

UACJ Technical Reports

Vol. **9**
2022 No.1



UACJ Technical Reports

Vol.9 No.1 (2022)

UACJ Technical Reports

Vol.9 No.1 (2022)

目次

論文		
令和3年度 軽金属論文賞 受賞論文 試験機揺動による粗大粒アルミニウムにおける引張変形中の 転位密度変化In-situ XRD測定	足立大樹 溝脇大史 平田雅裕 岡井大祐 中西英貴	2
Al-1% Mn合金の熱間加工で形成する析出物とその分散状態	田中宏樹 佐々木勝寛	10
Local Electrochemical Measurements by 3D Printed Sf-MDC Equipped with Optical Microscope	Kei Sakata Muhammad Bilal Masatoshi Sakairi Takuya Murata	17
Mechanism of High Grain Refinement Effectiveness on New Grain Refiner "TiBAI Advance"	Akihiro Minagawa Matthew Piper	25
Numerical Analysis of Fillet Shape and Molten Filler Flow during Brazing in the Al-Si Alloy of Automotive Radiator	Hirokazu Tanaka	31
技術展望・技術解説		
アルミニウム DI缶壁の変形集合組織の研究と後加工への応用	工藤智行 田中宏樹	41
高速鉄道車両への軽金属材料の適用	森久史 箕田正舞 高谷舞悟 宮崎悟雄 水越秀雄 一谷幸司 田中宏樹	47
令和3年度 アルミニウム協会賞 技術賞受賞 冷間圧延板上の超軽勾配凸欠陥の検出技術	藤森崇起	54



Products

自動車分野向けアルミニウム板材ブランド U-ALight®	小山 健太	58
アルミ箔を用いたリアルタイム開封検知サービス (お知らせ箔®)	小石川 敦史	60
Alloys and Electrochemical Properties of Aluminum Foils for Current Collectors of Lithium-ion Battery	Sohei Saito Yuichi Tanaka	63



TOPICS

アルミニウムの圧延プロセスにおける慢性不良発生要因の解析 ～ベジアンネットワークによる不良発生要因のモデル化～	森口 隆弘 浅田 勝義 大町 奈央子 本村 陽一	68
--	-----------------------------------	----



Technical Column

ジュラルミンから超々ジュラルミンまで 合金開発の歴史と今後の課題	吉田 英雄	72
アルミニウムの腐食試験法	大谷 良行	87

● 公表資料一覧

2022年1月から2022年12月までに公表した資料

UACJ Technical Reports

Vol.9 No.1 (2022)

Contents

Papers		
Light Metal Paper Prize of The Japan Institute of Light Metals in 2021 Measurement of Dislocation Density Change During Tensile Deformation in Coarse-Grained Aluminum by In-Situ XRD Technique with Tester Oscillation	Hiroki Adachi Hiroshi Mizowaki Masahiro Hirata Daisuke Okai Hidetaka Nakanishi	2
Formation and Dispersion of Precipitates during Hot Deformation in Al-1%Mn Alloys	Hiroki Tanaka Katsuhiro Sasaki	10
Local Electrochemical Measurements by 3D Printed Sf-MDC Equipped with Optical Microscope	Kei Sakata Muhammad Bilal Masatoshi Sakairi Takuya Murata	17
Mechanism of High Grain Refinement Effectiveness on New Grain Refiner “TiBAI Advance”	Akihiro Minagawa Matthew Piper	25
Numerical Analysis of Fillet Shape and Molten Filler Flow during Brazing in the Al-Si Alloy of Automotive Radiator	Hirokazu Tanaka	31
Reviews		
Research on Deformation Texture in Aluminum DI Can Wall and Its Application to Post-Processing	Tomoyuki Kudo Hiroki Tanaka	41
Application of Light Weight Metals on High Speed Train	Hisashi Mori Tadashi Minoda Mai Takaya Satoshi Miyazaki Hideo Mizukoshi Koji Ichitani Hiroki Tanaka	47
Technical Award of Japan Aluminum Association Prize in 2021 Technology of Detecting Micro-Convex Defects on the Cold-Rolled Aluminum Strips	Takayuki Fujimori	54

 **Products**

Aluminum Roll Products Bland “U-ALight” for Automotive Production	Kenta Koyama	58
Real-Time Opening Detection Service by Aluminum Foil Breakage (Oshirasehaku)	Atsushi Koishikawa	60
Alloys and Electrochemical Properties of Aluminum Foils for Current Collectors of Lithium-Ion Battery	Sohei Saito Yuichi Tanaka	63

 **TOPICS**

Cause Analysis of Chronic Defects in Aluminum Rolling Process ~Modelling by Bayesian Networks~	Takahiro Moriguchi Katsuyoshi Asada Naoko Omachi Yoichi Motomura	68
---	---	----

 **Technical Column**

From Duralumin to Extra Super Duralumin — History of Alloy Development and Future Challenges —	Hideo Yoshida	72
Corrosion Tests for Aluminum	Yoshiyuki Oya	87

 **Published Papers**

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2022 to Dec. 2022

令和3年度 軽金属論文賞 受賞論文

試験機揺動による粗大粒アルミニウムにおける
引張変形中の転位密度変化 In-situ XRD 測定*足立 大樹**, 溝脇 大史***, 平田 雅裕****
岡井 大祐**, 中西 英貴*****Measurement of Dislocation Density Change during Tensile Deformation
in Coarse-Grained Aluminum by In-Situ XRD Technique
with Tester Oscillation*Hiroki Adachi**, Hiroshi Mizowaki***, Masahiro Hirata****
Daisuke Okai** and Hidetaka Nakanishi*****

By conducting In-situ XRD measurement during tensile deformation while oscillating the tensile tester, it was possible to measure the change in dislocation density of a pure aluminum alloy having coarse grains with the grain size of 20 μm . In the coarse-grained material, the dislocation density during tensile deformation changed through four regions, as in the case of the fine-grained material. Since the dislocation multiplication start stress was very low at 22 MPa, the elastic deformation region was very short. Thereafter, the dislocations multiplied rapidly, but when the stress and dislocation density reached 33 MPa and $1.57 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, respectively, the dislocation multiplication rate was greatly reduced. This is considered to be due to the low dislocation density required to progress the deformation by plastic deformation in coarse-grained aluminum.

Keywords: Dislocation density, Grain size, Synchrotron radiation, In-situ XRD

1. 背景

結晶粒径が数 μm 以下の微細粒材は、従来工業的に使用されていた粒径 10 μm 以上の粗大粒径材とは大きく異なる種々の機械的性質を示すことが報告されている。例えば、粒径が数 μm 以下の純アルミニウム微細粒材では、粗大粒径材が示す Hall-Petch 曲線よりも非常に高い 0.2% 耐力を示す。これは Extra-Hardening 現象¹⁾ と呼ばれている。また、アルミニウム合金は通常、連続

降伏を示すが、粒径が数 μm 以下の領域では降伏点降下現象が発現し¹⁾、粗大粒径材とは逆に、微細粒材は冷間加工により 0.2% 耐力が低下し、焼鈍により 0.2% 耐力が増加する。これは Hardening by Annealing and softening by deformation 現象と呼ばれている²⁾。

著者らはこれまで粒径 50 nm の純ニッケル超微細粒材や粒径 200 nm ~ 数 μm の純アルミニウム微細粒材において、SPring-8 放射光を用いた In-situ X 線回折 (XRD) 測定により引張変形中の転位密度変化を調べて

* 本稿は軽金属, 70 (2020) 274-280 に掲載。

This paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 70 (2020), 274-280.

** 兵庫県立大学 工学研究科

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

*** キオクシア株式会社

KIOXIA Corporation

**** 兵庫県立大学 工学研究科 大学院生

Graduate Student, Graduate School of Engineering, University of Hyogo

***** 株式会社 UACJ R&D センター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

きた^{3)~7)}。その結果、引張変形中の転位密度変化は変形メカニズムに応じて四つの領域に分けられることが明らかになった。領域Ⅰは弾性変形領域であり、転位密度はほとんど増加しない。領域Ⅱに入ると転位が急激に増殖しはじめ、塑性変形が開始されるが、転位密度が十分大きくないため弾性変形も共に生じる領域である。塑性変形のみで変形が進行することができる転位密度 ρ_{II} に達すると急に転位の増加が緩やかとなり、塑性変形領域である領域Ⅲに入る。領域Ⅳでは破断に伴う応力除荷により、転位密度が急激に減少する。つまり、除荷後の試料において測定された転位密度は変形中の転位密度よりも低く、変形中と除荷後の転位組織は異なっていることが示唆され、微細粒材の機械的性質を議論するためにはIn-situ測定が重要である。

一方、工業的に使用する構造用アルミニウム合金のほとんどは粒径が10 μm 以上の粗大粒材料であるため、粗大粒材の変形中における転位密度増殖挙動を明らかにすることは工業的に重要であり、さらに、アルミニウム微細粒材の機械的性質の特異性を理解する上でも非常に重要である。しかしながら、これまで放射光を用いた粗大粒材におけるIn-situ XRD測定による転位密度変化は調べられていなかった。

XRD測定により転位密度を導出するためには、Williamson-Hall法が良く用いられ、この手法では複数の回折ピークの回折角度と半値幅を測定することが必要である^{8),9)}。よって、In-situ測定により転位密度の時間変化を測定するためには、広い回折角度を同時に、高い角度分解能で、かつ、高い時間分解能で測定することができる実験系を構築する必要がある。著者らはこれまで、高輝度放射光を用いることが出来るSPring-8において、DECTRIS製一次元検出器MYTHENを直列に6台連結した6連装MYTHENを検出器として用いることにより実現してきた。ただし、この実験系では一次元検出器は回折図形の一部を切り取り、回折プロファイルを得ることになる。微細粒材のように試料のX線散乱体積内に結晶粒数が多い場合、回折図形は連続なデバイリング状になるため、その一部を切り取っても滑らかな回折プロファイルが得られる。しかし、粗大粒材のようにX線散乱体積内に結晶粒数が少ない場合、回折図形は不連続なスポット状となるため、その一部を切り取った場合には滑らかな回折プロファイルが得られない。放射光はX線管球から発せられるX線と比べて非常に指向性が強く拡がりが少ないため、X線管球を用いた時よりも回折条件は厳密となることからそもそも回折が生じづらく、さらに、放射光はビーム径を大きくすることが難しいことから照射体積を増やすこ

Table 1 Chemical composition of the sample (mass%).

Si	Fe	Ti	Cu, Mg, Mn, Cr, Zn	Al
0.05	0.86	0.02	<0.01	99.04

Table 2 Sample name and annealing conditions.

Sample name	Annealing condition
CR	Cold-rolled
CRA523	CR + 448 K, 0.5 h + 523 K, 0.5 h
CRA573	CR + 448 K, 0.5 h + 623 K, 0.5 h
CRA673	CR + 673 K, 0.5 h
CRA723	CR + 723 K, 0.5 h
CRA773	CR + 773 K, 0.5 h
CRA773L	CR + 773 K, 3 h
ARB	CR + ARB 6 cycles
ARB373	ARB + 373 K, 0.5 h
ARB423	ARB + 423 K, 0.5 h
ARB448	ARB + 448 K, 0.5 h
ARB498	ARB373 + 498 K, 0.5 h
ARB523	ARB373 + 523 K, 0.5 h
ARB573	ARB373 + 573 K, 0.5 h
ARB623	ARB373 + 623 K, 0.5 h

とが困難であるため、粗大粒材では回折条件を満たす結晶粒数が極端に少なくなり、デバイリング状とならず、スポット状の回折になりやすい傾向にある。

通常のX線回折実験では試験片を揺動することによって実質的な散乱体積を広げ、回折条件を満たす結晶粒数を増やすが、今回は引張試験中のIn-situ XRD測定中であるため引張試験機ごと引張試験片を揺動することによって解決を試みた。そして、連続したデバイリング状に近い回折が得られる揺動条件を探索し、アルミニウム合金粗大粒径材においても引張変形中の転位密度変化測定を実現することを目的とした。

2. 実験方法

Table 1に1200合金供試材の組成を示す。量産設備において1200合金を铸造後、550 $^{\circ}\text{C}$ で6 h均質化処理を行い、板厚30 mmから2 mmまで550~200 $^{\circ}\text{C}$ で熱間圧延後、冷間圧延により板厚1 mmの板材とした。この圧延板材から供試材を採取して各種熱処理を施し、結晶粒径を粗大化させた。熱処理条件を**Table 2**に示す。また、圧延板材を、強ひずみ加工法の一つである繰返し重ね圧延 (ARB) 法を6サイクル行い、結晶粒を微細化させた。ARB法は1サイクル圧下率50%の接合圧延を繰り返すものであり、理論上は無限にひずみを導入できる巨大ひずみ加工法の一つである¹⁾。このARB材に**Table 2**に示す熱処理を施し、結晶粒径を制御した。なお、以後の試料名称は**Table 2**による。これらの試料に対し、日本電子製走査電子顕微鏡JSM-6500Fに

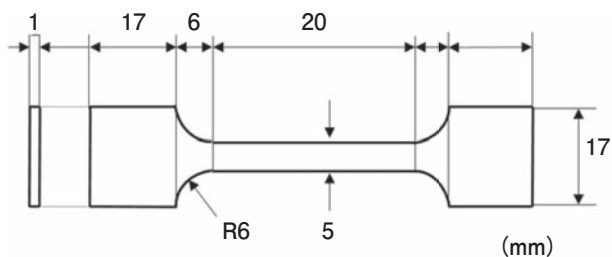


Fig. 1 Dimensions of tensile test pieces.

搭載したTSL社製OIMを用いて電子線後方回折(EBSD)法により結晶粒径を測定した。放電加工機を用いて、圧延方向が引張方向と平行になるように引張試験片を切り出した。平行部長さ20 mm、幅5 mm、厚さ1 mmであり、Fig. 1に詳細な引張試験片形状を示す。

In-situ XRD測定実験では少しでも回折条件を満たす結晶粒数を増やすため、指向性が強いアンジュレータ光ではなく、偏向電磁石光を用いられるBL19B2にて行った。用いた入射X線のエネルギーは25 keV、ビームサイズは縦0.15 mm、幅3 mmである。ゴニオメータ上に設置した小型引張試験機に厚さ1 mmの1200合金試験片を取り付けた。粗大粒材におけるIn-situ XRD測定を行うための適切な揺動条件を調べるため、Fig. 2に示すように透過方向から13°上方に705.32 mm離れた位置にDECTRIS製二次元検出器PILATUS-300Kを設置し、(111)、(200)回折ピークを観察した。試料から検出器までの距離は、格子定数が既知であるNIST製CeO₂標準試料からの回折位置から求めた。引張軸方向(Z方向)に揺動する時間は1 cycleを10 sと一定とし、揺動距離を0, 1, 2, 3, 4 mmと変化させることによるデバイリングの変化を測定した。

転位密度を算出するために行うIn-situ XRD測定時には、Fig. 3に示すように検出器として6連装MYTHENを用い、透過方向から21°上方、カメラ長704.66 mmに設置した。カメラ長は、NIST製CeO₂標準試料を用いて求めた。ゴニオメータ上に設置した小型引張試験に取り付けた試験片に初期ひずみ速度は $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張変形を施しながら、Z方向に揺動速度1 mm/sで幅2 mmの揺動を行いつつ時間分解能2 sで測定を行った。得られた(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(331)面からの回折ピークプロファイルから回折ピーク角度と半値幅を求め、Williamson-Hall法を用いて転位密度を算出した^{4), 8), 9)}。

3. 実験結果および考察

ARB材とCR773L材のEBSD測定結果をそれぞれ

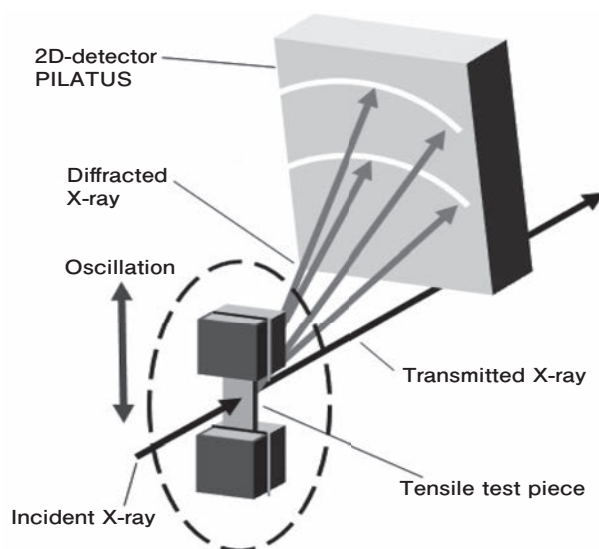


Fig. 2 Schematic diagram of XRD measurements.

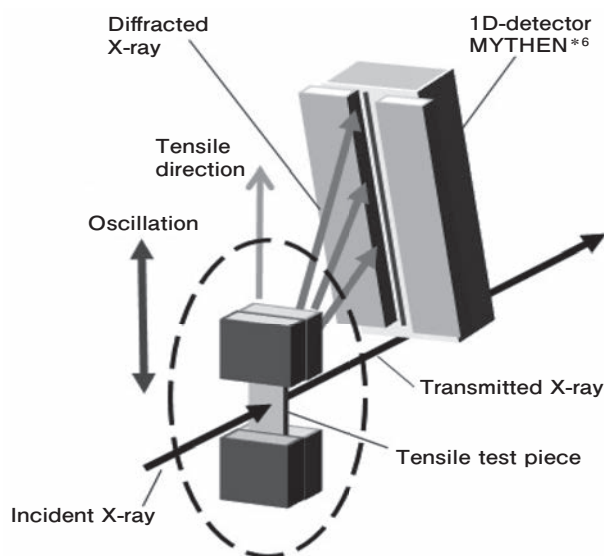


Fig. 3 Schematic diagram of In-situ XRD measurements during tensile test with oscillation.

Figs 4, 5に示す。RD-ND面におけるND方向の大角粒界密度を平均結晶粒径 d と定義すると、 $d=505 \text{ nm}$ であった。焼鈍温度と時間の増加に伴い粒径は連続的に増加し、ARB623材では $d=3.54 \mu\text{m}$ まで粗大化した。焼鈍により得られた粒径をTable 3に示す。以上から、粒径500 nm~20 μm までの幅広い粒径を有する1200合金が得られた。

Fig. 6 (a)に粒径が最も結晶粒が粗大であったCR773L材における、揺動を行っていない時の二次元検出器によるXRD測定結果を示す。なお、露光時間は5 sである。紙面右から左方向が引張方向と並行方向であり、内側の回折が(111)面からの回折、外側が(200)面からの回折である。CR773L材のような粗大粒材においてはスポット状の回折が観察された。一方、Fig. 6 (b)に示すように結晶粒が最も微細であったARB材で

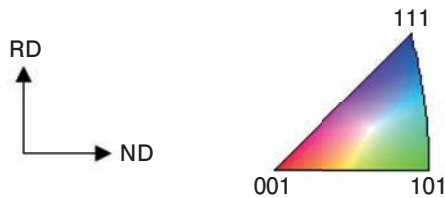
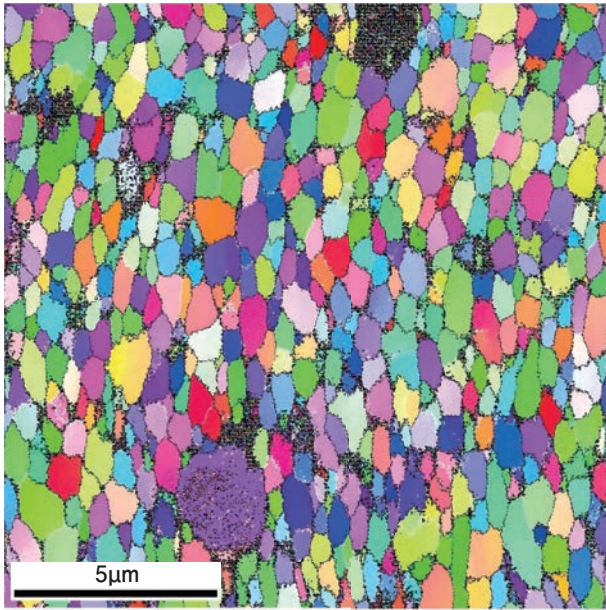


Fig. 4 TD inverse pole figure map of ND-RD plane obtained by EBSD measurement of ARB specimen.

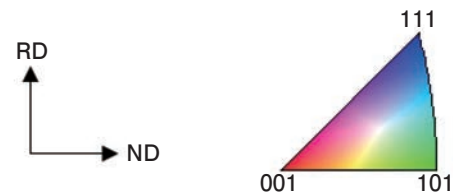
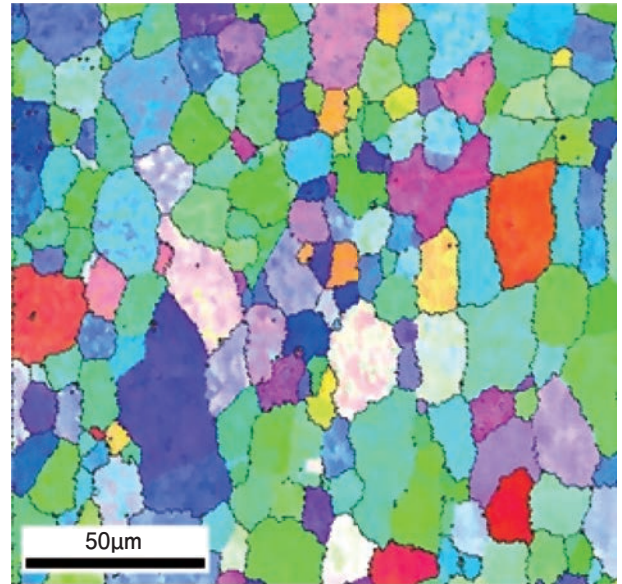


Fig. 5 TD inverse pole figure map of ND-RD plane obtained by EBSD measurement of CR773L specimen.

は揺動を行っていない場合であっても回折はリング状であった。なお、Fig. 6の中下段と上段に紙面並行方向に二つの帯状の回折が検出できていない領域が存在するが、これは検出器の繋ぎ目である。PILATUS-300Kは三つの検出器を連結したものであるため二つの帯状の連結部が存在する。

次にFig. 6中A点(方位角 60°)からB点(方位角 100°)への(111)面回折強度の方位角変化をFig. 7に示す。微細粒を有するARB材では方位角 70° から 100° 付近ではほぼ一定の強度が観察された。なお、方位角 90° が引張方向と並行な方向である。方位角が 70° よりも小さくなるにつれて回折強度が減少するが、これはビーム形状が幅3 mm、厚さ0.15 mmと扁平であるため方位角 90° から離れるにしたがって強度が低下することや、集合組織の影響などであると考えられる。

一方、CR773L材では回折がスポット状であったため、方位角によって強度のばらつきが大きかった。このことから、Fig. 3のように方位角 90° の位置に一次元検出器を設置した時、微細粒材では揺動なしであってもなめらかな回折プロファイルが得られるが、粗大粒材の場合は回折強度がほとんど得られない場合があると予想される。

Table 3 Average grain diameter of annealed samples.

Annealing condition	Sample name	Average grain diameter (μm)
As-ARBed	ARB	0.505
373 K 0.5 h	ARB373	0.566
423 K 0.5 h	ARB423	0.635
448 K 0.5 h	ARB448	0.711
373 K 0.5 h + 498 K 0.5 h	ARB498	0.977
373 K 0.5 h + 523 K 0.5 h	ARB523	1.26
373 K 0.5 h + 573 K 0.5 h	ARB573	3.02
373 K 0.5 h + 623 K 0.5 h	ARB623	3.54
448 K 0.5 h + 523 K 0.5 h	CR523	1.83
448 K 0.5 h + 623 K 0.5 h	CR623	10.1
673 K 0.5 h	CR673	10.1
723 K 0.5 h	CR723	17.5
773 K 0.5 h	CR773	15.6
773 K 3.0 h	CR773L	20.2

CR773L材における揺動幅による回折図形の変化をFig. 8に示す。露光時間が一定であっても揺動幅の増加により回折がスポット状からリング状に近づくことが分かった。また、(111)面回折強度の方位角方向変化に及ぼす揺動幅の影響をFig. 9に示す。CR773L材であっても揺動幅の増加より回折強度の方位角変化が平滑化し、Fig. 7に示す微細粒を有するARB材の強度分布に近づいた。結晶粒を一辺の長さが $20 \mu\text{m}$ の立方体形

状と仮定した時、ビーム径が $0.15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 、試験片の厚さが 1 mm であることから、照射体積内には約 5.6×10^4 個の粒が入る。これを 1 mm 揺動させると、照射体積内に存在する粒の数は約 4.3×10^5 個まで増加し、それ

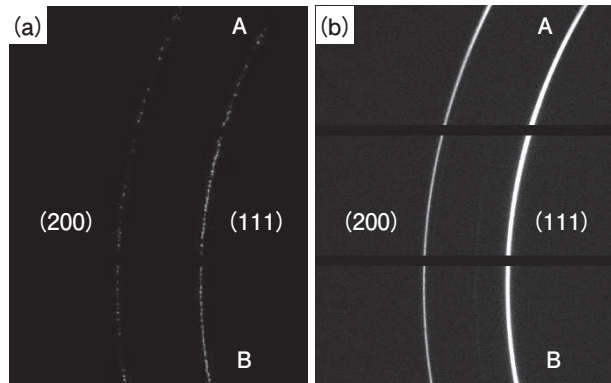


Fig. 6 (111) and (200) diffractions of (a) CR773L and (b) ARB sample measured by two-dimensional detector.

に伴い回折条件を満たす結晶粒数は8倍に増加すると予想される。揺動幅を 2 mm , 3 mm , 4 mm に増加すると、それぞれおよそ約 8.1×10^5 個, 約 1.18×10^6 個, 約 1.56×10^6 個に粒数が増加することから回折条件を満た

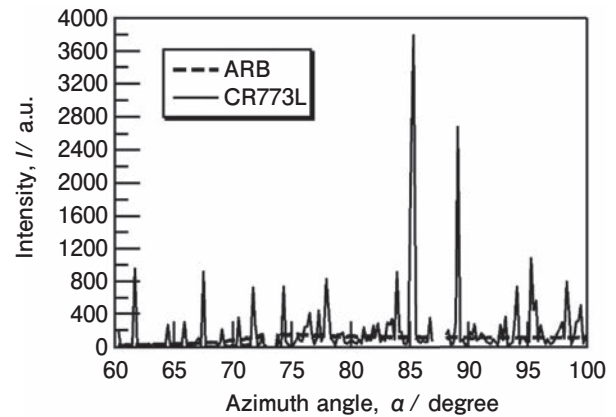


Fig. 7 Change in (111) diffraction intensity along the azimuth direction in ARB and CR773L samples.

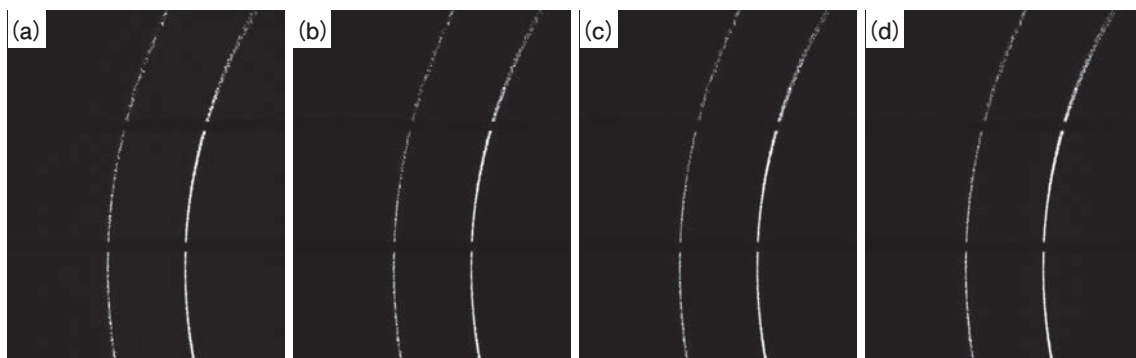


Fig. 8 Change in Debye rings with change in oscillation width in CR773L. (a) 1 mm , (b) 2 mm , (c) 3 mm , (d) 4 mm .

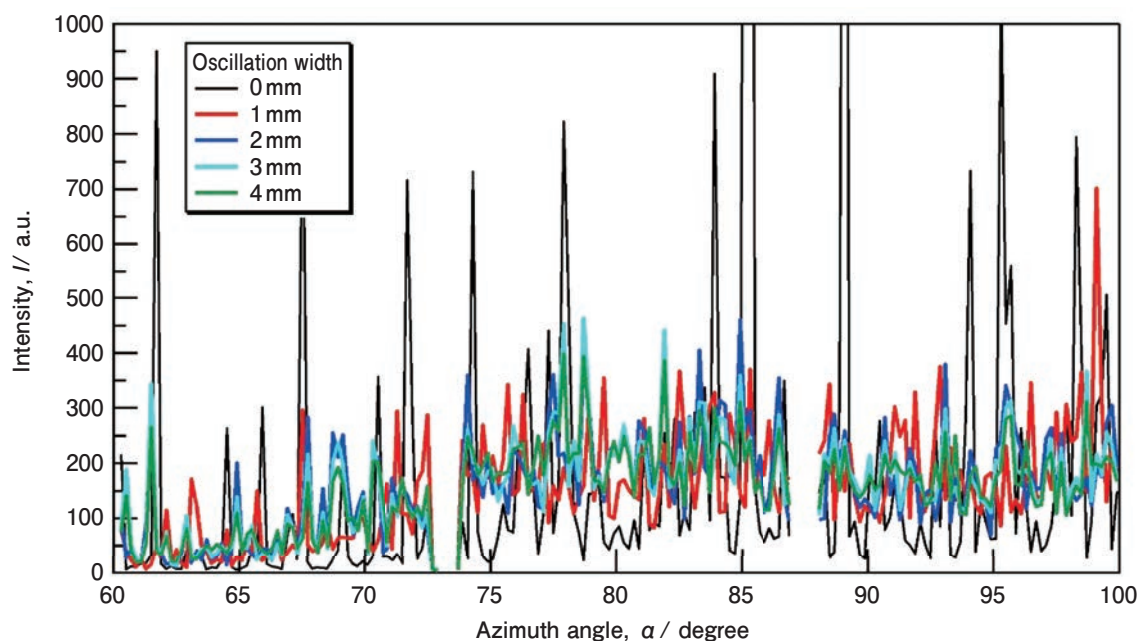


Fig. 9 Change in (111) diffraction intensity along the azimuth direction in ARB and CR773L samples and its changes due to the oscillation width.

す結晶粒の数も大きく増加し、回折強度が平滑化すると考えられる。2 mm以上の揺動による回折強度変化は小さかったことから、一次元検出器を用いた引張試験中の転位密度変化を求めるためのIn-situ XRD測定では、2 mm幅の揺動を行いながら引張試験を行った。また、時間分解能2sとするため、揺動速度は1 mm/sとした。

Fig. 10にARB材における引張変形中の公称応力と転位密度のストロークによる変化を示す。微細粒であるARB材において、過去の報告と同様、転位密度は変形の進行に伴い領域Ⅰ～Ⅳの四つの領域を経て変化した。領域Ⅰでは転位密度は増加せず、応力はストロークの増加に伴い直線状に増加したことから弾性変形領域であると考えられる。応力が σ_I を超え、領域Ⅱに入ると急激に転位密度が増加したことから、転位源が活性化することにより転位が増殖し、転位すべりによる塑性変形が開始したと考えられる。しかしながら、領域Ⅰにおける応力-ストロークの直線関係から応力の増加がやや緩やかになるものの、応力は大きく増加していることから弾性変形も依然として生じており、弾性変形と塑性変形がともに生じている領域であると言える。領域Ⅰと領域Ⅱの境界における応力 σ_I は102 MPaであり、転位増殖が開始する応力であることから降伏応力とみなすことができる。0.2%耐力は162 MPaであり、 σ_I よりも60 MPaも高く、微細粒材では0.2%耐力を転位増殖開始応力として扱うことは適切ではないと言える。領域Ⅱにおいて転位密度が大きく増加し、転位密度 $\rho_{II}=9.1 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ に達すると転位密度の変化が急に緩やかになり、領域Ⅲに移行した。また、 ρ_{II} に達した時の応力を σ_{II} とすると、 $\sigma_{II}=190 \text{MPa}$ であり、0.2%耐力は σ_I よりもむしろ σ_{II} に近かった。 ρ_{II} と σ_{II} の意味については後ほど議論する。領域Ⅲにおける転位密度の変化は非常に緩やかであった。ARB加工により作製した粒径260 nmの純Niでは領域Ⅲにおいて緩やかに転位密度は増加したことから⁴⁾、この領域においても転位増殖は生じているが、NiとAlでは融点が異なることから動的回復速度は純アルミニウムの方がかなり速く、動的回復と転位増殖がつりあったため、領域Ⅲでは転位密度は増加しなかったと考えられる。最後の領域Ⅳでは、破断に伴う除荷によって転位密度が急激に減少した。これは、転位が対消滅した、もしくは、微細粒材では粒界密度が非常に高いため、粒界をシンクとして消滅したためではないかと考えられる。除荷によって大きく転位密度が減少するという事は、除荷後に電子顕微鏡等で観察した転位密度や転位組織は、微細粒材においては変形中の転位密度とは大きく異なる

ことを示唆しており、このことがこれまで微細粒材の特異な機械的性質の正確な理解を妨げていた大きな要因の一つであると考えられる。

Fig. 11 (a)(b)にCR773L材における引張変形中の公称応力と転位密度変化を示す。揺動を行うことによって、粒径20 μm の粗大粒材においても変形中の転位密度In-situ測定が可能となり、微細粒材であるARB材と同様に、粗大粒材においても転位密度は四つの領域を経て変化することが明らかとなった。しかしながら、転位増殖開始応力は $\sigma_I=22 \text{MPa}$ と非常に低く、領域Ⅰは

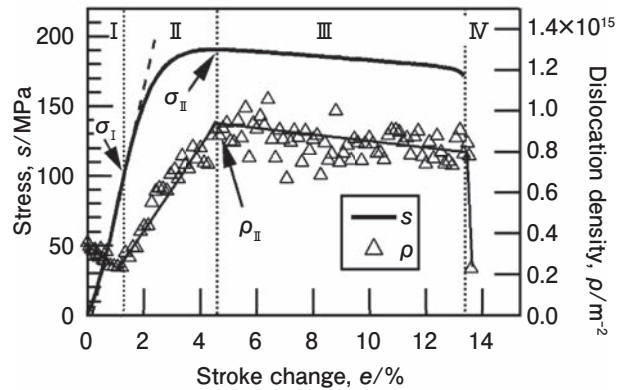


Fig. 10 Change in stress and dislocation density by stroke change in ARB sample.

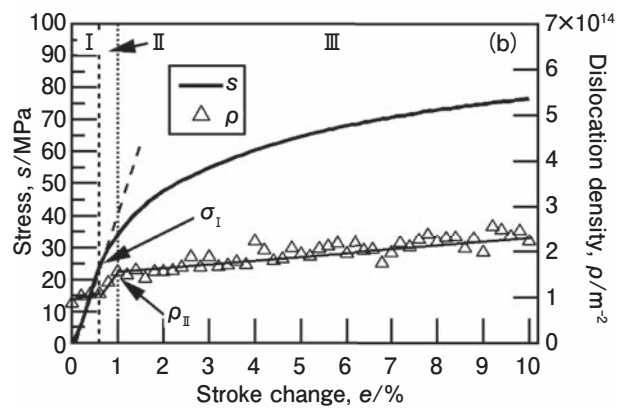
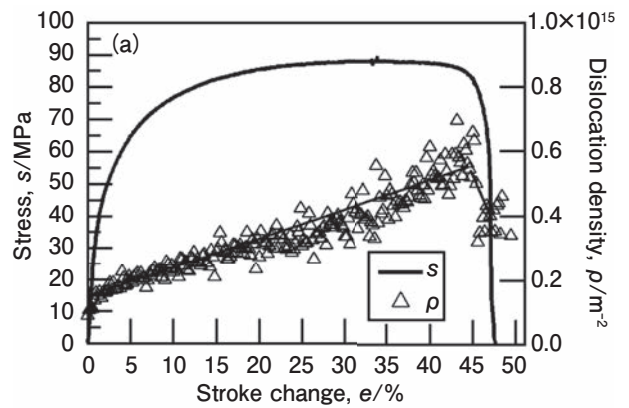


Fig. 11 (a) Change in stress and dislocation density by stroke change in CR773L sample, (b) Enlarged view in the low stroke area of Fig. 11(a).

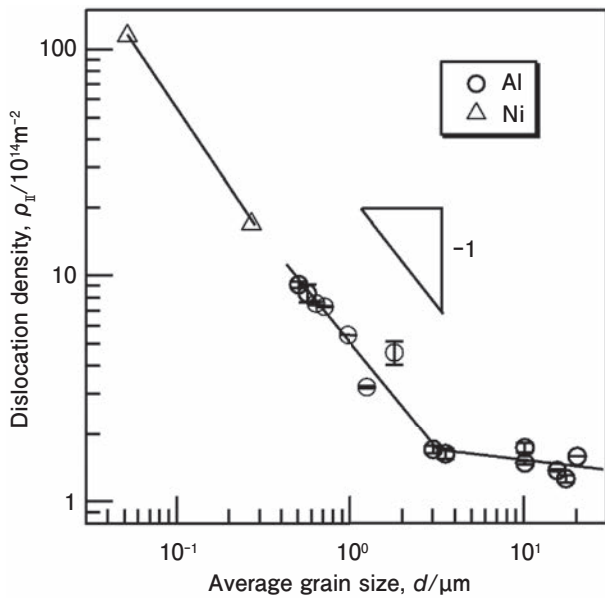


Fig. 12 Change in ρ_{II} with grain size.

非常に短かった。結晶粒径が大きいと結晶粒内において活動できるFrank-Read源の最大長さが長くなり、転位源が活性化するための応力はFrank-Read源の長さに反比例するため¹⁰⁾、粗大粒材では転位増殖に要する最低応力が低いためであると考えられる。

また、転位が急激に増殖する領域Ⅱも領域Ⅰと同様に非常に短かった。領域ⅡからⅢに移行する時の転位密度と応力はそれぞれ $\rho_{II}=1.57 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ 、 $\sigma_{II}=33 \text{MPa}$ であり、 ρ_{II} はARB材におけるそれよりも一桁程度小さく、ARB材とは異なり、CR773L材においては σ_{II} と σ_I には大きな差がなく、ARB材よりも非常に小さかった。このため、従来、領域Ⅱの存在をあまり考慮されていなかったと考えられる。0.2%耐力は34 MPaであり、ほぼ σ_{II} と同じであり、微細粒材ほど σ_I との大きな差はないため、粗大粒材では0.2%耐力を転位増殖開始応力として扱っても大きな問題は生じないと考えられる。

領域Ⅲでは転位密度がストロークの増加に伴い単調に増加し、破断直前には初期転位密度の4倍程度の $6 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ に達した。領域Ⅳでは破断に伴う除荷によって転位密度は減少したが、減少量は領域Ⅲにおいて増加した転位量の半分程度であった。減少量としては少なくはないが、ARB材などの微細粒材と比較して小さいため、粗大粒材においては除荷後の試料の転位組織は変形中との差は大きくないと考えられる。

Fig. 12に1200合金における ρ_{II} の結晶粒径変化を示す。併せてナノ結晶Niにおける ρ_{II} の結晶粒径依存性も示す¹³⁾。この ρ_{II} は $d > 3 \mu\text{m}$ では 10^{14}m^{-2} 程度でほぼ一定であるが、 $d < 3 \mu\text{m}$ では粒径の-1乗に比例して増加した。これは粒径が転位の平均自由行程長さ x に

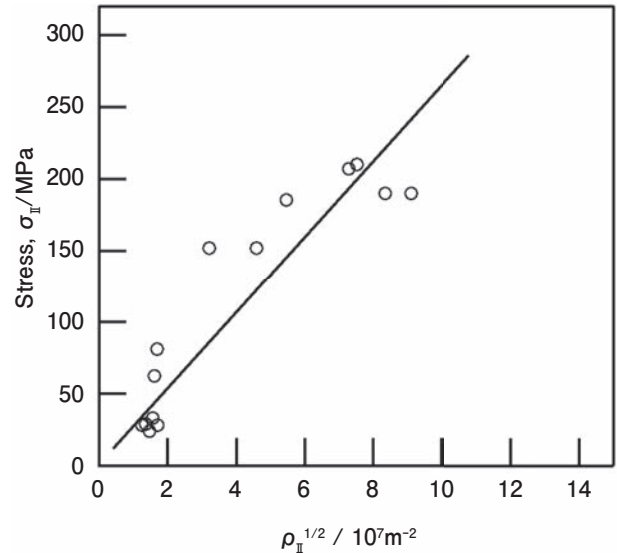


Fig. 13 Relationship between σ_{II} and ρ_{II} in 1200 alloy with various grain size.

及ぼす影響を考えると理解することが出来る。塑性変形によって生じるせん断ひずみ γ は

$$\gamma = \rho b x \quad (1)$$

で表される¹¹⁾。ここで ρ は転位密度、 b はバーガースベクトル、 x は転位の平均自由行程である。転位の平均自由行程長さはせいぜい粒径程度までであるため、粒径が小さくなるほど減少すると考えられる¹²⁾。そのため、 x が粒径 d に比例すると仮定すると、同じ塑性せん断ひずみを生み出すためには転位密度は粒径の-1乗に比例して増加する必要がある。そして、ある一定速度で塑性変形が進行するために必要な転位密度 ρ_{II} は粒径が微細になるほど粒径の-1乗に比例して増加したと考えられる。よって、転位が増殖しはじめてから、塑性変形のために必要な転位密度 ρ_{II} に達するまでは転位は急速に増殖する必要があり、足りない変形量は弾性変形で補われるために応力は領域Ⅰほどではないものの大きく増加する。これが領域Ⅱである。そして ρ_{II} に達すると以後はほぼ塑性変形のみで変形が進行できるため、転位の増殖は緩やかとなり、それに伴い応力増加も緩やかになる領域Ⅲに移行すると考えられる。以上のことから、 ρ_{II} を示す時の応力 σ_{II} も転位増殖開始応力 σ_I とは意味が異なる降伏応力としてとらえることができる。また、粗大粒領域において ρ_{II} は結晶粒径の-1乗に比例して増加せず、粒径の増加によりわずかに減少する。転位の自由行程長さが粒径の大きさに比例して無限に大きくなるわけではなく、粗大粒材では大きく変化しないためであると考えられる。

Fig. 13に ρ_{II} と σ_{II} の関係を示す。 σ_{II} は ρ_{II} の1/2乗に概ね比例し、Bailey-Hirschの関係に従っており、塑性

変形によって変形が進行する領域では、転位の流動応力は他の転位密度によって決定されている、つまり、運動する転位の抵抗となるものは他の転位であることを示している。

4. まとめ

放射光施設SPring-8において、引張試験機ごと揺動しながらIn-situ XRD測定をすることによって、粒径20 μm の粗大粒材料においても引張変形中の転位密度変化を測定することが可能となった。その結果、転位密度は微細粒材料と同様に、四つの領域を経て変化することが明らかとなり、三つのパラメータ σ_I , σ_{II} , ρ_{II} を得ることが出来た。 σ_I は転位が増殖を開始する応力、 ρ_{II} は塑性変形のみで変形が進行するために必要な転位密度、 σ_{II} はその転位密度に達した時の応力であり、 σ_I と σ_{II} はそれぞれ物理的意味が異なる降伏応力とみなせる。

微細粒材料は、従来工業的に用いられてきた粗大粒材料よりも微細粒材料は塑性変形に必要な転位密度 ρ_{II} が非常に大きい材料であると言える。そのため、その転位密度が ρ_{II} に達するまで急激に増加する領域IIは広い。一方、粗大粒材では ρ_{II} が小さいため領域IIは狭く、弾性変形領域（領域I）からすぐに塑性変形領域（領域III）に移行するため、領域IIを考慮する必要が小さかったが、微細粒材では領域IIを考慮して、その機械的性質を理解する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は（公社）軽金属奨学会統合的先端研究“超微細粒アルミニウムが示す特異な力学特性の発現機構の統一的解明”の助成により行われました。また、放射光測定はSPring-8 BL19B2にて一般課題（産業利用分野）2014B1580, 2017A1817, 2018B1588にて行われました。

参考文献

- 1) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen: Acta Mater., **57** (2009), 4198-4208.
- 2) X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji: Science, **312** (2006), 249-251.
- 3) H. Adachi, Y. Miyajima, M. Sato, N. Tsuji: Mater. Trans., **56** (2015), 671-678.
- 4) H. Adachi, Y. Karamatsu, S. Nakayama, T. Miyazawa, M. Sato, T. Yamasaki: Mater. Trans., **57** (2016), 1447-1453.
- 5) Y. Miyajima, S. Okubo, T. Miyazawa, H. Adachi, T. Fujii: Philos. Mag. Lett., **96** (2016), 294-304.
- 6) S. Nakayama, H. Adachi, T. Nabeshima, T. Miyazawa, T. Yamasaki: Sci. Adv. Mater., **8** (2016), 2082-2088.
- 7) 高増宣仁, 宮澤知孝, 宮嶋陽司, 足立大樹, 尾中晋: 日本金属学会誌, **83** (2019), 157-165.
- 8) G. K. Williamson, R. E. Smallman: Philos. Mag., **8** (1956), 34-45.
- 9) G. K. Williamson, R. E. Smallman: Acta Crystallogr., **7** (1954), 574-581.
- 10) T. Ohashi, M. Kawamukai and H. Zbib: Int. J. Plasticity, **23** (2007), 897-914.
- 11) W. G. Johnston, J. J. Gilman: J. Appl. Phys., **30** (1959), 129-144.
- 12) 足立大樹, 寺田大将, 辻伸泰: 軽金属, **69** (2019), 555-561.



足立 大樹 (Hiroki Adachi)
兵庫県立大学 工学研究科



平田 雅裕 (Masahiro Hirata)
兵庫県立大学 工学研究科 大学院生



岡井 大祐 (Daisuke Okai)
兵庫県立大学 工学研究科



中西 英貴 (Hidetaka Nakanishi)
(株)UACJ R&D センター 第二開発部

Al-1% Mn 合金の熱間加工で形成する析出物とその分散状態*

田中 宏樹**, 佐々木 勝寛**

Formation and Dispersion of Precipitates during Hot Deformation in Al-1%Mn Alloys*

Hiroki Tanaka** and Katsuhiko Sasaki**

In this study, precipitation behavior in hot workings on Al-1%Mn alloy was investigated. It has been identified specimens used in this study show thermally stabilized substructures after plain strain compression (PSC) test as a hot working. PSC tests were carried out between 300°C and 500°C. By using small angle x-ray scattering (SAXS) method, dispersion state of precipitations formed in hot workings were estimated. It was considered minute precipitations less than 10 nm in diameter were formed in hot worked areas. These minute precipitations were increased with increasing in compression temperature. In invariant area heated at 400°C, precipitations less than 10 nm were not identified. By using of HAADF-STEM, these minute precipitations less than 10 nm were confirmed, and it was cleared due to EDS analysis the precipitations consist of four elements such as aluminum, manganese, iron and silicon.

Keywords: aluminum manganese alloys, plain strain compression, small angle x-ray scattering, high angle annular dark field scanning, hot deformation

1. 緒言

一般に、アルミニウム合金展伸材を高温で加熱すると等軸の再結晶粒組織となり強度低下が生じる。熱間加工時に熱的安定な下部組織を形成させることで加熱後も繊維状組織が維持され、高い強度と靱性を確保できる¹⁾ことや耐食性の改善効果^{2), 3)}が知られている。遷移元素のマンガンを主要添加元素とする3000系アルミニウム合金は缶ボディ材等に広く使われていて、その再結晶挙動を制御することは重要な課題である。これまでの研究では、均質化処理条件を変えることで第二相粒子の分散状態を変化させ、その後の熱間加工組織における回復挙動を調査している^{4), 5)}。熱間加工中に生じる析出挙動も熱的安定な下部組織形成に影響すると思われるが、調査例が少なく不明な点が多い。

筆者らは高純度(4Nベース)地金と99.5%(1050ベース)地金にマンガン1%添加した供試材を準備して、平面ひずみ圧縮(PSC)試験⁶⁾により、熱的安定な下部

組織形成条件を調査した⁷⁾。この試験では均質化処理を行わず、熱間圧縮時に生じる析出挙動の影響を明らかにすることを目的とした。その結果、4Nベース合金では、PSC試験後の導電率変化が小さく、析出は少ないと判断した。1050ベース合金は圧縮部の導電率が上昇し、非圧縮部よりも析出が促進すると判断した。PSC試験後に500℃熱処理(ソルトバス)を行うと4Nベース合金は再結晶するが、1050ベース合金は再結晶せず、熱的安定な下部組織形成状態に有意差が認められた。

本研究では1050ベース合金の高温圧縮部に形成する析出状態を明らかにすることを目的とした。圧縮部に形成する析出物は非常に微細であると考え、X線小角散乱法(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)⁸⁾での調査を行った。小角散乱の回折強度プロファイルを解析することで、ナノメートルサイズの粒子分布を推定できる。

* 本稿の主要部分は、軽金属, 71 (2021), 549-554に掲載。

The main part of this paper was published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), 549-554.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

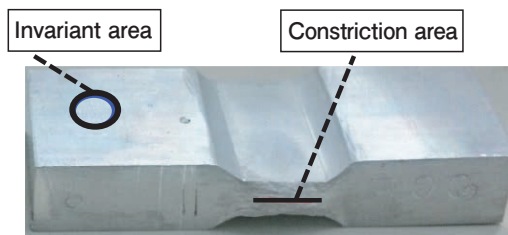
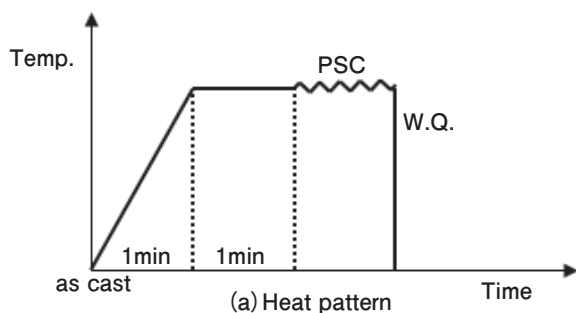
Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

2. 実験方法

本研究に用いたアルミニウム合金の成分を **Table 1** に示す。一般的な半連続鋳造により一辺が175 mm幅の鋳塊を造塊した。この鋳塊から厚さ10 mm、幅20 mm、長さ50 mmの試験片を調製した。なお、熱間加工中の溶質元素の析出挙動を明らかにするため、これらの鋳塊に均質化処理は行わなかった。これは、均質化処理で形成する析出物と熱間加工中に形成する析出物の混在を避けるためである。PSC試験条件は前報⁷⁾で報告した通りで、その処理方法を **Fig. 1** (a) に示す。300 °C、400 °C および 500 °C の温度で厚さ5 mmまで圧縮を行った。ひずみ速度は $1s^{-1}$ とした。導電率の測定位置を **Fig. 1** (b) に示す。圧縮部の中心部 (Constriction area) と非圧縮部の表層 (Invariant area) で測定した。微細化合物の分散状態を小角散乱法⁸⁾で調査した。小角散乱測定はいちシンクロトロン放射光で実施した。その測定条件を **Table 2** に示す。小角散乱強度は測定サンプルの厚さの影響を受けるため、本報では測定値をサンプル厚さで除した値で比較した。測定に使用したサンプルの厚さを **Table 3** に示す。小角散乱強度プロファイルは解析ソフト Irena を用いて微細化合物の分散状態を解析した⁹⁾。散乱ベクトル (Q) は (1) 式で、小角散乱強度 $I(Q)$ は (2) 式で示される¹⁰⁾。本報では化合物の形態を球状と仮定し、サイズ分布関数とし

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.16	0.34	<0.01	0.99	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal



(b) Specimen appearance after PSC

Fig. 1 Experimental procedures on (a) heating pattern of PSC test and (b) measurement arias of the specimens.

て対数正規分布を用いた。Irenaでは、球体の半径 R を変化させた粒度分布 (P) を求めて (2) 式から小角散乱強度を計算して実測値にフィッティングさせ、化合物の分散状態を推定する。

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

ここで、 θ は散乱角、 λ は X 線波長を示す。

$$I(Q) = \rho^2 \int_0^\infty F^2(Q) N(R) dR \quad (2)$$

ここで、 ρ は電子密度、 $F(Q)$ は試料からの散乱 X 線の振幅、 $N(R)$ は半径 R の粒子数を示す。

PSC 試験後の析出状態を確認するため、HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark Field Scanning TEM) 観察を行った。この観察像は透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出することにより得られ、原子量の大きい元素を含む場合に明るいコントラストが得られる¹¹⁾。観察は FEI 製 Tecnai Osiris で、加速電圧 200 kV で行った。EDS 分析は STEM プロブ径を 1 nm 以下とした。

3. 実験結果

3.1 導電率

導電率の測定結果を **Table 4** に示す。非圧縮部より圧縮部の方が導電率は高く、圧縮部でより多く析出していることが推察できる。PSC 温度が高いほど、圧縮部の導電率は高くなる。非圧縮部は、300 °C 加熱では as cast 状態の導電率と同じであるが、500 °C 加熱では導電率の上昇が確認できる。PSC 試験条件から、約 0.5 秒の圧縮加工時間で析出が生じていると推定できる。

Table 2 Measurement method of Aichi synchrotron radiation.

Beam line	BL8S3
Analysis method	SAXS
Detector	R-AXIS
Aperture	2.5mm
Camera length	1126.09mm
WAVE LENGTH	0.92 Å

Table 3 Specimen thickness on SAXS measurement (mm).

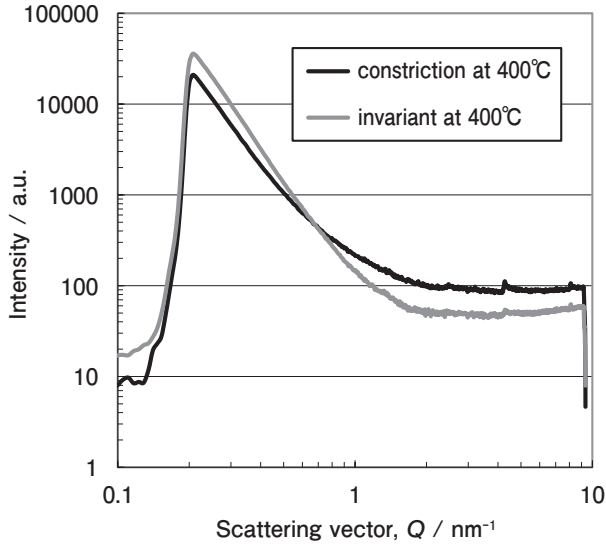
Invariant area	Constriction area		
	300 °C	400 °C	500 °C
0.455	0.336	0.474	0.356

Table 4 Difference on electrical conductivity between invariant and constriction areas (%IACS).

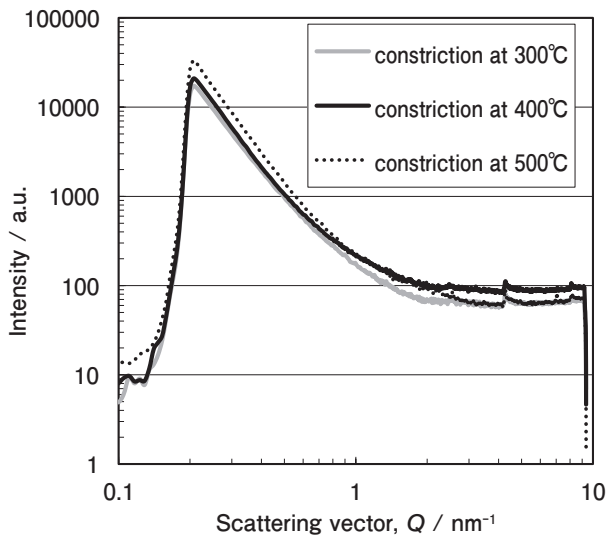
as cast	Invariant area			Constriction area		
	300 °C	400 °C	500 °C	300 °C	400 °C	500 °C
30.5	30.5	30.6	31.1	30.9	31.1	31.5

3.2 小角散乱

Fig. 2に測定した小角散乱強度を示す。X軸は散乱ベクトル(Q)を示す。Q値が0.2以下で散乱強度が低下しているのは、検出器を保護する目的でスクリーン遮



(a) Constriction and invariant area at 400°C



(b) Constriction area at 300, 400 and 500°C

Fig. 2 SAXS profiles of PSC test pieces (a) constriction and invariant areas at 400 °C and (b) constriction areas at 300, 400 and 500 °C .

蔽しているためである。まず400 °Cでの圧縮部、非圧縮部の状態 (Fig. 2 (a)) を比較すると、Q値が0.2から1.0の範囲で曲線の傾きが異なることがわかる。非圧縮部の傾きが圧縮部より大きくなっている。次に圧縮部の状態 (Fig. 2 (b)) を比較する。300 °C圧縮部と400 °C圧縮部の散乱強度は近い傾きを持った曲線となっている。500 °C圧縮部はQ値が1.0以上で400 °C圧縮部と300 °C圧縮部の間の強度を示し、他の条件とは異なる曲線形状といえる。

小角散乱強度の実測値とフィッティングさせるために決定したIrenaでの各係数を Table 5に示す。Scaleは強度、Min sizeは対数正規分布の定数、Meanは確立変数の期待値(平均)、Std dev.は標準偏差を示す。400 °C非圧縮部は一つの粒度分布 (1P) で実測値とフィッティングができた。圧縮部は複数の粒度分布 (2P, 3P) を合計して実測値にフィッティングさせる必要があった。Fig. 3に小角散乱強度の実測値とIrenaでモデル計算してフィッティングした結果を示す。いずれの条件

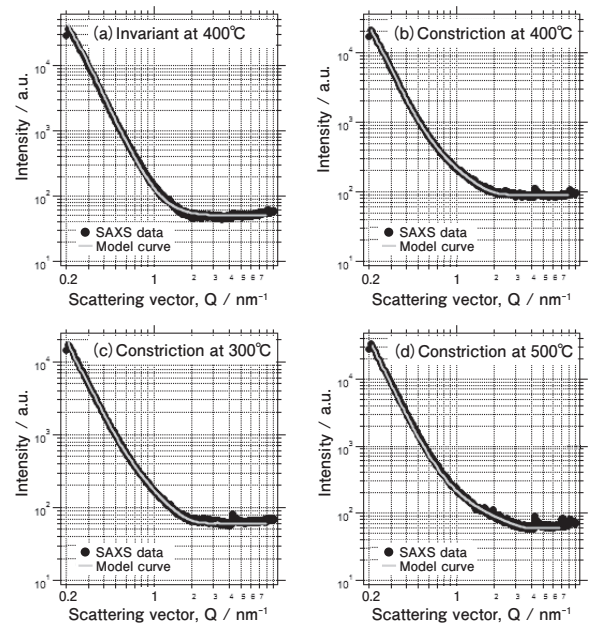


Fig. 3 Experimental and calculated values on SAXS data (a) invariant at 400 °C , (b) constriction at 400 °C , (c) constriction at 300 °C and (d) constriction at 500 °C .

