高純度 Al-Mg 合金の研究 (第 2 報)

Reflectal 合金の肌荒・引張歪模様及びその他の性能

中 村 雄 造* 西 坂 基**

STUDY ON THE Al-Mg ALLOYS BASED ON SUPER-PURITY ALUMINIUM (PART 2)

ON THE ORANGE PEEL, STRETCH STRAIN MARKINGS AND OTHER CHARACTERISTICS

YUSO NAKAMURA* MOTOI NISHISAKA*

Reflectal alloy (99.99% Al added 0.5~2% Mg) is now widely used for reflector, jewellery and fittings etc. in every country.

It was recently detected that stretch strain markings phenomenon, so called Flamboyant markings, appears on the surface of the commercial aluminium sheet containing Mg, so authors carried out the investigation of this phenomenon whether it should appear on the surface of super-purity based Al-Mg alloy sheet or not. Furthermore, other characteristics, i.e. the appearance of orange peel, mechanical properties, reflectivity and corrosion resisting were investigated again, and then following results were obtained.

This phenomenon should occur on the 99.99% Al-2% Mg sheet by slight extension (1~2%) after annealing at low temperature, such as about 300°C, but don't occur on the 99.99% Al-0.8% Mg sheet. It seems that the smaller recrystallized grain size is, the more distinct marking appears in the range of 0.015~0.028 mm mean diameter. The local bending angle by these markings calculated from interference micrograph is about 16~18'. And other characteristics are recognized again to be very excellent.

(Received Feb. 1, 1956)

1. 緒 言

高純度アルミニウムに Mg を添加した Reflectal 合金は反射鏡、装飾品 (金色アルマイトを行う、シガレットケース、耳飾、頸飾) 等として各国で相当需要が増加しつつあり、已に西独では Table. 1 の如く規格も制定されており、又その機械的性能は Table. 2 の如きものが掲げられている。そしてこれらは最近米国へも種々なる商品名をもつて進出している。

しかるに普通アルミに Mg を添加した合金はいわゆる引張歪模様が現われることは已に G. A. Knight and G. Murray¹⁾ 等により発見され、R. Chadwick, and W. H. L. Hoopen²⁾ 等によりこれには二つの型があることが明かにされた。更に V. A. Phillips, A. J. Swain, R. Eborall³⁾ 等はこの現象が降伏現象と密接な関係があることを見出して詳細な研究を行つており、一つの引張歪模様の型として再結晶した結晶粒の小さい試料を研磨して僅かの引張加工 (1%位迄) により起るもの (A

Table. 1 Chemical Compositions of 99.99% Al and Reflectal Alloys (DIN 1712 p. 4)

Alloy	Chemical Composition (%)
(Refined Al 99.99%)	Total Impurity < 0.01
Reflectal AlRMg 0.5	Mg 0.4~0.6
AlRMg 1	Mg 0.8~1.2
AlRMg 2	Mg 1.5~2.5

Table. 2 Mechanical Properties of Super-Purity Aluminium with Mg.

Mg	Temper	Yield point (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Brinell hardness
0.73	O	3.5	10.0	27.2	29.2
	H	18.4	19.0	3.8	48.4
1.03	O	4.5	12.2	28.7	34.9
	H	20.0	21.5	3.1	58.6
1.95	O	10.6	24.4	26.0	58.0
	H	37.3	40.4	4.3	107.0

After "Aluminium Taschenbuch p. 24".

* 東洋アルミ八尾工場技術課 ** 同 所

* Toyo Aluminium K.K. ** Ditto.

