

UACJ



軽やかに、未来へ。
Lightly onward.

Vol. **10**
2023 No.1

UACJ Technical Reports



気候変動対策特集
Climate Change Edition

UACJ Technical Reports

Vol.10 No.1 (2023)

UACJ Technical Reports

Vol.10 No.1 (2023)

目次

巻頭言		
「UACJ Technical Reports」10周年記念誌の発刊に向けて	内田 秀俊	
気候変動対策特集		
特集頭言	田中 信二	
気候変動対策の特集に当たって		
気候変動対策に関する当社方針および取り組み	後藤 郁雄 兒島 洋一 本川 幸翁	2
機能性アルミニウムと循環型社会の実現に向けた技術開発	上田 薫	9
アルミニウムリサイクルに関する将来構想	戸次 洋一郎	14
アルミニウム合金製車両のリサイクルに関する取り組み	高谷 舞史 森久 正也 箕田 勝樹 加藤 中宏	20
分離・リサイクルのための副資材を必要としない接合技術	池田 剛司 戸次 洋一郎	25
Influence of Operating Conditions on Deposition Rate and Smoothness of Electrolytic Aluminum Foil Using Chloroaluminate Ionic Liquids	Koichi Ui Satoshi Kobayashi Kuniaki Sasaki Tatsuya Takeguchi Tetsuya Tsuda Mikito Ueda Junji Nunomura Yukio Honkawa Yoichi Kojima	31
Anodic Dissolution Behavior in the Electrorefining of Al-Cu Alloys Using an EmImCl-AlCl ₃ Ionic Liquid	Junji Nunomura Hisayoshi Matsushima Yoshihiko Kyo Yoichi Kojima Mikito Ueda	40
マスバランスモデルの概要と工業材料への適用における課題	鈴木 太一 醍醐 市朗	52
論文		
On the Extraordinary Low Quench Sensitivity of an AlZnMg Alloy	Christian Rowolt Benjamin Milkereit Armin Springer Mami Mihara-Narita Hideo Yoshida Kenya Yamashita Kevin Oldenburg Olaf Kessler	60
令和5年度 軽金属論文賞受賞 塗装焼付温度における3104アルミニウム合金冷間圧延板の微細組織変化と 塗装焼付軟化性に及ぼす固溶原子の役割	工藤 智行 吉田 英雄 田中 宏樹	75
Numerical Prediction of Channel-Type Segregation Formation in DC Casting of Al-Mg Billet	Takuya Yamamoto Keisuke Kamiya Shohei Yomogida Takashi Kubo Masanori Tsunekawa Keita Fukawa Sergey V. Komarov	85
6000系アルミニウム合金板の穴広げ限界の予測手法	飯塚 悠貴 桑原 利彦 速水 宏晃	100

2024年度 表面技術協会論文賞 受賞 電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の鉛の表面偏析	大澤 伸 夫 富野 麻 衣 林 知 宏 上 田 徹 薫 本 居 徹 也	107
Formation of Bright White Plasma Electrolytic Oxidation Films with a Uniform Maze-Like Structure by Anodizing Aluminum in Ammonium Tetraborate Solutions	Tatsuya Kikuchi Miu Sato Mana Iwai Daiki Nakajima Junji Nunomura Yoshiyuki Oya Shungo Natsui	117
技術展望・技術解説		
次世代自動車へのアルミニウムの適用と展望	内 田 秀 俊	129
粒界腐食感受性と水素脆性からみたアルミニウム合金の応力腐食割れ	箕 田 正 戸 次 洋 一郎	133
アルミニウム合金の熱間成形	劉 午 陽	144
熱交換器で生じるろう付不全部の実例と対策	山 本 大 久 富 裕 二	150

Products

浸水対策用アルミニウム製止水板「水用心 [®] 」	黒 崎 友 仁 高 橋 昌 也	158
折りたたみ可能なアルミニウムパーソナルブース「origami™ +work」	権 藤 隆 範 田 垣 内 孝 夫	162
アルミニウム製バンパーアセンブリ	田 中 晃 二 雑 賀 正 章	166

TOPICS

アルミホイールを接点とした消費者との共創	竹 村 沙 友 理 渡 邊 貴 道 黒 崎 友 仁 荒 木 俊 雄 加 藤 勝 也	168
UACJ Participation in Conference Aluminum Brazing 2023 at Düsseldorf, Germany	Alex Boudewijns	171

Technical Column

思いつくまま	箕 田 正	173
“Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge”への参加	黒 崎 友 仁 大 渡 谷 良 行 渡 邊 貴 道	174

公表資料一覧

2023年1月から2023年12月までに公表した資料	176
----------------------------	-----

UACJ Technical Reports

Vol.10 No.1 (2023)

Contents

Foreword		
Towards Publication of the 10th Anniversary UACJ Technical Reports	Hidetoshi Uchida	
Climate Change Edition		
Preface for the Climate Change Edition	Shinji Tanaka	
UACJ Policy and Approach for Response to Climate Change	Ikuo Goto Yoichi Kojima Yukio Honkawa	2
Technology Development for Functional Aluminum and Realizing a Recycling-Oriented Society	Kaoru Ueda	9
Future Vision for Aluminum Recycling	Yoichiro Bekki	14
Initiatives for Recycling Aluminum Alloy Vehicles	Mai Takaya Hisashi Mori Tadashi Minoda Katsuya Kato Hiroki Tanaka	20
Welding Technology without Secondary Materials for Separation and Recycling	Takeshi Ikeda Yoichiro Bekki	25
Influence of Operating Conditions on Deposition Rate and Smoothness of Electrolytic Aluminum Foil Using Chloroaluminate Ionic Liquids	Koichi Ui Satoshi Kobayashi Kuniaki Sasaki Tatsuya Takeguchi Tetsuya Tsuda Mikito Ueda Junji Nunomura Yukio Honkawa Yoichi Kojima	31
Anodic Dissolution Behavior in the Electrorefining of Al-Cu Alloys Using an EmImCl-AlCl ₃ Ionic Liquid	Junji Nunomura Hisayoshi Matsushima Yoshihiko Kyo Yoichi Kojima Mikito Ueda	40
Summary of Mass Balance Model and Its Challenges in Application to Industrial Materials	Taichi Suzuki Ichiro Daigo	52
Papers		
On the Extraordinary Low Quench Sensitivity of an AlZnMg Alloy	Christian Rowolt Benjamin Milkereit Armin Springer Mami Mihara-Narita Hideo Yoshida Kenya Yamashita Kevin Oldenburg Olaf Kessler	60
Receiving Light Metal Paper Prize of The Japan Institute of Light Metals in 2023 Microstructural Change of 3104 Aluminum Alloy Cold Rolled Sheets under Paint Baking Temperature and Role of Solute Atoms in Paint Baking Softening Behavior	Tomoyuki Kudo Hideo Yoshida Hiroki Tanaka	75
Numerical Prediction of Channel-Type Segregation Formation in DC Casting of Al-Mg Billet	Takuya Yamamoto Keisuke Kamiya Shohei Yomogida Takashi Kubo Masanori Tsunekawa Keita Fukawa Sergey V. Komarov	85
A Prediction Method of Hole Expansion Limit for 6000-Series Aluminum Alloy Sheet	Yuki Iizuka Toshihiko Kuwabara Hiroaki Hayamizu	100

Paper Prize of The Surface Finishing Society of Japan in 2024 Segregation of Lead on High Purity Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors	Nobuo Osawa Mai Tomino Tomohiro Hayashi Kaoru Ueda Tetsuya Motoi	107
--	--	-----

Formation of Bright White Plasma Electrolytic Oxidation Films with a Uniform Maze-Like Structure by Anodizing Aluminum in Ammonium Tetraborate Solutions	Tatsuya Kikuchi Miu Sato Mana Iwai Daiki Nakajima Junji Nunomura Yoshiyuki Oya Shungo Natsui	117
--	--	-----

Reviews		
Application and Prospects of Aluminum Alloys for Next Generation Automobiles	Hidetoshi Uchida	129
Stress corrosion cracking of aluminum alloys from the viewpoint of intergranular corrosion sensitivity and hydrogen embrittlement	Tadashi Minoda Yoichiro Bekki	133
Hot Forming of Aluminum Alloys	Wuyang Liu	144
Brazing Failure Modes on Heat Exchanger and their Countermeasures	Dai Yamamoto Yuji Hisatomi	150

Products

The Aluminum Lightweight Demountable Flood Barriers “MIZUYOJIN”	Tomohito Kurosaki Masaya Takahashi	158
Foldable Aluminum Personal Booth “origami™ +work”	Takanori Gondo Takao Tagaito	162
Introduction of Lightweight Aluminum Bumper Assembly	Koji Tanaka Masaaki Saiga	166

TOPICS

Co-creation with Consumers Using Aluminum Foil.	Sayuri Takemura Takamichi Watanabe Tomohito Kurosaki Toshio Araki Katsuya Kato	168
UACJ Participation in Conference Aluminum Brazing 2023 at Düsseldorf, Germany	Alex Boudewijns	171

Technical Column

Writings Just as They Occur to Me	Tadashi Minoda	173
Participation in “Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge”	Tomohito Kurosaki Yoshiyuki Oya Takamichi Watanabe	174

Published Papers

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2023 to Dec. 2023	176
---	-----

「UACJ Technical Reports」 10周年記念誌の発刊に向けて



理事
マーケティング・技術本部 R&Dセンター所長
博士(工学)
内田 秀俊

「UACJ Technical Reports Vol.10 No.1」の発刊にあたり、一言ご挨拶申し上げます。

2013年10月1日に古河スカイ株式会社と住友軽金属工業株式会社が統合して株式会社UACJが誕生しました。当時、研究開発部門は技術開発研究所としてスタートして翌2014年に「UACJ Technical Reports Vol. 1」創刊号を発刊しました。それ以来、当社従業員だけでなく、大学や公的研究所、ユーザーの皆様のご協力もあり毎年の発刊を継続できている、今回10周年記念誌として発刊できることを大変嬉しく思います。

2013年の統合時から名古屋を中心に福井、深谷にも研究開発の拠点を構えて①輸送分野、エネルギー分野への事業強化、②各事業の最適生産体制の構築、③最先端技術の強化と新製品開発を事業の重点方針として研究開発を進めました。これらの重要性は今も大きく変化していませんが、その後、環境問題に端を発したSDGsの必要性からCO₂削減に取り組む環境対応型の課題が重要となってきています。特にアルミニウム製品ではリサイクルの促進による新地金使用率の低減が大きな課題となり、現在の最重要課題と言っても過言ではありません。ESG経営のためのUACJグループ理念も再構築され、企業の持続可能性、社会的責任も注視される中、研究開発の重要性も増してきていると感じています。

最近AI(人工知能)の普及や新型コロナ感染によるパンデミックにより社会環境が大きく変化しています。その中で、研究開発の基本的な考え方、アプローチに違いはありませんが、新製品開発においては、製造時だけでなく、廃棄時にリサイクルが可能であることなど、サステナブルな材料であることがより重要視されるようになってきました。

2018年4月に研究開発部門の名称は「技術開発研究所」から「R&Dセンター」と改名し、北米やタイにもR&D拠点を構え、グローバルな対応が可能となるように体制を固めました。日本国内の拠点はもとより、北米のTAAやタイのUATHにおけるビジネスも拡大する中で研究開発部門のミッションも多岐にわたり対応することが求められており、それに誠実に対応してまいります。2019年には名古屋の研究施設内にU-AIラボを新設しアルミニウムについて知見を深め、より共創しやすい環境を構築して新しい発想への期待を膨らませています。イノベーション活動やスタートアップにも積極的に参加して更なる成果を期待しています。

グローバル対応やサステナブル経営に貢献する研究開発を継続するためには、コンピュータを駆使した解析などは不可欠ですが、これを担う人材育成と伝統的で地道な研究開発、実験も欠かせません。お客様とのコミュニケーションを密に行いつつ働き甲斐のある職場となるように環境を整えつつ、2030年、2050年を見据えた研究開発活動を行い、継続的に本誌を発刊できるように努めてまいります。皆様には今後もより一層のご指導とご鞭撻をたまわりますように深くお願い申し上げます。

Towards Publication of the 10th Anniversary UACJ Technical Reports

Operating Officer
Chief Executive, Research & Development Center
Marketing & Technology Division
Dr. Eng.
Hidetoshi Uchida

Upon publication of “UACJ Technical Reports Vol.10 No.1”, I would like to draw your attention to the following. The UACJ was established on October 1, 2013, which merged Furukawa-sky and Sumitomo Light Metal. The first Technical Reports was published in 2014. Since then, the Technical Reports have been published yearly by UACJ people and many supporters of University, Public Research Institute and customers. I am very glad to publish the tenth anniversary Technical Reports this year.

The research and development sites have been located at Nagoya mainly and Fukaya and Fukui since the merger in 2013. The main business policy have progressed the following research and development items.

1. Business enhancement for the mobility and energy field.
2. Re-establishment for the optimal production system in each business.
3. Development of new products and enhancement for cutting edge technologies.

The importance of these items has yet changed, but the environmental issues have also been significantly important, which is reducing and less CO₂ emission by SDGs.

Especially the most important issue is reducing primary metal by recycling aluminum products. The UACJ group philosophy has been re-established by ESG management. The importance of research and development activities is increasing in the company’s sustainability and corporate social responsibility of company has been focused on.

Recently, the social environment has been changing significantly due to the spread of AI (artificial intelligence) and the COVID-19 pandemic. The basic concept and approach of the research and development are the same. Still, in the developing new products, more emphasis is required on sustainable materials, such as recyclability, not only during manufacturing but also through the life cycle. In April 2018, the Japanese name of the R&D Division was changed to the same as English “Research and Development Division”. The R&D bases in North America and Thailand have been established, and we are working to create a system that allows us to respond globally. As UACJ business expands from bases in Japan to TAA in North America and UATH in Thailand, the R&D department’s mission is to respond to a wide range of needs. We are committed to fulfilling these needs with sincerity. In 2019, a brand new “U-AI laboratory” within Nagoya R&D was established to understand aluminum better, which makes creative location and facilitates co-creation, and increases expectations for new creations. The expectation is further achieved by actively participating in innovation activities and startups.

In order to continue research and development that contributes to globalization and sustainable management, computer-based analysis is essential. Still, human resource development and traditional, steady R&D and experiments are also essential. While maintaining close communication with our customers and creating a rewarding workplace environment, we will conduct research and development activities for 2030 and 2050, and continue publishing the reports. We sincerely ask for your continued guidance and support.

気候変動対策の特集に当たって



取締役 常務執行役員
サステナビリティ推進本部長
田中 信二

今、世界では地球温暖化および気候変動が進行して自然災害が頻発しており、各国はCO₂等の温室効果ガスの排出削減に取り組んでいる。日本でも2030年度の温室効果ガスを2013年度と比べて46%削減するという目標が表明されている。

気候変動対策特集の冒頭にあたり、改めてアルミニウムの金属としての環境負荷について述べておきたい。アルミニウムは、ボーキサイトから新地金を精製する際に多くのCO₂を発生する一方、リサイクル地金の製造には新地金の場合の3%しかCO₂を発生しないことが知られている。すなわち、アルミニウムの利用においてはリサイクルが進めば進むほど、カーボンニュートラルに近づくこととなる。リサイクル材を多く使用することにより新地金の使用量を減らし、さらに新地金も再生可能エネルギー由来の電力により製造するグリーンアルミニウム地金の使用で一層のCO₂の低減を図ることができる。こうしたアルミニウムの特徴が今まさに、需要の拡大や、社会での活躍の場の拡大につながろうとしている。

当社はアルミニウム素材を提供するメーカーとして、お客様およびエンドユーザーのご要望をお聞きしながら求められる素材を提供していきたいと考えている。こうした考えから、お客様への提供価値向上と環境負荷の低減に向けて取り組んでいるのが、「アルミニウムを通じたサーキュラーエコノミーの形成」である。リサイクルしやすい材料の開発、およびアルミニウム製品の再生といった「動脈」と「静脈」をつなぐ循環型のサプライチェーンによって、持続可能な社会を実現し、アルミニウムを通して環境価値を提供するというものである。このサーキュラーエコノミーは、当然ながら当社グループのみで形成できるものではなく、同業他社などと連携して、国内のアルミニウムの使用と循環を促していく取り組みが動き始めている。今後はアルミニウム循環の大きな環の形成に向けて、地球環境保護という重要なゴールを目指すパートナーを有機的につなぎ、推進力を与える「アルミニウム循環の心臓」としての役割を果たすことが我々の責務だと認識している。大きな変化のただ中であって、当社はアルミニウムのリサイクル技術や還流の仕組みを確立し、リーディングカンパニーとして産業界に貢献していきたい。そこに、我々が持つ「アルミを究めて」、「素材の力を引き出す技術」が生きてくるものと考えている。

アルミニウムを取り巻く環境が追い風にある今、当社グループのサステナビリティ活動のレベルを一段上げて、従業員、お客様、および調達先など、アルミニウムのサプライチェーンに関わる多くの皆様とともに、「100年後の軽やかな社会」の実現を目指していきたいと考える次第である。

Preface for the Climate Change Edition

Director, Managing Executive Officer
Chief Executive of the Corporate Sustainability Division
Shinji Tanaka

Currently, global warming and climate change are progressing, natural disasters are occurring frequently worldwide and countries are working to reduce emissions of CO₂ and other greenhouse gases. Japan has also announced a target of reducing greenhouse gases by 46% in fiscal 2030 compared to fiscal 2013.

At the beginning of the Special edition on Response to Climate Change, I would like to once again discuss the environmental impact of aluminum as metal. It is known that while aluminum generates much CO₂ when refining new metal from bauxite, it produces only 3% of CO₂ when making recycled metal. In other words, the more recycling of aluminum proceeds, the closer we get to achieving carbon neutrality. Primary aluminum can be reduced using more recycled material, and the use of green aluminum manufactured by power derived from renewable energy, can further reduce CO₂. These characteristics of aluminum are precisely linked to the expansion of demand and opportunities for active participation in society.

As a manufacturer that provides aluminum materials, we intend to provide the materials that are sought while listening to the requests of our customers and end users. Based on this idea, we are working to increase customer value and reduce the environmental load by "forming a circular economy through aluminum." It aims to realize a sustainable society and provide environmental value through aluminum by developing materials that are easy to recycle and a recycling-oriented supply chain that connects the "artery" and the "vein" of aluminum products. Naturally, this circular economy cannot be formed only by our group. Still, it is starting to move toward encouraging the domestic use and circulation of aluminum in cooperation with other companies in the same industry. In the future, we recognize our responsibility to play a role as the heart of the Aluminum Cycle, which organically connects partners aiming to protect the global environment and providing the driving force toward forming a large Aluminum Cycle. In the midst of major changes, we intend to establish aluminum recycling technologies and recycling systems and contribute to the industry as a leading company. We believe that the arts we possess to exploit aluminum and to draw out the material's power will survive.

With the environment surrounding aluminum as a tailwind, we are determined further to raise the level of the Group's sustainability activities and work with our employees, customers, suppliers, and many other stakeholders in the aluminum supply chain to realize a "Passing down a better world over the next century".

気候変動対策に関する当社方針および取り組み

後藤 郁雄^{*}, 児島 洋一^{**}, 本川 幸翁^{*}

UACJ Policy and Approach for Response to Climate Change

Ikuo Goto^{*}, Yoichi Kojima^{**} and Yukio Honkawa^{*}

1. はじめに

(気候変動対策についての一般的理解)

気候変動が地球上に暮らす我々人類や生き物にとって危機的状況であるという認識はすっかり定着したと言える。異常気象の頻発および海面水位の上昇等、すでに世界中で気候変動の影響が現れている。これらの影響は、農業、生態系保全、水あるいはエネルギーの供給等、様々な分野におよんでおり、立場の弱い貧困層にとっては特に深刻であり、人権問題とも密接な関わりがある。このまま気候変動が進行した場合には、自然環境、人の生命と財産および社会におよぼす影響がますます甚大なものとなるであろう。将来にわたって人々が健全で、豊かな自然の恵みを享受することができるよう、生存の基盤となる地球環境が今後も維持されることが重要である。

SDGsの目標13に、気候変動に具体的な対策を講じることが明記されている。気候変動は先進国、開発途上国を問わず、国境を越えて取り組むべき課題であり、世界中で事業を展開するグローバル企業の果たすべき役割は大きい。気候変動を緩和するためには、産業革命が始まった年代を基準として、世界全体の平均気温の上昇を2.0℃ないし1.5℃以内に抑えることが必要であるとの認識を共有し、世界全体で温室効果ガスの排出量を早期に減少に転じさせる必要がある。我々は、化石燃料に依存し、資源を大量に消費する現在の経済および社会の構造を大きく転換し、持続可能な社会を創出することを目指して、気候変動の緩和に取り組む必要がある。

気候変動対策は、気候変動の緩和および気候変動に起因する自然災害の防止または軽減に加え、新たな産

業および雇用の機会の創出、および地域の活性化につながるという側面を持つ。このような領域において、当社はアルミニウムのリサイクル技術や還流の仕組みの確立により社会に貢献すべく取り組んでいる。アルミニウムの可能性は、まだまだ世間には十分に認知されておらず、そこに、当社が持つ「アルミニウムを究めて」、**「素材の力を引き出す技術」**が生きてくるものと考えられる。

2. 当社の方針および活動内容

2.1 方針

UACJグループは「素材の力を引き出す技術で、持続可能で豊かな社会の実現に貢献する」を企業理念とし、目指す姿を「アルミニウムを究めて環境負荷を減らし、軽やかな世界へ」としている。これらの方針に沿って、アルミニウムの製造・加工という本業を通じて、アルミニウムの特性を活かした製品とサービスの提供を通じて環境負荷削減等に努めている。またUACJグループの環境管理活動のスローガンは「緑豊かな青い地球に感謝し、アルミニウムを究めて、持続可能な社会形成に貢献しよう」である。気候変動対策を推進していくため2022年には、UACJグループ環境基本方針を見直した。行動指針の中に、「パリ協定の目標達成に貢献するため、温室効果ガス排出量削減と省エネルギーに努め、気候変動対策を推進」を追加している。

Fig. 1に、環境対応の変遷について示す。従来、当社グループの持続のために不可欠な「維持管理領域」における環境対応を中心としていた。しかしながら現在では、より積極的な対応が求められるようになってきている。例えば、気候変動対策の推進、水資源・生物

^{*} (株) UACJ サステナビリティ推進本部 気候変動対策推進部
Climate Change Task Force Department, Corporate Sustainability Division, UACJ Corporation

^{**} (株) UACJ マーケティング技術本部 R&Dセンター, 博士(工学)
Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.

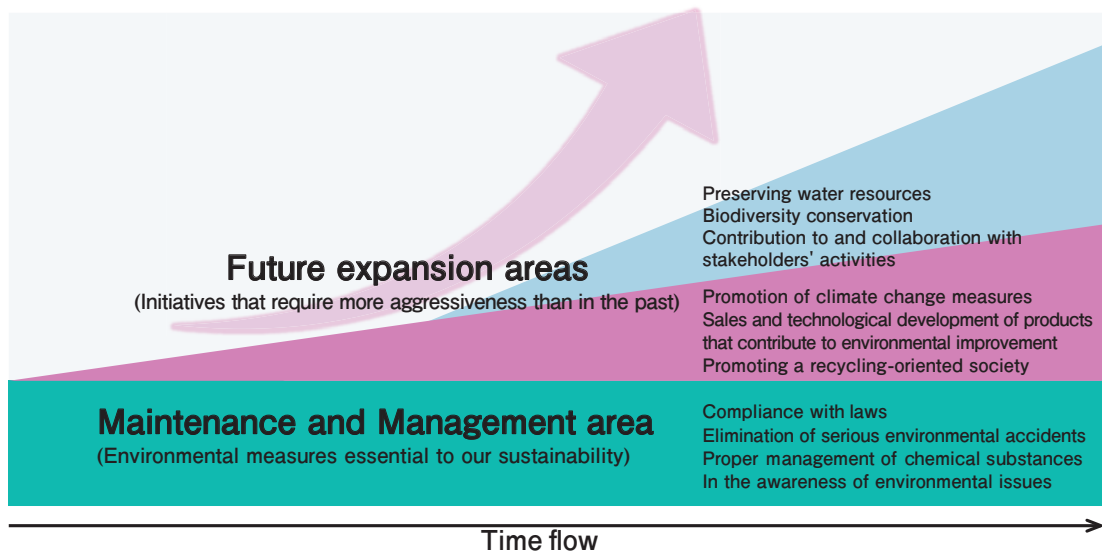


Fig. 1 Changes in environmental response.

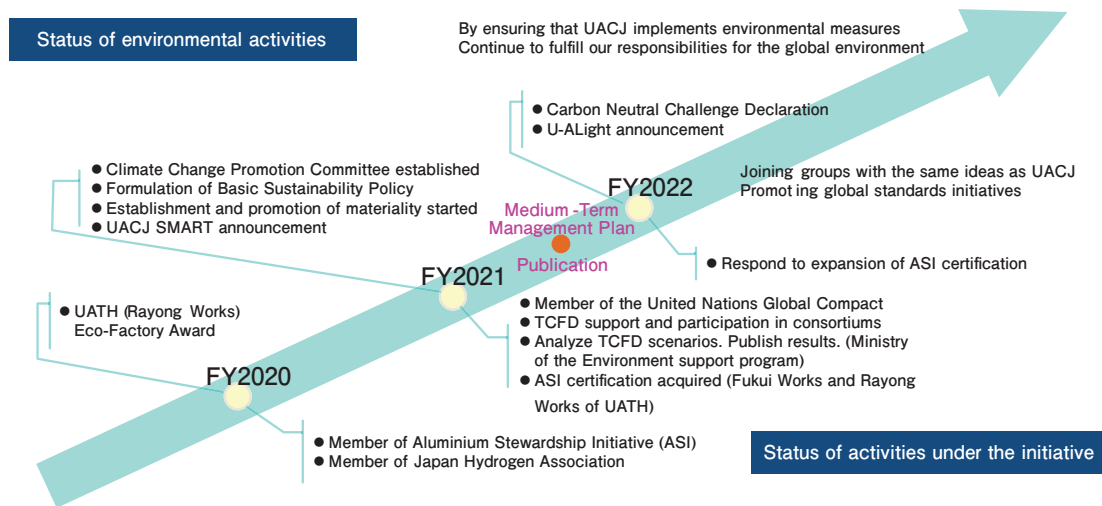


Fig. 2 Chronology of environmental activities.

多様性の保存等である。このように当社グループの環境対応領域はますます拡大していると言える。

2.2 活動内容

2.2.1 体制構築

当社グループの環境対応および気候変動対策の活動年表を Fig. 2 に示す。2021 年、気候変動対策推進委員会を立ち上げた。「カーボンニュートラル (CN) 対応」「原料調達」「リサイクル推進」「アルミニウム化推進」の 4 つのテーマを掲げ、それらに対応する WG を中心にグループ横断で活動を展開してきた。さらに「新省エネ分科会」を立ち上げ、UACJ グループ全体での更なる CO₂ 削減施策の検討を進めている。

2.2.2 目標設定

2022 年、当社はカーボンニュートラルへの挑戦 (2050

年において) を宣言した。Scope 1 および Scope 2 について、途上の 2030 年度において 2019 年度比 30% の削減を目指し、2050 年においてカーボンニュートラルの実現を目指すこととした。Scope 3 については、サプライチェーンの様々なパートナーとの協業に取り組み、リサイクルの拡大・深化によって、カテゴリー 1 (購入した製品、サービス) を原単位で 2019 年度比 30% 削減を目指し、2050 年においてリサイクル最大化かつサプライチェーン全体での CO₂ 等の GHG 排出削減活動によって GHG 排出最小化を目指すこととしている。

2.2.3 施策

気候変動対策推進のロードマップを Fig. 3 に示す。Scope 1 および Scope 2 については、省エネの更なる推進および低炭素/グリーン燃料や電力への転換を推進している。現在までに 2030 年度に Scope 1 および

Scope 2の削減目標を上回る施策が積み上がってきている。今後、これまでの活動の延長線上にある、「蒸気/圧縮空気漏れの削減」や「炉の断熱増強・防熱防止」に加え、既にタイのラヨン製造所等では稼働を開始している「太陽光発電の拡大」、および長期的テーマである「LNGなどの低炭素燃料への転換」を、削減施策の実効性を確認しつつ優先順位を付けて実施を進めている。

Scope 3については、リサイクル合金および新技術の開発によって、スクラップを最大限利用出来るように目指している。また、当社独自のCO₂排出削減の認定手法を開発し、リサイクル量の増加分および低炭素地金の利用拡大などが製品に反映される仕組みの構築を進めている。

2.2.4 実績

2021年度のCO₂排出原単位は0.995kg/kg(Al)であり、2019年度の1.114kg/kg(Al)に比べ10.7%削減することができた。再生可能エネルギーの利用拡大も進み、年間のCO₂削減効果は約1.4万トンに達した。また、2023年度より年間のCO₂削減効果約10万トン相当の再エネ電力の導入を検討中である。

2.2.5 イニシアチブへの参画

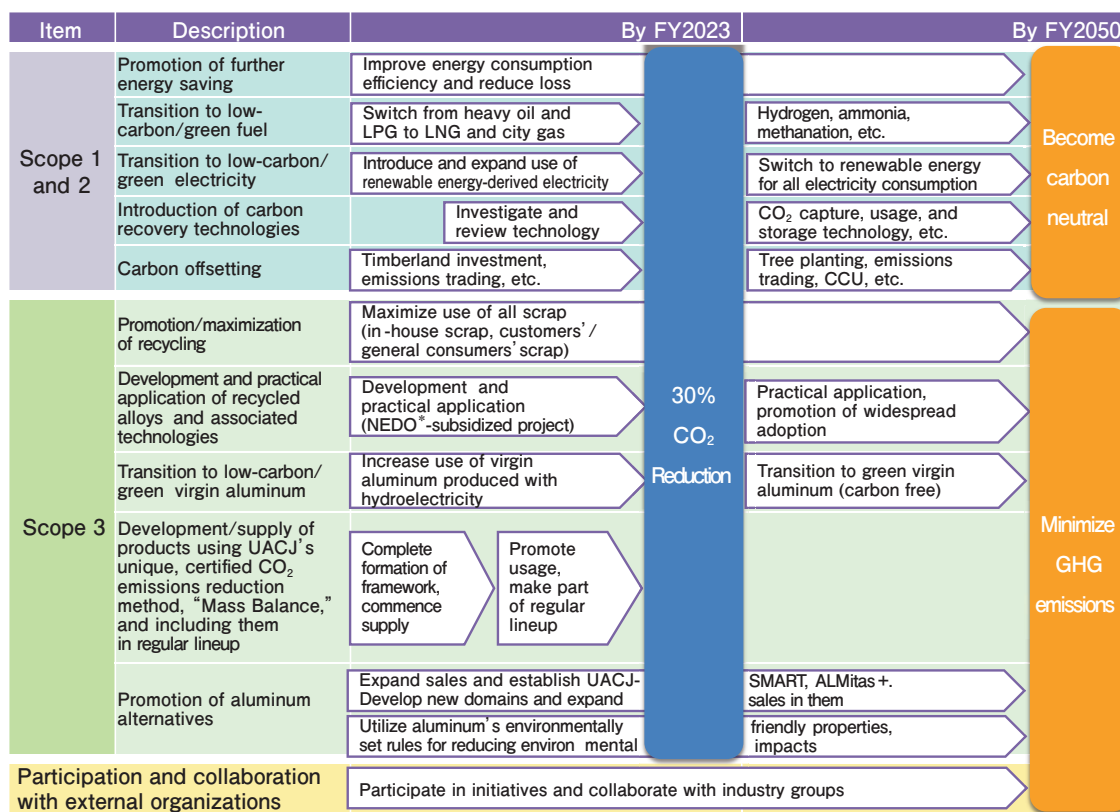
2020年、日系圧延メーカーとして初めてAluminium Stewardship Initiative (ASI) へ加盟。2022年には、福

井製造所および連結子会社であるUACJ (Thailand) Co., Ltd. (以下UATH) が、Performance StandardおよびChain of Custody Standardの本認証 (Full Certification) を取得している。また2021年、国連グローバルコンパクト (UNGC) へ加盟、およびTask Force on Climate-related Financial Disclosures (TCFD) への賛同表明を行っている。

3. 取り組み事例

3.1 気候変動シナリオ分析と対応施策¹⁾

TCFDは、気候変動に関する財務情報の開示を積極的に進めていくことを推奨する国際的な組織であり、その趣旨に賛同する機関をウェブサイト上で公表している。当社は2021年に賛同を表明した。その後、環境省の支援事業として指定され2021年10月から2022年1月にかけてシナリオ分析を実施。1.5℃シナリオと4℃シナリオの2つを分析した (Fig. 4)。分析対象は、板事業に関わる名古屋製造所、福井製造所および深谷製造所の国内3製造所とUATHである。ここでは、1.5℃シナリオの将来社会イメージについて紹介する。主なりリスク・機会としては、再生可能エネルギーが普及し電力価格が上昇すること、スクラップ利用率が拡大しスクラップ回収スキームが確立された製品の需要も増加



* NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization

Fig. 3 Response to Climate Change — Road Map for Promoting Measures.

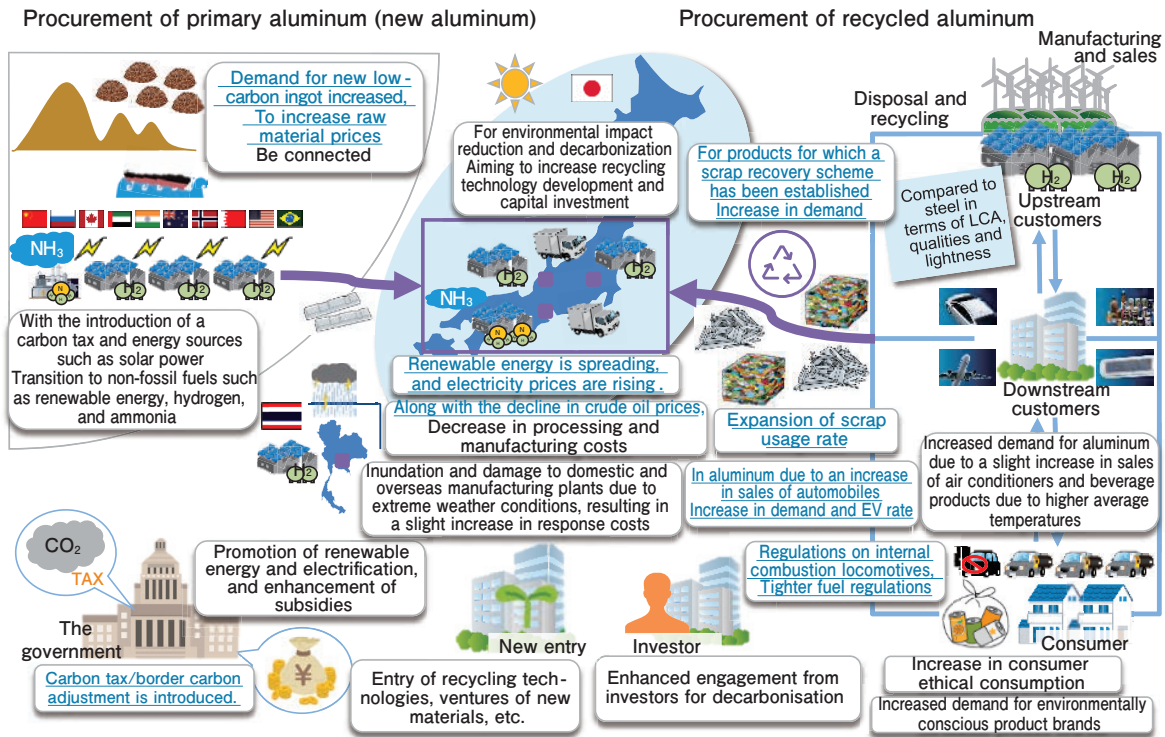


Fig. 4 TCFD scenario analysis Future social image of 1.5 °C scenario.

Table 1 List of measures for TCFD scenario analysis.

Item	Risk Response	Capture Opportunities
Carbon price Country Carbon Emission Targets/ Policies	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Setting long-term CO₂ emissions/energy-reduction targets ⇒ Declared the challenge to the 2050 CN and set the target for reducing CO₂ emissions in fiscal 2030 (upward revision) ✓ Examination of internal carbon pricing 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Implementation of long-term CO₂ emissions targets ✓ To absorb CO₂ such as forests and utilize credit systems ✓ Establishment of evaluation method for reduction contribution ✓ Transfer of energy-saving technologies through public-private partnerships and international cooperation for decarbonization
Changes in the energy mix Energy conservation measures	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Energy conservation improvements such as fuel conversion and switching to electric power companies ✓ Promoting the introduction of renewable energy ⇒ 0.1 million tons/year of CO₂ reduction. Promoting the introduction of renewable energy from fiscal 2023 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Promoting the use of photovoltaic and other in-house power generation and selling electricity ⇒ Solar power generation system installed in UATH (started operation in September 2022) ✓ Utilization of decarbonisation arts such as CCS・CCUS
Recycling in each country Regulation/ Policy	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Promote improvement of recycling rate for products ⇒ Manufactured the world's first 100% recycled can ✓ Establishment of upstream (upstream/downstream) scrap recovery scheme 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Collaboration and establishment of scrap collection schemes with retailers and local governments ⇒ Deployment of Can to Can Journey in ASEAN region
Changes in important products/product prices and demand	<ul style="list-style-type: none"> ✓ (Setting product prices commensurate with rising raw material prices) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ (Strengthen product competitiveness by controlling product price increases through measures such as improving recycling recovery efficiency)
Changes in customer behaviours	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Development of carbon-free aluminum products and services (certification) ⇒ Considering the use of UACJ's proprietary CO₂ emission reduction certification method (mass balance method) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Promoting the use of aluminum in products ✓ Promote acquisition of environmentally conscious certifications and establish unique brands ⇒ Acquire ASI certification and expand sales of UACJ SMART
Increase in the average temperature		<ul style="list-style-type: none"> ✓ Collaboration with competitor materials companies
Severe extreme weather (cyclones, floods)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Introduction of disaster prevention equipment ✓ Sophistication of risk models through data utilization 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Promote use of aluminum products: Expand disaster prevention technologies and products ⇒ Commencement of sales of waterproofing plates for disaster prevention and stockpiled water in aluminum bottle cans ✓ Formulation of consortium for public-private partnership, etc. for disaster prevention

することが考えられた。また、燃費規制の強化、軽量化およびEV化ニーズにより、自動車分野におけるアルミニウム素材の需要も拡大していくと予想された。リスク対応の施策を **Table 1** に示す。その中で「脱炭素アルミニウム製品・サービス開発・認証化」では、当社独自のCO₂排出削減の認定手法（マスバランス方式）を開発し、2023年度からの運用を開始している。

インターナルカーボンプライシング（ICP）とは、企業が独自にCO₂排出量に価格を付けて、投資判断等に用いる仕組みである。このICPについては、当社の事業形態およびアルミニウム圧延業に適した形での導入方法を検討中である。

機会の取り込み施策としては、「製品のアルミニウム活用推進：防災技術・製品の拡充」では、防災用止水板・アルミニウムボトル缶備蓄水の販売を開始した。「小売業者・自治体とのスクラップ回収スキームの連携と確立」では、Can to Can Journey（詳細は後述）のASEAN域内における展開を進めている。当社は今後も、シナリオ分析に沿った施策を更に実施していき、リスクへの漏れのない対応と、機会の確実な取り込みを進めていく予定である。

3.2 アルミニウム缶のリサイクル

当社はリサイクルアルミニウム材100%使用缶を開発、製造し素材のリサイクルを推進している。本製品は、サントリー株式会社様および東洋製罐ホールディングス株式会社様と共同で開発した世界初の100%リサイクル材で製造したアルミニウム缶である(**Fig. 5**)。2022年9月に発売が開始された。従来製品と比較すると、CO₂排出量を約60%削減している。新地金を使用せず、缶胴、フタおよびタブ材のすべてを使用済み缶(UBC: Used Beverage Can) および製造工程で生じた端材を使用している。将来的な環境負荷低減を見据え、選別、分離およびアルミニウム板製造工程などに特別な管理を行うことにより実現した。

海外における活動としては、ASEAN域内におけるアルミニウム缶のリサイクル促進活動を展開している。政府、教育機関、業界関係者と協働して、アルミニウム缶のクローズドループ・リサイクルを促進する活動「Can to Can Journey」を推進し、2021年はタイにおいて、2022年はベトナムにおいて、クローズドループ・リサイクル促進の覚書を締結した(**Fig. 6**)。アルミニウム缶の使用量が拡大を続けるASEAN域内において、当社はリサイクルスキームの更なる構築・拡大に向けて、今後も注力していく所存である。

Fig. 7にアルミニウム缶リサイクルの拡大を目指し



Fig. 5 Can made of 100% recycled aluminum.



Signing ceremony of memorandum in Thailand
(Second from the right: Keizo Hashimoto, Executive officer Vice President, Deputy General Manager of Itaba Business Group, UACJ)



Signing ceremony of memorandum of understanding in Vietnam
(Second from the right: UATH Representative director and President, Koki Inagaki)

Fig. 6 Signing of memorandum regarding promotion of closed-loop recycling.

た設備を示す。Tri-Arrows Aluminum Inc. (TAA) のローガン工場において、2017年より稼働中のラインである。UATHのラヨン製造所においては2024年度稼働予定、国内の福井製造所では山一金属様と協業を推進している。

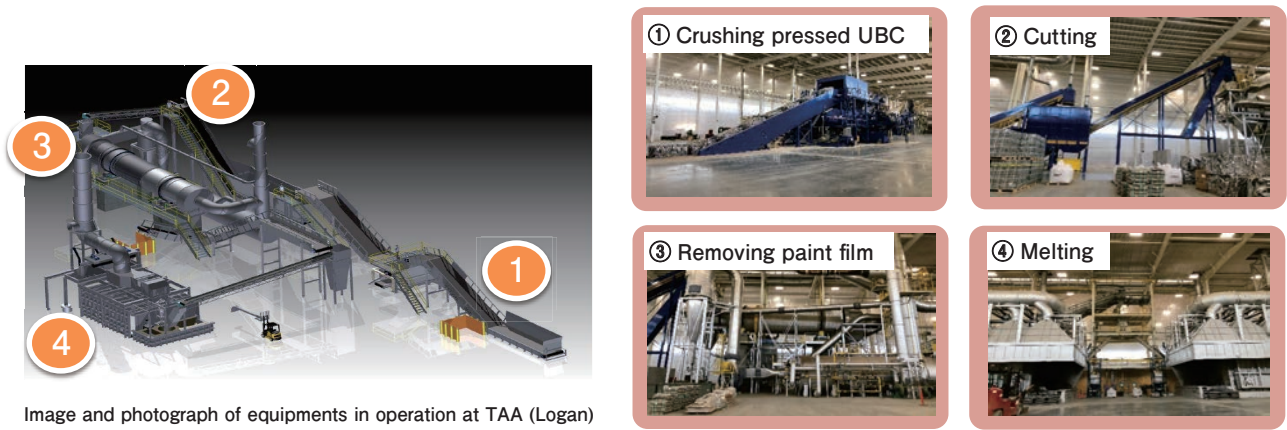


Fig. 7 Aluminum can recycling equipment.

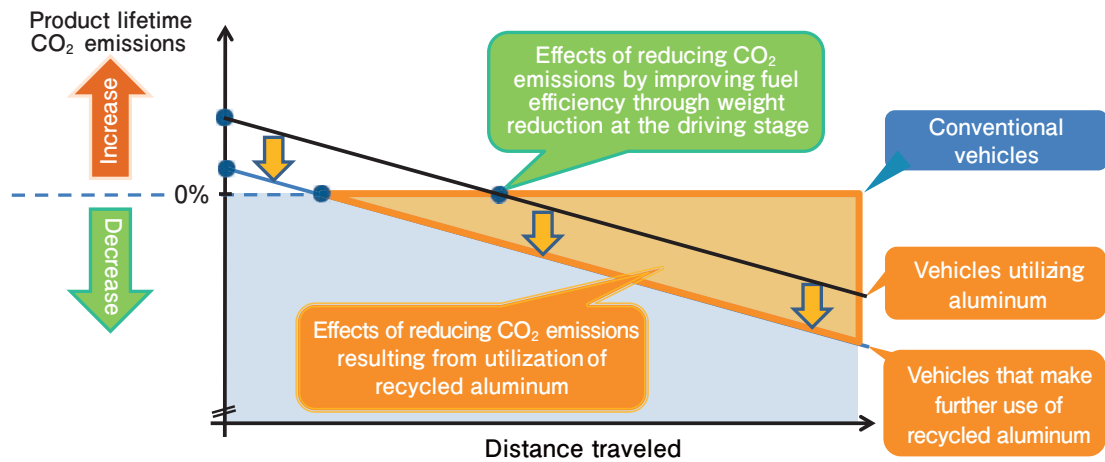


Fig. 8 Expected CO₂ reduction effect by using aluminum for automobile materials.

3.3 自動車用のアルミニウム材料

自動車は軽量化による燃費向上により、走行段階におけるCO₂排出が削減されライフサイクル全体におけるCO₂削減に繋がる (Fig. 8)。さらに、アルミニウムのリサイクル材の活用量が増加するとライフサイクル全体におけるCO₂排出量はより一層減少する。また、自動車でのリサイクル材の開発事例として、当社の顧客である自動車メーカー様と共同で開発した低CO₂アルミニウム材が、2022年に軽金属学会の「第57回小山田記念賞」を受賞した。アルミニウム合金端材を約50%使用することで新地金使用量を削減し、従来材との比較で素材製造時のCO₂排出量を約50%削減している。この低CO₂アルミニウム合金材料は、フードインナーに採用されている (Fig. 9)。



Fig. 9 Application of recycled aluminum materials for automobiles.

3.4 リサイクル技術の開発

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization) の助成事業で、革新的リサイクル新技術を開発中である²⁾ (Fig. 10)。スクラップから展伸材全般を製造する「アップグレード・リサイ

クル」, スクラップから高純度アルミニウム材を製造する「ハイアップグレード・リサイクル」を目標とし、リサイクル率の大幅な向上を目指している。

3.5 太陽光発電システムの導入

UATHは、ラヨン製造所の屋根に太陽光発電パネル約4万枚 (出力1.8万kW) を設置、システムが2022年9月より稼働開始している (Fig. 11)。発電量は一般家庭

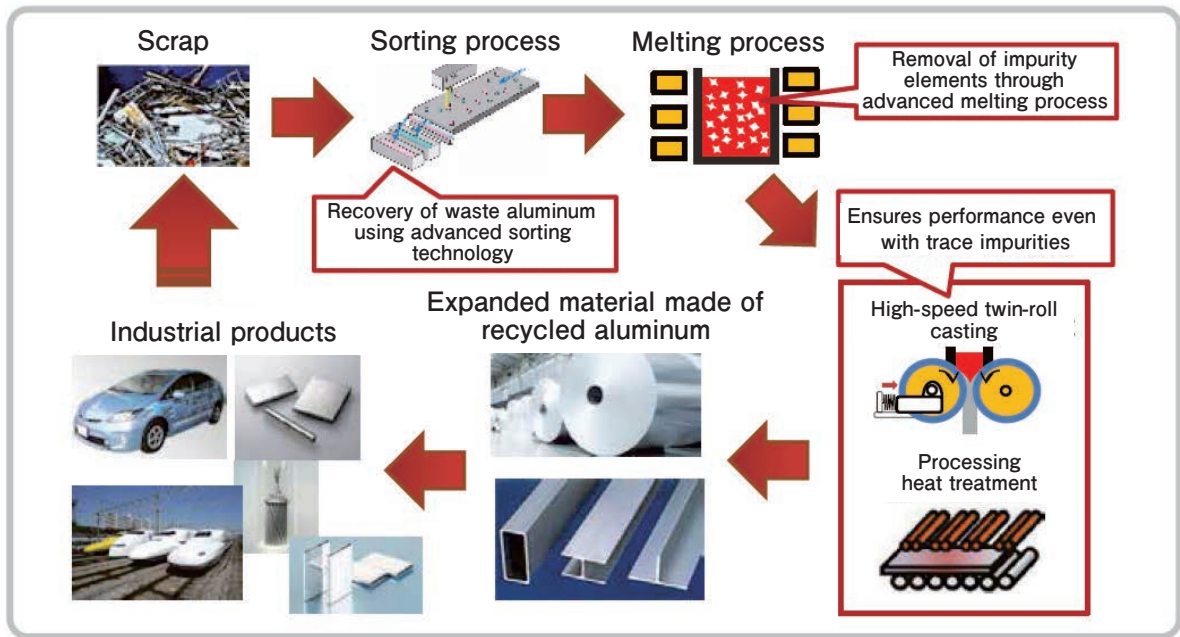


Fig. 10 Innovative recycling technology.

の約7,900戸分に相当する。UATHは発電された電気を20年間全量消費し、CO₂削減効果約1.4万トン/年を見込んでいる。

4. おわりに

当社グループは、循環型社会の構築を目指して、3つの環境価値を提供している。一つ目は、再生可能エネルギーによるアルミニウム製品の製造。二つ目は、全てのアルミニウム製品の回収・リサイクルを目指すこと。三つ目は、アルミニウム製品の使用領域を拡大させ、アルミニウムが活躍して環境負荷を低減する世界を主導することである。これら3つの環境価値は、当社のみで実現出来るものではなく、サプライチェーンおよびバリューチェーンのあらゆるパートナーの皆さまとの協働が不可欠である。CO₂排出量の削減に取り組み、「持続可能で軽やかな社会の実現へ」に向けて邁進するべく、パートナーの皆さまのご協力を賜りたくお願い申し上げる次第である。

参考文献

- 1) 環境省「TCFDを活用した経営戦略立案のススメ」(2021年度版)
http://www.env.go.jp/earth/datsutansokeiei_mat01_20220418.pdf
- 2) NEDO Leading Research Programme (2019～2020) p43: Construction of an Advanced Resource Recycling System for Aluminium Materials)



Fig. 11 Solar power generation system at UATH (Rayong Works).



後藤 郁雄 (Ikuo Goto)
 (株)UACJ サステナビリティ推進本部
 気候変動対策推進部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
 (株)UACJ マーケティング・技術本部
 R&D センター、博士(工学)



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)
 (株)UACJ サステナビリティ推進本部
 気候変動対策推進部

機能性アルミニウムと循環型社会の実現に向けた技術開発*

上田 薫**

Technology Development for Functional Aluminum and
Realizing a Recycling-Oriented Society*

Kaoru Ueda**

1. はじめに

2015年12月にパリで開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)において、2025年もしくは2030年の温室効果ガス排出削減の枠組み・目標となるパリ協定が合意された。これを受け、日本でも2050年のカーボンニュートラルを目指し、2030年に2013年比46%の削減、可能であれば50%の削減に挑戦すると発表されている。(2021.4.22)

このような状況の中、アルミニウム産業においても、CO₂削減に向けた取り組みを行っている。アルミニウムは新地金を製錬する場合と比較して、その3%のエネルギーで再生地金を製造することが可能であることから、CO₂削減に向けた取り組みとして、リサイクルを推進している。さらに、最終製品としての輸送機器に適用されることで、軽量化効果が得られ、使用中のCO₂削減も期待できる。このように軽く、リサイクル特性に優れたアルミニウムは、適正に利用することにより、循環型社会に大きな貢献を果たすことが期待される。そのためには、リサイクルしやすい材料の開発や、リサイクルするためのスキームの構築、さらにはリサイクル技術の開発が必要となる。

2. 機能性アルミニウム材料

リサイクルしやすい材料の開発事例の一つにMONOBRAZE™がある。MONOBRAZEは、従来のろう付では2種類のアルミニウム合金を貼り合わせたクラッド材を用いていたのに対し、1種類のアルミニウム合金から成る単層の材料でろう付が可能なるろう付技

術である。従来から使用されているクラッド材は、接合加熱中に溶融せずに形状を維持する心材と、接合加熱中に溶融して部材間に流動し接合する皮材(ろう材)によって構成されている。心材と皮材の合金組成や構成比を適切に設計することにより、素材に単層の材料では困難な高機能を実現できる材料である。一方MONOBRAZEに用いる材料は、1種類のアルミニウム合金で構成されている。接合加熱中に材料全体を半溶融状態に保持し、部分的に発生した液相を利用して接合を実現する。半溶融状態における固相部分にクラッド材の心材の機能を持たせ、液相部分にクラッド材の皮材の機能を持たせる手法である。

MONOBRAZEでは、クラッド材を用いる必要がないため、素材製造コストを低減できるだけでなく、リサイクル性が向上する。従来のクラッド材を使用してろう付された製品をリサイクルする際に、心材とろう

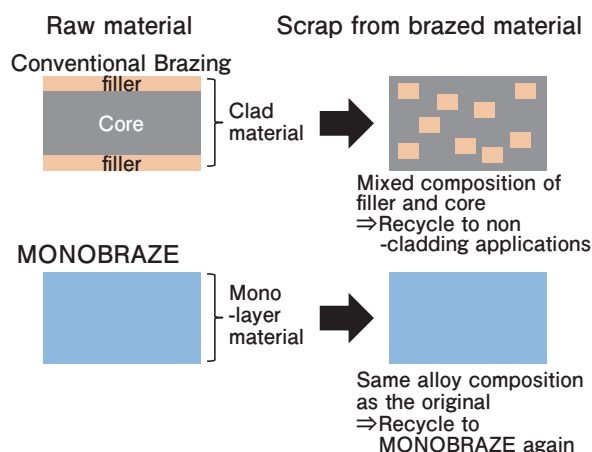


Fig. 1 Recycling process of conventional brazing materials (upper part) and MONOBRAZE (lower part)

* 本稿の主要部はクリーンテクノロジー 32-1 (2022) 24-27 に掲載

The main part of this paper has been published in Clean Technology 32-1 (2022), 24-27.

** (株) UACJ 財務本部 IR部

Investor Relations Department, Finance and Accounting Division, UACJ Corporation

材の合金成分を分離するのは非常に困難である。そのため、ろう付製品から回収されたスクラップ材を再びクラッド材には使えず、2種類の合金成分が混ざった組成でも許容可能な用途に転用される (Fig. 1 上段)。一方、MONOBRAZEでは単層材料を用いてろう付するため、MONOBRAZE適用製品から回収されたスクラップ材を再びMONOBRAZE用の材料として利用することが容易である (Fig. 1 下段)。そのため、MONOBRAZEではより高いレベルで素材循環が実現され、資源の有効活用と温室効果ガス排出量の低減が可能である。

また、新地金の使用量を削減した素材として、自動車ボディパネル用の低CO₂リサイクルアルミニウム材料がある。これは、トヨタ自動車様と共同で開発した、製造時のCO₂排出量を約50%削減した材料である。この材料には、リサイクル原材料として、①自動車メーカーで発生するプレス端材、②アルミニウム板材の製造工程で発生する端材を配合している。プレス端材は、同一成分のアルミ端材を分別回収・送付いただくことで、溶解・鋳造時に使用し、新地金の使用量を低減するものである。一方、製造工程で発生する端材は、ほとんどが社内で回収・リサイクルされていることから、ここでは、通常、鋳物などにカスケードリサイクルされる、前述のクラッド材を使用した。クラッド材をリサイクルの原材料に使用することにより、従来のボディパネル材と比較してリサイクル材は不純物成分が増加し、金属間化合物も増加する。粗大な金属間化合物が多数存在すると、成形性が低下するため、ボディパネルとしての適用は

困難である。そこで、製造工程を最適化し、金属間化合物を微細に分散させることで成形性改善を図った。ただし、従来材と同等までには至らず、トヨタ自動車様に形状の最適化をご検討いただき、新型MIRAIにご採用いただいている¹⁾。

3. アルミニウムのリサイクル動向

アルミニウムはリサイクルの優等生と言われており、実際に製造されたアルミニウム製品の大部分はリサイクルされ、有効に使用されている。Fig. 2に2020年の日本におけるアルミニウムのマテリアルリフロー²⁾を示すが、用途としては輸送機器 (主に自動車) が最も多い。自動車に使われるアルミニウムは、自動車ボディシート等の展伸材も増えつつあるが、エンジンプロック等の鋳物、ダイカストが多いことが特徴である。国内でのアルミニウムスクラップの発生量は、アルミニウム製品生産量と比べて少ないが、これは自動車等のアルミニウムを使用した製品が輸出されることと、耐用年数の関係で製造と廃棄に大きな時間差があるためである。

アルミニウムスクラップはリサイクルされ、新しい製品に使用されるが、国内発生スクラップだけでは不足で、かなりの量が輸入されている。再生されて使用される用途としては、アルミニウム缶等のいくつかの例外を除くと大部分は鋳物、ダイカストであり、展伸材への展開は少ないのが現状である。この原因の一つは展伸材と鋳物、ダイカストにおける不純物の許容量

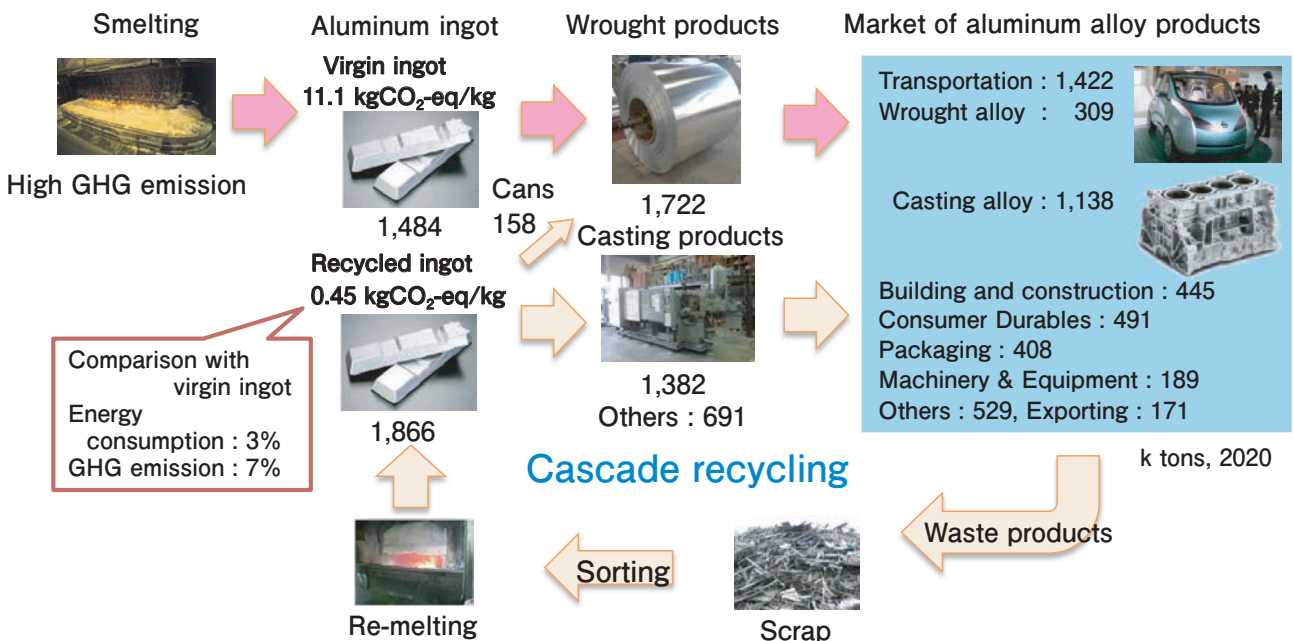


Fig. 2 Material flow of Aluminum in Japan

が異なることである。代表的な不純物であるFe, Siの例では、これらの元素は延性を低下させるため、それを必要とする展伸材では厳しく規制されるのに対して、鋳物、ダイカストでは溶湯の流動性や型離れを改善するために積極的に添加している。従って、展伸材と鋳物、ダイカストが混在するスクラップは鋳物、ダイカストには容易に展開できるが、展伸材に使用するためには厳密なスクラップの選別が必須となる。従って、現状では、展伸材スクラップも鋳物、ダイカストへ展開されるいわゆるカスケードリサイクルが成り立っている。近年、CO₂発生量の削減が強く望まれており、今後は展伸材のリサイクルを進める必要がある。

3.1 アルミニウム缶のリサイクル

前述の通り、アルミニウム缶は展伸材としては例外的に早くからリサイクルされており、その要因を解析することは、今後、アルミニウム展伸材のリサイクルを進める上で有用である。Fig. 3³⁾にアルミニウム缶の最近のリサイクル率の推移を示すが、ほぼ90%以上のリサイクル率で推移しており、Can to Canの水平リサイクル率も70%程度と、非常に高い水準を示している。このように高いリサイクル率を維持しているアルミニウム缶のリサイクルのフローをFig. 4³⁾に示す。アルミニウム缶は自治体や学校などでの回収が多く、その後資源回収業者、二次合金メーカーを経て再生されている。このフローは経済原理的に成り立っており、まだCO₂削減が注目される以前から存在している。これはアルミニウム缶スクラップの価値が高いことに起

因しており、最近の資源回収業者の買取価格を見てもアルミニウム缶は100円/kg程度と数円/kg程度であるスチール缶やペットボトルと比較して著しく高い。アルミニウム缶スクラップの価値が高い原因はいくつか考えられるが、特に①どのメーカーの缶であっても合金は同じで3104系のボディと5182系のエンドである②缶という外観が分かりやすく、分別、選別が容易である③生産されてから消費、廃棄されるまでの期間が短く、生産量に見合ったスクラップ量が確保できることが大きい。逆にアルミニウム缶以外の展伸材は、同一用途であっても製品ごとに細かく合金が分かれており、外観では分別、選別が難しく、製造されてから廃棄までの期間が長く生産量とスクラップ量が釣り合わないために、リサイクルが困難となっている。カスケードリサイクルが回っている鋳物、ダイカストでは不純物の許容量が多いことに加えて合金の種類が少ないことも有利に働いており、特にダイカストではADC12系の合金が全体の90%以上を占めており、合金の統一化が進んでいる。

3.2 自動車用アルミニウム材のリサイクル

前述の通り、鋳物、ダイカストのリサイクルは十分になされており、今後増えることが予想されているアルミニウムボディパネル等の展伸材のリサイクルを進めることが課題である。そもそも自動車ボディにアルミニウムを使うことの目的は、主に燃費を向上させ、走行中に発生するCO₂を減らすことである。従って自動車製造も含めたLCAの観点からはアルミニウム

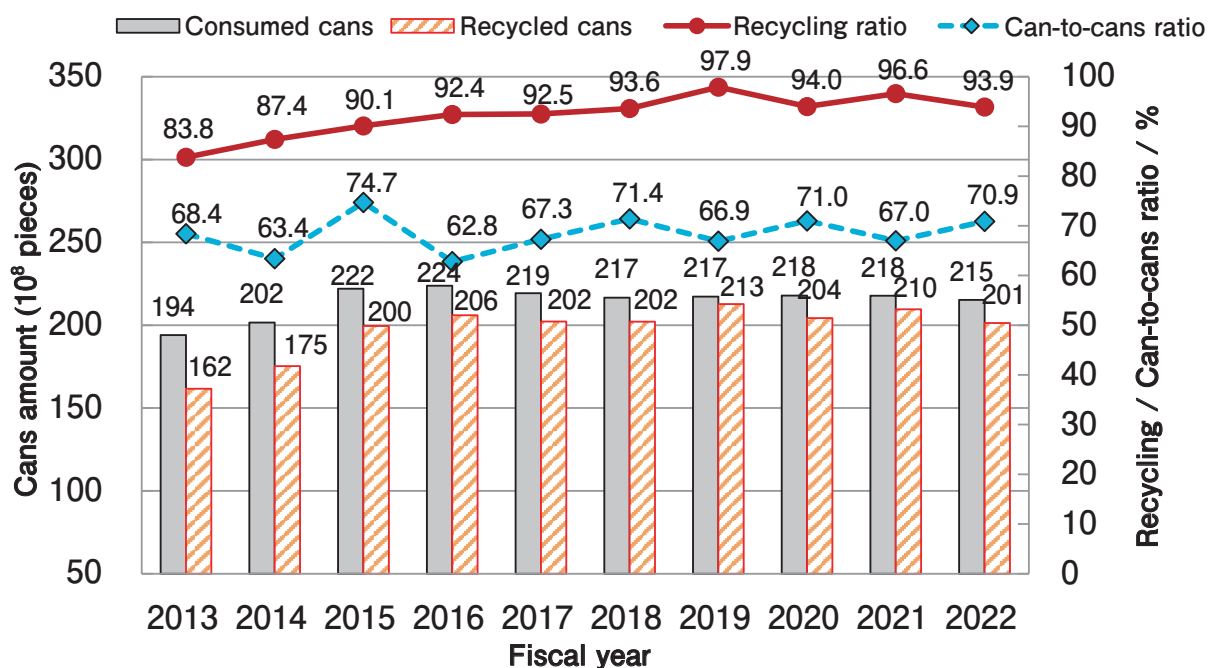


Fig. 3 Recycling ratio of Aluminum cans in Japan

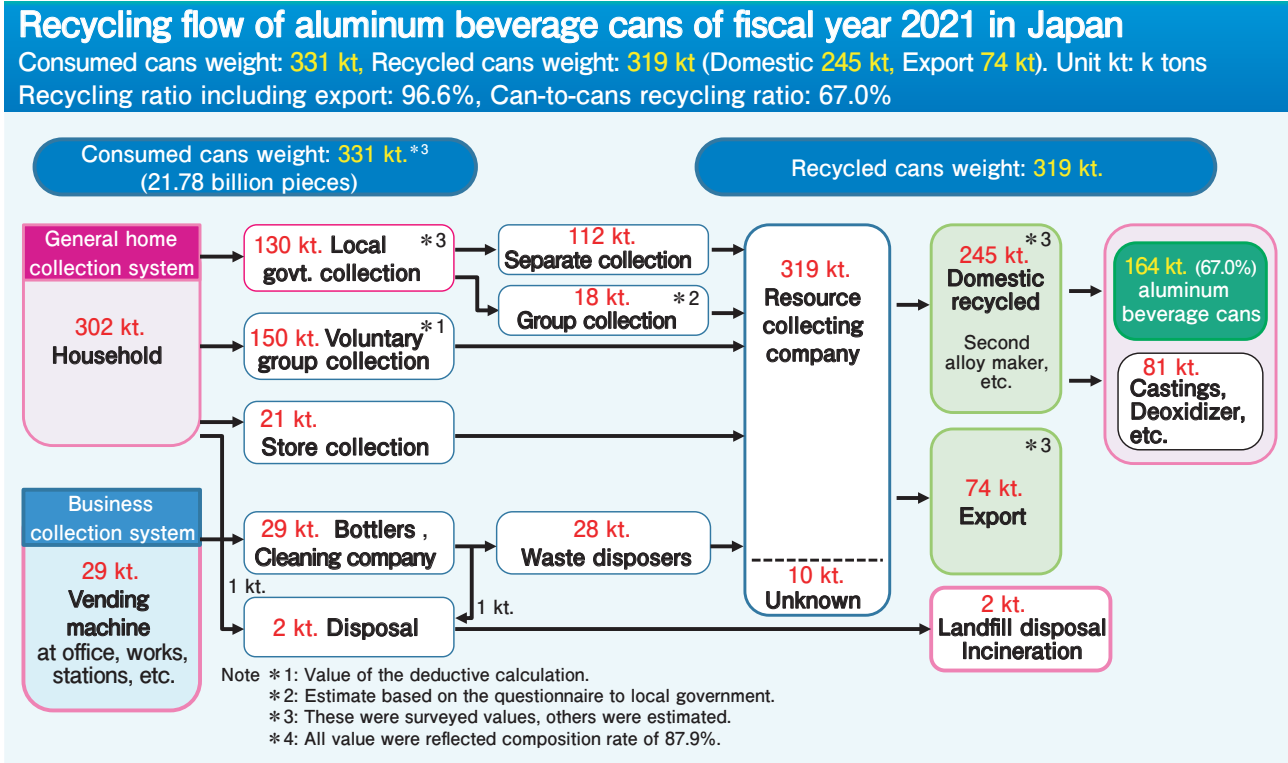


Fig. 4 Recycling flow of Aluminum cans in Japan

ボディパネルを製造する際に発生するCO₂を削減することが欠かせず、その一例が前述のトヨタ自動車様のMIRAIに採用されたりサイクル合金である。自動車へのアルミニウムの適用が日本より先行している欧米では展伸材のリサイクルがより進んでおり、その例としてFig. 5⁴⁾にJaguar Land Roverの取り組みを示す。これは当面はプレス端材をリサイクルさせることで原料の50%を賄い、25%をアルミニウム缶スクラップ、将来的には廃車リサイクルで賄うことで新地金の比率を25%まで下げている。このシステムは市場に流通しない自動車のプレス端材や選別が容易な廃車からのスクラップが利用できるために成り立っている。

3.3 循環型社会実現に向けた技術開発

アルミニウム缶や自動車は展伸材の中ではリサイクルに適した特徴を有しているが、その他のアルミニウム展伸材のリサイクルは非常に困難であり、新たな発想による技術開発が必須である。今後自動車の電動化が進むと、今までのカスケードリサイクルを支えていた鋳物、ダイカストの比率が下がることが予想されており、展伸材への水平リサイクル、さらには鋳物、ダイカストスクラップを含む多種多様なアルミニウムスクラップから展伸材へ展開するアップグレードリサイクルシステムの構築が望まれる。その中心となるのは、多様なアルミニウムスクラップから展開できる統合さ

れたアルミニウム展伸材合金体系の構築である。この構想の元に2019年度から2020年度にかけてのNEDO先導研究、それに続く2021年度からのNEDO助成事業が業界全体として進められている。Fig. 6⁵⁾にNEDO先導研究の概略を示す。これは不純物の多い合金を、新たなプロセス技術で特性を向上させ、広い用途に汎用的に使用する構想であり、必ずしもすべての特性が現在の展伸材と同等になるわけではない。従って実際に使っていただくユーザー企業も巻き込み、要求特性を精査しつつ開発していく予定である。

現在のアルミニウムの用途として、航空機材、コンデンサ箔、メモリーディスク等、どうしても不純物を減らす必要がある製品がある。これらの製品に対しては、スクラップに含まれる不純物を取り除き、より高純度に精製する技術が必要である。それを受けてイオン液体を使ったハイアップグレードリサイクルの研究開発も実施されている。これは、イオン液体中にアルミニウムスクラップを溶解し、アルミニウムのみを電析させ、99.9%程度の高純度再生地金を精製させる技術であり、ISMAの革新的新構造材料等研究開発の中で研究開発が行われ、実用化に向けたさらなる進展が期待されている。

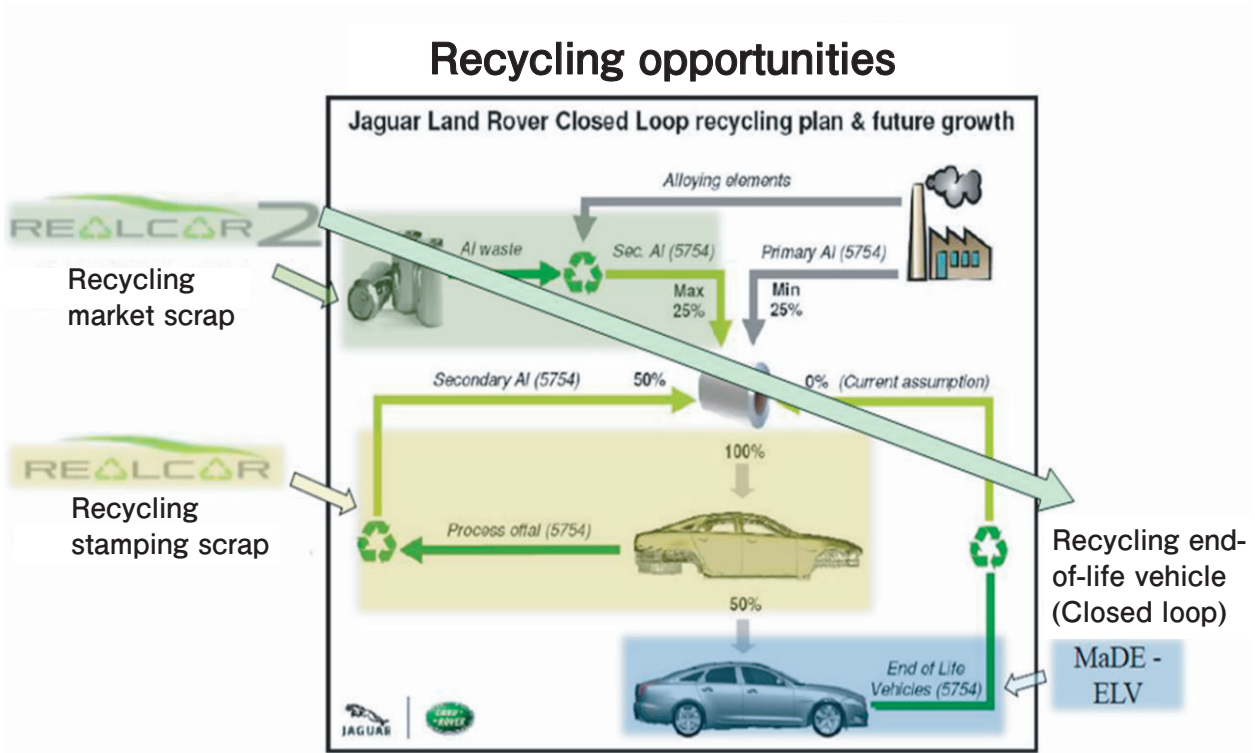


Fig. 5 Aluminum Recycling initiatives to Jaguar Land Rover

Systematized techniques to enable use of recycled aluminum in wrought products

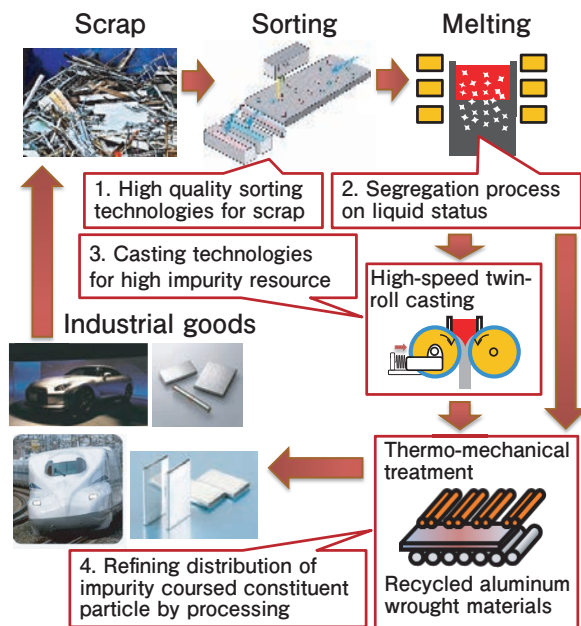


Fig. 6 Overview of Development of Advanced Recycling System for Aluminum Materials (2019-20 NEDO Feasibility Study).