Table 5 Setting factors on Irena analysis.

	1P				2P				3P			
	Scale	Min size [Å]	Mean [Å]	Std.dev.	Scale	Min size [Å]	Mean [Å]	Std.dev.	Scale	Min size [Å]	Mean [Å]	Std.dev.
300 °C constriction	3.2972	9.5014	214.994	0.2822	1.0796	13.2065	2.8226	3.0972				
400 °C constriction	5.3089	14.5058	243.356	0.2801	0.8482	14.9599	0.3004	3.0338				
500 °C constriction	2	38	330	0.4964	1.8085	8.5	0.2793	3.1331	15	2.041	565.444	0.3856
400 °C invariant	10.9362	39.9475	217.509	0.3466								

もIrenaで適切なパラメータを設定することで良好なフィッティング状態が得られている。この結果から化合物の分散状態を予測した結果をFig. 4に示す。横軸は化合物の半径でナノメートル (nm) 表示をしている。縦軸は体積率を示している。化合物の粒度分布 (1P) を点線で示し、複数の粒度分布が想定された場合 (2P, 3P) はその合計を実線で示している。400 °C 非圧縮部 (Fig. 4 (a)) は25 nm 付近にピークのある分散状態を示す。一方、400 °C 圧縮部 (Fig. 4 (b)) は25 nm 付近と3 nm 付近の2つのピークを持つ分散状態となっている。300 °C 圧縮部 (Fig. 4 (c)) は400 °C 圧縮部と同じ分散状態であるが、3 nm 付近のピーク値は400 °C 圧縮部より小さい。500 °C 圧縮部 (Fig. 4 (d)) は3 nm 付近に大きなピークがあり、30 nm 付近に小さなピークおよび

50 nm 付近にもピークが認められる。3 nm 付近のピークは圧縮部のみで認められ、その体積率は300 °C 圧縮部 < 400 °C 圧縮部 < 500 °C 圧縮部の順に大きくなる。

3.3 STEM 観察

Fig. 4 で推定した微細化合物の状態をHAADF-STEMで確認した。Fig. 5にHAADF-STEM像を示す。400 °C 圧縮部 (Fig. 5 (b)) には40 nm 程度の化合物と10 nm 以下の微細化合物が認められる。400 °C 非圧縮部 (Fig. 5 (a)) には、10 nm 以下の微細化合物は確認できなかった。300 °C 圧縮部 (Fig. 5 (c)) にも400 °C 圧縮部と同様に40 nm 程度の化合物と10 nm 以下の微細化合物が認められる。500 °C 圧縮部 (Fig. 5 (d)) には50 ~ 100 nm 程度のサイズを有する化合物が認められる。

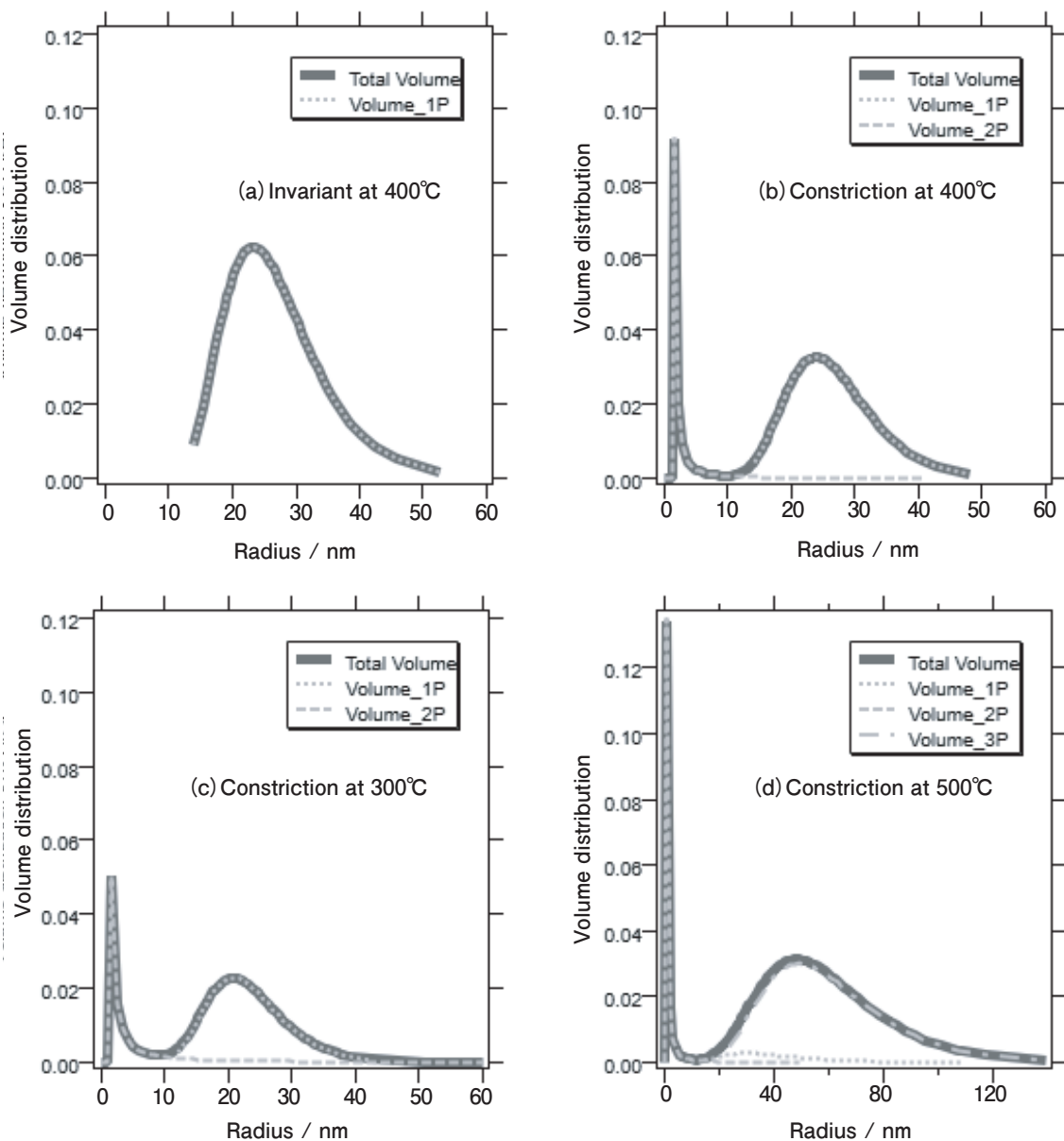


Fig. 4 Size distributions of precipitations derived from SAXS profiles in Fig. 3 (a) invariant at 400 °C , (b) constriction at 400 °C , (c) constriction at 300 °C and (d) constriction at 500 °C .

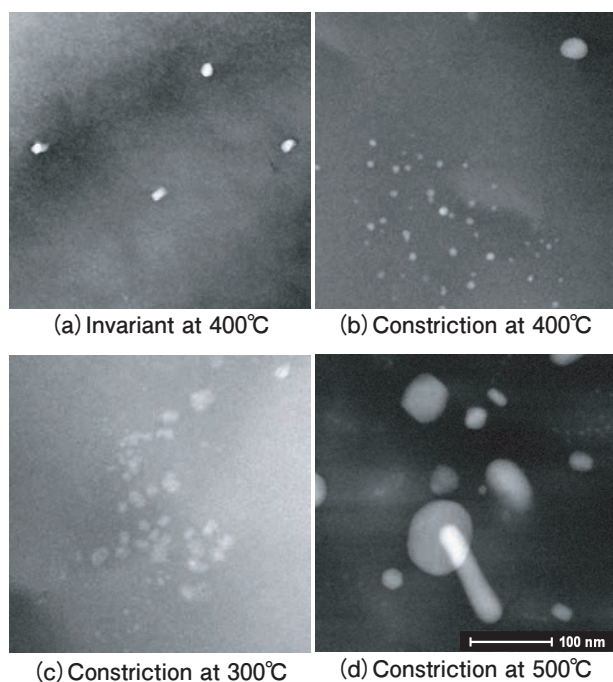


Fig. 5 STEM images after PSC test (a) invariant at 400 °C, (b) constriction at 400 °C, (c) constriction at 300 °C and (d) constriction at 500 °C.

Fig. 4 (d)に示す500 °C圧縮部には10 nm以下の化合物も存在することが予想される。Fig. 5 (d)の一部を拡大した状態を**Fig. 6**に示す。500 °C圧縮部にも10 nm以下の微細化合物が存在している。Fig. 5 (d)内に、このような微細化合物の集まりが複数箇所確認できる。HAADF-STEM像で確認できる化合物に対して、EDS分析で構成元素を確認した。**Fig. 7**に400 °C圧縮部のHAADF-STEM像とEDS分析結果を示す。確認できる微細化合物はAl-Mn-Fe-Si系四元化合物であった。300 °Cおよび500 °C圧縮部にみられる化合物もAl-Mn-Fe-Si系四元化合物であった。HAADF-STEM像で確認できる微細化合物の形成過程を次のように考える。所定温度に加熱(1分)、保持(1分)中に10 nm以上の化合物が形成し、PSC試験中にそれらが成長することと、新たに10 nm以下の化合物が形成する。500 °C圧縮では化合物の成長速度が速く、PSC直前までに形成した化合物の多くがPSC試験中に50~100 nm程度のサイズまで成長することと、新たに10 nm以下の化合物が形成し、Fig. 4 (d)で示す分散状態になった。これらの形態を考慮すると、PSCを行った熱間加工中の析出は、熱間加工前に形成していた化合物の周囲に析出する場合と、新たに微細析出する場合の二通りがあることが分かった。

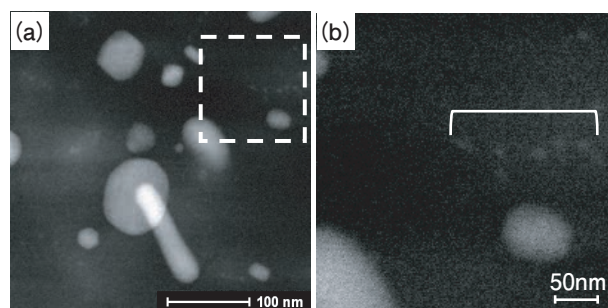


Fig. 6 STEM images (a) constriction at 500°C and (b) courtesy image of the broken line area in the left image.

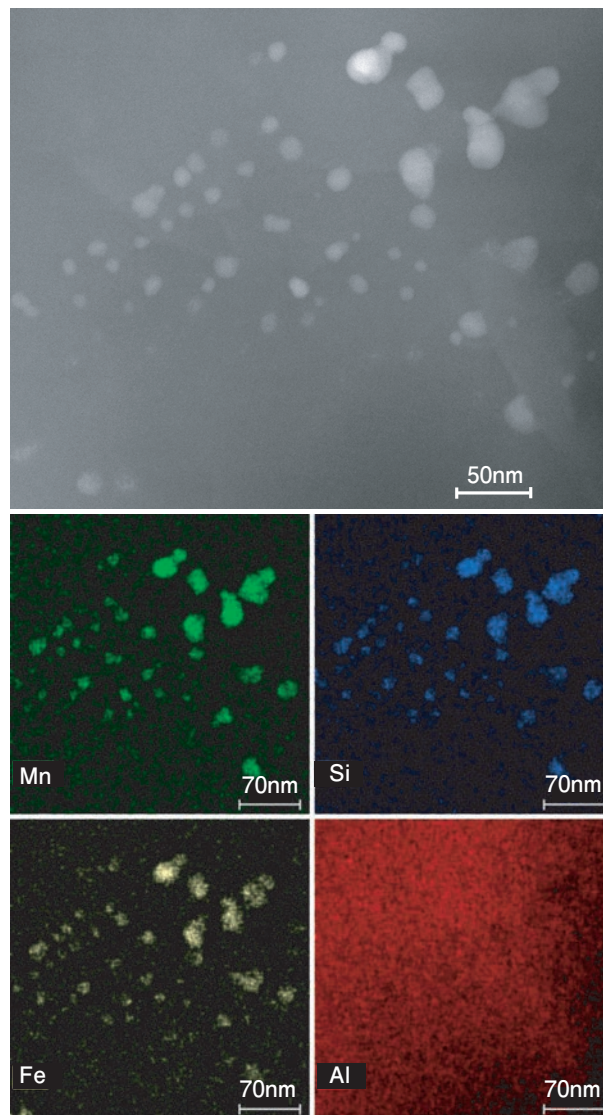


Fig. 7 STEM-EDS analyses on the constriction area at 400 °C .

4. 考察

PSC試験の圧縮部で導電率が高くなる(析出する)場合、熱的安定な下部組織が形成することを前報⁷⁾で報告し、**Fig. 8**に示すメカニズムを提案した。加工中に移動する転位に析出が生じて転位の移動が抑止され、

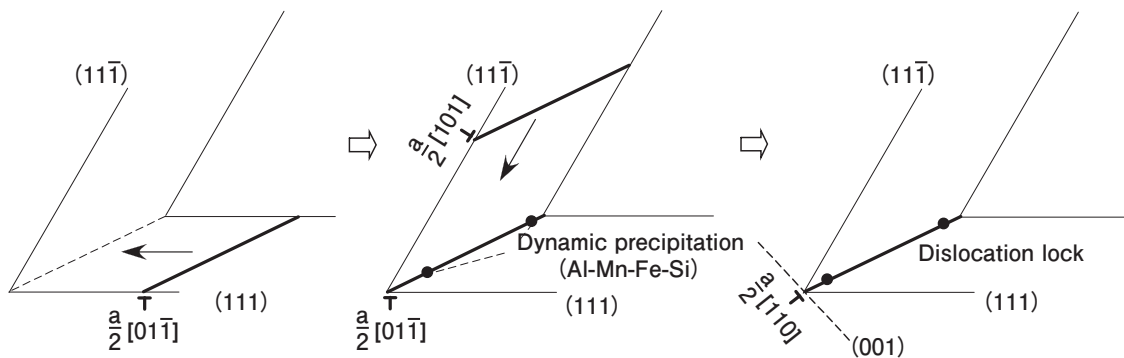


Fig. 8 Hypothesis on the formation of thermally stabilized substructures. a: lattice constant.

別なすべり面を移動する転位と反応した場合に不動転位化することで、熱的安定な下部組織が形成すると考えた。異なる $\{111\}$ 面にある2個の転位の反応はローマー固着 (Lomer lock) 機構として知られ、不動転位化する現象として提案されている¹²⁾。また、HAADF-STEMで観察した10 nm以下の化合物は粒界にも析出して、粒界の移動を抑制して再結晶を抑制するように作用したものと考えられる。

熱間加工中の析出物を同定するため、前報⁷⁾では400℃非圧縮部と圧縮部のXRD測定(測定波長: 0.8692 Å)を行った。その結果をFig. 9に示す。特徴的な点として、 $2\theta = 26.5^\circ$ の回折強度が非圧縮部より圧縮部で増加していることである。この回折は $\text{Al}_6\text{Mn}_2\text{Si}_5$ の析出によるものと考えた。STEM-EDS分析ではAl-Mn-Si系三元化合物は観察できず、Al-Mn-Fe-Si系四元化合物であった。再度、本回折ピークの形成要因を検討したところ、 $2\theta = 26.5^\circ$ の回折ピークは $\text{Al}_9\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{2.16}\text{Si}$ の(220)面の回折ピークとほぼ重なることがわかった¹³⁾。Fig. 9に $\text{Al}_9\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{2.16}\text{Si}$ の回折ピーク位置を追記した。

これらのことから、Al-1%Mn合金の熱間加工で形成する析出物はAl-Mn-Fe-Si系四元化合物と考える。今後、鉄及びケイ素の存在量を変化させ、熱間加工中の析出挙動や熱的安定な下部組織形成への影響について調査する予定である。

5. 結 言

Al-1%Mn合金をPSC試験で熱間圧縮した部位の析出状態を調査し、以下の結果を得た。

- (1)PSC試験温度が高いほど、圧縮部の導電率は高くなる。非圧縮部も500℃加熱では導電率の上昇が認識できるが、圧縮部の方が導電率の上昇は大きい。PSC試験条件から、約0.5秒の圧縮加工時間で析出が生じていると推定できる。
- (2)小角散乱強度プロファイルの解析から、圧縮部に

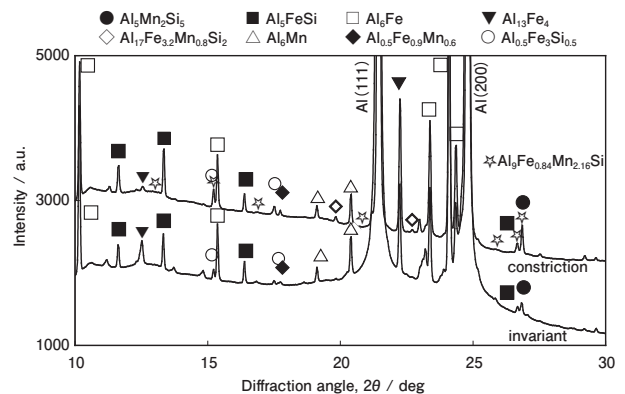


Fig. 9 X-ray diffractograms derived from the PSC specimens heated at 400℃.

は10 nm以下の微細化合物が存在することがわかる。この微細化合物は300℃圧縮部<400℃圧縮部<500℃圧縮部の順に多くなる。非圧縮部には、10 nm以下の微細化合物は確認できない。

- (3)STEM-EDS分析から、圧縮部で認識できる10 nm以下の微細化合物はAl-Mn-Fe-Si系四元化合物である。

謝 辞

本成果の一部は「冷間/熱間加工工程における組織形成予測部会」により得られたものです。関係者各位に深く感謝申し上げます。XRD解析はトヨタ自動車株式会社(元UACJ)・立山真司博士の協力を得ました。STEM観察は産業技術総合研究所・齋藤徳之氏の協力を得ました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 鈴木太一, 八太秀周: 日本国特許第6291133号
- 2) H. Tanaka, Y. Nagai, Y. Oguri and H. Yoshida: Materials Transactions, 48(2007) 2008-2013. doi.org/10.2320/matertrans.L-MRA2007872
- 3) H. Tanaka and Y. Nagai: Proc. 15th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (Trans Tech Publications, 2017) pp. 281-289.

- 4) 浅見重則, 土公武宜, 八木啓介: 軽金属, **39** (1989), 94-100. doi.org/10.2464/jilm.39.94
- 5) 箕田正, 吉田英雄: 軽金属, **47** (1997), 691-695. doi.org/10.2464/jilm.47.691
- 6) 田中宏樹, 長井康礼: 軽金属, **66** (2016), 2-8. doi.org/10.2464/jilm.66.2
- 7) 田中宏樹, 成田渉: 軽金属, **69** (2019), 393-397. doi.org/10.2464/jilm.69.393
- 8) 松岡秀樹: 日本結晶学会誌, **41** (1999), 213-226. doi.org/10.5940/jcrsj.41.213
- 9) J. Ilavsky and P. R. Jemian: Journal of Applied Crystallography, **42**(2009), 347-353. doi.org/10.1107/S0021889809002222
- 10) 山崎悟志, 大場洋次郎, 佐々木宏和, 大沼正人: 古河電工時報, **137** (2018), 46-51.
- 11) 齋藤晃: 日本結晶学会誌, **47** (2005), 9-14. doi.org/10.5940/jcrsj.47.9
- 12) 中村正久: 基礎転位論, 丸善株式会社, (1981), 90-92.
- 13) R. A. Brand, G. L. Caër, J. M. Dubois, F. Hippert, C. Sauer and J. Pannetier: J. Phys. Condens. Matter **2** (1990) 3855-3865.



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士 (工学)



佐々木 勝寛 (Katsuhiko Sasaki)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士 (工学)

Local Electrochemical Measurements by 3D Printed Sf-MDC Equipped with Optical Microscope*

Kei Sakata**, Muhammad Bilal***, Masatoshi Sakairi**** and Takuya Murata*****

A 3D printed solution flow type micro droplet cell (Sf-MDC) was attached to an optical microscope, making it possible to switch between the lens and Sf-MDC at the same observation/measurement area. Using this setup, precipitates in an Al-Si alloy were investigated. Open circuit potential measurements and potentiodynamic measurements were conducted at various surface areas of the Al-Si alloy. The precipitate area ratio affected open circuit potentials and anodic currents. This 3D printed Sf-MDC can be applied for the electrochemical investigation of precipitates in Al-Si alloy.

Keywords: 3D printed solution flow type micro droplet cell (Sf-MDC), Al-Si alloy, electrochemical investigation

1. Introduction

Metals have been shown to exhibit advanced properties such as high strength, high corrosion resistance, and wear resistance with material non-uniformities strongly influencing these properties. To investigate material non-uniformities, improvements in the resolution of analysis of materials are necessary, however. Recently, high resolution electrochemical measurement technology is attracting attention, and the electrochemical measurement technique for micro areas with electrochemical microcells^{1)~8)} is a candidate for improvements in resolution. Electrochemical microcells are classified into two types, meniscus and gasket types, differentiated by the structural differences between the capillary tip and sample arrangement^{9), 10)}. Meniscus type cells form electrolyte droplets between the sample and the cell, and the distance from the tip of the capillary to the sample is kept constant during measurements. During the electrochemical reaction, the area where the formed droplet is in contact with the sample acts as a working electrode. The area of the droplet is maintained by the balance between the

surface tension and gravity. One application of the meniscus type cell, scanning electrochemical probe microscopy has attracted attention^{11)~13)} as it is possible to observe the electrochemical reaction of the electrode/solution interface with high resolution. In gasket type cells, the tip of the capillary is in contact with the sample surface, and the inside of the capillary is filled with the electrolyte, a silicone rubber attachment to the tip of the capillary acts as a gasket preventing the solution from leaking. Böhni et al. equipped a gasket-type electrochemical microcell to an optical microscope and investigated the pitting corrosion process of stainless steel¹⁴⁾. However, when the electrode reaction increases, with both meniscus and gasket type electrochemical microcells, the solution concentration changes near the sample surface become very large, and a concentration gradient is generated in the capillary, which makes it impossible to perform accurate measurements and to control the chemical reactions. To improve on this, Lohrengel et al. developed a solution flow type electrochemical microcell equipped with θ -type glass capillary^{15), 16)}. In this cell, solution supply and drainage are achieved using two channels. Fushimi et al.

* This paper has been published in Journal of The Electrochemical Society, **168** (2021), 061505.

** Japan International Consultants for Transportation Co., Ltd.

*** Department of Chemistry, Lehigh University

**** Faculty of Engineering, Hokkaido University. Ph. D. (Eng.)

***** Research & Development Division, UACJ Corporation

developed a solution flow type micro droplet cell (Sf-MDC)¹⁷. The Sf-MDC has a coaxial double tube structure with two different diameters. Solution is supplied from the inner capillary and the solution is suctioned by the outer capillary. Sakairi et al. used Sf-MDC to control the area and thickness of anodic oxide film on aluminum^{18)–20)}. Hashizume et al. investigated the mechanism of stress corrosion cracking at joints using Sf-MDC²¹⁾. Sf-MDC can be applied electrochemically in a variety of microscopic regions. However, the structure of the conventional Sf-MDC device is very complicated and difficult to manufacture, and in recent years, Sf-MDC devices have been fabricated using 3D printing. Kollender et al. were the first to produce a flow-type scanning droplet cell microscope using a 3D printer²²⁾. They also fabricated a multi-scanning droplet cell microscope and used it to study anodized titanium surfaces²³⁾. Summers et al. fabricated a solution flow type microcell where the tip can be replaced according to the application²⁴⁾. Bilal et al. performed area selective aluminum anodization and nickel/copper electrodeposition using a Sf-MDC fabricated by a 3D printer^{25)–27)}. In addition, the conventional Sf-MDC is long in the vertical direction, with the result that it is difficult to equip it to a microscope, and it is difficult to precisely control the measured area. In this paper, a novel configuration of an Sf-MDC was fabricated using a 3D printer, equipped with an optical microscope, and local electrochemical measurements were performed to investigate the size of the Si related precipitates on the electrochemical behavior of an aluminum alloy.

2. Experimental

2.1 Sample

To investigate effect of the size of Si related precipitates, an in-house produced Al-20mass% Si alloy was used as the sample. A heat treatment was carried out to enlarge the precipitate. Samples were connected to a conductive wire and embedded in epoxy resin leaving an exposed surface. After polishing to #4000 with SiC paper, the specimen was ultrasonically cleaned in highly purified water and 99.5% ethanol for 300 s.

2.2 Design of Sf-MDC

The Sf-MDC was designed using computer-aided design (CAD) software (Blender 2.80). The designed Sf-MDC was made from a clear photopolymer resin (Formlabs, FLGPCL04) by a 3D printer (Formlabs, Form 2). The stacking pitch of 3D printing was 0.05 mm. **Fig. 1** shows (a) the wire frame, and (b) a schematic outline of the Sf-MDC. The solution is supplied to the inner capillary through the solution inlet at the top and is suctioned from the outer capillary to the solution outlet (Fig. 1 (a)). The diameter of the inner capillary is 0.65 mm, the diameter of the outer capillary is 1.56 mm, with the height of the cell 15 mm (Fig. 1 (a)). A platinum wire is inserted as a counter electrode and an Ag/AgCl wire is inserted as a reference electrode in the cell (Fig. 1 (b)). The inserted Ag/AgCl wire was obtained by anodizing a silver wire in hydrochloric acid. The inner capillary supplied solution to the droplet and the outer capillary collected solution from the formed droplet. A typical solution flow type electrochemical microcell^{22), 23)} supplied solution from one side of the droplet and aspirated it from the other side, while this cell supplied solution from the center of the droplet and pumped solution from the periphery of the formed droplet.

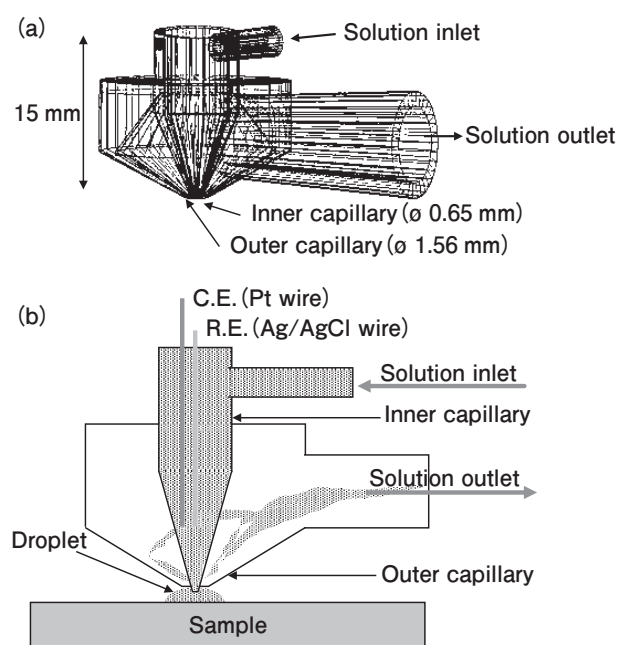


Fig. 1 (a) Wire frame design for 3D printed Sf-MDC with coaxial dual capillary. (b) Schematic representation of the cell.

2.3 Open circuit potential and potentiodynamic polarization measurements

The Sf-MDC was attached to an optical microscope. The solution inlet was connected to a pump by a silicone tube (diameter ; 2 mm) and the solution outlet was connected to an aspirator (ULVAC KIKO Inc., MDA-015)²⁵). The flow rate of the solution was controlled at $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ using a pump (ATTO Corp., SJ-1211), and aspirated at around 90 kPa with an aspirator. The solution was $10 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaCl}$. After selecting a measurement area on the sample surface with the microscope, a droplet was formed by the Sf-MDC. The open circuit potential (OCP) was measured for 900 s. From (OCP -200 mV) to (OCP + 400 mV), potentiodynamic polarization measurements were performed at a scanning rate at 60 mV min^{-1} . A noise filter with a cutoff frequency of 10 kHz was used to reduce the noise.

2.4 Immersion test

The sample was polished to #4000 with SiC paper and then buff polished to further smoothen the surface. After ultrasonic cleaning in highly purified water and 99.5% ethanol for 300 s each, the sample was immersed in $10 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaCl}$ for 7 d. The temperature was maintained at 303 K.

2.5 Observation and analysis.

The surface of the sample after the test was observed with an optical microscope and a scanning electron microscope, SEM (JEOL Ltd., JSM-6510LA). The images obtained from the optical microscope were analyzed using image analysis software (Image J 1.53a), and the precipitate area ratio was calculated. The surface of the sample was analyzed using an energy dispersive X-ray spectroscope, EDS (JEOL Ltd., JSM-6510LA) and a laser scanning confocal microscope, LSCM (Lasertec Co., ILM21D).

3. Results and Discussions

3.1 Fabrication of the Sf-MDC

Fig. 2 (a) and (b) illustrate the Sf-MDC fabricated in this study, and (c) shows the photograph of the Sf-MDC equipped with an optical microscope. The Sf-MDC designed by CAD software was fabricated

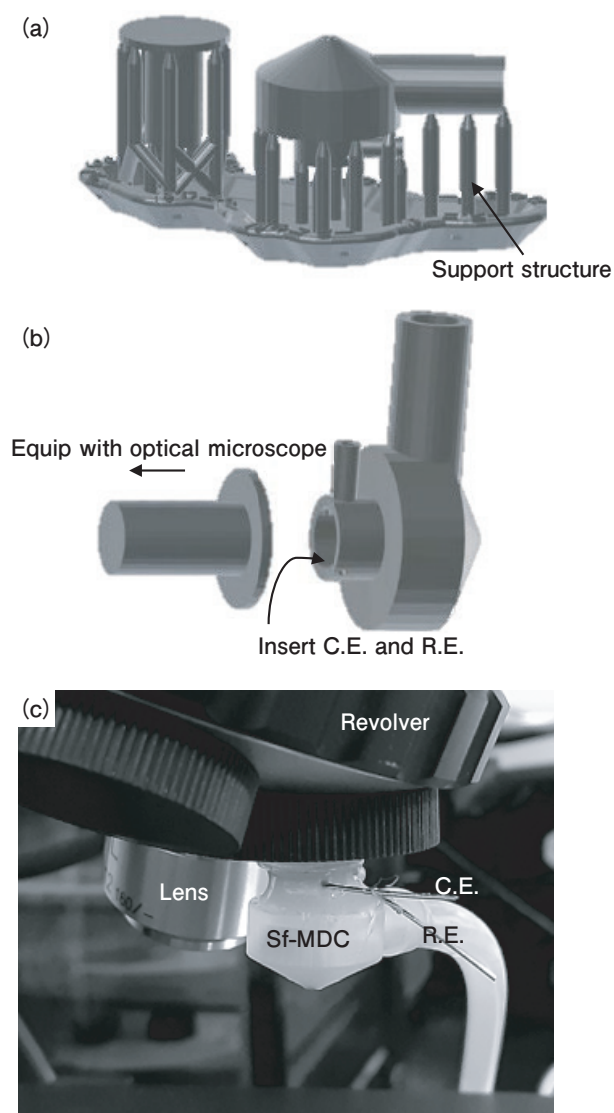


Fig. 2 Illustration of the 3D printed parts of Sf-MDC (a) with support structure and (b) detached from the support structure. (c) Optical image of Sf-MDC attached to the optical microscope.

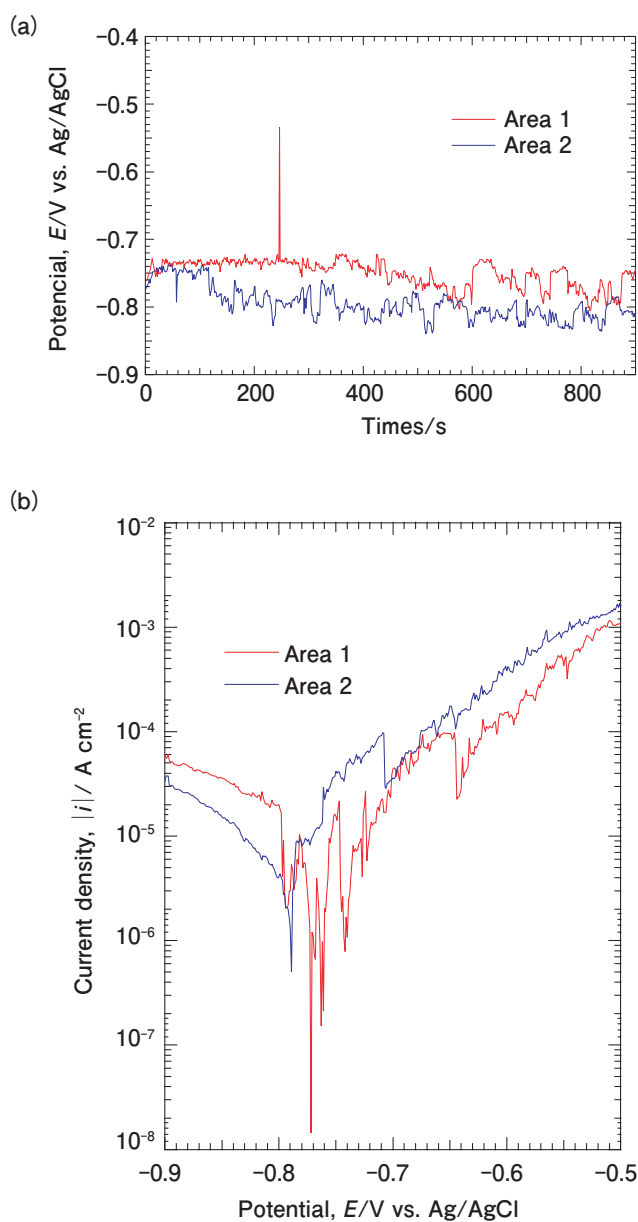
using a 3D printer with the support structure shown in Fig. 2 (a). Without this support structure, Sf-MDC with coaxial dual capillaries cannot be printed accurately. Since the fabricated Sf-MDC is affected by the printing direction and the resolution of the 3D printer^{25), 26)}, the fine structure (inner capillary, solution inlet tube etc.) was inspected carefully during the manufacture. After confirming that the structure is printed properly, the Sf-MDC was washed in 2-propanol and allowed to cure for 30 minutes. After that, the counter electrode and the reference electrode were inserted into the inner capillary and then attached to an optical microscope (Fig. 2 (b)). The solution inlet was connected to the solution pump via the silicone tube and the solution outlet was

connected to the aspirator. Using the revolving carousel of the optical microscope, it is possible to switch between the lens and the Sf-MDC at the same observation/measurement area (Fig. 2 (c)).

3.2 Open circuit potential and potentiodynamic polarization measurements

Fig. 3 shows the results of (a) the open circuit potential and (b) the potentiodynamic polarization measured by the fabricated Sf-MDC at two selected areas. It verifies that the open circuit potentials and polarization curves are different in two different areas. Similar open circuit potentials are observed in both areas at the initial stage of the open circuit

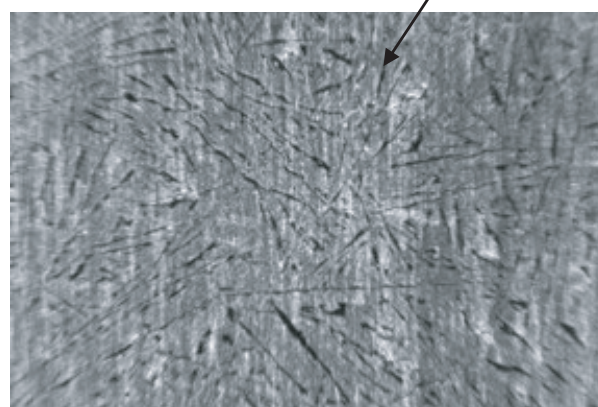
potential measurements in Fig. 3 (a). After some time, the open circuit potential shifts to the negative direction and there are random fluctuations. The time that the open circuit potential shift is observed at Area 1 is later than that of Area 2. The fluctuations observed in Fig. 3 (a) may relate to localized corrosion events such as metastable pitting²⁸). Chiba et al. reported that Al matrix around Si phases was preferentially dissolved²⁹). The number of fluctuations observed in Area 1 is smaller than that observed in Area 2. These results may relate to size or area ratio of the Si related precipitates. The cathodic current observed at Area 1 is larger than that observed at Area 2, while the anodic current is opposite (Fig. 3 (b)).



(c) Area 1



(d) Area 2



0.5 mm

Fig. 3 (a) Open circuit potential and (b) polarization curves measured with the 3D printed Sf-MDC. Optical microscope images of the measured area with different precipitate area ratios; (c) Area 1 is with a 49% precipitated area and (d) Area 2 is with a 9% precipitated area.

From this result and the literature²⁹, Si related precipitates may act as cathodic sites and the Al substrate acting as the anodic sites. The observed polarization behavior causes the open circuit potential of Area 1 to be higher than that of Area 2.

To confirm the size of the Si related precipitates on the electrochemical behavior, the sample surface after the tests were observed by an optical microscope. Fig. 3 (c) and (d) show optical microscope images of Areas 1 and 2 after the measurements. Large black segregated precipitates can be seen in Area 1, these large precipitates are not observed in Area 2. From the optical microscope images, the area ratio of black precipitates was calculated using Image J software. The calculated area ratio of black precipitates in Area 1 was 49% and that in Area 2 was 9%. The difference in the area ratios of the precipitates could be a cause of the difference in the open circuit potentials and in the polarization curves. To clarify the relationship between the precipitate area ratio and electrochemical measurement results, similar measurements were conducted at 10 different positions.

Fig. 4 shows (a) the average open circuit potentials between 700 s and 900 s from open circuit potential measurements, and (b) is the average anodic current between -0.66 and -0.64 V obtained from the potentiodynamic polarization measurements as a function of the precipitate area ratio. The average open circuit potential increases with increasing precipitate area ratio. It can be seen that the average anode current decreases with increasing precipitate area ratios. It is known that Si is a nobler element than Al, and it has been reported that the amount of Si in the Al-Si alloy affected the electrochemical behavior³⁰. In the experiment here, the differences in the amount of Si on the measured surfaces could also have affected the open circuit potentials and anodic currents.

3.3 Immersion tests

To establish the reason why the anodic current decreases with the precipitate area ratio, immersion tests and surface observations were conducted. **Fig. 5** (a) shows an optical microscope image before the immersion test, and (b) after the test. It clearly shows that there are large precipitates and small

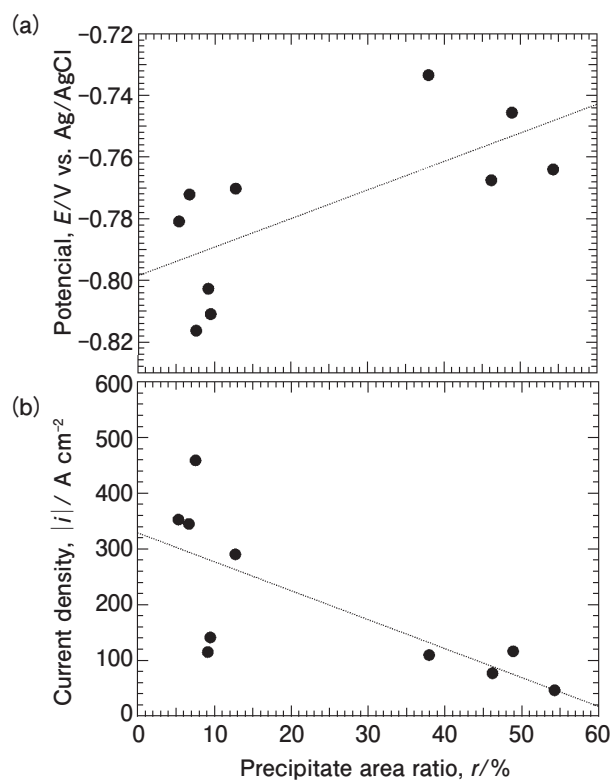


Fig. 4 (a) Average open circuit potentials between 700 s and 900 s and (b) average anodic currents between -0.66 and -0.64 V as a function of precipitate area ratios.

precipitates (Fig. 5 (a)). After the immersion test, the image is all black except for the large precipitates (Fig. 5 (b)). The brightness of the optical microscope image is affected by the flatness or height of the sample. The focusing conditions were checked and it was confirmed that the dark areas are lower than the bright areas. From the optical microscope observation, the initial smooth surface develops irregularities through the 7 d immersion test. Due to the limitations of the optical microscope observations, a more precise observation of the surface morphology was performed using LSCM.

Fig. 6 shows a 3-D height image of the same area as in Fig. 5. It is confirmed that the large precipitates are higher than other areas and the surface roughness (RMS) was about $8.5 \mu\text{m}$. Since the RMS before the test was about $0.1 \mu\text{m}$, the results show that the surface became more uneven through the 7 d immersion test. This LSCM result suggests that Al matrix preferentially dissolved and that the large precipitates appeared. Further, other areas than those with large precipitates are high. These parts do not relate to the location of the precipitates in the optical

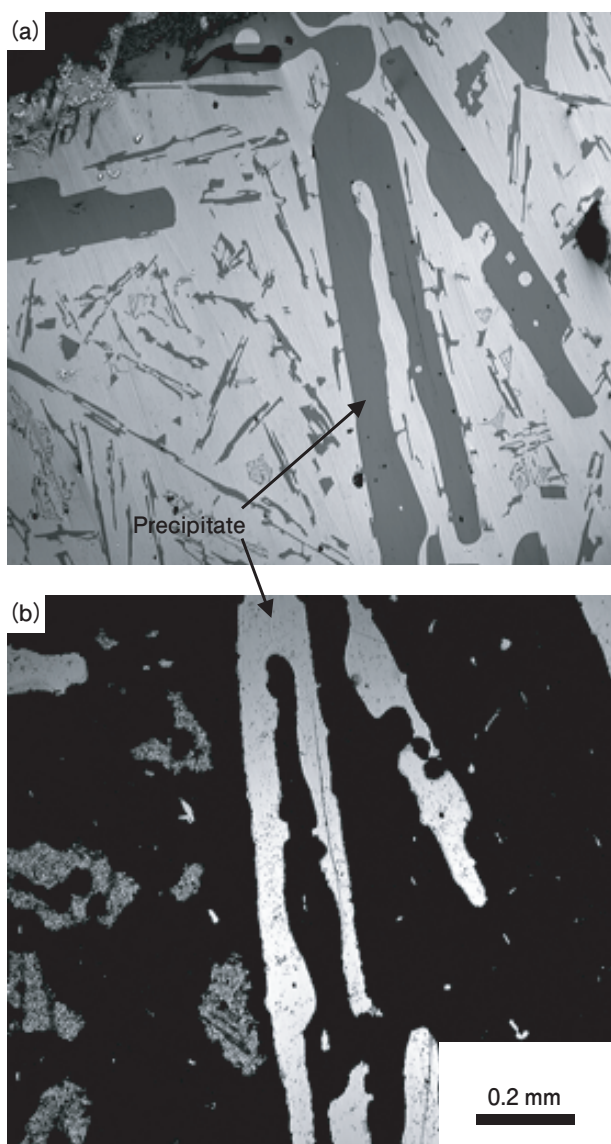


Fig. 5 Optical microscope images of sample (a) before immersion test and (b) after the test.

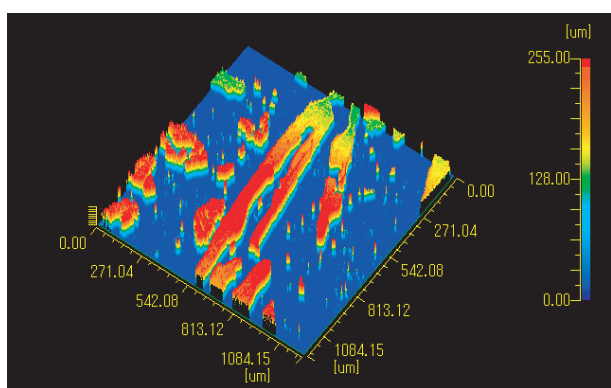


Fig. 6 3-D height displaying the area in Figure 5 after the immersion test.

microscope image before the test (Fig. 5(a)). In order to elucidate the reasons, the area was observed and analyzed using SEM and EDS.

Fig. 7 shows (a) SEM image and EDS element

mapping results for (b) Al, (c) Si, and (d) O. The EDS analysis shows that the precipitates contain Si and that the other areas contain Al and O. The reason for the height differences could be that the Al matrix was easily dissolved through the immersion test and that the large Si-rich precipitate was little dissolved. In addition, the higher areas suggest that the large precipitates in Fig. 6 are mainly composed of Al and O. This result suggests that the high areas are corrosion products of Al. As Chiba et al.²⁹⁾ reported, preferential dissolution of Al substrate formed corrosion products, resulting in the formation of the higher areas.

Focusing on the fact that the Al matrix is easier to dissolve than the Si-rich precipitates, the reason why the anodic current becomes smaller with increasing the precipitate area ratio can be understood. **Fig. 8** shows a schematic representation of the Al dissolution and anodic current with precipitate area ratios. When the precipitate area ratio is low, the area where Al can be dissolved is large and the anode current is large. When the precipitate area ratio is high, the area where Al can be dissolved is small and the anode current is smaller. The solubility difference between Al matrix and Si-rich precipitates causes the anodic current to change depending on the precipitate area ratio.

4. Conclusions

An Sf-MDC was fabricated by a 3D printer and attached to an optical microscope. Using the revolving carousel of the optical microscope, it was possible to switch between the lens and Sf-MDC at the same observation/measurement area. Precipitates of Al-Si alloy were investigated by the Sf-MDC. As the precipitate area ratio at the measured area increased, the open circuit potential increased and the anodic current decreased. From the surface observations after the immersion test, it was found that the Al matrix is more soluble than the Si-rich precipitate. It was assumed that the difference in the area where Al could be dissolved was the reason of the change in the anodic current depending on the precipitate area ratio.

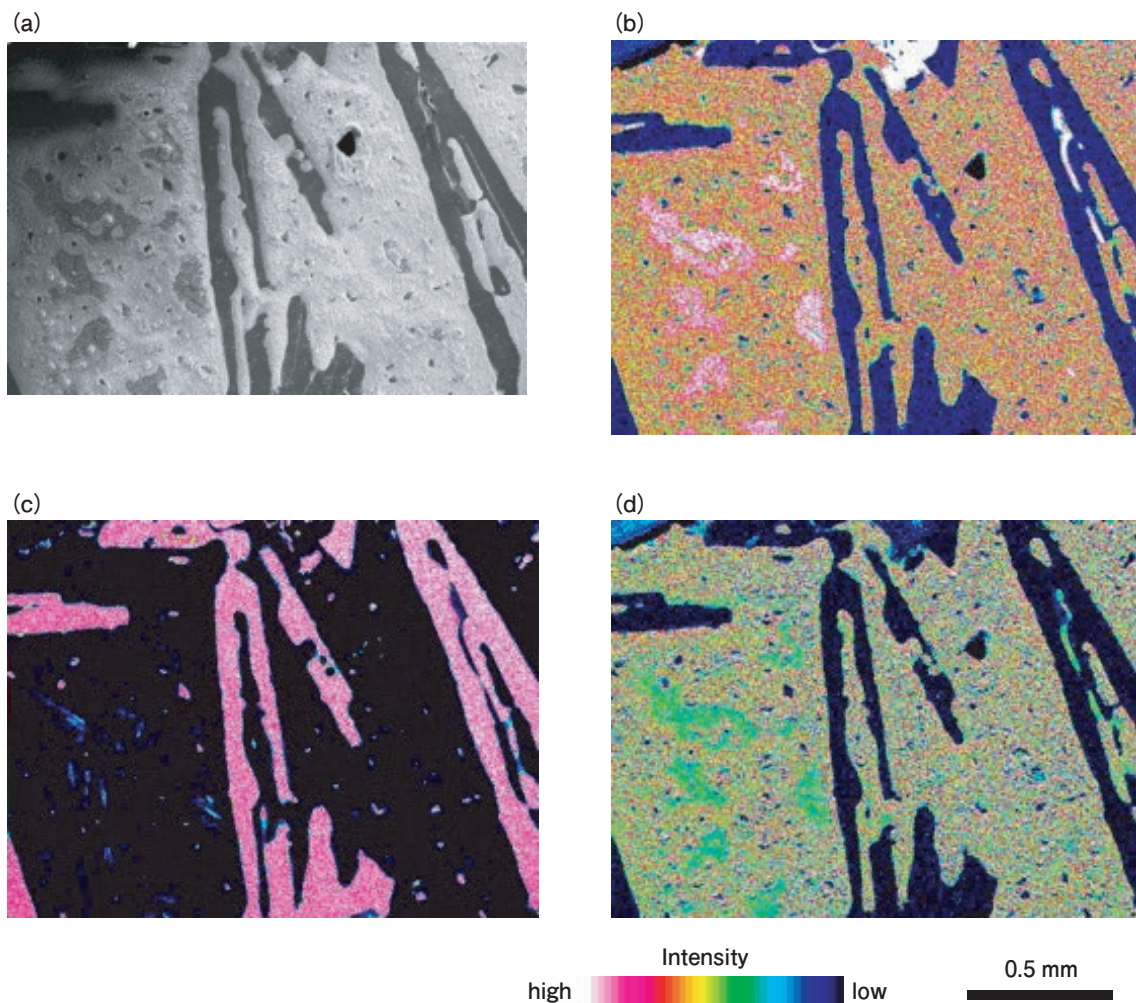


Fig. 7 (a) SEM image and elemental mapping by EDS at the same area as in Figure 5, (b) Al, (c) Si, and (d) O.

Precipitate area ratio	Low	High
Al dissolution area	<p>Large</p> <p>Al rich</p> <p>Si rich</p>	<p>Small</p> <p>Al rich</p> <p>Si rich</p>
Anodic current	Large	Small

Fig. 8 Schematic representation of relationship between precipitate area ratios and measured anodic current by potentiodynamic polarization with the 3D printed Sf-MDC. The precipitate is Si rich and the matrix is Al rich.

Acknowledgments

SEM and LSCM observation of this work was conducted at the Laboratory of XPS analysis, Joint use facilities, Hokkaido University.

REFERENCES

- 1) C. Garcia, F. Martin, P. de Tiedra, Y. Blanco and M. Lopez: Corros. Sci., **50** (2008) 1184-1194.
- 2) T. Suter and H. Böhni: Electrochim. Acta, **43** (1998) 2843-2849.
- 3) M. Sakairi, T. Nakayama, T. Kikuchi, S. Hasizume and K. Fushimi: ECS Trans., **52** (2009) 281-290.
- 4) A. W. Hassel and M. M. Lohrengel: Electrochim. Acta, **42** (1997) 3327-3333.

- 5) C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel and J. W. Schultze: *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 2009–2016.
- 6) B. Walther, J. Schilm, A. Michaelis and M. M. Lohrengel: *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 7732–7737.
- 7) A. Schreiber, C. Rosenkranz and M. M. Lohrengel: *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 7738–7745.
- 8) M. Sakiri, Y. Goto, K. Fushimi, T. Kikuchi and H. Takahashi: *Electrochemistry (Tokyo)*, **78** (2010) 118–121.
- 9) M. M. Lohrengel: *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 3265–3271.
- 10) H. Böhni, T. Suter, and A. Schreyer: *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1361–1368.
- 11) J. P. Kollender, A. I. Mardare and A. W. Hassel: *Chemphyschem*, **14** (2013) 560–567.
- 12) C. L. Bentley, M. Kang and P. R. Unwin: *Curr. Opin. Electrochem.*, **6** (2017) 23–30
- 13) T. Tarnev, H. B. Aiyappa, A. Botz, T. Erichsen, A. Ernst, C. Andronesco and W. Schuhmann: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 14265–14269.
- 14) H. Böhni, T. Suter, and F. Assi: *Surf. Coat. Technol.*, **130** (2000) 80–86.
- 15) M. M. Lohrengel, C. Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehring, B. Van den Bossche and J. Deconinck: *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 2863–2870.
- 16) M. M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann and J. W. Schultze: *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3203–3211.
- 17) K. Fushimi, S. Yamamoto, R. Ozaki and H. Habazaki: *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 2529–2537.
- 18) M. Sakairi, T. Yamaguchi, T. Murata and K. Fushimi: *ECS Trans.*, **50** (2013) 255–262.
- 19) M. Sakairi, F. Nishino and R. Itzinger: *Surf. Interface Anal.*, **48** (2015) 921–925.
- 20) T. Murata, Y. Goto, M. Sakairi, K. Fushimi and T. Kikuchi: *ECS Trans.*, **33** (2011) 57–63.
- 21) S. Hashizume, T. Nakayama, M. Sakairi and K. Fushimi: *Zairyo-to-Kankyo*, **60** (2011) 196–201.
- 22) J. P. Kollender, M. Voith, S. Schneiderbauer, A. I. Mardare and A. W. Hassel: *J. Electroanal. Chem.*, **740** (2015) 53–60.
- 23) J. P. Kollender, A. I. Mardare and A. W. Hassel: *Electrochim. Acta*, **179** (2015) 32–37.
- 24) K. Summers and D. Chidambaram: *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020) 121501.
- 25) M. Bilal and M. Sakairi: *J. Adv. Res.*, **26** (2020) 43–51.
- 26) M. Bilal and M. Sakairi: *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020) 081501.
- 27) M. Bilal and M. Sakairi: *Materials Today Communications*, **26** (2021) 102053.
- 28) M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa: *Electrochim. Acta*, **131** (2014) 123–129.
- 29) M. Chiba, S. Saito, H. Takahashi and Y. Shibata: *J. Solid State Electrochem*, **19** (2015) 3463–3471.
- 30) R. I. Revilla and I. D. Graeve: *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018) C532.



Kei Sakata
Japan International Consultants
for Transportation Co., Ltd.



Muhammad Bilal
Department of Chemistry, Lehigh University



Masatoshi Sakairi
Faculty of Engineering,
Hokkaido University. Ph. D. (Eng.)



Takuya Murata
Research & Development Division,
UACJ Corporation

Mechanism of High Grain Refinement Effectiveness on New Grain Refiner “TiBAI Advance” *

Akihiro Minagawa** and Matthew Piper***

Grain refiners are used in the aluminum DC casting process to refine the cast structure. On the other hand, high levels of TiB_2 particles and other inclusions from the grain refiner can cause clogging of the melt filter. Improvement of the grain refinement effectiveness is required in order to reduce the addition level of grain refiners. The grain refiner manufacturer AMG developed “TiBAI Advance”, which is a high performance Al-3Ti-1B (mass%, following is same) grain refiner. TiBAI Advance has passed a special casting test to provide grain refiners with a high grain refinement efficiency. However, the reason why it shows such high grain refinement effectiveness is yet to be clarified. In this work, the grain refinement effectiveness of TiBAI Advance was compared to that of conventional grain refiners. In addition, the TiB_2 agglomerate size distributions were measured in each refiner and applied to the new UACJ model for grain size prediction. TiBAI Advance was demonstrated to have superior grain refinement effectiveness compared with other conventional grain refiners. Furthermore, the predicted grain size from the new UACJ model agreed well with the experimental results. Based on these results, it was estimated that the superior grain refinement effectiveness of TiBAI Advance is due to the smaller size of TiB_2 agglomerates, and consequently greater number of heterogeneous nuclei available for any given volume fraction of TiB_2 .

Keywords: Aluminum, DC casting, Grain refiner, Grain refinement, Boride, Agglomerate

1. Introduction

In aluminum DC casting processes, grain refinement is necessary to promote a fine, equiaxed grain structure, which reduces the risk of casting defects such as hot tears^{1), 2)}. It is commonplace to use grain refiner alloy additions as a convenient means of obtaining the desired grain structure. Typical grain refiners are based on the Al-Ti-B system, and contain TiB_2 and Al_3Ti particles. Al_3Ti particles dissolve after addition, contributing to the solute titanium content. Although an effective grain refinement particle, excessive additions of TiB_2 particles (and other inclusions associated with grain refiners) can cause clogging of the melt filter³⁾. In order to reduce the necessary addition levels of grain refiner, an improvement in the grain refinement effectiveness is required. The grain refiner manufacturer AMG Aluminum has developed “TiBAI Advance”, which is

a high-performance Al-3Ti-1B grain refiner. TiBAI Advance has passed a special, proprietary casting test to guarantee a high grain refinement efficiency – meaning that, despite lower addition rates, finer grain sizes can be realized. However, the fundamental reason why it demonstrates such high grain refinement effectiveness still requires clarification.

Many investigations concerning the mechanism of grain refinement have been reported^{4)~12)}. Maxwell and Hellowell developed a numerical approach to predict grain size⁴⁾. They concluded that the number of nucleation events depends on recalescence under isothermal conditions. Greer et al. proposed a free growth model based on that of Maxwell and Hellowell^{5), 6)}. This model defined the initiation of free growth of grains on an inoculated particle by undercooling of melt, and is well-known by those in the industry because of its accuracy in the prediction of grain sizes. However, even with the free growth

* The main part of this paper has been published in Light Metals 2021, ed. by L. Perander, (2021), 844-849.

** Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** AMG Aluminum

model, the differences between more or less efficient refiners cannot be explained⁶. More recently, it has been suggested that the size and distribution of TiB₂ agglomerates, rather than individual particles, is the cause of different grain refinement efficiencies^{13, 14}, however, this aspect has not been applied to the grain size prediction model.

In this study, the mechanism of high grain refinement effectiveness of TiBAl Advance was explored via comparison with conventional grain refiners. In addition, TiB₂ agglomerate size distributions were measured in each refiner, the results of which were applied to the new UACJ model for grain size prediction.

