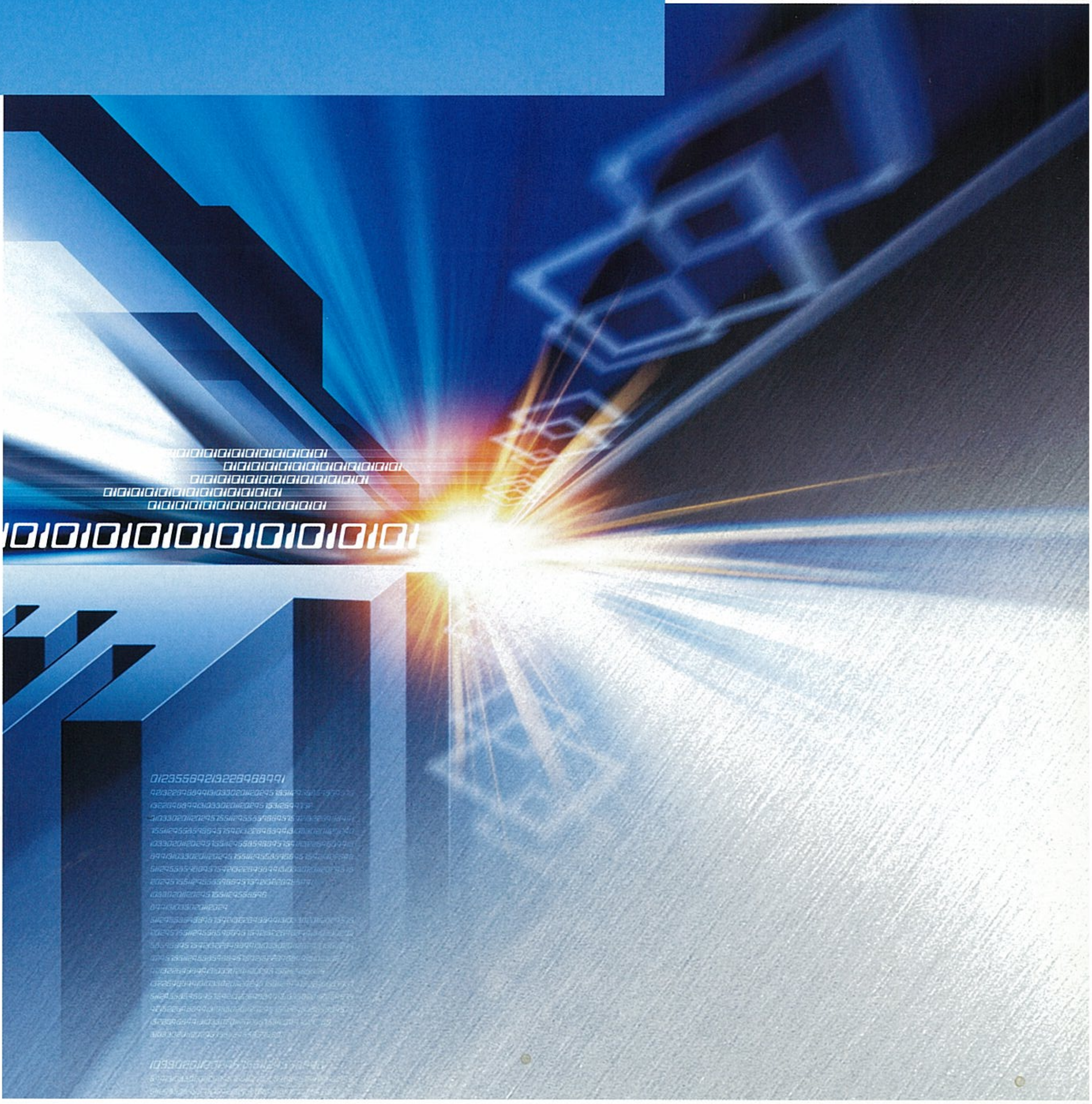
ISSN 1880-134X

Furukawa-Sky Review

No.1
April 2005
創刊号



古河スカイ

技術を拓く、アルミが拓く

お客様の製品開発や技術革新ニーズに
アルミニウムの無限の可能性が応える
古河スカイが国内最大の
アルミニウム・メーカーの総合力を駆使してサポートいたします

古河スカイ株式会社

本社／〒130-0013 東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 アルカセントラルビル20階
TEL:(03) 5611-2300 FAX:(03) 5611-2460 http://www.furukawa-sky.co.jp/

Furukawa-Sky Review

第1号
2005年4月
目次

巻頭言

『Furukawa-Sky Review』発刊にあたって
加藤　仁 —— 1

技術論文

飲料用アルミニウム缶材料の開発
鈴木　覚，松本英幹，田尻　彰，村松俊樹 —— 3

Al-Mg-Si合金板材の曲げ加工性に及ぼす粒界組織の影響
檜室義幸，小山克己 —— 9

Al-Mg合金板の降伏応力異方性に及ぼすミクロ組織と転位セル壁配列の影響
佐久間尚幸，小松原俊雄 —— 15

ろう付加熱時のろう侵食に及ぼすブレージングシートの焼鈍条件の影響
福元敦志，土公武宜 —— 21

Al-Siろう材合金中のSiサイズによるろう付性の変化
土公武宜，柳川 裕，田中　哲 —— 27

アルミニウム合金鋳塊におけるバットカール現象のシミュレーション解析
石川宣仁 —— 33

新製品紹介

ホンダ・レジェンド用アルミニウム材料 —— 40
アルミニウムヒートシンク「Hiシンクシリーズ」 —— 42
高接着性アルミニウム板「KO処理板」 —— 44
機能性アルミニウム塗装材「ファスコート®シリーズ」 —— 46
アルミニウム繊維焼結吸音材「フルポーラス」 —— 48
高性能アルミニウム箔「PACAL21®」 —— 50

新技術紹介

鋳鍛工場　—15000トン鍛造プレス— —— 52
精密コンフォーム押出技術　—次世代型熱交換器用チューブ— —— 54

受　賞

2004年日経優秀製品・サービス賞：最優秀賞受賞（日経産業新聞賞）
—成型精度を高めたアルミニウム合金「高温成形用5000系」— —— 56

Furukawa-Sky Review

No.1 April 2005 Contents

Opening Remarks

Launching the Premiere Issue of "Furukawa-Sky Review"
Masashi Kato —— 1

Technical Papers

Development of Aluminum Beverage Can Stocks
Satoshi Suzuki, Hideki Matsumoto, Akira Tajiri, and Toshiki Muramatsu —— 3

Effects of Microstructural Features of Grain Boundary on the Bendability of Al-Mg-Si Alloy Sheets
Yoshiyuki Himuro and Katsumi Koyama —— 9

Effects of Microstructure and Arrangement of Dislocation Cell Walls on the Yield Stress Anisotropy in Al-Mg Alloy Sheets
Takayuki Sakuma and Toshio Komatsubara —— 15

Effect of Annealing Conditions of Brazing Sheet on Erosion during Brazing
Atsushi Fukumoto and Takeyoshi Doko —— 21

Change in Brazeability of Brazing Sheets with Different Si Particle Size in Al-Si Filler Alloy Layer
Takeyoshi Doko, Yutaka Yanagawa, and Satoshi Tanaka —— 27

Numerical Simulation of Butt Curl Phenomena during Aluminum DC Casting
Nobuhito Ishikawa —— 33

New Products

Aluminum Materials for HONDA LEGEND —— 40

Aluminum Heatsink "Hi SINK Series" —— 42

Highly Adhesive Aluminum Sheet "KO Processing Sheet" —— 44

Pre-Coated Functional Aluminum Sheet "FUSCOAT Series" —— 46

Sound Absorbing Material with Sintered Aluminum Fiber "FULL POROUS" —— 48

High-Performance Aluminum Foil "PACAL21®" —— 50

New Technologies

15000-Ton Forging Press —— 52

High-Precision Conform Extrusion Technology —Extruded Tube for the Next-Generation Heat Exchanger— —— 54

Winning of Award

Receiving a Nikkei Sangyo Shinbun Award, the Nikkei Superiority Award for Excellent Products and Services in 2004 —Aluminum Alloy with Improved Forming Precision "5000-Alloy for High-Temperature Blow Forming"— —— 56

巻頭言

『Furukawa-Sky Review』発刊にあたって

Launching the Premiere Issue of "Furukawa-Sky Review"

社長　加藤 仁
President　Masashi Kato

古河スカイは社会と地球環境に優しいアルミニウムを通じて，以下の経営理念を掲げ，事業活動を推進しております。

1．お客様に満足いただける製品・サービスを開発・提供し，
　企業価値を高めるとともに，社会の発展に寄与します
2．良き企業市民として，持続可能な社会の構築に取り組みます
3．働く人を大切にし，ゆとりと豊かさを実現します
4．倫理に基づき行動し，法令を遵守し，徳のある企業を目指します

当社は大変良いお客様に恵まれています。常にお客様への「感謝」の気持ちを忘れずに，QCDはもとより，研究開発面も含めて，古河スカイに頼めば安心だと思っていただけるよう全社をあげて業務に取り組んでおります。研究者，工場技術者は営業と一緒にお客様を尋ね，新製品の開発，品質・技術の向上などあらゆる分野において，変化するお客様のニーズに幅広く迅速に対応することを最優先に考えております。さらに，お客様のご要求にお応えするだけでなく，開発のパートナーとして古河スカイをよくご理解いただき，お客様との技術的キャッチボールを十分に行い，古河スカイからも積極的にソリューションをご提案していきたいと考えております。

古河スカイグループからお客様，関連する分野の技術・研究者の方々に当社の技術情報，および新製品・新技術情報を発信することを目的として，この度，『Furukawa-Sky Review』を創刊することにいたしました。古河スカイグループの事業は軽量性，リサイクル性，熱・電気伝導性，加工性，耐食性に優れるアルミニウム材料の特徴が発揮される缶，箔，印刷版，自動車，熱交換器，空調フィン，航空機，LNG，金型用厚板などの分野に展開されており，『Furukawa-Sky Review』はこれら各分野における成果をタイミング良く，社会に向けて発信する役割を担っています。

『Furukawa-Sky Review』に期待することは，第一に，お客様に古河スカイの技術開発力，製品をご理解いただき，これをもとに，お客様と永続的かつ強固な信頼関係を構築していくことです。第二に，『Furukawa-Sky Review』を手にされたお客様と古河スカイ技術者の新たな出会いの機会をもたらし，新製品開発，ビジネスチャンス創出に結びつけることです。

古河スカイはこれまでの缶，箔等の主要アルミニウム製品に加えて，今年から加工品事業の拡大を目指します。自動車，車両，船舶などの輸送関連と電気・電子，情報通信向けに高付加価値の新製品を市場投入します。『Furukawa-Sky Review』ではフルポーラスやヒートシンク，ファスコートなどの新商品を紹介しています。加工品事業分野のお客様には古河スカイの名前がよく浸透しておりませんので，ぜひ，この機会に名前を覚えていただき，お声をかけていただければ幸いです。

最後になりましたが，私たちは真のリーディングカンパニーを目指して，全員一丸となって，「感謝」と「謙虚」の気持ちを忘れず，お客様の望まれる製品開発，最大の満足の提供に邁進してまいりますので，関係各位のご支援，ご協力を心よりお願い申し上げます。

技術論文

飲料用アルミニウム缶材料の開発

Development of Aluminum Beverage Can Stocks

鈴木　覚　Satoshi Suzuki
松本　英幹　Hideki Matsumoto
田尻　彰　Akira Tajiri
村松　俊樹　Toshiki Muramatsu

飲料用アルミニウム缶は時代とともに縮径化や缶蓋形状の改善により軽量化が行なわれてきた。

本報では，縮径化に対応した缶胴材の耳率制御技術とフルフォーム化に対応した缶蓋材の製造技術について解説する。缶胴材の耳率制御については熱間圧延板の立方体方位密度を高める必要があるため，当社福井工場の熱間仕上げ圧延機を４スタンド化し縮径化に対応できる低耳率材を開発した。缶蓋材のフルフォーム化対応は晶出物分布と最終冷間圧延率の制御が重要であり，これらを考慮した高成形性材料を開発した。

近年，缶の軽量化や材料のゲージダウンは停滞傾向にあるが，一方では環境対応，新機能，意匠性を重視した新しいアルミニウム缶が再び上市され始めており，アルミニウム素材への新たな要求特性が生まれる可能性もあると思われる。

Weight reduction of aluminum cans has been achieved, year by year, by means of reducing can end diameter and improving shell form. This paper deals with the earing control technology of can body stock corresponding to reduction in can end diameter and the manufacturing technique of can end stock corresponding to new shell forms with a high buckle resistance. In terms of the body stock, we have improved our tandem hot finishing mill in the Fukui Works from the three-stand to the four-stand, in order to obtain a high orientation density of cube in the hot band, and have developed a low-earing can body stock using this hot rolling line. In terms of the can end stock, we have developed a high-formability can end stock by controlling the second phase particles and the final cold rolling reduction. Recently, weight reduction of cans and decreasing of can stocks thickness are apparently stagnated, but new type aluminum cans have begun to appear in the Japanese market attaching importance to environmental issues, re-seal function and design. So, it is anticipated that new characteristics will be needed for these cans.

1.　はじめに

アルミニウムDI (Drawing & Ironing) 缶はその軽量性，熱伝導性，高リサイクル性等から広く飲料容器として使用されてきている。これには時代とともに改良が加えられてきており，タブの散乱防止を目的としたSOT (Stay On Tab) 化や，フルフォームエンド化および縮径化等による缶の軽量化が行なわれてきている。

図1に350 mlビール缶での軽量化の推移を示す。主に縮径化による軽量化が進んできたことが分かる。近年では更なる縮径化が進む兆しは見られず，側壁板厚のゲージダウンも105 μm近傍から進んでおらず，軽量化は15～16 g/缶程度で頭打ちになっている。

図2には国内のアルミニウム板類の生産量に占める缶材の割合の推移を示す。缶材は1980年代後半から急激に伸び始め現在では全体の1/3近くを占めている。アルミニウム缶材の市場は完全に成熟過程に達したと言えるが，今後も安定した需要量が見込まれる。

本報では当社のこれまでのアルミニウム缶材の開発への取り組みと最近のアルミニウム缶の動向について報告する。

2.　アルミニウム缶材料

2.1　缶胴材料

2.1.1　合金組成および製造工程

缶胴材には，MgおよびMnをそれぞれ1%程度含む

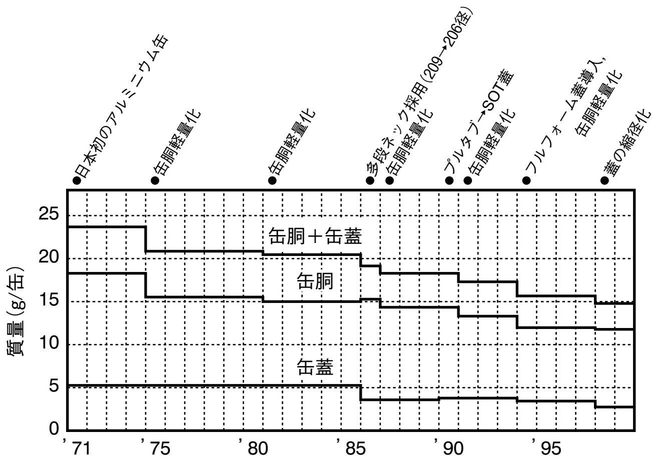


図1　アルミニウム缶の軽量化推移[1)]
Fig.1　Trends in aluminum can weight.

表1　缶胴材の合金規格
Table 1　Chemical composition specifications of alloys for can body stock.　(mass%)

合金名	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
3004	0.3	0.7	0.25	1.0-1.5	0.8-1.3	─	0.25	─	bal.
3104	0.6	0.8	0.05-0.25	0.8-1.4	0.8-1.3	─	0.25	0.10	bal.

注）範囲を示していない数値は許容限界値を示す

表2　缶胴材の製造工程
Table 2　Typical manufacturing process of can body stock.

工程名	工程
HOTバッチ	熱間圧延→バッチ焼鈍→冷間圧延
中間CAL	熱間圧延→冷間圧延→CAL→冷間圧延
HOTCAL	熱間圧延→CAL→冷間圧延
自己焼鈍	熱間圧延→冷間圧延

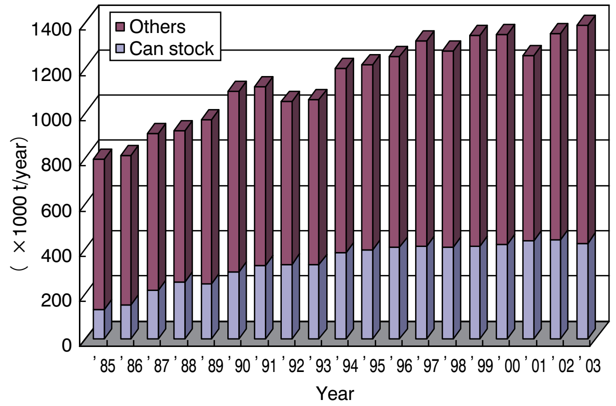


図2　日本のアルミニウム板材の出荷量の推移
Fig.2　Trends in the shipment of aluminum sheet and coil in Japan.

3004，3104合金が主に用いられている。近年ではUBC（Used Beverage Can）の使用比率を高めるためにFe，Siの許容値が大きい3104合金を使用するケースも増えてきている。その合金成分の規格を**表1**に示す。

表2に代表的な缶胴材の製造プロセスを示す。当初HOTバッチ工程で製造されていたが，テアオフ発生率等の問題からしごき成形性，強度に優れる中間CAL工程が主流となった。その後ゲージダウンや縮径化が進んだことからフランジ成形性や耳率の要求が厳しくなり，HOT CAL工程，自己焼鈍工程へと改良されてきた。自己焼鈍工程はコスト，生産性に優れるうえに耳率を低く抑えることができ，フランジ成形性にも優れ，現在主流の製造方法となっている。以下自己焼鈍工程材を例として缶胴材の製造工程を説明する。

溶解鋳造された鋳塊は表面の鋳塊組織を面削して除去した後，均質化処理が施される。この均質化処理は単なる偏析の解消だけではなく，過飽和に固溶した溶質元素を析出させるとともに微細な析出物を整理し，再結晶しやすい組織とする目的がある。更に鋳造時に形成された晶出物をAl_6(Fe, Mn)から固体潤滑作用があるとされるα-Al_{12}(Fe, Mn)$_3$Si相に変態させ，しごき成形性を向上させる。この後熱間圧延が施されるが，自己焼鈍工程の場合その巻取り温度を利用して再結晶させるため，その温度制御は重要である。また，熱間圧延条件により再結晶集合組織が変化するため，その条件選定も耳率制御に重要である。このような条件を満たした熱間圧延を施した後，冷間圧延が施され最終板厚となるが，この際冷間圧延の巻取り温度を利用して安定化焼鈍と同等な回復状態を得る。これにより更なる成形性の向上が図られる。この後フラット矯正，リオイル工程が行なわれる。

2.1.2 缶胴材料の要求特性と耳率制御

缶胴の成形プロセスの模式図と各工程における問題点，要求特性を**図3**に示す。

この中で耳率は特に重要な要求特性の一つであり，耳が高いと成形中の搬送時に問題を起こしたり，トリミング時の欠肉を防ぐためトリミング量を大きく設定しなくてはならなくなるため歩留りが悪くなる。また，しごき成形時に耳の先端部がちぎれダイス内に混入しピンホールやテアオフ（破胴，缶切れ）を起こす。更に近年では，縮径化によりネック後の耳高さが増加しフランジ成形後の幅ばらつきが大きくなるため更に低い耳が要求される。

次に自己焼鈍材の耳率制御について説明する。

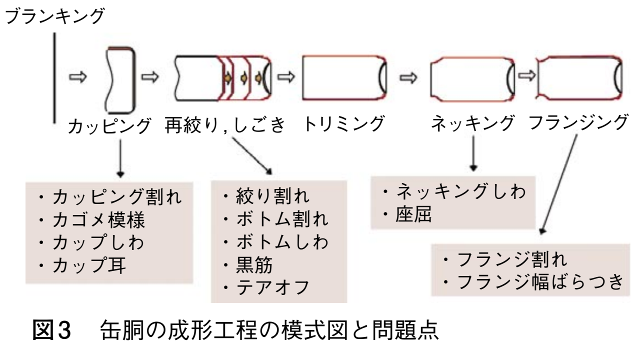


図3　缶胴の成形工程の模式図と問題点
Fig.3　Schematic diagram and problems of the forming process for can body.

図4に最終冷間圧延率と耳率の関係を示す[2]。冷間圧延率が増えるに従い45°耳が強くなる。これは冷間圧延率が増すとともにCu方位{112}＜111＞，S方位{123}＜634＞，Bs方位{110}＜112＞を主成分とする圧延集合組織の発達によるものである[3]。自己焼鈍工程材においては，最終板の耳率を低く抑えるためには再結晶後すなわち熱間圧延終了後に適度に0/90°耳成分すなわち立方体方位{100}＜001＞を発達させ，その後の冷間圧延で発達する45°耳成分と混在させバランスさせる必要がある。

図5にはタンデム式熱間仕上げ圧延機の総圧下率と熱間圧延板に占める立方体方位密度の関係を示す[2]。また**図6**には熱間仕上げ圧延機の最終スタンドの圧延速度と立方体方位密度の関係を示す。高い冷間圧延率が施される場合，熱間圧延板には非常に高い立方体方位密度が要求されるので熱間仕上げ圧延では高い総圧下率，ひずみ速度が必要である。よって熱間仕上げ圧延機はスタンド数が多くパワーが大きいものが必要である。

一方，立方体方位以外の再結晶粒の制御も考慮する必要がある。晶出物周りの変形帯（deformation zone）から特定の優先方位を持たないランダム方位の再結晶粒が核生成することが知られている[4]。ランダム方位の再結晶粒の割合が増えると相対的に立方体方位の割合が減少し最終板の耳が45°耳方向にシフトする。前述のように一般的に缶胴用3004合金では1 μmを超える晶出物が多数存在するが，例えばFe量等を変化させて晶出物分布を変化させると熱間圧延板の再結晶粒に占めるランダム方位の割合が変化し耳率が変化する[5]。**図7**にはFe量が異なる3004材をほぼ同一の熱間圧延条件で製造した時の最終板のカップ耳プロフィールを示す。Fe量の少ない試料は強い0-180°耳を示し，逆に多いものは45°耳が強くなっている。これは上述の効果の影響である。

また，この自己焼鈍材はフランジ成形性にも優れている。**図8**に最終冷間圧延率とフランジ成形性の関係を示すが，最終冷間圧延率が高いほどフランジ成形性が良好であることが分かる。自己焼鈍工程材は中間焼鈍工程材に比べ高い最終冷間圧延率をとることになりフランジ成形性を高くすることができるが，このような対応は前述の熱間圧延板の集合組織制御によって可能となった。

当社では，1997年に熱間仕上げ圧延機を4タンデム化し増強することで生産性の向上およびコイルの大型化に対応するとともに従来に比べ総圧下率を高くすることを可能とした[6]。これにより，自己焼鈍型の缶胴材の耳率制御技術を向上させてほぼノンイヤーといえる材料を提供している。

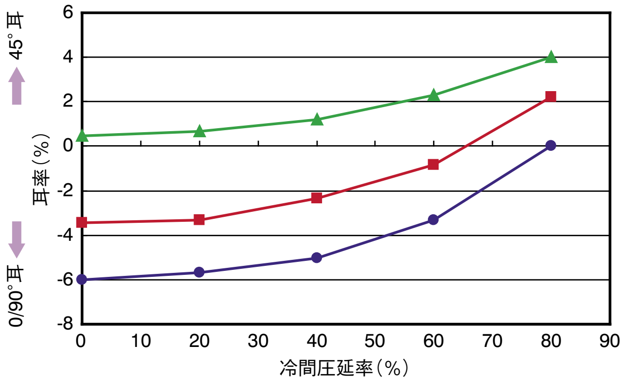


図4　集合組織の異なる試料の冷間圧延率と耳率の関係
Fig.4　Relationship between earing of cold rolled sheet and cold rolling reduction.

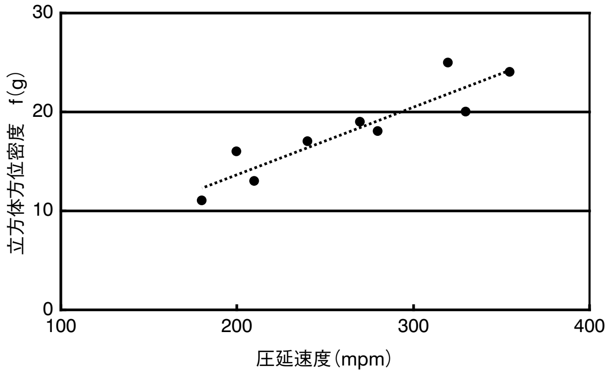


図6　タンデム式熱間仕上げ圧延時の最終スタンドの圧延速度と立方体方位密度との関係
Fig.6　Relationship between rolling speed in the tandem hot finishing mill and orientation density of cube in hot band.

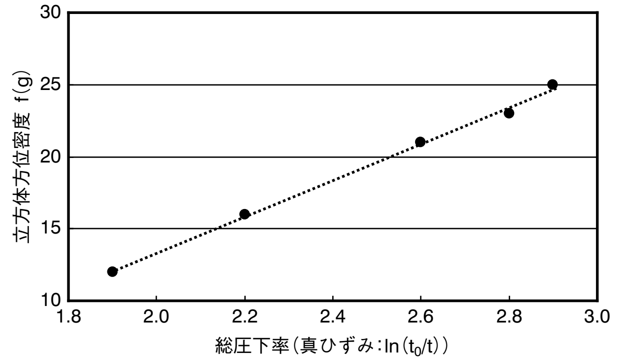


図5　タンデム式熱間仕上げ圧延時の総圧下率と立方体方位密度の関係
Fig.5　Relationship between total rolling reduction in the tandem hot finishing mill and orientation density of cube in hot band.

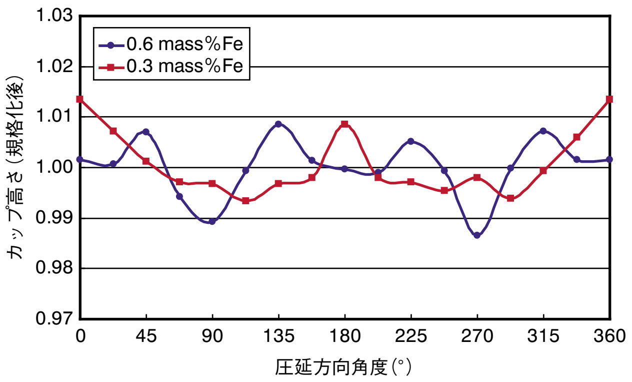


図7　Fe量の異なる試料の最終板カップ耳プロフィール
Fig.7　Profile of drawn cups with different Fe contents.

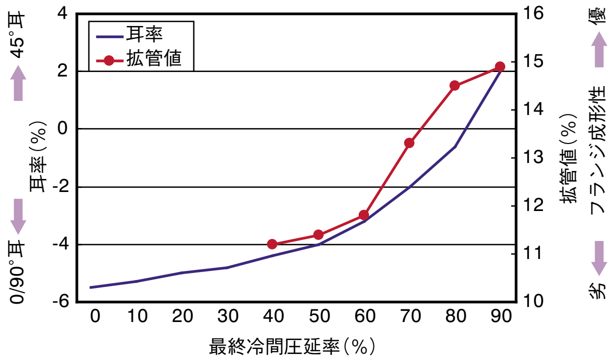


図8　最終冷間圧延率と耳，フランジ成形性の関係
Fig.8 Relationship between final cold rolling reduction and flange formability.

2.2 缶蓋およびタブ材料

2.2.1 合金組成および製造工程

缶蓋材にはビール，炭酸飲料といった内圧がかかる陽圧缶およびタブ材にはMgを4～5%含む5182材が，コーヒー等の若干の負圧になっている陰圧缶にはMgを2.5%程度含む5052材が主に使われてきていた。近年では強化元素としてCrではなくMnに置き換えた5021材も使用され始めている。この場合，同じAl-Mg-Mn系である5182材と屑が共用できるメリットがある。**表3**に成分規格をまとめたものを示す。

缶蓋材の製造工程は，国内のほとんどが中間CAL工程である。熱間圧延までは缶胴材と同様のプロセスを経て製造されるが，その後冷間圧延の途中工程で連続焼鈍ライン（Continuous Annealing Line）で中間焼鈍が施される。その後再び冷間圧延が施された後塗装ラインでフラット矯正，下地処理，塗装焼付等が施される。

2.2.2 缶蓋材料の要求特性とフルフォームエンド対応

図9に蓋の成形工程を示す。最初にブランキングされた後シェル成形される（No.1）。この後，外周部をカールさせるカーリング工程（No.2）を経た後シーリング用コンパウンドの塗布焼付が行なわれる（No.3）。次いでコンバージョンプレスにてリベット加工，スコア加工，タブ加工，タブ付け等が行なわれる（No.4）。缶蓋材はリベット成形性，開口性，フェザリング性，耐圧強度，耐食性等が要求される。また近年では塗料の水性化が進行しており当社ではこれに対応した合金組成，製造工程の見直しを行なってきた。

表3　缶蓋材およびタブ材の合金規格
Table 3 Chemical composition specifications of alloys for can end and tab stocks. (mass%)

合金名	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
5182	0.20	0.35	0.15	0.20-0.50	4.0-5.0	0.10	0.25	0.10	bal.
5052	0.25	0.40	0.10	0.10	2.2-2.8	0.15-0.35	0.10	—	bal.
5021	0.40	0.50	0.15	0.10-0.50	2.2-2.8	0.15-0.35	0.15	—	bal.

注）範囲を示していない数値は許容限界値を示す

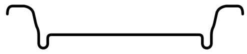
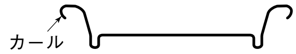
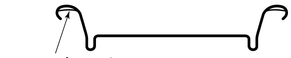
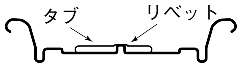
No.	成形加工内容	形状
1	ブランキング	ブランク
	シェル成形	 アンカールシェル
2	カーリング	 カール シェル
3	コンパウンド ライニング	 コンパウンド
4	リベット成形 タブ成形 スコア成形	 タブ リベット エンド

図9　缶蓋の成形加工[1)]
Fig.9 Schematic diagram of end forming process.

缶蓋の軽量化には縮径化の影響が大きいが，それ以外にもフルフォーム化による形状的な耐圧強度向上効果によるゲージダウンも大きく寄与している。**図10**に従来型エンド形状とフルフォームエンドの形状の比較を示す。ただし従来の材料を使用した場合，フルフォームエンドは内圧により反転した際，カウンターシンク近傍で亀裂が発生する確率が高い問題があった。

図11には5182ベースでFe量と，耐亀裂性の代替評価である曲伸強度の関係を[7)]，またこれを晶出物個数で整理しなおしたものを**図12**に示す[7)]。**図13**には最終冷間圧延率と曲伸強度の関係を示す[7)]。晶出物の増加，最終冷間圧延率の増加により内圧による反転時の耐亀裂性が悪化することが分かる。これらはそれぞれ曲げ加工時の晶出物間の亀裂伝播性，不均一変形の影響によるものであると考えている。よってフルフォームエンド用としては不純物を規制し最終冷間圧延率を低減化することが有効であり，更に工業的にはMg，Cuといった固溶強化成

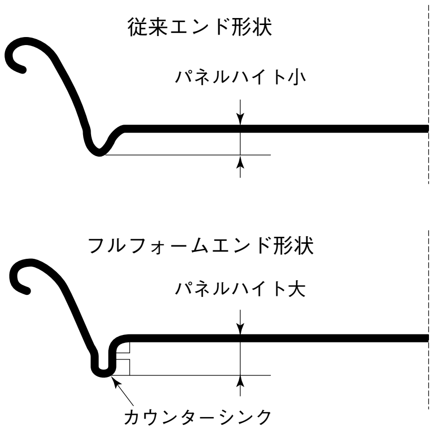


図10　エンド形状
Fig.10 Cross sections of end.

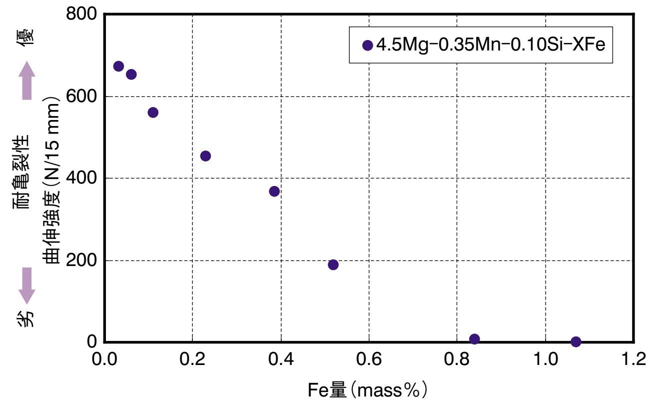


図11　Fe量と曲伸強度との関係
Fig.11　Relationship between Fe content and bend-stretch strength.

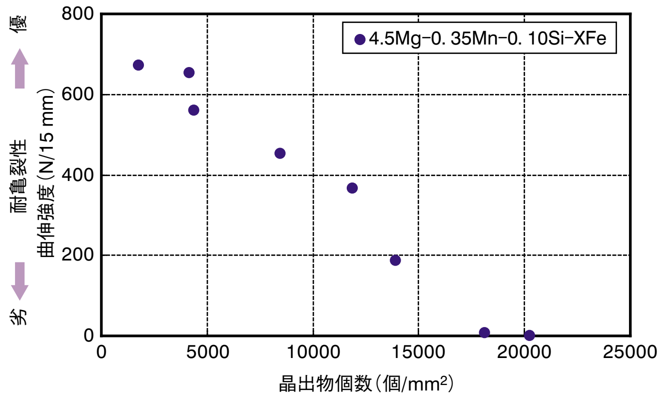


図12　晶出物個数と曲伸強度との関係
Fig.12　Relationship between the number of second phase particles and bend-stretch strength.