4. おわりに

先日のCOP26では、各国の取り組みによって、今後の気温上昇2度未満が見えてきたと言われている。このような中で、我々は、軽量なアルミニウムの適用による市場でのCO₂排出量削減に寄与するとともに、さらなるリサイクル率向上に向けた技術開発により、製造時におけるCO₂削減を推進していきたい。

参考文献

- 1) 西川直樹, 増田勇也, 大竹和実, 蔵本 遼, 山崎裕貴, 永井健史: TOYOTA Technical Review, **66** (2021), 92-95
- 2) Shinji Kumai: Materials Transactions, **64** (2023), 319-333
- 3) アルミニウム缶リサイクル協会HP <http://www.alumi-can.or.jp/publics/index/62/>
- 4) Materials in car body engineering 2017
- 5) 日本アルミニウム協会 アルミニウム VISION 2050



上田 薫 (Kaoru Ueda)
(株)UACJ 財務本部 IR部

アルミニウムリサイクルに関する将来構想

戸次 洋一郎 *

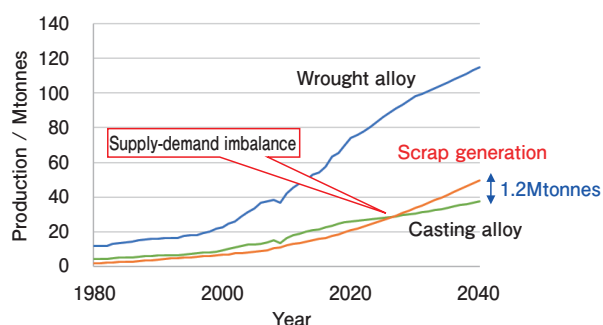
Future Vision for Aluminum Recycling

Yoichiro Bekki *

1. はじめに

近年、SDGsが広く世間的に知られるようになり、多くの業界、企業で持続可能な経済活動を進めることが必須事項となりつつある。金属素材としてのアルミニウムの持続可能性は、資源量の観点からは、地殻に存在する元素量を示すクラーク数が約8%と金属中最も大きく、枯渇する心配は少ない。他方、昨今特に重視されている気候変動対策の観点からは、アルミニウムは精錬に多くの電力を必要とするため、輸入される新地金のGHG(温室効果ガス)は11kg-CO₂-eq/kg程度と他の金属より大きいことが課題である。しかし融点が低いことからスクラップから再生した二次地金のGHGは0.5kg-CO₂-eq/kg以下と新地金の数%に過ぎず、他の金属と比較しても有利である¹⁾。

アルミニウムは軽量で比強度が高いため、航空機、自動車、鉄道車両、船舶などの軽量化に有効であり、これらの運用時の燃費改善によるGHG削減に寄与できる。また、熱伝導性に優れることから、熱交換器の小型軽量化に寄与し、熱エネルギーの有効活用を通じてもGHG削減に有効である。すなわち、LCAとしてGHG削減を考える場合、アルミニウム素材製造時にGHG排出量が多い新地金を極力減らし、リサイクルされた再生地金を多用することが極めて重要である。現状、日本で発生するアルミニウムスクラップは、ほぼすべて再生材として使用されているが、これは鋳物、ダイカスト用として使用される、いわゆるカスケードリサイクルが主で、展伸材はアルミニウム缶などの例外を除くと、ほとんど新地金が使用されており、リサイクルされていないのが実情である²⁾。Fig. 1²⁾に世界全体でのアルミニウム展伸材、鋳物・ダイカストの生産量およびスクラップ発生量の推移と今後の予想を示す。展伸材の生産量の増加が大きく、20年代後半に



Ref. International Aluminium Institute, Regional Aluminium Flow Model 2017(1)

Fig. 1 Production forecast of aluminium alloy (world)

はスクラップ発生量がカスケードリサイクルを実現していた鋳物・ダイカストの生産量を上回り、アルミニウムスクラップが余剰となり、廃棄物化する可能性がある。従って、今後アルミニウム産業を継続して発展させるためには、アルミニウム展伸材の水平リサイクル、さらには鋳物スクラップを含む低品位スクラップを展伸材に適用するアップグレードリサイクルを進めることが不可欠である。

2. アルミニウム展伸材のリサイクルの困難性

アルミニウム展伸材のリサイクルが進まない理由としては、展伸材は鋳物、ダイカストと比較して不純物の許容量が少ないこと、さらに展伸材は用途に応じて合金組成の仕様が細分化されていることが大きい。アルミニウム合金の代表的な不純物であるFeとSiを例にとると、これらの元素は鋳造時に粗大な晶出物を形成し、機械的特性、特に延性を低下させる。展伸材は素材製造過程において熱間及び冷間での加工が施され、さらに最終製品にするためにはプレス成形などの塑性加工を行うことが多い。従って延性は展伸材にとって重要な特性であり、これを悪化させるFe、Si等の不純

* (株)UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部
Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

物は厳しく規制されている。一方、鋳物、ダイカストにおいては、鋳造後に切削加工等を行うが、塑性加工を行うことが無く、延性は問われないことが多い。さらに溶湯の湯流れ性改善、金型との焼付き防止のためにFe, Siは有効であり、積極的に添加されている。

Fig. 2²⁾に代表的な展伸材と鋳物、ダイカストおよびスクラップのSi, Fe, Cuの含有量を示す。これらの不純物量が展伸材と鋳物・ダイカストでは大きく異なっており、両者が混在したスクラップは、鋳物・ダイカストには容易に展開できるのに対し、展伸材への展開は困難である。また、鋳物を含まない比較的不純物が少ないスクラップを適用する場合でも、細分化された展伸材の合金規格に合わせるためには、スクラップの高度な選別が必要であり、利用可能なスクラップ量も限られる。これらの事情より展伸材の水平リサイクルは進んでいない。その中で、アルミニウム缶材は、世界的に合金が統一（ボディ 3104, エンド5182が主）されており、かつ特殊な選別装置を使わずとも外観で容易に識別できる。さらにアルミニウム板材の中では生産量が最も多く、大量に流通している。この様に、アルミニウム缶材は、他の展伸材が抱えるリサイクルに関する課題をクリアすることができており、スクラップの価値が高いことから量産化が始まった初期の段階でリサイクルシステムが構築された。その結果、リサイクル率が向上し、現在ではCan to Canの水平リサイクル率が常に60%を超えている³⁾。このアルミニウム缶の例から、展伸材であっても不純物を多く許容する統一合金を設定し、大量に流通させることができれば、リサイクル率を大きく向上させることが可能と考えられる。

3. 新たなアルミニウムアップグレードリサイクルシステムの構築

日本ではアルミニウム鋳物・ダイカストを大量に使

用する自動車産業が発達しているため、世界平均よりアルミニウム全体に占める鋳物・ダイカストの比率が高く、日本で発生するスクラップだけでは不足し、海外から輸入しているのが現状である。しかし今後EVが普及すると大量にアルミニウムダイカストを使用するエンジンが減ることが予想され、カスケードリサイクルだけではアルミニウムスクラップの消費が不十分となる可能性がある。さらにアルミニウム製品の価値として、従来の品質、価格に加えてLCAとしてのGHGの少なさが求められるようになってきた。新地金のGHGは主に電力から発生しており、水力、原子力などで発電した場合、火力発電よりGHGが少ない。このような低GHGを売りにした地金はグリーンアルミニウムとして水力発電比率の高い新地金メーカーから各種名称で商品化され、差別化が図られている。一例としてノルウェーのHydro社ではREDUXAの名称で商品化されており、現時点のREDUXA4.0でもGHG排出量は4.0kg-CO₂-eq/kgと日本の輸入地金のGHGの1/2以下であり、将来のREDUXA2.0ではGHG2.0kg-CO₂-eq/kgまで低減できるとしている⁴⁾。新地金の生産を行っておらず、全量海外からの輸入に頼っている日本のアルミニウム製品の競争力を上げるためには、圧倒的な低GHG排出量を実現可能なリサイクルの促進が必須である。

このアルミニウムリサイクル促進のニーズに対応すべく、2019年度から2020年度にかけてNEDOの先導研究が実施され、次いで2021年度からは発展形として「アルミニウム素材高度資源循環システム構築事業」の名称でNEDOの助成事業が進められている。これは鋳物を含む低グレードのアルミニウムスクラップから、汎用展伸材を製造するアップグレードリサイクルを目指しており、アルミニウム素材メーカーに加えて二次合金メーカー、ユーザ企業さらに共同研究先として多数の大学・国研も加わった大規模なプロジェクトである。

広くアップグレードリサイクルを実現するためには、

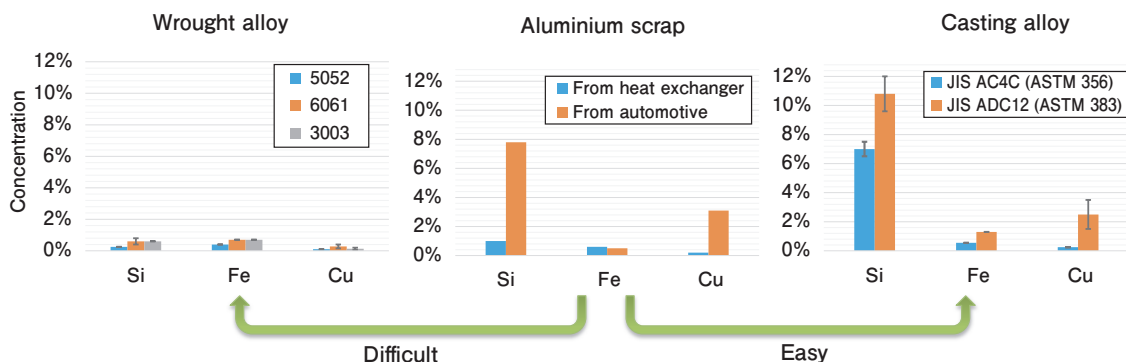


Fig. 2 Compositions of typical wrought alloy, aluminium scrap and cast and die-cast alloys

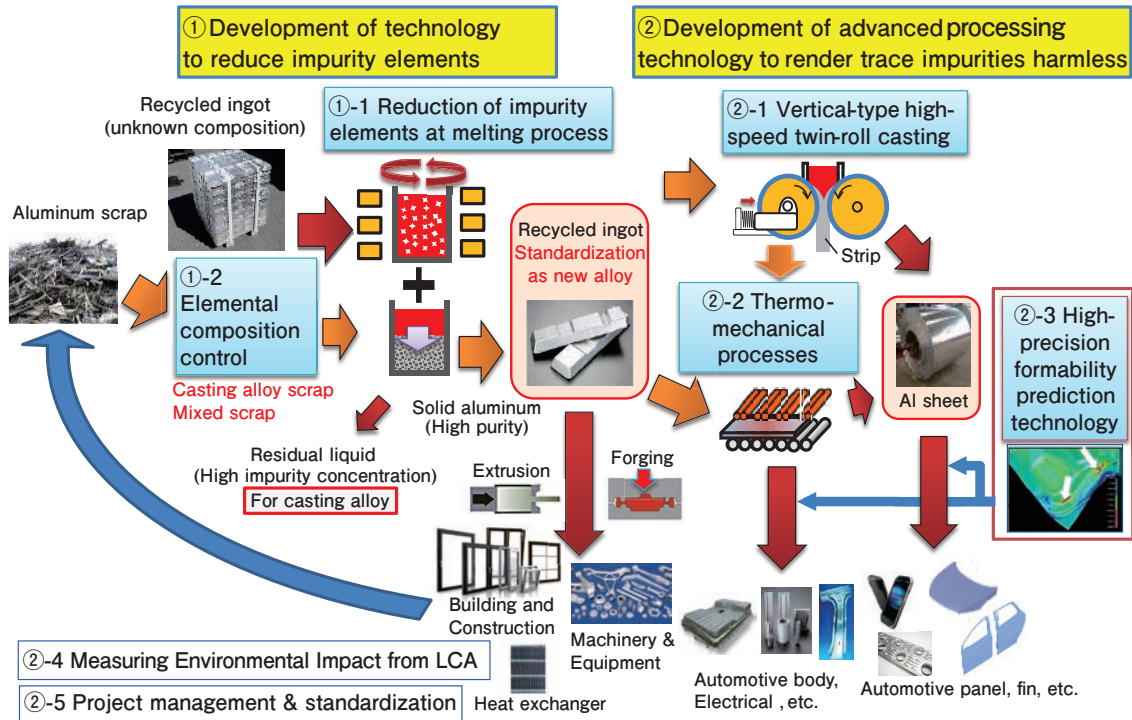


Fig. 3 R&D tasks and their interrelationships in the project “Development of Upgrade Recycling Technology of Aluminium for Resource Circular Society”

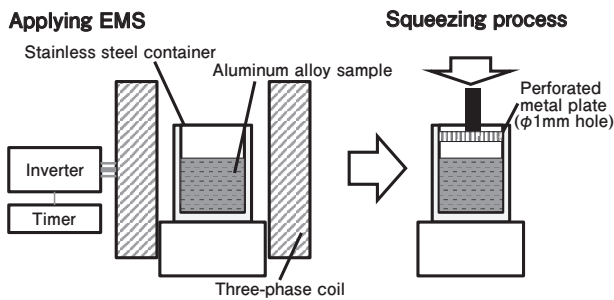


Fig. 4 Experimental setup for electromagnetic stirring and the following squeezing process.

対象とするアルミニウムスクラップを展伸材に限定することなく鋳物・ダイカストも含む雑多なものに拡張する必要がある。鋳物・ダイカストを含んだスクラップは、展伸材にとって過大な不純物を含んでおり、特にSiが非常に多くなる。そこで従来の展伸材を大きく超えるSiを含む新たな展伸材用合金を共通の汎用合金に設定し、その組成まで純化する「不純物元素低減技術の開発」と、不純物が多い組成でも性能を確保する「微量不純物元素を無害化する高度加工技術等の開発」の2テーマを設定している。Fig. 3²⁾にその全体の概要を示す。これらの中から、UACJが主要メンバーとして参加している「溶解工程における不純物元素除去」、「縦型高速双ロール casting」および「加工熱処理」について紹介する。

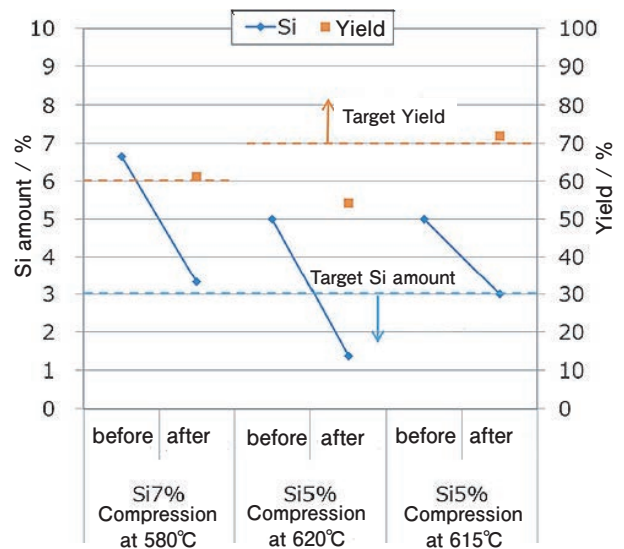


Fig. 5 Si amount before and after compression separation and solid phase yield obtained in small laboratory experiment

3.1 溶解工程における不純物元素除去

本技術はアルミニウム合金の溶湯が凝固する際、先に純度が高い固相が生成し、残液相の不純物元素が濃化する現象を用いており、分別結晶法と呼ばれている。ただしこの手法では、Si濃度が高い鋳物・ダイカストスクラップから純度の高い固相を取り出す場合、晶出する純度の高い固相の量が少なく、経済性に難点がある。その課題を克服するために、溶湯に流動を与え、固相率を上げる試みを実施している。Fig. 4²⁾に溶

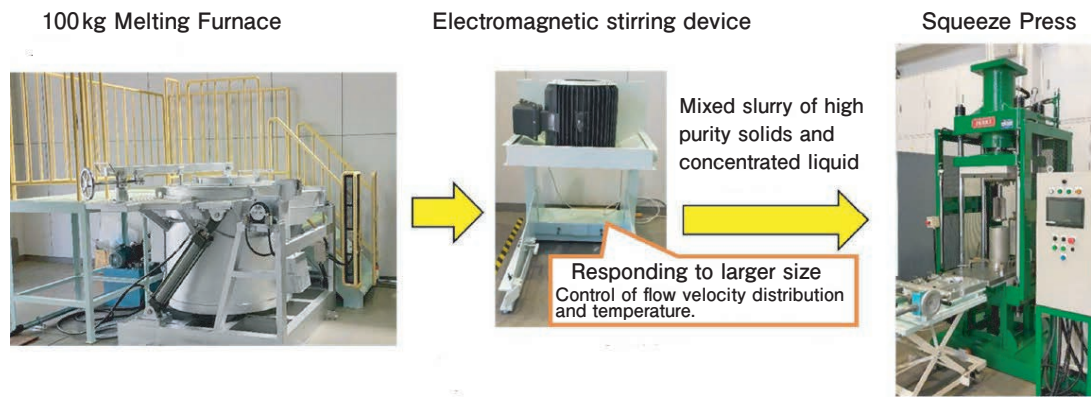


Fig. 6 Scaled-up molten metal electromagnetic stirring and squeezing equipment

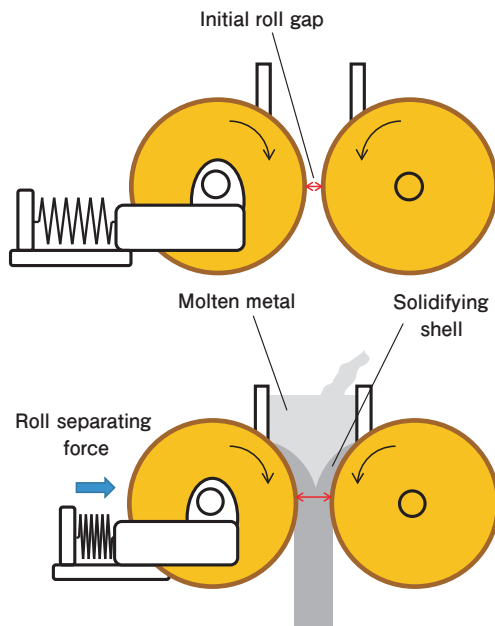


Fig. 7 Schematic of vertical-type high-speed twin-roll casting machine and casting process

湯を電磁攪拌し、その後圧搾で固相と液相を分離する手法の概念図を示す。この技術では7%のSiを含む溶湯から3%のSiの固相を70%の収率で得ることを最終的な目標としている。原料のSi量を7%まで許容すれば、展伸材と鋳物・ダイカストが混在した広範囲なスクラップの使用が可能となる。展伸材としては、Si量3%は従来になく多いが、後述の不純物無害化技術を用いて必要な特性を得ることを目指している。現在までに小型のラボ実験であるが、Fig. 5⁵⁾に示す通り、NEDO基本計画の中間目標（5% Si溶湯から3% Si固相を収率70%で回収）をほぼ達成することができた。さらにFig. 6⁵⁾に示すスケールアップした実験装置を製作し、実用化に向けた開発を進めている。

3.2 縦型高速双ロール鋳造

Si3%を含む材料は、単体Si、Fe-Si系化合物などの粗大な晶出物が生成し、機械的特性、特に伸びが低下し

ており、展伸材として使用する際の障害となっている。縦型高速双ロール鋳造は、従来のDC鋳造と比較して数百倍の冷却速度を有しており、晶出物を微細化して伸びの低下を抑えることが可能である。縦型高速双ロール鋳造はFig. 7²⁾に示すように横に並べた一対の回転する水冷銅合金製ロールにサイドダムとノズルを付け、ロール上面から溶湯を注ぎ、2-6mm程度の薄板を20-80mpmの高速で直接製造する薄板連続鋳造法であり、従来の横型双ロール鋳造圧延機と比較しても数十倍の冷却速度、鋳造速度を有している。これは縦型高速双ロール鋳造機の長い溶湯との接触長、ロール上面に形成される溶湯プールによる押湯効果、銅合金の高い熱伝導性等によるものである。このように縦型高速双ロール鋳造は多くの優れた特徴を有しているが、溶湯の均一な流れや板表面品質を決めるメニスカスの安定化などの制御が難しく、いまだ実用化されていない。本プロジェクトでは小型のラボ装置を使った基礎実験を行い、そのデータに基づき板幅は狭いものの、実機相当の各種制御機能を有し、熱的定常状態を実現した長尺実験機を製作している。Fig. 8⁵⁾にその概略図を示す。縦型高速双ロール鋳造では、多くの用途に使用可能な汎用展伸材の製造を目的としており、代表例として自動車ボディシートを想定した目標特性を定めている。23年度までの中間目標としてはUTS 250MPa、伸び24%、25年度までの最終目標はUTS 250MPa、伸び27%としている。小型ラボ実験機を用いたSi3%のリサイクル想定合金での実験で、ロール荷重を非常に小さくすることで伸びが向上することが確かめられ、Fig. 9⁵⁾に示す通り、中間目標を超える特性が得られている。

3.3 加工熱処理

前述の縦型高速双ロール鋳造では、溶湯からの急冷凝固によって晶出物の微細化を図っているが、加工熱処理では大ひずみ加工によって機械的に晶出物を微細

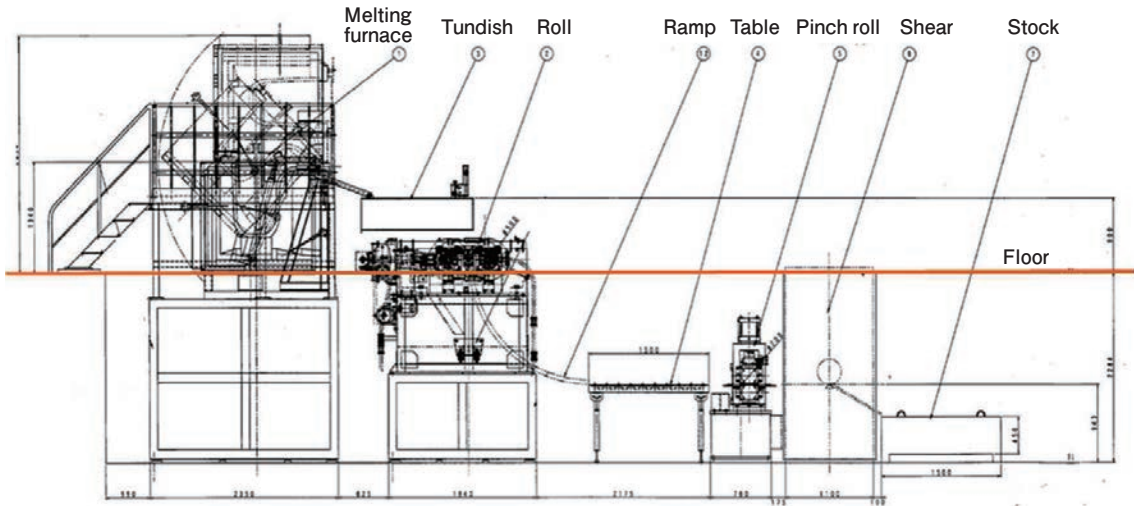


Fig. 8 Conceptual diagram of the new vertical high-speed twin roll casting machine

化することを狙っている。また、強加工を行うことで強度が増大するため、ターゲットとする製品は高強度構造用材料となる。実用を考慮して強度だけではなく適度な伸びを確保することも目指しており、そのための最適な熱処理法も同時に検討を行う。目標とする特性は2023年度までの中間目標でUTS 400MPa、伸び15%、2025年度までの最終目標でUTS 500MPa、伸び15%としている。大ひずみ加工法としては実用製品のサイズで実施可能なHPS（高圧スライド加工）とARB（繰返し重ね圧延）を選定している。これに加えて基礎実験のためのHPT（高圧ねじり加工）も実施する。Fig. 10²⁾にHPS、HPT、ARBの模式図を示す。なおHPSの大型化はIF-HPS（逐次繰出し高圧スライド加工）を用いる。Fig. 11⁵⁾にIF-HPSの模式図と作製した板材の外観を示す。加工熱処理のスタート材はDC casting、熱間圧延、冷間圧延を行う従来工程材でも縦型高速双ロール材でも構わない。まず、従来工程材を使った試作を行いHPS、ARBともに中間目標をほぼ達成することができた。Fig. 12⁵⁾にHPS加工材の機械的特性を示すが、Al-3Si-0.5Mg-1Fe (Cuレス) 材で、UTS 473MPa、伸び

C1-3 Roll Load : 5N/mm, Roll Velocity: 30m/min., Solidification length: 30mm
 C2-2 Roll Load :100N/mm, Roll Velocity: 30m/min., Solidification length: 30mm

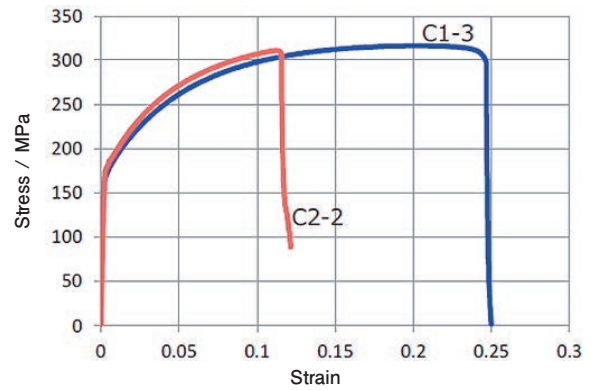


Fig. 9 Stress strain curves of recycled alloy sheets obtained using a small laboratory machine

14%が得られている。現在、最終目標達成を目指し、スタート材として縦型双ロール casting材も加えて開発を進めている。

4. おわりに

このNEDO助成事業を通じて開発した技術を用いる

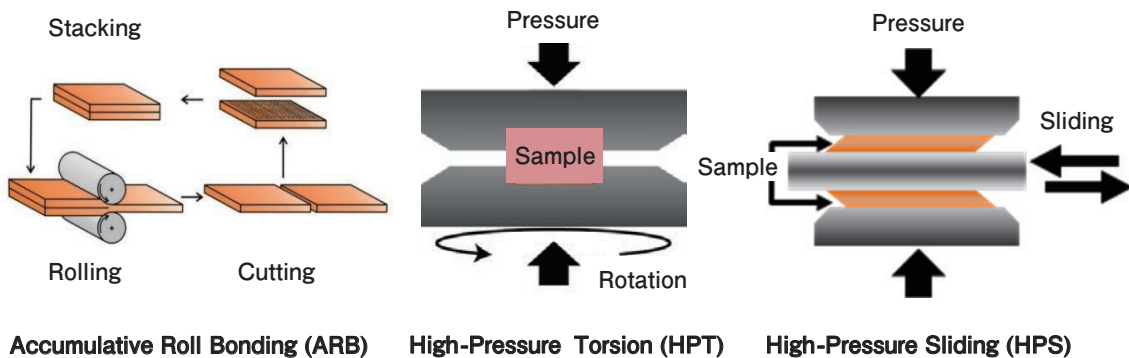


Fig. 10 Severe plastic deformation (SPD) processes using ARB, HPT and HPS

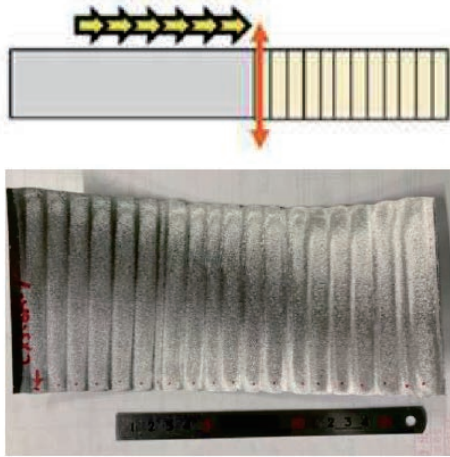


Fig. 11 Schematic diagram of IF-HPS and appearance of the manufactured sheet

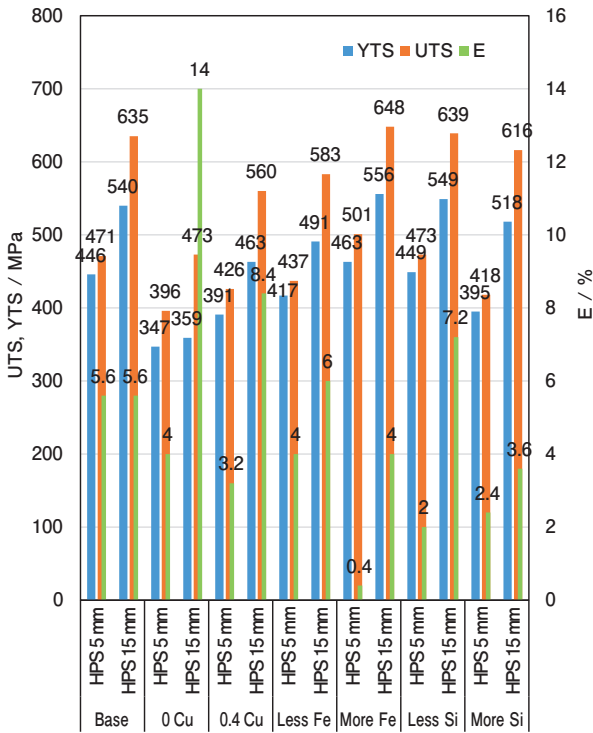


Fig. 12 Mechanical properties of HPS processed materials; DC-Hot rolling-Solid solution-Natural aging-HPS

ことで、海外から大量のアルミニウムスクラップや再生材を輸入し、新地金の輸入を極力抑えることが可能となる。将来的にはFig. 13²⁾に示すような新地金を使用しない完全リサイクルシステムの構築を目指している。これによりGHGの削減と共に、さらなるアルミニウム産業の発展に寄与していきたい。

5. 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業

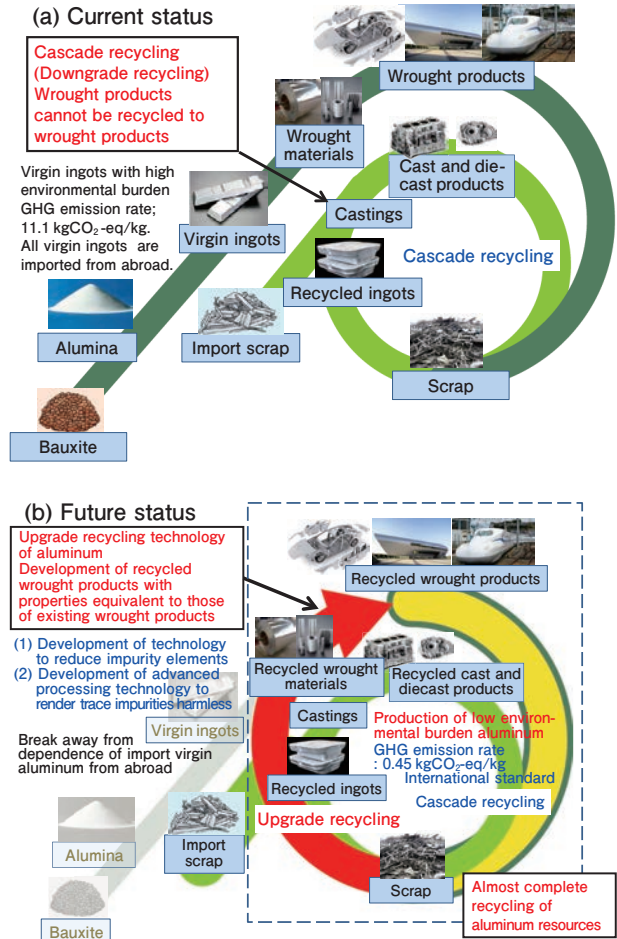


Fig. 13 (a) Current status of aluminium resource circulation and (b) the expected future status.

技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業の結果得られたものです。

参考文献

- 1) “アルミニウム新地金および展伸材用再生地金の LCI データの概要 (平成 17 年 3 月 23 日)” 日本アルミニウム協会.pdf.p12 表 11 を元に計算
- 2) Shinji Kumai: Material Transactions, (2022), 2, 319-333
- 3) アルミニウム缶リサイクル協会 HP, <http://www.alumi-can.or.jp/publics/index/62/>
- 4) Hydro社 HP <https://www.hydro.com/Document/Doc/Hydro%20REDUXA%20brochure.pdf?docId=548546>
- 5) 「アルミニウム素材高度資源循環システム構築事業」事業原簿 <https://www.nedo.go.jp/content/100962503.pdf>



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部

アルミニウム合金製車両のリサイクルに関する取り組み*

高谷 舞**, 森 久史***, 箕田 正***, 加藤 勝也**, 田中 宏樹****

Initiatives for Recycling Aluminum Alloy Vehicles*

Mai Takaya**, Hisashi Mori***, Tadashi Minoda***,
Katsuya Kato** and Hiroki Tanaka****

1. 緒言

アルミニウム合金製車両の生産量は年々増加しつつあるが、耐用年度を過ぎた車両の廃車数も増加しつつある。鉄道事業者では、耐用年度を過ぎた廃車車両は海外譲渡するか、廃棄手続き後に切断して業者に引き取ってもらっていた。しかし、近年では、社会的なりサイクルの取り組みの重要性から、部品等のリユースや構体材料の再生材料(再溶解材とする)の活用が行われるようになってきた。

本稿では、鉄道事業者の考え方、鉄道車両材の考え方、車両の運用とライフサイクルアセスメントについて簡単に説明し、鉄道事業者におけるリサイクルの重要性を示した。その後、リサイクルの一例として、廃車材の再溶解に関する検討、東京メトロでのリサイクルに関する取り組み、東京メトロで実施した東西線リサイクル車両の運用について紹介した。

2. 鉄道事業者におけるリサイクルの重要性

2.1 鉄道事業者の考え方

鉄道では車両の軽量化を目的として、車体構造にアルミニウム合金が使われるようになった。現在の高速車両(新幹線)では車体構造のすべてにアルミニウム合金が使われており、在来線車両ではその半数がアルミニウム合金を使った車両(以降、アルミニウム合金製車両とする)である。このようにアルミニウム合金製車両の生産量は年々増加しつつある。その一方、耐用年度

を過ぎたアルミニウム合金製車両の数も増加しつつある。鉄道事業者は、廃車車両を車両工場において裁断し、アルミニウム合金の屑として専門メーカーに買い取ってもらう方法を取っている。その中で、アルミニウム合金製車両の保有数が最も多い東京メトロ(旧営団地下鉄)では、車両に使われたアルミニウム合金のリサイクル化を本格的に検討しはじめ、1990年代から車両構体のアルミ化とともにリサイクル・リユースについて検討していた。以降、関東私鉄や一部のJRは、社会的なりサイクル・リユースの取り組みの一環として、ガイドラインの要望事項にリユース・リサイクルを盛り込むようになり、再生資源、再生材料の活用が望まれている時代となってきた¹⁾。

2.2 車両の運用とライフサイクルアセスメント(LCA)

車両は、製造後に運用され、計画廃棄年(耐用年数:新幹線では20年使用)になれば、運用を取りやめて廃棄される。その後は、解体業者に引き渡されて、分別・屑化され、売却されていた。しかし、アルミニウム合金は、ライフサイクルで考えると、極めて有効な材料になる。例えば、再生地金を使用することによって、消費エネルギー及びCO₂排出量が、新地金使用時と比べて大幅に減じられるというメリットが認められる。

鉄製車両とアルミニウム合金製車両の製造時のCO₂排出量について解析を行った結果がFig. 1である。Fig. 1は、0系及び100系新幹線(鉄鋼製)及び300系新幹線(アルミニウム合金製)のCO₂排出量の影響を計算した結果である。CO₂排出量の計算には文献の原単位を用

* 本稿の主要部分は、アルトピア, 52-5 (2022), 12-16 に掲載。

The main parts of this paper has been published in ALUTOPIA, 52-5 (2022), 12-16.

** (株)UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部 博士(工学)

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

**** (株)UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部 博士(工学)

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

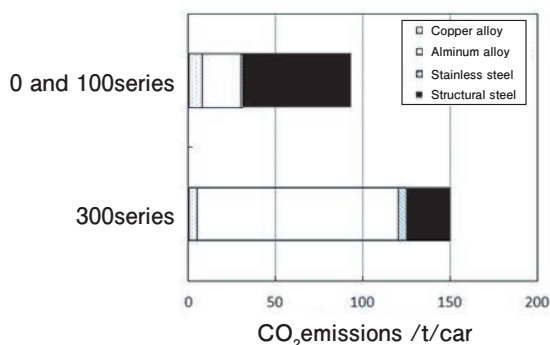
いた²⁾。走行時のCO₂排出量は、0、100及び300系新幹線ではほとんど変化なく、構体の素材には関係なく、走行速度に影響することがわかった。しかし、製造時にCO₂排出量は300系新幹線が0、100系新幹線よりも多く認められ、鉄系車両に比べてアルミニウム合金製車両が製造時に排出するCO₂は大きいことになる。これは、アルミニウム合金の素材の製造段階で、CO₂排出量が鉄に比べて大きいためであることが推察される。



(a) 0 series Shinkansen



(b) 300 series Shinkansen.



(c) CO₂emissions per railway vehicle manufacturing.

Fig. 1 Comparison of CO₂ emissions per manufacturing 0, 100 and 300 series Shinkansen.

ここで文献³⁾を参考にし、用いるアルミニウム合金に、リサイクルによる再地金を活用すると見込めば、車体の製造時におけるCO₂排出量が削減できることになる。従って、リサイクルを行って再地金が適用できれば、アルミニウム合金のリサイクル性の優位性がさらに認められると考えられる (Table 1)。

2.3 鉄道車両構体材料について

鉄道車両の構体に用いられる材料、特にアルミニウム合金については、Fig. 2に示すように、引張強度、耐力等の特性が必要になる。また、近年ではメンテナンス性に示される、材料のリサイクル性、イニシャルコストに関する機能に示される、環境負荷コストも機械的特性と同様に重要な課題になっている。

ここに示されているリサイクル性や環境負荷コストについては、特にJISでは具体化されておらず、車両メーカーや鉄道事業者の仕様によって異なってくる。そこで、材料供給にあたり、車両メーカーや鉄道事業者と設計段階で議論しておく必要がある。

3. リサイクルの取り組みの紹介

3.1 廃車材の再生リサイクルの取り組み⁵⁾⁶⁾⁷⁾

廃車材について最初に再生リサイクルが取り組まれたのは、営団地下鉄(現、東京メトロ)廃車材の再地金の作製から始まる⁵⁾。この時は5083、6005C、7204の分別が極めて難しかった他、再溶解の際に再地金を作製する際に、新地金の大量使用が問題となった。そのため、車両材への展開は難しいと判断され、ADC12やAC2Cの casting 品に再溶解され、自動車の casting 部品に再利用された。また、札幌地下鉄もリサイクルによる合金再生の試みが行われた⁶⁾。

札幌地下鉄では、基本構体である7204の押出材の廃棄屑を溶解して再生塊とし、再生塊に成分調整を行って、7204の再生材を作製するものであった。屑を溶解して得た再生塊の成分分析結果をTable 2に示す。屑を溶解して得た再生塊の成分はFe、Cr、Znが規格値から離れていることが分かった。そこで、再生材の作製に向けて、新地金を配合して成分調整が行われた。その結果、7204相当の材料として再生することが可能

Table 1 Comparison of energy consumption and CO₂ emissions of new and recycled aluminum alloy ingots.

	New ingot	Recycled ingot
Energy per 1000kg (MJ)	140.9	1.32
CO ₂ emissions (kg)	9.218	0.31

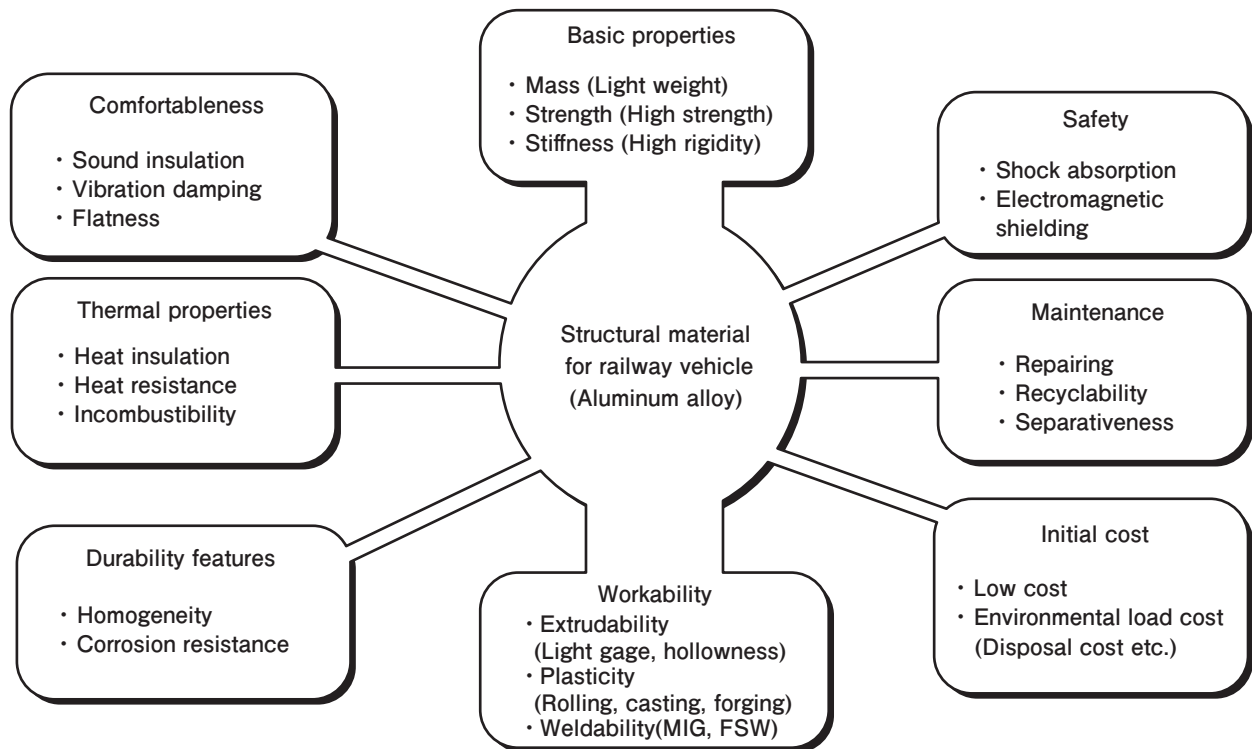


Fig. 2 Requirements of material properties for aluminum railway vehicles⁴⁾.

Table 2 Chemical composition of re-melted alloy on Sapporo subway and 7204 JIS standard⁶⁾.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	V
Sapporo subway	0.13	0.46	0.07	0.35	1.09	0.40	2.49	0.07	0.05	0.01
JIS standard	≤ 0.30	≤ 0.35	≤ 0.20	0.20-0.7	1.0-2.0	≤ 0.30	4.0-5.0	≤ 0.20	≤ 0.25	≤ 0.10

となったが、屑からの再生が高々7%～8%であり、調整に対して92～93%の新塊を投入する必要がある、屑の再生利用は実用に対して難しいと判断された。

3.2 構体材からの再生材の研究

東京メトロでは、初期型の車両および中期型の車両の再生について研究を進めてきた。検討初期には、前述したように、溶解、調整において様々なブレイクスルーすべき課題があったが、現在では、基礎研究によって得られた知見から、高品質の鋳物材の再利用材が得られている。しかし、展伸材から展伸材へのリサイクルは、いまだ、困難である。

(1) 初期型の車両(7204, 5083がベースの車両)

7204を多く含む台枠部位と5000系アルミニウム合金を多く含む側・妻構体・屋根構体に2分割して解体・分別。これに大量の新地金を混ぜて成分調整。これにより、台枠、側・妻体・屋根構体部材は5000系・7000系ダイカスト材、側・妻体・屋根構体は5000系高品質鋳物材として再利用されている。

(2) 中期型の車両(7204, 6005Cがベースの車両)

7204を含む台枠と6005Cを多く含む台枠(中央)、側・妻体・屋根体に5分割して解体・分別。これに少量の新地金を混ぜて成分調整。これにより、台枠(両端)は7000系ダイカスト材、台枠(中央)、側、屋根構体は6000系高品質鋳物材、妻構体は5000系高品質鋳物材として再利用されている。

3.3 リサイクル車両の開発

東京メトロでは、構体材料の再生化とともに、車両部品のリユースの検討も進めていた。

Fig. 3は東京メトロ 東西線 第24編成車両であり、「アルミ・リサイクルカー」と呼ばれている車両であった。前面および側面にアルミ・リサイクルカーのステッカーが貼られており、鉄道車両の装飾で元素記号が示された初めての事例である。

この車両は、東西線5000系5453号の廃車(1993年8月)に伴い、回収されたアルミニウムの内装品等を再び車体各部の部材として再利用したものである。再利用された部品は、吊り手棒受け、荷棚支え材、腰掛受け、

屋根上冷却系シールゴム受け、屋根構体縦桁、屋根構体垂木、ラインディア受け、床下機器吊り枠であった。これらの再利用にあたり、部材部品の残留強度、残留機能、疲労特性等について調査し、大きな経年劣化が認められなかったことから適用された。

4. 検討中のプロジェクト

2020年にハリタ金属がLIBS（レーザー誘起ブレイクダウン分析法）を使用して車体材の回収後の分別を行い、廃車された700系新幹線電車のダブルスキン構体からN700系の荷棚へ水平リサイクルするプロジェクトが示された⁷⁾。Fig. 4に当該プロジェクトの5000系及び7000系の再溶解の状況を示した⁷⁾。現在、リサイクル率は十分ではないが、これからの技術開発によって大きく期待が持てると考えられる。

5. まとめ

アルミニウム合金製車両およびそれら部品の廃車および廃棄に伴うリサイクルについて、旅客鉄道会社側でも、車体開発と同様に今後の重要な課題となっている。そこでは、東京メトロで行われているような再溶解材の開発やアルミニウム合金製部品のリユースの限界について検討していく必要があると考えられる。特に再溶解材の開発では、展伸材から展伸材への展開に強く期待が持たれており、今後の課題になると考えられる。

本稿主筆の森 久史氏は、2023年5月31日に急逝された。関係各位の生前のご厚情に深謝するとともに、氏の多大な功績を偲び、ご冥福を心よりお祈りする。



Fig. 3 Tokyo Metro Tozai Line 05 series vehicle and the sticker on the vehicle sides. (source : Tokyo Metro Co., Ltd. and Japan Aluminium Association)

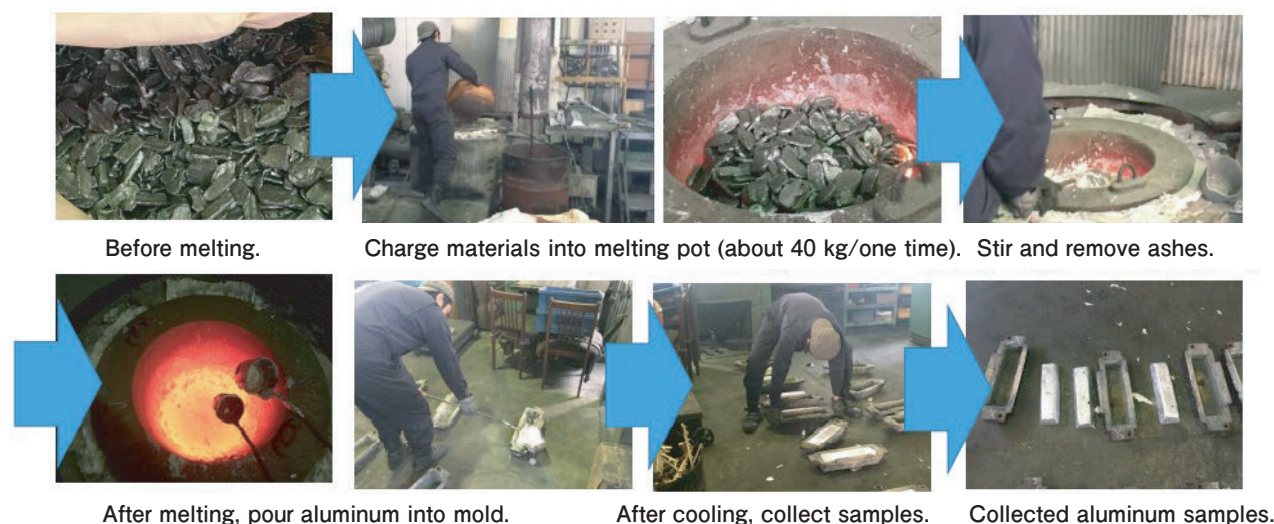


Fig. 4 Re-melting process of scraped of 5000 and 7000 series aluminum alloys⁷⁾.

参考文献

- 1) 東海旅客鉄道株式会社 グリーン調達ガイドライン参照
- 2) 畑山博樹, 醍醐市朗, 松野泰也: 第7回日本LCA学会研究発表会講演要旨集 (D2-08), 2012年3月, 244-245.
- 3) 日本アルミニウム協会: アルミニウム新地金および展伸材用再生地金のLCIデータの概要, (社)日本アルミニウム協会社内会議, 2005, 1-15
- 4) 日立製作所 笠戸工場 川崎氏 私信
- 5) 留岡正男: 日本機械学会誌, Vol.112 No.1086, (2009), 77-77.
- 6) 鉄道総研 札幌市営地下鉄 委託事業報告書
- 7) 張田 真: 第17回講演会 アルミ車両 技術と情報, 2019年8月, きゅりあん, 東京



高谷 舞 (Mai Takaya)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部



森 久史 (Hisashi Mori)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部
博士 (工学)



箕田 正 (Tadashi Minoda)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部
博士 (工学)



加藤 勝也 (Katsuya Kato)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部
博士 (工学)

分離・リサイクルのための副資材を必要としない接合技術*

池田 剛司**, 戸次 洋一郎***

Welding Technology without Secondary Materials
for Separation and Recycling*

Takeshi Ikeda** and Yoichiro Bekki***

1. はじめに

近年、地球環境保護とエネルギー危機の観点から輸送機器の軽量化が重要になっており、自動車においてはCO₂排出量削減を目的とした燃費規制が行われている。日本では米国のCAFÉ方式 (Corporate Average Fuel Economy: 企業別平均燃費基準方式) が採用され、国土交通省及び経済産業省が設置した燃費規制に関する審議会がまとめた「乗用車の新たな燃費基準に関する報告書(概要)」によれば、JC08モードによる燃費値をWLTCモードによる燃費値に換算した2016年度実績値の19.2km/lに対し、2030年度目標は25.4km/lと32.4%の燃費改善を目標としている¹⁾。2019年に設定されたこの燃費規制では、従来のガソリン自動車、ディーゼル自動車及びLPG自動車に加えて電気自動車及びプラグインハイブリッド自動車が対象に加えられたが、自動車メーカーは台数で大部分を占めるガソリン及びディーゼルなどの内燃機関車での燃費改善が求められている。

自動車の燃費改善のためには軽量材料への置換による軽量化が効果的であり、ボデー及び部品へのアルミニウム合金の適用が盛んである。また、更なる軽量化のために樹脂やCFRPへの置換も検討されている。これらの軽量化は単一で使われるケースもあるが、多くは複数の素材を適材適所で用いるマルチマテリアル化がトレンドである。このように、アルミニウム合金の適用が拡大する環境にあるが、コスト、強度、成形性及び使いやすさの観点では主要材料としての鉄鋼材料の地位は依然として揺るぎない。従ってマルチマテリアル化において、鉄鋼材料とアルミニウム合金、樹脂

やCFRPとアルミニウム合金の接合が必須となる。この場合、副資材を用いる接合法では廃車後の分離・リサイクルする際のコンタミとなるため、副資材を必要としない接合技術も求められている。

2. アルミニウム合金のリサイクル

アルミニウム合金は、リサイクルの優等生と言われており、実際に廃棄物となるスクラップは少なく、大部分がリサイクルされて新たな製品として再生されている。日本で生産されるアルミニウム製品は板材や押出材といった展伸材と鋳物・ダイカスト等がほぼ半分以上である²⁾。一方、発生するスクラップの大部分は鋳物、ダイカスト用原料としてリサイクルされており、展伸材用途としては、アルミニウム缶材以外は殆ど使われていない。これは同じアルミニウム合金であっても鋳物・ダイカストと展伸材では合金組成と不純物の許容量が大きくことなることが原因である。鋳物・ダイカストでは溶湯を型に流し込み凝固させて製造するために湯流れ性や、型離れ性が要求されるため、Si, Feが多く添加されている。これらの元素を添加すると展性、延性が低下することが知られているが、鋳物、ダイカストでは凝固後は切削加工される程度で、塑性加工は施されないため問題とならない。一方、展伸材は素材製造段階でも圧延、押出、鍛造といった塑性加工がなされ、さらに最終製品となるまでに絞り、張出し、曲げ等の塑性加工が必要とされるため、高い展性、延性が必須となる。したがってSi, Feの添加量は厳しく制限されている。さらに用途別に細かく成分範囲が決

* 本稿の主要部分は、軽金属溶接, 59 (2021), 475-480に掲載

The main part of this paper has been published in Journal of Light Metal Welding, 59 (2021), 475-480.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

*** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

められているため、スクラップから展伸材へリサイクルするためには、スクラップの高度な選別が必要である。アルミニウム缶で例外的にCan to Canのリサイクルが成り立っているのは、製品外観から選別が容易なこと、合金組成が世界的に統一されていること、生産からスクラップ発生までの時間が短く、生産量に対応した量のスクラップが時間差なしで発生すること、アルミ地金価格が高いためスクラップの価値が高く、回収、選別のコストをかけても利益がだせることなどの好条件が重なっているためである。逆に言えば、このような条件が整っていないスクラップは展開が容易な鋳物、ダイカストに流れることになり、さらに日本ではスクラップ発生量以上の鋳物、ダイカスト需要があるため、全体としてこのマテリアルフローが成り立っている。

従来、アルミニウムのリサイクルは経済性、すなわち新地金より安いスクラップを使用することによる原価低減が主な目的で進められてきたが、近年はそれに加えてアルミニウム製品製造時のCO₂発生量の減少効果が注目されている。

Table 1に、新地金製造時に発生するCO₂量と、スクラップから再生塊を製造する際に発生するCO₂量を比較して示す³⁾。このようにスクラップをリサイクルすることで、新地金を使用することに比べてCO₂発生量を大幅(1/20～1/30程度)に減らすことが可能となる。これは新地金を精錬する際に多量の電力を消費し、かつ電解に使用するカーボンが酸化されてCO₂が発生するのに対し、アルミニウムの融点が低いためスクラップの溶解に必要なエネルギーが小さいためである。地球温暖化防止のため、各国がCO₂発生量抑制に取り組んでおり、パリ協定で各国が目標値を定めている。さらに持続可能な開発目標(SDGs: Sustainable Development Goals)ともなっており、CO₂発生量が少ないことは、新たな商品価値として認められてきている。その意味でもアルミニウムのさらなるリサイクル促進は大きな期待が持たれている。前述のとおり、国内で発生するアルミニウムスクラップはカスケードリサイクルとして鋳物、ダイカストに再利用されているので、さらにリ

Table 1 Basic unit of CO₂ emission by region of aluminum production³⁾.

	Primary production [t-CO ₂ /t]	Secondary production [t-CO ₂ /t]
Europe	8.6	0.48
USA	10.0	0.43
Japan [*]	9.2	0.31
China	18.2	0.62

* Average of basic unit of import countries

サイクル率を上げるためには展伸材に使用されている新地金をアルミスクラップに代替する以外に方法はない。そのためには展伸材から展伸材へ戻す水平リサイクル、さらには鋳物を含む雑スクラップから展伸材に戻すアップグレードリサイクルが必要となる。

展伸材の水平リサイクルを考えた場合、スクラップ中への異材混入が大きな問題となる。今後、大幅に使用量が増えることが期待されている自動車用アルミニウム合金を例にすると、自動車は多くの部品から構成されており、同種、異種の接合部が数多く存在している。接合方法もMIGやTIGなどのアーク、レーザ、抵抗スポットなどの溶融溶接から摩擦かくはん接合(FSW: Friction Stir Welding)、摩擦かくはん点接合(FSSW: Friction Stir Spot Welding)などの固相接合、セルフピアシングリベット(SPR: Self Piercing Rivet)、フロードリルスクリュー(FDS: Flow Drill Screw)などの機械締結等様々であるが、車体のマルチマテリアル化が進み、異材接合が多くなるにつれてSPRやFDSなどの副資材を使用する接合方法が採用される傾向にある。これらの副資材の多くはFe系であり、自動車用アルミニウム展伸材を水平リサイクルする際の障害となることが予想される。そのため、今後は副資材を使用しない接合法で如何にアルミニウム合金と異材を接合するかが注目されている。

次項では異材接合法のうち、分離・リサイクルの観点で主要因となるアルミニウム合金と鉄鋼材料の接合法について述べる。なお、鉄鋼材料以外との異材接合事例として、アルミニウム合金と炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)の副資材を使用しない接合はFSSWの事例⁴⁾を、アルミニウム合金と銅合金の副資材を使用しない接合は電磁圧接の事例⁵⁾を例示する。

3. 異材接合法

3.1 接合法の特性比較

自動車の車体製造に用いられる代表的な接合法の特性を**Table 2**に示す⁶⁾。各接合法に対する適用可能な厚み、設計自由度に影響する継手形式、隙間に対する接合部の精度、タクトタイムに影響する接合速度などに加えて、異材接合の可能性についても比較した。いずれの接合法でも異材接合は不可能ではないが、溶融溶接となるアーク溶接、抵抗溶接、及びレーザ溶接は難易度が高い。

アルミニウム合金と鉄鋼材料の異材接合を溶融溶接や固相接合で行うと、後述するように接合界面に生成

Table 2 Comparison with welding and joining technologies for vehicles⁶⁾.

Technology	Thickness (mm)	Joint type			Joint precision	Welding speed (m/min)	Degree of difficulty on automation	Cost		HAZ area	Controlling inner imperfection	Work environment	Degree of difficulty on dissimilar joint
		Butt	Fillet	Lap				Initial	Running				
Arc welding	MIG	1.0 ~	OK	OK	OK	~ 1.0	OK	Mid	Mid	Large	Care	Care	Care
	TIG	~ 3.0	OK	OK	OK	~ 0.5	Care	Small	Mid	Large	OK	Care	Care
Resistance spot welding	Total 10	NG	NG	OK	OK	~ 1.8	OK	Mid	Large	Small	OK	Care	Care
Adhesion	Total 10	NG	NG	OK	OK	-	Care	Small	Mid	Small	OK	Care	OK
Friction stir welding	~ 50	OK	Care	Care	NG	~ 6.0	OK	Mid	Small	Mid	OK	OK	OK
Friction stir spot welding	Total 6.0	NG	NG	OK	OK	~ 1.8	OK	Mid	Small	Small	OK	OK	Care
Self piercing rivet	Total 6.0	NG	NG	OK	OK	~ 1.8	OK	Mid	Large	Small	OK	OK	OK
Laser welding	~ 10	OK	OK	OK	NG	~ 10	OK	Large	Large	Small	Care	Care	Care
Hybrid laser welding	~ 10	OK	OK	OK	Care	~ 5.0	OK	Large	Large	Small	OK	Care	Care

する脆弱な金属間化合物層の抑制が課題となるため、副資材を必要とする機械締結や接着接合が先行して採用された。2003年発売のBMW5シリーズでは、車体の前部を鉄鋼材料からアルミニウム合金板に変えることによって操縦安定性を向上させるため、フロントインサイドパネルに異材接合部位がある。ここにSPRと接着接合を併用したウェルドボンドを採用し、さらに電蝕を防ぐためにシーラを塗布して接合界面への浸水を防止している。また、2011年発売のRange Rover Evoqueでは、アルミニウム合金のルーフと鉄鋼材料のサイドメンバの全長を接着接合している。一部にSPRを併用しているが、接合強度の大部分を構造用接着剤によって担保している。

3.2 溶融溶接

鉄鋼材料との溶融溶接による異材接合の技術的課題を述べる。母材の組合せが変わると、同材、溶融亜鉛めっき鋼板、裸鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の順に溶接の難易度が上がる。特に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、入熱量が不足すると鋼側表面に溶接金属が濡れないためアルミニウム合金と鉄鋼材料の母材を架橋することができない。一方、入熱量が過剰になると接合界面に金属間化合物層が厚く形成し、割れや剥離などを引き起こす⁷⁾。その形成する金属間化合物層は5種類前後と推定されており、各相の機械的性質として圧縮試験を行った結果をFig. 1に示す。FeリッチなFe₃Al及びFeAlが延性的な性質を示すのに対し、AlリッチなFe₂Al₅及びFeAl₃は脆性的な性質を示した⁸⁾。また、Fig. 2に示すように、金属間化合物層の厚さを10μm以下に制御することによって良好な継手の性質が得られるとの報告がMIG溶接の事例としてある⁹⁾。

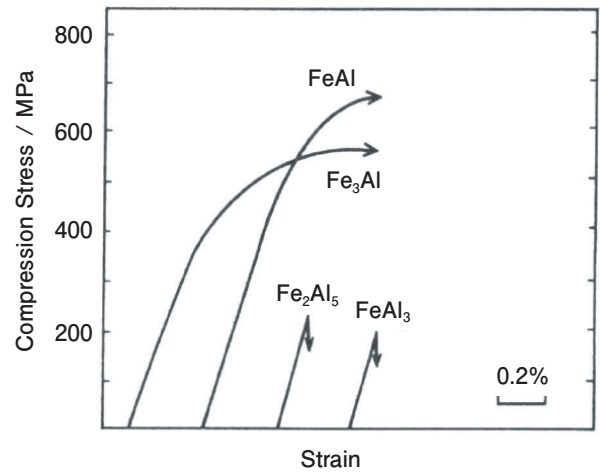


Fig. 1 Compression stress - strain curves of Al-Fe series inter metallic compounds⁹⁾.

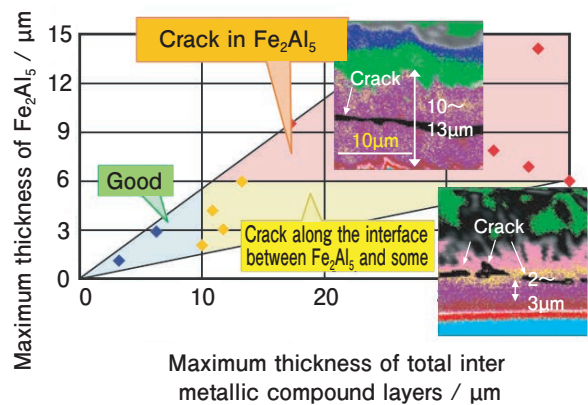


Fig. 2 Relationship between inter metallic compounds and interface properties of aluminum and steel⁹⁾.

このように、冶金学的にアルミニウム合金と鉄鋼材料を接合する場合、架橋のための加熱、金属間化合物層成長抑制のための入熱制御とのバランスを図る必要がある。入熱制御が容易な熱源としてはレーザーが挙げられる。5052-Oアルミニウム合金と裸軟鋼板 (SPCC) と

の異材接合においてSPCCにのみレーザー加熱したのちロール圧接した事例では、金属間化合物層を4～5μmに制御することによって継手強度を向上させている¹⁰⁾。

副資材を用いない溶融溶接方法として抵抗スポット溶接も挙げられる。その模式図をFig. 3に、一例として、アルミニウム合金どうしの抵抗スポット溶接断面写真をFig. 4に示す。電極で加圧された被接合材に通電し、その抵抗発熱を利用する溶融溶接工法で、自動車用鉄鋼材料では最も多く用いられている。鉄鋼材料と比べて電気抵抗が低いアルミニウム合金では、表面抵抗や接触抵抗による発熱を利用する。6000系アルミニウム合金と鉄鋼材料との異材抵抗スポット溶接において、金属間化合物層の形成を抑制するためアルミニウム合金のみが溶融するような通電制御を行った事例がある¹¹⁾。鉄鋼材料には裸軟鋼板 (SPCC) のほか、自動車用として使用頻度の高い合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA)、及びGAよりも亜鉛めっき目付量が小さく、めっき融点が高い電気亜鉛めっき鋼板 (EG) を用いて6000系アルミニウム合金との異材抵抗スポット溶接を行ったところ、SPCCでは鋼板の酸化被膜の影響により金属間化合物層の形成が不連続となり、GAでは入熱不足によりめっき層の残留が見られた。EGでは厚さ1～2μm程度の均一な金属間化合物層が形成され、高い

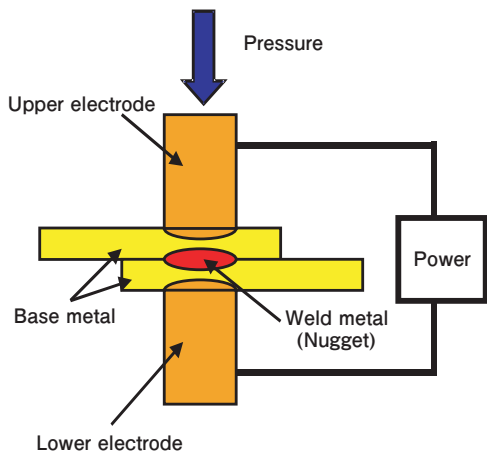


Fig. 3 Schematic drawing of resistance spot welding.

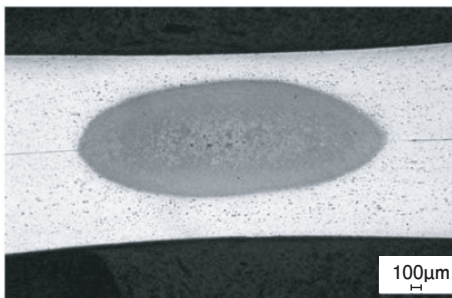


Fig. 4 Cross section of resistance spot welding of aluminum.

接合強度が得られた。車体用鉄鋼材料として一般的なGAにも適用するためには、接合界面からのめっき成分の排出を促進する必要がある。そのため、多段通電パターンや電極形状の検討が進められている。

3.3 固相接合

抵抗スポット溶接などの溶融溶接では接合界面の金属間化合物層成長の抑制が課題であったが、固相接合となるFSW及びFSSWではその抑制が容易と考えられる。また、副資材を用いない点でも優位性がある。Fig. 5にFSSWの模式図を示す。6000系アルミニウム合金板T4調質材と裸軟鋼板 (SPCC) との重ね接合にFSSWを用い、連続打点性を考慮して回転工具が摩耗しないようにアルミニウム合金側からSPCC直上まで差込み、界面近傍を強くかくはんする方式で十分な接合強度が得られる可能性を調査した事例がある¹²⁾。引張せん断荷重の最大値を示した継手の接合界面を電子回折パターン観察した結果をFig. 6に示す。接合界面には回折斑点が存在しないことから、結晶構造を持たないアモルファス層であることが確認され、ほぼ全域で厚さ数nmの薄い層であった。

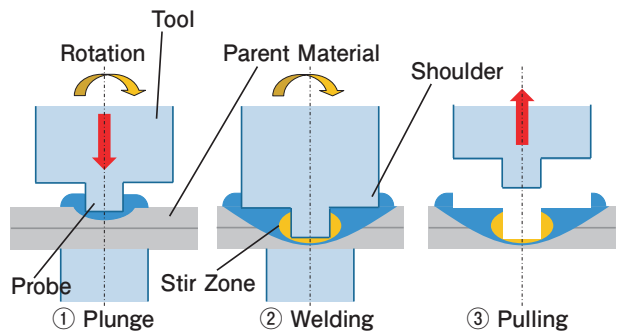


Fig. 5 Schematic drawing of friction stir spot welding.

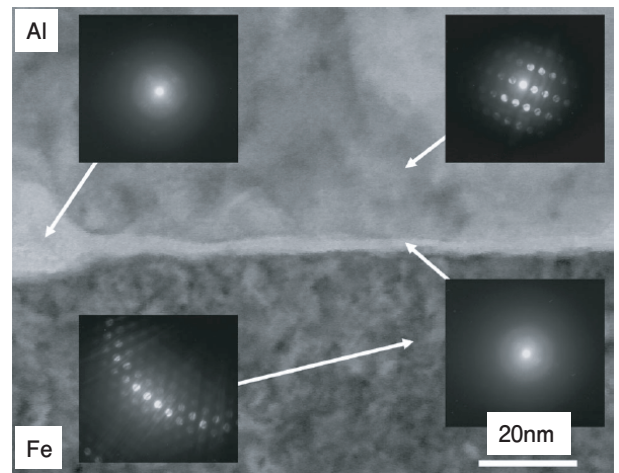


Fig. 6 TEM micrographs of weld interface of the FSSW dissimilar joint and selected area diffraction pattern¹²⁾.

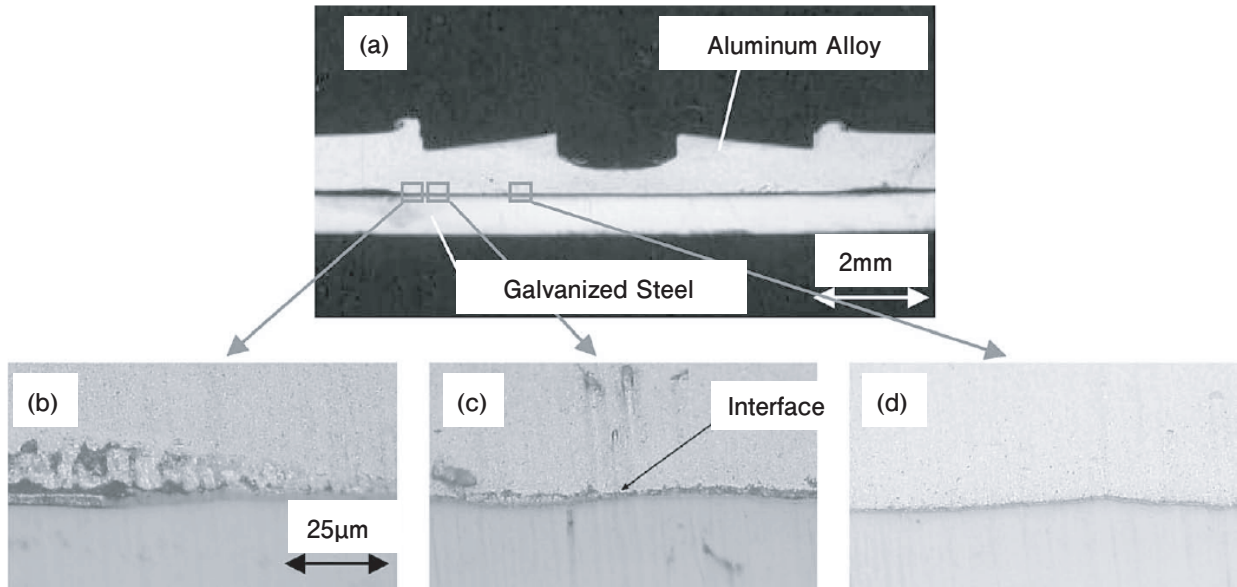


Fig. 7 Cross section of FSSW joint: (a) is whole image, (b), (c), (d) are close section view of interface¹³⁾.

