽太郎 : 日本金属学会誌, 34 (1970), 1173.
- 9) 谷畠弘之、菅原智志、松田健二、池野 進 : 軽金属, 48 (1998), 489.
- 10) A. Griger, V. Stefaniay, A. Lendvai and T. Turmezey : Aluminum, 65 (1989), 1049.
- 11) H. W. L. Phillips : J. Inst. Metals, 72 (1946), 151.
- 12) A. F. Castle and G. Lang : Aluminum, 53 (1977), 535.

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 23-27

論 文

電解コンデンサ用アルミニウム箔の交流エッティング時の
初期ピット形成に及ぼす Ti の影響

大澤伸夫 福岡潔

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 23-27

Effects of Titanium on Pit Formation
in Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors
during Early AC 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交流エッチング時の初期ピット形成に及ぼす Ti の影響*

 大澤伸夫** 福岡潔***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 23-27

Effects of Titanium on Pit Formation in Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors during Early AC Etching

Nobuo Osawa and Kiyoshi Fukuoka

Pit initiation and propagation in high-purity aluminum foils during etching with 5 Hz rectangular alternating current (AC) in 1 mol/dm³ hydrochloric acid solution at 30°C were studied based on potential changes and TEM observation of pit structures. High-purity aluminum foils containing 1 and 6 wt-ppm titanium were used, and titanium effects on pit propagation were discussed. Films stripped from etched foils by immersion in I₂/methanol solution and samples prepared by jet electropolishing were used for TEM observation. Cubic pits formed at subgrain boundaries after one AC cycle. Pits varied from hemispherical to cubic during the first anodic half cycle, and a hydrous oxide etch film formed during the next cathodic half cycle. The cyclic voltammogram obtained through polarization in hydrochloric acid solution showed that titanium in high-purity aluminum foil accelerated hydrogen evolution in pits.

1. 緒 言

電解コンデンサ用アルミニウム箔を交流エッチングすると、微細なピットが伝播し表面積が拡大されるため、低圧の化成電圧で高い静電容量が得られる。

交流エッチング時のピット発生及び成長機構については、アノード半サイクルでのピット形成とカソード半サイクルでのエッチ皮膜形成を繰り返すことにより、ピットが伝播し^{1), 2)}、さらにピット内部はエッチ皮膜の他に、アノード皮膜が存在する³⁾ことが、既に明らかにされている。一方、交流エッチング時のピットの発生と伝播性については、種々の元素^{4), 5)}の影響が調査され、著者らはTiを数 ppm 添加することにより、カソード半サイクルにおいて形成されるエッチ皮膜の質量が増加するため、箔内部へのピットの伝播が阻害されることを報告した⁶⁾。

しかしながら、この現象を電気化学的立場からとらえた場合、エッチ皮膜の形成挙動に及ぼす Ti の影響について十分な解明が行われなかった。そこで、交流エッチング時の電位変化とピット形態の観察、さらにはサイクリックボルタントメトリーによる分極測定により、交流エッチング機構とアルミニウムに含有される Ti の影響について検討を行った。

2. 実験方法

試料には、三層電解法による 99.99% の高純度アルミニウムをベースに Ti を添加し、600°C、36ks で均質化処理後、100μm まで圧延した硬質箔を使用した。使用

Table 1 Chemical compositions of specimens. (ppm)

Specimen	Si	Fe	Cu	Ti	Others	Al
1ppmTi	7	8	33	1	<1	R
6ppmTi	9	8	35	6	<1	R

* 表面技術協会第 99 回講演大会（平成 11 年 3 月）にて一部発表、表面技術、50 (1999), 819 に掲載

** 研究開発センター 第四部、工学博士

*** 研究開発センター 第四部

したアルミニウム箔の成分はTable 1に示すとおりであり、Ti含有量は1ppmと6ppmの二水準とした。なお、試料のTEM観察の結果、Al-Ti系の化合物は観察されず、しかもTi含有量、冷却速度と凝固組織の関係を示すデータ⁷⁾から、添加したTiは固溶状態にあるものと推定した。

交流エッティングは、30°C、1mol/dm³の塩酸溶液中でFig. 1に示すような電流密度0.4A/cm²、5Hzの定電流矩形波交流にて行い、同時に電位変化を測定した。なお、電解液は予め、流量100cm³/minのArガスで30min脱気後に使用した。電解槽は対極に白金板を用いた標準的なものを使用し、エッティング電源には、ポテンショスタット（北斗電工社 HA-501G）とファンクションジェネレータ（同 HB105）を組合せて用い、試料電位は飽和カロメル電極（以下、SCE）を基準にデジタルオシロスコープ（アドバンテスト製R9211B）で測定した。

サイクリックボルタンメトリーは、交流エッティングで使用した電解液と同一の方法で調製したものを用い、走査速度9.9V/sにより、-2.0～0.5V(vs.SCE)の範囲で行った。交流エッティングの試料面積はアクリル樹脂ホルダーを用いて2cm²とし、分極測定には1cm²以外の部分をポリエステルテープで被覆した試料を使用した。

ピットのTEM（日本電子製JEM-200CX）観察にはエッティング面をカーボン蒸着後、ヨウ素-メタノール法でアルミニウム素地を溶解させ、残りを銅メッシュで捕集した試料を用いた。さらに、金属組織とピット発生状態の関係を調査するために、エッティング面をポリスチロールで被覆後、ジェット・エレクトロ研磨により表層のアルミニウム素地を残した試料⁸⁾を作製し、使用した。交流エッティングでは、サイクル数の増加に伴い、ピットの形態が入り組んだ複雑な形態を呈するようになるため、TEM観察が困難となる。このため、一部のピット形態は次の方法によりSEM（日立製作所製S-800電界放射形電子顕微鏡）観察した。この場合の試料は、10%アスピン酸アンモニウム水溶液中で20Vまで化成し、アルミニウム素地をヨウ素-メタノール溶液で溶解させて作製した化成皮膜レプリカ⁹⁾を用いた。

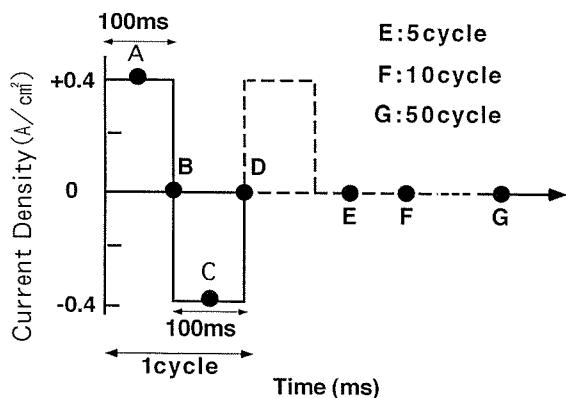


Fig. 1 Current wave form used for AC etching.

3. 結果及び考察

3.1 交流エッティング時の電位変化とピットの形成挙動

1ppmTiのアルミニウム箔を用い、1サイクルの交流波形でエッティングした後、ヨウ素-メタノール法ならびにジェット・エレクトロ研磨によりTEM観察用試料を作製した。TEM観察により得られた表面像をFig. 2に示す。ヨウ素-メタノール法で作製した試料には、ピット内部を覆っている皮膜が観察された。一方、ジェット・エレクトロ研磨により、アルミニウム素地の結晶組織を明瞭に観察することができ、Fig. 3に示すように、交流エッティング初期（1サイクル）のピット発生位置は亜粒界であることが明らかになった。

1ppmTi及び6ppmTiの試料を用い、交流エッティング開始後、1～2サイクルと5サイクル、10サイクルの電位変化を測定した。本結果をFig. 4に示す。1サイクルのアノード初期約50msまでの間には1.6～2.0V(vs.SCE)の高電位ピークがみられ、その後、電位は定常値（以下、定常電位）となり、さらに、カソード半サイクルの電位はやや変動がみられるものの、約-3V(vs. SCE)のほぼ一定の値をとるようになった。1ppmTiの試料について、図中のA～Dで示した各点におけるピット形態をヨウ素-メタノール法により得られた試料を用いてTEM観察した。得られた皮膜のTEM

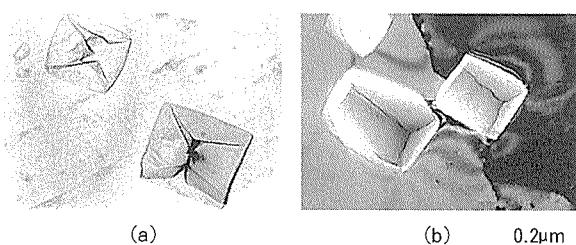


Fig. 2 TEM micrographs of pits produced in one AC cycle etching. (a) Oxide film stripped from etched foil, (b) Sample prepared by jet electropolishing.

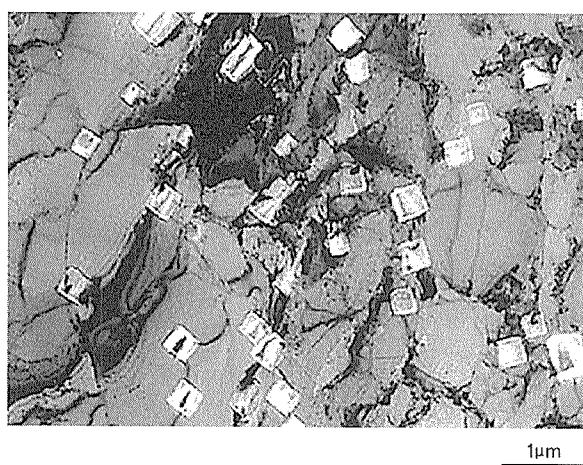


Fig. 3 TEM micrograph of pits formed at subgrain boundary.

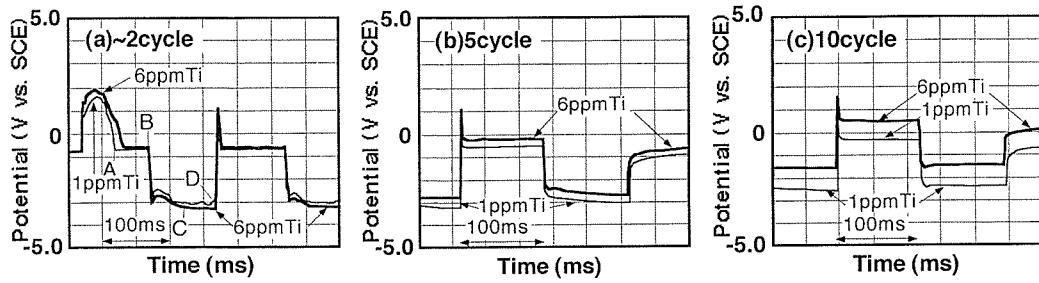


Fig. 4 Chronopotentiograms of specimens at different cycle numbers during AC etching.

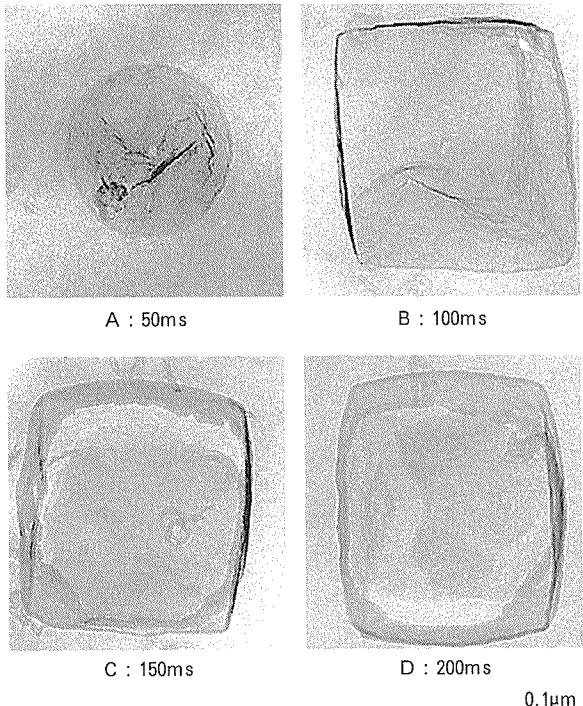


Fig. 5 TEM micrographs of nucleation process of pit during one AC cycle etching. (1ppmTi)

像を Fig. 5 中に示す。アノード領域の電位ピーク直後の 50ms 経過後 (A) では、半球状ピットが形成され 100ms 経過後 (B) には立方体状の方位性溶解を示すピットが形成されていた。直流エッティング初期の高電位ピークの期間には、アルミニウムイオンの拡散律速となる溶解反応が生じて半球状ピットが形成され、定常電位は (100) 面の優先的溶解が生ずるピッティングポテンシャルを示すものと考えられる⁹⁾。このことから、交流エッティング開始直後のアノード領域では、直流エッティング初期と同様のアルミニウムの溶解反応が生じていると考えることができる。

150ms 経過後のカソード半サイクル (C) では、ピット壁の皮膜に大きな変化がみられなかったものの、200ms 経過後のピット壁には粒状のエッチ皮膜³⁾が僅かに形成されていた。このエッチ皮膜は、水素発生を伴うカソード半サイクルの間に、ピット内部の局部 pH の上昇¹⁰⁾により生じる水和酸化物皮膜、すなわち Al(OH)_3

であると考えられる。

2 サイクル以降のアノード半サイクル初期には、1.0V (vs.SCE) の電位ピークが 10ms 以下の短時間のみに現れ、その後、直ちに定常電位に安定するようになった。矩形波クロノボテンショグラムの結果から、このピークはアノード酸化皮膜の生成を示すことが松木ら¹¹⁾によって述べられている。また、アノード半サイクル初期には誘導期間が存在することが Quang ら²⁾によって明らかにされている。これらのことから、交流エッティングの 2 サイクル以降のアノード半サイクルでは、アノード皮膜の形成に電気量の一部が消費され、その後にピッティングポテンシャルを示す方位性溶解の電位でピットの形成が進行するものと推測される。5 サイクル以降は、6ppmTi の試料は 1ppmTi の試料に対し、アノードの定常電位とカソード電位はともに貴へとシフトし、サイクル数の増加とともに、試料間の電位差が大きくなる傾向がみられた。

ここで、1ppmTi と 6ppmTi の試料について、5, 10, 50 サイクルで形成されたピットをヨウ素-メタノール法により得られた皮膜により TEM 観察した。得られた TEM 像を Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。また、10, 50, 250 サイクルで発生したピットの化成皮膜レプリカの SEM 像を Fig. 8 に示す。5 サイクルでは、1 個の立方体ピットのエッジを起点に、微小な複数のピットが発生し、1 サイクルで発生したピットと同様に、ピット壁には粒状のエッチ皮膜が僅かに形成され、ピット形態には試料間でほとんど差がみられなかった。10 サイクルでは、Ti 含有量の増加により、一つのピットから分岐、伝播していくピット数が減少していることがわかる。すなわち、1ppmTi の試料に多数のピットの連なりが観察されたのに対し、6ppmTi の試料は、ピット壁全体が 0.03 μm 前後の粒状のエッチ皮膜で覆われ、連なりの無い単独のピットがエッジにのみ発生していた。さらに、50 サイクルでは立方体状のピットが房状に伝播し、6ppmTi の試料はピット内壁全体がエッチ皮膜で覆われていた。250 サイクルになると、1ppmTi の試料ではピットが表面全体に発生していたが、6ppmTi の試料には 10 μm 程度の大きさの房状ピットの集合体が多く形成され、部分的にピットが発生しない部分が存在していた。

以上の観察結果から、Ti 含有量の増加に伴い、ピッ

ト内部では保護膜として作用するエッチ皮膜の生成が必要以上に促進されるので、アノード半サイクルにおいてピットの発生点が抑制されることにより、ピットの伝播性、すなわち分散性が低下するものと推定される。

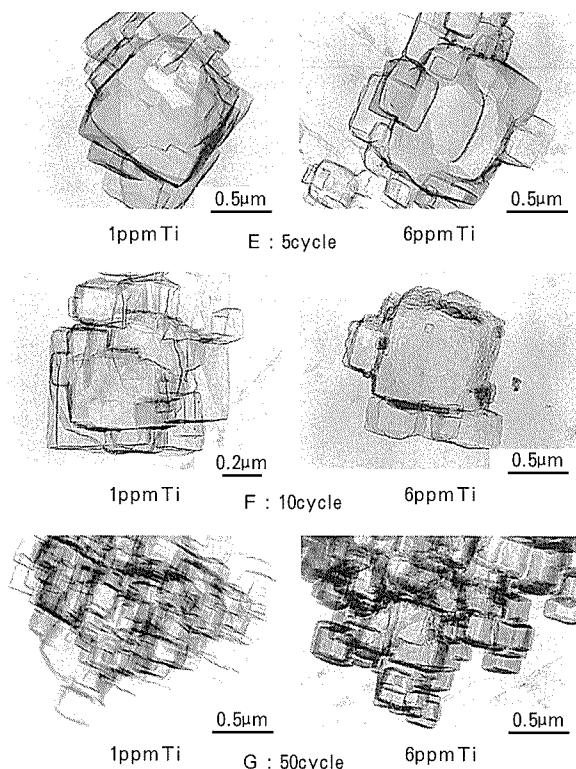


Fig. 6 TEM micrographs of pits produced by 5~50 AC cycle etching.

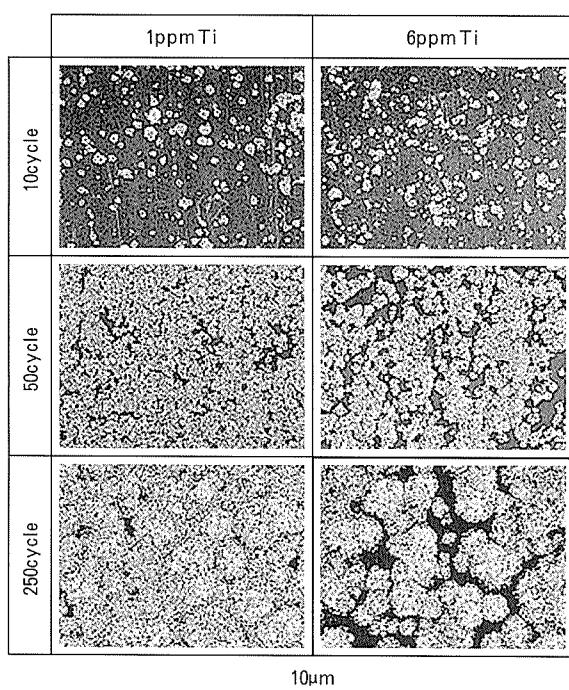


Fig. 8 SEM micrographs of pit distributions and structures.

3.2 サイクリックボルタメトリーによる分極測定

エッチ皮膜の生成の促進を把握するため、Ti含有量とカソード領域での水素発生反応の関係をサイクリックボルタメトリーにより調べた。得られたサイクリックボルタモグラムをFig. 9に示す。Fig. 9から、皮膜破壊電位(E_b)、再不働態化電位(E_{pp})、水素発生開始電位(E_H)を測定した。皮膜破壊電位は0.25V(vs. SCE)、再不働態化電位は-0.95V(vs. SCE)であり、試料間でほとんど差がみられなかった。しかしながら、水素発生開始電位は1ppm Tiの試料が-1.4V(vs. SCE)であったのに対し、6ppm Tiの試料では-1.4~-1.3V(vs. SCE)とややアノード側へシフトしていた。また、サイクル数の増加に伴い、アノードのピーク電流は減少する傾向がみられた。

本試験結果のサイクリックボルタモグラムから、6ppm Tiの試料は1ppm Tiの試料よりも水素発生反応が

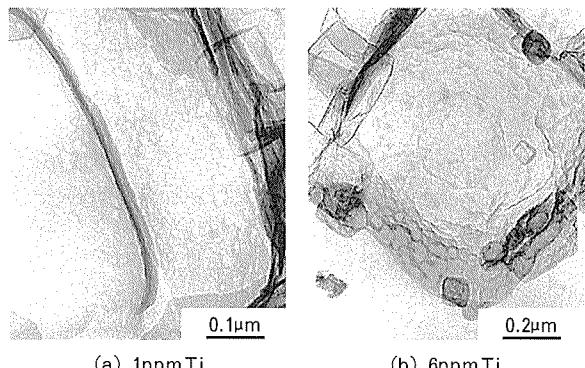
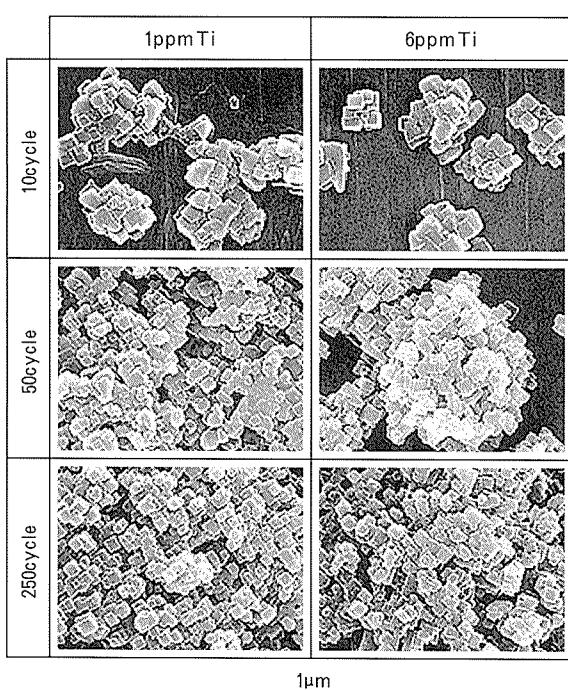


Fig. 7 TEM micrographs of etch films developed by 10 AC cycle etching.



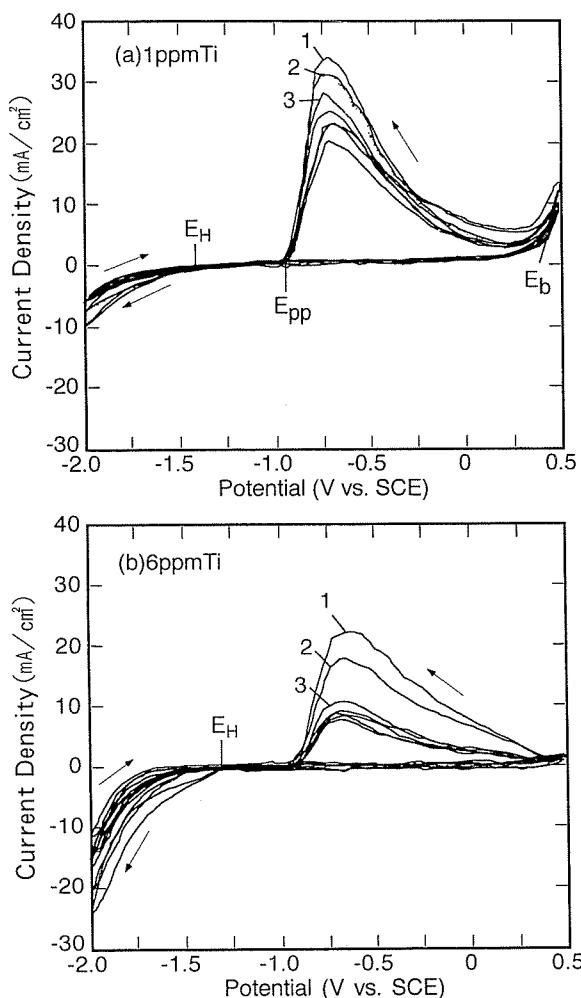
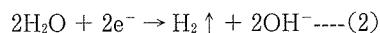
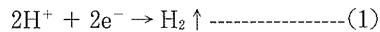


Fig. 9 Cyclic voltammograms of specimens.
Scan rate : 9.9V/s.

大きく、アノード溶解反応はやや小さくなる傾向が認められた。したがって、Ti含有量の増加によりエッチ皮膜の生成が促進されるのは、カソード領域での水素発生反応が大きくなるためであり、アノード領域では生成したエッチ皮膜によりピッティングが生じ難くなるものと考えられる。但し、交流エッチング時のエッチ皮膜の生成に関しては、カソード半サイクルの定電流电解において、以下の式(1)に示す通常のカソード反応以外に、

式(2)に示す局所アルカリ化による水素発生反応¹²⁾が生ずることが考えられるため、今後、Ti含有量との関係を含めて検討する必要がある。



4. 結 言

Ti含有量1ppmと6ppmの高純度アルミニウム箔を用い、交流エッチング時のピット発生挙動を調べた結果、以下の諸点が明らかになった。

(1) Ti含有量の増加により、カソード領域における水素発生反応が大きくなるため、エッチ皮膜の生成が促進される。この皮膜により、新たなピット発生点が抑制されるので、ピットの伝播性が低下する。

(2) 交流エッチング初期には、亜粒界でピットが発生する。

(3) 交流エッチング1サイクル目のアノード半サイクルでは、約50msの電位ピークが見られ、この間に半球状のピットが形成される。

参 考 文 献

- 1) C. K. Dyer and R. S. Alwitt : J. Electrochem. Soc., 128 (1981), 300.
- 2) K. Vu Quang, F. Brindel, G. Laslaz and R. Buttoudin : ibid., 130 (1983), 1248.
- 3) 菅沼栄一, 丹野裕司, 伊藤 武, 船越 明, 松木健三 : 表面技術, 41 (1990), 1049.
- 4) 福岡 潔, 倉橋正晴 : 本誌, 28 (1987), 7.
- 5) 福岡 潔, 倉橋正晴 : 同上, 34 (1993), 205.
- 6) 福岡 潔, 佐々木茂明, 倉橋正晴 : 同上, 36 (1995), 121.
- 7) 堀 茂徳, 田井英男, 成田幸郎 : 軽金属, 32 (1982), 596.
- 8) G. J. Marshall and J. A. Ward : Mater. Sci. Technol., 11 (1995), 1015.
- 9) 大沢伸夫, 福岡 潔, 田部善一 : 本誌, 33 (1992), 166.
- 10) G. E. Thompson and G. C. Wood : Corros. Sci., 18 (1978), 721.
- 11) 松木健三, 立花和宏, 船越 明, 菅沼栄一 : 金属表面技術, 38 (1987), 246.
- 12) 世利修美 : 表面技術, 44 (1993), 729.

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 28-32

論 文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のピット形成に
及ぼす電解液浸漬時間の影響

大澤伸夫 本居徹也
福岡潔

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 28-32

Effects of Electrolyte Immersion Time on
Pit Formation of High-purity Aluminum Foil
for Electrolytic Capacitors during DC Etching

Nobuo Osawa, Tetsuya Motoi and Kiyoshi Fukuoka

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のピット形成に及ぼす電解液浸漬時間の影響*

大澤伸夫** 本居徹也***
福岡潔***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 28-32

Effects of Electrolyte Immersion Time on Pit Formation of High-purity Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors during DC Etching

Nobuo Osawa, Tetsuya Motoi and Kiyoshi Fukuoka

The effects of surface dissolution of high-purity aluminum foils for electrolytic capacitors during immersion in hot hydrochloric acid on distributions of pits initiated by direct current (DC) etching are discussed. Pit structures were observed with TEM of oxide films stripped from etched foils in I_2 /methanol solution. Anodized oxide film replicas were prepared for SEM to observe pit distribution. γ -Al₂O₃ crystals with sizes of 0.2 - 0.3 μm were observed on rolling lines of oxide films. With increasing electrolyte immersion time before DC etching, areas of surface dissolution of aluminum foils around γ -Al₂O₃ crystals expanded. When immersion time was prolonged from 0 s to 60 s, pits were initiated uniformly because of the increase in active sites. Excess active sites on surfaces formed above 60 s delayed tunnel pit growth.

1. 緒 言

電解コンデンサの電極となるアルミニウム箔は、直流及び交流エッティングにより生ずる多数の微細なエッチピットを利用して、表面積の拡大が図られている。したがって、ピット開始点を制御することは、電極用箔の性能を向上させる上で重要である。

ピット開始点に影響を及ぼす因子としては、箔表面の酸化皮膜の欠陥¹⁾や微量成分^{2), 3)}が関係すると考えられている。この点から、電解コンデンサの高容量化は、材料因子と前処理を組み合わせることにより達成されるものである。前処理としては、熱水処理、空気中の熱処理、酸洗浄、アルカリ洗浄などが各目的に応じてとられており⁴⁾、これらの前処理によるピット発生についての検討⁵⁾がなされているが、その詳細は必ずしも明らかでなかった。

本報告では、比較的高温で焼鈍した電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔について、素地から剥離した表面酸化皮膜をTEMにより観察する手法により、直流エッティングにおける初期ピットの形成過程を調べた。

2. 実験方法

試料には、厚み 104 μm 、純度 99.99% の高純度アルミニウム箔を用いた。その成分を Table 1 に示す。この箔をアルゴンガス雰囲気（酸素濃度 < 10 ppm）中の 575°C で 5 時間焼鈍したものを試験片とした。

エッティングは次の方法により行った。試験片をアクリル樹脂製ホルダーに挿入し、片面の 2 cm^2 が試験面積になるようにした。電解槽の対極には白金板を用い、

Table 1 Chemical composition of specimen.(ppm)

Si	Fe	Cu	Mg	Pb	Others	Al
12	12	45	<1	0.5	<1	R

* 表面技術, 50 (1999), 824 に掲載
** 研究開発センター 第四部, 工学博士
*** 研究開発センター 第四部

1.5mol/dm³ の塩酸溶液 (70°C) 中で電流密度 0.2A/cm² の直流電流を 5ms～5s 間通電した。電源には、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 (同製, HB105) を組み合わせた装置を使用した。エッチ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, R9211B) を用いて、飽和カロメル電極 (SCE) を基準に測定した。

表面酸化皮膜及びピット形態の観察は、次の方法により行った。試料にカーボンを蒸着した後、ヨウ素-メタノール溶液中でアルミニウム素地を溶解させ表面酸化皮膜を残し、これを銅メッシュで捕集して TEM (日本電子製, JEM-200CX) により観察した。エッチング後の試料については、アジピン酸アンモニウム水溶液 (85°C) 中で 40V まで化成し、アルミニウム素地を前述の方法で溶解させて化成皮膜レプリカを作製し、これを SEM (日立製作所製, S-800 電界放射形) で観察する方法を併用した。

3. 結果及び考察

3.1 表面酸化皮膜の構造

575°Cで 5 時間焼鈍したアルミニウム箔にカーボン蒸着して、アルミニウム素地を溶解した残りの表面酸化皮膜について TEM 観察した。その例を Fig. 1 に示す。

表面酸化皮膜には、(a) に示すような 0.2～0.3μm 程度の微細な粒子の分布 (約 9×10⁵ 個/mm²) が認められた。(b) に示す粒子について、電子線回折を試みた結果、(c) に示すような回折像が生じた。回折像の指標 (d) から、粒子は γ -Al₂O₃ の結晶構造をもつことが明らかになった。

したがって、575°Cで 5 時間焼鈍したアルミニウム箔の表面には、微細な γ -Al₂O₃ 結晶粒子が多数分布していることが知られた。空気中の焼鈍では、450°C以上でこうした結晶性 γ -Al₂O₃ が生ずるとされている⁶⁾。

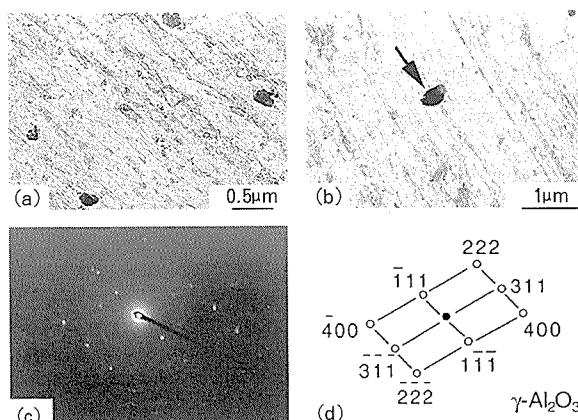


Fig. 1 Transmission electron micrographs of surface oxide films formed on aluminum foil. (a), (b) : Bright field, (c), (d) : Selected area diffraction pattern.

3.2 初期ピットの形成過程

試料を電解液に浸漬後、直ちにエッチングを行った場合の 1s の至るまでのエッチピットの生成過程を観察した。代表的な結果を Fig. 2 に示す。

エッチング開始後 5～10ms で、 γ -Al₂O₃ 結晶粒子の周辺部からの溶解が始まる (a), (b)。50ms が経過すると溶解域が方位形を呈するようになる。このときのピットの形状は、半立方体状である。複数の結晶の周辺部から開始した溶解が 1 個のピットを形成する場合もあり、(c) はその例である。500ms を経過すると、 γ -Al₂O₃ の結晶が隣接して存在する領域では、圧延方向に沿った表面の溶解が生じた (d)。この傾向は、1s 後にはさらに進み、圧延方向あるいはこれに直交して伸びるトンネル状のピット (e) が観察された。

1s では、(f) に見られるようなトンネル状ピットの成長過程を示す様子も観察された。この TEM 像はトンネル状に成長したピットを垂直方向から観察したものである。トンネルは、深さの浅い正方形のピットの連なりから成ることがわかる。これは、側壁が不働態化された状態で、ピット先端部がある周期を繰り返しながらトンネル化することを示している。このことに関して、アルミニウムの溶解と不働態化との繰り返しが指摘されている⁷⁾。

γ -Al₂O₃ 結晶の周辺からアルミニウムの溶解が生じ半立方体状ピットが形成されるのは、圧延による突起部に

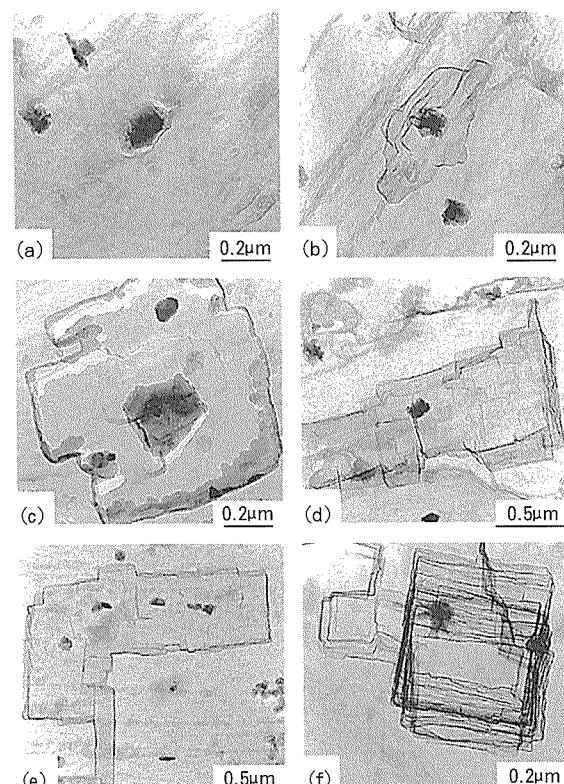


Fig. 2 Transmission electron micrographs of pit nucleations during DC etching for (a) 5ms, (b) 10ms, (c) 50ms, (d) 500ms and (e), (f) 1s.

酸化物結晶が分布し⁸⁾、その周辺部には微小な皮膜欠陥(クラック)が存在する⁹⁾ためであると推測される。

3.3 電解液中への浸漬によるピット形態の変化

試料を電解液に浸漬させてからエッチングを開始するまでの時間を0~180sの範囲で変化させ、所定の時間の経過後に5s間の直流エッチングを行った。

これらのエッチングにより形成されたピットのTEM像をFig. 3に示す。

浸漬時間が30sまでの試料には、半立方体状の複数個のピットが合体して数μm程度の大きさに成長したクラスター状ピットが点在した(a)~(c)。浸漬時間60sの試料では、圧延方向に沿って方位性溶解が生じ、その一部から矢印で示すように1μm以下のトンネル状ピットが垂直方向に成長している(d)。浸漬時間120s及び180sの試料は、ステップ状の全面溶解の形態を呈した(e), (f)。

次にピットの分布状態を立体的に調べるため、化成皮膜レプリカを用いてSEM観察した。その結果をFig. 4に示す。

60s間までは、浸漬時間が長くなるにつれ、クラスター状ピットが減少し、トンネル状ピットが増加した(a)~(d)。浸漬時間30sと60sでは、トンネル状ピットが全域に均一に発生した。120~180sになると、トンネル状ピットが著しく減少し、全面溶解となる(e), (f)。

エッチング開始直後の電位変化をFig. 5に示す。電位はピークを形成する高電位領域を経て、ピッティングポテンシャルを示すと考えられている定常域¹⁰⁾に入る。浸漬時間0sの場合に電位が水平域にかかる時間約5msは、Fig. 2で結晶粒子の周辺部からの溶解が始まる時間

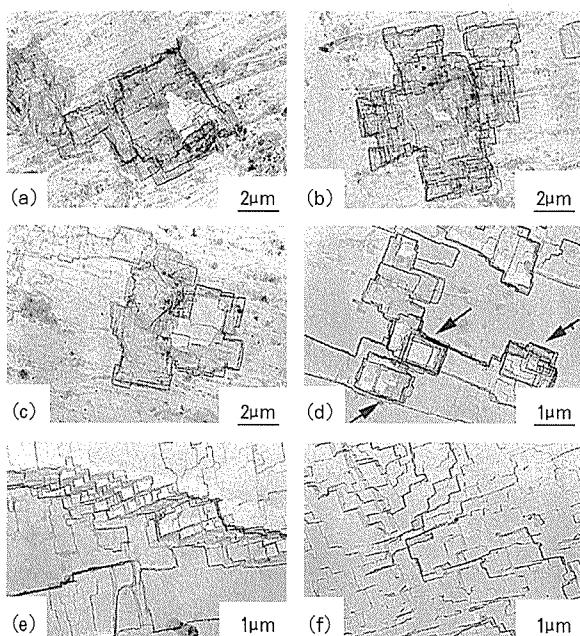


Fig. 3 Transmission electron micrographs of pits after 5s DC etching using immersed specimens in electrolyte for (a)0s, (b)10s, (c)30s, (d)60s, (e)120s and (f)180s.

に対応している。浸漬時間による電位変化の特徴は次のとおりである。

浸漬時間が長くなるにつれ、高電位領域の期間が長くなり、ピークが低下する。定常域の電位は、浸漬時間が長くなるにつれ卑へ移行し、安定する傾向がみられた。すなわち定常域の電位は、浸漬時間0sの約-350mV(vs. SCE)から次第に卑へ変化し、30~60s浸漬では約-790mV(vs. SCE), 120~180s浸漬では約-880mV(vs. SCE)を示した。

これは、ピッティング電位が再不働態化電位に近づいたことを示していると考えられる。すなわち、表面酸化皮膜が電解液中で溶解したこと意味する。

そこで、電解液に種々の時間浸漬した試料の表面酸化

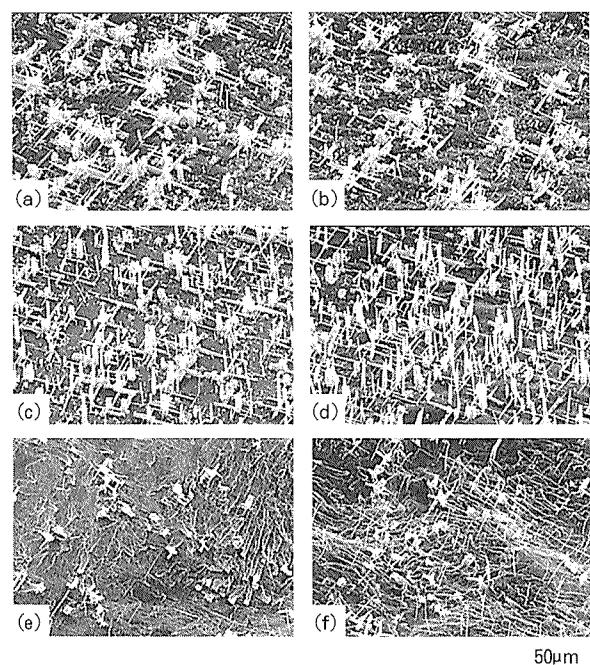


Fig. 4 Scanning electron micrographs of distributions of tunnel pits after 5s DC etching immersed in electrolyte for (a)0s, (b)10s, (c)30s, (d)60s, (e)120s and (f)180s.

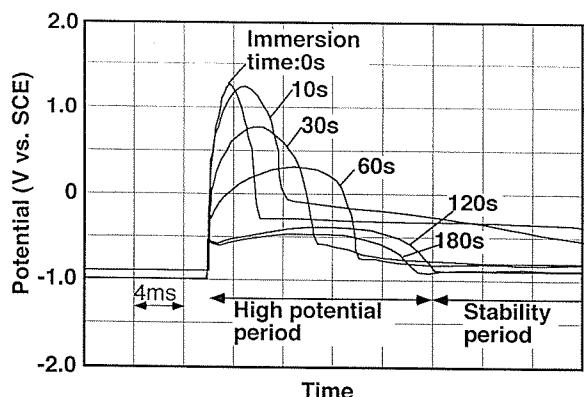


Fig. 5 Changes in electrode potentials during early stage of DC etching.

皮膜の状態を調べた。その TEM 像を Fig. 6 に示す。10s 間までは、未浸漬の試料と比べてほとんど差異が認められなかった (a), (b)。浸漬 30s 後になると、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の周辺部に溶解が認められる (c) ほか、結晶粒が存在しない領域でも、20nm 程度の微細な円形状の溶解が生じた (矢印)。浸漬 60s (d) では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の一部が溶解し (矢印)、浸漬 120s 以降ではほぼ完全に溶解除去されている。Fig. 5 に示した高電位領域が浸漬時間につれ次第に低下するのは、このような表面酸化皮膜の溶解に対応していると考えられる。浸

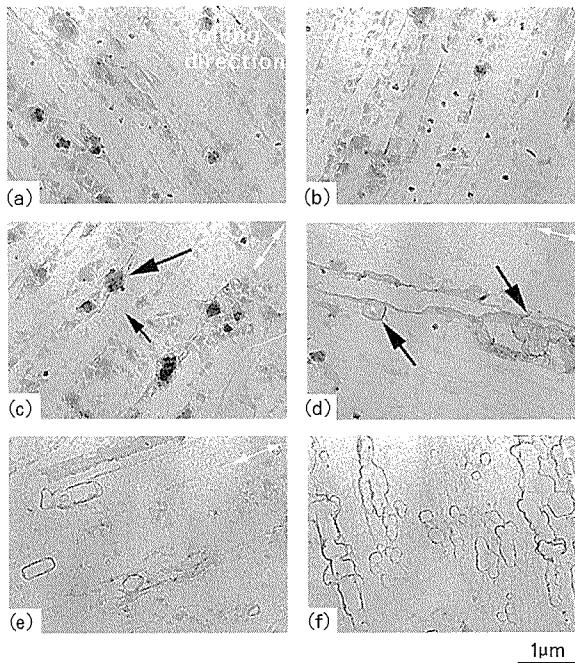


Fig. 6 Transmission electron micrographs of surface dissolutions of aluminum foils immersed in electrolyte for (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s, (d) 60s, (e) 120s and (f) 180s.

漬時間が長くなるほど、圧延方向への溶解が進行していた (e), (f)。

以上のように、試料の電解液への浸漬により、表面酸化皮膜の溶解が生じ、これに伴い、発生するピット形態が変化することが判明した。浸漬時間とピット形態の関係を Fig. 7 に模式的に示す。

圧延方向に沿って $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の存在している表面酸化皮膜は、電解液への浸漬により、結晶粒子の周辺部から溶解し、ピットが発生する。浸漬時間が短い場合、表面皮膜の溶解は結晶粒子の周辺部に限定されるので、結晶粒子が隣接した部分にピットの核形成が集中し、クラスター状ピットが多く形成される。

一方、浸漬時間が長過ぎると、表面酸化皮膜がほとんど溶解し、表面全体が活性となり、エッチング時には表面溶解が進行するため、トンネル状ピットの成長が困難になるものと推定される。したがって、浸漬時間が長い試料ほど、トンネル状ピットの長さは短くなる。

このように表面酸化皮膜の溶解により、エッチングによって発生するピット形態が異なるため、皮膜溶解の制御により、トンネル状に成長するピット分布の均一化を図ることが可能となる。

4. 結 言

焼鈍した電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔を用い、表面酸化皮膜の構造と電解液浸漬時の初期ピットの発生過程を調べた結果、以下の諸点が得られた。

- (1) 自然酸化皮膜には、圧延方向に沿って、結晶性酸化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微細な ($\sim 0.3\mu\text{m}$) 粒子が存在する。
- (2) 直流エッチングでは、酸化物粒子の周辺からアルミニウムの溶解が始まり、約 50ms 後に方位性ピットが形成される。
- (3) 発生するピット形態は、試料の電解液への浸漬時間に関係し、浸漬 30~60s でトンネル状ピットが均一に

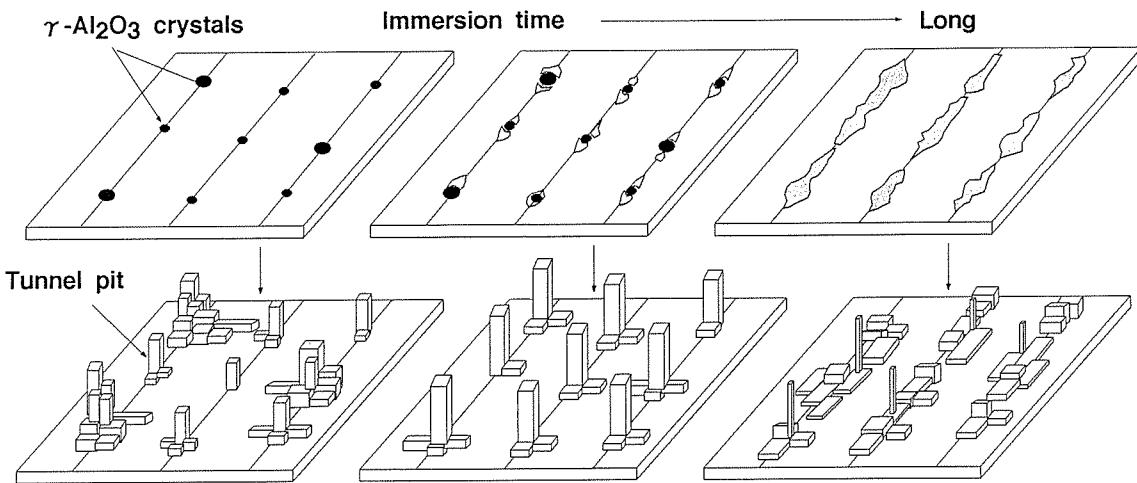


Fig. 7 Schematic diagram for the effect of surface film dissolution on the pit formation on aluminum foil.

発生する。短い場合 ($\leq 10\text{s}$) は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶が隣接した部分にクラスター状ピットが多く形成され、浸漬時間が長くなる ($\geq 120\text{s}$) と、表面酸化皮膜の溶解のため、トンネル状ピットの形成が困難になる。

参考文献

- 1) G. E. Thompson and G. C. Wood : Corros. Sci., 18 (1978), 721.
- 2) K. Arai, T. Suzuki and T. Atsumi : J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 7.
- 3) W. Lin, G. C. Tu, C. F. Lin and Y. M. Peng : Corros. Sci., 38 (1996), 889.
- 4) 永田伊佐也：電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ、日本蓄電器工業株式会社、(1997), 243.
- 5) 松木健三、船越 明、菅沼栄一、伊藤 武、丹野裕司：金属表面技術, 37 (1986), 655.
- 6) K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson and G. C. Wood : Oxid. Met., 36 (1991), 1.
- 7) R. S. Alwitt, H. Uchi and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 13.
- 8) 大澤伸夫、福岡 潔：表面技術, 50 (1999), 643.
- 9) K. Shimizu, R. C. Furneaux, G. E. Thompson, G. C. Wood, A. Gotoh and K. Kobayashi : Oxid. Met., 35 (1991), 427.
- 10) 松木健三、立花和宏、船越 明、菅沼栄一：金属表面技術, 38 (1987), 248.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-615)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 33-37

論 文

電気化学的処理と化学吸着による
アルミニウム表面の超はっ水化

成 田 緑 春 日 司
清 谷 明 弘

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 33-37

Super Water-Repellent Aluminum by Electrolytic
Etching and Chemical Adsorption

Midori Narita, Tsukasa Kasuga and Akihiro Kiyotani

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

電気化学的処理と化学吸着による アルミニウム表面の超はっ水化*

成田 緑** 春日 司**
清谷 明弘***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 33-37

Super Water-Repellent Aluminum by Electrolytic Etching and Chemical Adsorption

Midori Narita, Tsukasa Kasuga and Akihiro Kiyotani

In order to decrease frost on an air conditioner's fins, super water-repellent aluminum is required. Two requirements for the super water-repellent surface are reported, i.e., (1) roughness surface (large surface area) and (2) water-repellent functional group on the surface. Using both electrolytic etching and anodic oxidation made the aluminum rougher. During anodic oxidation, small pits were made in the large pits due to electrolytic etching. During the process of water-repellent treatment, a silane surfactant was used. The surfactant was attached to the aluminum by the Al—O—Si unit. For water-repellency, a fluoroalkyl group is better than an alkyl group. Fluoroalkylsilane, whose fluoroalkyl group is longer than C=6, show super water-repellency, because many CF₂ functional groups appear on the surface.

1. 緒 言

エアコンでは、暖房運転時に、外気温が低いとき、室外機の熱交換器に霜が生じる「着霜」という問題がある。着霜が生じると、フィン間を通過する風量が低下し、いずれ熱交換ができなくなるため霜を落とす除霜工程が必要となる。このような着霜に起因する暖房効率の低下を軽減するため、水分が付着しにくい超はっ水処理技術が検討されている。¹⁾

超はっ水表面とは、水接触角がおよそ150度を超えるもので、その表面を形成するには、次の2つの条件が必要であることがすでに報告されている。²⁾

- (1) 最表面にはっ水性を示す物質を存在させること。
- (2) 表面に適切な凹凸構造を有すること。

微細な凹凸を有する固体表面の接触角θγと平坦な固体表面の接触角θの間には、以下の(1)式が成り立つ

ことが知られている。³⁾

$$\cos \theta_r = \gamma \cos \theta \quad \dots \dots (1)$$

γは粗度因子と呼ばれ、単位面積あたりの固体表面の微細な凹凸にそって実測した実表面積と、凹凸をならして測定した平滑な表面積との比である。したがって、平滑な表面で接触角が90度を超える条件では、粗度因子の大きい、すなわち、実表面積の大きい処理を施すことにより、接触角がより高くなるといえる。

アルミニウム表面を粗面化処理し、超はっ水処理表面を得ることについては、硫酸陽極酸化処理⁴⁾や水和酸化処理⁵⁾などの報告があるが、それぞれの処理に数10minから数hかかるため、実用化は困難である。

そこで本研究では、アルミニウムの表面処理として行われている、電解エッティング、陽極酸化処理、化学エッティングなどを粗面化処理方法として用いて、実表面積の大きな表面を短時間で作製し、その粗面化効果を阻害しないよう、ごく表面にはっ水処理剤を化学吸着することにより、超はっ水性表面を得ることを目的とした。

* 軽金属学会第97回秋期大会（平成11年11月）にて一部発表、軽金属、50（2000）、594に主要部掲載

** 研究開発センター 第三部

*** 研究開発センター 第四部

2. 実験方法

2.1 粗面化処理方法

アルミニウム素材は0.108mm厚さのJIS-A1200合金を用いた。Table 1に示す粗面化処理方法を単独、もしくは組み合わせて行った。

2.2 はっ水処理方法

はっ水処理は、Table 2に示すはっ水処理剤を濃度1mass%でシクロヘキサンに溶解し、その溶液中へ試験片を浸せきすることによって行った⁶⁾。浸せき時間は17hとし、温度は室温とした。浸せき後取り出した試験片は、シクロヘキサンで洗浄し、常温で乾燥させた。

2.3 はっ水性評価法

Fig. 1, Fig. 2に示すように、試験片の表面に水滴を10μl滴下し、その接触角及び転落角を測定した。また、水接触角θと転落角αを用いて、(2)式⁷⁾より、表面自由エネルギーEを算出した。ただし、mは水滴の質量、gは重力加速度、ρは液体の密度を示す。

$$E = \left\{ \frac{[9m^2(2-3\cos\theta + \cos^3\theta)/\pi^2]^{1/3} \times \sin\alpha \cdot g \cdot \rho^{1/3}}{6\sin\theta} \right\} \quad \dots \dots (2)$$

2.4 表面分析法

2.4.1 赤外分析

FT-IR 1725X (Perkin Elmer社製) を用い、反射法(入射角60度、積算回数200回)によりはっ水性処理面の赤外分光分析を行った。

2.4.2 SEMによる表面・断面観察

S-800型FE-SEM(電解放射型走査電子顕微鏡、日立製作所製)を用い、加速電圧20kVで二次電子線像に

より表面観察した。

断面観察には、試験片を樹脂で固定し、垂直に切削した後、研磨したものを用いた。

3. 結 果

3.1 粗面化処理方法の検討

それぞれの粗面化処理及びそれらを組み合わせた処理後の表面形態をFig. 3に示す。表面には、φ0.03~10μm程度のピット(細孔)が存在していた。交流電解エッティング後に陽極酸化処理を行うと、交流電解エッティングにより生成したピット中に陽極酸化による細かいピットが生成していることが確認できた。

粗面化処理を行った試料に、はっ水処理剤としてパーカルオロオクチルエチルトリエトキシシラン(F3)を用いてはっ水処理を行い、接触角及び転落角を測定した結果をFig. 4に示す。交流電解エッティング後リン酸陽極酸化処理を行った条件が最も低い転落角を示した。この試料に水滴を滴下した状態をFig. 5に示す。水滴がほぼ球状になっており、このときの接触角は、164度であった。Fig. 6に接触角と転落角より求めた表面自由エネルギーを示す。表面自由エネルギーは10mJ/m²以下と低い値を示した。

3.2 はっ水処理剤の検討

粗面化処理として、交流電解エッティングと交流電解エッティング後リン酸陽極酸化処理を行い、各種はっ水処理剤ではっ水化させたときの接触角、転落角をFig. 7, Fig. 8に示す。はっ水処理剤のはっ水基がメチル基の条件(P, A1, A2)では、主鎖の炭素数にかかわらず、接触角が140度程度で水滴の転落がみられなかった。また、はっ

Table 1 Treatment for rough surface.

Symbol	Treatment	Solution	Concentration (mass%)	Temperature (°C)	Current/Volt	Time (s)
AC	Electrical etching	Nitric acid	1.5	50	40A/dm ²	10
PAA	Anodic oxidation	Phosphoric acid	4	40	80V	20
SAA	Anodic oxidation	Sulfuric acid	4	40	20V	20
CAc	Chemical etching (Acid)	Nitric acid	30	80	-	180

Table 2 Silane and fluorosilane.

Symbol	Structural formula	Functional group
P	(CH ₃) ₃ SiO[Si(CH ₂) ₂ O] _n Si(CH ₃) ₃	CH ₃
A1	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	CH ₃
A2	C ₈ H ₁₇ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	CH ₃
F1	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	CH ₃
F2	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃	CF ₂ , CF ₃
F3	C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃	CF ₂ , CF ₃

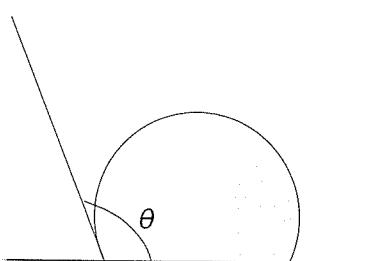


Fig. 1 Contact angle of water on the sample.

水基がフルオロアルキル基で、その炭素数が1のF1では、接触角が140度程度で水滴の転落がみられなかったが、フルオロアルキル基の炭素数がC=6, C=8のF2, F3では、接触角が160度程度で、10度程度以下の低い転落角を示した。

4. 考 察

4.1 粗面化処理の影響

交流電解エッティング後陽極酸化処理を施すと、交流電解エッティングのみや陽極酸化処理のみと比較して、はっ水処理後の接触角が高くなっている。これは、交流電解エッティングによるピットは陽極酸化処理によるピットよりも5~20倍程度のピット径を持っており、交流電解エッティングによるピット内に陽極酸化処理によるピットが生成し、さらに表面積が増加したためと考えられる。

それぞれの粗面化処理後の断面形状から、ボックスカウンティング法⁸⁾により算出したフラクタル次数をTable 3に示す。フラクタル次数は、交流電解エッティング後リン酸陽極酸化処理を行ったものがもっとも高い値を示し、ついで交流電解エッティング後硫酸陽極酸化処理、交流電解エッティングの順であった。フラクタル次数と表

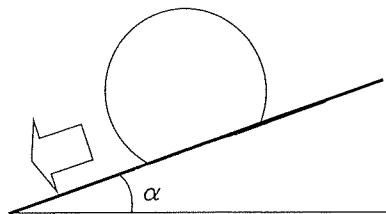


Fig. 2 Sliding angle of water on the sample.

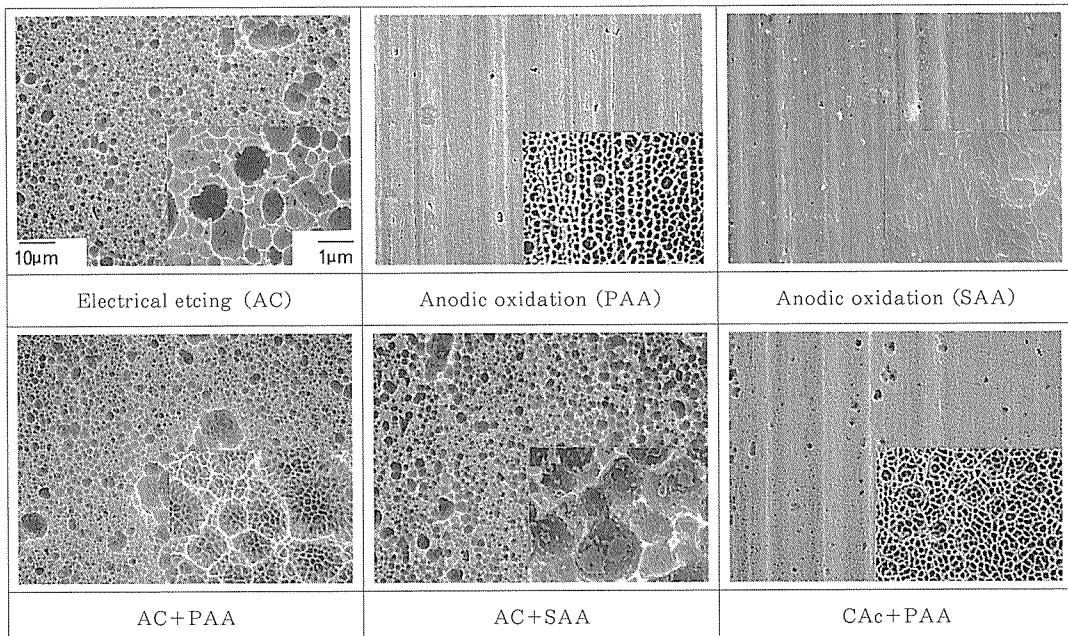


Fig. 3 SEM photograph of after etching surface.

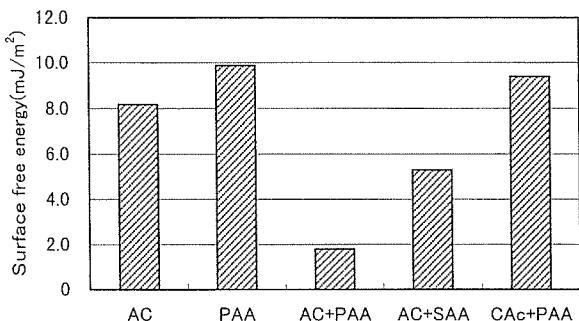


Fig. 6 Surface free energy of after water-repellent treatment.

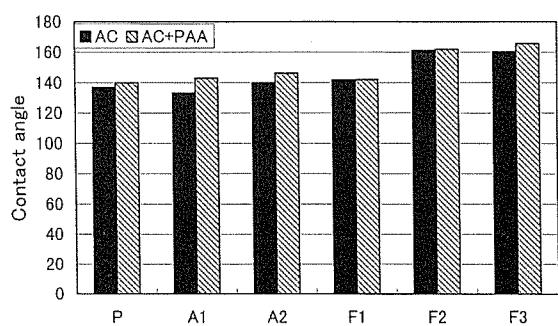


Fig. 7 Contact angle after treatment on AC and AC+PAA.
P is $(CH_3)_3SiO[Si(CH_2)_2O]_nSi(CH_3)_3$,
A1 is $CH_3Si(OCH_3)_3$, A2 is $C_8H_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$,
F1 is $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$,
F2 is $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$,
F3 is $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$

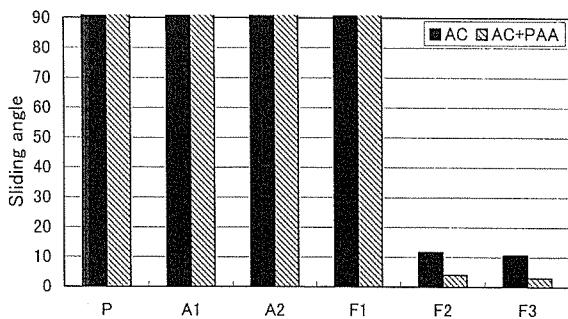


Fig. 8 Sliding angle after treatment on AC and AC+PAA.
P is $(CH_3)_3SiO[Si(CH_2)_2O]_nSi(CH_3)_3$,
A1 is $CH_3Si(OCH_3)_3$, A2 is $C_8H_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$,
F1 is $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$,
F2 is $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$,
F3 is $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$

4.2 はっ水処理剤付着形態

Fig. 10 に交流電解エッチング後リン酸陽極酸化処理を行った (AC+PAA) 表面と、その後に F3 によるはっ水性処理を行った表面の赤外吸収スペクトルを示す。はっ水処理前には、リン酸に起因する 950cm^{-1} 付近のブロードなピークが観察されるのみである。はっ水処理後には、 $1150\sim1200\text{cm}^{-1}$ 付近に、C-F 結合に起因する二本の吸収と、 1100cm^{-1} 付近に Al-O-Si 結合に起因する小さ

Table 3 Fractal value.

Symbol	Fractal value	Contact angle	Sliding angle	Surface free energy (mJ/m^2)
AC	2.32	163	12	8.2
PAA	2.21	158	18.5	9.9
SAA	2.12	136	—*	—
AC+PAA	2.41	164	3	1.8
AC+SAA	2.35	163	8	5.3
CAc+PAA	2.13	160	16	9.4

* No Slide

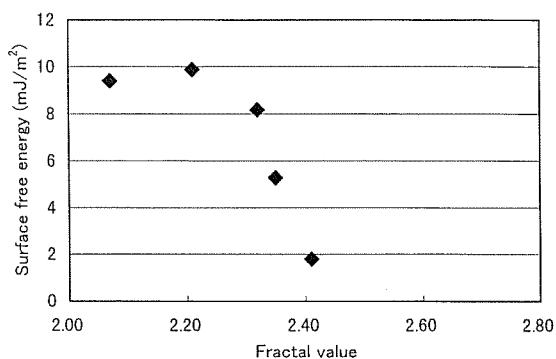


Fig. 9 The relation between fractal value and surface free energy.

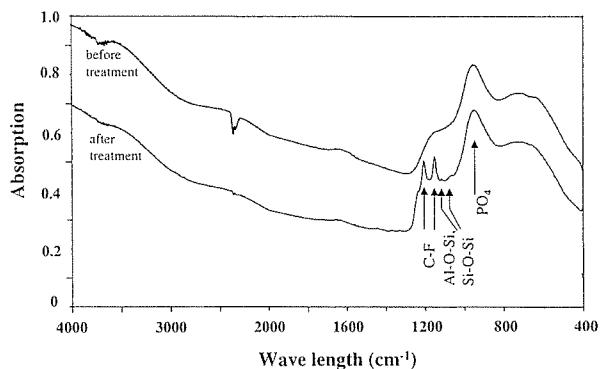


Fig. 10 Absorption spectrum of repellent surface before and after water-repellent treatment. (AC+PAA, F3)

な吸収が観察され、Fig. 11 に示すように、はっ水処理剤は、アルミニウム表面と、Al-O-Si 結合を形成し、そして、はっ水基である、フルオロアルキル基が外側に配向したため、はっ水性を示しているといえる。

4.3 はっ水処理剤種類

はっ水処理剤として用いるフルオロアルキルシランにおいて、フルオロアルキル基の炭素数により、はっ水性に差が出ている。

メチル基やフルオロアルキル基の臨界表面張力を Table 4 に示す。アルキル基の炭素数が長い場合、アルキル基は外側に向かって配向しているだけでなく、一部

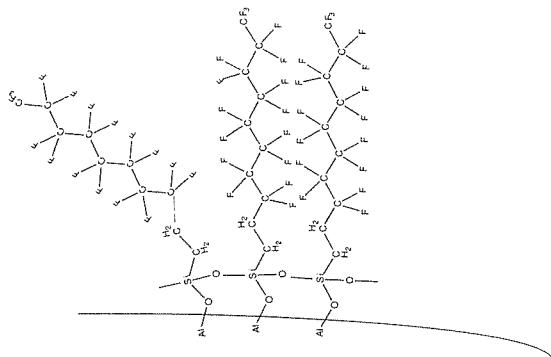


Fig. 11 Model of fluorosilane on the aluminum surface.

Table 4 Critical surface tension.

Functional Group	$-CF_3$	$-CF_2$	$-CF_2-CH_2$	$-CH_3$	$-CH_2$
Critical Surface tension (mN/m)	6	18	25	24	31

は途中で屈曲し、 CH_2 基が多数表面に出たため、表面エネルギーが高くなったものと考えられる。フルオロアルキル基の場合には、炭素数が1の条件では、表面に CH_2 基も出ているが、炭素数が長くなるにつれ、表面に配向している CF_2 基が増加し、表面エネルギーが低下するものと考えられる。

5. 結 言

アルミニウム素材表面を粗面化処理し、撥水処理剤をごく薄く化学吸着させることにより超はっ水性表面を得ることができた。

粗面化処理方法として、交流電解エッティングとリン酸陽極酸化処理、もしくは硫酸陽極酸化処理の併用が効果的であった。直径が $0.3\sim10\mu m$ のポアが混在した粗面になり、また、交流電解エッティングのポア内に陽極酸化処理のポアが生成し、実表面積が増加したためと考えられた。この粗面化処理方法では、数min程度の処理で実表面積の大きい粗面を得ることができた。

はっ水処理剤として、主鎖中はっ水基数が6以上のフルオロアルキルシランを用いた条件が良好であった。はっ水基数が長い条件では、フルオロアルキルシランの主鎖が屈曲して表面に配向している CF_2 基が多くなり、表面自由エネルギーが低下するためと考えられた。

参 考 文 献

- 1) 津田善之, 岩本明子 : National Technical Report, 38 (1992), 108.
- 2) 恩田智彦, 四分一敬, 佐藤直紀, 辻井 薫 : 応用物理, 64 (1996), 788.
- 3) R. W. Wenzel : Ind. Eng. Chem., 28 (1936), 988.
- 4) 恩田智彦 : 電学論 A, 116 (1996), 1041.
- 5) 室井克美 : アルミニウム研究会誌, 6 (1999), 18.
- 6) 高田祐助 : 表面技術, 47 (1996), 580.
- 7) 村瀬平八 : 日本機械学会誌, 102 (1999), 20.
- 8) 村岡雍一郎 : 高分子, 48 (1999), 74.
- 9) R. D. Hazlett : J. Colloid. Interface. Sci., 137 (1990), 527.

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 38-44

論 文

空調用熱交換器のフィンピッチ乱れに及ぼす
フィン材特性の影響

城戸 孝聰 佐藤 好生
竹島 義雄

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 38-44

The Effect of Sheet Characteristics on
Disarrangement of Aluminum Fins in
the Heat Exchanger of Room Air Conditioner

Taka-aki Kido, Yoshio Sato and Yoshio Takeshima

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

空調用熱交換器のフィンピッチ乱れに及ぼす フィン材特性の影響*

城戸 孝聰** 佐藤 好生**
竹島 義雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 38-44

The Effect of Sheet Characteristics on Disarrangement of Aluminum Fins in the Heat Exchanger of Room Air Conditioner

Taka-aki Kido, Yoshio Sato and Yoshio Takeshima

To cope with the disarrangement of aluminum fins (called "avec") which occasionally occurs during the expansion process of copper tubes in the heat exchanger of room air conditioners, the effects of the mechanical properties, the thickness and the surface treatments of the aluminum fin stock on avec were investigated. The results are summarized as follows. (1) The compressive load on the fins at the unexpanded part of the heat exchanger, due to shrinking of the copper tube by the expansion, has a great influence on avec. When the compressive load on the fins is within the range for the fin shape, avec occurs. (2) The friction coefficient of the fin surface treatment significantly affects the compressive load on the fins. By using a surface treatment having a very low friction coefficient, the compressive load can be sufficiently reduced to prevent avec. (3) The effect of the mechanical properties on avec has not been determined. The fin thickness has a small influence on avec. By using thicker fins, the occurrence of avec could be slightly reduced.

1. 緒 言

空調用熱交換器の製造時に発生する不良の一つに、銅管とアルミニウムフィンを機械的に固定する拡管工程でのアルミニウムフィンのフィンピッチが乱れる“アベック現象”がある。アベック現象が発生した熱交換器の外観を Fig. 1(a) に示す。アベック現象は熱交換器の外観を損なうだけでなく、通風抵抗を増加させ、熱交換器性能の低下にもつながるため大きな問題となる。このアベック現象は、発生形態別に二種類に分けることができる。第一に Fig. 1(b) に示すようなカラーと銅管の間に別のカラーがはまり込む形態で、フレアの量が少ないために発生するものである。第二に Fig. 1(c) に示すよ

うなカラーと銅管の間に別のカラーがはまり込まずに発生する形態がある。後者のアベック現象の発生を支配する要因は、アルミニウムフィン材特性、フィン成形条件、拡管条件など多岐にわたると考えられる。本研究では、エアコンメーカーで発生頻度の高い、後者のアベック現象を対象とし、フィン材の機械的性質、板厚、及び表面処理がアベック現象の発生に及ぼす影響を調査し、アベック現象の発生メカニズムについて考察した結果を報告する。又、アベック現象の発生状況を定量的に評価し、アベック現象の発生状況とフィン材の表面処理面の摩擦係数との関係を調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 供試材の板厚及び機械的性質

試験には、実用に供されている 9 種類の表面処理アル

* 軽金属学会第90回春季大会（平成8年5月）にて一部発表、
軽金属, 50 (2000), 54 に掲載を一部加筆

** 研究開発センター 第三部

*** 研究開発センター 第一部

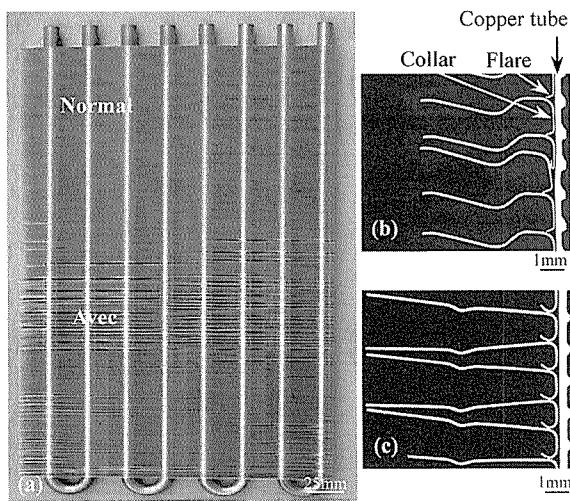


Fig. 1 Appearance and cross section of heat exchanger.

ミニウムフィン材を用いた¹⁾。供試材の板厚及び機械的性質をTable 1に示す。同一板厚、表面処理で元板強度のみを変化させた供試材①～③で機械的性質の影響を、同一強度、表面処理で板厚のみを変化させた供試材②と④で板厚の影響を、同一の元板に表面処理のみを塗り分けた供試材④～⑨で表面処理の影響を、それぞれ調査するべく選定した。

2.1.2 供試材の摩擦係数

供試材の摩擦係数をTable 2に示す。供試材の摩擦係数は、バウデン・レーベン式摩擦試験及びスリップテスタ摩擦試験により測定した。バウデン・レーベン式摩擦試験機の模式図をFig. 2(a)に、スリップテスタ摩擦試験機の模式図をFig. 2(b)に示す。バウデン・レーベン式摩擦試験では、表面処理フィン材と鋼球を、スリップテスタ摩擦試験では、表面処理フィン材とフィンカラーのフレア部を摺動させることにより摩擦係数を測定して

Table 1 Thickness and mechanical properties of test fin stocks.

Fin stocks	Thickness (mm)	Tensile stress (MPa)	Yield stress (MPa)	Elongation (%)
①	0.10	133	123	18
②	"	145	140	13
③	"	151	148	8
④～⑨	0.11	146	141	12

Table 2 Friction coefficient of test fin stocks.

Test	Lubrication	①～④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
Bowden Leben	Oil	0.13	0.14	0.20	0.12	0.07	0.13
	Without oil	0.32	0.23	0.59	0.50	0.09	0.15
Slipstester	Oil	0.39	0.30	0.49	0.43	0.13	0.19
	Dry	0.46	0.36	0.61	0.58	0.20	0.28

いる。鋼球及びフィンカラーの摺動方向は表面処理フィン材の圧延方向とし、摺動回数は、バウデン・レーベン式摩擦試験、スリップテスタ摩擦試験共に1回とした。バウデン・レーベン式摩擦試験及びスリップテスタ摩擦試験の試験条件をTable 3にそれぞれ示す。バウデン・レーベン式摩擦試験の潤滑条件は、潤滑油を実際の成形に合わせて約5g/m²塗布した条件(以後、塗油とする)及び潤滑油を塗布しない条件(以後、無塗油とする)の2条件とした。スリップテスタ摩擦試験の潤滑条件もバウデン・レーベン式摩擦試験と同様に塗油及び無塗油の2条件としたが、フィンカラーにはフィン成形時の加工油残分が乾燥状態で残っているものと考えられるため、スリップテスタ摩擦試験の無塗油の条件の表記は、乾燥とした。荷重はバウデン・レーベン式摩擦試験及びスリップテスタ摩擦試験共に1.96Nとした。

2.2 フィン成形条件

フィンの成形条件をTable 4に示す。フィンは日高精機製ドローレス金型による1列8段リブ付きフラットフィンとし、カラー高度は1.6mmとした。ドローレス金型の成形工程の概略図をFig. 3に示す。供試フィンの外観をFig. 4(a)に、カラーの断面形状をFig. 4(b)に示す。フィンの加工油には揮発性の潤滑油を用いた。

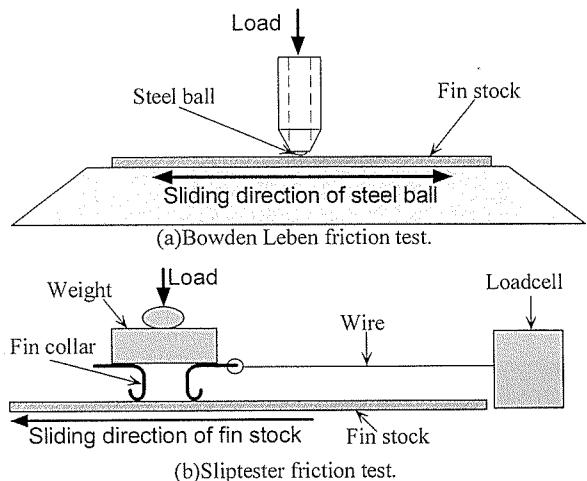


Fig. 2 Schematic illustrations of friction test.

Table 3 Friction test conditions.

	Bowden Leben	Slipstester
Steel ball diameter	4.76mm (3/16")	—
Load	1.96N	—
Sliding speed	240mm/min	1000mm/min
Sliding travel	10mm	100mm
Temperature	300K	—
Humidity	45%	—
Lubrication	Volatile oil Without oil	Volatile oil Dry

2.3 拡管試験

拡管試験は、アベック現象の発生状況を調査することを目的とした実機拡管試験と拡管時に発生する荷重を測定することを目的としたラボ拡管試験の2種類の試験を実施した。実機拡管試験装置の外観をFig.5(a)に、

Table 4 Fin forming conditions.

Die	Drawless type fin die
Lubricant (Viscosity)	Volatile oil ($2\text{mm}^2/\text{s}$, 313K)
Press stroke speed	250spm
Fin type	1 row 8 collars rib flat type
Collar height	1.6mm

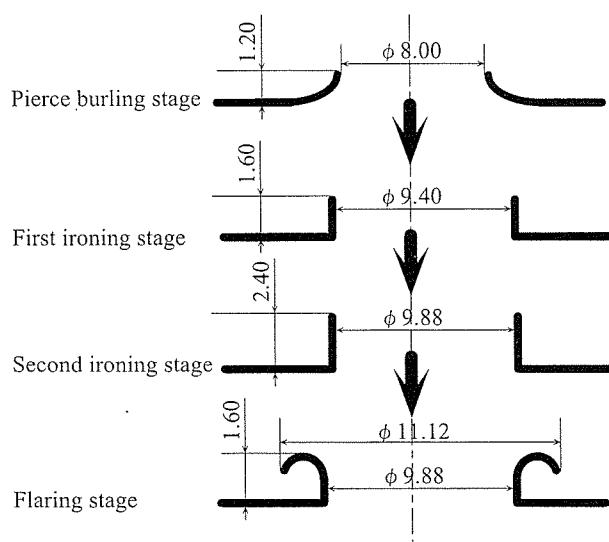


Fig. 3 Schematic illustrations of forming process of drawless die.

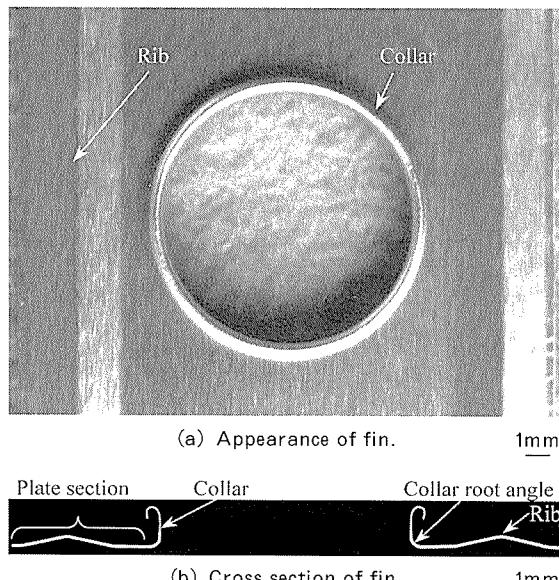
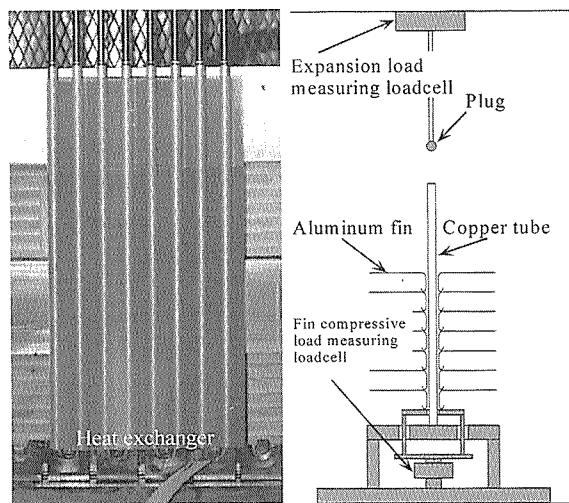


Fig. 4 Appearance and cross section of fin.

ラボ拡管試験装置の模式図をFig.5(b)に、実機拡管試験条件及びラボ拡管試験条件をTable 5にそれぞれ示す。実機拡管試験、ラボ拡管試験共に2台ずつ拡管を実施した。実機拡管試験では、積層したフィンの枚数は235枚とし、 $\phi 9.14\text{mm}$ の先端が半球状の拡管プラグを使用し、プラグの移動速度は 50mm/s にて拡管した。又、拡管時の銅管内面の潤滑には、揮発油を使用した。ラボ拡管試験では、実機拡管試験に供したものと同じフィンを1段ずつに切断した後に、100枚積層し、プラグの移動速度は 0.8mm/s にて拡管した。試験装置は、(株)島津製作所製の引張試験機に搭載されており、引張試験機の 5000N のロードセルによって、銅管とアルミニウムフィンを拡管するときにプラグにかかる荷重（以後、拡管荷重とする）を、ラボ拡管試験装置の 200N のロードセルによって、最下層のフィンにかかる荷重（以後、フィン圧縮荷重とする）を測定することができる。

2.4 アベック現象の定量評価方法

本試験では、アベック現象の程度の優劣を明確にするとともに、アベック現象の発生とフィン材の表面処理の



(a) Actual expansion test machine. (b) Laboratory expansion test machine.

Fig. 5 Appearance and schematic illustrations of expansion test.

Table 5 Expansion test conditions.

	Actual expansion test	Laboratory expansion test
Copper tube	Out diameter $\phi 9.52\text{mm}$ inner grooved tube	
Plug diameter		$\phi 9.14\text{mm}$
Expansion ratio		4.6%
Lubricant (Viscosity)	Volatile oil ($2\text{mm}^2/\text{s}$, 313K)	
Numbers of fin	235	100
Travelling speed	50mm/s	0.8mm/s

関係を調査するため、アベック現象の発生状況を定量的に評価した。一般的に、熱交換器の全面、あるいは、拡管開始部付近にアベック現象が発生する場合、アベック現象が頻発していることが多い。一方、拡管終了部付近にアベック現象が発生する場合、アベック現象の発生頻度は少ない場合が多い。本研究では、上記理由からアベック現象がより拡管開始部に近い位置で発生した場合を耐アベック性が低いとし、以下に示す評価方法を使用した。

- (1) 热交換器の縦を5等分、横を銅管本数分に分割する（本研究では、縦5、横4の20等分とした）。
- (2) 热交換器の縦を5等分した枠に、拡管開始部方向からそれぞれ5、4、3、2及び1の点をつける。
- (3) 热交換器の横を4等分したブロック単位で、拡管開始部から見て、最初にアベック現象が発生した部分の点数を合計する。
- (4) その合計点数の大きい方がアベック現象の程度は、激しいことになる。一方、アベック現象が発生していない場合は、0点となる。

アベック現象の定量評価結果の例をFig. 6に示す。Fig. 6の熱交換器は、①～③のブロックがそれぞれ2点、

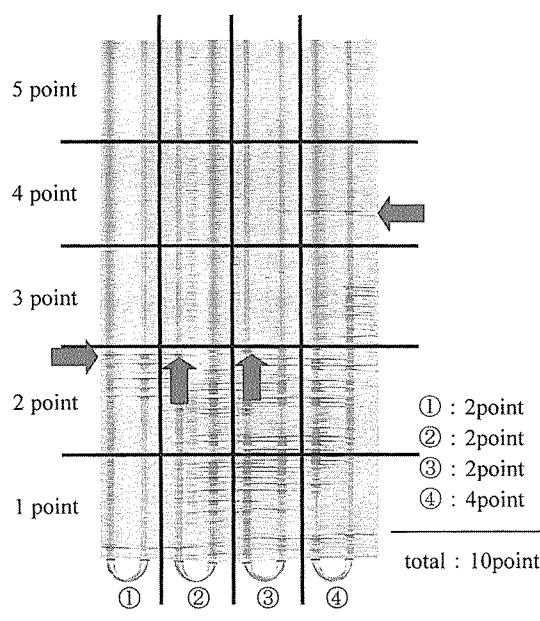


Fig. 6 Numerical evaluation of avec.

④のブロックが4点となり合計10点である。

3. 結 果

3.1 実機拡管試験結果

実機拡管試験後の熱交換器の外観をFig. 7に示す。又、アベック現象の定量評価結果をTable 6に示す。まず、同じ表面処理の供試材①～④を比較すると、供試材①～③は板厚が同じで機械的性質の差があるが、アベック現象の発生状況は非常によく似ており、いずれも拡管開始部付近で発生していた。又、供試材②と④は機械的性質がほぼ等しく板厚は供試材④の方が厚い。この場合、供試材②は拡管開始部付近で、供試材④は拡管中央部から終了部にかけてアベック現象が発生しており、板厚によるアベック現象の発生状況の違いが認められた。次に、同一のアルミニウム材料に異なる表面処理を施した供試材④～⑨では、供試材④～⑦は拡管開始部あるいは中央部からアベック現象が発生したが、供試材⑧は発生せず、又供試材⑨は拡管終了部のみの発生であり、供試材④～⑦と供試材⑧、⑨の差は非常に明確であった。

3.2 実機拡管試験結果と摩擦係数の関係

バウデン・レーベン摩擦係数とアベック現象の定量評価結果の関係をFig. 8(a)に、スリップテスタ摩擦係数とアベック現象の定量評価結果の関係をFig. 8(b)に示す。バウデン・レーベンの無塗油の摩擦係数とアベック現象の定量評価結果は、良い対応を示しており、バウデン・レーベン摩擦係数の小さい方が評価点が低く、ア

Table 6 Numerical evaluation of avec.

Test fin stocks	Numerical evaluation of avec
①	20
②	20
③	16
④	12
⑤	8
⑥	18
⑦	20
⑧	0
⑨	2

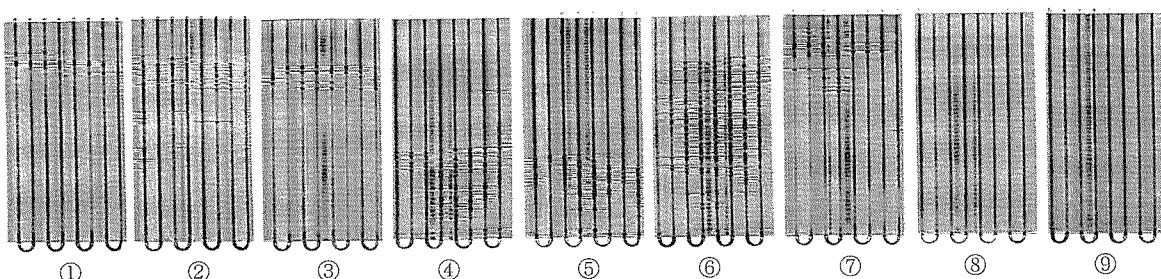


Fig. 7 Appearance of heat exchanger after actual expansion test.

アベック現象が発生し難いことを示している。塗油の場合、バウデン・レーベン摩擦係数とアベック現象の定量評価結果の関係については、バウデン・レーベン摩擦係数が全て0.07~0.20の小さな範囲に入り、表面処理の差が現れなくなったため、傾向が把握できなかった。スリップテスター摩擦係数とアベック現象の定量評価結果は、塗油及び乾燥の潤滑状態にかかわらず、良い対応を示していた。よって、アベック現象の発生状況に対し、フィン材の摩擦係数が関係していることが判明した。

3.3 ラボ拡管試験結果

ラボ拡管試験後の熱交換器の外観をFig. 9に、アベック現象が発生した場合のラボ拡管試験の荷重チャートをFig. 10(a)に、発生しなかった場合の荷重チャートをFig. 10(b)にそれぞれ示す。拡管荷重の小刻みな変動はフィン1枚ずつに対応している。拡管荷重については、

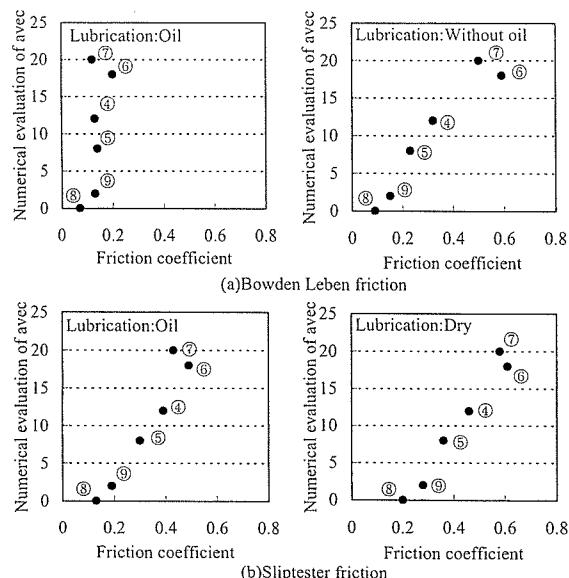


Fig. 8 Relationship between friction coefficient and numerical evaluation of avec.

アベック現象の有無にかかわらずほぼ同等であった。フィン圧縮荷重については、アベック現象の無かった方が小さかった。Table 7に各供試材における100枚のフィンのうち90枚まで拡管が進んだ時の拡管荷重及びフィン

Table 7 Expansion loads and fin compressive loads of the laboratory expansion test.

Test fin stocks	Expansion load at No.90 fin(N)	Fin compressive load at No.90 fin(N)	Fin compressive load at avec (N)
①	230~250	40	36
②	240~270	44	36
③	250~280	46	37
④	250~280	44	40
⑤	240~270	44	39
⑥	240~270	45	37
⑦	250~280	44	36
⑧	250~280	34	—
⑨	240~260	33	—

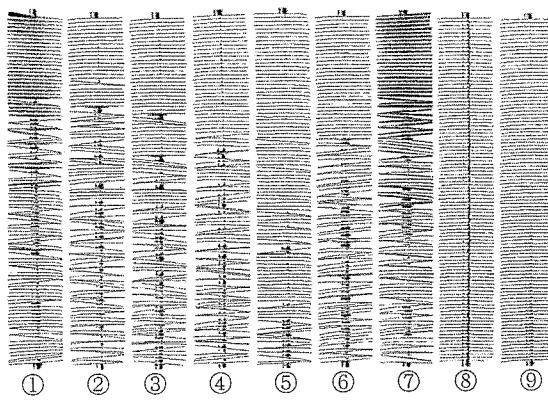


Fig. 9 Appearance of heat exchanger after laboratory expansion test.

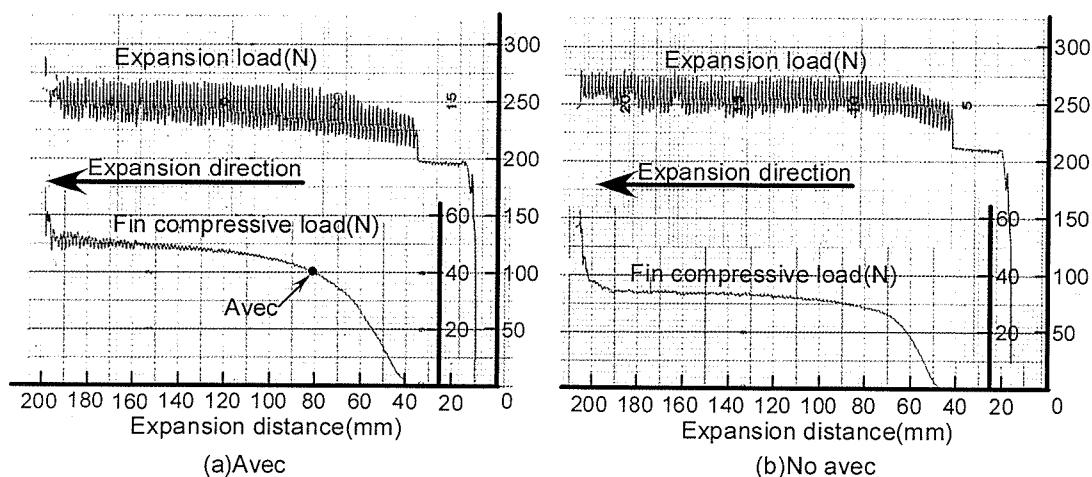


Fig. 10 Load chart of laboratory expansion test.