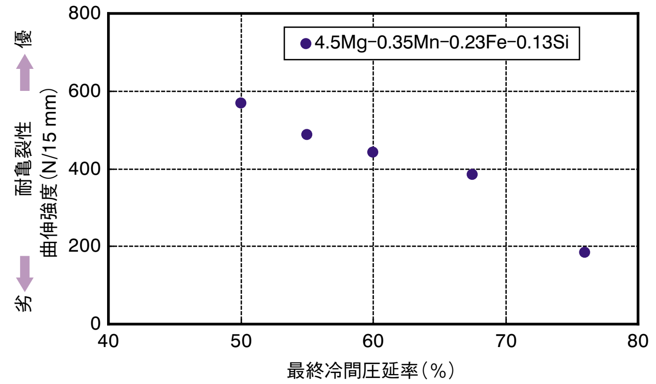


図13　最終冷間圧延率と曲伸強度との関係
Fig.13　Relationship between final cold rolling reduction and bend-stretch strength.

分を増量することで，従来材と同等強度とし耐圧強度を確保しながら内圧による反転時の耐亀裂性が良好な材料を提供している。

3. 今後のアルミニウム缶の動向

日本市場における縮径化は一部を除けば204径（2+4/16インチ）にとどまっており，海外のような極端な縮径化が進むきざしは見られていない。むしろ機能や意匠性で差別化を図ろうとする動きがみられ，代表的なものについて以下に列記する。

3.1　ラミネート缶

ラミネートしたアルミニウム板から製造される2ピース缶（図14に示すaTULC）が登場している。ラミネートには両面に押出しコートする方式（DEC）が採用されている。この缶はドライ成形することにより洗浄工程を省き，塗装焼付等も省略できるため環境負荷が極めて少ない特徴を有する。またラミネートしているためフレーバー性に優れ，ビスフェノールA等の有害物質の溶出が無く，更に突き刺し強度が高い特徴を有しているため容器特性も高く評価されている[8)]。

3.2　ボトル缶

近年のPETボトルの台頭に対抗しアルミニウム缶にもリシール機能をもたせたボトル缶が登場している。これには図15に示す缶胴と缶底が別ピースになっているニューボトル缶[9)]と，図16に示す缶胴と缶底部が一体となっているTD缶がある[10)]。ニューボトル缶についてはPETフィルムをラミネートしており環境面や内容物の保護面に優れている。開発当初28 ϕ のキャップが使われていたが現在ではTD缶と同じ38 ϕ のキャップ仕様のものが存在する。またアルミニウム缶ではないが，コーヒー用にTULCベースにリシール機能を持たせた図17に示すTEC200が開発され，これにもアルミニウム製の38 ϕ キャップが使用されている。

これらの缶は金属缶がもともと持っている優れた遮光性，耐酸素透過性に加え，PETボトルと同等のリシール機能を持たせたことが評価され，市場での伸びが著しく今後も更に伸びていくものと考えられる。更にこれらの影響でキャップ材の使用量が増えていくものと考えられる。

3.3　異形缶

低アルコール飲料に採用されて大ヒットとなった図18に示すダイヤカット缶に代表されるような異形缶が近年増加傾向にある。他にも図19，図20に示すような

図14　aTULC（2ピースラミネート缶）
Fig.14　aTULC (two-piece laminated can using extrusion coatings).

図15　ニューボトル缶
Fig.15　New bottle can.

図16　TD缶
Fig.16　TD can.

図17　TEC200
Fig.17　TEC200.

図18　ダイヤカット缶
Fig.18　Diamond cut can.

図19　スパイラルビード缶
Fig.19　Spiral bead can.

図20　FP缶
Fig.20　FP can.

スパイラルビード缶，FP缶が市場に出ており今後もこういった意匠性を重視した缶が出てくる傾向は続くものと思われる。

4.　おわりに

アルミニウム缶は従来の縮径化等による薄肉軽量化から環境問題や新機能，意匠性を重視した新しい容器への志向が高まっている。当社はユーザーのニーズに応え，これら新容器用に素材開発を進めアルミニウム缶の進歩に貢献していきたい。

参考文献

1)　大西健介：アルミニウムの製品と製造技術，軽金属学会50周年記念事業実行委員会記念出版部会編 (2001), 59.
2)　小山克己ほか：古河電工時報, no. 102, (1998), 76.
3)　N.Hansen and D. J. Jensen：Met. Trans. A, **17A** (1986), 253.
4)　A.Oscarsson, B. W. Hutchinson, and A. Karlsson：8 Internationale Leichtmetalltagung, (1987), 531.
5)　A. Karlsson, A. Oscarsson, B. Lehtinen, and W. B. Hutchinson：Homogenization and Annealing of Aluminum and Copper Alloys edited by H.D.Merchant et al., The Metallurgical Society, (1988), 99.
6)　広野浩己ほか：古河電工時報, no. 102, (1998), 81.
7)　鈴木覚ほか：古河電工時報, no. 104, (1999), 94.
8)　今津勝宏ほか：塑性と加工, **45** (2004), 979.
9)　橋本浩二：包装技術, **39** (2001), 509.
10)　大橋一郎ほか：包装技術, **38** (2000), 868.

鈴木　覚 (Satoshi Suzuki)
技術研究所

松本　英幹 (Hideki Matsumoto)
技術研究所　マネージャー

田尻　彰 (Akira Tajiri)
技術研究所　マネージャー

村松　俊樹 (Toshiki Muramatsu)
技術研究所　室長

技術論文

Al-Mg-Si 合金板材の曲げ加工性に及ぼす粒界組織の影響

Effects of Microstructural Features of Grain Boundary on the Bendability of Al-Mg-Si Alloy Sheets

檜室　義幸　　　小山　克己
Yoshiyuki Himuro　　Katsumi Koyama

自動車パネル用材料として，塗装焼付け工程で時効硬化するAl-Mg-Si系合金の採用が増えている。Al-Mg-Si系合金板材は，塗装焼付け後の強度を確保するために溶体化焼入れ処理された後，自然時効された状態で成形加工される。ここで，アウターパネルの場合には，曲げ加工時の耐割れ性が重要な要求特性の一つである。本研究では，自然時効後の曲げ加工性に及ぼす粒界析出物とPFZの影響を検討した。粒界組織は，溶体化処理後に焼入れ中断処理を含む５水準の焼入れ処理を施すことによって制御した。焼入れ冷却速度の低下や，焼入れ中断温度の上昇は，焼入れ処理中の粒界析出を助長する。その結果，曲げ加工の際に試料表面で粒界破壊が発生し，これが起点となって割れに至ることが分かった。また，自然時効後の粒界破壊に及ぼすPFZ幅の影響は認められなかった。本研究の結果，曲げ加工性の向上には粒界析出の抑制が重要な技術の一つであることが分かった。

Al-Mg-Si alloys are increasingly being used in automotive sheet applications because they show age hardening during the paint-bake process. The alloy sheets are usually solution-treated and quenched for good age-hardening performance, natural-aged at room temperature, then press-formed before paint-bake aging. For outer panels, one of the important requirements for these alloys is their ability to resist fracture during bending. In this study, the effects of grain boundary precipitates and width of precipitate free zone (PFZ) on the bendability of natural-aged alloy sheets were investigated. Five types of quenching patterns including step-quenching technique were experimented after solution treatment to control these microstructural features. A lot of precipitates, which resulted from slow cooling and step-quenching at high temperatures, facilitated the initiation of cracks at grain boundaries during bending eventually tending to decrease the bendability. The influence of the PFZ width on intergranular fractures was quite small in this alloy. These results suggest that suppressing grain boundary precipitation is one of the key techniques to improve the bendability.

1. はじめに

近年，自動車の燃費向上を目的に，ボディパネルを中心とした自動車部品へのアルミニウム合金部材の採用が増加している。これまで自動車ボディパネル用アルミニウム合金には，成形性の良好な5000系（Al-Mg系）合金が多用されていたが，最近では塗装焼付け時に時効硬化（ベークハード）する6000系（Al-Mg-Si系）合金を採用する傾向が強くなってきている[1)]。Al-Mg-Si系合金がボディパネルとして用いられる場合，一般的には，時効硬化性を確保するために，素材メーカで溶体化焼入れ処理が施される。これをプレスメーカで成形加工し，塗装焼付け処理を施す。成形加工の際には，アウターパネルの縁を曲げてインナーパネルを挟んでかしめる「ヘミング加工」と呼ばれる曲げ加工が施される（**図1**）。6000系合金は5000系合金と比較して曲げ加工性に劣っており，

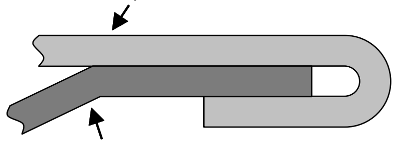


図1　ヘミング加工部の模式図
Fig.1　Schematic illustration of hemmed flange.

改善すべき課題の一つとなっている。6000系合金の曲げ加工性に関してはこれまで幾つかの研究報告があり，曲げ加工性に影響する因子として結晶粒径[2]，耐力や伸びなどの機械的性質[3]，第2相粒子の数とせん断帯の形成[4]，などが挙げられている。また，結晶粒界で割れが発生しているケースも幾つか報告されている[5), 6)]ことから，粒界組織も曲げ加工性に影響する一つの因子であると考えられる。

一般に，結晶粒界上の第2相粒子や，無析出帯（PFZ：Precipitate Free Zone）の幅が粒界破壊に影響する主要な因子と考えられている[7)~10)]。PFZ領域は粒内と比較して強度が低いため，その影響は人工時効処理を施して粒内の強度を高めた際に強く現れる。一方，ボディパネル用Al-Mg-Si系合金は，焼入れ処理してから曲げ加工されるまでの間に室温で自然時効する。自然時効中にはクラスタ（G.P.Iゾーンともいう）が形成[11]されて，焼入れ直後よりも強度が上昇するので，粒内にはクラスタが析出，粒界近傍はクラスタが枯渇したPFZ組織が形成されていることが予想される。そのため，自然時効状態でもPFZが粒界破壊に影響している可能性は否定できない。

そこで本研究では，Al-Mg-Si合金板材の曲げ加工性に及ぼす粒界組織の影響を調査することを目的とした。粒界組織は，溶体化処理条件や焼入れ速度，時効条件など種々の方法で制御が可能であるが，本研究では溶体化処理後の焼入れ条件で粒界組織を制御することとした。なお，単純に焼入れ冷却速度を変更するだけでは粒界上第2相粒子の数とPFZ幅の両方が同時に変化して，個々の因子の影響を十分に検証できないと予想されたため，焼入れ中断処理（ステップ冷却）による粒界組織の制御も試みた。これは，ステップ冷却処理によって主に粒界近傍の焼入れ過剰空孔濃度が変化し，結果的にPFZの幅が制御できると考えられたためである[12]。

2. 実験方法

表1に示す化学組成の合金鋳塊に均質化処理，熱間圧延，冷間圧延を施して厚さ1.0 mmの板材を作製し，供試材とした。813 Kに昇温保持した塩浴炉に供試材を40 s浸漬して溶体化処理を施した後，簡易型のスプレー冷却装置を用いて焼入れを行った。一般に6000系合金は焼入れ感受性が小さいので，水冷のほか空冷でも焼入れが行われている。そこで，焼入れは**図2**のように，試料両面にミスト状の水またはエアーを吹き付けて実施し，さらに噴霧圧や噴霧時間を制御することによって，**図3**に示すような5水準の焼入れ材を得た。室温まで連続的に冷却したNQ1材，NQ2材およびNQ3材の平均冷却速度は，それぞれ44，15および8 K/sであった（単純冷却材と称する）。また，Low-SQ材とHigh-SQ材は，NQ1材と同じ冷却速度で冷却中に，それぞれ約373 Kおよび473 Kで冷却を中断して徐冷した（ステップ冷却材と称する）。その後，室温で7 dの自然時効処理を行い，T4調質とした。なお，結晶粒径は焼入れ条件に関わらず約50 μmとほぼ同等で，耐力や曲げ性を比較する上で，試料毎の粒径差による影響は無視できると考えられる。

T4調質材の引張試験と曲げ試験は，圧延方向に対して平行のJIS 5号試験片を用いて行った。自動車の外板加工では，主に絞りおよび張り出し加工が施される。そのため，ヘミング加工部は引張りあるいは縮みフランジ

表1　合金の化学組成
Table 1 Chemical composition of the alloy. (mass%)

Si	Fe	Cu	Mg	Al
0.99	0.11	<0.01	0.60	bal.

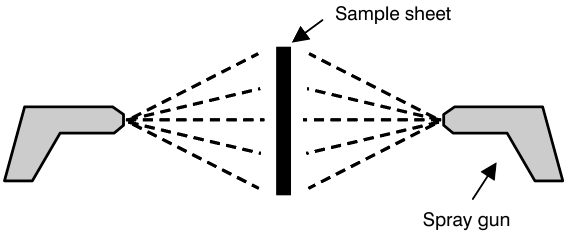


図2　スプレー焼入れの模式図
Fig.2 Schematic illustration of spray quenching.

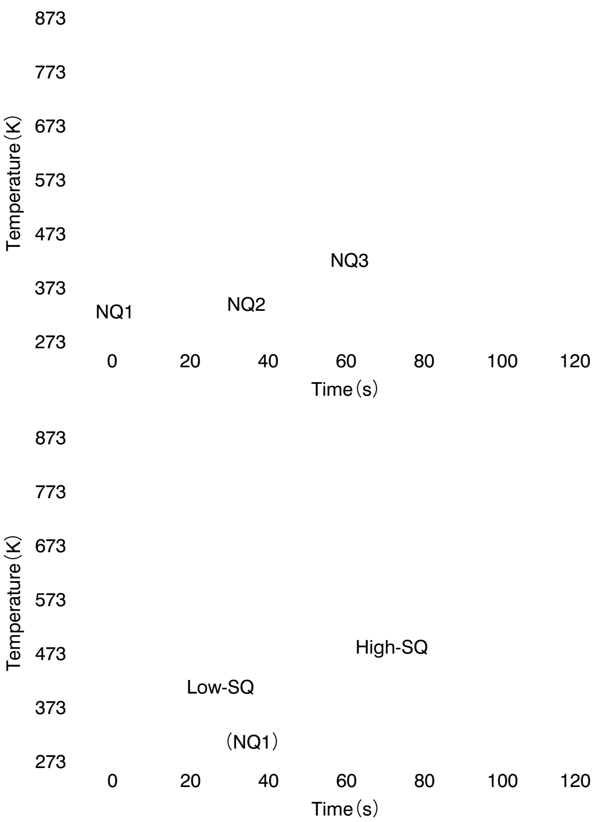


図3　単純冷却とステップ冷却の焼入れ履歴
Fig.3 Normal and step quenching patterns.

加工が加わることとなる。したがって，曲げ試験では，先に15％の加工度の引張りひずみを付加した後にV字形状になるよう突き曲げて，最後にインナーパネルを想定した板厚1.0 mmの板材を挿んで180°まで曲げた。

組織観察には光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた。T4調質材のPFZは認識することができなかったため，T4調質後に443 K×4 hの人工時効処理を施してT6調質材とした上で，粒界近傍の析出分布をTEMにより観察した。PFZの幅は**図4**に示すように，一方の結晶粒の析出領域と析出希薄領域の界面から，隣接する結晶粒の析出領域／析出希薄領域界面までの距離として定義した。なお，TEM観察用の試料は厚さ約150 μmまで機械研磨した後，硝酸：メチルアルコール＝1：4の研磨液を用いて電解研磨により仕上げた。曲げ試験片のせん断帯は，観察を容易にするため453 K×2 hの時効処理を行った後，光学顕微鏡で調査した。

3. 実験結果

3.1 粒界組織

図5にT4調質後の焼入れ材の粒界組織を示す。結晶粒界上には数十nmから数百nmの第2相粒子が観察された。EDS分析の結果，これらの粒子はMg-Si系の化合物で，観察した範囲内では単体Si相やFe系の化合物相は確認されなかった。焼入れ時の冷却速度の低下に伴い，結晶粒界上のMg-Si系化合物の数が増加する傾向がみられることから，これらは主に焼入れ冷却中に析出したものと考えられる。また，Low-SQ材の粒界上Mg-Si系化合物はNQ1材と同様に少ないが，焼入れ中断温度の高いHigh-SQ材の粒界にはLow-SQ材と比較して多くのMg-Si系化合物が分散していた。このことから，焼入れ初期の冷却速度が速い場合でも，約473 Kからの徐冷中に粒界析出が生じることが分かる。

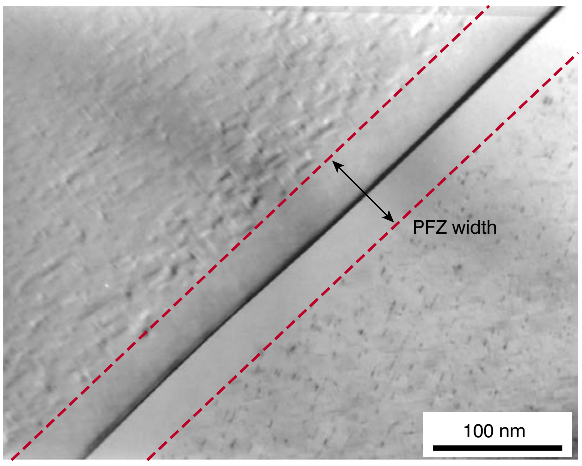


図4　人工時効後のHigh-SQ材のPFZ組織
Fig.4 PFZ structure of artificially-aged High-SQ sample.

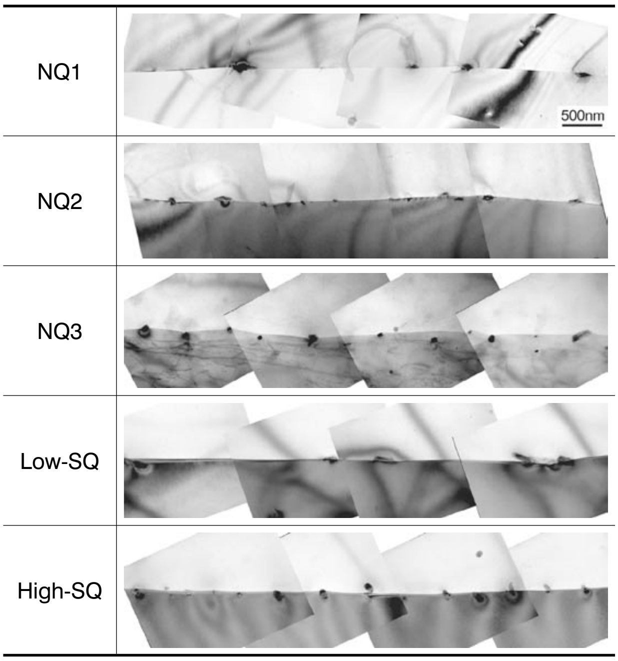


図5　T4調質後の各焼入れ材の粒界組織
Fig.5 Microstructure of grain boundaries of quenched specimens (T4 condition).

T4調質材のPFZは不明瞭で認識することができなかったため，443 K×4 hの人工時効処理を施してT6調質とした後，TEMで粒界近傍の組織を観察した。一例を図4に示した。粒内には人工時効中に析出したと考えられる微細なβ”相（G.P.IIゾーンともいう）が高密度に存在しているが，粒界近傍にはβ”相がほとんど観察されないPFZが存在する。PFZの幅はNQ1材で約60 nm，NQ2材，NQ3材ではそれぞれ約110 nm，160 nmであり，焼入れ冷却速度の低下に伴いPFZ幅が広くなる傾向が認められた。また，ステップ冷却したLow-SQ，High-SQ材のPFZの平均幅はそれぞれ約90 nm，80 nmであった。

各サンプルの粒界組織の特徴を**表2**にまとめた。単純冷却だけでなく，ステップ冷却を行うことによって種々の特徴をもった粒界組織が形成された。その中でも，NQ1材とLow-SQ材を比較すると主にPFZの幅に差が，Low-SQ材とHigh-SQ材を比較すると主に粒界析出物の数に差があり，それぞれの因子がほぼ独立に制御された。

3.2 引張特性と曲げ加工性

T4調質後の各焼入れ材の引張試験結果を**図6**に示す。伸びや耐力などは曲げ加工性に影響する因子であるが，焼入れ条件を変えても引張特性はほとんど変化しなかった。

図7に，T4調質材の曲げ試験片断面を示す。焼入れ冷却速度の速いNQ1材では割れが発生していないが，冷却速度が遅いNQ2，NQ3材では割れが発生した。また，Low-SQ材は割れることなく曲げ加工できたが，焼入れ中断温度の高いHigh-SQ材では割れが発生した。

表2　粒界組織と曲げ加工性の対応
Table2　Relationship between microstructual features of grain boundary and bendability.

	NQ1	NQ2	NQ3	Low-SQ	High-SQ
Amount of precipitates on grain boundaries	small	large	large	small	large
PFZ width (nm)	60	110	160	90	80
Bendability	good	poor	poor	good	poor

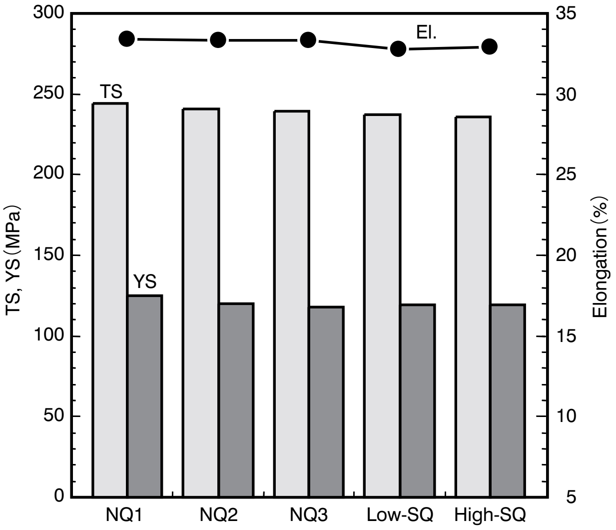


図6　T4調質後の各焼入れ材の機械的性質
Fig.6　Mechanical properties of the quenched samples.

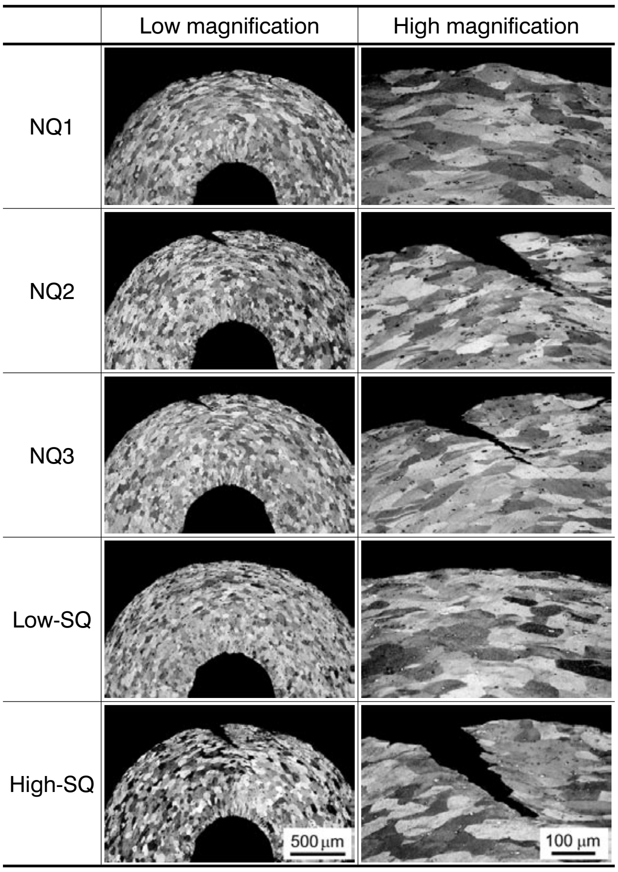


図7　曲げ試験片の断面組織
Fig.7　Cross section micrographs of bent specimens.

3.3　割れの発生と進展

割れの起点を明らかにする目的で，曲げ試験片の表面観察を行った。**図8**に，15%の引張ひずみ付与後並びに180°曲げ加工後のNQ3材を表面から観察したSEM 像を示す。15%の引張ひずみを付与すると，結晶粒毎に優先変形方向が異なるため，**図8 (a)**のように試料表面に凹凸が生じ，境界となる粒界が現れる。また，不明瞭ではあるが，粒内にすべり線も認められる。さらに180°の曲げ加工を施した試料表面（張力面）を観察すると，**図8 (b)**のような粒界部の微小クラックが観察された。また

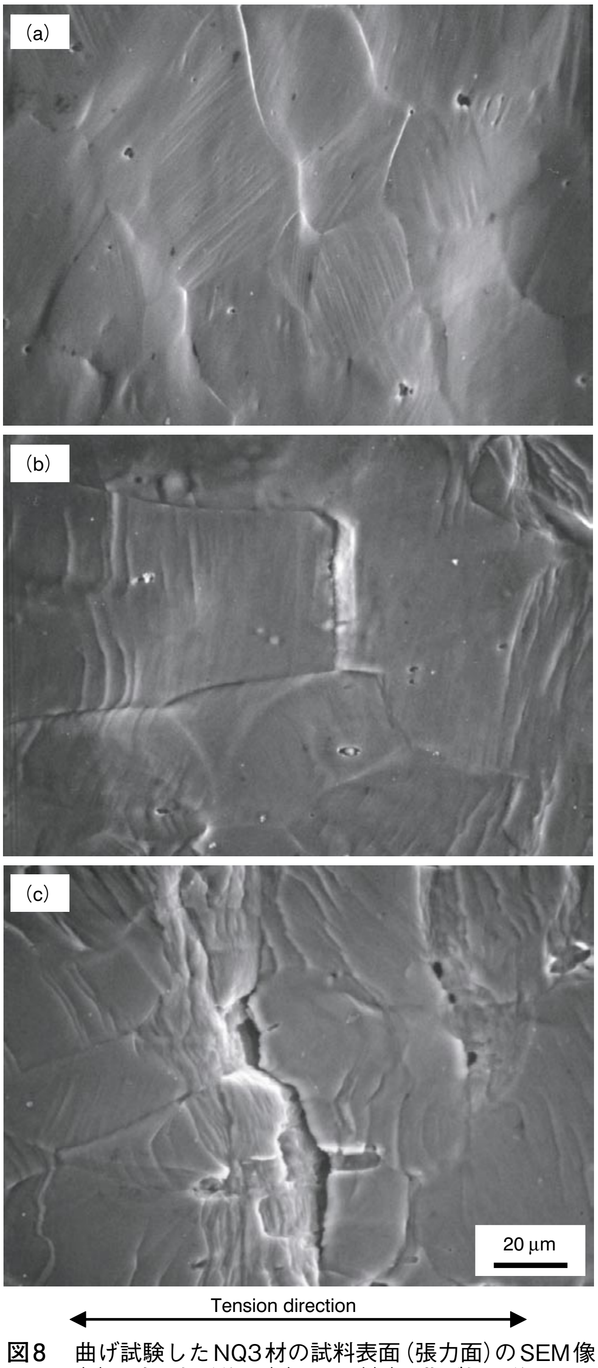


図8　曲げ試験したNQ3材の試料表面（張力面）のSEM像
(a)：引張変形後，(b)および(c)：曲げ加工後
Fig.8　Tension surface morphologies of NQ3 specimen (a) after tensile deformation, and (b, c) after bending deformation.

粒内では，第2相粒子と母相マトリックスとの間に生じたはく離がいくつか観察される。EDS分析の結果，これらの第2相粒子は主にFe系化合物であった。割れが進展した部位を観察すると，**図8 (c)** のように，亀裂は粒界部の破壊と粒内を貫いた粒内破壊の混合であることが分かる。以上の観察結果から，引張予ひずみ並びにその後の曲げ外周部の引張変形により，試料表面では粒界部の亀裂や，粒内の第2相粒子周りのミクロボイドが発生し，それらが割れの起点となったものと考えられる。

次に，板厚内部方向への割れの進展について調査した。図7から，割れは試料表面（張力面）に対して約45°の方向に，結晶粒を貫くように進展しており，特に粒界部を選択的に伝播しているわけではないことが分かる。NQ3材の割れ破面をSEM観察した結果を**図9**に示す。破面には延性的な破壊をうかがわせる多数のディンプルが観察され，またこのディンプルは破面に対してほぼ平行に伸長していたことから，せん断応力が関与していると思われた。そこで，曲げ試験片のせん断帯を観察した。曲げ加工したままではせん断帯の観察が困難だったため，曲げ加工後に453 K×2 hの時効処理を行ってから観察した。その結果を**図10**に示す。試料表面から板厚内部に向かって，表面（張力面）に対して約45°の方向にせん断帯が発達している。また，割れはせん断帯に沿って進展しており，過去の研究報告[4), 13), 14)]と一致している。以上の観察結果から，試料表面で発生した亀裂は，主に粒内延性破壊によって板厚内部方向に進展し，またその進展にはせん断応力が強く関与していると考えられた。

4. 考察

表2に本実験で製造した5水準の焼入れ材の組織と曲げ加工性の調査結果を総括した。溶体化処理後の冷却速度の制御だけでなく，ステップ冷却処理を行うことにより，本研究で着目する粒界組織を種々に制御することができた。そこで，曲げ加工性に及ぼす粒界析出物やPFZの影響を考察する。表2から，粒界析出物の量が多くなると曲げ加工性が劣化する傾向が見受けられる。特に，Low-SQ材とHigh-SQ材を比較すると，粒界析出物の数だけ異なり，他の因子はほぼ同等であったので，粒界析出物の数が増加すると曲げ加工性が劣化することが明らかである。一方，PFZの幅に違いが見られたNQ1材とLow-SQ材とを比較すると，曲げ加工性にほとんど差がなかった。したがってT4状態では，PFZ幅の大きさが曲げ加工性へ及ぼす影響は小さいと推察される。本研究

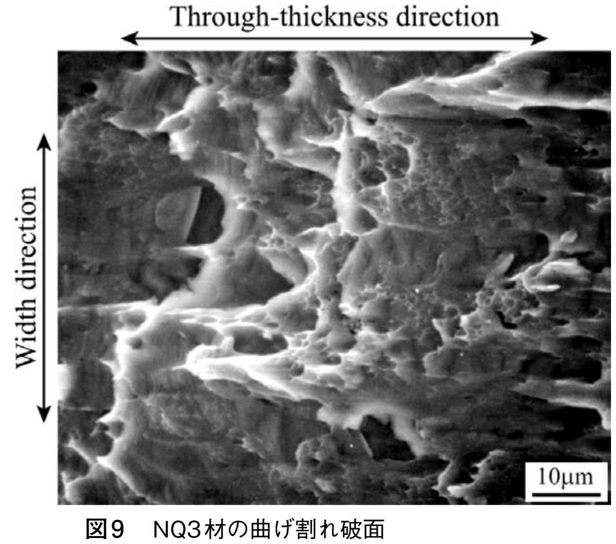


図9　NQ3材の曲げ割れ破面
Fig.9　Fracture surface of NQ3 specimen.

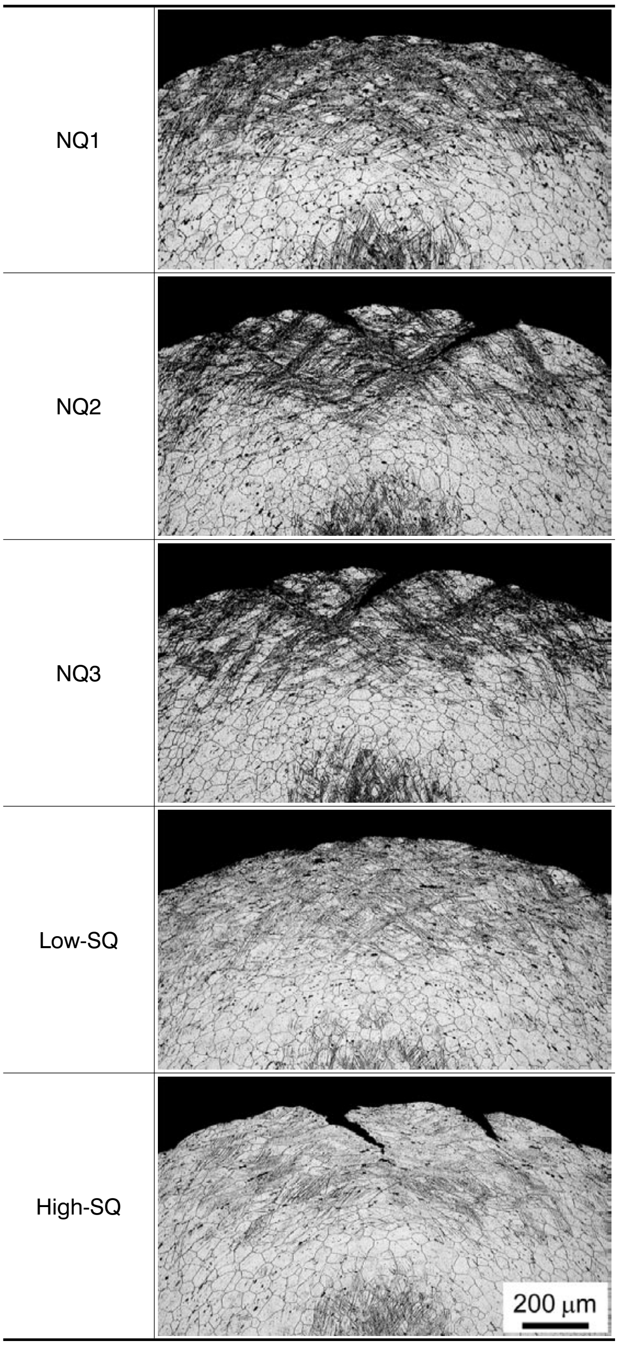


図10　曲げ試験片のせん断帯観察結果
Fig.10　Shear band structures of various bend specimens.

