

Furukawa-Sky Review

No.9
April 2013





アルミニウムの
ない社会を、
地球はもう
想像できない。

軽量で、加工しやすく、リサイクル率の高いアルミニウム。

利用価値の高い存在として、アルミニウムは

あらゆる製品に応用される可能性を秘めています。

アルミニウムのグローバルカンパニー、古河スカイは、

これからも高い技術と品質で世界をリードし続けます。

アルミニウムの
叶える金属。  古河スカイ

第9号
2013年4月
目次

巻頭言

社長就任のご挨拶 ー グローバル視点でさらなる飛躍をー

岡田 満 —— 1

技術解説

プレス成形用アルミニウム板材の諸特性

野口 修 —— 3

技術論文

High strain rate blow formability of newly developed Al-Mg-high-Mn alloy

Tomoyuki Kudo, Akira Goto and Kazuya Saito —— 11

Al-Mg-Si系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 —— 18

ろう付加熱後に180°C熱処理したAl-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性

大谷 良行, 田中 哲, 二宮 淳司, 土公 武宜, 児島 洋一 —— 26

アルミニウム合金の腐食試験における酢酸の孔食促進効果

大谷 良行, 児島 洋一 —— 34

Al-Mn系合金のしきい応力に及ぼすマグネシウム添加の影響

安藤 誠, 鈴木 義和, 伊藤 吾朗 —— 40

製品・技術紹介

新幹線用アルミニウム製吸音パネル —— 48

金型用アルミニウム合金「アルクイン®300」 —— 51

コラム

アルミニウムの腐食のおはなし その8

島田 隆登志, 大谷 良行, 児島 洋一 —— 57

KO処理表面と樹脂との密着メカニズム

長谷川 真一, 三村 達矢, 本川 幸翁, 児島 洋一 —— 64

関連会社紹介

乳源東陽光精箔有限公司 —— 68

古河斯凱(無錫)鋁材加工有限公司 —— 71

トピックス

新幹線用アルミニウム製吸音パネルが日本アルミニウム協会賞の開発賞を受賞 —— 73

アルミニウム合金厚板「ファスプレート®」をリニューアル販売開始 —— 74

リチウムイオン二次電池集電体「ファスポート®」を開発 —— 75

ALUMINIUM 2012に出展 —— 76

ALUMINIUM CHINA 2012に出展 —— 76

公表資料

論文・講演・資料 —— 77



表紙デザイン

変化の激しい時代の中でも進むべき道を見据え、技術革新、環境調和、そしてグローバルマーケティングなど、社会のさまざまな要求に対して常に新たなステージをめざして前進する当社の姿勢を表現しました。

No.9
April 2013
Contents

Opening Remarks

President Assumption Greeting –Further Leap with Global Perspectives–

Mitsuru Okada —— 1

Technical Papers

The Properties of Aluminum Sheet for Press Forming

Osamu Noguchi —— 3

High Strain Rate Blow Formability of Newly Developed Al-Mg-High-Mn Alloy

Tomoyuki Kudo, Akira Goto and Kazuya Saito —— 11

Effect of Cold Rolling Reduction on Development of Recrystallization Textures in an Al-Mg-Si Alloy

Hiroki Takeda, Akira Hibino and Ken Takata —— 18

Intergranular Corrosion Susceptibility for Al-Mn-Cu Alloys Subjected to Heat Treatment at 180°C after Brazing Process

Yoshiyuki Oya, Satoshi Tanaka, Junji Ninomiya, Takeyoshi Doko and Yoichi Kojima —— 26

Effects of Acetic Acid on Pitting Corrosion Acceleration in Corrosion Tests of Aluminum Alloys

Yoshiyuki Oya and Yoichi Kojima —— 34

Effects of Magnesium Addition on Threshold Stress of Al-Mn Alloys

Makoto Ando, Yoshikazu Suzuki and Goroh Itoh —— 40

Products

The Aluminum Noise Absorption Panel for Shinkansen —— 48

Aluminum Alloy for Molds “ALQUEEN 300” —— 51

Technical Column

The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VIII

Takatoshi Shimada, Yoshiyuki Oya and Yoichi Kojima —— 57

Resin Bonding Mechanism onto the KO Treated Surface

Shinichi Hasegawa, Tatsuya Mimura, Yukio Honkawa and Yoichi Kojima —— 64

Introduction of Factory

Guangdong DongYangGuang Aluminum Co., Ltd. —— 68

Furukawa-Sky (Wuxi) Aluminum Products Co., Ltd. —— 71

Topics

Aluminum Noise Absorption Panel for Shinkansen Received

The Development Award of Japan Aluminium Association Prize —— 73

Launched Renewed Thick Aluminum Alloy Plate, “FusPlate®”

Development of Lithium-ion Secondary Battery Current Collector, “FUSPOROUS” —— 75

Participating in the ALUMINIUM 2012 —— 76

Participating in the ALUMINIUM CHINA 2012 —— 76

Published Papers

Research Papers, Lectures and Written Materials —— 77

巻頭言

社長就任のご挨拶

—グローバル視点でさらなる飛躍を—

President Assumption Greeting
- Further Leap with Global Perspectives -



代表取締役社長 岡田 満
 President and
 Chief Executive Officer
 Mitsuru Okada

「Furukawa-Sky Review」第9号の発行にあたりご挨拶申し上げます。2012年6月の株主総会をもって、代表取締役社長に就任いたしました岡田でございます。社長就任にあたり当社の経営理念の1つである「お客様に満足いただける製品・サービスを開発・提供し、企業価値を高めるとともに、社会の発展に寄与します」という言葉を改めて胸に刻み、大変厳しいこの環境下ではございますが、業容の拡大と事業基盤の強化に着実に取り組んでいきたいと考えています。

2010年度からスタートした中期経営計画は、3つの基本方針の「国内事業において既存事業の構造改革を推進し、事業基盤の強化を図ること」、「海外事業において、成長する市場に的確に対応すること」および「新製品開発として、成長製品や次世代製品への事業対応を進めること」を旗印に推進してまいりました。

国内事業においては、2012年に日光工場の上流工程を休止し、福井工場と深谷工場を中心とした最適な生産体制を確立しました。海外事業においては、さまざまな施策を行ってまいりましたが、大きなものは2011年に発表した「タイ国でのアルミニウム板圧延工場の建設」、そして当社グループ初となる米国の生産拠点を獲得したことの2つです。特にタイの新工場は、当社の持てる技術を最大限に盛り込み、世界で通用する工場となるように2014年1月の稼働を目指して順調に建設を進めています。

成長製品や次世代製品としては、電池関連、電気自動車(EV)など、グローバルに成長が見込まれる事業分野について研究開発を続けてまいりました。その成果の一部はこの「Furukawa-Sky Review」第9号にも掲載されています。ぜひ当社技術・製品をご覧いただき、お客様のソリューションに役立てていただきたいと考えています。また新製品開発の一部は社長直轄のプロジェクトとして取り組んでおり、成果を発表できるように進めているところです。

当社グループはグローバルカンパニーとして、持続的な成長と技術開発を続け、お客様のご要求にお応えできることをさらに高い次元で実現するために、昨年8月「住友軽金属工業株式会社との経営統合に合意したこと」を発表しました。本年2月には、日本の公正取引委員会から統合にあたっての承認もいただきました。この後、株主総会でのご承認、その他関係当局のご承認などを得て、本年10月に生産規模で世界3位の世界的な競争力を持つアルミニウムメジャー会社となる予定です。

これまで培ってきた当社の技術をベースに、統合による技術シナジー効果を早期に実現し、変化するお客様のご要求に的確にお応えできるように、またより早くより良い技術を積極的に提案できるようにしていきたいと考えています。

最後になりましたが、真のグローバルカンパニーを目指し、社長以下従業員一丸となって取り組んでいく所存でございます。今後とも変わらぬご理解とご支援ご鞭撻を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

プレス成形用アルミニウム板材の諸特性

The Properties of Aluminum Sheet for Press Forming

野口 修

Osamu Noguchi

概要 アルミニウム板材は年間130万トンの需要があり、その内の60%程がなんらかの形でプレス成形され製品に加工されると考えられる。アルミニウム板材と言っても強度向上のために各種元素を添加したアルミニウム合金板材、さらに調質により強度を調整したアルミニウム合金板材も広く使用されている。ここでは成形用アルミニウム板材の合金や調質による成形特性、特に深絞り性について解説する。

Abstract : Aluminum sheet materials have 1.3 million tons of demands in a year. And it is considered, approximately 60% of these materials are press worked to be processed into products. Though the aluminum sheet materials, the strength improved aluminum alloy sheet materials by adding various elements, and also the intensity adjusted aluminum sheet materials by temper are widely used. Here, the forming characteristics by alloying and tempering the aluminum sheet materials for fabrication, especially deep-draw ability are explained.

1. はじめに

アルミニウムの電解製錬方法（ホール・エルー法）が1886年に確立してから今年で127年、工業製品として比較的新しい材料である¹⁾。

アルミニウムは、「比重2.7と軽い」、「展延性に優れ加工性が良い」、「大気中では耐食性に優れる」、「電気伝導性や熱伝導性に優れている」、「非磁性である」、「毒性がない」、「リサイクル性に優れている」などの特徴がある。それらを活かして多岐にわたる分野に利用され、アルミニウム板材を基にした製品も数多く流通している。

アルミニウム板材を基にした製品として、古くは鍋、釜、弁当箱などからはじまり、現在ではアルミニウム缶に代表されるようにプレス加工によって形作られるものが多い。また、一口にアルミニウム板材と言っても強度向上のために各種元素を添加したアルミニウム合金板材、さらに調質により強度を調整したアルミニウム合金板材も広く使用されている。

ここでは成形用アルミニウム板材の合金や調質による成形特性、特に深絞り性について述べる。

2. アルミニウム板材の種類

2.1 アルミニウム板材の需要

国内のアルミニウム製品総需要の約7割を板や押し出し材などの展伸材が占め、その内、約130万トン／年を板材が占めている。プレス成形用のアルミニウム板材の量は正確には把握されていない。図1にアルミニウム板材出荷量と需要分類を示す²⁾。この中で缶材容器、電気・機械（熱交材含む）、自動車、輸出（主に缶材と熱交材）などは主にプレス成形材であることから、アルミニウム板材の60%以上がプレス成形用であると推察される。

2.2 合金の分類

アルミニウム展伸材の合金記号は4桁の数字で表され、第1位の数字は合金系を、第2位は改良合金を、第3位と第4位は個々の合金の識別を示している。なお、純アルミニウム（1000系）の第3位と第4位合金はアルミニウム純度を表している。

アルミニウム合金は添加成分の作用により非熱処理合金と熱処理合金の2つに分けられる。

非熱処理合金は主に添加成分の固溶体強化や加工硬化

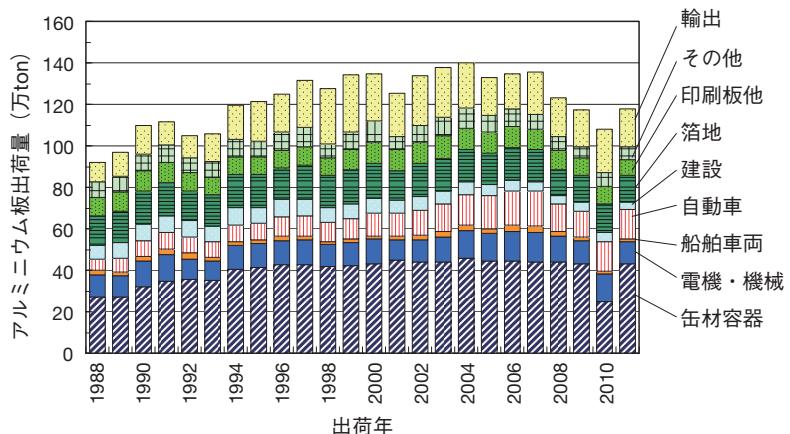
図1 アルミニウム板材出荷量と需要分類²⁾

Fig. 1 Shipping volume and demands classification of aluminum sheet materials.

および焼きなましにより強度を調整する合金で、主要な添加成分はMn, Mg, Siなどである。なお、純アルミニウム(1000系)も非熱処理合金に含まれる。

熱処理合金は添加成分による析出で強度を調整する合金で、添加成分は主にMgとCu、あるいはMgとSi、ZnとMgなどである。表1にアルミニウム展伸材の合金分類を示す³⁾。

アルミニウム展伸材の中でプレス成形に適用される主なアルミニウム板材の化学成分を表2に示す³⁾。

2.3 調質

アルミニウム合金では冷間圧延や焼きなまし、焼入れ、焼もどしなどにより、所定の強度や特性を得ることを調質といい、調質の種類を質別といふ。

プレス成形用板材の主な質別記号を表3に、質別調整の製造工程の概略を図2に示す³⁾。

非熱処理合金は主に冷間圧延率や焼きなまし温度などにより調質することから、質別記号Hで表される。

また、熱処理型合金は焼入れや焼もどし、時効処理により調質することから、質別記号Tで表される。

3. プレス成形特性

3.1 機械的特性

図3にA3003合金板材の質別3種類の応力ひずみ線図を示す。A3003合金は純アルミニウムに近い延性と中強度の材料である。図3の質別による伸び(EL)はO材で約40%, H14材で約17%, H18材で約6%と変化する。

O材以外のH14, H18などの低伸び材も形状に制限はあるが成形用材料として一般的に使用されている。

アルミニウムハンドブック³⁾のアルミニウム板材の引張強さと伸びの標準値をグラフ化して図4に示す。図4には成形用材以外の板材も含んでいるが、引張強さと伸

表1 アルミニウム展伸材の合金分類³⁾

Table 1 The alloy classification of wrought aluminum materials.

大分類	合金呼称
非熱処理合金	純アルミニウム (1000系)
	Al-Mn系合金 (3000系)
	Al-Si系合金 (4000系)
	Al-Mg系合金 (5000系)
熱処理合金	Al-Cu-Mg系合金 (2000系)
	Al-Mg-Si系合金 (6000系)
	Al-Zn-Mg系合金 (7000系)

びは反比例の関係にあり、伸びが30%を超える材料では強度は150 MPa以下と低強度である。

表4にアルミニウム板材の機械的性質の例を示す^{4), 5)}。鋼板と比較すると強度は僅かに小さい程度の合金板もあるが、伸びが大幅に小さく、特に局部伸びが小さい。この他n値は同等以上で大きいが、r値は1未満と小さい。

微小区間でのn値、すなわち、瞬間n値(n*)を図5に示す⁶⁾。図5より、 $\varepsilon = 0.05$ 以上では純アルミニウムや鋼板のn*は一定であるが、5000系や6000系板材のn*はひずみ依存性が大きく、減少している。このほか、アルミニウム板材のひずみ速度感受性指数(m値)は図6に示す⁶⁾ようにゼロかあるいは5000系ではマイナスであり、n*やm値の挙動がアルミニウム合金板材の局部伸びが小さい一因と考えられる。

$$n^* = \frac{d\sigma/\sigma}{d\varepsilon/\varepsilon}$$

$$\sigma = F \varepsilon^n \varepsilon^m$$

表2 アルミニウム合金の化学成分規格³⁾

Table 2 The chemical compositional standard of aluminum alloys.

(mass%)

種類 (JIS)	化学成分(%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A1050	≤0.25	≤0.40	≤0.05	≤0.05	≤0.05	—	≤0.05	≤0.03	99.50以上
A1100	—	≤1.0	0.05~0.20	≤0.05	—	—	≤0.10	—	99.00以上
A1200	—	≤1.0	≤0.05	≤0.05	—	—	≤0.10	≤0.05	99.00以上
A3003	≤0.6	≤0.7	0.05~0.20	1.0~1.5	—	—	≤0.10	—	残部
A3004	≤0.30	≤0.7	≤0.25	1.0~1.5	0.8~1.3	—	≤0.25	—	〃
A5052	≤0.25	≤0.40	≤0.10	≤0.10	2.2~2.8	0.15~0.35	≤0.10	—	〃
A5454	≤0.25	≤0.40	≤0.10	0.50~1.0	2.4~3.0	0.05~0.20	≤0.25	≤0.20	〃
A5182	≤0.20	≤0.35	≤0.15	0.20~0.50	4.0~5.0	≤0.10	≤0.25	≤0.10	〃
A5083	≤0.40	≤0.40	≤0.10	0.40~1.0	4.0~4.9	0.05~0.25	≤0.25	≤0.15	〃
A6016	1.0~1.5	≤0.50	≤0.20	≤0.20	0.25~0.6	≤0.20	≤0.20	≤0.15	〃
A6061	0.40~0.8	≤0.7	0.15~0.40	≤0.15	0.8~1.2	0.04~0.35	≤0.25	≤0.15	〃

表3 JIS規格で用いられる質別記号³⁾

Table 3 Temper symbols used in JIS standard.

記号		定義・意味
F	—	—
H	H1	加工硬化だけのもの
	H2	加工硬化後軟化熱処理したもの
	H3	加工硬化後安定化処理したもの
	H18	断面減少率約75%冷間加工したもの
	H14	引張強さがOとH18の中間のもの
	H24	引張強さがOとH24の中間のもの
	H34	—
O		最も軟らかい状態に焼きなましたもの
T	T4	溶体化処理焼入れ後自然时效したもの
	T6	溶体化処理焼入れ後人工时效したもの

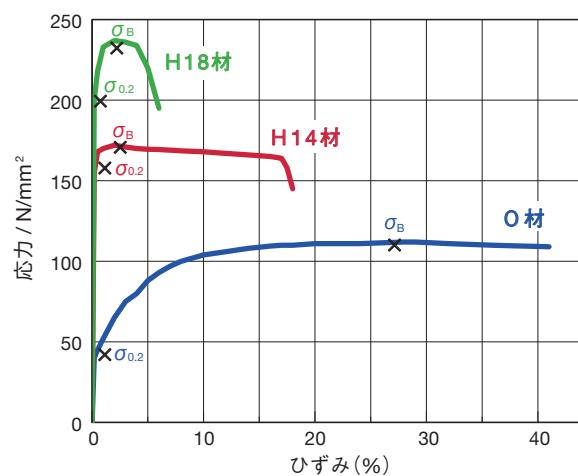
図3 A3003板材の応力ひずみ線図³⁾

Fig. 3 The stress strain diagram of A3003 alloy sheet.

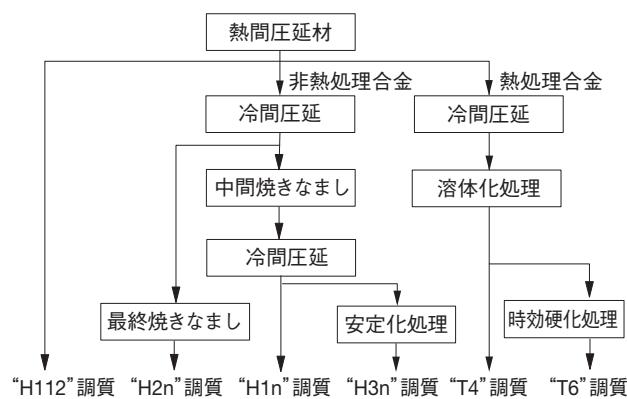
図2 調質のフローチャート³⁾

Fig. 2 The flow chart of temper.

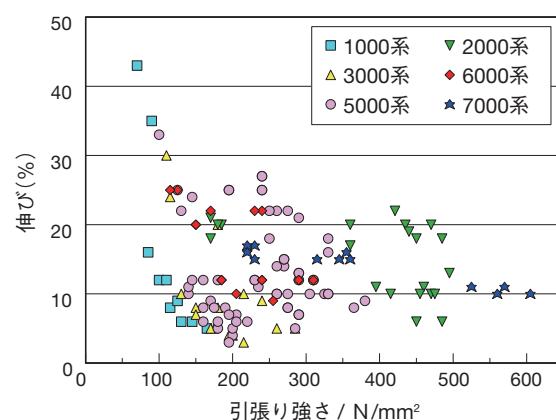
図4 アルミニウム板材の引張強さと伸びの関係³⁾

Fig. 4 The relation between strength and elongation of aluminum alloy sheet.

表4 アルミニウム板材の機械的特性^{4),5)}

Table 4 The mechanical property of aluminum alloy sheets.

合金系	合金・質別	引張強度 TS (MPa)	耐力 YS (MPa)	伸び EL (%)	n値	r値	エリクセン値 Er (mm)
1000系	A1100-O	94	32	43	—	—	10.8
3000系	A3004-O	175	62	27	—	—	8.7
5000系	A5052-O	206	98	23	0.26	0.66	9.6
	A5182-O	284	137	28	0.30	0.79	9.6
6000系	A6016-T4	235	127	28	0.26	0.70	—
鋼板	SPCC	314	176	42	0.23	1.39	11.9

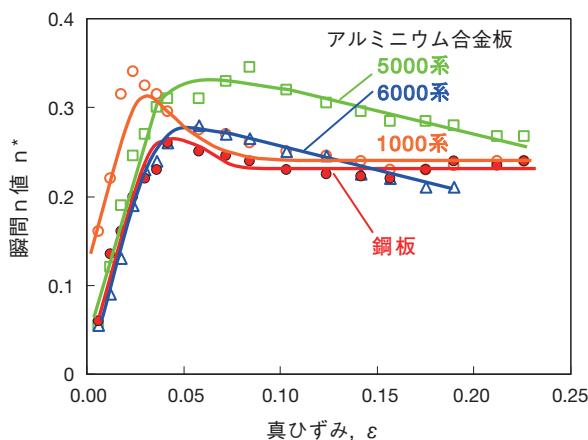
図5 真ひずみと瞬間n値(n^*)⁶⁾

Fig. 5 The relation between true strain ϵ and moment n values of aluminum alloy sheets and a steel sheet.

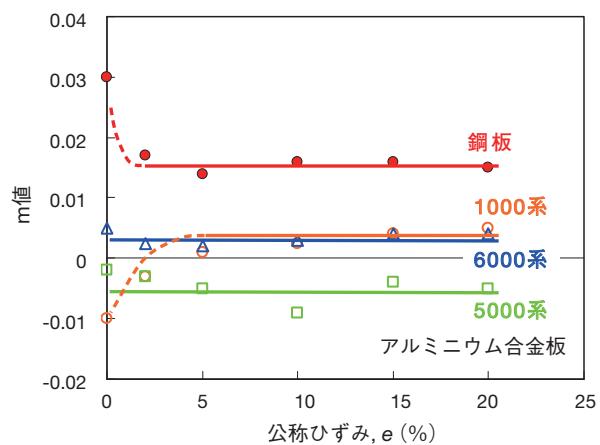
図6 公称ひずみとひずみ速度感受性指数m値⁶⁾

Fig. 6 The relation between nominal strain e and m values of aluminum alloy sheets and a steel sheet.

3.2 深絞り性

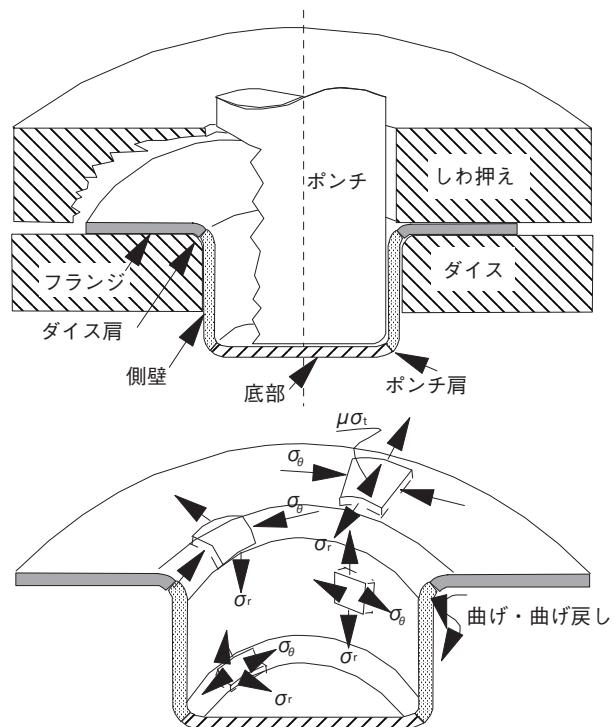
3.2.1 円筒深絞り

深絞り成形は有底容器形状を作る方法として多用され、形状により円筒深絞りや角筒絞り、複雑形状絞り、異型絞りなどがあり、絞り回数により平板絞りと再絞りと区分されている。深絞りはフランジ部の材料をダイス穴内に絞り込むことにより成形高さを得る成形で、ポンチによる半径方向引張応力がフランジ部材料に円周方向圧縮応力を発生させ、円周方向に縮み変形させる。主要変形部はダイス穴径より外側のフランジ部とダイスR部の材料である。また、ポンチからの成形力は成形されたカップ底部および側壁部材料を介して伝えられる。成形中はカップ内で主要変形部と成形力伝達部との別の役割の部分が存在する。これを図7に示す。

アルミニウム板材の合金と質別に円筒深絞り性とダイスRとの関係を図8に、ポンチRとの関係を図9に示す⁷⁾。なお、円筒深絞り性はLDRで評価した。

※LDR (limiting drawing ratio : 限界絞り比 = 深絞り可能な最大ブランク径/ポンチ径)

図8および図9よりLDRには金型形状が大きく影響することが分かる。LDRを大きくするにはダイス肩R半径を板厚(t)に対し $R/t > 4$ とする必要がある。ポンチ肩R半径の影響は材料の質別で異なり、O材では $R/t > 5$,



σ_r : 半径方向、軸方向応力

σ_a : 円周方向応力

σ_t : 板厚方向応力

図7 円筒深絞りの応力状態

Fig. 7 The stress state of deep drawing.

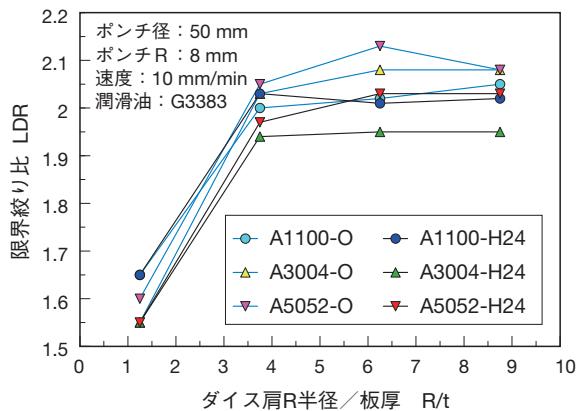
図8 ダイス肩RとLDRの関係⁷⁾

Fig. 8 The relation between the die shoulders R and LDR.

H24材では $15 > R/t > 5$ の範囲とすることで大きなLDRが得られる。また、成形条件により一概には言えないが、本成形条件下では、H24材よりもO材の方が深絞り性に優れる傾向があり、O材ではA5052 > A3004 > A1100と引張強さの高い材料の方が大きなLDRを示す。

3.2.2 角絞り

ライターケースやリチウムイオン電池ケースのような小さな深い角容器の場合は円筒絞りから数段の加工で徐々に角絞りと変化させる方法が採用されている。平面寸法の大きな角容器や角パネルの場合が角絞りの対象となる。角絞りでは四隅のコーナー部は円筒絞りの一部分と同じで絞りと曲げおよび曲げ戻し変形を受け、直辺部は曲げと曲げ戻し変形を受けるので、コーナー部の変形応力が大きくなり、破断もコーナー部で発生する。アルミニウム板材A1050材のH材とO材についてコーナー部と直辺の比とポンチ面摩擦の影響による角絞り性を図10に示す⁸⁾。図中の限界絞り対辺比は、角絞りにおける限界絞り比を表す。図10の限界絞り対辺比は rc/L により複雑な変化をする。角筒化(rc/L 減少)では、H材のほうがO材より限界絞り対辺比 L_c/L が大きく、角絞り性が良い。円筒化(rc/L 増加)ではO材の方が角絞り性が良い。H材はポンチ面高摩擦(μ_p 大)の方が低摩擦(μ_p 小)より良く絞れる。O材は角筒化すると低摩擦(μ_p 小)の方が、円筒化すると高摩擦(μ_p 大)が良い。これらの結果はポンチ角隅部に集中しやすい変形抵抗やポンチ肩部負担能力の周方向一様化の差とされている。

図10に比べてポンチ短辺長さが5～10倍の場合の絞り性については図11に示す^{9), 10)}。図11(c)のコーナー部半径は図10の rc/L : 0.03～0.13 ($L=300$ の場合)に相当する。コーナー半径の増加に伴い絞り性が急激に増加する点などは類似している。しかし、質別による傾向は異なりO材が良好である。図11(a)では引張り強さと逆相関で、図11(b)では45°方向の r 値と正相関がある。図11

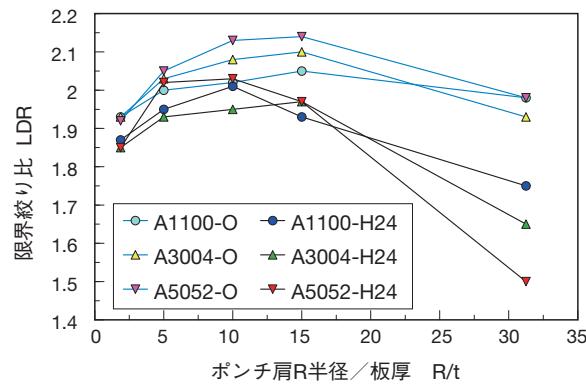
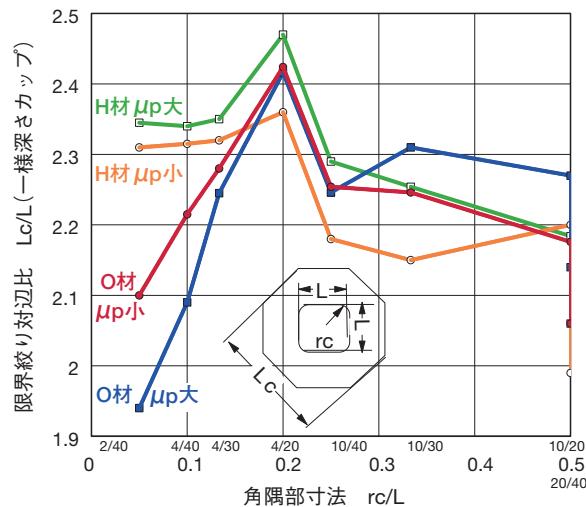
図9 ポンチ肩RとLDRの関係⁷⁾

Fig. 9 The relation between the punch shoulders R and LDR.

図10 一様深さカップでの限界絞り対辺比に及ぼす角隅部寸法の影響⁸⁾

工業用純アルミニウム板A1050(板厚0.8 mm),
H材: H18
フランジ面潤滑: 鉛油+ポリエチレン膜
ポンチ面潤滑: μ_p 大: 鉛油, μ_p 小: 鉛油+ポリエチレン膜

Fig.10 Influence of the corner part dimension exerted on the limiting drawing ratio of square in a uniform depth cup.

ではコーナー肩 r が大きい点がコーナー部のポンチ負担能力を均一化する効果がありO材や低強度材が良好となったと推定される。

3.2.3 再絞り

再絞り成形は平板絞りでは得られないような深い容器形状を作る加工法で、平板絞りした容器形状の材料を再度深絞りする方法ある。深い容器では再絞り回数も多く、リチウムイオン電池ケースなどでは10回近い再絞りを行うケースもある。このほか、アルミニウム飲料缶胴やコンデーサーケース、コピードラムなど実際の適用例は多い。代表的な再絞り方法としては絞り方向から順方向と逆方向、ダイス形状から平面ダイスとテーパーダイスに分けられている。図12に再絞りの代表的な方式を示す。

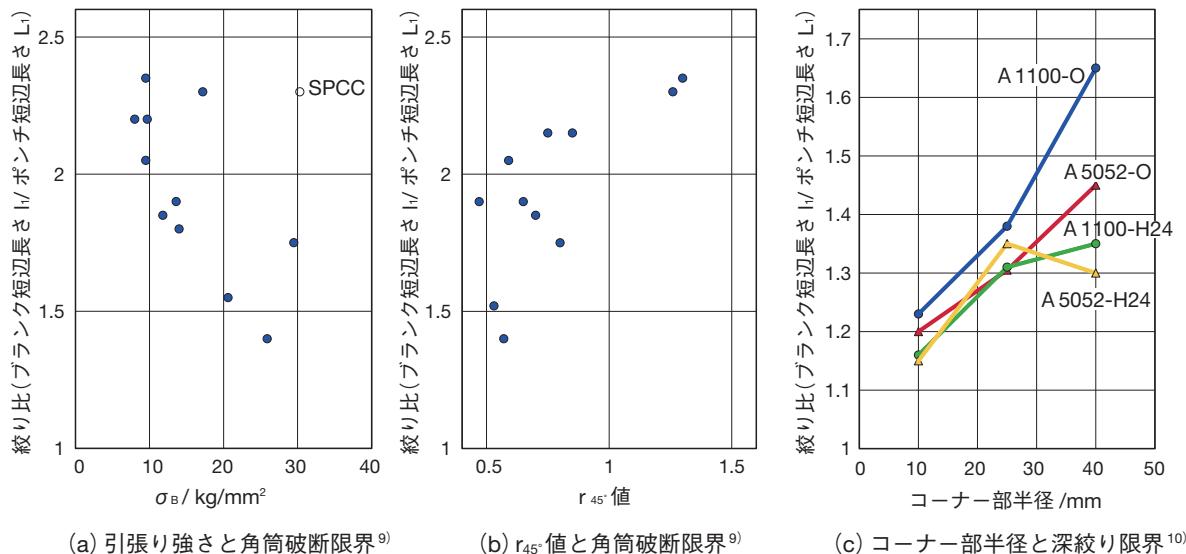


図11 各種アルミ板材の角筒破断限界

供試材板厚1.0 mm, ポンチ:面サイズ200×300, コーナーr40 mm (c) 10, 20, 40 mm, コーナー肩r10 mm, 直辺部肩r5 mm, クリアランス1.2 mm, プレス油使用

Fig. 11 Rectangular shell fracture limit of aluminum alloy sheets.

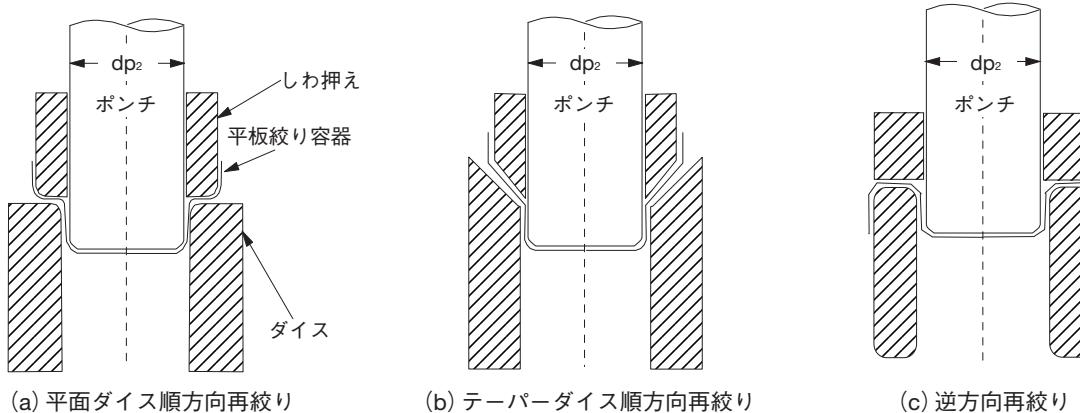


図12 再絞り方法概略

Fig. 12 The redrawing method outline.

図13に再絞りの代表的な応用例として飲料缶の製造工程を示す¹¹⁾。カッピング後に再絞りを行い連続して3段のしごき加工を加える。

3.2.4 深絞りにおける潤滑の影響

アルミニウムは鋼板に比べて鉄や工具鋼の金型に凝着しやすい性質を持っている。また、アルミニウム板材は特に要求ある場合を除いて通常、鋼板のようには防錆油を塗布しないで販売する。プレス成形する場合、プレス現場で適切な潤滑剤を使用する必要がある。アルミニウム板材に潤滑剤を使用した場合、潤滑剤によって成形性の変化が大きい。各種潤滑剤による成形性と脱脂性を表5に示す¹²⁾。成形性に関してはアルミニウムと工具が直接接触しないようなWAXや樹脂皮膜、樹脂フィルムなどが良好な性能を示している。なお、図14¹³⁾に示すように鉛油タイプの潤滑剤は成形速度と粘度の増加に従

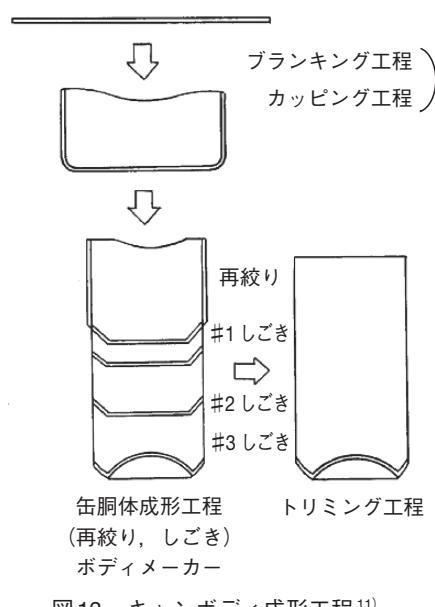


図13 キャンボディ成形工程¹¹⁾
Fig. 13 Can body forming process.

い良好な深絞り性を示すが、WAXなどでは速度効果が少ないなど、潤滑剤の種類により効果が大きく異なる点も注意が必要である¹²⁾。

表5 成形性に及ぼす潤滑剤の影響¹²⁾

Table 5 Influence of lubricant on formability.

潤滑剤		成形性		脱脂性
種類	粘度	LDR	エリクセン値	
防錆油	16 cSt	1.98	8.8	○
プレス油	20 cSt	2.02	9.5	○
	94 cSt	2.08	9.5	△
	373 cSt	2.02	9.8	×
Wax	—	2.06	9.9	△
樹脂皮膜	—	2.08	9.3	○
	—	2.12	9.6	○
	—	2.13	10.1	○

供試材 AA5022 O材 板厚1.0 mm

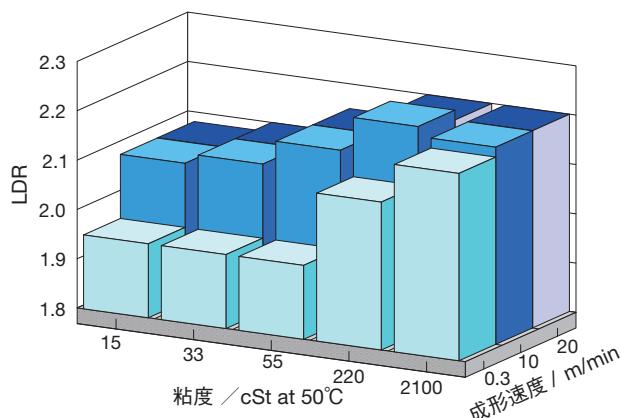
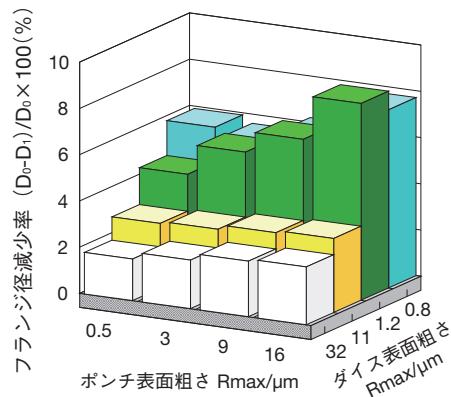
図14 成形速度とプレス油(基油+油性剤)の粘度によるLDR¹³⁾

Fig. 14 LDR by forming speed and press oil viscosity.



(a) パラフィン系鉱油(200 cSt), MF材(Rmax1.1 ~ 0.8 μm)

図16 円筒深絞りにおけるポンチおよびダイスの表面粗度によるフランジ径減少率¹⁴⁾

ポンチ径32 mm, ポンチ肩r3 mm, ダイス肩r5 mm, クリアランス1.2 mm/片側

供試材A1100-O 板厚0.8 mm, ブランク径70 mm, 絞り速度230 mm/min, BHF100 kg一定

Fig. 16 Flange diameter decrease rate by die and punch surface roughness in cup drawing.

絞り性の向上を図るにはフランジ部材料を絞り込みやすくし、ポンチラジアス部の材料の荷重負担能力を高める必要がある。フランジ部を低摩擦とし、ポンチラジアス部を高摩擦と低摩擦とした実験結果を図15に示す⁸⁾。硬質材では平頭ポンチでポンチラジアス部の摩擦の差が絞り性の差として現れているが、材料の張出し性が低いので球頭化すると絞り性の差がなくなる。しかし、軟質材では摩擦による絞り性の差は明確である。

3.2.5 深絞りにおける金型粗さの影響

アルミニウム板材は弾性係数が小さいため金型表面粗さの凹凸に対して変形しやすく、傷つきやすい。そのため、一般に金型表面は滑らかに仕上げている。図16は

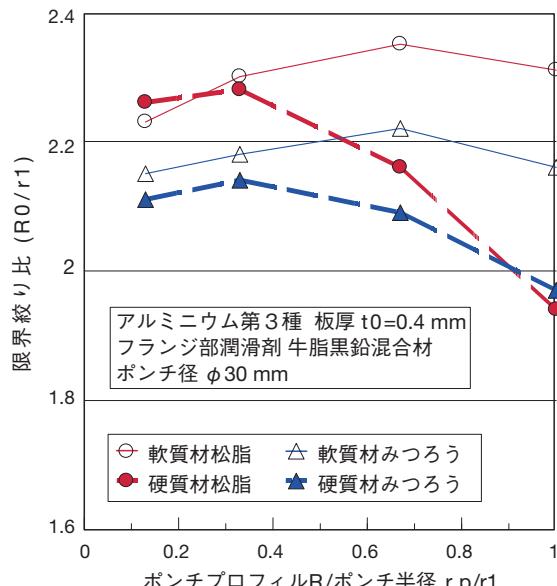
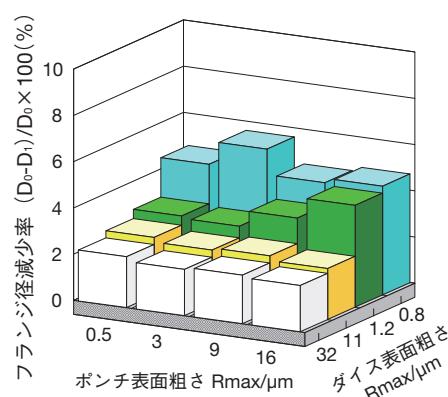
図15 ポンチプロファイルの潤滑差の影響⁸⁾

Fig. 15 Influence of the lubricous difference of a punch profile.