圧縮荷重の値、アベック現象が発生した時のフィン圧縮荷重を示す。ラボ拡管試験のアベック現象の発生状況は、実機拡管試験のそれと良い対応を示しており、供試材①～③には拡管開始部付近からアベック現象が発生し、供試材⑧及び⑨にはアベック現象が発生していなかった。供試材①～③の拡管荷重は材料強度の高い方が大きく、フィン材の機械的性質を多少反映しているようであるが、実機拡管試験におけるアベック現象の有無とは対応していない。一方、フィン圧縮荷重は実機拡管試験においてアベック現象の発生しなかった供試材⑧は34N、供試材⑨は33Nであり、他の供試材に比較して約10N小さく、アベック現象の有無と良い対応を示している。アベック現象発生時の荷重は、いずれの材料においても36N以上であり、アベック現象が発生しなかった供試材⑧及び⑨の90枚目拡管時のフィン圧縮荷重より大きかった。

4. 考 察

4.1 アベック現象の発生メカニズム

アベック現象が発生した熱交換器の断面をFig.11に示す。拡管開始部と拡管終了部にはアベック現象は見られないが、Fig.4に示したように拡管前には約90度で

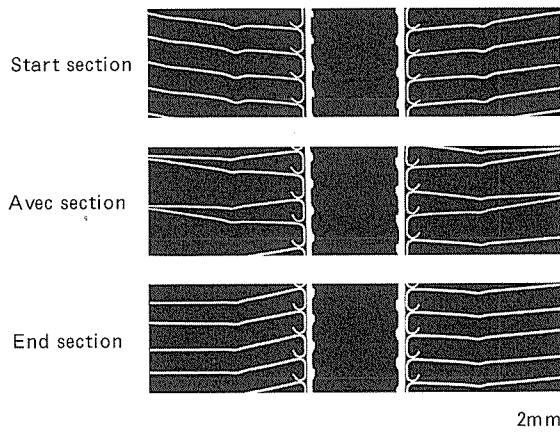


Fig. 11 Cross section of heat exchanger occurred avec.

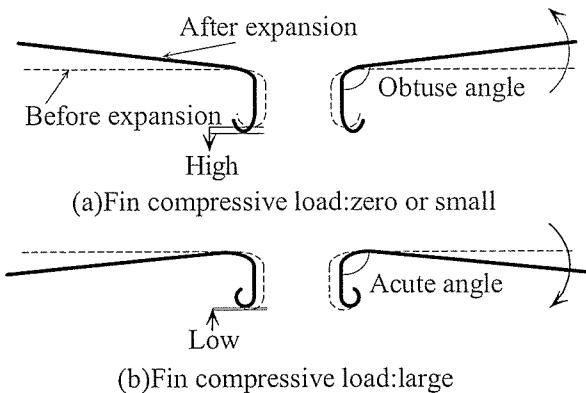


Fig. 12 Deformation behavior of thin sheet with collar at expansion.

あるカラー側壁部とプレート部からなるカラー根元角度が拡管開始部では鈍角に広がっているのに対して、拡管終了部では逆に鋭角化しており、アベック現象の発生部では両者が混在している。フィンのようなカラー付き穴あき薄板の穴拡げの場合、Fig. 12(a)に示すようにカラー根元角度は、穴拡げ前が約90度であれば、穴拡げした時にはカラー根元角度が広がる方向の面外変形を生じて鈍角化し、又、フレア部は、カラーハイトが高くなる方向に変形するのが観察された。一方、アベック現象が発生した熱交換器では、フィンのカラー根元角度が鋭角化する方向にも変形したことについては、ラボ拡管試験により測定した、アベック現象の有無と良い対応を示しているフィン圧縮荷重が関係していると考えられた。以下に拡管時にフィン圧縮荷重が発生する理由を示す。拡管後の熱交換器のカラーハイトの変化をFig.13に示す。拡管開始から60枚目のフィンまでは、上述の様にカラー付き穴あき薄板の穴拡げの性質により拡管前の1.60mmに対してカラーハイトが増加しているが、その後は徐々にカラーハイトが減少し、拡管終了部では約1.40mmであり、アベック現象の有無にかかわらず同じ傾向であった。カラーハイトが減少する理由は、銅管の管軸方向の長さ全長は拡管により縮む一方で、拡管開始部ではカラーハイトが増加するので、拡管後半部では減少せざるを得ないためであり、このことにより拡管時にフィン圧縮荷重が発生すると考えられた。以上のことからアベック現象の発生メカニズムは次のように推定される。すなわち、上記の現象により未拡管部分のフィンは管軸方向の圧縮変形を受け、フィン同士の接触部(リフレアカール部とプレート部の接触部)に圧縮反力が生じる。この圧縮反力は、ラボ拡管試験においてフィン圧縮荷重として測定されたものである。拡管初期は圧縮反力は小さいので、フィンは拡管されたとき、カラー根元角

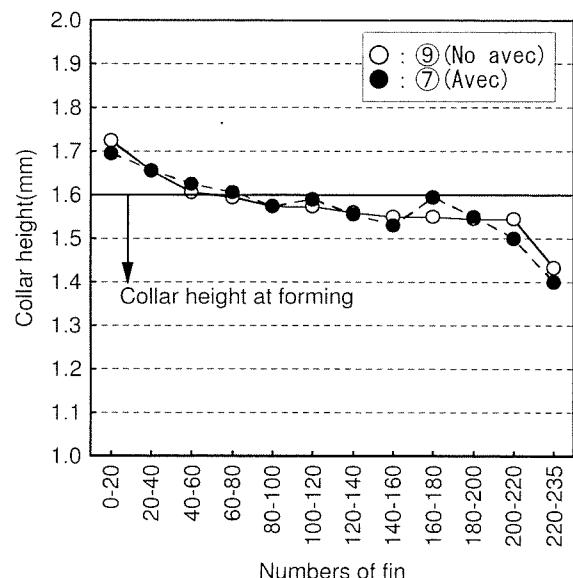


Fig. 13 Variation of collar height of heat exchanger.

度が鈍角化する方向に傾斜するが (Fig. 12 (a) の変形), 拡管が進んで圧縮反力がある範囲にあると, 拡管時に逆方向に変化するフィンが現れ (Fig. 12 (b) の変形) 両者が混在し, アベック現象となる。さらに拡管が進むと, 圧縮反力は大きくなるため, Fig. 12 (b) の変形によりカラー根元角度がすべて鋭角化する方向に傾斜する。よって, アベック現象は, 銅管の縮みに起因して未拡管部分のフィンに生じる圧縮反力が大きくなる範囲にあると, 鈍角化する方向に傾斜するフィン, 及び鋭角化する方向に傾斜するフィンが混在するため発生すると推定された。このことから, 拡管開始部からアベック現象が発生するものは, 当初の仮定通り耐アベック性が低いと判断された。

4.2 アベック現象に及ぼす摩擦係数の影響

未拡管部分のフィンに生じる圧縮反力は, 拡管が進み, 銅管の縮み量が大きくなるにつれて増大した。供試材⑧及び⑨のフィン圧縮荷重が他より小さかったのは, これらの滑り性が他より良好であったためと解釈できる。Fig. 14 に示すように, 積層されたフィンの管軸方向の圧縮はフィン同士の接触部における微小な滑りを伴うので, 滑り性がよいと圧縮反力が軽減され, アベック現象は発生しにくいと考えられた。4.1 項中におけるカラー根元角度が鋭角方向に変化する圧縮反力は, ラボ拡管試験結果から約 35N と考えられ, この値は, それぞれのフィン形状で固有の値を有していると考えられた。

4.3 アベック現象に及ぼす板厚の影響

板厚の厚い方がプレート部の剛性が高く, 鋭角化する方向へ変形し難いため, 板厚によってアベック現象の発生状況に差が生じたと考えられた。

5. 結 言

アベック現象に及ぼすアルミニウムフィン材の特性の影響について, 実機拡管試験及びラボ拡管試験を用いて調査した結果, 以下のことが明らかになった。

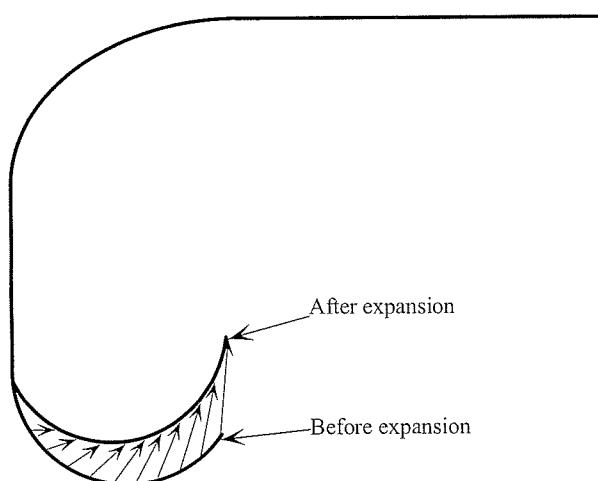


Fig. 14 Deformation behavior of fin at expansion
(Cross section of collar).

(1) アベック現象の発生には, 銅管の縮みに起因して未拡管部分のフィンに生じる圧縮反力が大きく影響しており, 拡管初期は圧縮反力は小さいので, フィンは拡管されたとき, カラー根元角度が鈍角化する方向に傾斜するが, 拡管が進んで圧縮反力がある範囲にあると, 拡管時に逆方向に変化するフィンが現れ, 両者が混在し, アベック現象となる。

(2) フィン材の表面処理は, アベック現象に最も大きな影響を与え, フィン材の滑り性が良いと, 圧縮反力が軽減されるため, アベック現象は発生しにくい。

(3) アベック現象に及ぼすフィン材の機械的性質の影響は認められなかった。又, 板厚の影響は小さかったが, 厚い方がアベック現象が発生しにくくと判断された。

参 考 文 献

- 1) 清谷明弘, 春日司, 佐藤好生, 玉置充宏: 本誌, 35 (1994), 1.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-617)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 45-50

論 文

アルミニウム DI 缶におけるスムーズダイネック成形又は
スピンドローネック成形時のネック成形性

菊田 良成 土田 信
ジェームス E. プリチャード

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 45-50

Necking Formability of Aluminum D&I Cans
during Smooth Die Necking or Spinflow Necking

Yoshinari Kikuta, Shin Tsuchida and James E. Prichard

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 DI 缶におけるスムーズダイネック成形又は スピンドローネック成形時のネック成形性*

菊田 良成** 土田 信***
ジェームス E. プリチャード****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 45-50

Necking Formability of Aluminum D&I Cans during Smooth Die Necking or Spinflow Necking

Yoshinari Kikuta, Shin Tsuchida and James E. Prichard

The material's behavior of aluminum D&I cans made from different types of body sheet has been investigated during the reduction of the neck diameter. In smooth die necking with multiple stages, the smaller neck diameters lead to thicker and softer thickwalls, and earing appears at the trimmed can edge. The earing occurs at 45, 135, 225 and 315 degrees to the rolling direction. The thickwalls at the 90 and 270 degree positions thicken and soften the most. In spinflow necking the thickwall thins and hardens, and earing appears. The earing occurs at various positions around the trimmed can edge in the material from the hot rolling-(intermediate annealing)-cold rolling processes. In spinflow flange reforming, the thickwall and earing variation around the circumference are reduced by the effect of a stop ring incorporated into the reformer.

1. はじめに

飲料用 DI 缶の開口部を細く絞り込んで、蓋径を小さくし、メタルセーブすることは缶をコストダウンするための課題のひとつである。通常使用されている 350ml 又は 500ml サイズのアルミニウム DI 缶では、直徑が 66mm の缶胴を、57mm, 55mm あるいは 53mm の蓋に合わせてネック部を縮径する。

縮径前の缶胴開口部の厚みは 0.150~0.170mm なので、ネック径を縮小するときに、円周方向の圧縮力によって座屈が生じやすい。また、平坦にトリミングされていた缶胴口縁部に、ネック成形によって絞り耳が成長する。ネック成形時のこのような材料の挙動は、その後成形す

るフランジの幅の変動及びフランジ割れなどに影響する。

また、DI 缶胴には A3004 又は A3104 合金を冷間圧延した特硬質板が使用されている。圧延ミルの制約や特別な材料特性を得るために、同一合金でも異なる製造方法によって機械的性質や耳率などの特性が変えられた材料がある^{1)~3)}。これらの材料はネック成形においてもそれぞれ特有の挙動を示すと予想されるが、変形挙動の差違についてはこれまでに全く明らかにされていない。

本報では、これら特性の異なる材料からなる直徑 66mm の缶胴のネック部を 53mm まで縮径するときに起こる開口部の材料変形挙動を明らかにする。縮径の方法を、商業生産で採用されているスムーズダイ方式とスピンドロー方式⁴⁾の 2 種類として、その違いも比較した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は板厚 0.30mm の A3004 合金であり、その化学成分を Table 1 に、製造工程を Table 2 に、そして機械的性質を Table 3 に示す。また、供試材の軟化特性

* 日本塑性加工学会第 48 回塑性加工連合講演会（1997 年 11 月、於山口）、TMS Annual Meeting（1998 年 2 月、於 San Antonio）にて一部発表、塑性と加工、40（1999），1071 に一部掲載

** 研究開発センター 第三部

*** 研究開発センター

**** 元 Reynolds Metals Company, Can Division, Machinery Plant

Table 1 Chemical composition (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
0.27	0.43	0.21	1.05	1.19	bal.

Table 2 Manufacturing processes for can body sheets.

Mark	process
A	Homo - HR ----- CR
B	Homo - HR ----- CAL・IA - CR
C	Homo - HR - CR - CAL・IA - CR
D	Homo - HR ----- CR - BAT・FA

Homo : Homogenizing, HR : Hot rolling, CR : Cold rolling,
IA : Intermediate annealing, FA : Final annealing

Table 3 Mechanical properties of test sheet materials. (t=0.30)

Mark	Direction to RD (deg.)	U.T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	E. (%)	Earing (%)	r- value
A	0	319	290	5	3.3	0.44
	45	320	290	5		1.03
	90	331	300	4		1.35
B	0	320	298	4	2.7	0.40
	45	326	298	5		0.80
	90	336	304	5		1.51
C	0	283	274	2	4.3	0.54
	45	290	267	3		1.01
	90	297	271	4		1.20
D	0	325	298	6	3.1	0.36
	45	329	298	6		1.09
	90	340	308	5		1.38

Earing : Drawing ratio 1.9

r-value : Comparison between 0% and 1% elongations.

を Fig. 1 に示す。A 材は最も一般的で簡単な製造工程で作られたものであるが、塗装焼付時の強度の低下が大きい。A 材に安定化処理を施した D 材は、やや伸びが大きく、絞り性が良好である。B 材、C 材は、急速加熱－急速冷却を特徴とする連続焼鉈が工程の中間で適用され、塗装焼付による強度低下が小さい。

2.2 供試缶

Fig. 2 に示すストレート缶の寸法になるように、絞り、再絞り及び3段しごき成形し、酸洗浄後外面及び内面に塗装を施して、205°Cで10分の焼付処理をした。そして、ネック成形時の潤滑をもたせるため、開口端部にラノリンを塗布して、次のネック成形試験に供した。

2.3 スムーズダイ方式

缶壁の座屈防止のために内圧を加えながら、ネッキングダイとノックアウトを缶開口部に押込み、縮径した (Fig. 3)。工具の押込み速度を 60mm/s とし、縮径を 16 回繰り返して、開口部を直径 53mm まで縮小した。その途中サンプルである直径 60mm, 57mm 及び 55mm

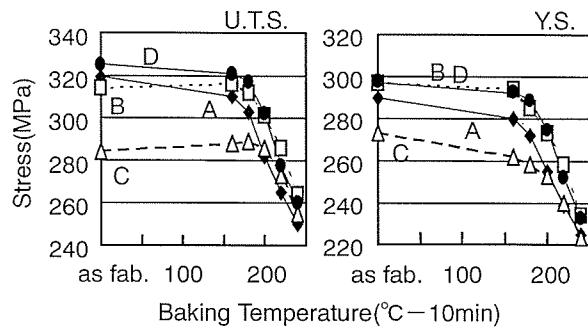


Fig. 1 Mechanical properties of annealed sheet samples (t=0.30).

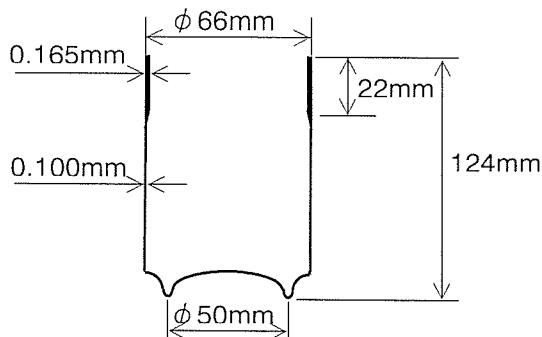


Fig. 2 Profile of a trimmed can.

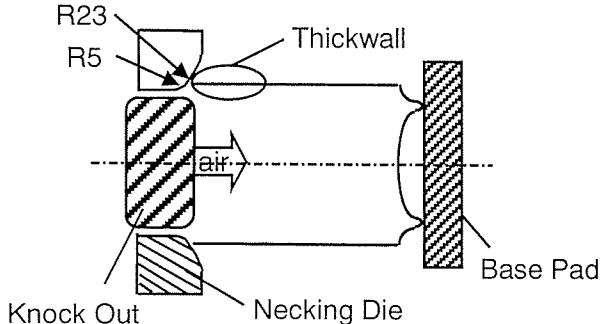


Fig. 3 Smooth die necking.

の缶を採取して、開口部の厚みと硬さを測定し、それらの変化を追跡した。さらに、口縁部に発生する耳の形状を測定した。厚みと耳形状の変化については、同一缶を用いて順次縮径して測定した。

厚みの測定にはマイクロメータを用い、開口端部から 1mm 下部を円周 8 方向測定し、0°, 45°, 90° の 3 方向別に平均した。硬さについては厚み測定点における垂直断面の板厚中央部をマイクロビックカース（荷重 100g）で測定した。

2.4 スピンフロー方式⁴⁾

まず、ダイ方式で開口部を直径 57mm まで縮径し、4 段ネックのプリネックド缶を作る。そして、缶開口部の内面側に位置するエクセントリックロールと呼ばれる中子に、缶開口部を介して、フォームロールを

0.2mm／回転で一定圧力で押し当てて直径53mmまで縮径した(Fig. 4)。このとき開口部は縮径されると同時に、缶軸に対して45°のプリフランジが成形される。その後、ストップリングが附加されたスピナーを用い、フランジリフォーム成形を行った(Fig. 5)。

そして、プリネックド缶、スピンドローネックド缶およびフランジリフォームド缶の開口端部の厚みと硬さおよび口縁部の耳形状を測定し、それらの変化を調査した。厚みと硬さの測定位置は、スムーズダイ方式の場合と同じである。

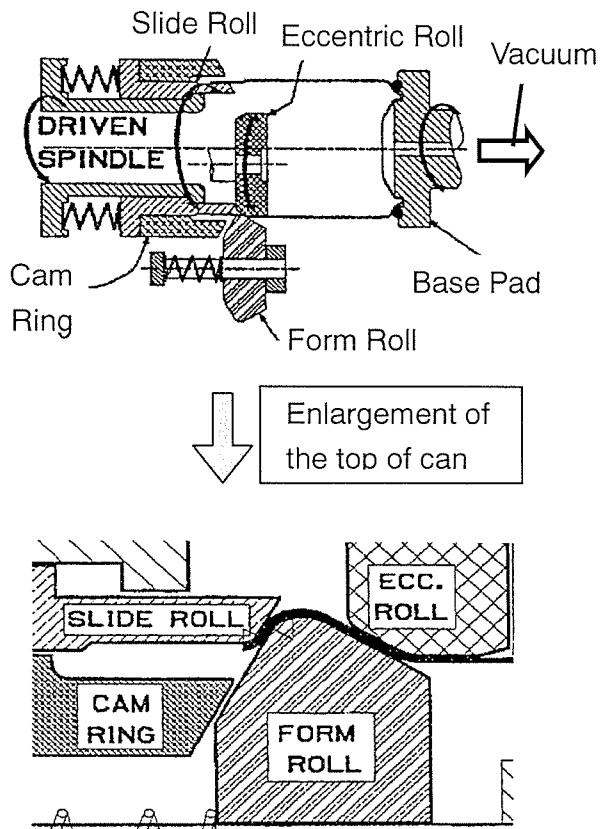


Fig. 4 Spinflow necking.

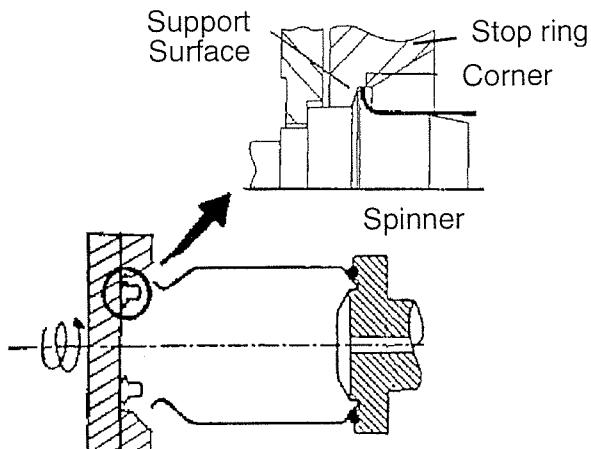


Fig. 5 Spinflow flange reforming.

3. 結 果

3.1 開口部の厚みの変化

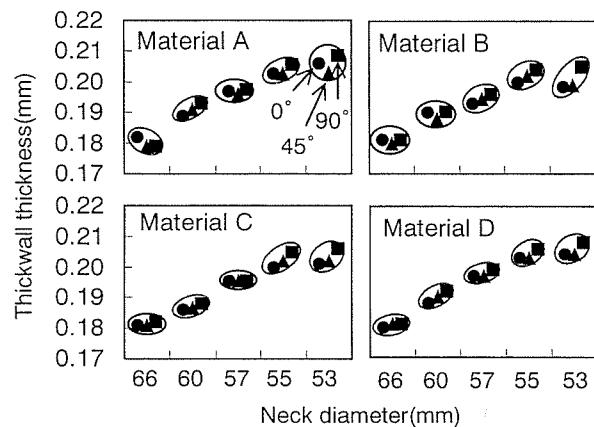
スムーズダイ方式の場合、材料が円周方向に圧縮されるため、縮径量の増加とともに開口部が厚くなる(Fig. 6)。圧延方向に対して90°と270°の位置で、他の位置より厚くなる。一方、元板の r 値は $r_{90} > r_0$ であり、元板の0°は開口部の90°の位置に相当するため、開口部の r 値は $r_0 > r_{90}$ となる。工具から受ける円周方向の圧縮力は、円周方向の各位置で均一であるため、90°と270°位置が厚くなりやすいのは r 値に対応した挙動と考えられる。スムーズダイネック成形による開口部の厚肉化傾向は、いずれの材料も同様である。

一方、スピンドローフロー方式は、プリネック成形、スピンドローネック成形、フランジリフォーム成形の3工程である。プリネック成形はダイ方式であるため、開口部が厚肉化する(Fig. 7)。その後のスピンドローネック成形によって、材料は軸方向開口端側に引張力が働いて薄くなる。そして、フランジリフォーム成形によって、材料は円周方向に引張力を受けてさらに薄くなる。スピンドローネック成形による開口部の厚み変化は、いずれの材料も同様である。

以上の結果から、開口部を薄く、軸方向に延ばすことができるスピンドローフロー方式の方が、ストレート缶の高さを低く設定でき、軽量化に適しているといえる。

3.2 開口部の硬さの変化

スムーズダイ方式の場合、縮径するほど開口部が軟化し、圧延方向に対して90°と270°位置で、他の位置より軟化の度合いが大きい(Fig. 8)。開口部はDI成形により薄く加工され、続いて、ネック成形では円周方向の圧縮により厚くなる。しごき加工による開口部の厚み方向ひずみは圧延方向に対する各位置で均等であるが、ダイネック成形によるそれは、Fig. 6に示したように、90°と270°位置で他の位置より大きく、この位置での軟化量が大きいことと対応している。開口部の加工熱による

Fig. 6 Thickness changes by smooth die necking ($n=2$).

温度上昇はほとんどないことから、この軟化現象は軸方向に延伸された材料が円周方向に圧縮変形されて起こるバウシンガー効果によると考えられる⁵⁾。

いずれの材料も開口部を小径にするほどより多く軟化しているが、直徑66mmから53mmまでの縮径で、B、C材が約10Hv軟化するのに対し、A、D材は約15Hv軟化する。

一方、スピンドロー方式の場合、ダイ方式によるプリネック成形後いったん軟化するが、次ステージのスピンドローネック成形で材料が薄く引き延ばされるために、材料は再びストレート缶の硬さ程度まで加工硬化すると考えられる(Fig. 9)。

3.3 口縁部の形状変化

材料には塑性異方性があるため、縮径によって、平坦にトリミングされた口縁部に耳が発生する。フランジ成形後、その耳はそのままフランジ幅のばらつきとなり、それが大きくなりすぎると、蓋の巻き締め不良を引き起こすことがある。

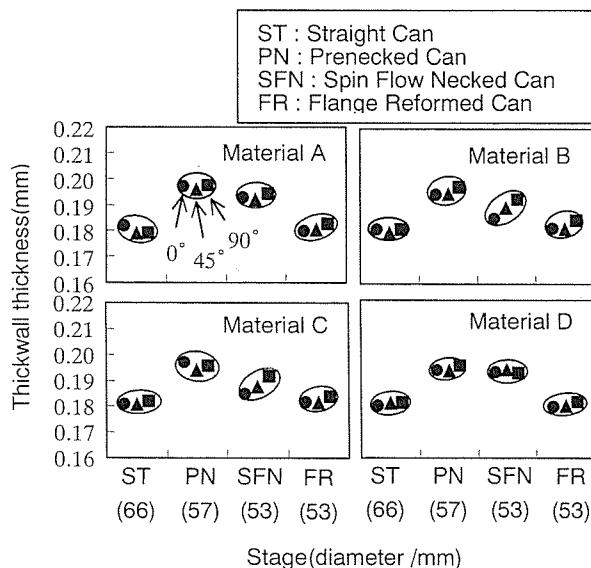


Fig. 7 Thickness changes by spinflow necking ($n=2$)。

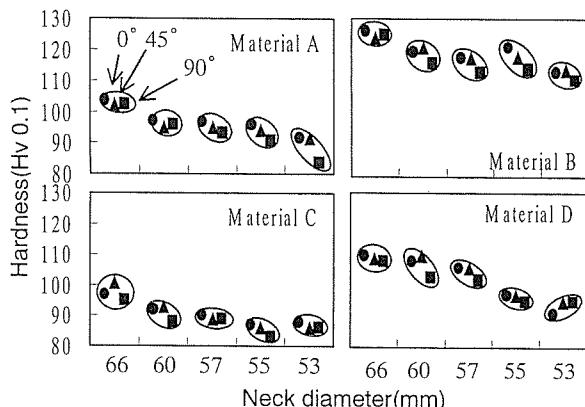


Fig. 8 Hardness changes by smooth die necking ($n=2$)。

スムーズダイ方式で直径53mmまで縮径すると、45°, 135°, 225°, 315°の4位置で耳が発生する(Fig. 10)。C材の耳が最も大きく、フランジ幅のばらつきが規格範囲を超えることになる。これらの耳は、圧延された材料の面内異方性が原因と考えられるが、ネック成形によって発生する耳と元板を絞り成形したカップの耳とは、C材を除いて、形状が一致しない。C材を除く材料の絞りカップでは、0°, 45°, 135°, 180°, 225°, 315°の位置に耳が発生し、ネック成形では、45°, 135°, 225°, 315°の位置に耳が発生する(Fig. 11)。

スピンドローネック成形でも、同様に口縁部に耳が発生する(Fig. 12)が、その耳形状は圧延方向に対して非対称である。これは、スピンドローネック成形時の材料の変形が円周方向で一様でないためであり、その原因としては、缶開口部の偏肉、工具の偏芯および工具と材料の摩擦力の不均一等が考えられる。例えば、開口部の厚い部分では薄い部分に比べ、スピンドローネック成形時に耳が高くなる傾向にある。2種類のネック成形方式

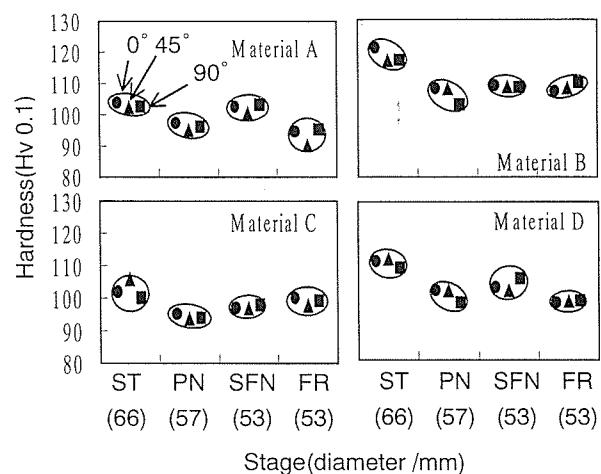


Fig. 9 Hardness changes by spinflow necking ($n=2$)。

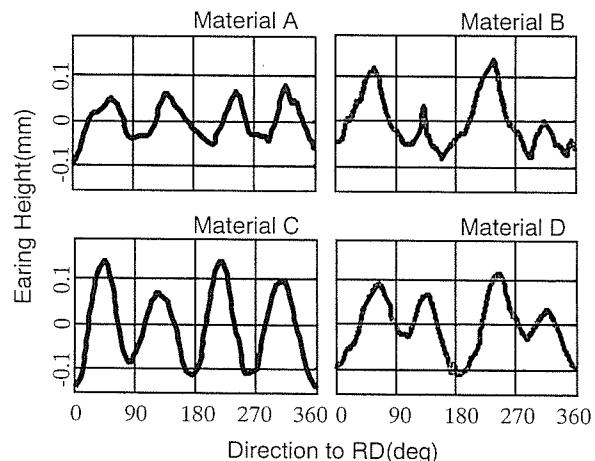


Fig. 10 Edge profile of smooth die necked cans (Neck diameter is 53mm)。

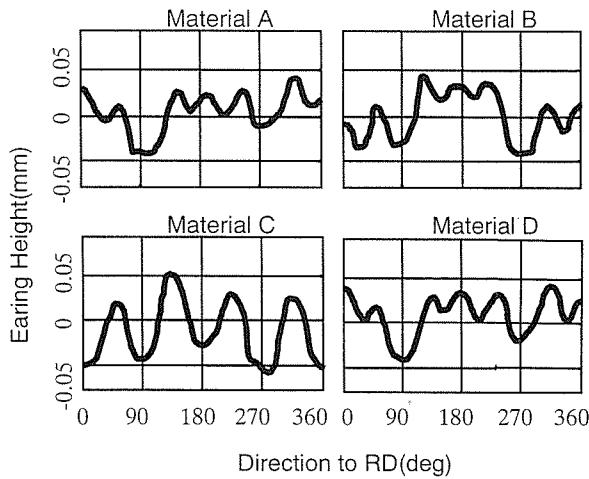


Fig. 11 Edge profile of cups (Cup diameter is 33mm).

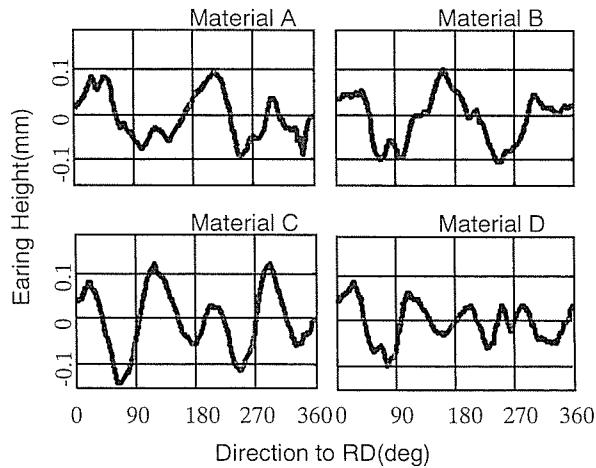


Fig. 12 Edge profile of spinflow necked cans (Neck diameter is 53mm).

において、発生した耳の最大山谷差の変化を Fig. 13, Fig. 14 に示す。スムーズダイ方式の場合、縮径するほど耳が増大する。直径 57mm 以下に縮径する場合には、A 材の耳が最も小さく、小径ネックに適した材料であるといえる。スピンドローネック成形においても耳は発生し、同じ直径 53mm のスムーズダイネックド缶と比較すると、耳高さは同程度である。しかし、その後行われるフランジリフォーム成形によって、いずれの材料でも耳は小さく修正される (Fig. 15)。スピンドロー方式のフランジリフォーム成形で、口縁部の耳が小さくなるのは、最終缶のフランジ径を内径とするストップリングによって半径方向の変形が規制されるためである。

4. ま と め

A3004 合金の冷間圧延した厚み 0.30mm の薄板を絞り加工としごき加工で、直径 66mm の円筒缶にした後、開口部を縮径加工して開口部の厚みと硬さの変化、および口縁部の耳の変化を調査した。スムーズダイとスピ

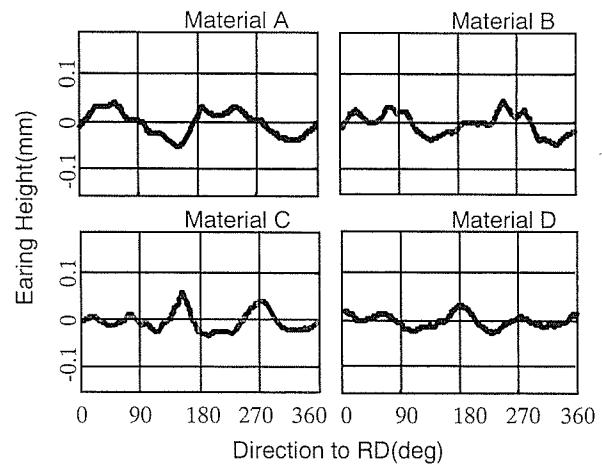
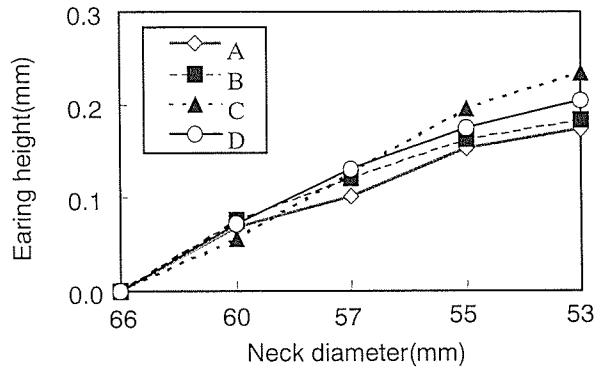
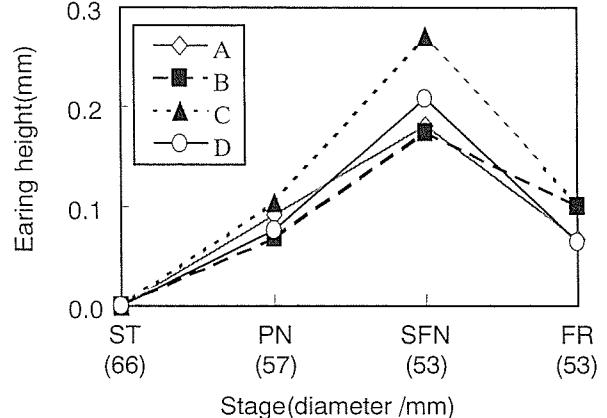


Fig. 13 Edge profile of flange reformed cans.

Fig. 14 Earing growth by smooth die necking ($n=4$).Fig. 15 Earing height changes by spinflow necking ($n=4$).

フローの 2 種類のネック成形方式で、材料の変形挙動に差違が認められた。それらの特徴をまとめると次のようにある。

(1) スムーズダイ方式では、缶開口部がしごき加工で軸方向に延伸された後、円周方向に圧縮されるため、開口部は厚肉化するとともに、軟化が生じる。また、縮径量の増加に伴い、口縁部に耳が成長する。成長する耳の大きさと形状は、元板を絞り加工したカップに生ずる耳と必ずしも対応しない。

(2) スピンフロー方式では、材料が軸方向に延伸されて、開口部はさらに薄くなり、硬化する。スピンフローネック成形で耳は大きく成長するが、次ステージのフランジリフォーム成形において、ストップリングの矯正効果によって、小さく修正される。そのため、スムーズダイ方式で見られたような4種類の材料間の差は小さくなる。

参考文献

- 1) Shin Tsuchida and Yoshio Baba : Proc. 1st Aluminum Alloys for Packaging (TMS), (1992), 17.
- 2) Shin Tsuchida and Hiroshi Yokoi : Proc. 2nd Aluminum Alloys for Packaging (TMS), (1996), 107.
- 3) 土田 信, 田中宏樹 : 本誌, 31 (1990), 268.
- 4) Rober H. Donaldson, Harry W. Lee, Jr., C. Thomas Payne and Edward C. Miller : "SPINFLOW NECKING" presented at "International Can Manufacturing Technology Clinic" (SME), Chicago, (1992).
- 5) 桑原利彦, 中山祐二, 宮下洋介, 児島真吾 : 平成5年度塑性加工春季講演会講演論文集, (1993), 51.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-618)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 51-58

論 文

ロバスト制御を用いた熱間仕上げ圧延機の板厚制御

岡 村 義 英 星 野 郁 弥

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 51-58

Robust Gauge Control for Hot Finishing Mills

Yoshihide Okamura and Ikuya Hoshino

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

ロバスト制御を用いた熱間仕上げ圧延機の板厚制御*

岡 村 義 英** 星 野 郁 弥***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 51-58

Robust Gauge Control for Hot Finishing Mills

Yoshihide Okamura and Ikuya Hoshino

A new gauge control system for hot finishing mills has been developed to distribute the mill motor power of each stand. The new system has the following features :

- (a) Interstand exit gauge is calculated based on the law of mass flow constancy using the exit thickness gauge.
- (b) The design strategy of the new system is to cope with a detection time delay, and to simplify the controller to easily tune during actual implementation.
- (c) The H^∞ controller with two degrees of freedom is designed to obtain high responses of the reference and disturbance.

The performance of the controller is evaluated by numerical simulation. The effectiveness of the new system has been shown by application in an actual plant.

1. 緒 言

熱間仕上げ圧延等のタンデム圧延においては各スタンドのモータ容量、圧延荷重制限等を考慮して、各スタンドにおける負荷を適切に配分することにより品質及び操業安定性の向上をはかることが重要である。そのため圧延理論にもとづいて各スタンドのロールギャップ及び圧延速度を計算して初期設定を行っている¹⁾。しかし圧延条件によっては計算モデルの精度が十分でないことがあり、任意スタンドのロールギャップ設定値等を修正する必要がある。また圧延進行に伴う材料温度の低下等の外乱により各スタンドでの圧延動力の配分バランスが崩れ、特定の圧延機における必要動力が増大してモータ負荷が増大してしまうことがある。特に高圧下、広幅材圧延時においては最悪の場合制限値をオーバしてミル停止となり、生産性を著しく阻害する危険性があった。

そこで圧延中における各スタンドのロールギャップを変更して出側板厚を変化させることにより、各スタンドの負荷を分散させることが考えられる。従来各スタンド間における板厚制御としては、圧延荷重実績から出側板厚を計算してロールギャップを調節するゲージメータ

AGC (AGC=Automatic Gauge Control) が広く用いられている²⁾。

しかしゲージメータ式による板厚検出はロール偏心や熱膨張にたいしては誤検出となり板厚精度を悪化させるという問題があるため、各スタンド出側板厚を精度よく目標値に制御することは困難であった。ゲージメータ AGC は最終スタンド出側に板厚計を設置してフィードバック制御する、モニタ AGC とよばれる方法が併用されている²⁾が、この場合でも最終スタンドの板厚は精度よく制御可能となるものの、スタンド間の板厚精度は改善されない。

一方ロール偏心や熱膨張の影響をうけることなくスタンド間板厚を正確に検出する方法として体積速度一定則にもとづくマスフロー板厚式³⁾があり、板厚検出値と各スタンドの板速度とから各スタンド出側板厚を計算することが可能である。ただし出側板厚計を用いる場合にはむだ時間を考慮する必要がある。また熱間仕上げ圧延機では、一般にスタンド間における圧延材のループ吸収と張力制御のためルーパが設置されているが、板厚、張力、ルーパ角度は相互干渉系であり、これらの影響を考慮する必要がある。たとえば板厚制御によりロールギャップを変更することによりスタンド間のマスフローが変化して張力が変化し、ルーパ角度も変化する。このような相互干渉を考慮し板厚、張力、ルーパ角度制御系を多変数

* システム制御情報学会論文誌, 12 (1999), 480 に掲載。

** 研究開発センター 第二部, 工学博士

*** 元 研究開発センター 第二部, 工学博士 (故人)

系として統一的に取り扱った方法として、最適レギュレータを用いた方法^{4), 5)}がある。しかし最適レギュレータでは制御性能に影響する評価関数の重み行列をどのように決定するかについては明確な指針がなく、調整が困難という問題があった。

本論文で開発した板厚制御は、各スタンドのロールギャップを調節して出側板厚を制御するスタンド間板厚制御において出側板厚計からマスフロー板厚を計算するに際してのむだ時間の影響を考慮したこと、補償器の構造をできるだけ簡単にして調整を容易にした点に特徴がある。補償器は H^∞ 制御理論を用いて設計し2自由度制御系を構成することにより、目標値応答と外乱応答の両立をはかっている。本制御の効果については実機適用にて確認するとともに、補償器の制御性能をシミュレーションにより検討した。

2. 制御対象の概要とモデリング

本論文で対象とする熱間4スタンドタンデム圧延機では各スタンドでゲージメータAGCを行っており、最終スタンドのみ出側板厚計にもとづくフィードバック制御を併用している。また後段の2スタンド間には張力計を備えた油圧式ルーパーが、最上流のスタンド間には固定式の張力計がそれぞれ設置されており、スタンド間張力制御及びルーパー高さ制御を行っている。Fig. 1 (a) に従来のスタンド間板厚制御系の概略図を示す。各スタンドのロールギャップ調節はNo.1スタンドのみ油圧圧下方式であり、後段3スタンドは電動圧下方式である。圧延機駆動用モータは全スタンド交流式であり最大圧延速度は450m/minである。制御対象の線形モデルについてはつぎのように表せる（ただしモニタAGCは新制御に置き換えるため制御対象に含めない）。

(1) 出側板厚、圧延荷重変化

$$\Delta h = \varepsilon_s \Delta S + \varepsilon_h \Delta H + \varepsilon_{ob} \Delta \sigma_b + \varepsilon_{oj} \Delta \sigma_j \quad (1)$$

$$\Delta P = M(\Delta h - \Delta S) \quad (2)$$

(2) ゲージメータ AGC

$$\Delta u_{GM} = -\frac{\alpha}{M} \Delta P \quad (3)$$

(3) スタンド間張力変化

$$T_\sigma \frac{d}{dt} \Delta \sigma_b = -\Delta \sigma_b + M_h \Delta H + M_s \Delta S + M_v (\Delta \nu - L_\theta \Delta \dot{\theta}) \quad (4)$$

(4) ルーパ運動方程式

$$J \frac{d^2}{dt^2} \Delta \theta + D \frac{d}{dt} \Delta \theta = \Delta \tau - L_\theta A \Delta \sigma_b - (T_r \frac{\partial L_\theta}{\partial \theta} + K_w) \Delta \theta \quad (5)$$

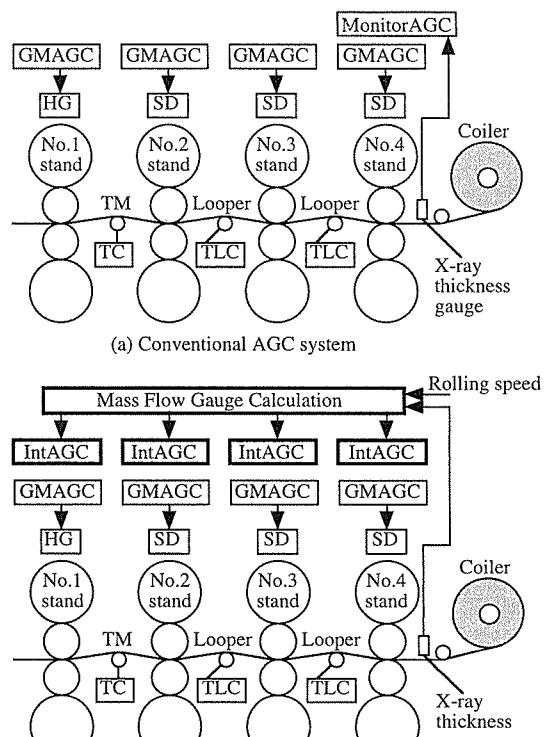
(5) ルーパトルク制御系

$$\frac{d}{dt} \Delta \tau = K_{sv} \{K_t(s)(\Delta u_\tau - \Delta \tau) - K_\theta \Delta \dot{\theta}\} \quad (6)$$

(6) スタンド間張力制御

張力制御は外乱推定オブザーバによる制御方式⁶⁾であり、張力変化及び角度変化にもとづいてロール速度及びルーパトルクを変更する。補償器はつぎのように表せる。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \Delta \hat{\epsilon}_v \\ \Delta \hat{\nu} \\ \hat{d}_v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \hat{\epsilon}_v \\ \Delta \hat{\nu} \\ \hat{d}_v \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k_{T1} \\ k_{T2} \\ k_{T3} \end{bmatrix} \Delta \sigma_b + \begin{bmatrix} k_{o1} \\ k_{o2} \\ k_{o3} \end{bmatrix} \Delta \theta \quad (7)$$



GMAGC : Gaugemeter AGC, HG : Hydraulic gap control,
IntAGC : Interstand AGC, SD : Screwdown control,
TM : Tension meter, TC : Tension control,
TLC : Tension & looper control

Fig. 1 Schematic diagram of the AGC system.

$$\Delta u_\nu = [0 \quad \omega_\nu \quad \omega_\nu - 1] \begin{bmatrix} \Delta \hat{\varepsilon}_\nu \\ \Delta \hat{\nu} \\ \hat{d}_\nu \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \Delta \hat{\theta} \\ \hat{d}_\tau \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} & 0 \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \hat{\theta} \\ \hat{d}_\tau \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ k_{T5} \\ 0 \end{bmatrix} \Delta \sigma_b + \begin{bmatrix} k_{\theta 4} \\ k_{\theta 5} \\ k_{\theta 6} \end{bmatrix} \Delta \theta \quad (9)$$

$$\Delta u_\tau = [\omega_\theta \quad \omega_\dot{\theta} \quad -1] \begin{bmatrix} \Delta \hat{\theta} \\ \hat{d}_\tau \end{bmatrix} \quad (10)$$

(7) ロールギャップ、ロール速度制御系

ロールギャップ制御系及びロール速度制御系はそれぞれ1次遅れで近似し、つぎのように表す。

$$T_s \frac{d}{dt} \Delta S = -\Delta S + \Delta u_s^* \quad (11)$$

$$\Delta u_s^* = \Delta u_{GM} + \Delta u_s \quad (12)$$

$$T_\nu \frac{d}{dt} \Delta \nu = -\Delta \nu + \Delta u_\nu^* \quad (13)$$

$$\Delta u_\nu^* = \Delta u_\nu + \Delta u_m \quad (14)$$

(8) スタンド間マスフロー補償

当該スタンドのロールギャップ変更時のマスフロー変化を補償するため次式のように上流側ロール速度を変更する。

$$\Delta u_m = -\frac{M_s}{M_\nu} \Delta S \quad (15)$$

(9) 材料移送時間

各スタンド出側板厚変化はスタンド間移送時間後に次スタンドでの入側板厚変化となり、つぎのように表せる(最終スタンド出側板厚と板厚計についても同様)。

$$\Delta H_{i+1} = \Delta h_i \cdot e^{-L_i s} \quad (16)$$

ここで*i*はスタンド番号を表す添字である。以上を整理するとFig. 2の制御対象のブロック図が得られる。

Fig. 3はTable 1に示した圧延条件のもとでのNo.1スタンドロールギャップをステップ状に1.0mm変更した時のモデル精度を検討した結果である。マスフロー板厚については板厚検出値及び各スタンド板速度より、つぎのように計算する。

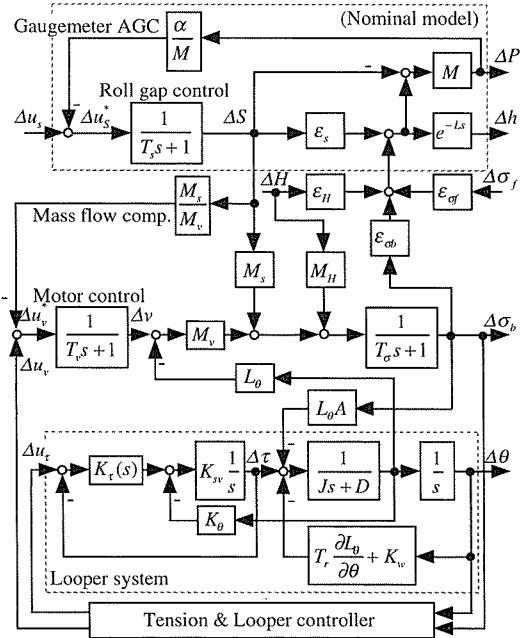


Fig. 2 Block diagram of the plant model.

$$h_i = \frac{\nu_4}{\nu_i} h_4 \quad (17)$$

(17)式で計算されるマスフロー板厚は過渡状態では真的板厚と一致しないが、定常状態では速度検出誤差を除けば真的板厚に精度よく一致する。したがって本論文ではマスフロー板厚を制御量として取り扱っている。Fig. 3より計算値における各状態量の変化はおおむね一致しており、制御対象の特徴をよく表していると考えられる。張力変化やルーパ角度変化については絶対値や過渡状態で誤差がみられるが、これはモデルでは先進率の影響を無視していることやモデルの各パラメータの設定誤差等が要因と考えられる。制御精度向上のためには圧延条件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である。

3. 制御系の設計

本論文では補償器の構造をできるかぎり簡単にして調整を容易とするため、制御対象のモデルをつぎのように簡略化して考える。すなわち板厚目標から板厚検出までのループにおいて、ゲージメータ AGC のスケールファクタを1.0として張力制御系を含めない1入出力系を公称モデル $G_{ni}(s)$ とし、つぎのように近似する。

$$G_{ni}(s) = \frac{K_i}{T_{is} + 1} \cdot e^{-L_i s} = P_i(s) \cdot e^{-L_i s} \quad (18)$$

ここで $T_i = T_{si}/\varepsilon_{si}$ である。公称モデル $G_{ni}(s)$ にゲー

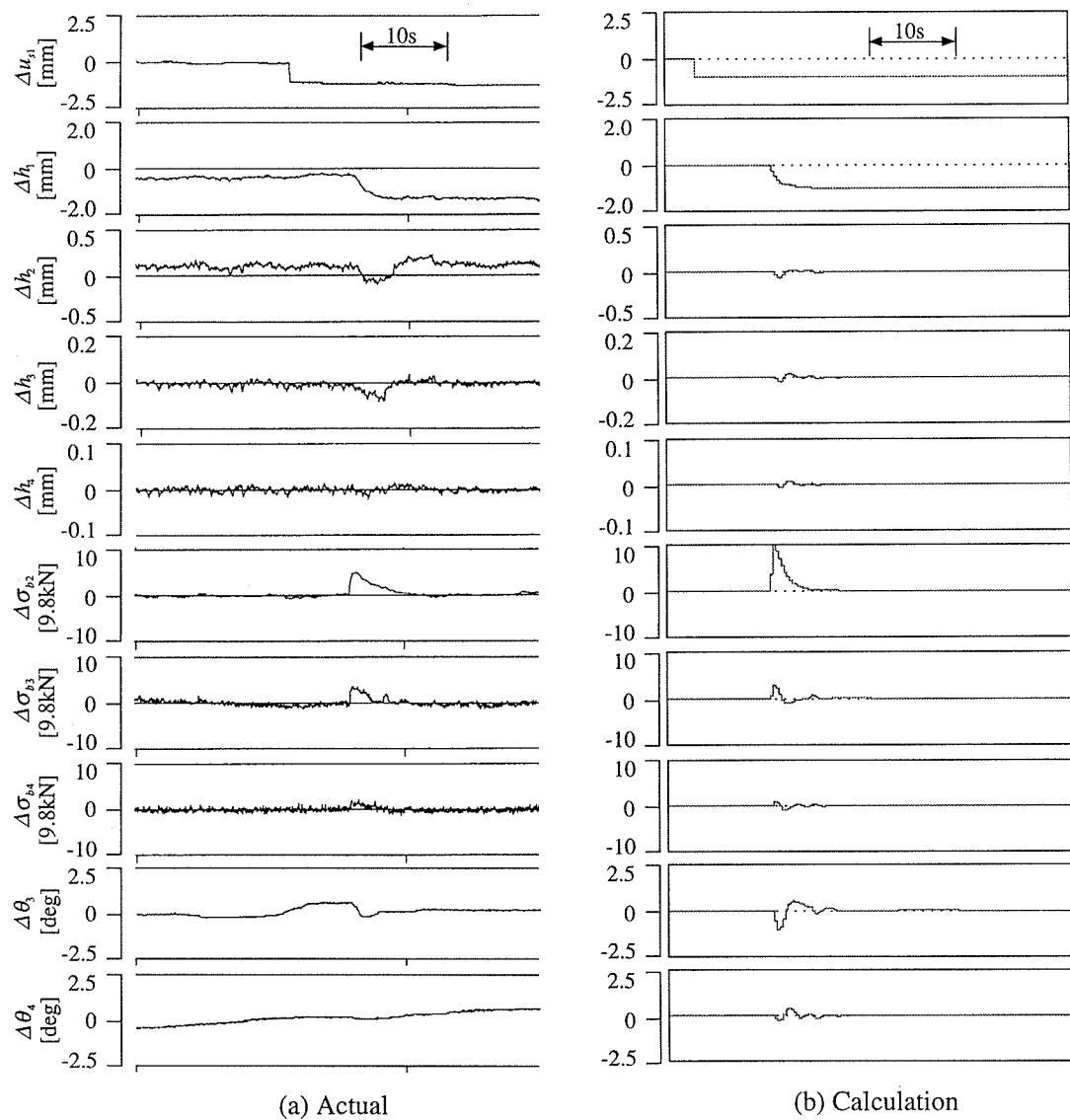


Fig. 3 Model accuracy.

Table 1 Drafting schedule data for simulation.

Stand No.	1	2	3	4
Exit gauge [mm]	21.7	12.9	8.2	5.0
Rolling force [9.8kN]	273.0	237.0	260.0	237.0
Interstand tension [9.8kN]	—	10.0	10.0	10.0
Looper angle [deg]	—	—	5.0	5.0
Rolling speed [m/min]	38.3	64.0	101.6	166.0
Strip width [mm]	862.0	—	—	—

ジメータ AGC を含めることで定常ゲイン K_i が 1 となり圧延条件変化に依存しないという利点が得られる。また既存の制御であるゲージメータ AGC をそのまま活用できるということで新制御の実装が容易となる。

一方ロバスト制御系設計においては、モデル誤差をどのように評価するかということがポイントとなる。本論文では以下のようないくつかの要因をモデル誤差として扱うこととする。

した。

- (1) 張力制御系を無視したことによる影響
 - (2) 詳細モデルのパラメータ変動
 - (3) むだ時間変化と近似誤差
 - (1) については詳細モデルと簡略モデルとの間の誤差として扱う。(2) については実際の圧延プロセスと詳細モデルとの間の誤差として扱い、実測値にもとづいた経験的な判断から±50%のパラメータ変動を想定している。
 - (3) については制御系設計時に想定したむだ時間（圧延速度範囲を三つの区間に分割し、それぞれの分割区間内で固定値として離散化した値）と実際のむだ時間との差及び1次のパデ近似とした近似誤差をそれぞれ考慮した。なお ΔH 及び $\Delta \sigma_i$ については外乱として設計上は無視した。 H^∞ 制御系の設計に際しては混合感度問題として取り扱い、外乱にたいしては低周波領域で低感度化をはかり、モデル誤差に関しては高周波領域でロバスト安定性確保をはかる。Fig. 4 に本論文で扱ったモデル誤差で

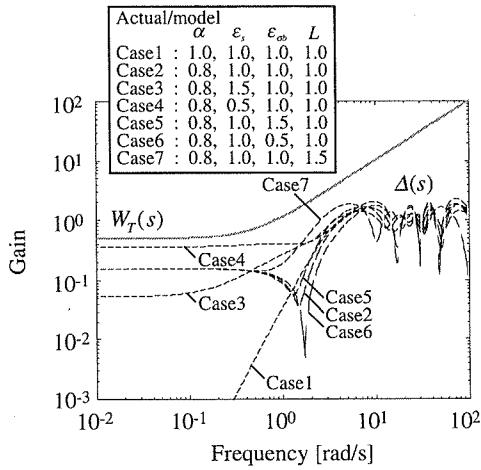


Fig. 4 Gain response of the model error $\Delta(s)$ and the weight function $W_T(s)$.

ある詳細モデルと簡略モデルとの間の誤差、詳細モデルのパラメータ変動による誤差及びむだ時間変化と近似誤差の乗法的摂動 $\Delta(s)$ のゲイン線図を示した。これよりモデル誤差の上界値である重み関数 $W_T(s)$ については(19)式のように近似した。外乱にたいする低感度化のための重み関数 $W_s(s)$ については感度関数のゲインが低周波領域で低くなるよう、また補償器の低次元化を考慮して積分特性に近い一次遅れ要素で(20)式のように設定した。

$$W_T(s) = \gamma_{Ti}(\delta_i s + 1) \quad (19)$$

$$W_s(s) = \frac{\gamma_{Si}}{\rho_i s + 1} \quad (20)$$

(21)式、(22)式を用いて、つぎの条件を満たす補償器を求める。

$$\left\| \begin{bmatrix} W_s(s)S(s) \\ W_T(s)T(s) \end{bmatrix} \right\|_{\infty} < 1 \quad (21)$$

ここで γ_{Ti} , γ_{Si} , δ_i 及び ρ_i は対象となる各スタンドごとに決定する係数、 $S(s)$, $T(s)$ はそれぞれ感度関数及び相補感度関数、 $\|\cdot\|_{\infty}$ は H^{∞} ノルムである。以上より制御系設計用 CAD, MATLAB⁷⁾ を用いて補償器を設計する。ここでは定常偏差除去のため H^{∞} 補償器の一般解における自由パラメータ調整により積分特性を付与することとした⁸⁾。得られた補償器 $C_i(s)$ の次数はプラント 2 次 + 重み関数 1 次 + 自由パラメータ 1 次の 4 次であり次式に示す。自由パラメータについてはシミュレーションにて板厚制御性能を検討し試行錯誤により決定した。

$$C_i(s) = \frac{1}{s} \cdot \frac{n_{3i}s^3 + n_{2i}s^2 + n_{1i}s + n_{0i}}{s^3 + d_{2i}s^2 + d_{1i}s + d_{0i}} \quad (22)$$

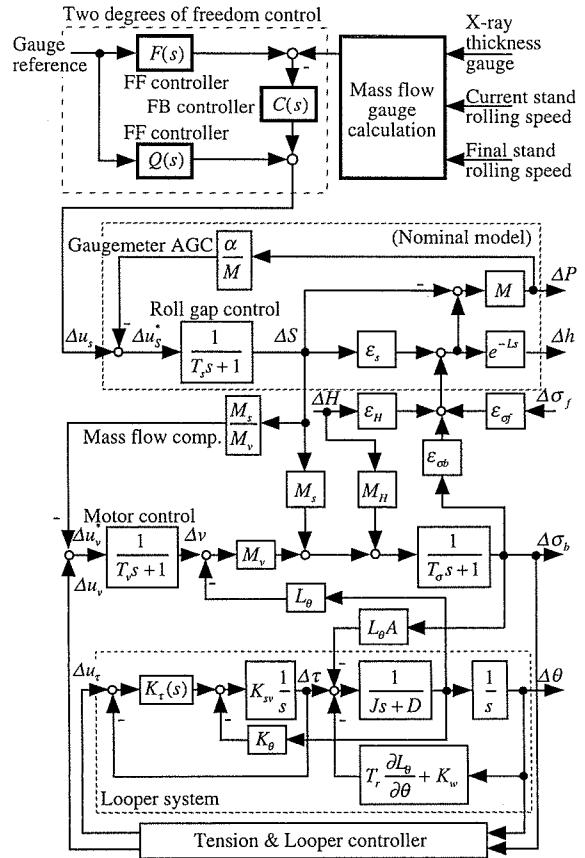


Fig. 5 Block diagram of the two degrees of freedom control.

ここで n_{ni} 及び d_{ni} は補償器の係数を表す。また目標値応答と外乱応答の両立をはかるため Fig. 5 に示すような目標値フィードフォワード型 2 自由度制御系⁹⁾を構成した。フィードフォワード補償器は(18)式の公称モデルの $P_i(s)$ を用いて、つぎのように設計した。

$$F_i(s) = \frac{1}{T_{Fi}s + 1} \cdot e^{-L_i s} \quad (23)$$

$$Q_i(s) = \frac{T_{is} + 1}{T_{Fi}s + 1} \quad (24)$$

ここで T_{Fi} は目標値応答指定のための調整パラメータである。新板厚制御系（ここではスタンド間板厚制御という意味で InterstandAGC と呼ぶこととする）の全体構成を Fig. 1 (b) に示した。

4. 実機適用結果

Fig. 6 に高圧下、広幅材圧延での本制御の適用例を示す。制御システムはプログラマブルコントローラに実装した。制御周期は 50ms である。図より材料先端部における No.4 スタンドモータ電流の瞬時値が制限値を越えており、そのまま圧延を続行すると負荷オーバーとなってミル停止となる危険がある。負荷分散のためここでは比較的負荷に余裕のある No.2 及び No.3 スタンドの出側

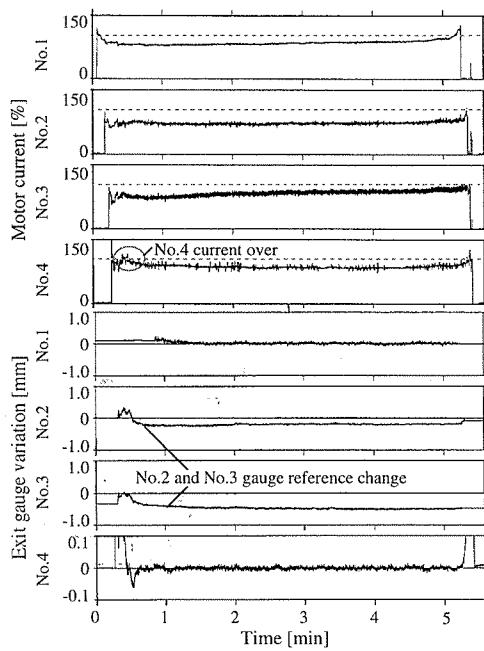


Fig. 6 Example of an applied result.

板厚目標値を変更して、No.4 スタンドモータ負荷を分散させている。これにより各スタンドでのモータ負荷が平準化され安定的圧延を実現している。

5. 補償器の制御性能に関する検討

Fig. 7 に本論文での 2 自由度制御と、板厚目標値と実績値との偏差のみにもとづく 1 自由度制御とを比較したシミュレーション結果を示す。条件としてはともに今回設計したフィードバック補償器を用いて、No.1 スタンドの目標板厚を 0.25mm 変更する。目標値応答指定パラメータ T_{fi} は 5s と設定した。Fig. 7 より 1 自由度制御では目標板厚到達に 50s 以上を要しているが、2 自由度制御によりほぼ指定された応答で目標板厚に制御されていることがわかる。なお上流スタンドでの出側板厚変更は次スタンド以降での入側板厚外乱となる。シミュレーション結果より次スタンド以降の板厚変動は特に問題となるレベルではないと考えられるが、より高精度化をはかるには上流スタンド板厚変化にもとづいて、次スタンドにフィードフォワード制御すること等が必要である。また本論文の制御対象のようなむだ時間システムにたいする制御方法としてスミス法¹⁰⁾がよく知られており、本論文で設計した H^∞ 制御とスミス法を用いた PI 制御との制御性能について比較検討した。スミス法で用いる制御モデルは (18) 式とし、制御ゲインは Chien, Hrones and Reswick の調整則¹¹⁾を用いて 1 次遅れ + むだ時間系において外乱にたいするオーバーシュートなしとする場合の設定とした。上記のような従来の一般的な PI 制御ゲインの調整方法ではロバスト安定条件は考慮されていない。本例の場合においても Fig. 8 に示すように周波数領域 1~3rad/s 付近において、数 dB 程度で

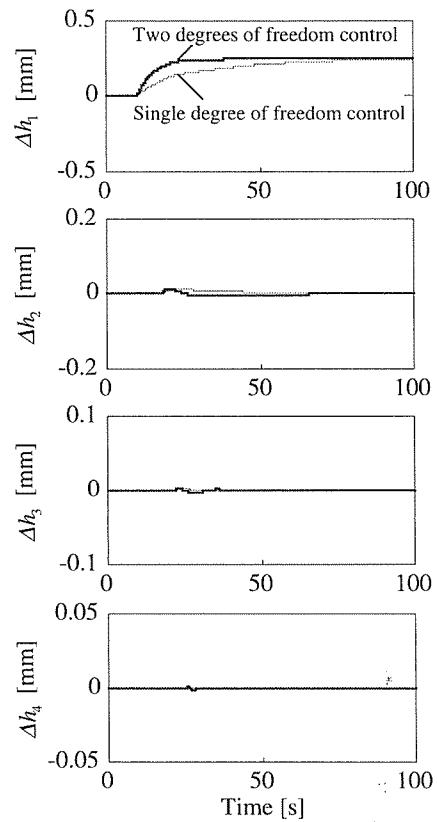


Fig. 7 Simulation results of the two degrees of freedom control.

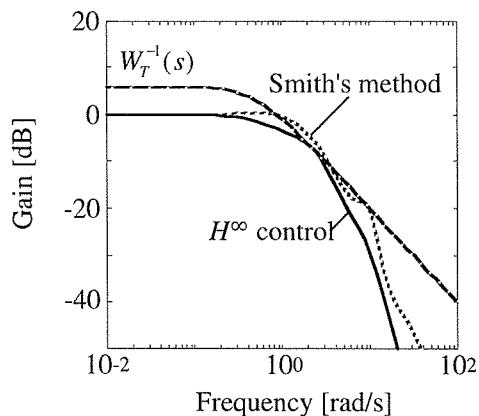


Fig. 8 Gain response of the complementary sensitivity function.

はあるが $|T(j\omega)| < |W_T^{-1}(j\omega)|$ が達成されずロバスト安定条件が満たされていないことが確認できる。

Fig. 9 は Fig. 8 のゲイン調整における板厚制御性能をシミュレーションにより比較した結果である。Fig. 9 の上半分はモデル誤差がある場合の制御性能の比較であり、モデル誤差としては実際の圧延プロセスと詳細モデルの間の誤差として考慮した詳細モデルのパラメータ変動とし、影響係数 ϵ_S の計算誤差 ±50% を想定した。また Fig. 9 の下半分はモデル誤差がない状態で、むだ時間が 0.52s から 0.78s と 1.5 倍に変化した場合の制御性能の比較である。外乱としてはいずれの場合も入側板厚

0.1mm のステップ状変化とした。

モデル誤差がある場合において、スミス補償型 PI 制御では制御性能が大きく変化しているが、 H^∞ 制御ではモデル誤差の影響をうけにくくなっている。スミス補償型 PI 制御を用いた場合に比べてロバスト安定性が向上していることが確認できる。

一方むだ時間のみが 1.5 倍に変化する場合、検出された板厚偏差はむだ時間変化分だけとともに遅れることとなる。スミス補償型 PI 制御ではモデルのむだ時間をプラントのむだ時間と一致させており、むだ時間後の出力を正確に予測できることから制御性能の変化は比較的小さくなっている。これにたいし H^∞ 制御の場合ではプラントのむだ時間のみが変化し補償器は固定であることから、むだ時間変化によるモデル誤差の影響が現れてオーバーシュートが大きくなっている。これについては H^∞ 制御系設計時に対象とする圧延速度区間をさらに細かく分割してそれぞれの区間に補償器を設計することで、基準値からのむだ時間変化によるモデル誤差がより小さくなり制御性能の改善がはかれるものと考えられる。

6. 結 言

各スタンドにおける負荷分散を目的としてロバスト制御を用いたスタンド間板厚制御システムを開発した。補償器は H^∞ 制御理論を用いて設計し、2 自由度制御系を構成することにより目標値応答と外乱応答の両立をはかった。本論文で対象としたタンデム圧延機の板厚制御においては、モデル誤差の考え方、むだ時間の取り扱い方、及び補償器の実装・調整をいかに容易にできるかがポイントであると考えて以下のように対処した。

(1) 公称モデルとしては、従来制御であるゲージメータ AGC を含め張力制御系を含めない 1 入出力の 1 次遅れ + むだ時間系として近似した。このようにすることで

補償器の構造がより簡単となり、公称モデルの定常ゲインが 1 となって圧延条件変化に依存しなくなること、また既存の制御であるゲージメータ AGC をそのまま活用できるという利点が得られ、実装や調整が容易となる。

(2) モデル誤差としてはつぎのように考慮した。まず張力制御系を無視したことによる影響については詳細モデルと簡略モデルの間の誤差として扱った。実際の圧延プロセスと詳細モデルとの間の誤差としては詳細モデルのパラメータ変動として扱った。またむだ時間についても制御系設計時に離散化したことによる実際のむだ時間との差及び近似誤差を扱った。

本制御を実機に適用することにより各スタンドの負荷分散が安定的に達成されることが確認された。また補償器の制御性能について検討し、スミス補償型 PI 制御を用いた場合に比べてロバスト性能が向上することを確認した。

最後に本研究の遂行に際して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

ΔH	: 入側板厚変化
Δh	: 出側板厚変化
ΔS	: ロールギャップ変化
ΔP	: 圧延荷重変化
$\Delta \sigma_f$: 前方張力変化
$\Delta \sigma_b$: 後方張力変化
Δv	: ロール速度変化
$\Delta \theta$: 角度変化
$\Delta \dot{\theta}$: 角速度変化
$\Delta \tau$: トルク変化
Δu_s	: ロールギャップ指令
Δu_v	: ロール速度指令

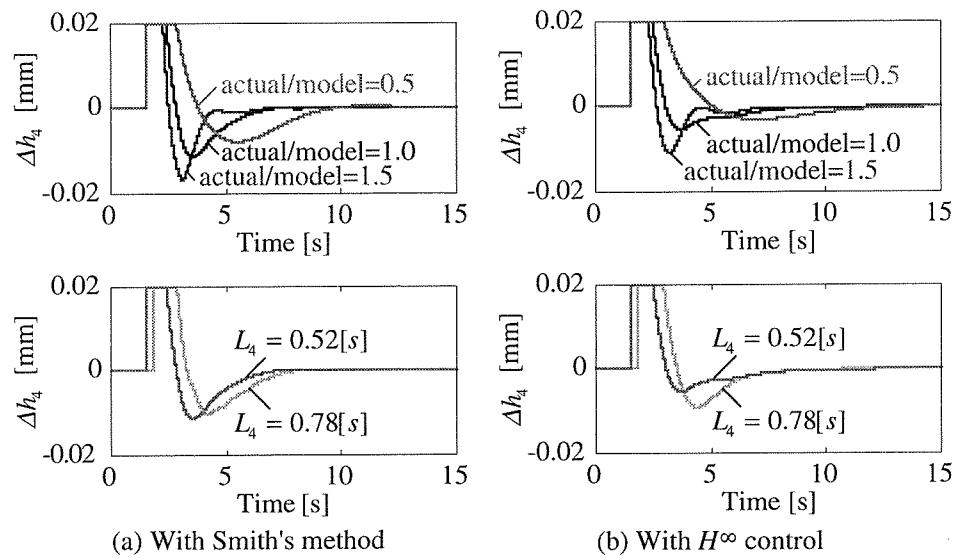


Fig. 9 Simulation results of the comparison between the Smith's method and the H^∞ control.

Δu_τ	: トルク指令
$\Delta \varepsilon_\nu$: 材料長さ変化推定値
$\Delta \dot{\nu}$: 速度変化推定値
\hat{d}_ν	: 速度外乱推定値
$\Delta \hat{\theta}$: 角度変化推定値
$\Delta \hat{\dot{\theta}}$: 角速度変化推定値
\hat{d}_τ	: トルク外乱推定値
M	: ミル剛性係数
ε_x, M_x	: 影響係数
L_θ	: 長さ角度変換係数
A	: 材料断面積
J	: 慣性モーメント
D	: ダンピング係数
T_γ	: 目標張力
$\partial L_\theta / \partial \theta$: L_θ の微分値
K_W	: 自重補正係数
K_{sp}, K_θ	: 変換係数
$K_\tau(s)$: トルク補償器
α	: スケールファクタ
T_σ	: 張力系時定数
T_S	: 圧下系時定数
T_ν	: 速度系時定数

L : むだ時間
 $g_{ij}, h_{ij}, k_{Ti}, k_{\theta i}, \omega_\nu, \omega_\theta, \omega_\dot{\theta}$: 張力制御器の係数

参考文献

- 1) 鎌田正誠 : 薄板連続圧延, 地人書店, (1997), 26.
- 2) 高橋亮一, 美坂佳助 : 塑性と加工, 16 (1975), 25.
- 3) 北尾齊治, 江藤孝治, 松香茂道, 満仲俊夫, 諸岡泰男 : 日立評論, 61 (1979), 645.
- 4) S.Nakagawa, H.Miura, S.Fukushima and J.Amasaki : Proc. 29th Conf. on Decision and Control, (1990), 1573.
- 5) M.Okada, Y.Iwasaki, K.Murayama, A.Urano, A.Kawano and H.Shiomi : Proc. 13th IFAC World Congress, (1996), 493.
- 6) I.Hoshino, Y.Okamura and H.Kimura : Proc. 35th IEEE conf. on Decision and Control, (1996), 1217.
- 7) R.Chiang and M.Safonov : Robust Control Toolbox User's guide, The Math Works Inc. (1992).
- 8) 杉江俊治 : システム制御情報チュートリアル講座 テキスト (システム制御情報学会), (1992), 1.
- 9) 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), 56.
- 10) 渡部慶二 : むだ時間システムの制御, 計測自動制御学会編, (1993), 8.
- 11) 須田信英 : PID 制御, 朝倉書店, (1992), 25.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-619)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 59-69

TECHNICAL PAPER

Heat Transfer and Roll Surface Temperature in the Hot Rolling of Aluminum Sheet

Takeshi Yoneyama Hiroshi Asaoka Hiroshi Kimura
Ikuya Hoshino and Misao Kokubo

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Heat Transfer and Roll Surface Temperature in the Hot Rolling of Aluminum Sheet*

Takeshi Yoneyama**, Hiroshi Asaoka***, Hiroshi Kimura****,
Ikuya Hoshino***** and Misao Kokubo*****

Roll surface temperature in the arc of contact has been directly measured by a temperature sensor embedded on the roll surface during the hot rolling of aluminum sheet. Influences of the rolling parameters such as initial sheet temperature, reduction ratio, and lubrication condition on the roll surface temperature have been investigated. The roll surface temperature abnormally increases in the entrance part of the contacting arc when the rolled sheet seized on the roller with no lubricant. By comparison with the roll surface temperature simulated by one-dimensional finite difference method, the heat transfer coefficient between the roll and the sheet surfaces was estimated to be approximately $400 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. A simulation of the abnormal increase in the roll surface temperature in the case of seizure has been performed by adding the heat generation in the surface layer of the sheet caused by friction on the boundary surface.

1. Introduction

Heat transfer from the high temperature work material to the roll bite has significant influences on the sheet and the roll surface temperatures, lubrication status, and surface of the sheet, especially in the hot rolling process. The value of the heat-transfer coefficient is necessary as one of the calculation parameters for the simulation analysis of rolling. Concerning the heat-transfer coefficient (HTC) in the hot rolling of aluminum, B. K. Chen et al. (1992)¹⁾ estimated the HTC from the measured internal temperature in the aluminum strip (Al-5%Mg). They pointed out that the value of the HTC changes along the arc of contact from $10 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ to $50 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Hlady et al. (1993)²⁾ estimated the HTC from the difference of the sheet temperature before and after rolling. As the result, they obtained the value as $200\sim450 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ for hot roll-

ing of the aluminum alloys AA5052 and AA5182. The value was about 10 times greater than values reported by Chen. Hlady et al. (1995)³⁾ have discussed the dependence of the HTC on rolling pressure and as a function of the ratio of the rolling pressure to the flow stress at the surface of the workpiece. Dependence of the HTC on rolling pressure has been also investigated by W. C. Chen et al. (1992)⁴⁾ in the hot rolling of steels. Roll surface temperature in the contacting arc has not been investigated well because it is difficult to measure directly. Therefore, the change of the roll surface temperature in the arc of contact is not clear and its relation to the friction and lubrication conditions is still unknown. It is interesting to investigate the relation between roll surface temperature and heat transfer coefficient with friction or lubrication conditions and heat stick occurrence. Yoneyama et al. (1995)⁵⁾ have developed a temperature sensor that, embedded on the roll surface, can detect both roll surface temperature and heat flux. The first attempt was made to detect the roll surface temperature in the hot rolling of aluminum sheet (1996)⁶⁾. The relationship between the heat scratch and the roll surface temperature has also been investigated (1997)⁷⁾. In this report, the accuracy of the temperature

* This paper was presented in ASME Journal of Tribology, 121(1999), 753.

** Kanazawa University, Dr. of Eng.

*** Kanazawa University

**** No.1 Dept., Research & Development Center, Dr. of Eng.

***** No.2 Dept., Research & Development Center, Dr. of Eng., died on 9th March 2000.

***** No.2 Dept, Research & Development Center

sensor is investigated first for the hot rolling process where the roll surface temperature rapidly increases during the arc of contact. Then the result for the measurement of the roll surface temperature in the hot rolling of pure aluminum sheet is shown. The characteristics of the roll surface temperature change and its fundamental dependence on the basic process parameters such as initial sheet temperature and reduction ratio will be shown. Measurement of the roll surface temperature when seizure occurs has also been carried out. The abnormal initial temperature increase in the case of seizure is discussed. In addition, roll surface temperature is numerically analyzed using a one-dimensional finite difference method. Then, the value of heat transfer coefficient during hot rolling of pure aluminum sheet is estimated. The reason for the abnormal initial temperature increase during seizure will be investigated in the numerical analysis considering the frictional deformation of the bulk surface layer when the sheet surface sticks to the roll without lubrication.

2. Roll surface temperature sensor

2.1 Structure of the sensor

The roll surface temperature sensor is illustrated in Fig. 1. The main characteristic of this sensor is that each thermocouple wire, 80 μm in diameter, is individually welded to the sensor block perpendicular to the conjunction interface. The detection position is accurate since the interface is very thin and parallel to the tool surface. If the thermocouple wires were joined with each other before being pressed on the sensor block, the sensing depth

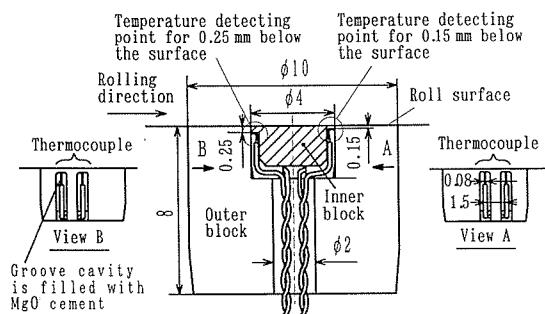
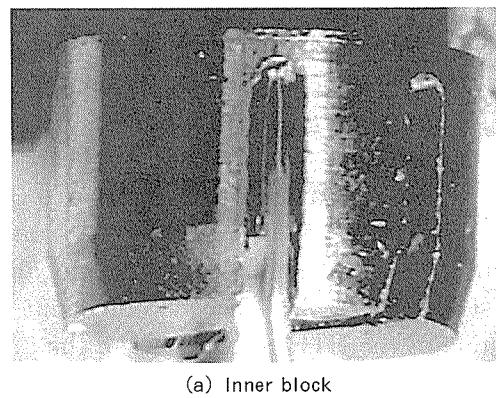


Fig. 1 Structure of the temperature sensor
(dimensions in mm).

may not be accurate because the conjunction interface between the wires becomes perpendicular to the tool surface and consequently the detection position has a range of the depth corresponding to the thickness of the wires. Thermocouple wires are welded to the terminal bottom of the groove machined on the side surface of an inner block so that the welding condition can be examined before assembling to the outer sensor block. The wire welded to the groove is shown in Fig. 2. The cavity of the groove is filled with MgO cement to maintain the same thermal conductivity as that of the roll bulk material. Detecting depths are 0.15 and 0.25 mm under the roll surface. Surface temperature and heat flux are calculated from the two temperature data using a one-dimensional transient reverse calculation method established by Shoji (1978)⁸. For measurement of the rapid change in surface temperature, the depth of the temperature detection point must be very near the tool surface in order to reduce error. Given the machining accuracy and the structural toughness of the sensor material at the measuring point, 0.15 mm and 0.25 mm depths were selected.



(a) Inner block



(b) Welding point

Fig. 2 Thermocouple wire welded in the sensor block.

2.2 Measuring accuracy

If the cavity of the groove to which the thermocouple wire was welded is left without cement, the temperature at the sensing point will be higher than that of the nominal bulk sensor at the same depth, since heat transfer will be disturbed by the groove cavity and the heat will be accumulated in the thin part between the sensor surface and the groove face. In order to maintain the same thermal conductivity as the bulk sensor, the cavity was filled with MgO cement having a similar thermal conductivity as steel. Measurement accuracy is investigated by numerical simulation to examine the influence of the thermal conductivity of the filled cement. The investigation process is explained in Fig. 3. Using FEM analysis, the temperatures at the sensing points are calculated under various thermal conductivity conditions in the groove cavity under the assumed surface temperature change, and then the surface temperature is recalculated from the two

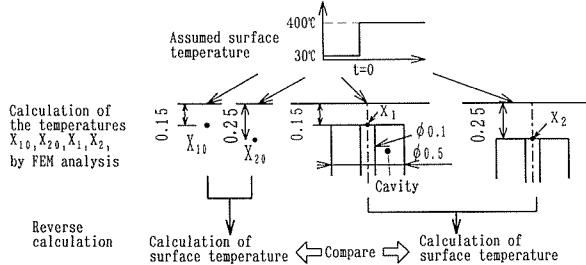


Fig. 3 Investigation process for determining the accuracy of the sensor (dimensions in mm).

temperatures by the reverse calculation method. At the same time, the bulk temperatures at the same depths are also calculated by FEM analysis and then the surface temperature is recalculated. The differences between the calculated surface temperatures are compared. FEM analysis was applied to the axisymmetric structure in which the groove diameter is 0.5 mm and the wire 0.1 mm in diameter, connected in the center of the bottom of the groove. Surface temperature is assumed to be 400°C instantaneously at time = 0 from the initial bulk temperature of 30°C. Thermal conductivity of the roll, alumel and chromel wires is assumed to be 38, 29.7, and 13.8 W/(m·K), respectively. The calculations were made for the case where the cavity is empty, or filled with MgO cement of thermal conductivity 31.4 W/(m·K), and for imaginary cement having half the thermal conductivity, or 15.7 W/(m·K). The results are compared in Fig. 4, where X_1 and X_2 are the temperatures at the sensing points and X_{10} and X_{20} are the bulk temperatures at the same depths. In the case of no cement, the two temperatures at the sensing points are significantly higher than those in the bulk and consequently the calculated surface temperature exceeds 400°C, especially in the initial 10 ms. The difference is about 20°C after 30 ms. In the case with MgO cement, the two temperatures at the sensing points are almost the same as those in the bulk and the calculated surface temperature is

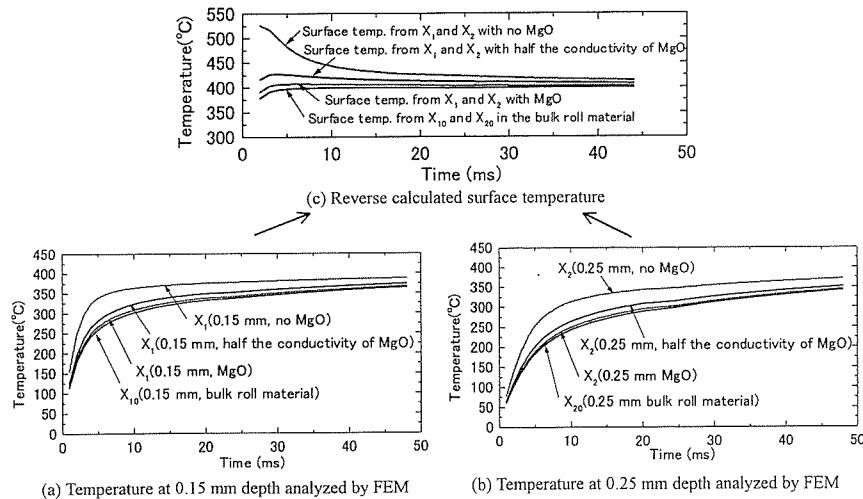


Fig. 4 Calculated surface temperature from the temperature data analyzed by FEM.

nearly 400°C after 3 ms. In the case that the filled cement has half thermal conductivity, the two temperatures are still higher than the bulk temperature and the difference in the calculated surface temperature from 400°C is about 26°C after 5 ms and 14°C after 20 ms.

From the above comparisons, even if the thermal conductivity of the cement is reduced to half of the MgO value, the temperature difference is about 15°C. The thermal conductivity of the filled cement is considered to be near the true value of MgO since no pores could be observed in the filled cement with an optical microscope. Therefore, the error in the measured surface temperature is expected to be less than 10°C except for the initial 5 ms when the detected surface temperature might be slightly higher than the real temperature.

3. Experimental procedure

3.1 Measurement system for the roll surface temperature

Temperature sensors are embedded in the

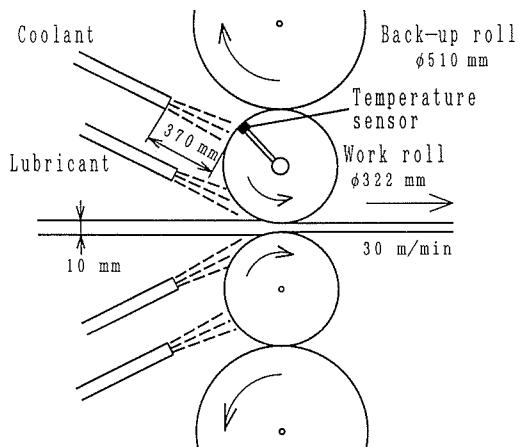


Fig. 6 Rolling equipment

work roll surface. The measurement system is illustrated in Fig. 5. The outputs from the sensors are attached to an amplifier fixed on the roll end prior to the slip ring in order to avoid noise interference. Rotation angle is also measured using a magnetic drum sensor to obtain the relationship between the rotation angle and the roll surface temperature. The diameters of the work roll and the back-up roll are 322 mm and 510 mm, respectively, as shown in Fig. 6. Roll surface roughness range was between $0.8\mu\text{m}$ and $1.22\mu\text{m}$ Ra in the course of the experiment. The values of the roughness are in the usual range for a roll surface used in hot rolling of aluminum.

As work material, pure aluminum A1050 sheets, 10 mm in thickness, 350 mm in width, and 1000 mm in length were used. The sheet, previously heated to 500°C for more than 5 hours, is transferred to the front of the roller and then the rolling process starts after the sheet reaches the desired temperature. Rolling speed is 30 m/min corresponding to 5.6 ms per rotation angle of 1 degree. The contact time between the sheet and the roll in the contacting arc is about 50 ms for the case of a 50% reduction ratio.

3.2 Measurement of the internal sheet temperature

In addition to measuring the roll surface temperature, the inside sheet temperature was also obtained. The method is shown in Fig. 7. A pair of thermocouple wires were inserted through thin holes machined from the side surface of the sheet to a position 30 mm from the side surface. The junction point of the thermocouple was pressed against the flat bottom of the hole machined perpendicular to the sheet surface, using an A1050 screw. The

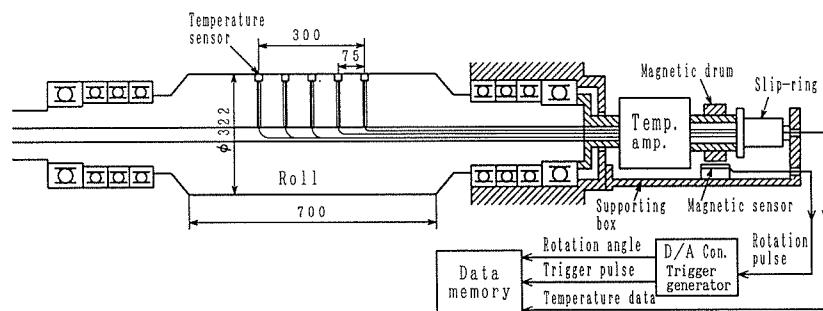


Fig. 5 Measuring system of the roll surface temperature (dimensions in mm).

sensing depth in the sheet changes with the reduction in sheet thickness along the arc of contact. Given the noise occurring in the rolling process, there were few cases in which the inside temperature data could be fully detected.

4. Experimental results

Change in the roll surface temperature in the arc of contact for various initial sheet temperatures, θ_i , can be seen in Fig. 8 for a reduction ratio $\gamma = 50\%$. In this experiment, a 5% mineral oil emulsion lubricant was sprayed at the entrance of the roll gap at a flow rate of 200 l/min. The roll surface temperature increases at the entrance of the contacting arc and then remains constant until the exit of the contact. As initial sheet temperature increases, the maximum roll surface temperature increases. Initial sheet temperature is the most influential factor on the increase of roll surface temperature as compared to the other

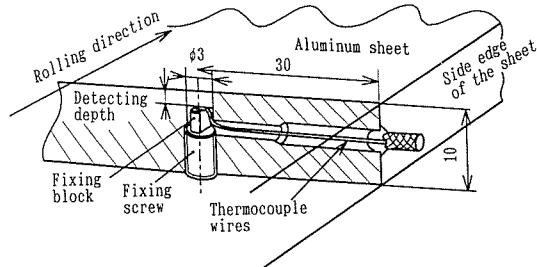


Fig. 7 Measurement of the inside sheet temperature (dimensions in mm).

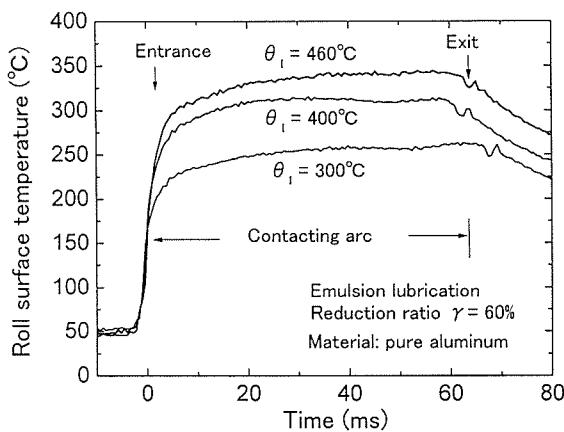


Fig. 8 Influence of the initial sheet temperature on the roll surface temperature: experiment.

factors such as reduction ratio, lubrication, and deformation resistance of the sheet material.

Change in the roll surface temperature as a function of reduction ratio is shown in Fig. 9. There is a slight influence by reduction ratio on the increase in roll surface temperature. This difference may include both effects of the increase of heat generation by enlarged plastic deformation in the bulk and the increase in heat transfer coefficient by the elevated contact pressure on the boundary surface.

