

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-623)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 31-36

論 文

温間圧延による 7475 系アルミニウム合金板材の
結晶粒微細化*

箕 田 正** 田 中 宏 樹**
渋 江 和 久** 吉 田 英 雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 31-36

Grain Refinement of 7475 Series Aluminium
Alloy Sheet by Warm Rolling

Tadashi Minoda, Hiroki Tanaka, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

温間圧延による 7475 系アルミニウム合金板材の 結晶粒微細化*

箕 田 正** 田 中 宏 樹**
渋 江 和 久** 吉 田 英 雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 31-36

Grain Refinement of 7475 Series Aluminium Alloy Sheet by Warm Rolling

Tadashi Minoda, Hiroki Tanaka, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

The effect of transition elements on grain refinement of 7475 aluminium alloy sheet produced by warm rolling was investigated. The alloy which contains zirconium instead of chromium showed ultra fine structures with stable subgrains after warm rolling at 350°C, followed by solution heat treatment at 480°C. The average size of subgrains was about 2μm in diameter. In addition, the crystallographic orientation of the cross-rolled sample was strongly concentrated into {110}〈111〉 to {110}〈112〉. Furthermore, it became clear that zirconium in solution has the effect of stabilizing subgrains. That is, fine Al₂Zr compounds precipitate during warm rolling and they tend to be coherent with the matrix. So, they inhibit recrystallization and stabilize subgrains. While, in the case of the 7475 alloy with only chromium, recrystallization occurs during warm rolling, because chromium-bearing compounds precipitate before warm rolling and they grow in relatively large size during warm rolling. In addition, chromium-bearing compounds tend to be incoherent with the matrix and they have less effect of inhibiting recrystallization. Moreover, the alloy containing both chromium and zirconium showed a duplex structure with recrystallized grains and subgrains.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg-Cu 系合金は、実用アルミニウム合金の中で最高強度を有することから、航空機や自動二輪車等の構造材として広く用いられている。本系合金において、高強度を保ちながら韌性や耐食性を向上させるには、組織の微細化が有効であると考えられ、これまで様々な加工熱処理法が開発されてきた^{1)~3)}。本系合金は時効硬化型であるため、通常 450~490°C の高温で溶体化処理を行うが、冷間圧延板の場合、ここで再結晶が起こる。そのため著者らは以前の研究において、溶体化処理前の高ひずみ蓄積による再結晶粒微細化を検討し、冷間圧延

前に第2相粒子と固溶元素をバランスよく存在させ、せん断帶やマイクロバンドと、第2相粒子を再結晶核生成サイトとして利用することにより、常温圧延で 7μm の平均結晶粒径が得られることを明らかにした^{4), 5)}。しかし、さらに結晶粒の微細化を行うには、他のメカニズムを応用する必要がある。

そこで本研究では、温間圧延を行うことで変形転位組織の回復を通してサブグレイン形成をうながし、固溶元素の析出によってサブグレイン組織を安定化させれば微細組織が形成されると考え、温間圧延による結晶粒微細化を目的として、7475 合金をベースに遷移元素の影響を検討した。

* 軽金属学会第 99 回秋期大会（平成 12 年 11 月）にて一部発表、軽金属、51 (2001), 651 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

2. 実験方法

温間圧延によるサブグレインの形成及び安定化を検討するにあたり、7475合金をベースとして遷移元素の影響を調査した。供試材として、Table 1に示すように、7475合金をベースに遷移元素を(A)Cr単独添加、(B)Cr+Zr複合添加、(C)Zr単独添加とした3種類を用いた。Cr及びZr添加量は、铸造時に粗大化合物が晶出しないよう、Cr量を0.20mass%狙い、Zr量を0.15mass%狙いで添加した。製造条件をTable 2に示す。これらの合金を半連続铸造法によって直径90mmの丸棒状インゴットに铸造し、得られたインゴットを100mm長さに切断した。切断後、大気炉によって470°C-10hの均質化処理を行った後、350°C-10hの熱処理を行い、さらに250°Cで厚さ40mmまで鍛造を行った。そして厚さ30mmまで面削を行った後、100×100mmに切断し、350°Cで温間圧延を行った。このとき、350°Cに昇温保持した大気炉を用い、パス毎に30分間の再加熱を行った。圧延は厚さ1.2mm、0.8mmまで行い、圧延後に350°C-30minの熱処理を行った後、さらに塩浴炉で480°C-5minの溶体化処理を行い、常温で水焼入れを行った後、組織観察に供試した。組織観察として、板表面の偏光光学顕微鏡組織を行うとともに、一部の試料についてX線反射法による{111}極点図の測定を行った。

さらに、圧延パス毎に0.5πrad方向を変える、クロス圧延によるミクロ組織への影響を調査するため、铸塊Cを用いてTable 3に示す工程で1.0mm厚さの板材を

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
A	0.03	0.03	1.53	Tr.	2.47	0.21	5.74	0.03	Tr.	Bal.
B	0.04	0.04	1.59	Tr.	2.51	0.21	5.74	0.03	0.15	Bal.
C	0.02	0.03	1.64	Tr.	2.40	Tr.	5.55	0.03	0.17	Bal.

Table 2 Processing conditions for the unidirectional rolled specimens.

Process	Condition
Casting	DC, φ90mm×100mm
Homo.	470°C-10h (FC)
Heat treatment	350°C-10h (FC)
Forging	250°C, 40mm thick
Machining	t 30×w 100×100mm
Warm rolling	350°C, Reheating for 30min before every pass 16 passes for 0.8mm thick
Heat treatment	350°C-30min
SHT	480°C-5min (WQ)

FC: Furnace Cooling

WQ: Water Quench

作製し、板表面の偏光光学顕微鏡組織を行うとともに、X線反射法による{111}極点図の測定を行った。

また、サブグレイン形成のメカニズムを検討するにあたり、Zr固溶成分がサブグレイン形成に及ぼす影響を検討するため、铸塊Cを用いて470°C-100hの均質化処理を行い、その後はTable 2に示す条件で加工を行った。また铸塊A~Cを用い、470°C-1hの均質化処理後、350°Cで鍛造を行った。さらにこれを350°Cで0~100hの熱処理を行うことによって遷移元素の析出状態を変化させた。ただし、熱処理のままでは主要元素であるZn、Mg、Cuの析出物も形成されていることから、これらを再固溶させるため、470°C-5minの溶体化処理を塩浴炉を用いて行い、水焼入れを行って供試材とした。得られた供試材について、シグマテストによる導電率測定を行い、遷移元素の固溶量変化を概算した。さらに透過電子顕微鏡による組織観察及びEDX分析を行い、サブグレイン形成メカニズムを考察した。このとき透過電子顕微鏡は日本電子製JEM-200CXを用い、加速電圧200kVで観察を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶体化処理後のミクロ組織

供試材A~Cについて、溶体化処理後の光学顕微鏡組織をFig. 1に示す。Cr単独添加材Aには未再結晶サブグレイン組織はほとんど観察されず、全面再結晶組織が観察される。これに対し、Cr+Zr複合添加材Bはサブグレイン組織と再結晶組織の混在組織が観察される。さらに、Zr単独添加材Cではほぼ全面サブグレイン組織が観察されるが、板厚0.8mmでは再結晶粒の混在も認められる。ただし、このときのL-ST断面光学顕微鏡組織をFig. 2に示すが、再結晶粒は表層から約100μmの範囲でのみ形成されており、それより内部では全面サブグレイン組織が形成されている。Zr単独添加材Cの

Table 3 Processing conditions for the cross rolled specimen.

Process	Condition
Casting	DC, φ90mm×100mm
Homo.	470°C-10h (FC)
Heat treatment	350°C-10h (FC)
Forging	350°C, 40mm thick
Machining	t 30×w 100×100mm
Warm rolling	350°C, Reheating for 30min before every pass Cross directional rolling into 1.0mm thick
Heat treatment	350°C-30min
SHT	480°C-5min (WQ)

FC: Furnace Cooling

WQ: Water Quench

温間圧延前後における試料温度測定結果をFig. 3に示す。圧延ロールが常温であるため、板厚が小さくなるとロールへの抜熱が大きくなり、圧延後の材料温度低下量が増大する傾向がみられる。特に板厚0.8mmの場合には170°C程度まで低下し、回復が不十分になるために、表層付近では再結晶粒の混在が発生したと考えられる。また、Zr単独添加材Cの板厚1.2mm材について、透過電子顕微鏡組織をFig. 4に示すが、1~2μm程度のサイズのサブグレイン組織が観察される。このように、遷移元素としてZrを単独添加し、350°Cで温間圧延することによって、溶体化処理後も安定なサブグレイン組織を保持することが可能となった。また、鋳塊Cを用いて温間クロス圧延を行って得られたサンプルの光学顕微鏡組

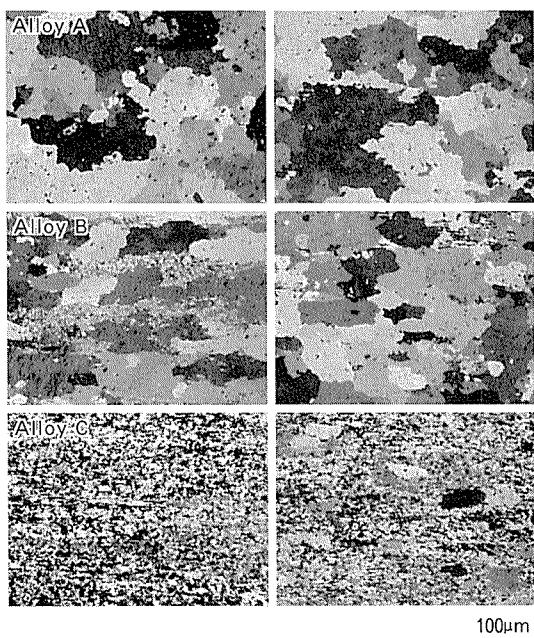


Fig. 1 Optical microstructures after solution heat treatment. The thickness of the samples are 1.2mm for the micrographs in the left column and 0.8mm for those in the right.

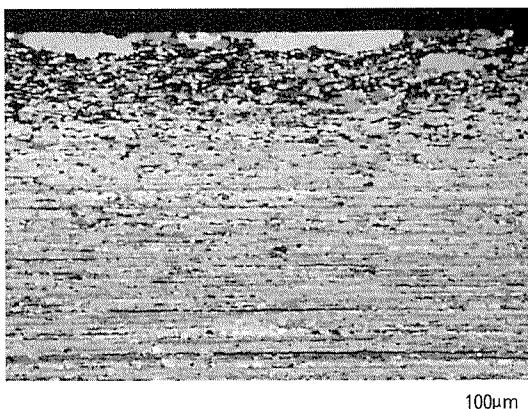


Fig. 2 L-ST cross section of the warm rolled sheet of alloy C after solution heat treatment (0.8mm thick).

織をFig. 5に示す。Fig. 1に示した一方向圧延材（Zr単独添加材C）では、マクロ的に圧延方向に伸びている様子が観察されたが、クロス圧延材は等方的である。そ

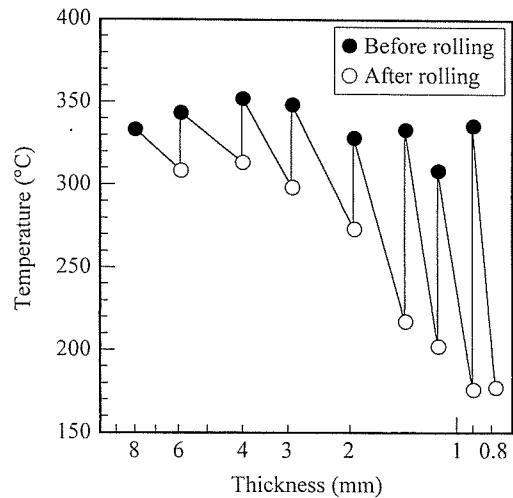


Fig. 3 Temperature changes of the sheets of alloy C with different thickness before and after warm rolling.

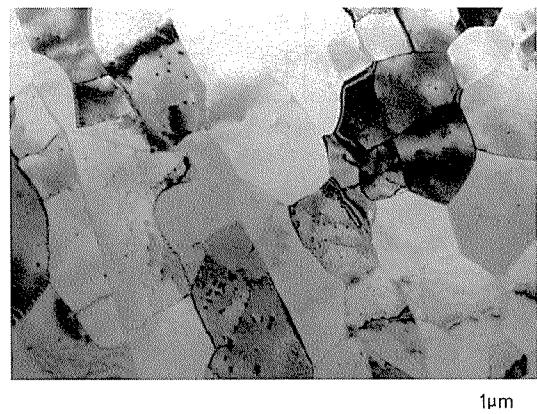


Fig. 4 Transmission electron micrograph of the sheet of alloy C with 1.2mm thick after solution heat treatment.

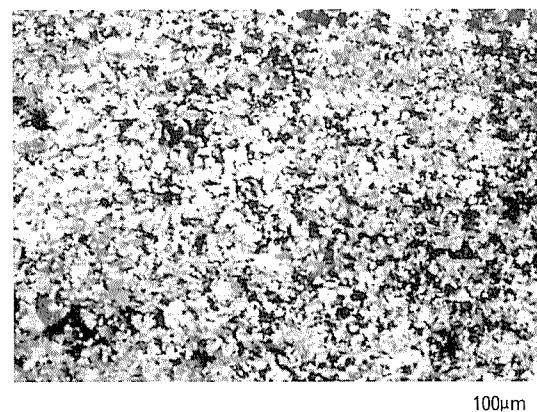


Fig. 5 Optical microstructure of the cross-rolled sheet of alloy C after solution heat treatment.

それぞれの{111}極点図をFig. 6に示すが、一方圧延材は β ファイバーの成分である{110}<112>方位への集積が強いのに対し、クロス圧延材は{110}<111>から{110}<112>方位への集積が強く、単一方位への集積が大きい。

3.2 サブグレイン組織の安定性に及ぼす遷移元素の役割

Cr単独添加では再結晶組織が得られ、Zr単独添加材ではサブグレイン組織が得られた。板厚1.2mmのサンプルについて、溶体化処理前のL-LT面の光学顕微鏡組織をFig. 7に示すが、Cr単独添加材（合金A）ではすでに比較的粗大な再結晶粒が観察され、Zr単独添加材（合金C）では観察されない。また、Cr+Zr複合添加材（合金B）ではCr単独添加材と同様、比較的粗大な

再結晶粒が観察され、温間圧延及び再加熱時の再結晶を抑制することがサブグレイン組織を得るのに重要であることがわかる。CrとZrの添加効果の違いは、それぞれの固溶析出挙動の違いによるものと考えられる。鋳塊C（Zr単独添加材）について、均質化処理を470°C-100hの長時間に変更した場合に、温間圧延で得られた板材の溶体化処理後の光学顕微鏡組織をFig. 8に示す。470°C-10hの結果と異なり、全面再結晶組織が得られた。堀らによると、Al-0.22mass%Zrを450°Cで135h熱処理すると、 L_1 構造の Al_3Zr 準安定相の析出が起こることが報告されている⁶⁾。温間圧延前にZrの固溶量が減少することによって、サブグレインの安定性が低下したと考えられる。さらに、Cr単独添加材A及びZr単独添加材Cについて、350°Cで鍛造後、350°Cで0h及び100hの熱処理を行い、470°C-5min(WQ)の溶体化処理を行った。その時の透過電子顕微鏡組織をFig. 9に示す。Cr単独添加材では350°C-0hでも粒界及び粒内に0.1μm以下のサイズの析出物が多数分散しており、350°C-100h熱処理材では、これらが最大0.2μm程度まで粗大化し

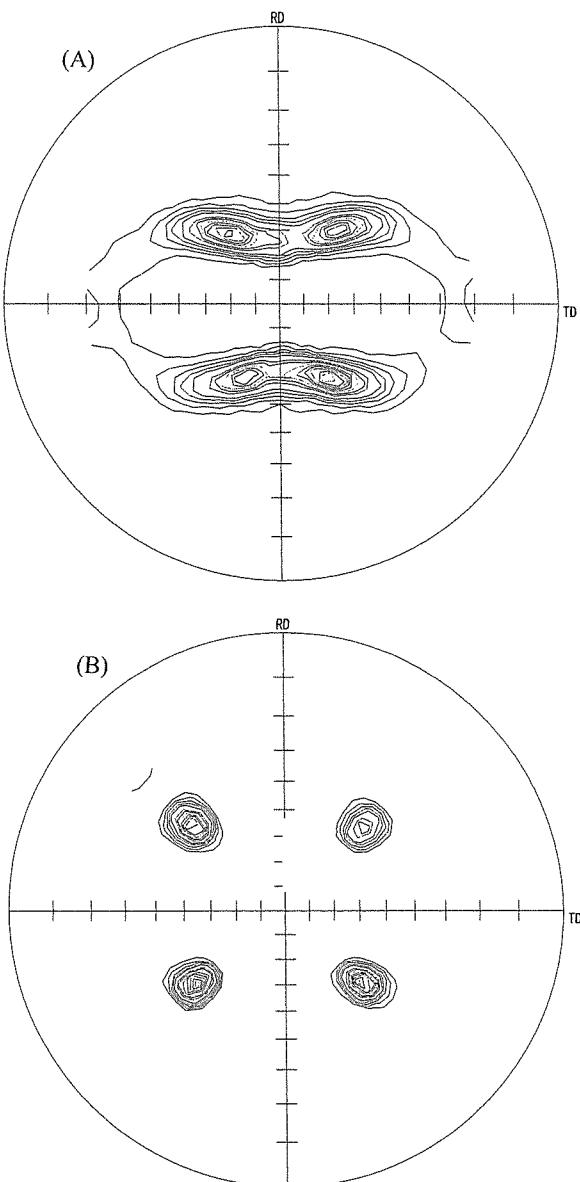


Fig. 6 {111}-polefigures of warm rolled sheets after solution heat treatment. Rolling directions were (A) in unidirection and (B) in cross directions.

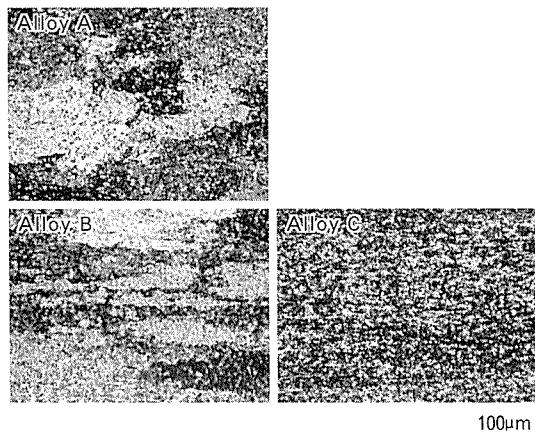


Fig. 7 Optical microstructures of the warm rolled samples before solution heat treatment.

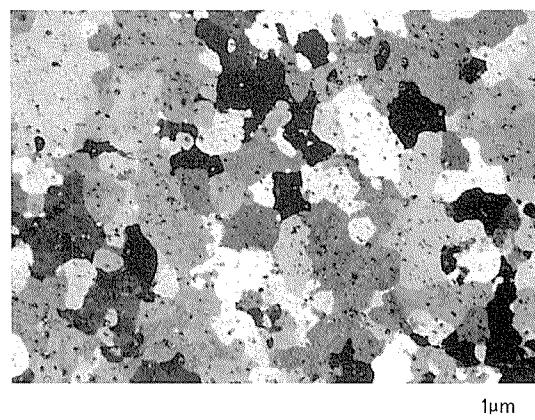


Fig. 8 Optical microstructure of alloy C after solution heat treatment. Homogenization heat treatment was carried out at 470°C for 100h.

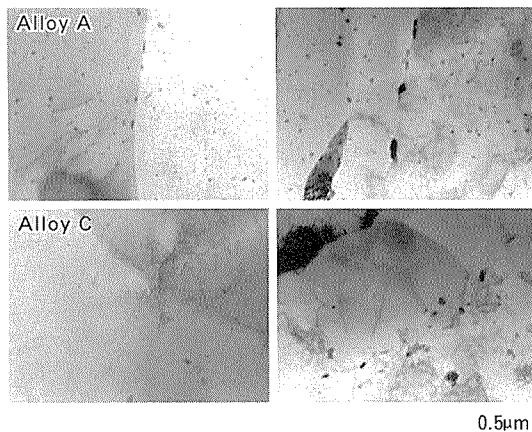


Fig. 9 Transmission electron micrographs of the forged samples after solution heat treatment. The micrographs in the left column were not heat treated at 350°C and those in the right were heat treated at 350°C for 100 h before solution heat treatment.

ている。これら析出物の電子線回折によるパターン解析結果の一例を Fig. 10 に示すが、 $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$ ($D0_{23}$, $a = 14.53 \times 10^{-10} \text{ m}$) に一致した。このことから、Cr 単独添加材では、初期段階から E 相 ($\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$) の析出が起こっており、350°C 保持においてこれらが成長するものとみられる。これに対し、Zr 単独添加材の場合には、Fig. 9 にみられるように、350°C-0h では 0.1 μm 以下のサイズの析出物が観察され、350°C-100h では 0.2 μm 程度まで粗大化しているが、いずれも Cr 単独添加材に比べると圧倒的に析出物の数は少ない。Fig. 10 に示すように、Zr 単独添加材における析出粒子は準安定相の Al_3Zr ($L1_2$, $a = 4.05 \times 10^{-10} \text{ m}$) に一致する。このことから、Zr 単独添加材の場合には、初期段階での Al_3Zr の析出量が少なく、350°C の保持によって徐々に析出と粒成長が進行することが推測される。それぞれの溶体化処理後について、導電率測定を行い、さらに導電率変化量が全て Cr あるいは Zr の析出によるものと単純に仮定し、それぞれの固溶減少量を概算した。このとき、Cr 及び Zr の固溶量と体積抵抗率の係数は、

$$\text{Cr} : 7.70 \mu\Omega/\text{at.\%}$$

$$\text{Zr} : 5.85 \mu\Omega/\text{at.\%}$$

をそれぞれ用いた⁷⁾。導電率測定値及び固溶減少量を Fig. 11 に示す。100h まで熱処理を行った場合の析出量は、Cr 単独添加材では 0.04 mass% (0.02 at%), 一方 Zr 単独添加材では 0.07 mass% (0.02 at%) である。原子%で考えれば同程度の析出が起こっているといえる。しかし、鈴木らによれば、回復のみが起こった未再結晶領域では、 $L1_2$ 構造の Al_3Zr は母相と整合であるのに対し、E 相 ($\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$) は母相と非整合であることが報告されている⁸⁾。したがって、析出粒子と母相との整合性の違いによって、サブグレインの安定性に差が生じたと考えられる。

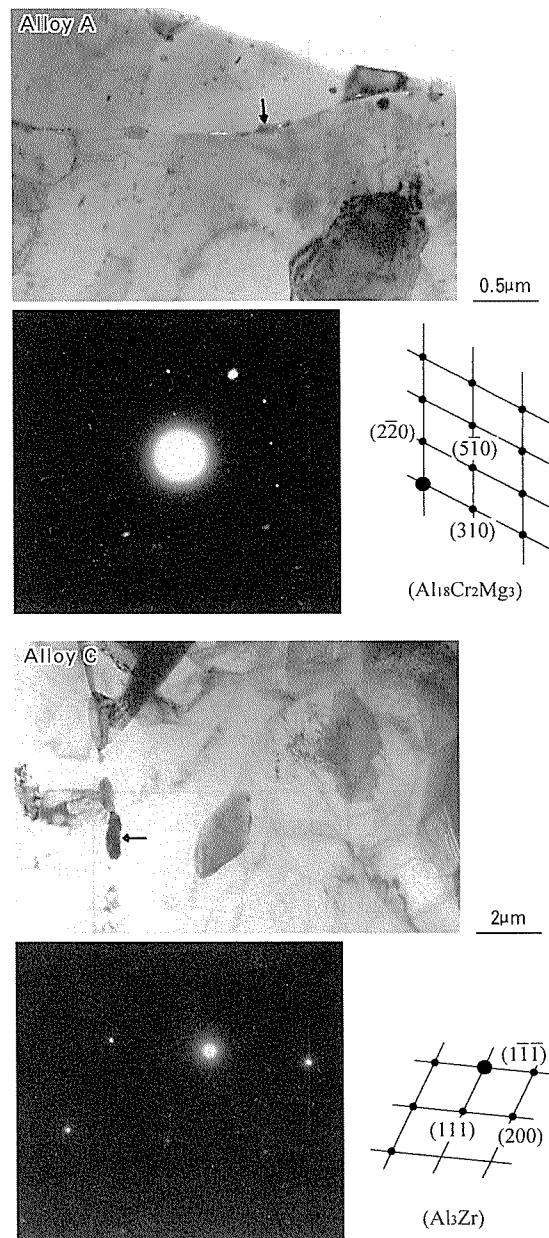


Fig. 10 Transmission electron micrographs and selected area diffraction patterns of the forged samples after solution heat treatment. Precipitation heat treatments were carried out at 350°C for 100 h before solution heat treatment. Note that the precipitate of Alloy A is identified as E phase and the one of Alloy C is identified as Al_3Zr of $L1_2$ structure.

3.3 サブグレイン組織の形成過程

Cr 単独添加材と Zr 単独添加材のサブグレイン形成過程は次のように推測される。温間圧延を行うことによって材料中に加工転位が導入されるが、温間圧延直後あるいは圧延パス間の再加熱中に、回復あるいは再結晶が起こるとしている。しかし、母相と整合な微細化合物が存在すれば再結晶が抑制され、変形転位組織の回復が起こり、結果としてサブグレインが形成される。形成されたサブグレインの境界は、微細化合物によって安定化される。

Zr 単独添加材の場合には、均質化処理中の析出が少量微細であり、さらに温間圧延中にも微細に析出し、Zr 系化合物 Al_3Zr が母相と整合するために、再結晶抑制効果が大きく、Fig. 12 に模式的に示すようにサブグレインの安定化が起こったと考えられる。一方、Cr 単独添加材の場合には、Cr 系化合物が均質化処理すでに粗大に析出し、温間圧延中はサブグレインを安定化する

ための微細析出も少なく、むしろ均質化処理中に析出した Cr 系化合物の成長が起こり、さらに Cr 系化合物は母相と非整合なため、それによる再結晶抑制効果はさほど期待できず、サブグレインを安定化させられず、比較的粗大に再結晶する。 $\text{Cr}+\text{Zr}$ 複合添加の場合には、温間圧延中の Zr 系化合物の均一微細析出が阻害されているために、再結晶組織とサブグレイン組織の混在組織が得られたと推測されるが、詳細なメカニズムは検討の余地がある。

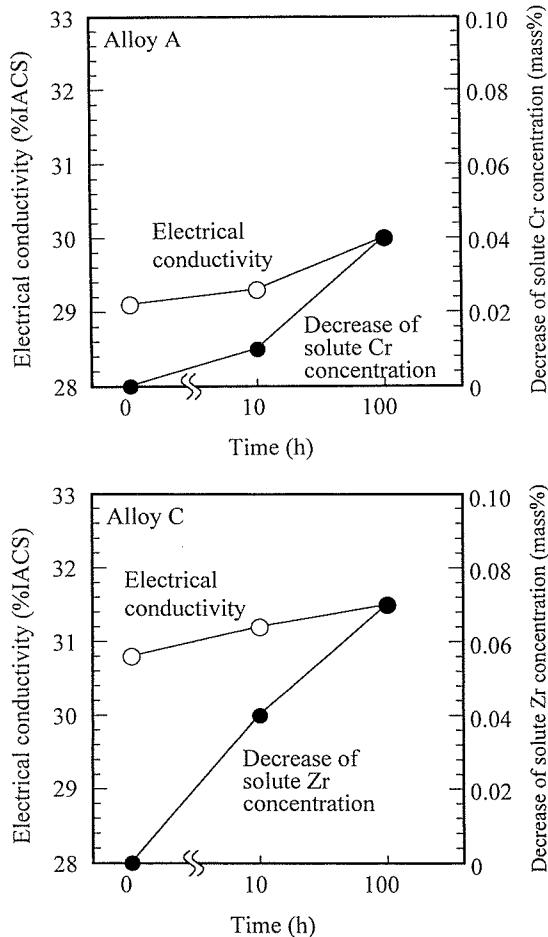


Fig. 11 Change of electrical conductivity and decrease of solute Cr (Alloy A) and Zr (Alloy C) concentration after heat treatment at 350°C.

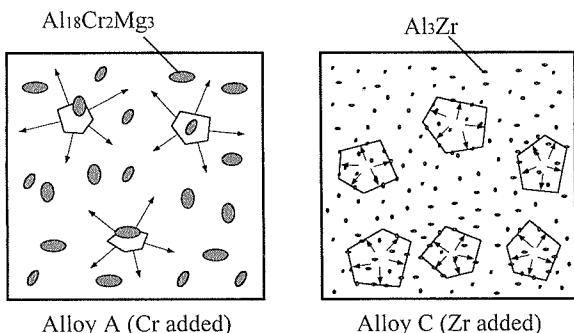


Fig. 12 Schematic drawings representing the models for the inhibiting effects of chromium and zirconium on recrystallization.

4. 結 言

7475 合金をベースとして、温間圧延でのサブグレイン組織形成による結晶粒微細化機構を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 7475+Zr (単独添加) 合金の 350°C 温間圧延により、470°C の溶体化処理を行った後でも安定なサブグレイン組織が形成される。
- (2) 安定なサブグレイン組織の形成には、固溶 Zr が影響を及ぼす。L1₂ 型の Al_3Zr が温間圧延中に微細析出し、さらにこの化合物は母相と整合かつ微細であることから再結晶を効果的に抑制し、サブグレインを安定化することで、微細組織が形成される。
- (3) Cr 単独添加材の場合には、Cr 系化合物が初期段階で比較的粗大に析出し、温間圧延中はこれが成長し、さらにこの Cr 系化合物が母相と非整合であることから、再結晶抑制効果が小さく、温間圧延中に再結晶が起こる。
- (4) Cr+Zr 複合添加の場合、再結晶組織とサブグレイン組織の混在組織が形成される。

なお、この内容は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から(財)金属系材料研究開発センター (JRCM)への委託研究「スーパーメタルの技術開発」の一端を紹介したものである。

参 考 文 献

- 1) E. di Russo, M. Conserva, M. Butatti and F. Gatto : Mater. Sci. Eng., 14 (1974), 23.
- 2) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : *Aluminum Alloys in the Aircraft Industry*, Technicopy Limited, (1978), 105., Met. Trans. 5 (1974), 573.
- 3) J. A. Wert : *Microstructural Control in Aluminum Alloys* ed. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 67.
- 4) 吉田英雄 : 軽金属, 41 (1991), 331.
- 5) 箕田正, 渋江和久, 吉田英雄 : 軽金属学会第 98 回春期大会講演概要, (2000), 317.
- 6) 堀茂徳, 佐治重興, 小林富夫 : 軽金属, 23 (1973), 194.
- 7) J. E. Hatch : *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, ASM, (1984), 29.
- 8) 鈴木寿, 菅野幹宏, 斎藤洋 : 軽金属, 33 (1983), 399.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 37-42

論 文

微細粒組織を有する 7475 系合金温間圧延板の材料特性*

田 中 宏 樹** 箕 田 正**
江 崎 宏 樹*** 渋 江 和 久**
吉 田 英 雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 37-42

Material Characteristics of Warm Rolled
7475 Based Aluminium Alloy Sheets Consisting of
Fine Grain Structure

Hiroki Tanaka, Tadashi Minoda, Hiroki Esaki,
Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

微細粒組織を有する 7475 系合金温間圧延板の材料特性*

田 中 宏 樹** 箕 田 正**
江 崎 宏 樹*** 渋 江 和 久**
吉 田 英 雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 37-42

Material Characteristics of Warm Rolled 7475 Based Aluminium Alloy Sheets Consisting of Fine Grain Structure

Hiroki Tanaka, Tadashi Minoda, Hiroki Esaki,
Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

7xxx alloy fine grained sheets produced by a warm rolling method were investigated on their microstructures and bulk properties comparing with cold rolled sheets of AA7475 alloy. The warm rolled sheets deformed at 350°C kept the fine structure less than 3 μm after solution heat treatment. This structure was recognized by EBSP measurement as a subgrain structure with a high proportion of low angle boundary less than 15° while the cold rolled sheets had a high proportion of high angle boundary over 15°. It was also noted that the texture of the warm rolled sheets consisted mainly of the β -fiber after solution heat treatment. A cross rolling method was applied for reducing anisotropy on polarized optical micrograph and led to successful results. In addition, it was found that the {011}<322> component was formed strongly by the cross rolling. The {011}<322> component was kept after solution heat treatment in the warm cross rolled sheets, but the cold cross rolled sheets formed a recrystallization texture without any strong components. The strength of the warm rolled sheets aged at 120°C increased about 10% comparing with that of the cold rolled sheets. The most important result in this study was that the property of resistance to SCC of the warm rolled sheets improved considerably. The reason of the above result was probably due to intermittent precipitation at grain boundaries on the warm rolled sheets in T6 condition.

1. 緒 言

7000系アルミニウム合金は実用アルミニウム合金の中で最高強度を有することから、航空機をはじめとする輸送機構用材料として広く用いられている。この合金系の高強度化は輸送機の軽量化に直結する重要な課題である。結晶粒径と材料強度の関係は Hall-Petch の経験則がよく知られ、粒径が小さいほど強度が高くなる^{1), 2)}。本系合金の組織の微細化は以前から検討されており、鋳

造欠陥低減を目的とした熱間圧延前の加工熱処理の開発^{3), 4)}や熱間圧延以降の加工熱処理の開発⁵⁾によって、溶体化処理後に粒径 10μm 程度の微細化が達成されている。結晶粒微細化に伴う材料特性の変化として、成形性や耐食性などを検討することも実用的観点から重要である。耐応力腐食割れ性に関しては、7075 合金の場合結晶粒が微細になるほど劣化するという報告⁶⁾がある。

著者らは 7475 合金の微細粒化を目的とし、高ひずみ蓄積による再結晶粒微細化により平均粒径 7μm を達成した⁷⁾。さらに本合金組成を見直し、Cr の代わりに Zr を添加した合金を 350°C で温間圧延すると約 2μm の微細粒組織が形成されることを見出した⁸⁾。そこで本研究では微細粒化のための最適温間圧延温度を再度検討し、

* 軽金属学会第 99 回秋期大会（平成 12 年 11 月）にて一部発表、軽金属、52 (2002), 29 に主要部掲載

** 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

温間圧延で得られた微細粒組織の金属組織的特徴及び材料特性を 7475 合金と比較して調査した。

2. 実験方法

供試材として Table 1 に示す 2 種類の合金を用いた。S 合金は 7475 標準組成で、M 合金は 7475 合金ベースに Zr を添加し、Cr を抜いた組成である。M 合金については半連続鋳造法によって直径 90mm のビレットを作成し、100mm 長さに切断後、空気炉によって 470°C - 10h の均質化処理を行った。さらに 350°C - 10h の熱処理を行い、引き続き 350°C で厚さ 40mm まで鍛造を行った。そして 30mm まで面削を行った後、100 × 100mm に切断して温間圧延に供した。温間圧延を開始する材料温度を 300°C、350°C 及び 400°C の 3 段階に変えた。この際、各温度に昇温保持した空気炉を用意し、1 パス毎に 30 分間の再加熱を行って 1mm まで圧延した。トータルのパス数は 14 パスであった。圧延ロールの直径は 250mm で、ロール回転数は 60rpm で圧延を行った。最終圧延後に 350°C - 30min の熱処理を空気炉で行い、さらに溶体化処理として塩浴炉で 480°C - 5min の熱処理後、水焼入れを施した。従来工程との比較のために、量産規模で製造された S 合金の温間圧延板 (8mm) を用いた。比較工程としてまず空気炉で 480°C - 2h の熱処理を行い、その後室温での冷間圧延で 1mm に仕上げた。溶体化処理は上述の温間圧延材と同様、塩浴炉で 480°C - 5min の熱処理後に水焼入れを施した。組織の異方性を低減させる試みとして、温間圧延或いは冷間圧延時にクロス圧延も実施した。クロス圧延は 1 パス毎に圧延方向を 90° 回転させて行った。これらクロス圧延材にも塩浴炉で 480°C - 5min の熱処理後に水焼入れを施した。金属組織の特性を調べるために、偏光組織及び TEM 組織を調査した。また結晶粒方位解析を SEM - EBSP 装置 (Oxford Instruments 製 OPAL system) を用いて行った。集合組織の三次元方位解析は Bunge が提唱した級数展開法⁹⁾を用いて結晶方位分布関数 (Crystallite Orientation Distribution Function, 略して ODF) を求めた。ODF 解析は偶数項の展開次数を 22, 奇数項の展開次数を 19 として計算した。材料特性の調査は、T6 処理後の引張り試験と耐応力腐食割れ (耐 SCC) 性評価試験を行った。T6 処理として溶体化処理後室温で 96 時間放置し、その後オイルバスで 120°C - 24h 処理を行った。引張り試験片は最終圧延方向に対して 90° 方向に採取し、標点間距離 10mm の小型試験片とした。耐応力腐食割れ性評価

試験は JIS H8711 に準じ、最終圧延方向に対して 90° 方向に試験片を採取し、耐力の 85% の負荷荷重を常に与えた状態で 3.5% NaCl 溶液中に 10 分浸漬した後 25°C 露囲気で 50 分乾燥させる乾湿交互試験を行い、破断するまでの時間を測定した。

3. 実験結果

3.1 温間圧延温度の影響

300°C ~ 400°C で温間圧延した材料を溶体化処理して、平行断面 (L-ST 面) の偏光組織を調べた結果を Fig. 1 に示す。観察箇所は板厚中心部である。Zr を添加した M 合金は 350°C で温間圧延を繰り返すと、溶体化処理後も微細な纖維状組織が維持される。400°C の温間圧延では一部纖維状組織の部分も認められるが、粗大粒化が顕著である。300°C ではほとんどの領域が数十 μm の再結晶粒組織となる。一方、7475 標準組成である S 合金ではいずれの温間圧延温度でも再結晶粒組織となり、M 合金で見られるような纖維状組織を維持させることはできない。

3.2 冷間圧延工程材との金属組織比較

一方に圧延した M 合金温間圧延材 (WR1) と S 合金冷間圧延材 (CR1) の溶体化処理後における偏光組織と TEM 組織を Fig. 2 に示す。WR1 材の偏光組織は纖

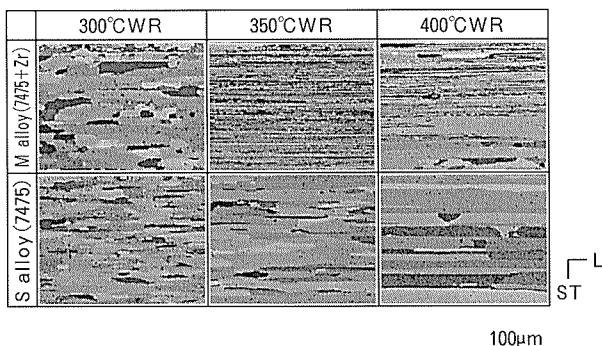


Fig. 1 Optical micrographs after solution heat treatment.

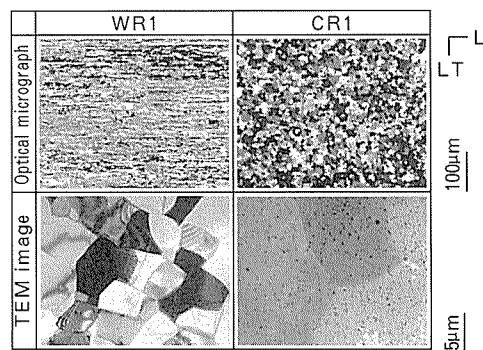


Fig. 2 Optical and TEM micrographs after solution heat treatment. WR1 : warm rolling in one direction, CR1 : cold rolling in one direction.

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
M	0.02	0.03	1.64	<0.01	2.40	<0.01	5.55	0.03	0.17	Bal.
S	0.04	0.03	1.51	<0.01	2.26	0.21	5.38	0.04	<0.01	Bal.

維状を示し、個々の粒径は把握できない。TEM観察からWR1材の粒径は約2μmであることがわかる。CR1材の偏光組織はややばらつきはあるものの、その粒径は約13μmで等軸粒の再結晶組織を示す。TEM組織から明らかにCR1材の粒径がWR1材よりも大きいことがわかる。クロス圧延したM合金温間圧延材(WR2)とS合金冷間圧延材(CR2)の溶体化処理後における偏光組織とTEM組織をFig.3に示す。WR2材はWR1材で見られた纖維状組織ではなく、等軸粒的な偏光組織を示す。TEM観察からWR2材も約2μmの微細粒組織が形成されていることがわかる。CR2材の粒径は約10μmで、TEM組織はCR1材と同様で温間圧延材よりも粗大粒組織である。このように温間圧延によって溶体化処理後も粒成長が抑制される熱的安定な微細粒組織が形成されることがわかる。

3.3 溶体化処理後の結晶粒方位分布

EBSP法で求めた結晶方位差分布をFig.4に示す。測定装置の誤差等を考慮して2°以下のデータを省いた。温間圧延したWR1, WR2材はともに方位差15°以下の小角粒界の比率が高く、サブグレイン組織であることがわかる。一方冷間圧延したCR1, CR2材は方位差15°以上の大角粒界の比率が高く、温間圧延材とは明確な差異が認められる。

3.4 集合組織

最終圧延終了後と溶体化処理(T4)後の板厚中心部L-LT面における(111)極点図をFig.5に示す。温間圧延材は溶体化処理前後で優先方位の変化はなく、その集積は溶体化処理後の方が尖鋭となる傾向にあり、強度レベルは極めて高いことが特徴である。WR1材の優先方位はBrass方位{011}<211>と考えられ、WR2材もBrass方位に近い方位が優先方位と考えられる。冷間圧延材も溶体化処理前はBrass方位が優先方位と考えられるが、溶体化処理による再結晶に伴って結晶方位はランダム化し、強度レベルは温間圧延材に比べて1桁小さくなる。Fig.6にODF解析した結果を示す。温間圧延材

の優先方位はWR1材ではBrass方位、WR2材は{011}<322>方位と考えられる。CR1材とCR2材の溶体化処理前はGoss方位{011}<100>から{011}<322>方位にかけての集積が見られるが、溶体化処理に伴う再結晶によって明瞭な優先方位は認められなくなる。

3.5 引張り特性

Table 2にT6処理後の引張り特性を示す。温間圧延材は冷間圧延材に比べ約10%強度が高くなっている。また温間及び冷間圧延材とともにクロス圧延材の方が一向向圧延材よりも強度は高い。温間圧延材の伸びは冷間圧延材よりも低い傾向にある。

3.6 耐応力腐食割れ性

WR1,WR2及びCR2材のT6処理材を用い、耐SCC

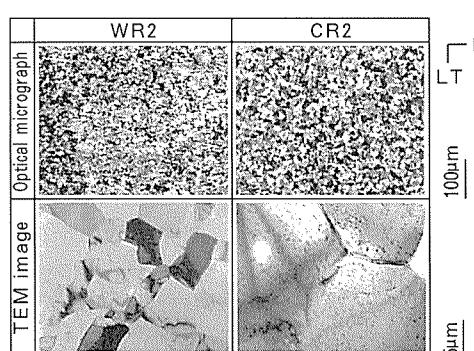


Fig. 3 Optical and TEM micrographs after solution heat treatment. WR2 : cross warm rolling in two directions, CR2 : cross cold rolling in two directions.

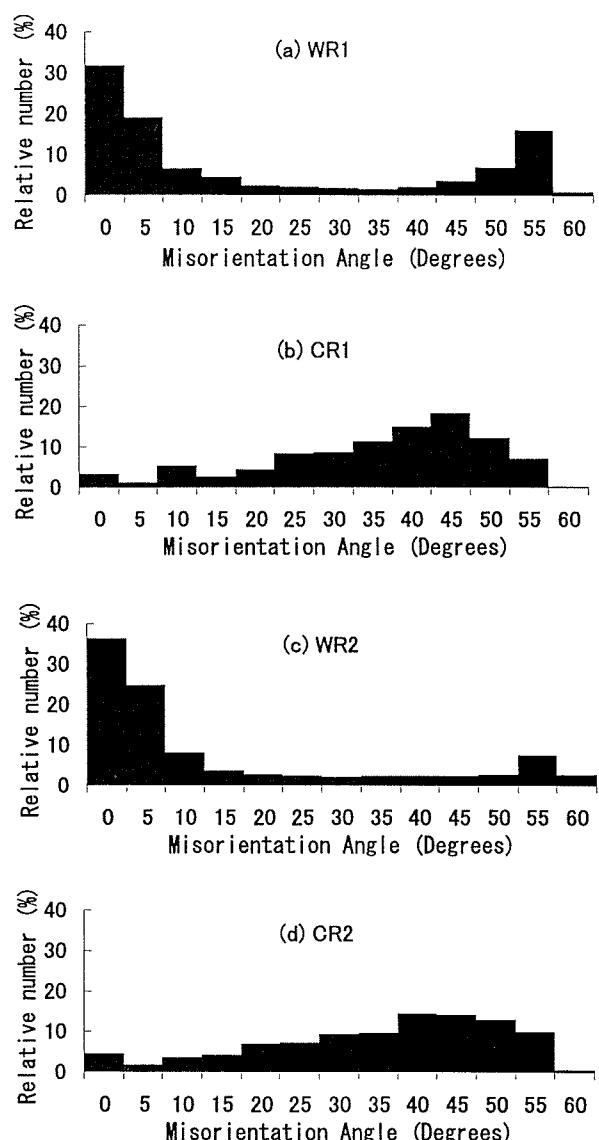


Fig. 4 Misorientation angle histograms of warm rolled sheets (WR1, 2) and cold rolled sheets (CR1, 2) after solution heat treatment at 480°C for 300s.
(a) warm rolling in one direction, (b) cold rolling in one direction, (c) warm rolling in two directions and (d) cold rolling in two directions.

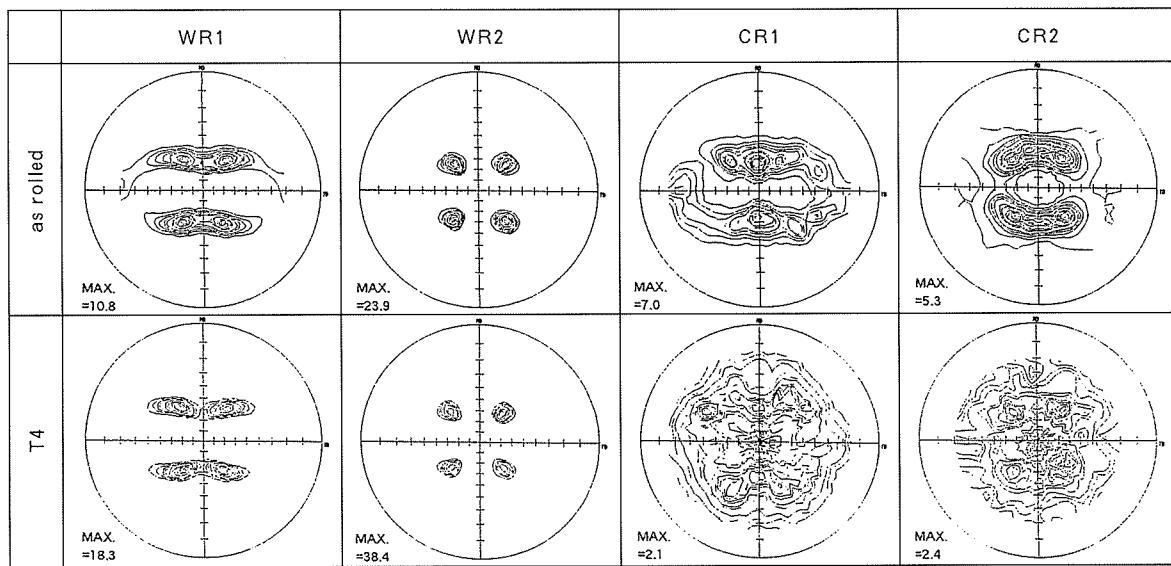


Fig. 5 Comparison of {111} pole figures of warm rolled sheets (WR1,2) and cold rolled sheets (CR1,2) between as rolled condition and T4 condition.

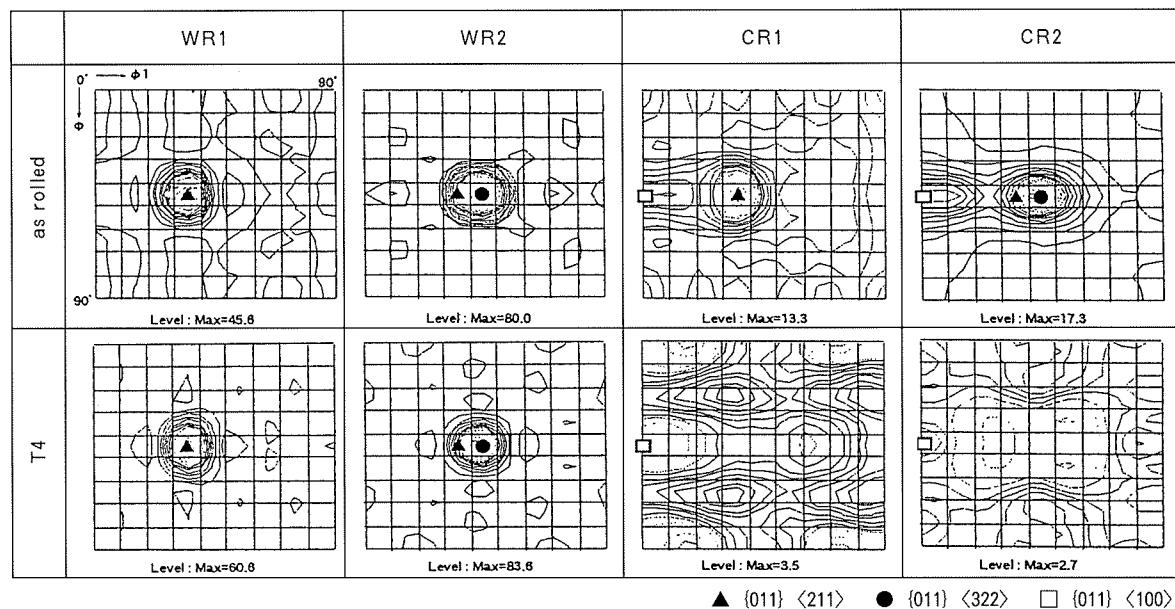


Fig. 6 ODFs of warm rolled sheets (WR1,2) and cold rolled sheets (CR1,2). $\phi_2 = 0^\circ$

Table 2 Mechanical properties of warm rolled sheets (WR1,2) and cold rolled sheets (CR1,2)

Material	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
WR1	603	539	20
WR2	611	554	17
CR1	548	475	24
CR2	577	505	22

性評価試験における破断時間を測定した結果を Fig. 7 に示す。WR2 は 1100h に達しても破断しなかったため、試験を中止した。CR2 材に比べ温間圧延材は破断する

までの時間が 2 倍程度以上伸び、耐 SCC 性が大幅に向かうことがわかる。

4. 考 察

M 合金を 350°Cで温間圧延すると溶体化処理後も微細なサブグレイン組織が保たれ、集合組織も溶体化処理前後で大きな変化はない。これは温間圧延時に熱的に安定な組織が形成されていることを示している。M 合金を用いて温間一方向圧延した WR1 材には Brass 方位の他、{681}<112>の集積も ODF 解析の結果確認されている。これらは β 方位群¹⁰⁾に属する集合組織である。クロス圧延を行うと、温間でも冷間でも {011}<322>方位が優先方位となる。これは二方向に圧延することで Brass 方

位が若干回転したためではないかと考えられる。CR2材の溶体化処理前の状態では、Goss方位からBrass方位および $\{011\}<322>$ 方位にかけて、 $<110>$ 軸が板面法線方向に平行な α 方位群¹⁰⁾に属する方位が認められる。CR1材の溶体化処理前にもGoss方位が認められる。このGoss方位は熱間圧延板(8mm)すでに形成されていた(Fig. 8)。Goss方位は冷間圧延を施しても幾分残存することがわかる。このように温間圧延材の集合組織は冷間圧延材と比べてかなり異なるため、成形性の挙動も従来材とは異なることが予想される。この点については今後大型の温間圧延材を試作して調査を行う予定である。

温間圧延材の耐SCC性は冷間圧延材に比べて大きく向上した。合金組成的にはZrとCrの添加状態が異なる。

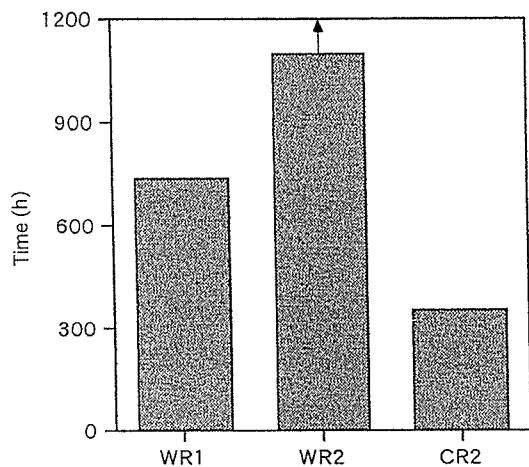


Fig. 7 Life of SCC after aging treatment at 120°C for 24h.
WR1 : warm rolling in one direction, WR2 : warm rolling in two directions, CR1 : cold rolling in one direction, CR2 : cold rolling in two directions.

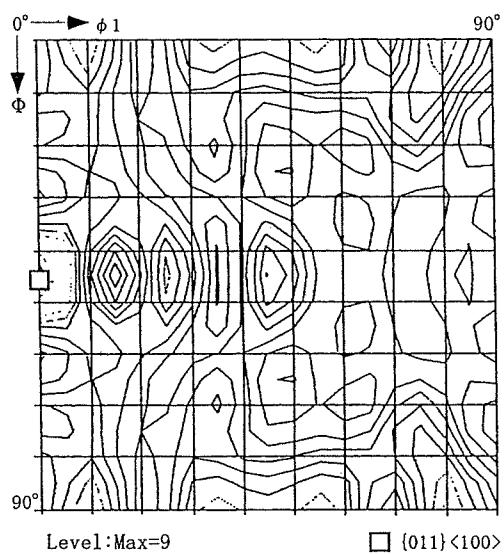


Fig. 8 ODF of 7475 hot rolled sheet. $\phi_2=0^\circ$

過去の研究例¹¹⁾を参照すると、7075系合金にZrとCrをそれぞれ単独に添加した場合、Zr添加材の方が耐SCC性に劣ることが報告されている。本研究ではZrを添加したM合金の温間圧延材の方が耐SCC性に優れる結果となった。この要因を検討するため、T6処理後の析出状態をTEMで観察した。Fig. 9にWR1材とCR2材の粒界近傍の状態を示す。観察に当たって、粒界が電子線の入射方向に対して平行になるよう注意深くサンプル傾斜を調整し、無析出物帯(PFZ)の状態と粒界析出状態を比較した。CR2材ではPFZが明瞭に認められ、その幅は粒界から粒内に向かって20nm程度の領域である。WR1材のPFZはCR2材よりも狭く、その幅は不均一である。粒界析出の状態にも差が認められる。CR2材の粒界析出物は連続して存在しているのに対し、WR1材の場合不連続で個々の析出物が粒内へ成長しているように観察される。温間圧延材の耐SCC性改善は粒界析出物が連続して存在せずに粒内方向へ成長して粗大化する傾向にあること、PFZ幅が冷間圧延材よりも狭く不均一であることから粒内と粒界の電位差に基づく陽極溶解が起こりにくいことなどの理由が考えられる。これらは粒界構造の違い¹²⁾によって生じる現象と考え

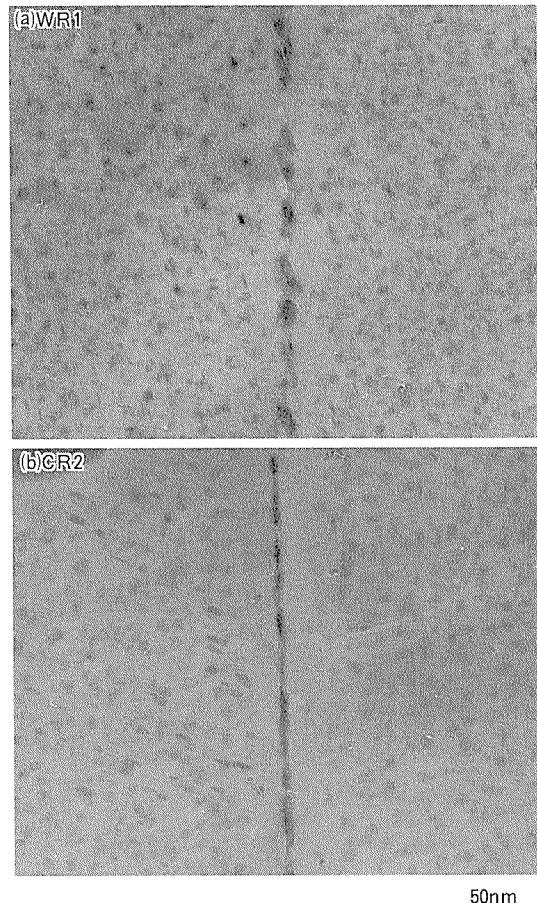


Fig. 9 TEM images after aging treatment at 120°C for 24h.
(a)warm rolling in one direction, (b)cold rolling in two directions.

られ、小角粒界の比率が高いサブグレイン組織を熱的安定な状態で形成できた結果判明した知見である。

5. 結 言

温間圧延によって得られた微細粒組織を有する 7475 系合金板材の金属組織的特徴及び材料特性を、冷間圧延工程で作製した 7475 合金板と比較した結果、次の結論を得た。

(1) Zr を含む 7475 系合金を 350°C で温間圧延すると、溶体化処理後も 2~3μm の微細粒組織が維持された。この組織は EBSP 測定の結果、方位差 15° 以下の小角粒界の比率が高いサブグレイン組織であった。比較用に試作った冷間圧延材は 15° 以上の大角粒界の比率が高かった。

(2) 溶体化処理後の状態を ODF 解析した結果、温間圧延材は β 方位群の集積が尖鋭であったが、冷間圧延材はランダムな方位に再結晶した状態であった。1 パス毎に圧延方向を 90° 変えてクロス圧延すると、温間圧延材および冷間圧延材ともに {011}<322> 方位が優先方位となつた。これらを溶体化処理すると、温間圧延材では {011}<322> 方位の集積が尖鋭な状態で維持されたが、冷間圧延材ではランダムな方位に再結晶する傾向が見られた。

(3) 温間圧延材の T6 強度は冷間圧延材のそれに比べ約 10% 程度高かった。一定荷重を付加した状態での耐応力腐食割れ性を調査した結果、冷間圧延材に比べ温間圧延材は極めて良好な特性を示した。この要因は粒界析

出状態の差異にあると考えられた。

この内容は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から(財)金属系材料研究開発センター (JRCM)への委託研究「スーパー・メタルの技術開発」の一部を紹介したものである。

参 考 文 献

- 1) E.O.Hall : Proc. Phys. Soc., 64 (1951), 747.
- 2) N.J.Petch : Iron Steel Inst., 25 (1953), 197.
- 3) E.di Russo, M.Conserva, M.Buratti and F.Gatto : Mater. Sci. Eng., 14 (1974), 23.
- 4) J.Waldman, H.Sulinski and H.Markus : Met. Trans., 5 (1974), 573.
- 5) J.A.Wert, N.E.Paton, C.H.Hamilton and M.W.Mahoney : Met. Trans., 12A (1981), 1267.
- 6) 日本航空宇宙工業会：航空機部品・素材産業振興に関する調査研究 No.807, (1994).
- 7) 篠田正, 渋江和久, 吉田英雄 : 軽金属学会第 98 回春期大会講演概要, (2000), 317.
- 8) 篠田正, 田中宏樹, 渋江和久, 吉田英雄 : 軽金属学会第 99 回秋期大会講演概要, (2000), 165.
- 9) H.J.Bunge : *Texture analysis in materials science*, Butterworths, (1982).
- 10) 伊藤邦夫 : 軽金属, 43 (1993), 285.
- 11) 日本航空宇宙工業会：航空機部品・素材産業振興に関する調査研究 No.904, (1995).
- 12) T.Asahi, F.Yabusaki, K.Osamura and Y.Murakami : Proc. 6th Int. Conf. on Light Metals, (1975), 64.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-625)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 43-48

論 文

アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす低温加工の効果*

江崎宏樹** 渋江和久***
吉田英雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 43-48

Effect of Cryogenic-working on the Mechanical
Properties of Aluminium Alloys

Hiroki Esaki, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす低温加工の効果*

江崎宏樹** 渋江和久***
吉田英雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 43-48

Effect of Cryogenic - working on the Mechanical Properties of Aluminium Alloys

Hiroki Esaki, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

In order to create fine grain structures of aluminium alloy sheets in the "Super Metal Technology" project, the strain accumulation processes were examined for Al-Mn and Al-Mg alloys by cryogenic compression tests used liquid nitrogen. In Al-Mn alloys, the accumulated strain by compression test at liquid nitrogen temperature (= -196°C) was higher than that by compression test at room temperature. On the other hand, in Al-Mg alloys, the accumulated strain by compression test at room temperature working was equal to or rather higher than that by compression test at -196°C. The difference of the strain accumulation mechanism between Al-Mn and Al-Mg alloys was examined by two-stage plane-strain compression tests. The primary compression tests were carried out at -196°C and secondary compression tests were carried out at various temperatures between -196°C and room temperature. These results were compared with that obtained when primary and secondary compression tests were carried out at room temperature. For Al-1.5Mn alloy, the yield stress obtained by secondary compression test at room temperature after compressed 8% at -196°C was increased than that both tests at room temperature. However, for Al-3.0mass% Mg alloy, yield stress by secondary compression test at room temperature after compressed 8% at room temperature was showed higher than that by secondary compression test at room temperature after compressed 8% at -196°C. This result was thought the pinning for dislocation with Mg atoms were lower in low temperature than in room temperature because of low diffusion rate of Mg in low temperatures. Therefore, in order to increase the strain accumulation for Al-Mg alloy, it is thought effective to work at the equal to or higher than room temperature.

1. はじめに

「スーパー・メタルの技術開発」研究プロジェクトにて目標となっている3μm以下の微細な再結晶粒組織からなるアルミニウム材料を得るために、再結晶の核となる場所を多く生成させる必要がある。

しかしながら、アルミニウムは、積層欠陥エネルギー

が高く、常温で加工された場合でも導入されたひずみは容易に回復するため、核生成場所の確保が困難である。そこで、本研究では、加工によってひずみを多く蓄積させ、再結晶の核生成場所を多く確保する方法として、材料を液体窒素で冷却した状態での低温圧延方法について検討し、Al-Mn系やAl-Mg系を始めとする種々のアルミニウム合金に対して、その適用を試みてきた。しかし、ひずみ蓄積量の増大化に対する低温加工の効果は、必ずしもあらゆる成分のアルミニウム合金に対して確認できなかった^{1,2)}。

そこで、本研究では、Al-Mn系並びにAl-Mn系のアルミニウム合金について、それぞれ低温加工によるひ

* 金属系材料研究開発センター スーパー・メタルの技術開発成果報告書（平成9、11年度）に一部掲載、軽金属学会第98回春季大会（平成12年5月）にて発表

** 研究開発センター 第一部、工学博士

*** 研究開発センター 第一部

ひずみの蓄積機構を比較し、ひずみ蓄積量の増大化に対する低温加工の効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

半連続鋳造によって Table 1 に示した各成分のアルミニウム合金を作製した。得られた鋳塊の内、純 Al は $580^{\circ}\text{C} \times 8\text{h}$ 、Al-Mn 系合金は $610^{\circ}\text{C} \times 8\text{h}$ 、Al-Mg 系合金は $500^{\circ}\text{C} \times 8\text{h}$ の条件で均質化処理した。そして、板厚 $120 \times$ 幅 $120 \times$ 高さ 150mm の角柱に切断後、 400°C にて高さ 25mm (圧下率 = 83%) まで熱間鍛造し、これを供試材として各種試験片を採取した。

2.2 ひずみの導入方法

(1) 円柱試験片による圧縮試験

供試材より直径 $\phi 10\text{mm} \times$ 高さ 15mm の円柱試験片を作製し、これを Fig. 1 に示した圧縮試験装置を用いて、液体窒素温度 ($= -196^{\circ}\text{C}$) 及び常温 ($= 20^{\circ}\text{C}$) で圧縮変形した。試験は、いずれもクロスヘッド移動速度 $300\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (初期ひずみ速度 $= 20\text{s}^{-1}$) とし、圧下率が約 77% に相当する板厚まで行った。低温における試験は、十分に断熱した容器内に試験片を設置した後、液体窒素を注入して 300s 程度保持し、十分に安定させた後

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%).

	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
Pure Al	0.07	0.09	—	—	—	—	99.81
Al-0.5Mn	0.08	0.09	0.51	—	—	0.01	bal.
Al-1.0Mn	0.07	0.10	1.08	—	0.01	0.01	bal.
Al-1.5Mn	0.08	0.09	1.45	—	0.01	0.01	bal.
Al-3.0Mn	0.07	0.07	—	2.90	—	—	bal.
Al-4.5Mn	0.07	0.07	—	4.41	0.01	—	bal.
Al-6.0Mn	0.07	0.07	—	5.72	0.01	0.01	bal.

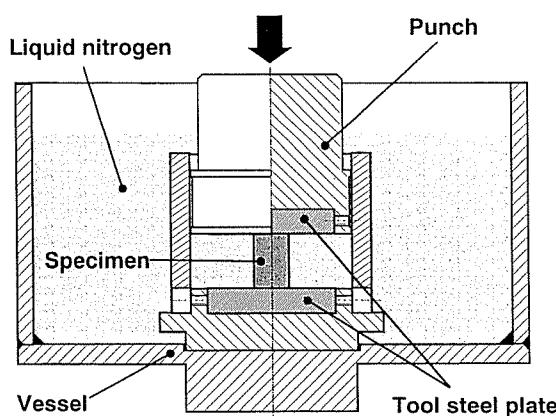


Fig. 1 Schematic illustration of cryogenic compression apparatus.

に実施した。なお、試験片とパンチとの端面は、摩擦抵抗を低減するため、あらかじめ #2400 までペーパー研磨した後、テフロン系潤滑油を塗布して試験に供した。

この圧縮試験によって蓄積されたひずみ量は、マイクロピッカース硬度測定によって評価した。測定は、いずれの加工温度の場合も、加工後 12h 以上常温に放置して十分に温度が安定した後、試験片の加圧面を 9.8N の荷重にて行った。

(2) 平面ひずみ圧縮試験

供試材のひずみ量を評価する場合、上記のような硬度測定が簡便な方法として用いられる。ただし、低温加工後に常温で測定する場合、蓄積されたひずみの大部分が常温に至る間の回復により消滅するため、測定結果は、必ずしも加工によって導入されたひずみ量自体を反映したものではなくなる。一方、低温の状態のまま硬度を測定する場合、押し込まれる圧痕部分の温度は供試材自体の温度より高くなると考えられる。そのため、硬度測定では、正確な材料温度におけるひずみ量の評価は困難である。

そのため、本研究では、低温状態でのひずみ量を評価する方法として、平面ひずみ圧縮試験を用いた。

平面ひずみ圧縮試験装置の外観を Fig. 2 に示す。パンチは、炭素工具鋼製で幅 5mm となっており、(パンチ幅) \leq (試験片板幅) / 6 という平面ひずみ状態³⁾を満たしている。

試験片の設置位置の周囲は、断熱されたステンレス製の密閉容器になっており、この中に液体窒素などの冷媒を導入することによって、任意の温度で圧縮試験することが可能となる。変形中における試験片の温度変化は、その側面に埋め込んだ T 型熱電対素線により、荷重や変位とともに、最高 0.1ms の間隔でパーソナルコンピューターに連続収集できる。

本装置を使用し、Al-Mn 系並びに Al-Mg 系合金において、それぞれ低温加工によるひずみ蓄積機構の違い

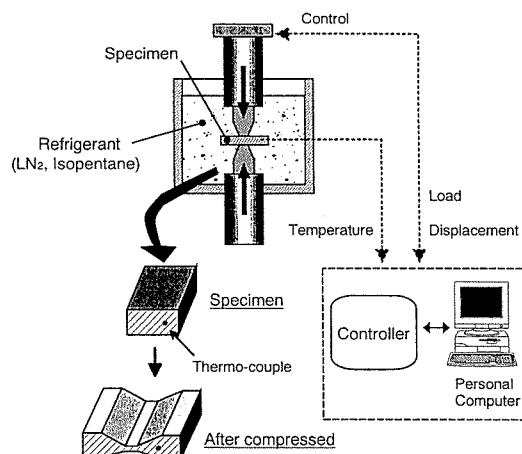


Fig. 2 Schematic illustration of cryogenic plane-strain compression apparatus.

について検討するため、Fig. 3 に示すような 2 段階の平面ひずみ圧縮試験を行った。蓄積されるひずみ量は、圧縮試験によって得られた耐力により評価した。

試験片は、Al-3.0Mg 及び Al-1.5Mn 合金の供試材より作製した板厚 10×板幅 30×長さ 20mm の板状としたものを用いた。

Test 1 では、-196°Cで圧下率 8% の圧縮試験（この過程を Stage 1 と称す）を行った後、連続して -196, -100, -50 及び 20°C の各温度にて圧下率 30~40% の加工をした（この過程を Stage 2 と称す）。この場合、Stage 1 を行った試験片は、導入されたひずみが回復しないように液体窒素中で保存した後、Stage 2 に供した。なお、-100°Cと-50°Cでの試験は、冷媒としてイソペンタンを用い、これを液体窒素で温度調整することにより実現した。いずれの試験も、試験片を所定の試験温度で 180s 以上放置して十分に安定させた後に実施した。また、Test 2 では、Test 1 と同じく -196°Cで Stage 1 の試験を行った後、常温にて 0h, 24h 及び 140h 間放置した後、そのまま Stage 2 の試験を行った。これらの試験結果と比較するため、Test 3 として、Stage 1 と Stage 2 をいずれも常温とした試験も行った。いずれの試験も、全て初期ひずみ速度は 0.2s⁻¹（クロスヘッド移動速度 2.0mm·s⁻¹）とした。

各圧縮試験後の供試材については、それらの変形部分について、透過型電子顕微鏡（TEM）による組織観察を行い、各合金におけるひずみ蓄積機構の違いについて考察する一助とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 圧縮試験温度と試験後の常温硬度との比較

種々の成分の Al-Mn 系及び Al-Mg 系合金について、液体窒素中 (= -196°C) 及び常温 (= 20°C) で圧縮加工し、その後常温で測定したマイクロビッカース硬度

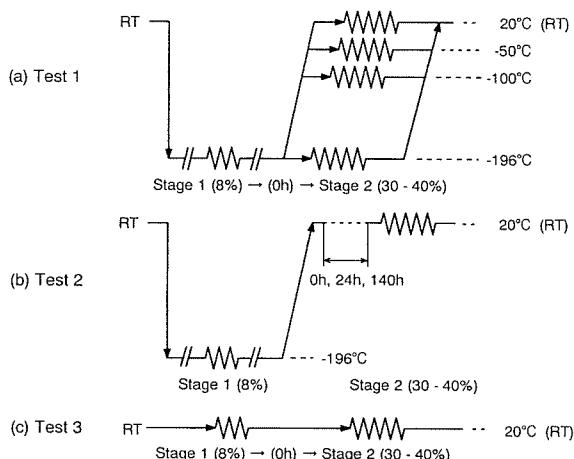


Fig. 3 Schematic diagrams of various plane-strain compression tests.

度を Fig. 4 に示す。なお、図中で Mn あるいは Mg 量が 0% の合金は、純 Al の結果である。

これらの結果より、Al-Mn 系合金では、いずれの Mn 量でも、常温より液体窒素温度で加工した方が硬度は 10~20%程度高くなっている。液体窒素温度での加工によって、常温で加工した場合より、ひずみ蓄積量は増大することが確認できた。

一方、Al-Mg 系合金を液体窒素温度で加工した場合、それらの硬度は、常温で加工した場合と同等かむしろ低い傾向にあった。したがって、Al-Mg 系合金の場合、Al-Mn 系のように、低温加工がひずみ蓄積量を増大させる効果は認められなかった。

3.2 低温で蓄積されたひずみの温度変化

Fig. 4 に示したように、Al-Mg 系合金では、液体窒素温度で圧縮しているにも関わらず、加工後の常温下では常温で圧縮した場合ほどひずみ蓄積量は増大しなかった。しかしながら、Fig. 5 より常温並びに液体窒素温度での平面ひずみ圧縮試験における真応力-真ひずみ曲線を比較すると、Al-Mg 系合金の場合も、液体窒素温度では、Al-Mn 系合金と同様に常温の場合より高強度であることがわかる。したがって、Al-Mg 系合金の場合も、低温変形によってひずみは常温変形以上に導入されているが、その後の回復の過程が Al-Mn 系合金と異なると考えられる。

そこで、これらの合金において、液体窒素温度で導入されたひずみの蓄積過程の違いを検討するため、Fig. 3 に示した方法で、2 段階の平面ひずみ圧縮試験を行った。

まず、Test 1 として、-196°Cで Stage 1 を行った後、-196°C~20°C の種々の温度で Stage 2 の圧縮試験を行った場合の耐力を Fig. 6 に示す。なお、いずれの Stage も 20°Cで実施した Test 3 の結果を黒プロットで合わせて示している。

これより、Al-Mn 系並びに Al-Mg 系のいずれの合金も、Stage 2 における試験温度が高くなるに連れて耐力は低下しており、低温加工後に常温にまで温度が上昇

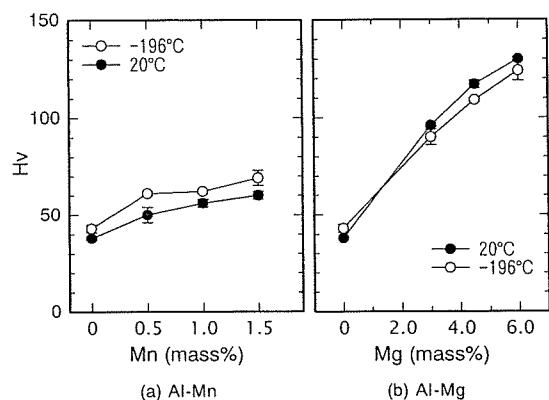


Fig. 4 Micro Vickers hardness of Al-Mn and Al-Mg alloys after being compressed 77% at 20°C and -196°C.

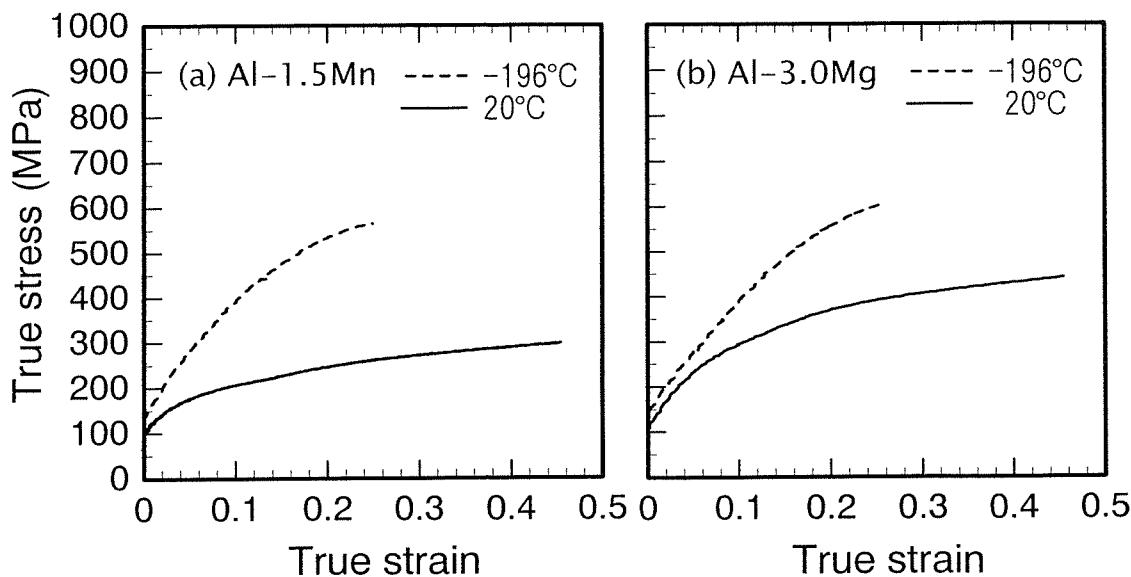


Fig. 5 Typical true stress-true strain curves for Al-1.5Mn and Al-3.0Mg alloys compressed at 20°C and -196°C.

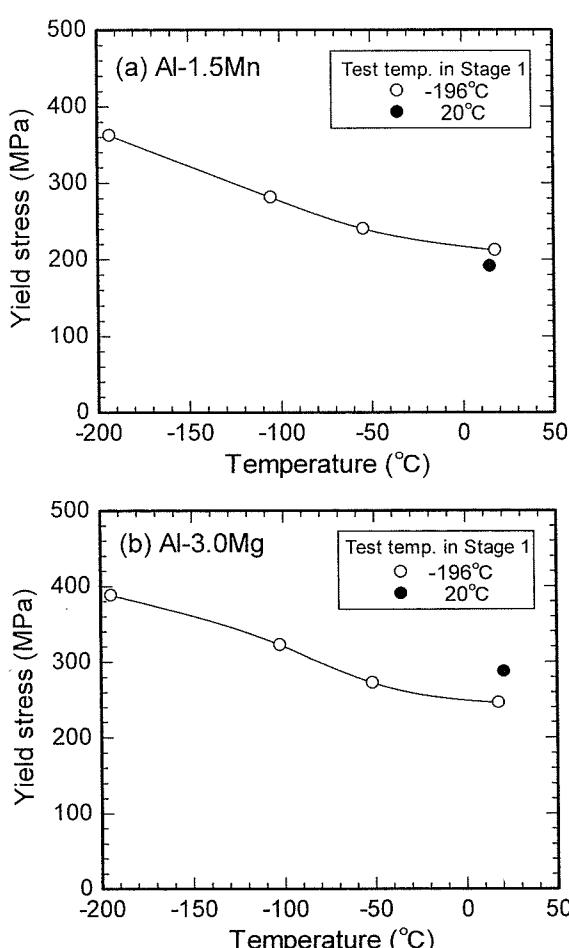


Fig. 6 Yield stress as a function of compression temperature in Stage 2 for Al-1.5Mn and Al-3.0Mg alloys.

する過程で回復が進んでいることを示していた。しかし、Stage 2 の各温度における耐力を Test 3 の結果と比較すると、Al-1.5Mn 合金では、Stage 2 の試験温度が 20°C であっても、Test 3 の結果より耐力は高いのに対し、Al-3.0Mg 合金の場合では、Stage 2 の温度が -50°C 以上になると、Test 3 より低くなった。

Al-Mg 系合金では、一般に固溶する Mg 原子が加工によって導入された転位を固着する強化機構が知られている。しかし、低温加工した場合は、常温に比べて Mg の拡散速度が遅く、加工によって導入された転位を固着する位置へ移動しにくいために、このような強化機構が十分に働いておらず、常温加工材ほど耐力は高くならないと考えられる。

各合金系において、種々の条件で 2段階の平面ひずみ圧縮試験を行った後の代表的な透過電子顕微鏡組織を Fig. 7 にそれぞれ示す。図中の (a) は両 Stage をいずれも液体窒素中で行った場合を、(b) は、Stage 1 が液体窒素中、Stage 2 が常温の場合を、(c) は両 Stage をいずれも常温で行った場合をそれぞれ示している。圧縮試験における圧下率は、全て、均一変形する範囲内になるように定めた。また、組織観察は、圧縮面の表層から板厚の 1/4 ほど内部に入った位置について、圧縮軸方向より行った。

両 Stage を低温で行った (a) は、いずれの合金系も、高密度に集積した転位組織が観察された。一方、(b) と (c) の条件を比較すると、Al-1.5Mn 合金の場合は、Stage 1 を低温で行った (b) より、常温で行った (c) の方が転位密度はが低く、回復が進んだ状態となっていた。これに対して、Al-3.0Mg 合金の場合は、両者の転位密度は同程度か、むしろ低温で Stage 1 の圧縮を行っ

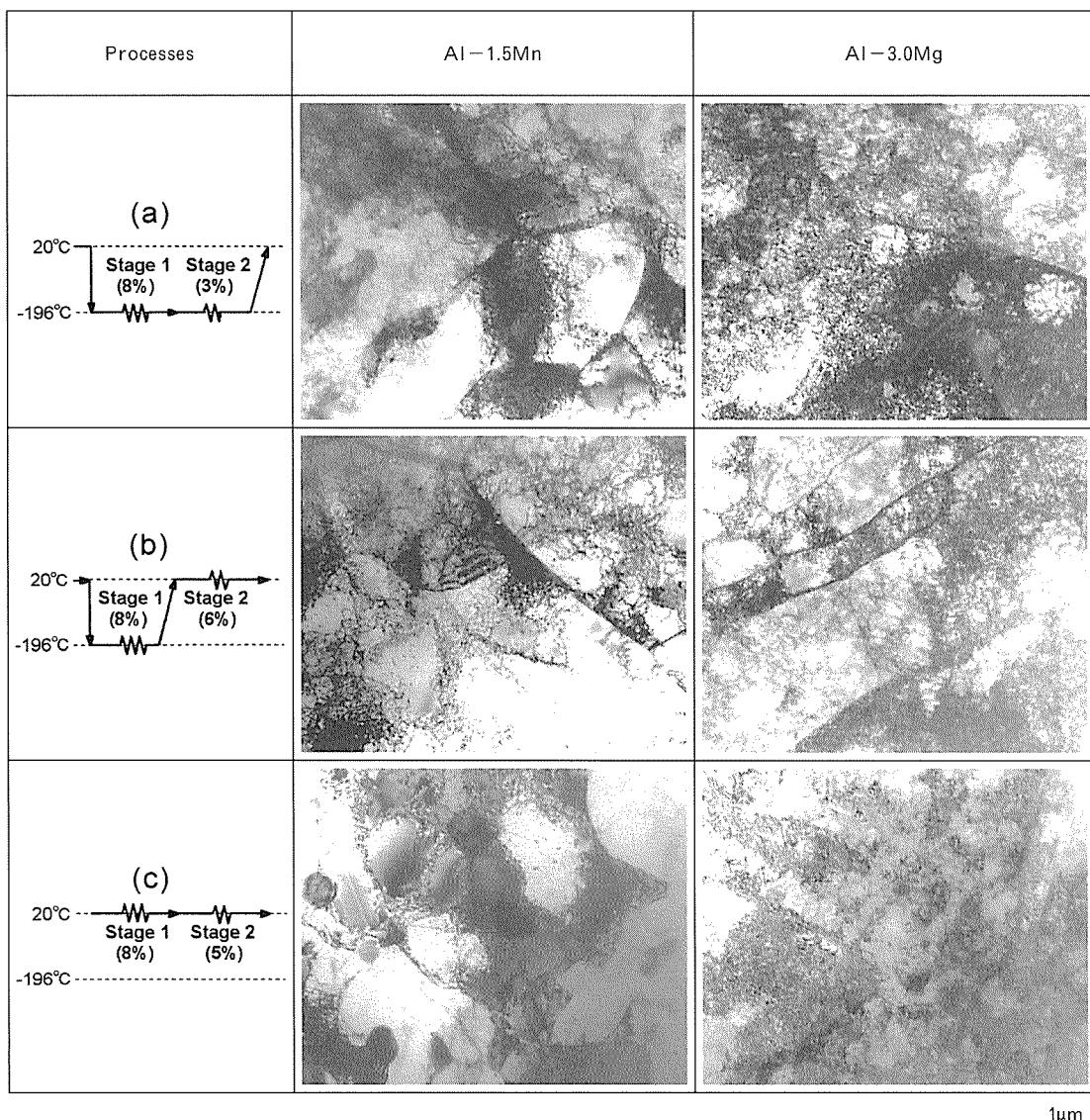


Fig. 7 Transmission electron micrographs of Al-1.5Mn and Al-3.0Mg alloys compressed with various processes.

た（b）の方が低く、より回復が進んでいる様相を呈していた。

これらの観察結果からも、Al-Mg系合金の場合、Mg原子による転位の固着は、低温より常温で加工された方が活発であると言える。

3. 3 低温で蓄積されたひずみの常温放置時間による変化

Test 2として、-196°CでStage 1の加工後に常温で放置した時間と、その後に同じ常温で行ったStage 2における耐力との関係をFig. 8に示す。Al-1.5Mn合金の場合は、常温放置時間に関わらず、その後の耐力はほとんど変わらないのに対して、Al-3.0Mg合金は、放置時間の経過とともに低下しており、常温での放置によって、低温で蓄積されたひずみの回復がさらに進んでいることを示していた。

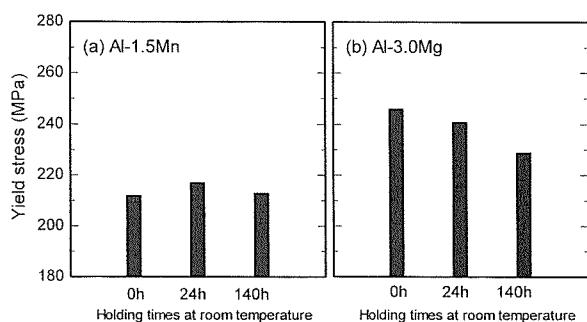


Fig. 8 Relationship between holding times at room temperature after compression in Stage 1 and yield stresses in Stage 2.
[Compression temperature : Stage 1 = -196°C, Stage 2 = 20°C.]

4. おわりに

「スーパー・メタルの技術開発」研究プロジェクトにて目標となっている3μm以下の微細な再結晶粒組織からなるアルミニウム材料を得るため、より大きなひずみを導入する方法として、常温以下の低温での加工に注目した。そして、Al-Mn系並びにAl-Mg系アルミニウム合金について、種々の温度で圧縮試験を行い、ひずみ蓄積量の増大化に対する低温加工の効果を検討した。

その結果、いずれの合金系も、液体窒素温度で圧縮変形させると、常温の場合よりひずみ蓄積量が増大し、その後常温に至る間に回復するという同様な傾向が確認された。しかしながら、Al-Mn系合金を液体窒素温度で圧縮した場合、その後に常温となっても、まだ常温圧縮した場合よりひずみ蓄積量は高いのに対して、Al-Mg系合金では、-50°C以上になると常温圧縮した場合より低下する傾向にあった。また、この合金を液体窒素温度で圧縮後、常温で長時間放置することで、さらに回復が進むことを確認した。

この原因として、Al-Mg系合金は、一般に固溶するMg原子が加工によって導入された転位を固着することで強化されるが、低温ではMgの拡散速度が遅く、加工によって導入された転位を固着する位置へ移動しにくいために、このような強化機構が十分に機能しないと考えられた。

したがって、Al-Mg系合金に関しては、Mg原子の移動が活発になり、これらが転位を固着する強化機構が利用できる温度域で加工した方が、ひずみ蓄積量を増大させる効果は大きいと考えられた。

なお、本報は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託研究「スーパー・メタルの技術開発」に関する得られた成果の一部である。

参考文献

- 1) 渋江和久、江崎宏樹：第1回スーパー・メタルシンポジウム講演集、(1998), 47.
- 2) アルミニウム系メゾスコピック組織制御材料創製技術成果報告書(平成9年度)、(1998), 11.
- 3) 鈴木 弘：塑性加工、裳華房、(1997), 125.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-626)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 49-56

TECHNICAL PAPER

Development of Quad-layer Clad Brazing Sheet for Drawn Cup Type Evaporators : Part 1*

Toshihiko Fukuda**, Hiroshi Ikeda**,
Yoshiharu Hasegawa*** and Toshiya Nagasawa***

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Development of Quad-layer Clad Brazing Sheet for Drawn Cup Type Evaporators : Part 1*

Toshihiko Fukuda**, Hiroshi Ikeda**,
Yoshiharu Hasegawa*** and Toshiya Nagasawa***

Having a light weight, a good heat conductivity and a good brazability, aluminum alloy is widely used for automotive heat exchanger systems. The major problem with aluminum is perforation of the tube by pitting corrosion and corrosion protection is necessary in the field. In radiator and condenser systems using the Nocolok brazing process given good corrosion resistance using cathodic protection with sacrificial anode made of Zn—sprayed onto tube or low corrosion potential fins etc. On the other hand, in drawn—cup type evaporators, that are fabricated from brazing sheet tubes in vacuum brazing method and then covered low electro—conductive drain water film in operation, the effect of cathodic protection by the anode fin is limited to a very small area. Therefore, this has been studied to improve self—corrosion resistance of the core in the brazing sheet tube.

As the results of these problems, tube thickness of a drawn cup evaporator been remained from two to three times thicker than that of a radiator and a condenser. In order to achieve downsizing of a drawn cup evaporator, the quad—layer brazing sheet tube, that has a sacrificial anode layer between an out—side solder layer and a core layer was studied. This paper describes the basic study of the material development and the next paper describes its actual use. Using some accelerated corrosion tests, the quad—layer brazing sheet tube had successful corrosion resistance. Besides the corrosion tests, basic electrochemical measurements and galvanic coupled corrosion tests were carried out as well. These results suggested that the balance of corrosion potential among core alloy, sacrificial anode alloy and outer solder alloy was important to get good cathodic protection effect for the longest duration.

1. Introduction

Aluminium alloy is widely used but perforation of the tubes by pitting corrosion occurs easily in some corrosive conditions. Therefore, protection from pitting corrosion is one of the biggest subjects in the fields. Many studies have been carried out to prevent pitting corrosion on aluminium automotive heat exchangers and cathodic protection using sacrificial anode is recognized as a sufficient method¹⁾⁻⁶⁾. For example, a radiator has a corrosion prob-

lem on the waterside from the coolant circulating through its tubes. A sacrificial anode layer is cladded to the waterside of the radiator tube to give it a good corrosion resistance¹⁾. A condenser has the same problems as a radiator, corrosion occurs on the outside of the tubes exposed to any severe environment containing saline and snow—melting agents. To protect them from outside corrosion, Zn—spray is applied onto multi—port extrusion tubes to make a sacrificial anode²⁾. Also, low corrosion potential fins works as cathodic protection being the a sacrificial anode part . Using these corrosion protection techniques, tube thickness of current radiator and condenser units are gauge—downed approximately from 0.3 to 0.2mm^{3), 4)}. In order to improve heat exchange performance and to be small — sized, major

* This paper was presented at 2001 SAE World Congress, Detroit, Michigan, U.S.A., March 5—8, 2001.

Reprinted with permission from SAE paper number 2001—01—1253 (01HX—23), Society of Automotive Engineers, Inc, (2001).

** No.4 Department, Research & Development Center

*** DENSO CORPORATION

evaporators changed to drawn cup type, was constructed by formed brazing sheet plate tubes and was joined by a flux free vacuum brazing process to facilitate hydrophilic surface treatments. Fig. 1 shows the corrosion of a drawn cup evaporator that has used a popular brazing sheet in the field. The corrosion has gathered in spherical pits and facets were observed at bottom of pits. The mechanism of the pit formation is considered as follows ; Small amounts of Cl^- from the environment dissolved in drain water and attacked the tube. Corroded Al formed hard nodules of corrosion products in the pits and the nodules isolated pit inside from the external environment. Thus a corrosive condition with Cl^- and a low pH was formed and kept in the pit and pitting corrosion was propagated. Generally, an evaporator is covered with a low electro-conductive drain water film in operation, and it is well known that the cathodic protection effect is limited to very small areas in such conditions though corrosivity itself is mild. Contrary, galvanic action against solder fillet took place and Zn spray was not applicable because of evaporation during vacuum brazing. The im-

provement of corrosion resistance by the addition of small amounts of Cu and Ti in the core alloy of the brazing sheet tube plate has already been studied^{5),6)}. Using only these methods, drastically down-gauging the thickness of a tube plate of a drawn cup evaporator would not be possible. So in order to achieve better corrosion resistance and thinner tube thickness, the quad-layer brazing sheet that consisted of a outer solder layer, a sacrificial anode layer, a core layer and an inner solder layer was studied.

This paper describes the basic study of the material development and the next paper describes its actual use.

2. Experiments

2.1 Procedure

At first, perforation duration was evaluated for some quad-layer brazing sheet coupons which were compared with conventional brazing sheet (solder/core/solder) using an accelerated corrosion testing. Also the degree of corrosion protection of the sacrificial anode layer in the quad-layer brazing sheet was also examined by immersion testing in dilute solutions of modified drain water. At the same time, corrosion potential measurements and immersion tests were carried out on galvanic coupled alloy which consists of a solder layer, an anode layer and a core layer. These tests were performed to discover what was the optimum potential difference between the layers of the alloys. Then perforation duration was evaluated for some evaporators using selected quad-layer brazing sheets.

