

Furukawa-Sky Review

No.8
April 2012



あなたの、そばに。

www.furukawa-sky.co.jp



「アルミニウム」は、どんな夢を見せてくれるんだろう。

軽量で、リサイクル性に優れたアルミニウム。

私たち古河スカイは日本最大のアルミ圧延メーカーとして、アルミニウムのもつ

無限の可能性を拡大しながら地球時代にふさわしい循環型社会づくりに貢献しています。

 **古河スカイ株式会社**

〒101-8970 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 秋葉原UDX12階 TEL.03-5295-3800(代) FAX.03-5295-3760

第8号
2012年4月
目次

技術解説

アルミニウムの腐食挙動の電気化学的解析

[コラム アルミニウムの腐食のおはなし その7]

児島 洋一 — 1

技術論文

Effect of Experimental Humidity on Fatigue Fracture of 6XXX-series Aluminum Alloys

一谷 幸司, 小山 克己 — 15

極低温における破壊靱性に優れたアルミニウム合金溶接部材の開発

(液体水素輸送・貯蔵用アルミニウム材料の研究)

林 稔 — 22

電気化学インピーダンス法による陽極酸化皮膜の耐アルカリ性評価

本川 幸翁, 児島 洋一, 興戸 正純 — 29

Evolution of Recrystallization Texture in Aluminum Alloy Sheets by Asymmetric-Warm-Rolling

鈴木 義和, 野口 修, 三木 善揮, 上野 洋一, 小山 克己, 小松原 俊雄 — 37

Effects of Cu Addition on Aging Behavior of Al-0.3%Mg-0.5%Si Alloy

安藤 誠, 鈴木 義和 — 42



表紙デザイン

昨年一年間を振り返りますと、国内では、東日本大震災により多くの産業活動と人々の生活が深刻な影響を受けました。一方、海外においては、アメリカ国債の格下げ、ユーロ圏の債務危機、そして中国をはじめとする新興国でのインフレ懸念などにより世界的な景気後退が急速に進みました。また、中東地域での政変は原油価格などにも影響しており、加えてタイの洪水などにより、当社グループを取り巻く事業環境はこれまでにない厳しく変化も大きいと認識せざるをえません。こうした厳しい状況にあっても、将来の事業の発展を見据え、国内においては製板事業の構造改革を推進して強い事業体質への脱皮を図るとともに、北米の圧延会社を共同出資により買収しました。またタイの圧延工場新設を発表し、中国においては電池箔事業の検討や加工品工場の建設を発表するなど、今後の成長を支えるグローバル市場への展開を早めています。またタイのコイルセンターは、稼働してすぐ洪水に見舞われましたが、関係者が力をあわせ、早期の復旧に向け全力を尽くしています。

表紙は、常に環境との調和を意識しながら、厳しい状況に適応し、古河スカイグループがグローバルプレイヤーとしてのさらなる成長を目指す姿勢をイメージしたものです。

製品・技術紹介

自動車部品開発技術 — 47

関連会社紹介

日本金属箔工業株式会社 — 49

トピックス

タイ国にアルミニウム板圧延工場を建設 — 52

中国のアルミニウム事業会社との合併意向書に調印 — 53

中国にアルミニウム加工会社を設立 — 54

ALUMINIUM CHINA 2011に出展 — 55

第3回 [国際] 二次電池展に出展 — 55

「2011年度 全上場企業ホームページ充実度ランキング調査」で3,603社中総合16位、業種別1位を獲得 — 56

会社案内改訂版の発行 — 56

公表資料

論文・講演・資料 — 57

Technical Papers

Electrochemical Analysis for Corrosion Behavior of Aluminum

[**Technical Column** The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VII]

Yoichi Kojima — 1

Effect of Experimental Humidity on Fatigue Fracture of 6XXX-series Aluminum Alloys

Koji Ichitani and Katsumi Koyama — 15

Development of Aluminum Alloy Welding Member with Superior Fracture Toughness at Cryogenic Temperature (Study of Aluminum Material for Liquid Hydrogen Transportation and Storage Vessels)

Minoru Hayashi — 22

Characterization for Alkaline Dissolution of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum by EIS

Yukio Honkawa, Yoichi Kojima and Masazumi Okido — 29

Evolution of Recrystallization Texture in Aluminum Alloy Sheets by Asymmetric-Warm-Rolling

Yoshikazu Suzuki, Osamu Noguchi, Yoshiki Miki, Yoichi Ueno, Katsumi Koyama and Toshio Komatsubara — 37

Effects of Cu Addition on Aging Behavior of Al-0.3%Mg-0.5%Si Alloy

Makoto Ando and Kazuyoshi Suzuki — 42

Technology

Developing Technology for Automotive Parts — 47

Introduction of Factory

NIPPON METAL FOIL CO., LTD. — 49

Topics

Aluminum Rolling sheet Factory Construction in Thailand — 52

Letter of Intent was Signed to a Joint Venture with Chinese Aluminum Business Company — 53

Aluminum Processing Company Establishment in China — 54

Participating in the ALUMINIUM CHINA 2011 — 55

Participating in the 3rd International Rechargeable Battery Expo BATTERY JAPAN — 55

Overall Rank No.16 among 3,603 Companies and First Place by the Type of Industry in "Home Page Fullness Ranking Investigation against All Public-listed Companies in 2011 Fiscal Year" — 56

Issue of Revised Corporate Profile — 56

Published Papers

Research Papers, Lectures and Written Materials — 57

アルミニウムの腐食挙動の電気化学的解析

Electrochemical Analysis for Corrosion Behavior of Aluminum

児島 洋一

Yoichi Kojima

概要 本誌 Furukawa-Sky Review No.2-7 (2006 - 2011) に、“技術コラム”として“アルミニウムの腐食のおはなし その1-その6”を連載してきた。このうちのその1-その3までの内容を繋いで“アルミニウムの腐食挙動の電気化学的解析”と題してまとめたものを軽金属, 61 (2011), 167. に[連載講座] 材料解析法および評価技術 7 として掲載いただいた。それをさらに本誌の[技術解説]としての転載を許可されたものが本稿である。夫々のご一読をいただいた各位には都合3度目ともなり、しつこいようで恐縮する。大方のさらなるご批判に繋がればとの願いからとご容赦いただきたい。また本誌では、最終頁の余白に小コラムとして、連載しているアルミニウムの腐食のおはなし その7を加えさせていただいた。

Abstract: “Fundamentals of Corrosion of Aluminum I - VI” were serialized as “Technical Column” in this journal, Furukawa-Sky Review No.2-7 (2006-2011). Serial I - III were wove into one article entitled “Electrochemical Analysis for Corrosion Behavior of Aluminum” which received chance to be published on Journal of the Japan Institute of Light Metals, 61(2011), 167, as [Lecture] Analysis Method and Evaluation Technology for Material 7. The article was permitted to reprint as [Technical Papers] in this journal and again carried here. I am afraid that dear readers are already replete. In the space after this paper, short article of The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VII was also inserted. I beg their tolerance and expect more opportunities to have discussions to scrape scales from my eyes.

1. はじめに

端からの借文で失礼する。「化学」は物質の結合状態の変化を対象とする学問であり、結合状態の変化は結合に関する電子の移動を意味する。“電気化学”プロセスは、この電子の移動を外部の電気回路を通して行い、物質の化学エネルギーと外部の電気エネルギーとの間での相互変換を行いながら酸化・還元の化学反応を進めるものである。〕¹⁾ “腐食反応”は“電気化学反応”でありながら、多くの場合、電子が外部の電気回路を移動することなく同一材料内または装置システム内を移動し、反応が進行する。腐食挙動の電気化学的評価とは、その電子を何らかの方法で外部に取り出した測定系で、取り出さなかった場合の挙動を評価するものである。電気化学に基礎をおく科学技術はきわめて広い範囲に及んでおり²⁾、その実

験・測定手法も様々ある^{3) ~ 5)} が、腐食挙動評価では、手法、扱う電極電位・電流のレンジなどは絞られてくる^{6), 7)}。これらの電極電位、電流について、その測定は比較的容易であるが、その解釈—腐食挙動の電気化学的理解—がハードルになる初学者が多い。このハードルを下げることを目的として、本稿を起こすこととする。

2. 腐食反応

2.1 電気化学反応

2.1.1 単一電極反応

水溶液環境におかれた金属アルミニウム (Al) の表面において、Al原子がAlイオン (Al^{3+}) となって環境中に出て行き、金属中に電子 (e) を残すような“酸化反応”のことを一般に“アノード反応”という。その逆に、環境中の Al^{3+}

が、金属表面で e を受け取りAl原子となって析出するような“還元反応”のことを“カソード反応”という。アノード・カソード反応は、後述する電極電位がそれぞれ高い・低い(貴な・卑な)ほど大きい速度で進む。これらAl/Al³⁺に関するアノード・カソード反応速度と電極電位との関係を模式的に図1に示す。両反応が同じ速度で進み、見かけは溶解・析出しな電極電位がAlの平衡電位(E_{eq}^{Al})である。ただし、後述のごとく E_{eq}^{Al} は著しく卑なため、水(H₂O)環境では通常は実測できず、表面をアマルガム化した場合に E_{eq}^{Al} に近い電位が測定できる⁸⁾。

電解質を介して二電極間に電流が流れている場合、カソード反応・アノード反応がおこっている電極(の反応表面)をそれぞれカソード・アノードという。電池における正(+)極、外部負荷への電流(e の動きと逆方向)流出極がカソードで、負(-)極、電流流入極がアノードである。電気分解・電気めっきにおける陰極、外部電源からの e 注入極がカソードで、陽極、 e 放出極がアノードである。これら電池や電気分解・電気めっきの各電極では、主な反応として一つのアノードまたはカソード反応(単一電極反応)が進行している。)

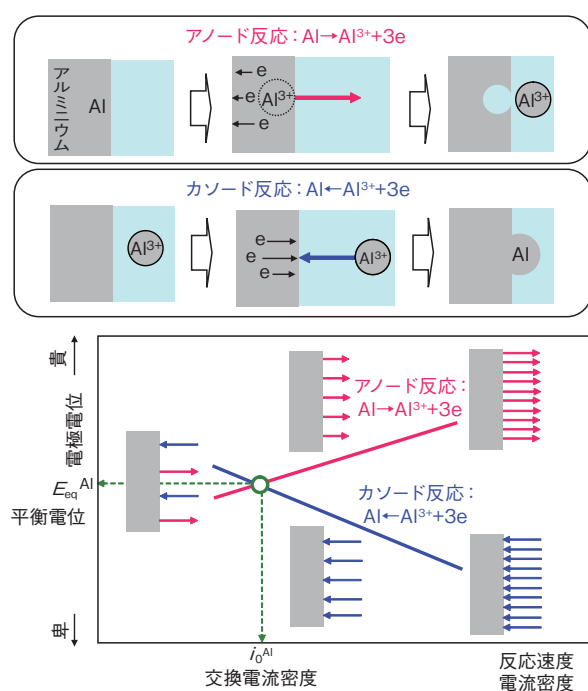


図1 アルミニウムに関するアノード反応とカソード反応、およびこれらの反応速度と電極電位との関係

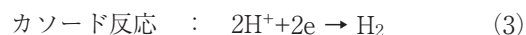
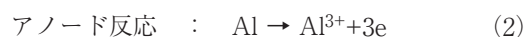
Fig.1 Anodic and cathodic reactions of aluminum, and rate of these reactions in relation to electrode potential.

2.1.2 複合電極反応

酸性水溶液に金属Al片を投入すると、次式に従ってAlの溶解と同時に水素ガス(H₂)が発生する。



これは次の2つの反応に分解され、模式的に図2に示される。



電極が2本あり、外部回路と e を取り交わす電池や電気分解と異なり、金属Alが単独で浸漬されている“自然浸漬”状態では、系のすべての反応は金属/液界面で起こる。このとき金属・液の両相で電気的中性条件が満たされ、金属相では e 、液相ではマイナスイオン(X⁻)がこれを伸立する。AlのAl³⁺への酸化で放出される e がそっくり水素イオン(H⁺)のH₂への還元に使われる。このときH⁺はAlの酸化剤として、逆にAlはH⁺の還元剤として働いたという。

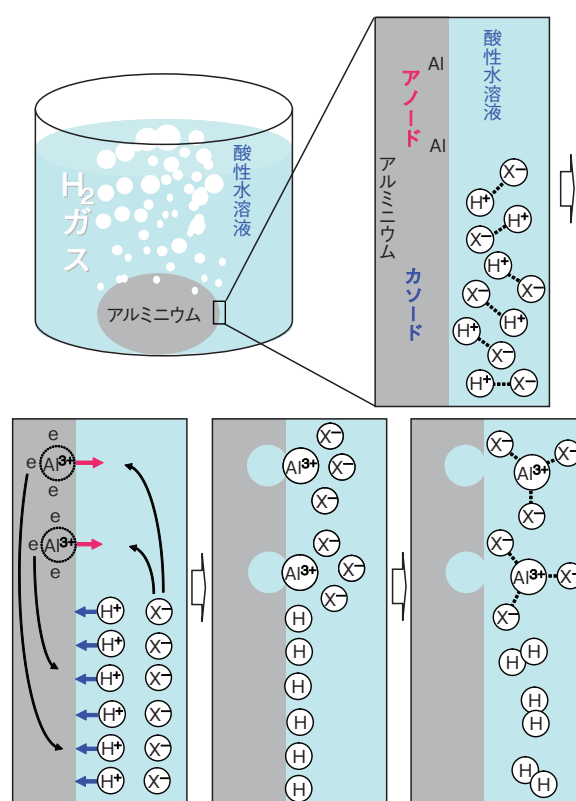


図2 酸性水溶液中アルミニウムの腐食の素反応の模式図

Fig.2 Schematic of elementary reactions of aluminum corrosion in acid aqueous solution.

このときの定量的考察には、図1のような電極電位－反応速度図が有用である。Al/Al³⁺に関する電極電位－反応速度図に、H₂/2H⁺のそれを重ねて図3(a)に示した。この組合せの場合、 E_{eq}^{Al} が水素(H)の平衡電位 E_{eq}^H より卑なので、Alのアノード線とHのカソード線とが交点をもつ。この交点で図2に示した“腐食反応”が上記の電気的中性条件を満たしながら自然に進行しうる。交点の反応速度が腐食速度に相当し、電極電位を腐食電位

(E_{CORR})という。このように腐食反応は、アノード反応とカソード反応を取り混ぜた少なくとも二つの単一電極反応で構成された複合電極反応である。Alを銅(Cu)にかえてHと組み合わせて図3 (b)に示す。Cuの平衡電位($E_{\text{eq,Cu}}$)は $E_{\text{eq,H}}$ より貴なので、Cuのアノード線とHのカソード線とは交点をもたない。これが、Cuが H^+ 溶液環境で自然には溶解しない理由である。

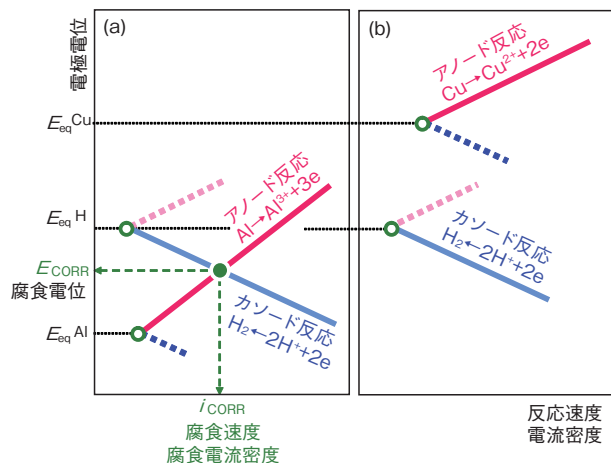


図3 (a) アルミニウムおよび水素, (b) 銅および水素に関する、アノード反応およびカソード反応の反応速度と電極電位との関係の模式図

Fig.3 Anodic and cathodic reactions of (a) aluminum and hydrogen, and (b) copper and hydrogen, and rate of these reactions in relation to electrode potential.

2.1.3 電極反応速度

腐食反応は上述のように電極反応(電気化学反応)であるから、その反応速度は電流密度で表せる。図1および図3を電極電位-電流密度図としたものを分極曲線とよぶ。アノードとカソードとでは電流の向きが逆であるが、分極曲線ではこのように電位軸に対して同じ側に描いても混乱がなく、複合電極反応である腐食反応の E_{CORR} における腐食速度(腐食電流密度, i_{CORR})の考察にはこのほうが便利である。腐食速度と電流密度との関係はファラデーの法則により与えられる。表面積 S (m^2), 原子量 $M=27$, 密度 $\rho=2.7 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ のAlが $n=3$ 価のイオンとして溶出し、期間 Δt (s)で ΔW (g)の質量損失したときの腐食電流密度を i (A/m^2)とすると、ファラデー定数 $F \approx 10^5 \text{ C/mol}$ を用いて、

$$n \cdot F \cdot \Delta W / M = i \cdot S \cdot \Delta t \quad (4)$$

が成立する。この関係を用いて腐食速度 \dot{W} ($\text{g/m}^2/\text{s}$)および \dot{L} (m/s)は、それぞれ

$$\dot{W} = \Delta W / S / \Delta t = 9.3 i \times 10^{-5} \quad (5)$$

$$\dot{L} = \dot{W} / \rho = 3.5 i \times 10^{-11} \quad (6)$$

となる。身近な単位では 0.11 mm/y が $10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ に相当する。

2.2 電極電位-pH平衡図

2.2.1 水と酸素の環境

ある水溶液環境のもつ金属腐食性については、それが“酸性かアルカリ性か”とその“酸化力が強いのか弱いのか(酸化性か還元性か)”がまず問題となる。これらの指標がそれぞれpHと電極電位で、これらを横軸と縦軸にした図4^{8), 9)}中の位置でその水溶液環境の腐食性が示される。破線①, ②はそれぞれH, 酸素(O)に関する各酸化還元反応の平衡電位で、①線が上述の $E_{\text{eq,H}}$ に相当する。これらの反応式、および熱力学的に計算した平衡電位式を各破線の下に示した。これらの反応については4.章で詳述する。H, Oは H_2O 自体の構成元素であり、水溶液環境には必ず存在する。これによると、液体の水(H_2O , H^+ , OH^-)は①・②間でのみ安定である。②線より貴側では、Oが-2価の水酸化物イオン(OH^-)または H_2O では不安定で、0価の酸素ガス(O_2)に酸化されうる。また①線より卑側では、Hは+1価の H^+ , OH^- または H_2O では不安定で、0価の H_2 に還元されうる。つまり①線より平衡電位の卑な金属に対しては、 H_2O 環境自体が酸化剤として働き、 H_2 を発生させながらこれらを腐食させうる。 H_2O の電気分解では、アノードおよびカソード電極がそれぞれ②線より貴および①線より卑な電位域に保持され、各電極から O_2 および H_2 が発生する。

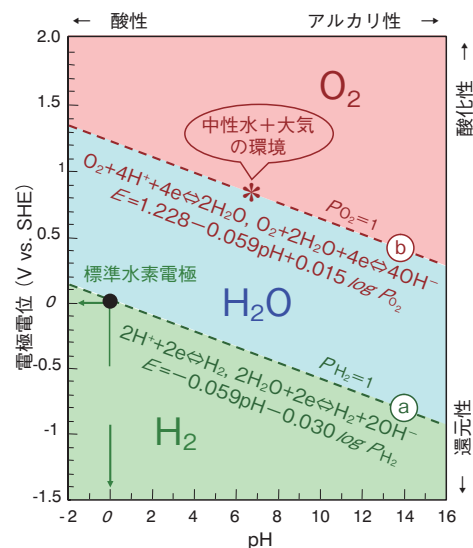


図4 水環境の特性(25°Cにおける H_2O の電位-pH平衡図⁹⁾)

Fig.4 Characteristic of water environment (E -pH equilibrium diagram for oxygen-water-hydrogen system at 25°C⁹⁾).

生命活動麗しき我々の地上は H_2O と O_2 の環境である。この“地上水”の腐食性を考える。大気を構成する O_2 は分子のまま地上水に常温で約8 mass ppm溶け込んでおり、これを溶存 O_2 といい、多くの水中生物はこれを呼吸している。地上水をこのような H_2O - O_2 環境とみると、

この環境は⑥線より平衡電位の卑な金属に対して腐食性を持ちうる。すなわち溶存 O_2 が酸化剤として働いてこれらを腐食させ、自らは OH^- または H_2O に還元される。図4中⑥線は気相 O_2 分圧(P_{O_2}) 1 atmの平衡電位を示す。大気では P_{O_2} の低い分だけ⑥線より卑になるが、同図のスケールではほぼ⑥線に一致する。こうした地上水、中性 H_2O-O_2 環境の腐食性は、図4中に*で示した⑥線上pH=7付近である。本稿ではこのような中性 H_2O-O_2 環境を基本的腐食環境としているが、人工環境はそこに含まれる化学成分などにより、図4中の様々な位置の特性をもちうる。

③線において、pH=0, $P_{H_2}=1$ のときに $E=0$ (図中●)となる。すなわち電極電位(E)は、標準状態における水素電極反応($2H^+/H_2$)の平衡電位が基準となっており、縦軸のSHEは標準水素電極(Standard Hydrogen Electrode)を示している。このように電極電位は、物理学で用いられる真空中無限遠を基準とした内部電位とは異なるので、電極電位と呼ぶ。電極電位の物理学的概念¹⁰⁾を取り扱うのは難しいが、照合電極(基準電極)を用いればその測定は容易で、その測定値は腐食現象・事例の解析にとって極めて有用である。

2.2.2 平衡図と速度論

金属が環境中で自然に腐食する可能性の有無は、これまで述べた酸化還元反応に関する平衡電位に加えて、酸塩基反応に関する平衡pHを考慮し予測する。これらを熱力学的に計算したものが電極電位-pH平衡図(E -pH図)である。 H_2O の E -pH図(図4)にAlのそれを重ねて図5(a)^{8), 9)}に示す。 E_{eq}^{Al} は、次式で表される。

$$E_{eq}^{Al} = -1.66 + 0.0197 \log [Al^{3+}] \quad (V \text{ vs. SHE}) \quad (7)$$

E_{eq}^{Al} は環境中 Al^{3+} 濃度に依存する。そのほかの平衡電位、平衡pH線も各イオン濃度に依存し、図中にはこれらが1および 10^{-6} Mについて示した。 Al^{3+} または AlO_2^- の安定条件下に金属Alをおけば、これらイオンとなって溶解腐食し、水和酸化物($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)の安定条件下におけば、精錬前の鉱石のようになる可能性を持っている。このようにAlは、 H_2O 安定下限界の③線よりずっと還元性域でないと金属として存在できない活性金属である。したがって、地上環境に生きる我々は金属Alを見ることができないはずである。平衡図に基づいた、Alに対する地上水環境の酸化性という見地からは確かにそうであるが、幸い我々が生息するのは $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の安定な中性環境である。我々の見ている金属Alは、表面に $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の沈着皮膜をもち、これが保護皮膜として働くという“速度論的事実”のおかげで我々は長期間にわたって金属Alの存在を見ることができる。

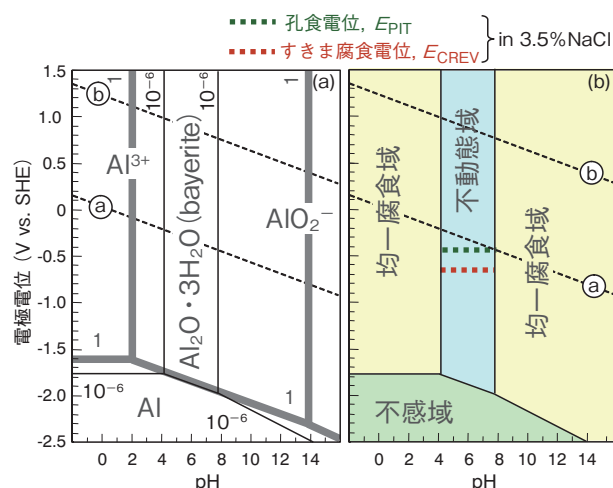


図5 アルミニウムの電位-pH平衡図⁹⁾ (a), および実測腐食領域図⁴⁾ (b)

Fig.5 E -pH equilibrium diagram for aluminum-water system⁹⁾ (a) and corrosion diagram for aluminum in water environment⁴⁾ (b) at 25°C.

2.3 耐食性の特徴

2.3.1 耐食金属材料

Alの実測腐食領域図を図5(b)¹¹⁾に示す。 Al^{3+} , AlO_2^- 安定域は、図2の例のように全面が比較的早い速度で溶解する均一腐食域である。 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 安定域は、これが下地保護性を持つ不動態皮膜を形成する不動態域で、Al安定域は、金属Alが環境の腐食性に感受性をもたない不感域である。イオン濃度 10^{-6} Mの E -pH図とほぼ対応しているが、この妥当性については別の機会に詳述する。鉄(Fe)の E -pH図と炭素鋼の実測腐食領域図を図6の(a)⁹⁾と(b)¹¹⁾にそれぞれ示す。Feの不感域は、Alのそれよりかなり広く、これら領域の上限電位である平衡電位を比べると、 E_{eq}^{Al} は、Feの平衡電位(E_{eq}^{Fe})に比べ約1 Vも卑なことがわかる。銅では、強酸環境を除いて貴電位域に不動態域が広がり、図4中に示した*環境はこれに含まれる。このため地上水環境で不動態化してもよさそうである。ところが、後述の如く速度論的事実から決まる自然電位が、不動態域の卑側に存在する均一腐食域に溜まり、銅は不動態化できない。炭素鋼の“自然電位”¹²⁾を図6(b)中に示す。この自然電位の含まれる領域から、銅は、アルカリ H_2O-O_2 環境では不動態化できるが、中性 H_2O-O_2 環境では均一腐食する。これが“鉄は錆び易い”という一般的イメージの所以である。

このような炭素鋼に対し、Feにニッケル(Ni)・クロム(Cr)を添加したステンレス鋼、あるいはチタン(Ti)合金などは中性 H_2O-O_2 環境において不動態化する。この場合速度論的に“腐食していない”とみなせる。このような金属・合金は耐食金属材料とよばれ、一般に、Al合金もこれに分類されている。一方、金(Au)や白金(Pt)などの貴金属は平衡電位が貴で、不感域が③、⑥線間の H_2O

安定域をほぼ凌駕することで高い耐食性を確保している。均一腐食する鋼については、その均一腐食速度の容認できる使用目的では設計段階での“腐食しろ”の確保で、また容認できない使用目的では防食手段でそれぞれ対処される。環境との絶縁策としての塗装、電極電位を不感域に保持する亜鉛(Zn)めっき・電気防食などである。

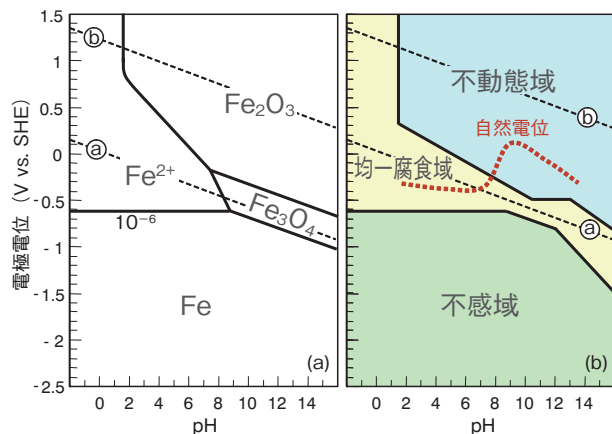


図6 鉄の電位-pH平衡図⁹⁾ (a), および炭素鋼の実測腐食領域図¹¹⁾ (b)

Fig.6 E-pH equilibrium diagram for iron-water system⁹⁾ (a) and corrosion diagram for steel in water environment¹¹⁾ (b) at 25°C.

2.3.2 局部腐食

各種耐食金属材料は、それぞれの不動態域で不動態皮膜との複合体として使用されるべきもので、均一腐食域において全面が腐食する場合は大きな腐食速度を持ちうる。しかしながらこの不動態域も微妙である。自然環境にならず存在する塩化物イオン(Cl⁻)などが、不動態皮膜を局部的に攻撃破壊し、孔食・すきま腐食などの局部腐食を起こしうるからである。Cl⁻を考慮していない実測腐食領域図(図5 (b))によると、pH4~9で耐食的であるが、Cl⁻の存在により、この領域の貴電位側に局部腐食域が出現する。図5 (b)中に示した破線の貴側に相当するが、これら臨界電位に関しては後述する。孔食は不動態化した金属の自由表面で成長する侵食で、すきま腐食は不動態化金属表面に非自由表面が構成されたとき、その内部で起こる侵食である。非自由表面とは、金属表面どうし、または金属表面と別物質の表面とが接して“閉塞環境となるすきま”が構成された場合をいう。ボルト・ナットの密着部分などの構造的すきまはもちろんのこと、付着物や腐食生成物の下なども腐食すきま(腐食を起こしているすきま)となりうる。これに対して自由表面とは、金属表面がその上にすきまを形成する物体を何ももたず、環境と接している場合をいう。

2.3.3 すきま腐食機構

すきま腐食の発生過程は図7 (a)に概念を示すように、

(1)すきま内溶存O₂の消費、(2)すきま内と外との通気差電池の成立、(3)すきま内Cl⁻濃度上昇とpH低下、からなる¹²⁾。この各過程を以下に説明する。不動態“皮”膜は、人工的に被せた“被”覆と異なり、合金が環境との相互作用により生成した自前の皮(skin)である。したがって、生命活動における代謝のように、局部的破壊と修復が絶えず繰り返されながら動的平衡の上に維持されている。こうして速度論的には腐食していないとみなせても軽微にアノード溶解している。これに相当する電流を不動態保持電流密度($i_{A\text{PASS}}$)という。これにみあうカソード反応として、表面で溶存O₂が還元されている。沖合との物質移動が制限されるすきま内では、これらのアノード・カソード反応により、Al³⁺が蓄積し、溶存O₂は枯渇する。溶存O₂枯渇後のカソード反応は主にすきま外表面で起り、アノード・カソードがすきま内・外にそれぞれ分離する。蓄積したAl³⁺に対して電気的中性条件を満たすために、沖合からCl⁻などが泳動してすきま内Cl⁻濃度が上昇する。さらにAl³⁺は加水分解してH⁺を放出してpHが低下する。これらが進行して不動態の維持できない高Cl⁻濃度・低pHが達成されるとすきま腐食が発生し、すきま内アノード溶解を外表面カソード反応が促して成長する。

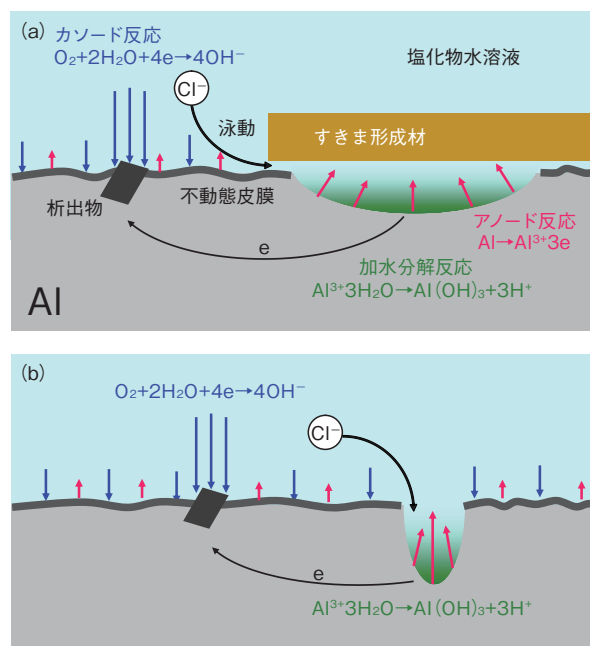


図7 すきま腐食(a)・孔食(b)の成長過程の模式図
Fig.7 Schematic of growth process of the crevice corrosion (a) and pitting corrosion (b).

2.3.4 すきま腐食電位と孔食電位

すきま腐食の成長の可否は、すきま内のAl³⁺の蓄積濃度による。蓄積濃度は、Al³⁺のすきま内溶出速度と、すきまから沖合への流出速度との競合で決まる。図1に示した如く溶出速度は電極電位に依存し、流出量はすきま

の閉塞度に律速される。したがって、すきまの閉塞度に応じて、必要な Al^{3+} 蓄積濃度となる電極電位の臨界値が存在する。これがすきま腐食電位 (E_{CREV})^{13), 14)}—すきま腐食の発生・成長臨界電位—である。 E_{CREV} はすきまの閉塞度がゆるいほど貴になり、最もゆるい自由表面で最も貴になることになる。孔食の開始過程では、自由表面の不動態皮膜が Cl^- によって局所的に破壊されたときに生じる小孔の閉塞度に応じた電極電位が必要になる。これが孔食電位 (E_{PIT})—孔食の発生臨界電位—である。孔食の概念図を図7 (b)に示した。間口の小さな食孔(孔食によって生じた孔)が深さ方向に成長した場合には、その溶解底部の閉塞度は成長に応じてきつくなる。したがって、孔食を継続できる臨界電位は、食孔が成長するほど卑になりうる¹⁵⁾。上述のように考えると、孔食とすきま腐食とは本質的には同じと考えられるが、すきま腐食は孔食よりも卑な電位域—酸化性のマイルドな環境条件下—で発生しうるぶんだけやっかいである。

1000および3000系合金に関する25℃における E_{PIT} ・ E_{CREV} の Cl^- 濃度依存性^{12), 16)}を図8に示す。各臨界電位は Cl^- 濃度とともに卑化する。環境の局部腐食誘起性には、 Cl^- 濃度の影響が大きい。 E_{CREV} は E_{PIT} より約200 mV卑である。また、各臨界電位は合金元素の影響も受け、添加元素によってある程度貴化または卑化させる¹⁷⁾。図中には20 ppm Cl^- 環境中3003合金について、 E_{PIT} 、および一定深さまで成長した孔食の成長に関する臨界電位を大きい△および▲でそれぞれ示した¹⁸⁾。孔食は E_{PIT} で発生した後、成長によって、成長継続に関する臨界電位が E_{CREV} に向かって卑化したことになる。このような卑化現象は、上述の、食孔の成長にともなう閉塞度の経時変化の結果と考えられる。食孔の形状は合金種と環境条件に依存する。食孔の間口が広く、成長しても閉塞度のきつくない場合には、成長の影響は小さい。これらAl合金の臨界電位は同図中に示したステンレス鋼のそれら¹²⁾と比べると著しく卑である。

実測腐食領域図(図5 (b))に、海水相当の3.5%塩化ナトリウム (NaCl) 中の E_{PIT} ・ E_{CREV} を破線で記入した。これら E_{PIT} ・ E_{CREV} より貴電位域が、各局部腐食が起こる領域である。臨界電位以下では不動態皮膜が小さく抑えていた溶解速度も、これ以上ではその破壊により非常に大きくなりうる。Al合金の臨界電位は④線より卑で、 $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ 環境の酸化性からみるとひとたまりも無いことになる。すなわちAl表面で溶存 O_2 、 H^+ がそれぞれの平衡電位直下から活発に還元されれば、 Cl^- のない清浄環境を除いて、局部腐食は避けられない。先述の如く、著しく卑な $E_{\text{eq}}^{\text{Al}}$ は不動態化で乗り切ったが、局部腐食によりまたもや我々はきれいな金属Alにお目にかかれないうことになる。

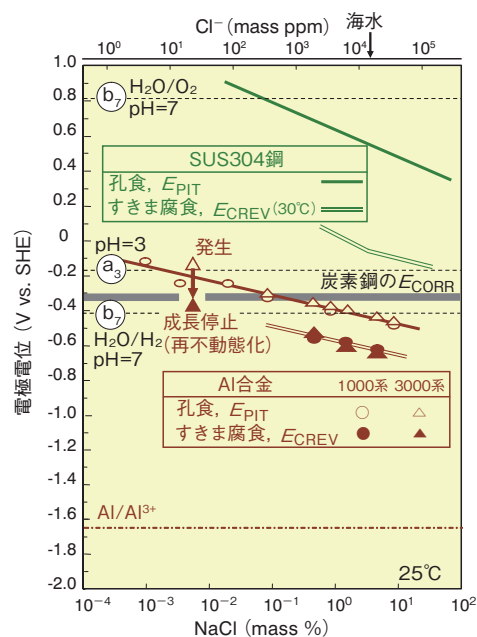


図8 Al合金およびステンレス鋼の孔食電位・すきま腐食電位の塩化物濃度依存性^{12), 16)}、炭素鋼の腐食電位、各pHにおける酸素電極電位および水素電極電位

Fig.8 Chloride concentration dependence of the pitting potential and crevice corrosion potential for aluminum alloy and stainless steel^{12), 16)}, corrosion potential for carbon steel, oxygen electrode potential and hydrogen electrode potential for each pH environment.