型…Flamboyant markings と称されるもの) と数パーセントの引張加工により引張方向に約58°に平行縞が現われ、両面から凹んで薄くなっているもの(B型…Ripple markings と称せられるもの)とあることが知られている。就中A型歪模様の現象は金属学的にも興味あることであり、又製品の一つの欠陥ともなる問題であるので Reflectal 合金 (99.9%Al+Mg) についてもこの現象が発現するか否かを検討した。又この引張歪模様については又最近顕微鏡及びその他の見地から大野氏⁴⁾も研究を行っている。

更に著者等はこれらの合金の軟化曲線を求めそれから再結晶温度を調べ、結晶粒度、機械的性質、肌荒、反射率及び耐食性等について試験を行った。

2. 試料及び試験方法

試験に使用した試料は大型スラブを現場工程にて0.25mmに圧延したものでその分析結果を Table. 3 に示す。

Table. 3 Result of Chemical Annalsis of Specimen Used

Specimen	Mg (%)
99.99% Al	0.00
" +0.8% Mg	0.76
" + 2 % Mg	2.02

なお、一部は試験用小型 1kgスラブを作成し後記の如く圧延を行つて供試した。

硬度曲線は明石製微小硬度計 (100gwt) を用いて測定し、抗張試験には 200kg Shopper 型抗張試験機にてJIS 6号試片を用いた。肌荒程度はエリキセン試験後のDome の裏側を肉眼及び顕微鏡にて観察比較し、引張歪模様の発現状況を調べる試片は 20×150mm² の短冊形に切断し過塩素酸+無水醋酸の溶液にて電解研磨後 0.5~20%引張加工を行いその表面を観察し、又顕微干涉写真を撮り二、三の例についてその屈曲の角度を求めた。反射率の測定には前報⁵⁾と同じ装置を使用し耐食性については短時間試験には3%NaOH、長時間試験にはNaCl+H₂O₂の溶液を用いその中に試片を浸漬して試験を行った。

3. 試験結果

(3.1) 熱処理温度—硬度曲線

空気炉にて1時間加熱した場合の硬度による軟化曲線を示すと Fig. 1の如くなる。すなわち再結晶完了温度は99.99%Alでは28°Cであるのに対して Mg を0.8%添加したものは300°Cに上り、これは前回の試験結果⁵⁾と同一傾向である。これは再結晶核となるべき歪の均衡が保

Fig. 1 Annealing Curves of 99.99% Al and Reflectal Alloy Sheets of 0.25mm Tichkness.

たれ比較的高い温度でないと再結晶が完了せず、更に、Mg が増すと歪も大きくなり当然再結晶核となるべき箇所も多くなり再結晶も早く完了するものと思われる。

(3.2) 機械的性能

H材、 $\frac{1}{2}$ H材及びO材の抗張力、伸及び硬度を求めると Table. 4 の如くである。但しこれら $\frac{1}{2}$ H材の軟化温度は99.99%Alでは200°C、Mg 添加材では何れも250°C O材の軟化温度は何れも350°C で以上何れも時間加熱したものである。

これを見ると0.25mm厚板の完全軟化による Hv の低

Table. 4 Mechanical Properties of 99.99% Al and Reflectal Alloy Sheets of 0.25mm Thickness.

Specimen	Temper	Mechanical Properties		
		σ_B (kg/mm ²)	δ (%)	HV (100 gwt)
99.99%Al	H	13.65	4.0	40
	H/2	6.83	12.8	23
	O	5.25	18.0	16
" +0.8%Mg	H	19.26	3.8	56
	H/2	15.05	12.8	43
	O	10.01	18.5	28
" + 2%Mg	H	29.08	4.8	84
	H/2	21.93	11.0	60
	O	15.89	14.0	42

(Micrograph) $\times 38$ A, C, F.....Degree of Orange Peel.

A C F
(Annealed for 1hr at
300°C) $\times 0.9$ ($\times \frac{3}{3}$)

Photo. 1 Appearance of the Surface of Erichsen Dome.

Fig. 2 Result of Erichsen Test of 99.99% Al and Reflectal Alloy Sheets of 0.25mm Thickness.