(b) パラフィン系鉱油(35 cSt), MF材(Rmax1.1 ~ 0.8 μm)

ポンチおよびダイスの表面粗さを切削時のバイト目の粗さで一定とした工具による試験結果の一部である¹⁴⁾。

成形性はフランジ径減少率で評価している。ポンチ表面粗さは粗い方が、ダイス表面粗さは滑らかな方が、また潤滑剤は高粘度の方がフランジ径減少率が大きく、成形性が良いことが示されている。ただし、ポンチ表面粗さをあまり粗くするとポンチへのアルミニウムの凝着、削り粉の発生などが起こるので注意が必要である。金型製造時に必要な部分を滑らかにすることはノウハウとして実施されているが、アルミニウムは弾性係数が小さいことから金型表面粗さの影響を受けやすいと考えられ、今後、アルミニウム板材の成形においては金型の一部の表面粗さを成形性の向上に利用する方法の検討も必要であろう。

4. おわりに

近年、板連続熱処理炉の導入と合金設計により、アルミニウム板材の成形性は向上した。また、材料の成形性を評価する手法は材料開発や使用時の材料選択に重要であり、多くの実験的な研究報告が発表されている。今後、さらに検討が進みアルミニウム板材に適した成形性の評価方法が見いだされるものと期待する。同時にアルミニウムに適した成形法も開発されつつあり、材料と成形方法の両面から成形性の改善が行われるものと思われる。その結果、アルミニウム板材の用途が拡大し、多くの人々に役立つことを願う。

参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会webサイト：アルミニウムの歴史
- 2) 日本アルミニウム協会webサイト：アルミ板類需要部門別出荷推移(2012)
- 3) 日本アルミニウム協会編：アルミニウムハンドブック(2007).
- 4) 阿部佑二, 吉田正勝, 野口修, 松尾守, 小松原俊雄:塑性と加工, 33-375 (1992), 365.
- 5) 軽金属学会成形部会：研究部会報告書,自動車車体用アルミニウム合金薄板の成形性データブック, (1996)
- 6) M. Usuda, K. Hasimoto, T. Amaike, T. Katayama, Y. Abe and M. Yoshida : SAE, No950924, (1995).
- 7) 軽金属学会成形部会：研究部会報告書,アルミニウム合金薄板のプレス加工データブック, (1991)
- 8) 河合望：新版塑性加工学(1995), 207, (朝倉書店)
- 9) 藤倉潮三, 山崎淳: 58回軽金属春講概, (1980), 41.
- 10) 藤倉潮三, 山崎淳: 55回軽金属春講概, (1978), 75.
- 11) 藤倉潮三: 軽金属, 40 (1990), 239.
- 12) 阿部佑二, 吉田正勝, 野口修, 松尾守, 小松原俊雄:塑性と加工, 33-375 (1992), 365.
- 13) 木村茂樹：軽金属学会第5回金属成形セミナー, (1987), 106.
- 14) 阿部佑二, 岡田健三: 20回軽金属シンポテキスト, (1982), 30.



野口 修 (Osamu Noguchi)
技術研究所

High Strain Rate Blow Formability of Newly Developed Al-Mg-High-Mn Alloy

Tomoyuki Kudo

Akira Goto

Kazuya Saito

Abstract : Blow forming accompanied with superplasticity makes possible the forming of complex parts, which cannot be formed by cold press forming. The conventional superplastic AA5083 alloy 'ALNOVI®-1' developed by the Furukawa-Sky Aluminum Corp. shows high superplasticity because of its fine grain and is widely used for blow forming. However, for mass production of components, an Al-Mg alloy with finer-sized grains is needed. In this research, the newly developed high Mn version of the Al-Mg alloy 'ALNOVI-U' is used, and this material possesses grains finer than those of the conventional AA5083 alloy. The effects of finer grain size on the blow formability at high strain rates over $10^{-2}/\text{s}$ and the properties of the resulting moldings were studied.

1. Introduction

The 2000 and 7000 series aluminum alloys, which have fine grains and show high superplasticity, are used for special components such as those used in aircraft, and are used as materials for blow forming. It is relatively difficult to ensure fine grains in the 5000 series aluminum alloys and the superplasticity is slightly inferior. However, the 5000 series aluminum alloys have high corrosion resistance and weldability; therefore, these alloys are in great demand as materials for blow forming common components. The Furukawa-Sky Aluminum Corp. has developed the superplastic AA5083 alloy 'ALNOVI-1' with a fine grain size of $10 \mu\text{m}$ or less by a proprietary process and ALNOVI-1 is widely used globally. ALNOVI-1 shows not only high superplasticity at low strain rates but also good elongation at high strain rates, as is required for high productivity. However, there was a need for a material suitable for higher strain rate blow forming, because the 5000 series aluminum alloys came to be used for mass production items. Therefore, the Furukawa-Sky Aluminum Corp. developed the Al-Mg-Mn alloy 'ALNOVI-U' which allows for grains to be made $2 \mu\text{m}$ smaller by adjusting the amount of additive Mn¹⁾ and attempts were made to enhance elongation at high strain rates ($10^{-2}\text{-}10^{-1}/\text{s}$). In this study, the

potential of ALNOVI-U was evaluated by investigating in detail the effects of finer grain size on high-temperature tensile properties, blow formability, and properties of moldings formed at high strain rates ($10^{-2}\text{-}10^{-1}/\text{s}$).

2. Experimental

2.1 Materials

The chemical composition of the tested alloy ALNOVI-U used in the experiments and AA5083 alloy are shown in **Table 1**. The sample alloy was subjected to DC-casting, homogenization, and hot and cold rolling. The thickness of cold rolled sheet was 0.5 mm. The precipitates in the tested alloys and AA5083 are shown in **Fig. 1**. The precipitates in ALNOVI-U are more densely distributed because the amount of additive Mn is higher than that in AA5083. It is thought that these precipitates contribute to the decrease in grain size by stabilizing grain boundaries and acting as nucleation sites for recrystallization. The cold rolled sheet of ALNOVI-U was

Table 1 Chemical composition. (mass%)

Material	Si	Fe	Mn	Mg
ALNOVI-U	0.03	0.05	1.42	4.75
AA5083	0.03	0.04	0.73	4.70

annealed and the grain size of the sheet's alloy were manipulated to be 6 μm ; this is finer than that of AA5083, 9 μm which is equivalent to that of AA5083 and 13 μm which is coarser than that of AA5083. These samples are called '6 μm ' sample, '9 μm ' sample, '13 μm ' sample respectively in this paper. The grain structures are shown in **Fig. 2**.

2.2 High temperature tensile tests

Tensile tests were conducted at 663 K, 703 K and 743 K. The deformation resistance and elongation at high temperatures were measured by tensile tests at constant strain rates of 10^{-3} , 10^{-2} and $10^{-1}/\text{s}$. The deformation mechanisms at high temperatures were studied by analyzing the results of the strain rate change tensile tests in the range 10^{-4} to $10^{-1}/\text{s}$.

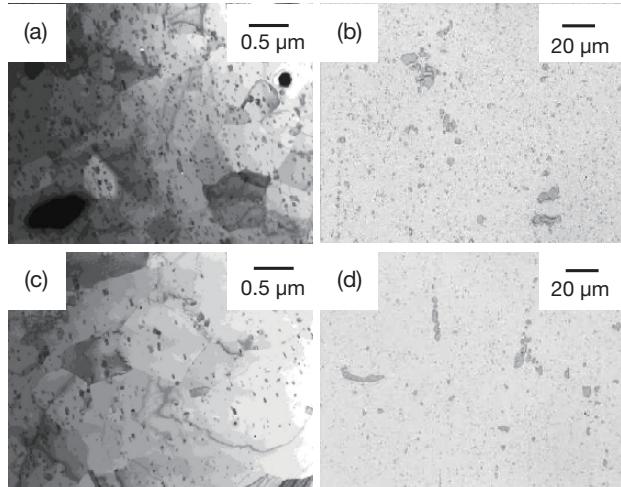


Fig. 1 Precipitates in ALNOVI-U and AA5083.

- (a) Fine precipitates observed by TEM in ALNOVI-U.
- (b) Coarse precipitates observed by SEM in ALNOVI-U.
- (c) Fine precipitates observed by TEM in AA5083.
- (d) Coarse precipitates observed by SEM in AA5083.

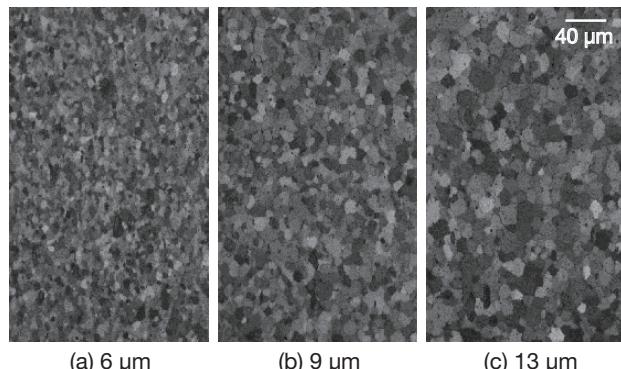


Fig. 2 Grain structures of ALNOVI-U manipulated by annealing. They were subjected to the experiments.

2.3 Blow Forming tests

After the sheets were inserted between the mold plates, heated in the blow forming machine, and kept hot for 10 min, blow forming by N_2 gas was conducted. The mold shape was similar to that of an automobile quarter panel. The blow forming machine used in the experiments can exert high pressure in a few seconds and is therefore suitable for high strain rate blow forming. In this research, high strain rate blow forming tests that are quicker than conventional tests were conducted; the forming times were 5, 10, 15, and 20 s. The gas pressure in these tests was constant at 3 MPa, and the temperatures were 663 K, 703 K and 743 K.

2.4 Molding Properties

(a) Appearance

The moldings were inspected for breaks. In addition, the molding accuracy was evaluated by measuring the radius of curvature at the point that is formed at the end of the forming as shown in **Fig. 3**.

(b) Cavitation

For evaluating cavitation volume, sections with different thickness reductions were selected from the moldings and polished. The cavitation area ratio was determined using an area analyzer. In addition, the strain distribution in grains around the cavitations was observed by electron backscatter diffraction (EBSD).

(c) Grain structure and strength after forming

The grain structures in the selected sections were observed by Barker's method and the initial and final grain sizes were measured. In addition, the Vickers hardness of these sections was measured.

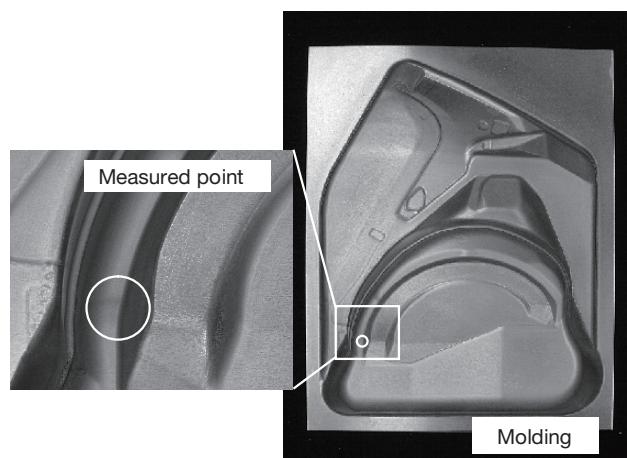


Fig. 3 Molding and measured point of curvature radius.

3. Results and Discussion

3.1 Deformation resistance and elongation at high temperature

The stress-strain curves for constant strain rates are shown in **Fig. 4**. At any strain rate, the deformation resistance of the 6 μm sample was the smallest. Comparing the characteristics of the S-S curves, in particular, for the 9 μm and 13 μm samples, a large peak was observed in early deformation and the deformation resistance increased with the strain rates. In contrast, for the 6 μm sample the peak was small, even at strain rates of $10^{-2}/\text{s}$. In addition, in the 6 μm sample, the deformation resistance was small and the typical S-S curves in grain boundary sliding situations, which have a large n value, were remarkably visible, even at strain rates of $10^{-2}/\text{s}$.

The elongations of each sample are shown in **Fig. 5**. The sample with finer grains showed greater elongation, especially at strain rates lower than $10^{-2}/\text{s}$. The elongation of each sample converged at lower temperatures or higher strain rates. The difference between the elongations of the 9 μm and 13 μm samples decreased at strain rates greater than $10^{-2}/\text{s}$. Furthermore, the effect of grain size diminished at strain rates

of $10^{-1}/\text{s}$. However, the 6 μm sample showed a larger elongation than the other samples even at strain rates in the range 10^{-2} – $10^{-1}/\text{s}$, which are higher than those used in conventional blow forming.

3.2 Discussion of deformation mechanism at high temperature

The relation between stress and strain rates, as deduced from measurements made in the course of strain rate change tensile tests, are shown in **Fig. 6**. The slope m indicates the strain rate sensitivity exponent. In each sample, m was approximately 0.5 at low strain rates and 0.3 at high strain rates. The relevant equation at high temperature is represented by Eq. (1)²⁾, where, $\dot{\varepsilon}$ is the strain rate, A is a constant, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, G is the shear modulus, b is the Burgers vector, d is the grain size, σ is the flow stress, p is the grain size exponent, D_0 is the diffusion constant, Q is the activation energy, and R is the gas constant. The m and p values of each deformation mechanism are summarized in **Table 2**²⁾⁻⁵⁾. From the values listed in Table 2, we deduced that grain boundary sliding occurs at low strain rates in the area of $m = 0.5$, and solute drag creep occurs at high strain rates in the area of $m = 0.3$. It is assumed that in

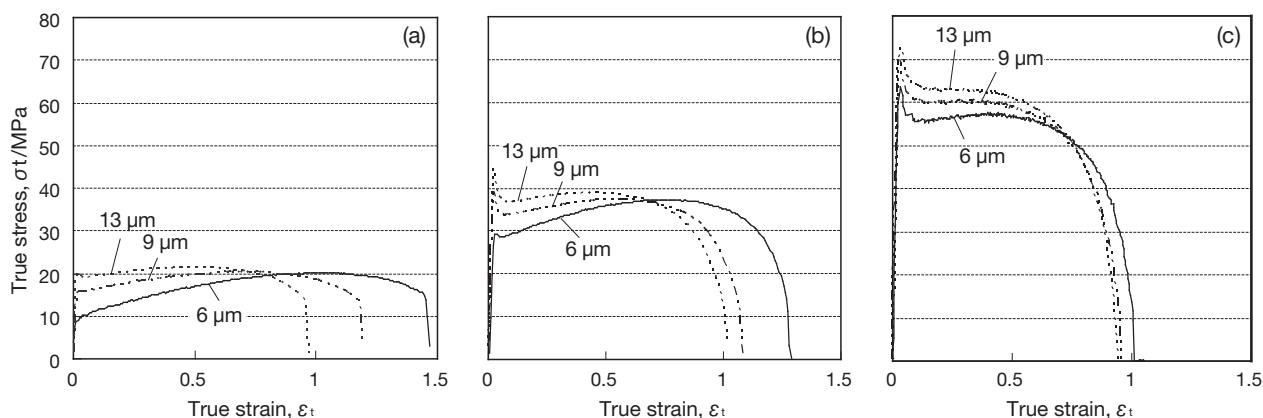


Fig. 4 S-S Curves measured by constant strain rate tensile tests (703 K).
(a) $10^{-3}/\text{s}$, (b) $10^{-2}/\text{s}$, (c) $10^{-1}/\text{s}$.

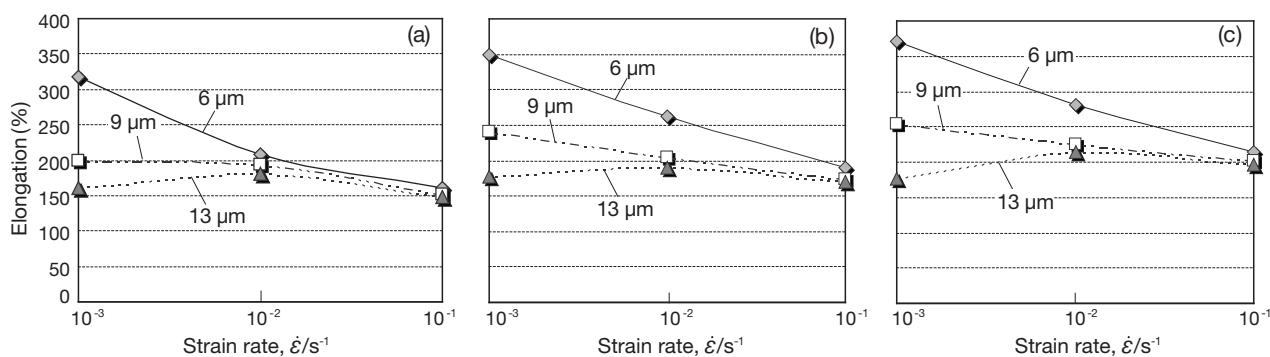


Fig. 5 Elongation as measured in constant strain rate tensile tests.
(a) 663 K, (b) 703 K, (c) 743 K.

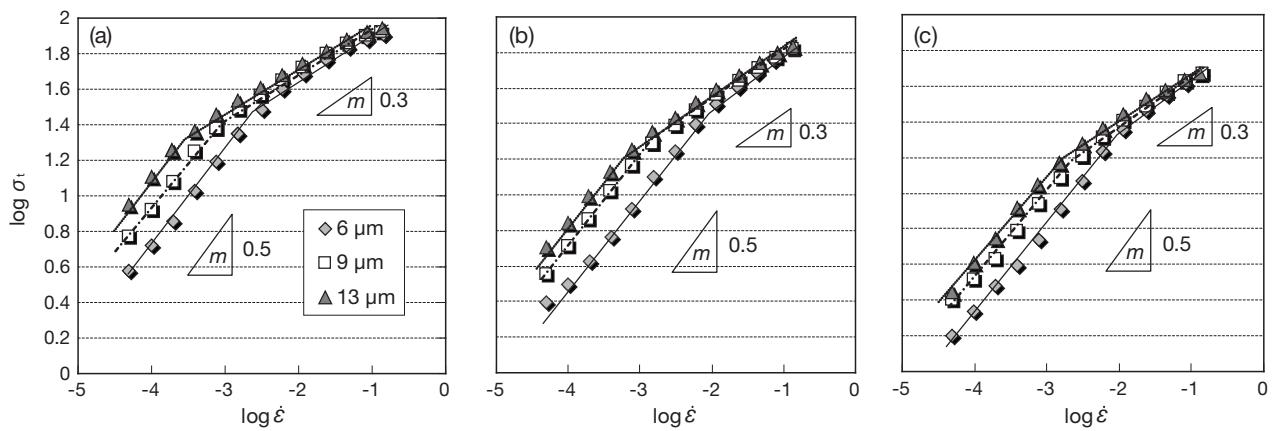


Fig. 6 Strain rate sensitivity exponents measured by strain rate change tensile tests.

(a) 663 K, (b) 703 K, (c) 743 K.

Table 2 *m* and *p* value of deformation mechanism at high temperature.²⁾⁻⁵⁾

		<i>m</i>	<i>p</i>
Diffusional creep	Nabarro-Herring creep	1	2
	Coble creep	1	3
Grain-boundary sliding	Lattice diffusion	0.5	2
	Grain-boundary diffusion	0.5	3
Dislocation creep	Harper-Dorn creep	1	0
	Solute drag creep	0.33	0
	Climb-controlled creep	0.2	0

this alloy, deformation proceeds with interaction between the dislocation and the solute Mg. in the area of *m* = 0.3. It is found that grain boundary sliding occurs even at higher strain rates at higher temperature or finer grain size (see Fig. 5). The shift in the value of strain rate at which grain boundary sliding occurs when the grain size becomes finer from 9 μm to 6 μm is simply estimated by Eq. (1). It is found that it is shifted to an approximately 2.3-3.4 times higher strain rate because *p* is 2-3 (see Table. 2).

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{1/m} D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (1)$$

The 6 μm sample shows the smallest deformation resistance and the largest elongation even at high strain rates in the range 10⁻²-10⁻¹/s because grain boundary sliding contributes at higher strain rates in this sample. However, the contribution of grain boundary sliding is small and that of solute drag creep is large at strain rates over 10²/s in coarse grained samples. It is thought that the large peak shown in the S-S curves are generated by interactions between dislocations and solute Mg, causing an increase in deformation resistance at high temperature. From Eq. (1) and Table. 2, grain boundary sliding is affected by grain size *d* and solute drag creep is not,

because *p* is 0. It is thought that the reason why elongation of each sample converged at a strain rate 10⁻¹/s is that the deformation mechanism of whole materials become one of solute drag creep.

From the results of the test pieces described above, the contribution of grain boundary sliding is made larger and therefore large elongation and low deformation resistance is shown, even at low temperature and high strain rates, by using ALNOVI-U. It is expected that ALNOVI-U will enable the blow forming temperature and time to be reduced. The formabilities and properties of moldings obtained in high strain rate blow forming tests are shown below.

3.3 Appearance

The radius of curvature at the point formed in the end of the forming process as a function of the forming time is shown in Fig. 7. The symbol × signifies that breaking occurred in the moldings. A small radius of curvature means that sharp edges can form faster and that there is good molding accuracy as shown in Fig. 8. Breaking was shown by the 13 μm sample as forming proceeded, but not in the 9 μm and 6 μm samples. From this result, it is confirmed that the samples of finer grain size have larger ductility, even at the high strain rates as those used in the forming tests. That corresponds to relation between grain size and elongation shown in Fig. 5. And it is found that the finer grains enable to form sharp edges faster or at lower temperature as shown in Fig. 7. This can be accounted for by the deformation resistance being smaller in the case of finer grains, even at high strain rates as shown in Fig. 4.

3.4 Cavitation

Cavitation area ratio as a function of thickness reduction of each part in the molding is shown in Fig. 9. Cavitation increased with thickness reduction, but the 6 μm sample

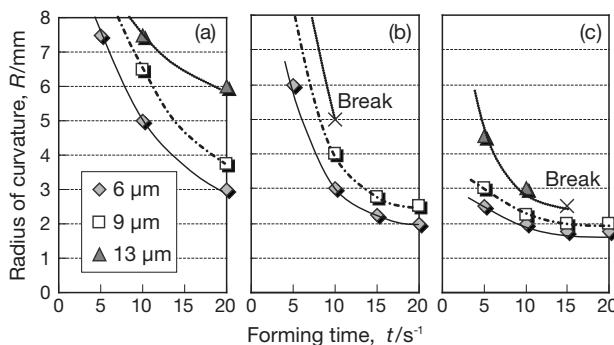


Fig. 7 Radius of curvature against forming time.

(a) 663 K, (b) 703 K, (c) 743 K.

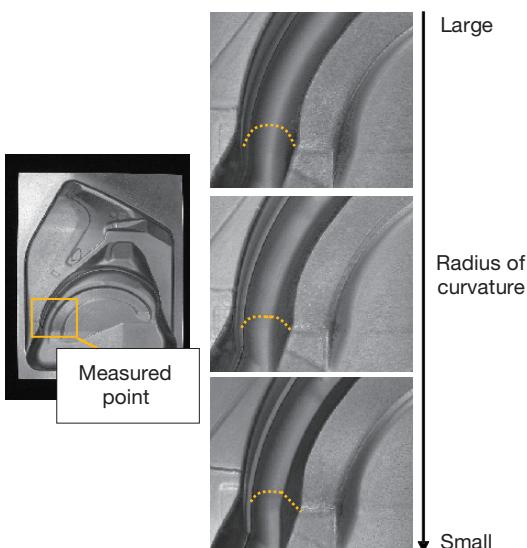
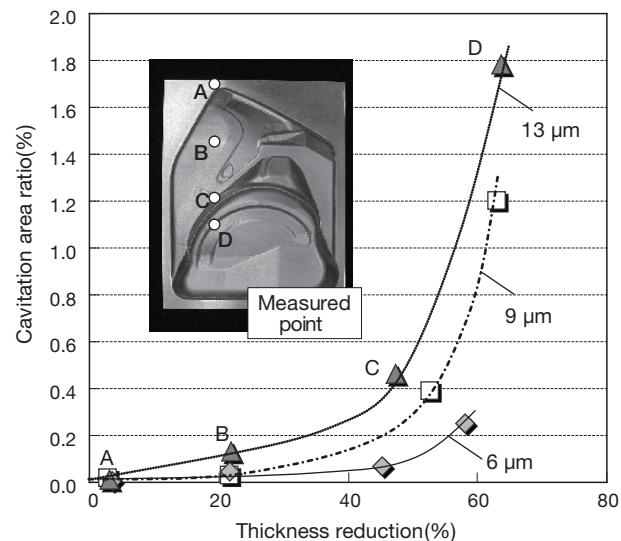
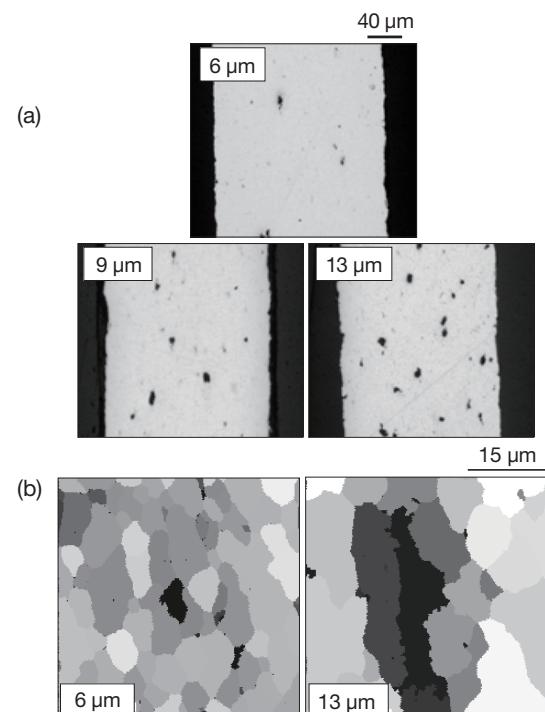


Fig. 8 Radius of curvature and appearance of molding.

showed the lowest values. **Fig. 10 (a)** shows the section at point D in Fig. 9 observed by a optical microscope. It is found that fewer cavitations were generated at finer grain sizes. **Fig. 10 (b)** shows an Image Quality map of the 6 μm and 13 μm samples observed by EBSD and it represents the average strain in the grains by means of a gray scale. It is confirmed that initial cavitations were generated on the triple junctions of grain boundaries by grain boundary sliding. In the 13 μm sample, the largely stretched grains accepting intragranular deformation are shown and it is assumed that the initial cavitations were combined and became larger along the grain boundaries. It is said that initial cavitations are generated by stress concentration on the triple junctions of grain boundaries or the interfaces of coarse precipitates⁶⁾.

However, it is thought that the distribution of precipitates are not largely difference because the chemical compositions of these samples are the same. Therefore, considering only the effect of grain size, it is assumed that initial cavitations tend to be generated because stress concentration occurs on the triple junctions of grain boundaries in the 13 μm sample and, in

Fig. 9 Cavitation area ratio against thickness reduction.
(Forming time is 10 s and forming temperature is 703 K.)Fig. 10 Cavitation of each sample.
(a) Image observed by optical microscope.
(b) Image quality map observed by EBSD.

addition, initial cavitations tend to be larger because of intragranular deformation. It is thought that initial cavitations do not tend to be larger because the contribution of intragranular deformation is relatively small, and therefore the cavitation area ratio in the 6 μm sample is the lowest.

3.5 Grain structure and strength after forming

The relation between thickness reduction and grain size after forming is shown in **Fig. 11**. Point A represents the grain size not deformed, points B, C and D represent grain sizes at about the same points of B, C and D in Fig. 9 respectively.

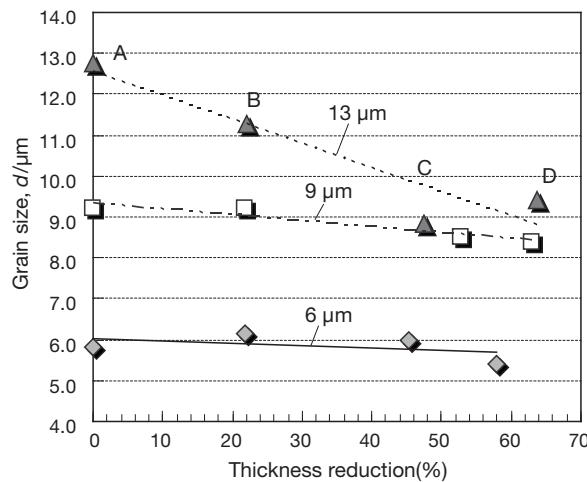


Fig. 11 Grain size after forming.
(Forming time is 10 sec and forming temperature is 703 K.)

The grain sizes after forming were remarkably made finer as the initial grain size became coarser. The plots as the grain size becomes slightly larger are shown and the tendency for refinement of the grain size is less in the 6 μm and 9 μm samples. It is considered that this effect is due to the grain size being made finer by dynamic recrystallization because the contribution of intragranular deformation is larger as the grain size increases. The reason why the grain size becomes slightly larger in fine grain samples is thought to arise from the transfer of grain boundary, occurring by an accommodation process. However, the grain size after forming was finer as the initial grain size was finer (see Fig. 11). Fig. 12 shows the Vickers hardness of point B. The 6 μm sample has the largest hardness because it has the finest grain (Hall-Petch relationship).

4. Summary

ALNOVI-U containing high Mn, which has a grain size of 6 μm was used, and its high-temperature tensile properties, high strain rate blow formability, and properties of components in the samples with grain sizes of 6 μm , 9 μm , and 13 μm were studied. The temperatures in the tests conducted for this study were 663 K, 703 K and 743 K; the strain rates were greater than $10^{-2}/\text{s}$, and the following results were obtained.

- In the high temperature tensile tests, the sample which involves the finest grain size of 6 μm showed the highest elongation and the smallest deformation resistance because grain boundary sliding worked effectively even at strain rates in the range $10^{-2}\text{-}10^{-1}/\text{s}$.
- Even in the high strain rate blow forming tests, involving a forming time of 10 s using the mold having the shape

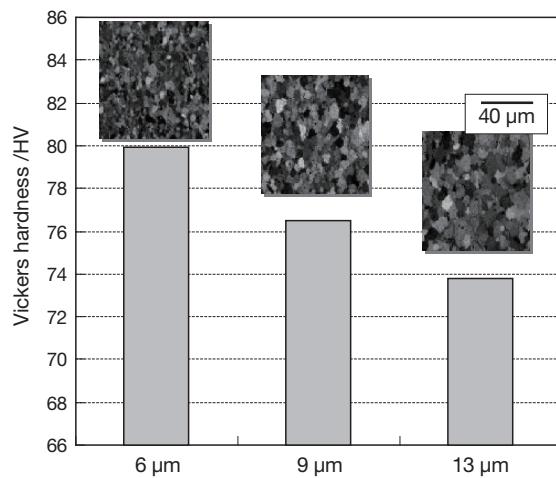


Fig. 12 Vickers hardness and microstructures of moldings against initial grain size.

of an automobile quarter panel model, breaking was not generated and the mold was able to form faster and at lower temperatures for the 6 μm sample.

- The molding made by the 6 μm sample showed the least cavitation and the largest hardness.

From the above, it is thought that ALNOVI-U facilitates blow forming at lower temperatures and shorter forming times, thereby rationalizing production and is, in addition, able to achieve the fabrication of components that are lighter but which have high strength. Effectiveness of ALNOVI-U to the automobile panel production was evaluated by Honda R&D Co., Ltd. and Honda Engineering Co., Ltd.

This article was published in Materials Science Forum, 735 (2013), 271. (www.scientific.net)

References

- 1) K. Ichitani and T. Tagata: Materials Science Forum, **539-543** (2007), 357.
- 2) H. Somekawa, H. Watanabe, M. Kohzu and K. Higashi: Materials Science Forum, **419-422** (2003), 393.
- 3) K. Kitazono: Journal of Japan Institute of Light Metals, **59** (2009), 458.
- 4) T. Ito, M. Ishikawa, M. Otsuka, M. Saga and M. Kikuchi: Journal of Japan Institute of Light Metals, **53** (2003), 114.
- 5) D. Oleg, E. M. Sherby and Eric M. Taleff: Materials Science and Engineering, **A322** (2002), 89.
- 6) H. Hosokawa, H. Iwasaki, T. Mori, T. Tagata, M. Mabuchi and K. Higashi: Journal of Japan Institute of Light Metals, **49** (1999), 57.



Tomoyuki Kudo
Technical Research Division
Furukawa-Sky Aluminum Corp.



Akira Goto
Automobile R&D Center
Honda R&D Co., Ltd.

Kazuya Saito
Body Die & Molding Engineering Division
Honda Engineering Co., Ltd.

Al-Mg-Si系合金の再結晶集合組織形成に及ぼす冷間圧延率の影響

Effect of Cold Rolling Reduction on Development of Recrystallization Textures in an Al-Mg-Si Alloy

竹田 博貴

Hiroki Takeda

日比野 旭

Akira Hibino

高田 健

Ken Takata

概要 Al-Mg-Si系合金板材において、再結晶集合組織の形成に及ぼす冷間圧延率の影響について調査を行った。Cube ($\{001\}\langle100\rangle$) 方位密度は冷間圧延率に応じて劇的に変化し、67%を超える高冷間圧延率では急減した。一方、Cube方位の急減に伴いCube_{ND}方位 ($\{001\}\langle520\rangle$)、R方位 ($\{123\}\langle634\rangle$)、P方位 ($\{011\}\langle111\rangle$) の方位密度は増加した。部分再結晶組織の観察から、このCube方位密度の減少、およびCube_{ND}、R、P方位の発達の主要因は粒子促進核生成 (PSN) 機構によるものと推察され、また、再結晶組織の発達には再結晶粒と周囲のマトリックス (圧延集合組織) の方位関係が重要であることが示唆された。

Abstract : The effect of cold rolling reduction on development of recrystallization textures in an Al-Mg-Si alloy was investigated. The orientation density of Cube ($\{001\}\langle100\rangle$) texture after the annealing at 833 K decreased dramatically at over 67% cold rolling reduction. However, Cube_{ND} ($\{001\}\langle520\rangle$), R ($\{123\}\langle634\rangle$), and P ($\{011\}\langle111\rangle$) textures increased with decreasing orientation density of Cube. The decrease in orientation density of Cube and the increase in orientation density of Cube_{ND}, R, and P were assumed to be mainly caused by particle stimulated nucleation (PSN). In addition, this study suggested that development of recrystallized textures was affected by orientation rotation relationships between recrystallized grains and surrounding deformed matrix.

1. はじめに

軽量、高耐食性、高リサイクル性など優れた特性を有するアルミニウムおよびその合金は、輸送機器、電気・電子機器、容器包装、土木建築、産業機械など幅広い分野で使用されており、さらなる利用拡大を図るために機械的特性やそれに起因する成形性などをより一層向上させることが効果的である。各種特性の支配因子の1つとして集合組織の制御が挙げられ、例えば、アルミニウム合金の再結晶集合組織の主方位であるCube方位 ($\{001\}\langle100\rangle$) は、曲げ加工性を大きく改善する方位であることが報告されている^{1), 2)}。厳しい曲げ加工が施されることがあるAl-Mg-Si系合金板材において、Cube方位の制御は重要であり近年研究が行われている。稻垣は50～98%の冷間圧延を施したAA6111合金を573 Kで保持したところ、高冷間圧延率側でCube方位密度が劇的に向

上することを報告している³⁾。一方で、AA6022合金に40～80%の冷間圧延を施し823 Kで保持した松本らの調査では、高冷間圧延率側でCube方位密度が増加するケース、減少するケースの両者が報告されており⁴⁾、Cube方位の形成が冷間圧延率の影響を受けることは明らかである。しかし、これらの報告では、異なる冷間圧延率で圧延された板厚不同の各試験片間において生じる、焼純時の昇温速度の差異が除外されておらず、純粋な冷間圧延率の変化がCube方位の形成に及ぼす影響についてはまだ明らかにされていない。

本研究では、Cube方位の変化を明確化すること目的として再結晶熱処理後にCube方位が強く発達するAl-Mg-Si系合金板材を供試材として用い、異なる板厚のサンプルでも昇温速度を同一に制御することで、再結晶集合組織の形成、特にCube方位の形成に及ぼす冷間圧延率の影響について調査を行った。

2. 実験方法

Al-0.51 mass% Mg-0.94 mass% Siを主成分とするAA6022合金相当の熱間圧延板(板厚3.0 mm)を供試材とした。この供試材にラボ冷間圧延機を用いて0% (板厚3.0 mm; 热間圧延まま), 67% (板厚1.0 mm), 83% (板厚0.5 mm), 92% (板厚0.25 mm)の各種圧延率で冷間圧延を行った後, 完全再結晶組織を得るために, 霧囲気温度を843 Kに保持した大気炉内で材温が833 Kに到達するまで加熱し水冷を行った。以降, この熱処理を再結晶熱処理と呼ぶ。なお, 板厚が異なることに起因する各種圧延材の昇温速度の差異を除くために, 热処理を施す際の板厚が1.0 mmとなるように調整を行った。具体的には, 板厚3.0 mm材では苛性エッティングにより後述する観察部位を含む1.0 mmまで減厚させ, 板厚が1.0 mmに満たない0.5, 0.25 mm材では冷間圧延材の両面に同組成同厚のダミー材を当てて総板厚を1.0 mmにそろえた。このように板厚を一律1.0 mmに調整した後, 各種圧延材の板厚中央部に端面から熱電対を埋め込み, 試験片を大気炉にて加熱した際の昇温速度を測定した。図1に, 上述のように板厚を調整した後, 843 Kに保持した大気炉中で加熱したときの各種圧延材の温度変化を示す。各種圧延材の昇温曲線は非常に良い一致を示し, 約210秒で833 Kに到達した。

各種圧延材および再結晶材の集合組織調査は, それぞれ再結晶熱処理前後にて, 各種圧延材の全板厚の1/4部にある面をX線回折法で測定した。このとき, 傾斜角が15~90°の範囲でSchulzの反射法により(111)面, (220)面および(200)面の不完全極点図を測定した後, 「偶数項」および「奇数項」の展開次数がそれぞれ「22」および

「19」の条件で級数展開を行い結晶方位分布関数(ODF)を求めた。また, これにより得られた各方位の方位密度は, アルミニウム粉末を焼結したランダムな集合組織を有する標準試料の方位密度に対する比として算出した。また, 再結晶熱処理後の板材に対し走査型電子顕微鏡付属の後方散乱電子回折測定装置(SEM-EBSD)を用いて組織観察を行った。ここで, EBSD測定は板幅方向と直交する断面に対して機械研磨に続いてケラーフ氏液(HF: 1.0%, HNO₃: 2.5%, HCl: 1.5%, H₂O: 95%)で15秒エッティングした後, 热処理した全板厚×400 μmの領域をステップサイズ3 μmで測定した。

完全再結晶に至る前の, 部分再結晶組織での集合組織測定は, 前述した再結晶熱処理を途中で中断した板材を用いて実施した。具体的には, 材温が533 K, あるいは563 Kに到達した時点で水冷を行い, 再結晶率が異なる2種の部分再結晶組織を得た。なお, この熱処理についても再結晶熱処理と同様にダミー板を用いて総板厚を1.0 mmに調整することで昇温速度を制御した。図1に示すように, 533 Kおよび563 Kの材温到達には, それぞれ, 21秒と24秒の保持時間が必要であった。得られた部分再結晶組織はSEM-EBSDを用いて各結晶粒の結晶方位測定を行った。サンプル作製条件は前述したとおりであるが, 観察箇所を冷間圧延後の全板厚の1/4部, ステップサイズを0.2 μm, 測定領域を38 μm×60 μmとして, 各種板材につき7視野測定した。また, 部分再結晶組織のEBSD測定データより結晶方位分布関数を計算する際には, 球面調和関数を用い, その展開次数を「16」, 半値幅を「5°」とした。なお, 結晶粒径の違いによる特定方位への集積を防止するために, 各結晶粒は1つの方位情報で代表し計算を実施した。また, 鏡面对称の関係にある等価な方位については等しい確率で存在するものとして対称性を強制して計算を行った。

3. 実験結果

3.1 集合組織形成に及ぼす冷間圧延率の影響

各種圧延率で冷間圧延後の供試材の集合組織を図2に示す。圧延集合組織の構成要素であるS方位($\{123\} \langle 634 \rangle$), Cu方位($\{112\} \langle 111 \rangle$), Brass方位($\{011\} \langle 211 \rangle$)が特に顕著に発達していることが分かる。冷間圧延率の増大に伴うS方位の方位密度の増加はCu方位のそれに比べて小さい。また, Cu方位密度は冷間圧延率が67%を超えると増加する傾向が見られる。Cu, S方位と比較してBrass方位の方位密度は低く, 冷間圧延率の増大に従い低下する傾向を示した。一方, 再結晶集合組織の主方位であるCube方位は, 冷間圧延組織中においてX線回折法による測定では検出されなかった。

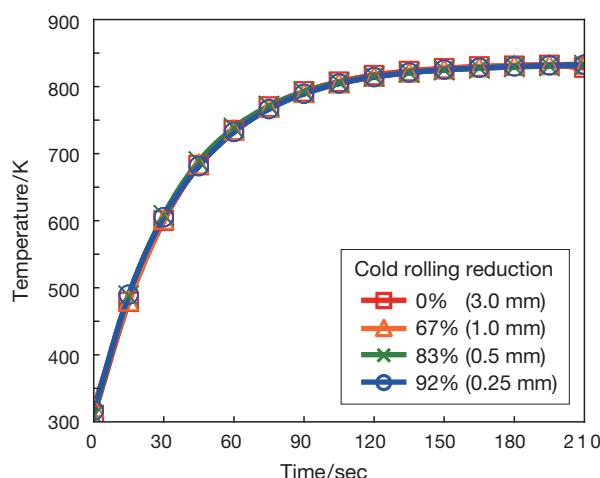


図1 各種冷間圧延材の熱処理中の昇温曲線

Fig. 1 Heating curves of cold-rolled specimens during the annealing.

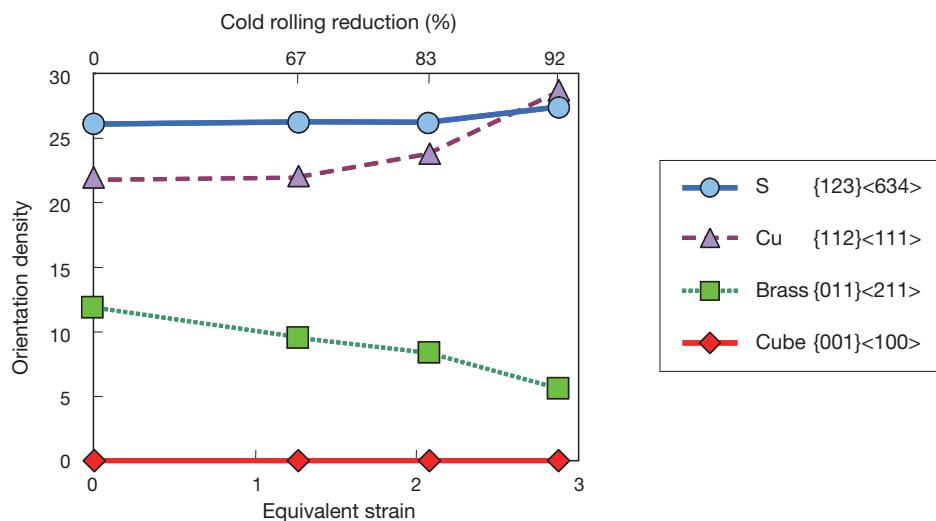


図2 冷間圧延による圧延集合組織の変化

※相当歪(ε)は次の式に基づき算出:

$$\varepsilon = (2/\sqrt{3}) \ln(t_0/t), t_0: \text{冷間圧延前の板厚}, t: \text{冷間圧延後の板厚}$$

Fig. 2 Orientation densities of cold-rolled specimens.