2.2 Specimens

The brazing sheets used for the study are shown in Table 1. These sheets finished as O

Table 1 Chemical element and thickness of brazing sheet for corrosion-test.

Sample	Outer Solder		Sacrificial Anode		Core		Inner Solder	
	Mark	Type	t/mm	Alloy	t/mm	Alloy	t/mm	Alloy
A	Tri-Layer	0.60	0.09	AA4104	NA	NA	0.42	AA3105+Cu,Ti
B	Quad-Layer	0.42	0.08	AA4104	0.075	AA3102	0.185	AA3105+Cu,Ti
C	Quad-Layer	0.42	0.08	AA4104	0.075	AA5110	0.185	AA3105+Cu,Ti
D	Quad-Layer	0.42	0.08	AA4104	0.075	AA5110+Zn	0.185	AA3105+Cu,Ti
E	Quad-Layer	0.42	0.08	AA4104+In	0.075	AA5110+Zn	0.185	AA3105+Cu,Ti

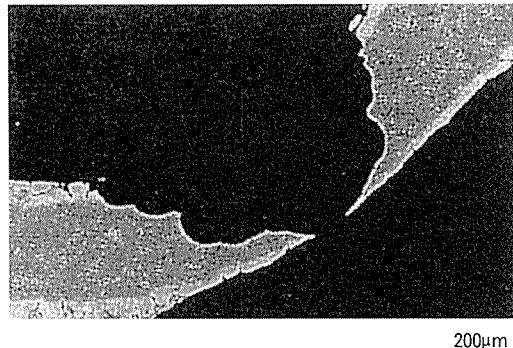


Fig. 1 The cross section of the perforation on a drawn cup evaporator by corrosion in a field.

temper were processed using vacuum brazing. After cutting into 60 x 120mm coupons, opposite sides were coated with resin before evaluation. Also single layer alloys of each layer were fabricated for corrosion potential measurement and galvanic couple testing. These are shown in Table 2.

2.3 Testing

The accelerated cyclic corrosion test (CCT) was performed to evaluate corrosion resistance of coupon specimens and evaporators. Step 1 : Spraying with 1% NaCl solution, then drying and finally damping for 12 hrs in one cycle. Corrosion points were made by spraying with Cu²⁺ added to the solution in first step . Corrosion points were stabilized by spraying SO₄²⁻ added to the solution instead of Cu²⁺ in the second step (step2). To examine the effect on the anode layer used in quad-layer brazing sheets , immersion tests were performed using dilute solutions of drain water. The conditions are shown in Table 3. After the predetermined duration in these corrosion tests, the specimens were cleaned and corrosion depth was calculated by measuring the distance change during focusing between the uncorroded surface and deepest portion of the pit using a optical microscope.

Microscopic examination was also used on

Table 2 Chemical composition of alloys for corrosion potential measurement and galvanic couple corrosion testing.

Mark	Alloy	Corresponding Part
B10	AA4104	
B11	AA4104-0.03In	Solder(Eutectic)
B12	Al-0.8Si	
B13	Al-0.8Si-0.03In	Solder(Primary)
U40	AA5110	
U42	AA5110+0.4Zn	Sacrificial Anode
U43	AA5110+0.6Zn	
S2	AA3105+Cu,Ti	Core

Table 3 Testing conditions of modified drain water immersion test.

Cl ⁻ /ppm	Cu/ppm	SO ₄ ²⁻ /ppm
10	10	200,2000
100	10	200,2000

the cross sections of typical pits to evaluate corrosion morphology and corrosion depth. Corrosion potential measurement and the immersion tests for the galvanic couple specimens were carried out to discuss the optimum corrosion potential differences between the solder layer, anode layer and core layer. The solution for these examinations was same solution as the step 2 of the CCT but pH was controlled at 3 by adding acetic acid to keep results stable. Corrosion potential was also measured on the grounded surfaces of a certain thickness in order to examine the corrosion potential at each layer on typical quad-layer brazing sheets. In the galvanic coupling immersion tests, two or three coupons of single layer alloys corresponding to a solder layer, an anode layer and a core layer were weighed , coated with resin to leave certain areas exposed for testing and then electrically wired before the immersion testing. After a certain duration the immersion testing each coupon of the galvanic couple was separated and cleaned to remove corrosion products and then weighed. The effect of cathodic protection and consuming rate of an anode layer was evaluated by the corrosion weight loss.

3. Results and Discussions

The corrosion resistance of the quad-layer brazing sheets, that had an Al-Mn (Mark B) or an Al-Mg (Mark C) anode layer, were evaluated using the accelerated cyclic corrosion testing (CCT) method. The coupon specimens were compared with the conventional brazing sheet (Mark A). The results are shown in Figs. 2 and 3. The conventional brazing sheet (Mark A) was almost perforated after 1000hrs testing. The corrosion resistance of the quad-layer clad brazing sheet that had an Al-Mn (Mark B) layer was as good as that of the conventional brazing sheet (Mark A) though its thickness is thinner than that of Mark A. In the quad-layer brazing sheet that had an Al-Mg (Mark C) layer, its corrosion resistance was even better and its maximum corrosion depth was stopped at the boundary between the anode layer and the core layer. This result indicated that quad-layer clad

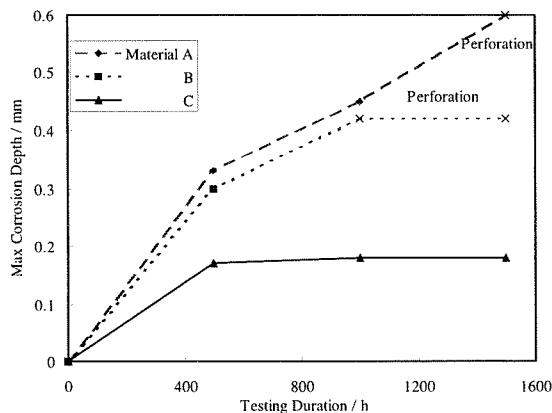


Fig. 2 The results of the CCT for the brazing sheets coupons.

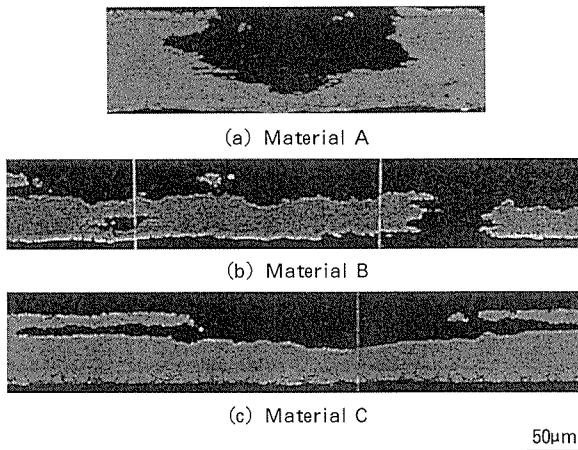


Fig. 3 The cross section of the maximum corrosion on the coupon specimens after 1000 hrs CCT.

brazing sheets with the anode layer seemed to have acceptable corrosion resistance for gauge down of over 25%.

In order to fabricate the drawn cup evaporator, the brazing sheet tube plate is treated in O temper and formed by cold pressing. Then the quad-layer brazing sheets (Mark B and C) coupons that were cold-rolled for certain reductions before brazing were examined using the same corrosion testing. The results are shown in Fig. 4. In the specimens of Mark B which had an Al-Mn anode layer and were cold-rolled at the reduction from 2% to 5%, the corrosion protection effect of the anode layer was decreased. Fig. 5 shows the relation between cold roll reduction and degree of the erosion after vacuum brazing of these specimens. Fig. 6 also shows the cross section of

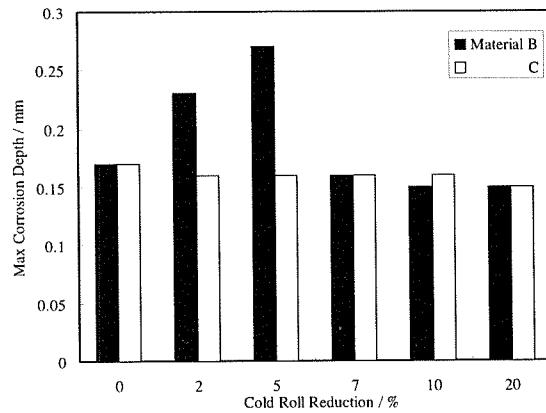


Fig. 4 The influence of the cold roll reduction on the maximum corrosion depth of quad-layer brazing sheets.

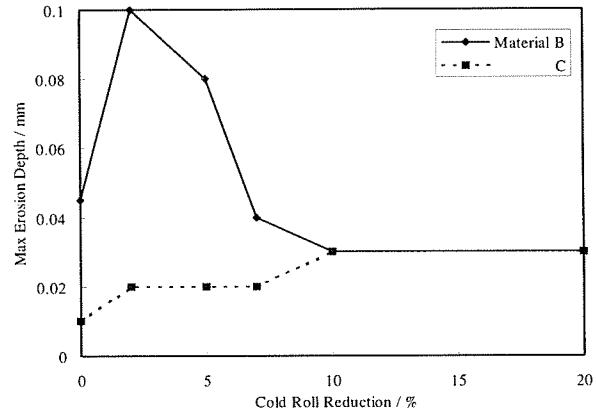


Fig. 5 The relations between the cold roll reduction and the maximum erosion depth on outsider.

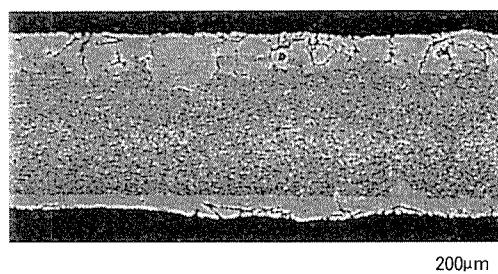


Fig. 6 The cross section of 2% cold rolled coupon after brazing (Material B).

typical specimen of Mark B with severe erosion. The influence of cold roll reduction on maximum corrosion depth in Fig. 5 was similar on the erosion depth in Fig. 6. These results indicated the decrease of corrosion resistance on slightly cold rolled quad-layer brazing

sheet with an Al-Mn anode layer (Mark B) might be the result of a partial loss of the anode layer by the erosion formed by brazing. Erosion is the partial melting of the core alloy of brazing sheet by the penetration of the solder along the sub-boundary introduced by cold pressing. The sub-boundary generally disappears because of the recrystallization of the core alloy in the heat up stage of brazing. But the sub-boundary remains at a high temperature when impressed strain is weak and the pinning effect of core alloy is strong. It is known that the effect depends on density, size distribution and kind of inter metallic compounds⁵⁾. While almost of all the solutes are dissolved in Al-Mg alloy used in Mark C plate, Al-Mn alloy for Mark B has many fine metallic compounds that have a strong effect on pinning of the sub-boundary. These results indicates that Al-Mn alloy is insufficient for the anode layer of the brazing sheet plate. When it is treated O temper and cold-pressed for the drawn cup forming.

In actual operation an evaporator is covered with low electro-conductive drain water and the effect of cathodic protection with sacrificial anode seems to be limited to a very narrow area. The corrosion protection effect of an anode layer on quad-layer brazing sheet Mark C was evaluated by immersion testing in dilute solutions containing small amounts of Cl⁻, and SO₄²⁻ and Cu²⁺. The contents of the solution were determined as in Table 3 for modifying the drain waters by chemical analysis of actual drain waters. Drain waters were sampled from evaporators operating in various area where corrosion problems were sometimes experienced, and analyzed. Drain waters sampled from Southeast Asia, The USA and Mid Asia had Cl⁻ less than 3 ppm and more SO₄²⁻ than Cl⁻⁶⁾. Besides the drains, corrosion products were also analyzed by EPMA. The results indicated that the corrosion products had from 3% to 15% S and less than 0.5% Cl. From these results, the neutral solutions similar to these drain waters⁵⁾ and its concentrated that seemed to be more difficult to have cathodic protection were selected for the testing solutions. Small amount of Cu²⁺ and air bubbling were also added to accelerate the

corrosion rate. The results of the immersion tests are shown in Figs. 7 and 8. After 1500 hrs immersion testing in the concentrated solution, the round pitting corrosion similar to the field operation was observed on the conventional brazing sheet Mark A. On the other hand, the propagation of pitting was stopped at the boundary of the anode layer and the core on the quad-layer brazing sheet Mark C. From these results, the cathodic protection of the anode layer in the quad layer brazing sheet seemed to be effective in the drain water.

An anode layer in the quad layer brazing sheet is needed to have less noble corrosion potential to protect the core layer. And it is thought that the anode is consumed remarkably by Galvanic actions with solder which covers its surface. Therefore the corrosion potential of anode is controlled by an appro-

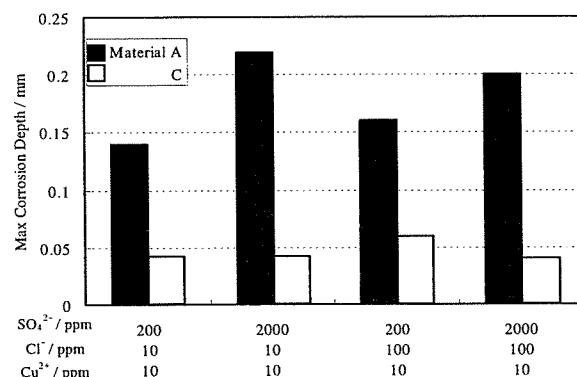


Fig. 7 The results of immersion testing in dilute solutions for the brazing sheet coupons.

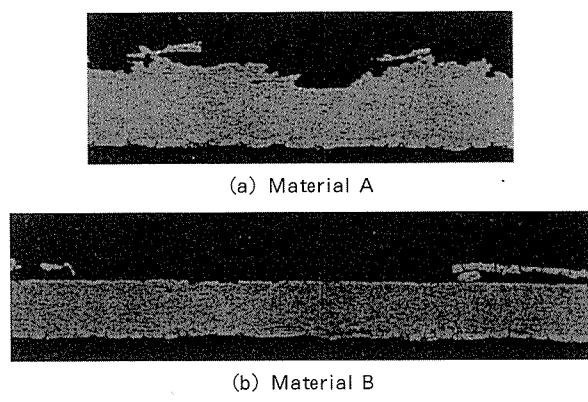


Fig. 8 The cross section of typical specimens after 1500hrs immersion testing in the solution consisting of 10ppmCl⁻, 200ppmSO₄²⁻ and 10ppmCu²⁺.

priate addition of Zn. On the other hand, Zn can't be added to solder because of Zn evaporation through vacuum brazing. Generally In and Sn are known as the elements that reduce corrosion potential. This time In is used. Then at the same time, in order to discuss the suitable relation of the corrosion potential with each layer, basic immersion testing using galvanic coupled specimens which used electrically joined alloys as a solder layer, an anode layer and a core layer was performed. Also the corrosion potential for each of the alloys was measured. The results of corrosion potential measurements are shown in Table 4. First, the immersion tests for the single alloy coupons and galvanic couples consisting of two coupons such as solder alloy – anode layer

alloy or core alloy – anode layer alloy was performed. Relations between potential difference and weight loss of each specimen after 100hrs testing are shown in Fig. 9. When the potential difference was large, weight loss by corrosion of the noble alloy was decreased and that of less-noble alloy was increased. Therefore the potential of the anode layer has to be at least 30mV lower than that of core alloy in the solution.

Next, the same immersion corrosion tests were performed using galvanic couples consisting of three coupons which corresponded to a solder layer, an anode layer and a core layer. Each corrosion potential, self corrosion weight loss and weight loss at coupling for some typical couples after 100 hrs immersion are shown in Fig. 10. In the couple, corrosion was preferably progressed on the coupon that had lowest corrosion potential. Therefore the anode layer was corroded rapidly when its corrosion potential was lower than both of the solder layer and the core layer. On the other hand, corrosion rate of sacrificial anode decreased when the corrosion potential was similar to that of solder. Considering the results, the potential of outer solder had to be similar to that of sacrificial anode in order to prevent rapid consumption of sacrificial anode.

Table 4 Corrosion potential of the specimen or coupling tests (mV vs SCE).

Mark	Corrosion Potential	Corresponding Part
B10	-695	Solder(Eutectic)
B11	-735	
B12	-685	Solder(Primary)
B13	-715	
U40	-685	Sacrificial Anode
U42	-735	
U43	-750	
S2	-655	Core

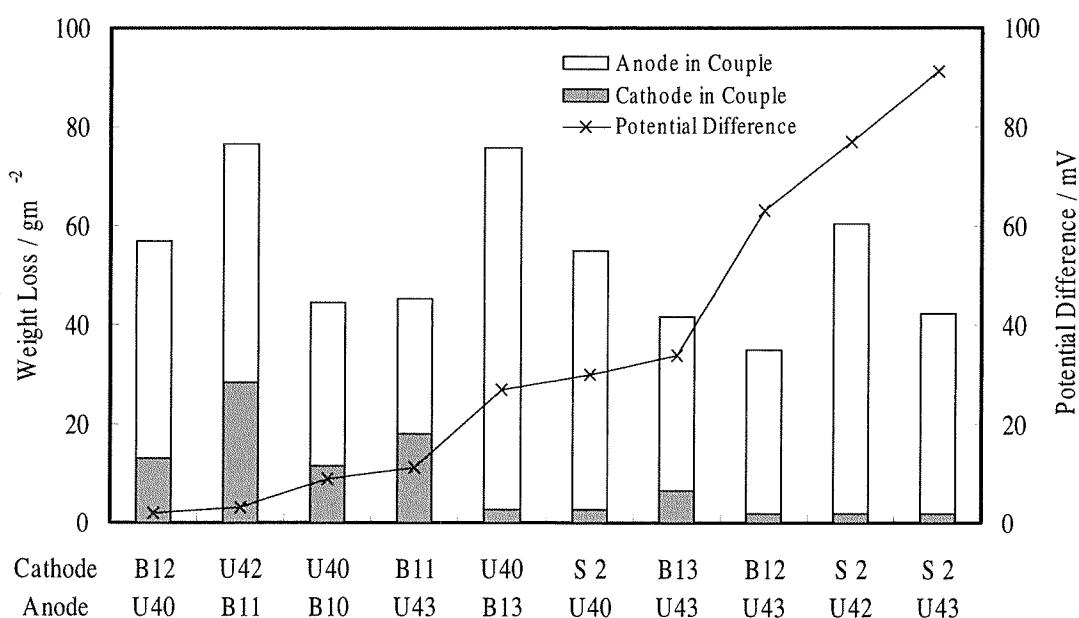


Fig. 9 The results of 100hrs immersion testing for typical galvanic couple specimens.

Following these basic considerations, corrosion lives of various evaporator cores were compared by the CCT. The results are shown in Figs. 11 and 12. Besides the corrosion testing, corrosion potential on the surface, anode layer and core alloy for each of the materials were also measured. The results are shown in Table 5. In spite of good corrosion resistance obtained in the same tests on coupon specimens, the evaporator using 0.42t quad-layer braze sheet Mark C had shorter perforation life than that using 0.6t conventional braze sheet Mark A. The cross section of the evaporator using quad-layer braze sheet Mark C after 440 hrs testing showed narrow corrosion of the anode layer and uncorroded thick solder fillet around the perforation.

Considering the cross section and corrosion

potential, it seemed that the anode layer of the material Mark C did not have enough corrosion potential difference to protect the core layer. The difference in the results on corrosion testing between the coupon specimen and the evaporator core might be due to the thickness of the solder remaining on the anode layers. In the case of the coupon specimens only a thin solder film remained on the surface after brazing. On the other hand, in the evaporator, solder made large fillets around the outer fins and also remained on the anode layer. Si from thick solder might diffuse into the anode layer and make the corrosion potential of the layer noble. As Mark C, the evaporator using 0.42t quad-layer braze sheet Mark D which had an Al-Mg-Zn anode layer had shorter perforation life than that using

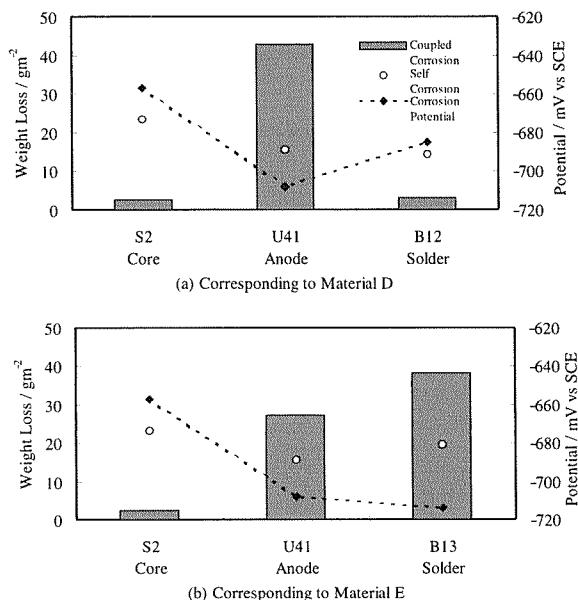


Fig. 10 The results of immersion testing for the galvanic coupled specimens consisting of three coupons.

Table 5 Results of corrosion potential measurements for evaporators in the cyclic corrosion testing solution (mV vs SCE).

Mark	Outer Surface	Anode Layer	Core alloy
A	-660	-	-640
C	-660	-660	-640
D	-660	-690	-640
E	-690	-690	-640

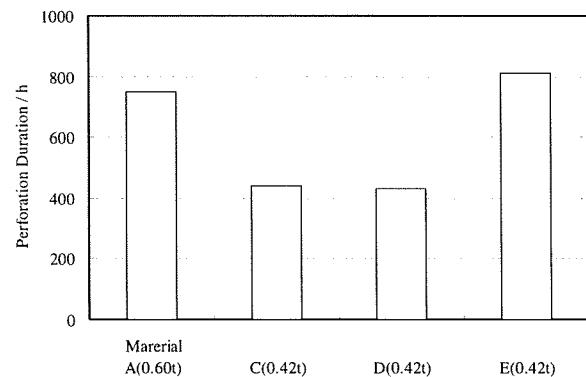


Fig. 11 The perforation duration of evaporators in CCT.

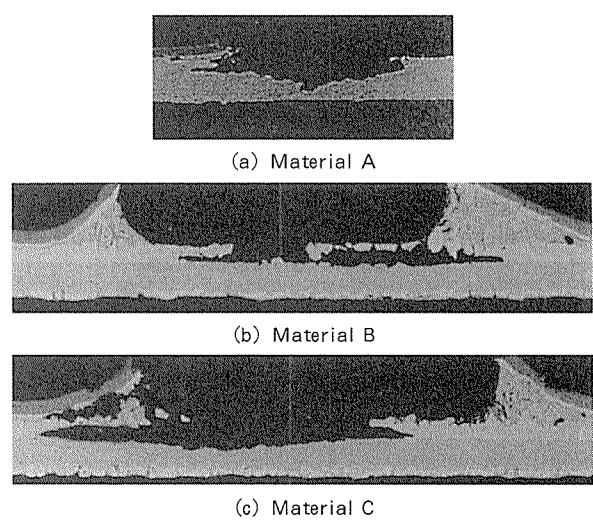


Fig. 12 The cross section of evaporators after CCT.

0.6t conventional brazing sheet Mark A. The cross section of the evaporator using material Mark D after 430 hrs testing showed wide corrosion of the anode layer and uncorroded thick solder fillet around the perforation. In the material Mark D, corrosion potential of the anode layer was lower than that of Mark C and there was a large difference between the potential of the core layer and solder layer. Generally, in order to decrease corrosion potential, the addition of Zn is not favorable for the material when applied to vacuum brazing because the most of Zn is lost by evaporation during brazing. But Zn located far from the surface must diffuse to reach the surface to evaporate. In this quad-layer brazing sheet, the thickness of the anode layer where Zn was added was relatively thick. Therefore more than half of the amount of Zn remained after vacuum brazing and was effective in decreasing corrosion potential of the anode layer. The cross section indicated that the potential of the anode layer was low enough to protect the corrosion of a core layer but the corrosion rate of the layer was increased by galvanic action against not only the core alloy but also the solder fillet. On the other hand, the evaporator using 0.42t quad-layer material Mark E, which had an Al-Mg-Zn anode layer and an Al-Si-In solder layer, had the longest perforation life. The cross section of typical corrosion showed wide corrosion of the anode layer and corroded solder fillet. In the material Mark E, the corrosion potential of anode layer was lower than its core and almost same to its solder in which a small amount of In was added to decrease the corrosion potential. From these results above, it might be concluded that in order to have good corrosion resistance in the quad-layer brazing sheet for down-gauged drawn cup evaporator the corrosion potential of the anode layer has to be lower than that of core alloy to protect the core from the corrosion and to be almost equal to that of solder to prevent rapid consumption of the anode layer.

4. Summary

In order to achieve down-gauging of the drawn cup evaporator, the quad-layer brazing sheet with an anode layer between the outer solder and the core was studied. A summary of the results are as follows;

(1) With regard to the accelerated cyclic corrosion testing on the plate coupon, the quad-layer brazing sheet seems to have acceptable corrosion resistance to down-gauge less than 0.5mm.

(2) Al-Mn alloy is insufficient for the anode layer material because of the partial extinction of the layer by erosion during brazing. This erosion takes place at the portion where slight cold forming is impressed.

(3) The corrosion potential of the anode layer should be more than 30mV lower than that of core alloy to have successful cathodic protection.

(4) The corrosion potential of the outer solder should be similar to that of the anode layer to prevent rapid consumption of the anode layer and to have longer perforation life.

(5) Using the quad layer brazing sheet with Al-Mg-Zn alloy anode layer and Al-Si-In outer solder the above conditions were satisfied and about 30% down-gauge was achieved with sufficient corrosion resistance.

References

- 1) K. Naruki, H. Hasegawa : *ENGINE COOLANT TESTING*, ASTM Special Technical Publication 705, (1980), 109.
- 2) K. Ishikawa, H. Kawase, H. Koyama, K. Negura, M. Nonogaki: SAE Technical Paper, 910529, (1990).
- 3) M. Hagiwara, Y. Baba, Z. Tanabe, T. Miura, Y. Hasegawa, K. Iijima : SAE Technical Paper, 860080, (1986).
- 4) K. Iijima, T. Miura, Y. Hasegawa, Y. Baba, Z. Tanabe, M. Hagiwara : SAE Technical Paper, 860081, (1986).
- 5) S. Yamauchi, Y. Shoji, K. Kato, Y. Suzuki, K. Takeuchi, Y. Isobe : SAE Technical Paper, 930148, (1993).
- 6) Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, M. Mori, S. Yamauchi, K. Namba : SAE Technical Paper, 930149, (1993).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-627)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 57-63

TECHNICAL PAPER

Development of Quad-layer Clad Brazing Sheet for Drawn Cup Type Evaporator : Part 2*

Toshiya Nagasawa**, Yoshiharu Hasegawa**,
Hiroshi Ikeda*** and Toshihiko Fukuda***

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Development of Quad-layer Clad Brazing Sheet for Drawn Cup Type Evaporator : Part 2*

Toshiya Nagasawa**, Yoshiharu Hasegawa**, Hiroshi Ikeda*** and Toshihiko Fukuda***

We have achieved significant weight reduction for the MS (Multi-Tank Super Slim Structure) Evaporator¹⁾ currently in production at DENSO CORPORATION. The evaporator of HVAC unit, located in the instrument panel, is a component of the aluminum heat exchanger used in automotive air conditioners. The new evaporator uses thinner quad-layer sheet material, thanks to optimization of the electrical potential among its outer filler metal, intermediate anodic layer and core. The evaporator is thus lighter than conventional evaporators, but retains equivalent corrosion resistance.

1. Introduction

With automobiles becoming increasingly fuel-efficient, the aluminum heat exchangers used in auto air conditioners must be of commensurate lightness. Part of this approach involves reducing the weight of the evaporator, a heat-exchanger component that cools the air in the cabin compartment. Such reduction requires development of a highly corrosion-resistant material that will enable reduced wall thickness, because an evaporator cools the air by means of heat exchange involving condensation. A common method of improving corrosion resistance is zinc diffusion. However, this method is not compatible with vacuum brazing, which is widely used to braze evaporator sheet material. With these facts, we decided to develop a quad-layer sheet material comprising a zinc-added anodic layer between outer filler metal and core. Because condensed water is of low electrical conductivity, we designed the outer filler metal, intermediate anodic layer and core to be of optimal electrical potential. We thus developed a material that provides improved corrosion resistance for

vacuum-brazed evaporators. The new MS evaporators, currently in production at DENSO CORPORATION, are 20% lighter than the conventional evaporators of equivalent performance. Production of this quad-layer sheet material commenced in August 2000. The material is finding wide use in the domestic and overseas markets.

2. Background

Table 1 shows DENSO CORPORATION evaporator improvements²⁾ thus far. Until the mid-1980s, serpentine evaporators were com-

Table 1 Evaporator improvements.

	Fin & Tube	Serpentine	Plate&fin(ST)	Plate&fin(MS)
Appearance				
Core Structure				
Tube wall thickness	1.0mm	0.7mm	0.6mm	0.6mm
Fin wall thickness	0.15mm	0.16mm	0.1mm	0.08mm
Heat-transfer area-increasing measures	Reduced fin height and flattened tube	Reduced fin height and single tank(ST)	Internal fins and reduced tube height	
Heat-transfer rate-improving	Louvered fins	Cross-ribbed tubes	MS refrigerant flow	
Core width	125	105	90	58
Performance	75	90	100	100

* This paper was presented at 2001 SAE World Congress, Detroit, Michigan, U.S.A., March 5-8, 2001.

Reprinted with permission from SAE paper number 2001-01-1254 (01HX-24), Society of Automotive Engineers, Inc., (2001).

** DENSO CORPORATION

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

mon. In 1987, DENSO CORPORATION started to supply single-tank drawn-cup evaporators, followed by MS drawn-cup evaporators, whose production started in 1997. Drawn-cup evaporators consisted of tubes and fins produced by press-forming three-layer sheet material, with both sides brazed. The tubes and fins were laminated to each other and integrated by vacuum brazing. The purpose of such improvements was always to enhance performance by refining the core structure. From 1987 on, such improvements in performance have enabled width reduction, thus decreasing weight. We have been looking into possible reduction in the wall width of fins and tubes as well; however, there has been virtually no progress in reducing tube wall thickness.

One reason for this is that, in the 1990s, evaporator reliability standards became higher. It is now essential that tube material resist refrigerant leakage due to corrosion caused by surface-adhering corrosive elements (e.g., Cl and SO₄) deposited by air passing through the evaporator, as well as by water condensation. DENSO CORPORATION began producing highly corrosion-resistant, titanium-added material in 1992^{③, ④)}. This development enabled the production of evaporators featuring corrosion-free service life equivalent to that of the vehicle itself.

Fig. 1 compares the weight reduction of evaporators produced by various manufacturers in the past few decades (core weight vis-a-vis cooling performance). The competition amongst these manufacturers for lighter

evaporators has been intense; we at DENSO CORPORATION therefore decided to start research to further reduce product weight.

Fig. 2 below breaks down MS evaporator weight by component. Of total MS evaporator weight, 58% comprises the tubes. This means that, to reduce MS evaporator weight, tube wall thickness reduction be effective. We therefore began research to reduce wall thickness to 0.45 mm, as a means of reducing evaporator weight 20% without lowering corrosion resistance.

3. Wall Thickness Reduction Measures

3.1 Theoretical Review to Ensure Corrosion Resistance

Since HFC-134a, which does not include chlorine, replaced conventional HFC a few years ago, the refrigerant side of the evaporator rarely experiences corrosion. However, the air side of the evaporator dehydrates and cools air, so is wet constantly while the air conditioner is on. Corrosion-advancing elements included in outside air, such as chlorine, adhere to the evaporator surface, corroding the tubes. Evaporator tube walls should therefore be thick enough to provide sufficient corrosion resistance. When ST (single-tank) evaporators came into use, tubes were made of three-layer sheet material with aluminum-manganese alloy at the core, cladded on both sides by brazing. To protect the tubes from corrosion fins were made from low-electric-potential material, and started to corrode first. However, examination of returned products disclosed that parts of the sheet material

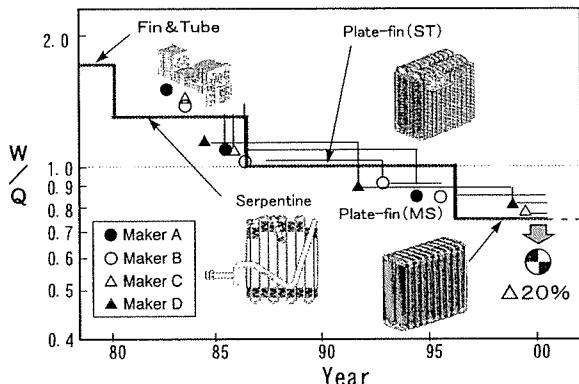


Fig. 1 Chronology of evaporator weight reduction.

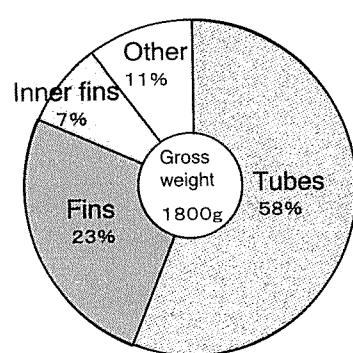


Fig. 2 Breakdown of evaporator weight by component.

immediately below the fins also corroded. This suggests that, because the condensed water electrical conductivity was low, the anodic quality of the fins did not provide sufficient sacrificial effect for the tubes. It was therefore necessary to improve the corrosion resistance of the sheet material itself. A highly corrosion-resistant sheet material that has been in production is provided with titanium at various densities, such that corrosion occurs parallel to the direction of wall thickness. Fig. 3 shows the corrosion-resistance performance and a view of a corroded cross section. This improvement increased corrosion resistance 50%, compared with conventional material. With a wall thickness of 0.6 mm, the product has a service life nearly equivalent to that of the vehicle itself. To further reduce wall thickness, however, laminar corrosion resistance should be strengthened. Fig. 4 gives common methods used to produce laminar corrosion.

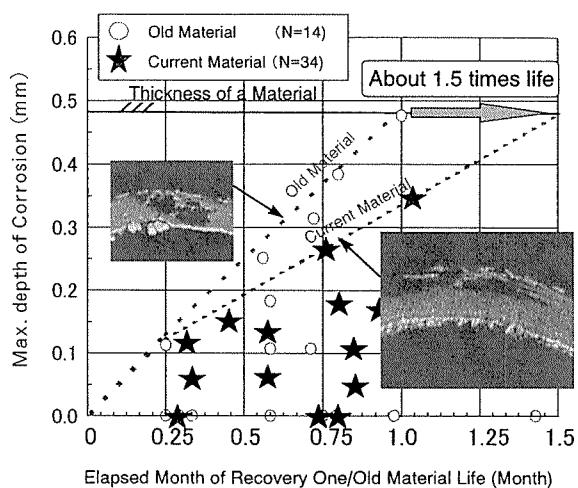


Fig. 3 Effect of current material.

	Zn spraying	Anodic band
Structure	Zn Core Anodic effects	Fillet metal Core Anodic effects
Potential difference	50~200mV	15 mV
Effect	High	Low
Applicability	No good	Good
Problem	Zn evaporation during vacuum brazing	Insufficient corrosion-proof effects

Fig. 4 Wall thickness reduction measures.

DENSO CORPORATION uses vacuum brazing to clad drawn-cup evaporators. This facilitates the subsequent surface treatment that imparts hydrophilic characteristics. However, in vacuum brazing some zinc, sprayed on the surface, vaporize. It is therefore very difficult to provide a difference in electrical potential between surface layer and core by zinc spraying. Providing an anodic band between fillet metal and core cannot provide sufficient potential difference, the anodic effects are insufficient. To achieve sufficient potential difference by controlling zinc evaporation when vacuum brazing is used, we developed a quad-layer material with a zinc-added anodic layer added to the conventional three-layer material; the new layer was placed between air side fillet metal and core. Our development of the quad-layer material is detailed in Part 1 of "Development of Quad-layer Clad Brazing Sheet for Drawn Cup Type Evaporator." The present paper describes the methods we used to formulate the sheet material for development as a commercial product.

3.2 Discussion of Material Formulation

Fig. 5 shows the results of corrosion evaluation conducted on a material with a zinc-added intermediate layer and both sides brazed with A4104. The material was developed at a very early stage of material development. To simulate corrosion conditions that were close to actual on-machine conditions, we decided on corrosion evaluation methods by thoroughly studying the market conditions of various countries, deposits on evaporators, and condensed water constituents. The anodic layer of this material developed corrosion too early in the cross section where we had expected it. The material service life was considerably shorter than our target service life.

Such corrosion occurred because the fillet metal functioned as cathode and the intermediate layer, functioning as anode, corroded very early. We learned to design all the material, including the fillet metal, to have optimal electrical potential. As shown in Fig. 6, we started research to optimize electrical potentials, assuming that no-leakage service life is based on the relation between corrosion-proof of section volume and corrosion speed. In the

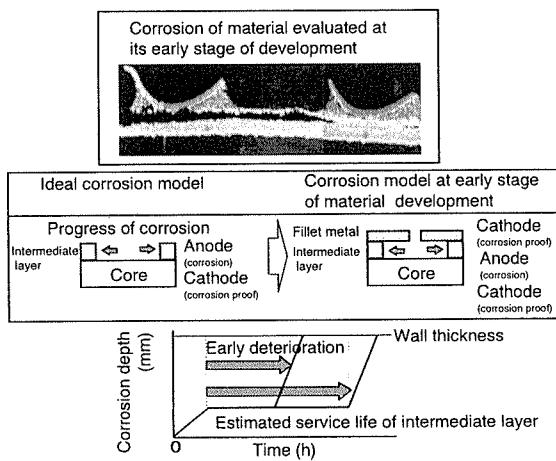


Fig. 5 Results of corrosion evaluation at early stage of material development.

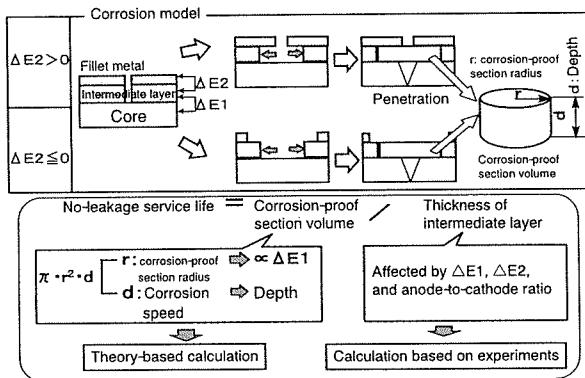


Fig. 6 Estimation of no-refrigerant-leakage service life.

following, the potential difference between core and intermediate anodic layer is called ΔE_1 and the potential difference between the fillet metal on the air side and intermediate anodic layer, ΔE_2 . To estimate no-leakage service life, we determined corrosion-proof section volume by theory-based calculation, and corrosion speed by calculation based on experiments using a new corrosion evaluation method.

First, we studied the corrosion-proof section radius, required to calculate the section volume. Fig. 7 gives the model used for this calculation. Based on the electrical potential at which the core was put into a passive state for the second time, the radius of the corrosion-proof section r was determined by the theoretical equation, using the ΔE_1 as the parameter. Fig. 8 gives the results, which establish approximate expression (1)

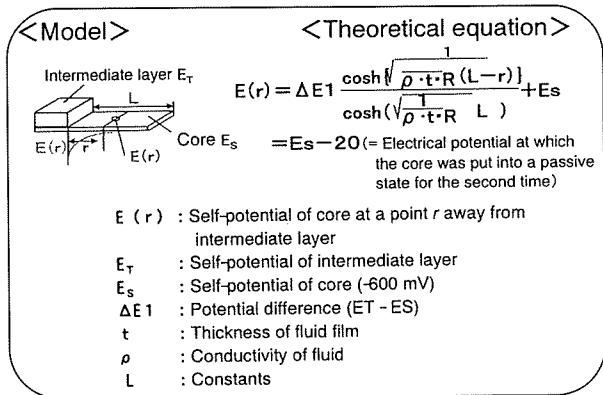


Fig. 7 Relation between ΔE_1 (Potential difference) and corrosion-proof section radius.
— Calculation model and theoretical equation —

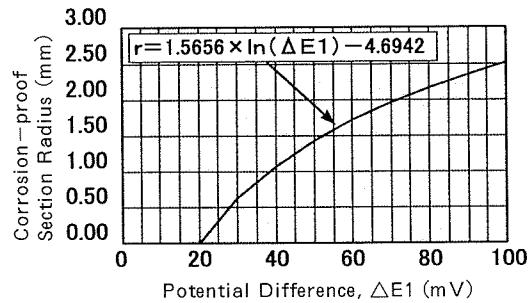


Fig. 8 Relation between ΔE_1 (Potential difference) and corrosion-proof section radius.

regarding r , and show that the greater the ΔE_1 value, the greater the corrosion-proof section radius.

<Approximate expression>

$$r = 1.5656 \times \ln(\Delta E_1) - 4.6942 \quad (1)$$

Next, we studied the relation between corrosion speed and the potential difference between core and intermediate anodic layer, by experimentation. The corrosion fluid used was made by extracting copper ions from fluid prepared in accordance with the new corrosion evaluation method. With this fluid, we conducted a coupling test on intermediate layer and core, which yielded the weight loss of the intermediate layer due to corrosion after 100 hours' immersion. Fig. 9 shows test results. Based on these findings, intermediate layer weight loss due to corrosion can be approximated by equation (2).

<Approximate expression>

$$\text{Intermediate layer weight loss due to corrosion (g)} = 0.0002 \times \Delta E_1 + 0.0641 \quad (2)$$

Using the same test method, we examined the relation between corrosion speed and the potential difference between the intermediate anodic layer and the fillet metal on the air side. Corrosion was checked by measuring weight to learn the weight loss of the intermediate layer. The results are shown in Fig. 10. Results showed that, when ΔE_2 was greater than 0, the corrosion speed was high, while when ΔE_2 was less than or equal to 0, corrosion speed was low. The approximate expressions (3) and (4) of these two cases are shown below:

<Approximate expression>

$$\text{Intermediate layer weight loss due to corrosion (g)} = 0.0094 \ln(\Delta E_2) + 0.0301 \quad (3) : \Delta E_2 > 0$$

$$(4) : \Delta E_2 \leq 0$$

$$\text{Intermediate layer weight loss due to corrosion (g)} = 0.0474 - 0.0123 \ln(-\Delta E_2) \quad (4) : \Delta E_2 \leq 0$$

The above discussion clarifies the relation between corrosion-proof section volume at various ΔE_1 and ΔE_2 values and corrosion speed. Based on these results, we established equation (5) to estimate no-leakage service life. Using the new on-machine corrosion method, we previously conducted a test with ΔE_1 , 60 mV; ΔE_2 , 0 mV; and corrosion-proof depth d , 78 μm . Using the Weibull probability paper, we conducted calculation assuming B_{10} life to be 970 hours. The results are shown in Fig. 11.

3.3 Determination of Additive Amounts

Next, we studied additive characteristics; the findings are given in Fig. 12. For the anodic layer, we decided to use zinc, which is inexpensive and easily processed. As additive to the fillet metal on the air side, we selected indium, since zinc would evaporate and so could not be used; tin is relatively difficult to process; and mercury and cadmium would adversely impact the environment. In light of thickness reduction, we carefully studied the smallest possible fillet-metal thickness and succeeded in reducing it $\Delta 10 \mu\text{m}$. We determined the rate of the cladding in consideration of product uneven-

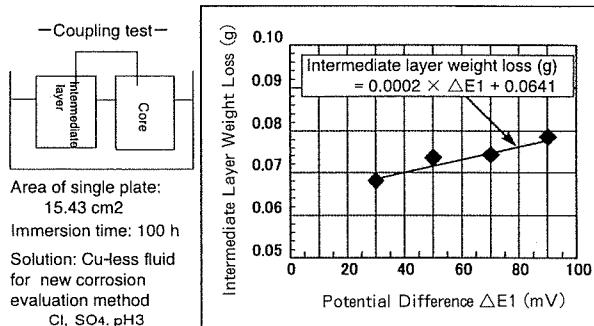


Fig. 9 Relation between ΔE_1 and corrosion speed.

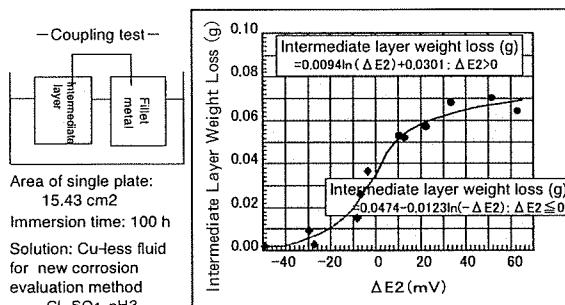


Fig. 10 Relation between ΔE_2 and corrosion speed.

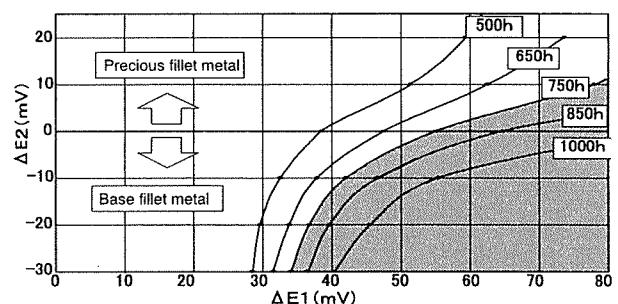
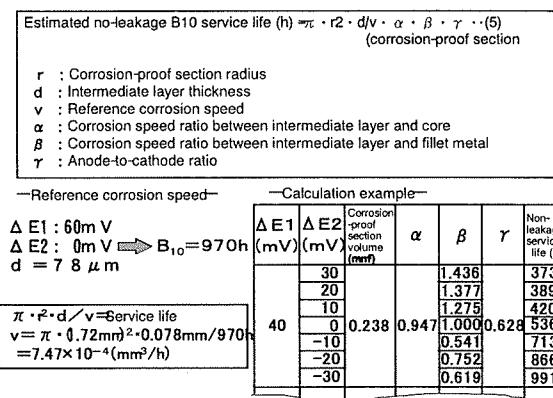


Fig. 11 Estimation of no-refrigerant-leakage service life.

ness among manufacturers.

As a result of these improvements, we succeeded in reducing wall thickness at the center to 0.44 mm, 0.01 mm less than the target 0.45 mm. The weight was reduced 20%.

4. Quality Control Check Results

Fig. 13 presents the results of comparing the final formulation of the material with the conventional material, using the new corrosion test method. The target service life of the evaluated material was 835 hours, 15 hours longer than the conventional B10 life (820 hours). Despite the reduced thickness, the new material satisfies DENSO CORPORATION's in-house standards regarding performance,

Element	Potential reduction performance (% 10 mV)	Cost	Applicability to vacuum brazing		Ductility	Ease of brazing
			Intermediate layer	Fillet metal		
Zn	0.2	↗	○	✗ (Evaporation)	○	○
In	0.0017	↗	○	○	△	○
Sn	0.0031	→	○	○	✗	○
Hg						
Cd						
Ga						

These elements should not be used due to environmental impacts and pollution problems.

Fig. 12 Comparison of added elements characteristics.

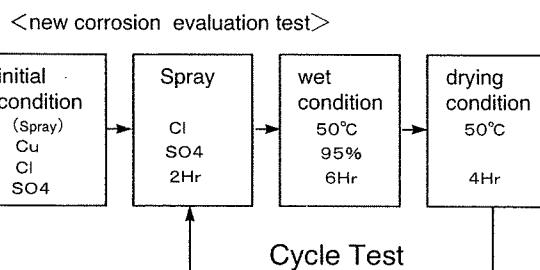
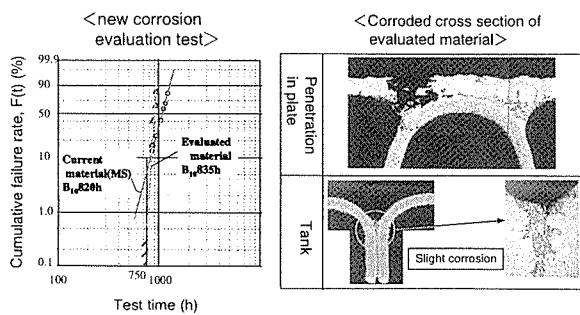


Fig. 13 Results of other quality evaluation tests.

strength, and refrigerant noise. To ensure corrosion resistance in any environment, we had the new material monitored in Thailand, where the evaporator was exposed to a highly corrosive environment.

We studied the corrosion that developed on it over two years of driving. We checked for the following:

- 1) Early development of corrosion caused by conjunction of two low-potential materials, with indium—including fillet metal used at the tank valley-shaped contact surface.
- 2) Pitting on the core due to the insufficient performance of anodic material.

To conduct these checks, we previously estimated the relation between duration and depth of corrosion. **Fig. 14** shows the results. The corrosion depth of good products returned from the markets was consistent with the service-life estimation line. We therefore concluded that the checked products were of a service life no shorter than that of conventional products on the market. We intend to continue monitoring the products to further evaluate core corrosion.

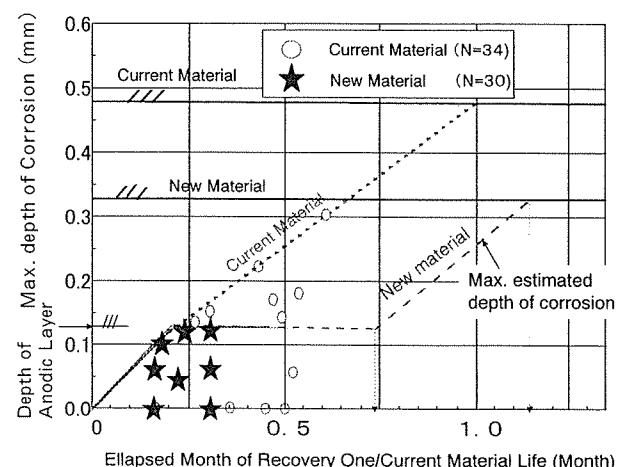


Fig. 14 Results of monitor research.

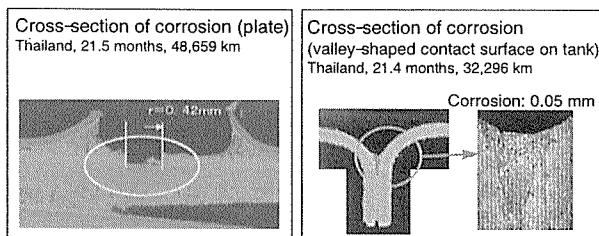


Fig. 15 Cross-section of corrosion.

5. Conclusion

We developed a quad-layer material with an intermediate anodic layer to reduce sectional thickness. This development can be summarized as follows:

- 1) To provide material with improved corrosion resistance, it is necessary to optimize the potential difference between core and intermediate anodic layer and between intermediate anodic layer and fillet metal on the air side. We formulated the sheet material on the basis of calculation and experiment results.
- 2) The material meets all our in-house quality standards. Material monitoring over an extended period of time also showed that it met

the service-life estimation.

3) The developed material is 0.44 mm thick, successfully achieving the target thickness. The MS evaporators currently in production are reduced in weight by 20%. We commenced supplying the product to automakers in August 2000.

References

- 1) S. Kamiya : SAE Technical Paper, 980058, (1998).
- 2) Toshio Ohara : UEF, (July 18–23, 1999).
- 3) S. Yamauchi, Y. Shoji, K. Kato, Y. Suzuki, K. Takeuchi and Y. Isobe : SAE Technical Paper, 930148, (1993).
- 4) Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, M. Mori, S. Yamauchi and K. Namba : SAE Technical Paper, 930149, (1993).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.P-628)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 64-70

TECHNICAL PAPER

Mechanism of Oxide Generation and Mixing into Aluminum Ingot in Cast Start Phase*

Masanori Tsunekawa**, Shinichi Tani**,
Hajime Okazaki*** and Norifumi Hayashi**

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Mechanism of Oxide Generation and Mixing into Aluminum Ingot in Cast Start Phase*

Masanori Tsunekawa **, Shinichi Tani **,
Hajime Okazaki*** and Norifumi Hayashi**

During aluminum semi-continuous casting, many oxides are generated by the turbulent metal flow during the metal feeding from the casting launder to the nozzle, the distributor, the glass cloth filter (GCF) and the mold. Especially, this is remarkable in the cast start phase. These oxides possibly cause sheet defects.

In this study, to clarify the mechanism of oxide generation and mixing into the ingot, we investigated the effect of the casting conditions such as the initial metal feeding speed, the distance between the GCF and the bottom block and the concentration of oxygen in the mold on the qualities of the ingots and the rolled sheets.

Consequently, most of the oxides were generated at the end of the distributor and on the bottom block. The oxides on the bottom block were carried away with metal flow and mixed in the solidification zone. Therefore, it was effective for reducing the oxides to seal the mold with inert gas and to shorten the distance between the GCF and the bottom block.

1. Introduction

In the aluminum industry, it is an important problem to improve not only the internal quality of the ingot such as cracking and large inclusions, but also the surface quality such as the small oxide films causing rolled sheet defects. Especially it is remarkable in the cast start phase of aluminum-magnesium alloy as can-stock materials.

For that purpose, it is essential to decrease the oxides in the ingot, or to reduce the oxide generation in the cast start phase that affects the stable phase. Also, this leads to an improvement in the yield by decreasing the cutting off length at the ingot bottom and the scalping depth at the ingot surface.

However, the behavior of oxide generation and its flow in the mold are unclear, because it is a very complicated process and not easy to detect and quantify.

There are a few reports for oxide generation in the nozzle-mold line. Yun's patent prevented the turbulent metal flow on the bottom block¹⁾, Brochu et al. reduced the turbulent metal flow in the Combo-bag by optimizing the bag geometry²⁾, and Moritz et al.³⁾ reported oxide generation in the nozzle-stopper systems. These reports did not refer to the flow of the oxides. In addition, many theoretical flow analyses performed in the molten sump including the GCF did not refer to oxide generation and mixing into the ingot, and only mentioned the flow pattern in the molten sump and the uniformity of the metal temperature distribution nearby the mold^{4)~6)}.

In this study, we clarified the mechanism of the oxide generation and mixing into the ingot by quantifying the oxides in the ingot and the defects on the rolled sheet surface.

2. Experimental procedure

2.1 Experimental equipment and casting conditions

To investigate the behavior of the oxide generation and mixing into the ingot in the initial casting stage, casting trials were performed in

* The main part of this paper was presented at the 130th TMS Annual Meeting, New Orleans, USA, February 11-15, (2001).

** No.2 Department, Research & Development Center

*** Casting Technology Department, (Nagoya Works), Sheet & Plate Division

our laboratory. The layout of the casting system and casting conditions are shown in Fig. 1 and Table 1, respectively. After the charged materials were melted in a gas furnace, the metal was refined by GBF processing. Casting trials were carried out using 550mm wide, 170mm thick and 650mm long slabs of Al-5wt %Mg alloy. In these trials, the casting speed and water flux were constant all through the casting period.

The factors evaluated for the oxide generation in the cast start phase are metal temperature, mesh size of the GCF, distance between the GCF and the bottom block, inert gas atmosphere in the mold by installing a heat resistant glass on the mold top. Two kinds of gas, Argon and CO₂ were used for keeping the concentration of oxygen around 10% and less than 1%.

In the trials for the distance between the GCF and the bottom block, an adiabatic sheet

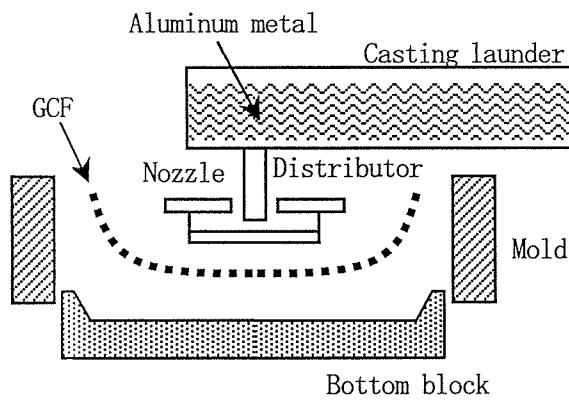


Fig. 1 Schematic drawing of the casting equipment.

was installed on the bottom block to avoid the casting troubles due to the solidification progressing up to the height of the GCF. In the gas seal trials, the gas atmosphere was maintained in the mold by installing a heat resistant glass on the mold top. Two kinds of gas, Argon and CO₂ were used for keeping the concentration of oxygen around 10% and less than 1%.

2.2 Evaluation for the ingot quality

Slice samples and block piece samples were used for evaluating the ingot quality. Fig. 2 shows the sampling locations. The slice samples were selected at the thickness section of the long side (rolling face) center and the number of oxides over 300μm size was then counted by microstructure observation. Based on these data, the relationships between the casting conditions and oxide distributions were evaluated. The block piece samples of 65mm wide, 100mm long and 15mm thick size

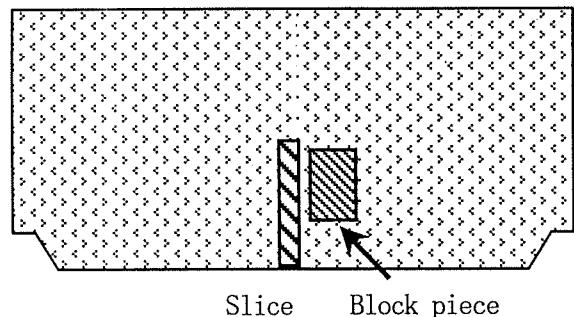


Fig. 2 Sampling locations of slice and block piece in test1-12.

Table 1 Casting conditions.

Alloy	Ingot size (mm)	Casting speed (mm/min)	Water flux (m ³ /min)	Metal level (mm)	Casting length (mm)
Al-5wt%Mg	550 * 170	80	0.16	65	650

Table 2 Experimental parameters. (Under line denotes the standard conditions)

Metal temperature (K)	Mesh size of GCF (mm ² opening)	Distance between GCF and bottom block (mm)	Gas atmosphere		Metal height in launder (mm)	Metal flow direction from GCF
			Gas	O ₂ level (%)		
978 1023	0.56-single	70	Air	23	150 0	Around from GCF
	0.56-double	40	CO ₂	10		Long side from GCF
	1.8-single	20				Short side from GCF
		5	Ar	1		Without GCF

were selected at 5mm inside from the ingot surface. These blocks were rolled down to a 2mm thickness at room temperature and the number of defects on the rolled sheet surface was counted. Furthermore, in the trials about changing the metal flow direction from the GCF, the slice samples and block pieces were prepared at each location as shown in Fig. 3. These samples were evaluated similarly. Based on these data, the relationships among the casting conditions, oxide distributions in the ingot and surface defects on the rolled sheet were evaluated.

2.3 Application of molten metal flow analysis

We tried the theoretical flow analysis using the 3-dimensional casting simulation soft-

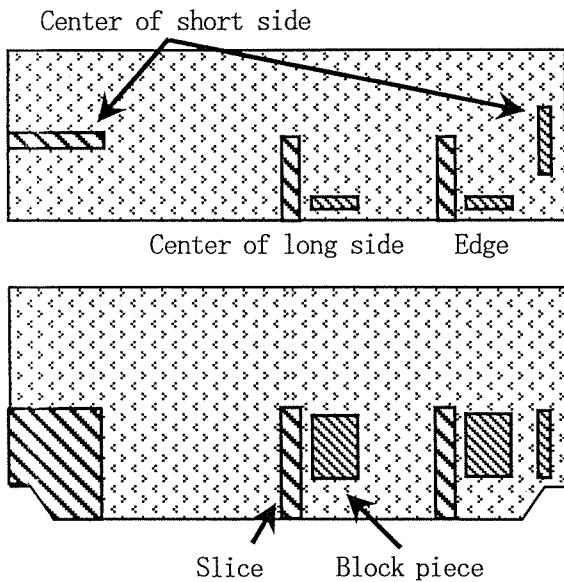


Fig. 3 Sampling locations of slice and block piece in test1, test13–15.

ware by FDM (Finite Difference Method) in order to understand the metal flow behavior in the molten sump and to clarify the relationships among the various casting conditions, the oxide generation and mixing into the ingot. In these calculations, the equivalent boundary conditions for the casting trials were applied.

3. Results and discussion

3.1 Influence of various casting conditions on oxide generation

Fig. 4 shows a typical oxide defect observed in an ingot and a surface defect on the rolled sheet. These defects were indicated oxides (MgO) by EPMA analysis. Fig. 5 shows the metal icicles and the metal surface in a trial. The metal icicles were formed during metal feeding from the GCF to the mold. It was confirmed the oxides on the metal surface, after the metal surface reached the target level.

Fig. 6 is an example of the oxides distribution in the test1 ingot slice. It is noted that nearer the surface or bottom, there are more oxides. The oxides distribution was similar for all casting conditions, although the number of oxides is different from each conditions. Therefore, the oxides seems to be mixing into the ingot nearby the mold in the cast start phase.

Table 3 summarized the number of oxides on the ingot slices and the number of defects on the rolled sheet surface in all trials. In test1 as a standard condition, 33 oxides were observed on slice surface and 4 defects were confirmed on the rolled sheet surface. In test2 of high

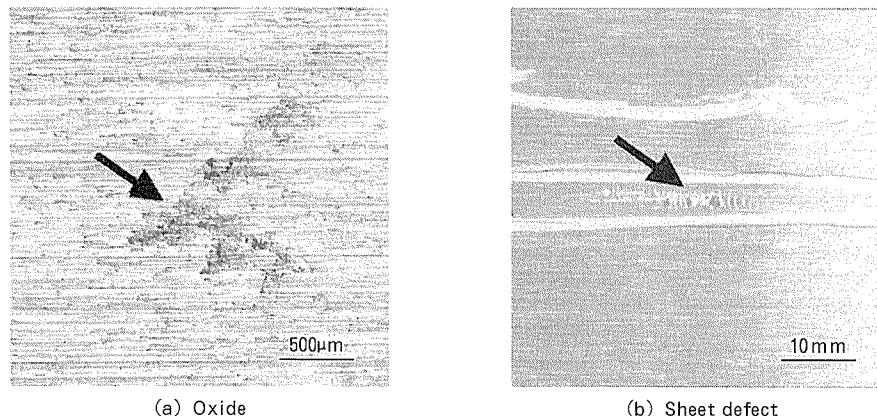


Fig. 4 Photographs of oxide in ingot and sheet defect.

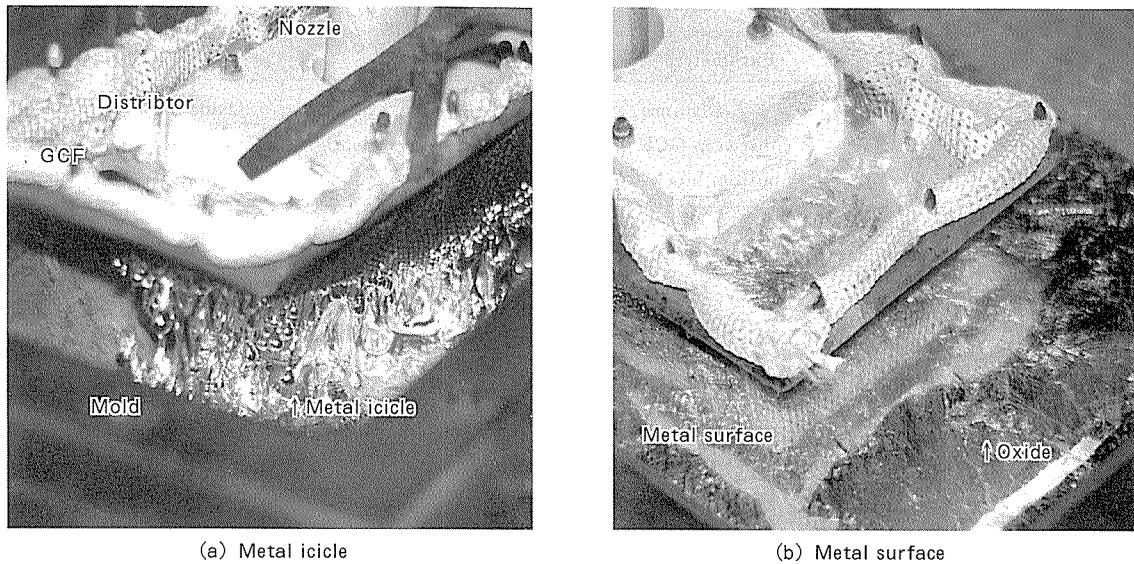


Fig. 5 Photographs of metal icicle and metal surface.

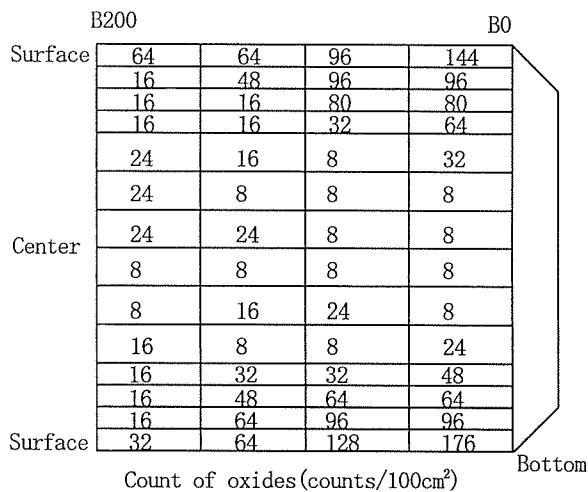


Fig. 6 Oxide distribution in test1.

metal temperature, a remarkable difference was not found in compared with standard test1.

The influence of the mesh size of the GCF was not found in test3 and 4. In test5 of shortening the distance between the GCF and the bottom block, only 1 defect was confirmed on the rolled sheet. This ingot bottom had an excellent quality in compared with test1. During casting in test5, dross was hardly found on the molten metal surface. However, in test7 of the longer distance, the ingot bottom quality was not good.

Based on these results, it was considered that shortening the distance between the GCF and the bottom block was effective for

reducing the oxides in the cast start phase due to shortening the metal icicles and preventing turbulent metal flow on the bottom block.

No effectiveness was confirmed in test8 and 9 when the concentration of oxygen was 9–10%. On the other hand, test10 and 11 at 1% or less, the concentration oxygen showed excellent results. Therefore, it was confirmed that sealing by a high concentration inert gas in the mold was a very effective item against oxide generation in the cast start phase.

In test12 of shortening the metal height in the casting launder, a few defects were observed on the rolled sheet. This ingot had a good bottom quality compared with test1. It was estimated that the turbulent metal flow was suppressed by the low pouring speed, when feeding the metal into the GCF and the mold from the nozzle.

3.2 Influence of metal flow direction on oxide mixing location

The results are summarized in Table 4. In test1, which is the standard conditions, there were many oxides in the center slice of the long side in compared with in the edge slice. Moreover, oxides in the center slice of the short side were fewer than that in the edge of the long side.

In test13 without GCF, oxides in each slice were observed several times greater in compared with standard test1, especially in the center slice of the short side many oxides

Table 3 Experimental results.

Test No.	Parameters					Results		
	Metal temperature (K)	Mesh size of GCF (mm ²)	Distance between GCF and bottom block (mm)	Gas atmosphere		Metal depth (mm)	Oxide on ingot slice (counts)	Rolled sheet defect (counts)
Gas	O ₂ level (%)							
1	978	0.56-s.	40	Air	23	150	33	4
2	1023	0.56-s.	40	Air	23	150	32	5
3	978	0.56-d.	40	Air	23	150	35	5
4	978	1.8-s.	40	Air	23	150	32	4
5	978	0.56-s.	5	Air	23	150	20	1
6	978	0.56-s.	20	Air	23	150	25	2
7	978	0.56-s.	70	Air	23	150	59	7
8	978	0.56-s.	40	CO ₂	9.0	150	31	3
9	978	0.56-s.	40	Ar	9.5	150	35	5
10	978	0.56-s.	40	CO ₂	0.8	150	7	0
11	978	0.56-s.	40	Ar	0.7	150	9	1
12	978	0.56-s.	40	Air	23	0	22	2

* s.: Single d.: Double

Table 4 Influence of metal flow direction.

Test No.	Metal flow direction from GCF	Oxide on ingot slice (counts)			Rolled sheet defect (counts)		
		Long side		Short side	Long side		Short side
		Center	Edge	Center	Center	Edge	Center
1	Around from GCF	33	21	17	4	1	1
13	Without GCF	55	59	71	9	11	12
14	Short side from GCF	19	25	44	1	1	4
15	Long side from GCF	42	22	14	6	2	1

existed. This is obvious proof for the movement of the oxides floating on the metal surface to the short side due to flow of the metal directly to the short side without GCF.

In test14 of the short side path from the GCF, there were also many oxides in the center slice of the short side. The oxides in the center slice of the long side were relatively few. It is estimated that the metal flow to the short side was dominant in compared with the long side similar to test13. In addition, in test15 of the long side path from the GCF, many oxides were observed in the center slice of the long side, but there were few oxides in the other slices. As above, it became clear that the number of oxides mixed into the ingot and

the number of defects on the rolled sheet surface had a strong correlation.

In particular, the sheet defects occurred in all the slices in test13 without GCF conspicuously, then the role of GCF was recognized as a filter. In all tests, there were many sheet defects in only the slice located in the metal flow direction. Therefore, it was suggested that oxides generated in the GCF or on the bottom block in the early casting stage moved to the metal flow direction from the GCF and were mixed into the ingot.

3.3 Theoretical flow analysis

Fig. 7 shows the calculation results of various metal feeding speeds(V_0) at the nozzle inlet.

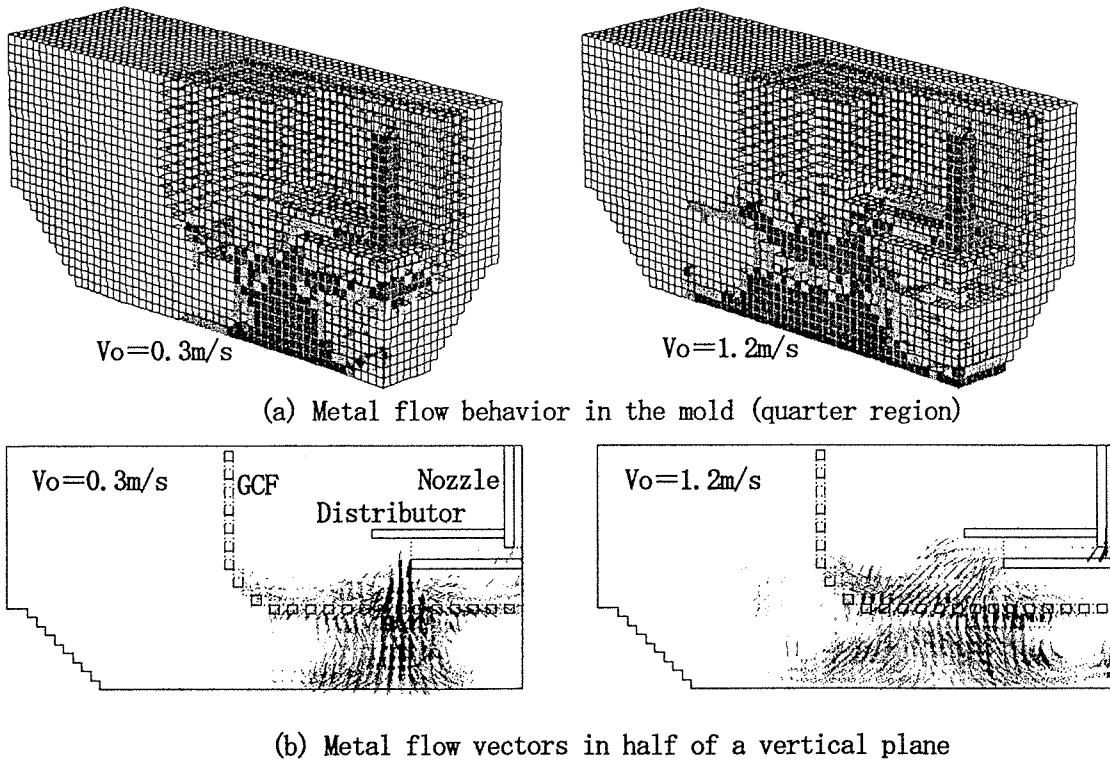


Fig. 7 The calculation results of flow analysis.

At a low metal feeding speed ($V_o=0.3\text{m/s}$), the metal flows vertically in laminar form from the distributor in the GCF and on the bottom block. The free surface area of the molten metal is smaller than that for the high metal feeding speed ($V_o=1.2\text{m/s}$). Therefore, it is considered that the oxides are not generated due to the laminar flow.

At a high metal feeding speed, the metal flows horizontally from the distributor and collides with the GCF. This flow forms many metal icicles and becomes the turbulent metal flow on the bottom block. In this case, it is estimated that many oxides are generated in the GCF and on the bottom block. As stated above, the metal flow behavior in the GCF and on the bottom block by the theoretical flow analysis agrees well with the experimental results for the oxide generation.

3.4 Mechanism of oxide generation and mixing into ingot

Fig. 8 shows the schematic drawing for the mechanism of oxides generation and mixing into the ingot.

In this work, we observed that the oxides were generated in two zones. One zone is the

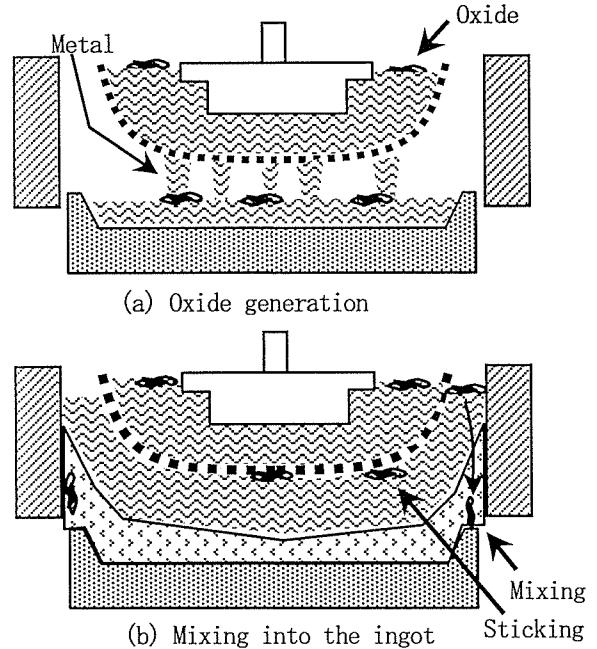


Fig. 8 Schematic drawing of oxide generation and mixing into the ingot.

exit of the distributor, and another zone is under the GCF. At the exit of the distributor, oxides were generated by the turbulent metal flow, and increased with the metal flow speed

in the GCF. These oxides were mainly trapped by the GCF, but some of them may sporadically flow out from the mesh of the GCF during casting.

While, under the GCF, oxides were generated by forming the metal icicles, and increased with the distance between the GCF and the bottom block. These floating oxides on the bottom block moved up to the metal surface, and mixed into the ingot nearby the mold. Some of such oxides stuck under the GCF, finally were peeled off by the metal flow and mixed similarly. In addition, we clarified that metal flow direction in the mold had a strong influence on the mixed location in the ingot.

4. Conclusions

In this study we investigated the effect of the casting conditions such as initial metal feeding speed, distance between the GCF and the bottom block and inert gas atmosphere in the mold by evaluating the qualities of the rolled sheets and the ingots in order to clarify the mechanism of oxide generation and mixing into the ingot. Most of the oxides generated in

the GCF were floating on the molten metal surface or caught by the GCF. The molten metal passed through the GCF dripping like icicles and was oxidized on the bottom block. Some of the oxides came up to the surface and stuck to the bottom of the GCF. Other oxides moved on outer metal surface of the GCF and mixed into the solidification zone. For the mixing location of the oxide, the metal flow in the mold had a strong influence on the location.

To effectively reduce the oxides, one should seal the mold with inert gas and shorten the distance between the GCF and the bottom block. Also, a low metal head in the casting launder was effective because of the decreasing initial metal feeding speed.

References

- 1) D. Yun : US Pat. No. 5207974 (1993).
- 2) C. Brochu, R. Dault, J. Dery and S. Tremblay : *Light Metals*, (1996), 839.
- 3) C. Moritz, W. Schneider and H. Krug : *ibid.*, (1996), 639.
- 4) A. Buchholz and S. Engler : *ibid.*, (1997), 1043.
- 5) D. Xu and D. Cook : *ibid.*, (1998), 1045.
- 6) W. Jones and W. Evans : *ibid.*, (1998), 1051.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 71-76

論 文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の
直流エッチング挙動に及ぼす表面形態の影響*

大澤伸夫** 福岡潔***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 71-76

Effects of Surface Morphology on Pit Nucleation
and Growth of High-Purity Aluminum Foil in
Electrolytic Capacitors Used for DC Etching

Nobuo Osawa and Kiyoshi Fukuoka

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の 直流エッティング挙動に及ぼす表面形態の影響*

大澤伸夫** 福岡潔***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 71-76

Effects of Surface Morphology on Pit Nucleation and Growth of High-Purity Aluminum Foil in Electrolytic Capacitors Used for DC Etching

Nobuo Osawa and Kiyoshi Fukuoka

The pit growth behavior of high-purity aluminum foil in electrolytic capacitors used for DC etching in a hot HCl solution has been studied using grained foil. Hemispherical patterns with diameters of about 1~3μm and cubic patterns with widths and lengths of 7~15μm were formed by electrolytic grainings in HNO₃ and HNO₃/HCl solutions, respectively. By using cubic or hemispherical patterns, uniform distributions of pits were obtained for a surface that was untreated and one that was pre-treated during the early stage of DC etching. Tunnel pits were distributed most uniformly on hemispherical patterns grained at 1C/cm². Surface dissolution occurred as clusters of tunnel pits at the intersection of hemispherical patterns above a graining charge of 10C/cm². For cubic patterns grained at up to 30C/cm², the distribution of tunnel pits became uniform with an increase in the charge for graining. As a result, grainings affected the expansion of the surface area as measured by capacitance after DC etching. Cubic patterns are more effective for an increase in capacitance than hemispherical patterns.

1. 緒 言

電解コンデンサ電極用アルミニウム箔には、表面積の拡大を目的としたピット発生の分散を高める表面特性が望まれている。直流エッティングにおけるピットの発生に関して、アルミニウム箔の圧延方向に隆起した部分でピットの発生が多いこと¹⁾やこの部分に微量成分の表面濃化が生じていること²⁾が明らかにされている。著者らは、既報³⁾において突起部には結晶性酸化物が分布し、これがピット形成の核として作用することを報告した。

本報告では、グレイニングによる粗面を用いて、微量成分や表面酸化皮膜の影響を取り除いた場合の表面形状とピットの発生との関係及びトンネルへの成長挙動について調べた。

2. 実験方法

試料には、厚み 107μm の高純度アルミニウム箔の軟質材を使用した。成分を Table 1 に示す。アルミニウム箔は Table 2 に示すような前処理をした後、A、B の二条件で粗面化処理を行った。これらの粗面化処理により、条件 A では半球形、条件 B では方形の表面形態が得られることが牧野ら⁴⁾により明らかにされている。

粗面化処理を施した試料に対し、Table 3 に示す条件で定電流ならびに定電位エッティングを行った。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、HB105）を組み合わせて

Table 1 Chemical composition of specimen. (ppm)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ga	Ti	Pb	Al
25	12	20	4	1	2	11	13	1	<0.1	R

* 表面技術, 51 (2000), 307 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

Table 2 Graining conditions.

Pre-treatment	
	1.3mol/dm ³ NaOH(60°C, 30s)
	→ 8.0mol/dm ³ HNO ₃ (R. T., 30s)
A	Electrolyte 0.3mol/dm ³ HNO ₃
	Temperature 50°C
	Current density 2.0A/cm ²
	Quantity of charge ~30C/cm ²
B	Electrolyte 1.5mol/dm ³ HCl/1.0mol/dm ³ HNO ₃
	Temperature 70°C
	Current density 0.5A/cm ²
	Quantity of charge ~30C/cm ²

Table 3 DC etching conditions.

Electrolyte	1.5mol/dm ³ HCl
Temperature	70°C
Galvanostatic Electrolysis	Current density 0.2A/cm ²
	Time 5s, 80s
Potentiostatic Electrolysis	Potential 1) -450mV(vs.SCE) 2) -860mV(vs.SCE)
	Time 1) 500ms 2) 35s

使用した。電解槽の対極には白金板を用い、電位変化はデジタルオシロスコープ（アドバンテスト製 デジタルスペクトラムアナライザ R9211B）で、飽和カロメル電極（SCE）を基準に測定した。ピット形態のSEM（日立製作所製、S-800 電界放射形）観察には、樹脂レプリカ⁵⁾及びヨウ素-メタノール溶液中でアルミニウム素地を溶解させて作製した化成皮膜レプリカを用いた。

3. 結果及び考察

3.1 粗面化処理した表面性状

粗面化処理した表面を Fig. 1 に示す。条件 A では半球状粗面が形成され、条件 B では方形粗面が形成された。1C/cm² の通電により、条件 A では直径が約 1~3μm の半球形が発生したのに対し、条件 B ではそれよりもはるかに大きい一辺約 7~15μm の方形が分布している。

電気量の増加に伴い、これらの形状が全面を覆うようになるが、条件 A では次第に合体を重ね、30C/cm²になると、半径 20μm 程度の半球を形成した。これに対し、方形の場合は 1C/cm² で生じたピットの底部に、より小さいファセットが生ずることにより、方位ピットの集合した入り組んだ溶解形態へと変化した。

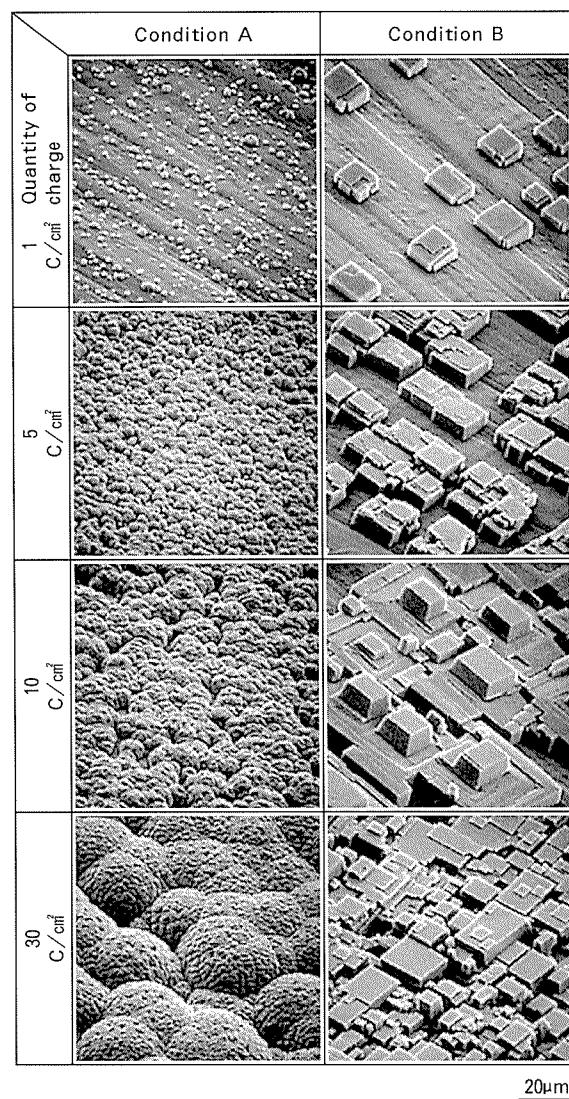


Fig. 1 SEM micrographs of resin replicas of grained aluminum. The graining conditions of A and B are given in Table 2.

3.2 粗面化形態と初期ピットの発生

Table 2 の各条件により処理した試料について、70°C, 1.5mol/dm³ 塩酸溶液中で 0.2A/cm² の直流エッチング (Table 3) を 5s 間行った。その結果を Fig. 2 に示す。無処理及び前処理を施した試料面では、トンネルピットのクラスター化が多くみられた。

粗面化処理した試料では、次のようにあった。半球状粗面については、電気量が 1C/cm² でトンネルピットの分布が最も均一となった。電気量の増加とともにピット分布は不均一となり、10C/cm² を超えると同一箇所からのトンネル成長が生ずる傾向がみられた。これに対し、方形粗面では電気量の増加とともに、トンネルピットの発生が均一に行われる傾向がみられたが、30C/cm² の電気量では、半球状粗面と同様、トンネルピットが集中して発生した。

半球状粗面に発生するピットの様子を調べるために、次

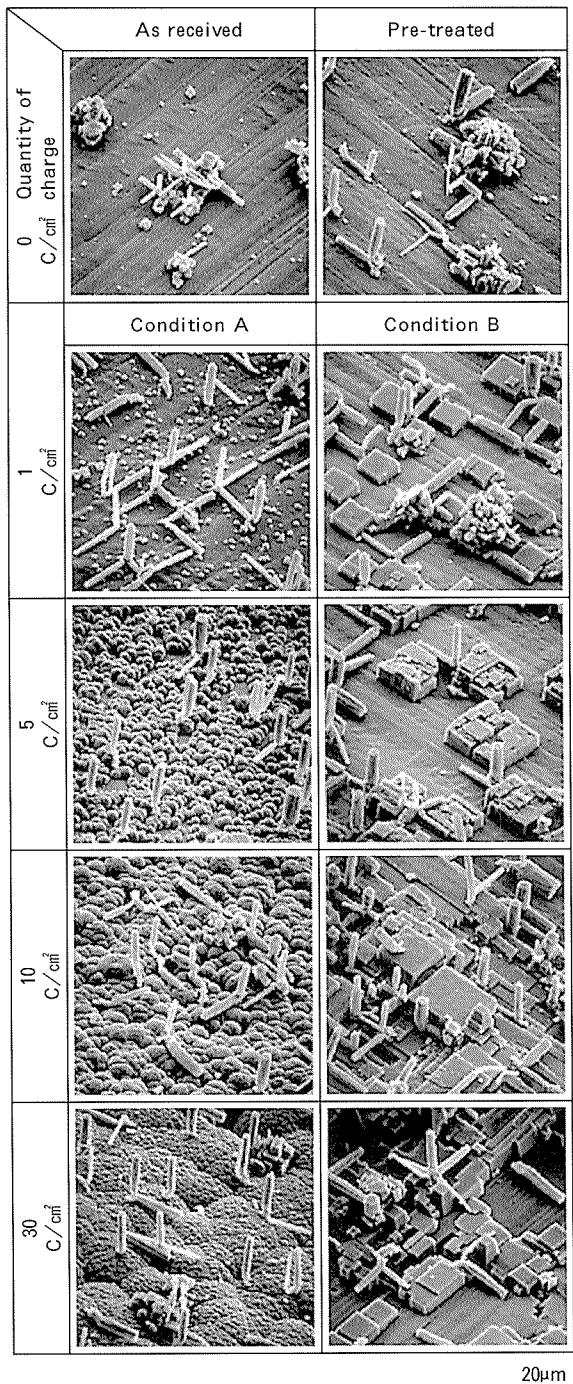


Fig. 2 SEM micrographs of resin replicas of grained specimens etched at $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ in $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl solution at 70°C for 5s.

の実験を行った。電流密度を $0.025\text{A}/\text{cm}^2$ と小さくした条件 A に準ずる粗面を施すと、 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ の場合よりも口径が大きい Fig. 3 (a) に示すような直径 $150\mu\text{m}$ 前後の半球形の溶解が生じた。この試料面に対して、 70°C , $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ の塩酸溶液中で $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ のエッティングを行うと Fig. 3 (b) 及び (c) のようであった。

(b) は (a) に示した半球の壁面に生じた 500ms のエッティングによるピットを樹脂レプリカにより観察したものである。表面直下では一辺約 $5\mu\text{m}$, 深さ約 $2\mu\text{m}$ 程度の

方位ピット（矢印①）が並び、表面から深さが増すにつれ、ピットの大きさは急激に減少し、 $20\mu\text{m}$ の深さでは一辺が $1\mu\text{m}$ 以下（矢印②）となる。表面直下で比較的大きいピットが成長するのは、半球形の溶解の電流密度がその外周部すなわち表面と半球形とのエッジ部で局部的に高いためと考えられる。

5s 後に観察した (c) でみられるトンネルへの成長は半球の位置によって長さが異なる。(b) の矢印①から発生したトンネルは長く、矢印②からのものは短い。(b) の表面直下の方針ピットからのトンネル成長は下方よりも水平方向に伸びやすい。(c) にみられるトンネルの伸びが表面直下で球面から水平方向に向かうのは、垂直方向に成長しているトンネルが隣接して発生した水平及び垂直方向のトンネルと交差、停止するためである。

Fig. 2 から $1\text{C}/\text{cm}^2$ の粗面よりも $5\text{C}/\text{cm}^2$ の粗面で水平方向のトンネルがやや減少していることがわかる。これは、水平方向のトンネルが粗面上の半球と合体することにより停止するためである。大きく成長した半球上では、表面直下以外の部分でもトンネルが発生するため、その成長方向は水平方向と垂直方向が混在する。

ピットの発生挙動を調べるために、電気量 $1\text{C}/\text{cm}^2$ による半球状粗面について、 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流エッティングを行い、初期電位の変化を調査した。その結果、エッティング開始後、約 11ms の間に電位ピークが存在し、その後、定常電位へと移行した (Fig. 4)。電位ピークの値は -450mV (vs.SCE), 定常電位は -860mV (vs.SCE) である。

そこで、これらの電位に保持した場合のピットの発生を観察した。通電電気量が $1\text{C}/\text{cm}^2$ となるように -450mV (vs.SCE) では 500ms , -860mV (vs.SCE) では 35s に電解時間を設定した。樹脂レプリカ法により SEM 観察した結果を Fig. 5 (a), (b) に示す。 -450mV (vs.SCE) では、直径 $5\mu\text{m}$ 前後の半球ピットが形成された。これに対し、 -860mV (vs.SCE) では不均一な分布の方位ピットとそのトンネル化が生じた。

これは、定電流エッティングの初期にみられる高電位領域では、ピットの発生が生じ、続くピッティングポテンシャルを示す定常電位でピットの成長、トンネル化が行われるとする先の見解⁶⁾を支持するものである。したがって、電位のピークの期間において、ピットの発生状態すなわち分散性が決定される。

3.3 ピットの分散性

条件 A, B で $1\text{C}/\text{cm}^2$ の粗面化処理を施した試料と無処理ならびに前処理後の箔について、定電流エッティング ($0.2\text{A}/\text{cm}^2$, 80s) して得られたトンネルピットの分布状態を Fig. 6 に示す。ピット分布はエッチド箔を表面から約 $30\mu\text{m}$ の深さまで電解研磨した後、これを SEM で観察したものである。

これらのピットの分布について、不均一性を示すパラメータ⁷⁾の応用を試みた。一定の試片面積に q_T 個の点

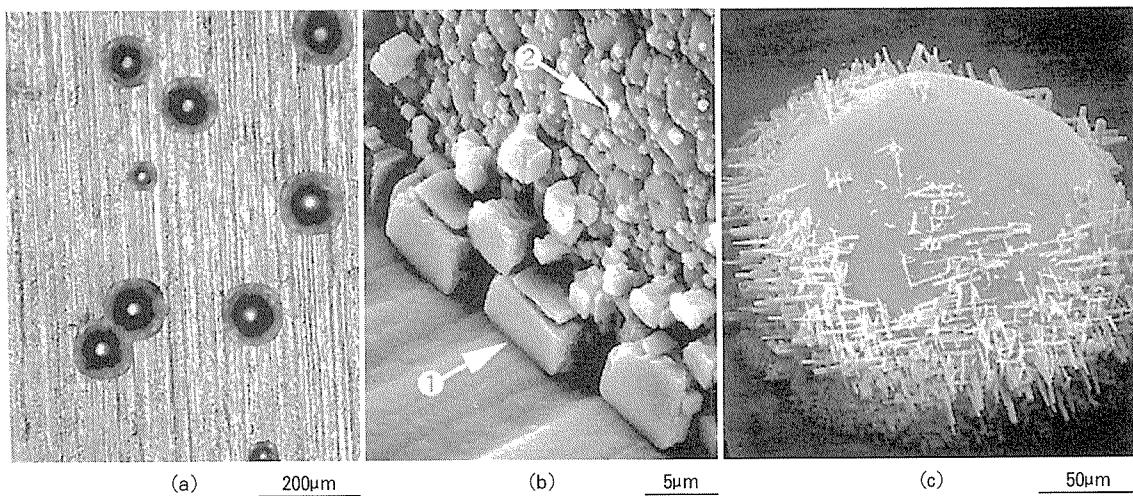


Fig. 3 Grained surfaces and pit initiation of aluminum. (a) Optical micrograph of surface grained at $0.025\text{A}/\text{cm}^2$ in $0.3\text{mol}/\text{dm}^3 \text{HNO}_3$ solution at 50°C for $45\text{C}/\text{cm}^2$, (b) and (c) SEM micrographs of resin replicas of grained specimens etched at $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ in $1.5\text{mol}/\text{dm}^3 \text{HCl}$ solution at 70°C for 500ms and 5s , respectively.