ではT4調質を室温で7 dとしたが，さらに長時間の室温時効で合金の強度が上昇した場合にPFZ幅の影響が現れてくる可能性はあるが，この点は今後の課題としたい。

曲げ加工時に発生した割れは，試料表面（張力面）の粒界破壊が一つの起点となっていた。自由表面である張力面では，図8に示したように，塑性変形によって粒界部に段差が生じるので，粒界近傍には応力集中が発生していると思われる。そのため，粒界析出物の数が増加すると，割れの起点として作用する粒界破壊が顕著になり，曲げ加工性が劣化したと推察される。一方，板厚方向への割れの進展には，せん断応力が強く関与して，主に粒内破壊が割れの経路となっていた。これは，第2相粒子を起点としたミクロボイドがせん断帯に沿って伝播した[4]ためと考えられる。第2相粒子としては，粒内のFe系化合物などに加えて，粒界析出物も当然含まれる。したがって，粒界析出物を低減する組織制御は，割れの起点となる粒界破壊を抑制するとともに，割れの進展を抑制する効果があると推察され，曲げ加工性の向上に有効な一つの手法と考えられた。この場合，NQ1材やLow-SQ材の試験結果から，100℃までの焼入れ冷却速度を大きくする必要があると判断される。

5. おわりに

本研究では，溶体化処理後の焼入れ冷却速度や焼入れ中断温度を変更することにより，粒界析出物やPFZの幅といった粒界組織を制御し，Al-Mg-Si合金板材の曲げ加工性に及ぼす粒界組織の影響について検討した。得られた知見は以下のとおりである。

（1）溶体化処理後の焼入れ冷却速度の低下や焼入れ中断温度の上昇は，焼入れ中のMg-Si系化合物の粒界析出を促進するとともに，PFZの幅を拡張した。

（2）曲げ加工時に発生する割れは，試料表面（張力面）で発生する粒界破壊や第2相粒子周りのミクロボイドが起点となり，せん断帯に沿った粒内破壊として進展する事が確認された。

（3）粒界析出物の量が増加すると，試料表面（張力面）での粒界破壊が顕著となり，結果的に曲げ性が低下する。また，T4調質状態では，粒界破壊に及ぼすPFZ幅の影響はあまり大きくないと推察された。

（4）曲げ加工性を向上させるためには，粒界析出物の量を低減させる必要がある。そのためには，溶体化処理温度から100℃までの焼入れ冷却速度を大きくすることが有効であることが分かった。

なお，本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から（財）金属系材料研究開発センター（JRCM）への委託研究「自動車軽量化アルミニウム合金高度加工・形成 技術開発事業」の一環として行ったものである。

参考文献

1）（社）日本軽金属学会編：自動車軽量化のための生産技術，日刊工業新聞社，(2003)，9.
2）高木康夫，増田哲也，櫻井健夫：軽金属学会第97回秋期大会講演概要，(1999)，177.
3）高木康夫，竹添修，林登，安永晋拓：軽金属学会第91回秋期大会講演概要，(1996)，31.
4）浅野峰生，内田秀俊，吉田英雄：軽金属，**52**(2002)，448.
5）佐賀誠，佐々木行雄，川崎薫，菊池正夫，朱岩，松尾守：軽金属学会第90回秋期大会講演概要，(1996)，285.
6）G. Itoh, T. Suzuki, and K. Horikawa : Mater. Sci. Forum, 396-402, (2002), 1993.
7）J. Aucote and D. W. Evans : Metal Sci., **12**(1978), 57.
8）N. Ryum : Acta Metall., **16**(1968), 327.
9）P. T. Unwin and G. C. Smith : J. Inst. Metals, **97**(1969), 299.
10）G. Thomas and J. Nutting : J. Inst. Metals, **88**(1959/60), 81.
11）松田健二：軽金属，**50**(2000)，23.
12）藤川辰一郎，平賀賢二：日本金属学会報，**10**(1971)，667.
13）箕田正，内田秀俊，渋江和久，吉田英雄：軽金属，**53**(2003)，523.
14）日比野旭，村松俊樹，佐賀誠，高田健：軽金属，**53**(2003)，534.

檜室　義幸（Yoshiyuki Himuro, Ph.D）
工学博士
技術研究所

小山　克己（Katsumi Koyama, Ph.D）
工学博士
技術研究所　マネージャー

技術論文

Al-Mg合金板の降伏応力異方性に及ぼすミクロ組織と転位セル壁配列の影響

Effects of Microstructure and Arrangement of Dislocation Cell Walls on the Yield Stress Anisotropy in Al-Mg Alloy Sheets

佐久間　尚幸　　　小松原　俊雄
Takayuki Sakuma　　Toshio Komatsubara

例えば，アルミニウム圧延材の強度や成形性は，圧延方向に対して平行，直角，45°の方向で特性が異なる。このような現象は異方性と呼ばれている。一般に，異方性には集合組織（結晶方位の集積度合）が大きな影響を及ぼすと理解されている。しかし，著者らは転位組織もまた未再結晶材の降伏応力の異方性を引き起こすことを報告した。
本研究では，缶蓋材などに多用されているAl-Mg合金板の降伏応力の異方性をミクロ組織と転位セル壁の配列の観点から検討した。その結果，焼きなましに伴う異方性変化の挙動は冷間圧延によって導入された初期の転位セル配列のタイプに強い影響を受けることが明らかになった。したがって，降伏応力の異方性を制御するには，加工熱処理でミクロ組織と転位セル配列を最適化することが最も重要である。

Strength and formability, for example, of rolled aluminum sheets show different values in accordance with the relative angle between the tensile and rolling directions, i.e. parallel, perpendicular or 45° to the rolling direction. This phenomenon is called anisotropy, and it is generally understood that crystallographic texture has a significant influence on the anisotropy. However, we previously reported that dislocation structure also caused yield stress anisotropy in non-recrystallized sheets. In this work, the yield stress anisotropy in Al-Mg alloy sheets popularly used for can end stock and the like was studied by microstructural observations including arrangement of dislocation cell walls. As a result, it was found that the change in anisotropy by annealing was strongly affected by the type of initial dislocation cell arrangement introduced by cold rolling. Therefore, in order to control the yield stress anisotropy, optimization of the microstructure and the dislocation cell arrangement with appropriate thermomechanical treatment is the most important issue.

1. はじめに

金属材料には特定方向に対して結晶粒の方位が配向する，いわゆる集合組織が存在し，様々な材料特性の異方性に影響を及ぼす[1]。しかし，実際には集合組織だけでは説明し難い種々の異方性も存在すると思われる。にもかかわらず，一般的には，材料特性の異方性は集合組織の影響だけが考慮されることが多い。例えば，引張変形時の結晶格子回転だけを考慮して，冷間圧延した1050合金板の流動応力の異方性を検討した報告[2]がある。しかし，高密度な転位セル壁はすべり変形への抵抗が大きく，その配列の異方性が降伏応力の異方性に影響を及ぼす可能性も考えられている[3]。

このような背景から，著者らは以前，Al-Mg合金の冷延板とそれをサブグレイン組織にまで回復させた板の降伏応力異方性を集合組織と転位セルの配列異方性の観点から検討し，主な要因は集合組織よりも転位セルの配列異方性の影響が大きいことを報告した[4, 5]。すなわち，

①せん断帯やDeformation Zoneなどの高密度な転位セル領域では，セルの形状や配列が転位密度の低い領域と異なる。

②引張方向を変えた場合には，セルの形状や配列の違いによって，すべり変形に対する抵抗が異なる。したがって，高密度で異方性の高い転位セルが発達すると冷延板の降伏応力異方性が大きくなる。

③焼なましで加工組織を充分に回復させると転位線

は消滅し，転位セルはサブグレインへと組織変化する。そのサブグレイン組織は元の転位セル組織の影響を受けるが，降伏応力の異方性は冷間圧延のままとは異なる。

以上のことは，様々な転位セル組織の状態で降伏応力異方性が大きく変わることを示唆している。したがって，転位セル組織の特徴と降伏応力異方性の関係を系統的に調べれば,用途に合せた異方性の制御が期待できる。そこで，高純度のAl-Mg，Al-Mg-Mn，Al-Mg-Fe合金を用いてミクロ組織と転位セルの配列異方性の関係を整理し，高冷間圧延板と焼なまし板の降伏応力異方性を検討した[5]。

本研究では先の報告内容[5]に加え，冷間圧延後の焼なましによる転位セル組織の変化を透過電子顕微鏡（TEM）で観察して，加工組織と回復組織を含む圧延材での降伏応力異方性を更に検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と加工熱処理

実用Al-Mg合金圧延板には，圧延方向に伸長した転位セル，せん断帯，粗大晶出物とその周りに発達するDeformation Zone，さらには析出物などが存在する。実用合金板への応用を検討するため，**表1**に示す3種類のAl-Mg合金を実験室のDC鋳造機で鋳造し，**表2**のプロセスで0.3 mm厚の冷間圧延板を作製した。

ミクロ組織の特徴を大きく変えるため，合金成分や熱間圧延前の均質化と加熱処理，さらには既報[4, 5]の場合と同じく中間焼なまし温度を試料ごとに変えた。熱間圧延前の熱処理で析出物の分布を制御し，中間焼なましでは再結晶粒サイズを制御した。以後，これらの試料を4.5Mg−F，4.5Mg−C，4.5Mg+0.5Fe，4.5Mg+1.0Mnと略称し，**表3**にミクロ組織の特徴を4種類の項目に分類し要約した。

4.5Mg−(F, C)は晶出物と析出物が少なく，中間焼なましでは再結晶粒サイズを変え，冷間圧延後のせん断帯の量を変えた。ここで，F, Cはそれぞれ再結晶粒サイズが小さい場合と大きい場合を表わす。測定手法[6, 7]やSi含有量[8]などによってアルミニウム中への固溶Fe量は異なるが，Al-Fe 2元合金ではFeの固溶限が狭く平衡状態では最大約0.05 mass%までしか固溶できない。4.5Mg+0.5Feの場合には，この固溶限を大きく超えてFeを添加し，凝固時にAl-Fe-(Si)系の晶出物を多く晶出させた。4.5Mg+1.0MnはMnが500℃近傍の温度で最大の析出を示す[9]ことを利用し，Al_6Mnもしくは不純物Fe, Siを含むα-Al(Fe, Mn)Siを熱間圧延前の熱処理で析出させた。

2.2 加熱処理後の光学顕微鏡組織と固溶Fe，Mn量の測定

鋳塊の板厚1/4の場所から試料を切り出して，加熱処理後の晶出物と析出物の分布を光学顕微鏡（OM）で観察した。20℃×1 minのバーカー処理後に，50℃の10% H_3PO_4浴中に3 min試料を浸漬してエッチングを行った。また，鋳塊と加熱処理後の固溶Fe, Mn量はOM観察用試料とほぼ同じ場所から試料を切り出し，熱フェ

表1　試料の化学成分
Table 1 Chemical composition of specimens.　(mass%)

Alloy designation	Mg	Fe	Mn	Si	Al
4.5Mg−(F, C)	4.51	0.06	−	0.03	bal.
4.5Mg＋0.5Fe	4.51	0.53	−	0.04	bal.
4.5Mg＋1.0Mn	4.51	0.07	0.98	0.03	bal.

表2　試料の加工熱処理
Table 2 Thermomechanical treatments of specimens.

State	4.5Mg F	4.5Mg C	4.5Mg+ 0.5Fe	4.5Mg+ 1.0Mn
Homogenization (℃−5 h)	500		450	500
Pre-heating (℃−2 h)	530		450	500
Hot rolling	70→4 (mm)			
Cold rolling	4→2 (mm)			
Intermediate annealing (℃−1 min)	400	550	550	550
Cold rolling	2→0.3 (mm) <85%CR>			
Final annealing (℃−1 h)	120，160，200，240			

表3　試料のミクロ組織的特徴
Table 3 Microstructural characteristics of specimens.

State	Before cold rolling	85% cold rolled state		
Characteristics	Grain size	Shear band	Coarse particle (Deformation zone)	Fine precipitate
4.5Mg−F	fine	few	few	few
4.5Mg−C	coarse	many	few	few
4.5Mg＋0.5Fe	fine	few	many	medium
4.5Mg＋1.0Mn	fine	few	medium	many

ノール溶解ろ液分析法[10]で測定した。

2.3 85%冷延板のせん断帯，晶出物の分布観察

せん断帯は120℃の大気炉中で7 d熱処理して，β’相などのAl-Mg系析出相をせん断帯上に優先析出[11), 12)]させてOMで観察した。25℃の10%H_3PO_4浴中に30 min試料を浸漬してエッチングした。晶出物の分布は走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。これらはすべて圧延方向断面で観察した。

2.4 TEM観察

表3に示したミクロ組織の特徴を考慮し，85%冷延板と焼なまし板の転位セル組織とサブグレイン組織をTEMで観察した。本論文で示す4.5Mg＋1.0Mnは圧延方向に伸長した転位セルと焼なましで等軸状に変化したサブグレインを，4.5Mg＋0.5Feは晶出物周りの組織変化を中心に観察した。

2.5 引張試験

85%冷延板と最終焼なまし板から，圧延方向に対して0，45，90°方向に試料を切り出し，JIS5号試験片を作製して，ひずみ速度6.7×10^{-3}/sで引張試験を行った。圧延後の長時間室温放置によるせん断帯内部の加工組織の回復やβ’相などの析出による経時変化[13), 14)]の影響を極力避けるため，圧延後2，3 d以内には引張試験を完了した。

3. 実験結果と考察

3.1 各試料のOM，SEM組織と固溶Fe，Mn量

図1に加熱処理を施した鋳塊の晶出物と析出物の分布を示すOM写真を，**表4**に熱フェノールろ液法で測定した鋳塊と加熱処理後の固溶Fe，Mn量を示す。

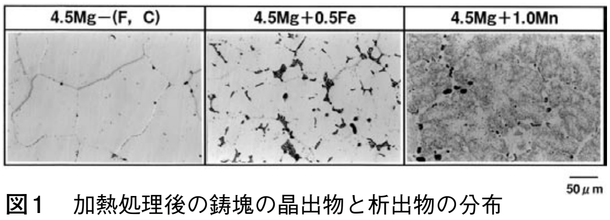


図1　加熱処理後の鋳塊の晶出物と析出物の分布
Fig.1　Optical micrographs showing distribution of coarse particles and fine precipitates after pre-heating.

表4　熱フェノール溶解ろ液分析法で測定した鋳塊と加熱処理後の固溶Fe，Mn量
Table 4　Solute Fe and Mn concentration of as DC cast and after pre-heating in specimens measured by phenol extraction method.

State	As DC cast		After pre-heating	
Solute element	Mn (mass%)	Fe (ppm)	Mn (mass%)	Fe (ppm)
4.5Mg－F	－	54	－	45
4.5Mg－C				
4.5Mg＋0.5Fe	－	212	－	15
4.5Mg＋1.0Mn	0.687	53	0.236	1

4.5Mg−（F，C）は不純物Fe，Siの影響で，粒界上にはAl-Fe-（Si）やMg_2Siと考えられる晶出物が，粒内にはそれら析出物のエッチピットがわずかに認められる。4.5Mg+0.5Feは固溶Fe量の分析値から明らかなように，添加したFeの90%が凝固時に晶出した。多くはAl-Fe-（Si）の晶出物と考えられる。

4.5Mg+1.0Mnの鋳塊の固溶Mn量は0.687 mass%であった。したがって，約0.3 mass%のマンガンが凝固時に晶出したことになる。更に，加熱処理後の固溶Mn量は0.236 mass%まで低下した。熱間圧延前の加熱処理で0.45 mass%近くのマンガンが析出したと考えられる。このため，粒内には数多くのAl_6Mnもしくはα-Al（Fe，Mn）Siの析出物が認められる。

図2に85%冷延板のせん断帯と晶出物の分布を示す。また，下欄に最大径1 μm以上の晶出物の面積率も記載した。4.5Mg－Cは中間焼なましで平均粒径約85 μmの比較的粗大な再結晶粒に成長させた。そのため，85%冷延では旧粒界を貫通するマクロなせん断帯が多数発達した[15)]。他の試料では，中間焼なまし後の平均粒径を10～20 μmと比較的小さくなるよう制御し，4.5Mg－Fは20 μm，4.5Mg＋0.5Feは19 μm，4.5Mg＋1.0Mnは12 μmの平均粒径になった。そのため，旧粒界を貫通するマクロなせん断帯は，4.5Mg－Cのようには発達しなかった[5)]。

晶出物は4.5Mg＋0.5Feで最も多く認められ，4.5Mg＋1.0Mn，4.5Mg－（F，C）の順に少なくなった。何れの試料でも写真上で白く見えるAl-Fe系またはAl-Mn系の晶出物[16)]が大部分を占めており，黒く見えるMg_2Siの晶出物[16)]は比較的少なかった。

3.2 焼なましによる降伏応力と異方性の変化

図3に圧延方向に対して引張方向を0，45，90°方向に変えた場合の焼なましによる降伏応力（YS）の変化を示

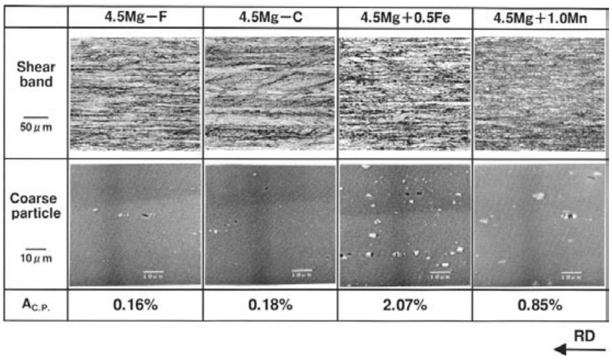


図2　85%冷延板のせん断帯と晶出物の分布
Fig.2　Optical and SEM micrographs showing distribution of shear bands and coarse particles in 85% cold rolled specimens. Area fraction of coarse particles ($A_{c.p.}$) larger than 1 μm is also shown in the column under the micrographs.

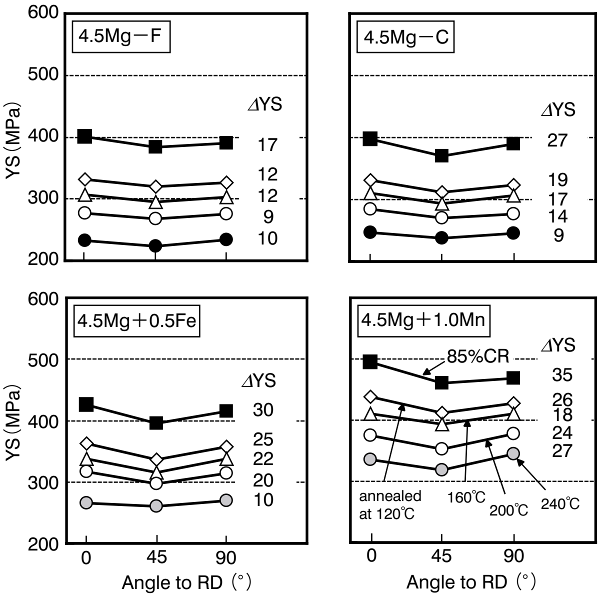


図3 85%冷延板と回復焼なまし板の各引張方向の降伏応力

Fig.3 Yield stress of 85% cold rolled and recovery annealed sheets with different tensile direction. Yield stress anisotropy, ΔYS, was estimated by subtracting minimum yield stress from maximum yield stress.

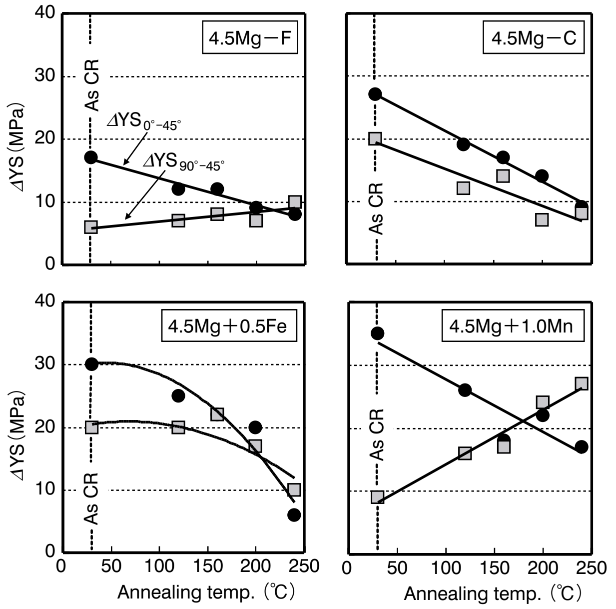


図4 85%冷延板の焼なましによるΔYS（$\Delta YS_{0°-45°}$, $\Delta YS_{90°-45°}$）の変化

Fig.4 Variation in $\Delta YS_{0°-45°}$ and $\Delta YS_{90°-45°}$ with temperature of recovery annealing for 1h starting from 85% cold rolled states.

す。また，各方向での最大降伏応力と最小降伏応力の差（ΔYS）を図中に記載した。

試料によってミクロ組織の特徴は大きく異なるが，冷間圧延板の降伏応力は何れの試料でも0，90°方向に比べて45°方向が低い。また，冷延板のΔYSは旧粒界を貫通するマクロなせん断帯，晶出物さらには析出物が少ない4.5Mg－Fが最も小さい。

焼なましを施すと降伏応力は低下するが，軟化の挙動が各方向で異なり，その結果，焼なまし温度によってΔYSは変化した。また，ΔYSの変化は大きく2つのグループに分かれた。4.5Mg－Fと4.5Mg＋1.0Mnは，ある焼なまし温度までは降伏応力の異方性は小さくなるが，更に焼なまし温度を上げると，逆に異方性は大きくなった。一方，4.5Mg－Cと4.5Mg＋0.5Feは焼なまし温度が高くなるにつれΔYSは小さくなった。

図4に85%冷延板の焼なましによるΔYSの変化を0°と45°方向，90°と45°方向の差（$\Delta YS_{0°-45°}$, $\Delta YS_{90°-45°}$）で整理した。焼なまし温度が高くなると$\Delta YS_{0°-45°}$は小さくなるが，逆に$\Delta YS_{90°-45°}$は大きくなった。その結果，図3で示したように，ある焼なまし温度でΔYSが最小になった。これは，4.5Mg－F，4.5Mg＋1.0Mnは3方向の中で0°方向の軟化が速く，次いで45°方向で，90°方向が最も遅いことによる。一方，4.5Mg－C，4.5Mg＋0.5Feは，他の方向に比べて45°方向の軟化が最も遅い。そのため，焼なまし温度が高くなるにつれ$\Delta YS_{0°-45°}$と$\Delta YS_{90°-45°}$は小さくなった。

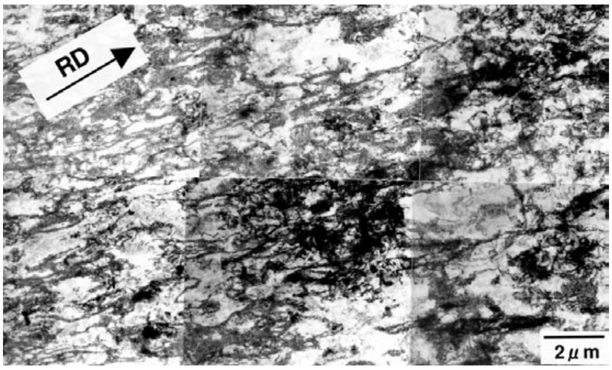


図5 85%冷間圧延した試料4.5Mg＋1.0Mnの圧延方向に伸張した転位セル

Fig.5 TEM micrograph showing dislocation cells elongated to the rolling direction of 85% cold rolled 4.5Mg＋1.0Mn specimen.

3.3 85%冷延板と焼なまし板のTEM組織

焼なましでΔYSの挙動に大きな差が現れた各グループの転位セル組織の特徴を検討した。伊藤ら[17]は，板面法線方向と断面方向からのTEM観察では，転位セル形状が異なると報告している。本論文でのTEM組織は板面法線方向から観察したものである。

図5には焼なましするとΔYSが極小となる4.5Mg＋1.0Mnの85%冷延板のTEM組織を示す。圧延方向に伸長した転位セルが特徴的である。また，これは4.5Mg－Fでも同様であった。

図6に240℃で焼なました4.5Mg＋1.0MnのTEM組織を示す。図5で示した圧延方向に伸長した転位セルはほとんど残留しておらず，全体的に等軸なサブグレインへと組織変化している。図中の矢印で示したサブグレイン内には，熱間圧延前の熱処理で析出したと考えられる板

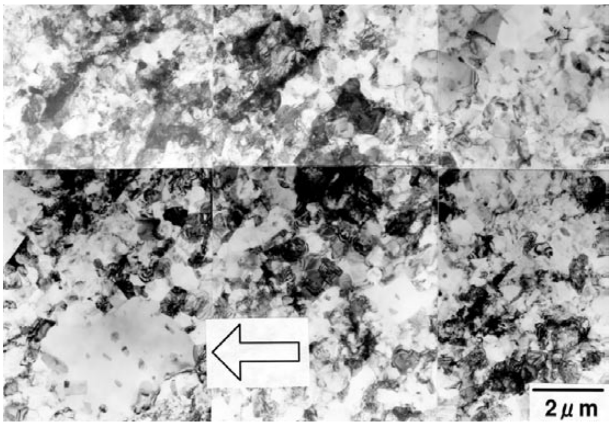


図6　240℃で1ｈの焼なまし処理を施した試料4.5Mg＋1.0Mnの亜結晶粒組織
Fig.6　TEM micrograph showing subgrain structures of 4.5Mg＋1.0Mn specimen annealed at 240℃ for 1h.

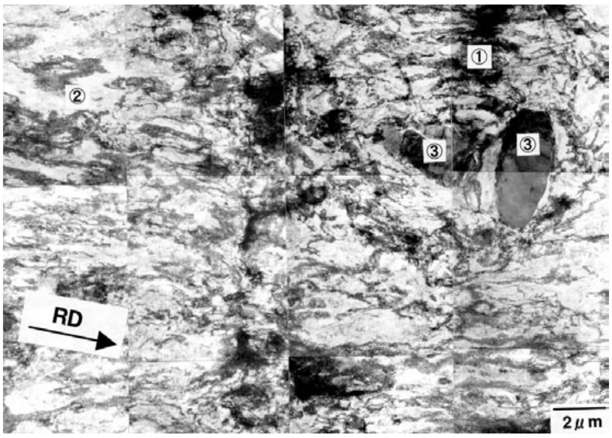


図7　85%冷間圧延した試料4.5Mg＋0.5FeのAl-Fe粗大粒子周りに発達した転位セル
Fig.7　TEM micrograph showing dislocation cells developed around Al-Fe coarse particles in 85% cold rolled 4.5Mg+0.5Fe specimen.
①Deformation zone　②Dislocation cells elongated to the rolling direction　③Al-Fe coarse particle

状や棒状のAl_6Mnまたはα-Al (Fe, Mn) Siが認められる。これら微細な析出物は，サブバウンダリーの移動を抑制する効果があり[18]，軟化挙動に大きく影響する。このため，焼なましによるΔYSの変化は4.5Mg－Fよりも大きく現れたと推測される。

図7には焼なまし温度が高くなるにつれΔYSが小さくなる4.5Mg＋0.5Feの85%冷延板のTEM組織を示す。Deformation Zoneを形成する粒子サイズは一般的に1 μm程度以上であると報告されている[19), 20)]。図7で③と記した2つのAl-Fe晶出物は約3 μmであり，その周囲にはDeformation Zone (①)が形成されている。Deformation Zone内の転位セルサイズは，②の領域内の転位セルサイズよりも小さい。したがって，Deformation Zone内の方が②の領域内よりも転位線が密集しており，転位密度が高いことを示唆している。

図8には240℃で焼なました4.5Mg＋0.5FeのTEM組織を示す。②の領域では冷間圧延で形成された転位セルが未だに残存しており，セル壁は厚いままである。一方，冷間圧延したままの状態ではDeformation Zoneであった可能性が高いAl-Fe系粗大晶出物の周辺領域 (①) では，サブグレイン化が進行しており転位密度は大きく低下していた。すなわち，②の領域内ではDeformation Zone内よりもサブグレイン化が遅れている。このため，冷間圧延で発達したDeformation Zoneは，焼なましによって徐々にすべり変形に対する障害物としての役割を果たせなくなると考えられる。

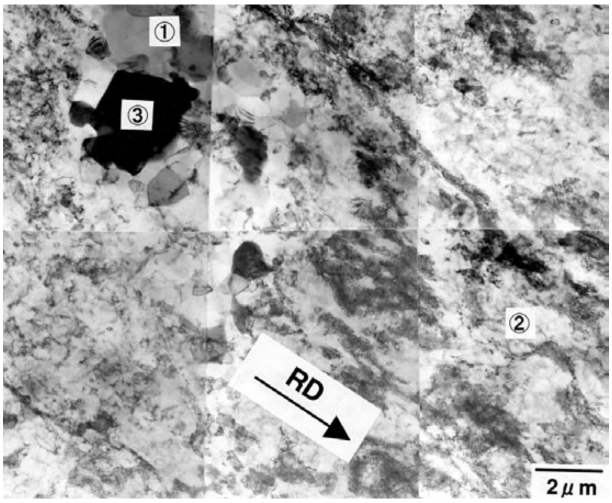


図8　240℃で1ｈの焼なまし処理を施した試料4.5Mg＋0.5FeのTEM組織
Fig.8　TEM micrograph showing 4.5Mg＋0.5Fe specimen annealed at 240℃ for 1h.
①Deformation zone before annealing　②Dislocation cells elongated to the rolling direction
③Al-Fe coarse particle

4.　おわりに

高純度のAl-Mg，Al-Mg-Mn，Al-Mg-Fe合金を用いてミクロ組織と転位セルの配列異方性の関係を整理し，加工組織と回復組織を含む圧延材での降伏応力異方性を検討した。結果は以下の通りである。

(1)　ミクロ組織が主に微細粒，もしくは微細粒＋析出物から成る4.5Mg－F，4.5Mg＋1.0Mnは冷延板の転位セル形状が規則的で，多くは圧延方向に伸長していた。一方，粗大粒＋せん断帯，もしくは微細粒＋粗大晶出物から成る4.5Mg－C，4.5Mg＋0.5Feはせん断帯やDeformation Zoneによって冷延板の転位セル形状が不規則になっていた。

(2)　冷延板を焼なますと，4.5Mg－Fと4.5Mg＋1.0Mnは圧延方向に伸長した転位セルから等軸なサブグレインへと変化した。一方，転位セル形状の不規則性が大きい4.5Mg－Cと4.5Mg＋0.5Feはせん断帯やDeformation Zoneなどから優先的にサブグレイン化が始まり，焼なまし前に圧延方

向に伸長していた転位セルはサブグレイン化が遅れていた。

(3) 冷延板を焼なましたときには上記の組織変化が生じたことで，各方向で軟化挙動が異なり，降伏応力の異方性は変化した。更に，その異方性の挙動は大きく2つのグループに分かれた。すなわち，4.5Mg－F，4.5Mg＋1.0Mnの場合，ある焼なまし温度までは降伏応力の異方性は小さくなるが，更に焼なまし温度を上げると，逆に異方性は大きくなった。一方，4.5Mg－C，4.5Mg＋0.5Feは焼なまし温度が高くなるにつれ，降伏応力の異方性は小さくなった。

以上の結果から，転位セルの配列異方性は結晶粒径や晶出物，析出物等と密接に関係しており，これらの組織要因は降伏応力異方性に大きな影響を及ぼす。したがって，降伏応力の異方性制御には，ミクロ組織と転位セルの配列異方性の関係を考慮した材料設計が必要と思われる。

なお，この論文は，軽金属，**53**(2003)，61-66.を転載したものである。

参考文献

1) 井上博史：軽金属，**42**(1992)，358.
2) 高橋寛：シンポジウム予稿集「材料集合組織とその工学的応用に関する技術の現状と将来展望」，(1996)，5.
3) N. Hansen and D. Juul Jensen : Acta Metall. Mater., **40** (1992), 3265.
4) 佐久間尚幸，小松原俊雄，小松伸也：軽金属，**52** (2002)，53.
5) T. Sakuma, T. Komatsubara, and S.Komatsu : Mater. Sci. Forum, 396-402, no.2, (2002), 1055.
6) J. K. Edgar : Trans. AIME., **180** (1948), 225.
7) 西尾通卓，那須三郎，村上陽太郎：日本金属学会誌，**34** (1970)，1173.
8) V. G. Rivlin and G. V. Raynor : International Metals Reviews, no. 3, (1981), 133.
9) 馬場義雄，木村紘，斉藤莞爾，河合三弘：住友軽金属技報，July, (1975), 124.
10) 小松伸也，村松俊樹：軽金属，**50** (2000)，518.
11) David J. Lloyd, Ed. F. Butryn, and Moy Ryvola : Microstruct. Sci., **10** (1982), 373.
12) E.Koken and J. D. Embury : Scripta Met., **22** (1988), 99.
13) 村上雄，山本美樹夫，神尾彰彦，高橋恒夫：軽金属，**40** (1990)，538.
14) 小松伸也，池田勝彦，河本知広，田畑義昭，谷本孝弘：軽金属，**48** (1998)，335.
15) H.Inagaki and Kohara : Z.Metallkde, **88** (1997), 570.
16) 長谷川浩平，土田裕，久津見啓之，三田尾真司，藤田毅，荒木健治，大沢紘一，新倉正和：軽金属，**49** (1999)，107.
17) 伊藤良規，辻伸泰，斎藤好弘，宇都宮裕，左海哲夫：日本金属学会誌，**64** (2000)，429.
18) F. Humphreys and M. Hartherly : Recrystallization and Related Annealing Phenomena (1996), 164.
19) F. J. Humphreys : Acta Met., **25** (1977), 1323.
20) R. Sandstrom : Z. Metallkde, **71** (1980),681.

