アルミニウム板のフクレの研究 (第4報)

“圧延板の加熱温度の影響”

潮田 豊治* 吉村 修** 増山章一郎**

STUDY ON BLISTER OF ALUMINIUM SHEETS (PART 4)

“INFLUENCE OF HEATING TEMPERATURE OF COLD ROLLED SHEETS”

TOYOJI USHJIODA*OSAMU YOSHIMURA**SHOICHIRO MASHIYAMA**

The authors studied the influence of heating temperature on 99.97%Al, 99.8%Al 99.5%Al, 99.0%Al (main impurities Fe and Si) and 1%Mg-Al Alloy sheets of the same gas content. In this report, gas grade 3 and 7 according to the measuring method shown in this paper part 2 were studied. The relation between heating temperature and the blister of the sheets which was hot rolled with or without slab soaking were also described.

(Received, Sept. 30. 1954)

1. 緒 言

2 S圧延板を種々の温度に加熱して行くとフクレの出現数が約425°C附近に於いて急激に増加する傾向があることを第1報¹⁾で述べたが、この点について更に詳細検討するため各種純度の圧延板について、又 slabの履歴が直通方式と加熱方式を経て来たものについて実験を行った。

2.1. 各種純度に対する加熱温度とフクレ

工業用アルミニウム板の主な不純物はFe及びSiであるが、一般操業に於いてはその品質上FeをSiよりも多くしているものである。然し乍らフクレに対してはこれが如何に左右するかに就いて検討してみた。

すなわち同程度のガス含有量の高純度アルミ板及びFe, Siでもつて99.5%, 99.0%に純度をおとしたものを対象として取扱った。また1%Mgを含有する合金についても特にSiとの関連性があるので補足的に検討した。

2.2. 試料及び実験方法

ガス量判定値(判定値は第2報²⁾に詳細報告してあるが簡単に説明すると1mm Hgの真空下でアルミ溶湯を凝固させたときのアルミ表面の粗度に依つて1~7つのgradeが設けられている。即ちgrade 1はアルミの表面にピンホールの出た痕跡のないものを示し従つてガス含有量も極めて少い。grade 7はアルミ表面が最も粗になっているものでこのgradeに属するものが一番瓦斯量を多く含むものを示している。)のものについてTable 1のような成分のものを選んだ。

表中のSGの欄は30mmHg減圧下に於けるPancake Type²⁾の比重値である。板に至るまでの工程はいずれも以下に示す工程を通つている。

瓦斯坩堝炉に於いて溶解し所定のgrade内に溶湯のガス量を収めた後鑄造条件を一定にし12kg用傾注式金型に鑄込んだ。鑄込寸前に減圧ガス量判定を行った。

フクレは鑄造条件にも影響を受けるので特に金型の温度、鑄造時の溶湯温度、鑄造速度、押湯の量などの点に留意して同一条件になるように鑄造を行った。P₁はラヒナールを用い、その他のものは全部AlconのIngotよりそれぞれのmother alloyを添加し、Fe, Siを所定のよう

にさせた。Slabは500°C6時間加熱後、6mmまで熱間圧延した後、0.8mm迄冷間圧延した。1枚のSlabから400×1000mmの板4枚を試験片とした。4枚の板は各試料とも大凡Slabの同一部片に属するように略意した。焼鈍温度は100°, 200°, 300°, 350°, 375°, 400°, 425°, 450°, 500°, 550°, 630°Cと各1時間づつ即ち100°Cで1hrせたものを200°Cで更に1時間焼鈍するといったように累積的焼鈍方法を行った。

焼鈍は流気式電気炉を用いた。

フクレは各温度で焼鈍後、板表面に出現したものを測つた。又大きさが種々あるので測定上の便宜上1mm以下、3mm以下、5mm以下、7mm以下の4つの段階を設けて測定した。3mm程度以上の内径を有するフクレは本実験に使用した板では、大抵両面に出るが、3mm程度それ以下のフクレは片面に出現するものが多い。

従つて板両面のフクレを各々測定し、フクレの数としてはその平均値を採用した。

出現するフクレの大きさは、大きいものや、小さいものや種々あるので全体のフクレを表現するのに箇数で現わすといくつかの小さいフクレを吞んで大きい1つのフクレを形成するといった場合の表現が極めて困難となる。

* 株式会社高田アルミニウム製作所技術課長

** 同 所

* Takada Aluminium Works & Co., Ltd.

** ditto

Fig. 1 Schematic figure of sectional plan in a blister.

Fig. 2 Relations between height and inner diameter of a blister.