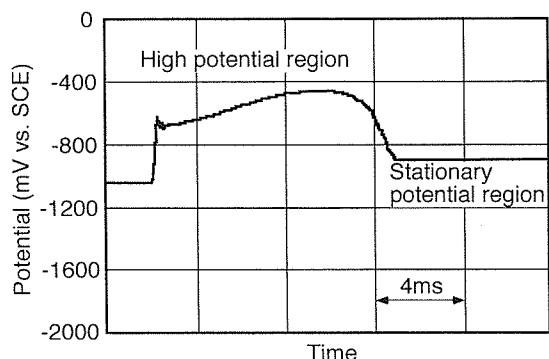


Fig. 4 Potential change of grained ($A ; 1\text{C}/\text{cm}^2$) specimen during early stage of etching.

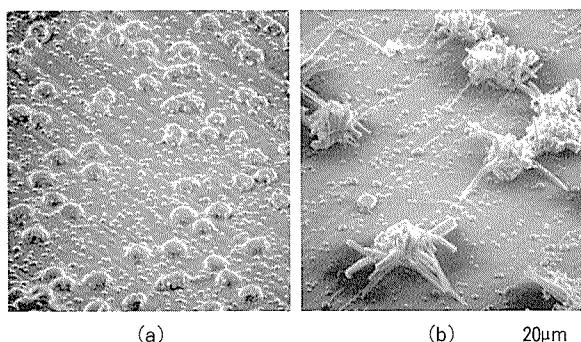


Fig. 5 SEM micrographs of resin replicas of grained (A) specimens etched in $1.5\text{mol}/\text{dm}^3 \text{HCl}$ solution at 70°C for $1\text{C}/\text{cm}^2$.
(a) -450mV (vs. SCE), (b) -860mV (vs. SCE).

が分布するとき、これをN個に分割した各区間の中に存在する点の数を q_j ($j = 1 \sim N$) 個とする。このとき、相対分布割合 q_j/q_T に関し、不均一度を示すパラメータを次式のように定義する。

$$H = - \sum_{j=1}^n (q_j/q_T) \log_2 (q_j/q_T) \cdots \quad (1)$$

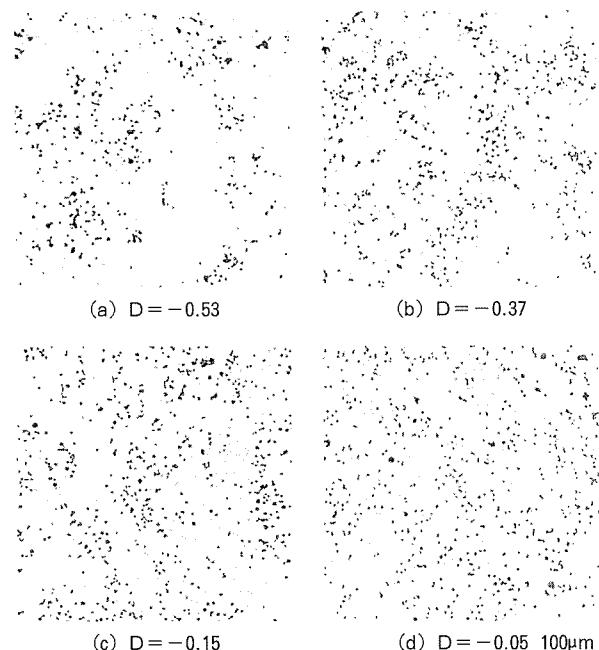


Fig. 6 Pits distribution of specimens etched at $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ in $1.5\text{mol}/\text{dm}^3 \text{HCl}$ solution at 70°C for 80s .
(a) As received surface, (b) Pre-treated surface,
(c) Grained A ($1\text{C}/\text{cm}^2$) surface,
(d) Grained B ($1\text{C}/\text{cm}^2$) surface.

ポアソン分布に従う完全にランダムな場合の不均一度パラメータを H_0 とすると、ポアソン分布から偏った分布 H との差は次式のDで示される。

$$D = H - H_0 \cdots \quad (2)$$

Dの値が正で大きくなるほどその分布は規則型となり、 $D = 0$ で完全なランダム型、Dの値が負で小さくなるほど集中型となる。

Fig. 6 の (a) ~ (d) をそれぞれ 576 個 ($=N$) の区

画に分割した1区画当たりのピット数の平均値 q_t/N は、(a) 無処理箔 : 0.88, (b) 前処理箔 : 1.13, (c) 半球状粗面 : 1.20, (d) 方形粗面 : 1.14 であった。(1)式及び(2)式から求めたDの値は、無処理の箔で -0.53 と最も小さく集中型となり、前処理では -0.37、粗面化処理を行うことにより半球状粗面で -0.15、方形粗面では -0.05 となり、よりランダムな分散に近づいていることがわかる。

1区画当たりのピット数と頻度の関係をFig. 7に示す。粗面化処理を施すことにより、ピットの分布はポアソン分布により近づく傾向がみられた。

3.4 粗面化形態と静電容量

種々の電気量を通電した粗面にエッティング（条件：Table 3, 80s）した際の静電容量を測定した。静電容量の変化をFig. 8に示す。化成処理は純水 1dm³ にホウ酸 100g、五ホウ酸アンモニウム 0.9g を加えた溶液中で、化成電圧を 240V として実施した。粗面化した試料は、無処理あるいは前処理した箔よりも高い静電容量を示した。方形粗面では、粗面化の電気量が多くなるほど、静電容量がやや増加する傾向がみられた。

酸化皮膜レプリカにより、断面方向からトンネルピッ

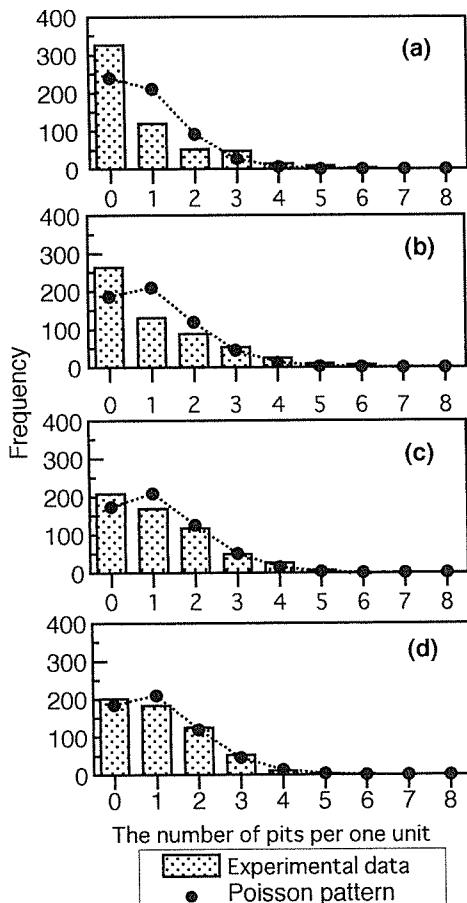


Fig. 7 Frequency of the number of pits per unit area ($371\mu\text{m}^2$) after etching at $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ in $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl solution at 70°C for 80s.

トを調べた。結果をFig. 9に示す。無処理の箔にはトンネルピットがクラスター状に発生した。表面近傍では水平方向に成長したピットが多く、垂直方向のトンネル

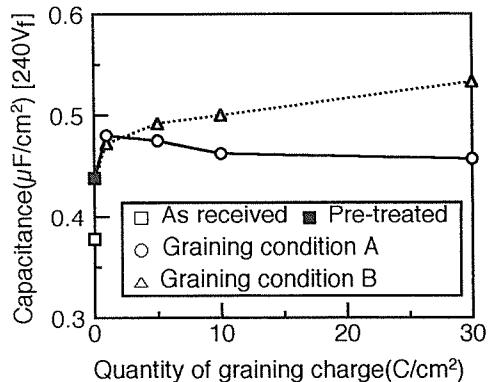


Fig. 8 Effect of graining charge on the capacitance of aluminum foils etched at $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ in $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl solution at 70°C for 80s.

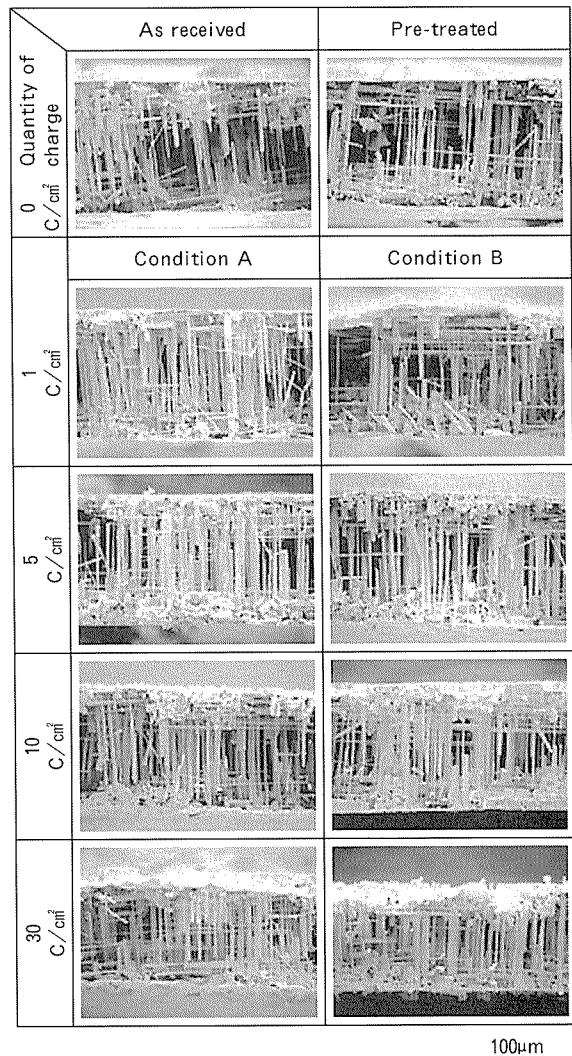


Fig. 9 SEM micrographs of cross-sectional oxide replicas of specimens etched at $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ in $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl solution at 70°C for 80s.

ピットは少ない。前処理によりクラスター状のトンネルピットが減少する傾向がみられた。半球状粗面を有する箔では、垂直方向に伸びたトンネルピットが多くなった。同一電気量で比較すると、方形粗面に比して半球状粗面で表面の溶解が進行していた。特に、電気量 $30\text{C}/\text{cm}^2$ の通電による半球状粗面では、直径 $20\sim30\mu\text{m}$ に成長した大きな半球の表面において、Fig. 10 に示すような複数の半球が交差した部分でトンネルピットが多く発生していた。したがって、ピットの集中から素地の溶解による箔厚の減少が生じ、静電容量の低下につながったと考えられる。

4. 結論

グレーニング技法により粗面化したアルミニウム箔を用いて、直流エッティング時のピット成長挙動を調査した結果、以下の諸点が得られた。

(1) 半球状あるいは方形の幾何形状をアルミニウム箔の表面に付与することにより、直流エッティング時に発生する初期ピットの分布状態は無処理あるいは前処理した箔と比べ均一化する。

(2) $1\text{C}/\text{cm}^2$ を通電した半球状粗面で、トンネルピットの分布が最も均一となる。 $10\text{C}/\text{cm}^2$ を超えた粗面では半球の交差部分におけるトンネルピットの集中により、箔の溶解が生ずる。

(3) 方形粗面では、粗面化電気量の増加とともに、トンネルピットの発生が均一に行われるが、 $30\text{C}/\text{cm}^2$ になると、半球状粗面と同様にトンネルピットが集中する傾向がある。

(4) 半球状粗面と方形粗面の直流エッティング後の静電容量を比較すると、 $1\text{C}/\text{cm}^2$ の粗面ではほぼ同等となり、電気量が多くなると方形粗面の方がやや高くなる。

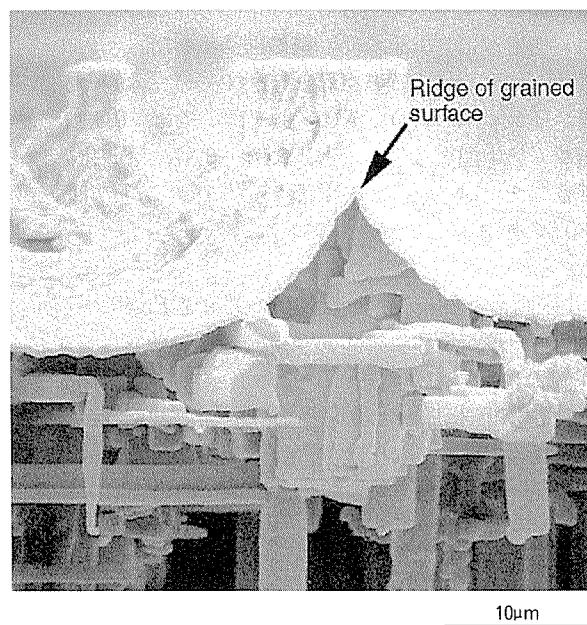


Fig. 10 SEM micrograph of clustered tunnel pits at a ridge of grained ($A ; 30\text{C}/\text{cm}^2$) and etched specimen.
Etching condition is the same as in Fig. 9.

参考文献

- 1) J. Scherer, O. M. Magnussen, T. Ebel and R. J. Behm : Corros. Sci., 41 (1999), 35.
- 2) K. Arai, T. Suzuki and T. Atsumi : J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 1667.
- 3) 大澤伸夫, 福岡潔 : 表面技術, 50 (1999), 643.
- 4) 牧野英司, 竹田浩治, 佐藤敏一, 菅沼栄一, 伊藤武, 丹野裕司 : 金属表面技術, 37 (1986), 763.
- 5) 丹野裕司, 菅沼栄一 : 金属表面技術, 38 (1987), 341.
- 6) 大沢伸夫, 福岡潔, 田部善一 : 本誌, 33 (1992), 166.
- 7) 柴田俊夫 : 金属表面技術, 31 (1980), 336.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 77-81

論 文

MgAl₂O₄ スピネル存在下における
アルミニウムの陽極酸化挙動*

大澤伸夫** 福岡潔***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 77-81

Growth of Anodic Oxide Films on Aluminum
with MgAl₂O₄ Spinel Crystals

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

MgAl₂O₄ スピネル存在下における アルミニウムの陽極酸化挙動*

大澤伸夫** 福岡潔***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 77-81

Growth of Anodic Oxide Films on Aluminum with MgAl₂O₄ Spinel Crystals

Nobuo Osawa and Kiyoshi Fukuoka

The behavior of magnesium in anodic films formed on the surfaces of annealed aluminum foil with MgAl₂O₄ spinel particles at sizes of 0.1 to 0.2 μm was studied on the basis of TEM observation and EDX analysis. Anodic films were formed at a current density of 50mA/cm² in a boric acid solution at 90°C for 2min. Anodic films were stripped from the aluminum foil, and the extractive carbon replicas and cross sections of the anodic films were used for TEM observation. Crystalline oxide γ'-Al₂O₃ with a round shape was formed around MgAl₂O₄ particles and grew over the surface with an increase in the forming voltage up to 60V. Magnesium disappeared in γ'-Al₂O₃ above 100V, and voids and cracks were observed around crystalline oxide particles in the anodic films formed at 150V. At 300V, the crystalline oxide was directly separated by a crack. It appears that the formation of the voids and cracks is associated with the greater migration rate for Mg²⁺ than that for Al³⁺ in a high electric field.

1. 緒 言

アルミニウムの結晶性酸化皮膜は無定形酸化皮膜に比べて高い耐電圧を有することから、アルミニウム電解コンデンサの誘電体皮膜として用いられている¹⁾。

結晶性酸化皮膜を形成させるには、予めアルミニウムを沸騰蒸留水に浸漬して水和酸化皮膜を形成させてから陽極酸化する方法や450°C以上で熱処理し、微細なγ'-Al₂O₃の結晶を存在させてから陽極酸化する方法^{2), 3)}がある。

熱酸化皮膜の結晶化の促進には、Mgの存在が関与することが示唆されている⁴⁾。このことに関して、アルミニウムを575°Cでアルゴンガス雰囲気で焼鈍した場合、Mg含有量が1ppmを超えると酸化皮膜中にスピネルMgAl₂O₄の結晶粒子が形成し、粒子の数とサイズはこのMg含有量の増加につれ増大することを報告⁵⁾した。

本報告では、MgAl₂O₄が存在するアルミニウム箔を陽極酸化した場合の皮膜形成におけるMgの挙動をTEM観察により調べた。

2. 実験方法

試料には、Si8ppm, Fe10ppmの三層電解法による99.99%アルミニウムをベースとしたMg含有量78ppmのアルミニウム箔（厚み104μm, サイズ20mm×100mm）を用いた。これを-8°Cの過塩素酸90%/エチルアルコール10%浴中で10V, 10min電解研磨し、エチルアルコールによる洗浄後、アルゴンガス（酸素濃度<10ppm）雰囲気中、575°Cで5h焼鈍してから陽極酸化を行った。この方法により、陽極酸化前のアルミニウム箔の表面にスピネルMgAl₂O₄の結晶粒子を多数分布させることができる⁵⁾。

陽極酸化は液温90°C, 1dm³の純水にホウ酸100gを溶解させた溶液中で、定電流50mA/cm²（投影面積）にて40, 60, 100, 150及び300Vまで昇圧し、各電圧に

* 表面技術, 51 (2000), 710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

到達後、2min 保持した。

陽極酸化した試料をヨウ素-メタノール溶液に浸漬させ、酸化皮膜のみを残し、これを銅メッシュで挟み込むことにより、皮膜の表面を TEM (日本電子製、JEM-200CX) により観察した。

さらに、抽出カーボンレプリカ法⁶⁾による表面及び超ミクロトーム (LKB 製-2088型、ダイヤモンドナイフ: Du Pont 製) を用いて作製した超薄切片の断面を TEM

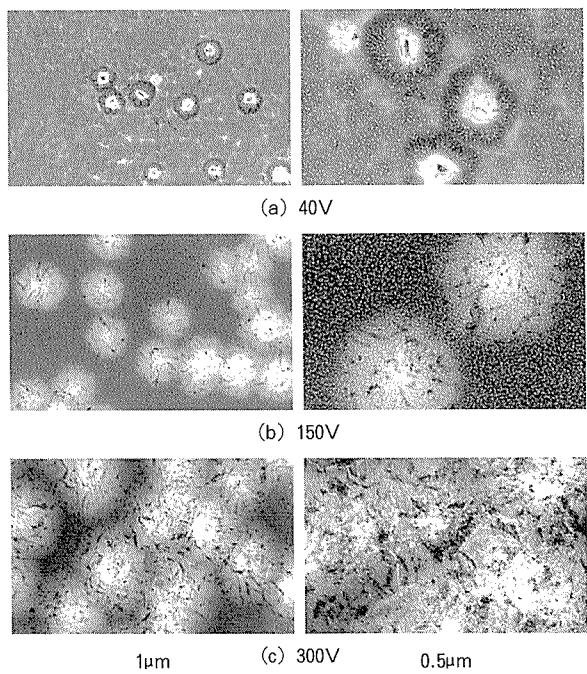


Fig. 1 TEM micrographs of anodic films formed in boric acid solutions at $50\text{mA}/\text{cm}^2$ up to (a) 40V, (b) 150V and (c) 300V for 2min.

観察した。抽出カーボンレプリカの場合、85°C、5%リン酸/2%クロム酸混液中で無定形酸化皮膜の上層部を溶解し、カーボン蒸着後、ヨウ素-メタノール溶液でアルミニウム素地を溶解させた。次いで、残った無定形酸化皮膜を20°C、0.2%フッ酸水溶液中で溶解させ、これを銅メッシュで挟み込み、TEMで観察した。リン酸-クロム酸ならびにフッ酸水溶液による溶解時間は40Vの陽極酸化皮膜でそれぞれ1min、12sとし、陽極酸化電圧に応じた溶解時間を設定した。試料中のMgの存在はEDXにより分析した。

3. 結果及び考察

40、150及び300Vの各電圧まで陽極酸化して得られた皮膜のTEM像をFig. 1に示す。40Vで生じた陽極酸化皮膜中に大きさ $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ の粒子が存在し、その外周部に明るい円形状の形態が観察された。円形状の形態は電圧の上昇とともに次第に拡大し、300Vの陽極酸化皮膜では円形同士が合体を生じた。

粒子とその周辺部の組成を調べるために、40Vまで陽極酸化した皮膜について、EDX分析ならびに電子線回折を試みた。その結果、Fig. 2に示すように、粒子は MgAl_2O_4 から成り、その外周部にはスピネルと類似した O^{2-} の面心立方最密充填格子構造⁷⁾の $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されていることが確認された。

40Vでは、 MgAl_2O_4 粒子の上部に、陽極酸化皮膜が形成されず、粒子が露出していると考えられる。しかし、150V以上になると、粒子は陽極酸化皮膜で覆われるようになる。直径約 $1\mu\text{m}$ の明るい円形状を呈する形態 (Fig. 1 (b)) がこれを示している。このことから、

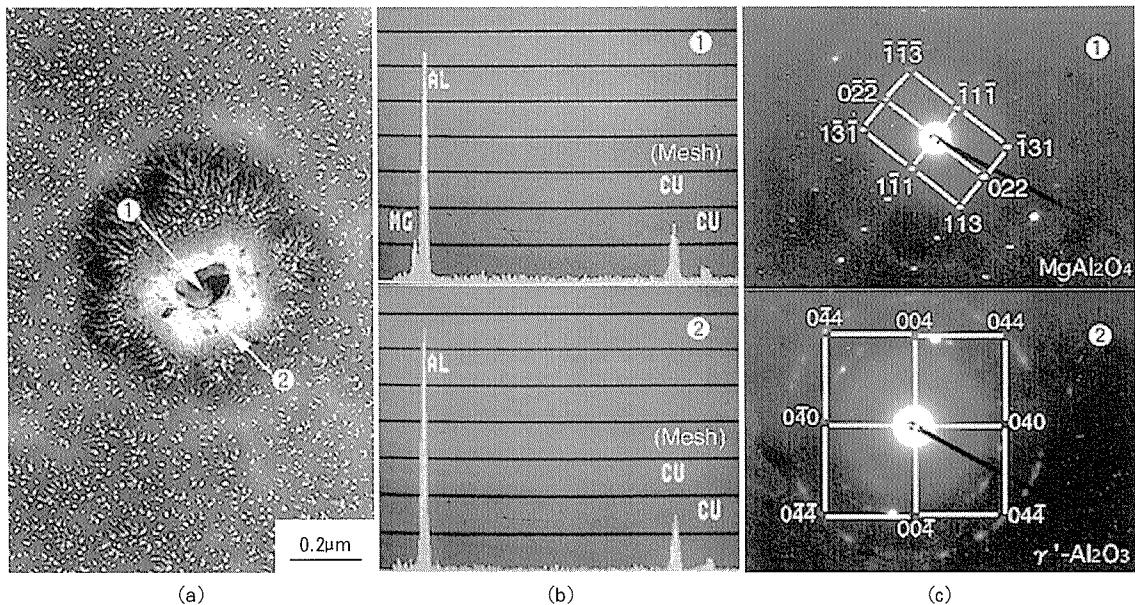


Fig. 2 TEM micrographs of the anodic film formed in boric acid solution at $50\text{mA}/\text{cm}^2$ up to 40V for 2min.
(a) Anodic film stripped from aluminum foil, (b) EDX spectra, (c) Selected diffraction pattern.

MgAl₂O₄粒子の大きさは、40Vの陽極酸化皮膜の厚さ（約56nm）よりも大きく、150Vのそれ（約210nm）よりも小さいことが推測される。

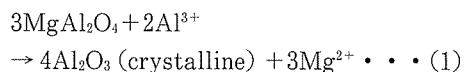
次に、陽極酸化皮膜の内部構造を調べるために、抽出カーボンレプリカ法によるTEM観察とEDX分析を行った。その結果をFig.3(a)に示す。

40~100Vの陽極酸化皮膜内には、Fig.2で観察したMgAl₂O₄粒子を中心とする円形状の物質が観察された。この物質は、Fig.2の解析結果及びリン酸-クロム酸溶液中で難溶性を示すことから、結晶性酸化物 γ' -Al₂O₃であること判断される。

EDX分析の結果(Fig.3(b))、40~60Vの酸化電圧では、結晶性酸化皮膜の中心部(①, ②)にMgが検出

されるが、高い電圧で生じた皮膜ほど、検出強度が低下する。60Vで生じた結晶性酸化皮膜の内部においては、中心部から離れるほどMgの強度が低下し(③),外周部近傍(④)ではMgが検出されない。100V以上(⑤, ⑥)になると、Mgは中心部からも検出されない。

MgAl₂O₄粒子周辺部の結晶性酸化物におけるこのようなMgの分布状態は、MgAl₂O₄中のMgが周辺へMg²⁺イオンとして移動したことを見せるものである。このときの化学反応は次のように考えられる。



Mg-O及びAl-Oの結合エネルギーはそれぞれ166kJ/mol及び280kJ/molであり、Mg²⁺イオンの輸率

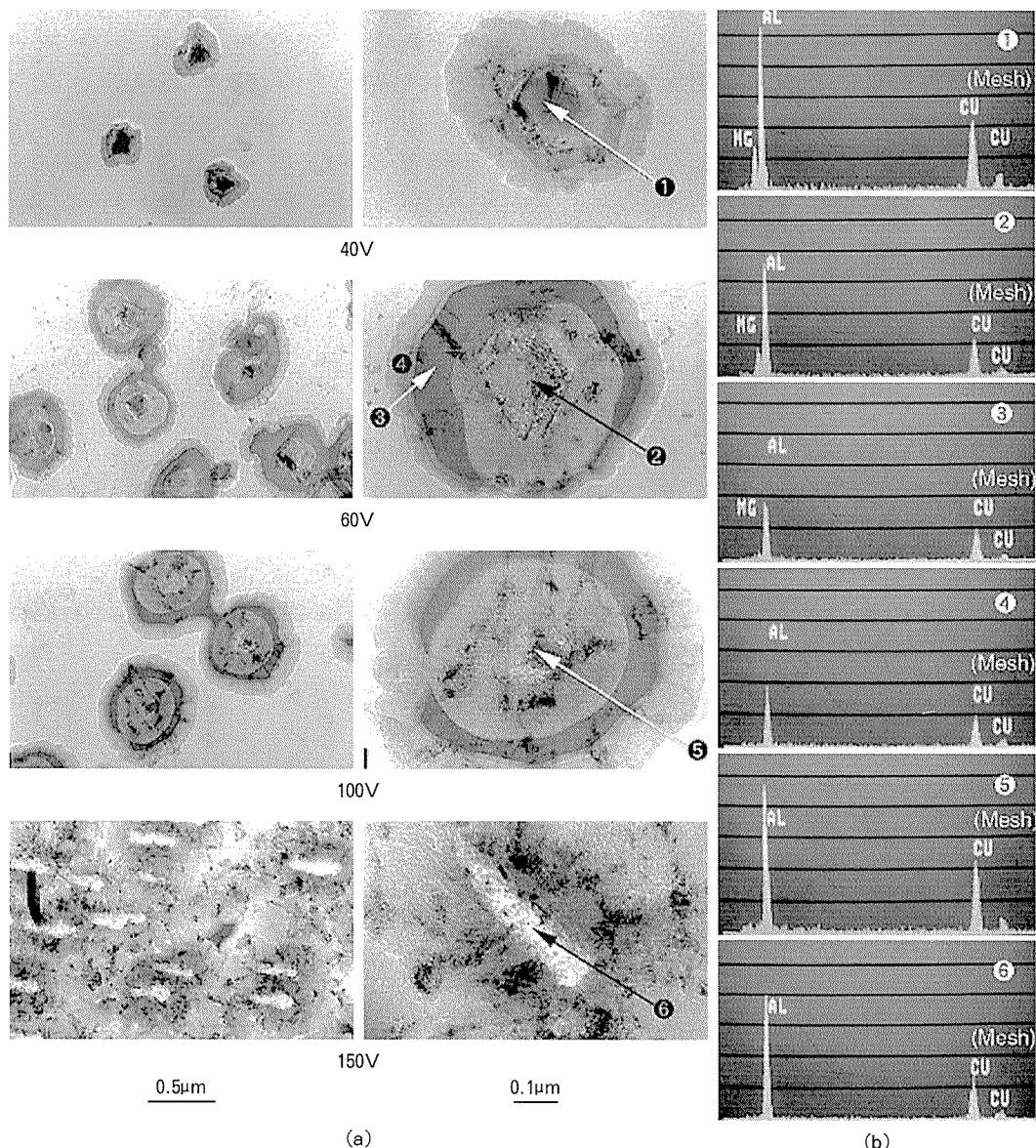
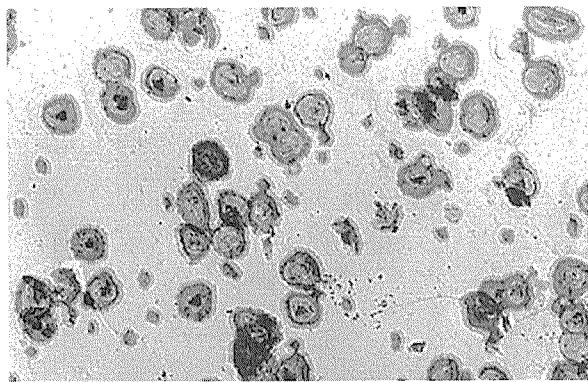


Fig.3 TEM micrographs of extractive carbon replicas of crystalline anodic films formed in boric acid solutions at 50mA/cm² up to 40V, 60V, 100V and 150V for 2min. (a) Extractive carbon replicas, (b) EDX spectra.

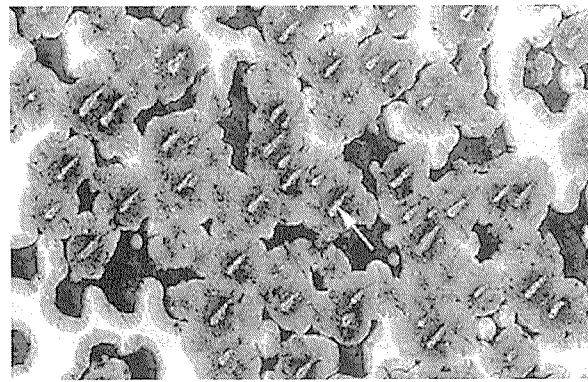
は Al^{3+} イオンの約 1.5 倍であることが知られている⁸⁾。このため、高い電圧で生じた酸化物皮膜ほど Mg の移動が容易になる。

円形状の結晶性酸化物の大きさは、Fig. 4 に示すように、60V で $0.5\mu\text{m}$ 前後であった。150V になると、結晶性酸化物の中心部の形状はそれ以下の電圧で得られたものと異なり、約 $0.5\mu\text{m}$ の明るい扁平形（矢印）を呈する。これは、ポイドの発生に関連するものと考えられる。 γ' - Al_2O_3 の上方（電解液側）では、無定形酸化物から γ' - Al_2O_3 への相転移に伴う体積収縮により、酸素ガスが詰まったポイドが形成されることが知られている⁶⁾。

次に、粒子の中心部から Mg が失われた 100V 及び粒子の上部が十分に陽極酸化皮膜で覆われた 300V の皮膜について、超薄切片の TEM 観察及び EDX 分析を行った。その結果、Fig. 5 に示すように、100V の皮膜断面には、 $0.2\mu\text{m}$ 前後の粒子（矢印）が存在し、その EDX 分析では、Mg は検出されなかった。粒子周辺部には亀裂（矢印）が存在した。これは、ポイド（矢印）の発生⁹⁾によるものと思われる。すなわち、100V の印加により MgAl_2O_4 粒子にイオン電導が生じるようになり、輸率の違いから Mg^{2+} イオンが Al^{3+} イオンよりも速く電解液側へ移動することにより、ポイドがつくられるものと考えられる。



(a) 60V



(b) 150V

 $1\mu\text{m}$

Fig. 4 TEM micrographs of extractive carbon replicas of crystalline anodic films formed in boric acid solutions at 50mA/cm^2 up to (a) 60V and (b) 150V for 2min.

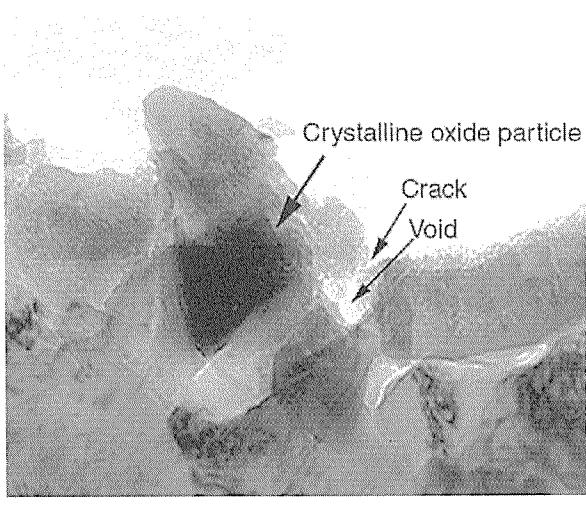
300V の酸化物皮膜には、さらに大きな亀裂（矢印）が生じていた。これは、おそらく、高電場の下で、結晶に電流が集中し、局部的に酸素ガス¹⁰⁾が発生したことにより、結晶性酸化物が分断されたものと考えられる。

4. 結 言

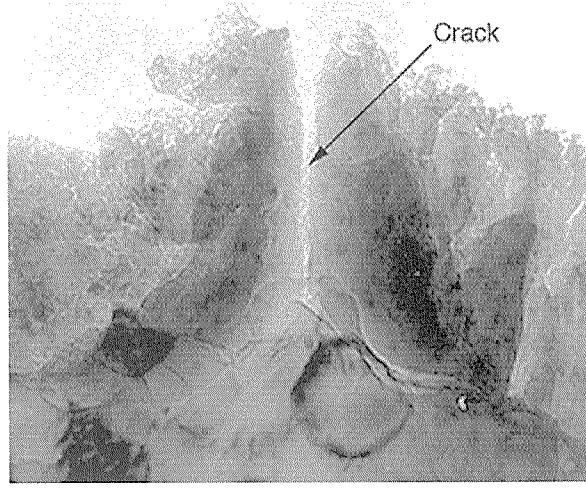
スピネル MgAl_2O_4 の結晶粒子を形成させたアルミニウム箔を陽極酸化した場合の結晶性酸化皮膜の成長及び Mg の挙動を調べた結果、以下の諸点が明らかになった。

(1) スピネル MgAl_2O_4 結晶粒子の周辺部に円形状の γ' - Al_2O_3 が形成される。

(2) 100V 以上の陽極酸化では、 MgAl_2O_4 結晶粒子から Mg が失われる。100V 以上では、結晶粒子の周辺部にポイドによる亀裂が、300V では、結晶粒子にも亀裂が生じる。



(a) 100V



(b) 300V

 $0.2\mu\text{m}$

Fig. 5 TEM micrographs of ultramicrotomed cross sections of anodic films formed in boric acid solutions at 50mA/cm^2 up to (a) 100V and (b) 300V for 2min.

参考文献

- 1) ロバート・エス・オルヴィット : 金属表面技術, 32 (1981), 226.
- 2) T. Kudo and R. S. Alwitt : Electrochim. Acta, 23 (1978), 341.
- 3) 高橋英明, 梅原康敏, 永山政一 : 金属表面技術, 38 (1987), 138.
- 4) M. J. Dignam : J. Electrochem. Soc., 109 (1962), 184.
- 5) 大澤伸夫, 福岡潔 : 表面技術, 50 (1999), 643.
- 6) 小林賢三, 清水健一, 来間泰則 : 軽金属, 37 (1987), 595.
- 7) 日本化学会 : 化学総説, 7 (1975), 231.
- 8) X. Zhou, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood, K. Shimizu and H. Habazaki : Corros. Sci., 41 (1999), 1599.
- 9) K. Kobayashi and K. Shimizu : J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 908.
- 10) C. Crevecoeur and H. J. de Wit : ibid., 134 (1987), 808.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-631)

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 82-88

=====
TECHNICAL PAPER
=====

Properties of Aluminium Wide Panels Produced by Friction Stir Welding*

Masaki Kumagai** and Sunao Tanaka***

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Properties of Aluminium Wide Panels Produced by Friction Stir Welding*

Masaki Kumagai** and Sunao Tanaka***

Friction stir welding has been successfully applied to the production of wide aluminium alloy panels. Wide floor panels of alloy 6N01 for the superexpress Series 700 Shinkansen are produced by friction stir welding with a butt joint construction for both canceling influence of heat affected zone (HAZ) and minimizing a gap. Also friction stir welded wide shape panels of alloy 5083 are used for the cabin wall of a ship. Moreover, a large curved shape of brazed-honeycomb-sandwich-panel is produced by friction stir welding with a butt joint of square shapes.

1. Introduction

Recently, lightweight transportation and construction are expected from the viewpoints of ecology and economy, since aluminium alloys as sheets, plates and extrusion shapes are increasingly used for many kinds of structures. Large material which is produced by gathering standard shapes to the width direction in the mill shop is expected to reduce site welding operation. Large aluminium structures have been produced by such conventional fusion processes as metal inert gas (MIG) or tungsten inert gas (TIG) arc welding. In the welding of aluminium alloys, large distortion occurs due to high thermal expansion and large shrinkage of solidification. In addition, grazing oxide film and inert gas shielding are necessary to prevent the defects due to remained oxides. Skillful technique is required for controlling the welding conditions and removing the welding distortion.

To solve these problems, we took notice of a new friction stir welding technology which was developed by The Welding Institute^①. Fig. 1 illustrates principle of friction stir welding. The

rotating tool was plunged down between the specimens and moved along the joint. It is said that the welding distortion and the strength reduction of the material are small because the materials are joined by only stirring metals under the melting point. We tried to fabricate friction stir welded wide panels of aluminium alloy which were impossible to be produced only by extrusion or rolling. In Japan, a heat treatable alloy 6N01 is a representative constructive material for trains because of high extrudability and less quench sensitivity. While a non-heat treatable alloy 5083 is another representative structural material for shipbuilding because of the excellent strength. Firstly, we have tried to manufacture friction stir welded solid shape panels of alloy 6N01 for the superexpress Shinkansen floor^②. Secondly, we try to produce friction stir welded large panels for a ship's cabin

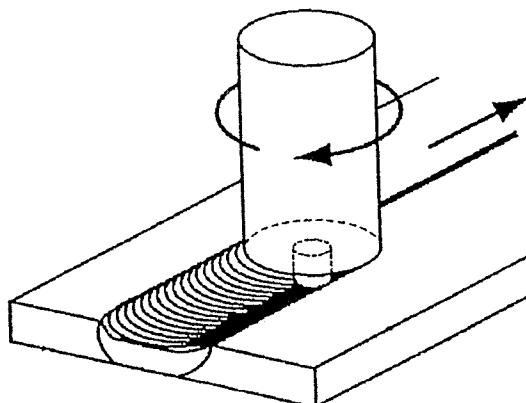


Fig. 1 Principle of friction stir welding.

* The main part of this paper was presented at the 1st International Symposium on Friction Stir Welding, Thousand Oaks, California, USA, June 14 – 16, (1999).

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

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

from relatively small 5083 alloy shapes. Aluminium hollow shapes are used for railways, trucks, building wall and more because of its high rigidity and high vibration damping. An originally developed aluminium brazed honeycomb panel as advanced hollow material is used for the Series 500 Shinkansen skin and floor^{3,4)}. Brazed honeycomb panels by made of only aluminium alloys are recyclable in difference from adhesive one. We study friction stir weldability of brazed honeycomb panels as hollow structures.

2. Procedure

A representative heat treatable alloy 6N01-T5 and a non-heat treatable alloy 5083-H112 were selected for extrusion shapes. Table 1 shows chemical composition of those materials. Alloy 6N01 shapes were aged at 175°C for 28.8ks. Specimens are extruded to bars of 4 mm thickness and 150mm width. We were originally designed friction stir welding tools and a machine for producing large weldments. The specimens were firmly clamped to a steel backing jig and friction stir welded by a cylindrical tool with a shoulder. Rotating speed of the tool was 1500rpm and welding speed was 250mm/min for 6N01 and 150mm/min for 5083 respectively. A MIG welding joint of the same thickness was prepared to compare with the fusion welding one. MIG welding using the 5356 (Al-5%Mg) filler wire was carried out under conditions of 220A welding current and

26V welding voltage. We evaluated the joints by appearances, transparent X-rays tests, microstructure observations, tensile tests, measurements of hardness distribution, 180 degrees bending (radius=1.5T; T=thickness) and axial fatigue tests(stress rate= -1, 30 Hz).

For Shinkansen floor panels, four 6N01-T5 shapes from 280 to 342mm width with T ribs were friction stir butt welded with no pretreatment. For a ship panel, five 5083-H112 extruded shape of 250mm width were friction stir welded in parallel.

Flat brazed honeycomb panels for construction parts composed 6951/4045 brazing sheets in the ratio of 9 : 1 of 2.5mm thickness, 6951 cores and 6N01 square shape frames of 5mm thickness. The panel thickness was 100mm. Table 2 shows chemical composition and construction of brazed honeycomb panel. The joint shape was a butt joint of the frames. Friction stir welding was operated without inserting hard backing jigs. The welding conditions were 1500rpm as the rotating speed of the tool and 250mm/min as the welding speed. Observation of macrostructures, EPMA and edgewise tensile test were carried out. The curved brazed honeycomb panels for trains (2600mm radius, 900mm width, 3000mm length and 30mm panel thickness) which were made from brazing sheets of 1mm thickness, core and 6N01 square shape frames (flange thickness 3mm and web thickness 2.5mm) were prepared and friction stir welded.

3. Results and discussion

3.1 6000 series alloy

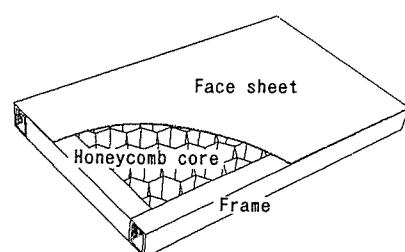
The alloy 6N01-T5 shapes were welded automatically by sliding at the constant speed after plunging a rotating tool into the butt

Table 1 Composition of specimens.

Base Metal (mass%)	Mg	Si	Cu
6N01	0.7	0.6	0.1
5083	4.7	0.0	0.0

Table 2 Composition and construction of brazed honeycomb panel.

Material (mass%)		Mg	Si	Cu
Frame	6N01	0.7	0.6	0.0
Face sheet	4045 Brazed metal	0.0	10.0	0.0
	6951	0.6	0.4	0.3
Core	6951	0.6	0.4	0.3



joint. Fig. 2 shows a result of temperature measurement by buried thermocouples into the base metal. Temperature at the stir zone was more than 500°C. Less than 0.05mm depth bead with tool shoulder width was formed on the surface. The root surface was flat and smooth. Fig. 3 shows the cross sections of friction stir weld and MIG weld. In the friction stir welding, no defect was observed in the cup shape of the stir zone. The microstructure of friction stir weld consisted of fine recrystallized grains from 5 to 10 μm where grains of the base metal were about 100 μm . The solidified structure was not observed in friction stir weld in different with MIG weld. Fig. 4 shows the ten-

sile properties of the weld joints. The reduction of joint strength was observed little in friction stir weld, and the joint efficiency was 79%. Fig. 5 shows hardness distributions in the vertical cross section. Both FSW and MIG welds were softened in about 20mm width. The hardness in the center of friction stir weld was higher than that of MIG weld. The hardness of base metal near the weld interface was lower than that of the stir zone, the most softened area was corresponded with fracture area of the tensile specimens. It was suggested that overaging occurred at the heat affected zone. Fig. 6 shows TEM microstructures before/after friction stir welding. Since Mg₂Si precipitates which contributed to strength were disappeared by friction stir welding, the stir zone

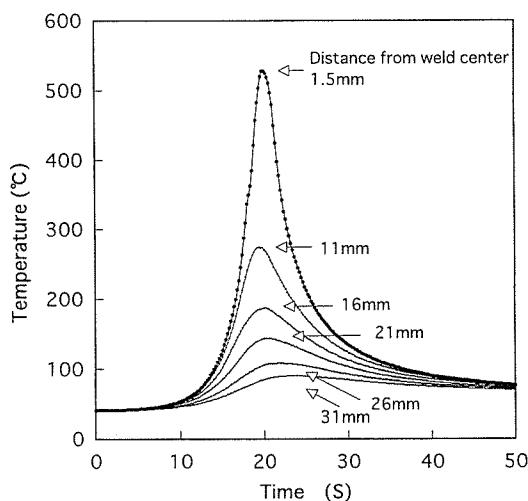


Fig. 2 Temperature during FSW of 6N01-T5 extrusion.

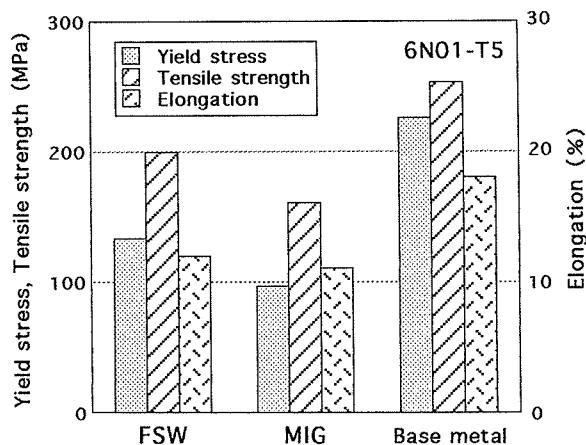


Fig. 4 Tensile properties of joints.

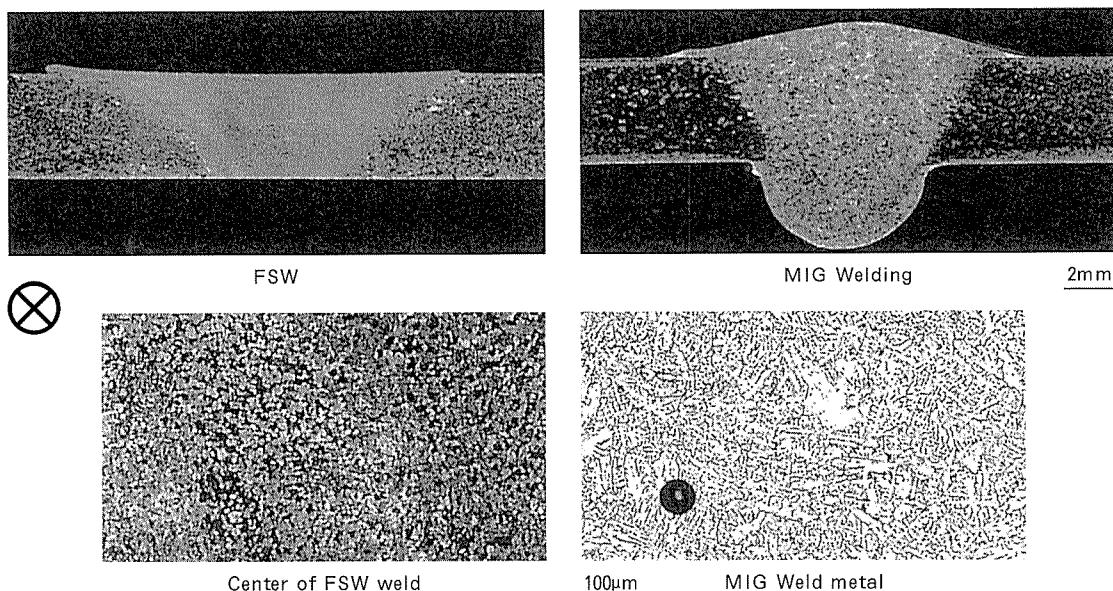


Fig. 3 Microstructures in cross section of welds.

was resolved structure such as the T4 condition. Fig. 7 shows S-N curves of the weld joints. The fatigue strength of friction stir weld was in the middle of those of base metal and MIG weld with a reinforcement. The fatigue strength of friction stir weld was at least higher than that of MIG weld.

We proposed a joint design for friction stir welding to cancel the strength reduction at heat affected zone as shown in Fig. 8. The thick part of 40mm width in the butt joint construction was enough to cover the heat affected zone. Since each shape was drew into a groove of 1.2mm depth on the backing jig by pressing the shapes against the jig, a gap between faying faces was minimized during long welding. Fig. 9 shows a floor panel for a new supereexpress the Series 700 Shinkansen. Four 6N01-T5 shapes from 280 to 342mm width with

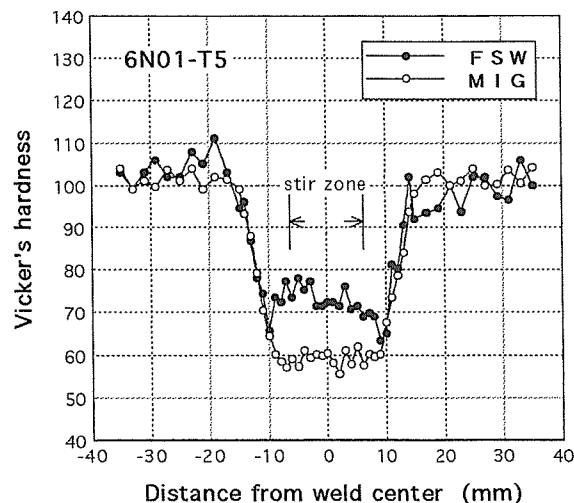


Fig. 5 Hardness distribution in welds.

T-libs were butt-joined by friction stir welding. The panel size was 1300mm in width and 5000mm in length. Serial welding of 500m length, bead appearances were stable with no deterioration at the rotating tool. No defect was detected by transparent X-rays test, and no crack was observed at face and root bend tests. The distortion of the panel was very small in comparison with that of MIG welding,

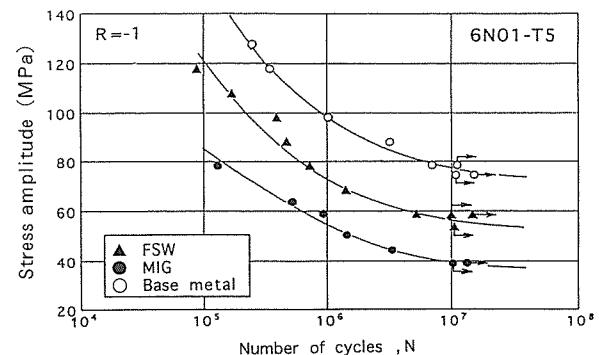


Fig. 7 Fatigue properties of 6N01-T5 welds.

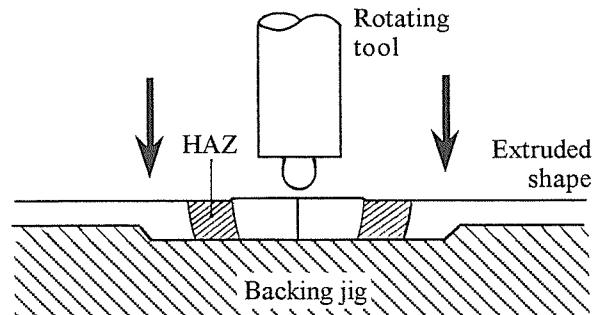
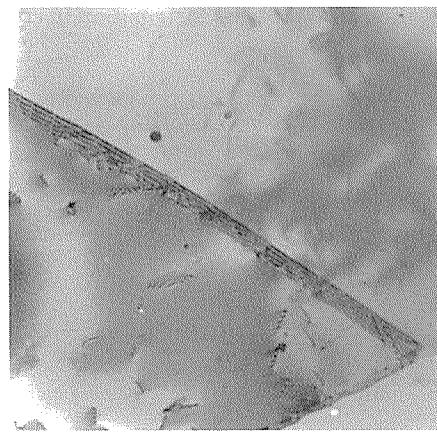
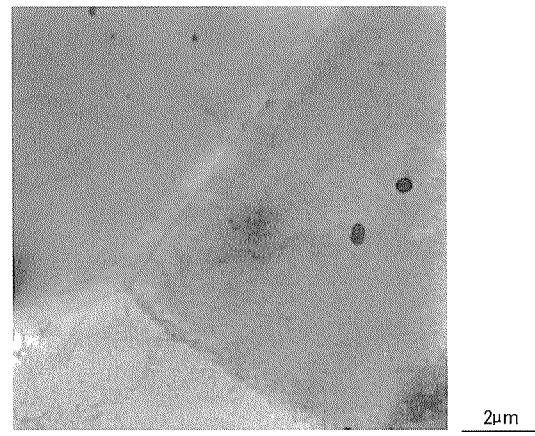


Fig. 8 Joint shape of both minimizing the gap during long welding and canceling heat affection for heat treatable alloy.



Weld metal after FSW



T5 base metal (before FSW)

2μm

Fig. 6 TEM observation of friction stir welded 6N01 alloy.

then the final assembly was operated easily. In a practical running test of TEC 700 (trial train of the Series 700 Shinkansen) since September 1997, there was no problems at a speed of 285 km/h for 450000km running.

3.2 5000 series alloy

Fig. 10 shows the cross section of friction stir welded 5083-H112. The change of microstructure by friction stir welding was less observed in comparison with that of MIG weld. Fig. 11 shows tensile properties of the joints. The strength of friction stir weld was the same as that of base metal. The fracture

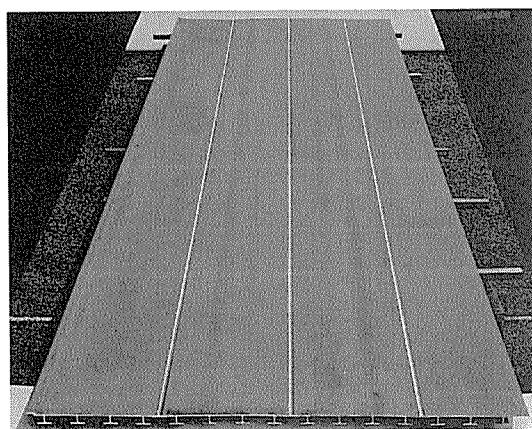


Fig. 9 FSW floor panel for the Series 700 Shinkansen (1300mm width, 5000mm length).

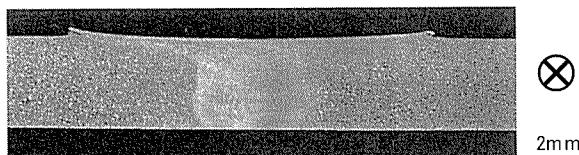


Fig. 10 Cross section of 5083 FSW weld.

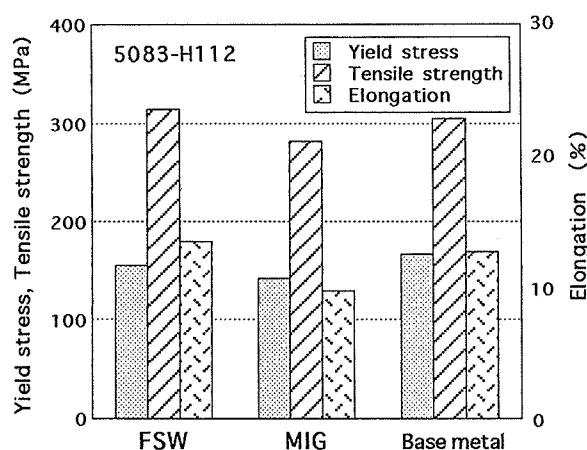


Fig. 11 Tensile properties of 5083 welds.

occurred in base metal apart from the weld. Fig. 12 shows hardness distributions in vertical cross section. The hardness in the center of friction stir weld was a little higher than that of base metal. Fig. 13 shows TEM microstructure before/after friction stir welding of alloy 5083. The stir zone consisted of very fine recrystallized grains from 1 to 3μm. The fine grains were considered one of the reasons of hardening at the stir zone.

Fig. 14 shows a large ship panel made from 5083-H112 extruded shapes. Five shapes of 250mm in width were friction stir welded with a flat butt joint. The panel size was 1250mm in width and 5000mm in length. They were used for ship's cabin wall as welded because of good flatness of the root surface.

3.3 Brazed honeycomb panels

Fig. 15 shows an appearance in cross section of the friction stir welded flat brazed honey-

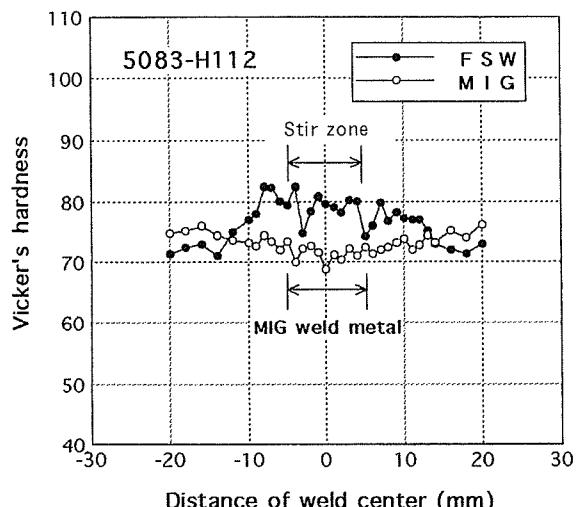


Fig. 12 Hardness distribution in cross section of 5083 weld.

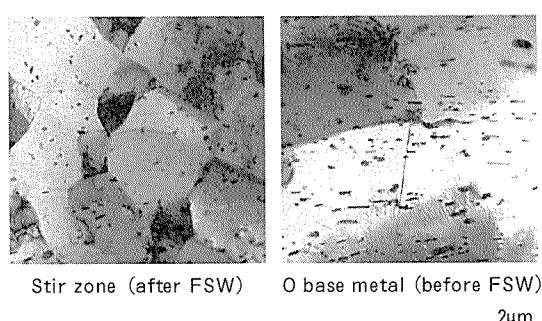


Fig. 13 TEM observation of friction stir welded 5083 alloy.

comb panel for construction parts. The joint shape was a butt configuration of the square frames with the face sheets. Fig. 16 shows a macrostructure and an EPMA result of silicon in cross section of one friction stir weld on the

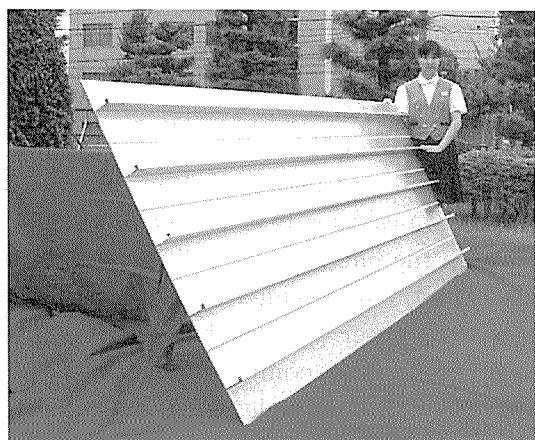


Fig. 14 5083 large ship panel produced by FSW.

brazed honeycomb panel. The penetration depth was about 5mm in both face sides. The face sheets and the frames were stirred without buckling or protrusion to inside of the frames. There was no defect like a tunnel pore in the weld. According to the EPMA result, silicon which was contained in the brazed metal was stirred well near the weld interface. As the result of tensile test in the edgewise direction, strength of the joint was as high as that of base panel which was only consisted of face sheets and core. Notch effect sensitivity of the joint should be investigated, but it was suggested that the fracture of the welded panel in a fatigue test occurred at not the weld and the frames but the core. It was clear that the butt joint between frames with sufficient thickness was one of the hollow joint shapes of good quality.

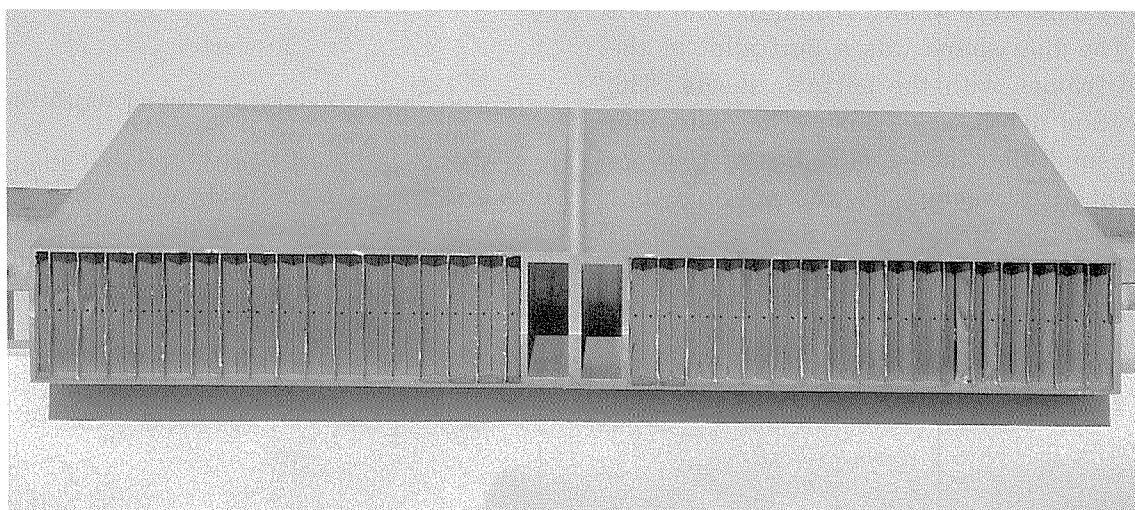


Fig. 15 Friction stir welded flat brazed honeycomb panel for construction parts.

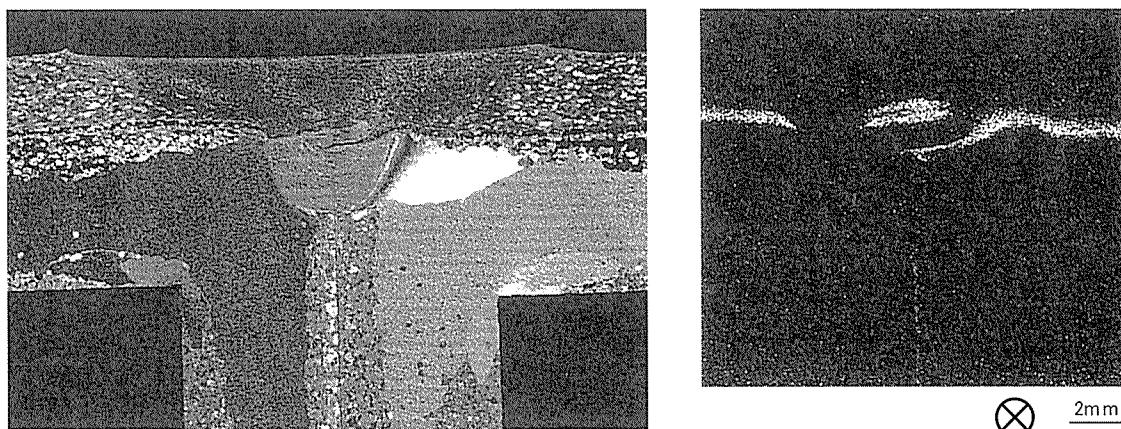


Fig. 16 Macrostructure and EPMA result of silicon in cross section of friction stir welded brazed honeycomb panel.



Fig. 17 Large curved shape of brazed honeycomb panel produced by friction stir welding.

Fig. 17 shows a large curved shape of brazed honeycomb panel for the Shinkansen as friction stir welded. The panel size was 1800mm in width and 3000mm in length. Two saddle shape brazed panels were welded from face and root sides. The joint shape was a butt joint of the square frames with the surface sheets. The penetration depth was 2.5mm. The distortion was so small that the panel radius of 2600mm was kept after welding. It was possible that production of a large curved shape of brazed honeycomb structure with irrespective of the brazing furnace size.

4. Conclusion

Friction stir welded large shapes of alloy 6N01 or 5083 which are irrespective of extrusion width are supplied without welding distortions and reinforcements. Friction stir welded joints of alloy 6N01 have good tensile and fatigue properties. For the Shinkansen floor panels, a developed joint with a thick part at the edge of the shape covers the heat affected zone and minimizes the gap in long welding by pressing faying faces against the groove on the backing jig. By such successful trials, friction stir welded wide shapes can be expected to outer panels of trains. A curved shape brazed honeycomb panel is successfully produced with a simple square shape butt joint. Hereafter friction welded panels are looking forward to being used for heat exchangers, bridge construction and aircraft.

References

- 1) C. J. Dawes : Welding & Metal Fabrication, No.1 (1995), 13.
- 2) M. Kumagai and S. Tanaka : Proc. of 94th conf. of Japan Inst. of Light Metals, May (1998), 239.
- 3) K. Okuto and K. Namba : Proc. of Sixth Int. Conf. on Aluminium Weldments, April (1995), 141.
- 4) Y. Ito : J. of Light Metal Welding & Construction, 37 (1999), 49.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 89-94

論 文

フィンチューブ熱交換器単体性能に及ぼす
分流器の設置姿勢の影響*

柿山史郎** 佐々木直栄**
讃岐則義***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 89-94

Influence of the Setting Patterns of Distributor
on the Performance of Fin-and-Tube
Heat Exchanger with Two-Circuit Arrangement

Shiro Kakiyama, Naoe Sasaki and Noriyoshi Sanuki

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

フィンチューブ熱交換器単体性能に及ぼす 分流器の設置姿勢の影響*

柿山史郎** 佐々木直栄***
讃岐則義***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 89-94

Influence of the Setting Patterns of Distributor on the Performance of Fin-and-Tube Heat Exchanger with Two-Circuit Arrangement

Shiro Kakiyama, Naoe Sasaki and Noriyoshi Sanuki

To improve the performance of fin-and-tube heat exchanger, multi-circuit arrangements of refrigerant have been applied to decrease the refrigerant pressure drop. The performance of fin-and-tube heat exchanger is practically affected by the setting pattern of distributor. In this study, the influence of setting patterns of distributor on the performance of heat exchanger was investigated using refrigerant R410A. Heat transfer rates of two-circuit heat exchanger consisting of inner grooved tubes and louvered fins were measured at 2 setting patterns of distributor: one was vertically and the other was horizontally set. Tube wall temperature at several points was also measured to evaluate the temperature variations.

The heat transfer rates of heat exchanger with horizontal setting of distributor was 20% higher than those of heat exchanger with vertical setting of distributor during evaporation. In addition, the wall temperature of upper circuit was 10 K higher than that of lower circuit at vertical setting of distributor. However, each wall temperature at horizontal setting distributor was nearly the same. It is estimated that the vertical setting of distributor should produce the mal-distribution of refrigerant. On the contrary, the heat transfer rates of heat exchanger and wall temperature of each circuit were the same regardless of the setting patterns of distributor during condensation.

1. 目的

現在、省エネルギーの観点から、ルームエアコンの高性能化が急務となっている。ルームエアコンの高性能化の手法の一つとして、熱交換器の高性能化があげられる。通常、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銅製伝熱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

* 第40回伸銅技術研究会講演会（平成12年11月）にて発表、伸銅技術研究会誌、40（2001）、285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

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。熱交換器の高効率化の一つとして冷媒配管の多パス化があげられる。これは、冷媒側の圧力損失を低減させ、その結果として冷媒循環量が増加し、熱交換器単体性能が向上するものと考えられる。また、空気側と冷媒側との温度差を大きく取れることも、熱交換器単体性能向上要因の一つと考えられる。しかし、一方で冷媒の分流は各冷媒パスに偏流が生じる問題等があるために難しく、そのメカニズムも不明な点が多い¹⁾。本報では、冷媒としてR410A²⁾を使用し、2パスのフィンチューブ熱交換器を用いて、分流器の設置姿勢の違いが熱交換器単体性能に及ぼす影響を調査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。

今回測定した供試熱交換器は、幅 430mm、高さ 252mm、厚さ 21mm、フィンピッチ 1.4mm のフィンチューブ熱交換器であり、短尺切断した銅製伝熱管をヘアピン曲げ加工後 2 列 12 段の配列でアルミニウムフィンストックに挿入し、機械拡管して製作した。供試熱交換器の構成要素である銅製伝熱管は $\phi 7\text{mm}$ の螺旋溝付管であり、アルミニウムフィンには、親水性表面処理を施した板厚 108 μm のルーバーフィンを使用した。

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、 $\phi 7\text{mm}$ の標準的な仕様の内面螺旋溝付管である。拡管前の伝熱管

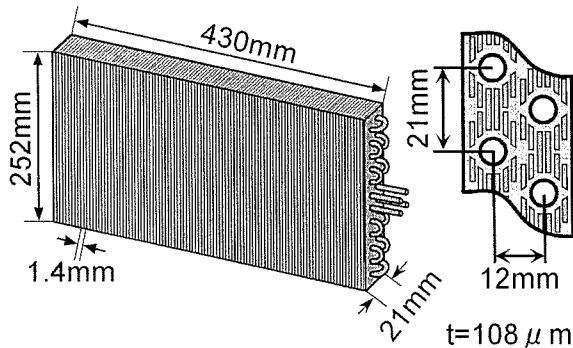


Fig. 1 Dimensions of test heat exchanger.

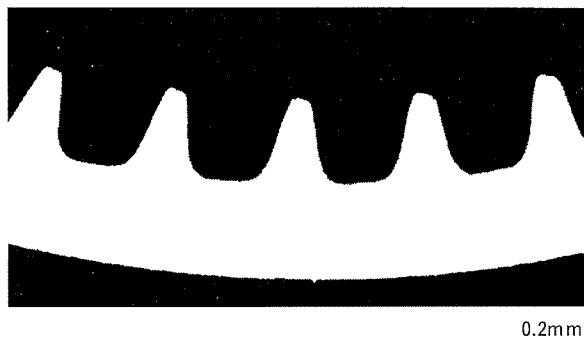


Fig. 2 Cross section of test tube (before-expanding).

Table 1 Dimensions of the test tubes
(before tube-expanding).

Outside diameter [mm]	7.00
Wall thickness [mm]	0.24
Fin height [mm]	0.24
Fin included angle [°]	25
Helix angle [°]	15
Number of grooves	57

の断面拡大像を Fig. 2 に、伝熱管の寸法諸元を Table 1 に示す。

2.3 実験方法

2.3.1 装置及び方法

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³⁾。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。蒸発試験の場合は供試熱交換器出入口及び膨張弁前において、凝縮試験の場合は供試熱交換器出入口において、白金測温抵抗体及びダイアフラム圧力計により、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前において、凝縮試験時は供試熱交換器出口においてマイクロモーション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、白金測温抵抗体により乾球温度及び湿球温度を測定した。

2.3.2 冷媒の分流及び温度測定

冷媒のパス取り及び空気の流れ方向との関係を Fig. 4 に示す。冷媒のパス取りは、蒸発試験時には空気の流れ方向に対して並行流を、凝縮試験時には対向流を形成す

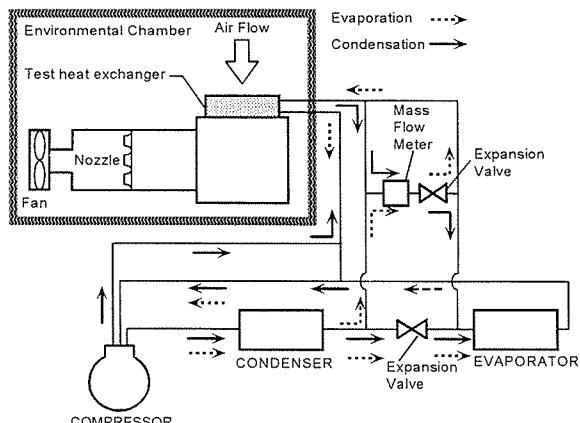


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2 Experimental conditions.

	Evaporation	Condensation
Air side	Dry bulb temp.	27 [°C]
	Wet bulb temp.	19 [°C]
	Frontal velocity	0.8, 1.0, 1.2 [m/s]
	Saturation temp.	5.4 [°C]
Ref. side	x/SH at Inlet	x=0.15 SH=29 [K]
	SH/SC at Outlet	SH=2 [K] SC=1 [K]

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

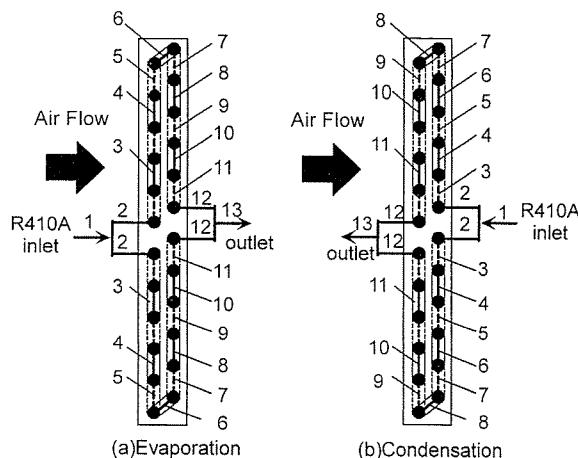


Fig. 4 Tube and flow arrangement of test heat exchanger. Each number shows the measurement point of tube wall temperature.

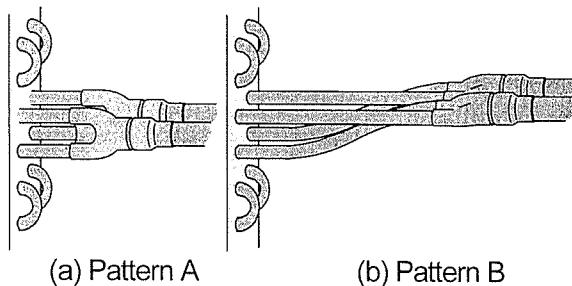


Fig. 5 Setting patterns of distributor.

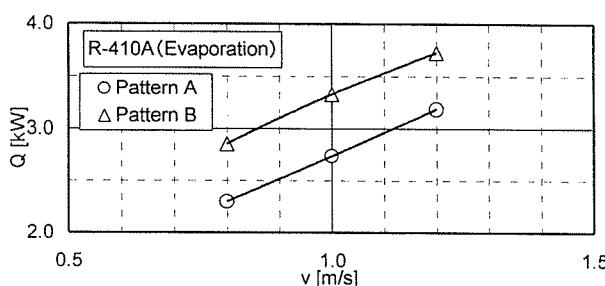


Fig. 6 Heat transfer rate variation with frontal air velocity for evaporation.

るよう、上下段2パスで流した。

冷媒の分流方法としては、Fig. 5に示すように分流器を縦方向に設置して上下段に直接冷媒を流すことにより偏流を生じやすい姿勢Aと、分流器を横方向に設置して一端冷媒を左右に分流させ冷媒を滑らかに各パスに流すことにより偏流が生じにくい姿勢Bの2種類を用いた。

また、伝熱管の管壁温度を測定することにより、管内冷媒温度分布を確認した。姿勢A及び姿勢Bにおける管壁温度測定位置をFig. 4にあわせて示す。姿勢Aに

おける温度測定位置は熱交換器の冷媒入口から出口にかけて等間隔とし、姿勢Bでは、蒸発試験時に相変化による温度変化が大きいと予想される熱交換器出口付近に集中させた。これら測定点における温度は、供試熱交換器の各ヘアピン部あるいはリターンペンド部の一部を接点とする形態でT型（銅ーコンスタンタン）熱電対素線をはんだ付けし、温度変換器を内蔵したハイブリッドレコーダにより測定した。なお、測定温度は、熱交換器単体性能測定用データを収集するのに要する時間内に、10秒間隔で収集し、各位置について測定した50点以上のデータの平均値として求めた。

2.4 热交換器単体性能測定計算方法

2.4.1 热交換量

熱交換量 Q は、空気側エンタルピ差 Δh_a と空気の質量流量 W_a の積より次式(2)で示される。

$$Q = W_a \times \Delta h_a \quad (1)$$

ここで、空気側エンタルピ差 Δh_a は、風洞装置入口及び出口において測定した乾球温度及び湿球温度から算出したエンタルピ h_1 及び h_2 の次式(2)で示される。

$$\Delta h_a = |h_{a1} - h_{a2}| \quad (2)$$

2.4.2 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側圧力 P_{a2} を用いて次式(3)で示される。

$$\Delta P_a = P_{a1} - P_{a2} \quad (3)$$

2.4.3 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(4)で示される。

$$\Delta P_r = P_{r1} - P_{r2} \quad (4)$$

2.4.4 前面風速

供試熱交換器の前面風速 v は、空気風量 V を熱交換器の前面面積 A で除したものであり、次式(5)で示される。

$$v = V/A \quad (5)$$

ここで、空気風量 V は、空気の質量流量 W_a と空気の密度 ρ を用いて次式(6)で示される。

$$V = W_a / \rho \quad (6)$$

3. 結果及び考察

3.1 蒸発試験

3.1.1 蒸発性能

蒸発試験における熱交換量 Q と前面風速 v との関係を Fig. 6 に、前面風速 0.8, 1.0, 及び 1.2m/s における管壁温度で代替させた熱交換器の冷媒温度分布を Fig. 7 に示す。

姿勢 B での熱交換器の熱交換量は、姿勢 A の場合より約 20% 上回った。また、姿勢 A における上段パスと下段パスとでは全く異なる特徴を有する冷媒温度分布を示した。下段パスにおける入口から出口にかけての冷媒の温度変化は最大でも 2°C 程度であったが、上段パスにおける温度変化は 10°C であった。蒸発過程の入口では冷媒が乾き度 0.2 程度の 2 相状態であるため、上下段パスに分流した段階での下段パスは液リッチで、上段パスはガスリッチな状態になり冷媒の著しい偏流が生じたものと考えられる。上段パスを流れる冷媒は、ガスリッチな状態であるため、冷媒流路の上流側（空気上流から 1 列目）における熱交換で急激な温度上昇を招き、過熱蒸気状態に変化したものと考えられる。空気出口温度が

11~12°C であることを考慮すると、測定位置 5~7 においては冷媒温度が空気出口平均温度を上回る現象が生じており、上段パスの冷媒流路下流側（空気上流から 2 列目）は蒸発に寄与しにくくなっているものと考えられる。一方の下段パスを流れる冷媒は液リッチな状態であるため、上段パスに見られるような異常な温度上昇は見られなかった。

これに対し、姿勢 B における上段パスと下段パスとでは大きな冷媒温度差は認められず、両者はほぼ同様の冷媒温度分布を示した。これは、分流器を水平に設置したことにより、冷媒が均等に分流され、上下段各パスに流入したものと考えられる。その結果、各パスにおいて十分に熱交換され、熱交換量が増加したものと考えられる。

3.1.2 冷媒平均温度と前面風速との関係

上段パス及び下段パスにおける管壁温度で代替させた冷媒平均温度と前面風速との関係を Fig. 8 に示す。姿勢 A においては、前面風速の増加（冷媒質量流量の増加）に伴い、上段パスと下段パスとの温度差は小さくなる傾向が認められた。上段パスと下段パスとの冷媒平均温度の差が冷媒偏流の度合いに比例すると仮定すると、前面風速の増加に伴い、冷媒の偏流がわずかに低減しているものと考えられる。一方、姿勢 B においては、前面風速の増加に伴う上段パスと下段パスとの温度差はほとんど認められず、冷媒は均等に分流され流入したものと考えられる。

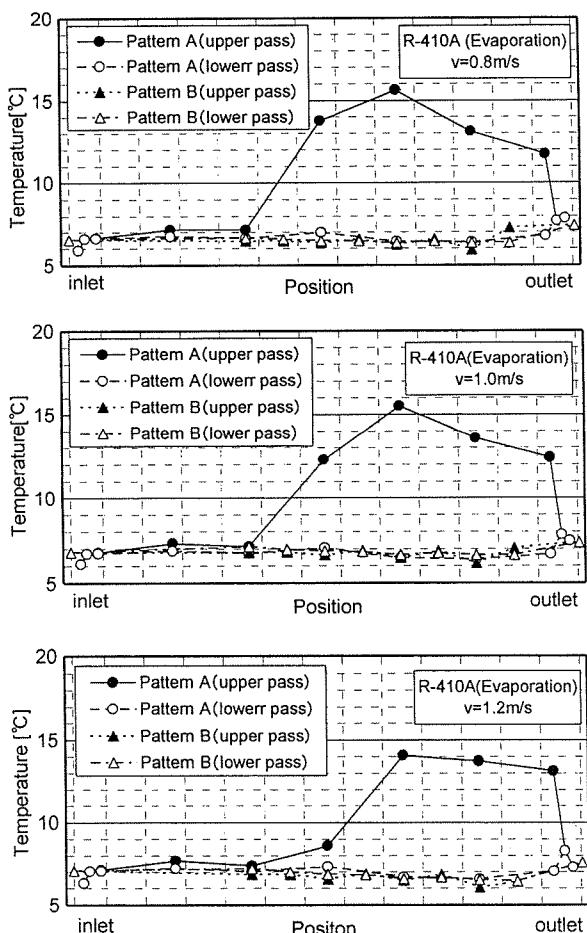


Fig. 7 Variation of wall temperature for evaporation.

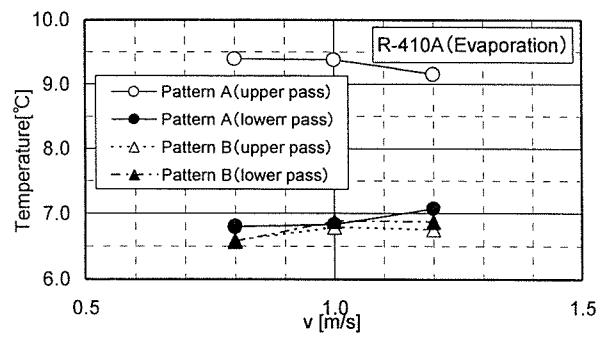


Fig. 8 Average refrigerant temperature with frontal air velocity for evaporation.

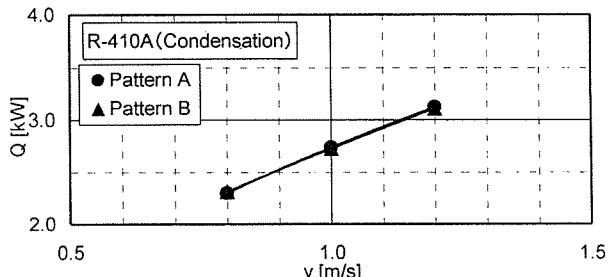


Fig. 9 Heat transfer rate variation with frontal air velocity for condensation.

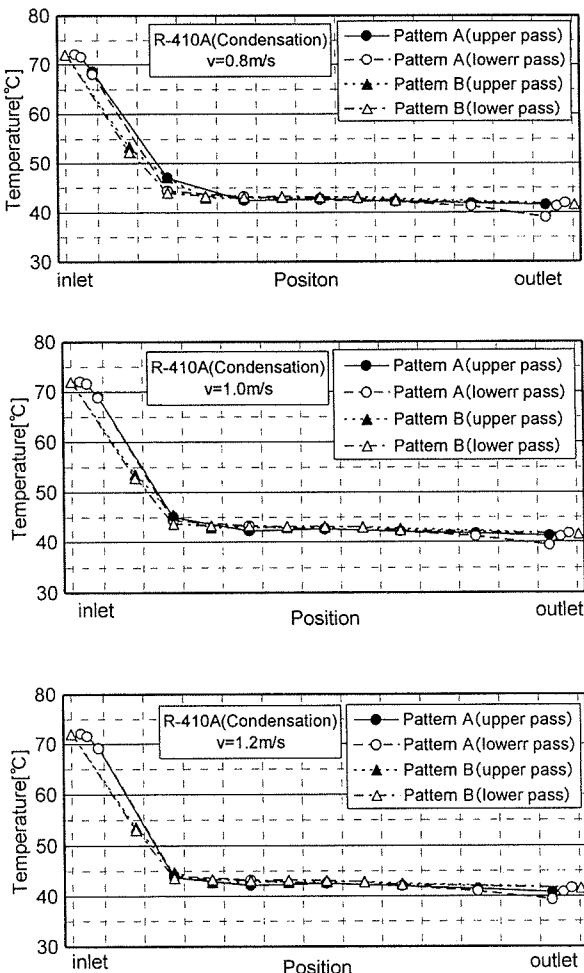


Fig. 10 Variation of wall temperature for condensation.

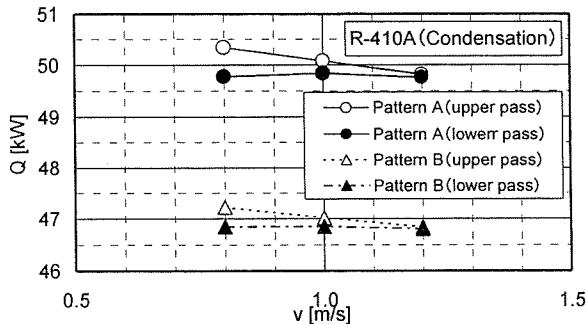


Fig. 11 Average refrigerant temperature with frontal velocity for condensation.

3.2 凝縮試験

3.2.1 凝縮性能

凝縮試験における熱交換量 Q と前面風速 v との関係を Fig. 9 に、前面風速 0.8, 1.0, 及び 1.2 m/s における管壁温度で代替させた熱交換器の冷媒温度分布を Fig. 10 に示す。

蒸発試験時に比べると、姿勢 A と姿勢 B との熱交換量には大きな差は認められず、いずれの姿勢においても、

上段パスと下段パスとは非常に似通った冷媒温度分布を示した。

凝縮過程の熱交換器入口では冷媒が過熱蒸気（单相）状態であるため、上下段各パスに分流した段階では、蒸発の場合の様に冷媒の著しい偏流を生じなかったものと考えられる。冷媒流路後半（測定位置 10~12）において下段パスの冷媒温度が上段パスの場合に比べて徐々に低下した。これは、熱交換器出口では、冷媒はほぼ完全に液化しているため、冷媒流路後半に上り勾配を有する下段パスでは流动抵抗が増大し、下段パスの冷媒流量が僅かに少なくなったためと考えられる。その結果、その分だけ冷媒が過冷却されたものと考えられる。

3.2.2 冷媒平均温度と前面風速との関係

上段パス及び下段パスにおける冷媒平均温度と前面風速との関係を Fig. 11 に示す。上段パスの冷媒平均温度と下段パスの冷媒平均温度との差が偏流の度合いに起因するものと考えられる。従って、姿勢 A においては、上段パスにおける冷媒平均温度が下段パスの場合よりもわずかに高いことから凝縮試験時にもわずかな偏流が生じている可能性があるものと推測される。

一方、姿勢 B においては、上段パスの冷媒平均温度と下段パスの冷媒平均温度には姿勢 A ほど大きな差は認められず、冷媒は均等に分流しているものと考えられる。

4. まとめ

冷媒 R410A を用いたフィンチューブ熱交換器の単体性能を、2 つの異なる分流器設置姿勢のもとで測定した結果、以下の結論を得た。

(1) 蒸発性能試験において、分流器設置姿勢の違いは熱交換器単体性能に大きく影響を及ぼし、冷媒の偏流を生じやすい場合（姿勢 A）は、偏流を生じにくい場合（姿勢 B）より 20% 下回った。

(2) 蒸発時における姿勢 A の上段パスと下段パスとの冷媒平均温度は明らかに異なり、最大 10°C の温度差を生じた。これは、各パスに偏流が生じて上段パスではガスリッチに、下段パスでは液リッチになったためと考えられる。

(3) 凝縮性能試験において、分流器設置姿勢の違いは熱交換器単体性能にほとんど影響を及ぼさず、上段パスと下段パスにおける冷媒温度分布にはほとんど差が認められなかった。よって、凝縮時には、分流器の設置姿勢の違いによらず、冷媒がほぼ均等に流れていることが推測された。

記号		添字
A	: 熱交換器前面面積	[m ²]
G	: 質量速度	[kg/(m ² · s)]
h	: 比エンタルピ	[kJ/kg]
Δh	: エンタルピ差	[kJ/kg]
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	: 温度	[K]
V	: 風量	[m ³ /s]
v	: 前面風速	[m/s]
W	: 質量流量	[kg/s]
x	: 乾き度	[—]
ρ	: 密度	[kg/m ³]
1	:	入口
2	:	出口
a	:	空気
r	:	冷媒
w	:	水

参考文献

- 1) Chi-Chuan Wang, Jin-Yuh Jang, Chien-Chiang Lai, and Yu-Juei Chang : International Journal of Refrigerant, 22 (1999), 275.
- 2) R. Tillner-Roth, J. Li, A. Yokozeki, H. Sato, K. Watanabe : *Thermodynamic Properties of Pure and Blended Hydrofluorocarbon (HFC) Refrigerants*, Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineering, (1998).
- 3) 柿山史郎, 佐々木直栄, 森田浩之 : 伸銅技術研究会誌, 39 (2000), 244.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 95-99

論 文

Bi 置換型快削黄銅の被削性に及ぼす材料因子*

安藤 哲也** 渥美 哲郎**
吉川 善浩***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 95-99

Morphological Influence of Bi Substituted for
Pb in Free Cutting Brass on Machinability

Tetsuya Ando, Tetsuro Atsumi and Yoshihiro Yoshikawa

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

論 文

Bi 置換型快削黄銅の被削性に及ぼす材料因子*

安藤 哲也** 湧美哲郎**
吉川 善浩***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 95-99

Morphological Influence of Bi Substituted for Pb in Free Cutting Brass on Machinability

Tetsuya Ando, Tetsuro Atsumi and Yoshihiro Yoshikawa

Bismuth appears to have significant potential as a nontoxic alternative to lead for enhancing the machinability of alpha + beta brass because of similarity of features between lead and bismuth, e.g. low solubility for copper alloy and low melting point. In this paper, morphological influence of bismuth substituted for lead in free cutting brass on machinability was investigated. It was assumed that an increase in number of particles of bismuth, that was a decrease in mean spacing of bismuth particles, was more effective than an increase in content of bismuth on making cutting chips fine. This is achieved by refinement of matrix alpha grains, that is reason why bismuth particles grow following to grain growth of matrix alpha grains because of the high wettability of bismuth at grain boundaries of alpha copper. From SEM observation of a cross section of a cutting chip and a cut surface of a material with bismuth, existences of melting bismuth seemed to play an important part of tearing the cutting chip of this material. Consequently it was deduced that the morphology of bismuth, i.e. the distribution has a remarkable effect on machinability of alpha + beta brass.

1. はじめに

$\alpha + \beta$ 黄銅に鉛を添加した合金は、機械加工性に優れる快削黄銅として知られ、水栓金具、バルブ部品、軸受けや歯車などの機械部品に使われている。しかしながら、近年の世界的な健康及び環境への関心の高まりから、人体に有害とされる鉛については、例えば飲料水中の溶出濃度がさらに厳しく規制されつつあり、鉛添加黄銅を使用することによる鉛の溶出が懸念されている。このような規制強化の流れの中、飲料水への直接的な鉛溶出が問題となる水洗金具のみならず、スクラップからの鉛溶出が懸念される家電・自動車部品にも、機械加工性を損なわない鉛レスあるいは鉛フリーの黄銅材料が求められている。

周期律表で Pb の隣に位置する Bi は、融点が低い、銅合金への固溶度が極めて低い等、Pb に類似した特性を多く備えている。よって、同等性能を有する鉛レス、鉛フリーの銅合金材料として、Pb を Bi で代替することが最も容易と考えられ、1980 年代より Cu-Sn 合金鋳造材への適用が検討されてきた¹⁾。

Cu-Zn 合金への適用に関しては、例えば鄭ら²⁾は、Bi 添加した $\alpha + \beta$ 黄銅鋳造材の切削性の評価をおこない、Bi 濃度の増加に伴い切り屑が微細となり切削抵抗が著しく低下することを報告した。また、CDA (Copper Development Association) には C89550 として、Bi を添加した Cu-Zn 系鋳造材が登録されている。また、Cu-Zn 合金展伸材においては、被削性向上を目的として、Bi に加え Se³⁾ やミッショメタル⁴⁾ が添加された合金が開発されている。しかしながら、Cu-Zn-Bi 三元合金展伸材の被削性についての詳細な報告はなされていない。

本稿では、Bi 添加した $\alpha + \beta$ 黄銅展伸材における、被削性に及ぼす Bi の存在形態の影響について、とくに

* 第 40 回伸銅技術研究会講演会にて一部発表、伸銅技術研究会誌、40 (2001), 253 に主要部掲載

** 研究開発センター 第四部

*** 新日東金属㈱ 製造部

切り屑を分断する効果に着目して調査した結果について述べた。

2. 実験方法

60%Cu-Znをベースとし、0.5~3.3%のBiを添加し、高周波溶解炉により大気中で溶解し、落とし込みにより鋳造した。得られた鋳塊を皮剥き後、押し出し温度600°C、押し出し比6.6で熱間押し出しをおこない、この押し出し棒を用いてBi濃度と被削性との関係を調査した。また、500°Cで0.5時間及び2時間の熱処理をおこなうことによりBi粒子径を粗大化させ、平均Bi粒子径あるいは平均Bi粒子間距離と被削性との関係を調査した。

Biの存在形態は、走査電子顕微鏡(SEM)による反射電子線像において、重元素が白く結像することを利用して調査した。また、平均Bi粒子径はBi粒子形状を球形と仮定し、反射電子線像を画像解析して求め、平均Bi粒子間距離は、Bi粒子が均一に分散していると仮定して、平均Bi粒子径とその含有量から、粒子の平均中心間距離として算出した。ただし、上述のような平面観察による粒子径測定は、平均粒子径が大きくなるほど誤差が大きくなること⁵⁾から、二次元断面から三次元の粒子径を求めるSchwartzとSaltykovの方法⁶⁾により算出した。

切削試験として、外周切削及び突切りをおこなった。試験条件をTable 1に示す。切削工具にはK-10製の市販工具を用い、無潤滑により加工した。被削性は、切り屑形状の流れ型、せん断型に関わらず、拡大鏡を用いて

測定した切り屑長により評価した。

3. 実験結果

3.1 押し出し材

押し出し材のSEM反射電子線像の一例をFig. 1に示す。Fig. 1において白い部分がBiの存在を表している。低Bi濃度の場合には、Biは粒状に存在しているが、Bi濃度が増加するに従って、Bi粒子は複雑な形状となっていた。また、Bi粒子は α 粒内及び β 粒内には存在せず、 $\alpha-\alpha$ 界面あるいは $\alpha-\beta$ 界面に存在していた。Bi粒子を球形と仮定し、画像解析により平均Bi粒子径を求めた結果をFig. 2に示す。また、Bi濃度から算出した平均Bi粒子間距離をFig. 2に併せて示す。Bi濃度が1.6%までは、Bi濃度の増加に伴い、平均Bi粒子径はわずかに増加し、Bi濃度が1.6%以上の場合には逆に減少

Table 1 Condition of cutting.