3. 自然電位

3.1 アノード・カソード反応と自然電位

Alが他の実用合金と異なる大きな特徴に、不動態化表面での溶存 O_2 や H^+ 還元などのカソード反応が不活発なことがある¹⁷⁾。この原因は、Alの不動態皮膜の絶縁性の高さにあるため、高純度Alでこの傾向が強い。添加元素や不純物元素が皮膜の絶縁性を低下させたり、カソード反応の活発な析出物を作ったりしてこの傾向を弱める。逆に、こうした析出物を選択的に表面から除去するとカソード反応は不活発になる¹⁹⁾。Cu含有2000系合金などでは、溶出した Cu^{2+} が皮膜欠陥部で金属Cuとして還元析出し、そのCu表面でのカソード反応が非常に活発になる。

材料が単独で水溶液中に浸漬され、単体表面でのアノード反応とカソード反応との速度がバランスしている自然浸漬状態で示す電極電位を自然電位という。表面で均一腐食、局部腐食などを起こしている場合には先述の腐食電位、 E_{CORR} 、と同義になるが、自然電位の語義のほうが広い。自然電位は、Ptのように腐食しない金属や、局部腐食を起こしていない不動態化合金に関しても使用する。この場合、 E_{CORR} との区別を明瞭にするために E_{SP} (Spontaneous Electrode Potential)とも標記する。

Alの上述のようなカソード特性と、 $i_{\text{A}}^{\text{PASS}} \cdot E_{\text{PIT}}$ など

のアノード特性とできまる自然電位を、模式図と分極曲線を用いて図9に示した。アノード電流密度は、 E_{PIT} 以下では $i_{\text{A}}^{\text{PASS}}$ に抑えられ、 E_{PIT} 以上で孔食電流密度($i_{\text{A}}^{\text{PIT}}$)が加わり急増する。このようなアノード曲線にカソード曲線を重ね、その交点によって自然電位が与えられる。高純度Alでは、不動態皮膜上のカソード電流密度($i_{\text{C}}^{\text{PASS}}$)が小さく、これと $i_{\text{A}}^{\text{PASS}}$ とがバランスして自然電位は E_{SP} として E_{PIT} より卑側にとどまる(図中①)。このような $E_{\text{SP}} < E_{\text{PIT}}$ の場合、孔食は起こらない。Al合金では一般的に、 $i_{\text{C}}^{\text{PASS}}$ 自体も高純度Alより大きくなり、これに析出物・再析出Cu表面上のカソード電流密度($i_{\text{C}}^{\text{PREC}} \cdot i_{\text{C}}^{\text{Cu}}$)が加わる。孔食の起こらない低Cl⁻濃度環境条件下であれば、 $i_{\text{A}}^{\text{PASS}}$ と $i_{\text{C}}^{\text{PASS}} \cdot i_{\text{C}}^{\text{PREC}} \cdot i_{\text{C}}^{\text{Cu}}$ の総和とがバランスするため、①にあった E_{SP} は、カソード電流密度の増加とともに、環境がもつ酸化力の電極電位に向かって貴化する(図中②)。孔食の起こる環境条件下では、 E_{PIT} より貴電位域で $i_{\text{A}}^{\text{PIT}}$ が急増して、カソード電流の総和と、 $i_{\text{A}}^{\text{PASS}} \cdot i_{\text{A}}^{\text{PIT}}$ の総和とがバランスする結果、自然電位は E_{CORR} として E_{PIT} 直上にとどまる(図中③)。

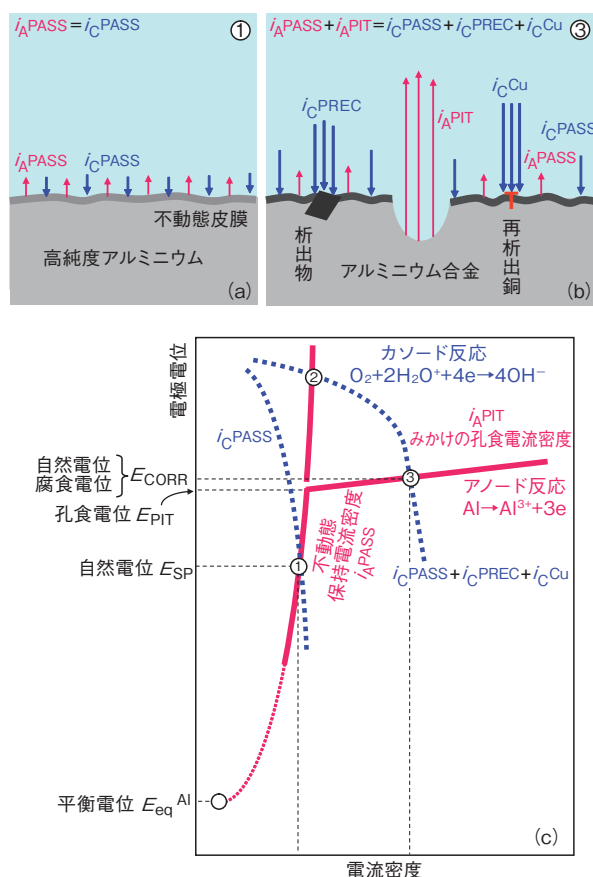


図9 孔食を起こしていない場合(a)、および起こしている場合(b)のアノード・カソード反応の模式図、およびこれらの場合の分極曲線における自然電位

Fig.9 Schematic of anodic and cathodic reactions for the fully passivated surface (a) and the pitting surface (b), and the open-circuit potentials on the polarization curves for these cases.

3.2 分極曲線・自然電位の実測

実測した分極曲線の例として、JIS 1100相当の99%Al合金の5%NaCl水溶液中で測定したアノード・カソード分極曲線を図10(a)に示す。同図中のアノード電流は $i_{\text{A}}^{\text{PASS}}$ および $i_{\text{A}}^{\text{PIT}}$ 、カソード電流は O_2 の OH^- への還元、および卑電位域での H_2O の H_2 への還元を内容としている。これらの各電流を、個別に模式的に図10(b)に示した。図10(a)のアノード分極曲線の測定液は、液中に窒素(N_2)ガスを吹き込んで、大気からの溶存 O_2 を追い出す脱気を施し、溶存 O_2 還元電流を抑えている。カソード分極曲線の測定液は大気飽和のままである。脱気によって溶存 O_2 濃度を抑えたのと同様には、測定系から水溶液の H_2O および電極の金属元素そのものを取り除くことができないため、また各反応の起こる電位域には重なりがあるため、図10(b)に示した各反応の電流をそれぞれ個別に実測することはできない。またアノード電流とカソード電流とは、電極と溶液との界面を基準とした方向がちがうため、これらがともに流れる電位域では相殺される。こうしてこれら図10(b)中の各電流の代数和がAl合金電極の外部に取り出されて図10(a)のごとく実測される。これを外部分極曲線とよぶ。これに対し、図10(b)に示した各単一電極反応の速度を反映したものを内部分極曲線とよぶ。ここで、溶存 O_2 還元電流に電位依存性がないのは、反応速度が、 O_2 分子の沖合溶液から界面への拡散律速下にあるためである。

図10(a)中のアノード分極曲線より、 E_{PIT} は-500 mVである。大気飽和5%NaCl水溶液中の自然電位はカソード分極曲線の開始電位に相当する。電位掃引前の自然浸漬状態で孔食が進行しており、このときの自然電位は E_{CORR} として E_{PIT} 近傍にある。アノード分極曲線を大気飽和液環境で測定すると、自然電位からの電位掃引開始とともに $i_{\text{A}}^{\text{PIT}}$ が増加する。得られた分極曲線上に $i_{\text{A}}^{\text{PASS}}$ は見られず、 E_{PIT} は不明確となる。カソード分極曲線より、 E_{PIT} 近傍の E_{CORR} における主なカソード反応は、 H_2 発生ではなく溶存 O_2 還元である。平衡電位からはAl合金の E_{PIT} で H_2 発生が起こりうる。しかし、金属Alの自由表面からの H_2 発生には大きな過電圧が必要で、カソード分極曲線で H_2 発生電流が実測されるのは、 $\text{pH}=7$ における E_{eq}^{H} (図8および図10中④)よりかなり卑な電位からになる。アノード分極曲線の測定時のように外部電流を付加しないで、自然浸漬状態において孔食が発生するためには、アノード反応とカソード反応とが速率的にバランスして決まる自然電位が、 E_{PIT} より貴にならねばならない。このような自然電位貴化のためのカソード反応としては、分極曲線を図10に示した中性環境では、溶存 O_2 還元が必須である。

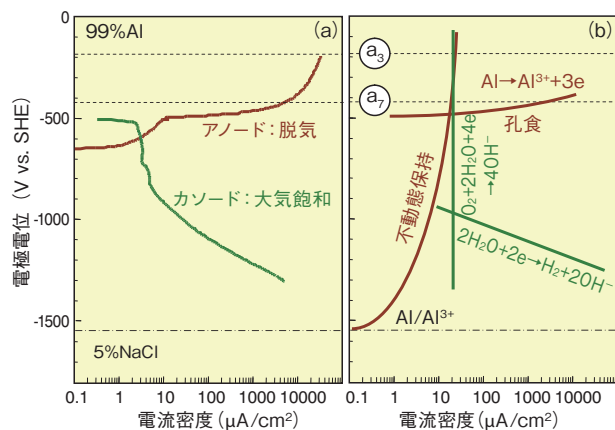


図10 99%Al合金の5%NaCl水溶液中におけるアノード・カソード分極曲線の測定例 (a), および各アノード・カソード反応の内部分極曲線の模式図

Fig.10 Typical anodic and cathodic polarization curves obtained for 99% aluminum alloy in 5% aqueous solution of NaCl (a), and schematic illustration of internal polarization curve for each anodic and cathodic reaction (b).

3.3 各種金属の標準電極電位と自然電位

代表的金属について、各金属材料の流動海水中自然電位²⁰⁾、各金属元素の一般的なイオン化反応に関する標準電極電位 (E°) および各金属試験片の塩酸 (HCl)・塩化ナトリウム (NaCl)・硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)・水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中自然電位²¹⁾を図11中に左から順に示す。流動海水中に長期間浸漬して測定された値は、各種金属材料の自然電位の代表的値として異種金属接触腐食の指標に用いられ、実環境中活性度序列として扱われている。 E° は、金属元素 (M_x) のイオン化反応 (例えば $\text{M}_x = \text{M}_x^{n+} + ne$) に関与する、 e を除くすべての化学種が標準状態にあるときの $E_{\text{eq}}^{\text{M}_x}$ に相当する。このような E° は熱力学的活性度を示し、大きいほど貴金属元素であり、小さいほど卑金属元素である。4種の水溶液中自然電位は、大気中におかれた0.1 M水溶液に10×10 mm²の測定面をもつ試験片を24 h浸漬したときの値である。

Cu・Fe・Znなどでは、 E° と流動海水中自然電位におけるそれぞれの序列が対応している。これに対し、2.3.1項で述べた耐食金属材料に属すAl・Ti・Niなどは、 E° は下方に、流動海水中自然電位は上方にある。すなわちこれらは熱力学的活性度が極めて高く、それゆえ H_2O と速やかに反応し、その反応生成物として下地金属保護性の高い酸化物皮膜 (不動態皮膜) が形成される。こうして耐食金属材料の実環境中活性度の低さ (高耐食性) が維持されている¹²⁾。各種金属材料の各々の使用環境における耐食・腐食挙動は、例えば上述の不動態皮膜形成のように、さらにその動的平衡による維持、または局部的破壊による腐食のように、すべて材料と環境との相互作用そのものである。このときの自然電位には、進行中の相互

作用、場合によってはその履歴までもが反映されることとなる。図11に示した E° および各環境中の自然電位の値1つ1つを、またいくつかを比較して眺めながらこれら相互作用について考察をめぐらすことは興味深く、腐食防食技術者を目指す方々には好適な座学演習課題とも思われる。このように自然電位は、測定そのものは最も簡単な電気化学的特性であるが、その意味—材料と環境との相互作用—の理解があつてはじめて正しく評価できることになる。

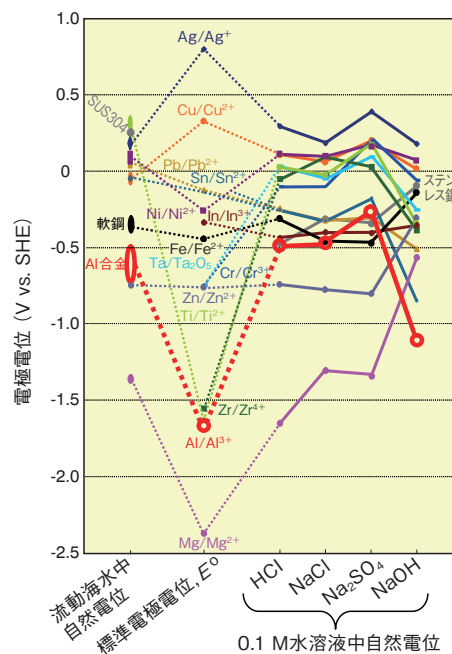


図11 代表的金属に関する流動海水中自然電位²⁰⁾、標準電極電位、およびHCl・NaCl・ Na_2SO_4 ・NaOHの各0.1 M水溶液中自然電位²¹⁾

Fig.11 Galvanic series in sea water²⁰⁾, standard electrode potentials, and open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl, Na_2SO_4 , NaOH for metals²¹⁾.

3.4 pHと自然電位

図11に示した4種の水溶液中自然電位のうちAlに関するものを E -pH図⁹⁾中にプロットしたものを図12 (b)に示す。HCl, NaCl, Na_2SO_4 およびNaOHの0.1 M水溶液のpHは、便宜的にそれぞれ1, 7, 7および13とした。同図にはTurcotteによる、脱イオン水およびNaClの0.56 M水溶液を基本とした液中での自然電位のpH依存性²²⁾も併せて記入した。自然電位が、pHおよび Cl^- の影響を受けていることが分かる。pHの影響はアルカリ側で大きく、高pH域では中性域よりおおよそ1 V卑化している。一方で、酸性側でのpH依存性は小さい。 E -pH図において、 Al^{3+} 活量が1に達する平衡pH ≈ 2 ²³⁾以下においても、アルカリ側のように卑化せず、中性域とほぼ同様の値域にある。これら4つの自然電位を、 E_{PIT} の Cl^- 濃度依存性^{12), 16)}と比較して図13にプロットした。同

図には、HClの0.3 M水溶液中に0.5 h浸漬して測定した自然電位も併せてプロットした。Cl⁻が含まれる各溶液中の自然電位は、孔食が発生しうる場合には E_{PIT} で頭打ちになり、孔食の成長とともに徐々に卑化する。こうして、これら環境の自然電位はCl⁻濃度に依存する。Cl⁻の作用が、不動態皮膜攻撃による孔食誘発というアノード反応への影響が主であるのに対して、pHは、均一溶解速度などのアノード特性への影響のみならず、カソード反応への影響も大きい。これについては4章で述べる。

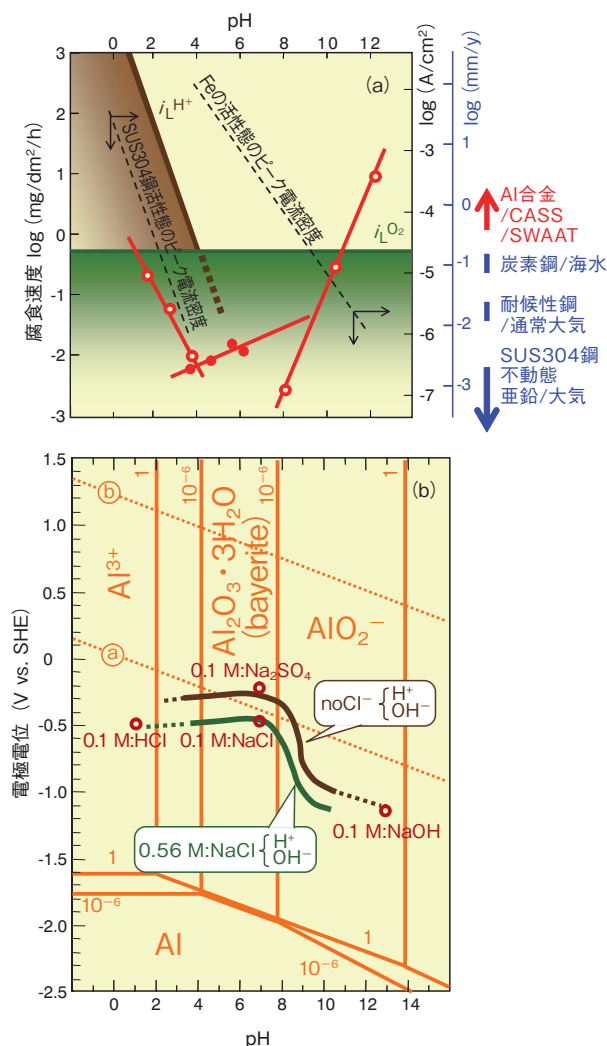


図12 アルミニウムの溶解速度のpH依存性^{9), 12), 35) ~ 37)}

(a), HCl, NaCl, Na₂SO₄, NaOHの各0.1 M水溶液中自然電位²¹⁾、および脱イオン水、NaClの0.56 M水溶液を基本とした液中での自然電位のpH依存性²²⁾の電極電位-pH平衡図⁹⁾へのプロット (b)

Fig.12 pH-dependence of the corrosion rate for aluminum in buffer solutions^{9), 12), 35) ~ 37)} (a). Open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl, Na₂SO₄ and NaOH²¹⁾ plotted in the electrode potential vs. pH-diagram⁹⁾, compared with the pH dependence of the open circuit potential in de-ionized water and 0.56 M-NaCl solution²²⁾ (b).

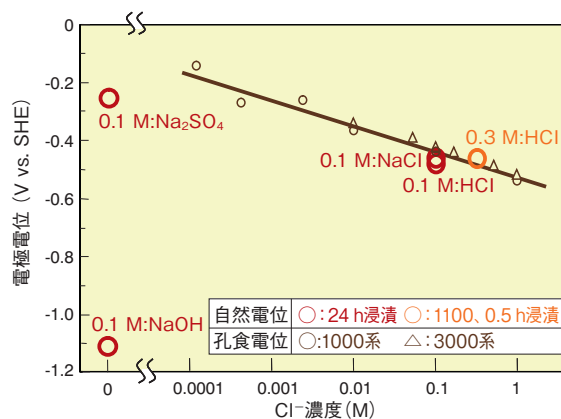


図13 HCl, NaCl, Na₂SO₄, NaOHの各0.1 M水溶液中²¹⁾ およびHClの0.3 M水溶液中自然電位と孔食電位のCl⁻濃度依存性¹²⁾との比較

Fig.13 Open circuit potentials in the aqueous solutions of 0.1 M-HCl, NaCl, Na₂SO₄, NaOH²¹⁾ and 0.3 M-HCl, compared with the Cl⁻ concentration dependence of the pitting potential¹²⁾.

4. カソード反応

4.1 水環境のカソード反応

金属腐食におけるカソード反応は、当該金属に対して酸化剤として働きうる環境中物質の還元反応である。H₂O環境におけるAl合金腐食の一般的なカソード反応である溶存O₂消費反応およびH₂発生反応について本章で詳述する。水溶液に含まれる溶存O₂濃度は、 P_{O_2} ・温度、および水溶液の溶質濃度に依存する。これら依存性を図14の(a)および(b)²⁴⁾にそれぞれ示す。溶存O₂濃度は P_{O_2} にほぼ比例し、また温度および溶質濃度が高くなると減少する。先述の地上水の溶存O₂濃度8 mass ppmは図14 (a)中に破線で示した $P_{\text{O}_2}=0.2 \text{ atm} \cdot 25^\circ\text{C}$ の場合に相当する。またアノード分極曲線の測定溶液にN₂を吹き込む脱気は、 $P_{\text{O}_2} \div 0.2 \text{ atm}$ の大気と平衡状態にある試験液に対して、 $P_{\text{O}_2} \div 0 \text{ atm}$ として溶存O₂濃度を下げる作業である。

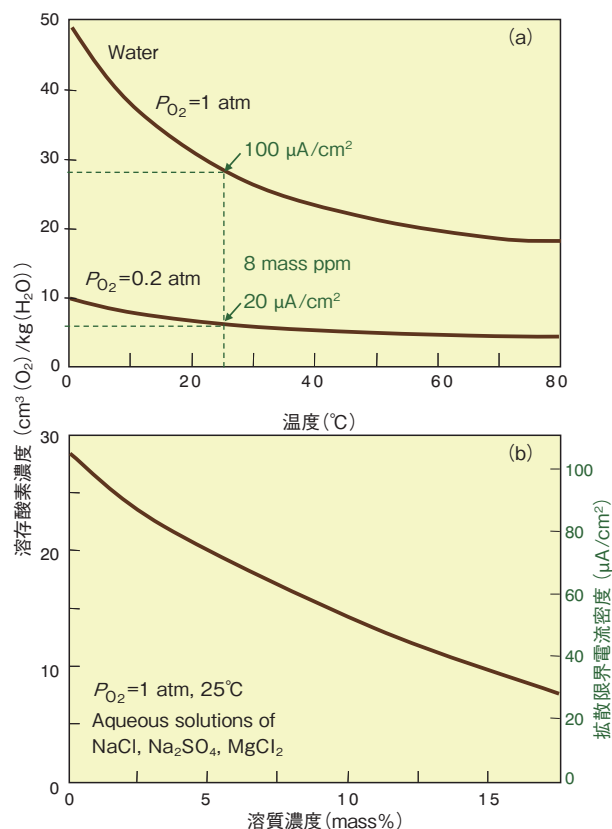


図14 溶存酸素濃度の酸素分圧0.2 atmおよび1 atmの場合の温度依存性 (a), および25°C・酸素分圧1 atmの場合の水溶液の溶質濃度依存性 (b) ²⁴⁾

Fig.14 Solubility of oxygen in water at an oxygen pressure of 1 and 0.2 atm (a), and in salt solutions at 25°C and 1 atm oxygen pressure ²⁴⁾ (b).

4.2 カソード反応の平衡電位

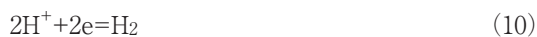
溶存 O₂ 消費反応は、O₂ の H₂O への還元に関する電気化学反応式として、



と書くことができ、この反応の E_{eq} は25°Cでは、

$$E_{\text{eq}} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} + 0.015 \log P_{\text{O}_2} \quad (9)$$

である。一方 H₂ 発生反応は、H⁺ の H₂ への還元に関する電気化学反応式およびその E_{eq} として、



$$E_{\text{eq}} = -0.059 \text{ pH} - 0.0295 \log P_{\text{H}_2} \quad (11)$$

と書ける。2.2.2項で示した Al に関する $E_{\text{eq}}^{\text{Al}}$ を含め、これら E_{eq} は Walther Nernst (1864~1941) 25歳の業績であるネルンストの式による。式 (8) では、溶存 O₂ 還元反応における酸化体/還元体対 (O₂/H₂O) を、pH の低い酸性溶液における酸/塩基対 (H⁺/H₂O) と組み合わせて書いている。これを、pH の高いアルカリ溶液における酸/塩基対 (H₂O/OH⁻) と組み合わせた場合の電気化学

反応式および E_{eq} は、



$$E_{\text{eq}} = 0.40 - 0.059 \log [\text{OH}^-] + 0.015 \log P_{\text{O}_2} \quad (13)$$

である。水のイオン積 ($[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$) から、

$$-\text{pH} + \log [\text{OH}^-] = -14 \quad (14)$$

であり、式 (9) と式 (13) とが同じであることが分かる。同様に、H₂ 発生反応における酸化体/還元体対 (H⁺/H₂) を、アルカリ溶液における酸/塩基対 (H₂O/OH⁻) と組み合わせた場合の電気化学反応式および E_{eq} は、



$$E_{\text{eq}} = -0.83 - 0.059 \log [\text{OH}^-] - 0.0295 \log P_{\text{H}_2} \quad (16)$$

である。これも、水のイオン積より式 (11) と同じになる。以上のように、式 (8) と式 (12) および式 (10) と式 (15) はそれぞれ、対応する E_{eq} が同値で、 E -pH 図中では同一直線①および②で表されており、電気化学的平衡論からみると同義と言える ²⁵⁾。

平衡論からみると同義と言えたこれらの電気化学反応式は、量論・速度論・移動論からみると全く異なる意義を持つことを示している。式 (8) は、溶存 O₂ と H⁺ とが反応して H₂O を生じる反応を意味しており、H⁺ が存在する酸性溶液中での電気化学反応式として適当である。いま、酸性溶液中でこのカソード反応が進行しており、この溶液の pH を徐々に上昇させて中性~アルカリ性化させた場合のことを考える。カソード反応が進行する金属表面では式 (8) に従って、溶存 O₂ とともに H⁺ と e が消費される。e は金属内から、溶存 O₂ と H⁺ は溶液の沖合いからそれぞれ金属表面に供給される。ここで、沖合い溶液の pH が上昇して H⁺ 濃度が下がることで、H⁺ の供給速度が反応によって H⁺ の消費される速度に追いつかなくなると、反応は式 (12) に従って H₂O との反応で溶存 O₂ を還元するようになる。このように式 (12) は、中性~アルカリ性溶液中での式として適当である。これと同様に、式 (10) は酸性溶液中での H₂ 発生を示す電気化学反応式として適当である。溶液の pH 上昇または反応速度上昇により、H⁺ の金属表面への供給が追いつかなくなると、式 (15) に従って H₂O の直接還元によって H₂ が発生するように変化する。

4.3 Pt のカソード分極曲線

4.2節で述べた各電気化学反応式の意義の違いは分極曲線上に、より具体的に現れる。pH を各値に調整した溶液中で、Pt 電極を用いて測定したカソード分極曲線を図 15 ²⁶⁾ に示す。Pt 電極では電極材料である Pt 自身がイオン化せず、環境中物質の酸化還元反応に関する電流のみを検出できるため、腐食環境の酸化特性を考察する

のに便利である。同図中のカソード電流は、溶存 O_2 還元反応と H_2 発生反応を内容としている。

まず、図中の左上部分にみられる溶存 O_2 還元反応についてみる。pH=1.4~3.05の酸性溶液では、最も貴電位域で溶存 O_2 と H^+ とが関与する反応が式(8)に従って進行し、卑方向への電位掃引とともに反応速度は増加し、60~120 mV/decadeの勾配で電流密度は増加する。このような電流密度の対数と電極電位との勾配をターフェル勾配という。この勾配の見られた後、電流密度は増加せず一定となる。ここでは、式(8)における反応物質のうちの溶存 O_2 の供給が頭打ちとなっている。

この供給速度が律速となって、卑方向への電位掃引を続けても、カソード反応はより活発にはならない。溶存 O_2 は、沖合い溶液からPt表面へ拡散によって供給されており、ここでは溶存 O_2 拡散律速にあるといい、このときの電流密度を溶存 O_2 拡散限界電流密度($i_{L O_2}$)という。pHが4以上になって沖合い溶液の H^+ 濃度が低くなると、溶存 O_2 の拡散律速域に入る前に、 H^+ の供給速度のほうが先に律速となり、 H^+ の拡散限界電流密度($i_{L H^+}$)が現れる。この後、 H_2O 分子が直接関与する反応が式(12)に従って進む領域を経て、pH \leq 3.05と同様の溶存 O_2 の拡散律速域に入る。

次に、図中の右下部分にみられる H_2 発生反応について見てみる。低pH域ではまず、式(10)に従って H^+ の還元反応が進行し、ターフェル勾配30~40 mV/decadeとなる。卑方向への掃引を続けると、 $i_{L H^+}$ が現れた後、 H_2O 分子の直接還元反応が式(15)に従って進行するターフェル勾配約120 mV/decadeへと移る。 H^+ 還元反応のカソード分極曲線はpHに依存して、反応物質である H^+ の濃度減少とともに、30~40 mV/decadeのターフェル勾配は卑側にほぼ平行に移動し、 $i_{L H^+}$ は減少する。反応物質が H^+ を含まない式(15)を内容とする部分のカソード分極曲線はpHには依存しない。反応物質の H_2O は溶媒で、純水では55.6 Mもあり、ガス発生がよほど活発にならない限り、その供給が律速になることはない。 E -pH図中には平衡論的に同一直線で示された各反応であるが、分極曲線には量論・速度論・移動論の差異が明瞭に現れるのが面白い。

4.4 拡散限界電流密度

$i_{L O_2}$ はフィックの第一法則に基づいて次式で計算することができる。

$$i_{L O_2} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot C_{O_2} / \delta \quad (17)$$

この式に、式(8)・式(12)の e の係数 $n=4$ 、ファラデー定数 $F \approx 10^5$ C/mol、25℃における拡散定数 $D_{O_2} \approx 10^{-5}$ cm²/s、溶存 O_2 濃度 $C_{O_2}=2.5 \times 10^{-7}$ mol/cm³(図14(a)中の0.2 atm、25℃の場合)、静止溶液における拡散

層厚さ $\delta=0.05$ cm、の各値¹²⁾を代入すると、 $i_{L O_2} \approx 20$ μ A/cm²が得られる。図14(a)中および図14(b)右側には、溶存 O_2 濃度に対応した $i_{L O_2}$ を示した。 P_{O_2} は、 C_{O_2} を介して $i_{L O_2}$ とは比例関係にあってこれには大きく影響するが、 E_{eq} への影響は小さく、 $P_{O_2}=0.2 \sim 1.0$ atmで生じるちがいは、式(9)と(13)より12 mVで、通常スケールの E -pH図では⑥線に差異は生じない。 $i_{L O_2}$ と同様に $i_{L H^+}$ は次式、

$$i_{L H^+} = n \cdot F \cdot D_{H^+} \cdot C_{H^+} / \delta \quad (18)$$

に、 H^+ の価数 $n=1$ 、拡散定数 $D_{H^+} \approx 10^{-4}$ cm²/s²⁷⁾、 H^+ 濃度 $=10^{-pH-3}$ mol/cm³、の各値を代入すると、 $i_{L H^+} \approx 2 \times 10^{-pH+5}$ μ A/cm²が得られる。図15中の分極曲線に現れる $i_{L O_2}$ および $i_{L H^+}$ が、上述の計算値よりも大きいのは、この測定では回転ディスク電極²⁸⁾を用いているため電極表面近傍の δ が静止溶液中よりも小さいことによる。純Feを用いて測定したカソード分極曲線を図16²⁴⁾、²⁹⁾、³⁰⁾に示す。溶液は4%NaClにHClが添加されたもので、脱気により溶存 O_2 濃度は低くなっている。同液中では式(8)と式(12)の反応はほとんど起こらず、斜線を施した右側で、まず式(10)次いで式(15)に従った H_2 発生の反応電流がみられる。静止した各pHの溶液で現れた $i_{L H^+}$ は、上述の計算値の約半分で大まかに対応した値と言える。

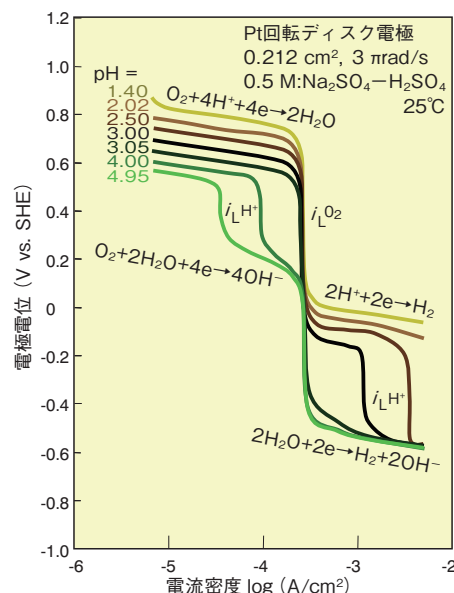


図15 Pt回転円盤電極を用いてpHが1.40~4.95の[0.5 M- $Na_2SO_4 + H_2SO_4$]水溶液中で測定したカソード分極曲線²⁶⁾

Fig.15 Cathodic polarization curves obtained with platinum rotating disk electrode in [0.5 M- $Na_2SO_4 + H_2SO_4$] solutions of pH values from 1.40 to 4.95 ²⁶⁾.