The change in roll surface temperature as a function of lubrication conditions is shown in Fig. 10. In the case of no lubricant, roll surface temperature increases gradually higher than that pertaining to emulsion lubrication. The contact time for no lubricant is longer than that for emulsion lubricant because the

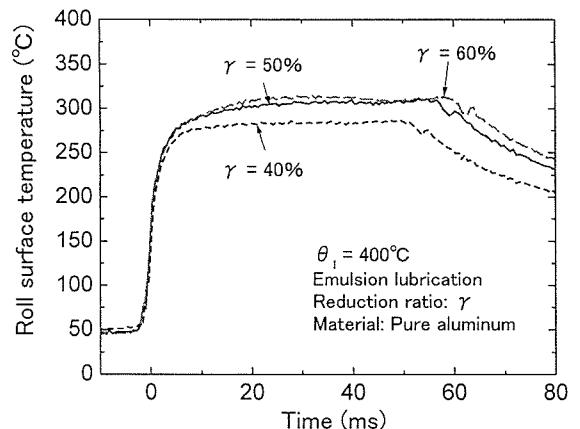


Fig. 9 Influence of the reduction ratio on the roll surface temperature: experiment.

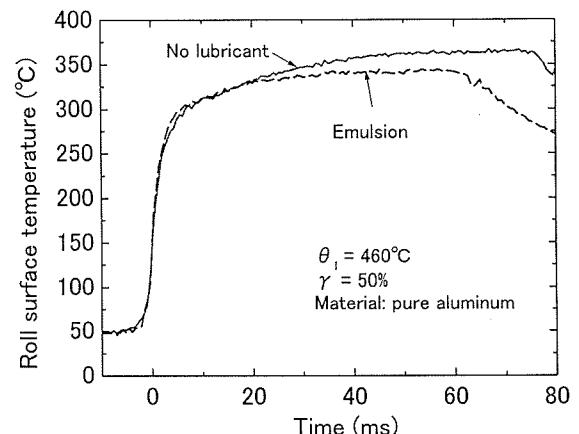


Fig. 10 Influence of the lubrication condition on the roll surface temperature: experiment.

sheet surface sticks to the roll surface even after the contact exit. By introducing emulsion lubricant between the roll and strip surfaces, heat will transfer both through the oil or water film and through the oil or water pool in the pores of the contacting surfaces. The restraint in the temperature increase for emulsion lubrication compared to the temperature increase with no lubricant may due to the decrease in the heat transfer coefficient by the oil or water trapped between the roll and strip surfaces. However, the actual effect caused by the change in the heat transfer coefficient cannot be examined in this experiment because changing the lubrication also changes the friction condition in the contact region and causes a change in heat generation from bulk plastic deformation caused by the frictional stress.

Roll surface temperature when the sheet seized on the roll surface without lubricant is shown in Fig. 11 compared to the normal case of emulsion lubrication. Initial rapid increase at the entrance and consequent gradual drop is characteristic of roll surface temperature with seizure. Seizure implies the situation where the sheet surface adheres to the roll surface completely and the sheet does not separate from the roll surface after the roll bite exit. In pure aluminum rolling, adhesive metal transfer scarcely occurs under normal emulsion lubrication. However, when lubricant depletion occurs, the aluminum material readily adheres to the steel roll surface under high temperature and pressure conditions. Lubrication supply was stopped for the inves-

tigation of the roll surface temperature change when the strip surface adheres to the roll surface through lubricant depletion when rolling pure aluminum sheet. Measurements were taken during the occurrence of seizure where the aluminum sheet stuck completely to the work roll surface, in which temperature sensors were embedded, and the sheet could not be separated from the roll surface after the roll gap exit. The reason for the initial rapid increase in roll surface temperature may be due to severe bulk shearing deformation near the contact surface between the stuck surface material at the same speed of the roll surface and the deforming internal bulk material at lower speed.

The dependence of the roll surface temperature with roll surface roughness has not been investigated within the roughness range of this experiment. The effect of roll surface roughness on the onset of adhesive metal transfer or seizure was investigated by Sheu et al. (1998)⁹. The dependence of the roll surface roughness on the roll surface temperature increase may be examined over a wider range of roll surface roughness in the future.

From the experiments on the detection of internal sheet temperature, comparison between the sheet temperature and the roll surface temperature is shown in Fig. 12. In this experiment, initial sheet temperature was 350°C, and oil was painted on the roll surface before rolling. Detection depths in the sheet were 2.2, 3.7 and 4.5 mm before rolling. Sheet temperature decreases gradually in the contacting arc.

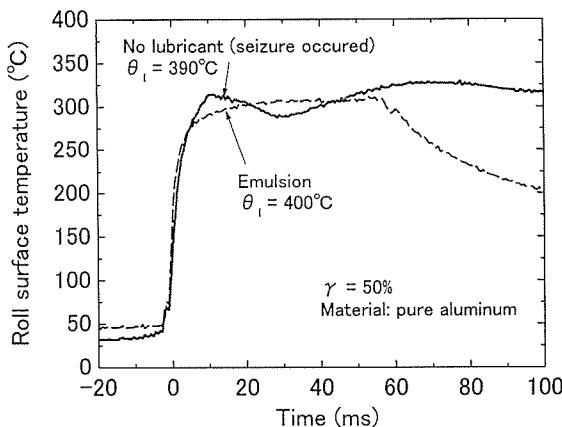


Fig. 11 Roll surface temperature increase during the occurrence of seizure: experiment.

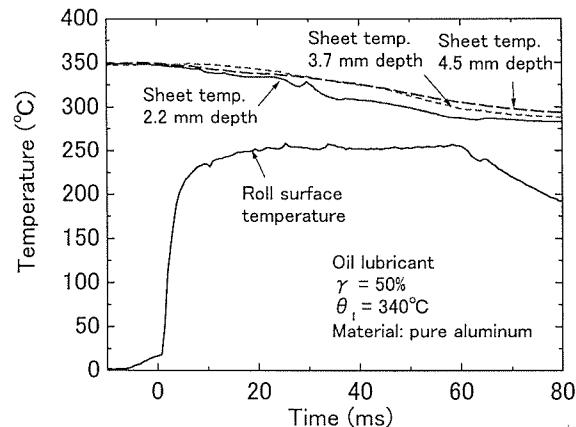


Fig. 12 Roll surface temperature and sheet temperature: experiment.

Although the temperature in the sheet is estimated to be high at the center of the sheet and low at the surface of the sheet, differences in the measured temperatures are small. It is proposed that unless the surface temperature of the sheet is changed rapidly in the contact, bulk temperature at these measured depths only changes gradually from the entrance to the exit of the arc of contact.

Mean pressures in the contact area under various rolling conditions are plotted in Fig. 13. The mean pressure p_m was obtained from the following equation:

$$p_m = \frac{P}{b\sqrt{R\Delta h}} \quad (1)$$

where P is the rolling load, b is the width of the sheet, R is the radius of the work roll, and Δh is the reduction height of the sheet. Mean pressure in this experiment was in the range of 80 MPa to 200 MPa. Mean pressure decreases as the initial sheet temperature increases. It increases with increase in reduction ratio at the same initial sheet temperature. It also increases as the lubrication condition changes from oil to emulsion to no lubricant. For the case of no lubricant, the pressure change is unstable according to the degree of stick. The increase in the mean pressure through the increase in reduction ratio and the deterioration of the lubrication condition is attributed to the increase in friction coefficient at the contact surface. The mean pressure will correspond to $\bar{Y}'(1 + \mu L/2h_m)$ described by

Kalpakjian (1991)¹⁰, where \bar{Y}' is the average flow stress in plane strain of the material in the roll gap, μ is the friction coefficient in the contact, L is the length of the arc of contact, and h_m is the average height of the sheet in the roll gap.

Measurement of the roll surface temperature during hot rolling of Al-Mg sheet has also been carried out in a previous paper (Yoneyama, 1997)¹¹. The temperature sensors can be used to detect the temperature increase fluctuation according to the change in the adhesion and scratching conditions. Unstable change in the temperature increase has been observed in the experiment using Al-Mg alloy sheet, where many scoring marks and heat scratches occur while passing through the arc of contact. During rolling of pure aluminum sheet, such oscillation in the roll surface temperature increase has not been observed using the usual emulsion lubrication, since few scoring marks were seen on the sheet surface. Abnormal temperature increase occurred only for the case when the strip stuck completely to the roll surface from the lack of lubrication. The effect of friction in the contact region on roll surface temperature when hot rolling Al-Mg alloy sheet will be investigated and presented in the future.

5. Simulation

In order to estimate the heat transfer coeffi-

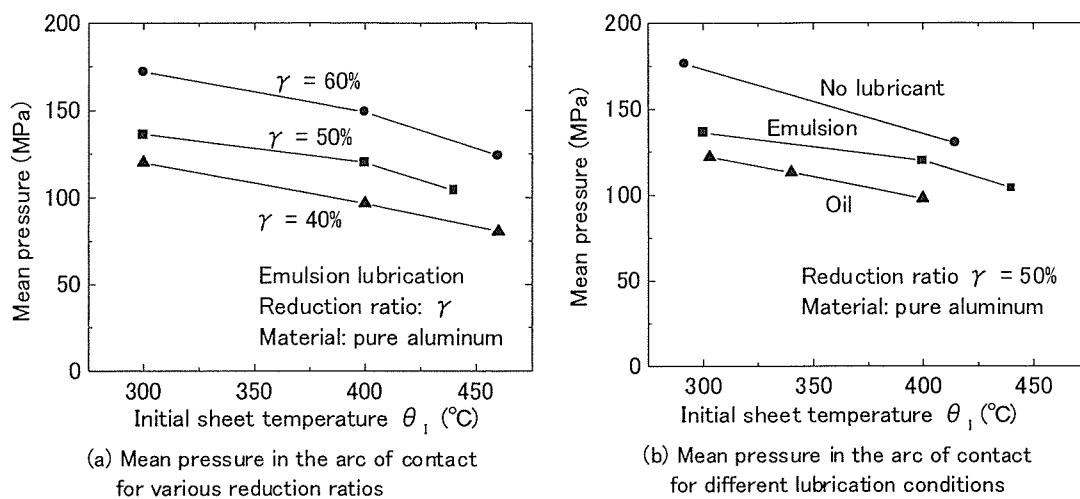


Fig. 13 Mean pressure in the arc of contact in the rolling of pure aluminum.

cient on the contact surface, roll surface temperature was analyzed using a one-dimensional finite difference method, and the results were compared with measured data. The heat transfer equation in the sheet material is expressed as follows:

$$\frac{\partial T_A}{\partial t} = \frac{\lambda_A}{c_A \rho_A} \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + \frac{q}{c_A \rho_A} \quad (2)$$

where T_A is the temperature in the sheet, t is the time, λ_A is the thermal conductivity of the sheet, c_A is the specific heat of the sheet material, ρ_A is the density of the sheet material, x is the distance in the thickness direction, and q is the heat generation per unit time and per unit volume in the sheet material. The heat transfer equation in the roll is expressed as follows:

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{\lambda_R}{c_R \rho_R} \frac{\partial^2 T_R}{\partial x^2} \quad (3)$$

where, T_R is the temperature in the roll, λ_R is the thermal conductivity of the roll material, c_R is the specific heat of the roll material, and ρ_R is the density of the roll material. The boundary condition at the interface of the roll surface and the sheet surface is expressed as follows:

$$-\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} = -\lambda_R \frac{\partial T_R}{\partial x} = h(T_{A0} - T_{R0}) \quad (4)$$

where, h is the heat transfer coefficient (HTC), T_{A0} is the surface temperature of the sheet, and T_{R0} is the surface temperature of the roll. The heat generation rate in the sheet is estimated by following equation:

$$q = \dot{W}_p = k \ln \frac{h}{h - dh} \quad (5)$$

where \dot{W}_p is the plastic deformation work rate, k is the deformation resistance of the sheet material, h is the height of the sheet, and dh is the decrease in the height. The implicit resolution method using a so-called Crank-Nicolson finite-difference equation explained by Nakao and Takatsuka (1984)¹¹ and also explained by Shoji (1995)¹² was used in the analysis. From the vertical symmetry of the field, the half thickness of the sheet was divided into 25 sections from the sheet surface to the central plane through the sheet in the vertical

direction. The height from the sheet surface to the central plane was gradually reduced step-by-step corresponding to the reduction progress along the contacting arc. The last point in the central plane of the sheet thickness was set as the vertically symmetric neutral point. The other terminal point is on the sheet surface. Temperature in the roller was calculated from the surface to 5 mm deep, divided into 25 sections. The temperature of the last bulk point was kept constant at the initial roll temperature. The calculation was made with a 0.2 ms time step. The total calculation step were 284 for a reduction ratio of 50%. After the exit of the contact, temperature in the roll was also calculated, with a heat transfer coefficient between the roll and air equal to 50 W/(m² · K). Internal sheet temperature was also calculated with no heat generation, with the same heat transfer coefficient as noted above.

Influence of the initial sheet temperature on the roll surface temperature at a reduction ratio of 60% was simulated as shown in Fig. 14, HTC given as 400 kW / (m² · K). Deformation resistance k is assumed to equal the mean pressure p_m obtained from an experiment corresponding to the same rolling condition. Bulk deformation work should be calculated from the sum of the deformation work and the mean deformation resistance \bar{Y}' , and the additional shearing deformation work by the shear stress caused by friction.

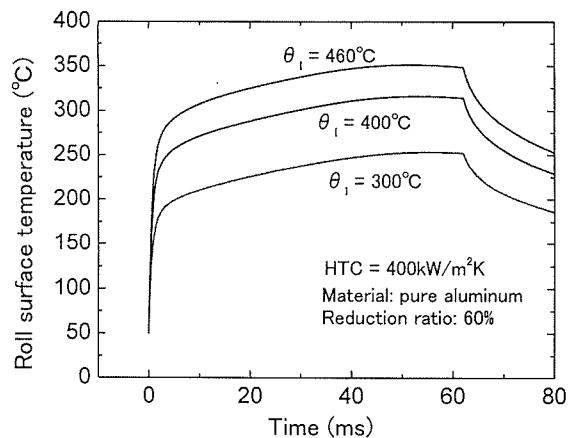


Fig. 14 Influence of the initial sheet temperature on the roll surface temperature: simulation.

Given the lack of information about the values of the factors for each calculation, as an elemental approximation, deformation work is estimated from that with a mean deformation resistance, k , whose value is equal to that of a mean pressure, p_m . The value of k is estimated to be greater than the value of the true mean deformation resistance, \bar{Y} , depending on the friction coefficient at the contacting surface. It is confirmed that the roll surface temperature increases as the initial sheet temperature increases. This tendency agrees with the experimental result shown in Fig. 8.

The influence of the reduction ratio on the roll surface temperature is shown in Fig. 15. As the reduction ratio increases, the deformation resistance provided by the mean pressure also increases. In this simulation, the heat transfer coefficient is held constant to investigate the effect of the increase in internal heat generation caused by the increasing deformation resistance from increasing reduction ratio. The roll surface temperature increases slightly with the increase in reduction ratio, similar to the experimental result in Fig. 9.

Simulated roll surface temperature with different heat transfer coefficients is shown in Fig. 16. Roll surface temperature increases with an increase in heat transfer coefficient. The increase saturates when the HTC exceeds 400 kW/(m² · K). From this simulation, it is known that the HTC has a large influence on the roll surface temperature. In this simulation, the effect of the change of heat transfer

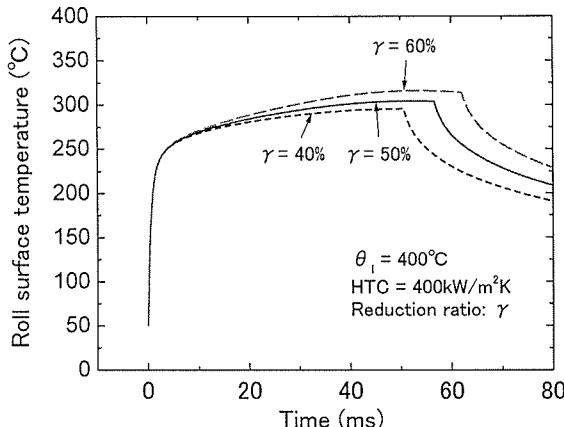


Fig. 15 Influence of the reduction ratio on the roll surface temperature: simulation.

coefficient can be examined without any other additional heat generation caused by the change in frictional stress at the boundary surface.

The influence of deformation resistance on the roll surface temperature is shown in Fig. 17. Initial sheet temperature and the value of the HTC is held constant in this simulation. The roll surface temperature slightly increases with the increase in deformation resistance.

From these simulations, the fundamental characteristics of the roll surface temperature change can be simulated by a simple one-dimensional finite difference method. In the numerical simulation, the effect of each factor can be examined without any change in the other parameters.

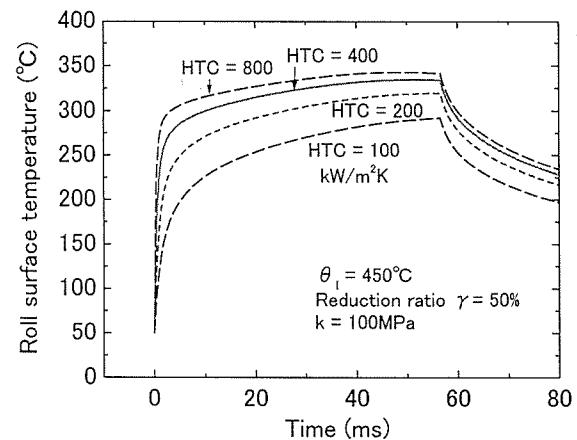


Fig. 16 Influence of the heat transfer coefficient on the roll surface temperature: simulation.

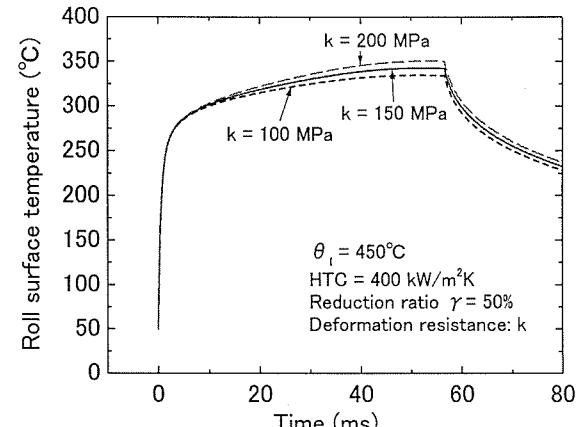


Fig. 17 Influence of deformation resistance of the sheet on roll surface temperature: simulation.

6. Comparison

The simulated roll surface temperature and inside sheet temperature are compared with the corresponding experimental result where the inside sheet temperature could be measured. The result is shown in Fig. 18. As observed in this figure, simulated temperature change agrees well with the measured curve when the HTC is assumed to be $400 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. This value is located within the range that Hlady et al. (1995)³⁾ obtained from their simulation. The result supports the fact that the value of the HTC is about ten times higher than that obtained by B. K. Chen et al¹⁾. As seen in Fig. 16 roll surface temperature varies according to the HTC until saturation in the range of HTC values over $400 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. There is a low probability that the value of the HTC is in the range of one-tenth of this value. The value of the HTC in hot rolling of aluminum sheet saturates at higher values as observed in Fig. 16. The value of the HTC nearly exceeded $400 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ in the experiment. Dependence of the HTC on mean pressure was not clearly observed in the experiment. When the mean pressure increases with the increase in reduction ratio, with the decrease in the initial sheet temperature, and with the absence of lubrication, deformation resistance also increases and heat transfer will be promoted by the elevated heat generation in the sheet. The relationship between the HTC and the contact pressure in the interface must be investigated

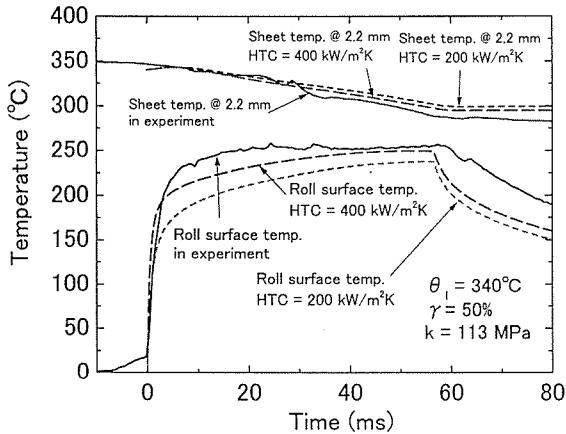


Fig. 18 Comparison between measured temperatures and simulated temperatures.

more precisely from both experimental and simulation standpoints.

In this simulation, there was no entrance temperature peak such as emerged in the experiment in the case of seizure. Simulation of the roll surface temperature in the case of seizure has been done by adding heat generation from friction in the surface layer of the sheet in contact with the roll surface. In the surface layer of the sheet, the heat transfer equation is assumed as follows:

$$\frac{\partial T_A}{\partial t} = \frac{\lambda_A}{c_A \rho_A} \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} + \frac{q}{c_A \rho_A} + \frac{F}{c_A \rho_A} \quad (6)$$

where F is the additional heat generation rate per unit time per unit volume in the sheet material by friction in contact with the roll surface. This heat generation is recognized only in the first one-tenth of the contact length. The frictional heat generation is considered to be large at the entrance of the contacting arc, owing to the velocity difference between the roll and sheet, and because the sum of the heat generation by internal deformation and friction must correspond to the rolling work supplied by rolling torque. The simulation result is shown in Fig. 19 compared to the experimental data in the case of seizure. Frictional heat generation rate F is given as 200 W/mm^3 , deformation resistance $k = 200 \text{ MPa}$ and the HTC was given as $800 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. The tendency for the entrance temperature peak in the contact emerges in the simulation by adding frictional heat generation. However, total temperature change in the actual experiment

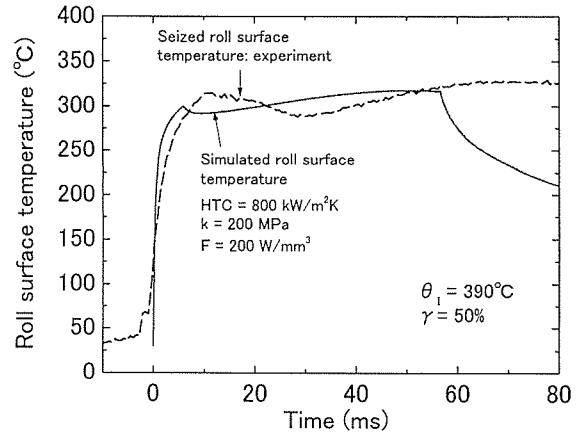


Fig. 19 Roll surface temperature with seizure: experiment versus simulation.

is more dynamic and larger than that in the simulation. A finer analysis is necessary to simulate the roll surface temperature change during the occurrence of seizure, using more precise FEM methods such as those being performed by Yanagimoto and Wakamatsu (1996)¹³⁾ for steel rolling.

7. Conclusions

- (1) Using a temperature sensor embedded on the roll surface, instantaneous roll surface temperature change in the arc of contact during the hot rolling of aluminum sheet has been measured. Influences of the initial sheet temperature, reduction ratio, and lubrication condition have been investigated.
- (2) In the case of seizure, roll surface temperature abnormally increases in the entrance part of the contacting arc. Using a one-dimensional finite difference heat transfer model, characteristics of the roll surface temperature change have been investigated and the results agree well with the experimental result.
- (3) Heat transfer coefficient between the roll and the sheet surfaces has been estimated at approximately $400 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ by comparing the simulation result and the experimental result. A simulation of the abnormal temperature increase on the roll surface in case of seizure has been performed by inserting an additional heat generation factor by friction in the surface layer of the sheet. The results improve the correlation with the experimental temperatures.

Acknowledgements

The authors wish to express their appreciation to Assoc. Prof. Yanagimoto and Mr.

Wakamatsu for their valuable suggestion concerning the temperature analysis in rolling. We also thank Nichirei-Seiki Co. Ltd. for manufacturing the temperature sensor blocks, and RM Sensor Co. Ltd. for the production of the signal amplifiers for the sensor outputs.

References

- 1) B. K. Chen, P. F. Thompson and S. K. Choi : Journal of Materials Processing Technology, 30 (1992), 115.
- 2) C. O. Hlady, I. V. Samarasekera, E. B. Hawbolt and J. K. Brimacombe : Proc. Int. Symp. on Light Metals Processing and Applications, (1993), 511.
- 3) C. O. Hlady, J. K. Brimacombe, I. V. Samarasekera and E. B. Hawbolt : Metallurgical and Materials Transactions B, 26 (1995), 1019.
- 4) W. C. Chen, I. V. Samarasekera and E. B. Hawbolt : Metallurgical Transactions A, 24A (1992), 1307.
- 5) T. Yoneyama, H. Kimura, A. Sugie, K. Miyaji and T. Hori : Journal of the JSTP, 36 (1995), 236. (in Japanese)
- 6) T. Yoneyama, A. Fujita, S. Yoshida, I. Hoshino and M. Kokubo : Proc. the 5th Int. Conf. on Technology of Plasticity, (1996), 67.
- 7) T. Yoneyama, A. Fujita, H. Asaoka, H. Kimura, I. Hoshino and M. Kokubo : Proc. the 1st Int. Conf. on Tribology in Manufacturing Processes '97, (1997), 397.
- 8) M. Shoji : Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., 44 (1978), 1633. (in Japanese)
- 9) S. Sheu, L. G. Hecor, Jr. and O. Richmond : ASME Journal of Tribology, 120 (1998), 517.
- 10) S. Kalpakjian : *Manufacturing Process for Engineering Metals*, Addison-Wesley Publishing Company, (1991), 351.
- 11) M. Nakao and K. Takatsuka : *Theory and Practice of Flat Rolling*, The Iron and Steel Institute of Japan, (1984), 141. (in Japanese)
- 12) M. Shoji : *Heat Transfer Textbook-University of Tokyo Series on Advanced Mechanical Engineering 6*, University Tokyo Press, (1995), 102. (in Japanese)
- 13) J. Yanagimoto, H. Wakamatsu and M. Kiuchi : Proc. the 47th Japanese Joint Conf. for the Technology of Plasticity, (1996), 71. (in Japanese)

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-620)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 70-75

論 文

銅管腐食発生地域での内面スズ被覆銅管の性能

鈴木 忍 山田 豊
渥美 哲郎 河野 浩三
鳥山 治

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 70-75

Performance of the Tin Coated Copper Tube in the
Water Service System in which the Copper
Plumbing Tubes Have Been Suffering
from Corrosion

Shinobu Suzuki, Yutaka Yamada, Tetsuro Atsumi, Kozo Kawano and Osamu Toriyama

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

銅管腐食発生地域での内面スズ被覆銅管の性能*

鈴木 忍** 山田 豊***
渥美 哲郎** 河野 浩三**
鳥山 治****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 70-75

Performance of the Tin Coated Copper Tube in the Water Service System in which the Copper Plumbing Tubes Have Been Suffering from Corrosion

Shinobu Suzuki, Yutaka Yamada, Tetsuro Atsumi, Kozo Kawano and Osamu Toriyama

The corrosion problem of copper plumbing tubes in water is classified to cuprosolvency problem, pitting corrosion such as type I', type II and moundless, and erosion corrosion. To solve these corrosion problems, the tin coating technique onto the inner surface of copper tube has been successfully developed.

The performance of the tin coated copper tube have been investigated under the actual service system in which the copper tubes have been suffering from pitting corrosion of type I', moundless and erosion corrosion. The tin coated copper tubes showed the excellent corrosion resistance against pitting corrosion and erosion corrosion. The corrosion resistances of the tin coated copper tubes were maintained due to the stable tin oxide, copper-tin intermetallic compounds and α -solid solution. To keep the excellent type I' pitting corrosion resistance of the tin coated copper tubes, it is important to reduce the pin-holes of the tin coating.

The tin coated copper tubes have been utilized over 9 years without corrosion troubles. It is expected that the application of the tin coated copper tubes will solve the corrosion problem of copper plumbing tubes.

1. 緒 言

銅管を建築用配管として用いた場合の実績はほぼ満足されるものであるが、使用環境によっては、希に管内面に腐食が発生して漏洩に至る場合がある。

建築用銅管における水側の腐食は、その形態、発生要因によって、青水、I'型(冷水型)孔食、II型孔食、マウンドレス型孔食ならびに潰食に分類される。青水、

I'型孔食、II型孔食、及び潰食については、多くの研究者によって実験がなされ、腐食発生に関する影響因子が報告されている^{1)~6)}。マウンドレス型孔食は最近全国的に経験されるようになった孔食で、その発生要因は未だ充分には解明されていない⁷⁾。マウンドレス型孔食の特徴としては、I'型孔食やII型孔食に見られる腐食生成物による顕著なマウンドは確認されず、この孔食が発生した銅管の管内表面にはSiを多く含む水ガラス状の非晶質スケールと亜酸化銅が生成する。マウンドレス型孔食が発生する地域における水質は、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比が1以上、 SiO_2 濃度が25ppm以上が高いことが特徴である。

著者らは、銅管に発生する腐食を解決するために、銅

* 伸銅技術研究会第39回講演会にて発表、伸銅技術研究会誌、39(2000)、261に主要部を投稿

** 研究開発センター 第四部

*** 研究開発センター 第四部、工学博士

**** 伸銅事業部 伸銅所 加工品開発部

管内表面にスズ皮膜を被覆させた銅管（以後、内面スズ被覆銅管）を開発、実用化した。青水対策としては、青水の発生する北海道釧路地域において、フィールド試験を実施し、内面スズ被覆銅管を6割以上配管することで、長期にわたり銅イオンの溶出抑制効果が維持されることを報告した⁸⁾。また、II型孔食においても良好な耐食性を有することを実証した⁹⁾。

本研究では、I'型孔食、マウンドレス型孔食ならびに潰食に対する内面スズ被覆銅管の性能を調査するために、各腐食が発生する地域（場所）にてフィールド試験を行った。

2. 実験方法

2.1 孔食発生地域における試験

I'型孔食により銅管に漏洩が生じた岐阜市の集合住宅の一過式配管系統にバイパス配管を設け、これに外径15.88mm、肉厚0.71mmの内面スズ被覆銅管及び銅管を配管し、地下水を通水して8ヶ月後と14ヶ月後の状況を調査した。一過式では、使用時に水が流れ、使用時以外は水が停滞する。また、内面スズ被覆銅管は、スズ皮膜剥離試験において、ピンホール数が1個/cm²未満と200個/cm²以上（皮膜剥離部分もある）の2種類の供試管を作製して耐I'型孔食性を調査した。なお、スズ皮膜剥離試験におけるピンホール数は以下のように決定した。内面スズ被覆銅管の管内に銅溶解液を充填して1時間放置させた後、銅溶解液を排液し管内を充分水洗して乾燥させた。次いで、管を長手方向に半割にして管内面をテープ剥離し、20倍の光学顕微鏡で観察して、銅色が確認できる孔をピンホールとした。

耐マウンドレス型孔食性は、この孔食が発生する北海道登別市において、戸建住宅の一過式配管部に、外径15.88mm、肉厚0.71mmの内面スズ被覆銅管（ピンホール数は1個/cm²未満）と銅管を配管し、3ヶ年後と7ヶ年後の状況を調査した。

上記のI'型孔食、マウンドレス型孔食発生地域の水質分析結果の一例をTable 1に示す。それぞれの水質は、いずれも各孔食が発生する典型的なもので、I'型孔食発生地域では、Ca硬度、Mアルカリ度及びHCO₃⁻が多く、遊離炭酸は15ppm以上であった。マウンドレス型孔食発生地域では、SO₄²⁻/HCO₃⁻比が1以上で、SiO₂は25ppm以上であった。

2.2 潰食発生場所における試験

耐潰食性は、潰食により銅管に漏洩が生じた東京都の某建物の強制循環系統の還管に、外径22.22mm、肉厚0.81mmの内面スズ被覆銅管及びその先端に銅製のフランジを軟ろう付で接合したものを供試管として取り付けて調査した。配管内には65°Cの水道水を流速1.4~1.5m/sで流し、3ヶ年経過後に供試管の内面状況を調査した。また、給湯用配管として使用した銅管に潰食

にて漏洩が発生した別の某建物（東京都）において、外径41.28mm、肉厚1.24mmの内面スズ被覆銅管と銅管を硬ろう付にて接合してその耐潰食性を調査した。試験期間は17ヶ月間とし、配管内には20~60°Cの水道水を流した。

なお、いずれの試験においても、使用した内面スズ被覆銅管のピンホール数は1個/cm²未満である。

3. 結果及び考察

3.1 I'型孔食

Fig. 1にI'型孔食発生地域における供試管の管内面及び断面状況を示す。銅管には、試験開始から8ヶ月後に、内表面全体に緑青色のスケールが生成し、緑青色マウンドも確認された。このマウンドの下には孔食が見られ、試験開始8ヶ月後には管肉厚0.71mmを貫通するまで孔食が進行していた。

一方、スズ皮膜のピンホール数が1個/cm²未満の内面スズ被覆銅管では、試験8ヶ月後の内面は灰白色を呈しており、緑青色スケールや緑青色マウンドではなく、孔食の発生は見られなかった。この状態は、試験開始14ヶ月後でも同様であった。しかし、ピンホール数が200個/cm²以上の内面スズ被覆銅管では、試験8ヶ月後に緑青色マウンドが点在して見られた。このマウンドの下

Table 1 Typical analysis of the test water in which the copper tubes have been suffering from type I' and moundless pitting corrosion.

	Type I'	Moundless
pH	6.8	6.9
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	186	143
Total hardness ($\text{CaCO}_3 \text{ ppm}$)	90	55
Ca hardness ($\text{CaCO}_3 \text{ ppm}$)	68	48
M alkalinity ($\text{CaCO}_3 \text{ ppm}$)	74	9
SO ₄ ²⁻ (ppm)	13	44
HCO ₃ ⁻ (ppm)	90	11
Cl ⁻ (ppm)	4	8
SiO ₂ (ppm)	17	33
Free carbon dioxide (ppm)	17	-

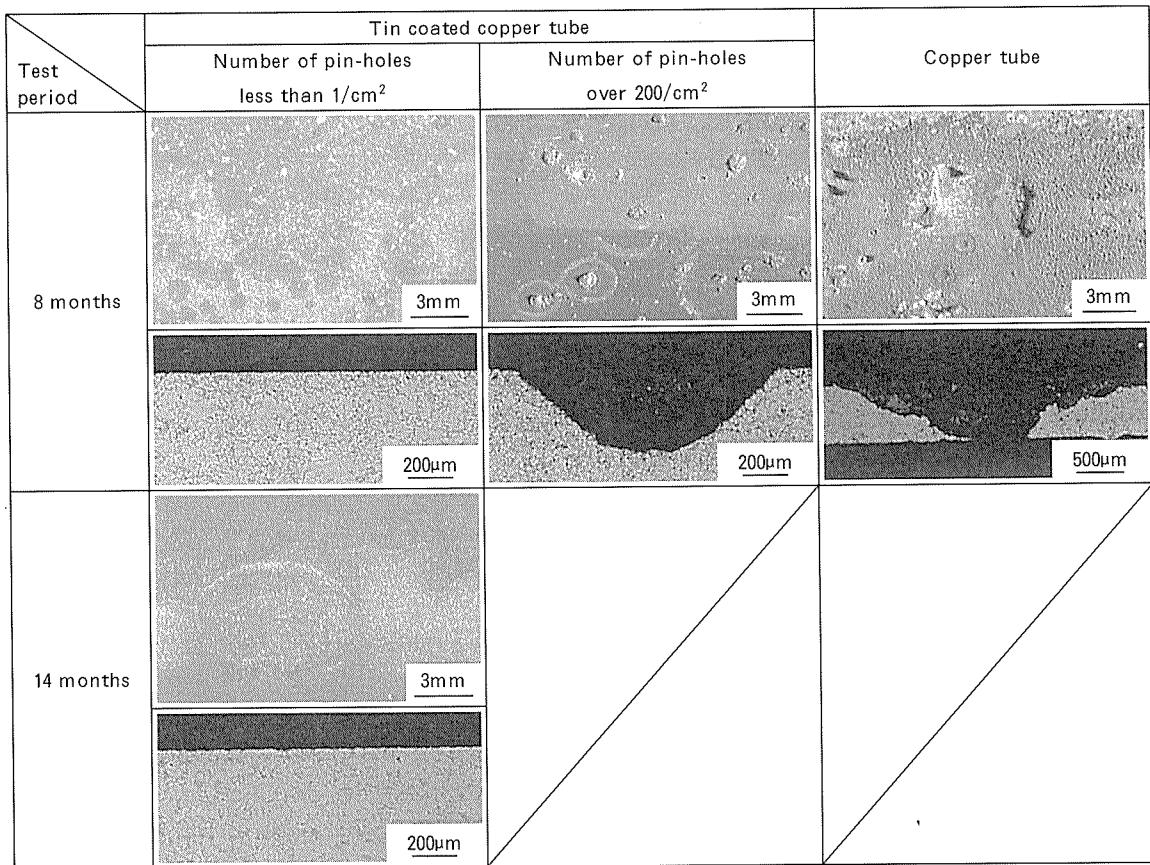


Fig. 1 Appearance of the inner surface and the cross section of the both tubes tested for 8 and 14 months at the area where the copper tubes have been suffering from type I' pitting corrosion.

には孔食が確認され、試験を開始して8ヶ月の時点で深さ0.4mmまで進行していた。

内面スズ被覆銅管では通水によって管内表面に安定なSnの酸化物が形成され、これにより耐食性が向上するものと考えられる。しかしながら、スズ皮膜剥離試験によりピンホールが確認された部分では、銅管とスズ皮膜との密着性が乏しく、使用水が容易に浸透する。このため、ピンホールが多く存在する場合には、Cuの露出面積が増し、腐食性の高い水によりCuの溶解が促進されて、孔食が進行したものと推察する。

したがって、内面スズ被覆銅管の耐I'孔食性は、スズ皮膜のピンホール数に大きく影響を受けるため、ピンホール数を少なくすることが不可欠である。

なお、銅管及びピンホール数200個/cm²以上の内面スズ被覆銅管に認められた緑青色スケール（緑青色マウンドの表面も含む）は、X線回折の結果、すべて塩基性炭酸銅と同定された。

3.2 マウンドレス型孔食

マウンドレス型孔食発生地域における供試管の管内表面及び断面状況をFig. 2に示す。試験開始3ヶ月後の銅管の管内面には、所々に薄緑青色あるいは緑青色スケールが見られ、全面にSiを多く含む非晶質の水ガラス状のスケールが生成していた。その下部には孔食が点在し

ており、3ヶ月の試験期間でその一部は管肉厚0.71mmを貫通していた。

内面スズ被覆銅管においては、試験7ヶ月後においても管内表面は灰白色を呈し、銅管に見られたような水ガラス状のスケールの生成及び孔食の発生は見られなかった。

Table 2に7ヶ月使用した内面スズ被覆銅管と3ヶ月使用し漏洩に至った銅管の内面スケールのEPMA点分析結果を示す。マウンドレス型孔食の発生はSiを多く含んだ水ガラス状の非晶質スケールの生成に起因するが、このスケールは水中の溶解性シリカが2価の金属イオンと反応して析出したものと考えられる。

一方、内面スズ被覆銅管の表面スケールは、Snを主体とする酸化物と推定され、Siの検出量は、銅管のそれより少なかった。このために内面スズ被覆銅管の耐マウンドレス型孔食性が良好であったものと推察する。

なお、7ヶ月使用した内面スズ被覆銅管断面のSEM像及びEDX線分析結果をFig. 3に示すが、スズ皮膜が健全に残存していることが確認された。

3.3 潰食

Fig. 4に軟ろう付にて接合した供試管の管内表面及び断面状況を示す。軟ろう付によって熱影響を受けた部位を含めて内面スズ被覆銅管の表面は灰白色を呈し、水洗

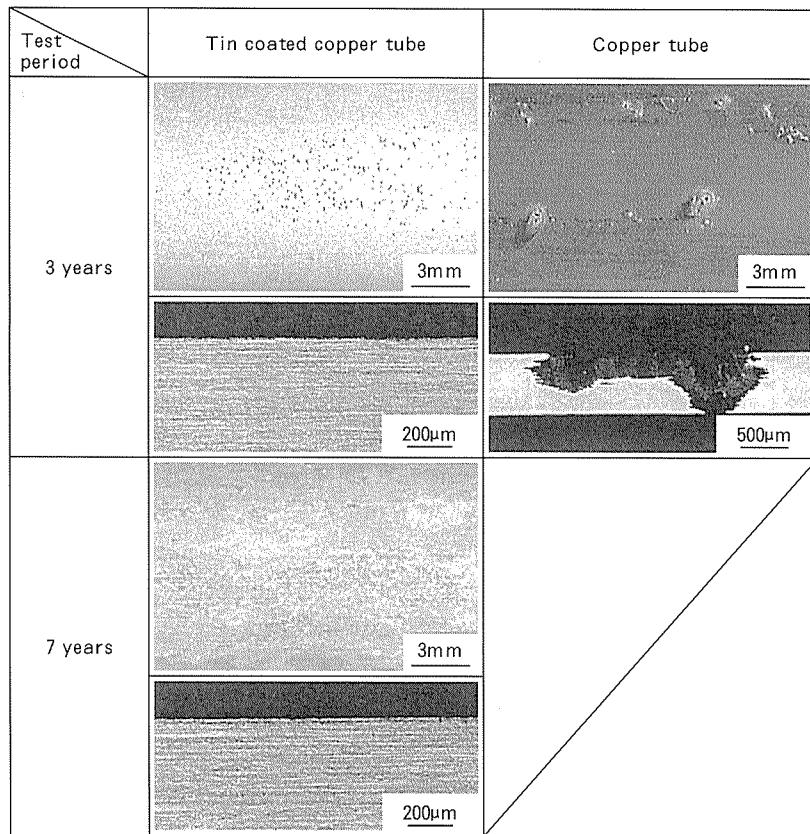


Fig. 2 Appearance of the inner surface and the cross section of the both tubes tested for 3 and 7 years at the area where the copper tubes have been suffering from moundless pitting corrosion.

Table 2 EPMA analysis of the inner surface of both the tubes at the area where the copper tubes have been suffering from moundless pitting corrosion. (mass%)

	Tin coated copper tube	Copper tube
C	1.1	2.4
N	1.6	1.4
O	19.0	34.1
Cu	17.1	34.4
Zn	0.3	0.2
Al	0.6	0.7
Si	3.5	23.7
S	0.1	0.2
Ca	0.9	0.4
Mn	0.5	0.3
Fe	3.4	2.0
Sn	54.5	—

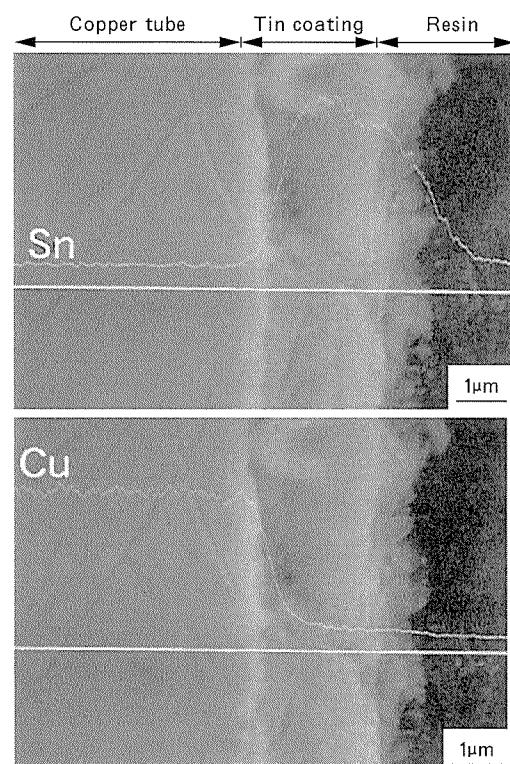


Fig. 3 SEM images and EDX analysis in the cross section of the tin coated copper tube tested for 7 years at the area where the copper tubes have been suffering from moundless pitting corrosion.

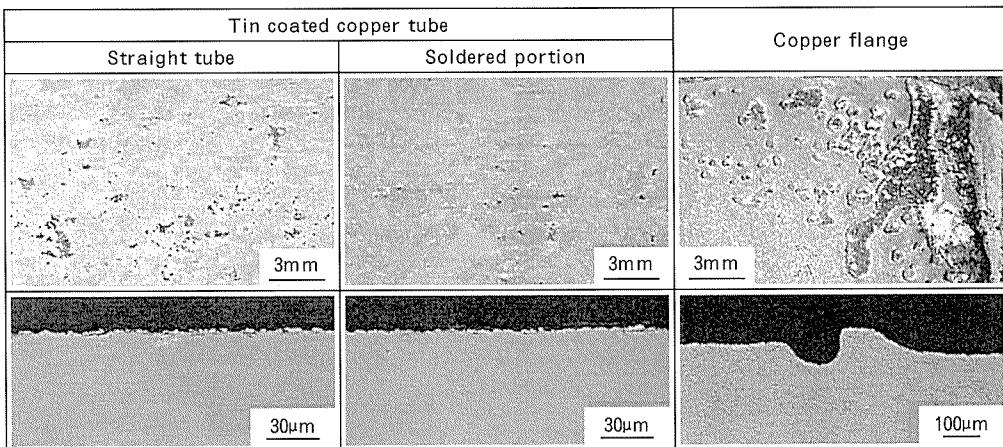


Fig. 4 Appearance of the inner surface and the cross section of the tin coated copper tubes and the copper flange tested for 3 years at the building where the copper tubes have been suffering from erosion corrosion.

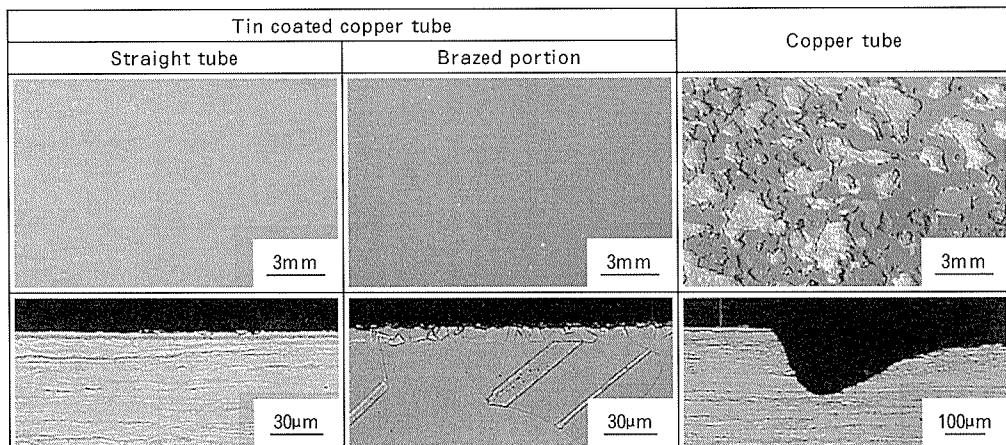


Fig. 5 Appearance of the inner surface and the cross section of the both tubes tested for 17 months at the building where the copper tubes have been suffering from erosion corrosion.

Table 3 X-ray diffraction analysis of the soldered and brazed tin coating tested at the building where the copper tubes have been suffering from erosion corrosion.

	Soldered portion	Brazed portion	Straight tube
Soldered tin coated copper tube	SnO_2 , $\eta - \text{Cu}_5\text{Sn}_6$ or $\varepsilon - \text{Cu}_3\text{Sn}$	—	SnO_2 , $\beta - \text{Sn}$ or $\varepsilon - \text{Cu}_3\text{Sn}$
Brazed tin coated copper tube	—	$\alpha - \text{solid solution}$ or $\varepsilon - \text{Cu}_3\text{Sn}$	SnO_2 , $\beta - \text{Sn}$

により容易に除去できる鉄系スケールが付着していた。また、下地金属である Cu が露出した部位は観察されず、漬食の兆候は確認されなかった。銅製のフランジにおいては、赤褐色の表面を呈し、ほぼ全面に漬食が生じて所々に茶褐色あるいは緑青色の表面が見られた。漬食は試験期間 3 ケ年において深さ 0.1mm まで進行していた。

Fig. 5 に硬ろう付にて接合した供試管の管内表面及び断面状況を示す。内面スズ被覆銅管は、硬ろう付熱影響部においても漬食は生じていなかった。銅管の内面には

漬食により下地金属が露出した部位が確認でき、試験開始 17 ヶ月後では最も顕著なもので深さ 0.2mm まで漬食が進行していた。

Table 3 に前記の各内面スズ被覆銅管内表面の X 線回折結果を示す。内面スズ被覆銅管を軟ろう付した場合、そのスズ皮膜層からは、 SnO_2 及び金属間化合物である $\eta - \text{Cu}_5\text{Sn}_6$ と $\varepsilon - \text{Cu}_3\text{Sn}$ が検出された。一方、硬ろう付部には $\varepsilon - \text{Cu}_3\text{Sn}$ ならび $\text{Cu}-\text{Sn}$ 合金相 (α 相) が確認された。これらの金属間化合物あるいは合金層はろう付

Table 4 Service area and longest service period of the tin coated copper tubes.

Type of corrosion	Service area	Longest service period of tin coated copper tube	Shortest period to leakage of copper tube
Pitting corrosion	Type I'	Chiba, Gifu, Kochi etc.	7 years
	Type II	Tokyo, Kumamoto etc.	8 years
	Moundless	Hokkaido, Aichi, Miyazaki etc.	8 years
Erosion corrosion	Tokyo, Osaka, Fukuoka etc.	9 years	2 years
Cuprosolvency problem	In the east of Hokkaido, Osaka etc.	7 years	—

時の熱影響によって形成され、ろう付温度が約800°Cと高くなる硬ろう付部ではCuとSnの相互拡散が進行するためには合金層が生成する。

金属間化合物やCu-Sn合金相の耐漬食性は良好で¹⁰⁾、さらに使用中に形成されるSnO₂も安定な化合物であることから、内面スズ被覆銅管の耐漬食性は、Snの酸化物、金属間化合物及びCu-Sn合金相にてよって向上するものと考えられる。

Table 4に銅管の腐食発生地域における内面スズ被覆銅管の使用状況を示す。各腐食地域において、内面スズ被覆銅管は長期にわたり腐食による漏洩がなく使用されている。

4. 結 言

銅管の腐食対策として、内面スズ被覆銅管を開発し、I'型孔食、マウンドレス型孔食ならびに漬食発生地域での実使用環境下における性能を調査し、以下のような結果を得た。

(1) 内面スズ被覆銅管の耐I'型孔食性、耐マウンドレス型孔食性、耐漬食性は良好である。

(2) 内面スズ被覆銅管の耐食性は、SnO₂、金属間化合物ならびにCu-Sn合金相により向上するものと考えられる。

(3) ただし、耐I'型孔食性は、スズ皮膜のピンホール数が多い場合に低下することから、スズ皮膜のピンホール数を少なくすることが不可欠である。

(4) 内面スズ被覆銅管は、各腐食によって銅管が漏洩に至る期間を大きく上回り、長期にわたり良好に使用されている。

参 考 文 献

- 1) 小玉俊明、藤井哲雄、馬場晴雄：防食技術，30（1981），462.
- 2) 山内重徳、佐藤史郎：同上，30（1981），469.
- 3) 浜元隆夫、渥美哲郎、河野浩三：伸銅技術研究会誌，29（1990），101.
- 4) 山田 豊、河野浩三、鈴木 忍、渥美哲郎：材料と環境，48（1999），647.
- 5) 浜元隆夫、熊谷正樹、河野浩三、山内重徳：本誌，28（1987），70.
- 6) 山田 豊、河野浩三、渥美哲郎：伸銅技術研究会誌，36（1997），154.
- 7) 山田 豊、渥美哲郎：材料と環境，46（1997），134.
- 8) 山田 豊、伊藤順一、渥美哲郎、永田公二：伸銅技術研究会誌，34（1995），107.
- 9) 山田 豊、渥美哲郎、伊藤順一、米光 誠、永田公二：本誌，35（1994），151.
- 10) 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.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-621)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 76-83

論文

ヒートパイプの銅イオン濃淡電池腐食事例とその対策

河野浩三 湧美哲郎
知念武広

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 76-83

Copper Ion Concentration Cell Corrosion and Its Prevention of C1220 Heat Pipe

Kozo Kawano, Tetsuro Atsumi and Takehiro Chinen

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

ヒートパイプの銅イオン濃淡電池腐食事例とその対策*

河野浩三** 湧美哲郎**
知念武広***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 76-83

Copper Ion Concentration Cell Corrosion and Its Prevention of C1220 Heat Pipe

Kozo Kawano, Tetsuro Atsumi and Takehiro Chinen

Although the experiences of C1220 heat pipes have been satisfactory, some of those pipes, which had been installed in the heat roll equipment, have suffered from peculiar corrosion in the working fluid with dissolution of copper at condensing zone and precipitation of copper at evaporating zone respectively. The peculiar corrosion of those heat pipes and its preventive measures were examined.

The pH of working fluid in the C1220 heat pipes has decreased with PO_4^{3-} formation due to the dissolution of P in the material and the dissolution of copper into the working fluid has increased. In these circumstance, it was presumed that the peculiar corrosion of C1220 heat pipes would mainly occur with the copper ion concentration cell, that is, the condensing zone acted as anode with diluted copper ion and evaporating zone acted as cathode with concentrated copper ion. It was proved that the application of C1020 and/or C7060 tubes for containers of heat pipes is effective to prevent this type of corrosion.

1. 緒 言

ヒートパイプは、コンテナとよばれる管体内に封入された作動液の蒸発-凝縮反応を利用して熱伝導を促進させる熱伝達素子¹⁾であり、機器の放熱冷却、あるいは均熱化²⁾を目的として使用される。コンテナには、熱伝導性と耐食性を兼ね備えたリン脱酸銅（JIS H3300 C1220）管が、また作動液には純水が一般的に選択され、コンテナ内を真空引き後、作動液が封入される。作動液の蒸発、凝縮反応を促進させるために必要に応じてコンテナには内面溝付管が使用され、また、ウイックなる金属製ネットやワイヤー等がコンテナ内に挿入される。

リン脱酸銅製ヒートパイプはほぼ満足される使用実績が得られているが、複写機などのヒートロールに使用された一部のヒートパイプにおいて、リン脱酸銅管内面に

銅の溶解、析出を伴った特異な腐食現象が経験された。本報では、この特異な腐食事例を紹介するとともに、その原因と対策の検討結果を示す。

2. ヒートパイプ腐食事例

2.1 腐食状況

対象ヒートパイプは、Fig. 1に示すような高速回転ヒートロールの表面温度の均熱化を図るため、加熱括管によりロール内に組込まれていた。コンテナは外径9.52mm、肉厚0.8mm、長さ290~340mmのリン脱酸銅内面溝付

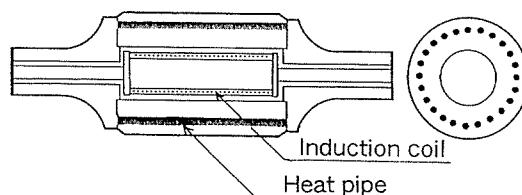


Fig. 1 Schematic illustration of the thermo-homogenized heat roll with the heat pipes installed.

* 第39回伸銅技術研究会講演会(平成11年11月)にて
主要部を発表、伸銅技術研究会誌、39(2000)、268に
掲載

** 研究開発センター 第四部

*** 伸銅事業部 伸銅所 加工品開発部

管であり、作動液は純水で1本当たり3~4mlが封入されていた。使用約1.5ヶ年において作動液が漏水したため、今回の現象が確認された。漏洩が生じたヒートパイプの内面、断面状況の模式図をFig.2に、その断面写真をFig.3に示した。

ヒートロールの回転中にはヒートパイプ内の作動液(純水)は、遠心力によって外周側に移動して不動状態にあったものとみなされ、ヒートパイプの内面には、きっと水線に沿って管軸方向に金属銅が析出していた。金属銅の析出は管中央部が最も多く、両端ほど少なくなっていた。そして、両端部の微量析出物の根元や接液部では銅が浸食され、その一部が管肉厚を貫通していた。

対象ヒートロールに組込まれたヒートパイプの作動液を採取しpHを測定した結果、pH4~5であって当初の5.7より低下していた。これより、腐食発生に作動液の性状変化が関与している可能性が高いものとみなされ、使用条件の異なる同種ヒートロールに組込まれたヒートパイプについて、主として作動液について系統的に調査した。

2.2 腐食原因調査

使用条件の異なる同種6機のヒートロールに組込まれたヒートパイプを、各機種より3~5本採取した。6機種の使用条件、並びに組込まれたヒートパイプの漏洩有無をTable1に、ヒートパイプ内作動液、並びにリン脱酸銅管含有P量の分析結果をTable2に示した。いずれのヒートパイプ内作動液もpHは4~5まで低下していたが、漏洩が生じた機種No.1、No.4のヒートパイプ内作動液中のPO₄³⁻とCuイオン濃度が高値を示した。これら分析値の解析結果をFigs.4~6に示す。PO₄³⁻濃度とCuイオン濃度には相関がみられ、PO₄³⁻の生成量が多いほどCuイオン溶出量が多く、PO₄³⁻生成量は材料中のP濃度とは無関係であることが確認された。更に、使用条件中で着目したヒートロール回転数はPO₄³⁻生成速度に影響し、6000回転と高速回転の場合にその生成速度は高くなり、かつ使用温度が高くなる程、その生成速度も高くなることが確認された。

これらの状況から、リン脱酸銅管中のPの溶解に伴いPO₄³⁻が生成して作動液のpHを低下させ、銅の溶解量を増加させたものと推察された。また、この腐食現象は使用状態においてコンテナ内の液の豊富な凝縮部(両端)、あるいは接液部の低Cuイオン濃度部における銅の溶解と、蒸発部(中央)の高Cuイオン濃度部における銅の析出とが繰り返されて腐食が進行したものと考えられた。すなわち、凝縮部あるいは接液部において銅の酸化がアノード反応となり、蒸発部において銅イオンの還元がカソード反応となっているものと見られる。同一系内においてこのような腐食セルが形成される理由は、銅イオンの濃度差に基づく濃度差電池と考えられた。

3. 実験

3.1 実験室加速試験

3.1.1 供試材

リン脱酸銅(C1220)管、並びに無酸素銅(C1020)管を

Table 1 Operating condition and experience of the actual heat roll equipment in which the C1220 heat pipes for investigation were installed. The containers of the heat pipes removed from actual equipment were C1220 inner grooved tubes in dimension of OD 9.52-T0.8-L 290~340 in mm.

Equipment No.	Temp. of roll (°C)	Service period (month)	Revolution No. (rpm)	Electric power (kW)	Leakage trouble
1	240	18	6000	5	Yes
2	230	18	3000	3	No
3	110	18	1000	<1.5	No
4	125	30	6000	<1.5	Yes
5	75	30	2000	<1.5	No
6	75	12	2000	<1.5	No

Table 2 Analysis of working fluid and P content of material for the C1220 heat pipes removed from actual heat roll equipment.

Equipment No.	Working fluid				P content of material (mass%)
	pH	PO ₄ ³⁻ (μg/ml)	Cu (μg/ml)	Amount of fluid (ml)	
No. 1	4.1~4.9	239~532	97~224	2.1~2.8	0.024~0.026
No. 2	4.2~5.0	74~101	12~30	2.0~3.2	0.023~0.029
No. 3	4.0~5.1	140~187	65~78	2.6~3.0	0.022~0.029
No. 4	4.4~4.7	305~651	167~237	2.2~2.8	0.019~0.026
No. 5	4.3~5.3	69~126	22~39	2.7~3.0	0.021~0.024
No. 6	4.6~4.8	56~112	17~30	2.8	0.020~0.022

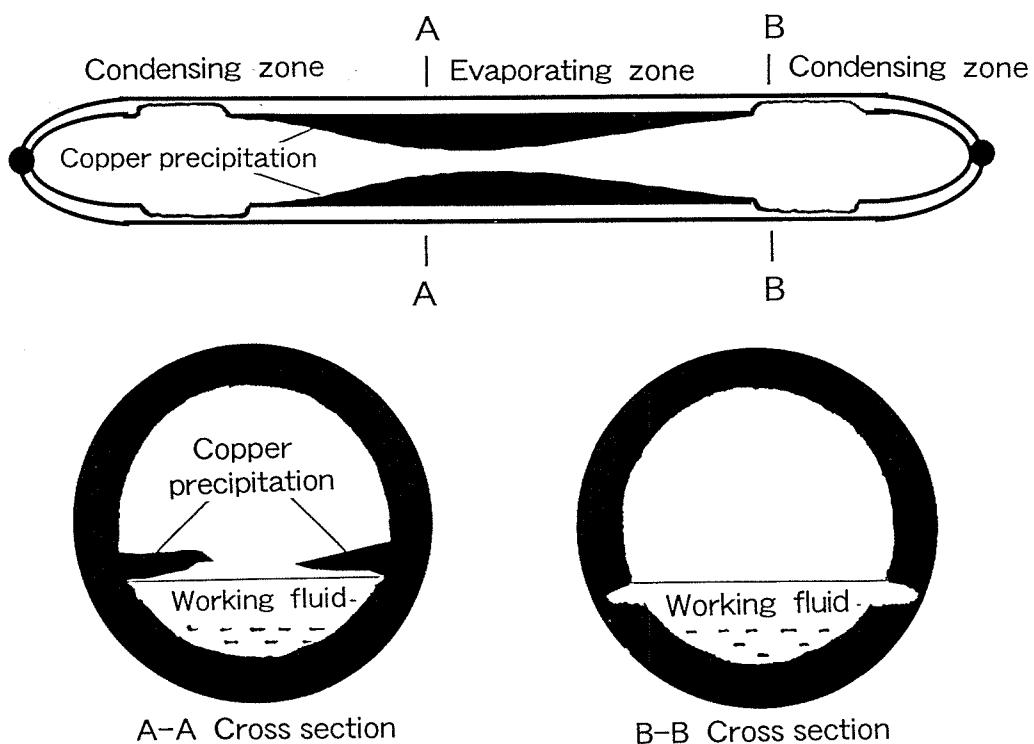


Fig. 2 Schematic diagram of inner surface and cross sections of the C1220 heat pipe which suffered from peculiar corrosion in the working fluid with dissolution of copper at condensing zone and precipitation of copper at evaporating zone respectively.

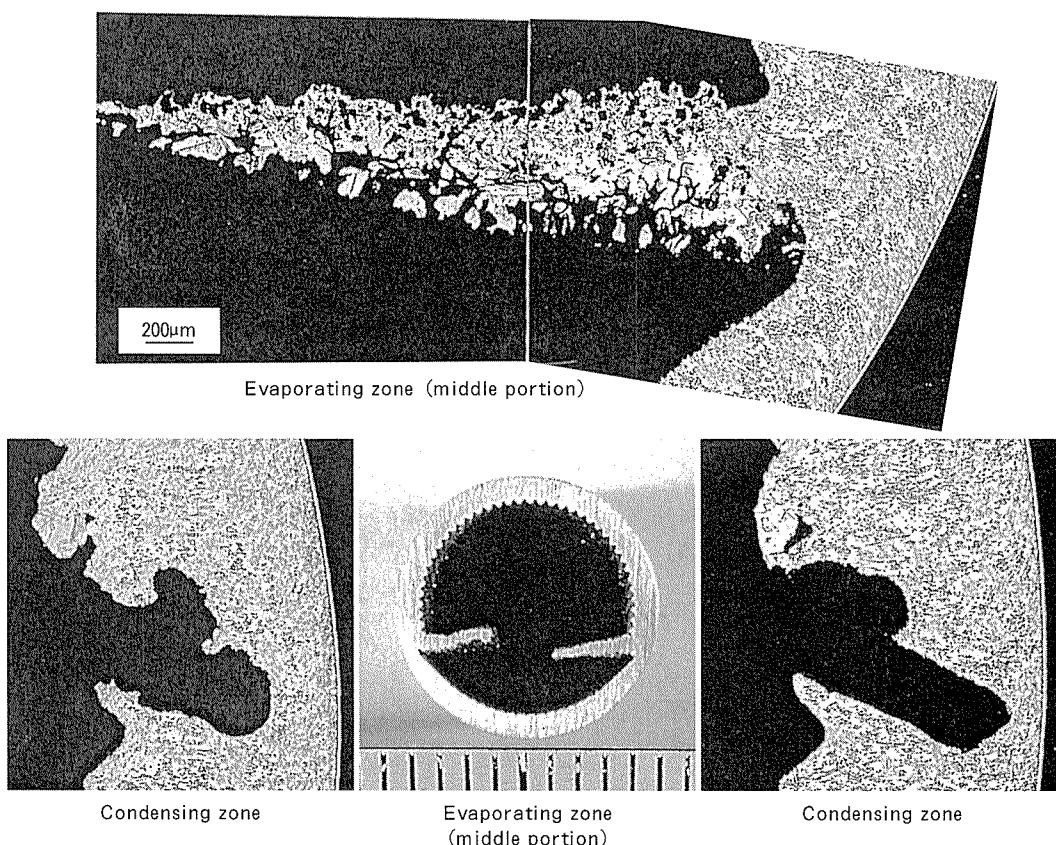


Fig. 3 Cross sections of the C1220 heat pipe which suffered from peculiar corrosion in the working fluid with dissolution of copper at condensing zone and precipitation of copper at evaporating zone respectively.

コンテナとしてヒートパイプを製作し、これを供試材とした。管寸法はいずれも外径 9.52mm、長さ 290mm とし、リン脱酸銅は実機使用材と同様、肉厚 0.8mm の内面溝付管とした。無酸素銅は肉厚 1.0mm の平滑管である。

3.1.2 試験方法

Fig. 7 に示すように、供試ヒートパイプの片端半分を鉄製ブロック内に水平に装着し、このブロックを電気ヒーターにて 150°C に加熱するとともに、他端をファンにて強制冷却して熱伝導状態を模擬した。3000 時間試験後、封入した作動液を分析するとともに、ヒートパイプ内面状況を調査した。

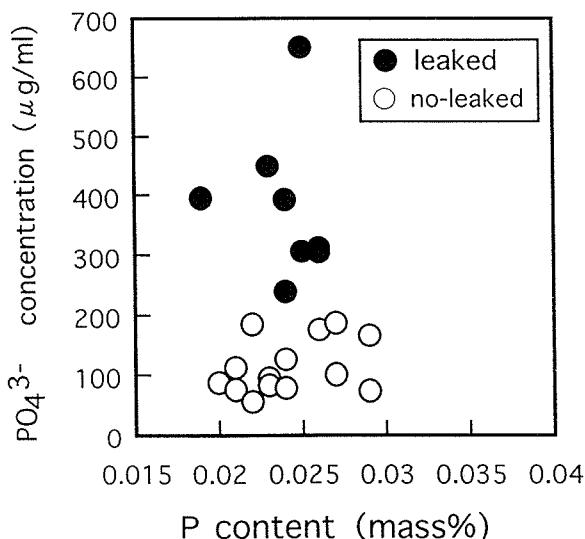


Fig. 4 Correlation of concentration between the PO_4^{3-} and Cu ion in the working fluid of the heat pipes installed in the actual heat roll equipment.

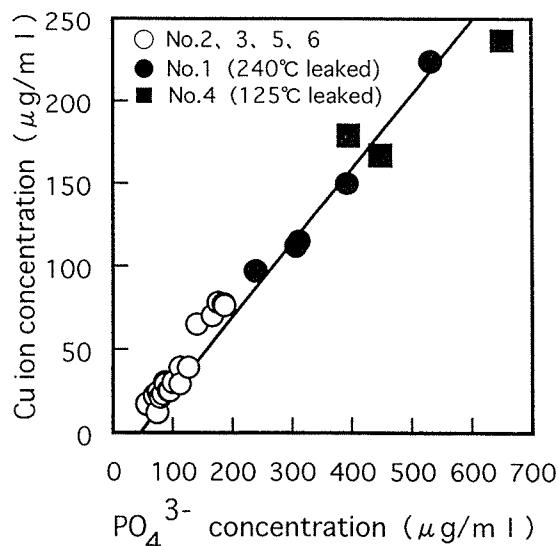
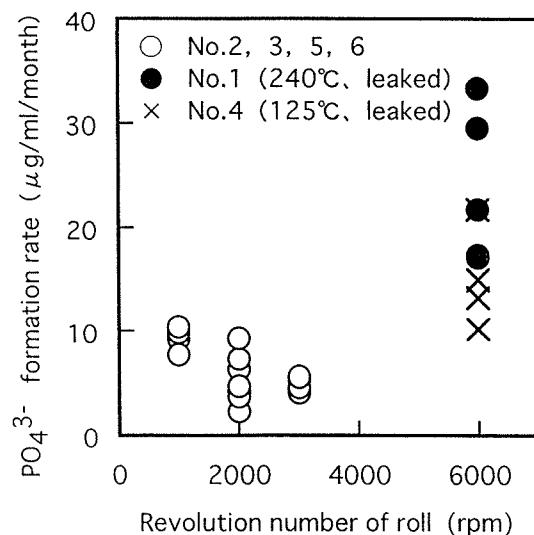


Fig. 5 Relationship between the PO_4^{3-} concentration in the working fluid and the P content in C1220 material of heat pipes installed in the actual heat roll equipment.

3.2 実機試験

実験室試験と同一寸法の無酸素銅平滑管をコンテナとするヒートパイプを供試材とした。また外径 9.52mm、肉厚 0.5mm、長さ 290mm の 10% キュプロニッケル (C7060) 平滑管をコンテナとするヒートパイプも試作し、これも供試材として加えた。これら供試材を実機ヒートロールに加熱拡管により装着し、リン脱酸銅管をコンテナとするヒートパイプにおいて漏洩事故が生じた条件である、240°C、6000rpm と、高温、高速回転で運転した。本機器にて 7600 時間連続使用後、供試材を抜き取り、実験室試験と同様、封入した作動液の分析とともに、ヒートパイプ内面状況を調査した。



4. 実験結果

4.1 実験室加速試験結果

実験室加速試験におけるヒートパイプ内作動液の分析結果をTable 3に、供試ヒートパイプの加熱側（蒸発部）、放熱側（凝縮部）の内面状況と、断面状況をFigs. 8, 9に示した。

リン脱酸銅（C1220）製ヒートパイプでは、作動液中に PO_4^{3-} が生成し、pHの低下とともにCuイオンの溶出が生じていた。そして、ヒートパイプ内面の加熱側には金属銅が析出し、放熱側では軽微な腐食が確認された。これに対し無酸素銅（C1020）製ヒートパイプにおいては、作動液中に PO_4^{3-} の生成、Cuイオンの溶出は認められず、かつヒートパイプ内面にも銅の析出、あるいは腐食は全く認められず、健全であった。

4.2 実機試験結果

実機試験においても、Table 4に示すように、無酸素銅、並びに10%キュプロニッケル製のヒートパイプ内作動液からは PO_4^{3-} は検出されず、Cuイオンの溶出量も微量であった。更に、両種供試ヒートパイプの断面をFig. 10に示すが、いずれのヒートパイプにも銅の析出、並びに顕著な腐食は認められなかった。

供試ヒートパイプの腐食深さに基づき、腐食深さの最大値がGumbel分布に従うと仮定し、極値統計により、

その最大腐食深さを推定した³⁾。なお、腐食深さが0.01mm以下は、0.01mmとして統計処理した。

再期期間T=10000、すなわち、10000本のヒートパイプが使用されたとした場合の最大値の推定結果をTable 5に示した。Table 5には、同一ヒートロールに2900時間使用されたリン脱酸銅製ヒートパイプの腐食深さに基づく最大値の推定結果も合わせて示した。無酸素銅の腐食深さの最大値は7600時間の使用で、0.45mmと推定され、10%キュプロニッケルのそれは0.06mm以下と推定された。そして、このままの速度で腐食が進行すると仮定した場合、肉厚1mmの無酸素銅、並びに肉厚0.5mmの10%キュプロニッケルの貫通までの期間は、肉厚0.8mmのリン脱酸銅の値のそれぞれ12倍、45倍と推定された。なお、本統計では再期期間を10000と大きくしており、最大腐食深さを過大に推定している可能性がある。

5. 考察

リン脱酸銅製ヒートパイプ内面に生じた銅の溶解、析出を伴う特異な腐食現象について、その機構と防止対策について考察した。

腐食事例調査、並びに実験結果より、本腐食はリン脱酸銅中のPの溶解に伴い PO_4^{3-} が生成して作動液のpH

Table 3 Analysis of working fluid in both heat pipes tested for 3,000 hours in laboratory. One side of heat pipes was electrically heated at 150 °C and the other side of them was compulsively cooled by blower.

Material of container	pH	PO_4^{3-} (mg/l)	Cu (mg/l)
C1220	5.0	139	51
	4.8	217	82
	4.8	126	47
	4.0	126	41
	4.5	143	68
	4.1	148	66
C1020	5.7	<1	<1
	5.6	<1	<1
Deionized water	5.7~6.2	<1	<1

Table 4 Analysis of working fluid in both heat pipes tested for 7,600 hours in actual heat roll equipment under the condition of 6,000 rpm at 240 °C.

Material of container	pH	PO_4^{3-} (mg/l)	Cu (mg/l)
C1020	7.7	<1	0.26
	7.6	<1	0.30
	7.7	<1	0.39
	7.4	<1	0.17
	7.6	<1	0.35
C7060	7.5	<1	1.0
	7.6	—	0.34
	7.6	<1	0.23
	7.6	—	0.47
	7.8	<1	0.17

Table 5 Estimation of maximum corrosion depth of each heat pipe by extreme value analysis.

Material	Thickness (mm)	Test period (hours)	Estimated maximum corrosion depth (mm)
C1020	1.0	7600	0.45
C7060	0.5	7600	0.06
C1220	0.8	2900	1.67

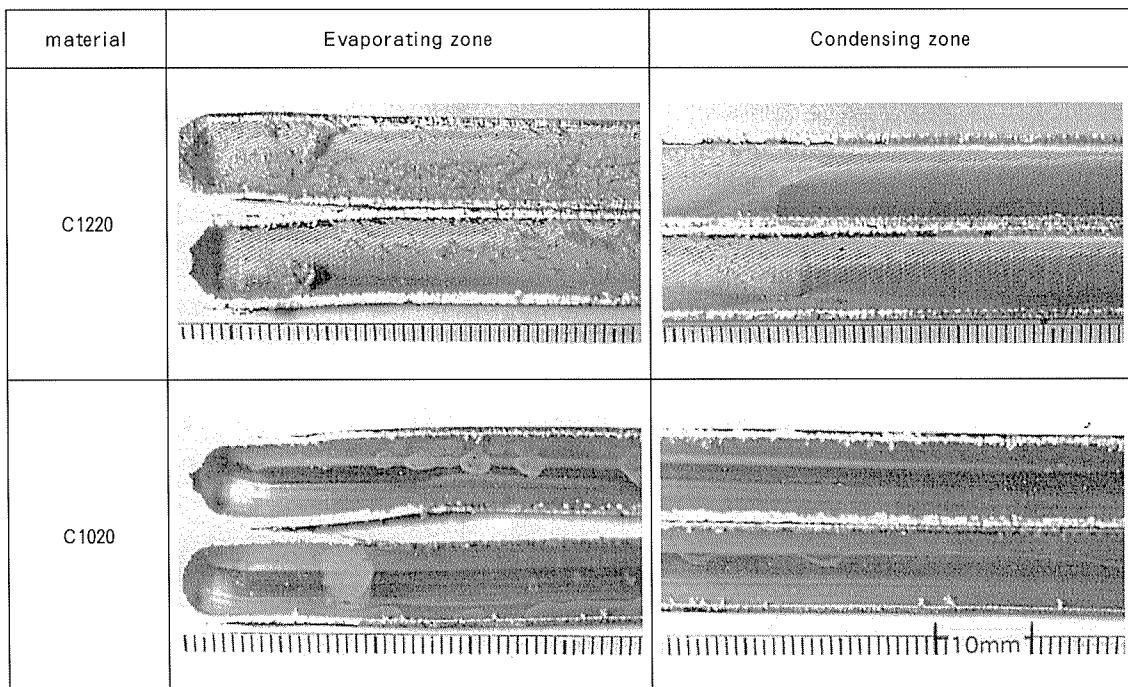


Fig. 8 Inner appearance of both heat pipes tested for 3,000 hours in laboratory.

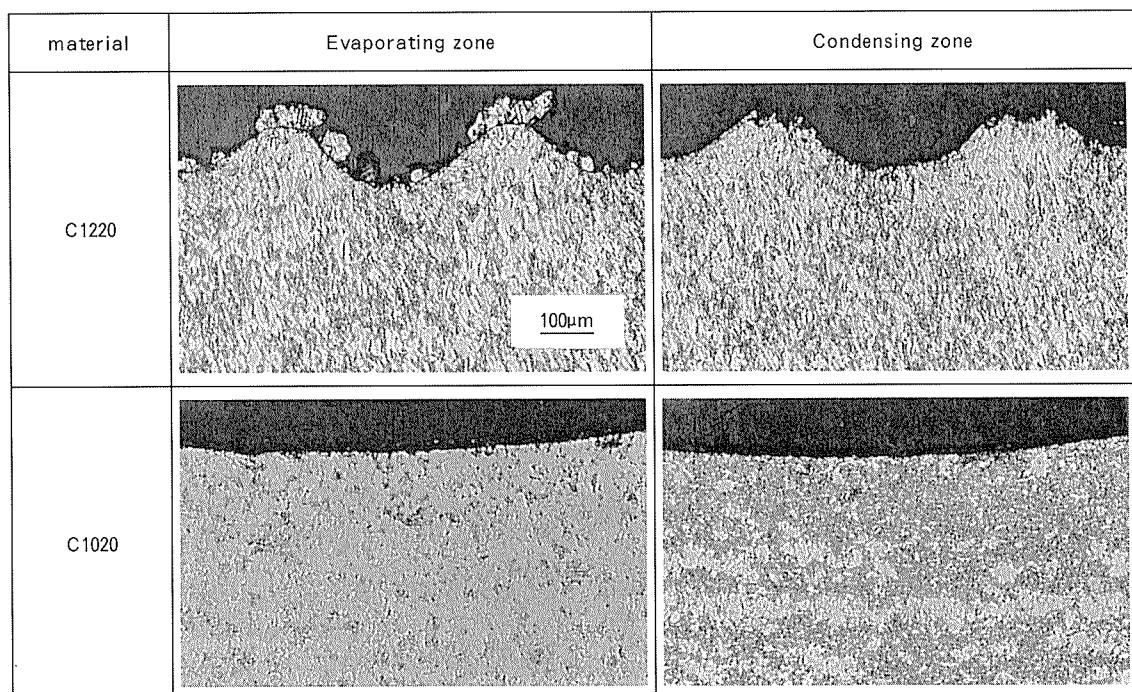


Fig. 9 Cross sections of both heat pipes tested for 3,000 hours in laboratory.

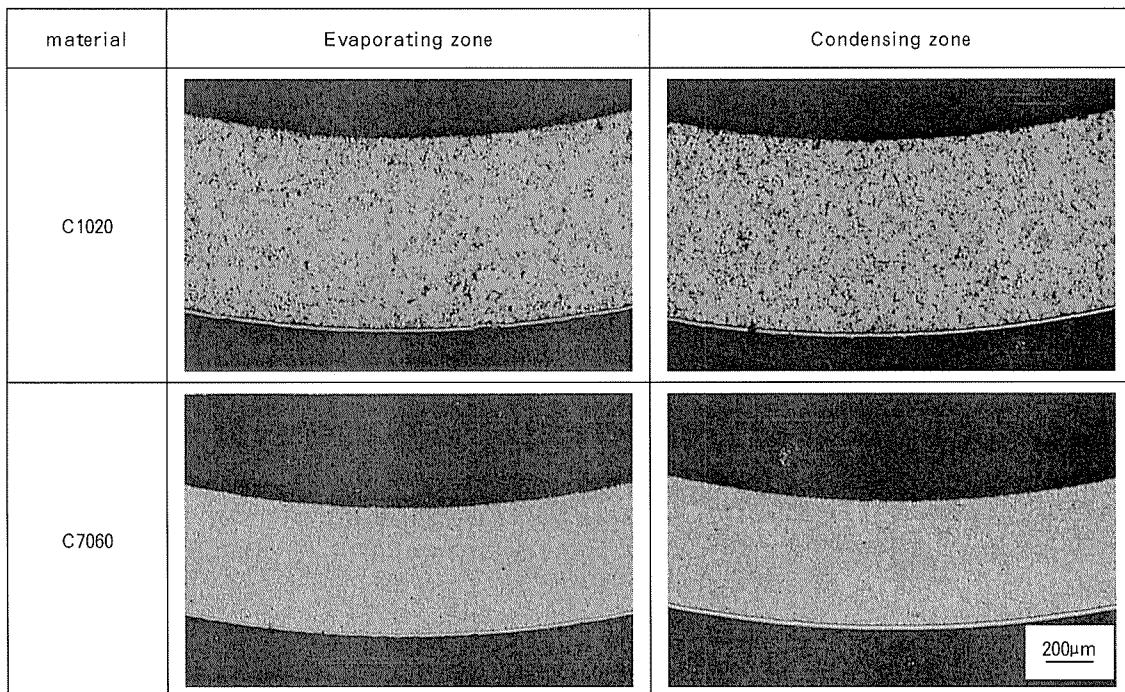
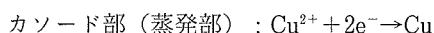
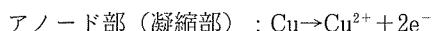


Fig. 10 Cross sections of both heat pipes tested for 7,600 hours in actual heat roll equipment under the condition of 6,000 rpm at 240°C.

が低下し、銅の溶解量、すなわち Cu イオン量が増加したことによる起因すると考えることに異論はなかろう。この密閉系内に生じた腐食は以下の式で表される。



この現象の駆動力は、推定したイオン濃淡電池の他に、使用条件から、温度差電池が考えられる。温度差電池は古くにおいて検討され、 CuSO_4 溶液中の銅の起電力が温度差 150°F (83.5°C) の下で実験的に測定され、Cu イオン 0.94 重量モル濃度の場合、温度係数 0.53mV/F (0.965mV/C) が示されている⁴⁾。この場合、今回の現象と同様に高温部がカソードとなって銅が析出し、低温部がアノードとなって銅の溶解が生じている。また、上記に関しさらに深く検討がなされ⁵⁾、これを補う理論とともに、実際のイオン濃度差、濃度分極、カチオン (材料) / アニオン種、酸素濃度、複合イオンの形成有無等の考慮の必要性も示されており、さらには高温部がカソード、低温部がアノードなる形成状態は必ずしも一定ではなく、またその影響度も充分に明らかにはされてない⁶⁾。

今回経験されたヒートパイプの腐食事例は、上記 2 種の電池作用が相乗して生じたものと考えられる。その影響度は、起電力を推定するネルンストの式において、温度は 1 次、活量 (イオン濃度) 比は常用対数項として乗されることから、実験室加速試験の場合には温度差電池の影響が強いようにもみなされる。しかしながら、ヒートロールの使用条件において、蒸発部/凝縮部間の温度差が数度程度であること、微量析出物の根元においても腐食が生じていること、さらには蒸発部/凝縮部の Cu

イオン活量 (濃度) 比が 10^2 オーダー以上に充分なりうるとの考え方から、現状、実機ヒートロールに装着されたヒートパイプの腐食現象は、イオン濃淡電池の影響度が高いものとみなしている。

なお、実験室試験と実機との違いは、温度差の他に、作動液が遠心力によって不動状態にあるか否かにもある。腐食現象の局部化の観点から、この要因も大きく影響するものとみなされた。

本腐食現象の対策としては、電池作用を極小化することにあり、溶出 Cu イオンの低減、すなわち PO_4^{3-} の生成に伴う作動液の pH 低下を抑制することにより達成される。これは、コンテナ材質をリン脱酸銅から無酸素銅や 10% キュプロニッケルに変更することが有効であり、実験結果からもその妥当性が確認された。

なお、240°C、6000rpm と高温、高速回転されるヒートロールに使用されるヒートパイプをリン脱酸銅から無酸素銅に切り替え、約 7 年が経過しているが、無酸素銅製ヒートパイプに漏洩は生じていない。

6. まとめ

高速回転ヒートロールに組込まれたリン脱酸銅製ヒートパイプの内面に生じた銅の溶解、析出を伴う特異な腐食事例を示すとともに、その原因と対策について検討した。結果をまとめると次のようである。

(1) リン脱酸銅製ヒートパイプ内面に生じた特異な腐食現象は、 PO_4^{3-} の生成により pH が低下し、銅イオンが増加した作動液中での、主として銅イオン濃淡電池作

用に起因するものと判断された。

(2) 本腐食現象の対策として、 PO_4^{3-} の生成に伴う作用液の pH 低下を抑制することが挙げられ、コンテナ材質をリン脱酸銅から無酸素銅や 10% キュプロニッケルに変更することの有効性を実証した。

参考文献

- 1) 大島耕一, 松下 正, 村上正秀: ヒートパイプ工学,

朝倉書店, (1979), 1.

- 2) 日本工業新聞社: 特別セミナー「ヒートパイプの現状と将来をさぐる」資料, (1994).
- 3) 腐食防食協会編: 装置材料の寿命予測入門, 丸善, (1984), 1.
- 4) N. E. Berry : Corrosion, 2 (1946), 261.
- 5) R. M. Buffington : ibid., 3 (1947), 613.
- 6) H. H. Uhlig and O. F. Noss : ibid., 6 (1950), 140.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-622)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 84-90

論 文

φ6mm細径伝熱管を用いたフィンチューブ
熱交換器単体性能

柿山史郎 佐々木直栄
森田浩之

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 84-90

Performances of Fin-and-Tube Heat Exchanger
Consisting of 6mm Diameter Copper Tubes

Shiro Kakiyama, Naoe Sasaki and Hiroyuki Morita

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

φ6mm細径伝熱管を用いたフィンチューブ 熱交換器単体性能*

柿 山 史 郎** 佐々木 直 栄**
森 田 浩 之***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 84-90

Performances of Fin-and-Tube Heat Exchanger Consisting of 6mm Diameter Copper Tubes

Shiro Kakiyama, Naoe Sasaki and Hiroyuki Morita

In this study, the performances of fin-and-tube heat exchangers consisting of three types of copper tubes and three types of tubes removed from the heat exchangers have been evaluated by using HCFC-22.

Evaporation heat transfer rate of heat exchanger consisting of smooth tubes at frontal velocity 1.0m/s was 2% higher than that of heat exchanger consisting of grooved tubes. This trend was different from that of heat transfer coefficient in tube for evaporation. Therefore, it must be considered not only the heat transfer coefficient in tube but also tube-expanding rate, air pressure drop, and refrigerant pressure drop to estimate the evaporation heat transfer rate.

Condensation heat transfer rate of heat exchanger consisting of smooth tubes at frontal velocity 1.0m/s was 13% lower than that of heat exchanger consisting of grooved tubes. This trend was same as that of heat transfer coefficients in tube for condensation. Accordingly, the condensation heat transfer rate would be easily predicted by the heat transfer coefficient in tube.

1. 目 的

近年、省エネや地球温暖化防止の観点から、ルームエアコンの高性能化の要求が一段と高まっている。ルームエアコンの高性能化に際して、その構成要素の一つである熱交換器の性能を向上させることは重要な手段の一つである。一般に、ルームエアコン用熱交換器には、アルミニウム合金製フィンと伝熱銅管により構成されたプレートフィン&チューブ型熱交換器（以降、フィンチューブ熱交換器と称す）が使用されており、空気側の性能向上のためにはルーバーフィンやスリットフィンが、冷媒側の性能向上には内面螺旋溝付管が適用されている。これらの伝熱促進技術の進展にも関わらず、空気側の熱伝達率が冷媒側に比べて明らかに低いという根本的な問題は

解決されず、冷媒側の伝熱促進効果が熱交換器単体性能向上に寄与しにくい状況に陥っている。このため、従来から主に伝熱管メーカーにおいて実施してきた管内熱伝達特性評価から熱交換器単体性能を推定することが益々困難になってきており、今後は冷媒側での伝熱促進効果がどの程度熱交換器単体性能向上に寄与するのかという点が興味深いテーマになるものと考えられる。

本報では、φ6mm各種細径管で構成されたフィンチューブ熱交換器の単体性能を、熱交換器から抜管した単管の性能と比較・評価した結果について報告する。

2. 実験

2.1 供試熱交換器

供試熱交換器の寸法をFig.1に示す。供試熱交換器は高さ168mm、幅400mm、厚さ18mm、フィンピッチ1.0mmのフィンチューブ熱交換器である。供試熱交換器の構成要素である伝熱銅管は短尺切断した直管を2列

* 第39回伸銅技術研究会講演会（平成11年11月）にて発表、伸銅技術研究会誌、39（2000）、244に掲載

** 研究開発センター 第四部

*** 伸銅事業部 伸銅所 製造部

8段の配列でアルミニウムフィンストックに挿入して、機械拡管したものである。アルミニウムフィンには、ノンシリカ樹脂系の親水性表面処理を施した板厚 $110\mu\text{m}$ のスリットフィンを使用した。また、後に記す3種類の伝熱管A, B, 及びCを用いて構成された熱交換器は、それぞれ熱交換器A, B, 及びCと称す。

2.2 供試伝熱管

供試熱交換器の構成要素である伝熱管は、標準的な仕様の内面螺旋溝付管（以下、伝熱管Aと称す）、伝熱管Aよりもフィン頂角を小さく、条数を少なくした内面螺旋溝付管（伝熱管B）、及び平滑管（伝熱管C）である。拡管前及び拡管後の伝熱管Aの断面拡大像をFig. 2(a)及び(b)に、拡管前及び拡管後の伝熱管Bの断面拡大像をFig. 2(c)及び(d)に、拡管前後の伝熱管寸法諸元をTable 1に示す。Table 1より、伝熱管Bの拡管率（=拡管後の管外径/拡管前の管外径）は、伝熱管Aの場合

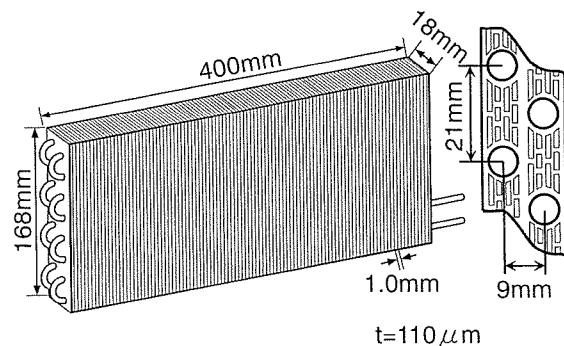


Fig. 1 Dimension of test heat exchanger.

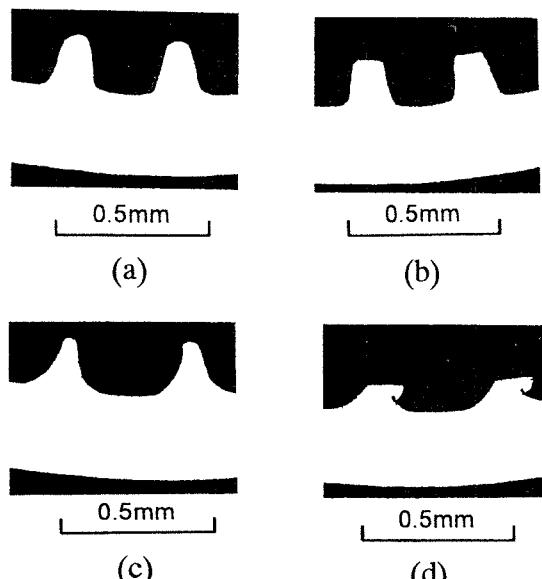


Fig. 2 Tested tubes.

- (a) Grooved tube A (Before tube-expanding).
- (b) Grooved tube A (After tube-expanding).
- (c) Grooved tube B (Before tube-expanding).
- (d) Grooved tube B (After tube-expanding).