Items	Cutting mode	
	Straight turning	Grooving
Tool material	K-10	K-10
Cutting speed	500~2500rpm (22~110m/min)	500~2500rpm
Feed rate	0.1mm/rev.	—
Depth of cut	1.5mm	0.1mm
Lubricant	none	none

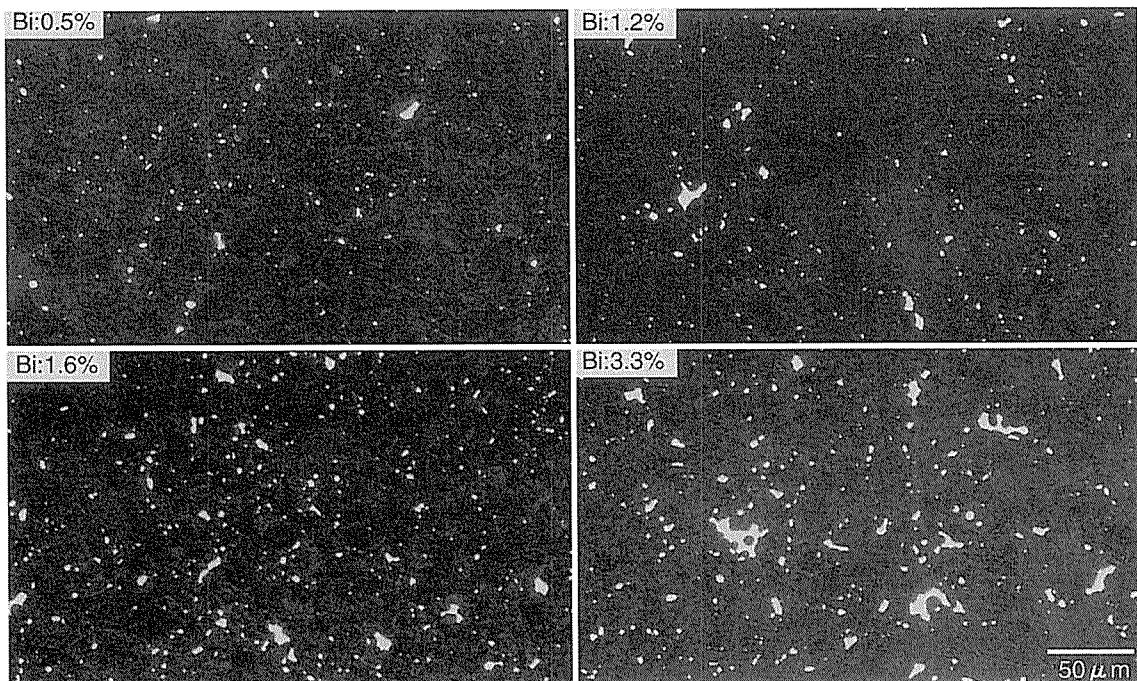


Fig. 1 SEM images of Bi particles in extruded materials.

した。平均 Bi 粒子間距離は、Bi 濃度の増加に伴い、単調に減少した。

Bi 濃度と切り屑長との関係を Fig. 3 に示す。Bi 濃度が増加するにつれて、外周切削、突切りとともに切り屑長は短く分断された。とくに Bi 濃度が高い場合には、含有 Bi 濃度変化に対する切り屑長の変化量は突切りの方が顕著であった。以後は、切り屑長に差の生じやすい突切りにより評価した。

3.2 熱処理材

500°Cで熱処理を実施することにより、 α 粒子および Bi 粒子は粗大化した。一方、 β 粒子は微細となり、 β 相比率も減少した。

熱処理材における平均 Bi 粒子径と切り屑長との関係を Fig. 4 に示す。平均 Bi 粒子径約 4 μm に着目すると、同一粒子径の場合でも切り屑長に差が生じていた。平均

Bi 粒子間距離と切り屑長との関係を Fig. 5 に示す。Bi 含有量に関係なく、平均 Bi 粒子間距離の減少に伴い、切り屑長もまた減少した。

4. 考察

4.1 Bi 存在形態の影響

押し出し材の Bi 存在形態ならびに被削性を調査した結果、Bi 濃度の増加につれ平均 Bi 粒子間距離は減少し、この減少に伴って切り屑長も減少した。また、熱処理材について被削性を調査した結果、Bi 含有量に関係なく、平均 Bi 粒子間距離の減少に伴い、切り屑長もまた減少した。以上の結果より、切り屑長を微細に分断するためには、Bi 濃度の増加よりも、平均 Bi 粒子間距離を低減すること、具体的には平均 Bi 粒子を微細化し、分散 Bi

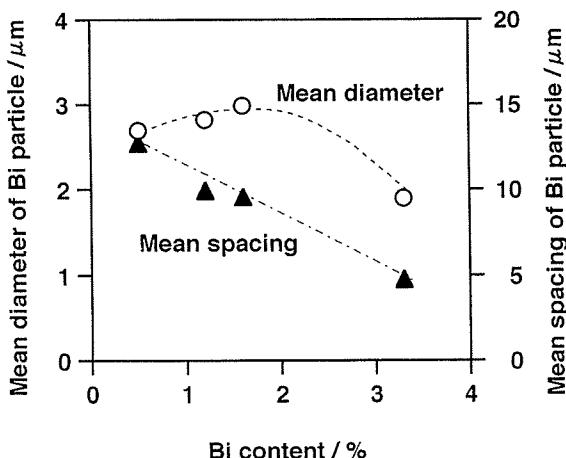


Fig. 2 Mean diameters and mean spacings of Bi particles in each Bi content of extruded materials.

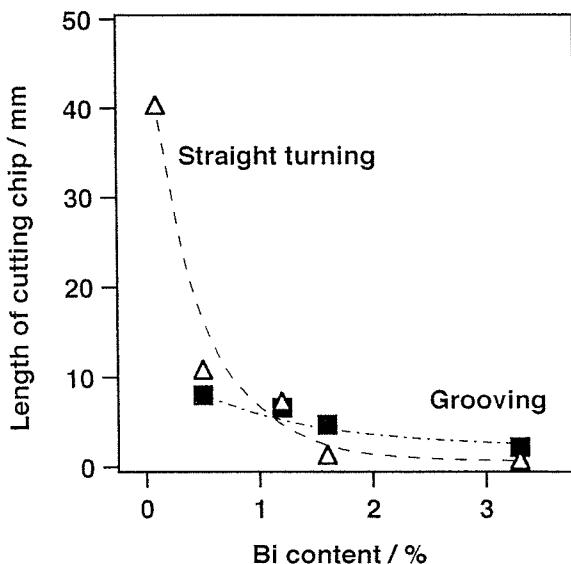


Fig. 3 Effect of Bi content on length of cutting chips.

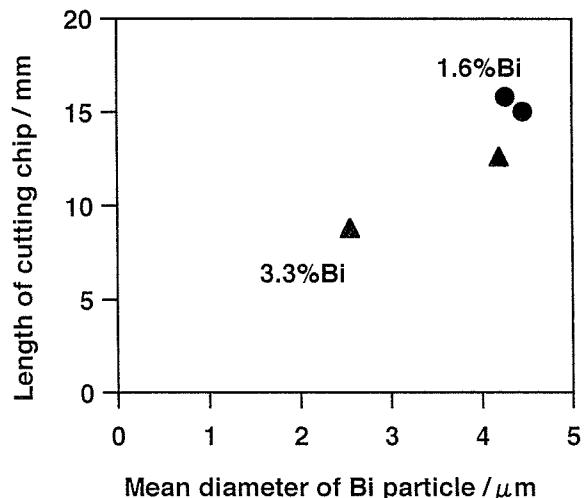


Fig. 4 Relationship between mean diameters of Bi particles and length of cutting chips.

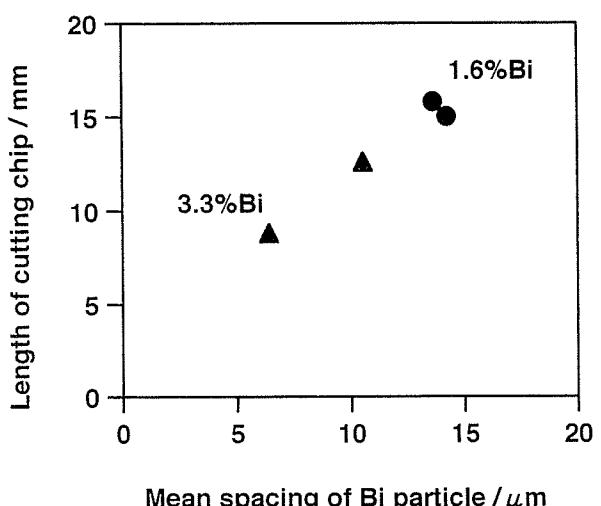


Fig. 5 Relationship between mean spacings of Bi particles and length of cutting chips.

粒子数を増加させることが有効であると考えられた。

Pb 及び Bi は、融点がそれぞれ 327.5°C , 271.4°C と低温であり、黄銅の熱間押し出し温度を考慮すると、押し出し時には溶融している。溶融 Pb は粒状化して α 粒子の成長を阻害する効果がある^{7, 8)}のに対し、溶融 Bi の銅合金に対する表面張力は溶融 Pb のそれと比較し小さいため、溶融状態の分散 Bi は粒状化せず層状となる¹⁾。そのため、熱処理等によって α 粒子の粒成長が生じることにより、溶融 Bi が凝集して、Bi 粒子が粗大化したものと推測された。さらに、Bi は α 粒内には存在していないことを考慮すると、 α 粒子の粗大化に伴い、Bi 粒子間距離も増大した。言い換えれば、 α 粒子の粗大化を抑制することにより、Bi 粒子は微細に分散され、被削性を向上することが可能となることが考えられた。

4.2 切り屑微細化機構

Bi を 3% 添加した材料の切り屑断面の SEM 反射電子線像を Fig. 6 に示す。ここで切り屑断面は、切削面ならびにせん断面に対し垂直である。なお、白い部分が Bi を示している。切り屑中にみられた Bi は、切り屑と同じ方向にせん断された形状を示しており、切り屑中の亀裂はせん断面上の Bi に沿って伝播し、切り屑を分断していた。また、その先に Bi が存在していない亀裂は伝播することなく途中で止まっていた。以上の結果からも、切り屑を微細に分断させるためには、Bi 粒子を微細化して分散 Bi 粒子数を増加させることが有効であると考えられた。

Bi を 3% 添加した材料の被削面の SEM 反射電子線像を Fig. 7 に示す。Fig. 6 と同様に白い部分が Bi である。被削面の Bi は溶融した様子を示していたことから、材料に含有している Bi は、切削加工時の加工熱により溶融したと推測された。

ところで、切り屑中の Bi はせん断された形状を示していた。Pb 入り快削黄銅の切り屑中の Pb は、塑性流動によりせん断された形状を示すこと、Pb は切り屑を微細にする効果が大きくなっていることが報告されている⁹⁾。しかしながら、Bi は Pb と比較し延性に乏しいこと、Fig. 7 において被削面の Bi が溶融していたことを考慮すると、切り屑中でせん断された Bi の形状は、塑性流動したものではなく、切削加工時の加工熱により溶融し、切り屑の塑性流動に追随して流動した溶融 Bi が凝固したことにより形成されたものと推測された。すなわち、固体として連続体である母相中に、切削加工熱により溶融した Bi が欠陥として存在し、切り屑に伝播されたせん断力がその欠陥を起点として亀裂を発生させたと考えられた。さらに、溶融 Bi が連続的に連なっている場合には亀裂が連結し、切り屑が微細に分断されたと推測された。以上を考慮すると、Pb と比較し融点の低い Bi 粒子の存在は切り屑を微細に分断する役割に大きな影響を与えるものと考えられた。

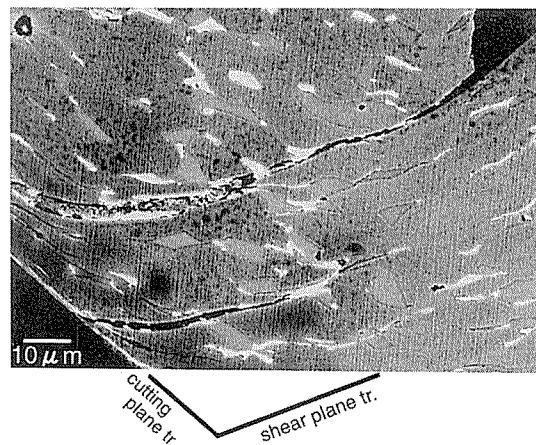


Fig. 6 SEM image of the cross section of a cutting chip of a test material with 3% Bi.

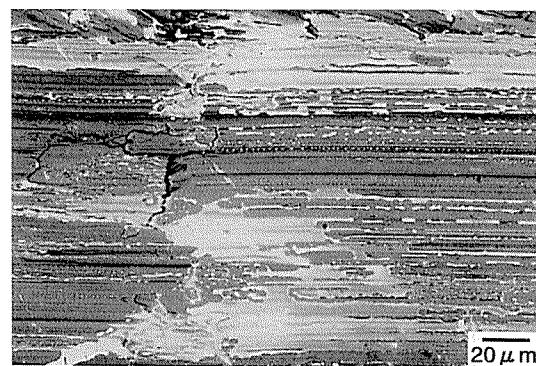


Fig. 7 SEM image of a cut surface of a test material with 3% Bi.

4.3 β 相存在の影響

本稿における熱処理は、Bi 粒子を粗大化させる目的で、 α 相比率が増大しかつ α 粒子の成長が生じ易い温度で実施した。このため、押し出し材と比較し熱処理材の β 相比率は著しく減少していた。押し出し材と熱処理材の切り屑長を比較した場合、平均 Bi 粒子間距離が同等でも前者の切り屑の方が微細となった。このように、Pb 入り快削黄銅と同様⁹⁾、Bi 置換型快削黄銅においても β 相の存在及び存在形態が切り屑微細化に及ぼす影響は大きいものと考えられた。

5. まとめ

Bi 添加した $\alpha + \beta$ 黄銅展伸材の、被削性に及ぼす Bi の存在形態の影響について調査した。

切り屑を微細に分断させるためには、Bi 濃度を増加させるよりも、分散 Bi 粒子数を増加させ、平均 Bi 粒子間距離を低減することが有効であると考えられた。

Bi 添加による切り屑微細化機構は、切削加工熱により溶融した Bi が連続体である母相を不連続にし、切り屑に伝播されたせん断力が、その不連続部に沿って亀裂

となって伝播し、切り屑を分断するものと推測された。

前述の効果ならびに溶融 Bi が α 粒界に濡れやすいことを考慮すると、Bi 置換型快削黄銅の被削性を改善するためには、 α 粒子を微細化することが重要であると考えられた。

参考文献

- 1) 例えは、J. T. Plewes and D. N. Loiacono : Advanced Materials and Processes, 140 (1991), 23.
- 2) 郑 承富, 森博太郎, 松本勝彦, 丹 寿志 : 伸銅技術研究会誌, 33 (1994), 132.
- 3) 萩原光一, 山崎 勝 : 同上, 39 (2000), 1.
- 4) 山路賢吉, 川西六郎 : 特開平 5-255778 (1993).
- 5) 山根寿巳, 平尾桂一, 山本祐義, 加藤敏弘, 福田健児, 風間敬三, 平谷 稔, 田村詔男 : 伸銅技術研究会誌, 31 (1992), 97.
- 6) R. T. DeHoff and F. N. Rhines : *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, (1968), あるいは、牧島邦夫, 篠原靖忠, 小森尚志訳 : 計量形態学, 内田老鶴園, (1972).
- 7) 室町繁雄, 多々静夫 : 伸銅技術研究会誌, 1 (1962), 58.
- 8) 多々静夫, 穴田 博, 池野 進 : 同上, 23 (1984), 14.
- 9) 室町繁雄, 多々静夫, 主居 章 : 同上, 17 (1978), 61.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-480)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 100-123

技術資料

自動車ボディパネル用アルミニウム合金の最近の進歩*

宇野照生**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 100-123

Recent Technical Progress on Aluminium Alloys
for Autobody Panel

Teruo Uno

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

自動車ボディパネル用アルミニウム合金の最近の進歩*

宇野照生**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 100-123

Recent Technical Progress on Aluminium Alloys for Autobody Panel

Teruo Uno

The use of aluminium alloys for automotive market has much increased for the last decade. Aluminium alloys are widely applied for many automotive parts and about 8% of automotive materials are composed of aluminium in domestic market.

It is predicted that aluminization of automobile will much proceed in the next decade, due to global regulations on fuel saving and emission gas for automobile. It is expected that the use of wrought aluminium alloys for automobile will increase remarkably in near future.

In this paper, recent technical progress on aluminium alloys for autobody panel is reviewed and discussed from the standpoint of alloy development, press forming technology, joining technology and surface treatment technology.

1. はじめに

自動車を取巻く環境は、燃費、大気汚染、リサイクル、安全性などの観点より年々厳しくなり、省エネ・省資源、環境との調和を重視した車造り体系への転換が急がれている。特に近年、地球環境問題が顕在化し、環境保護の観点より自動車の燃費や排気ガス規制が大幅に強化され、その達成には自動車の軽量化が不可欠といわれている。アルミニウムは強度、加工性、耐食性などに優れた軽量素材であるため、すでに多くの自動車部材に使用されているが、今後の軽量車開発において、アルミニウム材料は自動車用材料として従来にも増して大きな役割を果たすことが期待され、自動車のアルミニウム化はさらに進展すると考えられる。

国内の自動車向けアルミニウム製品総需要は年間 110 万トン程度であり、全体使用量のうち、エンジン、トランスミッション部位を中心とした鋳物が約 80% を占めている。この 10 年間では、鋳物・ダイカスト製品も需要が拡大しているが、特に板材、押出材、鍛造材などの展伸材の伸び率が大きい。

* アルミニウムの製品と製造技術、軽金属学会編、(2001), 220 に主要部を掲載

** 技術部、工学博士

現在、国内の自動車 1 台当たり約 100kg のアルミニウムが使用され、自動車の構成材料に占めるアルミニウムの比率は約 8% にまで向上し、自動車のアルミニウム化は着実に進展している。しかし、ボディパネルのような板材の使用量はまだ少なく、今後の技術開発に期待されている。

本稿では、自動車用アルミニウム材料のうちで、今後に期待の大きいボディパネル用材料開発の現状と今後の課題について述べる。

2. 自動車の軽量化動向

2.1 燃費と排気ガスの規制

自動車の燃費や排気ガス規制^{1), 2)}については、1997 年に京都で開催された地球温暖化対策会議を契機に、地球環境保護の観点より国内外でますます規制が強化されている。海外の燃費規制については、米国ではガソリン乗用車に対する企業別平均燃費 (CAFE) 規制値が規定されている。CAFE とは、その企業が販売した乗用車の燃費を販売台数で加重平均した値であり、現在は 1 リットル当たり 11.6km 以上に定められているが、いっそうの規制強化が検討されている。

EU でも 2008 年までに、1995 年実績ベースより 25%

の燃費向上目標が立てられている。同時に二酸化炭素排出量についても、2008年には1km走行で140g以下に抑制することが規定されている。

国内でも二酸化炭素排出量の削減を目的に、2010年には1995年実績より乗用車燃費を22.8%向上する規制案が決定されている。

2.2 アルミニウム多用の軽量車の開発動向

燃費や排ガス規制の強化に対応する一つの方法として、自動車の軽量化技術開発が各国で進行している。米国では、国、自動車会社、大学などからなるPNGV(Partnership of Next Generation Vehicle)プロジェクトが1994年より開始され、2008年までに燃費を3倍(80mpg)にする技術開発を目標に活動が進められている。その流れの中で、フォードP2000、Prodigy、GM Precept、ダイムラークライスラーESX2などのようなアルミニウムを多用した試作車が発表されている。

すでに欧州では、アルミニウムスペースフレーム車アウディA8³⁾が量産されているが、二酸化炭素排出量削減のため、アウディA2、フォルクスワーゲンLupoなどの3リットルカーが最近発売された。アウディA2⁴⁾は、A8に使用された各種のアルミニウム化技術をさらに発展進化させたアルミニウムスペースフレーム車である。フォルクスワーゲンLupoの車体は鋼モノコック構造であるが、フード、ドア、フェンダ、バックドアなどのボディパネルや多くの部品をアルミニウム化し、同車格の

車より150kg程度の軽量化を図っている。

最近国内でも、軽量車の開発が積極的に進められ、ホンダインサイト⁵⁾のようなアルミニウムハイブリッド構造の3リットルカーが発売されている。Table 1にアルミニウムを多用した代表的な軽量車と最近発表された試作車を示す。これらの車種には、さまざまなアルミニウム化新技術が使用されており、ここで培われた技術が今後の軽量低燃費車の開発に生かされるものと思われる。

2.3 アルミニウムボディパネルの使用例

自動車ボディパネルへのアルミニウム板の使用の歴史は古いが、軽量化による燃費節減を目的とした本格的な検討は、石油危機以降の米国で1970年代から始まった。時期を同じくして、国内でも研究開発が開始され、自動車ボディパネル用アルミニウム合金について多くの解説^{6)~8)}がなされている。

米国では、1970年代の自動車ボディパネルのアルミニウム化初期に、高強度の2036合金(アウタパネル)と成形性に優れた5182合金(インナパネル)の組合せで使用された事例が多い。しかし塗装焼付けによる高強度化、アウタ及びインナパネルの同一合金化、リサイクル性などの観点より6009、6010などの6000系合金が实用化された。

欧州でも、古くからアルミニウム合金を自動車ボディパネルに使用した事例が報告されているが、そのほとんどは2117、2002などの2000系合金である。その後各国

Table 1 Up-to-date light weight aluminium intensive cars.

Country	Car maker	Type	Body structure	Status	Comments
EU	Audi	A8	Al spaceframe	Mass prod.	1st generation spaceframe car
		A2	Al spaceframe	Mass prod.	2nd generation spaceframe car
	VW	Lupo	Steel monocoque	Mass prod.	3 liter car, many aluminium parts
	BMW	Z8	Al spaceframe	Mass prod.	
	OPEL	Speed Star	Al spaceframe	Mass prod.	Plastic body panel
	Renault	Spider	Al spaceframe	Mass prod.	
	Lotus	Elise	Al spaceframe	Mass prod.	
USA	Pivco	City Bee	Al spaceframe	Mass prod.	
	GM	EV1	Al monocoque	Mass prod.	Electric vehicle
		Precept	Al hybrid	Prototype	Prototype for PNGV
	Ford	P2000	Al monocoque	Prototype	Prototype for PNGV
Japan		Prodigy	Al hybrid	Prototype	Prototype for PNGV
	Daimler Chrysler	Prowler	Al spaceframe	Mass prod.	1st spaceframe car in USA CF joint fastener
	Honda	NSX	Al monocoque	Mass prod.	
		Insight	Al hybrid	Mass prod.	3 liter car
Japan	Nissan	Hyper Mini	Al spaceframe	Mass prod.	Electric vehicle
	Toyota	ES ³	Al spaceframe	Prototype	

で合金の改良が進められ、現在では、6111合金のような6000系合金が米国や欧州における標準的な材料としてボディパネルに使用されている。

最近米国では、CAFE規制を達成するため、フォードF150フード、フォードTaurusデックリッド、GM U-Vanフード、フォードCrown Victoriaフード及びデックリッドなどのように、生産量の多い車種へのアルミニウムパネルの採用が進んでおり⁹⁾、現在では米国車の15%程度になんらかの形でアルミニウムパネルが装着されるまでに至っている。

Table 2に国内における自動車ボディパネルのアルミニウム化状況を示す。国内では、比較的小型乗用車が多いため、燃費規制絡みでの軽量化やアルミニウム化の流れは米国より遅く、量産車へのアルミニウムパネルの採用は1985年のマツダRX-7が最初である¹⁰⁾。その後、大型化、高級化、高性能化など顧客ニーズの変化、あるいは安全対策強化などにより生じた車両質量の増加を低減するためアルミニウム化が進展し、現在に至っている。アルミニウムパネルの使用部位は国内外ともにほとんどがフードであり、他の部位への使用例は少ない。

3. アルミニウム合金の基本的特性

アルミニウム合金のうちで板材として自動車に使用されているのは、1000系、2000系、3000系、5000系、6000系の各合金である。そのうち自動車ボディパネルには2000系、5000系、6000系合金などが使用されている。

3.1 2000系(Al-Cu-Mg系)合金

Al-Cu-Mg系合金は、焼入れ焼戻し処理により高強度の得られる熱処理型合金である。Al-Cu-Mg系合

金は、溶体化処理温度から焼入れると過飽和固溶体となる。本系合金の時効析出過程は、過飽和固溶体→GPゾーン→準安定相S'(Al_2CuMg)→安定相S(Al_2CuMg)であり、GPゾーンやS'の析出により強度は顕著に増加するが、伸びは低下する。

2014、2024などの代表的なAl-Cu-Mg系合金は、室温あるいは高温における時効硬化能が大きく、高強度が得られるが、焼入れ感受性が大きく、水焼入れが必要とされる。Al-Cu-Mg系合金に珪素を添加すると、2014合金のように、 Mg_2Si の析出によりさらに高温時効性が向上する。

これに対し、銅やマグネシウム添加量の少ないAl-Cu-Mg系合金は、焼入れ感受性が小さく、合金によっては、連続焼入れ炉による空冷程度の冷却速度でも焼入れが可能である。本系合金は、Al-Mg系合金やAl-Mg-Si系合金に比べて耐食性は劣るが、成形性も比較的良好なため、自動車ボディパネルのような成形加工用途にも使用されるようになった。Al-Cu-Mg系合金は、Al-Mg系合金と異なり、成形時にストレッチャ・ストレインマークが発生しない特徴がある。

3.2 5000系(Al-Mg系)合金

3.2.1 Al-Mg系合金の強度と延性

非熱処理型のAl-Mg系合金は、適度な強度を有し、成形性や耐食性に優れていることから、これまで国内外で成形加工用材料として広範囲に使用されている。本系合金の主添加元素であるマグネシウムは、アルミニウム中への固溶量が多く、固溶体硬化を示す。Fig.1にAl-Mg系合金焼なまし材のマグネシウム添加量と引張性質の関係¹¹⁾を示す。引張強さと耐力はマグネシウム量にほぼ比例して増加する。伸びはマグネシウム量の増加と

Table 2 Adoption of aluminium autobody panels in Japan.

Car makers	Aluminium body	Hood	Fender	Decklid	Sun roof or removal roof
TOYOTA		Supra Soara Lexus Sports		Altezza Gita	Supra Soara
NISSAN	Hyper Mini	Skyline Skyline GTR Cedric Gloria Cima	Skyline GTR	Cima	
HONDA	NSX Insight	S2000			Accord S2000
MAZDA		RX-7 Eunos Roadster			
FUJI		Legacy Impreza			
mitsubishi		Lancer Evolution	Lancer Evolution		

ともにいったん低下するが、2%を境にして再び上昇する。また、マグネシウム量の増加とともに引張強さと耐力の差が大きくなっている。このような変化は加工硬化指数（n値）や一様伸びの増加と相關している。自動車ボディパネル用Al-Mg系合金には、強度と伸びを考慮して、4~5%のマグネシウムが添加されている。

3.2.2 降伏現象とセレーション

Al-Mg系合金は、冷間加工度の増加とともに強度が高くなる加工硬化性を示す。Al-Mg系合金の加工硬化速度は、純アルミニウムに比べて非常に大きい。これは主添加元素であるマグネシウムが転位を固着し、動的回復を遅らせることによる。Al-Mg系合金では、マグネシウムによる転位の固着作用のために、Fig. 2に示すような不均一変形挙動を示すことがある。加工度が増加して降伏点に達すると、一度応力が低下し、その後再び加工硬化する。さらに加工度が増加すると応力-ひずみ曲線上にセレーションが現れる。セレーションは変形中にひずみ時効が繰返し起きるために発生するものであり、PL効果とも呼ばれている。セレーションの振幅はマグ

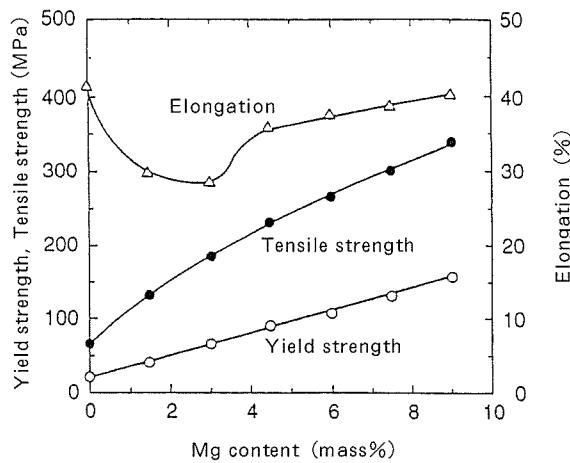


Fig. 1 Effect of Mg content on tensile properties of annealed Al-Mg alloys¹¹⁾.

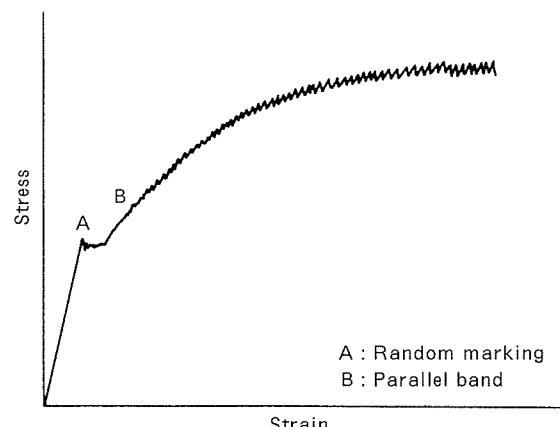


Fig. 2 Typical stress strain curve of Al-Mg base alloy.

ネシウム濃度が高くなるほど大きくなる。

降伏現象やセレーションにより、Al-Mg系合金には、プレス成形時にストレッチャ・ストレインマークと称するひずみ模様が発生し、表面欠陥となる。Fig. 3にAl-3%Mg合金のストレッチャ・ストレインマーク¹²⁾を示す。これらの表面欠陥の抑制法や防止法については5.4を参照されたい。

3.2.3 変形に対する温度とひずみ速度の影響

Fig. 4にAl-4.5%Mg合金の引張特性のひずみ速度依存性¹³⁾を示す。室温での変形応力は、ひずみ速度の増加とともに低下し、ゼロか負のひずみ速度感受性を示す。全伸びについても、ひずみ速度の影響を受け、ひず

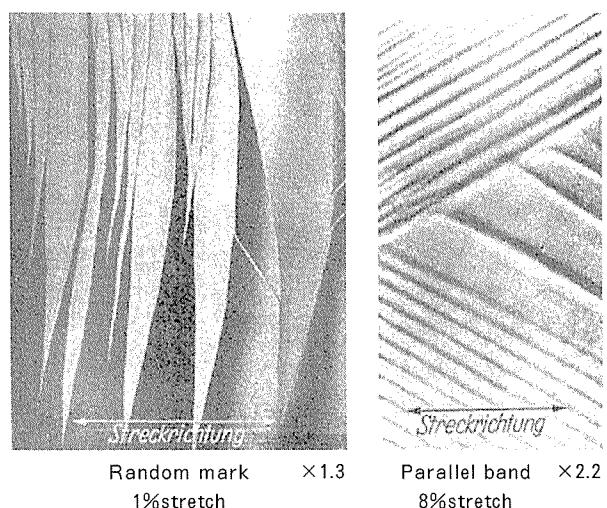


Fig. 3 Stretcher strain marking of Al-3%Mg alloy¹²⁾.
(Arrow indicates the direction of stretch)

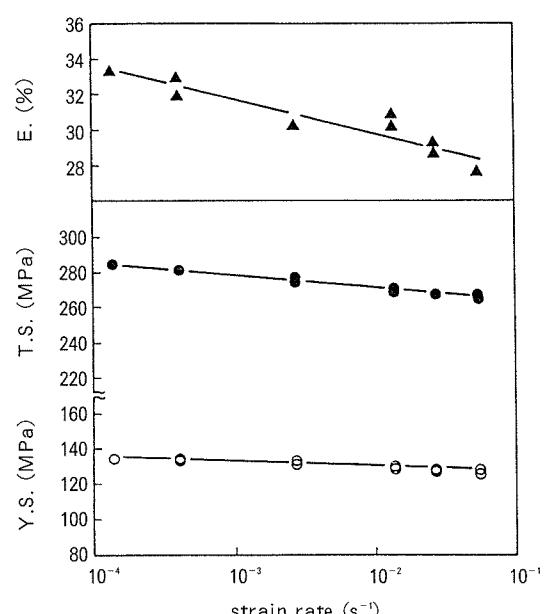


Fig. 4 Strain rate dependence of tensile properties of Al-4.5%Mg base alloy¹³⁾.

み速度により伸びに数%の差がみられる。セレーションの発生と負のひずみ速度感受性には関係があり、変形温度が高くなるとセレーションは消滅し、ひずみ速度感受性指数m値は正となり増加する。

Fig. 5に純アルミニウムとAl-Mg系合金の応力-ひずみ曲線と変形温度の関係¹⁴⁾を示す。マグネシウム添加量が多いほど高温での伸びが大きくなる。そのため、難成形部品を温間加工により成形することも試みられている。また、結晶粒を10μm程度以下に微細化すると、400~500°Cの高温で超塑性特性を示す。

3.2.4 耐食性

Al-Mg系合金の耐食性は他の合金系に比べて良好であり、貫通腐食に対しては現行の鋼板の10倍以上の耐食性があるため、鋼やステンレスとの電解腐食がなければ、アルミニウム合金では穴あきによる腐食は問題ないとされている。また、塗装後の糸さび腐食試験では、Al-Mg系合金はAl-Mg-Si系合金より優れているといわれている。

Al-Mg系合金の応力腐食割れ性については、一般に3.5%以上のマグネシウムを含む合金を冷間加工状態で使用する場合には配慮が必要とされる。そのため、微量の銅を添加して耐応力腐食割れ性を向上させる試みが行われている。Fig. 6にAl-4.5%Mg系自動車ボディパネル用アルミニウム合金の応力腐食割れ性に及ぼす銅添加の影響¹⁵⁾を示す。銅を0.35%添加することにより、応力腐食割れ寿命が一桁向上する。なお、4~5%のマグネシウムを含む5182合金は、自動車ボディパネルとして国内外で多くの使用実績があるが、自動車ボディパネルの応力腐食割れ事例はこれまで報告されていない。

3.3 6000系(Al-Mg-Si系)合金

3.3.1 热処理特性

6000系のAl-Mg-Si系合金は中强度の热処理型合金である。Al-Mg-Si系合金は、溶体化処理温度から焼入れると過饱和固溶体となる。本系合金の時効析出

過程は、過饱和固溶体→GPゾーン→準安定相β' (Mg₂Si) →安定相β (Mg₂Si) である。焼入れ後の時効により相分解が起きるが、室温付近の時効温度域ではGPゾーンが析出する。强度を高めるには、人工時効によりGPゾーンや準安定相β'を均一微細に析出させることが必要である。Fig. 7にAl-Mg-Si系合金を200°Cで時効した場合のTEM組織を示す。析出相はβ'であるが、Mg₂Si量比より過剰珪素型合金ではマグネシウムと珪素量のバランスした合金より析出物が微細となり、高強度が得られやすい。代表的なAl-Mg-Si系合金は、6063, 6061, 6N01などである。これらの合金は、押出性が良好で、焼入れ感受性も小さく、生産性に優れており、中强度の押出用材料として、建材、鉄道車両、自動車部品などに多用されている。

マンガン、クロムなどの遷移元素添加量の少ないAl-Mg-Si系合金は、焼入れ感受性が小さく、連続焼入れ炉による空冷程度の冷却速度でも焼入れ可能である。さ

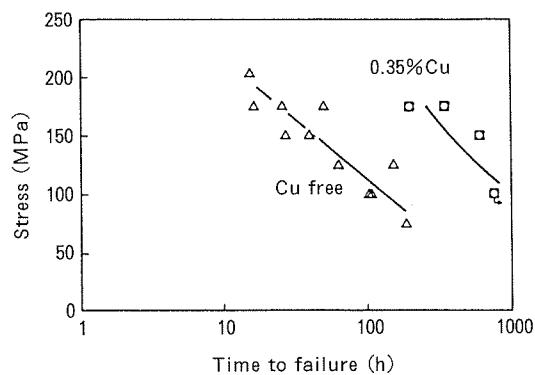


Fig. 6 Stress corrosion cracking of Al-4.5%Mg base aluminium alloys for autobody panel by constant load test¹⁵⁾.
(The test pieces were cold rolled by 30% followed by 120°C-168h aging)

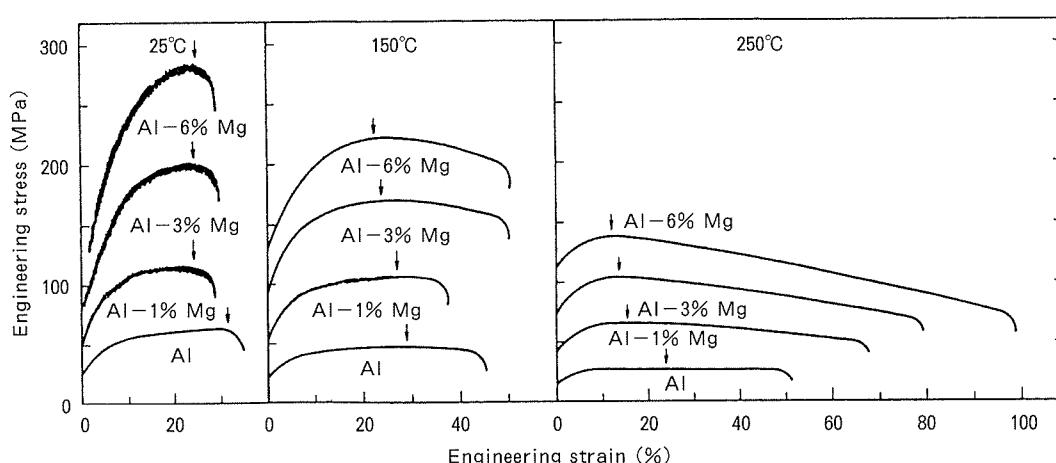


Fig. 5 Stress strain curves of high purity aluminium and Al-Mg base alloys¹⁴⁾.
(Initial strain rate = $2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, the arrows indicate the maximum uniform elongation)

らに Al-Mg-Si 系合金は、Al-Cu-Mg 系合金に比べて焼入れ後の室温時効による耐力の増加が小さく、成形性や耐食性も良好なため、近年自動車ボディパネルのような成形加工用途にも使用されるようになった。Al-Mg-Si 系合金は Al-Mg 系合金と異なり、成形時にストレッチャ・ストレインマークが発生しない特徴がある。

3.3.2 焼付け硬化性

Al-Mg-Si 系合金-T4 材は高温時効により硬化するため、用途によっては塗装焼付け処理の利用により耐力の顕著な増加が期待できる。Fig. 8 に Al-Mg-Si 系合金の塗装焼付け硬化性 (Bake Hardening : BH 性) を Al-Mg 系合金と比較した模式図⁸⁾ を示す。Al-Mg 系合金の耐力は塗装焼付け後もほとんど増加せず、むしろプレス成形などによる加工硬化した状態から低下することがある。これに対し Al-Mg-Si 系合金では、塗装焼付け温度によっては耐力が焼付け前に比べて顕著に向上升す。一般に時効硬化が速くなるのは 180~200°C 付近で、この温度域で強度が急激に増加することが多い。この BH 性を利用すれば、自動車ボディパネルなどの薄肉化が可能となる。

3.3.3 耐食性

6N01, 6061 などの銅添加量の少ない Al-Mg-Si 系合金の一般的な耐食性は、Al-Mg 系合金と同様に鋼板

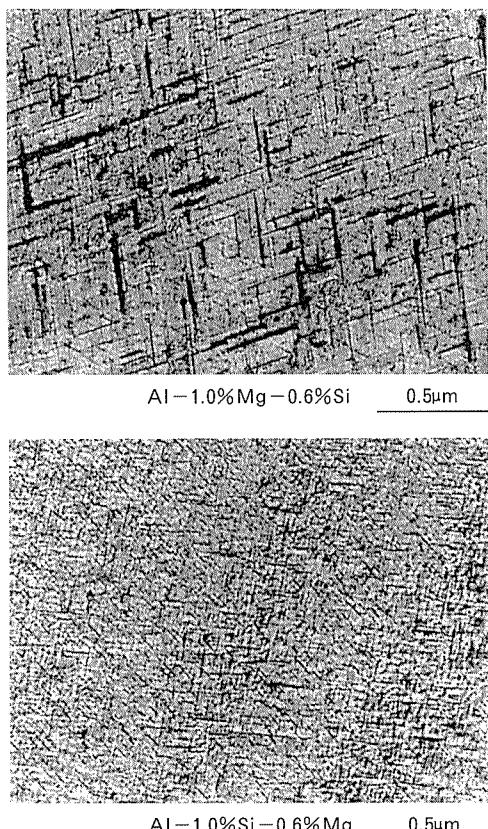


Fig. 7 TEM micrographs of Al-Mg-Si base alloys aged at 200°C¹⁵⁾.

に比べて非常に良好である。しかし、銅添加量の多い 6000 系合金では、孔食が発生したり、塗装後の糸さび腐食性が Al-Mg 系合金より劣ることがある。耐応力腐食割れ性については、Al-Mg-Si 系合金では割れ感受性が低く、実用上ほとんど問題とならない。

4. 自動車ボディパネル用アルミニウム合金の種類と特性

Table 3 に米国アルミニウム協会に国際合金として登録されている主要な自動車ボディパネル用アルミニウム合金の化学成分規格を示す。大別して、非熱処理型の 5000 系合金と、熱処理型の 2000 系及び 6000 系合金に分類できる。Table 4 に主要な自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の機械的性質と一般的な成形特性を示す。これらの合金は、海外でかなりの使用実績を有しているが、国内でも、これらと同等以上の特性を有する合金が実用化されている。

4.1 2000 系合金

熱処理型の 2000 系合金は、5000 系合金より強度や BH 性に優れる特徴を有する。米国では、自動車ボディパネルに特に耐デント性が重視されることから、高強度の熱処理合金を中心に合金開発が行われ、1970 年以降、高強度の 2036 合金がアウターパネルに、成形性の良好な 5182 合金がインナーパネルに多用された。欧州でも、2117, 2002 合金などの 2000 系合金がボディパネルにかなり使用された実績を有する。これらの 2000 系合金は 5000 系合金より強度が高いが、成形性や耐食性がやや劣るため、欧米諸国では、次第に 6000 系合金に開発の重点が移行している。国内では、自動車ボディパネル用アルミニウム合金への要求特性として、成形性が最も重視されてきたため、成形性に問題がある 2000 系合金の実用化

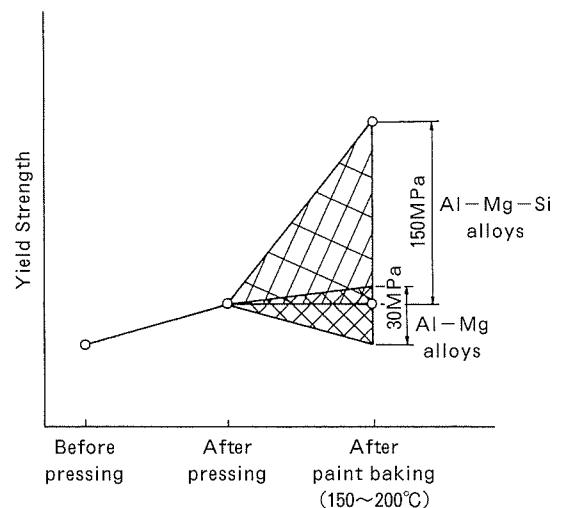


Fig. 8 Schematic illustration on change of yield strength by paint bake cycle⁸⁾ (Yield strength is much varied by alloy content and paint bake condition).

Table 3 Chemical composition limits of aluminium alloys for autobody panel (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
2002	0.35–0.8	0.30	1.5–2.5	0.20	0.5–1.0	0.20	0.20	0.20	Rem.
2036	0.50	0.50	2.2–3.0	0.10–0.40	0.30–0.6	0.10	0.25	0.15	Rem.
2037	0.50	0.50	1.4–2.2	0.10–0.40	0.30–0.8	0.10	0.25	0.15	Rem.
2038	0.50–1.3	0.6	0.8–1.8	0.10–0.40	0.40–1.0	0.20	0.5	0.15	Rem.
5022	0.25	0.40	0.20–0.50	0.20	3.5–4.9	0.10	0.25	0.10	Rem.
5023	0.25	0.40	0.20–0.50	0.20	5.0–6.2	0.10	0.25	0.10	Rem.
5182	0.20	0.35	0.15	0.20–0.50	4.0–5.0	0.10	0.25	0.10	Rem.
6009	0.6–1.0	0.50	0.15–0.6	0.20–0.8	0.40–0.8	0.10	0.25	0.10	Rem.
6010	0.8–1.2	0.50	0.15–0.6	0.20–0.8	0.6–1.0	0.10	0.25	0.10	Rem.
6111	0.6–1.1	0.40	0.50–0.9	0.10–0.45	0.50–1.0	0.10	0.15	0.10	Rem.
6016	1.0–1.5	0.50	0.20	0.20	0.25–0.60	0.10	0.20	0.10	Rem.
6022	0.8–1.5	0.05–0.20	0.01–0.11	0.02–0.10	0.45–0.7	0.10	0.25	0.15	Rem.

Table 4 Tensile properties and formability of aluminium alloys for autobody panel (1mm^t).

Alloy and temper	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	E. (%)	n	r	Olsen cup height(mm)	180° flat hemming	S.S. marking
2002-T4	330	180	26	0.25	0.63	9.6	1t	○
2036-T4	340	195	24	0.23	0.75	9.1	1t	○
2037-T4	310	170	25	0.24	0.7	9.4	1t	○
2038-T4	325	170	25	0.26	0.75	—	1/2t	○
5182-O	275	130	26	0.33	0.8	9.9	1/2t	×
5182-SSF	270	125	24	0.31	0.67	9.7	1/2t	○
6009-T4	230	125	25	0.23	0.7	9.7	1/2t	○
6010-T4	290	120	24	0.22	0.7	9.1	1t	○
6111-T4	290	160	27	—	—	8.4	1/2t	○
6016-T4	235	125	28	0.26	0.7	—	—	○
6022-T4	255	152	26	0.25	0.67	—	—	○
SPCC	315	175	42	0.23	1.39	11.9	0t	○

(t : Sheet gauge)

例は報告されていない。

4.2 5000 系合金

自動車ボディパネルに使用される代表的な 5000 系合金は、4~5% のマグネシウムを含む 5182 合金である。この合金は鋼板並の強度を示し、成形性や耐食性に優れることから、海外では自動車ボディパネルに広く使用されている。さらに強度と成形性を向上する目的で、約 6% のマグネシウムを含む X5085 合金が開発された。この合金は伸びが高く、成形性に優れているが、マグネシウム添加量が多いため熱間圧延性が悪く、試作のみに終わり実用化には至らなかった。

国内では、自動車ボディパネルのアルミニウム化検討に当たり、当時海外で一般的に使用されていた 2036 合金や 5182 合金ではプレス成形性に問題があるため、成形性に優れた材料の開発が最優先された。本目的を達成するため、筆者は強度と成形性に優れた Al-4.5%Mg-

1.5%Zn-Cu 系合金（引張強さ 300MPa、伸び 30%）を開発した^{16), 17)}。本合金は 1985 年に国内で初めて自動車ボディパネル（マツダ RX-7 フード）に採用され¹⁰⁾、その後しばらくの間は、本合金が国内における標準的な材料として使用された。

本合金には高強度を確保するため亜鉛や銅が添加されており、室温で長期間保存すると時効硬化により耐力が増加し、プレス成形時にスプリングバック量の増加や若干の成形性低下の問題が発生した。その対策として、強度は少し低下するが、亜鉛を添加せず、マグネシウムと銅量を少し増やした GC45 合金（5022 合金相当）などが開発され、以後は国内における標準的な材料として実用化されている。本系合金への銅添加の効果は、プレス成形時の引張加工により増加した耐力が、塗装焼付け加熱（170°C - 30min）後も低下しにくくなることや、Fig. 6 に示すように耐応力腐食割れ性を改良することで

ある。

Table 2 に示すように、国内でも多くの車種にアルミニウムパネルが使用されている。しかし 2-3 年前まではほとんどのアルミニウムパネルは GC45 のような 5000 系合金より製造されていたが、最近では 6000 系合金の使用例が増加している。

近年、成形性をより向上させる目的で、5~6% のマグネシウムと微量の銅を含む GC55 合金（5023 合金相当）が開発されている。しかし、マグネシウム添加量の多いこの合金は、X5085 合金と同様に熱間圧延性が悪く、今後コスト化を図るには問題が多い。これまでに当社で開発した 5000 系自動車ボディパネル用アルミニウム合金の機械的性質と成形特性を整理し Table 5 に示す。GC45 は適度な強度と優れた成形性を有し、国内における標準的なボディパネル用合金として多くの実績を有する。GC55 は GC45 よりさらに成形性を向上させた合金である。

4.3 6000 系合金

6000 系合金は 2000 系合金と同様に熱処理型合金であり、5000 系合金より強度や BH 性に優れる特徴を有する。1970 年以降に欧米諸国では、自動車ボディパネル用材料として T4 状態で高強度の得られる 2000 系合金が多用されたが、成形性、耐食性、リサイクル性などに問題があり、その対策として、6009, 6010 などの 6000 系合金が実用化された。最近では、6000 系合金の特性の改良がさらに進み、6111, 6016, 6022 などの合金の実用化が進展している。

6000 系合金の最大の特徴である BH 性の改良は重要な課題である。自動車ボディパネル用アルミニウム合金板は鋼板に比べてヤング率が小さいことから、プレス成形時のスプリングバック低減が課題となっている。スプリングバックは耐力が低いほど小さくなることから、プレス成形時には耐力が低く、その後の塗装焼付け処理により耐力が増加し、耐デント性に優れたパネルとなることが望まれる。

このプレス成形時の低耐力と使用時の高耐力の相反する材料特性を満たすため、BH 性が注目されている。海外では、自動車ボディパネルの塗装焼付け温度が 200°C 前後と比較的高く、焼付け時間も長いため、塗装焼付け

時に時効硬化しやすい。国内では、塗装焼付け温度が 170°C 前後と比較的低く、時間も 20min 程度と短いため、一般的な焼入れ処理による T4 調質では、塗装焼付け時に耐力の増加はさほど見込めない。近年、Fig. 9 に示すような 170°C の塗装焼付け処理の場合でも、高耐力を得るための研究開発が進んでいる。例えば、焼入れ処理後に復元処理¹⁸⁾や予備時効^{19), 20)}のような熱処理を追加することにより、低温短時間の塗装焼付け処理でも耐力の顕著な増加が可能となっている。Fig. 10 に当社が開発した低温短時間の塗装焼付け処理により高耐力の得られる復元熱処理プロセス¹⁸⁾を示す。

以上のような高 BH 性 6000 系合金には、他の特性として成形性や塗装耐食性が要求されることから、当社では過剰珪素型で銅を添加しない Al-Mg-Si 系合金

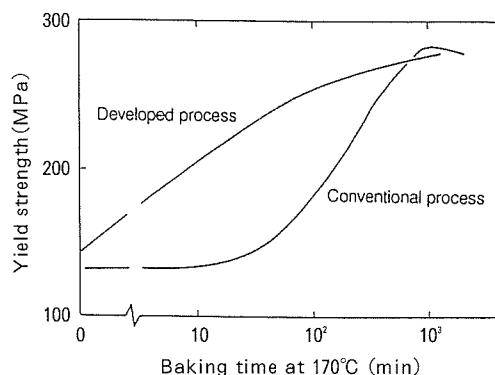


Fig. 9 New process with high paint bake hardenability at 170°C.

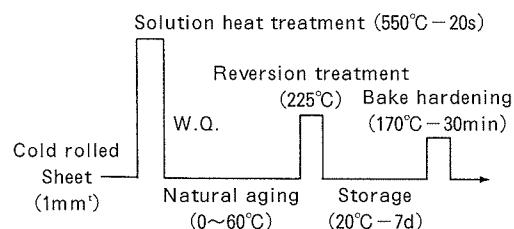


Fig. 10 Schematic diagram of reversion heat treatment process for high paint bake hardenability by low temperature paint baking¹⁸⁾.

Table 5 Tensile properties and formability of 5000 series aluminium alloys for autobody panel (1mm^t)⁵⁴⁾.

Alloy and temper	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	E. (%)	n	r	L.D.R.	Erichsen height(mm)	180° minimum bend radius
GZ45-T4	300	150	30	0.29	0.68	2.14	9.8	0~0.5t
GC45-O	275	140	30	0.3	0.75	2.07	10.5	0~0.5t
GC55-O	280	120	35	0.35	0.72	2.1	10.9	0~0.5t
5182-O	270	130	28	0.3	0.8	2.08	10.2	0~0.5t
SPCC	305	160	46	0.24	2.0	2.23	13.1	0t

(t : Sheet gauge)

SG112をまず開発し、実用に供している^{21),22)}。Fig.11に本合金を使用したボディパネルの耐デント性評価結果²¹⁾を示す。高BH性を示す本系合金を使用すれば、6000系従来合金に対して0.1mmの薄肉化が可能となる。またSG112をベースとした合金にジンケート処理を施し、塗装後の耐食性をいっそう改良したSG212合金を合わせて開発している。

これまで海外では、強度やBH性の観点より、6009, 6010, 6111などの銅添加量の多い6000系合金がボディパネル材として一般に使用されている。しかし、銅添加量の多い6000系合金は糸さび腐食性が劣るため、国内では使用されていなかった。6000系合金への適度な銅の添加は成形性の向上に効果があるため、当社では銅添加量の多い高成形性・高BH性Al-Mg-Si-Cu系合金SG312を開発し、最近実用化された²³⁾。これまでに当社で開発した代表的な6000系自動車ボディパネル用アルミニウム合金の引張特性をTable 6に示す。Table 7には、当社の6000系自動車ボディパネル用アルミニウム合金の塗装焼付け処理による引張特性の変化を、5000系自動車ボディパネル用アルミニウム合金と比較して示す。SG112は成形性や耐食性も良好で、本田NSX外板パネルやマツダロードスターのフードに使用されている。SG312は日産セドリック、グロリアのフードに使用されている。

5. 自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の製造法

自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の標準的な製造工程をFig.12に示す。この製造工程そのものは、一般的のアルミニウム板の場合とほぼ同じであるが、成形性や塗装焼付け硬化性など自動車ボディパネル用アルミ

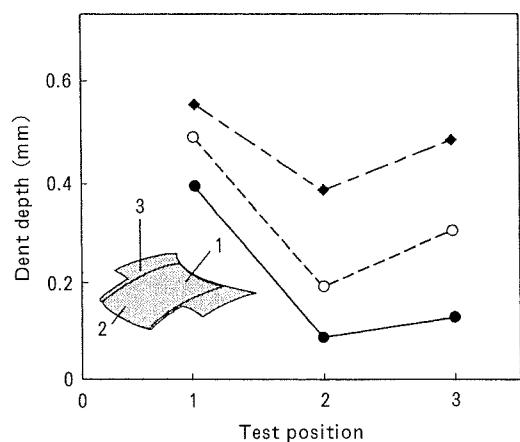


Fig. 11 Dent resistance of SG112 alloy in comparison with that of conventional 6000 series alloy²¹⁾.
● SG112 (1.0mm^t)
○ Conventional 6000 series alloy (1.1mm^t)
◆ SPCC. (0.75mm^t)

ニウム合金板に要求される特性に応じて、製造条件を適切に制御する必要がある。ここでは自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の製造に特有な製造条件に限定して述べる。

5.1 溶解鋳造

自動車ボディパネル用アルミニウム合金の溶解鋳造法は、一般的のアルミニウム合金の場合と同じであり、大型反射炉での溶解後に半連続鋳造法により圧延用大型鋳塊に鋳造される。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金板はこれまで大型鋳塊を熱間及び冷間圧延して製造されていたが、低コスト化を推進するため、溶湯圧延などの連続鋳造圧延技術の開発が進められている。板材の連続鋳造圧延法^{24),25)}には、双ロール法、ベルト冷却法、ブロック冷却法など種々の方式がある。いずれの方式でも、大型熱間圧延機による熱間圧延工程が省略できるため、製造コスト削減の可能性があり、自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の試作例も報告されている²⁶⁾が、まだ実用化されていない。連続鋳造圧延法によれば、大型熱間圧延機を新設する場合に比べると製造コストは削減できようが、既存の熱間・冷間圧延ラインに比べると、コスト削減効果はさほど期待できないと考えられる。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金のように、マグネシウム、珪素、銅などの添加元素量の多い合金を連続鋳造圧延すると、添加元素が板面や板厚中心部に偏析するなど、鋳造欠陥を形成しやすいことはよく知られている。連続鋳造圧延法には以上のような問題が残されている。

Table 6 Tensile properties of 6000 series aluminium alloys for autobody panel (1mm^t).

Alloy and temper	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	E. (%)	n	r
SG112-T4	230	120	30	0.27	0.55
SG212-T4	230	120	30	0.27	0.55
SG312-T4	255	125	31	0.3	0.65
SPCC	305	160	46	0.24	2.0

Table 7 Tensile properties of 6000 series aluminium alloys (SG112, SG312) for autobody panel after paint bake cycles (1mm^t).

Alloy and temper	170°C-30min.			2%strain+170°C-30min.		
	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	E. (%)	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	E. (%)
SG112-T4	260	165	27	260	195	25
SG312-T4	285	170	28	285	200	26
5182-O	285	135	27	290	160	25
GC45-O	290	145	27	300	170	25

おり、実用化を推進するには、鋳造技術のいっそうの改良とともに、品質やコストについて詳細な検証が必要であろう。

5.2 圧延

一般に 2000 系、5000 系、6000 系などの自動車ボディパネル用アルミニウム合金の熱間及び冷間圧延性は良好であり、効率よく圧延が可能である。しかし、マグネシウム量が 5%以上の Al-高 Mg 系合金 (5023, X5085) では、アルミニウム合金の一般的な熱間圧延条件に相当する温度やひずみ速度域において、延性が極度に低下する高温脆化が起きることが知られている^{27), 28)}。Fig. 13 にその一例²⁸⁾を示す。Al-高 Mg 系合金の熱間圧延は、この脆化域を避けて 400°C 程度以下の低温で実施されるため、熱間圧延能率が極めて低く、コスト削減が難しい問題がある。5023 のような Al-高 Mg 系合金は、今後次第に淘汰され、他の 5000 系合金や 6000 系合金に移行すると考えられる。

通常の圧延面質の自動車ボディパネル用アルミニウム合金板をプレス成形すると、潤滑不良による焼付き、材料のハンドリング性などに問題を生じることがある。その対策として、塗装後の外観品質（鮮映性）をある程度犠牲にしても、板表面を梨地状に仕上げ圧延して使用することが一般化している。

鮮映性と潤滑性を兼ね備えた自動車ボディパネル用外板材として、レーザダル鋼板²⁹⁾が実用化されたが、アルミニウム合金板にもその技術が応用されている。レーザ

ダル圧延板は、レーザ光を使用してマイクロクレータを形成した圧延ロールにより、最終スキンパス圧延して製造される。レーザダル圧延に先立つ冷間圧延により、まず平滑な板面を形成し、レーザダル圧延により、平滑な板面に周期的なクレータをつける。その際、レーザダル圧延前の表面粗度、クレータの形状と配列、レーザダル圧延加工度などに工夫を加え、鮮映性と潤滑性に優れた自動車ボディパネル用アルミニウム合金板が実用化され

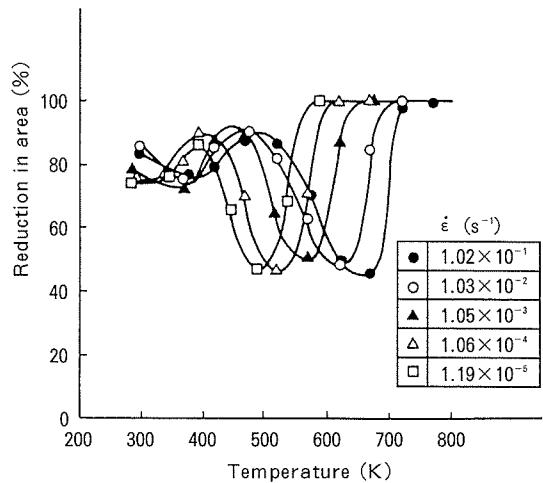


Fig. 13 Effect of temperature and strain rate on reduction of area in Al-5%Mg alloy²⁸⁾
(Average grain size=0.31mm).

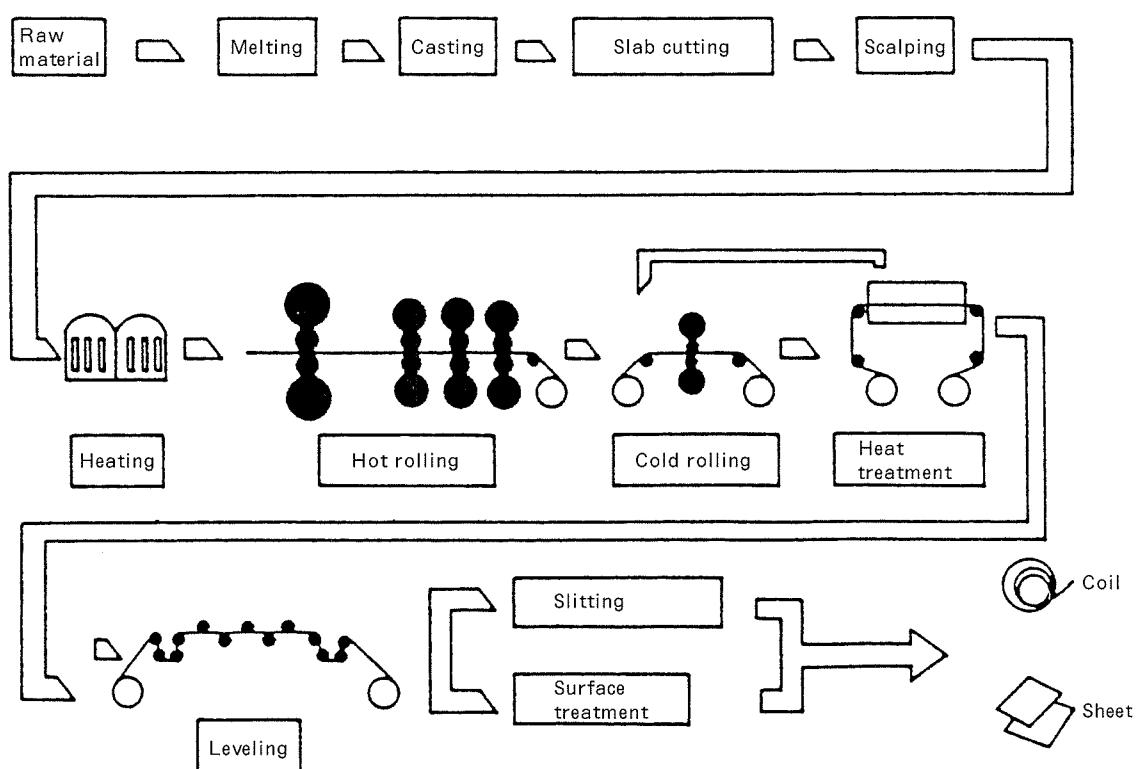
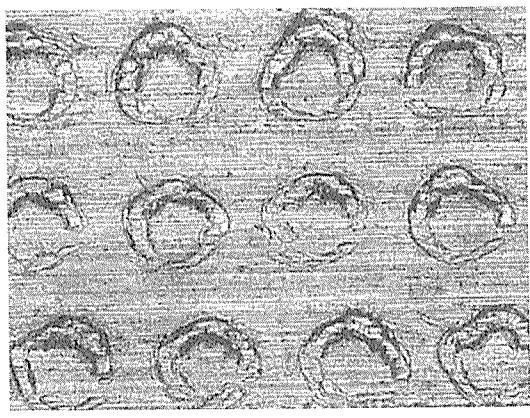


Fig. 12 Fabrication process of aluminium alloy sheet for autobody panel.

た。Fig. 14 にレーザダル圧延材と従来の梨地状圧延材の板面³⁰⁾を示す。レーザダル圧延材では、平滑面により優れた鮮映性を、またクレータにより梨地材並の潤滑性をそれぞれ得ている。Fig. 14 に示すような特殊面質板は圧延コストの増加を伴うため、今後自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の低コスト化を推進するには、通常の圧延面質板の使用が望まれる。



(a) Laser dull finish



(b) Sand finish

Fig. 14 Comparison of laser dull and sand finished sheet surface of aluminium alloy for autobody panel³⁰⁾. ($\times 75$)

5.3 熱処理

自動車ボディパネル用アルミニウム合金は熱処理型合金と非熱処理型合金に分類できるが、いずれの合金も冷間圧延後に焼入れまたは焼なましなどの広い意味での熱処理が施される。2000系、6000系などの熱処理型合金は、T4状態（溶体化処理→焼入れ→室温時効）で使用されるため、製造に当たっては低コストで効率よく焼入れすることが必要とされる。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の焼入れには、Fig. 15 に示すような連続熱処理炉³⁰⁾が一般に使用される。この焼入れ方式では、予熱帶でコイルより巻戻された板の両面に高温の熱風を吹付け、所定の溶体化処理温度まで急速加熱し、保持帶で所定の温度に一定時間保持した後、冷却帶で水冷または空冷により焼入れされ、再びコイルに巻取られる。この間、板は一定の速度で炉内を通過する。必要とされる溶体化処理条件は合金により異なるが、2000系合金では480～530°C、6000系合金では530～560°C程度の温度域に急速加熱され、数10秒程度の短時間保持により溶体化処理される。自動車ボディパネル用アルミニウム合金は焼入れ感受性が小さく、通常溶体化処理後に冷風を板上下面に吹付ける空気焼入れにより処理される。焼入れ後の時効速度は合金により異なるが、1週間～1ヶ月程度の室温時効によりT4材として安定した特性が得られる。

最近の6000系合金では、低温短時間の塗装焼付け条件でも高BH性の得られる材料が開発されている。高BH性を得るために、T4処理後の復元処理や再加熱処理など、さまざまな熱処理プロセスが実用に供されている。非熱処理合金は冷間圧延後に焼なまして使用される。焼なまし処理は、コイル状あるいは切板でバッチ熱処理炉か、前述の連続熱処理炉により施される。

5.4 ひずみ模様の防止

5000系合金では、Fig. 3に示すように、プレス成形時にひずみ模様（ストレッチャ・ストレインマーク）が発生することがある。ひずみ模様には、比較的低加工度域で発生するランダムマークと、高加工度域で発生するパ

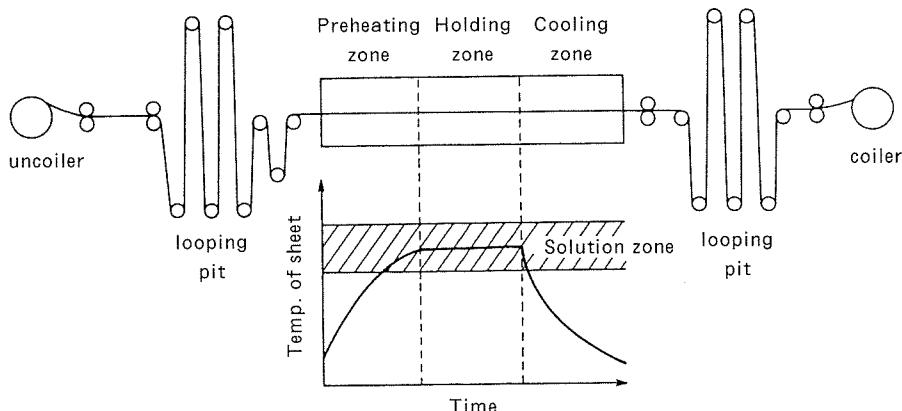


Fig. 15 Outline of continuous heat treating line of aluminium alloys for autobody panel³⁰⁾.

ラレルバンドの2種類がある。これらは、Al-Mg系合金に特有な降伏点現象が、変形中に繰返し起きることにより発生するとされている。

2種類のひずみ模様を軽減ないしは防止するには、結晶粒を大きくすることが効果的である。しかし、結晶粒をあまり大きくするとプレス成形時に肌荒れが発生しやすくなる。ランダムマークの防止には、テンションレベルによる矯正加工やスキンパス圧延など、成形性を低下させない程度の弱冷間加工を板に付与し、降伏点伸びを抑制すればよい。高加工度域で発生するパラレルバンドについては、材料面からの防止に限度があり、成形条件の選定によって防止する必要がある。一般に、2軸の張出成形では、パラレルバンドは目立ちにくくなるとされている。2000系及び6000系熱処理型合金では、プレス成形時にひずみ模様は発生しない。

5.5 表面仕上げ処理

自動車ボディパネルの表面処理においては、電着塗装前の前処理として、リン酸亜鉛処理が一般に施されている。良好な塗膜性能を得るために、アルミニウム素板の表面を前処理に適するように改質する必要がある。圧延・熱処理後の板面には、圧延油成分が残留していたり、強固な酸化皮膜（特にAl-Mg系合金）が存在する。これをそのまま前処理すると、均一なリン酸亜鉛皮膜は形成されにくい。そのため、酸あるいはアルカリ洗浄などの酸化皮膜除去処理による板面の改質処理が必要とされる場合がある。

また、外板用ボディパネルでは、プレス成形時にピンプルと称する微細欠陥が問題となることがある。ピンプルの生因は、板面に付着した微細な異物やアルミニウム粉によるとされている。そのため、板の洗浄や工場内の環境整備により、ピンプルの生因となる板面上の付着物を可能な限り除去して発生を抑制している。

6. 自動車ボディパネルの製造技術

アルミニウム合金板はプレス成形、接合、表面処理などの工程を経て自動車ボディパネルに加工される。自動車ボディパネル用素材として、鋼板に代えてアルミニウム合金板を使用する場合には、鋼板とアルミニウム合金板の材料特性の相違に起因した種々の問題が発生する。ここでは、自動車ボディパネルにアルミニウム合金板を使用する場合の諸問題と対策を要素技術別に述べる。なお、鋼板を使用した自動車ボディパネルの標準的な製造技術³¹⁾や、自動車ボディパネルをアルミニウム化する場合の技術問題^{23), 32)~35)}に関する詳細は、それぞれ文献を参照されたい。

6.1 プレス成形

6.1.1 自動車ボディパネル用アルミニウム合金の成形性

自動車ボディパネル用アルミニウム合金板のプレス成形は、深絞り成形、張出成形、伸びフランジ成形、曲げ

成形の4種類に大別できる。成形性の評価試験は、引張試験、小型成形試験、モデル試験などに分類できる。引張試験は材料の特性を評価する最も基本的な試験であり、これより得られる材料特性は、耐力、引張強さ、伸び（破断伸び、局部伸び）、n値、r値などである。小型成形試験は、上記の区分に対応して、深絞り性試験、張出性試験、伸びフランジ性試験、曲げ性試験などに分類される。モデル成形試験とは、特定の成形問題をモデル化した試験のことである。その他の成形性評価試験として、しわ評価試験、潤滑性評価試験、スクライブドサークル法と成形限界線図などが目的に応じて使用される。以上の試験方法は種類も多いため、具体的な試験方法や得られたデータの解釈などの詳細は文献^{36), 37)}を参照されたい。

Table 4に示すように、代表的な自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の一般的な成形特性値を鋼板と比べると、アルミニウム合金板が鋼板より特に劣る成形性因子は、伸び、特に局部伸びとr値である。これらに加えて、鋼板とアルミニウム合金板の諸特性の相違を考慮し、自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の成形特性値と成形上の問題を整理してFig. 16に示す。

6.1.2 プレス成形時の諸問題と対策

Table 4やFig. 16に示すように、自動車ボディパネル用アルミニウム合金板は鋼板に比べて成形限界が低く、スプリングバックが大きいなどプレス成形性に劣るため、アルミニウムパネルを採用した事例^{38)~45)}では、プレス成形に対して様々な配慮がなされている。プレス割れ、しわ、スプリングバック、ヘミング時の割れなどのプレス欠陥抑制例として、6000系合金をフードに使用した場合の諸問題と対策⁴³⁾をTable 8に示す。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金板は鋼板に比べて局部伸びが小さいため、その成形性は形状に大きく影響される。特にプレス割れの防止には、製品設計における対策に加え、プレス技術による対策が重要となる。具体的には、製品設計段階における製品形状の緩和、プレス型設計段階における余肉形状の緩和、材料の流入の適正化などの局部伸びを緩和する対策を施し、しわの発生を防ぎながら材料を極力金型に流入させるプレス成形法が採用されている。

プレス成形時のしわ抑制については、しわ押さえ力の制御が有効である。通常のプレス成形では、しわ押さえ圧は成形中は一定に保持される。しわ押さえ力制御法は、成形中にしわ押さえ力を増圧あるいは減圧しながら成形する方法である。鋼板のプレス成形では、しわ押さえ力を成形初期に低圧、成形後期に高圧となるように制御することで、しわの抑制に効果があることが報告されている⁴⁶⁾。アルミニウム合金板についても、大型プレスによるフロントフェンダのプレス試験によれば、しわ押さえ力を増圧→減圧→増圧の複合パターンとすることにより、縦壁部の面ひずみを鋼板と同レベルに抑制可能なことが報告⁴⁷⁾されている。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金はヤング率が鋼板の1/3と小さいため、スプリングバック量の増加により形状凍結性が悪化し、寸法不良が発生しやすい。この対策として、金型形状見込みに加え、材料に予ひずみを加えてプレス成形することで、スプリングバック量を低減させ、寸法精度の向上が可能となることが報告されている⁴³⁾。しかし、スプリングバックの事前予測に基づいて金型を設計しても、必要精度を得るまでには金型修正の繰返しが必要な場合が多く、まだ課題が残されている。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金は伸びが低いため、曲げ加工性に劣り、フラットヘム加工が難しく、海外では曲げ形状を若干緩和したロープドヘムが多用さ

れている。ヘム加工は通常プレス曲げ加工により行われているが、曲げ性向上対策として、Fig. 17に示すようなローラヘム加工法⁴⁸⁾が開発されている。本法がプレスヘムに比べて加工性に優れるのは、曲げ支点の変化による変形領域の拡大が均一変形をもたらすためと報告⁴⁹⁾されている。

6.1.3 成形性向上を目的とした特殊成形法

(1) 固形潤滑剤

自動車ボディパネル用アルミニウム合金のプレス成形では、潤滑の役割は極めて大きく、成形性の観点よりは高粘度潤滑油の使用が望ましい。しかし、生産現場における高粘度潤滑油の使用は板材のハンドリング性、成形後の洗浄などに問題があるため、それに代わる手段とし

(a) Formability index of aluminum alloys for autobody panel in comparison with those of steel (spcc).

1. Total elongation	25~30%	60~70% of spcc
2. r-value	0.6~0.8	50% of spcc
3. Hole expansion rate	40~50%	50~60% of spcc
4. 180° minimum bend radius	0.5~1.0t	Flat hemming is applicable for spcc
5. Young's modulus	70GPa	1/3 of spcc
6. Hardness (Hv)	70	60% of spcc

(b) Problems for press forming of aluminum alloys for autobody panel.

1. Inferior deep drawability	60~70% of spcc
2. Easy to form wrinkling and plane strain	Prevention of wrinkling is necessary
3. Inferior stretch flange formability	50~60% of spcc
4. Difficulty for flat hemming	Roped hemming is recommended
5. Increase of spring back	2~3 times of spcc
6. Easy to bruise	

Fig. 16 Formability index and problems in press forming of aluminium alloys for autobody panel in comparison with those of steel.

Table 8 Technical problems in application of 6000 series aluminium alloy sheet for autobody panel⁴³⁾.

Parts	Problems	Main cause	Measures to form aluminium alloy
Hood outer	• Cracking • Necking (Hemming)	• Low non-uniform elongation	① Mitigation in panel design ② Roped hemming
	• Increased spring back	• Low Young's modulus (Steel) 205,800 (MPa) (Aluminium alloy) 68,600 (MPa)	③ Prospect of spring back ④ Application of pre-strain
	• Pimple	• Scattering of alminium powder • Low hardness (Steel) ~110 (Hv) (Aluminium alloy) ~70 (Hv)	⑤ Washing of forming dies by 50 shots ⑥ Washing before press forming (Improvement of facilities)
	• Bruise		⑦ Die polishing
Hood inner	• Cracking (Necking)	• Low non-uniform elongation (Steel) 40~45% (Aluminium) 25~30% Elong. R value 1.6~1.7 0.6~0.8	① Mitigation in panel design ⑧ Mitigation in panel shape ⑨ Partially free blank holder ⑩ Reduction in blank holding pressure

て、固体潤滑剤をプレコートしておく方法が開発されている。Fig. 18 は非熱処理型 GC45 合金の成形性に及ぼす固体潤滑剤の塗布効果⁵⁰⁾を示す。固体潤滑剤の使用により張出成形性は顕著に改良される。

(2) 対抗液圧成形

成形性を向上させる特殊成形法として、対抗液圧成形法^{51), 52)}や超塑性成形法なども一部に使用されている。Fig. 19 に対抗液圧深絞り法における成形工程⁵²⁾を示す。本成形法は液圧成形のため加工速度が遅く、生産性は低いが、限界絞り比が向上するため、一部のフードやフェンダーに実用化されている。また、本成形法では下型が不要なため、少量生産車に対しては設備投資削減効果の大きいことが報告⁵³⁾されている。

(3) 超塑性成形

超塑性特性を利用した自動車ボディパネルの実車適用

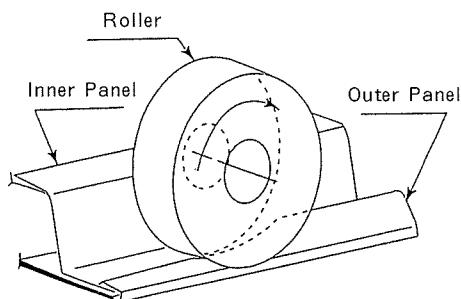


Fig. 17 Schematic illustration of roller hemming process⁴⁸⁾.

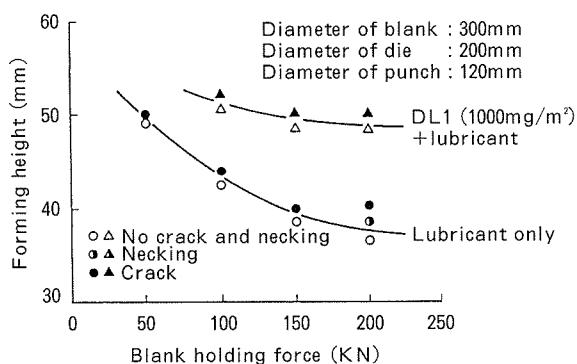


Fig. 18 Effect of dry lubricant DL1 on formability of GC45 alloy (1mm^t)⁵⁰⁾.

例が国内外で報告^{54), 55)}されている。米国では 1990 年発売のスポーツカー Panoz Roadster に始めて超塑性成形パネルが採用されたが、引き続き 2001 年発売の Panoz Esperante にも Al-Mg 系合金より超塑性成形したパネル 10 枚が採用され⁵⁴⁾、外板パネルは全て超塑性成形パネルで構成されている。

最近国内でも、スポーツカー S2000 ルーフに超塑性一体成形パネルが採用されている⁵⁵⁾。Fig. 20 に S2000 ルーフパネルの成形例⁵⁶⁾を示す。このような超塑性による一体化成形加工では、雄・雌型の一方のみで成形し、また複数の部品を一体化できる。このため、型費や作業工数の削減による低コスト化が可能となる。ただし、通常のプレス成形に比べて成形時間が長いため、多品種少量生産に適している。

最近、超塑性成形速度を高めた Al-Mg 系新合金が開発されている。Fig. 21 に新合金の高温引張特性⁵⁷⁾を示す。これまで超塑性成形用材料として使用されている 5083 や 7475 合金に比べて、新合金は 1 衍大きいひずみ速度で超塑性特性を示すため、成形時間を大幅に短縮できる利点がある。

(4) その他の成形法

アルミニウム合金の材料特性は、Fig. 5 に示すように温度依存性が大きく、高温では強度が低下し、伸びが増加する。また、低温ではアルミニウム合金の強度、伸びともに増加する。そのため、高温あるいは低温での成形性の向上が期待できる。

Fig. 22 に 5182 合金-O 材板の 200°C における成形限界⁵⁸⁾を示す。このように、温間では室温に比べて成形性が顕著に向上する。アルミニウム合金の温間成形法^{59), 60)}はまだ自動車ボディパネルには実用化されていないが、ドアインナパネル⁶¹⁾、オイルパン⁶²⁾などの温間成形による試作例によれば、本法は量産技術として活用できる可能性がある。本法を実用化するには、温間成形用潤滑剤の開発、ブランク加熱・冷却サイクルの短縮、成形品の寸法精度の向上などが今後の課題であろう。

アルミニウム合金の低温プレス成形については、特に絞り成形性が顕著に向上し、固体潤滑剤以上の成形性改良効果が報告されている⁶³⁾が、実用化には生産性、金型冷却など課題が多い。以上に加えて、近年プレス成形時に電磁波を利用して電磁成形技術の開発が進んでおり、アルミニウム合金板についても、成形限界が顕著に向上

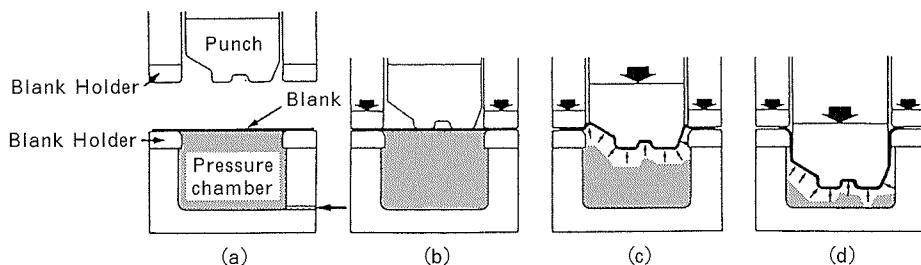


Fig. 19 Process for sheet hydraulic press forming⁵²⁾.

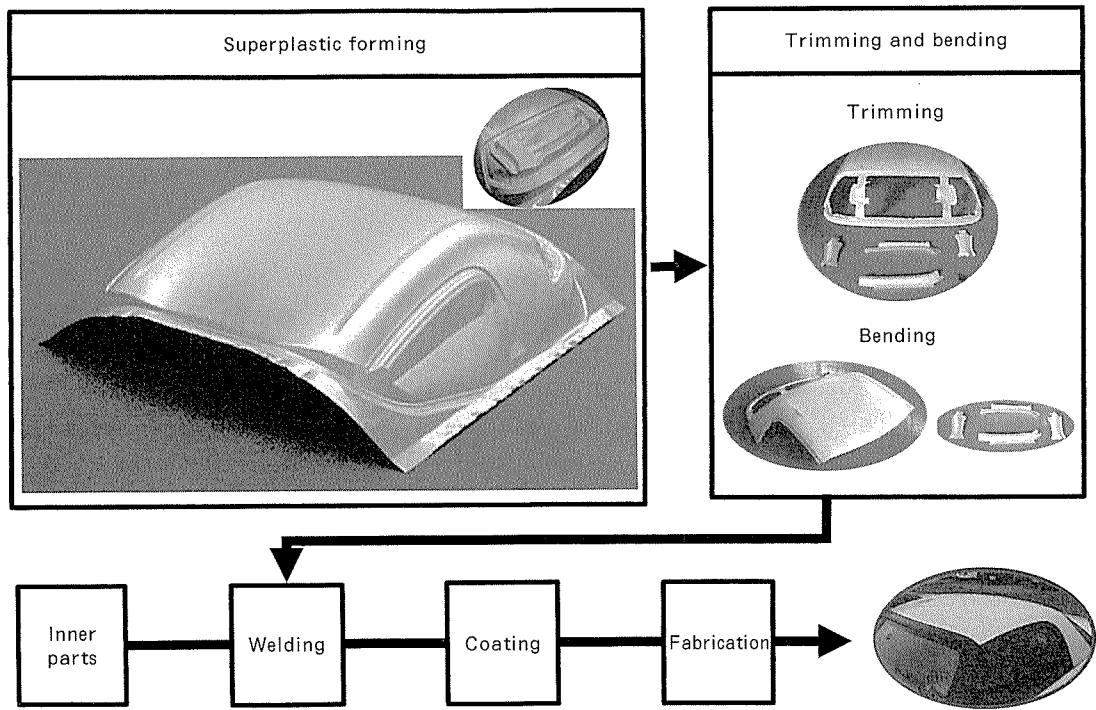


Fig. 20 Fabrication process of S2000 roof panel produced by superplastic forming⁵⁶⁾.

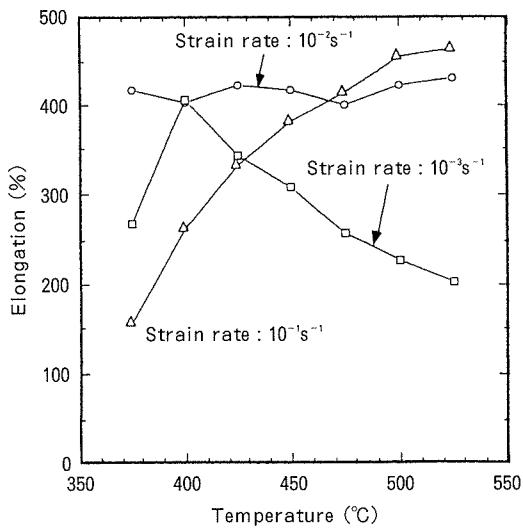


Fig. 21 Relationship between temperature and elongation of new superplastic forming alloy SX01⁵⁷⁾.

することが報告⁶⁴⁾されている。

6.1.4 最近の新成形技術

(1) マルチコーンパネル

マルチコーンパネルとは、Fig. 23⁶⁵⁾に示すように、フードなどのインナーパネルに円錐形のくぼみをつけたものである。本パネルでは、パネルの剛性を保持したままある程度の薄肉軽量化が可能であること、プレス成形時の打抜き工程を省略できることなどの利点があり、最近米国で2,3の車種に実用化されている。

(2) テーラードブランク

これまで自動車ボディパネルの製造には、Fig. 24 (a)⁶⁶⁾

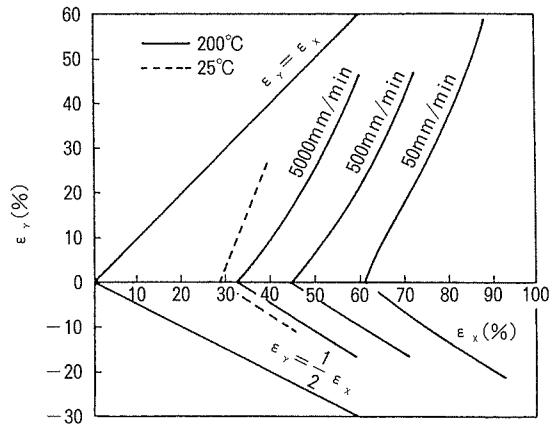


Fig. 22 Forming limit diagram of 5182-O sheet at 200°C⁵⁸⁾.
(Sheet gauge: 1.27mm, Diameter of scribed circle: 2.5mm).

に示すように、分割してプレス成形後に接合する方式と一体化成形方式が適用されていた。両方式にはそれぞれ利点と欠点があるため改良が望まれていた。

テーラードブランクとは、Fig. 24 (b)⁶⁶⁾に示すように、複数の鋼板を目的に合せて接合したプレス素材のことである。異種の鋼板を接合することにより、1枚のプレス素材内で部位ごとに強度、成形性、板厚などの特性を変えることができる。その結果、部品の一体化、パネル剛性の向上、板厚や強度の最適化、素材費の低減などの利点があるため、最近本法は自動車ボディパネルの製造に広く適用されている^{67), 68)}。鋼板の接合には、レーザ溶接やマッシュシーム溶接などが使用されている。

アルミニウム合金板によるテーラードブランクについて

ても、鋼板の場合と同様な効果を目標として技術開発^{69),70)}が進められているが、まだ試作評価段階にあり実用化されていない。アルミニウム合金板の接合には、レーザ溶接を始めさまざまな接合法の評価が進んでおり、ア

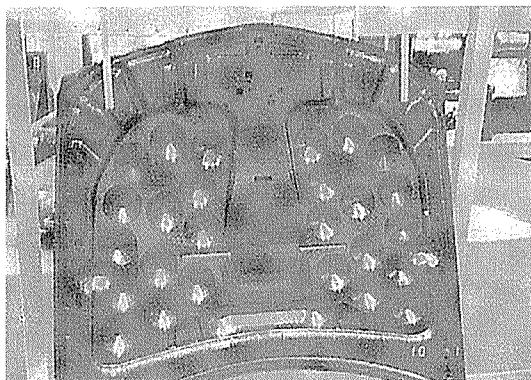


Fig. 23 Multi cone type hood inner panel⁶⁵⁾.

ルミニウム合金板によるテラードブランクについても早期に実用化されるものと期待される。

6.2 接合

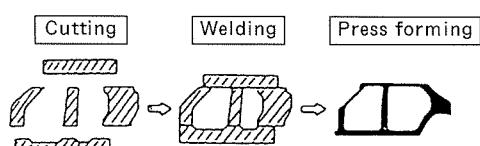
最近開発された国内外のアルミニウム構造車に使用された接合技術を整理してTable 9に示す。従来、アルミニウムボディの接合には、スポット溶接やMIG溶接が主に使用されていた。Table 10に示すように、アウディ

Table 10 Comparison of joining technology applied for Audi A8 and A2.

Joining method	A8	A2
MIG welding	70m	20m
Laser welding	—	35m
Spot welding	500 spot	—
Self piercing rivet	1100 spot	1500 spot
Mechanical clinching	178 spot	—

	Split process		One piece process	
Sketch of conventional technologies				
Material yield	○	~65%	×	~40%
Material selection	○	Possible	×	Impossible
No. of panel and die	×	5 panels and 20 dies	○	1 panels and 4 dies
Outward of jointed part	×	Bad	○	Good
Accuracy of body	△	Inferior	○	Good
Modulus of body	△	Inferior	○	Superior

(a) Conventional process



(b) Tailored blank process

Fig. 24 Fundamental concept for press forming by use of tailored blank⁶⁶⁾.

Table 9 Joining technologies applied for up-to-date aluminium intensive cars.