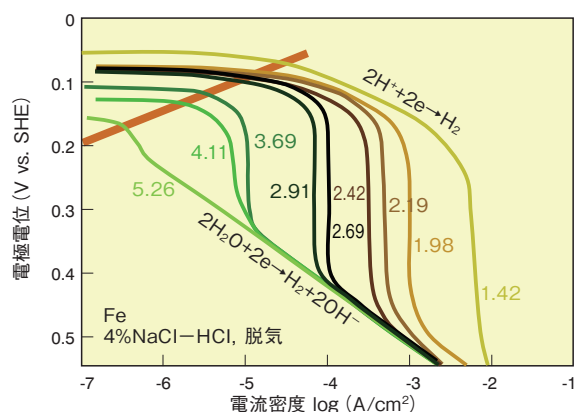


図16 pHが1.42～5.26の[4%NaCl + HCl]水溶液中で測定した純Feの分極曲線²⁹⁾

Fig.16 Cathodic polarization curves obtained with iron in [4%NaCl + HCl] solution, O₂-free, of pH = 1.42–5.26²⁹⁾.

4.5 Alのカソード分極曲線

大気飽和のNaClの1 M水溶液中99.99%Al・99%Al・Pt³¹⁾、および自然海水中SUS316鋼³²⁾について測定したカソード分極曲線を図17に示す。いずれの測定液も静止状態である。Pt電極および浸漬1ヵ月後のSUS316鋼で前節の計算値と同程度の $i_{L O_2}$ が観察されたのに対して、各Alではこれより小さい値域に溶存O₂還元反応を示す電流がみられる。Pt電極について、それ自身が溶解しないことの利点は先に述べた。その逆にAl電極は、カソード分極曲線測定中も自身の溶解によるアノード反応速度はゼロではなく、溶存O₂還元電流の真値は図中の測定値より大きい。しかし、これを考慮してもAlは溶存O₂を還元しにくい表面を持ち、この傾向はAlの純度とともに高まると言える。このようなカソード特性は、浸漬直後のステンレス鋼も同様である¹²⁾。Ptおよび各Al電極では、溶存O₂還元域のさらに卑側で、式(15)に相当する電流がみられる。このH₂発生反応も、Al上ではPt上より起こりにくく、Pt上よりかなり卑な電位で起こり始め、この傾向も純度とともに大きくなる。

5%NaCl水溶液に酢酸を加えpHを3程度にした溶液中で、1000系Al合金およびPtを用いて測定したカソード分極曲線を図18に示す³³⁾。Ptでは、貴電位域より式(8)、式(10)および式(15)を内容とした反応電流が順次現れる。 $i_{L H^+}$ に相当する電流密度が、図16のそれより大きいのは、酢酸が解離定数の小さい弱酸であることによる。H⁺のPt表面への供給が、液中にH⁺よりも圧倒的高濃度に存在する酢酸分子(CH₃COOH)の拡散によって賄われている²⁵⁾、³⁰⁾、³³⁾。Alでは、式(8)の電流はより大きな式(10)のそれに隠れてみえない。式(10)と式(15)の電流がみられる電位域は、Ptおよび図16に示したFeよりはるかに卑で、カソード分極を開始した自然電位(腐食電位)直下から、H₂発生反応が活発になり始めている。

Alのこのような自然電位におけるH₂発生反応は、pHが下がるほど、酢酸溶液では酢酸添加量が多いほど³³⁾、温度が高いほど³⁴⁾、自然電位が卑なほど、H₂発生が起こりやすい表面(より貴な電位からH₂発生がおこる)ほど活発になることになる。

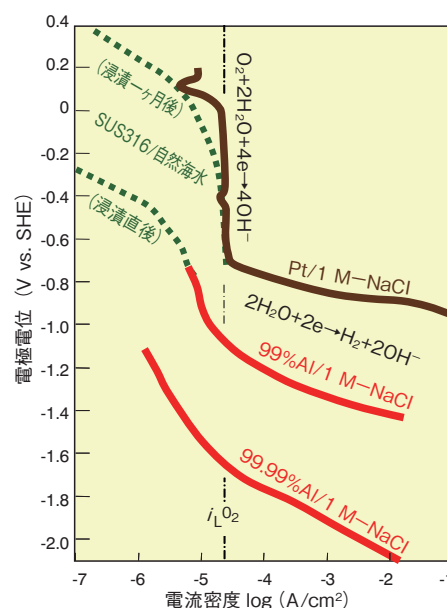


図17 空気飽和1 M-NaCl水溶液中の99.99%Al・99%Al・Pt³¹⁾、および自然海水中SUS316鋼の浸漬直後・浸漬1ヶ月後³²⁾のカソード分極曲線

Fig.17 Cathodic polarization curves obtained with 99.99%Al・99%Al・Pt in air saturated 1 M-NaCl solution³¹⁾, and obtained with Type 316 stainless steel in natural sea water, right after immersion and after one month immersion³²⁾.

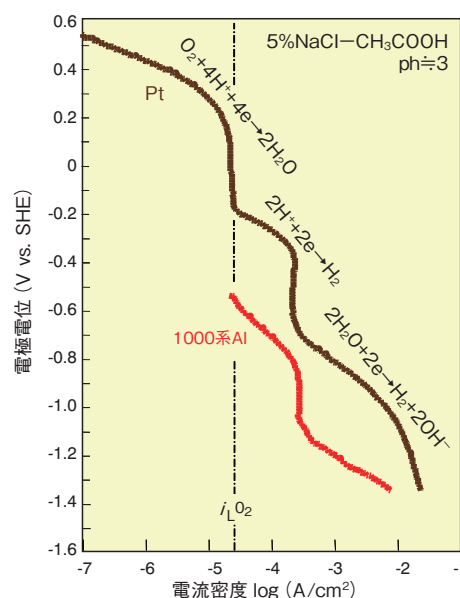


図18 PtおよびAlに関する[5%NaCl + CH₃COOH]水溶液中カソード分極曲線³⁰⁾

Fig.18 Cathodic polarization curves obtained with Pt and Al in [5%NaCl + CH₃COOH] solution³⁰⁾.

4.6 腐食速度とカソード反応

Alの腐食速度のpH依存性を図12(a)に示す。Pourbaixが掲載した⁹⁾ことで諸解説に頻出する酸性およびアルカリ性域の各種緩衝溶液中のデータは、原著³⁵⁾の測定詳細には遡及しにくい、孔食は対象とされておらず、均一腐食に関するものである。これらにHasselらが、中性域において精密に測定した値を加えた^{36), 37)}。同図には溶存O₂消費およびH₂発生の最大反応速度として i_{L,O_2} および i_{L,H^+} の計算値も示した。さらに同図の右側には、各種金属材料の腐食速度を比較のために示した¹²⁾。ただし、電流密度と腐食速度との対応はAlを基準とした値である。

いま、溶液のpHを中性から徐々に上げた場合を考える。Alの腐食速度は、中性域では i_{L,O_2} よりかなり小さいが、アルカリ側でpHの上昇に伴って腐食速度が増大すると、 i_{L,O_2} を上回る。このとき、カソード反応が溶存O₂消費で賄いきれなくなると、カソード反応が式(12)から式(15)に変わり、これと同時に式(15)の起こりうる電位域へと自然電位が大きく卑化することになる。Alとは逆にアルカリ域で腐食速度の小くなるFeでは、pH上昇に伴い不動態化して自然電位は大きく貴化する。

次に、溶液のpHを中性から徐々に下げた場合を考える。酸性側でも、Alの腐食速度はpH低下に伴って増大する。カソード反応は、 i_{L,H^+} がpH低下とともに大きくなり、pH<4で $i_{L,O_2}<i_{L,H^+}$ となる。これに伴いカソード反応のメインは、自然電位がH₂発生域にある場合、式(8)から式(10)へと移っていく。Al合金の E_{PIT} は比較的卑なほうで、また表面での溶存O₂還元反応も活発でないことから、中性での自然電位はそれほど貴化していない。このような自然電位域と酸性溶液中における式(10)の反応電位域とは、さほど離れていないことから、このようなpH推移に伴う自然電位変化は小さいことになる。図中には、SUS304鋼の活性態のピーク電流密度¹²⁾も示した。SUS304鋼は、このピークが i_{L,O_2} を超えるpH≒2で、不動態を維持できなくなり、カソード反応の式(8)から式(10)への変化とともに、Alの挙動とは対照的に自然電位は大きく卑化する。中性～酸性域におけるAl合金の自然電位は、腐食形態^{12), 38)}と明瞭には対応していないので注意が必要である。

5. おわりに

1 molのAlについて、有効数字二桁で質量は27 g、密度が2.7 g/cm³であることから体積はちょうど10 cm³、すべてイオン(Al³⁺)化するために必要な電気量は 2.9×10^5 (=F×3)Cである。腐食量の評価において、相当する電気量が測定できれば、質量、体積よりも測定精度がはるかに高いことがわかる。これも電気化学的評価の大きなメリッ

トの一つである。しかし、Alの平衡電位・局部腐食臨界電位が卑であること、およびAlが両性金属であることにより電気量として測定できない腐食挙動もある。自己触媒的腐食挙動^{39), 40)}、および過防食時などのアルカリ溶解腐食^{24), 41), 42)}である、これらについては、またの機会に述べることにする。本稿では、基礎現象をご理解頂くため模式的説明に終始し、個々の現象に対して厳密さを欠いた部分も多々ある。大方のご批判を切に請う次第である。

なお、本解説は(一社)軽金属学会発行の軽金属**61**(2011)に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) 高橋正雄, 増子 昇:工業電解の化学, アグネ, (1979), 1.
- 2) 電気化学会編:電気化学便覧 第5版, 丸善, (2000).
- 3) 藤島 昭, 相澤益男, 井上 徹:電気化学測定法 上・下, 技報堂, (1984).
- 4) 逢坂哲彌, 小山昇, 大坂武男:電気化学法－基礎測定マニュアル, 講談社, (1989).
- 5) 逢坂哲彌, 小山昇:電気化学法－応用測定マニュアル, 講談社, (1990).
- 6) 腐食防食協会編:金属の腐食防食Q & A 電気化学入門編, 丸善, (2002).
- 7) 軽金属学会研究委員会表面処理部会腐食・防食分科会:アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定, 軽金属学会, (1985).
- 8) 久松敬弘:電気化学, **27** (1959), 184.
- 9) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966).
- 10) 佐藤教男:電極化学(上), 日鉄技術情報センター, (1993), 147.
- 11) 久松敬弘:日本金属学会会報, **20** (1981), 3.
- 12) 腐食防食協会編:材料環境学入門, 丸善, (1993), 18, 27, 30, 34, 100, 256, 264, 269, 273.
- 13) 辻川茂男, 久松敬弘:防食技術, **29** (1980), 37.
- 14) 児島洋一, 岸元 努, 辻川茂男:材料と環境, **45** (1996), 305.
- 15) 久松敬弘:鉄と鋼, **63** (1977), 574.
- 16) S. Furuya and N. Soga: Corrosion, **46** (1990), 989.
- 17) 杉本克久, 沢田可信:日本金属学会会報, **34** (1970), 312.
- 18) 当摩 建, 竹内 庸:軽金属, **29** (1979), 498.
- 19) 世利修美, 滝川正人:日本金属学会誌, **63** (1999), 776.
- 20) F. L. LaQue: Marine Corrosion Causes and Prevention, John Wiley & Sons, (1975), 197.
- 21) R. Winston Revie: Uhlig's Corrosion Handbook 2nd edition, Wiley-Interscience, New Jersey, (2000), 145.
- 22) 伊藤伍郎:軽金属, **31** (1981), 683.
- 23) 腐食防食協会編:金属の腐食・防食Q&A コロージョン110番, 丸善, (1988), 154.
- 24) H. Kaesche: Metallic Corrosion, NACE, Houston, (1985), 115, 111, 112.
- 25) 増子 昇, 高橋正雄:電気化学一問題とその解き方一, アグネ技術センター, (1993), 29, 102.
- 26) 佐藤教男:電極化学(下), 日鉄技術情報センター, (1994), 356: 日本金属学会会報, **20** (1981), 935.
- 27) 腐食防食協会編:金属の腐食・防食Q&A 電気化学入門編, 丸善, (2002), 313.
- 28) 電気化学会編:電気化学便覧第5版, 丸善, (2000), 203.
- 29) M. Stern: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 609-616.
- 30) Ralf Feser: Corrosion and Oxide Films, ed. by M. Stratmann and G. S. Frankel, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 72.

- 31) 杉本克久：防蝕技術, **20** (1971), 443.
- 32) 明石正恒：防食技術, **32** (1983), 239.
- 33) 児島洋一, 大谷良行：軽金属学会第111 回秋期大会概要集, (2006), 319.；第53回材料と環境討論会講演集, (2006), 375.
- 34) 大谷良行, 児島洋一：軽金属学会第113 回秋期大会概要集, (2007), 205.
- 35) A.Y.Chatalov : Effet du pH sur le comportement electrochimique des metaux et leur resistance a la corrosion, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **86** (1952), 775.
- 36) A. W. Hassel and M. M. Lohrengel, Mater. Sci. Forum, **185-188** (1995), 581.
- 37) J. W. Schultze and A. W. Hassel : Corrosion and Oxide Films, ed. by M. Stratmann and G. S. Frankel, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 255.
- 38) M.G.Fontana and N.D.Greene : Corrosion Engineering, McGraw-Hill, (1967), 28.

- 39) W. Hubner and G. Wranglen : Current Corrosion Research in Scandinavia, Keskusliitto : Helsinki, (1965), 59. G.Wranglen : An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, 吉沢四郎他訳 金属の腐食防食序論, 化学同人, (1973), 96.
- 40) 児島洋一：Furukawa-Sky Review, **3** (2007), 54.
- 41) 田部善一, 萩原理樹, 重 光治：防食技術, **23** (1974), 485.
- 42) P. Gimenez, J. J. Rameau, M. C. Reboul, Corrosion, **37** (1981) 673.



児島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所

技術コラム

アルミニウムの腐食のおはなし その7 The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VII

上の技術解説に続き、またまた文をお借りして始めさせていただきます。

「こゝに茶碗が一つあります。中には熱い湯が一ぱい這入つてをります。たゞそれだけでは何の面白味もなく不思議もないやうですが、よく氣をつけて見てみると、段々に色々の微細なことが目につき、さまざまの疑問が起つて来る筈です。たゞ一ぱいのこの湯でも、自然の現象を観察し研究することの好きな人には、中々面白い見物です。…」と書き出して、湯面からの湯気や碗の中の湯の動きを、雲や霧、竜巻や雷、季節風等の地球規模の現象に準えながら述べ、「…そして電がふつたり雷が鳴つたりします。これは茶碗の場合に比べると仕かけがずっと大きくて、渦の高さも一里とか二里とかいふのですからさういう、いろいろな變つたことが起るのですが、併し又見方によつては、茶碗の湯とかうした雷雨とは餘程よく似たものと思つても差支へありません。尤も雷雨の出來方は、いまいつたやうな場合ばかりでなく、大分模様のちがつたものもありますから、どれもこれもみんな茶碗の湯にくらべるのはむりですがたゞ、一寸みたゞけでは全で関係のないやうな事柄が、原理の上からはお互いによく似たものに見えるといふ一つの例に、雷をあげて見たのです。…」とあるのは寺田寅彦の『茶碗の湯』(赤い鳥, 5月号(1922)., 寺田寅彦全随筆 二, 岩波書店, (1992), 231.)である。「一杯の茶碗の中に全宇宙の法則があるということも出来よう。ただ『茶碗の湯』の中に全物理学の姿を見ることの出来るようなひとはなかなかいない。」との中谷宇吉郎の評のあるこの銘随筆との運命的な出会いにより、理論地球物理学者になるべく寺田寅彦の流れを汲む研究室に進んだという自身の体験を、科学

雑誌「ニュートン」創刊者の竹内均がNHK 高校講座で解説していたのを高校生頃の頃に拝聴した。“志は高く！”ということで、そもそもは『茶碗の湯』を振って、センスの無さはさて置き「アルマイト弁当箱の梅干」などとでも題して、竹内先生の公式を使わない物理学講座さながらに解説できればと希望していたことを告白し、毎回、文才省みず筆を進めた上に、あれをこれをと継ぎ接ぎした顛末として、コラム記事本来の意味あいからは冗長に過ぎたことをお詫びする。ご存知の如く、大戦後の弁当箱は日の丸弁当の梅干でよく孔が明いた。純度の良くなかったアルミニウム合金が梅干の酸で溶け、陽極酸化技術も未熟であったと説明される場合が多い。梅干は、クエン酸を主とした有機酸によりpHが2~3で、漬けるときの食塩量は梅の重さに対して2割程度までである。塩化物、有機酸、解離定数、不動態、局部腐食、孔食、均一腐食、平衡電位、局部腐食臨界電位、孔食電位、自然電位、水素電極反応、水素過電圧、酸化(アノード)反応、還元(カソード)反応、陽極酸化処理皮膜、,、さらにこれらへの各種不純物元素の影響など、各種合金の促進腐食試験環境における挙動を考察するのに必要な概念に類似する事柄のひとつとおりが梅干 vs. 弁当箱には含まれている。しかも、弁当箱の孔は思い浮かべても暢気でいられるのがいい。



茶碗の湯と梅干
Hot water in a tea cup and a pickled plum.

Effect of Experimental Humidity on Fatigue Fracture of 6XXX-series Aluminum Alloys

Koji Ichitani

Katsumi Koyama

Abstract : Fatigue tests under controlled experimental humidity were conducted to reveal the effect of hydrogen on 6XXX-series aluminum alloys. This is because under a humidified air condition hydrogen atoms are generated through a reaction between successively exposed aluminum surface and vapor water, and then the experimental condition of high pressure hydrogen gas environment can be readily simulated. In order to examine intrinsic hydrogen embrittlement behavior of 6XXX-series alloys during fatigue fracture, a ternary Al-Mg-Si alloy was subjected to the test. The fatigue life of the alloy was substantially lower under a humidified air condition than an inert dry nitrogen-gas condition. The effect of additive elements such as Cu, Cr and Fe on the fatigue life of the ternary alloy was examined, and it was revealed that the fatigue life of a Cu-containing alloy was not decreased under humidified air condition. This result suggests that Cu has an effect of decreasing hydrogen embrittlement sensitivity of 6XXX-series alloys.

1. INTRODUCTION

A fuel-cell-powered car has been developed in the world to reduce the emission of green house gases. Aluminum alloys have been applied to the liner of high pressure hydrogen-gas tanks loaded on the car because of their superior lightweight properties and airtightness. Currently in Japan, the safety of an AA6061 alloy under high pressure hydrogen-gas has been confirmed and has already been applied to the liner. In the near future, the usage of 6XXX-series alloys of higher strength is expected. For the purpose of assuring the long-term safety of a higher strength alloy, it is important to understand the hydrogen embrittlement behavior of 6XXX-series alloys intrinsically. In particular, the effect of hydrogen on their fatigue property is important, because the liner of the tank undergoes repetitive stress in response to charge and discharge of hydrogen gas.

In the present study, fatigue tests under controlled experimental humidity were conducted to reveal the effect of hydrogen. This is because under a humidified air condition hydrogen atoms are generated through a reaction between successively exposed aluminum surface and vapor water, and then the experimental condition of a high pressure hydrogen

gas environment can be readily simulated¹⁾. In order to examine the intrinsic hydrogen embrittlement behavior of 6XXX-series alloys during the process of fatigue fracture, a ternary Al-Mg-Si alloy was subjected to the test with a comparison AA6061 alloy of the same Mg and Si compositions. Additionally, the effects of addition of elements such as Cu, Cr and Fe to the Al-Mg-Si alloy on the hydrogen embrittlement behavior were examined.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Materials

Chemical compositions of aluminum alloys used in the present study are provided in **Table 1** in comparison with the composition ranges of the AA6061 alloy. A 6061-Max alloy contains maximum amounts of Mg and Si within the ranges of the AA6061 alloy and other additive elements of normal amounts. Whereas, we tried to make the ternary Al-Mg-Si alloy which contained the almost same amounts of Mg and Si as the 6061-Max alloy, but the alloy substantially contained small amount of inevitable impurity Fe. The Al-Mg-Si-Cu, Al-Mg-Si-Cr and Al-Mg-Si-Fe alloys also contain the almost same amounts of Mg and Si, and additionally they also contain normal

amounts of Cu, Cr and Fe respectively with inevitable impurity Fe.

Alloy ingots of these compositions produced by direct-chill casting were homogenized, and then scalped from a thickness of 80 mm to 70 mm. The scalped ingots were hot-rolled to 4 mm thickness and then cold-rolled to 1 mm thickness. The cold rolled alloy sheets were solution-heat-treated at 540°C for 48 h, and then quenched into water. After that, they were subjected to natural aging of 48 h followed by artificial aging at 175°C for 8 h.

The heat-treated sheets were subjected to metallographic observation by an optical microscope, after polished and electrolytically etched in Barker's reagent under a voltage of 30 V for 2 min. In addition, tensile specimens were machined from the alloy sheets with the tensile axis across the sheet rolling direction, and subjected to tensile tests with a cross head speed of 5 mm/min to measure their mechanical properties, tensile strength (TS), yield strength (YS) and elongation (EL).

Table 1 Chemical compositions (mass %) of the alloys.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Al
6061-Max	0.83	0.27	0.28	0.06	1.22	0.17	bal
Al-Mg-Si	0.82	0.06	-	-	1.19	-	bal
Al-Mg-Si-Cu	0.78	0.07	0.30	-	1.18	-	bal
Al-Mg-Si-Cr	0.79	0.07	-	-	1.17	0.18	bal
Al-Mg-Si-Fe	0.81	0.31	-	-	1.21	-	bal
AA6061	0.40-0.8	<0.7	0.15-0.40	<0.15	0.8-1.2	0.04-0.35	

2.2 Fatigue Tests under Controlled Humidity

For the fatigue tests, a servohydraulic Shimadzu machine was used. Axial load fatigue test specimens shown in Fig.1 were machined from the heat-treated alloy sheets with a tensile axis across a sheet rolling direction. The tests were performed for a constant stress ratio, $R = 0.1$, and a frequency used was 70 Hz. The fatigue tests were conducted under three experimental environments, 90% relative humidity air (RH90%), RH40% and dry nitrogen gas (DNG). In the former two cases, the specimen mounted on the fatigue test machine was

covered up by a constant temperature and humidity chamber, and a constant temperature in the chamber was 20°C. On the other hand, the DNG environment was achieved by continual flow of dry nitrogen gas through an acrylic chamber covering the specimen with a flow rate of 1 liter/min. An actual measurement value of relative humidity in the acrylic chamber was 5 - 8% at experimental temperatures of 20 - 25°C.

The fracture surfaces of the fatigue specimens were observed under a scanning electron microscope (SEM) to examine their fracture patterns.

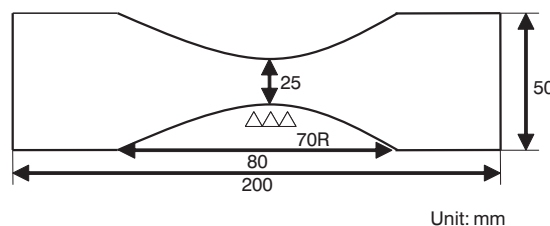


Fig.1 Axial load fatigue test specimen.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Microstructure and Mechanical Properties

Fig.2 shows microstructure of the heat-treated alloys. It should be noted that the alloys greatly differ in grain size. The 6061-Max alloy exhibits the finest grain structure of the alloys, because this alloy contains both Cr and Fe which contribute to refinement of the grain structure. The grain size of the Al-Mg-Si-Cr alloy is smaller than that of the Al-Mg-Si-Fe alloy, suggesting that the grain refinement effect of Cr is larger than that of Fe in the present fabrication process. The grain sizes of the Al-Mg-Si and the Al-Mg-Si-Cu alloys which are free from these refinement elements are about the same level and larger than those of the other alloys.

The mechanical properties of the alloys are listed in Table 2. The strengths of the 6061-Max and the Al-Mg-Si-Cu alloys both of which contain Cu are higher than those of the other Cu-free alloys. This was because age-hardenabilities of the Al-Mg-Si alloys were increased by the addition of Cu.

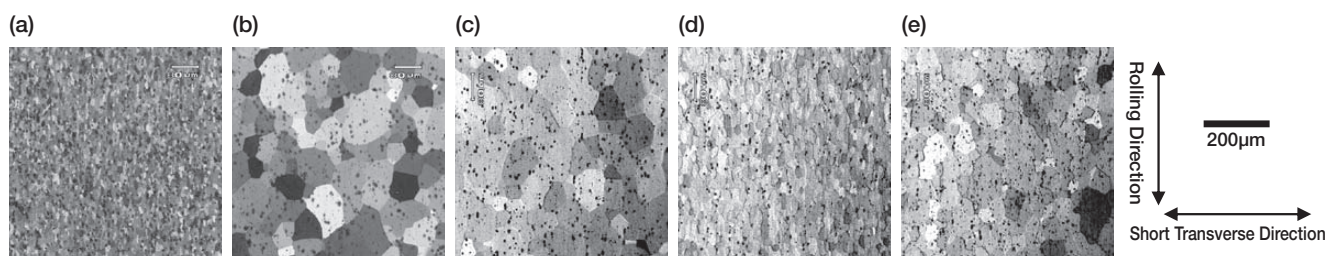


Fig.2 Optical micrographs of the alloys. (a) 6061-Max, (b) Al-Mg-Si, (c) Al-Mg-Si-Cu, (d) Al-Mg-Si-Cr, (e) Al-Mg-Si-Fe.

Table 2 Mechanical properties of the alloys.

	TS, MPa	YS, MPa	EL, %
6061-Max	343	298	12
Al-Mg-Si	293	259	11
Al-Mg-Si-Cu	337	302	13
Al-Mg-Si-Cr	302	261	16
Al-Mg-Si-Fe	289	242	16

3.2 Fatigue Test Results 1: Comparison between 6061-Max and Al-Mg-Si

Fig.3 shows S-N curves for the 6061-Max and the Al-Mg-Si alloys. These two alloys exhibit obvious difference in the effect of experimental humidity on their S-N curves. In the case of the 6061-Max alloy, although the cyclic lives under RH90% are somewhat lower than those under other less humidified air conditions, the cyclic lives not always decrease with humidity and the effect of humidity on its cyclic lives are not so significant. On the other hand, the cyclic lives of the Al-Mg-Si alloy drastically decrease with humidity. The cyclic lives for a stress amplitude of 130 MPa under RH40% and RH90% are only from one fifth to one third of those under DNG.

In order to reveal the cause of decrease in the fatigue life of the Al-Mg-Si alloy under the humidified air conditions severer than DNG, the fracture surfaces near their fatigue crack initiation sites formed under the test condition of a stress amplitude of 130 MPa were observed by SEM. Observation results are shown in **Fig.4**. Fatigue crack initiation sites estimated from macroscopic fracture patterns are indicated by arrows in this figure. The fracture surface is divided into three regions on the basis of their fractographic characters: (i) an intergranular cracking (IGC) region surrounded by the solid line, (ii) a fatigue crack growth region surrounded by the dotted line and (iii) a final fracture region indicated by the outside of the dotted line. The magnification images of the

IGC regions are also shown in the same figure. Many grain boundary surfaces in the IGC regions are free from ductile dimples, suggesting that this IGC is brittle fracture caused by hydrogen embrittlement (HE). The occurrence of IGC in a brittle manner was reported for an excess-Si type 6XXX-series alloy of coarse grain structure studied by a slow strain tensile test ²⁾. As can be noted from **Fig.4**, the area of the IGC region tends to increase with experimental humidity. In **Fig.5**, numbers of cycles to failure for Al-Mg-Si under stress amplitude conditions of 120 MPa and 130 MPa are plotted as a function of the IGC areas. This figure shows that cyclic lives decrease with increasing IGC areas near the crack initiation sites for both stress amplitude conditions examined.

From the above results, the decrease in cyclic lives of the Al-Mg-Si alloy with experimental humidity (**Fig.3**-(b)) was probably attributed to increase in fatigue crack growth rate in a very earlier stage of crack growth by the occurrence of the brittle IGC near the crack initiation site. Another potential explanation was that the decrease in fatigue lives resulted mainly from increase in crack growth rate in an intermediate stage of fatigue crack growth by HE. To examine this influence, the striation patterns of the Al-Mg-Si alloy were observed. **Fig.6** shows the striation patterns at regions 0.5 mm away from the estimated crack initiation sites. It was difficult to compare the fatigue crack growth rate between under DNG and RH90% conditions from the patterns because the striation interval varied considerably with observation locations. In the present study, we could not distinguish a difference in the striation interval between the two experimental conditions, suggesting that possibility for difference in fatigue crack growth rate in an intermediate crack growth stage was not significant. Whatever the case, in order to reveal the mechanism, further studies on the time-dependent growth of the fatigue crack for the alloy will be necessary.

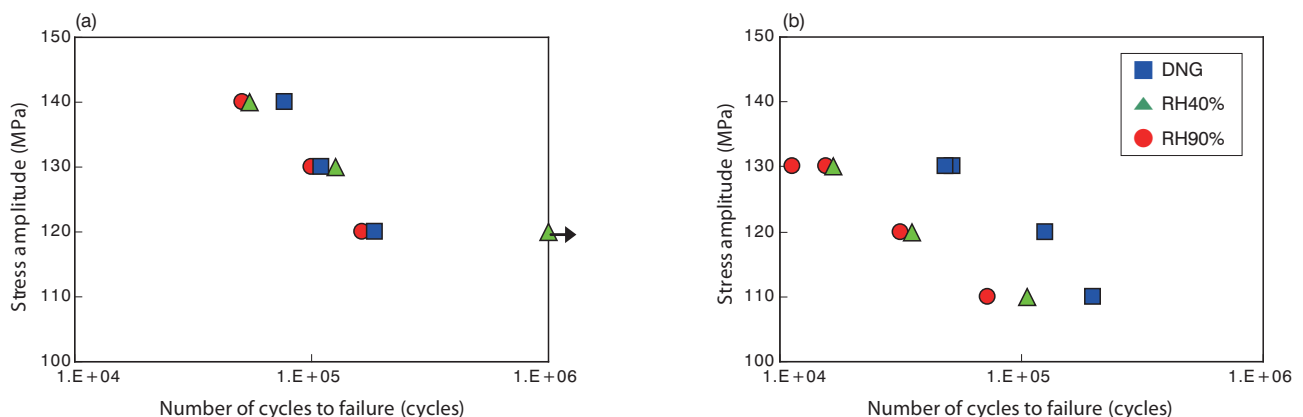


Fig.3 S-N curves under controlled experimental humidity environments. (a) 6061-Max and (b) Al-Mg-Si.

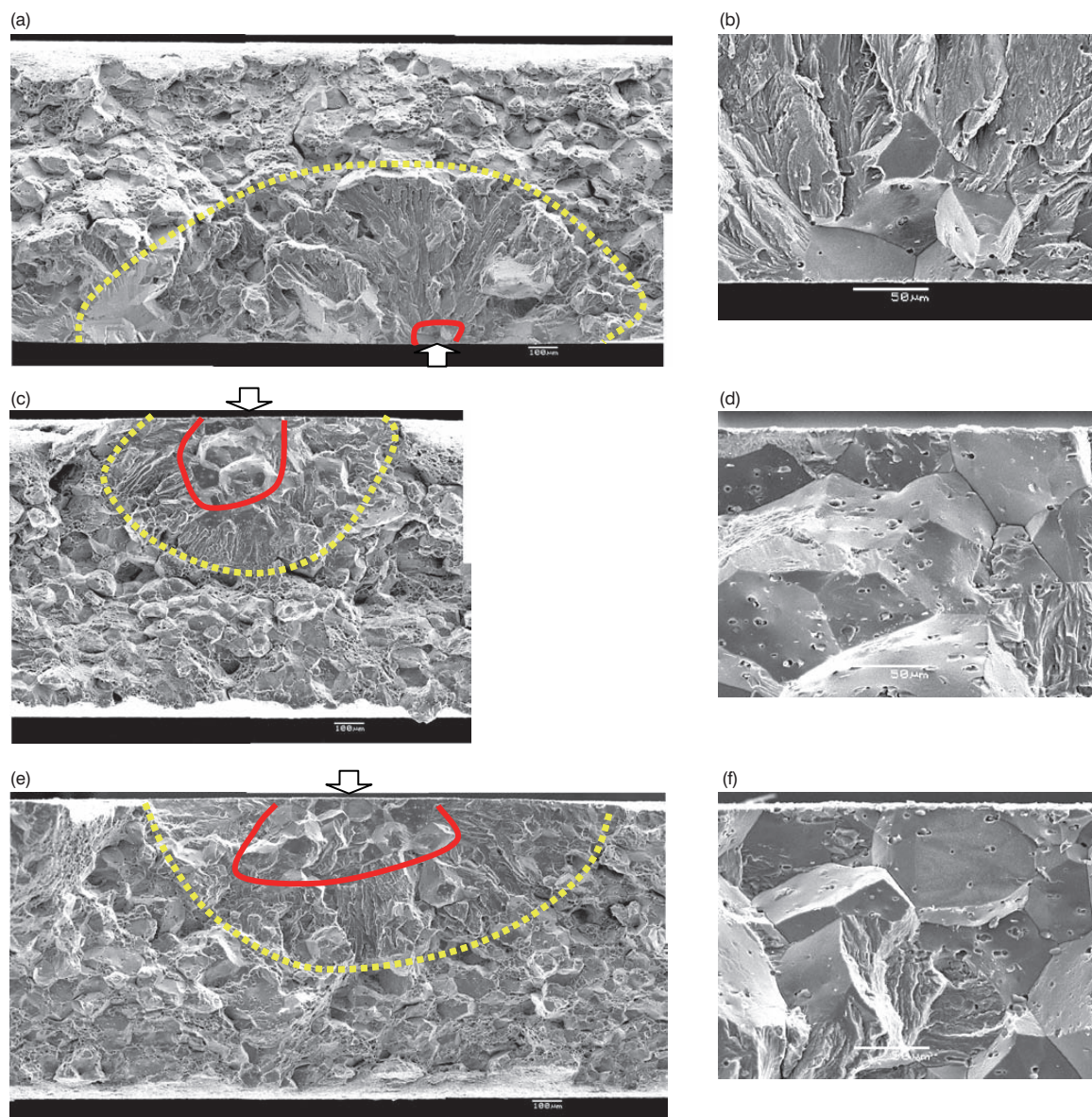


Fig.4 Fracture surfaces near the fatigue crack initiation sites of the Al-Mg-Si alloy tested at a stress amplitude of 130 MPa: (a) tested under DNG, (c) under RH40%, (e) under RH90%. Magnification image of IGC regions of the fracture surfaces: (b) tested under DNG, (d) under RH40%, (f) under RH90%.