2. Experimental method

The grain refinement efficiency of four grain refiner samples was investigated. **Table 1** shows the sample list of grain refiner. The grain refinement effectiveness was evaluated using the AA TP1 test. In this study, amount of melt was reduced to 5 kg to improve workability. (AA TP1 standard is 10 kg.) Other aspects of the test method followed the AA TP1 standard. **Table 2** describes the casting conditions. Addition levels of grain refiner were 0.1, 0.07, 0.05 and 0.03 % for each grain refiner. These tests were carried out in 99.7 % purity aluminum. The chemical content of the base aluminum (before addition of grain refiner) was determined by spark optical emission spectroscopic analysis and is shown as C_0 in **Table 3**. 5 kg of base aluminum was melted by an electric furnace and maintained in the range of 713-723 °C. The grain refiner was added to the molten aluminum, and stirred for 30 seconds by graphite stick. In addition, the molten aluminum was again stirred for 15 seconds before taking cast samples. The cast samples were taken by a conical steel ladle 10 minutes after the grain refiner addition. The ladle was removed to the cooling equipment and quenched from bottom. The cooling rate at the observation position of microstructure was 6.4 K/s. The cross section at a position 38 mm from the ingot bottom was polished. The microstructures were observed by an optical microscope. The average grain size was measured by the planimetric method.

Table 1 Sample list of grain refiner.

Sample name	Manufacturer	Chemical content (mass%)
TiBAl Advance	AMG	Al-3Ti-1B
AMG 5/1	AMG	Al-5Ti-1B
B 3/1	B	Al-3Ti-1B
B 5/1	B	Al-5Ti-1B

Table 2 Casting conditions.

Parameters	Values	Unit
Grain refiner	4	type
Addition level of grain refiner	0.03, 0.05, 0.07, 0.1	%
Base aluminum	99.7	%
Amount of melt	5	kg
Melt temperature	991	K
Holding time	10	min
Cooling rate	6.4	K/s

Table 3 Chemical content of base aluminum (mass%).

Solute element	Fe	Si	V	Ti
C_0	0.10	0.03	0.02	0.005

3. Grain size prediction model

A UACJ prediction model for grain size is based on the free growth model⁹. Part of the equation was modified from the free growth model to take into account the liquidus slope m , the equilibrium partition coefficient k and initial content C_0 for all solute elements. The free growth of a crystal on a TiB₂ particle depends on the undercooling ΔT_{fg} . The undercooling ΔT_{fg} required to start the free growth is given by

$$\Delta T_{fg} = \frac{2\sigma}{\Delta S_V r^*} \quad (1)$$

where ΔS_V is the entropy of fusion per unit, σ is the solid-liquid interfacial energy, and r^* is the critical embryo radius. The overall melt undercooling ΔT is the sum of the solute undercooling ΔT_s and the curvature undercooling ΔT_c . The solute undercooling ΔT_s is given by

$$\Delta T_s = m(C_0 - C_{IL}) \quad (2)$$

where C_{IL} is the solute content in the liquid at the solid-liquid interface. C_0 is the solute content in the melt. The curvature undercooling ΔT_c is given by

$$\Delta T_c = \frac{2\sigma}{\Delta S_v r} \quad (3)$$

where r is the radius of the spherical crystal. The invariant-size approximation model¹⁵⁾ was proposed for the diffusion controlled growth of a spherical precipitate of radius in a solid matrix. According to the model, the radius of a spherical particle is given by

$$r = \lambda(D \cdot t)^{1/2} \quad (4)$$

and differentiating eq.4 with respect to time gives the growth rate of the spherical crystals as

$$V = \frac{dr}{dt} = \frac{\lambda^2 D}{2r} \quad (5)$$

where D is the solute diffusion coefficient in the liquid and t is the time. λ is an interfacial parameter and obtained from the interface composition profiles¹⁵⁾ as

$$\lambda = \left(\frac{-S}{2\pi^{1/2}} \right) + \left(\frac{S^2}{4\pi} - S \right)^{1/2} \quad (6)$$

in which

$$S = \frac{2(C_{IL} - C_0)}{(C_{IS} - C_{IL})} \quad (7)$$

where C_{IS} is the solute content in the solid at the solid-liquid interface. S can vary between -2 and 0⁴⁾. Substituting Eq.2 and the equilibrium partition coefficient $k = C_{IS}/C_{IL}$, Eq.7 becomes

$$S = -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{m(k-1)(C_0 - \Delta T_s/m)} \quad (8)$$

The value of one element can be used for parameters like m , k and C_0 in case of Eq.8. Therefore, Eq.8 has been modified to consider alloys including numerous elements. In most cases, ΔT_s is very small with TiB_2 particle and $\Delta T_s/m$ can be ignored. Consequently, Eq.8 becomes

$$S \approx -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{mC_0(k-1)} = -2 \frac{\Delta T_s}{Q} \quad (9)$$

in which

$$Q = mC_0(k-1) \quad (10)$$

where Q is termed the growth-restriction parameter. By using parameter Q , it is possible to consider m and k for all solute content, regardless of element. Furthermore, where ΔT_s is very small (< 1 K) and Q values are an order of magnitude larger than ΔT . That means $|S| \ll 1$ and Eq.6 simplified to

$$\lambda \approx (-S)^{1/2} = \left(2 \frac{\Delta T_s}{Q} \right)^{1/2} = \left(\frac{2(\Delta T - \Delta T_c)}{Q} \right)^{1/2} \quad (11)$$

The calculation process is the same as that of the free growth model. The temperature decreases at each time step according to the set cooling rate. Each grain will grow at the rate calculated by Eq.5 if the total undercooling ΔT reaches or exceeds ΔT_{ig} . In this study, the TiB_2 agglomerate radius was treated as r^* in Eq.1, because the TiB_2 agglomerate were assumed to act as a heterogeneous nuclei. The rising temperature, which is the total latent heat divided by the specific heat, was added to the next time step. **Tables 4 and 5** show the physical property values and the solute element parameters used in calculations, respectively. The soluble titanium from the grain refiner was calculated, according to the addition level, and added to the initial titanium content.

In this study, TiB_2 agglomerate size distributions were applied to the model. Longitudinal cross sections of the grain refiners were polished. In order to measure the TiB_2 agglomerate size, the polished surface was deep etched by 5 mass% NaOH aqueous solution for 15 minutes. The etched surface of the samples was observed by SEM. The observed points were near surface of the rod and center of diameter.

Table 4 The material parameters used in the calculation⁵⁾.

Physical property	Symbol	Units	Value
Solid-liquid interfacial energy	σ	J/m ²	158×10^{-3}
Entropy of fusion per unit volume	ΔS_v	J/(K m ³)	1.112×10^6
Enthalpy of fusion per unit volume	ΔH_v	J/m ³	9.5×10^8
Heat capacity of melt per unit volume	C_{pv}	J/(K m ³)	2.58×10^6
Diffusivity in melt (Ti in Al)	D	m ² /s	2.52×10^{-9}

4 samples were taken at each position, giving a total of 8 SEM images for every sample. The TiB₂ agglomerate sizes were measured as equivalent diameter of projected area by imageJ software¹⁶.

4. Results

The results of the AA TPI test are shown in Fig. 1. The grain refinement effectiveness of TiBAI Advance surpassed that of the conventional grain refiners at all addition rates. Conversely, the grain refinement effectiveness of “B 3/1” was poor, especially at the 0.03 % addition level. In these test conditions it was found that the grain size achieved with “B 5/1” at the refiner addition of 0.1 % could be achieved with 0.05 % refiner addition level by using TiBAI Advance.

Fig. 2 shows the cumulative frequency distributions of TiB₂ agglomerates, as revealed by the deep etch technique in the grain refiner microstructures. The horizontal axis represents the equivalent diameter of projected area of TiB₂ agglomerate, with the vertical axis representing the

cumulative frequency of volume. The graph shows that TiBAI Advance has a distribution of generally smaller TiB₂ agglomerates compared with other grain refiners. These distributions were applied to the UACJ prediction model to calculate the number of TiB₂ agglomerates by size classification. A comparison of grain size between experiments and calculations is shown in Fig. 3. By considering the TiB₂ agglomerates as heterogeneous nuclei, the predicted values are in good agreement with the experimental results.

5. Discussion

Good prediction accuracy was obtained by consideration of the TiB₂ agglomerate size distribution, providing confirmation that larger TiB₂ agglomerates act as a heterogeneous nuclei prior to smaller ones. However, in the case that the grain

Table 5 The solute element parameters used in the calculation⁵.

Solute element	$m/K \cdot s^{-1}$	$k/-$
Fe	-2.925	0.03
Si	-6.62	0.12
V	9.71	3.33
Ti	25.63	7

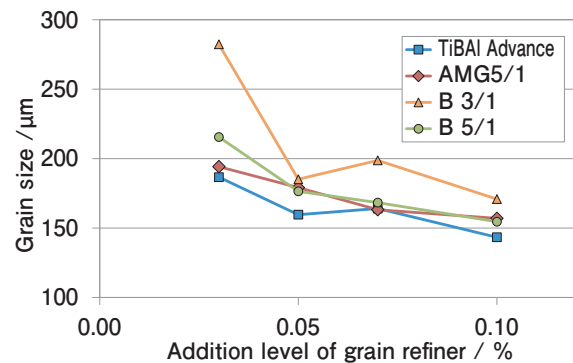


Fig. 1 Grain refinement test results.

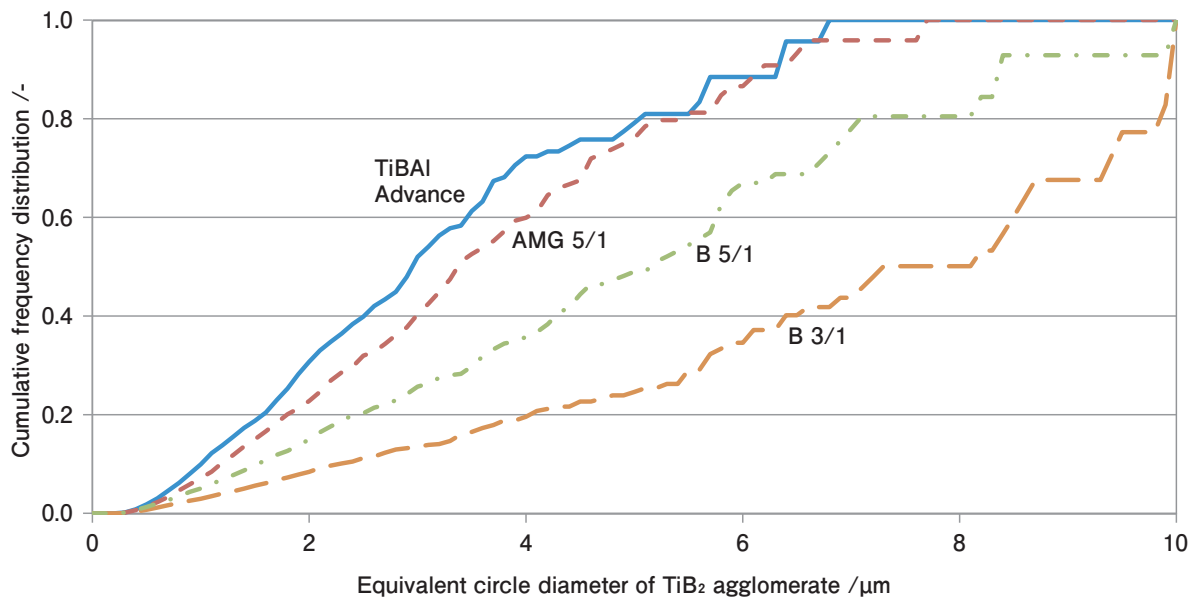


Fig. 2 Cumulative frequency distribution of TiB₂ agglomerate.

refiner contains larger TiB_2 agglomerates, the total number of TiB_2 agglomerates must decrease, given a constant volume fraction of TiB_2 . Consequently, it is considered that the grain refinement effectiveness of "B 3/1" and "B 5/1" was observed to be comparatively less at lower addition rates, due to fewer available heterogeneous nuclei.

There are few reports of the heterogeneous nuclei detected in the cast sample¹⁷. In order to validate the model, it is necessary to confirm the presence of the TiB_2 agglomerates, in or near to the center of grains in the cast samples. Therefore, the cast samples with the target addition level of 0.1 % were observed using SEM. These samples were deep etched in 5 mass% NaOH aqueous solution for 15 min before observation to facilitate easier detection of the TiB_2 agglomerates. Fig. 4 shows an example of the observation, where a TiB_2 agglomerate in the center of a grain was observed. The number of the observed TiB_2 agglomerates was five or more in each cast sample. The equivalent circle diameters, (based on the projected area) of the observed TiB_2 agglomerates

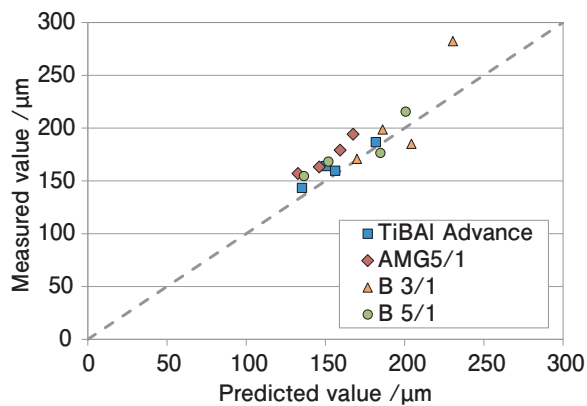


Fig. 3 Comparison of grain size between experiment and calculations.

were measured. Fig. 5 shows the comparison between the measured values and the predicted values of TiB_2 agglomerate diameters, for each grain refiner type. The predicted value is the average diameter of TiB_2 agglomerate predicted to initiate nucleation, determined by the agglomerate size distributions from Fig. 2 and calculated by the model. The predicted value and measured value show good agreement. From these results, it is estimated that TiB_2 agglomerates can act as heterogeneous nuclei, thus providing validation for the model. Therefore, it is suggested that the high grain refinement effectiveness of TiBAI Advance grain refiner is due to the smaller size of TiB_2 agglomerates, and consequently a greater number of heterogeneous nuclei available for any given volume fraction of TiB_2 . In order to confirm whether the TiB_2 agglomerates acted as heterogeneous nuclei, future investigation into the crystal orientations between TiB_2 agglomerates and aluminum grains is required.

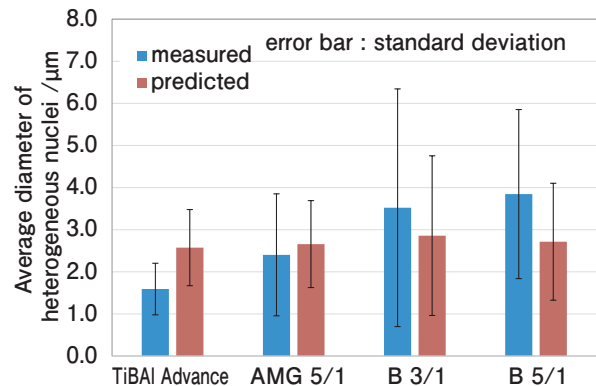


Fig. 5 Comparison of TiB_2 agglomerate size between measured value and predicted value.

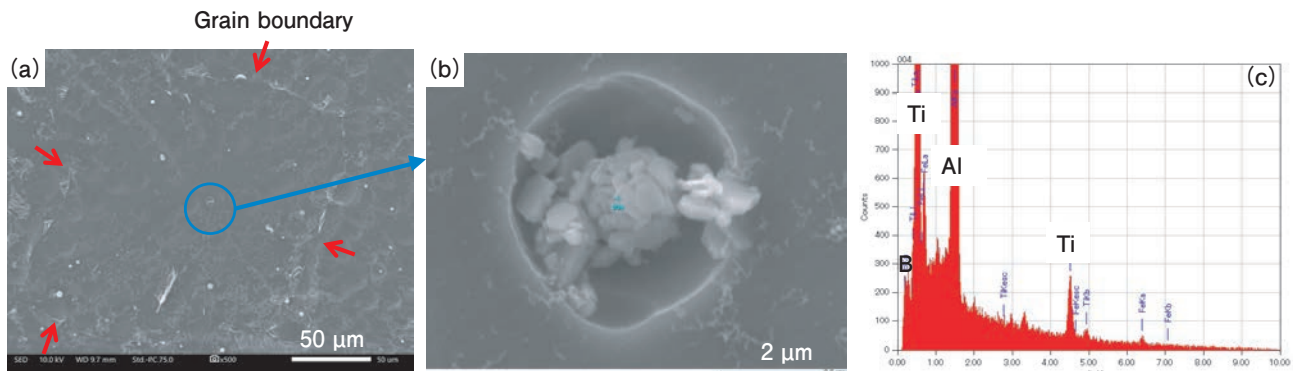


Fig. 4 (a) SEM image of a grain. Red arrow indicates the grain boundary, (b) SEM image of TiB_2 agglomerate. (c) The result of content analysis by EDS.

6. Conclusion

1. TiBAI Advance showed a high grain refinement effectiveness, which can be exploited to reduce addition levels of grain refiners in the casthouse.
2. The average TiB_2 agglomerate size in TiBAI Advance was smaller when compared with that of the conventional grain refiners.
3. The experimental and predicted grain sizes were in good agreement when the TiB_2 agglomerate size distribution was applied to the prediction model.
4. The size of the observed TiB_2 agglomerates in or near to the center of grains showed good agreement between measured and predicted values.
5. From these results, it was suggested that “TiBAI Advance” shows high grain refinement effectiveness due to the smaller size of TiB_2 agglomerates, and consequently greater number of heterogeneous nuclei available for any given volume fraction of TiB_2 .
6. The UACJ prediction model was proved to be valid and useful.

Acknowledgment

This is a post-peer-review, pre-copyedit version of an article published in *Light Metals 2021*. The final version is available online at: https://doi.org/10.1007/978-3-030-65396-5_111.

REFERENCES

- 1) D. G. Eskin, Suyitno and L. Katgerman: *Prog. Mater. Sci.*, **49** (2004), 629-711.
- 2) S. Li, K. Sadayappan and D. Apelian: *Metall. Mater. Trans. B*, **44** (2013), 614-623.

- 3) C. Voigt, B. Fankhänel, B. Dietrich, E. Storti, M. Badowski, M. Gorshunova, G. Wolf, M. Stelter and C. G. Aneziris: *Metall. Mater. Trans. B*, **51** (2020), 2371-2380.
- 4) I. Maxwell and A. Hellawell: *Acta Metall.*, **23** (1975), 229-237.
- 5) A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans and D. J. Bristow: *Acta Mater.*, **48** (2000), 2823-2835.
- 6) A. M. Bunn, P. V. Evans, D. J. Bristow and A. L. Greer: *Light Metals 1998* (1998), 963-968.
- 7) D. H. StJohn, M. Qian, M. A. Easton and P. Cao: *Acta Mater.*, **59** (2011), 4907-4921.
- 8) M. A. Easton and D. H. StJohn: *Mater. Sci. Eng. A*, **486** (2008), 8-13.
- 9) M. Qian, P. Cao, M. A. Easton, S. D. McDonald and D. H. StJohn: *Acta Mater.*, **58** (2010), 3262-3270.
- 10) W. Dai, X. Wang, W. Zhao and Q. Han: *Light Metals 2014*, (2014), 945-949.
- 11) R. Vainik, L. Backerud and J. Courtenay: *Light Metals 2006*, (2006), 789-791.
- 12) A. Prasad, S. D. McDonald, H. Yasuda, K. Nogita and D. H. StJohn: *J. Cryst. Growth*, **430** (2015), 122-137.
- 13) A. Minagawa: *Light Metals 2020*, (2020), 988-993.
- 14) G. Salloum-Abou-Jaoude, P. Jarry, P. Celle and E. Sarrazin: *Light Metals 2020*, (2020), 994-999.
- 15) H. B. Aaron, D. Fainstein and G. R. Kotler: *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 4404-4410.
- 16) C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri: *Nature Methods*, **9** (2012), 671-675.
- 17) S. Furuta, A. Minagawa, I. Matsui, Y. Murakami, N. Omura, A. Takeuchi, K. Uesugi and M. Kobayashi: *Materialia*, **10** (2020), 100663.



Akihiro Minagawa
Research Department II,
Research & Development Division,
UACJ Corporation



Matthew Piper
AMG Aluminum

Numerical Analysis of Fillet Shape and Molten Filler Flow during Brazing in the Al-Si Alloy of Automotive Radiator*

Hirokazu Tanaka**

In the brazing process of an automobile radiator, eutectic melting of the Al-Si filler alloy of the clad sheets, fillet formation in the brazed joints, and the flow of the molten filler metal on the solid core metal between joints are occurring continuously. With regard to designing heat exchangers, the optimum placement of the filler metal, considering the flow of the molten filler metal, is an important subject. In this study, a new numerical analysis was applied to predict the shape of the fillets and the molten filler flow. The molten filler flow was calculated using the difference method applied to a one-dimensional unsteady flow that is assumed to be a uniform flow of incompressible viscous fluid between two parallel plates. Among some numerical results, when the hydraulic mean depth of the flow path was reduced 0.3 times, the calculation results were consistent with the actual values. It was necessary to narrow the flow path because it was calculated assuming that the flow of brazing was between two parallel flat plates, whereas the actual flow path of the molten filler metal was not flat and a large flow resistance was produced.

Keywords: automotive radiator, brazing, fillet, numerical analysis, clad sheet

1. Introduction

Aluminum heat exchangers for automotive applications are widely manufactured using a vacuum or controlled atmosphere brazing¹⁾. The brazing sheets comprising an Al-Mn series core alloy clad with an Al-Si series filler alloy are used in tubes and fins components. In recent years, since the thickness of the brazing sheets has been decreasing with the weight reduction of the heat exchangers^{2), 3)}, the quantity of filler metal supplied to the joint has also been decreasing. In addition, even if a sufficient quantity of filler metal would be placed near each joint prior to brazing, the individual size of the fillet at a joint would be insufficient because the molten filler metal does not stay in the intended joint but flows to other joints. Therefore, in the design and manufacture of heat exchangers, the optimum placement of the filler metal, considering the molten filler flow, is an important subject to form sufficient fillets in the brazed joints. However, the filler flow during brazing between joints is not fully understood. To overcome this problem, it is effective to predict

the quantity of the molten filler and the fillet shape at each joint during brazing. Furthermore, the prediction of the filler flow is very useful to optimize the brazing conditions and reduce brazing defects.

Concerning the prediction of the fillet shape, there have been some numerical analyses based on the finite element method, in which the summation of surface energy, potential energy, and interface energy of the fillet was minimized^{4)~6)}. According to these results, the actual values and the calculated values of the fillet shape were in good agreement. For the prediction of the molten filler flow, a study examined the phenomenon in which molten 4343 filler flowed through the artificial micro groove formed on the 3003 substrate⁷⁾. The results showed that the actual flow distance of the molten filler was smaller than that of the calculated value based on the modified version of the capillary flow model of Washburn⁸⁾, advanced by Yost et. al.⁹⁾. In this study, since the single groove model simplified the molten filler flow, it was impossible to predict the complicated molten filler flow of the actual heat exchangers.

* The main part of this paper has been published in Materials Transactions, **62** (2021), 498-504.

** Operations Technology, Tri-Arrows Aluminum, Inc.

Computational fluid dynamics has been used and applied in various technical fields, and there has been an example of numerical analysis of water flow in underground diversion channels¹⁰. The primary feature of this particular study is the unsteady flow of water in the main tunnel and the simultaneously changing water level in the vertical shafts connected to the main tunnel. The molten filler flow is considered to be similar to the flow in underground diversion channels. This is because the molten filler flow on the surface of the tube material is equivalent to the water flow in the main tunnel, and the transformation of the fillet shape is equivalent to the changing water level in the vertical shaft. Although it is difficult to calculate the molten filler flow using the same analytical model of the underground diversion channel, it is possible to apply the discretization method of this model to the molten filler flow model.

This paper describes a unique numerical model of the fillet shape and the molten filler flow during brazing for an automotive radiator with reference to the water flow in underground diversion channels. Subsequently, the fillet shape of the actual radiator was compared with the calculated value. Based on the results, the growth of the fillet with increasing temperature during brazing is discussed.

2. Experimental Procedure

2.1 Measurement of fillet shape of the actual radiator

The fillet shape was measured using a radiator that was brazed in an inert gas atmosphere while measuring the temperature of the plate and the tube.

The radiator consists of a press-formed header plate, a welded oval tube, and a corrugated fin, as shown in **Fig. 1**. The header plate was made of a brazing sheet with a thickness of 1.2 mm, composed of a 3000 series alloy core material clad with 4343 (Al-7.5mass%Si) of 10% clad ratio. The tube was also made of the brazing sheet above mentioned with a thickness of 0.23 mm, and with 4045 (Al-10.0mass%Si) of 13% clad ratio. The fin was made of a 3000 series bare sheet with a thickness of 0.05 mm. The brazing condition was an oxygen concentration of 100 ppm or less and the maximum temperatures of 867 K and 869 K for the plate and the tube in the center of the core, respectively.

The tube at the center of the core was cut out along with the plate and fins, and the cross-section microstructure of the plate-tube joint and the fin-tube joint were observed at the center of the tube width. The curvature radius of the fillet was measured by image analysis of the cross-section microstructure. The curvature radii of the twenty fin-tube fillets located within 50 mm from the plate-tube joint were measured continuously. In addition, the curvature radii of the fillet at the fin-tube every 25 mm, located 50-200 mm from the plate-tube joint, were also measured. **Fig. 2** (a) shows the fillet at the plate-tube joint, and **Fig. 2** (b) and (c) show the fillets at the fin-tube joints, located at 15.5 mm and 200.0 mm from the plate-tube joint. The numbers in the figure show the measured curvature radius of each fillet. The near and far sides of the fin-tube joint in **Fig. 2** (b) demonstrate the positional relationship from the plate-tube joint.

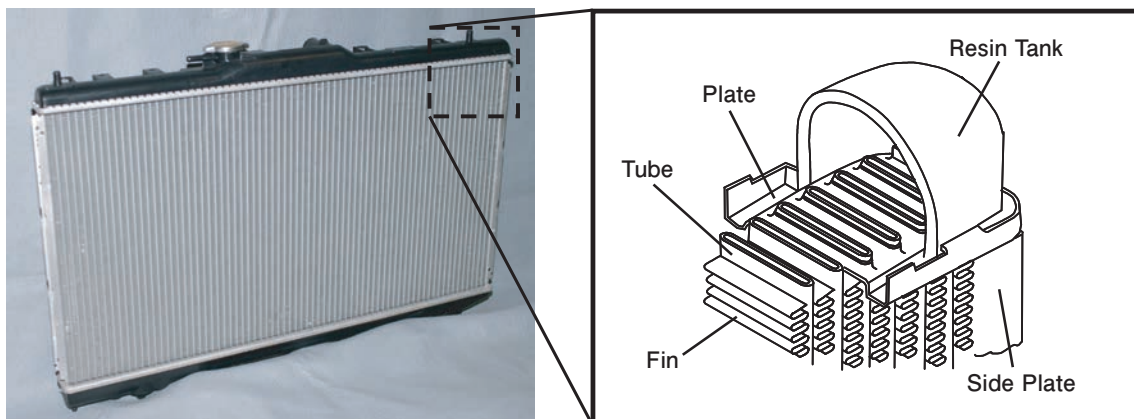


Fig. 1 Components of an automotive radiator.

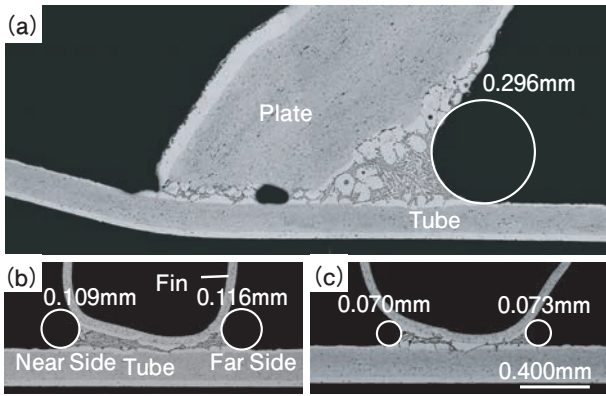


Fig. 2 Cross sections and curvature radii of fillets at joints. (a) Plate-tube joint. Fin-tube joints located at (b) 15.5 mm and (c) 200.0 mm from the plate-tube joint.

2.2 Numerical model of the fillet shape and molten filler flow

Numerical analysis of the fillet shape and the molten filler flow was performed according to the flow chart in **Fig. 3**. These calculations were based on the following assumptions:

- a) The effect of gravity is negligible.
- b) The solidification shrinkage is negligible.
- c) The motion of the molten filler in the fillet is negligible.
- d) The effect of flux is negligible.

2.2.1 Materials, joint shape, and brazing conditions

The specifications of the plate, tube, and fin materials are the same as those of the actual radiator, as shown above. The shapes of the plate-tube and fin-tube joints are traced from the cross-sections shown in **Fig. 2** by image analysis. With regard to the shapes of fin-tube joints, since the fin shapes were different depend on each joint, these shapes were adjusted to the one average shape. The brazing temperature at the plate-tube joint T_P and the fin-tube joint T_F was obtained from the actual measurement results shown in **Fig. 4**. To simplify the calculations, the time elapsed during the cooling phase has been removed from the brazing temperature cycle.

2.2.2 Fillet shape

It is assumed that the fillets are formed by absorbing the molten filler through capillary action along the gap between the two members forming the

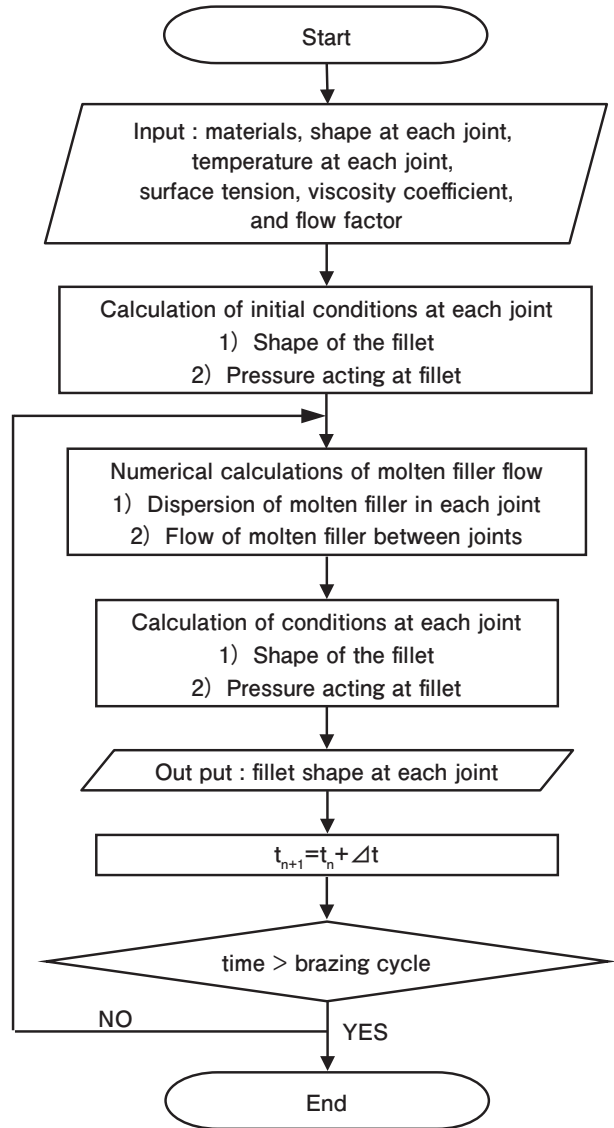


Fig. 3 Flow chart for numerical analysis of the fillet shape and the filler flow.

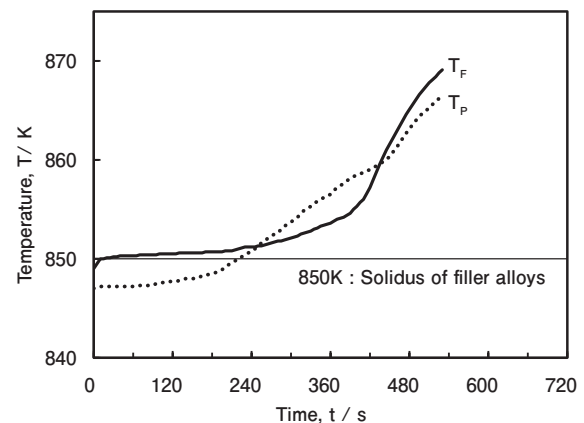


Fig. 4 Temperature-time curve during brazing, excluding the cooling phase.

joint. **Fig. 5** shows the schematic of the fillet between part 1 and part 2. The schematic of the fillet surface, defined by a circular arc whose center is located at

coordinates (X_0, Y_0) , can be described as

$$X=R\cos \theta +X_0 \tag{1}$$

$$Y=R\sin \theta +Y_0 \tag{2}$$

where R represents the curvature radius of the membrane of the fillet. The coordinate of the point of intersection of part 1 and the membrane is given as follows:

$$X_{part1}=R\cos \theta_1+X_0 \tag{3}$$

$$f_{part1}(X_{part1})=R\sin \theta_1+Y_0 \tag{4}$$

The inclinations of the membrane at $\{X_{part1}, f_{part1}(x)\}$ and $\{X_{part2}, f_{part2}(x)\}$ are given as

$$-1/\tan \theta_1=df_{part1}(X_{part1})/dx+\tan \theta_{part1} \tag{5}$$

$$-1/\tan \theta_2=df_{part2}(X_{part2})/dx-\tan \theta_{part2} \tag{6}$$

where $f_{part1}(x)$ and $f_{part2}(x)$ represent the shape functions of part 1 and part 2, respectively, and θ_{part1} and θ_{part2} denote the contact angle between the membrane and each part. The cross-sectional area of the fillet is calculated as follows:

$$S=1/2\left|\sum_{j=1}^n(X_j-X_{j+1})(Y_j+Y_{j+1})\right| -R^2/2\int_{\theta_2}^{\theta_1}\cos^2\theta d\theta \tag{7}$$

Through eq. (7), the cross-sectional area of the fillet is calculated by subtracting the area within the membrane arc under (X_0, Y_0) , from the quadrilateral

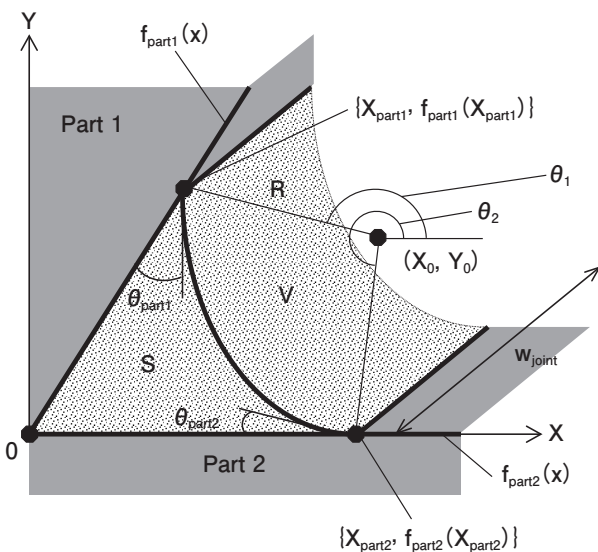


Fig. 5 Schematic of fillet used for calculations.

shaped by the four points: $(0, 0)$, (X_{part1}, Y_{part1}) , (X_0, Y_0) and (X_{part2}, Y_{part2}) . The volume of the fillet is calculated as

$$V=S \cdot w_{joint} \tag{8}$$

where w_{joint} represents the width of the fillet. Five unknown quantities $X_0, Y_0, \theta_1, \theta_2$, and R of the equation of the circular arc can be obtained by solving the simultaneous eqs (3)-(7). An initial condition of the membrane of the fillet is shown in Fig. 6. This shape was calculated under the condition that the volume of the fillet has the minimum value. During brazing, the fillet shape was calculated using the fillet volume that constantly changes due to the inflow and outflow of the molten filler to the joint. The numerical model of the molten filler flow is shown in the next section.

2.2.3 Numerical calculation of molten filler flow

Fig. 7 shows a schematic model of a tube in the radiator with a fin and plate, for numerical calculation. This is a half-tube model based on the longitudinal symmetry of a real radiator tube. There are one plate-tube joint and sixty-seven fin-tube joints. As shown in Fig. 8, the region was divided so that each element included only one joint. The element at $i=0$ is the plate-tube joint and the elements at $i=1$ to 67 are the fin-tube joints. A continuity equation calculates the fillet volume at each element under the conditions

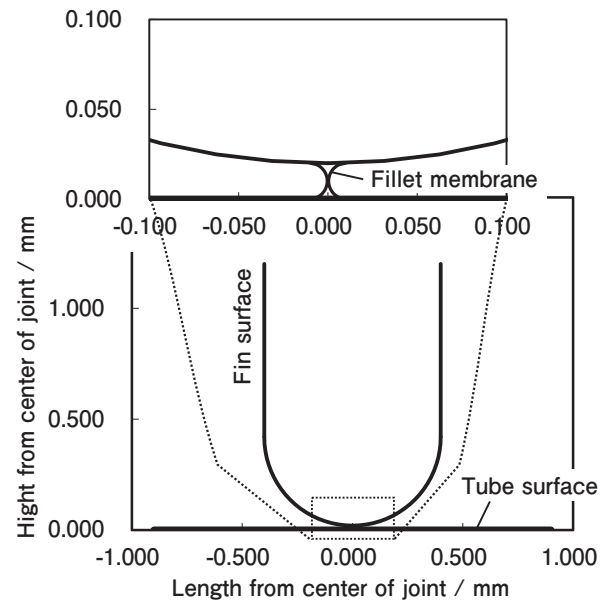


Fig. 6 Initial condition of the membrane of fillet between fin-tube joints.

that give the inflow and outflow of the molten filler at the joint. Thus, the continuity equation can be described as

$$dV_i/dt = Q_{melt_i} + Q_i - Q_{i+1} \tag{9}$$

where Q_{melt_i} is the inflow rate of the molten filler from the tube surface on both sides of joint to the joint, Q_i is the inflow rate of the molten filler from $(i - 1)^{th}$ joint to i^{th} joint, and Q_{i+1} is the outflow rate of the molten filler from i^{th} to $(i + 1)^{th}$ joint. The path of the molten filler flow of Q_{melt_i} , Q_i and Q_{i+1} is the residual filler on the tube surface, as shown in Fig. 8. The residual filler is the molten metal remaining on the surface after the filler metal has been absorbed

into the joints and its thickness is indicated d_i . The continuity equation of the flow rate of the molten filler and the motion equation can be described as

$$\partial Q / \partial x = \partial(uA) / \partial x = 0 \tag{10}$$

$$\rho (\partial u / \partial t + u \partial u / \partial x) = - \partial P / \partial x + \mu \partial^2 u / \partial x^2 \tag{11}$$

where A is the cross-sectional area of the path of the molten filler flow, u is the mean flow velocity, P is the pressure, ρ is the density, and μ is the viscosity coefficient. The molten filler flow is caused by capillary action between the molten metal and solid metal at the joints. P in eq. (11) indicates the pressure difference between the inside and outside of the molten metal membrane as a driving force of capillary action and is calculated by Laplace's equation,

$$P = \gamma / R \tag{12}$$

where γ represents the surface tension of molten aluminum. Note that P is a negative value because the center of the curvature of the membrane is outside the molten metal. This means that the pressure inside the molten metal at the joint is lower than that outside the membrane. It is assumed that the density and the surface tension of molten filler have value of 2700 kg/m^3 and 0.914 N/m^{11} , respectively, and are constant with respect to the brazing temperature.

Assuming that the flow of the molten filler is a steady flow of incompressible viscous fluid between two parallel flat plates and the motion of the molten filler in the fillet is neglected, the average flow rate Q_{ave} obtained from eqs (10) and (11) is described as

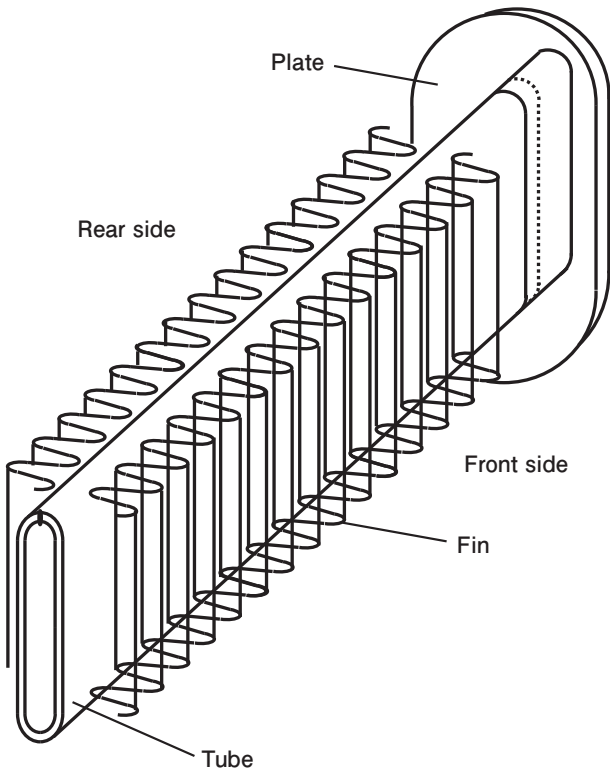


Fig. 7 Symmetric model of the tube with fin and plate.

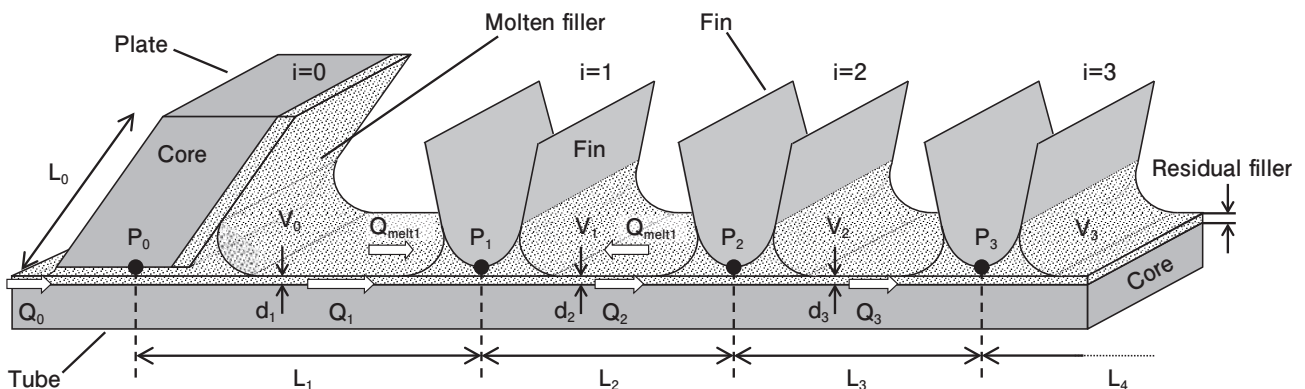


Fig. 8 Mesh division of joints for calculation.

$$Q_{ave} = w(a d)^3 \Delta P / 12 \mu L \tag{13}$$

where w and d are the width and depth of the flow path, respectively, and L is the distance between joints. ΔP is different from P in eq. (11) and indicates the pressure gradient within and between elements for numerical analysis. The molten filler flow was calculated as the flow between two parallel flat plates because it is assumed that the molten filler flows between the oxide film and the core substrate. A correction coefficient a is used for the channel depth d since the flow path is not stable, owing to the destruction of the oxide film, and the interface between the molten filler and the core substrate is not flat. Q_{melt_i} , and Q_i obtained from eq. (13) are as follows:

$$Q_{melt_i} = -w(a d_i)^3 P_i / 12 \mu L_i - w(a d_{i+1})^3 P_i / 12 \mu L_{i+1} \tag{14}$$

$$Q_i = w(a d_i)^3 (P_{i-1} - P_i) / 12 \mu L_i \tag{15}$$

Eq. (14) represents the inflow rate of the generated molten filler on the tube surface between the joints. Here, the first term on the right side represents the inflow between the $(i - 1)^{th}$ and i^{th} joints to the i^{th} joint, and the second term on the right side represents the inflow between the i^{th} and $(i + 1)^{th}$ to the i^{th} joint. Eq. (9) is rearranged based on the time step $t_{n+1} = t_n + \Delta t$:

$$V_i^{n+1} = V_i^n + (Q_{melt_i}^n + Q_i^n - Q_{i+1}^n) \Delta t \tag{16}$$

Substituting eqs (14) and (15) into eq. (16), the following is obtained:

$$V_i^{n+1} = V_i^n + \left[\begin{aligned} & -w(a d_i^n)^3 P_i^n / 12 \mu_i^n L_i \\ & -w(a d_{i+1}^n)^3 P_i^n / 12 \mu_i^n L_{i+1} \\ & +w(a d_i^n)^3 (P_{i-1}^n - P_i^n) / 12 \mu_i^n L_i \\ & -w(a d_{i+1}^n)^3 (P_i^n - P_{i+1}^n) / 12 \mu_i^n L_{i+1} \end{aligned} \right] \Delta t \tag{17}$$

The thickness of the flow path in eq. (17) is given as follows:

$$d_i^{n+1} = d_i^n - \left\{ \begin{aligned} & -w(a d_i^n)^3 P_{i-1}^n / 12 \mu_i^n L_i \\ & -w(a d_i^n)^3 P_i^n / 12 \mu_i^n L_i \end{aligned} \right\} \Delta t / w L_i \tag{18}$$

Since it is assumed that the molten filler flow path is

the residual molten filler on the tube surface, the thickness at the next time step is obtained from the difference between the thickness at the current time step and the thickness corresponding to the amount of molten filler absorbed by the joints. The thickness of the flow path on the plate surface at $(i = 0)^{th}$ is also obtained from the same equation of the tube surface. The viscosity coefficients of 4343 at $i = 0$ and 4045 at $i \geq 1$ are given as follows¹²⁾:

$$\mu_{i=0}^n = -0.0060 T_P^n + 3.6795 \quad T \geq 850K \tag{19}$$

$$\mu_{i \geq 1}^n = -0.0175 T_F^n + 10.3104 \quad T \geq 850K \tag{20}$$

These values are given at more than 850 K that is the solidus of the filler alloy of the 4343 and 4045.

The quantity of molten filler at every temperature during the brazing process was calculated by multiplying the flow factor K_i^n by the filler volume prior to brazing. The flow factor is calculated according to the Si concentration of the brazing material using the Lagrange complement polynomial, based on the actual data at various Si concentrations shown in Fig. 9¹³⁾. In the 4343 plate filler case, the value of the dotted line is entered into $K_{i=0}^n$. In the case of the 4045 tube filler, the corrected value of the dashed line is entered into $K_{i \geq 1}^n$. The actual data were measured when the clad thickness of filler was 0.12 mm, although the clad thickness of the tube filler was 0.03 mm, so the flow factor of 4045 was reduced from the dotted line of 4045 to the dashed line of the corrected 4045. This is because the molten filler amount decreases with the decrease of the filler

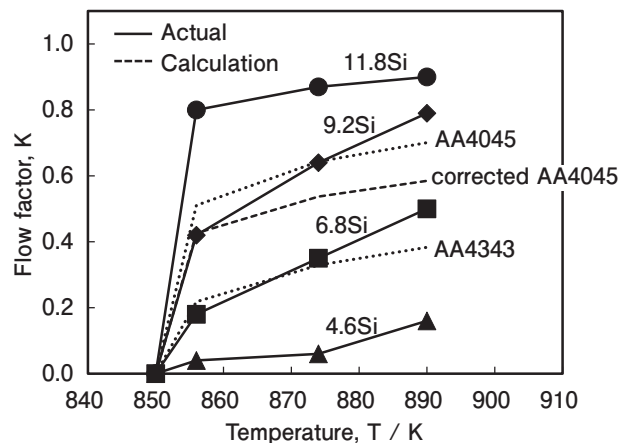


Fig. 9 Experimental and calculated flow factor of Al-Si series filler alloy.

thickness owing to the diffusion of Si elements in the filler alloy to the core alloy during brazing. The total absorbed molten filler does not exceed the quantity of the molten filler obtained from the flow factor because the molten filler generated between the $(i - 1)^{\text{th}}$ and i^{th} joints is absorbed into both the $(i - 1)^{\text{th}}$ and i^{th} joints. This relation is described as

$$K_i^n w t_{\text{clad},i} L_i \geq \sum_n \left\{ -w \left(a d_i^n \right)^3 P_{i-1}^n / 12 \mu_i^n L_i - w \left(a d_i^n \right)^3 P_i^n / 12 \mu_i^n L_i \right\} \Delta t \quad (21)$$

where $t_{\text{clad},i}$ is the thickness of the filler metal prior to brazing.

The volume of the fillet at each element is calculated by the one-dimensional forward difference method by combining eqs (17)–(21) at every 0.02 sec time step, and then the fillet shapes are determined using the volumes of the fillets, as described in section 2.2.2. V_i^0 and P_i^0 as the initial conditions are assigned the minimum value obtained from the calculated minimum fillet shape of each joint, as shown in Fig. 6. d_i^0 is the clad thickness of the plate and tube prior to brazing. The boundary conditions are $Q_0^n=0$ and $Q_{67}^n=0$, indicating a zero flow rate at both ends of the tube. The numerical analysis was executed using a self-build code on Visual Basic for Applications software.

Results and Discussions

3.1 Fillet shape of the actual radiator

Fig. 10 shows the curvature radii of the fillet at the plate-tube and fin-tube joints. In Fig.10, there are two dots in the plate-tube joint on the front and rear side where the measurement was made, as shown in Fig. 7. In the fin-tube joints, the values were also measured at both the front and rear side, and these values are in average the curvature radii of the near and the far side as shown in Fig. 2 (b). The maximum value of the curvature radius among all joints was 0.322 mm measured at the plate-tube joint. The curvature radii at the fin-tube joints within 75 mm from the plate-tube joint decreased non-linearly from 0.180 mm to 0.070 mm with the distance from the plate-tube joint. The curvature radii at the fin-tube joints located at more than 75 mm from the plate-tube

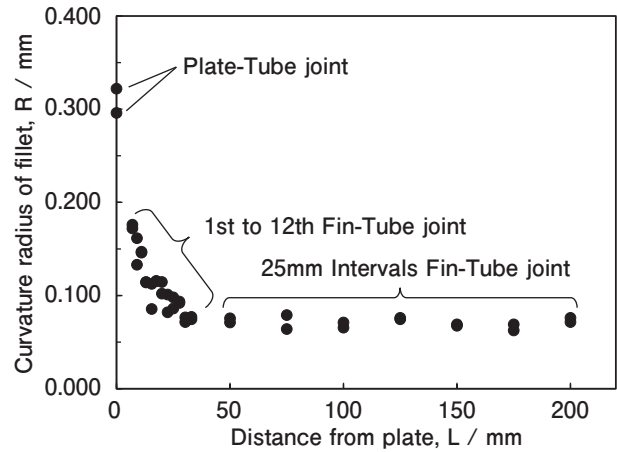


Fig. 10 Distribution of curvature radius of the actual fillet at the plate-tube and fin-tube joints.

joint became steady value around 0.070 mm. According to these results, it is considered that the molten filler of the plate flowed through the tube surface within 75 mm from the plate-tube joint, and the fillets of fin-tube joints were formed from the filler of both plate and tube. On the other hand, for the fin-tube joints located at more than 75 mm from the plate-tube joint, it is considered that the fillets were formed from only the filler of the nearest tube surface.

3.2 Comparison of actual value and numerical model of fillet shape

The actual value and numerical model of the fillet shape of the plate-tube and fin-tube joints are shown in **Fig. 11** (a) and (b), respectively. The actual values were measured from Fig. 2 (a) and (c). The numerical models were determined by adjusting the fillet areas, considering the actual value; the contact angles were 0° , 20° , and 40° , respectively. In the plate-tube joint, the fillet shape of each contact angle corresponded to the actual value. The fillet shape corresponding to the contact angle of 0° was the best match among all the contact angles for the actual value. The result for the fin-tube joint was the same as that of the plate-tube joint. According to these results, it is appropriate to represent the molten filler surface through a simple circular arc. In the case of a curvature radius of less than 0.300 mm, the bond number B_o , indicating the ratio of gravity to surface tension, is less than 0.01, and the effect of gravity becomes extremely small. The reason for the best match of the measurement

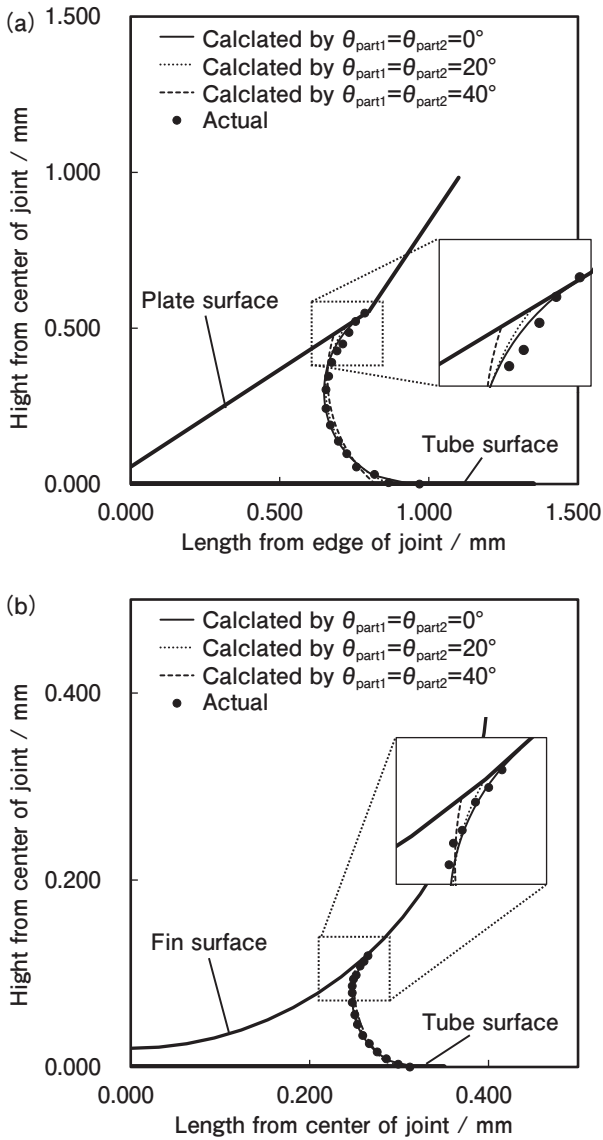


Fig. 11 Comparison of actual and calculated data for the fillet membrane at (a) plate-tube and (b) fin-tube joints.

value at a contact angle of 0° with the numerical model was attributed to the surface tension of solid aluminum being sufficiently larger than that of liquid aluminum under good brazing conditions.

3.3 Comparison of actual values and the values obtained from the numerical model of molten filler flow

The actual value and numerical model of the curvature radii at each joint are shown in Fig. 12. The actual value is the same as those shown in Fig. 10. The numerical model values were determined using the fillet volume V_f corresponding to the molten filler flow for the following values of correction coefficient a : 1.0, 0.5, 0.4, 0.3, and 0.2. When a was

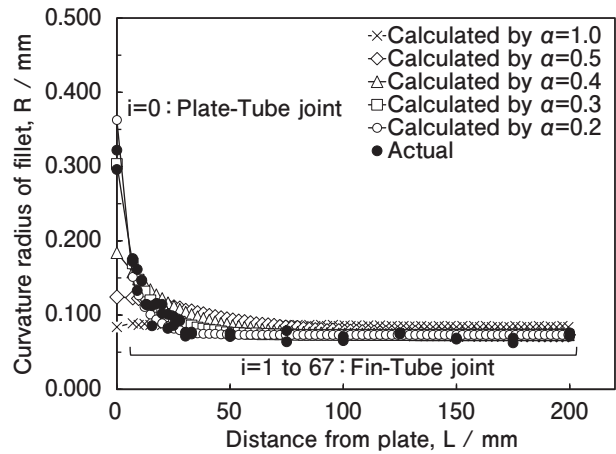


Fig. 12 Comparison of actual and numerical model value or the distribution of the curvature radius of the fillet membrane at each joint.

1.0, and the distance from the plate was 0–30 mm, the curvature radii of the numerical model were smaller than those of the actual value. On the contrary, when the distance from the plate was more than 30 mm, the curvature radii of the numerical model were larger than those of the actual value. These results indicated that the actual molten filler flow was smaller than that of the numerical model. Because the rate of the molten filler flow in the numerical model decreased with decreasing a , the curvature radii of the numerical model in the case of $a=0.3$ were in good agreement with the actual values in the same condition. Furthermore, when a was 0.2, and the distance from the plate was 0, the curvature radii of the numerical model were larger than those of the actual value. On the contrary, when the distance from the plate was 10–30 mm, the curvature radii of the numerical model were smaller than those of the actual value. Therefore, $a=0.2$ was too small a correction coefficient to be used in this model for obtaining accurate results.

According to these results, it is considered that the flow resistance of the actual flow was larger than that calculated from the numerical model. In the numerical model, the molten filler flow was calculated as the flow between two parallel flat plates because it is assumed that the molten filler flows between the oxide film and the core substrate. In the case of the actual molten filler flow, the path of the molten filler metal was not flat because of the partially destroyed oxide film or the unevenness of the substrate owing to erosion of the core material, thus, a large flow

resistance was produced. Therefore, it is considered that the actual flow could be simulated by increasing the flow resistance and using a correction coefficient a for the channel depth d in the numerical model. In addition, the motion of the molten filler in the fillet and the flux among the neglected factors that were shown in the sections 2.2, and the erosion might affect to a . However, the effect of gravity and the solidification shrinkage might not affect to a , because the effect of gravity was sufficiently small from the B_0 and the effect of the solidification shrinkage was less than that of the flow resistance.