Car maker	Type	Joining method
Audi	A8	MIG welding, Spot welding, Self piercing rivet, Mechanical clinching
Audi	A2	MIG welding, Laser welding, Self piercing rivet
Lotus	Elise	Adhesion + Rivet
Renault	Spider	MIG welding, TIG welding, Adhesion, Rivet
Daimler Chrysler	Prowler	MIG welding, Adhesion + Rivet
GM	EV1	Spot welding, Weld bonding
Honda	Insight	MIG welding, Spot welding
Honda	NSX	MIG welding, Spot welding

A8やA2などの最近のアルミニウム構造車には、従来の抵抗スポット溶接や溶融溶接に加えて、レーザ溶接、機械的接合などの新しい接合法が使用されるに至った。ここでは、自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の各種接合法について、その特徴や今後の技術課題を述べる。

6.2.1 抵抗スポット溶接

現在量産されている鋼モノコック構造の自動車ボディでは、プレス成形部材の接合には抵抗スポット溶接が主に使用されている。アルミニウム合金は鋼に比べて熱伝導度と電気伝導度が高いため、スポット溶接には大電流、短時間通電が必要である。板厚が同一の鋼板同士あるいはアルミニウム合金板同士をスポット溶接する場合、およその目安としてアルミニウム合金板では、溶接電流で鋼板の3倍、通電時間で1/7～1/8としなければならない。

アルミニウム合金板のスポット溶接では、電極のドレッシング間隔（電極寿命あるいは連続スポット溶接可能回数）が鋼板（軟鋼板：数万回、めっき鋼板：数千点）より短い問題がある。代表的な自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の連続スポット溶接試験結果⁷¹⁾をTable 11に示す。合金により適切な溶接電流は少し異なるが、いずれも電極寿命は800回程度で、差はほとんど認められない。

アルミニウム合金板のスポット溶接用電極には、これまでクロム銅などが用いられているが、電極寿命の改良を図るために、高導電型のCu-Ag-O合金電極材料が開発されている。Fig. 25⁷²⁾に示すように、母材や溶接機の条件にもよるが、実験室規模の評価試験では、本電極はクロム銅電極の2～7倍の寿命を示し、酸洗後塗油した5000系合金の抵抗スポット溶接において、亜鉛めっき鋼板並の電極寿命を達成している。

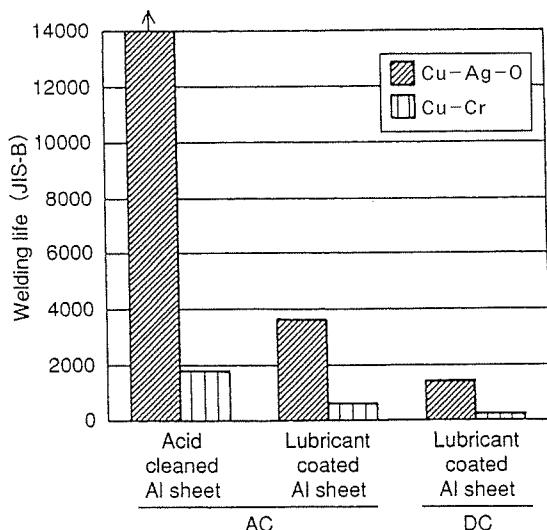


Fig. 25 Resistance spot welding properties of both Cu-Ag-O and Cu-Cr electrode⁷²⁾.

6.2.2 イナートガスアーク溶接

MIG及びTIG溶接に代表されるイナートガスアーク溶接は、車両、船舶、二輪車などの輸送機器の分野で多用されている。自動車ボディパネルにおけるアーク溶接の特徴は、溶接材料の板厚が1mm前後と薄いことである。通常、板厚2mm程度以下の薄板のMIG溶接では、継手の加工精度が悪いと溶接欠陥を生じることが多い。そのため、継手の開先精度に余裕度の大きい低周波パルスMIG溶接や交流パルスMIG溶接が開発され、板厚1～2mm程度の薄板の溶接も可能となっている。Fig. 26は各種MIG溶接の突合せギャップと溶接可能板厚の関係⁷³⁾を示す。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金薄板のアーク

Table 11 Electrode life in continuous spot welding of typical aluminium alloys for autobody panel⁷¹⁾.

Test alloy	GC45-O	5182-O	Al-0.5%Mg-1.3%Si-T4
T.S. (MPa)	261	265	264
Y.S. (MPa)	132	127	141
E. (%)	31	26	31
Surface condition	SF (Stand Finish)		
Pre-treatment	None		
surface resistance ($\mu\Omega$)	196	195	70
Welding current (kA)	22	22	24
Electrode life	800 shot		
Tensile shear load (N/one spot)	2790	2860	2530

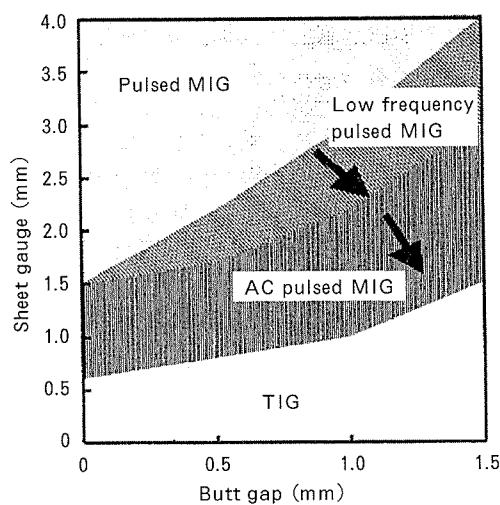


Fig. 26 Relation between butt gap and weldable sheet gauge in various MIG weldings⁷³⁾.

溶接時の問題は、脱脂などの前処理が必要なこと、溶接ひずみがでやすいこと、Al-Mg-Si系合金のような熱処理型合金では溶着部や熱影響部の強度が低下することなどであろう。

6.2.3 アルミニウム/鋼異材接合

自動車へのアルミニウム合金板の使用量が増加すると、アルミニウム合金板と鋼板の接合が必要となる場合がある。アルミニウム合金板と鋼板を抵抗スポット溶接すると、接合部に脆い金属間化合物が形成されるため、接合部の強度が顕著に低下する。この対策として、接合面にアルミニウム合金板と鋼板のクラッド材を介して抵抗スポット溶接する異材接合法が開発されている。Fig. 27にその原理図⁷⁴⁾を示す。本法によれば、金属間化合物をほとんど形成せず、アルミニウム合金板と鋼板の異材接合が可能となる。

本接合法を使用した試作車の北米における5年間の走行試験によれば、アルミニウム合金板/鋼板間の接合強度や電食については問題のないことが確認されている⁷⁵⁾。本接合法の利点は、既存の溶接機により鋼板溶接時に近い電流で溶接可能であることであるが、クラッド材インサートが必要なこと、接合部がインサート分厚くなることなどが問題であろう。

6.2.4 レーザ溶接

レーザ溶接⁷⁶⁾はアーケ溶接に比べてエネルギー密度が高いため、溶融部の幅が狭い、熱影響部の強度低下が小さい、溶接速度が速いなどの特徴がある。本法には、設備費用が高いこと、溶融部の幅が小さいため接合部の開先精度が必要なこと、マグネシウムや亜鉛を含む合金では溶接時にこれらの添加元素が蒸発して溶接部に孔が残りやすいことなどの問題があり、現在これらを解決すべく研究開発が進められている。本法は、鋼モノコックボディにはかなり使用されているが、アルミニウムボディへの使用例は、アウディA2のフロアパネルとフレーム構造の接合⁷⁴⁾などまだ極めて少ない。本法の実用化がど

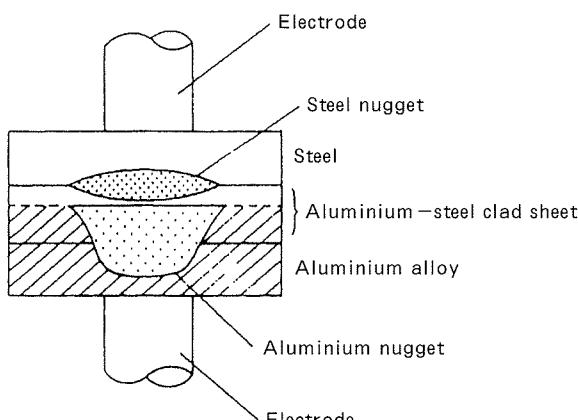


Fig. 27 Principle of transition welding of steel and aluminium alloy sheet⁷⁴⁾.

こまで進展するかは今後の技術開発次第であろう。

6.2.5 機械的接合

近年、スポット溶接の代替法として、非溶融接合法であるメカニカルクリンチング、セルフピアシングリベットなどの機械的接合法が注目されている。Fig. 28にメカニカルクリンチングの模式図を示す。本法では、工具により上板を下板に食込ませて接合するため、種々のアルミニウム合金板の接合が可能となる。接合部の強度は抵抗スポット溶接より若干低いが、セルフピアシングリベットのようなリベットが不要で、ランニング費用も安く、溶融溶接のような熱ひずみも発生しない接合法である。

Fig. 29にセルフピアシングリベットの一例を示す。本法では、積層したアルミニウム合金板に、電解腐食防止のために塗装された鋼製リベットを打込み、被接合材中でリベットが足を広げて接合される。本法によれば、

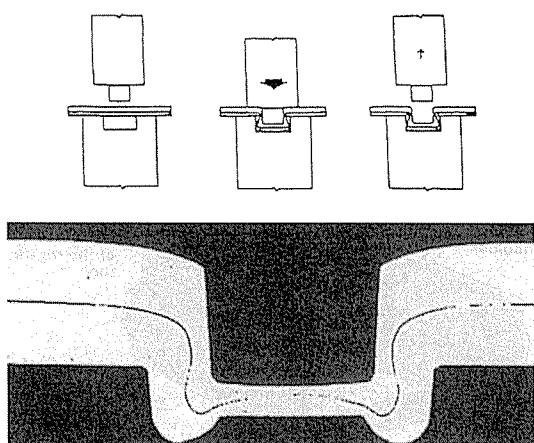


Fig. 28 Schematic illustration of mechanical clinching (TOX process).

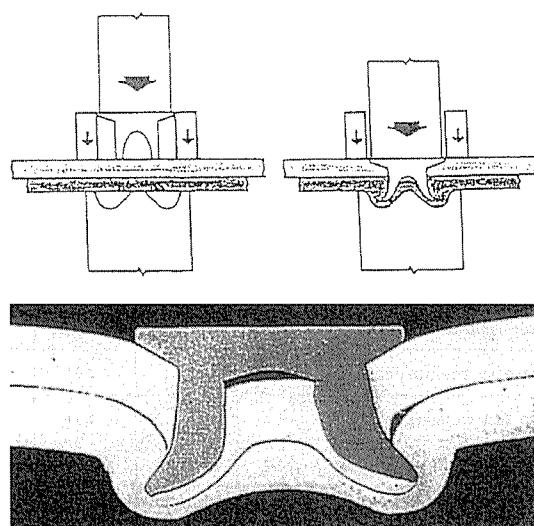


Fig. 29 Schematic illustration of self piercing rivet (HENROB process).

アルミニウムと鋼、プラスチックなどの異種材料間の接合も可能である。また、抵抗スポット溶接より接合強度が高い⁷⁷⁾利点がある。

6.2.6 その他の接合法

上記以外の接合法として、接着接合、ウェルドボンド、摩擦攪拌接合などの実用化が検討されている。接着接合については、古くから自動車構造部材への使用が検討されているが、本法を自動車に使用するためには、接着剤の長期間の信頼性確認が最大の課題であろう。接着接合単独よりは、抵抗スポット溶接と接着接合を併用するウェルドボンドや、機械的接合と併用して使用されると考えられる。

摩擦攪拌接合は、英国TWI (The Welding Institute)により基本技術が開発され、各国でその利用技術開発が進んでいる。本法では、Fig. 30に示すように、アルミニウム合金板の突合せ面に先端に突起のついた鋼製工具を回転させながら差込み、突合せ面に沿って移動されることにより、母材を溶融させずに接合する。本法には、溶融溶接特有のプローホールや高温割れが少ない、溶接ひ

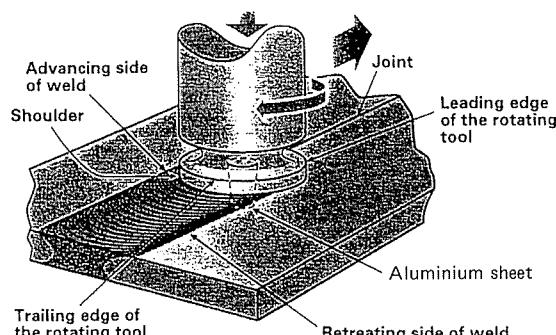


Fig. 30 Schematic illustration of Friction Stir Welding (FSW) process.

ずみが小さい、入熱量が小さいため熱影響部の強度低下が少ない、溶加剤や不活性ガスが不要などの特徴がある。本法はある程度の肉厚を有する6000系合金押出材などの接合に最も適しているが、最近では1mm前後の薄板の接合も可能となっている。今後ボディパネルを含め複雑な形状の自動車部材への応用が期待される。

6.3 表面処理

自動車ボディパネルの最終仕上げ工程である塗装の目的は、防錆と美観の付与である。自動車は過酷な環境下で長期間使用されるため、この間塗膜の破損や発錆がなく、塗膜の光沢や色彩が低下しないことが必要とされる。自動車ボディパネルの一般的な表面処理工程は、プレス成形、組立→脱脂（珪酸塩系脱脂剤）→表面調整（チタンコロイド溶液）→塗装前処理（リン酸亜鉛処理）→下塗り（カチオン電着）→中、上塗り（スプレー）である。アルミニウム合金板は鋼板に比べて素材の耐食性そのものは良好なため、表面処理後の耐食性については、塗膜欠陥部より発生する糸さび腐食やふくれが問題となる。ここでは、塗装耐食性を支配する主な要因である塗装前処理に限定して述べるが、他の事項については文献³⁵⁾を参照されたい。

6.3.1 塗装前処理における問題点

自動車ボディパネル用アルミニウム合金に対する塗装前処理には、リン酸亜鉛、クロム酸クロメート、リン酸クロメートなどの化成処理法がある。リン酸亜鉛処理とは、リン酸、亜鉛、酸化剤などを添加した溶液を使用した化成処理であり、自動車メーカーで鋼板の前処理に使用されている。

Table 12に、5000系及び6000系自動車ボディパネル用アルミニウム合金の化成処理法と塗装後の塗膜性能の関係⁷⁸⁾を示す。このように、鋼板用のリン酸亜鉛処理法をそのままアルミニウム合金に使用すると、耐糸さび腐食性が劣る問題がある。この原因は、鋼板用のリン酸亜

Table 12 Relation between conversion process of 5000 and 6000 series aluminium alloys for autobody panel and coating performance⁷⁸⁾.

Aluminium alloy Conversion coating Paint film Test items	5000 series alloy				6000 series alloy				Evaluation methods
	Zinc Phosphating	Phosphoric chromating	Chromic chromating	Nonchrome	Zinc Phosphating	Phosphoric chromating	Chromic chromating	Nonchrome	
	Thick cationic electrodeposition + Intermediate coat + Top coat								
Water resistance	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	Evaluation corrosion width from cut line
Humidity resistance	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
Warm salt water resistance	○	○	○	×	○	○	◎	×	Evaluation paint adhesion after corrosion cut and tape peeling test
Filiform corrosion resistance	×	○	◎	○	×	×	×	×	
Salt spray test	◎	◎	◎	◎	×	×	○	×	
Cyclic corrosion test	◎	○	◎	○	○	×	○	×	

◎ Excellent ○ Good × Bad

鉛処理液中ではアルミニウムは反応性に乏しく、十分なリン酸亜鉛皮膜が形成されない⁷⁹⁾ことや、処理液中に溶出したアルミニウムイオンがリン酸亜鉛皮膜の析出を阻害する⁸⁰⁾ためである。そのため、アルミニウムパネルの採用当初は、塗装耐食性の観点より、アルミニウム合金板を鋼板と別ラインでクロム酸クロメート処理する方法が採用された。アルミニウムパネルの採用例の増加とともに、鋼板とアルミニウム合金板の同時前処理（リン酸亜鉛処理）技術の改良が進み、広く使用されるようになった。

Fig. 31 に 5000 系アルミニウム合金における塗装後の最大糸さび長さとリン酸亜鉛皮膜量との関係⁸¹⁾を示す。リン酸亜鉛皮膜量が増加するほど腐食試験後の糸さび長さが短くなり、リン酸亜鉛皮膜には糸さび腐食抑制の効果がある。そのため、塗装前処理においては、5000 系、6000 系合金ともに 1~2g/m² 以上の均一なリン酸亜鉛皮膜を形成させることが必要とされる。均一なリン酸亜鉛皮膜を得るために、アルミニウム合金中の添加元素、板表面の酸化皮膜、リン酸亜鉛処理液の組成など様々な観点より化成処理の改良が進められている。

6.3.2 リン酸亜鉛処理性の改良

(1) 添加元素の影響

アルミニウム合金のリン酸亜鉛処理性は添加元素により大きく影響される。Fig. 32 に Al-Mg 系合金のリン酸亜鉛皮膜量に及ぼす添加元素の影響⁸²⁾を示す。ベースとなるマグネシウムや添加元素となる亜鉛や銅とともに、添加量が多いほどリン酸亜鉛皮膜量は増加するが、特に銅添加の効果が顕著である。Al-Mg-Si 系合金でも、銅添加により同様な効果が認められるが、その効果は Al-Mg 系合金に比べて小さい。

銅添加量の異なる Al-Mg 系及び Al-Mg-Si 系合金に、十分な量のリン酸亜鉛皮膜を形成させ、リン酸亜鉛処理の良否が塗装耐食性に影響を及ぼさないようにして実施した糸さび腐食試験結果⁸³⁾を Fig. 33 に示す。Al-Mg 系合金では、銅添加により糸さび長さはほとんど変化しない。これに対し Al-Mg-Si 系合金では、銅添加

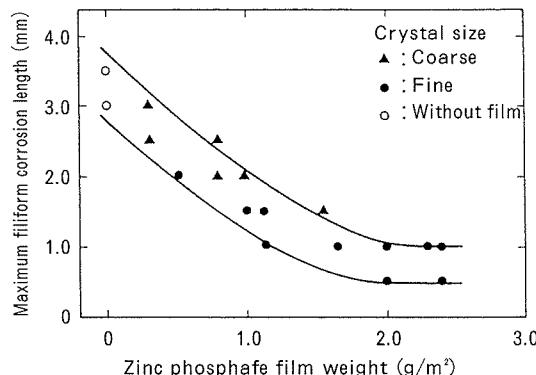


Fig. 31 Relation between maximum filiform corrosion length and zinc phosphate film⁸¹⁾.

量の増加とともに糸さびは長くなるが、その機構は明確にされていない。

Al-Mg 系合金への銅の添加は、リン酸亜鉛処理性を改良するばかりでなく、耐応力腐食割れ性の向上や塗装焼付け時の強度低下の抑制にも効果があるため、国内で自動車ボディパネルに使用されている 5000 系合金には、0.3%程度の微量の銅が添加されている。

(2) 酸化皮膜の影響

マグネシウムを含むアルミニウム合金板を高温で熱処理すると、強固な酸化皮膜が板表面に形成される。アルミニウム合金板表面の汚染された酸化皮膜は、リン酸亜鉛処理性に悪影響を及ぼす。5000 系自動車ボディパネル用アルミニウム合金について、板表面の酸化皮膜とリン酸亜鉛皮膜形態の関係を Fig. 34⁸⁴⁾ に示す。酸化皮膜で覆われた Al-Mg 系合金をリン酸亜鉛処理すると、粗大なリン酸亜鉛結晶が粗に析出するのに対し、酸化皮膜を除去すると、微細なリン酸亜鉛結晶が密に析出する。そのため、現在生産されている自動車ボディパネル用 Al-Mg 系合金板は、必要に応じて酸洗浄などにより酸化皮膜を除去して供給されている。

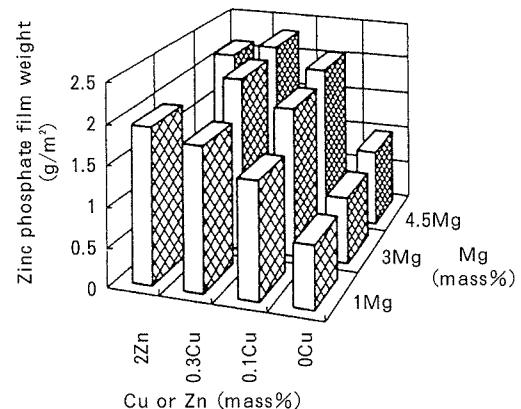


Fig. 32 Effect of additional elements on zinc phosphate film of Al-Mg base alloys⁸²⁾

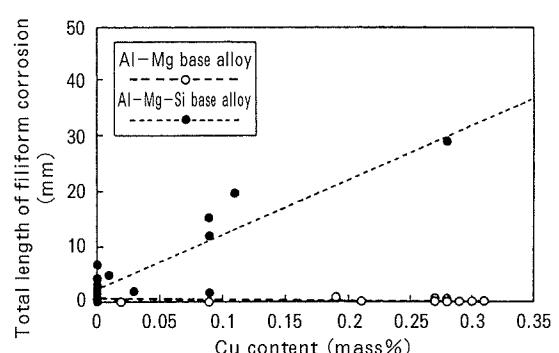


Fig. 33 Effect of copper content on total filiform corrosion length of Al-Mg and Al-Mg-Si base alloys after coating⁸³⁾.

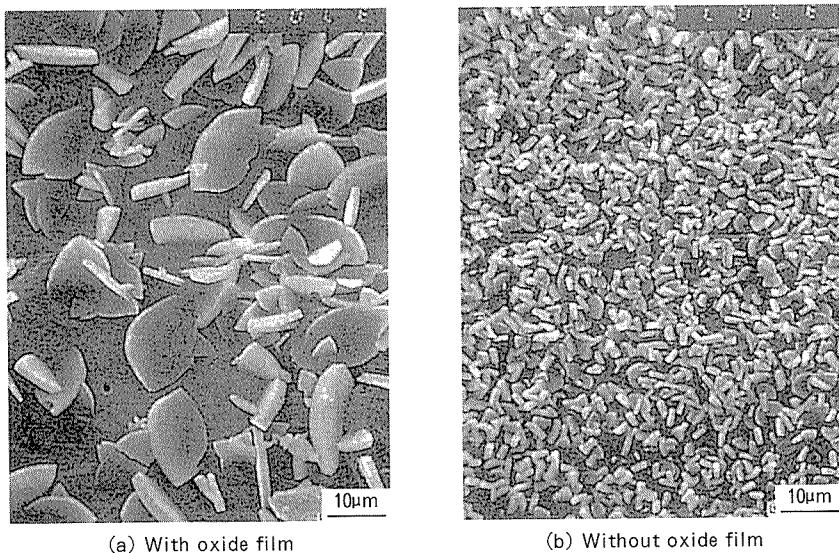


Fig. 34 SEM micrographs of zinc phosphate films of 5000 series aluminium alloy sheet for autobody panel⁸⁴⁾.

(3) リン酸亜鉛処理液の改良

鋼板用のリン酸亜鉛処理液でアルミニウム合金を処理すると、アルミニウムは反応性に乏しい、リン酸亜鉛皮膜が少量しか析出しない、処理液中に溶出したアルミニウムイオンはリン酸亜鉛皮膜の析出を阻害するなどの問題があった。現在ではこれらの問題を解決するために、リン酸亜鉛処理液中に遊離フッ素イオンを添加することによりアルミニウムのエッチング性を改良し、リン酸亜鉛皮膜の生成量を増加させている。ただし、処理液中に蓄積したアルミニウムイオンは処理効果を阻害するため、添加剤を使用してスラッジ化し、反応系から除去する必要がある。

Fig. 35 に Al-Mg 系合金のリン酸亜鉛処理性に及ぼす添加元素と遊離フッ素濃度の影響⁸²⁾を示す。遊離フッ素濃度の増加とともにリン酸亜鉛皮膜量は顕著に増加する。また形成される皮膜量そのものは銅や亜鉛の添加により増加する。十分な皮膜量を得るには、遊離フッ素濃度を 300ppm 以上に管理する必要がある。しかし、リン酸亜鉛処理液中の遊離フッ素濃度が 500ppm 以上の場合には、Fig. 36⁸²⁾に示すように、塗装後に塗膜の耐水二次密着性が低下する。そのため、良好な塗膜性能を得るには、リン酸亜鉛処理液中の遊離フッ素濃度を 300~500ppm 程度に制御する必要がある。

以上のように、鋼板とアルミニウム合金板の同時前処理においては、遊離フッ素濃度の管理とアルミニウムイオンのスラッジ化により良好な化成処理皮膜が得られている。

6.3.3 6000 系合金の化成処理

これまで国内では、自動車ボディパネルには主に 5000 系合金が使用されていたが、最近 BH 性に優れた 6000 系合金の使用例が増加している。6000 系合金では、5000 系合金に比べてリン酸亜鉛処理性や糸さび腐食性が劣る

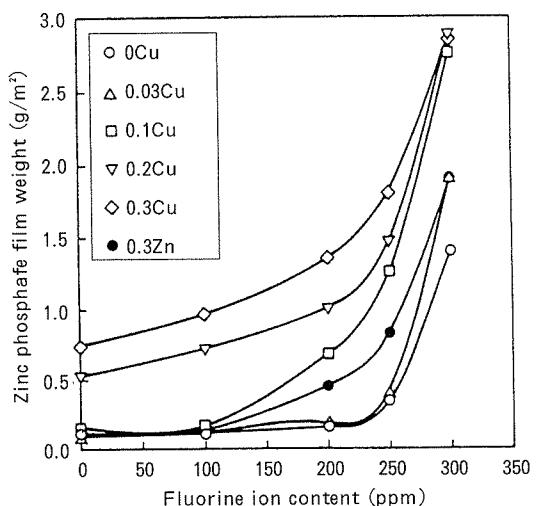


Fig. 35 Effect of additional elements and fluorine ion concentration on phosphate film of Al-Mg base alloy⁸²⁾.

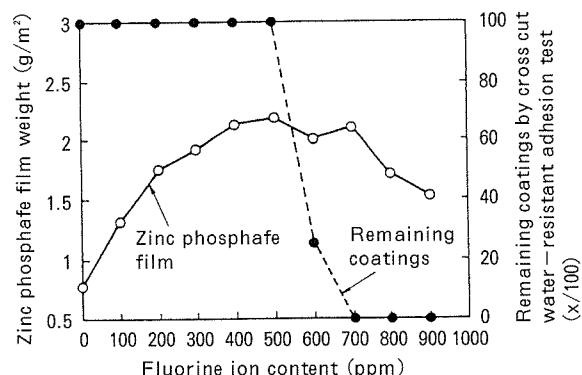


Fig. 36 Effect of fluorine ion concentration on zinc phosphate film and remaining coatings by cross cut water-resistant adhesion test⁸²⁾.

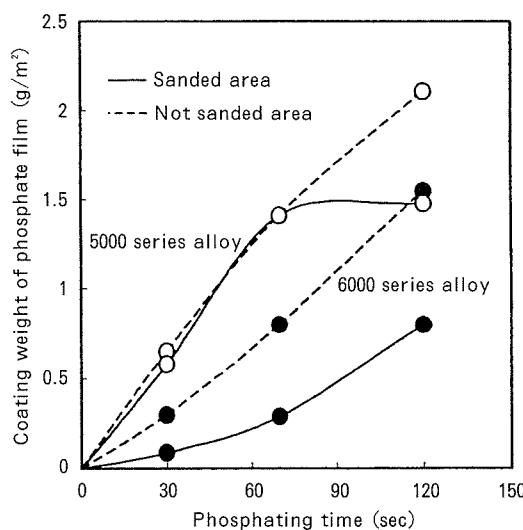


Fig. 37 Effect of phosphating time and sheet surface conditions on zinc phosphate film of 5000 and 6000 series aluminium alloys for autobody panel²²⁾.

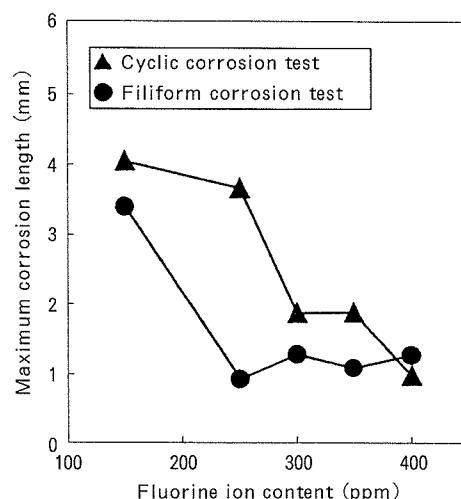


Fig. 38 Effect of fluorine ion concentration on maximum filiform corrosion length of copper free 6000 series aluminium alloy for autobody panel²²⁾.

問題があり、その対策が必要とされる。

Fig. 37 に銅を含まない 6000 系合金と 5000 系合金のリン酸亜鉛処理性に及ぼすリン酸亜鉛処理時間と板面研削の影響²²⁾を示す。5000 系合金ではリン酸亜鉛処理の初期から皮膜が形成されているが、6000 系合金では初期の皮膜生成速度が小さい。また、自動車ボディパネルのプレス成形時に発生する微小な表面欠陥を補修するため、部分的な研削がしばしば施されるが、Fig. 37 に示すように、6000 系合金では研削面における皮膜量が少ない問題がある。

銅を含まない 6000 系合金と 5000 系合金を鋼板と締結してリン酸亜鉛処理した場合には、鋼板との締結により、6000 系合金、5000 系合金ともにリン酸亜鉛皮膜量は低下するが、特に 6000 系合金における皮膜量の低下が顕著なことが報告^{22), 85)}されている。

研削面や鋼板と締結した場合の化成処理改良対策として、リン酸亜鉛処理液中の珪化水素濃度や遊離フッ素濃度を調整することにより、6000 系合金においても良好な塗膜性能の得られることが報告されている。Fig. 38²²⁾にその一例を示す。珪化水素濃度を 500 ppm とし、遊離フッ素濃度を 150~400 ppm に変化させた場合には、リン酸亜鉛皮膜量が増加する 300 ppm 以上のフッ素濃度域において、良好な耐食性が得られることが確認され、銅を含まない 6000 系合金が実車フードに適用²²⁾されている。

銅を添加した 6000 系合金は BH 性や成形性に優れているが、耐食性（糸さび腐食）に劣るため国内では使用されていなかった。本系合金についても、化成処理条件などの制御により良好な化成処理皮膜を得ることが可能となり、最近国内でも実車フードに採用²³⁾された。

7. おわりに

自動車ボディパネル用アルミニウム合金とその加工技術の開発動向について解説した。国内でも、1970 年以降に精力的に研究開発が行われ、海外の材料より特性に優れた 5000 系及び 6000 系合金が開発された。合せてプレス成形、接合、表面処理などの加工技術の進歩により、アルミニウム材料は自動車ボディパネルに適用可能な段階にまで到達し、Table 2 に示すように、国内でもかなりの車種にアルミニウムボディパネルが採用されている。しかし、自動車ボディパネル用アルミニウム合金板の国内需要はまだ年間 5,000 トン程度であり、市場規模はアルミニウムの主要マーケットに比べて極めて小さい。

地球環境問題の深刻化に伴い、自動車の軽量化は不可欠であり、自動車用アルミニウムの需要は着実に増加すると予測されるが、今後は特にボディパネルのような板材の大規模な需要増加が見込まれている。

自動車ボディパネル向けアルミニウム合金板の飛躍的な需要拡大を推進するのに必要な重要技術課題について整理し Table 13 に示す。ボディパネル用材料の材質統合、アルミニウムの材料特性に適した成形技術や接合技術の開発、板材の革新的な低コスト製造プロセス、低コストリサイクル技術の確立などまだ多くの解決すべき重要な技術課題が残されている。

今後ボディパネル用材料の大幅な需要拡大を図るには、低コスト材料の製造技術開発や加工技術のいっそうのレベルアップが不可欠である。自動車ボディパネルのアルミニウム化の進展は今後の技術開発次第と考えられ、アルミニウム産業の将来を担う若手技術者のいっそうの努力を期待したい。

Table 13 Important technical items to be developed for marked expansion of aluminium alloy sheet for autobody panel market.

Strategic items	Targets for R&D	Technical items
1. Unification of aluminium alloys for autobody panel	1. Unification of alloys and specifications for cost saving and easy recycling	1. Unification of alloy to high BH 6000 series alloy 2. Alloy unification of outer and inner panel to 6000 series alloy 3. Adoption of simple sheet surface quality
2. Development of new forming technologies	2. Development of innovative press forming process	1. Innovative forming technology (Tailored blank, Solid lubricant, Hydraulic forming, Dieless forming, Electro magnetic forming) 2. Innovative die design technology 3. High speed superplastic forming technology (Forming time is less than 5 min.)
3. Development of new joining technologies	3. Development of low cost and efficient joining technology	1. YAG laser welding technology (Tailored blank) 2. FSW technology for thin gauge sheet ($\sim 1\text{mm}$) 3. Joining technology for aluminium and steel (Rivet, Al-Fe cladding) 4. Adhesive bonding technology
4. Development of low cost production process for autobody sheet	4. Development of cost-competitive and innovative sheet production process	1. Thin gauge and high speed strip casting technology 2. High speed hot rolling technology for thin gauge sheet ($1\sim 2\text{mm}$)
5. Establishment of low cost recycling system for aluminium scrap	5. Cost saving by use of domestic scrap and minimum use of virgin metal	1. Development of sorting technology of aluminium scrap from shredder chips. 2. Development of alloy sorting technology from aluminium scrap 3. Development of upgrade recycling technology 4. Development of new technology to use impurity-contaminated scrap by rapid solidification process
6. Other technology	6. Establishment of repairing manual for aluminium parts	1. Development of repairing technology for aluminium parts (Forming and joining technology)

参考文献

- 1) 渡辺清之：日本アルミニウム協会シンポジウム「21世紀の環境保全に貢献する自動車のアルミ化の課題」テキスト，(2000)，13。
- 2) 中村和幸，鈴木 学：自動車技術，54-8 (2000)，7。
- 3) Audi Magazine, June (1997).
- 4) Automobil Technische Zeitschrift, Marz (2000), 68.
- 5) 佐藤正和，斎藤政昭，安永晋拓，木山 啓，井出籠隆：軽金属，50 (2000)，121。
- 6) 田中孝一，藤倉潮三：軽金属，27 (1977)，145。
- 7) 阿部祐二，吉田正勝，野口 修，松尾 守，小松原俊雄：塑性と加工，33 (1992)，365。
- 8) 宇野照生：本誌，40 (1999)，76。
- 9) 日野光雄：アルミニウム，5 (1998)，179。
- 10) 宗藤修義，西村嘉彦：本誌，27 (1986)，15。
- 11) W.A.Dean : *Aluminium*, ed. by R.Van Horn, ASM, (1968), 196.
- 12) D.Altenpohl : *Aluminium und Aluminium Legierungen*, Springer-Verlag, (1965), 286.
- 13) D.J.Lloyd : Met. Trans. 11A (1980), 1287.
- 14) R.A.Ayres : Met. Trans. 10A (1979), 849.
- 15) 吉田英雄，平野清一：本誌，32 (1991), 20.
- 16) T.Uno et al : SAE Technical Paper, 800348, (1980).
- 17) 宇野照生，馬場義雄：本誌，21 (1980), 33.
- 18) 内田秀俊，吉田英雄：軽金属，46 (1996), 427.
- 19) 櫻井健夫，大家正二郎，岩村 宏，高木康夫，竹添 修：軽金属学会第87回秋期大会講演概要，(1994), 185.
- 20) 佐賀 誠，佐々木行雄，菊池正夫，朱 岩，松尾 守：同上，(1994), 187.
- 21) 林 登，安永晋拓：軽金属学会第91回秋期大会講演概要，(1996), 33.
- 22) 西口勝也，山本幸男，石田恭聰：日本アルミニウム協会シンポジウム「21世紀の環境保全に貢献する自動車のアルミ化の課題」テキスト，(2000)，19。
- 23) 勝倉誠人，三ツ橋保行，服部 努，岡本辰也，竹村伸介，松田慎二：自動車技術会2000年秋季大会講演概要，No.82 (2000), 17.
- 24) 松尾 守：軽金属，44 (1994), 510.
- 25) 宇野照生：アルミニウム，4 (1997), 547.
- 26) A.M.Sherman : Proceedings of the 7th International Conference on Aluminium Alloys, held in Charlottesville, Virginia, (2000), 3.
- 27) 安部勝憲，末永 裕，諸角正太郎：日本金属学会第81回秋期大会講演概要，(1977), 242.
- 28) 大塚正久，堀内 良：日本金属学会誌，48 (1984), 688 & 1143.

- 29) 古川九州男, 角山浩三, 今中 誠, 岸田 朗, 山田恭裕, 恒川裕志: 川崎製鉄技報, 20 (1988), 203.
- 30) 宇野照生, 杉江明士: 本誌, 32 (1991), 32.
- 31) 自動車技術会: 自動車技術ハンドブック, (1991).
- 32) 日本アルミニウム協会編: 「21世紀の環境保全に貢献する自動車アルミニ化の課題」シンポジウムテキスト, (2000).
- 33) 軽金属学会: 第60回シンポジウムテキスト, (2000).
- 34) 軽金属学会: 第61回シンポジウムテキスト, (2000).
- 35) 軽金属学会: 第62回シンポジウムテキスト, (2000).
- 36) 西村 尚: 軽金属学会第60回シンポジウムテキスト, (2000), 1.
- 37) 軽金属学会: 研究部会報告書No.30「自動車車体用アルミニウム合金薄板の成形性データブック」, (1996).
- 38) 佐藤章二, 中村真一郎: プレス技術, 32-5 (1994), 18.
- 39) 菊池 真: 同上, 32-5 (1994), 40.
- 40) 木山 啓: 同上, 32-5 (1994), 42.
- 41) 山中一郎: 同上, 32-5 (1994), 44.
- 42) 粟生英之: 日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部学術討論会講演概要, (1997), 19.
- 43) 賴末亮一, 黒住浩司: プレス技術, 36-1 (1998), 34.
- 44) P.Dick, M.Nagler and K.-H.von Zengen: 塑性と加工, 39 (1998), 18.
- 45) 杉山隆司, 甚田昌彦, 吉沢成則, 酒井義紀, 桜井 寛: 軽金属学会第60回シンポジウムテキスト, (2000), 12.
- 46) 氏原 新, 広瀬洋三: 塑性と加工, 33 (1992), 373.
- 47) 櫻井健夫: 軽金属学会第60回シンポジウムテキスト, (2000), 18.
- 48) 日野光雄: 自動車技術, 51-2 (1997), 10.
- 49) 野田研二, 松井邦明, 澤 真澄: 軽金属学会第91回秋季大会講演概要, (1996), 96.
- 50) 竹島義雄, 斎田達也, 宇都秀之: 本誌, 32 (1991), 39.
- 51) 池本公一: 塑性と加工, 33 (1992), 379.
- 52) 中村和彦, 渡部豈臣: 塑性と加工, 38 (1997), 8.
- 53) 夏見文章: 日本塑性加工学会第183回塑性加工シンポジウム講演概要, (1998), 17.
- 54) ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, July (2001), 44.
- 55) 横山 鎮, 木山 啓, 宮岡博也: 日本アルミニウム協会シンポジウム「21世紀に本格化する自動車のアルミニ化技術」テキスト, (2000), 7.
- 56) 宇野照生: アルミニウムの製品と製造技術, 軽金属学会編, (2001), 220.
- 57) 内田秀俊, 吉田英雄: 1998年自動車技術会秋季大会講演概要, No.91-98, (1998), 13.
- 58) R.A.Ayres: Sheet Metal Industries, 55 (1978), 1208.
- 59) 山崎 淳: 塑性と加工, 33 (1992), 404.
- 60) 大辻哲郎: 軽金属学会第26回セミナーテキスト, (2000), 27.
- 61) B.Taylor and H.W.Laming: Proc. of 25th SAMPE Sympo. Exib., (1980), 471.
- 62) 阿部祐二, 吉田正勝, 川並高雄: 第49回塑性加工連合会講演概要, (1998), 333.
- 63) 野田研二: 軽金属学会第26回セミナーテキスト, (2000), 50.
- 64) R.Burden, L.Snowden and K.Hasegawa: 第27回金属プレス加工技術研究会講演概要, (2000), 21.
- 65) 川瀬 寛, 古谷 勝: アルミニウム, 6 (1999), 25.
- 66) 池本公一, 杉浦宏明, 東 和男, 有馬幸一, 高砂俊之: 塑性と加工, 32 (1991), 1383.
- 67) 高砂俊之: 日本塑性加工学会第182回塑性加工シンポジウム講演概要, (1998), 27.
- 68) 釜堀秀也: 第27回金属プレス加工技術研究会講演概要, (2000), 33.
- 69) E.Pickering, M.Glagola, R.Ramage and G.Taylor: SAE Technical Paper, 950772, (1995).
- 70) M.Saran, E.Pickering, M.Glagola and R.VanDyke: Proc. of IBEC'95 (Materials & Body Testing), (1995), 120.
- 71) 難波圭三, 佐野啓路, 水越秀雄, 長谷川義文: 本誌, 32 (1991), 56.
- 72) 熊谷正樹: 日本塑性加工学会第183回塑性加工シンポジウム講演概要, (1998), 59.
- 73) 原田章二: 軽金属学会第61回シンポジウムテキスト, (2000), 22.
- 74) 熊谷正樹: アルミニウム, 5 (1998), 169.
- 75) I.Nordfeldt et al: Proc. of IBEC'94 (Light Truck Body Eng. & Manufacturing), (1994), 12.
- 76) 片山聖二: アルミニウム, 4 (1997), 446.
- 77) K.Mizukoshi and H.Okada: 本誌, 38, (1997), 107.
- 78) 原 博文, 山口賢之, 落合洋志, 小野行人: 軽金属学会第62回シンポジウムテキスト, (2000), 34.
- 79) O.Furumura, H.Ishii and S.Tanaka: 日本バーカライジング技報, No.5 (1992), 8.
- 80) 前田靖治, 鈴木 勝, 今村 勉, 出口武典, 片山喜一郎: 日新製鋼技報, No.51 (1984), 39.
- 81) 鶴野招弘, 豊瀬喜久郎, 藤本日出男: R&D 神戸製鋼技報, 42 (1992), 41.
- 82) 宇佐見 勉, 蘇 建堂: 本誌, 38 (1997), 67.
- 83) 小山高弘: アルトピア, 23-10 (1998), 16.
- 84) 長谷川義文, 清谷明弘, 伊藤秀男, 宇佐美勉, 小山高弘: 本誌, 32 (1991), 74.
- 85) 蘇 建堂, 基山高弘: 同上, 36 (1995), 139.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-481)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 124-130

技術資料

飲料用アルミニウム缶材の最近の動向*

平野清一*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 124-130

Recent Trend for Aluminum Beverage Can Stocks

Seiichi Hirano

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

飲料用アルミニウム缶材の最近の動向*

平野清一*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 124-130

Recent Trend for Aluminum Beverage Can Stocks

Seiichi Hirano

Aluminum cans are very popular for various beverages. In the last several years, the number of cans produced has not increased, though the amount of alcoholic beverages packed in cans have increased in Japan. One reason for the decrease in soft drinks packed in cans is due to the increase in the use of PET bottles. Gauge reduction for both body and end stocks and the decrease in end diameter have not been performed in Japan compared with in USA. Environmental issues have become more important for our human lives. The recycling rate of aluminum cans has increased to about 80%, and the use of more recyclable alloys is preferred. Water-based coating material for end stocks has become more popular than solvent based coating.

1. はじめに

缶飲料の基礎は、200年前、ヨーロッパの産業革命期の1804年にフランス人ニコラ・アッペール(Nicolas Appert)が加熱して密封広口びん中に食物を保存する缶詰の原理を考案したこと、1810年にイギリス人ピーター・デュランド(Peter Durand)がTin Canisterと呼ぶスズめっきした薄鉄板の容器を考案したことに始まる¹⁾。現在使われているCan(缶)は、このCanisterの略語であると言われている。飲料缶の歴史は、アメリカで1935年に最初のスチール製のビール缶が開発され、1958年にアルミニウムDI(Drawing and Ironing)缶でビール缶製造が開始されたことに始まる²⁾。日本では、1971年にアルミニウムDI缶が採用された。こうした経緯を経て、現在では、飲料缶はあらゆる種類の飲料を安全に長期保存可能な容器として、我々の生活に欠かせない存在となっている。

既報³⁾で、1990年代初期のアルミニウム缶の軽量化動向が紹介されているが、本報では、1990年代のアルミニウム缶及びアルミニウム缶材の日本での動向をまとめた。特に、1997年12月に京都議定書が出されたことを始め、今後ともますます重要となる環境問題にも焦点をあてて概説する。

2. アルミニウム缶及びアルミニウム缶材の最近の動向

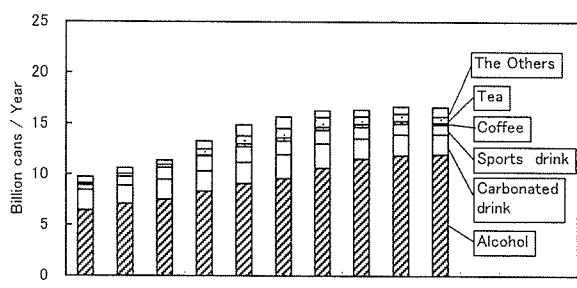
Fig. 1にアルミニウム缶、スチール缶とPETボトルの日本における使用数量の推移を飲料種ごとに示す⁴⁾。アルミニウム缶では、この数年、生産数が横ばいだが、スチール缶は猛暑の夏だった1994年をピークに減少傾向である。スチール缶の減少が大きいのは、炭酸飲料、スポーツ飲料、お茶などの清涼飲料で、1996年4月に500mL等の小容量PETボトル使用の自主規制解除以降、PETボトルへの充填が急増したためと考えられる。いっぽう、アルミニウム缶では炭酸飲料等の清涼飲料は減少したが、缶化率が高く価格が安い発泡酒やチューハイなどのアルコール系飲料が増加し、清涼飲料の減少を補ってきた。

日本におけるアルミニウム板材及びそのうちの缶用材料の出荷量の推移をFig. 2に示す⁵⁾。1990年代前半はアルミニウム缶の増加に伴い、アルミニウム缶材も増加した。最近では年間約40万トンが生産されており、板材の1/3、アルミニウム製品の1/10の量を占める。アルミニウム缶の生産数は微増であるが、アルミニウム製の蓋が使われているスチール缶の減少が大きいため、缶蓋・タブ材は減少し、アルミニウム缶材はトータルでは横ばいである。

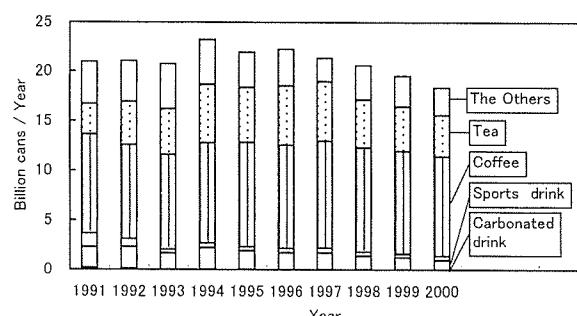
* 研究開発センター 第三部

3. 缶用アルミニウム材料と環境対応

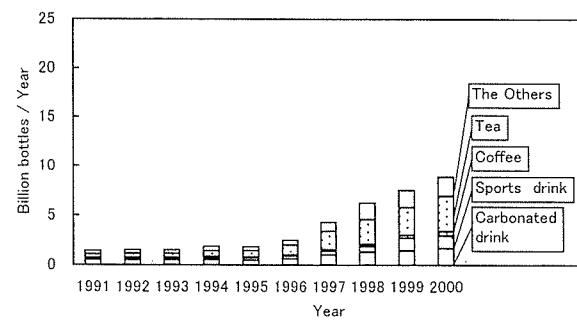
1990年代は、環境に対する配慮が極めて重要となり、リサイクルが促進され、当社では環境によりやさしい材料開発を積極的に推進した。具体的な環境への取り組みとしては



(a) Aluminum



(b) Steel



(c) PET bottle

Fig. 1 Annual aluminum beverage can, steel can, and PET bottle consumptions in Japan⁴⁾.

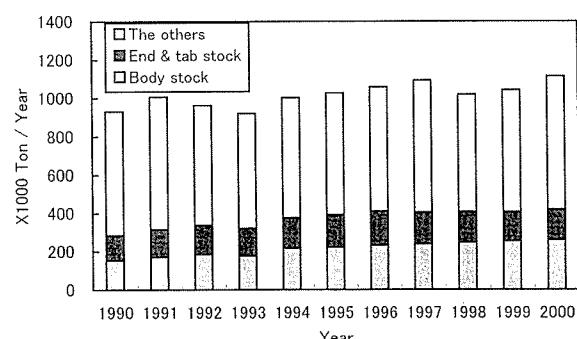


Fig. 2 Annual domestic shipment of aluminum sheet and coil products in Japan⁵⁾.

- ・アルミニウム缶のリサイクル率アップ
- ・リサイクル材を使いやすい合金の実用化
- ・缶胴材の製造工程最適化
- ・缶蓋用溶剤塗装から水性塗料塗装への切替
- ・プルタブからステイオンタブ(Stay-on Tab)への切替対応
- ・今後の課題として、缶蓋材の冷間圧延途中的連続焼鉛省略(no CAL)化、リサイクル率のさらなる増加

等があり、以下において、これらの項目を考慮しながら紹介する。

3.1 アルミニウム缶のリサイクル

日本でのアルミニウム缶のリサイクル率は、1990年代の初期から著しく増加し、最近では80%のアルミニウム缶が消費者から回収されている(Fig. 3)^{6), 7)}。この比率は世界でもトップクラスである。また、アルミニウムは、他の容器素材と比較して、リサイクルが経済的にも優位なため、地域の有価物回収活動でも歓迎されている。こうして回収されたアルミニウム缶は、その多くが再び缶用の材料として使われている。回収アルミニウム缶からアルミニウム缶への再利用率をCAN TO CAN率と呼び、最近では70~80%に達しており(Fig. 4)⁷⁾、リサイクル材が行き場に困ることはない。スチール缶はアルミニウム缶並のリサイクル率であり、またPETボトルもリサイクル率が増加してきたが、いずれも元の容器材には再利用されず、他用途にリサイクル(カスケードリサイクル)されているに過ぎない。

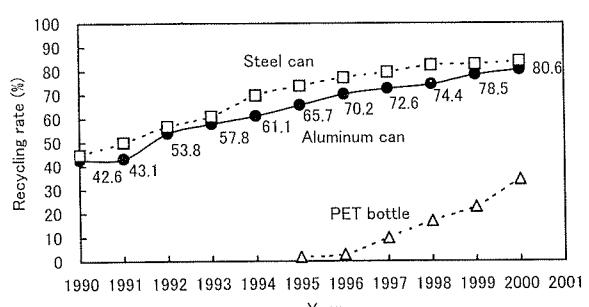


Fig. 3 Annual recycling rate of aluminum can, steel can, and PET bottle in Japan^{6), 7)}.

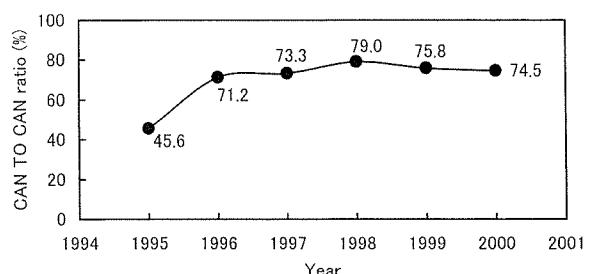


Fig. 4 CAN TO CAN ratio of aluminum beverage cans in Japan⁷⁾.

ところで、アルミニウムは新地金を使うと多くのエネルギーを消費するが、再生地金を使うとエネルギー消費はその3%になる。このため、リサイクル材を多く使うことで、他の容器材料に比較してLCA (Life Cycle Assessment) の観点からも優位である (Fig. 5)⁸⁾。

3.2 缶用アルミニウム合金

アルミニウム缶は、胴 (Body), 蓋 (End), タブ (Tab) の3つの部材から構成され、胴と蓋は巻縫 (Seaming) で結合されている (Fig. 6)²⁾。日本では、従来から缶胴用にはA3004合金、缶蓋及びタブ用にはA5182合金が主に用いられている。これらは、Table 1の化学成分規格に示すように、アルミニウムにマンガン (Mn) とマグネシウム (Mg) を添加し強度調整した合金である。

しかし、コーヒー等の200径 (缶蓋外径の呼称、この場合2+0/16インチ径) 隅圧レトルト用のスチール缶の

蓋には、缶の内圧、すなわち耐圧があまり必要でないことから、A5182合金よりも低強度のA5052合金が従来使われてきた。A5052合金はマグネシウムの他にクロム (Cr) を含む合金のため、リサイクル時に他の合金と区別する必要がある。そこで、1990年代から、クロムフリーで代わりにマンガン添加でリサイクルしやすいAA5021系合金への切り替えが進められてきた^{9), 10)}。

また、缶胴材に従来から使われているA3004合金よりも、シリコン (Si) 等の不純物をより多く許容でき、リサイクル材を使いやすいA3104合金の実用化も当社では進めてきた。

3.3 アルミニウム缶材の製造工程と材料の改良

1990年代初期までに、アルミニウム缶の生産増に伴う缶胴材、缶蓋材の大型コイルの製造が可能なように当社では設備を増強したが、製造工程は従来と大きな差はない。

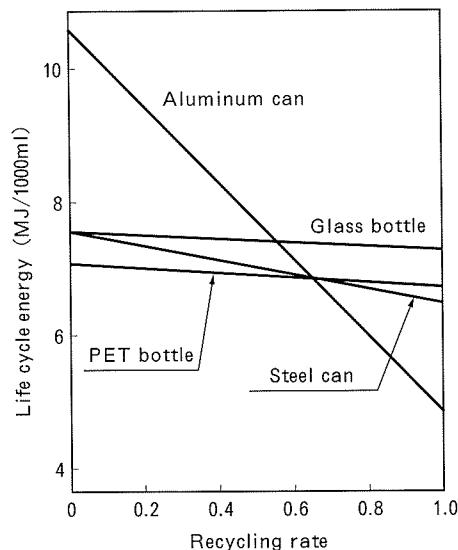


Fig. 5 Life cycle energy for each packaging material⁸⁾.

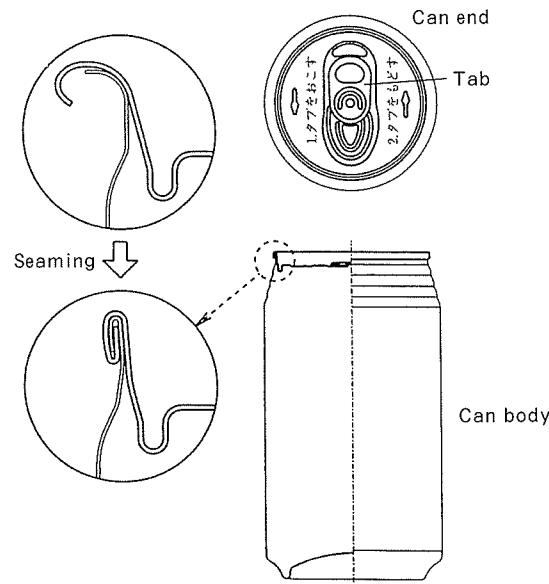


Fig. 6 Typical shape of the 350ml aluminum can²⁾.

Table 1 Chemical composition limits for can stock alloys (mass%).

Alloy No.		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Others			
JIS	AA									Each	Total		
3004	3004	≤0.30	≤0.7	≤0.25	1.0–1.5	0.8–1.3	–	≤0.25	–	≤0.05	≤0.15	bal.	Body
3104	3104	≤0.6	≤0.8	0.05–0.25	0.8–1.4	0.8–1.3	–	≤0.25	≤0.10	≤0.05	≤0.15	bal.	
–	3204	≤0.30	≤0.7	0.10–0.25	0.8–1.5	0.8–1.5	–	≤0.25	–	≤0.05	≤0.15	bal.	
5052	5052	≤0.25	≤0.40	≤0.10	≤0.10	2.2–2.8	0.15–0.35	≤0.10	–	≤0.05	≤0.15	bal.	End
–	5021	≤0.40	≤0.50	≤0.15	0.10–0.50	2.2–2.8	≤0.15	≤0.15	–	≤0.05	≤0.15	bal.	
–	5042	≤0.20	≤0.35	≤0.15	0.20–0.50	3.0–4.0	≤0.10	≤0.25	≤0.10	≤0.05	≤0.15	bal.	Tab
5082	5082	≤0.20	≤0.35	≤0.15	≤0.15	4.0–5.0	≤0.15	≤0.25	≤0.10	≤0.05	≤0.15	bal.	
5182	5182	≤0.20	≤0.35	≤0.15	0.20–0.50	4.0–5.0	≤0.10	≤0.25	≤0.10	≤0.05	≤0.15	bal.	End, Tab

日本での最近の標準的なアルミニウム缶用板の製造工程 (Fig. 7) では、まず、アルミニウム缶材は、アルミニウム地金、スクラップ材等を溶解 (Melting), 鋳造 (Casting) の後、鋳塊の片面 10mm 程度を表面切削 (Scalping) する。次いで、鋳塊中の材料組織調整のため均質化処理 (Homogenizing) する。均質化処理に続いて、所定の温度から熱間圧延を開始する。熱間圧延では板厚 2~3mm で 300°C 以上の再結晶温度で終了し、再結晶集合組織である Cube 方位を形成する。再結晶集合組織は、続く冷間圧延 (Cold Rolling) で形成される圧延集合組織とバランスして、絞り成形で耳の低い材料となる。以下に、熱間圧延以降の工程を缶胴材、缶蓋、タブ材に分けて述べる。

缶胴材は、1990 年頃には、高強度化による薄肉化を目的として、熱間圧延後に連続焼鈍炉 (CAL : Continuous Annealing Line) で熱処理し溶質元素を固溶させてから冷間圧延する工程¹¹⁾、及び缶蓋材と同様、冷間圧延 - CAL 中間焼鈍 - 冷間圧延工程、あるいは熱間圧延 - 冷間圧延後に箱型焼鈍炉で安定化処理する工程 (H39 工程材) で、かなり製造されていた。しかし、1990 年代半ばに、缶蓋の縮径に合わせた缶胴ボトムの縮径に対応して、当社では、中間焼鈍がなくかつ冷間圧延条件等を調整した最適材料 (当社呼称 : H19B 工程材) を開発した¹²⁾。H19B 工程材は、フランジ成形性が従来材よりも良く、缶胴ボトムのチャイム部のしわ及びネック成形時の耳¹³⁾が出にくい材料である。H19B 工程材では、熱間圧延後の Cube 方位が強すぎると、続く冷間圧延で圧延加工度を大きくしても 0~180° 方向に強い耳が残り、カップ成形で 0~180° 耳のみが強くピンチングされる等のトラブルになりやすいので注意が必要である。

缶蓋材では、従来と同様に、熱間圧延後、冷間圧延 - CAL 中間焼鈍 (Intermediate Annealing) - 冷間圧延 - 表面処理・塗装の工程で製造されている。しかし、エネ

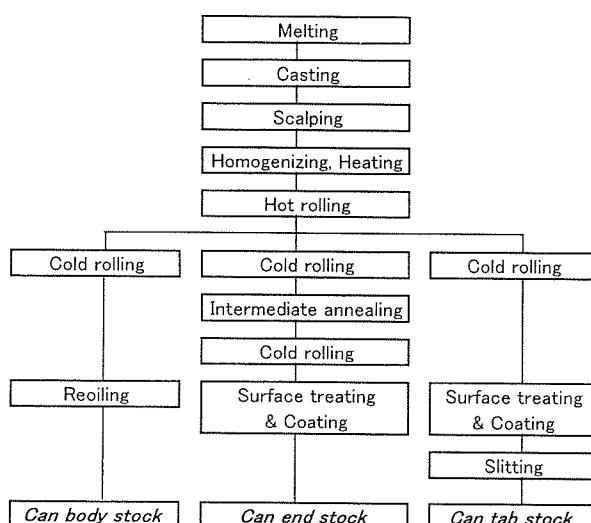


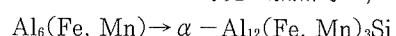
Fig. 7 Typical production sequence for can stocks.

ルギー節約の観点からも、今後は、欧米で一般的な CAL 中間焼鈍なく、熱間圧延後に冷間圧延のみで製造 (no CAL 工程) の材料開発も進めていく必要があろう。これには、例えば後述の内圧がかかった時の耐バックリング亀裂性のような日本特有の性能要求を満たす必要がある。いっぽう、最終工程の塗装に用いる塗料は、以前は溶剤系であったが、1990 年代半ばから、溶剤の使用量を 1/10 にして環境にやさしい水性塗料の使用が大きく増加した。

タブ材では、熱間圧延後、冷間圧延のみで圧延を終了する no CAL 工程の材料が主力である。

Fig. 8 に日本での缶材の板厚とアメリカでの板厚を比較して示すが¹⁴⁾、コストダウンを目的とする蓋の縮径とともにゲージダウンが大きく進んだアメリカと比較して、1990 年代の日本では板厚はほとんど変化がない。

Table 2 には缶材の標準的な機械的性質を示す。Fig. 9 には板面の結晶組織を示すが、CAL 中間焼鈍工程のある蓋材では、結晶粒が細かく等軸に近いが、熱間圧延後、冷間圧延のみで圧延が終了する缶胴材及び缶タブ材では、結晶が圧延方向に強く伸びており結晶粒界も明確ではない。また、1 μm 以上の金属間化合物 (Fig. 10) は缶胴材では数%以上、缶蓋・タブ材では 1%程度の面積率 (体積率) である。ここで、缶胴材中の金属間化合物では 550°C 以上での鋳塊の加熱時に、



で変態した 950 HV (ビッカース硬さ)¹⁵⁾の硬い α 相が大半である。これは、マトリックスの 90~100 HV に対して、7~10 倍の硬さであり、DI (Draw and Ironing) 成形時にダイクリーニング効果を果たす。缶蓋・タブ材中の金属間化合物では Al-Mn-Fe 系及び Mg-Si 系である。

以上のように、金属間化合物の分布ひとつをとっても、缶胴材、缶蓋材での役割が異なるので、缶胴材及び缶蓋材を同一合金とするユニアロイは、現行缶製造プロセスでは容易ではない。

4. アルミニウム缶の製造

アルミニウム缶の製造工程については、優れた解説がある^{16), 22), 17)}ので、本報では、缶の製造工程を簡単に述べ、その上で 1990 年代の缶の変化をまとめる。

Fig. 11 に、缶胴の成形工程、Fig. 12 に缶蓋の成形工程、Fig. 13 に缶蓋の各成形工程での形状変化をそれぞれ示す²²⁾。

1990 年代の大きな変化は、1992 年にはタブの散逸防止から、開口時にタブが蓋からはずれる従来のプルタブ (Pull Tab) から、開口してもタブが蓋についたままのステイオンタブ (Stay-on Tab) に完全に移行したことである。この際、材料ではタブ材が厚くなつた他は、大きな変化はなかった。

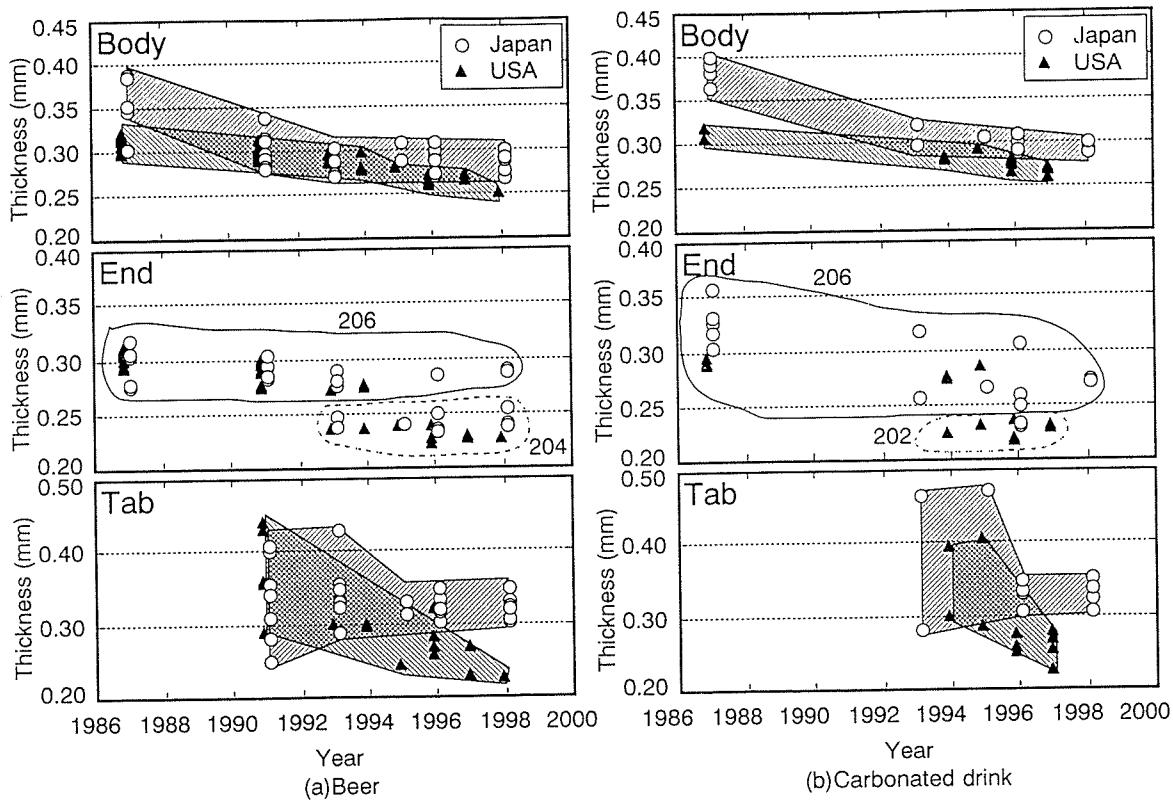


Fig. 8 History of can body, end, and tab thickness.

Table 2 Typical tensile properties in longitudinal direction for can stocks in Japan.

Material	σ_B MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %
Can body stocks (Fabricated)	290~320	260~290	4~8
Can end stocks (Coated)	350~410	285~325	7~12
Can tab stocks (Coated)	360~400	310~350	7~11

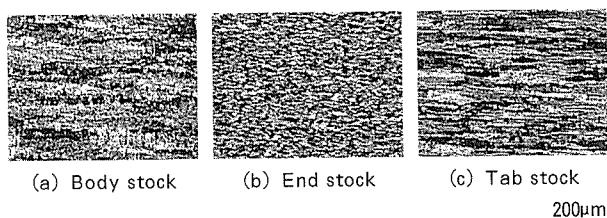


Fig. 9 Polarized microstructures of the can stocks.

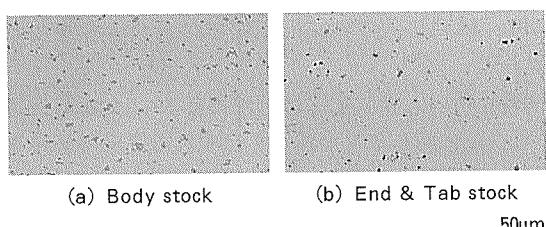


Fig. 10 Intermetallic compounds of the can stocks.

また、1990年代から日本では、炭酸飲料用蓋のカウンタシンクの内側に、4箇所のコイニング加工が施されるようになった(Fig. 14)。これは、暑い自動車内に飲料缶が放置され内圧がかかった時に、1箇所にバックリング亀裂が集中することなく4箇所で丸く膨らみ、内容物が突出しないように設計されたものである。このような配慮は日本のみで、材料に対しても、耐バックリング亀裂性の良いことが求められた結果、材料の高強度化が進まず、また4箇所のコイニング加工で蓋の耐圧も低下するため、ゲージダウンが容易にできなくなった。

いっぽう、1990年代の半ばには、欧米と同様に、材料の使用量減少を目的として、蓋の縮径が検討され一部量産化もスタートした。具体的には、206(2+6/16インチ)径から、ビール用では204(2+4/16インチ)径、炭酸飲料等のソフトドリンク用では202(2+2/16インチ)径である。しかし、一部ビール用の204径で量産が継続した他は従来の206径のままとなった。

さらに、アメリカで開発された開口部を大きくして飲みやすくした広口蓋(Large Open End)を有する飲料缶が増加し、日本でも一部に採用されている(Fig. 15)。蓋の広口化で、スコアが長くなり開口時にタブに負担がかかりやすくなつたため、開口時にタブが裂けにくいくこと及び開口動作の繰り返しによるタブが取れにくいくことに対応する改良材を当社では提案している¹⁸⁾。

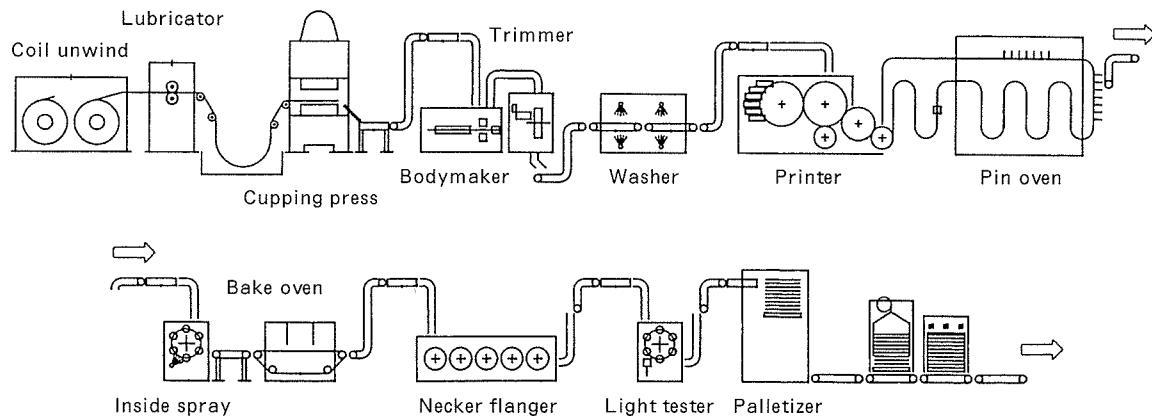


Fig. 11 Production sequence of can body.

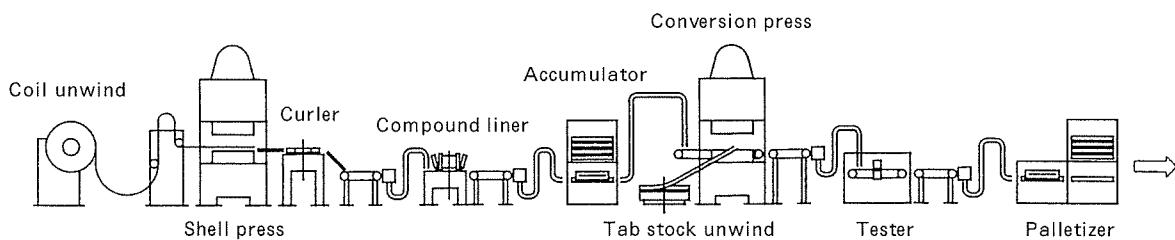


Fig. 12 Production sequence of can end.

No.	Forming	Shape
1	Blanking	Blank
2	Shell forming	Uncurl shell
3	Curling	Curl Shell
4	Compound lining	Compound
5	Scoring Tab forming Rivet forming	Tab Rivet End

Fig. 13 Schematic diagram of end forming progression.

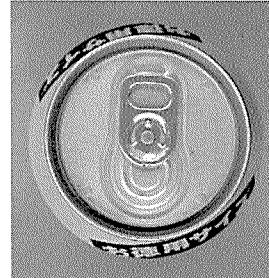


Fig. 14 Coining example of can end for carbonated drink.

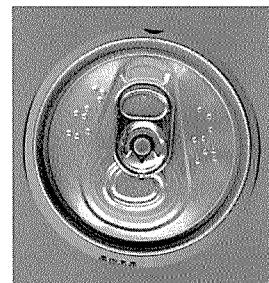


Fig. 15 Example of large open end in Japan.

アメリカでは、2000年に蓋のより一層のゲージダウンを目的として、Crown Cork & Seal 社からSuperEndが紹介され、板厚0.20~0.21mmの例が出され(Fig. 16)，一部市場で評価されている。日本でも、今後は改めて缶形状を含めたゲージダウンの見直しが進む可能性がある。

直近の缶の話題としては、PETボトルへの対抗として、リシール可能なボトル缶(Fig. 17)が2000年から市場に投入されたことがある。その印刷デザインとの組

み合わせで、これまでにない用途が広がっている。2001年にチューハイの新製品に使用されたダイヤカット缶(Fig. 18)も⁴⁾、缶体の美しさと内容物のマッチングから、生産量が大きく増えている。

このように、日本では、再び新たな容器の検討にはいっ

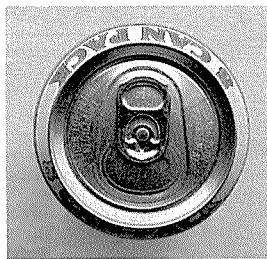


Fig. 16 SuperEnd produced by Crown Cork.

た感がある。今後とも、缶メーカーと協力しながら、消費者ニーズに合った最適材料の開発、用途開発を続けていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 市原伸一, 平野孝三郎, 藤巻正生, 横関源延, 吉崎鴻造 : 食品の包装・缶びん詰, 光琳書院, (1963), 94.
- 2) 大西健介 : アルミニウムの製品と製造技術, 軽金属学会 50周年記念事業実行委員会記念出版部会編, (2001), 59.
- 3) 伊藤清文, 土田 信 : 本誌, 34 (1993), 258.
- 4) ビバリッジジャパン, (2001.9), 37.
- 5) 日本アルミニウム協会 : アルミニウム圧延製品統計年報 (2001年).
- 6) 佐藤旭生 : ビバレッジジャパン, No.237(2001), 60.
- 7) 矢野一也 : ビバレッジジャパン, (2001.9), 66.
- 8) 田代 泰, 大西健介 : 軽金属, 46 (1996), 608.
- 9) 平野清一, 野村 優 : 特開 2000-160273
- 10) 稲葉 隆 : 神戸製鋼技報, 50 (2000.12), 54.
- 11) 土田 信, 田中宏樹 : 本誌, 31 (1990), 268.
- 12) 土田 信, 田中宏樹, 杉浦達郎 : 特許公報第 2626859 号
- 13) 菊田良成, 土田 信 : 塑性と加工, 40 (1999), 1071.
- 14) 横井 洋, 平野清一 : 本誌, 40 (1999), 99.
- 15) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内 庸 : 軽金属, 33 (1983), 149.
- 16) 川島敏彦 : 軽金属, 40 (1990), 856.
- 17) 西山貞雄 : PACKPIA, (2001. 2), 10.
- 18) 平野清一, 野村 優, 高田幸一 : 特開 2001-49377



Fig. 17 Aluminum bottle cans in Japan.



Fig. 18 Diamond cut can currently released in Japan.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-482)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 131-142

技術資料

アルミニウム箔熱処理時の微量元素の表面偏析*

福岡 潔**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 131-142

Surface Segregation of Trace Elements in
Aluminium Foil during Heat Treatment

Kiyoshi Fukuoka

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

アルミニウム箔熱処理時の微量元素の表面偏析*

福岡 漢**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 131-142

Surface Segregation of Trace Elements in Aluminium Foil during Heat Treatment

Kiyoshi Fukuoka

Small amount of trace elements in metals often segregated to surface or grain boundaries during heat treatment and the compositions of surface layer or close layer to grain boundary differ from the compositions of bulk, and the properties of materials often change after heat treatment because of surface or grain boundary segregation.

Surface segregation of Mg in aluminium is reported concerning in adhesion with plastic film, and Li in aluminium foil is important to the blue corrosion when it segregate to the surface layer. Effect of surface segregation of Sn, In, Bi and Pb, their melting points are lower and electrode potentials are more noble than aluminium, to pitting potential is discussed concerning with corrosion phenomena. The distribution of Pb in high purity aluminium foil for capacitor are reported not only on depth profile but also mapping in surface layer.

1. 緒 言

金属を熱処理した場合に内部の微量元素が結晶粒界や表面に偏析する現象に関して、鉄中のPやSの挙動が高温脆性に及ぼす影響を中心に詳細に研究¹⁾されている。又、アルミニウムについてもサブグレイン粒界に於ける偏析²⁾が化学研磨後の表面の模様から予測されている他、Mg及びLiの熱処理による表面偏析状態が、耐食性や塗料との接着性の観点から研究されている。

一方、Sn, Pb, Bi, In等の低融点金属はアルミニウムにはほとんど固溶せず³⁾電気化学的に貴な金属⁴⁾であり、これらと接触するとアルミニウムの優先溶解がおきる。従って、これらの元素が不均一に表面に偏析した場合には接觸した場合と同様にアルミニウムの耐食性が低下する可能性のあることから、犠牲陽極材や電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のエッチング性との関係で最近研究されている。

熱処理により微量元素が表面に偏析する現象については種々の理論^{5)~8)}があるが、本報はアルミニウム中に微

量含まれた金属元素の熱処理時の表面偏析現象と、その工業的な意味についてまとめたものである。

2. MgとLiの表面偏析現象とその影響

焼鈍後のアルミニウム箔表面の酸化皮膜にはMg^{9)~15)}やMgとLi, Na^{16)~19)}が偏析している現象に関して、多くの研究が為されている。

3ppmLiと70ppmMgを含む99.2%のアルミニウム箔の表面を焼鈍前後で比較すると、MgとLi, Na濃度に差(Fig. 1)¹⁷⁾が見られた。これらの元素は表面に偏析しており、その位置は元素で異なって、Mgが酸化皮膜と金属の界面であったのに対し、LiとNaは酸化皮膜の最表面(Fig. 2)¹⁷⁾であった。これは、Liが空気/酸化皮膜界面での直接酸化反応： $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ で偏析するのに対し、Mgは酸化アルミニウムの酸化皮膜/金属界面での還元反応： $3\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{Al}$ で偏析するとして推定されている。Mgの偏析位置はバルク中の濃度で変化し、高い濃度の場合には酸化皮膜の最表面に偏析(Fig. 3)¹⁷⁾することが知られている。又、Mgは表面の無定形酸化アルミニウム皮膜の一部が結晶性の酸化アルミニウム(Fig. 4)¹⁰⁾に変化する時に生じる隙間から表面に拡散しMgOが広がる様子(Fig. 5)¹³⁾と共に、

* 热処理、40(2000), 150及び軽金属、51(2001), 370に一部掲載

** 研究開発センター第四部

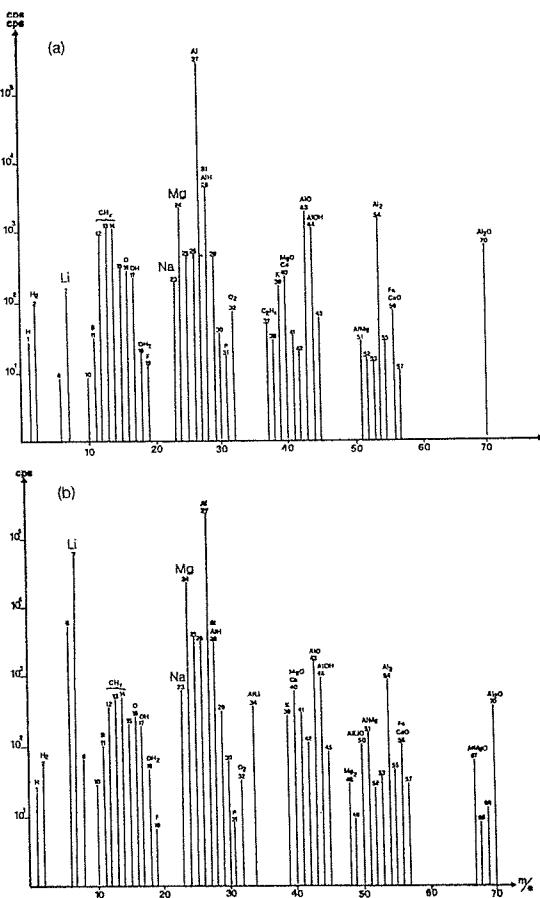


Fig. 1 Typical positive SIMS spectra of 99.2% Al foil surfaces
(bulk metal : 3ppmLi, 70ppmMg)¹⁷⁾.
(a) after cold rolling ;
(b) after annealing at 553K for 24h

100%の高湿度雰囲気では最表面が水酸化アルミニウムで覆われる現象が観察され(Fig. 6)¹⁴⁾、この一連の過程が模式的に説明(Fig. 7)¹⁴⁾されている。

Liは423K程度の温度で表面に偏析(Fig. 8)¹⁶⁾し、いわゆる‘blue corrosion’に関係していると言われる。又、Mgを含むアルミニウム箔では塗料との接着性が低下する現象も報告^{20)~24)}されている。エポキシフェノール系塗料を使用して、各種の温度で焼鈍した99.5%の純アルミと2.5%Mg合金箔の接着性を比較すると、573K焼鈍材では両材共に焼鈍前材に比べ30%の低下ではほぼ同じであったが、673K、773K焼鈍材では純アルミは573Kとほとんど変わらなかったのに対し、2.5%Mg合金は焼鈍前材の接着強度の20%にまで低下していた(Fig. 9)²¹⁾。沸騰水処理後の二次密着性は、焼鈍前の材料では大きく低下したが焼鈍した純アルミではほとんど変化しないかわずかではあるが向上した。又、著しく接着強度の低下した2.5%Mg合金箔では、沸騰水処理により大きく接着強度の向上した場合があった(Fig. 10)²¹⁾。剥離後の塗膜面からMgが検出されている(Fig. 11)²²⁾ことから、Mgを含む焼鈍箔では表面の酸化皮膜の凝集

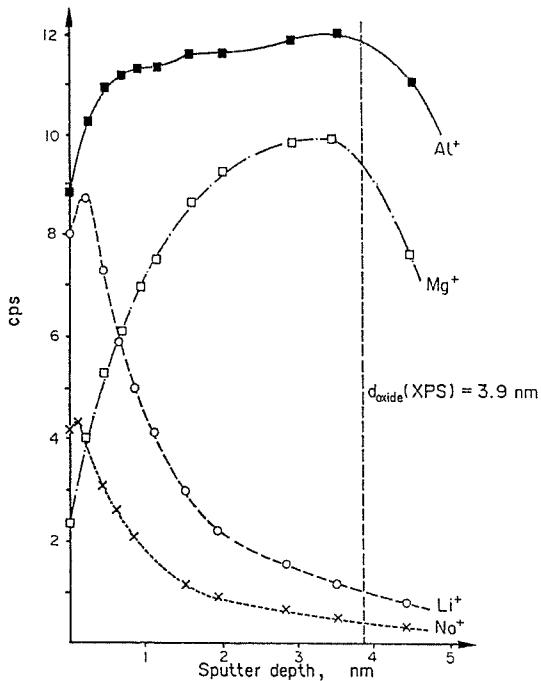


Fig. 2 SIMS intensities of $^{27}\text{Al}^+$, $^{24}\text{Mg}^+$, $^{23}\text{Na}^+$ and $^7\text{Li}^+$ as a function of sputter depth for an annealed 99.2% Al foil
(bulk metal : 3ppmLi, 8ppmNa, 12ppmMg)¹⁷⁾.

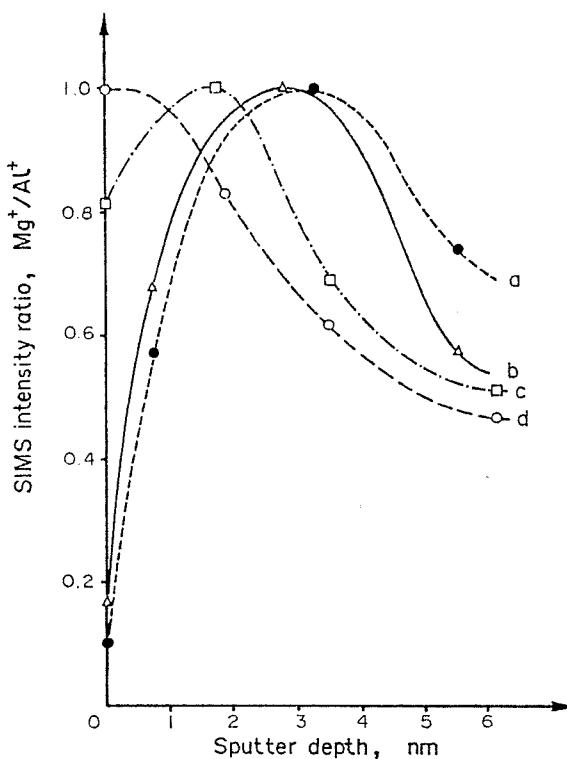


Fig. 3 SIMS intensity ratio $^{24}\text{Mg}^+ / ^{27}\text{Al}^+$ as a function of depth through the oxide film of four electropolished and annealed (553K, 24h) aluminium samples¹⁷⁾.
The Mg bulk metal concentrations are (a) 11ppm,
(b) 65ppm, (c) 0.028% and (d) 0.16%.

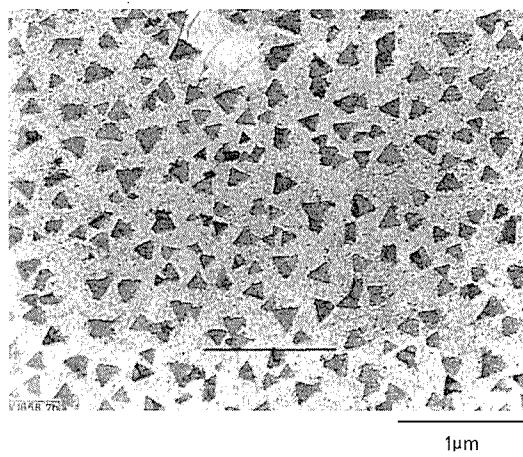


Fig. 4 TEM photographs of oxide film formed on 0.17% Mg-Al alloy during heat treatment at 773K for 1h¹⁰⁾.

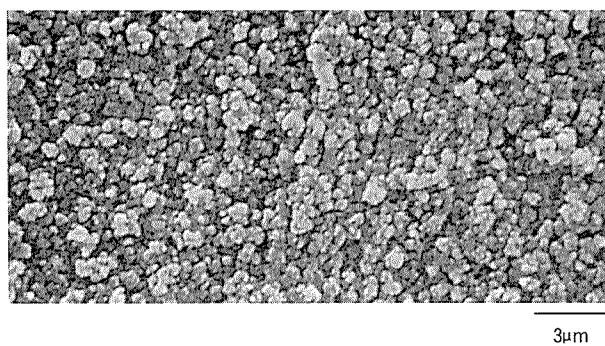


Fig. 5 MgO crystal on 6010 after annealing at 773K for 16h¹³⁾.

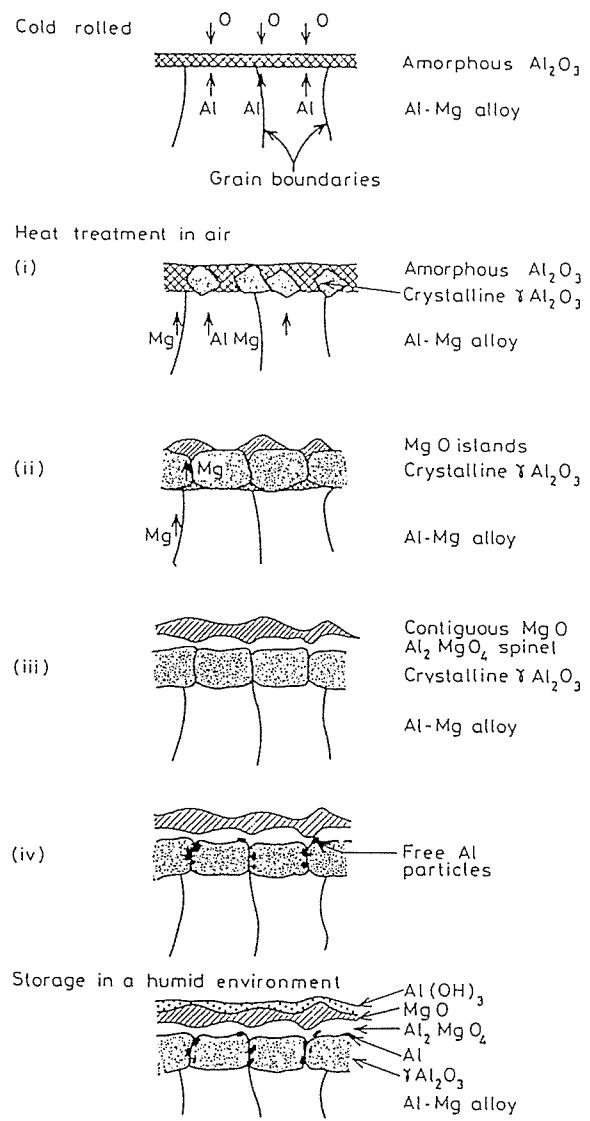


Fig. 7 Schematic model of the growth of the oxide film on Al-Mg alloys during heat treatment and storage¹⁴⁾.

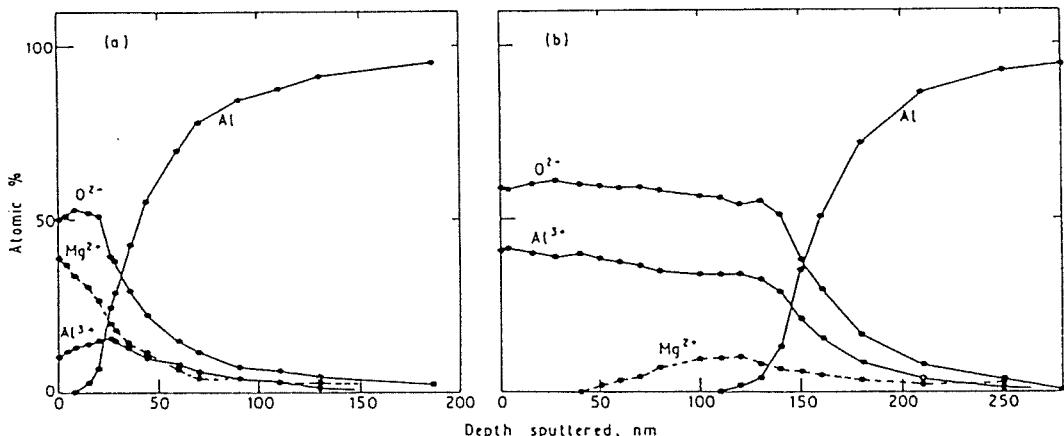


Fig. 6 Composition-depth profiles of surfaces of Al-2.5%Mg samples. (a) heat treated for 1h at 673K in dry air and then stored for 50h in 100% humidity at 333K¹⁴⁾.

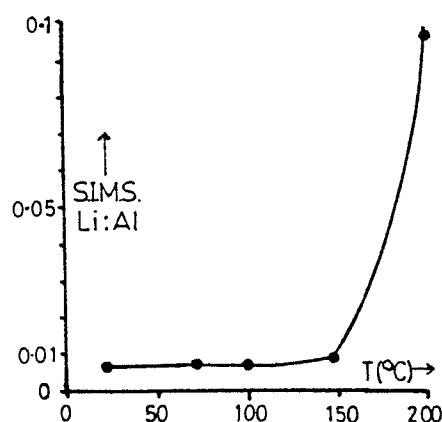


Fig. 8 Relationship between surface Li and soaking temperature¹⁶⁾.

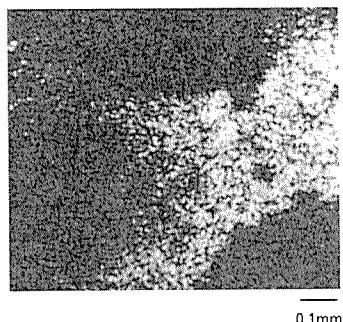


Fig. 11 IMA mapping analysis of $^{24}\text{Mg}^+$ on the surface of coating film after measurement of 180° peal strength²²⁾.

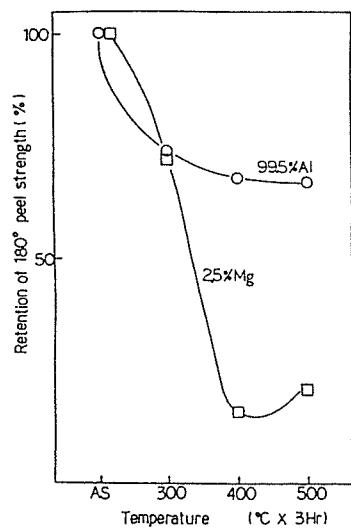


Fig. 9 Effect of annealing temperature on 180° peal strength²¹⁾.

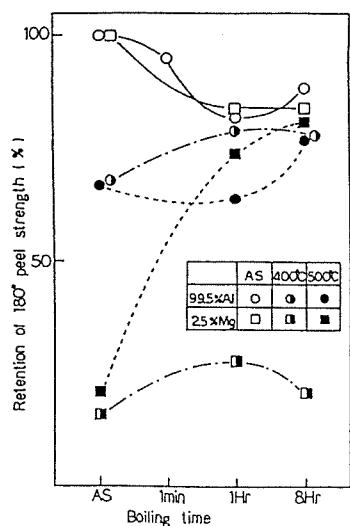


Fig. 10 Effect of boiling time on 180° peal strength²¹⁾.