めっき鋼板との接合にFSSWを適用した事例もある¹³⁾。アルミニウム合金側の酸化被膜は容易に破壊できるが、めっき鋼板側の酸化被膜除去が不十分であると、アルミニウム合金と鋼板の新生面を直接密着できないため、十分な継手強度が得られないと考えられた。そこで、アルミニウム合金及びめっき層を摩擦熱により軟化させるときに、めっき表面に形成した酸化被膜をめっき層と共に接合界面から除去することにより、アルミニウム合金とめっき鋼板の新生面を直接密着させようと試みた。種々のめっき鋼板を用いて継手強度を評価したところ、めっきの溶融温度が高くなるにつれて継手強度が低下する傾向を示した。高融点のめっき種では界面からの除去が困難なためと考えられる。Fig. 7に接合部断面写真を示す。接合端に近い(b)及び(c)では、アルミニウム合金とめっき鋼板の界面に中間層が存在している。Fig. 8に示すように、マツダでは本接合技術を2005年に発売したロードスターのアルミニウム合金製のトランクリッドインナパネルに採用し、ヒンジインフォースメントとめっき鋼板製ボルトリテーナを接合している。

上述のように上板のアルミニウム合金のみをかくはんするのではなく、下板の鉄鋼材料まで押し込むことで、下板からなる突起部を上板のアルミニウム合金内へ形成し、その突起部のアンカー効果により接合する摩擦アンカー接合が提案されている。これにより3枚以上の複数枚の重ね継手への適用が可能とされている¹⁴⁾。回転工具は耐久性を高めるために先端を球面形状としている。車体用鉄鋼材料として一般的な合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)との摩擦アンカー接合を行っ



Fig. 8 FSSW of aluminum to steel used in an aluminum trunk lid¹³⁾.

て問題点及び対策を考察した事例がある¹⁵⁾。5052アルミニウム合金との重ね接合を裸軟鋼板(SPCC)及びGAで行ったとき、十字引張強度がGAとの接合において低位であった。GAは亜鉛めっきを施した鋼に熱処理を行ったもので、めっき層はFe-Zn金属間化合物で構成されている。接合中の摩擦熱によってGAめっき層内には5052からAlが、GA基材からはFeが拡散侵入するとともに、Zn液相が加圧によって排出されることで、元のGAめっき層であるFe-Zn金属間化合物からFe-Al金属間化合物へと変質し、脆弱なFe₄Al₁₃が生成したと考えられる。アルミニウム合金とGAの界面で生じるこの化学反応を抑制するため、GAとの直接接合を避ける方策として、薄い裸軟鋼板を挟んだ3枚重ねとする方策と、アルミニウム合金側に陽極酸化被膜を施す方策が検討された。双方とも十字引張強度が改善されたが、コストや製造しやすさの面で劣るため開発途上である。

4. おわりに

アルミニウム合金と鉄鋼材料の異材接合のうち、副資材を必要としない接合技術について現状と課題を述べた。いずれの接合方法でも接合界面に生成する脆弱な金属間化合物層の抑制が必要である。そうすると、低入熱な固相接合に分があるといえるため、実用化事例も存在した。しかし、車体用鉄鋼材料として一般的な合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) への適用には、溶融溶接である抵抗スポット溶接、固相接合であるFSW及びFSSWのそれぞれにおいて解決策が練られている現状である。また、電蝕対策として接着剤やシーラが併用されるため、これらの分離技術も並行して開発する必要がある。分離・リサイクル促進によりアルミニウム合金のコストダウンを図ることが、軽量材料の置換促進による自動車の軽量化・燃費改善につながるため、基盤としての接合技術が重要になっていくと考えている。

参考文献

- 1) 国土交通省：「乗用車の新たな燃費基準に関する報告書」の公表，<https://www.mlit.go.jp/common/001295001.pdf>
- 2) 日本アルミニウム協会：日本のアルミ産業概念図，<https://www.aluminum.or.jp/basic/japanindustry.html>
- 3) 畑山博樹，醍醐市朗，松野泰也：第七回日本LCA学会研究発表会講演要旨集(2012)，244-245
- 4) 西口勝也，田中耕二郎，森田泰博，杉本幸弘：マツダ技報，**35** (2018)，95-100

- 5) 糸井貴臣，鈴木 亮，佐々木雅史，岡川啓悟：軽金属溶接，**55** (2017)，290-299
- 6) 福田敏彦：UACJ Technical Reports, **2** (2015), 152-160
- 7) 福田敏彦，熊谷正樹，難波圭三：溶接学会全国大会講演概要，**82** (2008)，102-103
- 8) 泰山正則，小川和博，高 隆夫：溶接学会論文集，**14** (1996)，314-320
- 9) 福田敏彦，中山英介，西畑ひとみ：溶接学会全国大会講演概要，**90** (2012)，60-61
- 10) 杵名宗春，ラソッドマノージュ：溶接学会論文集，**21** (2003)，282-294
- 11) 田中耕二郎，杉本幸弘，西口勝也：マツダ技報，**33** (2016)，124-129
- 12) 田中晃二，熊谷正樹，吉田英雄：軽金属，**56** (2006)，317-322
- 13) 玄道俊行，西口勝也，麻川元康：日本金属学会誌，**70** (2006)，870-873
- 14) 大石 郁，坂村 勝，竹保義博：日本国特許第5854451号 (2016)
- 15) 坂村 勝，船木 開，藤井英俊：軽金属溶接，**58** (2020)，281-286



池田 剛司 (Takeshi Ikeda)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二開発部



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)
(株)UACJ マーケティング技術本部
R&D センター 第一研究部

Influence of Operating Conditions on Deposition Rate and Smoothness of Electrolytic Aluminum Foil Using Chloroaluminate Ionic Liquids*

Koichi Ui** , Satoshi Kobayashi*** , Kuniaki Sasaki**** , Tatsuya Takeguchi** ,
Tetsuya Tsuda***** , Mikito Ueda***** , Junji Nunomura***** ,
Yukio Honkawa***** and Yoichi Kojima*****

The ionic liquid comprised of anhydrous aluminum chloride (AlCl_3) and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) has attracted attention as an electrolyte for Al electrolysis. We have investigated the influence of the operating conditions on the deposition rate and the surface roughness of electrolytic Al foil by using the AlCl_3 -EMIC melt with/without 20 mmol dm^{-3} of an 1, 10-phenanthroline anhydrate (OP) additive as the electrolyte. The cross-sectional SIM images revealed that the increase in the operating temperature affected the foil thickness and the OP addition affected the smoothness. At the operating temperature of 50 °C and the current density of 52.6 mA cm^{-2} , the current efficiency was 90% or more and the deposition rate was about 0.9 $\mu\text{m min}^{-1}$ regardless of the OP addition. An AFM image revealed that the surface roughness value of the Al foil obtained on the Ti plate substrate from the melt with the OP additive at 50 °C was 45.8 nm at the current density of 52.6 mA cm^{-2} . The XRD patterns showed that the orientations of the (200) reflections became strong by the OP addition. A smooth Al foil was obtained even at a high current density by increasing the operating temperature and adding OP to the melt.

Keywords: *Electrodeposition, Aluminum, Ionic liquid, Aluminum chloride, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride*

1. Introduction

Aluminum (Al), along with iron (Fe) and copper (Cu), is one of the indispensable materials in our life¹⁾. Al is not expensive and has a specific gravity of about one-third that of Fe. In addition, it is relatively soft and has a high malleability, which has the property of being easily processed into various shapes. Therefore, it has been adopted in various products. Al foil is one of the products that takes advantage of these properties, which has been used for various purposes. In particular, electrical equipment applications mainly include electrode foils for Al electrolytic capacitors

and the current collectors for the positive electrodes of lithium-ion batteries (LIBs). In the Cu foil of the current collector for the negative electrodes of LIBs, a rolling method or an electrolysis method is used depending on the applications and the required characteristics^{2, 3)}. On the other hand, whereas Al foil is industrially manufactured by the rolling method, the production of Al foil by the electrolytic method (electrolytic Al foil) has not yet been established.

One of the reasons for this is that the standard electrode potential of Al (-1.676 V vs. SHE) is much lower than that of hydrogen, which makes it difficult to electrodeposit Al from aqueous solutions. Non-

* This paper has been published in Journal of The Electrochemical Society, **168** (2021), 056510.

** Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Dr. Eng.

*** Nippon Light Metal Company, Ltd., Formerly Graduate School of Engineering, Iwate University.

**** Technical Division, Iwate University.

***** Faculty of Engineering, Chiba University, Dr. Energy Science.

***** Faculty of Engineering, Hokkaido University, Dr. Eng.

***** Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation/Faculty of Engineering, Hokkaido University.

***** Climate Change Task Force Department, Corporate Sustainability Division, UACJ Corporation.

***** Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.

aqueous solutions, such as molten salts^{4 ~ 8}, ionic liquids (ILs)^{9 ~ 14}, and organic solvents^{2, 3, 15}, have been used as the electrolytes for the electrodeposition of Al at ambient temperature. In addition, in recent years, deep eutectic solvents have also been studied as the electrolytes^{16, 17}, all of which are at the stage of basic research. When these liquids are employed, electrodeposition is required in an atmosphere of an inert gas and the solution cost is higher than that of using an aqueous solution. Thus, the production of Al foils by the electrolytic method has several problems in terms of safety, cost, and technology, thus it has not yet been widely put into practical use³.

In the case of electrolytic Cu foil, its properties are governed by the operating conditions of the electrolysis¹⁸. In general, the operating conditions (metal ion concentration, additives, current density, temperature, agitation, polarization) will determine the grain sizes of the deposits.¹⁹ These conditions affect the grain size of the electrolytic Cu foil that determines the deposition rate and the surface roughness (smoothness). Similarly, the production of Al foil will require these conditions. The physical properties of Al foils will require the deposition rate and smoothness as the first step. In the articles on Al electrodeposition using ILs, the relation between the operating conditions and the smoothness has been reported. For example, Bakkar and co-worker reported that the grain size of Al deposits clearly decreased as the electrolysis potential shifted to negative¹¹. Apart from this, Wang and co-workers reported that a bright Al coating could be obtained by adding nicotinic acid or methyl nicotinate to a Lewis acidic AlCl₃-BMIC (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) IL¹². Ueda and co-workers reported that the surface roughness was improved by adding 1, 10-phenanthroline anhydrate (OP)(Fig. 1 (a)) to a Lewis acidic AlCl₃-EMIC (Fig. 1 (b)) IL¹⁴. BASF has developed an Al deposition process using a Lewis acidic AlCl₃-EMIC IL with additives²⁰. This process improved the adhesion and density of the Al coating. To the best of our knowledge, there are a few papers that have clearly reported the deposition rate. Instead of the deposition rate, we now focus on the relation between the current densities and current efficiencies. Kamavaram and co-workers reported that high

applied voltages and concentration of AlCl₃ yielded high current densities⁹. In addition, the current densities obtained during this process were in the range of 200 ~ 500 Am⁻² and the current efficiencies were in the range of 70 ~ 90%⁹. There are few articles that systematically investigated the correlation between the Al deposits and the operating conditions. In order to effectively scale up from the laboratory level to the practical level, it is desirable to make the above correlation sufficiently clear. Moreover, there are few reports that achieve both a sufficient deposition rate and smoothness at the higher current densities.

In this study, our group has focused on the Al electrolysis using room-temperature ILs. Al can easily be deposited from the chloroaluminate ILs although a practical technology for depositing Al from the ILs has still not been established. There are several problems such as a low limiting current density and deposition in a dendritic form. In particular, the high deposition rate and the smoothness of the electrolytic Al foil are required for practical application. In order to manufacture an electrolytic Al foil in the ambient temperature region, we investigated how to obtain a smooth foil at a higher current density. A Lewis acidic AlCl₃-EMIC melt was employed as the electrolyte, and the influence of the operating conditions, such as the operating temperature, current densities, and additives (OP), on the deposition rate and the smoothness of the electrolytic Al foil were investigated.

2. Experimental

2.1 Preparation of electrolyte

In order to remove residual moisture, anhydrous

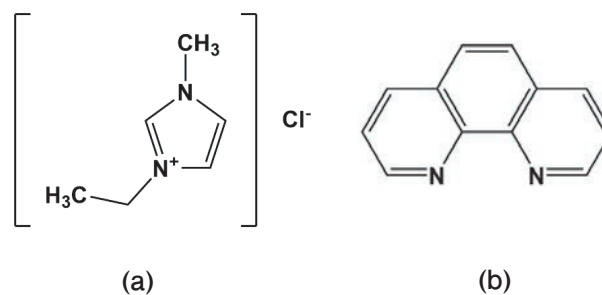


Fig. 1 Structural formulas of (a) 1,10-phenanthroline anhydrate (OP) and (b) 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC).

AlCl_3 (Sigma Aldrich, $\geq 99.99\%$) and EMIC (Kanto Chemical Co., Inc., $\geq 98\%$) were dried at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h in vacuo. A chloroaluminate ionic liquid consisting of anhydrous AlCl_3 and EMIC at a 2:1 molar ratio was mixed in an Ar-filled glove box (Vacuum Atmospheres Co., VAC101965-OMNI-LAB). This ionic liquid was purified by a substitution method²¹. Al wires were immersed in the above liquid for ca 1 month, and a colorless and transparent electrolyte was obtained. 20 mmol dm^{-3} OP (Sigma Aldrich) was added to the electrolyte as an additive.

2.2 Electrochemical experiments

A constant-current electrolysis method was carried out in a conventional three-electrode cell with stirring at room temperature (RT) and $50\text{ }^\circ\text{C}$. A Ti plate (Nilaco, thickness: 0.2 mm, purity: 99.5%) was employed as the cathode. As the pretreatment of the Ti plate, after being sonicated with ethanol and acetone, it was dried with cold air. In order to control the exposed area (0.95 cm^2) of the Ti plate to the electrolyte, it was masked with Nitoflon tape (Nitto Denko, No.903UL, thickness: 0.08 mm). A reference electrode (Al/Al(III)) was constructed by placing an Al wire (0.99-mm-diameter) in a Pyrex tube terminated with a porous G4 glass frit. The electrolyte for the reference electrode was a AlCl_3 -EMIC melt at a 2:1 molar ratio. An Al plate (Nilaco, thickness: 1.2 mm, purity: 99.99%) was employed as the anode.

The conditions of the constant-current electrolysis were as follows: the operating temperatures of RT and $50\text{ }^\circ\text{C}$, the stirring speed of 1500 rpm, the current density of $21.1\sim 63.2\text{ mA cm}^{-2}$, and the total charge of 30.0 C cm^{-2} . A magnetic stirrer hot plate with a stir bar of 1.5 cm long was used to control the operating temperature and the stirring speed of the electrolyte. Electrochemical experiments were performed using a computer-controlled electrochemical measuring system (Hokuto Denko, HZ-7000).

2.3 Analysis of the deposits

The surface morphology was observed using a field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL, JSM-7001F). For observation of the crystal grains, after treating the cross section of foils with a

focused ion beam processing apparatus (FIB, Hitachi High Technology, MI4050), the treated cross section was observed using a scanning ion microscope (SIM). For measurement of the foil thickness, after fixing the foil with resin, the cross-section of the foils was observed using an ultra-low accelerating voltage scanning electron microscope (ULV-SEM, JEOL Ltd., JSM-7800). The deposition rate was calculated from the foil thickness obtained from the cross-sectional SEM images and the electrolysis time for each electrolysis condition. The arithmetic mean roughness (S_a) was observed using an atomic force microscope (AFM, Park Systems, NX-10). The crystal structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using an X-ray diffraction meter (Rigaku, MiniFlex600) with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$). The obtained deposits were washed with ethanol and acetone to remove the electrolyte prior to analysis.

3. Results and Discussion

For the electrolytic Cu foil, it is well known that a Ti plate is used for the cathode and electrolysis is carried out at an operating temperature of $50\text{ }^\circ\text{C}$ ²². Thus, the Al electrolysis was performed under these conditions. **Fig. 2** shows the chronopotentiograms for the depositing of Al on the Ti plate substrate under various operating conditions. These cathodic polarization curves mean the following reaction for the Al deposition.

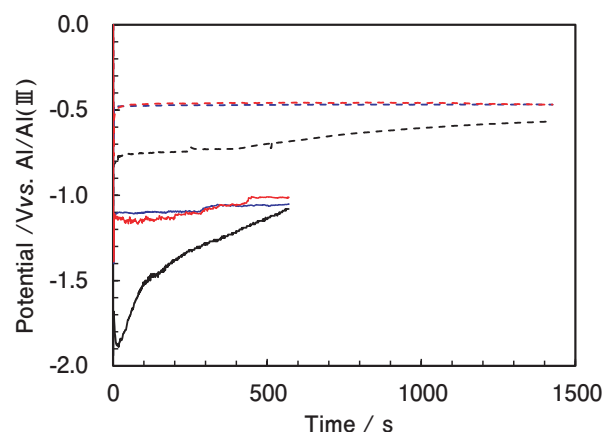


Fig. 2 Chronopotentiograms for depositing of Al on the Ti plate electrode in the AlCl_3 -EMIC melt at (black) room temperature, (blue) $50\text{ }^\circ\text{C}$, and (red) $50\text{ }^\circ\text{C}$ with 20 mmol dm^{-3} of OP additive; current density: (dashed line) 21.1 , (solid line) 52.6 mA cm^{-2} , total charge for all deposits: 30 C cm^{-2} .



The electrolytic potential at RT shifted negative with increasing the current density from 21.1 mA cm^{-2} to 52.5 mA cm^{-2} . Both cathodic polarization curves were measured within $-2.2 \text{ V vs. Al / Al (III)}$. It has been reported that the reductive decomposition of the EMI^+ cation occurred at the potential of $-2.2 \text{ V vs. Al / Al (III)}$ ²³. Therefore, it is considered that no side reaction due to the reductive decomposition of the EMI^+ cation would occur. By increasing the operating temperature to $50 \text{ }^\circ\text{C}$, both electrolytic potentials at 21.1 mA cm^{-2} and 52.5 mA cm^{-2} shifted to positive. This would be because as the operating temperature increases, the specific conductivity of the electrolyte increases²⁴, thus the solution resistance would decrease. On the other hand, the OP addition had almost no effect on the electrolytic potential, suggesting that OP would not affect the diffusion of the reactive ion species (Al_2Cl_7^- ions).

Table 1 summarizes the relation between operating conditions and current efficiencies of resulting Al foil. We defined the percent current efficiency as the ratio between the actual amount of deposits to that theoretically calculated from Faraday's laws²⁵. In the

OP-free bath, the current efficiencies at the operating temperature of $50 \text{ }^\circ\text{C}$ were higher than those of RT at both current densities. This would be because some of the deposit was detaching from the edge of the Ti plate substrate. Regardless of the OP addition, the current efficiencies were more than 90% even at the current density of 52.6 mA cm^{-2} , suggesting that it would be improbable to be a parasitic reaction involving OP that is competing with the Al deposition.

Fig. 3 shows the photographs of the resulting Al foil obtained on the Ti plate substrate under the various operating conditions. As shown in Fig. 3 (a), the edge of the Al foil obtained from the OP-free bath at RT was remarkably rough. As shown in Fig. 3 (b), by increasing the operating temperature, the roughness of the edge was clearly improved. As shown in Fig. 3 (c), by adding OP to the bath, a matte finish Al foil was obtained, suggesting that the smoothness would be dramatically improved by chemical action rather than by thermodynamic action (polarization effects).

Fig. 4 shows the FE-SEM images of the resulting Al foil obtained on the Ti plate substrate under the various operating conditions. The crystal grain shape was the same, like a texture, regardless of the operating conditions. As shown in Fig. 4 (a-I), (b-I), in

Table 1 Relation between operating conditions and current efficiencies of resulting Al foil.

Additives	Operating temperature $^\circ\text{C}$	Current density mA cm^{-2}	Current efficiency %
None	Room temp.	21.1	85.1
		52.6	84.8
None	50	21.1	97.5
		52.6	99.6
OP	50	21.1	95.6
		52.6	96.5

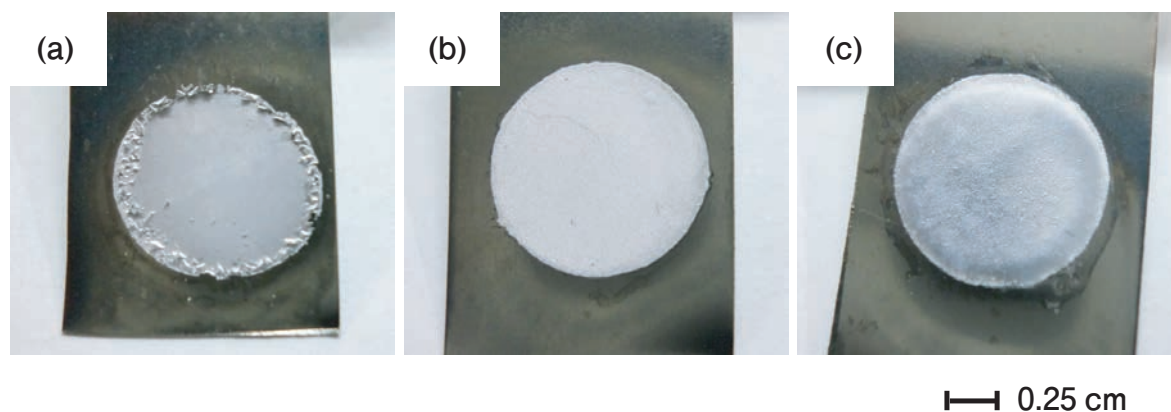


Fig. 3 Photographs of resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate from the $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ melt at (a) room temperature, (b) $50 \text{ }^\circ\text{C}$, and (c) $50 \text{ }^\circ\text{C}$ with 20 mmol dm^{-3} of OP additive; current density: 42.1 mA cm^{-2} , total charge for all deposits: 30 C cm^{-2} .

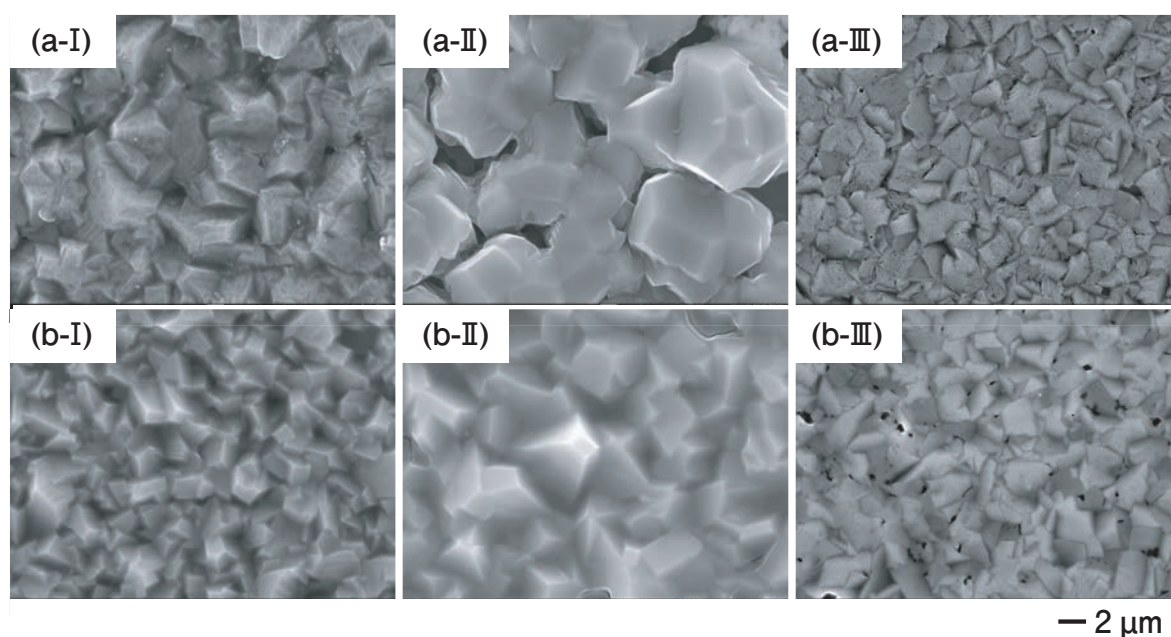


Fig. 4 FE-SEM images of resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate from the AlCl_3 -EMIC melt at (I) room temperature, (II) 50 °C, and (III) 50 °C with 20 mmol dm^{-3} of OP additive; current density: (a) 21.1, (b) 52.6 mA cm^{-2} , total charge for all deposits: 30 C cm^{-2} .

the OP-free bath, the crystal grain size became smaller with increasing the current density. At the high current densities, many Al nuclei are generated and then each nucleus grew as the current disperses, resulting in smaller crystal grains^{25, 26}. As shown in Fig. 4 (a-II), (b-II), crystal grain sizes of both samples grew larger with increasing the operating temperature. When the operating temperature increased, the surface diffusion distance of the deposited Al atoms would increase, forming large nuclei, then the current concentrates on them, resulting in the growth of large crystals^{26, 27}. As shown in Fig. 4 (a-III), (b-III), at both current densities, the crystal grain size became smaller by the addition of OP. However, the addition of OP to the melt at 50 °C did not affect the overpotential for the electrolysis as shown in Fig. 2. This suggests that the crystal growth of Al is suppressed by the adsorption of OP itself on the substrate, similar to nicotinic acid and methyl nicotinate¹².

The effect of the operating conditions on the grain growth of the resulting Al foil was observed. **Fig. 5** shows the cross-sectional SIM images of the resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate under the various operating conditions. Regarding the method of calculating the foil thickness, eight points were measured in the same foil, and then their average

value is shown in Fig. 5. The foil thickness obtained at 50 °C was thicker than the foil thickness obtained at RT. This would mainly be due to the difference in the current efficiency. In the OP-free bath, the crystal grains increased and the surface roughness was high as the operating temperature increased from RT to 50 °C. When OP was added to the bath at 50 °C, the crystal grains were dramatically decreased and the smoothness was enhanced. Based on these SIM images, the effect of the operating temperature and the OP addition on the grain growth and the smoothness was clearly clarified.

Fig. 6 shows the AFM images and the surface roughness (S_a) values of the resulting Al foil obtained on the Ti plate substrate under the various operating conditions. As shown in Fig. 6 (a-I), (b-I), in the OP-free bath, the S_a value decreased with increasing the current density ($S_a = 0.2429 \mu\text{m} \rightarrow 0.1273 \mu\text{m}$). As shown in Fig. 5 (a-II), (b-II), both S_a values became higher with increasing the operating temperature. Moreover, as shown in Fig. 5 (a-III), (b-III), the OP addition drastically reduced both S_a values and showed the values of about 1/10. In particular, in the case of Fig. 5 (b-III), 45.8 nm of S_a was obtained, which was smoother than the S_a value (105.8 nm) of the commercial Al foil for a battery current collector. By adding OP to the melt, the S_a value became

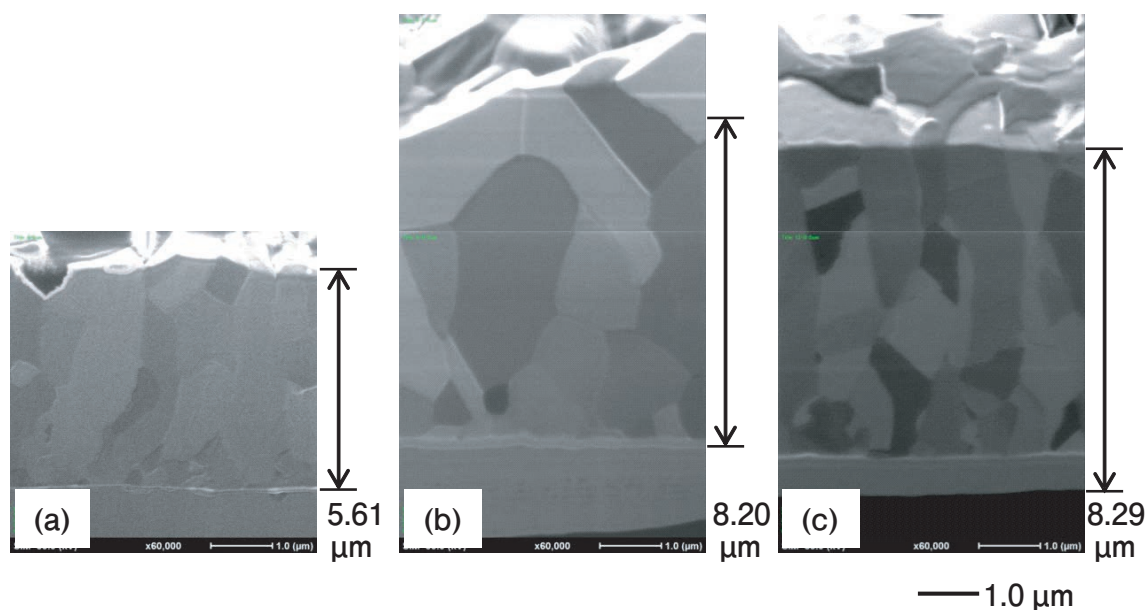


Fig. 5 Cross-sectional SIM images of resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate from the AlCl_3 -EMIC melt at (a) room temperature, (b) $50\text{ }^\circ\text{C}$, and (c) $50\text{ }^\circ\text{C}$ with 20 mmol dm^{-3} of OP additive; current density: 52.6 mA cm^{-2} , total charge for all deposits: 30 C cm^{-2} .

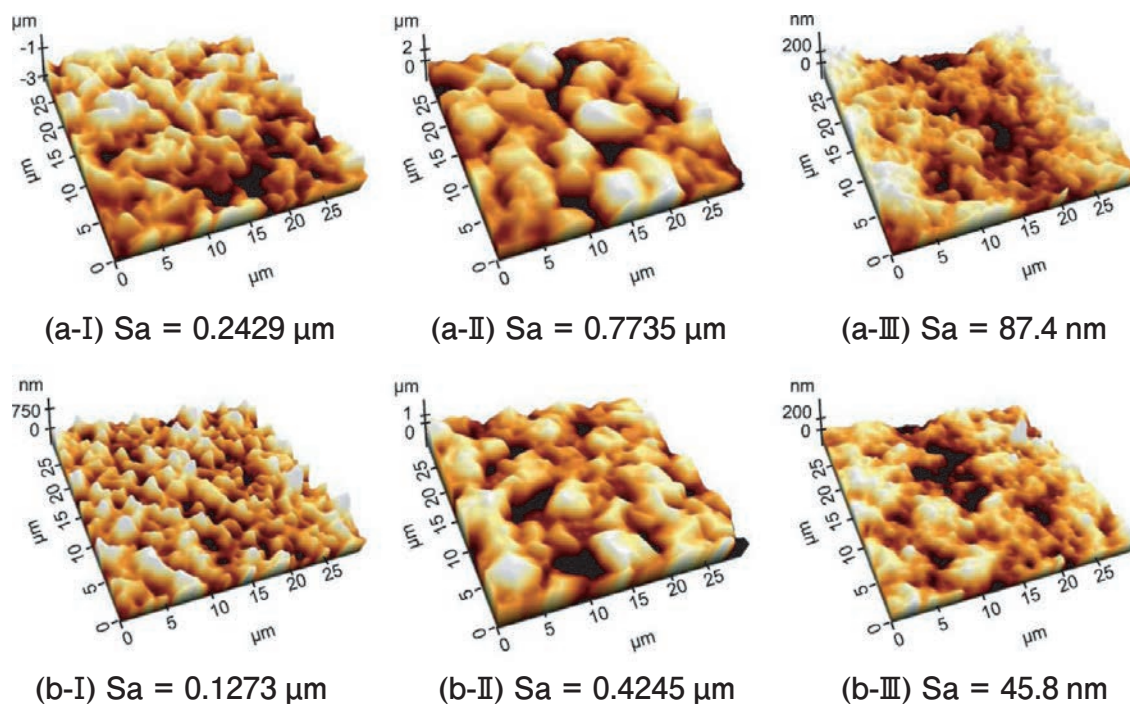


Fig. 6 AFM images of resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate from the AlCl_3 -EMIC melt at (I) room temperature, (II) $50\text{ }^\circ\text{C}$, and (III) $50\text{ }^\circ\text{C}$ with 20 mmol dm^{-3} of OP additive; current density: (a) 21.1 , (b) 52.6 mA cm^{-2} , total charge for all deposits: 30 C cm^{-2} .

significantly lower, indicating that the OP addition strongly suppresses the roughness. These results are consistent with the trend in the crystal grain sizes shown in Fig. 4.

Fig. 7 shows the relation between the current density and the deposition rate calculated from the foil thickness obtained from the cross-sectional SEM image (not shown). As the current density increased,

the deposition rate increased. Further increasing the operating temperature significantly increased the deposition rate. This would be because the current efficiency increased due to the increase in the operating temperature. A linear relation was shown with or without OP although the linear relation was lost at the current density of 52.6 mA cm^{-2} or higher. This is due to the decrease in the foil thickness due to

the decrease in current efficiency. At the operating temperature of 50 °C and current density of 52.5 mA cm⁻², the deposition rates of the OP-free bath and the OP-added bath were 0.863 μm min⁻¹ and 0.872 μm min⁻¹, respectively. The OP addition had almost no effect on the deposition rate. This would be because OP does not affect the diffusion of the Al₂Cl₇⁻ ions.

Fig. 8 shows the XRD patterns of the resulting Al foil obtained on the Ti plate substrate under the various operating conditions. The XRD peaks were identified and indexed by the comparison to the standard obtained from the JCPDS card (#04-0787). All the peaks were attributed to Al (fcc), thus the single phase was obtained. In the OP-free bath, the (200) reflection became strong as the operating temperature was high. Moreover, the orientation of the (200) reflection was strong due to the OP addition. This result is similar to the previously reported preferential orientation of the (200) plane and bright coatings with additives^{12, 14, 28}. Based on the (200) reflection of the XRD patterns, the crystallite sizes were calculated using Scherrer's equation:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad [2]$$

where D is the crystallite size (nm); K is the Scherrer constant (0.9); λ is the X-ray wavelength (0.15418 nm); β is Full Width of Half Maximum

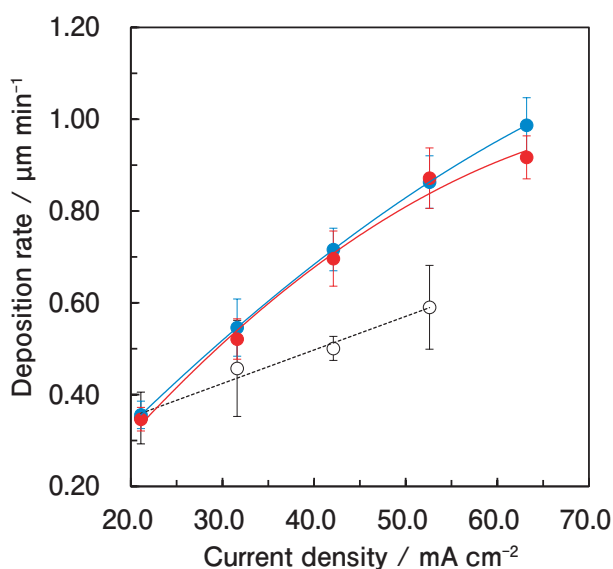


Fig. 7 Relation between the current density and the deposition rate of resulting Al foils obtained from the AlCl₃-EMIC melt at (black) room temperature, (blue) 50 °C, and (red) 50 °C with 20 mmol dm⁻³ of OP additive.

(FWHM, rad); and θ is the Bragg angle. The relation between the operating conditions and crystallite size of the resulting Al foil is listed in **Table 2**. The crystallite size became small with increasing the current density. By increasing the operating temperature, both crystallite sizes increased. Moreover, both crystallite sizes were dramatically decreased by the OP addition.

The current density and the operating temperature are closely related to the electrolytic potential¹⁹, so it is considered that the factor that determines the crystallite sizes is the electrolytic potential. **Fig. 9** shows the relation between the electrolytic potential and crystallite size of the resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate under the various operating conditions. In fact, when the relation between the electrolytic potential and the crystallite size was plotted, a proportional relation was clearly demonstrated. In the OP-free bath, it is suggested that the crystallite size depends on the overpotential rather than the operating temperature. By increasing the operating temperature, the surface roughness became higher and the crystallite size grew.

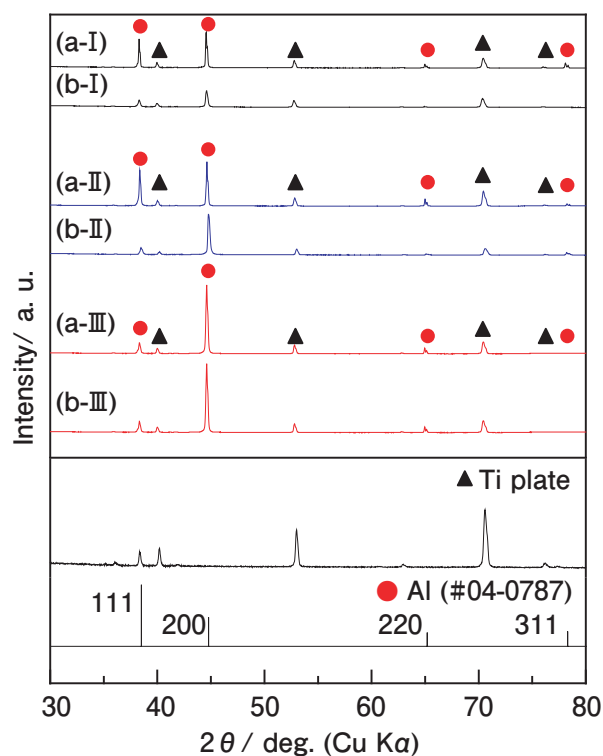


Fig. 8 XRD patterns of resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate from the AlCl₃-EMIC melt at (I) room temperature, (II) 50 °C, and (III) 50 °C with 20 mmol dm⁻³ of OP additive; current density: (a) 21.1, (b) 52.6 mA cm⁻², total charge for all deposits: 30 C cm⁻².

Table 2 Relation between operating conditions and crystallite size of resulting Al foil (XRD).

Additives	Operating temperature °C	Current density mA cm ⁻²	Crystallite size nm
None	Room temp.	21.1	80.1
		52.6	75.4
None	50	21.1	90.0
		52.6	78.3
OP	50	21.1	70.3
		52.6	49.3

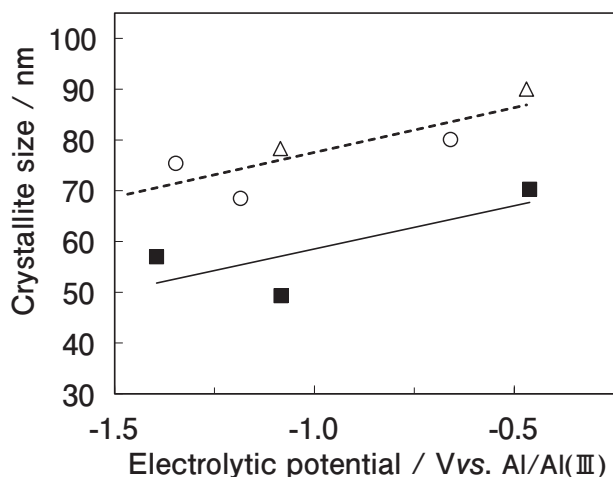


Fig. 9 Relation between the electrolytic potential and crystallite size of resulting Al foils obtained on the Ti plate substrate from the AlCl_3 -EMIC melt at (○) room temperature, (△) 50 °C, and (■) 50 °C with 20 mmol dm⁻³ of OP additive; total charge for all deposits: 30 C cm⁻².

Therefore, when OP was added to the electrolyte at the operating temperature of 50 °C, OP exhibited the effect of improving the surface roughness without affecting the electrolytic potential. While no luster was observed in the resulting Al foil obtained from the OP-free bath, the matte finish surface was observed in the resulting Al foil obtained from the OP-added bath, independent of the current density (21.1~63.2 mA cm⁻²). Based on these results, it was clarified that the grain size and the crystallite size of the resulting Al foil were reduced by the OP addition, which improved the surface roughness regardless of the overpotential.

4. Conclusions

We investigated the influence of the operating conditions, such as operating temperature, current densities, and additives (1,10-phenanthroline anhydride, OP), on the surface roughness (smoothness) and the deposition rate of electrolytic Al foil, and the following results were obtained. By

increasing the operating temperature to 50 °C, the overpotential decreased, and even at a high current density, the electrolysis became possible without reaching the cathode limit potential of -2.2 V vs. Al/Al(III). The AFM image revealed that the surface roughness (S_a) value of the electrolytic Al foil obtained from the AlCl_3 -EMIC melt with the OP additive at 50 °C was 45.8 nm at the current density of 52.6 mA cm⁻². The smooth electrolytic Al foil was successfully obtained even with a high operating temperature and high current density by adding OP to the melt. Although the deposition rate increased with increasing the operating temperature to 50 °C, the OP addition had little influence on the deposition rate. At the operating temperature of 50 °C and the current density of 52.6 mA cm⁻² or lower, the current efficiencies were 90% or more. At the current density of 52.6 mA cm⁻², the deposition rate was about 0.9 μm min⁻¹ regardless of the OP addition. The OP addition reduced the grain size and improved the smoothness. The crystallite size was affected by the OP addition rather than the overpotential. In conclusion, the operating temperature needs to be increased to enhance the deposition rate and achieve a current efficiency of 90% or more, and the OP addition is significantly necessary to enhance the smoothness.

Acknowledgment

This work is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

REFERENCES

- 1) H. Matsuoka and N. Higashi: J. Jpn. Inst. Light Met., **67** (2017), 641-652.
- 2) A. Okamoto, M. Morita, and N. Yoshimoto: J. Surf. Finish.

- Soc. Jpn., **63** (2012), 641-645.
- 3) A. Okamoto, N. Niwa, M. Egashira, M. Morita, and N. Yoshimoto: *Electrochemistry*, **81** (2013), 906-911.
 - 4) S. Takahashi, K. Akimoto, and I. Saeki: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 548-552.
 - 5) L. Qingfeng, H. A. Hjuler, R. W. Berg, and N. J. Bjerrum: *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990), 593-598.
 - 6) Q. Liao, W. R. Pitner, G. Stewart, C. L. Hussey, and G. R. Stafford: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997), 936-943.
 - 7) Y. Zhao and T. J. VanderNoot: *Electrochim. Acta.*, **42** (1997), 1639-1643.
 - 8) C. A. Zell, F. Endres, and W. Freyland: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999), 697-704.
 - 9) V. Kamavaram, D. Mantha, and R. G. Reddy: *Electrochim. Acta.*, **50** (2005), 3286-3295.
 - 10) Q. X. Liu, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006), 1352-1356.
 - 11) A. Bakkar and V. Neubert, *Electrochim. Acta.*, **103** (2013), 211-218.
 - 12) Q. Wang, Q. Zhang, B. Chen, X. Lu, and S. Zhang: *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015), D320-D324.
 - 13) H. Takahashi, H. Matsushima, and M. Ueda: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), H5165-H5168.
 - 14) H. Takahashi, C. Namekata, T. Kikuchi, H. Matsushima, and M. Ueda: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68** (2017), 208-212.
 - 15) T. Hirato, J. Fransaeer, and J.-P. Celis: *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001), C280-C283.
 - 16) M. Li, B. Gao, C. Liu, W. Chen, Z. Shi, X. Hu, and Z. Wang: *Electrochim. Acta.*, **180** (2015), 811-814.
 - 17) E. Rodríguez-Clemente, T. L. Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, and M. Palomar-Pardavé: *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2019), D3035-D3041.
 - 18) J. Miyake: *J. JIEP*, **6** (2003), 528-533.
 - 19) M. Paunovic and M. Schlesinger: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, New York, NY (1998), 249.
 - 20) M. O' Meara, A. Alemany, M. Maase, U. Vagt, and I. Malkowsky: *Metal Finishing*, **107** (2009), 38-39.
 - 21) S. Takahashi and N. Koura: *J. Electroanal. Chem.*, **188** (1985), 245-255.
 - 22) I. Shitanda, T. Ono, M. Itagaki, K. Watanabe, N. Koura, and T. Yamaguchi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **60** (2009), 56.
 - 23) M. Lipsztain and R. A. Osteryoung: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983), 1968-1969.
 - 24) A. A. Fannin, Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, and J. L. Williams: *J. Phys. Chem.*, **88** (1984), 2614-2621.
 - 25) M. Paunovic and M. Schlesinger: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, New York, NY (1998), 198.
 - 26) T. Watanabe: *Metals*, **66** (2002), 339-349.
 - 27) T. Watanabe: *Metals*, **66** (2002), 350-361.
 - 28) X. Fang, K. Uehara, S. Kaneko, S. Sato, T. Tanabe, T. Gunji, and F. Mathumoto: *Electrochemistry*, **84** (2016), 17-24.



Koichi Ui
Faculty of Science and Engineering,
Iwate University,
Dr. Eng.



Satoshi Kobayashi
Nippon Light Metal Company, Ltd.
Formerly Graduate School of Engineering,
Iwate University.



Kuniaki Sasaki
Technical Division, Iwate University.



Tatsuya Takeguchi
Faculty of Science and Engineering,
Iwate University,
Dr. Eng.



Tetsuya Tsuda
Faculty of Engineering, Chiba University,
Dr. Energy Science.



Mikito Ueda
Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Dr. Eng.



Junji Nunomura
Research Department I,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation/Faculty of Engineering,
Hokkaido University.



Yukio Honkawa
Climate Change Task Force Department,
Corporate Sustainability Division,
UACJ Corporation.



Yoichi Kojima
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation,
Ph. D.

Anodic Dissolution Behavior in the Electrorefining of Al-Cu Alloys Using an EmImCl-AlCl₃ Ionic Liquid*

Junji Nunomura^{**}, Hisayoshi Matsushima^{***}, Yoshihiko Kyo^{****},
Yoichi Kojima^{*****} and Mikito Ueda^{*****}

To produce high-purity Al from Al-Cu alloys, the dissolution behaviors of various Al-Cu binary alloy anodes in EmImCl-AlCl₃ ionic liquid have been investigated at 323 K. In the anodic polarization measurements, anodic current density peaks were observed at potentials of approximately 0.3 and 0.8 V vs. Al/Al(III) for the Al-5.0%Cu casting alloy. In the constant potential electrolysis of the Al-5.0%Cu casting alloy and cold-rolled plate at 0.3 V, Al atoms in the matrix phase were preferentially dissolved followed by the formation of Al₂Cu surface species. The dissolution of both Al₂Cu and Al in the alloy matrix occurred during electrolysis at 0.8 and 1.2 V. Moreover, a Cu-rich layer derived from Al₂Cu was formed on the cold-rolled plate surface at a potential of 0.8 V. Additionally, Cu was co-deposited on the cathode at the potentials at which Al₂Cu dissolved. The dependence of the anodic dissolution behavior of the Al-Cu alloys on the potential in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid was analyzed. By controlling the anodic dissolution potential, the dissolution of Cu in Al₂Cu into the electrolyte can be suppressed, thus considerably increasing the purity of electrorefined Al.

Keywords: anodic dissolution, electrorefining, Al-Cu alloy, intermetallic compound, ionic liquid

1. Introduction

Al metal is widely used in automobiles, aircraft, and building materials. It is currently produced by molten salt electrolysis at high temperatures (the Hall-Heroult process). In this method, 13,000–15,000 kWh t⁻¹ of energy is required to manufacture one ton of primary Al while generating CO₂ gas, which causes a large environmental impact¹. Recycled Al can be produced by the re-melting of primary Al, consuming only 3–5% of the energy required for electrolysis². However, recycled Al contains various impurities that significantly decrease its quality. Therefore, it cannot be used for manufacturing high-quality wrought materials and is mainly utilized for low-purity casting materials and die castings. After repeated recycling,

Al eventually becomes scrap that is difficult to recycle and must be landfilled. In recent years, significant research efforts have been spent to reduce the environmental impact of Al production, increase the resource utilization efficiency, and decrease the amount of used metals and landfill volume. Therefore, new processes for recycling high-purity Al from Al scrap should be developed. For Al purification, the authors of this work propose an electrorefining method using scrap Al as an anode. In previous studies, Al electrorefining was performed utilizing molten salts^{2, 3} and ionic liquids as electrolytes^{4–8}, which considerably reduced the concentrations of various elements in Al scraps.

The electrolyte used in this study is an ionic liquid which allows conducting electrolysis experiments

* This paper has been published in Journal of The Electrochemical Society, **169** (2022), 082518.

** Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation/Faculty of Engineering, Hokkaido University.

*** Faculty of Engineering, Hokkaido University, Dr. Eng.

**** Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

***** Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.

***** Faculty of Engineering, Hokkaido University, Ph. D.

near room temperature using solid Al alloy anodes. The alloying elements in Al alloys form various metallographic structures. Depending on the production method, the addition of alloying elements produces solid solutions or Al intermetallic compounds with various particle sizes. Furthermore, the obtained metallographic structures demonstrated significantly different chemical or electrochemical dissolution properties in aqueous electrolytes^{9)~16)}. Al₂Cu and Al₆Mn dissolve faster than Al in the matrix phase, while Si dissolves slower than Al from the matrix phase into a 10% NaOH solution. In addition, Al₂Cu dissolves during anodic oxidation, whereas Al₆Mn and Si do not dissolve and become parts of the anodic oxide film. During the dissolution of intermetallic compounds via anodic oxidation, the corresponding regions generate defects on the film surface. When these compounds become parts of the anodic oxide film, they change the anode color and decrease its degree of uniformity to enable control over the alloy metallurgical structure and optimize the pretreatment process. Studying the anodic dissolution behavior of Al alloys is important for designing the most suitable anodes for electrorefining; however, very few works focused on the influence of the alloy metallurgical structure on the electrorefining efficiency. Cu is a major additive that forms solid solutions or intermetallic compounds, such as Al₂Cu, Al₂CuMg, and (Fe,Cu)₃Al, in Al alloys^{13)~16)}. For example, duralumin is a high-strength Al-Cu alloy, which is mainly used in aircraft. During the recycling of Al scrap, Cu should be removed as much as possible because this alloy is easily corroded by the Al-Cu compounds precipitated at the grain boundaries^{13), 16)}. Cu is a more noble element than Al; hence, when Cu atoms dissolve from the anode into the electrolyte due to the increase in the anode potential, the produced Cu ions are rapidly reduced at the cathode and electrodeposited as metallic Cu¹⁷⁾. Thus, to remove Cu from Al scrap by electrorefining, its anodic dissolution must be avoided. In this study, the anodic dissolution of Al-Cu alloys and cathodic deposition behavior were investigated by controlling the Cu concentration and size of intermetallic compounds.

2. Experimental

Al-1.0, 3.0, and 5.0%Cu casting alloy plates and Al-1.0, 3.0, and 5.0%Cu cold-rolled plates were used as anode specimens. The casting alloy plates with dimensions of 175 × 175 × 34 mm were produced by a semi-continuous (direct chill casting) method using 99.9% Al and Al-40%Cu matrix alloy. After that, they were cut to a thickness of 30 mm and ground flat on both sides. The cold-rolled sheets were fabricated by the heat treatment of the casting alloys and subsequent rolling process. The casting alloys were homogenized in an electric furnace at 773 or 823 K for 6 h and then hot-rolled to a thickness of 3 mm. After intermediate annealing at 623 K for 1 h, the alloy sheets were cold-rolled to a thickness of 1 mm. The preparation of an ionic liquid and all electrochemical measurements were performed in an Ar-filled glove box. The ionic liquid electrolyte was obtained by mixing 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EmImCl, 96%, Tokyo Chemical Co., Ltd.) and AlCl₃ (97%, Kanto Chemical Co., Ltd.) at a molar ratio of 1:2. After Al wire was immersed into the ionic liquid, it was kept there for more than 48 h at 323 K to remove water and impurities. Electrochemical measurements were conducted in a three-electrode type cell using various Al-Cu alloys as the working electrodes, Pt and Ti plates as the counter electrodes, and Al wires as the reference electrodes. All Al-Cu alloys, Al wires, and Pt plates were polished from #220 to #800 using water-resistant polishing paper and then ultrasonically cleaned with acetone. The Ti plates were polished from #220 to #400 using water-resistant polishing paper and then ultrasonically cleaned with acetone. The alloy anode was masked with polytetrafluoroethylene seal tape (ASF-110FR, Chuko Chemical Industries) to maintain the immersion area of 10 × 20 mm. The interelectrode distance between the working electrode and the counter electrode was 20 mm. The electrolyte was heated to 323 K by a hot plate stirrer, and each electrode was connected to a potentiostat (HZ-5000 Hokuto denko Co.,Ltd) for anodic polarization measurements and constant potential electrolysis. Anodic polarization curves were recorded from the immersion potential to 1.5 V vs. Al/Al(III) at a

scanning rate of 1 mV s^{-1} . Constant potential electrolysis was performed at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V and electric charge densities of 30 and 100 C cm^{-2} . The anode specimens after the constant potential electrolysis were rinsed with distilled water and dried, followed by visual observations, X-ray diffraction (XRD, D2PHASER, Bruker) measurements, and scanning electron microscopy (SEM, JSM-6610, JEOL) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-6500F, JEOL) observations. The cathode specimens were also rinsed with distilled water and dried, followed by visual observations and scanning electron microscopy (SEM, JSM-6610, JEOL) observations. The electrodeposits that peeled off from the cathode were collected and observed via SEM. The specimens obtained before and after the constant potential electrolysis were embedded into polyester cold resin, cut, polished from #220 to #2400 with water-resistant polishing paper, and finished to a mirror-like surface using 9- μm , 3- μm , and 1- μm diamond sprays (DP-Spray, Struers). Their cross-sections were observed via optical microscopy (Eclipse LV150N, Nikon) and FE-SEM.

3. Results

The optical micrographs of the cross-sections of the Al-Cu alloys obtained before the anodic polarization experiments are shown in **Fig. 1**. Fig. 1 (a) demonstrates that the Al-1.0 and 3.0%Cu cold-rolled plates have uniform microstructures. Meanwhile, the Al-1.0, 3.0, and 5.0%Cu casting alloys and Al-5.0%Cu cold-rolled plate exhibit dark areas with sizes ranging from a few to several tens of micrometers. For the casting alloys, the size of the black area increased with increasing Cu concentration.

In the anodic polarization curves of the Al-Cu alloys, the current density linearly increased from the rest potential to approximately 0.3 V vs. Al/Al(III). In particular, it reached a maximum of 0.3 V and rapidly decreased to a minimum of 0.4 V. Afterwards, the current density increased again until 0.5 V and then remained constant. The anodic polarization curves of the Al-1.0, 3.0, and 5.0%Cu casting alloys and Al-5.0%Cu cold-rolled plate also demonstrated a current density peak at 0.8 V in addition to the

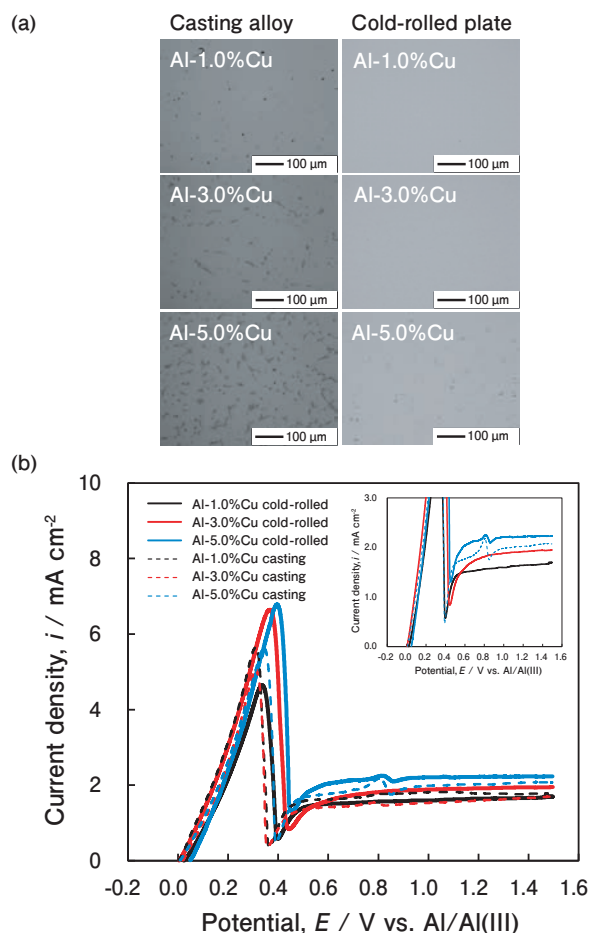


Fig. 1 (a) Cross-sectional microstructures of various Al-Cu binary alloys before measurements and (b) anodic polarization curves of the Al-Cu alloys obtained in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid with a molar ratio of 1:2 at a scanning rate of 1 mV s^{-1} and temperature of 323 K. The dotted lines denote the Al-1.0, 3.0, and 5.0%Cu casting alloys, and the solid lines represent the cold-rolled plates.

dissolution behavior described above.

Constant potential electrolysis was performed at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V and electric charge density of 30 C cm^{-2} to investigate the dependence of the dissolution behavior of the Al-Cu alloys on the electrolysis potential. These potentials correspond to the peak potentials at 0.3, 0.8 V and the potential at 1.2 V which steady-state current density is indicated in Fig. 1 (b). The photographs of the Al-5.0%Cu cold-rolled plates and casting alloys obtained after the constant potential electrolysis at 0.3, 0.8, and 1.2 V are shown in **Fig. 2** (a) - (c). At a potential of 0.3 V, the surfaces of the cold-rolled plate and casting alloy became dark; at 0.8 V, some regions of the cold-rolled plate darkened. The casting alloy surfaces became dark immediately after electrolysis; however, the dark

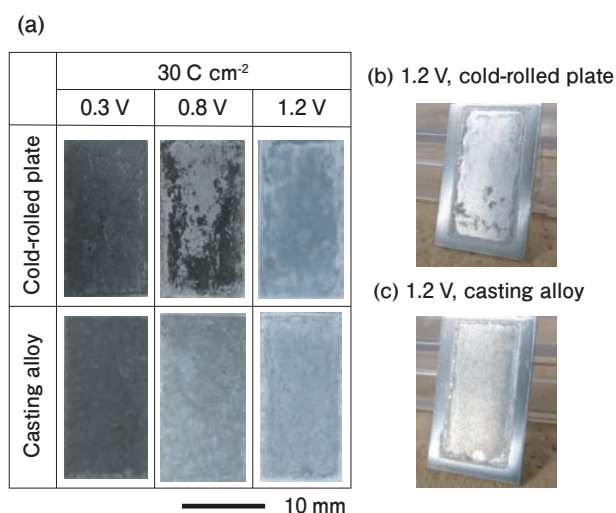


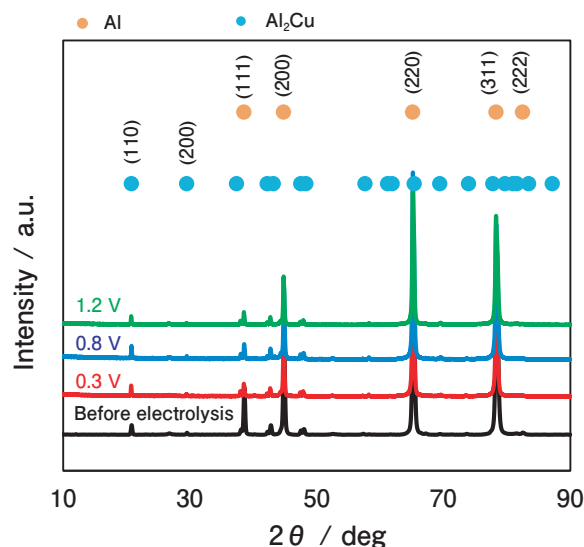
Fig. 2 (a) Photographs of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate and casting alloy obtained after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K. Oblique views of the (b) cold-rolled plate and (c) casting alloys obtained after the electrolysis at 1.2 V.

layer was washed away by rinsing, and irregularities were produced on the specimen surface. After electrolysis at 1.2 V, the surfaces of the cold-rolled plate and casting alloy were shinier than those before electrolysis (Fig. 2 (b) and (c), respectively).

The XRD patterns of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate and casting alloy recorded before and after the constant potential electrolysis are shown in Fig. 3 (a) and (b), respectively. Before electrolysis, the patterns consistent with the presence of Al and Al₂Cu species were observed. The patterns of the cold-rolled plate changed very little after the constant potential electrolysis. In the patterns of the casting alloy, the peak intensities of the Al₂Cu (110) and (220) planes increased significantly at 0.3 V and slightly at 0.8 V. After the electrolysis at 1.2 V, the peak intensity of the (100) plane remained unchanged, and the peak of the (220) plane disappeared.

The FE-SEM images of the specimen surfaces obtained after the constant potential electrolysis are shown in Fig. 4. After the electrolysis of the cold-rolled plate conducted at 0.3 V, particles with sizes of several micrometers were formed in the surface hole area, and at an electrolysis potential 0.8 V, fine particles were unevenly distributed on the plate surface in the form of islands. According to the EDS data, these particles consisted of Al and Cu atoms. At

(a) Cold-rolled plate



(b) Casting alloy

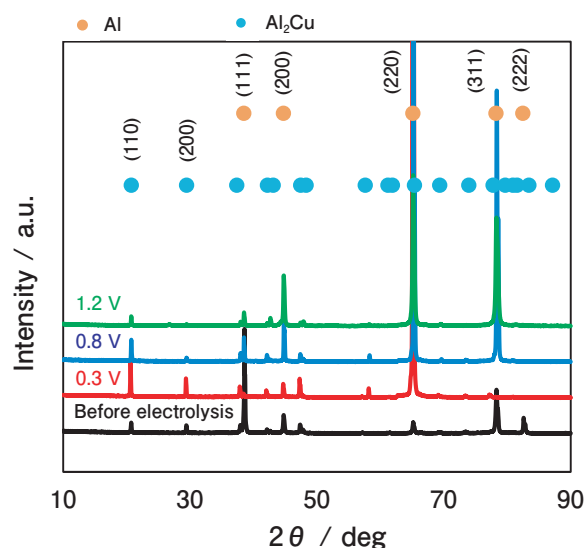
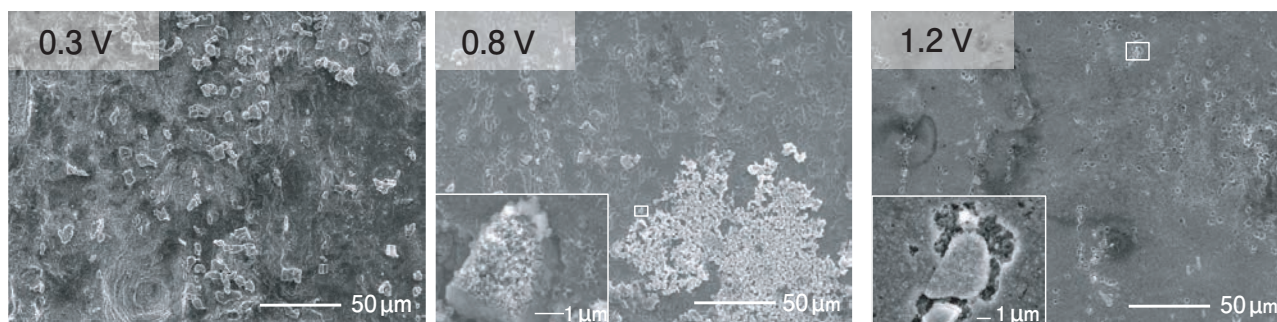


Fig. 3 XRD patterns of the (a) Al-5.0%Cu cold-rolled plate and (b) casting alloy recorded before and after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

a potential of 0.8 V, they dissolved to form uneven surfaces, while at 1.2 V, the surface was more even than that at 0.8 V. At a potential of 0.3 V, a coarse mesh-like structure was formed on the casting alloy surface. At 0.8 V, a mesh-like structure was also detected, but a part of that structure was dissolved, and a flat surface was produced at a potential of 1.2 V.

The FE-SEM images and Cu EDS profiles of the specimen cross-sections obtained after the constant potential electrolysis are shown in Fig. 5. For the

(a) Cold-rolled plate



(b) Casting alloy

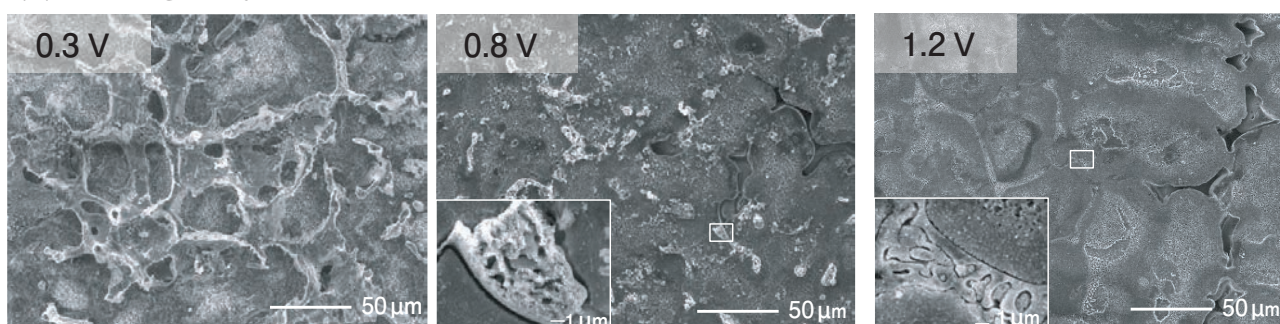


Fig. 4 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu (a) cold-rolled plates and (b) casting alloy surfaces obtained after the constant potential electrolysis in the EmIm- AlCl_3 ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K.

cold-rolled plate, many particles with sizes of several micrometers were produced on the samples surfaces at 0.3 V (marked by a white square in the FE-SEM images), which contained Cu atoms according to the EDS results. At a potential of 0.8 V, a dense film was formed on the particle surface, and Cu atoms were detected in both the film and particles via EDS. This dense film corresponding to the black area in Fig. 2 was not observed at 1.2 V. At a potential of 0.3 V, a coarse structure appeared on the casting alloy surface. At 0.8 and 1.2 V, coarse structures were also formed on the specimen surfaces; however, they were partially dissolved, as shown in the magnified SEM images (marked by a white square in the FE-SEM images).

The magnified FE-SEM images and Cu EDS profiles of the specimen cross-sections for the Al-5.0%Cu cold-rolled plate obtained after the constant potential electrolysis at 0.8 V are shown in **Fig. 6**. A dense film was observed on the surface layer over a wide area. Cu was detected in this film via EDS (Fig. 6 (a) - (c)). The EDS Al and Cu profiles of the film cross-section for the Al-5.0%Cu cold-rolled plate are shown in **Fig. 7**. In the bulk, mainly Al was

detected, whereas, in the intermetallic compound, Al and Cu were detected in an atomic ratio of approximately Al:Cu = 2:1. In the film, slightly more Cu than Al was observed.

Next, the anodic dissolution and cathodic electrodeposition behavior of the Al-5.0%Cu alloys were investigated at various potentials. **Fig. 8** shows the photographs of the Al-Cu anode and Ti cathode obtained after the constant potential electrolysis of Al-5.0%Cu cold-rolled plates and casting alloys at 0.3, 0.8, and 1.2 V, and an electric charge density of 100 C cm^{-2} . At a potential of 0.3 V, the surfaces of the cold-rolled plate and casting alloy became dark; at 0.8 V, they became dark immediately after electrolysis, but the dark layer was washed away by rinsing. After the electrolysis at 1.2 V, the surfaces of the cold-rolled plate and casting alloy became shinier than they were before the electrolysis. Dendritic electrodeposits were observed on the cathode for all potentials.

The FE-SEM images and Cu EDS profiles of the anode specimen surfaces obtained before and after the constant potential electrolysis are shown in **Figs. 9 and 10**. For the cold-rolled plates (Fig. 9), numerous unevenly distributed particles with sizes of several

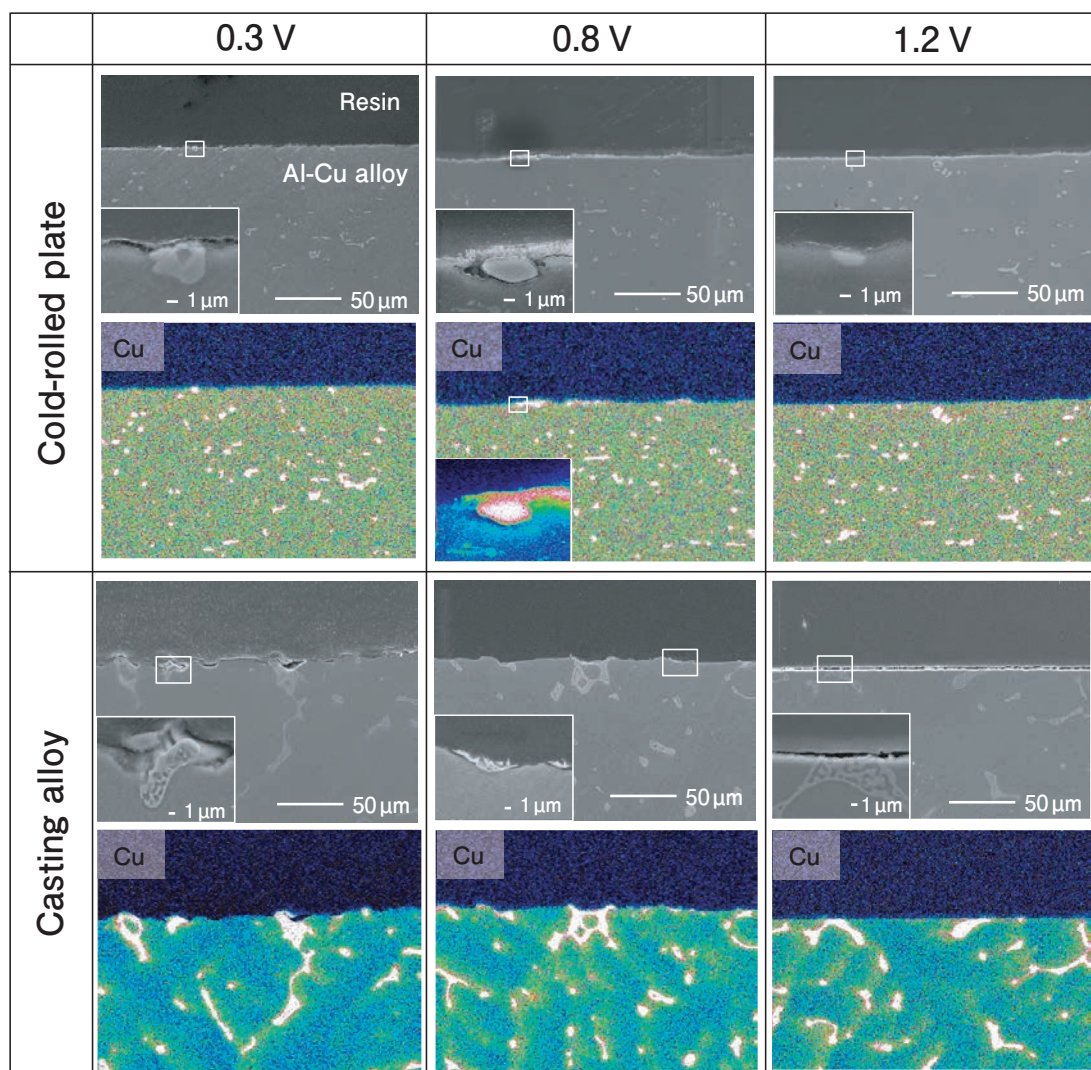


Fig. 5 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate and casting alloy cross-sections and the corresponding EDS profiles of Cu element obtained after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

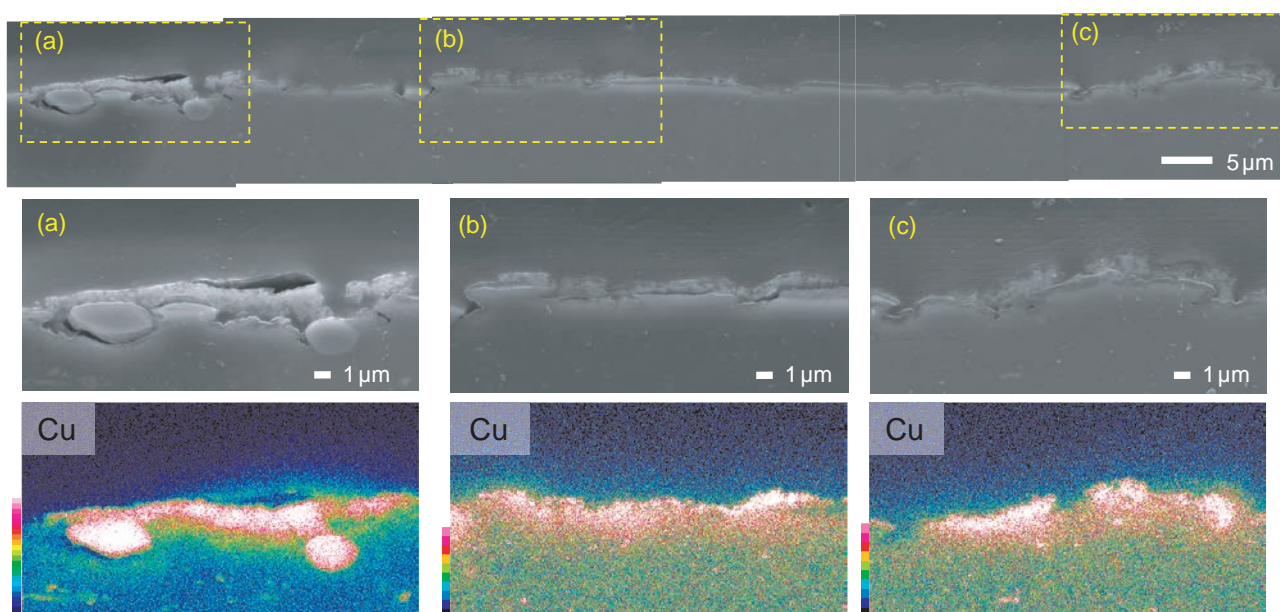


Fig. 6 Magnified FE-SEM images of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate cross-section and the corresponding Cu EDS mappings obtained after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at a potential of 0.8 V, charge density of 30 C cm⁻², and temperature of 323 K.