佐久間　尚幸 (Takayuki Sakuma)
深谷工場製造部

小松原　俊雄 (Toshio Komatsubara)
技術研究所　室長

ろう付加熱時のろう侵食に及ぼすブレージングシートの焼鈍条件の影響

Effect of Annealing Conditions of Brazing Sheet on Erosion during Brazing

福元　敦志　　　土公　武宜
Atsushi Fukumoto　　Takeyoshi Doko

自動車用熱交換器は主にろう付によって製造され，その際に溶融したろうが心材を侵食するエロージョンが発生することがある。エロージョンが発生するとブレージングシートの性能が低下するため，エロージョンを抑制した材料開発が望まれている。エロージョンを抑制するには，ろうが溶融する時に心材の再結晶が完了していることが必要である。そのため，H調質材が一般に用いられるが，成形性が低下する問題がある。ブレージングシートの最終焼鈍に連続焼鈍炉（CAL）を用いることで，ろう付時の再結晶を阻害する微細析出物の密度を小さくした。その結果，ろう付時のエロージョン抑制に必要な加工度を小さくし，成形性を向上することができた。

Automotive heat exchangers are mainly manufactured by brazing process. Erosion that is a phenomenon whereby core alloy is penetrated by molten filler alloy can occur during brazing. Because the performance of a brazing sheet is degraded when erosion occurs, there is a strong demand for materials research to inhibit erosion. Inhibition of erosion requires that the core alloy be completely recrystallized at the melting temperature of the filler alloy. Although H-temper materials are generally used to inhibit erosion, the formability of the brazing sheet is degraded. In this study, the density of fine precipitates that retard recrystallization of the core alloy is decreased by means of annealing using Continuous Annealing Line (CAL). As a result, the deformation level required to inhibit erosion is decreased, thus improving the formability of brazing sheets.

1.　はじめに

自動車用熱交換器（ラジエータ，コンデンサ，エバポレータ等）の組立てはろう付によって行われ，その際にエロージョン（ろう侵食）が発生することがある。熱交換器用材料には主にAl-Mn系合金（3000系合金）心材とAl-Si系合金（4000系合金）ろう材をクラッドしたブレージングシートが用いられる。約600℃で行われるろう付時に，溶融したろうが亜結晶粒や結晶粒界を介して高速拡散し，心材の一部もしくは大半がろうに侵食される現象がエロージョンである。エロージョンが発生すると，ブレージングシートの強度，耐食性，ろう付性が低下し，熱交換器の性能低下につながる恐れがある。そのため，エロージョンを低減する材料開発が望まれている。

エロージョン発生は，ろう付加熱時の心材の再結晶挙動と密接に関係がある。ろう溶融時に心材の再結晶が完了せずに加工組織が残存する場合や心材の再結晶粒が微細である場合にエロージョンが発生すると言われている[1),2)]。加工度の低い材料では加工組織が残存しやすく，加工度の高い材料では結晶粒が微細になる傾向がある。このエロージョンを抑制するために，結晶粒粗大化や金属組織の制御等の研究が行われている[1)～4)]。

エロージョンを抑制するには，適当な加工度に調整したH調質材（加工硬化した材料）を使用することが1つの方策として考えられるが，ひずみ量の増加に比例してブレージングシートの強度上昇や伸びの低下により成形性が低下する。エアコン用熱交換器の一種であるドロンカップ型エバポレータのタンク部などでは厳しい加工がなされ，使用するブレージングシートにはO調質材（焼きなましにより最も軟らかい状態になった材料）に近い成形性が求められる。しかしながら，O調質材を使用すると，成形加工後に**図1**に示すように低加工部でエロージョンが発生してしまうため，本部材にO調質材を適用することは難しい。

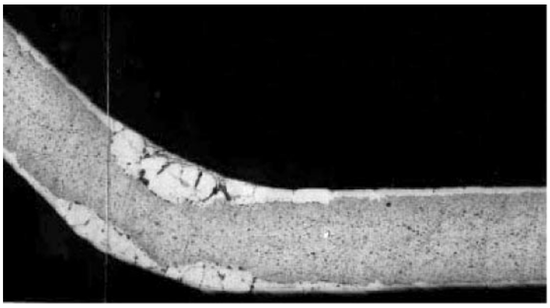


図1　低加工部におけるエロージョン
Fig.1 Erosion in lightly deformed area.

本研究では，エロージョン抑制と成形性向上の両立を達成するため，ブレージングシートの焼鈍条件に着目した。ろう付加熱時に再結晶しやすい心材を得ることで，エロージョン抑制に必要な加工度を小さくでき，成形性が向上できると考えた。そこで，一般にアルミニウム合金の焼鈍に用いられるバッチ式焼鈍よりも焼鈍後の冷却速度が速く，かつ保持時間の短い焼鈍条件にすることで，再結晶しやすい金属組織の心材を得ることを検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

図2に示すように心材（3003）の両面にろう材（4343）を10％クラッドした板厚0.43 mmのブレージングシートを作製した。心材，ろう材の化学成分を**表1**に示す。まず，DC鋳造により心材，ろう材の鋳塊を作製し，心材のみ均質化処理を行った。心材の両面にクラッド率10％でろう材を組み合わせて，熱間圧延で圧着し，さらに冷間圧延で板厚0.43 mmまで圧延した。このブレージングシートに焼鈍を行い，O調質材とした。

加工度とエロージョン発生の関係を調べるため，O調質材のブレージングシートに1，2，3，4，5，10，20，30，40％の加工をしたサンプルを作製した。1～5％の加工は，引張試験機によるストレッチ加工を用い，10～40％の加工は，冷間圧延により行った。

表1　供試材の化学組成
Table 1 Chemical composition of core and filler alloy.
(mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Al
心材　: 3003	0.25	0.65	0.15	1.15	bal.
ろう材 : 4343	7.5	0.2	0.05	―	bal.

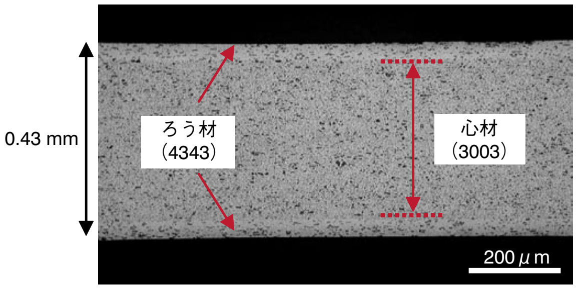


図2　供試材の構成
Fig.2 Construction of specimen.

表2　焼鈍条件
Table 2 Annealing conditions of brazing sheet.

	昇温速度	保持温度×時間	降温速度
硝石炉焼鈍	25℃/s	520℃×10s	空冷
バッチ式焼鈍	40℃/h	370℃×2h	40℃/h

2.2 焼鈍方法

最終焼鈍には，従来からアルミニウム合金の焼鈍に用いられるバッチ式焼鈍と，昇温速度がバッチ式焼鈍に比べて非常に速く，かつ高温での保持時間が短い硝石炉による焼鈍を用いた。使用した焼鈍条件を**表2**に示す。

2.3 特性評価

O調質材にしたブレージングシートに所定の加工（0～40％）を行った後，ろう付加熱を想定して窒素ガス雰囲気中において605℃で3 min保持し，その後炉外で空冷した。供試材のろう付加熱はすべて縦置きで行った。

ろう付加熱後の組織変化を調べるため，エッチングを行った後，光学顕微鏡観察を行った。O材化焼鈍前後の金属組織変化の観察にはTEMを用いた。機械的特性評価は，JIS 5号TPに所定の加工度の加工を加えた後，引張試験を実施した。

3. 実験結果

3.1 心材の金属組織

図3に最終焼鈍後の心材の光学顕微鏡組織を示す。確認される第2相粒子は数 μmオーダのサイズのものであり，鋳造時に形成された晶出物であると思われる。これらの晶出物は，加工度の大きさによっても変化はするが，

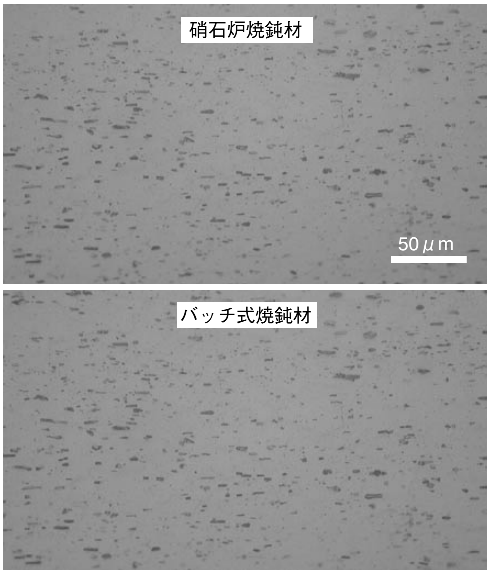


図3　心材のミクロ組織（L-LT面）
Fig.3 Microstructures of core alloy (L-LT section).

約1 μm以上のサイズで再結晶核の生成位置になると言われている[5),6)]。この晶出物の分布は，ろう付加熱時の心材の再結晶挙動に影響を与えるものである。**図4**に各焼鈍材の心材の晶出物分布を示す。また，それぞれの平均粒子径と分布密度についても**表3**に示す。晶出物分布は，光学顕微鏡写真を画像解析することで算出した。画像解析から各粒子の断面積を求め，そこから円相当粒径に換算した。これらの結果から，2つの焼鈍材の晶出物分布は，晶出物密度，平均粒子径ともに同等であった。

図5に各焼鈍材の心材の結晶粒組織を示す。硝石炉焼鈍は，バッチ式焼鈍に比べて，焼鈍時の昇温速度が非常に速いため，結晶粒径が小さくなった。

図6に心材のTEM観察結果を示す。バッチ式焼鈍を行った材料のみ，数nmオーダの微細析出物が多数確認できた。これらの微細析出物は，焼鈍前の材料では見られず，バッチ式焼鈍を行った際に析出したものと推定される。一方，硝石炉焼鈍を用いた場合は，バッチ式焼鈍材に見られたような微細析出物は見られなかった。**図7**に焼鈍前後のブレージングシートの電気比抵抗値を示す。比抵抗値は，心材中の元素の固溶量に比例しており，固溶量が多いほど比抵抗値が高くなる。硝石炉焼鈍材の比抵抗値は，焼鈍前の材料の比抵抗値とほぼ同等であったのに対し，バッチ式焼鈍材の比抵抗値は焼鈍前から大きく低下した。これは，バッチ式焼鈍を用いた場合の方が心材の固溶元素が減少し，析出量が増加したことを示している。

表3　心材中の晶出物の粒子径と密度
Table 3 Particle diameter and density of eutectic products in core alloy.

	平均粒子径 （μm）	晶出物密度 （個/mm2）
硝石炉焼鈍材	2.5	1.88×10⁴
バッチ式焼鈍材	2.4	1.93×10⁴

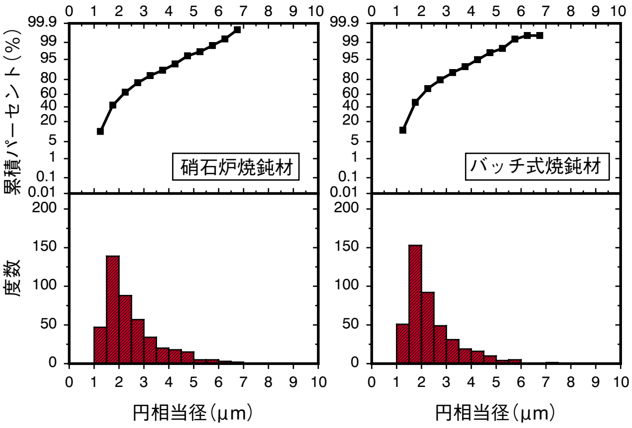


図4　心材の晶出物分布
Fig.4 Size distribution of eutectic products in core alloy.

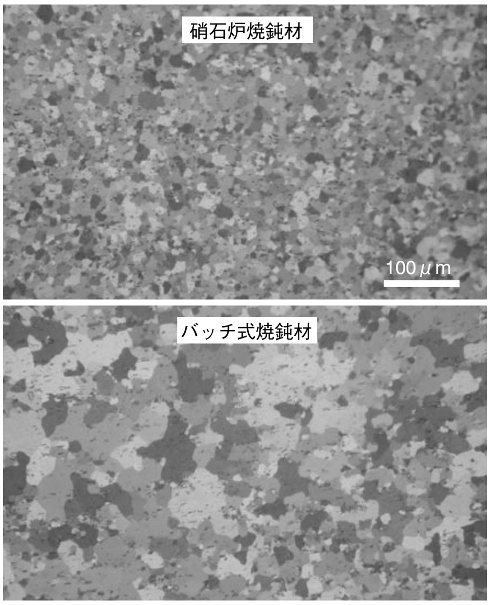


図5　ろう付加熱前の心材の結晶粒組織（L-LT面）
Fig.5 Grain structures of core alloy before brazing (L-LT section).

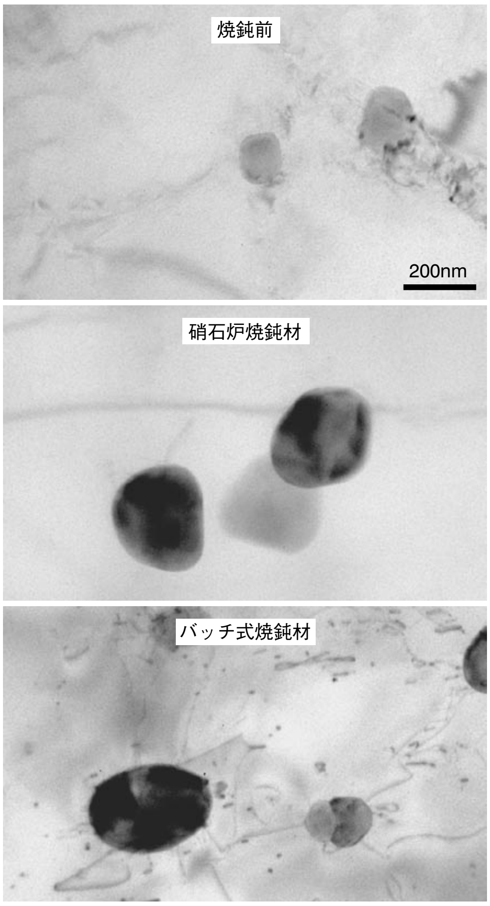


図6　焼鈍前後の心材のTEM像
Fig.6 TEM images of core alloy before and after annealing.

3.2 加工したサンプルのろう付加熱後のミクロ組織

図8に0～5%の加工を行ったサンプルのろう付加熱後の断面ミクロ観察結果を示す。いずれの焼鈍を用いた場合でも，0～2%の低加工領域ではエロージョンが確認された。バッチ式焼鈍を用いた場合，加工度が0～3%の範

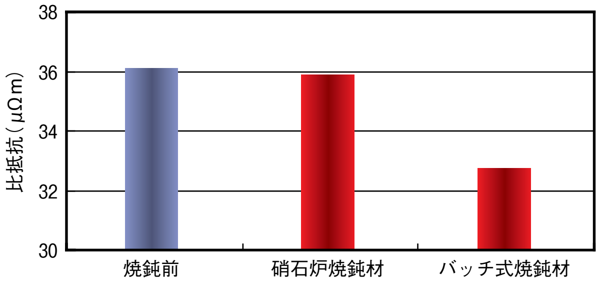


図7　焼鈍前後のブレージングシートの電気比抵抗値
Fig.7　Electric specific resistance of brazing sheet before and after annealing.

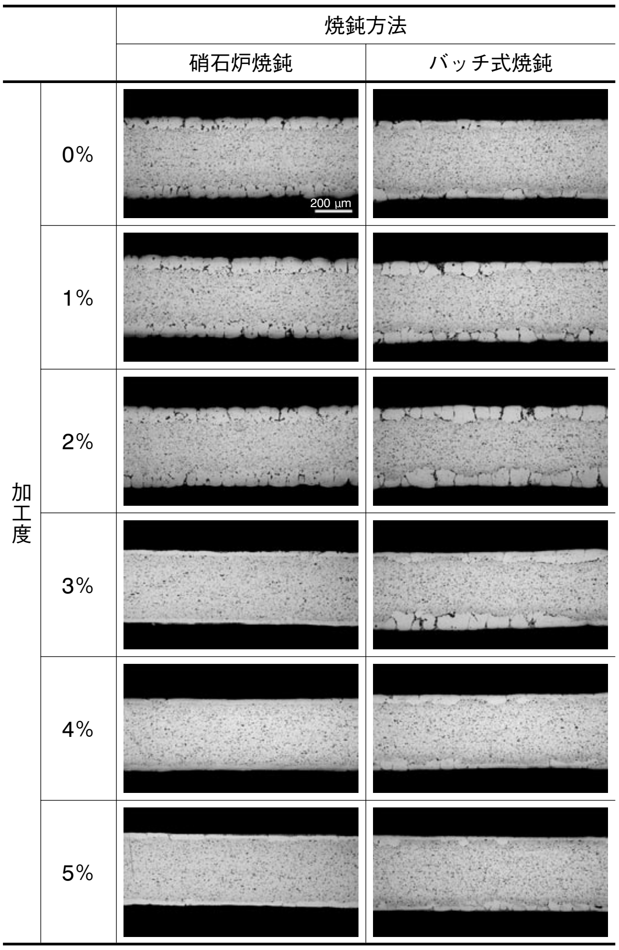


図8　各加工サンプルのろう付加熱後の光学顕微鏡組織（L-ST面）
Fig.8　Optical microstructures of L-ST section after brazing.

囲でのエロージョンが顕著であった。加工度4%でも若干エロージョンが起こっており，5%でほぼ健全な組織が得られた。硝石炉焼鈍を用いた場合，加工度0～2%ではバッチ式焼鈍材と同様，エロージョンが発生したが，加工度3%以上でエロージョンは抑制された。

図9に0～5%の加工を行ったサンプルのろう付加熱後の断面結晶粒観察結果を示す。加工度が0～2%の範囲では，焼鈍方法によらず，心材の結晶粒径はO調質材の結晶粒径と同様微細であった。硝石炉焼鈍を用いた場合，加工度3%以上で粗大な再結晶粒が確認できた。一方，バッチ式焼鈍を用いた場合は，加工度4%以下では結晶

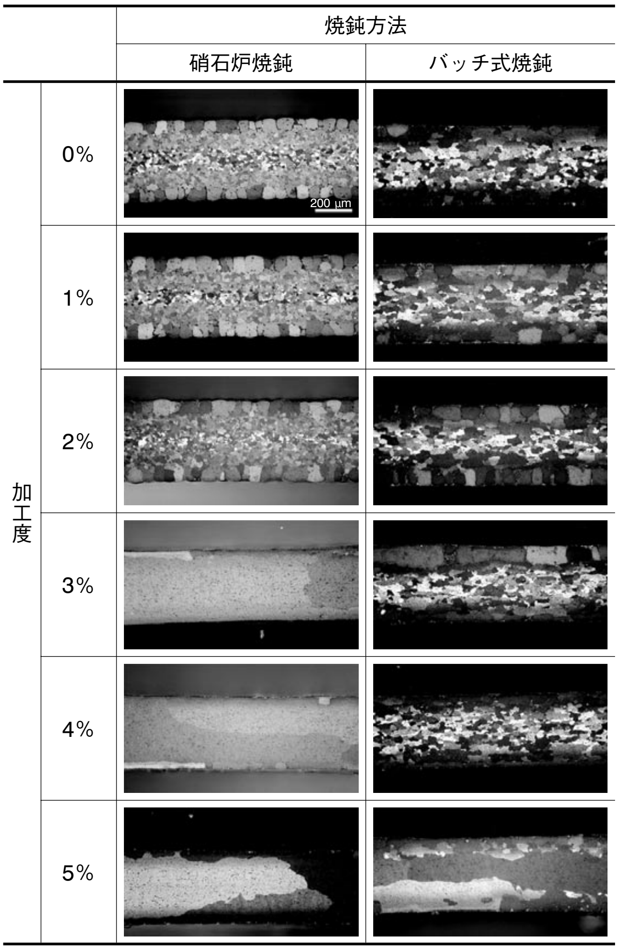


図9　各加工サンプルのろう付加熱後の結晶粒組織（L-ST面）
Fig.9　Grain structures of L-ST section after brazing.

粒は微細なままであり，再結晶が完了していない。加工度5%でも部分的に微細結晶粒が残存していた。

3.3　ろう付加熱後のエロージョン深さに及ぼす加工度の影響

図10に各焼鈍材のろう付加熱後のエロージョン深さと加工度の関係を示す。**図11**に示すように，エロージョン深さは残存ろうの最表面から心材への最大ろう拡散部までの距離を表している。エロージョン深さの算出には，光学顕微鏡観察の結果を用いた。どちらの焼鈍を用いた場合でも，低加工領域ではエロージョン深さは大きくなり，10%以上の高加工領域ではエロージョン深さが小さくなる傾向が見られた。

低加工領域でのエロージョン深さの変化に着目すると，硝石炉焼鈍を用いることで，バッチ式焼鈍材よりもより低加工度でエロージョンが抑制できた。硝石炉焼鈍材は，加工度2%以下ではエロージョン深さが大きいが，加工度3%以上ではエロージョン深さが減少した。バッチ式焼鈍材は，加工度2～3%でエロージョン深さがピークになり，その後減少傾向が見られた。しかし加工度5%でも，エロージョン深さは硝石炉焼鈍材の加工度3%におけるエロージョン深さより大きくなった。

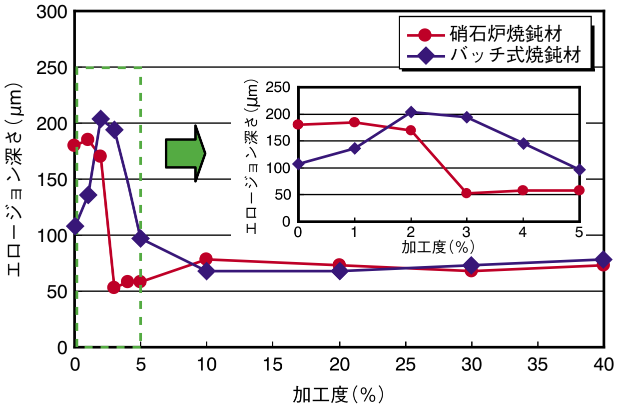


図10　各焼鈍材のエロージョン深さと加工度の関係
Fig.10　Relationship between deformation level varied from 0 to 40% before brazing and erosion depth after brazing.

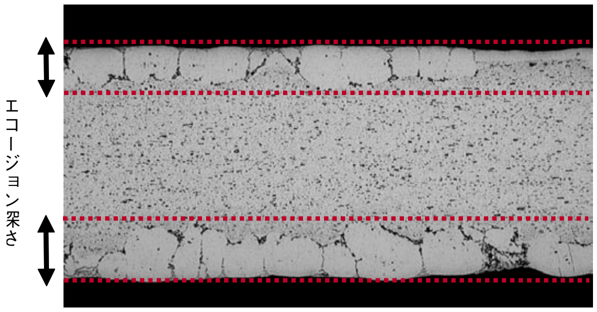


図11　エロージョン深さの定義
Fig.11　Definition of erosion depth.

加工度0%（O調質材）では，硝石炉焼鈍材のエロージョン深さがバッチ式焼鈍材のエロージョン深さよりも大きくなった。これは，O調質材の心材の結晶粒径によるものである。冒頭でも述べたように，溶融したろうの拡散経路の一つに心材の結晶粒界がある。図5に示したように，硝石炉焼鈍を用いた場合，焼鈍時の昇温速度がバッチ式焼鈍に比べて非常に速いために，結晶粒径が小さくなった。その結果，硝石炉焼鈍材はバッチ式焼鈍材よりもろうの拡散経路が多くなり，エロージョン深さが大きくなった。

本結果より，各焼鈍材ともに低加工領域ではエロージョンが発生し，このエロージョンを抑制するのに必要な加工度は，硝石炉焼鈍を用いた場合は3%，バッチ式焼鈍を用いた場合は5%以上であることが分かった。

3.4　加工度と機械的特性の関係

O調質材では板成形時に低加工領域が発生するため，エロージョンが発生する問題がある。そこで，あらかじめひずみを導入したH調質材にすることで，ろう付加熱時の加工組織残存を防ぎ，エロージョンを抑制できる。3.3の結果から，エロージョン抑制に必要な加工度は，硝石炉焼鈍材で3%，バッチ式焼鈍材で5%であった。**図12**，**13**に各焼鈍材の加工度と耐力，伸びの関係を示す。バッチ式焼鈍材の加工度5%における耐力は約110 MPa，伸びは27%であるが，硝石炉焼鈍材の加工度3%における耐力は約97 MPa，伸び31%であった。

最終焼鈍に硝石炉焼鈍を用いることで，耐力で13 MPa下げることができ，伸びは4%高くなった。また，図5で示したように硝石炉焼鈍材の心材結晶粒は等軸の微細結晶粒であるため，成形時の肌荒れや割れ等を抑制することができる。

4.　考察

エロージョン発生には，ろう付時の心材の再結晶挙動が大きく影響している。エロージョンを抑制するためには，ろうが溶融する時に，心材の再結晶が完了し，かつその結晶粒径が粗大であることが必要である。心材の再結晶と加工度（材料中のひずみ量）とは密接に関係しており，加工度がろう付時の心材の再結晶挙動に及ぼす影響についての模式図を**図14**に示す。材料中にひずみのないO調質材では，心材の結晶粒が微細でなければエロージョンは起こらないので，エロージョン深さは小さくなる。O調質材に少し加工した低加工領域の材料は，ひずみ量が小さいために再結晶の駆動力が十分に得られない。その結果，ろうが溶融するタイミングで十分に再結晶が完了せず，加工組織が残存することになる。この加工組織は，ろうの拡散経路になるので，エロージョン深さが大きくなる。さらに加工度が高くなると，再結

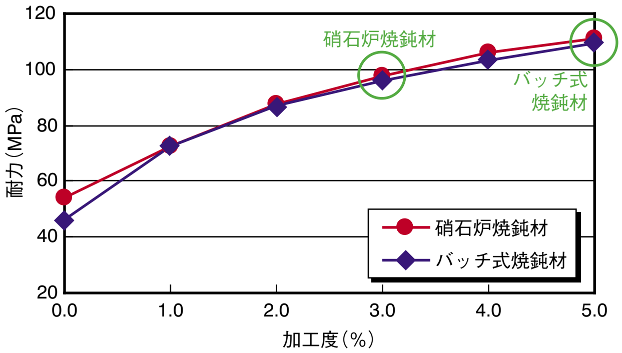


図12　加工度と耐力の関係
Fig.12　Relationship between deformation level and YTS.

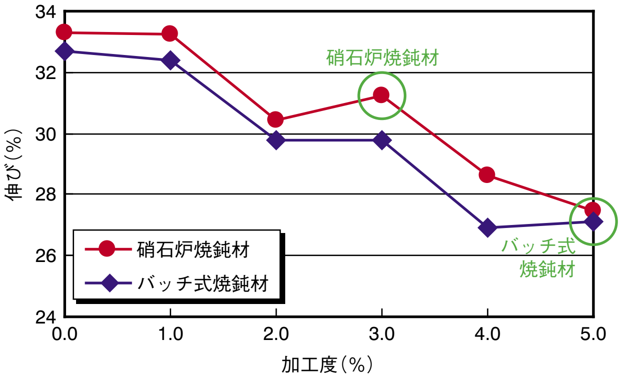


図13　加工度と伸びの関係
Fig.13　Relationship between deformation level and elongation.

晶の駆動力が得られ，加工組織は残存しなくなるのでエロージョンは起こらなくなり，エロージョン深さは小さくなる。ここから加工度が高くなるにつれてエロージョン深さが大きくなるのは，ひずみ量が大きくなるにつれて再結晶の核生成サイトが多くなり，結晶粒が微細になるからである。

本研究で検討した結果，ろう付時のエロージョン抑制に必要な加工度は硝石炉焼鈍を適用することで小さくすることができた。3.3で述べたように，バッチ式焼鈍を使用した場合，エロージョン抑制に必要な加工度は少なくとも5%であったのに対し，硝石炉焼鈍を使用した場合は，これよりも低い3%でも十分に抑制できた。これは，硝石炉焼鈍を使用した材料の方が，バッチ式焼鈍を使用した材料よりも再結晶しやすいことを示唆している。

再結晶に影響する因子として，分散粒子，固溶元素量，ろう付加熱前の初期結晶粒径が考えられる。分散粒子については，約1 μm以上の第2相粒子は核生成サイトになり，このサイズの粒子が多いほど再結晶時間は短くなる。再結晶の核になり得るサイズの粒子は，主に鋳造時に形成された晶出物であるが，図4，表3に示したように，各焼鈍材の心材の晶出物分布（サイズ，密度）は同等であった。一方，約0.1 μm以下の第2相粒子は，転位や亜粒界，再結晶界面の移動を妨げるため，再結晶を遅延する。図6に示すように，バッチ式焼鈍を行った場合は，数nmオーダの微細析出物が多く確認されたが，硝石炉焼鈍を行った場合は，これらは見られなかった。硝石炉焼鈍の場合，高温での保持時間がバッチ式焼鈍に比べてはるかに短く，かつ焼鈍後の冷却速度が速いため，これらの微細粒子の析出がほとんど起こらないと思われる。焼鈍中の析出量が少ないことは，図7に示した比抵抗値の結果を見ても明らかである。再結晶を遅延するこれらの微細析出物は，硝石炉焼鈍を行うことによってほとんど出ないことから，この材料は再結晶しやすくなったと言える。固溶したMnもドラッグ効果により再結晶を遅延するが，今回は固溶したMnよりも，微細に析出したMn系析出物の方が，再結晶を遅延する効果が大きかったと考えられる。初期の結晶粒径については，初期粒径

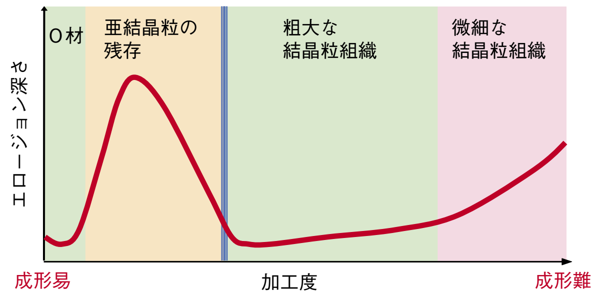


図14　加工度がろう付時の心材の再結晶挙動に及ぼす影響
Fig.14　Effect of deformation level on recrystallization behavior during brazingin core alloy.

が小さいほど粒界エネルギーが高くなり，再結晶温度が低くなる。硝石炉焼鈍を使用すると，昇温速度がバッチ式焼鈍に比べて非常に速いため，結晶粒が微細になる。そのため，硝石炉焼鈍材は初期粒径が小さく，バッチ式焼鈍に比べて再結晶温度は低くなる。

以上から，硝石炉焼鈍を使用すると，焼鈍中の微細粒子の析出を抑えることができ，かつ初期の結晶粒径を微細にすることができるので，バッチ式焼鈍を使用するよりも再結晶しやすい材料にすることができたと考えられる。

5. おわりに

ブレージングシートの最終焼鈍に昇温，降温速度が速く，高温での保持時間が短い焼鈍を用いることで，エロージョンを抑制するために必要な加工度を低くすることができた。その結果，ブレージングシートの機械的特性をよりO調質材に近づけることができるので，成形性の向上が期待できる。

本研究では，硝石炉焼鈍を用いて金属組織制御を行い，エロージョン抑制に必要な加工度の低減を試みた。工業的には，連続焼鈍炉（CAL：Continuous Annealing Line）を用いることで硝石炉焼鈍材と同等の金属組織が得られるので，同様の効果が得ることができる。最終焼鈍にCALを用い，かつエロージョン抑制に必要な低ひずみを加えた材料の量産化に成功しており，ろう付時のエロージョン抑制と成形性向上の両立を達成した。

参考文献

1）鈴木寿，伊藤吾朗，小山克己：軽金属，**34**（1984），708.
2）当摩建，麻野雅三，竹内庸：軽金属，**37**（1987），119.
3）A. Wittebrood, R.Benedictus, and K. Vieregge：Proceedings of ICAA-6,（1998），1459.
4）山内重徳，加藤健志：軽金属，**41**（1991），238.
5）F. J. Humphreys：Acta Metallugica, **25**（1977），1323.
6）P. R. Mould and P. Cotterill：J. Mater. Science, **2**（1967），241.