Equivalent strain (ε) was calculated by the following formula;

$$\varepsilon = (2/\sqrt{3}) \ln(t_0/t), t_0: \text{thickness before cold rolling}, t: \text{thickness after cold rolling}.$$

833 Kの熱処理で得られた再結晶組織のIQ (Image Quality) マップを図3に示す。いずれの冷間圧延率においてもこの熱処理で完全再結晶組織となったことがわかる。これら再結晶集合組織と冷間圧延率の関係を図4に示す。観察された種々の結晶方位の中でCube方位が最も強い方位密度を示していた。Cube方位は冷間圧延率が67%以下の領域では標準試料に比べおよそ150倍もの非常に高い方位密度を示し、67%を超えた領域では冷間圧延率の増大に従いその方位密度が急激に減少し、冷間圧延率92%ではおよそ30倍程度となっている。以降、本論文中では冷間圧延率が67%以下の領域を高Cube領域、67%を超える領域をCube減少領域と呼んで区別する。Cu方位は冷間圧延率の増大に従い方位密度が減少する傾向が見られるが、その変化量は他の方位のそれに比べて小さい。一方で、R ($\{123\}\langle 634 \rangle$), P ($\{011\}\langle 111 \rangle$), およびCube方位がND軸まわりに回転したCube_{ND}方位 ($\{001\}\langle 520 \rangle$) の方位密度はCube減少領域において冷間圧延率の増大に伴い増加が見られた。Brass, Goss方位 ($\{011\}\langle 100 \rangle$) も検出はされたが、それらの方位密度は標準試料と同程度であった。

3.2 部分再結晶時の集合組織

図5および図6は、それぞれ、高Cube領域である67%冷間圧延材とCube減少領域である83%冷間圧延材における完全再結晶組織に至る途中の部分再結晶組織のIQマップを示す。両図中の(a), (b)は、それぞれ533 Kと563 Kまでの加熱により得られた部分再結晶組織の3視

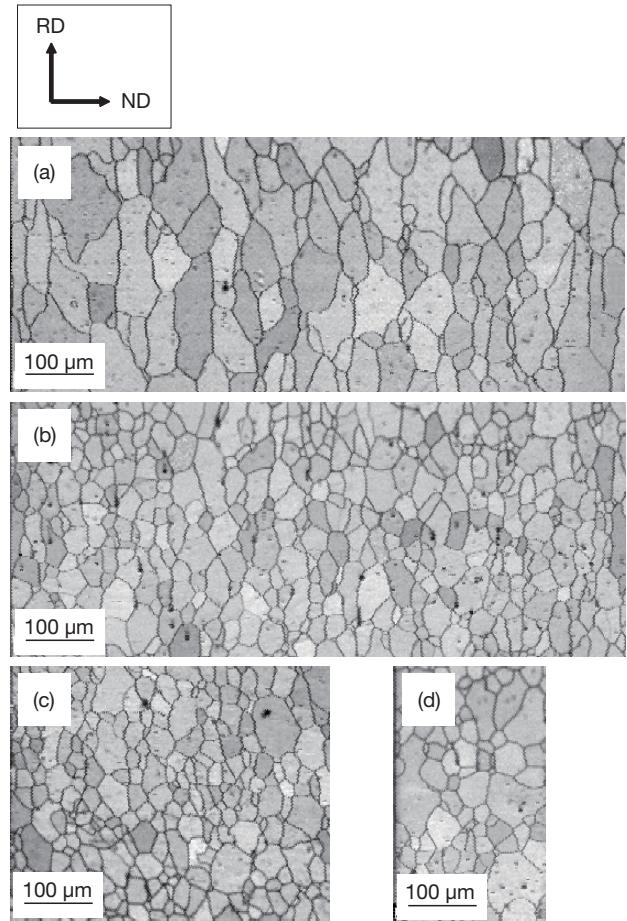


図3 833 Kで熱処理した各種冷間圧延材のIQマップ

(a) 0% 冷間圧延, (b) 67% 冷間圧延, (c) 83% 冷間圧延, (d) 92% 冷間圧延

Fig. 3 Image quality maps of recrystallized specimens after annealing at 833 K. (a) 0% reduction, (b) 67% reduction, (c) 83% reduction, (d) 92% reduction.

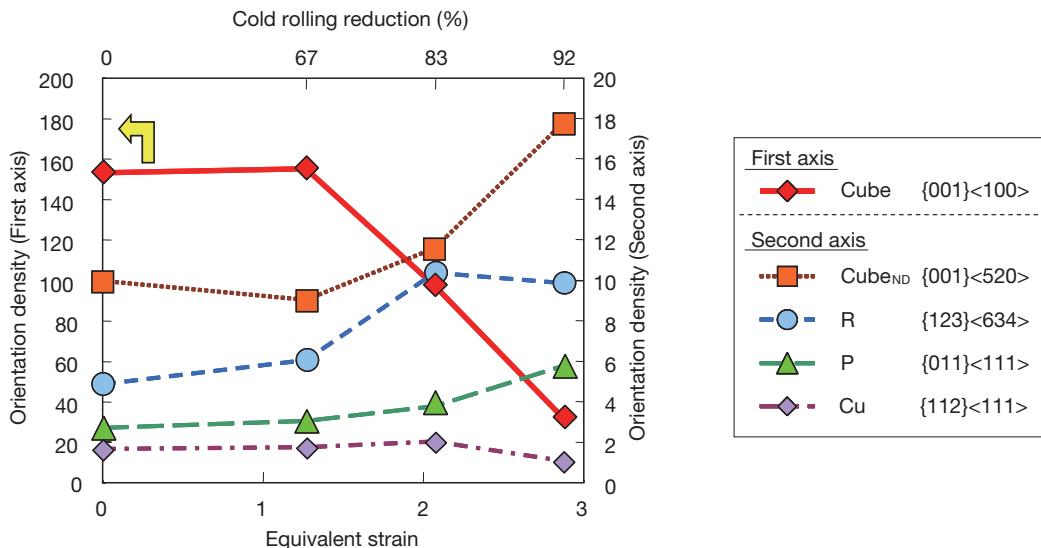


図4 冷間圧延による再結晶集合組織の変化

Fig. 4 Orientation densities of recrystallized specimens after annealing at 833 K.

野のIQマップである。(c)は比較として、図3で示した完全再結晶組織を(a), (b)と同倍率まで拡大したIQマップである。なお、各IQマップ中では測定された方位情報に基づき、Cube方位の理想方位から $\pm 15^\circ$ 以内の粒を赤色で示している。また、IQマップ中において周囲の母相より結晶粒サイズが大きな粒を再結晶粒と判断している。

図5および図6のそれぞれの(a), (b)に着目すると、完全再結晶組織である(c)に比べ明らかに微細な組織を有しており、完全再結晶組織への途中段階にあることが分かる。高Cube領域である図5(a)では、大部分が未再結晶組織である再結晶初期の段階で、楕円で示すようにCube方位が優先的に再結晶している様子が観察される。再結晶がより進行した図5(b)においても、同様にCube方位が再結晶領域の大部分を占めており、また、他方位の再結晶粒に比べ結晶粒径もはるかに大きい。一方で、Cube減少領域材の観察結果である図6(a)では、楕円で示すように数~十数 μm のAl-Fe系およびAl-Fe-Si系晶出物と思われる粗大な第2相粒子の周辺で非Cube方位の優先的な再結晶が観察された。再結晶がさらに進行した段階(図6(b))においても同様に、比較的大きな非Cube方位の結晶粒が粗大な第2相粒子周辺で観察された。Cube減少領域においても、Cube方位粒は観察されてはいるが、高Cube領域におけるそれに比べその量は少ない。なお、本研究ではIQマップから粗大な第2相粒子の位置を判断しているが、念のためSEMでの観察を行い相違ないことを確認している。

4. 考察

再結晶集合組織に影響を及ぼす因子には、冷間圧延材の熱処理時の昇温速度や熱処理温度、圧延や押出などの加工方法とその加工率、第2相粒子の分布状態、初期(熱間圧延板)の集合組織、溶質原子の固溶などが挙げられる⁵⁾。本試験では試料として使用した供試材の熱間圧延までの諸条件、および冷間圧延材の熱処理条件は同じであるため、各種板材間の集合組織の差異は冷間圧延の影響によるものであると考えてよい。

3.1節で述べたように、圧延集合組織は冷間圧延率の増加に伴い変化した。稻垣はAl-Mg-Si系合金の熱間圧延板を供試材とする調査で、冷間圧延率の増大とともにBrass方位は減少しS, Cu方位は増加することを報告している³⁾。本研究では、S方位の方位密度に大きな増加は見られないものの、傾向はこの稻垣の報告と一致する。熱間圧延板の段階すでにS方位が顕著に発達しているため、冷間圧延後にS方位の明瞭な増加が見られなかったと考えている。

再結晶集合組織中ではCube方位が主方位であり、その方位密度は最大で標準試料のおよそ150倍であった。再結晶集合組織におけるCube方位の発達には、圧延後の組織に残存するCube band⁶⁾、および隣接するマトリックスとの方位関係が $30 \sim 40^\circ \langle 111 \rangle$ 回転関係^{7), 8)}にあることが重要であると言われている。図2に示すように本研究で用いた圧延板材のX線回折ではCube方位は検出されていない。しかし、図5(a)に示すEBSD測定では帯状に連なるCube方位粒(楕円部)が確認されており、その形状から、これらは残存Cube bandを起源とする再結晶粒と推察される。すなわち、X線回折法の検出限界

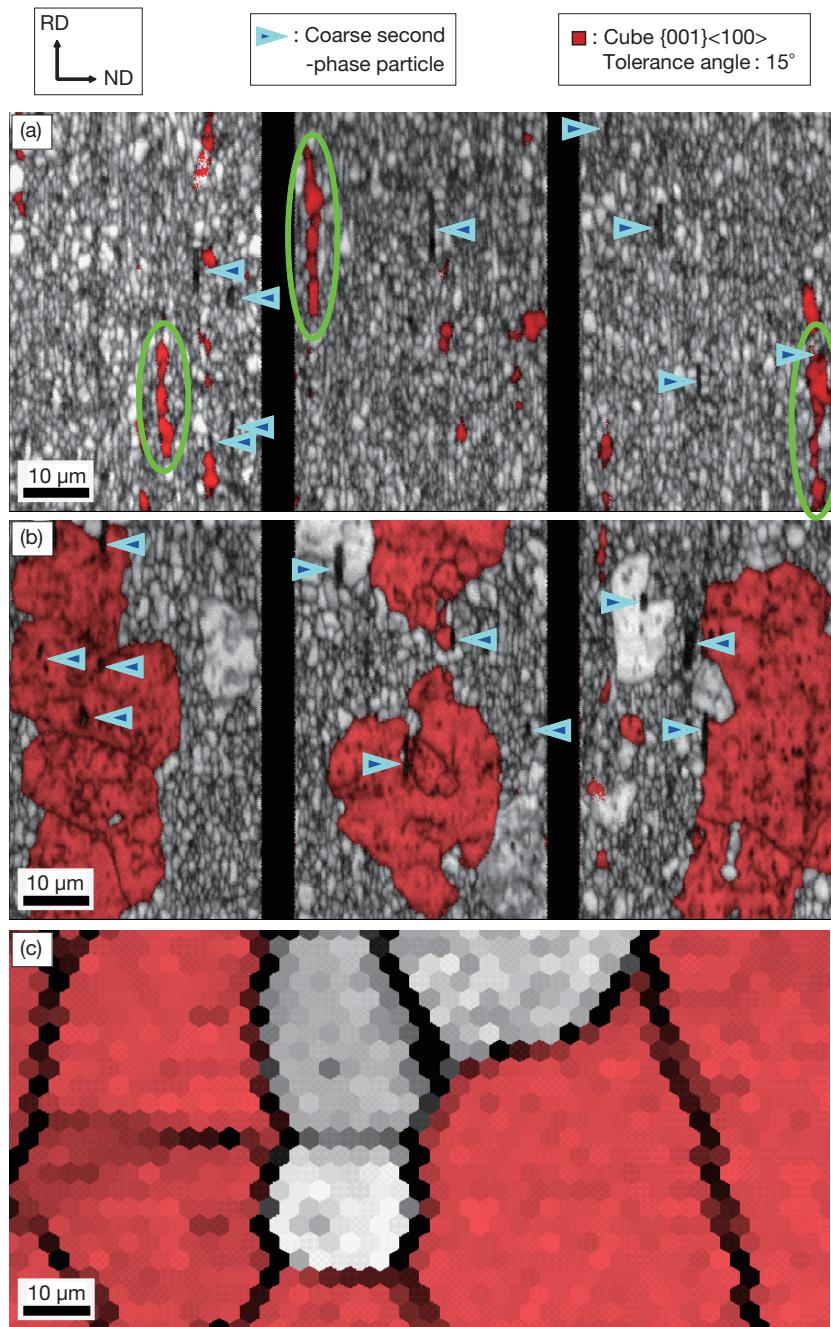


図5 67%冷間圧延後に各温度で熱処理した部分再結晶材および完全再結晶材のIQマップ, (a) 533 K, (b) 563 K, (c) 833 K

Fig. 5 Image quality maps of partially and completely recrystallized specimens after cold rolling to 67% reduction and then annealing. (a) at 533 K, (b) at 563 K, (c) at 833 K.

以下の体積率でCube方位領域が残存している可能性が示唆される。またマトリックス中には、Cube方位と40°⟨111⟩回転関係にあるS方位が熱間圧延板の段階ですでに顕著に発達しており、Cube方位の核生成・成長にとって好環境が整っているものと考えられる。

一方で、図4に示すように冷間圧延率が67%を超える領域ではCube方位密度の急激な減少が確認されている。前述したようにマトリックス中のS方位の方位密度は高Cube領域からCube減少領域にかけてほとんど変化しておらず、これが減少の主要因であるとは考え難い。

Cube bandに関する詳細な検討は本研究では行っておらず、冷間圧延に伴うその存在状態の変化がCube方位密度減少の一因である可能性も考えられるが、図6で示す粗大な第2相粒子周辺での非Cube方位の核生成・成長がCube方位のそれを大きく上回っていることから、これがCube方位密度減少の主要因である可能性が示唆される。粗大な第2相粒子周辺での優先核生成は過去にも報告されており^{9)~12)}、今回観察された現象もいわゆるPSN (particle stimulated nucleation) であると考えられる。このPSNがCube方位の急激な減少の主要因であるならば、

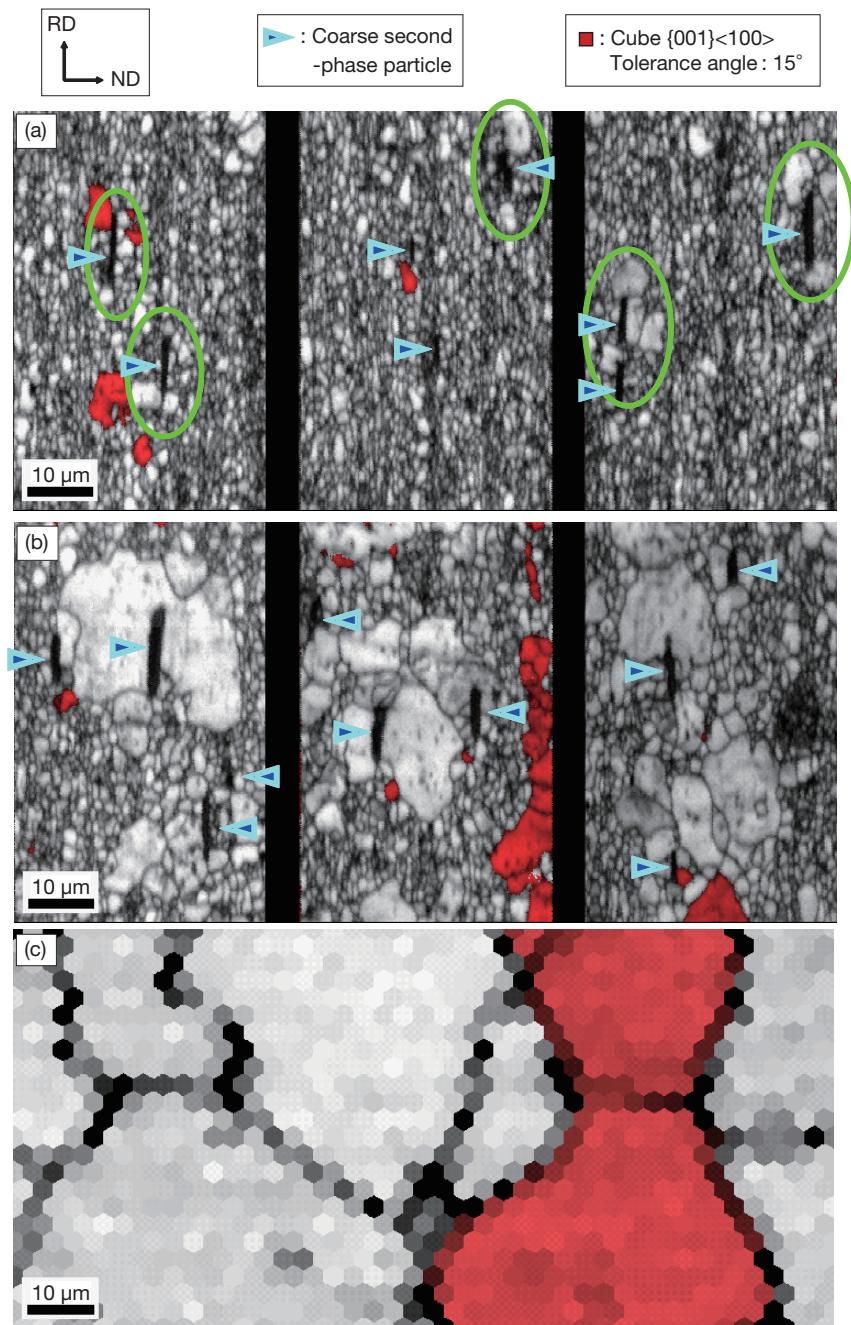


図6 83%冷間圧延後に各温度で熱処理した部分再結晶材および完全再結晶材のIQマップ, (a) 533 K, (b) 563 K, (c) 833 K

Fig. 6 Image quality maps of partially and completely recrystallized specimens after cold rolling to 83% reduction and then annealing. (a) at 533 K, (b) at 563 K, (c) at 833 K.

再結晶集合組織中の高Cube領域からCube減少領域にかけて方位密度が増加するCube_{ND}, R, P方位のうち少なくとも一種以上が粗大な第2相粒子の周辺で形成していると推察される。

そこで、83%冷間圧延材の部分再結晶組織(533 Kおよび563 K)のEBSD測定データから、粗大な第2相粒子に隣接する再結晶粒のみを選択し、前述した方法により結晶方位分布関数を計算することでPSNにより生じる結晶方位を調査した。これまで、{001}⟨210⟩(本研究のCube_{ND}に相当)と{011}⟨122⟩¹⁰⁾、またはランダム集合組

織¹¹⁾、さらには弱い圧延集合組織¹²⁾などがPSNにより形成することが報告されている。しかし、図7に示す本研究の解析は過去の報告とは一致せず、Cu方位{112}⟨111⟩の方位密度が最も高く、次いでR方位{123}⟨634⟩、P方位{011}⟨111⟩が続き、さらにCube_{ND}{001}⟨520⟩にも集積が見られた。なお、図7中ではCube方位{001}⟨100⟩の存在も確認されるが、これはPSNを起源とするものではなくCube bandから核生成した再結晶粒が粗大第2相粒子周辺の観察断面に現れた結果ではないかと推察される。詳細な解析は今後の課題である。図7中でCu方位

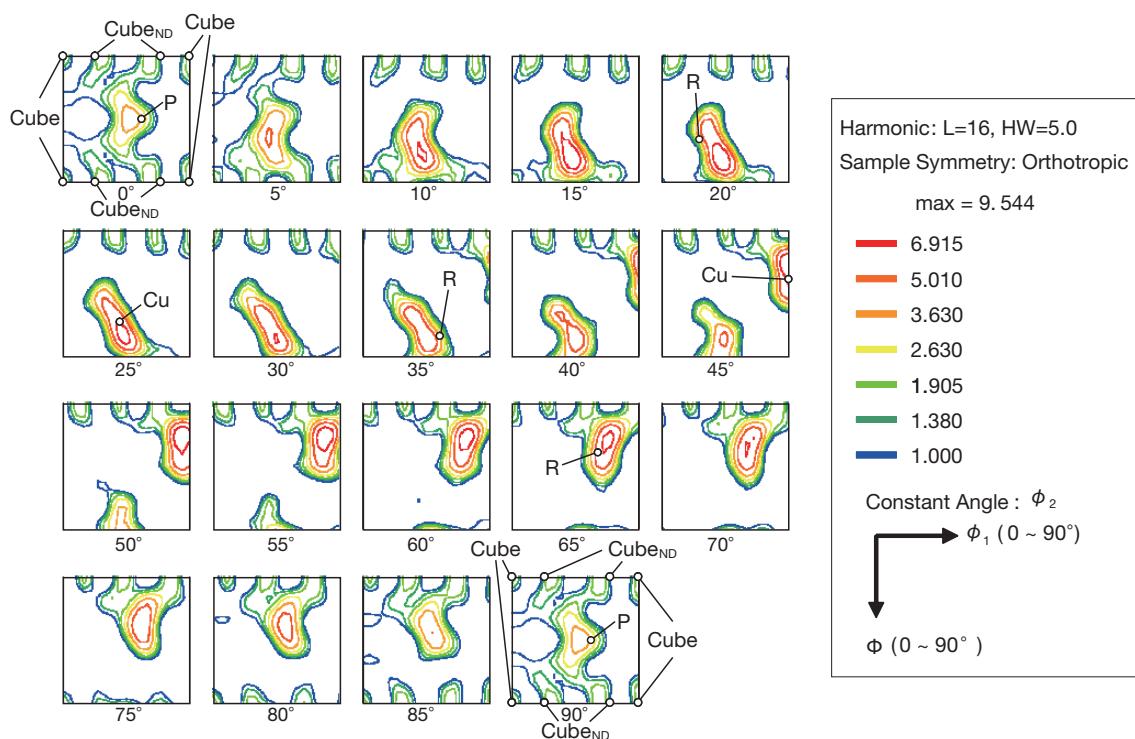


図7 83%冷間圧延後に533 Kおよび563 Kで熱処理した部分再結晶材における粗大な第二相粒子に隣接する再結晶粒の結晶方位分布関数

Fig.7 ODF of recrystallized grains adjacent to coarse second-phase particles for partially-recrystallized specimens after cold rolling to 83% reduction and then annealing at 533 K and 563 K.

とR方位に強い集積が見られることは、再結晶が起きる前の段階、すなわち図2に示す圧延集合組織中でCuおよびS方位密度が高いことに起因するものと推測され、よってPSNにより形成する方位は圧延集合組織の影響を受ける可能性が示唆される。さらに、再結晶集合組織中の高Cube領域からCube減少領域にかけて方位密度が増加する3種の方位(Cube_{ND}, R, P方位)すべてに集積が見られることから、これらの方位はPSNを起源としていると推察される。したがって、Cube方位の急減はPSNが主要因である可能性が高いと考えられる。

図7よりCu, R, P, およびCube_{ND}方位が粗大な第2相粒子の周辺で核生成していると考えられる。しかし、この4種の方位のうちCu方位だけは、再結晶集合組織中の高Cube領域からCube減少領域にかけて方位密度の増加が見られない。この挙動の差異については、マトリックスとの回転関係が影響しているものと考えられる。前記の4種の方位のうちCu方位を除く3種はマトリックスと前述の30~40°⟨111⟩回転関係にある。具体的には、Cube_{ND}, P方位は圧延集合組織の構成要素であるCu方位と、そしてR方位は同じくS方位とそれぞれ30~40°⟨111⟩回転関係にあるため、優先的に成長すると考えられる。一方、マトリックスと前述した特定の回転関係にないCu方位は、核生成はするものの成長段階で他方位に蚕食され消滅する確率が高いと考えられ、これが再結

晶集合組織中のCu方位の方位密度が増加しない一因ではないかと推察された。

5. おわりに

再結晶熱処理後にCube方位が強く発達するAl-Mg-Si系合金板材を供試材として、再結晶集合組織の形成に及ぼす冷間圧延率の影響を同一の昇温速度条件の下に調査し、次の結果が得られた。

- (1) 再結晶熱処理後のCube方位密度は冷間圧延率に応じて劇的に変化し67%を超える高冷間圧延率側ではCube⟨001⟩⟨100⟩方位密度の急激な低下が見られ、一方でCube_{ND}方位⟨001⟩⟨520⟩, R方位⟨123⟩⟨634⟩, P方位⟨011⟩⟨111⟩の方位密度の増加が見られた。
- (2) 高冷間圧延率側においてはPSNが明確に認められ、粗大な第2相粒子の周辺ではCu⟨112⟩⟨111⟩, Cube_{ND}, R, P方位が優先的に核生成していた。このPSN起因の非Cube方位の結晶粒が優先的に成長することで、Cube方位密度の低下がもたらされた。

なお、本論文は一般社団法人 軽金属学会発行の軽金

属, **62** (2012), 60. に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) H. Takeda, A. Hibino and K. Takata: Mater. Trans., **51** (2010), 614.
- 2) 日比野旭, 村松俊樹, 小松原俊雄, 佐賀誠, 高田健: 軽金属学会第106回春期大会講演概要, (2004), 89.
- 3) 稲垣裕輔: 中強度アルミニウム合金の材料物性, 研究部会報告書No. 51, 軽金属学会, (2008), 9.
- 4) 松本克史, 杉崎康昭: 軽金属, **55** (2005), 113.
- 5) 伊藤邦夫: 軽金属, **26** (1976), 44.
- 6) O. Daaland and E. Nes: Acta Mater., **44** (1996), 1389.
- 7) G. Ibe and K. Lücke: Recrystallization, Grain Growth and Textures, ed. by H. Margolin, ASM, (1966), 434.
- 8) J. Hjelten, R. Orsund and E. Nes: Acta Mater., **39** (1991), 1377.
- 9) F. J. Humphreys: Acta Metall., **25** (1977), 1323.
- 10) O. Engler, A. Chavooshi, J. Hirsch and G. Gottstein: Mater. Sci. Forum, 157-162 (1994), 939.
- 11) A. Oscarsson, W. B. Hutchinson and H. E. Ekström: Mater. Sci. Technol., **7** (1991), 554.
- 12) F. Habiby and F. J. Humphreys: Text. Microstruct., **20** (1993), 125.



竹田 博貴 (Hiroki Takeda)
古河スカイ(株) 技術研究所



日比野 旭 (Akira Hibino)
古河スカイ(株) 技術研究所



高田 健 (Ken Takata)
新日鐵住金(株) 鉄鋼研究所

ろう付加熱後に180°C熱処理したAl-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性

Intergranular Corrosion Susceptibility for Al-Mn-Cu Alloys
Subjected to Heat Treatment at 180°C after Brazing Process

大谷 良行
Yoshiyuki Oya

田中 哲
Satoshi Tanaka

二宮 淳司
Junji Ninomiya

土公 武宣
Takeyoshi Doko

兒島 洋一
Yoichi Kojima

概要 カーエアコンの熱交換器の冷媒がフロン系からCO₂へと切り替わると言われている。CO₂冷媒の熱交換サイクルにおける温度は最大180°Cに達するとされており、Alがこのような熱を受けた場合、粒界腐食の発生が危惧される。前報(本誌、2(2006)、35.)において、ろう付後に180°Cの熱処理を施したAl-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性に及ぼすCu, Mn添加量の影響および粒界腐食発現機構について報告した。本報では、これに腐食深さの経時変化のデータを追加し再考察するとともに、Al-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性に及ぼす均質化処理条件の影響についても報告する。

Abstract : The alternation of an air-conditioner refrigerant from a freon-based refrigerant to CO₂ is proposed. A maximum temperature in the CO₂ heat-exchange cycle approaches to 180°C after brazing, which might affect susceptibility to intergranular corrosion. In this work, the intergranular corrosion susceptibility of Al-Mn-Cu alloys heat treated at 180°C after brazing was investigated. In both of the heat treated and non-treated Al-Mn-Cu alloys, Al-Cu intermetallic compounds were observed at grain boundaries, while in the non-treated Al-Mn-Cu alloys, Al-Mn intermetallic compounds also existed at the grain boundaries, being in contact with the Al-Cu compounds. The observation indicates that the Al-Mn compounds promote precipitation of the Al-Cu compounds at the grain boundaries. It also means development of Cu depleted zone along the grain boundaries. However, the intergranular corrosion susceptibility was decreased when the heat-treatment time became longer because Cu solid solubility in the grains decreased down to the same level of the Cu depleted zone. With the Mn concentration, the decreasing rate is accelerated and the time needed to show no susceptibility is shortened.

1. はじめに

JIS A3003合金に代表されるAl-Mn系合金は、強度および耐食性にバランスのとれたアルミニウム(Al)合金であることから、熱交換器の材料として広く用いられている。現在、カーエアコンの熱交換器はろう付法で作製され、冷媒にはCFC-134a(CH₂FCF₃)などの代替フロンが使用されている。この冷媒は、将来的に、地球温暖化係数のより小さい二酸化炭素(CO₂)に切り替わる可能性がある¹⁾。CO₂冷媒を用いた場合、熱交換器の圧力および温度がともにフロン系冷媒の場合よりも高くなる。高圧化には、最近の熱交換器に使用されている銅(Cu),

けい素(Si)を添加した高強度Al-Mn系合金での対処が考えられる。しかしながら、こうした高強度Al-Mn系合金が最高で180°C程度に達する¹⁾使用温度環境に曝されると、母相中の固溶元素が粒界に優先析出しうるため、粒界腐食感受性の発現が危惧される。

一般にAl-Mn系合金の粒界腐食感受性は比較的低いが、熱処理条件および合金成分によっては高まることが報告されている²⁾⁻⁴⁾。これらの報告によると、Al₆MnもしくはAl₆(MnFe)が粒界に優先析出するような熱処理条件では、同時に粒界近傍に固溶マンガン(Mn)欠乏層が生じる。この欠乏層が優先溶解して粒界腐食が進展する。さらに高強度Al-Mn系合金について、合金成分の

Mn, Cuおよび不純物鉄(Fe)の増加は粒界腐食感受性を増大させ^{2), 3)}, Siは抑制する²⁾としている。熱処理による粒界腐食感受性の発現機構については、Al-Cu系合金において詳細に検討されている⁵⁾。この報告では、Al₂Cuが粒界に優先析出する熱処理によって、粒界近傍にCu濃度の低いCu欠乏層が形成される。これは、Cuの拡散速度が粒界において粒内よりも速く、粒界がCuの通り道となってその近傍のCuを吸い上げることによる。一般に、固溶Cuは、Al合金の孔食電位を貴化させる。したがって、熱処理によって形成されたCu欠乏層とその粒内側母相とに生じた孔食電位差により、孔食電位のより卑なCu欠乏層が優先溶解するとしている。ただし、ここで用いている孔食電位とは、成長性食孔が発生しうる下限界電位という一般的な定義とは一致しておらず、各組成の層・相が局部的に溶解しうる下限界電位を意味する用語として用いられている。このような、Al-Cu系合金に関する機構は、先述のAl-Mn系合金に関するそれと類似すると考えられる。

以上のことから、CO₂冷媒熱交換器にAl-Mn系合金を選定する場合、粒界腐食感受性の検討が必須となる。そこで本研究では、成分としてCu, Mn濃度が、また熱処理条件としてろう付加熱後の180°C熱処理、さらに鋳造後の均質化処理が粒界腐食感受性に及ぼす影響を調査し、このような系における粒界腐食感受性の発現機構を推察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材①～⑦の化学組成および均質化処理条件を表1に、CuおよびMnに関する成分図を図1に示す。①, ②, ③はAl-1.1 mass%Mn(以下massを省略)合金に濃度がそれぞれ0.01, 0.16, 0.43%となるようにCuを添加した合金、④, ⑤, ⑥, ⑦はAl-0.4%Cu合金に濃度がそれぞれ0.05, 0.64, 1.07%となるようにMnを添加した合金、および⑥, ⑦, ②はいずれもAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金で、均質化処理条件が、それぞれ、なし、470°C×3 h, 600°C×3 hである。これらは溶解、金型鋳造、表中の各均質化処理、面削、520°C加熱、3.5 mmまで熱間圧延、さらに冷間圧延を順次行い1 mmの板とし、次いで400°C, 2 hの焼鈍、ろう付加熱に相当する600°C, 3 minの保持および50°C/minでの冷却を施して作製した。これらに、先述したCO₂冷媒の最高使用温度である180°Cでの0～720 h保持の熱処理を施してから各分析・評価に供した。ただし、ここでの0 h保持はろう付加熱のままである。

2.2 TEM観察

180°C熱処理した供試材について、結晶粒内および粒

界の化合物の析出状態をTEM(日本電子製、JEM-3100FEF、加速電圧300 kV)により調査した。

2.3 粒界腐食感受性評価

180°C熱処理した供試材から15×50 mmの試片を切り出し、試験面1 cm²を残してマスキングした。前処理として、60°Cの5%NaOH水溶液中に30 s浸漬、イオン交換水洗浄、25°Cの30%HNO₃水溶液中に60 s浸漬、イオン交換水洗浄処理を施した。この試片を酢酸でpHを3に調整した5%NaCl水溶液中でアノード電流密度10 A/m²に6 h保持した。酢酸でpHを3に調整した5%NaCl水溶液中における孔食電位直下の不働態保持電流密度は、本論文における合金では約0.1 A/m²であり、10 A/m²のアノード電流の印加によって試片は孔食電位よりも高い電位に保持される。さらに、アルミニウム合金の粒界腐食感受性は、10 A/m²程度のアノード電流を印加することによって判定できると報告されている⁶⁾。この後に試験面中央部の断面を光学顕微鏡観察し、腐食形態の同定

表1 供試材の化学組成および均質化処理条件

Table 1 Chemical compositions and homogeneous treatment conditions of specimens.

No.	Si	Fe	Cu	Mn	Al	(mass%)
						Homogeneous treatments
①	0.18	0.38	0.01	1.13	Bal.	600°C×3 h
②	0.19	0.42	0.16	1.11	Bal.	600°C×3 h
③	0.19	0.38	0.43	1.07	Bal.	600°C×3 h
④	0.20	0.43	0.46	0.05	Bal.	600°C×3 h
⑤	0.19	0.42	0.43	0.64	Bal.	600°C×3 h
⑥	0.19	0.42	0.16	1.11	Bal.	No
⑦	0.19	0.42	0.16	1.11	Bal.	470°C×3 h

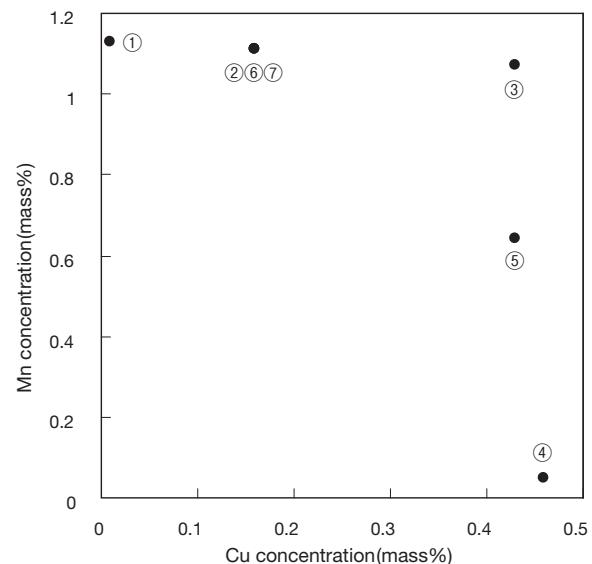


図1 供試材のCuおよびMnの成分図

Fig. 1 Composition map in terms of Cu and Mn concentration of specimens.

および腐食深さの測定を実施した。この腐食深さとは、任意の一断面における試片10 mmの観察範囲における腐食の試片表面から板厚方向への最大進行距離である。

3. 実験結果および考察

3.1 Cuの影響

3.1.1 粒界腐食感受性

表1中①、②および③のCu濃度がそれぞれ0.01%、0.16%および0.43%の各Al-1.1%Mn-Cu合金に0 h、24 hまたは720 hの180°C熱処理を施した試片について、アノード溶解後の断面光学顕微鏡写真を図2に示す。ろう付加熱のままの腐食形態はCu濃度に依存し、①(0.01%Cu)では孔食であるのに対し、②および③(0.16%以上Cu)では粒界腐食となり、濃度の高い③(0.43%Cu)の方が②(0.16%Cu)よりも腐食深さが深い。24 h熱処理した場合の腐食形態は、ろう付加熱のままと同様であったが、腐食深さはろう付加熱のままよりも深い。720 h熱処理した場合の腐食形態は、①、②(0.16%以下Cu)では孔食であり、③(0.43%Cu)では粒界腐食となっている。

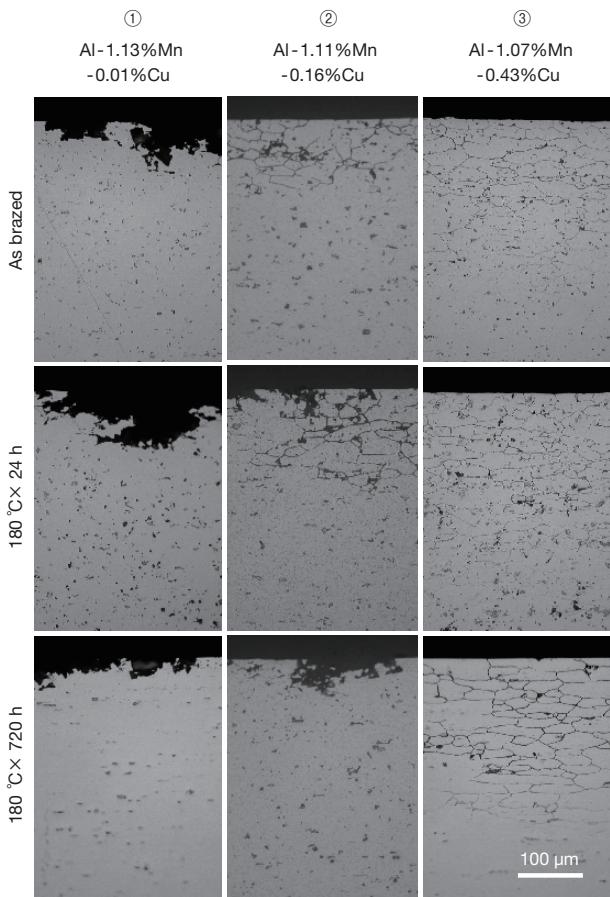


図2 Al-1.1%Mn-Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡写真

Fig. 2 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for Al-1.1%Mn-Cu alloys.

Al-1.1%Mn-Cu合金①、②および③に関する上述の試験結果などを180°C熱処理時間と腐食深さとの関係として、また各試片の腐食形態を図3に示す。一定の電気量($10 \text{ A/m}^2 \times 6 \text{ h} = 36 \times 10^3 \text{ C/m}^2$)を流したアノード溶解において、電流効率等が一定で、一定体積のAlが溶解したと仮定すると、腐食深さは粒界腐食の傾向の大小を示す。即ち、腐食体積および結晶粒径が同じであれば、腐食深さが深いほど粒内へ腐食がしにくく、粒界が優先的に溶解する傾向が強いと言える。①(0.01%Cu)では、腐食深さは熱処理時間の影響をあまり受けずにいずれも比較的浅く、腐食形態は孔食である。一方、②および③(0.16%以上Cu)では、腐食形態と腐食深さは熱処理時間の影響を受ける。②(0.16%Cu)では24 hまでは粒界腐食で熱処理時間とともに腐食深さが深くなる。288 hでも粒界腐食がみられたが腐食深さが急激に減少している。720 hでは孔食となり腐食深さは288 hより少し浅い。③(0.43%Cu)では720 hまで粒界腐食の進展がみられる。腐食深さは24 hが最も深く、96 h以上では24 hに比べ100 μm程度浅くなっている。即ち、②および③(0.16%以上Cu)の粒界腐食感受性は、180°C熱処理時間とともに一旦増大し、24 hでピークを向かえたあと減少に転じた。

ろう付加熱ままおよび180°C、720 h熱処理した③(0.43%Cu)の腐食部断面のSEM像を図4に示す。ろう付加熱のままでは粒界溶解部の幅が狭く、局所的に未溶解の粒界が認められるのに対し、720 hでは粒界溶解部の幅が広く、粒界に沿って連続している。図3において720 h

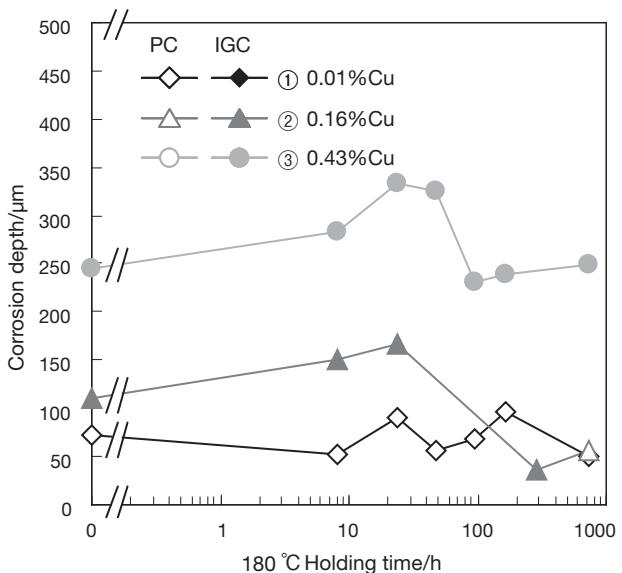


図3 Al-1.1%Mn-Cu合金のアノード溶解後の腐食深さの180°C熱処理時間変化、PC:孔食、IGC:粒界腐食

Fig. 3 180°C holding time variation of corrosion depth after anodic dissolution for Al-1.1%Mn-Cu alloys. Pitting corrosion and intergranular corrosion is denoted as PC and IGC, respectively.

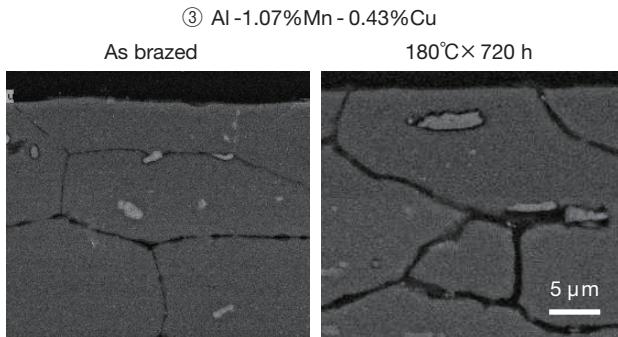


図4 Al-1.07%Mn-0.43%Cu合金のアノード溶解後の断面SEM像

Fig. 4 SEM images of the cross section after anodic dissolution for Al-1.07%Mn-0.43%Cu alloy.

