6063アルミニウム合金押出型材の表面処理時に現れる
ストリークの発生原因*高木 陽一**・宮原 和男**
萩中 利昌**・政 誠一**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 50, No. 9 (2000), pp. 441-445

Cause of streak that occurred after surface treatment
in 6063 aluminum alloy extruded section*Yoichi TAKAGI**, Kazuo MIYAHARA**
Risho HAGINAKA** and Seiichi MASA**

Surface defects that appear as configurations of white dots (hereafter: streak) often occur after surface treatment in 6063 aluminum alloy extruded section. The cause of streak occurrence is thought to be in the welding seam of billet-to-billet extrusion since streak occurrence is concentrated in the beginning part of extrusion. This study surveyed the streak occurrence in detail and examined the influence of the welding conditions of billet-to-billet extrusion upon streak occurrence. In conclusion, this study showed that defective welding occurs partially at seam of billet-to-billet extrusion due to oxide and air enclosure, and that the welding seam remains in extrusion section. Then it was inferred, in the case where the welding seam is near the surface of the extruded section, that pits are formed during pretreatment, and that streak occurs in those locations after pigmentation.

(Received February 7, 2000)

Keywords: streak, surface treatment, extruded section, welding seam, billet-to-billet extrusion

1. 緒 言

建築用アルミニウム合金押出型材には、表面処理により様々な着色が施されるが、この際、Fig. 1に示す白い筋状の表面欠陥（以下ストリークと称す）がしばしば発生する。ストリークは最終工程である着色処理後に初めて外観上に確認されることから、歩留りの低下、さらに製造コスト増加の原因となる。

このストリークは押出材頭部に発生することから、その原因はビレット押継ぎの接合部にあると考えられている¹⁾が、ストリーク発生を導く因子については、十分には解明されていない。本研究では、この押出材頭部でのストリークの発生原因を究明するため、発生形態を詳細に調査し、ビレット押継ぎの接合状況がストリーク発生に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 押出、表面着色方法

Table 1に示す成分の6063合金ビレットを用い、コンテナ径181 mm、出力2000トンのプレス機による押出実験（直接押出方式）を行った。型材断面はFig. 2に示すホロー形状

Fig. 1 Appearance of streak which occurred on extruded section of 6063 aluminum alloy after surface treatment.

Fig. 2 Shape of hollow section used in this study.

* 軽金属学会第96回春期大会（平成11年5月）にて一部発表。

** 富山軽金属工業(株)（〒934-8577 富山県新湊市奈呉の江13-3）。Toyama Light Metal Industry Co., Ltd (13-3 Nagonoe, Shinminato-shi, Toyama 934-8577).

Fig. 3 Macroscopic shape of streak.

Table 1 Chemical composition of 6063 aluminum alloy used in this study (mass%)

Si	Fe	Mg	Cu	Ti	Zn	Al
0.44	0.19	0.49	0.01	0.01	0.01	Bal.

であり、4孔ポートのダイスを使用した。押出時の条件は、ビレット加熱温度465°C、押出速度45 m/minとし、押出後、200°C-2時間の時効処理を施した。次いで常法に従い²⁾、陽極酸化皮膜処理（硫酸アルマイト法）を施し、NiSO₄水溶液中での電解着色処理により濃茶色に着色した。

2.2 ストリークの解析方法

押出、表面着色実験にて得られた型材について、押出方向、型材の幅方向でのストリークの発生位置を調査するため、型材表面を目視にて観察した。また、ストリーク発生部の着色状態および陽極酸化皮膜の状態を微視的に調査するため、ストリーク発生部の表面を金属顕微鏡にて、さらに陽極酸化皮膜部の断面をSEMおよびTEMにて観察した。SEM観察用サンプルは、型材のアルミニウム素地を電解研磨により除去し、残った陽極酸化皮膜を破断させたものを用いた。その破断面に対し加速電圧5 kVで観察した。TEM観察は、陽極酸化皮膜底部から厚さ0.1 μmのサンプルをマイクローム加工により採取し、加速電圧350 kVにて行った。

さらに、ストリーク発生とビレット押継ぎ部との関連性を調査するため、ストリーク発生部より押出方向前方からサンプルを採取し、金属顕微鏡およびTEMにて観察した。金属顕微鏡観察に用いたサンプルは、観察前に研磨しりん酸水溶液による腐食を施した。TEM観察は、FIB装置により厚さ0.08 μmに加工したサンプルを用い、加速電圧200 kVにて実施した。また同サンプルにはEDXによる成分分析も行った。ビレットについては、押出加工時と同等の加熱処理を施し、ビレット押継ぎ部に相当する端面の深さ方向に対して、ESCAによる成分分析を加速電圧8 kVにて行った。

3. 実験結果

3.1 ストリーク発生部の観察結果

Fig. 3にストリークのマクロ形態を示す。Fig. 3Aはストリークの先端部、Bはストリークの後端部であり、CはA

Fig. 4 Optical microstructures of surface.