福元　敦志（Atsushi Fukumoto）
技術研究所

土公　武宜（Takeyoshi Doko, Ph.D）
工学博士
技術研究所　マネージャー

技術論文

Al-Si ろう材合金中の Si サイズによるろう付性の変化

Change in the Brazeability of Brazing Sheets with Different Si Particle Size in Al-Si Filler Alloy Layer

土公　武宜　Takeyoshi Doko
柳川　裕　Yutaka Yanagawa
田中　哲　Satoshi Tanaka

ブレージングシートは，アルミニウム合金の表層にAl-Si系のろう材合金を被覆したクラッド材であり，600℃付近に加熱されるろう付に使用される。これらは，自動車用の熱交換器に広く使用されている。ブレージングシートのろう付性に及ぼすろう材合金中のSi粒子径の影響を調査する目的で，異なったSi粒子径を有するブレージングシートを異なった鋳造方法によって作製した。ろう付加熱を行ったところ，溶融したろう材が流動する温度範囲は，微細，密なSi粒子を有するブレージングシートで低くなった。Si粒子の分布をコントロールすることはろう付性を制御する有効な手法になり得ると考えられる。

Brazing sheet is an aluminum alloy sheet for brazing at around 600℃ that has an Al-Si alloy filler layer on the surface, and it is widely used for manufacturing heat exchangers of automobiles. In order to investigate the effect of silicon particle size in the filler alloy of brazing sheets on the brazeability during controlled atmosphere brazing, brazing sheets with different silicon particle size were prepared by different casting methods, and these brazing sheets were brazed. It was found that the temperature range in which molten filler flowed became lower in the brazing sheet that had fine and dense silicon particles. To control the distribution of Si particle is thought to be an effective way to control the brazeablility.

1. はじめに

ブレージングシートはアルミニウム合金の表層にAl-Si系の合金を被覆したクラッド材であり，自動車用の熱交換器に使用されている。これらの材料は，加工，コア組み後に600℃付近の温度に加熱して，ろう材を溶融することによって一体化している。ろう付の方法は，非腐食性のフラックスを使用し，非酸化性の雰囲気中で加熱を行うCAB法（Controlled Atmosphere Brazing）が主流となっている。

近年，熱交換器の軽量化のために，ブレージングシートの薄肉化が重要になっている。ブレージングシートを薄肉化するためには，心材だけでなく，ろう材層も薄くすることも有効な手法である。しかし，ろう材層を薄くすると，ブレージングにより供給されるろう材量が減少し，フィレットが小さくなるという問題がある。

ろう付性に及ぼす合金添加元素の影響やろう付中のブレージングシートの再結晶挙動の影響については，報告されており[1)~3)]，これらの結果はすでにブレージングシートのろう付性改善に取り入れられている。

一方，Al-Siろう材合金中のSi粒子径もろう付性に影響を及ぼしている。Woodsはディップろう付でのろう付性に及ぼすSi粒子径の影響を報告している[4)]。しかしながら，ディップろう付では，加熱したフラックス中に材料を直接投入して加熱するために，ろう付中の昇温速度は大きく，その結果を現在主流のCAB法に直接当てはめることはできない。

本研究では，CAB法でのブレージングシートのろう付性に及ぼすSi粒子径の影響を調べることを目的として実験を行った。ろう材中のSi粒子径を変化させる手法には，NaやSrを微細化剤として添加する方法と鋳造時の冷却速度を変化させる方法がある。添加したNaやSrがろう付性に及ぼす影響を除外するために，本研究では，冷却速度の異なる2つの鋳造方法でSi粒子分布を変

化させたAl-Siろう材合金を作製した。

2. 実験方法

ブレージングシートにクラッドするろう材として，Al-11.5 mass%Si合金およびAl-7.5 mass%Si合金を双ロール鋳造および金型鋳造で実験室的に作製した。双ロール鋳造の板厚は8.5 mm，金型鋳造の板厚は25 mmである。**表1**に合金の分析値を示す。

得られたろう材を用い，**図1**の工程にて実験に使用するブレージングシートを作製した。まず，双ロール鋳造板は5 mmまで冷間圧延し，また，金型鋳造鋳塊は面削，熱間圧延により5 mm厚とし，合わせ前の皮材として準備した。心材には，3003合金に2.5 mass%のZnを添加した合金を金型鋳造により厚さ50 mmに鋳造し，両面を5 mmづつ面削したものを準備した。これらの心材と皮材を組み合わせ，熱間合わせ圧延により3.5 mmの板とし，さらに冷間圧延を行った。このようにして板厚0.5 mm，クラッド率10%(両面)のブレージングシートを得た。

得られたブレージングシートのろう付性をドロップ試験および逆T字継ぎ手試験により評価した。これらのろう付性評価は，**図2**に示す4室構成のCAB炉(ガス置換室，加熱室，ろう付室，冷却室)を用い，窒素ガス中で加熱して，行った。窒素ガスの酸素濃度は50 ppm，露点は－40℃である。ドロップ試験のろう付加熱パターンは，**図3**に示すように600℃にて3 minの加熱とした。また，図3のろう付加熱パターンの途中で加熱を中断し，加熱中のろう材の流動状態の変化を調べることも行った。すなわち，全部で6条件のろう付加熱を実施した。逆T字継ぎ手試験では，ドロップ試験との対応を調べる目的で，595℃に到達後,加熱を中断する条件の加熱のみを行った。

ドロップ試験方法について**図4**に示す。ドロップ試験は,ろうの流動量を評価し,ブレージングシートからフィレットへのろう材の供給量を求めるための試験である。すなわち，ろう付前のブレージングシートの重量を測定後ブレージングシートを吊るした状態でろう付加熱し，ろう付後のブレージングシートを所定の位置で切断して重量を測定する。これらの重量より，図中の式により，

表1　ろう材合金の化学組成
Table 1 Chemical compositions of filler alloy.　(mass%)

		Si	Fe	Al
双ロール鋳造	Al 11.5 mass%Si	11.5	0.3	bal.
	Al 7.5 mass%Si	7.5	0.3	bal.
金型鋳造	Al 11.5 mass%Si	11.7	0.2	bal.
	Al 7.5 mass%Si	7.8	0.2	bal.

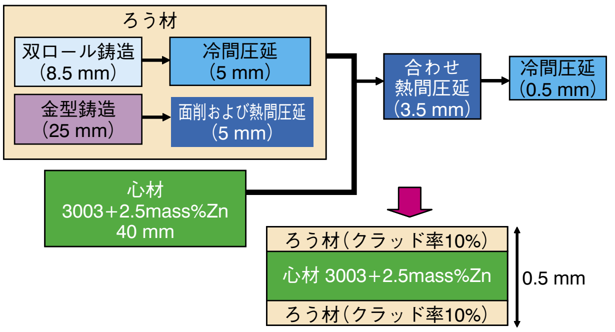


図1　実験に使用したブレージングシートの製造方法
Fig.1 Schematic diagram of experimental production of brazing sheet.

図2　実験に使用したろう付炉
Fig.2 Brazing furnace for the experiment.

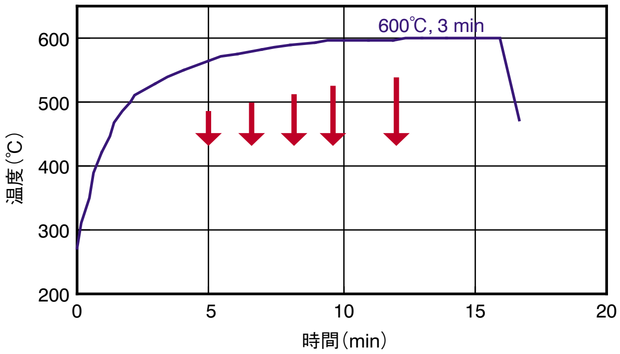


図3　ろう付け加熱条件
Fig.3 Heating pattern of brazing.

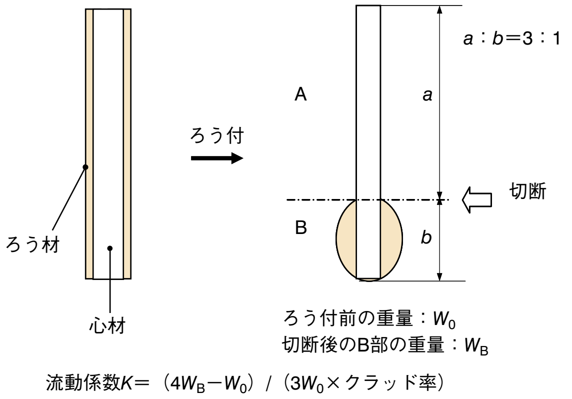


図4　ドロップ試験方法
Fig.4 Testing method for flow factor : Drop test method.

ろう材中の流動するろう材量の割合として流動係数を求める。流動係数の値は，例えばろうが全く流れないと0になり，100％ろう材層が流れると1になる。

なお，流動係数によるろう付性の評価は，本実験のようにろう材の厚さが等しい場合には適しているが，ろう材の厚さが異なる場合には適さないため，注意が必要である。その理由は以下の2つである。

ろう材表面に残存するろう材の量はろう材の厚さの影響を受けにくいため，ろう材が厚くなると，厚くなった分だけ流れるろう材の量が増す。流動係数は，流れたろう材の割合を求めているものであるため，同じろう材合金を使用していても，ろう材が厚くなるだけで流動係数は大きくなるためである。

さらに，例えば，ろう材厚さ50 μmでの流動係数0.5とろう材厚さ100 μmでの0.4では，実際流動しているろうの量は100 μmの方が多いことは明らかであるが，数値上は100 μmの方が小さく示されることも，注意を要する理由の一つである。

逆T字継ぎ手試験について**図5**に示す。この試験も，ろう付性の評価に使用されている。本実験では，ブレージングシートと3003合金を図のように組み合わせ，ろう付加熱を行った。ろう付の際には5 g/m^{2}のフッ化物系の非腐食性フラックスを塗布した。ろう付後に断面を研磨し，図中に示すフィレットの面積を測定した。

3.　実験結果

3.1　ろう材層の組織

Al-11.5 mass%Si合金の双ロール鋳造板および金型鋳造鋳塊のミクロ組織を**図6**および**図7**に示す。双ロール鋳造板のミクロ組織は微細であり，デンドライトセルサイズは約10 μmである。対して，金型鋳造鋳塊においては，デンドライトセルサイズは約100 μmである。

図8に鋳造時の冷却速度とデンドライトセルサイズとの関係を示す[5]。冷却速度が大きいとデンドライトセルサイズが小さくなる。双ロール鋳造での冷却速度と金型鋳造との冷却速度は約3桁違っており，上記の組織差が生じている。

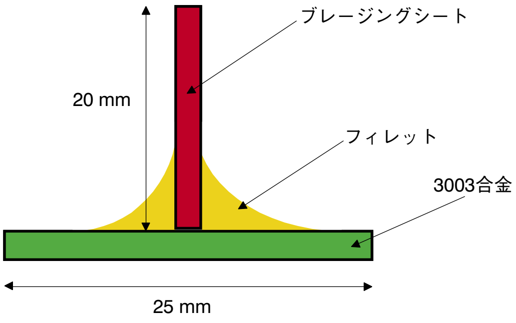


図5　逆T字継ぎ手試験方法
Fig.5　Reverse T-joint test method.

図9および**図10**にこれらのろう材を用いて作製したブレージングシートのミクロ組織を示す。図中の上側がろう材部である。双ロール鋳造で作製したろう材を使用したブレージングシートでのSi粒子径は1 μm以下であり，金型鋳造によるものは2～10 μmである。

3.2　ろう付性

ドロップテストの結果を**図11**に示す。横軸には600℃，3 minの保持時間に至るろう付中の加熱状態を示し，縦軸に流動係数を示す。ろう付加熱が進むにつれて以下の

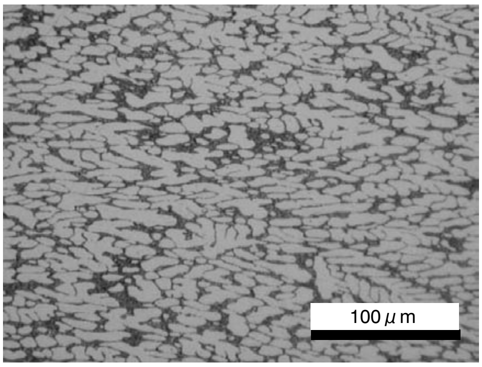


図6　双ロール鋳造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金鋳造板のミクロ組織
Fig.6　Micro structure of as cast sheet by twin roll casting of Al-11.5mass%Si filler alloy.

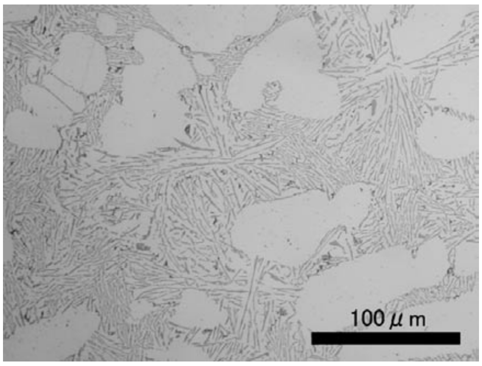


図7　金型鋳造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金鋳塊のミクロ組織
Fig.7　Micro structure of as cast ingot by book mold casting of Al-11.5mass%Si filler alloy.

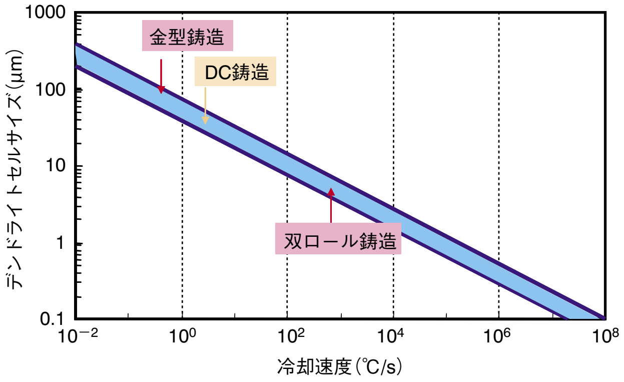


図8　デンドライトセルサイズと鋳造時の冷却速度との関係[5]
Fig.8　Relationship between DCS and cooling rate.

図9　双ロール鋳造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金を用いたブレージングシートのミクロ組織
Fig.9　Micro structure of brazing sheet with Al-11.5 mass%Si filler alloy layer by twin roll casting.

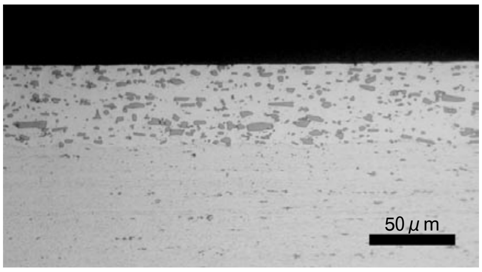


図10　金型鋳造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金を用いたブレージングシートのミクロ組織
Fig.10　Micro structure of brazing sheet with Al-11.5 mass%Si filler alloy layer by book mold casting.

状況が認められる。

どのブレージングシートでも580℃以下でろうの流動は観察されない。ろうの流動は585℃から595℃の間で顕著に認められる。この温度域はAl-Si合金の共晶温度である577℃より高い。ドロップ試験は，図3のようなブレージング加熱中の挙動を調べたものである。すなわち，非平衡状態を調べているため，ろうの流動は状態図の温度を反映していないと考えられる。

Si量の違いにより，流動係数は大きく異なる。この違いは，鋳造条件による違いより大きい。流動するろう材の量はAl-Si合金ろう材のSi量が多いほど大きい。これは，Al-11.5 mass%Si合金は共晶組成に近い組成で，Al-7.5 mass%Si合金は亜共晶組成であるため，585℃から595℃で，液相量の違いがろう材中のSi量によって生じているためである。

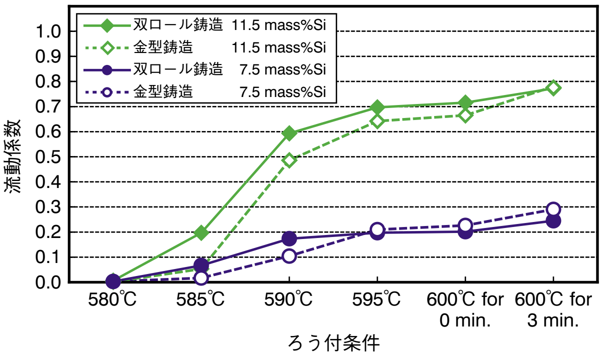


図11　ろう付加熱中のろう流動の変化
Fig.11　Variation in flow of filler during brazing heating.

ろう付完了後の600℃3 min加熱後の流動係数が組成によって大きく異なっている原因は，Al-7.5 mass%Si合金では，585℃から595℃で流動するろう材の組成が共晶組成のAl-12 mass%Siに近く，この溶融したろう材は下に流れ落ち，ろう材部に留まらないためと考えられる。すなわち，600℃に到達時のろう材部のSi量は7.5 mass%よりも低くなっているため，最終的に流動したろう材量は，600℃でのろう材合金の液相率と対応しないと考えられる。

Si粒子径がろうの流動に与える影響は，どちらの合金でも585℃から595℃の温度域で見られる。溶融したろうが流れる温度域は，Si粒子径が微細，密である双ロール鋳造材が粗大，疎な分布の金型鋳造よりも低い。しかしながら，600℃にて3 minのCAB完了後に流動したろう材の量はSi粒子のサイズによらず，ほぼ等しい。

ろう付加熱の595℃に加熱直後に取り出した逆T字継ぎ手試験の結果を**図12**に示す。フィレットサイズはどちらの鋳造条件のブレージングシートでもSi添加量により異なり，Si添加量が大きい方が大きい。また，双ロール鋳造法で製造したろう材を使用したブレージングシートのフィレットは金型鋳造で製造したろう材をしたものよりも大きい。これらのフィレットサイズの結果は，ドロップ試験で示される流動するろう材についての結果と同じである。

4.　考察

ろう材中のSi粒子径は585～595℃でのろうの流動に影響を及ぼしていた。この現象を考察するために，加熱装置を備えた光学顕微鏡を用い，加熱時のろう材層の溶融挙動について直接観察を行った。**図13**にブレージングシートの観察部位を示す。試験片のサイズは約4 mm角であり，観察面は圧延方向に平行な断面で，観察試験前に研磨を行った。加熱は窒素ガス中で**図14**に示すパターンで実施した。組織の変化はビデオ撮影し，特徴的

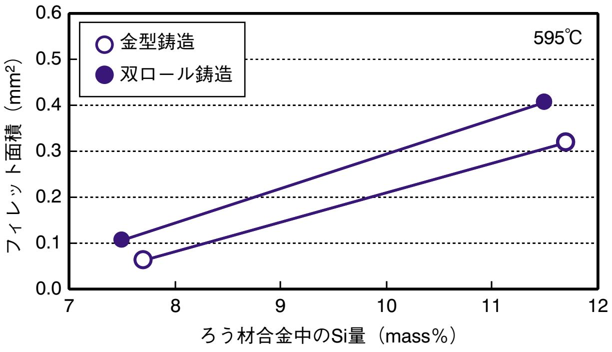


図12　逆T字継ぎ手試験結果（ろう付条件は595℃に到達後直ちに取り出し）
Fig.12　Result of Reverese T joint test. (Specimens were taken out immediately after reaching 595℃.)

な変化があった場面を抜き出した。

図15に双ロール鋳造法で作製したAl-11.5 mass%Si合金ろう材を有するブレージングシートの観察結果を，**図16**に金型鋳造法によるものを示す。

図中に記載した温度は装置の熱電対で測定した温度である。試験片と熱電対の熱容量に差があり，熱電対自身の温度が試験片より上がりにくいため，実際の試験片の温度は図中の温度よりもやや高いと考えられる。そのため，ドロップ試験の結果とろう材の溶融タイミングの温度が異なっている。この装置での観察の今後の課題である。ここでは，図15と図16を比較する際にのみこの温度を用いた。

まず，ろう材の溶融開始であるが，Si粒子を微細，密に有する双ロール鋳造ろう材では，溶融が全面的に均一に生じていた。対して，粗大，疎なSi粒子分布の金型鋳造ろう材ではSi粒子の周囲が局部的に溶融していた。

ろう材の流動タイミングは明らかに両者で異なっていた。双ロール鋳造ろう材においてはろう材が溶融開始後，わずかな時間で全面的に流動した。対して，金型鋳造のろう材では溶融開始してから流動開始までの時間が双ロール鋳造材より長く，流動開始してから全部のろう材流動までにも時間がかかった。すなわち，ろうの流動タイミングとSi粒子径との関係はドロップ試験，逆T字テストと一致している。

図17にこれらの現象を模式的にまとめた。図の上段がろう付前の状態であり，下段がろうが溶融開始した際を表わしている。ろう付加熱中にろうの溶融はSi粒子の周囲から起こる。それゆえ，微細，密なSi粒子の分布を有するろう材層は短時間で溶融する。一方，粗大，疎なSi粒子分布を有する場合は，Si粒子周囲が溶融してから，ろう材全面に溶融が広がるまである程度の時間がかかる。このことにより，Si粒子のサイズによって，ろう材が流動している温度範囲が異なっていると考察される。

以上の結果を熱交換器に用いられるブレージングシートに当てはめてみる。

ブレージングシートの薄肉化が進むことにより，心材へのろうの侵食を最小限にするためにろう付温度を厳密にコントロールすることが必要になってきている。すなわち，ろう材合金の融点を少し越えた温度以上には材料温度が上がらないようにコントロールする必要性が出てきている。また，熱交換器中には，ろう付中に温度が上がりにくい厚めの部材と温度が上がりやすい薄めの部材が混在しており，必要な継ぎ手部位に必要なろう材量を

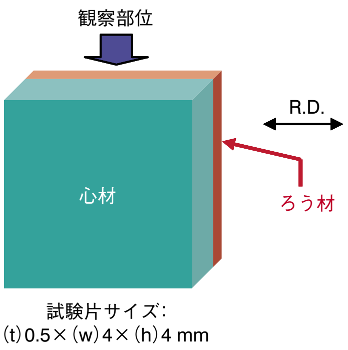


図13　加熱中の直接観察を行った試験片
Fig.13　Specimen for direct observation during heating.

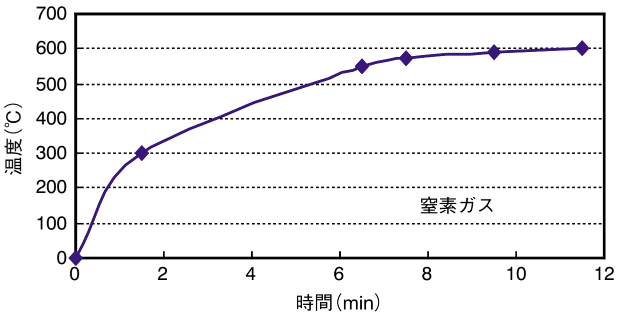


図14　直接観察を行った加熱のパターン
Fig.14　Heating pattern for direct observation.

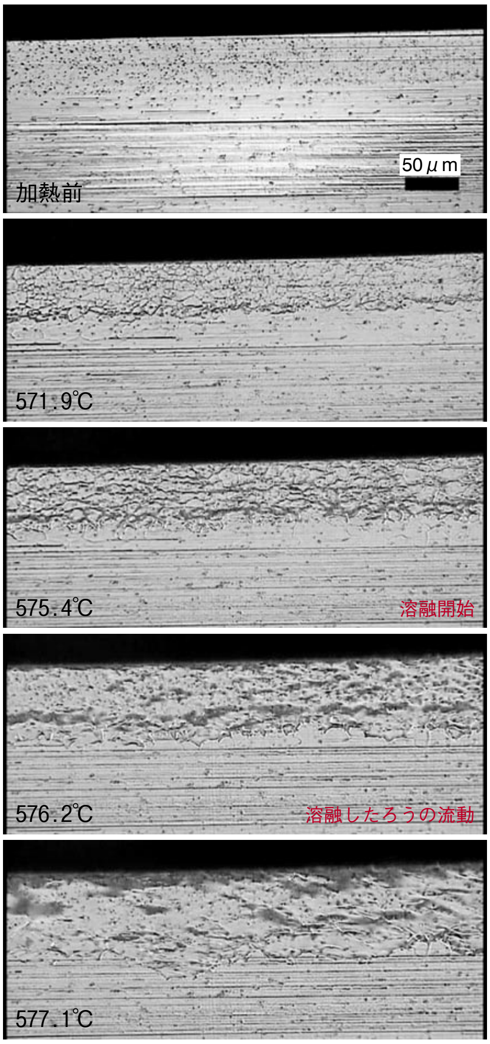


図15　直接観察による加熱中のブレージングシートの組織変化（ろう材は双ロール鋳造法によるAl-11.5 mass%Si合金）
Fig.15　Variation in micro structures of brazing sheet by direct observation during heating. (Filler is Al-11.5 mass%Si alloy by twin roll casting.)

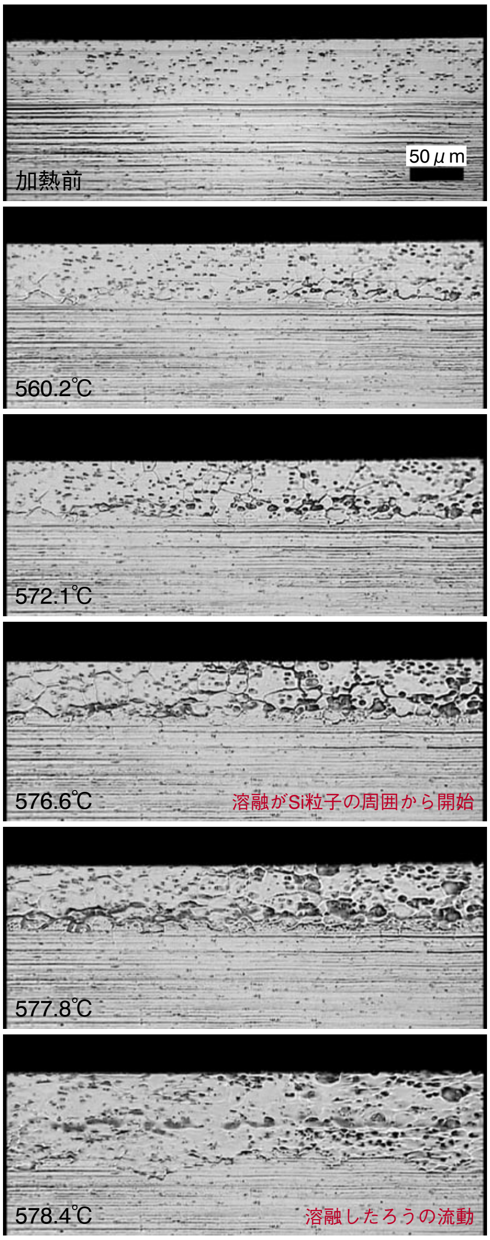


図16　直接観察による加熱中のブレージングシートの組織変化（ろう材は金型鋳造法によるAl-11.5 mass%Si合金）
Fig.16　Variation in micro structures of brazing sheet by direct observation during heating. (Filler was Al-11.5 mass%Si alloy by book mold casting.)

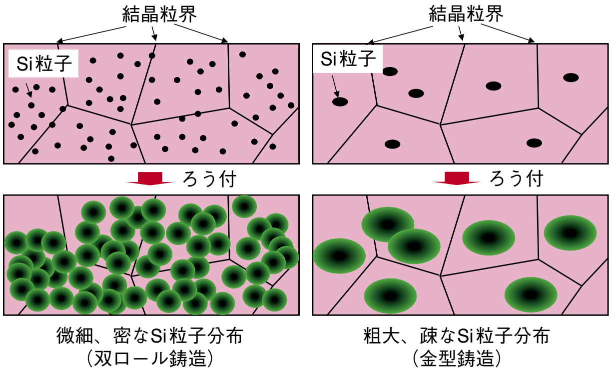


図17　ろう材合金の溶融の模式図
Fig.17　Schematic figure of filler alloy during melting.

確保するために，ろう材の溶融タイミングを考えることも必要になってきている。Si粒子分布のコントロールにより、上記課題の有効な解決策を提供できる可能性がある。

5.　おわりに

ろう材合金の鋳造方法を双ロール鋳造法および金型鋳造法に変化させることにより，異なったSi粒子分布のろう材層を有するブレージングシートを作製し，ろうの流動性について調べた。

600℃にて3 minのCAB法での加熱完了後のろう材の流動量はAl-Si合金中のSi添加量により異なっており，Si粒子分布の影響を受けていなかった。ろう付加熱途中でのろう材の流動にSi粒子径の影響が観察された。溶融したろう材が流動する温度域は，微細，密なSi粒子を有するろう材のブレージングシートで，粗大，疎なSi粒子のものより低くなった。

参考文献

1）鈴木壽，伊藤吾郎，小山克己：軽金属，**34**（1984），708.
2）山内重徳，加藤健志：軽金属，**41**（1991），238.
3）伊藤吾郎，鈴木壽：軽金属，**37**（1987），754.
4）R. A. Woods : Aluminium, **54**（1978），444.
5）三木功，小菅長弓，長浜勝介：軽金属，**25**（1975），1.

土公　武宜（Takeyoshi Doko, Ph.D）
工学博士
技術研究所　マネージャー

柳川　裕（Yutaka Yanagawa）
技術研究所

田中　哲（Satoshi Tanaka）
技術研究所

技術論文

アルミニウム合金鋳塊におけるバットカール現象のシミュレーション解析

Numerical Simulation of Butt Curl Phenomena during Aluminum DC Casting

石川　宣仁
Nobuhito Ishikawa

プレートやシートコイルのアルミニウム合金圧延材を製造するには，まずDC鋳造(Direct Chill Casting)によって鋳塊を製造する必要があるが，その鋳造初期で発生するバットカール(鋳塊底部の反り上がり)は湯漏れや鋳塊割れの原因となり生産性を低下させている。この発生メカニズムを究明するために，凝固ひずみと熱ひずみを明確に区別する熱応力モデルを開発した。これにより，サンプ近傍の引張応力による鋳塊底部中心廻りのモーメント力がバットカール成長に重要であることを明らかにした。実機と同じく，2次冷却水が鋳塊尻部に衝突する時点からバットカールが急成長し，その後鋳塊尻部が冷却剛体化することにより成長が鈍化する過程を精度よく再現することができた。

For the production of aluminum plates and sheet coils, sound ingots need to be produced in the Direct Chill (DC) casting firstly. In the early stage of the casting, however, butt curl appears tending to decrease productivity through fatal defects such as metal bleeding and hot cracking. In order to investigate the mechanism of butt curl growth, a thermo-mechanical model has been developed, in which solidification shrinkage is handled to be definitely different from thermal strain. It is revealed that a torque moment due to tensile stresses along sump profile is important as a driving force of butt curl. The model can also reproduce the butt curl growth in real casting well, in which butt curl grows drastically as soon as the peripheral surface of the bottom shell is quenched by secondary cooling, and after some withdrawal its growth rate decreases due to the increase of flexural rigidity.

1.　はじめに

アルミニウムDC鋳造ではバットカールと称する**図1**のような鋳塊尻部の反り上がり現象があり，これによる不具合として鋳塊短辺からの湯漏れ，鋳塊尻割れ，あるいは鋳塊尻形状の非対称に起因する鋳塊曲がりがある。いずれの不具合も程度が悪い場合には鋳塊全部が不良品となり鋳造歩留の低下を招く。また，バットカールに伴って発生する“くびれ”と称する鋳塊尻短辺側の凹形状についても，製品幅確保のためにその位置までの切断除去を余儀なくされ，鋳造歩留改善のためにはバットカール低減対策が必要である。

従来から活用されているバットカール抑制法としては，2次冷却能を低減させるCO_2法，パルスウォータ法，エアーターボ法があり，最近では2次冷却水の突出角度

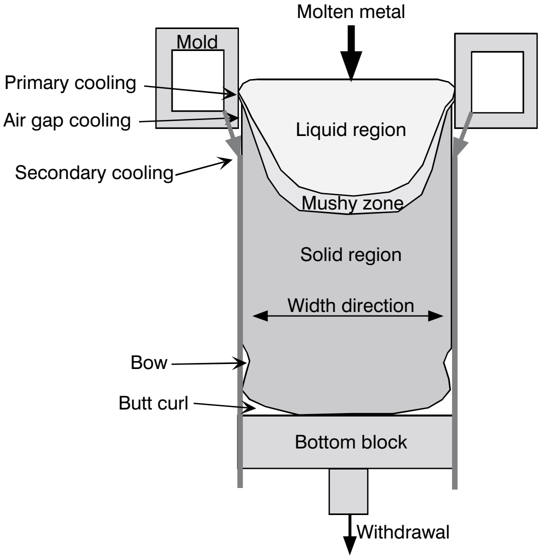


図1　DC鋳造の概略図
Fig.1　Schematic illustration of aluminum DC casting.