より約0.5%低いことがわかる。これはFig. 2から明らかなように、伝熱管Bのフィン形状が非常にスリムであるために拡管時にフィン倒れを誘発したことによるものと考えられる。そのため、拡管後の伝熱管Bの液溜まり面積（伝熱管溝部の断面積）は拡管前より約50%減少しており、フィン頂角の測定は不可能であった。また、平滑管ではフィン倒れを生じないため、伝熱管Cの拡管率は溝付管である伝熱管A及びBの場合よりも0.7~1.2%高かった。

2.3 装置及び方法

2.3.1 热交換器単体性能測定

測定装置系統概略図をFig. 3に、測定条件をTable 2に示す。測定装置は、基本的な蒸気圧縮式冷凍サイクルから成る冷媒供給装置、風洞装置、及び恒温恒湿環境試験室から構成される。冷媒供給装置のバイパス回路に接続した供試熱交換器を恒温恒湿環境試験室内に設けた風洞装置に設置し、所定の空気側条件で蒸発及び凝縮試験を行った。冷媒としてHCFC-22を使用し、蒸発時には空気の流れ方向に対して並行流を、凝縮時には対向流を形成するように、1パスで逆U字型に流した。冷媒の

Table 1 Dimension of test tubes (before and after tube-expanding).

Type of Tubes	A		B		C	
	before	after	before	after	before	after
Tube-expanding	6.00	6.26	6.01	6.24	6.00	6.30
Outside diameter [mm]	0.25	0.26	0.25	0.25	0.30	0.27
Wall thickness [mm]	0.18	0.16	0.17	0.09	----	----
Fin height [mm]	30	24	25	----	----	----
Fin included angle [°]	15	18	15	18	----	----
Helix angle [°]	50	50	40	40	----	----
Number of grooves	30.1	29.0	25.6	24.0	17.0	18.1
Wet perimeter [mm]	2.03	1.69	2.40	1.08	----	----
Groove area [mm ²]	1.043	1.038	1.050			
Tube-expanding rate						

Table 2 Experimental conditions.

	Type of test	Evaporation	Condensation
Air side	Dry bulb temp.	27 [°C]	20 [°C]
	Wet bulb temp.	19 [°C]	15 [°C]
	Frontal velocity	0.6~1.2 [m/s]	
Ref. side	Saturation temp.	8 [°C]	46 [°C]
	Inlet	x = 0.22	SH = 34 [K]
	Outlet	SH = 2 [K]	SC = 13 [K]

x : Vapor quality, SH : Degree of superheat,
SC : Degree of subcooling

パス取りと空気の流れ方向との関係を Fig. 4 に示す。蒸発試験の場合は供試熱交換器出入口及び膨張弁において、凝縮試験の場合は供試熱交換器出入口において、サーミスタセンサ及びブルドン管式圧力計により、それぞれ管内冷媒温度及び冷媒圧力を測定した。また、蒸発試験時は膨張弁において、凝縮試験時は供試熱交換器出口において質量流量計により冷媒質量流量を測定した。空気側の温度は、風洞装置出入口においてサーミスタセンサにより乾球温度及び湿球温度を測定した。

2.3.2 単管性能測定

熱交換器より抜管した伝熱管の単管性能は、ごく一般

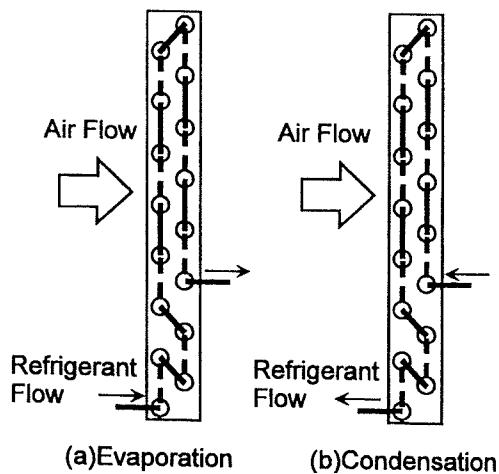


Fig. 4 Tube arrangement of test heat exchangers.

的な水冷二重管式熱交換器テストセクションを用いて測定された¹⁾。単管性能の測定条件を Table 3 に示す。ただし、テストセクションの有効長は 4m であるため、抜管した短尺供試伝熱管を 4m の長さになるように接続して供試した。

2.4 計算方法

2.4.1 热交換器単体性能測定

(1) 热交換量

供試熱交換器出入口において測定した冷媒の圧力及び温度から各エンタルピを冷媒熱物性値表²⁾より算出し、熱交換量 Q は、そのエンタルピ差 Δh と冷媒質量流量 W_r の積より次式 (1) で示される。

$$Q = W_r \times \Delta h \quad (1)$$

(2) 通風抵抗

供試熱交換器の通風抵抗（空気側圧力損失） ΔP_a は、熱交換器入口の空気側圧力 P_{a1} 及び熱交換器出口の空気

Table 3 Experimental conditions for horizontal tube.

Type of test	Evaporation	Condensation
Saturation temp.	2 [°C]	50 [°C]
Inlet	$x=0.2$	$SH=40$ [K]
Outlet	$SH=5$ [K]	$SC=5$ [K]
Refrigerant mass velocity	100~300 [kg/(m ² · s)]	

x : Vapor quality, SH : Degree of superheat,

SC : Degree of subcooling

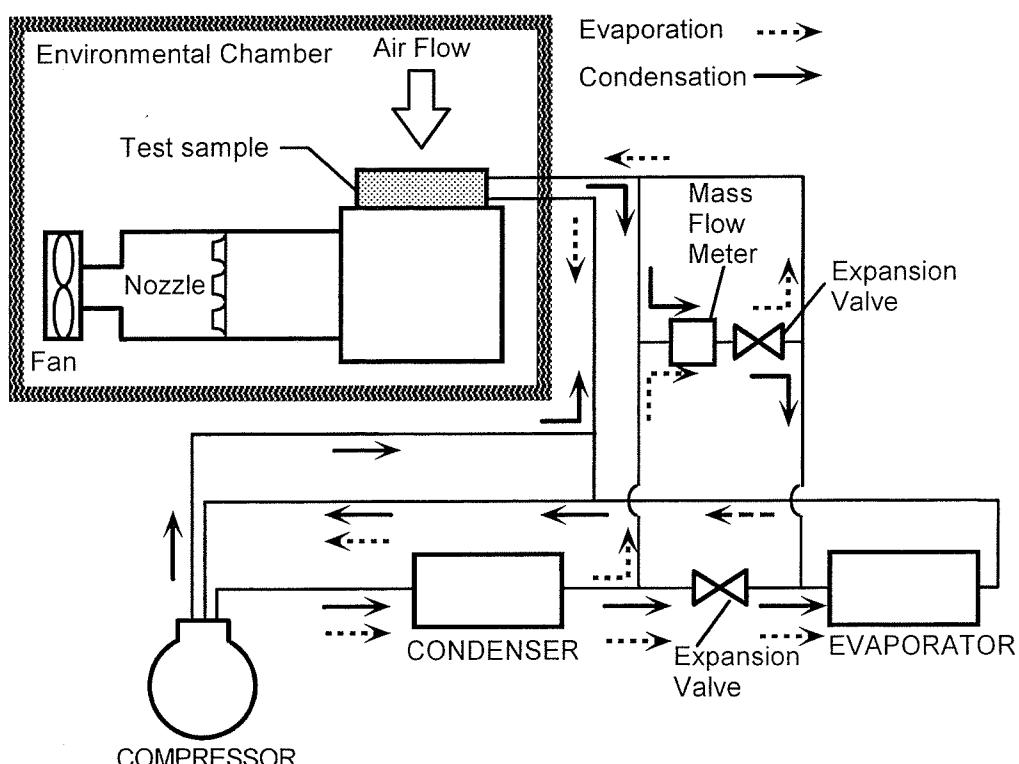


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus.

側圧力 P_{a2} を用いて次式 (2) で示される。

$$\Delta P_a = P_{a1} - P_{a2} \quad (2)$$

(3) 冷媒側圧力損失

供試熱交換器の冷媒側圧力損失 ΔP_r は、供試熱交換器入口の冷媒側圧力 P_{r1} 及び供試熱交換器出口の冷媒側圧力 P_{r2} を用いて次式 (3) で示される。

$$\Delta P_r = P_{r1} - P_{r2} \quad (3)$$

(4) 前面風速

供試熱交換器の前面風速 v は、風量測定用ノズルのノズル前後の差圧より算出した風量 V を熱交換器の前面面積 A で除したものであり、次式 (4) で示される。

$$v = V/A \quad (4)$$

2.4.2 単管性能測定

(1) 冷媒側熱伝達率

単管性能測定した供試伝熱管の熱伝達率 α は、水側熱交換量 Q_w 、伝熱管外表面積 A_o 、及び対数平均温度差 ΔT を用いて次式 (5) で示される。

$$\alpha = Q_w / (A_o \cdot \Delta T) \quad (5)$$

ここで、 Q_w は熱源水出入口温度差 $|T_{w1} - T_{w2}|$ と熱源水流量 W_w から次式 (6) で示される。

$$Q_w = C_p \cdot W_w \cdot |T_{w1} - T_{w2}| \quad (6)$$

さらに、冷媒と熱源水との対数平均温度差 ΔT は、冷媒の入口及び出口圧力相当飽和温度と管壁温度 T_w を用いて次式 (7) で示される。

$$\Delta T = (T_{s1} - T_{s2}) / \ln(|T_w - T_{s1}| / |T_w - T_{s2}|) \quad (7)$$

ここで、伝熱管の管壁温度 T_w は電気抵抗法により測定した値を用いた。

(2) 管内圧力損失

管内圧力損失 ΔP_m は入口冷媒圧力 P_{r1} 、出口冷媒圧力 P_{r2} 、及び供試伝熱管有効長さ L を用いて次式 (8) で示される。

$$\Delta P_m = (P_{r1} - P_{r2}) / L \quad (8)$$

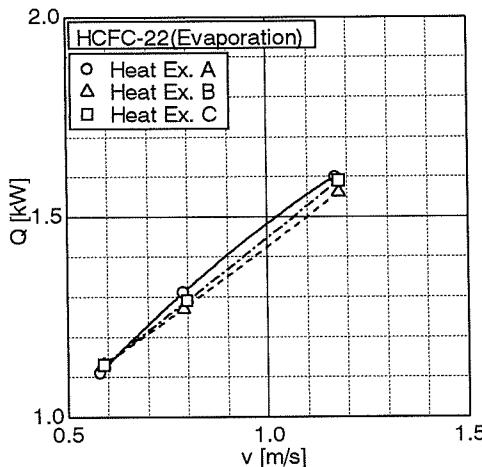


Fig. 5 Heat transfer rate variation with frontal air velocity.

3. 結果および考察

3.1 蒸発性能

3.1.1 热交換器単体性能

熱交換量 Q と前面風速 v との関係を Fig. 5 に、管内冷媒圧力損失 ΔP_r と冷媒質量速度 G_r との関係を Fig. 6 に示す。

(1) 热交換器 B と A との比較

前面風速 1.0m/s における熱交換器 B の熱交換量は、熱交換器 A の場合より約 4% 下回った。この要因の一つとして、条数低減による伝熱面積の減少が考えられる。また、熱交換器 B の拡管率は熱交換器 A の場合よりも小さいことから、接触熱抵抗の増大により熱交換器単体性能に悪影響を及ぼした可能性も考えられる³⁾。

前面風速と冷媒質量速度との関係を回帰式より算出し、前面風速 1.0m/s における冷媒質量速度に相当する管内冷媒圧力損失を算出した結果、熱交換器 B の管内冷媒圧力損失は、熱交換器 A の場合より約 26% 下回った。この要因の一つとして、熱交換器 B の方が拡管時のフィン倒れが顕著であったことが考えられる。

(2) 热交換器 B と C との比較

前面風速 1.0m/s における熱交換器 B の熱交換量は、熱交換器 C の場合より約 2% 下回った。この要因の一つとして、平滑管の管内では予想以上に環状流が形成され易く、冷媒側熱伝達率が高い効果が現れたと考えられる。また、後述する平滑管の管内冷媒圧力損失低減効果の影響も大きいものと考えられる。

前面風速 1.0m/s における熱交換器 B の管内冷媒圧力損失は、熱交換器 C の場合より約 17% 上回った。冷媒圧力損失が比較的小さい熱交換器 C の場合、空気と冷媒との温度差が比較的大きく取れるため、上述した熱交換量に好影響を与えたものと考えられる。

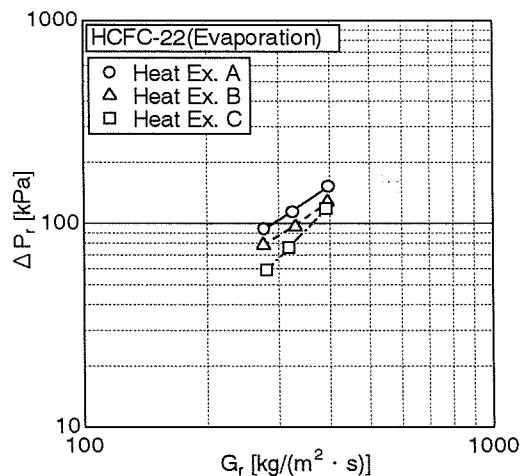


Fig. 6 Refrigerant pressure drop variation with refrigerant mass velocity.

3.1.2 単管性能

管内蒸発熱伝達率 α と冷媒質量速度 G_r との関係を Fig. 7 に、管内冷媒圧力損失 ΔP_r と冷媒質量速度 G_r との関係を Fig. 8 に示す。また、前面風速 1.0m/s 相当の冷媒質量速度における溝付管 A の管内蒸発熱伝達率及び管内冷媒圧力損失を 100 とした場合の伝熱管 B 及び伝熱管 C の値を Table 4 に示す。

(1) 伝熱管 B と A との比較

伝熱管 B の管内蒸発熱伝達率は、伝熱管 A の場合より 8% 上回った。この要因の一つとして、伝熱管 B にはフィン倒れが生じているため、伝熱管 A の場合より冷媒圧力損失が比較的小さくなり、その結果、水と冷媒との温度差が比較的大きく取れ、熱伝達率に好影響を及ぼしたものと考えられる⁴⁾。

伝熱管 B の管内冷媒圧力損失は、伝熱管 A の場合より 11% 下回った。拡管によるフィン倒れが影響したものと考えられる。

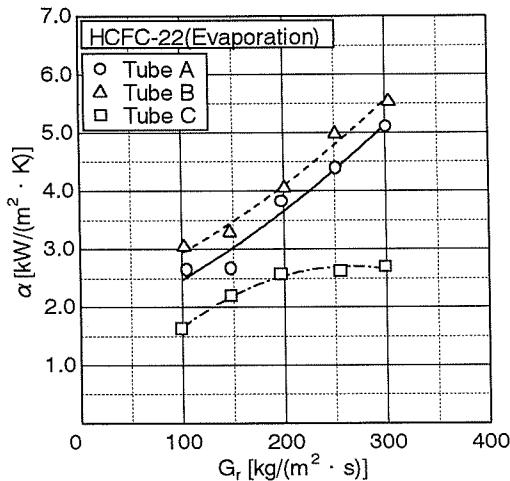


Fig. 7 Relation between heat transfer coefficient and refrigerant mass velocity.

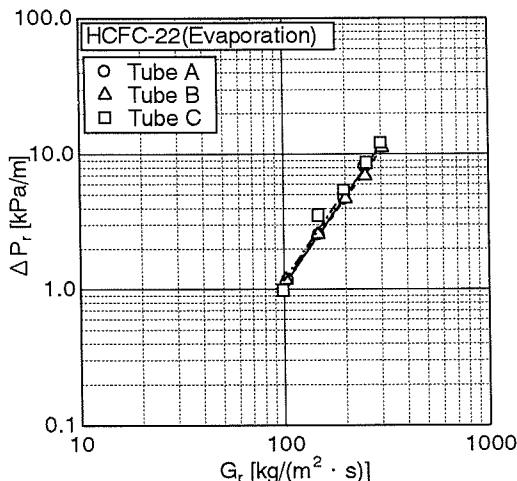


Fig. 8 Relation between pressure drop and refrigerant mass velocity.

(2) 伝熱管 B と C との比較

伝熱管 B の管内蒸発熱伝達率は、伝熱管 C の場合より 70% 上回った。この要因としては、螺旋溝による伝熱面積増大や冷媒攪乱効果などが考えられる。

伝熱管 B の管内冷媒圧力損失は、伝熱管 C の場合より 30% 上回った。これは、螺旋溝による乱流促進効果の影響によるものと考えられる。

3.1.3 热交換器単体性能と単管性能との比較

熱交換器 B の蒸発性能は、熱交換器 A 及び C の場合よりも下回っており、単管蒸発試験における冷媒側熱伝達率の傾向と逆転していることが認められた。この要因の一つとして、熱交換器 B は、フィン倒れにより拡管量が不足したため、アルミフィンと銅管との密着性が他の熱交よりも低下した結果、接触熱抵抗が増加し、熱交換器単体性能に悪影響を及ぼしたものと考えられる。

また、伝熱管 A, B (螺旋溝) に比べて単管性能が明らかに低い伝熱管 C (平滑) が、熱交換器単体性能において予想以上に高性能であった。その要因として、フィン変形が起こり得ないためにアルミフィンと銅管との密着性が高いこと、及び冷媒側圧力損失が低いことにより、空気側との温度差が大きく取れたことなどが考えられる。

3.2 凝縮性能

3.2.1 热交換器単体性能

熱交換量 Q と前面風速 v との関係を Fig. 9 に、管内冷媒圧力損失 ΔP_r と冷媒質量速度 G_r との関係を Fig. 10 に示す。

Table 4 Ratio of performance in tube B and C to tube A for evaporation.

Type of tubes	A	B	C
Heat transfer coefficient ratio	100	108	38
Refrigerant pressure drop ratio	100	89	59

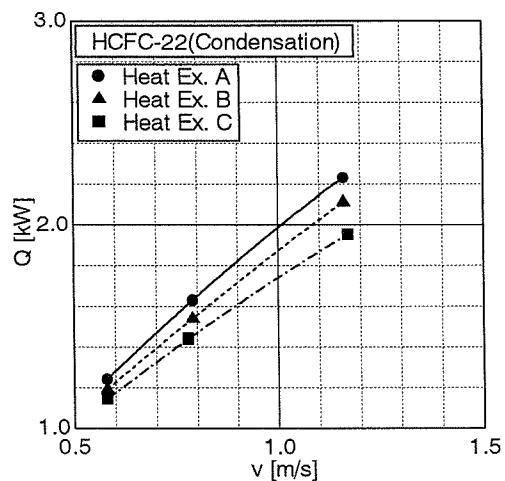


Fig. 9 Heat transfer rate variation with frontal air velocity.

(1) 热交換器 B と A との比較

前面風速 1.0m/s における熱交換器 B の熱交換量は、熱交換器 A の場合より約 6% 下回った。この要因として、蒸発の場合と同様に、伝熱面積の減少及び伝熱管とアルミフィンとの密着性の低下が考えられる。

熱交換器 B の管内冷媒圧力損失は、熱交換器 A の場合より 32% 下回った。この要因として、蒸発試験の場合と同様に、拡管時のフィン倒れが挙げられる。

(2) 热交換器 B と C との比較

前面風速 1.0m/s における熱交換器 B の熱交換量は、熱交換器 C の場合よりも約 13% 上回った。この要因として、螺旋溝による伝熱面積の増大が挙げられる。

前面風速 1.0m/s における熱交換器 B の管内冷媒圧力損失は、熱交換器 C の場合を 23% 上回った。これは、螺旋溝による乱流促進効果によるものと考えられる。

3.2.2 単管性能

管内凝縮熱伝達率 α と冷媒質量速度 G_r との関係を

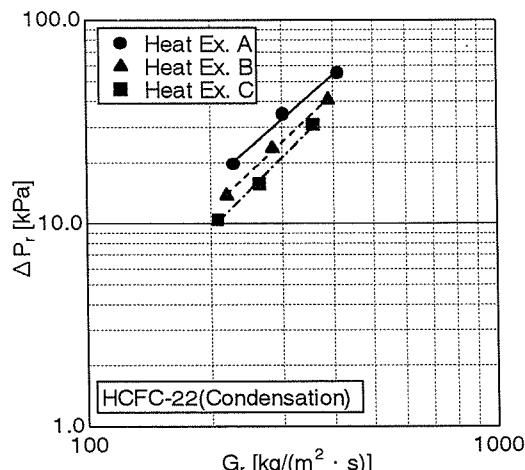


Fig. 10 Refrigerant pressure drop variation with refrigerant mass velocity.

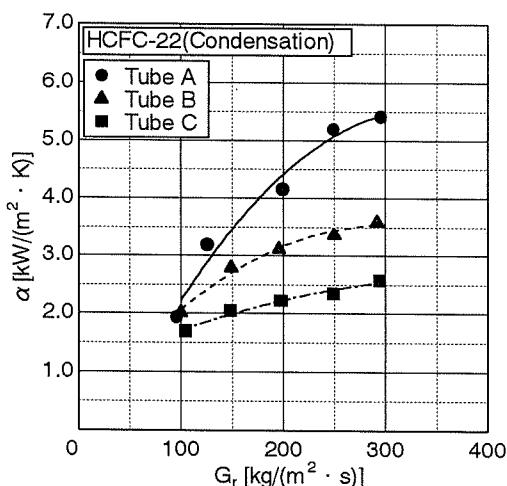


Fig. 11 Relation between heat transfer coefficient and refrigerant mass velocity.

Fig. 11 に、管内冷媒圧力損失 ΔP_r と冷媒質量速度 G_r との関係を Fig. 12 に示す。また、前面風速 1.0m/s 相当の冷媒質量速度における伝熱管 A の管内凝縮熱伝達率及び管内冷媒圧力損失を 100 とした場合の伝熱管 B 及び伝熱管 C の値を Table 5 に示す。

(1) 伝熱管 B と A との比較

伝熱管 B の管内凝縮熱伝達率は、伝熱管 A の場合より 37% 下回った。この要因の一つとして、拡管で生じたフィン倒れによる伝熱面積減少が考えられる。また、フィン倒れによりフィンが液没しやすくなつたことも要因の一つと考えられる。

伝熱管 B の管内冷媒圧力損失は、伝熱管 A の場合より 17% 下回った。これは、拡管によるフィン倒れが影響しているものと考えられる⁴⁾。

(2) 伝熱管 B と C との比較

伝熱管 B の管内凝縮熱伝達率は、伝熱管 C の場合より 16% 上回った。フィン倒れを起こしながらもわずかに残ったフィンによる伝熱促進効果が現れたものと考えられる。

伝熱管 B の管内冷媒圧力損失は、伝熱管 C の場合より 34% 上回った。これは螺旋溝による乱流促進効果によるものと考えられる。

(3) 热交換器単体性能と单管性能との比較

熱交換器 B の熱交換量は、熱交換器 A と C の中間であり、单管凝縮試験における冷媒側熱伝達率の場合とよ

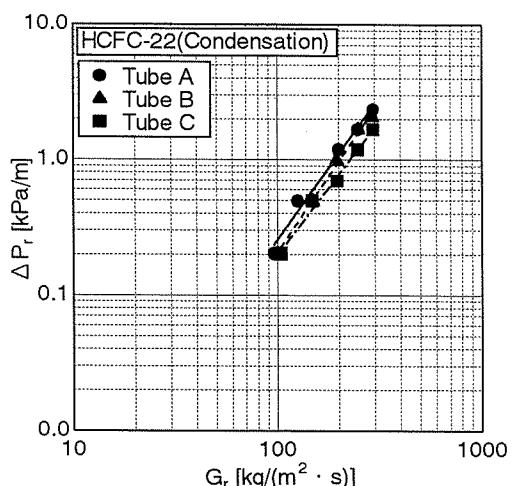


Fig. 12 Relation between pressure drop and refrigerant mass velocity.

Table 5 Ratio of performance in tube B and C to tube A for condensation.

Type of tubes	A	B	C
Heat transfer coefficient ratio	100	63	47
Refrigerant pressure drop ratio	100	83	49

く一致した。凝縮時には蒸発時のように冷媒側圧力損失の影響を受けにくいため、両性能において比較的一致した傾向が得られたものと考えられる。

4. まとめ

従来冷媒 HCFC-22 を用いたフィンチューブ熱交換器の単体性能及び熱交換器から抜管した伝熱管の単管性能を測定した結果、以下の結論を得た。

(1) 平滑管で構成された熱交換器 C の蒸発性能は、内面螺旋溝付管で構成された熱交換器 A の場合に近い値を示した。単管性能において冷媒側熱伝達率が明らかに低い場合でも、冷媒側圧力損失の低減により、熱交換器単体性能を向上可能であることを確認した。

(2) 内面螺旋溝付管で構成された熱交換器 A の蒸発性能は B の場合を上回ったが、単管性能においては逆の結果が得られた。アルミニウムフィン上に空気中の水分が結露する蒸発時には、結露水の付着状況によって空気側の特性や接触熱抵抗に及ぼす影響が大きいため、単管性能から熱交換器単体性能を予測することは難しいことを確認した。

(3) 各種伝熱管で構成された各供試熱交換器の凝縮性能の傾向は単管性能の場合と比較的良く一致しており、熱交換器の単体凝縮性能を単管性能から予測することが可能であることを確認した。

記 号

A	：面積 [m^2]
A_o	：伝熱管外表面積 [m^2]
C_p	：比熱 [$J/(kg \cdot K)$]
G	：質量速度 [$kg/(m^2 \cdot s)$]
h	：比エンタルピ [kJ/kg]
Δh	：エンタルピ差 [kJ/kg]

L : 供試伝熱管有効長さ [m]

P : 圧力 [Pa]

ΔP : 圧力差 [Pa]

Q : 熱交換量 [kW]

SC : 過冷却度 [K]

SH : 過熱度 [K]

T : 溫度 [K]

T_w : 伝熱管壁温度 [K]

T_s : 冷媒圧力相当飽和温度 [K]

ΔT : 対数平均温度差 [K]

V : 風量 [m^3/s]

v : 前面風速 [m/s]

W : 質量流量 [kg/h]

x : 乾き度 [-]

α : 熱伝達率 [$kW/(m^2 \cdot K)$]

添 字

1 : 入口

2 : 出口

a : 空気

r : 冷媒

w : 水

参考文献

- 1) 佐藤好生, 野世渓 精, 目時 寛, 森田浩之, 鬼頭幸秀 : 本誌, 33 (1992), 9.
- 2) 日本冷凍協会 : R22 冷媒物性値表, (1975).
- 3) Jinghong Deng, Giorgio Pagliarini, Sandro Salvigni : ASHRAE Transaction, 2 (1997), 316.
- 4) 佐々木直栄, 鬼頭幸秀, 森田浩之 : 伸銅技術研究会誌, 37 (1998), 279.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-474)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 91-121

技術資料

アルミニウム技術開発の回顧と展望

馬 場 義 雄

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 91-121

Review and Prospect on Technical Development of Aluminum

Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

アルミニウム技術開発の回顧と展望

馬 場 義 雄*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 91-121

Review and Prospect on Technical Development of Aluminum

Yoshio Baba

This article shows the history on aluminum, its resources and consumption, review of the 20th century on technical innovation in the aluminum industry, specifically on manufacturing process for semi-finished products and alloys development for automobile, architecture, aluminum can and airplane in Review 1.

Several examples on R&D of new aluminum alloys and products such as (1) Al-Zn-Mg alloys containing a small amount of Zr for transport structure, (2) Al-Fe-Si non earring sheet for Pilfer Proof Cap, (3) Al-Cu-Ni-Mg-Si alloy for VTR tape guide cylinder, (4) Al-Mg-B alloy for storage rack of used nuclear fuel, (5) Al-high Mg alloys for auto body sheet, (6) Control of earring of super hard A5182 sheet for can end stock, (7) Fine grained A7075 sheet for taper stringer applied to airplane, (8) Advanced materials are described in Review 2, from my experience at Sumitomo Light Metal Industries Ltd.

Future prospects of technical development on the aluminum industry in Japan are shown finally. Production of aluminum in the world will not be handicapped in the future by limitations of raw materials. Newly developed aluminum products and systems in consideration of Eco-Balance will make the consumption of aluminum increase considerably in next century. It will continue to make a highly useful contribution to the prosperity of an advanced society and the welfare of the whole mankind.

It is expected that recycle of aluminum, cost reduction and the technical R&D accelerate an additional increase over one million tons in an annual total aluminum consumption in Japan, with automobile, building and bridge, beverage can and distinguished functional products.

1. はじめに

1958年(昭和33年)に大学を卒業以来、42年間の永きにわたり、アルミニウムの研究と技術開発関連の仕事に従事してきた。1960年には我が国のアルミニウムの総需要が年間20万トンにすぎなかつたが、1970年代には100万トンはおろか200万トンを突破し、1987年には300万トンに達した。この間は、筆者が住友軽金属工業(株)で研究者あるいは研究管理者として、直接研究開発にタッチした時代であり、今振り返ってみると、我が国のアルミニウム産業の成長期で、アルミニウム新合金・

* 住友軽金属工業(株)、工学博士

新製品の研究開発の全盛時代であったと思われる。それまでは強度のみを追求した航空機材となべ、かまの器物以外にほとんど用途がなかったアルミニウムが、建築材、輸送機材、包装材あるいは家電・情報機器として広く利用されるようになり、それぞれの用途に適した新合金・新製品の開発が望まれた。

本誌、住友軽金属技報の創刊号(1960年1月)に共同執筆者として2編の研究論文(アルミニウム合金に現れる引張加工歪模様の研究¹⁾、Al-Cu-Li系合金の研究²⁾)を発表以来、数多くの研究論文を発表してきたが、すでに現役を引退した身でもあり、今回は解説記事としてアルミニウム技術開発の回顧と展望を執筆することと

した。技術開発の回顧・その1では、現在のアルミニウム電解製錬ホール・エルー法発見までの歴史と原料事情、約一世紀にわたるアルミニウム生産技術の進歩ならびに合金・製品開発の進歩について、それぞれ代表例を選んで説明する。技術開発の回顧・その2では、筆者の体験より、住友軽金属工業(株)におけるアルミニウム新合金・新製品の開発事例について説明する。最後に、21世紀のアルミニウムを目指して将来展望を述べることとした。

2. 技術開発の回顧・その1

2.1 アルミニウムの歴史と原料事情

銅や鉄が4000～5000年以上の歴史を持つのに比べて、アルミニウムは発見されてから約200年、実用金属として大量生産されて役立つようになって、まだ約100年と大変若い金属である。

アルミニウム(Al)が初めて発見されたのは1807年で、英国の電気化学学者デービィがミョウバン石の中に見つけた。その後、1825年、デンマークの電気物理学者エルステッドがアルミニウムを初めて取り出すことに成功した。しかし、実験室的規模で、実際に用いられるにはほど遠い状況であった。1854年、フランスの化学者ドビルが、ナトリウムを使って塩化アルミニウムを還元するやり方で、アルミニウムの生産法を発明した。当時のフランス皇帝ナポレオン三世は極めてアルミニウム好きで、ドビルの研究と工場建設を支援し、ナイフや特製のスプーンの他、機動力が必要な騎兵隊のカブトを作ったりもしている。また、この頃、パリで大規模な産業博覧会(今の万博)が開かれ、アルミニウムの棒が王冠と並んで、特別陳列室に展示された。アルミニウムは酸素との結合が強く、その分離技術が難しかった当時は希少価値があり、金より価値が高かったようである。ドビルの工場では、初めは1年間に20kg、1円玉2万個分しか作れなかつたが、その後、化学還元法によるアルミニウムの生産は、米国、英國、ドイツでも行われ、4ヶ国合計で年間1000トン位まで伸びて来た。価格もナトリウムの新製錬法の発明とともに7ドル/ポンド近くまで下がり、その後の技術改良で1890年頃には2.25ドル/ポンドになって、初めてアルミニウムは鉄や銅と同様に実用金属らしくなってきた。

ところで、現状のアルミニウムの大量生産が可能になったのは、電気分解製錬法ができるからである。すなわち、氷晶石を溶剤にしてアルミナを溶かし、その溶液を電気分解してアルミニウムを還元抽出する方法である。1886年、米国のホールとフランスのエルーが、大西洋を挟んで同時期に発明した技術で、この技術は今でもホール・エルー法と呼ばれている。この後、1888年、オーストリアの化学者バイヤーが、珪酸分の少ない原料ボーキサイトをアルカリで溶解してアルミナを抽出する方法(バイヤー法)を発明した。この両発明を組み合わせてアル

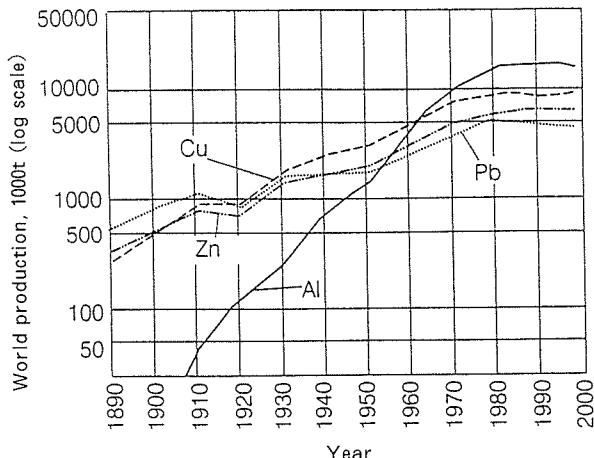


Fig. 1 World production of aluminum, copper, zinc and lead.

ミニウムを最も安く作る方法が完成し、近代的なアルミニウム産業が生まれた訳である。

電解法によるアルミニウムのコストは、それまでの半分以下となり、1895年には1ドルを割り、1900年には33セント/ポンドとなった。アルミニウムは、もはや価格面で鉄、銅、鉛、亜鉛などの一般工業材料と比較しても遜色なく、品質面でも純度が向上し、用途は日用品から機械部品へと拡がり、需要もどんどん伸びていった。同時に、多くのアルミニウム製錬工場が、豊富な水力発電を追って世界各地に設けられ、1890年から1910年にかけて、20年間に世界のアルミニウム製錬工場は8ヶ国20工場に増えた。生産量も、1910年には3万トンを越え、近代産業としての基礎を固めるに至った。その後、2度の世界大戦を経てアルミニウムの生産は伸び続け、Fig. 1³⁾からも明らかにごとく、1960年代には鉛、亜鉛、そして銅の生産量をも凌駕し、今日では鉄に次ぐ第2位の実用金属となった。

一方、我が国のアルミニウムの歴史を振り返ってみると、今年で106歳になる。1894年に1kgのアルミニウム地金が輸入され、大阪の砲兵工廠で溶解されて板とされたのが初めてである。民間で最初のアルミニウム板生産工場は、1897年の住友伸銅所である。1934年に輸入ボーキサイトを使用して初めて純国産のアルミニウム製錬工場が長野県に完成した。1944年には、全国でアルミニウム(新地金)の生産量が15万トンに達し、世界第4位になっている。ほとんどが飛行機の製作に使われた。終戦を経て、アルミニウムは民需中心にその生産が再開され、1978年には全国14ヶ所に電解製錬工場ができ、その生産能力は年間164万トンであった。しかし、2度のオイルショックで我が国の電気代が高くなり、アルミニウム新地金の国際競争力が低下し、現在では国内でのアルミニウム製錬はほとんど消滅した。(Fig. 2 参照⁴⁾)。

しかしながら、Fig. 3⁴⁾からも明らかにごとく今でも我が国は世界第2位のアルミニウム消費国で、地金はオ

ストラリア、米国、ブラジル、ベネズエラ、ニュージーランド、インドネシア、カナダなどから輸入している。年間使用地金約400万トンの内、3分の2が輸入（新地金、開発輸入も含む）、3分の1がリサイクル（再生地金）である。現状では、再生地金は10年間で5%ずつ増加しており、将来は再生地金が50%を越えることが予想される。Table 1⁵⁾に新地金の開発輸入の実体を示す。

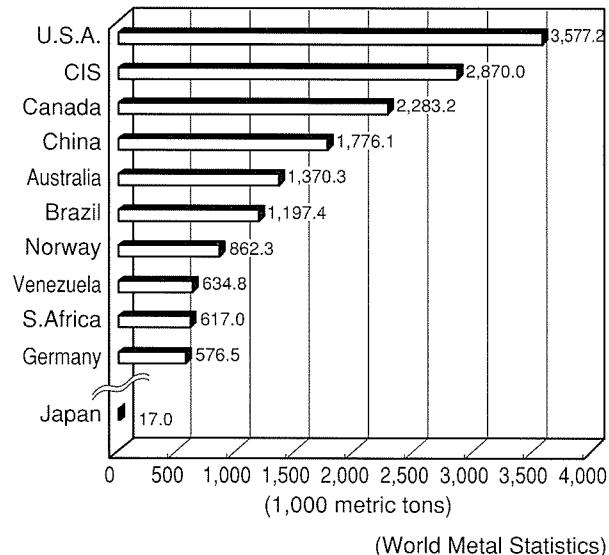


Fig. 2 World production of primary aluminum in 1996.

す。我が国の企業が海外のアルミニウム地金の製錬プロジェクトに出資しているもので、その開発輸入先は多岐にわたっている。参考までに現在の世界のアルミニウム製錬用電力消費量とそのエネルギー資源をTable 2⁶⁾に示す。水力が57.4%で最も多く、ついで石炭火力の

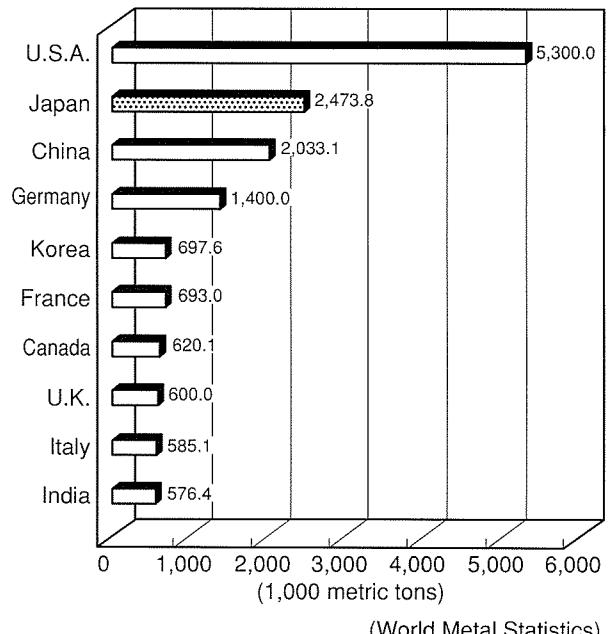


Fig. 3 World demand of primary aluminum in 1996.

Table 1 Project to import aluminum metal to Japan by Japanese investments.

Project	Nation	Japanese investors	Project (1000 metric tons)
NZAS	New Zealand	Sumitomo Chemical Co., Ltd.	540
VENALUM	Venezuela	Showa Denko K. K. and 5 others	140
PORTLAND	Australia	Marubeni Corp.	33
ALPAC	Canada	Nippon Light Metal Co., Ltd., etc.	45
ASAHDAN	Indonesia	Sumitomo Chemical Co., Ltd. and 4 others	135
BOYNE	Australia	Sumitomo Light Metal Ind., Ltd. and 4 others	131
AMAZON	Brazil	OECF and 31 others	170
ALMAX	USA	Mitsui & Co., Ltd. and 2 others	160
ALOETTE	Canada	Kobe Steel, Ltd. and the other	42
Total			910

Table 2 Energy resources of electric power used for electrolysis of alminum in the world.

(unit : Gwh)

Region	Water power	Coal	Oil	Natural gas	Atomic power	Total
Africa	6221	3745	0	0	0	9966
North America	61032	27362	0	80	649	89123
Latin America	31726	0	0	309	61	32096
Asia	5280	7740	1185	12095	2	26302
Europe	21950	10144	2697	2288	12162	49241
Australia & Oceanic	6209	17203	0	439	0	23851
Total	132418	66194	3882	15211	12874	230579
Ratio(%)	57.4	28.7	1.7	6.6	5.6	100.0

28.7%である。

2.2 アルミニウム生産技術の進歩

ホール・エラー法により安価なアルミニウム地金が量産されるようになって約一世紀が過ぎたわけであるが、その間の生産技術（製造プロセス）の進歩がどのようなものであったか、Table 3⁶⁾に Alcoa 社技術を中心に、合金・製品開発と比較してまとめてみた。これを参考にしながら、以下に我が国における（1）鋳物・ダイカスト、（2）溶解・铸造、（3）圧延板・箔、（4）押出形材・管棒の各分野で生産技術の開発でとくに顕著な実績を示したものについてまとめてみた⁷⁾。

2.2.1 鋳物・ダイカスト

各種用途に使われるアルミニウム製品の形状としては、鋳物・ダイカスト品、圧延板・箔製品、押出棒・形材等に大きく3分類される。大半を自動車部品に向けられている鋳物・ダイカスト分野では、スクラップリサイクリングが積極的に進められ、国内外の回収屑を原料とした二次地金の使用比率が圧倒的に多くなり、80%以上に達している。

近年の自動車軽量化の推進からエンジン・駆動系部品を中心にアルミ化が進められ、アルミ鋳物・ダイカストの生産量は急激に増大し、我が国では1990年代初めでほぼ100万トンに達している。铸造技術的には、薄肉対応、寸法精度、生産性などに優れるダイカストの高品質化が進められ、従来問題となっていた空気の巻込みによる欠陥をなくすPFダイカスト、低速ダイカスト、スクイズダイカスト、真空ダイカストなど、熱処理や溶接を可能とする多くの高品質な製法が実用化されている。（Fig. 4）

低圧铸造は、シリンダヘッド、シリンダブロック、ホイールなどの大型鋳物の製造に多く用いられている。比較的凝固速度が遅く材料特性がやや劣る傾向にあること、給湯管内での溶湯の酸化による欠陥の発生が多いことなどいくつかの欠点があるが、これらを解決するために徹底した雰囲気コントロールを施した低圧铸造法の開発や、減圧吸引方式の採用と型冷却の徹底により、生産性の向上と材料特性の向上を両立させた例などの改善例もある。金型铸造では、生産性向上のため、複数の铸造材をターンテーブル上に乗せ、一ヶ所で铸造する方式の採用が普及している。中高压铸造を用いたピストン、シリンダブロックなどの複合材の製造も実用化されている。今後、最も注目される鋳物系の技術としては半溶融铸造が挙げられる。米国で開発され、欧米で実用化された技術が我が国にも導入され、実用化されつつある。

2.2.2 溶解・铸造

鋳物・ダイカスト製品でも当然問題になるが、製品の肉厚がより薄いこともあって、展伸材（圧延品）の微小欠陥に影響を及ぼすアルミニウム溶湯処理が特に注目されるようになってきた。電解コンデンサー用箔、印刷用板、飲料缶、コンピュータ用メモリーディスク、複写機

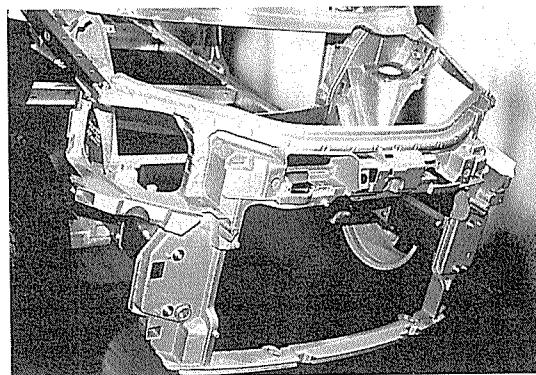


Fig. 4 Aluminum vacuum diecast used in Audi A2 spaceframe (front).

ドラムなどのOA機器部品の他、航空機用高品質部材などの製品開発が活発になったこと、一方では経済的に有利な低グレード原材料を多く用いることになったことなどにより、溶湯処理の重要性が著しく増し、ガス介在物の効率的除去を目的とする各種の溶湯処理装置が開発され、順次実用化された。

脱ガスは、ランスパイプによる炉内溶湯中へのガス吹込みに代わり、保持炉から铸造機に桶で送られる途中に中間槽を設け、ここに設置された回転ノズルから溶湯中に処理用ガスを吹込む脱ガス装置が開発され（ユニオンカーバイト社のSNIFなど）、急速に普及した。インライン回転ノズル方式の処理装置は微小気泡（塩素ガスをアルゴンガスや窒素ガスで希釈した混合ガス）による介在物の除去機能もあることから、ある程度の濾過機能も持つが、介在物に対する高度の品質要求に対しては十分とは言えず、別途開発された濾過装置との組合せで品質要求に対応することが多い。濾過装置としては、ポーラスチューブやボールベッドを用いた高度な濾過装置から、セラミックフォームフィルタを用いた簡易型のものなど、用途に応じて利用されている。これらの新方式の組合せにより、従来困難であった介在物の極めて少なく、かつ0.10ppm以下のガスレベルへの到達が可能になった。また、脱ガス時間・鎮静時間が不要になるとともに、微細化剤のインライン方式での添加が普及し、生産性の大幅な向上につながった。

铸造技術では、1930年代に工業化された縦型半連続铸造法（DC铸造（Fig. 5））が、スラブ、ビレットの铸造法として多くの優れた特徴を持ち、アルミニウム工業の最も重要な製造技術の一つとなっている。良好な品質と生産性、多種多様な合金への対応など、最近のコンピュータ制御を積極的に取り入れ、一段と大きな発展が認められる。水冷铸造上部に耐火物製のヘッダーが設置されたホットトップ铸造は、1980年代に急速に普及し、省力化への対応性良好、モールドの長さが短いことによる铸造表面近傍の品質の向上、レベル铸造によるガス・介在物の混入減少など多くの利点があり、一般化してきた。

Table 3 Alcoa timeline of technical achievements (1886~1983).

Year	Processes	Products
1886	Hall discovers electrolytic smelting	
1889	Hall's patent granted	Cooking utensils
1890		Electrical conductor grade alloy
1892	Sheet & Plate at New Kensington	
1894		Parts for bicycle frames
1895		Electrical bus bars
1901		Sheet for automobiles
1903		Airplane parts for Wright brothers
1904	Extruded shape at Massena	
1905	Foil at New Kensington	
1906	Cast Al auto engine parts	3S alloy for cooking utensils, pipe
1909	Al Cable Steel Reinforced (ACSR)	
1910		Alloy 112 (Al-Cu) for foundry use
1912	Permanent mold casting	Cast Al pistons for auto engines
1916	Production of Duralumin	
1918		Forged auto engines, connecting rods
1920	Production of high-purity Al	Cast crankcases, cylinder blocks, heads
1921		Modified silicon alloys
1923	Anodized coating colored with dyes	High strength forging alloy 25S
1926		Structural parts in railroad car
1928	2500-lb water cooled ingot	Aluminum furniture, Al clad
1929	Arc welding of aluminum	Alumilite (anodized) cast spandrels
1930		
1931	Al-coated steel shapes	4032 alloy for forged pistons
1933	Manufacture of bright Al-sheet	2024 alloy "Super Duralumin"
1934		Al bridge deck in Pittsburgh,
1935	Direct-chill ingot casting, Hollow extrusion by porthole die	Al brewery tanks and beer barrels
1937		Al-Mg alloy 5052, Al lithography sheet
1939	Hot strip rolling of high strength Al	
1940		Al-Mg-Si alloy 6061
1943		Zn clad Al-sheet for soldering
1944	Production use of TIG arc welding	Forged cylinder heads for aircraft
1946	Ultrasonic inspection of products	Cr prevent SCC in Al-Zn alloys
1947	Ultrasonic inspection of ingots	7075 alloy—the standard for aircraft
1948	Commercialized inert-gas arc weld	
1949	Die-casting process for auto parts	Premium-strength castings
1950		
1951	Forging on 15,000 ton press	5357 alloy for bright finishing
1952		Al-Zn alloy 7178 for aircraft
1953	Continuous degassing for molten metal	Al-Si casting for automotive pitons
1954		
1955	Filtering using tabular alumina bed	Al-Cu alloy 2219 weldable
1957	Continuous filtering and degassing	
1958	Continuous heat-treating furnace (sheet)	High strength Al-Li alloy ×2020
1959	Ultrasonic welding of Al	
1960	Hazelett casting at Alcoa works	Aluminum swimming pools Aluminum auto radiators, pull-tab opener for Al can ends, Free-machining alloy 6262

1961	Freeze-purification (super-pure Al)	Teflon coated Al frying pans, T73 temper for 7075 /SCC
1963	Sheet ingot by horizontal DC casting, High speed multistand cold rolling	All Al easy-open end Al-Mg alloy 5082 H19 temper
1964	Powder-metallurgy forged pistons	Premium engineered casting
1965	7ton coil rigid container sheet (RCS)	Flavor-lock closures, Smooth foil containers, A7178-T76 exfoliation, Anodic finishes in gold, black
1967	High speed weld radiator tube	Al-Mg alloy 5182 for RCS
1969		High fracture toughness A7475
1971	Process for featherlite Al can	High strength Al-Zn alloy 7050
1972		High luster automotive trim
1973		Auto bumpers Al-Zn alloy 7046
1975	CAD of extrusion dies	New alloys for auto body sheet
1976		
1979	In-line purification of molten metal	SPF-quality alloy 7475 sheet
1980	Carbonated coolant for ingot casting	P/M alloys 7090 and 7091
1981	EMC investigated at ATC	Special facilities for Al-Li alloys
1982	New aluminum powder plant	First commercial P/M aerospace forgings
1983	EMC ingots at Tennessee	Al-Li ingot cast at ATC
	Alcoa modernization \$ 370 million	Al-Mg-Si alloy 6013 for aerospace Advanced ceramic powders & parts

ヘッダーとモールドの間から気体を導入して溶湯とモールドの接触を断つ日本で開発された気体加圧方式のホットトップ铸造、あるいはポーラスグラファイトモールドを用いて気体と潤滑剤を同時に供給する铸造法は、極めて平滑な铸塊表面ならびに表面直下の組織・成分の均一性を実現している。ロシアで開発され、欧米で実用化された電磁場铸造(EMC)は、水冷モールドの代わりに

溶湯を電磁場で保持し、下部を直接水冷する方式であり、極めて平滑な表面と良好な表面下の組織が得られるため、圧延時のスラブ面削の省略また極僅かな量の面削で済むことができる。ただし、設備費が高いために量産製品への適用が好ましく、米国では缶用材料の製造に用いられている。

一方、水平連続铸造による連続生産は、サッシ用ビレットあるいは鍛造用小径铸造棒の製造などに利用されている。キャタピラ式の铸型、ベルトあるいはロール等を用いた連続铸造圧延方式による材料も箔地あるいは電線用材料向けに使われている。Fig. 6⁷⁾に薄板铸造法(4~12mm, Hunter 法, 3C 法など), 厚板铸造法

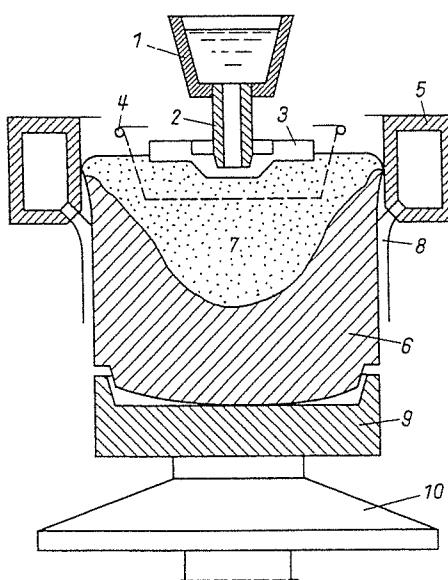


Fig. 5 Schematic representation of a vertical DC caster :
1-feed trough ; 2-nozzle ; 3-float-valve ;
4-distributor ; 5-mold ; 6-solidifying ingot ;
7-sump ; 8-water-cooling sprays ; 9-stool-cap ;
10-stool

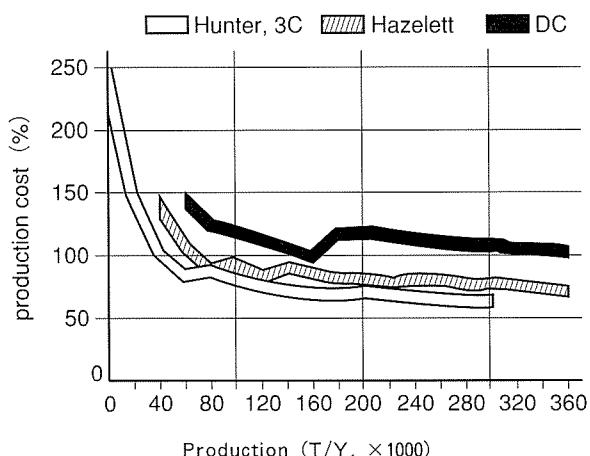


Fig. 6 Ratio of production cost of aluminum sheet by strip casting and DC casting.

(10~50mm 厚さ, Hazellet 法など) 及び DC 鋳造法の製造コストの比較を示す。最終の冷間圧延板製造までの投資金額及び製造コストは DC 法が最も高く、薄板鋳造法が最も安く、厚板鋳造法がその中間である。経済性では、薄板鋳造法あるいは厚板鋳造法が優位であるが、DC 法は生産性が高いこと、鋳造できる合金の制限がない、板厚の制限を受け難いこと、表面品質が優れている等の特徴があり、現在でもアルミニウム板製造の主流となっている。

2.2.3 圧延板・箔

我が国のアルミニウム圧延板の合計は輸出分を入れて年間約 130 万トンで、近年特に缶用材料の占める割合が多く約 40% になっている。米国も圧延板の 40% が缶用材料であり、日本の板合計を上回っている。米国の場合、年間数 10 万トン規模の缶用材料専用工場が数ヶ所存在する。缶用材料に対しては、薄肉化、板厚公差の低減などが要求され、缶胴材については 1970 年代に板厚 0.42 mm, 板厚公差 $\pm 13\mu\text{m}$ であったものが、1990 年代にはそれぞれ 0.30mm, $\pm 5\mu\text{m}$ を切る値となっている。今後、更に薄肉化、板厚公差の低減、板表面の高品質化、材料特性（強度、成形性）の向上・安定化に加えて、生産性向上のためのコイルの大型化・広幅化など、要求はますます多様・厳格化してきている。アルミニウムの圧延技術は主として、缶用材料の量的・質的要求に対応すべく進展してきたと言っても過言ではない。圧延設備については、Table 4⁸⁾ に示すように、熱間及び冷間圧延材とも多スタンダード化、広幅化、高圧化、高速化が進められて

いる。米国では、理想的な大量生産方式である完全連続冷間圧延機（水溶性圧延油）が缶用材料専用に設置されている。

アルミ箔の生産は、我が国では 1930 年にスタートしたが、1955 年から広幅の 4 段圧延機が設置されるようになり、生産量も急激に増大した。用途は、電解コンデンサーあるいは食品・薬品包装材料として多岐にわたっており、最近では年間約 16 万トンにも達している。箔厚 5~6 μm で 2000mm 幅の箔圧延も可能である。

2.2.4 押出形材・管棒

我が国のアルミ押出材の生産実績は、1958 年にはわずか 6000~7000 トンに過ぎなかったが、1960 年代には、窓枠サッシなど建築・土木用を中心に急増し、1995 年度では約 120 万トンに達している。当初、建築サッシなどで要求される押出製品の断面形状が比較的小さかったため、設置される押出プレスも 2500 トン以下の能力のものが大部分であった。そして、大きい断面形状の形材は比較的需要が少なかったことから、軽圧メーカーを中心とする共同出資会社 KOK の 9500 トン押出プレス（1971 年設置）を用いて生産されていたが、鉄道車輛、自動車、船舶、LNG タンクなどに多く使われるようになった 1990 年頃より各社とも大型プレスを設置し始めた。現在我が国では、大小約 290 台のアルミ押出プレスが設置されている。アルミニウム及びその合金の押出加工法としては、直接押出法、間接押出法、静水圧押出法、コンフォーム押出法などがあるが、熱間直接押出法が主流を占めている。間接押出法は、コンテナとビレットの

Table 4 Recent installation of aluminum rolling mills.

Year	Company	plant	Hot rolling mills	Cold rolling mills
1984	KAISER	Trentwood (U.S.A)	Improvement F. 5-T (HC)	Reconstruction 5-T 1730mm Full continuous
1986	ALCAN	Logan City (U.S.A)	Newly installed R+F. 3-T	Newly installed 3-T 2450mm 1800m/min
	PECHINEY	Rhenalu (France)		Newly installed 1850mm 1800m/min
1987	ALCOA	Warrick (U.S.A)		Reconstruction 2060mm
	ALCOA	Tennessee (U.S.A)	Reconstruction F. 5-T (CVC), 400m/min	Newly installed 2030mm Full continuous (CVC)
1988	Furukawa	Fukui (Japan)		Newly installed 1760mm 1800m/min (HC)
	Kobe	Mooka (Japan)	Reconstruction F. 4-T (TP) 370m/min	
1990	Sky	Fukaya (Japan)		Newly installed 2240mm 1800m/min (UC)
1991	Sumitomo	Nagoya (Japan)		Newly installed 2240mm 2000m/min (UC)
1992	Mitsubishi	Fuji (Japan)		Newly installed 1930mm 1000m/min (VC)
	Sumitomo	Nagoya (Japan)	Reconstruction F. 4-T (VC, TP, CVC), 450m/min	
1993	KALL	Mooka (Japan)		Newly installed 2-T 2400mm 1650m/min (CVC)
1995	ALUNORF	Neuss (Germany)	Newly installed R+F, 4-T (CVC), 480/min	Newly installed 2-T 2450mm 1500m/min (CVC)
1997	Furukawa	Fukui (Japan)	Reconstruction F. 4-T (TP), 360m/min	

symbols) R : Hot roughing mill, F : Hot finishing mill, -T : Tandem, xxxx mm : Roll barrel width,

xxxx m/min : Maximum speed, VC, HC, UC, TP, CVC : Equipment for strip crown and flatness control

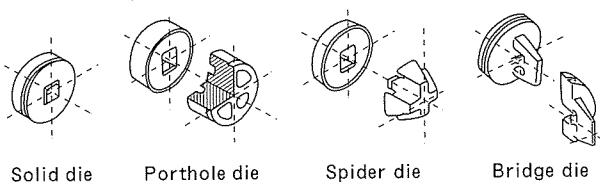


Fig. 7 Aluminum extrusion dies.

間に摩擦力を生じないため、直接押出法と比較して全押出力の30%を省くことができ、均一なメタルフローを得ることができるので、寸法精度が良く、均一な組織の押出材が得られる。以上の特徴から、間接押出法は、高力アルミニウム合金管棒の押出によく利用されている。

押出技術の基本にダイスの設計がある。Fig. 7に押出形材をつくるダイスの種類を示す。ダイスは中実押出形材のソリッドダイスと中空押出形材用のホローダイスに分類される。ソリッドダイスは、押出形材の形状の孔がダイスに空けてあり、ビレットをそのダイスに押しつけることにより、メタルを孔より通過させて所定のソリッド形状を得る。ホローダイスは、中空材を押出成形するためのビレットを分割して流入させ、マンドレル部で中空部を形成し、ダイス孔で溶着させるウェルディングチャンバーを有している。このため、ホローダイスはメタルの流入口とマンドレル、ブリッジで構成される雄型と、ダイス部分である雌型の二つに分割した部分が組み合わされて出来ている。このホローダイスにも種類があり、ポートホールダイス、スパイダーダイス、ブリッジダイス等がある。この中では、ポートホールダイスが生産面やダイスコスト等で最もよく使われ、スパイダーダイスとブリッジダイスは製作上や押出作業上に難点があり、高力合金の押出等の特殊な用途にのみ使われている。

ダイス技術とともに押出技術に対する要求は、生産性向上などのコストダウン、高品質化、高付加価値化である。間接押出法による精密押出技術、小断面ではあるが連続押出が可能なコンフォーム押出法、等温押出技術、半溶融押出技術、粉末押出技術等の開発が着実に進行している。今後、高齢化の進展などにより、熟練技術者の不足が顕在化していくため、その技術を定量化してコンピュータに肩代わりさせるエキスパートシステムの開発、さらに受注から生産、納入までをコンピュータで総合管理したCIM化が進展していくものと思われる。なお、棒材、線材の連続鋳造圧延化による生産が、エネルギー消費が少なく、連続化可能で生産効率も良い点が認められ、従来の電線用以外にも構造材、部品用として製品応用の範囲を広めつつある。

2.3 アルミニウム合金・製品開発の進歩

世界のアルミニウム新地金の生産量と技術開発の発展の関係をFig. 8^⑨に示す。合金開発とプロセス開発そしてマーケットニーズにより各種新製品が開発されアルミニウムの生産量が増大してきた。Fig. 9^⑩は過去80年

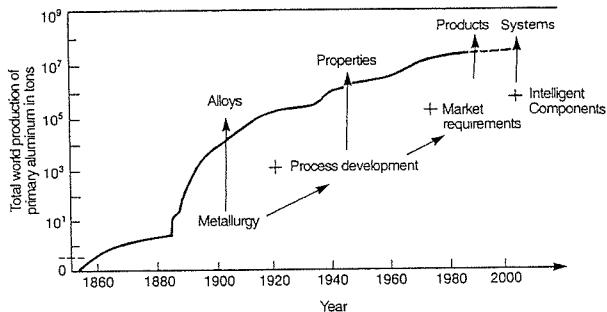


Fig. 8 Development of aluminum technology and total world production of primary aluminum.

間にわたる世界のアルミニウム総需要の変化と50年間の日本の総需要及び用途別、製品別需要構成を示したものである。世界の総需要は年間約3,000万トン、日本は約400万トンで、1997年の日本の用途別構成は、自動車を中心とする輸送関連が約30%，窓枠サッシを中心とする建築・土木関連が20%強、飲料缶をはじめとする各種包装材及び家電製品、印刷板等の合計で20%強となっている。先に示したAlcoa社の100年にわたる製品開発例(Table 3)も参考にしながら、我が国のアルミニウム産業の発展を振り返ってみると、アルミニウムの需要増大には新製品の開発が不可欠であり、その新製品の開発を促進する要因の一つとして合金の開発・改良があげられる。ここでは代表的な4つの大きなアルミニウムの用途・製品すなわち、自動車部材、建築押出材、飲料缶材及び航空機用高力材を取り上げ、材料開発の動向を述べる。

2.3.1 自動車部材(自動車用アルミニウム合金)^{⑪, ⑫}

我が国の大自動車向けアルミニウム製品総需要は1990年代に入って年間100万トンを越えており、全体使用量のうち、エンジン、トランスマッシャン等を中心とした鋳物、ダイカスト部品が多い。Fig. 10^⑪に1970年からの鋳物(ダイカストを含む)の使用比率を示したが、95%から、1990年代に入って総量は急増しているにもかかわらず、比率は80%近くまで減少している。そのぶん板、押出、鍛造材などの展伸材が増加している。現在、乗用車一台当たり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8%にまで向上し、乗用車のアルミニウム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。

シリンダーブロックは、エンジンの中心に位置し他の部品との接続も多く、特に剛性が要求される。Table 5^⑫に代表的なシリンダーブロック用合金の化学成分とT6熱処理材の引張特性を示したが、Al-Si-Cu系を主成分とする合金がほとんどである。製造方法については低圧鋳造が主に採用されているが、ダイカスト化への活発な動きもみられるようになってきた。シリンダーヘッドも使用箇所が同じところから、シリンダーブロックと同

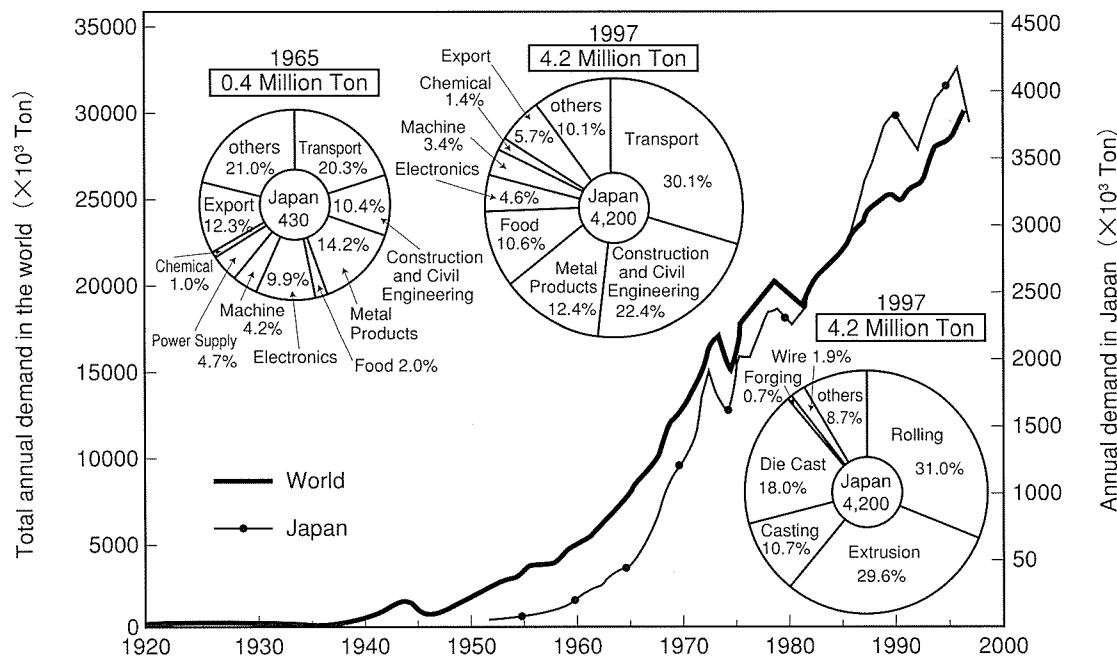


Fig. 9 Growth of aluminum demand and breakdown of Japanese production.

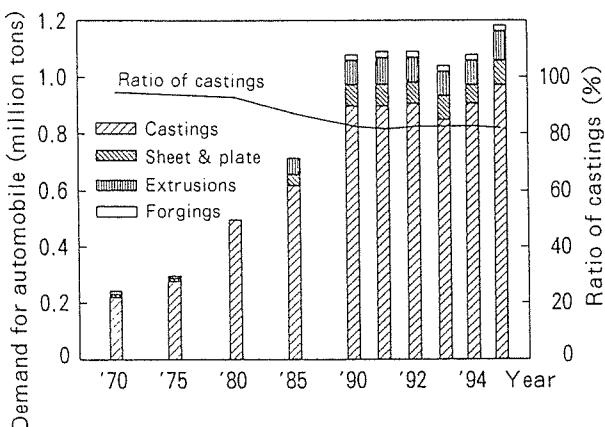


Fig. 10 Ratio of castings to aluminum demand for automobiles in Japan.

じ合金系が使用される例が多い。ピストンのアルミ化はエンジンの中で最も進んでいる。軽量化とともに耐摩性、

耐熱性の改善が必要である。ピストン用合金としてはAC8A, AC8B, AC8Cなどが使用されている。

足回り部品の軽量化は走行性能の向上に効果的であり、ロアアーム、アップアーム、サブフレーム、ブレーキキャリパー、ABSなどがアルミ化されている。足回り部品は重要保安部品であるので、剛性や強度、韌性、耐食性などに優れた材料が求められ、鍛造品が主に使用されている。最近では溶湯鍛造法 (Squeezing Casting) による高品質鋳物も使用されつつある。一方、アルミホイールは軽量化（バネ下重量の軽減）とファッショナビティを目的として、早くからアルミニウム合金が採用されている。

AC4CH (A356) 合金の一体鋳造品（1ピースホイール）がほとんどであり、我が国の乗用車の50%以上がすでにアルミホイールを採用している。

自動車の車体重量の中でボディ構造の占める割合は高く、シャーシ本体の軽量化は大きな課題とされている。現在、アルミ化されている代表的な部品としては、サイ

Table 5 Chemical compositions (mass%) and tensile properties of aluminum alloys for automobile cylinderblock.

Alloys	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	Tensile properties		
												σ_B (N/mm ²)	$\sigma_{0.2}$ (N/mm ²)	δ (%)
AC2A	3.0~4.5	4.0~6.0	0.25	0.55	0.8	0.55	0.30	0.20	0.15	0.05	0.15	345	280	1.6
AC2B	2.0~4.0	5.0~7.0	0.50	1.0	1.0	0.50	0.35	0.20	0.20	0.10	0.20	305	200	0.9
AC4B	2.0~4.0	7.0~10.0	0.50	1.0	1.0	0.50	0.35	0.20	0.20	0.10	0.20	345	205	1.6
AC4D	1.0~1.5	4.5~5.5	0.40~0.6	0.30	0.60	0.50	0.20	0.20	1.10	0.05	0.15	318	239	4.1
A390	4.0~5.0	16.0~18.0	0.45~0.65	0.10	0.50	0.10	—	0.20	—	—	—	*236	181	0.7
ADC12	1.5~3.5	9.6~12.0	0.30	1.0	1.3	0.50	0.50	—	—	0.30	—	295	185	2.0

* As fabricated (F)

ドシル、クロスメンバー、パワープラントフレーム等と後付け部品としてバンパー補強材、ドアビームなどがある。使用材料は5000系の板材、6000系、7000系の形材である。特に押出形材は中空形材が容易に製造できるので、剛性にすぐれ、部品の一体化が可能なことから、近年注目されている。また、フレームに中空形材を使用して、形材の塑性変形で衝突エネルギーを吸収する研究も進められている。車体重量が30~40%軽減できるアルミスペースフレーム構造の量産車が1994年以降に登場し、注目を集めている。

自動車ボデーパネルのアルミ化への期待が再び大いに高まっており、世界の各自動車メーカーが相当力を入れているようである。もともと米国では1914~1920年にフォードT型車のフェンダーにアルミニウム板が採用され(3kg/台)、使用アルミニウム板量は1000トン(1914年)~3000トン(1920年)に達したが、1923年になり、深絞り用薄肉鋼板が開発され、主として溶接性、コスト差からアルミニウム板の使用量は激減し、ついに姿を消したと聞いている。しかし、近年、自動車を取り巻く環境は大きく変わりつつあり、燃費の改善に効果的な軽量化材すなわちアルミニウムの使用が、そのリサイクル性と相まって、見直されつつある。成形性を重視した5000系合金(A5022, A5023, A5182)とともにベークハード型の6000系合金(A6009, A6016, A6022)も検討されている。

自動車熱交換機にはカーエアコン、ラジエータ、ヒータコア、オイルクーラ、インタークーラなどがあるが、ここ10~20年の間にほぼアルミ化(銅合金からの)が完了したと言えよう。ブレージングシートをはじめ各種の材料開発とろう付け技術の進歩(真空ブレージングとノコロックブレージング)によるところが大きい。さらなる軽量化を目指して、ブレージングシート、フィン材等の薄肉化が残された課題である。

2.3.2 アルミニウム建材¹³⁾

我が国のアルミニウム建材は、1950年代後半、米国より導入した押出技術を基礎に建築市場とともに成長し、

約40年たった現在では、住宅用とビル用に年間60万トン前後の出荷となっている。とくに建材出荷の大半を占める窓枠サッシは、1980年代の初め、98%を越える高いアルミ化率を達成している。

建築材料としてのアルミニウムの特徴は、(1)軽い、(2)耐食性が良い(鉄のように赤サビが出ない)、(3)不燃性である、(4)成形加工性が良い(押出加工性はもちろん、切断、曲げ、絞り加工などが容易)、(5)光や熱をよく反射する、(6)電磁シールド性がある、(7)リサイクルが可能で経済性が高い、などが挙げられる。

建材に使われる材質はA6063合金(JIS T5熱処理、引張強さ157N/mm²以上、耐力108N/mm²以上、伸び8%以上)が大半であるが、同じ63S系でもTable 6に示すごとく、押出性、強度、加工性、表面処理性等のわずかな違いから世界各国で成分が微妙に異なっており、各ユーザの好みにあった押出材を各メーカーは供給できる体制にある。住宅用建材の品質基準として、外観耐久性、耐風圧性、水密性、遮音性、断熱性、防露性、防火性、開閉耐久性などがあるが、アルミニウム材料は、特に重要な品質である寸法精度と寸法安定性、優れた外観と耐久性が他材料よりも優れている。原材料も比較的安価に安定して入手でき、加工性とくに薄肉の押出加工性が良いことから鋳造から加工、組立に至るまでの生産工程の費用も安く、品質とコストにも優位性がある。

一般に、アルミニウム建材に使われる63S押出形材はアルミニウムの自然色に近い皮膜がつけられる硫酸アルマイトが基本仕様になっていたが、近年、ユーザの好みにより種々の色調のカラー化が促進された。当初よりカーテンウォール等ビル建材の外装に合金発色(Al-Si系合金のグレー発色)や電解発色(カルカラ、スミトンなどのブロンズ発色)が使用されたが、その後、A6063合金にアルマイト皮膜処理(陽極酸化処理)後、再度ニッケル、スズなどの金属イオンを含む液中で電解し、アルマイト皮膜内に金属塩を析出して発色する二次電解法が多く利用されるようになった。アルマイトの封孔処理は温水封孔が主体であるが、建材ではアクリル系

Table 6 Chemical compositions of several 63S alloys.

Alloy	Registration		Chemical compositions (mass%)								Other	
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Each	Total
6063	1954-07-01	USA	0.20-0.6	0.35	0.10	0.10	0.45-0.9	0.10	0.10	0.10	0.05	0.15
6063A	1979-02-28	UK	0.30-0.6	0.15-0.35	0.10	0.15	0.6-0.9	0.05	0.15	0.10	0.05	0.15
6463	1957-04-15	USA	0.20-0.6	0.15	0.20	0.05	0.45-0.9	0.05	0.05	0.15
6463A	1973-08-02	AUSTRALIA	0.20-0.6	0.15	0.25	0.05	0.30-0.9	0.05	0.05	0.15
6763	1972-12-04	USA	0.20-0.6	0.08	0.04-0.16	0.03	0.45-0.9	0.03	0.03	0.10
6863	1976-05-04	FRANCE	0.40-0.6	0.15	0.05-0.20	0.05	0.50-0.8	0.05	0.10	0.10	0.05	0.15
6963	1994-09-30	USA	0.40-0.6	0.25	0.15-0.25	0.05	0.35-0.7	0.10	0.10	0.10	0.05	0.15

の電着塗装が用いられることが多い。この複合皮膜の特徴は、比較的薄い膜厚でも汚染環境に強いことと高い生産性による。色調としては、シルバー以外に、ブロンズ、ブラック、ステンレス調、ホワイトなどがある。住宅用アルミニウム建材はJISH8602（アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化塗装複合皮膜）に規定されたB及びP種の表面処理品が大半である。B種は9μm以上の透明または着色された陽極酸化皮膜に透明な塗膜を7μm以上つけたものである。色は灰色から褐色、黒色が一般的で、最近では青色もできるようになり、塗膜は光沢のあるものから艶消しが多くなりつつある。P種は6μm以上の陽極酸化皮膜に15μm以上の着色塗膜をつけたもので色は白色がほとんどである。

2.3.3 オールアルミ缶及び缶材料

ちょうど今から30年前に初めて日本のビールのアルミ缶が発売された。それ以来、アルミ缶は、軽くて美しく、熱効率が良く速く冷え、缶臭がなく、しかもリサイクルに優れていることから、現代の環境問題や省エネルギーなど、人々のニーズにマッチして急速に需要を伸ばしてきた。我が国のアルミ展伸材の単一製品で、年間40万トン以上の需要は建築サッシとアルミ缶のみである。アルミ缶の開発は、ほとんど米国主導で行われ、特にアルミ素材の特長を生かした2大技術開発が成された。1つは、イージーオープンエンド(Easy Open End)の開発(1963)、他の1つは、1955年に弾丸の薬莢技術からヒントを得て缶胴体を深絞りするドローアンドアイアン(Draw and Iron; DI)法の開発と実用化(1963年)である。最初のプルタブ方式(飲み口部分を切り離して開くタイプ)では、捨てられるプルタブの散乱が社会問題となり、1989年にタブが缶本体から切り離れないステイオンタブ(Stay On Tab; SOT)方式の缶が開発された。現在ではほとんどがSOT缶となっている。

Fig. 11にアルミDI缶製造ラインのカップとボディメーカーを示す。素材コイルから製品包装までを自動制御した連続生産ラインでは、毎分1500缶の高速生産も可能であり、またTable 7に示した代表的な缶用アルミ板は、高速製缶の絞り性やしごき性に優れ、胴体のデザインや塗装にも優れている。DI缶におけるスチールとの素材間比較においても、加工性や塗装性を考慮すると、缶コストとしては遜色ない。また、最近急増してきたPETボトルなどと比べて、アルミ缶はリサイクル性が遥かに優れており、1996年度のアルミ缶の再資源化率は70.2

%で、ここ数年では着実な伸びとなっている。またCAN TO CAN率も1996年度に71.2%に達し、今後さらに伸びることが期待される。

このようなりサイクル率の増加の他に、アルミ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。以下に、最近約10年間の我が国のDI缶の軽量傾動向と材料の変遷についてまとめてみた¹⁴⁾。現在の350ml用アルミニウム缶の質量は15~17gで、10年間で約15%軽量化されている。1缶当たり胴体(Body)が11.5~12.5g、蓋(End)が3~3.5g、タブ(Tab)が0.4~0.5gである。参考までに米国缶は日本缶にくらべて平均約10%軽量である。軽量化に直接影響を及ぼす素材板厚の減少は、ここ数年横這であり、胴体は0.27~0.30mm、蓋は0.30mm(206径蓋)、0.25mm(204径蓋)、タブは0.30~0.35mmである。素材の材料強度に影響する合金成分(Mg, Mn及び微量のCu)を調べてみると、胴材はA3004合金でMn量は下限ねらいでCu量は上限ねらいのものが多い。蓋材はA5182合金でMg量は中心値4.5%よりも年々増加傾向にある。微量Cu量も上限規格が0.15%となっているが、強度改良のために0.1%程度添加されている。タブ材は主としてA5182合金であるが、一部A5082合金も使われている。なお、コーヒ等の陰圧レトルト用飲料缶蓋にMg量の少ないA5052合金(Al-2.5Mg-Cr)あるいはAA5021合金(Al-2.5Mg-Mn)が使われている。

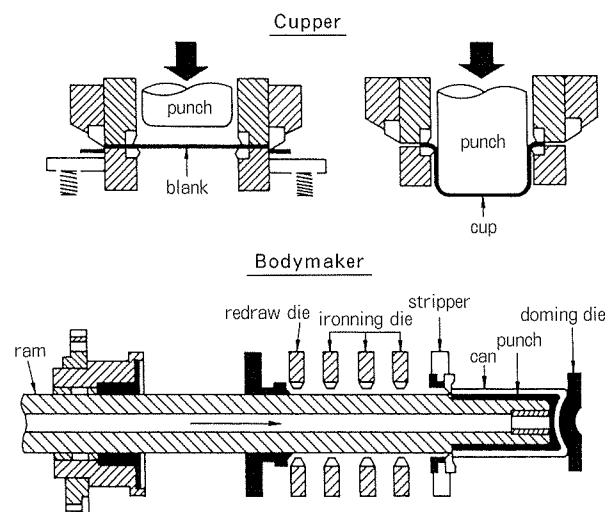


Fig. 11 Manufacturing of aluminum DI (draw and iron) can.

Table 7 Chemical compositions and tensile properties of can stocks.

Alloys	Chemical compositions (mass%)								Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti		
A3004	0.30	0.7	0.25	1.0~1.5	0.8~1.3	—	0.25	—	≥ 275	≥ 1
A5082	0.20	0.35	0.15	0.15	4.0~5.0	0.15	0.25	0.10	≥ 355	≥ 1
A5182	0.20	0.35	0.15	0.20~0.50	4.0~5.0	0.10	0.25	0.10	≥ 365	≥ 1

2.3.4 航空機用高力材料

1906年、ウィルム（ドイツ）によりAl-Cu-Mg系合金の時効硬化現象が発見されて以来、それぞれの時代に開発されたアルミニ新製品、新用途に、この時効硬化を応用した新合金が数多く使われてきた。航空機用のジュラルミン（Al-Cu-Mg, A2017, A2024）、超々ジュラルミン（Al-Zn-Mg-Cu, A7075, A7050）、車両用三元合金（Al-Zn-Mg, A7N01, A7003）、建築押出用合金（Al-Mg-Si, A6063）ならびにダイカスト用合金（Al-Si-Cu, ADC10, 12）、鋳造用合金（Al-Si-Mg, AC4C）などである。

1903年、ライト兄弟（米国）により、人類が初めて発動機付き飛行機で空を飛んだ時、その飛行時間は12秒間であったと言われている。その後、約30年間の飛行機は、主として木製の主翼と鉄管の骨組に布を貼った胴体という構造であった。しかし、1930年頃から、飛行機の設計に機体外板で応力を保たせる、いわゆるモノコック構造が採用されるようになり、全金属製飛行機の時代になった。アルミニウム産業においては、1911年ドイツでウィルムの特許によるジュラルミンが工業的に生産され始めた。このジュラルミンの引張強さは約400N/mm²であり、軟鋼に匹敵するものであった。この軽くて強いジュラルミンが、1914年ツェッペリン飛行船（Fig. 12）に使われ、その後飛行機の主要構造材として使用されるようになった。1930年頃、米国で超ジュラルミン（A2024）が開発され、さらに1936年に日本で引張強さ約600N/mm²級の超々ジュラルミン（ESD）



Fig. 12 A piece of Zeppelin's Airship (Duralumin).

が開発された。その後、米国で同等成分のA7075合金が実用化され、引張強さは500N/mm²以上を有していた。現在、アルミニウムは構造材料としても広範に使用され、鉄に次いで多量に生産されているが、今日の繁栄の基礎は、ジュラルミンが航空機用材量として認められたことにより確立されたと言っても過言ではないであろう。

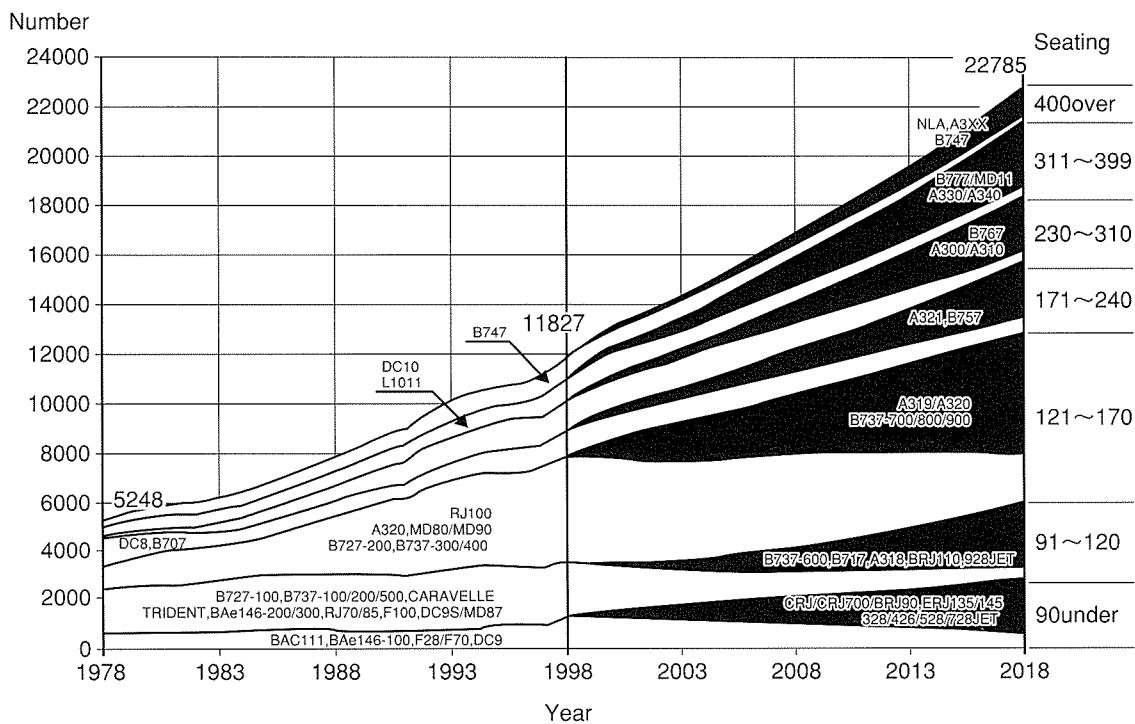
航空機材料に要求される最も重要な特性は、比強度（強度/密度）、比疲労強度（疲労強度/密度）である。軽量のポリマー系複合材料が、その要求を端的に満足しうるとして、かなり注目を集めている。しかし、信頼性、価格等の問題もあり、最新の航空機（B767-B777/Al 81-70%, Steel 14-11%, 複合材 3-11%, Ti 2-7%）に見られるように、依然アルミニウム合金が主体であり、当分はこの状態が続くものと思われる。一方、民間航空機の需要は、Fig. 13のサイズ別航空機需要実績及び今後の予測からも明らかなるごとく、今後10~15年間で新たに5000~7000機増加し、しかも大型機の伸びが著しい。したがって、更なる軽量化を目標とした材料開発が望まれる。

従来合金を改良した派生型合金として、例えばA7075合金の微量添加元素CrをZrに置き換える、焼き入れ性を改善したA7050系合金、不純物の抑制により、特に破壊靭性を改善した7000系、2000系合金、テーパストリッパー用微細結晶粒のA7075板、強度と耐応力腐食割れ性を兼ね備えた特殊熱処理材-T77（RRA）等は、最新の民間機に既に実用化されている。しかしながら、近年特に次世代航空機用材料として積極的に研究開発が進められてきた各種先端材料（急冷凝固アルミニウム粉末合金、AL-Li系合金、アルミニウム基複合材料等）がまだ本格的に実用化される目処がたっておらず、今以上の（1）靭性と疲労特性の改良、（2）耐応力腐食割れ性に優れた高力合金の開発、（3）耐熱性に優れた新合金・新材料の開発、（4）低密度で高剛性を有する新材料の開発等の重要課題は残されたままである。

3. 技術開発の回顧・その2：私の体験より (住友軽金属におけるアルミニウム新合金・新製品の開発)¹⁶⁾

企業における研究開発の目的は、私の場合はアルミニウム新合金・新製品を生み出し、これが会社に寄与することであった。工場のトラブルを解決することも大きな仕事であり、研究室が工場に隣接しているが故に、かなりの時間トラブル解決に費やされることもあったが、基本的に新合金・新技術・新製品の開発であり、これが会社の売上げ、利益を伸ばして行くことであった。ものまねではない新しい製品、新しい技術に対しては当然特許性があるはずで、絶えず特許を取ることを心がけた。

以下に述べる数件の研究開発の事例は、とくに筆者の

Fig. 13 Estimate of commercial jet airplane in the world¹⁵⁾.

印象に残っているものであり、まだ実用化が不十分で、企業における研究開発としては必ずしも成功したとは言えないものも含んでいるが、何らかの意味で読者の今後の参考になれば幸いである。

3.1 構造用Al-Zn-Mg系三元合金の研究開発と実用化

Al-Zn-Mg系合金は我が国ではHD合金（ホンダジュラルミン）としてAl-Zn-Mg-Cu系のESD合金（超々ジュラルミン）よりも押出加工性がよく、強度もかなり高い合金として知られていたが、一般に溶接性が劣るために、Al-Mg系の非熱処理型合金に比べて溶接構造材としての利用はほとんどなかった。このAl-Zn-Mg系三元合金が溶接構造用として最初に発表されたのは、1961年オーストリアのレオーベン市で開催された第4回軽金属国際会議（4ILMT）である。当時、欧州ではこの系合金（Al-Zn-Mg 1, Unidur）が、溶接後室温放置で著しく強度が回復するのに着目し、車両、橋梁などの大型構築物に利用され、かなり成功しているとの報告¹⁷⁾があった。少し遅れてカナダ及び米国でもAA7004 (Alcan), AA7005 (Alcoa), AA7039 (Kaiser) 合金などが試作研究されるようになった。通常、これらの三元合金は応力腐食割れ防止のために微量のCrとMnが添加されていた。わが国でも通称“アルミ三元合金”的名で、1964年に山陽電鉄の3000型オールアルミ車両の台枠に、ついで1965年にはJR301型車両や宮団地下鉄に使用された。最初数々あった問題点も各メーカーの努力により順次解決され、1970年には鉄道車両におけるアルミ三元合金の地位は確立した^{18), 20)}。

さてESDの開発以来、Al-Zn-Mg系あるいはAl-Zn-Mg-Cu系合金の応力腐食割れ防止に微量のCrを添加することは常識となっていた。しかし、筆者が研究を始めた頃のA7075合金のCrの成分範囲は0.18~0.35%（以下とくにことわりなき場合はmassパーセント）で、Cr量が上限近くで大型鋳塊の場合、Cr系の巨大化合物が発生し、製品の韌性を低下させる懼れがあった。これを防止するためにCrの量を0.2%程度に減らし、0.1%のZrを共存させることがCr系の巨大化合物の発生を防止し、しかも耐応力腐食割れ防止に著しい効果があることを見出した（Fig. 14及びFig. 15参照）²¹⁾。早速Al-Zn-Mg系合金にも微量のZrを添加して、耐応力腐食割れ性改善の効果を確認するとともに溶接強度の改善にも効果大なることを見出し、1961年末に特

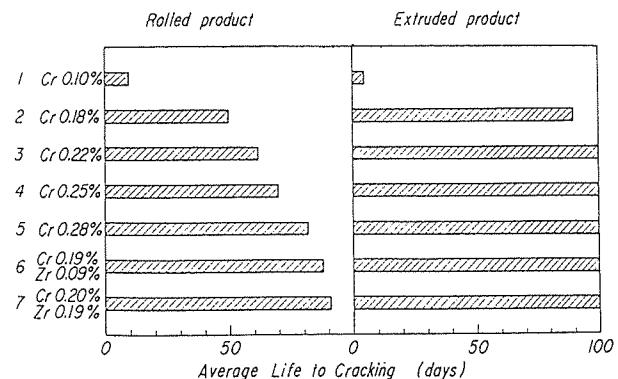


Fig. 14 Stress corrosion test for Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu alloy sheet (1mm) containing Cr and Zr in 3% brine water. Bending radius 12.5 t.