板厚が一定なときのフクレの内径と高さはFig. 2に示す様に大凡一定の関係を保っているという結果とそのフクレの曲面とから前述の各段階（4つの段階）の平均のフクレの容積を想定し、フクレの箇数でなしに“容積”でもって表現した。勿論フクレは必ずしも円い形状ばかりでなく形状が不定であるが計算の便宜上 Fig. 1に示した様なものを代表として取扱った。Fig. 1はフクレを中心部で切断して中心を原点とした図で横軸にx軸を、縦軸にy軸をとって示したものである。このときのフクレの内面の曲線の式とFig. 2に示した結果から各段階のフクレの容積を計算するとTable 2のようになる。1 mmのフクレに関しては測定が困難なため実測に依つて出した値でなくこれより大きいフクレに依り推定して算出した値である。

Table. 1 Chemical Composition of the Specimens

Sample No.	amount of gas		Chemical Composition wt %						
	grade	S. G	Al	Fe	Si	Cu	Zn	Mn	Mg
Q ₁	3	2.65	99.76	0.16	0.07	Tr	—	0.01	Tr
Q ₂		2.69	99.32	0.20	0.47	Tr	—	0.01	Tr
Q ₃		2.52	98.85	0.23	0.91	Tr	—	0.01	Tr
Q ₄		2.62	99.54	0.36	0.09	Tr	—	0.01	Tr
Q ₅		2.68	99.19	0.71	0.09	Tr	—	0.01	Tr
P ₁	7	—	99.97	0.01	0.014	Tr	Tr	Tr	Tr
P ₂		—	99.76	0.12	0.12	Tr	Tr	Tr	Tr
P ₃		—	99.51	0.14	0.35	Tr	Tr	Tr	Tr
P ₄		—	99.04	0.21	0.73	0.02	—	Tr	Tr
P ₅		—	99.63	0.29	0.06	0.02	—	Tr	Tr
P ₅		—	99.14	0.76	0.07	0.02	—	0.01	Tr
G 1	—	—	98.27	0.40	0.20	0.08	0.03	0.06	0.96

Table. 2 Relations between inner diameter and volume of a blister

inner diameter of blister	Volume mm ³	hmm
6 mm(mean)	$V_6 = 2\pi \int_0^h \left(9 - \frac{9}{h}\right) y dy$ = 13.56	0.48
4 mm(mean)	$V_4 = 2\pi \int_0^h \left(4 - \frac{4}{h}\right) y dy$ = 3.77	0.30
2 mm(mean)	$V_2 = 2\pi \int_0^h \left(1 - \frac{1}{h}\right) y dy$ = 0.44	0.14
1 mm(mean)	$V_1 = 2\pi \int_0^h \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4h}\right) y dy$ = 0.04	0.05*

* presumed value.

2.3. 実験結果及び考察

瓦斯判定値3に対応する各種純度の加熱温度に依るフクレ出現を前述のフクレの表現で行うとFig 3のようになる。またこの加熱方式は累積的に行われたのであるが、各温度に於ける増加したフクレのみをとって現わしたものがFig 5である。同様に瓦斯判定値7に対応するものの各温度に於ける全フクレ出現の模様をFig 4に増加したフクレのみを取扱って現わしたものがFig 6である前述のようにフクレの大きさは大小さまざまであるが、大きさ別の加熱温度に依る変化をTable 3に示す。1% Mg含有量の各加熱温度に対応するフクレの総量をFig 7に示す。各温度に於ける増加量のみを示したものがFig 8である。この場合には極大値が425°C近傍に一つ存在しているのは前述のP₁に極めて良く似ている。また前述のAl板のフクレの発生量よりも1% Mgを含んだ合金の発生量の方が更に高い値を示している。

Fig. 3 Change of the total value of blister at each heating temperature on several purities Al-sheets.

Table 3 Change of numbr and size of a blister at each heating temprature on several purities Al-Sheets.