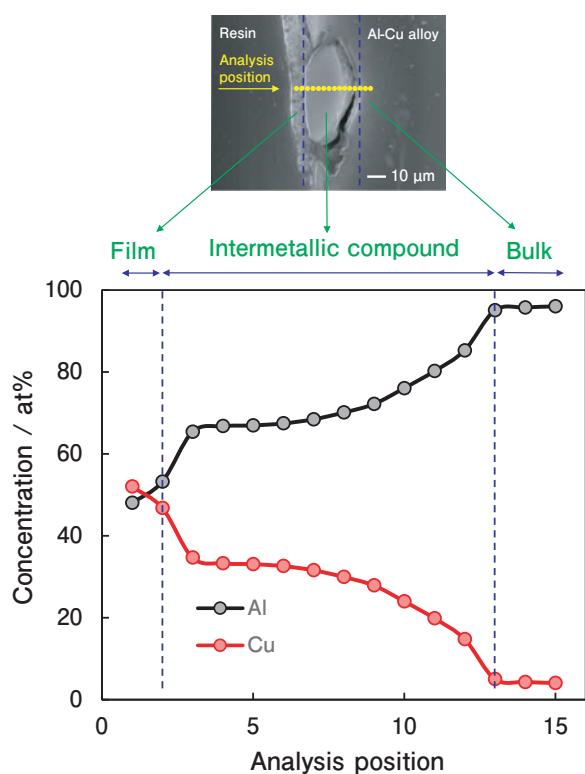


Fig. 7 The EDS Al and Cu profiles of the film cross-section of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate obtained after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at a potential of 0.8 V, charge density of 30 C cm⁻², and temperature of 323 K.

micrometers to several tens of micrometers were observed over a wide area on the specimen surface at 0.3 V; these particles contained Cu atoms, according to the EDS results. At 0.8 V, a microscopically uneven surface was formed; Al and Cu atoms were detected over the whole surface. At 1.2 V, a more even surface than that at 0.8 V was formed, and Cu atoms were distributed similarly as before the electrolysis. For the casting alloys (Fig. 10), a Cu-containing coarse structure was observed on the specimen surface at 0.3 V. A coarse structure containing Cu was observed even at 0.8 V; however, it was more even than that at 0.3 V. At 1.2 V, a more even surface than that at 0.8 V was formed, and Cu atoms were distributed similarly as before electrolysis.

The Cu concentrations of the anode surfaces and cathode electrodeposits before and after the constant potential electrolysis are shown in Fig. 11. The Cu concentration was calculated considering the sum of Al and Cu detected by EDS as 100 mass%. That is, 100% minus the concentration of Cu was taken as the purity of Al. The anode surface was analyzed via EDS at three points, and the Cu concentration was

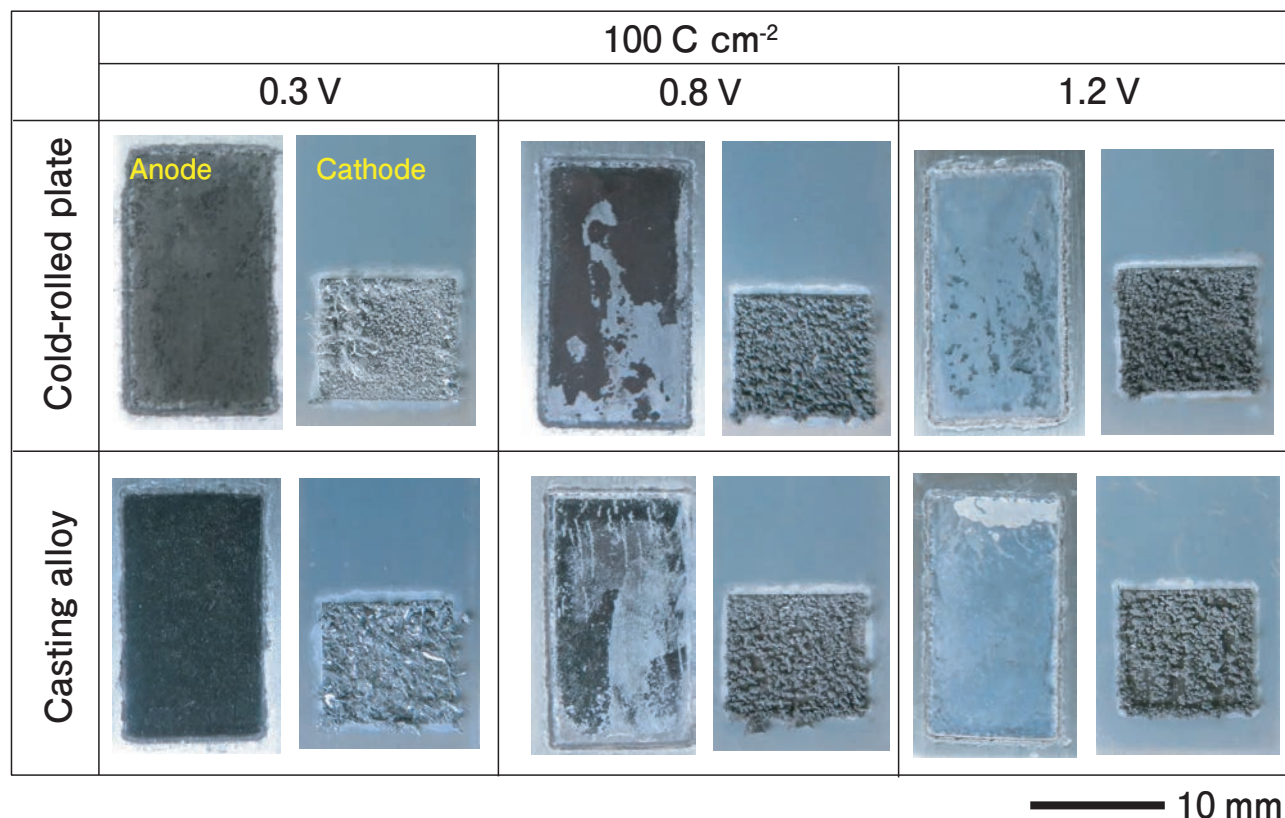


Fig. 8 Photographs of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate and casting alloy anodes and Ti cathode obtained after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

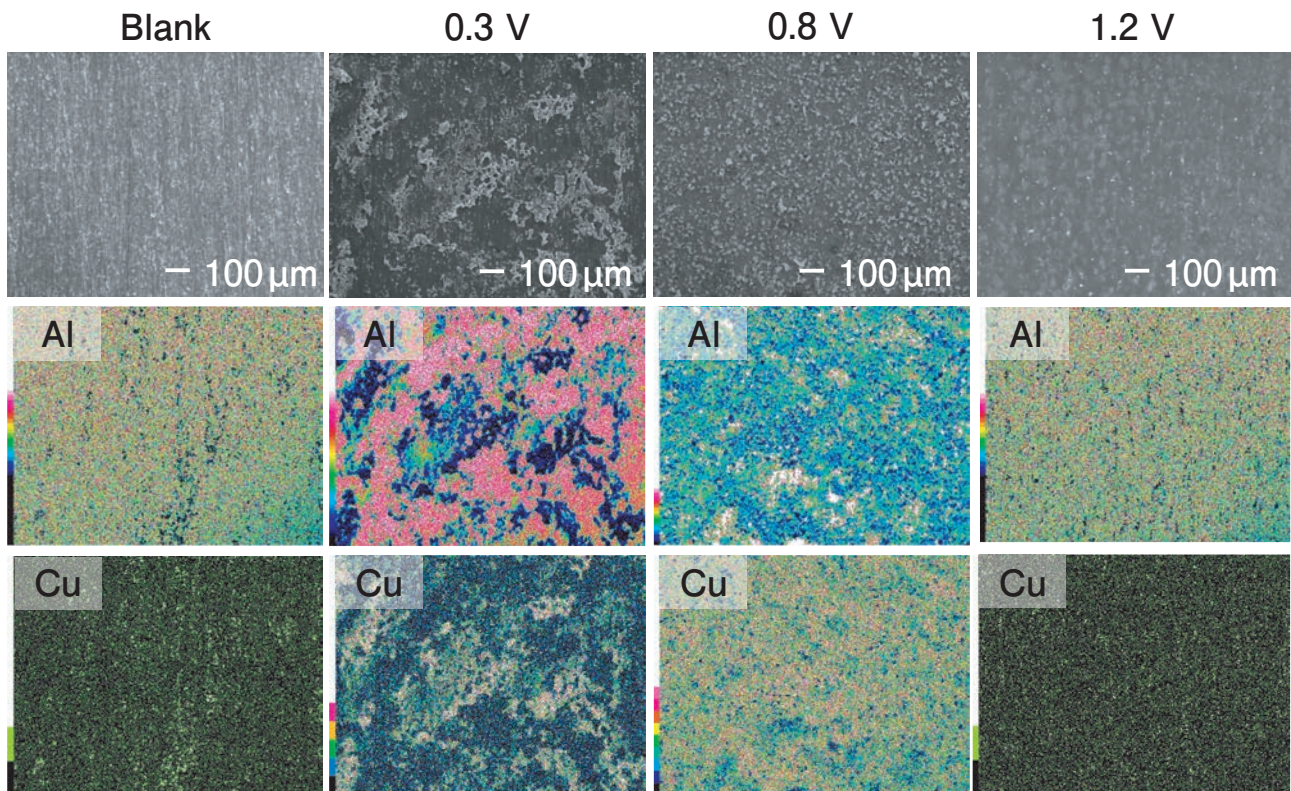


Fig. 9 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu cold-rolled plate surface and the corresponding Cu EDS mappings obtained before and after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8 V, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

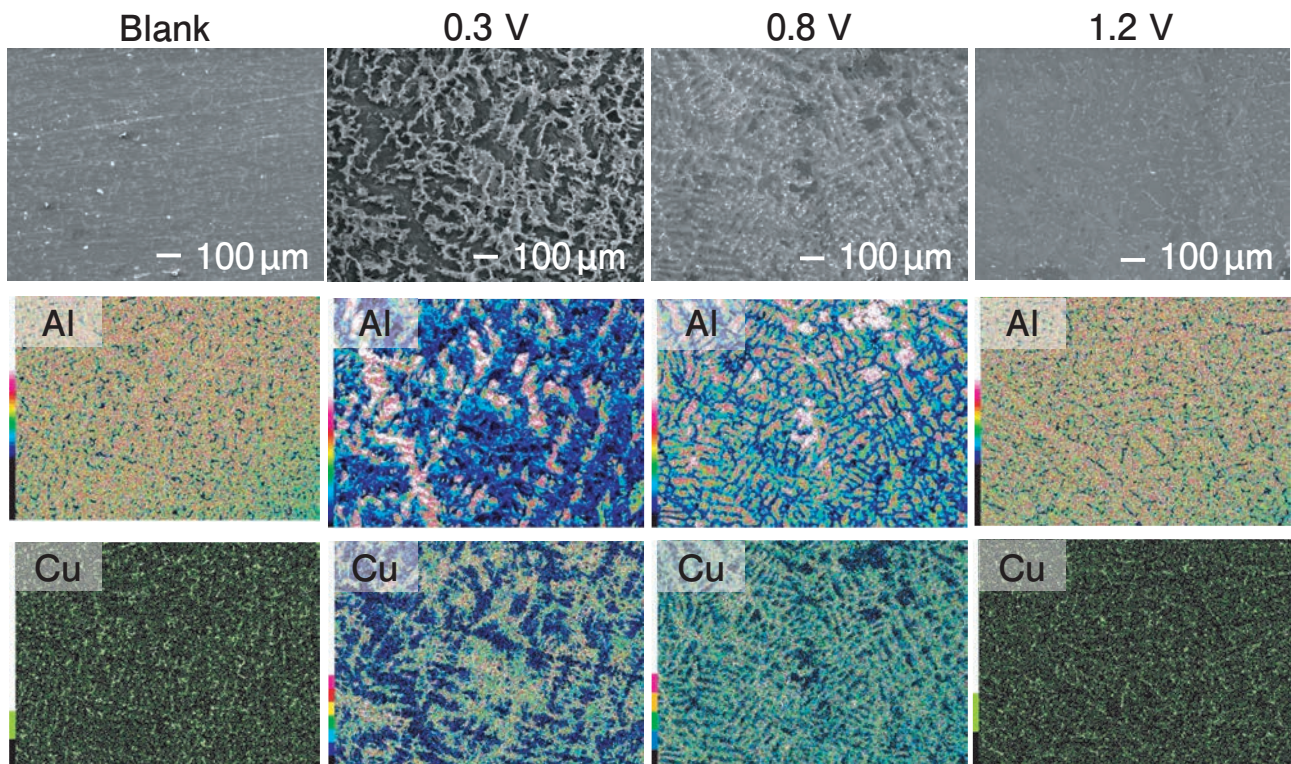


Fig. 10 FE-SEM images of the Al-5.0%Cu casting alloy surface and the corresponding Cu EDS mappings obtained before and after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8 V, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

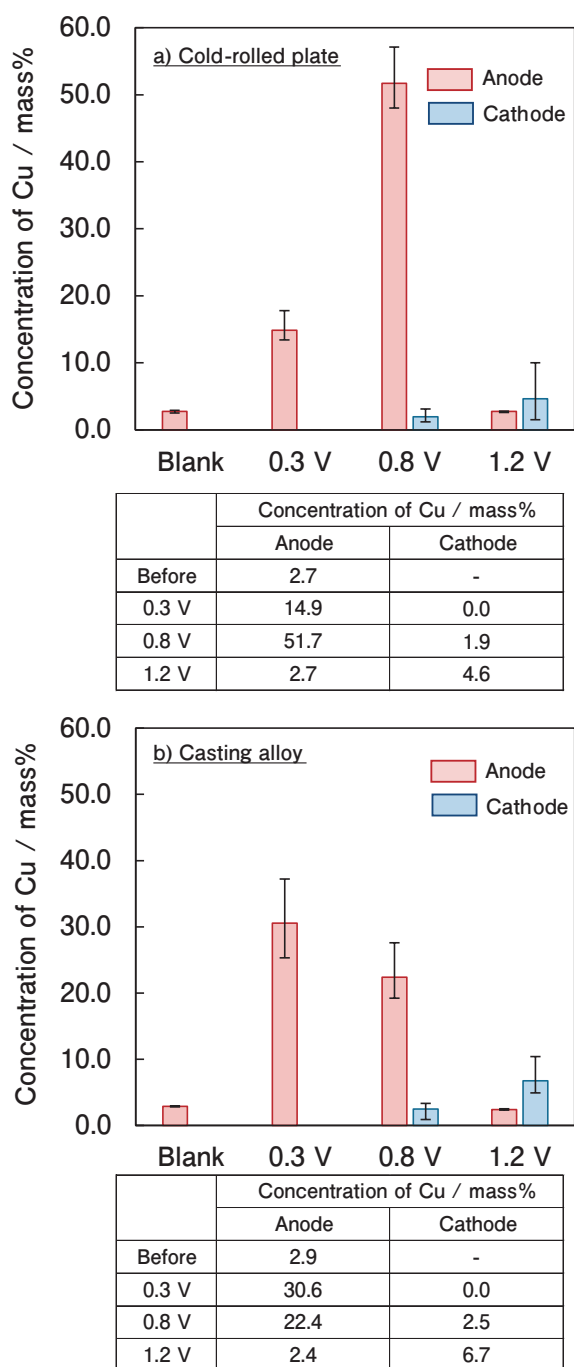


Fig. 11 Cu concentrations of the Al-5.0%Cu (a) cold-rolled plate and (b) casting alloy anode surfaces and Cu concentrations and Al purity of the corresponding cathode electrodeposits before and after the constant potential electrolysis in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid at potentials of 0.3, 0.8 V, and 1.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K, measured via EDS.

considered as the average value of these points. At 0.3 and 1.2 V, the analyses were performed at arbitrary points; at 0.8 V, the analyses were performed over the black area observed in Fig. 8. The cathode electrodeposits were analyzed via EDS at five arbitrary points, and the Cu concentration was

considered as the average value of the five points. For the cold-rolled plates (Fig. 11 (a)), the Cu concentration on the anode surface at 0.3 V was higher than that before the electrolysis, and Cu was not detected in the electrodeposit; at 0.8 V, the Cu concentration on the anode surface was higher than that at 0.3 V, and a Cu concentration of 1.9% was measured in the electrodeposit; at 1.2 V, the Cu concentration on the anode surface was similar to that before the electrolysis, and a Cu concentration of 4.6% was measured in the electrodeposit. For the casting alloys (Fig. 11 (b)), the Cu concentration on the anode surface at 0.3 V was higher than that before the electrolysis, and Cu was not detected in the electrodeposit; at 0.8 V, the Cu concentration on the anode surface was lower than that at 0.3 V, and a Cu concentration of 2.5% was measured in the electrodeposit; at 1.2 V, the Cu concentration on the anode surface was the same as that before the electrolysis, and a Cu concentration of 6.7% was measured in the electrodeposit.

4. Discussion

The anodic polarization behaviors of the Al-1.0 and 3.0%Cu casting alloys and cold-rolled plates illustrated in Fig. 1 are consistent with a typical dissolution behavior of pure Al in EmImCl-AlCl₃ ionic liquids^{18), 19)}. In addition, the anodic polarization curves of the Al-1.0, 3.0, and 5.0%Cu casting alloys and Al-5.0%Cu cold-rolled plates exhibited peak currents at approximately 0.8 V. The peak currents at 0.8 V were different with the anodic dissolution of Cu^{17), 20)}. The cross-sectional microstructures of these Al-Cu alloys contained dark areas with sizes ranging from a few to several tens of micrometers, and the results of SEM-EDS analysis of the Al-5.0%Cu surface obtained before electrolysis (Figs. 8 and 9) also revealed the presence of particles with Cu contents varying between several micrometers to several tens of micrometers. The dark areas of the cross-sectional structures presented in Fig. 1 and particles depicted in Figs. 8 and 9 had similar sizes and morphologies. Therefore, both regions were considered identical. The XRD diffraction pattern of Al-5.0%Cu displayed in Fig. 3 shows the presence of Al₂Cu intermetallic

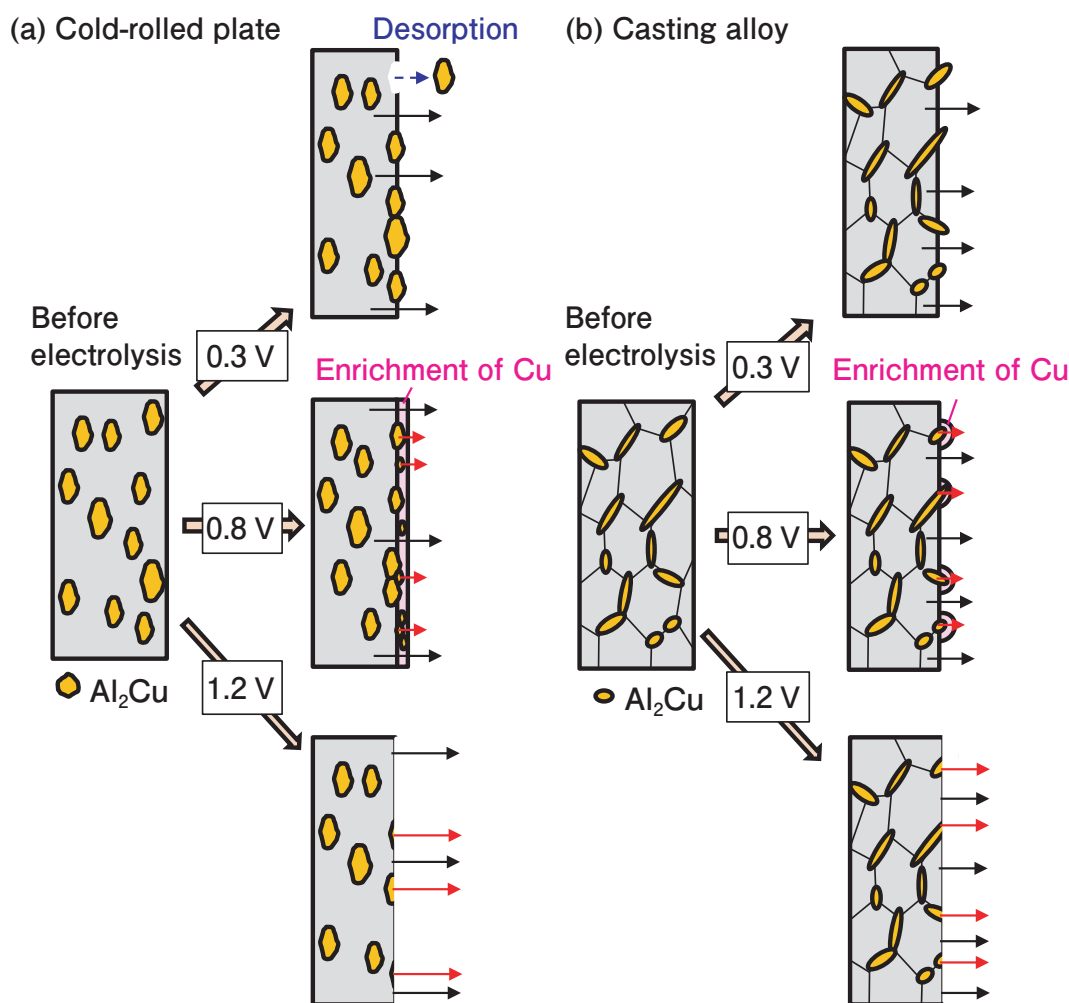


Fig. 12 Schematic diagrams of the anodic dissolution for (a) the cold-rolled plate and (b) casting alloy anodes in the EmIm-AlCl₃ ionic liquid.

compound. From these results, it can be concluded that the Al₂Cu phase in the casting alloy is an intermetallic compound that solidified from the liquid phase during casting, while the Al₂Cu species present in the cold-rolled plate may be an intermetallic compound that was broken into smaller pieces during rolling or precipitated from the Al matrix during homogenization. The peak of the current density in the anodic polarization curve observed at 0.8 V could originate from the anodic dissolution of Al₂Cu.

The SEM image of the alloy surface obtained after the constant potential electrolysis (Fig. 4) shows that Al₂Cu did not dissolve at 0.3 V and remained on the surface, while the Al species from the matrix phase preferentially dissolved. In addition, many deep etch marks were observed on the specimen surface, which were likely caused by the physical release of Al₂Cu into the solution due to the dissolution of Al in the matrix around Al₂Cu particles.

The dissolution of Al₂Cu was observed at higher potentials than 0.8 V, which was consistent with the anodic polarization curves. However, the sample surface dissolved at a constant potential at 1.2 V exhibited a lower roughness than that of the surface formed at 0.8 V. This suggests that Al₂Cu also dissolved at 0.8 V but slower than the Al matrix phase.

When electric charge density of the dissolution increased to 100 C cm⁻² from 30 C cm⁻², the difference in dissolution behavior for potential was more obvious. At a potential of 0.3 V and electric charge density of 100 C cm⁻², more Al₂Cu was observed on the surface of the cold-rolled plate and casting alloy than that of 30 C cm⁻² (Figs. 4, 9, 10). At a potential of 0.8 V with electric charge density of 100 C cm⁻², some regions of the cold-rolled plate and casting alloy became dark (Fig. 8), furthermore Cu was detected by EDS in large areas of the surface (Figs. 9 and 10).

It is considered that as the dissolution electric charge density increased, at a potential of 0.3 V, anodic dissolution of Al in the matrix phase was proceeded further, at a potential of 0.8 V, anodic dissolution of Al₂Cu in the matrix phase was also proceeded further. At a potential of 1.2 V, no significant difference was observed between 30 C cm⁻² and 100 C cm⁻².

Fig. 5 shows the cross-sectional images of the cold-rolled plate indicating the formation of a dense Al₂Cu surface layer after the constant potential electrolysis at 0.8 V. At this potential, the dissolution of Al and Al₂Cu species in the matrix phase occurred; however, because the dissolution of Al₂Cu in the surface layer was slower than that of the matrix phase, the relative Al₂Cu fraction on the surface increased during dissolution. Therefore, fine Al₂Cu particles were formed on the specimen surface as a dense concentrated layer.

As the dissolution electric charge density increased (Fig. 11), a higher Cu concentration was measured at 0.8 V than at 0.3 V for the cold-rolled plate, whereas a higher Cu concentration was measured at 0.3 V than at 0.8 V for the casting alloy. Cold-rolled plates contain dispersed Al₂Cu with small grain sizes. Therefore, at 0.3 V, as only the Al of the matrix phase is dissolved, the surroundings of the Al₂Cu dissolve; it is considered that some of the Al₂Cu is desorbed from the anode surface during the electrolysis and rinsing process after electrolysis. Additionally, Al₂Cu is also slightly dissolved at 0.8 V. As previously mentioned, the concentrated layer that was not dissolved was dense; thus, the Cu concentration is considered to be high in the concentrated layer. The casting alloys contain a coarse metallurgical structure of Al₂Cu. Therefore, at 0.3 V, the desorption during the electrolysis and rinsing is considered to occur to a lower extent for the casting alloy than for the cold-rolled plate. Because of the large number of gaps in this microstructure, after the electrolysis at 0.8 V, it is considered that a dense enriched layer was not formed, which led to the Cu concentration measured at 0.3 V being higher than that at 0.8 V. At 1.2 V, the Al and Al₂Cu in the matrix phase were forced to dissolve at similar rates, and thus, a smooth surface (similar to that before electrolysis) was maintained. A

schematic diagram of the anodic dissolution behavior of the Al-Cu alloys, as described above, is shown in Fig. 12.

Fig. 11 shows that Cu was not detected in the cathodic deposit at 0.3 V, but it was detected in the deposits at 0.8 V and 1.2 V. This is considered to be due to the dissolution of Al₂Cu at potentials above 0.8 V. It is considered that the Cu derived from the dissolved Al₂Cu from the anode co-deposited with Al at the cathode. As previously mentioned, Al₂Cu dissolves faster at 1.2 V than at 0.8 V. Therefore, higher amounts of dissolved Cu ions were electrodeposited on the cathode at 1.2 V than at 0.8 V.

In summary, the potential dependence of the anodic dissolution behavior of the Al-Cu alloys in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid was examined in this study. By controlling the anodic dissolution potential, the dissolution of Cu in Al₂Cu into the electrolyte can be suppressed, thus considerably increasing the purity of electrorefined Al.

5. Conclusion

The anodic dissolution behavior of the Al-Cu alloys in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid with a molar ratio of 1:2 was investigated in this work. The obtained results are summarized as follows:

- The Al-Cu alloys containing Al₂Cu surface species exhibit a peak anodic current density at 0.8 V during anodic polarization.
- During the constant potential electrolysis of the Al-5.0%Cu casting alloy and cold-rolled plate, the Al atoms of the matrix phase preferentially dissolved at 0.3 V, and a larger Al₂Cu amount was observed on the specimen surface. In contrast, both the Al and Al₂Cu species of the matrix phase dissolved at electrolysis potentials of 0.8 and 1.2 V. The SEM-EDS analysis of the specimen surface conducted after the constant potential electrolysis revealed that the dissolution of Al₂Cu proceeded slower than the dissolution of Al atoms from the alloy matrix at 0.8 V.
- The Al-5.0%Cu cold-rolled plate electrolyzed at 0.8 V formed a dense surface layer enriched with Al₂Cu particles because Al₂Cu was less soluble than the matrix Al. The increase in the electric

charge density promoted the Al dissolution from the matrix and diffusion of Al₂Cu particles from the alloy bulk to the surface.

- Cu was co-deposited on the cathode at the potentials at which Al₂Cu dissolved.

By controlling the anodic dissolution potential, the dissolution of Cu in Al₂Cu into the electrolyte can be suppressed, thus considerably increasing the purity of electrorefined Al.

Acknowledgment

This work was partially supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). We would like to express our gratitude to all parties concerned.

REFERENCES

- 1) N. Masuko, K. Masio: J. JILM, **65** (2015), 66-71.
- 2) T. Ishikawa, M. Ueda: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **49** (1998), 347-351.
- 3) V. Schwarz, H. Wendt: J. Appl. Electrochem., **25** (1995), 34-40.
- 4) S. K. Kim, R. G. Reddy: J. Korean Inst. Surf. Eng., **553** (2001), 54-57.
- 5) M. Zhang, V. Kamavarum, R. G. Reddy: JOM, **55** (2003), 54-57.
- 6) V. Kamavaram, D. Mantha, R. G. Reddy: Electrochim. Acta, **50** (2005), 3286-3295.
- 7) D. Paradhan, D. Mantha, R. G. Reddy: Electrochim. Acta, **54** (2009), 6661-6667.
- 8) D. Paradhan, R. G. Reddy: Metall. Mater. Trans. B, **43** (2012), 519-531.
- 9) E. P. Short, P. G. Sheasby: Trans. Inst. Metal Finishing, **47** (1969), 27-30.
- 10) K. Sugimoto, Y. Sawada: J. Japan Inst. Metals, **37** (1973), 148-155.
- 11) J. Cote, E. E. Howlett, M. J. Wheeler, H.J. Lamb: Plating, **56** (1969), 386-394.
- 12) J. Cote, E. E. Howlett, H. J. Lamb: Plating, **57** (1970), 484-496.

- 13) J. R. Galvele, S. M. de De Michaeli: Corros. Sci., **10** (1970), 795-807.
- 14) K. S. GhoshH, Md. Hilal, S. Bose: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **23** (2013), 3215-3227.
- 15) S. J. Ketcham: Corros. Sci., **7** (1967), 305-308.
- 16) P. Süry, H. R. Oswald: Corros. Sci., **12** (1972), 77-80.
- 17) B. J. Tierney, W. R. Pitner, J. A. Mitchell, C. L. Hussey, G. R. Stafford: J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 3110.
- 18) R. Bottcher, A. Ispas, A. Bund: Electrochem. Commun., **115** (2020), 106720.
- 19) C. Wang, A. Creuziger, G. Stafford, C. L. Hussey: J. Electrochem. Soc., **163** (2016), H1186.
- 20) L. Reidy, C. Wang, and C. L. Hussey: J. Electrochem. Soc., **168** (2021), 046503.



Junji Nunomura

Research Department I ,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation/
Faculty of Engineering, Hokkaido University.



Hisayoshi Matsushima

Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Dr. Eng.



Yoshihiko Kyo

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



Yoichi Kojima

Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation,
Ph. D.



Mikito Ueda

Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Ph. D.

マスバランスモデルの概要と工業材料への適用における課題*

鈴木 太一^{**,***}, 醍醐 市朗^{***}

Summary of Mass Balance Model and Its Challenges in Application to Industrial Materials*

Taichi Suzuki^{**,***} and Ichiro Daigo^{***}

1. はじめに

近年、材料や製品に対して、使用済み製品から回収した原料、バイオマス原料、持続可能な管理がなされた原料を使用するなど、ライフサイクル思考に基づく環境特性を主張した製品が求められている。これらの原料の、投入段階から部品・製品の組み立てまで通じた環境特性にかかる情報の流通には、CoC (Chain of custody, 一連の管理) が用いられる¹⁾。ここでのCoCとは、対象となる製品とサプライチェーンの各ステップにおいて、入出力および関連情報を上流から下流まで転送・監視・制御する仕組みを指す。CoCでは、対象の製品や主張の内容に応じて5つのモデル、具体的にはidentity preserved model (IPモデル), segregated model (SGモデル), controlled blending model (CBモデル), mass balance model (MBモデル), book and claim model (B&Cモデル)の中から適切なモデルを選定し、適用することができる²⁾。

CoCの歴史は古く、過去から様々なものを対象に適用されてきた³⁾。CoCを用いた主な認証とその対象をFig. 1に示す。CoCモデルは当初、農作物を主な対象に適用されてきた。その興りは、1972年に設立されたInternational Federation of Organic Agriculture Movements (IFOAM)⁴⁾による管理・認証モデルであると言える。これは、有機農法による農作物とそれ以外を厳密に区別することを目的としており、現在のCoCモデルの中でIPとSGモデルを実装している。その後、環境意識の高まりとともに有機農法だけでなく持続可能な農作物にも注目が集まり始め、1987年に設

立されたRainforest Alliance⁵⁾がMBモデルを実装した上で持続可能な農作物に対する認証を開始している。この理由は、明記されておらず不明であるが、Rainforest Allianceによる認証の対象と内容が多岐にわたり、IPやSGモデルのみでは対象を網羅できなかったためと考えられる。なお、国内ではMBモデルを「マスバランス方式」とする表記が主に流通している⁶⁾。ただし、本稿ではISO 22095の表記に基づきマスバランスモデルまたはMBモデルと呼称する。2004年に設立されたRoundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO)⁷⁾は、持続可能な管理の元に生産されたパーム油の流通拡大のために、B&Cモデルを実装した認証を導入している。B&Cモデルを実装することで「実際の製品には持続可能なパーム油が含まれないかもしれないが、持続可能なパーム油自体は地球上のどこかで確実に生産された」と主張でき、生産プロセスの追跡にかかるコストを削減しつつ、持続可能なパーム油の需給を成り立たせるとされている⁸⁾。適用されるモデルは対象ごとに異なれど、農作物では半世紀以上にわたって広くCoCモデルが用いられており、CoCの礎を築いたと言える。農作物の他に、木材では過剰な森林伐採を防止し適切に管理された木材を認証するために、1993年からForest Stewardship Council (FSC)⁹⁾による認証が、1997年からProgramme for the Endorsement of Forest Certification (PEFC)¹⁰⁾による認証が、それぞれ導入されている。なお、これらの認証では現在のIP, SG, MBに相当するモデルが適用されている。

工業材料では、化学製品に対する認証で、他に先駆けてCoCモデルが導入されている。2007年に

* 本稿の主要部分は、日本LCA学会誌, 20 (2024), 2-10に掲載

The main part of this paper has been published in Journal of Life Cycle Assessment, Japan, 20 (2024), 2-10.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

*** 東京大学

The University of Tokyo

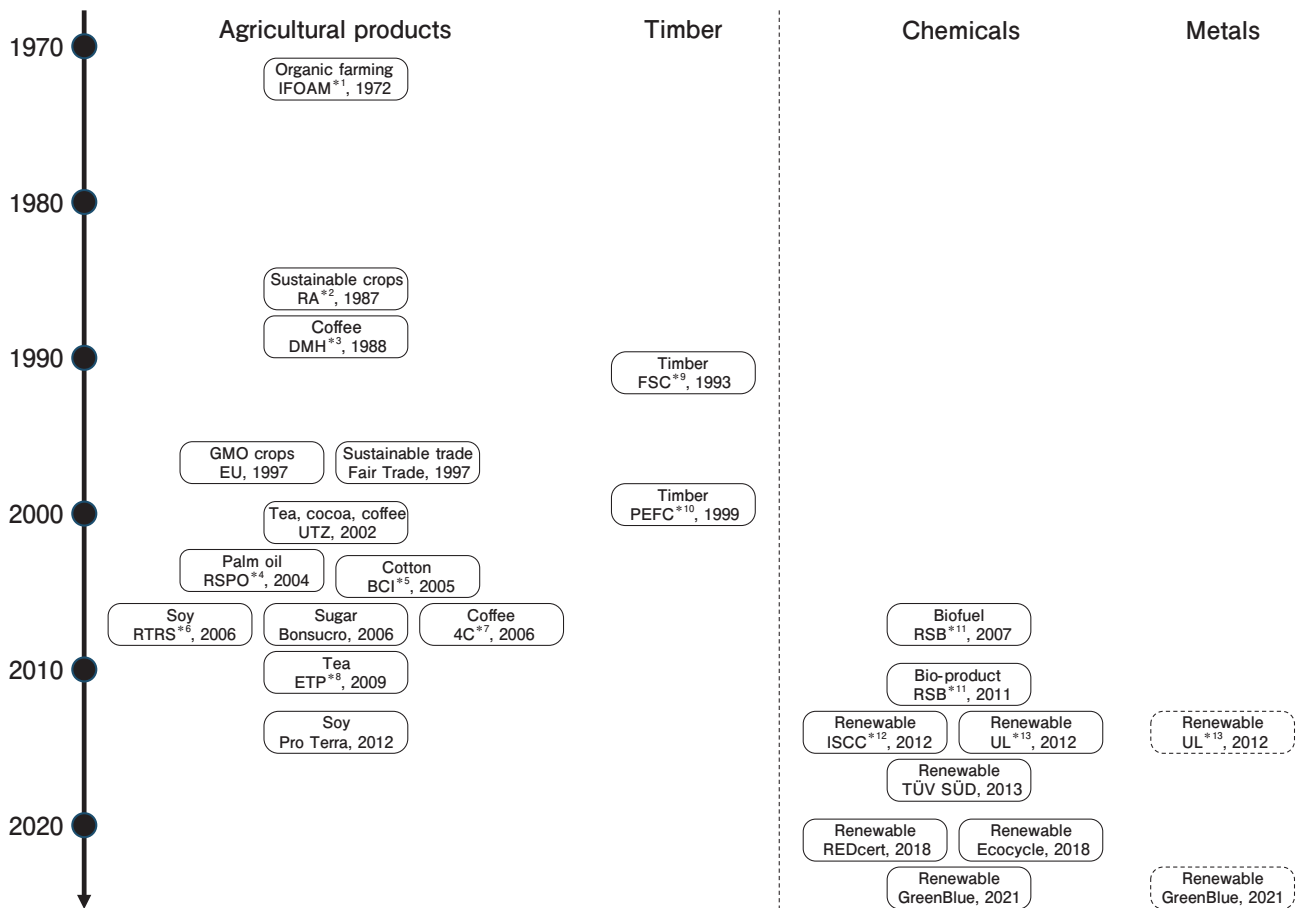


Fig. 1 Examples of certification using Chain of Custody (CoC) models.

- * 1 IFOAM; International Federation of Organic Agriculture Movements, * 2 RA; Rainforest Alliance,
- * 3 DMH; Dutch Max Havelaar, * 4 RSPO; Roundtable on Sustainable Palm Oil, * 5 BCI; Better Cotton Initiative,
- * 6 RTRS; Round Table on Responsible Soy Association, * 7 4C; 4C Association, * 8 ETP; Ethical Tea Partnership,
- * 9 FSC; Forest Stewardship Council, * 10 PEFC; Programme for the Endorsement of Forest Certification,
- * 11 RSB; Roundtable on Sustainable Biomaterials, * 12 ISCC; International Sustainability and Carbon Certification,
- * 13 UL; Underwriters Laboratories.

Roundtable on Sustainable Biomaterials (RSB) がバイオ燃料を対象とした持続可能性の認証を開始した。ここではIP, SG, MBモデルが実装されている。その後、2011年にRSBの認証対象がバイオ原料を含む製品に拡大され、バイオマスプラスチックにも適用が広がった¹¹⁾。加えて2013年にはバイオ原料のみでなくリサイクル原料、つまり再生原料を配合したプラスチック製品を対象に、ドイツの化学製品メーカーBASFと監査会社TÜV SÜDがマスバランスモデルを用いた認証スキームを構築し、運用を始めた¹²⁾。ここでは、既存の設備を活用しつつ再生原料の利用を促進することを目的に、マスバランスモデルが適用されている。この頃から、化学製品ではマスバランスやB&Cモデルをその対象に含むISCC PLUS, REDcert²⁾等の様々な認証が確立され、各種製品へのマスバランスモデルの適用が進んでいる。具体的な事例を挙げると、バイオマス由来と石油由来の原料(ナフサ)を混合して製造される製品に対してマスバランスモデルを適用し、特定の製品にバイオマス

原料相当分を割り当てている^{13), 14)}。また、使用済みのポリマーやプラスチック製品からケミカルリサイクルでモノマー化した原料を利用し、再生原料含有率を主張する際に、マスバランスモデルが適用されている^{15), 16)}。直近では、金属材料でもマスバランスモデルの適用例が見られる。例えば鉄鋼材料においては、製造プロセスの変革・改善等でGHG排出量を削減した高炉鋼を対象に、特定の鉄鋼製品のGHG排出量を主張する際にマスバランスモデルが適用されている¹⁷⁾⁻²¹⁾。アルミニウム材料では、地金やスクラップといった原料の配合比率の割り当てにマスバランスモデルを適用する事例が見られる²²⁾。また銅材料では、同様に特定の電気銅製品への割り当てに際してマスバランスモデルが適用される²³⁾。なお、金属材料のみをマスバランスモデルの適用対象とした統一的な認証スキームは存在しないが、化学製品で用いられる認証の一部は適用の対象を限定しておらず、金属材料に適用することも可能である^{24), 25)}。ただし、上記で挙げた金属材料の例では、

いずれも各製造事業者が割り当ての計算方法や運用方法について第三者機関の認証を取得した上で個別に主張を行っている。

このように、農作物あるいはその加工品を対象に発展してきたCoCモデルであるが、近年では工業材料を対象とした適用が広まりを見せている。加えて、工業材料の環境主張（製品、部品又は包装の環境側面を示す説明）には、CoCモデルの内マスバランスモデルが取り入れられている。マスバランスモデルを端的に表現すると「あるプロセスへの対象となる物質の入出力の収支が釣り合っていること」を担保するモデルであり、例えば「特性Aの原料と特性Bの原料を混合して製造する製品群の内、特定の製品に特性Aを割り当てる」と主張できる。ただし、多くの工業材料ではマスバランスモデルの統一的な定義および認証スキームが確立されていないことを踏まえ、本稿ではマスバランスモデルについて現状と課題をまとめ、その工業材料への適用可能性について論じる。

2. CoCモデルの中のマスバランスモデル

マスバランスモデルは、CoCモデルの一つとして取り扱われ、ISO 22095に他の4つのモデルとともに詳細が定められている。ISO 22095自体の詳細については、後述する。ISO 22095では、CoCモデルで転送・監視・制御する対象を、製品や材料またはその製造プロセスに「固有の特性 (specified characteristic)」として規定している。ここでは、ISO 22095の記載内容を基に各モデルを説明する。各CoCモデルは、入力 (input) を構成する原料の種類や、システムやプロセスを通じた物質的な存在 (physical presence) により下記の5つに分類される。

Identity preserved model (IPモデル) は、入力およびその起源が単一で、対象となる固有の特性がサプライチェーンの上流から下流まで保存されるモデルである。日本語では「単一管理モデル」とも表現できる。CoCの中では最も厳格なモデルであり、固有の特性を有する入力は異なる起源や異なる固有の特性を有する入力と物理的に区別して管理され、これらを混合することは許容されない。

Segregated model (SGモデル) は、固有の特性が最初の入力から最後の出力まで一貫して保存されるモデルである。「分別管理モデル」とも呼称できる。同じ固有の特性であれば、起源が異なる複数の入力を混合して用いることができる。固有の特性を有さない入力とは物理的に区別して管理され、これらを混合すること

は許容されない。

Controlled blending model (CBモデル) は、固有の特性を有する入力と有さない入力とが特定の方法に則って混合されるモデルである。ここでは、出力中の固有の特性を有する入力の比率が、入力が混合される際の比率に従って決定され、その比率は全ての出力において常に同一となる。このため、CBモデルはISO 22095において“single percentage model”とも称されており、日本語では「単一混合比モデル」と表現できる。

Mass balance model (MBモデルまたはマスバランスモデル) は、固有の特性を有する入力と有さない入力とが混合され、この点ではCBモデルと同一である。ただし、マスバランスモデルでは、異なる種類の原料が最初に混合されたプロセスにおける固有の特性を有する入力の混合比率が、平均値として個々の出力中の固有の特性を有する入力の比率と一致さえすれば良い。典型的には、個々の出力における固有の特性の比率が異なり、この点がMBモデルとCBモデルとの差異である。言い換えると、固有の特性を有する入力と有さない入力のそれぞれの総量が、最初に混合された時点と出力の時点とで一致していれば良い。この観点で、物質収支モデルと表記される場合もある²⁶⁾。

Book and claim model (B&Cモデル) は、主張を行う製品や材料の売買に際してその主張と同一の固有の特性を有する製品や材料が製造されていたことの担保を目的としている。このモデルは無形物 (intangible materials or products) が対象で、対象の市場全体が制御されている場合に最適なモデルとされる。B&Cモデルは、固有の特性に関する台帳上の記録や情報の流れと、製品や材料の実際の (物的な) 流れがサプライチェーン全体を通して一致しない場合に適用される代替的なCoCモデルである。日本語では、台帳方式とも表記される²⁷⁾。このモデルでは、固有の特性を有する製品や材料が製造されると固有の特性に関するサプライチェーン上の情報が現物から切り離され、製品や材料が市場に投入されるとクレジットが発行される。現物とクレジットは別個に取引することができる。このため、固有の特性を有する入力がサプライチェーンを通じて含まれない製品や材料に対してクレジットを付与し、固有の特性を有すると主張することができる。逆も然りで、実際には固有の特性を有する入力を含む製品や材料が、市場では固有の特性を有さないとして取り扱われることが起こり得る。なお、ISO 22095では再生可能エネルギー電力証書のような無形物をB&Cモデルの対象として記載しているが、1章にて先述した認証や後述する文献²⁸⁾⁻³⁰⁾では、有形物もB&Cモデルの対象に含めている。

3. マスバランスモデルの適用とその課題

3.1 マスバランスモデルの定義の違い

ISO 22095によってCoCモデルに関する統一的な考え方や語句が示されたが、ここに至るまでに、各種の規格および業界団体により様々な考え方やモデルが示されている。CoCモデルの一つとしてマスバランスモデルの詳細を記述した文献のうち、代表的なものを**Table 1**に示す。なお、学術論文としては既存のCoCモデルやマスバランスモデルを紹介あるいは言及したものは散見されるが^{3), 31), 32)}、モデル自体の定義や手法論を取り上げて議論したものは認められない。Table 1に挙げた文献のうち、ISEAL Allianceによる文書およびISO 22095は、CoCモデルの適用対象を特に定めていない汎用的なものである。ISEAL Allianceは各種の認証団体から構成され、関連する規格や認証をより良いものにするを目的として活動している組織である。ISEAL Allianceでは、製品に付与できる持続可能性の主張に関する手引きを2015年に発行しており³³⁾、その参考文献としてCoCモデルの詳細を記述した文書

を2016年に公開した²⁸⁾。ただし、これはあくまで既存の定義をまとめたのみで、ISEAL Allianceとしてマスバランスを含むCoCモデルを新しく定義した訳ではない。本文書の発行時期は、CoCモデルの適用が農作物から各種の工業材料へと広がり始めたタイミングであり、本文書は適用対象を特定せずにCoCモデルを汎用的に記述した最初の文書であると言える。ISO 22095は、表題である“Chain of custody — General terminology and models”が示すようにCoCの一般的な用語とモデルを規定したものである。2016年にオランダの提案によりCoCの規格作成が開始され、2020年にISO 22095として発行された。ISO 22095は適用対象を定めずにCoCモデルを定義した最初の規格であると言え、規格作成開始のタイミングを鑑みると、ISEAL Allianceによる文書と同じくCoCモデルの適用拡大がその背景に存在すると考えられる。ただし、その内容はCoCの用語とモデルの定義にとどまる。現在、マスバランスおよびB&Cモデルを対象としたより詳細な規格の開発が進められている。

CoCのうちでマスバランスにモデルの対象を絞り、加えて適用対象も限定したものとしては、Ellen

Table 1 Comparison of mass balance model in documents and standards

Title	Chain of Custody Models and Definitions	Enabling a Circular Economy for Chemicals with the Mass Balance Approach	ISO 22095: 2020 (E), Chain of custody — General terminology and models	Circular Economy of Polymers: Topics in Recycling Technologies
Publisher	ISEAL Alliance	Ellen MacArthur Foundation, Circular Economy 100	International Organization for Standardization	American Chemical Society
Published year	2016	2019	2020	2021
Product	Not specified	Chemicals	Not specified	Polymer
Target of CoC	Certified product	Recycled material	Specific characteristic	Recycled material
Name of model	Mass balance	Mass balance approach	Mass balance model	Mass balance accounting approach
Definition of mass balance model	The volume of certified product entering the operation is controlled and an equivalent volume of product leaving the operations can be sold as certified.	It involves balancing volume reconciliation to ensure the exact account of volumes of in- and out-of-scope source is maintained along the supply chain, provided that the volume or the ratio of sustainable material integrated is reflected in the product produced and sold to customers.	A chain of custody model in which materials or products with specified characteristics are mixed with materials or products without some or all of these characteristics, resulting in a claim on a part of the output, proportional to the input.	The quantity of recycled content allocated to products matches the quantity of waste plastic fed into the front end of a chemical recycling plant, while accounting for manufacturing efficiencies and yields.
Applied to	Certified product	Recycled content	Specified characteristic	Recycled content
System	Batch-level, site-level, group-level.	An integrated chemical production system, with physically interconnected production plants at the same location, or plants at different locations which are temporally and physically interconnected by dedicated transportation systems.	Continuous processes, a single site, multiple inputs between multiple sites.	Within a single integrated site.
Time period	Less than 1 year	1 year	Not specified	Not described

MacArthur Foundation (EMF) およびCE100による白書と、American Chemical Society (ACS) が発行した書籍の章が挙げられる。EMFは、循環経済への移行推進のために自身が立ち上げたCE100と連名で、CE100内の共同プロジェクトの成果として2019年に白書を発行した²⁹⁾。この白書は化学製品、特にプラスチック製品を対象に使用済み製品をケミカルリサイクルで再び原料として利用し、再生原料含有率の主張にマスバランスモデルを適用することでプラスチック製品のリサイクルを促進し、循環経済に移行できるとするものである。なお、白書内のマスバランスを含むCoCモデルの定義は、前述したISEAL Allianceの文書における定義をそのまま用いている。これは、白書の発行時点で化学製品に適用可能なCoCモデルの参照先が、ISEAL Allianceによる文書しか存在しなかったことを示唆している。ACSは、2020年にポリマー製品における循環経済について議論するシンポジウム (ACS Symposium on Circular Economy of Polymers) を開催し、その講演内容および議論の一部をACS Symposium Seriesとして2021年に書籍として発行した³⁰⁾。本書籍中に“Mass Balance Accounting Approach”と題した章が収録されており、EMFの白書と同様に「ポリマー製品に対してケミカルリサイクルでモノマー化した原料を利用し、再生原料含有率の主張にマスバランスモデルを適用することが望ましい」とするものである。なお、本書籍の発行はISO 22095発効の翌年であり、書籍中のCoCモデルの定義はISO 22095に準じている。EMFによる白書およびACSによる書籍発行の背景には、化学製品におけるマスバランスモデルの適用拡大があると考えられ、業界としてマスバランスモデルのより一層の浸透を図るためのものと言える。

これらの文献は、マスバランスモデルを取り上げる際に良く参照される代表的なものである。ただし、Table 1に示すようにマスバランスモデルの定義そのものや語句の使い方には差が見られる。最も大きな違いとしては、ISO 22095ではCBモデルとマスバランスモデルを別のモデルとして扱っている一方、ISEAL AllianceやEMFでは、CBモデルをマスバランスモデルに含めている点が挙げられる。このように、準拠する文献や規格によってマスバランスモデルの対象や表現方法が異なる点に注意が必要である。特に、工業材料全般を対象にした場合、CoCモデルの考え方や語句は未だ統一されていないものの、汎用的に定義されたCoCモデルとしてはISO 22095を参照することが望ましい。

3.2 マスバランスモデルの適用形態

ISO 22095では、マスバランスモデルの実装上の適用形態としてrolling average percentage method (平均値法) とcredit method (クレジット法) の二つが示されている。平均値法は、入力に含まれる固有の特性の比率が変動し得る場合を想定したもので、対象となる製品や材料に対して主張の期間を定め、対象期間内の出力について固有の特性の比率を平均値で示すことができる。つまり、個々の入力に含まれる固有の特性の比率と、出力が主張する固有の特性の比率が一致しないことが許容される。クレジット法は、2種類以上の異なる原料を入力として用いる場合に適用できる。出力として記録された総量は、入力量に等しくなければならない。ただし、入力量や出力量をクレジットに変換する際には、供給地ごとに区別される材料や製品に対して定められる変換係数 (conversion factor) を乗じなければならない。この考え方は、銀行口座に例えて説明できる。まず、主張の対象となる材料や製品に対して個別にクレジット口座を設定し、主張の期間を定める。対象期間内の入力に含まれる固有の特性の量が、クレジット口座への預け入れ額に相当する。また、対象期間内の出力が主張する固有の特性の量が、クレジット口座からの引き出し額に相当する。入力と出力で単位や材料または製品の種類が異なる場合、入力または出力に変換係数を乗じてこれを統一する。入力側に統一する場合には出力側に、出力側に統一する場合には入力側に変換係数を乗じる。ISO 22095では、単位の変換の例として木材を挙げている。例えば入力量が体積 (m³) で、出力量が重量 (ton) でそれぞれ管理されている場合、入力量に変換係数を乗じて重量に換算した上で、入力に含まれる固有の特性の量および出力が主張する固有の特性の量をクレジットとして取り扱う。なお、対象期間内の引き出し可能額の上限は同一期間の預け入れの総額であり、差し引きがマイナスにならないようにする。また、クレジット残高は一定の期間経過後に消滅する。クレジット法においても、入力に含まれる固有の特性の比率と、個々の出力が主張する固有の特性の比率が一致しないことが許容される。

3.3 工業材料への適用における課題

様々な工業材料への適用が進むマスバランスモデルであるが、環境主張に適用する際の課題がいくつか存在する。まず、ここまで見てきたようにマスバランスモデルでは、主張の内容と実態として対象に含まれる固有の特性との間に乖離が生じる場合がある。こうした主張はステークホルダーからの信頼性に欠ける恐れ

があり、いかなる場合でもマスバランスモデルを適用できるとすることは望ましくない。例えば、化学製品ではマスバランスモデル適用の根拠として、適用が認められなければ環境負荷が不必要に増加する懸念が指摘されており、その回避のためにマスバランスモデルを適用するとしている³⁰⁾。ただし、この指摘はマスバランスモデルの適用を前提としたものであり、適用のための要求事項を定める議論は認められない。また、マスバランスモデルが恒久的に適用されることに対する懸念もある。EMFでは、循環経済に移行するための仕組みとしてマスバランスモデルを取り扱っており²⁹⁾、過渡期という限定的な期間においてのみマスバランスモデルを適用することを示唆している。このように、現状では、どのような場合に何を根拠としていつまでマスバランスモデルを適用できるのか、逆にどのような場合には適用するべきでないのか、という点の議論が断片的である。まずは、マスバランスモデルの適用要件や期間についての議論を尽くし、明確に定めることが必要である。

マスバランスモデルはその解釈として、固有の特性を有する原料を任意に割り当てることを主張できる。このように自由度が高い主張を無制限に許容することは誇大な主張の蔓延を招きかねず、マスバランスモデルの適用に際して主張の内容には一定の制限を設けるべきとの議論がある³⁴⁾。他に、バイオプラスチックのように何らかの手法で分析的に原料の比率を特定できる場合には、分析結果に基づいた主張を製品に表記するべきとされている³⁵⁾。これらは誇大な主張を回避しようとする議論ではあるものの、主張の自由度を過度に制限する可能性がある。マスバランスモデルを適用する場合、主張の自由度を合理的な範囲に納めるべく、今後の議論が待たれる。

国内では、マスバランスモデルを適用したバイオマス割当プラスチックの導入に向けた議論が進められている⁶⁾。その中で指摘されているように、バイオマス割当プラスチックはライフサイクルでの温室効果ガス排出の取扱いに関する考え方が十分に整理されておらず、その環境負荷低減効果について共通認識を得るには至っていない。また、マスバランスモデルのように固有の特性を有する原料を割り当てるという考え方が、比例配分を原則とするライフサイクルアセスメントの考え方と整合しない点も指摘されている。マスバランスモデルを適用する際には、主張やその効果の定量評価の方法についても議論を尽くす必要があると言えよう。

先述したように、プラスチックに代表される化学製品では、マスバランスモデルを備えた認証スキームが

複数存在する一方、金属材料を始め多くの工業材料では、主張の方法が個別の製造事業者の裁量に委ねられている。特に環境主張に関しては、グリーンウォッシュとの誹りを回避すべく、各材料に対して統一的な認証スキームや評価手法を用意し、これに則った主張を行うことが望ましい。

マスバランスモデルでは、時間的および空間的なシステム境界を定め、システムへの入力と出力を特定した上で、入力に含まれる固有の特性を配分し、個々の出力が主張する固有の特性の比率を定めることができる。一般に、工業材料では複数の原材料を用いて対象の材料を製造する。マスバランスモデルを適用すると、入力となる複数の異なる原料が有する共通の固有の特性を何らかの手法で定量化し、集計した上で配分する必要がある。例えば、EMFでは異なる種類の再生原料を用いる場合、原料の計上単位を“chemical value”に換算して揃え、固有の特性の投入量と割り当ての総量の乖離を回避する仕組みを提案している²⁹⁾。また、ISO 22095では、クレジット法としてマスバランスモデルにおける固有の特性の定量化および配分の手法が導入されている。ただし、あくまで規格として汎用的な考え方が示されているのみである。また、システム境界の設定方法によりシステムへの入出力が変化するが、ISO 22095ではマスバランスモデルの適用対象となるシステム境界について明記されていない。対象となる個別の材料や製品に応じて適切にシステム境界を設定し、システムに応じた固有の特性の定量化および配分手法を開発することが必要である。

B&Cモデルは、固有の特性を出力に対して配分できる点はマスバランスモデルと共通しているが、固有の特性が製品の物質的な流れから切り離されてクレジットとして取引される点が大きく異なる。しかしながら、この両者のモデルの区別には曖昧な点も多い。例えばISO 22095では、B&Cモデルを適用した主張の例として再生可能エネルギーで発電したグリーン電力を挙げている。消費者がグリーン電力として証書付きで購入した電力に対し、送電事業者は同量の電力を再生可能エネルギーで発電するか、異なる発電事業者からクレジットとして購入する。例えばアメリカでは1997年からGreen-e Energyとして³⁶⁾、日本国内では2001年からグリーン電力証書として³⁷⁾、それぞれ運用されている。ただし消費者が実際に使用する電力は送電グリッドから供給されており、火力発電所由来の電力と区別することができない。ISO 22095では、このように無形物が対象で、クレジット取引の市場や仕組みが整備されている場合はB&Cモデルの適用が望ましいとしてい

る。他方、Alexanderら³⁰⁾は上記と同様の内容を説明した上で、グリーン電力の取り扱いをマスバランスモデルの例として挙げている。グリーン電力がB&Cモデルで取り扱われる場合もあると注釈があるものの、同じ対象に複数のモデルを当てはめる解釈が存在しており、マスバランスモデルとB&Cモデルの区別が曖昧であることを示す例と言えよう。また、適用対象の工場や設備間にパイプラインや流通網等の物理的な接続が存在する場合にのみ、それらの工場や設備も含めてマスバランスモデルを適用でき、存在しない場合にはB&Cモデルを適用すべきとする指摘がある²⁹⁾。両モデルをどのように区別し使い分けていくか、議論が必要である。

4. おわりに

本稿では、工業材料の環境主張に対して適用が進むマスバランスモデルを取り上げ、その歴史とCoCモデルとしての定義、工業材料における使われ方とその課題を説明した。マスバランスモデルに則った環境主張は、過渡期においては資源循環の促進や環境負荷の低減に貢献できる一方、工業材料への適用を考えた場合には、特に手法論において十分な検討がなされているとは言い難い状況である。プラスチック製品以外の工業材料への適用を念頭に、マスバランスモデルの適用要件と適格性、適用可能な期間を定め、固有の特性の配分手法およびB&Cモデルとの区別を明確化した統一的なマスバランスモデルの手法論の確立が望まれる。

参考文献

- 1) United Nations Global Compact, BSR: A Guide to Teaceability-A Practical Approach to Advance Sustainability in Global Supply Chains. United Nations Global Compact (2014), 45.
- 2) ISO (2020), ISO 22095: 2020 (E), Chain of custody — General terminology and models.
- 3) Mol, A., Oosterveer, P.: Sustainability, 7 (2015), 12258-12278.
- 4) International Federation of Organic Agriculture Movements (n.d.), Our History & Organic 3.0, About Us, 入手先<<https://www.ifoam.bio/about-us/our-history-organic-30>> (参照2023-08-04).
- 5) Rainforest Alliance (n.d.), About, 入手先<<https://www.rainforest-alliance.org/about/>> (参照2023-08-04).
- 6) 環境省, マスバランス方式に関する検討, 政策 (2023), 入手先<https://www.env.go.jp/recycle/plastic/related_information/workshop/workshop_00001.html> (参照2023-08-07).
- 7) Roundtable on Sustainable Palm Oil (n.d.), Who we are, 入手先<<https://rspo.org/who-we-are/>> (参照2023-8-4).
- 8) Proforest, Developing a mechanism for palm oil traceability from plantation to end user, (2005), 14.
- 9) Forest Stewardship Council (n.d.), About us, What We Do, 入手先<<https://fsc.org/en/about-us>> (参照2023-08-04).
- 10) Programme for the Endorsement of Forest Certification (n.d.), What we do, 入手先<<https://www.pefc.org/what-we-do>> (参照2023-08-04).
- 11) Roundtable on Sustainable Biomaterials: RSB Standard for Certification of Bio-Products, (2015), 11.
- 12) TÜV SÜD Industrie Service: Mass balance for the traceability of renewable raw materials, (2017), 32.
- 13) BASF (n.d.), HySorb® biomass balanced, Global Hygiene, 入手先<<https://personal-care-hygiene.basf.com/global/en/hygiene/products/hysorb-biomass-balanced.html>> (参照2023-08-04).
- 14) 三井化学株式会社: マスバランス方式によるバイオマスPP「Prasus®」が、アッシュコンセプトの+d「Peace Gun」(輪ゴムの玩具)に採用, ニュースリリース (2022), 入手先<https://jp.mitsuichemicals.com/jp/release/2022/2022_1208/index.htm> (参照2023-07-21).
- 15) グンゼ株式会社: マスバランス方式のリサイクルハイブリッド収縮フィルム「HCT3」の上市について, TOP 一覧ページ, 石油化学原料使用量削減に関する具体的な活動 (2022), 入手先<<https://www.gunze.co.jp/plastic/detail/230>> (参照2023-07-24).
- 16) Eastman: Mass balance and the circular economy, Sustainability, (n.d.), 入手先<<https://www.eastman.com/Company/Circular-Economy/Solutions/Pages/Mass-Balance.aspx>> (参照2023-08-04).
- 17) 日本製鉄株式会社: NSCarbolex®, 製品情報トップ, (n.d.), 入手先<<https://www.nipponsteel.com/product/nscarbolex/>> (参照2023-07-21).
- 18) JFEスチール株式会社: グリーン鋼材「JGreeX™」の供給開始について, ニュースリリース (2023), 入手先<<https://www.jfe-steel.co.jp/release/2023/05/230508-2.html>> (参照2023-07-21).
- 19) 株式会社神戸製鋼所: 国内初 低CO₂高炉鋼材「Kobenable Steel」の商品化について, プレスリリース (2022), 入手先<https://www.kobelco.co.jp/releases/1210184_15541.html> (参照2023-07-21).
- 20) POSCO: POSCO creates coexistence value with customers with green future materials, POSCO Newsroom (2022), 入手先<<https://newsroom.posco.com/en/posco-creates-coexistence-value-with-customers-with-green-future-materials/>> (参照2023-08-04).
- 21) Tata steel: Zeremis® Carbon Lite - low carbon emission steel, About us (n.d.), 入手先<<https://www.tatasteelleurope.com/about-us/sites-and-facilities/service-centres/finland-naantali/zeremis-carbon-lite>> (参照2023-08-04).
- 22) 株式会社UACJ: グリーン原料を用いたアルミ板材「UACJ SMART マスバランス」の提供を開始, リリース・お知らせ (2023), 入手先<<https://www.uacj.co.jp/release/20230418.htm>> (参照2023-07-24).
- 23) 住友金属鉱山株式会社: 決算・戦略説明会, 株主総会・IR イベント (2023), 入手先<https://www.smm.co.jp/ir/event/roadshow/pdf/2022/230517_setsumeikai.pdf> (参照2023-07-24).
- 24) Underwriters Laboratories: UL2809, Environmental Claim Validation Procedure (ECVP) for Recycled Content, (2020), 22.
- 25) GreenBlue: The Recycled Material Standard Framework, (2021), 25.
- 26) 三井物産プラスチック株式会社: 「マスバランス方式」バイオマスプラスチックとは?, 業界を知る (2022), 入手先<

<https://www.mitsui-plastics.com/plas-mirai/trend/trend006/> > (参照2023-08-07).

- 27) 環境省：グリーン購入の調達者の手引き，総合環境政策 (2021)，入手先 <https://www.env.go.jp/policy/hozen/green/g-law/tebiki/r3_tyoutatusya.pdf> (参照2023-08-07)。
- 28) ISEAL Alliance：Chain of Custody Models and Definitions, (2016), 24.
- 29) Ellen MacArthur Foundation and Circular Economy 100: Enabling a Circular Economy for Chemicals with the Mass Balance Approach, (2019), 35.
- 30) Alexander, H., Keever, T., Pierce, C.J. : "Mass Balance Accounting Approach", ACS Symposium Series, Collias, D.I., James, M.L., Layman, J.M., American Chemical Society, Washington, DC, (2021), 171-184.
- 31) Wingate, K.G., McFarlane, P.N.: International Forestry Review, **7** (2005), 342-347.
- 32) Pechstein, J., Bullerdiek, N., Kaltschmitt, M.: Energy Policy, **136** (2020), 111014.
- 33) ISEAL Alliance, Sustainability Claims Good Practice Guide: Sustainability Standards Systems' Guide to Developing and Managing Environmental, Social and/or Economic Claims, (2015), 64.
- 34) Tabrizi, S., Crépy, M., Rateau, F.: Determining recycled content with the 'mass balance approach' -10

recommendations for development of methods and standards, Zero Waste Europe, (2021), 10.

- 35) Schyns, Z.O.G., Bennett, T.M., Shaver, M.P.: ACS Sustainable Chem. Eng., **10** (2022), 12659-12669.
- 36) Green-e: About Green-e, About (n.d.), 入手先 <<https://www.green-e.org/about>> (参照2023-07-19)。
- 37) 日本自然エネルギー株式会社：グリーン電力証書トップ (n.d.), 入手先 <<http://www.natural-e.co.jp/green/index.html>> (参照2023-07-19)。



鈴木 太一 (Taichi Suzuki)

(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二開発部
東京大学



醍醐 市朗 (Ichiro Daigo)

東京大学

On the Extraordinary Low Quench Sensitivity of an AlZnMg Alloy*

Christian Rowolt****, Benjamin Milkereit***,****,*****, Armin Springer****,
Mami Mihara-Narita****, Hideo Yoshida*****, Kenya Yamashita*****,
Kevin Oldenburg*****, and Olaf Kessler*****,*****

The scope of this work was to investigate the quench sensitivity of a high-purity wrought aluminum alloy Al-6%Zn-0.75%Mg (in this work called 7003_{pure}). This is compared to a similar alloy with the additions of Fe, Si, and Zr at a sum less than 0.3at.% (in this work called 7003_{Fe,Si,Zr}). Differential scanning calorimetry (DSC) was used for an in situ analysis of quench induced precipitation in a wide range of cooling rates varying between 0.0003 and 3 K/s. In 7003_{pure}, three main precipitation reactions were observed during cooling, a medium temperature reaction with a distinct double peak between 325 and 175 °C and a very low temperature reaction starting at about 100 °C. An additional high temperature reaction related to the precipitation of Mg₂Si starting at 425 °C has been observed for 7003_{Fe,Si,Zr}. In terms of hardness after natural as well as artificial aging, alloy 7003_{pure} shows a very low quench sensitivity. Hardness values on the saturation level of about 120 HV1 are seen down to cooling rates of 0.003 K/s. The as-quenched hardness (5 min of natural aging) shows a maximum at a cooling rate of 0.003 K/s, while slower and faster cooling results in a lower hardness. In terms of hardness after aging, 0.003 K/s could be defined as the technological critical cooling rate, which is much higher for 7003_{Fe,Si,Zr} (0.3–1 K/s). The physical critical cooling rates for the suppression of any precipitation during cooling were found to be about 10 K/s for both variants the development of the very low temperature reaction seen by DSC and indicates a direct hardening contribution of the phase/particles precipitated during the this reaction upon cooling. High resolution scanning transmission electron microscopy reveals an enormous number density of clusters or GP zones with dimensions of about 3 to 5 nm after cooling at 0.003 K/s and additional natural aging. The physical critical cooling rate for the complete supersaturation of the solid solution was found to be about 10 K/s for the both variants.

Keywords: quench sensitivity, differential scanning calorimetry (DSC), Al-Zn-Mg alloy, 7003, continuous cooling precipitation, STEM

1. Introduction

Alloys from the system Al-Zn-Mg (7000 series alloys) combine high strength with low weight as well as good formability, which are important features for applications in the transportation industry, such as aerospace, automotive, or trains^{1), 2)}. To adjust the strength of 7000 series alloys, the heat treatment

precipitation hardening consisting of solution annealing, quenching, and aging is conducted³⁾. During solution annealing, the alloying elements are being dissolved and homogeneously distributed in the aluminum matrix followed by a more or less rapid quenching to room temperature. The latter typically aims to result in a fully supersaturated solid solution. In the last step, the material will be aged to promote

* This paper was reprinted from J. Mater. Sci. **56** (2021), 20181-20196.

** Chair of Materials Science, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Ph. D.

*** Competence Centre CALOR, Department Life, Light & Matter, University of Rostock, Ph. D.

**** Electron Microscopic Centre, University Medical Centre Rostock, Ph. D.

***** Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Ph. D.

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

***** Furukawa UACJ Memory Disk Co., Ltd., Ph. D.

***** Centre for Interdisciplinary Electron-Microscopy (ELMI-MV), Department Life, Light and Matter, University of Rostock, Ph. D.

the formation of a high number density of nanoscaled precipitates. These hinder dislocation glide and thereby significantly increase the yield strength. In this process, quenching is a critical technological step. On the one hand, quenching has to be fast enough to fully suppress precipitation during cooling to achieve high strength after aging. On the other hand, excess residual stresses and distortion due to rapid quenching must be avoided. The reduction in properties (e.g., strength, ductility, toughness, corrosion resistance) due to falling cooling rates (i.e., quench-induced precipitation) is described by the term quench sensitivity^{4)~6)}.