破壊がおきていると推定されている。

3. 高純度アルミニウム中のSnの挙動

0.013%のSnを含む99.98%の高純度アルミニウム板に真空雰囲気中で $823\text{K} \times 6\text{h}$ の熱処理をし、その表面をESCAで分析した所、Snのプロファイルに熱処理前の板には見られなかったピークが存在(Fig. 12)²⁵⁾した。ピークの位置は表面の酸化皮膜とアルミニウムとの界面であり、アルゴンスパッタで酸化皮膜を除去してからオージェ電子分光法によってSnの面分析を行うと、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子が高密度で分布(Fig. 13)²⁵⁾しているのが観察された。又、この粒子は0.1%Sn合金のEDXS分析で確認された²⁵⁾ものと同様に金属Sn粒子と推定されている。

熱処理後の板の塩化アルミニウム水溶液中のアノード分極曲線には、熱処理前の板には見られなかった電流の極大値が見られた(Fig. 14)²⁵⁾。この電流の極大値は、表面の 0.1mm を機械研磨で除去すると無くなかったことと、電流密度を変化させた場合の溶解形態が当初のピット状から全面溶解、さらに方位溶解へと変化していく現象(Fig. 15)から、表面に偏析したSnとの関係で矛盾無く説明されている²⁵⁾。

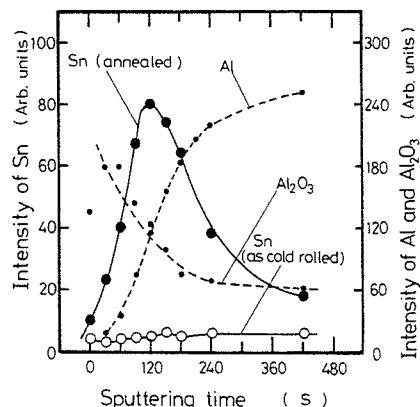


Fig. 12 Depth profile of Sn in Al-0.01%Sn alloy after annealing 823K for 6h ²⁵⁾.

又、一連の研究の中で Sn の表面偏析量は熱処理温度で変化し、623K に最大値が見られた (Fig. 16)²⁶⁾ が、保持時間との関係は認められなかった (Fig. 17)²⁶⁾。従って、Sn は内部拡散では無く、結晶粒界を移動して表面に集まつたと推定されている²⁶⁾。

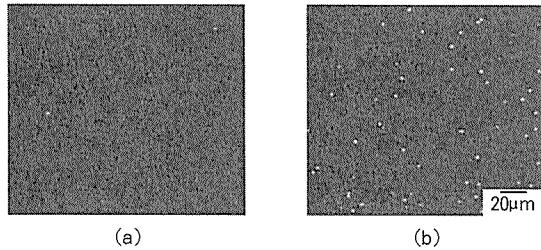
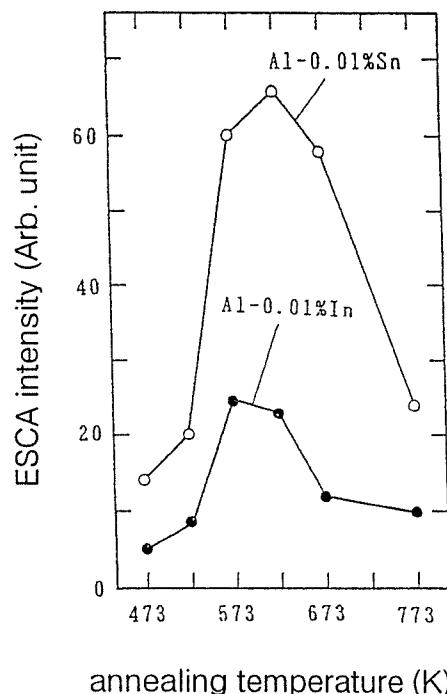


Fig. 13 AES analyses on annealed Al-0.01%Sn alloy²⁵⁾.
(a) : at surface ; (b) : at aluminium-oxide interface



annealing temperature (K)

Fig. 16 Effect of annealing temperature on ESCA intensity of In or Sn detected in the surface layer on Al-0.01%In or Al-0.01%Sn alloys respectively²⁶⁾.

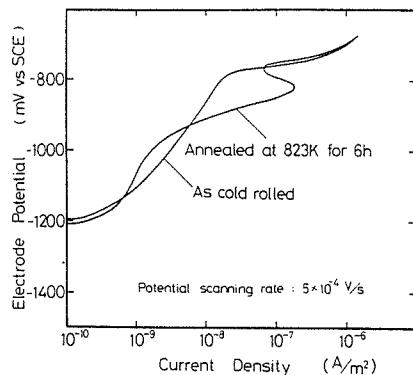


Fig. 14 Effect of annealing on anodic polarization curve of Al-0.01%Sn alloy in 2.67%AlCl₃ solution at 313K²⁵⁾.

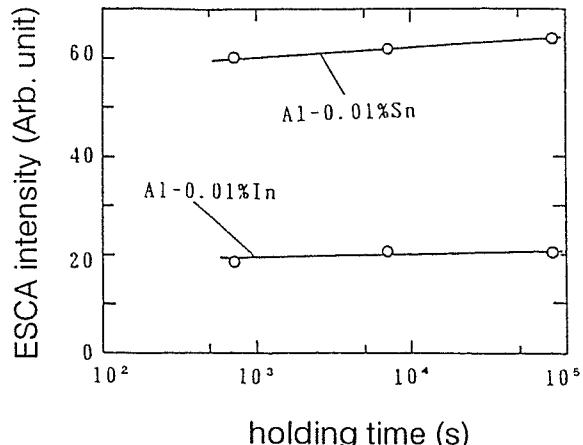


Fig. 17 Effect of holding time at 623K on ESCA intensity of In or Sn detected in the surface layer on Al-0.01%In or Al-0.01%Sn alloys respectively²⁶⁾.

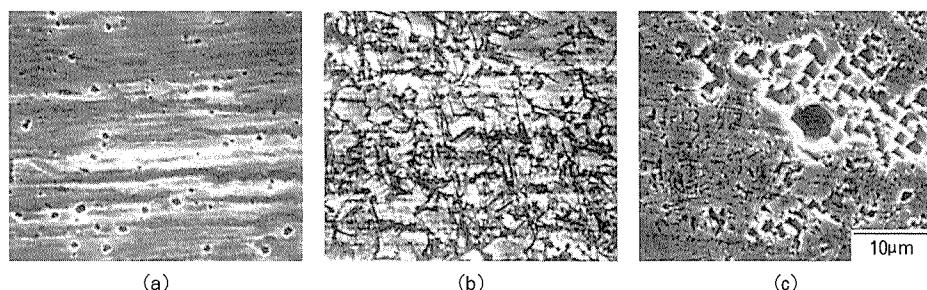


Fig. 15 Comparison of galvanostatic dissolution morphology on annealed Al-0.01%Sn alloy²⁵⁾.
(a) at $10^{-10}\text{ A}/\text{m}^2$ for 10^4 s (b) at $10^{-8}\text{ A}/\text{m}^2$ for 10^5 s (c) at $5 \times 10^{-7}\text{ A}/\text{m}^2$ for 10^2 s

4. エッティング性に及ぼす Bi と B の影響

2ppmBi 又は 3ppmB を含む厚み 0.1mm の 99.99% の高純度アルミニウム箔を、アルゴンガス中で 823K×1h の熱処理を施した後に IMA で分析した結果、Bi, B, Fe, Mg の表面偏析が観察された (Fig. 18)²⁷⁾。又同図において、Bi あるいは B の有無にかかわらず Fe と Mg の表面偏析量は一定程度に観察されている。偏析のピーク位置は元素で異なり Bi と Fe は酸化皮膜とアルミニウムの界面、Mg は酸化皮膜内部、B は最表面であった。又、熱処理温度を変えた場合に Bi の偏析量が変化し、高温ほど高い偏析量を示した。

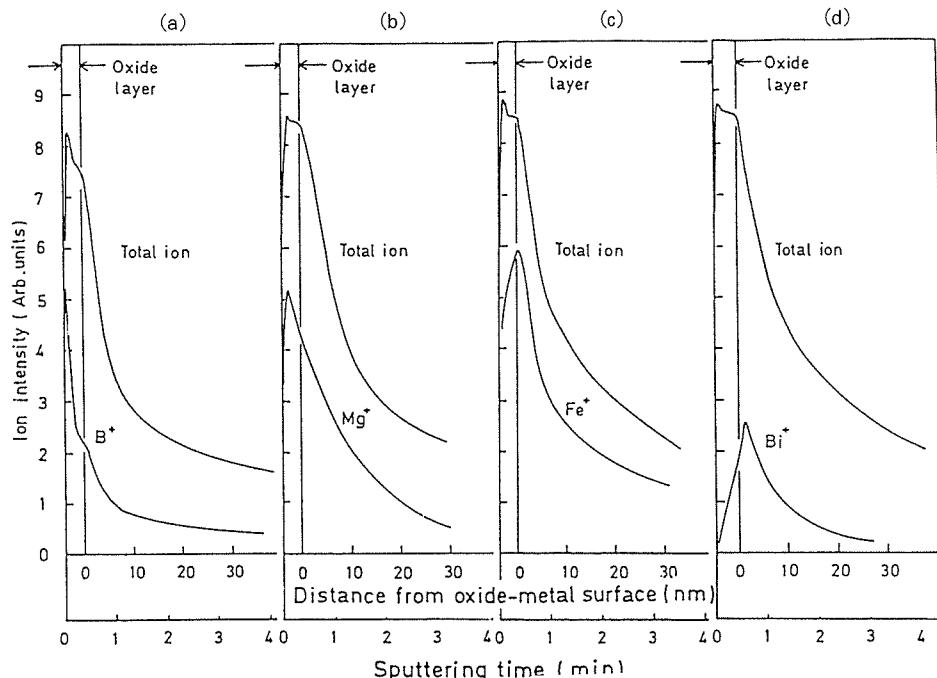


Fig. 18 B^+ , Mg^+ , Fe^+ and Bi^+ depth profiles in (a) Al-3ppmB alloy and (b), (c), (d) Al-2ppmBi alloy after annealing at 823K for 1h²⁷⁾.

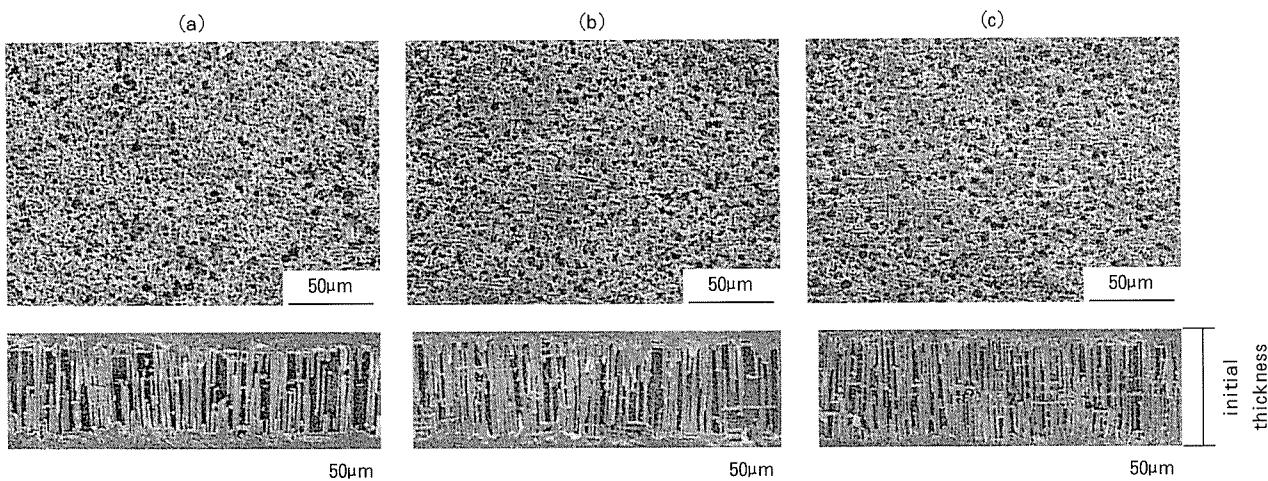


Fig. 19 SEM photographs of surface (top row) and cross section (bottom row) after 630s etching²⁷⁾.

- (a) Al-7ppmSi-7ppmFe-41ppmCu-2ppmBi capacitance = 1.60FV/m²
- (b) Al-9ppmSi-9ppmFe-40ppmCu-3ppmB capacitance = 1.97FV/m²
- (c) Al-9ppmSi-8ppmFe-41ppmCu capacitance = 2.50FV/m²

5. In の表面偏析挙動と電気化学特性への影響

99.99%の高純度アルミニウムに 5ppm の In を添加した厚み 0.1mm の箔を作成し、アルゴン雰囲気中で室温から最高 773Kまでの各種の温度で熱処理した。SIMS でこの箔の表面を分析し、熱処理温度により In の表面偏析量が変化し、573Kをピークにしてそれ以上の温度では偏析量が減少するとの結果を得た (Fig. 20)²⁸⁾。

2.67%の塩化アルミニウム水溶液中に於けるこれ等の箔のアノード分極曲線から求めた孔食電位は、573K 热処理箔が最も卑でそれ以上の温度では貴に移行した (Fig. 21)²⁸⁾。アノード分極曲線測定後の箔のピットの状態を樹脂レプリカ法で観察した所、573K以下の熱処理温度ではピットの発生場所と大きさが不均一であるが

573Kで均一になり、673Kの場合にはピットで形成された壁のような部分が散見された (Fig. 22)²⁸⁾。この壁で囲まれた部分の長さは 100~200μm あり、結晶粒径にはほぼ等しい大きさであった。

In の表面偏析量が熱処理温度で変化し、573K~673K に偏析量のピークがあり (Fig. 16)²⁶⁾、熱処理時間では変化しないこと (Fig. 17)²⁶⁾ がさらに In の多い 100ppm と 200ppm²⁹⁾ の材料でも確認されていることから、表面に偏析した In は特定温度以上の温度で熱処理すると、おそらく結晶粒界を通って内部に浸透していくものと推定される。又、偏析量がピークになる温度で最表面の電位が最も否になる (Fig. 23)²⁹⁾ ことが観察されている。

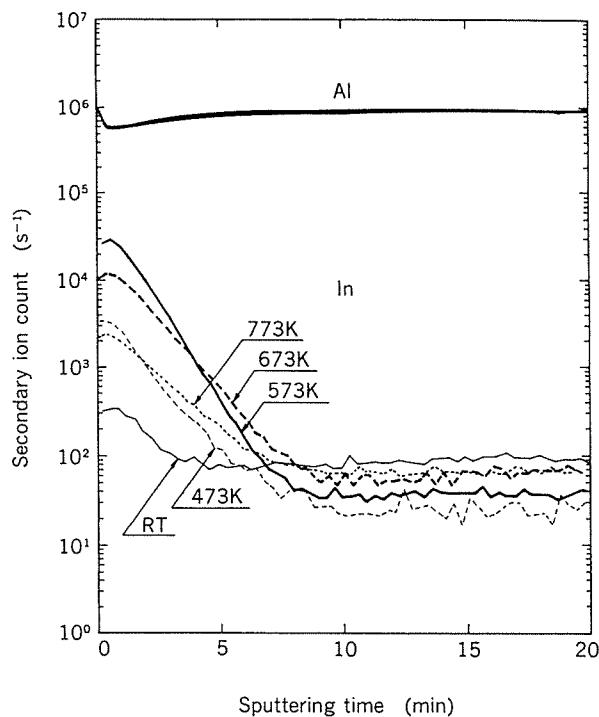


Fig. 20 SIMS intensities of In as a function of sputtering time for annealed foils in the range of RT to 773K²⁸⁾.

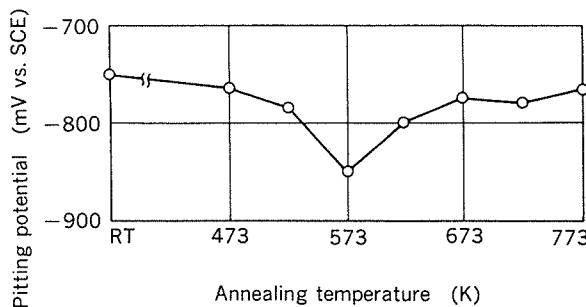


Fig. 21 Effects of annealing temperature in the range of RT to 773K on pitting potential²⁸⁾.

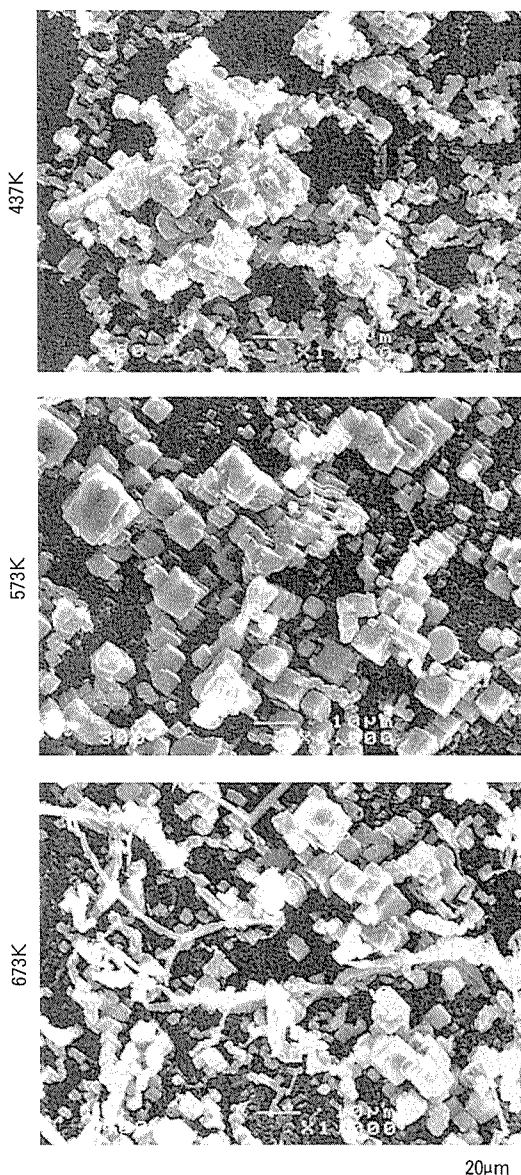


Fig. 22 SEM micrographs of resin replicas of etched pits formed during pitting potential measurements²⁸⁾.

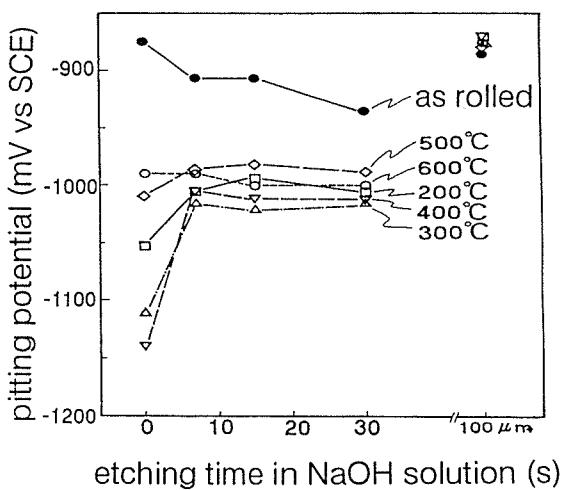


Fig. 23 Effects of annealing temperature in the range of RT to 873K on pitting potential measured after NaOH treatment for different treatment times²⁹⁾.

6. Pb の表面偏析とエッティング性への影響

Pb の表面偏析に関しては、多くの研究成果が報告されている。最大 2ppm までの Pb を含む 99.99% の高純度アルミニウム箔にアルゴン雰囲気中で 833K × 4h の熱処理を施した後、IMA の表面分析と塩酸中における直流エッティング後の静電容量が測定された。Pb の検出量はその含有量によらず表面から深さ 3~4nm の位置に最大値が見られ、Pb 量の多い程最大値は大きかった (Fig. 24)³⁰⁾。Pb の偏析位置は表面の酸化皮膜とアルミニウムの界面と見積もられ、アルミニウム中及び酸化アルミニ

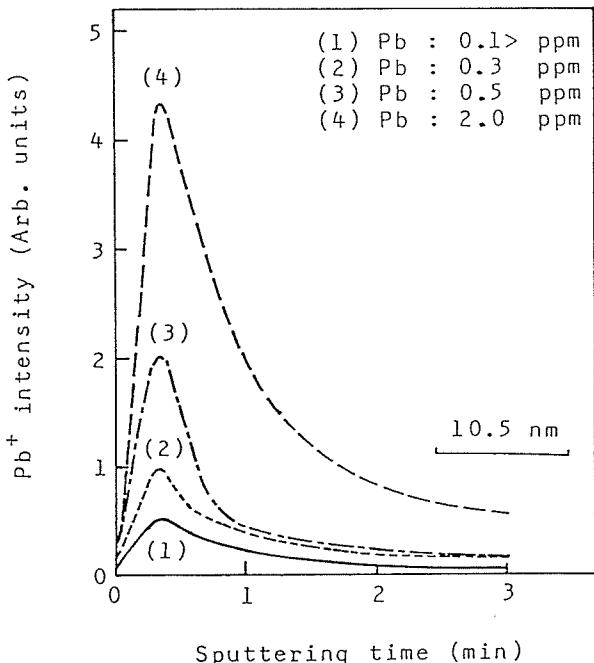


Fig. 24 Effect of Pb content on Pb concentration profiles in surface of foil after annealing at 833K for 4h³⁰⁾.

ウム中の Pb と Al の拡散係数の違いに起因していると推定されている。又、静電容量は Pb 量の多い箔程一律に低下したが、Pb を含まない箔も低く 0.3ppm の Pb を含む箔が最大であった (Fig. 25)³⁰⁾。Al より電位的に貴な Pb が表面近傍に大量に偏析した箔では、活性点が多くいためエッティング初期には表面の全面溶解に電流が消費されてしまうことから容量が低く、Pb を含まない箔では活性点が少ないとトンネルピットの数が少なく容量が低い。両者の間の 0.3ppm が程良い活性点をもたらすことから、最も容量が高かったと思われる³⁰⁾。

Pb 量と直流エッティング後の静電容量の関係は塩酸-硫酸系のエッティング液でも試験され、Pb の多い箔では表面溶解量が多く、ピットの数は多いが短かった (Fig. 26)³¹⁾。又、Pb を含まない箔ではエッティング液の生成場所にむらがあったことから、高い静電容量を得るには適量の Pb が必要なことが示されている (Fig. 27)³¹⁾。

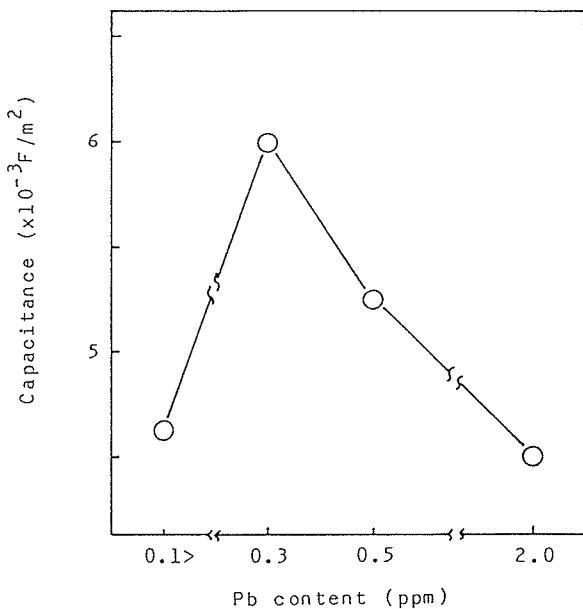


Fig. 25 Effect of Pb content on capacitance after DC etching for $31.5\text{C}/\text{cm}^2$ and chemical etching for 378s in 6%HCl solution³⁰⁾.

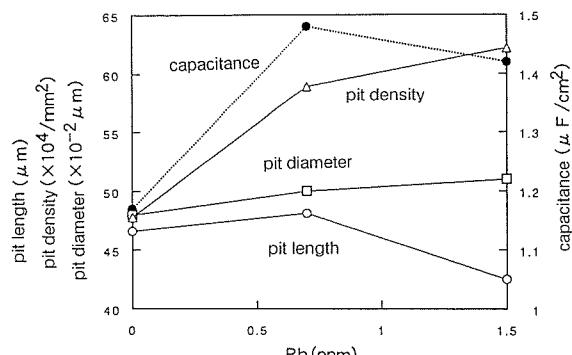


Fig. 26 Effect of Pb content on capacitance and pit morphology after DC etching for $24\text{C}/\text{cm}^2$ and chemical etching for 900s in 1mol/lHCl-3mol/l H_2SO_4 solution³¹⁾.

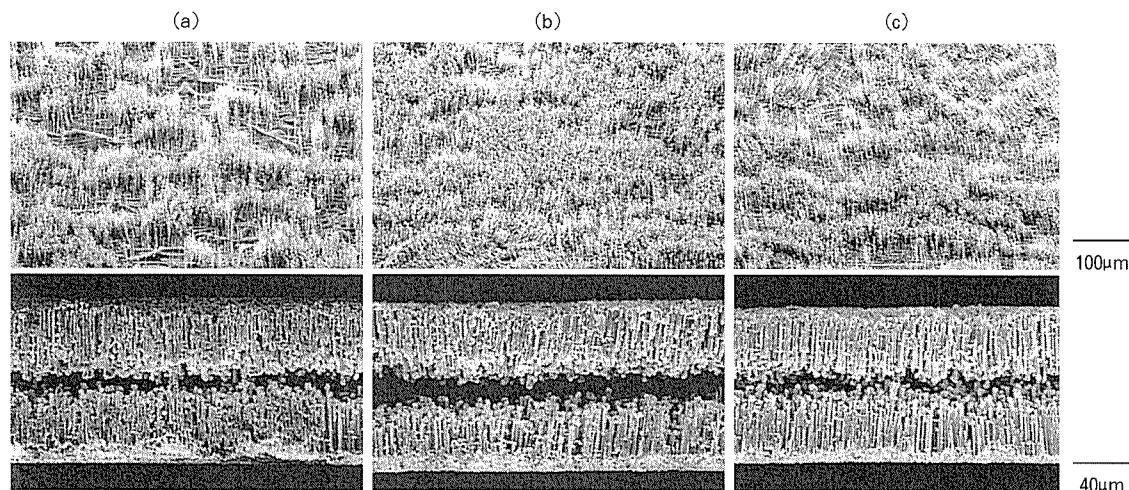


Fig. 27 SEM photographs of replicas of etched pits in the reverse side of surface after DC etching for $6\text{C}/\text{cm}^2$ (top row) and cross section after DC etching for $24\text{C}/\text{cm}^2$ and chemical etching for 900s (bottom row) in $1\text{mol/lHCl}-3\text{mol/lH}_2\text{SO}_4$ solution³¹⁾.
(a) Al-<0.2ppm Pb ; (b) Al-0.7ppm Pb ; (c) Al-1.5ppm Pb

Sn と In の場合には熱処理温度により表面偏析量が変化し、最も高くなる温度が存在した^{26), 28)}。Pbについても温度を変えた試験が行われ、1ppm 以下の Pb を含む

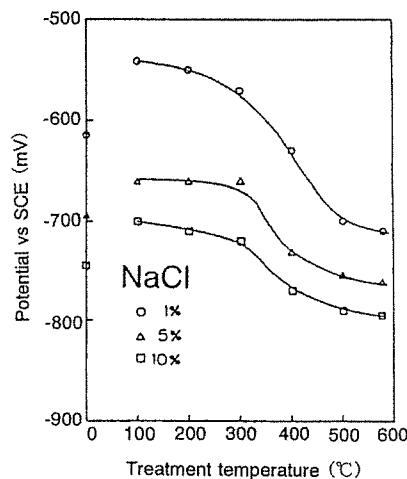


Fig. 28 Effect of heat treatment temperature on pitting potential in several NaCl solutions³²⁾.

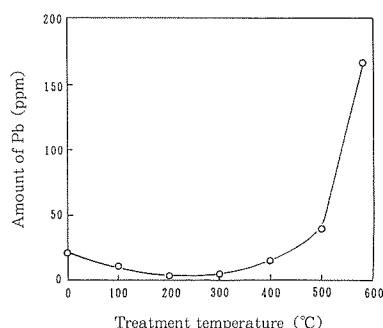


Fig. 29 Effect of heat treatment temperature on the average Pb content in the layer at $0.1\mu\text{m}$ ³²⁾.

99.99%の高純度アルミニウム箔を373K～853Kの範囲で熱処理し、食塩水中におけるアノード分極曲線から孔食電位を求めた。食塩水濃度によらず孔食電位は373K～573K熱処理箔では貴にシフトしたが、673K以上の温度では高い温度程卑な電位を示した(Fig. 28)³²⁾。前段の変化は箔圧延時に導入された内部応力の解放によるもので、後段の変化はPbの表面偏析によると解釈されている。事実、箔表層 $0.1\mu\text{m}$ の平均Pb含有量は、熱処理温度が773Kを超えると急速に増加していた(Fig. 29)³²⁾。

高純度アルミニウム箔を直流エッティングした時の初期ピットは圧延筋に沿って生成し易いことから、Pbの平面分布状態が追求されている。異なったメーカーから入手した2種類の99.99%の高純度アルミニウム箔表面をSIMSで分析した結果、表面に偏析したPbの絶対量に差は見られたが、何れの箔も圧延ロール筋上の方がロール筋間よりPbの検出量が高く場所による差が認められた(Fig. 30)³³⁾。しかし、同様の測定を行ったInについては、差は認められていない³⁴⁾。表面にPbが偏析した状態でPb(NO₃)₂水溶液に浸漬すると、置換反応で析出するPbの位置に差があり、Pbの偏析位置に析出し易い傾向も認められている(Fig. 31)³³⁾。

前記の試験に用いられた箔のPb含有量は何れも2ppm以下であったが、さらにPbの多い100ppm含有箔でSIMSの面分析が試みられた。その結果、表面から $0.01\mu\text{m}$ の深さに於いてPbは圧延ロール筋に沿って強く偏析していた他、熱処理前に導入された傷痕にも強く偏析していた(Fig. 32)³⁵⁾。しかし、Pb偏析層の中間位置にあたる深さ $0.12\mu\text{m}$ の場所やさらに深い $0.6\mu\text{m}$ の場所では圧延ロール筋や傷痕に沿ってPbは分布していないかった³⁵⁾。

823Kで熱処理した0.5ppmのPbを含む箔を用い、SEMで観察した場所のPb分布状態をSIMSで測定した。その結果、Pbの分布状態に地域的な差はあったが、箔表面の凹凸とは関係の無いことが明らかになった(Fig. 33)³⁶⁾。803Kで熱処理した同じ箔の表面のSEM/BEI像から、Pbは圧延筋方向に並んで分布しているが、その間隔は圧延ロール目間隔～20μmより狭かった

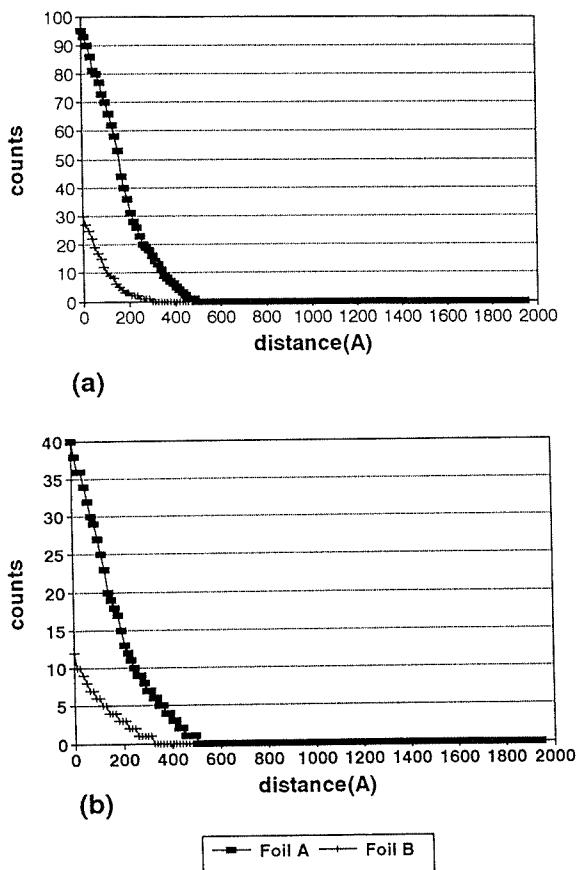


Fig. 30 The depth profiles of Pb of two foils (a)on the rolling line and (b)between the rolling lines³³⁾.

(Fig. 34)³⁶⁾。従って、Pbが圧延ロール筋に平行に分布していることから圧延ロール目による凹凸がPbの偏析サイトになると判断しがちであるが、他の要因を考慮する必要がある³⁶⁾。

50ppmのCuと0.4～1.5ppmのPbを含む厚み100μmの箔に10～3Paの真空中で823K×約5.5hの熱処理を施

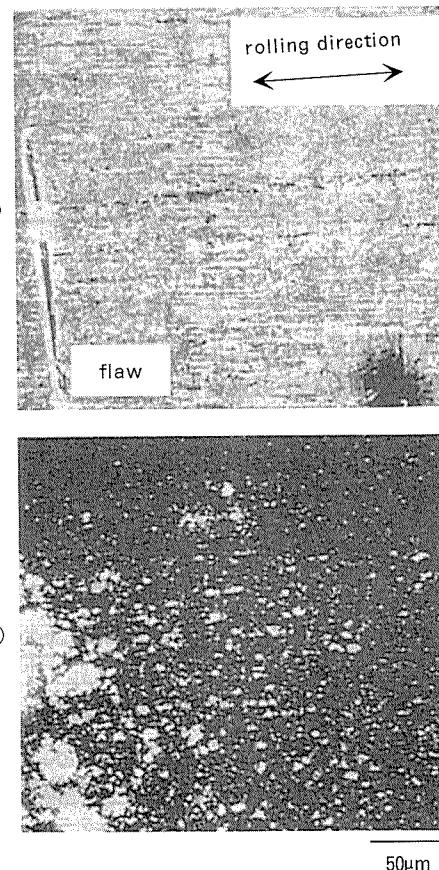


Fig. 32 (A)Micrograph and (B)SIMS mapping analysis of Pb^+ in surface of Al-100ppmPb alloy after annealing at 823K for 6h³⁵⁾.

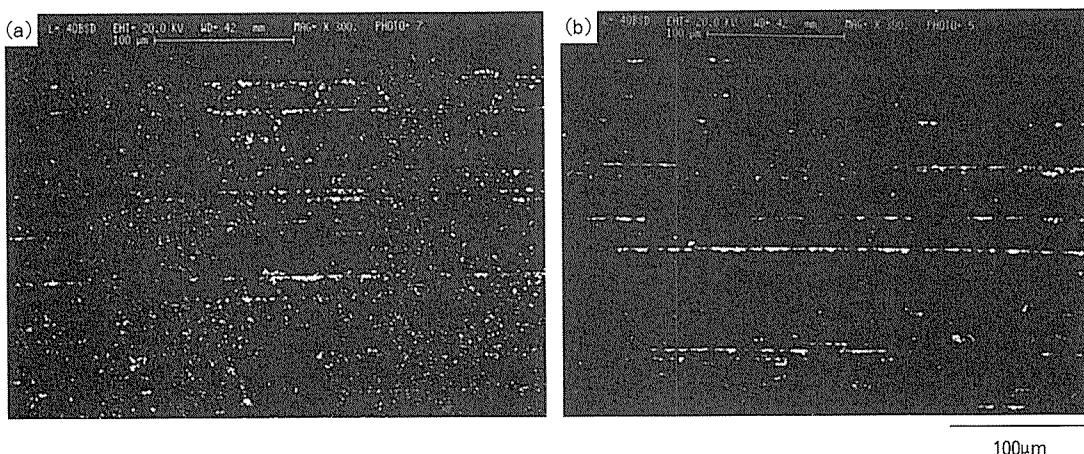


Fig. 31 BEI mode SEM micrographs of the two foils after pretreating in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution for 30s³³⁾.
(a)Foil A in Fig. 30 ; (b)Foil B in Fig. 30

した後、表面の Pb と Cu を RBS で分析した。その結果、表面偏析は Pb で観察されたが Cu ではほとんど観察さ

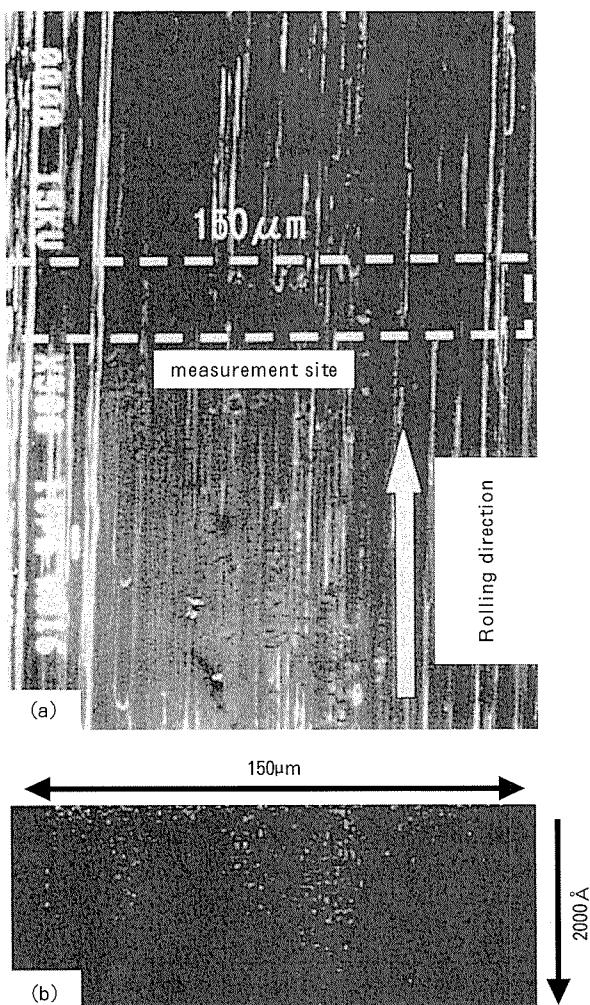


Fig. 33 (a)SEM micrograph of surface and (b)SIMS mapping analysis of Pb^+ in cross section of Al-0.5ppmPb foil³⁶⁾.

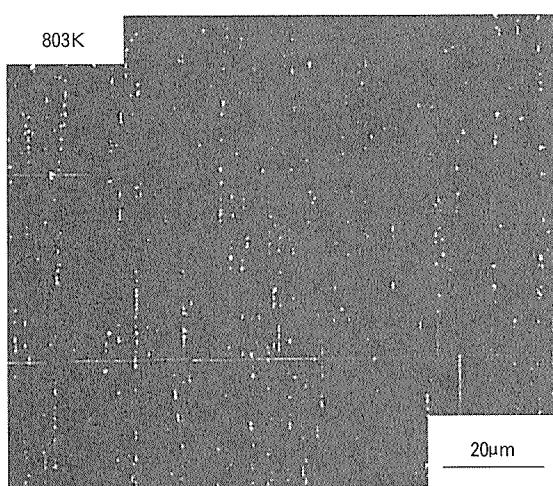


Fig. 34 SEM/BEI mapping analysis of Pb in surface of Al-1000ppmPb alloy after annealing at 803K for 6h³⁶⁾.

れなかった (Fig. 35)³⁷⁾。このピークから求めた Pb 量と箔中の Pb が全量表面に集まつとした時の計算値とを比較すると、全部の箔の平均で計算値の 95%が検出されたことになる。この値には試料により大きな差が見られたが、この差は試料の影響より測定位置による差と判断されている。さらに Pb 含有量の多い箔で同様の試験が行われ、94ppmPb 箔では表層の 0.1μm にほとんどの Pb が偏析し、透過電子顕微鏡で Pb の粒子の存在が確認されている³⁸⁾。この粒子は {100}, {111} フェセットを持つ多角形であり、アルミ母相と cube-cube の結晶学的方位関係にあることが明らかにされた³⁹⁾。

Pb の粒子は、100ppm 以上の Pb を含む箔の断面の SEM 像でも確認されている (Fig. 36)⁴⁰⁾他、0.4ppm の

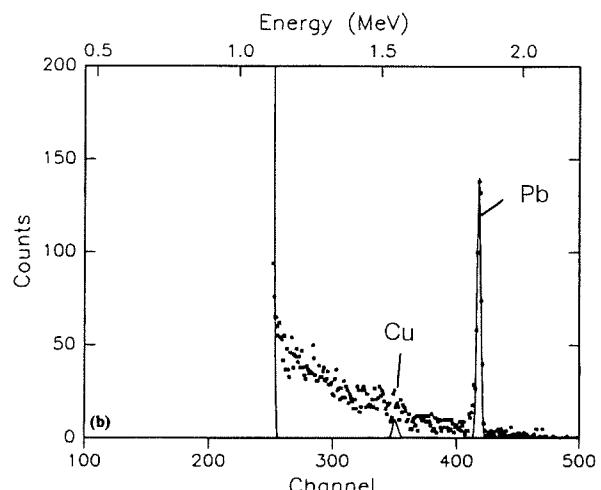


Fig. 35 Experimental and simulated (solid line) RBS spectra for a heat-treated foil containing 50ppmCu and 1.5ppmPb³⁷⁾.

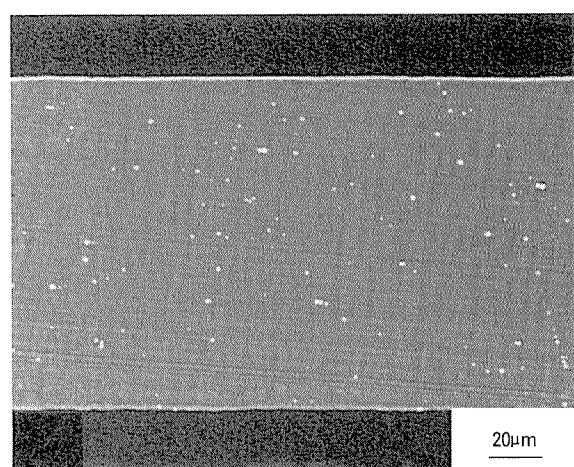


Fig. 36 Backscattered electron images of cross section of heat-treated foil containing 1000ppm Pb⁴⁰⁾.

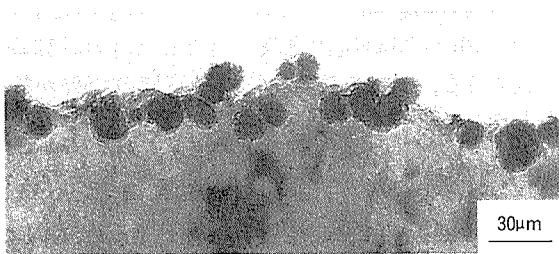


Fig. 37 TEM micrograph of surface layer containing Pb particles in cross section of Al-0.4ppm Pb foil⁴¹⁾.

Pbを含む箔の表面酸化皮膜中に $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ の微粒子が不規則に分散し、この微粒子はアルミニウムの cellular boundary や dislocation network が表面と交差する箇所に選択的に形成されることが明らかにされている (Fig. 37)⁴¹⁾。

7. まとめ

アルミニウムを熱処理した場合の微量元素の表面近傍への偏析と塗膜接着性及び化学反応性を中心とする特性への影響をまとめた。

分析機器の進歩と共に金属内部でおきる様々な現象が見出され、解析と制御に向かっていくが、アルミニウム中の低融点金属の表面偏析についても解析が進みつつある段階と考えられる。今後、偏析形態、位置、分布等が制御され、工業的にも有効に利用されるよう材料と熱処理条件の両面から研究されて行かねばならない。

参考文献

- 1) 吉原一紘、倉橋正保、新居和嘉：日本金属学会誌，43 (1979), 409.
- 2) F. B. Cuff, N. J. Grant : J. Inst. Metals, 87 (1958-59), 248.
- 3) 神尾彰彦：アルミニウムの組織と性質、軽金属学会, (1991), 363.
- 4) 伊藤吾郎：腐食科学と防食技術、コロナ社, (1969), 493.
- 5) H. P. Stuwe, I. Jager : Acta Metallurgica., 24 (1976), 605.
- 6) 吉原一紘：表面科学, 6 (1986), 388.
- 7) S. Mukherjee, J. L. Moran-Lopez : Surface Science, №188, (1987), L742.
- 8) M. Polak, L. Rubinovich : Surface Science, №377-379, (1997), 1019.
- 9) A. J. Brock, M. A. Heine : J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 1124.
- 10) R. Grauer, P. Schmoker : Werkstoffe Korrosion, 27 (1976), 769.
- 11) J. D. Guthrie, B. J. Sparr : Thin Solid Films, 43 (1977), 303.
- 12) B. Goldstein, J. Dresner : Surface Science, 71 (1978), 15.
- 13) K. Wefers : Aluminium, 57 (1981), 722.
- 14) C. Lea, J. Ball : Applications Surface Science, 17 (1984), 344.
- 15) G. R. Wakefield, R. S. Sharp : Applied Surface Science, 51 (1991), 95.
- 16) N. C. Davies, J. A. Treverton : 軽金属学会第62回春季大会講演概要, (1982), 161.
- 17) M. Textor, R. Grauer : Corrosion Science, 23 (1983), 41.
- 18) A. Csanady, T. Turmezey, I. Imre-Bann, A. Griger, D. Marton, L. Fodor, L. Vitalis : Corrosion Science, 24 (1984), 237.
- 19) I. Olefjord, A. Karlsson : *Aluminium Technology '86*, ed. T. Sheppard, (The Institute of Metals), (1986), 383.
- 20) 村川享男：金属, 9月号 (1984), 20.
- 21) 豊瀬喜久郎、福井正信、畠中孝一：軽金属学会第67回秋季大会講演概要, (1984), 17.
- 22) 内山利光、磯山永三、竹中博一、河合英夫：軽金属学会第68回春季大会講演概要, (1985), 229.
- 23) 磯山永三、内山利光：軽金属, 35 (1985), 176.
- 24) 前田重義：表面技術, 44 (1993), 2.
- 25) 後藤博己、坂田和幸、当麻 建：軽金属, 42 (1992), 549.
- 26) 後藤博己、当麻 建：軽金属学会第82回春季大会講演概要, (1992), 213.
- 27) K. Arai, T. Suzuki, T. Atsumi : J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 1667.
- 28) 福岡 潔、倉橋正晴：本誌, 34 (1993), 205.
- 29) 板垣武志、当麻 建：軽金属学会第86回春季大会講演概要, (1994), 237.
- 30) 新井浩三：電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング挙動に関する研究（学位論文）, (1985), 88.
- 31) 名取敏雄、細田昌孝、石井由美子：電解蓄電器評論, 47-2 (1997), 48.
- 32) 沖 猛雄、興戸正純、市野良一、竹内宏充：軽金属学会第80回春季大会講演概要, (1991), 123.
- 33) W. Lin, G. C. Tu, C. F. Lin, Y. M. Peng : Corrosion Science, 38 (1996), 889.
- 34) W. Lin, G. C. Tu, C. F. Lin, Y. M. Peng : Corrosion Science, 39 (1997), 1531.
- 35) 田村隆介、飯塚伸一、板垣武志：軽金属学会第98回春季大会講演概要, (2000), 95.
- 36) 藤井一男、清水 遼：電解蓄電器評論, 51 (2000), 72.
- 37) Z. Ashitaka, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood, K. Shimizu : J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 1380.
- 38) 椎野晴繁、寺澤倫孝、三田村徹、杉本公徳、塙野由明：軽金属学会第98回春季大会講演概要, (2000), 93.
- 39) 椎野晴繁、寺澤倫孝、三田村徹、野上敦司、杉本公徳、木野村淳：軽金属, 51 (2001), 98.
- 40) Z. Ashitaka, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood, H. Habazaki, K. Shimizu : J. Electrochem. Soc., 147 (2000), 132.
- 41) 川井正彦：第17回ARS松島コンファレンス予稿集, (2000), 7.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 143-150

技術資料

表面処理アルミニウムフィン材の表面摩擦特性について

清 谷 明 弘* 春 日 司**
佐 藤 好 生** 成 田 緑**
磯 村 紀 寿** 城 戸 孝 聰**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 143-150

An Overview on the Friction Properties of Coated Aluminum Fin Stock Surface

Akihiro Kiyotani, Tsukasa Kasuga, Yoshio Sato, Midori Narita,
Norihisa Isomura and Taka-aki Kido

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

表面処理アルミニウムフィン材の表面摩擦特性について

清 谷 明 弘* 春 日 司**
佐 藤 好 生** 成 田 純**
磯 村 紀 寿** 城 戸 孝 聰**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 143-150

An Overview on the Friction Properties of Coated Aluminum Fin Stock Surface

Akihiro Kiyotani, Tsukasa Kasuga, Yoshio Sato, Midori Narita,
Norihisa Isomura and Taka-aki Kido

Miss-forming of fin, wear of tools and irregular fin pitch (called "avec") of heat exchanger are the problems desired to be avoided, because of reducing the productivity and raising the costs on manufacturing heat exchangers for air conditioners. To cope with these problems, effects of the friction properties of coated aluminum fin stock surface on the formability of fin stock, the wear of tools and avec were investigated. The friction properties of fin stock surface are very significant for the problems. The coated aluminum fin stock having good friction properties, low friction coefficient, could increase the ironing formability, degrease the wear of tools and prevent from avec occurring, remarkably. Three measures to enhance the friction properties of coated aluminum fin stock are presented, by using water-soluble lubricant or wax. One is double coating system having top coating of water-soluble lubricant over hydrophilic coating. A second is double coating system having resin primer added with wax under hydrophilic resin top coating. A third is single hydrophilic resin coating, which is added with hydrophilic lubricant.

1. はじめに

地球温暖化防止、省エネルギー、省資源、及び省スペース等の多様な市場ニーズに対応して、空調機用熱交換器は技術的に著しく進展し、その高性能化が進んでいる¹⁾。この熱交換器の技術革新に関連して、これに使用されるアルミニウムフィン材も薄肉化、高強度化、及び表面処理による機能性の付与が進められてきた²⁾。表面処理アルミニウムフィン材に必要とされる主な機能は、親水性、耐食性である。加えて、熱交換器製造上具備すべき諸特性（製造性）も重要である。空調機用の空冷式プレートフィン・チューブ熱交換器は、Fig. 1に示すように、フィンプレス、銅管挿入、銅管抜管、銅管ろう付け及び気密試験の各工程を経て製造される。これらの工程では、表面処理アルミニウムフィン材に関連して、フィン成形不

良、金型の摩耗、銅管挿入の不具合、抜管時に発生するアベック現象（フィンピッチ乱れ）、ろう付け時の熱による塗膜変色等の製造上の問題が時として起こることがある。これらの問題は、熱交換器の生産性を阻害し、コストを増加させるため、空調機メーカーからその防止を強く求められている。1980年代末に特定フロン系溶剤や有機塩素系溶剤の規制強化対応策として提案された、洗浄工程の省略が可能な揮発性プレス油が現在一般的に使用されているが、この揮発性プレス油は、粘度が低く潤滑性が低いため、フィン成形不良、金型摩耗、銅管挿入不良及びアベック現象が発生しやすいことが問題とされている³⁾。そのため、表面処理アルミニウムフィン材には、その表面の摩擦特性を改善することにより、揮発性プレス油の潤滑性不足を補い、製造諸問題の発生を抑制することが求められている。

本報告では、表面処理アルミニウムフィン材の摩擦特性と熱交換器製造性（フィン成形性、金型摩耗性及びア

* 研究開発センター 第四部

** 研究開発センター 第三部

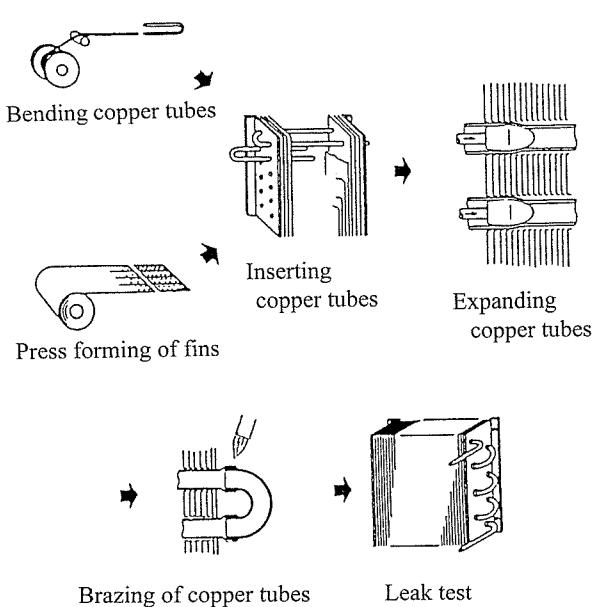


Fig. 1 Manufacturing process of the heat exchangers for room air conditioners.

ベック現象)との関係について報告する。また、フィン材表面の摩擦特性の改善方法についても併せて報告する。

2. フィン材表面の摩擦特性と熱交換器製造性

2.1 フィンプレス成形性

プレートフィンのプレス成形金型は、フィンカラーの成形方法により分類され、代表的には、しごき加工金型とドロー加工金型がある。しごき加工金型は加工度が大きいため、その成形性は加工時の潤滑条件によって左右されやすい。しごき加工金型の成形工程を Fig. 2 に示す。また、しごき加工金型で成形されたフィンの一例を Fig. 3 に示す。フィンカラーは、ピアス&バーリング、第一しごき加工、第二しごき加工、及びフレア加工の順で形成される。通常、フィンカラー壁のしごき加工は、第二しごき加工工程でのみ行われる。

ここでは、しごき加工金型の場合について、しごき加工性及びフレア割れと表面処理アルミニウムフィン材表面の摩擦特性との関係を述べる。

(1) しごき加工性

表面処理アルミニウムフィン材のプレス成形には、潤滑油として、洗浄工程の省略が可能な揮発性プレス油が一般的に使用される。この揮発性プレス油は粘度が低く、潤滑性に劣るという欠点を有している。しごき加工方式のポンチ荷重測定金型 (Fig. 4) を用いて、しごき加工力とプレス油粘度の関係を調査した結果を Fig. 5 に示す²⁾。しごき加工力は、粘度が低くなるにつれ大きくなる傾向にあり、揮発性プレス油の粘度域で急増している。より低粘度の揮発性プレス油では、潤滑性がより低く摩

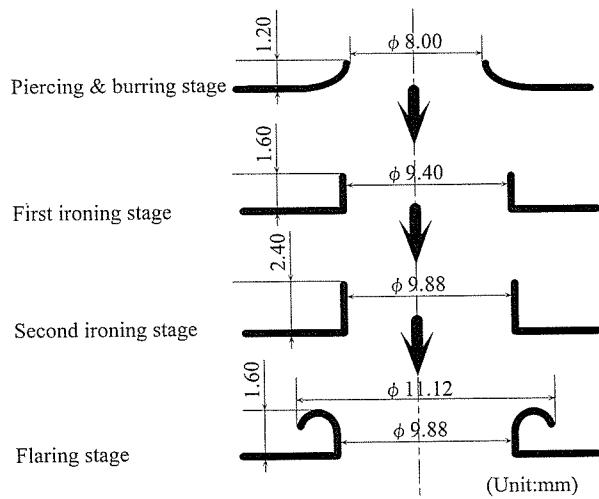


Fig. 2 Fin collar forming process of an ironing type die.

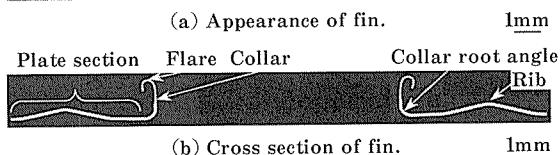
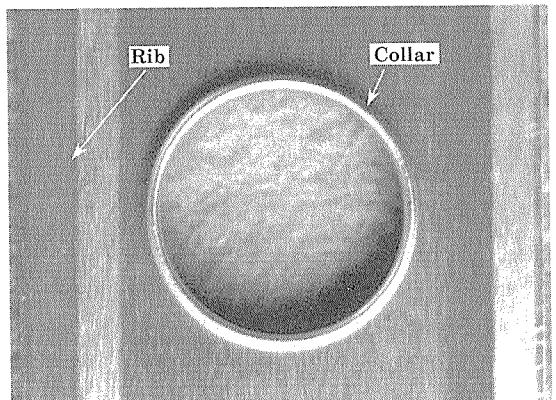


Fig. 3 Appearance and cross section of a fin formed with an ironing type die.

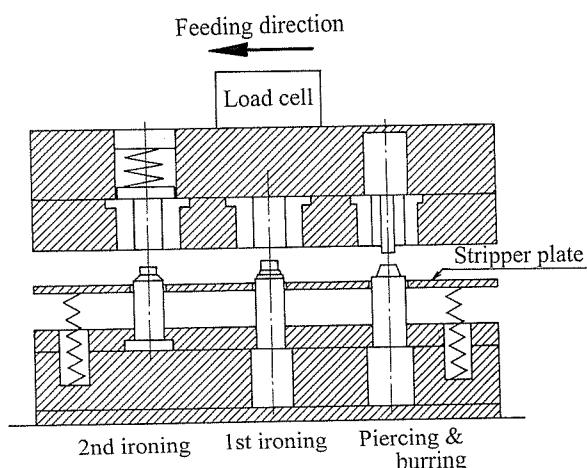


Fig. 4 Measuring equipment of ironing punch load²⁾.
(Ironing type die for $\phi 7\text{mm}$ copper tubes)

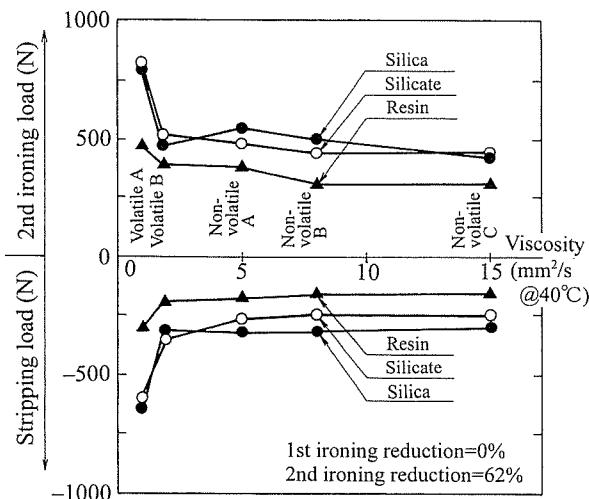


Fig. 5 Effect of the viscosity of fin press lubricant on ironing load²⁾.

擦力が大きくなることから、しごき加工力が急増するため、カラーが破損したり、カラー内面（しごき加工面）に擦過傷が入る等の問題が発生しやすいといえる。そのため、表面処理アルミニウムフィン材には、揮発性プレス油の使用に伴う成形問題の発生を抑制することが求められている。

揮発性プレス油の潤滑性不足をフィン材表面の摩擦特性の改善で補うことを検討した。樹脂系表面処理フィン材について、フィン材表面の摩擦係数としごき加工力の関係を調査した結果をFig. 6に示す。摩擦係数はバウデン・レーベン摩擦試験機で測定した。しごき加工力はフィン材表面の摩擦係数が小さくなるに伴い、明らかに減少している。しごき加工後のカラー内面（しごき加工面）の状態をFig. 7に示す。表面の摩擦係数が小さい場合は、表面処理塗膜に損傷がない平滑な面であるが、表面の摩擦係数が大きい場合は、表面処理塗膜は損傷を受けていて、多くの擦過傷が見られる。フィン材表面の摩擦係数を低くすることで、揮発性プレス油の潤滑性不足を補え、しごき加工不良の抑制が十分に可能であることがわかる。

(2) フレア割れ

フレア割れは、Fig. 8に示すようにフィンカラーのフレア部先端が裂ける現象であり、フィンカラーのフレア加工工程で主に発生する。過大なフレア割れは、銅管とフィンとの固定の度合いを低下させ、熱交換器の性能を低下させるため問題とされていて、その抑制が課題となっている。

表面の摩擦係数が異なる表面処理フィン材について、しごき加工金型で成形したフィンのフレア割れ発生状況を調査した結果をFig. 9に示す。フレア割れ発生率と表面の摩擦係数の間に相関関係は見られない。フレア割れの抑制に対しては、フィン材表面の摩擦特性を改善し

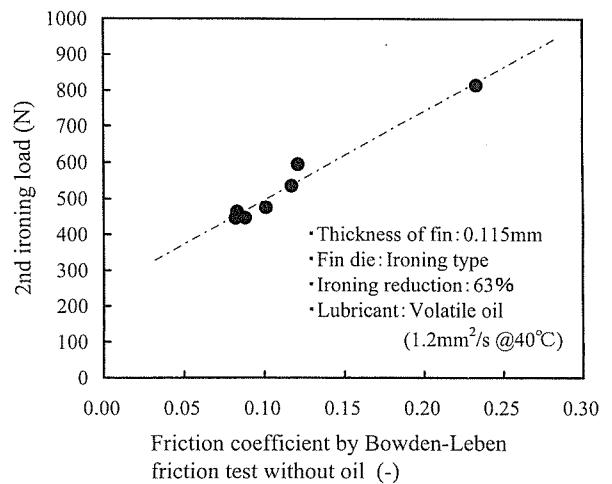


Fig. 6 Effect of friction coefficient of fin stock on ironing load.

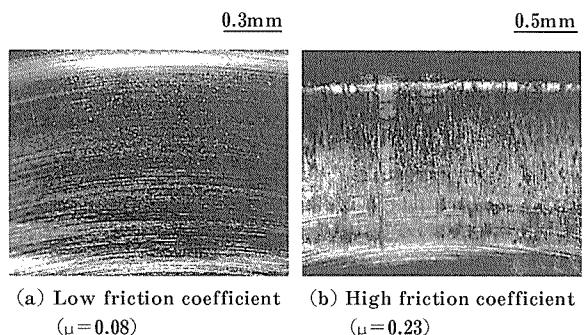


Fig. 7 Appearance of the inside surface of fin collars formed with ironing type die.

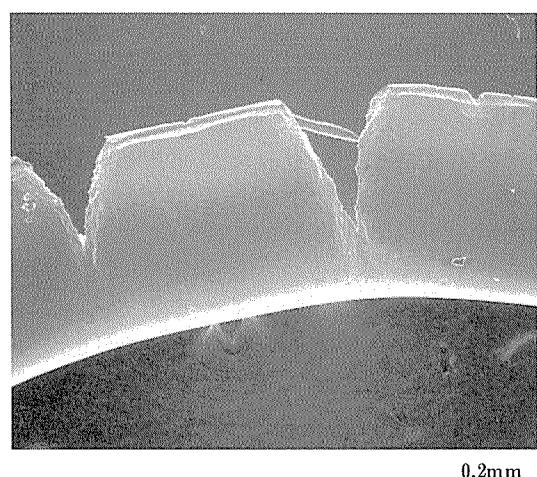


Fig. 8 Flare cracks of fin collar.

ても効果は無いと考える。

2.2 金型摩耗性

フィン成形金型の切刃等の摩耗は、フィン端面のかえりやだれの増加原因となり、通風量の減少や風切り音の

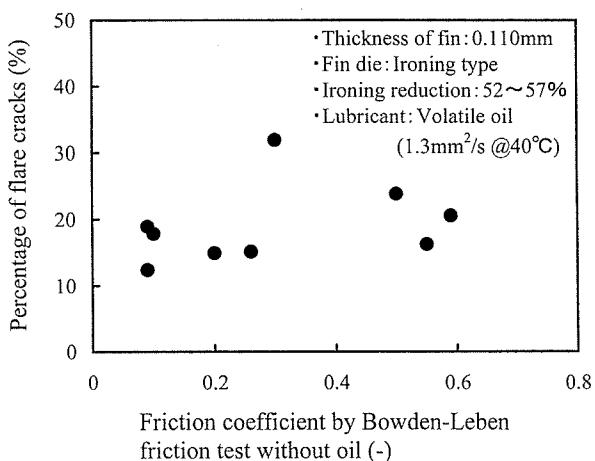


Fig. 9 Relation between flare cracks and friction coefficient of fin stock surface.

増大といった熱交換器の性能低下を招くことから、金型の摩耗性が低い表面処理アルミニウムフィン材が求められている。水ガラス系処理（無機系処理）やシリカ系処理（有機・無機複合系処理）の場合、表面処理塗膜中に硬いシリカ (SiO_2) を含んでいて、金型を摩耗させる可能性があるため、その抑制方法の開発が課題である。

実用フィン成形金型の列間スリットステージを模した試験スリット金型を用いて、シリカ含有量や摩擦特性の異なる表面処理アルミニウムフィン材をスリッティングし、スリット金型の切刃（Cutting edge）の摩耗量を調査した。切刃の摩耗量と表面処理塗膜中のシリカ量の関係を Fig. 10 に示した。シリカ B は同じくシリカ系のシリカ A に比較して、塗膜中のシリカ量としては約 1/4 であるにもかかわらず、摩耗量は約 1.5 倍であった。また、水ガラス A は同じく水ガラス系の水ガラス B と比較して、塗膜中のシリカ量が同等であるにもかかわらず、摩耗量は約 1/2 であった。これらより、切刃の摩耗量と塗膜中のシリカ量の間には、相関はないことがわかる。切刃の摩耗量とフィン材表面の摩擦係数の関係を Fig. 11 に示す。フィン材表面の摩擦係数が低いほど切刃の摩耗量が低い関係にある。水ガラス A (+TC) は、水ガラス A に潤滑剤を上塗りした処理であり、水ガラス A に対し、摩擦係数は約 1/4 に低下し、切刃摩耗量は約 1/2 に減少している。表面の摩擦係数が 0.1 程度であれば、実用上問題のない切刃摩耗量となると考えられる。水ガラス A (+TC) 及び水ガラス B について、100 万ショット時のフィン切断部の外観及び断面形状を Fig. 12 に示す。水ガラス A (+TC) は良好な切断面であったが、水ガラス B では剪断面に無数の深い擦過傷が観察され、切刃摩耗に起因するだれやかえりも顕著であった。これらの結果より、表面処理フィン材の金型耗性を抑制するためには、表面処理塗膜の摩擦特性改善が重要であるといえる。なお、同等の摩擦係数である、水ガラス A (+TC) と樹脂 A についての切刃摩耗量の

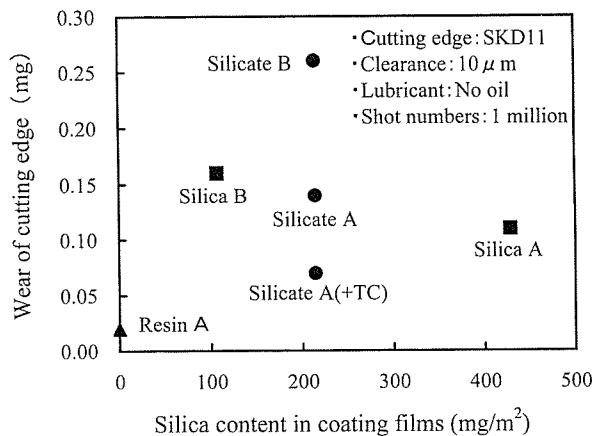


Fig. 10 Relation between wear of cutting edge and silica content in coating films.

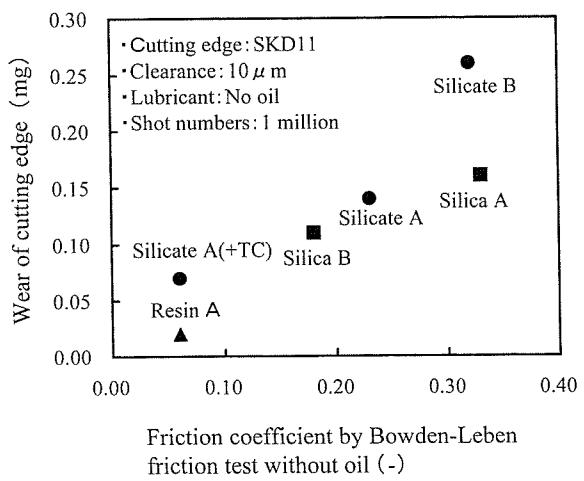


Fig. 11 Relation between wear of cutting edge and friction coefficient of fin stock surface.

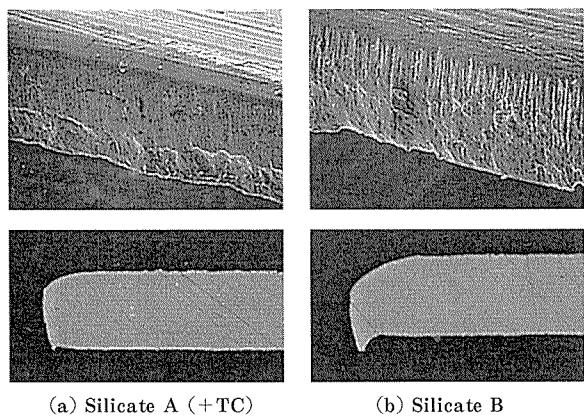


Fig. 12 Appearance and cross-section of the sheared face of fin at 1 million punches.
Upper : Appearance. (×150)
Lower : Cross section. (×100)

差は、表面処理塗膜中のシリカの有無に起因するものと考えられる。

2.3 拡管時のアベック現象

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、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”(Fig. 13 (a) 参照)が生じる時がある。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、熱交換性能の低下にもつながるため大きな問題とされる。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。第一は、Fig. 13 (b) のようにフィンのカラーと銅管との間に別のフィンのカラーがはまり込む形態で、カラーのフレアの量が少ないために発生するものである。第二は、Fig. 13 (c) のようにフィンのプレート部とカラー側壁部のなす角度(以後、カラー根元角度という)が鈍角なフィンと鋭角なフィンが混在する形態であり、発生頻度が高い。拡管時のフィンには、拡管により生じる銅管の縮みに起因して、圧縮荷重(以下、フィン圧縮荷重という)がかかる。このフィン圧縮荷重が小さい間は、Fig. 14 (a) のようにフィンのカラー根元角度は鈍角化するが、ある大きさ(それぞれのフィン形状で固有の大きさ)より大きくなると、Fig. 14 (b) のようにカラー根元角度は逆に鋭角化する。このフィン圧縮荷重がある範囲にあると、カラー根元角度が鈍角化したフィンと逆に鋭角化したフィンが混在するようになり、アベック現象となる⁴⁾。

表面処理フィン材の摩擦特性とアベック現象の関係を調査するため、表面の摩擦係数が異なるアルミニウムフィン材から成形したフィンの拡管試験を行った。Fig. 15 (a) に示す実機拡管試験機を用いて、アベック現象の発生強度を定量評価した結果を Fig. 16 示す。数値が大きい方がアベック現象の程度が激しいことを表し、0点はアベックが発生していないことを表す。表面の摩擦係数

が小さいフィン材はアベック現象が発生し難く、摩擦係数が0.1程度であればアベック現象が発生しないことがわかる。Fig. 15 (b) に示すラボ拡管試験機を用いて、

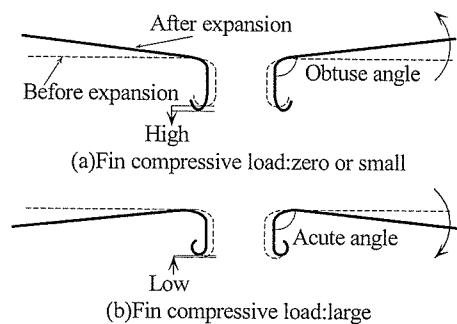


Fig. 14 Deformation behavior of thin sheet with collar during expanding⁴⁾.

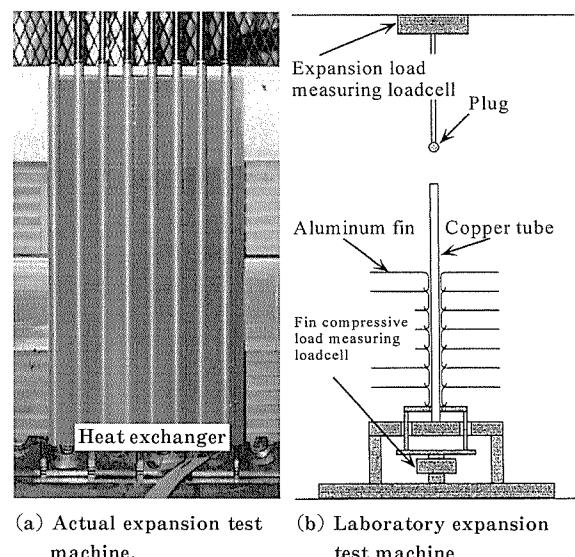


Fig. 15 Appearance and schematic illustrations of expansion test⁴⁾.

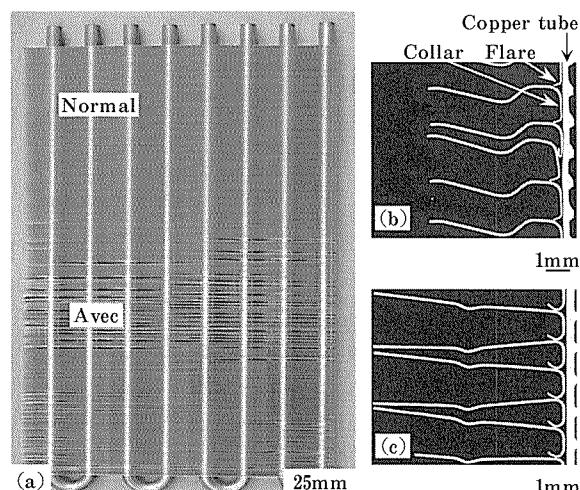


Fig. 13 Appearance and cross section of heat exchanger with avec⁴⁾.

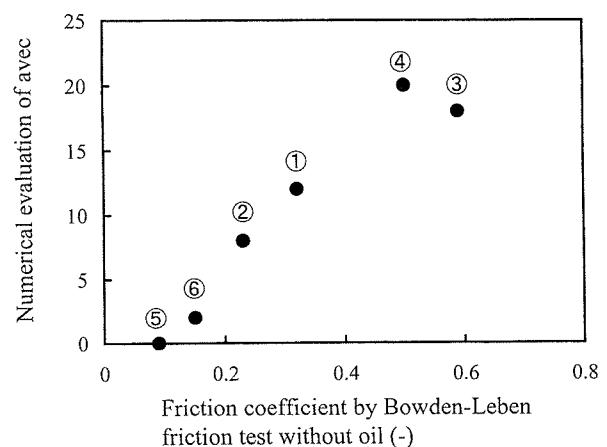


Fig. 16 Relation between numerical evaluation of avec and friction coefficient⁴⁾.

拡管時にフィンにかかるフィン圧縮荷重の測定結果をTable 1に示す。表面の摩擦係数が小さくアベック現象が発生しなかった表面処理フィン材は、表面の摩擦係数が大きくアベック現象が発生した表面処理フィン材に比して、拡管終了部（90枚目のフィン）におけるフィン圧縮荷重が約10N低い。アベック現象発生時のフィン圧縮荷重は、いずれの材料についても36N以上であり、アベック現象が発生しなかった表面処理フィン材の拡管終了部（90枚目のフィン）におけるフィン圧縮荷重より大きい。積層されたフィンの銅管軸方向の圧縮はフィン同士の接触部における微少な滑りを伴うので、表面の摩擦係数が低いフィン材の場合、フィン圧縮荷重が軽減されると考えられる。表面処理フィン材の摩擦特性の改善は非常に有効なアベック現象の防止方法であるということができる⁴⁾。

別に、アベック現象の防止方法として、予めフィンに圧縮荷重を与えて拡管することにより、全てのフィンのカラー根元角度を鋭角化させる熱交換器の製造方法⁵⁾及び、カラー根元部への傾斜の形成によるアベック現象の抑制方法⁶⁾が提案されている。

なお、アベック現象に及ぼす、アルミニウムフィン材の強度及び板厚の影響については、強度は影響がなく、板厚は、影響が小さいものの、厚い方がアベック現象は発生しにくい傾向にあることが確認されている⁴⁾。

これまでの結果より、表面処理アルミニウムフィン材の摩擦係数を低くし、潤滑性を向上することで、熱交換器製造性の向上（フィン成形性の向上、金型摩耗性の低減、及びアベック現象の防止）が図れることがわかった。しかしながら、摩擦係数の低いフィン材を、それまで継続して摩擦係数の高いフィン材をプレスしていたフィン成形金型で、プレスした場合、スリット不良やだれ・かえりの増大といった問題が起きることがしばしばある。工具摩耗の進行か、あるいは工具のクリアランス過大が原因と考えられ、その場合は事前に、工具のクリアランス調整やメインテナンスを実施しておくことが必要である。

Table 1 Fin compressive loads of the laboratory expansion test⁴⁾.

Test fin stock	Friction coefficient ^{*1}	Fin compressive load (N)		Avec
		At No.90 fin	At avec	
①	0.32	44	40	Occurred
②	0.23	44	39	Occurred
③	0.59	45	37	Occurred
④	0.50	44	36	Occurred
⑤	0.09	34	—	Not occurred
⑥	0.15	33	—	Not occurred

*1 By Bowden-Leben friction test without oil

3. 摩擦特性改善方法

表面処理アルミニウムフィン材の摩擦特性を改善する方法として、親水性塗膜の上に潤滑剤を塗り重ねる方法⁷⁾、親水性塗膜の下層の耐食性塗膜層に潤滑剤（ワックス）を添加する方法⁸⁾及び、親水性塗膜に親水性潤滑剤を添加する方法⁹⁾について述べる。

(1) 潤滑剤の上塗り

親水性塗膜の上に塗る潤滑剤としては、親水性を阻害しない水溶性潤滑剤が適している。この方法は、親水性塗膜の性能にほとんど影響しないことから、いずれの種類の表面処理に対しても適用可能であるが、多くは、親水性塗膜自体の摩擦係数が高い水ガラス系処理（無機系処理）に適用される。Fig. 17に水ガラス系処理（無機系処理）について、表面の摩擦係数と水溶性潤滑剤の塗布量の関係を示す。水溶性潤滑剤を上塗りすることによって、摩擦係数は大きく低下し、摩擦特性が著しく改善されることが認められる。摩擦係数は塗布量が多くなるに伴い減少する傾向にあり、塗布量 150mg/m²あたりから0.1以下となっている。

(2) 下塗り耐食性塗膜への潤滑剤添加

一層の塗膜に、高親水性、高耐食性、かつ高潤滑性（低摩擦係数）のすべてを求めるのは一般に難しいことから、下塗り塗膜層（プライマー）に耐食性及び潤滑性を付与し、上塗り塗膜層（トップコート）に親水性を付与した、二層構造の表面処理が開発された¹⁰⁾。潤滑剤であるポレオレフィン系ワックスを添加した耐食性樹脂塗膜をプライマーとし、親水性樹脂塗膜をトップコートとした二層構造の処理について、親水性（水の接触角）とポリオレフィン系ワックスの添加量の関係をFig. 18に、表面の摩擦係数とポリオレフィン系ワックスの添加量の関係をFig. 19にそれぞれ示す。なお、Fig. 18には、トップコートにワックスを添加した場合を比較して示す。トップコートにワックスを添加した場合は、接触角が高くな

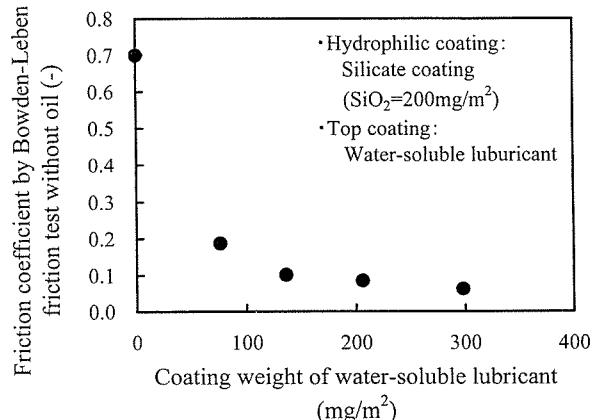


Fig. 17 Effect of the top coating with water-soluble lubricant on the friction properties of coated fin stock.

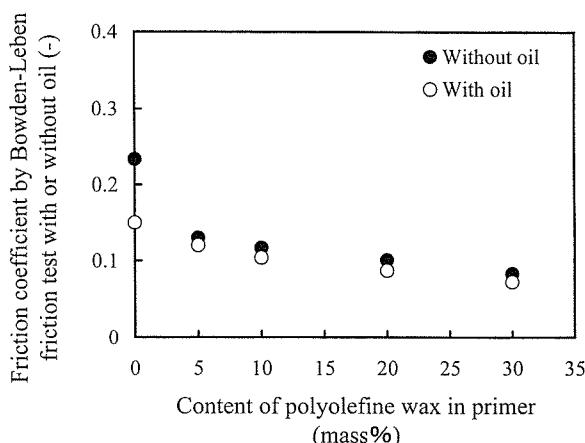


Fig. 18 Effect of content of polyolefine wax on the friction properties of the fin stock with two layers resin coating¹⁰⁾.

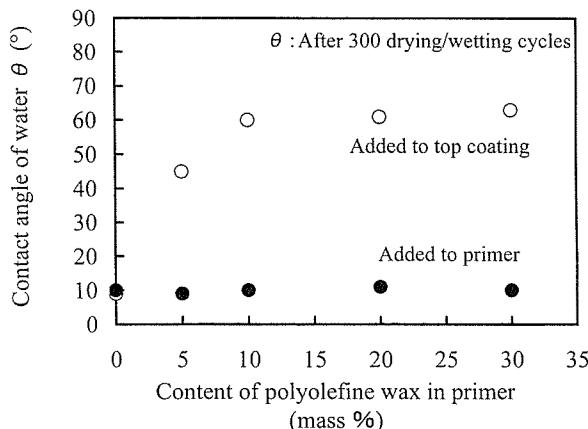


Fig. 19 Effect of polyolefine wax content on the hydrophilicity of the fin stock with two layers resin coating.

り親水性が阻害されているが、プライマーにワックスを添加した場合は、接触角に変化はなく親水性が維持されていることがわかる。表面の摩擦係数は、ワックスの添加量が多くなるに伴い低くなり、添加量 20mass%位から、0.1以下となっていて (Fig. 19)，しごき加工金型で成形したフィンのカーラー内面は、無傷の良好な状態となる (Table 2)。

(3) 親水塗膜への潤滑剤添加

親水性塗膜に添加する潤滑剤には、塗膜の親水性を阻害しない親水性潤滑剤を使用する。この塗膜は、親水性と潤滑性は優れるものの、高耐食性はあまり期待できない。親水性樹脂に親水性潤滑剤を調合した塗膜について、親水性潤滑剤の添加量が、塗膜表面の摩擦係数に及ぼす影響を Fig. 20 に、また塗膜の親水性に及ぼす影響を Fig. 21 にそれぞれ示す。親水性潤滑剤を添加することにより、親水性樹脂塗膜表面の摩擦係数は大きく低下する。摩擦係数は、添加量に関わらずほぼ一定の、0.1 前後の値を示している。一方、親水性潤滑剤の添加量が増

Table 2 Conditions of the inside surface of fin collars formed with ironing type die¹⁰⁾.

Content of wax ^{*1} (%)	0	5	10	20	30
Conditions of the inside surface	Poor	Good	Good	Excellent	Excellent

*1 Polyolefine wax content in primer.

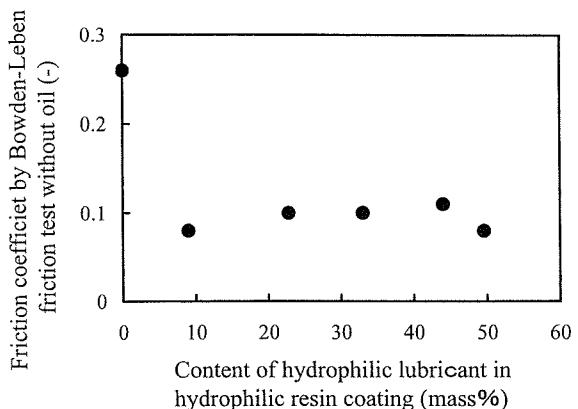


Fig. 20 Effect of the hydrophilic lubricant content on the friction properties of fin stock with resin coating.

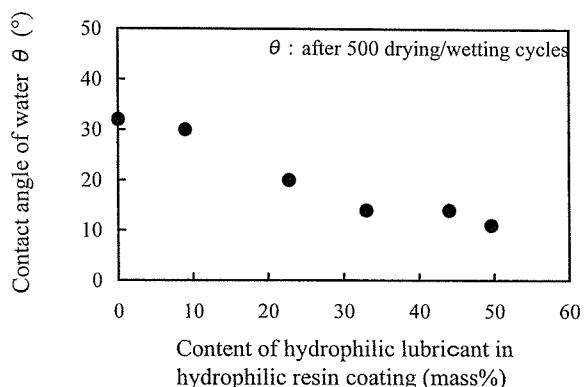


Fig. 21 Effect of the hydrophilic lubricant content on the hydrophilicity of fin stock with resin coating.

加するに伴い、接触角は低下する（親水性は向上する）傾向にある。親水性潤滑剤を 30mass%以上添加することにより、潤滑性に優れかつ高い親水性を有した樹脂系表面処理の開発が可能となる。

4. おわりに

表面処理アルミニウムフィン材の摩擦特性と熱交換器製造性（フィン成形性、金型摩耗性及びアベック現象）との関係を調査した結果、フィン材表面の摩擦特性を改善することにより、熱交換器製造性を大きく向上させることができることがわかった。フィン材表面の摩擦係数を低くし、潤滑性を高くすることで、フィン材のしごき

加工性の向上、金型摩耗の抑制及びアベック現象の防止が可能となることが確認された。一方、フレア割れについては、フィン材表面の摩擦特性との関係は見られなかつた。また、表面処理アルミニウムフィン材の摩擦特性を改善する方法として、次の三種類の方法を併せて報告した。

- (1) 親水性塗膜の上に水溶性潤滑剤を塗り重ねる方法。
- (2) 親水性塗膜の下層の耐食性塗膜層に潤滑剤（ワックス）を添加する方法。
- (3) 親水性塗膜に親水性潤滑剤を添加する方法。

参考文献

- 1) 中田春男：軽金属，42(1992)，354.

- 2) 清谷明弘，春日司，佐藤好生，玉置充宏：本誌，35(1994)，1.
- 3) 高三野和彦，茂木聖行，石川敦弓，下山智浩：SANYO TECHNICAL REVIEW, 27-2 (1995), 103.
- 4) 城戸孝聰，佐藤好生，竹島義雄：本誌，41(2000)，38.
- 5) 城戸孝聰，佐藤好生，清谷明弘，河原寿治，鈴木善雄：軽金属学会第92回春期大会講演概要，(1997)，233.
- 6) 城戸孝聰，佐藤好生，清谷明弘：軽金属学会第97回秋期大会講演概要，(1999)，199.
- 7) 竹島義雄，城戸孝聰，佐藤好生，清谷明弘，玉置充宏：特許第2989532号(1999).
- 8) 清谷明弘，春日司，佐藤好生：特許第2654312号(1997).
- 9) 竹島義雄，清谷明弘，佐藤好生，玉置充宏，磯村紀寿：特開平10-103885(1998).
- 10) 磯村紀寿，春日司，清谷明弘：軽金属学会第92回春期大会講演概要，(1997)，129.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-484)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 151-154

技術資料

アルミニウム合金管のハイドロフォーミング性評価*

水 越 秀 雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 151-154

Hydraulic Formability of Aluminium Alloy Tubes

Hideo Mizukoshi

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

アルミニウム合金管のハイドロフォーミング性評価*

水 越 秀 雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 151-154

Hydraulic Formability of Aluminium Alloy Tubes

Hideo Mizukoshi

Tube hydroforming has been noticed as a forming method for complicated hollow shape parts. This process has many advantages compare to conventional forming methods, so steel exhaust pipes and chassis parts have already been mass-produced by using this process. On the other hand, aluminium parts have only been applied to suspension in Europe, but deformation properties of aluminium alloy tubes have not been made clear yet. In this paper, hydroformability of aluminium alloy tubes was introduced by using experimental data, and noticeable points on hydroforming of aluminium alloy tubes were explained.

1. はじめに

チューブハイドロフォーミングは、軽量で高強度の複雑形状中空部品を一体成形することができる加工方法として注目されている。この技術は近年の環境問題に端を発する自動車の軽量化志向と相まって、自動車産業において特に適用が進みつつある。既に排気系スチール部品の量産が進んでいるが、アルミニウム合金に関しては歐米の一部の部品に採用されているにすぎず¹⁾、ハイドロフォームされる管材の変形特性等、十分明らかにされていないのが現状である。ここでは、一部実験データからアルミニウム合金管のハイドロフォーミング性を紹介すると共に、アルミニウム合金のハイドロフォーミングにおける留意点を概説する。

2. アルミニウム合金の特徴と成形上の留意点

アルミニウム合金についてはスチールと異なり押出加工が可能であることから、通常は押出管あるいは押出後冷間で抽伸加工を加えた抽伸管が用いられる。自動車用部材としては、強度、押出性、加工性、耐食性のバランスがとれた6000系合金が最も多く用いられる。また、一部には強度に優れる7000系合金が用いられる場合もある。たとえば、ボディフレームには6063合金や6N01

合金が、足周りには6061合金が実用化され、補強材などに7N01合金が使用されている。

代表的なアルミニウム合金とその機械的性質²⁾をTable 1に示す。併記した冷延鋼板(SPCC)の特性と比較すると、強度が同等の材質では伸びが劣っており、

Table 1 Mechanical properties of typical aluminium alloy materials.

Materials	0.2% proof stress (N/mm ²)	Tensile strength (N/mm ²)	Total elongation (%)	n value	r value
1050-O	30	80	40	0.27	0.69
3003-O	40	110	30	0.24	0.65
5052-O	90	195	25	0.28	0.63
5083-O	145	290	24	0.26	0.74
6063-O	40	100	35	0.22	—
6063-T6	200	240	17	0.14	—
6061-O	55	125	25	0.17	—
6061-T4	145	240	22	0.20	0.67
7075-O	105	230	17	0.19	—
7075-T6	505	570	11	0.12	—
SPCC	175	315	42	0.23	1.39

* プレス技術, 39-7 (2001), 34に主要部を掲載

** 研究開発センター 第一部

伸びが同等であれば強度が劣っていることがわかる。アルミニウム合金の成形性はスチール材料に比べ劣っており、アルミニウム合金をハイドロフォーミング用として適用するためには、それなりの配慮が必要となることは言うまでもない。たとえば、

(1) 張出し性や伸びフランジ性が劣るために拡管率は小さめにとる必要がある。

(2) 成形性は潤滑の影響を受けやすく、型かじりや焼付き等が生じやすいため、十分な潤滑の下での成形が必要となる。

(3) 弾性係数が低いため弹性回復量が大きく、形状凍結性に問題が生じやすい。

などである。

3. 材料特性とハイドロフォーミング成形性

3.1 T字継手ハイドロフォーミング

機械的性質の異なる3種類の合金について、外径23mm、肉厚1.0、1.2、1.5mmの抽伸管を製作し、代表的なハイドロフォーミングであるT字継手成形にて成形性を評価した結果³⁾を紹介する。

T字継手成形方法概略をFig.1に示す。枝管がわずかに張出した時点でノックアウトシリンダにより枝管の頭頂部に圧力を付与する工程の効果も確認した。

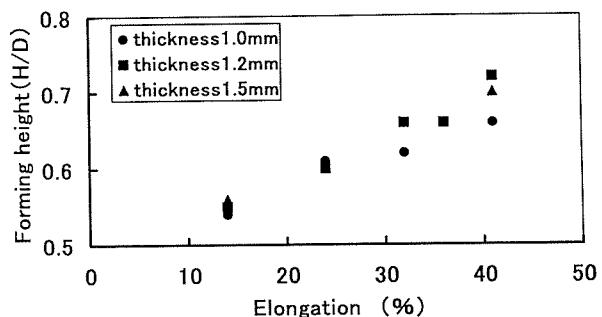
枝管成形高さと素材伸びとの関係をFig.2に示す。軸押込みを行わなかった場合には枝管部分で自由張出し状態に近く、素材の伸び値が大きいものほど成形高さが高くなった。しかし、十分な軸押込みを付与し、かつ枝管頭頂部にノックアウトシリンダによる圧力付与を行うと、伸びが小さく強度の高いものほど成形高さが得られることがわかった。十分な軸押込みと枝管頭頂部の圧力付与により、枝管頭頂部での局部的な肉厚減少が抑制されたため、内圧を高くとれる強度の高いものほど成形高さが向上したものと考えられる。このT字継手成形において、枝管頭頂部以外では材料は金型に沿って変形して張出し要素が無いために、熱処理(T6)材でも銅管に勝るとも劣らない十分な成形高さが得られたのである。ただし、破壊の可能性も高くなるため、成形条件の

微妙な調整が必要となる。

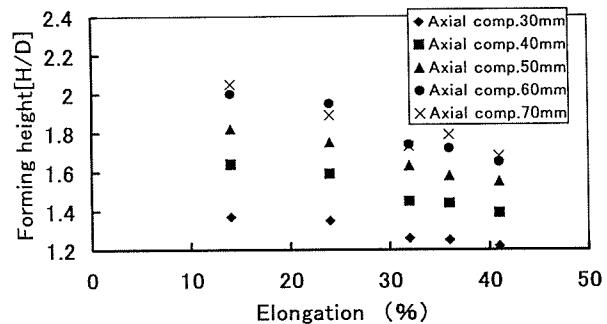
3.2 拡管ハイドロフォーミング

周方向に均一に拡管成形がなされるこの成形では、張出し性が要求されることからアルミニウム合金には厳しい成形となる。しかし、成形条件の最適化がなされればスチール材に匹敵する程度の成形が可能となる。各種アルミニウム合金を用いて実施した拡管ハイドロフォーミング試験結果³⁾を紹介する。

軸押しを行わない場合の限界拡管率を測定し、各種合金の機械的性質との関係を調査した結果、最も相関が見られたn値との関係をFig.3に示す。限界拡管率はn値が増大するにつれて大きくなり、ほぼ1次の相関が見られる。一般に成形性は素材の伸びや張出し性(n値)が大



(a) Without axial compression and free branch



(b) With axial compression and compressed branch

Fig. 2 Relationship between forming height of branch and elongation of materials on tee fitting hydroforming.