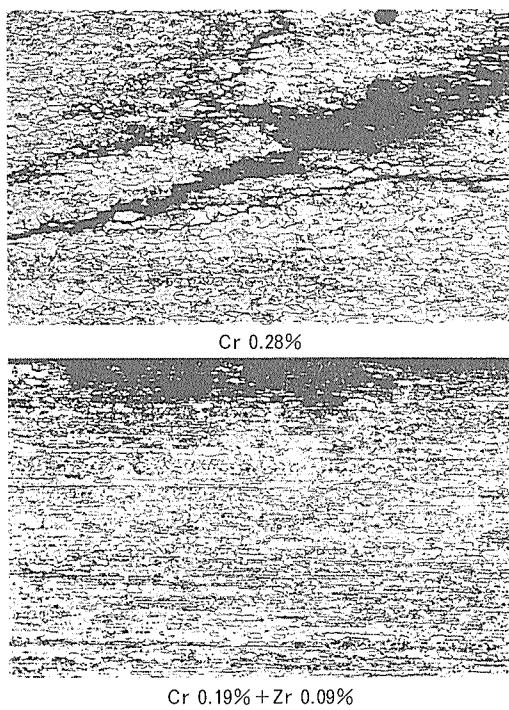


Fig. 15 Stress corrosion cracking of Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu alloy sheet containing chromium and zirconium. ($\times 100$)

許出願した。つぎに実用化を目的として、微量の Cr と Zr を共存した Al-Zn-Mg 系三元合金を工場試作したが、今一步押出材の生産性（押出速度と焼入れ性）に満足できなかった。

アルミ三元合金の実用化が進みだした頃、学会でもアルミニウム合金の時効・析出のメカニズムを研究しようとする気運が盛り上がってきた。筆者も微量の Zr を含むアルミ三元合金の実用化を急ぐとともに、基礎研究として各種微量添加元素の役割と時効の Kinetics を明らかにし、さらに優れた新合金を開発すべく日夜研鑽に励んだ。一般に Al-Zn-Mg 系合金ではマグネシウム量が多いほど強度が向上するが、とくに微量の Cr が添加された合金では焼入感受性が敏感になり、押出材 T5 熱処理（押出空冷後焼戻し）で強度が低下しやすい。Fig. 16²²⁾ に、Al-2.5 at% (6mass%) Zn-2 at% (1.8mass%) Mg 合金の焼入感受性に及ぼす微量添加元素の影響を示す。縦軸には各試料を 465°C から 15°C/min で冷却後 120°C で時効した際の最高硬さ値と水冷後同様に時効して得た最高硬さ値の 100 分率比をとり、横軸には各元素の添加量をとっている。これによると、微量添加元素を含まない三元合金では徐冷による硬さの低下は少なく、最高でも 3~5% 低下するのみで焼入感受性は鈍い。一方、Cr 添加材の焼入感受性は最も強く、Cr 量が 0.03~0.05 at% (0.06~0.1 mass%) 以上になると徐冷材の硬さ値の低下が著しくなり、0.1~0.2 at% (0.2~0.4 mass%) 添加した場合では水冷材に比して 50

~60% の時効硬化しか認められない。この理由として、透過電子顕微鏡観察及び高精度電気抵抗測定の結果から、溶体化処理温度 (465°C) すでに析出している大きさ 0.05~0.15 μm の Cr 系金属間化合物（不溶性化合物と呼称）が徐冷中に平衡相 (MgZn₂ または T 相) の析出を促進し、強度低下に至ることを確かめた。また、微量の Zr と Mn も焼入感受性に影響を与えるが、それぞれの不溶性化合物の量、大きさ、分散度が異なり、マトリックスとの非整合界面 (misfit surface) が少なくなることにより Cr に比べて影響度は半分以下であることを確かめた。(Fig. 17, Fig. 18 参照)^{23) 24)}

早速、Cr を添加しない新合金を 1965 年 2 月特許申請した。内容は「Zn 3~8%, Mg 0.5~0.3%, Zr 0.05~0.3%, Mn 0.1~0.5%，そして Zr の効果を出すために 400°C 以上で鋳塊の熱処理を行うこと」を特徴としている。なお、この系合金では微量の Zr を添加することにより、溶接割れ感受性も少なくなることが認められている。(Fig. 19)²⁵⁾

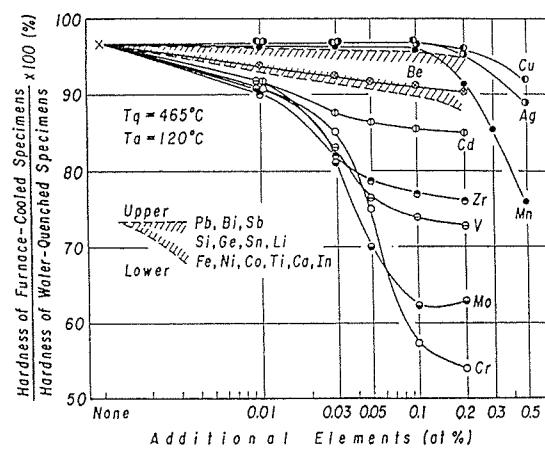


Fig. 16 Influence of the additional elements on the quench-sensitivity of Al-6%Zn-1.8%Mg alloys. Specimens were aged at 120°C to the maximum hardness after the water-quenching or the furnace-cooling (15°C/min).

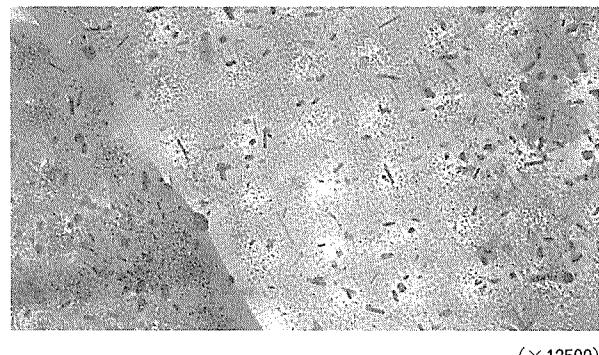


Fig. 17 Thin foil electron micrograph of Al-6%Zn-1.8%Mg-0.17%Cr alloy quenched from 465°C at the rate of 10°C/min and aged at 160°C for 7h. Note preferential precipitation on the insoluble Cr-rich compounds and PFZ around them.

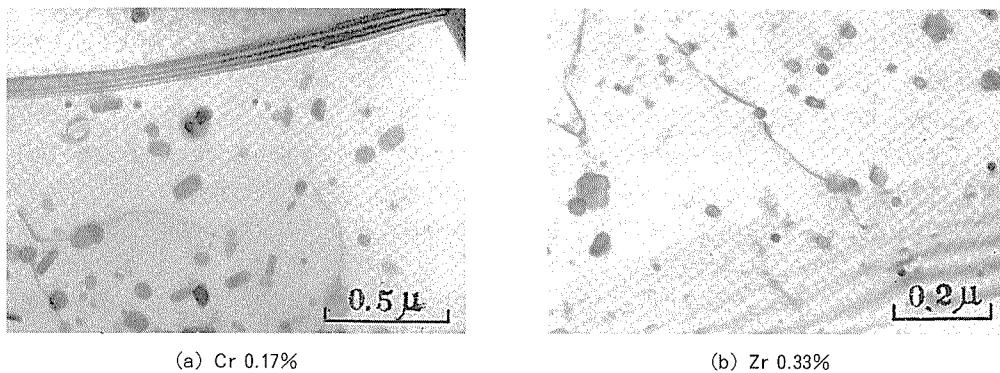


Fig. 18 Influence of the Cr and Zr on the election micro-structures of Al-6%Zn-1.8%Mg alloys quenched from 465°C.
Note the insoluble compounds formed by these additional elements.

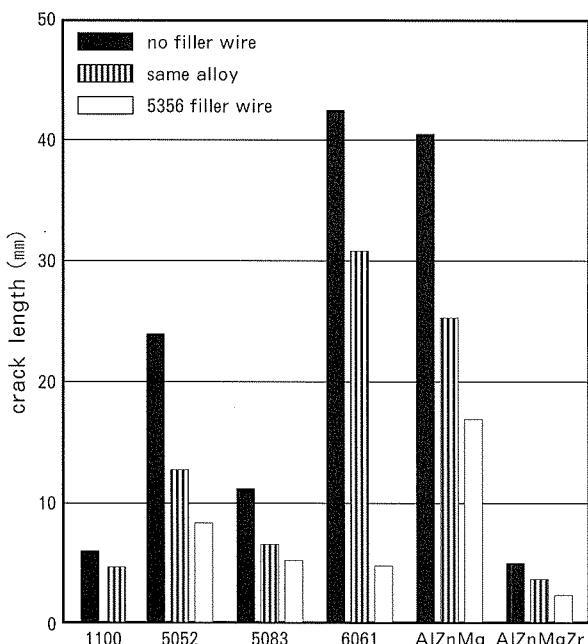


Fig. 19 Fish-bone cracking test (weld crack length) of various aluminum alloys.

住友軽金属では、Zr 添加の Al-Zn-Mg 系三元合金を ZK シリーズの名称で統一し、実用化した。開発当初は Zr が比較的高価であるという理由であまり脚光を浴びることがなかったが、その後改良された AA7004, AA7005 合金には必須成分として Zr0.1~0.2% が添加されるようになり、Fig. 20 に示す世界の代表的な Al-Zn-Mg 系三元合金には Zr が必須成分となっている。弊社で実用化された ZK シリーズ合金の中で、最も多く生産されたのは ZK60 合金である。ZK60 合金は通常の三元合金 7N01 と違って Mg 含有量を 1% 未満にし、とくに押出加工性（薄肉広幅、薄肉中空形材）を改善した点が特徴である。ZK60 相当合金は JIS 化され 7N02 合金と呼ばれていたが、1975 年 AA (Aluminum Association) に国際合金 A7003 として登録された。わが国で開発された合金が国際合金として登録されたのは、この A7003 合金が最初である。

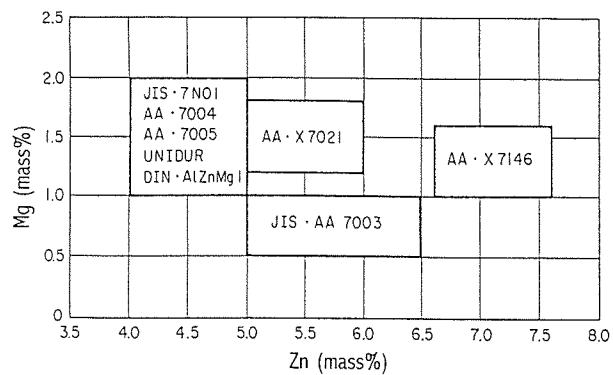


Fig. 20 Zinc and magnesium composition of typical Al-Zn-Mg alloys.

A7003 合金の用途は鉄道車両以外にも広範囲にわたり、たとえばトレーラ、バン、トラック、海上コンテナのフレーム、オートバイと自転車のリム、あるいは自動車のバンパー補強材（中空形材）等である。A7003 合金は 7N01 合金と同様、引張強さは 350N/mm² 程度であるが、その後オートバイリムとフレーム用にさらに強度アップが要求され、引張強さ 500N/mm² 級の ZK55 合金 (AA7021 相当) が新たに開発され実用化されている。以上の新しい三元合金の研究開発に対して、軽金属学会より第 9 回小山田記念賞を受け²⁶⁾ アルミニウム関係の国際会議でも発表した^{27), 28)}。1978 年には第 36 回日本金属学会功績賞、1980 年には全国発明賞を受賞した。

3.2 PP キャップ用ノンイヤシートの開発と実用化²⁹⁾

1960 年代に入って、従来の王冠とスクリューキャップとは別に、アルミ・クロージャーの代表的な PP キャップ (Pilfer Proof Cap) が開発された。ピルファープルーフ性とは、一般に泥棒における詰替防止等と訳され、食品あるいは飲料メーカーが中味を壘に詰め、シールした後商品購入者が開栓、開封するまで、メーカーの元詰保証が行えることを意味している。このピルファープルーフ性はすぐれた成形加工性と容易な開栓、開封性を兼ね備えたアルミニウム製キャップだからこそ持ち得たものといえよう (Fig. 21 参照)。

さて、この PP キャップ用ノンイヤ材をつくるに際し

て、最初は市販純度の 99.5%Al または 99.0%Al 板で試作しようとした。当時は、住友軽金属に新たに導入された大型の熱間圧延機（タンデム型）が本格稼働に入ったばかりであり、この圧延機では熱間圧延材の組織の粗大化が顕著で、最終製品で深絞り時にフローマークが発生しやすく、また板幅方向で耳率のばらつきがみられた。微量の Ti あるいは B を添加し、鋳塊組織を微細化することにより、これらの現象をかなり抑制することができたが、まだ板全域にわたって完全なノンイヤ材はできなかった。

この PP キャップではミシン目で切れやすくするために、Mg とか Mn の合金元素を添加することは好ましくなかった。たまたま同時期に某ユーザから欧州でステルキャップに 98%Al 板を使用している情報を得、また文献³⁰⁾からも Fe と Si 量の合計を 1%以上にした A198.5 の再結晶方位に関する基礎データも得た (Fig. 22 参照)。早速 Fe/Si 量比を検討し、Al-Fe (0.8~0.9%) - Si (0.5~0.6%) 系合金をベースに大型連鋳塊によるノン

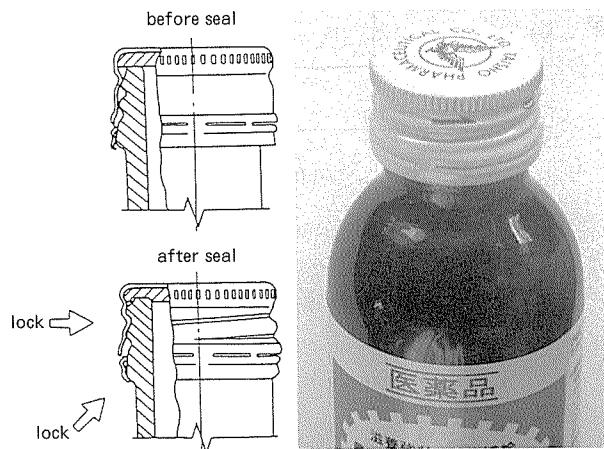


Fig. 21 Pilfer proof cap and its section.

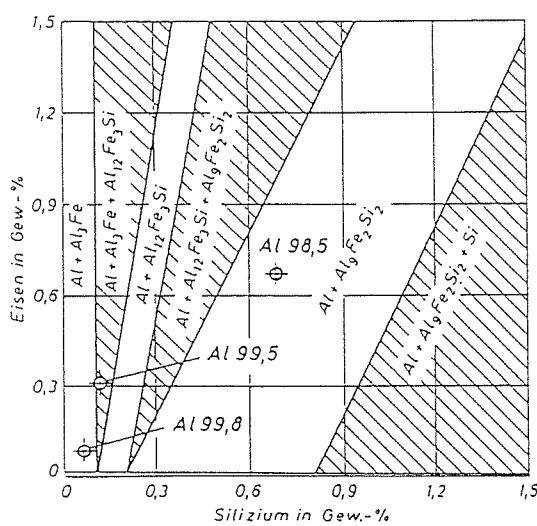


Fig. 22 Isothermal section at 500°C in aluminum corner of Al-Fe-Si phase diagram (Phillips).

イヤ材（厚さ 0.3mm 以下）の製造技術を確立した。

住友軽金属の PP キャップ用ノンイヤ材の工場生産が始まったのは 1968 年～1969 年である。できあがった Al-Fe-Si 系合金ノンイヤ材は、(1) 深絞り加工の際のフローマークの発生が少ない、(2) 深絞り耳が小さく、とくに板幅、長手方向の耳率のバラツキが少ない、(3) 深絞り性、とくに再絞りが優れている、(4) 再結晶粒が細かく [粒径約 25μm]、超深絞りでも肌あれしない、(5) PP キャップの開栓性、ひきちぎれ性がよい、これは均一分散した Al-Fe-Si 系化合物の破壊特性によるものと思われる、(6) その他圧延加工性、強度、耐食性、印刷性などの点でもまったく遜色のないものであった。なおこの類似合金が米国で 1970 年に AA8011 合金として登録されている。PP キャップ用ノンイヤ材の開発では 1982 年に第 1 回愛知発明賞を受賞した。

3.3 VTR テープシリンダ材の開発³¹⁾

Video Tape Recorder (VTR) のテープ回転部品（シリンドラー）にアルミニウム合金が使われていることを御存知の方は多いと思われる (Fig. 23)。VTR の始まりは 1956 年に米国のアンペック社が 2 インチ磁気テープを用いた放送用 4 ヘッド VTR とされており、以後、放送業務用、家庭用の各種 VTR が発売されてきた。現在、ほとんどの家庭では据え置き型の VTR を持っております、放送録画やレンタルビデオなどに利用されている。我が国の VTR は 1977 年（昭和 52 年）頃より生産台数が急に増加し、1979 年には 100 万台を突破し、1990 年には国内の生産台数は約 3000 万台、普及率も 70% に達した。

開発当初の VTR シリンダー（上下）には、軽量、非磁性などの理由から、主としてアルミニウム合金鋳物 AC5A やダイカスト合金 ADC12（一部下シリンドラーは黄銅）が使用されていた。しかし、これらは巣、酸化物、粗大な晶出物など鋳物特有の不均一組織に起因して、精密切削加工後のシリンドラー表面に Fig. 24 に示すような欠陥が発生しやすい。とくに巣の欠陥には磁気テープの鉄粉がたまり画像を乱す等のトラブルを発生する。従って、歩留りが悪く、もちろんコスト高となる。それ以上に大量生産（数万～数十万台/月）に移行した際に生産



Fig. 23 V.T.R tape guide cylinder.

計画が立てられない大問題をかかえていた。

某ユーザから相談を求められ、営業と一緒に出向したのは昭和52年の夏が過ぎた頃と記憶している。当時VTRにはVHSタイプと β (ベータ)タイプの二方式があり、VTRの最重要部品であるテープ走行シリンドーに要求される特性は両方式により若干異なるが、一般的に、(1)軽量で非磁性であること、(2)耐摩耗性にすぐれ、磁性テープによりシリンドーが磨耗されないこと、(3)切削性が良好で、精密切削加工後に表面欠陥が存在しないこと等であった。すでに、ライバルメーカーがAHS(Al-Si系鍛造用合金)の温間鍛造で検討しているとの情報を得、われわれとしては冷間鍛造方式で安くしかも精度よく量産できる合金を選定することとした。某ユーザのVTRはVHS方式で、ベータ方式にくらべて少し耐摩耗性を犠牲にしても切削性とバイト摩耗性を重視すること、しかもそれまで使用されていたのがAC5A鋳物であった。そこで、冷間鍛造性、切削性、耐摩耗性の優れたシリンドー用合金として、成分的にAC5A鋳物に類似した新合金B18Sを試作した。溶湯濾過処理で酸化物、介在物を除去した後、連続鍛造方式でガス量の少ない鉄塊(ビレット)を作り、これを均質化処理後熱間押出加工で素棒を作り上げた。実際にVTRシリンドーを試作するに際し、先方に当社の取組み方を

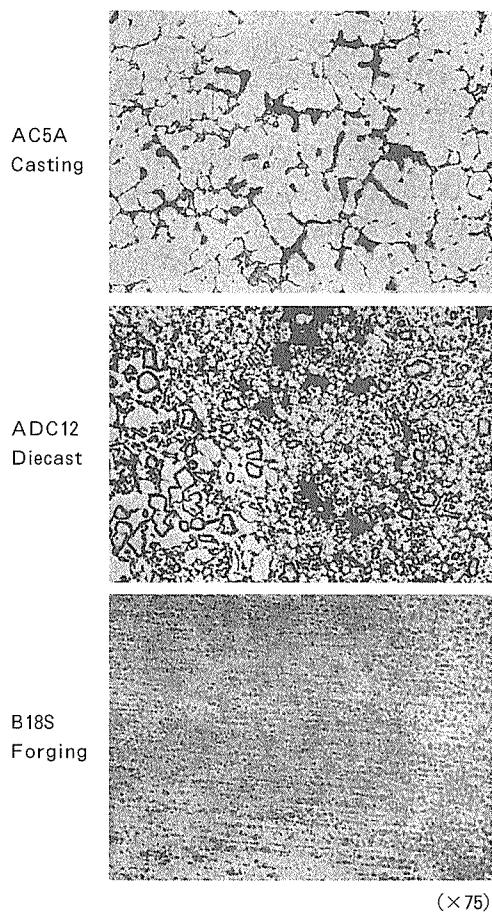


Fig. 24 Microstructure of aluminum tape guide cylinder.

説明したところ、材料の基本成分は変わらず品質向上に重点が置かれた方が安心感があるとして早速実行に移ることとなった。冷間鍛造品を熱処理後切削してシリンドーまで仕上げ、テープ走行テストで商品として問題のないことが確かめられるまで最短コースの商品開発であった。最初、冷間鍛造割れや切削不良等で若干のトラブルはあったが、順調に立上がった。高品質の展伸材シリンドー故、倍々で需要量は伸びて行き、70mm径前後のB18S押出棒の月間生産量が100トンを越えるまでに数ヶ月もかからなかった。

さて、ここで、この新製品の特許を取得することを考えた。すでに類似成分のAC5A鋳物が実際に使われているので困難が予想されたが、1978年(昭和53年)7月7日に出願した。内容は「Cu 3~5%, Mg 0.3~1.8%, Ni 0.5~2.5%, Si 0.1~0.9%, Fe 0.1~0.7%を含むアルミニウム合金展伸材よりなり、該合金材のマトリックス中に金属間化合物、共晶化合物などよりなる晶出物、析出物などの粒子が平均粒子径5μm以下、粒子間隔5μm以下で分散していることを特徴とするVTRテープ回転部品用アルミニウム合金材」である。発明合金は従来の鋳物合金にくらべて、粒子径、間隔ともに10分の1、硬度も10~20%硬く、切削後の表面欠陥に起因する不良率が0.03%と鋳物の数パーセント以上にくらべて格段にすぐれた性能を示した。1982年に特許が確定し、一部同業メーカにも特許実施権を許諾した。1984年に中部地方発明賞を受賞した。

ところで、家電製品のコストダウン要請はすさまじいもので、B18S棒の量産化が始まって1年もたたないうちに、いろいろなコストダウン対策を立てなければならなかつた。値段の高い合金成分であるNiを減らすとか、切削切屑処理性を高めるために微量の低融点金属を添加するとかの対策は、材質変更になるとの理由で、なかなか認められず、結局押出棒の代わりに細い連鉄棒を鍛造素棒として利用することになった。しばらくこの方式が続くことになったが、VTRの生産そのものが海外で行われるようになった今日では、安い製品には昔使用されていたダイカスト(ADC12)がまた復活して主流を占めるようになった。ダイカストの技術も向上し、表面欠陥は数パーセント以内に収まるようになり、またテープの品質も向上したことにより、とくに高品質の鍛造品を用いる理由がなくなったと聞いている。家庭用VTRでも比較的高級機種にはまだ鍛造品シリンドーが、放送局あるいはダビング用最高級品には急速凝固粉末合金を用いた鍛造品シリンドーが細々と使われているのが現状である。開発当初のVTRの値段が25万円前後、今ではその10分の1以下では、このシリンドー材の変更もやむをえない思われる。3.2項のPPキャップ用ノンイヤ材が今でも量産されており、その寿命の長さでとくに印象に残っているのに対し、このB18S合金は比較的寿命の短い材料開発であった。

3.4 原子炉使用済燃料保管庫用材料の開発

1973年(昭和48年)には日本のアルミニウムの総需要が待望の200万トン台にのりこれからと思われた頃、第一次オイルショックにつぐ総需要抑制、そして空前の大不況に見舞われたアルミニウム業界は、各社ともに生産調整で会社は週休3~4日の時期もあった。このような状況での原子炉使用済燃料保管庫(ラック)用材料すなわち中性子遮蔽効果の優れた構造用耐食アルミニウム合金XW15の開発であった。従来用いられていた通常のアルミニウム合金による保管庫は、原子力発電所内の水プールに浸漬して使用され、その使用年限は40年程度と非常に長い。使用済燃料の増加に伴い燃料貯蔵プールでの高密度化を図るために、中性子吸収能力を高めた材料(板)を格子状に組合わせる平板式ラックが考えられた。某ユーザから中性子吸収断面積の大きいボロンを添加したアルミニウム合金板の製作を依頼され、その開発に取組んだ。Table 8³²⁾に主要元素の熱中性子吸収断面

積による分類(barn)を示すが、添加するボロン量は1.3%以上と決められた。ラック用合金としては、熱中性子の遮蔽効果以外に溶接性と強度、さらに耐食性とくに水に対する耐食性が要求された。何度も試作を繰返し、最終的にAl-1.7%Mg合金にBを1.3%以上添加した合金を芯材とし、その両面に耐食性の優れた純アルミニウムをクラッドしたXW15(Fig. 25)合金板の試作に成功した。Table 9にXW15の化学成分の実績値の一例を示し、Table 10にXW15の機械的性質の実績値の一例を示す。

XW15合金板の量産で最大の問題点は鋳造であった。最初研究室レベルで3~5kgのAl-1.7%Mg-1.5%B合金をAl-4%B中間合金を使用して製造しているときは、溶湯の攪拌も十分でほとんど偏析を心配することはなかった。しかしよく考えてみるとAl-1.5%B合金のLiquidus温度は1200°Cであり、Al-Mg-B合金の溶解温度(800~900°C)では当然大きさ数ミクロンのAlB₂

Table 8 Thermal neutron absorption cross section of some elements (Barn).

<1barn	1~10barn	>10barn
C 0.004	Zn 1.1	Mn 13
Be 0.009	Nb 1.1	W 19
Bi 0.032	Ba 1.2	Ta 21
Mg 0.059	Sr 1.2	Ci 35
Si 0.13	K 2.0	Ag 60
Pb 0.17	Ge 2.3	Li 67
Zr 0.18	Fe 2.4	Au 94
Al 0.22	Ga 2.7	Hf 115
Ca 0.43	Cr 2.9	Hg 380
Na 0.49	Tl 3.3	Ir 440
Sn 0.65	Cu 3.6	B 750
	Ni 4.5	Cd 2400
	Te 4.5	Sm 6500
	V 4.7	Gd 44000
	Sb 5.4	
	Ti 5.6	

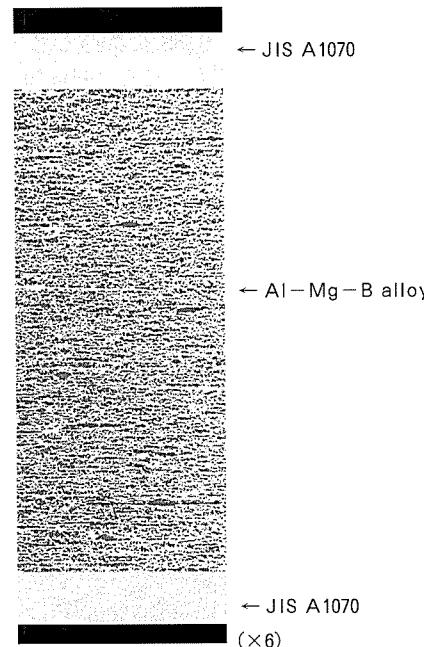


Fig. 25 Section of XW15 plate (Al/Al-1.7% Mg-1.6% B/Al).

Table 9 Chemical compositions (mass%) of XW15 plate.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	B	Al
Clad	0.06	0.15	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	—	99.76
Core	0.10	0.52	0.01	0.01	1.7	0.01	0.01	0.01	1.6	R

Table 10 Mechanical properties of XW15 plate.

	Tensile strength (N/mm ²)	Proof stress (N/mm ²)	Elongation (%)	Bending (180°)	Charpy impact (N·m/cm ²)	Brinnel hardness
Rolling direction	137	88	15	Good	40	
Transverse	147	98	10	Good	—	30

系化合物が溶湯中に介在物として浮遊している。AlB₂の比重は3.17でアルミニウムより大きいために溶解炉で沈降しやすい。生産量が少なければ攪拌のきく1トンの低周波炉で数チャージ溶解すればよいが、約100トンの製品（板サイズ厚さ約13×幅650～1750×長さ4500mm）を生産するには大型の反射炉が必要であった。攪拌等いろいろの工夫をこらして3トンの連鉄塊を必要量確保した。鉄込み中にかなりの頻度で分析サンプルをとり、とくにBの分析には万全を期した。

つぎに熱間圧延であるが、鉄塊面削後裸のままの圧延ではAlB₂系化合物がぼろぼろと落ちて表面がはげ状になり、また他のアルミ製品に悪影響を与えるので、耐食性の面も考慮して純アルミニウムをクラッド（皮つけ）して圧延することとした。クラッド材の圧延では膨れなどの問題が発生したり、皮つき不良も出て結局製品歩留りは相当悪いものとなった。製品寸法への鋸刃による切断も大変であった。原子力用ということで検査は万全を期し、品質も十分なものを供給したわけであるが、研究室レベルから一気に量産に走らざるを得ず、工場には相当迷惑をかけた。当時、アルミニウムの生産量が少なく、会社としても引受けた製品化（実用化）したわけであるが、企業における研究開発としては利益をあげられなかつた（むしろ損をした）ことで反省の多い事例としてあげた。1976年から1977年にかけて無事ユーザへ製品を納入完了した時点で特許出願をした。その後再度の引合いもあったが、実際に製品となったのはこのときだけである。

なお、最近の文献³³⁾からボロン添加ステンレス鋼を用いてさまざまなラックがつくられていることを知り、当時の苦労を思い出すとともに、アルミ合金よりステンレス鋼の方がすぐれている点を是非知りたいと思っている。

3.5 Al-Mg系合金の研究開発

Al-Mg系合金は適度な強度を有する耐食アルミニウム合金として広く用いられており、A5052、A5182及び

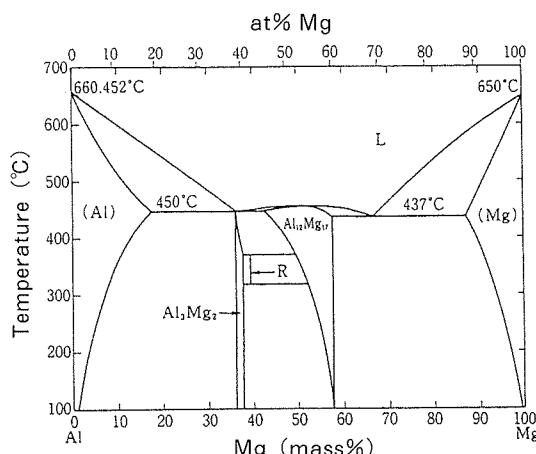


Fig. 26 Phase diagram of Al-Mg alloy.

A5083合金などが代表的な合金である。Al-Mg系の平衡状態図（Fig. 26）からも明らかにおり、Al側では400°Cで10%を越すMgの固溶度があり、100°Cでも2%位のMgが固溶している。これまでMg量2.5%のA5052合金はもちろんのこと、Mg量4.5%のA5182及びA5083合金ともに非熱処理型の高強度材として、前者はH19硬質薄肉板材が缶エンドとして、後者は溶接構造材として使用してきた。Fig. 27³⁴⁾に示すAl-Mg系合金焼なまし板の機械的性質に及ぼすMg量の影響からも明らかにおり、7～8%Mg含有合金は引張強さ300N/mm²以上で伸びも30%以上である。このようにすぐれた機械的性質を有するにもかかわらず5～6%Mg以上のAl-Mg系合金の実用化がなされなかつた理由は、一つは熱間加工がかなり困難であり、もう一つは応力腐食割れの恐れがあるからと思われる。

1970年頃、Al-Mg-Si、Al-Zn-Mg、Al-Cu系の一連の時効硬化性アルミニウム合金に及ぼす微量添加元素の影響についての研究が一段落したので、Al-Mg系についても同様な研究を行うこととした。Al-Mg系合金の時効に及ぼす添加元素の影響については、Ag添加の効果^{35), 36)}を除いてはあまり時効硬化の特徴がみられないで研究は少なかった。しかしながら、この研究は、4～5%Mg以上のAl-Mg合金における粒界アタックと析出の様子にある種の密接な関連があることから、耐応力腐食割れ性改善の観点から極めて重要であると考えた。そこで主としてAl-8%Mg合金の時効と析出及び応力腐食割れに及ぼす微量元素の影響をしらべた^{37), 38)}。

Fig. 28に400°Cから焼入れたAl-8%Mg合金の-25°Cでの等温時効に及ぼす添加元素の影響を示す。純二元合金では比抵抗は時効中増加し、急降下を伴う抵抗ピーク（GPゾーンの臨界サイズ）はみられない。このMg原子の移動による比抵抗増加の速度はCu0.03at%（0.06mass%）の添加によりかなり減少する。Al-Mg合金のGPゾーンは温度を上げると容易に分解固溶する

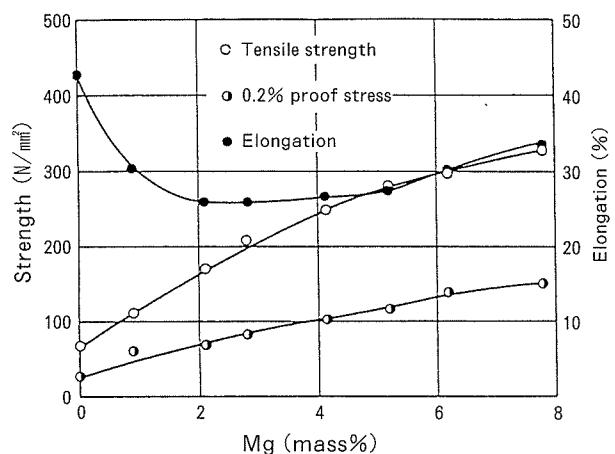


Fig. 27 Effect of Mg on tensile properties of Al-Mg alloy annealed sheet.

ので、約100°C以上で抵抗の減少が観察されることはよく知られている³⁹⁾。Fig. 29に400°Cから焼入れたAl-8%Mg合金の130°Cでの等温時効に及ぼす添加元素の影響を示す。Cuを0.05at% (0.13mass%), 0.1at% (0.26mass%), 0.3at% (0.7mass%), 0.5at% (1.2mass%) 添加した合金のみ比抵抗の増加が認められる。さらに長時間(100h以上)時効を続けて行くと突然比抵抗の急激な低下がみられ、これは中間相(β')あるいは平衡相(β)の析出によるものと考えられる。そしてこれらの析出速度はCu0.1at% (0.26mass%)の添加により遅らされるようである。上記の結果は、Al-Mg-Cu合金の平衡状態図において β 相(Al_3Mg_2)以外にT相(Al_6CuMg_4)が存在することが確認されているので、微量添加のCuはMgとともにGPゾーンを形成し、かなり高温(100~200°C)まで存在するとともに、中間相あるいは平衡相の析出を抑制することにより時効軟化を防止することを暗示している。

以上の結果から、微量Cuの添加によりMgの拡散が抑えられ、Al-Mg系合金の応力腐食割れが改善されることが大いに期待されたが、実験の結果今一步不十分な

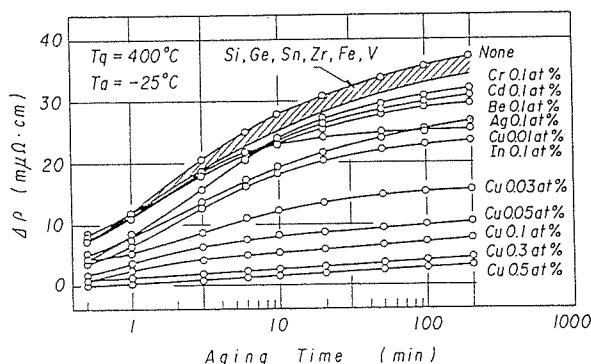


Fig. 28 Effect of additional elements on the isothermal aging at -25°C for Al-8%Mg alloy quenched from 400°C.

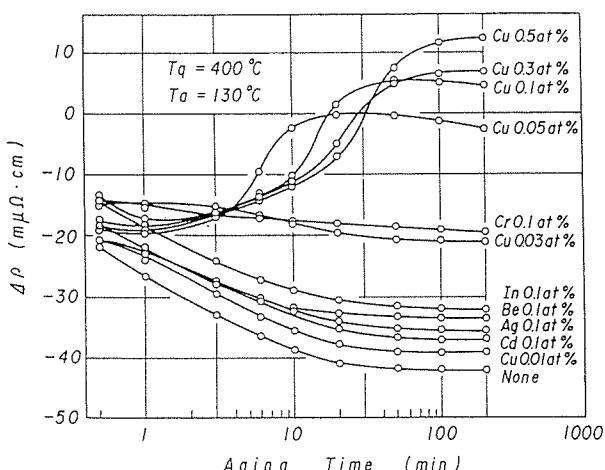


Fig. 29 Effect of some additional elements on the isothermal aging at 130°C for Al-8%Mg alloy quenched from 400°C.

ものであった。通常、溶接構造材として使用されているA5083合金も冷間加工を加えて時効析出処理(増感処理あるいは鋸敏化処理とも言う)を行うとMgの結晶粒界への析出が促進され応力腐食割れを起こしやすくなる。Fig. 30はAl-8%Mg合金の増感処理後の応力腐食割れに及ぼす微量添加元素の影響を調べた結果である。再結晶温度の増大と結晶粒の微細化に効果のあるZrとCrが、応力腐食割れ防止にかなりの効果を発揮したが、CuあるいはZnは添加量も少し不足していた関係もあり、本増感処理では十分な改良効果が認められなかった。一方、Bi 0.05~0.1at% (0.2~0.4mass%) の添加によりほぼ完全な改良効果が認められた。この理由として、「Biの添加はAl-Mg合金の結晶粒度と時効挙動に何ら影響を与えることなく、合金の自然電極電位を著しく卑にし、合金の全面腐食を増大させる。添加されたBiは凝固時に Bi_2Mg_3 として晶出し、加工によって分散する。この金属間化合物の優先溶解が結晶粒界に析出した β 相(Al_3Mg_2)の優先溶解を抑制し、Al-Mg系合金の応力腐食割れ感受性を低下させる」と考えた⁴⁰⁾。

早速、微量Biを含むAl-高Mg系合金の実用化に取組んだ。しかしながら、Al-8%Mg系合金はどうしても熱間圧延がうまくできず、断念した。結局、工場での3トン鉄塊による試作はAl-6%Mg系合金である。工場実験はA5083相当の合金、これにBiを添加した合金、強度を増すためにMg量を多くしたAl-6Mg-MnCr Bi合金及びAl-6Mg-CuZr合金の4種類である。いずれも厚さ340mmの連鉄塊を用いて450°Cで24h均熱処理後熱間圧延により50mm厚板をつくり、これを試料元板とした。Table 11に各合金の化学成分と50mm熱間圧延板の引張性質を示す。Al-6%Mg系合金はA5083合金に比べて強度、伸びともに10~20%高い値を示している。各合金を1mmまで冷間圧延後、400°Cで溶体化処理し、130°Cで時効した試料を1年間応力腐食割れ試験した結果、A5083及びBi入り合金は応力腐食割れを生じなかった。Al-6Mg-CuZr合金も130°Cで2日間時効処理したものでは割れを発生しなかったが、溶体化処

Element at%	None	Zr, Cr	Bi
0.05	●	○	●
0.10	○	○	●

● failed, ○ failed a little, ○ unfailed

Fig. 30 Effect of additional elements on the resistance to stress-corrosion cracking for U-bended Al-8%Mg alloy sheets, water-quenched from 400°C, 33% cold rolled and aged at 130°C for 7 days, immersed in the test solution of 90°C containing K_2CrO_7 , CrO_3 and NaCl for 30 min.

理水冷後130°Cで7日間時効したものにのみ一部応力腐食割れが生じた。このように水冷後時効がかなり進行した状態においてその耐応力腐食割れ性が劣るようであったが、Cu添加の効果が結晶粒界へのMg原子の拡散を遅らせることと関連があると考えると、今回の実験結果もうなづけるとともに、Cuの改良効果に限界があることがわかった。一方、冷間加工と時効を組合せた苛酷な増感処理試験から、Bi入り合金ではMg4.5%合金ではA5083合金より耐応力腐食割れ性がはるかに優れており、Mg6%合金でもA5083合金と同等の耐応力腐食割れ性を示し、しかもこの場合は強度的にも10~20%優れていることが明らかにされた。当時、車両、船舶等に応用を試みたが、材質の認定がとれていないことあるいは熱間加工性が劣ることなどもあって、これまでまだ商品化には成功していない。

最近、Hoogovens Aluminium Walzprodukte GmbH(ドイツ)が新合金Alustar(A5059)を発表している⁴¹⁾。Table 12のとおり、A5083合金に比べMg、Mn、Zn量が多く、微量のZrを添加している。Fig. 31に調質O/H111の機械的性質をA5083系合金と比較して示したが、耐力、引張強さ、伸びのすべてにおいてAlustarがすぐれている。高耐食性を有し、アルミ製高速フェリー用としてすでに実用化されているとのことである。いつかはA5083合金の性能を上回る新合金が実用化される日が来ることを予想していたが、このAlustarが名実ともにA5083合金にとってかわることができるので注意深く見守る必要があろう。

Table 11 Chemical compositions (mass%) and tensile properties of A5083, Al-4.5%Mg and Al-6%Mg alloys hot-rolled plates (50mm).

Alloys identification	Chemical compositions (mass%)								0.2% proof strength (N/mm ²)	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)
	Mg	Mn	Cr	Bi	Cu	Zr	Fe	Si			
5083	4.5	0.60	0.18	—	—	—	0.17	0.06	132~152	294~319	20~30
Al-4.5Mg-MnCrBi	4.6	0.60	0.16	0.26	—	—	0.18	0.07	132~152	294~319	20~30
Al-6Mg-MnCrBi	6.0	0.57	0.09	0.29	—	—	0.20	0.07	162~181	328~353	22~32
Al-6Mg-CuZr	6.2	—	—	—	0.24	0.18	0.17	0.09	142~162	314~333	23~33

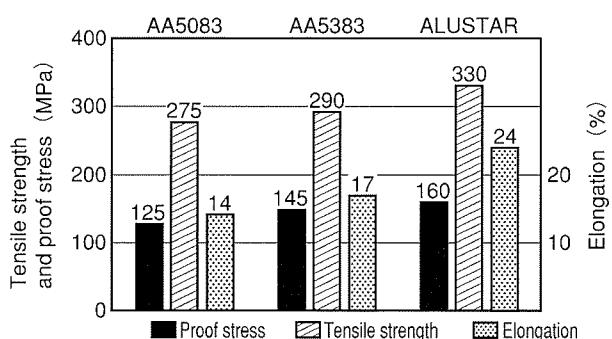


Fig. 31 Mechanical properties of AA5083, AA5383, and ALUSTAR.
(Thickness 2~40mm, O/H111, Minimum value)

筆者のAl-高Mg系合金の研究開発は、溶接構造材としてはまだ成功していないが、自動車車体用合金材(ボディーシート)としては一部役立ったと思っている。Al-Mg系の自動車ボディーシート用合金として、それまでA5182-O(SSF)が開発され、実用化されていたが、引張強さは約265N/mm²、伸びは28(25)%以下と低く成形性の点で問題があった。1975年(第6回軽金属国際会議 Leoben/Wien)から1976年(自動車のアルミニ化に関する国際会議 Düsseldorf)にかけて自動車のアルミニ化運が盛上がり、自動車ボディーシート用として強度と成形性に優れたアルミ新合金の開発が望まれた。当時、自動車用に使用されていた冷延鋼板の引張強さは275N/mm²以上、伸びは36%以上であり、これを参考にして、われわれの第一目標は引張強さ295N/mm²(30kg/mm²)、伸び30%いわゆる30-30合金であった。Fig. 27からも明らかなるおり、Al-7~8%Mg合金は強度と成形には問題はないが、熱間圧延が非常に困難であり微量添加元素なしでは応力腐食割れに問題があった。結局Mg4.5%をベースにして、伸びを低下させずに強度を増大させる元素ZnとCuを添加した新合金Al-4.5%Mg-1.5%Zn-0.35%Cuを開発した。引張強さ295N/mm²、伸び30%，耐応力腐食割れ性も優れており、実際に大型連鉄塊を用いて工場試作した結果、熱間加工性も問題なかった。高強度、高成形性の自動車ボディーシート用新合金として、1980年のSAEで発表⁴²⁾するとともに、実用化に努め、1985年マツダのスポーツカー「New RX-7」のフロントフードに初めて採用された⁴³⁾。

Table 12 Chemical compositions of AA5083, AA5383 and Alustar alloys. (mass%)

	AA5083	AA5383	Alustar
Si	max. 0.40	max. 0.25	max. 0.5
Fe	max. 0.40	max. 0.25	max. 0.5
Cu	max. 0.10	max. 0.20	max. 0.4
Mn	0.40~1.0	0.70~1.0	0.6~1.2
Mg	4.0~4.9	4.0~5.2	5.0~6.0
Cr	0.05~0.25	max. 0.25	max. 0.3
Zn	max. 0.25	max. 0.40	0.4~1.5
Ti	max. 0.15	max. 0.15	max. 0.2
Zr	—	max. 0.20	0.05~0.25

Table 13 Chemical compositions and tensile properties of typical aluminum alloys for autobody panel.

Alloys	Compositions (mass%)					Tensile Properties		
	Mg	Mn	Cu	Zn	Si	TS (N/mm ²)	YS (N/mm ²)	E (%)
SPCC (steel)						300	176	42
A5182 AlMgMn	4.5	0.35				265	127	28
30-30 AlMgZnCu	4.5		0.35	1.5		300	147	30
A5022AlMgCu	4.2		0.35			275	137	30
A5023 AlMgCu	5.6		0.35			285	137	33
A6016 AlMgSi	0.43				1.25	235 (255)	127 (167)	30 (27)

() after paint-baking

その後、この種合金を他の車両に適用しようとしたところ、3か月間以上長期間室温に放置しておくと耐力が増大する経時変化が起こり、スプリングバックにはらつきがみられた。現在ではあくまでも成形性重視の観点から、少し強度を犠牲にしてZnを添加しない合金(A5022)、熱間圧延に少し困難が伴うが強度と成形性からZnを添加しないかわりにMg量を5.0~6.2%に増加した合金(A5023)が各社の5000系ボディシートの主流となっている(Table 13参照)。いずれにせよ微量の添加元素Cuを含むAl-Mg合金は、プレス加工後のベーキング(短時間の塗装焼付150~200°C)による軟化が少なく、経時変化も少ないと多用されている。また、最近では170°C程度の温度で硬化する高強度・成形性6000系合金が開発されたため、現在の自動車パネルの薄肉化が可能になりストレッチャーストレインマークの発生の心配がないことから、今後6000系合金は注目されよう。

以下、蛇足ではあるが、Al-Mg系合金のGPゾーン形成における微量Cuの役割や、Al-Mg-Si系合金(6000系)の2段時効の機構の解明等の基礎研究が自動車ボディシートの塗装焼付処理に関連して実際に役立っていることを見逃してはならない。なお、1992年末に新聞発表された古河電工のFA594A合金(333N/mm², 40%), FA594B合金(353N/mm², 38%)にも注目している。Mg8%台で微量添加元素、スラブ組織の改良、熱間圧延条件の最適化等の組合せが発表の要約で、用途は自動車パネル用とのことである。Al-高Mg合金の実用化には温間圧延・制御圧延等も有効であり、今後の発展に期待したい。

3.6 缶蓋材の製造技術の開発

飲料缶蓋用A5182合金(Al-4.5%Mg-0.35%Mn)は、必要な強度を確保するために、最終冷間加工量が60%以上の硬質状態で使用されるが、冷間加工量が増すと深絞リカップに発生する45°方向の耳が大きくなる。従って、必要十分な強度を確保しつつ、発生する45°耳を限度以下にするために最終冷間圧延量の適正範囲が制限される。

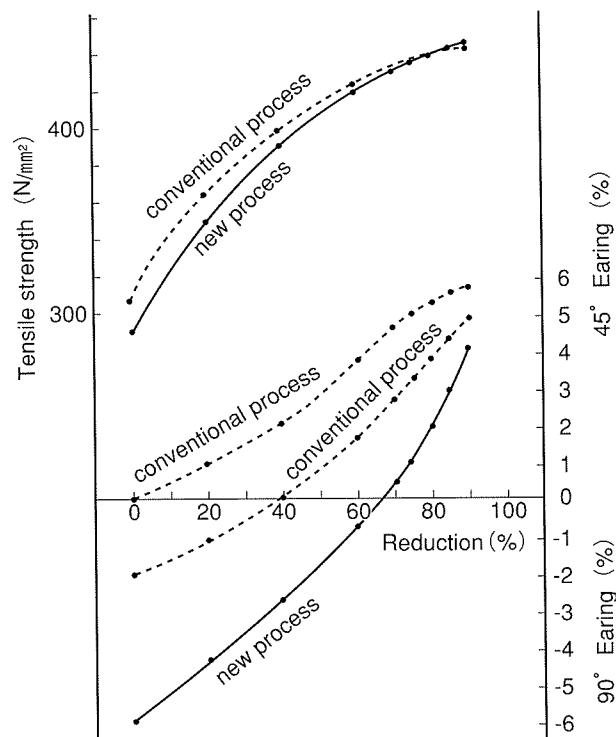


Fig. 32 Effect of cold rolling reduction on tensile strength and earing of A5182 super hard sheet for can end stock.

缶蓋材は、鋳塊(500mm厚スラブ)を均質化処理したあと熱間圧延で3~4mm厚とし、冷間圧延-中間焼純-最終冷間圧延で0.3~0.4mm前後の硬質板とし、塗装焼付処理後成形加工される。中間焼純する板厚は最終板に要求される十分高い強度と限度以下の45°耳率を得るに必要十分な冷間加工量と最終板の板厚の関係から決定される。Fig. 32は、通常のA5182合金鋳塊を525°Cで10時間均質化熱処理後熱間圧延で4mm厚、3mm厚(以上従来工程)及び2mm厚(新工程)とし、4mmと3mmのものは引き続いて冷間圧延で2mm厚とした後各々350°Cで1時間中間焼純した。中間焼純後最終仕上げ冷間圧延を加工率0~90%で行った板の引張強さと耳率を示したものである。従来材では冷間加工率が70%以上になると45°方向の耳率が高く好ましくない。そこ

で新工程（発明材）の熱間圧延上りを出来るだけ薄く（2.5mm以下）し、中間焼鈍工程前の冷間圧延無しで再結晶処理工程を終えた板は45°方向の耳率がかなり小さくなっている。新工程（発明材）では仕上げ冷間加工率を85%未満に押さえることにより45°方向の耳率の小さい、しかも十分な強度の硬質板を得ることが出来た。この新工程、即ちA5182合金の熱間圧延上りを2.5mm以下とし、最終0.4mm以下の硬質板を冷間加工率85%未満で缶蓋材を製造する方法の特許出願を1978年（昭和53年）に行い、日本と米国で特許を取得した⁴⁴⁾。実際にA5182合金の大型鋳塊を熱間圧延で2.5mm以下にするのは、かなり困難で量産化では工場側で種々の苦労があったが何とかものにした。その後、この新工程を利用してCan End Stockをつくり一部米国へ輸出していったところ、1985年末にAlcoa社から特許侵害との申し入れを受けたが、Alcoa社の特許は冷間5タンドム圧延機で合計冷間加工度が85%以上で、われわれの方法とは異なることを回答して事無きを得た。なお、従来工程で、最終冷間加工度を70%以下にして耳率を低くし、しかも十分な強度を得る方法として微量のCuの添加が有効である。3.5項のAl-Mg系合金の研究開発で確認したが、Cu0.1~0.15%添加は缶蓋材の塗装焼付後の強度低下防止に効果があるので、A5182合金成分範囲内（Cu≤0.15%）で取扱うことが可能で、最終の冷間加工量を少なくしてもより高い耐圧性と成形性を有する材料として一部実用化されている^{45), 46)}。なお、缶蓋材用の深絞り耳の小さいアルミニウム合金硬質板の製造法の発明で1986年の中部地方発明賞を受賞した。

3.7 微細結晶粒の航空機テーパストリンガーの開発と実用化

1978年頃、米国ボーイング社の航空機B767製作（Fig.33参照）に日本の機体メーカーである三菱重工、川崎重工、富士重工等が協力することになり、そこへわれわれアルミ材料メーカーが素材を納入することになった。素材としては7075及び2024合金の押出形材及びボリッシュドスキン用の広幅の24SCクラッド板及びストリンガー用の75S-Oコイル板であった。従来、ストリンガー（縦通材）はフレーム（円柱）とともに押出形材が用いられてきたが、B747ではより軽量化を図るために、長手方向で部分的に肉厚を変える圧延板のロール成形材が一部採用されるようになり、B767では全面的に板成形のストリンガー材が用いられるようになった。Fig.34からも明らかなとおり、一般に、厚さ3~4mm、幅150mm、長さ10mの7075合金板を圧延し、段階的に薄くして先端は厚さ1mmにまでテーパ加工される。これを高温に溶体化処理水焼入れ後、ハット型に成形し、ジョグリング（背切り加工）して仕上げるのであるが、通常の7075合金板ではハット型に成形した際に粗大結晶粒による肌あれ、コーナー割れが多発して製品の歩留りがきわめて悪い（当時3割以上の不良率）問題があっ

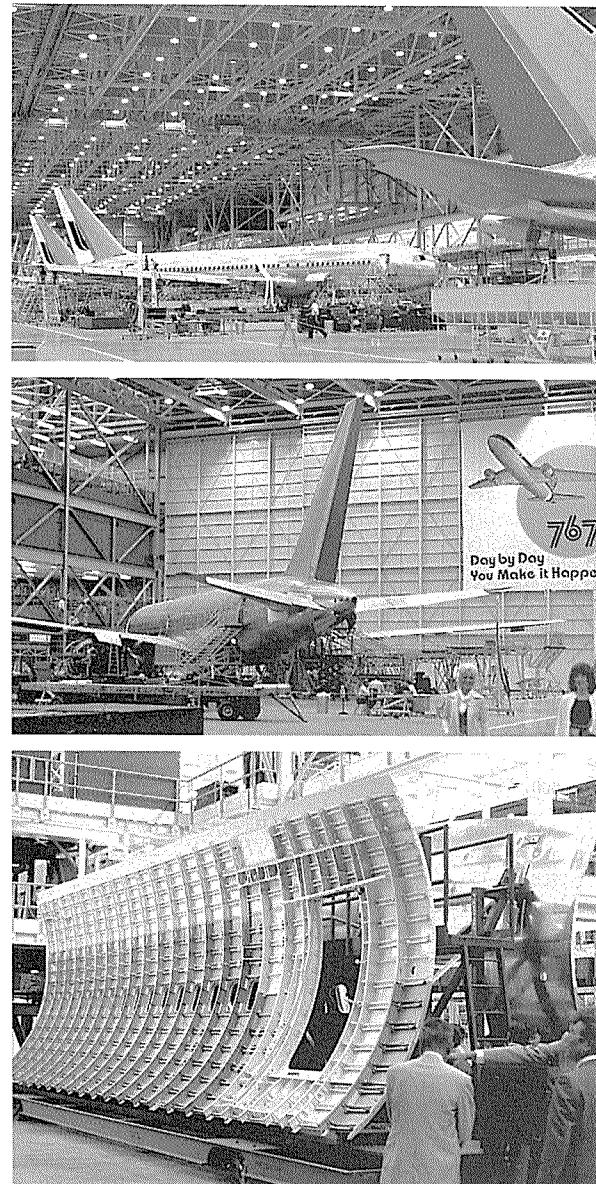


Fig. 33 Boeing Co. (USA), B767 airplane and body of taper-rolled stringer.

た。また、でき上がった製品も疲労強度が十分でなく、材料的な解決を求められた。

当時、工場で量産する厚さ3~4mm板7075合金焼なましコイル（約2~3トン）の結晶粒径は60~120μm以上が当たり前、これを板厚1mmにまでテーパ圧延加工するということは途中に10~30%の加工度の部分があり、この部分は高温に加熱した際にさらに結晶粒が粗大化する恐れがあった。そこで、工場製の冷間圧延板を急速加熱し、再結晶粒の微細化したコイルをテーパ圧延加工前に再焼なましする工程をとった。Fig.35とFig.36が新工程と従来工程の比較及び結晶粒度の比較である。再焼きなまし温度が260~280°Cと比較的低いのが特徴である。従来の7075合金板のO材軟化処理（410~360°C加熱後炉冷280~260°C以下放冷）ではどうしても得ることができなかった、微細結晶粒のテーパストリンガー

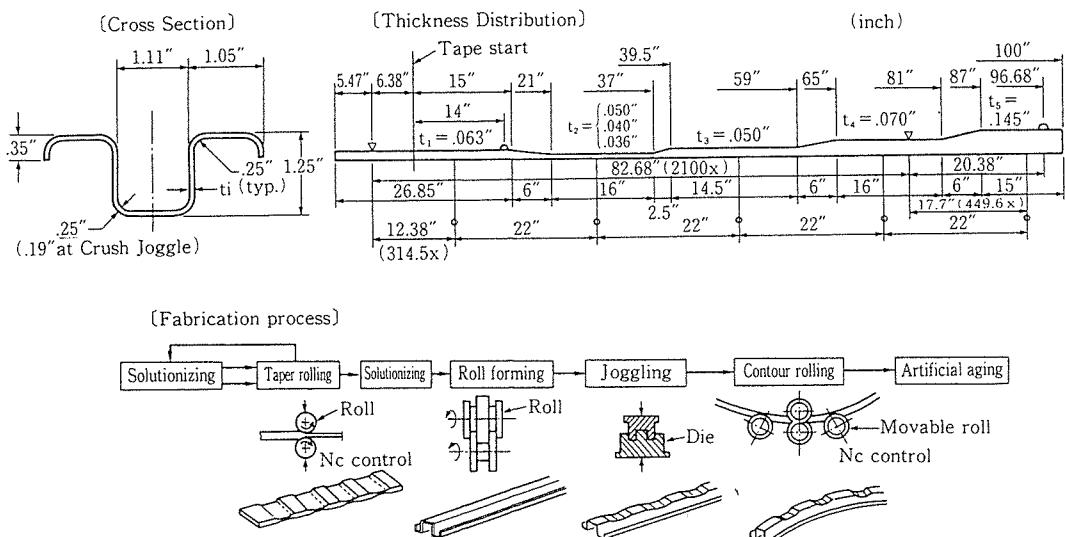


Fig. 34 Manufacturing process of taper-rolled stringer.

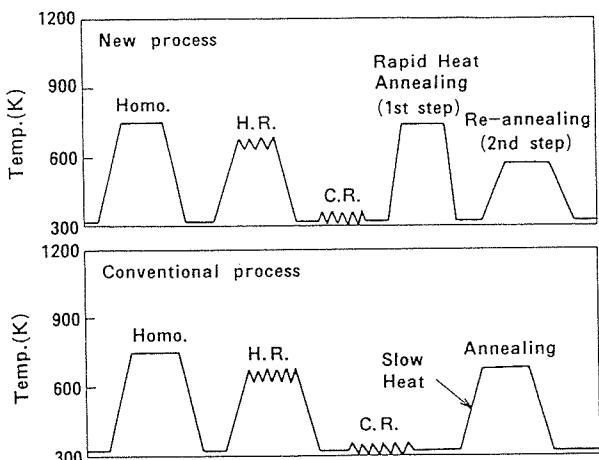


Fig. 35 Schematic diagram of production of A7075 alloy sheet coil for taper-rolled stringer.

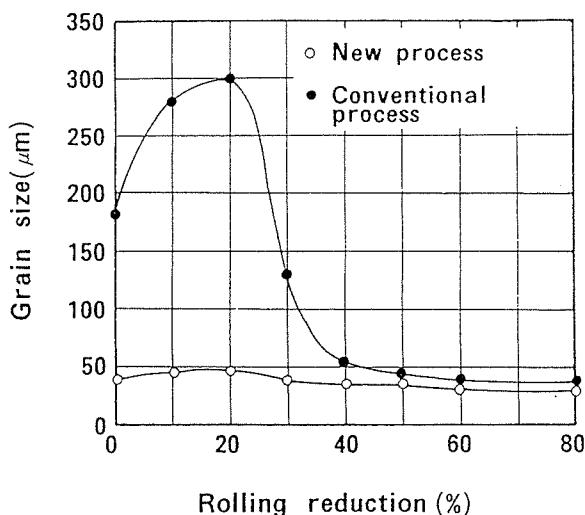


Fig. 36 Effect of taper rolling reduction on grain size of A7075 alloy sheet taper-rolled by 0~80% and solutionized at 750K for 2 Ks.

用素材が誕生したわけである。

早速特許出願したのが1979年12月、かなり短期間のタイムリーな研究開発であった。わが国はもちろん主要世界各国で特許を得るとともに、1986年第1回のICAA（米国、バージニア大学）で発表した⁴⁷⁾。1989年には第10回愛知発明賞を受賞した。

この材料の量産工程の一部には、当時別の目的で導入した最新鋭の連続焼鉄炉が利用され、1981年よりB767向け量産が開始された。その後、この材料は、B757、B777にも使用され、それらの実績が認められて、三菱重工と共に「航空機テープロールストリンガー用高力アルミニウム合金板材及びその加工技術の開発」により、1996年第9回中日産業技術通商産業大臣賞を受けた。

3.8 アルミニウム先端材料の研究開発

著者も出席した第6回軽金属国際会議（1975年）では、缶、クローラー、箔コンテナ等の包装材料とバンパー、ラジエータ、ボディシート等の自動車材料に関するパネルディスカッションとともに、一般講演では、とくに超塑性アルミニウム合金SUPRALの実用化と急冷凝固Al-Fe粉末合金の研究開発に興味を持った。予備調査後者については弊社でも正式に研究テーマとして取上げ、1983年から5年間通産省の産業活性化技術研究開発補助金制度に基づく「アルミニウム粉末冶金技術の研究開発」のプロジェクトにも参画し、急冷凝固粉末の製造技術、合金開発及び固化形成技術等の研究を実施した。1992年には大幅に製造工程を短縮できるスプレーフォーミングの技術を英国Osprey社より技術導入し（Fig. 37）⁴⁸⁾、パイロットプラントを建設してビレットの製造を実施してきた。弊社における急冷アルミニウム粉末合金の研究開発経過は、1982年にMIT（米国）より超音速ガスマイズ技術の導入から始まり、18年以上経過したが、その間ユーザとの共同開発が実り、VTR用シリンドラー、リショルムコンプレッサーロータ、

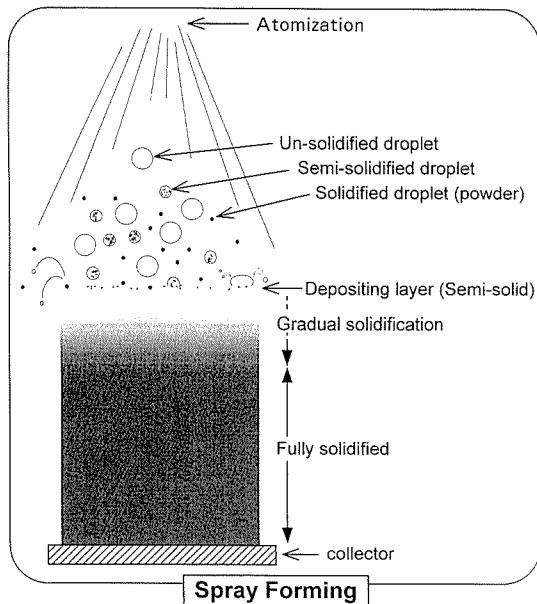


Fig. 37 Solidification mechanism of spray forming.

スノーモービルエンジン用ピストンなど一部実用化された製品もあるが、これまでの全経費対効果の点から見て必ずしも成功したとは言いたい。製造コストが高い、比較的の産業規模が小さい、鋳塊が小さく大板製品ができる等の欠点をかかえているが、とくに製造コストの低減が今後の大きな課題である。

一方、Al-Li系合金が航空機用として理想的な低密度、高強度、高剛性材料として着目され、近年欧米で意欲的な研究開発が行われ、その成果が集中的に1980年代の国際会議で報告された。(第1回1980年米国、第2回1983年米国、第3回1985年英国、第4回1987年フランス等)わが国でも欧米をキャッチアップすべく、JRCMの「アルミニウム系新材料の高機能化に関する調査部会」の構想のもと、(株)アリシウムを設立して総経費20億円(基盤技術促進センターが70%、軽圧7社が30%出資)で1989年(平成元年)から共同研究を開始した。現在、一応予定された範囲の研究は終了したが、Al-Li系開発合金の材料の性質としてはとくに韌性に問題があり、また価格が高いこともあって、世界各国におけると同様、本格的な実用化の目途は立っていない。

著者らも航空機以外の用途ではあるが、核融合炉用構造材料として、低放射化高電気抵抗 Al-4%Mg-1%Li合金厚板(厚さ25×幅1000×長さ2000mm)を工場試作して名古屋大学プラズマ研究所へ納入した実績はあるが⁴⁹⁾、実用化はまだまだ先のことであろう。

以上のように、先端材料・新素材の研究開発はその実用化に大きなハードルがあり、今後ともどのように進めていくべきか、企業としても難しい問題である。

4. 技術開発の展望

20世紀の新金属として飛躍的に伸びたアルミニウムではあるが、世界の総需要は鉄鋼の7億トン、プラスチックの1億トンには遠く及ばずまだ3000万トンである。これまで各時代で行われてきたアルミニウムに関する予測と20世紀の技術開発の主なものをまとめながら、21世紀のアルミニウムについて将来展望を試みたい。

4.1 過去の予測と20世紀の技術開発

1930年発行のALUMINUM PRODUCTS AND THEIR FABRICATIONに、ジェフリーズ(米国、AlcoaのConsulting Metallurgist)が「THE FUTURE OF ALUMINUM」で次のように述べている⁵⁰⁾。

1929年における世界の金属総生産は約1億トンで、その内約94%が鉄、銅は180万トン、鉛は170万トン、亜鉛は160万トンで、アルミニウムはまだ25万トンである。しかしながら、アルミニウムは100トン以下からわずか40年間で25万トンに増大し、今後、他の金属(銅、鉛、亜鉛)との原料問題あるいは相対コストを考えると、熾烈な競争に打ち勝って大きく伸びていくと予想している。各種金属の将来は、一般的に言って、製品コストと用途への適応性のみならず、生活習慣に左右されることも考えられるが、米国では、この軽くて強いアルミニウムが、飛行機を中心として輸送関連に急速に需要を拡大していくであろうと述べている。また、薄肉のホローセクションをつくる技術の開発が強く望まれている。以上、ジェフリーズの見通しはかなり的確であり、予想通りアルミニウムは急速に伸び、40年後の1970年には世界の総需要約1000万トンで、銅、亜鉛、鉛、の総需要をそれぞれ追い越した。

1971年に発表された米国鉱山局の長期産業展望は、まさにこの時期に行われたものである。その予測によると⁵¹⁾、米国アルミニウム総需要は、1968年の実績390万トンが2000年予測2350万トン(最小1900万トン、最大3800万トン)になり、最終用途別構成もかなり違ったものになると予想している。参考までに、2000年の全世界の総需要は1億トンと予想され、うち40%はその当時までは全く予想し得ない用途に使用されるだろうと述べている。結果は、残念ながらアルミニウムの総需要の伸びはこれよりも少なく、1997年の総計では、全世界で3000万トン、米国で890万トン、日本で400万トンになっている。

我が国では1988年にミネルバ総合企画WG(アルミ班)でアルミニウムに関する技術革新の流れと今後の動向に関する報告書⁵²⁾が作成された。量的な需要予測は行っていないが、2000年に向かってアルミニウム材料の技術革新の流れを、鋳造、圧延、铸物、表面処理、接合、成形、押出の各プロセスの段階で整理し、それぞれの技術開発により将来のアルミニウム製品需要はニューフロンティア分野で大きく伸びるだろうと予測している。

なお、当時(社)軽金属協会の根本専務理事のコメントがあるので、そのまま引用させていただく⁵²⁾。

(1) 今までのよう合金組成を変えるとか、圧延機や鋳造機を設計するだけでは限界があり、材料の生成過程で何が起こっているかというような現象を科学的に解明しなくては、新しい生産技術はできなくなりつつある。要するに材料の革新と生産技術の革新が表裏一体を成して進展する時代を迎えている。

(2) 複合材技術については宇宙や航空機、自動車分野などではより軽く、強度の高い材料が、今後は特に要求が強くなりつつある。

(3) 超高純度化技術については、従来、電解コンデンサー用の陽極箔は高純度アルミニウム(99.9~99.99% Al)が需要の中心であったが、磁気ディスク、ボンディングワイヤー、半導体用スパッターゲット材などのエレクトロニクス分野や、熱電導用安定化材などは、広い分野でより高純度が要求されつつある。

(4) 高濃度合金については、粉末冶金技術により、凝固時急冷することで、全く考えられなかつた組成の合金ができるようになってきた。これによって航空機だと自動車のエンジン部品で高温の強度が望まれる部品のアルミ化が可能となる。

(5) リサイクル技術については、これからますます大きな課題になりつつあるが、金属がプラスチックなどに較べて優位にあるのは、リサイクルが容易であることである。アルミニウムの場合は、特に有利で、スクラップの再溶解時には製錬に要するエネルギーの約1/30で済む。さらにこれが何回も繰返し再生できるというメリットがある。

さて、いよいよ2000年も終わりに近づき、これから21世紀に向かってアルミニウムの将来展望を試みるわけであるが、その前に、20世紀のまとめとして、過去100年間にアルミニウム特有の優れた技術開発で広く実用化されているものとして、加工プロセス関連〔P〕と合金材料関連〔M〕にわけて各10件選んでみた。著者の偏見と個人的好みも入っていると思われるが参考にしていただきたい。

- P1 溶湯品質改善オンライン化(脱ガス、フィルター、微細化)
- P2 DC鋳造と改良技術(ホットトップ、エアースリップ、電磁場)
- P3 連続鋳造圧延板、薄箔圧延技術
- P3S 連続コイル板熱処理技術
- P4 中空形材押出技術(ポートホール、ブリッジダイ等)
- P5 高品質ダイカスト製造技術
- P6 DI加工と高速製缶技術(Easy Open End)
- P7 陽極酸化処理(アルマイド)と着色技術
- P8 機能性表面処理(高度エッチングと塗装技術)
- P9 TIG、MIG接合技術とFSW(摩擦攪拌接合)

P10 ブレージング加工技術(真空ろう付、ノコロックプロセス等)

* * * *

M1 ジュラルミンと超ジュラルミン(AlCuMg)

M2 超々ジュラルミン(AlZnMgCu/Cr)

M3 構造用三元合金(AlZnMg/Zr)

M4 耐食性合金(AlMg/Mn, Cr, Be)

M5 成形加工用合金(AlMnMg/AlFeSi)

M6 押出加工用合金(AlMgSi)

M7 耐熱・耐摩耗性合金(AlSiMgCuNi)

M8 鑄物用合金(AlSiMg/Na, Sr, AlHighSi/P)

M9 ダイカスト合金(AlSiCu/Fe)

M10 ブレージングシート(芯AlMn/皮AlSi)

4.2 将来展望—21世紀のアルミニウム—

The Aluminum Associationでは、1996年から1997年にかけて、Table. 14に示すような2020年をターゲットにしたAluminum Technology Roadmapを作成した⁵³⁾。このなかで、2000年、2010年、2020年の技術開発の必要項目とターゲットをアルミニウム地金、鋳造、圧延と押出及び製品に分類してまとめている。とくにアルミニウム合金材料の性能をスチール並に改良し、コストは3対1までに下げ、自動車マーケットにおけるアルミニウムの拡大をはかるのが目玉の一つとなっている。また、プロセス技術の開発・改良による品質の向上、生産性の向上及び大幅なコストダウンに期待が寄せられている。

このAAのロードマップに対抗して、1999年に日本アルミニウム圧延業界の技術者代表が一堂に会して我が国における課題を抽出、集約し、21世紀に向けて戦略レベルの技術研究開発テーマを策定している⁵⁴⁾。プロセス技術については欧米との競争力を比較し、製品技術については競合材料との競争力を比較し、且つ地球環境への対応を考慮してまとめられている。著者が思いつくテーマはほとんど網羅されているので、とくに付け加えるテーマも見あたらないが、これをどのように具体化して成果を上げて行くのかが今後の最重要課題であろう。

当面の我が国におけるアルミニウムの需要の拡大は、現在の用途への適応性の追求であり、特に次の4分野で期待される。

(a) 自動車などの輸送機器へのアルミニウム材料の適用率向上、そのためには低コスト高成形性材料の開発、FSW、レーザー溶接等新接合技術の開発、超塑性成形、ハイドロフォーム等新成形技術の開発が望まれる。

(b) 建築・土木構造材としての基準化推進と適用向上、そのためには、住宅、橋梁などの構造材認定の推進と設計者が利用可能なデータベースの構築が必要である。

(c) 飲料缶製造の高速成形と環境対応の推進、そのためには高速成形技術の開発、ユニアロイ化技術の開発、環境影響の少ない洗浄、表面処理技術の確立が望まれる。

(d) 機能性を重視した差別化製品で、エッチング性を

Table 14 Aluminum industry of the future, Aluminum Technology Roadmap
(U. S. Department of Energy and The Aluminum Association).

	RESEARCH NEEDS 1997~2020	PERFORMANCE TARGETS 2020
FINISHED PRODUCTS	<ul style="list-style-type: none"> Integrated numerical methods Simulation of fabrication processes Microstructure characterization Reduce process scrap & wastes Economic alloy separation/purification On-line surface inspection for hot mill Long-life, skid resistant surfaces Surface-defect-free, continuous cast 6000 sheets Economical, non-heat-treatable alloys for autos Improved design and technology for extrusions Design build and test prototype bridges Crash testing of prototype vehicles Concepts for Al in mass transit vehicles Understanding of microstructural effects of composition and processing New joining methods Advanced forming, net shape, and near net-shape technology Economically viable alloys with high modulus/low density Non-conventional Al-Mg master alloys Multi-material products 	<ul style="list-style-type: none"> Reduce metal production costs by 25% Reduce cost ratio of Al-to-steel to less than 3-to-1 for auto applications Increase Al use in auto markets by 40% in five years Increase Al use in non-auto transportation markets Increase Al use in infrastructure markets by 50% Increase Al use in building and construction markets
ROLLING & EXTRUSION	<ul style="list-style-type: none"> Understanding of crystallographic texture changes Understanding of strength/formability Evaluation of extrusion microstructure Metal flow in hollow extrusion dies Visual inspection devices for high-speed manufacturing Computerized extrusion die designs Better ways to meet customer requirements Higher quality strips and slab cast alloys Process control models More complete formability studies Material chemistry/microalloy structure relationship Reduced extrusion energy needs Increased extrusion speed Welding with less surface preparation Optimization of manufacturing for production applications Instability/structure/property/process relationship Elimination of intermediate processes Alloys with same properties as steel 	<ul style="list-style-type: none"> Reduce weight by 20% through Non-conventional forming technologies Reduce cost of joining technologies Increase reliability to 95% Reduce extrusion energy use Improve process control Improve productivity and quality
CASTING	<ul style="list-style-type: none"> Cavity-free sows Low-cost inclusion sensor Reduced melt loss Removal of Mg and Li from melt Continuous casting consortium Improved filtration Non-contact sensors Solidification modeling Moisture sensor Oxidation prevention mechanisms Removal of specific impurities from melt Better scrap separation 	<ul style="list-style-type: none"> Increase reliability of manufacturer Operations to 95% Improve process control Advance strip casting technology

CASTING	New uses for non-metallic product Continuous, high-productivity thin-strip casing Low-cost process to purify and upgrade scrap Melting/casting plant of the future High-capacity furnace	
	Model of Bayer & electrolysis processes Inexpensive continuous/semi-continuous sensors (Bayer Process) Operation at high caustic concentrations Low-cost, durable coatings and materials (Reduction) Retrofit anode/cathode technology	Develop retrofit cell 13 kWh/Kg (mid-term) Develop advanced cell 11 kWh/Kg Eliminate CO ₂ emissions Improve Bayer productivity by 20%
	Optimized materials for thermal control of cell Advanced anode and cathode technology Zero CO ₂ emissions Alternative refining and reduction processes (Recycling) Enhanced aluminum recycling Minimization of dross and salt cake New uses for wastes and by-products Minimization of impurities from reacted aluminum	Develop new uses for wastes/by-products

高めた高容量電解コンデンサ缶、高密度メモリーディスク、あるいは低コストの印刷板、OA機器、熱交換機用表面処理フィン材などがある。

以上の4分野のうち、自動車用アルミニウムについては、Gyöngyösらの報告⁵⁵⁾「The future of the aluminium industry」Fig. 38にも見られるように、欧州でも今後大きく伸びることが期待される。また、最近、日本鉄鋼協会主催の第43回白石記念講座「地球環境問題を視野に入れた最先端の自動車技術」で、自動車技術会構造形成専門委員会WG2で軽量車体構造に対してLCAを実施し、アルミ車体の生涯消費エネルギーと排出CO₂量は現行のスチール車体はもちろんULSAB(Ultra Light Steel Auto Body)よりも少なく、アルミ車体を最適化(Audi A2, INSIGHT)することにより現行スチール車体の半分になると報告している。今後の

自動車の軽量化はCAFE規制値(現在27.5MPG, 11.7km/L)の動向にも大きく影響されるが、欧米先進国と日本では急速にアルミ化が進むものと思われる。

これからのアルミニウムの製品開発は、従来のアルミニウム素材単独から部品・製品へ参入し、将来はエコバランス(Eco-Balance)を考慮したシステム開発へ展開していくものと思われる。もちろん、今後の需要動向はアルミニウムの地金価格にもよると思われるが、Fig. 39⁵⁶⁾の日米地金価格の約50年間の推移から明らかなごとく、ホール・エラー法にかわる新しい製錬法が開発されない状況では、20万円/トン前後あるいはそれ以下に落ち着くことが望ましい。我が国における1人当たりの年間のアルミニウム消費は約30kg、米国と並んでトップを走っているが、鉄鋼の消費に比べてかなり少なく、5%弱にすぎない。現在よりも更に1~2%鉄鋼分野の製品をアルミニウムに代替するだけで、日本のアルミニウム総需要は500万トンを優に超えるようになる。近い将来、十分可能な数字と思われる。現在、人口の多い中国、インド、ブラジルなどは1人当たりの年間アルミニウム使用量は5kg以下である。アルミニウムは生活を豊かにするので、アジアと南米などで大いにアルミニウムの使用量が増大することを期待している。欧米先進国ではとくに自動車分野で消費量が増すことが予測されており、世界のアルミニウム総需要5000万トン(年間)も夢ではない数字と思われる。

以上のように、21世紀のアルミニウムの需要はまだ伸びるであろう。世界の年間の総需要が5000万トンを越えるとして、現状では総需要の約30%が再生地金(二次地金)であり、将来この比率が50%以上になることも考えられるとしても、毎年、新地金(一次地金)を2500~3500万トン生産する必要がある。このための

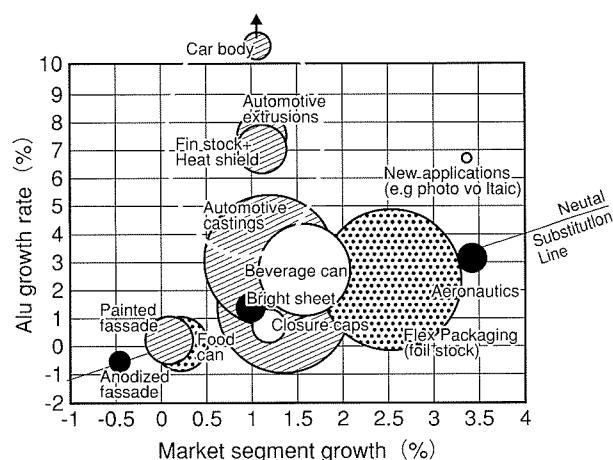
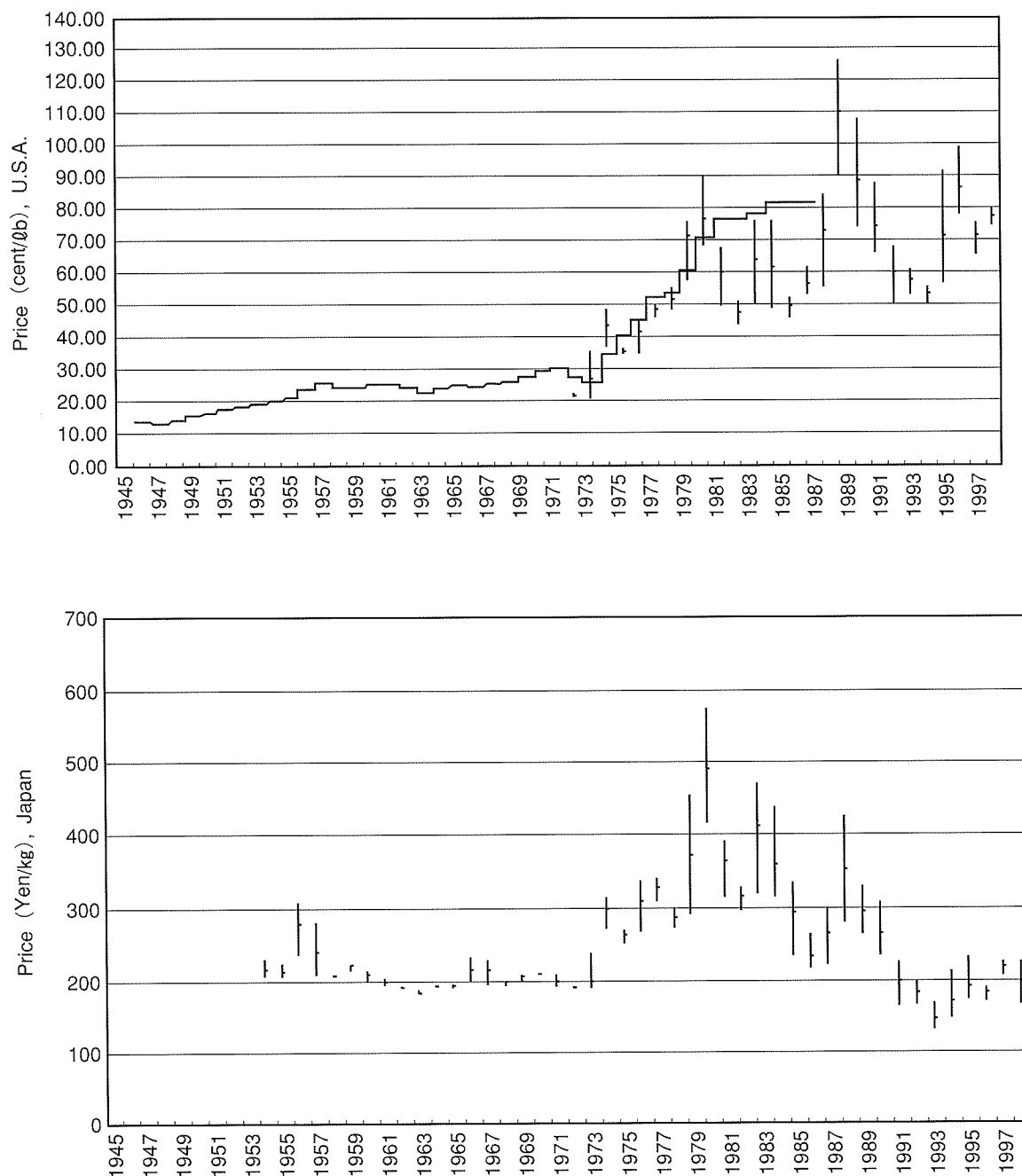


Fig. 38 Ten years forecast of aluminum selected markets/algroup alusuisse.
(Huge growth potential for automotive)

Fig. 39 Change of primary aluminum price in U.S.A. and Japan⁵⁶⁾.

資源について若干考察してみよう。地球上の表面を覆っている地殻に含まれている元素で第1位は酸素（約50%）、第2位はケイ素（約25%）、第3位はアルミニウム（約8%）で、鉄（約6%）よりも多い。実際に稼動している鉱石（アルミニウムの場合はボーキサイトでアルミナ/ Al_2O_3 が40~60%含まれている）の品位としては、現状ではアルミニウムが20%弱のものが使われている。地殻（粘土にも20~40%のアルミナが含まれている）の平均濃度（a）を鉱石品位（b）で割った値は、地球上の土が全て製錬可能な度合いを示すものであり、この値が大きいほど資源が豊富であることを意味している⁵⁷⁾。アルミニウムの値（a/b）は0.43で鉄（0.29）よ

りも大きく、チタン（0.06）、銅（0.02）、ニッケル（0.01）よりも資源として圧倒的に優位にあることがわかる。逆に（b/a）の値は、金属の価格が何倍になれば土が鉱石資源として精錬が可能になるかを示すもので、アルミニウムと鉄は2~3倍で、現在の価格が数倍になれば、特別の鉱石がなくても無限にある土を資源として金属をつくることが理屈としては可能である。いずれにしても、21世紀中はアルミニウムについては資源の心配はないと思われる。さらに、アルミニウムはリサイクルの優等生である。1トンのアルミニウム新地金をつくるには、4トンのボーキサイトとアルミナの生産、電気分解に要するエネルギー（13,000~15,000KWH）を合

計して 22,000KWH 相当の電力エネルギーが必要である。しかし、再生地金の生産に要するエネルギー量は、新地金の場合の 27 分の 1 に過ぎない。将来、アルミニウムの使用量が増大したとき、この再生地金を増やすことにより大幅なエネルギーの節約が図れるとともにコストダウンも期待できる。ゼロエミッションで完全再生性を維持できるアルミニウムは、地球環境にマッチした工業材料として 21 世紀も大いに期待される。

以上アルミニウムは我々の生活を豊かにし、先端技術を加速するとともに、そのリサイクルの容易さから完全再生性を維持できる材料であることが理解できた。天然資源としても豊富なことは言うまでもないが、エコシステムに応答する材料として今後の可能性が大いに期待される。しかし、現状のアルミニウムについては、性能、品質、コスト、納期等まだ我々アルミ屋には努力すべき点が多くあるように思われる。《材料戦争》には終わりがなく、アルミニウムにも鉄鋼、プラスチックなど他の材料と競争し続けなければならない。地球環境を考慮し、(最小のエネルギー消費と汚染で)、このフェアな競争に勝ち続けてこそ、21 世紀のアルミニウムの輝かしい発展があるものと思われる。

5. む　す　び

アルミニウム技術開発の回顧と展望という題で、私の体験談もまじえて解説を試みたが、とくに将来展望については技術開発に限られた範囲ではあっても 21 世紀を適格に見通すことはむずかしく、著者の実力不足もあって内容的に不十分になったことをおわびしたい。地球環境問題がますます重要になるこれから時代に、完全リサイクル材でしかも再生産コストが安くなるアルミニウムは将に 21 世紀の工業材料として活躍するものと期待している。「Eco-Balance」のアルミニウムを大きく伸ばすには、当然、今まで以上に新製品、新技術を目指した研究開発が必要である。

著者は会社生活 42 年のうち、前半の 3 分の 2 は研究担当者あるいはリーダーとしてアルミニウムの材料科学と生産技術の融合に努め、新合金・新製品の研究開発を行ってきた。この間の論文発表は百編、取得した特許も百件を越えている。後半 3 分の 1 は主として会社の研究・技術行政に関与してきたが、この機会に、企業における研究開発に関する私見を述べてみたい。まず、企業における研究開発で重要なことは研究テーマの選定である。成功した際のメリットが大きい、自分だけが成功する確率が高い、特許も取得できる等を考慮すべきである。つぎに、実用化に成功し経営に寄与することである。研究開発ができても実用化に成功しなければ企業における研究開発は成功したとは言えない。そのため実用化の規模、社内外の協力体制、タイミング等の実用化戦略を十分に練る必要がある。実用化スピードもきわめて重要で

ある。

今後のアルミニウム関連テーマ（分野）ではつぎの 4 点が考えられる。第 1 はプロセス制御を重視した研究開発でキーワードとして、超合理化（コストダウン）、超精密、超塑性、超微細粒等が挙げられる。第 2 は表面機能の向上を目的とした研究開発で、とくにエッティング性、親水性、耐汚染性、耐摩耗性等である。第 3 は商品コンセプト重視の研究開発で、従来の素材、部材からさらに進んで部品・システム設計に参入しながら、新技術・新製品の開発に努めるべきであろう。第 4 はリサイクル・環境調和型テーマである。以上の具体的テーマとして、アルミニウム産業技術戦略策定「アルミ技術ロードマップ」⁵⁴⁾が参考になる。なお、超急速冷凝固粉末合金、複合材料等の先端材料の研究開発も、費用対効果をよく考えて、ねばり強く進める必要があろう。20 世紀を代表するアルミニウム関連特有の優れた技術開発例を、加工プロセスと合金材料にわけて 4.1 項で示したが、これまでにはこのような顕著な技術開発が 10 年に一度は行われてきたことに着目したい。21 世紀でも、これまで以上に優れたアルミニウム関連の技術開発が行われることを、とくに若い研究者、技術者に期待したい。

最後に、著者は 2000 年 5 月 13 日に(社)軽金属学会より第 3 回軽金属学会賞を受賞した。この賞は軽金属学会の最高の賞であり、軽金属に関する学理または技術の進歩発展に顕著な貢献をしたものに贈られる。第 1 回は恩師の京都大学名誉教授・村上陽太郎博士、第 2 回は(故)東北大学名誉教授・平野賢一博士である。受賞に際してとくに感じたことは(故)五十嵐勇博士以来の住友軽金属工業(株)のアルミニウムに関する研究の伝統の力の強さであった。それぞれの時点において、私を導いて下さり、また支援してくださった恩師、先輩、会社の上司、同僚、部下の皆様、そしていろいろお世話になったアルミニウム関係の皆様に心から御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 畑 栄一、寺井士郎、馬場義雄：本誌、1 (1960), 4.
- 2) 寺井士郎、馬場義雄：本誌、1 (1960), 11.
- 3) C. Kammer : *Aluminum Handbook*, Vol. 1, (1999), 2.
- 4) 日本アルミニウム協会 : *ALUMINIUM THE NEXT*, (1998), 52.
- 5) 佐藤史郎 : 本誌、39 (1998), 90.
- 6) M. B. Graham & B. H. Pruitt : *R & D FOR INDUSTRY - A Century of Technical Innovation at Alcoa*, (1990), 511.
- 7) 軽金属協会 : アルミニウム技術便覧・新版、カロス出版, (1996), 4 & 457.
- 8) 星野郁弥 : 本誌、39 (1998), 111.
- 9) D. G. Altenpohl : *ALUMINUM - TECHNOLOGY, APPLICATIONS AND ENVIRONMENT*, TMS, (1998), 416.
- 10) 通産省資料調査会 : ミネルバ 21 計画推進懇談会資料,

- (1988/10/21), (一部訂正済み).
- 11) 馬場義雄 : 本誌, 38 (1997), 147.
 - 12) 軽金属協会 : 自動車のアルミ化技術ガイド材料編 (第4版), (1996), 1.
 - 13) 中山孝太郎 : アルトピア, 20 (1990), 93.
 - 14) 横井 洋, 平野清一 : 本誌, 40 (1999), 99.
 - 15) 日本航空宇宙工業会 : 平成11年度版・世界の航空宇宙工業, (1999), 54.
 - 16) 馬場義雄 : アルミニウム, 7 (2000), 80.
馬場義雄 : 軽金属, 50 (2000), 398.
 - 17) P. Brenner : ALUMINUM, 37 (1961), 633.
 - 18) 村上陽太郎 : 軽金属溶接, 2 (1964), 1027.
 - 19) 馬場義雄 : 日本金属学会会報, 9 (1970), 491.
 - 20) 村上陽太郎 : 軽金属, 21 (1971), 366.
 - 21) 馬場義雄, 寺井士郎 : 日本金属学会誌, 28 (1964), 102.
 - 22) Y. Baba : Trans. -JIM, 7 (1966), 224.
 - 23) Y. Baba : Proc. ICSMA, Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
 - 24) 馬場義雄 : 日本金属学会会報, 17 (1978), 498.
 - 25) 寺井士郎, 竹内勝治, 杉山禎彦, 馬場義雄, 福井利安 : 本誌, 8 (1967), 42.
 - 26) 馬場義雄, 福井利安, 高島 章 : 軽金属, 25 (1975), 70.
 - 27) Y. Baba, et al : Proceedings of 6th International Leichtmetalltagung, Leoben-Wien, (1975), 99.
 - 28) Y. Baba, and H. Yoshida : Proc. 2nd Int. Al. Extrusion Technology Seminar, Atlanta, (1977), 301.
 - 29) 馬場義雄 : 軽金属, 32 (1982), 261.
馬場義雄 : 本誌, 23 (1982), 36.
馬場義雄, 小川 真, 前原利彦 : 日本国特許第926289号 (1977).
 - 30) W. Normann : Z. Matallkde, 58 (1967), 151.
 - 31) 宇野照生, 馬場義雄 : 本誌, 26 (1985), 30.
 - 32) 鈴木弘茂, 河村和孝 : エネルギーと材料, 共立出版, (1980), 60.
 - 33) 松田将省, 菊池 恒, 金井秀俊, 黒川秀昭 : 日立評論, 80 (1998), 191.
 - 34) E. H. Dix, W. A. Anderson and M. B. Shumaker : Alcoa Technical Paper, No. 14, (1958).
 - 35) I. J. Polmear and K. R. Sagant : Nature, 200 (1963), 669.
 - 36) Y. Murakami, O. Kawano and H. Tamura : Trans. JIM, 5 (1964), 147.
 - 37) Y. Baba : Trans. JIM, 13 (1972), 76.
 - 38) 馬場義雄, 萩原理樹, 浜田淳司 : 日本金属学会誌, 36 (1972), 341, 1070&1075.
 - 39) C. Panseri, T. Federighi and S. Ceresara : Trans. AIME, 227 (1963), 1122.
 - 40) Y. Baba, M. Hagiwara and J. Hamada : J. Inst. Metals, 100 (1972), 309.
 - 41) 広瀬義一 : 軽金属溶接, 37 (1999), 421.
 - 42) T. Uno, Y. Baba, T. Amitani and S. Terai : SAE Technical Paper, 800348, (1980).
 - 43) 宗藤修義, 西村嘉彦 : 日経ニューマテリアル, No. 8, (1986), 63.
 - 44) 馬場義雄, 土田 信, 飛永政秋 : 米国特許第4284437号 (1981), 日本国特許第1287314号 (1982).
 - 45) S. Tsuchida and Y. Baba : Proceedings of Aluminum Alloys for Packaging (TMS), (1993), 17.
 - 46) S. Tsuchida and H. Tanaka : ibid., (1993), 309.
 - 47) T. Uno, H. Yoshida and Y. Baba : Proc. 1st Int. Conf. Aluminum Alloys (ICAA), Virginia, (1986), 371.
 - 48) 佐野秀男, 時実直樹, 大久保喜正, 渋江久和 : 本誌, 35 (1994), 199.
 - 49) 正路美房, 吉田英雄, 宇野照生, 馬場義雄, 鎌田耕治 : 本誌, 26 (1985), 61.
 - 50) J. D. Edwards, F. C. Frary and Z. Jeffries : ALUMINUM PRODUCTS AND THEIR FABRICATION, McGRAW-Hill Book Co., (1980), 827.
 - 51) 軽金属協会, 軽金属通信社 : アルミニウム読本, (1974), 64.
 - 52) 根本 茂 : アルトピア, 20 (1990), 138.
 - 53) U. S. Department of Energy and The Aluminum Association : Report of the ALUMINUM TECHNOLOGY ROADMAP WORKSHOP, (1996, 1997).
 - 54) 河村知一 : 軽金属, 50 (2000), 227.
 - 55) I. Gyöngyös and B. Rüttimann : ALUMINIUM, 76 (2000), 239.
 - 56) 日本アルミニウム協会 : 日本アルミニウム連盟の記録, (2000), 433.
 - 57) 金子秀夫 : 金属, 50-10 (1980), 72.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-475)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 122-129

技術資料

押し出し用アルミニウム合金の開発

佐野秀男

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 122-129

Development of Aluminum Alloys for Extrusion

Hideo Sano

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

押出し用アルミニウム合金の開発

佐野秀男

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 122-129

Development of Aluminum Alloys for Extrusion

Hideo Sano

Wrought aluminum alloys are classified from 1000 series to 7000 series by chemical compositions. These extrudabilities are shown in limit diagram of pressure limit and tearing limit. As recent research and development, in 4000 series alloys Al-high Si alloys have been developed by rapid solidification. In the increased extrudability of 6000 series alloys, pick up mechanism of 6063 has been clarified and it has been shown that extrudability of 6060 is superior to that of 6063 and those of 6005A and 6082 are superior to that of 6061. High strength alloy of 6061 with copper can be extruded to hollow shape and has the strength almost equal to that of 2024-T3511 and the possibility of reduced cost has been shown by integrated structures in aircraft. In 7000 series alloys, it has been shown that the extrudability of Al-Zn-Mg-Cu alloy has increased by improved ingot structure and its strength and ductility have increased by improved heat treatment.