下率は 99.99%Al では 60%、Mg 添加材では何れも約 50%である。

Mg を 2% 添加せる O 材は 99.99%Al の H 材より Hv, σ_B 共に僅かに大である。但し伸は $\frac{1}{2}$ H 材では 0.8%Mg 添加材のものでは大差ないが 2%Mg 添加材ではこれより少々低下し、O 材では可成り低下している。(18→14%)

次にエリキゼン試験の結果を示すと **Fig. 2** の如くである。

エリキゼン値は Mg の添加により当然低下しているが、しかし 0.8%Mg、2%Mg 添加材では大差ないが、軟化温度が 350°C になると結晶生長の為幾分か低下してい

る。

(3.3) 肌 荒

次にエリキゼン試験を行つた Dome で肌荒の程度を比較する為、O 材については **Photo. 1**、又 H 材、 $\frac{1}{2}$ H 材については **Photo. 2** に示す肉眼及び顕微鏡にて観察した表面状況より肌荒程度の段階をつけこれを表示すると **Table. 5** の如くなる。又 99.99% Al 及び Mg 添加材を 2S と比較すると同表下欄に示す如く H 材、 $\frac{1}{2}$ H 材、300°C $\times$ 1hr 軟化材は 2S より良い。但し 350°C $\times$ 1hr 軟化のものは少し劣る。

Table. 5 Degree of Orange Peel of 99.99% Al and Reflectal Alloy Sheets of 0.25 mm Thickness.

Temper	H and $\frac{1}{2}$ H		O	
	As rolled	200° $\times$ 1hr	300° $\times$ 1hr	350° $\times$ 1hr
Specimen				
99.99% Al	c	d	F	F
" + 0.8% Mg	b	b	B	D
" + 2% Mg	a	a	A	C
2 S	b	b	B	B

a, b, c, d..... Degree of orange peel sheets (H $\frac{1}{2}$ H) A, B, C, D, E, F.....Ditto (O)

(3.4) 引張歪模様

これらの種類の試料について 150°C より 500°C 迄 50° おきの温度にて空気炉加熱を行つた後、電解研磨を施し 0.5, 1, 2, 3, 5, 10~20% の 6 種類の程度の引張加工を加えて歪模様の発現の有無を調べると **Table. 6** に示す如く Mg 量が 0.8% のものでは起らず、2% のものについては起っており、温度としては 300°C すなわち再結晶完了温度直後において起っている。そして引張加工率を見ると 0.5~2% で起り 3% 以上のものは起らない。これらの結晶粒度は同表下に示す如く 99.99% Al では 0.15~0.20mm, 0.8%Mg で 0.029mm, 2%Mg では 0.015mm となつている。通常結晶粒度が 0.04mm 以下のものに起り易いとされており Mg 添加材はその範囲に入っているが、前記のように Mg 量の少ないものでは現れない。

Table. 6 Conditon of Occurence of the Stretcher Strain Markings.

(Thickness...0.25mm)(Red...95%)

Extension after Annealing (%)	Heating temperature (°C) (Heating ime...T1hr)								
	As rolled	150	200	250	300	350	400	450	500
0.5	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲◎	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×
1	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲◎	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×
2	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲○	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×
3	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×
5	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×
10 ~ 20	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×	■▲×

(Markings)

(Grain size of specimen heated for 1hr at 300°C)

- 99.9%Al.....not occur.....0.15~0.20(mm)
▲ " +0.8%Mg "0.029
× " + 2%Mg "0.015
◎○ " + 2%Mg occur0.015

Table. 7 Relation between Grain Size, Annealing Temperature and Occurence of Stretcher Strain Markings of 99.99%Al-2% Mg Sheets Annealed at 300°C.

Annealing Time (hr)	1	2	3	5	10
Grain Size (mm)	0.015	0.019	0.025	0.027	0.028
Extension after Annealing(%)					
0.5	◎	○	○	○	○
1	◎	○	○	○	●
2	○	×	●	●	●
3	×	×	×	×	×
5	×	×	×	×	×
10	×	×	×	×	×

◎○●..... Markings occur

× " not occur

次に Mg 2% 添加材を300°Cに長時間加熱した場合結晶粒の生長と共にこの発現の程度が如何に変化するかを調べると **Table. 7** の如くなる。1時間加熱の場合、結晶粒度は0.015mmで引張加工率が0.5~2%のものに生じ、軟化時間が長くなるにつれて結晶粒度は大となり発現する引張加工率の限度が低いものに限られてくる。そして10時間軟化のものでは結晶粒度は0.028mmとなり、0.5%引張のものには現われるが、1,2%のものでは已に模様は不明瞭になる。このように結晶粒度の増大と共に発現は鈍化する。