The curvature radius variations, calculated by the numerical model with increasing temperature, is shown in **Fig. 13**. These were calculated under the condition of $a=0.3$. When the plate and tube temperatures were elevated to 850 K and 851 K, respectively, just above the solidus temperature of the filler alloys 4343 and 4045 in 225 s ($n=11250$), as shown in Fig. 4, the curvature radii of the fillet at each joint were approximately 0.050 mm each. These fillets were formed by only the tube filler since $K_{i=0}^{11250}$ was approximately zero for the plate at 850 K and $K_{i \geq 1}^{11250}$ was 0.32 for the tube at 851 K. When the plate and tube temperatures were elevated to 853 K and 852 K in 285 s ($n=14250$), and the flow factors were $K_{i=0}^{14250}=0.18$ and $K_{i \geq 1}^{14250}=0.35$, the curvature radius of the fillet at the plate-tube joint increased rapidly. Further, when the plate and tube temperatures were elevated to 859 K in 430 s, and the flow factors were $K_{i=0}^{21500}=0.25$ and $K_{i \geq 1}^{21500}=0.46$, the curvature radius of

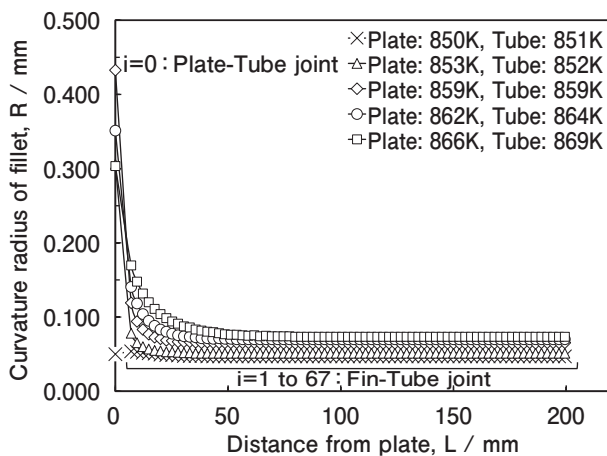


Fig. 13 Change in the curvature radius distribution of the fillet membrane at each joint during brazing; values were obtained from the numerical model, calculated using $a = 0.3$.

the fillet at the plate-tube joint reached the maximum value. The growth of the fillet of the plate-tube joint affects the increase in $K_{i=0}^n$ in the plate with increasing temperature. At this temperature, the curvature radii of the fillets at the fin-tube joint within 75 mm from the plate-tube joint are gradually reduced with the distance from the plate-tube joint. It can be seen that the filler of the plate was flowing in the longitudinal direction of the tube. When the temperature was further elevated, the curvature radius of the fillet at the plate-tube joint started to decrease. On the contrary, the curvature radii of the fillet at the fin-tube joint gradually increased for every joint. In particular, the curvature radii of the fillet at fin-tube located within 75 mm from the plate-tube joint were increased significantly with temperature.

Since a lot of information can be obtained from the numerical calculations, it is useful to understand the behavior of the molten filler flow during brazing. Furthermore, in this numerical model, it is possible to input various joint shapes, brazing heat cycles, and the contact angle considering the actual brazing atmosphere and flux condition. These approaches might contribute to the optimum placement of the filler metal and the prediction of brazing defects, and eventually to clarify brazing phenomenon in more detail.

However, the present research could not accurately predict the actual molten filler flow because this numerical model simplifies the flow as a uniform flow of incompressible viscous fluid between two parallel plates and the calculations under the assumption stated in section 2.2. Therefore, one of the subjects to improve this numerical model is to reflect upon these neglected factors. To predict the fillet shape and filler flow more accurately, it is necessary to improve the numerical model by experimentally understanding and simulating the flow path of the molten filler, and by measuring the change in the fillet shape with increasing temperature. Furthermore, it is necessary to measure the surface tension, viscosity coefficient, and flow factor more accurately, as these factors change with the brazing cycle, atmosphere, and fluxing. On the other hand, since the fillet shape was determined as a three-dimensional shape and the flow

of the molten filler metal was considered as a one-dimensional unsteady flow in this numerical model, its application on more complex shape heat exchangers is quite difficult. Thus, to expand the application of this numerical model, a three-dimensional numerical model of the molten filler flow is necessary in the future.

Conclusion

In this study, a unique numerical analysis method was applied to an automotive aluminum radiator to predict the fillet shape and molten filler flow in the brazing joint and the actual fillet shape of the brazed radiator was compared with the numerical analysis results. Although it was necessary to narrow the flow path in this calculation, the results were consistent with the actual values. This prediction of the fillet shape is very useful in determining the optimum placement of the filler metal, the adequate material choice in the design of the heat exchangers, and the optimization of brazing conditions for the formation of sufficient fillets in the brazed joints.

In order to further increase the accuracy in predicting a fillet shape, it is effective to reflect measurements of the actual flow path of the molten filler, surface tension, viscosity coefficient, and flow factor to the numerical model is effective. On the other hand, given that the fillet shape was determined as a three-dimensional shape and the molten filler flow was ascertained as a one-dimensional unsteady flow in this numerical model, its application on more complex shape heat exchangers is quite difficult. Hence, it will be necessary to enhance the numerical model of the molten filler flow to a three-dimensional model taking into account the neglected factors such as gravity.

Acknowledgment

The assistance of Mr. Itoh and his colleagues at the Ikeda plant of DENSO Corporation in providing aluminum radiators and advice on brazing technology is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- 1) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai and T. Fujiyoshi: SAE Technical Paper. No. 870180 (1987) doi.org/10.4271/870180.
- 2) T. Toyama: JILM **68** (2018) 166–171.
- 3) R. Sicking: Aluminum Brazing 8th Int. Congress. (2014) 1–10.
- 4) D. P. Sekulic: Int. J. Eng. Sci. **39** (2001) 229–241.
- 5) B. P. Zellmer, N. Nigro and D. P. Sekulic: Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. **9** (2001) 339–355.
- 6) D. P. Sekulic, F. Gao, H. Zhao, B. Zellmer and Y. Y. Qian: Weld. J. **83** (2004) 102S–110S.
- 7) H. Zhao, A. Zbrozek and D. P. Sekulic: Proc. the 3rd Int. Brazing and Soldering Conference. (2006) 197–202.
- 8) E. W. Washburn: Phys. Rev. **17** (1921) 273–283.
- 9) F. G. Yost, R. R. Rye, and J. A. Mann, Jr.: Acta. Mater. **45** (1997) 5337–5345.
- 10) N. Sukegawa, K. Kurisaki, T. Tomita and M. Obuchi: J. Hydraul. Coast. Environ. Eng. **545/ II** (1996) 55–67.
- 11) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Structure and Properties, (Butterworths, 1976) 49.
- 12) S. Takeda, M. Kimura and K. Sakamoto: Collected Abstracts of the 1991 Spring Meeting of the Jpn. Inst. Light Met. (1991) 101–102.
- 13) K. Maeda, Y. Itoh, K. Namba: Sumitomo Light Metal Tech. Rep. **35** (1994) 57–64.



Hirokazu Tanaka
Operations Technology,
Tri-Arrows Aluminum, Inc.

アルミニウム DI 缶壁の変形集合組織の研究と後加工への応用*

工藤 智行**, 田中 宏樹***

Research on Deformation Texture in Aluminum DI Can Wall and Its Application to Post-Processing*

Tomoyuki Kudo** and Hiroki Tanaka***

1. はじめに

現在広く普及している飲料缶の多くは、3104アルミニウム合金冷間圧延板を絞り成形 (Drawing) してカップを成形した後、カップ壁部をしごき成形 (Ironing) することにより成形されている (まとめてDI成形と呼ばれる)。冷間圧延板が持つ材料の異方性は成形後の缶開口部に耳 (開口部高さのばらつき, Fig. 1) として現れ、これが大きいと様々な不良を引き起こすことがあるため、材料組織を適切に制御している。冷間圧延板の集合組織と形成される耳形状の関係については、これまで多くの研究がなされている。例えば冷間圧延板の cube 方位や, cube 方位がRD (圧延方向) 軸回転した RD rotated cube, Goss 方位, およびGoss 方位がND (圧延面法線方向) 軸に 0° - 15° 回転したND rotated Goss が $0^{\circ}/180^{\circ}$ 耳の形成に寄与し^{1)~3)}, 圧延集合組織 (β -fiber, Cu~S~Brass 方位) は 45° 耳を形成することが確認されている¹⁾。そのため材料メーカーは合金成分, 熱間圧延の条件および冷間圧延の加工度をコントロールし, 冷間圧延板の cube~Goss 方位や β -fiber のバランスを制御することで耳形状を調整している^{4)~5)}。一方, これまでDI成形後における缶壁の変形集合組織に着目した研究例は多くない。これは複雑な成形を経るため, 解析の煩雑さが予測されることや, 缶壁の高密度の加工組織を観察することが難しいことが理由として考えられる。

しかし, 著者らは, ネック成形に代表されるDI成形の後工程で発生する不良のメカニズム解明や, 材料の成形性を把握するためには, 缶壁の変形集合組織を把

握することが必要になると考えている。特にボトル缶など縮径率の高い成形では, ネック成形による異方性が生じ, 缶品質に大きく影響する⁶⁾。実際, ボトル缶の不良の多くはネック成形以降で発生する。このような後工程の成形性の考察には, 本質的に缶壁の変形集合組織を開始点として解析するべきと考える。

本報では, 3104アルミニウム合金冷間圧延板を絞り成形, しごき成形した後の変形集合組織と, その発達メカニズムに関する著者らの研究^{7)~8)}を紹介する。また, ボトルネッカーを使った後加工で発生する不良の例や, 缶壁の集合組織の考え方を応用して材料の集合組織を制御することで, それらの不良を改善した例も紹介する。

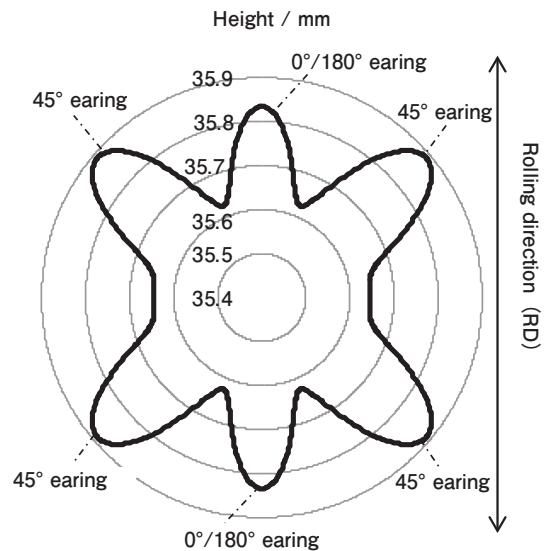


Fig. 1 Earing profile of drawn cup.

* 本稿の主要部分は, ぶらすとす, 4-40(2021), 222-226 に掲載。

The main part of this paper has been published in Bulletin of the Japan Society for Technology of Plasticity, 4-40 (2021), 222-226.

** 株式会社 UACJ R&D センター 第一開発部

Development Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** 株式会社 UACJ R&D センター 第一研究部, 博士 (工学)

Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

2. 絞り成形，しごき成形後の変形集合組織

著者らは絞り成形による変形集合組織の発達挙動を把握するために、Fig. 2のように冷間圧延板，絞りカップ缶壁，再絞りカップ缶壁からサンプルを切り出し，XRD (X線回折法) で $\{100\}$ ， $\{110\}$ ， $\{111\}$ 不完全極点図を測定し，反復級数展開法⁹⁾を用いてODF (結晶方位分布関数) を求めた。なお，サンプルを採取した缶壁の角度は，解析や考察が比較的容易だと考えられる冷間圧延板の圧延方向と一致させた。また，缶壁の集合組織を議論するためには，独自にオイラー空間の回転軸の取り方を定義する必要がある。本研究ではDI方向 (缶高さ方向) を圧延方向，缶壁表面を圧延面と仮定して冷間圧延板と同様に集合組織を定義している。Fig. 3は測定位置に対応する絞り比を横軸にし，集合組織の主要方位の方位密度を縦軸にプロットしたものである。絞り比に応じてGoss方位およびCu方位の方位密度が著しく増加することが分かる。一方，cube方位密度は減少傾向にある。缶壁のGoss方位およびCu方位の方位密度は他に比べて非常に大きいことから，絞り成形後はこの2つの結晶方位に安定すると考えられる。

次に，絞り成形によって生じた格子回転を視覚化す

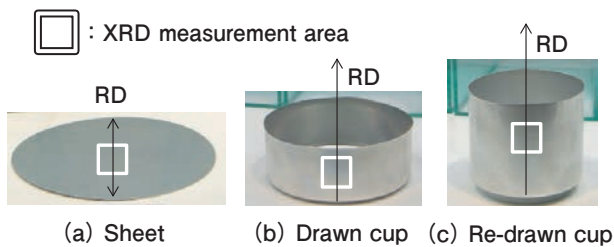


Fig. 2 XRD measurement area of cold rolled sheet and cup wall.

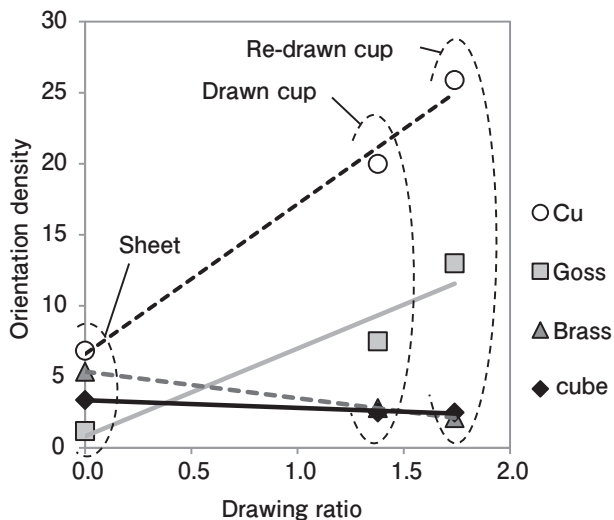


Fig. 3 Relationship between drawing ratio and orientation density of measure orientations of cold rolled sheet and cup wall.

ることを試みた。すなわち単位絞り比あたりのODFの変化率をオイラー空間上にコンター図で示し，方位密度が最も減少している方位から，最も増加している方位を結ぶ最短経路が絞り成形による格子回転であると考えた。Fig. 4にその結果を示す。暗色は絞り成形によって方位密度が減少した結晶方位，逆に，明色は方位密度が増加した方位である。すなわち暗色から明色への格子回転が生じたと考える。 $\varphi_2=0^\circ$ 断面ではBrass方位からGoss方位に向かう格子回転が見られた。一方， $\varphi_2=45^\circ$ 断面ではcube方位とCu方位の中間にあたる方位 (以降K方位と呼ぶ) から，Cu方位への格子回転が見られた。Table 1に示すように，これらに共通するのはおおよそ φ_1 回転，すなわち板面法線方向を軸にして結晶が約 40° 回転していることである。これはFig. 5のように絞り成形時の塑性流動を考えると理解できる。すなわち，絞り成形時はフランジ部にしわ抑え圧が付与されるため板面法線方向 (板厚方向) への塑性流動が抑制されると考えられる。そのため，面内方向の塑性流動が主となり，板面法線方向を軸とした格子回転が起こると解釈される。

絞り成形による結晶の安定性を考察するためにPickusとMathewsonの考え方を援用した¹⁰⁾。Pickusらは，FCC (面心立方格子) 金属の圧延集合組織の安定性に関して，パラメータ $P=m\cos\psi$ を定義し， P が大きくなる結晶方位に格子回転することを説明している。ここで， m はシュミット因子， ψ は結晶のすべり方向と塑性流動方向のなす角である。すなわち，塑性流動方向へのすべり量が大きくなる向きに結晶が回転することを意味する。本研究においても， $\varphi_2=0^\circ$ ， 45° 断面のうち，Goss方位とCu方位を含み，かつ，面指数の等しい (すなわち Φ が一定の) オイラー空間上の直線の各結晶方位に対して，それぞれ全12通りの独立なすべり系の P を計算し，その最大値 P_{max} を求めた。Fig. 6はオイラー角 φ_1 に対して P_{max} をプロットしたものである。いずれにおいても，格子回転の始点 (Brass方位，およびこの直線上でK方位に最も近いK'方位) で P_{max} は極小に近く，格子回転の終点 (Goss方位およびCu方位) で P_{max} は極大を示した。したがって，塑性流動方向へのすべり量が最も小さい結晶方位が，それよりもすべり量が大きい結晶方位に向かって回転し，極大を示す結晶方位で変形集合組織として安定することが示された。このことから，絞り成形においても塑性流動方向に影響される格子回転 (板面法線方向を軸にした回転) が起こると言える。

絞り成形と同様に，しごき成形後の圧延方向DI缶壁の集合組織も測定した。各測定位置に対応する絞り比，

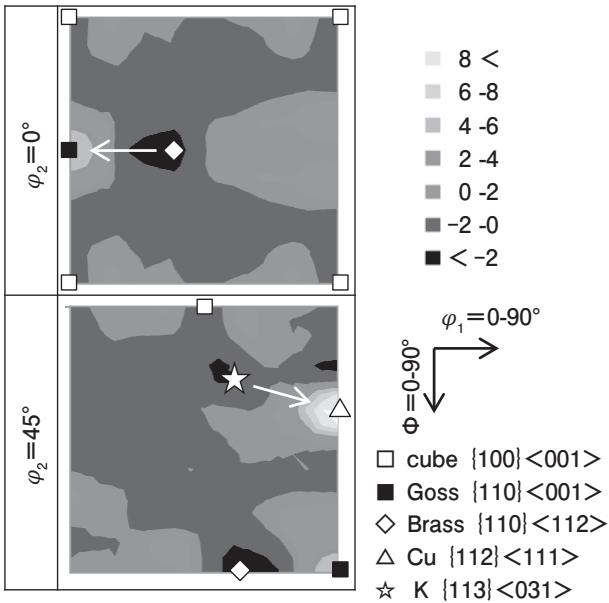


Fig. 4 Change in ODF by deep drawing. Arrows indicate direction of lattice rotation by deep drawing.

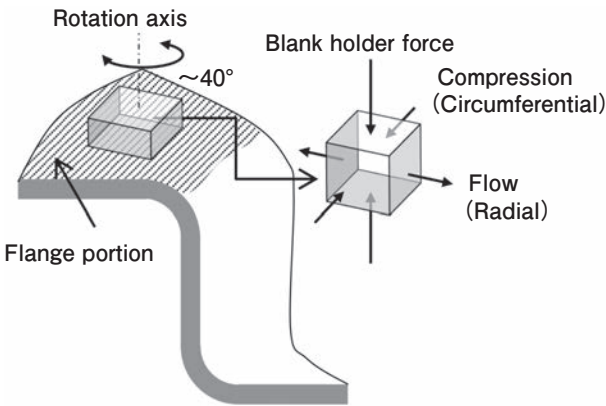


Fig. 5 Schematic illustration of plastic deformation and lattice rotation by deep drawing.

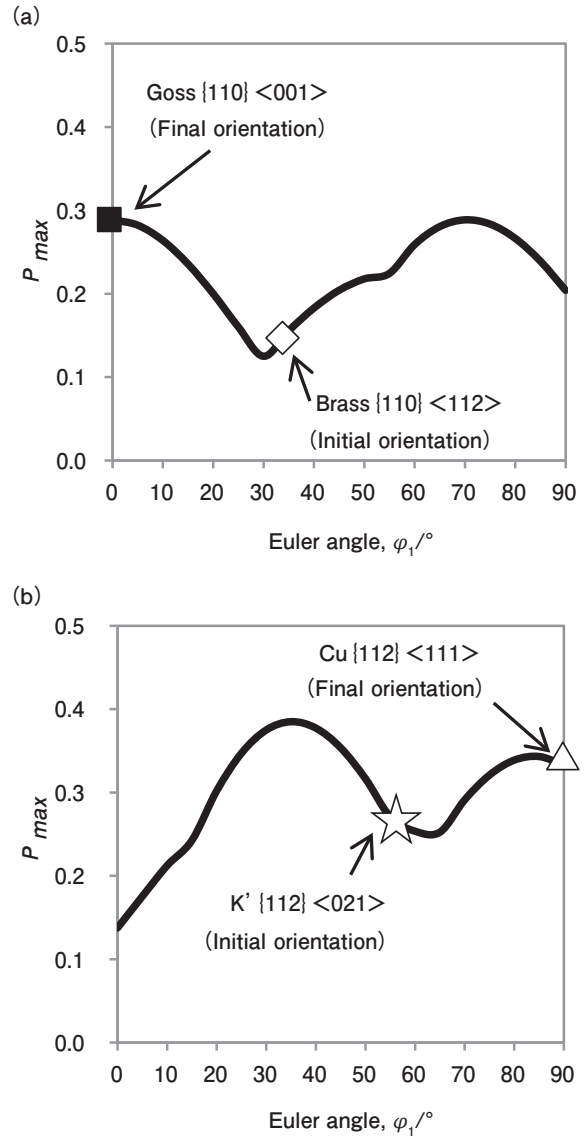


Fig. 6 Relationship between stability parameter P_{max} and Euler angle ϕ_1 in (a) $\Phi = 45^\circ$ and $\phi_2 = 0^\circ$ cross section, (b) $\Phi = 35^\circ$ and $\phi_2 = 45^\circ$ cross section respectively.

Table 1 Orientations in rotation path by deep drawing.

Orientation	$\phi_2 = 0^\circ$ Cross section		$\phi_2 = 45^\circ$ Cross section	
	Initial orientation (Brass)	Final orientation (Goss)	Initial orientation (K)	Final orientation (Cu)
Euler angle	$\phi_1 = 35^\circ$	$\phi_1 = 0^\circ$	$\phi_1 = 55^\circ$	$\phi_1 = 90^\circ$
	$\Phi = 45^\circ$	$\Phi = 45^\circ$	$\Phi = 25^\circ$	$\Phi = 35^\circ$
	$\phi_2 = 0^\circ$	$\phi_2 = 0^\circ$	$\phi_2 = 45^\circ$	$\phi_2 = 45^\circ$
Miller index	$\{011\} \langle 211 \rangle$	$\{011\} \langle 100 \rangle$	$\{113\} \langle 031 \rangle$	$\{112\} \langle 111 \rangle$
Rotation Angle	35° around $\langle 011 \rangle$ axis		43° around approximately $\langle 112 \rangle$ axis	

しごき率を説明変数に、各集合組織の方位密度を目的変数として重回帰分析をしたところ、高い相関が得られた。Fig. 7にしごき率を横軸とした回帰直線と決定係数を示す。絞り成形で発達したGoss方位、Cu方位は、その傾きこそ小さいが、しごき率に対応して減少、もしくは増加した。しかし、しごき成形後も依然としてこの2つの主要方位が他に比べて集積が大きかっ

た。冷間圧延板およびDI缶壁の主要方位の方位密度比較をFig. 8に示す。冷間圧延板ではcube~Goss方位、 β -fiberの集積が見られるのに対し、圧延方向DI缶壁の変形集合組織は意外にも単純であり、Goss方位、Cu方位の2方位が他に比べて著しく集積することが確認された。

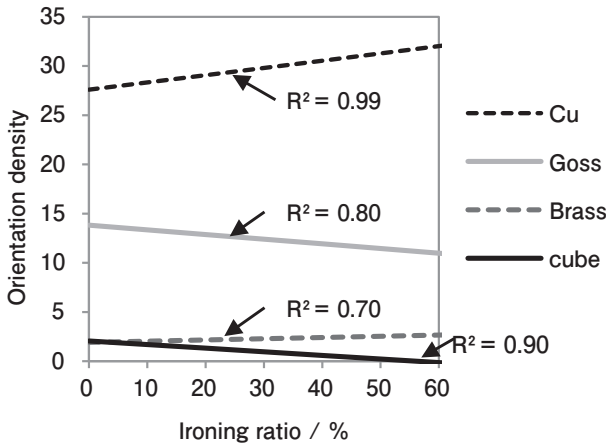


Fig. 7 Relationship between ironing ratio and orientation density of measure orientations of cup and DI can wall.

3. 後加工 (ボトルネッカー加工) への応用

ここまでは、3104アルミニウム合金冷間圧延板のDI成形で発達する変形集合組織とそのメカニズムを説明した。前述のように絞り成形によって、主にGoss方位とCu方位が缶壁に集積するが、これらに着目して解析することでDI成形後の後加工において発生する不良の原因解明と成形性向上への応用が期待される。通常の製缶工程では、DI成形後に耳をトリミングし、洗浄、塗装、焼付工程を経たのち、ネック成形に進む。特にボトル缶では缶胴径から飲み口径への大きな縮径(例えばφ66mm→φ38mm)が必要になるため、複数の段階に分かれたネック成形工程が採用されている。また、ネック成形後に拡管成形、ネジ切り成形、飲み口成形(カール成形)等が行われ、ボトル缶が成形される。前述のように、これらの後工程でも様々な不良が起こることが知られている。当社ではボトル缶のネック成形以降の工程で発生する不良の原因究明や材料のネック成形性を把握するため、量産仕様に近いボトルネッカー(株式会社G&P社製)をR&Dセンターに導入している(Fig. 9)。

Fig. 10はボトルネッカーで再現された不良の一例である。カール成形時に飲み口部が破断するカール割れや、ネック成形途中にテーパ部が座屈するショルダーダメージが挙げられる。これらはそれぞれ、材料の圧延方向に対して0°、45°での発生頻度が高いため、冷間圧延板の集合組織と相関があることが推定される。しかし、これらの不良が発生するのは最終工程に近いところであり、それまでの複数の工程で与えられた加工により材料組織は複雑に変化している。冷間圧延板の組織だけを考えているのは本質的な要因や材料組織との関係を特定することは難しく、絞り成形、しごき成形、

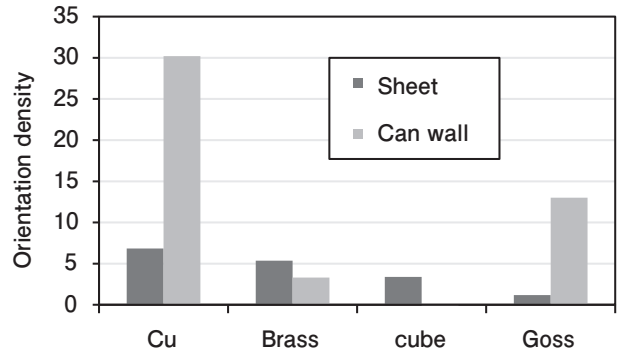


Fig. 8 Comparison of orientation density of major orientations between cold rolled sheet and DI can wall.

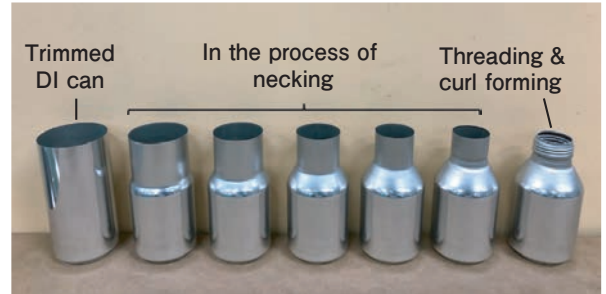
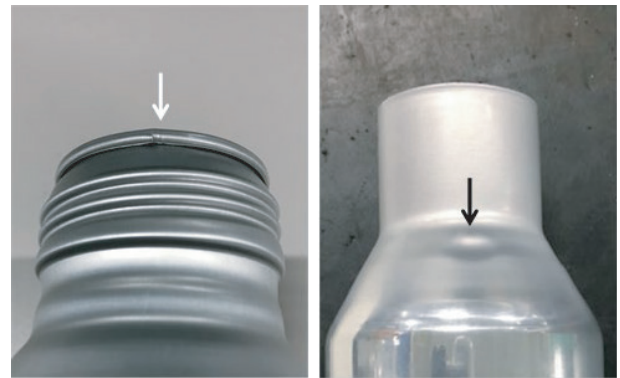


Fig. 9 Bottle can necker (Upper picture) and process of post forming (Lower picture).



(a) Crack of curl portion (b) Dent in shoulder portion
Fig. 10 Defects that occur in the process of post forming.

および後加工における集合組織変化を考える必要が出てくる。Figs. 11, 12はボトルネッカーで成形したボトル缶の周方向のネック耳形状および壁厚分布である。ネック成形前に一度耳はトリミングされているが、ネック成形でも耳が発達し、壁厚も周方向でばらつきが生じた。およそ45°方向の耳が発達し、圧延方向は比較的耳が低くなった。また、それに応じて圧延方向の壁厚が急激に厚くなった。このとき圧延方向壁厚の断面を観察すると、表層に結晶粒サイズの微小な溝、もしくは亀裂が見られた(Fig. 13)。これがカール成形時に伸びフランジ応力下でカール割れの起点になると考えている。これらは特に圧延方向で多いため、前述の圧延方向の急激な増肉、缶周方向の圧縮応力増大により表層が粗面化すること、もしくはせん断帯が発達することで発生すると考えている。このようなネック成形の異方性は、ネック成形の開始点、すなわちDI成形後の缶壁集合組織の周方向ばらつきが要因の一つと考えられる。著者らはDI成形後の缶壁に集積したGoss方位、Cu方位集合組織の結晶粒の状態をそれぞれFE-SEM(電解放出型走査電子顕微鏡)を用いてEBSD

(電子後方散乱回折法)解析し、ネック成形前後で比較することで、それらが異なる変形挙動を示すことを確認している。これはFig. 14に示すように、缶壁のGoss方位、Cu方位の活動しやすいすべり系の向きが異なるであろうことから理解できる。この研究の詳細に関しては別の機会に報告したい。また、冷間圧延板の集合組織を制御することで、周方向缶壁のGoss方位、Cu方位分布が変化し、ネック成形の異方性を軽減することも分かっている。Fig. 15において、冷間圧延板の強度を同等に維持し、集合組織を大きく変えてボトル缶を成形し、微小溝およびカール割れの発生頻度を比

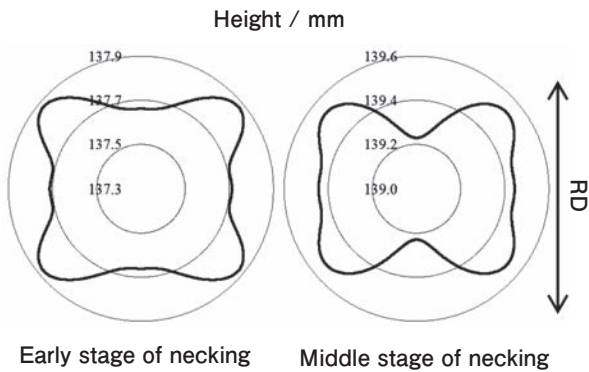


Fig. 11 Earing profile after necking.

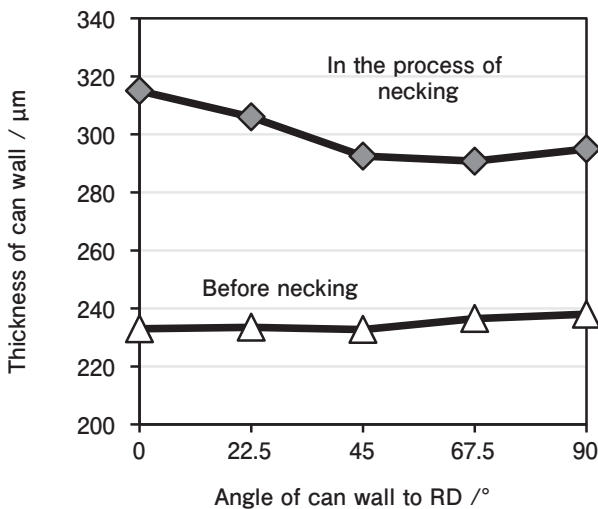


Fig. 12 Circumferential thickness distribution of can wall before and after necking.

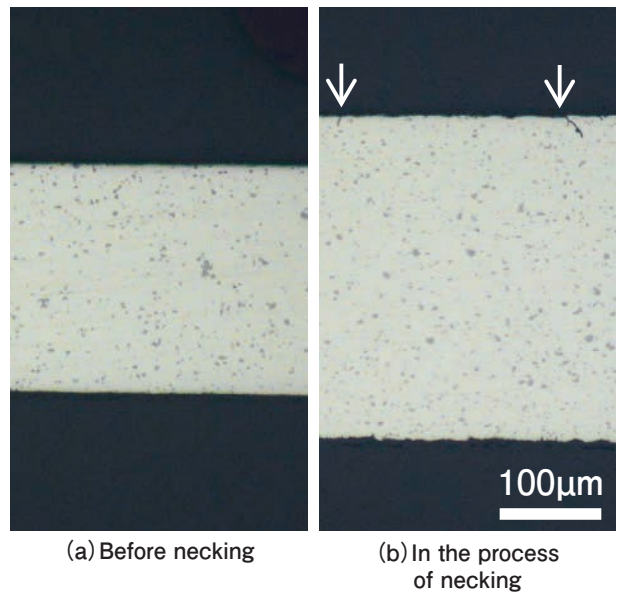


Fig. 13 Micro groove or crack generated by necking.

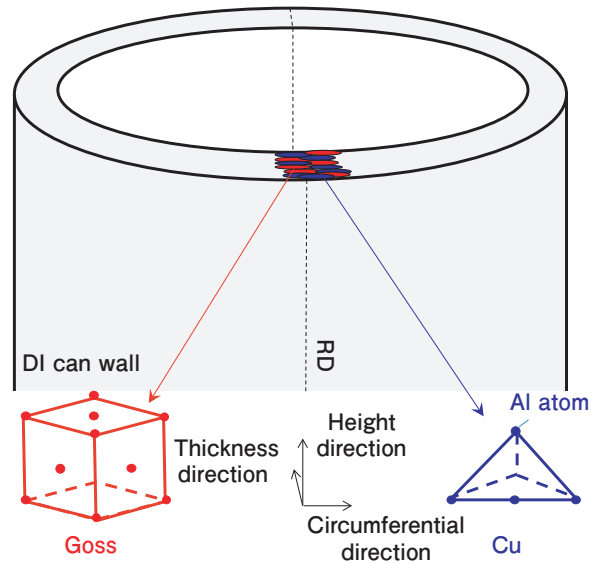


Fig. 14 Lattice direction of Goss and Cu orientation in can wall. (Orientations in can wall were defined considering height direction of can as rolling direction and can wall surface as rolled sheet surface.)

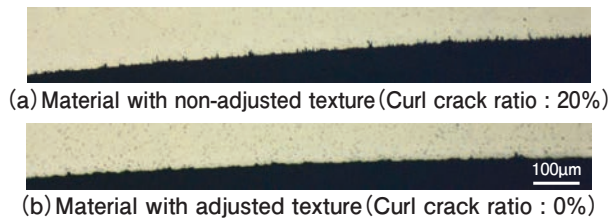


Fig. 15 Improvement of micro groove and curl crack by adjusting textures of cold rolled sheet.

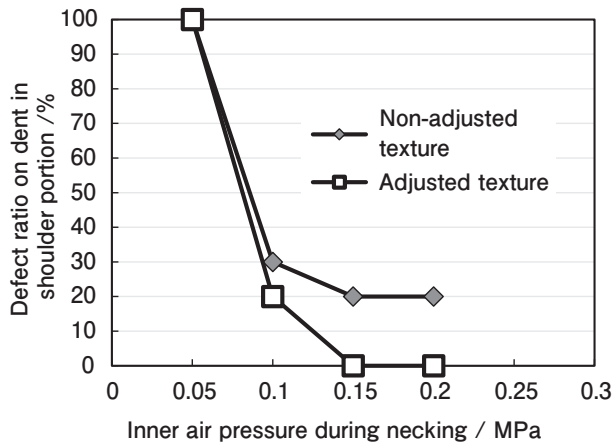


Fig. 16 Improvement of dent in shoulder portion by adjusting textures of cold rolled sheet.

較した。その結果、微小溝、カール割れともに改善することが確認された。また、Fig. 16でも同様に冷間圧延板の集合組織を大きく変更してショルダーダメージの発生頻度を比較した。横軸はボトルネッカーで成形中の全ての缶内部に付加するエアの圧力であり、これが小さいと発生頻度が増加する。しかし、同圧力の条件下では集合組織を変更した材料の方がショルダーダメージの発生頻度が少ないことが確認された。以上から、ネック成形以降の変形挙動は冷間圧延板の集合組織に影響される。それは冷間圧延板の集合組織がDI成形によって発達した缶壁集合組織の周方向分布に影響するためと考えられる。冷間圧延板の集合組織、缶壁の集合組織、およびネック成形における変形挙動の関係はいまだに不明点が多い。また、より厳密にはGoss方位、Cu方位以外の変形集合組織の挙動も考慮が必要と思われる、その場合はより複雑な解析が求められる。しかし、これを解明することが後工程における不良を大きく改善することに繋がると期待している。

4. おわりに

アルミニウム飲料缶のDI成形で発達する缶壁の変形集合組織に関する研究について紹介した。冷間圧延板だけでなく、缶壁の変形集合組織を考慮することで、ネック成形に代表される後加工での変形挙動や不良の原因究明に繋がる。それにより成形性を向上させる材料の開発に寄与すると考えられる。加えて、缶壁の変形集合組織を成形方法で制御することができれば、ネック成形以降の不良を大幅に改善することに繋がるだろう。

昨今の環境意識の高まりから、リサイクル率が高く、環境負荷低減に貢献するアルミニウムDI缶容器の役割が益々重要になると考える。冷間圧延板と、周方向缶壁の集合組織の関係を把握することは複雑な解析が必要になるが、アルミニウムDI缶の不良率低減、形状自由度の向上、ひいてはアルミニウムDI缶容器の用途拡大に貢献するものと考えられるため、今後の研究の発展に期待したい。

参考文献

- Engler, O. & Hirsch, J.: Mater. Sci. Eng. Ser. A, **452-453** (2007), 640-651.
- Tanaka, H. & Ikawa, S.: Mater. Trans, **53** (2012), 1852-1857
- 田中宏樹, 伊川慎吾: 軽金属, **62** (2012), 99-103.
- 鈴木覚, 松本英幹, 田尻彰, 村松俊樹: Furukawa-Sky Review, **1** (2005), 3-8.
- 日比野旭: 軽金属, **52** (2002), 530-535
- 村上博文, 浅井吉夫, 田中成典, 加納義範, 久米治: 軽金属, **68** (2018), 152-158.
- 小林亮平, 工藤智行, 岡田峰光: 軽金属学会 第135回秋期大会講演概要, (2018), 187-188.
- 小林亮平, 工藤智行, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 620-624.
- 井上博史: まてりあ, **40** (2001), 589-591.
- Pickus, M. R. & Mathewson, C. H.: J. Inst. Met., **64** (1939), 273.



工藤 智行 (Tomoyuki Kudo)
(株)UACJ R&D センター 第一開発部



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士 (工学)

高速鉄道車両への軽金属材料の適用*

森 久史**, 箕田 正**, 高谷 舞***, 宮崎 悟***
水越秀雄****, 一谷幸司**, 田中 宏樹*****

Application of Light Weight Metals on High Speed Train*

Hisashi Mori**, Tadashi Minoda**, Mai Takaya***, Satoshi Miyazaki***
Hideo Mizukoshi****, Koji Ichitani** and Hiroki Tanaka*****

1. 緒言

CO₂排出量の少ない大量高速輸送機関として高速鉄道(新幹線)がある。鉄道車両は、昔から、安全性、信頼性、経済性、利便性、環境保護性を重視し、その時代に応じた社会情勢や新技術を取り入れながら開発が進められてきた^{1)~4)}。高速鉄道車両では、到達時間のさらなる短縮化(高速化)や省エネ化が強く求められており、車両の軽量化が基本的な課題になる^{5), 6)}。車両の軽量化は、車両部材の部品点数の削減、高強度材の適用による薄肉材の適用、軽量材料の適用から考えられ、比強度が高く、加工性に優れ、種類(熱処理型、非熱処理型)も豊富にあるアルミニウム合金を適用した技術は大きな革新であった。アルミニウム合金製車両は1962年に山陽電鉄2000形で開発され、新幹線では、1969年に新幹線951系でアルミニウム合金が適用されており、1980年の東北・上越新幹線200系車両で営業線に投入された^{1), 2), 5), 6)}。以降、新幹線300系電車、新幹線700系電車などが開発・生産されており、2019年で累積26000両に到達し、さらに増加の一途にある。また、近年では、アルミニウム合金よりも比強度の高い、難燃性マグネシウム合金の適用なども検討され始めている⁴⁾。本稿では、高速鉄道車両への軽量金属材料の適用について、主に当社が協力してきた技術事例を簡単に紹介した。

2. 構体材料への7000系高強度材の適用

2.1 車体構造へのアルミニウム合金の適用

1964年に新幹線0系電車が開業し、日本の新幹線技術の開発が始まった。その後、国鉄の「スーパひかり構想」により新幹線100系電車が開発されたが、車両材に適用されたのは一般圧延炭素鋼であった。1971年に国鉄新幹線整備法が発令され、東北・上越方面への新幹線化が着手され、新幹線100系電車による試験運転が行われた。この試験において、線路から巻き込んだ雪の車体への付着、車体屋根への積雪によって、車両重量が計画以上となり、強度上に影響を及ぼすようになった。また、材質が鉄鋼材料であるために、塗装を行っても雪の付着による腐食の影響も認められるようになった。

そこで、東北・上越新幹線の豪雪区間での走行を目的とし、先頭部の雪避けの設置、耐雪装置の搭載、台車を覆う構造を基本方針として考えられた。このような装置の搭載および構造の採用を検討した際に、車体の軸重が16.3トン以内という設計目標内に収める目的として、車体構造にアルミニウム合金の適用が考えられた。

2.2 アルミニウム合金製新幹線構体の開発

この当時、山陽電鉄2000系および国鉄301系で車体へのアルミニウム合金化が行われていたために、アル

* 本稿は、軽金属学会第139回秋期大会企業招待講演での報告内容、主要部分は、軽金属, 71 (2021), 258-263 に解説記事として掲載。
The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), 258-263.

** 株式会社 UACJ R&D センター 第一研究部 博士 (工学)

Research Department I, Research & Development Center, UACJ Corporation, Ph. D.(Eng.)

*** 株式会社 UACJ R&D センター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Center, UACJ Corporation,

**** 株式会社 UACJ 自動車部品事業本部 モビリティテクノロジーセンター

Mobility technology Center, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation

***** 株式会社 UACJ R&D センター 第一研究部 博士 (工学)

Research Department I, Research & Development Center, UACJ Corporation, Dr. Eng.

ミニウム合金の適用に懸念事項は認められなかった。しかし、新幹線車両として、鉄鋼材料からアルミニウム合金への代替による剛性低下、高強度長尺材の製造、気密疲労に耐えられる疲労設計、アルミニウム合金の溶接可能性について課題が残されており、これらの課題からアルミニウム合金製車両に適した車両構造(ボディーマウント構造)が考えられた。その試験構造車(以降、試験車)と新幹線電車0系の車体構造をFig. 1に示す⁷⁾。車体構造は0系がほぼ四角断面であるのに対し、新幹線951形では、軒部(屋根部分)にRを付け、床から下にも側構体を伸ばし、台車機器類を保護するような構造(ボディーマウント構造)へと変更された。このボディーマウント構造は、台車機器類が雪から保護され、気密で問題となる軒部の応力集中を低減できる構造である。まだ0系と比較して断面積が大きいことから断面2次モーメント(I)が増加することで、鉄鋼材料からアルミニウム合金への置換による剛性低下(EI)を防ぐことができるのに特徴がある。構造は、新幹線0系電車と同様、骨組に板を溶接で組み立てる工法であり、外板には耐食性、加工性、溶接性の5083の薄板、骨組みには強度と溶接性に優れた7N01の押出材を用いる構造とされた。その後、新幹線窓の大きさを小さくし、軒桁部に7003の押出材を適用した新幹線962形が試作され、新幹線200系電車の礎が完成した。

2.3 7000系合金押出材の開発

当社が提案した7003合金は、7N01のMg量を減少させることによって押出加工性を向上させた合金であり、6063に近い押出加工性を有し、母材強度および溶接強

度が5083よりも高く、耐食性も比較的良好な合金である。また、押出材の作製では、押出後の急冷過程でメタルマスアンバランスによる収縮により部分的に変形が生じやすく、曲がり、反りなどの原因になる。型材の寸法精度がそのまま車両組み立て工作精度に反映するため、部材の反り、曲がり、ねじれなどに高い精度が要求される。そのため、矯正が行われるが、肉厚の局所的薄厚部のある型材の矯正では、薄肉部で変形が優先的に生じて型崩れしやすい。また、大きな曲面を有する型材では曲面が崩れて平板化しやすい。

さらに、時効の進行が進む3元系合金では、自然時効によって材料強度が上昇するため矯正を困難にする場合もある。そこで、当社では、962形の開発において、変形防止のダイス設計、冷却過程の変形防止と矯正方法を改善することにより見栄え良い車両の開発に貢献した。

3. 車体技術へのハニカムパネルの適用

3.1 新たなアルミニウム合金製車両の開発

200系新幹線電車以降、新幹線電車のさらなる軽量化の検討が進み、200系のようなアルミニウム合金を部分的に使用した車両から、車体全体にアルミニウム合金を適用する方式が考えられた。部品取り付け部と外板とを長尺一体化した押出材を自動MIG溶接によって、工程数が減り、工作コストを極力下げることができるシングルスキン構造が開発され、新幹線300系電車に適用された。車体全体をアルミニウム合金に置き換えた新幹線300系は、鉄製車両である新幹線100系よりも

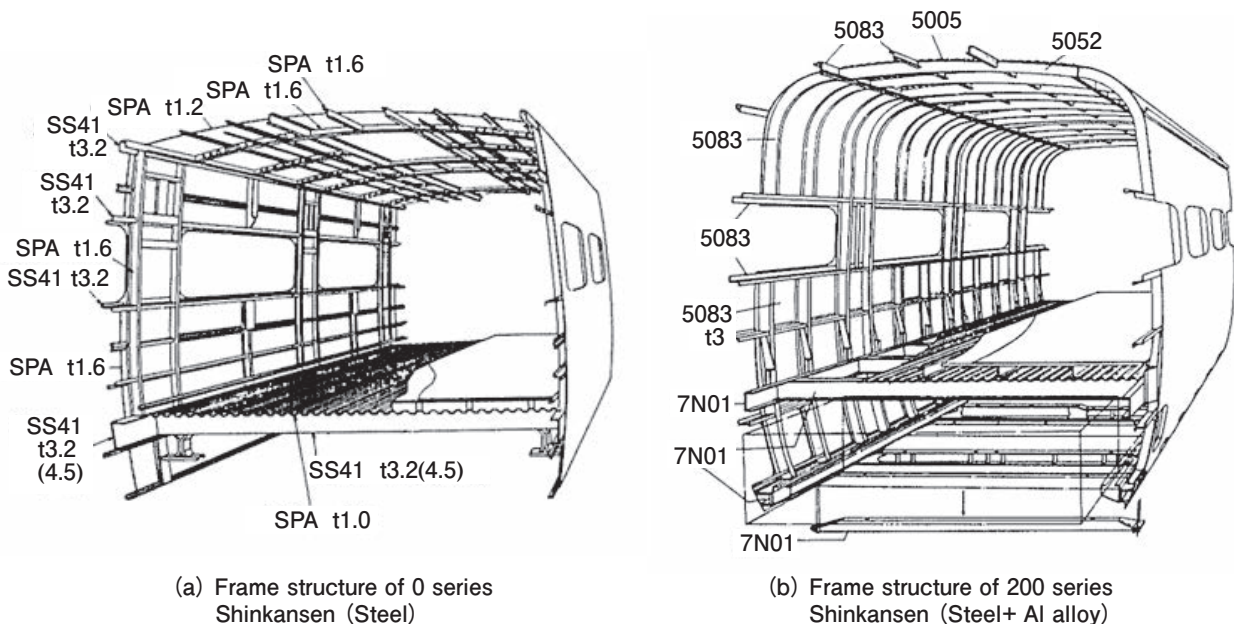


Fig. 1 Comparison of frame structure of Shinkansen between 0 and 200 series on car vehicles⁷⁾.

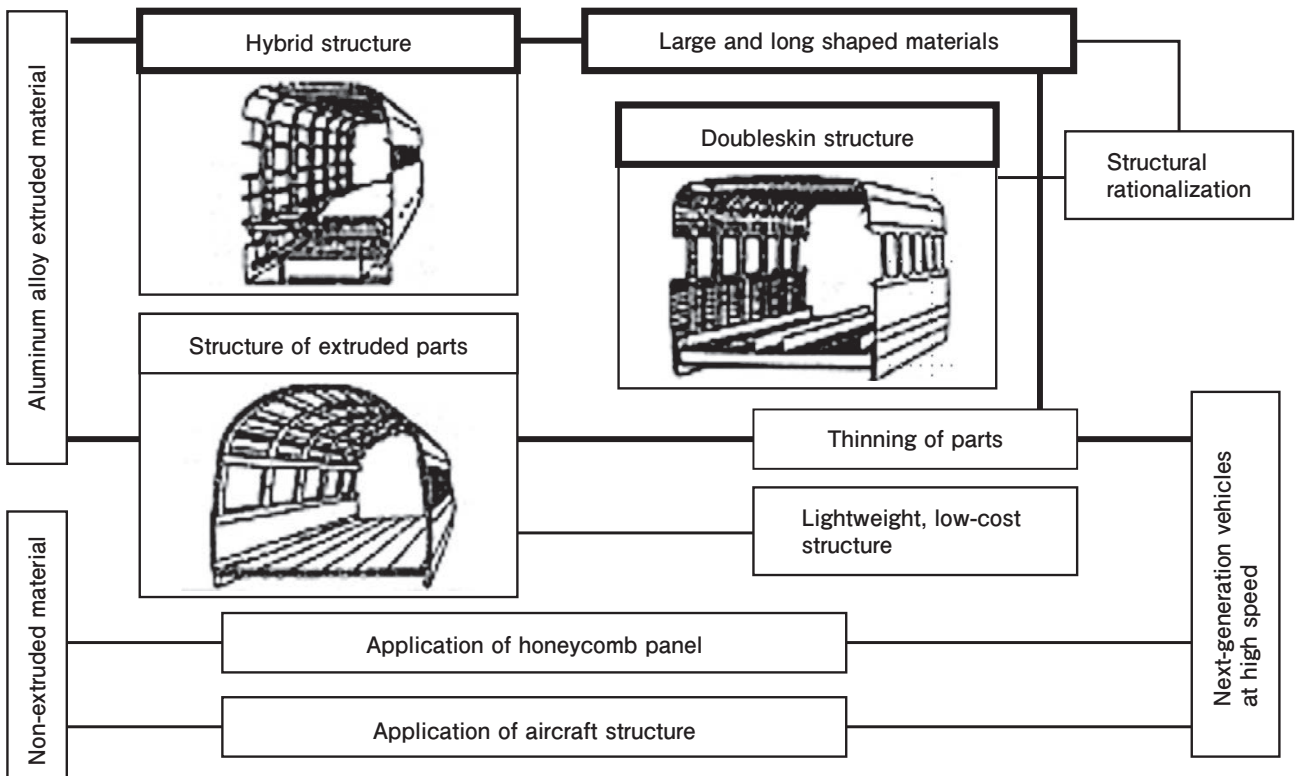


Fig. 2 Concept of next-generation aluminum alloy vehicles⁸⁾.

4トン近い軽量化が可能になり、アルミニウム合金への置き換えによる軽量化効果が実証された。以降、輪重の目標値を11.5トンとし、アルミニウム合金製構体の検討が始まった。

Fig. 2に高速試験車両の流れを示す⁸⁾。新幹線200系電車、新幹線300系電車で適用されてきた押出型材を中心にする方法、国鉄時代に開発された中空型材を新たに車体全体に適用する方法、アルミニウム合金製ハニカムパネルを適用する方法などを組み合わせて、疲労を考慮した限界設計、工数低減可能な設計・構造を再検討し、高速試験車による構造・部材適用の検証が行われた。高速試験車は新幹線を有するJR3社で開発され、JR東日本ではStar21、JR東海では300X (Fig. 3)、JR西日本ではWin350が製造された^{9)~11)}。

これらでは、アルミニウム合金製ハニカムパネル、アルミニウム合金製大型リブ付き長尺材、アルミニウム合金製のトラス断面の中空押出型材製を各々適用した構体構造の車両が製造され、実車走行試験を行って、応力、振動、騒音などについて調べられ、部材とそれら車両特性について評価された。

東北・上越新幹線 (JR東日本)、長野新幹線 (JR東日本)、東海道新幹線 (JR東海)、山陽新幹線 (JR西日本) は走行環境 (トンネル数、山間部・海岸部・都市部、曲線通過箇所、対抗すれ違い数)、運転頻度、軌道路盤が異なることから、車両の受ける応力、振動、騒音が異なってくる。そこで、各JRの仕様に見合った構造が採



Fig. 3 High speed train of 300X on Central Japan Railway Company (JR Tokai). (Photo by Railway Technical Research Institute).

択された。特にJR西日本は航空機との競合があり、さらなる軽量・高速車両の開発を目的として、当社のアルミニウム合金製ハニカムパネルが適用された、新幹線500系電車が開発された¹²⁾ (Fig. 4)。新幹線500系電車は、構体重量が4.8トンであり、過去製造された新幹線の中でも最も軽量である。また、お客様の人気の高い車両でもある。アルミニウム合金製ハニカムパネルは、Fig. 4 (b)¹³⁾のように、側構体および床全体に適用されている。

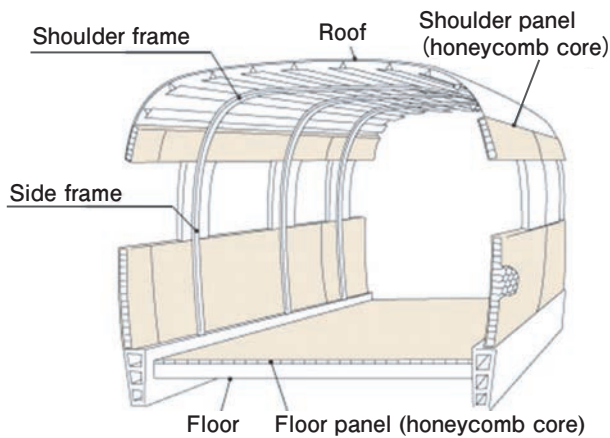
3.2 アルミニウム合金製ハニカムパネルの特徴

アルミニウム合金製ハニカムパネルをFig. 5に示す¹³⁾。ハチの巣状のコアを表面板でサンドイッチし

た構造であり、コアの積層方向に対して剛性が高く、中空のために最も軽量効果が認められる。ハニカムパネルにはろう付けと接着剤タイプがある。特にろう付けハニカムパネルは、接着剤ハニカムパネルよりも接合部の強度が高く、一般のアルミニウム合金と溶接が可能である。また、軽量だけでなく、共振周波数が高く、制振性にも優れ、曲げ剛性とねじり剛性を向上できる、衝撃吸収能が優れるのが特徴である。ハニカムパネルは、Fig. 4 (b)¹³⁾に示すように、パネル同士(側)とパネ



(a) Head shape of 500 series Shinkansen



(b) Car structures of 500 series Shinkansen

Fig. 4 Structure of Shinkansen train 500 series (JR West Japan) and its car body structure.

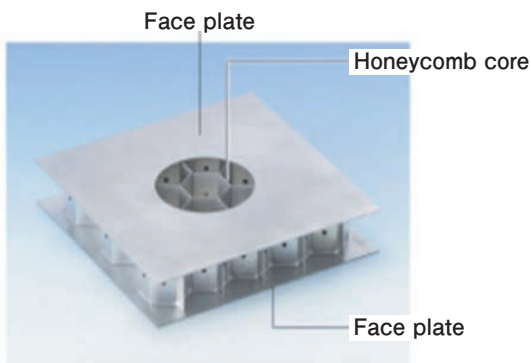


Fig. 5 Structure of honeycomb sandwich panel.

ルと屋根のように一般アルミニウム合金材との溶接が必要になる。アルミニウム合金製ハニカムパネルでは、面板同士の突合せや面板上に他のアルミニウム合金を溶接することが可能である。面板が薄い場合には、溶接ビードがハニカムコアに及ぶ可能性があるが、それによる接合部の剥離やコアの優先溶融はない。また、コアが溶接熱を抜熱する効果があり、溶け落ち防止も可能になる。

3.3 アルミニウム合金製ハニカムパネルの車両部品への適用

アルミニウム合金製ハニカムパネルは、軽量で剛性を有し、疲労強度にも優れる特性がある。そのため、構体の主要材の他に床にも適用されている。JR東日本は、Fig. 6に示す、ハニカム床材、ゴム入りアルミニウム合金製ハニカム床材、発泡樹脂入りアルミニウム合金板材を試作して現車試験を行い、アルミニウム合金製ハニカムパネルの有効性を確認し、新幹線の床材に適用している¹⁴⁾。また、アルミニウム合金製ハニカムパネルの車体部品の適用として、パンタグラフカバーが挙げられる。パンタグラフカバーは、軽量であり、

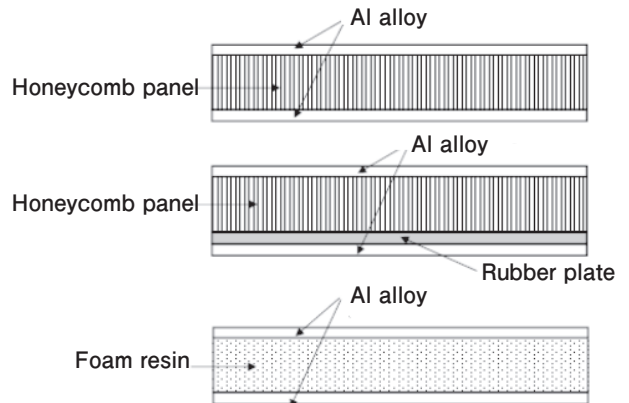


Fig. 6 Examination of application of aluminum alloy plate as floor material of example (JR East)¹⁴⁾.



Fig. 7 Pantograph cover made by honeycomb sandwich panel on Shinkansen.