を大小2つ持つ鋳型や底の深い形状の受台が応用されつつある。しかしながら，例えばCO_2法では炭酸ガス混入度合いが冷却水中のイオン濃度の影響を受けるため，水質が安定しない時には過剰なる徐冷状態に陥り鋳塊尻の溶融や尻割れを引き起こす危険性がある。このように上記対策技術の使用においては適正条件に設定する必要があるが，各社でアルミ鋳造設備仕様が微妙に異なるため正にノウハウ技術となって一般性を持ち難い所がある。

バットカールの発生メカニズム研究については，Doroste[1)]や常川[2)]らが実施した位置センサを鋳塊尻に鋳込ませてのバットカール成長の定量測定があり，2次冷却水が鋳塊尻に衝突する時点からバットカールが急成長することを報告している。しかし，彼らの報告は現象論的にバットカール成長メカニズムの真髄を良く捕らえているものの凝固応力的な説明として不充分さがあるため，筆者は弾塑性ひずみ増分理論に基づく凝固応力モデルを開発し，熱ひずみと凝固ひずみを区別した取り扱いでバットカール成長過程を計算し，現象論との比較評価を行うことにした。解析では，鋳込み開始からバットカール成長が終息するまでの1500 mm降下長さを追跡計算し，初期（溶湯）鋳塊形状に対する座標変化量からバットカール量を算出した。特に，バットカール急成長のタイミングにおける冷却条件と鋳塊尻部の温度，凝固状態，サンプ面に働く応力状態に注意を払い，一連のバットカール成長過程を支配する駆動原理を読み取ることにした。

2. 理論

当該凝固応力モデルでは，鋳造時に発生する温度，ひずみ，応力を考慮するため温度モデルと応力モデルを結合しており，計算時間ステップ毎に各モデルを交互に解きながら計算結果を受け渡す形式となっている。計算体系は**図2**のごとく鋳塊の対称性を考慮して1/4象限の仮想溶湯鋳塊を対象とし，境界冷却条件が鋳造方向と反対に鋳造速度で移動する計算方式とした。

2.1 温度モデル

鋳塊内部の温度計算では潜熱を考慮するため温度回復法を用いた。すなわち，まず潜熱を考慮しない非定常熱伝導方程式(1)を解き，この結果に潜熱に相当する温度分だけ補正を加えた中間液相温度(2)を再定義する。この時の固相率増分は式(3)で計算する。

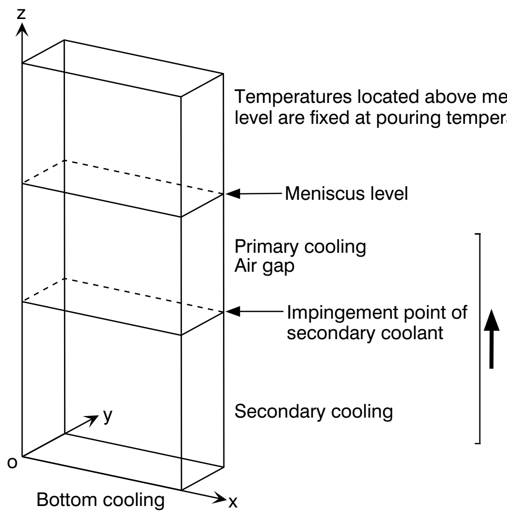


図2　1/4対称の計算体系と境界条件
Fig.2　Computational quarter domain and boundary condition.

$$\rho C\frac{\partial T}{\partial t}=\kappa\nabla^2 T \tag{1}$$

$$T_{\mathrm{LI}}=T_{\mathrm{L}}-\left(T_{\mathrm{L}}-T_{\mathrm{S}}\right)f_{\mathrm{S}} \tag{2}$$

$$\Delta f_{\mathrm{S}}=\frac{C\left(T_{\mathrm{LI}}-T\right)}{L} \tag{3}$$

一方，鋳塊表面での温度計算は，式(4)の熱伝達方程式で考え，鋳型冷却（1次冷却）及びエアーギャップ域における熱伝達係数として鋳塊及び鋳型の測温データから逆算した式(5)のようなエアーギャップに依存する形式を与えた。また，2次冷却域での熱伝達係数は，実機鋳塊温度測定及び高温ブロック冷却実験から**図3**のように鋳塊表面温度の関数として与えた。

$$\kappa\nabla T=-h\left(T-T_{\infty}\right) \tag{4}$$

$$h=h_{\mathrm{m}}\left(\frac{b}{gap+b}\right)^{c} \tag{5}$$

2.2 応力モデル

応力モデルの式展開では，ひずみ増分理論に基づく弾

変数の説明

T：温度，T_L：液相線，T_S：固相線，f_S：固相率，L：潜熱，ρ：密度，C：比熱，κ：熱伝導度，h：熱伝達係数，T_∞：境界温度，α：線膨張係数，β：凝固収縮率，ε^e：弾性ひずみ，ε^p：塑性ひずみ，ε^T：熱ひずみ，ε^S：凝固ひずみ，$\bar{\varepsilon}_p$：相当塑性ひずみ，σ：応力，$\bar{\sigma}$：相当応力，σ_0：流動応力，f：後続の降伏関数，Λ：塑性ひずみ法線則の係数，D^e：弾性応力－ひずみ行列，D^p：塑性応力－ひずみ行列，H'：ひずみ硬化係数，G：せん断弾性係数，σ'：偏差応力，τ：せん断応力，ϕ：位置座標，温度に対する形状関数，φ：変位増分に対する形状関数，B：ひずみ－変位行列，Δt.：時間増分，dS：面積要素，dV：体積要素

なお，ギリシャ添字は行列あるいはベクトル成分を表し，行列計算での添え字重複は加算を意味する。

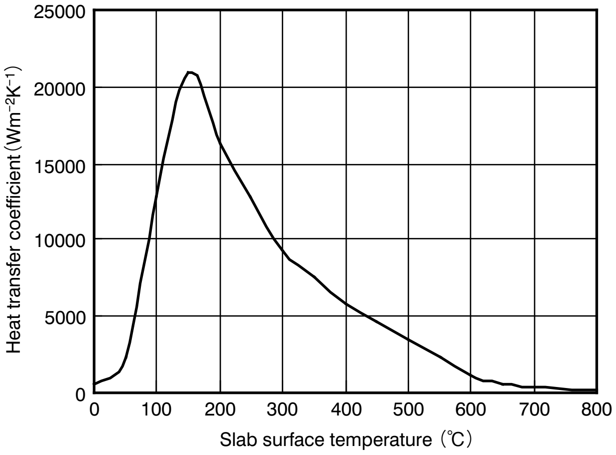


図3　２次冷却の熱伝達係数
Fig.3 Heat transfer coefficient of secondary cooling.

塑性理論からモデルの構成式[3), 4)]を導いた。ただし，実際の計算に当たっては，アルミDC鋳造でのサンプが浅いことから溶湯静水頭のサンプ面に与える表面力を無視し，重力による体積力も内部応力に比べ絶対値が小さいとして無視した。また，液相域での応力計算では後述のように流動応力の温度依存性を通じて応力発生があるが，関係式中の液相ヤング率が小さいためほとんどゼロ応力となる。

なお，本モデルではデンドライト中への溶湯補給効果や実際応力発生の準固相温度[5), 6), 7)]の考え方は取り扱われていないことを断っておく。

2.2.1 構成式

ひずみ増分理論に基づき，全ひずみ増分を弾性ひずみ，塑性ひずみ，熱ひずみ及び凝固ひずみの各増分和で与える。

$$\Delta\varepsilon_\alpha = \Delta\varepsilon_\alpha^{\mathrm{e}} + \Delta\varepsilon_\alpha^{\mathrm{p}} + \Delta\varepsilon_\alpha^{\mathrm{T}} + \Delta\varepsilon_\alpha^{\mathrm{S}} \tag{6}$$

熱ひずみと凝固ひずみをそれぞれ，固相域，固液共存域においてのみ有効であるとし，また等方的であると仮定した。特に，式(8)の凝固ひずみは，バットカール変形や熱間割れの起因となる固液共存域での応力集中[5)]を表現する上で非常に重要であり，熱ひずみ中に凝固ひずみを繰り込む簡便形式は不適切であると考えている。

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{T}} = \left[\alpha\Delta T \quad \alpha\Delta T \quad \alpha\Delta T \quad 0 \quad 0 \quad 0\right]^{\mathrm{T}} \times f_{\mathrm{S}} \tag{7}$$

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{S}} = \left[\beta\Delta f_{\mathrm{S}} \quad \beta\Delta f_{\mathrm{S}} \quad \beta\Delta f_{\mathrm{S}} \quad 0 \quad 0 \quad 0\right]^{\mathrm{T}} \times \left(1 - f_{\mathrm{S}}\right) \tag{8}$$

次に，鋳塊の塑性変形閾値を与えるため，後続の降伏関数fとしてミーゼスの降伏条件と等方硬化則に従い，相当塑性ひずみを硬化パラメータとする関数型を採用した。

$$f\left(\sigma_\alpha, \bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}, T\right) = \bar{\sigma} - \sigma_0\left(\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}, T\right) \tag{9}$$

なお，当該モデルでは簡便的に物性値を一定としているため，式(9)中には液相から完全固相への相変態率依存性[4)]は無視されている。

式(9)及び弾性ひずみに対するフックの法則，塑性状態におけるプラガーの適応条件，塑性ひずみの法線則，塑性ひずみと相当塑性ひずみの関係式を用いて式変形を行うと，最終的に当該モデルの構成式(14)を得ることができる。

$$\Delta\sigma_\alpha = D_{\alpha\beta}^{\mathrm{e}}\,\Delta\varepsilon_\beta^{\mathrm{e}} \tag{10}$$

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial\sigma_\alpha}\Delta\sigma_\alpha + \frac{\partial f}{\partial\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}}\Delta\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}} + \frac{\partial f}{\partial T}\Delta T = 0 \tag{11}$$

$$\Delta\varepsilon_\alpha^{\mathrm{p}} = \Lambda\frac{\partial f}{\partial\sigma_\alpha} \tag{12}$$

$$\Delta\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}} = \left(\frac{2}{3}\Delta\varepsilon_\alpha^{\mathrm{p}}\Delta\varepsilon_\alpha^{\mathrm{p}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{13}$$

$$\Delta\sigma_\alpha = \left(D_{\alpha\beta}^{\mathrm{e}} + D_{\alpha\beta}^{\mathrm{p}}\right)\left(\Delta\varepsilon_\beta - \Delta\varepsilon_\beta^{\mathrm{T}} - \Delta\varepsilon_\beta^{\mathrm{S}}\right) - \frac{1}{S}D_{\alpha\beta}^{\mathrm{e}}\frac{\partial f}{\partial\sigma_\beta}\frac{\partial f}{\partial T}\Delta T \tag{14}$$

ここで，応力－ひずみ行列D^{p}は塑性状態で有効となる項であり，式(15)のように偏差応力で表現される。

$$D_{\alpha\beta}^{\mathrm{p}} = -\frac{1}{S}D_{\alpha\mu}^{\mathrm{e}}\frac{\partial f}{\partial\sigma_\mu}\frac{\partial f}{\partial\sigma_\nu}D_{\nu\beta}^{\mathrm{e}} = \frac{-1}{\dfrac{\bar{\sigma}^2 H'}{9G^2} + \dfrac{\bar{\sigma}^2}{3G}}\begin{bmatrix}\sigma'_x\\ \sigma'_y\\ \sigma'_z\\ \tau_{xy}\\ \tau_{yz}\\ \tau_{zx}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma'_x\\ \sigma'_y\\ \sigma'_z\\ \tau_{xy}\\ \tau_{yz}\\ \tau_{zx}\end{bmatrix}^{\mathrm{T}} \tag{15}$$

なお，後続の降伏関数に2次形式を用いた場合でも導出される応力－ひずみ行列D^{p}は式(15)と全く同じになることを注意する。

2.2.2 負荷・除荷判定

負荷・除荷判定は，後続の降伏関数曲面に立つ塑性ひずみ増分の係数Λの状態によって次のように判定する。

$$\begin{aligned} &f = 0 \quad , \quad \Lambda \geq 0 \text{ の場合は，（中立）負荷状態} \\ &f = 0 \quad , \quad \Lambda < 0 \text{ の場合は，除荷状態} \end{aligned} \tag{16}$$

なお，係数Λは，後続の降伏関数(9)の場合には相当塑性ひずみ増分に等しくなることを注意する。

3. 有限要素化

当該凝固応力モデルの有限要素化ではアイソパラメトリック要素（6面体，8節点）を用い，要素内の任意点の位置，温度，変位増分を節点データと形状関数の1次結合で表現する。

$$X = \phi_\alpha x_\alpha \tag{17}$$

$$T = \phi_\alpha T_\alpha \tag{18}$$

$$\Delta U_\alpha = \varphi_{\alpha\beta} \Delta d_\beta \tag{19}$$

3.1 温度モデルの有限要素化

温度モデルの有限要素化は式(1)，(4)に対しガラーキン法を用いることにより，各節点温度の連立方程式として得られる。

$$C_{\alpha\beta}\frac{\partial T_\beta}{\partial t} + \left(K^1_{\alpha\beta} + K^2_{\alpha\beta}\right) T_\beta = F_\alpha \tag{20}$$

ここで，

$$C_{\alpha\beta} = \rho C \int \phi_\alpha \phi_\beta \, \mathrm{d}V \tag{21}$$

$$K^1_{\alpha\beta} = \kappa \int \left(\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial x}\frac{\partial \phi_\beta}{\partial x} + \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial y}\frac{\partial \phi_\beta}{\partial y} + \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial z}\frac{\partial \phi_\beta}{\partial z} \right) \mathrm{d}V \tag{22}$$

$$K^2_{\alpha\beta} = h \int \phi_\alpha \phi_\beta \, \mathrm{d}S \tag{23}$$

$$F_\alpha = h T_\infty \int \phi_\alpha \, \mathrm{d}S \tag{24}$$

さらに，時間に関してもクランク－ニコルソン法で離散化して最終的な当該温度モデルの有限要素式を得る。

$$\left[\frac{1}{2}\left(K^1_{\alpha\beta} + K^2_{\alpha\beta}\right) + \frac{1}{\Delta t} C_{\alpha\beta}\right] T_\beta (t + \Delta t) = \left[-\frac{1}{2}\left(K^1_{\alpha\beta} + K^2_{\alpha\beta}\right) + \frac{1}{\Delta t} C_{\alpha\beta}\right] T_\beta (t) + F_\alpha \tag{25}$$

3.2 応力モデルの有限要素化

応力モデルの有限要素化では，仮想仕事の原理を通じて最終的に節点変位増分関する連立1次方程式(剛性方程式)として得る。

$$\left(K^{\mathrm{e}}_{\alpha\beta} + K^{\mathrm{p}}_{\alpha\beta}\right) \Delta d_\beta = \Delta f^{\mathrm{S}}_\alpha + \Delta f^{\mathrm{V}}_\alpha + \Delta f^{\mathrm{Te}}_\alpha + \Delta f^{\mathrm{Tp}}_\alpha + \Delta f^{\mathrm{Se}}_\alpha + \Delta f^{\mathrm{Sp}}_\alpha + \Delta f^{\mathrm{Y}}_\alpha + \Delta f^{\mathrm{R}}_\alpha \tag{26}$$

右辺は，表面力，体積力，熱ひずみ増分，凝固ひずみ増分，流動応力の温度依存性に関係する荷重項及び残渣項である。

$$K^{\mathrm{e/p}}_{\alpha\beta} = \int B_{\mu\alpha} D^{\mathrm{e/p}}_{\mu\lambda} B_{\lambda\beta} \mathrm{d}V \tag{27}$$

$$\Delta f^{\mathrm{S}}_\alpha = \int \varphi_{\beta\alpha} \Delta F^{\mathrm{S}}_\beta \mathrm{d}S \tag{28}$$

$$\Delta f^{\mathrm{V}}_\alpha = \int \varphi_{\beta\alpha} \Delta F^{\mathrm{V}}_\beta \mathrm{d}V \tag{29}$$

$$\Delta f^{\mathrm{Te/p}}_\alpha = \int B_{\mu\alpha} D^{\mathrm{e/p}}_{\mu\lambda} \Delta \varepsilon^{\mathrm{T}}_\lambda \mathrm{d}V \tag{30}$$

$$\Delta f^{\mathrm{Se/p}}_\alpha = \int B_{\mu\alpha} D^{\mathrm{e/p}}_{\mu\lambda} \Delta \varepsilon^{\mathrm{S}}_\lambda \mathrm{d}V \tag{31}$$

$$\Delta f^{\mathrm{Y}}_\alpha = \int B_{\mu\alpha} D^{\mathrm{e}}_{\mu\lambda} \frac{3\sigma'_\lambda}{2\bar{\sigma} S}\left(-\frac{\partial \sigma_0}{\partial T}\right) \Delta T \mathrm{d}V \tag{32}$$

$$\Delta f^{\mathrm{R}}_\alpha = \int \varphi_{\mu\alpha} F^{\mathrm{S}}_\mu \mathrm{d}S + \int \varphi_{\mu\alpha} F^{\mathrm{V}}_\mu \mathrm{d}V - \int B_{\mu\alpha} \sigma_\mu \, \mathrm{d}V \tag{33}$$

4. 数値計算結果

バットカール計算の基準ケースは，**表1**に示すアルミ合金AA3004の鋳造条件であり，初期鋳塊尻形状，すなわち受台形状はダブルカーベチャとしている。流動応力の温度依存性はJIS-G0567に準拠した高温引張試験より**図4**のように求め，これらの流動応力曲線は次式にてモデルに組み入れられた。

$$\sigma_0(T) = a(T)\,\bar{\varepsilon}_{\mathrm{p}}^{\,n(T)} + \sigma_{\mathrm{y}}(T) \tag{34}$$

4.1 バットカール成長過程

本報告では，バットカール量を鋳塊尻短辺中央位置での初期形状からの座標変化分と定めた。まず，基準ケースのバットカール成長過程及び，この時の鋳塊尻4頂点の温度変化を**図5**に並べて示した。横軸の降下長さは鋳塊尻面中央位置に基準があり，鋳塊尻部への2次冷却水

表1　鋳造条件と物性値
Table 1 Casting condition and physical properties.

Density (kg/m^3)	2500
Heat capacitance (J/kg/K)	1146
Liquidus line (℃)	648
Solidus line (℃)	635
Heat conductivity (W/m/K)	218
Latent heat (J/kg)	3.9×10^5
Thermal expansion coef. (1/℃)	2.5×10^{-5}
Solidification shrinkage ratio	0.07
Slab thickness (m)	0.6
Slab width (m)	1.65
Pouring temperature (℃)	700
Casting speed (mm/min)	60
Secondary coolant flow rate (l/cm/min)	3
Heat transfer coefficient in mold region h_m=1400 Wm^{-2}K^{-1}, b=0.4, c=0.5 Heat transfer coefficient of secondary cooling Correlation from hot block quenching test	
Node:1056, Element:750	

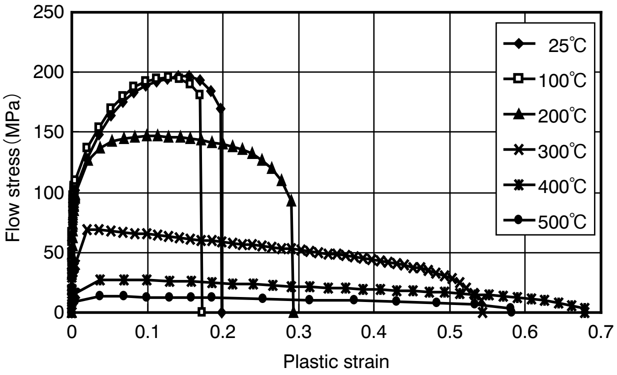


図4　高温引張試験による合金3004の応力ひずみ曲線
Fig.4 Stress-strain curves of AA3004 aluminum alloy obtained by hot tensile test.

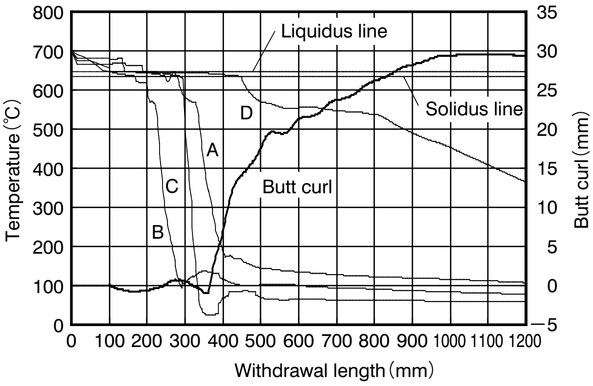


図5　温度履歴とバットカール成長の関係（計算）
Fig.5　Calculated temperatures and butt curl growth (A: long side, B: short side, C: corner, D: center at slab bottom surface).

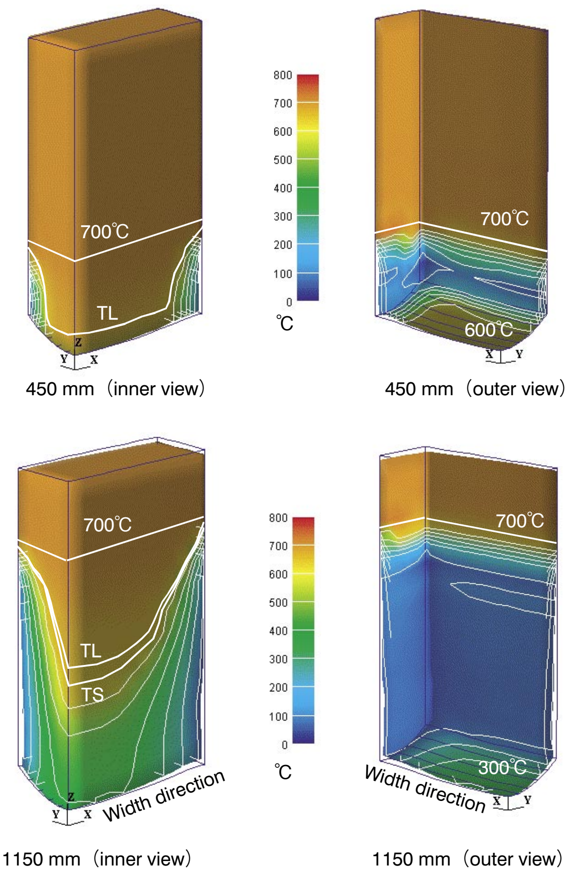


図6　バットカール急成長時と飽和時の温度分布（計算）
Fig.6　Calculated temperature distributions at the rapid growth and saturated stages of butt curl.

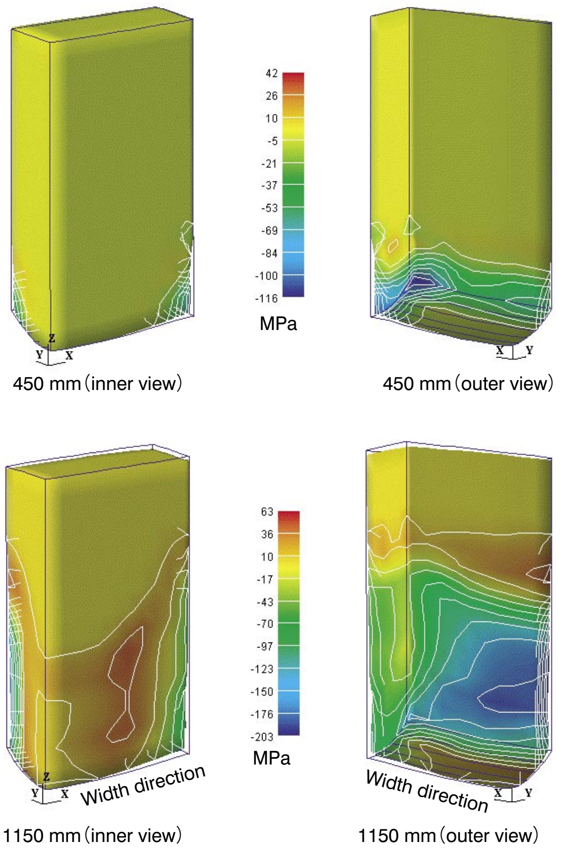


図7　バットカール急成長時と飽和時の応力分布（計算）
Fig.7　Calculated inner stress distributions at the rapid growth and saturated stages of butt curl.

衝突は最初に短辺中央が180 mm位置より開始され，全周がぬれるのは300 mm位置からである。バットカールは鋳塊尻面中央部が凝固し始める350 mm位置から急成長となり，その後，鋳塊尻温度の低下に伴って成長速度が鈍り降下長さ1000 mm位置でほぼ終息し，最終的に30 mmのバットカールに成ることが分かる。

バットカール急成長時と飽和時における3次元温度分布と，バットカールの主駆動力と考えられる鋳塊幅方向（x方向）垂直応力分布を**図6，7**に示すが，鋳塊全外周が2次冷却水により冷却された後，フレーム線で示した鋳塊初期形状（仮想溶湯鋳塊）に対し尻短辺位置が反り上がり，同時にくびれが発生しているのが見える。内部応力的には，サンプ面近傍（固液共存域および高温固相域）に引張応力が分布し，鋳塊外側の固相域には圧縮応力が働いていることが分かる。この応力状態は，当該凝固応力モデルの特徴として凝固ひずみを熱ひずみと明確に区別しているために現れたものであり，凝固ひずみを熱ひずみに組み入れるような取り扱いではサンプ面に沿っての明瞭な引張応力分布は再現できない。なお，降下が進んだ段階で鋳塊尻部に引張応力が広く分布するのは，固相域の温度低下による効果でありバットカール成長そのものへの寄与は小さい。

サンプ面近傍に分布する引張応力は，既に凝固低温化している外側凝固シェルから凝固収縮や熱収縮を妨げられるために発生する応力であり，逆に言うとサンプ面近傍の引張応力が外側凝固シェルを鋳塊内側に引き込む作用があると考えられる（数人が手をつないで輪を作り，一斉に引張り合うと全員が輪の内側に移動してしまうのと同じ原理）。**図8**ではこの状況をサンプ面に立つトルクモーメントとして表現し，このモーメント力により鋳塊尻が曲げられバットカールが発生すると推定している。したがって，鋳込み開始のサンプ深さが浅い状況ではトルクモーメントは小さいが，降下が進みサンプが

適度に深くなり且つ鋳塊尻が未だ高温の状態ではバットカールが最も成長し易い状況となる。しかし，降下1000 mm位置程度になると鋳塊尻が大型化且つ低温剛体化するためトルクモーメント力に抵抗する存在となりバットカール成長が鈍化・終息するものと考えられる。

4.2 バットカール実測値との比較

実機鋳塊のバットカール測定対象を**表2**に示す。鋳造条件として，鋳塊幅，降下速度，注湯温度がなるべく異なるものを選んだ。計算値と実測値との比較結果を**図9**に示すが，±20%の精度で両者が一致しており当該凝固応力モデルの予測精度が良好であると判断する。なお，高温引張試験より各合金に対する応力—ひずみ曲線の温度依存性が考慮されている。

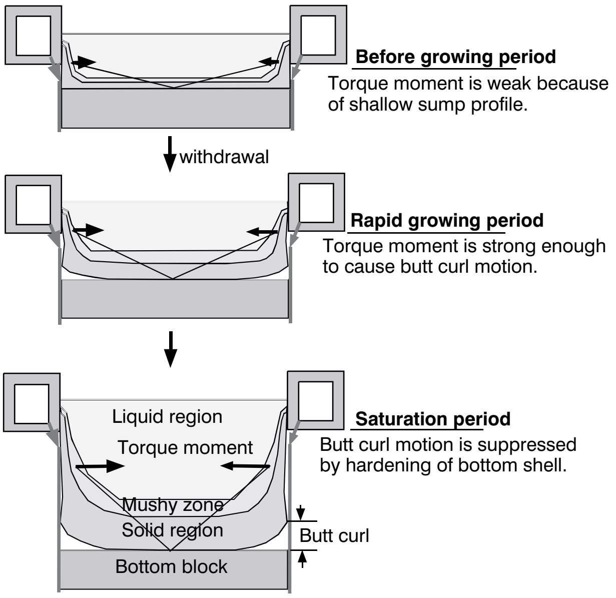


図8 推定バットカール成長メカニズム：サンプに沿って発生する凝固に伴う引張応力が鋳造初期の鋳塊底板を曲げる
Fig.8 Proposed mechanism of butt curl development: torque moment due to tensile stresses distributing along sump profile bend the solidified bottom shell in the early stage of casting process.

表2 鋳造条件とバットカール実測値
Table 2 Casting condition and butt curl measurement.

alloys	thickness (mm)	width (mm)	lowering speed (mm/min)	pouring temp. (℃)	measured butt curl (mm)
1xxx	600	1750	50	700	35
1xxx	600	1750	50	700	40
1xxx	600	1280	50	700	22
1xxx	600	1600	63	700	32
3xxx	600	1140	48	690	40
3xxx	600	1140	48	690	35
3xxx	600	1340	60	700	20
3xxx	600	1650	60	700	32
5xxx	600	1920	50	700	30

4.3 バットカールと鋳塊幅の関係

比較計算結果だけによるバットカールと鋳塊幅の関係を示したのが**図10**であり，ばらつきは大きいものの線形関係を認めることができ，アスペクト比（鋳塊巾／鋳塊厚さ）が小さいものほどバットカールが小さいことが分かる。この理由は，一般に鋳塊の短辺長辺それぞれが反りを起すわけではあるが，平面曲げにおける鞍形状と同様に一方の反りが勝る場合には他方の反りが抑制されるように内部応力が働くため，アルペクト比が小さいほど両者が相殺し合ってバットカールが減少するものと推定される。

4.4 バットカールとくびれの関係

比較計算結果だけによるバットカールとくびれの関係を**図11**に示すが，ばらつきは大きいものの線形関係を認めることができ，バットカールの小さいものほどくびれが小さいことが分かる。概念的には，短辺凝固殻立ち上がりがL字型一体物として反り上がることで自然とくびれが発生すると理解でき，常川らも同様のメカニズムでラボ実験結果を説明している。鋳造開始時の湯漏れト

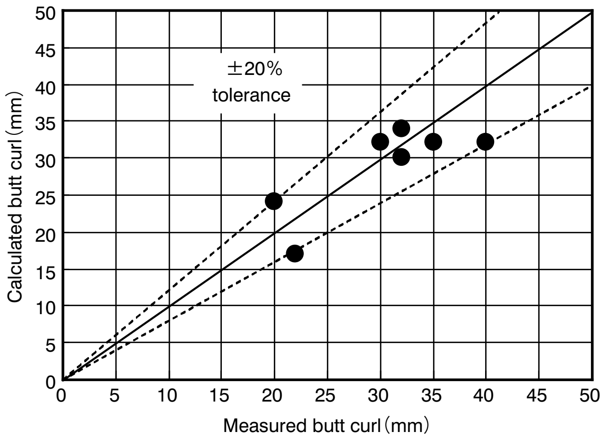


図9 バットカールの計算と実測の比較
Fig.9 Comparison of predicted butt curls with measurements.

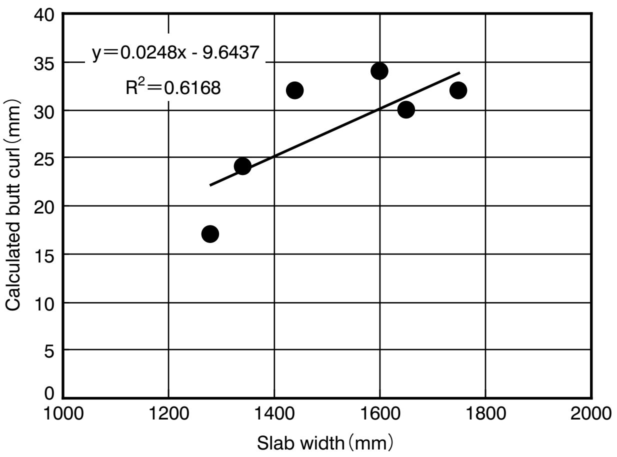


図10 鋳塊幅とバットカールとの関係
Fig.10 Relationship between slab width and butt curl.

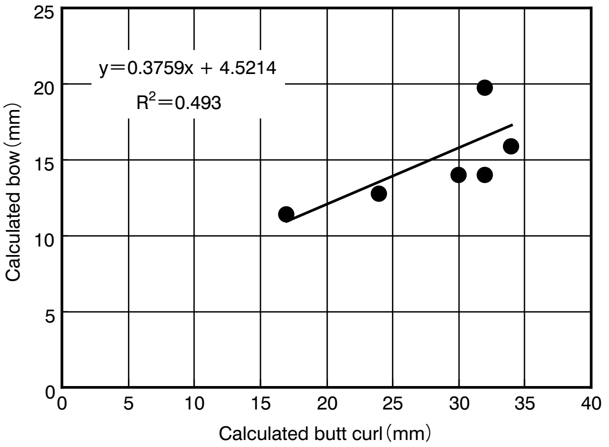


図11　バットカールとくびれの関係
Fig.11　Relationship between butt curl and bow.

ラブルは過大なるくびれが原因であるが，根本対策としてはバットカールを抑制すべきと言える。

5. おわりに

ひずみ増分理論に基づく弾塑性凝固応力モデルを開発し，バットカールの成長過程を解析し以下のことが分かった。

(1) 当該凝固応力モデルは，バットカール実測値との比較から予測精度が±20%と良好である。

(2) バットカールの成長には，サンプ面の固液共存域に働く引張応力によるモーメント力が重要であり，2次冷却水により鋳塊尻全外周が濡れた時点からバットカールが急成長し，鋳塊尻の低温剛体化に伴い成長鈍化・終息する。

(3) バットカールに対する鋳塊幅及びくびれとの関係は，実機鋳造と同じ傾向を示す。

参考文献

1) W. Droste and W. Schneider : Light Metals, (1991), 945.
2) M. Tsunekawa, N. Hayashi, and T. Uno : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **37** (1996), 50.
3) 矢川，宮崎：有限要素法による熱応力・クリープ・熱伝導解析，(1991)，サイエンス社
4) 井上ら：固体力学と相変態の解析，(1995)，大河出版
5) Hallvard G. Fjaer and Asbjorn Mo : Metallurgical Transactions B, **21B** (1990), 1049.
6) Bruno Hannart, Frederic Cialti, and Ruben Van Schalkwijk : Light Metals, (1994), 879.
7) Jung-Eui Lee, Tae-Jung Yeo, Kyu Hwan Oh, Jong-Kyu Yoon, and U-Sok Yoon : Metallurgical and Materials Transactions A, **31A** (2000), 225.