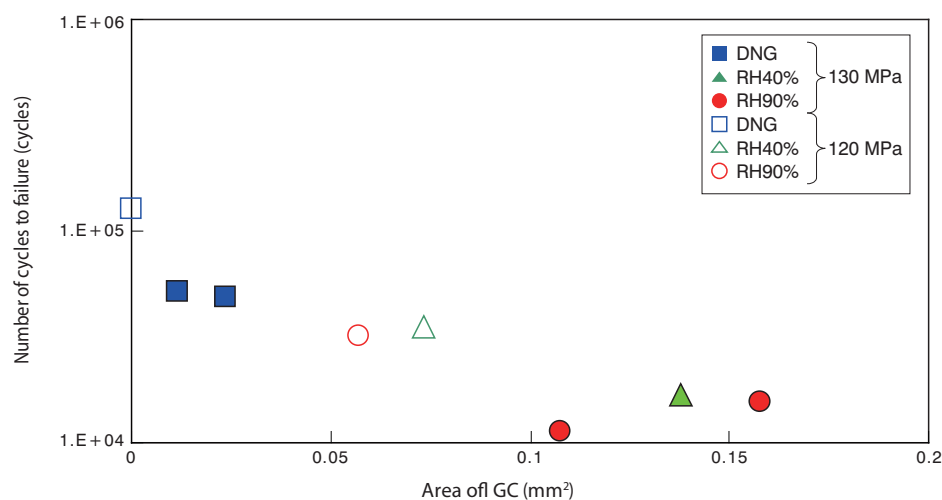


Fig.5 The numbers of cycles to failure are plotted as a function of areas of IGC regions near the fatigue crack initiation sites.

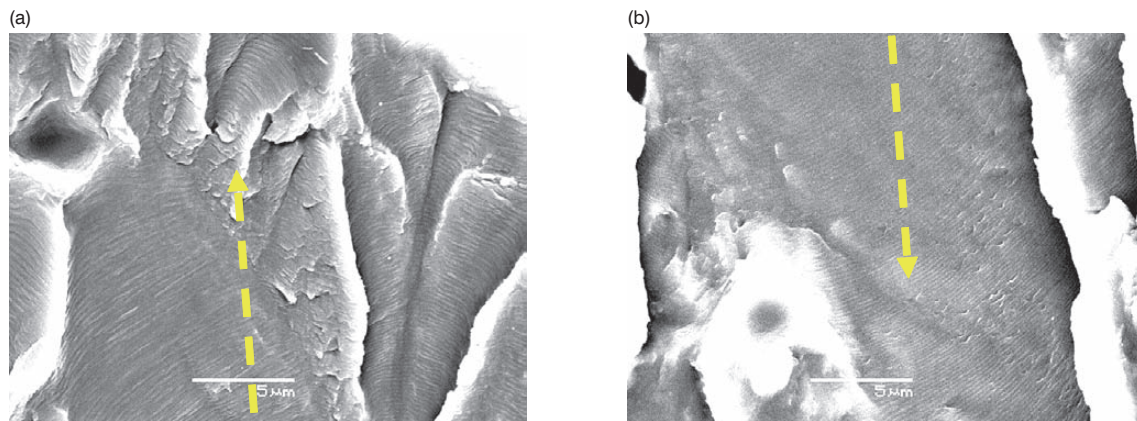


Fig.6 Striation patterns in the fracture surfaces of the Al-Mg-Si alloy tested at a stress amplitude of 130 MPa under (a) DNG and (b) RH90%. Macroscopic fatigue crack growth directions are indicated by arrows.

3.3 Fatigue Test Results 2: Effect of the Additive Elements

The Al-Mg-Si-Cu, Al-Mg-Si-Cr and Al-Mg-Si-Fe alloys were subjected to the fatigue test under DNG and RH90% conditions to reveal the effect additive elements on the HE sensitivity of the Al-Mg-Si alloy in the fatigue fracture. Fig.7 shows S-N curves for these alloys. Among the additive elements, only Cu exhibits a clear effect of decreasing the HE sensitivity of the

Al-Mg-Si alloy, and cyclic lives under RH90% are as long as those under DNG (Fig.7-(a)). On the other hand, in the case of the Al-Mg-Si-Fe alloy, the HE trend of the Al-Mg-Si alloy remains unchanged (Fig.7-(c)). As for the Al-Mg-Si-Cr alloy, although the HE trend is not so strong, the cyclic lives under RH90% are shorter than those under DNG as a whole (Fig.7-(b)).

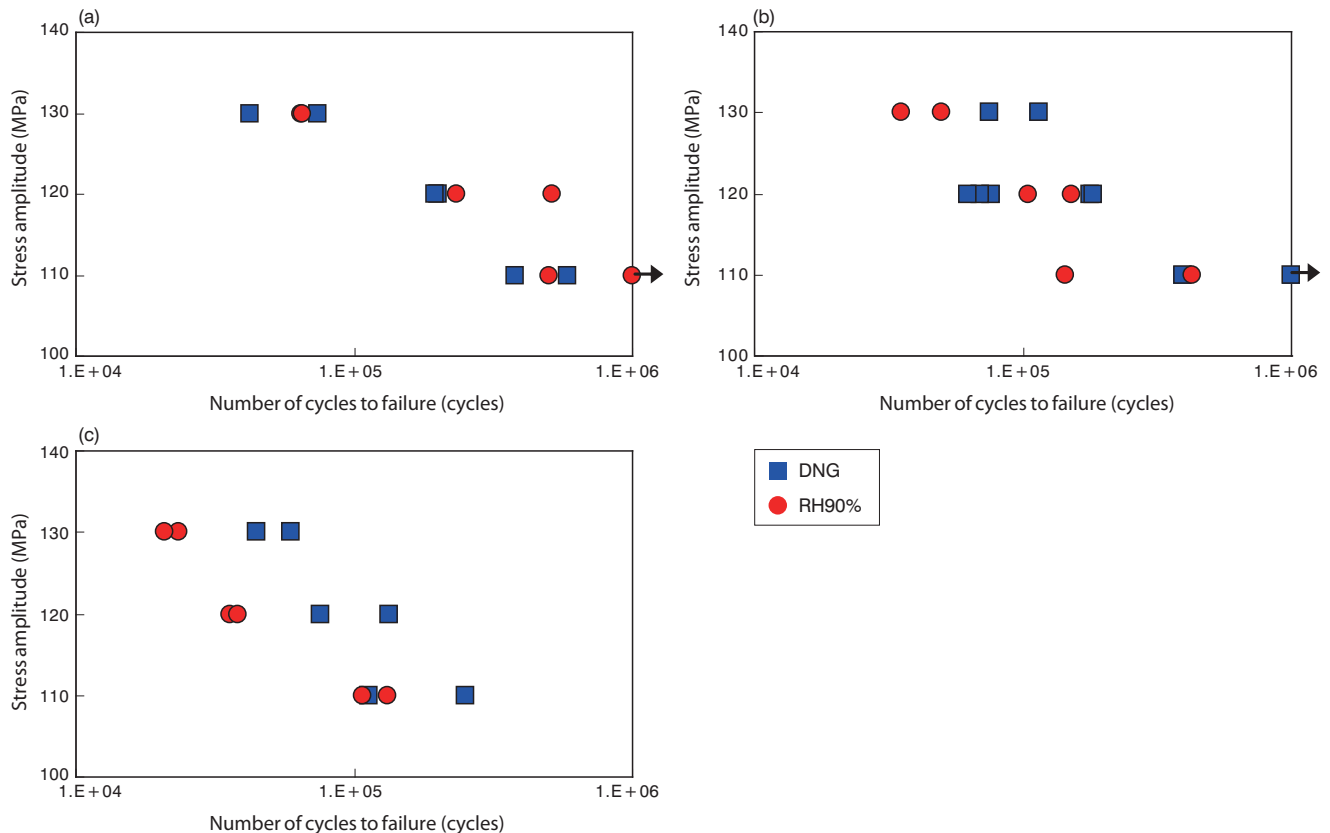


Fig.7 S-N curves under controlled experimental humidity. (a) Al-Mg-Si-Cu, (b) Al-Mg-Si-Cr and (c) Al-Mg-Si-Fe.

The fracture surfaces of these alloys tested at a stress amplitude of 130 MPa are shown in Fig.8. Fatigue crack initiation sites are indicated by the arrows in this figure. Although the Al-Mg-Si-Cu alloy exhibits IGC regions near its crack initiation site both under DNG and RH90% conditions, the IGC area of this alloy under RH90% (Fig.8-(b)) is much smaller than that observed in the Al-Mg-Si alloy under the same RH90% condition (Fig.4-(e)). This result suggests that the decrease in HE sensitivity by Cu addition (Fig.7-(a)) is attributed to the inhibition of IGC near the fatigue crack initiation site. Although the mechanism of the inhibition of IGC by Cu addition was not revealed in the present study, change in

hydrogen accumulation sites, such as precipitates in a matrix and grain boundaries, might be deserve considering.

On the other hand, the fracture surfaces of the Al-Mg-Si-Cr alloy suggest the occurrence of a typical HE phenomenon. In the case of DNG, there is no IGC near the fatigue crack initiation site (Fig.8-(c)). However, under RH90%, an IGC region of a considerably large area extends around the crack initiation site (Fig.8-(d)). The fact that the Al-Mg-Si-Cr alloy exhibits no IGC under DNG despite the presence of just a little IGC under DNG in the Al-Mg-Si-Cu alloy having lower HE sensitivity may be attributed to difference in grain sizes between the two alloys as shown in Fig.2. Resistance to the

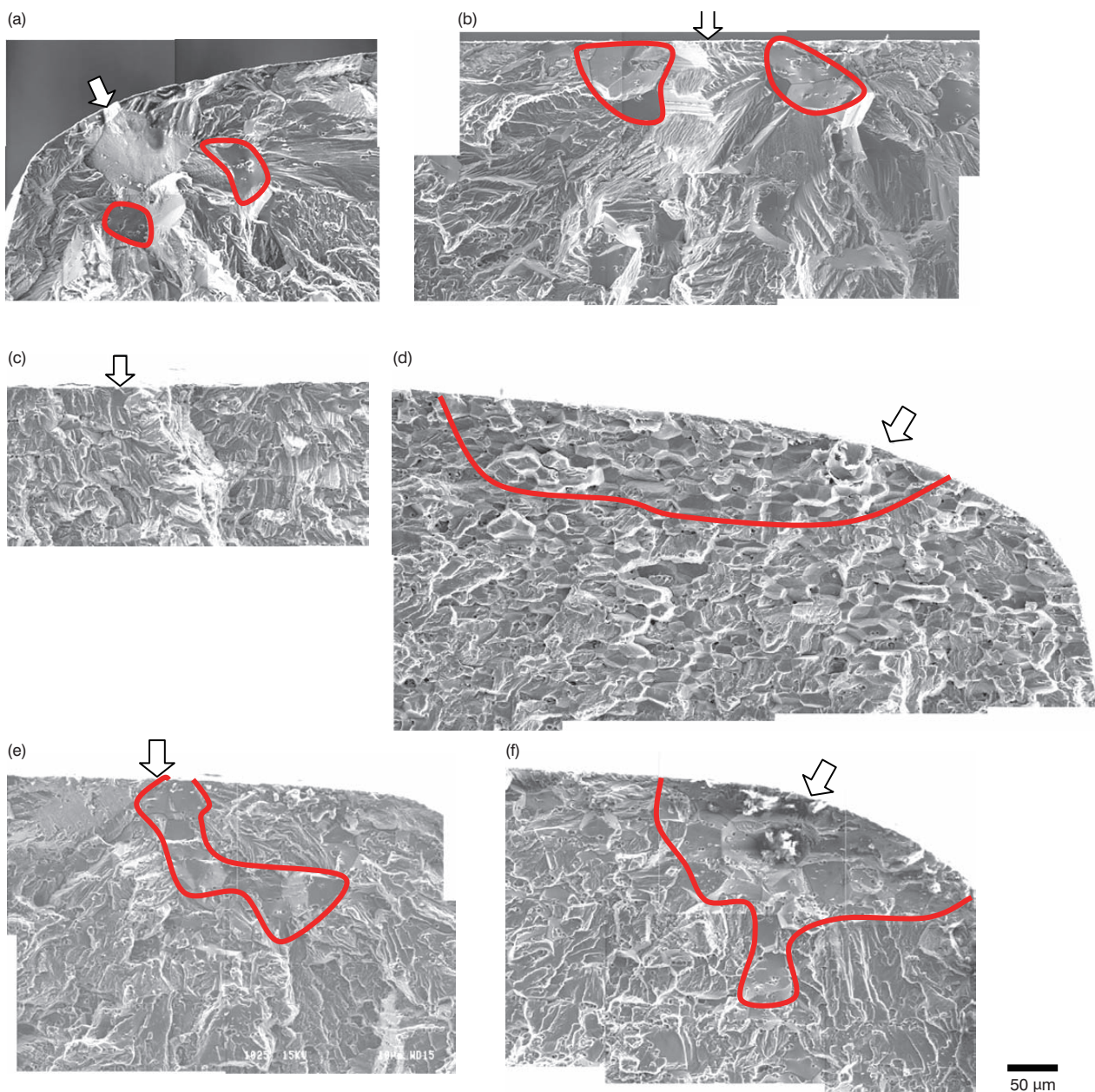


Fig.8 Fracture surfaces of the alloys under controlled experimental humidity: (a) Al-Mg-Si-Cu, under DNG, (b) Al-Mg-Si-Cu, under RH90%, (c) Al-Mg-Si-Cr, under DNG, (d) Al-Mg-Si-Cr, under RH90%, (e) Al-Mg-Si-Fe, under DNG, (f) Al-Mg-Si-Fe under RH90%.

occurrence of IGC increases with grain size independently of HE sensitivity, and thus the Al-Mg-Si-Cr alloy which has a finer grain structure is interrupted to have exhibited no IGC under the milder DNG condition. Whereas, the fracture surfaces of the Al-Mg-Si-Fe alloy present IGC regions near their crack initiation sites under both DNG and RH90% conditions, and an IGC area under RH90% is larger than that under DNG. The same trends were recognized for the ternary Al-Mg-Si alloy (Fig.4). This result can be attributed to the following common features between the Al-Mg-Si and the Al-Mg-Si-Fe alloys: high HE sensitivity due to their Cu-free compositions and low resistance to IGC due to their coarse grain structures.

4. SUMMARY

In order to examine intrinsic hydrogen embrittlement behavior of 6XXX-series aluminum alloys during fatigue fracture, the ternary Al-Mg-Si alloy was subjected to the fatigue test under controlled experimental humidity with the comparison AA6061 alloy of the same Mg and Si compositions. Additionally, the effect of additive elements such as Cu, Cr and Fe to the ternary alloy on a hydrogen embrittlement (HE) behavior was examined. The following results were obtained.

1. Although the effect of experimental humidity on the 6061 alloy was not so significant, the cyclic lives of the Al-Mg-Si alloy clearly decreased with experimental humidity. This suggested that the Al-Mg-Si alloy exhibited HE by hydrogen atoms intruded from experimental environment.
2. The fracture surface of the Al-Mg-Si alloy showed brittle intergranular cracking (IGC) near its fatigue crack initiation site, and the area of the IGC region increased with the experimental humidity. From these results, the decrease in cyclic lives of the Al-Mg-Si alloy with the experimental humidity was probably attributed to accelerated fatigue crack growth at its early growth stage by the occurrence of IGC near the crack initiation site.
3. Only Cu exhibited the effect of decreasing the HE sensitivity of the Al-Mg-Si alloy in the fatigue fracture among the additive elements examined, Cu, Cr and Fe. The addition of Cu inhibited the occurrence of IGC near the crack initiation site and showed as long cyclic lives under RH90% as under DNG.

This article was published in Proceedings of the 12th International Conference on Aluminum Alloys, September 5 - 9, Yokohama, Japan, (2010), 363.

References

- 1) G. A. Young Jr. and J. R. Scully: Metal. and Mater. Trans. A, **33A** (2002), 101.
- 2) S. Osaki, H. Kondo and K. Kinoshita: Mater. Trans., **47**(2006), 1127.



Koji Ichitani

Technical Research Division



Katsumi Koyama

Technical Research Division

極低温における破壊靱性に優れたアルミニウム合金溶接部材の開発 (液体水素輸送・貯蔵用アルミニウム材料の研究)

Development of Aluminum Alloy Welding Member with Superior Fracture Toughness at Cryogenic Temperature
(Study of Aluminum Material for Liquid Hydrogen Transportation and Storage Vessels)

林 稔

Minoru Hayashi

概要 AA5083 アルミニウム合金は非熱処理系アルミニウム合金の中で高強度・高耐食性を有し、低温特性も優れることから、大型溶接構造物である LNG タンク用材料に用いられており、低温での使用には数多くの実績がある。しかし、さらに温度の低い液体水素の輸送・貯蔵用タンク材への適用を考慮した場合、極低温では特に溶接金属部において破壊靱性が低下するという問題があった。

溶接金属部の極低温破壊靱性を改善する目的で、AA5083 母材および溶接材として従来 MIG 法および FSW 法によって作製した溶接金属部について室温、77 K、4 K で、引張試験、シャルピー試験および破壊靱性試験を実施した。

従来 MIG 溶接材における極低温での破壊靱性の低下は、熔融凝固時に Al-Mg 系金属間化合物が粒界に偏析することが原因であることが分かった。このため熔融温度以下での接合が可能な FSW を適用することで、粒界偏析の低減および結晶粒の微細化が図られ、極低温破壊靱性を大きく向上できることを明らかにした。

Abstract: AA5083 aluminum alloy has high strength and high corrosion resistance among non-heat treatable aluminum alloys. Therefore it is widely used for LNG tank with its good low temperature properties. But when considering the candidate material for liquid hydrogen vessels, there is a problem that is fracture toughness decrease at cryogenic temperature especially in welded metal part.

To improve the fracture toughness of weld metal at cryogenic temperature, mechanical properties, Charpy impact properties and fracture toughness of base metal and weld metals prepared by using conventional MIG and FSW were investigated at RT, 77 K and 4 K.

Al-Mg intermetallic compounds at grain boundaries cause decrease of fracture toughness of MIG welded part at cryogenic temperature. It is capable to reduce grain boundary segregation and get very fine grains by applying the FSW method which can join under melting point. In the case of aluminum alloy, FSW is very effective way to improve fracture toughness at cryogenic temperature.

1. はじめに

地球温暖化防止を目的に従来の化石燃料に替わる次世代のクリーンエネルギーとして水素の利用が期待されている。水素エネルギーを利用するために、水力、風力、地熱などを用いた電力によって液体水素を製造し、液体水素の形でエネルギー源を消費地まで輸送あるいは貯蔵し、利用する構想がある。この液体水素を媒体とした地球規模でのエネルギーのネットワークを構築するため、

大型タンカーによる輸送や貯蔵タンクによる輸送・貯蔵システムの構築が検討されている。これら輸送・貯蔵用タンクのような大型構造物の設計においては、材料の極低温特性および水素環境下での特性について定量的に把握しておく必要がある。

AA5083 アルミニウム合金は、LNG (Liquefied Natural Gas) タンク用材料として実績があるものの LNG は 111 K (−162℃) であり、液体水素は 20 K (−253℃) の極低温となるためさらに過酷な環境となる。またステンレス鋼で

は水素脆化という問題点も挙げられる。アルミニウム合金の場合は過酷な電解水素チャージによっては脆化する¹⁾との報告があるが、高温高圧環境下での水素チャージにおいては脆化の懸念は非常に小さく、実用上水素脆化は問題ないと考えられる²⁾。

しかしながら溶融溶接による溶接金属部は結晶粒が粗大となり易く、特に極低温域において溶接金属部が脆くなる、いわゆる低温脆性の恐れが生じる。本研究は、現行LNGタンク用材料で用いられているAA5083合金溶接金属部の極低温における破壊靱性の改善について種々検討を行った結果^{2)～23)}の中から、摩擦撹拌接合法FSW (Friction Stir Welding) による破壊靱性の改善を中心に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

アルミニウム合金の母材は、LNGで実績のあるAA5083合金で厚さ30 mmのO材を用いた。また溶接方法としては、従来法の大電流MIG溶接法と摩擦撹拌接合法(FSW)法を使用して継ぎ手を作製した。大電流MIG溶接は溶加材にφ3.2 mmのAA5183WYを用いて板厚30 mmの厚板を片面1パスずつ、合計2パスで継ぎ手を作製した。FSWはTWI (The Welding Institute: 英国溶接研究所)において同様に厚さ30 mmの厚板を片面1パスずつ、合計2パスで継ぎ手の作製を行った。得られた継ぎ手から主に溶接金属部の特性評価を目的として、室温、液体窒素温度(77 K)および液体ヘリウム温度

(4 K)での機械的特性、シャルピー衝撃特性および平面歪み破壊靱性について調査を行った。

母材および溶接金属部の化学組成を表1に示す。

図1にAA5083母材のミクロ組織、大電流MIG溶接およびFSW溶接金属部のミクロ組織を示す。FSWによって作製した溶接金属部は、結晶粒が著しく微細となっている様子が認められた。

2.2 試験方法

(a) 引張試験

引張り試験片の採取は母材については圧延方向と直角になるようLT方向に採取し、MIGおよびFSWは試験片すべてが溶接金属部となるように溶接方向に並行となるように採取した。試験は大気中、液体窒素中(77 K)および液体ヘリウム中(4 K)で、油圧式の試験機(島津製作所製サーボパルサー：最大荷重49 kN)を用いて、ゲージレングス35 mmの伸び計を取り付けて、引張速度2 mm/min (初期歪み速度 $7.94 \times 10^{-4}/s$)で実施した。試験は大気中、液体窒素中および液体ヘリウム中で実施した。液体窒素中および液体ヘリウム中での試験は、クライオスタット、試験治具および試験片を十分予冷したのち、それぞれ液体窒素あるいは液体ヘリウムを供給し、その液体中に試験片を浸漬した状態で実施した。

(b) シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験片は、母材は亀裂の進展がL方向となるように採取し、MIGおよびFSWは亀裂が溶接金属部を伝播するように採取した。試験機はハンマー重量6.740 kg、中心からの距離0.408 m、持上角144.9°の容量49 J級の試験機を用いて実施した。77 Kでの試験は試験

表1 母材および溶接金属部の化学組成 (mass%)
Table 1 Chemical composition of base metal and weld metals.

	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
AA5083母材	0.07	0.19	0.67	4.75	0.06	0.01	Bal.
FSW溶接金属部	0.09	0.21	0.61	4.65	0.05	0.02	Bal.
大電流MIG溶接金属部	0.04	0.18	0.59	4.72	0.07	0.05	Bal.

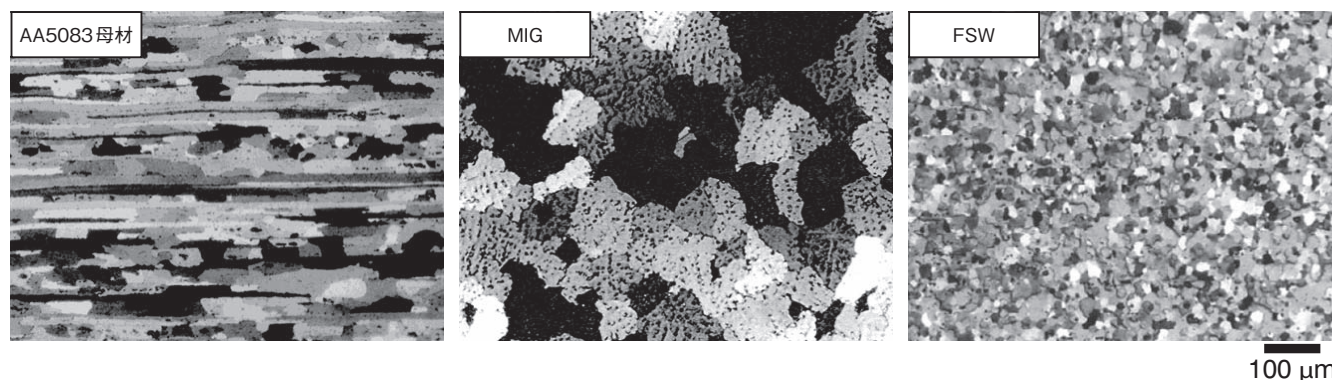


図1 AA5083母材、MIGおよびFSW溶接金属部のミクロ組織
Fig.1 Microstructure of AA5083 base metal, MIG and FSW weld metals.

片を液体窒素中で十分冷却したのち、すみやかに大気中で試験を実施した。また4 Kでの試験は発泡スチロールカプセルに試験片を入れ、液体ヘリウムを流しながら容器ごと試験を実施した。さらに発泡スチロールカプセルのみの試験も行い、発泡スチロール分の吸収エネルギーの補正を行った。

(c) 破壊靱性試験

破壊靱性試験片は、母材は亀裂が圧延方向に伝播するようにT-L方向に採取し、MIGおよびFSWは亀裂が溶接金属部を伝播する方向に採取した。1インチ厚のCT (Compact Type) 試験片に疲労予亀裂を導入後、サイドグループ加工 (10%×両面) を施した試験片を使用した。試験は徐荷コンプライアンス法により行い、ASTM E813-89に準じて開口変位制御にて行った。試験機は島津製作所製のサーボパルサー (試験容量49 kN) にASTMの規格に準じた荷重制御装置を組み込んだものを使用した。試験は大気中、液体窒素中および液体ヘリウム中で実施した。液体窒素中および液体ヘリウム中での試験は、クライオスタット、試験治具および試験片を十分予冷したのち、それぞれ液体窒素あるいは液体ヘリウムを供給しその液体中に試験片を浸漬した状態で実施した。

それぞれの試験に用いた試験片形状を図2に示す。

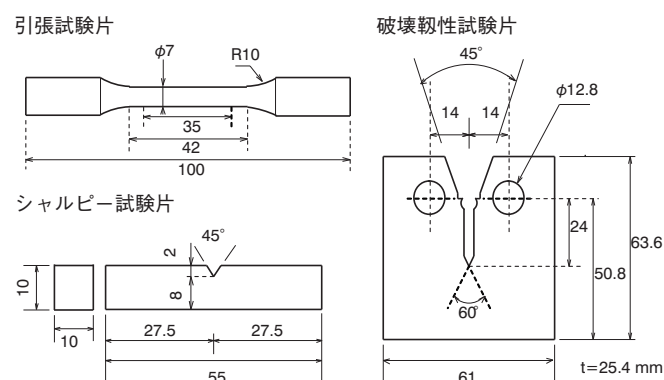


図2 引張、シャルピーおよび破壊靱性試験片形状
Fig.2 Dimensions of tensile, Charpy and fracture toughness test specimens.

3. 実験結果および考察

3.1 機械的特性

図3に各試験温度での応力-歪み曲線を、図4に機械的特性と試験温度の関係を示す。これよりまず母材では室温でTS: 約320 MPa, 伸び25%の特性を示した。77 Kでは強度・伸びともに向上しTS: 約430 MPa, 伸び40%と優れた低温特性を示した。伸びが向上した理由は、加工硬化指数の向上による均一伸びが増加したことによるものである。4 Kにおいてはさらに強度が約560 MPa

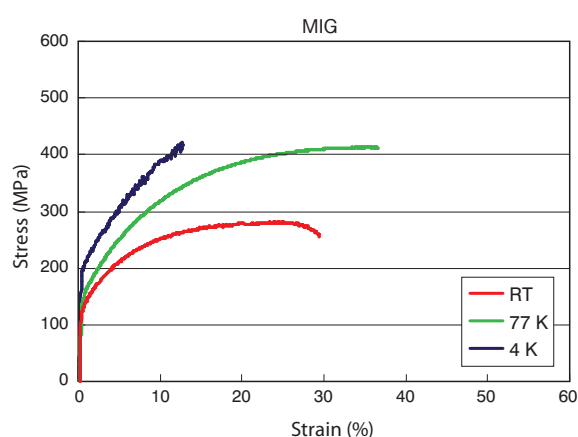
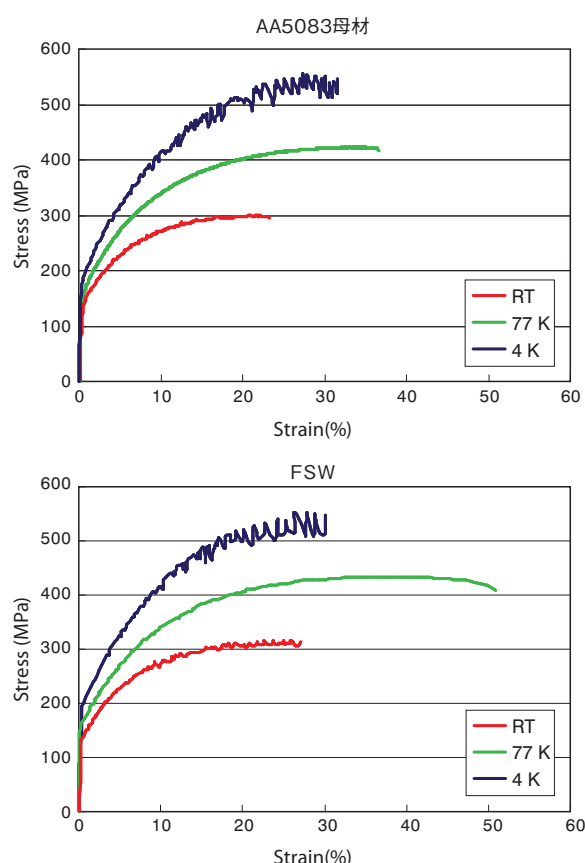


図3 各試験温度における応力-歪み曲線
Fig.3 Stress-Strain curves at testing temperature.

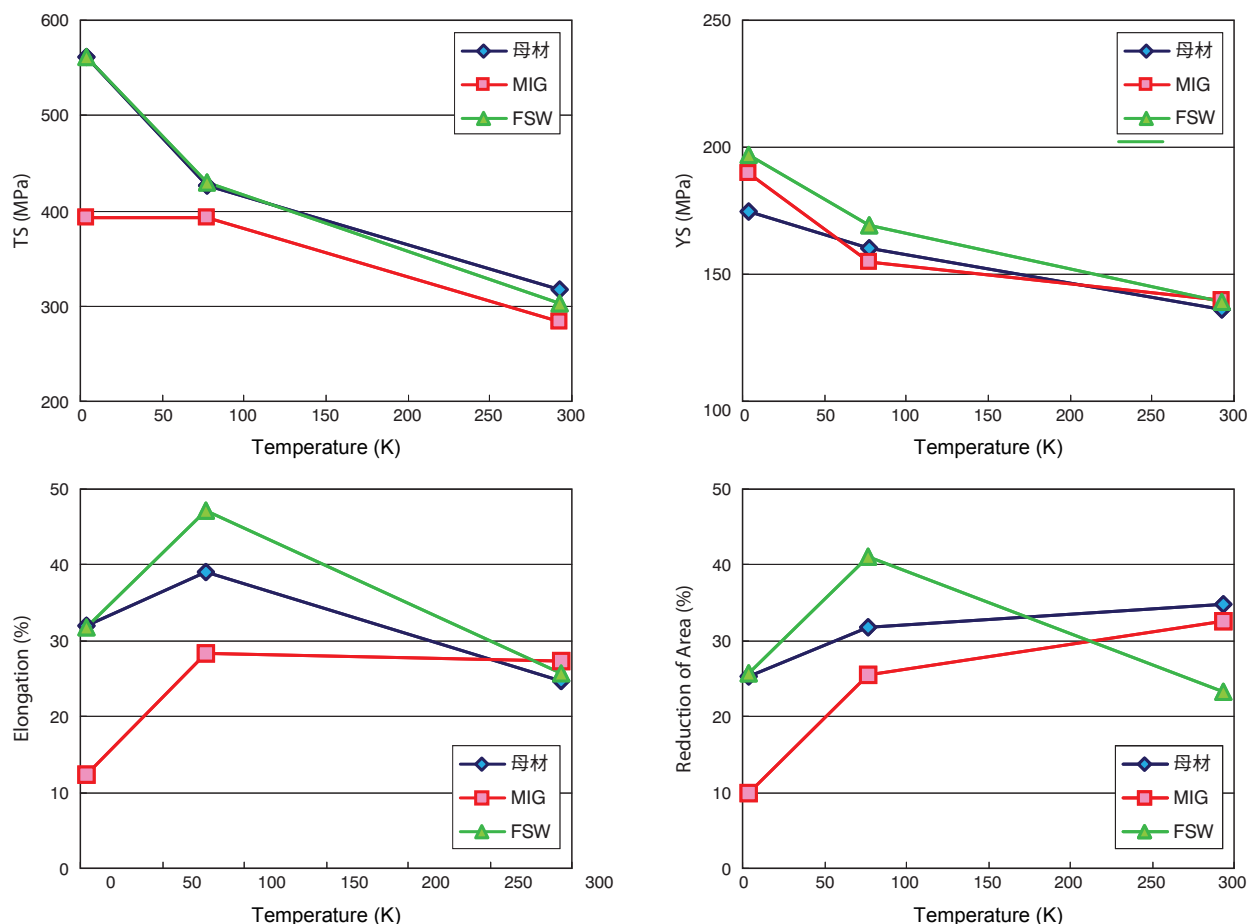


図4 試験温度と機械的特性の関係

Fig.4 Relationship between testing temperature and mechanical properties.