かつ、高速走行に伴う空力騒音および空力振動に対する抑制、高剛性、耐風圧強度が求められる。ハニカムパネルは共振周波数が高く、制振動性もよい。また、平滑面であるため、空力騒音源がなくなるため、騒音が抑えられることから新幹線のパンタグラフカバー (Fig. 7) に使用されている。

4. 台車部品のアルミニウム合金の開発

4.1 台車部品の概説

台車を Fig. 8 に示す¹⁵⁾。台車は車両を高速で正確に案内する役割があり、車輪、車軸、歯車、電動機、ブレーキ部品からなる極めて重要な装置である。昔の台車は、軸箱の支持剛性が前後・左右に硬く、台車の回転抵抗が非常に大きいこと、曲線走行時の左右の定常加速度が増加するなどの現象で、曲線走行時の走行性能を阻害し、軌道保守・車輪のフランジ摩耗が増加する、乗り心地が悪くなるなどの課題があった。そこで、車体支持装置の改良、車輪の小径化、中空車軸の適用、歯車箱・軸箱のアルミニウム合金化、端梁の廃止、横梁へのブレーキ装置の取り付けが検討され、部品の小型化および一体化、構造の簡素化・軽量化から見直された。当社は大型鍛造加工によりアルミニウム合金製の軸箱体を開発した。

4.2 軸箱のアルミニウム合金化¹⁵⁾

Fig. 9 に軸箱の外観を示す。軸箱は車軸を受けるための軸受けを保護するための装置であり、内部には、軸受けと車軸との摩擦潤滑を良好にするために、潤滑油あるいは潤滑グリースが充填される。そのため、潤滑油等の漏れが発生しないような対応が強く求められ、疲労をはじめとする傷の発生は許容しない部品である。また、軸箱に取り付けた軸ばねからの荷重を受ける。そのため、強度、疲労強度とともに破壊靱性が求められる。さらに、潤滑油に対して反応性が無いことや、摩耗で発生した鉄粉で軸箱自体が摩耗しないよう、鉄粉末に対する耐摩耗性が求められる。その他、高速で走行中に、線路から巻き上げた石による衝撃性を考慮する必要がある。軸箱は、国鉄時代から台車走り装置部品へのアルミニウム合金化について検討された部品であり、当時の国鉄技術研究所 (現 公益財団法人鉄道総合技術研究所) が将来の高速アルミニウム 7050 合金を適用して候補品を試作し、疲労試験 (Fig. 10) および石との衝撃特性に関する評価 (Fig. 11) 等を行い、潤滑油のフラッシング中の鉄粉末に対する摩耗等も少ないことを認め、現車試験で確認後に採用された。現在、

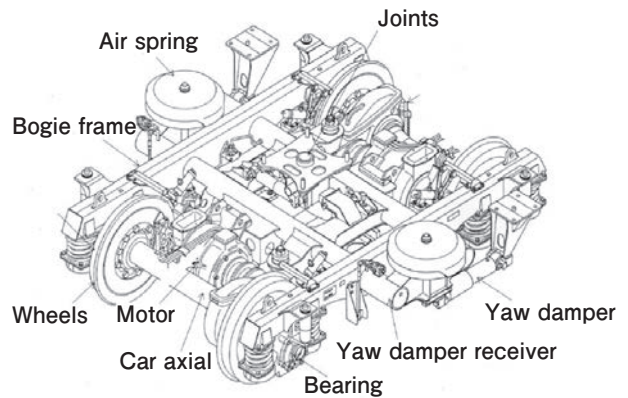
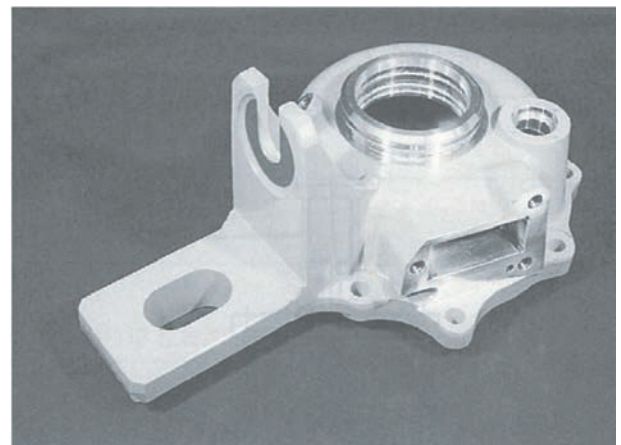


Fig. 8 Main parts and parts shape of bogies for Shinkansen.



(a) Axle box shape



(b) Axle box (in sight)

Fig. 9 Aluminum alloy axle box for Shinkansen.

一部の新幹線電車に使用されている。

4.3 軸箱以外の台車部品のアルミニウム合金化による軽量化

軸箱等の台車部品のアルミニウム合金化によって、1台車当たり 200kg 程度の軽量化が可能になった。台車の部品のほとんどが鉄鋼材製であることから、200 kg の軽量化の効果は極めて大きな成果である。現在、ダ

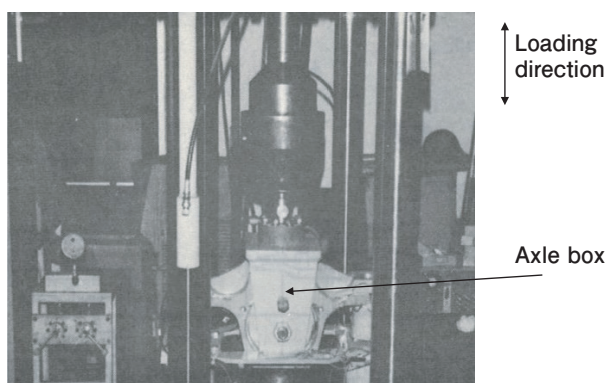


Fig. 10 Fatigue test of aluminum alloy axle box for Shinkansen.



Fig. 11 JR East Shinkansen train E4 series head car part¹⁶⁾.

ンパー受けや歯車箱等の部品についてもアルミニウム合金化が進められており、アルミニウム合金による軽量化の効果が、車体技術と同様あるいはそれ以上に著しく認められている。

5. 競合材料の動向

車両の軽量化に向けた、アルミニウム合金との競合材として、樹脂系複合材料および難燃性マグネシウム合金が考えられる。Fig. 12にJR東日本向け新幹線E4系電車の先頭部の一部を示す¹⁶⁾。先頭部がCFRPの一体成型で作製された時があった。現在はリサイクル性や修繕性、コストよりアルミニウム合金に置き換えられている。今は新幹線では樹脂系複合材を大型構造体として使用していないが、在来線や私鉄電車の先頭車両にはCFRPの適用が進められている。また、CFRPでは、Fig. 13に示すような台車が開発されている¹⁷⁾。従来の鉄製台車と比較して重量は大幅に減少し、樹脂系複合材の特徴を生かした設計であるために、簡素な構造に変更できることによって、メンテナンスが行いやすくなっている。また、難燃性マグネシウム合金の

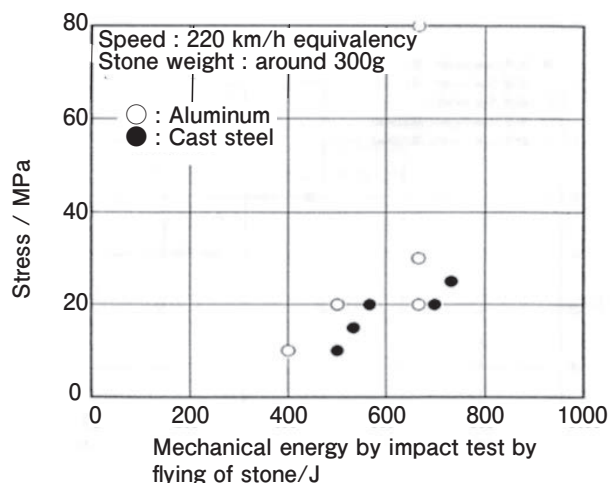


Fig. 12 Result of impact test by flying of stone¹⁵⁾.



Fig. 13 Cart made of carbon fiber composite material (Kawasaki Heavy Industries: efSET)¹⁷⁾.

車両への適用では、Fig. 14に示すような大型構造体の試作段階まで進んでおり、基本的な部材生産、加工、接合、表面処理技術については、整備されつつあると考えられる¹⁸⁾。

今後は新幹線電車のさらなる軽量化と、磁気浮上式鉄道、燃料電池車両、ハイブリッド電池車両などの省エネ車両の開発が注目されている。また、社会要請として、材料リサイクルについても今後は考慮していく必要がある。それに対し、当社では、アルミニウム合金を中心として、樹脂系複合材料や難燃性マグネシウム合金の技術と調和を図りながら、マルチマテリアルへの対応も含めて鉄道車両技術に対して貢献していく予定である。

6. おわりに

高速車両における非鉄金属の適用に関する動向では、鉄鋼材料製の車両からアルミニウム合金製車両への置き換え、オールアルミニウム合金製構体の開発、オールアルミニウム合金製車両のさらなる軽量化のステップで進んでいる。

当社は、高強度アルミニウム合金(7000系)の開発お



Fig. 14 The simulated structure of car vehicles on flame-retardant magnesium alloy¹⁸⁾.

よび生産、アルミニウム合金製ハニカムパネルおよび適用に関する要素技術の開発、アルミニウム合金製大型部材の造加工を行って、高速車両の発展に貢献してきた。輸送機器向けの技術は、文献¹³⁾として紹介している。

<https://uacj-automobile.com/jp/aboutus.html>

今後また、新材料および技術の提案を行い、競合材料との調和を図りつつ、水平リサイクル技術についても検討しながら高速車両の発展に貢献したいと考えている。

謝 辞

本稿は軽金属学会第139回秋期大会で発表したものである。このような機会を与えていただきましたMAアルミニウム株式会社 山口恵太郎氏、当社 戸次氏に心より感謝申し上げます。また本稿の作成にあたり、車両メーカーおよび旅客鉄道株式会社の方々にはアドバイスを頂戴した。心より厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 石井幸孝：日本機械学会誌, **84** (1981), 1259-1266.
- 2) 馬場義雄, 西村嘉彦：軽金属, **33** (1983), 618-631.
- 3) 鈴木康文：軽金属, **60** (2010), 565-570.
- 4) 田口真：軽金属, **67** (2017), 460-469.
- 5) 酒井康士：軽金属, **56** (2006), 584-587.
- 6) 松本二郎：圧力技術, **31** (1993), 154-168.
- 7) 軽金属車両委員会：軽金属車両委員会報告書, No.4 (1984), 175-179.

- 8) 伊藤順一：R&M：Rolling stock & machinery, **7-4** (1999), 18-23.
- 9) 遠藤隆：JR EAST Technical Review, **1** (2002), 6-8.
- 10) 吉江則彦：車両技術, **197** (1991), 29-34.
- 11) 石津和正：電気学会誌, **117** (1997), 283-284.
- 12) 吉江則彦：鉄道車両と技術, **2-4** (1996), 3-8.
- 13) UACJ Automobile Technology, <https://uacj-automobile.com/jp/aboutus.html>
- 14) 菅野悟, 藤野謙司, 橋本克文：JR EAST Technical Review, **31**, (2010), 27-28.
- 15) 森久史：アルトピア, **12** (2019), 9-12.
- 16) 水田明能, 木村敏宣：まてりあ, **43** (2004), 392-395.
- 17) 西村武宏, 松原剛, 稲村文秀, 津村洋祐：日本機械学会, 2019年度年次大会, (2019).
- 18) 新構造材料研究技術組合：ISMA レポート, 12-9 (2018), 1-2



森 久史 (Hisashi Mori)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士(工学)



箕田 正 (Tadashi Minoda)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士(工学)



高谷 舞 (Mai Takaya)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部



宮崎 悟 (Satoshi Miyazaki)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部



水越 秀雄 (Hideo Mizukoshi)
(株)UACJ 自動車部品事業本部
モビリティテクノロジーセンター



一谷 幸司 (Koji Ichitani)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士(工学)



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士(工学)

日本アルミニウム協会賞 令和3年度技術賞受賞

冷間圧延板上の超軽勾配凸欠陥の検出技術*

藤森 崇起**

Technology of Detecting Micro-Convex Defects on the Cold-Rolled Aluminum Strips*

Takayuki Fujimori**

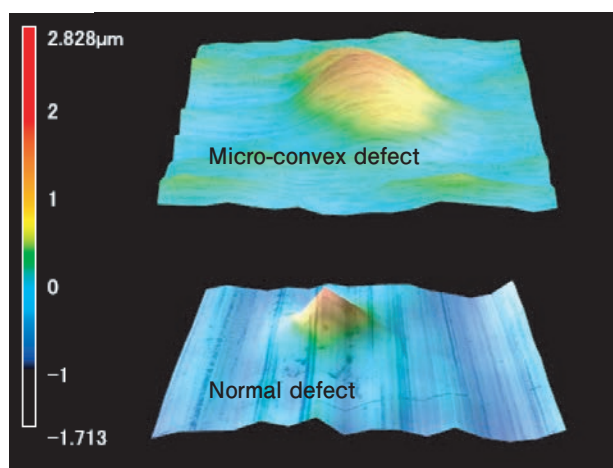
1. はじめに

アルミ冷間圧延板の表面品質に対する要求は益々高まっており、高さ $1\mu\text{m}$ 程度かつ直径 1.0mm 以上の緩やかな勾配をもつ凸部を欠陥として検出することが要求されている。このような欠陥はその勾配が緩やかゆえに通常の照明で陰影を形成することが難しく、既存の表面検査機での検出は困難である。また、冷間圧延板に形成される欠陥は圧延ロールの表面欠陥に起因したものが大半であり、これらは圧延ロール回転周期で発生する。ゆえに冷間圧延板の表面検査においては、最低でも圧延ロール周長の2倍以上かつ板幅全域、概

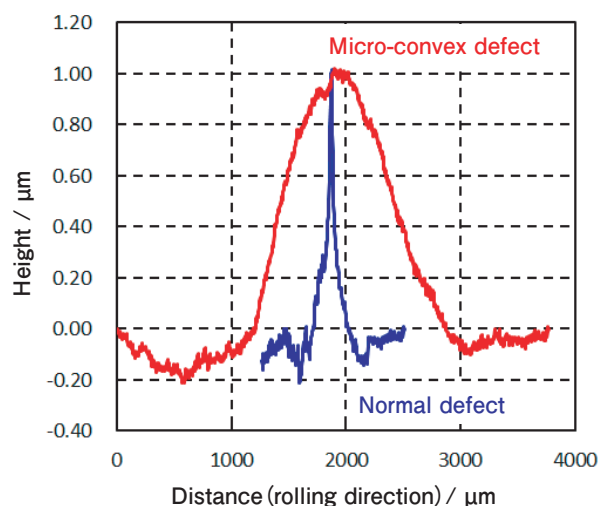
ね長さ 4m ×幅 2m という大面積を高速に検査することが求められる。このような検査要件では、精密形状計測を得意とするレーザーマイクロスコープなどを適用することもできない。この課題を解決するため、CMOSエリアカメラとLED偏照明を用いた超軽勾配凸欠陥の高速検出技術開発に取り組んだ。

2. 超軽勾配凸欠陥の特徴

今回の検出対象とする超軽勾配凸欠陥および、比較のため勾配が標準的な表面欠陥（以後、通常欠陥）を市販のレーザーマイクロスコープで観察した一例をFig. 1



(a) Overview of the defects



(b) Example of cross-sectional shape

Fig. 1 Visualization results of micro-convex defects and normal defects using a laser microscope.

* 本稿は、アルミニウム、29, No.115 (2022), 11-14に掲載。

This paper has been published in the Aluminum, 29, No.115 (2022), 11-14.

** 株式会社 UACJ R&Dセンター 第二研究部

Research Development II, Research & Development Division, UACJ Corporation

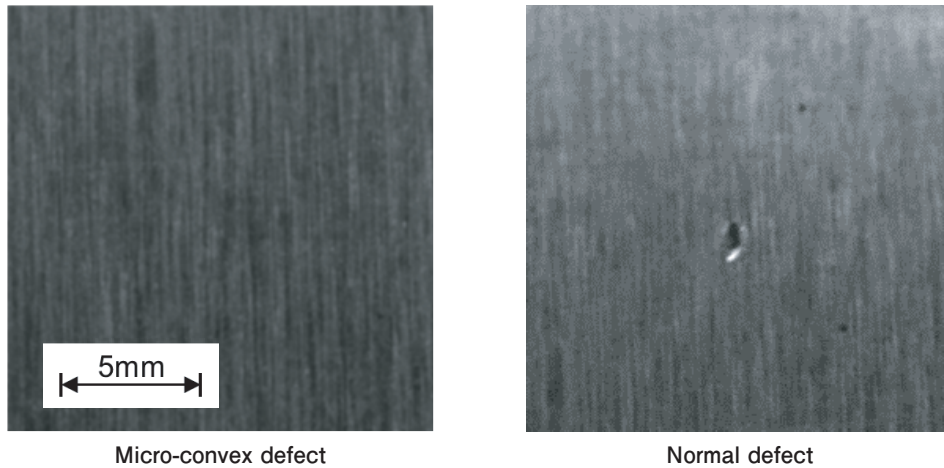


Fig. 2 Acquisition image comparison in general imaging method of micro-convex defects and normal defects.

に示す。両者ともに欠陥の高さはおよそ $1\ \mu\text{m}$ と同レベルである一方で、通常欠陥はその直径が約 $0.5\ \text{mm}$ 、超軽勾配凸欠陥はその直径が約 $2\ \text{mm}$ となっており、勾配が両者で大きく異なることが目視と数値の両面からわかる。また、両者の表面を一般的なマシンビジョン用LEDバー照明およびエリアカメラで撮影したものをFig. 2に示す。通常欠陥は明瞭に欠陥部が描写されているが、超軽勾配凸欠陥は全く可視化されていないことがわかる。これは、先述のとおり対象の欠陥が緩やかに勾配した形態であるため、通常の照明環境では欠陥部の陰影を画像上に描写することが困難なことに起因する。

3. 超軽勾配凸欠陥の検出技術概要

3.1 画像取得方法

前述のとおり、超軽勾配凸欠陥は緩やかな勾配をもつことが特徴であり、一般的な画像取得方法での可視化は難しい。そこで、本検討ではFig. 3に示すようにLED縞照明を用いた画像取得を試みた（カメラは一般的なマシンビジョン向けモノクロCMOSエリアカメ

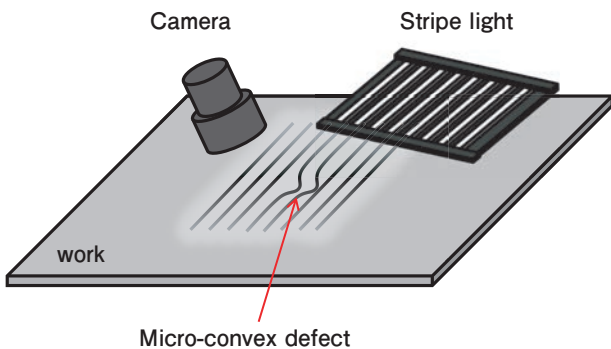


Fig. 3 Image acquisition method using stripe light.

ラを使用)。このLED縞照明は明暗の周期が正弦波特性をもつよう設計されているため、取得画像には板表面と照明との距離に応じた縞模様が形成される。つまり、対象の板表面が完全に平坦な場合は一定周期の完全に平行な縞模様が描写されるが、板表面に形状変化があった場合、その部分の縞模様は湾曲して描写される。よって、今回の検出対象である超軽勾配凸欠陥においても欠陥部の縞模様が湾曲した画像が得られると期待できる。Fig. 4に実際にLED縞照明を用いて取得した画像を示す。画像中央部が超軽勾配凸欠陥の存在箇所であるが、対応する箇所の縞模様が期待どおり湾曲していることがわかる。

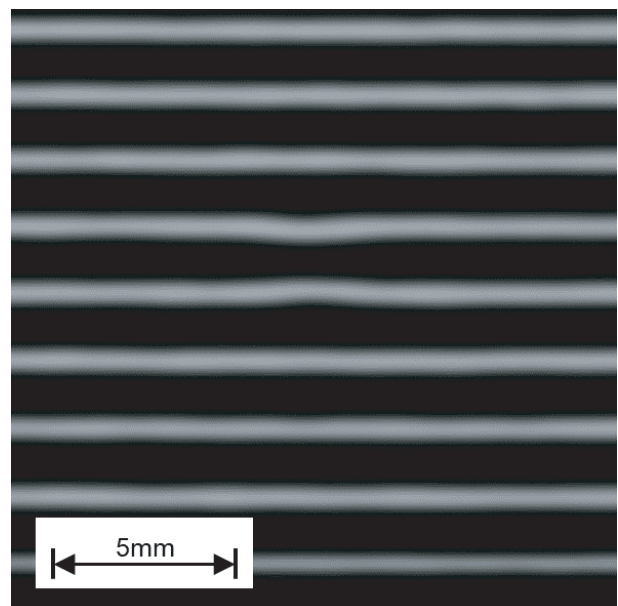


Fig. 4 Acquired image using stripe light.

3.2 画像処理方法

Fig. 4に示す画像から、縞模様の湾曲部のみを検出する画像処理ができれば、超軽勾配凸欠陥が検出可能となる。縞照明を利用する場合、一般的には良品で得られる縞パターン画像を予め準備しておき、被検体から取得した画像との差分から異常部を検出する方法があるが、冷間圧延板はその場所毎に固有の板形状を保有しているため、事前に準備した良品画像との差分比較は必ずしも適用できない。また、別の手法として位相シフト法のように縞の位相を変化させた複数枚の同一視野画像から異常部を検出する方法もあるが、大面積を検査するには膨大な画像が必要となり、検査速度の観点からも不適である。そこで、今回は一枚の取得画像から直接良品画像を予測生成し、両者の差分から欠陥部を検出することを試みた。Fig. 5に今回考案した画像処理プロセスの全体像を示す。(a)は取得まま画像であるが、これを二次元フーリエ変換によって周波数成分として表現したものが(b)のパワースペクトルであり、縦方向に横縞成分、横方向に縦縞成分が表現されている。縞照明はカメラに対して横縞を照射するように配置しているため、板表面に欠陥が存在しない場合、取得画像を形成する周波数は横縞の低周波成分が支配的となる一方で、欠陥部は縞模様の歪みとして表現されるため、斜めや縦方向の高周波成分として表現される。そこで、(c)に示すように横縞成分は低～中周波、縦縞成分は低周波のみを残存させる楕円形の周波数フ

ィルターを設計し、取得画像にこのフィルターを適用することで、板表面に欠陥が存在しなかった場合に得られたと考えられる良品画像を予測生成することを試みた。(d)は周波数フィルターによって生成した予測良品画像であるが、画像中央部の湾曲が無くなり、超軽勾配凸欠陥が存在しなかった場合に得られると考えられる縞パターンが得られていることがわかる。この予測良品画像と取得画像を差分後、二値化処理した画像が(e)に示す検出結果であり、取得画像のうち縞模様が湾曲した部位が漏れなく検出できていることがわかる(上からそれぞれ被検体画像中の縞模様の凹部(明部が欠けた部分)、凸部(明部が突出した部分)、凸部、凹部に対応)。

4. 小型検証機による冷間圧延板の模擬検査

冷間圧延板に形成される欠陥は圧延ロールに起因したものが大半であるため、ロール回転周期と欠陥の発生周期は原則一致する。また、周期的でない欠陥のほとんどは、段取りやハンドリング時にコイル外周部に意図せず付与される扱い疵など、製品部分には存在しない欠陥であるため、実際の検査では周期的に発生する欠陥のみを検出することが求められる。そこで、実際の検査を想定し、周期的な欠陥を検出するための小型検証機を製作し、模擬検査を実施した。小型検証機はFig. 6に示すように既設プロセスの一部に対して、

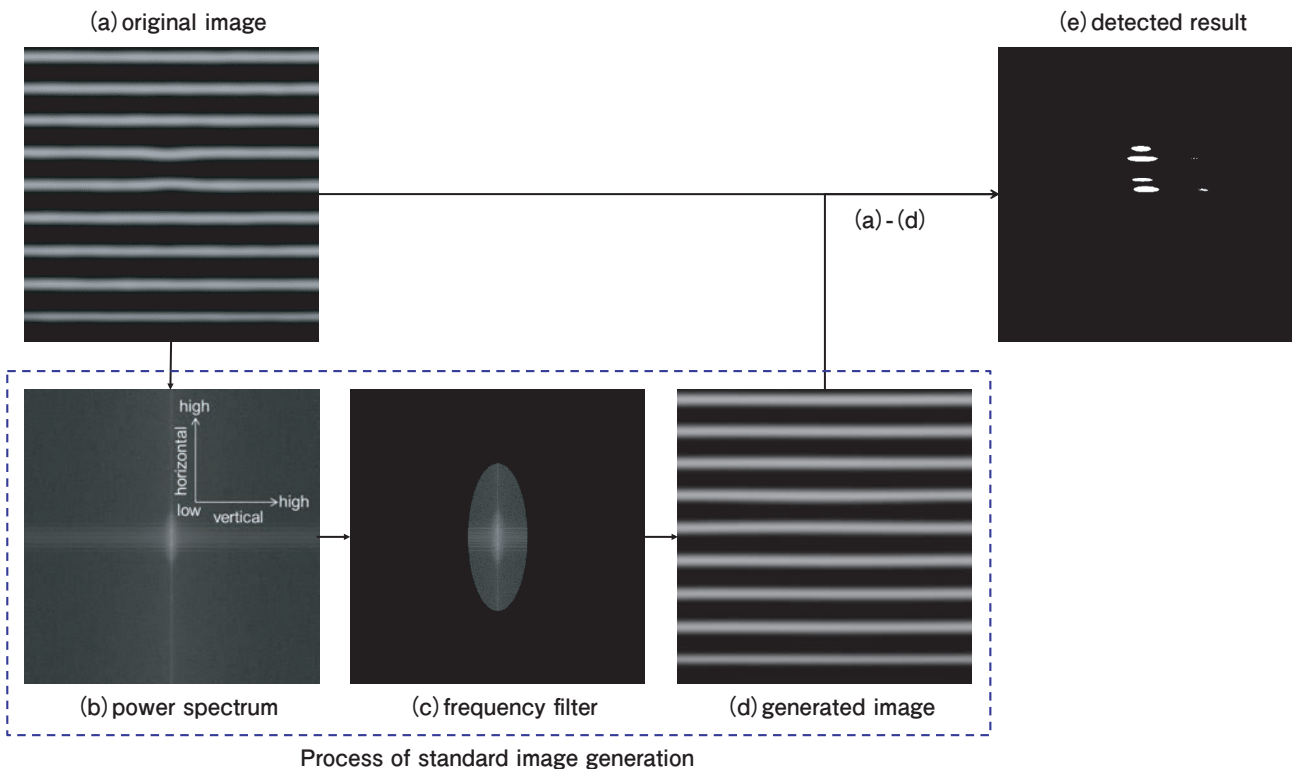


Fig. 5 Overview of the image processing.

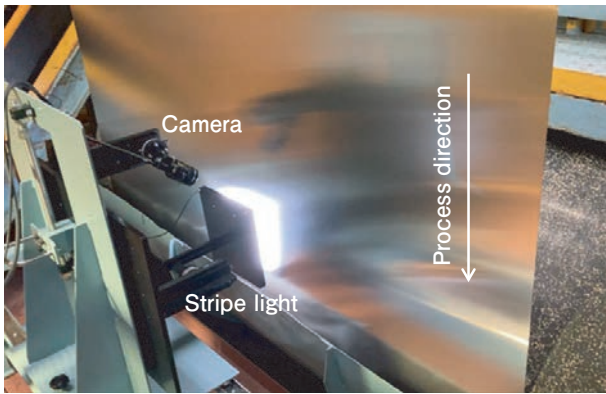


Fig. 6 Test equipment using developed technology.

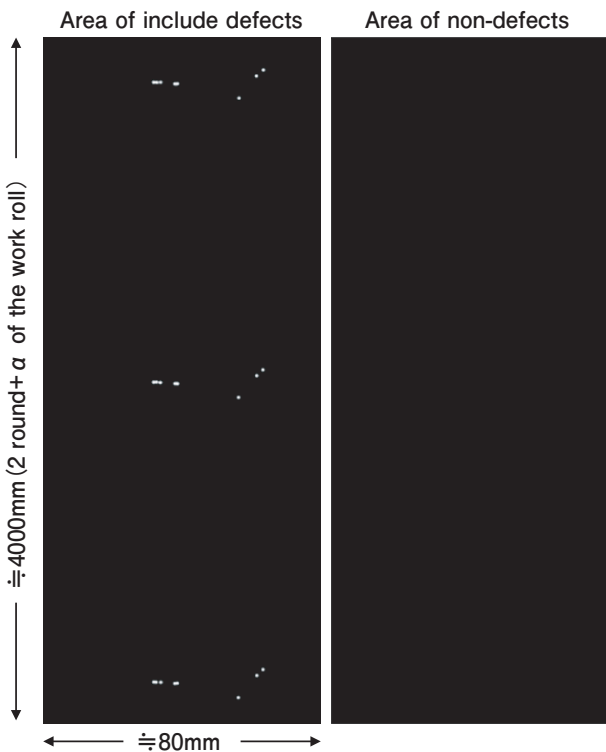


Fig. 7 Result of defects detection using by developed technology.

幅方向に可動可能なLMガイド上に前述のカメラと縞照明を設置し、任意の幅位置における板表面画像を連

続取得可能なものとした。模擬検査で使用したコイルは欠陥発生位置を把握済みのテスト用コイルとし、欠陥の存在する幅位置、および欠陥の存在しない幅位置でそれぞれ圧延ロール2周分+ α の画像を取得した。画像処理においては、検出した欠陥のうち、圧延ロール回転周期で存在するもののみを残存させる処理を追加した。Fig. 7に検査結果を示す。欠陥の存在する幅位置においては適切に周期欠陥を検出しつつ、欠陥の無い幅位置においては誤検出もないことから、開発技術およびそれをを用いた模擬検査装置の優れた欠陥検出能力が示されたといえる。

5. おわりに

冷間圧延板に存在する超軽勾配凸欠陥の検出技術として、CMOSエリアカメラとLED縞照明を用いた画像取得および、取得画像から良品画像を予測生成する方法を提案し、模擬テストにおいても優れた検出能力が示された。一方で本技術は一般的なCMOSエリアカメラを使用していることもあり、1ユニット(1カメラ+1照明)あたりの有効視野サイズはおよそ80mm程度である。冷間圧延板は製品によっては板幅が2000mmを超えることもあるため、1ユニットで実際の検査を実施することは現実的とはいえない。現在はこの問題を解決するため、ユニット数およびその運転制御の最適化を検討しており、本技術の実プロセスにおける戦力化を進めている。



藤森 崇起 (Takayuki Fujimori)
(株)UACJ R&D センター 第二研究部



自動車分野向けアルミニウム板材ブランド U-ALight[®]

小山 健太*

Aluminum Roll Products Brand “U-ALight” for Automotive Production

Kenta Koyama*

1. はじめに

地球環境問題への配慮から、自動車業界においても二酸化炭素排出量の削減が課題である。アルミニウムの採用による車体の軽量化は自動車の燃費向上に直結し、二酸化炭素排出量を抑制する有効な手段である。このため自動車用アルミニウム材の出荷量は着実に増えてきている。

当社は、国内外のさまざまな自動車分野のお客様へ、加工性や経済性に優れたアルミニウム製品を供給するとともに、軽量化ニーズを実現して、自動車の燃費向上や航続距離の延長による環境負荷低減に貢献してきた。

2. 「U-ALight」ブランド立ち上げと製品ラインアップ

当社が目指す「アルミニウムを究めて環境負荷を減らし、軽やかな世界」を実現していくこと、そして、たゆまぬ技術開発により付加価値の高い製品を供給していくという姿勢を改めて表すため、自動車分野向けアルミニウム板のブランド「U-ALight (ユーアライト)」を立ち上げた。

「U-ALight」は、UACJの「U」、アルミニウムの「AL」、軽い「Light」を掛け合わせた造語で、UACJグループのアルミニウム製品の供給を通して、軽やかな世界の実現に貢献したいという思いを込めた。ブランドロゴを Fig. 1 に、アルミニウム板材料の主な適用個所を Fig. 2 に示す。

「U-ALight」は、現在、5000系や6000系の強度、加工性、表面品質に優れた自動車パネル材を中心に、5000系合金を5シリーズ、6000系合金を6シリーズとして、5種類の製品をラインアップした。Tables 1～5, Fig. 3 にラインアップとその性質を示す。

5シリーズ合金は冷延鋼板並の強度と優れた成形性のボディパネル用であり、U-ALight 5HFは塗装焼付時の軟化を抑制できる。

6シリーズの合金は成形性に優れ、塗装焼付後に高強度（ベークハード）となるボディパネル用であり、耐デント性を重視する部位には高いベークハード性を示すU-ALight 6Sが、成形性を重視する部位には、強度を抑え成形性を重視したU-ALight 6HFが推奨される。

今後は、従来よりも新地金の使用比率を下げることでCO₂排出量を削減できるアルミニウム製品など、第2、第3弾と製品ラインアップしていく予定である。

3. おわりに

本ブランドの育成、製品販売の促進、そして新製品の研究開発を進め、さらなる自動車の軽量化と環境負荷低減に貢献していきたい。そして、自動車分野から発生するアルミニウムスクラップの使用率向上の取り組みも推進していきたい。

Fig. 1 Logo of U-ALight.

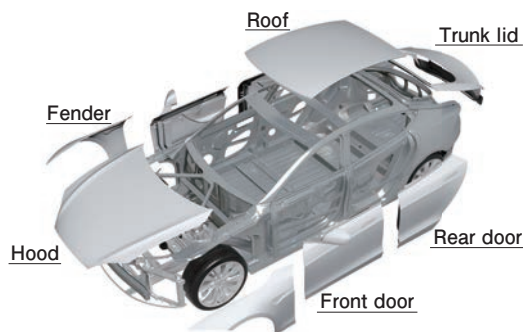


Fig. 2 Examples of aluminum upper body.

* 株式会社 UACJ 板事業本部 自動車材営業部
Automotive Materials Marketing & Sales Department, Flat Rolled Products Division, UACJ Corporation

Table 1 U-ALight 5 Series materials and its mechanical properties (thickness 1 mm).

Trade name	AA*	Tensile strength (N/mm ²)	Yield strength (N/mm ²)	Elongation (%)	n value**	r value
U-ALight 5S	5182	275	135	27	0.33	0.55
U-ALight 5HF	5022	280	130	28	0.31	0.70
52S-O (Comparison)	5052	195	90	25	0.26	0.70

* AA: The Aluminum Association (USA), numbers show the equivalent alloys.

** The values show average from 2% strain to maximum load.

Table 2 Typical properties of U-ALight 5 Series materials* (thickness 1mm).

Trade name	Formability	Good flat hemming	Corrosion resistance	Stretcher strain marking free
U-ALight 5S	◎	◎	○	△
U-ALight 5HF	◎+	◎	○	○
52S-O (Comparison)	○	◎	○	△

*: Standard △ < ○ < ○+ < ◎ < ◎+; Excellent

Table 3 U-ALight 6 Series materials and its mechanical properties (thickness 1mm).

Trade name	AA*	Tensile strength (N/mm ²)	Yield strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Yield strength after baking** (N/mm ²)
U-ALight 6S	6116	240	130	28	205
U-ALight 6HF	6116	245	135	30	170
U-ALight 6HB	6005	210	110	27	190

* AA: The Aluminum Association (USA), numbers show the equivalent alloys.

** Baking conditions: 2% pre-strain+170℃×20 min

Table 4 Typical properties of U-ALight 6 Series materials* (thickness 1mm).

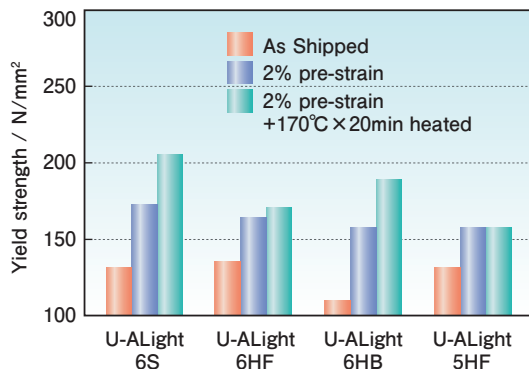
Trade name	Formability	Good flat hemming	Corrosion resistance	Paint bake hardenability	Ridging markings free
U-ALight 6S	○	○	○	○	○
U-ALight 6HF	○+	○	○	△	○
U-ALight 6HB	○	○+	○	○	○

*: Standard △ < ○ < ○+; Excellent

Table 5 Paint bake hardenability of U-ALight 6 Series materials* (thickness 1mm).

Trade name	Tensile strength (N/mm ²)	Yield strength (N/mm ²)	Elongation (%)
U-ALight 6S	285	205	23
U-ALight 6HF	275	170	23
U-ALight 6HB	270	190	22

* Baking conditions: 2% pre-strain+170℃×20 min

**Fig. 3** Yield strength of U-ALight materials at each condition.

東京サンケイビル

Tel : 03-6202-2667, Fax : 03-6202-2032

UACJ Corporation

Flat Rolled Products Division,

Automotive Materials Marketing &

Sales Department

Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi,

Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan

Tel: +81-3-6202-2667, Fax: +81-3-6202-2032

お問い合わせ

(株)UACJ 板事業本部 自動車材営業部

〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号



小山 健太 (Kenta Koyama)

(株)UACJ 板事業本部 自動車材営業部



アルミ箔を用いたリアルタイム開封検知サービス (お知らせ箔[®])

小石川 敦史*

Real-Time Opening Detection Service by Aluminum Foil Breakage (Oshirasehaku)

Atsushi Koishikawa*

1. はじめに

UACJグループではアルミ箔製品に関する技術の一つとして、食品や医薬品包装等の用途にアルミ箔へのグラビア印刷技術を培ってきた。医薬品包装としては、PTP (Press Through Pack) 用のアルミ箔を製造している。近年、医薬品の飲み忘れや飲み過ぎによる医薬品費の増大が大きな社会課題となっており、服薬管理のニーズが増加している。そこで、当社ではPTPの開封を検知し服薬管理に利用するプロジェクトを進めている¹⁾。この開封を検知する機能を実現するために、グラビア印刷でアルミ箔上に導電インキを印刷し、回路を形成する技術を新たに確立した。患者がPTPを開封した際、錠剤の包装材料であるアルミ箔印刷回路の破断を通信デバイスが検知し、その情報がスマートフォンなどの通信機器で家族や医師に通知されることで、遠方でも服薬状況の管理が可能となる。これにより、患者の薬の飲みすぎや飲み残しを防ぎ、患者の健康維持を図ることができることを期待されている。

この開封検知技術は服薬管理以外の用途にも利用できると考えられる。開封検知技術には、①ユーザーでの読み取り作業不要、②汎用性が高い、③メンテナンスフリーの3つの特徴がある。具体的な用途としては、例えば開封後の消費期限の管理、配達物の開梱状況の把握、在庫残数の管理等に使用できると考えられる。我々は、この開封検知技術を用いたサービスを「お知らせ箔サービス」と称して新たな開発を行い、市場展開を進めている。本報では、開封検知技術とその技術を活用したお知らせ箔サービスについて紹介する。

2. 開封検知技術の概要

開封検知技術の概略をFig. 1に示す。開封を検知したい対象物に貼付したアルミ箔回路シールが破れる際に導電回路が破断し、専用通信デバイスがその破断情報を検知する。検知された情報はLPWA (Low Power Wide Area) にて送信され、サーバーを介して当社独自のお知らせ箔クラウドに送られる。お知らせ箔クラウドからは登録済みのメールアドレスに開封情報が送信される。また、利用者はクラウドにて登録したデバイスの開封状況の一覧情報を確認することもできる。LPWAは省電力かつ長距離での無線通信が可能であり、その中でも特にSigfox通信は低価格・低消費電力・長距離伝送の特長があるため、グローバルIoTネットワークとしてIoT機器に多く使用されている。

お知らせ箔サービスの製品仕様をTable 1に、通信デバイスの使用イメージをFig. 2に示す。管理対象物に通信デバイスをセットしたアルミ箔回路シールを貼

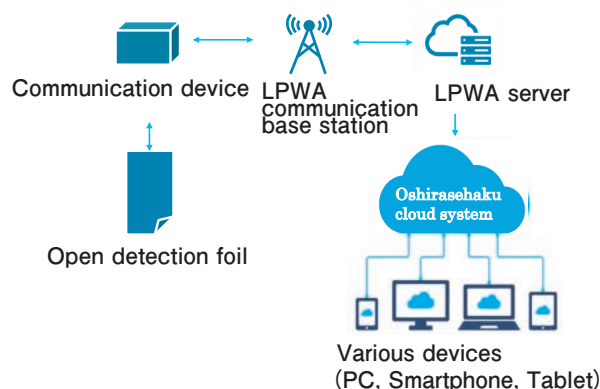
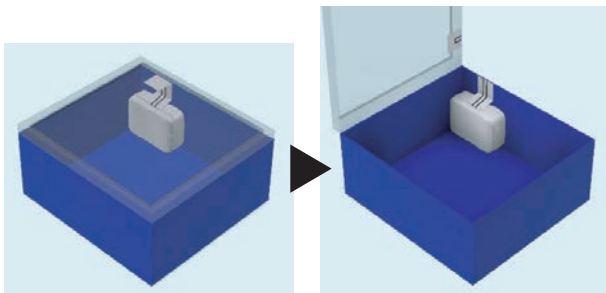


Fig. 1 Outline of real-time opening detection service.

* 株式会社 UACJ R&D センター 第三開発部
Development Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation

Table 1 Product specifications of real-time opening detection service.

Product Specifications		
Open detection foil	Composition	Conductive circuit printed aluminum foil /Adhesive /Release paper
	System	LPWA (Sigfox)
Communication Device	Area	Cover 95% of the population (https://www.kccs-iot.jp/area/) Communication conditions are affected by the usage environment (building, weather, storage conditions, etc)
	Frequency	At the break of a conductive circuit, Once a day alive monitoring
	Battery	Lithium-ion rechargeable battery
	Recommended operating environment	Temperature : 0 ~ 40 °C, Not available underground, Avoid device that emit radio waves
	Server	Amazon Web Service (AWS)
Application	Function	Open status confirmation, Email notification, memo, Checking battery level, etc
	Operating environment	Chrome (since version 91), Edge (Chromium)

**Fig. 2** Image of using real-time opening detection service.

るだけで使用可能である。通信デバイスやアルミ箔回路シールは、管理したい対象物の形やサイズ、個数に合わせた設計が可能である。

3. 開封検知技術・製品の紹介

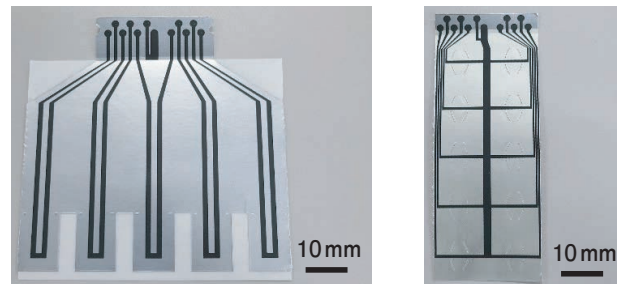
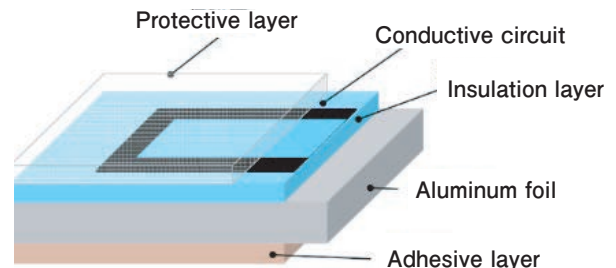
お知らせ箔サービスを構成する当社独自開発のアルミ箔回路シール、通信デバイス、クラウドシステムについて説明する。

3.1 アルミ箔回路シール

アルミ箔回路シールは、グラビア印刷技術を用いてアルミ箔上に導電回路を形成させている。アルミ箔回路シールを **Fig. 3** に、その構成図を **Fig. 4** に示す。アルミ箔上に絶縁層をコーティングし、その上に導電インキにて回路を形成させている。さらに、回路表面の保護や樹脂層の変質保護のため、デバイスとの接触する端子部以外には保護層を形成させている。また、背面には対象物に容易に貼付できるように粘着加工を施し、剥離紙を付けている。

3.2 通信デバイス

アルミ箔回路シールの回路破断に伴う回路抵抗値変化を専用通信デバイスが検知することで、開封数や時

**Fig. 3** Aluminum foil circuit seal.**Fig. 4** Composition of aluminum foil circuit seal.

間等の開封情報がSigfoxサーバーへ送信される。通信デバイスの一例を **Fig. 5** に示す。各デバイスには、固有のIDが割り振られており個別に管理することができる。また、ユーザーが使用しやすいデザインとしている。誤って落下させた場合でも壊れないよう、実使用を想定した高さ1000 mmから50回落下しても正常に動作することを確認している（JIS C 60068-2-31 電気・電子部品の落下試験準拠）。

3.3 お知らせ箔クラウド

お知らせ箔クラウドは当社独自のクラウドシステムであり、AWS (Amazon Web Services) Cloudを使用している。クラウドシステムは、使用しやすさを考慮したUI (User Interface) デザインとしており、デバイスの登録や通信デバイスの稼働情報を確認することができる。また、API (Application Programming

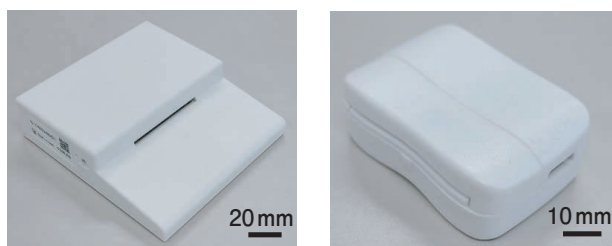


Fig. 5 Communication device.

Interface) による顧客システムとのデータ連携も可能である。

4. お知らせ箔の実用化事例(患者説明資料)

医薬品会社と開封検知技術の用途探索を検討したところ、患者説明資料の管理に利用するアイデアを創出した。患者説明資料とは、血液がんなどの希少疾患を持つ患者に疾患や薬の処方方法を説明する冊子である。希少疾患がゆえに、自社医薬品の説明や医療情報を入手するために、従来は医薬品会社のMR(医療情報担当者)が定期的に医療機関を訪問して冊子の使用状況を確認していた。しかし、開封検知技術を用いることで治療開始時に冊子が使用されたタイミングで医療機関を訪問することができる。また、近年の新型コロナウイルス禍での医療機関の訪問規制に対しても、必要な時のみ訪問することが可能となる。

患者説明資料用お知らせ箔の使用イメージをFig. 6に示す。3冊1セットからなる冊子ケース上部にデバイスを設置し、各冊子に回路が貼付されている。この冊子を取り出す際に、回路箔が破断し開封を検知する。現在、大手製薬会社にて実証試験を進めており、全国の医療機関にて使用されている。

参考文献

1) <https://www.uacj.co.jp/release/20191115.htm>

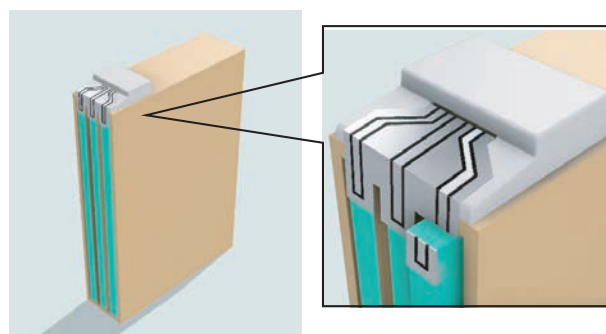


Fig. 6 Image of use of real-time opening detection service for patient explanation materials.

お問い合わせ

(株)UACJ 経営戦略本部 経営戦略部
新領域開拓グループ
〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号
東京サンケイビル
TEL: 03-6202-2640
E-mail: eptp-info@ml.uacj.co.jp

UACJ Corporation, Corporate Strategy Division
New Business Development Section
Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi,
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan
TEL: +81-3-6202-2640
E-mail: eptp-info@ml.uacj.co.jp



小石川 敦史 (Atsushi Koishikawa)
(株)UACJ R&D センター 第三開発部



Alloys and Electrochemical Properties of Aluminum Foils for Current Collectors of Lithium-Ion Battery

Sohei Saito* and Yuichi Tanaka**

1. Introduction

There has been rapid development in the field of lithium-ion batteries (LIBs) since the 1990s, and they are now being used in a wide variety of products ranging from electronic equipment to automobiles. Al foil is used for the positive electrode current collector of LIBs. This started when Professor Yoshino, one of the co-inventors of LIB, adopted Al foil as the LIB cathode current collector for the first time. He applied for a basic patent on LIBs using LiCoO_2 at the positive electrode active material and carbon at the negative electrode active material and a patent on using Al foils as the current collectors^{1),2)}. In high-potential environments such as those encountered at the positive electrode in LIBs, metals are usually ionized and hence cannot be used as current collectors. He discovered by trial and error that Al foil can be used as a current collector for positive electrodes, which was a major step in the development of LIBs. The current collector must be mechanically strong because it receives a large

amount of stress during electrode manufacturing (Fig. 1). Further, since thin current collectors contribute high energy density by increasing the amount of active material, so it is desirable to minimize their thickness. In addition, suppression of side reactions, low cost, and homogeneity are also important. On the other hand, for electrochemical reasons, Cu foil is used for the negative electrode.

The UACJ Group manufactures both Al foil and rolled Cu foil for current collectors. In this report, Al foil alloy for the positive electrode current collector and its electrochemical properties are described.

2. Characteristics of Al foil alloy for current collector

Al foil that is generally used as the positive electrode current collector is not composed of purely Al; instead, it contains trace impurities and additives, such as Fe, Si, and Mn. There are aluminum alloys from 1000 series to 8000 series depending on the type and amount of additive elements. Blending with such

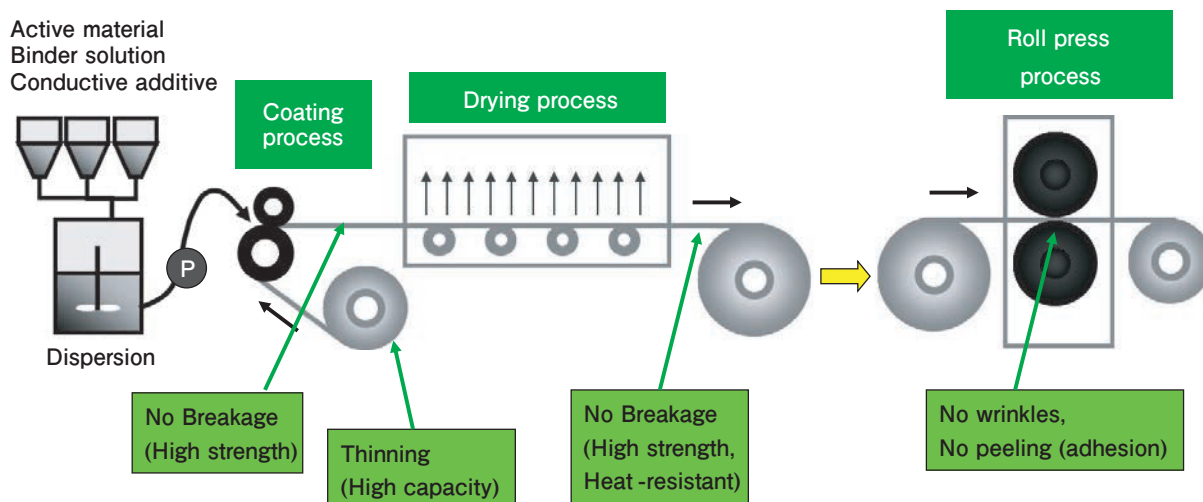


Fig. 1 Electrode manufacturing process and its properties required.

* Research Department I , Research & Development Division, UACJ Corporation

** Development Department III , Research & Development Division, UACJ Corporation

additives affects the electrical, thermal, and mechanical properties of Al foils; thus, the desired performance can be achieved by adjusting the composition of Al alloy foils. Al alloys that are commonly used as current collectors include three types of series, namely the 1000, 3000, and 8000 series alloys. The 2000, 5000, 6000, and 7000 series alloys represent high-strength Al alloys, which are not often used for electrode manufacturing, as they are extremely difficult to roll into foil thickness. In addition, the 4000 series alloys contains a large amount of Si, which can undergo oxidation at high potential when exposed to the surface and might be eluted into electrolyte; therefore, these series alloys are not suitable for use in LIBs. Generally, the 1000 series alloys have excellent conductivity, the 3000 series alloys have excellent strength, and the 8000 series alloys have excellent ductility and strength equivalent to the 1000 series alloys. The typical compositions of the alloys are shown in **Table 1**. The 1000 series alloys are called pure-Al as they contain Al with a purity of 99.00% or more. These alloys may contain mainly Fe and Si impurities; the name of the alloy changes depending on its purity. General-purpose alloys used in LIBs include 1085 (Al 99.85%), 1N30 (Al 99.30%), and 1100 (Al 99.00%). In general, although they are not as strong as other alloys, their strength can be improved by controlling the additive elements and metallic structure.

When high-strength current collectors are required, the 3000 series alloys, such as 3003, are used. In LIBs, there are cases where Mn in the positive electrode active material dissolves into the electrolyte and affects capacity loss³; however, practically, there is little such negative effect and 3003 has been widely used. As will be explained in the next chapter, Al forms a passivation film of AlF_3 on the electrode, so

the added component Mn does not elute.

The 8000 series alloys have other elements added that are not covered in the other series. The 8021 alloy, a prominent member of the 8000 series alloys, is obtained by adding Fe to the 1000 series alloys. It exhibits excellent ductility and corrosion resistance. Generally, the 8000 series alloys are used as an alloy for packaging, but its use as a current collector is also increasing.

3. Properties of the electrochemical stability

3.1 Formation of a passive film on the outermost surface

The potential at a positive electrode current collector is 3.0–4.5 V vs. Li, and hence the current collector must not undergo corrosion, participate in side reactions with the electrolyte, or undergo redox reactions in this potential range. The standard electrode potential of Al is 1.4 V vs. Li; hence, it is thermodynamically prone to redox reactions, is not suitable for current collectors. However, in a non-aqueous solvent containing fluoride electrolytes, such as LiPF_6 or LiBF_4 , a very thin passive and stable film, several nanometers thick, is formed on the Al foil. This passive film, formed by the reaction mechanism shown in Eq. (1) on the surface of the Al foil during the first charging, is stable in the battery and could

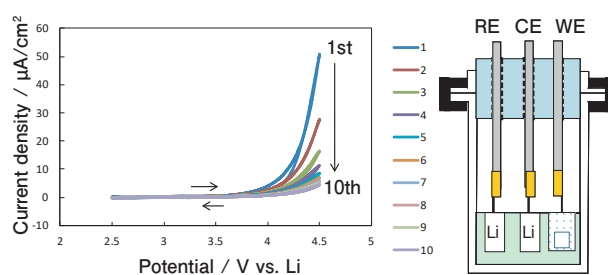


Fig. 2 CV measurement of 1085.

Table 1 Composition and its characteristics of Al foil for the positive electrode⁴⁾.

Alloy	Chemical composition (wt%)								Conductivity* (%IACS)	Characteristic
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al		
1085	≤ 0.10	≤ 0.12	≤ 0.03	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.03	≤ 0.02	≥ 99.85	60.1	High conductivity
1N30	≤ 0.7		0.10 ≤	0.05 ≤	≤ 0.05	≤ 0.05	–	≥ 99.30	58.4	Low cost
1100	≤ 1.0		0.05-0.20	≤ 0.05	–	≤ 0.05	–	≥ 99.00	58.0	High strength
3003 (Al-Mn)	≤ 0.6	≤ 0.7	0.05-0.20	1.0-1.5	–	≤ 0.1	–	bal.	47.2	High strength
8021 (Al-Fe)	≤ 0.15	1.2-1.7	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.05	–	bal.	57.8	Ductility

*: Equivalent value based on the resistivity measured at liquid nitrogen temperature.

suppress side reactions, such as corrosion during charging and discharging⁵).

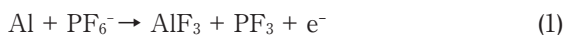


Fig. 2 shows the results of cyclic voltammetry (CV) measurements in which 1085 foil was cycled 10 times from 2.5 to 4.5 V. With an increase in potential above 4 V vs Li, the current density started to increase; moreover, the current density gradually decreased with each subsequent cycle. In the CV measurements, the reduction current was not observed; instead, only oxidation occurred. This suggests that either the Al was oxidized or the electrolyte underwent oxidative decomposition. Since the detected current decreases with each subsequent cycle, it is thought that Al reacts with the electrolyte, loses the active sites and is passivated. After the CV measurement, fluorine was detected when the outermost surface of the Al foil was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In the Al 2p spectrum, an Al³⁺ peak was observed at about 75 eV, revealing a shift to 76 eV after CV measurements. However, the peak of

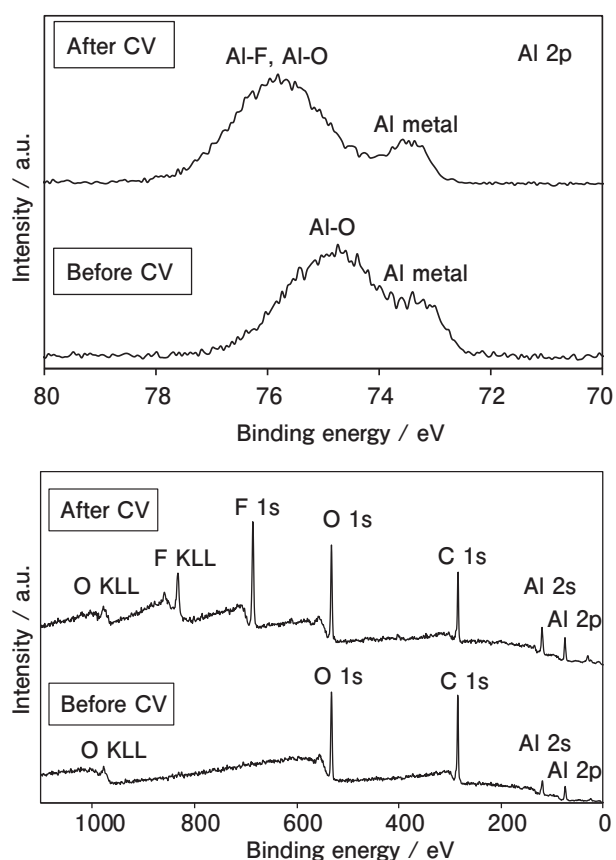


Fig. 3 XPS wide and Al-2p spectrum after CV.