石川　宣仁 (Nobuhito Ishikawa)
技術研究所

New Products

新製品紹介

ホンダ・レジェンド用アルミニウム材料

Aluminum Materials for HONDA LEGEND

1. はじめに

近年，地球温暖化問題が注目され，自動車から排出されるCO$_2$量の削減，燃費改善が強く求められています。一方では，衝突安全性の向上や情報機器の搭載などにより，自動車ボディの重量は年々増加傾向にあります。このような背景から，各自動車メーカでは，自動車ボディの軽量化技術の重要性は一層高まってきています。この軽量化技術として，従来からエンジンやホイールなどにアルミ鋳物が多く使用されてきましたが，更なる軽量化ニーズが高まり，この数年間でフードやトランクリッドなどの外板パネル類等へのアルミ板材の適用が急速に増加しています。

古河スカイ（株）と新日本製鐵（株）は，本田技研工業（株）殿と共同で，新高温ブロー成形用の5000系（Al-Mg系）アルミニウム合金板および自動車サブフレーム用押出パイプ材を新たに開発，実用化を進めてきました（**図1**）。その結果，2004年10月に発表になった新型レジェンドのトランクリッド・フレームおよびサブ・インナー（フロント・リア）のメンバー部品用材料に開発材が量産化されました（**図2**）。

これまでにも，超塑性合金材料を高温ブロー成形して自動車パネル用に適用されていますが，非超塑性のJIS合金を高温ブロー成形で量産化したのは世界初であります。これにより，材料コストおよび成形コストの大幅な削減が達成されました。この非超塑性合金の開発および高温高速ブロー成形技術が高く評価され[2004年 日経優秀製品・サービス賞]の最優秀賞に選ばれ，2月2日に受賞しました。

2. 高温高速ブロー成形用5182合金板

2.1 背景

自動車パネル部品をアルミニウム合金板で製造する場合，常温でのプレス成形性の限界により，適用部位，デザインに制約があります。今回，本田技研工業（株）殿は，アルミニウム合金板の成形限界拡大の方策として，材料を高温に加熱して延性を高め，空気圧で成形する方法（**図3**）を量産車製造に適用可能な生産性を維持して，開

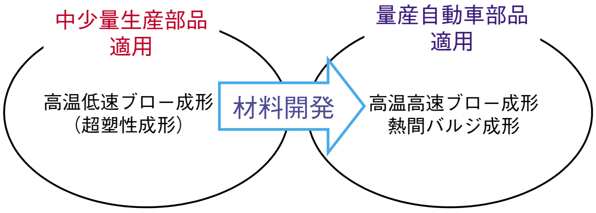


図1　技術開発概要
Fig.1　Conceptual diagram of technology development.

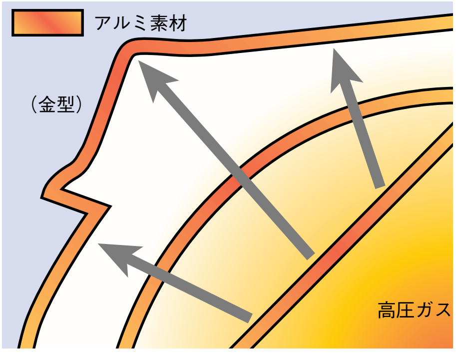


図3　高温高速ブロー成形の概要（～500℃，数分で成形）
Fig.3　Conceptual image of blow forming. Forming is carried out at approximately 500℃ in several minutes.

図2　高温高速ブロー成形用アルミニウム合金の開発３部品
Fig.2　Three automotive parts made of aluminum alloy for blow forming.

発しました。当社は，この高温ブロー成形方法の開発に協力するとともに，これに適した「高温高速ブロー成形用5000系アルミニウム合金板」を開発しました。

2.2 結晶粒の安定化

この成形法に使用されるアルミニウム合金板には，高温での成形後に結晶粒が粗大化せず，高い強度が維持されることとともに廉価であることが求められています。そこで，これまで自動車材として実績の多いJIS 5182合金（**表1**）の範囲内で，Mn，Crの添加量を調整することにより，結晶粒の粗大化を抑制し安定化を図りました（**図4**）。

2.3 適用効果

高温高速ブロー成形の量産化を可能にしたことにより，

1）部品点数削減，従来鋼板製と比較し47％の軽量化を達成，
2）超塑性成形の1／6に成形時間の短縮，
3）材料コストを超塑性合金の2／3に低減，

が図られ燃費低減，コスト低減に寄与しました。

3. サブフレーム用押出パイプ材

3.1 背景

新型レジェンドでは，軽量化，走行性能向上のためサブフレーム（**図5**）がアルミ化されております。そのサブフレームメンバー（**図6**）には，本田技研工業（株）殿が開発した世界初の「熱間バルジ製法」が適用されておりますが，当社は，この成型法に適した，高温成形性に優れた押出パイプ材を開発しました。

3.2 特徴

この材料は，サブフレームに使用するため，耐応力腐食割れ性に優れたJIS 5052をベースに，高温成形後でも微細な金属組織を保ち，かつ高い材料強度を確保できるように，Mn，Cr，Fe，Siの添加量と製造条件を調整しています。これにより，押出パイプ開発材を用いた世界初の熱間バルジ製法での量産が可能となりました。

表1　JIS5182合金の化学成分
Table 1 Chemical composition of JIS 5182 alloy. (mass%)

Mg	Mn	Cr	Fe	Si	Al
4.0～5.0	0.2～0.5	≦ 0.10	≦ 0.35	≦ 0.20	bal.

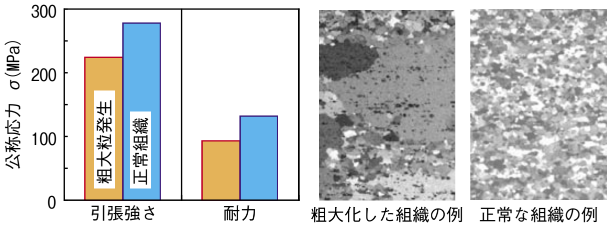


図4　金属組織と機械的性質の関係
Fig.4 Relationship between metallographic structure and mechanical properties.

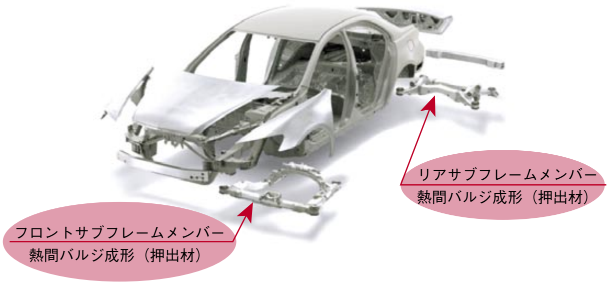


図5　ホンダレジェンドのサブフレーム
Fig.5 Sub-frame for HONDA LEGEND.

図6　サブフレームメンバー成形品
Fig.6 Formed components for sub-frame members.

表2　熱間加工後の材料の代表的特性
Table 2 Typical material properties after hot forming.

引張強さ（MPa）	耐力（MPa）	伸び（%）	疲労強度（MPa，10^7回）
225	104	26	120

3.3 各種性能

この材料は，微細な金属組織を有するため，サブフレームメンバー材として使用できる優れた引張り強度，伸び，疲労強度を持っております。**表2**に熱間加工後の材料の代表的特性を示します。また，溶接性もJIS 5052材と同等であり，同様に行うことができます。

3.4 適用効果

本パイプ材と熱間バルジの適用により，従来のハイドロフォーミングの周長増加率が30％程度であったことに対して，レジェンドのサブフレーム用押出パイプ材では周長増加率70％以上を達成しています。

またサブフレームとしては軽量化を果たせたとともに，部品点数が減り接合長を短縮することができました。

4. おわりに

今後も成形性に優れた高温成形が，自動車の内外部品や車両，建材，装飾品，家電部品等，広い分野への展開も可能と考えられ，本製品の需要拡大が期待されています。

お問い合わせ先

技術部
〒130-0013　東京都墨田区錦糸1丁目2番1号
アルカセントラルビル20階
TEL:（03）5611-2518　FAX:（03）5611-2474

New Products

新製品紹介

アルミニウムヒートシンク「Hi シンクシリーズ」

Aluminum Heatsink "Hi SINK Series"

1. はじめに

電子機器を正常に作動させるためには，発生する熱を適切に空気中に放散させる必要があり，そのためには必要に応じて各種のヒートシンクが用いられています。

ヒートシンクは使用条件，要求品質に応じて個別設計されますが，当社は**表1**に示すように，「Hi シンクシリーズ」として11種類の基本構造を有する機種をラインアップしており，多様なニーズに対応することが可能です。

以下にこのHiシンクシリーズの中から，「Hiシンク・PP」，「Hiシンク・LB」，「Hiシンク・CR」について説明します。

2. Hiシンク・PP

ベースにパワープレート（平面型ヒートパイプ）を使用し，これにフィンをろう付した沸騰冷却型のヒートシンクです。**図1**にパワープレートベースの製品例を示しますが，きわめて高い発熱密度の放熱・冷却に対応できることが特長です。

ベースにパワープレートを用いた場合，用いなかった場合の熱解析結果を**図2**，**図3**に示します。用いなかった場合，温度上昇値（ΔT）が48℃ありましたが，パワー

表1　アルミニウムヒートシンク「Hiシンクシリーズ」
Table 1　Product lineup of aluminum heatsink "Hi SINK Series".

No.	機種名	基本構造／機種タイプ
1	Hiシンク・CM	櫛形フィン
2	Hiシンク・LT	格子形フィン
3	Hiシンク・HP	ヒートパイプ内蔵ベース
4	Hiシンク・PP	パワープレートベース
5	Hiシンク・LB	ファインピッチLEB* フィン
6	Hiシンク・CR	コルゲートフィン
7	Hiシンク・OS	オフセットフィン
8	Hiシンク・PN	ピンフィン
9	Hiシンク・SP	形材ベース
10	Hiシンク・FC	ファインピッチコルゲートフィン
11	Hiシンク・HE	ヒートエクスチェンジャー

* LEB:Laminated Exudation Brazingの略

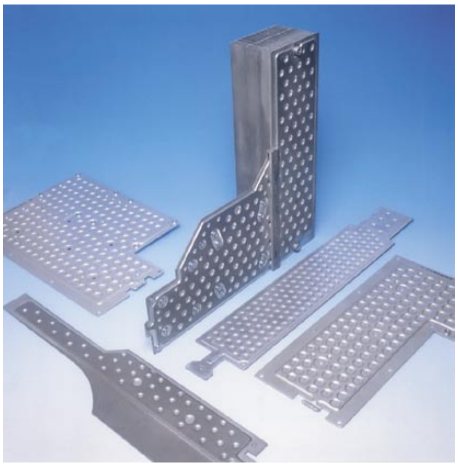


図1　各種パワープレートベースの製品例
Fig.1　Hi SINK PP with planar heat pipe for the base plate.

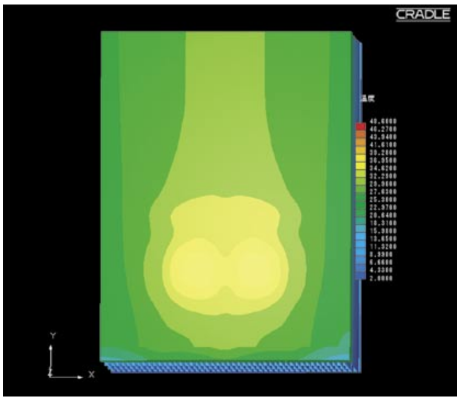


図2　パワープレートを用いた場合の熱解析結果
Fig.2　Calculated temperature distribution with planar heat pipe.

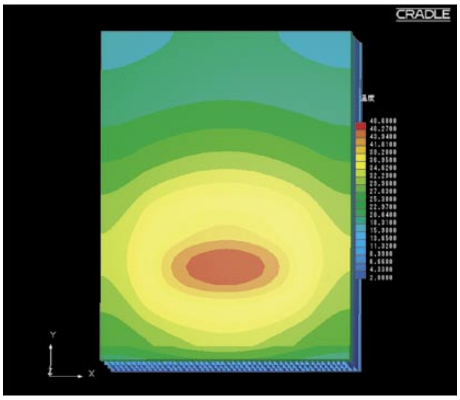


図3　パワープレートを用いなかった場合の熱解析結果
Fig.3　Calculated temperature distribution without planar heat pipe.

プレートを用いることによって36℃まで下げることができ，12℃の温度低減効果が確認できました。すなわち，素子取り付け面であるベースにパワープレートを用いることによりベース面での熱拡散が著しく向上することが分かります。

3.　Hi シンク・LB

図4に断面の概略を，**図5**に製品例を示します。フィンの幅方向にクラッド材を積層してベースを構成するものであり，クラッド材の板厚，積層枚数によりフィン間を調整することが可能です。また，クラッド材のろうは少量で接合されるため，狭ピッチの場合でもフィン間にブリッジを生成することがありません。

そのため，狭ピッチ化により大きなフィン表面積を確保することができ，高い放熱効果が得られます。

パソコンなどの高密度実装の場合には，このような狭ピッチのヒートシンクがきわめて有効です。

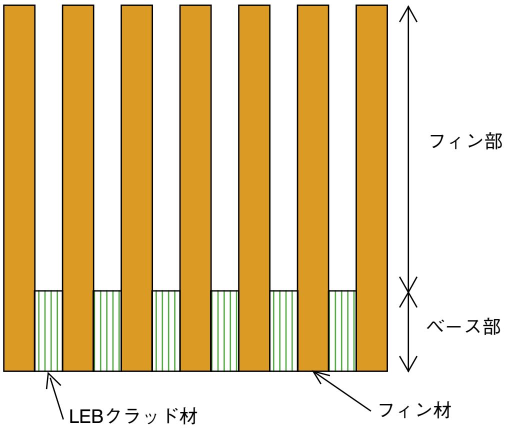


図4　Hi シンク・LBの断面概略図
Fig.4　Schematic cross-section of Hi SINK LB.

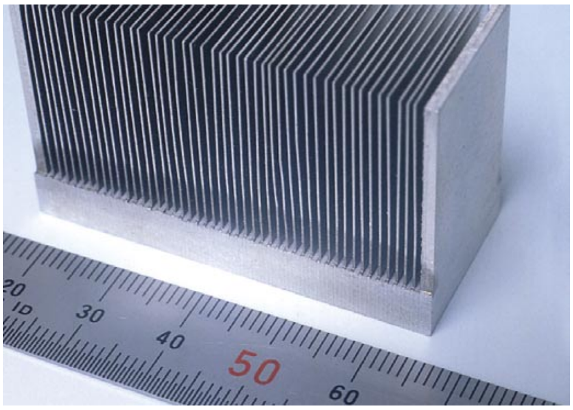


図5　Hi シンク・LBの製品例
Fig.5　Typical product of Hi SINK LB.

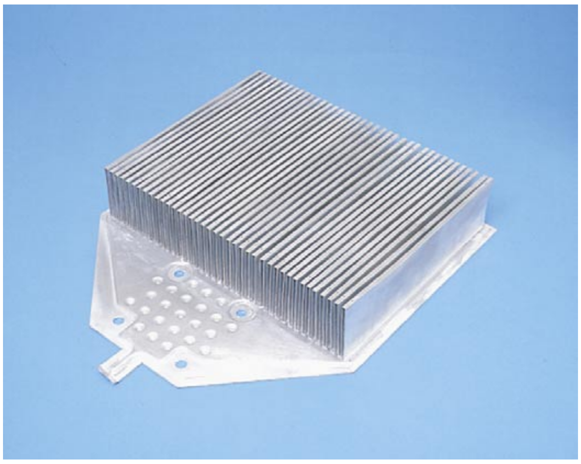


図6　コルゲートフィン，パワープレートを併用した製品例
Fig.6　Hi SINK CR incorporating Hi SINK PP with corrugated fins.

4.　Hi シンク・CR

薄いアルミニウム板を波板状（コルゲート状）に折り曲げてフィンを形成し，それをアルミニウムベースにろう付した構造のヒートシンクです。発熱量（熱流量）が比較的小さく，薄型・軽量・コンパクトな用途，例えば，通信機器，光アンプモジュール，一般電子機器などのヒートシンクに適しています。

図6は製品の一例ですが，パワープレートベースにコルゲートフィンをろう付したものです。パワープレートを併用したことから，ベース面での熱拡散が増大し，端部のフィンまで生かして使うことができます。

5.　熱設計，試作について

お客様の機器に合わせた個別設計にお応えするために，流体解析ソフトのほか，オリジナルソフト「冷えろー®」を用いてスピーディにデザインをすることができます。

また，迅速に試作を行なった後，小型から大型までの各種風洞を用いた評価装置にて，実測評価することが可能です。

お問い合わせ先

加工品事業部加工製品部
〒130-0013　東京都墨田区錦糸1丁目2番1号
アルカセントラルビル20階
TEL：（03）5611-2542　FAX：（03）5611-2474

New Products

新製品紹介

高接着性アルミニウム板「KO処理板」

Highly Adhesive Aluminum Sheet "KO Processing Sheet"

1. はじめに

アルミニウム材に表面処理を施すことにより，塗膜密着性，接着強度および耐食性をさらに高めることができます。このためリン酸クロメート等の各種化成処理や，陽極酸化処理（アルマイト処理）などが行われてきました。しかし近年，接着強度をより高めたいとの要求や，環境に優しい素材を求める声が高まり，新しい表面処理材の登場が期待されています。当社は，特殊な構造を有するアルミニウム酸化皮膜を用いた高接着性アルミニウム板「KO処理板」を開発いたしました。

2. 特長

(1) 人体や環境に有害な成分を含まない地球に優しい材料です

表1に，KO処理皮膜の成分を示します。脱脂性を有し，かつCr等の重金属を含まない電解液を用いて電解処理するため，重金属を含まず，表面汚染の少ないアルミニウム酸化皮膜が形成されます。

(2) 高い接着力を発揮します

図1に，KO処理皮膜の断面TEM像を示します。樹枝状の構造を持ったアルミニウム酸化皮膜を形成させることにより，接着剤や塗膜との密着性が極めて良好で，しかも加熱および加工の影響を受けにくい特性を合わせ持っています。

(3) 長期間にわたって性能が維持されます

アルカリ性電解液を用い，さらにイオン交換水で洗浄しているので，皮膜中に腐食を促進する酸成分の残留がなく，塩素等の不純物も極めて少量です。そのため，性能の経時変化がほとんど起こりません。

表1　KO処理皮膜と硫酸陽極酸化皮膜の成分比較
Table 1 Chemical composition of KO and sulphuric acid anodic oxide coating.

	皮膜成分（mol%）		
	Al	O	その他
KO処理皮膜	40.7	58.2	1.1
硫酸陽極酸化皮膜	32.0	64.0	4.0
Al_2O_3（理論値）	40.0	60.0	0.0

(4) 高放熱性を有しています

KO処理皮膜は250 nm以下と極めて薄いため，アルミニウム素材の高い熱伝導性を損ないません。

3. 製品仕様

KO処理板の製品仕様は，**表2**に示すとおりです。この範囲を超える処理に関しては，別途ご相談ください。

図2に，KO処理工程を示します。界面活性剤を含むアルカリ性の電解液を用いて，脱脂工程と交流電解処理を同時に行うことを特徴とします。

4. 性能

4.1 接着性

図3に，アクリル系粘着剤付きポリエステルテープによる，90°方向はく離強度を示します。KO処理板をはじめとする一連の酸化皮膜処理材のはく離強度が高いことが分かります。

一方，二次密着性の高さもKO処理の特長です。**図4**に，ホットメルト型エポキシ接着剤でのTピール強度を示します。KO処理板は，レトルト処理（121℃）による強度低下の度合いが小さいのに対し，硫酸およびりん酸陽

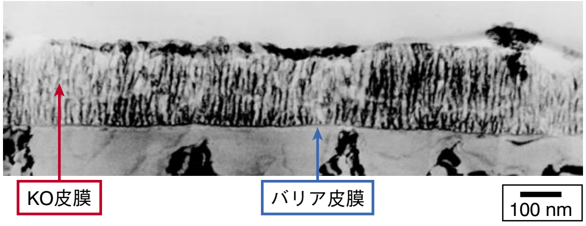


図1　KO処理皮膜の断面TEM像
Fig.1 TEM image of the KO processing film.

表2　KO処理板の製品仕様
Table 2 Specification of KO processing sheets.

アルミニウム素材	1000系（A1100P-H24等）
	3000系（A3003-H18等）
	5000系（A5052P-H34等）
外形寸法	最大1050 mm角
板厚	0.5～5.0 mm

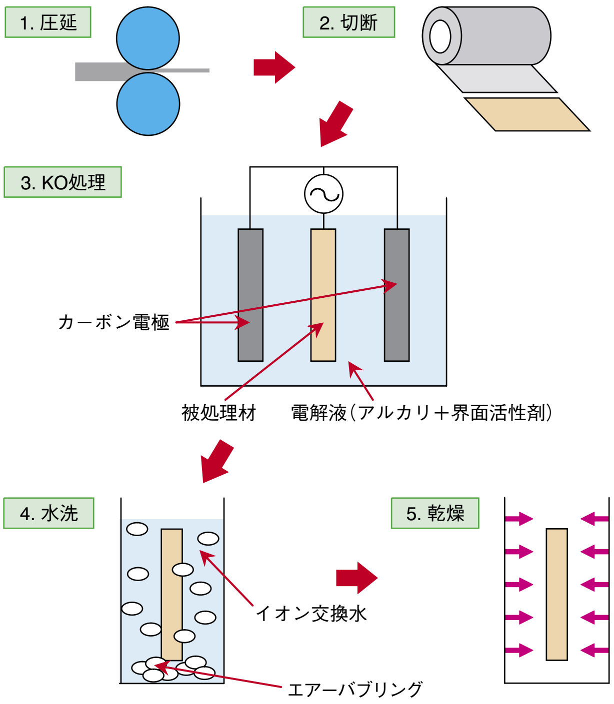


図2　KO 処理
Fig.2　KO process.

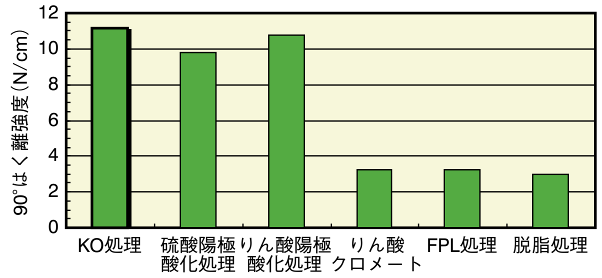


図3　各種処理材のアクリル系粘着剤テープに対する 90° はく離強度
Fig.3　90˚ peeling strength of KO and other surface treatments for acrylic adhesives.

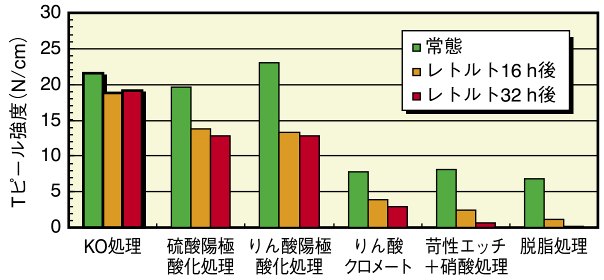


図4　各種処理材のエポキシ接着剤に対する T ピール強度
Fig.4　T-peel strength of the KO and other surface treatments for epoxy bond.

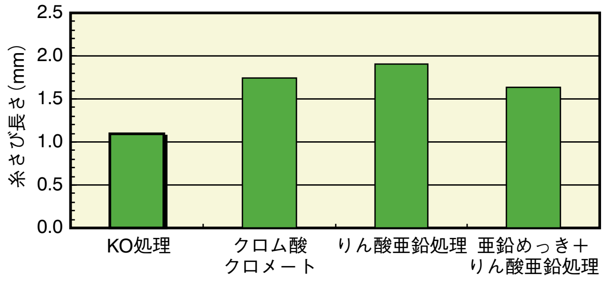


図5　各種処理材の糸さび試験結果
Fig.5　Results of filiform corrosion test of KO and other surface treatments.

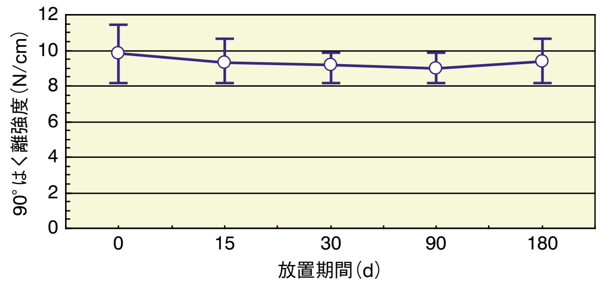


図6　KO 処理板の 90° はく離強度の経時変化
Fig.6　Change in 90° peeling strength of KO processing sheets over exposure time in humid atmosphere.

極酸化処理材は，強度低下が顕著です。

これらのことから，KO 処理は，従来接着用下地として用いられてきた下地処理方法と比較して，過酷な条件下においても安定して高い接着性を発揮することが明らかです。

4.2　耐食性

図5に，カチオン電着塗装後の糸さび試験結果を示します。KO 処理板は，他の耐食性化成処理材より糸さび長さが短く，優れた耐食性を持つことを示しています。

4.3　耐久性

図6に，KO 処理板を室温大気中に最大6ヶ月間放置した場合の，アクリル系粘着剤付きポリエステルテープによる 90°方向はく離強度の経時変化を示します。

通常の処理材は，接着または塗装せずに放置すると，吸湿あるいは表面の汚染により変質し，接着強度が著しく低下します。しかし KO 処理板は，不純物の少ない酸化アルミニウムを主成分としているので，このような性能低下がほとんど起こりません。

このため，経時変化による性能劣化が許されない，高い信頼性を要求される部位に最適です。

5.　用途

KO 処理板は，高放熱性と高密着性を生かし，アルミニウム製プリント配線基板として高いご評価を頂いております。さらに，密着性に優れ，かつ環境に優しい建材，塗装板および複合板等への応用も可能です。

お問い合わせ先

営業本部第四営業部
〒130-0013　東京都墨田区錦糸1丁目2番1号
アルカセントラルビル 20 階
TEL: (03) 5611-2410　FAX: (03) 5611-2412

New Products

新製品紹介

機能性アルミニウム塗装材「ファスコート® シリーズ」

Pre-Coated Functional Aluminum Sheet "FUSCOAT Series"

1.　はじめに

アルミニウムへの塗装は，従来，アルミニウム素地を保護する耐食性向上や美観を与える意匠性付与を目的としていました。しかし，近年，土木建材，車輌，電気電子機器のそれぞれの分野で環境衛生，製品の性能，コスト等をキーワードとする課題の解決を目的とした機能性アルミニウム塗装材が製品化されています。

このような状況下，当社は機能性アルミニウム塗装材「ファスコートシリーズ」を開発しました。**図1**に皮膜構成，**表1**に製品一覧を示します。皮膜構成は従来塗装材と変わりませんが，樹脂皮膜に特徴を持たせることにより，従来では成しえなかった高機能化を達成することができました。

近年，電気電子機器分野では，機器の小型化，高性能化が進み，アルミニウムの軽量性，高熱伝導性，高リサイクル性が見直され，機能性アルミニウム塗装材への期待は年々増しています。

そこで，今回，電気電子機器分野をターゲットに開発した新製品の「HS」，「クリスタル」について紹介します。

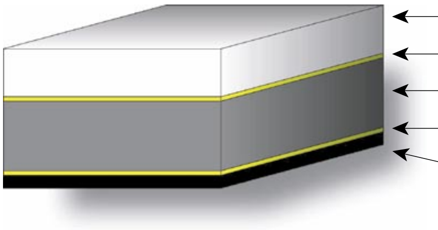


図1　皮膜構成
Fig.1　Structure of FUSCOAT.

2.　ファスコートHS

ファスコートHSは，赤外線の放射および吸収に優れた材料で，表面放射率を高くすることにより材料から効率よく熱を放出し機器内部の温度上昇を抑制します。

図2に放熱性試験結果の一例を示します。本試験は，遮蔽空間内でサンプルをヒータにより加熱し，サンプル中央部の温度を測定したものです。

無処理のアルミニウム材と比較すると材料温度上昇が約10℃抑制され，放熱性の効果が認められました。

表1　　ファスコートシリーズ製品一覧
Table 1　Product list of FUSCOAT Series.

名称 （ファスコート＊＊＊）	機能	用途例
HS	放熱性	大型ディスプレイ用バックカバー，IC基板放熱板
クリスタル	光反射性	液晶表示装置用反射板，照明装置用反射板
ルバース	導電性，潤滑性	パソコン用ドライブ部品，電子機器ケース
ハイフォーム	成形性	電気電子部品（シャーシ等），各種容器
クリーン	防汚性	内外装建材，防音壁，看板，バントラ外板
シャネツ	遮熱性	屋根材，外壁材，ケース
アート	意匠性	内外装建材，きょう体
コウキン	抗菌性，防かび性	建材，食品流通，住設機器
フッソ	耐候性	屋根材，外壁材
Eガード	帯電防止性	クリーンルーム等の内装建材

以上のようにファスコートHSは優れた放熱性を示すことから，大型ディスプレイ用バックカバーやIC基板の放熱板等へ使用されています。**図3**にPDPバックカバーへの使用事例を示します。

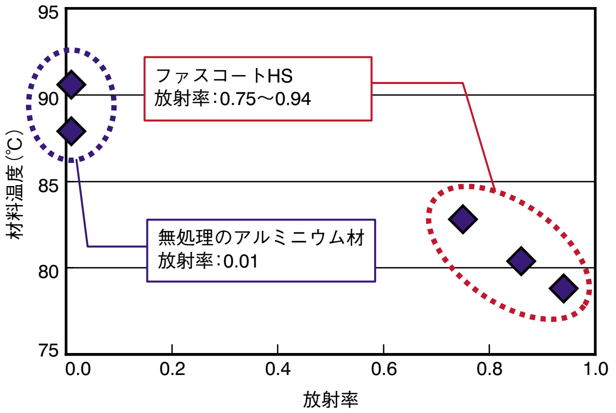


図2　放熱性
Fig.2　Heat radiation performance.

図3　PDPバックカバー
Fig.3　PDP back cover panel using FUSCOAT HS.

表2　光反射性能
Table 2　Light reflection performance.

サンプル		初期	紫外線照射24 h後
クリスタルS		96.1%	95.8%
比較	ミラータイプ市販品	100.0%	82.0%
	白色PETフィルム市販品	96.4%	52.1%

3.　ファスコートクリスタル

ファスコートクリスタルは，光反射性特殊顔料を最適な状態で，耐光性に優れた樹脂に含有させることにより高い光反射性と，紫外線照射環境下においても優れた光反射持続性を有しています。

表2にファスコートクリスタルSの光反射性能の一例を示します。初期と紫外線照射24 h後における波長550 nmの全反射率を市販品と比較しますと，ファスコートクリスタルSは，初期の光反射性が良好で耐光性に優れた材料であることが分かります。

なお，お客様のニーズに応じ，光反射性とコストより，ファスコートクリスタルS以外に3種類のグレードをご用意しています。

以上のように，ファスコートクリスタルは優れた光反射性と耐光性を示すことから，液晶表示装置用反射板や照明装置用反射板に採用されております。**図4**に液晶反射板用途の適用部位として液晶パネルのランプリフレクタを示します。

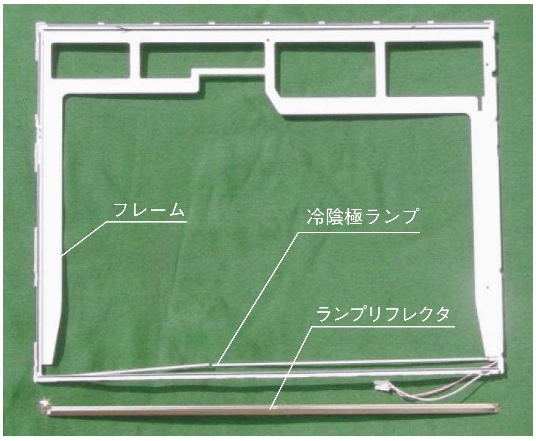


図4　ランプリフレクタ
Fig.4　Lamp reflector.

お問い合わせ先

営業本部開発営業部
〒130-0013　東京都墨田区錦糸1丁目2番1号
アルカセントラルビル20階
TEL:（03）5611-2398　FAX:（03）5611-2413

New Products

新製品紹介

アルミニウム繊維焼結吸音材「フルポーラス」

Sound Absorbing Material with Sintered Aluminum Fiber "FULL POROUS"

1. はじめに

現在，吸音材は主にグラスウールが使用されています。しかし，グラスウールはガラス繊維であるため，今後，産廃処理・発塵面で問題になることが予想されています。また，従来のアルミニウム繊維吸音材にはバインダが使用されており，使用後のアルミニウム溶解時のガス発生等環境面で難点がありました。

そこで当社では，かかる問題を解決し，アルミニウムの特長を生かした吸音材として，アルミニウム繊維焼結吸音材「フルポーラス」を開発しました。

2. 特長

図1にフルポーラスの外観を示します。フルポーラスの特長を以下に示します。

(1) バインダを使わないオールアルミニウム製です

バインダを使用せずに，アルミニウム繊維をそのまま焼結した環境にやさしい製品です。従来のアルミニウム繊維を有機バインダで成形したタイプのような燃焼時における有毒ガスの発生はありません。

(2) 切削繊維の使用により優れた加工性を実現しました

アルミニウム切削繊維を焼結しているので，曲げ・絞りなどの成形性に優れています。また，加工硬化により，更に強度がアップします。グラスウールのような切断等による発じんの心配がなく，安心して加工できます。

(3) 優れた吸音特性を持っています

従来のアルミニウム繊維吸音材と比べ同等以上の吸音特性を持っています。吸湿性が無く，水分が付着しても乾燥しやすく，吸音性能は低下しません。吸音パネルとして組み込んだ場合，背後空気層の厚みを変化させることにより，低周波から高周波までの吸音が可能です。

(4) 耐食，耐候性に優れています

アルミニウム材固有の優れた耐食性，耐候性があり，長期間の使用に耐えられます。また，電磁波シールド効果もあります。

(5) 軽量です

従来のアルミニウム繊維吸音材に比べて75％程度の質量であり，軽量化が図れます。

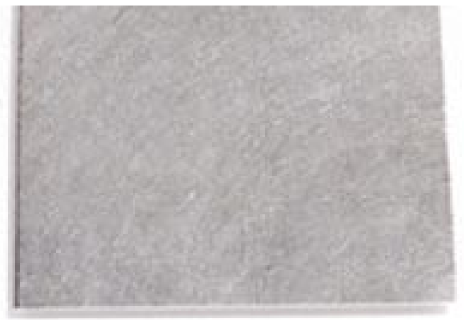


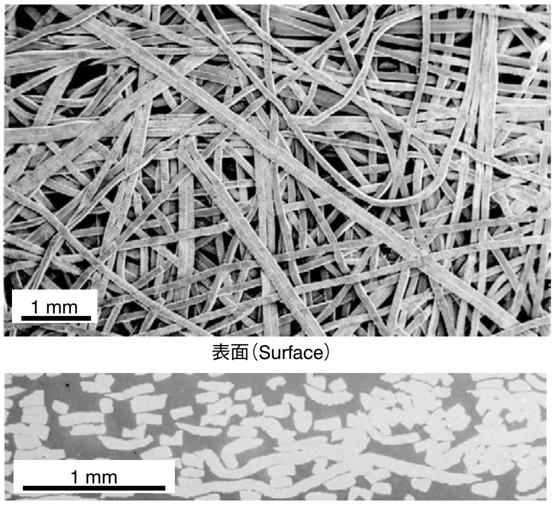
図1 フルポーラスの外観
Fig.1 Appearance of "FULL POROUS".