In 1965, Baba applied for a patent for an Al-Zn-Mg alloy with zirconium added instead of chromium. He developed Al-Zn-Mg alloys with zirconium added for the first time named Sumitomo Alloy ZK47, ZK141. These alloys have been put into practical use as 7N01 (now 7204). In 1967, Sumitomo Alloy ZK60 (now 7003) was developed with a reduced amount of Mg and improved extrudability^{7)~9)}. It can be extruded with direct air-cooling at press-outlet to obtain medium-strength^{10)~13)}. This alloy has been registered with AA (The Aluminum Association) as 7003 in 1975. Zirconium was added for the first time instead of chromium as a dispersoid forming element^{8),9)}. Finally, it was used for Series 200 Shinkansen structures as well as motorcycle frames and rims. Yoshida et al. investigated the relationship between the ingot homogenization conditions and mechanical properties of zirconium added alloys¹⁴⁾. It was found that the addition of approximately 0.2mass% zirconium improves the strength and stress corrosion resistance. Zirconium as an alloying element leads to the formation of spherical dispersoids Al_3Zr during homogenization. However, this results in a higher quench sensitivity since the crystal-lattice misfit between the aluminum matrix and dispersoids favors the precipitation of η - MgZn_2 during cooling. Meanwhile, Al_3Zr dispersoids are reported to act as nucleation sites for quench-induced η - MgZn_2 or η - $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ formation in multiple AlZnMg(Cu) alloys at least in the case that they have an incoherent interface with the matrix^{4), 6), 15), 16)}. The addition of iron and silicon to 7003 results in coarse intermetallic particles enriched in Al, Si, and Fe¹⁷⁾,

which likely form as primary particles in the melt. Those types of intermetallic particles are also known to act as nucleation sites for quench-induced precipitates at high temperatures for a broad range of technical Al alloys⁶⁾, particularly β - Mg_2Si nucleates on these coarse Al-Si-Fe-rich intermetallics¹⁷⁾.

In Ref. 8), Baba also reported on the Vickers hardness of a “pure” variation of alloy 7003 containing only the alloying elements magnesium and zinc. He observed a very low quench sensitivity, as this “pure” alloy reached about 94% of the maximum hardness for slow cooling (0.025 K/s) from the solution annealing temperature compared to water quenched samples after artificial aging at 120 °C⁸⁾. Later, Yoshida et al. found that in this “pure” alloy under certain conditions, the hardness of furnace cooled samples is even higher than that of water quenched samples¹⁸⁾.

The scope of this work is to further investigate the quench sensitivity and the mechanism of quench-induced precipitation (QIP) of this high wrought purity aluminum alloy Al-6%Zn-0.75%Mg (7003_{pure}) in comparison with a variant with the additions of Fe, Si, and Zr. Differential scanning calorimetry (DSC) is accompanied by hardness tests as well as extensive micro- and nano-structural investigations.

2. Materials and methods

The alloy 7003_{pure} was produced by the UACJ, Japan. Samples for this work were prepared out of an extruded rod with a diameter of 20 mm and a length of 200 mm. After casting, the material was homogenized at 500 °C for 8 h, and extrusion was done after heating to 400 °C. **Table 1** shows the mass and atomic fractions of the alloying elements in the 7003_{pure} samples as determined by optical emission spectroscopy (OES).

In addition to the comprehensive investigation on 7003_{pure}, at some points, a direct comparison with a commercially extruded profile 7003_{Fe,Si,Zr} will be discussed. The main difference between both alloys is the amount of Fe, Si, and Zr (in sum less than 0.3at.%, see **Tables 1** and **2**).

DSC cooling experiments were performed and evaluated regarding the specific excess heat capacity

Table 1 Fractions of alloying elements in 7003_{pure} according to optical emission spectroscopy.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
mass%	0.01	0.02	<0.01	<0.001	0.77	<0.001	6.1	<0.01	–	bal.
at.%	0.01	0.01	<0.01	<0.001	0.89	<0.001	2.61	<0.01	–	bal.

Table 2 Fractions of alloying elements in 7003_{Fe,Si,Zr} according to optical emission spectroscopy.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
mass%	0.11	0.2	0.01	–	0.68	–	5.56	0.02	0.17	bal.
at.%	0.11	0.1	0.00(4)	–	0.78	–	2.37	0.01	0.05	bal.

according to Ref. 19). The cooling rates were varied in a wide range from 0.0003 K/s to 1 K/s to comprehensively analyze the solid–solid phase transformation behavior. The following three different DSC devices were used to cover this enormous cooling rate range by in situ cooling DSC along with each specific sample size and sample mass:

- Setaram C600 (heat flow DSC): \varnothing 13.8 × 60.5 mm ≈ 24,700 mg
- Setaram Sensys & DSC121 (heat flow DSC): \varnothing 6 × 21.65 mm ≈ 1700 mg
- Perkin Elmer Pyris Diamond (power compensated DSC): \varnothing 6.4 × 1 mm ≈ 90 mg.

In the case of the faster cooling rates realized in the Perkin Elmer Pyris Diamond DSC, linear cooling was done down to -50 °C, while slower cooling experiments ended at about 20 °C.

To obtain additional information on the effect of varying cooling rates on the subsequent mechanical properties, Vickers hardness tests HV1 (ISO 6507) were carried out using a Shimadzu type HMV-2 micro hardness tester on the solution annealed and quenched samples as well as in aged conditions. “As-quenched”-condition means about 5 min after the end of cooling. The hardness was tested after 7, 28, 245, and 365 days of natural aging. Additionally, artificially aging, i.e., cooling from solution treatment at distinct rates, for 5 min at room temperature and aging at 120 °C for 24h was compared. Samples for the hardness tests and microstructure investigations were solution annealed and quenched in a Perkin Elmer Pyris Diamond DSC (cooling rates: 0.0003-1 K/s). Faster cooling was achieved with a Bähr DIL 805 A/D quenching dilatometer (cooling rates: 3-100 K/s). For this purpose, cylindrical samples with a diameter of 6.4 mm and a length of 1 mm were used. To analyze the changes in the microstructure related

to the reactions detected in DSC, optical microscopy (OM) as well as scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were performed. The heat-treated samples were cold-embedded in epoxy resin and then mechanically ground and polished with water-free lubricants. The final polishing was done with a 0.05 μ m polishing suspension. The polished samples were rinsed and etched as per Weck (4 g potassium permanganate KMnO_4 , 1 g caustic soda NaOH , 100 ml water H_2O)²⁰.

The SEM samples were analyzed by a field emission SEM (MERLIN[®]VP Compact, Co. Zeiss, Ober-kochen, Germany) equipped with an EDS detector (XFlash 6/30) and analysis software (Quantax400, Co. Bruker, Berlin, Germany). The embedded and polished samples were mounted on the SEM carrier with adhesive conductive carbon and aluminum tape (Co. PLANO, Wetzlar, Germany). SEM-secondary electron (SEM-SE) images were obtained using a high efficiency Everhart-Thornley-type HE-SE detector at 5 kV acceleration voltage. Representative areas of the samples were analyzed and mapped to determine the elemental distribution on the basis of the EDS spectra data by the QUANTAX ESPRIT Microanalysis software (version 2.0). The acceleration voltage for the EDS analysis was set to 20 kV.

A Bruker Discover D8 X-ray diffractometer was applied to identify relevant phases after very slow cooling at 0.0003 K/s. The diffractometer was equipped with a $\text{Cu K}\alpha$ source of wavelength 0.15406 nm using 40 kV and 40 mA. In detail, a step size of 0.04° with a measuring time per angular step of 1.4 s from 20 to 120 °C was set to collect the data.

The nanostructure of the slowly cooled and naturally aged samples was investigated in an analytical, probe aberration corrected scanning

transmission electron microscope (STEM) JOEL JEM-ARM200F NEOARM equipped with a cold field emission gun operated at 200 kV acceleration voltage. Images were acquired by a high-angle annular dark field detector (HAADF), and the chemical composition of relevant features were analyzed by a JEOL energy-dispersive X-ray (EDS) detector with an area of 100 mm².

For TEM, a thin disk of about 300 μm thickness was cut from the DSC sample by a diamond precision saw. This disk was ground and polished to a thickness of about 80 μm. The final electrolytical thinning was done by a STRUERS Tenupol 5 operated at -30 °C using an electrolyte consisting of 65-85% ethanol C₂H₆O, 10-15% 2-butoxy-ethanol C₆H₁₄O₂, and 5-15% water H₂O.

3. Results and Discussion

3.1 Quench-induced precipitation analyzed by in situ cooling DSC

Fig. 1 shows the DSC mean curves from multiple cooling experiments after annealing at 450 °C for 120 min (Setaram C600) or 60 min (Setaram Sensys DSC, Setaram DSC121 and Perkin Elmer Pyris Diamond DSC), respectively, over the broad dynamic range of four orders of magnitude from 0.0003 K/s to

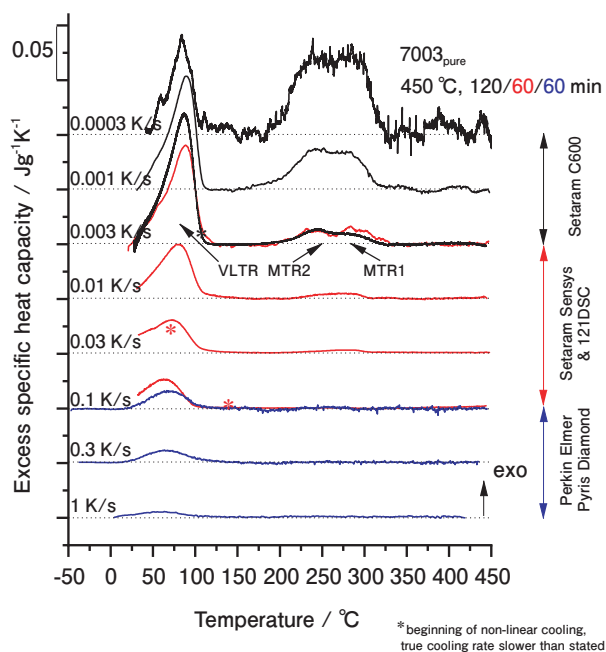


Fig. 1 Selected DSC cooling curves of 7003_{pure} covering four orders of magnitude of cooling rates from 0.0003 to 1 K/s.

1 K/s for 7003_{pure}. In terms of cooling durations, this means a variation of cooling from 450 to 25 °C within a range of about 16 days to just 7 min. The DSC curves are shifted above each other starting with the slowest cooling rate on top. For each DSC curve, its own zero level is plotted as a dotted straight line. Deviations of the DSC curve above the zero level indicate exothermic precipitation reactions. For 7003_{pure}, DSC reveals two main temperature regions of QIP:

- Medium-temperature precipitation (MTR) occurring in a double peak event from about 330 °C to 175 °C and
- A very low-temperature precipitation (VLTR) from about 110 °C down to 10 °C.

As seen by the decreasing peak area, which is quantified as the specific precipitation enthalpy, plotted in **Fig. 3(a)**, the MTR reactions are increasingly suppressed with increasing cooling rate. By cooling at 0.0003 K/s, the MTR releases a specific precipitation enthalpy of nearly 7 J/g. When cooling at 0.03 K/s, just a little more than 0.1 J/g (detection limit⁶⁾) is released, and the reactions are virtually fully suppressed at 0.1 K/s.

The precipitation enthalpy of the VLTR starting from about 3 J/g at 0.0003 K/s first slightly increases. During cooling at 0.001 and 0.003 K/s, the VLTR releases about 3.5 J/g. At 0.003 K/s, the MTR is already suppressed to a wide extent. This indicates that the MTR and the VLTR compete on the same alloying element atoms. At a cooling rate of 1 K/s, the VLTR in 7003_{pure} still releases about 0.3 J/g, i.e., from DSC, it is seen that the critical cooling rate for a complete suppression of QIP is above 1 K/s for 7003_{pure}.

At this point, a side aspect from the DSC methodology should be discussed: each individual DSC device has its own upper and lower cooling rate limit⁶⁾. At cooling rates close to its upper cooling rate limit, at a certain temperature the DSC will lose control about the programmed cooling rate and cooling will proceed slower afterward. Subsequent to this loss of control, only heat flux DSCs are still able to measure a heat flow signal. In most of our previous research (e.g.⁶⁾), we cut off the nonlinear parts due to multiple reasons. One reason is that typically the

programmed cooling rate is taken as the value for the normalization of the heat flow toward the unit of heat capacity. This normalization allows the different scanning rates to be compared. Taking the above considerations, it is a challenge to analyze the VLTR by DSC, and it is noteworthy that we, here, used the true, effective cooling rate (derivative of the sample temperature) for normalization. The temperatures where cooling switches from linear cooling to nonlinear cooling are identified by an asterisk in Figs 1 and 2. From Fig. 1, it can be seen that we did the cooling experiments at 0.003 and 0.1 K/s in two overlapping DSC devices. Generally, a good match of the DSC curves at rates covered by the two devices is found. The noise level is, as usual, better for the device-specific fast cooling rate. Considering the VLTR peak, the slight differences that occur between the two used DSC devices are obvious. Basically, the DSC, which loses temperature control before the VLTR, measures a higher peak maximum and peak area. This is reasonable, as the slower cooling should result in a more pronounced precipitation reaction as more time is available for the diffusion to occur. Summarizing this part of the discussion, we consider it reasonable to allow for non-linear cooling at faster cooling rates and low temperatures in heat flux DSCs in order to assess such low temperature processes like the VLTR. This might be considered for the future design of cooling DSC experiments.

Fig. 2 plots the DSC cooling curves of $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$.

The DSC data given in Fig. 2 have been published before¹⁷; however, here, we re-evaluated it to present an enlarged temperature range and an improved assessment of the VLTR. The addition of Fe, Si and Zr in a sum less than 0.3at.% obviously makes a huge impact on the QIP. This is seen from two aspects:

- Firstly, an additional high-temperature reaction HTR (about 410 to 310 °C at 0.01 K/s) is seen in $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$. This reaction refers to the precipitation of $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ ¹⁷ and, thus, is directly linked to the addition of Si.

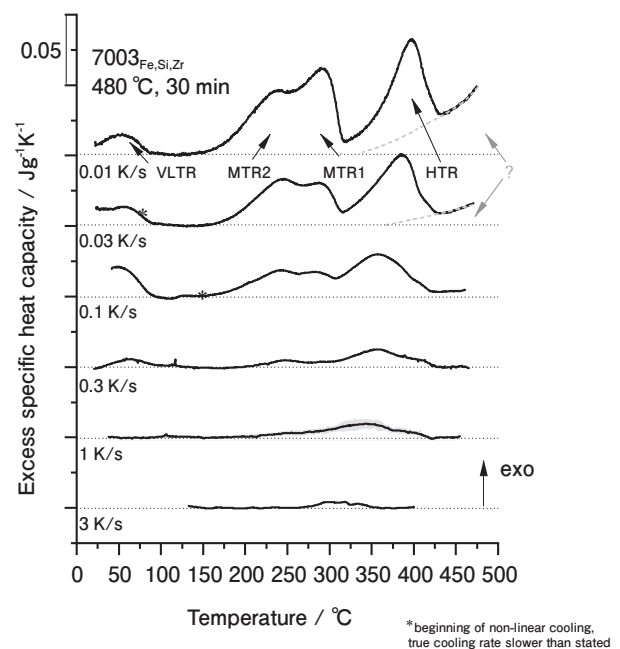


Fig. 2 Selected DSC cooling curves for $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$ in a range of cooling rates from 0.01 to 3 K/s.

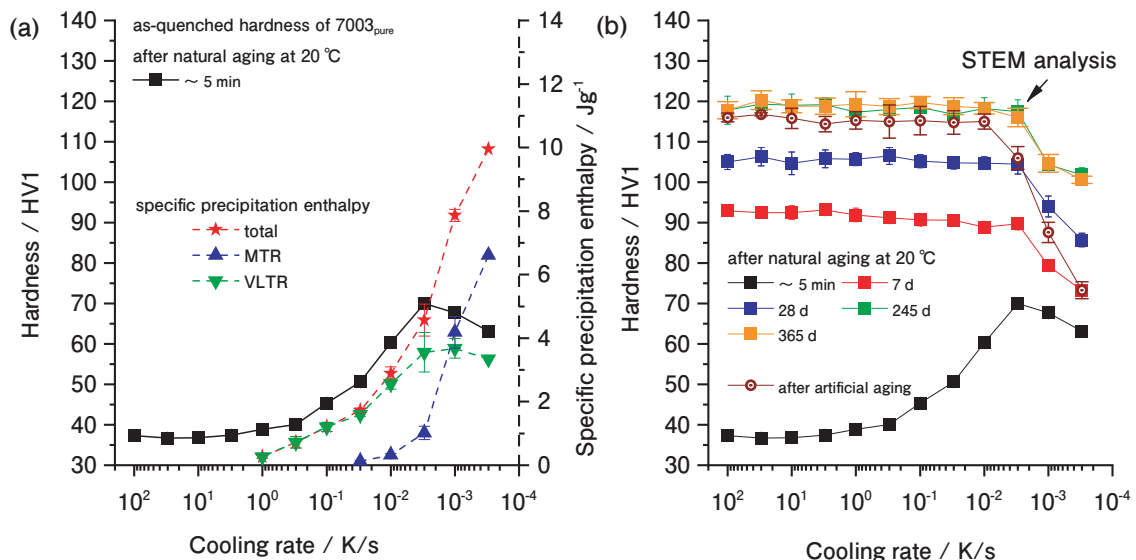


Fig. 3 7003_{pure} (a) hardness after cooling and specific precipitation enthalpy as a function of cooling rate, (b) hardness as a function of cooling rate at various natural aging durations as well as after artificial aging at 120 °C for 24 h.

• Secondly, it is found that in $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$, the MTR are present at much faster cooling rates compared to 7003_{pure} , particularly also at cooling rates at which the MTR are already fully suppressed in 7003_{pure} .

Next to these differences, there are also some aspects of QIP that are highly similar for both variants of 7003: the MTR is seen as double peak events also in $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$, and also the VLTR is seen in both alloys. The addition of Fe and Si adds coarse intermetallic particles enriched in Al, Si, and Fe¹⁷, which likely form as primary particles in the melt. Those types of intermetallic particles are known to act as nucleation sites for coarse equilibrium phase QIP at high temperatures for a broad range of technical Al alloys⁶. In the case of $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$, particularly $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ nucleates on these coarse Al-Si-Fe-rich intermetallics¹⁷. Beyond that, the addition of Zr results in the formation of Al_3Zr dispersoids in $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$ ¹⁷, obviously leading to an acceleration of QIP at temperatures above 200 °C. As a result, the VLTR is much less pronounced in $7003_{\text{Fe,Si,Zr}}$ compared to 7003_{pure} . Such VLTR has also been reported earlier for other Al-Zn-Mg alloys like 7020 and 7021^{21, 22}, and hints for such a VLTR have also been found for higher concentrated Al-Zn-Mg-Cu alloys^{6, 21}. However, as all of the latter are technical alloys and particularly contain dispersoids forming elements, such a pronounced VLTR has never been seen as in 7003_{pure} .

Also, in Fig. 2, one further aspect of the DSC methodology must be discussed: It is seen that the DSC signal at slow cooling does not start at the zero level (marked by a hash). This might be related to two different aspects: Either it could indicate a real instant precipitation reaction¹⁹ or it might be related to a metrological DSC artifact. The latter might result from e.g., a slight variance in the surface color of the used DSC crucibles⁶. At high temperatures, part of the heat between the sensor and sample is exchanged by radiation. The surface color of the used crucibles influences the radiation emission and uptake of the sample. Here, we refrain from going deeper into this, as it does not influence the main conclusions.

3.2 Hardness and aging behavior

Fig. 3(a) plots the specific precipitation enthalpies

(integrated DSC peak areas) of the MTR and the VLTR separately as well as in total for 7003_{pure} . Fig. 3(b) shows the hardness in the as-quenched condition, in naturally aged conditions after various aging durations, and after artificial aging (20 °C for 15 min + 120 °C for 24 h).

From the as-quenched hardness in Fig. 3(a), a substantial increase in hardness due to QIP is seen at rates of about 3 to 4 orders of magnitude below the full suppression of QIP. The maximum hardness in the as-quenched condition is found after cooling at 0.003 K/s to be about 70 HV1. At this cooling rate, the precipitation enthalpy of VLTR is about at its maximum, while the MTR is already suppressed to a great extent. As the precipitation enthalpy is proportional to the volume fraction precipitated by a certain reaction, it can be concluded that at a cooling rate of 0.003 K/s, a substantial fraction of precipitates is formed during the VLTR, which gives a direct hardening effect. The as-quenched hardness from 0.003 K/s toward faster cooling is decreasing due to an increasing suppression of the VLTR, which is also seen from the DSC curves and the evaluated precipitation enthalpy. The hardness in the as-quenched condition reaches a constant minimum level of about 37 HV1 for cooling at 10 K/s or faster. We conclude from that on a physical upper critical cooling rate (uCCR), which is the minimum cooling rate to achieve a complete suppression of any QIP of 10 K/s. That is a fully supersaturated solid solution is achieved after quenching with 10 K/s or faster only.

Considering the hardness after additional natural aging (Fig. 3(b)), from slowest toward faster cooling, a steep increase is seen until the cooling rate of 0.003 K/s, at which the hardness in the as-quenched condition reached its maximum. At faster rates, the hardness remains at about a constant level, which increases with prolonged duration of natural aging. After 245 days, the full aging potential of about 120 HV1 seems to be achieved. The hardness after 15 min of natural pre-aging at 20 °C and subsequent artificial aging at 120 °C for 24 h shows a similar behavior. Interestingly, the hardness level is slightly lower than after prolonged natural aging and, in particular, is only reached for cooling at 0.01 K/s or faster.

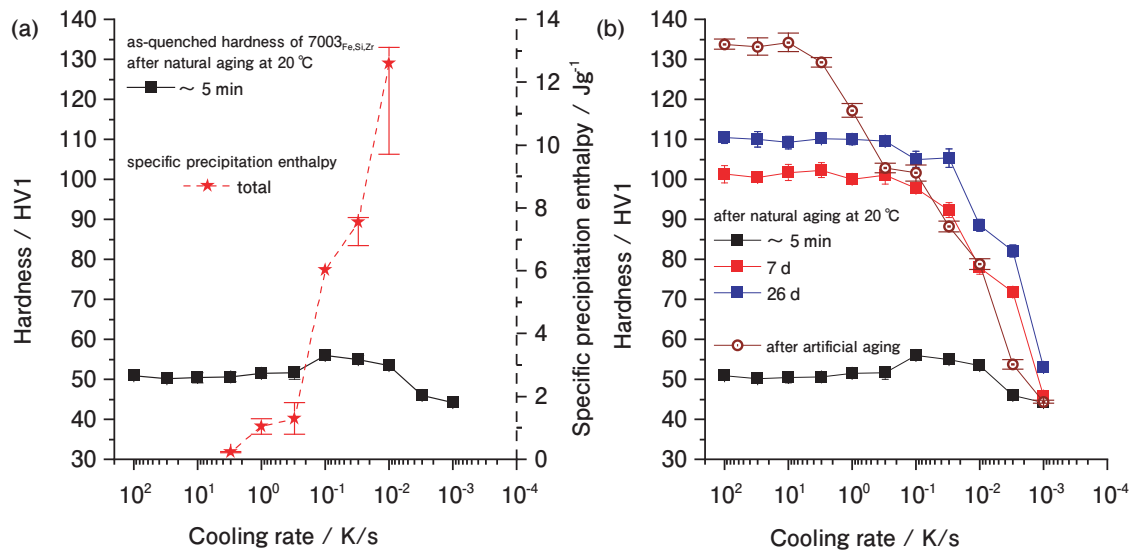


Fig. 4 7003_{Fe,Si,Zr} (a) hardness after cooling and specific precipitation enthalpy as a function of cooling rate, (b) hardness as a function of cooling rate at various natural aging durations as well as after artificial aging at 120 °C for 24 h.

Fig. 4 shows the precipitation enthalpy as well as the hardness after natural and artificial aging as a function of cooling rate for 7003_{Fe,Si,Zr}. Also, for this alloy, a slight peak in the as-quenched hardness is found. It is located at cooling rates about 0.01 to 0.1 K/s, at which DSC indicates the maximum of the VLTR. However, the direct hardening effect of the QIP here is way smaller compared to 7003_{pure}. The hardness after natural aging shows a saturation level for cooling at 0.1 K/s and faster. The saturation plateau for hardness after artificial aging is only reached by cooling at 10 K/s or faster. That is, for 7003_{Fe,Si,Zr}, QIP causes negative effects in any case considering the hardness after artificial aging. In contrast, for 7003_{pure}, QIP has virtually no detrimental effect on the hardness for a wide range of cooling rates. The substantial difference can largely be attributed to the acceleration of QIP by the addition of Fe, Si, and Zr and, thereby, the addition of coarser heterogeneous nucleation sites.

A basically similar direct aging effect of quench-induced precipitates has previously been found in Al-Zn-Mg-Cu alloys^{23)–25)}. The high aspect ratio Y phase platelets, enriched in Cu and Zn, was found to contribute about 50 to 100 MPa to the ultimate tensile strength in certain conditions slower cooled than the alloy specific uCCR of 300 K/s. In 23), it was revealed that the Y phase is related to precipitation during cooling in a temperature range of about 270 to 150 °C,

which is much higher compared to the VLTR seen in the case of 7003_{pure}. It is thus likely that the direct hardening effect of quench-induced precipitation seen in 7003 is caused by another type of phase.

One important general aspect of precipitation during age hardening should be addressed: according to text-book knowledge (e.g.^{3), 26)}, quenched-in and, thereby, supersaturated vacancies play an important role for the diffusive mass-transport during the process of precipitation. From this work, it can be seen that precipitation during natural aging after very slow cooling has a very similar kinetic behavior compared to a preceding fast quenching. This raises the question of whether a certain critical cooling rate specifically valid for the supersaturation of the matrix by quenched-in vacancies exists. However, the aspect of the kinetics of vacancy supersaturation by quenching is not sufficiently understood and should be analyzed in future work.

3.3 Micro- and nanostructure

Fig. 5 gives an overview on the QIP visible in OM for 7003_{pure} at various cooling rates ranging from 0.0003 to 0.1 K/s. It can be seen that the coarse precipitates formed during cooling decrease in size with increasing cooling rate. At slow cooling rates, the precipitates grow to sizes of a few microns and even up to few tens of microns at grain boundaries.

Fig. 6 highlights some distinct features of coarser

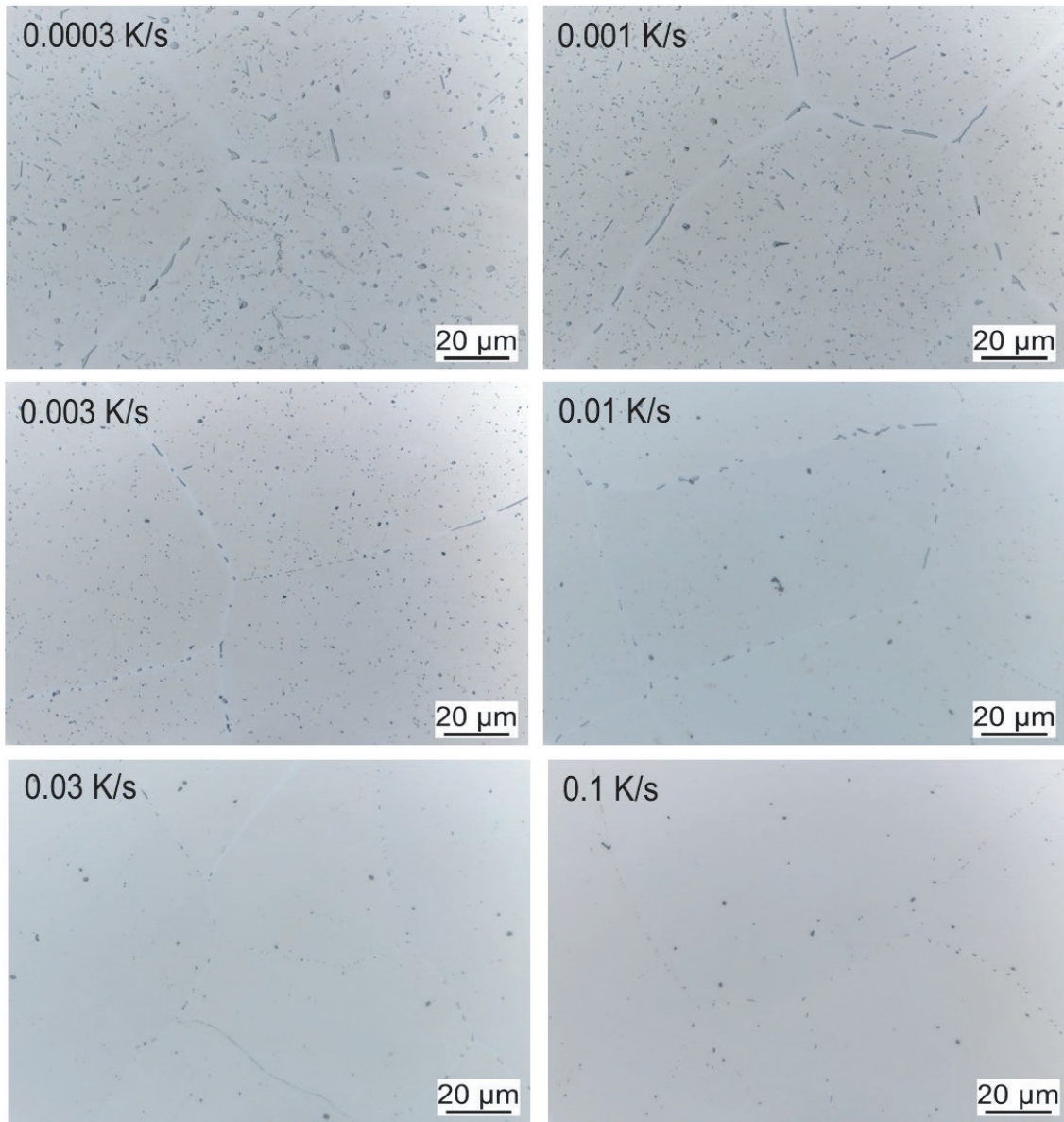


Fig. 5 Images from optical microscopy after continuous cooling of 7003_{pure} at various rates; etched with Weck’s reagent (4 s).

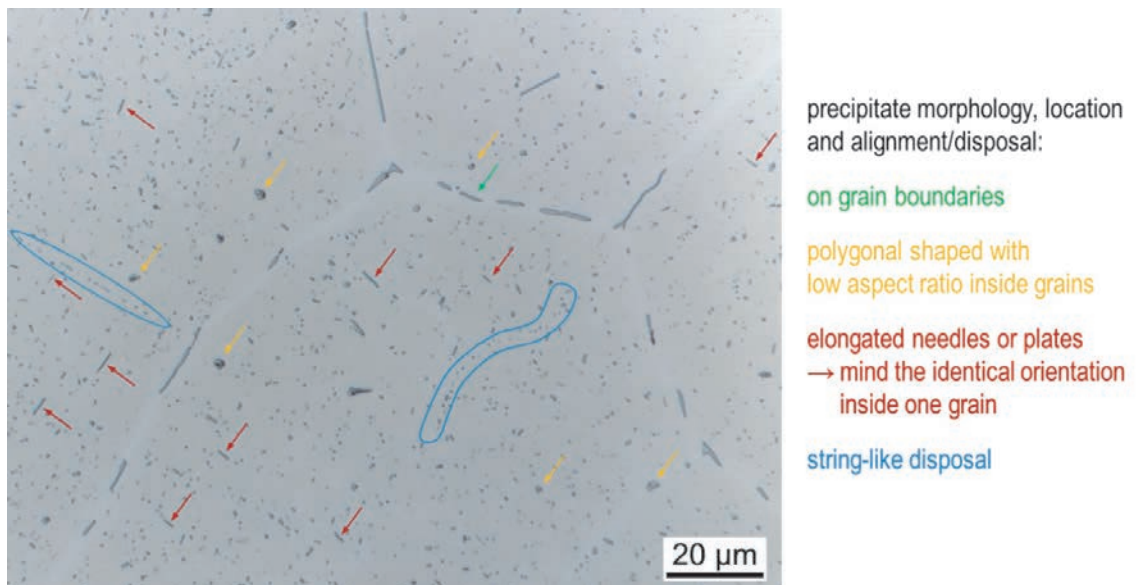


Fig. 6 Highlighting some specific features of coarse quench-induced precipitates in 7003_{pure} cooled at 0.001 K/s.

quench-induced precipitate particles, their location, and morphology. As common for most Al alloys⁶⁾, coarser quench-induced precipitates are present at grain boundaries and inside the grains much more frequently. Inside the grains, QIP occurs in two distinct morphologies: polygonal precipitates with a low aspect ratio as well as elongated rods (which potentially are plates), which have much larger aspect ratios. The rod-shaped particles appear to grow in distinct directions of the Al matrix lattice, as they often are seen parallel or perpendicular to each other within one specific grain.

With the increased magnification of scanning

electron microscopy, some smaller precipitates (sub-micrometer scale) next to the coarse precipitates (μm scale) can be seen in the grain interior, which particularly holds for the slowest investigated cooling condition of 0.0003 K/s (see **Fig. 7**). They are hardly seen at faster cooling rates in SEM. On samples cooled at 0.03 and 0.1 K/s, it appears that this finer level of QIP is localized. Particularly around the coarse QIP, a depletion of such finer particles is seen, giving an impression of the area or depleted concentration of the alloying element atoms resulting from the diffusion field from which the coarse particles have grown. The radius of the diffusion field

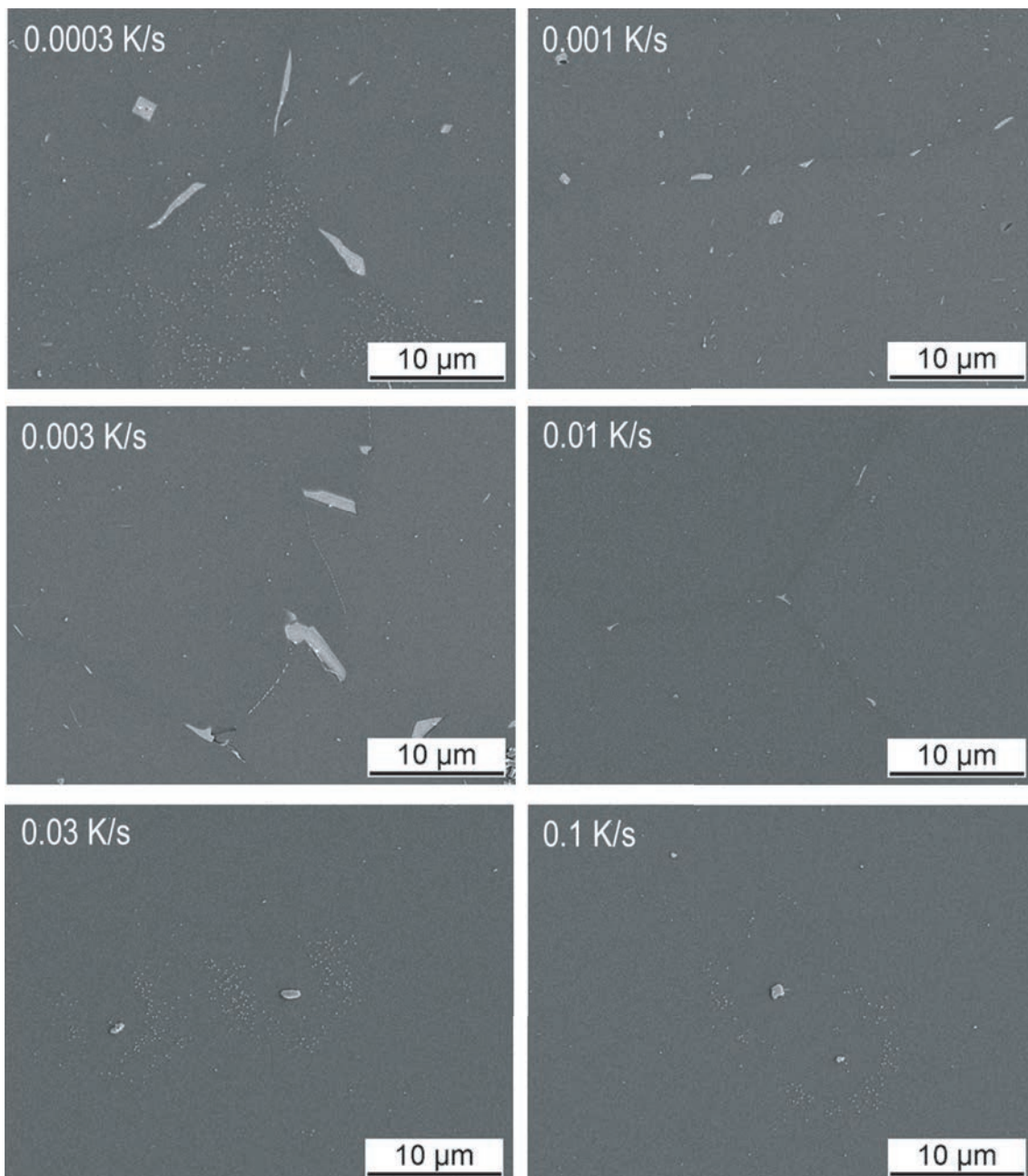


Fig. 7 SEM secondary electron images after continuous cooling of 7003_{pure} at various rates.

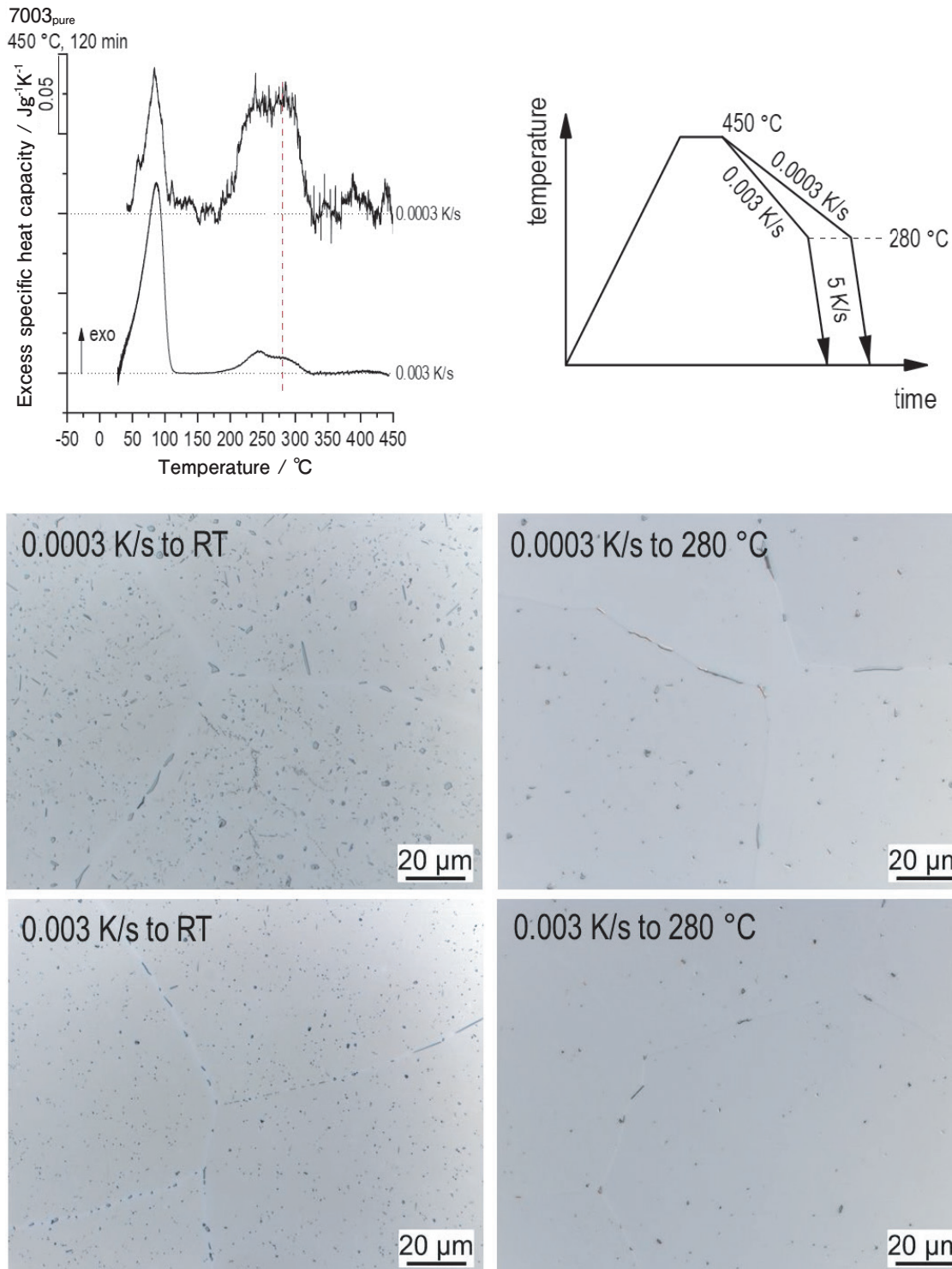


Fig. 8 Interrupted quenching method and images from optical microscopy of 7003_{pure} after interrupted quenching method; etched with Weck's reagent (4 s).

is on the order of a few microns at 0.03 and 0.1 K/s.

To gain more evidence of which types of particles grow during the precipitation events in DSC, some slow cooling experiments were interrupted shortly after the first peak of the MTR is passed (see the schematic illustration in **Fig. 8**). Samples were cooled slowly until 280 °C followed by an overcritical

quenching at 5 K/s (overcritical in terms of the MTR). From the OM images, it can be seen that the higher temperature part of the double MTR peak refers to grain boundary precipitation and precipitation of low aspect ratio particles inside the grain. The elongated particles with a larger aspect ratio are precipitating primarily during the lower temperature part of the

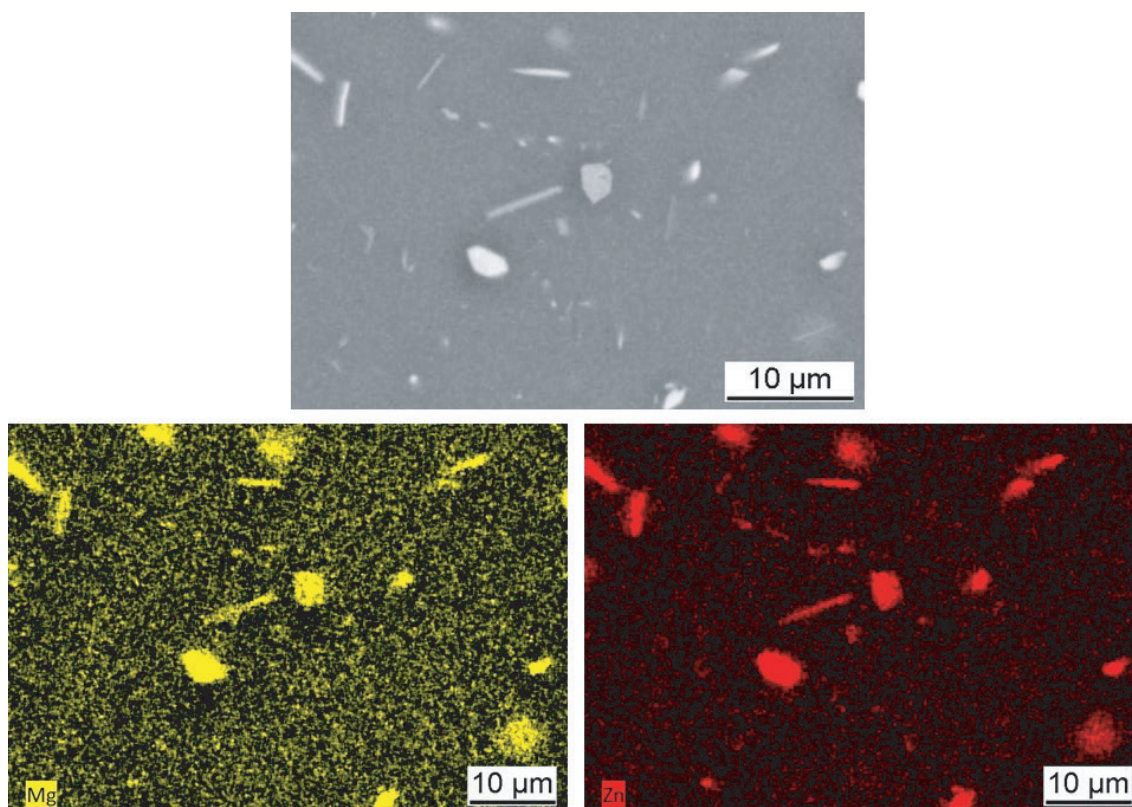


Fig. 9 SEM SE image and corresponding EDS-maps of the Zn and Mg distribution in coarse quenched induced precipitates in 7003_{pure} after slow cooling at 0.0003 K/s.

MTR. However, it is obvious that both parts are greatly overlapping. A very similar precipitation behavior has been reported earlier for the QIP of diamond cubic Si in a pure binary Al-0.72%Si alloy. In that case, Si at higher temperatures precipitated as polygonal particles with a low aspect ratio, while the same phase precipitated as thin plates with a largely increased aspect ratio at lower temperatures^{6, 27}.

The SEM-EDS in **Fig. 9** clearly indicates an enrichment in Mg and Zn for all types of coarse QIP from slow cooling at 0.0003 K/s. Additional XRD analysis (spectra not shown) of a sample cooled at the same rate gives evidence for the presence of the -MgZn₂ phase, which might contain different Al content, as has been discussed in several studies^{28, 29}.

STEM analysis was done on a 7003_{pure} sample cooled at 0.003 K/s to room temperature. The cooled sample was aged at room temperature for about 9 months before a TEM foil was prepared from it. From the HAADF-STEM images in **Fig. 10**, an enormous number density of nanoparticles is seen. The nanoparticles appear globular, and their diameters are found to be about 2 to 4 nm. STEM-EDS revealed an enrichment in Zn and Mg also for

the clusters, while Al is depleted. As the sample was naturally aged for some months prior to the TEM foil preparation, the structures seen are a result of cooling and aging. However, as the hardness directly after cooling shows a peak, one can assume that they have partly grown during cooling.

As a summarizing result, a continuous cooling precipitation diagram for 7003_{pure} can be constructed from the DSC, hardness, and microstructures (**Fig. 11**). The separation of the double peak during the medium temperature reaction is plotted with a dashed line, as it is hard to determine due to the overlap of the two reactions involved. Additionally, the uCCR of the very low temperature reaction is estimated by the hardness results for a cooling rate of 10 K/s. That is, when the hardness after artificial aging does not increase with increasing cooling rate, the very low temperature reaction should be suppressed completely.

The continuous cooling precipitation diagram for 7003_{Fe,Si,Zr} is shown in **Fig. 12**. It contains Mg₂Si precipitation as a further HTR. Only clearly determinable reactions were drawn with a solid line. Uncertain reaction temperatures due to the severe

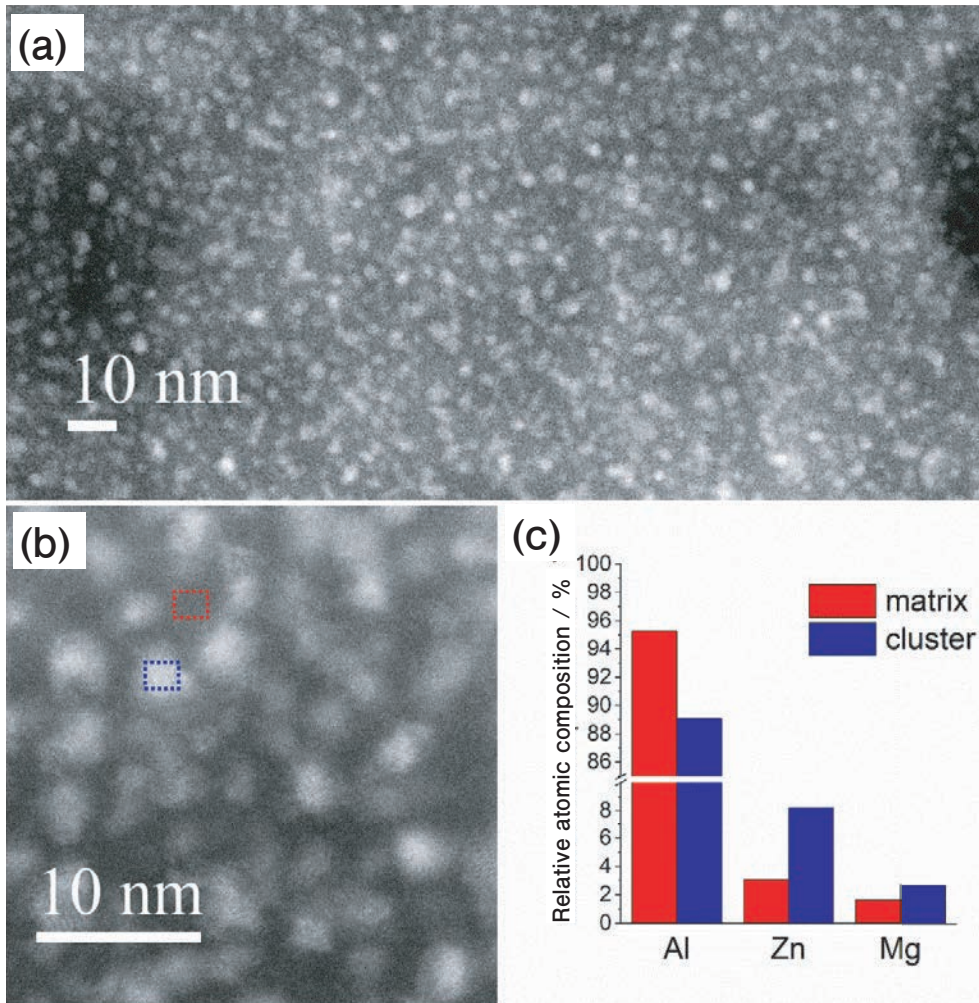


Fig. 10 (a), (b) HAADF-STEM images indicating an enormous number density of nanoparticles after cooling at 0.003 K/s and natural aging for about 9 months. (c) Relative atomic composition from EDS comparing only the elements Al, Mg, and Zn of the two areas highlighted in b indicating a clear enrichment of the clusters in Mg and particularly in Zn.

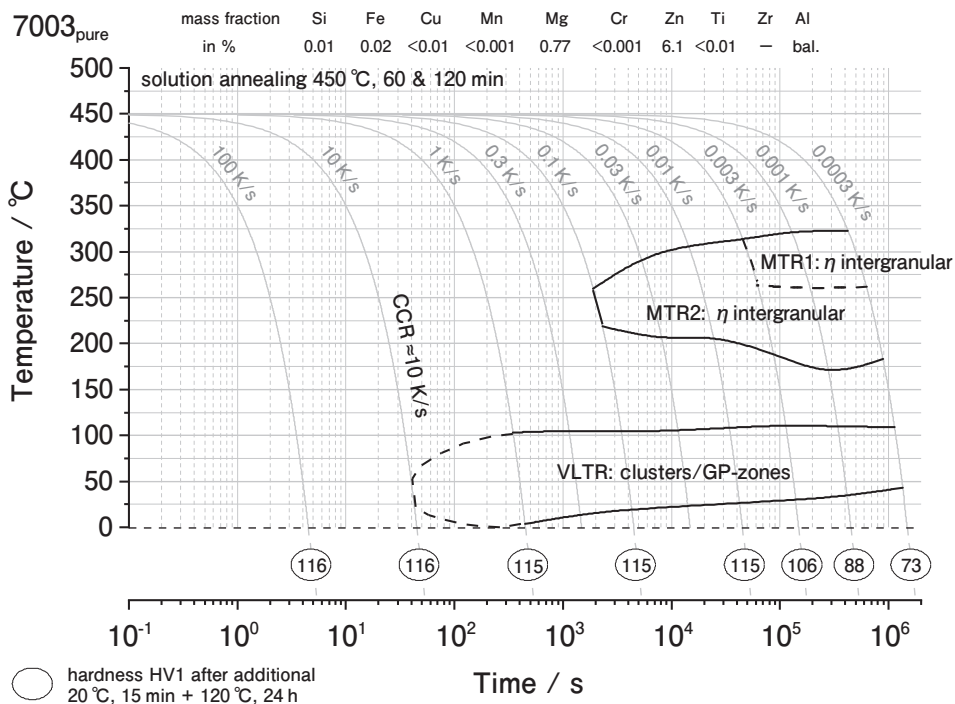


Fig. 11 Continuous cooling precipitation diagram of 7003_{pure}.

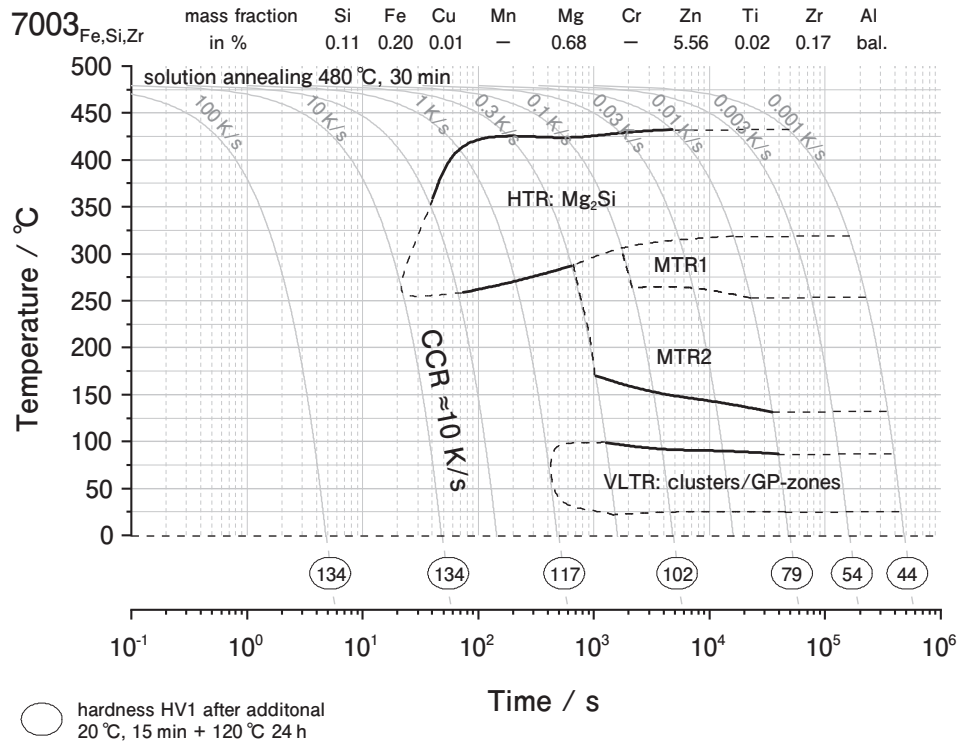


Fig. 12 Continuous cooling precipitation diagram of 7003_{Fe,Si,Zr}.

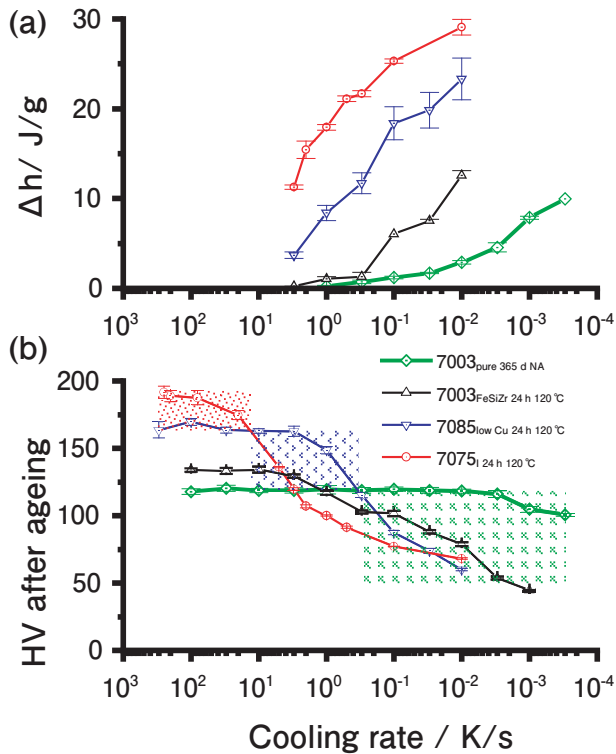


Fig. 13 (a) Specific total precipitation enthalpy during cooling from solution treatment and (b) hardness after cooling and subsequent aging for four different Al-Zn-Mg-(Cu) alloys over a broad range of cooling rates. The data of 7075_I and 7085 have been taken from literature^{9, 30}.

overlap were plotted as a dashed line.

Fig. 13 compares the total specific precipitation enthalpies released during cooling and the hardness

after subsequent aging for four Al-Zn-Mg-(Cu) alloys. These four alloys are largely different in the concentration of the main alloying elements as well as elements forming primary precipitates and dispersoids (for details on the alloys 7085_{low Cu} and 7075_I see Refs. 6) and 30)). Therefore, the amount of nucleation sites for coarse heterogeneous nucleation of quench-induced precipitation differs. It is seen that the alloy 7075_I might lead to maximum possible hardness values, but this is only true if very fast cooling at about 300 K/s can be applied. 7085_{low Cu} and especially 7003_{pure} come along with slower precipitation kinetics during quenching, which results in higher strength at lower cooling rate ranges. This might be important if the cooling rate is restricted due to technological reasons (thick components or for distortion control).

4. Conclusions

Based on in situ cooling DSC covering four orders of magnitude in cooling rate (0.0003 to 1 K/s) and correlative hardness testing as well as structure analysis by optical and electron microscopy on an Al-6%Zn-0.75%Mg alloy without (7003_{pure}) and with minor additions of Fe, Si, and Zr (7003_{Fe,Si,Zr}), we

conclude the following:

- Quench-induced precipitation (QIP) in 7003_{pure} happens in two distinct main reaction temperature regions: a medium temperature reaction (MTR, about 330 °C to 175 °C) and a very low temperature reaction (VLTR, about 110 °C to 10 °C); for cooling rates faster than 0.003 K/s, the majority of the transformed enthalpy is released by the VLTR. Such a VLTR has been seen for other alloys before, but is much more pronounced in this alloy.

- Small additions of Fe, Si, and Zr (in sum less than 0.3at.%) have a severe influence on the QIP: the addition of Si adds the sequence of Mg₂Si seen as an additional high temperature reaction in the DSC for 7003_{Fe,Si,Zr}, and by adding additional nucleation sites (as coarsepotentially primary - Fe-, Si-rich intermetallics or as Al₃Zr- dispersoids). In particular, the Al₃Zr dispersoids, which were already previously known as nucleation sites for the QIP of the η -Mg(Zn,Al)₂-phase, accelerate its precipitation and, thus, substantially increase the quench sensitivity.

- The MTR originates from the superposition of two largely overlapping reactions. It is most likely that these different contributions originate from the precipitation of the same η -Mg(Zn,Al)₂-phase precipitating from different nucleation sites and in different morphologies. At slightly higher temperatures, the η -Mg(Zn,Al)₂-phase precipitates on grain boundaries and inside the grains as polygonal shaped particles with a low aspect ratio. At slightly lower temperatures, precipitation of the η -Mg(Zn,Al)₂-phase occurs in rod-shaped particles with a largely increased aspect ratio. In all cases, the η -Mg(Zn,Al)₂-phase particles reach dimensions ranging from several tens of microns down to some hundreds of nm depending on the cooling rate.

- The VLTR refers to the formation of a huge particle number density of nanoparticles. Those apparently are globular with a diameter of about 3 to 5 nm after cooling at 0.003 K/s and additional natural aging for some months. Those quenched-in nanoparticles gain a substantial direct hardening contribution, and the hardness in the as-quenched condition shows a maximum at 0.003 K/s.

- For 7003_{pure} in a broad range of cooling rates (0.003 to 10 K/s), the QIP is found to cause no

negative effect on the hardness after natural aging. For this alloy, the hardness after natural aging for 9 month or longer is found to be on the saturation level of about 120 HV1 for cooling rates above 0.003 K/s (i.e., cooling durations shorter than about 40 h). Therefore, for this alloy, we distinguish a technical critical cooling rate (tCCR, in terms of hardness) to be 0.003 K/s, while a full supersaturation of the solid solution is reached with the physical upper critical cooling rate of 10 K/s.

Acknowledgements

The Jeol NeoARM STEM was funded by the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft) DFG INST 264/161-1 FUGG.

Dr. Carsten Kreyenschulte and Dr. Markus Frank are gratefully acknowledged for their help with the electron microscopy analysis and related discussions.

Author contribution

BM and CR conceived the experimental plan. MMN produced the material under the guidance of HY and KY; CR did the DSC analysis; AS did the SEM analysis; KO and BM did the STEM analysis; all authors contributed to the discussion of the data. BM and CR wrote the raw manuscript; OK did the final revision. All authors approved the final version of the manuscript.

REFERENCES

- 1) T. Dursun and C. Soutis: *Mater. Des.* (1980-2015), **56** (2014), 862-871.
- 2) J. Shin, T. Kim, D. Kim, D. Kim, K. Kim: *J. Alloys Compd.* **698** (2017), 577-590.
- 3) I. J. Polmear: *Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals*, 4th edn. Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam (2006).
- 4) P. A. Rometsch, Y. Zhang, S. Knight: *Trans Nonferrous Met. Soc. China*, **24** (2014), 2003-2017.
- 5) K. Strobel, M. A. Easton, L. Sweet, M. J. Couper, and N. F. Nie: *Mater. Trans.*, **52** (2011), 914-919
- 6) B. Milkereit, M. J. Starink, P. A. Rometsch, C. Schick, O. Kessler: *Materials*, **12** (2019)
- 7) H. Yoshida: *Proceedings 12th international conference on aluminum alloys*, The Japan Institute of Light Metals, Yokohama, Japan, (2010), 54-61.
- 8) Y. Baba: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1967), 910-915.

- 9) Y. Baba: *Trans. JIM*, **11** (1970), 404-410.
- 10) Y. Baba and H. Yoshida: Recent development of 7003 extrusion alloy. *Proceed Second Int Aluminum Extrusion Technol Semin I* (1977), 301-306
- 11) Y. Baba, T. Fukui, A. Takashima and S. Terai: 6th international conference on light metals-Leoben/Vienna, (1975), 99-101
- 12) Y. Baba, T. Fukui, A. Takashima: *J. Japan Inst. Light Metals*, **24** (1974), 25-35.
- 13) Y. Baba: *Sumitomo Light Metal Tech. Rep.*, **41** (2000), 91-121.
- 14) H. Yoshida and Y. Baba: *J. Japan Inst. Light Metals*, **31** (1981), 20-29.
- 15) Y. Zhang, C. Bettles and P. A. Rometsch: *J. Mater. Sci.*, **49** (2014), 1709-1715.
- 16) T. A. Pan, Y. C. Tzeng, H. Y. Bor, K. H. Liu and S. L. Lee: *Materials Today Communications*, **28** (2021), 102611.
- 17) A. Lervik, C. D. Marioara, M. Kadanik, J. C. Walmsley, B. Milkereit and R. Holmestad: *Mater. Des.*, **186** (2020), 108204.
- 18) H. Yoshida, T. Watanabe and H. Hatta: *Mary Wells MB* (ed) 16th International Conference on Aluminium Alloys, Montreal, Canada. *METSOC.org*, (2018), paper 393778.
- 19) R. H. Kemsies, B. Milkereit, S. Wenner, R. Holmestad and O. Kessler: *Mater. Des.* **146** (2018), 96-107.
- 20) E. Weck and E. Leistner : *Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren Teil III: Nichteisenmetalle, Hartmetalle und Eisenwerkstoffe*. Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf, Nickel-Basis und Kobalt-Basis-Legierungen (1986).
- 21) Y. Zhang, B. Milkereit, O. Kessler, C. Schick and P. A. Rometsch: *J. Alloys Compd.*, **584** (2014), 581-589.
- 22) B. Milkereit, M. Osterreich, P. Schuster, G. Kirov, E. Mukeli and O. Kessler: *Metals*, **8** (2018), 531.
- 23) Y. Zhang, M. Weyland, B. Milkereit, M. Reich, P. A. Rometsch: *Sci. Rep.*, **6** (2016), 23109.
- 24) S. Liu, Q. Li, H. Lin, L. Sun, T. Long, L. Ye and Y. Deng Y: *Mater. Des.*, **132** (2017), 119-128.
- 25) S. Liu, M. Zhang, Q. Li, Q. Zhu, H. Song, X. Wu, L. Cao and M. J. Couper: *Mater. Sci. Eng. A*, **793** (2020), 139900.
- 26) F. Ostermann: *Anwendungstechnologie Aluminium*, 3rd edn., Springer-Verlag, Berlin, (2014).
- 27) P. Schumacher: *Plastisches verformungsverhalten unterkühlter aluminiumlegierungen im system Al-Mg-Si*. PhD thesis, Universität Rostock, (2018).
- 28) X. Fang, M. Song, K. Li, Y. Du, D. Zhao, C. Jiang and H. Zhang: *J. Mater. Sci.*, **47** (2012), 5419-5427.
- 29) P. Liang, T. Tarfa, J. A. Robinson, S. Wagner, P. Ochin, M. G. Harmelin, H. J. Seifert, H. L. Lukas and F. Aldinger: *Thermochim Acta*, **314** (1998), 87-110
- 30) M. J. Starink, B. Milkereit, Y. Zhang and P. A. Rometsch: *Mater. Des.*, **88** (2015), 958-971.



Christian Rowolt

Chair of Materials Science, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Ph. D.
Competence Centre CALOR, Department Life, Light & Matter, University of Rostock



Benjamin Milkereit

Chair of Materials Science, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Ph. D.
Competence Centre CALOR, Department Life, Light & Matter, University of Rostock
Centre for Interdisciplinary Electron-Microscopy (ELMI-MV), Department Life, Light and Matter, University of Rostock



Mami Mihara-Narita

Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Ph. D.



Hideo Yoshida

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



Kenya Yamashita

Furukawa UACJ Memory Disk Co., Ltd., Ph. D.



Olaf Kessler

Chair of Materials Science, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology, University of Rostock, Ph. D.
Competence Centre CALOR, Department Life, Light & Matter, University of Rostock
Centre for Interdisciplinary Electron-Microscopy (ELMI-MV), Department Life, Light and Matter, University of Rostock

令和5年度 軽金属論文賞 受賞論文

塗装焼付温度における 3104 アルミニウム合金冷間圧延板の 微細組織変化と塗装焼付軟化性に及ぼす固溶原子の役割*

工藤 智行**, 吉田 英雄***, 田中 宏樹****

Microstructural Change of 3104 Aluminum Alloy Cold Rolled Sheets under Paint Baking Temperature and Role of Solute Atoms in Paint Baking Softening Behavior*

Tomoyuki Kudo**, Hideo Yoshida*** and Hiroki Tanaka****

A softening behavior of 3104-H19 aluminum can body materials during the paint baking process in can productions is an impactful factor on can body strength. However, detailed investigations on the mechanism are limited due to simultaneous occurrence of multiple fine precipitations and recovery, as well as difficulty of observing fine precipitates under high-density dislocations. In this research, effects of solid solution of the additional or impurity elements on paint baking softening behavior were investigated by observing microstructural changes with the high resolution FE-SEM, TEM, and synchrotron radiations. Based on this study, the solute atoms are thought to react with lattice defects (dislocations, dislocation cells, subgrain boundaries) to suppress their movement and recovery during the baking process. Then, precipitations and coagulations of the solute atoms occurred as the baking time passed. It could end up with mitigation of the pinning effect and progress of the recovery. The bake softening behavior could be explained with these multiple stages of the precipitations and coagulations of the solute atoms and the recovery progression. On the base of observed microstructural changes during the baking, the softening curve was analyzed using the newly proposed kinetics equation. The results of this analysis support the mechanism mentioned above.

Keywords: 3104 aluminum alloy sheets; paint baking; impurity elements; kinetics equation; precipitations

1. 緒言

アルミニウム飲料缶の多くは3104アルミニウム合金冷間圧延板を絞り成形、しごき成形(あわせてDI成形と呼ぶ)して缶胴を成形した後、トリム工程、洗浄工程、塗装および焼付工程へと進む^{1), 2)}。およそ210℃の塗装焼付工程においては材料に蓄積された転位の回復等により缶が軟化する。その強度低下の大きさは、最終的な缶体の強度に影響する指標の一つであり、缶体の薄

肉軽量化に繋がることから、制御したい因子である。缶胴に用いられる3104合金冷間圧延板は非熱処理合金に分類されるが、Si, Feなどの不純物元素や、Cu, Mn, Mgなどの添加元素を含有する。工業的に行われる冷間圧延においては、圧延の加工発熱により、コイル温度がおおよそ150℃まで上昇する。この温度域では溶体化処理した3004合金において固溶原子がGPBゾーンなどを形成し、硬化することが報告されている³⁾。塗装焼付工程における熱処理時の軟化は、GPBゾーン

* 本稿の主要部分は、軽金属, 72 (2022), 585-592に掲載し、令和5年度論文賞を受賞。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 72(2022), 585-592. Above mentioned paper received Light Metal Paper Prize in 2023.

** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一開発部

Development Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

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

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

**** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

の復元や、粒内・転位上への新たな析出、そして転位を安定化していた固溶原子の凝集化によって進行する回復現象の重ね合わせと推測される。しかしこれらの現象は同時に起こることに加え、熱処理型合金に比べ析出量が微量で、また高密度の転位組織によって観察・分析が難しいため、本合金の複雑な軟化挙動を系統的に調査して現象を説明した研究例は少ない。

本研究では3104合金熱間圧延板に対して、溶体化処理、冷間圧延、塗装焼付処理の工程を実験室で模擬した。これらの試料を高分解能の各種顕微鏡、分析装置を用いて多角的に分析し、塗装焼付時の軟化挙動および対応する微細組織の変化を系統的に調査した。新しく提唱されている反応速度式^{4)~7)}を用いてその複雑な軟化挙動を微細組織変化から説明し、それらに及ぼす固溶原子の影響を検証した。

2. 実験方法

工業的に製造したTable 1に示す成分の3104合金熱間圧延板(板厚 t 3.0 mm)に対して、空気炉で600°C -10 minの溶体化処理を施して、直後に水冷した。溶体化処理を実施した熱間圧延板(以下、本熱間圧延板を使用して作製した試料を溶体化処理あり材、SHTと表記)および未実施の熱間圧延板(以下、本熱間圧延板を使用して作製した試料を溶体化処理なし材、No SHTと表記)に対して実験室の小型圧延機で板厚 t 0.37 mmまで冷間圧延を施し、続けて工業的に実施される冷間圧延で発生する加工熱を模擬した150°C -60 min, 120 min, 1440 minの熱処理を空気炉で実施した。120 min, 1440 min熱処理した冷間圧延板に対しては、塗装焼付熱処理温度を模擬して210°C -1 min, 10 min, 50 min, 100 min, 500 min, 1000 minの熱処理を実施した。実際に冷間圧延後にコイルが150°C以上である時間は長くとも60 min、塗装焼付熱処理において材料が210°Cである時間は10 minほどであるが、短時間の熱処理では非常に微細な組織変化を捉えることが難しいため、本試験では実際よりも長時間の熱処理条件も含めて実施している。上記の工程はFig. 1に示した。

150°C, 210°C熱処理後の試料を引張試験および導電率測定に供した。導電率測定にはGEセンシング&インスペクション・テクノロジーズ社のAutoSigma3000を使用した。前述のように3104合金はAl-Cu合金やAl-Zn-Mg合金のような熱処理型合金に比べて析出量はわずかと考えられる。そのため150°C, 210°C熱処理による微細組織変化の観察には、高分解能の透過電子顕微鏡(TEM)、走査透過電子顕微鏡(STEM)、電界放出

型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。また、微量な析出物の検出や同定のためシンクロトロン放射光によるX線回折法(XRD)を用いた。TEMにはJEOL社製のJEM-ARM200Fを、STEMにはFEI社製のTecnai Osirisを、FE-SEMには日立ハイテクノロジーズ社製のSU8230を使用した。XRDにはあいちシンクロトロン

Table 1 Chemical composition of the hot rolled sheet (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.31	0.41	0.22	1.04	1.13	0.01	0.14	0.03	Bal.