Sample No.		heating temperature °C											
		as Roll	100	200	300	350	375	400	425	450	500	550	630
Q ₁	a	0	45	75	116	129	215	247	305	317	322	341	355
	b	0	0	0	11	13	14	25	39	42	44	46	49
	c	0	0	0	1	1	4	4	4	4	4	5	5
Q ₂	a	0	8	9	12	13	165	201	268	278	295	439	546
	b	0	1	2	3	5	28	34	62	63	66	86	87
	c	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
Q ₃	a	0	1	1	2	2	29	49	132	182	195	331	412
	b	0	0	0	1	1	6	7	41	41	54	97	102
	c	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
Q ₄	a	0	0	0	2	3	6	9	24	24	26	44	46
	b	0	0	0	1	1	11	22	52	66	72	82	85
	c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Q ₅	a	0	12	31	36	51	106	168	235	256	265	310	316
	b	0	0	0	8	24	39	48	85	91	96	102	105
	c	0	0	0	0	2	2	4	4	4	4	4	4
P ₁	a	0	470	1,640	4,544	6,933	7,552	8,308	8,576	8,622	8,662	8,778	8,996
	b	0	6	40	130	158	172	188	195	196	197	199	205
	c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P ₂	a	0	140	400	1,152	1,880	2,419	2,665	3,847	4,332	4,485	5,020	5,022
	b	0	12	36	44	67	89	106	155	171	175	208	227
	c	0	0	0	3	4	6	7	10	11	12	14	14
P ₃	a	0	12	32	75	251	889	1,072	1,263	1,915	2,010	2,496	2,570
	b	0	0	0	5	13	41	53	66	79	81	104	105
	c	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	4	4
P ₄	a	0	0	4	63	78	168	246	393	546	612	1,032	1,044
	b	0	0	2	4	5	10	15	17	17	20	28	29
	c	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	4	4
P ₅	a	0	15	41	137	250	345	502	1,030	1,312	1,485	2,488	2,597
	b	0	0	4	11	19	26	42	88	91	151	215	224
	c	0	0	0	0	0	1	2	4	5	5	9	9
P ₆	a	0	1	15	65	85	180	222	450	552	655	1,255	1,301
	b	0	0	1	6	8	16	20	23	25	34	72	76
	c	0	0	0	0	0	0	0	2	3	3	5	5
G ₁	a	0	5	14	233	266	1,081	1,267	1,407	1,933	2,461	2,953	3,077
	b	0	0	0	6	19	43	91	280	323	384	425	423
	c	0	0	0	3	7	51	16	17	17	17	17	17
	d	0	0	0	0	2	3	4	4	5	5	7	7

a, b, c, d is grade size of bliter.

where; a ; 1.5 mm (less than 1.5 mm).....diameter of bliter

b ; 1.5~2.5 mm..... " c ; 2.5~5 mm..... " d ; 5~7 mm..... "

Fig 4 Change of the total value of blister at each heating temperature on several purities Al Sheets.

Fig 5 及び Fig 6 に示したように各種成分の加熱温度に対応するフクレの増加量は425°C及び550°C附近に減圧瓦斯判定値3のものも7のものにも極大値が認められている。その外300~400°Cの間に各純度にまちまちであるがやはり極大値を有している。300~400°Cに於ける極大値を与えるフクレを一次のフクレ、425°C及び550°Cの極大値を与えるフクレを2次及び3次のフクレ

と呼称すると1次のフクレは所謂 molecular state の水素に依つて出現したものであろう。

この molecular state の水素はそれ自身圧延に依り可成り圧縮されて居り内部圧も大きく温度の上昇につれてAl自身の抗張力の減少に依り直ちにフクレとして出現してくるのである。一方2S硬板の温度に対応する抗張力の変化は約200°C附近で15 kg/mm²から4 kg/mm²に急激に低下する。この温度以上では極めて徐々に(約0.3 kg/mm²/100°C)低下してゆきもう急激な低下は持たないのである。従つてこゝで1次、2次及び3次のフクレを認めたがこれはAlの抗張力の急激なる低下に依るために出現したものでないことが云える。1次のフクレの出現する温度は瓦斯含有量に依つて異つてゐる。即ちガス判定値3 gradeのものは約375°C近傍にあるがガス判定値7 gradeのものは一定の温度に出現していない。しかし純度が高くなるにつれて出現する温度が左側へずれる傾向を有する2次のフクレ及び3次のフクレは成分に関係なく、425°C近傍及び550°Cに出現している。これらのフクレは atomic state の水素に帰因するもので、Kostron⁴⁾の云う「拡散フクレ」及びDardel⁵⁾のAl-炭化物と水素の反応に依る様な「反応フクレ」etc.に依つて出現するものと考えられる。更にFig 4に示すように650°Cで得られたフクレとして出現した容積が純度の順に落着いていることは興味深い。

各温度に於けるP系列とQ系列のフクレとして出現した容積はFig 3 及 Fig 4に示すようにQ系列の方がはる

Fig 5 Change of the volume additional blister at each heating temperature on several purities Al sheets.

Fig 6 Change of the volume of additional blisters at each heating temperature on several purities Al Sheets.