更にこの現象が常に発現するか否かを見る為に試験用小型 1kg スラブ (30mm厚) を鋳造し、これを冷間加工にて 9mm にし軟化して更に冷間加工にて 1mm (82% Red.), 0.6mm(90%Red.) 及び 0.3mm(95%Red. の3種類の試料を作成した。この試料を前記と同様に試験を行うと 1mm厚のものには現われず 0.6,0.3mm 厚のものには **Table. 8** に示すような条件においてよく発現する。その代表写真例を示すと **Photo. 3** の如くである

Table. 8 Occurence of Stretcher Strain Markings 99.99%Al-2%Mg Sheet of Various Thickness.

Thickness & reduction	Extension after Annealing	Annealing Temperatures (°C) (× 1 hr)			
		260	280	300	320
1.0(mm) } 8.2(%)	0~1(%)	×	×	×	×
		(-)	(-)	(0.024)	(0.024)
0.6 } 9.0	1	×	○	◎	○
		(-)	(0.022)	(0.022)	(0.023)
0.3 } 9.5	1	●	◎	○	×
		(-)	(0.018)	(0.019)	(0.019)

()Recrystallized grain size (mm)

(-)Not ended Recrystallization

◎○●.....Markings occur

×not occur

Photo. 2 Appearance of the Surface of Erichsen Dome.

歪模様の屈曲部の角度を測定する為に顕微干涉写真 **Photo. 4** を撮った。(i) の写真は肉眼的には非常に近接した小皺の如く見える Stretcher Strain Markings でその皺の巾(一つの屈曲部から隣の屈曲部迄)は 0.34mm で、その巾に対しての表面の屈曲の程度を測定算出すると 1.83 μ となる。すなわち板の屈曲角度としては約 18' である。又 (ii) の写真はこの視野内に隣の屈曲部は現われていないが一つの屈曲部からの或る一定の距離における屈曲程度を測定し前と同様に屈曲角度を求めると約 16' という値が得られる。

(3.5) 結晶粒度

機械的性能、更には又引張歪模様に關連して結晶粒度

Fig. 3 Relation between Grain Size and Annealing Temperature of Reflectal Alloy and 2S Sheets.

を測定してみると **Fig. 3** に示す如く 99.99% Al に比し Mg 添加材は遙かに小ではあるが 300°→350°→400°→450°C で可成り結晶生長している。

一方 2S の結晶粒の大きさは 300°C では 99.99% Al に Mg を 0.8% 添加したものと 2% 添加したものとの中間位であるが、それ以上軟化温度を上げてても余り大きくならない。

(3.6) 反射率

Fig. 4 に示す如く H 材, 1/2 H 及び O 材何れも電解研磨の儘

Fig. 4 Reflectivities of Electrolytic-brightened 99.99% Al and Reflectal Alloys.

であるが、添加のものが僅かに低下する程度で、何れも 90% 以上の高い反射率を示している。これに対し 99.9% Al は何れも 90% 未満、99.7% は 80% 余りである。

(3.7) 耐食性

3% NaOH の液中に 24×6hrs に浸漬した場合の腐食減量を示すと **Fig. 5** の如くである。Mg の添加量と共に僅かに劣化するが、0.8% Mg のものは 99.9% より耐食性はよ

0.6mm sheets ($\times 15$)

0.3mm sheet

0.6mm (sheet)

Photo. 3 Stretcher Strain Markings on 99.99% Al-2% Mg Sheets
(Annealing for 1hr at 300° $\rightarrow$ Electrolytic brightening $\rightarrow$ 1% Extending)

Table. 9 Result of Corrosion Test by 1N NaCl Solution Added 0.3% H_2O_2 (Dipping Period $\rightarrow$ 1.5 Month)
(Solution Changing at Intervals of One Week).