で腐食深さが浅くなるのは、アノード溶解が粒界の幅方向に進行したためと考えられる。

3.1.2 TEM観察

ろう付加熱のまま、および720 hの180°C熱処理した③(0.43%Cu)の粒界析出物の明視野TEM像を図5に示す。Al-Mn系もしくはAl-Mn-Fe系化合物は灰色であり、Al-Cu系化合物はこれらよりも濃い黒色である。ろう付加熱のままでは、観察範囲では、Al-Cu系化合物はAl-Mn系化合物に隣接して析出しており、Al-Cu系化合物の単独析出はなかった。Al-Mn系化合物はAl-Cu系化合物の析出を促進すると推定される。一方、720 h熱処理によってAl-Mn系化合物はほとんど成長していないが、Al-Cu系化合物は成長している。また、Al-Mn系化合物のない粒界においてもAl-Cu系化合物が単独析出している。180°C熱処理によってAl-Cu系化合物が析出し、成長したことが分かる。

720 h熱処理した③(0.43%Cu)の粒界付近をSTEM-EDS分析し、得られたSTEM像およびCuとAlのライン分析結果を図6(a)および(b)にそれぞれ示す。STEM像中の横線がライン分析位置であり、図6(b)の横軸は図6(a)と対応している。粒界は中央の縦1点鎖線のわずかに右側にある。粒界から十分に離れた位置を粒内と考え、その位置のCu強度の平均値を0.43%として校正した値を図6(b)の縦軸に示した。Cu濃度は粒界近傍の50 nm幅程度では約0.2~0.3%に減少しており、Cu欠乏層が実測できた。また、Alの強度はほぼ一定であることから、分析サンプルの厚さは一定で、粒界でのCu濃度の減少はサンプル厚さの減少によるものではない。粒内とCu欠乏層とのCu濃度差は0.1~0.2%である。また、③(0.43%Cu)のろう付加熱のままで粒界腐食が進展したが、Cu欠乏層は確認できなかった。今回の分解能よりも幅の狭い数十 nm以下のCu欠乏層でも粒界腐食感受性は発現しうると考えられる。

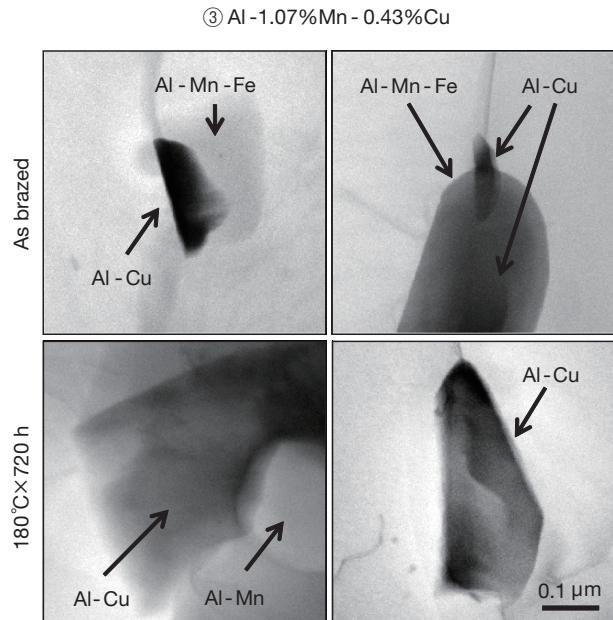


図5 Al-1.07%Mn-0.43%Cu合金の粒界析出物のTEM像

Fig. 5 TEM images of precipitates on grain boundaries for Al-1.07%Mn-0.43%Cu alloy.

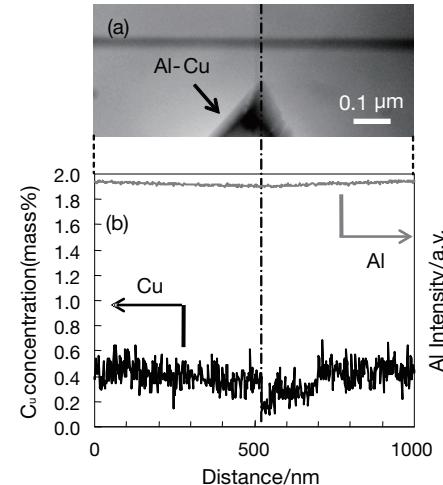


図6 ろう付後に180°C、720 h熱処理したAl-1.07%Mn-0.43%Cu合金の粒界のCu欠乏層の(a)STEM像、(b)EDSライン分析結果

Fig. 6 STEM image (a), and EDS line analysis (b) for Cu-depleted zones on grain boundary for Al-1.07%Mn-0.43%Cu alloy heat treated at 180°C for 720 h after brazing.

3.1.3 粒界腐食感受性発現・消滅機構

Al-Mn系合金において、ろう付加熱時の冷却速度が40°C/min以上であればAl₆MnもしくはAl₆(MnFe)の粒界析出に起因する粒界腐食は発生しないという報告²⁾があり、本報では50°C/minとこれより大きい。また、①(0.01%Cu)では熱処理によらず粒界腐食は発生していない。したがって、本報で実施したろう付加熱およびそれに次ぐ180°C熱処理ではMnに起因した粒界腐食は発生せず、②および③(0.16%以上Cu)に発生した粒界腐食

はCuに起因すると推察される。

上述のようなCuに起因する粒界腐食感受性の発現機構は、1章で述べたAl-Cu系合金のそれ⁵⁾と同様と考えられる。再述すると、粒界に沿ったCu欠乏層と粒内との固溶Cu濃度差に応じた孔食電位差によるCu欠乏層の優先溶解である。これにしたがえば、Cu添加濃度とともに孔食電位差が大きくなることで腐食深さは深くなるが、この傾向は図2および図3からもみてとれる。図6(b)でみられた720 h熱処理した③(0.43%Cu)のCu欠乏層と粒内との0.1~0.2%の固溶Cu濃度差は、2元合金での固溶Cu濃度と孔食電位との関係⁷⁾から、孔食電位差4~8 mVに相当する。この程度の電位差の図6(b)に示した幅50 nmの層でも、実施したアノード電解では、図4に示した溶解幅1 μm程度の粒界腐食が進行した。

図3に示したように、腐食深さは180°Cの熱処理時間とともに一旦増大した後に減少した。このような腐食深さが熱処理時間依存性をもつ機構は次のように推察できる。即ち、図5から、180°C熱処理はAl-Cu系化合物を析出させる。短時間の熱処理では、粒界に優先的にAl-Cu系化合物が析出し、粒界に沿って連続したCu欠乏層が形成されるため、粒界の優先溶解の傾向が強くなり、腐食深さが増大する。さらに長時間の熱処理では、粒内においてもAl-Cu系化合物の析出が進行し、粒内のCu濃度がCu欠乏層と同程度まで低下することで、粒内にも腐食が進行するために腐食深さが減少するというものである。こうした機構にしたがって図2および図3に示すように、③(0.43%Cu)ではCu濃度が高いために、720 hでも粒内とCu欠乏層とのCu濃度差は十分に小さくならず粒界腐食が発生したが、さらに高温長時間の熱処理により粒界腐食感受性が消滅すると予想できる。②(0.16%Cu)では、720 hの180°C熱処理で粒界腐食感受性が消滅した。

3.2 Mnの影響

3.2.1 粒界腐食感受性

表1中④、⑤および③のMn濃度がそれぞれ0.05、0.64および1.07%の各Al-Mn-0.4%Cu合金に0 h、24 hまたは720 hの180°C熱処理を施した試片について、アノード溶解後の断面光学顕微鏡写真を図7に示す。ろう付加熱のままの場合、④および⑤(0.64%以下Mn)の腐食形態は孔食であり、③(1.07%Mn)では粒内への進行は少なく、明瞭な粒界腐食がみられた。これに対し、24 hおよび720 hの180°C熱処理では、Mn濃度によらず粒内へ腐食の進行はほとんどなく、明瞭な粒界腐食がみられMn濃度の影響はみられなかった。Mn濃度の低い④および⑤(0.64%以下Mn)では、180°Cの熱処理によって明瞭な粒界腐食がみられた。一方、Mnの多い③(1.07%Mn)では、180°Cの熱処理の影響はみられなかった。

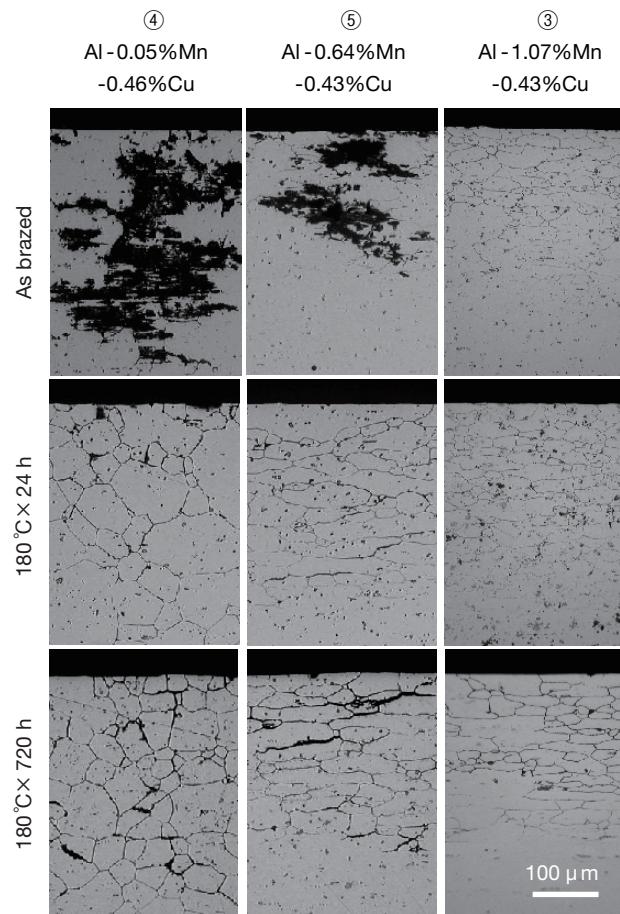


図7 Al-Mn-0.4%Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡写真

Fig. 7 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for Al-Mn-0.4%Cu alloys.

Al-Mn-0.4%Cu合金④、⑤および③に関する、上述の試験結果等を180°C熱処理時間と腐食深さとの関係として、また各試片の腐食形態を図8に示す。腐食形態は、④および⑤(0.64%以下Mn)のろう付加熱のままのみ明瞭な孔食で、これら以外は全て粒界腐食がみられた。腐食深さはいずれの供試材でも180°C熱処理時間とともに一旦深くなり、その後浅くなる。最も深くなる時間は④(0.05%Mn)は168 h、⑤(0.64%Mn)は48 h、③(1.07%Mn)は24 hで、Mn濃度とともに短時間側にシフトしている。これらMn濃度の異なる供試材間で比較すると、腐食深さは、Mn濃度が低い方が深くなっているが、これは結晶粒径がMn濃度の低いほど大きいため、粒界の優先腐食の強弱とは対応していない。

3.2.2 TEM観察

ろう付加熱のまま、およびろう付加熱後に180°C熱処理した④(0.05%Mn)の粒界析出物の明視野TEM像を図9に示す。ろう付加熱までは粒界上の析出物を確認できなかった。24 hでは粒界にAl-Cu系化合物が単独析出している。さらに720 hではAl-Cu系化合物が成長している。図5でみられたAl-Mn系化合物のようなAl-Cu系化

合部の析出を促進する粒界析出物が存在しない場合、実施したろう付加熱のみではAl-Cu系の化合物が析出しないことが分かる。

3.2.3 粒界腐食感受性発現・消滅機構

実施したろう付加熱の冷却速度50°C/minでは、Mnに起因する粒界腐食感受性の発現しない報告のあることは先に述べた。本報でも①(1.13%Mn-0.01%Cu)には、図2および図3で示した如く熱処理によらず粒界腐食感受性は発現しない。しかし、図7のろう付加熱のままにおいて、Mn濃度とともに粒界腐食感受性が発現した。この機構を次のように推定した。ろう付加熱前もしくはろう付加熱後の冷却のプロセスで生成するAl-Mn系化合物は、Mn濃度とともに増加した。3.2.2項で図5について述べたとおり、こうしたAl-Mn系化合物がAl-Cu系化合物の析出を促進した。即ち、Mnはろう付加熱のままでCuの固溶量差による粒界腐食感受性を引き起こすた

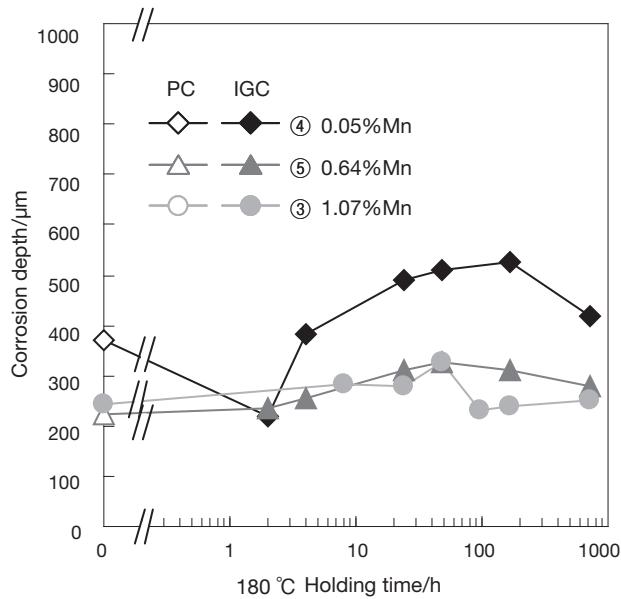


図8 Al-Mn-0.4%Cu合金のアノード溶解後の腐食深さの180°C熱処理時間変化、PC：孔食、IGC：粒界腐食

Fig. 8 180°C holding time variation of corrosion depth after anodic dissolution for Al-Mn-0.4%Cu alloys. Pitting corrosion and intergranular corrosion is denoted as PC and IGC, respectively.

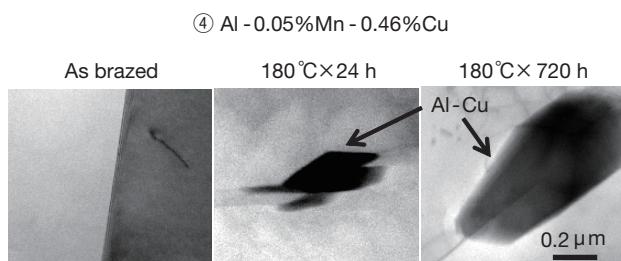


図9 Al-0.05%Mn-0.46%Cu合金の粒界析出物のTEM像

Fig. 9 TEM images of precipitates on grain boundaries for Al-0.05%Mn-0.46%Cu alloy.

めの間接的な要因となったと言える。一方、図7の180°C熱処理材では、Mn濃度によらず粒界腐食感受性をもつ。これも図5でみられた如く、180°C熱処理ではAl-Cu系化合物が単独でも析出・成長しうるからである。

図7および図8にみられる如く、Al-1.1%Mn-Cu合金④、⑤および③の腐食深さは熱処理時間依存性をもつ。また、図8では腐食深さが最も深くなる180°C熱処理時間が、Mn濃度とともに短時間側にシフトした。180°C熱処理時間依存性の機構は3.1.3項で述べた①、②および③に関するものと同様である。短時間側へのシフトは、Mn濃度とともにAl-Mn系化合物が増加し、Al-Cu系化合物の析出が促進されたためと推定される。

3.3 均質化処理の影響

3.3.1 粒界腐食感受性

表1中⑥、⑦および②のなし、470°C×3 hおよび600°C×3 hの均質化処理をそれぞれ施したAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金に0 h、24 hまたは720 hの180°C熱処理を施した試片について、アノード溶解後の断面光学顕微鏡写真を図10に示す。ろう付加熱のまま、24 hでは均質化処理条件によらず粒界腐食が発生している。720 hでは、

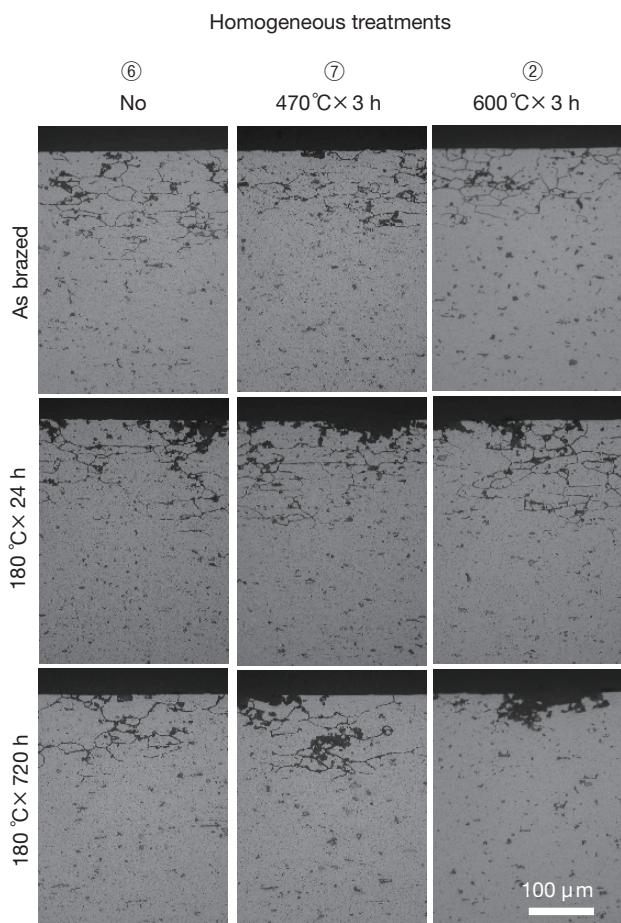


図10 Al-1.11%Mn-0.16%Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡写真

Fig.10 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for Al-1.11%Mn-0.16%Cu alloy.

②(600°C × 3 h)のみ粒界腐食が発生していない。

これらのAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金に関する試験結果等を180°C熱処理時間と腐食深さとの関係として、また各試片の腐食形態を図11に示す。腐食深さが最も深くなる180°C熱処理時間は、均質化処理条件によらず24 hであった。24 h以降の腐食深さは、均質化処理条件による差が大きくなり、②(600°C × 3 h)の腐食深さが最も浅く、720 hでその腐食形態は孔食となった。

3.3.2 TEM観察

3条件の均質化処理を施したAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金⑥、⑦および②のろう付加熱のままにおける粒内の明視野TEM像を図12に示す。Al-Mn系化合物の分布は、⑥(なし)の大きさが最も微細であり、⑦(470°C × 3 h)では大きさは微細であるが、最も数が多く、②(600°C × 3 h)では大きさは粗大で数が少ない。

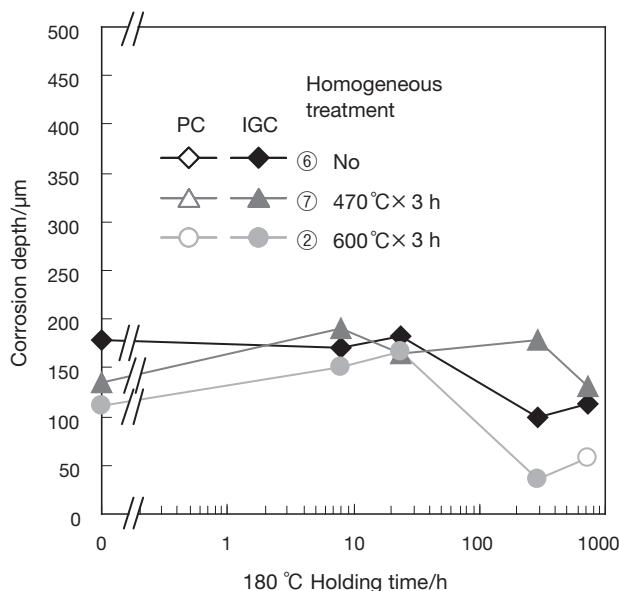


図11 Al-1.11% Mn-0.16% Cu合金のアノード溶解後の腐食深さの180°C熱処理時間変化、PC：孔食、IGC：粒界腐食

Fig.11 180°C holding time variation of corrosion depth after anodic dissolution for Al-1.11% Mn-0.16% Cu alloy. Pitting corrosion and intergranular corrosion is denoted as PC and IGC, respectively.

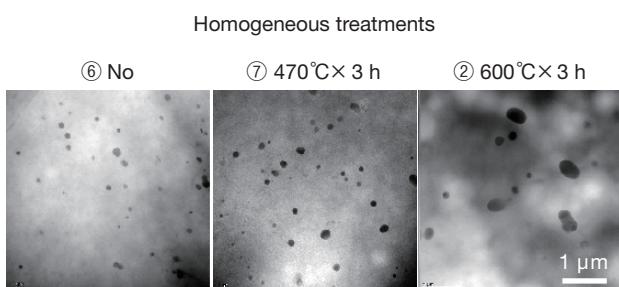


図12 Al-1.11% Mn-0.16% Cu合金の粒内析出物のTEM像

Fig.12 TEM images of precipitates within a grain for as brazed Al-1.11% Mn-0.16% Cu alloy.

× 3 h)では大きさは粗大で数が少ない。

3.3.3 粒界腐食感受性発現・消滅機構

図10および図11に示したように、②(600°C × 3 h)では720 hの180°C熱処理で粒界腐食感受性が消滅したのに対し、⑥(なし)および⑦(470°C × 3 h)では、720 hでも粒界腐食が進展した。3.2.3項で述べた、Al-Cu系化合物の析出速度のMn濃度依存性に関する考察をここにあてはめると、Al-Cu系化合物の析出速度は、②(600°C × 3 h)において⑥(なし)および⑦(470°C × 3 h)より速いと考えられる。この速度差と図12とから、Al-Mn系化合物は、より大きい方がAl-Cu系化合物の析出促進効果が強いと推定される。Al-Mn系化合物を大きく育てる高温での均質化処理では、粒界腐食感受性が発現しやすいと言える。

4. おわりに

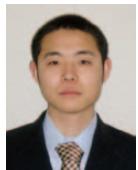
ろう付加熱のまま、およびろう付加熱後に180°C熱処理したAl-Mn-Cu系合金に関する粒界腐食の感受性の発現・消滅機構について次の知見を得た。

- (1) Cu添加により粒界腐食感受性が発現する。ろう付加熱までの1.1%Mnでは、Cu濃度0.16%以上で粒界腐食が発生した。
- (2) 粒界腐食の原因となる粒界へのAl-Cu系化合物の析出は、ろう付加熱までのプロセスではAl-Mn系化合物に隣接して起こる。
- (3) ろう付加熱後の180°C熱処理により、粒界の優先腐食傾向は一旦増大するが、数十時間以上の長時間熱処理により減少する。
- (4) 180°C熱処理では、粒界のAl-Cu系化合物が成長し、単独でも析出し、Cu欠乏層が粒界に沿って形成される。長時間処理では粒内にもAl-Cu系化合物が析出し、粒内の固溶Cu濃度も下がる。これが(3)の熱処理時間依存性の理由である。
- (5) Al-Mn系化合物はAl-Cu系化合物の析出を促進する。Mn添加は粒界腐食感受性を発現しやすくする間接的要因となる。
- (6) Al-Mn系化合物は、大きい方がAl-Cu系化合物の析出を促進する。高温での均質化処理は、Al-Mn系化合物を大きく成長させることで、粒界腐食感受性を発現しやすくさせる。
- (7) Mn添加および高温均質化処理は粒界腐食感受性を発現しやすくするが、長時間180°C熱処理による感受性消滅も起こりやすくする。

なお、本論文は(一社)軽金属学会発行の軽金属、62(2012)に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) J. K. Kunesch : Proceedings of the 2nd International Congress Aluminium Brazing, (2002), 15.
- 2) 海部昌治, 藤本日出男, 竹本政男 : 軽金属, **32** (1982), 135.
- 3) 当摩建 : 軽金属, **46** (1982), 973.
- 4) M. Zamin : Corrosion, **37** (1981), 627.
- 5) J. R. Galvele and S. M. De De Michel : Corros. Sci., **10** (1970), 795.
- 6) 当摩建, 菅井義裕, 竹内庸 : 軽金属, **31** (1981), 157.
- 7) Hollingsworth E. H. and Hunsicker H. Y. : Corrosion of aluminum and aluminum alloys, Handbook ASM, **30** (1990), 583.



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)

技術研究所



田中 哲 (Satoshi Tanaka)

技術研究所



二宮 淳司 (Junji Ninomiya)

技術研究所



土公 武宜 (Takeyoshi Doko)

乳源東陽光製箔有限公司



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)

技術研究所

アルミニウム合金の腐食試験における酢酸の孔食促進効果

Effects of Acetic Acid on Pitting Corrosion Acceleration
in Corrosion Tests of Aluminum Alloys

大谷 良行
Yoshiyuki Oya

兒島 洋一
Yoichi Kojima

概要 促進腐食試験におけるアルミニウムの腐食挙動に及ぼす酢酸の影響を電気化学的測定および自然浸漬試験により調査した。孔食電位の比較的貴なAl-1 mass% Mn合金の孔食は、溶存酸素の還元反応を主なカソード反応として進行し、その腐食速度は酢酸添加量に依存しない。一方、孔食電位の卑なAl-Zn合金の孔食は、水素イオンの還元反応を主なカソード反応として進行し、その腐食速度は酢酸添加量とともに増大する。酢酸がアルミニウム合金の孔食を促進する理由は、pHの低下よりも酸解離定数の小さい酢酸が水素イオンのキャリヤとして働くことによる。

Abstract : Effects of CH_3COOH on the corrosion behavior for aluminum alloys during accelerated corrosion tests were investigated. Based upon polarization curves, the dominant cathodic reaction for pitting corrosion of Al-Zn alloys was reduction of hydrogen ion because their pitting potentials were less noble, while that of Al-1 mass% Mn alloy, whose pitting potentials were relatively noble, was reduction of dissolved O_2 . While the corrosion rate for the Al-Zn alloys were also increased with the concentration of CH_3COOH , that for Al-1 mass% Mn alloy were independent of the concentration of CH_3COOH . It is indicated that corrosion rate for Al-Zn alloys is related to the concentration of CH_3COOH added in the solutions. The relation between the corrosion rate and concentration of CH_3COOH were confirmed from immersion tests. The reason for increase in the corrosion rate for the Al-Zn alloys is due to that CH_3COOH acts as a hydrogen ion carrier rather than agent of lowering pH. The concentration of CH_3COOH is should be standardized but not the pH to increase the reproducibility of the corrosion tests.

1. はじめに

アルミニウム(Al)合金およびその製品の実使用環境における耐腐食寿命は種々の促進腐食試験¹⁾の結果から推察される場合が多い。アルミニウム合金の耐食性は、表面に生成する下地保護性を持つ酸化皮膜(不働態皮膜)によって保たれており、多くの実使用環境で問題となる腐食形態²⁾は、不働態皮膜が塩化物イオン(Cl^-)によって局部的に破壊されて発生する孔食などの局部腐食である。促進腐食試験のほとんどは、こうした孔食をさまざまな方法で"促進"させるものである。促進腐食試験の試験液の多くは、中性塩化物水溶液か、これに酢酸を添

加した酸性塩化物水溶液であり、酸性液試験において孔食はより促進される。酸性促進腐食試験の代表的な規格としては、SWAAT (Sea Water Acidified Test, ASTM G85-A3), CASS (Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray, JIS H 8681), およびAASST (Acetic Acid Salt Spray Test, ASTM G85-A1) がある。SWAATでは、人工海水(ASTM D1141)に氷酢酸を $10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加し、pH = 2.8 ~ 3.0とした水溶液を用い、噴霧(322 K, 1.8 ks)および湿潤(322 K, 98%RH以上, 5.4 ks)をサイクルとして繰り返す。CASSでは、5%NaCl-100 ppm Cu^{2+} 水溶液に氷酢酸を $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加し、pH=3とした水溶液を323 Kで連続噴霧する。また、AASSTでは、5%NaCl水溶液に氷酢酸を

添加し, pH=3.1 ~ 3.3とした水溶液を 308 K で連続噴霧する。

一般に, 酸性環境で腐食が促進される理由としては, 電極電位-pH平衡図(電位-pH図)³⁾において, アルミニウムイオン(Al³⁺)の安定領域と酸化アルミニウム(Al₂O₃ · 3H₂O, hydrargillite)のそれとの境界の平衡pHが3.90³⁾ ($a_{Al^{3+}} = 10^{-6}$, 298 K) であるため, 不働態皮膜が不安定になることが挙げられることが多い。しかしながら, このような熱力学的平衡論からの説明を酸性促進腐食試験における促進要因にそのまま適用することは, 不働態化表面上でのCl⁻局部腐食の発生・成長という非平衡現象の評価をそもそも目的とした促進腐食試験の規格の主旨と矛盾する。Cl⁻の影響を考慮の対象としていない電位-pH図の意味するものは, こうした酸性領域における均一腐食の可能性にとどまる。そこで本研究では, アルミニウム合金の酸性促進腐食試験における酢酸添加量を一定にすることの妥当性を明瞭にせんとした。

2. 実験方法

2.1 電気化学的測定

供試材には, 化学組成を表1に示すアルミニウム合金を用いた。これらは溶解, 金型鋳造, 873 K, 10.8 ksの均質化処理, 面削, 793 K 加熱, 3.5 mmまで熱間圧延, さらに冷間圧延を順次行い0.5 mmの板とし, 最終焼鉄として673 K, 7.2 ksを行い作製した。電気化学的測定用試片として, 供試材から 10 × 10 mm²の試片を切り出し, その片面にリード線を導電性接着剤で固定し, もう片面を測定面として露出させるように樹脂埋めした。測定面は, SiC紙で#1500まで湿式研磨し, 前処理として333 K · 5%NaOH中30 s浸漬, 脱イオン水洗浄, 室温 · 30%HNO₃中60 s浸漬, 脱イオン水洗浄を順次行った後, 速やかに測定に供した。分極曲線は, 試片を1.8 ks試験液中に自然浸漬した後, 自然電位(E_{CORR})より0.33 mV/sの速度で掃引して測定した。試験液は, アノード分極曲線測定時はN₂脱気, カソード分極曲線測定時は大気飽和である。ただし電位掃引中は, 溶液中への気体吹き込みは行わず, 溶液は静止しており, 測定セルの気相部を各雰囲気に保った。測定温度は298, 308, 323および353 Kである。

表1 供試材の化学組成

Table 1 Chemical compositions of specimens.

	(mass%)				
	Si	Fe	Cu	Mn	Zn
Al-1Mn	0.2	0.6	0.1	1.11	0.0
Al-0Zn	0.2	0.6	0.1	0.0	0.0
Al-1Zn	0.2	0.6	0.1	0.0	1.0
Al-2Zn	0.2	0.6	0.1	0.0	2.0

カソード分極曲線は, 白金(Pt)電極を用いた場合も同様に測定した。

2.2 自然浸漬試験

浸漬試験用試片として, 2.1節と同じ供試材から 10 × 10 mm²の試片を切り出した。端面は, SiC紙で#1500まで湿式研磨し, 電気化学的測定と同じ前処理を行った後, 試験に供した。試験液は, 5%塩化ナトリウム(NaCl)水溶液, 5%NaCl水溶液に酢酸または塩酸(HCl)を添加してpH=3.0に調製した溶液, 5%NaCl水溶液に0.1 ~ 10 mL · L⁻¹酢酸を添加した溶液, 5%NaCl水溶液に100 mL · L⁻¹酢酸を添加し酢酸ナトリウムでpH=3.0に調整した溶液, 5%NaCl水溶液に300 mL · L⁻¹酢酸を添加し水酸化ナトリウムでpH=3.0に調整した溶液を用い, 大気飽和, 静止とした。試験温度は, 298, 308, 323および353 Kであり, 期間は1209.6 ksとした。試験後の試料は, 室温 · 30%HNO₃中7.2 ks浸漬, 水道水洗浄, 沸騰 · 7%リン酸-2%クロム酸溶液中0.6 ks浸漬, 水道水洗浄を順次行い腐食生成物を除去した後, 質量を測定し, 表面積で除することで浸漬後の単位面積あたりの質量減量を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 酢酸添加量の影響

5%NaCl水溶液, 5%NaCl水溶液に酢酸またはHClを添加してpH=3.0に調整した各液中のPtのカソード分極曲線を図1(a)に, 同図中に破線で示した中央部を拡大して図1(b)に示す。酢酸添加溶液中では E_{CORR} から150 mVまでの溶存酸素(dissolved oxygen, DO)還元反応におけるターフェル直線関係, 150 mVから-350 mVまでのDO拡散支配, -350 mVから-550 mVまでの水素イオン(H⁺)の水素(H₂)への還元反応におけるターフェル直線関係, -550 mVから-850 mVまでのH⁺拡散支配, -850 mV以下の水(H₂O)のH₂への還元反応を内容とすると考えられる電流がみられる⁴⁾。HCl添加溶液でも同様の反応を内容とする電流がみられるが, H⁺拡散支配電流と考えられる電流は約1 A · m⁻²で, 酢酸添加溶液の約6 A · m⁻²より著しく小さい。酸無添加溶液ではこれに相当する電流は観察されない。

図1と同じ各溶液中におけるAl-1Mn合金のカソード分極曲線を図2に示す。過電圧の違いにより, H⁺還元反応を内容とする電流はPtよりもAl-1Mn合金の方が卑電位域でみられる。Ptと同様に, 酢酸添加溶液中のH⁺還元電流密度が最も大きい。HCl添加の有無による電流密度の差は, PtよりもAl-1Mn合金において大きい。これは, 中性環境におけるアルミニウム合金表面のカソード反応は, Ptや鉄鋼材料ほど活性でなく, DOの還元反応

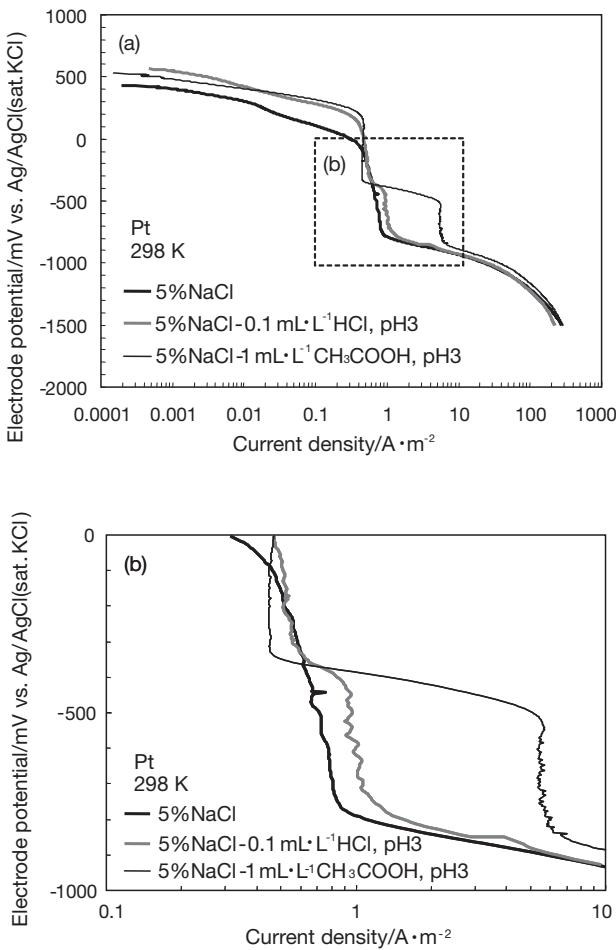


図1 (a) 298 Kの5%NaCl水溶液、5%NaClに酢酸またはHClを添加してpH=3.0に調整した298 Kの各液中におけるPtのカソード分極曲線、(b) 破線中央部の拡大

Fig.1 Cathodic polarization curves for Pt obtained in (a) 5%NaCl, 5%NaCl -0.1 mL·L⁻¹ HCl and 5%NaCl -1 mL·L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298 K. (b) The magnified figure for the dotted frame of (a).

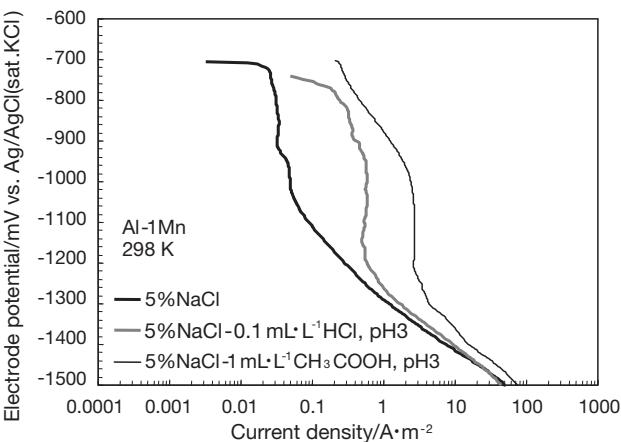


図2 298 Kの5%NaCl水溶液、5%NaClに酢酸またはHClを添加してpH=3.0に調整した298 Kの各液中におけるAl-1Mn合金のカソード分極曲線

Fig.2 Cathodic polarization curves for Al-1Mn alloy obtained in 5%NaCl, 5%NaCl -0.1 mL·L⁻¹ HCl and 5%NaCl -1 mL·L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298 K.

の電流密度はDO拡散支配の約0.2 A·m⁻²より小さい値にとどまるからである。

同じpH、即ち同じH⁺活量の酢酸溶液およびHCl溶液を調製する場合、解離定数(K_a)のより小さい弱酸である酢酸の添加量は、ほぼすべて解離するHClのそれよりかなり多い。298 K、イオン強度1の溶液において、pH3.0となるHCl(pK_a=-6⁵)および酢酸(pK_a=4.76⁵)濃度は、それぞれ、0.001 Mおよび0.059 Mと計算される。カソード表面で消費されるH⁺は、HCl添加溶液では衝合からのH⁺の拡散により供給される。一方、酢酸添加溶液では、酢酸の拡散・解離による供給がさらに加わる^{6, 7)}。つまり、H⁺よりも圧倒的高濃度(298 K、イオン強度1の溶液では58倍)で存在する酢酸がH⁺のキャリヤとして働いており、これが酢酸添加溶液中H⁺拡散支配電流が大きい理由である。

Al-1Mn合金の5%NaCl水溶液に酢酸を添加した水溶液中アノード分極曲線を図3に示す。各アノード分極曲線において、孔食の発生・成長に相当する急激な電流の上昇が観察され、この電位を孔食電位(E_{PIT})とした。酢酸添加量によらず、E_{PIT}は約-660 mVで一定であった。酢酸イオンは孔食のインヒビターとして働くとの報告⁸もあるが、今回の酢酸イオンの添加範囲ではその影響は小さい。また、酢酸添加によるpH変化の影響も小さいと言える。

各Al-Zn合金の分極曲線を図4に示す。アノード分極曲線より、E_{PIT}はZn濃度とともに卑化している。これら合金のE_{corr}は各E_{PIT}近傍にあり、E_{corr}におけるカソード反応をカソード分極曲線より読みとることで自然浸漬における腐食を駆動するカソード反応を推察できる。

Al-0Zn合金のE_{corr}=-715 mVにおけるカソード反応

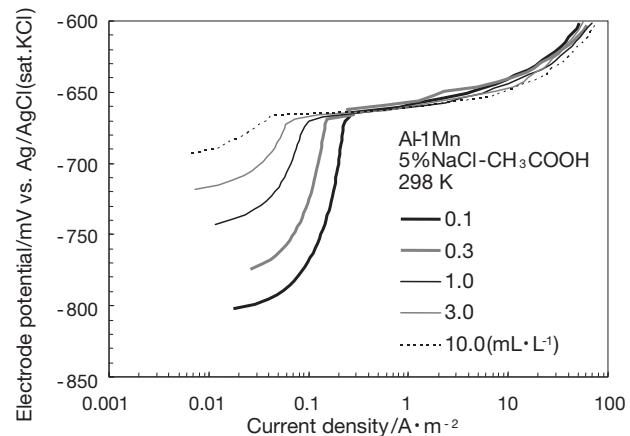


図3 5%NaClに酢酸を添加した298 Kの水溶液におけるAl-1Mn合金のアノード分極曲線

Fig.3 Anodic polarization curves for Al-1Mn alloy obtained in 5%NaCl - CH₃COOH solutions at 298 K.

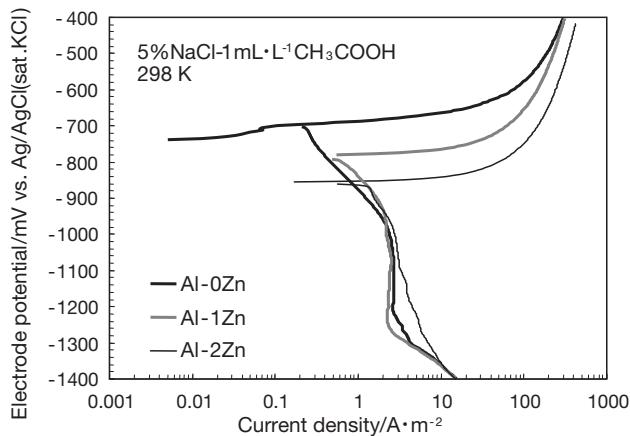


図4 298 Kの5%NaCl-1mL·L⁻¹CH₃COOH水溶液におけるAl-Zn合金のアノード分極曲線線

Fig.4 Polarization curves for Al-Zn alloys obtained in 5%NaCl - 1mL · L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298 K.

は、DO還元反応であり、その速度はDO拡散支配電流に相当している。一般にAl合金では、中性環境におけるDO還元を内容とするカソード限界電流は、DO拡散支配電流よりもかなり小さく抑えられる⁹⁾。アルカリ環境では、この限界電流はDO拡散支配電流に近づき¹⁰⁾、酸性環境でもこれと同様であると考えられる。

Al-1Zn合金の $E_{\text{CORR}}=-780$ mV、Al-2Zn合金の $E_{\text{CORR}}=-860$ mVにおける主なカソード反応はいずれもH⁺還元反応であり、その速度はDO還元電流とH⁺還元電流の合計となる。Zn濃度とともに E_{CORR} が卑化することに伴って、腐食速度に及ぼすH⁺還元反応の寄与はより大きくなる。

各Al-Zn合金の自然浸漬試験1209.6 ksにおける質量減量をZn濃度依存性として、および同じデータを酢酸添加量依存性として図5(a)および(b)にそれぞれ示す。各酢酸添加溶液中でZn濃度に応じて質量減量は増大した(a)。これは、図4でみられたように、Zn濃度とともに E_{PIT} および E_{CORR} が卑化することに伴ってH⁺還元反応に相当するカソード電流が増大し、カソード律速が緩和されたためである。Zn濃度が低い場合、質量減量は酢酸添加量の影響を受けず一定で、Zn濃度が高くなると、質量減量は酢酸添加量とともに増大した(b)。即ち、Zn添加の有無が、酢酸添加量依存性の有無と明瞭に対応した。この理由も図4から読みとることができ。Al-0Zn合金では、 E_{PIT} が高く、DO消費型腐食であり、DO還元反応速度が酢酸添加量の影響を受けないため質量減量は酢酸添加量の影響を受けず一定となる。一方、Zn添加合金では、 E_{PIT} が低く、H⁺消費型腐食であり、H⁺還元速度が酢酸添加量とともに増大するため質量減量は酢酸添加量とともに増大したと考えられる。ただし、アルミニウム合金のカソード分極曲線で測定されるのは自由

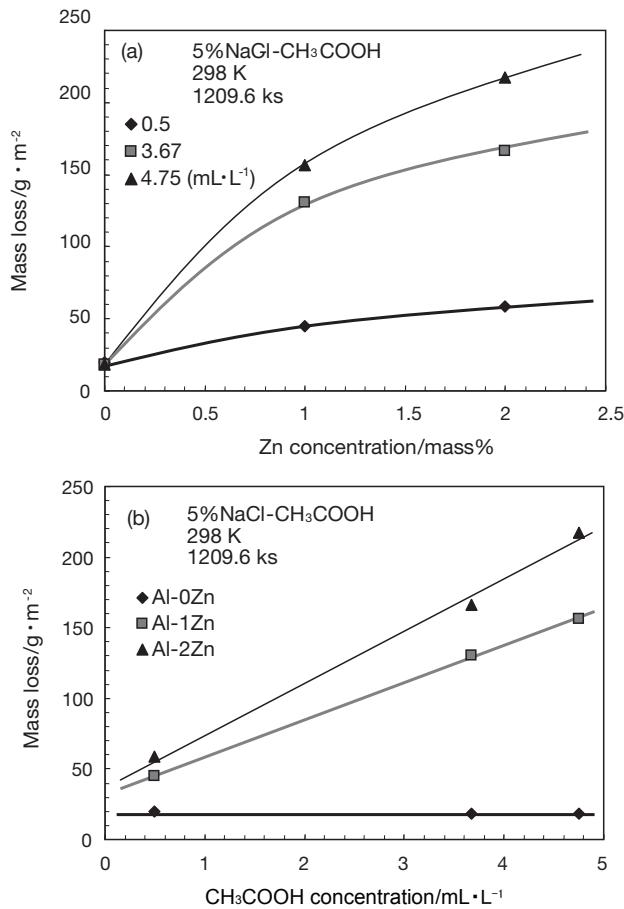


図5 5%NaClに酢酸を添加した298 Kの水溶液における自然浸漬試験1209.6 ksの質量減量の (a) Zn濃度依存性 (b) 酢酸濃度依存性

Fig.5 (a) Mass loss dependence on Zn concentration and (b) CH₃COOH concentration after immersion test at 298 K for 1209.6 ks for Al-Zn alloys.