Table 4 Composition of the total Si and graphitic Si of specimens

Sample No	Total Si %	Graphitic Si %
Q ₁	0.07	0.01
Q ₂	0.47	0.12
Q ₃	0.91	0.52
Q ₄	0.09	non
Q ₅	0.09	non
P ₁	0.014	non
P ₂	0.12	non
P ₃	0.35	0.01
P ₄	0.73	0.03
P ₅	0.06	non
P ₆	0.07	non
G ₁	0.20	non

Fig. 7 Change of total value of blister at each heating temperature on 1 % Mg-Al Sheets.

フクレが溶湯中の含有瓦斯量に大きく影響をうけていることを物語るものである。またこれらの試料のSi中graphitic Si⁷⁾の量はTable 4に示す。これから判断するとガス判定値3gradeではQ₃, Q₃が、7gradeではP₃, P₄

Fig. 8 Change of the volume of additional blister at each heating temperature on 1 % Mg-Al Sheets.

がgraphitic Siの含有量が多い。もしもSi hydrideの生成がフクレの生成に重要な役割を演ずるものとするれば当然これらが他のものに比してフクレとしての数量も多くなければならぬわけであるが、Fig 3 Fig 4に示す如く必ずしもQ₂, Q₃, P₃, P₄は他に比べて多い値を示していない。むしろP₃, P₄などはかえつて他のものよりも小さい値を示している。従つて本実験からはgraphitic Siとフクレの関係は認められなかつた。

3.1. スラブ直通火延と加熱火延方式より造られたAl板の加熱温度とフクレの出現状況

現場操業に於いて金型に鋳込んだSlabを冷却してしまわずにそのまま、熱を利用して火延して出来た板(以下直通板と呼ぶ)と一度冷却してしまつて面削してsoakingを行つて火延して来た板(以下加熱板と呼ぶ)とではフクレの不良率に可成り差が認められることを指摘したが、こゝではこの差の加熱に依る影響を検討した。即ち直通板及び加熱板を各種温度で加熱したときのフクレの発生模様を調査した。又直接加熱と累積加熱の件についても附加した。

3.2. 試料及び実験方法

直通板及び加熱板の大板からFig 9に示すような区分に依り300×300mmの板を18枚とり各板にFig 9のような番号を付け奇数9枚は累積加熱試料に偶数の9枚は直接加熱試料とした。このような試料を直通板及び加熱板について用意した。累積加熱試料に対する加熱温度は100~630°Cまで11段階設け各1時間づつ加熱した。直接加熱試料では500°C1時間に直接加熱した。Slabは

1	4	7	10	13	16
2	5	8	11	14	17
3	6	9	12	15	18

Fig. 9 method of sampling.

傾注式金型に鋳込まれたものである。gas gradeは減圧ガス判定値の1 mmHgに於ける表面観察法の値である。加熱は500°Cまでは硝石槽にて行いそれ以上の加熱は流気式電気炉を使用した。フクレは各温度加熱後板表面に出現したものを測つた。フクレの数としては板表裏の平均値を採用した。フクレの測定法及び表現は2.2になら

つた試料の成分は Table 5 に示す。

Table 5 Chemical composition of the specimens.

Sample No.	Chemical Composition						gas grade
	Al	Fe	Si	Cu	Zn	Mn	
Sheet which was directly hot rolled after casting	99.07	0.36	0.30	0.17	0.05	0.05	5
Sheet which was soaked before hot rolling	99.08	0.41	0.45	0.02	0.02	0.02	5

Table 6 Change of number and size of blister at each heating temperature on sheets which was hot rolled with and without slab soaking.

Specimens.			heating temperature ° C											
			as Roll	100	200	300°	350	375	400	425	450	500	550	630
Sheet which was directly hot rolled after casting	additional repeating heat	a	0	0	31	56	61	80	97	114	206	550	666	775
		b	0	0	0	1	10	28	40	46	51	59	64	70
		c	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	3	3
	directing heat	a	0	—	—	—	—	—	—	—	—	649	—	871
		b	0	—	—	—	—	—	—	—	—	12	—	13
		c	0	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	2
Sheet which was soaked before hot rolling	additional repeating heat	a	0	12	75	130	263	301	366	586	766	1,200	1,320	1,441
		b	0	6	28	64	90	99	104	110	118	200	208	224
		c	0	0	3	7	7	8	8	8	8	8	9	10
	directing heat	a	0	—	—	—	—	—	—	—	—	1,409	—	1,258
		b	0	—	—	—	—	—	—	—	—	169	—	180
		c	0	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	4

Fig.10 Change of the total value of blister at each heating temperature on sheets which was hot rolled after casting with and without soaking.