AlF₃ itself is even higher at 77 eV, so it is considered to be a mixed peak of AlF and AlO (**Fig. 3**). Furthermore, as a result of analyzing the sample in the middle of the cycle, it was found that the formation of AlF₃ had already started at 4 V in the first cycle. There was almost no change in the XPS depth analysis results compared to the samples after 10 cycles (**Fig. 4**). It should be noted that fluorine is only present on the outermost surface and that the inside has a depth profile similar to that of a normal oxide film. Therefore, since the AlF₃ film is thinner than the natural oxide film (10 nm or less), it is estimated that there are few active sites for fluorination. Similarly, other Al alloys in the 1000, 3000, and 8000 series have also been found to reduce the current density with each subsequent cycle during the CV measurement.

It is presumed that this passive film also protects against the elution of Mn, an additive element of 3003, mentioned in the previous chapter. Cross sectional

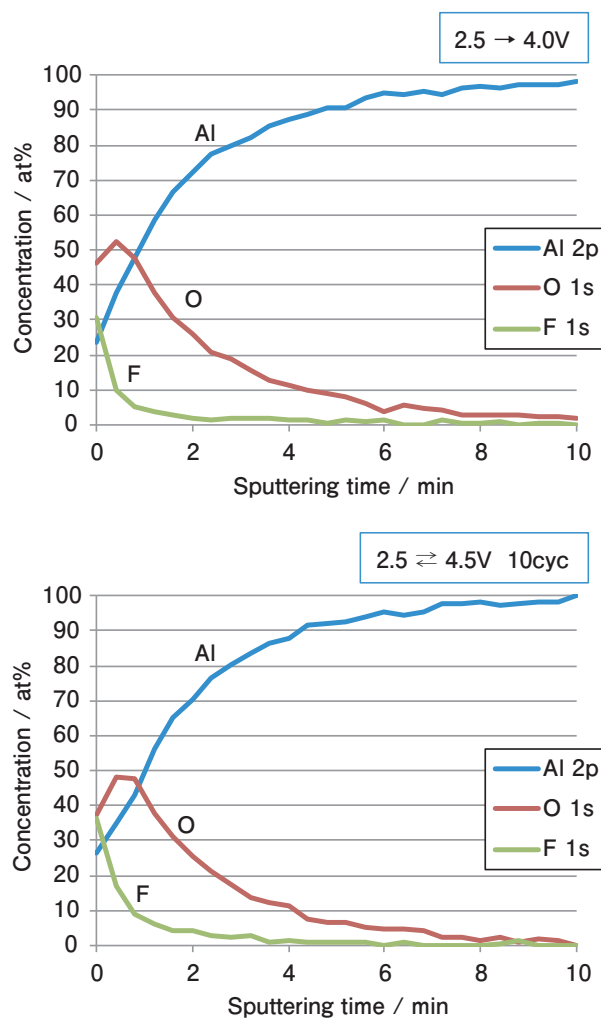


Fig. 4 Depth profile of XPS after CV.

transmission electron microscopy (TEM) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) images of the 3003-alloy surface after CV measurement show that Mn particles in the vicinity of the surface remain intact (**Fig. 5**). In addition, we fabricated a LIB using $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ for the positive electrode and graphite for the negative electrode, and after 250 cycles at 45 degrees, we confirmed whether Mn was deposited on the negative electrode by ICP analysis (**Table 2**). This result also shows no difference in the amount of Mn detected between 1085 and 3003, indicating that they can be used as current collectors without any problems.

Thus, when a potential of ~ 4 V is applied to the current collector during the first charge, a passive film is instantly formed. Furthermore, by gradually losing the active site existing on the outermost surface, it can be stably used as a metal even in a high potential environment.

3.2 Using in imide salts and negative electrodes

As mentioned above, Al foil can be stably used as a positive electrode current collector depending on the film, but a stable film may not be formed depending on the electrolyte used. Salts such as lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI), are sometimes used instead of fluoride electrolytes. LiTFSI exhibits excellent heat, moisture, and chemical stability, and it might improve the properties of the cell (e.g. cycle life, high power). However, literature reports suggest that the positive electrode current collector may corrode when solely imide salts are used as electrolytes⁶. It is presumed that imide salts are very stable, fluorine is not desorbed, and an AlF_3 passive coating is not formed. Therefore, LiTFSI should be mixed with an electrolyte capable of forming a passive film (such as LiPF_6) or used at high concentrations.

Although Al foil is basically a current collector for positive electrodes, it can also be used as a current collector for negative electrodes when lithium titanate (LTO) is used as the active material. Al is not applied in graphite-based negative electrode current collectors, since the reaction potential of graphite-Li is close to that of Al-Li. The reaction potential of Al and Li is approximately 0.5 V vs Li; thus, when used as a

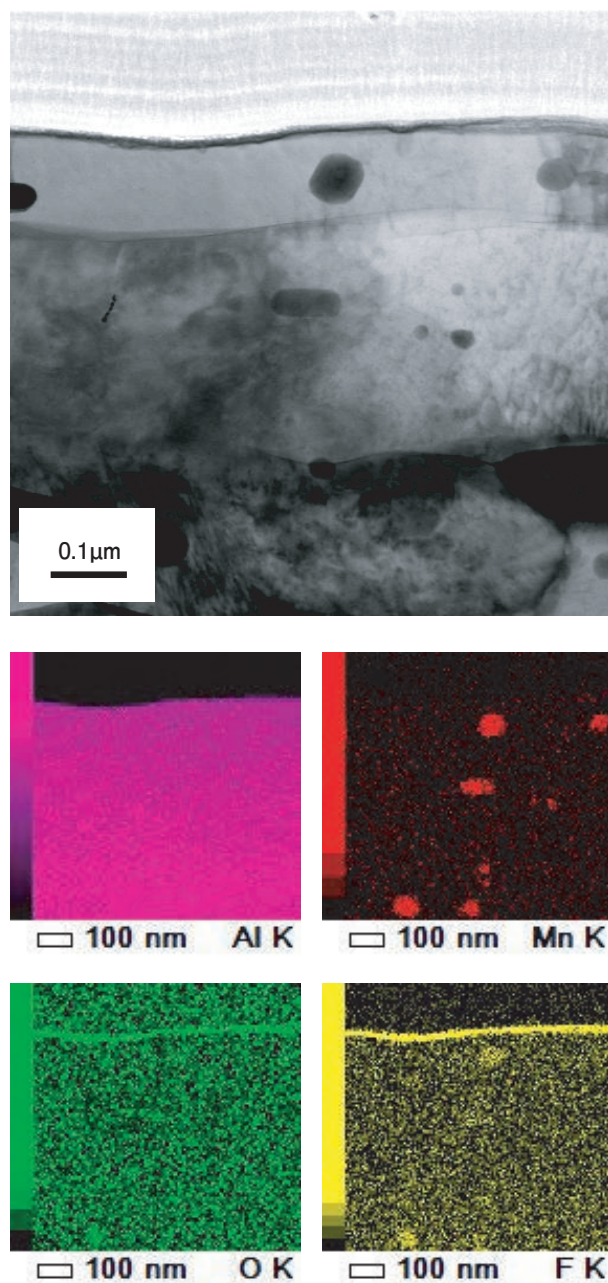


Fig. 5 Cross-sectional TEM image and EDS of 3003 after CV.

Table 2 ICP quantitative analysis result of negative electrode after 250 cycles at 45 degrees ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Alloy	Li	Mn	Fe
1085	75.6	0.24	0.14
3003	70.4	0.27	0.14

negative electrode, Al and Li are easily alloyed and lose their function as a current collector due to embrittlement. Since the redox potential of LTO is 1.5 V vs. Li, which is higher than the doping potential of Al, Al and Li are not alloyed at this potential and can be appropriately used as a current collector.

4. Conclusions

The composition and the characteristics of Al foils, which are used as current collectors at the electrodes in LIBs, are described. There are a wide variety of alloys and manufacturing methods, each with their respective characteristics. It is suggested that high-capacity and stable batteries can be produced by selecting an appropriate current collector with the desired mechanical and surface characteristics.

Contact

UACJ Foil Corporation, Marketing & Sales Division,
Battery Foil Sales Department
Tokyo Sankei Bldg 1-7-2 Otemachi, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-0004, Japan
FAX: +81-3-6202-2110

REFERENCES

- 1) A. Yoshino, K. Sanechika: Japanese Patent, 2128922 (1984).
- 2) A. Yoshino, M. Shikata: Japanese Patent, 2668678 (1986)
- 3) H. Cho, S. Kim, S. C. Shin, N. Choi: *Electrochemical and Solid State Letters*, **13** (2010) 168-172.
- 4) UACJ foil Corporation web site. <<https://ufo.uacj-group.com/en/products/foil.html>>
- 5) X. Zhanga, T. M. Devine.: *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (2006) 375-383.
- 6) M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa: *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 2787-2793.



Sohei Saito
Research Department I,
Research & Development Division,
UACJ Corporation



Yuichi Tanaka
Development Department III,
Research & Development Division,
UACJ Corporation



アルミニウムの圧延プロセスにおける 慢性不良発生要因の解析

～ ベイジアンネットワークによる不良発生要因のモデル化 ～*

森口 隆弘**, 浅田 勝義***, 大町 奈央子****, 本村 陽一*****

Cause Analysis of Chronic Defects in Aluminum Rolling Process ～ Modelling by Bayesian Networks ～*

Takahiro Moriguchi**, Katsuyoshi Asada***, Naoko Omachi**** and Yoichi Motomura*****

1. はじめに

アルミニウム合金板材の特性は塑性加工と熱処理の結果として得られる内部組織に影響され^{1),2)}, 目的の特性を得るため, 複数のプロセスを経て製造される。しかし, 何らかの原因により目的の特性を満たさない製品は検査工程において不良と判定され出荷できないため, 歩留まり向上のために圧延プロセスにおける不良の要因を洗い出し, 日々対策を検討・実施している。

不良は突発不良と慢性不良の2種類に大別することができる。突発不良とは製造プロセス中の変化点が原因となって発生する不良であり, 不良発生時の変化点調査によって比較的容易に対策検討が可能である。一方, 慢性不良とは複合要因に起因し, 断続的に発生する不良であり, 一般的に要因解明が困難であるとされている。

本研究は, 圧延プロセスにおける慢性不良低減条件の解明を目的として, 慢性不良発生現象のモデル化を試みたものである。その際, 不良原因となる内部組織を測定することは困難であるため, 熟練者の経験や過去蓄積された定性的な知見を定量化した上でモデルに取り込む必要がある。これを可能にするアプローチの一つ, ベイジアンネットワーク技術を活用して慢性不

良発生現象のモデル化を検討した。

2. ベイジアンネットワーク

ベイジアンネットワーク(以下, BN)とは, 多変数間の定性的な依存関係をグラフ構造によって表し, 定量的な関係を条件付き確率で表したモデルである³⁾。BNで親ノードを原因, 子ノードを結果としてモデル化すれば蓋然性(原因が結果に及ぼす影響の度合い)を確率で表現して, 定量評価できるようになる。また, Fig. 1で表すよう, 重回帰分析の多くは説明変数Xから並列的に目的変数Yを説明する構造になるが, ベイジアンネットワークは説明変数間の交互作用も記述することができる。

3. データと特徴量作成

対象データは, 工場における圧延プロセスで取得された実績データ385件であり, 用いた変数は工場に設置されたセンサーで測定された計測因子56変数と不良程度を表す1因子である。この元データに定性的な知見を追加するため, 熟練者に対してヒアリングを実施し, 定量化してモデルに組み込むことができる因子を

* 本稿の主要部分は, 第35回人工知能学会全国論文集(2021)に掲載。

The main part of this paper has been published in bulletin of the 35th Japanese Society for Artificial Intelligence (2021).

** (株)システムサポート, 元(株)UACJ R&Dセンター 第二研究部

System Support Inc., Former Research Development II, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部

Research Development II, Research & Development Division, UACJ Corporation

**** (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部, 博士(理学)

Research Development II, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Sci.)

***** 独立行政法人 産業技術総合研究所, 博士(工学)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ph. D. (Eng.)

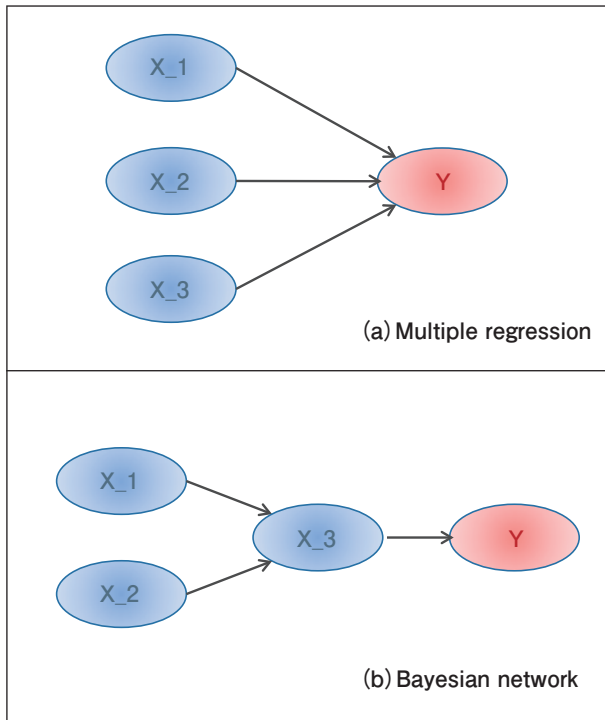


Fig. 1 Graph structures of a general multiple regression model (a) and a Bayesian network model (b).

抽出した。このように元データに含まれない新たな変数を作ることは特徴量作成（特徴量エンジニアリング）と呼ばれる。特徴量作成によりモデルの可読性や汎化性、精度の向上が期待できる。

3.1 熟練者へのヒアリング

アルミニウム板材に関する熟練者の知識を抽出するため、ヒアリングを行った。ヒアリングは不良の1次因子から始める。得られた1次因子を計測可能な因子と不可能な因子に分類し、計測不可因子についてはさらに2次、3次…と計測可能な因子が見つかるまで上流にさかのぼりながらヒアリングを実施する。最後にヒアリングから抽出された因子を計測可能な因子（計測因子）、計測不可であるが他因子から特徴量化が可能な因子（知識因子）、計測不可で他因子からの特徴量化も不可能な因子（除外因子）の3つに分類し、計測因子と知識因子のみを用いて不良現象をモデル化した。

3.2 知識因子の定量化

ヒアリングで抽出された定性的な知識は工場実績データに含まれないため、何らかの方法で定量化する必要がある。そこで、 $i+1$ 次の知識因子の要因となる i 次の計測因子と知識因子を式(1)に代入することで、定量化した。

$$x_{i+1} = \sum_i^N c_i \cdot \frac{x_i - \mu_i}{\sigma_i} \quad (1)$$

N : 因子 $i+1$ に影響する因子の数

x_i : 因子 i の特徴量または測定値

μ_i : x_i の平均値

σ_i : x_i の標準偏差

c_i : 因子 i が因子 $i+1$ に正の影響があるとき: 1

負の影響があるとき: -1

4. 解析

計測因子56変数と定量化された知識因子7変数をベイジアンネットワークに組み込んでグラフ構造を構築する。モデル化の条件を以下に示す。

4.1 連続値の離散化

ベイジアンネットワーク学習には、定量因子の離散化が必要となる。因子の値が二値の場合、値が小さいものを「low」、値が大きいものを「high」とした。因子の値が連続値、または三値以上の離散的な値を取る場合は、平均以上を「high」、平均未満を「low」と二値化した。

4.2 親子関係の設定

次に、ヒアリングの結果を基に、親子関係を設定した。子ノードが計測因子または知識因子の場合、 i 次因子に対して $i+1$ 次因子を全て強制的に親ノードとした。子ノードが不良の場合、不良を除く全因子を親ノード候補とし、親ノードの数は最大3とした。

4.3 学習条件の設定

グラフ構造は、上記で設定した親子条件を考慮しつつ、データによって自動的に構築することができる。学習条件は、親ノードの探索アルゴリズムをGreedy Search、パラメータ評価基準をAIC (Akaike's Information Criterion)、条件付き付確率値の推定方法をMAP (Maximum A Posteriori) とした。

5. 解析結果

汎用性能を正確に検証するため、モデルの性能評価にはk-Fold法(分割数5)を適用し、5つの学習用データとテストデータの組み合わせに対して解析を行った。

5.1 モデルの予測精度

Table 1にモデルの性能として、構築された5つのモデルのうち正解率中央値をもつモデルの混同行列を代表値として示す。混同行列とは二値分類タスクにおける実測と予測のクロス表であり、TP (真陽性：不良が正しく不良と予測された数)、TN (真陰性：良品が正しく良品と予測された数)、FP (偽陽性：良品が間違っ不良と予測された数)、FN (偽陰性：不良品が間違っ良品と予測された数) で表される。5つのモデルの正解率は64%～80%、中央値は73%であった。この結果より、本モデルを用いることでおよその不良傾向が把握できるといえる。

5.2 ネットワーク図の解釈

構築されたネットワーク図を用いて不良発生現象の解釈を行った。4.1と同様に、正解率中央値をもつモデルを代表ネットワーク図とし、不良 (Defect) 周辺の依存関係を Fig. 2 に示す。各ノードM_xとP_xは計測因子と知識因子を表し、ノード間の矢印は因子間の依存関係を表す。計測因子と知識因子に関する親子 (因果) 関係は全て3.1のヒアリング結果を反映したものであるが、それ以外はデータで決められた関係となる。不良 (Defect) の親ノードはM_0, M_28, M_42 の3つであり、これらの因子はアルミニウム板材の塑性加工に関わる因子であった。

Table 1 The confusion matrix of the representative model.

n=385		Prediction	
		Defect	Good
Data	Defect	TP (Truth Positive) 112	FN (False Negative) 58
	Good	FP (False Positive) 46	TN (Truth Negative) 169

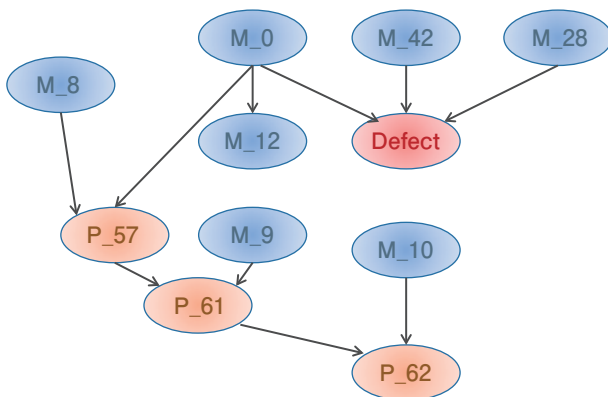


Fig. 2 The part of the graph structure around the defect node.

5.3 影響度の評価

次に、塑性加工に関わる3つの因子、M_0, M_28およびM_42の不良率への影響について調査した。単因子の影響度は、ある因子の状態「high」「low」における不良率の変化で、その影響度と方向を見積もることができる (その際、他の因子の状態は指定しない)。元データにて49%であった不良はいずれの因子を「low」状態にすることで不良を抑制できM_0の影響度が最も高いという結果であった (Table 2)。

次に、M_0, M_28ならびにM_42の不良に対する3因子の複合的な影響を検討した。最も影響の高いM_0因子の状態を「low」とし、M_28とM_42の状態を変化させたときの不良率の変化を Fig. 3 に示す。Fig. 3のx軸に各因子の状態を示しているが、「-」は状態を固定しないことを意味する。これにより、M_0が低い時に不良率は低下できるものの、M_28とM_42の状態に大きく依存し、M_0を低くするだけでは不良率低減は保証できず、M_28やM_42も「low」状態に保つことで不良率を20%以下に抑制できることが示唆された。

5.4 不良低減のメカニズム

得られたネットワーク図と確率推論を用いて不良率低減のメカニズムについて検討した。M_0の状態と知識因子の関係を調査したところ、M_0 = lowの時、アルミニウム板材の内部状態P_57, P_61ならびにP_62の状態が抑制されることが分かった (Fig. 3)。

次に、M_0, M_28及びM_42が不良率に影響するメカニズムについて検討した。M_0 = low状態の時、M_28やM_42の状態変化において不良率は変化するものの、P_57, P_61ならびにP_62の知識因子への影響はほとんど見られなかった (Fig. 3)。この結果より、

Table 2 Impact to the defect rate of each factor.

Factor	Status	
	high	low
M_0	71	26
M_28	51	48
M_42	49	48

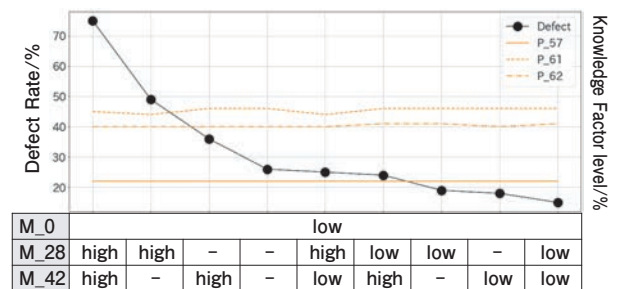


Fig. 3 Impact to the defect rate of the combination of three factors.

M_0, M_28ならびにM_42が「low」状態の場合の不良抑制メカニズムは、本モデルにおける知識因子では説明不可であると考えられる。

6. おわりに

本研究では、圧延プロセスにおける慢性不良発生要因の解明を目的としてデータと人の知識からベイジアンネットワークを学習することで慢性不良発生要因のモデル化を試みた。その結果、以下の結果が得られた。

- ベイジアンネットワークを活用することで慢性不良発生メカニズムに関するモデルを構築することができた。また、塑性加工に関わるM_0, M_28, M_42の3つの因子が主に慢性不良に影響する可能性が示唆された。
- 塑性加工に関わる上記3因子の慢性不良への影響について評価した結果、慢性不良が低減する可能性のある条件が示された。
- 影響度評価とネットワーク図より、塑性加工に関わる3つの因子の内、主因子M_0による慢性不良低減メカニズムは、本手法でモデル化されていると考えられる。
- 影響度評価とネットワーク図より、塑性加工に関わる上記3因子の複合要因での慢性不良低減メカニズムは、本モデルでは説明できないと考えられる。

本モデルを生産活動において運用し、計測因子や知識因子の追加よりモデル精度を継続して改善することで不良発生現象の説明性を向上させ、より納得性の高い効果的な不良低減条件が提案できることが期待される。

参考文献

- 1) 菱川 滋, 小林 博幸: アルミニウムの板圧延技術, Furukawa-Sky Review, 4 (2008), 1-9.
- 2) 里 達雄: アルミニウム合金のマルチ組織制御と高強度・高延性化への挑戦, 軽金属 66 (2016) 433-443.
- 3) 本村 陽一, 佐藤 泰介: ベイジアンネットワーク-不確定性のモデリング技術, 人工知能学会誌, 15 (2000), 575-582.



森口 隆弘 (Takahiro Moriguchi)

(株)システムサポート

元 (株)UACJ R&D センター 第二研究部



浅田 勝義 (Katsuyoshi Asada)

(株)UACJ R&D センター 第二研究部



大町 奈央子 (Naoko Omachi)

(株)UACJ R&D センター 第二研究部

博士 (理学)



本村 陽一 (Yoichi Motomura)

独立行政法人 産業技術総合研究所

博士 (工学)



ジュラルミンから超々ジュラルミンまで 合金開発の歴史と今後の課題*

吉田 英雄**

From Duralumin to Extra Super Duralumin — History of Alloy Development and Future Challenges —*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

ジュラルミンと聞いてジュラルミン製靴や銀色に輝く飛行機を想像される方もおられよう。しかし正確にどんな金属だと答えられる方は少ないと思う。世の中にはジュラルミンとアルミニウムの区別もついていない方も多し。金属材料の専門家であれば、時効析出型合金の代表例としてジュラルミンがありAlとCuが添加されているくらいは講義で教わったと思うが、Mgが添加されていることは知らない場合が多い。Mgが添加されることがいかに重要であるかを正しく理解することは意外と難しいと思う。まずは本論に入る前にジュラルミンから超ジュラルミン、超々ジュラルミンまでの合金開発の歴史および航空機との関係を概括する。そして、これらの合金の特性とそれがなぜ開発できたのか、今後さらに検討すべき課題を明らかにする。最後に、今後日本が超々ジュラルミンを超える高強度合金を開発する上での学問的にも工業的にも重要な課題を明らかにし、合金開発の展望を述べる。合金開発の詳細な歴史的な検討は軽金属学会誌の「軽金属」^{1)~6)}や国立科学博物館の技術の系統化調査報告「航空機用アルミニウム合金の系統化調査」⁷⁾で述べた。また一般の読者向けに「超々ジュラルミンと零戦」⁸⁾という本も出版したので、それらを参照していただきたい。

2. 戦前の航空機用アルミニウム合金開発と航空機の歴史

2.1 欧米のジュラルミン、超ジュラルミン開発

1906年ドイツのヴィルム (A. Wilm) がMgを添加したAl-Cu-Mg合金を焼入れ後室温に保持すると時効硬化を示すことを発見し、1909年これをジュラルミンと命名して工業化された。この材料がドイツのツェッペリン飛行船に採用され、第一次世界大戦でドイツがロンドンを空爆するのに大いに利用された。これに刺激を受けた各国の軍事関係者はこぞってジュラルミンを用いた飛行船を作り始めた。一方で、研究者にはジュラルミンよりさらに高強度のアルミニウム合金開発を望むようになった。各国の研究者はこれに応え、ジュラルミンにSiを添加した合金を研究するようになり、ジュラルミンより高強度の超ジュラルミンが開発された。ここでなぜSiが添加されたのかには非常に興味深い歴史がある。Table 1に本稿で述べるジュラルミン、超ジュラルミン、超々ジュラルミン等の成分、機械的性質をまとめる^{9)~13)}。

アメリカでは1916年海軍がフランスで墜落したツェッペリン飛行船の残骸を入手して、アルミニウム製錬事業で規模を拡大したアルコアにジュラルミンと同等のアルコア合金17S (現2017) を製造させて、海軍の飛行船を建造した。一方、アルコアはそれまでの製錬一辺倒の研究体制を改め、新地金の拡販のために当時アメリカ最高の非鉄金属研究者を抱えていたACC (Aluminum Casting Company) のリナイト研究所 (Lynite Laboratories) を手に入れ、アルコアの研究部

* 日本金属学会会報 までりあ, 60 (2021), 391-398 より転載, 加筆補正。

This paper is the revision of the paper published in *Materia Japan*, 60 (2021), 391-398, by The Japan Institute of Metals and Materials.

** 超々ジュラルミン研究所, 博士 (工学), (元 (株) UACJ R&D センター 顧問)

ESD Laboratory, Dr. Eng., (Formerly, Adviser, Research & Development Division, UACJ Corporation)

Table 1 Compositions and mechanical properties of Duralumin, super duralumin (14S, 24S), Extra Super Duralumin and 75S.

	Alcoa and Sumitomo designation	International designation	Registered compositions (mass%)							Typical tensile properties				Lower limit of tensile properties		
			Cu	Mg	Mn	Si	Zn	Cr	Fe	Temper	Tensile Strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile Strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
Duralumin	17S	2017	3.5-4.5	0.40-0.80	0.4-1.0	0.2-0.8	0.25	0.10	0.7	T4	427	275	22	355	195	15
Super Duralumin	14S	2014	3.9-5.0	0.20-0.80	0.4-1.2	0.50-1.2	0.25	0.10	0.7	T6	482	413	13	440	390	6
Super Duralumin	24S	2024	3.8-4.9	1.2-1.8	0.30-0.9	0.50	0.25	0.10	0.50	T3	482	345	16	440	295	15
Extra Super Duralumin	ESD	-	1.5-2.5	1.2-1.8	0.3-1.0	(0.6)	6.0-9.0	0.1-0.4	(0.6)	T6	588	519	14	520	441	8
	75S	7075	1.2-2.0	2.1-2.9	0.30	0.40	5.1-6.1	0.18-0.28	0.50	T6	565	496	11	525	460	6

Notes : 1) Compositions and mechanical properties of ESD were referred to references^{9,10)},
 2) Compositions and mechanical properties except ESD were referred to references^{11,12)},
 3) Lower limit was referred to references^{12,13)}.

門と合併させた。リナイト研究所から移ってきたジェフリース (Z. Jeffries, 日本では日本金属学会のジェフリース賞で有名な研究者) らに新合金開発を行わせた。その結果、Si添加の超ジュラルミン14S (2014) と呼ばれる合金を開発した。しかし、この合金は17Sと異なり高温時効を必須としたため、高強度は得られるが伸びが低下し、曲げ加工を必須とする航空機の外板や骨格に容易に適用できないという問題が生じた。ここで1931年新たに発明されたのが24S (2024) である。この合金は焼入れして室温時効で高強度が得られ、伸びも高いので17Sから24Sに置き換わった。この24Sはジュラルミンの成分のMgを0.5%から1.5%にただけであるが、なぜこのような合金がジュラルミンができてからすぐにはできなかったのか非常に不思議であった。もちろんジュラルミンの時効硬化機構を理解するのに時間がかかるとしても20年も要するだろうかというのが率直な疑問である。それもなぜイギリスやドイツではなく、アメリカでできたのであろうか、ここに問題を解く鍵がありそうである¹⁴⁾。

2.2 航空機の発達

第一次世界大戦では、飛行機は高高度を飛行する飛行船には及ばなかったが、飛行船に対抗するために飛行機の開発が急ピッチで進んだ。ドイツでは1919年エンカースが波板状ジュラルミンを機体に用いた全金属製旅客機を開発した。さらにこれは片持ち式低翼単葉機という非常に先進的な機体であった。しかしながら世界的に本格的な全金属製になるのは1930年代である。それまでは木製と金属製の混合構造で、複葉機が主流であった。飛行機は飛行船に比べて大量には運べないが、速度が速いのが利点であった。

アルコアが開発した24Sが最初に使用されたのは1935年初飛行の全金属製双発の民間旅客機DC-3である。DC-2に比して定員を5割増としながら、その運航

経費は僅か3%ほどの増に過ぎなかった。「飛ばせば儲かる飛行機」の出現は、航空輸送の発展において画期的なことであった。これはひとえに24S開発によるところが大きかった。さらに第二次世界大戦では、軍用輸送機 (米軍C-47スカイトレイン、英軍ダコタ) としても活躍し1945年までに約1万機生産された。アルコアは耐食性を向上させるために、芯材の17Sや24Sに純アルミニウム板を表層に貼り合わせたクラッド技術によりアルクラッド材を開発した。このアルクラッド材は航空機外板に用いられた。

2.3 日本における合金開発と航空機

日本においても海軍がドイツの飛行船に関心を持っていて、1916年イギリスで墜落したツェッペリン飛行船の残骸を日本に持ち込み、住友に分析させジュラルミンと同じものを作らせた。しかし日本には当時アルミニウム板を工業生産するだけ技術がなかった。日本は第一次世界大戦で戦勝国であったため、その賠償として住友も陸海軍と共同で1922年敗戦国のドイツに「ジュラルミン製造技術習得団」を派遣し、鑄造、圧延、押出、鍛造の技術を学んだ。その一方で、1930年には新地金の販路先として日本進出を考えていたアルコア (後にアルキャン) と技術提携して大阪の桜島に新工場を建設した。

合金開発においても1932年頃から超ジュラルミンの研究を本格的に開始した。陸海軍と共同で欧米の研究をベースに開発を進め、Siを含んだ超ジュラルミンを開発したが、1935年春、なぜか急遽アメリカの24Sに切り替わった。この24Sは当時海軍が開発していた九六式艦上戦闘機に採用された。24Sの引張強さは45~50 kg/mm² (440~490 MPa) であったが、海軍はこれに満足せずに60 kg/mm² (590MPa) 以上の引張強さを持つ合金を開発するよう住友に命じた。

1935年8月五十嵐勇が中心になって、新合金の開発

を始め、1936年6月には新合金を開発し特許を申請した。この合金を超々ジュラルミンESD (Extra Super Duralumin) と名付けた。国策とはいえ、欧米でもできていなかった高強度合金開発が日本でなぜ一年以内の短期間でなし得たかが大きな疑問であった。この合金開発を聞きつけて零戦主翼に採用したのが三菱重工の堀越二郎であった。当時零戦の試作機、十二試艦上戦闘機でグラム単位の軽量化を図っていた堀越は、超々ジュラルミンを主翼の桁に用いると30 kgは軽くなると試算し、海軍に至急使用したいと申し出て許可された。

以上がジュラルミンから超々ジュラルミン開発までの歴史と超々ジュラルミンが零戦に搭載されるまでの経緯である。この超々ジュラルミンは1942年不時着した零戦からその正体が明らかになり、米軍はアルコアにそれと同等の合金7075を作らせた。この合金こそ戦後の航空機材料の代表的な合金となり、現在はそれを改良した合金が開発されている。こうした事情から日本では7075およびその派生した合金も超々ジュラルミンと呼ばれることが多い。

3. ジュラルミン, 超ジュラルミン, 超々ジュラルミン合金開発の経緯と合金の特徴

3.1 ジュラルミン¹⁾

(1) 時効硬化現象の発見と工業化

ドイツのヴィルムは1901年、ベルリン近郊のノイバールスベルク (Neubabelsberg) にある理工学中央研究所に招聘され、翌年ドイツ兵器弾薬製造会社から真鍮製の薬莖をAl合金で代替するための開発委託を受け研究を開始した。彼はAl-4%Cu合金を鋼と同じように焼入れして、引張強さ15.5~23 kg/mm² (152~230 MPa)、伸び5~7%を得たが、真鍮の代替には及ばなかった。その後研究を続け、1906年室温で放置すると硬くなる時効硬化現象を発見した。Al-4%Cu-0.6%Mn合金に0.5%Mgを添加した3 mm厚みの板材を作成し、520℃の塩浴炉で加熱後焼入れした¹⁵⁾。その結果、硬さが焼入れ後2時間まではほとんど変化せずにそれ以降4日間にわたって増加し、その後一定になることを確認した。この熱処理により、引張強さ40 kg/mm² (390 MPa)、伸び20~25%が得られた。ヴィルムの論文に掲載されたAl-3.5%Cu-0.5%Mg合金の時効硬化曲線をFig. 1に示す^{16),17)}。この論文にはマンガンについての記述はなかった。

1907年1月11日、「2%以下のMgと5%以下のCuを含むAl合金で、特にCu 4%にMg 0.25~0.5%を含むAl合金が効果的」として特許を申請した (DRP204543,

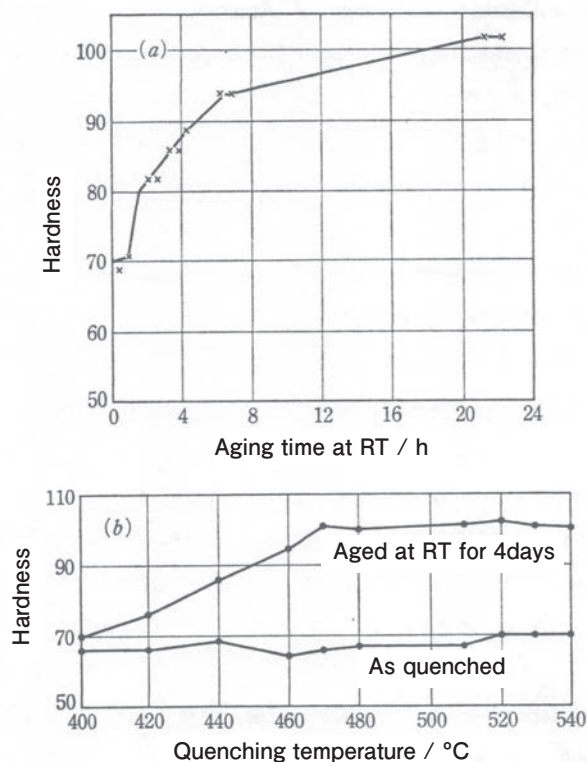


Fig. 1 Effect of aging time at room temperature and quenching temperature on the hardness of Al-3.5%Cu-0.5%Mg alloy^{16),17)}.

1908年11月認可)。その後2件の関連特許を申請した。

この材料の製造については、1908年ドイツ兵器弾薬製造会社の姉妹会社でデュレン (Düren) にあるデュレナ・メタルヴェルケ社 (Dürener Metallwerk A.G.) で板の工場試作が行われたが、当時の研究所長はこの発明に関心を持たなかった。ヴィルムはこの合金を自分の手で工業化するために研究所と交渉の上、これらの特許を彼の名義とし研究所を辞めた。幸いにもデュレナ社がヴィルムの特許の使用権を得て、同社技術役員のパック (R. Beck) 博士の協力のもとで工業化に成功した。

1909年ヴィルムとデュレナ社の間でこの新製品に対する商品名の相談があり、ヴィルムは当初ドイツ語で硬いを意味する Hart をつけた Hartaluminium を提案したが、国際市場を考えフランス語で硬いという Dur を用いてジュラルミン (Duralumin) と命名した¹⁸⁾。ジュラルミンは1914年、独海軍ツェッペリン飛行船用に規格登録され、1914年のツェッペリン飛行船 LZ 26 から使われた¹⁹⁾。

(2) Mg 添加および焼入れの役割

ジュラルミンの発明で重要なのは、Al-Cu 合金では大した室温時効硬化が得られないのが、Mg を添加した Al-Cu-Mg 合金ではなぜ4日くらいで大きな強度が得られたかである。これに対して、里らは第一原理計算の結

果CuとMgの引力作用が強いために微細なナノクラスターやGPゾーンが形成され強度が上がるとしているが²⁰⁾、Mg添加することによる化学結合性(金属結合、静電結合、共有結合)の変化や温度に対する相の安定性に注目した量子化学的な観点からの検討が必要と考える。

焼入れに関しても、焼入れ凍結空孔が時効硬化に大きな役割を果たし、水焼入れをすることで凍結空孔が増え時効硬化が促進されるとされてきた¹⁷⁾。しかし、後述するが、筆者らが研究してきたAl-Zn-Mg合金では炉冷のようにゆっくりと冷却しても水冷材と同様に室温時効硬化し高温時効で水冷材とほぼ同等な強度が得られた²¹⁾。このことは50年以上前に筆者の上司だった馬場義雄によって指摘されていた²²⁾。こうした結果から従来の時効硬化理論で言われているような焼入れ凍結空孔や空孔集合体、その二次欠陥などが果たしてアルミニウム合金の時効硬化に寄与しているのかが疑問となる。

3.2 二つの超ジュラルミン²⁾

(1) 低純度地金から生まれた超ジュラルミン

ジュラルミンがなぜ室温で時効硬化するかは大きな謎であった。これに応えたのが、イギリスでアルミニウム材料を研究していた国立物理学研究所のローゼンハイン(W. Rosenhain)らのグループである。第一次世界大戦中に研究していた内容を1921年8月の機械学会の大会で発表した。彼らの研究グループの一人、ゲイラー(M.L.V. Gayler)はAl-Mg-Si系の時効硬化を調べた結果をもとに、Al-Cu-Mgの室温時効硬化もMg-Si系の析出が関与していると発表した。これは当時の地金の純度が悪く、FeやSiの不純物が多く含まれていたからである。彼女の発表に刺激を受けた欧米の研究者はAl-Cu-Mg系に対してSiを多く添加した合金を研究開発した。

アルコアも同様に1928年Siを0.9%添加した14Sという超ジュラルミンを発表した。これらの合金の室温時効硬化はジュラルミンと同等で、むしろAl-Mg-Si合金と同じく高温時効で硬度が高くなる特徴がある。その後Al-Cu-Mg合金の室温時効硬化は、Siが少ない高純度Alを使った実験でも認められるようになり、Siが室温時効硬化の原因ではないことが明らかとなった。14Sは成形で伸びを必要とする航空機外板には適さなかったが、高温時効した押出材や鍛造品で使用できることがわかり現在も2014として活用されている²³⁾。

(2) 高純度地金から生まれた超ジュラルミン

アルコアは世界に先駆けて1920年代前半に高純度Al

を作る精錬技術、三層電解法を確立し、99.8%以上の純度を有する地金の製造を工業化した²⁴⁾。高純度地金を用いた実験の結果、Al-Cu-Mg合金の室温時効硬化を高めるにはSiではなく、むしろMgをジュラルミンの0.5%から1.5%に増やすことでさらに高くなることが明らかとなった。アルコアは1931年この合金を24Sとして実用化した。この合金が今日まで航空機の外板として利用されている2024である²³⁾。現在では超ジュラルミンという2024を指すことが多い。

しかしながら、後述するが、世界の研究者が五十嵐らが調べたように、ジュラルミンの合金成分近傍にもっと強度が高くなる成分のあることをもっと早く調べなかったのかが不思議である。この原因として、ジュラルミンに不純物のFeやSiが多く含まれると製造時にCuやMgと結合して、AlFeCu系、Mg₂Si系の粗大な化合物が形成され、溶体化処理でも容易に溶け込まずCuやMgの固溶度を低下させるために強度が向上しなかったことが大きな原因と考えている。さらにMgの増加で製造や圧延が困難という技術的な制約もあり躊躇したことも考えられる²⁵⁾。

強度を向上させているのはAl-Cu-Mg系のS相であるとの見解を出したのが状態図を研究していた京都大学教授の西村秀雄であった³⁾。Fig. 2はアルコアの研究者フィンク(W. L. Fink)らの高純度Alを用いた時のAl-4%Cu合金の室温での時効強度に及ぼすMg添加量の影響を示す²⁶⁾²⁷⁾。Mgの添加量が増えるに従い、強度が向上しかつ時効速度が速くなるのがわかるが、前述のジュラルミンと同様、なぜMgの添加量を増やすほど強度が高くなり時効速度が速くなるかが疑問である。材料の強度は一般には原子の結合状態や構造が関係していると考えられるが、時効析出に関してこうした化学結合からの研究は少ない。最近、山本悟らは原子価、電気陰性度や価電子の空席に注目した化学結合論で金属の材料強度や原子の拡散が説明できること

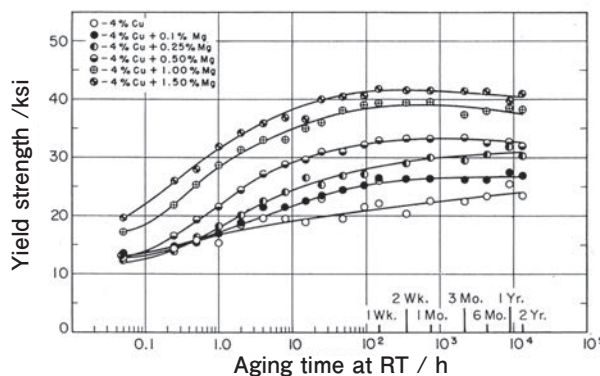


Fig. 2 Effect of Mg content on the yield strength of high purity Al-4%Cu-Mg alloys aged at room temperature²⁶⁾²⁷⁾.

を提案している^{28),29)}。時効硬化に関してもこうした量子化学に基づいた化学結合からのアプローチが必要になってきていると考える。

(3) 五十嵐のCr添加超ジュラルミン

日本においても占領した満洲や朝鮮の鉱石から製造した不純物の多い国産地金を使うことを前提として、欧米と同様なSi入りの超ジュラルミンを開発していた。しかし不純物の少ない地金が生産できるボーキサイトをオランダ領ビンタン島(現在はインドネシアに属する)から安定的に入手できる見込みが立って、海軍はアルコアと同じ24Sに切り替えたと考えられる^{6),14)}。Fig. 3は24Sの生産を開始した1935年に五十嵐が調べたもので、99.8%地金を用いたAl-Cu-Mg系合金の引張強さに及ぼすCu, Mg添加量の影響を示す^{30),31)}。最適な合金成分はほぼ24Sの成分になっていることがわかる。さらに引張特性に及ぼす不純物のFe量の影響も調べている³²⁾。こうした結果についてアルコアは1920年代後半にはわかっていたのではないかと推測している。

五十嵐は超々ジュラルミンの研究開発と同時に24S

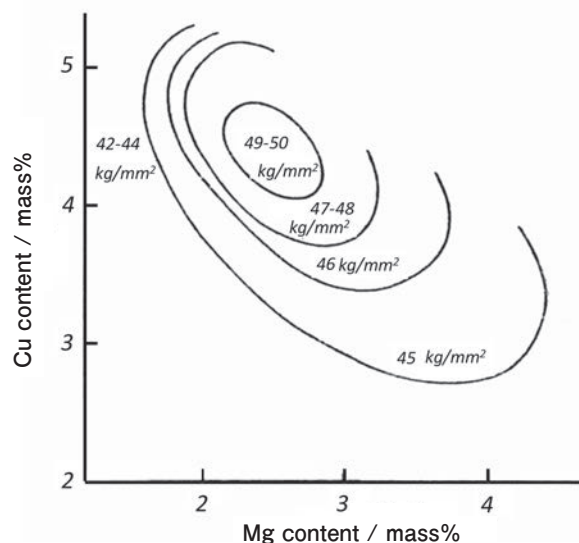


Fig. 3 Effect of Cu and Mg contents on the tensile strength of Al-Cu-Mg alloys using 99.8% ingot^{30),31)}.

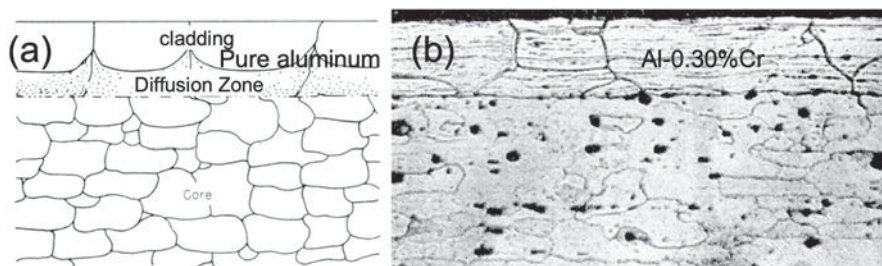


Fig. 4 Comparison of diffusion zone in the cladding between (a)Alclad 24S (schematic figure, cladding of pure aluminum on 24S)⁴⁾ and (b) Cralclad on 24S⁴⁾.

の特性を調べていて、さらにCrを添加して耐食性を向上させる試験を行っていた。そして特にクラッド材の皮材にCrを添加すると芯材のCuの皮材への拡散が防止できることを見出していた。なぜなら当時、Fig. 4(a)に示すように溶体化処理時に純アルミニウムの皮材にCuが粒界拡散すると、芯材との間に拡散層を形成し、Cu濃度の高い粒界近傍や拡散層と濃度の低いマトリックスとのCu濃度差から電位差が生じクラッド材の耐食性が低下することが問題となっていたからである⁴⁾。これらの試験結果をもとに、1935年12月には心材の24SにCr 0.13%, 皮材にCr 0.23%添加した超ジュラルミンクラッド材を開発した。Cr添加はFig. 4(b)に示すようにCuの粒界拡散や拡散層の形成を抑制する効果があることも明らかとなった^{4),31),33)}。こうした研究は現在でも問題となっている24S板材の腐食対策にも利用できる可能性があるため、今日的視点からの見直しが必要であろう。24SへのCr添加の効果は超々ジュラルミンの開発にも大きな影響を与えたと考えられる。

3.3 超々ジュラルミン^{4),7),8)}

(1) 超々ジュラルミン合金の選定

住友が超ジュラルミンとして24Sの製造を始めた1935年に、海軍が要求した60 kg/mm² (590 MPa) 以上の合金開発を始めた五十嵐勇は、社内の研究報告No.3326「強力軽合金の探求, No.1」(1935.8.10)を書き、研究開始宣言を行なった。そこで探求の方向として、イギリスのローゼンハインのE合金(Al-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn)、ドイツのザンダー(W. Sander)のザンダー合金(Al-8%Zn-1.5%Mg-0.5%Mn系)、さらにAl-Zn-Mg系合金に及ぼす第4元素(Cu, Si, Fe, Ni, Mn, Sn, Cr, Co, Mo, W), Liが添加されたAl-Zn-Mg-Li合金の検討を始めたことを述べている。

新合金の開発では、1936年2月の報告書にE合金、ザンダー合金(S)、超ジュラルミン(D)の配合比率を変えて、「Al-Cu-Zn-Mg四元合金に相当優秀なものが無いかという仮定の許」に系統的な実験を行い、強度と加工性を基準に合金成分を決めたとある。加工性

Table 2 Relationship between the ratio of D, S, and E alloys, and the hardness, hardenability (workability).
Hardenability = (maximum hardness - annealing hardness) / annealing hardness^{31),34),35)}.

Alloy Number	D (%)	S (%)	E (%)	Zn (%)	Mg (%)	Cu (%)	Mn (%)	400 °C/4h WQ		450 °C/4h WQ		500 °C/4h WQ		300 °C/5h WQ	Hardenability (%)
								RT/7days	150 °C/24h	RT/7days	150 °C/24h	RT/7days	150 °C/24h		
39	80	20	0	1.6	1.5	3.2	0.5	94.2	93.0	116.0	109.0	107.0	113.0	52.8	120
40	60	40	0	3.2	1.5	2.4	0.5	96.8	99.2	110.0	106.2	96.4	105.0	63.0	75
41	40	60	0	4.8	1.5	1.6	0.5	102.0	132.4	109.0	131.2	95.0	126.4	56.2	136
42	20	80	0	6.4	1.5	0.8	0.5	114.0	140.0	101.0	137.4	95.0	147.2	62.6	136
43	80	0	20	4	1.3	3.7	0.5	105.8	104.0	121.0	118.0	108.0	120.0	59.8	102
44	60	0	40	8	1.1	3.4	0.5	120.0	138.8	130.0	153.2	107.4	145.8	83.6	74
45	40	0	60	12	0.9	3.1	0.5	130.0	154.6	140.2	161.2	120.0	147.2	83.0	94
46	20	0	80	16	0.7	2.8	0.5	153.0	156.4	143.0	153.2	114.0	131.2	95.4	64
47	0	80	20	10.4	1.3	0.5	0.5	116.0	147.2	125.2	158.0	110.0	156.0	76.4	107
48	0	60	40	12.8	1.1	1	0.5	134.8	162.7	140.2	161.2	127.6	158.0	63.6	89
49	0	40	60	15.2	0.9	1.5	0.5	134.8	158.0	140.0	151.6	130.0	144.4	94.8	67
50	0	20	80	17.6	0.7	2	0.5	147.2	161.2	141.6	159.6	118.0	138.8	95.4	69
51	80	10	10	2.8	1.4	3.45	0.5	102.0	97.6	113.0	116.0	108.0	113.0	57.4	102
52	10	80	10	8.4	1.4	0.65	0.5	119.0	151.6	110.0	147.2	109.0	159.6	73.0	116
53	10	10	80	16.8	0.7	2.4	0.5	153.0	163.8	150.0	153.2	119.0	131.2	97.6	116
54	60	20	20	5.6	1.3	2.9	0.5	109.0	119.0	115.0	130.0	117.0	132.4	77.6	74
55	20	60	20	8.8	1.3	1.3	0.5	117.0	150.0	122.0	154.8	109.0	153.2	67.6	129
56	20	20	60	13.6	0.9	2.3	0.5	145.8	161.2	144.4	164.2	127.6	145.8	86.6	137
57	40	30	30	8.4	1.2	2.35	0.5	126.4	156.4	125.2	161.2	109.0	123.0	65.0	148
58	30	40	30	9.2	1.2	1.95	0.5	124.0	154.8	128.8	169.4	120.0	159.6	73.6	129
59	30	30	40	10.4	1.1	2.2	0.5	131.2	156.4	115.0	150.0	115.0	145.8	74.0	112
60	20	40	40	11.2	1.1	1.8	0.5	127.6	153.2	131.2	161.2	103.0	140.2	75.6	113
61	40	20	40	9.6	1.1	2.6	0.5	122.0	150.0	130.0	167.6	118.0	151.6	67.6	148
62	40	40	20	7.2	1.3	2.1	0.5	113.0	115.0	116.0	162.7	116.0	148.6	71.2	128
63	100	0	0	0	1.5	4	0.5	94.2	93.6	113.0	105.0	113.0	117.0	53.6	118
64	0	100	0	8	1.5	0	0.5	108.2	136.0	112.0	143.0	111.0	148.6	73.8	101
65	0	0	100	20	0.5	2.5	0.5	158.0	161.0	145.8	144.4	124.0	124.0	89.8	79

D: Al-4.4%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn, S: Al-8%Zn-1.5%Mg-0.5%Mn, E: Al-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn (mass%).