1. はじめに

アルミニウム合金は、展伸用合金と鋳物用合金に大別され、押出し加工には加工性に優れている展伸用合金が用いられる。展伸用合金は、主な添加元素によって1000系から7000系に分類されている。押出し加工は、製品形状を自由に設計するために、用途が広く、あらゆる系の合金が用いられる。本報では、まず押出し用アルミニウム合金を紹介し、次に各種合金の生産性を決定する押出し性について述べる。さらに、押出し用アルミニウム合金の開発を含めた最近の研究開発状況を紹介する。

2. 押出し用アルミニウム合金

押出し製品に使用されるアルミニウム合金は、国内ではJIS規格によって、合金成分・材料特性・製品用途・機械的性質が規定されている。Table 1に各合金の化学成分を示す。

1000系は工業用純アルミニウムであり、加工性・耐食性・表面処理性・電気伝導性が優れているので、熱交換部品やブスバー等に用いられている。

2000系はAl-Cu系合金であり、強度は高いが、耐食性に劣るので、腐食環境では防食処理される。代表的合金である2017, 2024はそれぞれジュラルミン、超ジュラルミンと呼ばれ、航空機用材料として使用されている。

3000系はAl-Mn系の非熱処理型合金であり、1000系の加工性と耐食性を低下させないで強度を向上させており、熱交換部品や配管に用いられている。

4000系はAl-Si系合金であり、熱膨張率が低く、耐摩耗性が高い。展伸用ではSiが過共晶になると加工性が劣るために、最大12%に設定される。4000系は押出し形材のJISに規定されておらず、4032がJIS H 4140の鍛造品に規定されている。4032は、12%Siに加えてさらにCu, Mg, Niを添加し、耐摩耗性・低線膨張・耐熱性を向上させている。溶解鋳造ビレットを押出した4032の棒は、ピストンやシリンダーへッド用の鍛造用素材として使用されている。

5000系はAl-Mg系の非熱処理型合金であり、耐食性・溶接性・表面光沢等に優れ、Mg量に応じて強度レベルを変えられる。Mgを2.5%含む5052は中強度合金であり、船舶部品等に用いられている。Mgを4.5%含む5083は高強度合金であり、溶接性が良好であり、溶接構造材として船舶・車両・化学プラントに使用される。高強度Al-Mg合金は加工硬化により強度が上昇するが、応力腐食割れに注意が必要である。

* 塑性と加工 (日本塑性加工学会誌), 41 (2000), 436に
主要部を掲載

** 研究開発センター 第二部

Table 1 Chemical composition of extruded aluminum alloys (mass%).

Alloys	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Others		Al
									Each	Total	
1100	0.95 (Si+Fe)		0.05~0.2	0.05	—	—	0.10	—	0.05	0.15	>99.00
1200	1 (Si+Fe)		0.05	0.05	—	—	0.10	0.05	0.05	0.15	>99.00
2014	0.50~1.2	0.7	3.9~5.0	0.4~1.2	0.2~0.8	0.10	0.25	0.15	0.05	0.15	R
2017	0.20~0.8	0.7	3.5~4.5	0.4~1.0	0.4~0.8	0.10	0.25	0.15	0.05	0.15	R
2024	0.50	0.50	3.8~4.9	0.30~0.9	1.2~1.8	0.10	0.28	0.15	0.05	0.15	R
3003	0.6	0.7	0.05~0.2	1.0~1.5	—	—	0.10	—	0.05	0.15	R
3203	0.6	0.7	0.05	1.0~1.5	—	—	0.10	—	0.05	0.15	R
(4032)	11.0~13.5	1.0	0.50~1.3	—	0.8~1.3	0.10	0.25	—	Ni : 0.5~1.3		R
5052	0.45 (Si+Fe)		0.10	0.10	2.2~2.8	0.15~0.35	0.10	—	0.05	0.15	R
5454	0.25	0.40	0.10	0.5~1.0	2.4~3.0	0.05~0.20	0.25	0.20	0.05	0.15	R
5083	0.40	0.40	0.10	0.4~1.0	4.0~4.9	0.05~0.25	0.25	0.15	0.05	0.15	R
6005A	0.50~0.9	0.35	0.30	0.50	0.4~0.7	0.30	0.20	0.10	Mn+Cr : 0.12~0.50		R
6060	0.30~0.6	0.10~0.30	0.10	0.10	0.35~0.6	0.05	0.15	0.10	0.05	0.15	R
6061	0.40~0.8	0.7	0.15~0.40	0.15	0.8~1.2	0.04~0.35	0.25	0.15	0.10	0.15	R
6N01	0.40~0.9	0.35	0.35	0.50	0.40~0.8	0.30	0.25	0.10	Mn+Cr : 0.50		R
6063	0.20~0.6	0.35	0.10	0.10	0.45~0.9	0.10	0.10	0.10	0.05	0.15	R
6082	0.7~1.30	0.50	0.10	0.40~1.0	0.6~1.2	0.25	0.20	0.10	0.05	0.15	R
7003	0.30	0.35	0.20	0.30	0.50~1.0	0.20	5.0~6.5	0.20	Zr : 0.05~0.25		R
7N01	0.30	0.35	0.20	0.20~0.7	1.0~2.0	0.30	4.0~5.0	0.20	Zr : 0.25, V : 0.10		R
7075	0.40	0.50	1.2~2.0	0.30	2.1~2.9	0.18~0.28	5.1~6.1	0.20	0.05	0.15	R

6000系はAl-Mg-Si系合金であり、Mg₂Siの析出硬化により強度を高めている。1935年に代表的な6061が中强度合金として開発され、汎用構造体に用いられている。6061は押出し性が高くなく、また、プレス焼入れ時に水冷する必要がある。そのために、6063が1941年に開発された。押出し性は良好で、強制空冷により焼入れできる。さらに、ある程度の強度が得られるため、サッシ等の建材に大量に用いられている。また、日本では、押出し性・プレス焼入れ性を改善するために、6N01が開発され、車両用大型中空形材等に用いられている。6000系合金は押出し用の主要な合金であり、日本では押出し加工に使用されるアルミニウム合金の約90%が6000系である¹⁾。

7000系はその性質により2種類に大別される。一つは、三元合金(Al-Zn-Mg)である。これらは比較的高い強度を持ち、溶接可能で継ぎ手効率が高く、薄肉形材や中空形材を製造できる。日本で開発された7N01は、溶接部の熱影響部が溶体化状態になり、自然時効によって母材に近い強度になるために、溶接構造用として鉄道車両等に使用されている。7003は押出し性が良好で、広幅薄肉形材の溶接構造部材として用いられる。ただし、

これらは応力腐食割れし易いので、適切な熱処理が必要である。これらは鉄道車両、2輪車のフレームやリム²⁾、4輪車のバンパーレインフォースメント³⁾やサイドドアビーム⁴⁾等に実用化されている。他の一つは、Al-Zn-Mgに加えて高強度化のためにCuを添加した四元合金である。四元合金は量産合金の中で最も高い強度を示し、特に7075は最高強度を有する。四元合金は航空機用構造材やスポーツ用品等に用いられる。

3. 押出し性

押出し条件を把握することは、生産を安定させるために不可欠である。特に、難加工アルミニウム合金では押出し可能な条件範囲が狭いため、Fig.1⁵⁾に示すような押出し限界線図を作成し、押出し条件を把握する必要がある。この図はビレット温度と製品速度の組み合わせを示し、圧力限界線と熱間割れ限界線とで囲まれる範囲が押出し可能範囲となる。圧力限界線は押出しの変形抵抗を意味し、割れ限界線は押出しの変形能を意味する。圧力限界線は、押出し機の能力と押出し力により決定される。直接押出しにおける押出し力は、式(1)に示す

Siebel の簡易式により求められる。

$$P = \pi r^2 \sigma \times (\ln R + 2\mu L/r) \quad (1)$$

ここで、 P は押出し力、 r はコンテナ半径、 σ は押出しの変形抵抗、 R は押出し比、 μ は摩擦係数、 L はビレット長さである。

押出しによる割れは、固相線温度に依存する。押出し材温度が固相線温度を超えると、熱間割れが発生する。固相線温度が低いと、熱間割れの無い押出し条件（温度・速度）の範囲が狭くなる。したがって、温度を低くすると、押出し圧力は高くなり、難押出しどとなる。Table 2 に主な合金の溶融温度範囲・押出し性及び変形抵抗を示す^{1), 6)}。押出し性指数は、6063 を 100 として求め、これより値が大きいと 6063 より高い速度で押出せることを意味する。合金や用途によっては、押出し限界として、再結晶組織（表面粗大粒）を考慮する必要がある。

高力合金を高い速度で押出しするには、コンテナとビレット間のせん断摩擦を無視できる間接押出し法が有利である。ただし、間接押出し法では、ダイスがコンテナ内へ装入されるため、押出し材の断面寸法は直接押出しより大幅に小さくなる。

4. 最近の研究開発状況

押出し用アルミニウム合金に関する最近の研究開発状況を以下に紹介する。

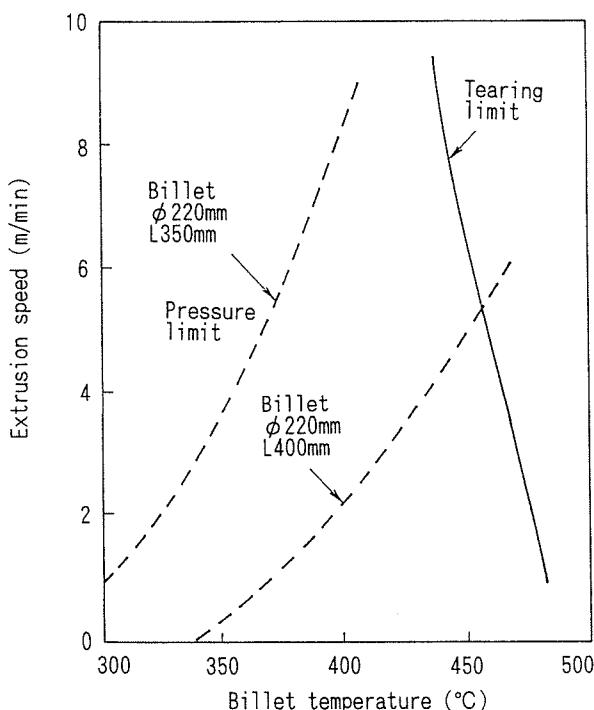


Fig. 1 Example of limit diagram (2017)⁵⁾.

4. 1 4000 系合金

Si 量が 12% からさらに増加した過共晶合金や耐熱性を高めるために遷移元素を添加した高合金では、鋳造ビレットの Si 粒子が粗大になり、化合物が偏析するために、押出し時に Si 粒子の割れや母材との剥離による割れが発生する。そこで、急冷凝固法により組織を微細化し、押出し割れを改善している。Fig. 2 は鋳造材と急冷凝固材とのミクロ組織の違いを示し、Fig. 3 は丸棒形状への間接押出しにおける押出し限界⁶⁾を示す。急冷凝固法を活用して Al-高 Si 系の新合金が開発され、Fig. 4 に示す VTR のヘッドシリング⁷⁾やコンプレッサー部品⁸⁾、自動車エンジンのシリンダーライナー⁹⁾等に用いられている。

Table 2 Extrudability and flow stress of aluminum alloys^{1), 6)}.

Alloys		Temp : solidus ~liquidus	Extrud- ability	Flow stress (N/mm ²)
Soft Alloys	1100	643~657°C	150	24 (400°C)
	3003	643~654°C	100	28 (430°C)
	6063	615~655°C	100	27 (430°C)
Medium alloys	2011	541~638°C	30	39 (420°C)
	5052	607~649°C	60	44 (470°C)
	6061	582~652°C	70	36 (510°C)
Hard alloys	7003	620~650°C	70	41 (500°C)
	7N01	620~650°C	60	43 (500°C)
	2014	507~638°C	20	57 (430°C)
Al- high Si alloys	2024	502~638°C	15	74 (430°C)
	5083	574~638°C	25	55 (460°C)
	7075	477~635°C	10	80 (400°C)
Al- high Si alloys	4032	532~571°C	—	59 (450°C)
	PM	Al-20Si-2Cu	—	108 (450°C)
	IM	-1Mg-5Fe-1Mn	—	113 (450°C)

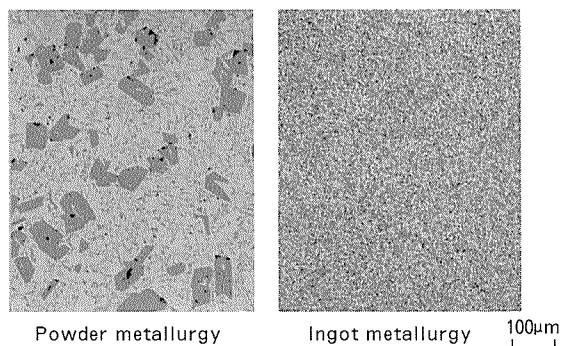


Fig. 2 Microstructures of Al-20Si-X alloy extrusion⁷⁾.

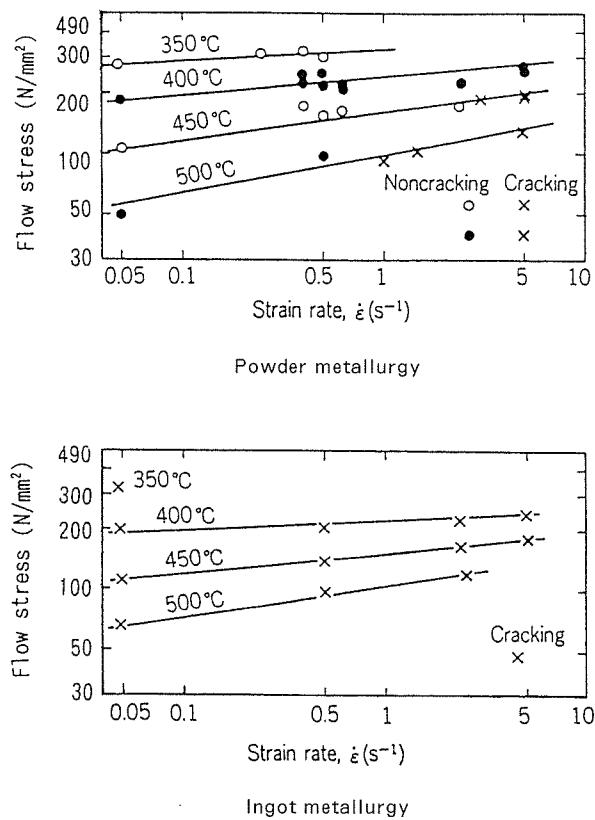


Fig. 3 Extrusion limit to round pipe in indirect extrusion⁶⁾. (Al-20Si-2Cu-1Mg-5Fe-1Mn alloy)

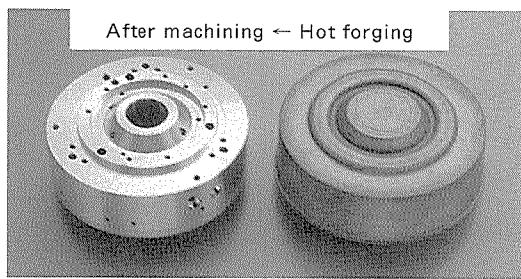
4.2 6000系合金

6000系合金に関する最近の研究開発は、押出し性改良と高強度化である。

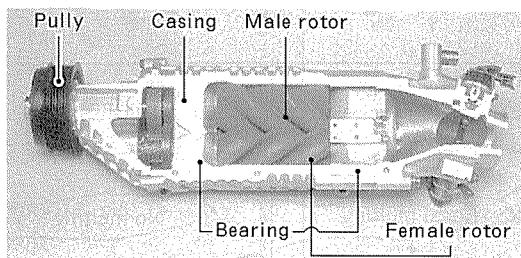
4.2.1 6000系合金の押出し性向上

Fig. 5に6063の押出し限界線を示す¹⁰⁾。6063の固相線温度は595°C前後に対し、三元共晶点は555°C付近である。均質化処理が不十分な場合、共晶成分が残留し、局部融解により割れが発生し易く、押出し限界速度が低くなる。また、6063では、押出し速度の上昇とともに、ピックアップと呼ばれるむしれ状欠陥が発生し、表面性状の厳しい製品では押出し速度がさらに低く制限される。最近、箕田らは、ピックアップの発生機構を明らかにしている¹¹⁾。鋳塊表層のAlFeSi晶出物のα化率が高いほどピックアップが減少する。Fig. 6に示すように、α化率の低い鋳塊表層ではβ-AlFeSi晶出物とMg₂Si晶出物がセル境界に共存し、これらは576°Cで包晶反応により溶解する。したがって、これらが押出しの加工熱で溶解し、セルが脱落すると、ピックアップが発生する。Mg量が少なくなると、鋳塊表層のAlFeSi晶出物のα化率が高くてもピックアップは発生しない。これはβ-AlFeSi晶出物の周囲にMg₂Si晶出物が共存しないためと考えられている。

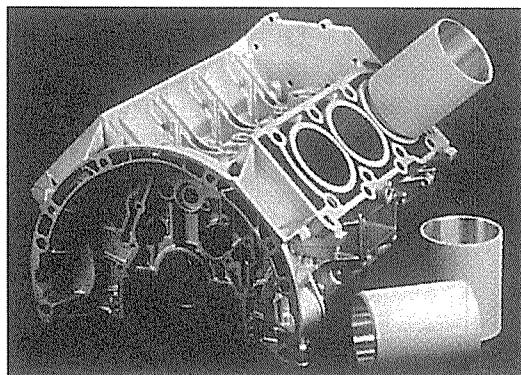
6063よりもMg量を低くして押出し性を向上させた6060は、T6材としてJISに登録されている。Raisoらは6060における均質化熱処理時の冷却速度の影響を報



Cylinder for video tape recorder (Al-20Si-Cu-Mg)



Compressor Rotor (Al-Si-Fe series alloy)



Cylinder liner (Al-25Si-Cu-Mg)

Fig. 4 Applications of rapid solidified Al-high Si alloy extrusion^{8), 9)}.

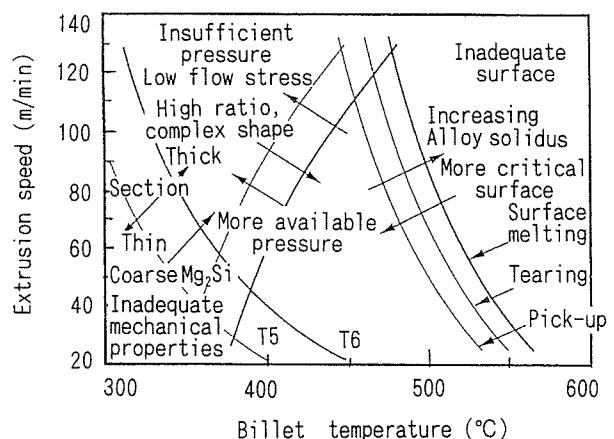


Fig. 5 Limit diagram for 6063¹⁰⁾.

告している¹²⁾。すなわち、Fig. 7に示すように、冷却速度が高いと押出し限界速度を向上できる。空冷の場合、ティアリング限界速度が急激に低下する遷移温度が存在し、これ未満のビレット温度ではMg₂Si粒子が固溶せず押出し中に融解すると考えられている。空冷速度が速

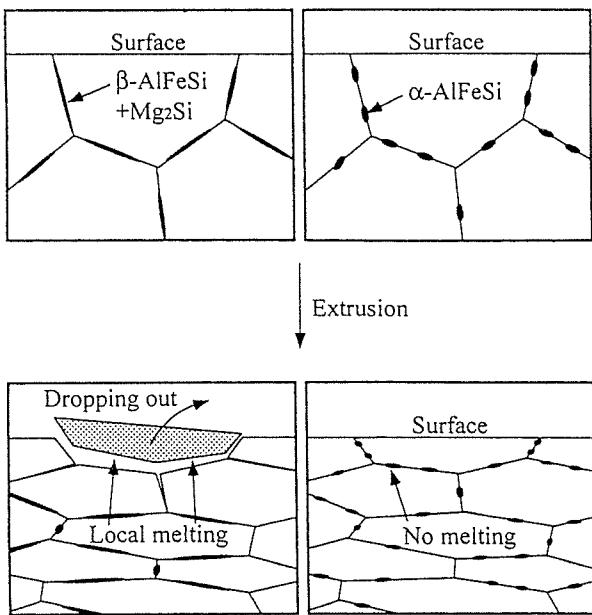


Fig. 6 Schematic model of pick-up formation in 6063 extrusion¹¹⁾.

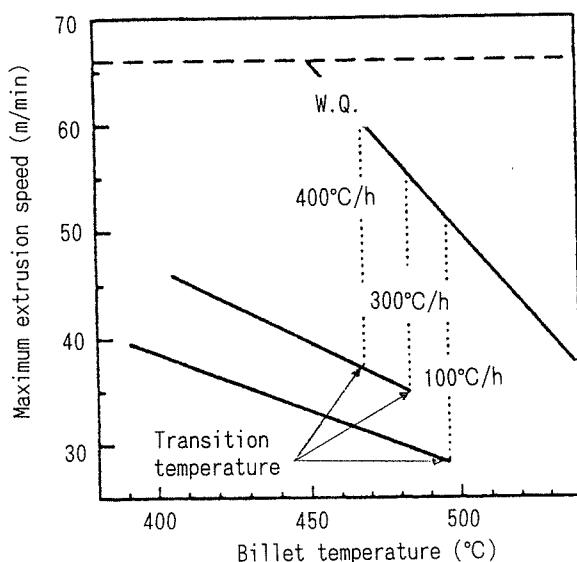


Fig. 7 Maximum extrusion speed vs billet preheating temperature for different cooling rates after homogenization¹²⁾.

いほど遷移温度は低くなり押出し性が向上する。また、空冷速度が速いと押出し圧力を低くでき（Fig. 8），さらに、低温で押出ししても押出し材の引張強さを高くできる（Fig. 9）。空冷速度が速いと、粗大な Mg_2Si 粒子が少なくなり、人工時効後の析出強化に寄与する Mg と Si がより多く固溶するためと考えられている。

日本や北米にて構造用押出合金に用いられる 6061 では、Mg と Si の添加量がバランスラインに乗り Cu も含まれる。完全に溶体化した状態では高強度を発揮するが、プレスクエンチでは高強度が達成できない。いっぽう、欧州で広く使用される 6082 及び 6005A では 6061 より

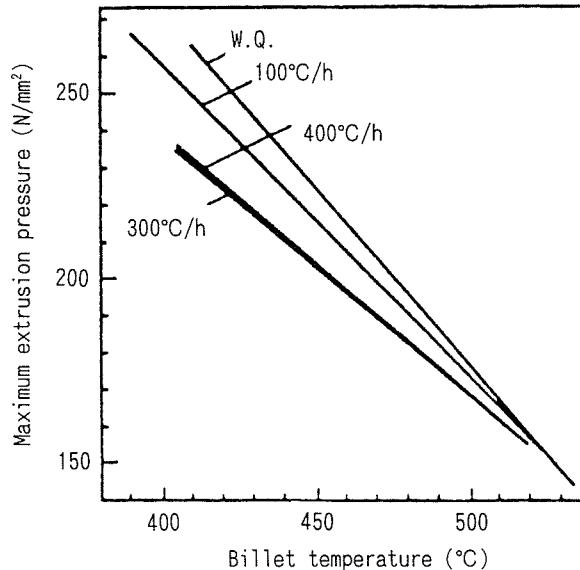


Fig. 8 Maximum extrusion pressure vs billet preheating temperature for different cooling rates after homogenization.

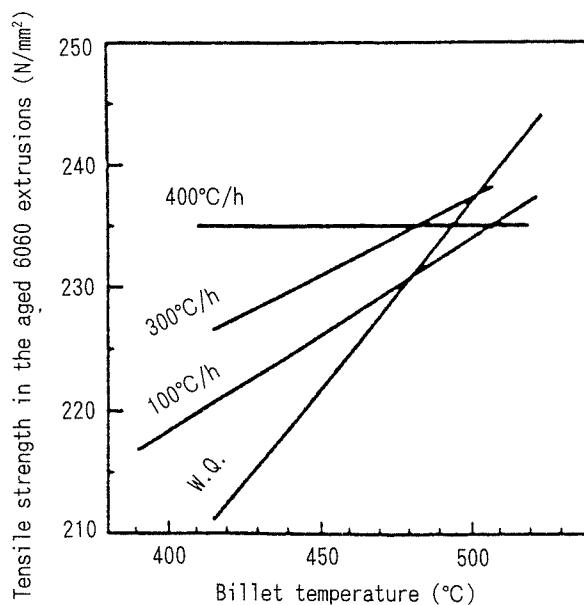


Fig. 9 Ultimate tensile strength in the aged 6060 extrusions vs billet preheating temperature for different cooling rates after homogenization¹²⁾.

Mg と Cu の添加量が少なく、強度を確保するため過剰に Si が含まれる。Fig. 10 に示すこれらの押出し限界線図より、ティアリング速度限界では 6082 と 6061 が同一であるが、6005A は 20~40% 速く押出せる。押出し圧力限界では 6082 と 6005A は 6061 より 20~40% 速く押出せる。Fig. 11 に示すように、6082 の引張強さは 6005A より高く 6061 に匹敵する。押出し材の強度では 6082 が選ばれ、押出し性では 6005A が選ばれる¹³⁾。

4. 2. 2 高強度 6000 系合金

6061 よりも強度を向上させるために、Cu を添加した合金が開発されている。Cu を 0.9% 添加した AA6013 は

1983年に米国で開発された。さらに、高い強度が得られる Al-0.8Si-1Mg-1.7Cu-0.15Cr 合金が開発された¹⁴⁾。この合金は、代表的な航空機用材料 2024-T3511 の強度の規格を満足し、2024 よりも良好な耐食性を示す。また、Fig. 12 に示すように、従来 2024 はポートホー

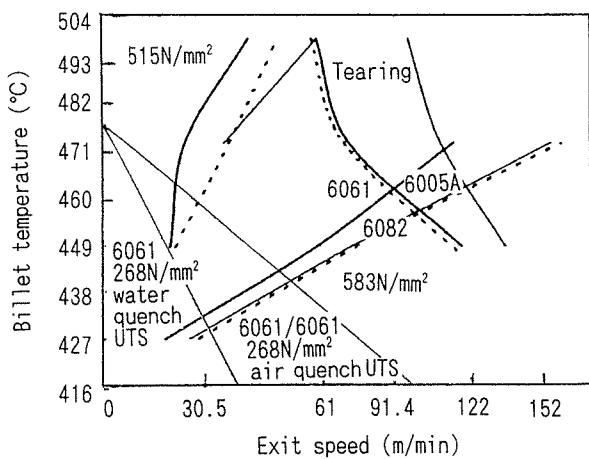


Fig. 10 Limit diagram for 6061, 6082 and 6005A¹³⁾.

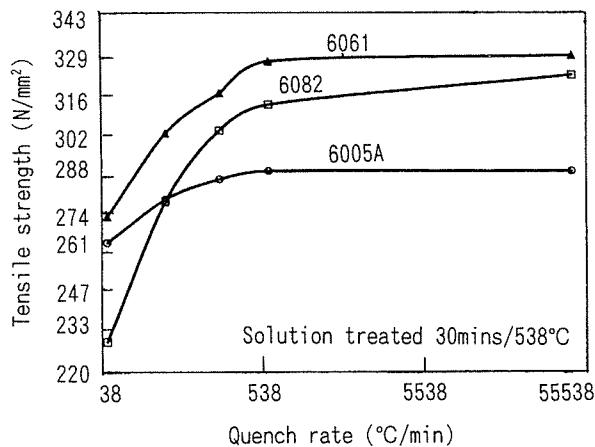


Fig. 11 Quench sensitivity curves for 6061, 6082 and 6005A¹³⁾.

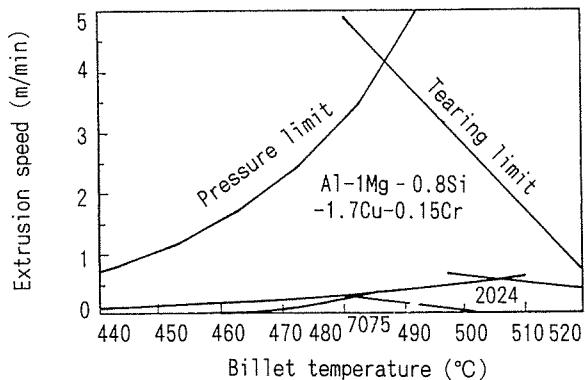


Fig. 12 Limit diagram of round pipe extrusion with port hole die¹¹⁾.

Extrusion press : Load 2.6×10^7 N, container diameter : 264mm, Extrusion conditions : extrusion ratio 35.4, billet length 300mm

ル押出し加工が工業的に不可能であったが、この合金では可能であり、航空機用部材の構造一体化によりコストを大幅に低減できる (Fig. 13)。この合金の中空押出し形材の T6 材は、引張強さが $398\text{--}426\text{N/mm}^2$ 、耐力が $364\text{--}396\text{N/mm}^2$ を示す。この種の合金は他の用途への適用も期待でき、将来の用途開発を考慮して、JIS 化が期待される。

4.3 7000 系合金

Al-Zn-Mg-Cu 系合金では、さらに強度を高めるため合金改良が進められ、硬式野球用バット¹⁵⁾・二輪車用のフロントフォークアウターチューブ¹⁶⁾等に適用されている。最近の研究開発内容を以下に紹介する。

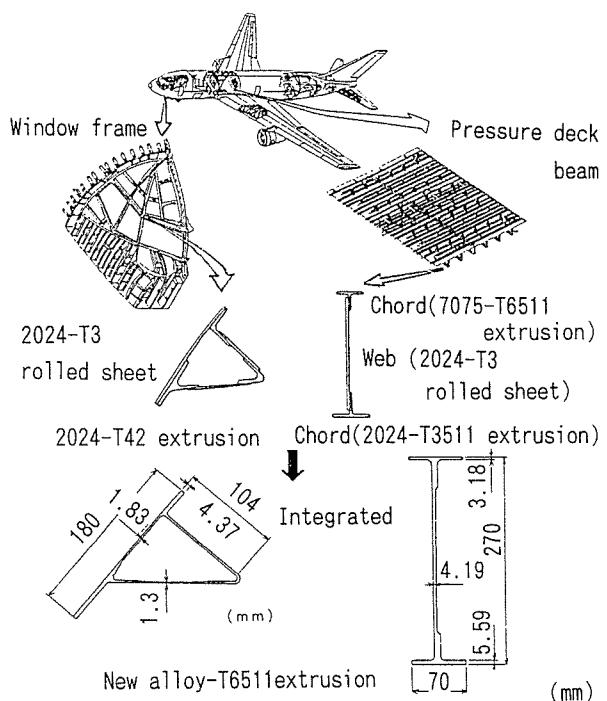


Fig. 13 Application of high strength 6000 series alloy to aircraft structure¹⁴⁾.

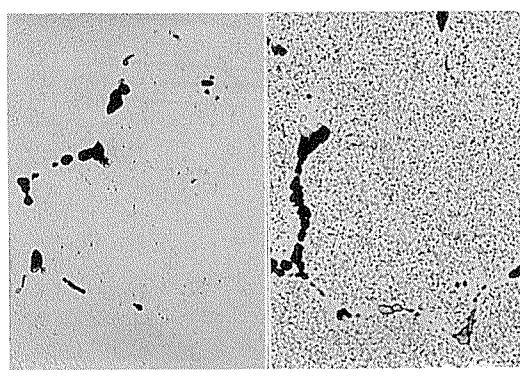


Fig. 14 Microstructures of Al-Zn-Mg-Cu alloy ingots homogenized by conventional and improved process respectively¹⁷⁾.

4.3.1 押出し性の改善

Al-Zn-Mg-Cu 系合金が熱間割れを生じ易い理由として、Zn, Cu, Mg 等の添加元素が多く、高温で固溶しており、熱間加工時の変形抵抗や変形能を低下させることが考えられる。押出し性の改善には、均質化熱処理条件の設定が重要である。Fig. 14 に示すように、鋳塊中の溶質原子を適切なサイズで均一に析出させると¹⁷⁾、変形抵抗を低くできる。このため、押出し時の変形が均一となり変形能が向上し、Fig. 15 に示すように熱間割れが発生し難くなる¹⁷⁾。

4.3.2 高強度・高韌性化

Al-Zn-Mg-Cu 系合金は今後も幅広い用途が期待される材料であるが、構造用部材としてさらに軽量化を図るために、強度向上が求められてきた。これに対応して開発された例として 7X50 合金が挙げられる。この合金は 7075 合金で用いられる Cr の代わりに Zr を添加し、Fig. 16 に示すように焼入れ感受性を小さくして厚肉材の製造を可能にした¹⁷⁾。しかし、Al-Zn-Mg-Cu 系の合金の高強度化にはいくつかの考慮すべき点がある。その一つとして、応力腐食割れが挙げられる。高強度材をピーク強度 (T6) で使用すると応力腐食割れが発生し易いため、過時効状態 (T73) として強度を約 10% 低下させて使用するのが一般的である。Cina¹⁸⁾ は、Fig. 17 に示すような T6 処理後に 200~260°C で短時間

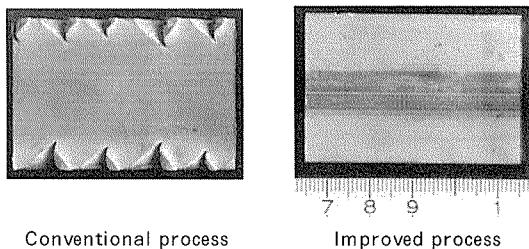


Fig. 15 Appearance of Al-Zn-Mg-Cu alloy extrusions¹⁷⁾.

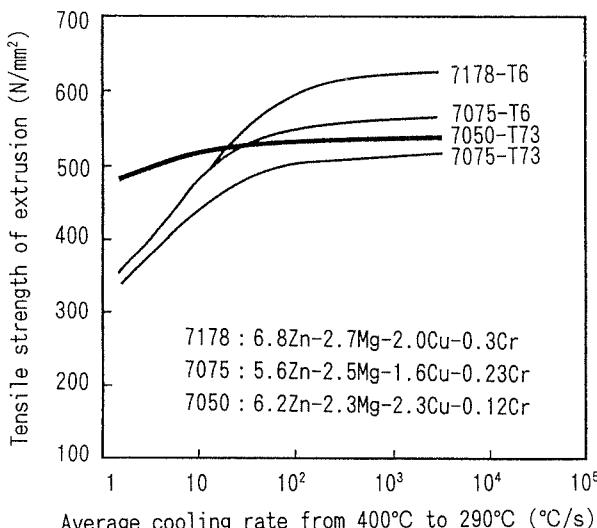


Fig. 16 Quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloy¹⁷⁾.

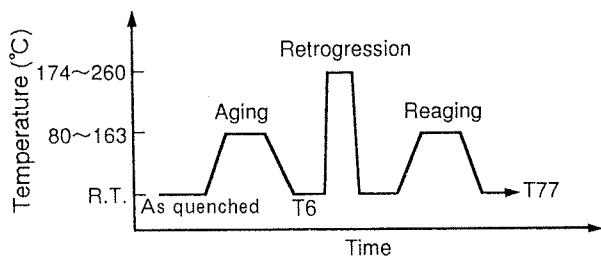


Fig. 17 Schematic diagram of RRA heat treatment¹⁸⁾.

の熱処理を行い、さらに T6 処理と同様の熱処理を行う RRA 処理を開発した。この熱処理では、耐応力腐食割れ性を低下させないで高強度化ができる、T6 相当の強度で使用できる。さらに、RRA 処理の開発によって、応力腐食割れ性に問題があるとされてきた高 Zn 材の実用化が可能となり、その結果、Zn を 8% 含む 7055 合金が開発された。この合金は昭和 10 年代に開発された ESD (超々ジュラルミン) 合金とほぼ同じ組成である。

Zn と Mg 量を増やして素材を高強度化すると、伸びや韌性が低下する傾向があり、これらの特性を向上させることが必要になっている。今後、韌性の改良に関する研究開発が望まれる。この一例として、急冷凝固法の活用が報告されている。White らの報告では、Al-10Zn-2Mg-1Cu-0.2Zr 合金は、急冷凝固により微細な結晶粒及び第 2 相粒子が得られ、T6 状態で 7075 よりも耐力が 20% 向上し ($586 \text{ N/mm}^2 \rightarrow 705 \text{ N/mm}^2$)、伸びが 80% 以上改善 ($7\% \rightarrow 13\%$) された¹⁹⁾。

5. 結 言

地球温暖化防止のために、自動車を中心に輸送機器の燃費向上が強く要求されている。そのため軽量化は必須の条件であり、アルミニウム合金の多用は極めて有効である。高強度のアルミニウム合金は比強度が優れているために有用な材料である。6000 系合金は、押出し性が良好であり、薄肉の中空形材が押出しでき、耐食性も良好である。ただし、焼入れ感受性が高いためプレス焼入れで水冷が必要であること及び溶接時の継手効率が低いこと等を考慮する必要がある。いっぽう、三元合金も薄肉・中空押出しが可能であり、さらに焼入れ感受性が低く、プレス焼入れで水冷が不要であり、溶接時の継手効率が高い等の長所がある。ただし、耐食性は 6000 系合金よりも劣る。したがって、製品設計には、種々の特性を考慮し、合金を選択する必要がある。

耐応力腐食割れ性を向上させる技術の開発に伴って、高 Zn 材が実用化されたが、このような材料は一般的に韌性が低くなる傾向がある。今後、防食技術及び韌性に関する研究開発が一層必要である。また、アルミニウム押出し材の用途を拡大するためには製造コスト削減が重要である。このためには、押出し速度の向上・工具の長寿命化等の技術開発をさらに進めなければならない。

参考文献

- 1) 川島正平：軽金属学会11回軽金属セミナー資料，(1987).
- 2) 山田 徹：軽金属，39 (1989)，310.
- 3) 若林広行，久田貞夫，松田真一，吉田英雄：本誌，33 (1992)，243.
- 4) H. Yamashita and M. Hirano : Proc. 6th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (1998), 1997.
- 5) J. Zasadzinski and W. Misolek : Proc. 4th Int. Al. Extru. Tech. Semi., Vol.2, (1988), 241.
- 6) 佐野秀男，安保満夫，山内重徳：本誌，30 (1989)，24.
- 7) 時實直樹，渋江和久：同上，39 (1998)，122.
- 8) 佐野秀男，時實直樹，大久保喜正，渋江和久：同上，35 (1994)，199.
- 9) K. B. Hummert : Proc. of Powder Metallurgy Aluminum and Light Alloys for Automotive Applications Conference, Deaborn, (1998), 107.
- 10) N. Parson, J. Hankin and A. Bryant : Proc. 5th Int. Al. Extru. Tech. Semi., Vol. 2, (1992), 13.
- 11) 箕田 正，早川秀哉，吉田英雄：軽金属，49 (1999)，253.
- 12) O. Raiso, J. Hafsa, O. Sjothun and U. Tundal : Proc. 6th Int. Al. Extru. Tech. Semi., Vol.1, (1996), 1.
- 13) N. Parson, J. Hankin, K. Hicklin and C. Jowett : Proc. 7th Int. Al. Extru. Tech. Semi., Vol. 2, (2000), 1.
- 14) 佐野秀男，谷 真一，吉田英雄，駒沢真一，岩上敏男，吉野保明：本誌，38 (1997)，44.
- 15) 御園和則，永井政夫：軽金属，41 (1991)，419.
- 16) 吉田英雄，毛利英一，箕田 正，日比野壯美，岡島賢三，伊藤日出國，塙本鎮正：同上，46 (1996)，89.
- 17) 松田真一，吉田英雄：本誌，39 (1998)，116.
- 18) B. M. Cina : US Pat. No. 3856584 (1974).
- 19) J. White, K. Mingard, I. R. Hughes and I. G. Palmer : Proc. 2nd Int. Conf. on Spray Forming, (1993), 355.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-476)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 130-133

技術資料

陽極酸化皮膜の抗菌化

宇佐見 勉

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 130-133

Anodized Aluminum with Antibiotic Action

Tsutomu Usami

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

陽極酸化皮膜の抗菌化*

宇佐見 勉**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 130-133

Anodized Aluminum with Antibiotic Action

Tsutomu Usami

This report describes antimicrobial processes of anodized aluminum, comparing with color anodizing process. Additionally the new antimicrobial process we developed is introduced, which is similar to the coloring process with dyestuff.

In this process the suspension of metallic silver is employed instead of a dyestuff solution and superfine particles of silver are absorbed onto the alumina film in a short time. After the absorption the anodic oxide film is sealed in a hot deionized water. The sealed anodic oxide film contains 2 ~6mg/m² silver. The antimicrobial action of silver absorbed onto the anodized oxide surface on E-coli is effective after rubbing the surface with a sponge.

1. はじめに

病原性大腸菌 O-157による集団食中毒、抗生物質に対し耐性のある MRSA (メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)などの病原菌による院内感染問題、あるいは、若者の過度の清潔志向などが、産業素材から日用品まで様々な抗菌商品の開発を促してきたが、その技術的背景には、従来にない多様な抗菌剤が開発されたことがある。

Fig. 1 のように、抗菌剤は、有機系、無機系、金属の 3 種類に、あるいは、金属を無機系に含め 2 種類に分類される。近年、銀などの抗菌活性を有する金属をゼオライト¹⁾、リン酸ジルコニウム²⁾、ハイドロキシアパタイト³⁾等の無機化合物に担持させた無機系抗菌剤が数多く上市されている。これらの無機系抗菌剤は、有機系抗菌剤に比べ、耐熱性、持続性、安全性に優れていることから、当初、繊維製品やプラスチック成型品を中心に適用され、その後、塗料、皮革等への利用が進んでいる。一方で、酸化チタンや酸化亜鉛に代表される光触媒には、抗菌作用以外に、脱臭、自己浄化(防汚)、大気浄化等の多様な機能があり、それぞれの機能を生かした商品開発が活発に行われている⁴⁾。しかしながら、金属製品を抗菌化する技術は、抗菌性を有する金属を添加したり、抗菌剤を含有する塗料を塗装したり、あるいは、酸化チタンゾル

を塗布し焼き付けるなど限定されたものであり、かつ、耐食性や意匠性の点で問題のあるものであった。

本報では、アルミニウムの表面処理として一般的な陽極酸化処理を利用した抗菌化の方法について、陽極酸化皮膜の着色方法と比較しながら概説するとともに、当社が開発した新しい抗菌化方法について紹介する。

2. 陽極酸化皮膜の着色方法と抗菌化方法

陽極酸化皮膜の着色方法は、一次電解発色(合金発色、電解液発色)法、二次電解着色法、有機あるいは無機染色法の 3 種類に大別できる。それぞれの陽極酸化皮膜の断面模式図を Fig. 2 に示す。

一次電解発色法は、合金発色法と電解液発色法に大別されるが、両方を組み合わせるのが一般的である⁵⁾。合金発色法は、合金元素として、ケイ素、鉄、マンガン、クロム等を添加したアルミニウム合金を陽極酸化することにより、合金成分(金属間化合物あるいは固溶体)が、

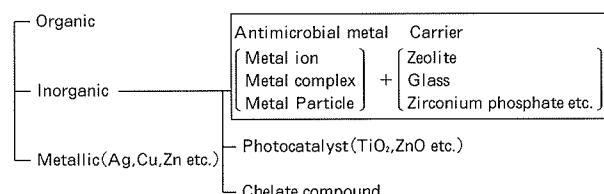


Fig. 1 Classification of antimicrobial agent.

* 第16回ARS琵琶湖コンファレンス予稿集、(1999), 17に一部掲載

** 研究開発センター 第三部

アルマイト皮膜中に混入することにより発色する（Table 1）。電解液発色は、スルホン酸やカルボン酸などの有機酸電解液と電解条件の組み合わせにより発色させる方法であるが、その発色機構は十分に解明されていない。どちらの方法も陽極酸化皮膜が厚くなるほど、濃色を呈するため、欧米では、Integral Color Processと呼ばれている。

Al-Ag 合金の硫酸陽極酸化皮膜は、銀の固溶及び析出状態により、淡いブロンズ色～暗褐色～灰色～黒灰色を呈することが知られている⁷⁾。この陽極酸化皮膜中には、銀が含まれており、銀の添加量を適当に調節することにより、抗菌性を付与することが可能と考えられる。しかしながら、銀のなかで有効に働くのは、皮膜表面に露出している銀のみで、合金中や皮膜内部に存在する大部分の銀は抗菌性にはほとんど寄与しない。なかでも、合金中の銀は全く寄与しないと考えてよい。最近、茂ら⁸⁾は、微量の銀で安価に抗菌性を付与する方法を提案している。アルミニウム表面に銀の超微粒子を散布、加熱し、銀をアルミニウムの極表層部に拡散せしめた後、陽極酸化することにより皮膜に抗菌性を付与できるとしている。本法は、銀の使用量も少なく、陽極酸化皮膜も

着色することなく本来の銀白色を呈するが、塗布・加熱工程の追加によるコストの増大、加熱によるアルミニウムの軟化等の欠点がある。

二次電解着色法は、硫酸陽極酸化皮膜を形成した後、Table 2 に示す金属塩を含む水溶液中で電解し、皮膜の

Table 2 Colors of sulfuric acid anodized aluminum by electrolytic coloring process⁹⁾.

Electrolyte	Color
Nickel-based	Bronze
Cobalt-based	Bronze
Copper-based	Dark yellowish red
Tin-based	Bronze
Lead-based	Brown
Silver-based	Yellow-green
Gold-based	Magenta
Molybdenum-based	Gold
MnO ₄ -based	Pale brown
TeO ₃ -based	Pale bronze
SeO ₃ -based	Pale gold

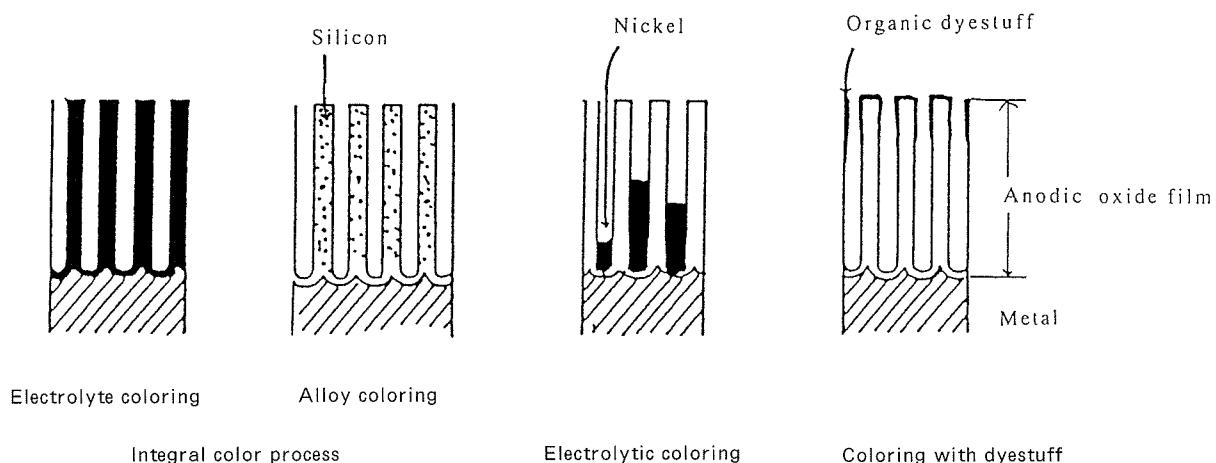


Fig. 2 Sectional views of colored anodic oxide film.

Table 1 Colors of anodized aluminum alloys⁶⁾.

Alloy	Typical alloy	Color of oxide film		Alloy	Typical alloy	Color of oxide film	
		Surfuric acid	Oxalic acid			Surfuric acid	Oxalic acid
Pure Al	1050 1200	Silver-white	Gold～Bronze	Al-Mg	5005 5052	Silver-white～ Pale yellow*	Gold
Al-Cu	2017 2024	White～Gray	Pale brown～ Grayish red*	Al-Mg-Si	6061 6063	Silver-white～ Pale yellow*	Gold
Al-Mn	3003 3004	Silver-white～ Pale yellow*	Bronze	Al-Zn	7072 7075	Silver-white	Gold
Al-Si	4043	Gray～Dark gray	Dull yellow～ Dark yellowish gray	* Thick film			

孔の底部に金属を析出させる方法である。三次電解法や四次電解法は、硫酸陽極酸化皮膜をリン酸や硫酸中で改質した後、金属を析出させ、グレーや青、緑、赤などの原色に着色する方法であり、二次電解着色法の延長上にある技術である¹⁰⁾。

昭和57(1982)年には、二次電解着色法により、マンガン、銅、スズ、亜鉛、銀などの金属を陽極酸化皮膜の孔に析出させることにより海洋生物の付着を防止する方法が特許出願されている¹¹⁾。いずれの金属も高い抗菌活性を有しており、海洋生物の付着防止だけでなく、抗菌作用も併せ持つものと推定される。しかしながら、陽極酸化皮膜は、析出金属の種類、量によりさまざまに着色されてしまうため、意匠性の点から用途が限定されるという欠点がある。

染色法は、硫酸陽極酸化皮膜を形成した後、染料を吸着させる方法である。陽極酸化皮膜の染色に用いられる有機染料は、末端基としてスルホ基を持ち、水溶性であり、その液性は酸性である。陽極酸化皮膜は、酸性水溶液中では正電荷を有し、陰イオンである染料をよく吸着する¹²⁾。硫酸陽極酸化皮膜には、10~20nmの径の孔が1cm²当たり10⁹~10¹⁰個存在する¹³⁾。染料は、浴中で単分子あるいはミセルを形成して存在しており、その大きさは、孔径より十分に小さいが、細孔奥深くには浸透しないといわれている。なお、広く実施されている染色法に対応する抗菌化方法は、現在知られていない。

本項では、一次電解発色法及び二次電解着色法により、アルマイド皮膜を抗菌化する方法について概説したが、いずれの方法も、陽極酸化皮膜が抗菌化されると同時に必然的に着色されてしまったり、処理工程が煩雑であったりして、用途が限定されている。

次項では、アルマイド皮膜の染色工程と同様な設備で、かつ、安価に抗菌性を付与する方法について紹介する。

3. 吸着法による陽極酸化皮膜の抗菌化⁸⁾

本法は、硫酸陽極酸化処理後、銀の超微粒子（抗菌剤）を分散した液と接触させることにより、陽極酸化皮膜に抗菌性を付与する方法である。処理工程としては、染色工程の代わりに抗菌処理を行うと考えると理解しやすい。さらに、二次電解着色後に抗菌処理を行えば、着色皮膜にも抗菌性を付与することができる。

銀の超微粒子（抗菌剤）と酸性有機染料の性状の比較をTable 3に、抗菌剤の安全性試験結果をTable 4にそれぞれ示す。

銀の超微粒子の大きさは、硫酸陽極酸化皮膜の孔径とほぼ同じであり、超微粒子が、孔の奥深くまで侵入することはなく、皮膜の表面近傍に吸着する。

硫酸陽極酸化（皮膜厚さ10μm）あるいは、その後、二次電解着色まで実施した試料に、銀の超微粒子分散液を所定の時間噴霧した後、85°Cの脱塩水中で3分間の封

孔処理を実施した。その際の噴霧時間と陽極酸化皮膜への銀吸着量の関係をFig. 3に示す。噴霧時間が長くなるほど、銀の吸着量は増加するが、その増え方は時間とともに減少する。硫酸陽極酸化品の銀吸着量は、着色した陽極酸化品のそれよりも多い。

抗菌処理した陽極酸化試料のフィルム密着法¹⁴⁾による抗菌力試験結果をTable 5に示す。抗菌処理した陽極酸化試料はいずれからも、大腸菌は検出されず、良好な抗菌性を示した。なお、銀の吸着量としては、約2mg/m²以上あれば十分な抗菌性を発揮する。

抗菌処理した陽極酸化皮膜の抗菌力持続性試験結果の一例をTable 6に示す。抗菌処理した陽極酸化皮膜の表面を中性洗剤を含ませたスポンジで往復1000回擦った後も、良好な抗菌性を示した。陽極酸化皮膜に吸着した銀の超微粒子は、陽極酸化皮膜ごと削り取られるような

Table 3 Comparison between antimicrobial agent and organic dyestuff.

	Antimicrobial agent	Organic dyestuff
Form	Suspension of metallic silver	Anion
Size	10~20nm	~1nm
Concentration	0.005mass%	1~10mass%
Temperature	5~25°C	50~60°C

Table 4 Results of safety tests of antimicrobial agent.

Safety test	Result
LD ₅₀ (Acute oral toxicity)	>20ml/kg
Primary skin irritation	weak
Mutagenicity	negative
Skin sensitization	negative

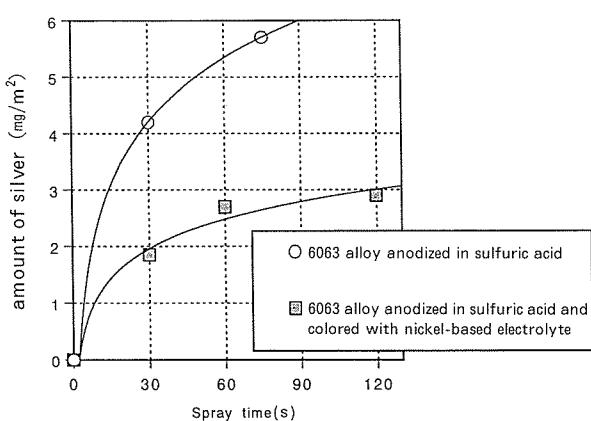


Fig. 3 Relationship between spray time and amount of silver absorbed on anodic oxide film.

Table 5 Results of antimicrobial activity test of anodized aluminum.

Specimens		Viable count after 24th(cfu/specimen)
6063 alloy anodized in sulfuric acid	No treatment	7.86×10^6
	Ag 4.2mg/m ²	N.D.
	Ag 5.7mg/m ²	N.D.
6063 alloy anodized in sulfuric acid and colored with nickel-based electrolyte	No treatment	7.66×10^6
	Ag 1.9mg/m ²	N.D.
	Ag 2.7mg/m ²	N.D.

E. coli IFO 3972, Initial viable count : 3.55×10^5 cfu/specimen,
Suspension : 1/500NB

Table 6 Results of antimicrobial activity test after rubbing test.

Specimens		Viable count after 24th (cfu/specimen)
6063 alloy anodized in sulfuric acid	No treatment	7.86×10^6
	Ag 4.2mg/m ² (Before durable test)	N.D.
	After durable test	N.D.

ことがない限り、容易に脱落することではなく、長期間に渡って抗菌性を発揮する。

4. おわりに

酸性有機染料が陽極酸化皮膜に吸着して着色するように、銀の超微粒子を吸着させ、抗菌性を付与する新しい技術を紹介した。本技術の応用として、銀に代えて酸化チタンの超微粒子分散液を用いることにより、陽極酸化皮膜に光触媒作用を有する酸化チタンを固定することができ、抗菌以外の機能を付与することも可能である¹⁵⁾。

今後、本技術を応用した様々な製品が開発され、利用されることを期待したい。

参考文献

- 1) 工藤清孝：色材，70（1997），385.
- 2) 山本則幸：塗装技術，Sept. (1997)，88.
- 3) 君田美智雄，金澤孝子：特開平4-327852（1992）。
- 4) 藤嶋昭，橋本和仁，渡部俊也：光クリーン革命，シェエムシー，(1997)，16.
- 5) 森山 勉，土田 信：本誌，33（1992），268.
- 6) 軽金属協会編：アルミニウムハンドブック，(1994)，158.
- 7) 高橋正弘：Alーある，Sept. (1971)，8.
- 8) 茂啓二郎，栗野恭行，宇佐見勉：特開平10-158889（1998）。
- 9) 浅田太平：金属表面技術，21（1970），490.
- 10) 高砂志朗，渡辺吉章：本誌，36（1995），155.
- 11) 柳田 賢：特開昭58-167798（1983）。
- 12) 黒田孝一，宇治邦彦：金属表面技術，18（1967），481.
- 13) S. Wernick, R. Pinner and P. G. Sheasby：*The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys* (5th ed.), Finishing Publications Ltd., Teddington, (1987), 330.
- 14) 鈴木昌二：セラミックス，31（1996），590.
- 15) 宇佐見勉：特開平10-174883（1998）。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-477)

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 134-146

技術資料

アルミニウム合金製自動車熱交換器の防食

池 田 洋

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 134-146

The Corrosion Protection of Aluminium Heat Exchangers for Automobile

Hiroshi Ikeda

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

アルミニウム合金製自動車熱交換器の防食*

池田 洋**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 134-146

The Corrosion Protection of Aluminium Heat Exchangers for Automobile

Hiroshi Ikeda

Having light weight, good heat-conductivity, formability, brazability and low price, the most of the automotive heat exchangers are made of aluminium alloy and its brazing sheet which has Al-Si alloy solder clad onto the core. Since it is very active and easy to corrode, one of the biggest subjects for the application of aluminium alloys is the corrosion protection. Road splash containing salts made perforation onto the tube of the condenser and the radiator in coasts and the area where ice-melting salts was sprayed. Drain water sometimes made pits onto the evaporator in hot and damp areas. In the radiator and the heater, unfavorable inner coolant also made the pitting onto the tube. The cathodic protection using sacrificial anode has been applied to prevent them.

In this paper, the studies of the corrosion protection of aluminium alloys and its brazing sheets applied to the automotive heat exchangers are reviewed. The difference of corrosion potential between the core and the sacrificial anodes such as fin and clad is important to have sufficient corrosion resistance. The value is different with the corrosion environments and the additive for these alloys is different by the brazing process.

1. はじめに

軽く、熱伝導性が良く、成形性に富み、各種の接合ができる、安価であるなどの特性を持つためアルミニウム合金は熱交換器に適する材料であり広く用いられている。アルミニウム合金製自動車用熱交換器は、日本車の海外進出、カーエアコンの普及、鉛規制などの社会的背景に沿って用途が拡大し、同時に小型、軽量化を目指して構造や接合法が変化してきた。一方、活性で孔食を生じやすいため、このような変遷のなかで孔食による貫通の防止が不可欠の技術課題であった。本報では、用途や接合方法の変化に応じて開発適用されたアルミニウム合金製自動車用熱交換器の防食方法について解説した。

2. 自動車用熱交換器の種類と変遷

自動車には多くの熱交換器が使用されている。それら

のチューブ、プレート及びフィンなどには、アルミニウム合金が多用され、表層に Al-Si 系合金のろう材をクラッドした材料を所定の部材に使用して、ろう付けによって接合されている。主要な自動車用熱交換器の形の模式と接合方法の今日までの変遷を Table 1 に示した。1960 年代までは、エンジンや作動油の冷却を目的とした真鍮製のラジエータ、オイルクーラー及びヒータなどの熱交換器が主であったが、1970 年代以降のカーエアコンの普及に伴い、コンデンサやエバポレータにアルミ合金が使用された。当時のエバポレータは銅またはアルミ合金製の円管を機械的に拡管して平板状のアルミニウムフィンと接合したプレートフィン型が主流であった。コンデンサは、押出加工で製造された扁平多穴管の表面からフィンを切り起こしたスカイブフィン型や、扁平多穴押出管とコルゲート加工フィンから成るサーペンタイン型で、後者は塩化物系のラックスや金属亜鉛を含むスラリーを塗布して熱交換器全体を炉中ろう付け (FB) して製造されていた。1980 年代には生産量が拡大に伴って生産性の向上が必要となり、ラックス残渣の洗浄を必要としない真空ろう付け法 (VB) がサーペンタイン型エ

* 日本国学会 腐食防食部門委員会 第 217 回 研究集会にて一部発表

** 研究開発センター 第四部

バボレータなどにおいて普及した。1990年代には、非腐食性のフッ化物系のフラックスを用いて窒素雰囲気で加熱するノコロックろう付け(NB)が普及し、コンデンサ、ラジエータ及びヒータの接合の主流となった。同時に、より軽量・安価で高い熱交換性能を目指してドロンカップ型エバボレータ、パラレルフロー型コンデンサが普及し、薄肉化や構造の複雑化が推進された。また、鉛規制などの社会的要請に沿ってラジエータ、オイルクーラー、ヒータなども大部分アルミ化された^{1)~4)}。Fig. 1, 2に示すように、このような技術改良によって

現状の材料の厚さはチューブ、フィンとも1980年代前半の半分以下にまで低減された。

3. アルミ合金の防食方法

アルミニウムは元来極めて活性であるため大気中ですみやかに酸化され、表面に生成した酸化皮膜によってからじて金属としての安定性が維持されている。Fig. 3の電位-pH図⁵⁾で明らかなように、酸及びアルカリ環境下では表面酸化皮膜が溶解するために極めて腐食しや

Table 1 Trend of type and joining process of aluminium automotive heat exchangers^{3),4)}.

Application	1970's		1980's		1990's	
	Propagation of Air-conditioner		World-wide Application		Environment Preservation, High Performance	
Condenser		Plate Fin type (Torch)		Skived Fin type (Torch)		Serpentine type (FB, NB)
Evaporator		Plate Fin type (Torch)		Serpentine type (VB)		Drawn Cup type (VB, NB)
Radiator						Parallel Flow type (NB)

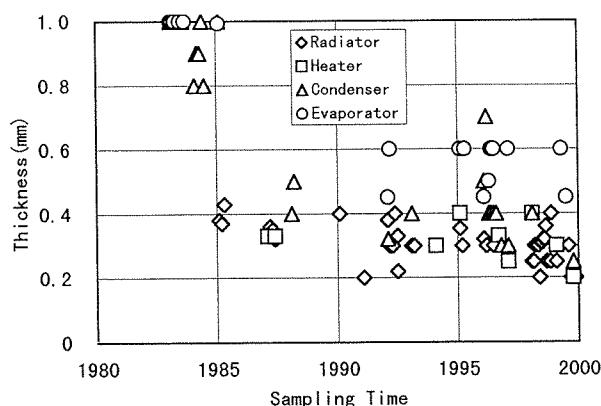


Fig. 1 Gauge-down trend on the tube for Al heat exchangers sampled from field.

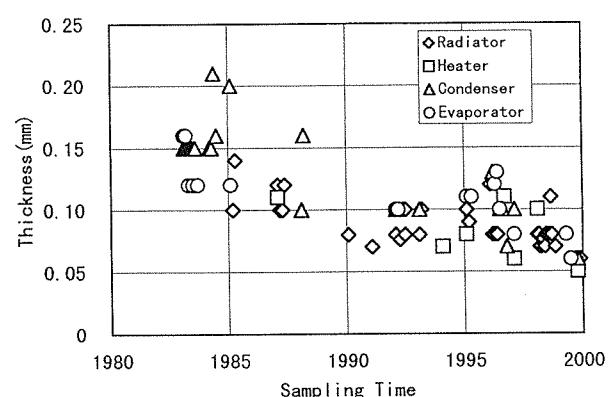


Fig. 2 Gauge-down trend on the fin for Al heat exchangers sampled from field.

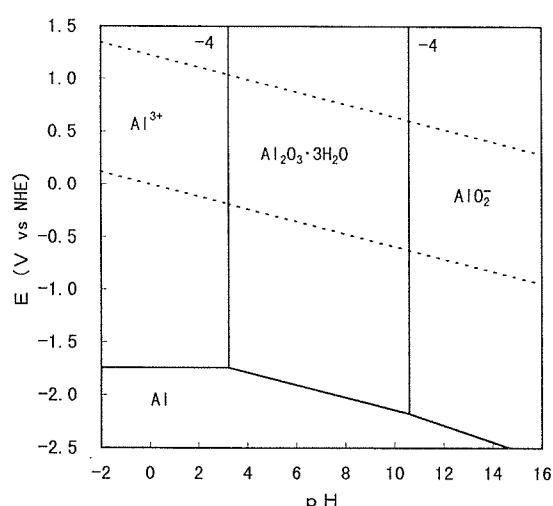


Fig. 3 Potential - pH diagram for $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ system at 298K. Calculated with ref 5).

すぐ、中性環境では表面酸化皮膜の欠陥部が優先的に腐食するために孔食を生じる。したがって、自動車熱交換器に適用するためには孔食によるチューブの漏洩を抑制する防食技術が不可欠である。貫通孔食の抑制は塗装や陽極酸化処理では本質的に困難なため、防食方法には主に犠牲陽極作用による陰極防食が用いられてきた⁴⁾。た

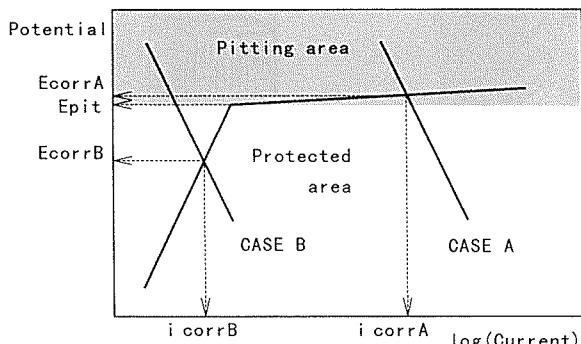


Fig. 4 Schematic diagram of the polarization curve for aluminium in a general corrosive water.

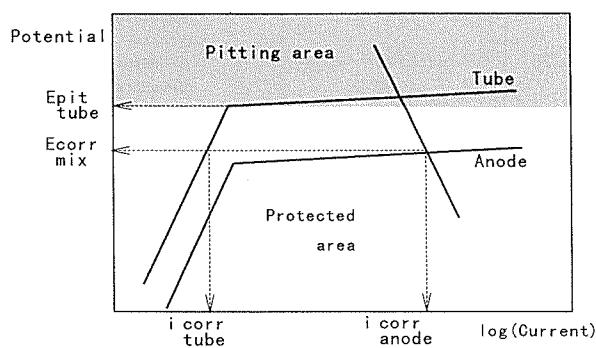


Fig. 5 Schematic diagram of the polarization curve for aluminium with sacrificial anode.

Table 2 Effect of alloying elements on the corrosion potential of aluminium^{6),7)}

Effect	Alloying elements
Rise the potential	Cu Mn Si
Slightly down the potential	Mg Ba Zn Cd
Down the potential	Ga In Sn Hg Bi

とえば海水中のような高腐食環境中におけるアルミニウムの分極挙動は模式的に Fig. 4 のように示され、孔食電位 (E_{pit}) と言われている表面皮膜の絶縁破壊電位より貴な領域で腐食が生じる場合 (CASE A) には、局部的に表面皮膜が破壊された部分に孔食を生じ、その腐食速度は大きい ($i_{corr A}$)。他方、孔食電位より十分卑に維持されるならば (CASE B)，腐食速度は極めて小さく ($i_{corr B}$) 腐食形態も孔食とはなりにくい。そこで、より卑なアルミ合金をチューブに近傍に配置すると、その腐食反応によって Fig. 5 のようにチューブ材の腐食電位は $E_{corr_{mix}}$ となり、孔食電位 ($E_{pit_{tube}}$) より卑に維持されるため、チューブの孔食は抑制され、腐食速度は Fig. 5 中の $i_{corr_{tube}}$ まで低減される。アルミ合金の自然電極電位を変化させる添加成分として Table 2 の各元素が知られている^{6),7)}。そこで、チューブ材にはマンガンや少量の銅を添加して貴にし、他方犠牲陽極材には亜鉛を添加して卑にする方法が広く用いられてきた。亜鉛は蒸気圧が高いので真空ろう付け接合には蒸発を生じるために不適当で、替わりに微量のスズやインジウムが添加された。アルミ材料の自然電極電位に及ぼすそれら元素の影響を Fig. 6~8 に示した^{4),8),9)}。Fig. 4 の分極挙動の模式で明らかなように、アルミ合金では鋼材とは異なり孔食電位よりわずかに卑な電位に維持することで良好な陰極防食効果が得られる。たとえば 0.03mass% の NaCl 溶液中では、Fig. 9 に示すように、芯材の電位より約 30mV 卑に維持しただけで最良の防食効果が得られる¹⁰⁾。一般に、陰極防食の有効範囲は犠牲陽極と防食を受ける陰極との電位差が大きいほど広く、Fig. 10 のように腐

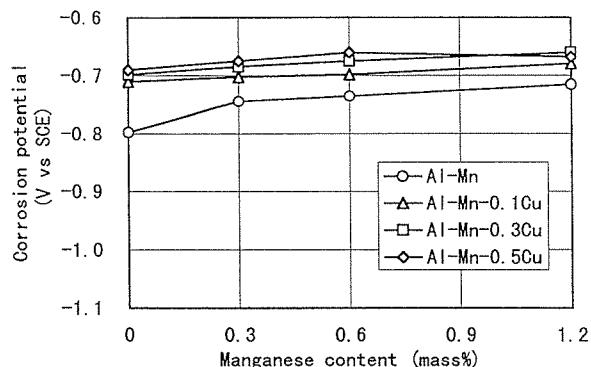


Fig. 6 Effect of Mn and Cu addition on the corrosion potential of aluminium in 3mass% NaCl aqueous solution (pH3)⁸⁾.

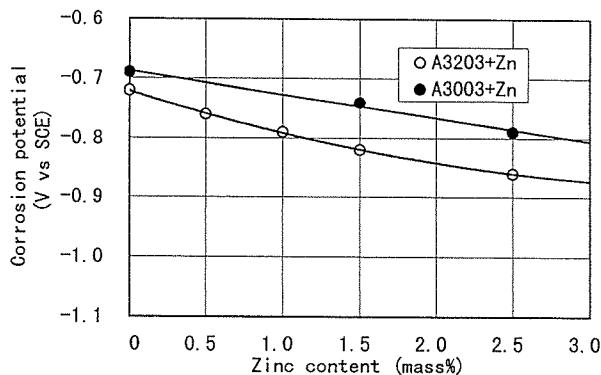


Fig. 7 Effect of Zn addition on the corrosion potential of Al-1.2Mn alloy aluminium in 3mass% NaCl aqueous solution (pH3).

食液の電気伝導度が低いほどまたその液膜が薄いほど狭くなる¹⁰⁾。最も一般的な Alclad3003 (A7072 被覆 A3003 材) の場合、防食領域は液膜厚さと溶液の電気伝導度の関数として次の実験式が求められている。

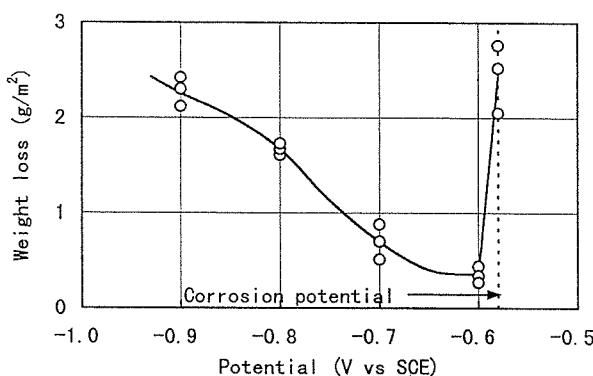


Fig. 9 Corrosion weight loss of potentiostatically controlled A3003 alloy in 0.03mass% NaCl aqueous solution¹⁰⁾.

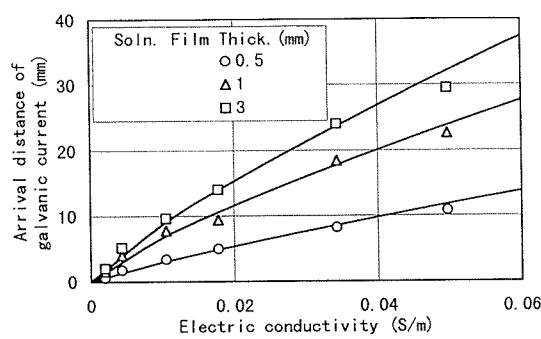


Fig. 10 Influence of the film thickness and electric conductivity of solution on the effective distance of cathodic protection in A7072-A3003 alloy couple¹⁰⁾.

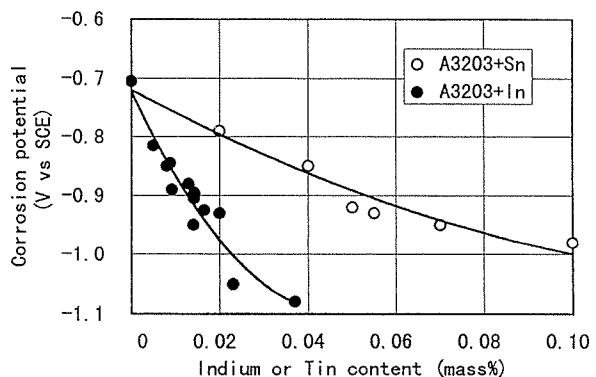


Fig. 8 Effect of In and Sn addition on the corrosion potential of Al-1.2Mn alloy aluminium in 3mass% NaCl aqueous solution (pH3)^{4),9)}.

$$L = 0.20 (0.01 Ct)^{0.75} \quad \cdots \cdots \cdots 1)$$

ここで L : 防食距離 (mm)

t : 液膜厚さ (mm)

C : 溶液の電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{m}$)

一方、陰極防食されたアルミニウムの表面はカソード反応によってアルカリ性になるため、過剰に卑な電位に維持されると過防食により腐食溶解がある。たとえば静止した淡水中の純アルミニウムでは、Fig. 11 に示すように、自然電極電位が-1.4 (V vs SCE) を越えると腐食速度は急増する¹¹⁾。その場合の表面 pH の実測値は約 8.5 であったが、Fig. 3 に示した電位-pH 図とを考慮すれば、アルカリ溶解が生じたことから実際の表面の pH は 10 以上であったと推測される。

4. コンデンサの腐食とその防食

コンデンサは内部の冷媒蒸気を凝縮液化させる熱交換器で、内部に圧縮された冷媒が流れるので高い耐圧構造のチューブが必要であり、普及当初から現在まで押出加工による多穴管が使用してきた。したがって、そのチュー

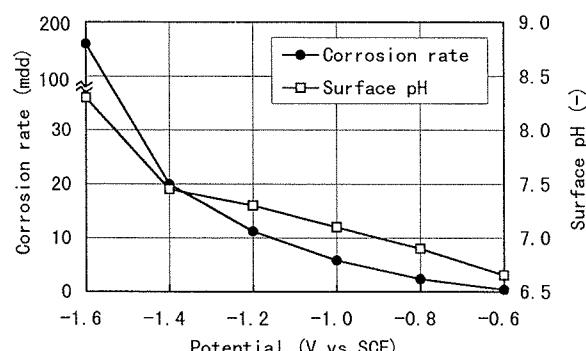


Fig. 11 Results of the cathodic protection by impressed current method for aluminium in stilled tap water¹¹⁾.

ブ材料は押出加工性が良好な純アルミニウムが一般的であった。また、熱交換性能を向上させるためのフィンには外面に Al-Si 系合金ろう材をクラッドした薄肉のブレージングシートが使用されてきた。ブレージングシートの芯材はろう付けに必要な約 873K でも融解を生じてはならないので、Al-Mn 系合金が広く用いられてきた。内部冷媒はフロロ炭化水素であるため内面は腐食環境ではないが、冷媒の凝縮顯熱を放熱させる目的で一般に自動車の最前部に取り付けられるのでロードスプラッシュを浴びやすく、特に凍結防止剤が散布される地域や岩塩や珊瑚礁成分を含む土壤の地域では外面から腐食を生じる危険があった。一例として、純アルミ押出チューブと Al-Mn 合金ブレージングシートフィンとをフラックスレスろう付け法で接合して作製されたコンデンサでは、Fig. 12 のように自然電極電位が貴なフィンとのガルバニック作用によりチューブは極めて短期のうちに腐食貫通した⁸⁾。ところが、炉中ろう付けされたコンデンサでは同様の材料で構成されていたにもかかわらず、チューブの孔食はほぼ完全に抑制されていた。炉中ろう付けされたコンデンサでは、フラックス中に含まれる塩化亜鉛

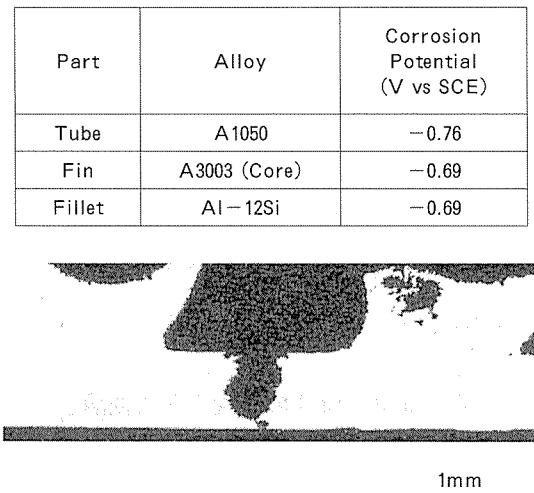


Fig. 12 Corrosion of the condenser⁸⁾ after 5 months monitor in Okinawa, Japan.

がろう付けの過程で分解し、生成した亜鉛がチューブに付着～拡散して表層に濃度分布を生じ、チューブ表面に卑な犠牲陽極層を形成したために耐食性が飛躍的に向上したことが判明した¹²⁾。

亜鉛拡散層の犠牲陽極作用によって耐食性を向上させる方策はそれまでにも研究されており、Fig. 13 のように、良好な耐食性を得るには表面亜鉛濃度が 1~2.5mass %で、拡散深さが 150μm 以上であることが好ましいことが見出されていた¹³⁾。炉中ろう付けで形成された亜鉛の濃度分布は、表面濃度が約 2~4mass%で拡散深さが約 150μm で、上記の条件によく合致した。このため、腐食性のフラックス残渣の洗浄処理が必要であるにもかかわらず、炉中ろう付け法は 1980 年代まで用いられた。

一方、少量の亜鉛を添加してフィンに犠牲陽極作用を付与し、同時に微量の銅やマンガンの添加により自然電極電位を貴にしたチューブと組み合わせて孔食を抑制することも検討された。Fig. 14 によれば、高濃度の塩分環境では、チューブの自然電極電位をフィンよりも約 20mV 程度貴にするだけで良好な陰極防食が達成されたと見込まれた⁸⁾。また同様に、サーベンタイン型エバポ

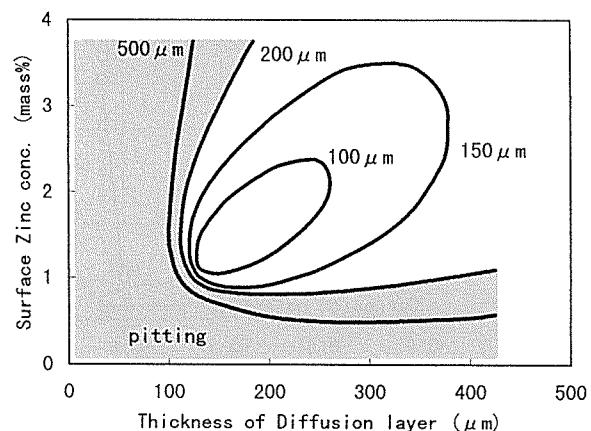


Fig. 13 Mapping of maximum corrosion depth after 4 months AIT (alternative immersion test) in terms of surface Zn concentration and the thickness of diffusion layer¹³⁾.
(Pitting was observed in hatched area. See Table 4 for the testing condition.)

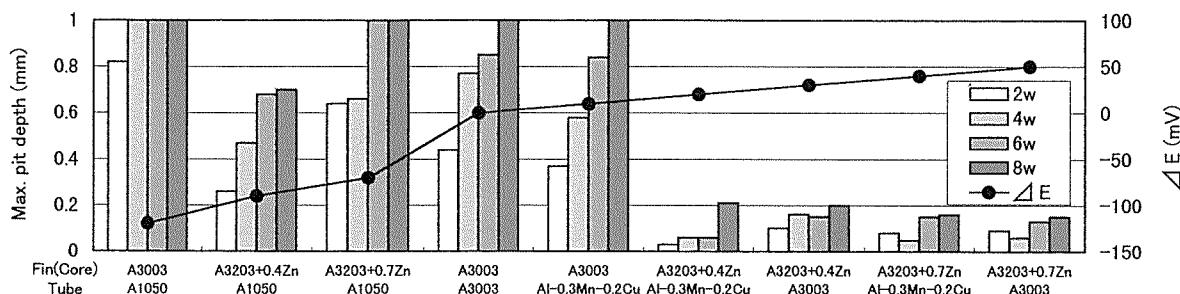


Fig. 14 Results of the AIT (alternative immersion test) for condenser sample brazed in VAW process⁸⁾.
(ΔE means the difference of corrosion potential between fin and tube surface. See Table 4 for the testing condition.)

レータを模してフィンとチューブをろう付け接合した試験片を用い、塩水噴霧試験や腐食性の泥を付着させて恒温恒湿環境に放置した試験によれば、陰極防食効果の発現には約20mV程度の電位差が必要で、チューブの孔食を浅く維持するには約60mVの電位差が必要であると示されている¹⁴⁾。犠牲陽極フィンと組み合わせたチューブの電位分布は、溶液の電気伝導度や液膜厚さ、フィンの電位及びチューブの電位やカソード分極抵抗値から、次式によって概算され、それに基づいて求めた防食範囲は電気伝導度が比較的高い溶液中の場合には腐食試験結果との相関も良好であることが見出されている¹⁵⁾。

$$E(z) = E_{tube} + (E_{fin} + E_{tube})f(z) \quad \dots\dots \quad 2)$$

$$f(z) = \cosh\{(\rho/tR)^{1/2}(L-z)\}/\cosh\{(\rho/tR)^{1/2}L\} \quad \dots\dots \quad 3)$$

ここで z : フィンからの距離(cm)

$E(z)$: 位置 z におけるチューブの電位(V)

E_{tube} : チューブの自然電極電位(V)

E_{fin} : フィンの自然電極電位(V)

ρ : 腐食溶液の比抵抗(Ωcm)

t : 腐食溶液の液膜厚さ(cm)

R : チューブのカソード分極抵抗値(Ωcm^2)

L : フィンから十分離れた代表位置(cm)

1980年代後半に開発されたノコロックろう付けでは、炉内を減圧しないので防食のために亜鉛を材料に添加することが可能となった。そこで、Al-Mn-Zn合金を芯材とする犠牲陽極ブレージングシートをフィンに用い、さらに押出直後の多穴チューブの表面に亜鉛を溶射処理する方式が考案された。この結果、炉中ろう付けの場合と同様にチューブ表面に亜鉛拡散層が形成され¹⁶⁾、その犠牲陽極作用により耐食性は安定的に向上した。ただし、チューブ、ろう付けフィレット及びフィンの間の電位関係が不適切な場合にはフィンの剥落が生じることが経験されている¹⁷⁾。

5. エバポレータの腐食とその防食

エバポレータは内部の冷媒液を蒸発気化させる熱交換器で、コンデンサと同様に内部はフロロ炭化水素冷媒であるので腐食環境ではないが、冷媒の蒸発による潜熱で冷却されるので運転時には常時凝縮水で濡れるため表面には水和酸化皮膜が生じ、停止の間に乾燥し薄片状に剥落して運転室内に飛散したり、また運転室内中の塵埃などを吸着して臭気を発生することもある。このような問題の対策や熱交換性能の向上のために、近年では一般にクロメートなどの化成皮膜下地処理と親水性塗装処理が施されている。フラックスを使用するろう付けでは付着したフラックス残渣がこのような表面処理の密着性を阻害するのでフラックス塗布量の低減が必要であり、他の熱交換器とは異なり真空ろう付け法が多用されている^{20), 31)}。

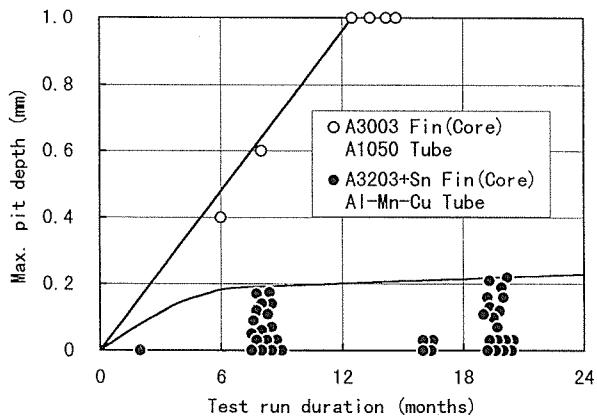


Fig. 15 Maximum corrosion depth of the serpentine type evaporator after field test in Okinawa, Japan¹⁸⁾.

1970年代末頃、真空ろう付けされたサーペンタイントypeエバポレータが低緯度の海浜地域でしばしば腐食事故を生じた。腐食部から塩素が検出されたため凝縮水に混入した海塩物質の影響とみなされた。真空ろう付けのため亜鉛は活用できず、替わりに微量のスズを添加した犠牲陽極ブレージングシートフィンと少量の銅を添加した多穴押出チューブを組み合わせ、両者間に50mV以上の電位差を確保することでFig. 15のように耐食性が改善された¹⁸⁾。

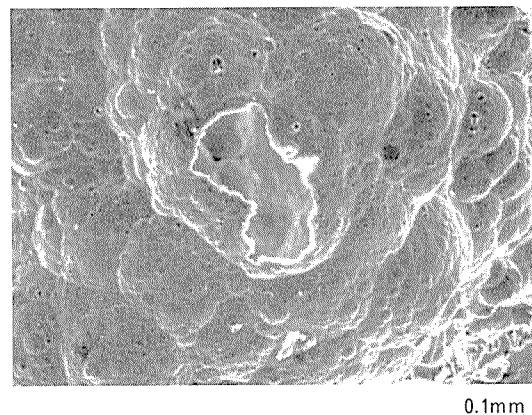
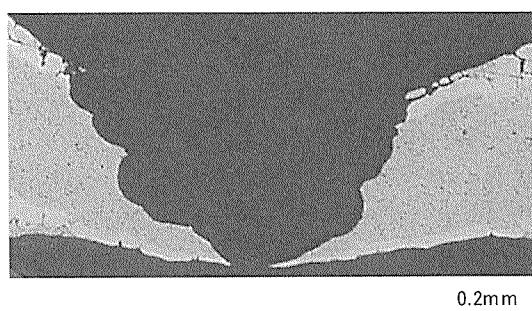


Fig. 16 Corrosion of drawn cup type evaporator sampled from Bangkok, Thailand.
A4045/A3003/A4045 brazing sheet tube
Upper : Cross section of pit
Lower : SEM image of pit inside

1980年代以降、小型・高性能化を目指して、エバボレータはドロンカップ型が主流になっている。この型式ではプレス成形した両面プレーティングシートを真空ろう付けによって接合してチューブを構成している。その腐食例をFig. 16に示す。腐食部は表面が滑らかで球状のディンプルピットの集合体で、底部には四角い方位ピットが散在していた。なお、コンデンサの孔食の内部は全面に方位ピットが分布しているのが一般的である。ディンプルピットは、酸またはアルカリ中など不働態皮膜が不安定な環境下で、孔食電位よりも卑な腐食電位で腐食溶解した際によく生じるものである。一方、方位ピットは孔食電位よりも貴な腐食電位で腐食した際に生じる形態である。

自動車に搭載されたドロンカップエバボレータから採取した凝縮水の成分は、Table 3のように微量の塩素イオンと、それより多量の硫酸イオンを含み、硝酸イオンもしばしば検出された¹⁹⁾。また腐食部の元素分布分析によれば、腐食生成物中にはSの混入が認められ、Clは腐食孔の底部に多く分布していた。ところで、アルミニウムの孔食電位は、溶液中の塩素イオン濃度の増大とともに卑に移行することが知られているが²⁰⁾、Fig. 17のように、塩素イオン濃度が低い場合には硫酸イオン濃度が高いほど貴に移行する傾向も確認されている。以上のことからエバボレータの腐食機構は次のように考察される。腐食及び併発する反応の概略を以下に示した。

溶液中における反応

塩の解離



M^+ : カチオン (たとえば Na^+ , K^+ , Ca^{2+} など)

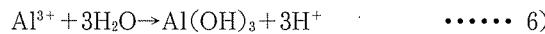
X^- : アニオン (たとえば Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- など)

孔食部における反応

アルミニウムの溶解



アルミニウムイオンの水和

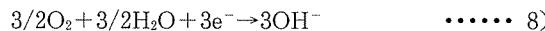


イオン電荷の相殺 (アニオンの泳動)



孔食の周囲における反応

溶存酸素の還元



イオン電荷の相殺 (カチオンの泳動)



表面の酸化皮膜の欠陥などを起点とする腐食部では5)式のようにアルミニウムの溶解を生じ、生成したアルミニウムイオンは中性環境下では不安定で、6)式のようにただちに水和し、より安定な水和物 (=腐食生成物) を形成する。このため孔食内部は外界から遮断され、同時に水素イオンが生成するため孔食の内部は酸性に保持される。ディンプルピットはこのようにして形成されたと考えられる。このように孔食内部において水素イオ

Table 3 Result of chemical analysis for drain water sampled from the evaporator used in various areas¹⁹⁾.