表面上のカソード反応であり、孔食の進展とともに食孔内部で起こりうるH₂発生¹¹⁾については、本報では考慮していない。

3.2 酢酸の影響の温度依存性

各温度における酢酸添加溶液中Al-0Zn合金の分極曲線を図6に示す。アノード分極曲線より、温度上昇とともに、不働態保持電流密度は増大し、 E_{PIT} はわずかに卑化している。カソード分極曲線より、温度上昇とともに E_{CORR} から-1100 mV付近までのH⁺のH₂への還元に相当すると考えられる反応および-1250 mV以下のH₂OのH₂への直接還元に相当すると考えられる反応の過電圧はいずれも小さくなり、-1100 mVから-1250 mV付近で観察されるH⁺の拡散支配の電流密度も大きくなる。前述したとおり、Al-0Zn合金の室温におけるカソード反応はほぼDO拡散支配電流に相当しているが、高温では、上述の E_{PIT} 卑化と過電圧減少により、DO還元電流にH⁺還元電流が加わり、温度上昇とともにその寄与は大きくなる。

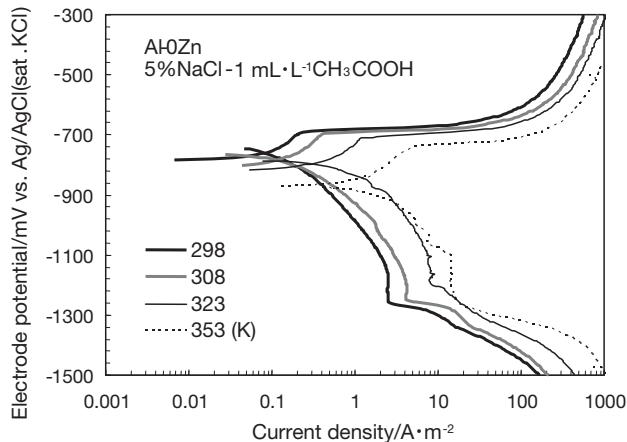


図6 298～353 Kの5%NaCl - 1 mL · L⁻¹ CH₃COOH水溶液におけるAl-0Znの分極曲線

Fig.6 Polarization curves for Al-0Zn alloy obtained in 5%NaCl - 1 mL · L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298-353 K.

各温度における酢酸添加溶液中自然浸漬試験におけるAl-0Zn合金の質量減量を図7に示す。298 Kでは、質量減量は酢酸添加量依存性をもたないが、温度が高いほどこの依存性は大きくなる。この理由は、図6で示されたとおり、 E_{PIT} が貴で、298 KではDO消費型腐食であるAl-0Zn合金でも、高温環境中においてはH⁺消費型腐食になり、H⁺還元電流の大きさは酢酸添加量を反映するからである。酢酸によるアルミニウム合金の孔食促進は、高温でより図られることが図6においてH⁺還元反応の寄与度が大きくなること、および図7において酢酸添加量依存性が大きくなることから裏付けられる。

3.3 促進腐食試験液の酢酸添加量

pHがいずれも3に調整され、酢酸添加量の異なる各溶液中におけるPtのカソード分極曲線を図8に示す。pHが同じであるため、H⁺還元反応が-300 mV付近から卑電位域で起こるが、拡散支配の電流密度が酢酸添加量とともに増大している。これら溶液中における各アルミニウム合金の質量減量を図9に示す。質量減量は、酢酸添加量とともに明瞭に増大し、その依存性は合金のZn濃度とともに大きくなっている。酢酸によるアルミニウム合金の孔食促進は、pHの低下が主因ではないことが確認された。酢酸添加溶液における腐食速度は、pHよりも酢酸添加量に大きく依存している。

CASS試験液の調整方法について、JIS H 8502 7.3.2 試験液の調整順序 e) に次のように記載されている。「酢酸は、JIS K 8355に規定する特級又は同等以上のものを前項の溶液約1L当たり1 mL添加し、よくかくはんしてからpHを測定する。25°CでpHが3.1以上であれば更に酢酸を加え、よくかくはんしてからpHを再度測定する。これを繰り返して、25°CでpH3.0に合わせる。」これに従

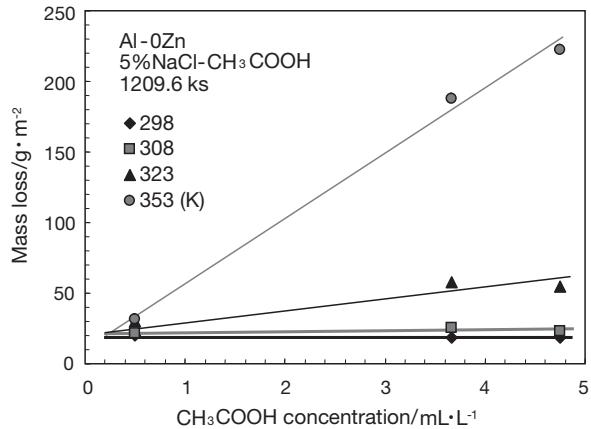


図7 5%NaClに酢酸を添加した298～353 Kの水溶液におけるAl-0Znの浸漬試験1209.6 ksの質量減量の酢酸濃度依存性

Fig.7 Mass loss dependence on CH₃COOH concentration after immersion test at 298-353 K for 1209.6 ks for Al-0Zn alloy.

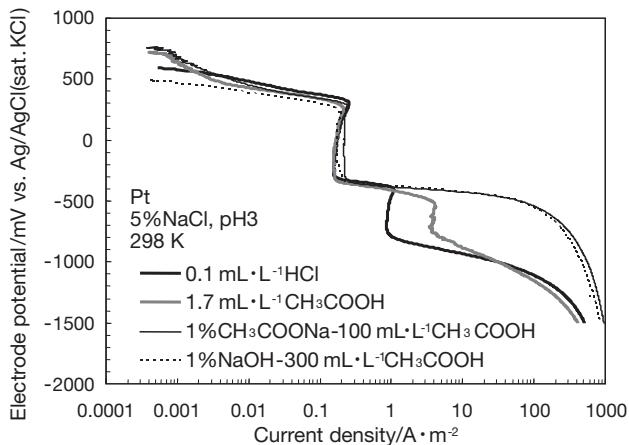


図8 酢酸でpHを3に調整した298 Kの5%NaCl水溶液におけるPtのカソード分極曲線

Fig.8 Cathodic polarization curves for Pt obtained in 5%NaCl solutions whose pH value was adjusted to 3 at 298 K.

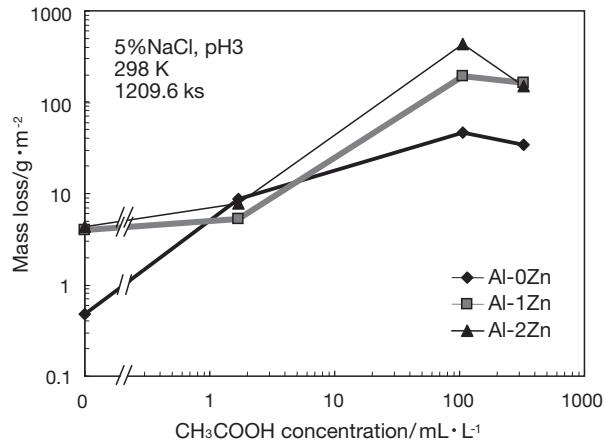


図9 酢酸でpHを3に調整した298 Kの5%NaCl水溶液におけるAl-Zn合金の浸漬試験1209.6 ksの質量減量の酢酸濃度依存性

Fig.9 Mass loss dependence on CH₃COOH concentration in immersion test in 5%NaCl solutions whose pH value was adjusted to 3 at 298 K for 1209.6 ks for Al-Zn alloys.

うと、CASS試験液の酢酸添加量は、液調製毎に異なる可能性がある。またSWAAT液の作製方法において、ASTM G85-02 A3.1 Salt Solutionに内容が次のように記載されている。「A3.1.1 合成海塩溶液1L当たりに冰酢酸を10 mL添加する。A3.1.2 溶液のpHを2.8から3.0に調整する。」ここではpH調整方法は記載されているが、酢酸で調整すると、酢酸添加量は、液調製ごとに異なってしまう。本報で述べてきた結果から、これら酸性促進腐食試験の結果の再現性向上には、pHよりも酢酸添加量を一定にすることを優先した方がよいと考えられる。

4. おわりに

酢酸添加塩化物水溶液環境におけるアルミニウム合金の孔食挙動について、電気化学的測定および自然浸漬試験を行い次の知見を得た。

- (1) 孔食電位の比較的貴なアルミニウム合金の孔食の発生・成長は、室温では溶存酸素消費型であるが、高温では水素イオン消費型であり、その腐食速度は酢酸添加量とともに加速される。
- (2) Znなどの添加された孔食電位の卑なアルミニウム合金の孔食は、室温から高温において水素イオン消費型で発生・成長し、その腐食速度は酢酸添加量および温度とともに加速される。
- (3) 酢酸がアルミニウム合金の孔食を促進する理由は、pHの低下よりも酸解離定数の小さい酢酸が水素イオンのキャリヤとして働くことによる。

なお、本論文は(一社)軽金属学会発行の軽金属、62(2012)に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) 正路美房：住友軽金属技報、38(1997) 169.
- 2) Mars G. Fontana : CORROSION ENGINEERING Third Edition, (1987), 39.
- 3) Marcel Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (1974), 168.
- 4) 佐藤教男：電極化学(下)，日鉄技術情報センター，(1994), 354.
- 5) 第5版 電気化学便覧，丸善，(2000) 102.
- 6) 増子昇，高橋正雄：改訂 電気化学 -問題とその解き方-, アグネ，(1994), 102.
- 7) A. J. Bard, M. Stratmann : Encyclopedia of Electrocchemistry 4 (2001), 72.
- 8) H. Bohni and H. H. Uhlig : J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 906.
- 9) 杉本克久，沢田可信，森岡進：日本金属学会誌、34 (1970), 312.
- 10) 八重樫起郭，本川幸翁，兒島洋一：軽金属学会第121回秋季大会講演概要，(2011) 157.
- 11) W. J. Rudd and J. C. Scully : Corros. Sci., 20 (1980), 611.



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
技術研究所



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所

Al-Mn系合金のしきい応力に及ぼすマグネシウム添加の影響

Effects of Magnesium Addition on Threshold Stress of Al-Mn Alloys

安藤 誠
Makoto Ando鈴木 義和
Yoshikazu Suzuki伊藤 吾朗
Goroh Itoh

概要 Al-Mn系合金のしきい応力に及ぼすMg添加の影響を検討した。A3003相当合金と、これに0.2mass%のMgを添加した合金とを、160°C、200°Cおよび240°Cにて高温引張試験およびクリープ試験に供することにより、しきい応力の大きさを評価した。160°Cと200°Cにおいては、Mg添加合金は無添加の合金より大きなしきい応力を示したが、240°Cにおいては両合金でほぼ同程度であった。また、両合金ともにこのしきい応力の値は、分散粒子の密度から求めたオロワン応力よりも大きかった。これらの結果は、固溶Mnがしきい応力を増大させていることを示唆するものである。また、固溶Mgはこのような固溶Mnの効果を増大させるものであると推定されるが、より高温においてはその効果は失われると考えられる。

Abstract : The effects of Mg addition on the threshold stress of Al-Mn alloys were investigated. A3003 aluminum alloy and 0.2 mass% of Mg-added alloy were subjected to high-temperature tensile testing and creep testing at temperatures of 160, 200 and 240°C, and the threshold stress at each of these temperatures was evaluated. The Mg-added alloy showed higher threshold stress than the A3003 aluminum alloy at 160 and 200°C. This effect of Mg addition diminishes with temperature, however, and the threshold stress was approximately the same in both alloys at 240°C. Further, the threshold stress, which was normalized by elastic modulus at each temperature was higher than the Orowan stress that was calculated from the dispersion density. These results indicate that the solid solution of Mn enhances the threshold stress of the A3003 aluminum alloy, because the diffusion velocity of Mn is sufficiently small to limit the mobility of the dislocations. The solid solution of Mg may enhance such an effect of Mn; however, at higher temperatures, Mg does not have any effect.

1. はじめに

A3003アルミニウム合金に代表されるAl-Mn系合金は、自動車用熱交換器などに広く用いられている。近年は熱交換器を高性能化するに伴い、構成部材が従来よりも高い温度にさらされるようになり、本系合金の高温での耐久性を向上させることが必要となっている。

高温で使用される熱交換器を設計するためには、材料の高温特性として、クリープ特性が重要となる。Al-Mn系合金は分散強化型合金であるので、Orowan応力分の強度増加を有する。したがって、Orowan応力とほぼ等しいしきい応力を有すると考えられる¹⁾。熱交換器用材料においてしきい応力が存在するならば、その大きさは

熱交換器の設計においてきわめて有用な情報となる。Al-0.7 mass%Mn純二元合金においては、450°C以上の場合に明瞭なしきい応力が現れるとの報告が過去になされている¹⁾。しかし、A3003合金のような実用合金のしきい応力に関する報告はほとんど見られず、さらに熱交換器が使用されるような200°C以下の温度域における知見も乏しい。また本系合金の高強度化に関しては、室温においてはMgの添加が有効であることは既に知られており²⁾、高温においても同様の効果が期待される。しかし、しきい応力に対するMg添加の効果については知られていない。Mgはろう付中に非腐食性フラックスと反応してろう付け性を低下させるが、0.2%程度の添加は可能で

ある。

そこで本研究においては、A3003合金相当の3003合金と、およびこれにMgを添加した3003+Mg合金を作製し、高温特性に及ぼすMg添加の影響を調べ、しきい応力が認められた場合にはこれを発現させる組織因子を明らかにすることを目的とし研究を行った。具体的には、複数の温度でクリープ試験および高温引張試験を行い、その結果からしきい応力を見積もり、その結果を金属組織と対比させて考察した。

2. 実験方法

供試材として3003合金、およびこれに0.2mass%のMgを添加した3003+Mg合金を用いた。各合金の化学組成を表1に示す。各合金鉄塊に熱間圧延および冷間圧延を施し、厚さ1 mmの板材とした後、370°Cで2 hの焼純によって再結晶材とした。

高温引張試験においては、圧延方向を引張方向としたJIS 5号引張試験片を作製し、試験温度150°C～250°C、初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4}/s$, $3.3 \times 10^{-3}/s$ として試験を行った。クリープ試験においては、圧延方向を引張方向とした幅12.5 mm×長さ30 mmの平行部を有するクリープ用試験片を作製し、温度160°C, 180°Cおよび200°Cにおいて、6連式のクリープ試験機を用いて試験を行った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察においては、クリープ試験に供する前のサンプル、およびクリープ試験中に途中で取り出したサンプルを用いて集積イオンビーム装置(FIB)により薄膜化し、加速電圧200 kVにて観察を行った。薄膜化するときの膜厚は0.1 μmを狙い、実績として0.13 μm程度の膜厚が得られた。元素マッピングは、走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用い、エネルギー分散型X線分析(EDS)により行った。固溶量分析においては、クリープ試験前のサンプルをフェノールに溶解し、クエン酸にて抽出した後高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析により分析を行った。

3. 実験結果

まず高温引張試験結果の一例として、両合金を200°Cにて初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-3}/s$ の引張試験に供して得られた応力-ひずみ曲線を図1に示す。両合金とも最大応力に達した後応力がほぼ一定となる領域が存在するので、最大応力の値を定常変形の応力と見なすことができる。その値はMg添加合金の方が約30 MPa高く、高温強度が大きく増加していると言える。一方、クリープ試験結果の一例として、3003合金および3003+Mg合金を、試験温度200°C、負荷応力55 MPaのクリープ試験に供し

て得られたクリープ曲線を図2に示す。両合金とも、遷移クリープ域、定常クリープ域および加速クリープ域からなるクリープ曲線が得られた。図3に示すひずみ速度の経時変化において、3003+Mg合金の最小ひずみ速度は3003合金の10分の1以下である。よって、0.2%のMg添加によって耐クリープ性が大きく増加したと言える。

このような高温引張試験およびクリープ試験を、さらに様々な試験条件にて行った。得られた結果を整理するにあたり、以上の結果を1つのグラフにまとめるため、材料の高温変形の一般式である式(1)を用いる。

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma_s/E)^n \exp(-Q_d/RT) \quad (1)$$

ここでAは定数、Eはヤング率、nは応力指数、Rは気

表1 供試材の化学成分 (mass%)

Table 1 Chemical composition in mass% of the alloy specimens used in this study.

	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Al
3003	0.25	0.60	1.1	Tr.	0.15	Bal.
3003+Mg	0.25	0.60	1.1	0.19	0.14	Bal.

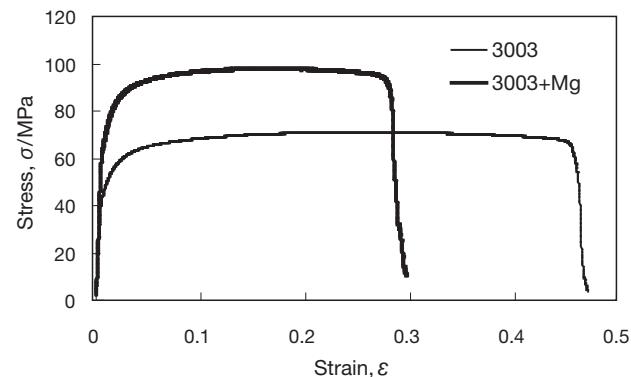


図1 3003合金および3003+Mg合金の応力-ひずみ曲線(試験温度200°C・初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4}/s$)

Fig. 1 Stress-strain curves of 3003 and 3003+Mg alloys, tested at 200°C at an initial strain rate of $3.3 \times 10^{-4}/s$

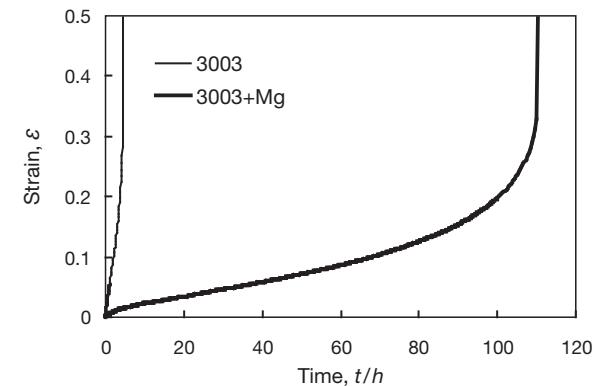


図2 3003合金および3003+Mg合金のクリープ曲線(試験温度200°C・負荷応力55 MPa)

Fig. 2 Creep curves of the 3003 and 3003+Mg alloys, tested at 200°C under a stress of 55 MPa.

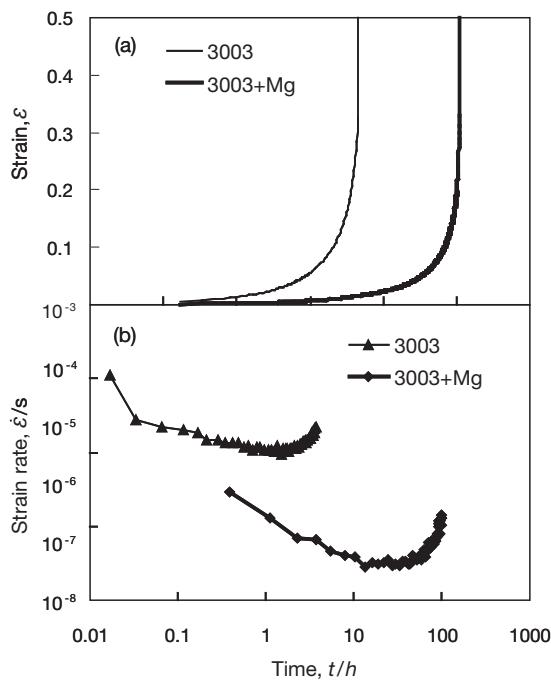


図3 図2における3003合金および3003+Mg合金のクリープ曲線-(a)およびひずみ速度の経時変化-(b)(試験温度200°C・負荷応力55 MPa)

Fig. 3 Creep curves -(a) and the change in strain rate with time-(b) of the 3003 and 3003+Mg alloys, tested at 200°C under a stress of 55 MPa, corresponding to Fig. 2.

体定数, Q_d は拡散の活性化エネルギーである。また、引張試験においては応力-ひずみ曲線における定常変形の応力が、クリープ試験においては試験時の負荷応力 σ が、定常応力 σ_s となる。応力とひずみ速度の関係は、 Z 値によって整理される。

$$Z \equiv \dot{\varepsilon} \exp(Q_d/RT) \quad (2)$$

なお、ここで E には ASME における 3003 合金の値を用い³⁾、 Q_d にはアルミニウムの自己拡散における活性化エネルギーとして 144 (kJ/mol) を用いた⁴⁾。図4はクリープ試験と高温引張試験の結果から得られた応力 σ/E (応力 σ をヤング率 E より規格化) と Z 値を両対数でプロットしたものである。3003合金、3003+Mg合金のいずれも、高 Z 値側ではほぼ直線関係が得られ、どの Z 値においても 3003+Mg合金の方が高応力側となっている。また、両合金の応力差は Z 値が高いほど大きい。すなわち、Mgの添加は幅広い Z 値にて高温強度の増大に有効であり、その効果は Z 値の高い変形であるほど大きいことが分かる。図4において直線の傾き、すなわち n 値を求めると、3003合金では 17、3003+Mg合金では 20 となり、いずれの Z 値の範囲においてもほぼ一定である。アルミニウムの変形機構領域図⁵⁾によると、規格化応力が $10^{-4} \sim 10^{-3}$ の領域では転位クリープの累乗則に従うと考えられるが、図4の結果は累乗則で得られる n 値

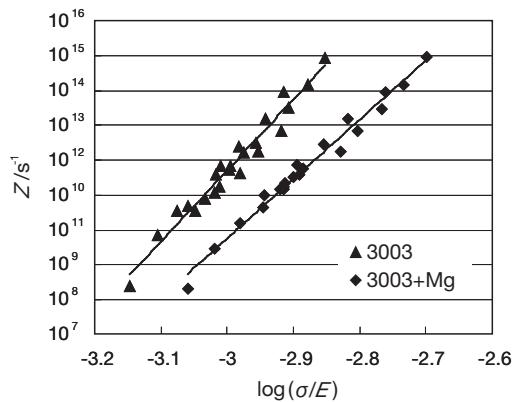


図4 160°C, 200°C および 240°C の引張試験およびクリープ試験から得られた Z 値 (Zener-Hollomon parameter) と応力 σ (ヤング率 E にて規格化) との関係

Fig. 4 Zener-Hollomon parameter, Z , obtained through tensile and creep testing at 160°C, 200°C and 240°C, as a function of applied stress σ normalized by elastic modulus E at each temperature.

よりもかなり大きな値となっている。この理由として、転位クリープの発生領域においてはしきい応力が発現して、見かけ上の n 値が高くなっていることが推定される。

そこで、クリープ試験結果を試験温度ごとに分け、図5に示す。これによると、3003合金および3003+Mg合金のどちらにおいても低応力側でひずみ速度が急激に低下しており、しきい応力の発現が認められる。

冒頭でも述べたように、しきい応力は分散粒子の Orowan 応力によってもたらされるというのが一般的な考え方である¹⁾。図5で認められたしきい応力を裏付けるため、クリープ試験を途中で中断した供試材の TEM 観察を行った。なお、ここでクリープ試験の条件は、いずれも温度は 200°C、試験応力は 3003 合金については 45 MPa、3003+Mg 合金については 55 MPa である。試験応力については両合金にてなるべく近い定常クリープ速度を得られる条件を選んでおり、3003 合金の定常クリープ速度は 6.9×10^{-7} /s、3003+Mg 合金については 3.0×10^{-7} /s であった。取出しの時間は試験開始から 2 h および 70 h 後であり、これはそれぞれ遷移クリープ域と定常クリープ域に相当する。なお、サンプルの薄膜化はここではジエットポリッシュによって行った。以上の内容にて行った TEM 観察結果を図6に示す。写真から、どちらの合金においても分散粒子に転位が絡み付いている様子が観察される。そしてクリープの進行に伴う変化として 2 h と 70 h の取り出しサンプルを比較すると、3003 合金においては、遷移クリープ域よりも定常クリープ域の方が、転位が分散粒子周辺に局在化している様子がより顕著に観察される。これは、クリープ変形が進むに従い、マトリクスでは転位の発生と消滅が平衡し、分散粒子周辺で

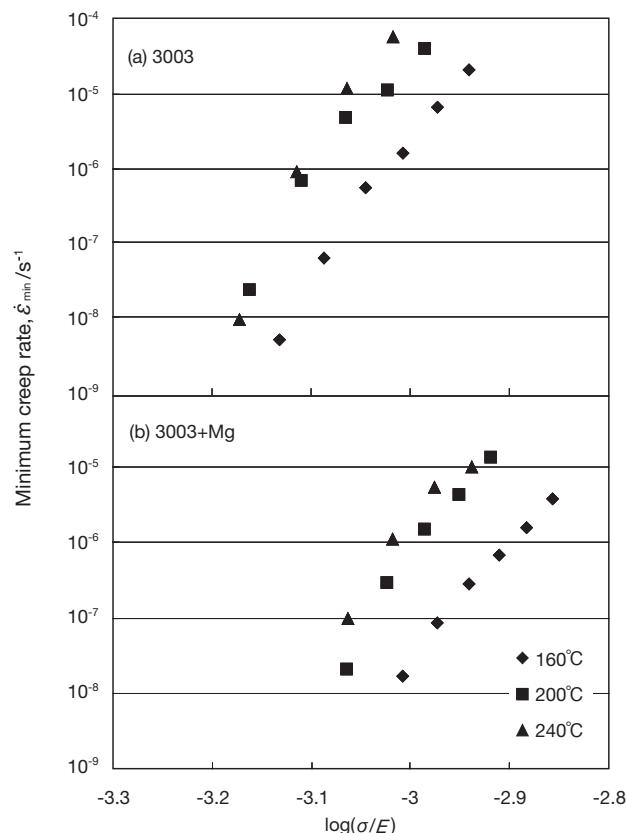


図5 160°C, 200°Cおよび240°Cのクリープ試験から得られた最小クリープ速度と $\log(\sigma/E)$ の関係
Fig. 5 Minimum creep rate vs. $\log(\sigma/E)$ plots obtained through creep testing at 160°C, 200°C and 240°C.

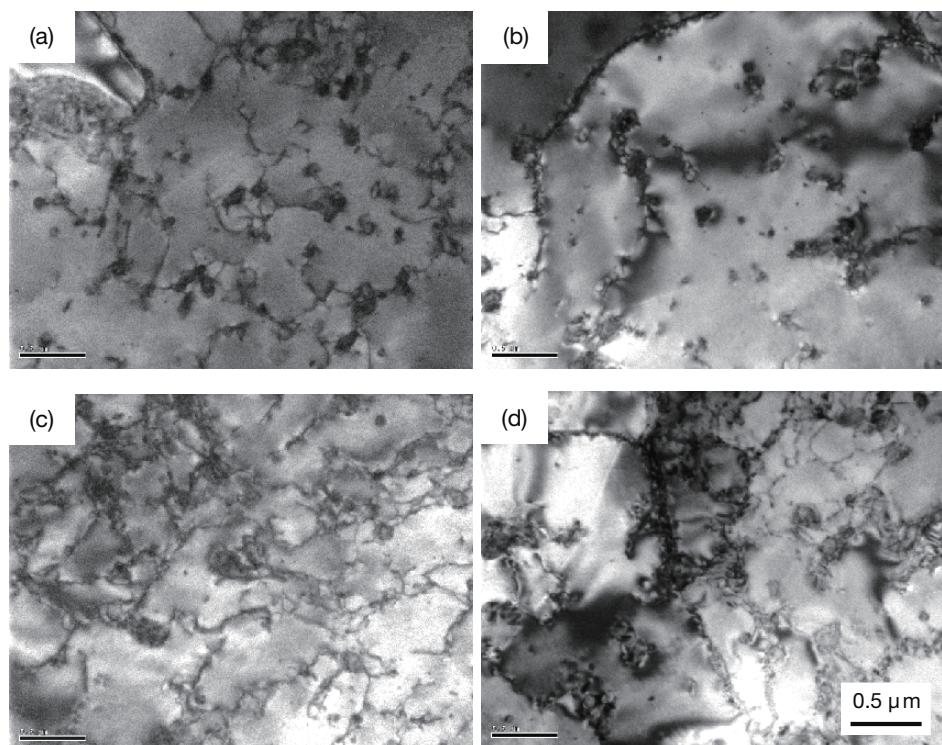


図6 クリープ試験後サンプルのTEM写真。3003合金-(a), (b), 3003+Mg合金-(c), (d)。(a)および(b)は温度200°C・応力45 MPa・時間はそれぞれ2 hおよび70 h, (c)および(d)は温度200°C・応力55 MPa・時間はそれぞれ2 hおよび70 h

Fig. 6 Transmission electron micrographs of the 3003 alloy -(a), (b), and 3003+Mg alloy -(c), (d). (a) and (b) show specimens crept at 45 MPa at 200°C for 2 h and 70 h, respectively; (c) and (d) show specimens crept at 55 MPa at 200°C for 2 h and 70 h, respectively.

はこれを越えられない転位が集積したためであると考えられる。したがって3003合金については、しきい応力は分散粒子によるOrowan応力が関係しているものと考えられる。一方、3003+Mg合金では定常クリープ域における転位の局在化が明瞭ではない。これは、固溶Mgによって積層欠陥エネルギーが低下して転位の上昇運動、すなわち動的回復が抑制され^{6),7)}、定常クリープ域で平衡するマトリクスの転位密度が高くなつたためと考えられる。3003+Mg合金の方が高い負荷応力にて同程度のひずみ速度を得られているのは、このような固溶Mgの効果が影響していると考えられる。

これらの観察で見られた分散粒子の種類を特定するため、STEM-EDSにより元素マッピングを行なつた結果を図7に示す。3003合金、3003+Mg合金のいずれにおいても、観察された分散粒子からはMn、FeおよびSiが検出されており、分散粒子はAl-Mn-Fe-Si系の化合物であることが分かる。また、3003+Mg合金において、Mgを含む化合物は検出されなかつた。したがつて、添加したMgはほぼ全て固溶していると考えられる。

次に、図5で現れたしきい応力の大きさを見積もることを試みる⁸⁾。しきい応力を有さない場合、高温変形に

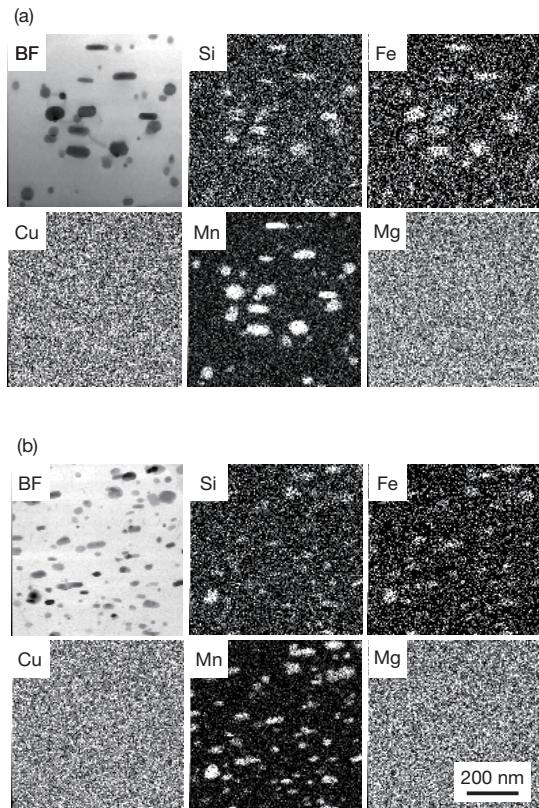


図7 クリープ試験前のSTEM明視野像および元素マッピング(Si, Fe, Cu, MnおよびMg)
3003合金-(a), 3003+Mg合金-(b)

Fig. 7 Bright field image, BF, and STEM-EDS mappings for five elements (Si, Fe, Cu, Mn and Mg) of 3003 alloy-(a) and 3003+Mg alloy-(b) before creep testing.

おける定常クリープ速度 $\dot{\varepsilon}_s$ は、式(1)で示した一般式によって与えられる。温度一定の場合にはこの右辺が n をのぞき全て定数となるので、新たな係数 A' を用いて式(3)のような n 乗則となる。一方、しきい応力 σ_{th} を有する場合には、ある定常クリープ速度 $\dot{\varepsilon}_s$ を与える応力 σ に、しきい応力 σ_{th} が上乗せされることとなる。したがつて、しきい応力を有する場合の n 乗則は、マトリクスの応力指数 n' を用いて式(4)のようになる。これの両辺を $1/n'$ 乗すると式(5)、すなわち定常クリープ速度 $\dot{\varepsilon}_s$ の $1/n'$ 乗と σ とは直線関係となり、その σ 軸切片がしきい応力 σ_{th} として求められる。なお、本研究において定常クリープ速度 $\dot{\varepsilon}_s$ には、最小クリープ速度 $\dot{\varepsilon}_{min}$ の値を用いて考察する。

$$\dot{\varepsilon}_s = A' \sigma^n \quad (3)$$

$$\dot{\varepsilon}_s = A'' (\sigma - \sigma_{th})^{n'} \quad (4)$$

$$\dot{\varepsilon}_s^{1/n'} = A'''^{1/n'} (\sigma - \sigma_{th}) = A''' (\sigma - \sigma_{th}) \quad (5)$$

図5のクリープ試験結果について、以上の解析手法に基づき、 n' の値を1から6としてプロットしたものが図8である。なお、ここでは代表例として200°Cで行ったクリープ試験結果のプロットを示している。それぞれの n' における相関係数を示した表2によると、いずれも $n'=5$ の場合が最も相関係数が高かつたことから、マトリクスの応力指数 n' 値は5とするのが最も適切であると判断される。この図から、横軸切片すなわちしきい応力を読み取り、規格化応力を200°Cでの応力に換算すると、3003合金については34 MPa、3003+Mg合金については

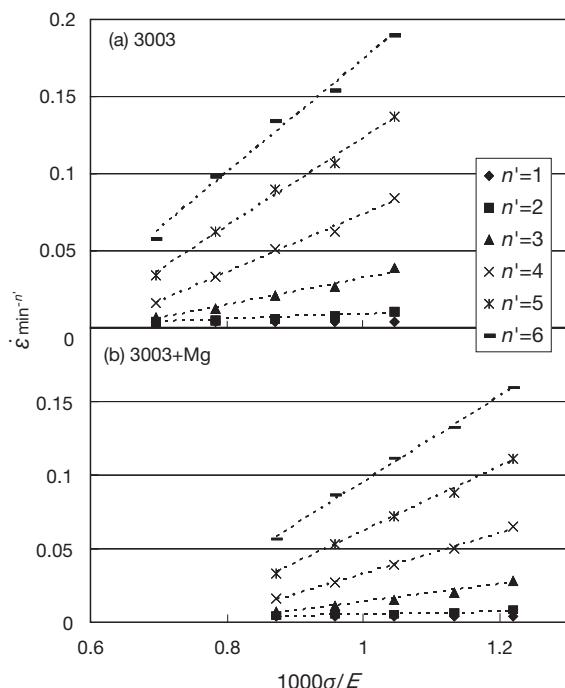


図8 200°Cのクリープ試験から得られた $\dot{\varepsilon}_{min}^{-n'}$ vs σ/E の関係
Fig. 8 $\dot{\varepsilon}_{min}^{-n'}$ vs σ/E plots obtained through creep testing at 200°C.

40 MPaとなった。したがって200°Cにおいてはしきい応力という観点からも、0.2%のMg添加はこれを15%ほど増加させるものであり、クリープ強度の向上に有効であると言える。

160°Cおよび240°Cのクリープ試験結果についても図8と同様の処理を行い、しきい応力と試験温度との関係に整理したものが図9である。これによると、0.2%Mg添加によるしきい応力増加の効果は試験温度の上昇とともに減少し、240°Cでその効果がほぼ失われていることが分かる。

表2 $\dot{\varepsilon}_{\min}^{-n}$ vs σ / E の関係(図8)における相関係数
Table 2 Correlation coefficients of $\dot{\varepsilon}_{\min}^{-n}$ vs σ / E plots in Fig. 8.

	3003	3003+Mg
$n'=1$	0.737	0.753
$n'=2$	0.929	0.932
$n'=3$	0.982	0.982
$n'=4$	0.993	0.995
$n'=5$	0.993	0.998
$n'=6$	0.989	0.997

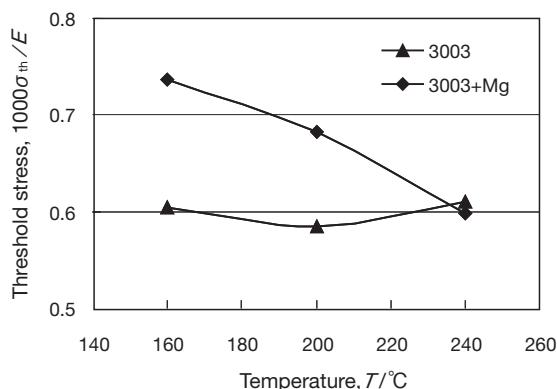


図9 しきい応力 σ_{th} (ヤング率 E によって規格化) と温度との関係

Fig. 9 Threshold stress, σ_{th} , normalized by the elastic modulus E at each temperature, as a function of temperature.

4. 考察

しきい応力をもたらす分散強化機構としては、Orowan機構あるいはSrolovitz機構が提案されているが、Al-Mn-Fe-Si分散粒子のようにマトリクスと非整合な場合には後者であるとされている⁹⁾。ただし、Srolovitz機構における強化の理論値は、分散粒子が小さくその体積分率も小さい場合、Orowan応力とほぼ等しくなる¹⁰⁾。図6で観察された分散粒子は微細であり体積分率も小さいので、本実験においてもOrowan応力で評価して差し支えないであろう。そこで、供試材におけるOrowan応力を評価するため、試験前の供試材のTEM観察を行った結果を図10に示す。なお、ここではサンプル作製時の膜厚の違いによる影響を除外するため、サンプルの薄膜化にはFIBを用いて一定膜厚(0.15 μm)となるようサンプル作製を行った。

この写真からOrowan応力を次のように算出する。Orowan応力は、転位が分散粒子を通過する際の張力から求めた式(6)を用いて記述され、ここでもこれを用いる。

$$\tau_{or} = \frac{Gb}{\lambda} \quad (6)$$

ここで G は剛性率、 b はバーガースベクトル、 λ は分散粒子の粒子間距離(厳密にはすべり面上の平均自由行路)である。この式を用い、図6におけるクリープ試験前のTEM写真を画像解析することにより得られる平均自由行路(3003合金で0.221 μm、3003+Mg合金で0.224 μm)から200°CにおけるOrowan応力を算出すると、図8で得られた3003合金のしきい応力より低い値となる(3003合金で27.7 MPa、3003+Mg合金で27.4 MPa)。なお、ここでの平均自由行路は、TEM写真から分散粒子の表面間距離を画像解析で求めたものであり、粒子半径の分布も考慮された値となっている。

このようにしきい応力がOrowan応力よりも大きいことから、分散粒子以外にもしきい応力に寄与する因子があることになる。一般に高温変形において結晶粒による強化機構は働かないため、影響する因子としては固溶強化が考えられる。そこで、両合金のクリープ試験前の固溶元素量をフェノール溶解法にて測定した。その結果を図11に示す。なお、Siについてはフェノール溶解による分析が困難であるため、分析を行っていない。検出された固溶元素のうち、主要添加元素であるMnは、両合金において固溶量が比較的多い。また、3003+Mg合金については、添加量とほぼ等しい量のMgが検出された。この結果は、図6のTEM観察でMg₂SiなどのMg由来の析出物が観察されなかったことと合致する。

しきい応力がOrowan応力よりも高かったことを考察するため、これら検出された元素の拡散係数を計算して表3に示す⁴⁾。高温におけるMgやCuの拡散係数は比較的大きく、転位の周囲に形成された溶質霧団気は運動転位に追随して動くことができると考えられる。したがってその強化機構は溶質霧団気の引きずり抵抗として現れるため、固溶MgやCuはしきい応力の発現には影響しない。一方、Mnの拡散係数は比較的小さく、運動転位の周囲に霧団気を形成したとしても、それに追随して動くこと

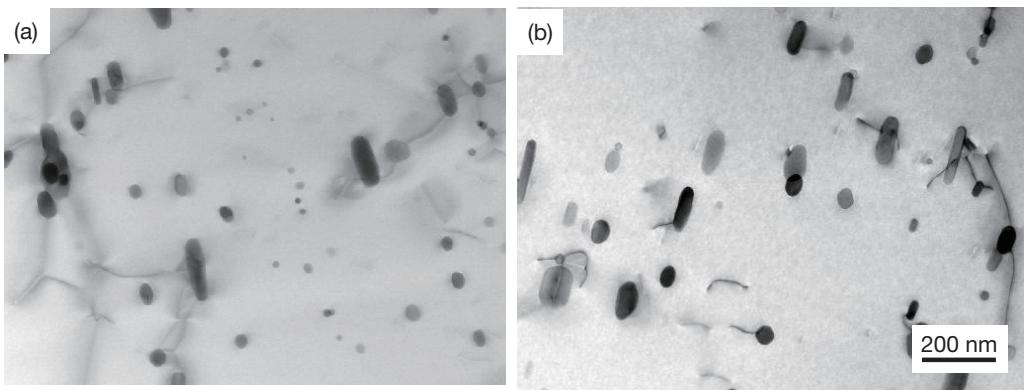


図10 クリープ試験前のTEM明視野像。3003合金-(a)、3003+Mg合金-(b)。薄膜の厚さは0.13 μm

Fig.10 Transmission electron micrographs of the 3003 alloy -(a) and 3003+Mg alloy -(b) before creep testing.
The thickness of the observed specimen is 0.13 μm.