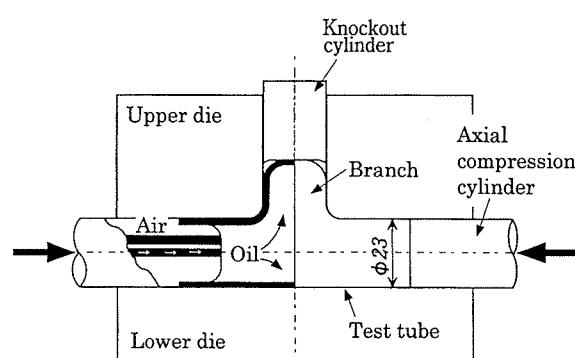


Fig. 1 Schematic illustration of tee fitting hydroforming.

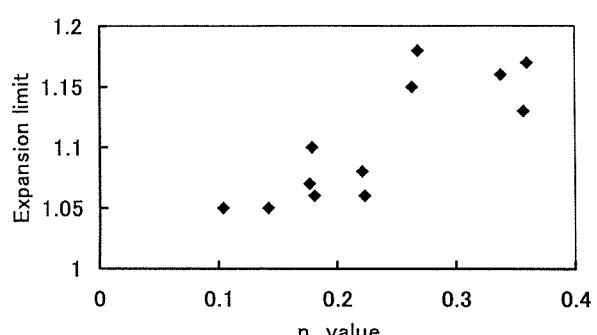


Fig. 3 Relationship between expansion limit and n value.

きく影響するといわれており⁴⁾、同様な結果となっていることがわかる。また、軸押込みを行って拡管率25%及び50%の金型での成形可否を調査した結果をTable 2に示す。十分な軸押込みを付与し、成形条件を調整することにより、ほぼすべての材質で拡管率25%の成形が可能となっている。また、成形性の高いO材では拡管率50%までの成形も可能である。ただし、軸押込みの効果が十分に伝達される拡管部形状であること、金型表面との潤滑や管を座屈させない成形条件(軸押込みと内圧)の選定が重要となる。通常では、管の破壊圧力に対して80%程度の初圧を付与した後に、軸押込みを行なながら内圧を増大させていくといった成形条件をとる。成形品外観の一例をFig. 4に示す。

Table 2 Test results of expansion hydroforming.
(Relationship between axial compression (mm) and formability)

Materials		Expansion rate 25%				Expansion rate 50%			
		0	10	15	20	0	15	20	25
1050	O	×	○	○	○	×	×	×	×
3003	O	×	○	○	○	×	×	×	○
5052	O	×	○	○	○	×	×	○	○
	H34	×	×	×	○	×	×	×	×
5154	O	×	○	○	○	×	×	○	○
	H34	×	×	×	○	×	×	×	×
5083	O	×	○	○	○	×	×	×	○
	H34	×	×	○	○	×	×	×	×
6063	O	×	○	○	○	×	×	○	○
	T6	×	○	○	○	×	×	×	×
7N01	O	×	○	○	○	×	×	×	×
	T5	×	×	○	○	×	×	×	×

○: completely formed, ×: failure

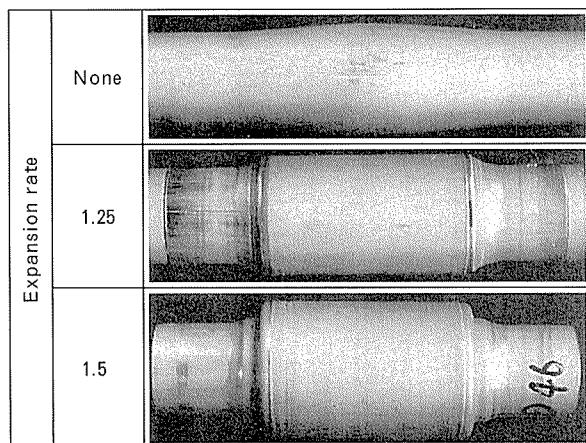


Fig. 4 Appearances of formed tubes (5054-O material).

3.3 ポートホール押出溶着部の影響

最も多く使用される6000系押出材は通常ポートホール押出によって製造される。押出ダイス内でメタルが分割、再固着されるこの押出法では押出製品の断面内に溶着部といわれる部分が存在することになる。Fig. 5に溶着部の一例を示す。この溶着部は電縫管の溶接部とは異なるものの、ハイドロフォーミング性に及ぼす影響が気になるところである。一方、メタルの分割、再固着がないマンドレル押出で製造されるものは溶着性の低い5000系等の製造に用いられている。両押出法により製造した各種合金について、成形性に及ぼす溶着部の影響を調査した結果⁵⁾の一部を紹介する。

軸押込みを行わない場合の限界拡管率を素材の伸びを横軸にとって整理した結果をFig. 6に示す。同一材質での比較はできていないものの、限界拡管率と素材伸びの関係は押出法により明瞭に分けられ、溶着部が存在しないマンドレル押出・抽伸材の拡管率が高い。ポートホール押出材の破壊はいずれも溶着部直上ではないが、溶着

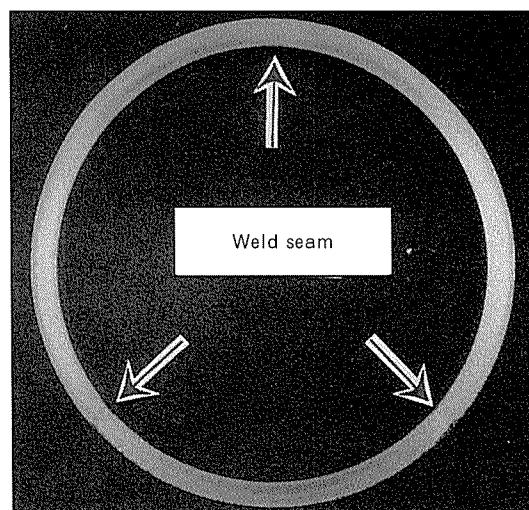


Fig. 5 Example of weld seam position of aluminium alloy extruded tube.

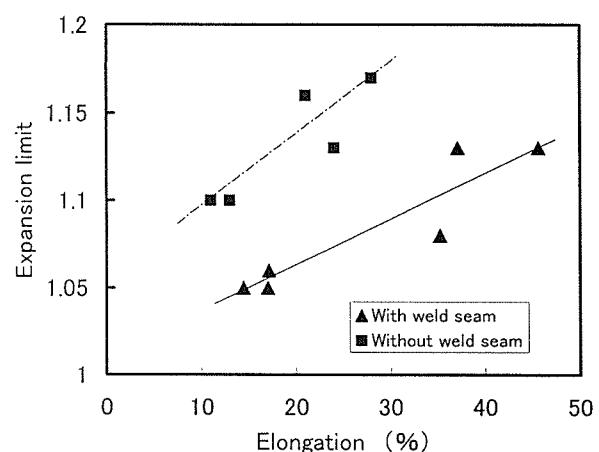


Fig. 6 Effect of weld seam on expansion limit.

部近傍の変形形態が他の部分と異なっているものと推定される。一般に溶着部の変形能は低く、さらに溶着部の健全性が劣るような材質では溶着部の直上で破壊することが予想される。ただし、十分な軸押込みを付与した成形条件ではこの溶着部の影響は薄まる傾向が見られることから、成形条件の選定により、溶着部の影響は抑制できるものと思われる。

4. 今後の課題

以上のようにアルミニウム合金管についての一部の実験結果を紹介したが、ハイドロフォームされるアルミニウム合金管の変形特性は十分に明らかになっておらず、まだ実用途上の段階といえる。

欧米における使用例でも、管軸方向の断面形状を変化させてはいるものの、周方向の拡管率はほとんどられていおらず、むしろ加工精度向上のためのキャリブレーション目的に使用される場合が多いのが現状である。軸押込みの効果が十分に伝達されないような形状の部品については大きな拡管率は望めないとしても、アルミニウム合金の特性を把握して、ハイドロフォーミング加工可能な部品設計を心がける必要がある。

押出管の肉厚精度は板材に比べて劣り、押出条件の影響を強く受ける。また、ポートホール押出材には変形能

が低い溶着部が存在する。これらは成形限界を低下させる要因となるため、その影響度を把握することも重要である。

アルミニウム押出材は同一断面の長尺ものを製造できることはメリットであるが、ハイドロフォーミング対象部品ではむしろ長手方向の断面形状変化を目的としていることから、研究段階である可変断面押出を積極的に利用する方向も考える必要がある。

また、ハイドロフォーミング部材では曲げ加工等の予加工がなされた後に成形を受けることから、予加工後の特性を把握しなければならない。

最後に、既存のアルミニウム合金では成形性が十分とは言い難く、ハイドロフォーミングに適した材料開発も念頭において今後の技術開発を進めたい。

参考文献

- 1) John Batchelor : 軽金属学会第53回シンポジウムテキスト, (1998), 48.
- 2) 軽金属協会編 : 自動車のアルミ化技術ガイド成形編, (1991), 6.
- 3) 水越秀雄, 岡田英人, 若林広行 : 本誌, 40 (1999), 37.
- 4) 渕澤定克 : 塑性と加工, 30 (1989), 473.
- 5) 水越秀雄, 岡田英人, 若林広行 : 軽金属学会第99回秋期大会講演概要, (2000), 221.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-485)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 155-163

技術資料

アルミニウム圧延技術の進歩
—この30年の発展と今後の展望—*

岡 村 義 英** 小 久 保 操***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 155-163

Recent 30-years Advances and Future Prospects in
Aluminum Rolling Technology

Yoshihide Okamura and Misao Kokubo

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

アルミニウム圧延技術の進歩 —この30年の発展と今後の展望—*

岡 村 義 英** 小 久 保 操***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 155-163

Recent 30-years Advances and Future Prospects in Aluminum Rolling Technology

Yoshihide Okamura and Misao Kokubo

This paper describes the recent advances and future prospects in aluminum hot and cold rolling mill control technology. Aluminum rolling production in Japan has remarkably increased in recent 30 years. The rolling mill control technology such as the temperature control, the strip crown control, the strip wandering control, the thickness control and the flatness control has been positively developed to cope with increasing demand for productivity and quality. It is expected to develop the advanced rolling technology for instance the strip casting, the process tribology, the computer-aided optimal manufacturing for further improvement of productivity and quality under the condition of large variety and small quantity production runs.

1. はじめに

わが国におけるアルミニウム板圧延品の生産量はアルミニウム製品の需要に対応してこの30年間で著しい伸びを示しており、1970年ではわずか30万トン/年程度であったものが1980年頃より急増し、Fig.1に示すように最近では120万トン/年を越えて堅調に推移している。飲料用缶材については、近年ペットボトル化の進展などの影響から伸び率にやや鈍化の傾向がみられるものの、依然としてアルミニウム板圧延品の重要な消費対象となっている。そしてこのような需要の伸びに対応するため、生産性や品質向上を目的としたさまざまな設備増強や技術開発が積極的に進められてきた。

一方アルミニウム圧延品に要求される品質は多岐にわたり、それぞれの製造工程での最適化を目的とした新たな技術開発が続けられている。特に缶材の板厚精度に対する要求はますます厳しくなってきており、例えば缶胴材については1970年代半ばでは板厚0.42mm、板厚公差±13μm程度であったものが1990年代半ばにはそれぞれ

0.30mm、±5μm程度となっている。近い将来はさらに薄肉化、板厚公差の低減に対する要求が高まると予想され、これら品質向上の要求に対処するため種々の圧延技

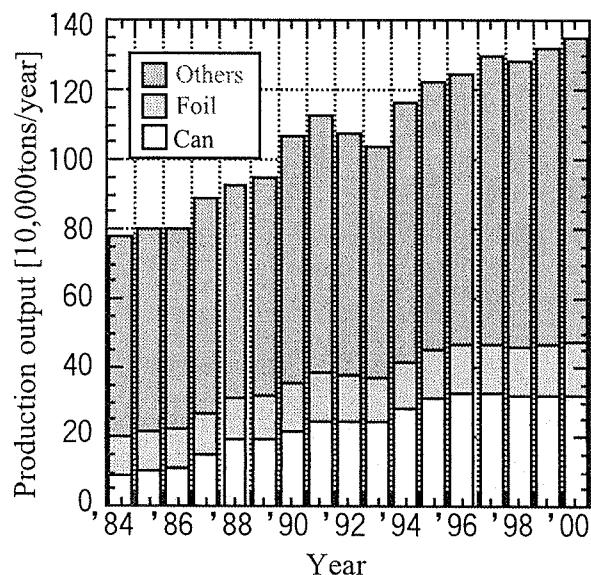


Fig. 1 Aluminum rolling production trend in Japan.

* アルトピア, 30 (2000), 1に掲載

** 研究開発センター 第二部, 工学博士

*** 研究開発センター 第二部

術の開発や圧延設備の増強が積極的に進められている。圧延技術は基本的に圧延設備、圧延材料、圧延油、塑性加工や計測制御技術などといった幅広い分野を含んだ総合技術であり、各分野における技術者が積極的に協力して課題解決にむけた技術開発を推進していくことが重要である。

本稿ではアルミニウム圧延技術の進歩について圧延機設備や周辺の制御技術に関するこれまでの進展を概説するとともに、圧延の主要工程である熱間圧延及び冷間圧延技術において、筆者らの専門分野に関連した代表的な種々制御技術の概要と今後の動向を中心に述べる。なお参考文献から引用した図表について、内容が変わらない範囲で一部加筆、変更させて頂いたことをあらかじめお断りしておく。

2. アルミニウム圧延機設備の進展

アルミニウム圧延品の生産能力向上への要求に対応して、1960年代に当時国内最大・最新鋭のアルミ熱間圧延設備が稼働したのを皮切りに、1970年以降圧延機設備の新設・増強が各社で積極的に進められてきた。Table 1に最近のアルミニウム圧延機の増強動向を示す^{1), 2)}。設備増強においてはアルミニウムコイルの大型化が積極的に進められてきており、生産性や歩留まりの向上が追求されている。また米国では缶材専用の完全連続式冷間圧延機が出現しており注目に値する³⁾。今後の需要次第ではあるが、わが国でも圧延機の連続化について検討する必要が生じると考えられる。

Table 2はアルミニウム圧延機設備の進展の概要を示すものである⁴⁾。ロール段数としては4段圧延機に比べて形状制御特性に優れる6段圧延機の導入により、板形状制御精度の向上が進められてきている。一方圧下装置や圧延機駆動用モータなどの種々の制御用アクチュエータについても、油圧圧下化や交流ドライブ化などによる高性能、高応答化が進展してきた。また制御システムの自動化についてもコンピュータやソフトウェア技術の急速な発達によって、より高度な制御技術の適用が可能となってきている。最近では現代制御理論による対象の数学モデルに基づく制御や、ファジィ推論などの情報処理技術を活用した制御による高精度、高機能化が積極的に進められている⁵⁾。

3. 热間圧延における制御技術

熱間圧延工程は材料に大きな塑性変形を与えて製品の機械的性質を調整し、必要となる寸法精度を確保する重要な工程であるとともに、生産能率や歩留を大きく左右する工程でもある。わが国では1970年代にアルミニウム熱間圧延ラインに対して初めて本格的な計算機制御システムが導入され、通板時の圧下位置設定や圧延速度などの初期設定をはじめとして、板厚制御や温度制御など

の自動化が比較的早い時期から行われてきており、近年はより厳格化する要求に対応するための種々の制御技術開発が進展している。ここでは熱間圧延における代表的な制御技術として、板クラウン制御、温度制御及び安定的圧延の実現のために重要な操業安定化技術について紹介する。

3.1 板クラウン制御

板クラウンは特に合金系の材料においては冷間圧延工程での大幅な修正が期待できない。したがって熱間圧延においては、冷間圧延に於ける程度修正可能な長手方向の板厚に比べて、板クラウン制御の重要性が高いといえる。板クラウン制御という観点から、鋼板の場合と比較したアルミニウム熱間圧延のおもな特徴を列挙するとつぎのようである⁶⁾。

- (1) 圧延荷重の範囲が広い。また純アルミ系材と合金系材とでは変形抵抗が2~3倍も異なる場合がある。
- (2) 張力値が高い。巻取り張力については、鋼板では通常10N/mm²程度以下であるのに対し、アルミでは15~35N/mm²程度である。
- (3) 摩擦係数μが小さい。鋼板のμは0.25~0.40程度に対して、アルミ最終スタンダードでは0.05程度である。
- (4) 圧延による板端部の2枚板部（エッジラミネーション）が生じている。
- (5) ロール摩耗はきわめて小さい。
- (6) 板の形状不良が顕在化しやすい。
- (7) クラウン制御アクチュエータの板クラウンに及ぼす影響（転写率）が鋼板に比べて低く、同じアクチュエータを用いても得られる効果が少なくなる。

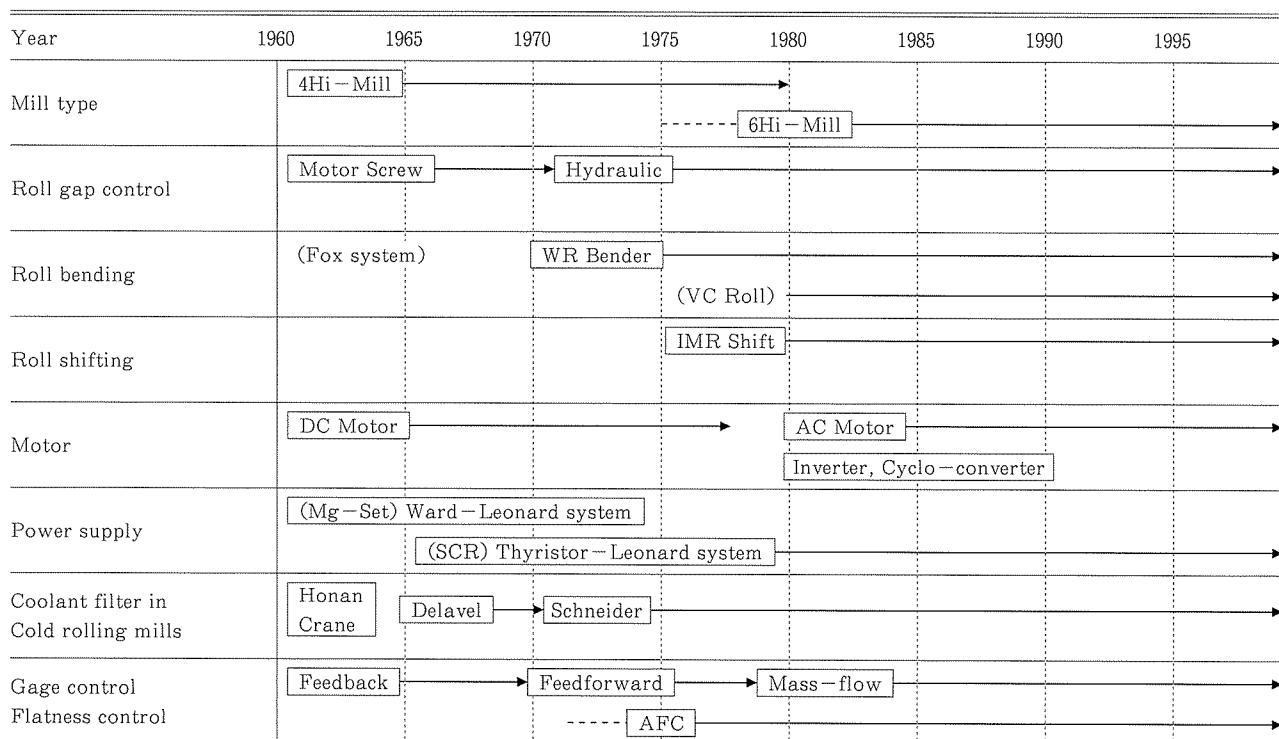
Fig. 2にアルミニウム熱間圧延において実用化されているおもな板クラウン制御装置についてまとめた⁶⁾。古くからロールベンディングによる方法が用いられているほか、バックアップロール径を直接的に変化させるVC(Variable crown)ロールやTPロール、6段圧延機の中間ロールを左右非対称にシフトすることによりロールのたわみを調整するHCミル、HCミルの中間ロールにベンディング機能を付与してさらに性能向上をはかったUCミル、任意の初期ロールクラウンを与えておきロールをシフトすることで調整するCVCミルなど、より制御効果に優れたコントロールを可能とするため種々のアクチュエータが開発されている。最近では上下のロールをクロスさせることで形状制御能力を大幅に高めたペアクロスマイルのアルミ圧延への検討も行われている⁵⁾。

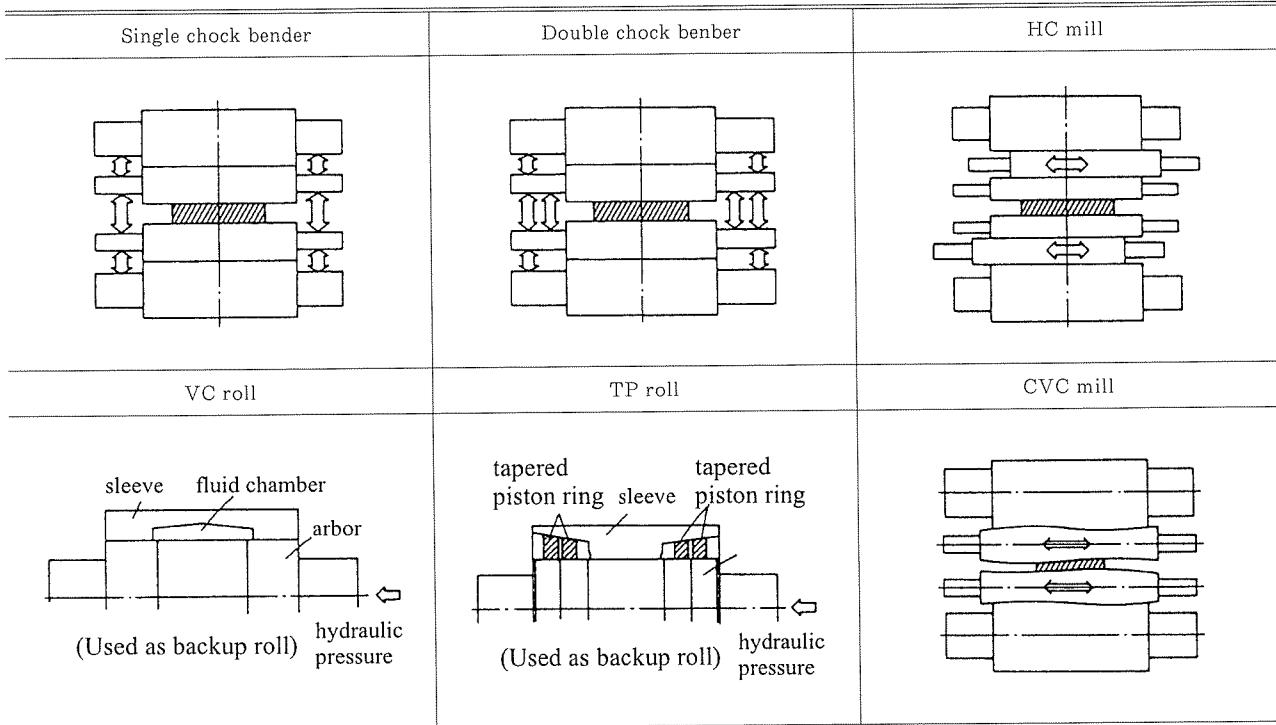
Fig. 3は板クラウン制御システムの構成例を示したものである⁷⁾。仕上げスタンダード入側及び最終スタンダード出側に設置された板クラウン計の実測値を用いて、目標クラウンとなるようにロールベンディング、TPロール、クラントスプレイなどの各アクチュエータを調節する。また各スタンダード間での形状をセンサーで検出して、板クラウンと併せて形状についても制御を行っている。これらのほかにはアルミ特有のエッジアッププロフィールの抑

Table 1 Recent installation of rolling mills since 1981.^{1), 2)}

Year	Company	Plant	Hot rolling mills	Cold rolling mills
1981	Kobe	Mooka (Japan)		Newly installed 2240mm 1650m/min
1983	Furukawa	Fukui (Japan)	Newly installed R+F.3-T, 4320mm(R) 2850mm(F)	Newly installed 2750mm
	REYNOLDS	McCook (U.S.A)		Newly installed 2240mm
	CONALCO	Hannibal (U.S.A)		Newly installed
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	Phenalu (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, (CVC, VC, TP) 450m/min	
1993	KAAL	Mooka (Japan)		Newly installed 2-T 2400mm 1650m/min (CVC)
1995	ALUNORF	Neuss (Germany)	Newly installed R+F.4-T, (CVC) 480m/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, xxxxmm : Roll barrel width, xxxxm/min : Maximum speed, VC, HC, UC, TP, CVC : Equipment for strip crown and flatness control

Table 2 Advances in aluminum rolling mill and related equipment.⁴⁾

Fig. 2 Crown and flatness control devices.⁶⁾

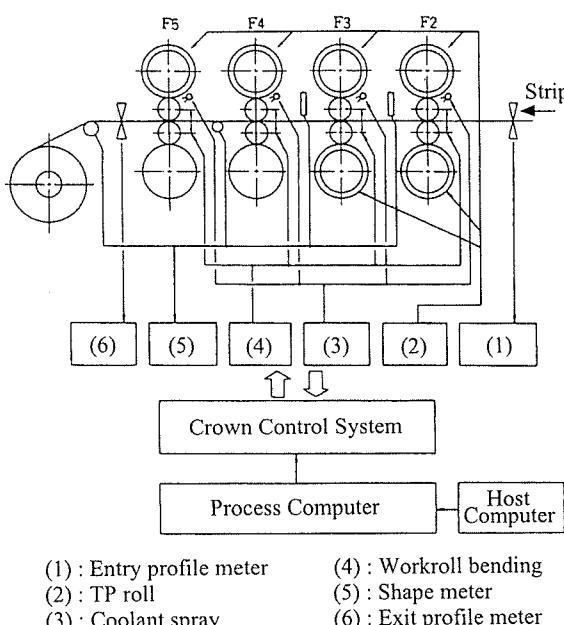
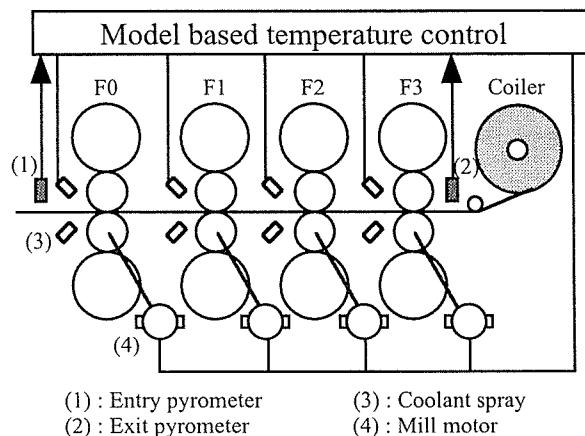
制など、より高精度な板プロフィールを得るためクーラントのゾーンコントロールによるロールのヒートクラウン制御が用いられる。今後ますます厳しくなる要求に対応するためロールのヒートクラウンの検出あるいは高精度な予測などによりクラウン制御精度の一層の向上が期待される。

3.2 温度制御

熱間圧延における板温度は製品の加工性、機械的性質、

表面性状などに大きく影響するため、温度制御はきわめて重要な技術として位置づけられる。アルミ圧延での温度制御は、温度計算モデルにもとづいて粗圧延でのパススケジュール設定や粗圧延機出側でのシャワー制御、仕上げ圧延でのパススケジュール設定、クーラントスプレイや圧延速度調整による巻き取り温度の制御を行っている。

Fig. 4 は熱間圧延機での温度制御システムの構成の例である。Fig. 5 に示すような材料温度モデルを活用して、仕上げ圧延機入側及び各スタンンド間に設置されたクーラントスプレイと圧延速度を協調して制御するものである⁵⁾。今後製品に要求される加工性や機械的性質、表面性状がますます厳しくなると予想されることから、より低温域

Fig. 3 Strip crown control system.⁷⁾Fig. 4 Temperature control of hot rolling mills.⁵⁾

まで計測できるような温度計の高精度化や幅方向での温度精度向上の要求が高まると考えられる。

3.3 操業安定化技術

板厚精度向上の要求に対して板厚制御や板クラウン制御の高精度化が進展してきている。そのような観点から板クラウンを小さくするような圧延では、必然的に板流れすなわち圧延中に板が圧延機の中心から幅方向にずれながら圧延が進行する状態が発生しやすくなる。板流れは最悪の場合板破断となって圧延不能に陥り生産性を著しく阻害するため、板流れ対策が重要となってくる。板流れの要因としてはミルの機械的精度不良などに起因する圧延機の機械的非対称性や元板の幅方向温度差や板厚差などが大きく影響する。また板流れは尾端部の無張力状態においてもっとも発生しやすくなるためその制御が重要となる。

Fig. 6 に最近開発された板流れ制御の構成を示す。これは圧下の左右差とロールベンディングの左右圧力差を併用して板流れを制御するものであり⁸⁾、電動圧下装置しか備えていない圧延機であっても適用可能であることと、補償器の設計には現代制御理論の一成果である状態フィードバックの手法を用いていることが特徴である。

また圧延機への材料噛み込み時は圧延不安定となりやすく、スタンド間での材料ループにより板流れなどの圧延トラブルが発生しやすい。特に高速圧延を安定して達成するには加速時の張力の安定性や通板時の張力を速やかに確立させることが必要となる。そのため各スタンド間にはルーパとよばれる装置が設置されていることが多い、張力の早期確立と適切なルーパ角度に保持して圧延安定性を維持することが重要である。一方張力制御とルーパ角度制御間には相互干渉の問題があり、従来はこの干渉のためそれぞれの制御系の応答を十分上げることが困難であった。

Fig. 7 は上記の問題に対処した新しいスタンド間張力

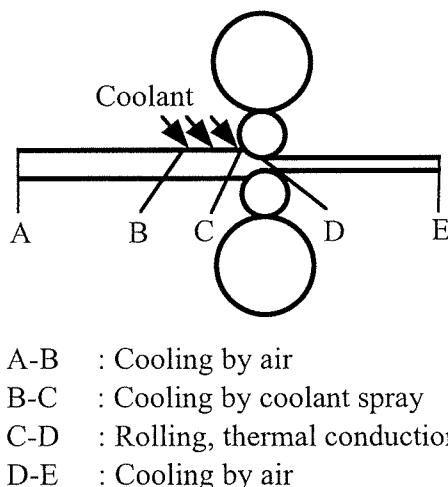


Fig. 5 Temperature model.⁵⁾

制御の構成の例である⁹⁾。この方法では現代制御理論の一成果である外乱推定オブザーバの手法を用いており、相互干渉を考慮していることと補償器の内部構造を物理的意味合いが明確な形として調整が容易となっている点が特徴である。

これらのほか、圧延中にアルミ及びその酸化物がロール表面に付着するロールコーティングとよばれるアルミ特有の現象が発生し、板の表面性状や板流れ性などに大

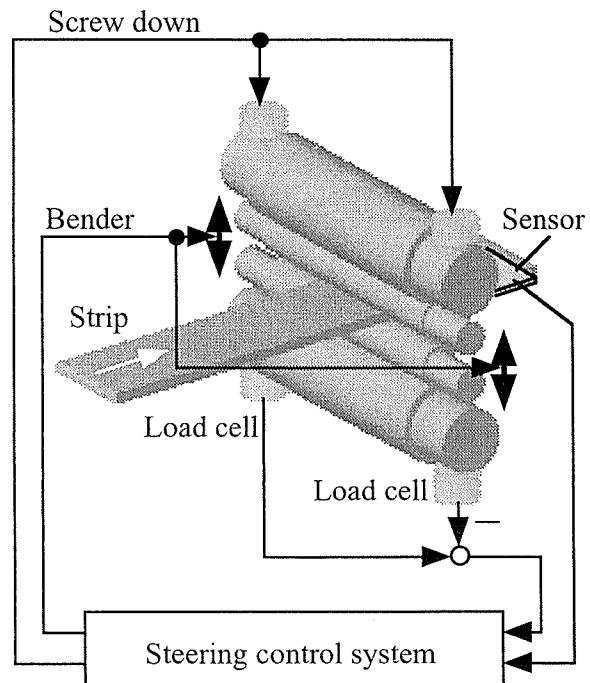


Fig. 6 Strip steering control system.⁸⁾

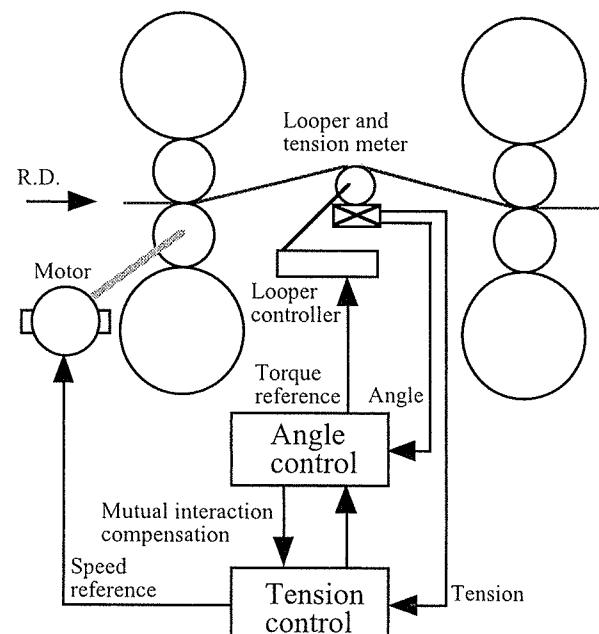


Fig. 7 Tension control using looper equipment and a tension meter.⁹⁾

きく影響する。したがって潤滑条件やロール表面のブッシングを行ってロールコーティング状態をコントロールすることが重要である。今後コイルの大型化や材料の薄肉化、高速化の進展に伴い、より最適なロールコーティング制御技術の進展が望まれる。より詳しくは文献¹⁰⁾を参照されたい。

4. 冷間圧延における制御技術

冷間圧延工程は、熱間圧延工程では得られない薄い板厚の製品を製造する工程で、製品の寸法精度、強度、表面性状などの品質を作り込むと同時に生産性、歩留まりを大きく左右する工程であり、高速化、高精度化が進められてきた。わが国では1970年代に圧延速度1500m/minの高速圧延機が登場し、高速圧延を支えるセットアップ制御、板厚制御、形状制御、自動減速機能などの各種制御技術もセンサー、アクチュエータ、計算機などの進展とともに大いに発展した。ここでは冷間圧延における主要な制御技術として、板厚制御及び形状制御について紹介する。

4.1 板厚制御

冷間圧延機の板厚制御(AGC: Automatic Gage Control)は製品の最も重要な品質の一つである板厚精度を決定する重要な技術でありその開発が積極的にされてきた。例えばFig. 8に示した現代制御理論の成果であるオブザーバーを用いた多変数AGCが実用化され、加減速時の板厚精度改善や加減速時間短縮に効果をあげている¹¹⁾。多変数AGCは板厚と張力との相互干渉に対処した方式で、板厚計や張力計、ロードセルなどの情報から、圧延モデルを用いて、圧延条件の変化に対応した最適なロールギャップ操作量とロール速度操作量を求めこれらを同時に補正する。また最近ではFig. 9に示したような板厚を速度で制御し、張力をロールギャップで制

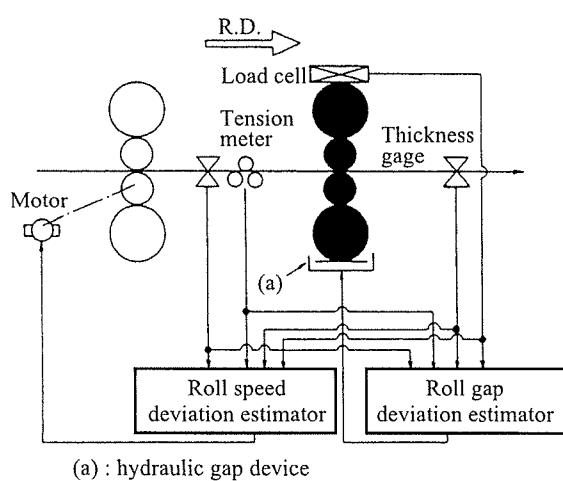


Fig. 8 Automatic gage control based on multivariable control theory.¹¹⁾

御するマスフローAGCがタンデム圧延機を中心に採用される傾向にある¹²⁾。マスフローAGCは圧延機の入側と出側とでは体積速度(マスフロー)が一定であるという原理式から求められるマスフロー板厚に基づき制御を実施するもので、遅れのない出側板厚情報が利用できる利点がある。ただしマスフロー板厚の誤差を補正する目的で板厚計によるフィードバック制御が併用される。タンデム圧延機のものとは若干方式が異なるものの、シングル圧延機への適用もなされている。Fig. 10はその例で、板厚モデルとしてマスフロー板厚を用い、板厚計で

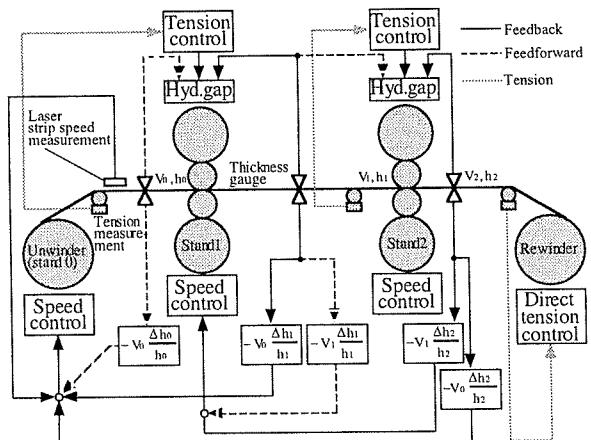


Fig. 9 Mass flow AGC system.¹²⁾

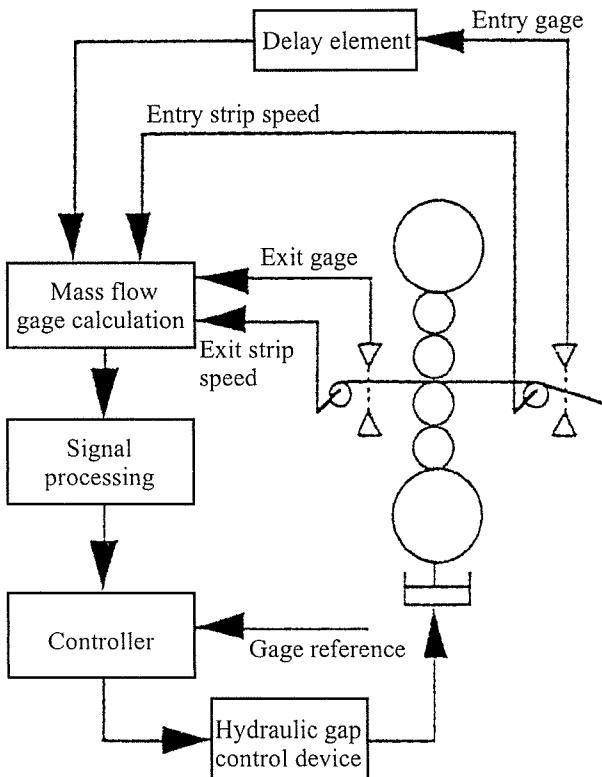


Fig. 10 Mass flow AGC using Smith predictor.¹³⁾

の検出遅れむだ時間にはスミス法にて対処する方式で板厚精度向上に効果を上げている¹³⁾。

板厚精度の改善のためにはロール偏心への対処も重要である。例えばFig. 11に示した外乱推定オブザーバを用いた方法が油圧圧下装置を備えていない圧延機に適用された¹⁴⁾。またバックアップロール偏心だけでなく、より回転周波数の高いワークロール偏心へも対処するために、Fig. 12に示したディジタル回路とアナログ回路と併用したロール偏心制御システムも実用化されてい

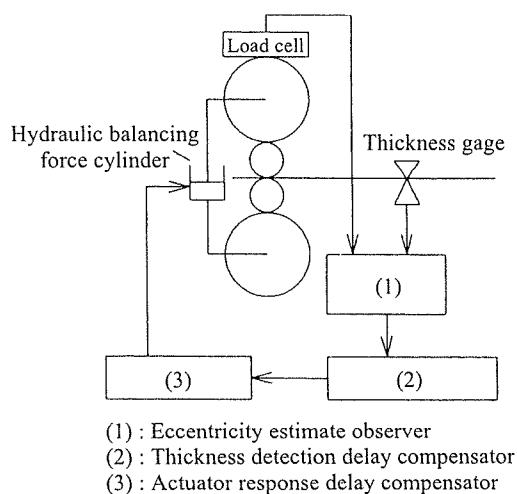


Fig. 11 Roll eccentricity control using disturbance observer.¹⁴⁾

る¹⁵⁾。今後はさらなる板厚精度向上のために、計算機の進展を背景として現代制御理論を応用したソフト開発などが進むと考えられる。また板厚計などのセンサーの精度向上や機械精度の向上といったハード面での改善や、ワークロールの小径化といったエッジドロップ低減技術などの進展が望まれる。

4. 2 形状制御

形状制御は高速かつ安定な操業のために必要不可欠であり、最も重要な技術として高性能化が進められてきた。アルミニウム冷間圧延機における形状制御アクチュエータとしては、ワークロールベンダ、中間ロールベンダ、中間ロールシフト位置、圧下レベリング、VCロール、TPロール、CVCロール、クーラントスプレイなどが用いられており、それぞれ特有な制御システムが構成されている。最近ではFig. 13に示したような中間ロールベンダを備えた6段圧延機における多変数形状制御システムが実用化されている¹⁶⁾。これは各制御アクチュエータの特性差を積極的に活用し、荷重変化を用いることで加減速時の形状変化を高精度に制御する多変数制御理論を用いた形状制御システムである。

形状制御においてはクーラントによる方法も重要である。これはクーラントの幅方向の流量分布を変化させロールの熱膨張を調節して形状制御を行うもので、機械的なアクチュエータでは制御できない局部的な形状を制御するものである。例えばFig. 14に示したように、板幅内の全ノズル数のうち、同時にオフするノズル数をあらか

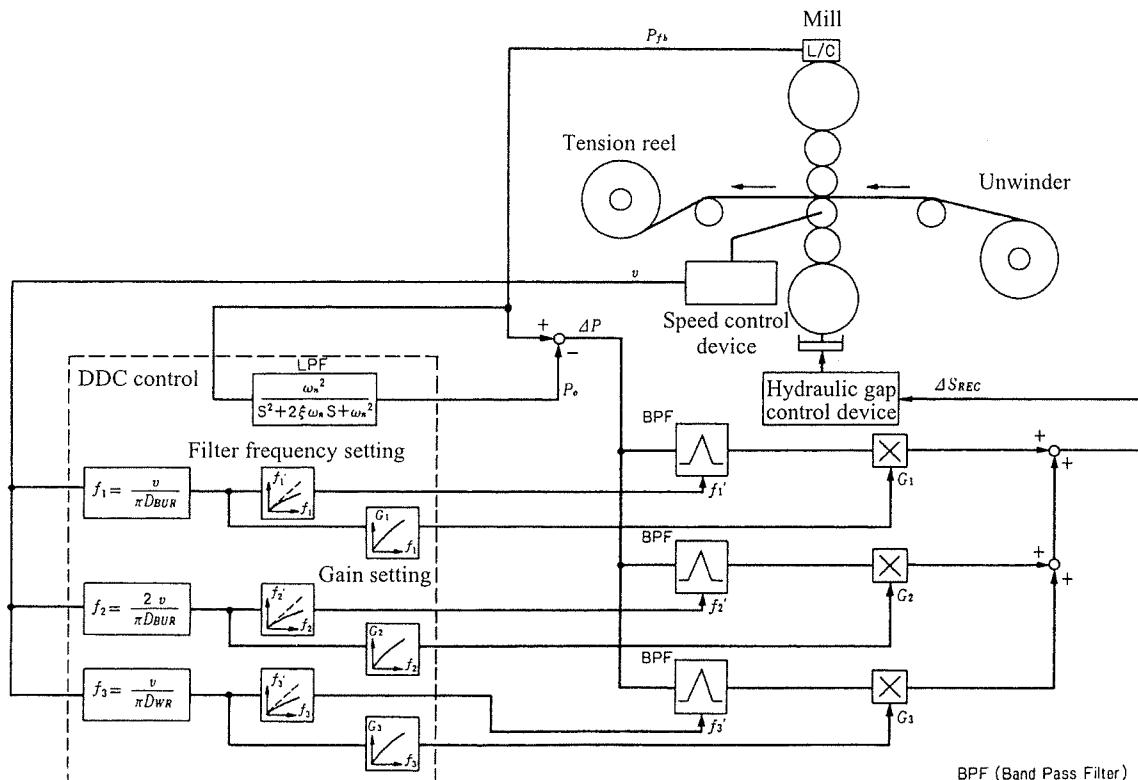
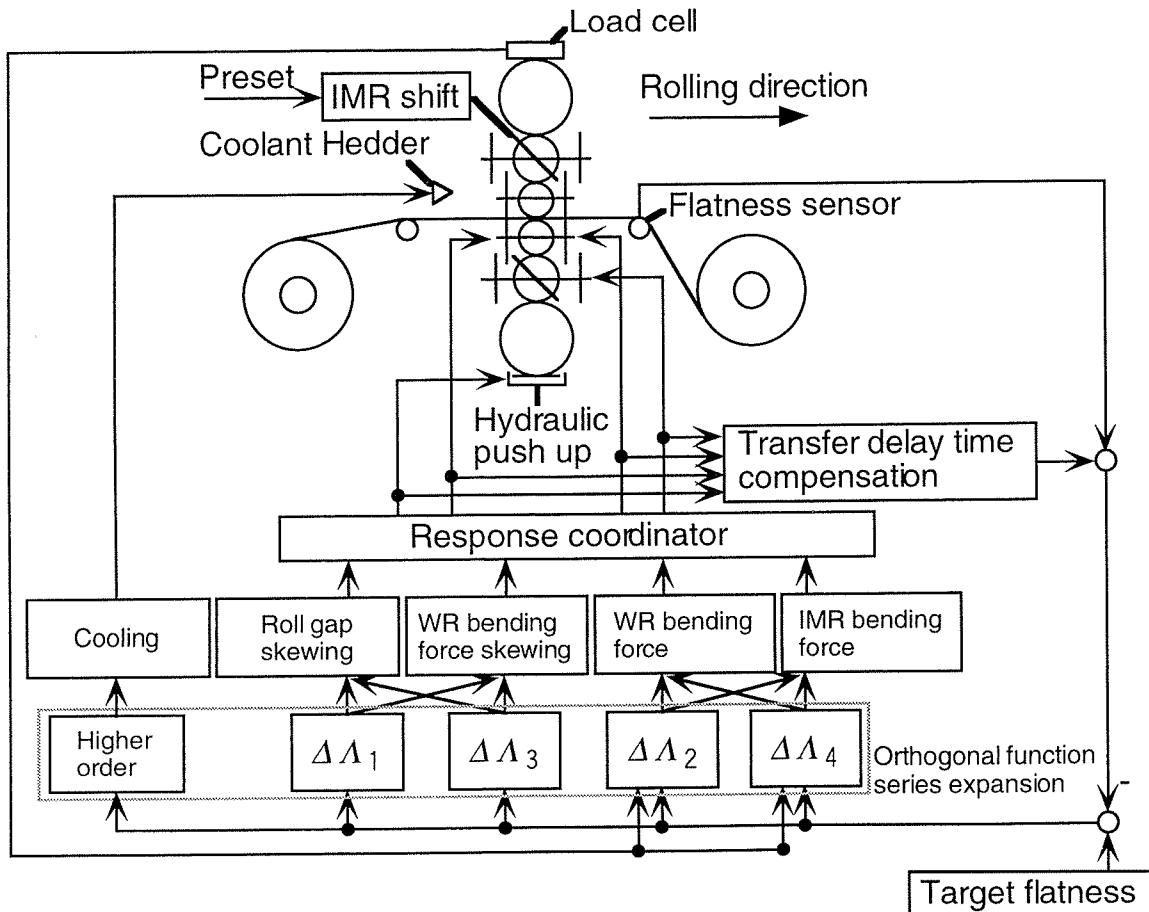
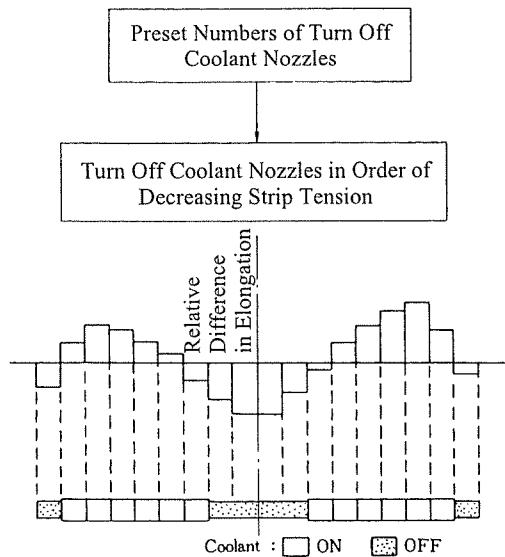


Fig. 12 Analog roll eccentricity control.¹⁵⁾

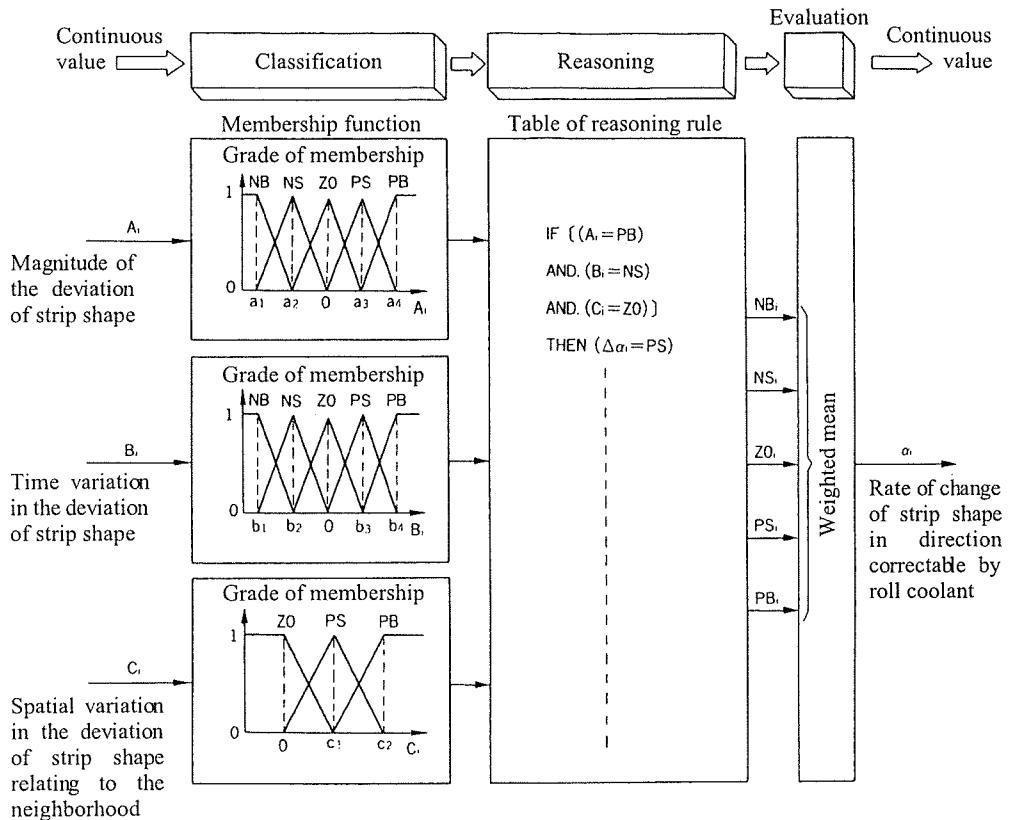
Fig. 13 Observer-based flatness control in a 6Hi cold rolling mills.¹⁶⁾Fig. 14 The concept of flatness control by coolant.¹⁷⁾

じめ設定しておき、張力分布から求められた伸び差率の低い順に設定したノズル数だけオフにする¹⁷⁾。またFig. 15に示したように、モデル化の難しいクーラントによる形状制御に、伸び差率だけでなく伸び差率の時間変化や局所分布を考慮する熟練オペレータと同様な機能を実

現したファジイ推論を使用したシステムも実用化され効果を上げている¹⁸⁾。今後さらなる高圧下化、高速化が進めば、加工発熱に対する冷却能力不足による形状不良が問題になり、クーラントによる形状制御はその重要度が増すことであろう。海外では既に15年前から冷却能力の点で有利な水溶性圧延油を採用した冷間圧延機が稼働しているものの^{3), 19)}、国内においては最近適用され始めたばかりであり²⁰⁾、これからも進展が期待される。今後は形状検出器やアクチュエータなどのハード面のさらなる進展、形状制御システム高精度化が期待される。

5. おわりに

アルミニウム圧延機設備や周辺の制御技術に関する進展と、主要工程である熱間圧延及び冷間圧延での代表的な種々制御技術の概要について述べた。今後の動向としては、さらなるコストダウン、品質及び生産性の向上を目指した技術開発の推進が期待される。本稿では触れなかったが、例えば連続鋳造圧延技術、品質作り込みを目的とした性能予測制御技術、熱延の連続化さらには熱延冷延連続化技術、プロセストライボロジ技術などの課題解決に向けた一層の進展が望まれる。

Fig. 15 Flatness control system based on fuzzy inference.¹⁸⁾

また圧延の高速、高圧下、薄肉化、多品種化がさらに進展することが予想されるため、ハード、ソフト面での一層の技術開発が不可欠である。圧延材の温度測定、形状や表面品質検出などの各種センサの高精度、高信頼性化、また多品種生産に適した制御技術、例えばモデルにもとづく制御手法などのさらなる進展が望まれる。

一方種々の技術の高度化により、取り扱うべき情報量は飛躍的に増大しつつある。また従来はノウハウと称して熟練者の経験と勘を頼りにしていた様々な圧延技術の数値化や標準化、技術伝承といった問題が顕在化しつつある。これらについては、コンピュータを駆使した最適化、システム化技術の構築、より具体的には生産スケジューリングやシミュレーション技術、設備状態の診断技術などの開発がきわめて重要な課題であり、今後の進展が大いに期待される分野である。

参考文献

- 1) 星野郁弥：本誌，39（1998），112.
- 2) 軽金属協会：アルミニウム技術便覧・新版、カロス出版、（1996），423.
- 3) Alcoa : Annual Report' 86, (1986).
- 4) 軽金属学会：技術懇談会資料「アルミニウム圧延技術の現状と展望」、（1999）.
- 5) 軽金属学会：金属加工シンポジウム資料「アルミニウム圧延の高精度製造技術」、（1996）.
- 6) 星野郁弥：アルトビア，20（1990），155.
- 7) 藤本高幸、山田竜也、小林 浩、宮坂清人、桑野博明、大谷内司：R&D 神戸製鋼技報，40（1990），71
- 8) Y. Okamura and I. Hoshino : Sumitomo Light Metal Tech. Reports, 39 (1998), 45.
- 9) I. Hoshino, Y. Okamura and H. Kimura : ibid., 38 (1997), 26.
- 10) 軽金属学会：アルミニウム熱間圧延時のロールコーティング、（1991）.
- 11) 木村 紘、杉江明士、星野郁弥：本誌，30（1989），157.
- 12) Siemens : Metals, Mining, & More, 1, (1997), 7.
- 13) 岩下徹幸、前田英樹、堺 俊夫：古河電工時報、No.93, (1993), 94.
- 14) 星野郁弥、阿部慎一、木村 紘、木村英紀：計測自動制御学会論文集：31（1995），1114.
- 15) 菊川 滋、前田英樹、長倉 弘、斎藤 裕、服部 哲、万中哲夫、諸岡泰男：日立評論、72-5（1990），55.
- 16) 小久保操、星野郁弥：本誌，36（1995），1.
- 17) 松下富春、服部重夫、田宮 進：R&D 神戸製鋼技報，37（1987），51.
- 18) 堀 俊夫、前田英樹、菊川 滋：古河電工時報、No.85, (1989), 75.
- 19) Light Metal Age, 44-1 (1986), 5.
- 20) Aluminum Today, (1994/9), 32.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-486)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 164-167

技術資料

アルミニウム系スーパーメタルの技術開発
—これまでの成果と課題—*

田 中 宏 樹** 吉 田 英 雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 164-167

Interim Report on
Present Status and Future Prospect of
the "Super Metal Technology" Project for Aluminum

Hiroki Tanaka and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

アルミニウム系スーパー・メタルの技術開発 —これまでの成果と課題—*

田 中 宏 樹** 吉 田 英 雄***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 164-167

Interim Report on Present Status and Future Prospect of the "Super Metal Technology" Project for Aluminum

Hiroki Tanaka and Hideo Yoshida

This report describes the results till the end of the fourth year of the "Super Metal Technology" project for Aluminum started at 1997 as a five year project in order to develop a high performance aluminum alloy sheet with ultra fine grains. In the first three years, some feasible methods were tried to refine grains less than 3 μm . Then, five methods that are ECAP, ARB, differential speed rolling, strip casting and warm rolling were proved as a useful process to refine grains. Another aim of the project is to produce a large bulk that consists of fine grains and should have a width over 200mm. In order to perform this aim, differential speed rolling, strip casting and warm rolling were selected, and these methods have been studied in detail. So far, two ways have succeeded to make a fine grained plate over 200mm in width, one is Al-high Mn alloy sheets by strip casting and the other is 7475 based alloy sheets by warm rolling. It has been found that these sheets have excellent properties such as high strength and good resistance to SCC. In the final year, it will be planned with future mass production in mind to carry out a simulation of coil-up production of Al-high Mn strip cast material and a trial to produce a large plate consisting of fine grains of 5083 based alloy by warm rolling.

1. はじめに

スーパー・メタルの技術開発プロジェクトは産業科学技術研究開発制度に基づき、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が取りまとめを行って、平成9年度から5ヵ年計画で行っている。アルミニウム系スーパー・メタルの研究は金属系材料研究開発センター（JRCM）がNEDOからの委託を受け、アルミ圧延メーカー6社と6大学が参加して効率よく実験を分担しながら進めている。本研究の目的は、結晶粒径が小さくなるほど材料強度が上昇するというHall-Petchの経験則を拠り所にして、平均粒径3 μm 以下の微細粒組織創製プロセスを

開発することである。従来工程では10 μm 以下の微細組織を均一に作ることは難しく、上述の微細粒組織ができれば、例えば強度が50%以上上昇するなどの大幅な特性向上が期待できる。本プロジェクトに先立ち、平成7~8年度の2年間にわたって「スーパー・メタルの先導研究」がNEDO、JRCMで行われた。この先導研究の結果、極低温で加工したアルミニウム合金を急速加熱処理することで微細粒化が達成できる可能性が示された¹⁾。本プロジェクトではこの先導研究の結果を反映して、極低温圧延機やコイル材を急速加熱する装置などの設計・制作が重要なテーマとされ、このプロセスで得られる素材の特性が期待された。またその他のプロセスの可能性も平行して検討することになった。本報告では4年間の研究概要をまとめ、最終年度に向けた計画を紹介する。

* 金属, 71 (2001), 80 に一部掲載

** 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

Table 1 Master plan of the project.

Study item	F.Y.				
	1997	1998	1999	2000	2001
1.Fundamental experiment	→				
2.Feasibility study					
Cryogenic rolling		→			
ECAP		→			
ARB		→			
Differential speed rolling		→			
Strip casting		→			
Warm rolling		→			
3.Modification of feasibility process for a substantiation process			→		
4.Trial of a substantiation process				→	

2. 全体計画

Table 1 にプロジェクトの全体計画を示す。最初の 3 年間に種々のプロセスの可能性を確認した。後述する通り、多くのプロセスで目標の $3\mu\text{m}$ 以下を達成するデータが得られた^{2~4)}。現在、量産性・実用性を考慮してプロセスの絞込みを完了した段階で、最終年度の H13 年度に大型板材の製造を予定している。

3. 結晶粒微細化プロセスの紹介

3.1 Equal Channel Angular Pressing (ECAP)

Fig. 1 に ECAP の原理図を示す。ある角度を持ったダイスの中にサンプルを入れてプレスすることで、大きなせん断変形を与えることを狙っている。これを複数回繰り返すことで、純 Al, Al-Mn 合金, Al-Mg 合金において $1\mu\text{m}$ 以下の非常に微細な結晶粒組織が確認された。本方法は板材の製造には適していない。この原理を応用した Conshearing 法⁵⁾による板材の開発が、別途検討されている。

3.2 繰り返し重ね接合圧延 (Accumulative Roll Bonding : ARB)

Fig. 2 に ARB の原理図を示す。圧延された板を長さ方向に半割し、適当な表面処理（脱脂・ワイヤーブラッシング）を行って重ねた板を再度圧延する。これを繰り返すことで、圧延後の板厚は変化させずに強加工を施すことができる。純 Al, Al-Mg 合金等において $1\mu\text{m}$ 以下の非常に微細な結晶粒組織が確認された。材料強度は従来工程材に比べ、50%以上向上した。コスト面を無視すれば、微細粒組織を有する厚板材が製造可能と考えられる魅力的なプロセスである。

Plunger

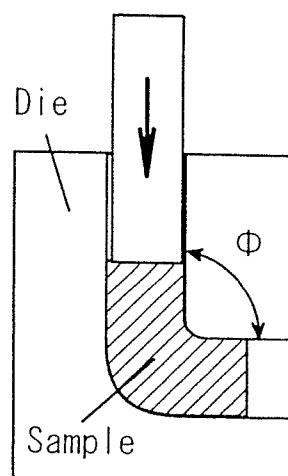


Fig. 1 Schematic drawing of ECAP.

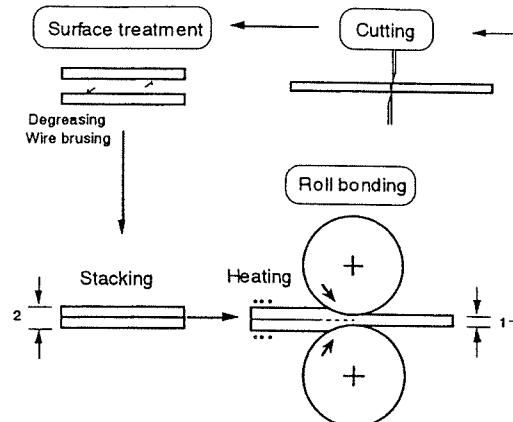


Fig. 2 Schematic drawing on the principle of ARB.

3.3 極低温圧延

プロジェクトの開始当初、目標達成に最も近い方法として期待されたプロセスである。原理的には、圧延で導入したひずみをできる限り回復させないため液体窒素温度域で加工し、その後急速加熱して微細な再結晶粒を形成させることを狙っている。Fig. 3 に本プロジェクトで考案した極低温圧延機の模式図を示す。液体窒素を満たした槽の中を通過させた後、圧延直前にも液体窒素を吹付けながらロールを通す。当然のことながら、潤滑油は使用しない。ロール温度は制御していないので、ロール出側の材料温度は -50°C 程度にまで上昇する。種々の合金でこの極低温圧延と急速加熱の組み合わせプロセスを検討したが、 $7\mu\text{m}$ 程度に微細化させることが限界であった。

3.4 異周速圧延

通常の圧延は上下のロール周速を同じにする。本方法は上下のロール周速を変えて材料に強いせん断ひずみを付与することで微細粒組織を形成させることができるのである。

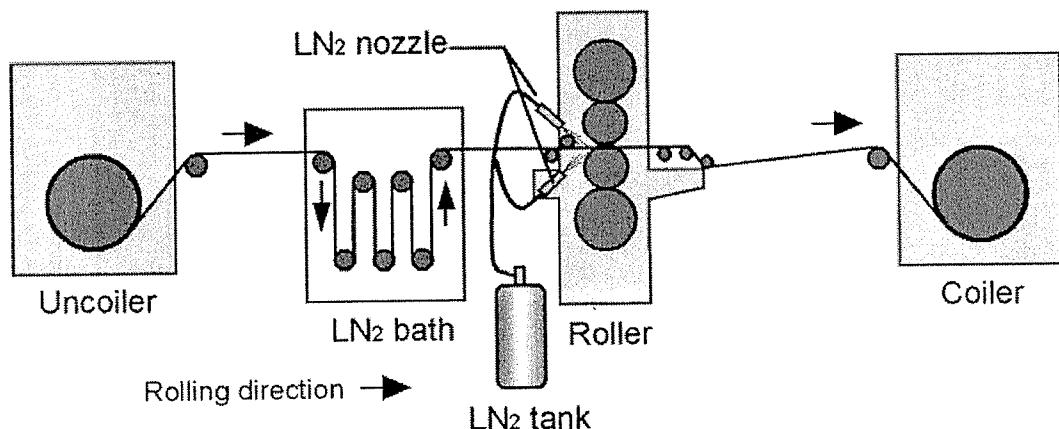


Fig. 3 Schematic drawing of cryogenic rolling process.

る。基本的に無潤滑で圧延することが前提となり、純AlやAl-Mg合金で微細粒組織が得られた。板表面の性状を考慮して、潤滑環境下での可能性を現在検討している。

3.5 溶湯圧延

微細粒化達成の一つの考え方として、過飽和に固溶させた添加元素を微細に分散させて再結晶粒生成サイトを増大させ、かつ再結晶粒の成長を抑制するという発想がある。過飽和度はインゴット作成時の冷却速度に依存する。量産規模で作られるインゴットはDirect Chill (DC) 鋳造法を利用する場合が多い。この方法では成分調整した溶湯をまず金属モールドに接触させて表層部分を凝固させ、引き続き凝固した表層部を水冷することで内部まで凝固させる。DC法による鋳造時の冷却速度は10°C/s程度である⁶⁾。これに対し、冷却速度を劇的に速められる方法として、溶湯を水冷した一対のロール間で凝固させる双ロール式溶湯圧延法がある。Fig. 4に示した双ロール式溶湯圧延法の場合、冷却速度は300°C/s以上が達成可能である。この特徴を活かし、本プロジェクトではMn添加量が2.5%のAl-高Mn合金の製造に成功し、適切な冷間圧延と熱処理の組み合わせで3μm以下の微細粒組織が得られた。

3.6 溫間圧延

量産規模の圧延は、材料の再結晶温度以上で行う熱間圧延と室温雰囲気温度で行う冷間圧延が実施される。これらの中間的な温度域での圧延はその制御が難しく、十分に検討されていなかった研究領域である。しかしながらいくつかの研究事例の中に、十分ではないにしろ、微細粒化の可能性が示唆されるものがあった。一例を示すと、300°C付近で圧延を施したAl-Li-Cu-Mg-Zr(8090)合金は微細な組織を有し、500°C雰囲気でも容易に粒成長することなく、その温度域での超塑性特性が発現している⁷⁾。本プロジェクトではいくつかのアルミニウム合金を用い、圧延時の温度・加工量・加工速度を詳細に検討した結果、Al-Mg合金やAl-Zn-Mg-Cu

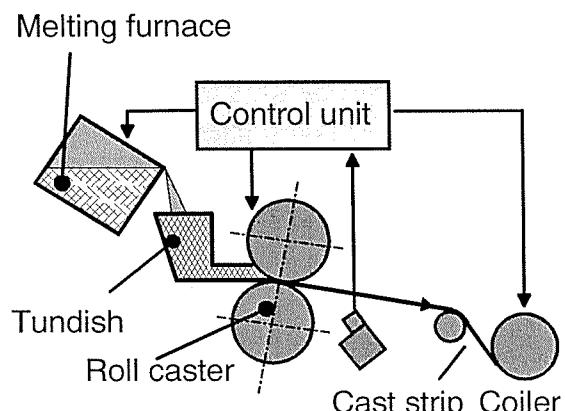


Fig. 4 Schematic drawing of strip casting process.

合金において3μm以下の微細粒組織が形成されることを見出した。例えばAl-Zn-Mg-Cu合金で航空機材として広く用いられている7475合金にZrを添加した合金を、ある温度域・加工条件で厳密に制御して圧延すると、480°Cに加熱しても3μm以下の微細粒組織が維持されることがわかった。従来工程で作成した場合、このような高温に圧延材を曝すと再結晶粒の生成・成長が起き、金属組織を7μm以下に維持することはできなかった。本プロジェクトで創製した熱的安定性を有する微細粒組織は画期的な成果である。上述した特長により、この7475系合金温間圧延材は延性の低下を抑えつつ、従来工程材を上回る強度を有する。さらに特筆すべき点は、耐応力腐食割れ性の大幅な向上である。Fig. 5に7475系合金温間圧延材と冷間圧延を利用して作成した従来工程材の耐応力腐食割れ性を示す。耐力の85%に相当する負荷を与えつつ、3.5% - NaCl溶液中に10分浸漬、50分乾燥を繰り返した場合の破断に至る時間は、従来材に比べ温間圧延材は3倍以上伸びている。また、温間圧延材は従来のアルミニウム板には見られない集合組織を有することがわかり、成形性への影響が研究されつつある。

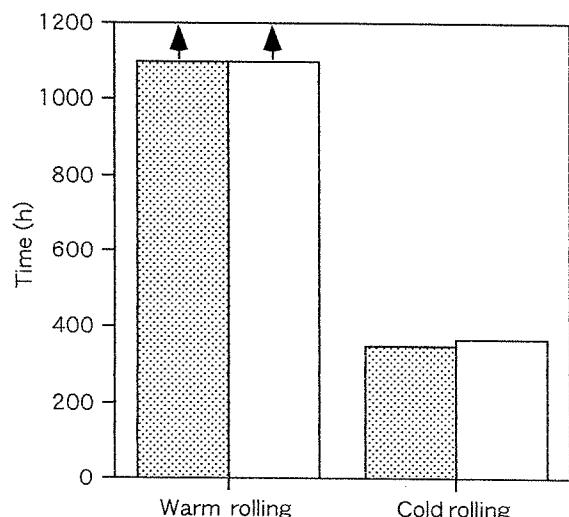


Fig. 5 Life of SCC (JIS H8711-2000). (n=2)

4. プロジェクト最終年度の予定

冒頭に述べた通り、これまで検討してきたいくつかの微細粒創製プロセスの中で、大型板材製作に適用する製造方法を2点に絞り込んでいる。それは溶湯圧延法と急

速加熱を利用したAl-高Mn合金のコイル製造シミュレーションと、温間圧延法を利用したAl-Mg合金及びAl-Zn-Mg-Cu合金の大型プレート製造である。大型板材のメリットは、より実用に近い材料評価が可能になる点である。成形性評価等でスーパー・メタルの“スーパー”特性の発現が期待される。

参考文献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、金属系材料研究開発センター：スーパー・メタルの先導研究 第2編、(1997).
- 2) 金属系材料研究開発センター：スーパー・メタルの技術開発－アルミニウム系メゾスコピック組織制御材料創製技術平成11年度成果報告書、(2000).
- 3) 金属系材料研究開発センター：スーパー・メタルの技術開発－アルミニウム系高耐食性微細構造制御金属材料技術開発平成11年度成果報告書、(2000).
- 4) 金属系材料研究開発センター：第3回スーパー・メタルシンポジウム講演集、(2001).
- 5) Y.Saito, H.Utsunomiya and H.Suzuki : Advanced Technology of Plasticity, (1999), 2459.
- 6) 小管張弓：アルミニウム材料の基礎と工業技術、軽金属協会編、(1985), 23.
- 7) 吉田英雄、田中宏樹、土田信：軽金属、39 (1989), 817.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 168-174

技術資料

アルミニウム系スーパー・メタル研究設備の紹介
その1. 高歪蓄積構造形成装置*

渡辺 良夫** 渋江 和久***
吉田 英雄****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 168-174

Introduction of the Apparatus on
the "Super Metal Technology" Project for Aluminum
1. Trial Production of Cast Strip for Super Metals
Using a High-strain Accumulative
Microstructure Forming Equipment

Yoshio Watanabe, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

アルミニウム系スーパー・メタル研究設備の紹介 その1. 高歪蓄積構造形成装置*

渡辺 良夫** 渋江 和久***
吉田 英雄****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 168-174

Introduction of the Apparatus on the "Super Metal Technology" Project for Aluminum 1. Trial Production of Cast Strip for Super Metals Using a High-strain Accumulative Microstructure Forming Equipment

Yoshio Watanabe, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

The "Super Metal Technology" project has been developing innovative aluminum alloy sheet with improved strength and corrosion resistance by establishing processing technologies to control the grain refinement to the limit. In order to create such fine crystallized structure, it is necessary to highly accumulate the strain in the material during rolling, and it can be expected by increasing the solubility of the element as a solute and fine distribution of second phase particles in the cast materials to be rolled. A high strain accumulative microstructure forming equipment was designed by twin roll casting process. Up to the present, 17 aluminum alloy cast strips of 3.8~8.3mm thickness have been produced with the equipment, based on the results of fundamental casting trials.

1. はじめに

「スーパー・メタルの技術開発」プロジェクトでは、微細結晶粒を創製するプロセス技術の確立を通して、強度と耐食性に優れたアルミニウム板材料の開発を進めている。微細結晶粒を得るには、圧延加工によりひずみを多量に蓄積することが必要であり、そのためには圧延条件とともに圧延に供する素材の金属組織を制御することが重要である。アルミニウム合金においては圧延素材中の溶質元素固溶度の増大あるいは晶出物の微細分散を図ることにより、圧延加工中にひずみを多量に蓄積することが期待される。そこで、このような圧延前の組織を創製

するために、高歪蓄積構造形成装置（双ロール式溶湯圧延機）を導入した。本報では、導入設備の仕様とこれまでの実験で得られた結果の一部を紹介する。

2. 高歪蓄積構造形成装置

Fig. 1に高歪蓄積構造形成装置の構成及び設備レイアウトの概略を示す。溶解されたアルミニウム合金浴湯が樋ータンディッシュノズルを経て鋼製ロール間に至り、このロール間において急速凝固し、薄板となる。この薄板はピンチロールを通過後、巻取り装置によりコイルに巻き上げられる。

以下に各構成装置の主仕様を記す。

2.1 溶解炉

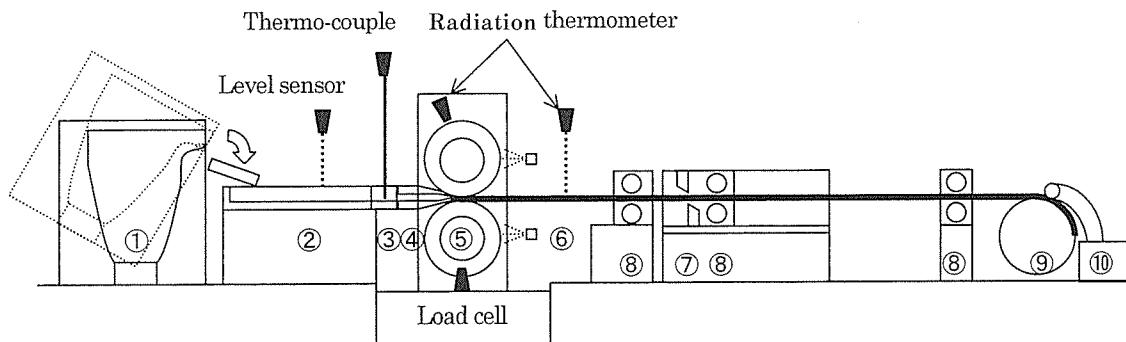
本炉は黒鉛るつぼを使用しアルミニウム合金を溶解するもので、電気加熱方式である。溶解量はアルミニウム合金 150kg であり、溶解炉を傾動することで出湯する。

* 金属系材料研究開発センター スーパー・メタルの技術開発成果報告書(平成10年度～平成11年度)に一部掲載

** 研究開発センター 第二部

*** 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



① Melting furnace, ② Launder, ③ Tundish, ④ Nozzle, ⑤ Caster, ⑥ Spray system
⑦ Flying Shear, ⑧ Pinch roll, ⑨ Winder, ⑩ Wrapper

Fig. 1 Schematic drawing of the casting line.

溶湯温度は炉体加熱部とるつぼ間の雰囲気温度を制御することで行う。また、アルミニウム溶湯の脱ガス装置及びその際に発生する排ガスの処理設備を付帯する。昇温速度は800°Cまでで3.5時間である。

2.2 樋・タンディッシュ・ノズル

樋、タンディッシュは溶湯との濡れ性の低い耐火物で内張りされ、溶湯温度の低下を防ぐために、底部から電気ヒーターで加熱される。ノズルは本プロセスで最も重要な部品の一つであり、ロール間に溶湯を安定して均一に供給できるデザインであることが必要とされる。得られる板幅はノズル先端の開口幅、板厚はロールギャップと铸造時の圧延荷重により決まる。また、ノズル先端からロールセンターまでの距離をセットバックと称し、この間で溶湯が凝固するように铸造条件を調整する。また、ここでは溶湯温度及び樋内湯面高さの制御が重要であり、これらはセンサーで計測されるとともに、湯面高さは溶解炉の傾動角を制御し所定の高さに保たれる。

2.3 本体

Table 1に本体の主仕様を示す。本体は2段のロール圧延装置となっており、ロール寸法は直径425mm長さ400mmである。ロール圧下には能力50トン（平成11年度に100トンに増強）の二つの油圧シリンダーを用い、圧延荷重はロードセルで測定する。圧延速度は2段切り替え方式で常用8.3~83.3mm/sである。铸造中はロールと溶湯の焼き付きを防止するため、板出側からロール表面に潤滑剤を吹付ける。ロール表面の潤滑剤量が一定に保たれるように、吹付け量は铸造速度に応じて自動制御される。Fig. 2に本体の外観写真を示す。

2.4 フライングシャーピンチロールー巻取り装置

ロール間で急冷凝固した铸造板はピンチロールを経て巻取り装置にてコイルとして巻き取られる。さらに所定の寸法へ切断するために12トンの加工出力を有するフライングシャーが設置されている。

Table 1 Specifications of roll caster.

Max. separating force	198×10^4 N
Mill motor	37kW
Roll diameter	425mm
Roll gap	≤ 20 mm
Roll cooling	Water
Strip width	≤ 300 mm
Casting speed	≤ 833 mm/s

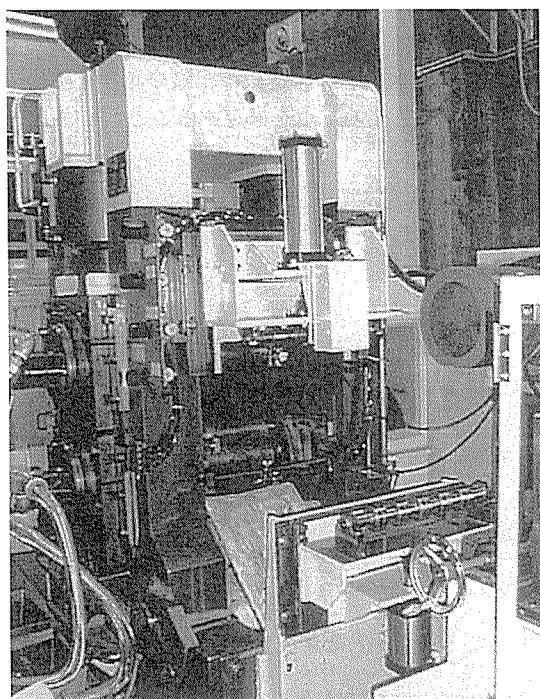


Fig. 2 Appearance of twin-roll caster.

3. 溶湯圧延パラメータ

溶湯圧延プロセスでは、セットバック、铸造速度、ロール潤滑剤塗布量、湯面レベルなどのパラメータが铸造組織に影響を及ぼす。また、後記のように铸造中の圧延荷重や出側板温度は凝固状態に関する情報を含む。したがって、目的とする急冷凝固材を安定して铸造するには、これらのパラメータを適切に管理することが重要となる。以下には、純アルミニウムの铸造試験の結果を基に各パラメータの影響を一部紹介する。実験では Table 2 に示す条件で純度 99.7mass% の純アルミニウムを板厚 3.1~3.9mm、板幅 250mm に铸造し、各パラメータと圧延荷重、出側板温度、铸造組織との関連を調査した。出側板温度はロールセンターでの温度を示し、ロールセンターから 890mm の位置での温度と铸造板の冷却曲線から計算によって求めた。

3.1 鑄造速度

Fig. 3 は圧延荷重と板表面温度に及ぼす铸造速度の影響を示す。铸造速度を増加すると圧延荷重が減少し、板表面温度が上昇する。板温度の上昇は铸造速度の増加によりロールと铸造板（溶湯）との接触時間が減少し、ロールによる抜熱量が少なくなることによる。その結果、铸造板の变形抵抗が小さくなり、圧延荷重の減少をもたらす一因ともなる。また、抜熱量の減少は凝固殻形状を圧下量が低下する方向に移動させる。溶湯圧延での圧下量は Fig. 4 に示す凝固完了点 X での板厚と铸造板厚で決まる。凝固完了点は铸造速度が速いほど出側に近づき圧下量を減少させるため、圧延荷重も減少する。この凝固完了点を铸造中に実測することは困難であるが、Fig. 4において結晶粒が凝固界面に直角方向に成長するという仮定を設けることにより、铸造材の組織の傾きと次に示す関係式¹⁾を用いてその位置を推定することができる。

$$\bullet \text{サンプ深さ} \quad y = t_1 \cdot \tan \phi_1 \quad (1)$$

Table 2 Typical casting conditions for pure-aluminum strip.

Set back	30~35mm
Strip thickness	3.1~3.9mm
Strip width	250mm
Molten metal temperature in tundish	720°C
Molten metal level in tundish	30mm
Flow rate of roll cooling water	$1.3 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{s}$
Casting speed	18~32mm/s
Dry weight of lubricant on roll surface	24~243mg/m ²

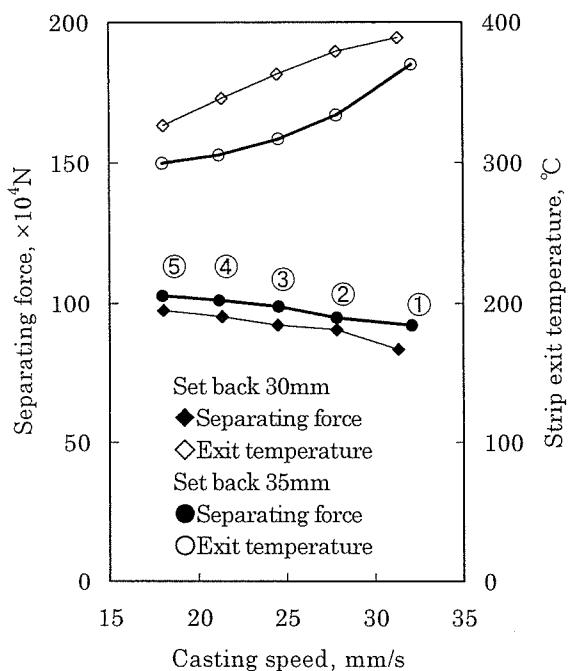


Fig. 3 Influence of casting speed on separating force and strip exit temperature.

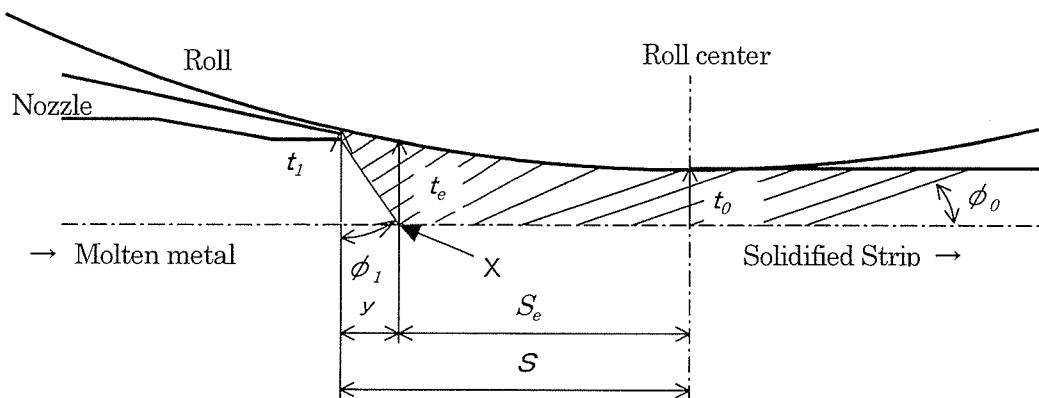


Fig. 4 Schematic drawing of solidification in rolls cavity.

$$\cdot \text{加工領域} \quad S_e = S - y \quad (2)$$

・凝固完了点 X での板厚

$$t_e = R - (R^2 - S_e^2)^{1/2} + t_0 \quad (3)$$

・圧延加工前の組織の傾き

$$\tan \phi_1 = t_e^2 \cdot \tan \phi_0 / t_0^2 \quad (4)$$

ここで、S はセットバック、R はロール半径、 t_0 は鋳造板厚、 t_1 はノズル先端でのロールギャップ、 ϕ_0 は鋳造方向平行断面から測定される組織の傾きである。Fig. 3 の①、③に相当するサンプルの組織の傾きを Fig. 5 から測定すると、それぞれ 4.5° 、 2.8° となり、ノズル先端からの距離で示される凝固完了点は高速の①が 2.5mm 、低速の③が 1.5mm となる。この場合、圧下量は①では 5.2mm 、④では 5.5mm となり①の圧延荷重が少なくなることが推定できる。このように鋳造速度は圧延荷重、板表面温度、平行断面組織の傾きに影響を及ぼす。また、鋳造速度は中心線偏析の程度や DAS (Dendrite Arm Spacing) のサイズにも影響を与える。Fig. 6 は Fig. 3 の①、②、③、⑤に相当するサンプルの中心線偏析を示す。潤滑剤塗布量を 81mg/m^2 とした場合は、鋳造速度 27.8mm/s で中心線偏析が最も多く、これよりも高速あるいは低速になると中心線偏析が減少する。中心線偏析は凝固過程でデンドライト間の高濃度液相が圧力により低温側から高温側に絞り出される現象である。鋳造速度 $21.2\sim27.8\text{mm/s}$ の範囲では鋳造速度の増加により、溶湯サンプが深いV字型になるため、圧下を受ける時点で合金元素が板厚中心に排出されやすくなり、偏析が顕著になる。鋳造速度がさらに大きくなると、ロールからの熱伝達による冷却が外側板からの熱伝導による冷却と比べて相対的に小さくなる。この結果、溶湯サンプ形状がV字型からU字型に変化し、板厚方向で偏析が分散する²⁾。

Fig. 7 は Fig. 3 の①、②、③、⑤を対象に板面で測定した DAS を示す。鋳造速度が大きいほど DAS は小さくなり、最も高速の 32mm/s で鋳造した場合は $3.4\mu\text{m}$ 程度まで微細化される。DAS は凝固時の冷却速度と相関があり、本実験で用いた純アルミニウムとほぼ同組成の Al-0.25mass%Fe では式(5) が提案されている³⁾。この式から冷却速度を推定すると Fig. 7 に併記したように、 $300\sim1000^\circ\text{C/s}$ となる。

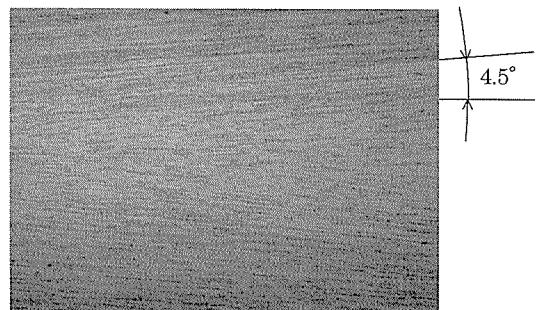
$$D = 33.4 \times C^{-0.33} \quad (5)$$

ここで、D は DAS (μm)、C は冷却速度 ($^\circ\text{C/s}$) を示す。

3.2 ロール潤滑剤塗布量

潤滑剤は溶湯とロールの固着防止のためにロール表面にスプレーされる。本実験では平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の微細

黒鉛粒子を水中に分散させた液を潤滑剤として用いた。ロール表面に塗布された黒鉛はコーティング層を形成し、固着を防止するとともにロールと溶湯間の熱伝達を小さくする。このため、Fig. 8 に示すように、塗布量を多くすると熱伝達が低下し、圧延荷重の減少と外側板温度の上昇がもたらされる。この傾向は鋳造速度を増加した場合と類似する。したがって、潤滑剤塗布量 81mg/m^2 で

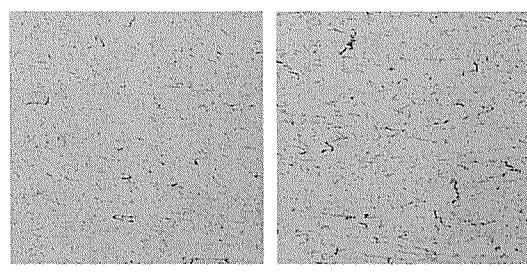


(a) Casting speed 32.0mm/s (Fig. 3 ①)

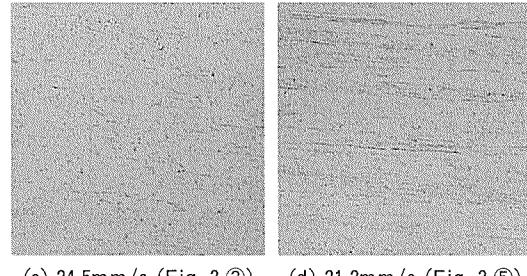


(b) Casting speed 24.5mm/s (Fig. 3 ③)

Fig. 5 Grain structure of longitudinal cross section.



(a) 32.0mm/s (Fig. 3 ①) (b) 27.8mm/s (Fig. 3 ②)



(c) 24.5mm/s (Fig. 3 ③) (d) 21.2mm/s (Fig. 3 ⑤)

$100\mu\text{m}$

Fig. 6 Influence of casting speed on center-line segregation.

中心線偏析が顕著となった铸造速度 27.8mm/s の場合に塗布量を増加すると中心線偏析は分散する。

3.3 セットバック

セットバックの増加は Fig. 4 に示した凝固完了点とロールセンター間の距離を増大させ、圧延加工度と冷却時間を増加させる。このため、Fig. 3 に示すように圧延荷重が増加し、出側板表面温度が低下する。

3.4 湯面レベル

タンディッシュ内の湯面レベルを高くするとわずかではあるが、圧延荷重が増加し、板表面温度が低下する。レベルの上昇により溶湯メニスカスへの静圧が大きくなり、メニスカスがロール側に押し付けられることで溶湯とロールの接触長さが増加するためである。

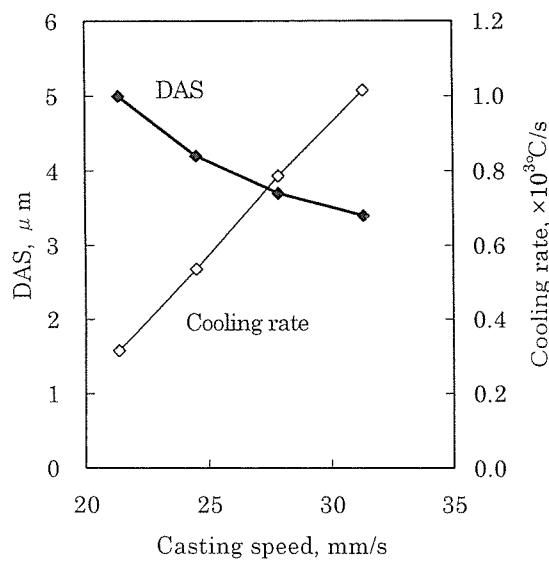


Fig. 7 Influence of casting speed on DAS and cooling rate on strip surface.