と増加し室温強度の約1.8倍まで向上した。伸びについては4 Kにおいても室温と同等以上であり優れた延性を示している。また4 Kにおいて顕著に認められるセレーションは局所的な変形に対応した発熱によるものと考えられている²⁴⁾。

次にMIG溶接材の場合、室温および77 KではTSおよび伸びとも母材と同等の値を示したが、4 Kでは伸びは低下し強度は77 Kからほとんど向上しなかった。この原因は破面観察^{6), 10)}より4 Kでは粒界破壊が増加していることから粒界割れが支配的となったためと考えられる。粒界が脆化した原因は溶接時の溶融・凝固時に粒界に成分偏析や金属間化合物の生成が生じたためと考えられる。

FSW材の場合、室温では母材とほぼ同等の特性を示し、77 Kでは母材以上の伸びを示しており、非常に優れた延性を示した。また4 Kにおいても母材と同等の強度と伸びを有しており、MIG溶接材に比べて著しく強度と伸びが改善されていることが分かる。その理由は結晶粒微細化による効果および攪拌による偏析の低減などが考えられる。

母材および溶接材の断面減少率については、応力-歪

み曲線からも認められるように、特に低温域では均一伸びが大きく局部伸びは少ないため破断伸びと同様の傾向を示した。

3.2 シャルピー衝撃特性

図5に母材、MIG溶接材およびFSW材のシャルピー衝撃試験の結果を示す。母材の場合シャルピー吸収エネルギーは温度の低下に伴ってほぼ直線的に低下する様子が認められた。試験後の破面観察^{6), 10)}から層状の割れが観察された。これは結晶粒界での割れと考えられ、この粒界割れの頻度が増加したためにシャルピー吸収エネルギーが減少したのと考えられる²⁵⁾。

MIG溶接材においては室温では母材と同等以上の吸収エネルギーを示したが、温度の低下に伴って低下し77 Kおよび4 Kでは母材の約1/2の吸収エネルギーとなった。原因は破面観察結果より母材以上に粒界割れが支配的となっている様子が観察されており、粒界割れによるものと考えられる。

FSW材の場合は本試験機では室温では破断せず、母材よりはるかに優れた衝撃特性を示した。77 Kでは破断したものの母材の約2倍の吸収エネルギーを示しており、低温においても優れた特性であった。4 Kでは吸収

エネルギーはやや低下するものの、依然として母材以上の値を保っており本試験温度範囲ではいずれも優れた特性を示した。破面観察結果からは室温および77 Kではディンプル破面で、4 Kでは粒界割れと思われる破面形態であった。

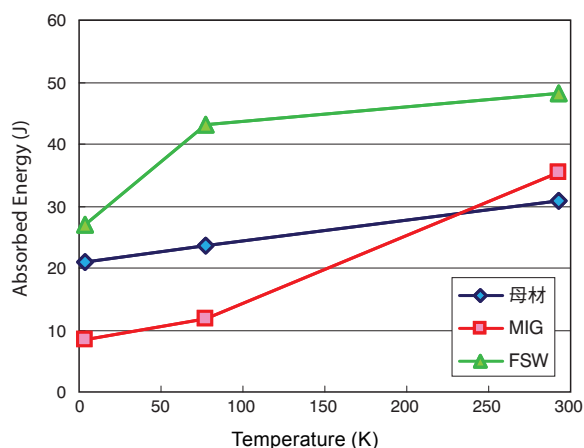


図5 シャルピー衝撃試験結果
Fig.5 Result of Charpy impact test.

3.3 平面歪み破壊靱性

平面歪み破壊靱性値は構造材料の設計において非常に重要な特性値であり、近年の損傷許容設計に用いられるパラメータである。

AA5083 アルミニウム合金は強度と靱性のバランスに優れた合金であり極低温においても平面歪み破壊靱性試験 (K_{IC} 試験: ASTM E399) では有効な値が得られないため、弾塑性破壊靱性試験 (J_{IC} 試験: ASTM E813) を実施し、得られた J_{IC} 値より計算にて K_{IC} 値を求めた(これを K_{IC} (J) と表記する)。

図6に母材、MIG溶接材およびFSW材の各温度と破壊靱性値の関係を示す。

室温では母材およびMIG材ともに高い破壊靱性値を示し、FSW材は母材の約1.8倍とさらに高い破壊靱性値を示した。77 Kでは母材では若干向上し、MIG材およびFSW材では破壊靱性値はわずかに低下したものの依然として高い値を示しており、LNG温度域では従来MIG材でも優れた靱性を持つことが分かる。

4 Kでは母材、MIG材およびFSW材のいずれも77 Kに比べると破壊靱性値は低下する様子が認められた。しかし母材においては室温とはほぼ同じ破壊靱性値であり、FSW材においても母材と同等で高い値を示した。なおFSW材の4 Kでの試験時にはFSW時の強いメタルフローにより亀裂が平面上を伝播しなかったため参考値として示している。

破壊靱性試験後の破面の走査電子顕微鏡組織写真を図7に示す。これより母材、MIG材およびFSW材ともにRTおよび77 Kではディンプルが観察された。4 Kでは結晶粒界での割れが認められており、極低温域での靱性低下は粒界割れが支配的になるためと考えられる。この粒界割れは溶接後の凝固時にAl-Mg系金属間化合物が偏析することに起因すると推定される。このため溶融点以下で接合されるFSW材の破壊靱性値が大きく向上したのと考えられる。また結晶粒の微細化による偏析の低減効果も大きいことも考えられる。

以上の結果からAA5083合金のMIG溶接材の極低温における靱性の低下は凝固時のMg偏析および粒界に存在する金属間化合物による影響が大きいことが考えられた。このためMg含有量の影響を調査する目的でAA5454およびAA5086母材を用いた実験も実施し、従来MIG溶接方法においても溶接金属部のMg量が低減すると結晶粒界の清浄度が向上し、極低温における強度および破壊靱性が向上することも確認した^{10), 21), 22)}。

さらにAA5083合金溶接材の極低温特性を改善する方法としては、従来MIG溶接法からFSW法へ変更することが有効であることが明らかになった。

またMg含有量をやや低減し、室温における強度と極低温における破壊靱性のバランスを最適化することで従来溶接方法においても改善できることが分かった。

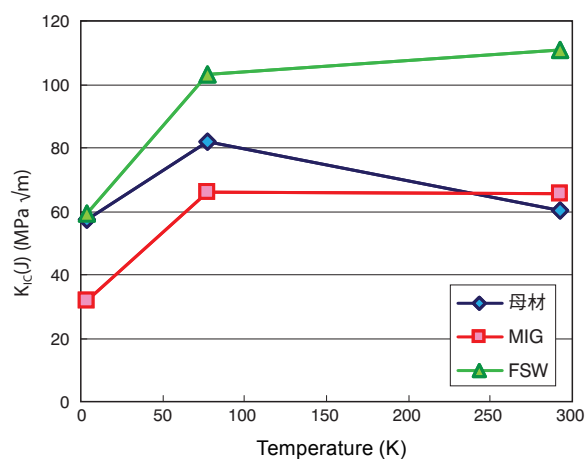


図6 破壊靱性試験結果
Fig.6 Result of fracture toughness test.

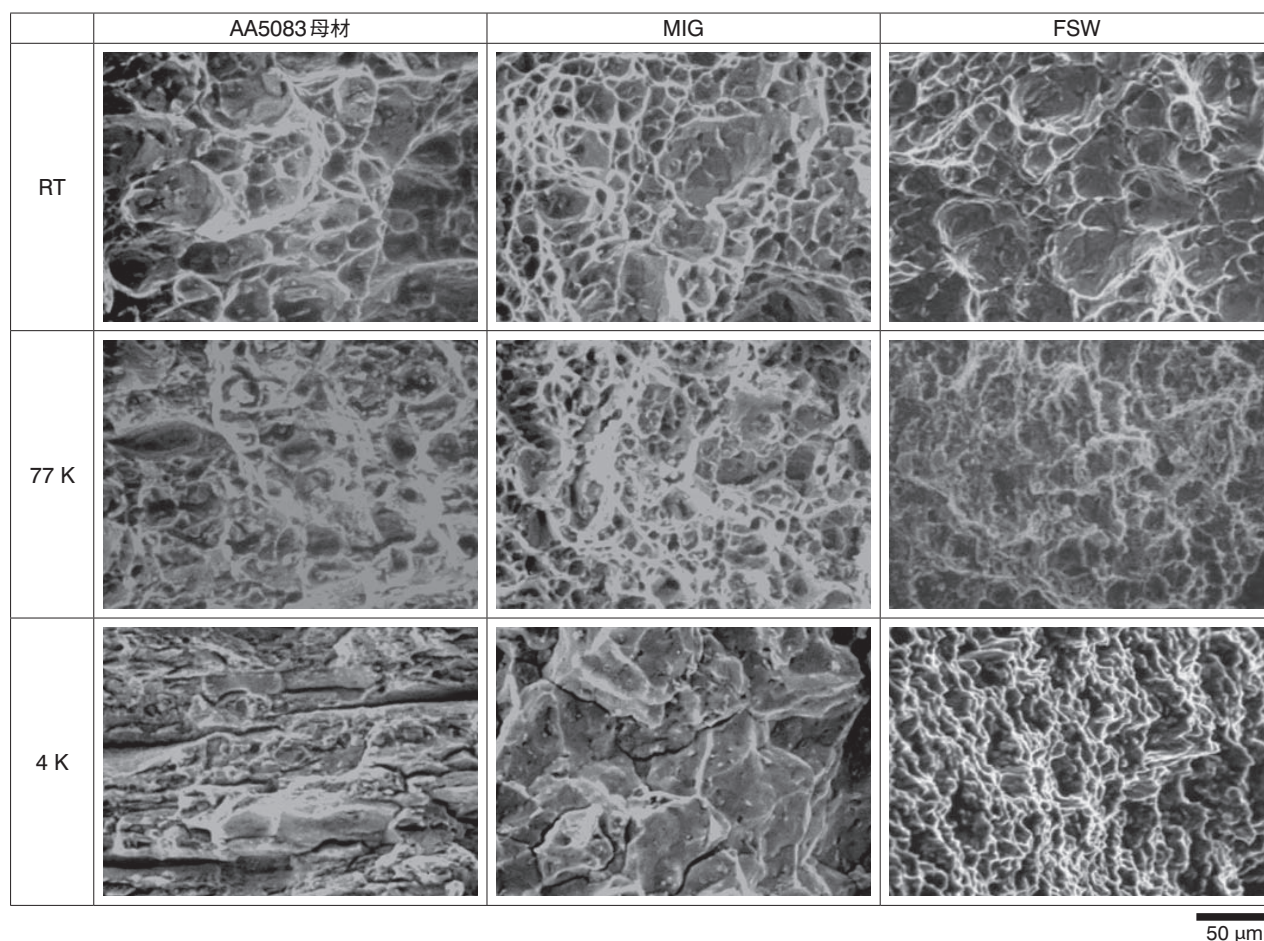


図7 J_{IC} 試験後の破面SEM観察結果
Fig.7 SEM images of fracture surface after J_{IC} test.

4. おわりに

日本はエネルギー資源が乏しい国であり、これまで海外からの化石燃料の輸入に頼ってきたが、化石燃料自体もいずれ枯渇することから新たなエネルギー源を必要としている。また今後は原子力の利用も縮小することが予想される。

水素は危険なイメージがつきまとうが、取り扱いに注意すればクリーンで安全なエネルギーであると言われており、本研究の成果が、近い将来、風力・水力・地熱などの再生可能エネルギーを用いて製造した液体水素を媒介としたエネルギーシステム構築のお役に立てれば幸いである。

なお、本研究はNEDOのニューサンシャイン計画の中の次世代クリーンエネルギーとして液体水素の大量輸送・貯蔵を目的としたWE-NET (World Energy Network) プロジェクトで実施したものである。

本研究の実施にあたり、ご協力頂いた石川島播磨重工業株式会社(現、株式会社IHI)殿ならびにWE-NET低温材料の開発メンバーに感謝します。

参考文献

- 1) 大西 忠一: 軽金属 **27** (1989), 473
- 2) 林 稔: 軽金属学会第96回春季大会講演概要集, (1999), 231.
- 3) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成5年度成果報告書, P19.
- 4) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成6年度成果報告書, 19.
- 5) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成7年度成果報告書, 167.
- 6) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成8年度成果報告書, 175.
- 7) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成9年度成果報告書, 137.
- 8) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク6低温材料技術の開発, 平成10年度成果報告書, 155.
- 9) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第Ⅱ期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成11年度成果報告書, 212.
- 10) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第Ⅱ期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成12年度成果報告書, 152.
- 11) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第Ⅱ期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成13年度成果報告書, 138.
- 12) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第Ⅱ期研究開発 タスク10低温材料の開発, 平成14年度成果報告書, 180.
- 13) 石毛 健吾: 低温工学・超電導学会講演概要, (1997)
- 14) M.Hayashi: Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, 1998.
- 15) 大山 耕史: 軽金属学会第96回春季大会講演概要集, (1999), 233.
- 16) 林 稔: 軽金属学会第98回春季大会講演概要集, (2000), 229.
- 17) M.Hayashi: Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, 2000.
- 18) H.Eguchi: Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, 2000.
- 19) 林 稔: 軽金属学会第100回春季大会講演概要集, (2001), 11.
- 20) M.Hayashi: Proceedings of the 3rd International Friction Stir Welding Symposium, Kobe, Japan, 2001.
- 21) 林 稔: 軽金属学会第102回春季大会講演概要集, (2002), 219.
- 22) M.Hayashi: Proceedings of the 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, Canada, 2002.
- 23) H.Eguchi: Proceedings of the 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, Canada, 2002.
- 24) 佐治 重興: 軽金属 **38** (1988), 729.
- 25) 小林 俊郎: 軽金属 **22** (1972), 541.



林 稔 (Minoru Hayashi)
技術研究所

電気化学インピーダンス法による陽極酸化皮膜の耐アルカリ性評価

Characterization for Alkaline Dissolution of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum by EIS

本川 幸翁
Yukio Honkawa

児島 洋一
Yoichi Kojima

興戸 正純
Masazumi Okido

概要 アルカリ性溶液中で形成したアルミニウムの陽極酸化皮膜は、アルカリ性環境に対し高い下地保護性を有することが知られている。本研究では、電気化学インピーダンス法 (EIS) を利用して、アルカリ性環境中における、陽極酸化皮膜の電荷移動抵抗 (R_{ct}) の経時変化を評価した。また、SEM、FIB-SIM および TEM を利用して、溶解過程の各段階におけるピット形態を調査した。その結果、pH=11.5 に調整した炭酸ナトリウム水溶液中において、アルカリ性環境に対し高い耐食性を有するバリア型陽極酸化皮膜が形成されることが分かった。この皮膜は、酒石酸アンモニウム水溶液および硫酸中で形成した陽極酸化皮膜よりも、耐アルカリ性に優れていた。また、 R_{ct} はバリア型陽極酸化皮膜の厚さにともない増大した。

Abstract: Anodic oxide films formed on aluminum by anodizing in alkaline solution is generally recognized to show higher protective performance against dissolution under alkaline environment. In this study, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied to evaluate the time variations of charge transfer resistance, R_{ct} for the anodically oxidized aluminum during the immersion in alkaline environment. Also SEM, FIB-SIM, and TEM observations were employed to investigate pit morphology at each stage of the dissolution process. It was found that the films formed by anodizing in sodium carbonate (Na_2CO_3 , pH=11.5) solution showed higher resistance against alkaline dissolution than the films formed in ammonium tartrate ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, pH=6.7) solution or sulfuric acid (H_2SO_4 , pH=0.0), because of the high corrosion performance of the barrier layer. The R_{ct} increased as the thickness of the barrier layer increased.

1. はじめに

アルミニウム (Al) は、酸性およびアルカリ性環境に対する耐性の低い両性金属に分類される。日常の中性環境における耐食性は不動態皮膜 (自然酸化皮膜) の下地保護性によるが、陽極酸化処理を施すことにより付与される皮膜の下地保護性は自然酸化皮膜のそれをはるかに凌駕する。この陽極酸化皮膜によって、本来耐性の低いアルカリ性環境での使用も一定時間確保しようという試みもなされ、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 水溶液などのアルカリ性の処理浴中で作製した陽極酸化皮膜は、アルカリ性環境に対し比較的長時間の耐性を示すことが報告されている^{1), 2)}。一方で、こうした耐アルカリ性の発現理由詳細についてはこれまでに報告されてい

ない。そこで本報では、アルカリ性環境における皮膜の溶解挙動と構造・作製条件との関係について検討した。各種の浴・条件で陽極酸化処理した Al 電極を、アルカリ性環境に浸漬し、一定時間毎に電気化学インピーダンス法 (EIS)^{3), 4)} により皮膜の電荷移動抵抗 (R_{ct}) を測定した。こうして得られた R_{ct} の経時変化を、皮膜の溶解過程における表面および断面の形状変化とともに考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材および陽極酸化処理

供試材には質量組成として純度 99.99%, 主な不純物が 11 ppm Fe, 15 ppm Si および 60 ppm Cu の高純度 Al を用い

た。厚さ 0.3 mm の板材から切り出した $50 \times 100 \text{ mm}^2$ の試片に、陽極酸化の前処理としてエメリー紙 2000 番研磨、過塩素酸およびメタノールの混合溶液中 18 V の一定電圧で 4 min 保持し電解研磨を行った。その後、 60°C の 10% NaOH 中浸漬 30 s、室温の 30% HNO_3 中浸漬 1 min を順次行った。

陽極酸化処理浴には、0.3 M の Na_2CO_3 水溶液、0.17 M の酒石酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 水溶液、および 1.6 M の硫酸 (H_2SO_4) を使い、処理浴温は全て 25°C とした。実施した全ての陽極酸化処理条件およびそれらにより得られた膜厚を表 1 に示す。これらの膜厚は 2.3 節に後述するように皮膜断面の TEM 観察より求めた。表 1 中 a, b では Na_2CO_3 浴中、および c では $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 浴中で 2 A/dm^2 に定電流保持し、到達電圧を 214 V または 15 V とすることでバリア層厚さをそれぞれ 300 nm または 20 nm まで成長させた。d では H_2SO_4 浴中で 15 V に到達後 30 s 定電圧保持してポーラス層を成長させ、バリア層 20 nm とポーラス層 280 nm とで全膜厚を 300 nm とした。さらに e では、d に沸騰脱イオン水中 30 min 浸漬の封孔処理を加えた。

f～s では、 Na_2CO_3 濃度を 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 M とし pH を調整していない各浴 (f～k)、およびこれらに

NaOH を添加して pH を 11.5 (l～n) または 12.0 (o～s) に調整した各浴を用いた。f～s の到達電圧を 71 V、保持時間を 240 s とし、厚さはバリア層が 100 nm、ポーラス層が 200 nm である。

t～aa では 0.3 M Na_2CO_3 浴中で各種の電流・電圧操作を行うことで、バリア層およびポーラス層厚さの異なる皮膜とした。このときの各操作を図 1 に示す。いずれも 2 A/dm^2 に定電流保持し、電圧が 7, 35, 71, 143, 214 V に到達した後、一定時間保持した。これらのバリア層とポーラス層の厚さは、t では 10 nm と 200 nm, u では 50 nm と 200 nm, v では 100 nm と 0 nm, w では 100 nm と 200 nm, x では 200 nm と 200 nm, y では 300 nm と 0 nm, z では 300 nm と 200 nm, aa では 100 nm と 610 nm であった。

2.2 電気化学インピーダンス測定

陽極酸化処理した試片を、測定面 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ を残して、ポリエステルテープとエポキシ樹脂でマスキングした。Ar ガスを通じて脱気した 0.1 M NaOH 水溶液中に浸漬し、自然電位および電気化学インピーダンスを測定した。照合電極には Ag/AgCl/飽和 KCl を、対極には Pt 線を用い、測定周波数 10 kHz～1 Hz、測定点数 5 point/decade とした。これら一

表 1 電解液組成、陽極酸化処理条件および皮膜厚さ

Table 1 Electrolytic bath composition, anodizing process conditions, and obtained film thickness.

No.	Electrolyte	Bath			Anodizing process				Film thickness (nm)		
		Concentration (M)	pH	Temp (°C)	Current density (A/dm ²)	Final potential (V)	Potentiostatic period (s)	Sealing Time (min)	Barrier layer	Porous layer	Total
a	Na ₂ CO ₃	0.3	11.5	25	2	214	0	0	300	0	300
b						15			20		20
c	(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	0.17	6.7	25	2	214	0	0	300	0	300
d	H ₂ SO ₄	1.6	0.0	25	2	15	30	0	20	280	300
e								30			
f	Na ₂ CO ₃	0.01	11.0	25	2	71	240	0	100	200	300
g		0.03	11.2								
h		0.1	11.4								
i		0.3	11.5								
j		0.5	11.7								
k		1	12.0								
l	Na ₂ CO ₃ (+NaOH)	0.01	11.5	25	2	71	240	0	100	200	300
m		0.03									
n		0.1									
o		0.01	12.0								
p		0.03									
q		0.1									
r		0.3									
s		0.5									
t	Na ₂ CO ₃	0.3	11.5	25	2	7	240	0	10	200	210
u						35	240		50	200	250
v						71	0		100	0	100
w						71	240		100	200	300
x						143	240		200	200	400
y						214	0		300	0	300
z						214	240		300	200	500
aa						71	600		100	610	710

連の測定には約60 sを要し、試片を測定液に浸漬したまま繰り返し連続測定した。得られたナイキスト線図の容量性半円の大きさから R_{ct} を算出し、 R_{ct} および自然電位の約60 s毎の経時変化を得た。

2.3 皮膜の表面および断面の観察

表1中a～aaの全ての皮膜について、ミクロトームで切削した断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、構造と膜厚とを確認した。aaの試片を0.1 M NaOH水溶液に300, 700, 900, 1100, 1200および1930 s自然浸漬し、これらの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。生じた腐食ピットを集束イオンビーム(FIB)で走査し、走査イオン顕微鏡像(SIM像)を観察した。

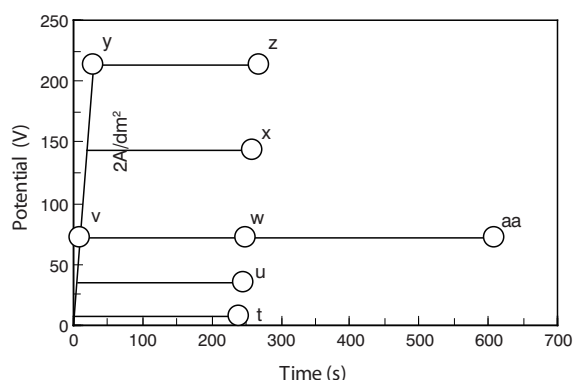


図1 0.3 M Na_2CO_3 溶液中における陽極酸化処理の電圧制御方法

Fig.1 Potential control procedures for anodizing in 0.3 M Na_2CO_3 solution.

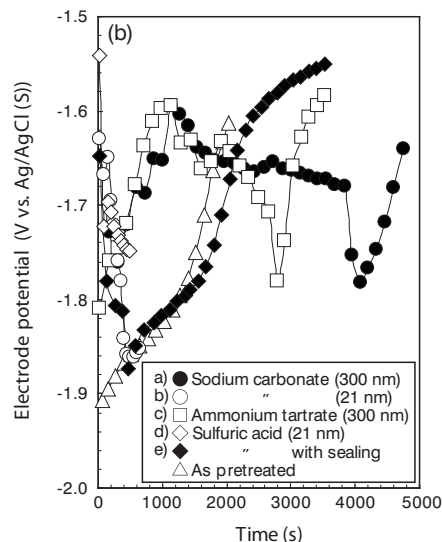
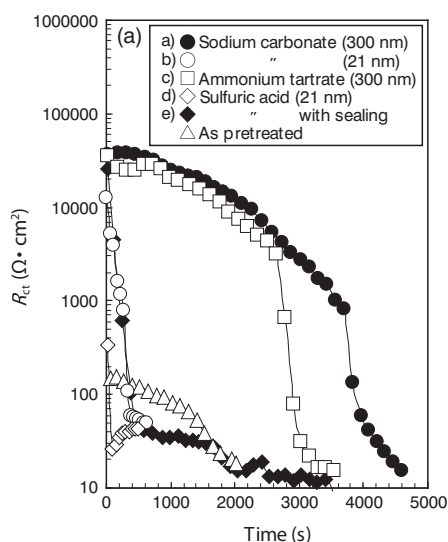


図2 a～eの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH溶液に浸漬した際の R_{ct} の経時変化(a)および自然電位の経時変化(b)

Fig.2 Time variations of the R_{ct} (a) and open circuit potential(b) during the immersion in 0.1 M NaOH solution for the anodic oxide films formed with the procedure of a～e.

3. 実験結果および考察

3.1 陽極酸化処理浴の種類

表1中a～eに示した H_2SO_4 、 Na_2CO_3 および $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 浴で陽極酸化処理した試片を0.1 M NaOHに浸漬したときの R_{ct} および自然電位の経時変化を図2(a)および(b)にそれぞれ示す。陽極酸化処理していない前処理まま(As pretreated)の試片についても併せて示した。 R_{ct} は、前処理ままでは浸漬初期に約 $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ を示し、その後緩やかに減少した。各陽極酸化処理試片では、初期に $12.5 \sim 38.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ にあり、経時的に急減、あるいは漸減とそれに次ぐ急減という変化を示した後に、前処理ままと同様の値となった。自然電位の陽極酸化浴の種類による違いは明瞭でないが、いずれも R_{ct} の急減とほぼ同時の大きな卑化とそれに続く貴化を示した。

ここに、 R_{ct} が急減して前処理ままの初期値 $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に達するまでの浸漬時間を耐食性保持時間とし、 τ で示すこととする。a～eの皮膜に関する τ とバリア層厚さとの関係を図3に示す。 τ はバリア層の厚いほうが長い。 Na_2CO_3 浴のバリア層300および21 nmのaおよびbの τ はそれぞれ3950 sおよび350 sであった。バリア層300 nmでは、 Na_2CO_3 浴のaが3950 sで $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 浴のcの2800 sより大きく、バリア層21 nmでは、 Na_2CO_3 浴のbが350 sで H_2SO_4 浴のdの55 sより大きい。

封孔処理により陽極酸化皮膜の耐アルカリ性が向上することが知られている^{1), 5), 6)}。dとeの比較から、封孔処理は τ を長くすることが分かる。

3.2 Na₂CO₃濃度およびpH

前節で他の浴より τ の大きかったNa₂CO₃浴について、 τ のNa₂CO₃濃度およびpHへの依存性を調べた。Na₂CO₃濃度とpHとの関係を図4(a)中に□で、これらの浴を用いた表1中f～kの皮膜に関する τ をNa₂CO₃濃度との関係として図4(b)中に□でそれぞれ示す。pHは濃度とともに上昇した。 τ は濃度とともに増大し、0.3 Mで極大値を示した後に減少した。極大を示した0.3 M Na₂CO₃浴のpHは11.5であった。

各濃度のNa₂CO₃浴にNaOHを加え、図4(a)中に●および◆で示すようにpHを11.5および12.0にそれぞれ調整した。これらの浴を用いた表1中l～nおよびo～sの皮膜について

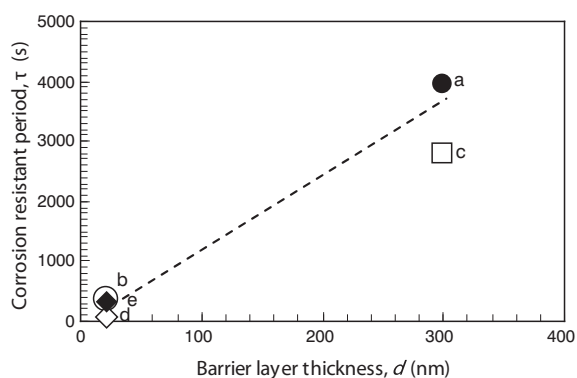


図3 a～eの方法により形成した陽極酸化皮膜のバリア層の厚さと耐食性保持時間 τ との関係

Fig.3 Relationship between barrier layer thickness and corrosion resistant period, τ for the anodic oxide films formed with the procedure of a～e.

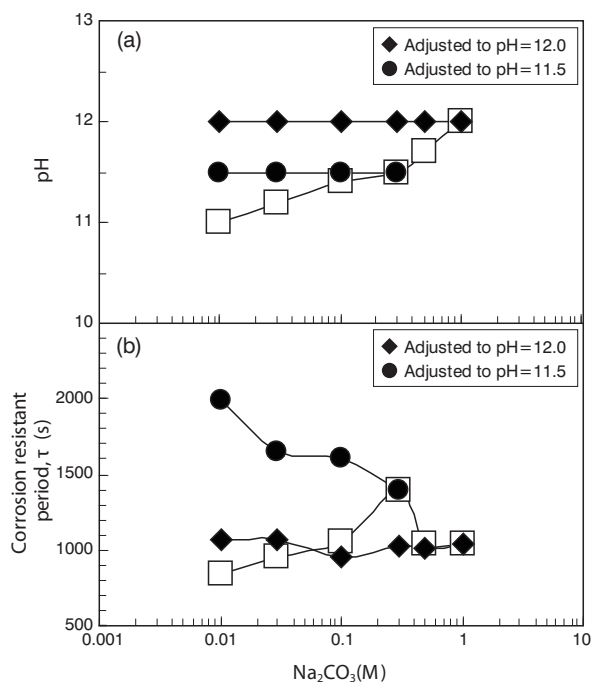


図4 Na₂CO₃濃度とpHとの関係(a), およびNa₂CO₃濃度と耐食性保持時間 τ との関係(b)

Fig.4 Relationships between Na₂CO₃ concentration and pH(a), Na₂CO₃ concentration and corrosion resistant period, τ (b).

測定した τ を図4(b)中に●および◆でそれぞれ示す。pH=11.5ではNa₂CO₃濃度が小さいほど τ は大きくなり、pH=12.0ではNa₂CO₃濃度の影響は明瞭でない。

図4に示した結果を各濃度のNa₂CO₃浴に関するpHと τ との関係として図5に示す。0.01 M Na₂CO₃では、NaOH無添加でpH=11.0の τ が846 s, pH=11.5の τ が1990 s, pH=12.0では1064 sとなった。0.03 M Na₂CO₃では、NaOH無添加でpH=11.2の τ が957 s, pH=11.5の τ が1653 s, pH=12.0では1064 sとなった。以上のように、 τ はNa₂CO₃濃度およびpHの双方に依存し、実施した条件では0.01 M, pH=11.5で最大となった。

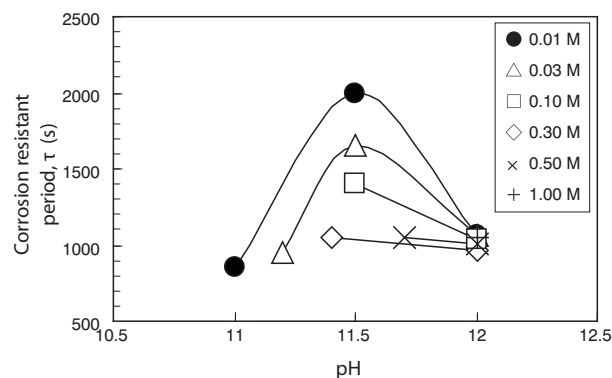


図5 pHと耐食性保持時間 τ との関係

Fig.5 Relationships between pH and corrosion resistant period, τ .

3.3 皮膜構造

表1および図1中のwとyの皮膜に関する断面のTEM像を図6に示す。wはポーラス層とバリア層, yはバリア層のみで形成されており、全膜厚はいずれも300 nmである。これらwとyを含むt～zの皮膜に関する τ を、バリア層厚さとの関係およびポーラス層厚さとの関係として図7(a)および(b)にそれぞれ示す。 τ はバリア層の厚さに比例し、ポーラス層の厚さには依存していないことが分かる。

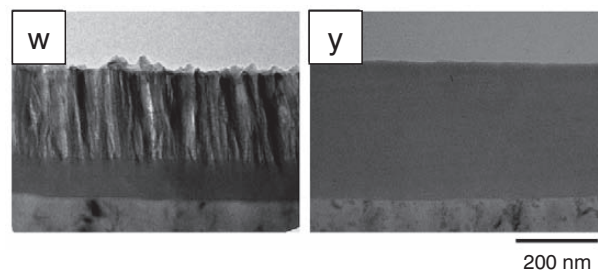


図6 表1および図1に示すwおよびyの方法により形成した陽極酸化皮膜断面のTEM像

Fig.6 TEM images for cross section of the films formed with the procedures of w and y shown in Table 1 and Fig.1.

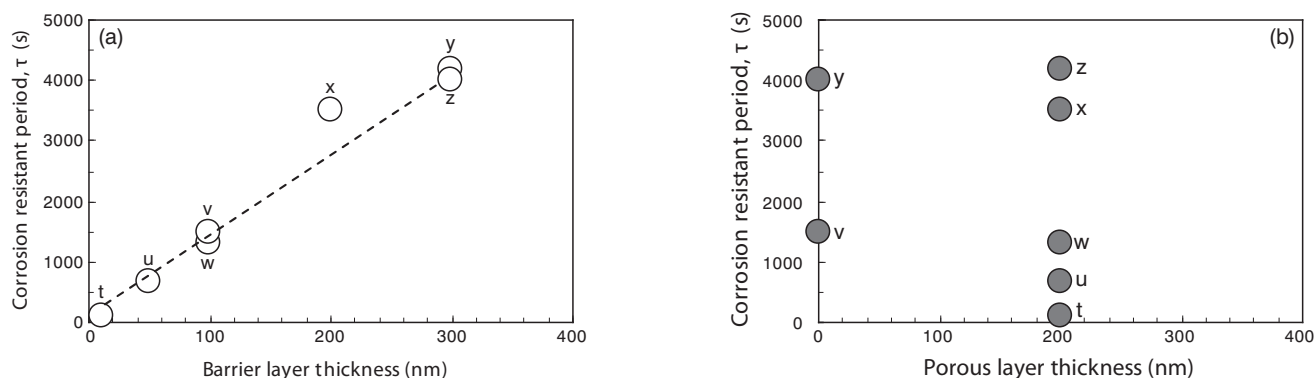


図7 表1および図1に示すt～zの方法により形成した陽極酸化皮膜のバリア層厚さと耐食性保持時間 τ との関係(a)およびポーラス層厚さと耐食性保持時間 τ との関係(b)

Fig.7 Relationships between barrier layer thickness and corrosion resistance period, τ (a) and porous layer thickness and corrosion resistant period, τ (b) for the anodic oxide films formed with the procedures of t～z shown in Table 1 and Fig.1.