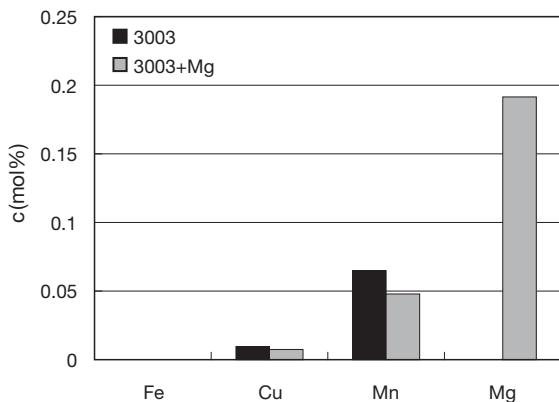
図11 フェノール溶解法によるクリープ試験前の固溶元素量c
3003合金-(a)、3003+Mg合金-(b)

Fig. 11 Amount of solid solution elements, c , in 3003 and 3003+ Mg alloys before creep testing, assayed by the phenol dissolution method.

表3 供試材に添加された合金元素の拡散係数 (cm²/s)

Table 3 Diffusion coefficient in cm²/s of the three elements contained in the alloys at the testing temperatures.

	27 °C	160 °C	200 °C	240 °C
Mg	5.8×10^{-22}	3.28×10^{-17}	1.23×10^{-14}	5.33×10^{-14}
Cu	1.19×10^{-24}	1.17×10^{-25}	7.39×10^{-16}	2.12×10^{-14}
Mn	2.02×10^{-35}	9.57×10^{-26}	5.41×10^{-22}	9.10×10^{-20}

はできないと考えられる。またMnは固溶による格子定数の変化率が大きい¹⁰⁾ことも考慮すると、クリープ試中に固溶Mnへ転位が固着し、転位の運動を妨げている可能性が考えられる。引張試験の場合、転位は固着した固溶原子からやがて離脱するが、クリープ試験においては転位を固着した固溶原子から離脱させるだけの負荷応力をかけていなければ、それ以上転位は移動しなくなると考えられる。すなわち、AI-Mn系合金においては、固溶Mnの固着によってしきい応力が増加する機構が働いて

いるという仮説が導かれる。^{*1)}

また、3003+Mg合金のしきい応力が3003合金より大きかったことについて考察する。図6で示したように、本供試材においてMgはほぼ全て固溶しているため、しきい応力がOrowan応力によってのみもたらされるならば、Mg添加の影響も無いはずである。しかし、上述のように固溶Mnの転位への固着がしきい応力に影響しているとの仮説に基づけば、固溶Mgの固溶Mnとの相乗効果によってさらにしきい応力が増加するという機構が働く可能性も考えられる。アルミニウム中の固溶原子としてのMgとMnは寸法因子が異符号であり¹⁰⁾、転位への固着は単純な加算則が成り立つためである。また、しきい応力におよぼす固溶Mgの影響が高温ほど小さくなつたことを考えると、このような相乗効果は高温ほど現れにくいという推測が成り立つが、その根拠についてはより詳細な検証が必要である。

*1) ただしこの仮説に基づけば、転位が固溶Mnに固着してもMnの拡散速度より遅い速度であれば転位は運動できるため、しきい応力はMnの拡散速度付近のひずみ速度で現れることとなる。したがって、厳密にはMnの拡散速度付近で発現するしきい応力を議論すべきであると考えられるが、拡散速度を求めるのに必要となる転位密度を正確に測定することは困難である。そのため、本報における図8の解析ではひずみ速度を0まで外挿することで、しきい応力を一意的に評価することとしている。また、本研究で供試材とした3003合金はMn以外の成分も多く含んだ実用合金であり、固溶Mn量もさほど多くはない。よって、以上の仮説を検証するためには、より単純な成分の合金を用いた実験を行う必要があると考えられる。

5. おわりに

3003合金およびこれにMgを添加した3003+Mg合金の高温引張試験およびクリープ試験を行い、しきい応力について次の知見を得た。

(1) いずれの合金においても200°Cのクリープ試験に

おいてしきい応力が認められた。

- (2) 3003+Mg合金の200°C以下におけるしきい応力は3003合金より高く、0.2%のMg添加はしきい応力の観点から高温強度の向上に有効であることが分かった。
- (3) 0.2%Mg添加によるしきい応力増加の程度は、試験温度の上昇とともに減少し、240°Cにおいてその効果がほぼ失われた。
- (4) クリープ試験によって得られた3003合金のしきい応力は、分散粒子から計算されるOrowan応力よりも高かった。両合金のしきい応力に寄与する組織因子として、固溶Mnおよび固溶Mgの影響が推定された。

なお、本論文は(一社)軽金属学会発行の軽金属、62(2012)に掲載されたものを転載しています。



安藤 誠 (Makoto Ando)

古河スカイ(株) 技術研究所



鈴木 義和 (Yoshikazu Suzuki)

古河スカイ(株) 技術研究所



伊藤 吾朗 (Goroh Itoh)

茨城大学 工学部 機械工学科

参考文献

- 1) 葉英華, 中島英治, 栗下弘明, 後藤正治, 吉永日出男:日本金属学会誌, 52 (1988), 1255.
- 2) 伊藤章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 瀧川淳:軽金属, 44 (1994), 246.
- 3) 日本アルミニウム協会:アルミニウムハンドブック第6版, (2001), 27.
- 4) 藤川辰一郎:軽金属, 46 (1996), 202.
- 5) 北蘭幸一:軽金属, 59 (2009), 458.
- 6) T. Sheppard, N. C. Parson and M. A. Zaidi: Met. Sci., 17 (1983), 481.
- 7) F. A. Mohamed and T. G. Langdon: Acta. Metall., 22 (1974), 779.
- 8) R.S. Mishra, A.B. Pandey and A.K. Mukherjee: Mat. Sci. Eng., A201 (1995), 205.
- 9) D. J. Srolovitz, R. Petokovic-Luton and M. J. Luton: Phil. Mag. A48 (1983), 7959.
- 10) G. Thomas: Electron Microscopy and Strength of Crystals, Interscience, (1963), 793.

Products

製品紹介



新幹線用アルミニウム製吸音パネル The Aluminum Noise Absorption Panel for Shinkansen

1. はじめに

東北新幹線の延伸に伴ない、新型の新幹線車両が導入されました。現在営業走行を行っている東日本旅客鉄道(株)のE5系です。この新型車両には、東日本旅客鉄道(株)、川崎重工業(株)、古河スカイ(株)の3社が新規開発したアルミニウム製吸音パネルが搭載されています(図1)。本稿ではその開発内容について紹介します。

今回の吸音パネルの開発では、吸音性能が目標を満足することはもちろん、十分に軽量で、長期間の走行に対する耐久性など、営業車両として必要な特性が求められました。

2. 吸音設計

走行中に防音壁の外側に放射される騒音が増大するのを抑えるための吸音性能の目標は、高速化しても騒音レベルが大きくはならないこととしました(図2)。

基本の吸音構造は、高い周波数で効果の大きい多孔質吸音材と、狭い周波数範囲だが低い周波数の吸音も可能な共鳴吸音構造を組み合わせた構造としており、広い周波数範囲において高い吸音性能が得られるようにしました。

強度フレームに使うアルミニウム押出材を、中空ホール形状にして共鳴穴をあけて共鳴吸音構造としてお



図1 E5系の吸音パネル

Fig. 1 Noise absorption panels applied to E5-series.

り、強度フレームに剛性だけでなく吸音機能も持たせました(図3)。

共鳴吸音構造を持った中空フレームと、多孔質吸音材を組み合わせた小型モデルを作製して、吸音率測定をすることにより効果を検証しました。その結果、共鳴吸音設計で狙った周波数に吸音率のピークが認められたことから、次に大きさが500×1000 mmの実機サイズの吸音パネルを作製して騒音レベルの測定を行いました。その

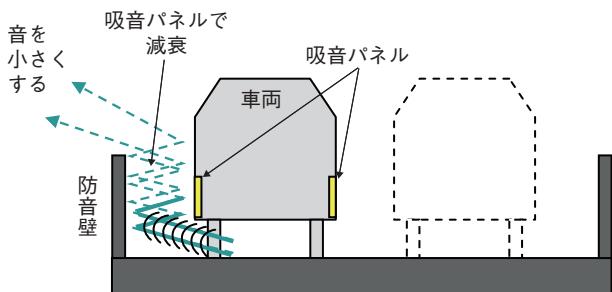


図2 吸音パネルの効果

Fig. 2 Effect of the noise absorption panel.

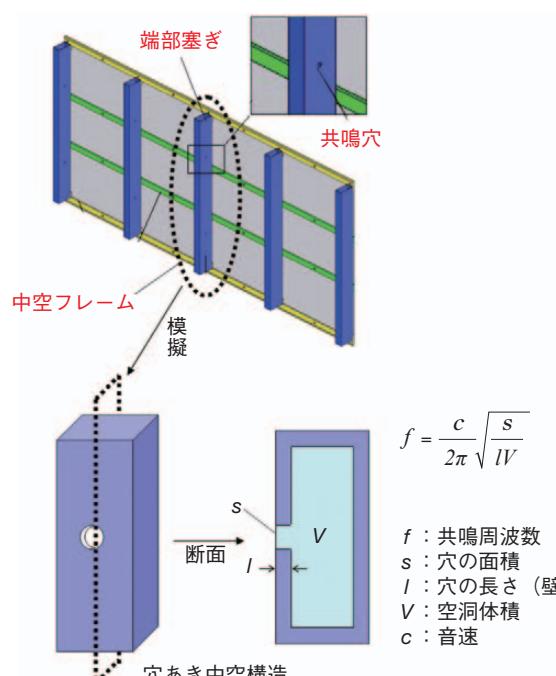


図3 中空フレームの共鳴吸音構造

Fig. 3 Resonant noise absorption structure of the hollow frame.

結果、実機サイズにおいても共鳴吸音の効果のピークが確認されるとともに、騒音レベルのオーバーオール値(各周波数での音圧レベルを合計した値)が所定の値以下となり、吸音性能の目標を達成できました(図4、図5)。

この他に、雨で濡れる場合を想定した吸水試験や、検査時の再塗装を模擬した再塗装試験などを行い、長期の使用でも吸音性能低下の問題がないことを確認しました。

3. 強度設計

3.1 耐風圧

車両側面の吸音パネルには走行時に大きな変動圧力がかかり、このような繰り返し風圧がかかっても破損しないことが求められます。これに対し、風荷重を面圧に変換して強度シミュレーションを行い、変位や応力を計算しました。応力集中が緩和されるように、計算結果を構造に反映させ、最終的に発生応力でも疲労限度を超えない

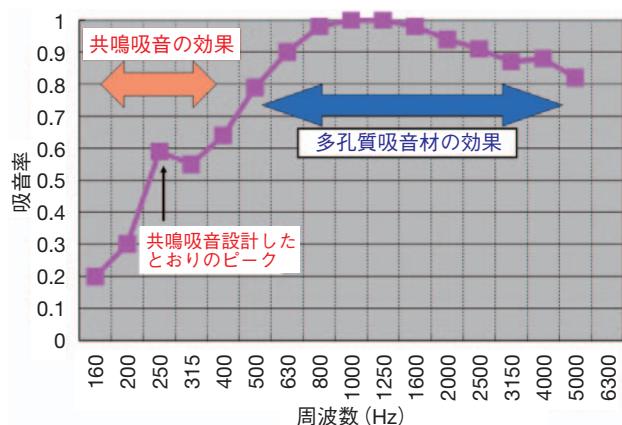


図4 残響室法吸音率

Fig. 4 Sound absorption rate by reverberation chamber method.

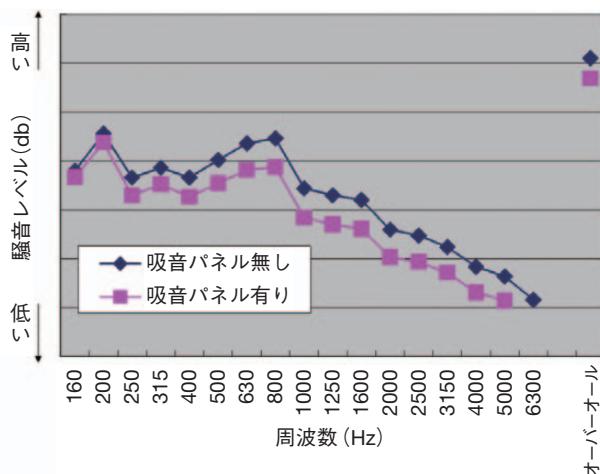


図5 実機サイズの騒音レベル

Fig. 5 Noise level of the actual size model.

い設計とすることことができました(図6)。

3.2 耐飛石

車両側面の吸音パネルには走行時に敷石が高速で衝突する可能性があり、そのような衝撃が加わっても貫通しないことが求められます。

これに対し、裏面パネルの板厚を変えた試験体を作製して、空気砲により所定の速度で“石”を実際に打ち込む試験を行いました。これにより、適正な裏面パネル板厚で、貫通や飛散の無いことが確認できました(図7)。

4. 軽量化

環境にやさしい車両とするためには、吸音パネルも含め車両の重量はできるだけ軽くすることが望まれています。このため量産設計にあたり、初期設計されたプロトタイプ構造の部材構成や設計、製造方法の見直しを行いました。

プロトタイプでは、共鳴吸音構造を有するアルミニウ

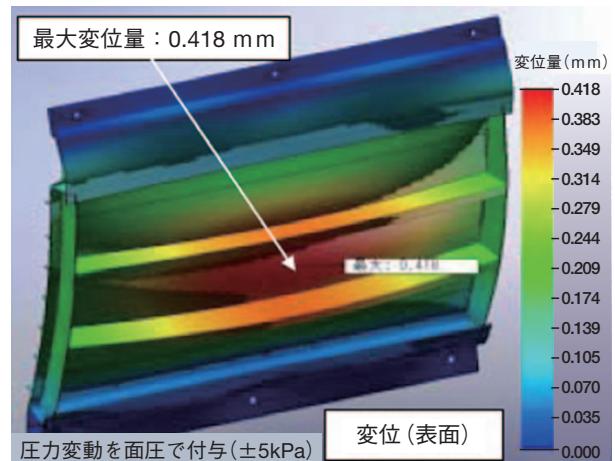


図6 耐風圧の強度シミュレーション例

Fig. 6 Strength simulation example for wind pressure resistance.

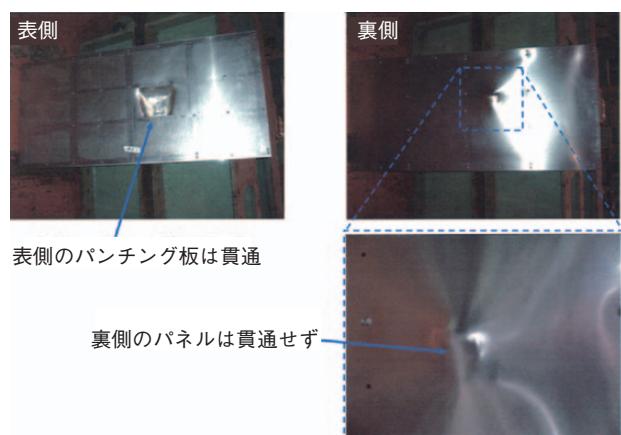


図7 飛石試験後の外観

Fig. 7 Appearance after the stone bounce test.

ム製中空押出材フレームとパネル部材は別体になっていました。そこで量産タイプでは、吸音性能や強度などの特性は維持したままで、両者を一体化した共鳴吸音フレーム一体型パネルに設計変更し、それをアルミニウム製中空押出材として製造しました(図8)。

また、プロトタイプでは複数のパネルを接合する方法としてMIG溶接を使っていましたが、量産タイプではFSW(摩擦攪拌接合)を採用しました。これにより接合部の重ね代を省略することができ、溶加材を使う必要もなくなりました。

以上のような部材構成や設計、製造方法の見直しにより、吸音パネル全体で、重量を約20%低減することができました(図9)。

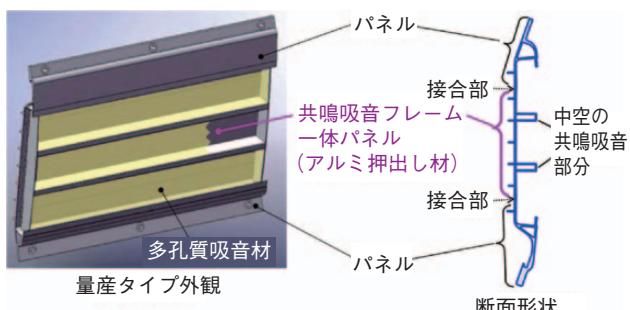


図8 量産タイプの全体構造

Fig. 8 Overall structure of the mass production type.

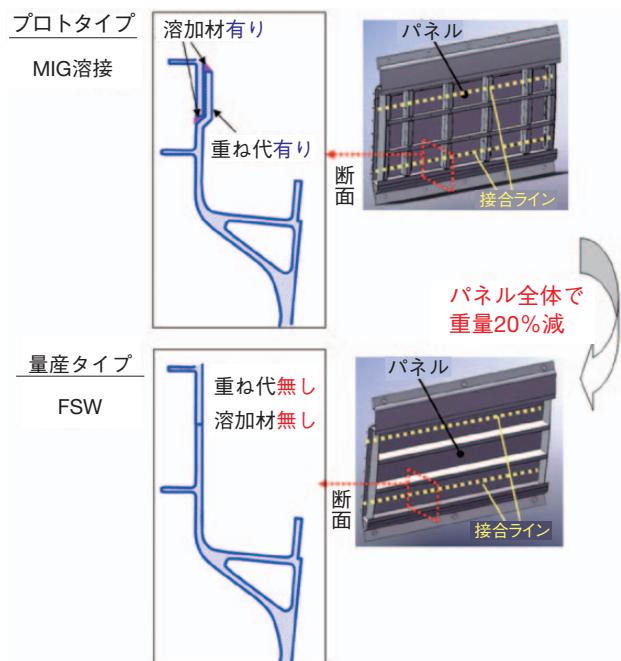


図9 接合部構造の比較

Fig. 9 Comparison of joint structure.

5. 実車走行試験

吸音パネルを実際の車両に取り付けて、長期間の実車走行試験に供しました。長期実車走行試験後で吸音率測定を行い初期特性と比較した結果、吸音性能は大きな差が無いことを確認しました。強度面では、走行試験後の吸音パネルの外観観察で、キズや汚れはあるものの大きな破損が無いことを確認しました(図10)。

6. おわりに

開発された吸音パネルは、現在、東北新幹線の新型車両E5系「はやぶさ」、「はやて」、「やまびこ」、「なすの」に採用されています。高速走行する営業車両として車外吸音パネルの搭載は世界初です。

昨今の環境意識の高まりを考えると、今後新規導入される高速走行車両に、開発した吸音パネルが適用される可能性があり、今後の需要増加が期待されます。

なお、本稿は(一社)日本アルミニウム協会発行の「アルミニウム」2012年秋号に掲載されたものを転載しています。

お問い合わせ先

押出加工品事業部 加工品部

〒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: 03-5295-3544 FAX: 03-5295-3766

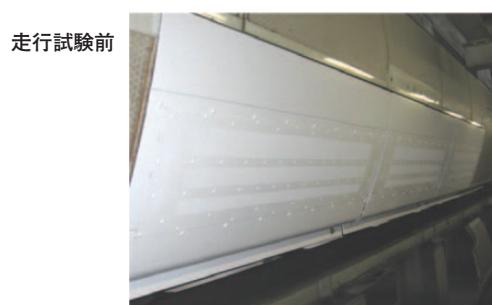


図10 実車走行試験前後の吸音パネルの外観

Fig. 10 Appearance of the noise absorption panel before and after the actual train running test.

金型用アルミニウム合金「アルクイン[®]300」

Aluminum Alloy For Molds "ALQUEEN 300"

1. はじめに

アルミニウム合金の一般的な特性は、鉄と比較して軽い、耐蝕性が良い、熱伝導性が良い、加工性が優れています。一方で一般的なアルミニウム合金は強度が低く、高温脆性（極低温下での脆性破壊はない）が鉄よりもかなり低温域で発生するという特徴をも持っています。

当社は、航空機などに使用されるアルミニウム合金の中で最高強度の7XXX系(Al-Cu-Zn-Mg)合金で、A7075-T651をベースに高温脆性対策を施した金型用アルミニウム合金アルクイン300を開発し、普及に努めてきました。近年はブロー成形金型用だけでなく、治工具や機械構造部材としても使用されています。

本稿では金型用アルミニウムとしてアルクイン300の特徴、製造プロセス、用途・加工事例、使用方法と設計上の留意点および補修溶接について紹介します。

2. アルクイン300の特徴

2.1 化学成分

表1にアルクイン300とJIS規格のA7075の化学成分を示します。Cu, Siなどを低めに抑えて溶接時の割れ感受性などを改善しています。

2.2 特性

表2に他のアルミニウム材料の諸特性を示します。表3に鋼材の特性を示します。

アルクイン300はアルミニウム合金の中で最高の強度を有し、機械構造用炭素鋼S55C相当の強度がある「超々ジュラルミン」として知られる合金系で、しかも韌性との調和も図っており、日本で初めて金型用や構造材として登場しました。アルマイト、メッキなどを施すことで耐摩耗性をさらに向上させることができます。

また、アルクイン300は鋼材の1/3の軽さで取り扱いや保守なども容易なことから超大型金型・構造材の適用も可能です。プレス機械のダイセット、ダイプレート、フィンガ、ワイヤ巻取機の回転ディスクや装置など可動工具の軽量化によって、省エネルギー、高速生産が可能となり、位置精度制御が容易になります。これによって作業者の安全確保や労働条件の改善にも繋がります。

アルクイン300は、高強度アルミニウム合金が持つ良好な加工性により、鋼材に比較して切削加工時間は1/3~1/50、ワイヤーカット放電加工は1/3~1/4、磨き時間は1/5~1/6にまで短縮が可能で研削も容易です。

また、アルクイン300の熱伝導率は炭素鋼の2~3倍であり、ショットサイクルの短縮、潤滑剤の焼付防止が可能で、生産性の向上が図れます。さらに大きな熱吸収力により金型の局部昇温を防止でき、成形品の寸法精度が保てます。ブロー成形や真空成形では、薄いフィルム状の樹脂を急速に冷却させる必要があるため、アルミニウム金型の使用によりショットサイクルが20~30%向上すると言われており、この用途にはほとんどアルミニウム金型が使用されています。

2.3 耐熱性

図1にアルクイン300の耐熱性を示します。加熱温度が150°Cを超えると強度低下が著しいことが分かります。一般的に射出成形やブロー成形においては金型全体の温度は室温よりも若干高い程度ですが、100°Cを超える環境下でご使用戴く場合は注意を要します。

2.4 応力腐食割れ性と耐食性

7XXX系合金は耐食性および応力腐食割れ性に劣ると言われています。応力腐食割れとは、内部あるいは外部引張応力と局部腐食の相乗効果により短期間で割れに至る現象です。一般的に強度の高いアルミニウム合金ほど応力腐食割れ感受性が大きいと言われていますが、アルクイン300は応力腐食割れ性を考慮し、熱処理条件によ

表1 アルクイン300とA7075の化学的成分

Table 1 Chemical Composition of "ALQUEEN 300" and A7075.

(mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
アルクイン300	≤0.20	≤0.30	0.8~1.5	≤0.50	2.0~3.0	0.1~0.3	5.5~6.8	≤0.15
JIS A7075	≤0.40	≤0.50	1.2~2.0	≤0.30	2.1~2.9	0.18~0.28	5.1~6.1	≤0.20

表2 代表的なアルミニウム合金の特性
Table 2 Characteristics of typical aluminum alloys.

	合金一質別	耐力 (MPa)					耐食性		溶接性	アルマイト性	切削性	韌性
		100	200	300	400	500	一般腐食	応力腐食				
非熱処理 合金	A1050 - H112	■ (30)					A	A	A	A	C	
	A5052 - H112	■ (90)					A	A	A	A	B	
熱処理 合金	A5083 - H321			■ (230)			A	B	A	B	A	
	A2017 - T3			■ (280)			C	C	B	B	A	C
	A6061 - T6			■ (270)			B	A	A	A	A	C
	アルクイン 300			■ (450)			B~C	B	B~C	B	A	B

【評価】A>B>Cの順に優れる

表3 アルクイン 300 と鋼材の特性

Table 3 Characteristics of "ALQUEEN 300" and steel.

種類	機械的性質*				物理的性質				
	引張強さ (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	硬さ (HB)	比重	綫弾性係数 (N/mm ²)	熱伝導率 25°C [KW/(m·°C)]	線膨張係数 20~100°C (×10 ⁻⁶ /°C)	比熱 0~100°C [KJ/(kg·°C)]
アルクイン 300	510	450	12	140	2.80	71,600	0.13	23.6	0.96
機械構造用 炭素鋼 S55CN	650	390	15	183	7.85	206,000	0.06	11.7	0.63
一般構造用 圧延鋼 SS400	400	215	23	—	7.85	192,000	0.06	11.7	0.63

※アルクイン 300は代表値, S55CNとSS400は規格下限値

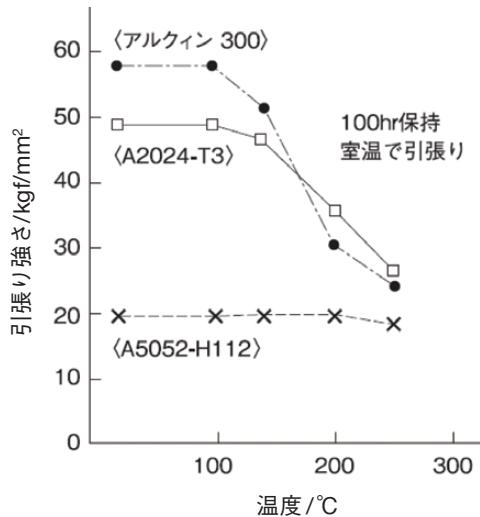


図1 加熱による強度変化の影響

Fig. 1 Effects on mechanical strength by heating temperature.

る金属組織の調整、Cuの添加量の抑制およびCrなどの遷移元素の添加により耐応力腐食割れ性を向上しています。この結果、アルクイン 300は実用レベルでは支障なく使用されています。

2.5 表面処理性

アルミニウム合金にアルマイトの表面処理を実施することは広く知られています。アルクイン 300へのフォトエッチングによるシボ加工などはスチールと同様に可能です。一方金型のキャビティの中に自由にメッキをつけ

るには不安定要素があります。その理由はメッキが剥がれやすいことです。これに対してアルマイトはアルミニウム独特の表面処理でメッキとは異なり剥がれることはありません。

特に硬質アルマイトは通常の硫酸アルマイトと異なり膜厚を30 μm以上の厚く緻密な皮膜を生成させ、非常に硬い皮膜にすることができます。一般的には表面の硬さはHvで通常の硫酸アルマイトが200に対し硬質アルマイトでは3倍の600以上となり、アルクイン 300の耐摩耗性を向上させることができます。

3. アルクイン 300の製造プロセス

3.1 製造工場

アルクイン 300は古河スカイ(株)福井工場で製造しています。福井工場は、缶材、箔用素材、LNG球形タンク材などの用途に使用される大型コイル、幅広プレートなどの圧延品に加え、アルクイン 300に代表される焼入材、航空機材などを製造しており、航空機材製造に必要なAS9100の国際認証も得ています。

3.2 製造プロセス

アルクイン 300の製造プロセスを図2に示します。鋳造工程では特殊フィルターを使用し、溶湯中のガスや介在物を除去し、金型切削加工時に発生するピンホールやストリンガといった表面欠陥の発生を抑制しています。

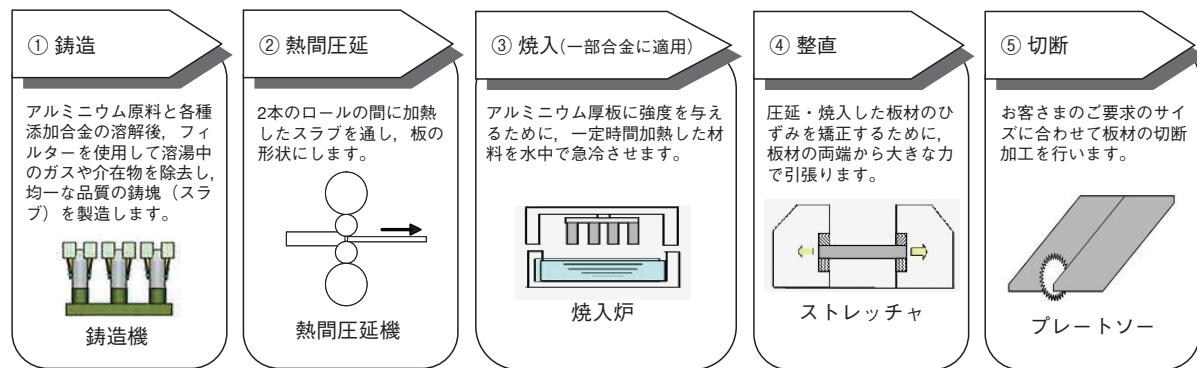


図2 アルクイン 300の製造工程図

Fig. 2 Manufacturing process chart for "ALQUEEN 300".

A7075-T651に代表される焼入材は、溶体化処理後、水焼入れが行なわれますが、冷却時の板表層部と中央部に発生する温度差によって残留応力が発生します。残留応力が大きく残存していると、製品の切断、切削、穴あけなどの加工時にひずみが発生しやすくなります。福井工場では国内最大の引張矯正能力がある5600トンのストレッチャにて残留応力の減少と均一化を図っています。

アルクイン 300も5600トンストレッチャにて矯正されており、良好な平坦度と少ない残留応力を有する製品となっています。さらに出荷前には超音波探傷試験にて内部品質の健全性を確認しています。

3.3 標準販売サイズ

アルクイン 300の標準販売サイズを図3に示します。板厚6~150mmまでは圧延品で板厚180mmを超えると鍛造品となります。板厚180mmを超えるとストレッチャの引張矯正能力上限を超えててしまうために圧延品から鍛造品になります。この鍛造品も栃木県小山市にある当社の鋳鍛工場で製造しています。また図3に記載されていない特殊サイズの製品の製造・販売も可能です。

4. アルクイン 300の用途および加工事例

アルクイン 300の用途および加工事例を図4に示します。アルクイン 300は軽く加工しやすくリサイクル性に富んだ製品です。1970年台にブロー成形金型用に使用され、その後射出成形金型、治工具など用途は多方面に広がってきています。

5 アルクイン 300の使用方法と設計上の留意点

5.1 使用方法

アルクイン 300の金型としての使用方法は、一般的に用いられる市販のモールドベースの型板をアルクイン 300に換えて用います。また成形品が小さい場合はス

圧延品

板厚mm	幅×長さ mm	板厚mm	幅×長さ mm
6	3,000	55	3,000
8		60	
10		65	
11		70	
12		75	
15		80	
16		85	
20		90	
21		95	
25		100	
26		110	
30		120	
35		125	
40		130	
45		140	1,250×3,000
50		150	

鍛造品

板厚mm	幅×長さ mm	板厚mm	幅×長さ mm
180	1050×2550	275	1050×1650
200	1050×2400	300	1050×1410
225	1050×2100	350	1050×1250
250	1050×1850		

図3 アルクイン 300 製造範囲

Fig. 3 Manufacturing size range of "ALQUEEN 300".

チール型板をくり抜き、そこにアルクイン 300を『入れ子』して使用すればアルクイン 300の使用量も少なくてすみ、作業も早くローコスト・短納期に貢献することができます。図5にはモールドベースのアルミニウム型板の『入れ子』の例を示します。

5.2 設計上の留意点

これら金型の設計時には、軸方向の曲げモーメントの計算、アルミニウム型板同士が合わさる構造の場合には型締め圧力や射出圧力などの計算および評価が必要です。これらの計算に用いる値には前述のアルクイン 300の物理的性質などが使用されます。



図4 アルクイン 300の用途および加工事例

Fig. 4 Applications and utilization examples of "ALQUEEN 300".

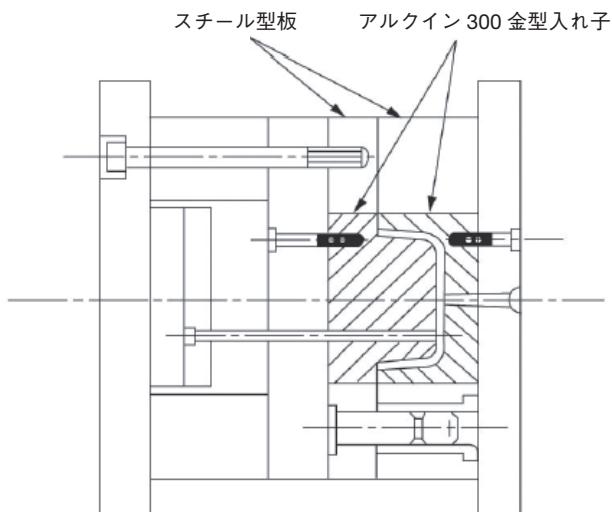


図5 モールドベースへのアルクイン 300 の入れ子

Fig. 5 "ALQUEEN 300" nesting to a mold base.

6 アルクイン 300 の補修溶接

6.1 溶接時の注意点

前述のとおり、7XXX系の合金の溶接性は良好とは言えません。アルクイン 300 は化学成分など、A7075合金と比較してやや溶接性を改善していますが、溶接時には次の項目への注意が必要になります。

- (1) 溶接割れが発生しやすい。
- (2) フォトエッチング加工を施した場合、溶接ビード部と母材部で段差が生じる。
- (3) 溶接入熱によって母材強度や硬さが低下しやすい。

6.2 溶接割れのメカニズム

アルミニウム合金の溶接割れは、高温(熱間)割れです。高温割れは鋳物と同様に合金組成が最も影響します。凝固過程で固相と液相が共存する状態から完全に凝固する直前に応力が集中した箇所に発生します。よって溶接割れは状態図の液相線と固相線の凝固温度範囲が広い材料ほど起りやすくなります。溶接方法、施工方法や材料によっては、割れはビード中央部、ボンド部あるいは熱影響部などに生じます。

図6はAl-Zn-Mg系合金の等割れ線図です。例えばA7075合金に相当するZnとMg量の成分範囲では割れが大きいことが分かります。図7はAl-Zn-Mg系合金にCuを添加した場合の割れ性を示していますが、Cu量が増加するに従って割れが大きくなることが分かります。したがってA7075合金のCu量は割れのピーク範囲にあることが分かります。このように7XXX系合金の主成分であるZn、MgおよびCuの量は、A7075合金においては割れやすい範囲のものです。アルクイン 300 は割れ感受性を低くするために化学成分などを含め割れ防止対策を実施しています。

6.3 補修溶接方法

補修溶接方法はTIG溶接法を用いて実施するのが一般的です。

シールドガスはJIS K1105を満足する純度99.9%のアルゴンガスを使用しますが、ヘリウムまたはヘリウム+アルゴンの混合ガスを使用しても問題はありません。また、溶接前の補修溶接部の前処理も重要です。処理方法が不十分であると品質の劣化に繋がります。次に留意点を記述します。

(1) 金型の取り扱い

補修金型の溶接前処理とそれに引続く溶接の全工程で汚れた手袋やウエスを用いると折角前処理で清浄した金型の表面を汚すことになるので、必ず新品か洗濯したものを用います。

(2) 脱脂および洗浄

補修溶接する金型に油脂や汚れが付着していると溶接時に燃焼して分解され、水素を発生させます。この水素が溶接ビード中に取り込まれてブローホールとなります。一般的には脱脂および洗浄溶剤はシンナーやアルコール系を用います。

(3) 欠陥の除去

金型の欠陥部とその周辺をカッター、リューターなどの工具で除去します。この時グラインダは使用しないことを勧めます。理由はグラインダの砥粒がアルミニウムに埋め込まれて内部欠陥となるからです。

(4) 酸化皮膜の除去

欠陥の除去時に補修溶接部が汚れた場合は脱脂および洗浄を実施後、ステンレスワイヤブラシを用いて酸化皮膜を除去します。ワイヤブラシは必ず線径が $\phi 0.15\sim0.3$ mmのものを使用します。鋼や銅製のものは破片や金属粉末がアルミニウムに埋め込まれて『電食』を発生させるからです。

(5) 余熱

7XXX系合金は耐熱性に影響を及ぼすことから、やむを得ず余熱を実施する際はサーマルクレヨンなどを用いて180°C以上に加熱しないように調整をすることが必要です。

(6) 電極・ノズル

TIG溶接用電極は、純タングステン、トリウム入りタングステン、セリウム入りタングステン、ジルコニウム入りタングステンなど各種ありますが、どの電極を用いても溶接は可能です。電極径とトーチノズルは電流によって選定しますが、参考として表4および表5に例を示します。

(7) 溶加材

アルクイン 300の溶接用溶加材はA5356が最適です。

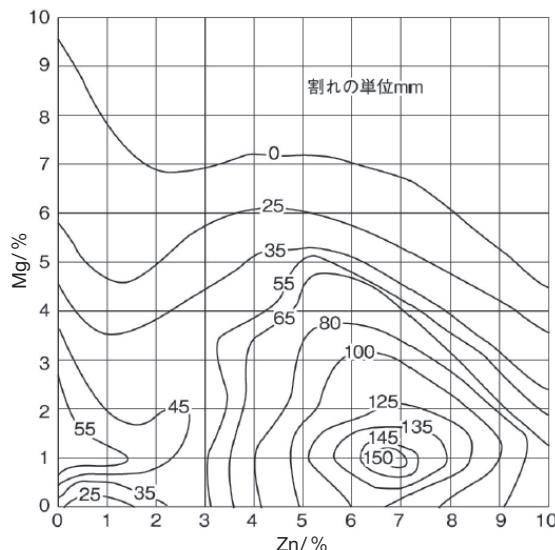


図6 Al-Zn-Mg系合金の等割れ線図

Fig. 6 Equal crack diagram of Al-Zn-Mg alloys.

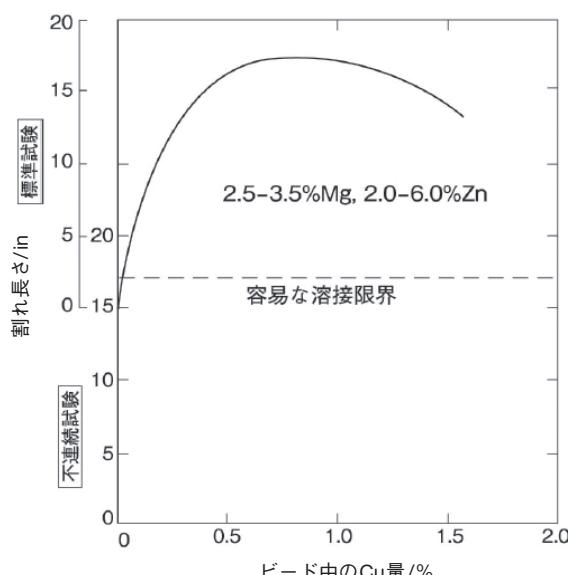


図7 Al-Zn-Mg系合金の割れに及ぼすCuの影響

Fig.7 Effect of copper on the cracking of Al-Zn-Mg alloys.

表4 電極径に対する溶接電流範囲

Table 4 Welding current range for the electrode diameter.

タングステン 電極径 (mm)	溶接電流 (A)	
	純タングステン	トリウム入り タングステン
2.4	80~160	140~250
3.2	140~210	225~325
4.0	190~275	300~425

表5 溶接電流とガス流量との関係

Table 5 Relation between welding current and gas flow.