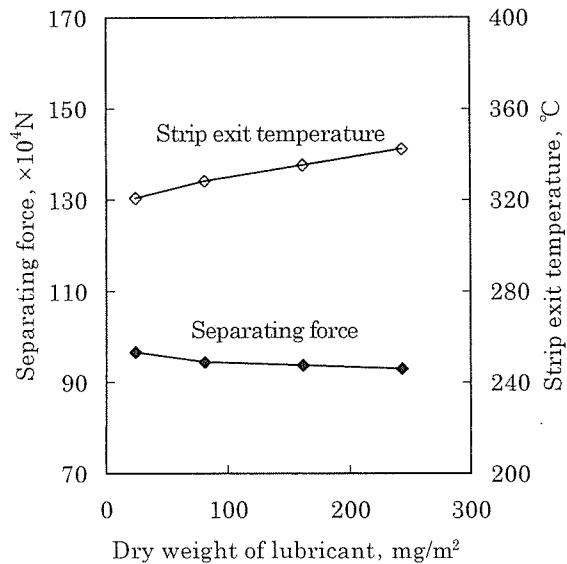
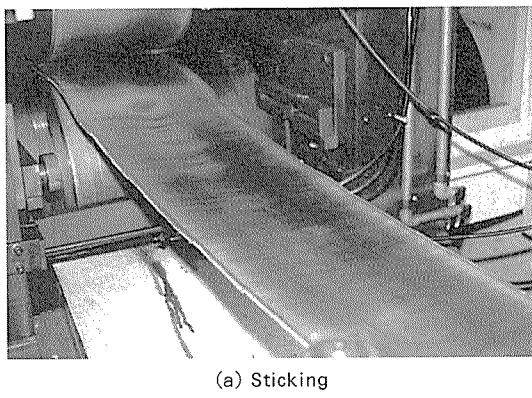


Fig. 8 Influence of roll lubrication on separating force and strip exit temperature.

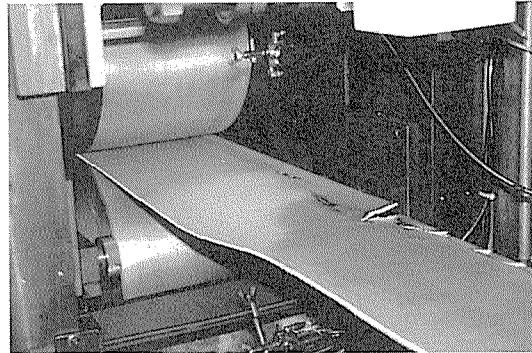
3.5 異常現象

溶湯圧延では、Fig. 9 に示すように焼付きやブレークアウトのような異常な凝固現象が発生することがある。前者はロールに铸造板が固着し板面が黒い状態になる現象であり、铸造板が大きく歪む場合もある。後者はロール間での凝固が不十分となり、铸造板が分断する現象である。これらの異常な凝固現象を铸造中に検出することは実用上きわめて重要である。

Fig. 10 は铸造速度と潤滑剤塗布量を変化させた場合の圧延荷重の変化を示す。Fig. 10 の中で铸造速度を変化させた③、④、⑤では铸造速度が大きいほど圧延荷重は減少するが、①で示されるように潤滑剤塗布量が少ない場合に铸造速度を増加すると、圧延荷重が逆に増加する場合がある。Fig. 11 は Fig. 10 の①で圧延荷重が増加する前後の板面の SEM 像を示し、圧延荷重が増加した後の板面では潤滑不良による明らかな焼付きが認められる。したがって、圧延荷重の増加は焼付きに伴うロールからの抜熱量の増加により生じると考えられる。また、Fig. 10 の②は铸造速度の増加に伴うブレークアウト直前の状態を示し、圧延荷重の急激な低下が観察される。このように、焼付き、ブレークアウトのような異常な凝固現象は圧延荷重と密接に関連し、圧延荷重を铸造中観測することによりその発生を検出できる。



(a) Sticking



(b) Break out

Fig. 9 Casting trouble.

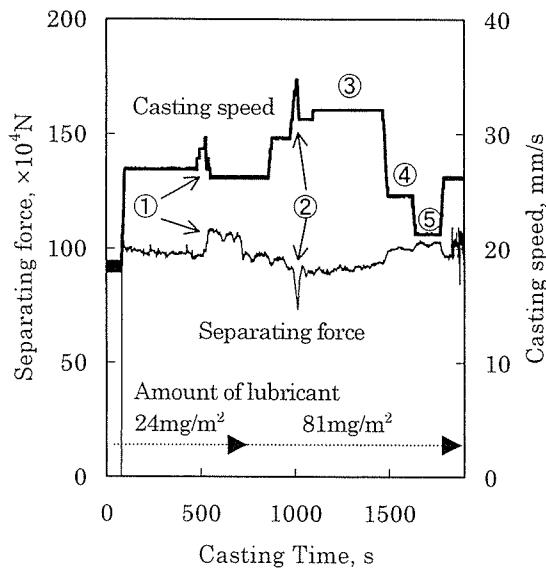


Fig. 10 Change of separating force with casting speed and amount of lubricant.

4. スーパー・メタル研究用素材の試作

上記の純アルミニウムで得られた結果を基にスーパー・メタル研究用素材の鋳造試験を実施し、これまでに

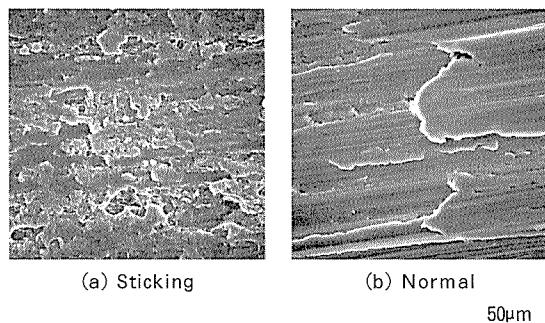


Fig. 11 Change of SEM images on the strip surface due to sticking.

Table 3 に示すサンプルを試作した。Mn を 2.5mass% 含有する合金では Al-Mn 系の巨大金属間化合物の晶出を抑制するため、溶湯温度を他の合金よりも 20°C 程度高温にした。鋳造速度は板厚 3.8mm の薄肉材では 17 mm/s、板厚 7mm 前後の厚肉材では 10mm/s 程度であった。これにより得られたサンプルの DAS は薄肉材で 2~4 μm、厚肉材では 4~7 μm 程度と微細化されていた。

Table 3 Lists of cast strip samples for super metal.

Alloy	Thickness, mm	Width, mm	Chemical compositions, mass%						
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Al
A	7.1	300	0.07	0.13	—	1.20	—	—	bal.
B	7.3	300	0.08	0.14	—	2.01	—	—	bal.
C	7.7	300	0.10	0.13	—	2.55	—	—	bal.
D	7.4	300	0.07	0.13	—	1.27	0.98	—	bal.
E	7.5	300	0.09	0.14	—	1.76	1.06	—	bal.
F	8.3	300	0.10	0.15	—	2.52	1.02	—	bal.
H	6.7	250	0.03	0.05	—	2.46	—	—	bal.
I	6.8	250	0.03	0.04	—	2.41	1.14	—	bal.
J	6.8	250	0.04	0.04	—	2.52	2.12	—	bal.
K	7.1	250	0.03	0.03	—	2.48	2.56	—	bal.
L	7.0	250	0.09	0.12	—	2.50	2.07	—	bal.
M	7.2	250	0.10	0.12	—	2.41	2.44	—	bal.
3004A	6.7	250	0.25	0.31	0.16	1.30	1.09	—	bal.
3004A	3.8	250	0.27	0.28	0.16	1.33	1.16	—	bal.
3004B	6.8	250	0.26	0.69	0.16	1.28	1.08	—	bal.
3004B	3.8	250	0.27	0.66	0.16	1.31	1.13	—	bal.
6061	7.0	300	0.53	0.43	0.26	0.12	0.99	0.21	bal.

5. まとめ

- 1) スーパーメタル研究用素材を試作するため、高歪蓄積構造形成装置（溶湯圧延機）の設計・製作を行った。
- 2) 純アルミニウムを用いた基礎試験により、組織に及ぼす溶湯圧延条件の影響を把握した。
- 3) 基礎試験で得られた結果を基に、板厚3.8～8.3mmのスーパーメタル研究用素材を試作し、DASが2～7μmの微細な組織を有するサンプルを得た。

なお、本報は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託研究「スーパーメタルの技術開発」に関して得られた成果の一部を紹介したものである。

参考文献

- 1) H. Westengen and K.Nes : Light Metals, (1984), 1111.
- 2) O.daaland, A.B.Espedal, M.L.Nedeberg and I.Alvestad : Light Metals, (1997), 745.
- 3) 三木功, 小菅張弓 : 軽金属, 32 (1982), 311.

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 175-180

技術資料

アルミニウム系スーパーメタル研究設備の紹介
その2. 低温圧延装置及び温間圧延装置*

江崎宏樹** 田中宏樹***
渋江和久*** 神鳥基哉****
吉田英雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 175-180

Introduction of the Apparatus on
the "Super Metal Technology" Project for Aluminum
2. Cryogenic Rolling Equipment and
Warm Rolling Equipment

Hiroki Esaki, Hiroki Tanaka, Kazuhisa Shibue, Motoya Kamitori and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

アルミニウム系スーパー・メタル研究設備の紹介 その2. 低温圧延装置及び温間圧延装置*

江崎 宏樹** 田中 宏樹***
渋江 和久*** 神鳥 基哉***
吉田 英雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 175-180

Introduction of the Apparatus on the "Super Metal Technology" Project for Aluminum 2. Cryogenic Rolling Equipment and Warm Rolling Equipment

Hiroki Esaki, Hiroki Tanaka, Kazuhisa Shibue, Motoya Kamitori and Hideo Yoshida

This paper introduces the test rolling equipments for cryogenic rolling and warm rolling installed to develop the aluminum alloy sheets with the fine grain structures that are the target of the "Super Metal Technology" project. The rolling equipment has the work rolls of $\phi 56, \phi 100, \phi 156, \phi 260$ mm and backup rolls of $\phi 260$ mm in diameters. This equipment can roll the aluminum alloy sheets or coils up to 200mm in width at 3.3m/s (=200m/min) of maximum speed. The cryogenic rolling was carried out after the sheet was cooled in the tank filled with liquid nitrogen. For example, when the 3004 aluminum alloy coil of 1mm in thickness and 60mm in width was rolled into 20% reduction at the rolling speed of 0.17m/s (=10m/min) for 280s, the coil temperature reached about -45°C at the outlet of the roll after rolling. On the other hand, the warm rolling system was developed targeting constant temperature control of aluminum sheets during rolling. The warm rolling was carried out with the 2-high mills of $\phi 260$ mm in diameter. Eight cartridge heaters were embedded along the drive side direction from the work side of mill in those rolls. The surface temperature of the upper and lower rolls can be controlled independently. The surface temperature can be raised up to around 400°C at about $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ of heating rate. For example, when the 5083 sheet of 200mm in width was warm rolled from 10mm to 1mm thick at 200°C , the surface temperatures of the rolls were no change at about 220°C . Therefore this warm rolling equipment was rolled at the uniform temperature, however the sheet thickness is thin.

1. はじめに

「スーパー・メタルの技術開発」研究プロジェクトにて目標となっている $3\mu\text{m}$ 以下の微細な再結晶粒組織からなるアルミニウム材料を得るために、再結晶の核となる場所を多く生成させる必要がある。そのためには、熱処理による晶出物や析出物の組織制御とともに、加工によるひずみの導入が重要となる。

* 金属系材料研究開発センター スーパー・メタルの技術開発成果報告書（平成10年度～平成12年度）に一部掲載、第2回スーパー・メタルシンポジウム（平成11年11月）にて一部発表

** 研究開発センター 第一部、工学博士

*** 研究開発センター 第一部

**** 研究開発センター 第二部

本研究では、より多くのひずみを導入する方法として、材料を液体窒素温度に冷却し、この極低温状態で圧延する方法に注目した。そして、この低温圧延を実現し、この方法で得られた各種アルミニウム合金板の特性について評価する目的で、200mm 幅までのシート材やコイル材の圧延が可能な低温圧延装置を導入した。

一方、例えば 7000 系アルミニウム合金板のように、再結晶温度以下の温度域にて温間圧延を行うことにより、微細な亜結晶粒組織が得られた。そして、このような温間圧延材は、熱的にも安定であり、機械的性質や耐食性にも優れていることが明らかとなった^{1)~3)}。しかしながら、これまでに使用した試験用圧延装置では、ロール自身の温度が常温であるため、材料自体は温間温度域に加熱されていても、ロールと接触する際に材料温度が低下し、実際には温間温度域より低温で圧延されていた。このような場合、例えば 7000 系合金のように、温間圧延後に溶体化処理を行うと粗大な結晶粒組織となつた。

そのため、温間圧延によって安定した亜結晶粒組織とするためには、圧延時の材料温度が一定となるように制御された圧延プロセスを適用する必要がある。そこで、本研究では、ロール表面温度を高温で維持できる加熱ロールを有する温間圧延装置を開発した。

本報では、これらの装置の仕様特性及び実施例について紹介する。

2. 低温圧延装置

2.1 圧延装置の仕様

本装置は、圧延装置本体の他にロール表面に液体窒素を噴霧する冷却装置、圧延装置の前後に取り付けたアンコイラ、コイラ及びコイルを通板させながら連続して冷却するための液体窒素槽からなる。これにより、各

種アルミニウム合金板のシート圧延及びコイル圧延が実現できる。

圧延装置の主仕様を Table 1、装置の外観を Fig. 1 にそれぞれ示す。

本装置によって圧延可能な供試材は、シート材の場合、最大で板厚 50mm、板幅 200mm である。また、コイル材の場合、コイル内径 ϕ 508mm、コイル外径 最大 ϕ 1000mm、板厚 0.1~2.0mm、板幅 20~200mm である。圧延モードとしては、 ϕ 260mm ワークロールの 2 段、あるいは ϕ 56, ϕ 100, ϕ 156mm のワーカロールと ϕ 260 mm バックアップロールの組み合わせによる 4 段が可能である。圧延速度（ロール周速度）は、最高 3.3m/s (= 200m/min) であり、下ロールを 1.7m/s (= 100m/min) とし、上ロールを 0~3.3m/s (= 0~200m/min) の範囲に可変することで、いわゆる異周速圧延が実現できる。また、本装置には、150 ℥ の容量のクーラントタンクが設置されており、これによって、各種潤滑油を噴射させることができる。

一方、コイル圧延の場合、張力はロードセルによって

Table 1 Typical specifications of test rolling equipment.

Thickness	Sheet) 0.1~50mm Coil) 0.1~2.0mm
Width	Max. 200mm
Coil size	Inside diameter : ϕ 508mm Outside diameter : ϕ 1000mm (Max.)
Rolling mode	2-High (ϕ 260mm WR) 4-High (ϕ 260mm BUR - ϕ 56, ϕ 100, ϕ 156mm WR)
Rolling speed	Max. 3.3m/s
Tension	Max. 9.8kN
Mill motor	55kW × 2

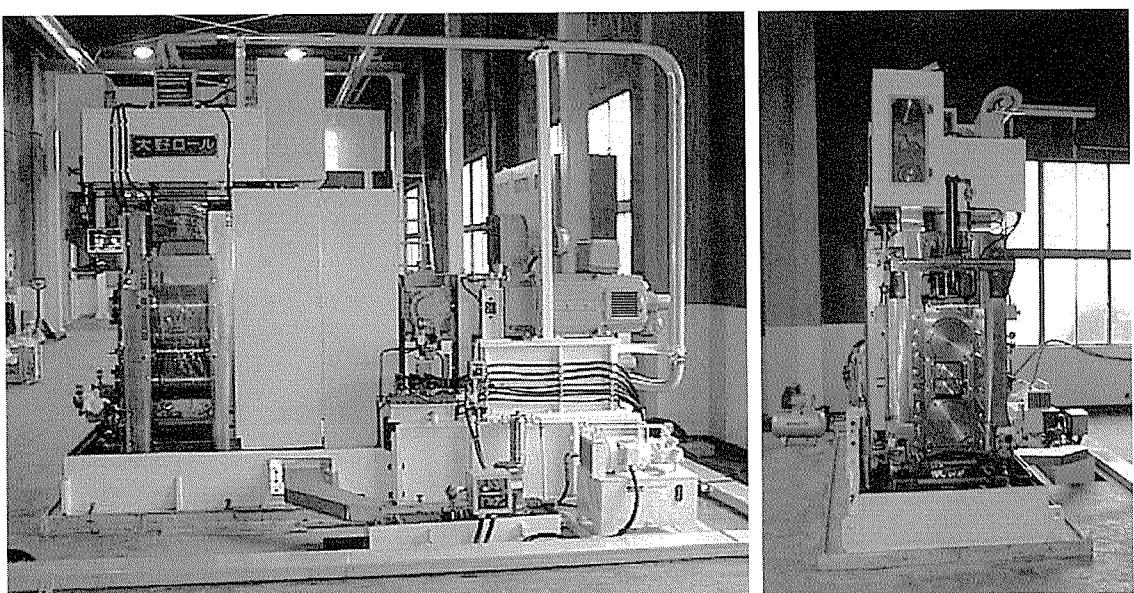


Fig. 1 Test rolling equipment.

検出されており、あらかじめ最大9.8kNの間に設定して使用できる。ただし、液体窒素槽を用いた低温コイル圧延時は最大4.9kNとなる。圧延時は、アンコイラー及びコイラーの巻厚を超音波センサーにて検出し、これに応じて張力が一定に制御される。なお、圧延されたコイルは、上下のいずれの面にも巻取が可能である。コイルの圧延ロールへの進入角度は、入側ピンチロールの高さ調整することにより、パスラインの高さから最大20mm降下させることができる。

コイルの冷却は、圧延ロールの入側に設置する液体窒素槽内に通板することによって行う。この液体窒素槽は、Fig. 2 のように、コイルが上下に3往復することで液体窒素中を最長3.5m通板できる。また、注入した液体窒素が容易に蒸発しないように、外壁は真空排気できる容器となっている。

圧延速度や圧延荷重といった各種データは、圧延装置に接続されているデータロギング装置を介し、最小0.1ms単位で連続してパーソナルコンピューターに記録することが可能である。また、コイルの通板時における板厚は、圧延装置の出側に取り付けてあるレーザー式板厚計によって測定できる。

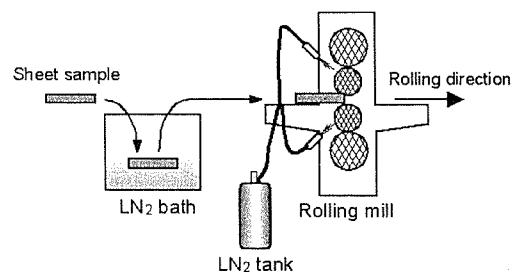


Fig. 2 Inside of liquid nitrogen bath.

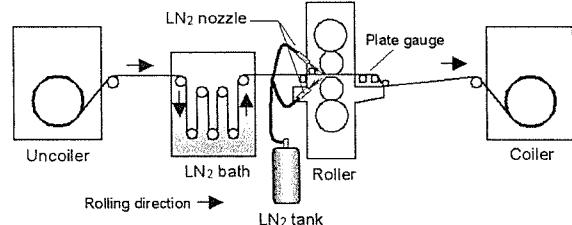
2.2 低温圧延方法及びその実施例

2.2.1 シート材の低温圧延

シート材の低温圧延は、Fig. 3 (a) で示した模式図のように、供試材自体を小型の液体窒素槽に投入して毎パス冷却しながら行う。ただし、材料自体が液体窒素で十分に冷却されていても、ロールやテーブルが常温であると、それらからの入熱により圧延後の材料温度が上昇し、低温状態が維持できない。そのため、本装置では、Fig. 4 のようにワークロール表面に液体窒素を噴射する冷却装置を有しており、圧延前に、ロール表面を冷却してから圧延を実施している。ロールの表面温度は、液体窒素の噴射時間によって制御している。ただし、ロール表面が-25°C程度に冷却させた場合、Fig. 5 に示すように、ロール表面に霜が付着してワークロールとバックアップ



(a) Rolling mode for plate.



(b) Rolling mode for coil.

Fig. 3 Schematic views of cryogenic rolling processes.

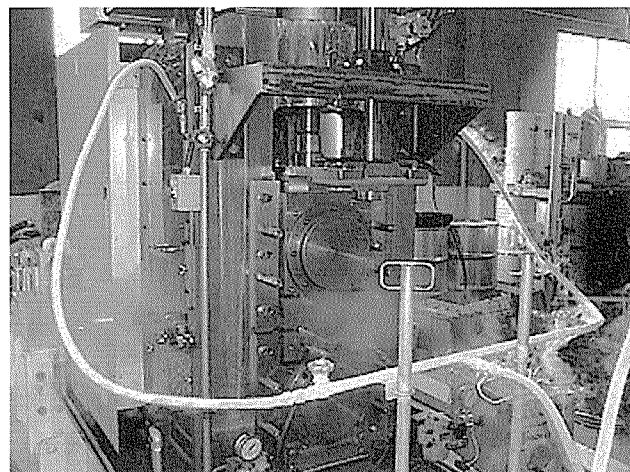


Fig. 4 Cryogenic cooling of work rolls.

ロール間でスリップし、正常に回転しない現象が認められた。また、チョック部分に塗布されているグリスが固化して十分な潤滑の役割を果たさなくなり、異常音が発生した。したがって、正常な低温圧延を実現するためには、ロールの冷却温度は最低でも0°Cとしている。

シート材の低温圧延実施例として、板厚10mm×板幅100mm×長さ200mmの3004合金を板厚1.0mmまで多パスの低温圧延を行った場合の材料温度の変化をFig.6に示す。この場合、 $\phi 156\text{mm}$ のワークロールによる4段で、圧延速度0.17m/s(=10m/min)で実施した。ロー

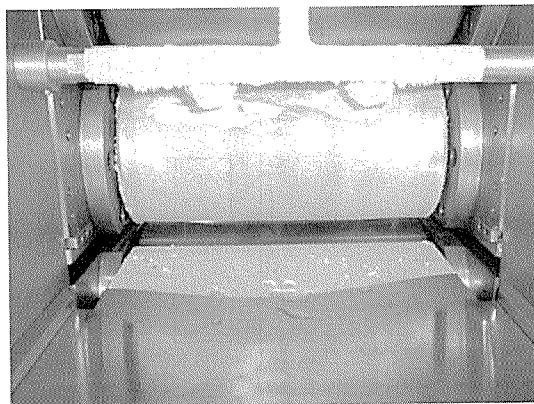


Fig. 5 Surface of rolls after cooled to -25°C .

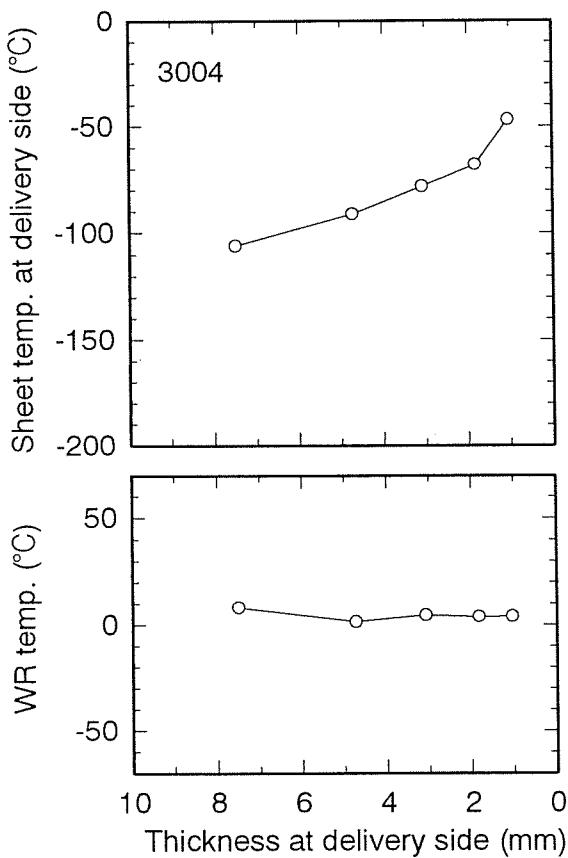


Fig. 6 Relation between the 3004 sheet thickness and temperature at delivery side.

ル表面は、あらかじめ約4°Cまで冷却し、材料は、毎パスとも液体窒素槽にて冷却して取り出した後、 -170°C となった時点での圧延を開始した。

この結果、圧延後の材料温度は、板厚3mm程度までは -80°C 程度を維持しているが、板厚2mm以下になると温度上昇が顕著となった。板厚1mmの最終パス後ににおける材料温度は、約 -40°C であった。

2.2.2 コイル材の低温圧延

コイル材の低温圧延は、Fig.3(b)のように行う。まず、コイル材を液体窒素槽に通板させた状態で液体窒素を注入する。注入する液体窒素量については、雰囲気温度や対象となるコイル材の板厚に依存するが、例えば板厚0.55mm×板幅60mmの3004合金コイルの場合、下側のダンサーロールが隠れる程度まで（底面より約200mm程度の深さ）の量で、液体窒素槽から出て圧延ロールの入側に到達した時点の温度は約 -170°C となっていた。

コイル圧延の実施例として、板厚0.55mm×板幅60mmの3004合金コイルに対する試験結果を示す。

試験は、液体窒素槽に液体窒素を注入した後、20%の圧下を加えながら $0.05 \rightarrow 0.08 \rightarrow 0.12 \rightarrow 0.17\text{m/s}$ (3→5→7→10m/min)の順に圧延速度を連続的に変化させ、それぞれの速度で定常状態になった時点で、液体窒素槽と圧延ロールとの間及び圧延ロール出側でのコイル表面温度を測定した。

この圧延における圧延速度とコイル温度との関係をFig.7、その圧延状況をFig.8にそれぞれ示す。圧延速

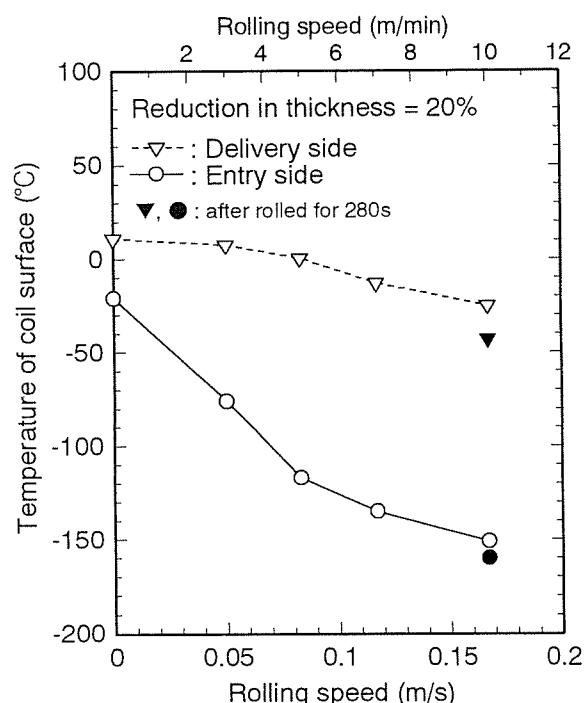


Fig. 7 Relation between the rolling speed and the temperature of 3004 coil surface.

度の増大とともに圧延ロールの入側あるいは出側でコイル温度は低下しており、圧延速度 0.17m/s ($=10\text{m/min}$) の場合、ロール出側におけるコイル温度は約 -20°C に到達した。また、この圧延速度で 280s 間圧延後、ロール出側でのコイル温度は、さらに約 -45°C まで低下した。コイル圧延の場合、同じ板厚のシート材のように、圧延方向からの入熱がほとんどないため、より低温で圧延が実現できていると考えられる。

3. 温間圧延装置

3.1 温間圧延装置の仕様

開発した温間圧延装置は、ロール表面を加熱できる特殊ロール（以下、加熱ロールと称す）と、その温度制御装置から構成される。この加熱ロールは、低温圧延と同じ圧延装置に組み込んで使用する。温間圧延装置の構造を表す模式図を Fig. 9、その外観を Fig. 10 にそれぞれ示す。

加熱ロールは、 $\phi 260\text{mm}$ ワークロールの2段式で、ロールの材質は SKD11 である。また、圧延可能な板寸法及

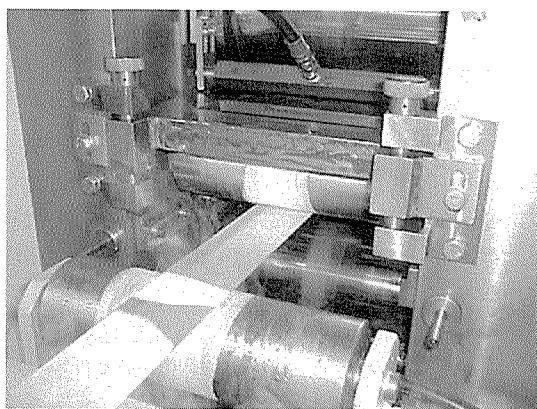


Fig. 8 Cryogenic rolling of coil.

び実現できる圧延速度等は、低温圧延の場合と同様である。

ロールの加熱は、WS 側（操作側）から DS 側（駆動側）方向に埋め込まれた 8 本のカートリッジ式ヒーターによって行われる。ショック部にも同様なヒーターが埋め込まれており、ロールと同様に温度制御することが可能である。ショックを加熱することでロール表面との軸方向の温度差を可能な限り抑え、ロールの熱クラウンを小さくすることができる。上下のロールならびにショック温度については、個々に温度を設定して制御することが可能である。

ロール表面は、 400°C を越える温度まで、約 100°C/h の速度で昇温が可能である。ただし、ショック部分が必要以上に高温になると、ペアリングなど駆動部分の潤滑性が損なわれて摩耗が進み、ロール自体の寿命が短くなる。また、ショック部が高温になると、熱膨張により、ハウジングを押し広げる方向に熱応力が加わるため、ロールギャップの昇降に支障を来す。そのため、この部分の温度は 150°C 程度までに抑えるようにし、この温度差に合わせたロール形状に調整している。

また、高温になると材料のロールへの焼き付きが問題となるため、圧延を行う温度に合った潤滑油の選定が重

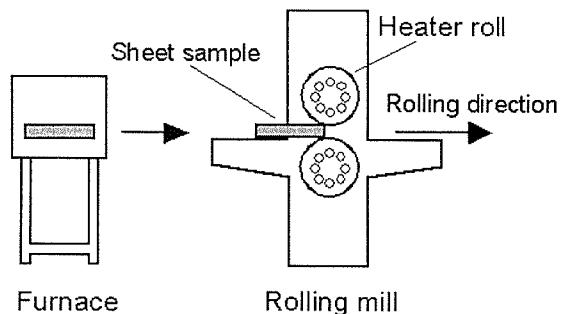


Fig. 9 Schematic view of warm rolling process.

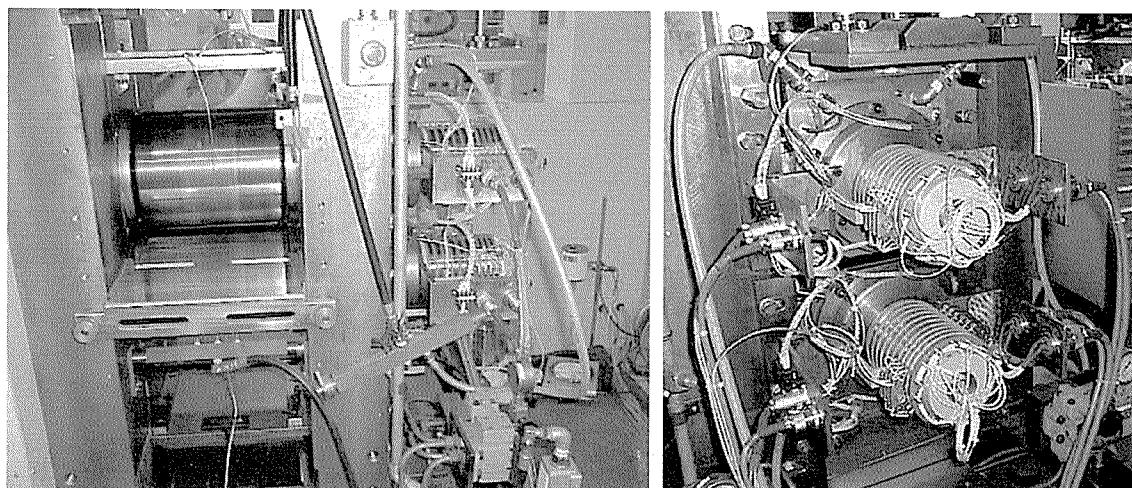


Fig. 10 Warm rolling equipment.

要となる。本装置の場合、高温でもロールへの焼き付くことなく圧延を行う目的で、エステル系油を使用している。

ロールならびにチョックに埋め込まれたヒーター温度及びロール表面やチョック温度については、各部分に設置されたシース式熱電対によって測定・制御される。また、ロール表面やチョックなどの各部における温度データは、他の圧延実績値と同時にデータロギング装置にて収集できる。

ロールの加熱中は、チョックの軸受部分の温度が常に均熱になるように、自動的に寸動速度 0.2m/s (=13m/min) にて回転する。一方、加熱して高温となったロールを冷却する場合も、ロールが高温で停止していると、チョック部などの温度分布が不均一になり、冷却の過程でロールに異常な熱応力が発生して変形して、その後の圧延に支障を来す恐れがある。そのため、常に軸受部の温度分布が均一になるように、ロール温度が 50°C 以下までは連続的に回転するシステムとなっている。

3.2 溫間圧延の実施例

温間圧延の実施例として、板厚 10mm × 板幅 100mm × 長さ 200mm の 1050-O 板材を板厚 1mm まで連続圧延した場合の温度変化を Fig. 11 に示す。

圧延は、ロールの表面温度を 100°C 及び 200°C とし、それぞれの温度で 0.5h 以上保持後、各パス 1mm のロールギャップ値で 9 パス行った。供試材は、あらかじめ 300 °C に加熱した。また、圧延速度は 0.12m/s (=7m/min) の一定とし、潤滑油は圧延前にロール表面に塗布した。

ロール表面温度が 100°C の場合は、投入する試料温度との間に 200°C 以上の差があり、従来使用している圧延ロールと同様に、板厚が薄くなるほど徐々に試料温度が低下する傾向にあった。これに対して、ロール表面が 200°C の場合は、特にロールギャップ値で 7mm 以下では試料温度が約 220°C でほとんど変化していない。

これまでに使用してきた通常の圧延機では、ロール温度が常温であるため、各パス圧延後に材料温度が低下し、その都度、電気炉で再加熱する必要があった。しかしながら、本装置のように、ロール表面温度と材料温度との温度差が小さいと、圧延後も材料温度はほとんど低下しないため、再加熱することなく、一定の温度で連続圧延できることが明らかとなった。

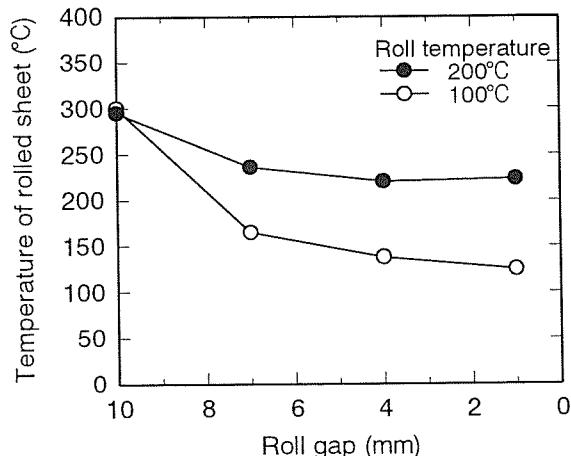


Fig. 11 Relation between the roll gap and the temperature of warm rolled 1050 sheet at various roll temperatures.

4. おわりに

「スーパー・メタルの技術開発」研究プロジェクトにて目標となっている 3μm 以下の微細な再結晶粒組織からなるアルミニウム材料を得るために、より大きなひずみを導入する方法として、材料を液体窒素温度に冷却し、この極低温状態で圧延する低温圧延装置を導入した。

一方、再結晶温度以下の温度域にて温間圧延を行うことにより、3μm 以下の微細な亜結晶粒組織が得られ、優れた特性を有することが明らかとなったため、高温で材料温度を低下させることなく安定した温間圧延を実現する目的で、ロール表面温度を高温に維持できる温間圧延装置を開発した。

したがって、今後は、目標となる特性を有するアルミニウム合金板を得るために最適な温間圧延条件を明らかにし、各種サンプルの製造に対応させる所存である。

なお、本報は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究「スーパー・メタルの技術開発」に関する得られた成果の一部を紹介したものである。

参考文献

- 1) 箕田 正, 田中宏樹, 渋江和久, 吉田英雄: 軽金属学会第 99 回秋期大会講演概要, (2000), 165.
- 2) 田中宏樹, 箕田 正, 江崎宏樹, 渋江和久, 吉田英雄: 同上, (2000), 167.
- 3) 田中宏樹, 江崎宏樹, 箕田 正, 渋江和久, 吉田英雄: 軽金属学会第 100 回春期大会講演概要, (2001), 147.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-489)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 181-185

技術資料

アルミニウム系スーパー・メタル研究設備の紹介
その3. 急速加熱装置*

江崎宏樹** 田中宏樹***
渋江和久*** 吉田英雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 181-185

Introduction of the Apparatus on
the "Super Metal Technology" Project for Aluminum
3. Rapid Heating Apparatus

Hiroki Esaki, Hiroki Tanaka, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

アルミニウム系スーパー・メタル研究設備の紹介 その3. 急速加熱装置*

江崎宏樹** 田中宏樹***
渋江和久*** 吉田英雄**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 181-185

Introduction of the Apparatus on the "Super Metal Technology" Project for Aluminum 3. Rapid Heating Apparatus

Hiroki Esaki, Hiroki Tanaka, Kazuhisa Shibue and Hideo Yoshida

The research works showed that fine grain structures were obtained by rapid heating treatment of the material in which much strain has kept accumulated. In order to apply this concept to the industrial aluminum production, rapid heating technology for coils was developed. The "Super Metal Technology" project installed the experimental rapid heating apparatus by vertical flux type induction heating method (VFX). This apparatus can heat the aluminum alloy coils of 1mm in maximum thickness and 200mm in width at heating rate of about 150°C/s. When an aluminum coil was heat-treated in the apparatus, the temperature distribution in width was kept within about 10°C. In order to keep uniform temperature distribution of the coil, EPC (Edge Position Control) and CPC (Center Position Control) devices were added to this apparatus. Therefore the usage of those devices, the winding shapes of coils were good enough. For example, winding draft was around 0.5mm when the coil of 0.285mm in thickness, 200mm in width at line speed of 0.12m/s (=7m/min).

1. はじめに

アルミニウムに限らず、一般に圧延などの加工によってひずみが高密度に蓄積された金属材料に対して、再結晶温度以上に急速に昇温後に速やかに冷却すると、微細で均一な再結晶組織が得られることが知られている。本研究では、3μm以下の微細結晶粒組織からなるアルミニウム合金板を得ることを目的としているが、この結晶粒微細化技術を実生産レベルに応用しようとするためには、コイル状態での製造プロセス技術の開発が必要不可欠である。

このような背景より、本研究では、誘導加熱によりコイルのまま連続的に熱処理できる急速加熱装置を導入し

た。従来、コイルの連続熱処理方法としては、熱風炉中を通板する方式が用いられてきたが、導入した急速加熱装置は、これより昇温速度が5~10倍速く、炉長が1/3~1/5に短縮できるなど、生産性の面からも優れた方式と言える^{1), 2)}。

本研究では、この装置を用い、溶湯圧延などの新プロセスによって開発した各種アルミニウム合金コイルに対して熱処理を行い、微細結晶粒組織で特性の優れた薄板の製造を目標としている。

そこで、本報では、導入した急速加熱装置の特徴並びに熱処理の実施例について紹介する。

2. 装置の概要

2.1 誘導加熱装置

本研究で導入した急速加熱装置は、横軸磁束方式の誘導加熱装置 (Vertical Flux Type Induction Heater; 以

* 金属系材料研究開発センター スーパー・メタルの技術開発成果報告書(平成11年度~平成12年度)に掲載

** 研究開発センター 第一部、工学博士

*** 研究開発センター 第一部

下、VFXと称す^{1)~3)}を有する連続熱処理ラインである。

VFXは、Fig. 1のように、誘導電流コイルが板表面と平行に相対して設置されており、板を垂直に磁力線が貫通するように交流磁場が発生する。その結果、板の表面に沿って流れる誘導電流と板の電気抵抗によって発生したジュール熱により板が加熱される。この発熱量は次式のように導き出されており^{1), 2)}、この式より、誘導加熱炉自体の寸法の他に、通板させる板の抵抗率や板厚にも依存することがわかる。

$$\Delta = \sqrt{\rho \cdot d / (\pi \cdot f \cdot \mu \cdot t)} \quad (1.1)$$

$$P = \rho \cdot (2 \cdot t \cdot \Delta)^{-1} \cdot (2 \cdot N \cdot I)^2 \cdot G(W/\Delta) \quad (1.2)$$

ρ : 抵抗率, G : 磁極寸法に関する補正係数, d : 磁極間距離, W : 磁極の板長手方向寸法, f : 周波数, N : 誘導加熱炉コイル巻数, μ : 透磁率, I : 誘導加熱炉コイル電流, t : 板厚

ただし、Fig. 1中の網線で示すように、隣接する誘導電流同士が重なり合う部分や板の中央部と比べて加熱時間が長くなる端部では発熱量が多くなる。そのため、熱処理時に板幅方向の温度分布を均一にする方法として、本装置はFig. 2で示した模式図のような構造となっている。すなわち、板端部の発熱に対しては、遮へい板の板幅方向の移動や板を挟んでいる誘導加熱炉の間隔及び板幅方向の移動によって制御できる。また、板幅方向の温度分布については、VFXの磁極鉄心が分割されているため、それぞれの鉄心と板との距離を変えることによって温度分布を調整する構造となっている。

2.2 連続熱処理ラインとしての特徴

本装置の構造を示す模式図をFig. 3、その外観写真をFig. 4、主な仕様をTable 1にそれぞれ示す。

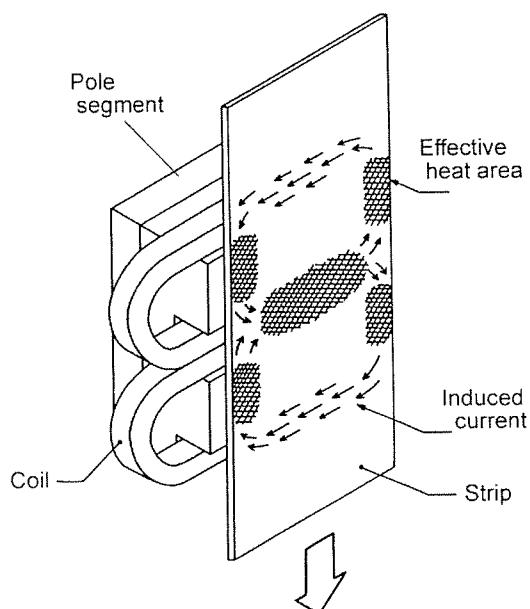


Fig. 1 Heat pattern of VFX.

処理対象となるコイルは、ペイオフリールから巻き出されてVFXに向かう。そして、VFXの通過時に急速に加熱された後、その下部にて、噴霧されている水ミスト並びに冷却槽中を通板することによって急冷され、テンションリールに巻き取られる。なお、昇温速度は、0.12m/s (=7m/min) のライン速度で通板させた場合、約150°C/sであった。

また、コイルの通板時において幅方向に一定の温度分布とするためには、コイルが蛇行することなく常に決められた位置で通板されるように制御する必要がある。そのため、本装置では、コイル中央部の位置を制御するCPC (Center Position Control) 並びにコイル端部の位置を制御するEPC (Edge Position Control) 装置を有している。CPC装置では、ペイオフリールから巻き出されたコイルの中央位置をフォトセンサーによって検出し、これに応じてペイオフリールの板幅方向位置を制

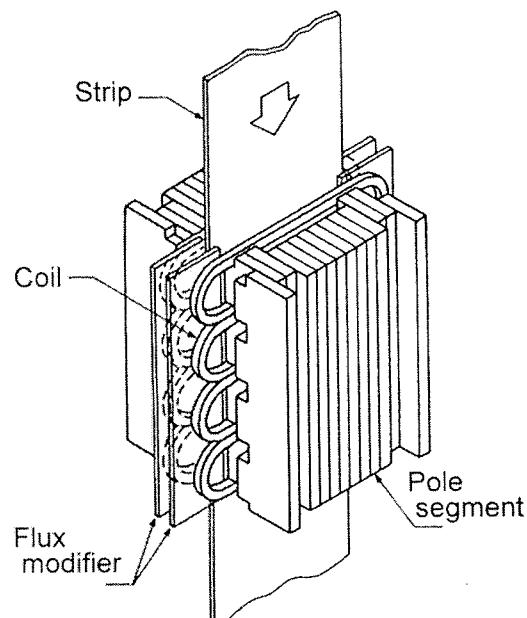


Fig. 2 Inductor of VFX.

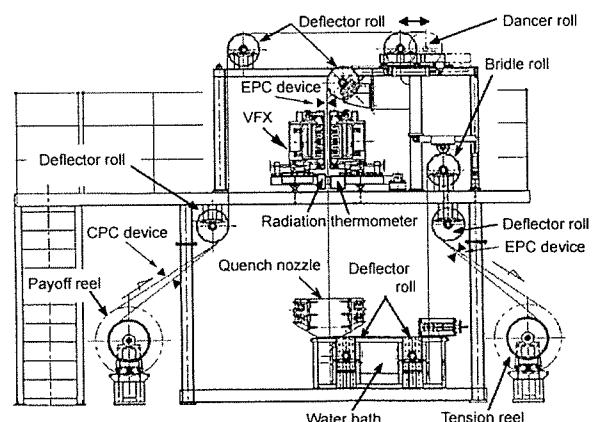


Fig. 3 Schematic view of rapid heating apparatus.

Table 1 Typical specifications of rapid heating apparatus.

Strip thickness	0.1~1.0mm
Strip width	150~200mm
Heating temperature	Max. 650°C
Line speed	0.07~0.50m/s
Heating rate	Max. 150°C/s
Cooling systems	Mist of water & Water bath
Tension	29.4~147kN
Electric power for heating	150kW

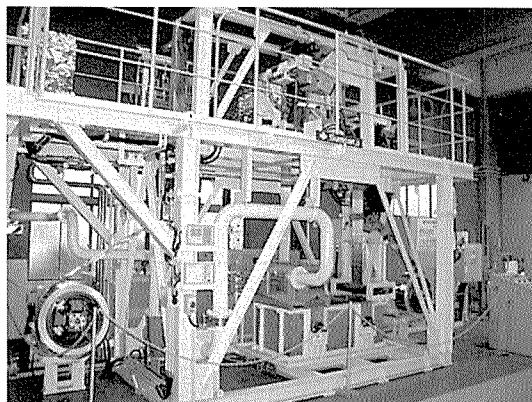
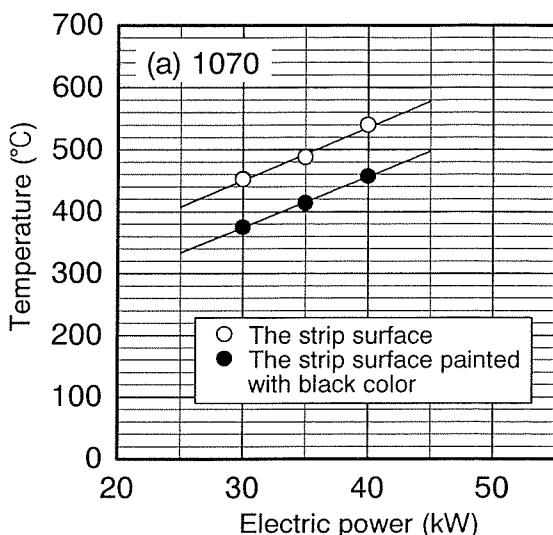


Fig. 4 Rapid heating apparatus.

御するようになっている。一方、EPC 装置では、VFX 及びテンショナリールの直前に取り付けられたフォトセンサーによってコイルの端部位置を検出し、これに応じてVFXやテンショナリールの位置を板幅方向に自動的に調整する。これらの装置により、テンショナリールに巻き上げられるコイルは、板幅方向のずれが±2mm 以内に抑えられる。



2.3 計測関係の特徴

熱処理時におけるコイルの表面温度は、誘導加熱炉の直下に取り付けられた4色放射温度計及び2色走査型放射温度計によって確認している。前者は、加熱されたコイル表面上の任意の一点より放出される4つの波長の光を検出することによって、高精度に温度を測定するものである。一方、後者は検出される光の波長が2種類であるため、実際の温度に対する精度の点では前者ほどではないが、検出位置を走査することで板幅方向の温度分布を評価することができる。

ただし、アルミニウム合金コイルのような金属光沢面では、放射光が散乱するため、オンライン上で、放射温度計による板表面温度の正確な測定は困難である。そのため、本装置の場合、熱処理するコイルの一部にあらかじめ耐熱性の黒色塗料を塗布しておき、光が全く放射しない状態（放射率=1.0）における4色放射温度計の測定値をコイル表面温度として確認している。実際に、加熱したアルミニウム合金板に対して測定した4色放射温度計の値は、熱電対による値とほぼ一致した。しかし、それ以外の金属部分（放射率=0.23）は、黒色塗料を塗布した部分より30~40°C高い値を示していた。

熱処理時の温度やライン速度、張力、VFXへの投入電力といった実績値は、最高0.1ms単位でサンプリングできるデータロギング装置により、同時に収集することができるようになっている。

3. 热処理例

3.1 合金系による熱処理状況の違い

板厚0.285mm、板幅200mmの1070及び5182合金コイルに対し、0.12m/s (=7m/min) のライン速度で通板して熱処理した際のVFXへの投入電力とその時の到達温度との関係をFig. 5に示す。到達温度は、4色放射

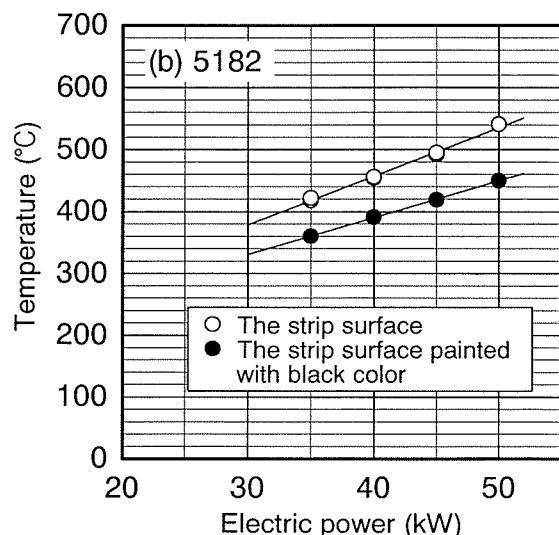


Fig. 5 Relation between the strip temperature and the electric power for heating for (a) 1070 and (b) 5182 strips.
(Strip thickness : 0.285mm)

温度計により得られた結果を示しており、白丸プロットはアルミニウム板表面部（以下、「鏡面部」と称す）、黒丸プロットは黒色塗料を塗布して放射率を1.0とした部分（以下、「黒体部」と称す）における温度をそれぞれ示している。

いずれの合金系でも投入電力と到達温度とは直線関係であった。特に黒体部より得られた温度がほぼ実体温度であることから、投入電力を黒体部より得られた1次近似式に代入することで、加熱時の到達温度を予測できることが明らかとなった。

また、いずれの合金系も直線の傾きはほとんど変わらないが、1070に比べて5182合金では、同じ投入電力でも到達温度が低くなる傾向にあった。この原因としては、1070合金より5182合金の電気抵抗率が高いため、同じ投入電力では到達温度が低くなる傾向にあるためと考えられる。

一方、各合金を熱処理した際の板幅方向の温度分布曲線をFig. 6に示す。いずれの合金も、板幅方向での温度分布は±10°C以内であった。

3.2 板厚による熱処理状況の違い

板厚が0.285, 0.5, 1.0mmと異なる1070合金コイルに対して熱処理した際のVFXへの投入電力と到達温度との関係をFig. 7にそれぞれ示す。到達温度は、Fig. 5と同様に4色放射温度計により得られた結果である。

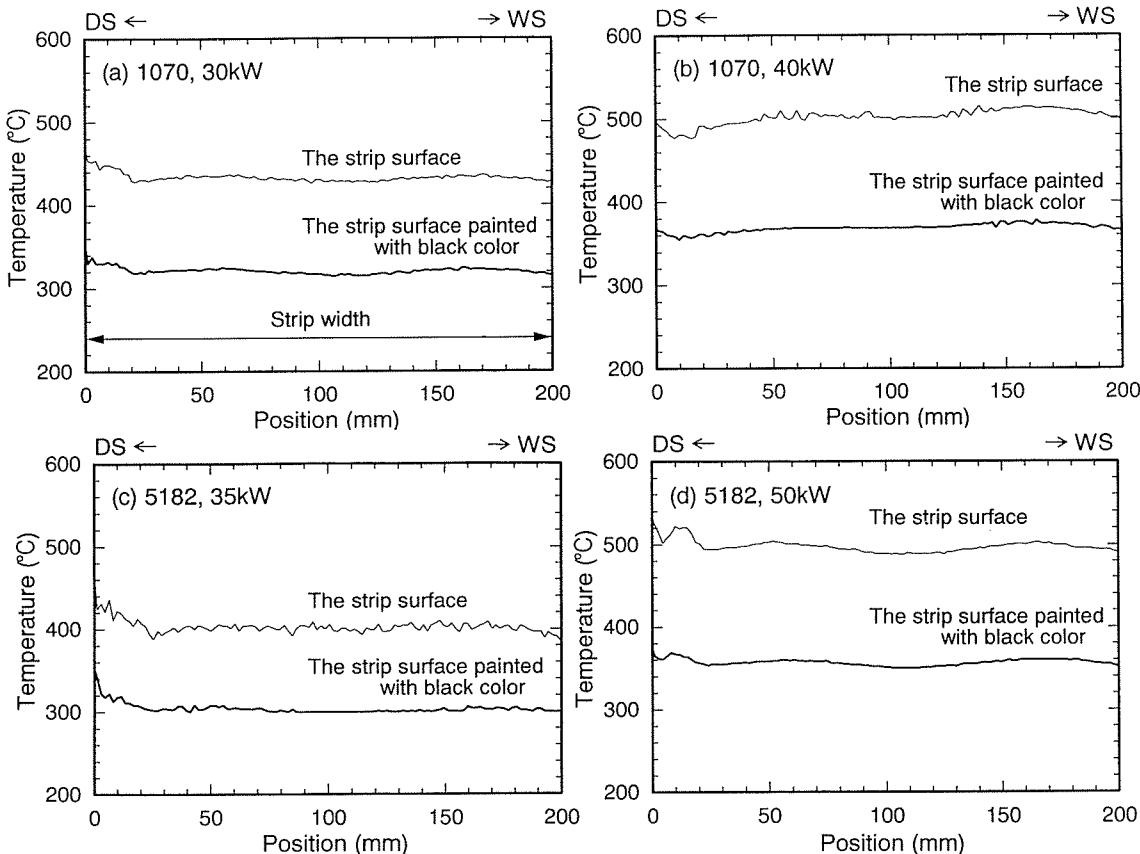


Fig. 6 Temperature distributions across strip width for 1070 and 5182 strips.
(Strip thickness : 0.285mm)

いずれの板厚の場合も投入電力と到達温度との間は直線関係となっていた。但し、板厚が大きいほど直線の傾きは小さくなっている。Fig. 7の(1・1)～(1・2)式からもわかるように、同一温度まで加熱する場合、板厚が厚いほど投入電力を高くする必要がある。

一方、板幅方向の温度分布曲線をFig. 8に示す。板厚が0.285mmの場合は、板幅方向にはほぼ±10°C以内であるのに対し、板厚が0.5mmや1.0mmでは温度の変動が大きくなっていた。

一般に板厚が大きくなると板表面と内部での温度差も

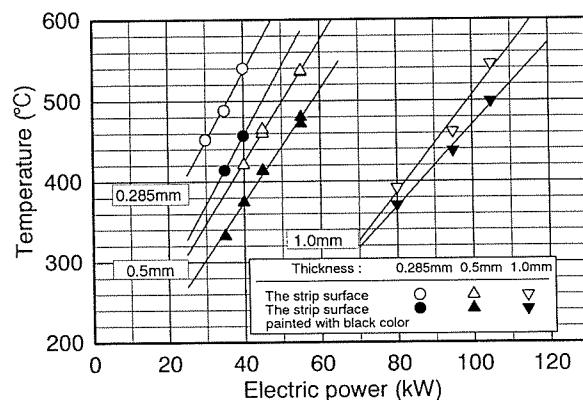
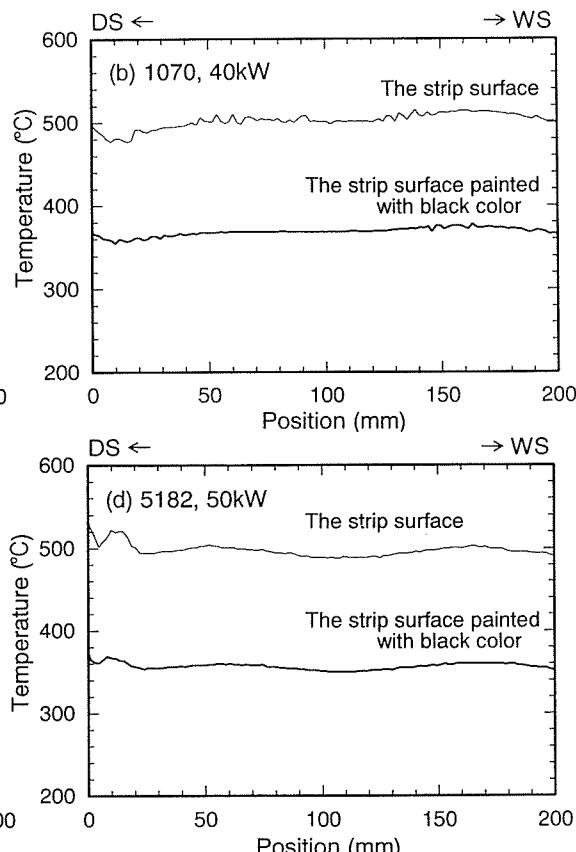


Fig. 7 Relation between the 1070 strip temperature and the electric power for heating.



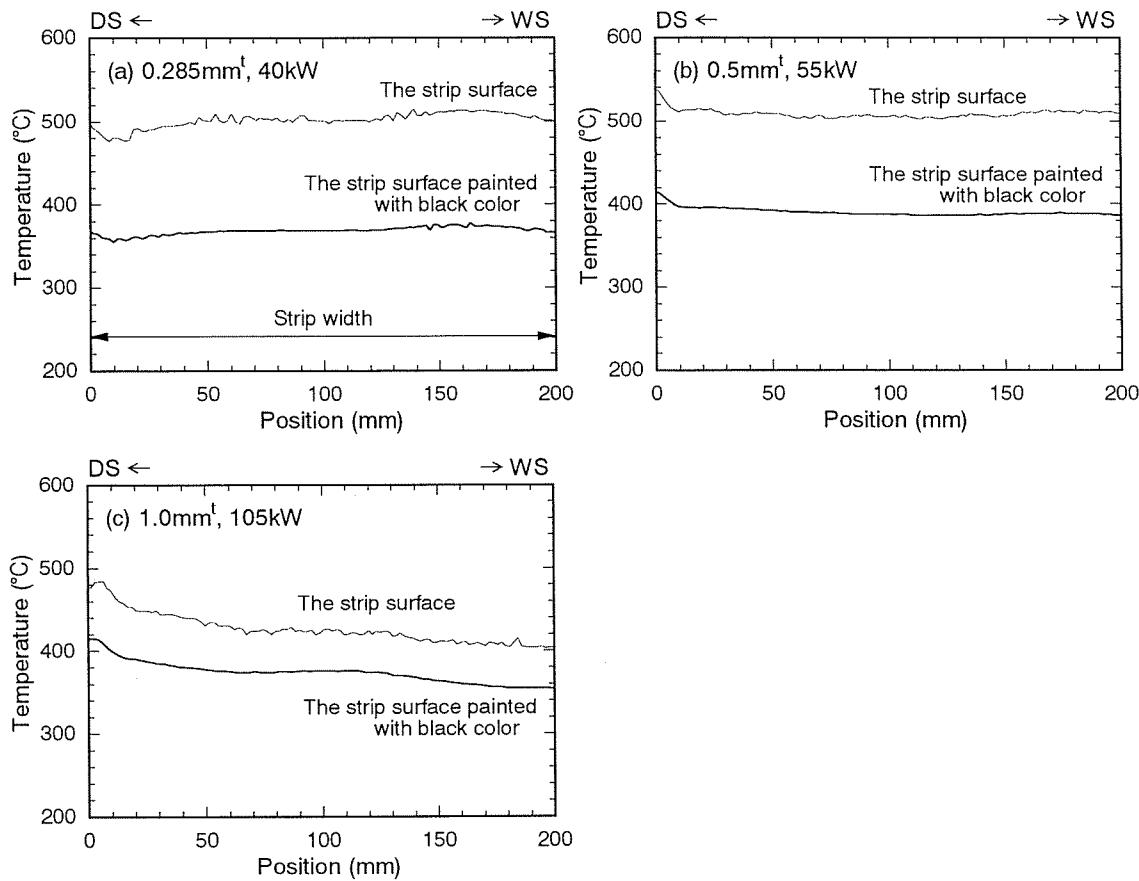


Fig. 8 Temperature distributions across strip width for 1070 strips with various thickness.

大きくなり、板幅全体が均一な温度になるまでに要する時間が長くなると考えられる。また、板形状の変動も一層大きくなる傾向にあり、これらが温度分布を不均一にする要因の一つであると推察される。したがって、特に板厚が大きい材料の熱処理については、VFXにおける各部分の位置を精密に設定するとともに、板面を清浄にするなど、加熱時や温度測定時に外乱が可能な限り少なくした状態にて熱処理する必要がある。

4. ま と め

導入した急速加熱装置により、200mm 幅のアルミニウム合金コイルに対して、約 150°C/s の昇温速度で連続的に熱処理することが可能となった。また、板幅方向の温度分布は、±10°C 以内の精度であることが確認された。

本研究では、溶湯圧延によって得られた Al-Mn-Mg 系合金のコイル材を中心に、本装置による急速加熱処理を行い、これらの強度や耐食性、成形性等といった諸特性の評価を行う予定としている。

なお、本報は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究「スーパー・メタルの技術開発」に関する得られた成果の一部を紹介したものである。

参 考 文 献

- 1) 奥 勇, 猪熊正臣, 栗井 清: 軽金属, 40 (1990), 633.
- 2) 奥 勇: 軽金属学会第36回シンポジウムテキスト, (1990), 23.
- 3) 猪熊正臣, 奥 勇, 栗井 清, 前田盛男: 住友重機械技報, 39 (1991), 77.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-490)

住友軽金属技報 第42巻 第1号 (2001) 186-191

技術資料

建築材料としての銅管の腐食現象とその対策*

山 田 豊**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 186-191

Corrosion Behavior and its Prevention of
Copper Tubes for Building Materials

Yutaka Yamada

住友軽金属工業株式会社研究開発センター

技術資料

建築材料としての銅管の腐食現象とその対策*

山田 豊**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 42 No. 1 (2001), pp. 186-191

Corrosion Behavior and its Prevention of Copper Tubes for Building Materials

Yutaka Yamada

The corrosion behavior and its prevention of copper tubes used for water supply systems in detached houses, apartments and buildings have been reviewed. Pitting corrosion, erosion corrosion and cuprosolvency troubles are discussed based on both empirical data and experimental data. Especially, pitting corrosion of copper tubes are classified into five kinds of types such as Type I', Type I"-A, Type I"-B, Type II and Moundless. The prevention for each corrosion problems are also discussed.

1. はじめに

銅及び銅合金は耐食性や施工性等に優れていることから建築用材料として多く使用されている。主に給水・給湯用配管や空調用伝熱管等の銅管の使用量が最も多く、次いで屋根用としての板材の使用が多い。この他、公共の建物やホテルなどで装飾を目的とした内装用に使用されることがあるが、その需要は極僅かである。このように建築用材料として用いられる銅は建築用銅管が代表的と言える。建築用銅管は、一般に通水とともに亜酸化銅、酸化銅、塩基性炭酸銅やオルトケイ酸銅等の安定な皮膜が形成され、その大部分はなんら問題なく使用されている。しかし、その使用環境によっては腐食問題を生じることがあり、経験する形態も異なる。

本稿では管内に淡水が流れる使用環境下での銅管の腐食現象とその防食対策についてまとめた。

2. 孔食

2.1 孔食の分類

わが国で経験する銅管の孔食分類とその発生要因をまとめるとTable 1の通りである。孔食は欧州での経験等

に基づきI型孔食とII型孔食に分類される^{1)~4)}。わが国で経験される孔食は欧州の定説と異なる使用環境等で発生したり、また、近年新たに確認されたものもある。I型孔食とII型孔食を日本の使用環境等を考慮し、次のように分類した。I型孔食では地下水使用下での孔食をI'型孔食、蓄熱槽水使用下での孔食をI"型孔食とした。一方、II型孔食では従来から強制循環式配管で経験する孔食をII型孔食、最近、一過式配管給水・給湯配管で経験するようになった孔食をマウンドレス型孔食とした。これら孔食の特徴、発生要因及び対策を以下に示す。

2.2 I'型孔食

地下水を扱う給水用銅管あるいは使用時以外は水温が下がる一過式の給湯用銅管に歐米で言われているI型孔食に類似した腐食が経験されるようになった⁵⁾。それらには孔食部の上に塩基性炭酸銅 [$Cu_2(OH)_2CO_3$] の緑色の盛り上がりを生成し、孔食内部に軟らかい亜酸化銅 [Cu_2O] 及び塩化第一銅 [$CuCl$] を含み、また孔食の間口が広いという特徴がある。この孔食は地下水中の遊離炭酸と軟質銅管の内表面に生成した炭素質皮膜(カーボン皮膜)との相乗作用によって発生することが明らかにされた⁶⁾。Fig. 1⁶⁾に示すように孔食発生の有無と地下水のpH及び遊離炭酸の関係において、I'型孔食は水のpHによらず、15ppm以上の遊離炭酸で発生しやすい。そして、その時の銅管のカーボン皮膜が残留C量で5mg/m²以上の時に発生するとされている。これら実験結果から、孔食対策として遊離炭酸濃度を15ppm未満

* 腐食防食協会進歩賞受賞記念講演(平成12年6月)にて一部発表、材料と環境、50(2001), 88に主要部掲載

** 研究開発センター 第四部、工学博士

Table 1 The characteristic features and possible causes of pitting corrosion of copper tubes experienced in Japan.

		Pitting corrosion				
Classification		Type I (Type I')	Type I'' (Type I'')	Type II (Type II)	Type II (Moundless)	
	Water supply	Well water	Open heat storage water		Tap water	
Plumbing system	Pass-through	Air-conditioning system with an Open heat storage water tank		Actual force circulating	Pass-through	
			(a) Circulating water treated by inhibitor Cause : phosphate inhibitor			
Causes	Free carbon dioxide more than 15ppm	(b) Circulating water without inhibitor Cause : fine corrosion-product particles of galvanized steel		$\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 1$ High residual chlorine Low velocity	High Silica (more than 20ppm) $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 0.5$	
Surroundings						
Materials	Copper soft tube : Carbon Film (except (b))			Copper soft tube/hard tube		

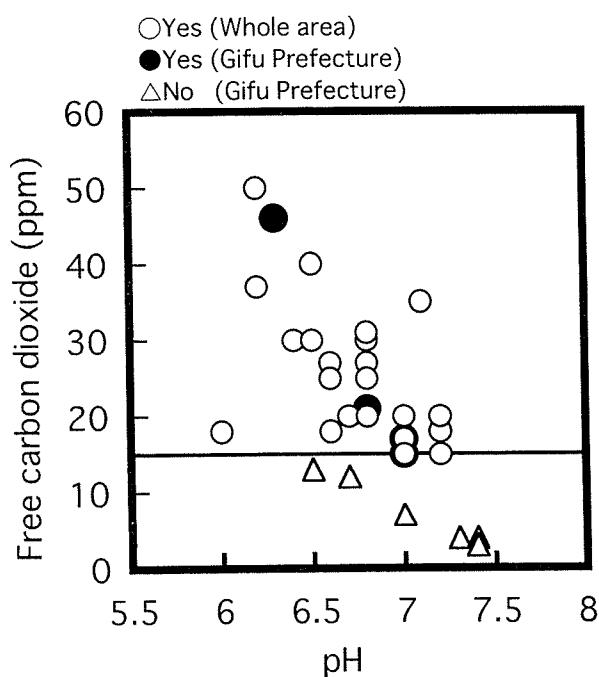


Fig. 1 The tendency of leakage accident by Type I' pitting corrosion for pH and free carbon dioxide of the well water.

に低減し、銅管の残留 C 量で 5mg/m² 以下とすることが提案されている。今後の課題として、孔食発生に及ぼす遊離炭酸濃度と残留 C 量の関係の詳細マップ図を作成することが必要であろう。

2.3 I'' 型孔食

開放系蓄熱槽式システムで使用される空調用銅管に生じる腐食のほとんどは、冷温水を銅管内に循環させるエアハンドリングユニットやファンコイルユニット銅管内

面に生じる孔食である。孔食が生じている冷温水には鉄管の防錆剤が添加された場合と無添加の場合がある。防錆剤添加有では I'' - A 型、防錆剤添加無では I'' - B 型とした。

(1) I'' - A 型孔食（防錆剤添加有）

この孔食は管内面スケールが斑点状に形成されている箇所においてその下部に孔食がみられ、緑青色のカサブタ部分は非晶質の場合が多いことが特徴である。X 線回折によれば、稀にりん酸亜鉛、塩基性炭酸銅あるいは塩基性硫酸銅が検出されることがある。内部のスケールは非晶質であるが、EDX 分析により P, Zn, Ca が、特に P が明瞭に検出される。孔食部は間口の広い形態である。

腐食事例において、添加された防錆剤に関する詳細（化学物質名、投入・管理基準等）は不明であるが、配管に使用される鋼管の防食のためにホスホン酸（例えば、アミノトリメチレンホスホン酸（ATMP））と硫酸亜鉛（ZnSO₄）が、銅管の防食を目的としてベンゾトリアゾール（BTA）が複合添加されている場合が多い。ホスホン酸系防錆剤を使用した実績は充分多く、環境によっては孔食が抑制されることも推測される。したがって、孔食の発生は、防錆剤単独の影響によるのではなく、その添加条件と水質との関係で生じるものと考えられる。

ホスホン酸系防錆剤が添加された冷却水における銅の孔食に及ぼす添加条件や水質の影響について詳細な研究がなされている^{7)~10)}。すなわち、ATMP, ZnSO₄, BTA の三者共存下でのみ孔食が生じること、SO₄²⁻の增量とともに、また低 pH ほど発生傾向が増大することが報告されている^{7), 9)}。更に、低 pH でも、Ca 硬度の増大により孔食が抑制されることが明らかにされている¹⁰⁾。

したがって、実機での水処理に際しては、運転開始時

に鉄系材料の防錆を考慮してホスホン酸と硫酸亜鉛の添加に留め、pH の上昇が認められた時点から BTA の添加する等の添加方法の最適化が対策となる。

なお、ホスホン酸系防錆剤を使用した場合においては、BTA の添加が逆に好ましくないとの考えも示されており⁷⁾、今後、銅管の防食を対象とした BTA の添加については、その必要性を再検討する必要がある。

(2) I" - B 型孔食 (防錆剤無添加)

鉄系材料用の防錆剤が添加されない環境下で孔食が経験されることがある。その特徴は地下水で生じる孔食と類似し、孔食部の上に塩基性炭酸銅 $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ 、まれに塩基性硫酸銅 $[Cu_4SO_4(OH)_6]$ からなる緑色の盛り上がりを生成し、孔食内部に柔らかい亜酸化銅 $[Cu_2O]$ を含む。そして、銅管内表面には鉄系の腐食生成物と推定される黄土色のスケールが堆積していることが多い。蓄熱槽水の水質は、補給水となる上水と比較すると pH が 8~9 と高く、M アルカリ度も 100 前後から数 100ppm と高い。また蒸発残留物が多い傾向にあり、水中には鉄系の腐食生成物と推定される微粒子（以後、水中微粒子と記す）が含まれている。

最近、孔食発生に及ぼす銅管内表面のカーボン皮膜と水中微粒子の影響について研究報告がなされた¹¹⁾。Fig. 2¹¹⁾ に示す結果が得られ、銅管内表面の残留 C 量が少ないほど孔食の進行が遅く、水中微粒子をフィルターで除去すると孔食が大幅に抑制されることが明らかにされた。このような孔食に関し、水中の微生物が関与しているとの指摘もあるが¹²⁾、因果関係は充分に明らかにされていない。

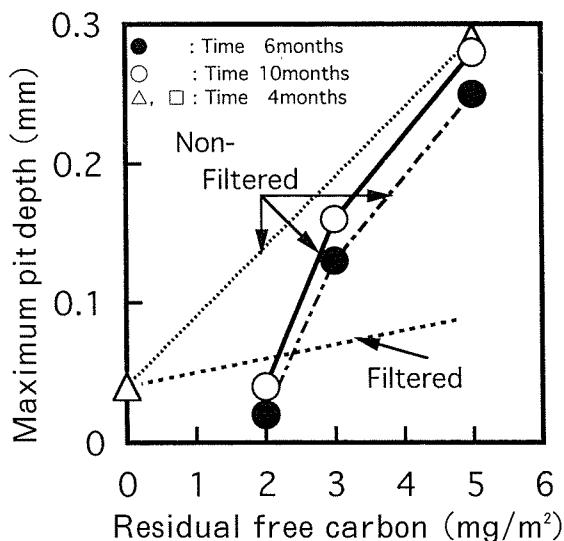


Fig. 2 Influence of removing fine particles in the circulating water on the relationship between corrosion depth and residual free carbon.

2.4 II型孔食

わが国で從来から経験してきた腐食で、強制循環式給湯用銅管に生じやすい。孔食部の上に塩基性硫酸銅

$[Cu_4SO_4(OH)_6]$ の盛り上がりを生成し、孔食内部に亜酸化銅及び塩化銅が詰まっており、I 型孔食に比べて間口が狭いのが特徴である。この孔食は、Fig. 3¹³⁾ に示すように、 HCO_3^- に対し SO_4^{2-} が多い水の中で発生しやすく、管内流速が低流速ほど進行しやすい。孔食発生の臨界電位は 150mV vs SCE とされており¹⁴⁾、残留塩素が銅管の腐食電位を貴にして臨界電位を越えさせることが報告されている¹⁵⁾。そして、 SO_4^{2-}/HCO_3^- 比と残留塩素の複合効果についての検討によれば、 SO_4^{2-}/HCO_3^- 比が高く、残留塩素が高いと孔食が発生しやすいことが実験により確認されている¹³⁾。以上のような水質上の特徴 (SO_4^{2-}/HCO_3^- 比、残留塩素濃度)、及び腐食電位の上昇と孔食発生の関係は、実際のシステムにおいても確認されている¹⁶⁾。対策は、 $NaHCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 $Ca(OH)_2$ 等のアルカリの添加、あるいはフィチン酸の添加により孔食を抑制すること、管内流速を遅くしないことなどである¹⁷⁾。

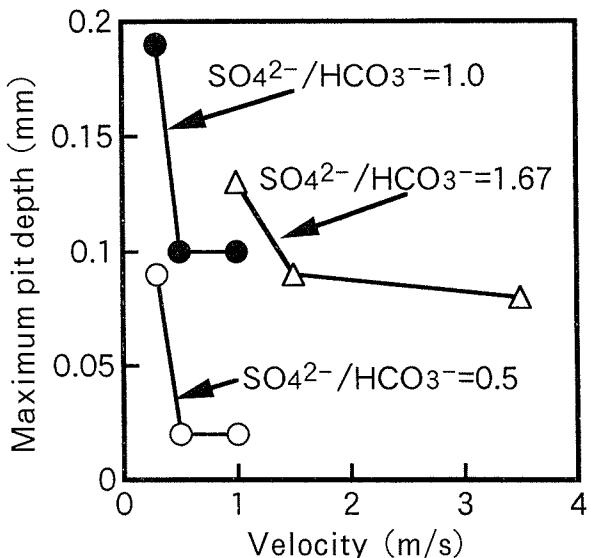


Fig. 3 Influence of water velocity and ratio of SO_4^{2-}/HCO_3^- on pitting corrosion.

2.5 マウンドレス型孔食

近年、集合住宅あるいは戸建住宅の一過式給水・給湯用銅管でマウンドレス型孔食による漏水事故を全国で多く経験するようになっている。この孔食はその名の通り、II 型孔食のような顕著な腐食生成物の盛り上がり、いわゆる塩基性硫酸銅 $(Cu_4SO_4(OH)_6)$ あるいは塩基性炭酸銅 $(Cu_2(OH)_2CO_3)$ のマウンドがほとんど見られない。そして、孔食部を除く表面は、II 型孔食では亜酸化銅 (Cu_2O) 、酸化銅 (CuO) 、オルトケイ酸銅 $(CuSiO_4 \cdot nH_2O)$ などの皮膜が生成するのに対し、マウンドレス型孔食では水ガラス状の非晶質スケールと亜酸化銅が生成している^{18), 19)}。また、水ガラス状の非晶質スケールからは Si が検出される。著者らが既に報告した本孔食に関する水質の特徴に¹⁸⁾、最近全国で経験した事例を新た

に追記し、Fig. 4 に示した。従来の報告では、 SiO_2 濃度が 20 ppm 以上、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比（マットソン比）²⁰⁾が大きい場合に発生し易いとされたいた¹³⁾。しかし、最近の全国の事例の追加により、マットソン比が 0.5 と小さくとも、 SiO_2 濃度が高濃度の場合にはマウンドレス型孔食が発生することが分かった。また、マウンドレス型孔食の発生する水を強制循環式給湯用銅管に通水すると、II型孔食となることも福島県や北海道の事例で最近分かってきたが、その理由については今後の検討課題である。

同一水系で給湯配管に使用されて孔食が発生していた銅管とその発生が見られなかった銅管の比較調査結果において、孔食発生と給水配管種との関係で報告がされている^{21), 22)}。給水配管に鋼管を使用した場合、赤水発生（鉄錆）により孔食が抑制されるとしている。なお、孔食が発生した銅管では、給水配管に塩ビライニング鋼管が使用されていた。また、マウンドレス型孔食の発生頻度は特に新興住宅街に多く、近年、給水配管に塩ビライニング鋼管等の錆の発生し難い配管材が使用されだしたこととも関係しているとも言われている²²⁾。

発生原因については水中の SiO_2 と 2 倍の金属イオンとの反応特性も関係しているようであるが、詳細なメカニズムの検討や防食に關し、現在、産、学、官共同で研究が進められている²³⁾。

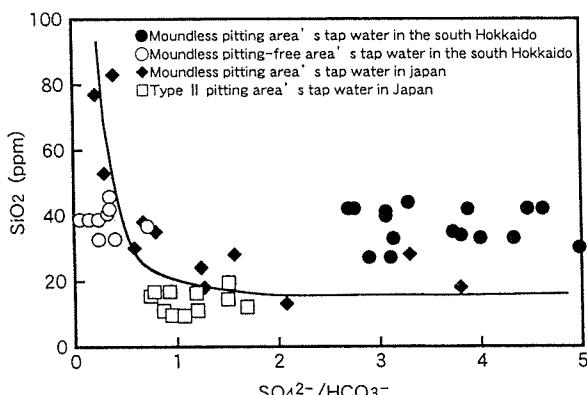


Fig. 4 Influence of SiO_2 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ on moundless pitting corrosion.

ニズムの検討や防食に關し、現在、産、学、官共同で研究が進められている²³⁾。

3. 潰 食

ホテル、病院、集合住宅などに採用されている中央給湯方式の強制循環給湯システムに採用された銅管において、潰食による漏洩事故が経験されることがある。銅管の表面上の保護皮膜が物理的作用を受けて継続的に除去されると、その部分に潰食が発生する。腐食面に腐食生成物はみられず、馬蹄形の腐食形態を示し、水の下流側に向かって深く侵食されるのが特徴である。その発生部位の大部分は Fig. 5 に示すように、強制循環式配管の還管のエルボ継手或いはチーズ継手を接合した部位の付近で水流方向に対し下流側の銅管部である²⁴⁾。

銅管の潰食現象には物理的な要因と化学的な要因が影響することが報告されている²⁴⁾。機械的な要因としては流速、管の曲り、流路の断面形状変化などがある。すなわち、流速が過大になったり、水流の乱れが激しくなるほど潰食が発生しやすい。化学的な要因としては pH、炭酸成分及び陰イオンなどがあり、中でも pH が重要である。そして、温度の上昇ならびに pH の低下が潰食の発生を助長している。多くの研究者により実験が試みられ^{25)~28)}、これら結果と事例などから潰食抑制の設計指針として管内流速 1.5 m/s 以下が示された²⁹⁾。しかしながら、実使用環境下では、管内流速 1.5 m/s 以下であっても潰食が発生する事例がある。著者らの最近の研究によれば強制循環システムの特性上、密閉型貯湯槽の溶存酸素が過飽和となるため、この過飽和溶存酸素が管径変化等によって気泡化して、皮膜剥離作用を促進させる物理的作用が潰食発生の主因であることを示した²³⁾。対策としては、十分な脱気、管内流速を過大にしないこと、バルブの半開など水流の乱れの助長を避けることである。極端に水の pH が低い場合、アルカリの添加により中和することが好ましい。

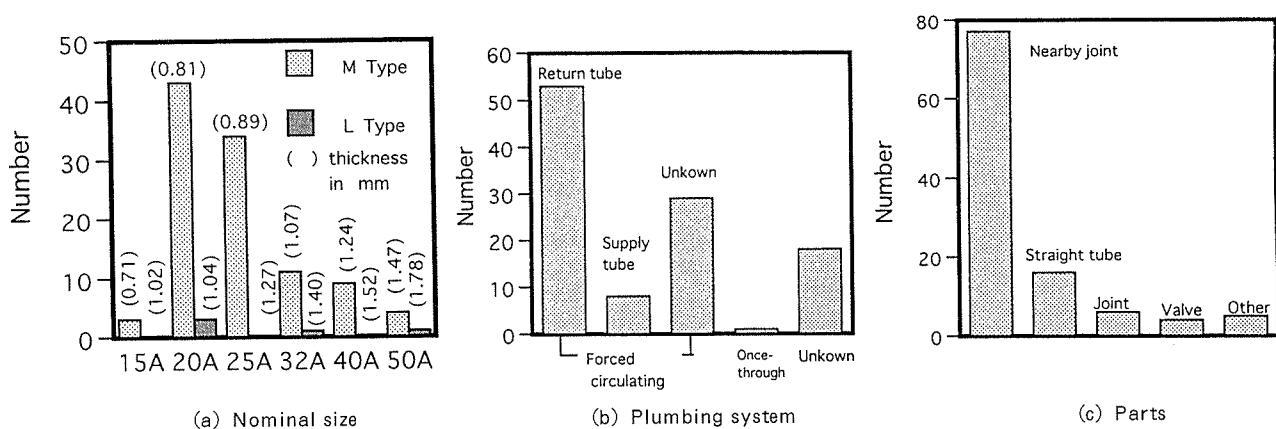


Fig. 5 Result of statistics analysis on the number of copper tubes failures by erosion corrosion. (1993~1995, total 109)
 (a) Nominal size M type : using for water supply system, L type : using for supply system of both water and gas
 (b) Plumbing system (c) Leaky parts

4. 銅イオンの溶出

一般に、銅管の内面には亜酸化銅 $[Cu_2O]$ 、酸化銅 $[CuO]$ 、塩基性炭酸銅 $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ やオルトケイ酸銅 $[Cu_2SiO_4 \cdot xH_2O]$ 等の安定な皮膜が生成する。これに伴い腐食速度が低下し、水中への銅イオン溶出量も小さくなる。ところが淡水中で銅に安定な酸化皮膜が生成する pH の下限値は 6.5 であり、これより pH が低くなるとこれらの化合物の溶解度が高くなり、銅の水中への溶出量が多くなり、いわゆる「青水」問題が生じる。この実例を Fig. 6³⁰⁾ に示す。給水・給湯配管のいずれも、水道水の pH の変化に伴い、銅イオン溶出量が変化しているのがわかる。また、pH とともに、遊離炭酸も溶出量に影響する³¹⁾。すなわち、遊離炭酸は銅管内の溶存酸素の還元に伴う pH 上昇を抑制し、低 pH を長時間維持することによって溶出量を増大させる。銅イオンの溶出量を抑制する為には、 $NaHCO_3$ 等を添加して pH を上昇させることが有効である²⁴⁾。

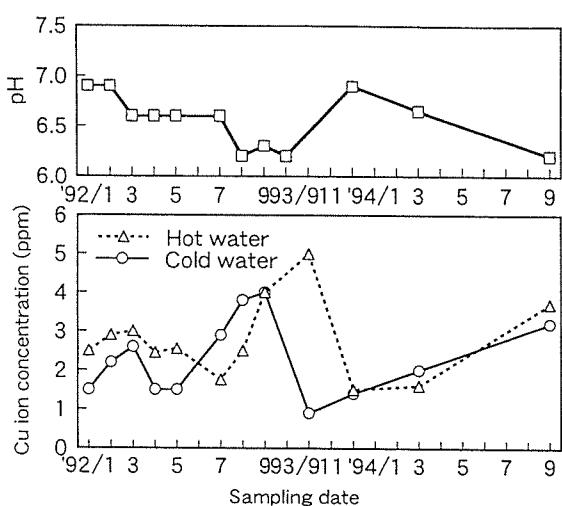


Fig. 6 Variation of pH and Cu ion concentration of tap water in the east of Hokkaido.

5. 内面 Sn 被覆銅管の開発

上述したように建築用配管として使用される銅管の淡水中における腐食問題に関し、これまで多くの研究がなされ、環境側或いは材料側からの対策について提案がなされてきた。環境側からの対策は設備上、薬品添加した時の人体に及ぼす影響等、その適用に限界がある。一方、材料側では 1980 年代に開発された青水対策用の Cu-Mg 系合金³²⁾、孔食対策用の Cu-Sn-Al 系合金³³⁾などが代表的な例である。材料側からの対策材においても、実使用環境下では必ずしも充分な効果を上げることができなかった。このような状況を鑑み、銅管内面に純 Sn を被覆する表面処理によって、淡水環境下での腐食問題の解決が試みられた。管内面に厚さ 1~2 μm の純 Sn を均一に被覆することにより、銅管の耐食性が向上することを確認し、1993 年給水・給湯用配管として実用化するに至った³⁴⁾。

銅管内面を金属或いは樹脂で被覆して防食することを考えた場合、使用する被覆材として多くのものがある。銅管は配管施工において、継手を使用し、ろう付で接合する為、その接合部で高温の熱影響を受けることから、被覆材に樹脂を使用することは困難である。従って、淡水環境下において広範囲の pH 域で安定で、水道法に基づく厚生省令の水質基準においてなんら規制を受けるものではなく、人体に無害と判断されたことから、被覆材として Sn を選択した。これらのことと背景に、銅管内面への Sn 被覆処理方法の検討を行ない、4m 長さの硬質直管は無論のこと、長尺の軟質コイルであっても厚さ 3 μm 以下の純 Sn を均一に被覆することが可能な技術を確立した。Sn 被覆処理工程は銅管内面を活性化する前処理工程と Sn 皮膜を形成させる工程から成る。いずれの工程も銅管内に処理液を流通させ、処理液の温度及び流通時間で管理し、Sn 皮膜の厚さを調整するものである。

これまでに使用された内面 Sn 被覆銅管の使用実績を銅管の腐食形態別にまとめると Table 2 の通りであり³⁵⁾、

Table 2 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
Type I'	Chiba, Gifu, Kochi etc.	7 years	8 months
Pitting corrosion	Type I''-B	3 years	6 months
	Type II	8 years	4 years
Moundless	Hokkaido, Fukushima Miyazaki etc.	8 years	3 years
Erosion corrosion	Tokyo, Osaka etc	9 years	2 years
Cuprosolvency	Hokkaido, Osaka	7 years	—

何れの腐食問題に対しても全国で長期にわたり充分に満足する使用成績をおさめている。

6. おわりに

建築用材料として使用される銅管の腐食現象について、腐食種類とその環境ならびに対策などについて述べた。特に使用量が多い銅管の孔食では、新たな研究成果を加え、孔食の特徴、使用環境などを考慮した孔食の分類をおこなった。また、同時にその対策や今後の課題などについても触れた。銅に限らず、金属管そのものが有している特性は使用環境、設備あるいは加工によって変化するものである。従って、使用目的にあった材料選定とともに、使用方法を適正にすることも重要である。

参考文献

- 1) H. S. Campbell : BNF Miscellaneous Publication, No. 574, (1972).
- 2) V. F. Lucey : BNF Research Report, No. A1838, (1972).
- 3) F. J. Cornwell, G. Wildsmith and P. T. Gilbert : ASTM STP-576, (1972), 155.
- 4) E. Mattsson : Br. Corros. J., 3 (1968), 246.
- 5) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三 : 伸銅技術研究会誌, 29 (1990), 101.
- 6) 山田 豊, 河野浩三, 鈴木 忍, 渥美哲郎 : 材料と環境, 48 (1999), 647.
- 7) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二 : 同上, 42 (1993), 558.
- 8) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二 : 表面技術, 44 (1993), 753.
- 9) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二 : 同上, 44 (1993), 172.
- 10) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二 : 同上, 44 (1993), 353.
- 11) 山田 豊, 森 明久, 畑中隆一, 渥美哲郎, 中尾信之 : 材料と環境, 47 (1998), 723.
- 12) 例えば, 菊池靖志, 塔本健次, 金丸 剛, 坂根 健 : 同上, 47 (1998), 468.
- 13) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 河野浩三, 山内重徳 : 本誌, 28 (1987), 16 .
- 14) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 : 防食技術, 30 (1981), 113.
- 15) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘 : 同上, 30 (1981), 161.
- 16) 笠原晃明, 小向 茂 : 同上, 36 (1987), 492.
- 17) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄 : 同上, 34 (1985), 10.
- 18) 荒川昌伸, 鈴木弘明, 山田 豊, 谷 正一, 世利修美 : 北海道応用地学合同研究会論文集, No. 7, (1996), 95.
- 19) 山田 豊, 渥美哲郎 : 材料と環境, 46 (1997), 134.
- 20) 山田 豊, 境 昌宏, 世利修美 : 日本水道協会第 51 回全国水道研究発表会講演集, (2000), 426.
- 21) 室蘭工業大学地域共同研究開発センター : 第 2 回技術開発講演会資料, (1999), 17.
- 22) 例えば, 北海道建設新聞 : 4月 25 日掲載, (2000).
- 23) 山田 豊, 河野浩三, 渥美哲郎 : 伸銅技術研究会誌, 36 (1997), 154.
- 24) 山内重徳, 佐藤史朗 : 防食技術, 30 (1981), 469.
- 25) M. F. Obrecht : Corrosion, 18 (1962), 189.
- 26) L. Knutsson, E. Mattsson & B. E. Ramberg : Br. Corros. J., 7 (1972), 208.
- 27) 佐藤史郎, 永田公二, 下野三樹雄 : 伸銅技術研究会誌, 19 (1997), 51.
- 28) Hiroshi Yamamoto and Hiroshi Kunieda : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloy in Building, Tokyo, (1982), 146.
- 29) 日本銅センター建築配管用銅管腐食対策技術委員会 : 建築配管用銅管腐食対策指針, (1987).
- 30) 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.
- 31) 田中礼次, 西尾正浩 : 本誌, 13 (1972), 141.
- 32) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史朗 : 同上, 25 (1984), 242 .
- 33) 浜元隆夫, 熊谷正樹 : 伸銅技術研究会誌, 27 (1990), 182.
- 34) 山田 豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 米光 誠, 永田公二 : 本誌, 35 (1994), 151.
- 35) 鈴木 忍, 山田 豊, 渥美哲郎, 鳥山 治 : 伸銅技術研究会誌, 39 (2000), 261.