3. 製品仕様

フルポーラスは，アルミニウム箔を切削した繊維をランダムウェブ形成した後，連続焼結しています。**図2**に表面と断面の拡大写真を示します。アルミニウム繊維がランダムに重なり合っていることが分かります。また，アルミニウム繊維は切削繊維の特徴である角形状をしており，焼結により繊維同士の接点が結合しています。

フルポーラスの標準仕様

品番　FP15-A
寸法　外形600 mm × 1000 mm，厚さ1 mm
質量　1500 g/m^2



断面(Cross-section)

図2 フルポーラスの拡大写真
Fig.2 Magnified images of "FULL POROUS".

4. 性能

図3にフルポーラスの残響室法吸音率を示します。吸音率は，背後空気層100 mmの場合315～1250 Hzで0.7以上となり，良好な吸音性能を持っています。また，塩水噴霧試験500 h経過後でも吸音性能が維持されていることを確認しています。

表1，**表2**に特性および成形性試験結果を示します。フルポーラスは，焼結により繊維同士の接点が結合しており，熱伝導率が0.139 cal/（cm・s・K），電気伝導率では14.13%（IACS）と，伝熱性や導電性を持っています。また，曲げ試験やカップ試験の結果より，簡単な曲げや絞り等の成形が可能です。

5. 用途

フルポーラスは，環境に優しく複合機能を持ち，幅広い用途に対応できる材料です。吸音材としては，建築物（室内プール・音楽室・劇場・体育館・美術室・ビルのエントランスホール・図書室・スタジオ・宴会場等）での残響制御，土木分野（裏面吸音材・道路防音壁・鉄道防音壁・トンネル吸音板・工事現場等）での騒音対策，工場内の機械設備（屋上クーリングタワー・コンプレッサ・ゼネレータ・モータ・設備ライン・鍛造機・プレス・送風機等）の特定騒音対策等にご使用いただけます。

その他には，伝熱性，導電性，断熱性，電磁波シールド性，ろ過性等を活用した用途にもご使用いただけます。**図5**に，吸音材として工作機械へ使用した事例を示します。

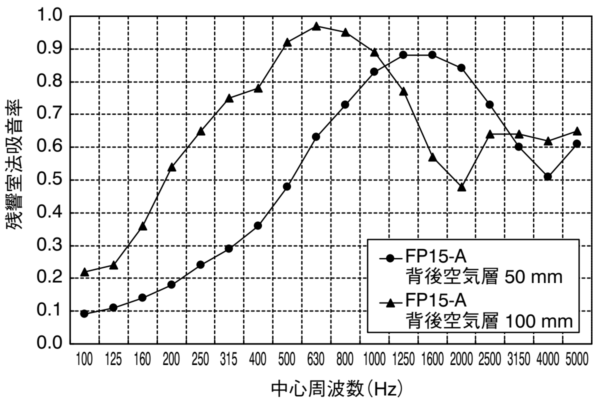


図3 フルポーラスの残響室法吸音率
Fig.3 Sound absorption coefficient in a reverberation room of “FULL POROUS”.

表1 フルポーラスの特性
Table 1 Physical properties of “FULL POROUS”

測定項目	測定条件	測定値	単位
熱伝導率	20℃	0.139	cal/（cm・s・K）
比熱	80℃	0.836	J/（g・K）
	100℃	0.847	
	120℃	0.858	
	140℃	0.853	
	160℃	0.866	
熱膨張率	50～100℃	2.45×10^{-5}	1/℃
	50～150℃	2.38×10^{-5}	
	50～200℃	2.40×10^{-5}	
電気伝導率	20℃	14.13	% IACS

表2 フルポーラスの成形性試験結果
Table 2 Formability test results of “FULL POROUS”.

項目	内容	試験結果
引張試験値	引張強さ	11 N/mm²
曲げ試験値	180°密着曲げ	曲げ可能
カップ試験値	エリクセン試験 ErV	5.18 mm
	円筒深絞り試験 LDR	1.63（潤滑剤付）

図4 深絞り試験サンプル
Fig.4 Samples after deep drawability test.

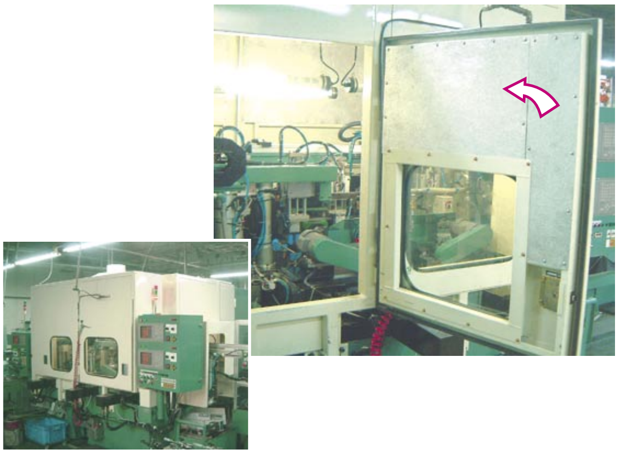


図5 フルポーラスの使用例（工場内工作機械内張り）
Fig.5 Application examples of “FULL POROUS”.

問い合わせ先

加工品事業部エンジニアリング部
〒130-0013 東京都墨田区錦糸1丁目2番1号
アルカセントラルビル20階
TEL:（03）5611-2820 FAX:（03）5611-2474

New Products

新製品紹介

高性能アルミニウム箔「PACAL21®」

High-Performance Aluminum Foil “PACAL21®”

1. はじめに

アルミニウム箔は酸素・水蒸気バリア性，遮光性などを有するため，医薬，食料品の包装材料として広く用いられています。一方，近年，環境負荷軽減等の立場及びコスト低減の観点から，箔厚のますますの薄肉化，より高強度，更なる成形性の改善等が要求され，このような高性能のアルミニウム箔の需要が増加しています。これに応えるため，当社では素材メーカと一体となり，新しい高性能アルミニウム箔『PACAL21（Aluminium foil for the package. A useful new-alloy in the 21st century）』を開発しました。合金組成や製造工程の最適化により，高強度，高伸び，ピンホールレスなど優れた性能を発揮し，既に医薬品，食品，家庭用などの分野で使用されています。このアルミニウム箔の金属組織，表面構造などの特徴について紹介します。

2. 特長

2.1 機械的性質（強度，伸び，折れ曲げ性）

図1 (a) に示すように，PACAL21は従来材に比べて高い強度，伸びを示します。これにより箔厚を薄くしても30～40％高い強度を確保でき，加工時の箔切れ防止に寄与します。また，高伸びのため，折れ曲げ性に優れ，成形時のクラックを防止し，包装材料の品質を向上させます。

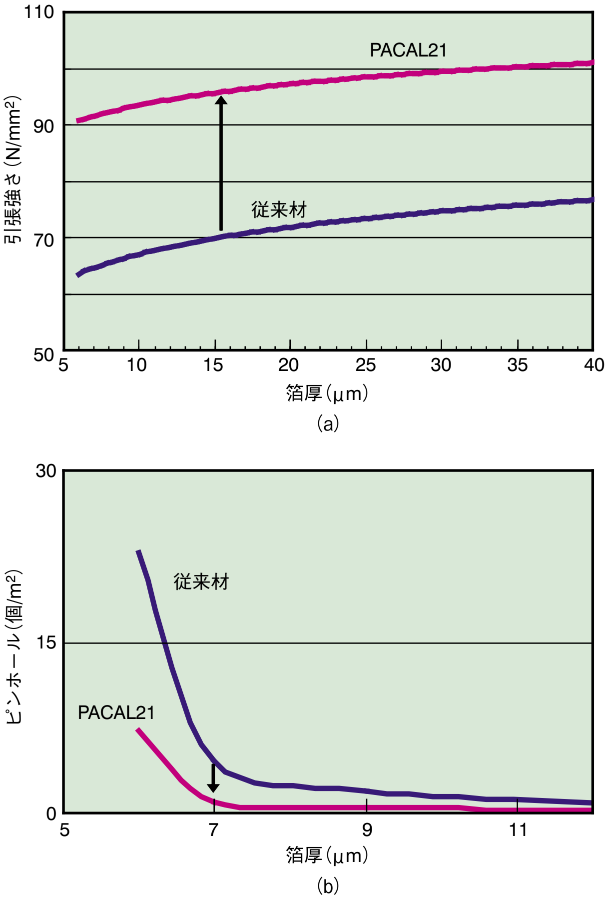


図1　箔厚と引張強度，ピンホールとの関係
Fig.1　Tensile strength and the number of pinhole versus foil thickness.

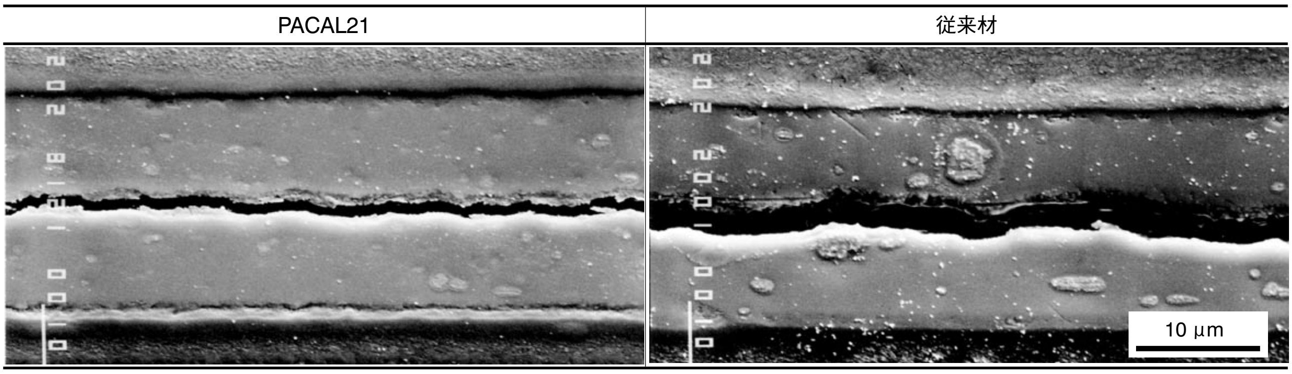


図2　箔断面方向の晶・析出物分布
Fig.2　Distribution of precipitated particles along cross section direction.

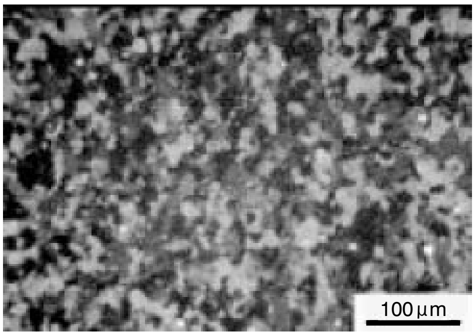
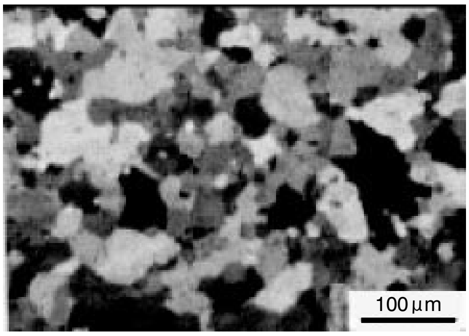
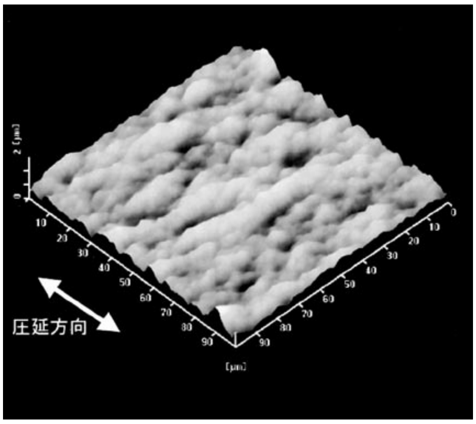
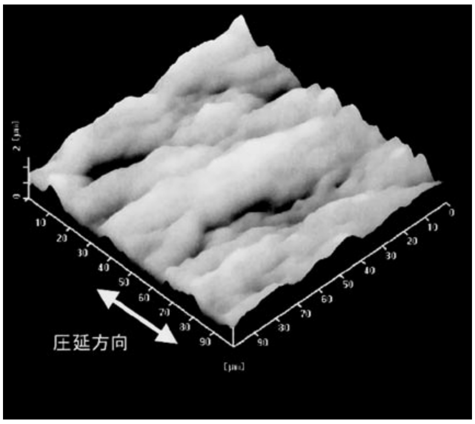
	PACAL21	従来材
結晶粒径		
つや消し面粗度		

図3　結晶粒径とつや消し面の凹凸形状
Fig.3　Grain size and matte surface.

表1　　化学成分
Table 1　Chemical composition.　(mass%)

商品名	JIS合 金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	その他		Al
								個々	合計	
PACAL21	8021	0.15以下	1.2～1.7	0.05以下	―	―	―	0.05以下	0.15以下	bal.
従来材	1N30	Si＋Fe 0.7以下		0.1以下	0.05以下	0.05以下	0.1以下	0.03以下	0.15以下	99.3以上

2.2　ピンホール

図1(b)，**図2**に示すように，PACAL21は従来材に比べて晶析出物が微細なためピンホールが少なく，バリヤー性に優れています。

2.3　耐食性

塩水噴霧試験，高温多湿環境下での促進試験では，PACAL21は従来材と同等以上の耐食性を示すことを確認しています。

2.4　金属組織・つや消し面粗度

図3に示すように，PACAL21は軟質材の結晶粒径が従来材より微細なため，アルミニウム箔の特徴であるつや消し面の凹凸形状が均一で細かい形状になっています。このため，薬袋包装などに印刷された文字がより明瞭に見えるようになりました。

3.　製品仕様

PACAL21はアルミニウム箔JIS規格（H 4160）に規定された8021合金です。その化学成分を**表1**に示します。従来材より3倍多いFe量となっています。

4.　まとめ

以上のような特性を持つPACAL21は需要家において，コスト低減，信頼性の向上に役立つものと期待しています。今後更なる品質要求の高度化に対する技術的課題について研究を継続して行きたいと考えています。

お問い合わせ先

日本製箔株式会社
〒525-0042　滋賀県草津市山寺町笹谷61番8
TEL:（077）565-3331　FAX:（077）564-5599

New Technologies

新技術紹介

鋳鍛工場—15000トン鍛造プレス—

15000-Ton Forging Press

1. はじめに

押出鋳鍛事業部鋳鍛工場では，**図1**に示す加圧力15000トンのアルミニウム合金熱間鍛造用の大型液圧プレスを導入し，昨年（2004年）10月より稼動を開始しました。

世界の大型鍛造プレスの能力を**表1**に示します。各国の国策を持った大型プレスに対して，当社で導入したプレスは日本最大の液圧鍛造プレスになり，世界でも十指に入る最大級の鍛造液圧プレスとなります。

本設備の導入は，当工場が従来の液圧プレス（1000～5000トン）を駆使し，軽量且つ，高信頼性，高強度を有するアルミニウム合金鍛造品を供給させて頂いた航空宇宙産業，船舶，車両及び半導体・液晶装置産業の大型鍛造品へのご要求にお応えするものであります。本設備導入により，今後これら国内基幹産業の発展に大いに貢献していきます。

図1　15000トン鍛造プレス
Fig.1　15000-ton forging press.

表1　　世界の液圧大型鍛造プレス
Table 1　Large-scale hydraulic forging presses in the world.

国名	社名	能力（トン）
ロシア	VSMPO	75000
フランス	Interforge	65000
米国	Wyman Gordon	50000
		35000
	Wyman Gordon（Gameron）	35000
		29000
	Ladish	15000
	Alcoa	50000
	Webermetal	38000
英国	Wyman Gordon（Gameron）	30000
日本	古河スカイ	15000

2. 15000トンプレス仕様

15000トンプレスの主要仕様を以下に示します。

高さ　　　　　：地上約13 m，地下約8 m
幅　　　　　　：8.5 m
門幅　　　　　：4.5 m
加圧力　　　　：2000～15000トン（147MN）
オープンハイト：3300 mm
ストローク　　：2500 mm
テーブルサイズ：4 m × 3 m
加圧スピード　：1～21 mm/s（15000トン加圧時）
　　　　　　　　1～63 mm/s（5000トン加圧時）
シリンダー数　：3本

3. プレスの特長

15000トンプレスは，加圧位置精度と加圧時間保持を必要とする精密型打鍛造と，高速連続上下動を必要とする自由鍛造の，相反するプレスの機能を併せ持つ汎用性の高いプレスとしました。

これは鍛造作業モードに，型打鍛造，自由鍛造の大別選択を行い，プレス操作は，手動モード，半自動モード，自動モードを選択でき，適切な作業操作が可能なプレスとしています。半自動モードとは，レバー操作は作業者が行いますが，鍛錬作業時に素早く対応できる厚み制御が可能なモードです。自動モードはプレスサイクル動作の各条件をインプットすることで「下降→スローダウン→加圧→保持→上昇」を自動で行えますが，加圧・保持の

時点で，寸法位置を優先するか圧力発生値を優先するかの選択ができます。

4. 構造・制御

15000トンプレスの構造・制御の特徴を以下に示します。

1) オーバーラン厚み補正制御とフレームのひずみ補正制御を加え厚み精度制御を高精度化。また，厚み検出器複数配置による位置平均法を導入。
2) 加圧速度制御は固定ポンプ数と可変ポンプの組み合わせと両軸電動機で駆動させることでコンパクト化し，油圧機器を地下室へ設置。
3) クロスヘッドガイド構造は，熱作業の膨張を軽減する，向心ガイド構造を採用。
4) 主ラムとクロスヘッドの間に球面座を導入し，過酷な自由鍛造作業から，パッキン・ブッシュの損耗を軽減する構造を採用。
5) クロスヘッド昇降装置は，自由鍛造に有利なラム形式を採用し，配管経路を短縮。
6) 型打品の取出用ノックアウト装置を上部・下部・外部に配置。
7) 上昇ローテータを配置し，自由鍛造品の鍛造作業速度を向上。
8) 待機時間が長くなると，パイロットポンプのみの起動で主ポンプ電動機を自動停止する方式を導入し，省エネルギーに配慮。

5. 対応製品

本設備および**図2**に示すハンドリング用のマニプレータの導入により，対応製品サイズは**表2**に示すとおり，大幅に拡大しました。この参考サイズとともに，大型プレステーブルを利用した板材等の熱間曲げ，絞りにも対応が可能です。なお，**図3～図5**は大型鍛造品の外観例です。

図2　鍛造素材ハンドリング用マニプレータ
Fig. 2 Manipulator for forged material handling.

表2　対応製品サイズ
Table 2 Available handling capacity of products.

鍛造法	種類		最大寸法（mm）
型鍛造	普通級鍛造品	幅	950
		長さ	4000
	後方押出鍛造品	径	1000
		長さ	1500
自由鍛造	角材	幅	3500
		長さ	11000
	円板	径	4000
	円筒	径	2500
		長	5000

● 最大重量6000 kg

図3　大型リング鍛造品（衛星用）
Fig.3 Large-scale ring forging (for spacecraft).

図4　大型自由鍛造品（航空機材用）
Fig.4 Large-scale free forging (for aircraft).

図5　大型自由鍛造品（液晶装置用）
Fig.5 Large-scale free forging (for LCD).

お問い合わせ先

技術部
〒130-0013　東京都墨田区錦糸1丁目2番1号
アルカセントラルビル20階
TEL: (03) 5611-2522　FAX: (03) 5611-2474

New Technologies

新技術紹介

精密コンフォーム押出技術 —次世代型熱交換器用チューブ—

High-Precision Conform Extrusion Technology
—Extruded Tube for the Next-Generation Heat Exchanger—

1. はじめに

オゾン層保護や地球温暖化防止の観点から，カーエアコン等に使われるフロンガスは生産や使用が規制され，自然冷媒である二酸化炭素の適用が模索され，数年後には切り替わる可能性があります。

カーエアコンの冷媒が二酸化炭素に切り替わると，現行冷媒の約10倍の内圧が熱交換器チューブにかかるため，チューブ材は現行の1000系アルミニウム合金から，より強度の高い材料への変更が求められております。

熱交換器チューブは微細複雑形状であり，材質変更により表面焼き付きや形状異常が発生し，製品化が非常に困難でありました。

当社は，コンフォーム押出法を用いて，1000系アルミニウム合金チューブを量産していますが，押出技術とダイス設計技術の改善により，1000系合金より強度の高い3000系合金チューブの製造技術確立に成功しました。

2. 製造方法の特長と改善効果

2.1 コンフォーム押出

図1にコンフォーム押出機の構造を示します。また，下記にその特長を述べます。

①連続製造のため，一定圧での押出が可能です。品質の安定性に優れます。

②継ぎ目の無い連続長尺コイルが製造でき，ユーザでの生産性が高くなります。

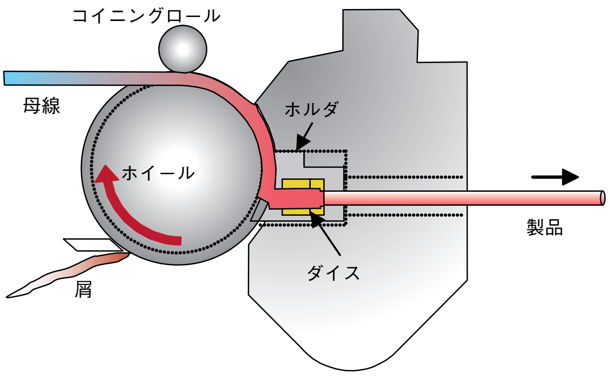


図1 コンフォーム押出機の構造
Fig.1 Structure of continuous extrusion forming machine.

2.2 押出ダイス

図2に押出ダイスの構造を示します。また下記に特長を述べます。

①押出ダイスは，オス型とメス型からなり高精度な寸法に仕上げています。

②3000系合金への対応を図るため，コーティング層の開発によりダイス磨耗を低減し寸法精度安定を図りました。

2.3 押出解析

図3にコンフォーム押出解析の一例を示します。

圧力分布を解析し，押出条件とダイス形状の最適化を図り，製品の表面性状と製品寸法の安定化を行いました。

2.3.1 表面性状の安定化

図4に本開発による表面性状の改善例を示します。

従来条件では，材質の強度向上による押出時の表面焼付が発生していますが，開発条件では良好な表面性状が得られています。

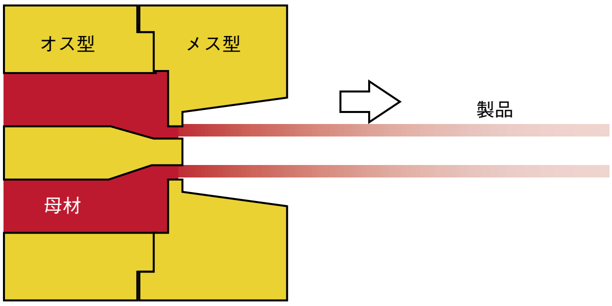


図2 押出ダイスの構造
Fig.2 Structure of extrusion die.

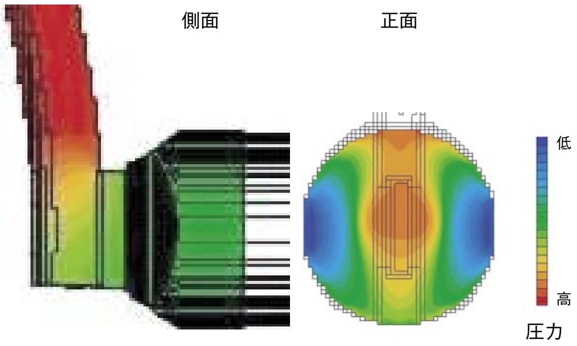


図3 コンフォーム押出解析
Fig.3 Simulation results of extrusion.

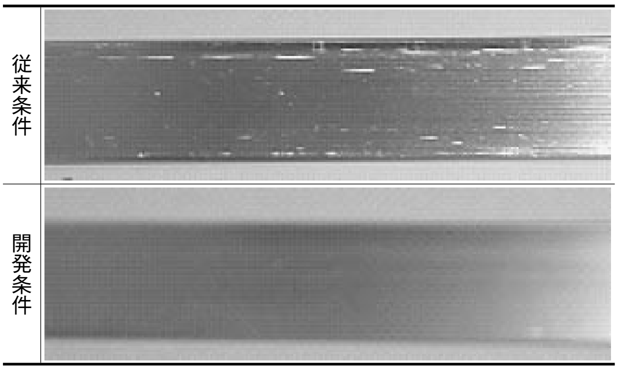


図4　表面品質の改善例
Fig.4 Improvement of surface quality.

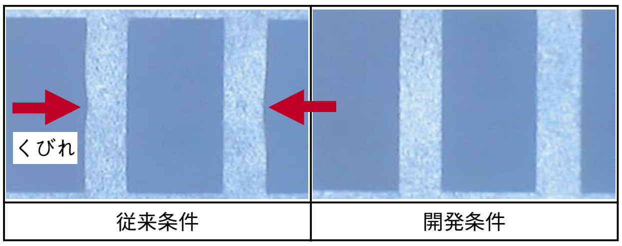


図5　断面寸法の改善例
Fig.5 Improvement of cross-sectional geometry.

2.3.2 製品寸法の安定化

図5に本開発による断面寸法の改善例を示します。

従来条件では，中柱が細くなる不具合が多く発生していましたが，開発条件では良好な中柱形状が得られています。

3. 試作例

3.1 断面形状

図6に試作例の断面の一部を示します。また下記に特長を述べます。

①3000系素材でも，品質を満足する製品形状が得られます。

②軽量小型化に対応した，製品形状が製造可能です。

3.2 機械的性質と参考成分値

表1に試作例の機械的性質と参考成分値を示します。従来材（1050）の約1.4倍の引張強度を有しています。

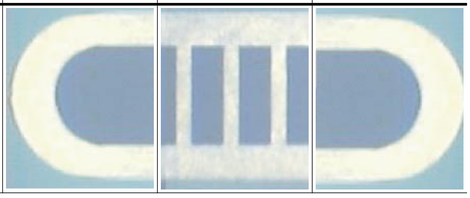


図6　試作例の断面形状
Fig.6 Product section shape.

表1　本製品の機械的性質と参考成分値
Table 1 Mechanical properties of the developed product.

機械的性質

合金	引張強度（MPa）	0.2%耐力（MPa）	伸び（%）
3003	108	48	38
1050	80	45	42

参考：成分　（mass%）

	Si	Fe	Cu	Mn	Ti	Al
3003	0.04	0.52	0.1	1.04	0.02	bal.
1050	0.05	0.25	0.01	0.00	0.01	bal.

4. おわりに

当社では，今後もお客様のニーズにお応えした次世代型熱交換器用チューブの開発を推進していきます。

今回，上記デザインを紹介しましたが，このような熱交換器用チューブのご要望がございましたら，対応していきますので，是非ご連絡ください。

お問い合わせ先

技術部
〒130-0013　東京都墨田区錦糸1丁目2番1号
アルカセントラルビル20階
TEL:（03）5611-2521　FAX:（03）5611-2474

2004年
日経優秀製品・サービス賞
最優秀賞受賞
（日経産業新聞賞）

受賞

―成型精度を高めたアルミニウム合金「高温成形用5000系」―

Receiving a Nikkei Sangyo Shinbun Award, the Nikkei Superiority Award for Excellent Products and Services in 2004
—Aluminum Alloy with Improved Forming Precision "5000-Alloy for High-Temperature Blow Forming"—

当社と新日本製鐵が開発した「高温（又は高温ブロー）成形用5000系アルミニウム合金材料」が，2004年10月に販売開始されたホンダの新型レジェンドのトランクリッドフレーム（トランク蓋の内側部材：JIS5182合金板材）及びサブフレームメンバー部品（足回り構造部材：JIS5052合金管材）に使用されました。その後「2004年日経優秀製品・サービス賞」の候補としてノミネートされ，同賞審査委員会での審議の結果，日経産業新聞賞の最優秀賞に選ばれ（新日本製鐵と共同受賞），2005年1月5日に発表されました。

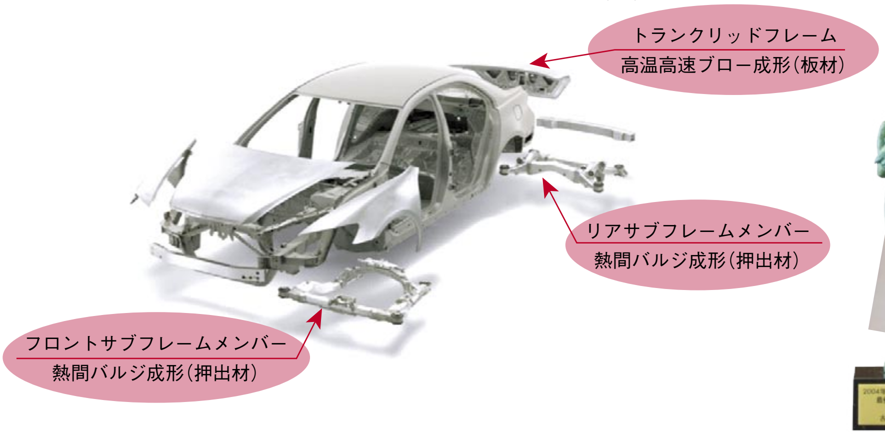
2005年2月2日には表彰式・記念パーティーが開催され，当社からは加藤社長が代表として出席し，日本経済新聞社杉田社長殿より表彰状及び記念ブロンズ像が授与されました。「2004年日経優秀製品・サービス賞」は，最優秀賞20社18品目（うち日経産業新聞賞は8社6品目），優秀賞32社30品目，審査特別賞2社1品目が表彰されました。

最優秀賞，優秀賞を受賞した製品・サービスは，いずれも消費者のニーズに的確に応えるもの，時代の要請に応えるもの，あるいは今後の時代の潮流を先取りするものが選ばれています。こうした製品・サービスのひとつとして当社の「高温成形用5000系アルミニウム合金材料」が選ばれましたことは，大変名誉なことです。今後も引き続き，本製品のさらなる適用拡大により，自動車の軽量化と燃費低減に寄与して行きたいと思います。

なお、本受賞技術の内容詳細については、新製品紹介記事を参照下さい。

本技術は平成16年度日本アルミニウム協会賞（技術賞）の受賞も決定しました。

表彰状を受けとる加藤社長（左）



古河スカイ株式会社

本　社	〒130-0013　東京都墨田区錦糸1丁目2番1号 アルカセントラルビル20階 TEL:(03)5611-2300　FAX:(03)5611-2460

工　場

福　井	〒913-8588　福井県坂井郡三国町黒目21-1番地 TEL:(0776)82-5840　FAX:(0776)81-6022
深　谷	〒366-8511　埼玉県深谷市上野台1351番地 TEL:(048)572-1311　FAX:(048)573-4162
日　光	〒321-1443　栃木県日光市清滝桜ケ丘町1番地 TEL:(0288)54-0567　FAX:(0288)53-3329
小　山	〒323-0812　栃木県小山市大字土塔560番地 TEL:(0285)23-2111　FAX:(0285)22-1668
滋　賀	〒523-0021　滋賀県近江八幡市長福寺町172番地 TEL:(0748)38-1300　FAX:(0748)37-8423

営業拠点

関　西	〒530-0004　大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番29号 古河ビル6階 TEL:(06)4797-7300　FAX:(06)4797-7327
中　部	〒461-0005　愛知県名古屋市東区東桜1丁目14番25号 テレピアビル8階 TEL:(052)955-6680　FAX:(052)955-6683
九　州	〒812-0011　福岡県福岡市博多区博多駅前3丁目2番1号 日本生命博多駅前ビル3階 TEL:(092)436-3341　FAX:(092)436-3349

関連会社

株式会社ＡＣＥ21
株式会社エルコンポ
株式会社システムスカイ
スカイアルミプロダクツ株式会社
スカイサービス株式会社
株式会社ニッケイ加工
日本製箔株式会社
東日本鍛造株式会社
古河カラーアルミ株式会社
古河スカイ滋賀株式会社
古河スカイテクノ株式会社
株式会社山田軽金属製作所
PT.Furukawa Indal Aluminum　(50音順)

古河スカイ

http://www.furukawa-sky.co.jp/

Waterless Printing. Naturally.

PRINTED WITH SOY INK
植物性大豆油インキを使用しています

R100
古紙配合率100%の再生紙を使用しています

A-167 1G4 FT 25