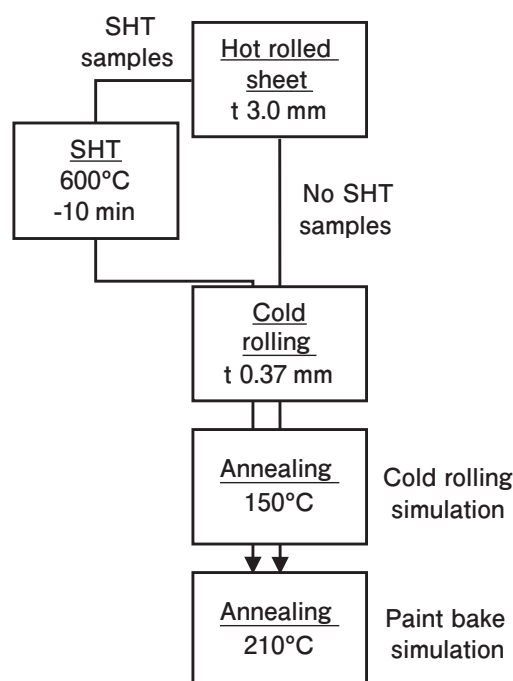


Fig. 1 Manufacturing process of the test samples to simulate the commercial process of cold rolling and paint baking. Here, "SHT" indicates "Solution Heat Treatment".

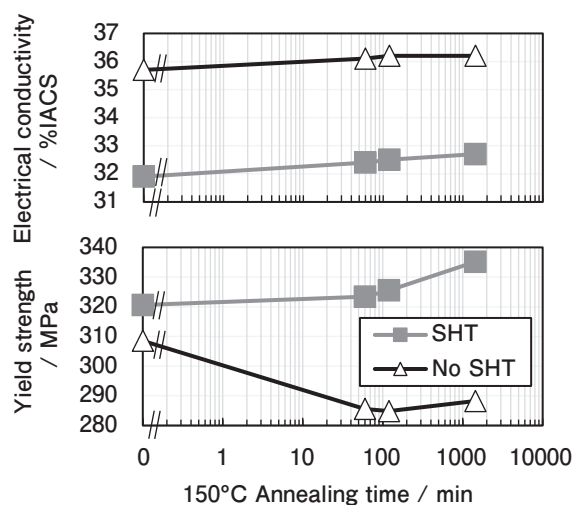


Fig. 2 Changes of electrical conductivity and yield strength during annealing at 150°C for 60 min, 120 min, and 1440 min.

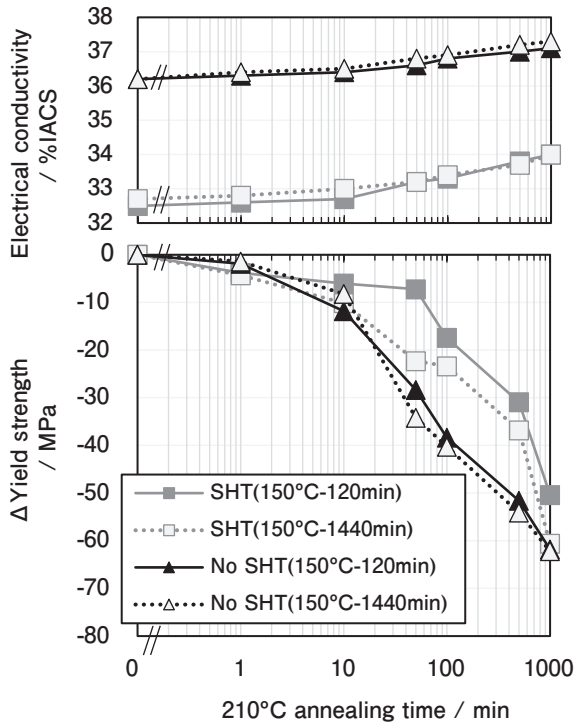


Fig. 3 Changes of electrical conductivity and yield strength during annealing at 210°C for 1 min to 1000 min.

ン光センターのビームライン (波長0.92 Å, 13.5keV) を使用した。

3. 実験結果

3.1 導電率と引張特性の変化

150°C熱処理時間に対する導電率および耐力の変化を Fig. 2に示す。溶体化処理あり材は、なし材に比べて導電率が約4%IACS低かった。溶体化処理の有無に関わらず熱処理時間が長くなるほど導電率は単調に増加した。溶体化処理なし材は150°C熱処理により耐力が一度低下した後、わずかに増加に転じた。一方、溶体化処理あり材は加熱時間に対して単調に耐力が増加した。

同様に210°C熱処理時間に対する導電率および耐力の変化(軟化量)を Fig. 3に示す。熱処理時間が長くなるほど導電率は単調に増加した。また、150°Cでの熱処理時間が短い方が導電率は小さいことがわかる。軟化量、導電率カーブの傾きが複数の段階に分かれて変化する複雑な挙動を示したが、総じて溶体化処理あり材

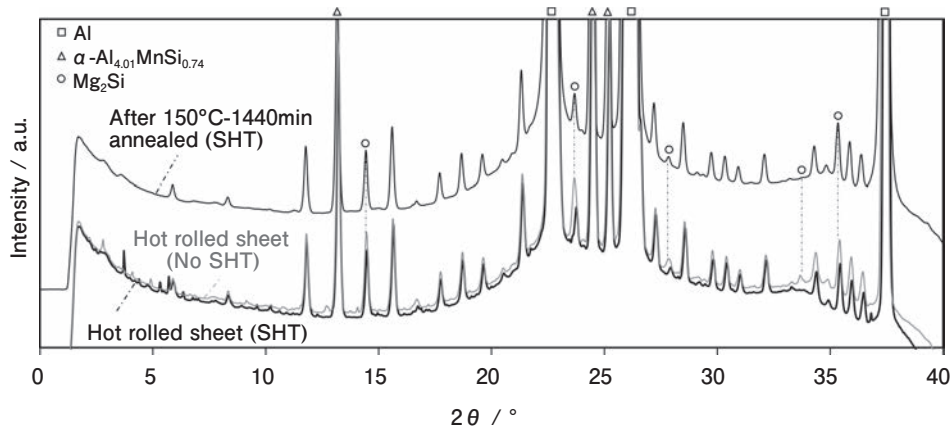


Fig. 4 XRD spectra of the hot rolled sheets (SHT/No SHT) and the cold rolled sheet annealed at 150°C for 1440 min (SHT), measured with the synchrotron radiations.

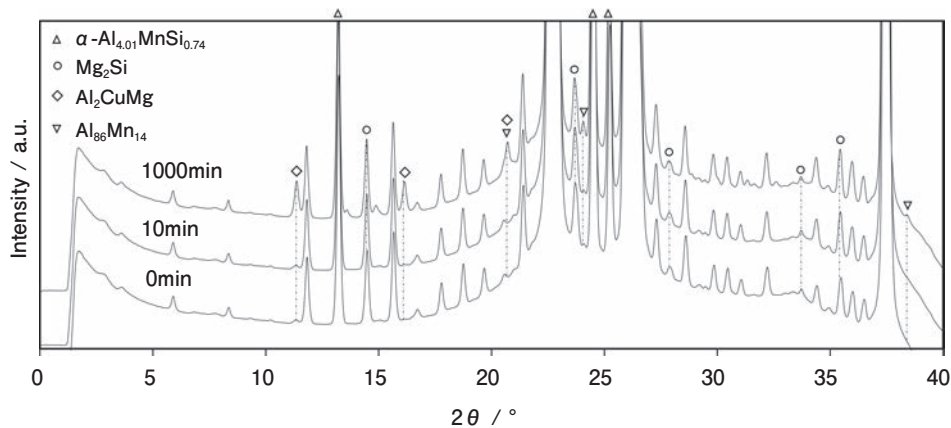


Fig. 5 XRD spectra of the 210°C annealed sheets (No SHT, 150°C for 120 min annealing) measured with the synchrotron radiations.

の方が軟化量は小さかった。また150°C熱処理時間が短い試料の方が、軟化量が小さかった。

3.2 X線回折ピークの変化

Fig. 4には溶体化処理前後の熱間圧延板、および冷間圧延後に150°C -1440 min熱処理した溶体化処理あり

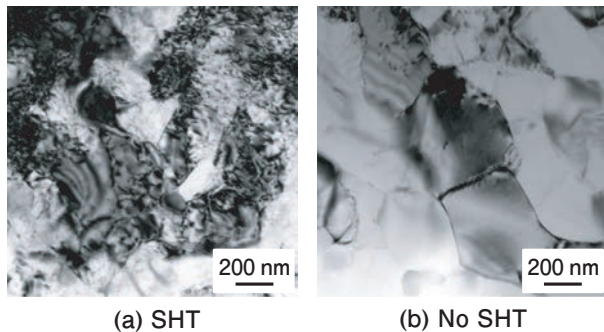


Fig. 6 Effect of solution heat treatment on the dislocation structures heated by two-step annealing at 150°C for 1440 min and at 210°C for 1000 min.

材のX線回折ピークを示した。溶体化処理によりMg₂Si相に相当する位置のピーク強度が減少した。一方、150°C -1440 min熱処理後は大きな変化がなく、新たな析出相のピークは見られなかった。

Fig. 5において150°C -120 min熱処理後の溶体化処理なし材に対して、210°C熱処理前後の回折ピークを比較した。その結果、S-Al₂CuMg相やAl₈₆Mn₁₄相に相当する位置に新たなピークが現れた。なお、150°C -120 min熱処理後の溶体化処理あり材でも同様の位置にピークが見られることを確認している。

3.3 転位組織に及ぼす溶体化処理の影響

溶体化処理あり材およびなし材に対して210°C -1000 min熱処理後の転位組織を比較した(Fig. 6)。溶体化処理なし材はセル内の転位密度が低く、回復組織に近いのに対し、溶体化処理あり材はセル内に転位が残存している様子が観察された。すなわち、溶体化処理

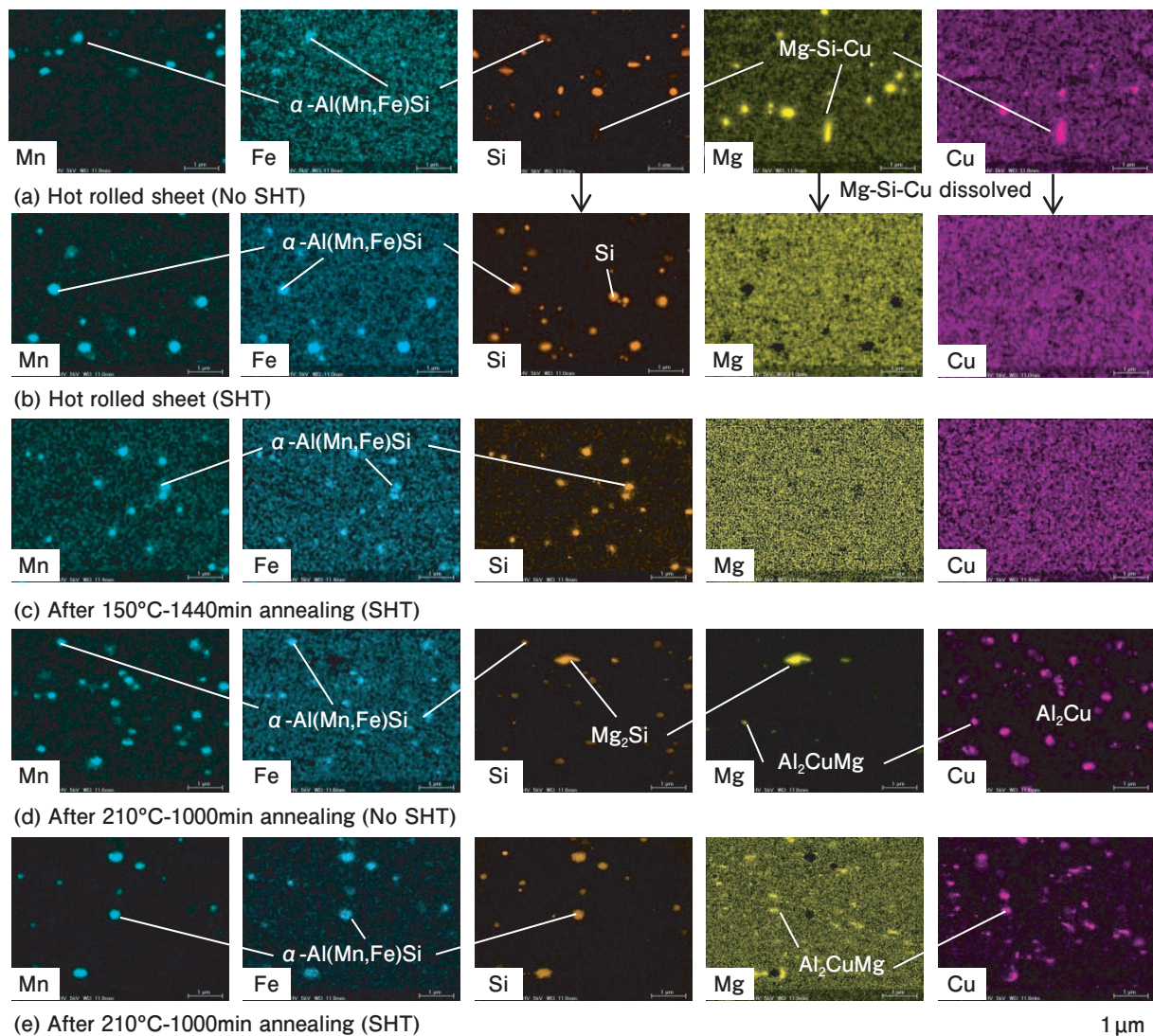


Fig. 7 FE-SEM-EDS maps of hot rolled sheets (SHT/No SHT) and cold rolled sheets followed by annealing at 150°C for 1440 min (SHT), and annealing at 210°C for 1000 min (SHT/No SHT).

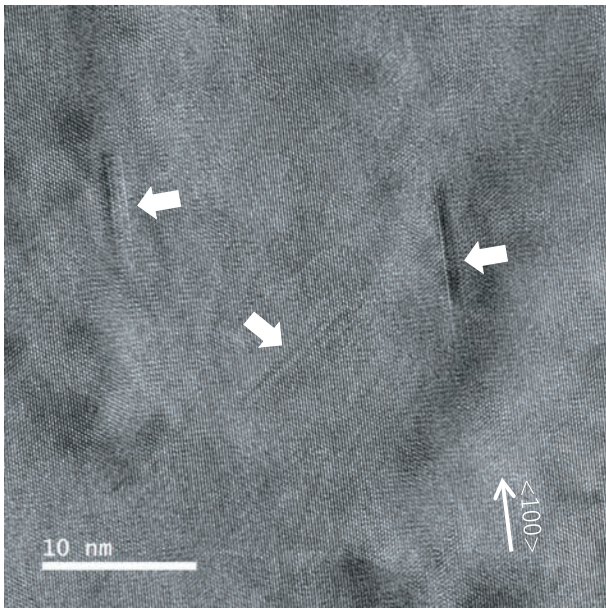


Fig. 8 GP (GPB) zones observed with high resolution TEM in the cold rolled sheet (SHT) annealed at 150°C for 1440 min.

なし材は、より回復が進行していることが確認された。

3.4 第二相粒子の変化

Fig. 7のように、熱間圧延板の溶体化処理前後、および150°C -1440 min, 210°C -1000 min熱処理後の第二相粒子の分布と組成をFE-SEM-EDSで調べた。(a)および(b)の比較から、溶体化処理によりMg, Cuのマッピングでおよそ100 nmより大きい第二相粒子が消失することが分かった。Mn, Fe, Siのマッピングで観察される第二相粒子はそれぞれの元素マッピング上の同じ場所に位置しており、溶体化処理後も観察された。150°C熱処理後の(c)でもMn, Fe, Siの相が観察されるがCu, Mgの新たな析出相は観察されなかった。しかし、溶体化処理なし材で210°C熱処理後の(d)には、多くのCuを含有する相が見られた。それらはMgを含有する相と一致するものもあれば、一致しないものも見られた。一方で、溶体化処理あり材で210°C熱処理後の(e)にはMgとCuを含有する相が観察され、それらは元素マッピング上の同じ場所に位置していた。

このように溶体化処理あり材においても、150°C熱処理後の析出相をFE-SEMやX線回折で観察することは出来なかったが、150°C熱処理中に強度や導電率の増加が見られることから固溶原子が析出していることが考えられる。溶体化処理あり材について高分解能TEMで150°C -1440min熱処理した試料を観察した際に見つかった針状の相を**Fig. 8**に示す。その大きさは数nmと非常に微細でわずかな量であった。Al母相の<100>方向と平行に伸びていることから、既報^{8),9)}からもこの相

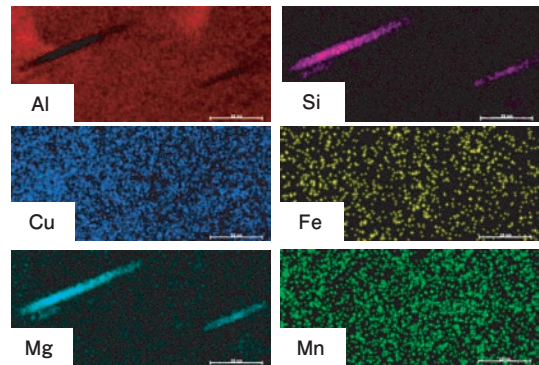
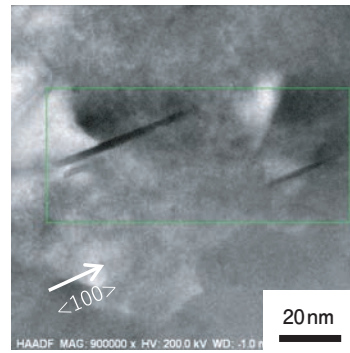


Fig. 9 Precipitations formed at 210°C annealing for 1000 min (SHT) observed with HAADF-STEM-EDS.

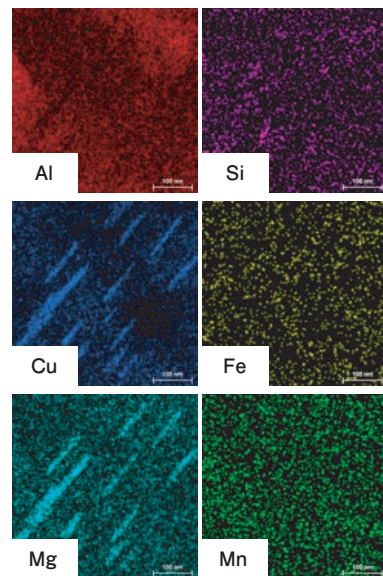
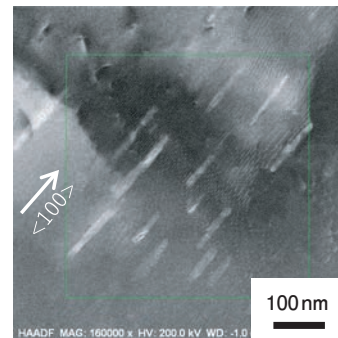


Fig. 10 Precipitations formed at 210°C annealing for 1000 min (No SHT) observed with HAADF-STEM-EDS.

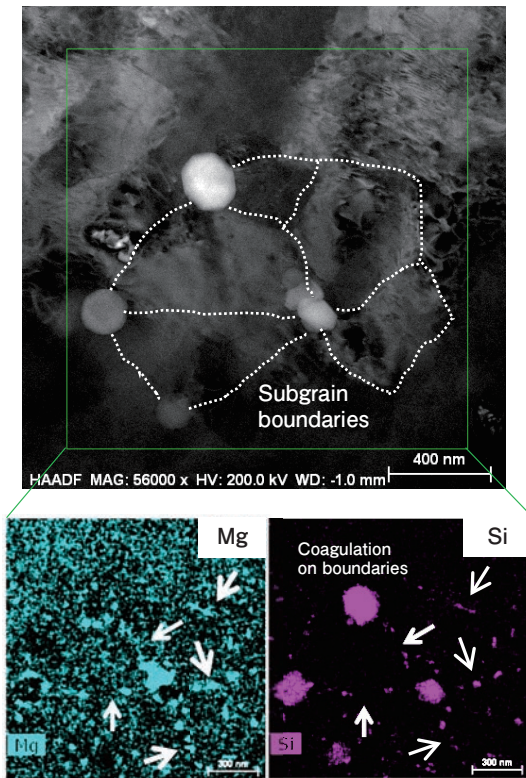


Fig. 11 Coagulated particles in the corner of subgrain boundaries and precipitated particles along the subgrain boundaries in the sheet annealed at 210°C for 1000 min (SHT) observed with HAADF-STEM-EDS (The white lines drawn in the HAADF image are estimated subgrain boundaries based on the precipitated particles shown in the EDS images).

はMg, Siから成るGPゾーン, もしくはMg, Cuから成るGPBゾーンと推測される。

次に210°C熱処理後の析出粒子をHAADF-STEM-EDSで観察した。溶体化処理あり材にはMgおよびSiのEDSマップの同じ位置に棒状の析出相が観察された(**Fig. 9**)。一方, 溶体化処理なし材ではCuおよびMgマップの同じ位置に棒状の析出相が観察された(**Fig. 10**)。それらはともに母相の<100>方向と平行であった。なお, 溶体化処理あり材ではサブグレイン粒界と考えられる場所に沿ってMgやSiが凝集している様子が観察された(**Fig. 11**)。

4. 考察

4.1 各工程後に存在する晶出相, 析出相

以上の観察結果から各工程の後に存在すると考えられる晶出相, 析出相を**Table 2**にまとめた。Fig. 4のX線回折ピークの変化から, 溶体化処理により熱間圧延板に存在していた Mg_2Si が一部固溶すると考えられる。一方, Fig. 7のFE-SEM-EDS観察から Mg_2Si には

わずかにCuも含まれる可能性がある。Figs 4, 5に示すように Mg_2Si のX線回折ピークは150°C, 210°C熱処理後にも見られたことから, Mg_2Si (Mg-Si-Cu) は各工程後の試料に存在すると考えた。FE-SEM-EDS観察で溶体化処理前後, 150°C熱処理後, 210°C熱処理後に存在するMn, Fe, Siを含む相は, Figs 4, 5のX線回折ピーク位置から分かるように, 晶出した $Al_6(Mn,Fe)$ にSiが取り込まれた α 相と考えられ, 通常3004合金や3104合金で観察される¹⁰⁾。 α 相もFigs 4, 5の全ての試料でX線回折ピークが見られることから, 各工程後に存在すると考えた。150°C熱処理ではFig. 8のように高分解能TEMで観察されたnmオーダーの微細な相が現れる。X線回折ピークは検出することができなかったが, これは非常に微細であるためか, もしくは母相と同じ構造を持つためと考えられ, 210°C熱処理後に観察された析出物から考えてMg-Si系のGPゾーン, あるいはAl-Cu-Mg系のGPBゾーンの一つと考えられる。非常に微細であったことからEDS分析で検出できなかったため, 具体的な相の種類は不明である。この微細な相は溶体化処理あり材でのみ観察されたが, Fig. 2のように溶体化処理なし材でも150°C熱処理中にわずかな強度増加が見られたため, GP (GPB) ゾーンが存在する可能性がある。210°C熱処理では, FE-SEMおよびFig. 9~Fig. 11のHAADF-STEMの観察結果から, 溶体化処理あり材でいずれも50-200 nmほどの大きさの粒状の Al_2CuMg 相, および棒状, 粒状の Mg_2Si 相が析出すると考えられる。一方, 溶体化処理なし材では同サイズの棒状の Al_2CuMg 相, および粒状の Al_2Cu 相, Al_2CuMg 相が析出すると思われる。この析出相の違いは, 溶体化処理により増加した固溶MgおよびSi原子の量に起因すると考えられる。すなわち固溶Mg, Si原子量の多い溶体化処理あり材は Mg_2Si や Al_2CuMg が優先的に析出するのに対し, 溶体化処理なし材は固溶しているMg, Si原子が少ないため, Al_2CuMg 相や Al_2Cu 相のようなCuを中心とした第二相粒子が析出すると考える。なお, Fig. 5のX線回折において $Al_{86}Mn_{14}$ の位置と一致するピークが現れたが, 各種観察では見られなかった。異なる相であるか, 非常に微量と考えられたため, 本研究の議論の対象外とした。

4.2 210°Cにおける軟化のメカニズムと固溶原子の役割

溶体化処理あり材がなし材に比べて軟化量が小さいのは, Fig. 6に示す転位組織の違いから考えると回復の進行が遅いことが大きな要因と言える。そして, その回復の進行の度合は主に210°Cの温度域で変化する固

Table 2 Estimated constituent particles and precipitations in the hot rolled sheets and cold rolled sheets annealed at 150°C and 210°C (SHT/No SHT). Constituent particles of Al₆Mn phase turn into α-Al(Mn,Fe)Si phase during soaking process in 3104 alloy. Part of Mg₂Si (Mg-Si-Cu) phases are thought to be constituent particles.

Process	Hot rolled sheet	150°C annealing	210°C annealing
No SHT	α-Al(Mn,Fe)Si Mg ₂ Si / Mg-Si-Cu	← ←	← ← Al ₂ CuMg (Rod-like, Granular) Al ₂ Cu (Granular)
SHT	α-Al(Mn,Fe)Si Mg ₂ Si / Mg-Si-Cu (Partially dissolved)	← ← GP or GPB zone (Needle)	← ← Mg ₂ Si (Rod-like, Granular) Al ₂ CuMg (Granular)
Size	> 100nm	< 10nm	50-200nm

溶Mg, Si, Cu原子量とその析出形態に影響されると考えられる。この概念図を Fig. 12 に示した。熱間圧延板においては、溶体化処理により主にMg, Si, Cuが固溶する。冷間圧延においては、固溶原子が導入された転位と相互作用・固着すると考えられる。そのため、溶体化処理あり材では転位の動きが制限され、加工硬化を促し、強度が高くなる。その後150°C熱処理により粒内では固溶原子はnmオーダーの微細なGP (GPB) ゾーンを形成する。当然、溶体化処理あり材の方は固溶原子が多く、回復が抑制され、かつ時効硬化の影響が大きくなり、強度が増加する。210°C熱処理では回復の影響が大きくなり強度が低下するが、固溶原子が転位の動きを制限して回復の進行を遅らせる。しかし熱処理時間が長くなるとMg, Si, Cuといった固溶原子が析出し始める。初期は格子欠陥である転位上での固着

ないし偏析が主と考えられるが、時間とともに転位上で析出・凝集する。そのため転位の移動を抑制することができなくなり、回復が進行すると考えられる。Fig. 11は回復が完了したサブグレイン粒界上に析出・凝集したMg, Siが残された結果であると考えられる。210°C熱処理時間が十分経過するとMg, Si, Cuを含有した棒状の第二相粒子が粒内に析出する他、粒界には第二相粒子が粒状に凝集する。210°C熱処理で析出するこれらの第二相粒子はFig. 5においてX線回折ピークが見られたことと、数100 nmオーダーの大きさであることから、Alマトリクスとの整合性が失われた安定相、もしくは中間相と考えられる。これらの析出は強度増加への寄与は小さく、むしろ転位を安定化していた固溶原子を減少させ、回復が促進することに繋がると考えられる。

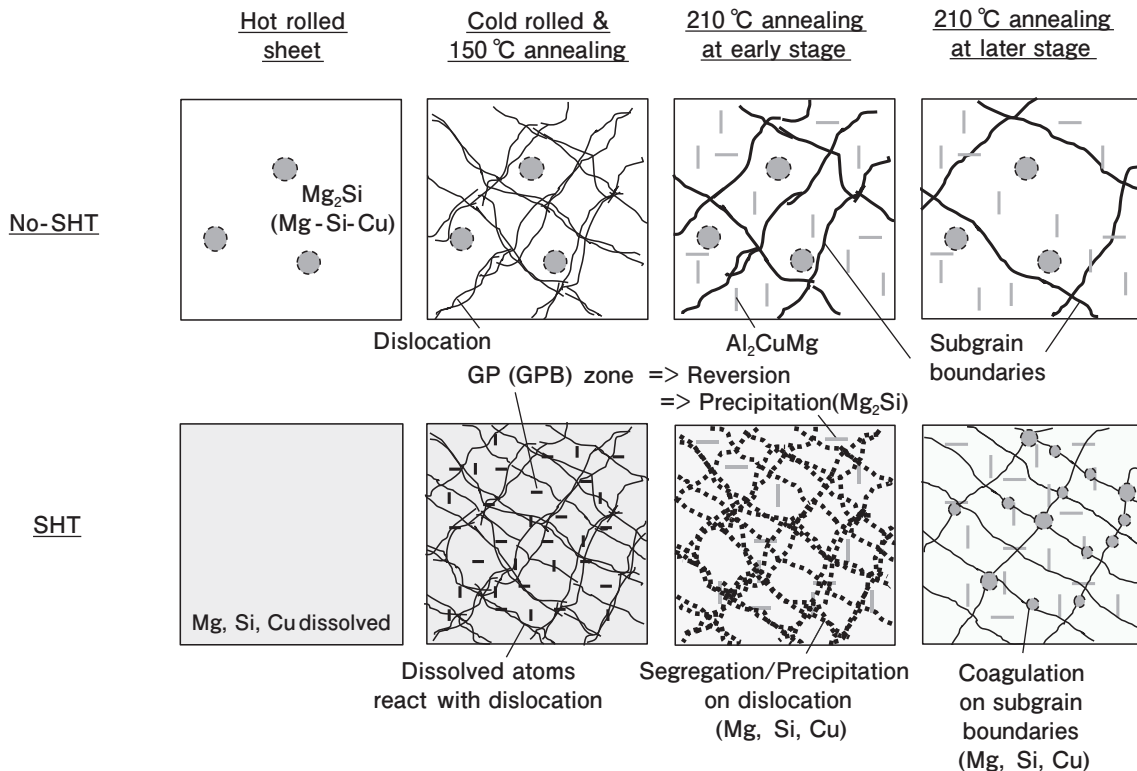


Fig. 12 Schematic images of microstructural changes in the SHT and No SHT samples after 150°C and 210°C annealing.

4.3 山本の反応速度式を用いた軟化挙動の説明

210℃熱処理における軟化速度は回復を抑制するMg, Si, Cuといった固溶原子の量とそれらの拡散・析出形態に律速されると言える。この考えから210℃熱処理における複雑な軟化挙動を説明するため、山本によって提案された反応速度式(1)を援用した⁴⁾⁻⁷⁾。なお比較のために、従来から使用されてきたJohnson-Mehl-Avramiの反応速度式を(2)に示す¹¹⁾。

$$y = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_2} \right) \right\}^{n_2} \right] \quad (1)$$

$$y = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \right] \quad (2)$$

Johnson-Mehl-Avramiの反応速度式(2)は新相の数が一定であるという仮定であるのに対し、山本の式は $\frac{N}{N_0} = 1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_2} \right)$ の項により新相の数が指数関数的に変化することを考慮している。ここでNは時刻tにおける新相粒子数、N₀は時刻t=0における旧相粒子数を表す。τ₁, τ₂は時間定数、n₁, n₂は時間指数である。新相粒子の成長が拡散律速と仮定すると、n₁=0.5, 1.0, 1.5であるとき、反応はそれぞれ1次元、2次元、3次元拡散が支配的であることを示している^{5),6)}。析出形態は1次元拡散の場合転位上の析出や棒状析出、2次元拡散の場合は板状の析出、3次元拡散の場合は粒状の析出に対応する。

溶体化処理あり材に対して、210℃熱処理における耐力の軟化量カーブを山本の式でフィッティングした(Fig. 13)。本実験の熱処理時間1000 minでは反応が完了しなかったため、軟化量は熱処理時間1000 minの値で正規化し、反応開始からの軟化の進行度を表した。全体の反応は式(3)のように、式(1)のパラメーターの値が異なる3つのカーブy₁, y₂, y₃にそれぞれの比率(A, B, C)を掛けて足し合わせた。

$$y_{1+2+3} = Ay_1 + By_2 + Cy_3 \quad (3)$$

210℃熱処理ではFig. 12に示したように転位上の析出、棒状析出、粒状の凝集が起こっていると考えられることから、y₁, y₂, y₃のn₁の値をそれぞれ0.5, 0.5, 1.5とし、各パラメーターをTable 3に示す値にすると実験の軟化量カーブと良い一致を示した。y₁, y₂, y₃の足し合わせで軟化量カーブを精度良くフィッティングできることから、210℃熱処理における複雑な軟化挙動は3つの析出反応の足し合わせで説明できると考えられる。転位上析出、棒状析出と考えられるy₁, y₂の反

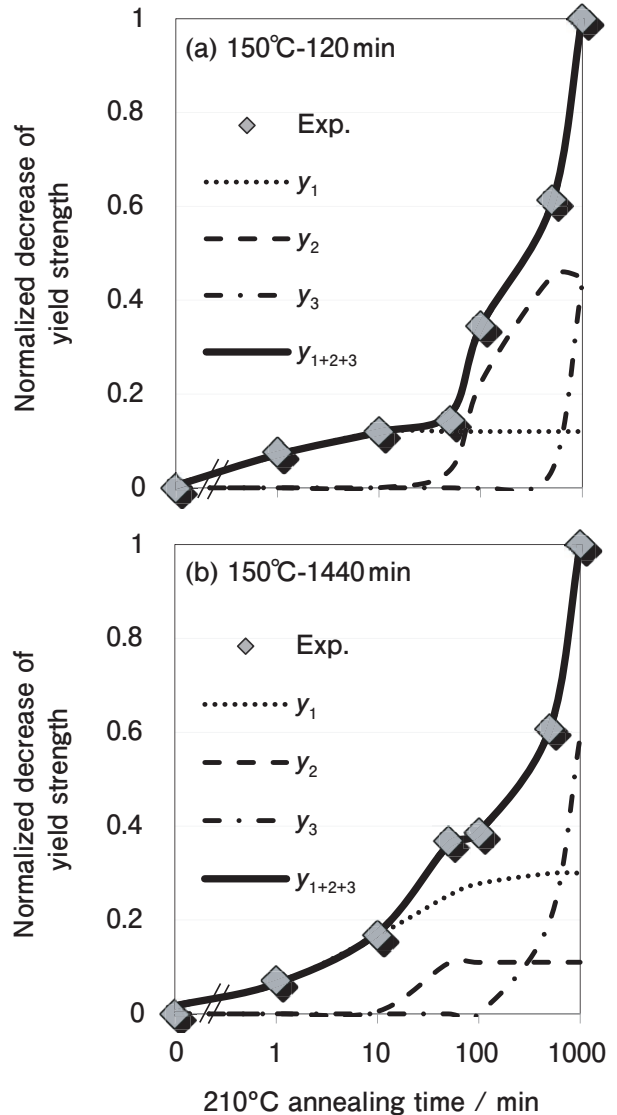


Fig. 13 Superimposition of the curves calculated by Yamamoto's equation on the measured softening curves (normalized by decrease of yield strength at 1000 min) of the cold-rolled sheet (SHT) in the 210°C annealing.

Table 3 Parameters of Yamamoto's equation to fit with the measured softening curves of 210°C annealing (SHT).

Annealing	y	A, B, C	τ ₁	n ₁	τ ₂	n ₂
150°C - 120min	y ₁	0.12	0.5	0.5	1	1
	y ₂	0.45	1	0.5	190	3
	y ₃	0.70	300	1.5	1000	4
150°C - 1440min	y ₁	0.30	15	0.5	1	0.15
	y ₂	0.11	3	0.5	10	8
	y ₃	0.60	300	1.5	400	5

応は210℃熱処理初期から始まり、塗装焼付工程における軟化に大きく影響すると考えられる。なお溶体化処理あり材の150℃長時間熱処理後に見られたGP (GPB)ゾーンは210℃熱処理後の試料では観察されなかった。これはGP (GPB)ゾーンが短時間で復元して分解し、その後すぐに中間相や安定相に遷移したためと考えられる。Fig.13の熱処理時間10分以降から始まるy₂

の析出反応は210℃熱処理材で観察された棒状の析出 (Figs 9, 10) に対応し、これらがGP (GPB) ゾーンから遷移した、もしくは新たに核生成、成長した中間相や安定相と考えられる。熱処理時間約100min以降から始まる粒状の凝集と考えられる y_3 の反応は、Cの値がA, Bに比べて大きく、210℃熱処理後期の軟化への影響が大きいことが分かる。これらの拡散に律速された析出反応はMg, Si, Cuといった固溶原子を消費する形で回復の速度に影響すると言える。なお、溶体化処理によりMnも固溶し、転位の安定化に寄与している可能性があるが、前述のように210℃熱処理により析出するMnの量はわずかと考えられた。Mnの析出による軟化速度の変化への影響は小さいと考え、本研究では議論の対象外とした。

4.4 150℃熱処理時間が210℃の軟化挙動に及ぼす影響の考察

Fig. 3に示すように溶体化処理あり材では150℃熱処理時間が長いほど、総じて210℃における軟化量が大きかった。これは、Fig. 3の導電率変化に示すように150℃熱処理時間が長いほど、固溶原子量が少ないことが理由の一つとして挙げられる。一方で軟化量の傾きの変化に着目すると、150℃熱処理時間が長い試料は、比較的熱処理初期で軟化量の傾きが大きくなる挙動を示している。山本の式により軟化カーブを y_1 , y_2 , y_3 の析出反応に分解し、この軟化挙動の違いを以下のように考察した。Table 3によると、150℃-1440 min熱処理材は150℃-120 min熱処理材と比較してAの値が大きく、210℃熱処理初期の軟化量を大きくしていることが分かる。これは150℃-1440 min熱処理材の方が、固溶原子が転位上で優先的に析出して、回復を促進することを示唆している。加えて、Fig. 13(a), (b)を比較すると150℃-1440 min熱処理材の方が、 y_2 の反応開始の立ち上がり早い。これは、150℃長時間熱処理でGP (GPB) ゾーンが形成されるため、210℃熱処理中に短時間で復元し、速やかに y_2 の反応 (中間相、もしくは安定相の析出) が開始するためと推測される。Fig. 3の溶体化処理なし材においては、150℃熱処理時間による軟化挙動の差が比較的小さいことも、溶体化処理なし材ではGP (GPB) ゾーンの形成が少ないためと考えることができる。このように中間相・安定相に遷移するGP (GPB) ゾーンが存在により、優先析出の形態と中間相・安定相の析出開始時間が変化することが示唆された。150℃長時間熱処理材では、これらの析出反応が回復を抑制する固溶原子をより短時間側で消費して210℃熱処理初期の軟化速度を大きくしたと考えられる。

5. 結言

アルミニウム飲料缶の塗装焼付工程における軟化挙動のメカニズムを調査するため、工業的に製造した3104アルミニウム合金の熱間圧延板を実験室で溶体化処理、冷間圧延、冷間圧延の加工発熱を模擬した150℃の熱処理、および塗装焼付工程を模擬した210℃の熱処理を施し、高分解能の各種装置で多角的に微細組織を観察して次の知見を得た。

- 1) 溶体化処理あり材、および150℃熱処理時間が短い試料は総じて210℃熱処理中の軟化速度が遅く、軟化量が小さくなる。
- 2) 溶体化処理によって主にMg, Si, Cuが固溶し、210℃熱処理初期ではそれらが転位やサブグレイン粒界上に固着・偏析すると考えられる。熱処理後期では、棒状、粒状といった形態で析出・凝集する。
- 3) 溶体化処理あり材は、固溶原子の転位との固着・偏析のために、210℃熱処理における転位組織の回復の進行が遅くなる。熱処理の時間が長くなるにつれ、転位上の固溶原子が析出・凝集し、それに伴って転位を拘束することができなくなって回復が進行すると考えられる。
- 4) 210℃熱処理における複雑な軟化挙動は、上記の複数の拡散形態に律速される析出反応の重ね合わせで説明でき、それらが回復を抑制する固溶原子の量を決定して回復速度を律速すると考えられる。150℃熱処理で形成されるGP (GPB) ゾーンと考えられる相の量によって、210℃熱処理における優先析出の形態と析出速度が変化し、軟化挙動に大きく影響する。

本研究により飲料缶胴材料の塗装焼付時の軟化挙動メカニズムと固溶原子の役割を明確にした。それにより、3104合金冷間圧延板の製造工程において熱間圧延、中間熱処理、冷間圧延による固溶量およびGP (GPB) ゾーンの制御が重要であることが示された。

謝辞

本研究ではTEM観察を株式会社UACJ・佐々木勝寛博士に、STEM観察を産業技術総合研究所・齋藤徳之氏にご協力頂きました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 高橋成也：軽金属, **67** (2017), 79-86.
- 2) 今津勝宏：鉄と鋼, **79** (1993), N103-N110.
- 3) 稲葉 隆, 碓井栄喜, 信濃 昇：軽金属, **39** (1989), 3-7.
- 4) 山本 悟：新しい反応速度論の試み, 昭和堂, (1979).
- 5) 吉田英雄, 大久保喜正：軽金属, **64** (2014), 285-291.
- 6) 吉田英雄：軽金属, **69** (2019), 500-511.
- 7) 山本 悟, 久保田耕平：日本金属学会誌, **46** (1982), 917-924.
- 8) D. G. Eskin: J. Mater. Sci., **38** (2003) 279-290.
- 9) 松田健二, 池野 進：軽金属, **50** (2000) 23-36.
- 10) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内 庸：軽金属, **33** (1983) 149-156.
- 11) J. Burke：金属相変態速度論入門, 平野賢一, 堀 仁 訳, 共立出版, (1972).



工藤 智行 (Tomoyuki Kudo)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一開発部



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



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部
博士 (工学)

Numerical Prediction of Channel-Type Segregation Formation in DC Casting of Al-Mg Billet*

Takuya Yamamoto^{**}, Keisuke Kamiya^{***}, Shohei Yomogida^{***}, Takashi Kubo^{****},
Masanori Tsunekawa^{***}, Keita Fukawa^{*****} and Sergey V. Komarov^{*****}

Although channel-type macro-segregations are a well-known defect formed in Direct Chill (DC) casting of aluminum alloys, their formation mechanism remains unclear up to now. To investigate the possible mechanisms, we carried out numerical simulation considering thermo-solutal flow and solidification coupled with phase diagram. The main emphasis is placed on the effect of shrinkage flow and slurry flow on the macro-segregation characteristics. The shrinkage flow causes negative segregations to form along the center axis of billet especially at high casting speeds, while channel-type segregations are not formed under these conditions. On the other hand, the slurry flow in mushy zone results in formation of the channel-type segregations in large billets at low casting speeds. In addition, formation of three types of channel-type segregations is predicted in the following locations (1) flow separation zone, (2) flow stagnant zone, (3) mushy zone where the upward solutal buoyant flow is generated. The formation condition of channel-type segregation is considered using solutal Rayleigh number for binary alloys.

Keywords: DC casting; Segregation; Numerical analysis;

1. Introduction

Wrought aluminum alloys are mainly produced by Direct Chill (DC) casting, which is a semi-continuous casting process. In the DC casting process, molten metal is first poured onto a receiving platform called bottom block, which is moved downward at a constant speed. The aluminum melt is gradually solidified inside a mold due to primary cooling and then in water due to secondary cooling, that makes it possible to produce a billet or ingot of several meters in length. The DC casting process has been widely used because of its high productivity. There are, however, many problems to be solved in order to fabricate ingots with uniform structure without cracks and other defects. That is why a lot of efforts have been put to understand the formation mechanism of defects occurring in the DC casting process. Previous studies, dealt with these issues, were reviewed by Emley and Nadella et al^{1), 2)}. For

instance, such defects as the deformation of ingot at its bottom part called Butt curl, cracking formation due to hot tearing, formation of wavy structure on the ingot surface, non-uniform distribution of alloy elements over the ingot called macro-segregation have been well known for a long time. In the present study, we focused on the macro-segregations.

Macro-segregations during DC casting have been documented experimentally in many studies. For example, Eskin et al. investigated a radial distribution of copper composition using a pilot-scale DC caster and an Al-4.5mass% Cu alloy³⁾. The macro-segregation characteristics was found to vary with the flow rate of cooling water and casting speed. The effect of melt temperature and casting speed on the macro-segregation pattern has also been systematically investigated⁴⁾. In addition, the effect of grain refiners on the macro-segregation characteristics during DC casting has been evaluated for a variety of alloys⁵⁾. However, many factors affect the macro-segregation

* The main part of this paper has been published in Metallurgical and Materials Transaction B **52** (2021), 4046-4060.

** Department of Chemical Engineering, Osaka Metropolitan University, Associate Professor, Ph.D. (Eng.)

*** Research Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

**** Research Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

***** Casting Technology Department, Nagoya Works, Flat Rolled Products Division, UACJ Corporation

***** New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Project Professor, Ph.D. (Eng.)

formation during DC casting, and experimental investigation of some of them faces great difficulties because of the absence of appropriate measurement and observation tools, especially at high temperature conditions.

To understand underlying mechanisms and suppress the macro-segregation formation during DC casting, a variety of numerical models have been developed in the last 25 years. The first numerical model describing macro-segregations was developed by Bennon and Incropera⁶. Then, this model was improved by Ni and Beckermann⁷, and extended to the DC casting simulation by Reddy and Beckermann⁸. Later, Thevik et al. performed a numerical analysis aiming at surface segregations⁹, Vreeman et al. proposed a numerical model considering free-floating dendrites¹⁰, and Vreeman and Incropera investigated the effect of free-floating dendrites on the macro-segregation pattern in Al-Cu and Al-Mg alloy systems¹¹. It was reported that the macro-segregation pattern is dependent on the solid fraction at which free-floating dendrites forms rigid and solid structure. This value is called “packing solid fraction”. Later, Vreeman et al. carried out numerical simulation concerning industrial scale billets, and found that the results are in good agreement with their experimental results¹². Then, Zaloznik et al. predicted macro-segregations in Al-4.5mass% Cu and Al-5.25mass % Cu billets^{13~15} and in 7449 ingots¹⁶. However, the above-mentioned numerical models of macro-segregations are unstable and spatially non-bounded. Therefore, the effect of discretization scheme in numerical simulation on concentration

distribution was also investigated by Venneker and Katgerman¹⁷. Eskin et al. proposed a scaling law for macro-segregations by numerical results¹⁸. Early studies on macro-segregations in DC casting up to the 2000s have been reviewed by Nadella et al.

In the 2010s, macro-segregations in the DC casting process have been also the object of numerical investigations. Combeau and Zaloznik’s group developed a numerical model of macro-segregation behavior coupled with the microstructural behavior¹⁹. This numerical model was used later on to evaluate the effect of alloy composition on macro-segregation characteristics in ingots²⁰. Besides, a simplified three-phase multiscale model was proposed²¹, and validated²². Finally, based on this model, three-dimensional phenomena were predicted²³. In addition, Krane’s research group has elucidated the behavior of unsteady macro-segregations pattern in 7050 alloy billets taking into account the bottom block movement²⁴. Then, the authors evaluated the effect of wiper application on macro-segregation pattern²⁵. The wiper application is known to be one of the usable methods allowing one to prevent cooling water from flowing down along the ingot surfaces. In addition, they investigated the dependence of macro-segregation pattern on the liquid metal feeding²⁶. In addition, Lebon et al. investigated the macro-segregation behavior during ultrasonic DC casting²⁷ and melt-conditioned DC casting²⁸.

Although many phenomena have been elucidated and numerically simulated as mentioned above, the mechanisms of channel-type macro segregation formation in the DC casting process remain poorly

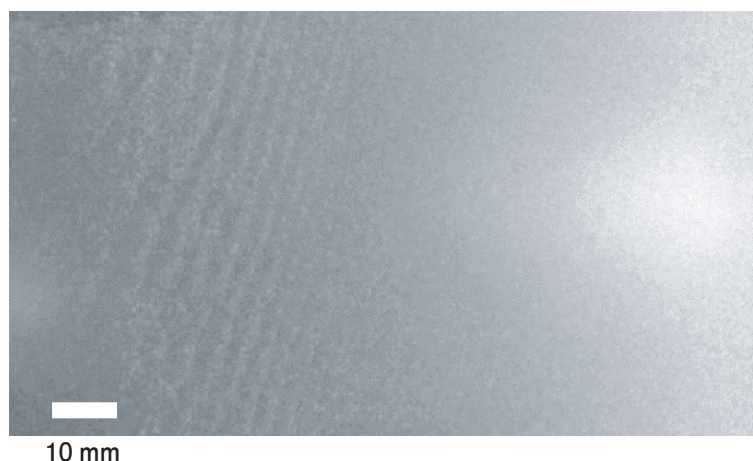


Fig. 1 A sample photograph of channel-type macro-segregations formed in an ingot manufactured by DC casting.

understood. Particularly, although the formation condition has been clarified in the directional solidification and mold casting^{30)~32)}, little is known about formation of channel-type macro-segregations in DC casting process, which were experimentally observed by Li et al²⁹⁾. A sample photograph of channel-type macro-segregations formed in an ingot manufactured by DC casting is shown in **Fig. 1**. It is to be noted that this type of macro-segregations is a problem of great concern in DC casting because such segregations can form concentration stripes in aluminum products as shown in Fig. 1. To shed light on the formation condition of channel-type macro-segregation in a DC casting process, we carried out numerical simulation focusing on two kinds of flow. The first one is a shrinkage flow, which is caused by volume shrinkage due to solidification. The second one is a slurry flow, which is generated in the zone of free-floating dendrites. It was found that the slurry flow causes formation of channel-type macro-segregations of three types depending on the formation location. The formation conditions of these macro segregations were clarified in terms of Rayleigh number.

2. Simulation Model

A schematic diagram of the computational domain is shown in **Fig. 2**. In this numerical simulation, we

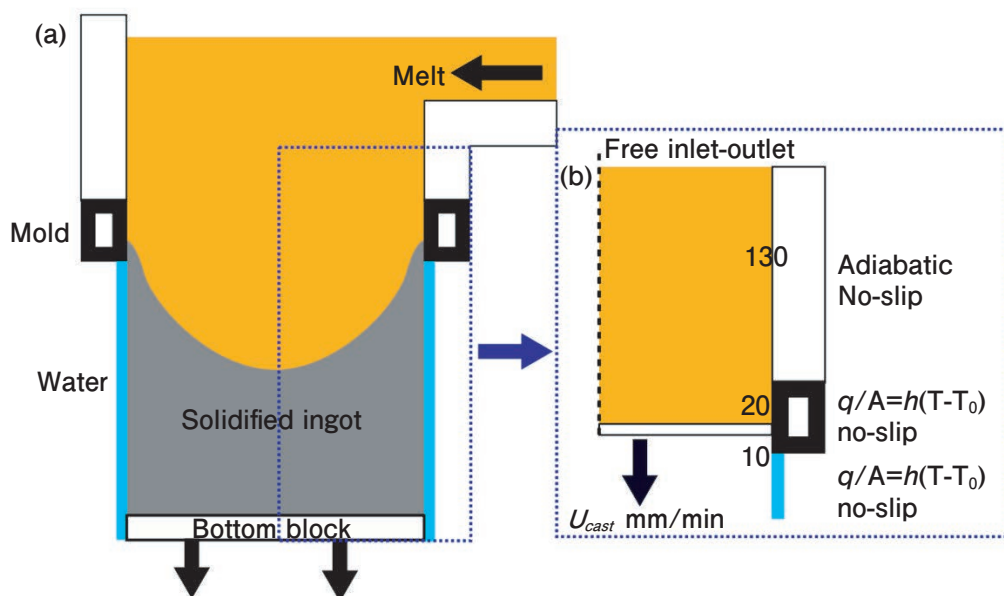


Fig. 2 Schematic representation of calculation domain: (a) melt sump and solidified ingot, and (b) simplified calculation domain with boundary conditions.

focused on the phenomena occurring during the hot-top DC casting. The aluminum melt, supplied from the hot-top unit, is first cooled in the mold, and then solidified further in the water-cooling section. We investigated the formation of channel-type macro-segregations in an 5052 alloy billet. However, in the present simulation, Al-2.5mass% Mg alloy was used to simplify the numerical model. In this study, calculations were performed in the axisymmetric approximation. In addition, the following assumptions were made to model the thermo-solutal flow with solidification during the casting process.

- The thermodynamic relationships are determined by phase diagram.
- Aluminum melt is an incompressible fluid, and buoyancy flow is modeled using the Boussinesq approximation.
- Physical properties are independent of temperature. Fluid resistance in the mushy region is governed by the Blake-Kozeny law.
- Dimension of ingot remains unchanged after solidification.
- The packing effect due to rigid dendrite structure is determined only by the volume fraction of solid.
- Based on these assumptions, the following numerical model was developed.

Based on these assumptions, the following numerical model was developed.

2.1 Governing equations

We basically followed the numerical modeling proposed by Vreeman *et al.*¹⁰, and modified by Fezi *et al.*²⁴. The basic governing equations for the momentum, mass, enthalpy and species concentration balance with solidification are given as

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\frac{\mu_l}{\rho_l} \nabla \mathbf{u} \right) + \rho \mathbf{B} + \mathbf{S} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) &= \nabla \cdot \left(\frac{k}{c_{ps}} \nabla h \right) + \\ \nabla \cdot \left(\frac{k}{c_{ps}} \nabla (h_s - h) \right) &- \nabla \cdot (\rho (\mathbf{u} - \mathbf{u}_s)(h_l - h)) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho C)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} C) &= \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l D_l \nabla C) \\ + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l D_l \nabla (C_l - C)) &- \nabla \cdot (\rho (\mathbf{u} - \mathbf{u}_s)(C_l - C)) \end{aligned} \quad (4)$$

where ρ is the density, \mathbf{u} is the mixture flow velocity, t is the time, p is the pressure, μ is the viscosity, \mathbf{B} is the buoyancy force, \mathbf{S} is the source term for mushy and solid zones, h is the enthalpy, k is the thermal conductivity, c_p is the heat capacity of solid, C is the composition, α is the volume fraction, D is the diffusion coefficient. The subscripts s and l indicate the solid and liquid phases, respectively.

The buoyancy force and mushy terms can be written as

$$\mathbf{B} = -\mathbf{g} \beta_T (T - T_0) - \mathbf{g} \beta_C (C - C_0) \quad (5)$$

$$\mathbf{S} = (1 - P) \mathbf{S}_{Slurry} + P \mathbf{S}_{Rigid} \quad (6)$$

where \mathbf{g} is the gravitational acceleration, β_T is the volume thermal expansion coefficient, β_C is the volume solutal expansion coefficient, T_0 is the reference temperature, C_0 is the reference composition, P is the packing variable, proposed by Plotkowski and Krane³², Coleman and Krane²⁶ as

$$P = \min \left(\max \left(\left(1 - \frac{\alpha_S^C - \alpha_S}{\Delta \alpha_S} \right), 0 \right), 1 \right) \quad (7)$$

Where α_S^C is the critical volume fraction of solid phase, and $\Delta \alpha_S$ is the steepness of phase transition. The packing variable, P , is changed depending on the mass fraction of solid, and the slurry and mushy

zones are determined by the smooth function. The mushy and rigid source terms are described as

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{Slurry} &= -\nabla \cdot \left(\mu_l \frac{\rho f_s}{\rho_l} \nabla \mathbf{u}_S \right) + \nabla \cdot (\bar{\mu}_S (1 - \alpha) \nabla \mathbf{u}_S) \\ &= -\nabla \cdot \left[\left(\frac{\rho f_s}{\rho_l} \right) (\mathbf{u} - \mathbf{u}_s)(\mathbf{u} - \mathbf{u}_s) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mathbf{S}_{Rigid} = -\frac{\mu_l}{K} \frac{\rho}{\rho_l} (\mathbf{u} - \mathbf{u}_s) \quad (9)$$

where $\bar{\mu}_S$ is the effective solid viscosity as used by Vreeman *et al.*,¹⁰ f is the mass fraction, and K is the permeability, which is described by the following Blake-Kozeny model

$$K = \frac{\lambda^2}{180} \frac{\alpha_l^3}{(1 - \alpha_l)^2} \quad (10)$$

where λ is the secondary dendrite arm spacing. The solid velocity \mathbf{u}_S is modeled as

$$\mathbf{u}_S = (1 - P) \left(\mathbf{u} + f_l \left(\frac{\alpha (\rho_S - \rho_l) d_g^2}{18 \mu_l} \mathbf{g} \right) \right) + P \mathbf{u}_{cast} \quad (11)$$

where d_g is the diameter of floating solid particle, and \mathbf{u}_{cast} is the casting velocity. The volume fraction α was modeled on the basis of error function formulation, which was proposed by y Rosler and Bruggemann³³.

$$\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{4(T - T_m)}{T_l - T_s} \right) + \frac{1}{2} \quad (12)$$

2.2 Thermodynamic relationships

We followed the numerical modelling for the thermodynamic relationships proposed by Prakash and Voller³⁴, as has been implemented in our previous study³⁵. **Fig. 3** is a representation of linearized phase diagram used in the present simulation. Using such a phase diagram, the mass fraction of liquid can be calculated as

$$f_l = 1 - \frac{1}{1 - k_p} \frac{T - T_{liq}}{T - T_m} \quad (13)$$

where k_p is the partition coefficient, T_m is the melting temperature of pure aluminum, and T_{liq} is the liquidus temperature, which is described as

$$T_{liq} = T_m + (T_e - T_m) \frac{C}{C_e} \quad (14)$$

where T_e is the eutectic temperature, and C_e is the eutectic concentration.

To avoid numerical oscillations due to calculation error, we adopted the same algorithm as that proposed by Prakash and Voller³⁴. First, one can obtain the following relationship by arranging Eq.[13], as

$$T = F(f_l, C) = \frac{T_{liq} - (1 - f_l)(1 - k_p)T_m}{1 - (1 - f_l)(1 - k_p)} \quad (15)$$

A dependence of enthalpy on the liquid fraction can be given as

$$h = c_p T + f_l L \quad (16)$$

where L is the latent heat. After updating the enthalpy at the n th iteration, this expression becomes

$$h^{n+1} = c_p T^n + f_l^n L \quad (17)$$

By substituting Eq. [15] into Eq. [17], one can obtain the following relationship

$$c_p F(f_l^{n+1}, C^n) + f_l^{n+1} L = c_p T^n + f_l^n L \quad (18)$$

By substituting Eq. [15] into Eq. [18], the following quadratic equation can be obtained.

$$a(f_l^{n+1})^2 + b(f_l^{n+1}) + d = 0 \quad (19)$$

where a , b , d are the coefficients, which have been formulated and explained in details in our previous study.[35] The mass fraction f_l can be calculated by solving Eq. [19] as

$$f_l^{n+1} = \min \left(\max \left(0, \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ad}}{2a} \right), 1 \right) \quad (20)$$

By solving the governing equations coupled with the above-mentioned calculation of thermodynamic relationship, stable convergence can be achieved. The liquidus and solidus concentration are updated as

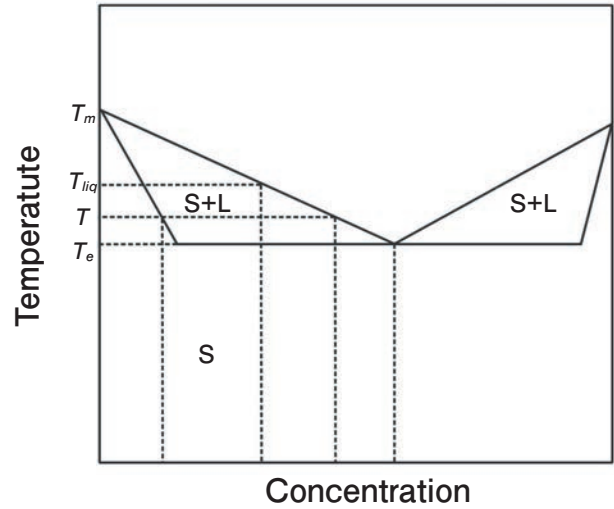


Fig. 3 A representation of linearized phase diagram.

$$C_l^{n+1} = \frac{C^n}{1 + (1 - f_l^{n+1})(k_p - 1)} \quad (21)$$

$$C_s^{n+1} = \frac{k_p C^n}{1 + (1 - f_l^{n+1})(k_p - 1)} \quad (22)$$

During the iterations, the physical properties are also updated as

$$\rho^{n+1} = \alpha_l \rho_l + \alpha_s \rho_s \quad (23)$$

$$k^{n+1} = f_l k_l + f_s k_s \quad (24)$$

$$c_p^{n+1} = f_l c_{pl} + f_s c_{ps} \quad (25)$$

2.3 Boundary conditions and numerical grid

The boundary conditions are shown in Fig. 2. The boundary conditions are similar to those in our previous study³⁶. At the top boundary, the free inlet and outlet conditions were imposed, at which the flow velocity and direction are determined by the pressure gradient normal to the boundary. Here, the inlet temperature and concentration were set to 950 K and 2.5mass%, respectively. At the adiabatic side wall, no-slip condition was imposed for flow velocity, and normal fluxes of heat and species to the boundary were set to zero. At the water-cooled boundary, a slip condition was used for flow velocity, and normal gradient of pressure and concentration to the boundary was set to zero. The boundary condition for temperature at the water-cooled boundary was governed by the Newton's cooling law, and the heat

transfer coefficient was set to be as a function of cooled water flow rate, Q and temperature, T , as proposed by Weckman and Niessen³⁷.

$$h = (-1.67 \times 10^5 + 704T)Q^{\frac{1}{3}} + \frac{20.8(T - 373.15)^3}{T - 273.15} \quad (26)$$

The water flow rate was set to be 110 L/min in the present study. According to Eq.[26], at higher temperatures, the heat transfer coefficient becomes unrealistically large. Therefore, the Eq.[26] was used in a temperature range below 423 K. Above this temperature, the heat transfer coefficient was set to 10,000 W/(m²K). At the bottom block and mold surface, the heat transfer coefficient was set to 2000 and 3000 W/(m²K), respectively.

In DC casting, typical length of billets produced is several meters, and therefore in the simulation the size and aspect ratio of calculation domain are changed in wide ranges. Hence, the numerical grid must be rearranged as the calculations proceed. In the present study, the dynamic grid motion was implemented by adding new grid cells from the moving boundary as used in our previous study^{36), 38)}. This dynamic grid motion enables one to simulate the phenomena occurring during DC casting with higher accuracy and higher grid resolution. The length of grid cell in each direction was set to 0.5 mm.

2.4 Other calculation models

The parameters used in the present study are shown in **Table 1**. The physical properties are based on the relevant literature data^{39), 40)}. The physical properties of melt and solid corresponded to those at 950 K and 723 K. The temperature dependence of physical properties was neglected in the present study because the variation of physical properties due to the phase change is much larger than that due to temperature variation in the present temperature range.

The convective terms in governing equations were discretized by the limited linear scheme, which is one of the Total Variation Diminishing (TVD) schemes. The other spatial derivatives were discretized by the linear interpolation scheme. The time advancement was modeled by the second order backward scheme. The coupling between pressure and velocity fields was modeled by pressure implicit with splitting operator (PISO) algorithm⁴¹⁾. All the above numerical models were incorporated into an open-source software, OpenFOAM (v1812)

3. Result and Discussion

3.1 Validation of calculation program

First, to validate our simulation model, we

Table 1 Parameters used in the present study.

Variable		Value	Unit
Melt Density (950 K)	ρ_l	2.45×10^3	kg m ⁻³
Heat Capacity of Melt (950 K)	c_{pl}	1.13×10^3	J kg ⁻¹ K ⁻¹
Kinematic Viscosity	ν	5.43×10^{-7}	m ² s ⁻¹
Thermal Conductivity of Melt (950 K)	k_l	6.91×10^1	W m ⁻¹ K ⁻¹
Diffusion Coefficient (950 K)	D	1.14×10^{-8}	m ² s ⁻¹
Thermal Expansion Coefficient	β_T	6.9×10^{-5}	K ⁻¹
Solutal Expansion Coefficient	s_c	4.8×10^{-1}	—
Solid Density	ρ_s	2.56×10^3	kg m ⁻³
Heat Capacity of Solid	c_{ps}	1.07×10^3	J kg ⁻¹ K ⁻¹
Solid Thermal Conductivity	k_s	1.38×10^2	W m ⁻¹ K ⁻¹
Eutectic Temperature	T_e	7.23×10^2	K
Melting Temperature of Pure Aluminum	T_m	9.34×10^2	K
Partition Coefficient	k_p	0.47	—
Eutectic Concentration (Mass Fraction)	C_e	0.38	—
Latent Heat	L	3.77×10^5	J kg ⁻¹
Gravitational Acceleration	g	9.81×10^0	m ¹ s ⁻²
Critical Solid Volume Fraction	α_{sc}	0, 0.3	—
Smooth Parameter of Packing Fraction	$\Delta\alpha_s$	0.05	—
Secondary Dendrite Arm Spacing	λ	5.00×10^{-5}	m
Diameter of Floating Particle	d_p	7.50×10^{-5}	m
Averaged Solid Viscosity	$\bar{\mu}_s$	6.45×10^{-3}	Pa s
Billet Radius	R	0.05, 0.101, 0.2	m
Casting Speed	u_{cast}	50, 100, 200	mm/min

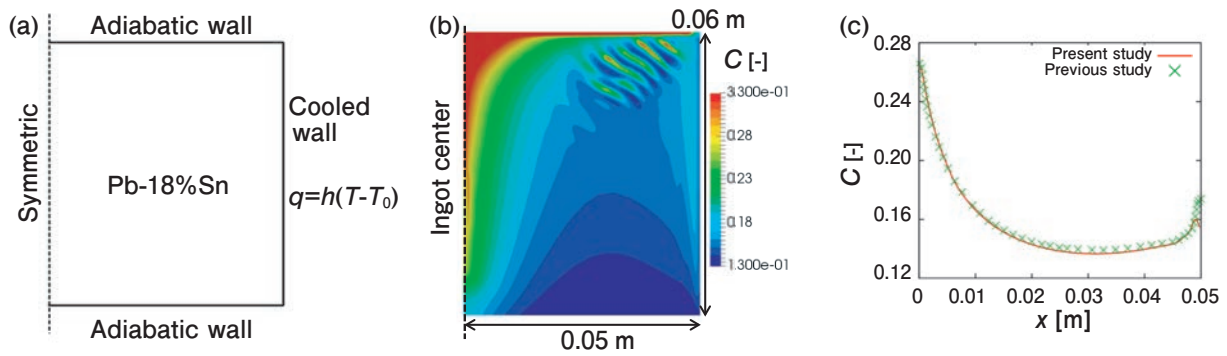


Fig. 4 Validation results of simulation code: (a) numerical domain, (b) distribution of Sn mass fraction at the end of solidification, and (c) distribution of Sn mass fraction along the horizontal line (Color figure online).

compared the numerical results with those of previous studies^{31), 42)}. In these studies, solidification phenomena of Pb-18mass% Sn alloy in a rectangular domain were investigated. It is to be noted that this alloy system has been widely used for the validation and verification of simulation codes on macro-segregation characteristics. The numerical domain is shown in **Fig. 4(a)**. The domain was filled with the Pb-18mass%Sn alloy melt at a temperature of 558 K. The heat was released from the side wall according to the Newton's cooling law. The heat transfer coefficient, h and ambient temperature, T_0 used in the Newton's cooling relationship were set to be $400 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ and 298 K, respectively. The other calculation conditions are the same as those in the above-mentioned validation case^{31), 42)}.

The calculated distribution of Sn mass fraction at the end of solidification is shown in **Fig. 4(b)**. This distribution is similar to that of the previous study³¹⁾. Near the upper right corner, a striped pattern of higher Sn concentrations is formed. Such a pattern is called channel-type segregation. In the case of hypoeutectic alloy, the Sn concentration becomes higher in the interdendritic liquid during solidification according to phase diagram. The liquid with high Sn concentration forms a counterclockwise circulating flow, which transports the Sn-enriched liquid upward along the solidification front. This causes a solidification delay resulting in formation of liquid channels there. To compare the present simulation results with previous ones quantitatively, the concentration distribution along a horizontal line located at a distance of 10 mm from the bottom boundary, is shown in **Fig. 4(c)**. It is seen that the

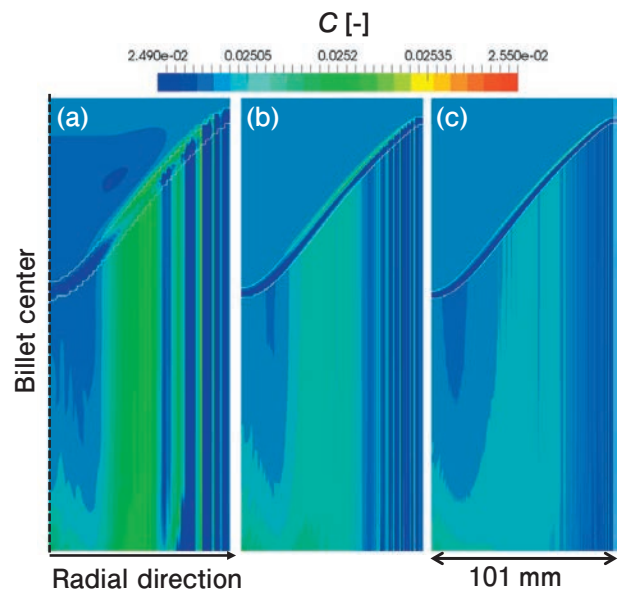


Fig. 5 Distribution of Mg concentration in the sump and solidified part of ingot with shrinkage flow at a casting speed of 100 mm/min at $t = 200$ s. with different grid resolutions: (a) coarse, (b) normal and (c) fine resolutions (Color figure online).

distributions are in a good agreement to each other. Therefore, this confirms that the calculation code developed in the present study is capable of predicting the macro-segregation phenomena including the channel-type segregation accurately.

3.2 Influence of solidification-driven shrinkage flow on Mg concentration

First, in order to evaluate the accuracy of numerical predictions the effect of numerical grid resolution on the calculation results was clarified for the case with shrinkage flow. **Fig. 5** shows the distribution of Mg concentration over a billet of 101 mm in radius at a casting speed of 100 mm/min with shrinkage flow. The simulated time in this figure is 200 seconds. In the figure, white lines indicate

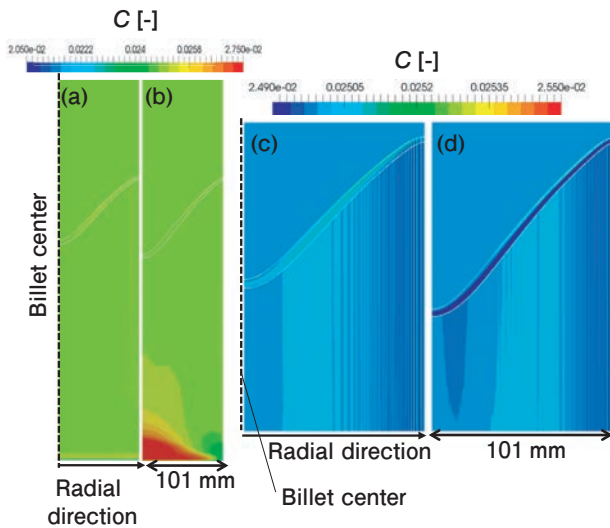


Fig. 6 Effect of shrinkage flow on the distribution of Mg concentration at a casting speed of 100 mm/min (a, c) without and (b, d) with shrinkage flow. (c, d) are magnified figures near the mushy zone (Color figure online).

locations of the solidus and liquidus temperatures. In the present calculation, three grid resolutions, namely coarse, normal and fine, with sizes of 2, 1, and 0.5 mm were evaluated. Although the concentration distribution and the sump shape are almost the same in all three numerical grid resolutions, the spatial oscillations of composition are larger in the cases of coarse and normal grid resolutions. These results indicate that the numerical grid influence is small, and, therefore, the calculation accuracy is sufficiently high in the case of fine grid resolution. Therefore, we used the fine grid in the following simulation.

Next, the effect of shrinkage flow on the distribution of Mg will be considered. **Fig. 6** shows the Mg concentration distribution predicted at a casting speed of 100 mm/min with and without shrinkage flow. In the case with shrinkage flow, three characteristic features can be distinguished: (1) Mg concentration becomes larger near the bottom block, (2) Mg concentration is small in the mushy zone, and (3) negative segregation pattern occurs at the billet centerline. The shrinking direction is normal to the solidification front. Therefore, the negative segregation pattern occurs near the center-line of billet. The phenomena (2) and (3) were already reported previously in several studies^(11), 13) ~ 18), 24), 26).