の拡大像である。ビレット1本分の押出長さが約50 mである型材において、ストリークの発生は押出材先端より7~12 mの位置に限定されていた。また、ストリークの先端部は型材の幅方向中央に存在するが、後端部では二分され幅方向への広がりが見られた。

型材表面について、ストリーク発生部と正常部を微視的に観察し、比較した結果をFig. 4に示す。ストリーク発生部には着色されていない直径5 μm以下の白点が多数確認された。一方の正常部において白点は極めて少数しか存在していないため、ストリークはこれら白点の集合体であるといえる。

白点の発生メカニズムについて調査するため、白点が見られた型材の陽極酸化皮膜部の断面をSEMにて観察した。結果をFig. 5に示す。白点部中央の陽極酸化皮膜表面には直径約2 μmの微小な凹部がみられ、その下方でセル構造に乱れが生じていることが確認された。この箇所の陽極酸化皮膜底部に対し、TEM観察を行った結果をFig. 6に示す。正常部の陽極酸化皮膜中には、アルミニウム素地面から垂直に伸びたNiの析出が、縞状に多数並んでいるのが確認できる。一方、白点下部の陽極酸化皮膜におけるNi析出は、アルミニウム素地面付近に若干確認されるのみであり、正常部と比べ極めて少ないことがわかった。

Fig. 7に陽極酸化皮膜のセル構造の乱れおよび白点化に至

Fig. 5 SEM micrograph of cross-section of anodizing film around white dot.

Fig. 6 TEM micrograph of the condition of Ni precipitation in anodizing film under white dot.

る過程を、形材表層部断面のモデル図にて示す。表面の汚れや不純物を取り除くエッチング工程（NaOH 水溶液中）において、形材表面に局部的に優先腐食されたピット状欠陥部が生じる（Fig. 7①）。陽極酸化皮膜のセルは、表面に対し垂直に成長するという性質を持っているため³⁾、曲面である

Fig. 7 Schematic illustration of white dot occurrence.

ピット状欠陥部のみ、セルの生成方向が放射状に乱れ正常部のセルと交錯し、電解孔は閉塞する（Fig. 5 および Fig. 7 ②）。このセル生成の乱れは、電解着色工程での陽極酸化皮膜の電解孔底部における Ni 析出を阻害するため、着色が不十分となり白点状となる（Fig. 6 および Fig. 7③）。

3.2 ストリーク発生とビレット押継ぎ部との関連性調査

ストリーク発生形材の幅方向断面を押出方向に調査した結果を Fig. 8 に示す。A, B, C はストリーク先端部より押出方向前方に 3 m, 2 m, 1 m の位置から採取し、りん酸水溶液による腐食を施したサンプルである。ストリーク先端の前方において形材断面に線状の腐食痕が確認され、押出の進行に伴いそれが表面へ接近し、表面に達した以降にストリークが発生していることがわかった。

ストリークが発生した形材について、上記の腐食痕を含む部分と、それから離れた位置の正常部から押出方向に平行な薄片サンプルを採取し、TEM による観察を行った。結果を

Fig. 8 Corrosion mark on cross-section of extruded section in front of tip of streak.

Fig. 9 TEM micrograph of (A) corrosion mark and (B) normal part.

Fig. 10 Results of EDX analyses of (A) void in corrosion mark and (B) normal part.

Fig. 9 に示す。腐食痕を含むサンプルにはボイド（空隙）の散在が確認され、ボイド中の黒点からは、Fig. 10 の EDX 分析結果に示すとおり、Mg、O が正常部と比べ多量に検出された。正常部に同様のボイドは確認されなかった。

この Mg、O の流入経路を確認するため、6063 合金ビレットに押出加工時と同等の加熱処理を施し、ESCA を用いビレット押継ぎ部に相当する端面の深さ方向への成分分析を行った。分析結果を Fig. 11 に示す。Mg、O とも表面より 30 nm の範囲内に分布が集中しており、よって上記の腐食痕を含むサンプルで見られた Mg、O はビレット端面表層からもたらされたものと考えられる。

この腐食痕は、押出材頭部に存在し、押出の進行に伴い表面に移行するという傾向を有し、かつその腐食痕を含むサンプルから Mg、O が検出されたことから、ビレット端面が押継ぎにより接合された界面であるといえる。さらに、同位置

Fig. 11 Results of ESCA analyses of surface of billet used in this study.