Specimen	Degree of corrosion		
	A	A'	A''
99.99%Al	A	A'	A''
" + 0.8%Mg	A'	B	B
" + 2%Mg	A	B	A'
99.9%Al	C	C	C
99.7%Al	D	D	D

A ... No Corrosion Pit per Specimen ($\phi 55$ mm, both Faces)
 A' ... 2~5 Corrosion Pits "
 B ... 15~22 " "
 C ... 5~10 Blackish Corrosion Pits "
 D ... 5~15 Corrosion Pits, " (Dull face)

Photo. 4 Interferencemicrograph of Stretcher Strain Markings of 99.99% Al-2% Mg Alloy Sheets.

(i)

(ii)

Schematic Diagrams of
Longitudinal Section of
Sheets

Fig. 5 Result of Corrosion Test by NaOH
(3% NaOH 24° × 6 hrs)

いが2%Mgのものは極く僅かではあるが劣る。しかし乍ら99.7%Alと比較すれば遙かに優秀である。

又 NaCl 1N, H_2O_2 0.3%に常温1カ月半(11/1~12/15)浸漬した場合に各試片の重量 1.5829~1.7081g に対して減量は非常に少く $\pm 0 \sim 4.3$ mg で有意差は認められないので表面状況を肉眼及び顕微鏡で判別してみると Table. 9 に示すようになる。これによつても 99.99%Al + Mg合金は優秀な結果を示している。

4. 総 括

99.99%Al に Mg を 0.8 及び 2% 添加した 0.25mm 厚の板についてその性能を検討し次のような結果を得た。

- 1) 再結晶温度は0.8%添加では上り、更に多くなると低下している。
- 2) 抗張性については0.8% Mg のH材では抗張力、伸は2S程度、O材では伸は2Sより低い抗張力は少し高い。2%Mgでは主にO材使用が多いがこれは抗張力、伸何れも2Sの $\frac{1}{2}$ H程度である。

3) エリキゼン値は0.8%Mg, 2%Mg のO材で6.4~6.6程度で2Sより少々低い。

4) 加工による肌荒はMgを添加したものは99.99%Alより遙かに改善されることは当然であるが、2Sと比較しても同等乃至は軽微である。

5) 引張歪模様 (Flamboyant markings) は0.8%Mgのものでは生じないが、2%Mgのものに結晶粒度が本実験では0.015~0.028mm程度のものに軟化後2%位迄の引張加工を加えたとき発生する。これは又0.6mm位の厚のものにも生じるの。

Mg 添加により再結晶粒度は微細化するので肌荒は可成り防止出来るが、微細化により偶々上記のような加工条件に相当するような処理を遭遇するとき引張歪模様を生ずる恐れがある。300°C軟化では2Sと大差な結晶粒度のものが得られるが軟化温度による結晶粒度の変化はでは余り影響しないがMg添加材では可成り大きくなる。

7) 反射率は2%程度のMgの添加によつても99.99%Alと余り差はない。

8) NaOH 短時間腐食、NaCl + H_2O_2 長時間腐食試験において0.8%Mg添加のものは99.9%Alより優り2%Mg添加のものは極く僅かに劣る。但し何れも99.7%Alより遙かに優れている。

結局99.99%Al-0.8%Mg合金は抗張性、硬度、肌荒、反射率及び耐食性等何れも極めて優秀であり引張歪模様も生ぜず、反射鏡、装飾品用として強度が少々低いが非常に適切なものと思われる。

99.99%Al-2%Mgのものでは300°C位の低温軟化後、約2%迄の僅かな引張加工に相当するような部分に歪模様が現われることがあるので注意を要する。

(なお引張歪模様についてはCu, Zn添加のものについても検討したが、現在迄の実験ではその発現を見なかつたことを附記する。)

参 考 文 献

- 1) G. A. Knight and G. Murray, Sheet Metal Industry. 1946, 23, 1741.
- 2) R. Chadwick and W. H. L. Hooper, J. Inst. Met. 1951~52, 80, 17.
- 3) V. A. Phillips, A. J. Swain and R. Eborall. J. Inst. Met. 1952~53, 81, 625.
- 4) 大野 日本金属学会講演概要 (1955-10)
- 5) 川島、中村 本誌、No. 9(1953)19.