(Hardenability) は (最大硬度 - 焼鈍硬度) ÷ 焼鈍硬度から求め、大きいものほど加工性が良いと考えた。加工性は工業的に製造が可能かどうかの判断となる。Table 2にD, S, E合金の配合比と強度と加工性の関係を示す^{31),34),35)}。その結果から、強度と加工性に優れた3種類の合金を選定し、板材、押出材で機械的性質を評価した。板材では600 MPa, 押出材では700 MPa以上の強度が得られた³¹⁾。同年6月には上記合金を各合金の名前をもとに超々ジュラルミンESD (Extra Super Duralumin) と名付け、Ni, Fe, Cr, Ca, Ti, Vなどの元素を添加し、機械的性質と耐海水性を調査した。さらに24Sと同様にCr添加した皮材をクラッドしたESD合金を試作し、密着性良好、加熱による銅の拡散性は規定時間内では問題なしと結論づけている。7月にはCr入りクラッド材を腐食液に浸漬後腐食減量を測定し、裸材と比較し著しく改善することを報告している^{4),7)}。

(2) 応力腐食割れの評価方法の確立

1936年8月から翌年1937年2月までの社内の研究報告ではESD合金の応力腐食割れに関する系統的な実験を行なった結果をまとめている。応力腐食割れはイギリスのE合金やドイツのザンダー合金でも問題となり、実用化できなかった原因でもあった³⁶⁾。当時、応力腐食割れは時期割れと呼ばれ、その原因も不明で評価法も確立されていなかった。五十嵐らはまずその評価法の確立から入った³⁶⁾。その中の一つ、U字曲げ試験を示した報告書をFig. 5に示す。幸い、1928年頃、住友

は駆逐艦の復水器用黄銅管にて時期割れが生じてその対策に苦勞した経緯があり、そこでの評価法が役に立ったと言われている³⁷⁾。こうした評価試験の結果、Fig. 6に示すように応力腐食割れに対しCr添加が非常に優れていることがわかった³¹⁾。1937年2月の時点でESDの合金成分はAl-8%Zn-1.5%Mg-2%Cu-0.5%Mn-0.25%Crとなり、板材の工場試作の結果、引張強さは570~590 MPa, 耐力は470~510 MPa, 伸びは10~16%が得られた。

(3) Cr添加の役割

興味深いことに特許は1936年6月9日には「鍛練用強力軽合金」として出願されていることである。時期割れを防ぐことでCr添加が書かれている。社内の研究報告書を見る限りは1936年6月には主要な合金成分がほぼ決まり、耐海水性を調べただけで時期割れの評価はなかった。しかし24Sクラッド材の結果や簡便な評価試験でCrが応力腐食割れ抑制に効果的だとその結果を得ていたのではないかと推測される。その後の時期割れ(応力腐食割れ)に関する研究は、系統的な試験によりさらに優れた合金がないかを探求するようなものであったと考えている。

応力腐食割れは粒界で生じる粒界割れである。特に室温時効させたT4材や最高強度を示すT6材で生じやすい。応力腐食割れ防止のためにCrや最近ではZrが添加されるが、これらの元素が添加されると溶体化処理後も小角粒界を有する亜結晶粒界が発達しやすい。

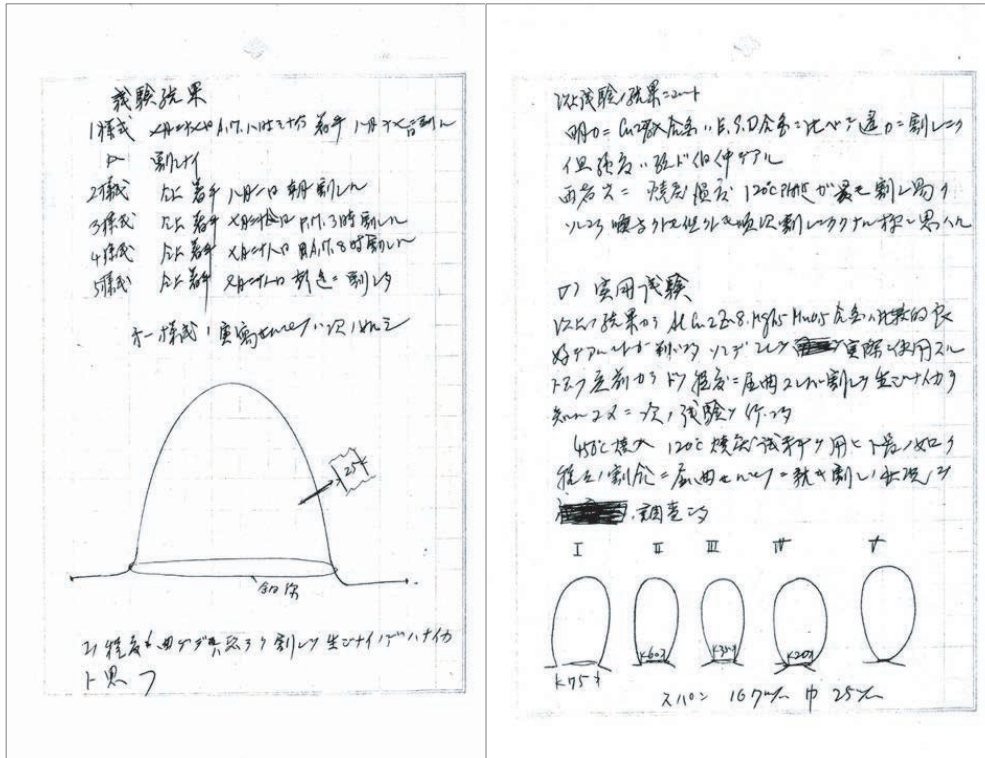


Fig. 5 Evaluation method for SCC resistance using U-bend specimen in internal Research Report No.3939 (August 20, 1936)⁴⁾

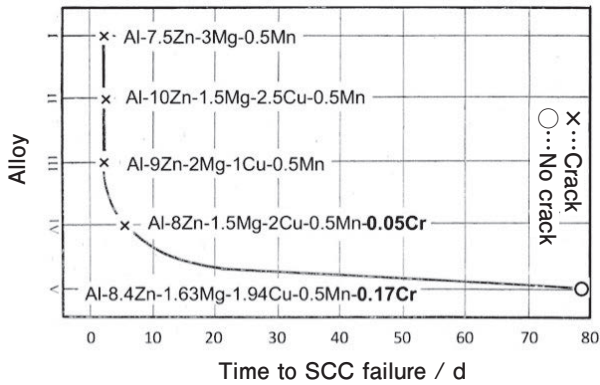


Fig. 6 Effect of Cr addition on season cracking (SCC) of Al-Zn-Mg-(Cu) alloys³¹⁾

小角粒界は大角粒界に対してPFZ (Precipitate Free Zone) の幅が狭くなり、粒界析出が少なくなる。PFZは粒内に比べて溶質原子の少ない領域で電位差が生じやすく、粒界腐食の原因となりやすい。Crは結晶粒界を小角粒界にすることで局部腐食である粒界腐食を抑制していると考えられる。かつて五十嵐は「局部腐食などケチなことを言わずに、全面腐らせよう」として腐食の起点としてCr添加したと言っていたが、この仮説も現在の知見で考えるならば、Cr添加で腐食の程度は別として、PFZ生成を抑制して組織を全面均一化して局部腐食を抑制できたという意味では当たっていたのかもしれない。応力腐食割れはCr添加で大幅に低減できただけで完璧に防止できたわけではない。最近では水

素が関与しているとも言われているが、応力腐食割れとの関連は明らかではない。応力腐食割れに及ぼすCrの役割についてはまだまだ検討すべき課題が多い。

(4) 短期間で開発できた要因

なぜ一年以内の短期間のうちに世界に先駆けて世界最高強度のAl合金が開発できたのかということである。以下の要因が考えられる。

第一に、海軍からのニーズ、目標値が明確であったこと。

第二に、強度を達成するには、Fig. 3からわかるように24S系超ジュラルミンの延長上では難しく、さらに高強度を得るためにはE合金やザンダー合金のようにZnの添加が必須だと考えていたこと、これはZnの固溶度が大きいことが関係している。その意味でE,S,Dの合金をベースにそれらの配合比率を変えた中に答えがあるだろうと予測したことである。このためにはそれぞれの合金の特徴をよく把握していないと開発できない。五十嵐は超々ジュラルミンの研究の前にAl合金全般、さらにCu合金やMg合金について強度や耐食性など幅広く研究をしていたことが大きな助けになったと考える。

第三に、応力腐食割れに対して、その評価方法を早く確立して割れが生じる条件を探し出したこと、そしてその結果クロム添加が有効であることをいち早く見出したことである。彼は研究に対して、いつも「未熟な理

論を絶対だと考えるな。疑問が生じたとき、どうしてだ、どうしてこうなるのかと繰り返し、徹底的に調べなくては駄目だ。思った結果と矛盾した事実が示されたときのみ進歩があり、発展がある」との姿勢で臨んだ⁶⁾。

第四に、実験の巧みな北原五郎の存在があったことである。五十嵐の実験はほとんど北原が行ってきた。実験結果を俯瞰でき方針を立てる研究者と優れた実験ができる研究者の組み合わせは最強である。

第五に、製造現場の協力である。実用化するには製造の協力なしでは達成できない。お互いの信頼関係が重要で、製造もまた研究の要請に応じて、連続鋳造技術、圧延加工性向上、圧延速度向上などの製造技術が進歩していった。

4. 戦後の航空機用アルミニウム材料^{7),8),38)~41)}

4.1 戦後の日本の材料開発

戦後、GHQにより航空禁止令が布告され、航空機の研究開発、製造は禁止されていたため、戦争中、航空機に携わっていた研究者や技術者の多くは鉄道車両、自動車やモーターサイクル開発に移っていった。

鉄道車両の分野では、押出性、溶接性に優れたAl-Zn-Mg系合金が車両に利用できることがわかり、新幹線車両などに利用された。この合金は戦前、超々ジュラルミンの押出性を向上させるため、陸軍の後援で、産学共同で開発されたAl-Zn-Mg系合金であるHD合金(Al-5.4%Zn-1.6%Mg-0.6%Mn-0.25%Cr, 研究部会の委員長であった本多光太郎の名前を付けてホンダ・ジュラルミンと呼ばれた)の流れを汲んでいる。

しかし、Crが添加されていると焼入れ性が劣るため、厚板では冷却速度が遅くなると所定の強度が得られにくくなる。住友軽金属の馬場義雄らはそれに代わって、空冷でも焼きが入る焼入れ性の良いZr添加合金を世界に先駆けて開発し、1970年7N01(現7204, Al-4.5%Zn-1.5%Mg-0.45%Mn-0.15%Zr)が制定された⁴²⁾。さらに7204のMg量を減らし、Zn量を増加させて、さらに押出性を高めた合金7003(Al-6%Zn-0.75%Mg-0.15%Zr)が開発され、日本で最初のAA(Aluminum Association)国際登録合金となった。これらの合金により広幅の大型材の製作が可能となった。7003は、新幹線の車両はもとより、コンテナ、バンおよびトレーラー等の強度メンバー、また中空押出も可能でオートバイや自転車のリム、自動車のバンパーなどにも広く利用された⁴³⁾。この合金開発も超々ジュラルミンと同様、世界に先駆けて行われた独創的な研究開発である。このZr添加は航空機用アルミニウム合金にも適用され、最近

のほとんどの7000系合金にはZrが添加されている。

航空機の分野の材料開発では、UACJの佐野秀男が中心になって2024合金に代替し低コストで加工できる合金として川崎重工と共同開発し、AAに登録された2013(Al-1.7%Cu-1.0%Mg-0.8%Si-0.15%Cr)以外にはないと言わざるを得ない状況である⁴⁴⁾。この合金の特徴は板材として使用される場合は、2024が通常O材で加工するのに対し、自動車用のアルミニウム合金板材と同様にT4材で成形加工が可能なことである。この結果、O材加工後の焼入れが不要になり、それに伴う歪除去工程もなくなり低コストで加工できる。押出材では中空の形材が押出できることである。これは接合部を減らし一体構造が可能で剛性を高め、製造のコストダウンに寄与できる。これらは自動車で培ってきた技術の応用である。

三菱重工の堀越二郎が昭和30年頃、住友金属に来て管棒工場にあったポートホールダイスによる中空押出形材に目をとめられて、「こんな形ができるのですか。戦争中、我々は削って削って、それが作業の大半だったのです」と感慨深く立ち止まられた。「こんなものができるのなら」と、また新しい構想が浮かんだのでしょうかと元常務取締役の深井誠吉は述べている(住友軽金属技報, 29(1988), 90)。2013合金押出形材はこの一言がきっかけとなって開発された^{41),44)}。

4.2 世界の航空機用アルミニウム合金開発

Table 3は航空機用アルミニウム合金の開発の歴史とそれが最初に適用された航空機である⁴⁵⁾。Table 4はAAに国際登録されている航空機用アルミニウム合金の成分である¹²⁾。比較のためにESDもあわせて載せている。7150, 7055は7075のZn, Mg, Cuの成分量を変え不純物を低減させることで強度や靱性を向上させ、微量添加元素のCrをZrに置き換えることで焼入れ性や耐応力腐食割れを向上させた合金である。その結果引張強さ650 MPaのレベルまでの合金ができてきた。

Table 3 First flight year and aircraft in which the new alloys began to be applied⁴⁵⁾.

First Flight	Aircraft	Alloy and Temper
1903	Wright Brothers	Al-Cu casting
1919	Junkers F13	2017-T4
1935	DC-3	2024-T3
1939	Zero Fighter	ESD-T6
1945	B-29D (B-50)	7075-T651
1957	Boeing 707	7178-T651
1970	DC-10	7075-T7351
1970	L-1011	7075-T7651
1981	Boeing 757, 767	2324-T39, 7150-T651
1994	Boeing 777	7055-T7751, 2524-T3
2003	Boeing 777-300ER	2324-T39 Type II (2624-T39)

Table 4 Chemical composition limits of aircraft aluminum alloys registered in International Alloy Designations (The Aluminum Association)¹²⁾.

No.	Date	By	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ag	Zr	Ti	Others
2013	2003	JAPAN	0.6-1.0	0.40	1.5-2.0	0.25	0.8-1.2	0.04-0.35	0.25			0.15	
2014	1954	USA	0.50-1.2	0.7	3.9-5.0	0.40-1.2	0.20-0.8	0.10	0.25		0.20 Zr+Ti	0.15	
2017	1954	USA	0.20-0.8	0.70	3.5-4.5	0.40-1.0	0.40-0.8	0.10	0.25			0.15	
2024	1954	USA	0.50	0.50	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10	0.25		0.20 Zr+Ti	0.15	
2124	1970	USA	0.20	0.30	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10	0.25		0.20 Zr+Ti	0.15	
2424	1994	USA	0.10	0.12	3.8-4.4	0.30-0.6	1.2-1.6		0.20			0.10	
2524	1995	USA	0.06	0.12	4.0-4.5	0.45-0.7	1.2-1.6	0.05	0.15			0.10	
2624	2009	USA	0.08	0.08	3.8-4.3	0.45-0.7	1.2-1.8	0.05	0.15			0.10	
2025	1954	USA	0.50-1.2	1.0	3.9-5.0	0.40-1.2	0.05	0.10	0.25			0.15	
2026	1996	USA	0.05	0.07	3.6-4.3	0.30-0.8	1.0-1.6		0.10		0.05-0.25	0.06	
2027	2001	FRANCE	0.12	0.15	3.9-4.9	0.50-1.2	1.0-1.5		0.20		0.05-0.15	0.08	
2040	2003	USA	0.08	0.10	4.8-5.4	0.45-0.8	0.7-1.1		0.25	0.40-0.7	0.08-0.15	0.06	0.0001Be
2056	2003	FRANCE	0.10	0.12	3.3-4.3	0.10-0.50	0.6-1.4		0.40-0.8				
2219	1954	USA	0.20	0.30	5.8-6.8	0.20-0.40	0.02		0.10		0.10-0.25	0.02-0.10	0.05-0.15 V
2519	1985	USA	0.25	0.30	5.3-6.4	0.10-0.50	0.05-0.40		0.10		0.10-0.25	0.02-0.10	0.05-0.15 V
2029	2013	USA	0.12	0.15	3.2-4.0	0.20-0.40	0.8-1.1			0.30-0.50	0.08-0.15	0.10	
2618	1954	USA	0.10-0.25	0.9-1.3	1.9-2.7		1.3-1.8		0.10			0.04-0.10	0.9-1.2 Ni
7010	1975	UK	0.12	0.15	1.5-2.0	0.10	2.1-2.6	0.05	5.7-6.7		0.10-0.16	0.06	
7136	2004	USA	0.12	0.15	1.9-2.5	0.05	1.8-2.5	0.05	8.4-9.4		0.10-0.20	0.10	
7037	2006	GERMANY	0.10	0.10	0.6-1.1	0.50	1.3-2.1	0.04	7.8-8.0		0.06-0.25	0.10	
7040	1996	FRANCE	0.10	0.13	1.5-2.3	0.04	1.7-2.4	0.04	5.7-6.7		0.05-0.12	0.06	
7140	2005	FRANCE	0.10	0.13	1.5-2.3	0.04	1.7-2.4	0.04	6.2-7.0		0.05-0.12	0.06	
7049	1968	USA	0.25	0.35	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22	7.2-8.2			0.10	
7149	1975	USA	0.15	0.20	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22	7.2-8.2			0.10	
7249	1982	USA	0.10	0.12	1.3-1.9	0.10	2.0-2.4	0.12-0.18	7.2-8.2			0.06	
7349	1994	FRANCE	0.12	0.15	1.4-2.1	0.20	1.8-2.7	0.10-0.22	7.5-8.7		0.25 Zr+Ti		
7449	1994	FRANCE	0.12	0.15	1.4-2.1	0.20	1.8-2.7		7.5-8.7		0.25 Zr+Ti		
7050	1971	USA	0.12	0.15	2.0-2.6	0.10	1.9-2.6	0.04	5.7-6.7		0.08-0.15	0.06	
7150	1978	USA	0.12	0.15	1.9-2.5	0.10	2.0-2.7	0.04	5.9-6.9		0.08-0.15	0.06	
7055	1991	USA	0.10	0.15	2.0-2.6	0.05	1.8-2.3	0.04	7.6-8.4		0.08-0.25		
7255	2009	USA	0.06	0.09	2.0-2.6	0.05	1.8-2.3	0.04	7.6-8.4		0.08-0.15	0.06	
7056	2004	FRANCE	0.10	0.12	1.2-1.9	0.20	1.5-2.3		8.5-9.7		0.05-0.15		
7065	2012	USA	0.06	0.08	1.9-2.3	0.04	1.5-1.8	0.04	7.1-8.3		0.05-0.15	0.06	
7068	1996	USA	0.12	0.15	1.6-2.4	0.10	2.2-3.0	0.05	7.3-8.3		0.05-0.15		0.1 V
7075	1954	USA	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1				
7175	1957	USA	0.15	0.20	1.2-2.0	0.10	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1				
7475	1969	USA	0.10	0.12	1.2-1.9	0.06	1.9-2.6	0.18-0.25	5.2-6.2				
7181	2009	GERMANY	0.08	0.10	1.2-1.9	0.15	1.7-2.2	0.04	6.7-7.9		0.08-0.18	0.06	
7085	2002	USA	0.06	0.08	1.3-2.0	0.04	1.2-1.8	0.04	7.0-8.0		0.08-0.15		
7099	2011	USA	0.12	0.15	1.4-2.1	0.04	1.6-2.3	0.04	7.4-8.4		0.05-0.15	0.06	
ESD	1936	JAPAN			1.5-2.5	0.3-1.0	1.2-1.8	0.1-0.4	6.0-9.0				

これらの合金開発は戦後のアルコアなどの研究開発の成果であるが、基本的にはESDがベースになっているとも言えよう。

2000系合金に関しては2324, 2524があるが、これらは延性、韌性、疲労亀裂進展特性を改善するために2024の地金純度を高純度化したもので、基本的な成分は2024と変わっていない。Fig. 7は航空機の部位と開発されたアルミニウム合金の関係を示す。細枠はアルコアによって開発された合金で太枠はコンステリウム（古くはベシネー、その後アルキャン）によって開発された合金を示す⁴⁶⁾。Fig. 8は耐力と破壊韌性の関係を示している^{45),47)}。一般に耐力をあげると破壊韌性は低下する反比例の関係にあるが、戦後この反比例の関係が右肩上がりになっていることがわかる。これは不純物の制御や加工熱処理法により組織制御することで材料の韌性を向上させてきたことによる。最近の7000系合金ではZnが7~10%程度まで添加された合金が多くなっていて、超々ジュラルミンのZnが6~9%であったので、合金成分で言えば世界はようやく超々ジュラルミンのレベルまで来たともいえよう。戦後の航空機用

アルミニウム合金の特徴を次のようにまとめることができる。

第一に、焼入れ性を良好にするためにCrに替わってZrを添加した合金が開発されたことである。ここにも日本で研究開発された技術が生きている。

第二に、破壊韌性や疲労強度を向上させるために、加工熱処理法の開発とともに不純物量を減らしてきたことである。

第三に、高強度化を図るためにZn添加量を増やしてきたことである。この点で超々ジュラルミンは先進的な役割を果たしたと言えるであろう。

5. 今後の材料開発の課題

Al-Zn-Mg系合金で検討すべき課題として、二点あげておきたい。その第一は焼入れ性の問題である。第二は高強度高韌性化の課題である。いずれも工業的には重要な問題で、かつ学術的にも解決すべき重要な問題を含んでいる。

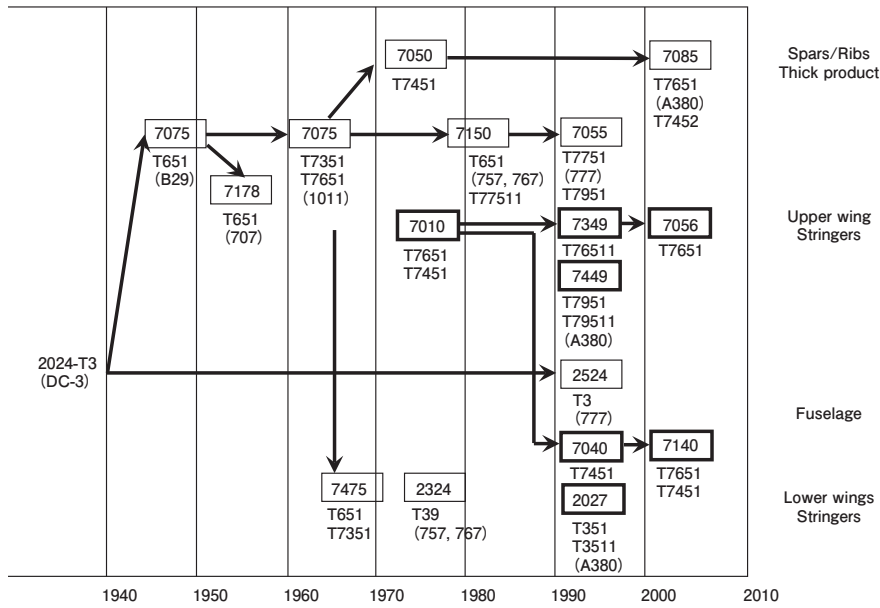


Fig. 7 Alloy development by aircraft part, Alcoa in thin box, Constellium (Former Pechiney and Alcan) in thick box⁴⁶⁾

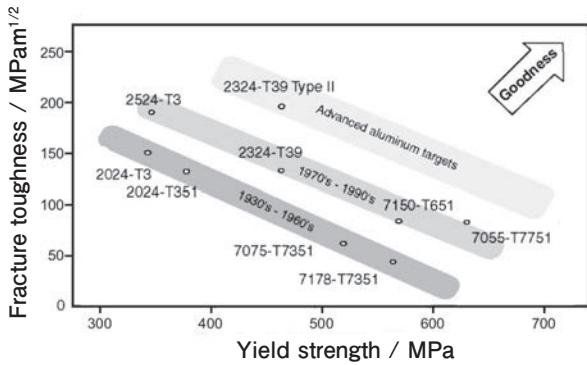


Fig. 8 Relationship between yield strength and fracture toughness^{45),47)}

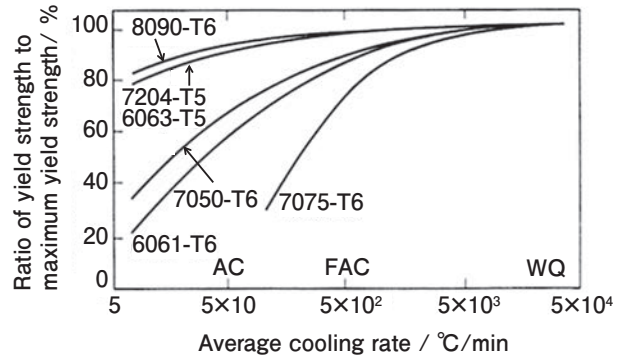


Fig. 9 Comparison of quenching sensitivity of various aluminum alloys⁴⁸⁾

5.1 焼入れ性 (焼入れ感受性)

工業的には焼入れ性という表現を使用するが、学術的には焼入れ感受性が敏感、鈍感という表現を用いることが多い。焼入れ性が良いということは焼入れ感受性が鈍感であることを意味する。焼入れ性が悪い材料は一般に水冷せざるを得ない。これに対し焼入れ性が良い材料は空冷でも焼きが入り、水冷材のように材料が歪まなくても製造でき、歪除去の工程がなくなり製造しやすくなる。このため、製造現場からは焼入れ性の良い材料開発が望まれてきた。空冷でも焼きが入る焼入れ性の良い材料は、Fig. 9に示すようにCuを多く含まないAl-Zn-Mg系7204、Al-Mg-Si系(6063, 6N01)、Al-Li系8090合金に限られる⁴⁸⁾。これらの合金以外では遅い冷却速度では冷却中に固溶していた溶質原子が化合物を形成し析出して強度低下を招く。

これは結晶粒微細化のために添加された微量元素の影響も受ける。馬場はFig. 10に示すようにAl-6%Zn-1.8%Mg合金の焼入れ感受性に及ぼす微量添加元素の

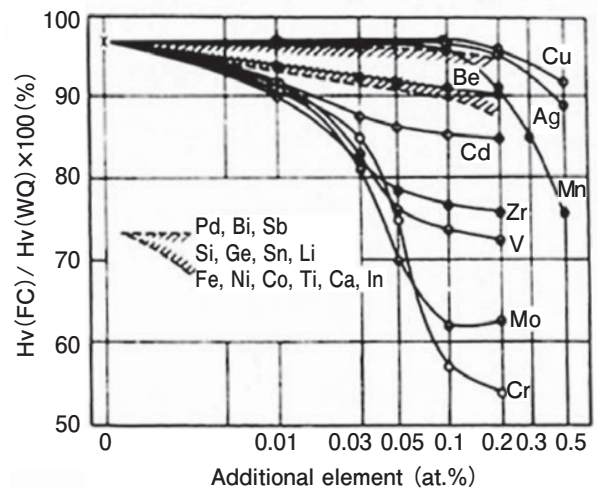


Fig. 10 Effect of additional elements and their amounts on quench sensitivity of an Al-6%Zn-1.8%Mg alloy⁴⁹⁾

影響を調べた⁴⁹⁾。465℃で3時間の溶体化処理後、水冷(WQ)と炉冷(FC: 15℃/min)を行い、その後120℃で

時効処理を行った。縦軸は水冷材の硬度に対する炉冷材の硬度の比を示す。横軸は微量元素の添加量である。ここで明らかなことは、第一に微量元素とその添加量で焼入れ感受性が大きく異なることがわかる。第二に微量元素が添加されない場合は水冷材と炉冷材の強度はほとんど変わらないことである。

(1) 微量元素が添加された場合

特にCr添加はZr添加に比べて焼入れ感受性が敏感で、冷却速度が遅くなると強度が大きく低下する。馬場はこうしたデータを元にZrを添加した焼入れ性の良好なAl-Zn-Mg合金を開発した。Fig. 11に示すようにZrとCrの違いはそれぞれの形成される化合物界面の違いで Al_3Zr はマトリックスと整合性を有する界面が多いのに対し、 $Al_{18}Mg_3Cr_2$ (E相)の化合物は非整合界面となり、安定相の $MgZn_2$ (η 相)が冷却中に析出しやすいことによる⁵⁰⁾。

(2) 微量元素が添加されない場合

炉冷でも水冷並みに強度が得られるとすれば、従来の焼入れ凍結空孔により時効硬化する考え方は成り立つのかが問題となる。ゆっくりと冷却するので、冷却中に空孔は拡散して凍結空孔はほぼないと考えられる。この問題を検討するために、高純度地金を用いてAl-6%Zn-0.75%Mg合金板材を450℃で60min溶体化処理を行い、その後、水冷、空冷(180℃/min)、炉冷(0.33℃/min)を行い、室温で10080min保持後高温時効した結果をFig. 12に示す²¹⁾。120℃時効では馬場の結果を再現している。200℃時効では水冷よりも炉冷の方が硬度が高くなっていることがわかった。さらに興味深いことに、炉冷材も水冷材と同様に室温時効硬化することである。

(3) 時効硬化論の再検討

Al-Cu-Mg合金で徐冷により強度が低下するのは、冷却中に安定相のS相などが析出し過飽和な固溶原子が大幅に減少するからである⁵¹⁾。一方、Al-Zn-Mg合金において炉冷で高い強度が得られたのは、固溶限が大きく炉冷しても結晶粒界にわずかに安定相が析出するのみで、結晶粒内では冷却後も大半の溶質原子は水冷材と同様に過飽和で非平衡状態にあったと考えられ、時効処理により原子がクラスターやGPゾーンを形成し水冷材とほぼ同等の強度が得られた。この合金は350~410℃で2時間の軟化処理である程度析出した後の炉冷でも、過飽和な固溶量があれば時効硬化を示す⁵²⁾。焼入れ性のよいAl-Li合金では炉冷中に $L1_2$ 規則構造を有

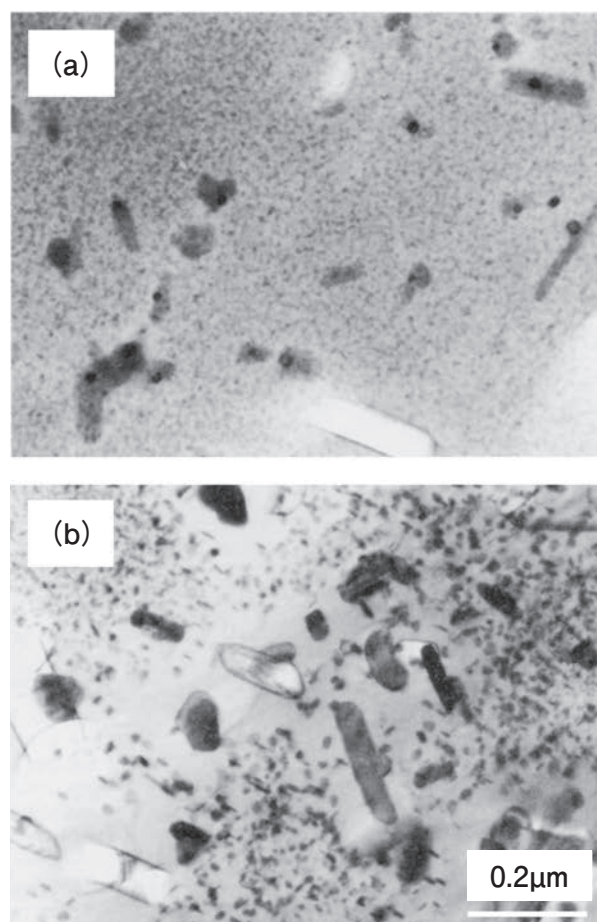


Fig. 11 Precipitation around (a) Zr compounds in 7150 and (b) Cr compounds in 7075 after air cooling (1℃/sec) and aged at 120℃-24 h and 154℃-20 h⁵⁰⁾.

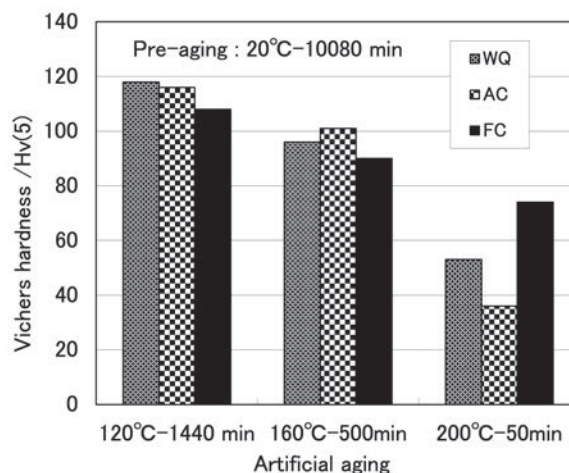


Fig. 12 Effect of cooling rate from solution heat treatment on Vickers hardness of an Al-6%Zn-0.75%Mg alloy aged at 20℃-10080 min pre-aging followed by 120℃-1440 min, 160℃-500 min, and 200℃-50 min aging, (WQ : water quenching, AC : air cooling, FC : furnace cooling)²¹⁾.

する Al_3Li が形成されていた。このため炉冷後の強度は高温時効後の強度とほぼ同じであった⁵³⁾。Al-Zn-Mg合

金や Al-Li 合金の時効硬化は従来の時効硬化論では説明が難しい。格子欠陥論に基づく時効硬化論の再検討が必要な時期に来ていると考える。

工業的には炉冷で材料が製造できる可能性や 200℃での高温強度が高くなる可能性もあるので、炉冷中に何が生じているかは、時効硬化理論とともに今後検討すべき課題である。

5.2 高強度高靱性化

(1) 加工熱処理

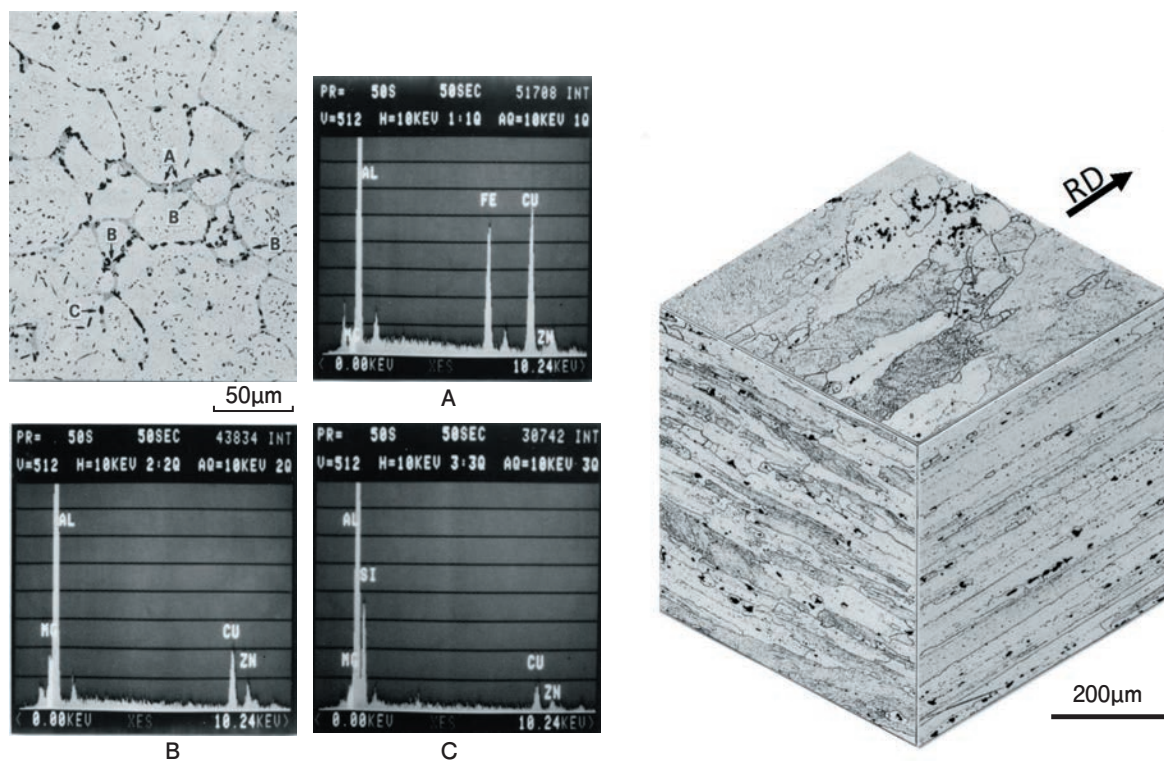
既存材料の性能向上では、超々ジュラルミンの性能向上はまだまだ可能性はあると考えている。かつて五十嵐は、80 kg/mm² (790 MPa) は出すことができると言っていた。これを阻んでいるのが靱性、延性である。Fig. 8からもわかるように高強度にすると靱性や延性が低下することである。この原因の一つに Fig. 13 に示すような casting 組織 (7150 合金) があり、高濃度の成分の偏析や晶出物が粒界に残存して圧延および熱処理後もその層状の結晶粒界に残存してしまうことによると考えている⁵⁴⁾。これを解決するには casting 組織に巨大歪みを付加することで結晶粒界を剪断により破壊することである。名古屋大学名誉教授の金武直幸らは基礎

研究の結果、温間圧縮ねじり加工法で6回以上のねじり加工が有効であることを明らかにした。これを工業化させるには、九州工業大学教授中村克昭が開発した Fig. 14 に示すような丸棒で工業的に連続的にねじり加工を与える装置 CREO が有効で、大型になるが押出用ビレットのような丸棒には適用可能だと考えられる。

(2) 剪断破壊の抑制

Al-Zn-Mg 合金は引張でも圧縮でも剪断変形が生じて破壊に至ることが多い。特に Cu を多く含む Al-Zn-Mg-Cu 系合金圧延の場合には耳割れの原因ともなる⁵⁵⁾。これは多くの溶質原子が固溶している場合に生じる。このような耳割れを防ぐには溶質原子を析出のノーズ温度 (Al-Zn-Mg 系では 300℃, Al-Zn-Mg-Cu 系では 350℃) で十分析出させ、再固溶しない温度で加工することが必要である。Al-Zn-Mg 合金の引張試験での剪断破壊については E. Nes の論文が詳しい⁵⁶⁾。

ここでは Cr 添加された 7075 と Zr 添加された 7150 の破壊靱性とその破面について述べる。Fig. 15 は 30 mm の厚板の破壊靱性に及ぼす不純物量と調質の影響を示す。7075 はピーク強度の T651, 過時効の T7351, いずれの調質においても不純物を低減させると破壊靱性値



(a) Constituent compounds formed during solidification of alloy 7150

(b) Dispersion of constituent compounds after hot rolling followed by solution heat treatment of alloy 7150

Fig. 13 Casting microstructure of alloy 7150 slab and microstructure of its plate after hot rolling followed by solution heat treatment. The casting microstructure shows the several constituent compounds crystallized during solidification at the grain boundaries and cell boundaries. During hot rolling, these compounds are located at the layered grain boundaries of the plate⁵⁴⁾.

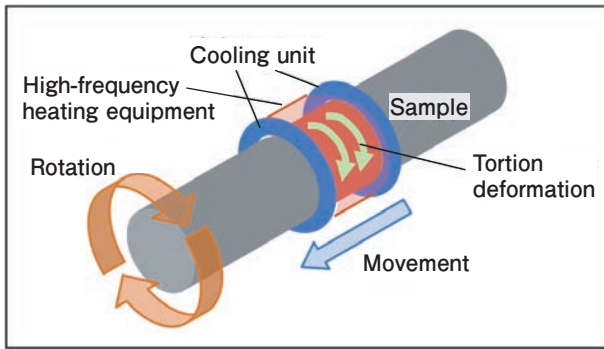


Fig. 14 Configuration of hot torsion machine, CREO made by Rinasci Metalli (established by Prof. K. Nakamura).

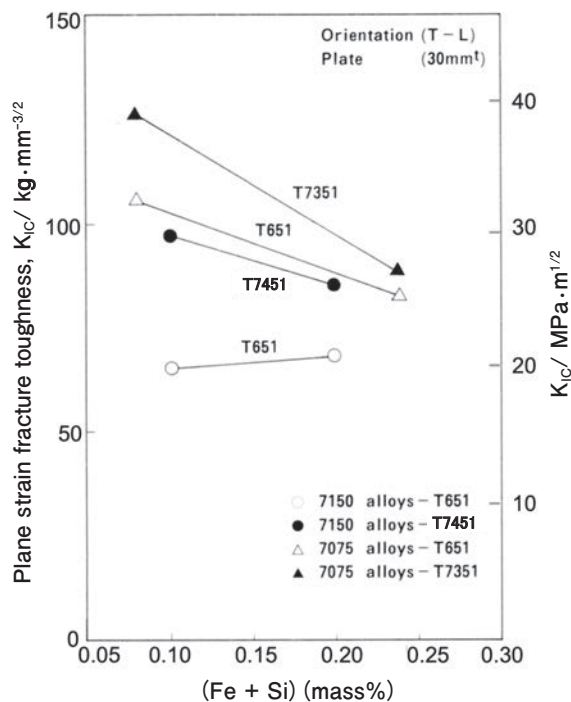


Fig. 15 Effect of impurities on fracture toughness of alloys 7075 and 7150^(50,57).

が向上する。しかしながら7150の過時効調質のT7451は不純物を低減させると靱性が向上するが、ピーク強度のT651ではむしろ低下した^(50,57)。Fig. 16に示すT651材の破面観察から、Zr添加した7150では破面が滑らかであるが、一方、7075ではディンプルが多いことがわかる。これはFig. 11のTEM写真からも明らかなようにCr系粒子E相の周囲は溶質原子の少ない領域で、応力が付加されても応力緩和が生じると考えられる。この結果ディンプルが生成したと考えられる。一方、Zr系粒子近傍では溶質原子の少ない領域が少なく応力緩和が生じず、剪断破壊に至るものと考えられる。この剪断破壊は特に固溶原子の多いT651材(導電率34.5%IACS)で生じやすい。過時効材T7451(導電率40.5%IACS)になると固溶原子が減少し、安定相界面で転位が吸収され応力緩和が生じディンプルも増

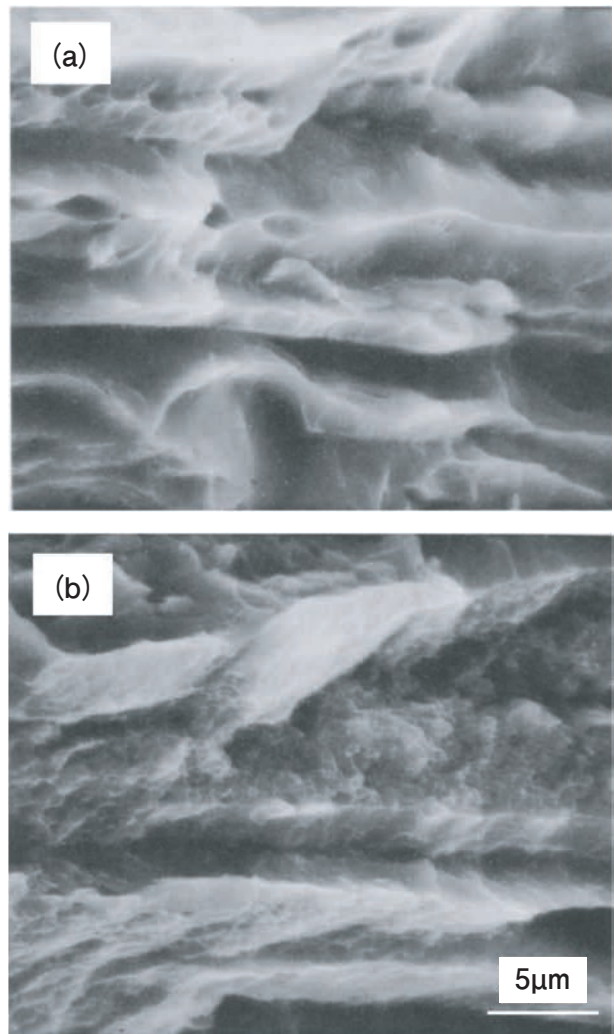


Fig. 16 Fracture surfaces of 7150 (a) and 7075 (b) -T651plates after fracture toughness test^(50,57).

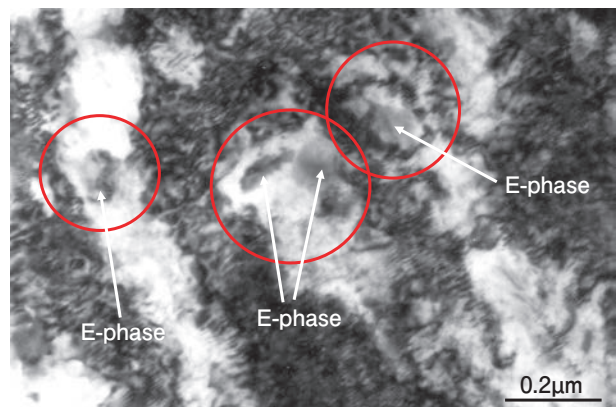


Fig. 17 TEM structure of 7075 alloy after cold rolling of 90% reduction; regions of low dislocation density are observed around the E phase⁽⁵⁸⁾.

加する。Fig. 17は90%冷間圧延した時のCr系粒子E相の周囲のTEM組織である⁽⁵⁸⁾E相の周囲は転位の集積も少なく転位はリング状になって集積していることがわかる。これはE相近傍で応力緩和が生じた結果生じたものと考えられる。今後、Zr添加合金で高強度高靱

性を図るには、焼入れ性を阻害させない第二相分散粒子の検討や固溶原子量を制御しながら強度と靱性を高める熱処理法の検討が必要であろう。

5.3. 今後の目標

次世代の研究者にはFig. 18に示すように靱性、延性、応力腐食割れ性に優れた引張強さ700~750 MPaのESDを超えるSuper ESD合金開発に挑戦して世界をリードすることを期待する。このためには既存のプロセスでは限界があり、新しい製造プロセスや加工熱処理法の開発を行なっていく必要がある。今後の航空機用の材料開発は既存材料の高強度高靱性化、2013合金のような低コスト加工が可能な材料開発、あるいは高機能なAl-Li合金やCFRP炭素繊維複合材料の採用が考えられ、コストや性能からそれぞれの材料の棲み分けができてくると考えられる。なお、Al-Li合金の最近の動向については、参考文献41を参照されたい。

6. おわりに

日本では超々ジュラルミンに関して、零戦に使われた合金ということでアルミニウムの関係者にはそれなりに知られていると思っていた。しかし海外ではあまり知られていないことがわかり、何かしら記録に残しておきたいということでこの10年間ほど軽金属その他雑誌に執筆し、2020年そのまとめとして「超々ジュラルミンと零戦」⁸⁾という本にまとめることができた。さらに2021年には国立科学博物館の系統化技術の調査に携わることができ、航空機用アルミニウム合金の歴史をまとめることができた⁷⁾。歴史は調べれば調べるほど疑問が出てくるが、うまくジグソーパズルがはまり納得することもある。学問的には先人たちを悩まし続けた応力腐食割れはなぜ生じるのかという最大の問題は、まだ十分解決してはいないと考えている。CrやZr添加と過時効熱処理で実用的には問題ないレベルまで来たが、全く大

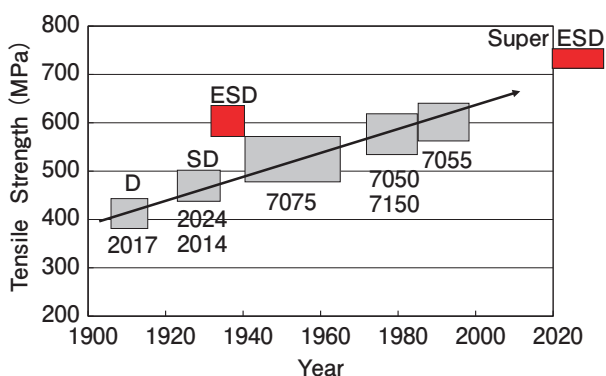


Fig. 18 Relationship between alloy development and tensile strength, and target for the future.

丈夫とは言い切れないところが悩ましい問題である。また時効硬化に関しても従来の原子空孔論では説明のつかない現象も出てきている。時効硬化論を発展させて超々ジュラルミンを超える新合金を開発できれば世界のレベルを大きく超えて行くであろう。

参考文献

- 1) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 508-516.
- 2) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 590-598.
- 3) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 627-637.
- 4) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 26-38.
- 5) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 97-106.
- 6) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 136-149.
- 7) 吉田英雄：航空機用アルミニウム合金の系統化調査, 国立科学博物館, 技術の系統化調査報告Vol.31, March (2022), 383-494, ISSN 2187-462X, <https://sts.kahaku.go.jp/diversity/document/system/pdf/130.pdf>
- 8) 吉田英雄：超々ジュラルミンと零戦, 昭栄社印刷所, (2020).
- 9) 五十嵐勇, 北原五郎：日本航空学会誌, **53** (1939), 982-996.
- 10) 五十嵐勇, 北原五郎：住友金属・研究報告, **3**, No.6 (1939), 455-474.
- 11) Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, edited by J. E. Hatch, ASM, (1984), 351-378.
- 12) AA: Aluminum standard and data (The Aluminum Association).
- 13) 日本アルミニウム協会編：アルミニウムハンドブック, 改訂7版, (2007).
- 14) 吉田英雄：まてりあ, **57** (2018), 263-270.
- 15) M. H. Haas: Aluminium, **17** (1935), 502-509.
- 16) A. Wilm: Metallurgie, **8** (1911), 225.
- 17) 幸田成康監修：合金の析出, 丸善, (1972), 95.
- 18) O. H. Duparc: Z. Metallkde, **96** (2005), 398.
- 19) P. W. Brooks: Zeppelin: Rigid Airships, 1893-1940, Smithsonian Institution Press, (1992), 58, 174.
- 20) 里達雄：まてりあ, **56** (2017), 338-345.
- 21) 吉田英雄, 渡辺威郎, 八太秀周：軽金属, **67** (2017), 41-48.
- 22) 馬場義雄：日本金属学会誌, **31** (1967), 910-915.
- 23) J. T. Staley: History of Wrought-Aluminum Alloy Development, Aluminum Alloys-Contemporary Research and Applications, edited by A.K. Vasudevan and R.D. Doherty, Academic Press, Inc. 1989, 3.
- 24) J. D. Edward: The Aluminum Industry Vol.1, Aluminum Products and Their Fabrication, by J. D. Edwards, F. C. Frary and Z. Jeffries, McGraw-Hill Book Company, (1930), 1-15, 299-335.
- 25) J. A. Nock, Jr.: Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, ASM, (1949), 167.
- 26) W. L. Fink, D. W. Smith and L. A. Willey: Age Hardening of Metals, ASM, (1940), 31-55.
- 27) W. A. Anderson: Precipitation from Solid Solution, ASM, (1959), 150-207.
- 28) 山本悟, 塙健三：これからの材料学ー同時の価電子数と価電子の空席数ー, ミューズ・コーポレーション, (2019).
- 29) 竹田真帆人, 田邊晃生, 塙健三, 山本悟：合金論の歴史と論理, ミューズ・コーポレーション, (2007).
- 30) 五十嵐勇：住友金属・研究報告, **2**, No.10 (1937), 991-1020.
- 31) 五十嵐勇：航空機用材としての軽合金の研究, 学位論文(大阪帝国大学), (1939), 37.
- 32) 中田兵次：住友金属・研究報告, **4**, No.4 (1941), 329-334.
- 33) 五十嵐勇：住友金属・研究報告, **2**, No.12 (1937), 1280-1294.

- 34) 五十嵐勇, 北原五郎: 鉄と鋼, **23** (1937), 35-39.
35) 五十嵐勇, 北原五郎: 住友金属・研究報告, **3**, No.9 (1937), 883-899.
36) 五十嵐勇, 北原五郎: 日本金属学会誌, **3** (1939), 66-76, 住友金属・研究報告, **3**, No.6 (1939), 531-552.
37) 佐藤史郎: 私信.
38) 吉田英雄: 住友軽金属技報, **46** (2005), 99-116.
39) 吉田英雄: 住友軽金属技報, **54** (2013), 264-326.
40) 吉田英雄: 軽金属, **65** (2015), 432-440.
41) 吉田英雄: 軽金属, **65** (2015), 441-454.
42) 馬場義雄: 住友軽金属技報, **41** (2000), 91-121.
43) 馬場義雄, 吉田英雄: 住友軽金属技報, **18** (1977), 68-79.
44) 吉田英雄: 住友軽金属技報, **54** (2013), 250-263.
45) A. S. Warren: Proceedings of ICAA9, Edited by J. F. Nie et al., IMEA (2004), 24-31.
46) J. D. Bryant, Alcoa Aluminum: Rolled Product, March 18, 2015. に加筆
http://www.alcoainnovation.com/fr/pdf/Alcoa_Aluminum_GRP_webinar_03_18_15.pdf
47) B. Smith: Advanced Materials & Processes, Sep. (2003), 41-44.
48) 土田信, 吉田英雄: 軽金属, **39** (1989), 587-606.
49) 馬場義雄: 日本金属学会誌, **31** (1967), 910-915.
50) 吉田英雄, 宇野照生, 馬場義雄: 軽金属, **34** (1984), 689-701.
51) 鈴木太一, 八太秀周, 吉田英雄: 軽金属, **68** (2018), 333-338.
52) 松田眞一, 吉田英雄: 軽金属, **44** (1994), 400-405.
53) 平野清一, 吉田英雄, 宇野照生: 住友軽金属技報, **30** (1989), 59-65.
54) 高靱性アルミニウム合金開発の研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査成果報告書, No.702, 日本航空宇宙工業会, 革新航空機技術開発センター, (1983), 207-341.
55) アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 101.
56) E. Nes: Z. Metallkde. **69** (1978), 35-42.
57) 高強度・高靱性アルミニウム合金の諸性質, 研究部会報告書 No.13, 軽金属学会研究員会, (1985), 2-15.
58) 吉田英雄: 軽金属, **65** (2015), 345-355.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)

超々ジュラルミン研究所, 博士 (工学)
元 (株) UACJ R&D センター 顧問



アルミニウムの腐食試験法*

大谷 良行**

Corrosion Tests for Aluminum*

Yoshiyuki Oya**

1. はじめに

腐食試験の目的は、実用的な耐食材料の選定・開発および品質管理・検査あるいは基礎的な腐食機構の解明に分けられる。通常、実際の使用環境の再現は困難なため、実験室的に模擬した加速（促進）試験が行われることが多い。しかし、一般的に試験を加速するほど実際の環境の現象と乖離するため、試験条件の設定には十分な検討が必要である。腐食試験方法全般に関しては、便覧等^{1)~7)}において詳細に解説されているので参考にされたい。本報では、主にアルミニウムおよびアルミニウム合金に関する各種腐食試験法とその特徴を示す。

2. 腐食試験の各種規格

腐食反応には多くの材料因子および環境因子が関与する。そのため、ある試験に対してその目的に即した再現性のある結果を得るためには、その手引き書が必要であることから、種々の腐食試験が規格化されている。腐食試験法規格を規定団体別に分類すると、国際的な統一規格にはISO (International Organization for Standardization) がある。また、NACE (National Association of Corrosion Engineers) 等の学会等による規格もある。各国規格には、JIS (日本)、ASTM (アメリカ)、BS (イギリス) およびDIN (ドイツ) 等がある。

3. 腐食試験の種類

腐食試験を試験方法（場所）によって大別すると、実地（暴露）試験と実験室（室内）試験の2つに分けられ

る。実地試験は大気暴露試験、水中暴露試験および実際に材料が使用されるプラント等での暴露試験等に、実験室試験は、浸漬試験、噴霧試験、恒温恒湿試験、以上を組合せたサイクル試験、腐食環境で応力を負荷した応力腐食試験、および電気化学的試験等に分けられる。

4. 暴露試験

暴露試験の各種規格を **Table 1** に示す。大気暴露試験は実験室試験に比べ、促進性に劣るが、自然環境における耐食性を比較的正確に評価することができる⁸⁾。アルミニウムおよびアルミニウム合金の大気暴露試験方法はJIS H 0521に示されている。腐食状況は暴露場の地理的および気象的環境によって大きな影響を受けるため、試験期間中の環境の変化を充分把握しておかなければならない。環境因子の測定項目として、気温、相対湿度、絶対湿度、降水量、降水のpH、降水中の成分（硫酸イオン、塩化物イオン）、ぬれ時間、硫酸化物量、海塩粒子量、日射量の月および年ごとの平均値の記録が推奨されている。

河川や海に暴露する水中暴露試験では、大気暴露と同様に試験場所の水の特性および気象環境に大きく影響される。液温、流速、pH、比伝導度、イオン、溶存酸素、付着生物の種類等が影響因子になる。

Table 1 Standards for exposure test.

Standard	Number	Title
JIS	H0521	Methods for weathering test of aluminum and aluminum alloys
JIS	Z2381	General requirements for atmospheric exposure test
ASTM	G50	Standard practice for conducting atmospheric corrosion tests on metals

* 本稿の主要部分は、軽金属溶接, 59 (2021), 481-485 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Light Metal Welding, 59 (2021), 481-485.

** (株) UACJ R&Dセンター 研究企画部, 博士 (工学)

Research Planning Department, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

5. 実験室試験

5.1 噴霧試験(サイクル試験)

噴霧試験(サイクル試験)の各種規格をTable 2に示す。塩水等の腐食液を試験片に噴霧する噴霧試験は、材料の耐食性の優劣を比較する試験として広く一般的に用いられている。塩水噴霧試験(SST(JIS Z 2371, JIS H 8502, ISO 9227, ASTM B 117))には5%NaClの中性液が用いられる。腐食性を増すために酢酸で酸性にした酸性塩水噴霧試験(ASST(JIS H 8502, ISO 9227, ASTM G 85-A1)), さらに塩化第二銅を添加してより腐食性を促進したCASS試験(JIS H 8681, JIS H 8502, ISO 9227, ASTM B 368)等が規格化されている。CASS試験では噴霧液中の銅イオンが試料表面に析出して強力なカソードになるため、塩水噴霧試験に比べて腐食性が数倍に促進される。CASS試験は本来、陽極酸化皮膜等表面処理材の耐食性評価法として規定されたものだが、腐食促進性が大きく短時間で評価できるため、一般のアルミニウム合金の促進腐食試験としても用いられている。また、腐食液として人工海水を採用して噴霧と湿潤とを交互に繰り返して、実際に近い腐食環境をつくり出すとともに腐食性をさらに増大させたSWAAT(Seawater Acidified Test(ASM G 85-A3))も規格化されている。

軽金属学会表面技術部会ではアルミニウム合金AA1100, AA3003およびAA5182を用いて各種促進腐食試験法を比較検討し、最大孔食深さおよび腐食減量から腐食性の大きい順に並べ、SWAAT>CASS>ASST≒交互浸漬>中性腐食試験(SST, CCT等)、と報告している⁹⁾。

Table 2 Standards for spray and cyclic corrosion test.

Standard	Number	Title
JIS	H8502	Methods of corrosion resistance test for metallic coatings
JIS	H8681	Test methods for corrosion resistance of anodic oxide coatings on aluminum and aluminum alloys — Part 1: Alkali resistance test, — Part 2: CASS test
JIS	Z2371	Methods of salt spray testing
ISO	9227	Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests
ASTM	B117	Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus
ASTM	B368	Standard test method for copper-accelerated acetic acid-salt spray (fog) testing (CASS test)
ASTM	G85	Standard practice for modified salt spray (fog) testing
ASTM	G87	Standard practice for conducting moist SO ₂ tests

5.2 浸漬試験

浸漬試験の各種規格をTable 3に示す。試験片を腐食液中に浸漬する浸漬試験は最も簡単な実験室試験である。浸漬試験は材料の耐食性の優劣を比較する場合、または液の腐食性の強弱を比較する場合に用いられる。浸漬試験に影響を及ぼす因子には、腐食液の成分、pH、温度、試験片の表面積に対する液量の比(比液量)、

Table 3 Standards for immersion test.

Standard	Number	Title
ASTM	G31	Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals
ISO	11846	Corrosion of metals and alloys — Determination of resistance to intergranular corrosion of solution heat-treatable aluminum alloys
ASTM	G34	Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2XXX and 7XXX series aluminum alloys (EXCO test)
ASTM	G66	Standard test method for visual assessment of exfoliation corrosion susceptibility of 5XXX series aluminum alloys (ASSET test)
ASTM	G67	Standard test method for determining the susceptibility to intergranular corrosion of 5XXX series aluminum alloys by mass loss after exposure to nitric acid (NAMLT test)
ASTM	G112	Standard guide for conducting exfoliation corrosion tests in aluminum alloys
JIS	H8711	Test methods for stress corrosion cracking on aluminum alloys
ISO	7539	Corrosion of metals and alloys — Stress corrosion testing — Part 10: Reverse U-bend method
ISO	9591	Corrosion of aluminum alloys — Determination of resistance to stress corrosion cracking
ASTM	G30	Standard practice for making and using U-bend stress-corrosion test specimens
ASTM	G38	Standard practice for making and using C-ring stress-corrosion test specimens
ASTM	G39	Standard practice for preparation and use of Bent-beam stress-corrosion test specimens
ASTM	G44	Standard practice for exposure of metals and alloys by alternate immersion in neutral 3.5% sodium chloride solution
ASTM	G47	Standard test method for determining susceptibility to stress-corrosion cracking of 2XXX and 7XXX aluminum alloy products
ASTM	G49	Standard practice for preparation and use of direct tension stress-corrosion test specimens
ASTM	G58	Standard practice for preparation of stress-corrosion test specimens for weldments
ASTM	G64	Standard classification of resistance to stress-corrosion cracking of heat-treatable aluminum alloys

液の流動と通気の有無、液の更新頻度等がある。ISO 11846, ASTM G34, G66, G67, G112はアルミニウム合金の層状腐食および粒界腐食の感受性を簡便に評価する場合に用いられている。

応力腐食割れ (SCC) は、腐食環境中で応力を負荷して材料を保持した場合に、通常環境中よりもはるかに小さい応力で材料が割れる現象であり、応力、環境および材料の3つの主要因子に影響される。応力腐食割れ試験は応力の負荷方法により、定ひずみ法、定荷重法、定ひずみ速度法、破壊力学的な方法 (予き裂入り試験片) 等に分類される。定ひずみ法は一定のひずみを与えた試験片を試験液中に浸漬する方法であり、U字曲げ試験片、Cリング試験片等がある。定荷重法は試験片に一定の荷重を負荷する試験であり、単軸引張試験法が一般的である。アルミニウム合金のSCC試験規格には、JIS H 8711, ISO 7539-1 ~ 7, 9591, ASTM G30, G38, G39, G44, G47, G49, G58, G64等がある。JIS H 8711には連続浸漬法と交互浸漬法があり、試験液は3.5%NaClでpH6.5, 温度は30℃とし、交互浸漬法では試験液中浸漬10 minと試験雰囲気 (常温, 常湿) 中保持50 minを交互に繰り返す。詳細は解説^{10)~12)}を参考にされたい。

6. 異種金属接触腐食 (ガルバニック腐食) 試験

異種金属接触腐食試験の各種規格をTable 4に示す。異種金属接触腐食は、腐食環境において、電位がより高い金属またはグラファイトなどの非金属導体が電位のより低い金属と電気接触をした場合、後者の腐食が加速される現象である。一般に、アルミニウムの異種金属接触腐食では、アルミニウムの「局部腐食」が促進される場合が多い。異種金属接触腐食は、(a) 2つの金属間の自然電位の差、(b) 2つの金属間の電気抵抗、(c) 電解質の導電率、(d) カソードとアノードの面積比、および (e) 2つの金属の分極特性により予測できるとされている。異種金属接触腐食は、ISO 7411, ASTM G71, G82, G104, G116に規格化されている。

7. 電気化学的試験

電気化学的試験の各種規格をTable 5に示す。金属の腐食現象は電気化学反応である。各種環境における腐食機構の解明および腐食挙動の推定に電気化学的試験が広く活用されている。

7.1 自然電位測定

試験溶液中における材料の自然電位 (腐食電位) は、供試材と照合電極を組み合わせて電池を形成させ、そこに発生する起電力を測定する。照合電極は水銀カロメル (甘こう) 電極、銀塩化銀電極などが市販されている。自然電位は原理的には難しいが、その測定は極めて簡単である。アルミニウムの腐食電位測定方法には、ASTM G69がある。

一般社団法人日本アルミニウム協会 耐食性評価試験委員会からアルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性を評価するために、孔食電位を自然電位として測定する自然電位測定方法が提案されている。ここでは、25℃の5%NaCl+1mL/L酢酸、攪拌ありにおいて、30~60 minの自然電位を1点/minで測定した平均値を用いることを推奨されている。ただし、攪拌機がない場合には、15 mL/L酢酸、液静止でも良い。n数を多くすればより孔食電位に近い自然電位が得られる¹³⁾。

7.2 分極曲線の測定

分極曲線測定では溶液中に材料を浸漬し、その時の電極電位と電流との関係を求め、腐食速度および孔食発生の可能性を推定する。分極測定に関する規格にはASTM G3, G5がある。

軽金属学会表面処理部会ではアルミニウムおよびアルミニウム合金の分極測定法に関して共同研究を実施

Table 4 Standards for galvanic corrosion test.