よりボイドの散在が確認されたことから、この接合界面では接合が十分に行われていないものと推測される。

4. 考 察

3.2 の結果から、ストリークの発生はビレットの押継ぎ部の接合状況の影響を受けると推測された。そこで、ストリークが生じる接合状況はどのようなものであるかを検証するため、ビレット押継ぎ接合部を意図的に操作し、ストリークを発生させる押出実験を試みた。実験概要を Fig. 12 に示す。

接合に変化を与える要因として、ビレット押継ぎ接合部への MgO 偏析および空気封入を選んだ。MgO は 6063 合金のビレット加熱の際にその端面への偏析が認められたこと、空気封入はビレット押残り（ディスカード）の切断面にしばしば直径数 mm オーダの気泡が確認されたことが各々の選択理由である。これらの要因をビレット押継ぎ接合部に再現するため、ビレットと同一径で直径 176 mm、厚さ 2.3 mm の 6063 合金プレートを作製し種々の処理を施し、押出ごとにビレットとダイス間に挿入した。プレートへの処理は、A：MgO 偏析、空気封入ともになし、B：MgO 偏析のみ、C：空気封入のみ、D：MgO 偏析、空気封入ともにあり、の 4 種である。各々の処理方法は、まず MgO 偏析層を生成し、かつ熱履歴を同一とするため、A～D のすべてに 550℃・1 時間の熱処理を施し、その後 A、C のみ偏析層を除去するため NaOH 水溶液により表面洗浄した。また、C、D のプレートについては直径 3 mm の貫通穴を、ダイスの 4 孔ポートの外接円径 140 mm より内側 5～10 mm の位置に同心円状に約 40 箇所配置した。

使用ダイスおよび押出、表面着色実験時の条件は 2.1 にて記述した内容と同様とし、各接合条件における使用ビレットは 2 本とした。

Fig. 13 に、ビレット押継ぎ接合部における MgO 偏析および空気封入のストリーク発生への影響度を調査した結果を示す。横軸は A～D のビレット押継ぎ接合条件を表し、縦軸はストリーク発生率である。ストリークの発生状況は、ビレット 1 本分の押出形材を 5 m ずつ 10 本の形材にわけ、それぞれ上下左右の面について目視にて評価した。この全面数に対し、発生が確認された面数の百分率をストリーク発生率とした。その結果、ビレット押継ぎ接合部において MgO 偏

Fig. 12 Schematic illustration of extrusion test which researches effect of welding condition of billet-to-billet extrusion on streak occurrence.

Fig. 13 Effect of welding condition of billet-to-billet extrusion on streak occurrence.

析および空気封入が施されることより、ストリークの発生はより顕著になり、特に後者の影響が大きいことがわかった。

アルミニウム押出加工のビレット押継ぎ接合は拡散接合によるが、安定な酸化物である MgO および物理的な空隙を生成させる空気封入は、この接合を阻害すると考えられる⁴⁾。金属拡散を阻害させる要因がビレット押継ぎ接合部に存在した場合、接合が不十分となり部分的に界面が形材中に残る。その界面が形材表面近傍に存在すると、表面処理時のエッチング工程での優先腐食によりピット状欠陥が生成し、着色後

にその箇所においてストリークが発現すると推測される。

5. 結 言

本研究では、アルミニウム合金押出形材の表面処理後に現れる押出材頭部でのストリークについて、その発生原因を究明するため、発生状況と形態を調査し、ストリーク発生に対するビレット押継ぎ接合状況の影響度を調べた。以下に得られた結果を示す。

(1) ストリークは、直径 $5\mu\text{m}$ 以下の白点の集合体である。この白点は、表面処理時のエッチング工程において生成したピット状欠陥が、陽極酸化皮膜工程においてセルの生成方向を乱し、電解着色工程において Ni の析出を阻害することにより、発生する。

(2) ビレット押継ぎ接合部に、酸化物の存在や空気の封入があった場合、接合が不十分となり、界面が形材中に残る。その界面が、形材表面近傍に存在すると、エッチング工程においてピット状欠陥が生成し、ストリークの原因となる。

参 考 文 献

- 1) 軽金属学会研究委員会編：研究部会報告書 No. 19 アルミニウムおよびアルミニウム合金押出材の欠陥事例とその対策，軽金属学会，(1986)，19.
- 2) 軽金属学会編：軽金属基礎技術講座，(1985)，152.
- 3) 最新表面処理技術総覧編集委員会編：最新表面処理技術総覧，(1987)，515.
- 4) 新版接合技術総覧編集委員会編：新版 接合技術総覧，(1994)，382.