溶接電流 (A)	交 流 溶 接	
	ノズル径 (mm)	ガス流量 (ℓ/mm)
10~100	8~9.5	6~8
101~150	9.5~11	7~10
151~200	11~13	7~10
201~300	13~16	8~15
301~500	16~19	8~15

7 おわりに

アルクイン 300はA7075合金よりも鋳造しやすく、熱間圧延やその後の加工工程においても歩留りよく生産することができるエネルギーコストメリットのある合金です。また金型としての寿命が終われば、再溶解することにより何度もリサイクルすることができます。アルミニウムの原料であるボーキサイトからアルミニウム圧延材を製造するエネルギーと比較すると再生アルミニウムは1/30という非常にリサイクル性とリユース性に富んだ地球に優しい製品と言えます。

アルクイン 300はアルミニウム金型用合金として40年以上の歴史があります。用途は金型に限らずアルクイン 300のメリットを生かした製品に使用できる可能性を秘めています。金型として培った技術とノウハウを活用してさらなる用途拡大に努めています。

各種のお問い合わせについては、当社営業部門のほか、
アルクイン 300 の販売総代理店である萬世興業(株)にお願
いします。

なお、本製品紹介は一般財団法人素形材センター月刊
誌「素形材」53(2012)の特集「多様なニーズに対応する
金型材料と積層金型技術」に掲載された「金型用アルミ
ニウム合金」を転載したものです。

お問い合わせ先

古河スカイ(株) 営業本部 第二営業部

〒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: 03-5295-3800 FAX: 03-5295-3760

萬世興業(株)

〒162-0811

東京都新宿区水道町1-5

TEL: 03-3269-0153 FAX: 03-3269-1670

アルミニウムの腐食のおはなし その8

The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VIII

島田 隆登志
Takatoshi Shimada大谷 良行
Yoshiyuki Oya兒島 洋一
Yoichi Kojima

1. はじめに

アルミニウムは、身近な家庭用品から、車両、船舶、航空機などの輸送機器に至るまで多種多様な用途で使用されている。こうした用途ごとに必要とされる特性は異なるため、より多くの用途に対応するべく、“複合化”によりアルミニウムに様々な特性が付加されている場合が多い。ここでの複合化には、他の金属、プラスチック、セラミックスなどを組み合わせた文字どおりの一般的な“複合材料”から元素を固溶した母相に化合物が分布した“アルミニウム合金”までの幅広い意味をもたせている。複合化は、機械的特性を用途に整合させるのみならず、使用環境における腐食挙動・耐食性にも様々な特徴を与える¹⁾。複合化された材料を構成する各物質の電気化学特性を知ることは、その材料の腐食挙動を理解する上での道標となる。たとえば異種金属接触腐食事例の解析において、まず当該する各金属の電気化学特性を問題とするのは周知のとおりである。しかしながら、アルミニウム合金はもとより、アルミニウム基複合材料においても、それらを構成する各物質は微細に分散していることが多い。しかるに各々の電気化学特性を検討しようにもなかなか手が出せず、はがゆい思いをすることは少なくない。このはがゆさを解消する手法の1つとして微小電極法がある。“おはなし その8”では、微小電極法を用いてアルミニウム基複合材料を電気化学的に検討した例を紹介する。

2. 微小電極法

一般的なマクロサイズ電極を用いた電気化学測定法では、試料の測定面積は1 cm²程度であり、この測定エリア内の平均的特性を得ることができる。これに対して微小電極法では、試料の測定サイズは約100 μm以下であり、材料を構成する微細な物質の電気化学特性を得ることができる。微小領域を測定する方法は、試料自身の微小化とプローブの微小化との2つに分類できる²⁾。試料

自身を微小化するために、人の手により高精度にμmオーダーの反応領域を残してマスキングするのは、米粒に文字を書くのに匹敵する手先の器用さが要求される。そのため、フォトレジストなどにより反応領域を残してマスキングする方法が用いられる³⁾が、時間を浪費してしまう。時間の節約という点で、μmオーダーの反応領域における電気化学測定には、微小化したプローブを用いたほうが好適であるのは、直感的に理解していただけたと思う。

プローブ型の微小電極法であるLuggin-Harber管を利用してセル中に2つの照合電極を設置し、1つの照合電極が組み込まれたプローブで試料表面上を走査する走査型照合電極法 (scanning reference electrode technique : SRET)，および試料上の微小プローブを垂直振動させる走査型振動電極法 (scanning vibration electrode technique : SVET) は、水溶液環境中における試料表面の電位分布を与えてくれる^{4),5)}。また、非接触型のプローブを走査させる走査型ケルビンプローブ法 (scanning kelvin probe : SKP) は、通常の浸漬型照合電極の使用が困難な水膜環境下における試料表面の電位分布をもたらしてくれる⁶⁾。試料電極表面と微小プローブ電極のファラデー反応電流として検出・利用する走査型電気化学顕微鏡 (scanning electrochemical microscope : SECM) は、電位分布に加えて電流分布も与えてくれる⁷⁾⁻¹⁰⁾。さらに、反応領域部分のみに液滴を形成させるキャピラリセル法は、自然電位測定、定電位分極、動電位分極、サイクリックボルタメトリーなど通常のマクロサイズ電極における電気化学測定のすべてを行うことができ、局所領域における電気化学特性を知ることができる。たとえばキャピラリセル法によりステンレス鋼表面における孔食の発生は、MnS/マトリックスの境界部におけるマトリックスの優先溶解に関係することが見出されている¹¹⁾。

本稿では、上記の微小電極法全ての有用性を紹介するには不十分であるため、キャピラリセル法およびSECMのアルミニウムへの適用例に焦点を絞らせていただきたい。

3. キャピラリセル法

3.1 キャピラリセルの概要

ここで紹介するキャピラリは、先端開口部の内径が1 mm以下のガラスなどでできた小径管である。キャピラリそのものは、三電極系電気化学セルの照合電極に組み合わされるLuggin-Harber管に代表されるように100年以上前から利用されているが、キャピラリ自身が電気化学セルとして利用されるようになったのは、1990年代後半からである^{12), 13)}。キャピラリセルの概略を図1に示す。ここで用いられるキャピラリは、試料電極表面に電解質溶液を供給するための配管、電解質溶液を保持するセル構造体の一部、および試料表面の微小領域を試料電極として限定するシールとしての三役を担っている。これらは、キャピラリ先端／試料電極の構造から、メンスカス型とガスケット型の2つに大別できる¹⁴⁾。

メンスカス型は、キャピラリ先端を表面から一定の距離を隔てて配置し、試料とキャピラリとの間に微小な液滴を形成することから、微小液滴セルとも呼ばれる。この型において、キャピラリ先端および試料表面に対する溶液の濡れ性、キャピラリ接近距離、液滴量が液滴形状およびサイズを決定するため、電極面積を一定に保持することが比較的困難である。しかしながら、キャピラリ先端が試料表面と非接触であるため、試料表面方向に走査しやすい利点を持つ。一方、ガスケット型は、キャピラリ先端と試料が接触しているため、セルは接触部の内側に形成される。キャピラリ先端にはシリコーンなどの弾性体が塗布されている。キャピラリ先端を押し付ける角度や荷重にさえ注意すれば、電極面積の再現が容易である。しかしながら、測定の都度、試料表面部位に微小セルを形成する必要があるため、走査性は比較的低い。

これらのキャピラリセルを用いることにより、試料の

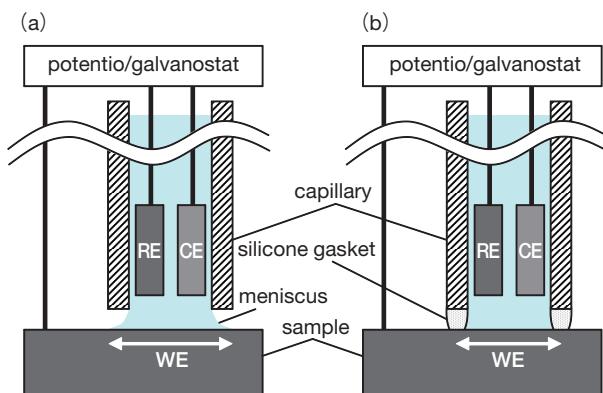


図1 キャピラリセルの模式図。(a) メンスカス型, (b) ガスケット型

Fig. 1 Schematic illustration of capillary cells. (a) meniscus type, (b) gasket type.

局所的な電気化学的情報を得るのみならず、次の利点もある¹⁵⁾。

- (a) 測定部分のみが溶液に露出するため、測定部分以外は清浄な表面が維持される。
- (b) 電解液の量がわずかである。
- (c) 溶液をフローさせることが可能である^{16), 17)}。

この他の様々な利点の詳細は、他の文献^{2), 15)-18)}をご参照されたい。3.2節以降では、適用例を紹介する。

3.2 ノイズ解析

直径40 μm のガスケット型キャピラリセルにより測定した0.1 M NaCl水溶液中における $\eta\text{-MgZn}_2$ 相を含むAA7010-T76の分極曲線を図2(a)に示す¹⁹⁾。図2(a)において、-0.05 ~ 0.85 Vで不働態保持電流密度が観測され、それ以上貴な電位で孔食による急激な電流増加が観測される。一見なんの変哲もない分極曲線で、わざわざキャピラリセルで測定する意味を疑いたくなるが、拡大して見ることによりキャピラリセルの威力が発現する。図2(a)中に破線の四角形で示した不働態領域の拡大図を図2(b)に示す。なお、図2(b)の横軸は電流密度ではなく電流であることに注意されたい。複数見える電流ピークは、自然電位($= -0.78 \text{ V}$)²⁰⁾が卑である $\eta\text{-MgZn}_2$ 相の溶解

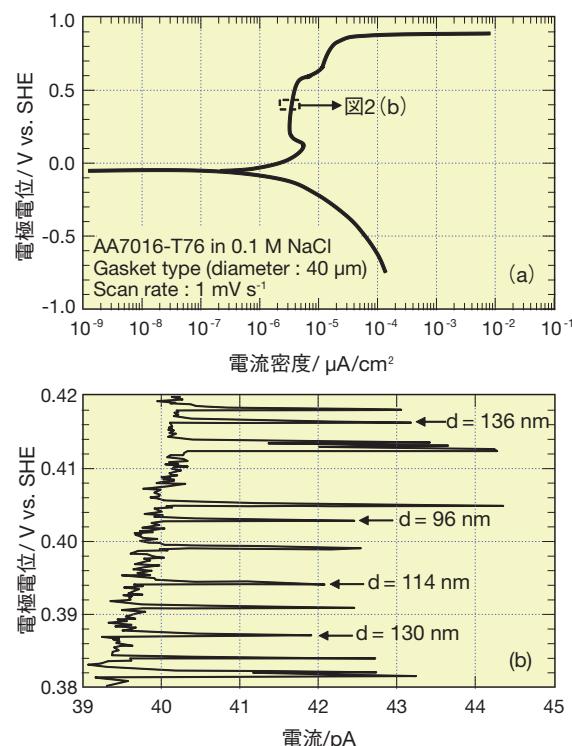
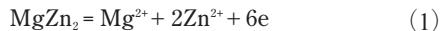


図2 (a) ガスケット型キャピラリセル(直径: 40 μm)により測定した0.1 M NaCl水溶液中における $\eta\text{-MgZn}_2$ 相を含むAA7010-T76の分極曲線。(b) 図2(a)の部分拡大図

Fig. 2 Polarization curve of AA7010-T76 containing $\eta\text{-MgZn}_2$ phase in 0.1 M NaCl solution using a gasket type capillary cell (diameter = 40 μm). (b) Partial enlargement of Fig. 2(a).

に対応するものとして次の仮定①～④を設ける。

- ①個々のMgZn₂粒子の溶解は、すべて個々の電流ピークに対応する。
- ②MgZn₂は次式で溶解する。



③MgZn₂の原子数密度は 9.9×10^{21} atoms cm⁻³である²¹⁾。

④MgZn₂はアスペクト3:1の回転橢円体である¹⁹⁾。

1つの電流ピークの電気量 ΔQ は、ピーク高さ ΔI およびピーク幅 Δt から次式で求められ、

$$\Delta Q = \frac{1}{2} \Delta I \Delta t \quad (2)$$

仮定①より、 ΔQ は一つのMgZn₂粒子のアノード反応を内容とする。

仮定②より、MgZn₂のそれぞれの原子のアノード反応が2電子反応であるから、 ΔQ と電気素量 e からアノード溶解した原子数 N が次式より求められ、

$$N = \frac{\Delta Q}{2e} \quad (3)$$

仮定③より原子体積は約1 nm³/10原子で、溶解したMgZn₂粒子の体積 V_{MgZn_2} が次式より得られる。

$$V_{\text{MgZn}_2} = \frac{1 \text{ nm}^3}{10} N \quad (4)$$

仮定④よりMgZn₂粒子の長軸方向における直径 d は次式で表される。

$$d = \sqrt[3]{6V_{\text{MgZn}_2}} \quad (5)$$

測定できる最小 ΔI を0.1~0.2 pAとすると、これに対応して検出できる最小の d は50 nm ($\Delta I \approx 0.14$ pA)程度になる。図2 (b) 中のいくつかのピークについて、上記の式(2)～(5)より求められた d を図中に示す。これらの d は100～150 nm程度であり、TEMで観察される粒子径²²⁾とほぼ一致する。同様の解析を1 cm²のマクロサイズ電極で行った場合を考える。図2 (a) における不働態保持電流は数 μAになる。 ΔI の検出限界を100 nAとすると、検出できる最小の d は4.5 μm程度となり、nmサイズの粒子は計測できないことを意味する。キャピラリセルを用いて電極サイズをμmオーダーに微小化することにより、nmオーダーの極微小の化合物が“電気化学的に見える”ようになる。

3.3 腐食電位分布

溶液をフローできる直径200 μmのメニスカス型キャピラリセルを用いて、ろう付け加熱後のAA4045/AA3003/AA7072クラッド材の板厚方向の腐食電位分布を測定した結果を図3に示す²³⁾。用いた電解液は酢酸(CH₃COOH)でpH3に調整した0.526 M NaCl水溶液である。AA4045部分では-0.47 V、AA3003部分では約

-0.5 Vである。犠牲材となるAA7072表面では-0.59 Vの腐食電位が、心材に向かうとともに貴化する。一般的に、アルミニウム合金クラッド材における犠牲材の犠牲防食効果は、深さ方向の電位分布に対応する。この深さ方向の腐食電位分布をマクロサイズ電極を用いて測定するには、数十回のエッチングあるいは研磨と電位測定とを繰り返さねばならないが、キャピラリセルを用いることによって、こうした時間と手間を省くことができる。

直径100 μmのガスケット型キャピラリセルを用いて測定した、酢酸緩衝溶液(pH5.9)中における摩擦圧着された6000系アルミニウム合金/非合金鋼の腐食電位分布を図4に示す²⁴⁾。横軸は接合面を基準(=0)とし、正の値がアルミニウム合金側、負の値が鋼側である。アルミニウム合金側において、接合面に向かうに連れて電位が貴化し、接合面よりもアルミニウム合金側において、局所的に電位が卑になる部分が見られる。一方、鋼では、場所に依存せずほぼ同程度の腐食電位になる。アルミニウム合金と鋼を摩擦圧着した場合、Fe-Al系化合物が形成される^{25)、26)}。これらの化合物は、接合面より100 μm以内の領域に形成される²⁷⁾が、アルミニウム合金側で電位が卑になる部分は、接合面から300 μm程度離れた部分である。そのため、アルミニウム合金側における局所的な電位の卑化は、摩擦圧着によって生じた熱が大きく影響するものと考えられる²⁴⁾。このように、接合による熱影響部の電気化学特性を検討するのにも、キャピラリセルは有用である。

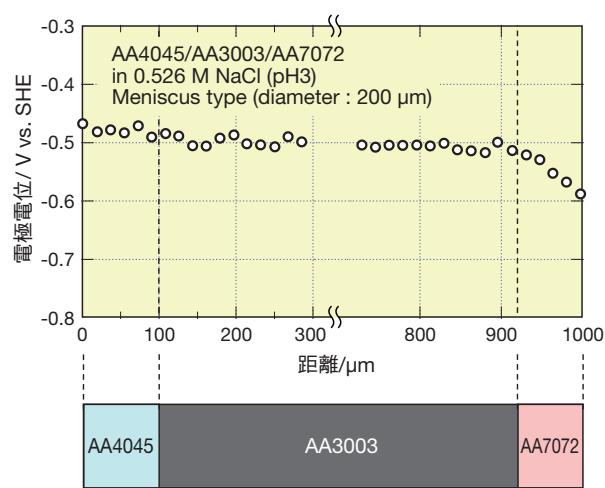


図3 溶液をフローできるメニスカス型キャピラリセル(直径: 200 μm)により測定した0.526 M NaCl水溶液(pH3)中におけるろう付け加熱後のAA4045/AA3003/AA7072クラッドアルミニウム合金の板厚方向の腐食電位分布

Fig. 3 Corrosion potential profile at cross-section of AA4045/AA3003/AA7072 clad aluminum alloy after brazing heating in 0.526 M NaCl solution (pH3) using a meniscus type capillary cell (diameter: 200 μm) with the flowing electrolyte.

3.4 金属間化合物の電気化学特性

直径20～60 μm のガスケット型キャピラリセルを用いて、0.1 M NaCl水溶液中におけるAA7075に関して、その代表的な化合物であるMgZn₂、Mg₂Si、Al₃Fe、Al₂Cu、およびAl₂CuMgについて測定した分極曲線を図5 (a)～(c)に示す²⁰⁾。これらの各図にはAA7075のマトリックスの分極曲線もあわせて示す。AA7075マトリックスよりも卑な腐食電位を有するMg₂SiとMgZn₂とを比較してみる(図5 (a))。Mg₂Siの腐食電位は、MgZn₂よりも約0.3 V卑である。こうした腐食電位からは、

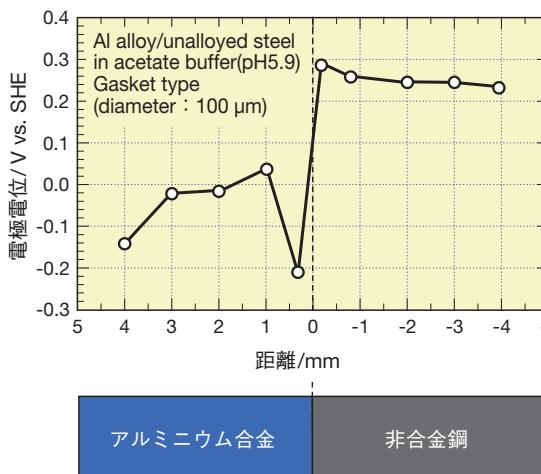


図4 ガスケット型キャピラリセル(直径: 100 μm)により測定した酢酸緩衝溶液(pH5.9)中における摩擦圧着された6000系アルミニウム合金/非合金鋼の腐食電位分布

Fig. 4 Corrosion potential distribution of friction welded 6000 series aluminum alloy/unalloyed steel in acetate buffer solution (pH5.9) using a gasket type capillary cell (diameter: 100 μm).

Mg₂Siの方がMgZn₂よりもアノード溶解が活発であるかのように思えるかもしれない。しかし、AA7075マトリックスの腐食電位付近のアノード分極曲線を見ると、MgZn₂のアノード電流密度はMg₂Siよりも二桁以上大きい。この現象は、合金組成をもとに、腐食電位データ²⁷⁾を活用して類推するのは困難である。各化合物・固溶体の分極曲線を見て始めて考察でき、それらが当該金属に実際に分布しているものについて測定されたものであれば、考察の信頼性は確たるものとなる。次に、マトリックスよりも貴な腐食電位を有するAl₂CuとAl₃Feとを比較する(図5 (b))。これらの貴な化合物はカソード反応の活性サイトになる²⁸⁾ため、孔食の発生および成長を促し²⁹⁾、カソード腐食を誘起しうる³⁰⁾。そのため、防食設計を考える上でこれらの化合物には、非常に注意が払われる。分極曲線にもどると、Al₂Cuの腐食電位はAl₃Feのそれよりも卑であるが、AA7075マトリックスの腐食電位付近におけるカソード電流密度はAl₂Cuの方がAl₃Feよりも一桁近く大きい。図5 (a)で見られたアノード反応の大小と同様に、自然電位の卑貴のみからではカソード電流の大小まで判断できないことを理解いただけたと思う。さらに、Al₂CuMgについては自然電位やその組成からでは予測できない特異な電気化学特性を示す(図5 (c))。Al₂CuMgはマトリックスよりも卑な腐食電位を示すが、孔食電位はマトリックスよりも非常に貴なため、カソードサイトになり得る。この分極挙動は、Al₂CuMgにおいてAlとMgが選択的に溶解することに起因する^{31)、32)}。この選択溶解により、Al₂CuMgは純Cuに近い組成になるため、純Cuとほぼ同等の孔食電位(0.211 V)になる。つまり、Al₂CuMgの腐食挙動は経時変化するこ

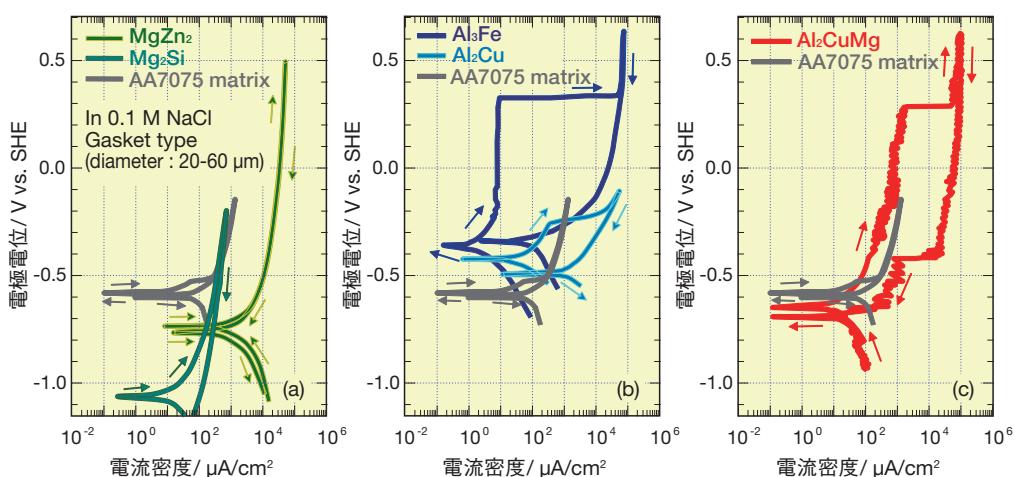


図5 ガスケット型キャピラリセル(直径20～60 μm)により測定した0.1 M NaCl水溶液中におけるAA7075に代表される各種化合物(MgZn₂、Mg₂Si、Al₃Fe、Al₂Cu、Al₂CuMg)およびAA7075マトリックスの分極曲線

Fig. 5 Polarization curves of chemical compounds (MgZn₂、Mg₂Si、Al₃Fe、Al₂Cu、Al₂CuMg, and AA7075 matrix) represented by AA7075 and AA7075 matrix in 0.1 M NaCl solution using a gasket type capillary cell (diameter = 20-60 μm).

とを意味する。

N. Birbilisらによってまとめられたキャピラリセルを用いて測定した各種化合物の電気化学特性を図6に示す²⁰⁾。繰り返しになるが、自然電位の卑および貴という観点のみからでは、アノードおよびカソード電流密度の大小を判断できず、電気化学的考察として不十分におわることが分かる。さらに、これらの値はある瞬間における電気化学特性を反映しているのみであり、AlCu₂Mgのように時間とともに電気化学特性が変化することは考慮されていないことに注意されたい。図6に示した電気化学特性は、アルミニウム合金中に存在する無数の化合物の一部であり、キャピラリセルの出番はこれからと思われる。

4. SECM

4.1 SECMの概要

SECMの装置構成を図7に示す。微小プローブ電極、試料電極、Pt対極および照合電極の四電極がバイポテンショスタットに接続されている。微小プローブ電極は直径10 μm程度のPtなどの不溶性電極をガラスに封入し、端部を露出させた円形ディスク電極である。微小プローブ電極と試料電極の電極電位はそれぞれ独立に制御でき、試料電極が自然浸漬状態でも種々の電位に保持された場合でも観察できる。定電位保持された微小プローブ電極は試料電極表面との距離を数十μm程度の一定に保ちながら走査され、試料電極の電気化学反応に伴う生成物をファラデー電流として検出する。こうして試料電極表面の反応活性分布を測定できる。

アルミニウム合金表面のSECM観察原理を模式的に図8に示す。この図では、Al-Si合金試料電極が10 mM K₄[Fe(CN)₆]を添加した0.5%NaCl水溶液中において自然浸漬状態で腐食している。即ち、母相表面でAl \rightarrow Al³⁺+3eのアノード反応、Si上でO₂+2H₂O+4e \rightarrow 4OH⁻およびFe³⁺+e \rightarrow Fe²⁺のカソード反応が起こっている。0.8 Vに保持された微小プローブ電極が走査され、試料電極表面のFe³⁺+e \rightarrow Fe²⁺のカソード反応が起こっているSiからなる場所にさしかかると、微小プローブ電極でFe²⁺ \rightarrow Fe³⁺+eのアノード反応を内容とするファラデー電流が検出される。このときK₄[Fe(CN)₆]は、試料電極と微小プローブ電極との電流を仲立ちしており、こうした役割を担う電解液への添加剤はメディエータと呼ばれる。伏見らはこうしたメディエータを使わず、Si上の2H⁺+2e \rightarrow H₂のカソード反応のH₂を直接測定している³³⁾。これ以上のSECMの詳細は他報⁷⁾⁻¹⁰⁾を参照いただきたい。

4.2 測定例

測定例として、微小プローブを1次元的に走査して検出されたプローブ電流を図9に示す。供試材は、Al-1mass%Mn合金にCuを0, 0.5, または1.0mass%添加した各心材の片面にAl-7.5mass%Si合金をクラッドしたブレージングシートを用い、2枚のシートのろう材面どうしを重ね合わせてろう付け加熱したるものである。合わせ板のろう付け面を中心とした断面を4.1項と同じ電解液に晒し、微小プローブをろう付け面に垂直な方向に走査した。Cu添加量とともにプローブ電流は増大するが、その程度は心材よりもろう付部において顕著になっている。心材へのCu添加が、ろう付部の腐食速度の増大を

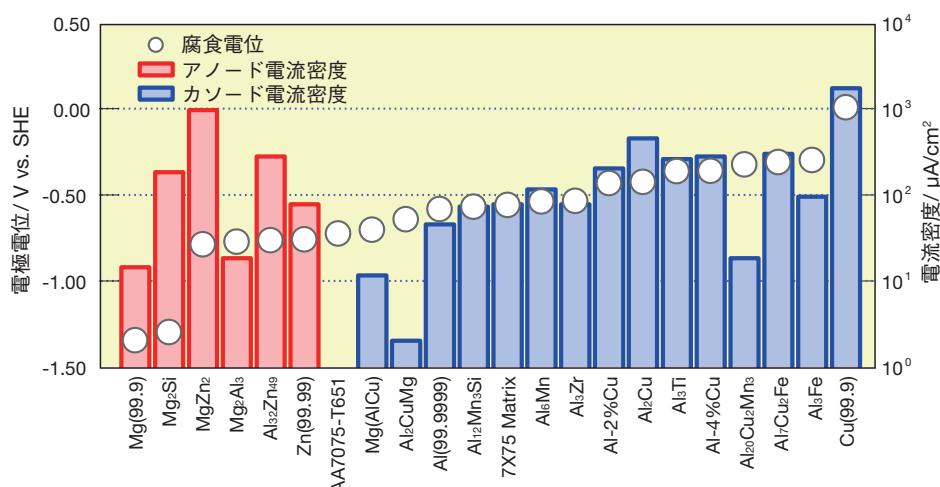


図6 ガスケット型キャピラリセル(直径20～60 μm)により測定した0.1 M NaCl水溶液中ににおける各種化合物の電気化学特性(腐食電位およびAA7075-T61の腐食電位における電流密度)

Fig. 6 Electrochemical properties (corrosion potential and current density at corrosion potential of AA7075-T61) of chemical compounds in 0.1 M NaCl solution using a gasket type capillary cell (diameter = 20-60 μm).

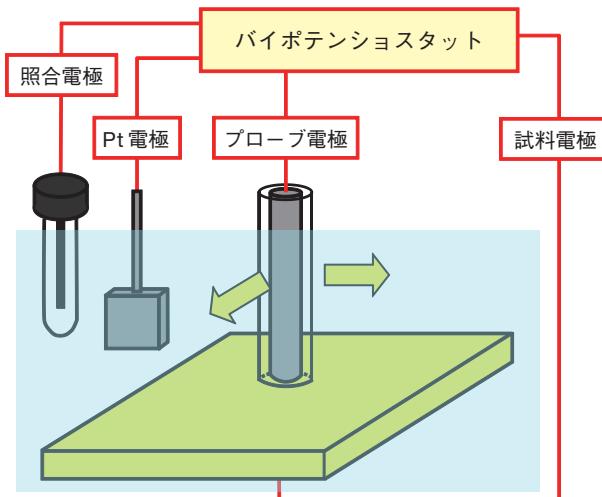
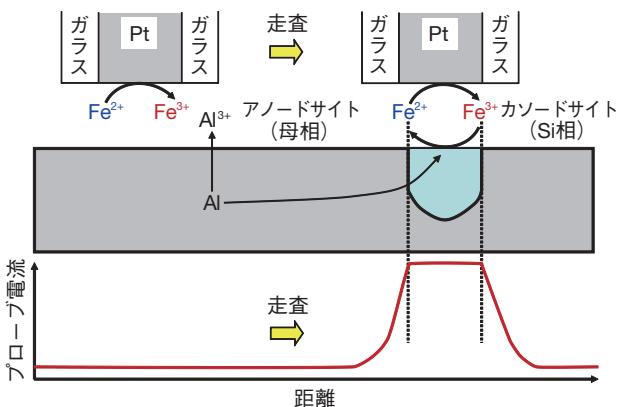


図7 SECMの模式図

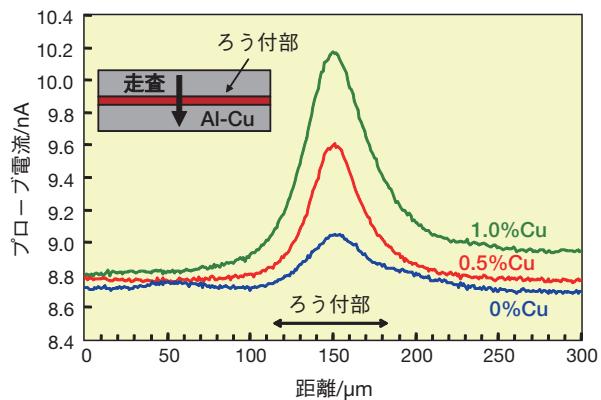
Fig. 7 Schematic illustration of SECM system.

図8 0.5%NaCl + 10 mM K₄[Fe(CN)₆] 水溶液中における Al-Si合金表面とSECMの微小プローブ電極表面の電気化学反応。K₄[Fe(CN)₆] はメディエータ。Fig. 8 Electrochemical reactions on surface of Al-Si alloy and microprobe electrode in 0.5%NaCl + 10 mM K₄[Fe(CN)₆] solution. K₄[Fe(CN)₆] is used as a mediator.

誘引することが *in-situ* 測定で示されている。この他に、Al-Si合金のSi相上におけるカソード反応³⁴⁾、AA2024の金属間化合物上における溶存酸素の還元反応³⁵⁾、純Al(99.45% および 99.9995%) 上に形成される自然酸化物皮膜の欠陥の検出³⁶⁾、金属間化合物の溶解反応^{37)、38)}、アルミニウム上に塗布された導電ポリマおよび金属リッチプライマの防食作用^{39)、40)}などについて検討されており、局部腐食の発生あるいは成長に関係付けられている。

5. おわりに

キャビラリセルおよびSECMが腐食・防食分野に利用されて約20年経過する。しかしながら、そのセルの作製や測定方法は紙面だけでは伝えきれないノウハウによ

図9 0.5%NaCl + 10 mM K₄[Fe(CN)₆] 水溶液中における Al-1mass%Mn-Cu/Al-7.5mass%Si アルミニウムクラッド材のろう付け部のSECMの微小プローブ電流Fig. 9 SECM probe current on brazed area of Al-1mass%Mn-Cu/Al-7.5mass%Si clad aluminum alloy in 0.5%NaCl + 10 mM K₄[Fe(CN)₆] solution.

るところが多く、先駆的開発者各位の思惑を満たすほどには普及してこなかったのが実状である。本稿のご一読を賜ったことに著者一同、深謝致すとともに、測定上の困難さを補って余りある有用な情報がこれらの手法によって得られることをご理解頂ければ、さらにこのような魅力のある手法に挑んでいただけたならば、望外の喜びとさせていただく次第である。

参考文献

- 1) 軽金属学会 研究委員会 表面技術部会：研究部会報告書 No.22. アルミニウム合金の表面処理性に及ぼす金属間化合物の影響(その1)調査報告、軽金属学会、(1990), 2.
- 2) 電気化学会編：電気化学測定マニュアル 実践編、丸善、(2002), 26.
- 3) R.C. Alkire and K.P. Wong : Corros. Sci., **28** (1988), 411.
- 4) H.S. Isaacs and B. Vyas : Electrochemical Corrosion Testing, p.3 (ASTM, STP 727, 1981)
- 5) H.S. Isaacs : Corros., Sci., **28** (1988), 547.
- 6) A. Tahara and T. Kodama : Zairyo-to-Kankyo, **46** (1997), 717.
- 7) コンスタンツェ・ドンナー(著)、村主欣久(訳)：表面技術、**59** (2008), 876.
- 8) A.J. Bard, F.R.F. Fan, J. Kwak and O. Lev : Anal. Chem., **61** (1989), 132.
- 9) A.J. Bard, F.R.F. Fan, D.T. Pierce, P.R. Unwin, D.O. Wipe and F. Zhou : Science, **254** (1991), 68.
- 10) 珠玖仁、大屋博昭、末永智一：表面技術、**51** (2000), 46.
- 11) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara : J. Electrochem. Soc., **154** (2007), C349.
- 12) H. Böhni, T. Suter and A. Schreyer : Electrochim. Acta, **40** (1995), 1361.
- 13) M.M. Lohrengel : Electrochim. Acta, **42** (1997), 3262.
- 14) 伏見公志、坂入正敏、幅崎浩樹：表面技術、**59** (2008), 863.
- 15) M.M. Lohrengel, A. Moehring and M. Pilaski : Electrochim. Acta, **47** (2001), 137.
- 16) M.M. Lohrengel, A. Moehring and M. Pilaski : Fresenius' J. Anal. Chem., **367** (2000), 334.
- 17) K. Fushimi, S. Yamamoto, H. Habazaki and H. Konno : ChemPhysChem, **10** (2009), 420.

- 18) 青木幸一, 森田雅夫, 堀内勉, 丹羽修: 微小電極を用いる電気化学測定法, コロナ社, (1998), 4.
- 19) J. Wloka and S. Virtanen : Surf. Int. Anal., **40** (2008), 1219.
- 20) N. Birbilis and R.G. Buchheit : J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B140.
- 21) J.-K. Park and A.J. Ardell : Metall. Trans. A, **14A** (1991), 1957.
- 22) J. Wloka, G. Bürklin and S. Virtanen : Electrochim. Acta, **53** (2007), 2055.
- 23) K. Fushimi, S. Yamamoto, R. Ozaki and H. Habazaki : Electrochim. Acta, **53** (2008), 2529.
- 24) M. Schneider, U. Langklotz, A. Michaelis and B. Arnold : Surf. Int. Anal., **42** (2010), 281.
- 25) S. Fukumoto, H. Tsubakino, M. Aritoshi, T. Tomita and K. Okita : Mater. Sci. Technol. **18** (2002), 219.
- 26) S. Fukumoto, H. Tsubakino, M. Aritoshi, T. Tomita and K. Okita : Scr. Mater., **42** (2000), 807.
- 27) J.R. Davis : "Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys" ASM, (1999) 28.
- 28) J.R. Scully, T.O. Knight, R.G. Buchheit and D.E. Peebles : Corros. Sci., **35** (1993), 185.
- 29) 児島洋一, 本川幸翁, 大谷良行: Furukawa-Sky Review, **7** (2011), 38.
- 30) M. Büchler, T. Watari and W.H. Smyrl : Corros. Sci., **42** (2000), 1661.
- 31) R.G. Buchheit, L.P. Montes, M.A. Martinez, J. Michael and P.F. Hlava : J. Electrochem. Soc., **146** (1999), 4424.
- 32) R.G. Buchheit, M.A. Martinez and L.P. Montes : J. Electrochem. Soc., **147** (2000), 119.
- 33) 伏見公志, 幅崎浩樹, 大谷良行, 児島洋一: 材料と環境講演集 (2007), D-315.
- 34) Furukawa-Sky Review, **4** (2008), 70.
- 35) A. Maljusch, C. Senöz, M. Rohwerder and W. Schuhmann : Electrochim. Acta, **82** (2012), 339.
- 36) I. Serebrennikova, S. Lee and H.S. White : Faraday Discuss, **121** (2002), 199.
- 37) A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf and S. Norgren : Electrocchem. Solid-State lett., **8**, (2005), B21.
- 38) R. Oltra, A. Zimmer, C. Sorriano, F. Rechou, C. Borkowski and O. Néel : Electrochim. Acta, **56**, (2011), 7038.
- 39) J. He, D. Battocchi, A.M. Simões, D.E. Tallman and G.P. Bierwagen : ACS Symp. Ser., **962**, (2007), 8.
- 40) A.M. Simões, D. Battocchi, D.E. Tallman and G.P. Bierwagen : Corros. Sci., **49**, (2007), 3838.



島田 隆登志 (Takatoshi Shimada)
技術研究所



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
技術研究所



児島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所

KO処理表面と樹脂との密着メカニズム

Resin Bonding Mechanism onto the KO Treated Surface

長谷川 真一
Shinichi Hasegawa三村 達矢
Tatsuya Mimura本川 幸翁
Yukio Honkawa兒島 洋一
Yoichi Kojima

1. はじめに

アルミニウム合金は、それ自体が軽量、鋳びにくく美麗などの特性を備えており、このような特性が重宝されて、幅広い分野で使用されている。アルミニウム合金に塗装を施す、またはアルミニウム合金と他材料とを接着するなどの複合化技術を用いて作製された材料は、アルミニウム合金単味による材料よりも上述の特性が向上したり、新たな特性が付加されたりすることで、その用途は単味材料より広がる。塗装や接着に際しては、下地処理を施すことにより、塗膜や接着材料との密着性を高めることができる。この下地処理としては、各種化成処理や陽極酸化処理（アルマイト処理）などが多く行われてきた。近年、こうした下地処理技術に対して、より多様化する複合化の組み合わせへの対応、複合化材料のさらなる信頼性向上、そして処理プロセスの環境負荷低減などを求める声が高まっている。こうした技術的・社会的要請に応えるべく開発された下地処理が「KO処理」である¹⁾。このKO処理を施されたアルミニウム合金板は、高性能プリント配線基板用としての使用が拡大している。特に、車載用としても普及が進んでいるLED照明のプリント配線基板には、良好な放熱性および絶縁層との密着に対する高信頼性から多く採用されている。本稿では、KO処理された表面が各種樹脂に対して高い密着性を発揮するメカニズムについて述べる。

2. KO処理の特徴

2.1 皮膜形状

KO処理のプロセスを図1に示す。このようにアルミニウム合金をアルカリ性電解液中で交流電解処理することで、独特の形状を持つ酸化皮膜が形成される。この酸化皮膜のFE-SEM像を図2に、断面TEM像を図3にそれぞれ示す。複雑な多孔質および樹枝状構造を有しており、孔径は10～30 nm、厚みは100～300 nmである。通常の陽極酸化処理皮膜の厚みである2～10 μmと比較

して非常に薄いため、陽極酸化処理材に比べて熱伝導性に優れるほか、切断加工や穴あけ加工などにおける加工追従性も有している。

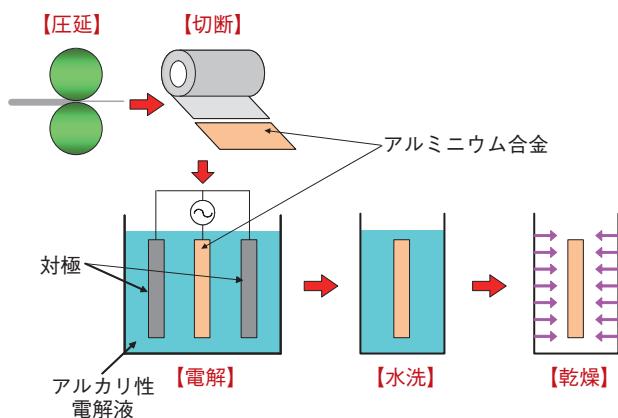


図1 KO処理のプロセス

Fig. 1 Schematic illustration for the stages of the KO treatment.

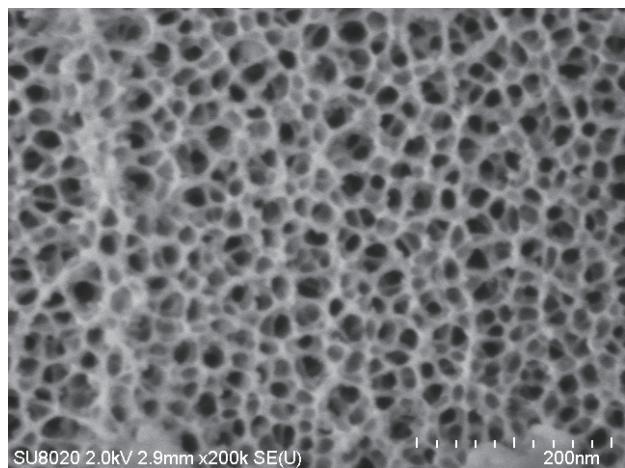


図2 KO処理されたアルミニウム合金表面のFE-SEM像

Fig. 2 FE-SEM image for the KO treated aluminum alloy surface.

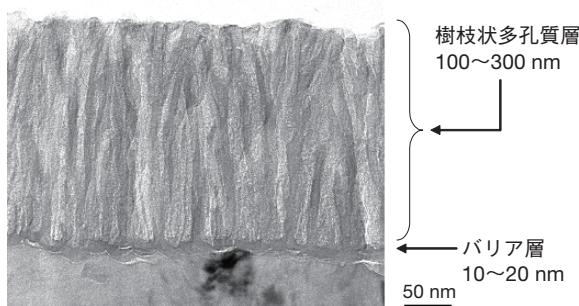


図3 KO処理されたアルミニウム合金表面の断面TEM像
Fig. 3 TEM image for the cross section of the KO treated surface film.

2.2 高密着性および耐熱性

下地処理として、KO処理、硫酸アルマイト処理、およびリン酸クロメート処理を施したアルミニウム合金板とプリント配線板用接着剤との密着性を、Tピール剥離強度により評価した結果を図4に、また銅箔と接着した複合板サンプルを260°Cの溶融はんだに浮かべ、銅箔と剥離するまでの時間により評価した結果を図5にそれぞれ示す。これらの図には、接着まま、および121°Cの水蒸気中で32時間保持した後にこれらの試験に供した結果を併せて示している。いずれの密着性劣化促進試験においても、KO処理は他の下地処理よりも良好な結果が得られている。こうした試験例のごとく、KO処理されたアルミニウム合金は、樹脂、接着剤、および塗膜などの密着性が極めて良好で、その密着強度が加熱の影響を受けにくいという特性を有する。

2.3 低環境負荷

KO処理の電解液は、重金属イオンなどを含まず、処理工程および処理製品の環境負荷が小さい。KO処理および硫酸アルマイトによる皮膜成分のXPS分析結果を表1に示す。KO処理により生成した表面皮膜は、電解液成分の取り込みが少なく、また皮膜成分の化学量論的組成も酸化アルミニウム (Al_2O_3) に近いことから、純度の高い Al_2O_3 で構成されていると考えられる。

2.4 高信頼性

KO処理されたアルミニウム合金を室温大気中に一定期間保管した後に、アクリル系粘着剤ポリエステルテープとの剥離強度を測定した結果を、処理後の保管期間の剥離強度に与える影響として図6に示す。6ヶ月間、テープ剥離強度はほとんど変化しなかった。各種化成処理や陽極酸化処理などの下地処理を施されたアルミニウム合金は、大気中での保管により急激に密着性が低下するのに対し、KO処理では経時劣化が起こりにくい。こうした特性は、自動車の重要保安部品のような高い信頼性を要求される部位への適用に好適である。

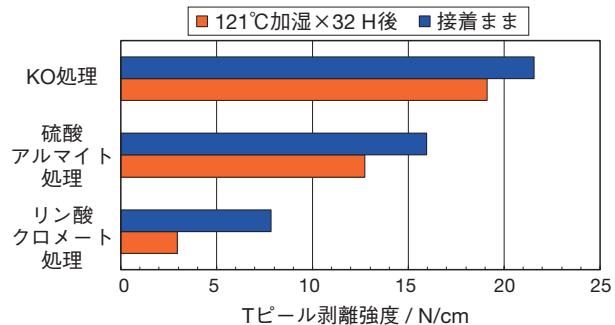


図4 各種下地処理アルミニウム合金と接着剤との剥離強度
Fig. 4 Peel strength for various surface pre-treated aluminum alloy.

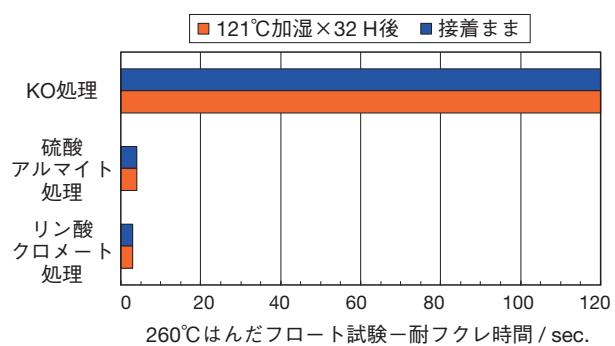


図5 各種下地処理アルミニウム合金と接着剤との密着強度の耐熱性
Fig. 5 Heat resistance of bonding strength for various surface pre-treated aluminum alloy.

表1 KO処理と硫酸アルマイト処理の表面皮膜の化学成分
Table 1 Chemical composition of surface films for KO treatment and sulfuric acid anodizing.

	Al	O	その他	(atm%)
KO処理	40.7	58.2	1.1	
硫酸アルマイト処理	32.0	64.0	4.0	

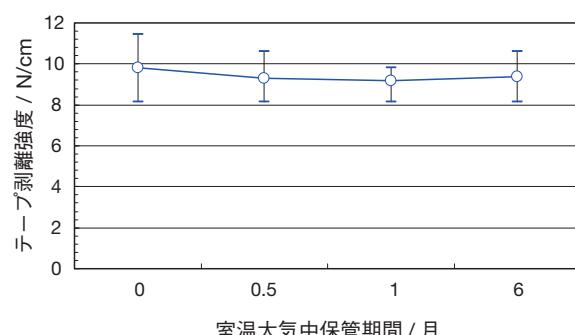


図6 KO処理されたアルミニウム合金に関するテープ剥離強度の処理後大気中保管期間の影響
Fig. 6 Relation between the holding period in the air and the tape peel strength.