Location	pH	EC ($\mu S/m$)	Concentration(ppm)		
			Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
Nagoya (Japan)	4.2	7.0	0.6	19	1.8
Florida (USA)	6.6	—	1.0	4.8	—
Bangkok (Thailand)	6.7	14.2	0.9	0.9	4.1
Muscat (Oman)	6.7	—	2.8	3.5	—

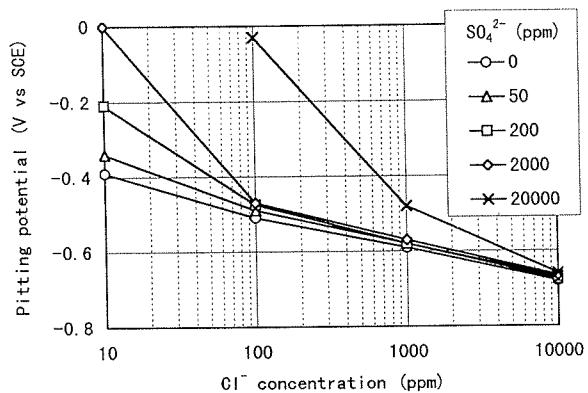


Fig. 17 Influence of Cl^- and SO_4^{2-} on the pitting potential of A3003 alloy.

ン濃度が増加するが、イオン電荷は相殺される必要があり、7)式の外界からの硫酸イオン、硝酸イオンや塩素イオンなどの泳動蓄積がこの役を担う。腐食部からそれらアニオンが検出されることはこのような機構によるものであろう。これらアニオンのうち分子容の大きな硫酸イオンや硝酸イオンは泳動が困難なために腐食生成物中に多く混入しやすいと考えられる。一方、塩素イオンはそれらに比べて泳動しやすいので腐食孔底部に到達して高濃度に蓄積し、それに接するアルミ材料の孔食電位は卑に移行する。腐食底部に散在した方位ピットはこのようにして形成されたと推定される。一方、孔食の周囲では、中性で腐食性の低い環境のために酸化皮膜は安定で、常時孔食部より貴に維持されカソード部となる。その部分では凝縮水中の溶存酸素の還元が主に生じる。生成した水酸イオンの濃縮によるイオン電荷の偏りは硫酸塩、硝酸塩及び塩化物から解離したカチオンの泳動によって相殺される。以上は中性淡水中でのアルミニウムにおける孔食の発生機構として一般的なものである。

希薄溶液中における分極挙動はFig. 18のように模式される。外面に付着する凝縮水は電気伝導率が低く液膜も薄いために陰極防食の有効範囲はいちじるしく限定される。Fig. 17に示すように、アルミ合金の孔食電位は

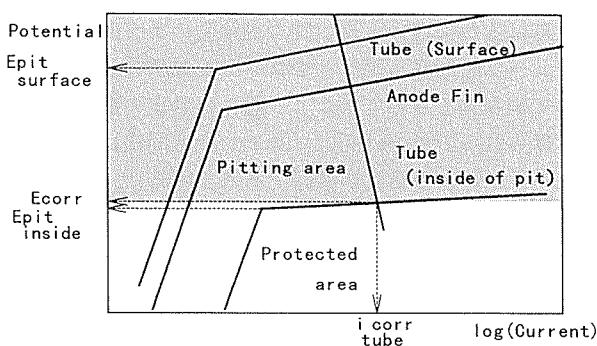


Fig. 18 Schematic diagram of the polarization curves for the surface and the inside of the pit of aluminium in drain water.

溶液中の塩素イオン濃度の増加に伴って卑に移行するため、チューブ表面の孔食電位はFig. 18中の $E_{pit\ surface}$ であっても孔食内部では $E_{pit\ inside}$ まで低下してしまう。したがって、外界の凝縮水環境に位置するフィンの犠牲陽極による防食には限界があり、チューブ材自身の耐食性を向上する必要があった。また、ドロンカップ型ではチューブ

に両面ブレージングシートが使用され、外面全体がろうに覆われるので、ろうとのガルバニック作用で耐食性が損なわれることもあった。

したがって、ブレージングシートチューブ材のAl-Mn系合金芯材の鉄、ケイ素などの不純物を低減させ、微量の銅やチタンを添加するなどの方策が採られた^{21), 22)}。ブレージングシート芯材の鉄、ケイ素の低減及び、微量の銅添加による耐食性の変化をFig. 19及びFig. 20に示した。前者は金属間化合物の析出を低減させてカソード反応の増大を抑制することを、後者はろう付け過程における芯からろうへの銅の拡散によって表層に銅の濃度勾配を形成させて芯材のろう直下部分の自然電極電位を卑にするとともに芯材中央部を貴にしてろうとのガルバニック作用を緩和する意図によるものである。また、芯材に微量のチタンを添加すると、包晶反応によって凝固時にチタンの濃度分布が形成され、圧延加工後にはFig. 21のように板厚方向に層状の分布となる。拡散係数が小さいために、ろう付け加熱を経ても加熱前のチタンの濃度分布が維持される。ところで、自然電極電位はFig. 22のようにチタンの固溶濃度が高いほどわずかな

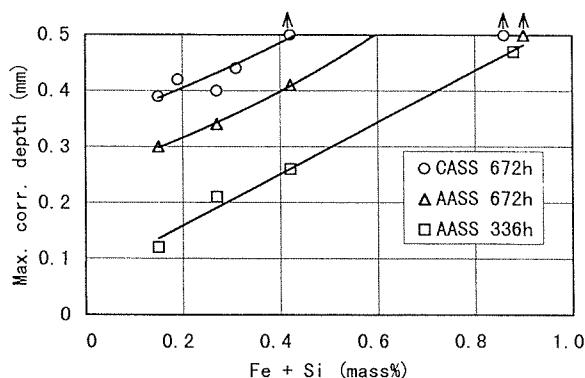


Fig. 19 Influence of Fe+Si in Al-Mn core alloy on the corrosion resistance of brazing sheet²²⁾.
(See Table 4 for the testing condition.)

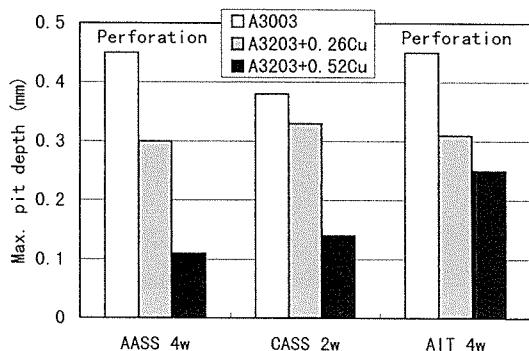


Fig. 20 Maximum corrosion depth of vacuum heated brazing sheets after corrosion tests²¹⁾.
(See Table 4 for the testing condition.)

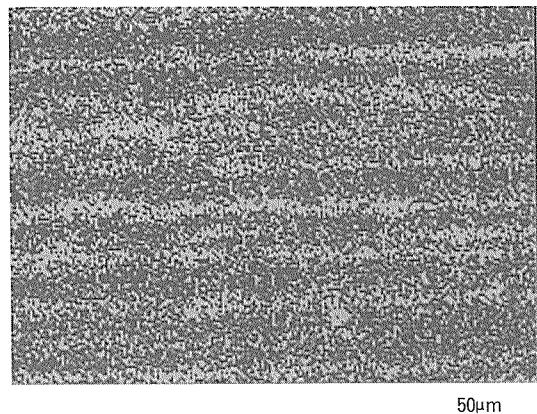


Fig. 21 Result of EPMA mapping analysis for Ti K α signal on the cross section of Al-1.2Mn-0.2Ti core alloy of brazing sheet.

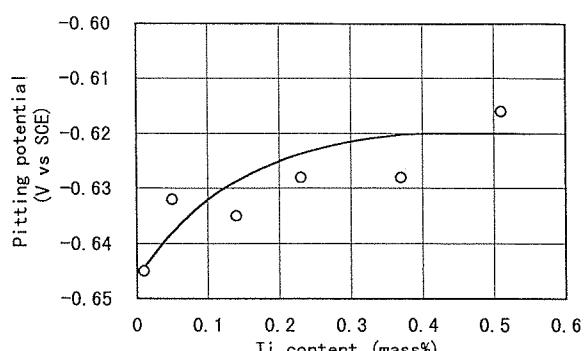


Fig. 22 Relation between the pitting potential and Ti content on rapid solidified Al-1.1Mn-0.6Si-0.3Cu alloy in 3mass% NaCl aqueous solution (deaerated, pH3)²²⁾.

がら貴になる傾向がある。したがって、腐食はチタン濃度の低い部分で優先的に進行し、腐食形態は通常の孔食から層状に変化するため、貫通寿命は Fig. 23 のように延長できた¹⁹⁾。また、製造条件を調整して芯材中のマンガンの固溶濃度を高く維持し、ろう付け加熱においてろうから拡散したケイ素と芯材中の固溶マンガンとが反応して Al-Mn-Si 系の析出物を形成することを利用して、ろう直下の芯材のマンガン固溶濃度を低減させて自然電極電位を卑にして耐食性を改善する報告もある²³⁾。以上のような耐食性向上策では必ずしも十分な耐食性が確保できにくいため、ドロンカップ型エバボレータのチューブ肉厚はコンデンサやラジエータほど薄肉化できていないのが実状であった。そこで、外面ろうと芯材との間に犠牲陽極層を組み込んだ4層ブレージングシートが開発され、チューブの肉厚は 30%程度薄肉化された²⁴⁾。Fig. 24 にその腐食試験後の断面を示す。腐食は犠牲陽極層に達した後、横方向に進展し芯材は良好に防食されている。このほかに、ノコロックろう付け法を前提として、外面側のろう材に亜鉛を添加して表層を卑にする研究も報じられている²⁵⁾。

6. ラジエータの腐食とその防食

ラジエーターはエンジンで発生した燃焼熱を外気に放熱しエンジンを冷却するためのもので、高出力の水冷式エ

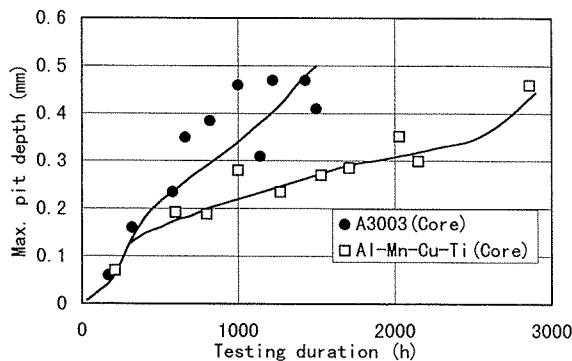


Fig. 23 Maximum pit depth on evaporators in the CCT(cyclic corrosion test) using modified drain solution¹⁹⁾.

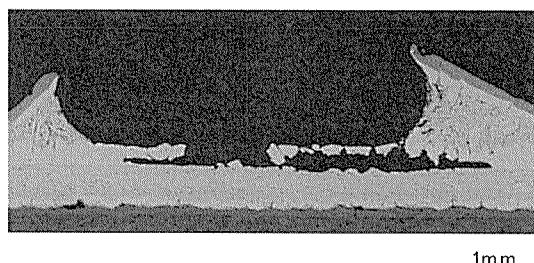


Fig. 24 Cross section of the quad-layer brazing sheet having anode layer between outer solder and core after the CCT (cyclic corrosion test).

ンジンの出現とともに用いられたのでその誕生はエアコンよりはるかに古い。長い間、真鍮製の条を曲げ加工してチューブを形成しタンクやフィンを鉛系のはんだで接合して組み立てられてきた。一般に自動車の最前部に取り付けられるので、外面はコンデンサと同様にロードスプラッシュによる腐食が問題である。同時に、冷却液には通常エチレングリコール水溶液に防錆剤が添加された LLC (不凍防錆液) が用いられるが、低緯度地域では市水や井戸水が使用される場合があるので、高温の冷却水によるチューブ内面の腐食もまた問題となる。

ラジエータのアルミ化は 1950 年代から欧米で検討されてきたが、それら高緯度地域では不凍冷却液の使用が不可欠であり、チューブ内面の腐食はもっぱら不凍液の防錆性に依存していたと推察される。東南アジアなど不凍液を使用しない地域における腐食の懸念もあって、日本におけるアルミ化は停滞していたが、1980 年代後半に実用化された²⁶⁾。以来、ラジエータチューブでは、Fig. 25 に示すように、芯材に Al-Mn 系合金を用い内面に Al-Zn 系犠牲陽極層と外面に Al-Si 系合金ろう材をそれぞれクラッドした片側ろう材 3 層ブレージングシートが使用され、その条を高周波溶接してチューブを形成し、接合には主にノコロックろう付けが主に使用されている。1990 年代に入り、鉛に対する環境規制などを背景としてアルミ化が急進した。近年、薄肉化によって高周波溶接と耐圧の確保が困難になり、チューブの中央に支柱を形成するように条を成形し、その部分の外面のろうによってチューブを構成する方式も考案された。

ラジエータの外面の防食には、コンデンサと同様の、犠牲陽極性を有するフィンによる陰極防食が用いられている。室温から約 400K まで温度が変化する LLC が添加されない冷却水環境中でチューブの内面を防食するには、Fig. 26 に示すように、内面クラッド層に十分な厚さと亜鉛量が必要で、内面と芯中央部との電位差を約

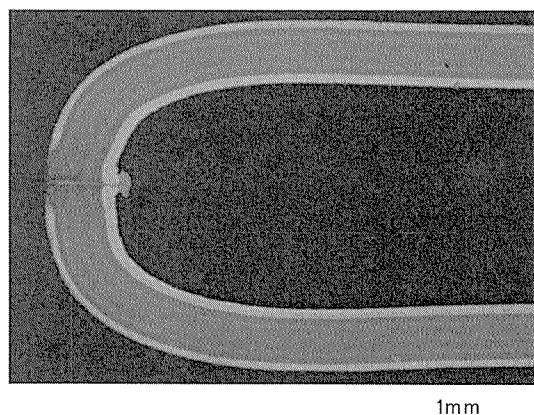


Fig. 25 Cross section of current radiator tube joined by high frequency induction welding.

Outer layer : A4045 solder
Middle layer : Al-Mn-Cu core
Inner layer : Al-Zn anode

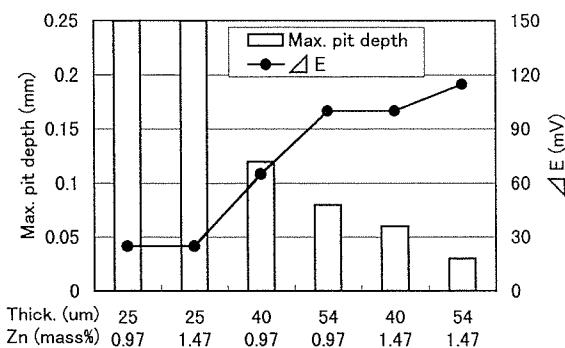


Fig. 26 Results of 2980hrs ASTMD 1384 glassware corrosion test using OY solution for the inside of radiator tube stocks²⁷⁾.

(ΔE means corrosion potential difference between inner surface and the center of core. See Table 5 for the testing solution.)

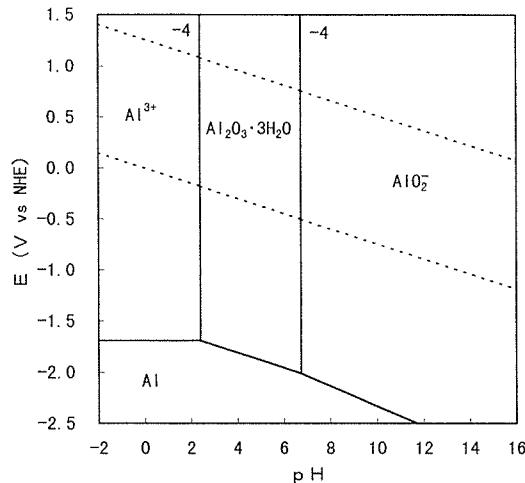


Fig. 27 Potential-pH diagram for Al-H₂O system at 373K. Calculated with ref 28).

100mV以上確保するべきであることが示唆されている²⁷⁾。基本的にアルミ材料の耐食性は表面に形成される酸化皮膜の安定性に依存しているが、高温水中では電位-pH図はFig. 27のように変化し表面皮膜が可溶化することが示唆されている²⁸⁾。すなわち、中性の水溶液中であっても高温環境下ではアルカリ溶液中に類似する腐食挙動となることが予想される。このような環境下では、アルミニウムの分極挙動はFig. 28に示すように激変し、腐食電位を孔食電位以下に規制してもチューブの腐食電流密度はほとんど低減されなくなる²⁹⁾。したがって、チューブ内面に付与した犠牲陽極層の役割はもっぱらエンジンが停止している室温環境中の防食機能と解釈されるべきであろう。

高温水環境下での耐食性は冷却水の良否に大きく左右されると考えられる。高温水中では表面に擬ペーマイトと俗称されている粗で厚い水和酸化皮膜を形成するので、冷却水が良好な場合にはこの水和酸化皮膜の形成によっ

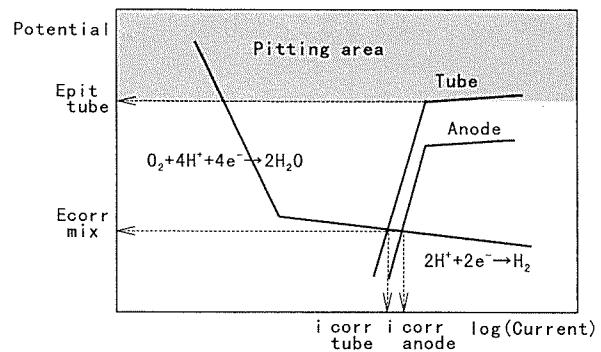


Fig. 28 Schematic diagram of the polarization curve for aluminium in hot water.

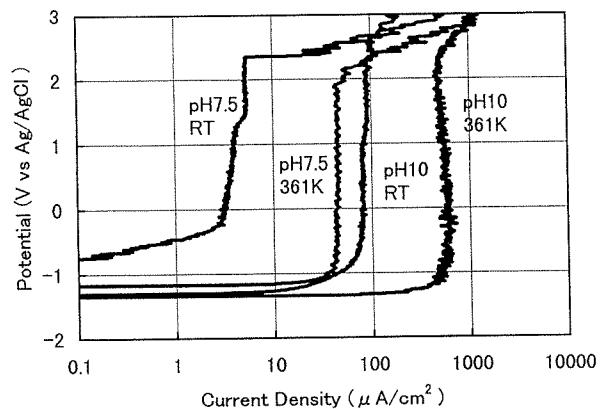


Fig. 29 Influence of pH and temperature on the anodic polarization for A7072 alloy in the commercial LLC²⁹⁾.

て防食が果たされる。ところが、鉄や真鍮製部品の防食のために、海外で一般に使用されているLLCはアルカリ性である。Fig. 29に示すようにアルカリ性で高温のLLC中における不働態保持電流は室温の中性の水に対しておよそ100倍も上昇する実験結果が得られている²⁸⁾。したがって、LLCに添加されている防錆剤の作用が不十分な場合には、生成された水和酸化皮膜の欠陥部分が局部的なアノードを形成し、そこに極めて大きな腐食電流が集中することになる。このように、塩化物を含有する室温環境とは異なるメカニズムで孔食を生じることがある。このような事例をFig. 30に示す。この事例では内面に黒色の厚い水和酸化皮膜が生成し、その部分に孔食が点在していた。一方、光沢のある部分には深い孔食は認められなかった。貫通孔食部は犠牲陽極による防食作用が不完全な形態となっていた。海外ではラジエータやヒーターチューブの内面に犠牲陽極層を付与することを疑問視している報告³⁰⁾もあるが、その背景として、それら地域で用いられているLLCのpH特性との関係で犠牲陽極による防食作用には以上の限界が生じたことが推察された。また、ヒーターではチューブ本数が少ないためにラジエータよりも流速が速くなり³¹⁾、以上

に示したような不適当な環境下では局部的なエロージョン・コロージョンを生じることもある。

7. 腐食評価試験方法について

自動車熱交換器は世界中の多様な環境でも十分な耐食寿命が必要であり、各種の促進腐食試験で材料選定し、

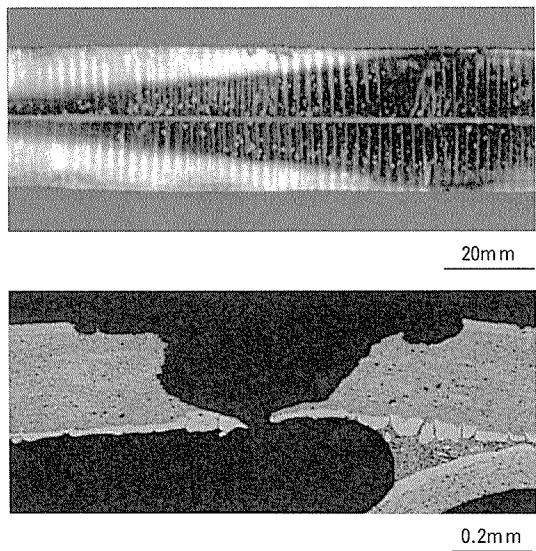


Fig. 30 Corrosion of the radiator tube used with unfavorable LLC.
Upper : Inside of tube
Lower : Cross section of pit

特定のテストコースでの実車試験や苛酷な環境の地域における実車モニターを行って適性を確認する方法が採られている。材料の選定はそのような試験に基づいて行われるため、試験方法が妥当でなければ市場に対応できなかつたり高価で過剰の防食処理が施されることになる。外面腐食に関する主な促進腐食試験をTable 4に示す。評価の迅速化の必要から苛酷な方法が選定される場合が多く、旧来のCASS、塩水噴霧試験に加え、近年ではSWAATなどのサイクル試験が多用されつつある。一般に試験の促進性を増加させるには腐食液の塩素イオン濃度を増加させたりCASS試験のように銅化合物を添加したりSWAAT試験のようにpHを低減させる方法が採られる。ところが、塩水噴霧試験では孔食が生じ難く、CASS試験では溶液から析出した銅の作用によって材料に添加された銅の弊害が隠蔽されたり特異な腐食形態を示すことがある。またSWAATなど酸性の溶液を用いた試験では犠牲陽極フィンの消耗が異常に速くなつて市場での腐食挙動との乖離が増大しやすくなる。そのため、市場での腐食挙動の研究や^{32), 33)}、市場での腐食の解析に基づいた試験法^{14), 34)}やエバポレータの希薄な凝縮水環境下で腐食を模した試験法¹⁹⁾の開発が試みられている。しかし、より市場の腐食に近付けるために比較的腐食性の低い試験法を用いると、試験が長期を要したり試験のばらつきが増大するなどの弊害を生じやすくなる。また、ユーザー毎に試験方法が異なると多種の試験が必要となつて開発期間が延長するという弊害がもたらされる。

ラジエータなどの内面の腐食に関する主な促進腐食試

Table 4 Typical testing for outside corrosion evaluation.

Name	Condition	Solution
SST (JIS Z 2371)	308K, Spray	5mass%NaCl
AASS (JIS H 8502)	308K, Spray	5mass%NaCl, pH3
CASS (JIS H 8681)	323K, Spray	5mass%NaCl + 100ppmCu ²⁺ , pH3
SWAAT (ASTM G 85)	322K, Spray : 30min 322K, Humid : 90min	Artificial Sea Water
Alternative Immersion ^{8), 13)}	313K, Immersion : 30min 323K, Dry : 30min	3mass%NaCl, pH3
Corrode Coat for Condenser ¹⁴⁾	328K, Humid	Artificial Salty Mud
Cyclic Corrosion Test for Condenser ³³⁾	323K, Spray : 1hr 333K, Dry : 2hr 323K, Humid : 3hr (1st) 21hr (2nd)	5mass%NaCl
Cyclic Corrosion Test for Evaporator ¹⁹⁾	313K, Spray : 1hr 323K, Humid : 2hr 313K, Dry : 3hr	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ etc EC appox. 10μS/m

Table 5 Typical testing for inside corrosion evaluation.

Name	Concentration (ppm)					pH measd.
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cu ²⁺	Fe ²⁺	
ASTM ³⁴⁾	100	100	100	—	—	9.0
GM ²⁶⁾	100	300	200	1	—	9.5
OY ²⁶⁾	100	60	—	1	30	3.0
ND ³⁶⁾	100	100	—	10	—	5.5

験を Table 5 に示す。旧来多用されていた ASTM で提示されていた溶液³⁵⁾やそれに類似した溶液は元来 LLC の評価を目的とするもので、弱アルカリ性のためアルミ材料の腐食評価には不適当であった^{13), 30)}。そのため近年では市場における冷却水の分析結果に基づき、各種の重金属イオンを微量添加した中性または弱酸性の溶液が多用されている^{26), 36)}。希薄な冷却水環境中のアルミ合金の腐食挙動³⁷⁾、アルミ合金製ラジエータの腐食に及ぼす LLC の影響³⁸⁾、不適切な LLC によるラジエータやヒータチューブのアルカリ腐食³⁹⁾やエロージョン・コロージョン^{39), 40)}などについてはようやく基礎的な研究がなされつつあるが、それに対する評価方法は未だ十分とは言い難いであろう。

8. 今後の課題

より安価で軽量小型化を目指すことは自動車用熱交換器に課せられた永遠の命題である。材料の薄肉化には高強度材の適用が不可欠で、そのためにしばしばマグネシウム、銅やケイ素などの添加が行われるが^{36), 41)}、それによって粒界腐食が新たな問題となることがある。また熱交換器を形造るには接合が不可欠で、Al-Si 合金によるろう付け接合が用いられているが、ろうの成分やろう付け加熱の課程で生じる添加成分の拡散や析出挙動が材料の耐食性を大きく変化させることもよく知られている。このような背景から、粒界腐食機構やろうの微視的な金属組織に着眼した研究^{36), 42), 43)}もなされている。もはや限界に到達しつつある薄肉化や構造の複雑化を今後さらに追求するためには、前記の市場環境を反映した促進腐食試験法の確立とあわせて、微視的な金属組織に着眼した材料開発やこれまでの陰極防食に限定されない防食方法の研究開発が今後不可欠であろう。また現在、環境規制の観点から CO₂冷媒が試みられ⁴⁴⁾、Si 粉末を用いたろう付け法⁴⁵⁾が考案されている。このような技術革新に対応した防食技術研究も今後の課題であろう。

9. おわりに

アルミ材料はその実用化に際して防食技術が常に課題

であった。本報ではこれまでの自動車用熱交換器の防食技術についてまとめた。ろう付け接合技術とともに犠牲陽極による陰極防食技術を基盤として、自動車用熱交換器は今日までにそのほとんどがアルミ化され、約 20 年の間にチューブの厚さは半分以下に低減されてもや極限に到達しつつある。しかし、たとえば LLC や流速の影響など、使用される多様な環境下におけるアルミ材料の腐食挙動には未だ不明確な部分が多く残されている。宿命的課題である軽量・小型化を今後とも進展させるには、未だ不十分な腐食挙動の解明や正確な腐食寿命の予測技術の確立などこれまで以上のブレークスルーが必要となろう。

参考文献

- 1) 大原敏夫, 山本道泰, 神谷定行 : デンソーテクニカルレビュー, 4-2 (1999), 22.
- 2) 藤吉達也 : 軽金属溶接, 38 (2000), 181.
- 3) 竹内桂三, 磯部保明, 外山猛敏 : 軽金属, 48 (1998), 446.
- 4) 池田 洋, 正路美房 : 本誌, 35 (1994), 43.
- 5) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966), 168.
- 6) J. T. Reding, J. J. Newport : Mat. Prot., 5 (1966), 15.
- 7) ASM International : *Metals Handbook Ninth Edition*, Vol. 13, (1987), 584.
- 8) 池田 洋, 田部善一 : 本誌, 23 (1982), 142.
- 9) M. Hagiwara, Y. Baba, Z. Tanabe, T. Miura, Y. Hasegawa, K. Iijima : SAE Technical Paper, 860080, (1986).
- 10) 田部善一, 萩原理樹, 重永光治 : 防食技術, 23 (1974), 485.
- 11) 重永光治, 田部善一 : 本誌, 17 (1976), 109.
- 12) 石丸典生, 三浦達夫 : 軽金属, 33 (1983), 157.
- 13) H. Ikeda : Aluminium, 58 (1982), 467.
- 14) 服部 武, 酒井茂男, 阪口幸治 : 軽金属学会第 37 回シンポジウムテキスト, (1980), 48.
- 15) 加藤健志, 山内重徳 : 本誌, 35 (1994), 65.
- 16) K. Ishikawa, H. Kawase, H. Koyama, K. Negura, M. Nonogaki : SAE Technical Paper, 910592, (1990).
- 17) 福田敏彦, 高橋辰巳, 池田 洋 : 軽金属学会第 93 回秋期大会講演概要, (1997), 283.
- 18) K. Iijima, T. Miura, Y. Hasegawa, Y. Baba, Z. Tanabe, M. Hagiwara : SAE Technical Paper, 860081, (1986).
- 19) Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, M. Mori, S. Yamauchi, K. Namba : SAE Technical Paper, 930149, (1993).
- 20) 軽金属学会研究委員会 : 研究部会報告書, No.15, (1985).

- 21) 正路美房, 田部善一 : 本誌, 30 (1989), 8.
- 22) S. Yamauchi, Y. Shoji, K. Kato, Y. Suzuki, K. Takeuchi, Y. Isobe, : SAE Technical Paper, 930148, (1993).
- 23) G. J. Marshall, A. J. E. Flemming, A. Gray, R. Lieweiyin : SAE Technical Paper, 940505, (1994).
- 24) T. Fukuda, H. Ikeda, T. Hasegawa, T. Nagasawa : SAE Technical Paper, to be published.
- 25) 黒田 周, 当摩 建 : 軽金属, 48 (1998), 2.
- 26) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai, T. Fujiyoshi : SAE Technical Paper, 870180, (1987).
- 27) 加藤健志, 池田 洋 : 本誌, 37 (1996), 112.
- 28) D. D. MacDonald, P. Butler : Corrosion Science, 13 (1973), 259.
- 29) H. Tanaka, K. Katoh, H. Ikeda : Proc. ICAA-6, Vol. 3, (1998), 1603.
- 30) A. Gray, A. Howell : SAE Technical Paper, 940499, (1994).
- 31) 防錆・防食技術総覧編集委員会 : 防錆・防食技術総覧, 産業技術サービスセンター, (2000), 787.
- 32) 黒田 周, 当摩 建 : 軽金属, 48 (1998), 282.
- 33) 黒田 周, 当摩 建 : 同上, 48 (1998), 288.
- 34) 植木光彦, 熊田正隆 : HONDA R&D Technical Review, 11 (1999), 159.
- 35) ASTM D 1384 (1987).
- 36) 伊東章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 潤川 淳 : 軽金属, 44 (1994), 246.
- 37) 板垣武志, 当摩 建 : 同上, 46 (1996), 83.
- 38) 上村富士雄, 秋葉 繁 : カルソニックワールド, 4 (1997), 80.
- 39) 吉富雄二, 山本敏昭, 小島一浩 : 同上, 6 (1999), 52.
- 40) J. J. Garcia, D. J. Twichell : SAE Technical Paper, 954033, (1995).
- 41) 浦本松信, 清田純一, 鈴木祐行, 若狭洋一 : カルソニックワールド, 1 (1994), 22.
- 42) 黒田 周, 板垣武志, 当摩 建 : 軽金属, 46 (1996), 133.
- 43) 黒田 周, 板垣武志, 当摩 建 : 同上, 46 (1996), 286.
- 44) 吉岡明紀, 三浦茂樹, 水上春信, 谷口雅巳, 竹内真実 : 三菱重工技報, 37-2 (2000), 74.
- 45) 沖 義人, 小笠原明徳 : 軽金属, 48 (1998), 432.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-478)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 147-174

TECHNICAL PAPER

Development of Nickel-Phosphorus Plated Aluminium Substrates for High Density Hard Disks

Yasuhiro Hosomi Nobuyuki Muto Junichi Ito
Koichiro Takiguchi and Katsuhide Kuroki

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Development of Nickel-Phosphorus Plated Aluminium Substrates for High Density Hard Disks

Yasuhiro Hosomi*, Nobuyuki Muto*, Junichi Ito**,
Koichiro Takiguchi*** and Katsuhide Kuroki****

The areal recording density of a hard disk drive (HDD) has been increasing year by year, and currently, the annual compound growth rate (ACGR) is more than 100%. Therefore the data storage industry is characterized by fierce competition and rapid change. In this never-ending revolution, HDD remarkably demand the higher quality with less expensive substrates. Regarding quality, not only defect-free but also superior surface characteristics, those are roughness and waviness, are indispensable. In case of using nickel-phosphorus (Ni-P) plated aluminium for disk substrates, higher non-magnetic stability is strongly requested.

From those points of view, we have pursued the basic researches and developed the manufacturing process with high productivity of high quality Ni-P aluminium disk substrate. By applying these technologies, the ultra-super polished (USP) substrate can be produced economically.

1. Introduction

In computer system development, magnetic data storage, beginning with Poulsen's experiments, has been playing a key role. Storage technologies are classified into two classes : main memory which is relatively fast electronically accessed by semiconductors; and peripheral storage dominated by magnetic recording devices, where hard disk drive (HDD) according to excellent areal recording density with per-bit low cost is the leading part. Moreover in today's information society, higher transfer rate, higher recording density, higher access speed, a lower price and a higher reliability of HDD are strongly required. In the last two years from 1998, areal density of HDD has reached 10–15Gb/in² (three fold in two years) and the price has declined to 60%^{1)~5)}.

The rapid improvement of areal or recording density in a HDD has been achieved by coupling the adoption of giant magneto-resistive (GMR) head^{6),7)} and lowering the

magnetic spacing between the head and the media surface⁸⁾. These technologies require media and disk substrates with tight dimensional tolerance and minimal surface defect levels. Currently, the flying height that means the distance between the head and the disk surface has been decreasing and reached less than 20nm. Therefore, specifically, waviness (Wa), roughness (Ra), polish scratch (especially radial scratch) and other surface defects should be minimized. Moreover polish scratch are required to be free at the atomic force microscope (AFM) level⁹⁾. As the flying height decreases, the effect of disk topography on the flying characteristics of magnetic heads is more pronounced and critical. Due to these backgrounds, in the past several years, Ra and Wa have been achieved to several sub-nanometer order. Because waviness is thought to influence on the modulation characteristic¹⁰⁾ and the head take-off characteristic¹¹⁾, reduction of waviness is the key issue to realize higher areal density with good signal to noise ratio (SNR). Moreover, as head size is smaller, waviness at higher frequency becomes more and more important.

To meet such requirements of age, basic researches on the alloy design of the material,

* No.3 Department, Research & Development Center

** Sheet & Plate Rolling Department,
Sheet & Plate Division

*** No.4 Department, Research & Development Center
**** No.1 Department, Research & Development Center

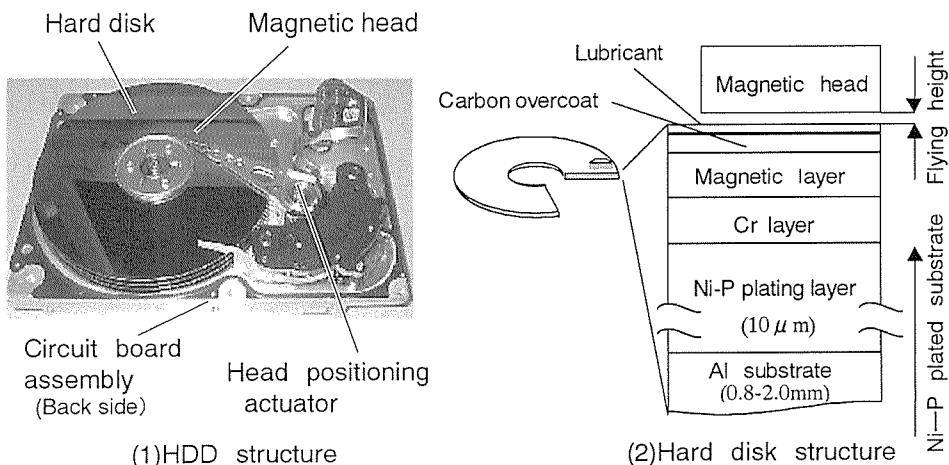


Fig. 1 Structure of hard disk drive.

the blanking, the grinding, the nickel-phosphorus (Ni-P) electroless plating and the polishing technology have been advanced in our Research and Development Center. In addition, from a practical point of view, the productivity and the production cost have been also taken into account.

This article introduces various results of our researches and the characteristics of the substrates obtained by our newly developed technologies.

2. Quality requirements of substrate

HDD is composed of some hard disks as magnetic recording media, some magnetic heads, a head positioning actuator and a print circuit board assembly as shown in Fig. 1. All commercially available hard disks incorporate at least four layers, those are a

lubricant layer, an overcoat, a magnetic layer and an undercoat on the Ni-P plated substrate. For most desktop and server applications, the substrate is made of an aluminium alloy plated with Ni-P to increase surface hardness for fine polishing. Alternatives such as glass or glass-ceramics are used for portable applications. The magnetic head is flying over in close proximity to the hard disk surface during read/write action.

The storage capacity is still increasing and the selling price is going down remarkably. Fig. 2 shows the trend of the HDD market in the last decade. The storage capacity per HDD and the shipment has increased to about 50 times and to about 6 times respectively^{12), 13)}. On the other hand, the increase of the sales volume is only 16% because the average price has dropped drastically to about one-fifth. It

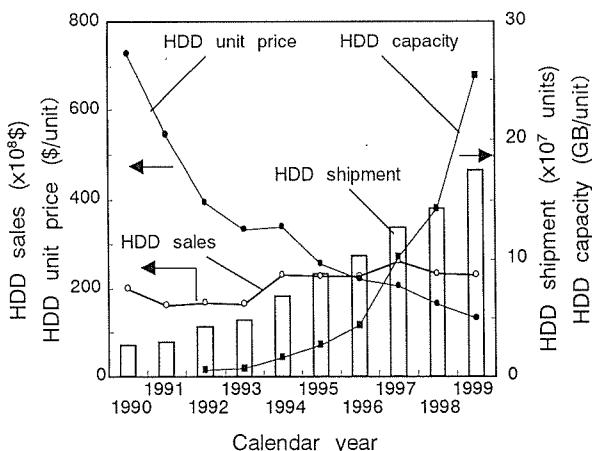


Fig. 2 Trend of HDD sales, shipment, unit price and capacity.

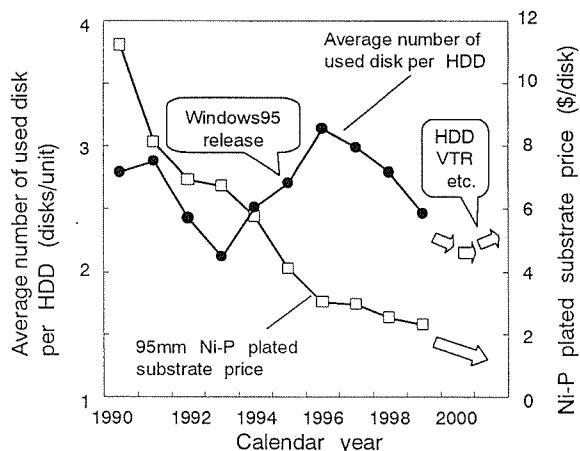


Fig. 3 Trend of average number of used disks per HDD and substrate price.

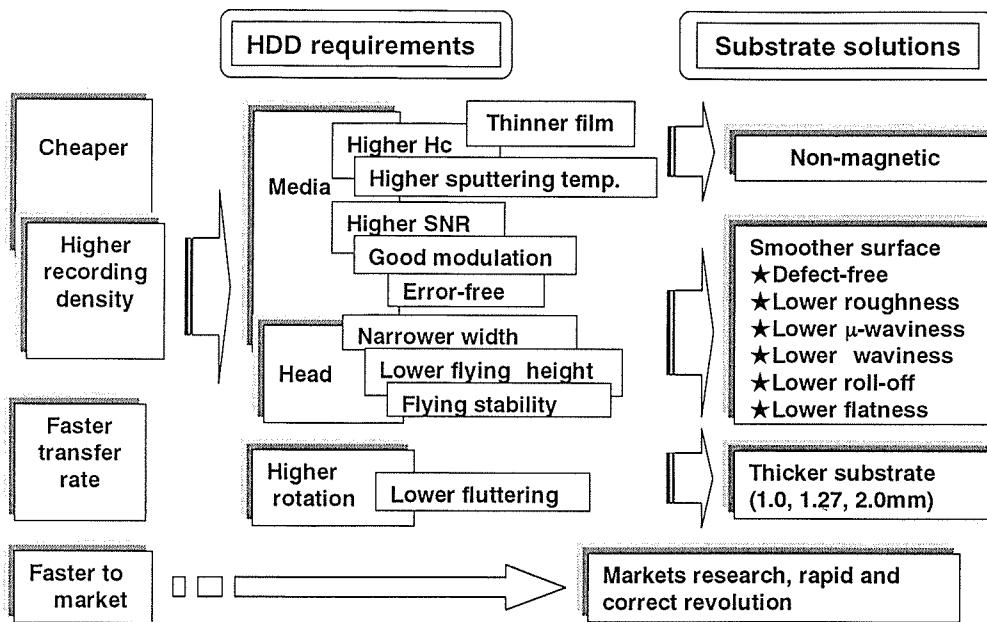


Fig. 4 Development concept of Ni-P plated substrate for HDD.

is predicted that this tendency will not change from now on. As shown in Fig. 3, the number of used disks per HDD (the spindle ratio) has been falling since 1996 owing to the demand decrease caused by the amazing progress in the storage capacity per disk^{12),14)}. Moreover, the substrate price that is interlocked with HDD price has fallen remarkably.

Considering this tough market requiring both high quality with rapid change and low price, we have mapped on our course of development as is described below.

The basic requirements of HDD are shown in Fig. 4. They are higher recording density, lower price, faster transfer rate and shorter time to market.

The areal density (the product of linear density by track density) has increased steeply year by year, and inevitably flying height of the magnetic head has decreased to 14nm in 15Gb/in² level as shown in Fig. 5^{15),16)}. The trend of the bit cell shrinkage⁴⁾ is shown in Fig. 6. In the present areal density level of 15Gb/in², the bit length is 0.1μm and the track width is 0.8μm. Because of those shrinking bit cell, critical size of the surface defect becomes to smaller. In order to achieve higher recording density, as hard disk medium, thinner thickness and higher coercivity of the magnetic layer are also required. And

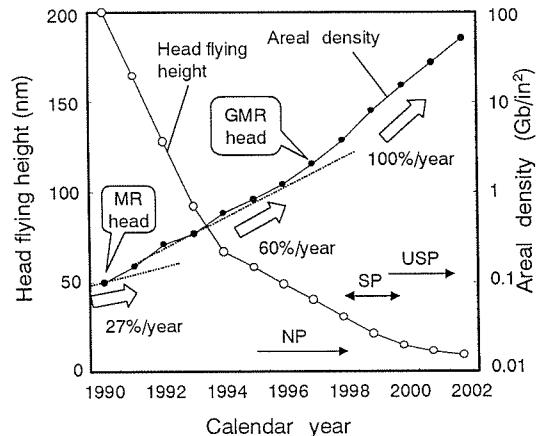


Fig. 5 Trend of head flying height and areal density.

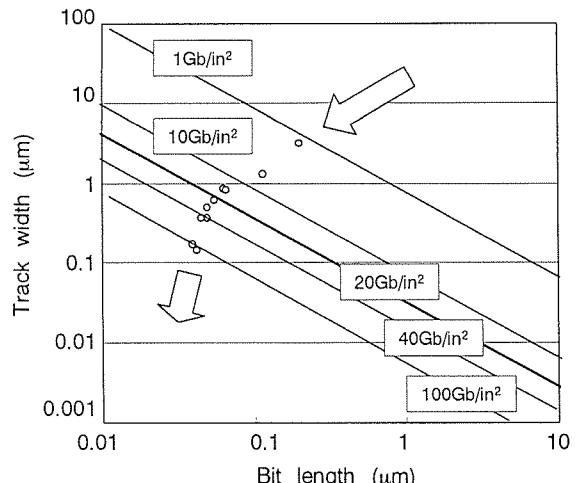


Fig. 6 Trend of recording bit cell size.

Table 1 Trend and target of aluminium substrates.

		1998				1999				2000				2001	
		CQ1	CQ2	CQ3	CQ4	CQ1	CQ2	CQ3	CQ4	CQ1	CQ2	CQ3	CQ4	CQ1-CQ2	CQ3-CQ4
		NP				SP				USP					
HDD capacity level	Gb/in ²	3.0–4.0		7.0–8.0		15–20		>30		>50					
Polish system		1-step		2-step		2-step		2-step		1-step					
Slurry type		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ &TiO ₂		Al ₂ O ₃ &SiO ₂		Al ₂ O ₃ &SiO ₂		SiO ₂					
Item	unit														
Waviness	Optiflat Wa	nm	0.8–1.2		0.5–0.7		<0.6		<0.6		<0.6		<0.6		
μ -Waviness	Tencor Ra	nm	0.7–0.9		0.3–0.7		0.2–0.4		<0.2		<0.15		<0.15		
Roughness	TMS Ra	nm	1.5–2.0		0.25–0.4		0.15–0.25		<0.15		<0.1		<0.1		
	AFM	nm	—		0.4–0.8		0.15–0.35		<0.2		<0.15		<0.15		
Roll-off	Zygo New View	nm	<110		<90		<70								
Scratch	Halogen	line/surf.	—		Free										
Maximum temperature kept under 0.5 mT	K	523	563		583		593								

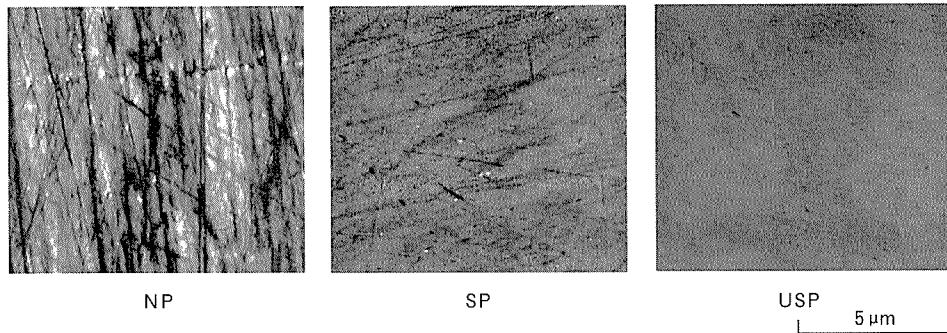


Fig. 7 Surface image of each substrate by AFM.

regarding the head disk interface (HDI), besides lower flying height, higher flying stability of magnetic head by minimization of head-medium spacing variation is indispensable, which secure the good modulation of the read output signal. In order to obtain higher coercivity of the magnetic layer, the substrate is required to maintain the good thermal magnetic stability even at the elevated sputtering temperature. Moreover, to keep good HDI performance, the substrate is requested to have the surface as smooth as possible.

Recently, waviness becomes severe requirement because larger waviness leads to worse head flying responsibility and poor read-write performance. Hereafter, the waviness of shorter wavelength becomes critical issue with low flying head and down sizing of the head slider. Here, for surface topography, roughness (Ra), μ -waviness (μ -Wa) and waviness (Wa) are defined by the wavelength.

In case of the wavelength less than 80 μ m, we define as "roughness", and in case of more than 400 μ m as "waviness". For the middle range, we define as " μ -waviness". Moreover, with the expansion of the recording area to the disk periphery for increasing the storage capacity, the improvement of roll-off property is also required. For improving data transfer rate of HDD, increasing the disk rotation speed is necessary. This increase of the rotation speed, however, leads to increase of the fluttering which is a rotational asynchronous vibration component. So, at present, the thicker disk is used, because the fluttering is in inverse proportional to the thickness.

Under these circumstances, we have set up the quality target of the polished aluminium substrate plated with Ni-P as shown in Table 1. Here, substrates are classified into three groups according to their surface roughness. Those are called as normal polish

Table 2 Measuring instruments for surface characteristics.

Measurement item	Device name (Maker)	Measurement principle	Measurement range	Resolution (Accuracy)	Wave length range (cut off etc.)
Wa	OPTIFLAT (Phase shift)	Fizeau type interferometer Halogen lamp (20V,150W), Filter : $\lambda_0 = 680\text{nm}$	Vertical : 0.1–170nm Scan area : whole surface	Vertical : 0.1nm Spatial : 200 μm (Accuracy : $\sigma = \pm 1\%$)	$\lambda = 400 \mu\text{m} – 5\text{mm}$
μ -Wa	Tencor disk profiler P12EX (KLA-Tencor)	Stylus scanning method Stylus force = 5mg Stylus radius = 0.2 μm	Vertical : $\pm 3.2\text{mm}$ Scan length : 1mm	Vertical : 0.0004nm	$\lambda = 80 – 450 \mu\text{m}$
Ra	TMS-2000 (Veeco instruments)	Scatterometer laser $\lambda_0 = 670\text{nm}$ $Ra \propto \lambda_0 (Ps/Po)^{1/2}$ Ps : Diffuse reflection intensity Po : Specular reflection intensity	Vertical : 0.01–500nm Scan area : whole surface	Vertical : 0.001nm Spatial : 1mm ($\pm 0.02\text{nm}$ or 1%)	$\lambda = 0.88 – 38 \mu\text{m}$
Ra	AFM (Digital instrument)	Atomic force microscope	Vertical : 6 μm Spatial : 90x90 μm	Vertical : 0.01nm Spatial : 1nm	$\lambda \approx 0.01 – 45 \mu\text{m}$
Roll-off	Zygo New View 200 (Zygo co.)	Interferometer	Vertical : $\pm 50 \mu\text{m}$ Scan area : 5x3.8mm	Vertical : 0.1nm Spatial : 8 μm	$\lambda \approx 0.1 – 2\text{mm}$
Scratch	Halogen Ramp YP-250I (Yamada kougaku)	Visual inspection under the 250W Halogen lamp : 300k–500k lux	View area : $\phi 60\text{mm}$	Depth > 0.8–1nm	—
Magnetization	VSM-P2 (Touei kougyou)	Vibrating sample magnetometer Magnetic field : 159kA/m	0–0.0126 Wb/m ²	$\pm 2\%$ /full	—

(NP), super polish (SP) and ultra-super polish (USP). Fig. 7 shows the AFM images of each class substrate. It is shown that USP has excellent smooth and scratch-free surface.

Table 2 shows our metrology. Because, at present, the methods and measuring instrument, especially of roughness, waviness and roll-off, are different among vendors, it is necessary to be standardized.

3. Developments of manufacturing process

3.1 Manufacturing process

Fig. 8 shows the outline of manufacturing process of the polished Ni-P plated aluminium substrate divided into five categories : 1) the blanking process where the disk is punched from the rolled aluminium sheet, 2) the grinding process where the surface are horizontally ground with the PVA grinding stone, 3) the plating process where the surface of the ground aluminium disk is plated in the electroless Ni-P plating solution, 4) the polishing process where the plated disk is polished to smooth surface with the slurry and the polisher (called as the pad or cloth) and 5) inspection process before shipping. In the processes after plating, class 1000 or less of cleanliness is generally adopted. At present class 100 or less of cleanliness is keenly required to eliminate smaller and smaller particles causing the surface defects. To obtain the higher surface quality and productivity, it is common to apply 2-step

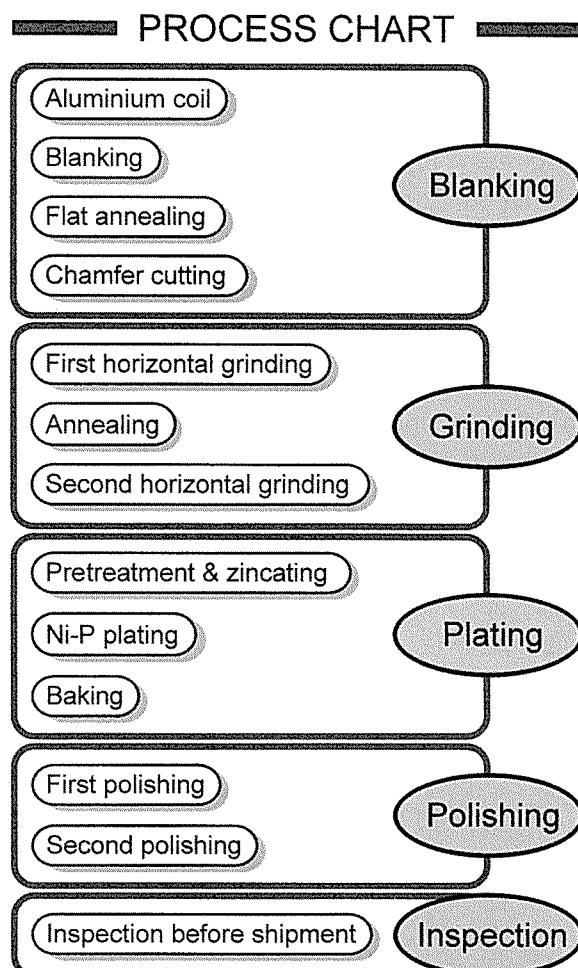


Fig. 8 Manufacturing flow diagram.

grinding and polishing, where the role of the first step is stock removal and thickness control and that of the second step is final surface conditioning.

Technical problems and their countermeasures in each process are shown in Table 3.

Table 3 Technical problems and their countermeasures in each process.

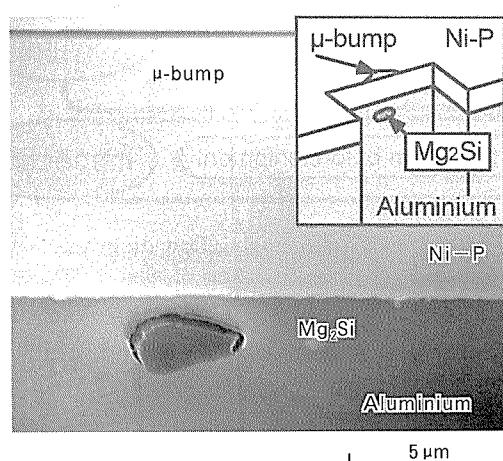
Item	Responsible process						
	Aluminium	Blanking	Grinding		Plating	Polishing	
			1st	2nd		1st	2nd
Roughness				Stone			
μ -Waviness				Stone			
Waviness		Dress cond./Stone/Coolant			Disk rotation/Pretreatment	Slurry/Rinse	
Flatness	Temper	Spacer/Pressure			Baking	Ni-P delta	
Roll-off					Disk rotation/Chem. comp.	Removal/Slurry	
Polish scratch		Dress cond./Stone/Removal			Chem.comp./Pretreatment	Slurry/Rinse	Filter/Rinse
Magnetic property							
Pit		Flaw-less		Washing	Pretreatment/Clean-up		
Bump	Comp.		Anneal		Pretreatment/Clean-up		
Stain							Washing

3.2 Alloy design

Up to the present, the A5086 alloy has been used for the magnetic disk substrate because of its easy processing and high strength. In recent years, as the recording density becomes higher, less defects in Ni-P film has been required strictly. For this reason, the alloy containing zinc and copper¹⁷⁾ is used widely. In 1996, we developed the new alloy called as 886S¹⁸⁾ whose chemical composition is shown in Table 4. By optimization of chemical composition and constituent particles, 886S obtains better plating performance and high rigidity.

Table 4 Chemical composition of 886S (mass%).

886S	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Min	—	—	0.03	—	4.2	0.03	0.10	—
Max	0.03	0.04	0.05	0.05	4.7	0.08	0.20	0.01

Fig. 9 SEM image of μ -bump defect.

Because constituent particles in the alloy or their circumference are dissolved selectively during the pretreatment before plating process, the uniform generation of the zincate film is disturbed, and some pits are introduced consequently. Moreover, the μ -bump is the another main defect of Ni-P plated aluminium substrate at the sputtering in the media manufacturing process. The μ -bump is generated due to expansion of hydrogen gas, which is trapped around the Mg₂Si constituent particles. Fig. 9 shows the scanning electron microscopy (SEM) image of the Mg₂Si constituent particle, which is found under the μ -bump defect. To decrease the large Mg₂Si constituent particles, which locate near surface of aluminium, refining of the particle size is very important subject. Fig. 10 shows the distribution of Mg₂Si constituent particles. By controlling the diameter of constituent particles and precipitation to below 1.5 μ m, plating defects are reduced. The former is obtained by limiting the silicon which forms Mg₂Si and the iron content, and the latter by optimization of homogenizing conditions and rolling process. A decrease in strength, however, comes by using high purity alloy, can be compensated by increasing the magnesium content.

Ni-P plating performance of the aluminium disk depends on the crystal direction of the aluminium¹⁹⁾. Without adding of zinc and copper in the aluminium, those can become the nuclei of zinc deposit, the deposit of zinc

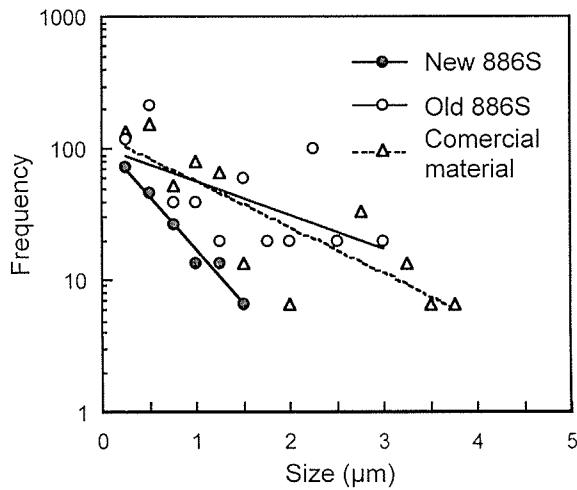


Fig. 10 Comparison of the distribution of Mg_2Si constituent particle.

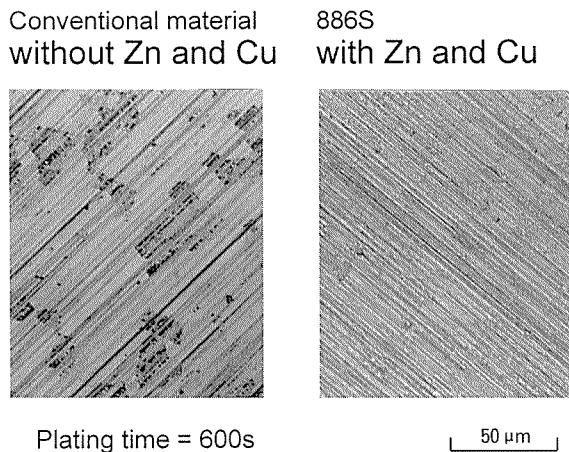


Fig. 11 Comparison of the Ni-P plating performance between 886S and conventional material.

occurs predominantly on the (111) plane more than the (100) plane.

On the Ni-P plating performance, Fig. 11 shows the comparison between 886S and conventional material. It is shown that the uniform deposit of zincate is realized on the (100) plane by adding proper amount of zinc and copper to the alloy.

As the rotation speed of magnetic disk becomes higher, the fluttering of the aluminium disk⁵⁾ becomes critical issue due to its relatively low rigidity. At present, this problem is dealt with by thickening. In case the thickness of aluminium disk is 1.27mm, it has the same fluttering performance as 0.8mm glass disk with same diameter. For another approach to obtain the same fluttering performance as the glass disk, we have

Table 5 Evaluation results of Al-Mg-Li system alloy.

Material	Al-Mg			Al-Mg-Li			Glass
	with Ni-P	1.0	1.3	0.8	1.0	1.3	
Thickness (mm)	0.8	1.0	1.3	0.8	1.0	1.3	0.8
E (GPa)		67.6			79.6		83.0
ρ ($10^3 kg/m^3$)		2.77			2.64		2.52
E/ρ (GPa/ $(10^3 kg/m^3)$)		24.4			30.2		32.9
Fluttering ($\phi 95.0 mm$ at $10^4 rpm$)	31	24	19	25	19	16	18

developed the higher rigid aluminium alloy.

Table 5 shows the evaluation results of our developed Al-Mg-Li system alloy. Comparing with 886S, higher rigidity of 18%, and lower density of 5% are obtained by optimizing the magnesium and the lithium content. In consequence of those improvements, better fluttering performance of about 20% was achieved. This alloy, however, has the problem with respect to Ni-P plating and the production cost. So, further improvement should be carried out before putting to practical uses.

3.3 Blanking

The aluminium blank for the magnetic disk substrate is made by the flat annealing process where a lot of piled disks between the

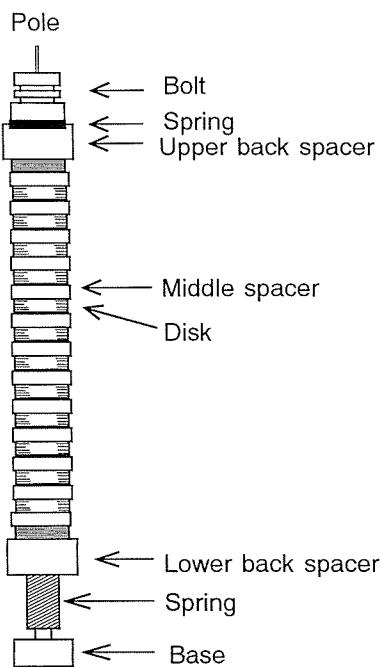


Fig. 12 Schematic illustration of flat annealing.

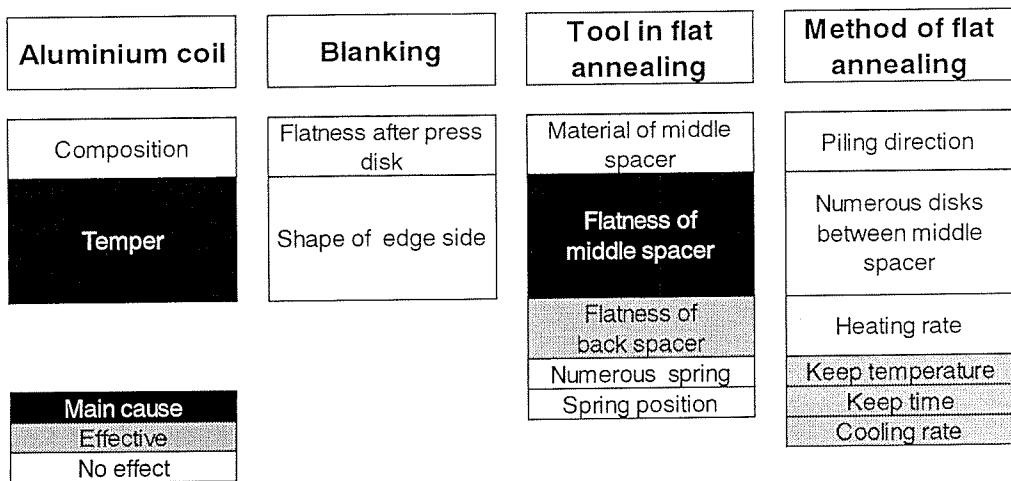


Fig. 13 Factors to make low flatness blank.

middle spacers are pressed under high temperature.

Fig. 12 shows the model of the process. The required qualities as a magnetic recording substrate are flatness, the shape of edge side, thickness accuracy and so on. The edge side shape depends on the metal mold shape, and the thickness accuracy is decided by the thickness accuracy of the rolled aluminium sheet.

Fig. 13 shows the factors to make the low flatness blank. It is most important to press uniformly during the annealing process, and there are several ways as follows : 1) selection of the material which maintains the own shape because of its low residual stress, 2) using the middle spacer whose flatness is low, and 3) preventing foreign substance between the disks. Here, the effects of 1) and 2) on flatness are described. Selecting the material, which is difficult to change the own shape during the annealing process and decreasing the flatness value of the middle spacer show the remarkable effect on flatness.

Fig. 14 shows the effect of the stabilization heat treatment to the aluminium coil before blanking on the shape keeping. Fig. 15 shows the low flatness disk can be achieved by applying this stabilization heat treatment.

As shown in Fig. 16, the flatness of the blank has been greatly improved by using these low flatness spacer. To make the spacer with lower flatness, the horizontal grinding is more suitable than cutting.

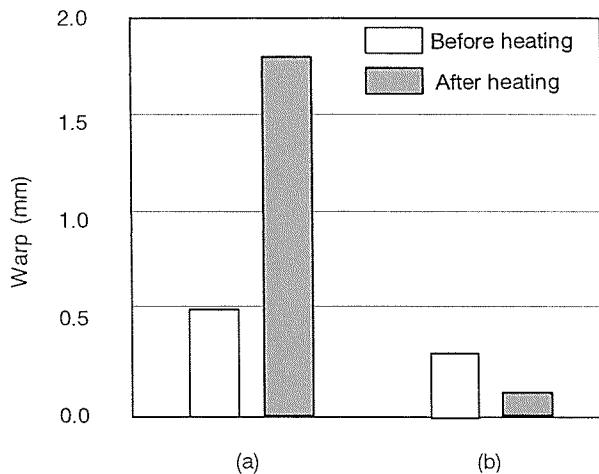


Fig. 14 Effect of stabilization heat treatment on warp.
(a) Without the stabilization heat treatment.
(b) With the stabilization heat treatment.

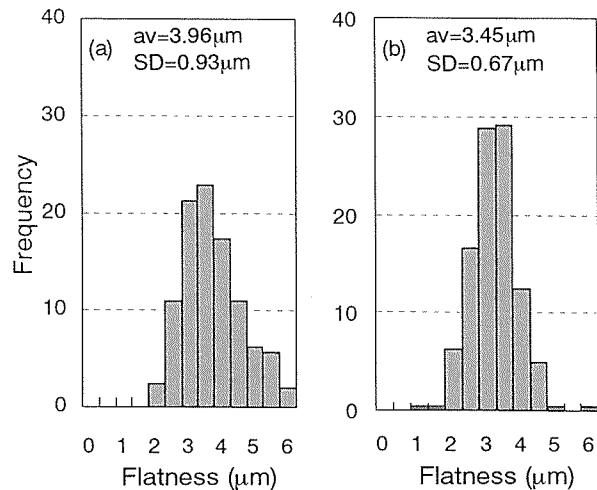


Fig. 15 Effect of stabilization heat treatment on flatness.
(a) Without the stabilization heat treatment.
(b) With the stabilization heat treatment.

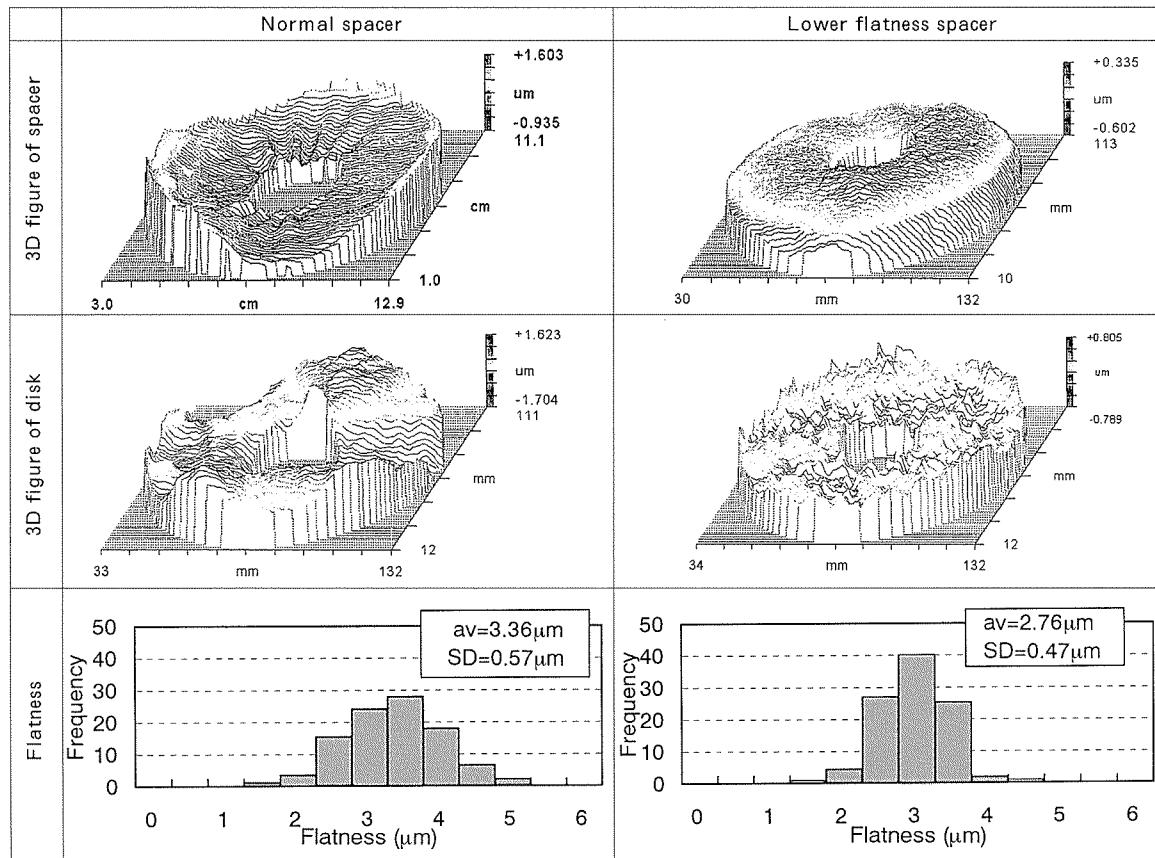


Fig. 16 Effect of 2 types spacer on flatness and 3D figure.

3.4 Horizontal Grinding

The purposes of the horizontal grinding are to obtain the required thickness and optimum surface conditions for following process. Formerly, this process consisted of only 1-step grinding but recently, because the smooth surface topography is required strictly, 2-step grinding is usually applied in consideration of productivity. In that 2-step grinding, each step has different functions. Stock removal with high rate to eliminate the coarse constituent particles and to control the disk thickness are main aims of the first grinding, and the surface conditioning of roughness, waviness and so on for the next plating process is that of the second grinding. For the roll-off property, both steps should be tuned. In the second grinding to obtain good surface condition, uniform loading to aluminium disks is indispensable, which is obtained by using the grindstone which has good flatness, even surface and appropriate property with the coolant which has optimized washing ability and lubrication^{20), 21)}.

Leveling the grindstone surface depends on the pellet tracks in the dressing. When tracks of the pellet are closer, even surface of the grindstone is obtained. Fig. 17 shows the coarse and close tracks in the dressing. Fig. 18 and Fig. 19 show the effect of tracks on the waviness and roll-off of works. It is shown that closer tracks are necessary for improving waviness and roll-off.

The main properties of grindstone are pore size, Young's modulus, hardness and content of bond. In those properties, Young's modulus, hardness and porosity influence removal rate, and type and size of abrasive affect the surface roughness^{20), 22)~24)}. The influence of grindstone properties on waviness and roll-off is not so clear. Fig. 20 and Fig. 21 show relation of the results of waviness and removal rate with the grindstone properties shown in Table 6. In general, the higher Young's modulus is, the higher removal rate is obtained. However, in our experimental condition, the opposite results are obtained. Therefore it is clear that not only Young's

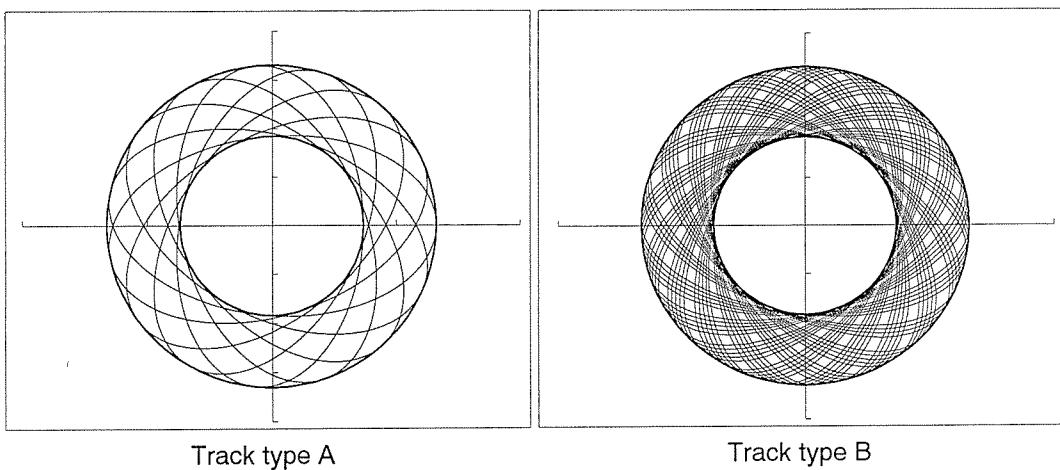


Fig. 17 Tracks of pellet about 2 types dress condition.

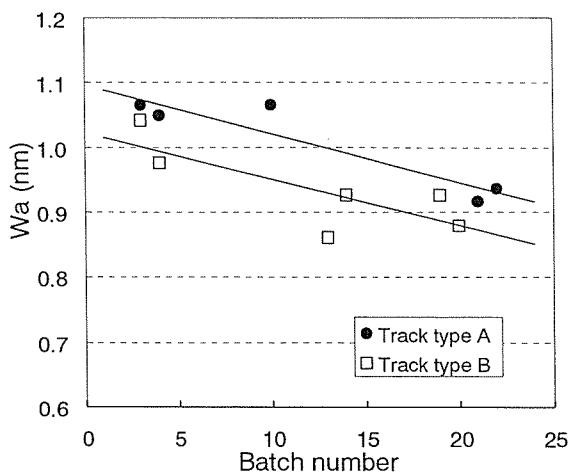


Fig. 18 Effect of track types on waviness.

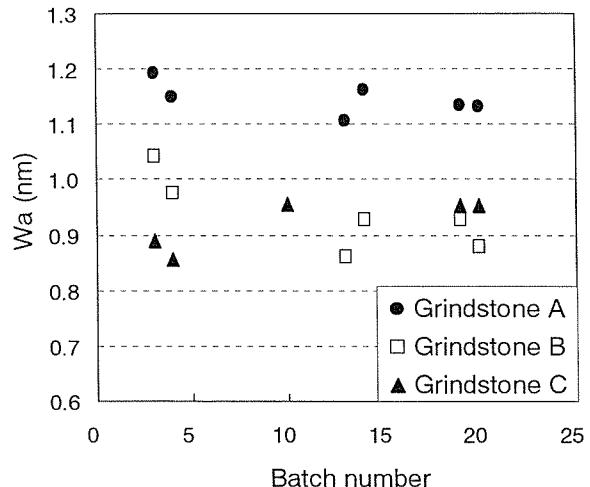


Fig. 20 Effect of grindstone on waviness.

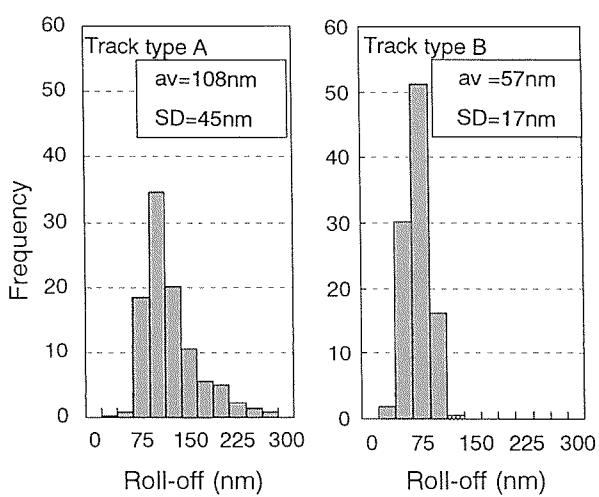


Fig. 19 Effect of track types on roll-off.

modulus but also porosity and interaction with works should be considered. Relation between roll-off and type of grindstone is not

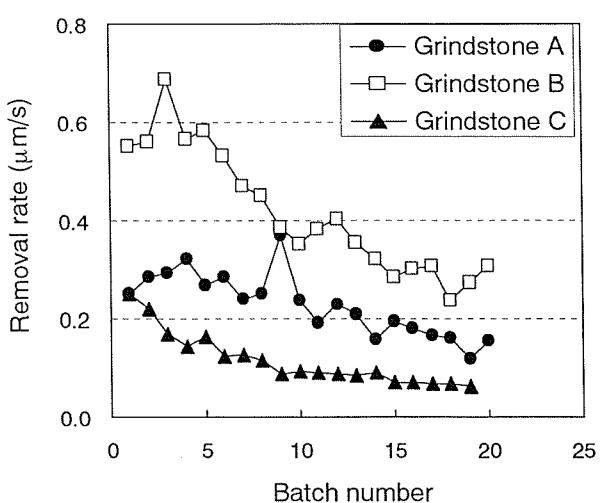


Fig. 21 Effect of grindstone on removal rate.

obvious. Fig. 22 and Fig. 23 show relationship of waviness and removal rate with coolant shown in Table 7.

Table 6 Grindstone property.

		A	B	C
Types of abrasive	μm	GC	GC	GC
Size of abrasive	μm	3.0±0.4	3.0±0.4	3.0±0.4
Colour		Yellow	Yellow	Yellow
Density	g/cm ³	0.45	0.47	0.46
Pore size	μm	20	10	10
Powder ratio	vol%	8	9	9
Content of bound	vol%	16	13	13
Pore ratio	vol%	76	78	78
Young's modulus (Dry)	MPa	215	181	235
Young's modulus (Wet)	MPa	177	162	177

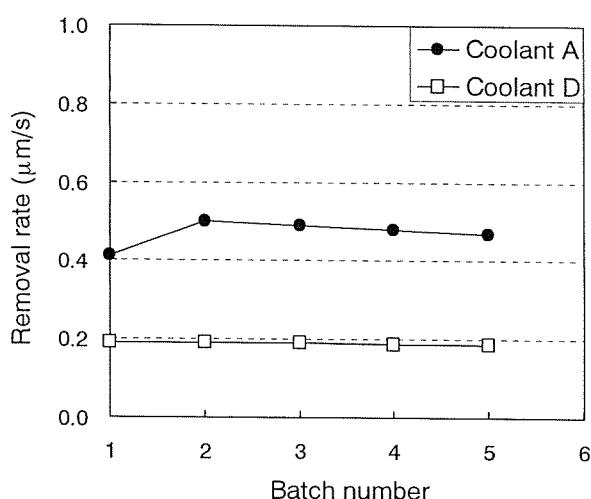


Fig. 22 Effect of coolant on removal rate.

It is clearly shown that the fatty acid and the type of surfactants effects removal rate and waviness, respectively. As a matter of course, the pressure to works influences on the removal rate. Moreover as fine aluminium dust clogs pores of the grindstone, the dressing procedure affects the removal rate and also surface waviness. Because the condition of the grindstone depends on many factors, those are, abrasive size, pore size, aluminium chips and particle, and lubrication ability, washing ability, cooling ability of the coolant, the proper process condition depends on the combination of such many factors.

As mentioned, the removal rate and surface topography of aluminium works are decided on by the complex phenomena at the grindstone-work interface. Therefore, the grinding procedure could not be optimized without considering those tribological interactions.

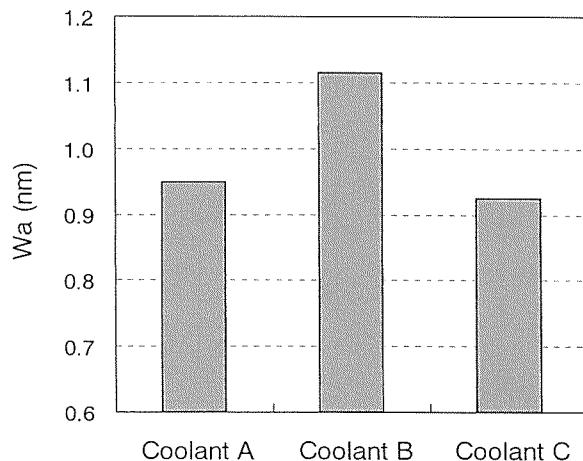


Fig. 23 Effect of coolant on waviness.

Table 7 Coolant composition (mass%).

	A	B	C	D
Fatty acid	15	15	15	0
Alkanolamine	15	15	15	15
Anionic surfactant	10	10	40	10
Nonionic surfactant A	15	0	0	15
Nonionic surfactant B	5	0	0	5
Nonionic surfactant C	10	30	0	10

3.5 Plating

3.5.1 Improvement of non-magnetic stability

Non-magnetic stability of Ni-P plated film at the elevated temperature is a necessary property for the coming substrate to realize the high temperature sputtering for higher recording density.

The conventional plated film consists of a dual element of nickel and phosphorus. Magnetization of this film depends on the phosphorus concentration in the film. Therefore, control of the hypophosphorous acid concentration and pH in the plating solution is very important^{25), 26)}. Recently molybdenum or copper, however, have become to be considered as the third element improving non-magnetic stability^{27)~29)}.

Fig. 24 shows the effect of the molybdenum concentration in the film on the magnetic property. The plated film with molybdenum of above 0.2mass% can control magnetization even at 583K. Fig. 25 shows the DSC analysis result of Ni-P film and Ni-P-Mo film. The crystallizing temperature of the Ni-P-Mo

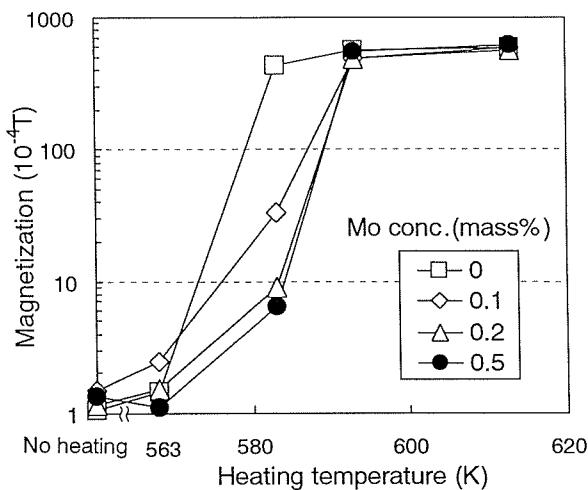


Fig. 24 Influence of molybdenum concentration in Ni-P plated film on magnetized performance (Heating time=1h).

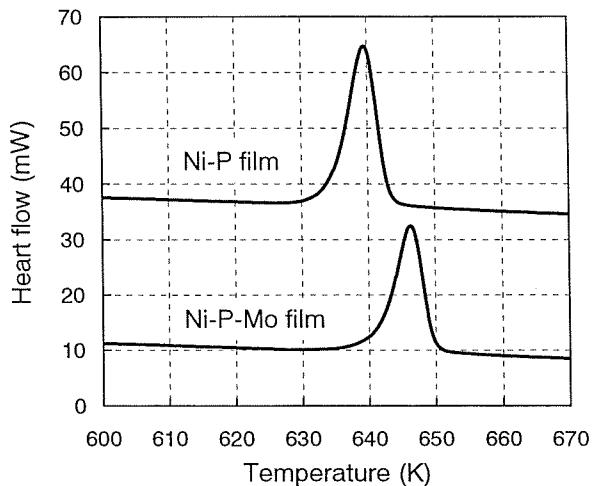


Fig. 25 DSC analysis result of Ni-P film and of Ni-P-Mo film.

film is higher. According to these results, it is clear that the magnetic property of Ni-P-Mo film is more excellent than the conventional Ni-P film.

On the other hand, recently, the missing error has occurred in spite of no apparent defect of both the substrate surface and media film with the increase of sputtering temperature. It is considered that this error originate in the partial crystallization of the Ni-P film of the substrate. Therefore we have established the μ -pitting test which is a kind of method to judge the deterioration of the plated film. That method is composed of some steps as follows ; 1) baking that substrate at the sputtering corresponding temperature,

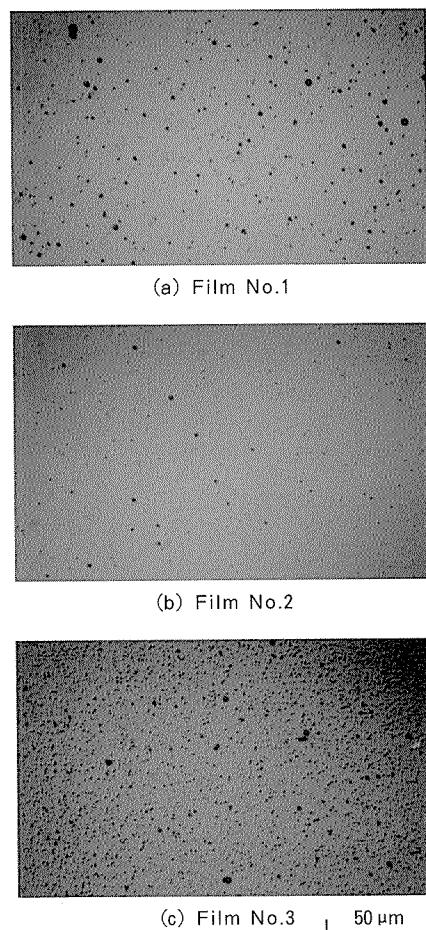


Fig. 26 Observation photographs of film surface after μ -pitting test.
(a) Ni-P film
(b) (c) Ni-P-Mo film

Table 8 TOF-SIMS analysis of Ni-P-Mo film.

Element	(% Ion strength vs. Ni)	
	Film No. 2	Film No. 3
O	0.01	0.02
Na	1.17	1.77
Al	6.95	14.90
Si	4.19	5.86
P	0.11	0.14
Ca	2.29	6.67
K	0.07	0.05
Fe	0.03	0.05
Ni	100	100
Co	0.16	0.23
Cu	1.61	2.00
Mo	0.06	0.06

- 2) dipping that into an acid solution,
- 3) counting the pitting points (the partial crystallized point where Ni_3P is generated) on the surface of that substrate. Fig. 26 shows

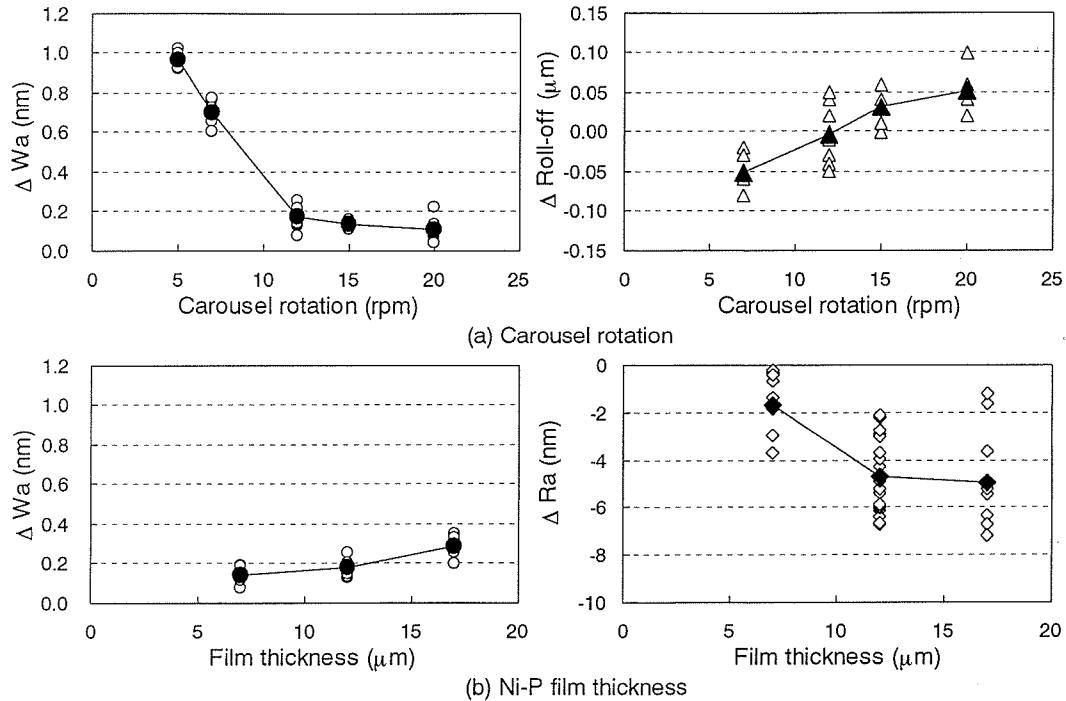


Fig. 27 Relation between plating processing condition and surface characteristics.

observation photographs of the plated film surface after μ -pitting test. In case of the Ni–P–Mo film, the pitting is controlled. However, in case of the impurity-rich film (No.3) as shown in Table 8, even if the molybdenum contain in plated film, the pits increases. Eventually for better non-magnetic stability, it is necessary to add molybdenum and eliminate impurities causing the nuclei to crystallize. Therefore it is also important to use both the refined raw material and ultra pure water.

3.5.2 Influence of plating condition on the surface quality

Fig. 27 shows the relation between plating processing condition and the surface characteristics; waviness, roughness and roll-off. In general, the waviness becomes worse after plating, but the deterioration can be controlled to 0.2 nm or less by the consequential increase of the relative speed of substrates to the plating solution with the revolution and/or rotation rate of the disks in a carousel. Unsuitable speed of the substrate, however, unbalances the deposit on the substrate edge and causes the ski-jump or roll-off. Taking longer term of plating introduces better roughness and worse waviness.

Although the surface characteristics can be changed by the plating condition as mentioned above, for each processing equipment, it is indispensable to optimize those condition individually. Moreover, the waviness also depends on the conditions of the chemical etching and double-zincating in the plating pretreatment. Fig. 28 shows the effect of the etching time on the waviness and that too much etching causes worse waviness. To the contrary, insufficient etching time dose not almost affect on waviness but introduces pits because of insufficient eliminating oxide on the aluminium surface. Fig. 29 shows the effect of

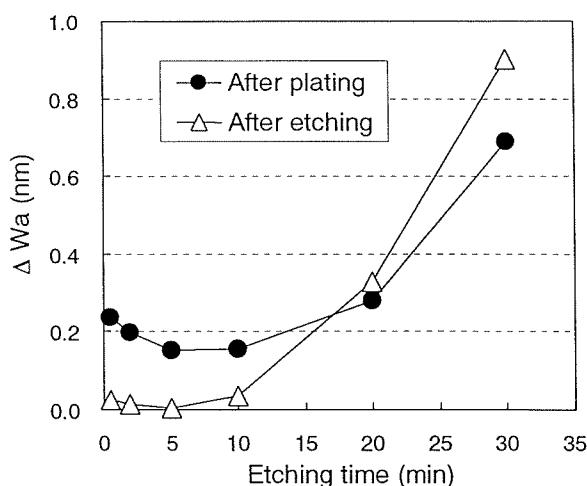


Fig. 28 Relation between etching time and ΔW_a .

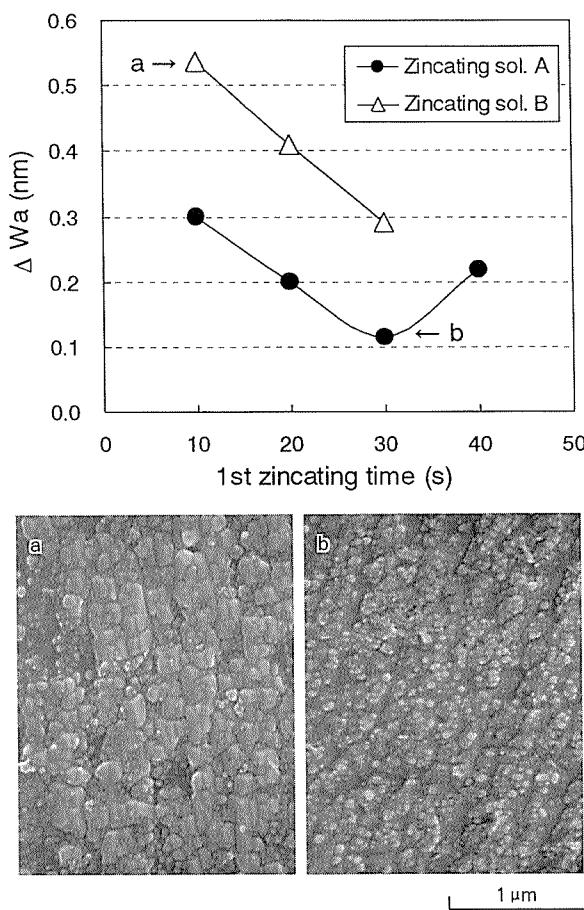


Fig. 29 Effect of zincating time on waviness.
(a)(b) SEM micrographs of surface after 2nd zincating at 40s.

the zincating time. In order to obtain good waviness, it is shown that optimizing the combination of the first and the second zincating condition and of zincating solution's composition^{30),31)} are effective. Therefore, at the optimization of the pretreatment condition, we should take sufficient consideration for not only waviness but pitting as described below and adhesion into consideration.