Standard	Number	Title
ISO	7441	Corrosion of metals and alloys — Determination of bimetallic corrosion in atmospheric exposure corrosion tests
ASTM	G71	Standard guide for conducting and evaluating galvanic corrosion tests in electrolytes
ASTM	G82	Standard guide for development and use of a galvanic series for predicting galvanic corrosion performance
ASTM	G104	Standard test method for assessing galvanic corrosion caused by the atmosphere
ASTM	G116	Standard practice for conducting Wire-on-bolt test for atmospheric galvanic corrosion

Table 5 Standards for electrochemical measurement.

Standard	Number	Title
ASTM	G3	Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing
ASTM	G5	Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements
ASTM	G69	Standard test method for measurement of corrosion potentials of aluminum alloys

し、試料の前処理、測定装置、電位掃引速度、電解液、塩素イオン濃度等について検討を行い、各種実用材料の測定結果を報告している¹⁴⁾。アルミニウム合金では孔食が問題になることが多いため、各種材料の孔食電位を求めることは耐食性評価の基本となる。**Table 6**に軽金属学会で推奨されている分極測定試料の前処理条件を、また、**Table 7**にアノード分極測定条件を示す。試験液が3.5%NaClの中性の場合には分極測定の際のばらつきが大きくなりやすいが、塩化物イオン濃度の等しい2.67%AlCl₃水溶液にすると液作製のままでpHが約3になり分極測定の際のばらつきが小さくなる。分極測定前に試験液中に不活性ガスを吹き込んで脱気(溶存酸素の除去)を行うと、アノード分極曲線から孔食電位が求めやすい。アルミニウム合金の孔食電位は試験液中の塩化物イオン濃度の増加とともに低下するが、同一塩化物イオン濃度でも合金成分により孔食電位が異なり、銅やマンガンは孔食電位を上昇、亜鉛は低下させる。また、同一合金でも質別により添加元素の固溶・析出状態が変われば孔食電位も変化する。

7.3 アノード溶解試験

アノード分極測定の応用として、アノード分極曲線上の種々の位置で材料を強制的に定電位または定電流溶解させることにより、腐食形態が全面溶解型か局部溶解型か、さらに粒界腐食等の選択溶解が生じるか否かをある程度推定できる。例えば、アルミニウム合金を食塩水中で定電流電解する場合には、10～1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度のアノード電流を試験片に一定時間印加し、その後の表面観察および断面観察によって孔食型と粒界腐食型が判別できる。なお、これらの電気化学的方法はあくまで迅速評価法であるため、使用環境での耐食性は通常の腐食試験結果と比較しながら判断する必要がある。

8. 試験片の調整

8.1 形状と大きさ

試験片の大きさとしては、材料組織の影響を無視しうる程度に大きい方が望ましく、それによって腐食面に関する平均的な情報が得られる。試験片は板材を用いることが多いが、試験の目的に応じて、形、管、棒材等からも切り出して使用する。例えば、塩水噴霧試験JIS Z 2371では70×150×1 mmまたは60×80×1 mmの平板が推奨されている。腐食状況は試験片の形状によって影響を受ける場合があり、板材では表面と端面との違いに注意を要する。また、成形あるいは接合された最終

Table 6 Pre-treatment for polarization curve measurement.

Process	Condition
Masking	1 cm × 1 cm with polyester tape + epoxy resin adhesive
Etching	5%NaOH, 60 °C, 30 s
Rinse	Deionized water
De-smutting	30%HNO ₃ , RT, 60 s
Rinse	Deionized water
Immersion	Immersion in the solution without drying the surface

Table 7 Anode polarization measurement conditions.

Item	Condition
Solution	2.67%AlCl ₃
pH	No adjustment (about pH 3)
Deairation	N ₂ , Ar (100-200 mL/min, 60 min)
Sweep rate	20 mV/min

製品の腐食試験では、形状によっては試験液の溜まりやすい部分が発生するため試験片の設置方向にも注意を要する。なお、試験片の数は腐食試験結果のばらつき等を考えると複数個準備するのが望ましい。

8.2 前処理

試験片の表面状態が腐食試験結果に影響を与える場合があるため、試験の目的に応じて研磨、脱脂、洗浄等の前処理を行う。研磨にはエメリー紙等を、また、脱脂にはアルコール、アセトン等を用いることが多い。洗浄は酸あるいはアルカリ溶液中で行われ、アルカリ洗浄には水酸化ナトリウム溶液(5～20%、室温～60 °C、数分以内)が一般的である。アルカリ洗浄した場合は、アルカリ環境に不溶な合金添加元素によって生じたスマットを硝酸洗浄により除去する。洗浄後は十分に水洗し、直ちに乾燥させる。

8.3 試験後の処理

腐食試験後の試験片の表面に付着した腐食生成物は機械的方法、化学的方法で除去する。腐食生成物のみを厳密に溶解・除去することは難しいが、アルミニウム合金では**Table 8**に示す化学的方法が一般的に用いられている(JIS Z 2371, ISO 9227)。

9. 試験結果の評価

9.1 表面状況の観察

腐食試験の評価方法の各種規格を**Table 9**に示す。腐食試験後の試験片の表面観察により、腐食状況の概略を把握できる。観察方法には、肉眼、低倍率拡大鏡および顕微鏡(光学、SEM)が用いられる。評価法に関する規格は、ISO 11463, ASTM G1がある。

Table 8 Chemical cleaning procedures for removal of corrosion products.

Item	Procedure A	Procedure B
Chemical products	50 ml of phosphoric acid (H ₃ PO ₄ , ρ = 1.69 g/ml) 20 g of chromium trioxide (CrO ₃) Add the above chemicals to distilled water to make 1,000 ml	Nitric acid (HNO ₃ , ρ = 1.42 g/ml)
Total time	5 to 10 min	1 to 5 min
Temperature	80 °C to boiling	20 to 25 °C
Remarks	Boil gently. If corrosion-product films remain, then follow with procedure B as for right.	To avoid reactions that may result in excessive removal of base metal, remove extraneous deposits and bulky corrosion products.

Table 9 Standards for corrosion tests evaluation.

Standard	Number	Title
ISO	11463	Corrosion of metals and alloys — Guidelines for the evaluation of pitting corrosion
ASTM	G1	Standard practice for preparing, cleaning, and evaluation corrosion test specimens

9.2 質量変化の測定

腐食試験前後の試験片の質量変化の測定は全面腐食型の腐食状況の調査に対して有効である。腐食量の表示は一般的に全面腐食型を想定した平均的腐食速度が用いられ、単位時間における単位面積当たりの腐食量を示す場合と、単位時間における腐食深さを示す場合とがある。

9.3 断面状況の観察

アルミニウム合金の孔食および粒界腐食等の局部腐食状況の調査では、一般的に試験片を樹脂に埋め込んで研磨し、腐食部の断面を顕微鏡にて観察する。

9.4 孔食の測定

アルミニウム合金の孔食の程度はその数、大きさおよび深さで表すことが多く、実用的には孔食深さが最も重要である。孔食深さを正確に測定することは難しいが、顕微鏡による焦点深度法(健全部と腐食底部の焦点距離の差をダイヤルゲージ等にて表示する)が一般的に用いられる。最も一般的な表示法は最大孔食深さであるが、10個の最大深さの平均値で表す場合もある。なお、腐食形態が複雑な場合には、断面観察による腐食深さの測定と焦点深度法を併用することが望ましい。

9.5 機械的性質の変化の測定

腐食による機械的性質の劣化は構造材では重要な問題であり、粒界腐食等では引張強さや伸び等の機械的性質を腐食試験の前後で測定する。具体的方法としては、大きな試験片で腐食試験を行いそれから引張試験片を採取する場合と、成形済みの引張試験片について腐食試験を行う場合とがある。

10. おわりに

本報では規格化された腐食試験について解説した。実施する試験の選択には、各試験の特徴を踏まえ、試験目的との整合性を理解することが重要である。また各種試験規格は定期的に見直しが実施されるため、改定等に関する最新情報に注意する必要がある。

参考文献

- 1) 伊藤伍郎：アルミニウムハンドブック軽金属協会編，朝倉書店，(1963)，288.
- 2) 寺井士郎，田部善一，萩原理樹：住友軽金属技報，8 (1967)，174.
- 3) 当摩建：アルミニウム技術便覧，軽金属協会編，軽金属出版，(1985)，235.
- 4) 腐食防食協会編：防食技術便覧，日刊工業新聞社，(1986)，751.
- 5) 日本材料学会編：金属腐食の現地試験と評価，さんえい出版，(1990)，69.
- 6) 腐食防食協会編：コロージョンエンジニアリング，腐食防食協会，(1991)，217.
- 7) R. Baboian: Corrosion Tests and Standards Application and Interpretation, ASTM, (1995).
- 8) 一般社団法人 日本アルミニウム協会：アルミニウム合金板の耐候性 - 50年間の大気暴露試験結果 -，耐食性評価試験委員会，(2012).
- 9) 軽金属学会表面技術部会：軽金属学会第82回春期大会講演概要，(1992)，251.
- 10) 小島陽，高橋恒夫：軽金属，26 (1976)，473.
- 11) 大西忠一：軽金属，34 (1984)，132.
- 12) 柴田俊夫：アルミニウムの腐食・防食技術，軽金属学会，(1985).
- 13) 大谷良行，小山高弘，兒島洋一，岩尾祥平，小堀一博，南和彦，紺野晃弘，長澤大介，田尻彰，正路美房，石川龍男：アルミニウム，24 (2017)，15-23.
- 14) 軽金属学会表面処理部会編：Al及びAl合金の電気化学的分極測定，(1985).



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
(株)UACJ R&D センター 研究企画部
博士 (工学)


 公表資料一覧

2022年1月から2022年12月までに公表した資料

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2022 to Dec. 2022

■ 論文

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	Formation of Bright White Plasma Electrolytic Oxidation Films with a Uniform Maze-Like Structure by Anodizing Aluminum in Ammonium Tetraborate Solutions	(Hokkaido Univ.) Tatsuya Kikuchi, Miu Sato, Mana Iwai, (UACJ/Hokkaido Univ.) Daiki Nakajima, Junji Nunomura, Yoshiyuki Oya, (Tohoku Univ.) Shungo Natsui	Journal of The Electrochemical Society 169 (2022), 043505
2	Interfacial Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Explosively Welded Mg/Al Alloy Plates	(Nagoya Insti. Tech.) Mami Mihara-Narita, Konosuke Asai, Hisashi Sato, Yoshimi Watanabe, (UACJ) Hisashi Mori, (AIST) Naobumi Saito, Yasumasa Chino	Journal of Materials Engineering and Performance 31 (2022), 7039-7048
3	マグネシウム/アルミニウム合金爆発圧着材の界面組織、耐食性および機械的性質に及ぼすマグネシウム合金組成の影響	(名工大) 浅井康之介, 成田麻未, 佐藤 尚, 渡辺義見, (UACJ/産総研) 森 久史, (産総研) 斎藤尚文, 中津川 勲, 千野靖正	軽金属, 72 (2022), 255-264
4	マグネシウム合金 / アルミニウム合金爆着クラッド材における界面の金属組織の特徴	(名工大) 成田麻未, 佐藤 尚, 渡辺義見, (UACJ) 森 久史, 箕田 正, 田中宏樹, (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正, (旭化成) 花 嘉紀, 山田吉徳	軽金属溶接, 70 (2022), 288-295
5	Cu-Ni-P 合金管の耐食性に及ぼす熱処理条件の影響	(NJT 銅管) 諸井 努, 小鹿佑樹, 澤 聖健, (UACJ) 山下賢哉, 原 聡宏	銅と銅合金, 61 (2022), 145-148
6	Adjustment of Crystal Orientations and Application to Crystal Plasticity Simulation of Cup Drawing	(Shizuoka Univ.) Kengo Yoshida, Tomohisa Honke, Yasuhito Yamazaki, Kunio Hayakawa, (UACJ) Hidetaka Nakanishi	International Journal of Material Forming 15 (2022), 68
7	Anodic Dissolution of Al-Cu Alloys in EmImCl-AlCl ₃ Ionic Liquid	(Hokkaido Univ./UACJ) Junji Nunomura, (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda, (UACJ) Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	Journal of The Electrochemical Society 169 (2022), 082518
8	Formation and Dispersion of Precipitates during Hot Deformation in Al-1%Mn Alloys	Hiroki Tanaka, Katsuhiko Sasaki and Shinji Tateyama	Materials Transactions 63 (2022), 1205-1210
9	塗装焼付温度における3104アルミニウム合金冷間圧延板の微細組織変化と塗装焼付軟化性に及ぼす固溶原子の役割	工藤智行, 吉田英雄, 田中宏樹	軽金属, 72 (2022), 585-592
10	電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の鉛の表面偏析	大澤伸夫, 富野麻衣, 林 知宏, 上田 薫, 本居徹也	表面技術, 73 (2022), 504-511
11	Flux-Free Brazing of Aluminum Alloys under Ultra-Low Oxygen Partial Pressure through a Zirconia Oxygen Pump	(Chiba Insti.Tech.) Tomoyuki Shinoda, Shumpei Ozawa, Kenta Kawashima, Kazuhiko Kuribayashi, (UACJ) Tomoki Yamayoshi, Yasunaga Itoh	Materials Transactions 63 (2022), 1477-1483
12	Dissolution Characteristics of Al-Si Alloys in AlCl ₃ -NaCl-KCl Molten Salt at 423 K	(Hokkaido Univ.) Shoki Oya, Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda, (Hokkaido Univ./UACJ) Junji Nunomura, (UACJ) Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	Journal of The Electrochemical Society Electrochemistry (2022) 22-00115
13	Characteristics of Anodic Dissolution for Al-Cu Alloys in EmImCl-AlCl ₃ Ionic Liquid	(Hokkaido Univ./UACJ) Junji Nunomura, (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda, (UACJ) Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	ECS Transactions 109-14 (2022), 55-64
14	6000系アルミニウム合金板の穴広げ限界の予測手法	(東京農工大) 飯塚悠貴, 桑原利彦, (UACJ) 速水宏晃	軽金属, 72 (2022), 702-707
15	Development of Flame-Retardant Wrought Magnesium Alloys and Application of The Alloys to High-Speed Railway Body	(AIST) Yasumasa Chino, (AIST/UACJ) Hisashi Mori, (Sankyo Tateyama Inc.) Kazunori Shimizu, (Fuji Light Metal Co.) Futoshi Kido, (Japan Transport Eng. Co.) Takeshi Ishikawa, (Kawasaki Railcar Mfg. Co) Makoto Taguchi, (ISMA) Takao Horiya	TMS Magnesium Technology 2022 (2022), 29-35. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92533-8_6

■ 解説 (コラム等含む)

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	次世代自動車へのアルミニウムの適用と展望	内田秀俊	アルトピア, 52-1 (2022), 9-14
2	機能性アルミニウムと循環型社会の実現に向けた技術開発	上田 薫, 戸次洋一郎	クリーンテクノロジー, 2022年1月号 (2022), 24-27
3	難燃性マグネシウム合金の摩擦攪拌接合の特徴	(UACJ/産総研) 森 久史, 田中宏樹, (産総研) 千野靖正, (UACJ) 加藤勝也	アルトピア, 52-2 (2022), 19-24
4	電解コンデンサ用アルミニウム箔について	大澤伸夫	アルトピア, 52-4 (2022), 13-21
5	アルミニウム合金製車両のリサイクルに関する取り組み	(UACJ, 元鉄道総研) 森 久史, (UACJ) 箕田 正, 高谷 舞, 加藤勝也, 田中宏樹	アルトピア, 52-5 (2022), 12-16
6	UACJ福井製造所の歩みと今後	田中宏和	軽金属学会北陸支部 創立70周年記念集「北陸支部の歩みと80周年に向けて」(2022), 17
7	思いつくまま	箕田 正	軽金属, 72 (2022), 288
8	「革新的新構造材料等研究開発」における革新的マグネシウム合金の開発と高速車両構体への適用について	(産総研) 千野靖正, (東大) 榎 学 (川崎車両) 田口 真, (UACJ/産総研J) 森 久史, (総合車両製作所) 石川 武, (NIMS) 伊藤海太, 中津川勲, (茨城県ITIC) 行武 栄太郎, (三協立山) 清水和紀, (不二ライトメタル) 城戸太司, (大日本塗料) 山田晃司, (ISMA) 堀谷貴雄	金属, 92 (2022), 534-541
9	難燃性マグネシウム合金の車両構体への適用に対する接合技術の検討	(UACJ/産総研) 森 久史, (総合車両製作所) 石川 武, (産総研) 千野靖正	金属, 92 (2022), 555-561
10	6000系アルミニウム合金の各種接合継手の組織	戸次洋一郎	軽金属溶接, 60 (2022), 609-623
11	粒界腐食感受性と水素脆性からみたアルミニウム合金の応力腐食割れ	箕田 正, 戸次洋一郎	軽金属, 72 (2022), 431-440
12	軽金属学会関東支部特集「UACJグループ紹介」	米光 誠	軽金属, 72 (2022), 468
13	マグネシウム合金の自動車部材への適応について	(産総研) 千野靖正, (日本マグネシウム協会) 駒井 浩, (UACJ) 森 久史	表面技術, 73 (2022), 395-399
14	軽量自動車部品用アルミニウム合金の開発	箕田 正	表面技術, 73 (2022), 400-404
15	溶接・接合不全部シリーズ開設にあたって	戸次洋一郎	軽金属溶接, 60 (2022), 309-310
16	熱交換器のろう付で生じる不全部の実例と対策	山本 大, 久富裕二	軽金属溶接, 60 (2022), 311-317
17	アルミニウム合金の熱間成形	劉 午陽	ぶらすとす, 5-51 (2022), 126-130
18	冷間圧延板上の超軽勾配凸欠陥の検出技術	藤森崇起	アルミニウム, 26-115 (2022), 11-14
19	軽金属溶接誌60周年記念号 製品・構造物写真集「自動車」	内田秀俊, 池田剛司	軽金属溶接, 60 (2022), 558-560
20	ICAA 国際委員会参加報告	(東工大) 熊井真次, (UACJ) 田中宏樹	軽金属, 72 (2022), 687

■ 学会・協会の講演大会での口頭・ポスター発表

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
1	Development of Flame-Retardant Wrought Magnesium Alloys and Application of The Alloys to High-Speed Railway Body	(AIST) Yasumasa Chino, (Sankyo Tateyama, Inc.) Kazunori Shimizu, (Fuji Light Metal Co.) Futoshi Kido, (Japan Transport Eng. Co.) Takeshi Ishikawa, (KHI) Makoto Taguchi, (AIST/UACJ) Hisashi Mori, (ISMA) Takao Horiya	2022 TMS Annual Meeting & Exhibition, Tech. Program-web (2022), 264 Invited, ONLINE (On demand)
2	アルミニウム板製品の製造プロセスと品質管理	藤森崇起	非破壊検査協会 第25回表面探傷シンポジウム 2-1 特別講演, ONLINE
3	Al-Cu 二元系合金の EmImCl-AlCl ₃ イオン液体中でのアノード溶解挙動	(UACJ/北大) 布村順司, (北大) 松島永佳, 上田幹人, (UACJ) 京 良彦, 兒島洋一	電気化学会第89回大会 2022年度電気化学春季大会概要, No.89 (2022), 3Q02, ONLINE
4	Boiling Enhancement of a Highly Wetting Fluid Using Hybrid Surfaces	(Univ. of Tsukuba) Biao Shen, (Kyusyu Univ.) Kohei Kamiya, Sumitomo Hidaka, Koji Takahashi, Yasuyuki Takata, (UACJ) Junji Nunomura, Akihiro Fukatsu, Yoichiro Betsuki	The 32nd symposium on transport Phenomena, 32 (2022), 41, ONLINE
5	超高圧STEM像強度解析を活用したAl製磁気ディスク基板中のめっき欠陥の立体解像	(古河電工) 西久保英郎, 佐々木宏和, (UACJ) 村田拓哉, 米光 誠, 兒島洋一, (名大) 荒井重勇, 山本剛久, (名大/阪大) 山崎 順	日本顕微鏡学会 第78回学術講演会要旨集 (2022), 2pmF_I-7-0, HYBRID
6	アルミニウム合金/難燃性マグネシウム合金の爆着クラッド材界面に生成した金属間化合物層の成長に及ぼす焼鈍時間の影響	(産総研/UACJ) 森 久史, 田中宏樹, (産総研) 千野靖正, 斎藤尚文, (名工大) 成田麻未, (UACJ) 箕田 正, 加藤勝也, 一谷幸司	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.2, 3-4, ONLINE
7	Al-1.4%Fe 合金における不純物 Si の拡散挙動に及ぼす晶出物の影響	原 聡宏, 一谷幸司, 田中宏樹	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.4, 7-8, ONLINE
8	Al-6%Zn-0.75%Mg 合金の時効硬化挙動に及ぼす昇温速度の影響	(名工大) 成田麻未, (古河UACJ MD) 山下賢哉, (ESD Lab.) 吉田英雄	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.30, 59-60, ONLINE
9	Al-Mg 合金DC 鋳造時におけるチャンネル型偏析に及ぼす組織パラメータの影響	(東北大) 山本卓也, コマロフセルゲイ, (UACJ) 神谷京佑, 久保貴司, 常川雅功	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.45, 89-90, ONLINE
10	7204アルミニウム合金押し出し板材のVDA 曲げ変形中のき裂発生に及ぼす表面状態と第2相粒子の影響	(長岡技科大) アマリナイナ, 本間智之, (UACJ) 高谷 舞, 箕田 正	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.48, 95-96, ONLINE
11	ろう付中の炉内雰囲気と昇温速度が及ぼす Al-Si ろう材のフラックスろう付性への影響	鈴木太一, 山吉知樹	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.92, 183-184, ONLINE
12	3104アルミニウム合金板の微細組織と機械的特性に及ぼす Fe および Si 配合比率の影響	江崎智太郎, 工藤智行	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.110, 219-220, ONLINE
13	6000系アルミニウム合金板の穴広げ成形限界の解明	(東京農工大) 飯塚悠貴, 桑原利彦, (UACJ) 速水宏晃	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.135, 269-270, ONLINE
14	非線形応力経路における6000系アルミニウム合金の弾塑性変形特性の測定と解析	(東京農工大) 浅利俊介, 桑原利彦, (UACJ) 速水宏晃	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) No.136, 271-272, ONLINE
15	マグネシウム合金/アルミニウム合金爆発圧着材の接合界面組織に及ぼす焼鈍条件の影響	(名工大) 浅井康之介, 成田麻未, 佐藤 尚, 渡辺義見, (産総研/UACJ) 森 久史, (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正	軽金属学会第142回春期大会講演概要 (2022) P51, 395-396, ONLINE
16	軽金属異種材料の接合技術の紹介	森 久史, 箕田 正, 加藤勝也, 田中宏樹, 米光 誠	日本アルミニウム協会 第19回講演会 講演資料, ONLINE
17	Al-Si 合金の溶融塩電解精製における電解電圧の変化	(北大) 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人, (UACJ) 布村順司, 京 良彦, 兒島洋一	2022年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道支部合同サマーセッション, Poster
18	Dissimilar Joining of Mg/Al Light Metals by Explosive Welding	(Nagoya Insti. Tech.) Mami Mihara-Narita, Konosuke Asai, Hisashi Sato, Yoshimi Watanabe, (UACJ) Hisashi Mori, (AIST) Yasumasa Chino	IIW 2022 International Conference on Welding and Joining, Proceedings (2022) F-12, ONLINE
19	Development of Grain Size Prediction Model Considered Zr Poisoning on Al Alloy	Akihiro Minagawa	the 18th International Conference on Aluminium Alloys (ICAA18) Abstractbook (2022) O2-3-4, HYBRID
20	Numerical Investigation of Channel-Type Segregations in Continuous Casting Aluminum Slab	(UACJ) Keisuke Kamiya, Yuuri Taniyama, Takashi Kubo, (Tohoku Univ.) Takuya Yamamoto, Sergey Komarov	ICAA18 Abstractbook (2022) O2-4-1, HYBRID
21	Effects of Sc and Zr Addition on The Mechanical Properties of 7000 Series Aluminum Alloys	Mai Takaya, Koji Ichitani and Tadashi Minoda	ICAA18 Abstractbook (2022) O5-3-2, HYBRID
22	Influence of Initial Microstructures of Extruded 7204 Alloy on VDA Bendability	(Nagaoka Univ. Tech.) Amalina Aina Kaharudin, Ran Saeki, Tomoyuki Homma, (UACJ) Mai Takaya, Tadashi Minoda	ICAA18 Abstractbook (2022) O5-6-5, HYBRID
23	On The Extraordinary Low Quench Sensitivity of an AlZnMg Alloy	(Univ. of Rostock) Benjamin Milkereiti, Christian Rowolt, Olaf Kessler, (NTNU) Elisabeth Thronsen, Randi Holmestad, (Nagoya Insti. Tech.) Mami Mihara-Narita, (ESD Lab.) Hideo Yoshida, (UACJ) Kenya Yamashita	ICAA18 Abstractbook (2022) O7-2-1, HYBRID
24	Effect of Heating Rate during Aging on Age-Hardening Behavior of an Al-6%Zn-0.75%Mg Alloy with Different Quenching Conditions	(Nagoya Insti. Tech.) Mami Mihara-Narita, (UACJ) Kenya Yamashita, (ESD Lab.) Hideo Yoshida	ICAA18 Abstractbook (2022) O7-3-2, HYBRID
25	Investigation of on Aging Degradation on Scrapped Aluminum Alloy Vehicles on Sanyo Electric Railway 3000 Series	(WG of Japan Aluminum Associ.) Hisashi mori, Hiromichi Ishizuka, Tsutomu Moriyama, Tadao Nakao and Motohiko Naniwae	ICAA18 Abstractbook (2022) O8-4-5, HYBRID
26	Effect of Mg on Precipitation Behavior of Al-Mg-Sc-Zr Alloy	(Univ. of Tokyo) Daisuke Egusa, Yoshio Aoki, Ryohei Kinoshita, (UACJ) Yuki Aisui, Tadashi Minoda, (NIMS/Univ. of Tokyo) Taisuke Sasaki, Eiji Abe	ICAA18 Abstractbook (2022) O10-1-1, HYBRID

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
27	Measurement of Residual Stress Distribution of Aluminum Alloy Thick Plate	Satoshi Miyazaki, Hiroki Tanaka and Hisashi Mori	ICAA18 Abstractbook (2022) O10-1-3, HYBRID
28	合金組成を変化させたMg/Al合金爆着材の界面組織とせん断強度との関係	(名工大)成田麻未, 浅井康之介, 佐藤 尚, 渡辺義見, (UACJ) 森 久史, (産総研) 千野靖正	溶接学会 2022 年度秋季全国大会講演概要 (2022) No.124, 50-51
29	AlCl ₃ -NaCl-KCl 溶解塩における各種 Al-Cu 合金のアノード溶解挙動	(北大) 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人, (北大/UACJ) 布村順司, (UACJ) 京 良彦, 児嶋洋一	電気化学会 2022 年電気化学秋季大会 講演要旨集 (2002), [I007] HYBRID
30	イオン液体中での Al-Cu 合金アノードの溶解電位における精製 Al 純度	(UACJ/北大) 布村順司, (北大) 松島永佳, 上田幹人, (UACJ) 京 良彦, 児嶋洋一	電気化学会 第 54 回溶融塩化学討論会 講演概要 (2022) 1A01
31	耐熱アルミニウム合金の変形挙動に及ぼす種々の皮膜の影響	(北大) 西 侃, 林 重成, (UACJ) 箕田 正, 中島大希, 宮崎 悟	日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会予稿集 (2022) 92
32	焼入れ速度を変化させた Al-Zn-Mg 合金の時効硬化挙動	(名工大) 成田麻未, (古河UACJ MD) 山下賢哉, (ESD Lab.) 吉田英雄	日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会予稿集 (2022) 256
33	Al-Si 融解初期過程の TEM 内その場観察	(UACJ) 佐々木勝寛, 山吉知樹, (鈴鹿高専) 小俣香織, 南部智恵	日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会予稿集 (2022) 363
34	ガルバニック腐食試験法の開発とガルバニック腐食評価	(UACJ) 粉井隆宏, 村田拓哉, 京 良彦, (日本パークライジング) 梅田真裕, 小崎 匠	腐食防食学会 第 69 回材料と環境討論会 講演集 (2022) A-104
35	陽極酸化によるリエントラントキャビティ構造の伝熱面開発と沸騰特性	(九大) 黒谷昇平, 日高澄具, 森 昌司, 高田保之, (筑波大) Shen Biao, (UACJ) 中島大希, 戸次洋一郎	機械学会 熱工学コンファレンス 2022 予稿集 (2022) C211
36	Micro-Electrochemical Analysis of Initiation Processes of Intergranular Corrosion of Al-Cu and Al-Cu-Mg Alloys	(Tohoku Univ./UACJ) H. Yoshida, (Tohoku Univ.) I. Muto, M. Nishimoto, Y. Sugawara, (UACJ) Mai Takaya, Yoshihiko Kyo, Tadashi Minoda	242nd ECS Meeting Pprogram (2022), C02-751, ONLINE
37	Characteristics of Anodic Dissolution for Al-Cu Alloys in EmImCl-AlCl ₃ Ionic Liquid	(Hokkaido Univ./UACJ) Junji Nunomura, (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda, (UACJ) Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	242nd ECS Meeting Pprogram (2022), L02-2085, POSTER
38	Influence of Pulse Electrolytic Conditions on Deposition Morphology of Electrolytic Aluminum Foil Using Chloroaluminate Ionic Liquids	(Iwate Univ.) Koichi Ui, Satoshi Kobayashi, Makoto Kono, Tatsuya Takeguchi, (Osaka Univ.) Tetsuya Tsuda, (Hokkaido Univ.) Mikito Ueda, (UACJ) Junji Nunomura, Yukio Honkawa, Yoshiyuki Oya, Yoichi Kojima	242nd ECS Meeting Program (2022), L02-2097 ONLINE ECS Transactions, 109-14 (2022), 105
39	アルミニウム圧延における潤滑性に及ぼすワークロール表面粗さの影響	深津明弘, 竹田委千央, 八重樫起郭	トライボロジー学会 トライボロジー会議 2022 秋福井 講演予稿集 (2022), D30
40	低 CO ₂ リサイクルアルミ材の開発	(UACJ) 山崎裕貴, 中西英貴, 永井健史, 竹田博貴, (元UACJ) 蔵本 遼, (トヨタ自動車) 浅井千尋, 倉本剛, 西川直樹, 増田勇也	軽金属学会 第 143 回秋期大会 第 57 回小山田記念賞受賞講演, HYBRID
41	冷間圧延板上の超軽凸凹欠陥の検出技術	藤森崇起	軽金属学会 第 143 回秋期大会 軽金属企業研究会企業招待講演, HYBRID
42	繰り返し振動下での AZX611 マグネシウム合金-A6005C アルミニウム合金ボルト締結材のボルト軸力変化	(産総研) 斎藤尚文, 黄 新勝, 千野靖正, (UACJ) 森 久史	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.66, 131-132, HYBRID
43	AZX611 マグネシウム合金/A6005C アルミニウム合金爆着板材の高温圧縮特性	(産総研) 渡津 章, 黄新ショウ, 千野靖正, (UACJ) 森 久史	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.67, 133-134, HYBRID
44	合金組成を変化させたマグネシウム合金/アルミニウム合金爆着材における接合強度と界面組織	(名工大) 浅井康之介, 成田麻未, 佐藤尚, 渡辺義見, (UACJ) 森 久史, (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.93, 185-186, HYBRID
45	爆発圧接した A6005C アルミニウム/AZX611 マグネシウム合金の破壊過程の評価	(UACJ) 森 久史, 箕田 正, 加藤勝也, 田中宏樹, (名工大) 成田麻未, 浅井康之介, (産総研) 千野靖正, 斎藤尚文, 寺崎 正	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.94, 187-188, HYBRID
46	Al-Si ろうにおけるろう流動性に及ぼす Mn 添加量の影響	紺谷亜耶, 山本 大, 山吉知樹	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.98, 187-188, HYBRID
47	X線小角散乱法を用いた Al-6.0%Zn-0.75%Mg 合金における微細析出粒子の解析	愛須優輝, 一谷幸司, 田中宏樹	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.137, 273-274, HYBRID
48	Al-Mg-Si 合金単結晶の穴広げ性	新野 拓, 中西英貴	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.141, 281-282, HYBRID
49	中性塩化物水溶液環境において Al-Zn 系合金に及ぼす含有 Si, Mn の影響	中川凌吾, 小路知浩, 尾崎良太	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) No.142, 283-284, HYBRID
50	工業用純アルミニウム箔の疲労特性の評価	(熊本大) 藤田千穂, 北原弘基, 安藤新二, (UACJ) 田中祐一	軽金属学会 第 143 回秋期大会講演概要 (2022) P55, 421-422, HYBRID
51	アルミニウム缶での飲料の保存特性	(UACJ) 江崎智太郎, (アルテミラ製缶) 中川樹里, (MA アルミニウム) 山口真一, (武内プレス工業) 深川裕之	日本包装技術協会 第 60 回全日本包装技術研究大会 生活者包装部会 プログラム (2022) 2022.11.8 AM No.6
52	6000 系アルミニウム合金板の穴広げ限界の予測手法	(東京農工大) 飯塚悠貴, 桑原利彦, (UACJ) 速水宏晃	塑性加工学会 第 73 回塑性加工連合講演会講演論文集 (2022) No.232 119-120
53	非線形応力経路におけるアルミニウム合金板の弾塑性変形特性の測定と解析	(東京農工大) 浅利俊介, 桑原利彦, (UACJ) 速水宏晃	塑性加工学会 第 73 回塑性加工連合講演会講演論文集 (2022) No.233 121-122
54	連続ねじり加工を用いた革新的アルミニウム合金の開発	宮崎 悟	令和 4 年度 軽金属学会 東北支部講演会「最新の塑性加工における軽金属の技術動向」概要 (2022), 講演 2
55	DX による組織内問題解決支援～トピックスの伝達における情報消失の観点から～	(UACJ) 磯田 祐世, 大町 奈央子, 山本 佑樹, (産総研) 本村 陽一	人工知能学会 合同研究会 2022 第 127 回 知識ベースシステム研究会 (SIG-KBS) 要旨集 (2022) 127-04
56	組織内問題解決支援システムの構想～自発的かつ継続的な活動にむけて～	(UACJ) 大町 奈央子, 磯田 祐世, 山本 佑樹, (産総研) 本村 陽一	人工知能学会 合同研究会 2022 第 127 回 知識ベースシステム研究会 (SIG-KBS) 要旨集 (2022) 127-05

■ その他(シンポジウム・研究会・講習会での講演, 書籍など)

No.	題目	講演者・著者	講演会・他
1	開封情報を検知するアルミ箔による服薬管理の取り組み	渡邊貴道	加工技術研究会 コンバーティングテクノロジー総合展 2022 (2022.1.27), ONLINE
2	オールアルミニウム製ガス給湯器用二次熱交換器の開発	戸次洋一郎	省エネルギーセンター ENEX2022展示会内セミナー (2022.1.27)
3	UACJ Company Profile	黒崎友仁	愛知県経済産業局 Accelerate Aichi by 500プログラム Meet Aichi セッション (2022.2.8), ONLINE
4	輸送機器向けアルミニウム合金	箕田 正	名古屋国際見本市委員会 TECH Biz EXPO 2022 (2022.2.10)
5	実用アルミニウム合金の組織と機械的特性	戸次洋一郎	軽金属学会 第31回軽金属セミナー 応用編 (2022.2.24), ONLINE
6	アルミニウムおよびその合金の腐食	村田拓哉	日本材料学会 腐食防食部門委員会 第341回例会 (2022.3.2), ONLINE
7	UACJのご紹介	上田 薫	日本金属学会 2022年春期第170回講演大会 オンライン学生キャリアサポートセミナー (2022.3.17), ONLINE
8	ePTPプラットフォームについて	武田友樹	ITBコミュニケーションデザイン/朝日新聞社 「健康まちづくり EXPO2022」(2022.3.17), ONLINE
9	アルミニウム合金板の成形加工特性	八野元信	塑性加工学会 板材成形分科会 2022年度総会・第84回SMFセミナー (2022.4.15), HYBRID
10	株式会社UACJ 防災領域の取り組み紹介	黒崎友仁, 渡邊貴道	(一社)日本防災プラットフォーム オンライン情報交換会 (2022.4.21), ONLINE
11	編集後記	米光 誠	「アルミニウム」Vol.29-114 (2022)
12	輸送機材用アルミニウム材料	戸次洋一郎	RX Japan 関西高機能素材 Week 高機能金属展 専門技術セミナー (2022.5.11)
13	アルミニウムの熱間クラッド接合	鳥飼 岳	塑性加工学会 圧延工学分科会 第139回研究会 (2022.7.8), ONLINE
14	アルミニウム材料	日比野旭	名古屋産業振興公社 中小企業技術者研修 設計技術研修 (2022. 7.14)
15	アルミニウムリサイクルの現状と将来	戸次洋一郎	産総研 SURE コンソーシアム技術セミナー (2022.8. 3), ONLINE
16	イオン液体を用いたハイアップグレード技術	(北大) 上田幹人, (岩手大) 宇井幸一, (京大) 三宅正男, (UACJ) 布村順司, 大谷良行, 兒島洋一	CMC出版「イオン液体の実用展開へ向けた最新動向」10章 4. (2022.8.26 発刊)
17	最近の航空機用アルミニウム合金の動向	箕田 正	中部大学工学部 航空機産業製造人材育成講座 (2022.9.6-26), ONLINE (On Demand)
18	素材(アルミニウム)の力を引き出す技術と、新しいテクノロジーの掛け算で、新たな社会価値を共創する。	黒崎友仁, 渡邊貴道, 大谷良行	愛知県/ICMG/NUS Enterprise Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge 2022 Chareng 01. (2022.9.31-2023.3.31), ONLINE https://aichissccc2022.com/challenge01.html
19	爆発圧着法による軽金属材料の接合および特性評価	(名工大) 成田麻未, 浅井康之介, 佐藤 尚, 渡辺義見, (UACJ) 森久史, (産総研) 千野靖正	溶接学会 第138回軽構造接合加工研究委員会 (2022.9.2)
20	UACJ 防災アイテムの紹介	竹村沙友理, 渡邊貴道, 加藤勝也, 黒崎友仁, 荒木俊雄, 大橋智洋, 稲盛明美	こくみん共済/渋谷未来デザイン/渋谷区観光協会 もしもフェス渋谷 2022, プース展示 (2022.9.3-4)
21	UACJ 募集テーマ紹介	黒崎友仁, 渡邊貴道, 大谷良行	愛知県/ICMG/NUS Enterprise Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge 2022 シェアリングセッション (2022.9.21&28), ONLINE
22	(株)UACJ 名古屋製造所の紹介	竹田委千央	
23	プレス成形性の向上を目的としたアルミニウム材料開発	戸次洋一郎	塑性加工学会 プロセス・トライボロジー分科会 第167回研究会 (2022.9.30), ONLINE
24	アルミニウム合金の熱間成形	劉 午陽	
25	アルミニウム飲料缶について	原 康人	
26	UACJ 防災アイテムの紹介	渡邊貴道, 加藤勝也, 黒崎友仁, 荒木俊雄, 大橋智洋, 稲盛明美	豊島区 区制90周年記念 DOKI DOKI防災フェス2022 (2022.10.10), プース展示
27	アルミニウム合金の製造技術/熱処理	山崎裕貴	富山大学 都市デザイン学部 先端材料工学講座 外部講師 (2022.10.13)
28	アルミニウムのハイアップグレードリサイクル	布村順司	電気化学会 溶融塩委員会 第51回溶融塩化学講習会 (2022.10.21)
29	つたえまもる「災害時のアルミホイール活用術」	竹村沙友理, 渡邊貴道, 加藤勝也, 黒崎友仁, 荒木俊雄, 大橋智洋	豊洲防災EXPO実行委員会 BO-SAI暮らしの学校(2022.10.29-30), プース展示 http://www.plus-arts.net/bo-sai22/report.html
30	アルミニウム合金板の諸特性とその成形事例	八野元信	塑性加工学会 第176回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用～基礎編～」
31	アノード酸化による高密度性アルミニウム表面の作製	中島大希, 齊藤聡平, 京 良彦, 箕田 正	表面技術協会 アノード酸化皮膜の機能部会 (ARS) 第37回三河コンファレンス (2022.11.8-9), HYBRID
32	電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の鉛表面偏析	大澤伸夫	
33	Evaluation of Results on New Galvanic-Corrosion Test and Correlation with On-Vehicle Field Results	(UACJ) Yoshihiko Kyo, Takahiro Momii, Takuya Murata, (Nihon Parkerizing) Takumi Kozaki, Masahiro Umeta, (ISMA) Sakae Fujita	RISE 8TH INTERNATIONAL SEMINAR IN THE FIELD OF AUTOMOTIVE CORROSION (2022.11.9-10)
34	アルミニウムの概要	米光 誠	
35	展伸用アルミニウム合金とその熱処理	加藤勝也	軽金属学会 令和4年度軽金属基礎技術講座「アルミニウムの製造技術」(2022.11.24-25)
36	アルミニウムの圧延	前野良太	
37	アルミニウムの薄板成形	速水宏晃	
38	アルミニウム・アルミニウム合金の腐食	京 良彦	腐食防食学会 第47回コロージョン・セミナー (2022.11.30), ONLINE
39	最近の自動車のアルミ化動向	内田秀俊	
40	自動車用アルミニウム材料(展伸材・板)	新野 拓	日本アルミニウム協会自動車アルミ化委員会 令和4年度自動車のアルミ化技術講習会 (2022.12.15)
41	自動車用アルミニウム材料の表面処理	本多 理	



当社のコア技術を
“見て、触れて、感じて”
いただく

イノベーションルーム

An innovation room where
guests can see, touch, and
feel our core technologies.

お客様と共に未来を創る

「U-AI Lab.®」



UACJの技術と歴史をご理解いただき、共に新たなイノベーションを創出するエリア、
『U-AI Lab.® (ユーアイラボ)』。

アルミニウムのもつ可能性を最大限に活かし、付加価値をもつ“ソリューション”として
提供することで、お客様とともに未来を描きます。

The U-AI Lab. in our R&D Division as an area for guests to gain an understanding of UACJ's
technologies and history and join us in co-creating new innovation. We will use the potential
of aluminum to the maximum and provide solutions with added value to co-create the
future with our customers.

開発の歴史を
ご理解いただき、
共に未来を想い描く

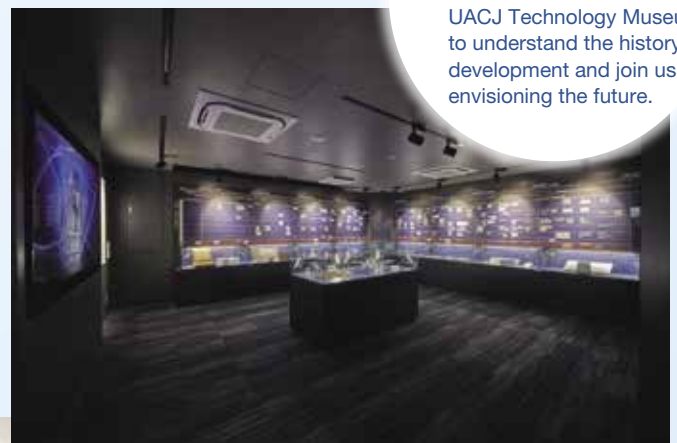
歴史・未来館

UACJ Technology Museum
to understand the history of
development and join us in
envisioning the future.

お客様をお迎える
広く開放的な

エントランス

A large, spacious
entrance greets
customers.



お客様の技術と
当社の技術を融合し、共創する
ディスカッションルーム

A discussion room for
integrating the technologies of
our customers and our own
technologies for co-creation.



「日本発のグローバルアルミニウムメジャーグループ」として、 世界市場で存在感を発揮してまいります。

板事業



缶材・クロージャー材



自動車用材料



航空・宇宙機材



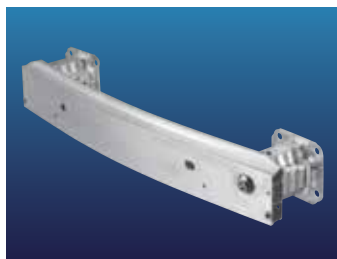
エアコン用フィン材

世界最大級の生産能力を活かして 高品質な板製品を供給

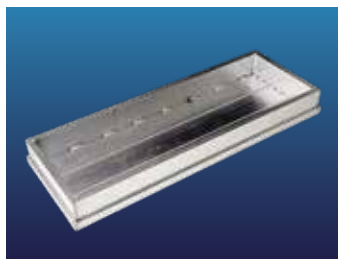
UACJの板事業は、世界最高水準の板厚制御技術や全長400 m、幅4.3 mにおよぶ世界最大級の大型圧延機など、世界でもトップクラスの生産能力を誇ります。これら高度な生産技術と長年にわたり培ってきた独自のノウハウを結集し、万全の品質保証体制のもと、幅広い産業分野に向けて、さまざまな用途・ニーズに最適な製品を供給しています。

- 缶材・クロージャー材
- 自動車用ボディシート材
- 航空・宇宙機材
- エアコン用フィン材
- 印刷板用材
- 自動車熱交換器材
- LNGタンク材
- IT関連材
- 液晶・半導体製造装置用厚板
- 建築用板

自動車部品事業



バンパー



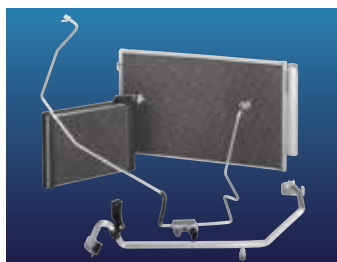
バッテリーハウジング

グループ内で連携し グローバルに自動車部品を供給

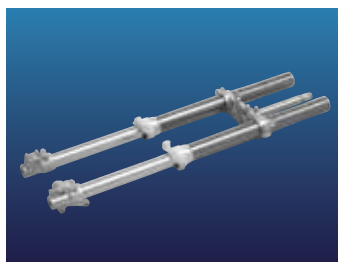
自動車部品事業では、高い品質要求に応えるアルミニウム部品を供給しています。国内トップのアルミニウムメーカーとして培ってきた知見と生産技術を活かして、お客様のニーズに迅速にお応えするとともに、その高品質な製品をグローバルに供給しています。

- サンルーフガイド
- クラッシュボックス
- バンパー
- バッテリーハウジング

押出事業



自動車熱交換器材・配管材



二輪車フロントフォーク

業界をリードする総合的な技術力を活かして 幅広い分野のニーズに対応

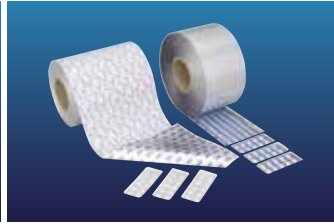
製造、金型設計、さらには各種の成形加工において、各分野の技術者が、豊富な経験に裏付けられた技術力を活かし、高品質な押出製品や押出加工製品を生産。こうした総合力を活かして、自動車、産業機器、航空機、OA製品など、幅広い分野のニーズにお応えします。より高度な品質要求に対応すべく、国内外の生産拠点において、技術と品質のさらなる向上に努めています。

- 自動車熱交換器材・配管材
- 複写機用感光ドラム材
- 二輪車フレーム材
- 機械部品材

箔事業



リチウムイオン電池集電体用箔



医薬品・化学品用箔

リチウムイオン電池など電池分野をはじめ 先端ニーズに応える製品開発に注力

食料品や医薬品などの包装材から、家庭用ホイルなどの日用品、電解コンデンサや電池用の電極材料などの産業用途まで、さまざまな分野に高品質なアルミニウム箔や金属箔を提供しています。環境・エネルギー問題を背景に、燃料電池や蓄電池など電池関連分野のニーズが高まるなか、リチウムイオン電池用の集電体をはじめ、先端ニーズに応える箔製品を開発・供給しています。

- リチウムイオン電池集電体用箔
- コンデンサ箔
- 食品・包装用箔
- 建材用箔
- 医薬品・化学品用箔
- 日用品用箔

鍛造事業



ターボチャージャ用
コンプレッサホイール



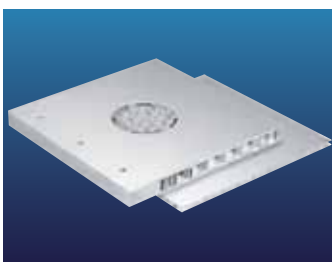
15,000 t大型鍛造プレス機

高度な技術力と生産体制を活かして 高い競争力を持った製品を実現

鋳物分野では、精密鋳造技術を活かした世界シェア1位のターボチャージャ用コンプレッサホイールをグローバルに供給。鍛造分野では、国内最大規模の鍛造プレス機を駆使して、大型鍛造品のニーズに応えています。

- ターボチャージャ用高精度コンプレッサホイール鋳物
- 航空・宇宙機材用鍛造品
- 鉄道車両用鍛造品
- 液晶製造装置用鍛造品

金属加工事業



ハニカムパネル



建材製品

多彩な設備と技術を活かして あらゆる加工ニーズに対応

成形加工から接合加工、表面処理、塗装まで、あらゆる加工ニーズに対応できる設備と技術を有しています。多様なサイズ、形状、機能を持った加工品を生産し、幅広い産業分野のニーズに応えています。

- 構造製品
- 溶接加工製品
- 放熱・冷却製品
- 機能材製品

R&Dセンター

アルミニウムの豊富な知見を融合し、 新たなイノベーションの創出を目指します

アルミニウムの可能性を追求し、新たな価値を創出するため、UACJは、グループの研究開発拠点である「UACJ R&Dセンター」を軸に、お客様とともに次世代の製品や技術の開発を推進しています。



拠点一覧

本 社	東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル	中 部 支 社	愛知県名古屋市中区金山1丁目13番13号 金山ブレイス
名古屋製造所	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号	関 西 支 社	大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 中之島三井ビルディング
福井製造所	福井県坂井市三国町黒目21-1番地	九 州 支 店	福岡県福岡市博多区冷泉町2番1号 博多祇園M-SQUARE
深谷製造所	埼玉県深谷市上野台1351番地		
R&Dセンター	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		

国内グループ会社

板 事 業	株式会社UACJ深谷サービス 株式会社UACJ名古屋アルパック 株式会社三泉 株式会社古河UACJメモリーディスク	鋳 鍛 事 業	株式会社UACJ鋳鍛
押 出 事 業	株式会社UACJ押出加工 株式会社UACJ押出加工小山 株式会社UACJ押出加工名古屋 株式会社UACJ押出加工群馬 株式会社UACJ押出加工滋賀 軽金属押出開発株式会社 日本クーラー株式会社	金 属 加 工 事 業	株式会社UACJ金属加工 株式会社ナルコ郡山
箔 事 業	株式会社UACJ製箔 株式会社日金 株式会社UACJ製箔産業 株式会社UACJ製箔サービス	そ の 他	株式会社UACJトレーディング 泉メタル株式会社 鎌倉産業株式会社 株式会社UACJ Marketing & Processing 株式会社UACJアルミセンター 株式会社UACJグリーンネット 株式会社UACJ物流

海外グループ会社

板 事 業	UACJ (Thailand) Co., Ltd. (タイ) Tri-Arrows Aluminum Holding Inc. (米国) Tri-Arrows Aluminum Inc. (米国) Logan Aluminum Inc. (米国) 乳源東陽光優艾希杰精箔有限公司 (中国) UPIA Co., Ltd. (韓国)	そ の 他	UACJ North America, Inc. (米国) 優艾希杰東陽光 (上海) 鋁材銷售有限公司 (中国) 優艾希杰東陽光 (韶関) 鋁材銷售有限公司 (中国) 優艾希杰 (上海) 鋁材有限公司 (中国) UACJ ELVAL HEAT EXCHANGER MATERIALS GmbH (ドイツ) UACJ Trading (Thailand) Co., Ltd. (タイ) 優艾希杰商 (上海) 貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商 (昆山) 金属制品有限公司 (中国) 優艾希杰商 (香港) 貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商 (大連保稅区) 貿易有限公司 (中国) UACJ Trading Czech s. r. o. (チェコ) UACJ Trading & Processing America, Inc. (米国) Siam UACJ Trading Co., Ltd. (タイ) UACJ Marketing & Processing Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) UACJ Australia Pty. Ltd. (豪州) Boyne Smelters Ltd. (豪州)
自動車部品事業	UACJ Automotive Whitehall Industries, Inc. (米国) 戴卡優艾希杰渤鋁 (天津) 精密鋁業有限公司 (中国) 戴卡優艾希杰渤鋁汽車零部件有限公司 (中国)		
押 出 事 業	UACJ Extrusion (Thailand) Co., Ltd. (タイ) UACJ Extrusion Czech s. r. o. (チェコ)		
箔 事 業	UACJ Foil Malaysia Sdn. Bhd. (マレーシア)		
鋳 鍛 事 業	UACJ Foundry & Forging (Vietnam) Co., Ltd. (ベトナム)		
金 属 加 工 事 業	UACJ Metal Components North America, Inc. (米国) UACJ Metal Components Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) UACJ Metal Components Central Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) UACJ Metal Components (Thailand) Co., Ltd. (タイ) P. T. Yan Jin Indonesia (インドネシア) 日鋁全綜 (無錫) 鋁材加工有限公司 (中国)		

編集後記

Technical Reports Vol.9 をご覧いただきありがとうございます。前巻 (Vol.8) でのご案内のとおり、今巻から弊社ホームページ (<https://www.uacj.co.jp/review/index.htm>) でのデジタル発行を原則といたしました。これまで同様、本誌を皆様にお役立ていただければ幸いに存じます。

2022年は混乱の一年でした。3年目を迎えた新型コロナウイルス感染症は、日本では結果的に第8波まで及びましたが、その影響が漸く緩和されつつあります。我々の社内会議や学会・講演会ではオンラインと対面とを組み合わせた、いわゆるハイブリッド開催が多くなりました。今後もそれぞれの利点を生かし、主旨と目的に応じた方法が採られていくものと思われまます。

一方、ウクライナ危機は、残念ながら混乱を続けて長期化し、終息が見えません。農産品やエネルギー等の価格高騰も引き起こし、世界経済も混乱しました。国家間の緊張も高まり、最新技術を適用した軍備拡大も議論されていますが、それらが使用されずに平和が維持されることが望まれます。

このような混乱の中、気候変動対策、災害対策への取り組みも着々と進められました。アルミニウムのリサイクル性を高め、新たな精製技術の研究も進み、その特性を利用した持続可能な社会に貢献するアルミニウムの利活用を、引き続き本誌に掲載してまいります。

さて、本巻 (Vol.9) では、論文5編、解説3編、製品紹介3編、トピックス1編、技術コラム2編と、多岐にわたる内容で構成されています。論文、解説では、論文賞、技術賞を受賞した内容を含め、質の高い8編を採録しました。トピックスでは、当社のDX (デジタルトランスフォーメーション) 技術の取り組みの一端を紹介しました。今後とも、DX技術の進化と適用を推進してまいります。技術コラムでは、当社OB吉田博士が改めてまとめられた「超々ジュラルミン開発の歴史と今後の課題」を掲載しています。

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、お申し出下さい (tech-repo@ml.uacj.co.jp)。

編集委員 渥美 哲郎

UACJ Technical Reports, Vol.9, No.1 (2022)

(2023年3月 発行)

禁無断転載

発行所	株式会社UACJ	Publisher Office	UACJ Corporation
本社		Headquarters	
	〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号		Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku,
	東京サンケイビル		Tokyo 100-0004, Japan
	TEL : (03) 6202-2600 (代表) FAX : (03) 6202-2021		TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021
R&Dセンター		Research & Development Division	
	〒455-8670 愛知県名古屋港区千歳3丁目1番12号		Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi
	TEL : 052-651-2100 (代表) FAX : 052-651-8117		455-8670, Japan
	E-mail : tech-repo@ml.uacj.co.jp		TEL: +81-52-651-2100 FAX: +81-52-651-8117
発行人	平野 清一	Publisher	Seiichi Hirano
編集	株式会社UACJ R&Dセンター	Editorial Board	Research & Development Division, UACJ Corporation
編集委員	委員長: 平野 清一	Editor in Chief:	Seiichi Hirano
	兒島 洋一 箕田 正 古山 努 高橋 功一	Technical Editor:	Yoichi Kojima, Tadashi Minoda,
	内田 秀俊 磯村 紀寿 渥美 哲郎		Tsutomu Furuyama, Koichi Takahashi,
			Hidetoshi Uchida, Norihisa Isomura,
			Tetsuro Atsumi
製作・印刷	株式会社昭栄社印刷所	Production & Printing	Shoeisha Printing Corporation

“UACJ”、**UACJ** は、日本、米国、中国および欧州連合商標 (EUTM) などにおける株式会社 UACJ の登録商標です。

“UACJ” and **UACJ** are registered trademarks of UACJ Corporation in the U.S.A., China, Japan, and other countries, and are also registered as EUTM (European Union Trade Marks).

株式会社UACJ

UACJ Corporation

本社

〒100-0004

東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル

TEL: (03) 6202-2600 (代表) FAX: (03) 6202-2021

Headquarters

Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi

Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan

TEL. +81-3-6202-2600 FAX. +81-3-6202-2021

<https://www.uacj.co.jp/>