3.4 皮膜の溶解機構

表1および図1中aaで作製した試片に関するEIS測定の結果例として、浸漬後300 sおよび1200 sのナイキスト線図を図8 (a)および(b)にそれぞれ示す。浸漬300 s後の容量性半円に比べ、1200 s後の半円が小さくなるのが分かる。容量性半円の大きさから求めた R_{ct} の経時変化を図9に示す。 R_{ct} は浸漬直後の42.3 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ から経時的に漸減し、約1100 s後から急減し、1200 s以降は前処理ままの100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 付近に落ち着いた。

図9中に矢印で示した300 s～1930 sの6時点に相当する各時間浸漬した試片表面のSEM像を図10に示す。これらと同様のSEM像を各試片について任意の5視野ずつ撮影し、各時点でのピットの径および数の面密度の平均値を算出した。これらを経時変化として図11 (a)および(b)にそれぞれ示す。300 sで、約0.4 μm 径の小さなピット起点が確認され、その後は経時的に径と数が増大した。900 sで平均1.5 μm 径のピットが多数見られた。その後は径および数に大きな変化は見られず、 R_{ct} が急減した1100 s後も変化はごくわずかであった。

図9と同様の試片について、ピット断面をFIB加工し、45°傾斜させたSIM像を図12に示す。300 sから1100 sにかけ、発生したピットの径および深さへの成長が確認された。1100 sでピットの成長は停止し、1200 s以降から表面荒れが

観察され始めた。これはピット外の表面でも溶解が進行していることを示すと考えられる。

さらに同様の試片について、皮膜断面のTEM像を図13に示す。初期厚さ610 nmのポーラス層は300 sまでに溶解消滅していた。その後バリア層のみの均一溶解が進行し、1100 s～1200 sでほぼ全ての皮膜が溶解した。さらに、1930 sにおいて水和酸化皮膜と思われる皮膜形成が認められた。ここで、図2 (b)で示した陽極酸化皮膜溶解後の自然電位の貴化は、露出した素地の溶解と同時に水和酸化皮膜が形成されるために起こると推察される。

図10～図13の観察結果と図9に示した R_{ct} の経時変化とを対応させると、1100 s以前の R_{ct} の漸減はバリア層厚さの減少とピット面積の増大とを、1100 sでの R_{ct} の急減はバリア層消失による素地の露出面積の急増をそれぞれ示すと考えられる。

図8～図13の、陽極酸化皮膜のアルカリ性溶液中溶解機構を模式的に図14に示す。まず孔壁表面と底部とから速やかに溶解が進行するポーラス層^{7), 8)}が消滅する。その後、バリア層のみの均一溶解と局部溶解とが同時に進行し、前者により膜厚が減少し、後者により表面にピットが成長する。皮膜消滅後、下地Alの均一腐食と水和酸化皮膜の成長とが進行する。

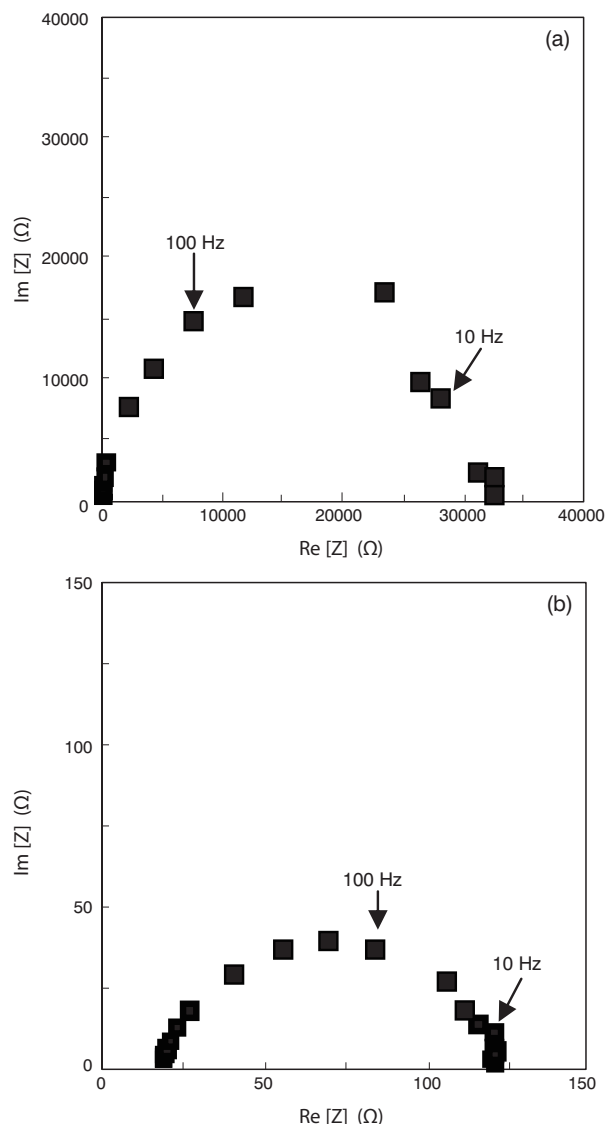


図8 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に300 s浸漬(a), あるいは1200 s浸漬(b)した際のナイキストプロット
Fig.8 Nyquist impedance plots after 300 s immersion(a) and 1200 s immersion(b) in 0.1 M NaOH solution for the anodic oxide film formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1.

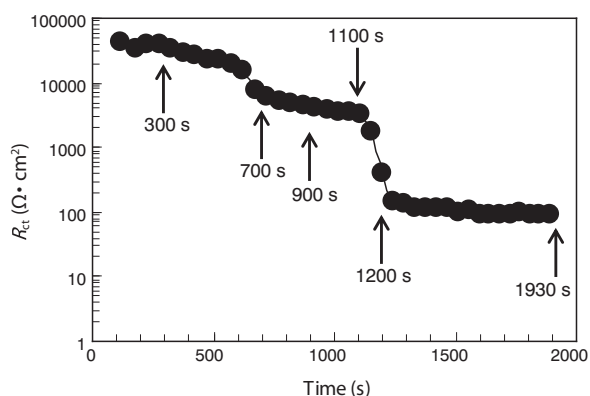


図9 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に浸漬した際の R_{ct} の経時変化
Fig.9 Time variations of R_{ct} during the immersion in 0.1 M NaOH solution for the anodic oxide film formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1.

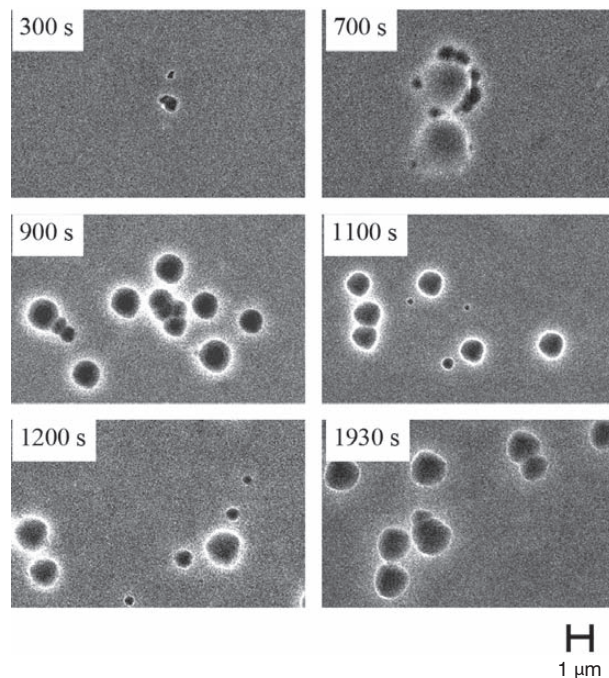


図10 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に各時間浸漬した後の表面のSEM像
Fig.10 SEM images for the surface of the anodic oxide films formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1 after each period of immersion in 0.1 M NaOH solution.

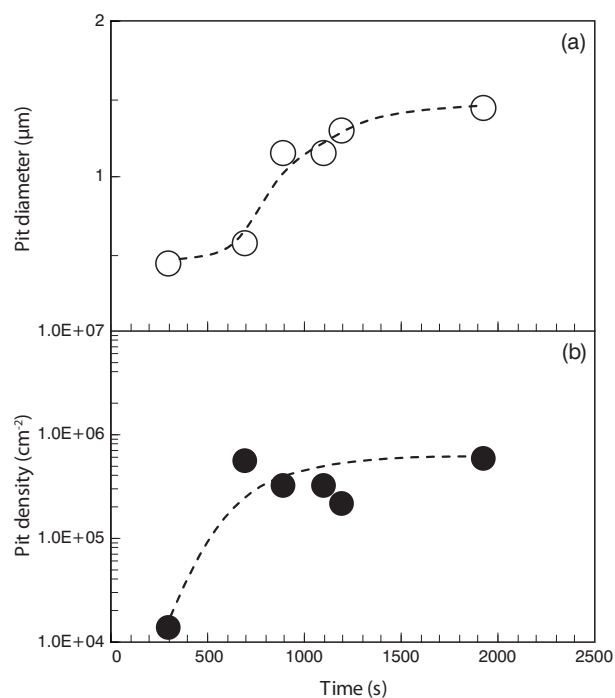


図11 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に浸漬した際のピット径の経時変化(a)およびピット密度の経時変化(b)
Fig.11 Time variations of pit diameter(a) and pit density(b) during the immersion in 0.1 M NaOH solution for the film formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1.

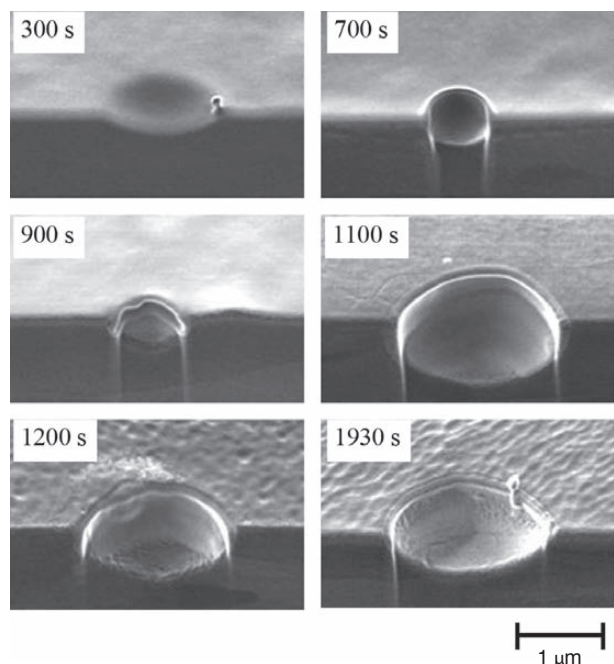


図12 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に各時間浸漬した後のピット断面の45° 傾斜FIB-SIM像

Fig.12 FIB-SIM 45° tilt images for the cross section of the pits on the anodic oxide films formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1 after each period of immersion in 0.1 M NaOH solution.

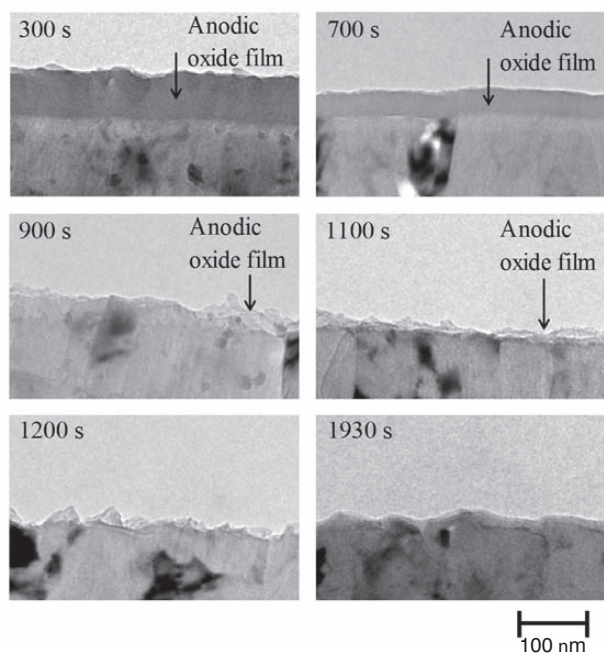


図13 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に各時間浸漬した後のピット断面のTEM像

Fig.13 TEM images for the cross section of the anodic oxide films formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1 after each period of immersion in 0.1 M NaOH solution.

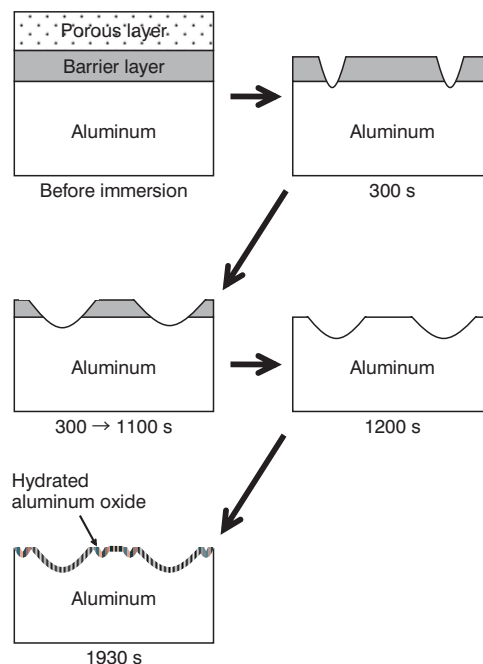


図14 0.1 M NaOH中における陽極酸化皮膜の溶解過程の各段階

Fig.14 Stages of the dissolution process for anodic oxide films in 0.1 M NaOH solution.

4. おわりに

電気化学インピーダンス法を利用して陽極酸化皮膜のアルカリ環境中の耐性、溶解挙動を調べ、以下の知見を得た。

- 1) H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, Na_2CO_3 水溶液中で陽極酸化処理した試片のうち、 Na_2CO_3 水溶液中で処理した試片は0.1 M NaOH中での電荷移動抵抗 (R_{ct}) の初期値が $42.3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ と最も大きかった。
- 2) 耐食性保持時間 τ は、陽極酸化処理浴である Na_2CO_3 水溶液の濃度と pH に依存し、濃度 0.01 M, pH 11.5 の場合に最大値を示した。
- 3) Na_2CO_3 浴によるポーラス層とバリア層とを有する陽極酸化皮膜は、0.1 M NaOH 中に浸漬すると、まずポーラス層が溶解・消失し、その後バリア層の均一溶解と局部溶解とが同時進行する。バリア層の消失後、下地 Al の均一腐食と水和酸化皮膜の成長とが進行する。
- 4) τ は陽極酸化皮膜のバリア層の厚さに依存し、ポーラス層の厚さに無関係であった。これは、緻密なバリア層が Al をアルカリ環境から一定時間隔絶し、その間 Al が保護されるためと考えられる。

なお、本論文は(一社)軽金属学会発行の軽金属、**61** (2011)に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) 吉村長蔵：金属表面技術, **23** (1972), 440.
- 2) 吉村長蔵, 野口駿雄, 山田専三：金属表面技術, **35** (1984), 428.
- 3) 水谷高大, 興戸正純, 本川幸翁, 兒島洋一：軽金属学会113回大会講演概要 (2007), 221.
- 4) 本川幸翁, 水谷高大, 兒島洋一, 興戸正純：軽金属学会113回大会講演概要 (2007), 223.
- 5) 石黒智明, 松岡信一：材料, **53** (2004), 95.
- 6) 石黒智明, 松岡信一：材料, **53** (2004), 1234.
- 7) 甲田満, 高橋英明, 永山政一：金属表面技術, **33** (1982), 242.
- 8) 永山政一, 高橋英明, 甲田満：金属表面技術, **30** (1979), 438.



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)
技術研究所
古河スカイ(株)



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所
古河スカイ(株)



興戸 正純 (Masazumi Okido)
名古屋大学大学院工学研究科

Evolution of Recrystallization Texture in Aluminum Alloy Sheets by Asymmetric-Warm-Rolling

Yoshikazu Suzuki

Osamu Noguchi
Katsumi KoyamaYoshiki Miki
Toshio Komatsubara

Yoichi Ueno

Abstract : Asymmetric-warm-rolling (AWR) is a promising process to improve the Lankford value (r-value) or the deep drawability of aluminum alloy sheets by controlling the crystallographic texture of the alloy. A fundamental study has been conducted on the formation of a distinctive recrystallization texture in the Al-1 mass% Si-0.6 mass% Mg (AA6022) alloy sheets prepared by AWR at 523K. The change in texture during the recrystallization process was observed by using a SEM-EBSD system with a heating stage. The as-AWRed sheets have a considerably recovered subgrain-structure with a major orientation of {001}<110> and texture fibers of <011>//RD and near <111>//ND. Some of the recovered grains act as the nuclei for the recrystallization process and grow consuming adjacent grains. The area fraction of the <001>//ND grains decreases with grain growth during the multi-step-annealing at 573-723K. The {112}, {332} and {221} grains increase or remain high in area fraction during the annealing, whereas the fraction of the ideal {111} grains decreases. For the T4 sheets made by AWR, not only the ideal {111}, but the slightly rotated components probably contribute to a high average r-value. Limited area fraction of {001} grains is another reason for the high r-value.

1. INTRODUCTION

Light-weight aluminum alloy sheets are inherently useful as auto-body sheets for reducing the weight of automobiles. However, the press formability of aluminum alloy sheets is not as high as that of steel auto-body sheets. Therefore, an improvement in the press formability of aluminum alloy sheets is required for a more widespread use of these sheets.

It is well known that crystallographic texture has significant effects on the press formability of metal sheets. In case of the steel auto-body sheets, the major recrystallization texture components of <111>//ND or γ -fiber in BCC metals lead to the good deep-drawability and high Lankford value (r-value). In contrast, a major orientation of {001}<100> or Cube in the FCC aluminum alloy sheets tends to lower the average r-value.

Some previous papers ¹⁾⁻³⁾ have proposed a technique employing asymmetric-warm-rolling (AWR) in order to improve the formability or r-value of aluminum alloy sheets. AWR has been considered to be a measure to attain a recrystallization texture of <111>//ND for aluminum alloy sheets. The {111} texture is believed to improve formability of aluminum alloy sheets. In fact, an improved r-value of 1.2 has

been reported for Al-Mg-Cu alloy sheets by AWR ²⁾, while in general, the average r-values of the sheets by conventional rolling (CR) are 0.6-0.8.

It can be said that the effects of AWR on the improvement of r-value is evident. However, little is known about the evolution of the recrystallization texture of the AWRed aluminum alloy sheets. This study focuses on the formation of the distinctive recrystallization texture of the AWRed sheets, for an Al-Mg-Si alloy AA6022. The changes in texture have been determined for an identical observation area during a multi-step annealing process.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The alloy used in this study is AA6022, which contains approximately 1 mass% Si and 0.6 mass% Mg (Table 1). The slabs of the alloy were prepared by using a laboratory-scale direct chill (DC) caster. Then, they were homogenized and scalped to a thickness of 100 mm. In the AWR process, we employed a specially designed rolling mill that had independent driving motors and inside heaters for both rolls. The slabs were rolled at 523 K into 1 mm-thick sheets; the

asymmetric roll speed ratio was 150%–250%. Silicone-type lubricating oil was applied to the roll surfaces during the rolling in order to prevent adhesion. For comparison, the 6022 alloy sheets were also prepared by CR: the scalped slabs were hot rolled to 6 mm and cold rolled to 1 mm in thickness.

Table 1 Chemical composition of AA6022 alloy (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Al
1.00	0.10	0.01	0.05	0.55	0.01	Bal.

Comparative texture measurements by an electron backscatter diffraction system (EBSD) attached to a scanning electron microscope (SEM) were carried out for the T4 sheets made by AWR and CR. In the T4 treatment, the sheets were solution-treated at 823 K for 300 s, water-spray quenched and natural-aged. The EBSD data were summarized in inverse pole figure (IPF) maps and Bunge-type orientation distribution functions (ODF).

The changes in texture of the sheets prepared by AWR and CR throughout the recrystallization process during multi-step annealing were determined by using the SEM-EBSD apparatus with a heating stage. The as-rolled samples were polished mechanically and electrochemically on the L-LT surface. Then, they were heated to 548–723 K and cooled in the chamber of the SEM in a multi-step manner (Fig.1). The heating rate in each annealing step was approximately 0.2 K/s. The texture was determined by EBSD for an almost identical observation area at room temperature after each cycle of heating and cooling in the multi-step annealing process.

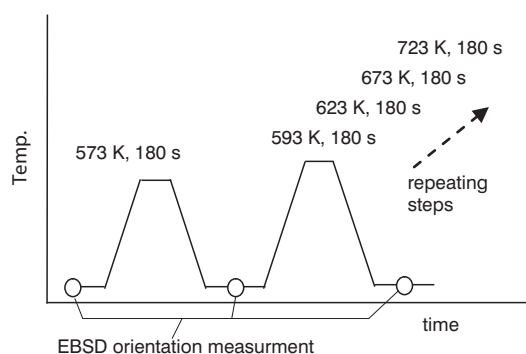


Fig.1 Procedure for multi-step annealing and EBSD orientation measurement.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Recrystallization Texture of Solution-treated T4 Sheets.

First, the characteristics on the recrystallization texture of the AA6022 alloy T4 sheets by AWR were confirmed as the

basis for further discussion. Fig.2 shows IPF-type EBSD maps for the recrystallization structures on the L-ST cross-sections of the T4 sheets prepared by AWR and CR. ODFs calculated from the EBSD data are illustrated in Fig.3.

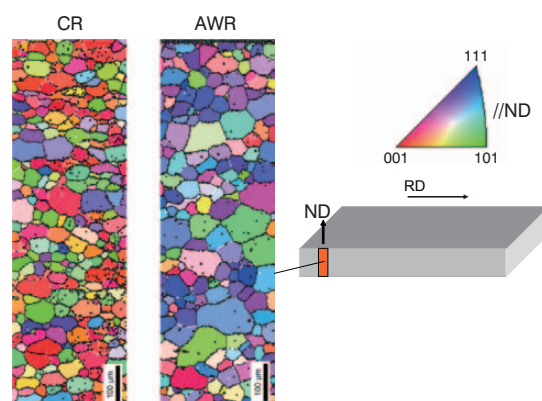


Fig.2 IPF Maps obtained by SEM-EBSD for the solution-treated T4 sheets prepared by AWR and CR.

The T4 sheet made by CR consists mainly of $\langle 001 \rangle // \text{ND}$ grains; these grains are represented as red ones in the IPF map. The ODF shows that Cube orientation of $\{001\} \langle 100 \rangle$ is the major recrystallization texture component in the CR sheet. The AA6022 alloy sheet by CR has a low average r -value of 0.6 because of the pronounced $\{001\}$ orientations, including the Cube orientation.

On the other hand, the AWR sheet includes near $\langle 111 \rangle // \text{ND}$ grains throughout the entire sheet thickness; these grains are represented as blueish grains in the IPF map. More precisely, the center of the orientation intensity is not exactly on $\langle 111 \rangle // \text{ND}$ but on $\langle 332 \rangle$ or $\langle 221 \rangle // \text{ND}$. The misorientations of $\{332\} \langle 113 \rangle$ and $\{221\} \langle 114 \rangle$ from the ideal $\{111\} \langle 112 \rangle$ are approximately 10° and 15° , respectively. The orientation intensity of $\{112\} \langle 241 \rangle$ is also high in Fig.3.

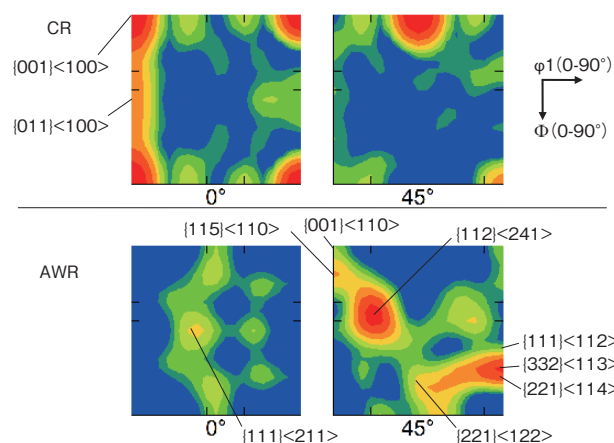


Fig.3 Recrystallization texture of the T4 sheets by AWR and CR. (ODF : $\phi_2 = 0^\circ, 45^\circ$ sections)

The r -values calculated for each texture component using a software developed by Inoue are summarized in Fig.4. The predicted r -values for the {332}, {221} and {112} orientations are considerably high, even though they are not as high as that of the ideal {111} orientation. Therefore, it is provable that the {332}, {221} and {112} orientations also have considerable effects on the improvement of the average r -value.

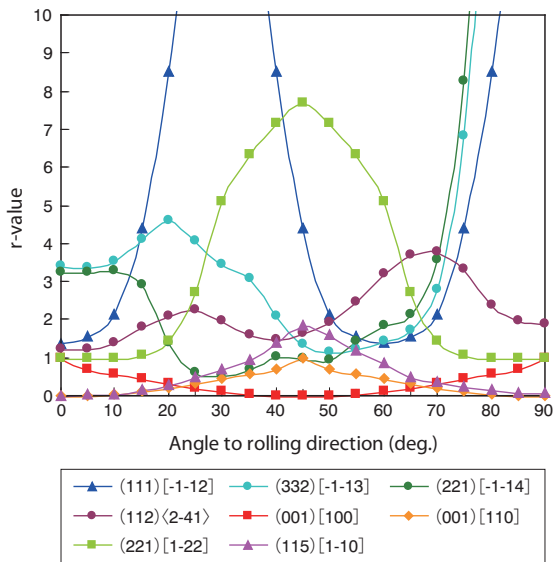


Fig.4 The r -values for various orientations predicted by using a software developed by Inoue.

Another important feature for the AWRed sheets is a limited area fraction of the {001} grains. The {001}<100> orientation is rarely seen, though small amount of {001}<110> exists. Since the {001} orientations tend to decrease average r -value, it is effective to limit the amount of {001} grains for improving average r -values. The predicted r -value for the {115}<110> orientation which exists in the AWRed is rather low, but it is higher than that for the {001}<110> orientation.

As a result of the modified recrystallization texture, the AA6022 alloy T4 sheet prepared by AWR actually has a high average r -value of 1.2; the r -values for RD0°, 45° and 90° are 1.0, 1.4 and 1.1, respectively. This average r -value is considerably higher than that of the CRed sheet.

3.2 Texture Change During Multi-step Annealing

EBSD-IPF maps for the sheets by AWR are shown in Fig.5; these maps indicate the changes in the grain structure and texture in an identical area on the sheet surface during the multi-step annealing at ODFs at $\phi_2=45^\circ$ calculated on the basis of the EBSD data are illustrated in Fig.6. The microstructure of the as-AWRed sheet consists of subgrains or considerably recovered grains, some of which act as nuclei for the recrystallization during annealing. The texture of this sheet consists of the {001}<110> orientation and the texture fibers of <110>//RD and near <111>//ND.

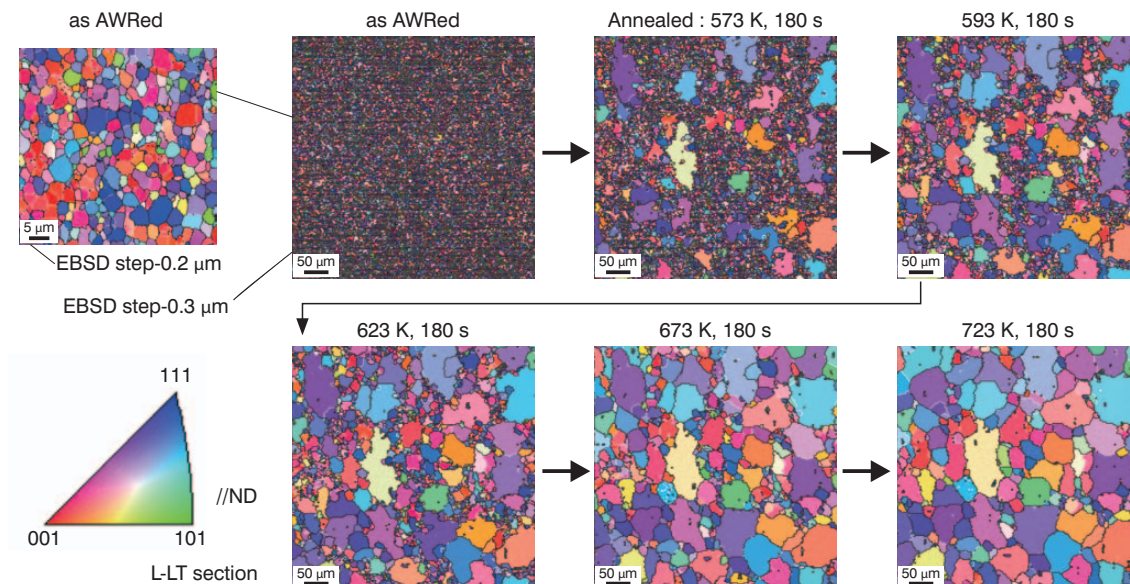


Fig.5 Microstructure change of the AWRed AA6022 sheet during multi-step annealing at 573 K-723 K. IPF maps obtained by SEM-EBSD for an identical observation area.

A completely recrystallized structure is attained after the final step of annealing at 723 K, and its texture is similar to that of the T4 sheets after SHT, although the heating conditions are different. This implies that texture evolution behavior during the multi-step annealing process is basically the same as the behavior during SHT.

The first step of annealing at 573 K leads to local recrystallization or grain growth, and the subsequent annealing steps at the higher temperatures result in the grain growth consuming the adjacent unrecrystallized area. The changes in texture are basically brought about by the preferential growth and disappearance of grains during annealing. Fig.7 shows the change in the area fraction for the {001}, {115}, {111}, {112}, {332}, and {221} grains during the multi-step annealing process. The area fractions for the {115}, {112}, {332} and {221} grains are maintained or increased through the progress of recrystallization during annealing, whereas that for the {001} grains is reduced.

The decrease in area fraction of the {001} grains in the AWRed sheets during recrystallization is accompanied with the growth of adjacent grains of some other orientations, e.g. {112} and {221}. The changes in the area fraction suggest that the {221} grains possibly grow by effectively consuming the adjacent {001} orientation. The boundaries between the {221} and the {001} grains may have a high migration rate for the grain growth because $\{221\}\langle 114 \rangle$ and $\{221\}\langle 122 \rangle$ have a relationship of 60° rotation around the $\langle 111 \rangle$ axis with $\{001\}\langle 110 \rangle$ and $\{001\}\langle 100 \rangle$, respectively.

The existence of the remained $\{115\}\langle 110 \rangle$ grains seems to be unfavorable for improving the r-value in a general sense. However, if the {115} grains grow by consuming the adjacent {001} grains, they have a slight effect on improvement of the r-value.

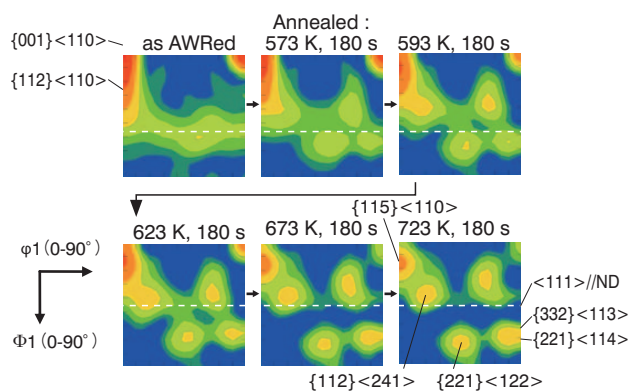


Fig.6 Changes in the texture of the AWRed AA6022 sheet during multi-step annealing at 573 K-723 K. (ODF from SEM-EBSD data : $\phi_2=45^\circ$ section.)

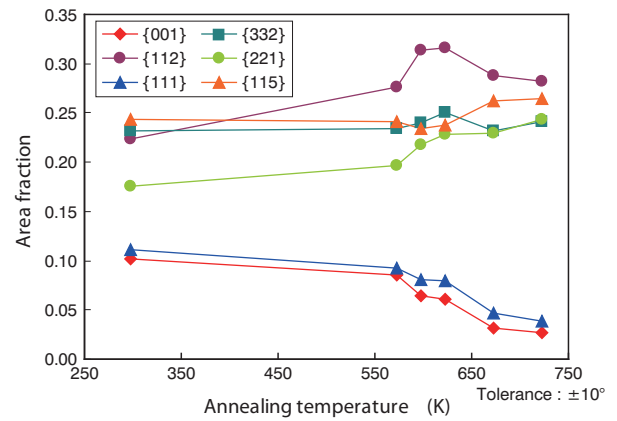


Fig.7 Changes in area fraction of the grains having the {001}, {115}, {112}, {111}, {332} and {221} orientations during multi-step annealing.

The {111} orientation that is considered to be the texture component having a strong effect on the improvement of the average r-value is also decreased in area fraction during the annealing process. It is clear that the {111} orientation is not a preferred orientation for grain growth, at least in the case of the AA6022 sheets by AWR. Since the fraction of the ideal {111} orientation is rather small, the high r-value of the AWRed sheets cannot be explained only by the existence of the {111} orientation.

Consequently, the improved r-values of the sheets by AWR are caused by a combination of recrystallization texture components ; a large fraction of the orientations including {111}, {112}, {332} and {221} which increase r-values, and a limited fraction of {001} orientations which lower r-values.

4. CONCLUSION

The AA6022 alloy sheets have a subgrain structure or a recovered structure consists of grains with the $\{001\}\langle 110 \rangle$ orientation and the texture fibers of $\langle 011 \rangle // \text{RD}$ and near $\langle 111 \rangle // \text{RD}$ before the recrystallization treatment. Some of the recovered grains act as nuclei for the recrystallization, and grow by consuming the adjacent grains. The area fractions of the {001} and {111} grains are decreased, while those of the {112}, {332} and {221} grains are maintained or increased through recrystallization during the multi-step annealing process. The {221} grains possibly grow in a preferential manner consuming {001} grains during recrystallization. Not only the ideal {111} orientation but also the {112}, {332} and {221} orientations probably have an effect on the improvement of the r-value of the recrystallized sheets. The limited fraction of the {001} grains is another reason for the high r-value of the AWRed sheets.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) for its support to this work under the research project titled “Aluminum Production and Fabrication Technology Development Useful for Automotive Light-Weighting”. We wish to express our gratitude to Ass. Prof. Hirofumi Inoue at Osaka Prefecture University for helpful suggestions.

This article was published in Proceedings of the 12th International Conference on Aluminum Alloys, September 5-9, Yokohama, Japan, (2010), 137.

References

- 1) O. Noguchi, T. Komatsubara et al.: Proc. 9th Int. Conf. on Al Alloys, (2004) 758.
- 2) Y.Suzuki, T.Omura and S.Hirosawa, T.Sato: Mater. Sci. Forum **519-521** (2006) 1505.
- 3) Y. Miki, K. Koyama et al.: Mater. Sci. Forum **539-543** (2007) 333.



Yoshikazu Suzuki
Technical Research Division



Osamu Noguchi
Technical Research Division



Yoshiki Miki
Technical Research Division



Yoichi Ueno
Technical Research Division



Katsumi Koyama
Technical Research Division



Toshio Komatsubara
Casting & Forging Division

Effects of Cu Addition on Aging Behavior of Al-0.3%Mg-0.5%Si Alloy

Makoto Ando Yoshikazu Suzuki

Abstract : The aging behavior of Al-0.3mass%Mg-0.5mass%Si alloys with or without Cu was investigated at the working temperature of radiators (i.e., 90°C). It was observed that Cu addition was not necessarily effective in strengthening the alloys in the cases where these alloys were aged for a long time at the working temperature of radiators. The Cu-free alloy stored at 90°C for 4300 h possessed approximately the same yield strength as the alloy containing 0.5%Cu or 0.8%Cu. In contrast, when the alloys were stored at room temperature or at 180°C, the yield strength of the alloy containing Cu was larger than that of the alloy not containing Cu. Results of DSC analyses and TEM observations showed that the dominant phases in age hardening were as follows: (i) formation of Mg-Si (-Cu) clusters at room temperature, (ii) formation of clusters and β'' -phase precipitates at 90°C, and (iii) formation of needle-shaped β'' -phase precipitates at 180°C.