3.5.3 Influence of plating processing environment on the pit defects

It is not so easy for next polishing to perfectly eliminate the pits generated in the plating process. Therefore in the plating process the generation of pits should be prevented to the utmost. There are a lot of kinds of cause generating the pits in plating^{32)~34)}. Those are classified as surface defects occurred in any process ahead of plating and as the adhesion of the particles and hydrogen gas bubbles on the surface

during electroless plating reaction. The former defects can be eliminated by the optimizing both of alloy design and of each process condition. Needless to say, careful handling is required. The adhesion of hydrogen gas bubbles is almost prevented by the optimization of disk rotation and solution dynamics.

The particles in the plating solution can be classified into two groups according to the origin. One is the floating nickel particle deposited on the surface of equipment; the surface of heat exchanger, plating tank wall, carousel and so on. The other is the contamination brought into the solution from the plating environment. Fig. 30 shows the relation between the cleanliness of the plating room and the number of pits generated. The worse cleanliness becomes, the more contamination in the solution and the more pits on the plated film are observed. As mentioned in the previous chapter, higher areal recording density strictly requires pit-

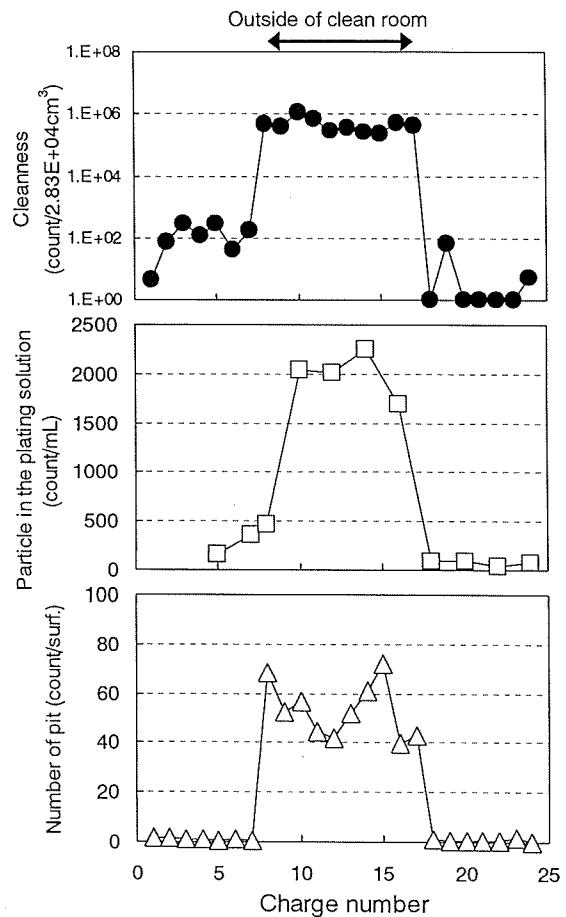


Fig. 30 Relation between cleanliness of plating room and number of pits generated.

free substrate. Therefore in order to correspond to this requirement, we cannot be too nervous about the cleanliness both of the plating solution and of the plating environment.

3.6 Polishing

In the polishing process; the final process in the manufacturing process of the Ni-P plated substrate, the surface of the Ni-P plated film is polished with various slurries to obtain smooth surface. The powders of slurries are mainly alumina (Al_2O_3), titanium dioxide (TiO_2), and colloidal silica (SiO_2), and should be selected properly according to the required surface finish. Although the 1-step polish used to be applied as the polishing process, at present, 2-step polish composed of the rough polishing (or called as the first polishing) and the finish polishing (or called as the second polishing) becomes to be the main polishing method to obtain both the surface quality required of HDD and the increasing productivity.

Fig. 31 shows the relation between the surface characteristics obtained by the first polishing and that by the second polishing. The surface characteristics obtained by the

second polishing are classified into two groups. The surface characteristics of one group are dependent and those of the other group are independent from the first polishing. Waviness and roll-off belong to the former group. Roughness, μ -waviness and polish scratch, however, belong to the second polishing.

Therefore in order to obtain the required surface performance, it is necessary to improve each polishing step described as below.

3.6.1 The first polishing

The purposes of the first polishing are to remove the plating defect, to decrease the waviness and to control the roll-off of the Ni-P plated aluminium substrate. Because of a relatively large stock removal, the alumina slurry by which has higher removal rate is used widely.

Fig. 32 shows the effect of removal on the waviness. The large removal has the positive effect on decreasing the waviness, but it needs a long polishing time consequently. Therefore, from an economic point of view, the new method for controlling the waviness in a shorter time is expected. The undulation of the

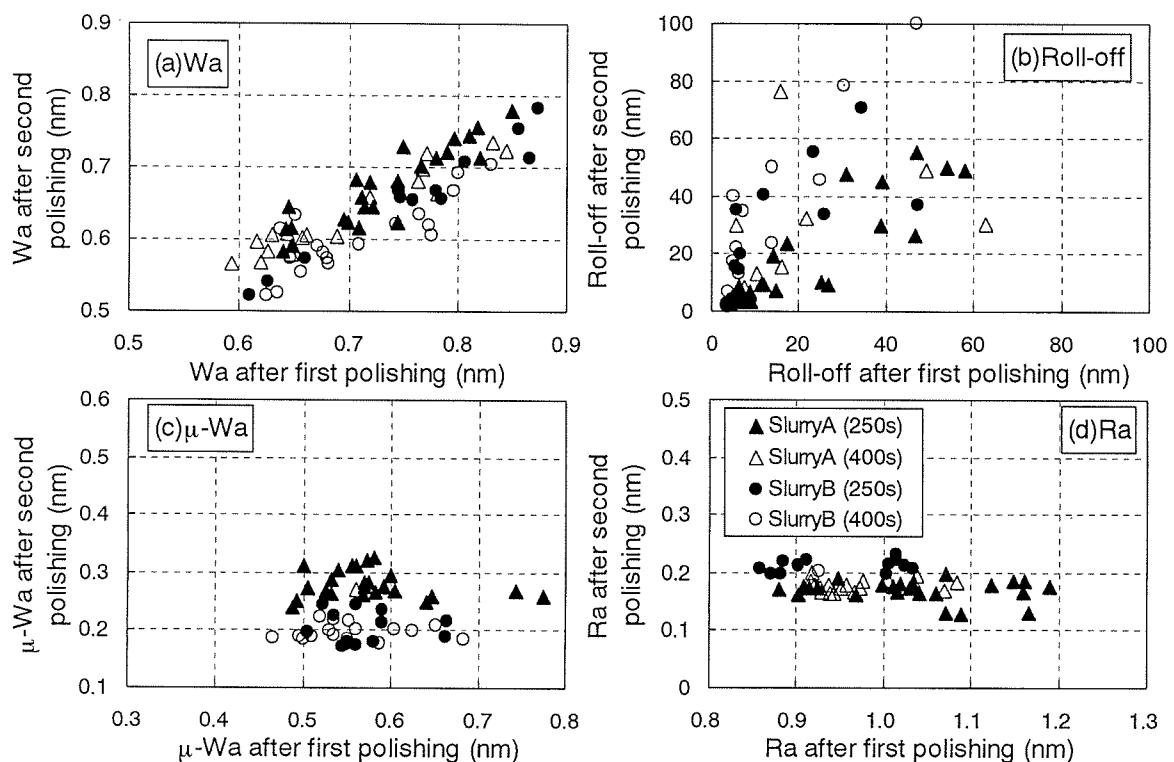


Fig. 31 Change of surface characteristics between first and second polishing.

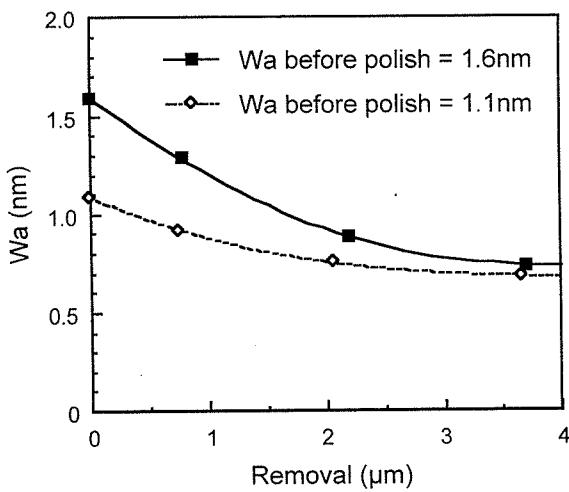


Fig. 32 Effect of removal quantity on waviness.

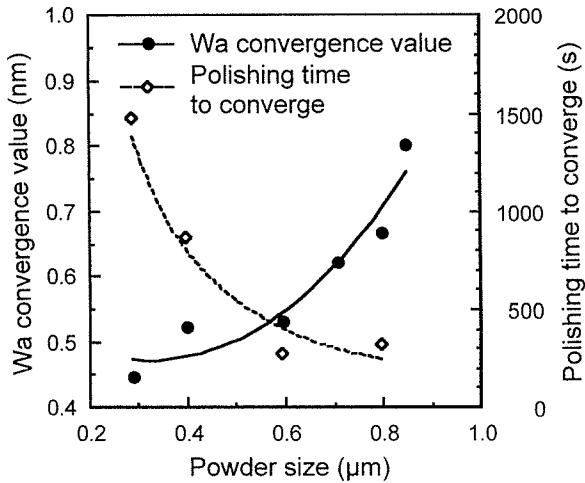


Fig. 33 Effect of powder size on waviness.

work (the plated aluminium disk) surface generates the minute pressure distribution between the disk surface undulation and the polisher. This undulation can be decreased by

pressure inequalities between the undulation peak and its base³⁵⁾, so that we have taken notice of the powder size and the properties of the polisher in order to decrease the waviness in a shorter time.

Fig. 33 shows the effect of the powder size on the waviness. In case of larger size, the bigger pressure inequalities generated between the undulation peak and its base provides the higher improvement rate of the waviness, but settles for the higher value.

Fig. 34 shows the effect of the polisher property on the waviness. In case of the harder polisher, the pressure inequality becomes higher and the improvement rate of the waviness increases. On the other hand, when the polisher with rugged surface is used, due to the transcription of the rugged surface profile of the polisher onto the disk surface, the waviness settles for the higher value, and is not improved. Those show that using the harder and less rugged polisher is an effective measure to improve the waviness.

Regarding the roll-off of the disk, it is a problem that longer polishing time to decrease the waviness and surface defects of the disk makes it worse. In general, the adjustments of processing condition before polishing, the selection of the polisher and the stock removal quantity can control the roll-off characteristics. In addition to those methods, we have developed another technique to improve the roll-off by optimizing both the kind and the concentration of additive in the polishing slurry. Fig. 35 shows the effect of the

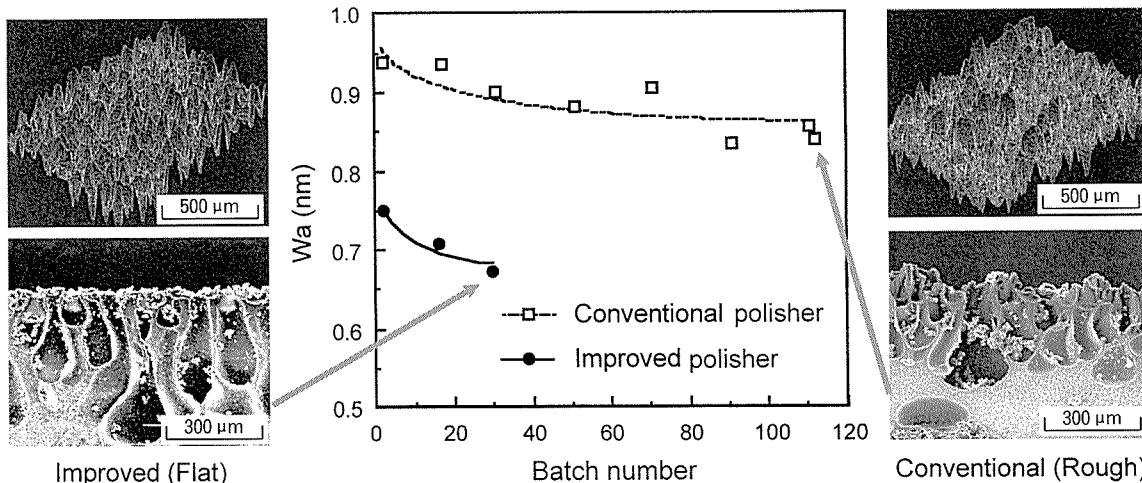


Fig. 34 Effect of polisher surface shape on waviness.

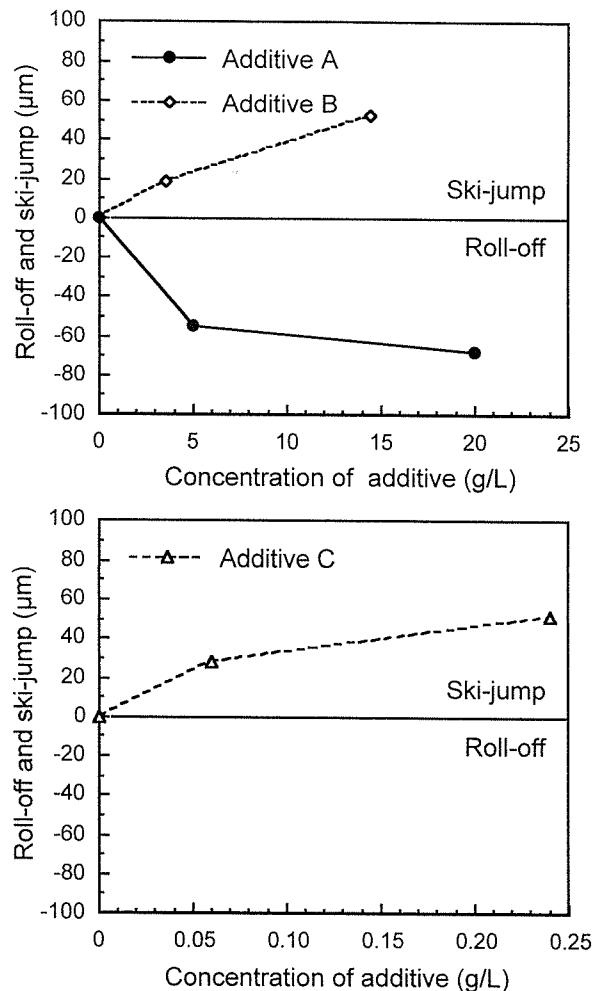


Fig. 35 Effect of additive concentration on roll-off value.

additive and its quantity on the roll-off. It is shown that by the proper use of the additive, the edge profile of the disk can be adjustable.

In the first polishing, because the alumina slurry which has a larger powder size compared with that of the second is used, the polish scratch occurs easily. When the removal quantity in the second polishing is not enough, the polish scratch produced in the first polishing, whose depth is often over several 10nm, may remain as a shallow polish scratch. Furthermore, if the large sticking powder on the disk surface is brought into the next second polishing, the polish scratch is more easily produced.

At the final stage of the first polishing, the polisher and disks are washed by de-ionized (DI) water generally. In that case, however, the cohesion between the powder of slurry and the nickel-phosphorus rubbish was easily

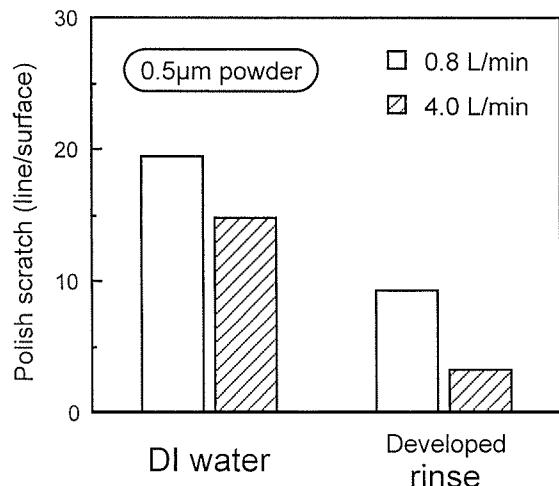


Fig. 36 Effect of rinse chemical on polish scratch.

occurred because of the insufficient dispersion ability of the DI water, and large cohesion products cause the polish scratch and the protuberance on the disk surface. Moreover, because of worse lubrication compared with that of the dispersion medium of the slurry, dry friction breaks out between the polisher and the disks and is followed by the disk surface burning. To resolve these problems, we have developed the rinse chemical, which endows the DI water with sufficient washing, lubrication and dispersion ability by optimizing its chemical composition. As shown in Fig. 36, the application of such rinse chemical can provide the polish scratch-less surface.

Furthermore, the first polishing influences on the flatness of the substrate seriously. Because the internal stress of the Ni-P plated

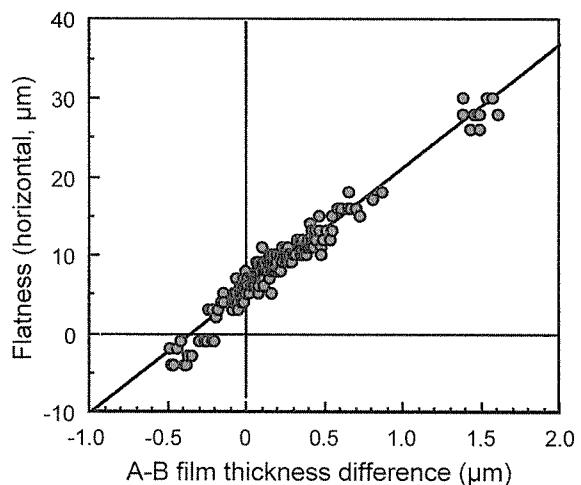


Fig. 37 Effect of A-B film thickness difference on flatness after polishing.

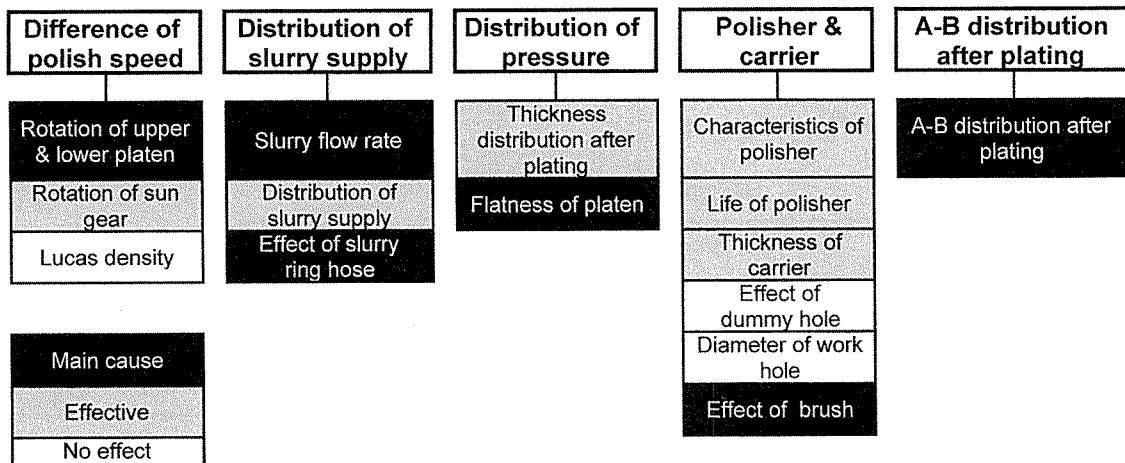


Fig. 38 Factors in the generation of A-B film thickness difference generation.

film is compressive in the usual plating condition³⁶⁾, the difference of the plated film thickness between each side (A and B) after polishing produces the bend of the disk, and then its flatness becomes worse. Fig. 37 shows the effect of A-B, which means the difference of plated film thickness between side by side on the flatness after polishing. Up to the present, that A-B has been controlled by adjusting the rotation speed of upper and lower platen of the polishing machine. The better flatness, however, has become to be an earnest request in these several years, and the control of A-B only by the method mentioned above, has become not to meet that request.

Fig. 38 shows the items regarded as factors on the A-B generation. When the conditions of the slurry supply, the polisher and the pressure distribution to the disks are constant

and uniform during the polishing, A-B could be controlled only by the rotation speed adjustment of upper and lower platen. In those factors shown in Fig. 38, the dominating factors are demonstrated in Fig. 39 and 40. The former shows the effect of the distribution of slurry supply on A-B and the latter shows the effects of platen's flatness and the brushing which is employed to remove the fine nickel-phosphorus rubbish on A-B. By optimizing these factors, A-B after polishing can be controlled to the almost same level as that of as-plated disks.

3.6.2 Second polishing

It was common so far to use alumina or titanium dioxide as the slurry in the second polishing. Quite recently, the colloidal silica has been used to obtain a smoother surface of sub-nanometer or less order with scratch-

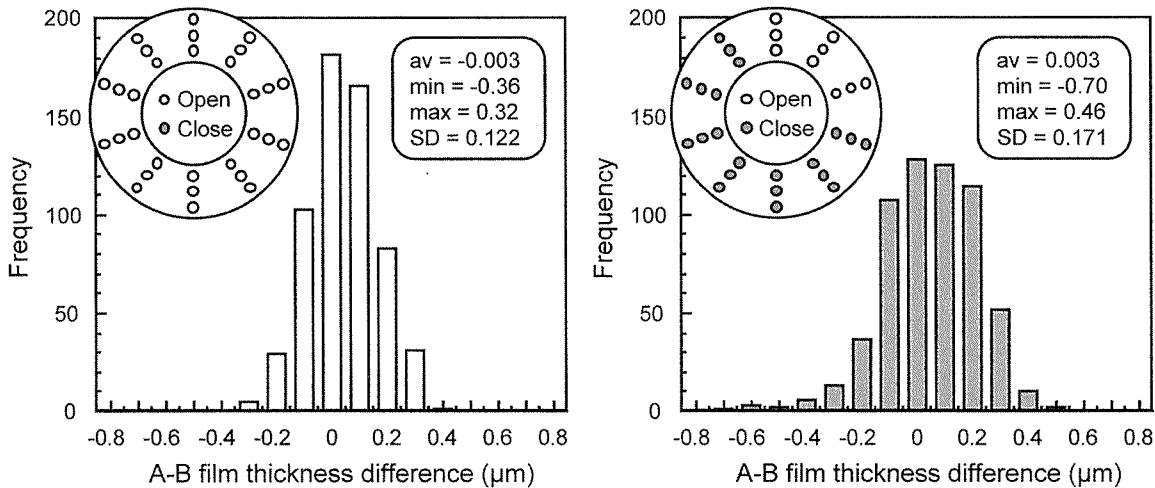


Fig. 39 Effect of slurry supply distribution on A-B film thickness difference.

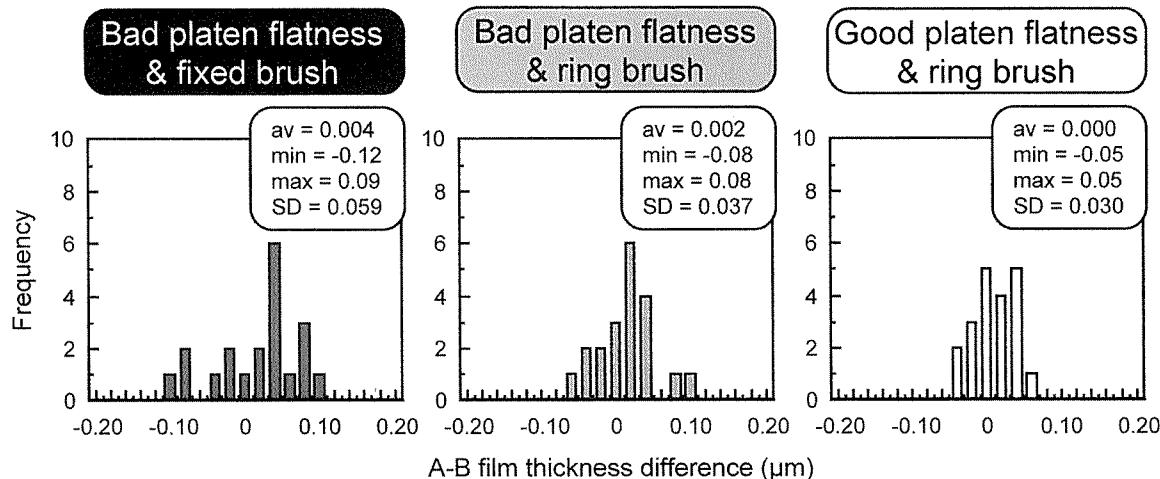


Fig. 40 Effects of platen flatness and brush on A-B film thickness difference.

free.

Colloidal silica powder has the advantage of others with respect of the smoother surface without polish scratch because its hardness is lower, its shape is also near globular and its size can be made smaller. The removal rate with the colloidal silica slurry, however, is extremely low, and the polishing with the colloidal silica slurry has a problem of productivity.

Fig. 41 shows the each removal rate with and without chemical elements. During the polishing with colloidal silica slurry, a mechano-chemical polishing is proceeding. Therefore, when colloidal silica slurry is used, the whole design of the powders and the chemical composition is extremely important to satisfy both quality and productivity^{37)~39)}.

Table 9 shows the influence of the chemical composition in colloidal silica slurry on the surface quality and the removal rate. The removal rate can drastically be improved due to the accelerated dissolution of nickel by changing the chemical composition. Moreover, the more amount of polishing can be obtained owing to improved removal rate so that μ -waviness can be decreased in the same time. However, in case of excess chemical reaction, the disk surface is damaged and its roughness becomes worse and light scratches increases consequently. In the designing of the chemical composition of colloidal silica slurries, influences on the gelation and the waste water treatment should be considered enough.

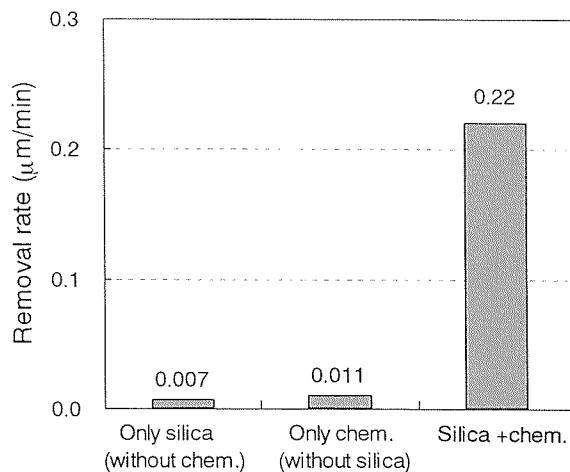


Fig. 41 Comparison of removal rate by using modified slurry.

Table 9 Influence of chemical composition in colloidal silica slurry on surface characteristics and removal rate.

	Slurry A	Slurry B
Silica type	A	A
Chemical type	A	B
Ni dissolution rate (mg/min)	52	99
Removal rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	0.16	0.30
Ra (nm)	0.13	0.17
μ -Wa (nm)	0.33	0.18
Polish scratch (line/surface)	1	6

Fig. 42 shows the effect of the powder size on the removal rate and roughness in polishing with various kind of slurries. Even in case of the same chemical composition, it is possible to improve roughness by changing the average size and the distribution of the

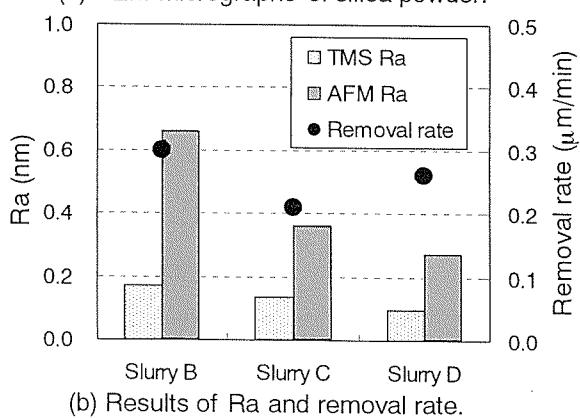
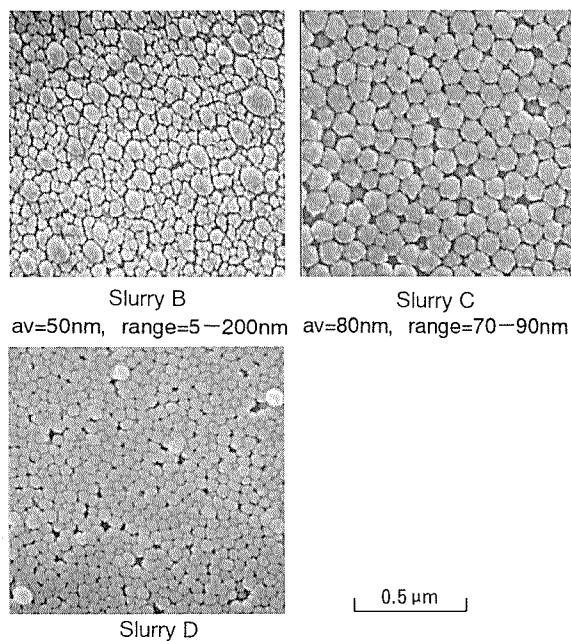


Fig. 42 Removal rate of polishing and roughness after polishing with colloidal silica slurry of various powder size.

colloidal silica powder without changing the removal rate.

In order to improve μ -waviness to which attention is paid in recent years⁴⁰⁾, the improvement of the polisher is also significant and an instance of its effect is shown in Fig. 43. Today, the polisher for the exclusive use of colloidal silica slurry has been developing to optimize their pore size in order to improve μ -waviness and roughness still more.

As mentioned above, regarding to the second polishing, the required quality and the required productivity can almost be achieved by optimizing the colloidal silica slurry and the polisher.

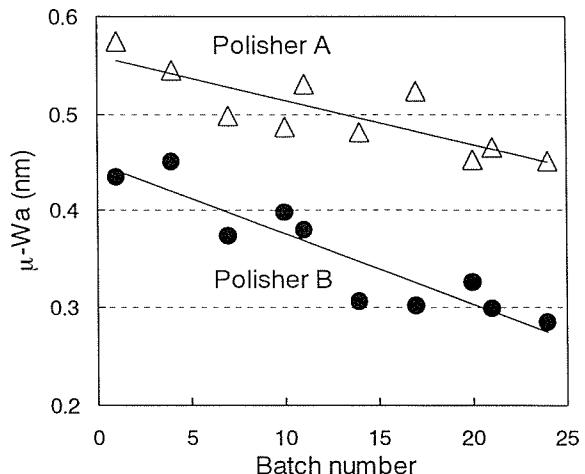


Fig. 43 Effect of polisher on μ -waviness.

On the other hand, polish scratch whose depth is around 3nm as shown in Fig. 44 has recently become to critical with the decrease of the texturing amount and with reduction of the flying height. The polish scratch is mainly made by the foreign substances from

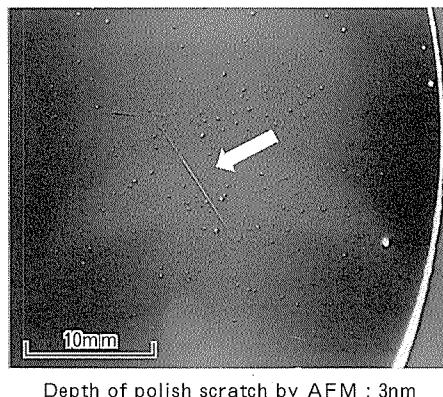


Fig. 44 Observation photograph of polish scratch.

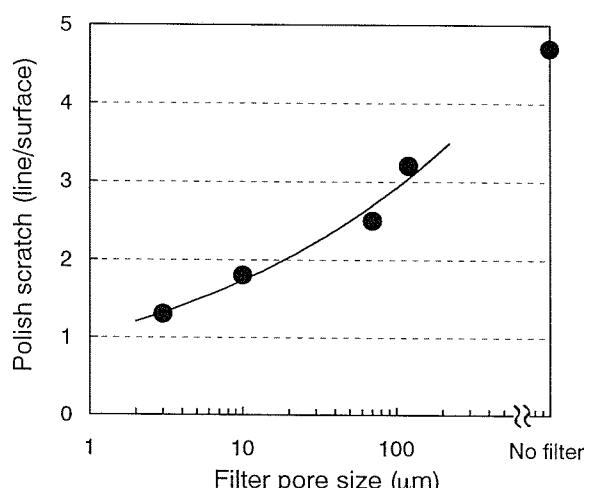


Fig. 45 Relation between filter pore size and number of polish scratches generated.

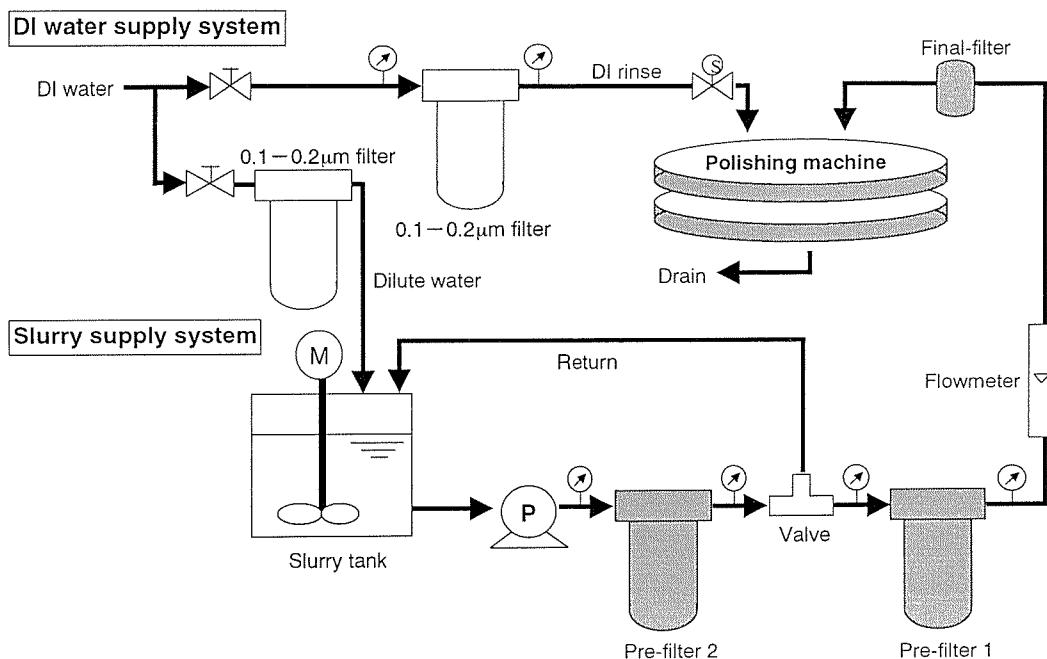


Fig. 46 Filtration system for slurry and DI water supply.

surroundings and/or the rough and large agglomerate generated by gelling colloidal silica. The former is attained by keeping cleanliness. Regarding the latter, the complete prohibition against that gelation is not so easy, and then the filtration of colloidal silica slurry in its supplying system is recommended. Fig. 45 shows the effect of the filtration system described above. With smaller pore size, the filter life becomes shorter though the polish scratch is suppressed successfully. Therefore the multi-filtration system is advisable as shown in Fig. 46.

The occurrence of those light scratch can also be controlled by optimizing polishing condition as shown in Fig. 47. Moreover, for the purpose of obtaining the countermeasures, we have been investigating the chemical composition to control the gelation and developing the post-polish rinse. We believe those results will be effective on the practical use.

4. Development of production technology

4.1 Process design

As mentioned above, there seems to be no limit to the increase of the areal recording density and the selling price of HDD is rapidly

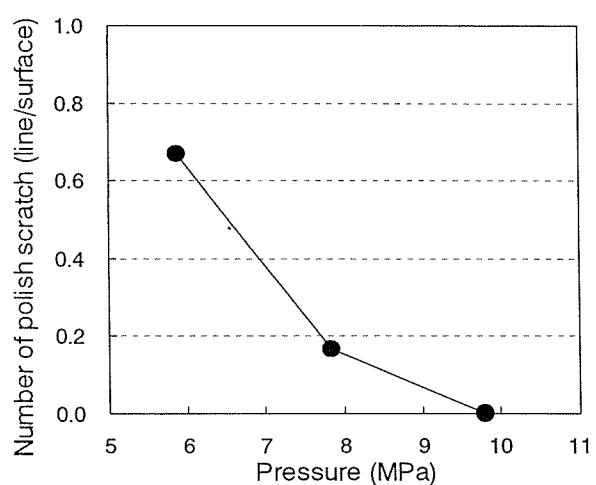


Fig. 47 Effect of pressure during polishing on number of polish scratches generated.

decreasing. Consequently, the Ni–P plated aluminium substrate used for the magnetic recording media is keenly requiring the advanced technology by which higher quality with less expensive will be realized. To the substrate manufacturer, however, it is no easy thing to sharply reduce the production cost and to improve quality simultaneously only by the development of the unit process individually. Therefore, we have been trying to establish the continuous manufacturing process by synthesizing individual improvement of a unit process as described below.

The main purposes of polishing are mainly

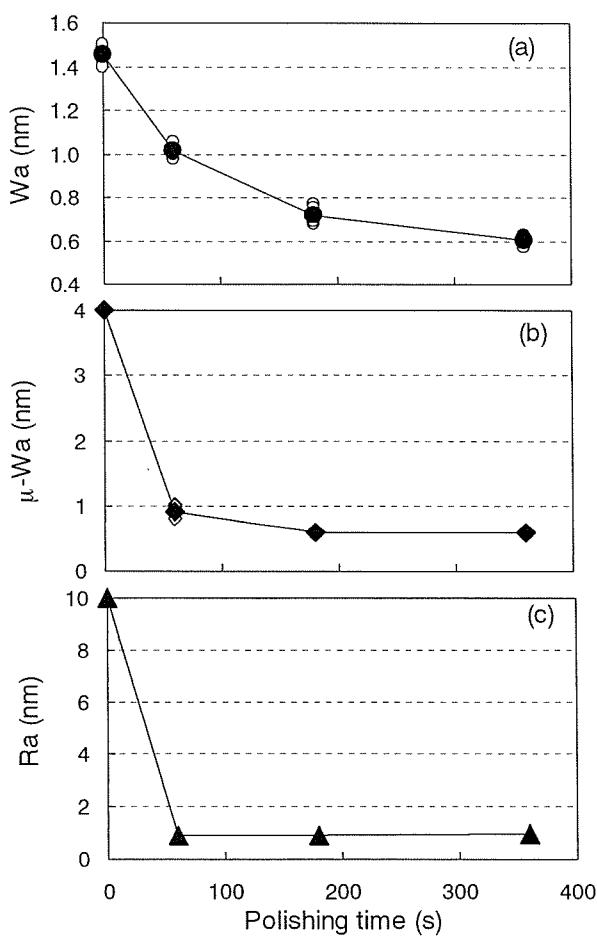


Fig. 48 Relation between polishing time and surface characteristics.

(a) W_a (λ : 0.4–5mm),
 (b) $\mu\text{-}W_a$ (λ : 80–450 μ m),
 (c) R_a (λ : 0.88–38 μ m)

to remove surface defects and obtain required surface topography of the Ni – P plated substrate. In general, it takes relatively long polishing time to meet those requirements and brings a productivity drop, and the cost issue is taken up as an inevitable consequence. Fig. 48 shows the relation between the polishing time and the surface characteristics. It can be said that the long polishing time is needed to satisfy waviness in the long wavelength (low frequency) region.

Fig. 49 shows the correlation of the waviness of pre-processing with that of post-processing for each process. It is clear that the dominating factor is the polishing process, and that the grinding process also has some effect. Therefore to obtain the required waviness more efficient, it is necessary the conditions of polishing, plating, and also

grinding to be considered.

Next, we will introduce some our concrete examples regarding to the control of the waviness. Fig. 49 (b) shows the waviness change by the first polishing with a kind of slurry. It is obvious that there is a strong relation between the waviness after polishing and that before polishing. That change, however, depends upon the kind of slurry and the polishing time. Therefore, it is more effective to state the relation with the kind of slurry as a parameter. The equation (1) is such a representation obtained by multi-

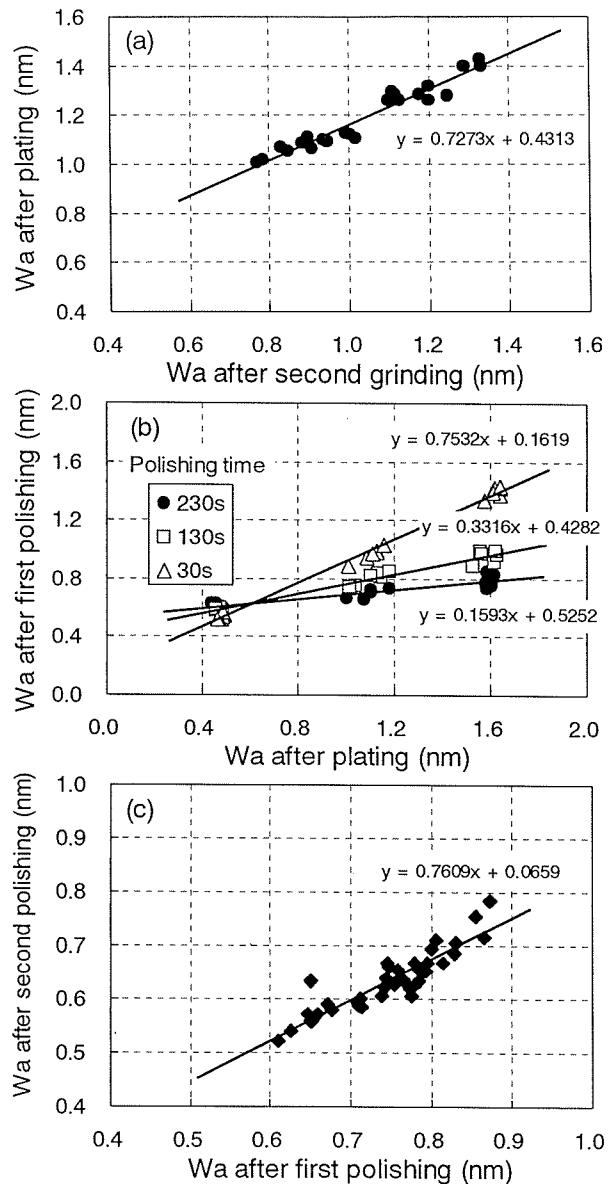


Fig. 49 Correlation between consecutive processes on surface waviness.

(a) Grinding and plating
 (b) Plating and first polishing
 (c) First polishing and second polishing

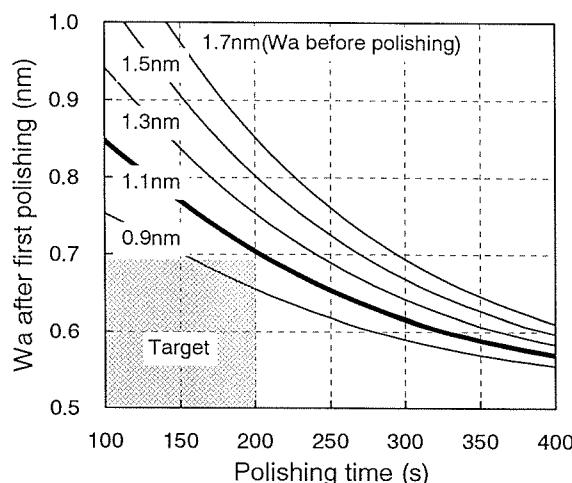


Fig. 50 Calculation results on waviness change with polishing time of various as-plated disks.
(average powder size is $0.7\mu\text{m}$)

regression analysis.

$$Wa_t = \exp(-C_1 \cdot t) \cdot Wa_0 + \exp(-C_2/t) \cdot C_3 \quad (1)$$

Where,

Wa_t : waviness after polishing

Wa_0 : waviness before polishing

t : polishing time

C_1, C_2 : constant(decided by the slurry)

C_3 : constant (waviness decided
by the slurry at $t=\infty$)

Fig. 50 shows the calculation results of multi-regression analysis where the average powder size is $0.7\mu\text{m}$. From those calculations it is obvious that the waviness of the pre-polish disk (as-plated disk) is requested to be less than 1.1nm to get less than 0.7nm by polishing in 200 seconds. Moreover, by using the correlation shown in Fig. 49 (a), the

required waviness after grinding can be also obtained.

Finally, the improvement of waviness of the pre-polish disk, which means the improvements in the grinding and plating process, is the most effective technique to reduce cost with keeping quality. We have succeeded in processing time reduction by using those quantitative approach to each manufacturing process.

4.2 Quality of our advanced substrates

To date we have manufactured the trial products by the newly developed technology stated previously. Table 10 shows the quality of our advanced substrate compared with that of current ones. It is definite that our advanced substrate surpasses current ones.

5. Substrate defect

5.1 The causes and countermeasures

Many quality items for the Ni-P plated aluminium substrate are required to meet the needs of hard disk.

Among them the elimination of surface defects is a representative requirement. Therefore we, as a substrate manufacturer, have been investigating their causes and effective countermeasures. The surface defects are roughly classified into two groups. One is the bump type and the other is the pit type. The former induces some hits against the head slider at the glide test (GLT[®]), and the latter induces some missing errors at the certify test

Table 10 Comparison of surface characteristics.

Item			Current			Development
			A	B	C	
Roughness	TMS Ra	nm	0.14	0.12	0.11	0.09
	AFM Ra	nm	—	0.30	0.47	0.16
μ -Waviness	Tencor Ra	nm	0.15	0.13	0.18	0.13
	Zygo Wa	nm	1.31	0.61	0.59	0.58
Waviness	Optiflat Wa	nm	0.74	0.50	0.61	0.46
Roll-off	Zygo	nm	34.5	13.0	66.2	11.0
Ski-jump	Zygo	nm	21.3	3.9	1.8	2.5
Polish scratch	Halogen	line/surface	36	63	1	0
Stain	Halogen	count/surface	16	9	41	3
Magnetization	VSM	10^{-4}T	34	425	84	6

Table 11 Main surface defects and causes.

Defect category	Defect name	Defect size	Cause/countermeasure
Pit (See Fig. 51)	Plating pit	$\phi 20\text{--}500 \mu\text{m}$	See Fig. 52
	Dimple	$\phi 100\text{--}800 \mu\text{m}$	
	Polygonal core pit	$\phi 50\text{--}200 \mu\text{m}$	
Bump	Polishing pit	$\phi 100\text{--}500 \mu\text{m}$	Interaction of polishing and pit
	Protuberance	several $10 \mu\text{m}$	Stuck slurry powder in polishing
	μ -bump	several $10 \mu\text{m}$	Irregular deposit of plating
	Bump	$10\text{--}600 \mu\text{m}$	Residual stress before grinding
Scratch · Scar	Blister	1–several 10mm	Poor adhesion cause by defect in pretreatment of plating
	Grinding scratch	$10\text{--several } 10\text{nm depth} \times \text{several } 10\text{mm length}$	Mixed contamination, tip of grinding stone
	Polish scratch	$0.5\text{--}50\text{nm depth} \times 0.4\text{--several } 10\text{mm length}$	Mixed contamination, slurry cohesion in polishing
Distortion	Scar	0.2–several mm length	Mechanical parts contact or poor adjustments of the parts
	OD dent	several mm	Mechanical parts contact or poor adjustments of the parts
Stain · Particle	ID wrinkle	–R20mm	Poor rotation of plating carousel
	Stain	$40 \mu\text{m}$ – several mm	Poor washing, adhered particle
Special defects	Particle	40–several $100 \mu\text{m}$	Dirt generating from the machines etc.
	Micro-magnetic irregularity	several μm (See Fig. 53)	Heterogeneity of plating composition
	Uneven surface	$\phi 100\text{--}1000 \mu\text{m}$	Residual plating solution in baking

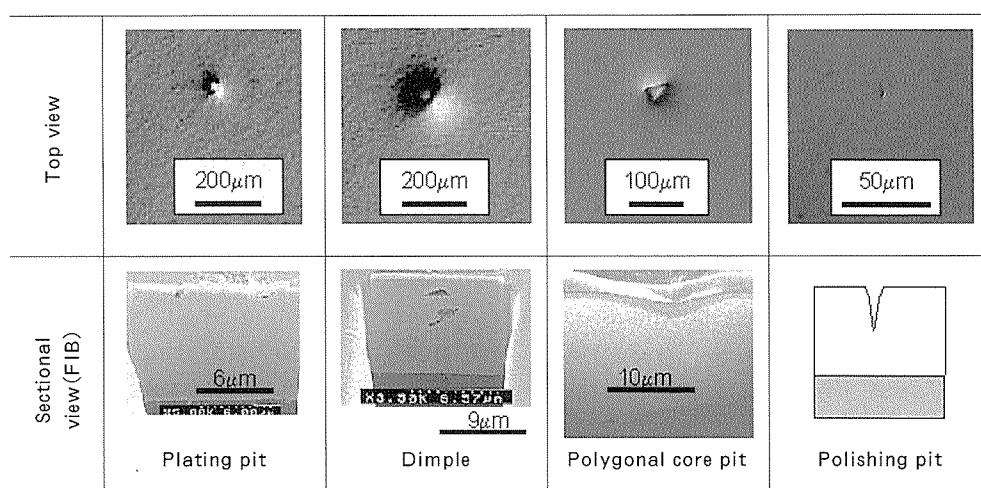


Fig. 51 Examples of various pit type defects.

(CFT^{※1}) in the media manufacturing line. The polish scratch and the scar type defect can induce errors in both tests according to the profile.

Typical surface defects, their estimated causes and countermeasures are summarized in Table 11. Such defects as stains, dirt (dusts) and deformations are most common, and so are omitted here.

The defects which have not been seen previously have newly come in connection with the higher recording density. The micro-magnetic irregularity is mentioned for example, whose diameter is $2 \mu\text{m}$ or less without abnormalities in the surface topography of substrates and /or media. The true causes of this defect has

not been made clear, we think the local magnetization by the crystallization in the Ni-P plated film is one of the causes.

Moreover, due to decreased texturing amount, the surface defects such as scars, scratches and contamination on the surface would be more critical from now on.

5.2 Surface inspection

In recent years, it is common as a delivery inspection to carry out the 100% inspection of substrate surface defects by using automatic

※1 Glide test; the test to guarantee the allowable distance between the head and the surface of a magnetic recording disk.

※2 Certify test; the test to detect any read/write error for whole surface of a magnetic recording disk.

Cause	Countermeasure
Surface topography of ground sub.	Scratch Roughness Handling damage Grinding condition Grinding coolant/stone
Incomplete zincate film	Partial poor adhesion Zincating/etching condition Zincating/etching solution Handling damage Constituent of particles Washing condition
	Stain on ground sub. Crystal direction Aluminium composition
Contamination adhesion	Pretreatment/plating solution Filtration condition O-ring renewal Environment cleanliness Carousel cleanliness Heater position Chemical replenishment amount Control washing water Hydrogen gas in plating solution Disk rotation Circulation system Plating condition

Fig. 52 Root causes and countermeasures of pit type defects.

optical inspection equipment (AOI). Table 12 shows the specifications of the AOI.

The surface defect categories detected by the AOI are a pit, a dimple, a bump a scratch, a scar, an outer dent, a stain and a particle dust, which are shown in Table 12 above. The micro-defect such as a protuberance, a micro-bump, and a micro-pit cannot be detected with the present AOI.

Pit type defects are mainly detected by PIT and/or DIMPLE signal from regular reflection light detectors in case RS7000 is applied as the

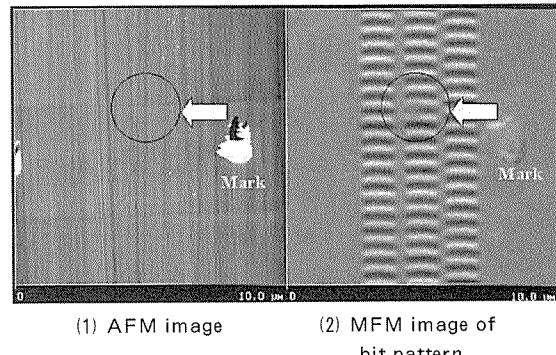


Fig. 53 AFM and MFM image of micro-magnetic irregularity

Table 12 AOI specifications.

Type No.	RS7000-31	RS7000-30	SSI-640
System	Ver. 1.00 Rev. 5.43	Ver. 6.7	
Maker	Hitachi denshi engineering co.	System seiko co.	
Number of machine	3	2	3
Disk size	3.5" (95mm dia.)	3.5" (95mm dia.)	
Production capability	400 pieces/h	600 pieces/h	720 pieces/h
Regular reflection light source (Pit, Atari, Light, Dark)	spec. Semiconductor laser 5–15 mW Wave length 780nm Laser beam diameter R 120 x θ 25 μm	set 1 set/station x 2 2 sets/station x 2	He-Ne gas laser 3–5 mW Wave length 632nm Laser beam diameter R 120 x θ 40mm (width at 80% of laser peak) 1 set/station x 4
G-regular reflection light source (Lump, Dimple, Gsc)	spec. Semiconductor laser <1mW Wave length 670nm Laser beam diameter 8mm	set 1 set/station x 2 2 sets/station x 2	none
Scan pitch	50 μm		50 μm
Rotational speed	6000 rpm		6000 rpm
Receiver	spec. Dark1, Dark2 : APD sensor Light : APD sensor Regular reflect : PIN PD sensor G regular reflect : PIN PD sensor	Particle : PIN PD sensor Shallow : PSD sensor Bump : PSD sensor	
Defect categories	set 1 set/station 2 sets/station		1 set/station
Classification	3 classes (A, B, C)		3 classes (A, B, C)
Measuring area	3.5" : R 12.5–47.5mm		3.5" : R 12.7–47.5mm

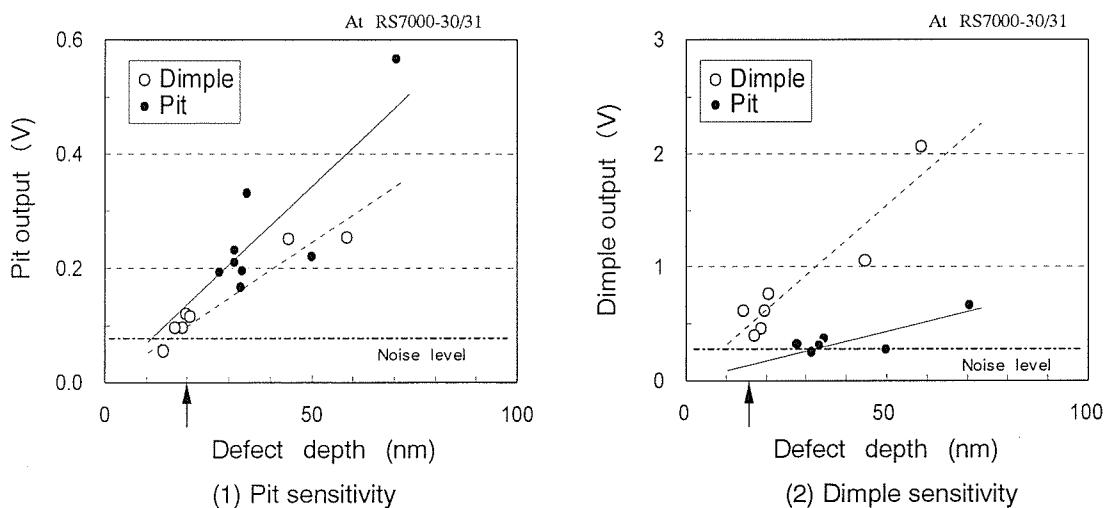


Fig. 54 AOI sensitivity for pit type defect.

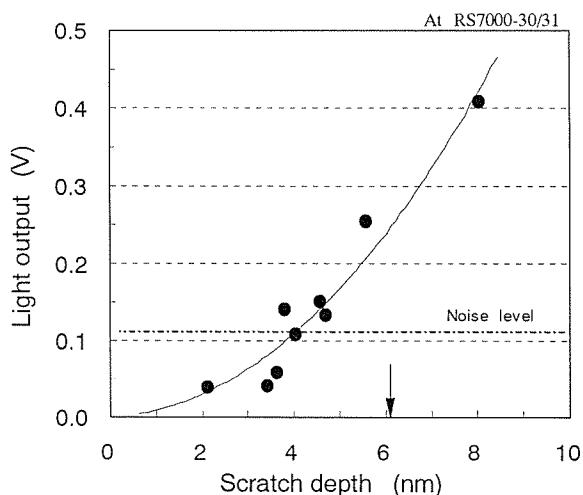


Fig. 55 AOI sensitivity for scratch.

AOI. These signals are proportional to the depth of the defect. The detection sensitivities of these signals are shown in Fig. 54. As the detection limit of the AOI according to the signal to noise ratio, the pit depth is thought to be 20–25nm, and a dimple depth 15–20nm.

A scratch is mainly detected by LIGHT signal of the diffraction light detector. Fig. 55 shows the detection sensitivity of a scratch defect. Because the signal is proportional to the 2nd power of the defect depth, the detection limit is considered to be a scratch with a depth of 5–7nm in the present AOI.

Those detection limits are already not enough for defects to be screened automatically, so we have to carry out the sampling inspection. In case the threshold value of the

AOI is set up to save that sampling inspection, that AOI inevitably detects acceptable defect-like items, those are an adhering particle, a slight stain and / or dust. Therefore we substrate manufacturers could not stop suffering a lot of valuable products.

From now on, it will be necessary to detect smaller defects by using the AOI. Therefore the AOI which has necessary and efficient detection sensitivity is desired earnestly.

6. Newly developed technology

Up to the present, the ultra-super polished substrates (USP) have been manufactured by using the colloidal silica slurry. By this method the required qualities can be obtained, but due to low efficiency the production cost is inevitably high.

We have solved that problem by combining the achievement as follows;

- (1) The development of colloidal silica slurry to enable high polishing rate.
- (2) The development of the polisher for the exclusive use of colloidal silica slurry.
- (3) Improvement of the surface waviness in the former processes before polishing.

As shown in Table 13, 1-step polishing is an epoch-making technique to produce the ultra-super polished Ni – P plated substrates efficiently and economically. We believe that our developed technologies are very beneficial for the substrate manufacturers.

Table 13. Results of 1-step polishing.

Status Polish system Slurry Polisher	Current 2-step Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (A) Type A/Type B	Reference 1-step SiO ₂ (A) Type B	Development		
			1-step SiO ₂ (D)	1-step SiO ₂ (D)	Type C
Removal rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	0.40/0.08	0.08		0.26	
Polishing time (s)	350/350	1400	550		250
Ra (nm)	0.10	0.13	0.10		0.11
μ -Wa (nm)	0.28	0.25	0.15		0.16
Wa (nm)	0.61	0.64	0.47		0.63
Polishing cost (%)	100	218	66		35
Productivity (%)	100	73	162		272

7. Conclusion

HDD market has been requiring the less expensive substrates which can introduce higher areal density and higher transfer rate. This tendency would not be changed from now on.

In order to correspond those requirements, we have seen into the required quality concretely and improved the individual process from the alloy design to the final polishing. In addition to that, we have optimized the whole manufacturing process by applying the individual improvements. Those achievements and our newly developed substrates are described above.

Main required qualities in future are thought to be ultra-smooth and defect-free surface, and non-magnetic property at higher sputtering temperature. Our developed substrate could meet those requirements.

On the other hand, in order to succeed in the substrate business under today's tough market condition, high productivity and cost reduction are most indispensable issues. From those point of view we have been developing a new polishing technique to produce ultra-smooth surface substrate (USP). This development consists of the new colloidal silica slurry and the polisher for the exclusive use of that slurry, and enable only one step polishing, shorter processing time and consequently higher productivity and lower production cost drastically.

There will be no limit to HDD requirements in the substrate quality and price. In such

cases, our approach method would continue to be effective.

References

- 1) A. Ootsuki : IDEMA JAPAN NEWS, No. 36, (1998), 3.
- 2) S. Fuchigami : Proc. DISCON JAPAN 2000 International Disk Forum, (2000), 144.
- 3) N. Kubokawa : ibid, (2000), 21.
- 4) Nikkei Business Publications, Inc. : NIKKEI ELECTRONICS, No742, (1999), 93.
- 5) Hideo Okada : Electronics, Sept. (1998), 38.
- 6) K. Tagami : ANELVA NEWS, No. 69, (1997), 2.
- 7) H. Mizusawa : Hitachi Electronics Engineering Technical Report, 10-7 (1995), 22.
- 8) M. Tokuyama, Y. Kawakubo : Journal of Japanese Society of Tribologists, 43 (1998), 363.
- 9) Steven. W. Meeks : Proc. DISCON JAPAN 2000 International Disk Forum, (2000), 88.
- 10) S. Hara : ibid, (2000), 78.
- 11) B. marchon, D. kuo, S. Lee, J. Gui : Transactions of the ASME, 118 (1996), 644.
- 12) N. Kubokawa : NIKKEI ELECTRONICS, No. 772, (2000), 220.
- 13) J. N. Poter : Proc. DISKCON JAPAN 2000 International Disk Forum, (2000), 5.
- 14) Y. Watanabe : *Kiroku-media business saizensen, Kougyou-Chousakai*, (1997), 131.
- 15) IDEMA JAPAN : *HDD Nyumon-kouza Feb.*, (2000), 58.
- 16) A. K. Menon : Proc. Head/Media Las Vegas '99 Conference, (1999).
- 17) M. Nabae, K. Kishino : JP Pat. No. 1837766 (1988).
- 18) H. uchida, K. Takiguchi, H. Yoshida : JP Pat. Publication No. 11-315338 (1999).
- 19) Tsuyoshi Nakata : Journal of the surface Finishing society of Japan, 48 (1997), 820.
- 20) M. Ito : Journal of the Society of Grinding Engineers, 43 (1999), 475.
- 21) S. Abe : ibid, 43 (1999), 484.

- 22) Y. Tomita, H. Eda and M. Nakamura : ibid, 40 (1996), 97.
- 23) K. Kawata and Y. Tani : Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers(C), 57 (1991), 202.
- 24) N. Yamada : Journal of the Society of Grinding Engineers, 43 (1999), 480.
- 25) M. Saito and S. Hashimoto : Alutopia, May (1986), 19.
- 26) M. Saito and I. Nakayama : C. Uyemura Technical Papers, No. 2, (1998), 243.
- 27) H. Takami, I. Nakayama, M. sato and M. Saito : JP Pat. No. 2757672 (1998).
- 28) H. Takami, I. Nakayama, M. sato and M. Saito : JP Pat. No. 2757673 (1998).
- 29) H. Takami, I. Nakayama, M. sato and M. Saito : JP Pat. No. 2848103 (1999).
- 30) K. Azumi, M. Seo and L. Nanis : Journal of the Surface Finishing Society of Japan., 47 (1996), 802.
- 31) K. Azumi, Y. Fujishige, M. Seo, L. Nanis, H. Nakao and K. Tashiro : ibid., 47 (1996), 529.
- 32) J. E. Williams. Jr. and Clark Davison : J. Electrochemical Soc., 137 (1990), 3260.
- 33) T. Hayashi, M. Matsuoka and H. Nawafune : *Mudenkai-mekki*, Nikkan kogyo shimbun, Ltd., (1994), 53.
- 34) S. Kawai : Alutopia, Feb. (1992), 16.
- 35) Mitsuhashi Masashige : Jounal of the Japan Society of Precision Engineering, 51 (1985), 1744.
- 36) Iwamatsu Katsushige : Journal of the surface Finishing Society of Japan, 43 (1992), 656.
- 37) Journai of the Japan Society of Mechanical Engieers : *Ultra-precision Machining Technology*, (1998), 102.
- 38) Y. Tani : Monthly Journal of Institute of Industrial Science (Univ. of Tokyo), 48 (1996), 221.
- 39) Y. Tani and H. Yamaguchi : Science of Machine, 49 (1997), 325.
- 40) S. Hara, T. Kamimura and K. Yanagi : Journal of Japanese Society of Tribologists, 45 (2000), 246.

住友軽金属技報 第41巻 第1号 (2000) 175-181

技術資料

めっき基板製造における廃水処理技術

三好 静夫 豊嶋 雅康

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 175-181

Wastewater Treatment Technique for Nickel-Phosphorus Plated Substrate Production

Shizuo Miyoshi and Masayasu Toyoshima

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

めっき基板製造における廃水処理技術

三好 静夫* 豊嶋 雅康*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 41 No. 1 (2000), pp. 175-181

Wastewater Treatment Technique for Nickel-Phosphorus Plated Substrate Production

Shizuo Miyoshi and Masayasu Toyoshima

The superior characteristics for nickel-phosphorus (Ni-P) plated substrate is required strictly according to the increase of hard disk drive (HDD) recording density.

In Ni-P plated aluminum disk production, many chemicals which are used in degreasing, plating and rinsing process and slurries for grinding and polishing are used. And these chemicals and slurries are often changed to get the better surface characteristics. Therefore, improvement of treatment techniques for these several kinds of wastewater from each production process have to be made immediately to keep the regulations.

In this paper, the new three techniques are established for plating wastewater, zincate wastewater and polishing slurry including colloidal silica.

1. 緒言

近年、環境保護に対する関心が高く、河川などの水質保全が求められ、有害物質等の排出規制達成が厳しく言われている。

磁気ディスクの Ni-P めっき基板製造においては、アルミニウムブランクの研削、めっき前処理、めっき及び研磨工程から種々の廃液が発生する。それぞれの廃液の含有成分組成に合わせて、金属成分は凝集沈殿法、電解析出法及びイオン交換法による処理が、有機物に関しては活性炭吸着及び活性汚泥処理等の一般的によく知られた既存の方法を利用して処理が実施されている。

しかし、磁気ディスクの高密度化に伴い各工程で使用されている処理液の成分組成が変化し、その廃液処理に関しては従来法では対応が困難となっているものがある。

現状、めっき前処理工程で使用されているジンケート液及びめっき液の各廃液中の金属成分については、電解析出法を用いてアルミニウム陰極表面に目的成分を析出させることにより廃液中から除去する方法がある。しかし、この方式では、設備費及び維持費が高く、安全性に問題があり、さらに運転操作が煩雑である。

また、他の研削及び研磨工程で発生する各廃液は、

凝集沈殿法を使用して処理を行っているが、新規開発の研磨・研削液の適用により、現行処理条件が適合しない等の問題点が発生している。そこで、めっき廃液は、めっき液そのものが基本的に有する自己分解性を利用した自己分解法について、他の廃液は、凝集沈殿法を基本として、その手法を応用した処理方法を検討した。

この分野での廃液処理技術に関する報告はほとんど見られないで、環境を守る一助となることを願い検討結果を報告する。

2. 廃液処理方法

2.1 供試料

処理方法の検討は、製造ラインの各種工程から排出される廃液を採取して使用した。また、処理に必要な無機凝集剤（例えば、ポリ塩化アルミニウム（PAC））、高分子凝集剤及び中和操作に必要な酸あるいはアルカリ薬剤は、廃液処理ラインで使用しているものを適当な濃度に希釈して用いた。各種廃液の液性及び代表的な主要成分の概略を Table 1 に示す。

2.2 処理方法

各種廃液の現行処理法及び今回検討を実施した各種処理法を Table 2 に示す。

* 研究開発センター 第三部

なお、めっき廃液及びジンケート廃液については、最終にイオン交換樹脂で金属塩を回収することを前提として液中濃度をいずれも200mg/l以下になるような方法並びに条件を検討した。

Table 1 The main ingredients of the various wastewater.

Waste species	Metallic element	Organic compound
Grinding	Al	Trietanolamine
Zincate	Zn, Fe, Al	Salicylic acid
Plating	Ni	Malic and Lactic acid Acetic and Citric acid
Polishing	Ni	Masking reagent

Table 2 The treatment methods of the various wastewater.

Waste species	Treatment method	
	Present	Examined
Grinding	Cohesion precipitate	Optimization
Zincate	Electrolysis	Cohesion Precipitate
Plating	Electrolysis	Self-decomposition
Polishing	Cohesion Precipitate	Optimization
	—	2-steps cohesion precipitate

2.2.1 めっき廃液

めっき廃液中のニッケルの除去法としては、電解析出法の他に、無電解析出法、自己分解析出法及び水酸化物沈殿法などが考えられる。現行の電解析出法は、含有ニッケルをアルミニウム陰極表面に析出させて除去する方法であるが、この方法では、ニッケル除去能力に限界があり、設備費及び管理・維持費が高額であること、さらには安全性に問題がある。

検討に使用した廃液の水酸化物沈殿法によるNiの除去を検討した。廃液pHを12~13に調節することによりニッケルが水酸化物として沈殿し、上澄み液中のニッケル濃度は1mg/l程度まで低下する。しかし、生成した沈殿はゲル状であり、高分子凝集剤を添加しても沈殿の成長が認められず、ろ過による除去・回収が困難であった。

そこで、必要設備、操業、メンテナンス及び析出物の分離・回収の難易度を考慮して自己分解を利用した還元析出法が有用と判断し、その最適化の検討を行った。

めっき廃液の液性及び主要成分をTable 3に示す。

自己分解による還元析出法の考え方は以下の通りである。

無電解Ni-Pめっきの電気化学的な析出機構は、次

の様な反応が考えられている。

- ① $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (酸性)
- ①' $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (アルカリ性)
- ② $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$
- ③ $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{P}$
- ④ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

無電解析出法によるNi-Pめっき処理は、酸性側で反応を進行させ①、②、③及び④の反応によりリン濃度の高いNi-P皮膜を析出させる。

また、析出速度は、めっき液のpHや液温度が高くなると速くなり、めっき液中の亜リン酸濃度が高くなると、亜リン酸ニッケルが生成され、それが触媒となってめっき液が自己分解すると言われている。

通常、無電解Ni-Pめっきでは、めっき液中のニッケル及び次亜リン酸濃度は補給により一定濃度に維持され、亜リン酸濃度が高くなると廃液となる。

従って、廃液においても液中ではニッケル及び次亜リン酸濃度は初期値が維持されている。そこで液性をアルカリに移行させることにより①、③及び④の反応を抑制し、①'、②、及び④の反応を促進することによりニッケルを自己分解析出させることができあり、この方法を用いて廃液処理法として最適な条件を検討した。

Table 3 Analysis results of plating wastewater.

Ni (mg/l)	$\text{P}_2\text{H}_2\text{O}^*$ (mg/l)	PHO_3^{**} (mg/l)	Malic acid (mg/l)	pH
5600	26000	156000	27000	4.9

* $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

** $\text{Na}_2\text{PHO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2.2.2 ジンケート廃液

ジンケート廃液は、これまでめっき廃液と同様、高濃度の亜鉛を電解析出法で除去した後(300mg/l以下)、有機物や残留亜鉛を除去するため活性炭及びイオン交換処理塔を通して処理してきた。しかし、めっき廃液の場合と同様に電解析出法では電極の交換や装置の管理に多くの時間を要することから、ジンケート廃液に関しても、凝集沈殿法の適用を検討した。

ジンケート廃液を適当に希釈後、硝酸酸性とし廃液の含有主要成分を調査した結果をTable 4に示す。

この廃液のpHは13以上、主要金属成分は亜鉛、鉄及びアルミニウムであり、さらにサリチル酸が添加されている。亜鉛及びアルミニウムは両性水酸化物であり、過剰のNaOH溶液中ではアルミン酸イオン及び亜鉛酸

Table 4 Analysis results of the zincate wastewater.

Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	Salicylic acid (mg/l)	pH
16000	370	56	1900	>13

イオンの形で溶解していることが知られているが、鉄は塩基性水酸化物であるにも係わらずpH13以上で溶存している。これはサリチル酸添加の影響によるものと考えられる。

2.2.3 研削・研磨廃液

ブランク材の研削及びNi-Pめっき皮膜の研磨行程では、砥粒として Al_2O_3 や TiO_2 を含有する研磨剤が使用されており、それらの廃液は、凝集沈殿法で処理されていた。

研削廃液は、pHを7に管理することにより廃液中の砥粒及びアルミニウムを、研磨廃液は、pHを9に管理することにより砥粒及びニッケルを分離・除去することが可能である。

しかし、磁気ディスクの高密度化にともない新規開発されたコロイダルシリカ系の研磨剤が使用されるに至って、現行廃液処理法では、十分な処理効果が得られなかつた。

コロイダルシリカ系の研磨剤は、液性が酸性のものとアルカリ性のものがあり、酸性の研磨剤は現行処理法が適用できたが、アルカリ性の研磨剤では現行法は適用できなかつた。研磨剤製造メーカーが推奨している過酸化水素分解法の適用を試みたが、廃液中のニッケルを十分除去することはできなかつた。

そこで、アルカリ性のコロイダルシリカ系研磨剤に適用できる廃液処理法の検討を行つた。

従来から使用していた研磨剤及び新規適用したコロイダルシリカ系研磨剤の廃液の液性及び主要含有成分をTable 5に示す。

Table 5 The pH and metallic elements content of the polishing wastewater.

Polishing waste	pH	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)
A	7.4	51	<1
B	3.9	45	<1
C	8.0	30	200

従来から使用していた研磨剤(A及びB)はpHが酸性から中性付近で、金属成分としてはニッケルが確認されたが、コロイダルシリカ系研磨剤(C)はアルカリ性であり、金属成分はニッケルの他に鉄が確認された。アルカリ性にも係わらず鉄が溶存していることから、この研磨剤には鉄を錯イオンとして安定的に存在させるためのキレート剤の添加が推定された。

(1) 従来処理法の適用性

各種研磨廃液を、従来条件に従つて処理を行つた。処理前後におけるニッケル及び鉄の濃度をTable 6に示す。

従来の研磨剤の廃液からは、ニッケルが完全に除去されているのに対して、コロイダルシリカ廃液では、若干初期値より低値を示すものの、ニッケル及び鉄が高値を示した。これは、コロイダルシリカ研磨剤中に添加され

ているキレート剤によりニッケル及び鉄が水酸化物を形成せず、沈殿しないためと推定された。

キレート剤の効果は、pHに依存することが知られており、この廃液をpH13に調節して、ろ液中の各成分濃度を調査した結果、鉄は1mg/l以下となつたが、ニッケルは25mg/lの結果が得られ、ニッケルは鉄に比べて高pH領域においても液中に安定した形態で存在していることが確認された。

Table 6 Results of the cohesion precipitation treatment.

Polishing waste	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)
A	<0.5	<1
B	<0.5	<1
C	28	150

(2) 研磨剤メーカー推奨処理

コロイダルシリカ研磨剤のメーカーが推奨している条件で処理を実施した。推奨法は過酸化水素水を添加して加熱し、冷却後、塩酸を用いてpH3に調節し、その後水酸化ナトリウム溶液でpH12に調節し高分子凝集剤を添加する方法である。処理結果をTable 7に示す。

Table 7 Effect of H_2O_2 addition.

H_2O_2 (ml)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)
0	29	150
0.05	29	18
0.1	28	2
0.2	26	<0.3
0.3	26	<0.3
0.4	24	<0.3

この処理法は、鉄の除去には有効であるが、ニッケルの除去効果は認められなかつた。ニッケルの除去不足は、過酸化水素量の不足が懸念されたため、增量試験も行つたが、同様に除去効果は認められなかつた。

そこで、ニッケル及び鉄を別々に回収・除去する二段凝集沈殿法について検討した。

3. 試験結果

3.1 めっき廃液の自己分解出法

3.1.1 加熱温度

めっき廃液をpH7.7に調節し、加熱温度を変えて処理を行い、一定時間毎に液中のニッケル濃度を測定した。結果をFig.1に示す。

Fig.1の結果から、加熱温度が高いほど液中のニッケル濃度が低下する傾向を示し、加熱温度が87°Cの場合、約30分で液中のニッケル濃度は100mg/l以下まで低下した。また、溶液の攪拌に関しては、ニッケル濃度の低下に大きく影響しない結果であった。液温度に関しては、

さらに95℃まで昇温したが、同程度の除去効果であり、加熱方式との兼ね合いもあり87~92℃程度に管理するのが適当である。

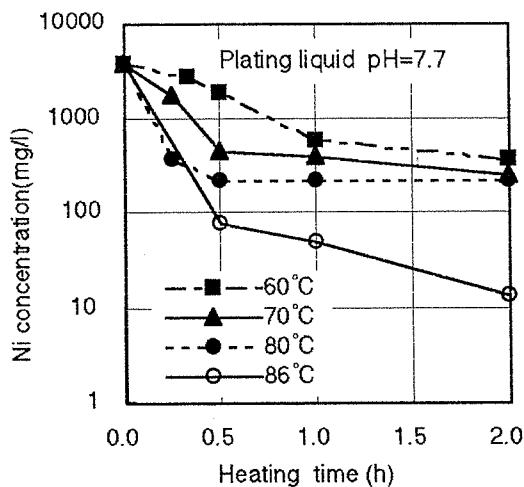


Fig. 1 Effect of heating time and temperature.

3.1.2 廃液のpH

水酸化ナトリウム溶液を添加して廃液のpHを8~11に調節し、液温度を90℃に保持して、一定時間毎に液中のニッケル濃度を測定した。また、析出物の成分組成及び磁性に関する調査を行った。結果をTable 8に示す。

Table 8の結果から、溶液のpHが9~11の範囲内であれば、短時間ではほぼ全量のニッケルが還元されて析出することが確認された。また、いずれの条件下でも析出物の大半は磁石捕集が可能であり、析出物のリン濃度はpHが高くなるほど低くなる傾向を示した。

従って、自己分解析出処理における適正pHは、調節時の誤差、作業性及びアルカリ使用量を考慮して、9.5~10が適当である。また、処理後の析出物の捕集は、一般的なろ過法以外に、その大半が磁性を有しており、磁石による捕集が可能である。

3.1.3 その他の条件

(1) アルミニウム板の共存

自己分解処理時におけるアルミニウム板の共存の効果を調査した。結果をTable 9に示す。

Table 9の結果から、アルミニウム板の浸漬面積が大きいほど短時間で激しい気泡と黒色粉を発生しながら反応し、気泡が発生しなくなった時点で溶液の青緑色がほぼ消失した。アルミニウム板の共存では、短時間にニッケル除去が進行するのは、浸漬初期に無電解反応が進行し、亜リン酸発生量が多くなり、その結果亜リン酸ニッケルの生成が促進され、それを触媒とする自己分解反応が急速に進行するものと考えられた。

(2) 処理容器

ガラス、ポリエチレン及びステンレス容器を用いて自

Table 8 Effect of pH on self-decomposition treatment.

pH of Plating liquid		8		9		10		11	
Measurement item		Ni (mg/l)	pH	Ni (mg/l)	pH	Ni (mg/l)	pH	Ni (mg/l)	pH
Heating time(min)	0	4500	8.0	4500	9.0	4500	10.0	4500	11.0
	15	75	—	31	—	<2	—	4	—
	30	30	—	5	—	<2	—	3	—
	60	32	6.3	5	6.6	2	7.1	4	7.5
Magnetism of the deposit		Magnetized		Magnetized		Magnetized		Magnetized	
Analysis result of the deposit(mass%)	P	6.2		5.4		4.4		4.3	
	Ni	93		95		95		95	

Table 9 Effect of Aluminum on self-decomposition treatment.

Al plate area/plating liquid quantity (m ² /m ³)		14	3.3	1.2	0.4	0
Measurement item		Ni (mg/l)				
Immersion time (min)	0	3700	3700	3700	3700	3700
	30	8	9	6	5	>3000
	60	9	11	12	9	25
	120	11	14	16	10	10
Occurrence situation of gas bubble after Al dip		≒3min	≒5min	≒5min	≒12min	≒60min
Intense occurrence						
Mild occurrence		≒10min	≒10min	≒12min	≒20min	?

己分解反応への影響を調査した。その結果、ガラス及びポリエチレン容器の場合には、反応終了時の液中のニッケル濃度は10mg/l前後で析出物は黒色粉で磁性がある。それに対してステンレス容器の場合には、容器内壁へのめっきが主で非磁性となり、反応終了時の液中のニッケル濃度は200mg/l前後で、ニッケルの除去・回収が困難であった。

従って、自己分解反応によりニッケルを除去・回収するためには不導体容器を使用する必要がある。

(3) 廃液の成分組成

廃液が、新液成分組成に近い場合、液中には亜リン酸が存在していないため自己分解反応が容易に進行しない。そこで、アルミニウム板の浸漬及び使用後の廃液による希釀を行った。アルミニウム板の浸漬のみではニッケル除去は不十分であり、使用後の廃液を加えて、液中に亜リン酸を一定濃度以上存在(80~90g/l)させることにより自己分解反応が十分に進行することを確認した。

以上、各条件の最適化により、めっき廃液中のニッケルの自己分解反応処理による除去・回収技術を確立した。

3.1.4 スケールアップ試験

内面を不導体化処理したステンレス反応槽(1m³規模)を設置し、上記検討で得られた最適条件下でスケールアップ試験を行った。結果をFig.2に、現行電解処理法との比較をTable 10に示す。

Fig.2の結果から、実機規模でも、めっき廃液中のニッケルの自己分解反応による除去・回収が十分可能である

ことを確認した。

3.2 ジンケート廃液の凝集沈殿法

3.2.1 中和処理と各成分の挙動

ジンケート廃液を種々のpHに調節して液中の亜鉛、鉄及びアルミニウムの濃度を測定した。その結果をTable 11及びFig.3に示す。

Table 11及びFig.3の結果から、ジンケート廃液中の亜鉛、鉄及びアルミニウムは、pHを8~9に管理することにより同時に除去が可能であることを確認した。

このpH範囲を外れ酸性側になると亜鉛が、アルカリ性側になるとアルミニウムの水酸化物が再溶解する。これは、両者が両性水酸化物であること、かつ、水酸化物の生成pHが異なることに由来する。また、鉄はサリチル酸などと結合して溶液中に存在しているが、pHが7~9の範囲ではその結合力が低下し、水酸化物として沈殿しているものと考えられた。

Table 11 Results of the cohesion precipitation treatment.

pH	Analysis results of filtrate		
	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)
11.7	70	46	7.1
11.0	34	28	6
10.2	21	15	2.7
9.1	13	7	0.6
8.1	27	5	0.4
7.1	460	9	0.6

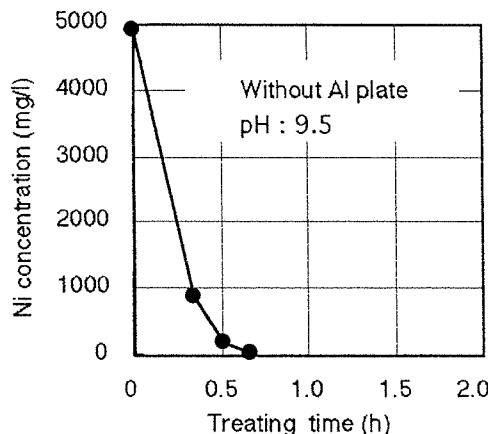


Fig. 2 Treating results at the large scale.

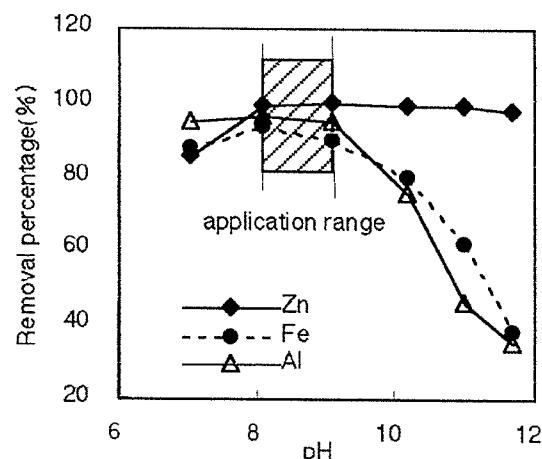


Fig. 3 Relation between the pH and the ingredient removal percentage.

Table 10 The comparison between the present method and the examined method.

Method	Treatment ability	Ni content after treatment
Electrolysis	8h/m ³	300mg/l
Self-decomposition	2h/m ³	10mg/l

3.2.2 沈殿の凝集性最適化

ジンケート廃液は、そのままではイオン濃度が高く、凝集沈殿処理後の沈殿量が多くろ過が容易ではない。そこで、種々の濃度に希釀して中和処理条件の最適化を検討した。その結果をTable 12に示す。

Table 12の結果から、1/10の希釀を行い、pHを8.5に調節することにより沈殿の凝集性は良く、鉄の除去率

も向上することが確認された。1/5の希釀では、PACを添加することにより凝集性の向上が認められたが、中和処理前の添加では添加と同時に塊状の水酸化アルミニウムが生成し、この沈殿溶解に時間を要した。また、中和に使用する酸は、塩酸及び硝酸のいずれを使用しても処理性に影響しないことから、めっき工程から排出される硝酸廃液をこの廃液中和処理に流用可能である。

以上の結果から、ジンケート廃液は、沈殿のろ過性を考慮して、亜鉛濃度が2000mg/l程度となるように希釀し、pH8.0~9.0で凝集沈殿処理を行うことにより亜鉛濃度は50mg/l以下となり、現行の電解析出法による亜鉛除去能力(300mg/l程度)以上の能力を有しており、電解析出法の代替法として凝集沈殿法の適用が十分可能であることを確認した。

3.3 コロイダルシリカ廃液の二段凝集沈殿法

先の検討で、コロイダルシリカ廃液中にはNi及びFe

イオンが錯体や錯イオンを形成する物質(キレート剤)が含まれていることが判明し、①ニッケルがpH13のNaOHアルカリ溶液中でも水酸化物沈殿を生じないこと、②鉄はpH2~12の範囲内で安定しているが、pH13のNaOHアルカリ溶液にすることにより茶褐色の水酸化物沈殿(Fe(OH)₃)となることを確認した。

これらのことから、錯体や錯イオンの安定性がイオン種や液性(pH)などに依存することから、キレート剤に対する鉄及びニッケルの安定性を調査し、各々の凝集沈殿処理条件を検討した。

3.3.1 ニッケルの除去

コロイダルシリカ廃液中のキレート剤に対する鉄及びニッケルの関係を調査するため、pHを酸性に調節した廃液にFe²⁺を含有する溶液を添加し、従来の凝集沈殿処理条件(pH9)に従って処理を行い、ろ液中の各成分濃度を測定した。その結果をTable 13に示す。

Table 13の結果から、Fe²⁺イオン添加時のpHが1以

Table 12 Optimization of the neutralization treatment condition and the analytical results.

No.	Dilution ratio	Neutralization treatment condition				Coherency of precipitation	Analysis results of filtrate		
		Addition of PAC	Acid	pH	Flocculant		Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)
1	1/5 ↑	— — 0.3ml 0.3ml —	HCl ↑ ↑ HNO ₃ HNO ₃	8.5 ↑ 8.6 8.8 8.5	0.75ml ↑ ↑ ↑ ↑	△ △ ○ ○ △	3200	74	11
							19	10	0.5
							17	8	0.3
							11	6	1.8
							8	5	1.9
6	1/10 ↑	— — —	HCl ↑ ↑	↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑	◎ ◎	1600	37	5.6
							9	1.6	0.3
							10	1.3	0.3

Table 13 Results of the pre-treatment condition and the cohesion precipitation treatment.

No.	Dilution ratio	Pre-treatment condition			Analysis results of filtrate		
		pH	Addition of Fe*	Stirring time	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)	
①	1/1 ↑	1.1 2.7 7.8	A ↑ ↑	Ohr ↑ ↑	5.4 19 20	163 157 151	
④	↑	1.1	B	↑	2.6	159	
⑤	↑	2.8	↑	↑	19	153	
⑥	↑	7.8	↑	↑	19	149	
⑦	1/2 ↑	0.6 1.0	↑	0.5hr ↑	0.3 0.7	73 76	
⑨	↑	1.5	↑	↑	4.7	74	
⑩	↑	1.0	↑	1.0hr	0.3	74	
⑪	↑	1.0	↑	2.0hr	0.2	76	

*A : FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O (210g/l)

B : FeSO₄ · 7H₂O (150g/l)

Table 14 Results of the pre-treatment condition and the cohesion precipitation treatment.

No.	Waste (ml)	Addition volume		pH	Addition volume		Analysis results Fe (mg/l)	Cohere-ability of precipitate bad × <△<○<◎good
		Fe*	Ca**		Fe*	Polymer		
①	150	1.4ml	—	13.0	—	0.75ml	<0.5	△
②	↑	—	—	13.0	1.4ml	↑	<0.5	○
③	↑	—	—	1.4ml	11.5	—	1	◎
④	↑	—	—	↑	12.0	—	<0.5	◎
⑤	↑	—	—	↑	12.5	—	<0.5	◎
⑥	↑	—	—	↑	13.0	—	<0.5	◎

* Fe : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240g/l** Ca : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 150g/l

下で、その後の攪拌時間が0.5時間以上の場合において、凝集沈殿後ろ液中のニッケル濃度が1mg/l以下に減少することが確認された。また、凝集沈殿処理後の鉄濃度は廃液の希釈率にはほぼ対応した結果が得られた。

これは、廃液中のキレート剤は、通常、鉄及びニッケルと結合しているが、溶液pHが1以下の領域では、 Fe^{2+} がキレート剤量に対して過剰に存在している時、 Fe^{2+} が優先的に結合し、 Ni^{2+} が解離するものと推定される。

従って、この状態で凝集沈殿処理を行った場合、キレート剤から離れた Ni^{2+} は水酸化物沈殿となり、 Fe^{2+} はキレート剤に対応する分が液中に残留していることを示している。

また、キレート剤との反応は、コロイダルシリカの共存下で進行するため反応速度が遅く、凝集沈殿処理後の残留ニッケル濃度は攪拌時間に影響されるものと考えられる。

以上の結果から、酸性条件下で Fe^{2+} イオンを添加し、0.5時間程度攪拌し、その後pH9に調節することにより、廃液中のニッケル除去が可能となった。

3.3.2 鉄の除去

先の条件下では、キレート剤と結合した鉄の除去はできなかったが、鉄のキレート化合物は高pHでは水酸化物沈殿を生成することが確認されている。そこで凝集性及びろ過性を改善するために、同pH領域で水酸化物沈殿を生成するカルシウム塩等を添加して共沈させる条件を検討した。結果をTable 14に示す。

Table 14の結果から、ニッケル除去後の廃液中に共沈剤として塩化カルシウムを添加し、pH12~13に調節することにより、鉄はカルシウムと共に沈殿して凝集性の良い沈殿を形成し除去できることを確認した。

3.3.1及び3.3.2の結果から、コロイダルシリカ廃液は、pH1以下に調節後、 Fe^{2+} イオンを添加し、0.5時

間以上攪拌した後、pH9に調節し、高分子凝集剤等を添加してアルミニウムを共沈剤として砥粒及びニッケル(鉄の一部を含む)を除去する。その後、ろ液に残留する鉄は共沈剤として塩化カルシウムを添加後、pH12~13に調節することにより除去する二段凝集沈殿処理法を確立した。

4. 結 言

- (1) Ni-Pめっき廃液については、従来の電解析出法に代わり、自己分解析出法による処理技術を確立した。実機廃液処理に適用した。
- (2) ジンケート廃液は、従来の電解析出法に代わる凝集沈殿処理技術を確立した。
- (3) 新規適用されたアルカリ性のコロイダルシリカ系研磨剤に関しては、二段凝集沈殿処理技術を確立した。以上、各工程から排出される廃液に関してその処理条件の最適化及び新規処理技術を確立した。

しかし、磁気ディスク用のNi-Pめっき基板の製造では、今後さらなる高密度化の要望に答えるために、各工程中で使用されている薬剤の新規開発がより一層進展する一方、環境保護の観点からは、排出規制はより厳しいものとなり、今後さらに高度な廃水処理技術の開発が必要になってくるものと考える。今回の廃液処理技術の検討に際しては廃液中の金属成分の除去を主眼として技術的な検討を進めてきたが、今後は、除去成分の有価化あるいはクローズドシステムを前提としてリサイクル技術の開発が重要で不可欠なものとなろう。また、廃液処理技術の開発は、処理液の開発及び実機適用研究と比較して、後追い的なものになりがちであるが、スラリーの新規製品の開発・適用に際しては、環境にやさしく、廃液処理性の容易なことも重要なコンセプトの一つとすべきである。