3. 密着メカニズム

3.1 PP樹脂との熱圧着

KO処理されたアルミニウム合金とPP樹脂を接着剤を使用せずに直接熱圧着し、その密着性の詳細を検討した。KO処理された板厚1.0 mmのA5052-H34を幅10 mm、長さ130 mmに切断したものを2枚準備し、その間に幅10 mm、長さ100 mm、厚さ3 mm、融点165°CのPP樹脂を挟んで三辺を揃え、ホットプレスにて170～230°C、1 MPaに1 min保持した。ただし、この温度はホットプレスの設定温度である。取り出して空冷後、はみ出したPP樹脂をカッターナイフで除去した。内側にPP樹脂のない部分の5052板をそれぞれ外側に90°折り曲げてT字型とし、折り曲げ部を引張試験機にて引張速度100 mm/minで引張り、その剥離強度を測定した。その結果を未処理板を用いて同様の試験をした結果とあわせて図7に示す。未処理の剥離強度はほぼ0 N/cm²であるが、KO処理の場合、170°Cにおける剥離強度が0.9 N/mmで、温度とともに増大し、210°Cでは2.4 N/mmに達した。210°C以上では凝集破壊が生じており、剥離強度の測定値としては頭打ちとなった。

3.2 熱圧着界面

収束イオンビーム(FIB)にて3.1節で作製した熱圧着界面の断面を切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)にてEDS元素マッピングを行った。210°Cの接合界面の分析結果を図8に示す。酸化皮膜を挟んで下側がアルミニウム合金、上側がPP樹脂となっている。ここで酸化皮膜部分に着目すると、PP樹脂に由来するCと、酸化皮膜に由来するAlおよびOのいずれの元素も検出されている。このことから、ホットプレス工程において溶融し、多孔質酸化皮膜に流入したPP樹脂が、冷却凝固することで強力なアンカー効果を発揮しているものと考えられる。供試したPP樹脂の融点が165°Cであることから、170～190°Cにおける剥離強度が比較的低かったのは、PP樹脂の溶融が不十分であり、また低温ゆえに溶融PP樹脂の流動性が低かった結果、酸化皮膜への樹脂流入が少なく、前述のアンカー効果が十分に発揮されなかつたためと推測される。

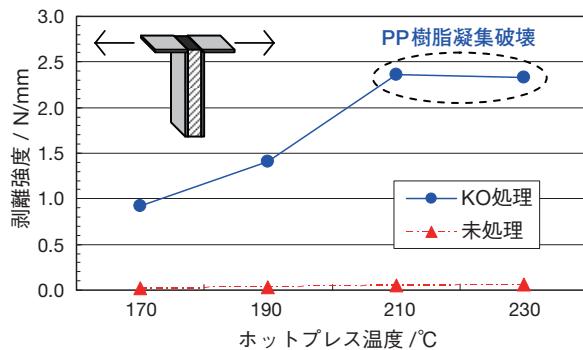


図7 剥離強度に及ぼすプレス温度の効果

Fig. 7 Effect of press temperature on peel strength.

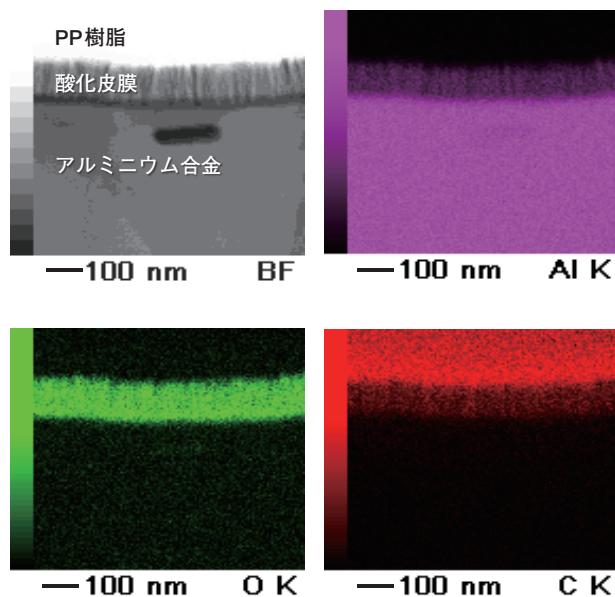


図8 210°C熱圧着KO処理-樹脂界面のTEM-EDS分析像

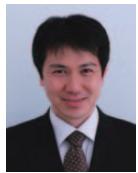
Fig.8 TEM-EDS images for the cross section of the interface junction between the KO treated sheet and resin formed by hot press at 210°C.

4. おわりに

KO処理されたアルミニウム合金における高密着性は、多孔質酸化皮膜に樹脂が浸透し、アンカー効果が生じることで発揮されるものと考えられる。このことから、接着剤を使用せずに各種樹脂を直接接合し、アルミニウム合金-樹脂複合材料を作製する有力な手法として、今後の各種用途への展開が期待される。

参考文献

- 1) Furukawa-Sky Review, 1 (2005), 44.



長谷川 真一 (Shinichi Hasegawa)
技術研究所



三村 達矢 (Tatsuya Mimura)
技術研究所



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)
技術研究所



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所

乳源東陽光精箔有限公司

Guangdong DongYangGuang Aluminum Co., Ltd.

1. はじめに

乳源東陽光精箔有限公司 (HEC) は、中国におけるアルミニウム製造メーカーとして、アルミニウム箔を中心に電解コンデンサ用箔、自動車用熱交換器素材、エアコン用フィン、印刷版ならびに各種一般品を製造・販売しています。その製品は乳源地区の東陽光の関係会社（プレコート塗装工場および電解コンデンサ化成・エッティング工場）や中国国内の自動車部品会社へ供給しています。特に当社のアルミニウム箔生産はDC（鋳造・熱間圧延）工程とCC（連続鋳造）工程の2つのライン構成を持ち、中国におけるアルミニウム製品の中の特殊分野では高いシェアを獲得しています。2012年の中国において、電解コンデンサ用箔はシェア1位、またエアコン用箔はシェア3位でした。

2. 沿革

当社はアルミニウム箔の一貫生産工場として、薬品包装に用いられるアルミニウム箔を製造する会社として設立されました。次に沿革を示します。

2002年 6月 乳源東陽光精箔 (DC 製造) 設立
2004年 5月 生産開始 30,000 t/年
2007年10月 韶陽陽之光アルミ箔有限公司 (CC 製造)
生産開始
2008年10月 ISO9001, ISO14001 および OHSAS18001
認証取得
2010年 1月 東陽光、古河スカイ(株)、三井物産(株)との
JV会社になる。
2011年 9月 自動車材品質システム TS16949
認証取得
2012年 4月 生産量 9,000 t/月 達成

3. 当社の技術と主な製品

図1に当社の製造工程を示します。次に主要製品とともに、製造技術を紹介します。

3.1 自動車熱交換器用アルミニウム材

図2に示すように、自動車には熱交換機器として、エ



【会社概要】

設立: 2002年 6月 1日

資本金: 746,500,000 人民元

所在地:

本社・工場

中華人民共和国広東省乳源瑶族自治区乳源鎮

従業員: 930名 (2012年 12月 1日現在)

資本比率: 広東東陽光鋁業股份有限公司 55%

古河スカイ(株) 25%

三井物産(株) 20%

エンジンを冷やすラジエータ、室内を暖めるヒータ、室内の空調用のコンデンサ・エバポレータなどの多くの部品が使用されています。これらの部品は異なるアルミニウム合金をクラッドして製造する特殊クラッド材や50～100 μmの薄物フィンなど一般アルミニウム材料とは違い特別な製造技術が必要です。さらに日進月歩の自動車の軽量化・高性能化に伴い、常に技術開発力が求められる製品です。当社は、古河スカイ(株)の技術支援を受けて、中国内の日系自動車部品メーカー（中国電装、中国ティラドなど）に日本とほぼ同等の特性を持った製品を製造し、供給しています。また、これらの製品は自動車の軽量化などからより薄く、より強く、より耐食性のよい製品が要求され、お客様と一緒に日夜の開発が継続されています。

中国での自動車販売台数は約1,930万台／2012年となりましたが、今後もますます生産台数は伸びる予想となっています。当社の熱交材の生産量は、2009年当初のゼロから3年間で20,000 t/年まで拡大し、主に中国内のローカル熱交換器メーカーへの拡販が進んでいます。この中国における熱交換器の市場はさらに伸びることが確

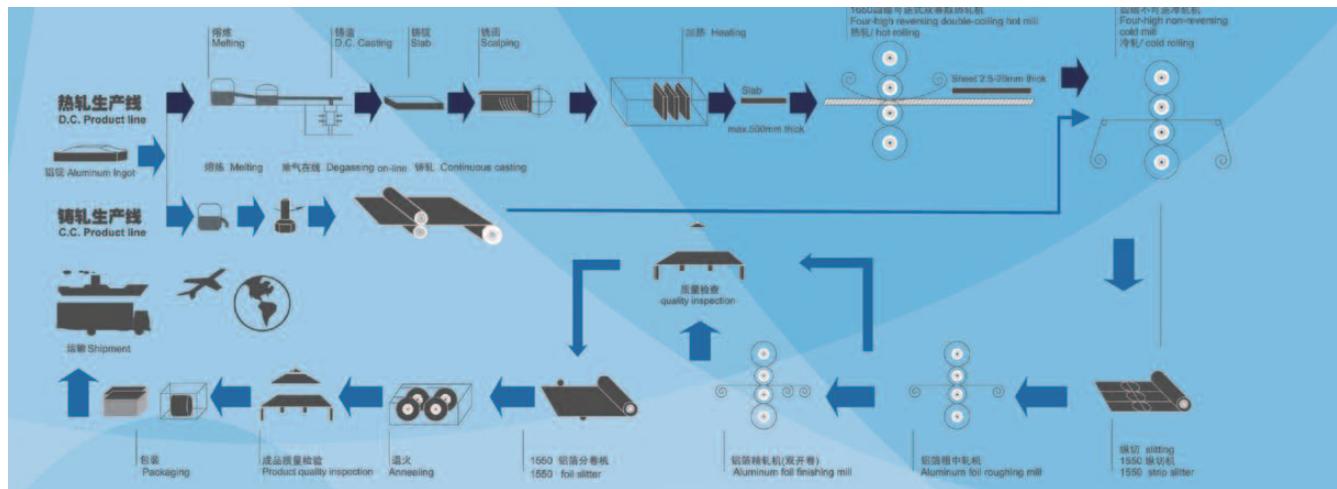


図1 アルミニウム箔の製造工程

Fig. 1 Manufacturing process of aluminum foil.



図2 自動車用熱交換器

Fig. 2 Automotive heat exchanger.

実であり、将来の要求品質のレベルアップを想定し、当社は生産の効率化・増強などを行い、50,000 t/年に拡張する計画を構築中です。

3.2 電解コンデンサ用箔

図3に示す電解コンデンサは、電子制御に不可欠な部品であり、産業上の幅広い分野で多くの用途があります。このコンデンサは陽極と陰極用の2種類があり、さらに陽極は高圧用と中低压用があります。この製品の要求品質は耐電圧と静電容量が高いことが必要です。当社はこの高い容量を達成するために高純度(99.99%アルミニウム)鋳塊を自社で鋳造し、さらに熱的に金属組織の制御を行うことによって、最終箔になった段階で大きな静電容量になる優れた製造技術を有しています。

当社は電解コンデンサ用箔として現在20,000 t/年を製造しており、中国において製造シェア1位を維持しています。中国市場からは高い品質と認められており、さらなる増産(35,000 t/年)を計画しています。



図3 電解コンデンサ

Fig. 3 Electrolytic capacitor.

当社の電解コンデンサ用箔は乳源の関係会社(化成工場)において、電解エッティングや化成処理を行い、最終製品としていますが、今後はエッティングする前の原箔として中国への輸出を増加させる予定です。この増産を裏付ける技術としては安定した容量と品質向上が必須であり、開発研究を鋭意継続して、最終的な品質は日本のレベルに追いつくことを目標としています。

陰極コンデンサは現在、安価なCC(連続鋳造)で行い、そのまま最終厚さ20~50 μmまで箔圧延しています。この製品は特性よりも、価格競争の激しい製品であることから、さらなる原価低減を目標に改善を進めています。

3.3 エアコン用箔

図4にルームエアコンの熱交換器と加工された熱交換器用箔を示します。

当社は、東陽光の関連会社(親水箔工場)にエアコン箔(プレコートフィン)素条を40,000 t/年供給しています。エアコン用箔塗装工場には2コート(塗装)・2ペーク(焼付)の親水塗料を塗るラインが13ラインあり、最大70,000 t/年の塗工処理が可能です。現在、エアコン用箔は中国内のシェアが3位となっており、中国の主要エアコンメーカーに高性能な親水塗装箔のコイルを供給しています。

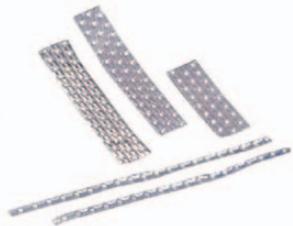


図4 ルームエアコン用熱交換器と加工された箔

Fig. 4 Heat exchanger for room air conditioners and constructed foil.

エアコン用箔は、連続鋳造(CC)ライン6台を使い連続的に製造し、その後の箔圧延を行って製造しています。

現在不足している30,000 t/年の素条は、中国内の他社からCCコイルを購入して対応していますが、生産効率

の向上でさらに供給量を増す計画です。

一方、エアコン用箔の要求特性は、原箔においては板厚公差、フラットネスおよび強度が重要です。今後の高性能化(省エネ、軽量化など)に対応した高い強度を持つ合金を開発することおよび高精度の板厚許容差・フラットネスを兼ね備えた原箔を製造していきます。

4. おわりに

当社は、さらなる市場拡大が予想される中国において、より高品質・低成本の製品をお届けしていきます。地球環境の保全を常に製品に反映し、私たちの製品が企業活動を通じ、世界に貢献するように取組んでいきます。

関連会社紹介

古河斯凱（無錫）鋁材加工有限公司 Furukawa-Sky (Wuxi) Aluminum Products Co., Ltd.

1. はじめに

古河斯凱（無錫）鋁材加工有限公司は2011年12月1日に設立された、古河スカイ株とその子会社（株）ニッケイ加工との共同出資の子会社で、アルミニウム加工製品の製造・販売をしています。

2. 沿革

当社は大型かつ精密な各種重電制御機器用アルミニウムヒートシンクおよび鉄道車両向け熱交換用アルミニウムヒートシンクと自動車向け熱関連部品を製造しています。当社の沿革は次のとおりです。

2011年 11月 8日 営業許可証取得
11月21日 第1回資本金払込み
12月 1日 営業許可証書き換え取得
（会社設立日）
2012年 1月 5日 プロジェクト認可
1月 5日 1階工場床改造工事
3月26日 設備搬入開始
4月 1日 設備据付・立上
4月 5日 第2回資本金払込み
（3億円投資完了）
7月27日 開業式
12月21日 1.65億円増資

3. 製品紹介

当社で製造している製品の中から代表的な製品を次に紹介します。

代表的な製品としては、格子型ヒートシンク（図1）、水冷ヒートシンク（図2）、クイックヒーティ（図3）などがあります。



【会社概要】

社 名：古河斯凱（無錫）鋁材加工有限公司
所 在 地：江蘇省無錫市錫山經濟開發區
芙蓉一路18号三号厂房
設 立：2011年12月1日
資 本 金：4.65億日本円（登録資本金）
売 上：2015年度目標約16億日本円
（1億27百万元）
従 業 員：32名（2013年1月現在）
2015年予測人数：153名
工場面積：5804m²
董 事 長：多賀谷 昭史
総 経 理：渡邊 義平

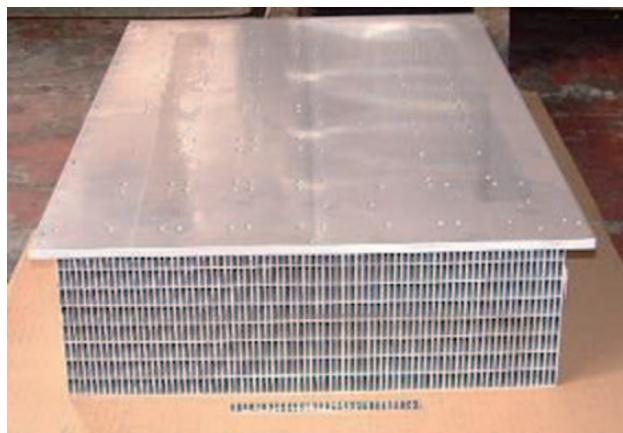


図1 汎用インバーター用格子型ヒートシンク

Fig. 1 Lattice-type heat sink for general purpose inverters.

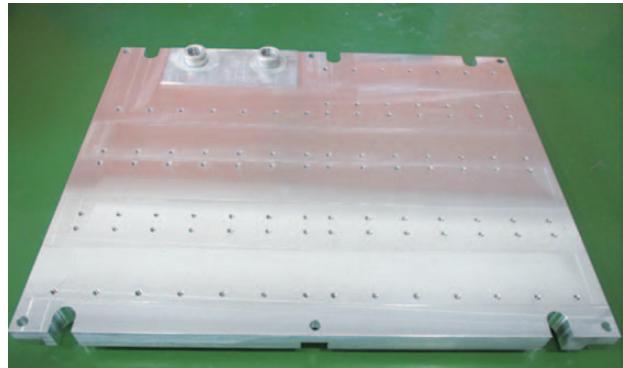


図2 電源用水冷ヒートシンク

Fig. 2 Water-cooled heat sink for power unit.

4. おわりに

古河スカイ(株)の材料を使用した熱製品の開発力、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ジング・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、急速に拡大する中国市場のお客様に信頼できる高品質のアルミニウム加工製品を提供します。



図3 車空調用クイックヒーター

Fig. 3 Quick heater for car air conditioning.

Topics

トピックス



新幹線用アルミニウム製吸音パネルが 日本アルミニウム協会賞の開発賞を受賞

Aluminum Noise Absorption Panel for Shinkansen Received
The Development Award of Japan Aluminium Association Prize

当社が東日本旅客鉄道(株)殿、川崎重工業(株)殿と共同で開発した新幹線用アルミニウム製吸音パネルが、平成23年度日本アルミニウム協会賞の開発賞を受賞しました。

アルミニウム製吸音パネルは、東北新幹線新型車両E5系「はやぶさ」、「はやて」、「やまびこ」および「なすの」に使用されており、高速走行する営業車両の車外吸音パネルに搭載されたのは世界で初めてです。

このアルミニウム製吸音パネルは、吸音材と共に鳴吸音構造を有するアルミニウム合金製の強度部材を組み合わせた構造となっており、多孔質材料を吸音材として使用して高い吸音性能を実現しています。さらに、強度部材である中空フレームのアルミニウム押出形材の両端を塞いで密閉構造とし、所定の位置に小さな穴を設けることにより、音の共鳴を利用した吸音構造としています。このことにより、広い周波数範囲で高い吸音性能を持つ優

れた吸音パネルとすことができました(特許第4317554号)。図1～図4に吸音パネルの使用状況、外観、吸音効果の概念図および基本構造を示します。

また、高速鉄道車両では特に軽量化が求められるため、主要部品に軽量・高剛性の6000系アルミニウム合金押出形材を用いるとともに、パネルの接合には、重ね合わせや、リベットあるいはボルトのような副資材を必要としない摩擦攪拌接合(FSW: friction stir welding)を採用することで、軽量化と接合部の信頼性向上を図りました。

開発した吸音パネルにより、鉄道車両の高速化が図られても、防音壁より外側に放射される騒音の増大を抑えています。

当社は、今後も吸音設計・評価技術、パネル設計技術および接合技術をはじめ、材料や加工の基盤技術を活用し、アルミニウムの特徴を生かして環境に配慮した製品を開発し提案していきます。



図1 吸音パネルの使用状況

Fig. 1 Application of the noise absorption panel.



図2 吸音パネル外観

Fig. 2 Appearance of the noise absorption panel.

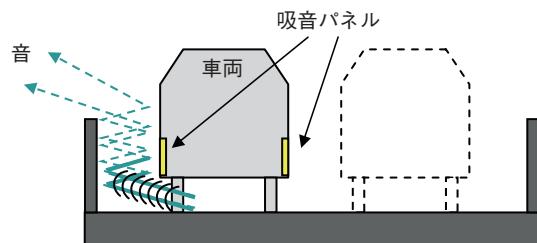


図3 吸音パネルの使用状況と吸音効果の概念図 (JR東日本特許出願中)

Fig. 3 Application of the noise absorption panel and a schematic of noise absorption effect. (East Japan Railway Company is patent pending.)

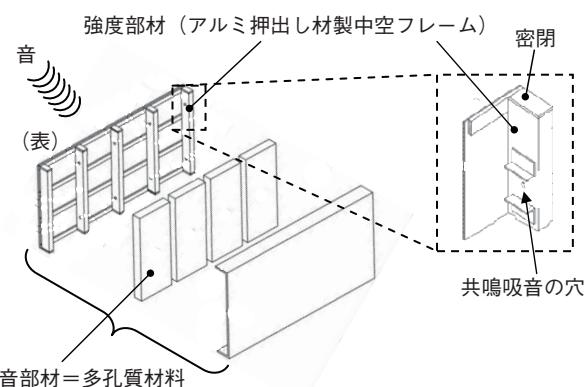


図4 吸音パネルの基本構造

Fig. 4 Basic structure of the noise absorption panel.

Topics

トピックス

アルミニウム合金厚板「ファスプレート[®]」を リニューアル販売開始

Launched Renewed Thick Aluminum Alloy Plate, "FusPlate[®]"

当社は、2009年に販売を開始したアルミニウム合金厚板「ファスプレート(FusPlate)」の品質と販売価格を全面的にリニューアルし、2012年8月1日より販売開始しました。

従来の「ファスプレート」は、板厚最大50 mmで、板厚公差はJISの1/2～1/3以下を保証値としており、平坦度と切断および切削加工歪みに影響を与える残留応力は一般厚板を約50%改善した準高精度製品でした。さらに、当社の高精度アルミニウム合金厚板「FP52」と比べると利用しやすい価格となっており、多くのお客様から好評いただきました。「ファスプレート」を含む当社の全厚板製品は半導体・液晶製造装置、太陽光発電パネル製造装置、医療・光学機器、各種金型などに利用されており、国内マーケットシェアは、約50%と推定されます。

今回のリニューアルでは、材料加工時の歪計算からの解放、機械加工時の板厚寸法精度の確保、歪み矯正工程の省略、そして材料費と材料加工費のコストダウンを望むお客様の声を反映して、平坦度の保証値を一般厚板の

板厚精度 (mm)

Thickness tolerance (mm).

板厚 (T)	4 ≤ T < 5	5 ≤ T < 6	6 ≤ T < 7	7 ≤ T < 13	13 ≤ T < 16	16 ≤ T < 18	18 ≤ T < 20	20 ≤ T < 22
板厚公差	±0.06	±0.07	±0.08	±0.10	±0.15	±0.16	±0.18	±0.20
	22 ≤ T < 23	23 ≤ T < 28	28 ≤ T < 36	36 ≤ T < 50	50 ≤ T < 55	55 ≤ T < 65	65 ≤ T < 75	75 ≤ T < 100
	±0.22	±0.25	±0.30	±0.40	±0.50	±0.60	±0.65	±0.85

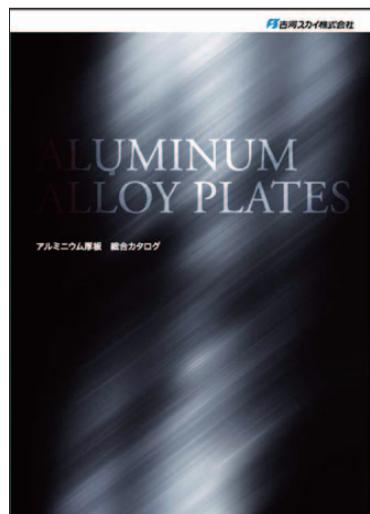
平坦度 (mm)

Flatness tolerance (mm).

板厚 (T)	4 ≤ T ≤ 30	30 < T ≤ 50	50 < T ≤ 100
平坦度	0.2 以下 / 1000	0.3 以下 / 1000	1.2 以下 / 1000



リニューアルしたファスプレート
Renewed FusPlate.



アルミニウム合金厚板 総合カタログ
General catalog of thick aluminum alloy plates.

リチウムイオン二次電池集電体「ファスポートラス[®]」を開発

Development of Lithium-ion Secondary Battery Current Collector, "FUSPOROUS"

当社はこのほど、リチウムイオン二次電池集電体「ファスポートラス (FUSPOROUS)」を開発しました。

リチウムイオン二次電池は携帯電話、パソコンをはじめ、最近はEV、HVや産業用・家電用蓄電モジュールまでさまざまな分野で使用されており、今後もさらに需要が広がっていくと予想されています。当社は、集電体用アルミニウム箔の開発とその拡販を進めてきましたが、昨今はリチウムイオン二次電池の高容量化が進んでいるため、アルミニウム箔への性能要求も高くなってきており、より高品質なアルミニウム箔が求められていました。

しかし、従来のアルミニウム箔を使用した電極では、活性物質^{※1}を有効に働かせるために、合材層（活性物質+導電助材^{※2}+バインダ^{※3}）の厚みに制限がありました。したがって、電池セル単位での容量を上げるには限界があり、高容量の電池を得るために電極を積層する必要があります。合材層の保持力を高め、電池セル単位の容量を上げることが可能な構造を検討した結果、立体構造を電極に適用する考えにいたりました。

当社が開発したリチウムイオン二次電池集電体「ファスポートラス (FUSPOROUS)」（図1）は、三次元多孔体構造で形成されており、従来のアルミニウム箔集電体と比較すると合材層の保持性にたいへん優れています。

うな特徴があります。

1. 最大95%の高気孔率で構造されている。
2. 素材に良導電性の高純度アルミニウムを使用しているが、強度も確保している。
3. 多孔体にすることで高い比表面積を確保している。これらにより、従来のアルミニウム箔集電体に比べて単位面積当たりの容量を大きくすることができ、高容量化への対応が可能になります。

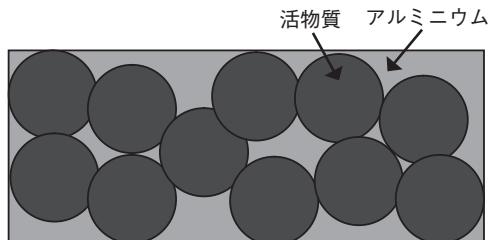


図1 リチウムイオン二次電池集電体「ファスポートラス」概念図

Fig. 1 Schematic of lithium-ion secondary battery current collector, FUSPOROUS.

※1 活物質：電池において電気をためる物質

※2 導電助材：電池の合材に電気の流れをよくするために加える材料

※3 バインダ：固体粒子同士を結着させる結着材

Topics

トピックス

ALUMINIUM 2012に出展

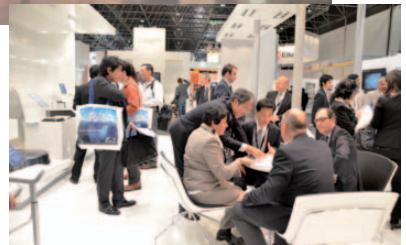
Participating in the ALUMINIUM 2012

当社は、ドイツのデュッセルドルフ市で2012年10月9日から11日まで開催された、世界最大規模のアルミニウム産業展「ALUMINIUM 2012」に出展しました。当社が「ALUMINIUM 2012」に出展するのは、今回が2回目です。

「ALUMINIUM」展は2年に1回行われ、今年で9回目の開催となりました。世界約50か国から961社、日本からは当社を含め2社が参加し、世界100か国以上から約21,000人が来場しました。

当社は、エルバル社（ギリシア）への技術供与と共同販売会社の運営、ブリッジノース社（英国）への資本参加およびデュッセルドルフに欧州事務所を開設するなど、欧州地域への事業拡大を図ってきました。今回のブースは、90平方メートルの床面積と、6メートルの高さを最大限に活用し、欧州地域はもちろんアジア地域へもダイナミックにグローバル展開を続ける当社の海外ビジネスを想起させるブースデザインを目指しました。ブース内には、世界シェアNo.1の自動車用コンプレッサホイール並びに自動車用ボディシート材、熱交換器部材、アルミニウムを使用したリチウムイオン電池のモックアップな

どの展示に加えて、デュッセルドルフの欧州事務所を含む当社の製造・販売拠点を紹介しました。



ALUMINIUM 2012 古河スカイ(株)展示ブース
Exhibition booth of Furukawa-Sky Aluminum
at the ALUMINIUM 2012.

Topics

トピックス

ALUMINIUM CHINA 2012に出展

Participating in the ALUMINIUM CHINA 2012

当社は、2012年6月6日から8日まで、中国上海市の上海新国際博覧センターで行われた「ALUMINIUM CHINA 2012」へ出展しました。ALUMINIUM CHINA はアジア最大規模のアルミニウム産業展で、8回目となる今回は世界約30か国から約400社が参加し、期間中は14,751人が来場しました。

今回の展示会では厚板、自動車用ボディシート材、熱交換器部材、冷却部品、EVなど約60点の出展とグローバルに展開する当社の製造・販売拠点を紹介しました。特に、中国国内企業では製造が困難な幅2,000 mmの厚板を使用した大型リングや、50 mmの厚板を溶接した液晶製造装置向けチャンバの縮小モデルなどをご覧いただ

いたお客様からは、当社商品について多数の問い合わせがありました。



ALUMINIUM CHINA 2012 古河スカイ(株)展示ブース
Exhibition booth of Furukawa-Sky Aluminum at the
ALUMINIUM CHINA 2012.

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	ろう付加熱後に180°C熱処理したAl-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性	大谷 良行 田中 哲 二宮 淳司 兒島 洋一 土公 武宜	軽金属, 62(2012), 206.	2012.05
2	疲労試験における6061アルミニウム合金の耐水素脆性に及ぼす添加元素の影響	一谷 幸司 小山 克己	軽金属, 62(2012), 212.	2012.05
3	アルミニウム合金の腐食試験における酢酸の孔食促進効果	大谷 良行 兒島 洋一	軽金属, 62(2012), 244.	2012.06
4	Al-Mn系実用合金のしきい応力に及ぼすMg添加の影響	安藤 誠	軽金属, 62(2012), 300.	2012.08
5	金型用アルミニウム合金－特集・多様なニーズに対応する金型材料と積層金型技術－	河合 清寛	素形材, 53(2012), 36.	2012.09
6	新幹線用アルミニウム製吸音パネルの開発	細川 俊之 上野 誠三 岡田 俊哉 境 利郎 西本 英二 石川 貴章 山田 晴夫 (東日本旅客鉄道) 田中 修司 (同上) 栗田 健 (同上) 秋山 悟 (川崎重工業) 的場 隆宏 (同上) 三木 貴士 (同上)	アルミニウム, 19(2012), 1.	2012.09
7	鉄道・車両(材料編)	岡田 俊哉	溶接学会誌, 81(2012).	2012.10
8	研究室訪問 古河スカイ株式会社 技術研究所 第二研究部	本川 幸翁 前園 利樹 兒島 洋一 長澤 慎 (新日鐵住金)	材料と環境, 61(2012), 481.	2012.12
9	塑性加工に必要な材料知識 アルミニウム合金I 非熱処理型合金	新倉 昭男	塑性と加工, 54(2013), 30.	2013.01
10	定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の腐食挙動における付着塩の影響	島田 隆志 大谷 良行 本川 幸翁 兒島 洋一 武藤 泉 (東北大学)	材料と環境, 62(2013), 56.	2013.03

2. 学会および協会講演

	題名	発表者	掲載誌	掲載年月
1	Effect of heat treatment after brazing heating on intergranular corrosion	島田 隆登志 大谷 良行 兒島 洋一	Aluminium Surface Science & Technology-VI International Symposium, Proceedings, No.37.	2012.05
2	Influence of sulphur oxoacids on corrosion for Aluminum alloy	大谷 良行 兒島 洋一	Aluminium Surface Science & Technology-VI International Symposium, Proceedings, No.82.	2012.05
3	中性塩化物環境中におけるAl合金の腐食に及ぼすアニオンの影響	村田 拓哉 大谷 良行 兒島 洋一	軽金属学会・第122回春期大会, 概要集, (2012), 125.	2012.05
4	ろう付中に流動するAl-Siろうの侵食現象に及ぼすろう付温度の影響	村瀬 崇 柳川 裕	軽金属学会・第122回春期大会, 概要集, (2012), 167.	2012.05
5	窒素中でフラックスレスろう付けが可能なブレージングシートの検討	後藤 章仁 鈴木 義和 柳川 裕 新倉 昭男	軽金属学会・第122回春期大会, 概要集, (2012), 171.	2012.05
6	Al-Mn合金のクリープ挙動に及ぼすFe添加の影響	安藤 誠	軽金属学会・第122回春期大会, 概要集, (2012), 301.	2012.05
7	Al-Mg系合金の低ひずみ速度引張試験による水素脆性評価	鹿川 隆廣 一谷 幸司 小山 克己	軽金属学会・第122回春期大会, 概要集, (2012), 307.	2012.05
8	Threshold stress of commercially available A3003 alloy	安藤 誠 鈴木 義和 伊藤 吾朗 (茨城大学)	The 13th International Conference on Aluminum Alloys, Conference Proceedings, 547 (CD).	2012.06
9	High temperature deformation behavior of a 6N01 aluminum alloy extrusion with a seam weld	安田 晋也 熱田 賢 若栗 聰史 一谷 幸司 日比野 旭	The 13th International Conference on Aluminum Alloys, Conference Proceedings, 807 (CD).	2012.06
10	High Strain Rate Blow Formability of Newly Developed Al-Mg-High-Mn Alloy	工藤 智行 後藤 明 (本田技術研究所) 斎藤 和也 (ホンダエンジニアリング)	11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUPERPLASTICITY IN ADVANCED MATERIALS (ICSAM2012), 「Materials Science Forum」, 735 (2013), 271.	2012.07
11	薄皮付きブレージングシートを用いたフラックスレスろう付法	後藤 章仁 鈴木 義和 柳川 裕 新倉 昭男	軽金属学会関東支部 第三回若手研究者ポスター発表会	2012.08
12	定露点型サイクル腐食試験における付着塩の影響	島田 隆登志 大谷 良行 本川 幸翁 兒島 洋一 武藤 泉 (東北大学)	第59回材料と環境討論会講演集, (2012), 429.	2012.09
13	Effect of additive elements on corrosion behavior for aluminum in weak alkaline solution at high temperature	本川 幸翁 八重樫 起郭 兒島 洋一	Proceedings of the 222nd ECS Meeting, (2012), 187.	2012.10
14	Pitting Corrosion of Aluminum Alloy in Chloride Environment	大谷 良行 兒島 洋一	Proceedings of the 222nd ECS Meeting, (2012), 188.	2012.10
15	溶湯への超音波印加条件がAl-4mass%Si合金の結晶粒径に及ぼす影響	久保 貴司 松居 悠 宮野 学 吉田 誠 (早稲田大学) 宇野 光 (同上) 松田 和樹 (同上) 竹原 剛史 (同上)	第161回 日本铸造工学会全国講演大会 日本铸造工学会・第161回全国講演大会, 講演概要集, (2012), 101.	2012.10

	題名	発表者	掲載誌	掲載年月
16	応力増分依存性構成式の塑性異方性への展開(第2報 応力増分依存性構成式の異方性パラメータの決定方 法)	紀 藤 航 吉 田 亨 (新日本製鐵) 白 神 聰 (同上) 伊 藤 耕 一 (エムアンドエムリサーチ) 植 村 元 (同上) 森 尚 達 (同上) 鈴 木 利 崎 (住友金属工業)	第63回塑性加工連合講演会 講演番号 207, 講 演論文集, 87.	2012.11
17	3次元局所分岐理論によるアルミニウム板材の 局所割れ現象の解析	速 水 宏 晃 野 口 修 植 村 元 (エムアンドエムリサーチ) 伊 藤 耕 一 (同上)	第63回塑性加工連合講演会 講演番号 226, 講 演論文集, 117.	2012.11
18	Al-0.3%Mg-0.5%Si合金のクリープ特性に及ぼす 時効の影響	安 藤 誠 鈴 木 義 和 新 倉 昭 男 伊 藤 吾 朗 (茨城大学)	軽金属学会・第123回秋期大会, 概要集, (2012), 41.	2012.11
19	DC鋳塊中心部のマクロ負偏析に関する数値解析	高 橋 功 一 石 川 宣 仁	軽金属学会・第123回秋期大会, 概要集, (2012), 133.	2012.11
20	タンデム式継型双ロールキャスト法と熱間圧延接合法 で作製した4045/3003アルミニウム合金クラッド材の 組織と機械的性質	寺 山 和 子 新 倉 昭 男 中 村 亮 司 (東京工業大学) 原 田 陽 平 (同上) 熊 井 真 次 (同上) 羽 賀 俊 雄 (大阪工業大学)	軽金属学会・第123回秋期大会, 概要集, (2012), 157.	2012.11
21	デンドライトアームスペーシングの自動測定システム	高 橋 功 一 石 丸 泰 之 (古河インフォメーション テクノロジー)	軽金属学会・第123回秋期大会, 概要集, (2012), 163.	2012.11
22	プレコート材の放熱特性及び一般特性に及ぼす 微粒子複合添加の影響	山 田 隆 太 前 園 利 樹 小 澤 武 廣	軽金属学会・第123回秋期大会, 概要集, (2012), 179.	2012.11
23	純アルミニウム被覆Al-Zn-Mg合金板の 耐水素脆化特性	鹿 川 隆 廣 一 谷 幸 司 小 山 克 己	軽金属学会・第123回秋期大会, 概要集, (2012), 229.	2012.11
24	Direct joining of Al alloy and plastic sheets by friction lap joining process	岡 田 俊 崎	Visual-JW2012, 1 (2012), 265.	2012.11

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	アルミニウム材料の熱処理と組織制御	小山 克己	東京工業大学 工学部金属工学科 講義「軽合金材料」	2012.05
2	ろう付中に流動するAl-Siろうの侵食現象に及ぼすろう付温度の影響	村瀬 崇	軽金属溶接協会 低温接合委員会(第180回)	2012.06
3	Al-Mg系合金の低歪速度引張試験による水素脆性評価	鹿川 隆廣	第11回 アルミニウム合金研究会	2012.06
4	アルミニウム建築構造材の溶接接合	岡田 俊哉	第14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	2012.07
5	新幹線用アルミニウム製吸音パネルの開発	細川 俊之	日本アルミニウム協会 アルミニウム車両委員会 第10回講演会「アルミ車両 技術と情報」	2012.07
6	航空機用アルミニウム材料の発展	小山 克己	九州大学工学部 産業科学技術特別講義	2012.07
7	中性塩化物環境中におけるAl合金の腐食に及ぼすアニオンの影響	村田 拓哉 大谷 良行 兒島 洋一	平成24年度 耐食性研究発表交流会	2012.07
8	定露点型サイクル腐食試験における付着塩の影響	島田 隆登志 大谷 良行 本川 幸翁 兒島 洋一	日本金属学会 関東支部 第9回ヤングメタラジスト研究交流会, 配布テキスト	2012.10
9	H-II BエンジンスラストパネルへのAl鍛造材の適用	大瀧 光弘	日本航空宇宙学会 材料部門第14回航空宇宙材料フォーラム	2012.10
10	新幹線用アルミニウム製吸音パネルの開発	細川 俊之	日本アルミニウム協会 第51回アルミニウム技術研修会 テキスト	2012.11
11	アルミニウム主要製品の特性とその制御	小山 克己	京都大学 材料工学専攻 「社会基盤材料特論」	2012.11
12	古河スカイの技術及び研究の業務紹介 (企業紹介セッション)	秦 哲郎	軽金属学会 第123回秋期大会	2012.11
13	アルミニウムのブロー成形とその高成形性材料	工藤 智行	軽金属学会東海支部プレス加工部会 第5回懇談会	2012.11
14	自動車用アルミニウム材料(展伸材・板)	一谷 幸司	平成24年度自動車のアルミ化技術講習会 - 前刷り集 -, 27.	2012.11
15	当社製品および福井工場のご紹介	鈴木 覚	軽金属学会 北陸支部 秋期講演会 企業発表	2012.11
16	樹脂との密着性に優れたAl表面の電解処理	兒島 洋一 長谷川 真一 本川 幸翁	表面技術協会 第29回 ARS 伊豆長岡コンファレンス	2012.11
17	アルミDC鋳塊の割れ感受性評価シミュレーション	石川 宣仁	早稲田大学鋳造研究会	2012.12
18	新幹線用アルミニウム製吸音パネルの開発	細川 俊之	日本アルミニウム協会2012年度富山大学特別出張講座 テキスト	2013.01
19	アルミニウムのブロー成形とその高成形性材料	工藤 智行	日本塑性加工学会 第49回塑性加工技術フォーラム	2013.02

編集後記

『Furukawa-Sky Review』第9号をお届けします。

巻頭にあるように2012年6月、岡田新社長が就任しました。新社長のもと、全社一丸となり業容の発展に力を尽くしていく所存です。

第9号は各方面からご要望の多かったプレス成形用板材の解説のほか、ブロー成形材などの5件の論文を掲載しました。製品・技術紹介としては、平成23年度日本アルミニウム協会賞/開発賞を受賞した新幹線用アルミニウム製吸音パネル、および金型用アルミニウム合金を、関連会社紹介としては、年々拡大する当社の海外展開の一環として、乳源東陽光製箔有限公司、2012年7月に開業した古河ス凱(無錫)鋁材加工有限公司と、いずれも中国における製造拠点をご紹介しています。誌面の制約で、当社の技術・製品の一端をご紹介するに止まりましたが、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、ご遠慮なくお問い合わせください。

また古河スカイのウェブサイトが、このほど日興アイ・アール株式会社殿が発表した「2012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8位、業種別ランキング1位を獲得し、最優秀サイトの1社に選ばれました。総合ランキングは2011年度の16位から大幅にランクアップし、業種別ランキングにおいては2年連続でランキング1位獲得となりました。Furukawa-Sky Reviewに掲載された論文、製品・技術紹介などの全文pdfも閲覧/ダウンロードできますので、是非ご活用ください。

『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.9

(2013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	兒島洋一	小倉健一
	大瀧光弘	酒井敬司	仁木和寿	
幹事	東海林了	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

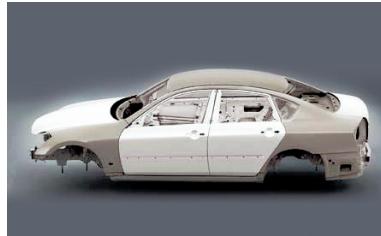
製作 古河テクノリサーチ株式会社

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
- 鋳造製品(ターボチャージャ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機能な電子機器・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てはならない存在です。また、加工しやすいため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
古河ス凱(上海)鋁材有限公司
古河ス凱(無錫)鋁材加工有限公司
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)
PennTecQ, 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。