1. INTRODUCTION

Aluminum brazing sheets, which usually consist of Al-Mn series core alloys and an Al-Si filler alloy, are used for automotive heat exchangers. Automotive heat exchangers are generally manufactured by a brazing process, i.e., by heating to approximately 600°C in a nitrogen atmosphere.

Recently, there has been increasing demand for a reduction in the thickness of heat exchanger materials; in order to satisfy this requirement, the material is required to have high strength. Materials for radiators should foremost possess high strength in order to avoid fatigue breakdown. The addition of Mg to Al-Mn core alloys is a potential method for improving the strength of heat exchanger materials; this is because the brazing process serves as the solution heat treatment and results in Mg₂Si precipitation, which leads to age hardening. However, Mg addition has a limitation of the maximum amount to avoid inferior brazability; hence, age hardening should be promoted by some other method. One such method is to simply add Cu, which is known to be a facilitator of age hardening, to the heat exchanger material ¹⁾. Actually, brazing sheets containing Mg and Cu have already been put to practical use in heat exchangers such as radiators ²⁾. However,

the effect of Cu addition on the aging behavior of the materials at the working temperature of radiators, which ranges from room temperature to approximately 90°C, is not entirely clear.

In this study, the aging behavior of Al-0.3mass%Mg-0.5mass%Si alloys with or without Cu was studied. For the sake of simplicity, we used alloys containing only those elements that form aging precipitates. Furthermore, in order to eliminate the influence of diffused Si from the cladding alloy during the brazing process, the specimens did not contain Al-Si filler alloys. The brazing process was replaced with solution heat treatment, i.e., heating the material at 560°C and then quenching it in water. We conducted the aging treatment procedure not only at the working temperature of radiators but also at higher temperatures, in order to account for other types of heat exchangers. On the basis of the results of this experiment, we discussed the aging phenomena and the effects of alloy composition.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The chemical compositions of the laboratory-made alloys containing different amounts of Cu are listed in Table 1. An Al-0.3%Mg-0.5%Si alloy in which Cu has not been added is

termed the 0%Cu alloy. When 0.5%Cu and 0.8%Cu are added to the 0%Cu alloy, then the resultant alloys are termed 0.5%Cu and 0.8%Cu alloys, respectively. Each of these alloys was homogenized for 8 h at 560°C after casting. The alloys were hot- and cold-rolled into 1-mm-thick plates. Tensile specimens with a width of 25 mm and a gauge length of 50 mm were machined from these plates. The direction of the tensile stress was parallel to the rolling direction. The specimens were heated in a salt bath at 560°C for 10 min and quenched in water for the purpose of solution heat treatment. After this, they were stored at room temperature (RT), 90°C, and 180°C. The aged specimens were tensile tested at an initial strain rate of 3.3×10^{-3} /s. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were carried out on the materials at a heating rate of 40°C/min. Foil specimens were electrolytically polished using a twin-jet method and then observed by transmission electron microscopy (TEM) at an accelerating voltage of 200 kV.

Table 1 Chemical composition of laboratory-made alloys (mass%).

	Si	Fe	Mg	Cu	Al
0%Cu	0.50	0.13	0.30	Tr.	Bal.
0.5%Cu	0.51	0.12	0.28	0.50	Bal.
0.8%Cu	0.50	0.13	0.29	0.82	Bal.

3. RESULTS

3.1 Aging Behavior at RT

Fig.1 shows the yield strength of the alloys containing different amounts of Cu and aged at RT. It is observed that for a high amount of added Cu, the rate of increase in the yield strength is high; further, after 4300 h (i.e., half a year), the strength of the material increases with the amount of added Cu.

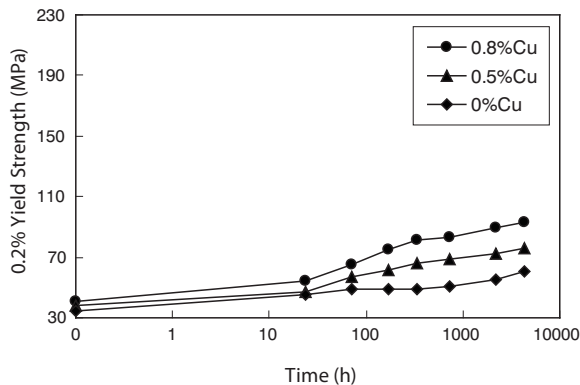


Fig.1 Yield strength vs. aging time curves of the alloys aged at RT.

TEM images of the 0%Cu and 0.8%Cu alloys aged at RT for 4300 h, as shown in Fig.2, reveal that both these alloys have no aging precipitates. This indicates that the age hardening is due to the formation of clusters without a rule structure; these clusters probably consist of Si and Mg and may be with or without Cu. DSC analyses were carried out to estimate the amount of clusters (Fig.3). The resultant curves for all three alloys have endothermic peaks in the temperature range of approximately 180–280°C. The endothermic heat was produced by the decomposition of the aging clusters into the matrix. Fig.4 shows the amount of endothermic heat produced for the corresponding DSC curve shown in Fig.3. This heat increases with the amount of added Cu. This behavior indicates that the dispersion density of the clusters formed at RT increases with the amount of added Cu.

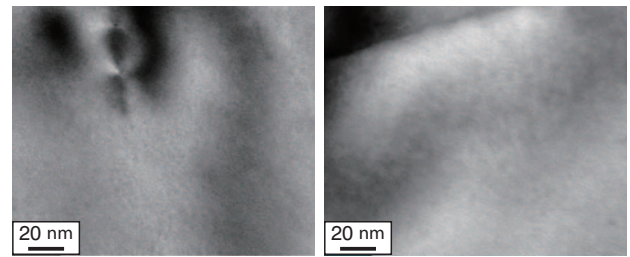


Fig.2 TEM images of the 0%Cu alloy-(a) and 0.8%Cu-alloy-(b) aged at RT for 4300 h.

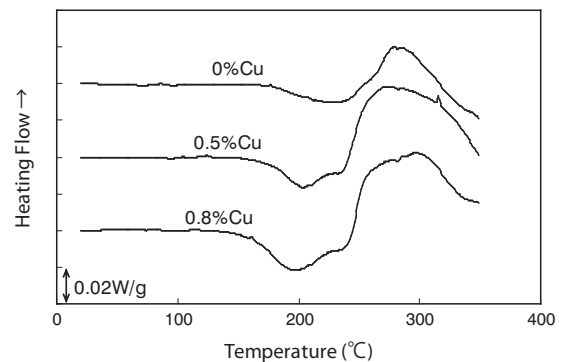


Fig.3 DSC curves of the alloys aged at RT for 4300 h.

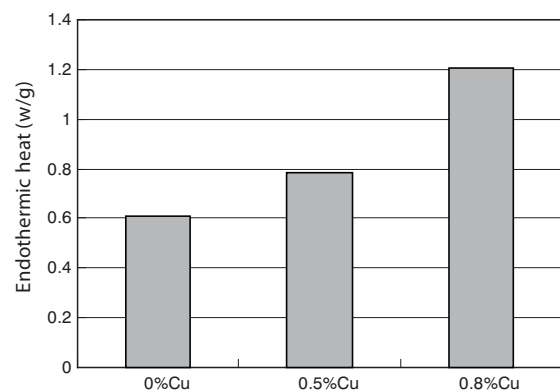


Fig.4 The amount of endothermic heat of the alloys aged at RT for 4300 h. (Refer to Fig.3)

3.2 Aging Behavior at 90°C

Fig.5 shows the yield strength of the alloys aged at 90°C. Although the rate of increase in the strength of the alloys grows with the amount of added Cu, this strength is almost the same for the three alloys aged for 4300 h.

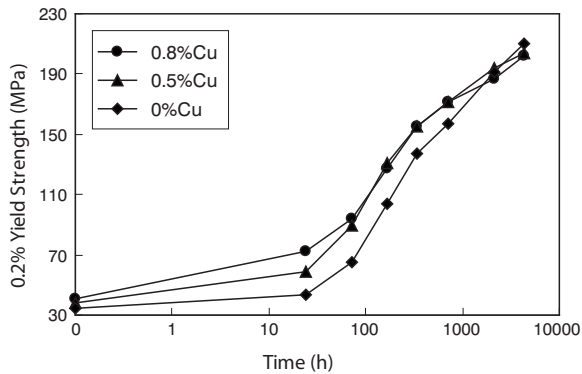


Fig.5 Yield strength vs. aging time curves of the alloys aged at 90°C.

Fig.6 shows the TEM images of the 0%Cu and 0.8%Cu alloys aged at 90°C for 720 h. The 0%Cu alloy has minute spherical precipitates, which are probably an early β'' phase, whereas the 0.8%Cu alloy does not have definite precipitates. The 0.8%Cu alloy that is in the process of aging for 720 h possesses high strength in spite of the absence of spherical precipitates; therefore, the clusters are probably dominant in age hardening when the alloys begin aging at 90°C. TEM images of the alloys aged for 4300 h are shown in Fig.7; these images indicate that the 0%Cu alloy has needle-shaped β'' -phase precipitates. The 0.8%Cu alloy does not have needle-shaped precipitates, although it has spherical precipitates.

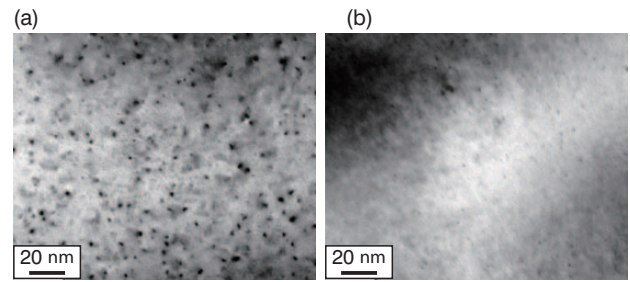


Fig.6 TEM images of the 0%Cu alloy-(a) and 0.8%Cu-alloy-(b) aged at 90°C for 720 h.

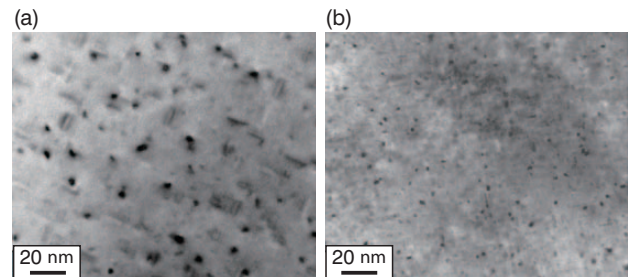


Fig.7 TEM images of the 0%Cu alloy-(a) and 0.8%Cu-alloy-(b) aged at 90°C for 4300 h.

Fig.8 shows the DSC curves of the alloys aged at 90°C for 720 h and 4300 h. All the curves have endothermic peaks that correspond to the decomposition of precipitates or clusters; the amount of endothermic heat for the respective DSC curves is shown in Fig.9. Although the amount of endothermic heat increases with the Cu addition for 720 h of aging, the amount of heat is highest for the 0%Cu alloy for 4300 h of aging.

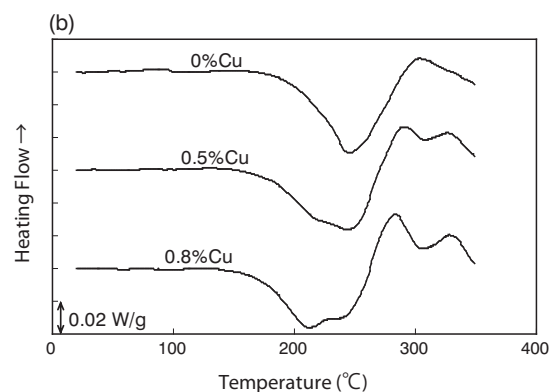
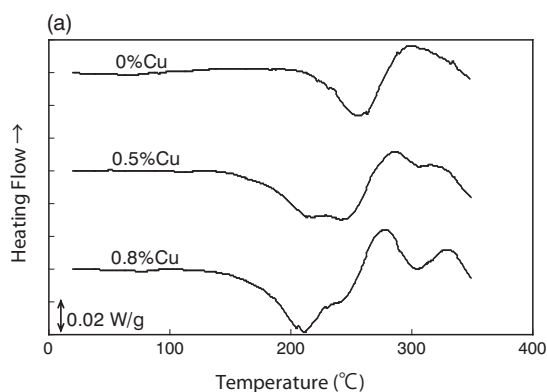


Fig.8 DSC curves of the alloys aged for 720 h-(a) and 4300 h-(b) at 90°C.

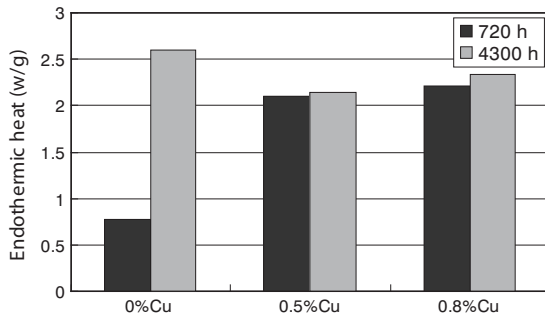


Fig.9 The amount of endothermic heat of the alloys aged at 90°C. (Refer to Fig.8)

These results indicate that the dispersion density of clusters increases with the amount of added Cu when the alloy is aged for 720 h; further, these results indicate that the β'' -phase precipitates of the 0%Cu alloy transit to a more stable state when the alloy is aged for 4300 h. In other words, the transformation of the clusters to β'' -phase precipitates at 90°C is inhibited by Cu addition.

3.3 Aging Behavior at 180°C

Fig.10 shows the yield strength of the alloys aged at 180°C. With increase in the amount of added Cu, the rate of increase in the yield strength grows and the peak strength increases.

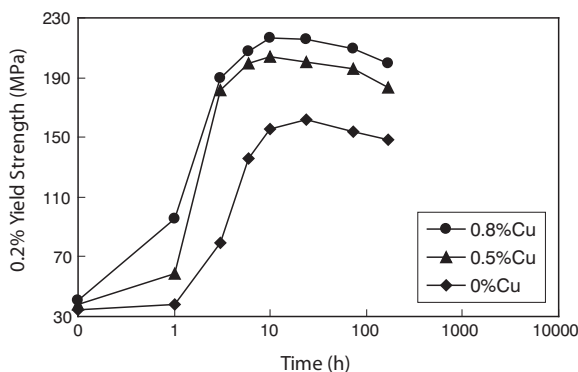


Fig.10 Yield strength vs. aging time curves of the alloys aged at 180°C.

Fig.11 shows the TEM images of the 0%Cu and 0.8%Cu alloys aged at 180°C for 170 h. Needle-shaped β'' -phase precipitates are observed in both alloys, and the dispersion density is observed to be larger in the 0.8%Cu alloy than in the 0%Cu alloy. In other words, formation of β'' -phase precipitates is promoted by Cu addition. These results are in agreement with those of a previous study that investigated the effects of Cu addition on aging at 175°C¹⁾.

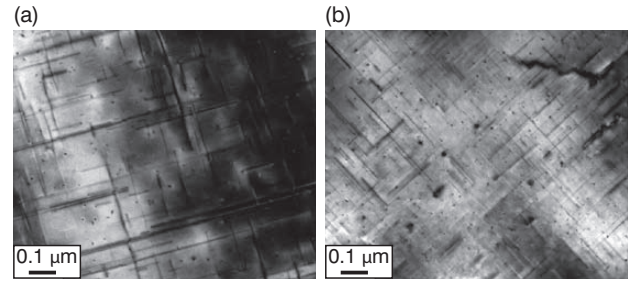


Fig.11 Transmission electron micrographs of the 0%Cu alloy-(a) and 0.8%Cu-alloy-(b) aged at 180°C for 170 h.

4. DISCUSSION

As mentioned above, it was revealed that the effects of Cu addition on the aging behavior were different at different temperatures. For the alloys aged at RT, Cu addition plays an important role in age hardening as it facilitates an increase in the dispersion density of clusters. The transformation from clusters to the β'' phase does not occur.

In contrast, the strengths of the three alloys aged at 90°C for a long time were almost the same irrespective of the amount of added Cu, although the rate of increase in strength grew with the amount of added Cu. The phase transformation of the alloy at 90°C is considered to be as follows. At the beginning of aging, the alloy containing Cu exhibits greater age hardening; this is because the formation of clusters, which is promoted by Cu addition, is dominant at this stage. However, after aging for a long time, the yield strength is almost the same for all three alloys irrespective of the amount of added Cu; this is because the effect of β'' -phase precipitates, which are inhibited by Cu addition, becomes greater.

Moreover, the peak strength of the alloys aged at 180°C increased with the amount of added Cu. It has been reported that clusters are also formed at 180°C at a very early stage of aging and are transformed to the β'' -phase precipitates³⁾. Thus, the difference between the aging behavior at 90°C and that at 180°C is attributed to the difference between the effects of the Cu addition on the transformation from the clusters to the β'' -phase precipitates in each case. Although this transformation is inhibited by Cu addition at 90°C, it is not inhibited at 180°C.

As we usually evaluate the strength of a brazed material aged at RT, it has been considered that Cu addition is highly effective in the strengthening of materials. Considering the age hardening that occurs when these materials are used in cars, it can be assumed that Cu addition remains effective even at a working temperature of approximately 180°C. However,

it was found that Cu addition was not necessarily effective in increasing the strength of the alloys in the cases where these alloys were aged for a long time at 90°C, which is the working temperature of radiators.

5. SUMMARY

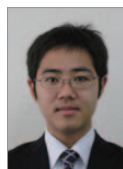
The aging behavior of Al-0.3mass%Mg-0.5mass%Si alloys with or without Cu was investigated, and the following conclusions were drawn:

1. The Cu-free alloy that was stored at 90°C for 4300 h possessed approximately the same yield strength as the alloys containing 0.5% Cu or 0.8% Cu.
2. The alloys containing 0.5% Cu or 0.8% Cu that were stored at RT or 180°C possessed larger yield strength than the alloy without Cu.
3. It was indicated that Cu addition was not necessarily effective in strengthening the alloy in the cases where these alloys were aged for a long time at the working temperature of radiators.

This article was published in Proceedings of the 12th International Conference on Aluminum Alloys, September 5-9, Yokohama, Japan, (2010), 1045.

References

- 1) H. Suzuki, M. Kanno, Y. Shiraishi and K. Tachibana: J. Japan Inst. of Light Metals, **29**(1979), 575.
- 2) T. Ito, K. Iwai, T. Nagara, M. Miyaki, H. Fujimoto and J. Takigawa: J. Japan Inst. of Light Metals, **44**(1994), 246.
- 3) K. Yamada, T. Sato and A. Kamiya: J. Japan Inst. of Light Metals, **51**(2001), 215.



Makoto Ando

Technical Research Division



Yoshikazu Suzuki

Technical Research Division

自動車部品開発技術

Developing Technology for Automotive Parts

1. はじめに

当社がさらなる成長を果たしていくために、既存製品のさらなる拡販に努める一方で、当社は「EV（電気自動車）, HEV（ハイブリッド自動車）, PHV（プラグインハイブリッド車）」, 「リチウムイオン電池」, 「太陽光発電」など将来成長が見込まれる分野への事業対応を強化するため、「次世代製品開発」を進めています。自動車分野では、2010年に技術研究所内に製品開発部を新設し、EVプロジェクト活動を開始しました。プロジェクトでは市販車の解体調査やEV車の試作を通じて、自動車部品用のアルミ材料およびアルミ加工品開発を行っています。次にEVプロジェクトにおける開発技術の事例を紹介します。

2. 自動車分野での新製品開発戦略

表1に当社の中期経営計画（2012年度が最終年度）で策定した新製品開発戦略を示します。自動車分野では、電池ユニットカバーやインバータ冷却用のヒートシンクなど既存製品の性能向上・拡販を進めるとともに、車両軽量化に大きく寄与する構造部材やモーター部材などへのアルミ製品の展開を進めていきます。

3. 電気自動車“EVA-1-RS（エバワン）”

EVプロジェクトでは当社で開発したアルミ材料や加工品をよりお客様に使われる形に近づけて具現化して提示することを前提に開発を行っています。その典型がEV車のコンセプトモデルの試作です。図1に昨年の第2回国際二次電池展に出展した“EVA-1-RS（エバワン）”を示します。アルミニウムでどこまでできるかを追求し、アルミ化した部品を多数搭載しており、当社のEVプロジェクトのシンボルとして、提示しました。エバワンは交流モーターをリアに搭載するMRレイアウトで、前後重量配分は50:50になっています。バッテリーは冷却用のヒートシンクを付けたリチウムイオン電池を3個搭載し、満充電で走行距離は35 kmが可能となっています。走行速度は60 km/h以上が可能です。表2にエバワンの諸特性を示します。



図1 電気自動車“EVA-1-RS（エバワン）”
Fig.1 The electric vehicle “EVA-1-RS (EVA-ONE)”.

表1 当社の新製品開発戦略
Table 1 Our new product development strategy.



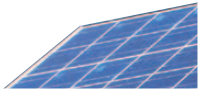
	既存製品の拡販	次世代製品の開発・上市
自動車分野 (EV, HEV, PHV対応)	 <ul style="list-style-type: none"> ●電池ユニットカバー材 ●遮音材 ●制振材 ●高热伝導ヒートシンク 	<ul style="list-style-type: none"> ●構造部材関連材料 ●モーター部材関連材料
電池分野 (Li電池対応)	 <ul style="list-style-type: none"> ●電池外装材アルミニウム箔 ●集電体正極用アルミニウム箔 ●集電体負極用銅箔 	<ul style="list-style-type: none"> ●カーボンコートアルミニウム箔 ●高性能集電体正極用アルミニウム箔 ●高性能集電体負極用銅箔
太陽光発電分野	 <ul style="list-style-type: none"> ●製造装置用基板ホルダー ●小型ヒートシンク 	<ul style="list-style-type: none"> ●太陽光電池基板 ●太陽光電池関連部材

表2 エバワンの車両性能
Table 2 Vehicle performance of EVA-ONE.

諸元値	全長	2480 mm
	全幅	1295 mm
	全高	970 mm
	車体重量	237 kg
最高速度	60 km/h 以上	
充電走行距離	定常走行 (30 km/h) 時, 約35 km	
充電時間	約3時間 (供給電源AC200 V)	
その他	前軸重: 後軸重 = 119 kg : 118 kg	

4. アルミ部品開発

次に, “EVA-1-RS (エバワン)” に搭載された主なアルミ部品と適用技術を紹介します。

4.1 冷却部品

4.1.1 性能空冷フィン “Hi シンク・VL”

放熱フィンがV字状に配置されたフィン形状であり, 従来のくし型ヒートシンクよりも大幅に軽量で冷却性能に優れたヒートシンクです。搭載しているリチウムイオン電池の走行風に最も触れる部位にこのヒートシンクを搭載しました。小型でありつつ, 電池の有効な冷却が可能となっています(図2)。

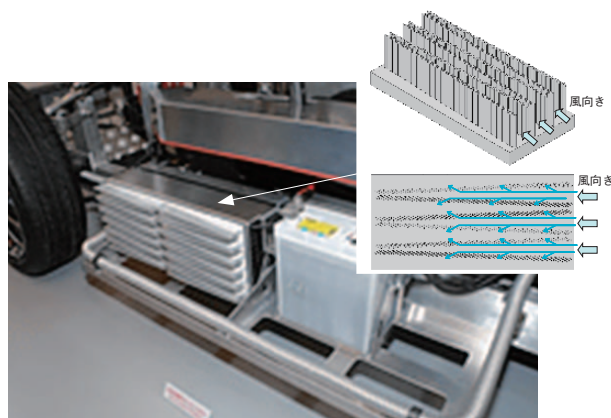


図2 “Hi シンク・VL” の適用例
Fig.2 An application example of “Hi Sink・VL”.

4.1.2 高性能水冷フィン “Hi シンク・WL”

水冷フィンが波型ルーバー形状になっており, 圧力損失の抑制, 冷却性能の向上, 形状や配置の自由度, プレス加工による複雑なフィンの容易な成形加工, 生産性が高いことなどが特徴です。駆動モーターを制御するインバータの水冷に本製品を適用した結果, 小型, 軽量で十分な冷却が可能となりました(図3)。

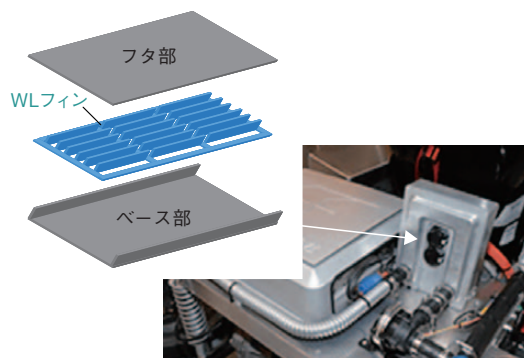


図3 “Hi シンク・WL” の適用例
Fig.3 An application example of “Hi Sink・WL”.

4.2 接合技術

摩擦攪拌接合 (FSW)

摩擦攪拌接合では高回転するツールを材料に接触させ, その摩擦熱を利用して攪拌接合する技術です。溶解温度に達しないため材料の接合強度の低下が溶融溶接よりも少ないことが特徴です。本EV車の試作において, 車体を支えるフレームにアルミ押出型材を適用し, その接合に摩擦攪拌接合を積極的に適用しました。(図4)。

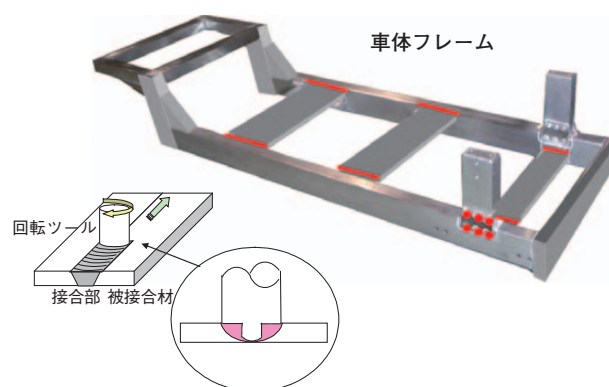


図4 摩擦攪拌接合技術の適用例
Fig.4 An application example of friction stir welding technology.

5. おわりに

今後, より一層お客様に当社の技術および製品へのご理解をいただくために, “具現化” をコンセプトに積極的な開発活動を継続して行きたいと考えています。

お問い合わせ先

営業本部 自動車材営業部

〒101-8970 東京都千代田区外神田4丁目14番1号

秋葉原UDX12階

TEL: (03) 5295-3434 FAX: (03) 5295-3765

Introduction of factory

関連会社紹介

日本金属箔工業株式会社

NIPPON METAL FOIL CO., LTD.

1. はじめに

日本金属箔工業株式会社は、アルミニウム箔をはじめ紙、フィルムなどを中心に、不織布、グラスウールなどの多彩な資材を生かし、パッケージング、断熱、保温など、環境問題、省エネルギーに資する製品のあり方を追求し、乳業製品やチョコレートなどの包装資材、建材・自動車関連資材およびアルミケースなどの日用品を製造・販売しています。2010年度の総売上高は94億円でした。

2. 沿革

当社はアルミ箔業界が需要増に対応すべく生産設備や販売体制の強化に取組みはじめた頃、販売面の強化を最重点施策としていた日本製箔(株)と他の数社により設立され、その後、製造部門として新設された日本ラミネート工業(株)と合併した会社です。次に沿革を示します。

- 1958年8月 日本製箔(株)をはじめ他3社が各々25%出資し、日本金属箔工業(株)を設立 資本金500万円
- 1959年8月 日本製箔(株)の関東地区の加工拠点として日本ラミネート工業(株)を設立 資本金3000万円
- 1963年7月 日本ラミネート工業(株)は、新たに古河アルミニウム工業(株)および本州製紙(株)が資本参加し、資本金を7500万円に増資
- 1978年5月 日本金属箔工業(株)は日本製箔(株)の100%出資の子会社となる 資本金3600万円
- 1982年12月 日本ラミネート工業(株)は、埼玉県久喜市に新工場の竣工に伴い、本社部門も同地区に移転
- 1987年2月 日本金属箔工業(株)と日本ラミネート工業(株)は合併し、製造部門を加えた新生 日本金属箔工業(株)が発足 資本金4800万円
- 2009年10月 本社を東京都千代田区 秋葉原に移転



【会社概要】

設立: 1958年8月21日

資本金: 48,000千円

所在地:

本社: 〒101-0021

東日本営業部: 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(秋葉原UDX)

西日本営業部: 大阪府大阪市淀川区西中島6丁目1番1号

広島営業所: 広島県広島市東区光町1丁目12番16号

埼玉工場: 埼玉県久喜市清久町6番1号
(ISO9001 ISO14001 認定工場)

従業員: 70名(平成24年1月31日現在)

3. 主な加工工程の概要

当社工場では食品包装材(75%)、建材工業材など(25%)の製造加工をしています。図1に示すように、あらゆるお客様のご要求に応えるべく、アルミ箔への印刷、着色、塗工加工やアルミ箔と紙またはフィルムの貼り合せ加工(ポリエチレンラミネート・ドライラミネート・ワックス貼り・糊貼り)を行い、数々の加工工程を経てお客様に満足される製品を幅広く供給しています。

図2～図6に各種加工機の概要を示します。

3.1 着色加工 (図2)

グラビア方式による3色印刷機を保有しており、これによる代表的な製品はチューインガムやマーガリンの包装材です。

3.2 ポリエチレンラミネート加工 (図3)

高温度に熱したポリエチレンを押し出ししながらアルミ箔とフィルムなどを貼り合せます。代表的な製品は乳業製品の包装材です。

3.3 ドライラミネート加工 (図4)

アルミ箔・フィルムなどに接着剤を塗布し乾燥させて

から巻取りエージングにより接着力をアップさせ、貼り合せます。代表的な製品は酒パックなどの内層材です。

3.4 ワックスラミネート加工 (図5)

アルミ箔と紙またはフィルムなどをワックスにて貼り合せます。代表的な製品はチューインガム用包装材です。

3.5 糊貼り加工 (図6)

アルミ箔と紙などを糊で転合により貼り合せて乾燥させます。代表的な製品は建材用紙管材料です。

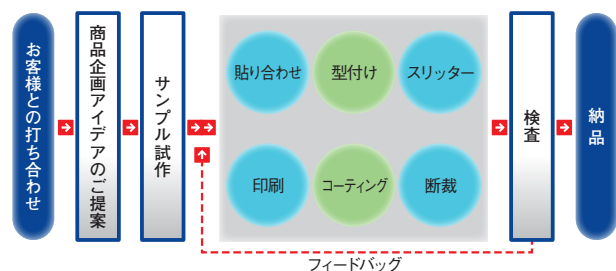


図1 商品化の流れ
Fig.1 Flow of commercialization.



図4 ドライラミネーター機
Fig.4 Dry laminate machine.



図2 グラビア印刷機
Fig.2 Photogravure printing machine.



図5 ワックスラミネーター機
Fig.5 Wax laminate machine.



図3 ポリエチレンラミネーター機
Fig.3 Polyethylene film laminate machine.



図6 ウェットラミネーター機
Fig.6 Wet laminate machine.

3.6 機械設備別加工工程

各加工工程のライン構成図を図7～図11に示します。

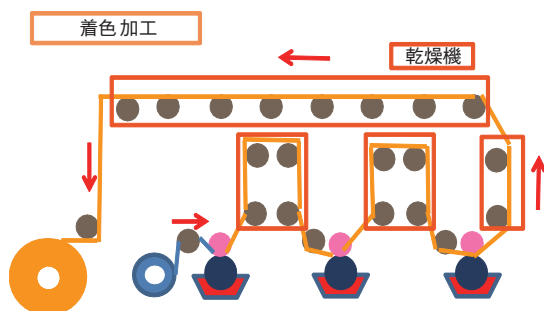


図7 グラビア印刷機のライン構成
Fig.7 Line configuration of photogravure printing machine.

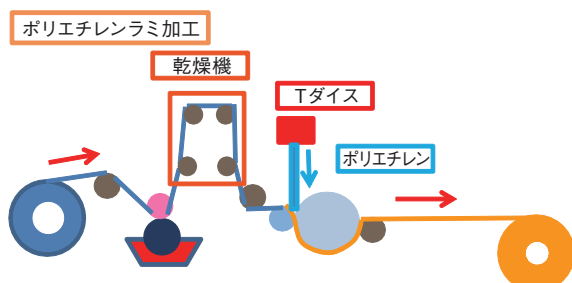


図8 ポリエチレンラミネーター機のライン構成
Fig.8 Line configuration of polyethylene film laminate machine.

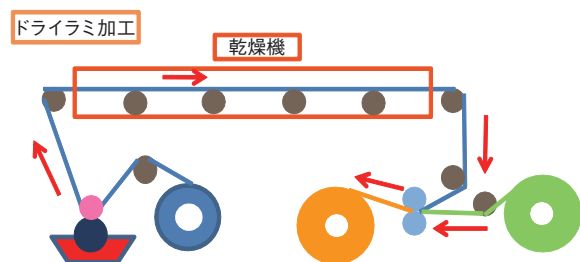


図9 ドライラミネーター機のライン構成
Fig.9 Line configuration of dry laminate machine.

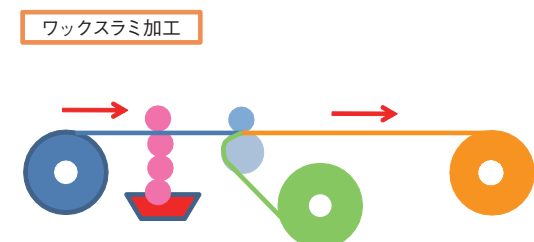


図10 ワックスラミネーター機のライン構成
Fig.10 Line configuration of wax laminate machine.

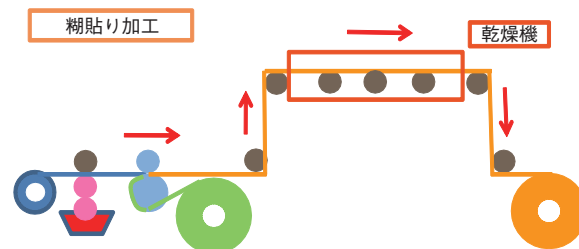


図11 ウェットラミネーター機のライン構成
Fig.11 Line configuration of wet laminate machine.