Next, the effect of casting speed on the macro-segregation characteristics was investigated for the case with shrinkage flow. **Fig. 7** shows the

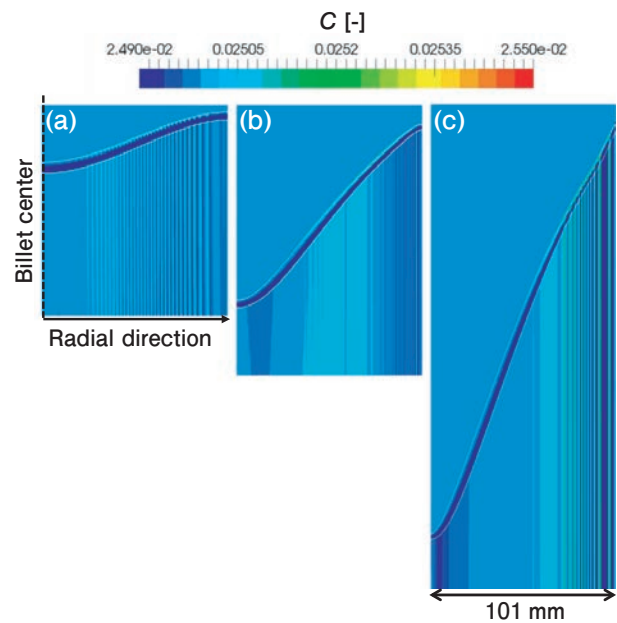


Fig. 7 Distribution of Mg in the sump and ingot with shrinkage flow at a casting speed of (a) 50 mm/min, (b) 100 mm/min, and (c) 200 mm/min (Color figure online).

distribution of Mg concentration near the sump predicted under different casting speeds. The sump depth becomes larger with increase of casting speed. In addition, the negative segregation pattern, observed near the central axis, becomes larger with increase of casting speed. The increase in the sump depth at higher casting speeds causes the horizontal velocity of shrinkage flow to increase that results in a significant formation of negative macro-segregations along the centerline.

As discussed above, the shrinkage flow during solidification causes the negative segregations to occur near the center axis of billet. The negative segregations are pronounced at high casting speed. However, no the channel-type macro-segregations pattern was observed in all these cases.

3.3 Influence of slurry flow on macro-segregations

First, the effect of numerical grid resolution on the distribution of Mg concentration was evaluated using a slurry flow model. **Fig. 8** shows the Mg distribution predicted under different numerical grid resolutions at a casting speed of 100 mm/min in a billet of 101 mm in radius. Three white lines indicate the locations of solidus and liquidus temperatures, and packing location corresponding to the zone where a rigid dendrite structure starts to be formed. It is seen

that the spatial oscillations in Mg concentration due to numerical error decreases as the grid resolution becomes finer. Therefore, the fine grid resolution was used in the following simulation.

Next, the effect of slurry flow on the distribution of Mg concentration was investigated. **Fig. 9** shows the results predicted for a casting speed of 100 mm/min predicted with and without the slurry flow model at $t = 200$ seconds. When the slurry flow model is used, the simulation predicts melt flows in the mushy zone between the packing and liquidus lines, and the flow forms an eddy at the center location between the center axis and billet surface. This eddy causes Mg to be localized in the mushy zone, resulting in formation of the channel-type Mg segregations.

Subsequently, the effect of casting speed on the macro-segregation characteristics was further investigated. **Fig. 10** shows the time variation in Mg concentration distribution predicted with slurry flow model at different casting speeds. The billet radius was the same, 101 mm. At an early stage of casting, Mg is segregated in the mushy zone due to the

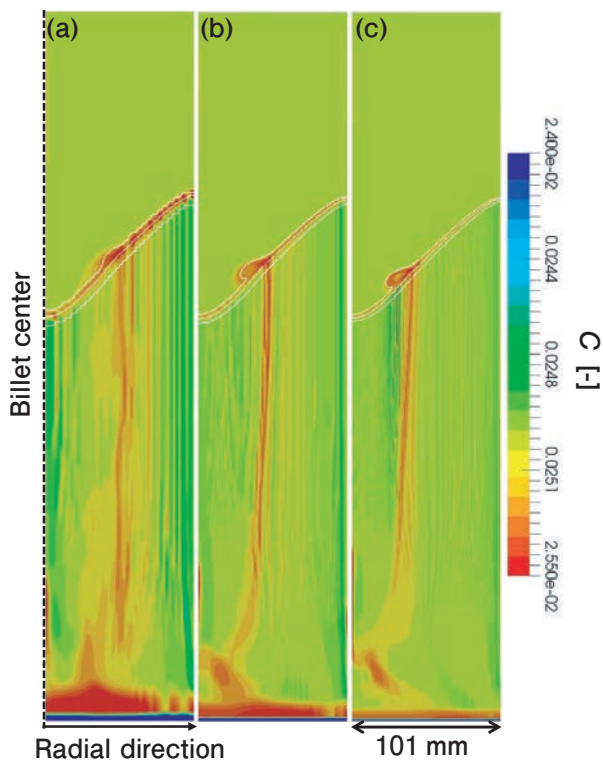


Fig. 8 Effect of numerical grid resolution on the distribution of Mg concentration over a billet of 101 mm in radius when the slurry flow model was used at a casting speed of 100 mm/min: (a) coarse, (b) normal and (c) fine grid resolutions. The simulated time is 200 s (Color figure online).

partition between solid and liquid phases as shown in Fig. 10(a,i), (b,i) and (c,i). The Mg-enriched zone is then floated up near the center axis of billet due to a solutal buoyancy flow as seen from Fig. 10(a,ii), (b,ii) and (c,ii). Finally, the flow, temperature and concentration fields are stabilized reaching pseudosteady states as shown in Fig. 10(a,iii), (b,iii) and (c,iii). It is seen that the Mg distribution is strongly dependent on the casting speed. At slow casting speeds (Fig. 10(a) and (b)), the buoyancy flow results in formation of a high concentration zone in the mushy zone between the billet wall and center axis, which is a cause of the channel-type segregations in the solidified ingots. On the other hand, no the high concentration zone and channel-type segregations pattern were observed in the simulation at the 200 mm/min casting speed (Fig. 10(c)). This difference can be explained by an influence of downward flow, which is generated due to motion of solidified ingot. The flow velocity vectors near the mushy zone are shown in **Fig. 11**. With increase of casting speed, the velocity of downward flow becomes larger, and this flow is opposite to the

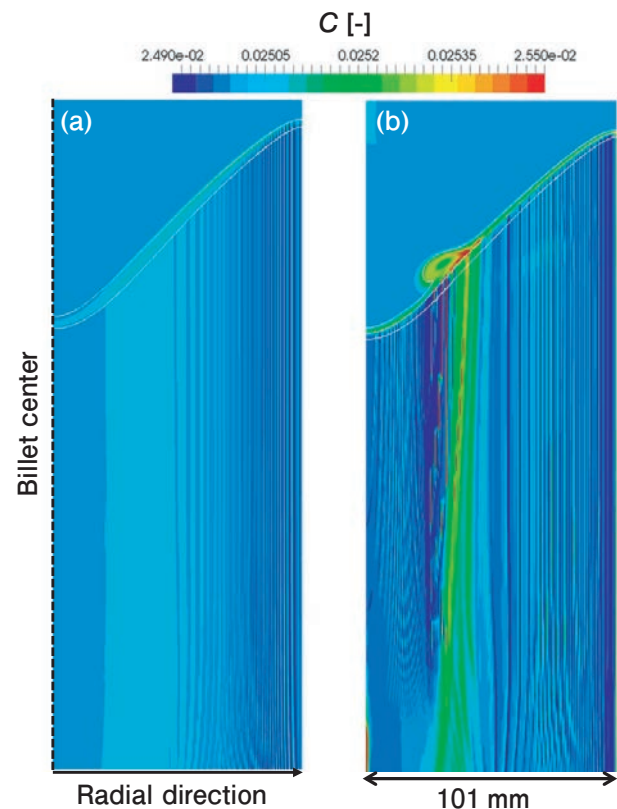


Fig. 9 Effect of slurry flow on the distribution of Mg concentration at a casting speed of 100 mm/min: (a) without and (b) with slurry flow model. The billet radius is 101 mm (Color figure online).

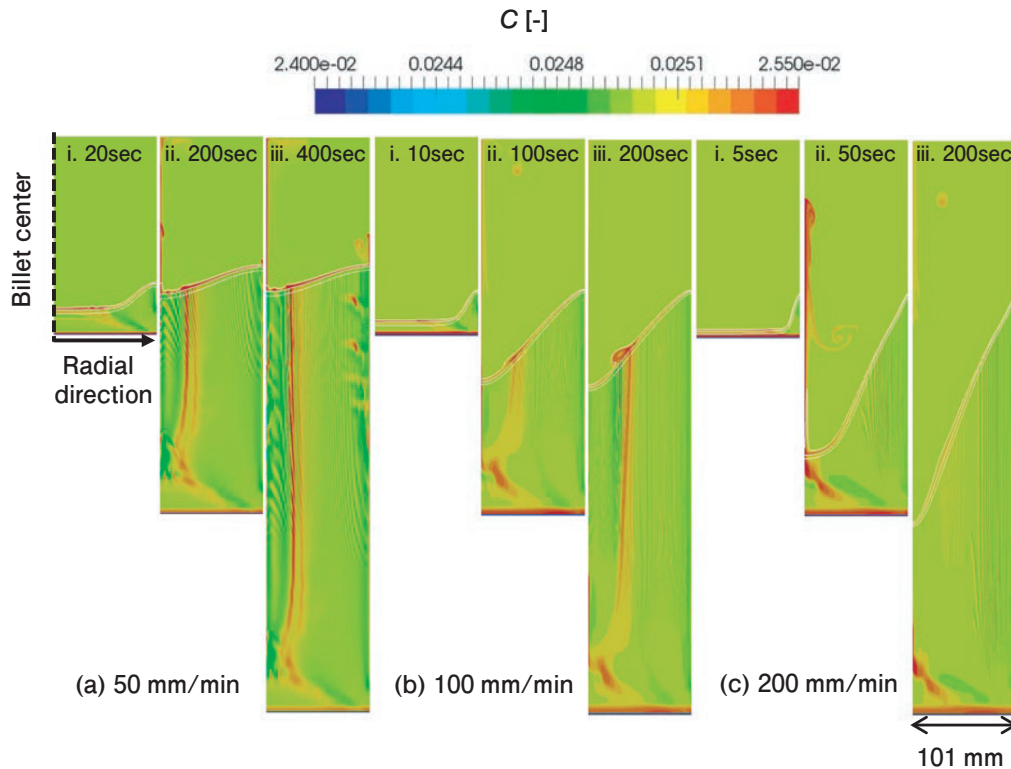


Fig. 10 Time variation in Mg distribution predicted with slurry flow model at different casting speeds: (a) 50 mm/min, (b) 100 mm/min, and (c) 200 mm/min. The billet radius is 101 mm. The simulated time is (i) 20, (ii) 200, and (iii) 400 s in case (a); (i) 10, (ii) 100, and (iii) 200 s in case(b); (i) 5, (ii) 50, and (iii) 100 s in case (c) (Color figure online).

solubility buoyancy flow. Therefore, the larger downward flow at higher casting speed overcomes the buoyancy flow. Finally, the effect of billet radius on the macro-segregation characteristics was evaluated. **Fig. 12** shows the effect of billet size on the distribution of Mg at a casting speed of 100 mm/min. In the case of smaller radius, 50 mm, no buoyancy flow is developed as shown in Fig. 12(a). As the billet radius increases, the velocity of solubility buoyancy flow becomes larger. In addition, in the billet of largest radius examined, the fluctuating non-linear convection is developed. This continuously oscillating vortical flow causes formation of the striped-pattern channel-type segregations. Time variation of Mg concentration distribution over a billet of 200 mm in radius is shown in **Fig. 13**. The casting speed was set to be 100 and 200 mm/min. In both the cases, the striped-pattern channel-type segregations were found to be formed. Until the sump shape is stabilized as shown in Fig. 13(a) i-iii and (b) i-v, the solubility buoyancy flow is under development at the center axis of billet. After development and stabilization of the sump shape, a complicated vortical flow is formed in the sump as shown in Fig. 13(a) iv-vii and (b) vi-vii.

This flow leads to formation of thin zones enriched with Mg in the mushy zone. This causes a delay in the solidification and formation of the striped-pattern channel-type segregations. Also, as shown in Fig. 13, negative segregations are formed between the high-concentration channels. To elucidate the possible formation mechanisms of these channel-type segregations, the interaction between the flow and concentration fields was investigated in more details. These channel-type segregations can be subdivided into the following three types depending on location where they are formed: an upward flow developed along the solidification front, the flow separation zone and stagnant zone. **Fig. 14** shows the time variation in Mg concentration and flow velocity vectors near the mushy zone at a casting speed of 100 mm/min in a billet with 200 mm radius at the location where the upward buoyant flow is developed. A zone with high concentration of Mg is created at the packing location (α_{sc}) because of enrichment of the liquid phase with Mg due to its partition between the solid and liquid phases. The concentration of Mg in the mushy zone causes occurrence of the upward solubility buoyancy flow that leads to the accumulation of Mg along the

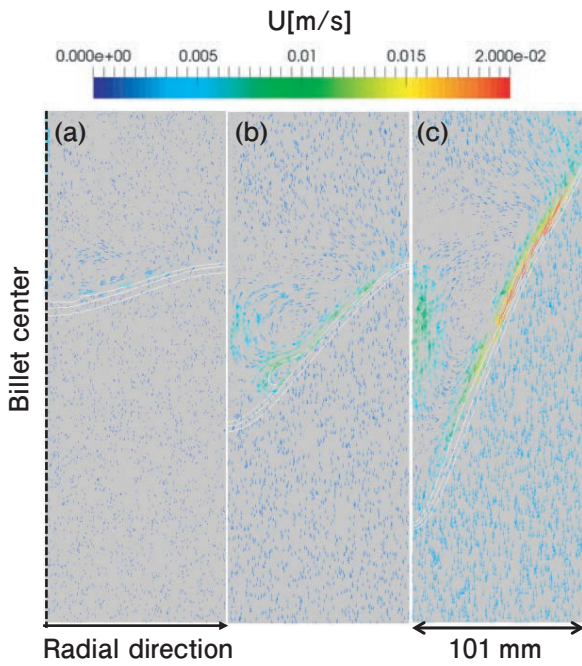


Fig. 11 Velocity distribution near the mushy zone at the casting speed of (a) 50 mm/min, (b) 100 mm/min, and (c) 200 mm/min after the stabilization of sump shape. The white lines indicate the solidus temperature, liquidus temperature and packing location (Color figure online).

packing locations resulting in the solidification delay. As a result, Mg is transferred from the low concentration zone toward the high concentration zone of delayed solidification due to Mg partition between the solid and liquid phase. In this way, the low concentration zones (negative segregations) are formed below the high concentration zones at the packing location. **Fig. 15** shows the interaction between the slurry flow and vertically aligned channel-type negative segregations for the case of large billet of 200 mm in radius and casting speed of 100 mm/min in the flow separation zones indicated in Fig. 15 by red circles. These zones are created by the buoyancy flow. As a result, the locations of high Mg concentration are shifted, and zones of lower Mg concentration are produced in the mushy zone underneath the flow separation zones forming the channel-type negative segregations aligned in the vertical direction. The generation mechanism of these channel-type segregations is different from that of the striped-pattern channel-type segregations at the upward flow as discussed above. **Fig. 16** shows the interaction between the slurry flow and vertically aligned channel-type segregations in the stagnant

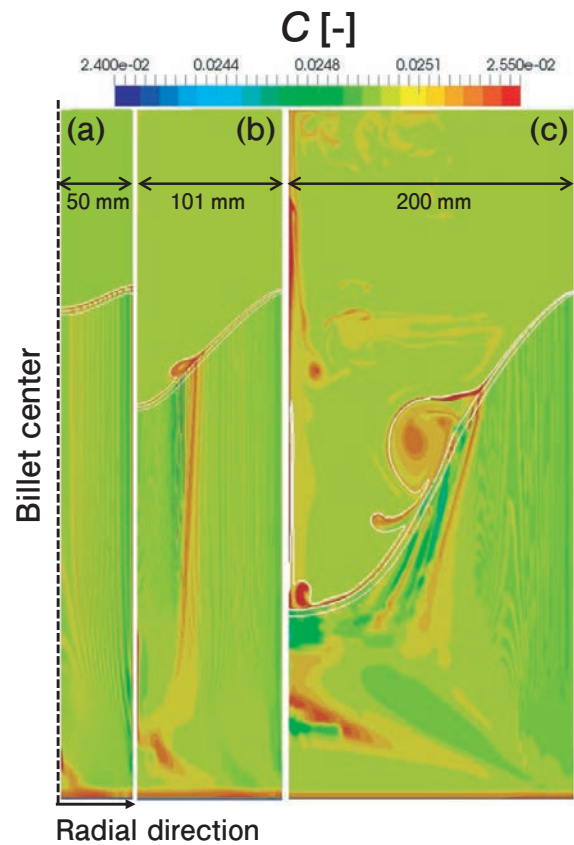


Fig. 12 Effect of billet size on the Mg concentration distribution at a casting speed of 100 mm/min. The radius of billet is (a) 50 mm, (b) 101 mm, and (c) 200 mm (Color figure online).

zone in a billet with the radius of 200 mm at the casting speed of 100 mm/min. The stagnant zones are indicated by black circles. It is seen that these zones are located close to the flow separation zone, and zones of high Mg concentration are formed there. As a result, the vertical channel-type segregations are created.

The velocity of buoyant flow can be expressed in terms of Rayleigh number. As explained above, the solutal buoyant flow causes formation of the channel-type segregations. The thermal and solutal buoyancy flow can be evaluated by the following Rayleigh number.

$$Ra_T = \frac{g\beta_T\Delta TR^3}{\nu\alpha} \quad (27)$$

$$Ra_S = \frac{g\beta_C\Delta CR^3}{\nu D} \quad (28)$$

where the ΔT is the temperature difference, and ΔC is the concentration difference. The temperature and composition differences can be roughly calculated

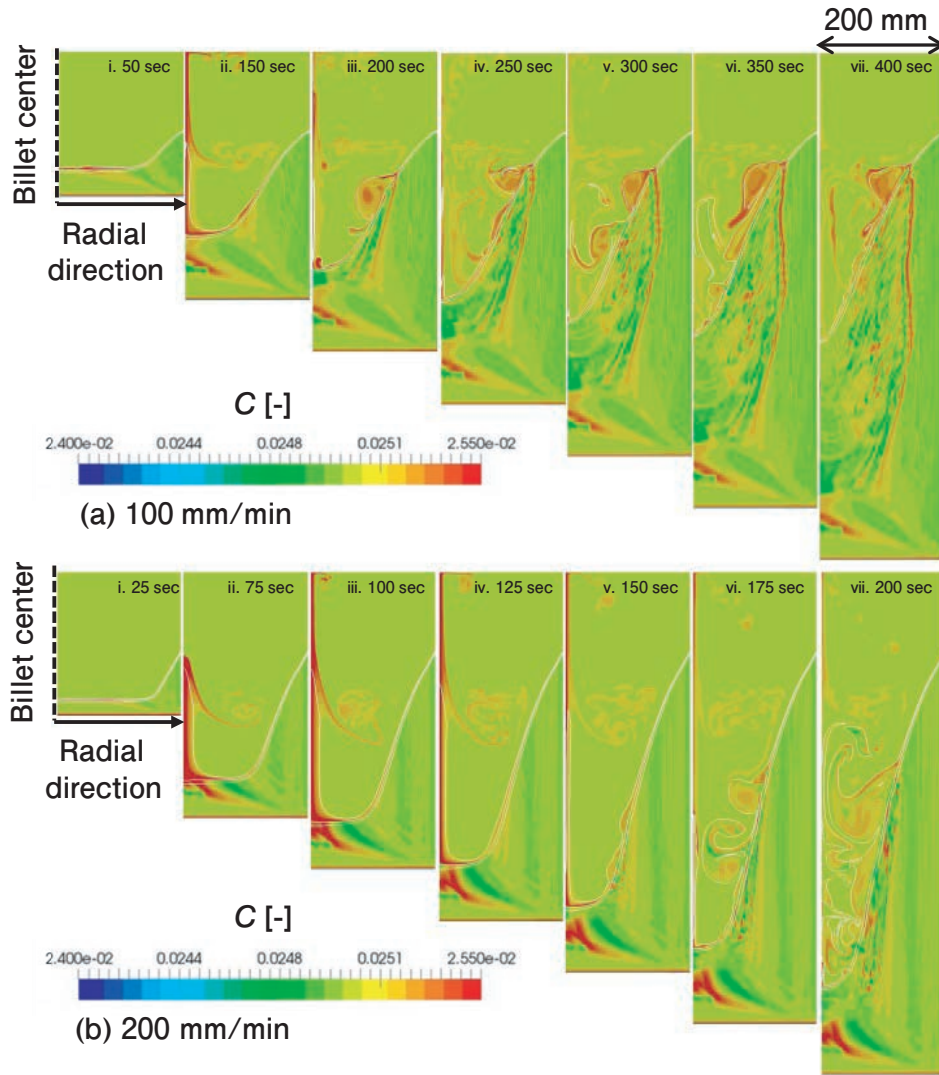


Fig. 13 Time variation of Mg concentration distribution over a billet of 200 mm in radius at the casting speed of (a) 100 mm/min and (b) 200 mm/min. The simulated time is (i) 50, (ii) 150, (iii) 200, (iv) 250, (v) 300, (vi) 350, and (vii) 400 s in case (a); (i) 25, (ii) 75, (iii) 100, (iv) 125, (v) 150, (vi) 175, and (vii) 200 s in case (b) (Color figure online).

as

$$\Delta T = T_{cast} - T_{l,C_{cast}} \quad (29)$$

$$\Delta C = C_{l,C_{cast}} - C_{cast} = C_{cast} \left(\frac{1}{1 + \alpha_S C (k_p - 1)} \right) - C_{cast} \quad (30)$$

The thermal and solutal Rayleigh numbers are approximately 7.691×10^5 and 3.700×10^9 . These values indicate that the solutal buoyancy flow is much stronger than thermal buoyancy flow. This suggests that the solutal buoyancy flow is the main cause of the channel segregation formation. Also, the solutal Rayleigh number is proportional to the first power of concentration difference and third power of billet radius. It means that the condition for formation of channel-type segregations is sensitive to the billet size. Therefore, as seen in Fig. 12 through 16, the

channel-type segregations are formed easily in large billets. Finally, one important point should be explained concerning the difference in the formation conditions of channel-type segregations between mold and DC castings. In the directional and mold casting, the channel-type segregations are formed at low cooling rates⁴³. However, in DC casting, despite the fact that cooling rates are even lower than those in a mold casting, the channel-type segregations are formed only in some special cases. Besides, in mold and directional castings, the channel-type segregations can be simulated without considering the slurry flow model^{30~32}. The simulated results without using the slurry flow model in mold and directional casting also indicate the formation of channel-type segregations is expected to be more difficult in a DC casting compared with in a mold

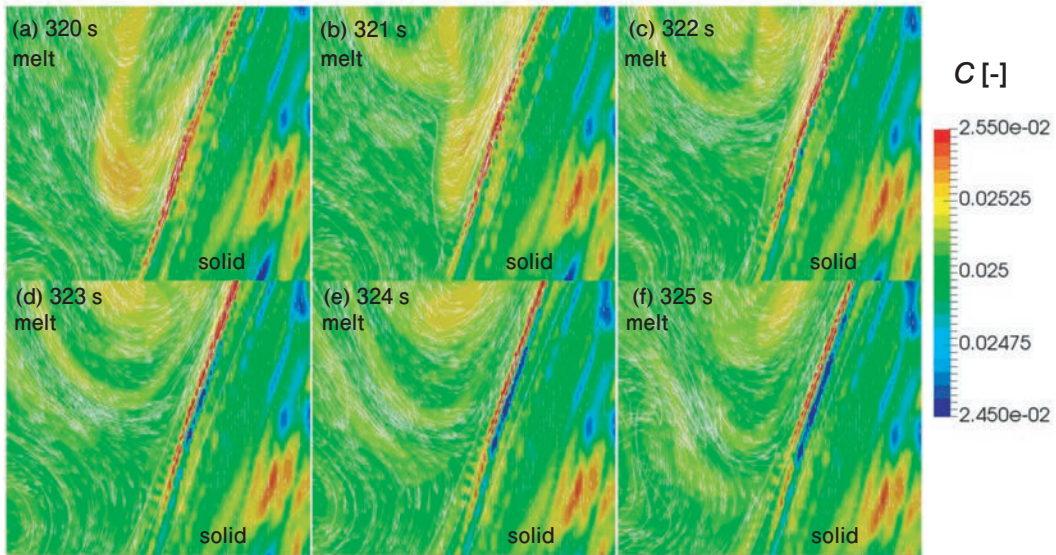


Fig. 14 Interaction between the slurry flow and stripped-pattern channel-type segregations in a large billet at a casting speed of 100 mm/min in the location where the upward buoyant flow is developed along the solidification front. The simulated time is (a) 320, (b) 321, (c) 322, (d) 323, (e) 324, and (f) 325 s (Color figure online).

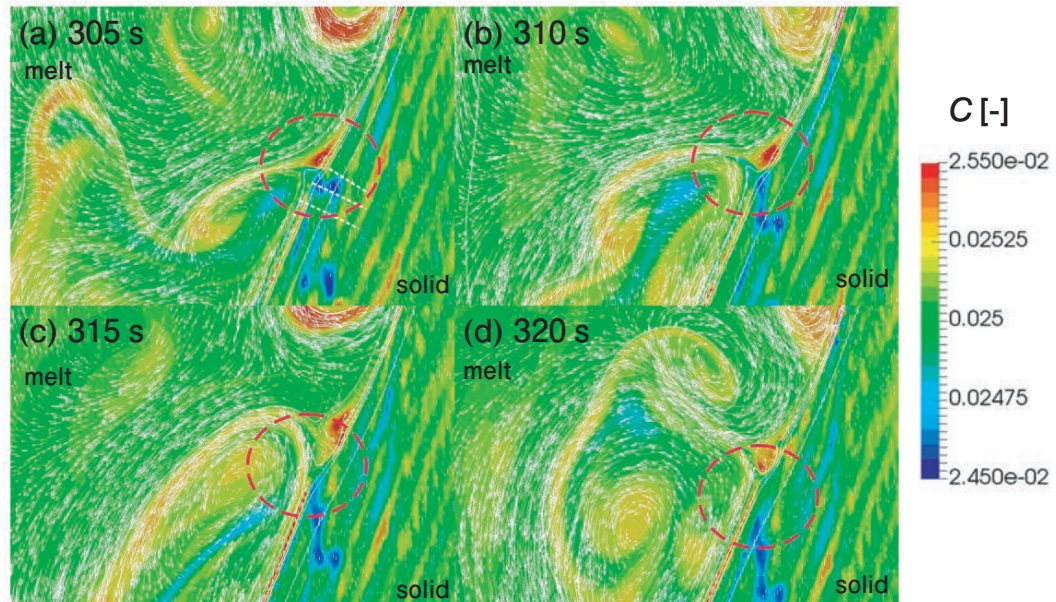


Fig. 15 Interaction between the slurry flow and vertically aligned negative channel-type segregations in a large billet at the casting speed of 100 mm/min in the flow separation zone. The simulated time is (a) 305, (b) 310, (c) 315, and (d) 320 s (Color figure online).

casting. As seen from Fig. 12, the channel-type segregations are formed when the casting speed is slow. It suggests that the channel-type segregations unlikely to be formed due to the downward flow, which is caused by motion of ingot in a DC casting.

4. Conclusion

In the present study, we investigated the generation mechanism of channel-type macro-segregations in a DC casting by numerical simulation.

Particularly, the effects of volume shrinkage flow due to the phase transition and slurry flow on the macro-segregations were investigated. The channel-type macro-segregations and their formation mechanism were predicted in the DC casting process for the first time. The results obtained in the present study can be summarized as follows:

1. The volume shrinkage flow causes formation of zones with high Mg concentration at the bottom part of ingot.
2. Besides, the volume shrinkage flow causes

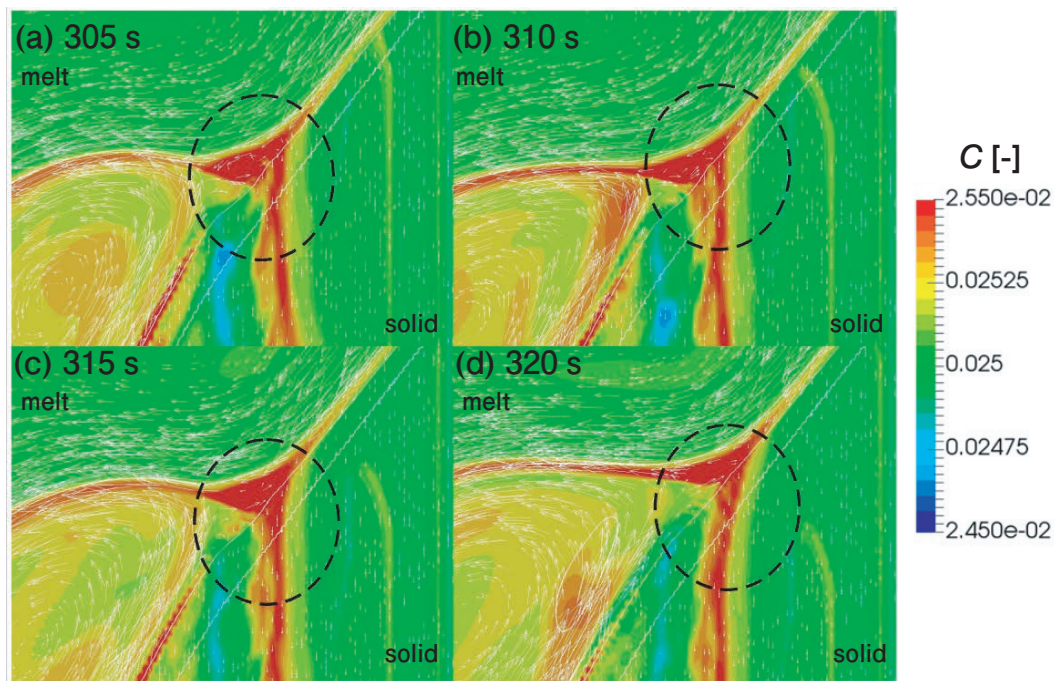


Fig. 16 Interaction between the slurry flow and Mg segregations in a billet with the radius of 200 mm at the casting speed of 100 mm/min in the stagnant zone. The simulated time is (a) 305, (b) 310, (c) 315, and (d) 320 s (Color figure online).

formation of negative segregations along the center axis of billet, and this phenomenon is especially pronounced in the case of high casting speeds.

3. The slurry flow causes formation of the channel-type macro-segregations in the case of lower casting speeds and large billets.
4. The solutal buoyancy flow is the main cause of channel-type macro-segregations. Their formation condition can be evaluated by the solutal Rayleigh number.
5. The channel-type segregations can be easily formed in mold and directional casting while in the case of DC casting their formation becomes difficult because the
6. melt downward flow, generated by the downward motion of billet, prevents the development of upward solutal buoyancy flow.
7. The channel-type segregations are formed according the three mechanisms depending on the formation location.
8. The striped-pattern channel-type segregations are formed at the zone where an upward buoyancy flow is generated along the solidification front.
9. The high concentration zone caused by the solutal buoyancy flow delays the solidification,

and creates a flow from the low concentration area toward the high concentration zone. Finally, channel-type segregations with stripped pattern are formed.

10. At the flow separation zones, the vertically aligned channel-type negative segregations are formed because the flow separation decreases the Mg concentration in the mushy zone.

REFERENCES

- 1) E.F. Emley: *Int. Met. Rev.*, **21** (1976), 75–115.
- 2) R. Nadella, D.G. Eskin, Q. Du, and L. Katgerman: *Prog. Mater. Sci.*, **53** (2008), 421–80.
- 3) D.G. Eskin, J. Zuidema, V.I. Savran, and L. Katgerman: *Mater. Sci. Eng. A*, **384** (2004), 232–44.
- 4) D.G. Eskin, V.I. Savran, and L. Katgerman: *Metall. Mater. Trans. B*, **36A** (2005), 1965–76.
- 5) D.G. Eskin, R. Nadella, and L. Katgerman: *Acta Mater.*, **56** (2008), 1358–65.
- 6) W.D. Bennon and F.P. Incropera: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **30** (1987), 2161–70.
- 7) J. Ni and C. Beckermann: *Metall. Trans. B*, **22B** (1991), 349–61. <https://doi.org/10.1007/BF02651234>.
- 8) A.V. Reddy and C. Beckermann: *Metall. Mater. Trans. B*, **28B** (1997), 479–89.
- 9) H. Thevik, A. Mo, and T. Rusten: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 135–42.
- 10) C.J. Vreeman, MJM. Krane, and F.P. Incropera: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **43** (2000), 677–86.
- 11) C.J. Vreeman and F.P. Incropera: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **43** (2000), 687–704.
- 12) C.J. Vreeman, J.D. Schloz, and MJM. Krane: *J. Heat Transf.*

- 124** (2002), 947–53.
- 13) M. Zaloznik, B. Sarler, and D. Gobin: *Mater. Technol.*, **38** (2004), 249–55.
- 14) M. Zaloznik and B. Sarler: *Mater. Sci. Eng. A*, **413–414** (2005), 85–91.
- 15) M. Zaloznik, S. Xin, and B. Sarler: *Int. J. Numer. Methods*, **18** (2008), 308–24.
- 16) M. Zaloznik, A. Kumar, H. Combeau, M. Bedel, P. Jarry, and E. Waz: *Adv. Eng. Mater.*, **13** (2011), 570–80.
- 17) BCH. Venneker and L. Katgerman: *J. Light Met.*, **2** (2002), 149–59.
- 18) D.G. Eskin, Q. Du, and L. Katgerman: *Metall. Mater. Trans. A*, **39A** (2008), 1206–12.
- 19) L. Heyvaert, M. Bedel, M. Založnik, and H. Combeau: *Metall. Mater. Trans. A*, **48A** (2017), 4713–34.
- 20) A. Pakanati, M. M’Hamdi, H. Combeau, and M. Zaloznik: *Metall. Mater. Trans. A*, **49A** (2018), 4710–21.
- 21) K.O. Tveito, A. Palanati, M. M’Hamdi, H. Combeau, and M. Zaloznik: *Metall. Mater. Trans. A*, **49A** (2018), 2778–94.
- 22) A. Pakanati, K.O. Tveito, M. M’hamdi, H. Combeau, and M. Zaloznik: *Metall. Mater. Trans. B*, **50B** (2019), 1773–86.
- 23) A. Pakanati, M. M’Hamdi, H. Combeau, and M. Zaloznik: *IOP Cong. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **861** (2020), 012040.
- 24) K. Fezi, A. Plotkiwski, and MJM. Krane: *Numer. Heat Transf.*, **70** (2016), 939–63.
- 25) K. Fezi and MJM. Krane: *Int. J. Cast Met. Res.*, **30** (2017), 191–200.
- 26) J. Coleman and MJM. Krane: *Mater. Sci. Technol.*, **36** (2020), 393–402.
- 27) GSB. Lebon, G. Salloum-Abou-Jaoude, D. Eskin, I. Tzanakis, K. Pericleous, and P. Jarry: *Ultrason. Sonochem.*, **54** (2019), 171–82.
- 28) GSB. Lebon, H.T. Li, J.B. Paterl, H. Assadi, and Z. Fan: *Appl. Math. Model.*, **77** (2020), 1310–30.
- 29) H.T. Li, P. Zhao, R. Yang, J.B. Patel, X. Chen, and Z. Fan: *Metall. Mater. Trans. B*, **48B** (2017), 2481–92.
- 30) A. Noeppel, A. Ciobanas, X.D. Wang, K. Zaidat, N. Mangelinck, O. Bundenkova, A. Weiss, G. Zimmermann, and Y. Fautrelle: *Metall. Mater. Trans. B*, **41B** (2010), 193–208.
- 31) H. Combeau, M. Bellet, Y. Fautrelle, D. Gobin, E. Arquis, O. Budenkova, B. Dussoubs, Y.D. Terrail, A. Kumar, C.A. Gandin, B. Goyeau, S. Mosbah, T. Quatruvaux, M. Rady, and M. Zaloznik: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **33** (2012), 012086.
- 32) A. Plotkowski and MJM. Krane: *Comput. Mater. Sci.*, **124** (2016), 238–48.
- 33) F. Rösler and D. Brüggemann: *Heat Mass Trans.*, **47** (2011), 1027–33.
- 34) C. Prakash and V. Voller: *Numer. Heat Transf.*, **15** (1989), 171–89.
- 35) T. Yamamoto, H. Mirsandi, X. Jin, Y. Takagi, Y. Okano, Y. Inatomi, Y. Hayakawa, and S. Dost: *Numer. Heat Transf. B*, **70** (2016), 441–58.
- 36) T. Yamamoto and S.V. Komarov: *J. Mater. Process. Technol.*, **294** (2021), art. no. 117116
- 37) D.C. Weckman and P. Niessen: *Metall. Mater. Trans. B*, **13B** (1982), 593–602.
- 38) S. Komarov and T. Yamamoto: *Materials*, **12** (2019), 3532.
- 39) Y. Du, Y.A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, and F.Y. Xie: *Mater. Sci. Eng. A*, **363** (2003), 140–51.
- 40) M. Leitner, T. Leitner, A. Schmon, K. Aziz, and G. Pottlacher: *Metall. Mater. Trans. A*, **48A** (2017), 3036–45.
- 41) R.I. Issa: *J. Comput. Phys.*, **62** (1986), 40–65.
- 42) M. Bellet, H. Combeau, Y. Fautrelle, D. Gobin, M. Rady, E. Arquis, O. Budenkova, Y. Duterrail, A. Kumar, C.A. Gandin, B. Goyeau, S. Mosbah, and M. Zaloznik: *Int. J. Therm. Sci.*, **48** (2009), 2013–16.
- 43) N. Mori and K. Ogi: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991), 1663–72. <https://doi.org/10.1007/BF02667378>.



Takuya Yamamoto

Department of Chemical Engineering,
Osaka Metropolitan University,
Associate Professor,
Ph.D. (Eng.)



Keisuke Kamiya

Research Department II ,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation



Shohei Yomogida

Research Department II ,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation



Takashi Kubo

Research Department II ,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation,
Ph. D. (Eng.)



Masanori Tsunekawa

Research Department II ,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation



Keita Fukawa

Casting Technology Department,
Nagoya Works,
Flat Rolled Products Division,
UACJ Corporation



Sergey V. Komarov

New Industry Creation Hatchery Center,
Tohoku University, Project Professor,
Ph.D. (Eng.)

6000系アルミニウム合金板の穴広げ限界の予測手法*

飯塚 悠貴**, 桑原 利彦***, 速水 宏晃****

A Prediction Method of Hole Expansion Limit for
6000-Series Aluminum Alloy Sheet*

Yuki Iizuka **, Toshihiko Kuwabara *** and Hiroaki Hayamizu ****

This study investigates the applicability of the forming limit strain (FLS) and fracture limit strain (FrLS) determined from uniaxial tensile tests for predicting the hole expansion limit of a 6000-series aluminum alloy sheet. Since the stress state at the hole edge in hole expansion is uniaxial, the FLSs and FrLSs of the test sample are determined from the uniaxial tensile tests at various cut angles from the rolling direction. The experimental methods for determining the FLS and FrLS are presented. In the hole expansion experiment, the development of the strain distribution at a position 3 mm apart from the hole edge was precisely measured using digital image correlation method for three different hole diameters, and the maximum principal strain along the hole edge, ϵ_1 , was compared with the FLS and FrLS. We have confirmed that the fracture in the hole expansion experiment always occurred at the hole edge and when ϵ_1 reached the FrLS, regardless of the hole diameter. Therefore, the FrLS can be a criterion for predicting the hole expansion limit of the test sample.

Keywords: 6000-series aluminum alloy, hole expansion limit, forming limit strain, fracture limit strain, strain gradient

1. 緒 論

アルミニウム (Al) 合金板は鋼板に比べて室温でのプレス成形性に劣る。よって Al 合金板の適用拡大を図るためには、有限要素解析 (FEA: Finite Element Analysis) に代表される数値シミュレーション技術を活用し、破断やしわなどの成形不具合の予測精度を向上させ、それらを発生させないための最適な成形条件を迅速に決定することが肝要である^{1),2)}。

伸びフランジ成形はプレス成形品の代表的な変形様式の一つである³⁾。伸びフランジ成形では、破断は穴縁もしくはその近傍で発生する。すなわち、破断部のひずみ状態は穴縁線方向の単軸引張から平面ひずみ引張りの範囲である⁴⁾。伸びフランジ成形性の評価試験

方法として穴広げ成形試験があり、JIS⁵⁾ および ISO⁶⁾ によって標準化されている。鋼板の穴広げ性については多くの解析および実験研究がなされ (例えば文献^{7),8)} の参考文献欄を参照), データベースの蓄積も豊富である⁹⁾。一方、Al 合金板の穴広げ性の研究は鋼板に比べて少ない。櫻井ら¹⁰⁾ は Al-0.6mass%Mg-0.9mass%Si 合金とそれに 0.5mass%Cu を添加した合金を用いて、伸びフランジ性 (穴広げ率) に及ぼす製造条件と材料組織の影響を調査した。高木ら¹¹⁾ は 5000 系 Al 合金板の O 材について、伸びフランジ性に及ぼす打ち抜き型のクリアランスの影響および焼鈍による伸びフランジ性の向上効果を調査している。穴広げ成形シミュレーションとその実験検証に関する研究としては、6016-O および -T4¹²⁾, 6022-T4¹³⁾, 5022-O 材¹⁴⁾ を対象とした研究

* 本稿は軽金属 72 (2022), 702-707 より転載

This paper is reprinted from Journal of The Japan Institute of Light Metal, 72 (2022), 702-707.

** 東京農工大学 大学院工学府 機械システム工学専攻

Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

*** 東京農工大学 大学院工学研究院 先端機械システム工学部門, 工学博士

Division of Advanced Mechanical Systems Engineering, Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Dr. Eng

**** 株式会社 UACJ 板事業本部 名古屋製造所 生産技術部

Production Technology Department, Nagoya Works, Flat Rolled Products Division, UACJ Corporation.

がある。しかしいずれの研究も、成形シミュレーションに用いる材料モデルが板材変形の前測精度に及ぼす影響を論じたものであり、破断発生の時期や場所を予測することを目的とした研究ではない。

穴広げにおける材料の破断限界は、割れが発生した時点の穴広げ率（穴広げ成形試験前後の穴径の変化から計算される穴縁の平均公称ひずみ）で評価される。飯塚ら¹⁵⁾は、9種類の鋼板について、穴径とパンチ径を様々に変えて穴広げ成形試験を実施した。その結果、鋼種によらず、最大主ひずみ（円周方向ひずみ）の半径方向勾配が大きいほど穴広げ率が大きくなることを見出した。飯塚ら¹⁵⁾はこの原因として、「穴縁において単軸引張のひずみ局所化条件に達しても、半径方向のひずみ勾配によりひずみの局所化が抑制されるため」と考察している。しかし、穴広げ率が向上する原因が、①半径方向のひずみ勾配の増大により材料の破断ひずみ（局部くびれ内の破断直前のひずみ）そのものが増大するからなのか、②破断ひずみの大きさはひずみ勾配によらず変化しないが、破断部以外の穴縁線上の材料において、局所くびれの発生が抑制されたためなのか、は明らかされていない。もし後者であれば、穴広げにおける穴縁の破断ひずみは単軸引張試験におけるそれと一致するはずである。もしそうであれば、伸びフランジ成形において板縁において発生する割れは、単軸引張試験における破断ひずみを限界値として予測できるはずである。

本研究では、6000系Al合金板を供試材として、単軸引張試験における破断ひずみと穴広げにおける破断ひずみを測定し、両者の関係を明らかにすることを目的とする。前者については、圧延方向（RD）から15°毎に単軸引張試験を実施し、各方向における破断ひずみを測定する。後者については、3つの異なる穴径を有する試験片を用いて穴広げ成形試験を実施し、穴縁近傍におけるひずみの発達および破断ひずみをデジタル画像相関法（DIC: Digital Image Correlation）によ

り測定する。結果として、穴広げにおける穴縁の破断は、当該位置の円周方向ひずみが単軸引張における破断ひずみに達した時点で発生すると考えてよいことがわかった。

2. 穴広げ成形実験

2.1 供試材

供試材は、公称板厚1.1mmの6000系Al合金板6116-T4である。機械的性質を調べるため、伸び計（島津製作所製SG50-10H）およびDICシステムARAMIS®（GOM社製）を用いた単軸引張試験を、RDからの角度増分 $\Delta\theta=15^\circ$ 毎に実施した。試験片形状はJIS13B号に準拠し、試験中のひずみ速度は $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、撮影周期は1Hzとした。測定結果をTable 1に示す。異方性の主軸として、板材の圧延方向（RD）、板幅方向（TD）、板厚方向をそれぞれ x, y, z 軸とする。

2.2 実験方法

初期穴径を $d_0=15, 30, 45 \text{ mm}$ の3通りに変化させて穴広げ成形試験を実施した。金型寸法をFig. 1に示す。パンチ径100mm、ダイス穴径130mm、ビード直径195mm、パンチ肩部およびダイ肩部の丸み半径15mmである。試験片は $220 \times 220 \text{ mm}$ の矩形板とし、ワイヤ放電加工にて試験片中心に、 $d_0=15, 30, 45 \text{ mm}$ の穴を開けた。パンチと試験片の間にはワセリンを塗布したテフロンシートを挿入した。試験は、上金型（しわ抑え）にしわ抑え力を負荷してビードを成形後、パンチ速度0.10mm/sにて試験片を張出した。試験片の破断を目視で確認したら、直ちにパンチの上昇を止め、しわ抑え力を除荷し、試験を終了した。

穴広げ成形試験終了後に穴広げ率 λ を測定した。 λ は次式で定義される。

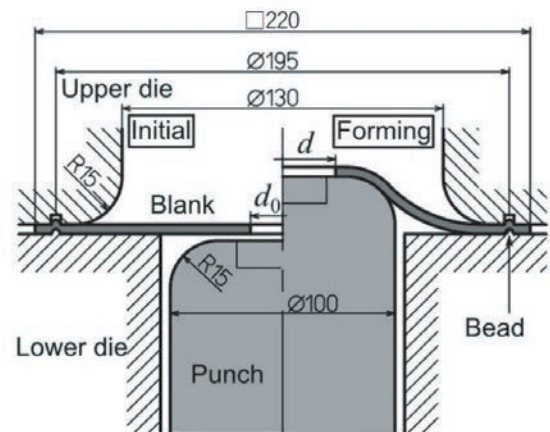


Fig. 1 Schematic diagram of the hole expansion experiment (unit: mm).

Table 1 Mechanical properties of the test material.

Tensile direction from RD $\theta/^\circ$	E /GPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_B /MPa	ϵ_{TS}^P **	r -value*
0	67.4	139	251	0.20	0.75
15	67.2	133	248	0.22	0.58
30	68.0	130	247	0.22	0.37
45	69.9	130	240	0.25	0.30
60	69.5	129	239	0.24	0.37
75	67.3	129	242	0.22	0.53
90	66.8	132	244	0.21	0.72

* Measured at a nominal strain of 0.1

** Logarithmic plastic strain at the maximum tensile force

$$\lambda = \frac{d-d_0}{d_0} \tag{1}$$

ここで、 d_0 は初期穴径、 d は破断直前の穴径である。 d は、破断直前の穴径に合わせたフィッティング円を ARAMIS 上で作成し、同円の直径を測定することで求めた。

DIC システム ARAMIS[®] (GOM 社製) を用いて穴周辺のひずみの発達を測定した。各穴径に関して3回ずつ実験を実施した。撮影周期は 3 Hz, サブセットサイズは 17 px, サブセットステップは 6 px とした (1 px は 0.1 mm)。この条件におけるひずみ測定の特長距離は 1.351 mm である。DIC により測定された板厚ひずみの妥当性の検証結果については、附録 A.1 を参照されたい。

2.3 実験結果

2.3.1 局部くびれおよび割れの発生位置

各穴径における局部くびれおよび割れの発生位置を Fig. 2 に示す。赤矢印は最初に割れが発生した位置、青矢印は最初の割れから 1 秒以内に割れた位置、白矢印は局部くびれの発生位置を示す。なお穴径 $d_0=45$ mm の試験では、 $\theta = 293^\circ$ で割れが発生したが、パンチを止めるのが遅れたため、他の方向 ($\theta = 22^\circ, 108^\circ$) においても、最初の割れから 3 秒後に割れが生じた。

$d_0 = 15, 30, 45$ mm における、3 回の試験の穴広げ率の平均値は各々 $0.54 \pm 0.01, 0.52 \pm 0.01, 0.51 \pm 0.01$ であり、穴径が小さいほど穴広げ率は大きくなった。同様の傾向は飯塚ら¹⁵⁾ の鋼板の穴広げ成形試験でも報告されている。

赤矢印で示された割れの発生位置が穴径によって異なっている。この原因の一つとして材料特性のばらつきが考えられる。加えて、穴径の変化により材料の変形挙動がわずかに変化した結果、3 節で決定される破断限界ひずみもしくは破断ひずみに到達する穴縁線上の位置が変化した可能性もある。

2.3.2 最大主ひずみの半径方向勾配

穴広げ成形実験における最大主ひずみ ϵ_1 (円周方向ひずみ) の半径方向勾配 $d\epsilon_1/dr$ を測定した。具体的には、破断直前における穴縁からの半径方向 5 mm 区間における ϵ_1 の平均勾配として $d\epsilon_1/dr$ を決定し、RD から 10° 毎の半径線に沿う $d\epsilon_1/dr$ の平均値を測定値とした。測定結果を Fig. 3 に示す。初期穴径が小さいほど $d\epsilon_1/dr$ は大きくなる。

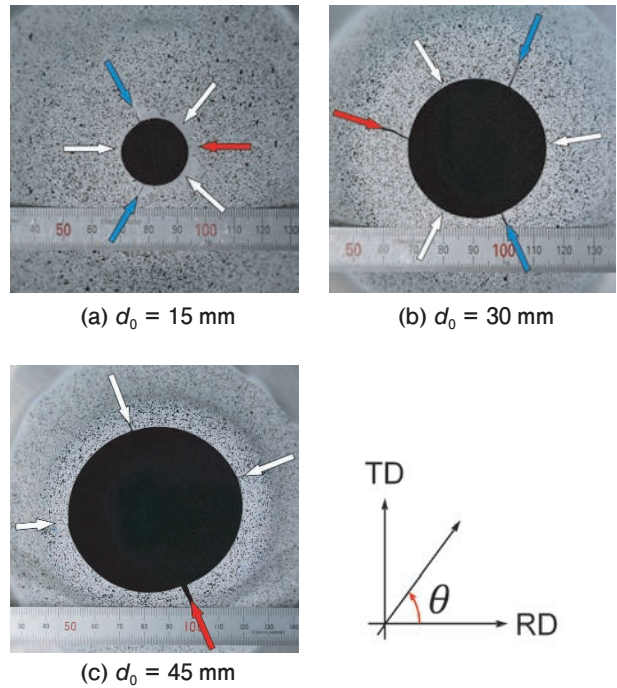


Fig. 2 Locations of localized necks and fractures. The red arrows indicate where the fracture first occurred. The blue arrows indicate the position of the crack occurring within 1 second after the first crack. The white arrows indicate where a localized neck was visible.

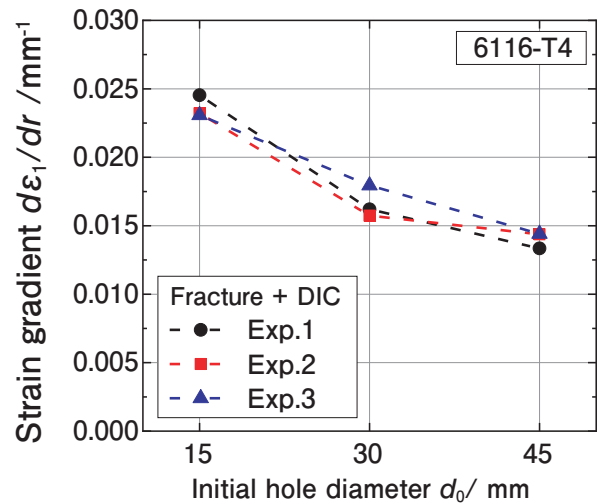


Fig. 3 Effect of initial hole diameter on strain gradient

2.3.3 最大主ひずみの発達

穴縁周辺において ϵ_1 が発達する様子を、DIC により測定した例を Fig. 4 に示す。穴縁に近いほど色が濃いことから、 ϵ_1 は穴縁で最大となることがわかる。なお、破断発生 (e) の 0.3 秒前 (撮影周期 3 Hz とした場合の 1 コマ前) を破断直前 (d) と定義した。

Fig. 4 の測定データに基づいて、穴縁の円周方向に沿う各位置 (RD からの角度 θ) における、破断の 30, 20, 10 および 0.3 秒手前の ϵ_1 の値を Fig. 5 に示す。ここで ϵ_1 は穴縁から 3 mm 離れた位置での測定値である。

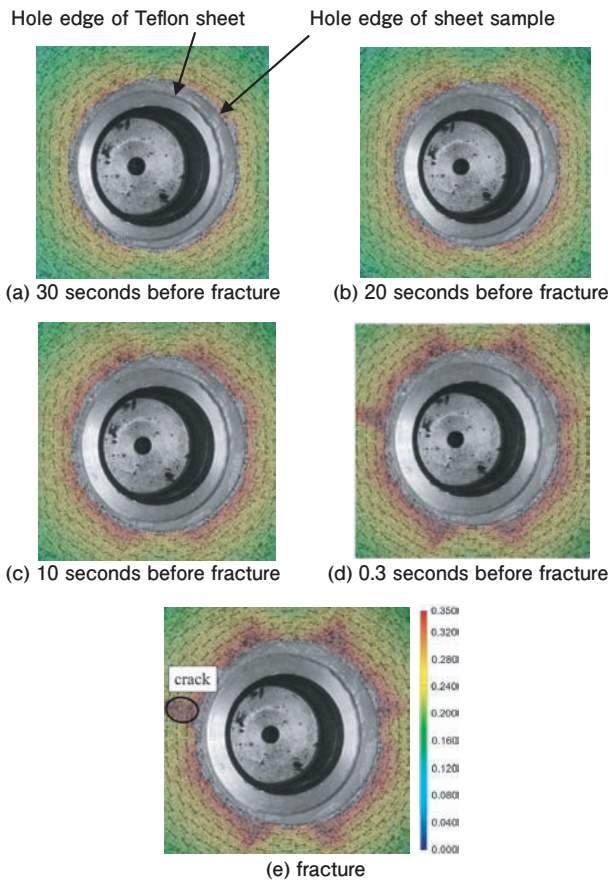


Fig. 4 Development of the maximum principal strains measured using DIC ($d_0 = 30$ mm).

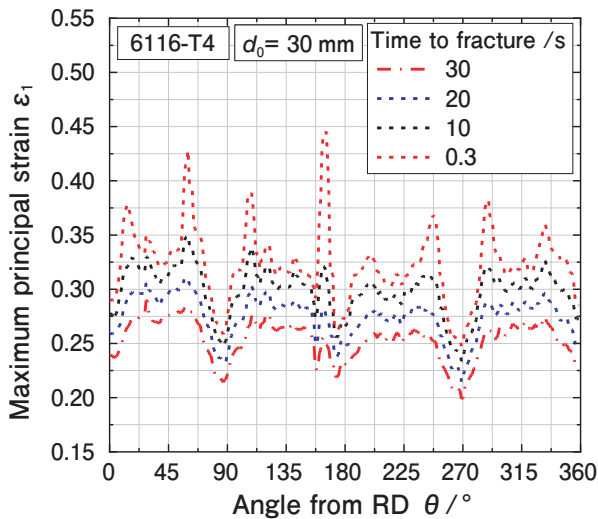


Fig. 5 Development of the maximum principal strains at positions 3 mm away from the hole edge ($d_0 = 30$ mm)

穴縁から 3 mm の位置で測定した理由は、一部の試験片の穴縁近傍において測定用の塗料が剥離し、ひずみが測定できなかったためである。本図より、複数方向で最大主ひずみが徐々に発達して極大となり、そのうちの 1 つないしは複数の箇所破断に至ることがわかった (Fig. 8 参照)。

局部くびれの発生位置および割れの起点は、いずれの穴径においても穴縁であった。すなわち割れは単軸応力状態で発生することがわかった。

3. 成形限界ひずみ、破断限界ひずみ、破断ひずみの決定方法

前章の測定結果より、少なくとも本供試材の穴広げ限界は、単軸引張応力状態における破断条件により規定されると予測される。そこで本章では、単軸引張試験における一様変形から破断に至る過程を詳細に観察する。最大荷重点までの一様変形後に徐々に拡散くびれが進展し、さらに拡散くびれの内部で局所くびれが発生し破断に至る過程を詳細に測定し、成形限界および破断限界を与えるひずみの決定方法を述べる。さらに次章では、穴広げにおける穴縁近傍の円周方向ひずみ (最大主ひずみ ϵ_1) の発達過程を詳細に観察する。そして ϵ_1 と単軸引張における成形限界ひずみおよび破断限界ひずみとを比較することにより、穴広げにおける破断時期の予測可能性を検証する。

3.1 成形限界ひずみの決定方法

単軸引張応力状態においては、金属薄板はまず一様に伸び変形し、その後試験片平行部に拡散くびれが発生する。拡散くびれが発達すると、やがて拡散くびれの中に板厚方向のくびれ (局部くびれ) が発生し、局部くびれの中でひずみが急速に発達して最後に破断する。ここで、引張試験片の長手方向を Y 軸、幅方向を X 軸にとり、局部くびれの内部および外部の長手方向ひずみ速度を各々 $\dot{\epsilon}_{Yin}$ 、 $\dot{\epsilon}_{Yout}$ とすると、局部くびれの発達に伴ってひずみ速度比 $\dot{\epsilon}_{Yin} / \dot{\epsilon}_{Yout}$ は急増する。そこで本報では、 $\dot{\epsilon}_{Yin} / \dot{\epsilon}_{Yout}$ が急増する直前の状態を成形限界と定義し、成形限界に達した時のひずみを成形限界ひずみ (Forming Limit Strain: FLS) と定義する。 $\dot{\epsilon}_{Yin} / \dot{\epsilon}_{Yout}$ の時間変化の例を Fig. 6 に示す。 $\dot{\epsilon}_{Yin} / \dot{\epsilon}_{Yout} \geq 10$ において $\dot{\epsilon}_{Yin} / \dot{\epsilon}_{Yout}$ が急速に増加することから、本報では、 $\dot{\epsilon}_{Yin} / \dot{\epsilon}_{Yout} = 10$ に達する直前の引張方向対数ひずみ ϵ_Y を FLS と定義した。

3.2 破断限界ひずみおよび破断ひずみの決定方法

単軸引張試験では、FLS に達した後、局部くびれ内部が徐々に平面ひずみ引張状態に移行し、最終的に破断に至る。そこで本報では、局部くびれ内部のひずみ経路が平面ひずみ引張状態に移行する瞬間を破断の前駆現象と見なし、その時のひずみを破断限界ひずみ (Fracture Limit Strain: FrLS) と定義する。

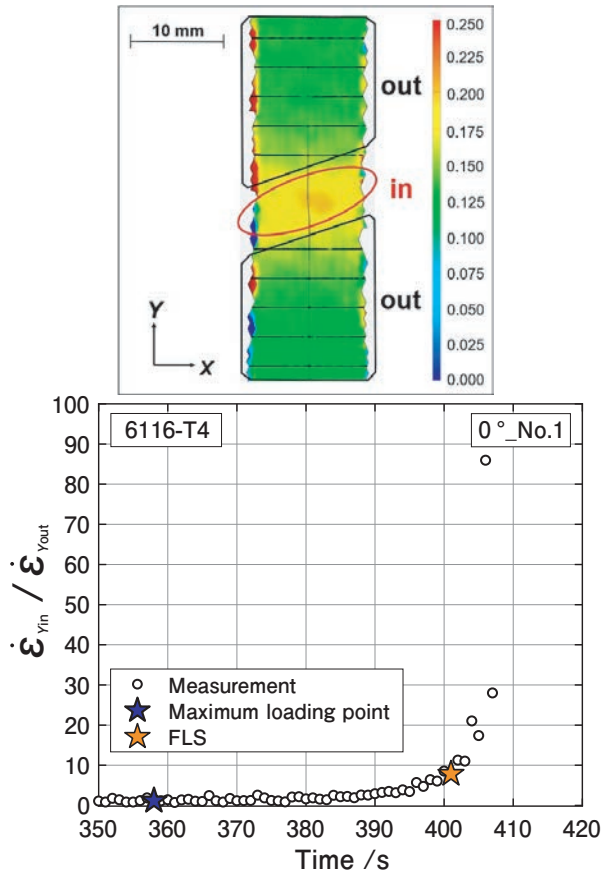


Fig. 6 Method of determining FLS using strain rate ratio, $\dot{\epsilon}_{y_{in}} / \dot{\epsilon}_{y_{out}}$

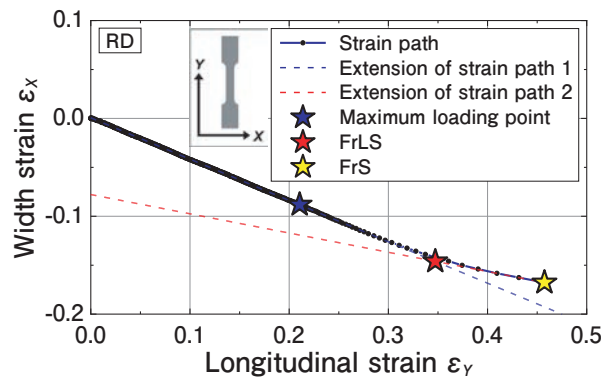
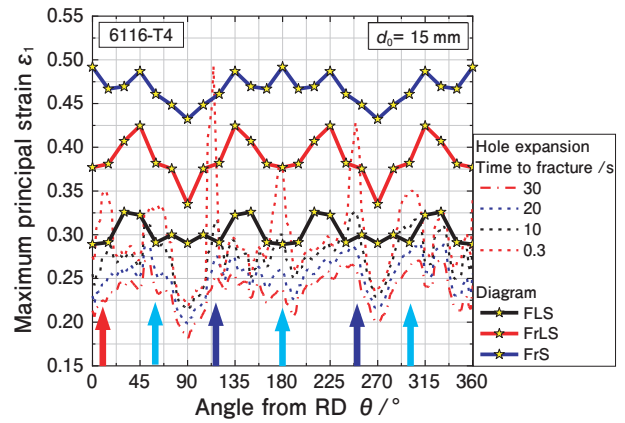
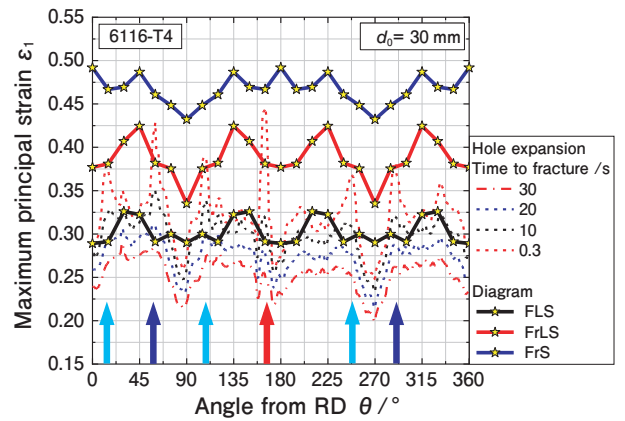


Fig. 7 Method of determining FrLS using strain path change

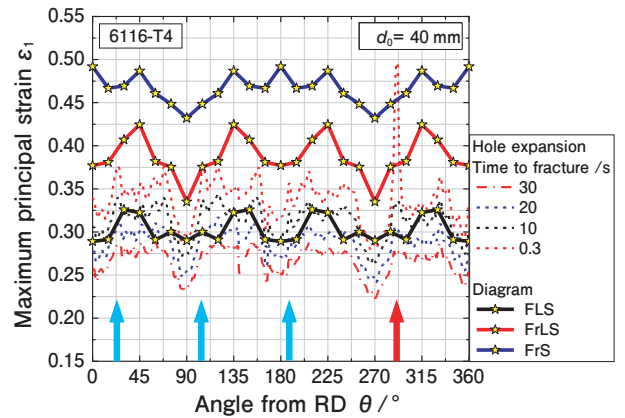
単軸引張試験片平行部における、板幅方向および引張方向ひずみの発達（ひずみ経路）を Fig. 7 に示す。まず、拡散くびれ発生以前の一樣変形状態におけるひずみ経路については、最大荷重点までの範囲で直線近似し、青破線（path 1）で示すように $+\epsilon_y$ 方向に延長する。次に局所くびれ内部のひずみ経路としては、破断直前の3点を線形近似し、赤破線で示すように $-\epsilon_y$ 方向に延長する。そして両直線の交点（赤星印）を、破断の前駆現象として局所くびれが急速に発達する瞬間とみなし、同点における引張方向対数ひずみ ϵ_y を



(a) $d_0 = 15$ mm



(b) $d_0 = 30$ mm



(c) $d_0 = 45$ mm

Fig. 8 FLS, FrLS, and FrS and the development of the maximum principal strains observed in the hole expansion experiment. The red arrows indicate where the fracture first occurred. The thick blue arrows indicate the position of the crack occurring within 1 second after the first crack. The thin blue arrows indicate where a localized neck was visible.

FrLS と定義した。さらにひずみ経路の終点（破断直前）における引張方向対数ひずみ ϵ_y （黄星印）を破断ひずみ（Fracture Strain: FrS）と定義した。

4. 結果と考察

—穴広げ成形における破断限界の予測方法—

$d_0 = 15, 30, 45$ mm の穴広げ成形実験において、穴縁から半径方向に 3 mm 離れた同心円に沿う ϵ_1 の測定結果を Fig. 8 に示す。 ϵ_1 は、穴縁での破断発生時から 30, 20, 10, 0.3 秒手前の 4 段階に分けて示している。ここで (b) における ϵ_1 の測定値は、Fig. 5 と同じである。各図には、切出し角度 15° 毎の単軸引張試験より測定された各ひずみを線形補間した FLS (黒実線), FrLS (赤実線), FrS (青実線) を重ね合わせている。☆印は、2つの試験片から得られた各ひずみの測定値の平均値である。また、赤矢印は最初に割れが発生した位置、青矢印は最初の割れから 1 秒以内に割れた位置、水色矢印は局部くびれが目視で確認された位置を示す。

いずれの初期穴径においても、割れが発生した位置 (赤矢印) もしくはその 1 秒以内に割れた位置 (青矢印) では、破断 0.3 秒前の ϵ_1 が FrLS に到達していることがわかる。よって穴径によらず (すなわち ϵ_1 の半径方向の勾配によらず), FrLS は穴広げにおける実用的な破断限界線と見なせることがわかる。 $d_0 = 30, 45$ mm の場合では、局部くびれの発生が目視で確認された位置 (水色矢印) において、破断 0.3 秒前の ϵ_1 が FrLS に到達するか直近まで上昇していることから、FrLS を穴広げにおける実用的な破断限界線と見なすことの妥当性を裏付けている。

FLS について考えると、破断部位の ϵ_1 が FLS に到達するのは破断の 10 ~ 20 秒手前であり (例外的に $d_0 = 15$ mm の破断部位 ($\theta = 0^\circ$) のみ 0.3 秒手前で ϵ_1 が FLS に到達している), 破断時期は安全側に予測される。

FrS による破断予測について考える。FrS の値は、単軸引張試験における局部くびれ内の破断直前の ϵ_Y の値である。Fig. 8 を見ると、破断手前 0.3 秒の ϵ_1 が FrS に到達しているのは、 $d_0 = 15$ mm の破断部 ($\theta = 116^\circ$) および $d_0 = 45$ mm の破断部 ($\theta = 293^\circ$) だけであり、それ以外は FrLS に ϵ_1 が到達した時点で破断が発生している。これは、単軸引張における破断直前の局部くびれ内の ϵ_1 と、穴広げにおける破断直前の穴縁の ϵ_1 が一致しないように見える。しかし、これは穴広げにおける ϵ_1 の測定位置が、厳密に言えば穴縁ではなく、穴縁から 3 mm 離れた位置であることに起因している。すなわち、穴縁が破断した瞬間において、穴縁の ϵ_1 は実際には FrS に到達しているが、穴縁から 3 mm 離れた位置の ϵ_1 は穴縁のそれよりも小さいことが原因である。穴縁と穴縁から 3 mm 離れた位置の

ϵ_1 の差異を $\Delta\epsilon_1$ とすると、 $\Delta\epsilon_1$ は Fig. 3 から見積もることができる。すなわち、 $d_0 = 15, 30, 45$ mm において、各々 $\Delta\epsilon_1 \approx 0.07, 0.05, 0.04$ である。2つの試験片から測定された FrS のばらつきは 0.05 ~ 0.03, FrLS のばらつきは 0.02 ~ 0 であった (Fig. A2 参照)。このことを考慮すると、上記の $\Delta\epsilon_1$ の値は、Fig. 8 における FrS と FrLS の差異と同程度であると言える。すなわち、Fig. 8 において、穴縁から 3 mm 離れた位置の ϵ_1 が FrLS に到達したとき、穴縁の ϵ_1 は FrS に到達していると考えてよい。

以上要するに、本供試材の穴広げ破断限界は ϵ_1 の半径方向勾配の大きさに依存せず、穴縁における ϵ_1 が FrS に到達した瞬間、もしくは穴縁から 3 mm 離れた位置の ϵ_1 が FrLS に到達した瞬間として決定できることがわかった。ただし実際の材料では、穴縁における破断時の ϵ_1 がばらつく (Fig. A2 参照)。さらに、FEA により FrS を計算するには、要素サイズを少なくとも板厚より小さくする必要があり、計算の負荷も大きくなる。そこで、穴縁から 3 mm 離れた位置の、ばらつきのより小さい ϵ_1 を観測し、それが FrLS に達した時点で穴広げ破断が発生すると判定した方が、破断発生を安定して予測でき、かつ FEA の計算負荷も少なくなり、実用性が高いと言える。

5. 結論

6000 系 Al 合金板の穴広げ成形実験を行った。穴径の異なる 3 種類の試験片すべてにおいて、割れは穴縁から発生した。穴縁の破断は、その位置の ϵ_1 が単軸引張における破断ひずみ (局部くびれ内の破断直前の最大主ひずみ) に達した時点で発生すると推定された。すなわち、穴広げにおける穴縁の破断ひずみは単軸引張試験におけるそれと一致すると考えてよい。

ただし実際の材料では、穴縁における破断時の ϵ_1 がばらつくので、穴縁から 3 mm 離れた位置の、ばらつきのより小さい ϵ_1 を観測し、それが FrLS に達した時点で穴広げ破断が発生すると判定した方が、破断発生を安定して予測でき、かつ FEA の計算負荷も少なくなり、実用性が高い。

参考文献

- 1) 桑原利彦・吉田健吾：軽金属, **65-5** (2015), 164-173.
<https://doi.org/10.2464/jilm.65.164>
- 2) 櫻井健夫：軽金属, **71-9** (2021), 425-428.
<https://doi.org/10.2464/jilm.71.425>
- 3) 薄鋼板成形技術研究会編：プレス成形技術難易ハンドブ

ック-第4版-, (2017), 79, 日刊工業新聞社.
 4) 桑原利彦: ふらすとす, **3-31** (2020) 388-394.
https://doi.org/10.32277/plastos.3.31_388
 5) JIS Z 2256: 2020 金属材料の穴広げ試験方法.
 6) ISO 16630: 2017, Metallic materials – Sheet and strip – Hole expanding test.
 7) Kuwabara, T., Hashimoto, K. Iizuka, E. and Yoon J.W.: J. Mater. Processing Technol., **211** (2011), 475-481.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.10.025>
 8) 乃村峻矢・桑原利彦: 鉄と鋼, **106-9** (2020), 630-639.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2020-002>
 9) 薄鋼板成形技術研究会編: プレス成形技術難易ハンドブック-第4版-, (2017), 112, 日刊工業新聞社.
 10) 櫻井健夫・松元和秀・小松伸也・河野紀雄: 軽金属, **60-1** (2010), 2-6.
<https://doi.org/10.2464/jilm.60.2>
 11) 高木康夫・増田哲也・松元和秀: 神戸製鋼技報, **57-2** (2007), 51-55.
 12) Kuwabara, T., Mori, T., Asano, M., Hakoyama, T., Barlat, F.: Int. J. Plasticity, **93** (2017), 164-186.
<https://doi.org/10.1016/j.jijplas.2016.10.002>
 13) Ha, J., Coppieters, S., Korkolis, Y.P.: Int. J. Mech. Sci., **182** (2020), 105706.
<https://doi.org/10.1016/j.jijmecsci.2020.105706>
 14) 三宅能安・桑原利彦: 軽金属, **70-6** (2020), 217-224.
<https://doi.org/10.2464/jilm.70.217>
 15) 飯塚栄治, 卜部正樹, 山崎雄司, 稲積透: 塑性と加工, **51-594** (2010), 74-79.