Fig.11 Change of volume of additional blister at each heating temperature on sheets which was hot rolled after casting with and without soaking

3.3. 実験結果及び考察

直通板及び加熱板の加熱温度に対するフクレの出現状態を示したのがFig10及Fig11である。各種温度に於けるフクレの大きさ別に現わしたのが Table 6 である。

Fig. 10の実線は累積加熱法に依る各温度のフクレの総量を示したもので500°Cの加熱温度のところに附してある⊕の記号は直接加熱したときの値である。点線で示した曲線はこの直接加熱せるものを更に630°Cで1時間加熱したものでそのときのフクレの総量を求め500°Cの⊕と結んだものである。直通板加熱板とも直接加熱方式で出現したフクレが累積加熱試料のそれよりも低い値を示している。これはフクレの出現には或る時間を必要とすることが暗示されたわけである。加熱板の方が直通板よりも直接加熱時に於けるフクレ量が累積のそれよりも接近している。【Fig11】を見ると加熱板は一次フクレの山が明瞭に現われているにもかかわらず直通板ではこの存在がほとんど認められていない。即ち Cavities に析出する時間とエネルギーを与えられていない直通板は火延で Cavities が圧着してしまうために一次のフクレは非常に出現しにくいものと考えられる。二次三次のフクレは同様に両者に認められている。

4. 結 言

①フクレの出現状態から一次二次三次のフクレが存在する。一次のフクレの出現量は瓦斯含有量3gradeの

ものでは約375°C附近に極大値を有し、7 grade のものでは 300~400°C の間にあり純度の高い程度低温度側に移動している。二次三次のフクレの出現は成分に関係なく 425°C 及び 550°C 近傍に極大値を有している。一次のフクレはアルミニウム中の molecular state 水素に依る「膨脹フクレ」で、二次及び三次フクレは atomic state の水素に依る「拡散フクレ」及び「反応フクレ」に依るものと考えられる。

②瓦斯含有量 grade 7 では出現したフクレの量が純度の順になつて居り高純度のものほど出現量が大きく更に Si よりも Fe を含有しているものの方がフクレの出現量が大きい。

③瓦斯含有量 grade 3 では特に純度の差に依る特徴は認められなかつたが、300°C 附近で 99.76% Al と 0.71% Fe を含む 99.19% Al の出現フクレの量が他のものよりも大きい値を示している。

④ 1%Mg を含んだ合金のフクレ出現量は 2S に比較して極めて大きく増加曲線は 99.97% Al に良く似ている

⑤ 本実験からは graphitic Si とフクレとの関連性は認められなかつた。

⑥ 直通板は 1 次のフクレがほとんど現われないが加熱板にはこれが出現している。直通板が加熱板にくらべてフクレの不良率が小さい値を示すことは操業に於ける焼鈍温度が 300~400°C 附近で行われていることから一次のフクレの影響に依るものと考えられる。

⑦累積加熱方式に依るフクレの出現量よりも直接加熱方式に依るものの方が少ない値を示した。

参 考 文 献

- 1) 潮田、吉村、増山 本誌 12 (1954) Part 1. 30
- 2) " " 12 (1954) Part 2. 35
- 3) ASME HANDBOOK Metals properties
(1954) 343
- 4) H. Kostron; Zeit Metallkunde (1953) 273
- 5) Y. Dardel; AIME (1953)
- 6) C. E. Ransley & H. Newfeld; J. Inst. Metal
(1948) 599
- 7) Manchot, W & H. Funk Zeit anorg Chem
120 (1922) 277
122 (1922) 226

(P 66 より)

はアルミ中へ溶出するが)、珪砂 (SiO_2) がアルミによつて還元され、遊離状の Metallic Silicon を生成し、ひいてはこれがフクレを増発することである。

何故ならば皮疵の多いものを再溶解すると、予備実験 (b)、本実験 (R) の如く、皮疵自体は殆んど無くなるが、却つてフクレの数を増す事実からである。

即ち皮疵の現象もフクレの現象も原因は何れも珪素に関連があつて、或時は皮疵 (混入珪素の場合) となり、或時はそれが間接に原因してフクレ (Metallic Silicon) となるものである。

故に皮疵の場合操業に於いて機械的に介入する煉瓦粉末又は原材料に附着する泥土等の混入を出来るだけ避け、又炉床及び周辺の煉瓦には予め釉薬状のものを塗布し、一旦灼熱して硝子状化して使用し、又残渣を出来るだけ精密に除去することによつて防止出来るし、又これによつて幾分でもフクレの発生を阻止出来るものと信ずる次第である。

文 献

- 1) Vigouroux, Compt, Re-d, 120 (1985), 1161.
- 2) 片岡幸明 Light Metals, No. 4 1952-VIII.