4. 製品種類別一覧

表1に当社の製品、用途を製品種類別に示します。

表1 製品種類別一覧
Table 1 Product list according to usage.

製品種類別	素材	用途
金属箔素材	アルミ箔 銅箔(圧延銅箔, 電解銅箔) 錫箔 アルミ蒸着品	
食品包装材	アルミ複合材 フィルム複合材 紙複合材	乳製品: チーズ包装材 ヨーグルト・プリン蓋材 バター・マーガリン包装 製菓: キャンディー・チョコレート包装 スナック菓子包装, ガム包装
飲料用 その他食品用 および 医薬品包装材	アルミ複合材 フィルム複合材 紙複合材	飲料: 清涼飲料, 乳酸飲料 アルコール飲料 その他食品: 味噌蓋, 冷凍食品 インスタント食品, 調味料, スープ, 健康食品 医薬品: PTP包材, ピロー, 三方・四方シール
建材用素材	アルミ複合材 不織布複合材 ワリフ複合材 ガラスクロス	断熱材, 屋根材, 壁紙 その他建材, コーキング材用 建材用テープ
日用品雑貨	アルミ箔 フィルム 紙 PBT	日用品: アルミホイル, アルミケース フィルムケース, 容器 雑貨: 固形燃料, 使い捨ておてふき 石鹸包装, 浴用剤包装
工業用 その他材料	アルミ箔 フィルム 紙 銅箔 錫箔	RFID, ICタグ スパイラル管内装材, 電線被覆材 アルミ箔, 銅箔, 特殊金属のコーティング加工 自動車用アンテナ材 自動車用断熱材

5. おわりに

当社は、時代とともに変化し続けるパッケージングに素材そのものの機能性はもちろん、デザイン、表現などを含めたソフト面での研究開発を図りながら、時代ニーズを的確に捉え、商品を輝かせる高品質のパッケージ素材をお届けしていきます。また、地球環境保全を目的とした製品の開発などの企業活動を積極的に取り組んでいます。

タイ国にアルミニウム板圧延工場を建設

Aluminum Rolling Sheet Factory Construction in Thailand

当社は、タイ国の東部にあるラヨン県アマタシティ工業団地内に、アルミニウム板圧延工場を建設することを決定しました。当社の100%子会社であるFurukawa-Sky Aluminum (Thailand) Co., Ltd. を母体とすることとし、ラヨン県アマタシティ工業団地において事業用地についての売買契約を締結、約35万平方メートルの土地を購入し、鋭意計画を進めています。

飲料缶、自動車熱交換器、電気部品など、東南アジア市場で成長が期待されるアルミニウム板材の製造・販売を目的とするもので、当社の国内工場から素条を供給して、日光工場の上工程休止後に遊休となる冷間圧延機を活用し、冷間圧延以降の製造を行うことからはじめます(第一期)。その後、鑄造工程からの一貫生産にすみやかに移行し、さらに生産能力を拡大する計画です(第二期)。

第一期の生産能力は年約6万トン、工場建設費は約130億円を予定しており、2014年1月頃の営業運転開始を目指します。

当社は、「2012中期経営計画」において“成長する海外市場への的確な対応”を重点方針として掲げています。米国アルミニウム板圧延製造販売会社(Tri-Arrows Aluminum Inc.)の株式取得による北米での缶材の製造拠点獲得に続き、このたびの東南アジアでの製造拠点拡充により、成長、拡大が著しいアジア市場の需要を獲得することで、既存の欧州・中国の製造拠点とあわせて、グローバル市場におけるアルミニウム板圧延事業をさらに強化し、今後も、さまざまなお客様のご要求にお応えしていきます。

なお、Furukawa-Sky Aluminum (Thailand) Co., Ltd. は、昨年発生した大規模な洪水により大きな被害を受けましたが、アルミニウム板圧延工場に機械設備を移設し、コイルセンター事業を継続することをあわせて決定しました。

ラヨン県アマタシティは洪水のリスクがなく、また、コイルセンター事業をアルミニウム板圧延工場施設内へ移設することにより、物流コストの低減・リードタイムの短縮などによる最適な生産体制とサプライチェーンの確立ができ、お客様へのより一層のサービス向上が可能となります。関係省庁の許認可ほか必要な手続きが終了次第、2014年初めに生産再開することを目指していきます。

復旧までの期間は、お客様のご了解を得て、当社および当社グループ会社による代替生産により供給責任を果たしていきます。



Furukawa-Sky Aluminum (Thailand) Co., Ltd.
のアルミニウム板圧延工場の完成予想図

Rendering of aluminum rolling sheet factory in
Furukawa-Sky Aluminum (Thailand) Co., Ltd.

中国のアルミニウム事業会社との合併意向書に調印

Letter of Intent was Signed to a Joint Venture with Chinese Aluminum Business Company

当社と100%子会社である日本製箔(株)は、中国のアルミニウム事業会社である広東東陽光鋁業股份有限公司(登録資本:8億2千7百万人民元、法定代表者:郭京平)と、電池用アルミニウム箔、コンデンサ陰極用アルミニウム箔などの研究開発、生産および販売事業を行う新会社設立を検討する旨の意向書に、2011年4月14日調印しました。

産業用電池は、鉛蓄電池やニッケル水素電池からアルミニウム箔が使用されるリチウムイオン二次電池へのシフトが進んでおり、また自動車用電池はハイブリッド車(HEV)、電気自動車(EV)、プラグインハイブリッド自動車(PHV)などの電源に今後採用されていくことから、市場の急拡大が予想されています。

日本製箔(株)は、日本における産業用、電子用のアルミニウム箔に多くの実績を持っています。この経験を生かして、成長著しい中国市場へも積極的に進出し、伸びる需要の獲得および次世代製品への確実な対応を図っていく考えです。

今後、新会社の持分比率、および取り扱い製品の確定を含む合併契約ほか関連契約の締結に向けた具体的な検討をしていきます。

【広東東陽光鋁業股份有限公司概要】

本 社: 中国広東省韶関市乳源県

法定代表者: 郭京平

登録資本金: 8億2千7百万人民元(約103億円)

設 立: 1996年10月

事業内容: アルミニウム高純度地金, アルミニウム圧延品, 電解コンデンサ, エアコン用フィン材の製造販売

売 上 高: 37億6千万人民元(約470億円)

従業員数: 約5,600名

※日本円換算は調印当時のレートに準じています。



広東東陽光鋁業股份有限公司

Guangdong Dongyangguang Aluminum Co., Ltd.

中国にアルミニウム加工会社を設立

Aluminum Processing Company Establishment in China

当社は2011年12月1日、子会社の(株)ニッケイ加工(社長:前田憲夫,本社:大阪府大阪市)と共同で、中国江蘇省無錫市錫山経済技術開発区に、アルミニウム加工製品の製造・販売会社を設立しました。

中国において、急速な需要の拡大が見込まれる大型かつ精密な各種重電制御機器用インバーターおよび鉄道車両向け熱交換器用アルミニウム加工製品(ヒートシンク製品)の現地生産ニーズへの対応とともに、アジア全域を対象とした自動車向け熱関連部品の生産対応を目的としたものです。

当社の材料を含む熱製品開発力、アルミニウム加工品販売体制、ならびに(株)ニッケイ加工が保有するブレーシング・溶接・機械加工などのアルミニウム加工技術を融合することにより、急速に拡大する市場に高品質のアルミニウム製品を提供します。

なお、無錫市錫山経済技術開発区内の賃貸建屋を利用することにより短期間での立ち上げを目指し、2012年6月頃に製造販売を開始する予定です。

必要な材料の一部は、板圧延品を乳源東陽光製箔有限公司(董事長:郭京平,本社:中国広東省,出資比率:25%),押出製品を古河(天津)精密鋁業有限公司(董事長:多賀谷昭史,本社:中国天津市,出資比率:100%)で生産し、また、販売は古河スカイ(上海)鋁材有限公司(董事長:鶴堀憲二,本社:中国上海市,出資比率:100%)を活用するこ

とも視野に入れ、中国内での材料製造から加工までのサプライチェーンを強化し、顧客ニーズに迅速に応える体制を整備します。

設立2年後の2013年には黒字化、フルアップ時点では売上高16億円、営業利益2億円程度を計画しています。

【新会社の概要】

会社名 古河スカイ(無錫)鋁材加工有限公司
所在地 無錫市錫山経済開発区芙蓉一路18号
(芙蓉科技工業園)三番工場建物
董事長 多賀谷昭史(古河スカイ(株)押出加工品事業部長)
資本金 3億円(2012年3月末現在)
出資比率 古河スカイ(株) 66.7%,
(株)ニッケイ加工 33.3%
設立 2011年12月1日
操業開始 2012年6月予定
事業内容 アルミニウム加工製品の製造・販売
売上高 年約16億円(フルアップ時)

【(株)ニッケイ加工の概要】

所在地 大阪府大阪市淀川区田川3-8-39
社長 前田憲夫
資本金 1億9千5百万円(2012年3月末現在)
出資比率 古河スカイ(株) 89.7%, 他 10.3%
設立 1942年12月30日
事業内容 アルミニウム加工製品の製造・販売
売上高 36億円(2011年3月期)
工場拠点 大阪本社工場, 仙台工場, 広島工場



古河スカイ(無錫)鋁材加工有限公司
Furukawa Sky (Wuxi) Aluminum Products Co., Ltd.

Topics

トピックス

ALUMINIUM CHINA 2011 に出展

Participating in the ALUMINIUM CHINA 2011

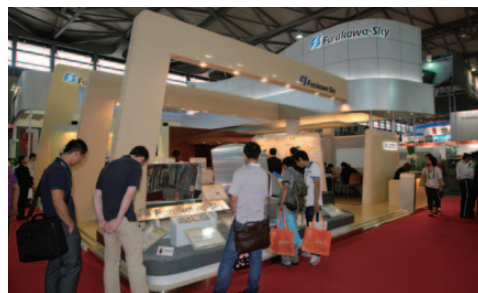
当社は、2011年7月13日から15日まで、中国上海市の上海国際博覧センターで行われたALUMINIUM CHINA 2011に出展しました。当社がALUMINIUM CHINAに出展するのは、今回が5回目です。

ALUMINIUM CHINAはアジア最大規模のアルミニウム産業展で、2011年が7回目の開催となります。日本の圧延メーカーとして当社が初めて出展した2007年は上海市で行われ、280社が出展、日本からは8社が参加し、入場者数は8,409名でした。2008年は広州市で開催され、300社が出展、日本からは5社が参加し、入場者数は約7,000名でした。2009年からは上海市で行われ、この年は265社が出展、日本からは5社が参加し、入場者数は8,786名で2010年は320社が出展、日本からは6社が参加し、入場者数は9,059名でした。

今回も世界約30か国から約400社、日本からも6社が参

加し、入場者数約10,000人でした。

当社の展示ブースは、面積120平方メートルで、厚板、自動車用ボディシート材、EVコンセプト車、リチウムイオン電池関連製品、熱交換器部材などの展示、および中国子会社を紹介しました。



ALUMINIUM CHINA 2011 古河スカイ(株)展示ブース
Exhibition booth of Furukawa-sky Aluminum
at the ALUMINIUM CHINA 2011.

Topics

トピックス

第3回 [国際] 二次電池展に出展

Participating in the 3rd International Rechargeable Battery Expo BATTERY JAPAN

当社は、古河電気工業(株)、日本製箔(株)と共同で、2012年2月29日から3月2日まで東京ビッグサイトで開催された「第3回 [国際] 二次電池展～バッテリージャパン～」に出展しました。

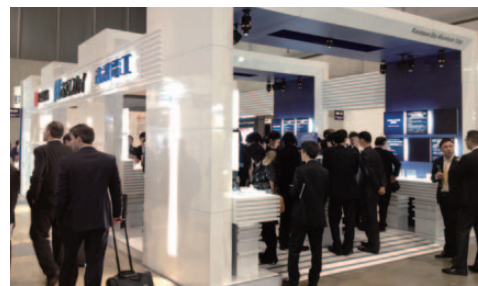
[国際]二次電池展は、二次電池の研究・開発・製造に必要な部品・材料、装置、二次電池・キャパシタが展示される二次電池業界世界最大の国際商談展示会です。

第1回 [国際] 二次電池展は231社が出展し、同時開催の展示会も含め約80,000名が来場、第2回 [国際] 二次電池展は372社が出展し、約90,000名が来場しました。本年の第3回 [国際] 二次電池展は約500社が出展し、約93,000名が来場しました。

また、第3回新エネルギー業界向け[量産][試作]加工技術展、第8回 [国際] 水素・燃料電池展～FC EXPO 2012～、第5回 [国際] 太陽電池展～PV EXPO 2012～、第3回太陽光発電システム施工展～PVシステムEXPO 2012～、

第2回 [国際] スマートグリッドEXPO、第2回エコハウス&エコビルディングEXPOも同時開催されました。

出展した商品は、当社がリチウムイオン電池ケース用アルミニウム合金板、冷却・放熱部材、KO処理材などで、古河電気工業(株)が電解銅箔、日本製箔(株)がアルミ箔および圧延銅箔でした。



第3回 国際二次電池展 古河スカイ(株)展示ブース
Exhibition booth Furukawa-sky Aluminium at
the 3rd International Rechargeable Battery
Expo BATTERY JAPAN.

Topics

トピックス

「2011年度 全上場企業ホームページ充実度ランキング調査」で3,603社中総合16位、業種別1位を獲得

Overall Rank No.16 among 3,603 Companies and First Place by the Type of Industry in "Home Page Fullness Ranking Investigation against All Public-listed Companies in 2011 Fiscal Year"

当社のウェブサイトが、日興アイ・アール(株)が発表した「2011年度 全上場企業ホームページ充実度ランキング調査」において、総合ランキング16位、業種別ランキング1位に選ばれ、昨年の総合ランキング684位、業種別ランキング8位から大幅にランクアップし、最優秀サイトの1社になりました。

「全上場企業ホームページ充実度ランキング調査」は、「分かりやすさ」、「使いやすさ」および「情報の多さ」の3つの視点で設定した135の客観的評価項目に基づき、全上場企業3,603社のホームページについて調査が行われます。情報開示の充実度調査と、企業の情報開示に対する意識醸成の促進を目的としており、2003年度に開始して以来今年度で9回目となります。

また、同時に大和インベスター・リレーションズ(株)が発表した「インターネットIR表彰」においても、インターネットIR優良企業賞をいただきました。

当社は、今後もさらにウェブサイトを充実させるとともに、分かりやすく使いやすいサイトの構築を目指していきます。



古河スカイ(株)のホームページ
Home page of Furukawa-Sky Aluminum Corp.

Topics

トピックス

会社案内改訂版の発行 Issue of Revised Corporate Profile

当社は、このほど会社案内を改訂しました。

当社ウェブサイトとイメージを統一し、当社が事業展開する飲料缶・包装容器、電気・電子、自動車、航空・宇宙・船舶・鉄道、機械・工業などの各分野でのアルミニウム製品や設備・生産技術・研究開発を紹介しています。また、近年急激に増えている海外拠点を分かりやすくすると同時に、製造工程の写真をダイナミックに掲載したので、ご利用ください。



会社案内の改訂版
Revised corporate profile.

1. 学会および協会誌投稿論文

	題 名	発表者	掲載誌	掲載年月
1	腐食挙動の電気化学的評価	児 島 洋 一	軽金属, 61 (2011), 167.	2011.04
2	自動車用アルミニウム合金の現状と今後の動向	戸 次 洋 一 郎	自動車技術, 65 , 29.	2011.06
3	当社アルミ厚板紹介	北 川 将 吾	SEAJ Journal 2011年7月号 (No.133), 34.	2011.07
4	高出力対応アルミ箔の放電特性向上と界面抵抗低減	山 本 兼 滋	リチウム二次電池の車載技術, 劣化・トラブル要因とその対策 第1版第1刷 発行 株式会社技術情報協会刊行	2011.08
5	電気化学インピーダンス法による陽極酸化皮膜の耐アルカリ性評価	本 川 幸 翁 児 島 洋 一 純 興 戸 正 (名古屋大学) 水 谷 高 大 (同上)	軽金属, 61 (2011), 383.	2011.08
6	Al-Mn系合金	鈴 木 覚	軽金属, 61 (2011), 421.	2011.08
7	海外軽金属溶接の紹介 - 2010年発行分 - 4.6 FSW	大 瀧 光 弘	軽金属溶接, 49 (2011), 347.	2011.09
8	ヒートシンク用高性能V字型ルーバーフィンの開発	木 村 直 樹 大 高 幹 雄 枝 川 義 弥 細 川 俊 之 上 野 誠 三 秀 野 晃	アルミニウム, 18 (2011), 10.	2011.09
9	EuroCarBody 2010 報告	八 野 元 信	軽金属溶接, 49 (2011), 32.	2011.10
10	展伸材プロセス技術開発の動向	新 倉 昭 男 菱 川 滋 相 浦 直 (神戸製鋼所) 内 田 英 俊 (住友軽金属) 加 藤 勝 也 (同上)	軽金属, 61 (2011), 664. 軽金属学会創立60周年記念特集号	2011.11
11	Al-Mg-Si合金の再結晶集合組織形成に及ぼす冷間圧延率の影響	竹 田 博 貴 日 比 野 旭 高 田 健 (新日本製鐵)	軽金属, 62 (2012), 60.	2012.02
12	Mechanical properties of Al-Si-Cu alloys produced by the twin rolled continuous casting process	Akio Niikura Mitsuhiro Okayasua (Ehime University) Ryo Sato (Akita Prefectural University) Satoshi Takasu (Akita Prefectural University) Tetsuro Shiraishi (Ehime University)	Materials Science and Engineering A 534 (2012), 614.	2012.02

2. 学会および協会講演

	題 名	発表者	掲載誌	掲載年月
1	Al-Mn系合金における粒界腐食感受性に及ぼすMg添加の影響	福元 敦志 大谷 倉良 新倉 昭男 寺本 (デンソー) 外山 猛敏 (同上)	軽金属学会・第120回春期大会, 概要集, (2011), 45.	2011.05
2	アルミニウム合金の腐食に及ぼす硫黄オキシ酸イオンの影響	大谷 良行 兒島 洋一	軽金属学会・第120回春期大会, 概要集, (2011), 47.	2011.05
3	溶着部を有する6N01アルミニウム合金押出型材の高温変形挙動	安田 晋也 熱田 聡史 若栗 幸司 一谷 比野 旭	軽金属学会・第120回春期大会, 概要集, (2011), 297.	2011.05
4	ハロゲン化リチウム水溶液環境中におけるAlの腐食挙動	本川 幸翁 兒島 洋一	材料と環境2011, 講演集, (2011), 133.	2011.05
5	素材の組織観察, 腐食試験後の断面観察	長谷川 真一	第87回シンポジウム 表面処理技術研究部会成果報告(掲載文書)研究部会報告書No.55「アルミニウム合金化成処理材・塗装材の耐食性に及ぼす微量添加元素の影響」8-28, 86-88, 129-131.	2011.08
6	アルミニウム合金の腐食に及ぼす硫黄オキシ酸イオンの影響	大谷 良行 原島 康洋 一人	平成23年度 耐食性研究発表交流会	2011.09
7	Intergranular corrosion susceptibility of Al-Mn-Cu alloys	大谷 良行	Proceedings of the 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE111682 (CD).	2011.09
8	Novel type of aluminum-alloy jacketed Nb ₃ Sn superconductors manufactured by friction stir welding technique	境利 郎哉 岡田 俊弘 杉本 昌弘 (古河電気工業)	22nd International conference on magnet technology abstract book, 364.	2011.09
9	グラビア塗布における転写挙動の流動解析	渡辺 睦子 石丸 泰之 (古河インフォメーション・テクノロジー)	化学工学会第43回秋季大会 シンポジウム<材料・界面討論会「塗布技術と表面加工」>講演番号J317, 要旨集はHP上及びCD-Rで公開	2011.09
10	Effect of additive elements on corrosion behaviors for aluminum in weak alkaline solution at high temperature	本川 幸翁 兒島 洋一	Proceedings of the 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, s09-P-020	2011.09
11	アルミニウムの腐食挙動に及ぼす硫黄オキシ酸イオンの影響	大谷 良行 兒島 洋一	第58回材料と環境討論会講演集, (2011), 165.	2011.09
12	Example of Aluminum Semis in Automobile Applications	一谷 幸司	Proceedings of 2011 Aluminum in Transportation Application Forum, October 18-20, Chongqing, China, (2011), 65.	2011.10
13	ショットブラスト処理したアルミニウム合金板材のプレス成形性	紀藤 航 野口 修	第62回塑性加工連合講演会 講演番号642 講演論文集533.	2011.10
14	Al-Mg-Si合金の熱間圧延中の再結晶挙動	安田 晋也 一谷 幸司 日比 野 旭	軽金属学会・第121回秋期大会, 概要集, (2011), 11.	2011.11
15	熱フェノール分解固溶量測定法における金属間化合物の影響	清水 ゆかり 兒島 洋一 久留 須一彦 (古河電気工業)	軽金属学会・第121回秋期大会, 概要集, (2011), 63.	2011.11
16	プレコート材の放熱特性及び一般特性に及ぼす塗膜中の白色微粒子の影響	小澤 武利 前園 廣樹	軽金属学会・第121回秋期大会, 概要集, (2011), 149.	2011.11
17	高温弱アルカリ環境中におけるアルミニウムの腐食挙動に及ぼすFe, Ni添加の影響	八重 起郭 本川 幸翁 兒島 洋一	軽金属学会・第121回秋期大会, 概要集, (2011), 157.	2011.11
18	Al-4%Si合金の結晶粒微細化に及ぼす超音波印加条件の影響	久保 貴司 松居 悠誠 吉田 (早稲田大学) 宇野 光 (同上) 松田 和樹 (同上)	軽金属学会・第121回秋期大会, 概要集, (2011), 167.	2011.11

	題 名	発表者	掲載誌	掲載年月
19	5000系合金の高速ブロー成形性に及ぼす結晶粒径の影響	工藤 智行 後藤 明 (本田技術研究所) 齋藤 和也 (ホンダエンジニアリング)	軽金属学会・第121回秋期大会, 概要集, (2011), 203.	2011.11
20	アルミニウム合金の腐食挙動	兒島 洋一	平成23年度ウェザリング技術研究成果発表会テキスト, 71.	2011.11
21	アルミニウム合金の塩化物環境における腐食の特徴	兒島 洋一	日本金属学会・2011年秋期講演(第149回)大会概要DVD, S7-18	2011.11

3. その他 報告, 講演, 発表など

	題 名	発表者	掲載誌	掲載年月
1	サーボプレスによる自動車用アルミニウム合金板材のプレス加工	紀藤 航一 上野 洋一 小山 克己	軽金属学会東海支部プレス加工部会 第3回懇談会 サーボプレス利用技術の最前線 配布資料	2011.05
2	開発項目「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発／水素ステーション機器要素技術に関する研究開発／水素用アルミニウム材料の評価・開発」平成22年度～平成24年度のうち平成22年度分成果報告書	一谷 幸司 鹿川 隆廣 小山 克己	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, HP (成果報告書データベース)	2011.05
3	ろう付けに関する研究事例と技術研究所紹介	後藤 章仁	第10回アルミニウム合金研究会	2011.06
4	ハロゲン化リチウム水溶液環境におけるAlの腐食挙動	本川 幸翁	アルミニウム協会・平成23年度 耐食性研究発表交流会	2011.06
5	アルミニウム建築構造材の溶接接合	岡田 俊哉	第13回アルミニウム建築構造物製作管理技術者のための講習会	2011.07
6	アルミニウムの複雑成形を可能にした成形技術－自動車パネルからミニチュアモデルまで, アルミの可能性を広げた超塑性－	工藤 智行	日本アルミニウム協会 2011年度アルミニウム・夏の学校	2011.08
7	Al-Mn系実用合金のしきい応力に及ぼすMg添加の影響とその発現機構	安鈴 誠和 伊藤 義朗 藤 吾 (茨城大学)	高温強度と組織形成の材料科学研究会「平成23年度夏の学校」	2011.08
8	アルミニウムの溶解と溶湯処理	石川 宣仁	平成22年度軽金属学会基礎技術講座, 「アルミニウムの製造技術礎」, 初版, (2009), 15, 「アルミニウムの溶解と溶湯処理」	2010.09
9	アルミニウムの超塑性成形品	工藤 智行	2011年度軽金属学会関西支部シンポジウム	2011.09
10	深谷工場排水処理の産廃削減取組み	塩原 渉	2011年日本アルミニウム協会 第3回省エネ・環境情報交換会	2011.09
11	ろう付性の評価方法と活用法	柳川 裕	アルミニウムブレージングセミナー テキスト:「アルミニウムブレージングハンドブック」	2011.09
12	アルミニウム・アルミニウム合金	工藤 智行	社団法人日本塑性加工学会 社団法人日本金属プレス工業協会 サーボプレスの利用技術研究成果報告書, 27.	2011.09
13	アルミニウム合金の腐食に及ぼす硫黄オキソ酸イオンの影響	大谷 良行 原 康一 兒島 洋一	アルミニウム協会・平成23年度 耐食性研究発表交流会	2011.09
14	アルミニウムの溶解・溶湯処理・DC 鋳造	石川 宣仁	日本アルミニウム協会2011年度富山大学特別出張講座「アルミニウムの溶解・溶湯処理・DC 鋳造」	2011.10
15	自動車用アルミニウム材料の成形・接合・表面処理	戸次 洋一郎	日本アルミニウム協会2011年度名古屋大学 特別出張講座	2011.11
16	アルミ材料の先端技術と将来技術	戸次 洋一郎	自動車技術会関西支部講第二回講習会	2011.11
17	ラジエーターチューブ材切口不具合の撲滅	清宝 里美 井田 義典 安藤 一敏 藤 敏行	第5341回QCサークル大会(要旨集), 13. QCサークル北陸支部福井地区第5341回QCサークル大会	2011.11
18	自動車用アルミニウム材料(展伸材・板)	一谷 幸司	平成23年度自動車のアルミ化技術講習会－前刷り集－, 41.	2011.11
19	Al-Mg-Si合金の再結晶集合組織形成に及ぼす冷間圧延率の影響	竹田 博貴 日比 野旭 高田 健 (新日本製鐵)	軽金属学会 研究部会報告書No.56 集合組織の制御とその形成機構, 93.	2011.11
20	アルミニウム合金の腐食挙動	兒島 洋一	平成23年度ウェザリング技術研究成果発表会テキスト, 71.	2011.11
21	グラビア塗布における転写挙動の流動解析	渡辺 睦子 石丸 泰之 (古河インフォメーション・テクノロジー)	塗布技術研究会 第48回定例会合(資料はHP上で公開)	2011.12
22	自動車用アルミニウム材料の成形・接合・表面処理	野口 修	日本アルミニウム協会2011年度富山大学特別出張講座	2011.12

編集後記

昨年3月の東日本大震災におきまして、被災された皆様に心よりお見舞い申し上げます。

当社グループではニッケイ加工株式会社仙台工場で一時操業停止の状態となりましたが、その他では計画停電などの影響は受けたものの大きな被害はありませんでした。しかし、自動車を中心とした産業活動への影響は当社にとりましても甚大なものでした。海外においては、タイ・アユタヤ遺跡近郊のロジャナ工業団地内のFurukawa-Sky Aluminum (Thailand) Co., Ltd. (FSTH) 社が稼動直後に洪水被害を受けました。このように、昨年は震災や洪水で当社にとっては大変厳しい年になりました。

しかし、昨年末に明るい話題がありました。

10月に更新した当社ウェブサイトが、日興アイ・アール株式会社殿が発表した「2011年度 全上場企業ホームページ充実度ランキング調査」において、総合ランキング16位、業種別ランキング1位に選ばれ、昨年の総合ランキング684位、業種別ランキング8位から大幅にランクアップし、最優秀サイトの1社になりました。ウェブサイトの更新を機に、Furukawa-Sky Review掲載の論文、製品紹介などの全文PDFも掲載しておりますので、是非お役に立ててください。

『Furukawa-Sky Review』第8号をお届け致します。

第8号はこれまで6回にわたりコラムとして連載してきた「アルミニウムの腐食のおはなし」の集大成とも言えるべき、解説「アルミニウムの腐食挙動の電気化学的解析」を掲載しました。製品・技術紹介では、国際二次電池展に出展したEV車のコンセプトモデルやEV車に搭載される各種アルミ部品事例を紹介しています。展示会会場にお越しいただけなかった皆様からのお問い合わせをいただければ幸いです。トピックスでは年々拡大する当社の海外展開を紹介しています。誌面の制約で、当社の技術・製品の一端をご紹介しますに止まりましたが、内容についてのご質問、ご意見、ご要望などがございましたら、忌憚なく担当者までお問い合わせください。

『Furukawa-Sky Review』を皆様方にご愛読いただけるように、編集委員一同、魅力的な誌面づくりを心掛けてまいりますので、今後もより一層のご指導、ご助言をお願い致します。

編集委員一同

Furukawa-Sky Review No.8

(2012年4月1日 発行)

Furukawa-Sky Review 編集委員会

委員長	渡辺幸博			
委員	亀井信哉	難波江元広	児島洋一	小倉健一
	大瀧光弘	酒井敬司	仁木和寿	
幹事	石川和徳	澤地 隆	小山健太	

発 行 所 古河スカイ株式会社
〒101-8970 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 秋葉原UDX12階
TEL：(03) 5295-3800 (代表) FAX：(03) 5295-3760

編集発行人 渡辺幸博

編 集 Furukawa-Sky Review 編集委員会

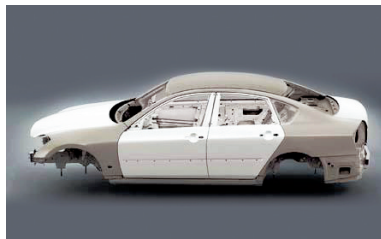
製 作 古河テクノリサーチ株式会社

禁無断転載

Always With You

私たち古河スカイは、日本最大のアルミ圧延メーカーとして、幅広い産業分野のお客様とともにアルミニウムがもつ無限の可能性を追究し、“新たな価値”を創造し続けていきます。

自動車・輸送分野



特性を活かして環境・快適性に貢献

自動車の排ガスや燃費に対する規制が世界的に強化されるなか、「軽い」「強度が高い」といった特性が評価され、アルミニウム材料はハイブリッド車などのボディパネルやフレームに採用されています。またアルミニウム材料は、鉄道車両、船舶のエネルギー効率や加速度性能の向上にも貢献しています。

- 自動車用ボディシート材、フレーム材
- 船舶材、LNGタンク材
- 航空・宇宙機材
- 自動車熱交換器材
- 鍛造製品(ターボチャージャー用コンプレッサーホイール)

電機・電子分野



電子機器・OA機器で幅広く活躍

高い信頼性や耐久性が求められる高性能な電子機器・OA機器にも、アルミニウムが使われています。HDDの心臓部として機能する記憶メディア「メモリーディスク」に、記憶密度を高める高純度のアルミ合金が使われているほか、複写機やプリンタでは、数多くの機能部品にアルミニウム材料が利用されています。

- メモリーディスク基板
- 電子機器ケース・反射板用カラーアルミ材
- 複写機用感光ドラム材
- ルームエアコン用フィン材

飲料缶・包装容器分野



飲料缶のリサイクル促進や安全な包装材の製作に

「再生しやすい」「鋳造しやすい」という特性のためリサイクル率が高く、省エネにも大きく寄与するアルミ缶は、飲料缶として広く使われています。また、アルミニウムは毒性がなく無害・無臭であるため、食品や医薬品の包装材・医療機器、家庭容器物にも広く使われています。

- 缶材(ボディ材、エンド材)
- クロージャ材、キャップ材
- 食品・医薬品用箔

機械・工業製品分野



最先端技術の進化や複雑な形状の工業製品の製作に

「真空特性がよい」「熱をよく伝える」「耐食性に優れる」といった特性をもつアルミニウムは、半導体や大型ディスプレイの製造現場になくはならない存在です。また、加工しやすいことから複雑な断面形状を容易に作り出すことができ、光学精密機器や油圧機器の部品としても使われています。

- 油圧機器用材
- 液晶・半導体製造装置用厚板
- 金型用厚板
- 機械部品用耐磨耗材、快削材
- 配管材

古河スカイ株式会社

本 社	〒101-8970 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 秋葉原UDX12階 TEL:(03)5295-3800 FAX:(03)5295-3760
工 場	
福 井	〒913-8588 福井県坂井市三国町黒目21-1番地 TEL:(0776)82-5840 FAX:(0776)81-6022
深 谷	〒366-8511 埼玉県深谷市上野台1351番地 TEL:(048)572-1311 FAX:(048)573-4162
日 光	〒321-1443 栃木県日光市清滝桜ヶ丘町1番地 TEL:(0288)54-0567 FAX:(0288)53-3329
小 山	〒323-0812 栃木県小山市大字土塔560番地 TEL:(0285)23-2111 FAX:(0285)22-1668
滋 賀	〒523-0021 滋賀県近江八幡市長福寺町172番地 TEL:(0748)38-1300 FAX:(0748)37-8423
営 業 拠 点	
関 西	〒530-0004 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番29号 古河大阪ビル6階 TEL:(06)4797-7300 FAX:(06)4797-7327
中 部	〒461-0005 愛知県名古屋市東区東桜1丁目14番25号 テレビアビル8階 TEL:(052)955-6680 FAX:(052)955-6683
九 州	〒812-0011 福岡県福岡市博多区博多駅前3丁目2番1号 日本生命博多駅前ビル3階 TEL:(092)436-3341 FAX:(092)436-3349
関 連 会 社	株式会社ACE21 FSグリーンネット株式会社 株式会社エルコンポ 株式会社システムスカイ スカイサービス株式会社 株式会社ニッケイ加工 日本金属箔工業株式会社 日本製箔株式会社 乳源東陽光精箔有限公司 東日本鍛造株式会社 古河カラーアルミ株式会社 古河スカイ滋賀株式会社 古河ス凯(上海)鋁材有限公司 古河スカイテクノ株式会社 古河(天津)精密鋁業有限公司 AFSEL.S.A. Bridgnorth Aluminium Ltd. Furukawa-Sky Aluminum (Thailand) Co., Ltd. Furukawa-Sky Aluminum (Vietnam) Inc. PT. Furukawa Indal Aluminum Tri-Arrows Aluminum Inc.



<http://www.furukawa-sky.co.jp/>



この印刷物は環境に配慮し、FSC認証林および管理された森林からの製品である「FSC認証紙」、揮発性有機化合物を含まない「植物性インキ」、印刷工程で有害な廃液を排出しない「水なし印刷」を採用しています。