附 録

A.1 DICによる板厚ひずみの測定値の妥当性検証

DICによる面内ひずみ測定値から推定された板厚ひずみの測定値と、マイクロメータによる板厚ひずみの測定値の比較を Fig. A1 に示す。素板の初期穴径は $d_0 = 15$ mm, ひずみの測定場所は穴縁から半径方向に 3 mm 離れた位置, 測定時期は穴縁に破断が発生する 0.3 秒手前である。マイクロメータを当てる位置の誤差もあるので厳密な評価は難しいが, 両者の差異は多くの測定点で 0 ~ 0.05, 最大でも 0.075 であり, DIC による面内ひずみの測定値の妥当性が確認できた。

A.2 FrS および FrLS のばらつき

2つの単軸引張試験片から測定された FrS および FrLS のばらつきを Fig. A2 に示す。FrS のばらつきは 0.05 ~ 0.03, FrLS のばらつきは 0.02 ~ 0 であった。ばらつきが少ない後者の方が破断限界基準としてより実用的と言える。

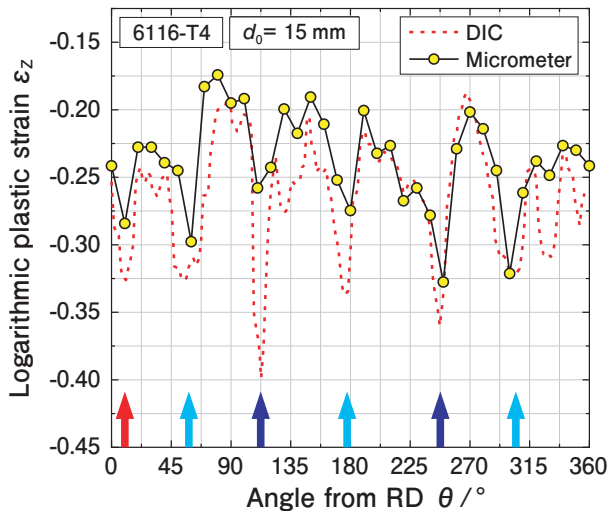


Fig. A1 Thickness strains measured using DIC compared with those measured using a micrometer. The measurement positions were 3 mm away in the radial direction from the hole edge. The DIC measurement was performed 0.3 s prior to the occurrence of fracture at hole edge. The initial hole diameter was $d_0 = 15$ mm.

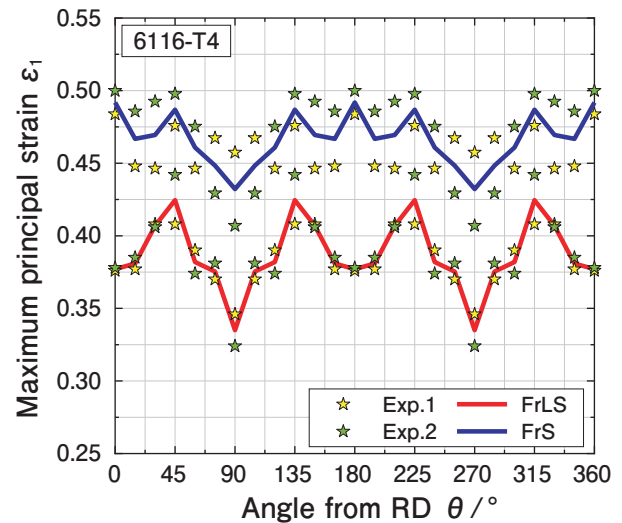


Fig. A2 Variation of the measured values of FrLS and FrS.



飯塚 悠貴 (Yuki Iizuka)
 東京農工大学 大学院工学府
 機械システム工学専攻



速水 宏晃 (Hiroaki Hayamizu)
 (株)UACJ 板事業本部
 名古屋製造所 生産技術部



桑原 利彦 (Toshihiko Kuwabara)
 東京農工大学 大学院工学研究院
 先端機械システム工学部門
 工学博士

2024年度 表面技術協会論文賞 受賞論文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の鉛の表面偏析*

大澤 伸夫**, 富野 麻衣***, 林 知宏****,
上田 薫*****, 本居 徹也****Segregation of Lead on High Purity Aluminum Foil
for Electrolytic Capacitors*Nobuo Osawa**, Mai Tomino***, Tomohiro Hayashi****,
Kaoru Ueda***** and Tetsuya Motoi****

The capacitance of aluminum foil used in electrolytic capacitors is determined by their surface area after etching. Many studies have assessed pit growth using high-purity aluminum foil during DC etching in hot hydrochloric acid solutions with respect to impurity effects. High-purity aluminum foil used for electrolytic capacitors containing small amounts of lead is known to exhibit severe rolling line effects after electrochemical etching. Apparently, the lead atoms distributed on the aluminum foil surface after annealing provide nucleation sites of pitting attacks during DC etching. For this study, lead segregation on aluminum foil surfaces containing 0.6 ppm, 5 ppm and 8.2 ppm Pb annealed at 813 K for 5 h was investigated using ultra-high resolution field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) with selective detection of high-angle backscattered electrons (BSE) and transmission electron microscopy (TEM). High-angle BSE images revealed the presence of Pb as brighter nanoparticles with size on the order of 10 nm at the surface oxidation layer along the rolling lines caused by pick up inclusion during hot rolling. The approximately 0.5- μ m-thick surface oxidation layer microstructure resembled that of grain refined surface layer (GRSL) characterized by ultra-fine grains of nano-level size. Pitting attacks first occur at the oxidation layer because of the less noble potential for tunnel dissolution during initial DC etching in hot hydrochloric acid solution.

1. 緒言

高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の直流エッチング時のピット開始点の制御は静電容量を向上させる上で重要である。ピット発生については一般的に結晶性酸化物の生成に伴う酸化皮膜の欠陥や転位などの表面欠陥を起点としていることが報告されている。 γ - Al_2O_3 あるいは MgAl_2O_4 のような結晶性酸化物(平均粒径: 0.1~0.2 μm , 密度: $1 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$ 個/

mm^2)はアルミニウム箔表面の圧延による突起部近傍に多く存在し、直流エッチング初期に結晶性酸化物粒子の周りにピットが形成する¹⁾。また、熱間圧延時に表面付近の高せん断加工により、マトリクスと異なるマイクロ組織を有する数 μm 厚さの電気化学的に活性な表面層が形成されることが明らかにされ、箔表面近傍において転位組織が表面から深さ方向にかけて比較的ランダムな分布形態からセル状へと変化するという観察結果がある²⁾。

* 本稿の主要部分は、表面技術, 73 (2022), 504-511 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 73 (2022), 504-511.

** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 第三開発部, 博士 (工学)

Development Department III, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

*** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

**** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 第三開発部

Development Department III, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

***** 株式会社 UACJ 財務本部 IR 部

Investor Relations Department, Finance and Accounting Division, UACJ Corporation

しかしながら、エッチング性に大きな影響を及ぼすことが知られている微量成分の分布状態とピット形成挙動については不明瞭な点が多い。とりわけ、工業製品では一般的にppmオーダーで添加されているPbについては立方体方位集積度向上のために施される最終焼鈍時に箔表層部へ表面偏析することが明らかにされているが、偏析サイトについては酸化皮膜とアルミニウム素地の界面³⁾、あるいはほとんどが酸化皮膜⁴⁾と異なった見解が示されている。

そこで、本研究では低加速・高分解能FE-SEMという従来から用いられてきたTEMとは異なる新しい解析装置を駆使し、広範囲にわたるPbの表面偏析サイトの観察を通してエッチング時のピット形成挙動を明らかにした。さらには、Pbの表面偏析挙動に及ぼす箔製造プロセスの影響についても解明を試みた。

2. 実験方法

試料には偏析純化法によるSi17 ppm, Fe10 ppm, Cu58 ppmをベースとしたPb含有量0.6 ppm(試料A)ならびに8.2 ppm(試料B)の厚み110 μm の高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔を使用した。試料BはPbの表面偏析状態を断面方向から電子顕微鏡で観察したり、EDS, SIMSによる機器分析でPbの検出を容易にするためのものであり、一部ではPbを5 ppm含有する試料も使用した。これらは813 Kで5 h, Arガス雰囲気中で最終焼鈍を行った軟質材である。

断面形態を観察するための試料はクロスセクションポリリッシャ(日本電子製, SM-09010)および集束イオンビーム加工(JEM-9310)を用いて調製し、これを低加速高分解能FE-SEM(Carl Zeiss製, ULTRA plus)とTEM(日本電子製, JEM2010)で電子顕微鏡観察した。なお、集束イオンビーム加工にあたり、一部の試料にはカーボンデポジションを施した。Pb粒子の分布状態は低加速高分解能FE-SEMの反射電子像(以下、BSE像)を用いて観察し、深さ方向の存在状態を二次イオン質量分析法(Physical Electronics製, SIMS PHI6650)で確認した。また、表面の酸化状態はFE-SEM(日立ハイテク製SU8230)およびEDS(BRUKER製XFlash6-10)とEPMA(島津製作所製EPMA-1610)を用いて酸素の面分析により解析を行った。結晶方位解析にはTSL社製EBSP(OIM結晶方位解析装置高速動作型検出器Hikari)を用いた。

エッチングは80 $^{\circ}\text{C}$, 1 mol/dm³塩酸-3 mol/dm³硫酸、電流密度250 mA/cm²の直流で100 ms~30 sならびに80 s間実施した。なお、エッチングは試料を電解液に

浸漬させてから20 s後に開始した。エッチング初期における箔のピット形態については85 $^{\circ}\text{C}$, 0.8 mol/dm³アジピン酸アンモニウム水溶液中にて電流密度50 mA/cm²で40 V化成処理後、アルミニウム素地のみをヨウ素-メタノール溶液中で溶解し、これをSEM観察(日立ハイテク製SU8230)することにより調べた。

3. 結果および考察

3.1 アルミニウム箔のPb表面偏析挙動

Pbの分布状態は低加速電圧(1.7 kV)のBSE像で観察することができる。その一例をFig. 1に示す。試料A(Pb含有量0.6 ppm)の箔表面のFE-SEM in-lens像を(a)に示す。同視野のBSE像(b)には矢印で示すような高いコントラストの微粒子が圧延方向の隆起部に沿って、あるいは圧延方向に対し直角方向に割れた部分((a)楕円枠)に多く分布していた。Pb含有量5 ppmのサンプルのBSE像(c)で観察された微粒子(矢印)をEDSにて分析したところ、清水らの観察結果と同様にPbが検出された⁵⁾。

試料Aの表面を低加速電圧(0.66 kV)で撮影したSEM像をFig. 2(a)に示す。表面は約15 μm 以下の幅を有する帯状の隆起部と平滑部が混在した形態を呈していた。また、隆起部の一部には楕円枠で示すような亀裂が圧延方向に対して直角方向に生じていた。同視野のFE-SEM in-lens像(1.7 kV)をFig. 2(b)に示す。in-lens像では圧延方向に隆起した部分の一部で粒状あるいは線状にコントラストが低い部分が観察され、平滑部にはこのような部分が少なかった。

Pb微粒子は最低でも10,000倍、好ましくは30,000倍

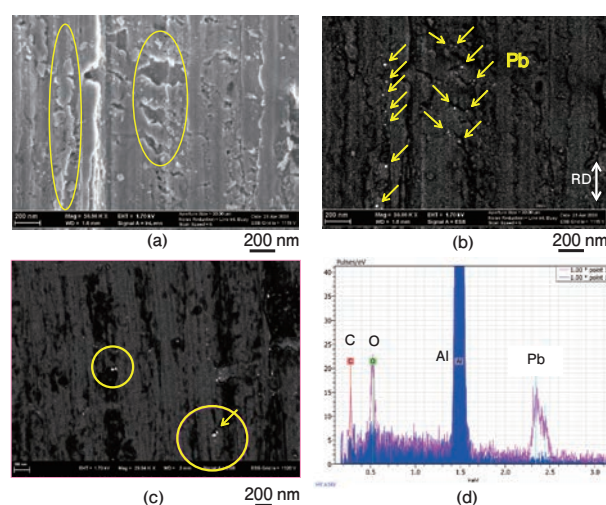


Fig. 1 SEM micrographs of Pb particles on the surface of aluminum foils containing (a), (b) 0.6 ppm and (c), (d) 5 ppm of Pb. (a): in-lens SE (1.7 kV), (b), (c): BSE (1.7 kV), (d) EDS spectra

以上の倍率のBSE像で10 nm前後のサイズで観察が可能である。試料Aについて30,000倍のBSE像を1視野あたり圧延方向に2.44 μm、直角方向に5 μmのサイズ(面積12.2 μm²)で撮影し、圧延方向に対し直角方向に155 μmの長さにわたり連続的に合体させた。Pb微粒子の分布状態を隆起部と平滑部から成る圧延表面の形態と対比させた結果をFig. 2 (c) に示す。BSE像によって観察されたPb微粒子は (a) の矢印で示したように圧延隆起部で多く存在し、平滑部では減少する傾向が認められた。また、(c) に示したように圧延方向に対して直角方向にカウントしたPb微粒子数は約30 μmの周期で増減を繰り返していた。このことから、Pb偏析サイトは隆起部と平滑部からなる圧延表面の形態と密接な関係があることが示唆された。上記の結果は圧延方向に対して直角の方向に高圧用箔をSIMS分析し、Pb, B, Feの検出強度が同方向に一定周期で変化していたという実験結果と同様の傾向を示す⁶⁾。

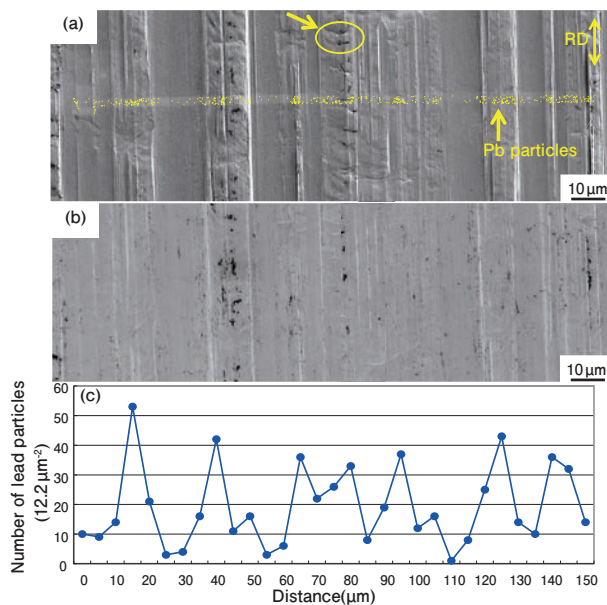


Fig. 2 SEM micrographs of the surface of aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb. (a): SE (0.66kV), (b): in-lens SE (1.7 kV), (c): Changes in the number of Pb particles perpendicular to the rolling line

試料Aを用いFIB加工で圧延方向に対し直角方向に断面試料を切り出し、これをTEM観察した。本結果をFig. 3 (a) ~ (c) に示す。表層から深さ0.5 μmにかけてアルミニウム素地とは異なる不均一な表面層が観察され (a)、この部分ではEDS面分析で層状に酸素が強く検出された (b矢印)。このような不均一な表面層(以下、表面酸化層という)の一部が表面形態の隆起部にみられ、in-lens像では平滑部と比べコントラストが低く見えるものと考えられる。なお、(a) の最表面に観察された暗いコントラストの膜 (a矢印) はFIB加工時のカーボンデポジションによるものであり、その膜からは酸素が検出されていないことを確認している (c)。

また、平滑部直下の断面のTEM組織には川井ら²⁾が観察していたような高密度転位帯やセル状組織のような転位は観察されなかった (d)。

次に、試料Aを用いFIB加工により圧延方向に対し平行に断面試料を切り出し、これをTEM観察した。その結果をFig. 4 (a) ならびに (b) に示す。表面には亀裂が生じた表面酸化層 (a) やこれが剥離した部分 (b) が観

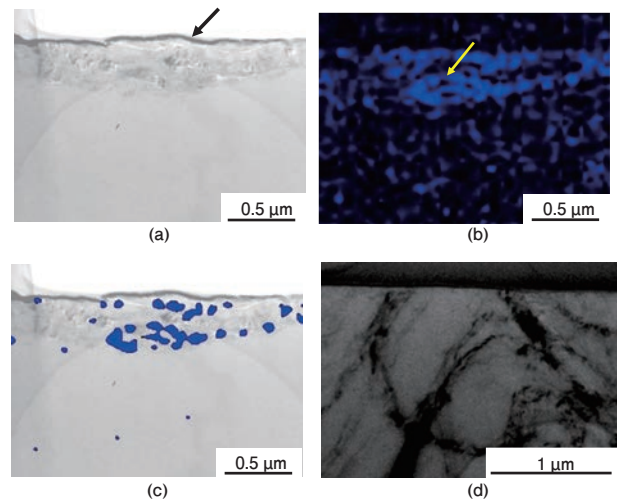


Fig. 3 TEM micrographs of the FIB cross sections of the aluminum foil containing 0.6ppm of Pb. (a): Cross-sectional image, (b): EDS O map, (c): Integrated image (a)+(b), (d): Metallographic image beneath flat area of surface morphology

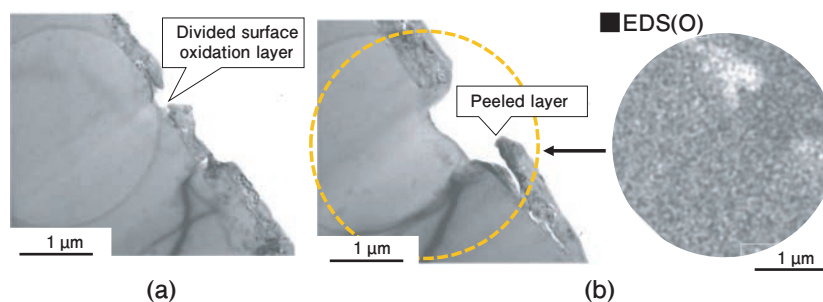


Fig. 4 TEM micrographs of the FIB cross sections of the aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb. (a): Divided surface oxidation layer, (b): Peeled layer

察された。EDS面分析の結果から、表面酸化層全体から酸素が検出され、亀裂の直下においてはアルミニウム素地と酸素濃度の変化がみられていないことから、亀裂近傍はアルミニウム素地が露出しているものと考えられる。

表面酸化層のPb分布状態を断面方向から明らかにするために、Pb含有量が8.2 ppmの試料Bを用い、隆起部の断面を圧延方向に対し直角方向にCPで加工後、箔表面部のPb微粒子の存在状態をFE-SEMで観察した。その結果をFig. 5に示す。BSE像による断面形態からPb微粒子は表面酸化層の亀裂近傍や層内の空隙(内部)、さらにはアルミニウム素地と表面酸化層の境界(界面)に分布していることが明らかになった。

圧延方向に対し直角方向に229 μm の長さにわたり断面方向に分布するPb微粒子の数を表面酸化層の内部とアルミニウム素地との界面に分けてカウントした。本結果をTable 1に示す。Pb微粒子はFig. 5 (b) に示したように平滑部には全く観察されず、隆起部の表面酸化層の存在領域に分布していた。Pb微粒子はFig. 5 (c) 中のPb (Crack) や (d) 中のPb (Middle) で示したよう

に表面酸化層の内部⁴⁾に分布するものが多く、総数31個中27個と87%を占めていた。一方、Fig. 5 (d) 中のPb (Interface) で示したようにアルミニウム素地と表面酸化層の界面³⁾に分布するPb微粒子は4個であり総数の13%と少なかった。Pb微粒子数の存在比率は異なるものの、上記の結果からPb偏析サイトは表面酸化層の内部とアルミニウム素地との界面の両方であると言える。

試料Bについて、SIMS分析によりPbの面分析を行い、Pb微粒子が存在する部分と存在しない部分での深さ方向のPbプロファイルと比較した。本結果をFig. 6に示す。Pb微粒子の有無で断面のPb濃化状態は異なり、Pbが高濃度に検出された測定領域1の直下では約0.2 μm の深さまでPbが検出されたのに対し、Pb微粒子が存在しない部分の測定領域2では約0.1 μm の深さまでしかPbが検出されなかった(a), (b)。(c)は測定領域1を中心とするマーク間(▶)を断面方向から測定したPbイオン像を示す。なお、SIMS分析後の試料を用い、SIMS測定領域の圧延方向延長部について酸素の面分析をEPMAで実施することにより、SIMS面分析で検出されたPb微粒子が圧延方向に高濃度に酸素が検出

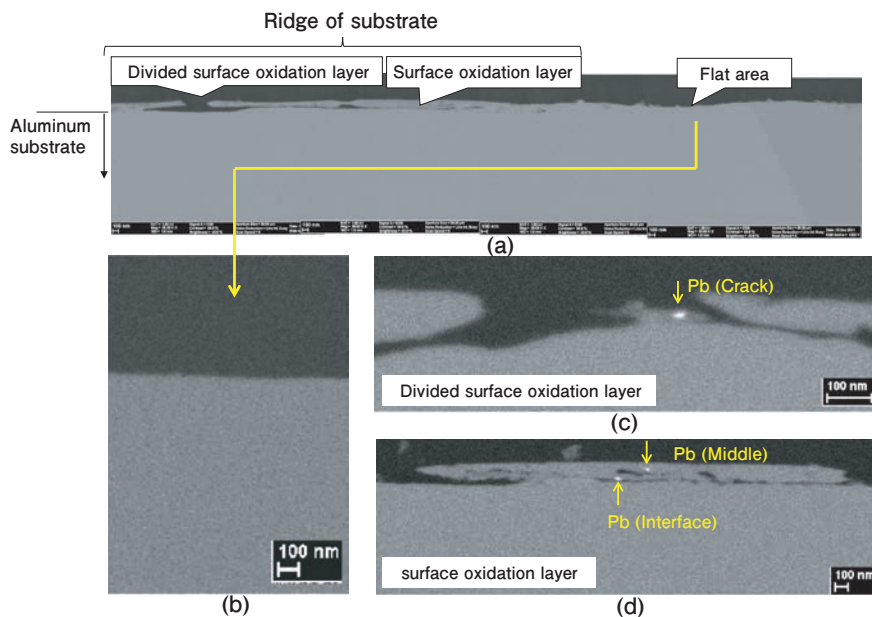


Fig. 5 SEM micrographs of the cross-sectional BSE image of the aluminum foil containing 8.2 ppm of Pb. (a): Cross-section perpendicular to the rolling line, (b): Basis metal under flat area, (c),(d): Surface oxidation layer on metal ridges

Table 1 Number of Pb particles on cross-sectional specimens perpendicular to rolling lines. Length of cross-sectional observations: 229 μm

	Length of cross-sectional observations (μm)	Number of Pb particles
Metal ridges including surface oxidation layer	135	31 (Inside of surface oxidation layer: 27) (Interface with Al substrate: 4)
Flat area	94	0
Total	229	31

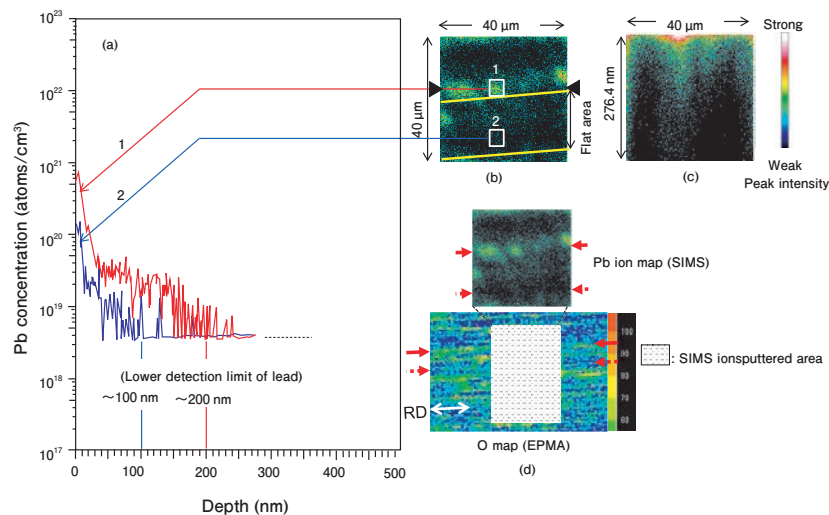


Fig. 6 Results of analysis of SIMS and EPMA for aluminum foil containing 8.2 ppm of Pb. (a): SIMS Pb depth profile, (b),(c): SIMS Pb ion map of surface and cross-section between marks (▶), respectively, (d): EPMA O map of surface

される部分, すなわち表面酸化層に位置することが確認されている (d)。したがって, 得られたPbプロファイルは測定領域1が表面酸化層, 測定領域2がアルミニウム素地近傍のデータを示すものである。測定領域2のPbプロファイルから, 表面酸化層が少ない圧延目の平滑部直下では約0.1 μm の深さまでPbが表面偏析していることがSIMS分析により明らかになった。但し, 測定領域1におけるPbプロファイルについては組成によってArイオンによるスパッタ速度が異なることに留意する必要がある。スパッタ速度はPbが280 ~ 320 nm/min, アルミニウム素地が73 nm/min, 表面酸化層は全てが Al_2O_3 と仮定すると8 ~ 13 nm/minである⁷⁾。そのため, 測定によって生じたクレータ深さをを用いて換算した値に対して, 表面酸化層の厚みが相対的に小さい可能性があることを考慮する必要がある。

椿野ら⁴⁾によればPbの表面偏析は固溶状態にあるPbが熱処理による表面拡散で酸化皮膜中に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系の化合物を形成することにより生じ, 最終的には表面からPbが蒸発するものと考えられている。また, 偏析したPbのほとんどは酸化皮膜中に存在し, 酸化皮膜/母相界面にはPbの偏析がほとんど認められなかったことが示されている。本研究において, 我々はアルミ箔表面には圧延目の隆起部に多く分布する表面酸化層とこれらの層が少ない平滑部が混在することを明らかにした。熱拡散により生じたPb微粒子は表面酸化層の空隙あるいは亀裂にトラップされ, 圧延目の平滑な部分にはほとんど存在しない。このことから, 表面酸化層のPb微粒子が $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系の化合物を形成しているか否かについては詳細な解析を行っていないが, 金属Pbの微粒子が蒸発せずに表面酸化層にトラップされ濃化

するとともに³⁾, 表面酸化層が少ない圧延目の平滑部ではPbの蒸発が促進されているものと考えられることができる。椿野らによって局所的に観察されたアモルファス酸化皮膜の厚み (30 ~ 300 nm) はオーダー的に我々が観察した表面酸化物層の厚み (約500 nm以下) に近い。アモルファス酸化皮膜が比較的厚い原因については熱処理時の炉内のArガス置換が不十分であったためとされているが, 酸素分圧の影響であれば結晶性酸化皮膜が形成されるものと考えられる。通常, アルミニウムを熱処理を大気中で行った場合に成長する酸化皮膜の厚みは823 Kの熱処理条件で25 nm程度であり⁸⁾, 厚いアモルファスの酸化皮膜が形成される原因については明らかでない。

3.2 エッチング挙動に及ぼす表面酸化層の影響

試料Aで箔表面形態の平滑部の多い試料と少ない試料を用いて, 100 ms ~ 30 s間直流エッチングを行った。エッチング後の表面形態ならびにエッチング時間5 s, 10 s後の化成皮膜レプリカSEM像をFig. 7 (a) ~ (c)に示す。表面形態ではエッチング時間が長くなるにつれ, 隆起部の溶解が進行し, エッチング領域は全面へ拡大するが, 特にwideで示した20 μm 以上の幅を有する平滑部の一部では溶解が遅延していた (a)。さらに, (a)の破線部で示した試料 (エッチング時間5 s, 10 s後) について, エッチングエリアの一部をマスクングによって被覆し, 意図的にエッチング前の圧延目を残存させてトンネルピットの発生状況を調べた。その結果, 箔形状が比較的平滑な部分でトンネルピットの長さが短く, ピット成長の開始が遅延していることが明らかになった (b), (c)。

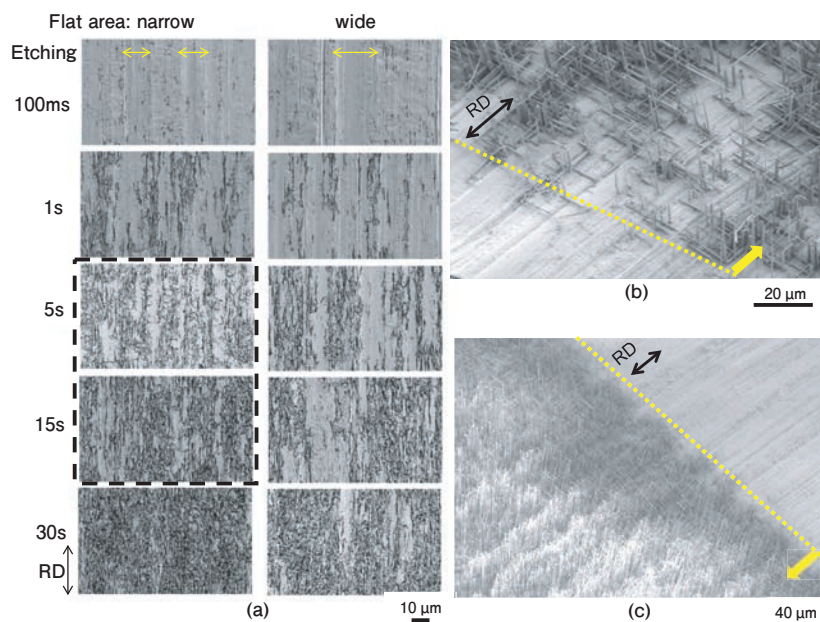


Fig. 7 SEM micrographs of surface dissolutions of aluminum foils containing 0.6 ppm of Pb after DC etching for (a) 100 ms~30 s and 40 V anodic oxide film replicas (tilt45°) of narrow areas after DC etching for 5 s (b) and 15 s (c). Arrows indicate etching areas. (narrow: < 20 μm, wide: ≥ 20 μm)

次に、試料Aで平滑部と隆起部の幅が比較的大きい試料を意図的に用い、5sならびに15s後のトンネルピット発生状態を化成皮膜レプリカのSEM観察で比較した。本結果をFig. 8に示す。EDSによる面分析の結果から、平滑部と比べ隆起部では酸素が強く検出された(b)。エッチング5s後には平滑部に比して隆起部でトンネルピットが多数観察され、優先的にピットが発生していることが確認された(c)。本結果はPb微粒子が多く存在する部分でアルミニウムの溶解が促進され、優先的にトンネルピットが成長することを示唆するものである^{9),10)}。このことはNisanciogluらによるアノード溶解の活性化に及ぼすPbの影響の解明によっても裏付けられている¹¹⁾。エッチング15s後には平滑部からも遅延してトンネルピットが成長するようになる(d)。

試料Aを80s間エッチングすると、(100)面に対して垂直方向に成長したトンネルピットが観察されるが、ごく一部でFig. 9に示すような断面形態が得られた。光学顕微鏡による断面形態を(a)に、CP加工による断面のSEM像(1.7kV)、EBSP像ならびにASB像をそれぞれ(b)~(e)に示す。(a)の点線で囲んだ部分の一部には(b)に示すように、通常の(100)面の方位性溶解で生じたトンネル状の横走りピットとは異なるやや湾曲した水平方向の溶解が観察された。この部分で観察された表面酸化層の厚さは約3μmと先述した0.5μm以下の厚さを大きく上回るものである。(c)のEBSP解析結果および(d)、(e)のFE-SEMによるASB像から表面酸化層には0.3~1μm程度のサイズの微細な結晶粒が層

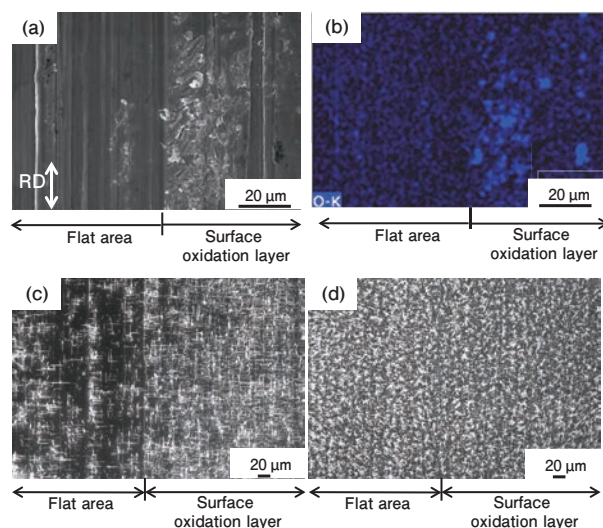


Fig. 8 SEM micrograph of the surface of aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb (a), EDS O map (b) and oxide film replicas after DC etching for 5 s (c), 15 s (d).

状に分布していることが明らかになった。表面酸化層で水平方向の溶解形態がやや湾曲しているのはこのような微細結晶粒の層状分布の影響を受けているものと考えられる。

3.3 圧延プロセスと表面酸化層の分布状態

アルミニウム箔の表面酸化層の由来を明らかにするために、試料Aの熱間圧延板(厚さ4mm)と冷間圧延の途中材(厚さ0.4mm)の断面をTEMならびにSEMで観察した。本結果をFig. 10(a)~(c)に示す。なお、(b)と(c)は同一の試料をそれぞれTEMとSEMで観察

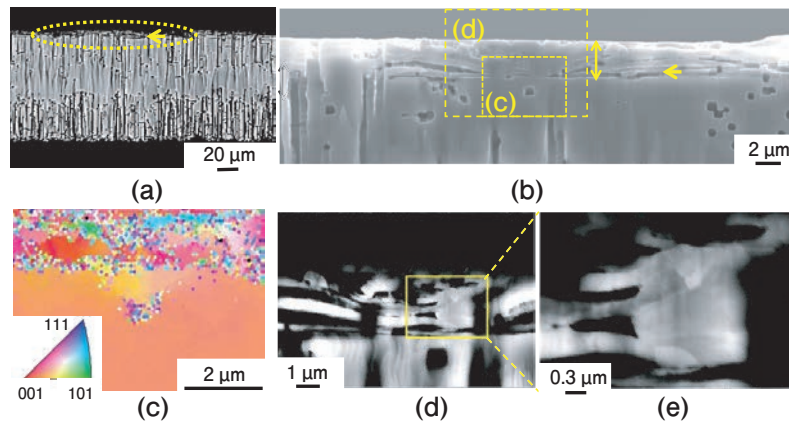


Fig. 9 Optical photomicrograph (a) and SEM micrograph (b) of cross sections of the aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb after DC etching for 80 s and results of metallographic analyses. (c): EBSD map and color coded map (invers pole figur [001] aluminum type), (d), (e): Image with angle selective backscattered electron detector

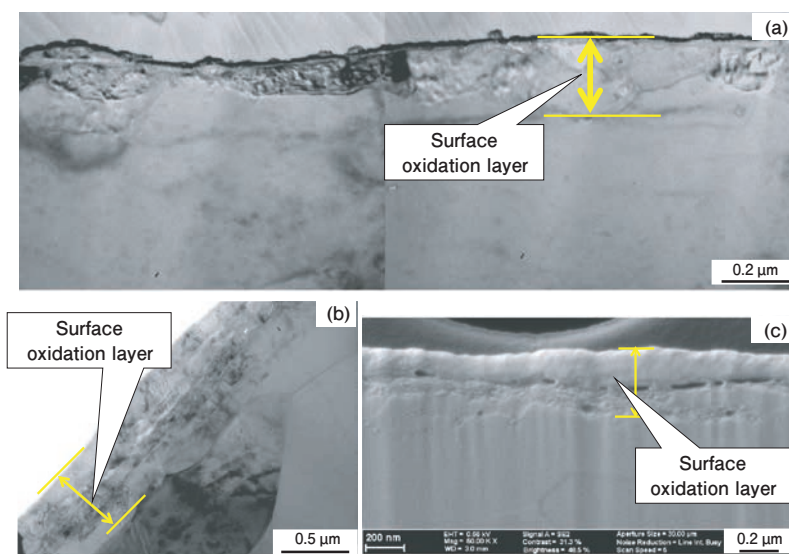


Fig. 10 Electron microscope images of the FIB cross sections of the aluminum sheet containing 0.6 ppm of Pb after hot rolling with a thickness of 4 mm (a) and cold rolling with a thickness of 0.4 mm (b), (c). (a), (b): TEM, (c): SEM

したものである。両材料の表層には $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の表面酸化層が圧延方向に分布し、冷間圧延の途中材においては表面酸化層が複数の堆積した層から構成されていた (b), (c)。また、(b)のTEM像から表面酸化層は層状の微細組織のように観察された。

冷間圧延途中材 (厚さ 0.4 mm) を用い、加速電圧を 3 kV から 10 kV まで変化させて、EDSで酸素の面分析を実施した。本結果を**Fig. 11**に示す。加速電圧 3 kV と 5 kV では酸素が圧延方向に筋状に検出され、両者にはほとんど差が見られなかった。加速電圧 7 kV では圧延方向にわずかに酸素が検出されるのみとなり、加速電圧が 10 kV になると酸素が圧延方向に筋状に検出されなくなった。

熱間圧延板から製品箔の表面を加速電圧 3 kV で酸素についてEDS面分析したところ、**Fig. 12**に示す結果が得られた。試料として用いた高圧電解コンデンサ用高

純度アルミニウム箔は casting, 均質化処理, 熱間圧延, 冷間圧延を経て, 中間焼鈍を施すことにより再結晶粒核を成長させ, 付加圧延により非立方体方位に歪を多く導入し, 最終焼鈍で非立方体方位を抑制しながら(100)方位粒を成長させることにより製造される。これらの工程のうち, (a)は熱間圧延後, (b), (c)は冷間圧延途中, (d)は最終焼鈍後の試料に相当し, 全ての試料で圧延方向に酸素が筋状に検出されていた。特性X線の発生領域モデル¹²⁾に基づくエレクトロンレンジシミュレーション (データブラウザVersion4.0.0.1 島津エス・ディー株式会社) によると, 特性X線の脱出深さは $3 \text{ kV}: 0.11 \mu\text{m}$, $5 \text{ kV}: 0.29 \mu\text{m}$, $7 \text{ kV}: 0.52 \mu\text{m}$, $10 \text{ kV}: 0.96 \mu\text{m}$ である。このことから, ほとんどの表面酸化層の厚みはおおよそ $0.5 \mu\text{m}$ 以下であると推測される。

以上の結果から, 表面酸化層は微細な結晶粒を有するアルミニウムが酸化されながら層状に堆積してでき

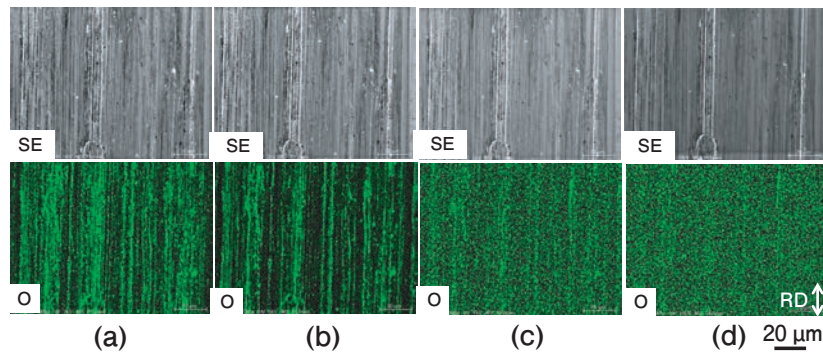


Fig. 11 SEM micrographs and EDS oxygen distribution maps (3~10 kV) of the surface of aluminum sheet with a thickness of 0.4 mm containing 0.6 ppm of Pb after cold rolling. (a): 3 kV, (b): 5 kV, (c): 7 kV, (d): 10 kV

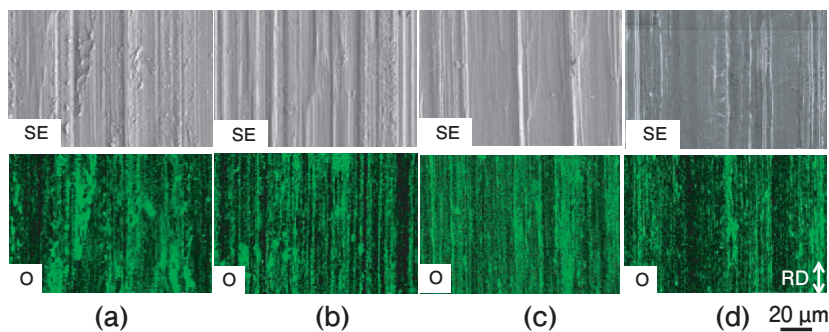


Fig. 12 SEM micrographs and EDS oxygen distribution maps (3 kV) of the aluminum sheets containing 0.6 ppm of Pb after hot rolling with a thickness of 4 mm (a), cold rolling with a thickness of 1 mm (b), 0.4 mm (c) and final rolling for foil with a thickness of 0.13 mm (d), respectively.

たものと推測され、熱間圧延において圧延材から移着したアルミニウムおよびその酸化物が薄層状に堆積して生じたロールコーティングが圧延表面に押し込まれる現象、いわゆるピックアップインクルージョンに起因するものと考えられる¹³⁾。また、熱間圧延の各パスでは亀裂や空隙を伴いながら酸化物が表面層に混入し、これが冷間圧延で連続的に薄くされ、0.5~1 mmの板厚では0.2~0.5 μmの深さとなることが明らかにされている¹⁴⁾。このことから、潤滑状態によって発生量が異なるものの、熱間圧延時に表面に押し込まれた微小なロールコーティングは表面酸化層として冷間圧延後の最終箔まで表面に残存し、最終焼鈍時には表面偏析したPb微粒子の集積サイトとなるものと推測される。

一方、Nisanciogluら¹⁵⁾による8006合金を中心とするアルミニウム板の糸状腐食の研究において、GRSL (grain refined surface layer) と称する表層微細組織が詳細に観察されている。この論文のGRSLと今回観察された高純度アルミニウムの表面酸化層とは、熱間圧延工程が関与する微細構造であるという点が類似している。GRSLが先述したピックアップインクルージョンによって形成された加工組織であると仮定すると、熱間圧延時に例えば合金に多く含有するMgの影響で圧延材の表面に結晶性酸化物である $MgAl_2O_4$ スピネル

の生成が促進され¹⁾、ロールコーティングの堆積状態が変化することも十分考え得る。このため、微細組織の形成メカニズムの解明には、高温下における結晶性酸化物を伴う酸化状態にも着目すべきである。また、微細組織におけるPb微粒子の偏析サイトの解明については、材料の合金成分や圧延ならびに熱処理条件(雰囲気、温度)等の製造プロセスが微細組織の分布状態や酸化状態、さらには空隙に影響を及ぼしていることを考慮する必要がある。

最終焼鈍前後の箔の表面酸化層を断面方向からTEM観察ならびにEDS分析(O, Al面分析)した結果をFig. 13 (a), (b)に示す。最終焼鈍前後で微細加工組織のようにみえる表面酸化層が観察され、(b)の正方形で囲んだ部分のように層が重なった部分も一部で観察された。また、層の内部や層間では酸素が強く検出された。

このことから、熱間圧延を経て製造されたアルミニウムの圧延材の表面は単純な自然酸化皮膜が存在しているだけでなく、表面酸化層あるいはGRSLのような微細組織が表面層として存在し、これが腐食性やエッチング性というような化学溶解性に大きな影響を及ぼしているものと考えられる^{14), 15)}。

最後にアルミニウム箔表面の模式図をFig. 14に示す。アルミニウム箔表層部で表面酸化層が少ない平滑

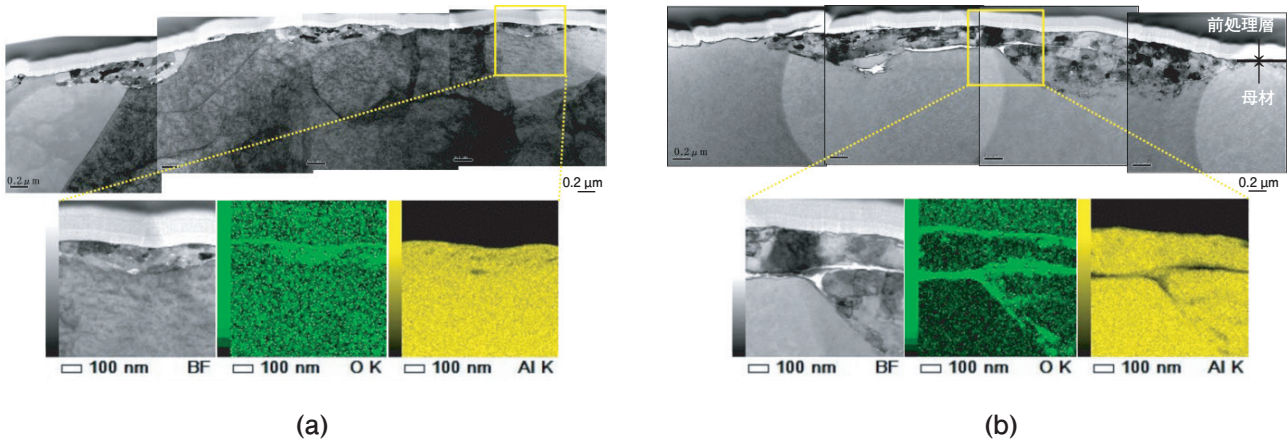


Fig. 13 TEM micrographs of the FIB cross sections and EDS O and Al maps of the aluminum sheet containing 0.6 ppm of Pb. (a) Before final annealing, (b) After final annealing

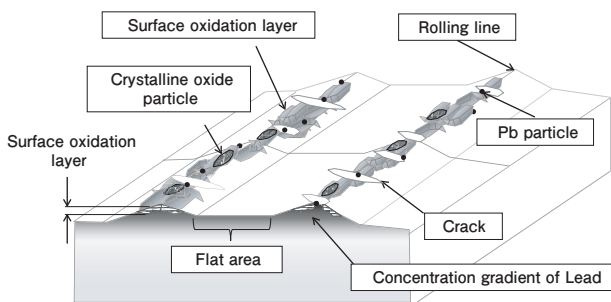


Fig. 14 Schematic diagram of surface of high-purity aluminum foil for high voltage electrolytic capacitors.

部は熱間圧延後の冷間圧延で表面酸化層が除去された部分であると考えられ、Pb微粒子の集積サイトとならない。また、アルミニウム箔表面の圧延による突起部近傍には結晶性酸化物 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ または MgAl_2O_4) が多く存在し、この部分が核となりエッチング時にピットが発生する¹⁾。本模式図は川井らが示した模式図²⁾とは異なり、表層部の高密度転位帯やセル状組織のような転位は示されていない。実際、平滑部直下の表層をFIBで断面加工しTEMで観察したものの、Fig. 3に示したように高密度転位帯のような部分は観察されず、表面酸化層直下においても同様であった。本研究ではFig. 13 (a), (b) に示したように表面酸化層の内部はナノサイズからミクロンサイズまでのアルミニウムの微細な結晶粒から成ることが確認され、これが加工組織のようにも観察された。

4. 結 言

これまでに明らかにされていなかった電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の焼鈍によるPbの表面偏析の集積サイトを低加速高分解能FE-SEMとTEMを駆使し解明した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 最終焼鈍時に表面拡散したPbが熱間圧延工程で生じた表面酸化層にトラップされてPb微粒子を形成する。
- (2) アルミニウム箔表面には圧延目の隆起部に多く分布する表面酸化層とこれが少ない平滑な部分が混在し、表面酸化層はアルミニウムの微細な結晶粒から成る。
- (3) トラップされたPb微粒子が蒸発せずに表面酸化層で濃化するとともに、表面酸化層の少ない圧延目の平滑部ではPbの蒸発が促進されているものと考えられる。
- (4) エッチング時にはPb微粒子が多く存在する表面酸化層から溶解が優先的に開始する。
- (5) 表面酸化層が3 μm 程度と厚くなると、エッチング時には垂直方向へのトンネルピットの成長が阻害され、水平方向への溶解による微小な未エッチング筋が残存するようになる。
- (6) 熱間圧延板から冷間圧延板 (途中圧延材)、製品箔に至るまで、ほとんどの表面酸化層の厚みはおおよそ0.5 μm 以下である。
- (7) アルミニウム箔の表層に分布し、微細な結晶粒を伴う表面酸化層は熱間圧延のロールコーティングに由来するものと考えられる。

謝 辞

低加速高分解能FE-SEMによるPb微粒子の観察方法について多くの助言を賜りました慶応義塾大学名誉教授 清水健一博士、電解エッチング挙動の解析技術について長きにわたりご指導頂きました菅沼榮一博士の各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **50** (1999), 643-647.
- 2) 川井正彦, 山田和弘, 梅崎智典, 小西章, 渡辺英雄, 美浦康弘: 軽金属, **54** (2004), 211-217.
- 3) Y. Yu, Ø. Sævik, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu; Proc. 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, (ATB Metallurgie, 2003), 482-486.
- 4) 椿野晴繁, 野上敦司, 寺澤倫孝, 三田村徹, 山ノ井智明, 木野村淳, 堀野裕治: 軽金属, **52** (2002), 410-416.
- 5) K. Shimizu, T. Mitani: A new world of scanning electron microscopy, (The Nikkan Kogyo Publishing Production Co. Ltd., 2008), 10-12.
- 6) J. R. Butruille, M. Boehm: Proc. 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, (ATB Metallurgie, 2003), 151-153.
- 7) 志水隆一, 吉原一紘: ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 共立出版 (1989), 235.
- 8) 阿部 隆, 内山利光, 磯山永三, 村川享男: 軽金属, **22** (1972), 182-192.
- 9) N. Osawa, K. Fukuoka: Corros. Sci., **42** (2000), 585-597.
- 10) W. Lin, G. C. Tu, C. F. Lin, Y. M. Peng: Corros. Sci., **38** (1996), 889-907.
- 11) Y. Yu, Ø. Sævik, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu: J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B327-B333.
- 12) 副島啓義: 電子線マイクロアナリシス, (日刊工業新聞社, 1987), p.107.
- 13) 村松将邦: 研究部会報告書No.59 アルミニウム板の圧延トライボロジーの研究 (軽金属学会, 2013), 140-160.
- 14) G. M. Scamans, A. Afseth, G. E. Thompson, Xiarong Zhou: Proc. 2nd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, (ATB Metallurgie, 2000), 9-16.
- 15) H. Leth-Olsen, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu: Corros. Sci., **40** (1998), 2051-2063.



大澤 伸夫 (Nobuo Osawa)
 (株)UACJ マーケティング・技術本部
 R&D センター 第三開発部
 博士 (工学)



富野 麻衣 (Mai Tomino)
 (株)UACJ マーケティング・技術本部
 R&D センター 第一研究部



林 知宏 (Tomohiro Hayashi)
 (株)UACJ マーケティング・技術本部
 R&D センター 第三開発部



上田 薫 (Kaoru Ueda)
 (株)UACJ 財務本部 IR 部



本居 徹也 (Tetsuya Motoi)
 (株)UACJ マーケティング・技術本部
 R&D センター 第三開発部

Formation of Bright White Plasma Electrolytic Oxidation Films with a Uniform Maze-Like Structure by Anodizing Aluminum in Ammonium Tetraborate Solutions*

Tatsuya Kikuchi^{**}, Miu Sato^{***}, Mana Iwai^{**},
Daiki Nakajima^{****}, Junji Nunomura^{*****},
Yoshiyuki Oya^{*****} and Shungo Natsui^{*****}

Bright white plasma electrolytic oxidation (PEO) films with uniform maze-like structures were obtained by anodizing Al in an ammonium tetraborate solution. High-purity Al plates were galvanostatically anodized in 0.3-2.4 M ammonium tetraborate solutions at 303-343 K and 10-100 Am⁻². A PEO film consisting of an outer porous layer consisting of amorphous alumina and crystalline alumina with α - and γ -phases and an inner amorphous barrier alumina layer was obtained on the Al surface. An extremely uneven PEO film with various pore sizes and many cracks was formed in a 0.3 M ammonium tetraborate solution, whereas a relatively uniform porous PEO film with similar pore sizes was obtained in 0.9-2.4 M solutions. This difference in the PEO film morphology was due to the plasma generation behavior while anodizing. The lightness of the PEO film increased with increasing anodizing time and PEO film thickness; thus, a bright white PEO film measuring 87.5 in lightness (L^*) was formed on the Al surface. The water wettability of the PEO film exhibited weak hydrophilicity. Moreover, a superhydrophobic PEO film with a contact angle of 154° was easily fabricated by self-assembled monolayer modification. Similar bright white PEO coatings were successfully fabricated on various industrial alloys.

Keywords: Anodizing; Aluminum; Plasma Electrolytic Oxidation; Lightness; Wettability

1. Introduction

Electrochemical anodizing of Al in suitable aqueous electrolyte solutions enables the formation of several types of anodic oxide films on surfaces¹⁻⁵. Porous anodic oxide films with a nanoscale honeycomb structure that are less than 1 μm to more than 100 μm in thickness can be easily obtained by anodizing in acidic or alkaline solutions⁶⁻¹⁴. Porous oxide films with hydrated oxide are typically used to provide corrosion protection to Al alloys¹⁵⁻¹⁹. In addition, this characteristic honeycomb nanostructure has been recently used for various nanoapplications,

such as nanofilters, nanotemplates, and optical nanodevices²⁰⁻²⁹. Moreover, high-density fibrous anodic oxides measuring several tens of nanometers or less than 10-nm in diameter can be fabricated by long-term anodizing due to the selective dissolution of porous oxides³⁰⁻³³. These fibrous oxides have been used for the wettability control of Al surfaces, such as the fabrication of superhydrophilic and superhydrophobic Al surfaces³⁴⁻³⁵. Barrier anodic oxide films with a flat, thin morphology measuring several hundred nanometers in maximum thickness can be fabricated by anodizing in neutral solutions, and these films are widely employed as dielectric

* This paper is reprinted from Journal of The Electrochemical Society, **169** (2022), 043505.

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

*** Formerly Faculty of Engineering, Hokkaido University

**** Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.(Eng.)

***** Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

***** Research Planning Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.(Eng.)

***** Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Ph. D.(Eng.)

***** Institute for the Promotion of Business-Regional Collaboration, Hokkaido University

films of electrolytic capacitors in various electric appliances³⁶⁻³⁷. The excess anodizing process at higher voltages enables numerous plasma sparks and oxide film breakdown, so many imperfections are formed in the barrier oxide film³⁸⁻⁴⁰. Therefore, these breakdown oxide films have not been used for electrolytic capacitor applications. On the other hand, this sparking process causes the formation of a hard, ceramic-like crystalline oxide layer on the entire Al surface, thus many researchers have actively investigated the sparking behavior for industrial applications from the second half of the 20th century⁴¹. This method, then, was named the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating process⁴²⁻⁴⁶. The PEO coating possesses high hardness, excellent wear resistance, and good chemical resistance; thus, this coating has been investigated for use in various engineering applications such as aerospace and mechanical components^{17, 47}.

Ammonium tetraborate is well-known as a typical electrolyte used in the formation of barrier oxide films on Al^{48,49}. For example, Ono et al. reported that crystalline barrier films were formed by two-step anodizing in ammonium tetraborate for use as a dielectric film in an Al electrolytic capacitor⁵⁰. Nishio et al. used ammonium tetraborate while anodizing to fabricate an extremely flat Al surface after electropolishing^{51, 52}. The optical properties of the barrier film formed in ammonium tetraborate were investigated using a spectrophotometric technique by Pastore⁵³. Recently, we found that a characteristic PEO film could be fabricated on Al via galvanostatic anodizing at extremely high voltages in ammonium tetraborate. Herein, we report the fabrication of bright white PEO films with a uniform maze-like structure by anodizing Al in ammonium tetraborate aqueous solutions. This PEO film formed in higher concentrations possessed a microscale maze pattern with relatively uniform pore sizes, which were different from the PEO film with various pore sizes formed in lower concentrations. The micro- and nanostructures, crystallinity, lightness, and wettability of the PEO coatings obtained by anodizing in ammonium tetraborate solution were investigated in detail.

2. Experimental

We used 99.99mass% Al plates (320 μm thick, UACJ, Tokyo, Japan) as the starting material for anodizing. The Al plates were cut into a 2 cm \times 2 cm piece with a small connecting part, and the lower half of the connecting part was covered with a white silicone resin. These Al specimens were ultrasonically washed with ethanol for 10 min, and then electropolishing was carried out in a 78 vol% acetic acid/22 vol% perchloric acid (70%) solution at 280 K by applying a constant voltage of 28 V for 1 min to obtain a mirror-finished Al surface. After electropolishing, the specimens were washed with ultra-pure water and immediately dried.

The electropolished Al plates were galvanostatically anodized in 0.3 M, 0.9 M, and 2.4 M ammonium tetraborate solutions at 303-343 K for 180 min. The higher concentrations of the 0.9 M and 2.4 M ammonium tetraborate solutions were above their saturation solubility at room temperature, so these electrolyte solutions were stored in a constant temperature oven at 323 K (0.9 M) and 343 K (2.4 M) after being prepared. An Al anode and Pt cathode were immersed in 150 mL of the electrolyte solution and stirred using a magnetic stirrer. The temperature of the solution was maintained with a large thermostatic water bath (12 L), and the solution in the electrolyte cell was stirred to cool as much as possible. The current density was adjusted to 10-100 A m^{-2} using a direct current power supply (PWR400H, Kikusui, Yokohama, Japan), and the corresponding voltage was measured while anodizing. To investigate the plasma spark behavior of the Al anode while anodizing, the surface was observed in situ through a glass window using a digital video camera (30 fps, DC-TZ95, Panasonic, Kadoma, Japan). The number of plasma sparks on the Al anode was measured using the movie observed in situ and two-dimensional (2D) motion analysis software (DIPP-Macro II, DITECT, Tokyo, Japan).

Five types of industrial Al alloys, including a) 1050 (alloying elements: 0.3mass%Fe, 0.1mass%Si), b) 5052 (2.6mass%Mg, 0.3mass%Fe, 0.2mass%Cr, 0.1mass%Si), c) 6061 (1.0mass%Mn, 0.6mass%Si, 0.4mass%Fe, 0.2mass%Cu, 0.2mass%Cr), d) 7075 (5.7mass%Zn,

2.4mass%Mn, 1.6mass%Cu, 0.2mass%Fe, 0.2mass%Cr, 0.1mass%Si), and e) ADC12 (8.9mass%Si, 1.8mass%Cu, 0.7mass%Fe, 0.6mass%Zn, 0.4mass%Sn, 0.3mass%Mg, 0.2mass%Mn), were also anodized galvanostatically in a 0.9 M ammonium tetraborate solution. For the pretreatment of these Al alloys, the first four alloys were chemically polished in a 2.5 M sodium hydroxide solution for 5 min and a 4.0 M nitric acid solution for 30 s before anodizing, whereas the last one was mechanically polished.

The micro- and nanostructures of the surface and cross-section of the anodic oxide formed by anodizing were observed by scanning electron microscopy (SEM, JSM-6500F, JEOL, Akishima, Japan and TM-1000, HITACHI, Tokyo, Japan) after applying a thin electroconductive Pt layer with a magnetron sputter coater (MSP-1S, Vacuum Device, Mito, Japan). The thickness of the anodic oxide was measured by SEM after being embedded into an epoxy resin and then mechanically polished. High-resolution images of the ultra-thin sections of the anodic oxide prepared by ultramicrotomy (PT-XL, RMC Boeckeler, Tucson, AZ, USA) were obtained by spherical aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (Cs-corrected STEM, Titan3 G2 60-300, FEI, a subsidiary of Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The crystallinity of the anodic oxide was examined using X-ray diffraction (XRD, XpertPro, Malvern Panalytical, Malvern, UK). The lightness of the anodized Al surface was measured using a spectrophotometer (CM-5, Konica Minolta, Tokyo, Japan). The water wettability of the anodized Al surface was investigated by static and dynamic contact angle measurements (DM-501, Kyowa Interface Science, Niiza, Japan). A hydrophobic anodized specimen covered with a self-assembled monolayer (SAM) was obtained by immersion in a 0.5 mM (heptadecafluorooctyl) phosphonic acid (HDFOPA) ethanol solution at 313 K for 24 h.

3. Results and Discussion

We first examined the formation behavior of the anodic oxide during galvanostatic anodizing of Al in ammonium tetraborate under different operating conditions. **Fig. 1**(a) shows the time variations of the

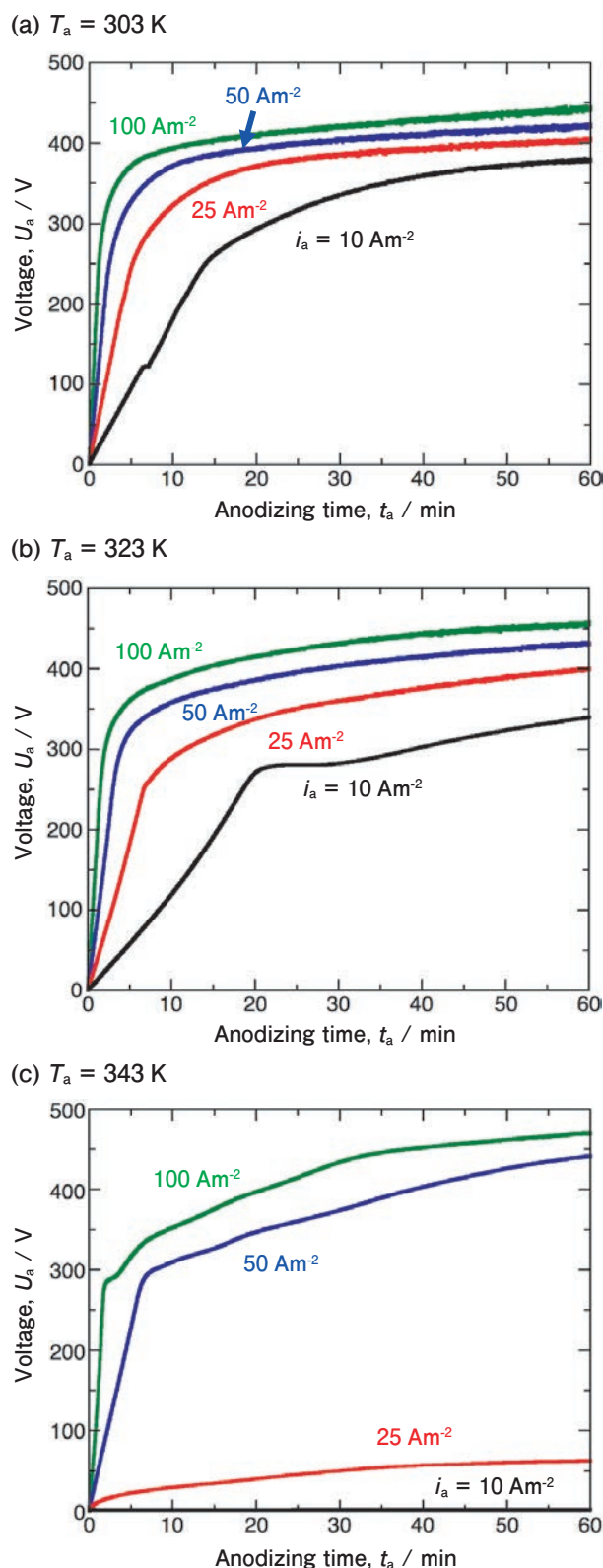


Fig. 1 Time variations of the voltage during galvanostatic anodizing of Al at 10-100 Am^{-2} in a 0.3 M ammonium tetraborate solution at (a) 303 K, (b) 323 K, and (c) 343 K.

voltage after anodizing at current densities of 10-100 Am^{-2} in a 0.3 M ammonium tetraborate solution at 303 K. At the lowest current density of 10 Am^{-2} , the voltage increased linearly with the anodizing time

initially because of the formation of anodic oxide on the Al anode. Many visible sparks were observed on the Al anode at a voltage greater than approximately 270 V, and the rate of increase of the voltage gradually slowed with increasing anodizing time. Finally, the voltage reached an almost steady value, measuring approximately 375 V after anodizing for 60 min. The slope of the V - t curve in the initial voltage increase region increased with the increase in current density, and the voltage measured after 60 min also increased with the increase in current density. The highest voltage of 445 V was measured by anodizing at 100 Am^{-2} for 60 min. The overall shape of the voltage-time curves obtained at higher temperatures of 323 K (Fig. 1(b)) and 343 K (Fig. 1(c)) were relatively similar to those obtained at 303 K. However, in the case of 343 K, the slopes of 25 Am^{-2} and 10 Am^{-2} are remarkably lowered compared to the lower temperature cases. As expected, a thinner oxide film was formed or active dissolution of the Al substrate occurred at the high temperature of 343 K and these low current densities due to the high solubility of the ammonium tetraborate solution. The structural characterization of the typical anodic oxide formed by anodizing at 323 K was performed in detail using SEM techniques.

Fig. 2 shows SEM images of the surface (upper) and cross-section (lower) of the anodic oxide obtained by anodizing in a 0.3 M ammonium tetraborate

solution at 323 K and 100 Am^{-2} , and Fig. 2(a), (b), (c), and (d) correspond to anodizing times of 1 min, 2 min, 5 min, and 60 min, respectively. The voltage increased linearly with increasing anodizing time, reaching approximately 170 V at the time of anodizing for 1 min (Fig. 1(b)). At this voltage, a flat smooth barrier oxide film was observed on the Al surface (Fig. 2(a)). However, the corresponding high-magnification cross-sectional image shows that linear ridges measuring several hundred nanometers in width were partially formed on the barrier oxide film. Although no visible sparking was observed at this stage, an invisible breakdown of the barrier oxide film might have gradually started. As the anodizing time was increased to 2 min, the voltage reached to approximately 295 V (Fig. 1(b)), and many visible sparks were observed from the Al plate due to plasma generation. Accordingly, some areas of the Al surface were covered with submicron- and micron-scale bumpy oxides possessing a molten oxide-like smooth morphology owing to oxide melting, which was caused by sparking and subsequent rapid solidification (Fig. 2(b)). Although the interface between the oxide layer and Al substrate was uneven because of sparking, there was a thicker barrier layer compared to the short anodizing time (1 min). As the voltage increased to 360 V by further increasing the anodizing time to 5 min (Fig. 1(b)), the roughness of the textured oxide film increased (Fig. 2(c)). Finally, as

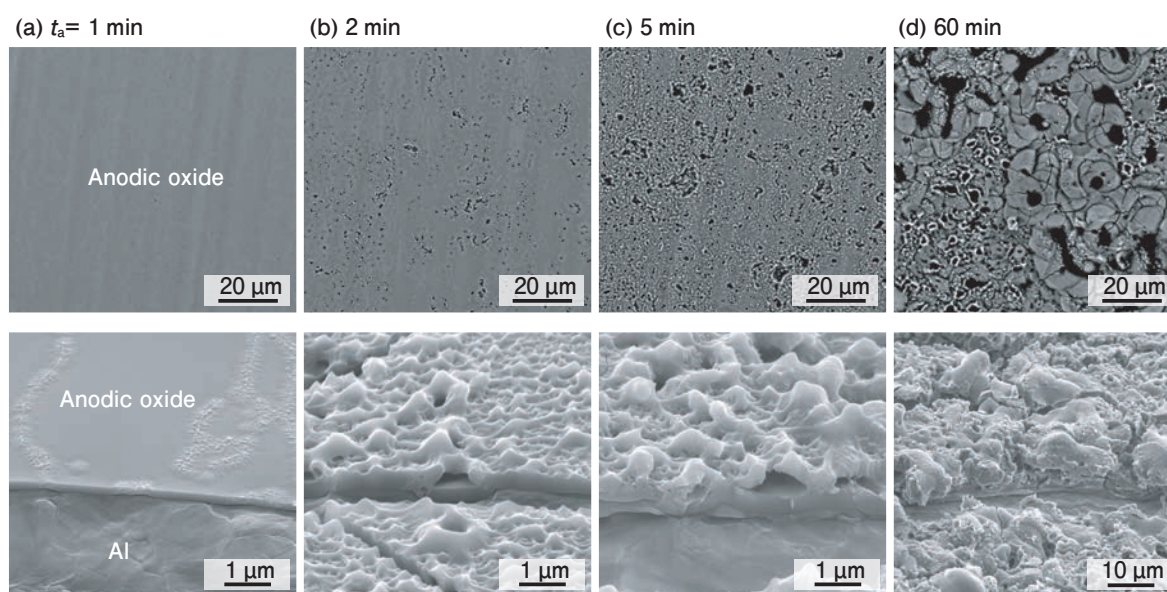


Fig. 2 Surface and cross-sectional morphologies of the anodic oxide obtained by anodizing in a 0.3 M ammonium tetraborate solution at 323 K and 100 Am^{-2} for different times of (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min, and (d) 60 min.

the anodizing time increased to 60 min and the voltage increased to 450 V (Fig. 1(b)), the Al surface was covered with an extremely uneven oxide layer possessing numerous pores of various sizes, from large to small, and many cracks around the large pores. Such a highly uneven surface morphology was very similar to the typical PEO film previously reported⁴²⁻⁴⁶.

Fig. 3 shows XRD patterns of (a) electropolished Al and (b) anodic oxide obtained by anodizing at 100 Am^{-2} for 60 min. Three typical diffraction peaks of the Al substrate were measured from the electropolished specimen (Fig. 3(a)). In addition to these metallic Al peaks, crystalline α -alumina and γ -alumina peaks and a broad peak corresponding to amorphous alumina were measured from the anodized specimen (Fig. 3(b)). Because the barrier and porous oxide films obtained by anodizing Al without plasma sparking consisted of completely amorphous Al oxide, these crystalline oxides were formed by rapid heating and cooling of the amorphous alumina due to plasma sparking while anodizing at high voltages. To understand the nanostructure of the PEO film in more detail, the anodized specimens were examined by high-magnification STEM.

Fig. 4(a) shows a bright-field (BF) STEM image of the anodic oxide formed by anodizing in a 0.3 M ammonium tetraborate solution at 323 K and 10 Am^{-2} for 60 min. As observed in the SEM images shown in

Fig. 2, the anodic oxide possessed a two-layer structure consisting of a thin inner oxide layer and a thick outer porous layer. The contrast of the BF-STEM image of the inner layer was uniform, whereas that of the outer layer was non-uniform. A transmission electron microscopy (TEM) image of a different position of the same specimen and the corresponding two high-resolution images of the inner and outer layers are shown in Fig. 4(b). The inner oxide layer consisted of uniform amorphous alumina measuring approximately 200 nm in thickness with a halo pattern, and this layer was very similar to the typical barrier oxide film formed by anodizing in neutral solutions. In contrast, the outer oxide layer consisted of amorphous alumina and fine crystalline

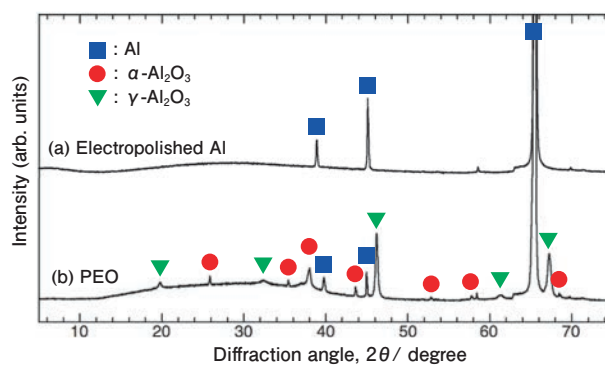


Fig. 3 XRD patterns of the Al specimen after (a) electropolishing and (b) subsequent anodizing in a 0.3 M ammonium tetraborate solution at 323 K and 100 Am^{-2} for 60 min to form a plasma electrolytic oxidation (PEO) film.

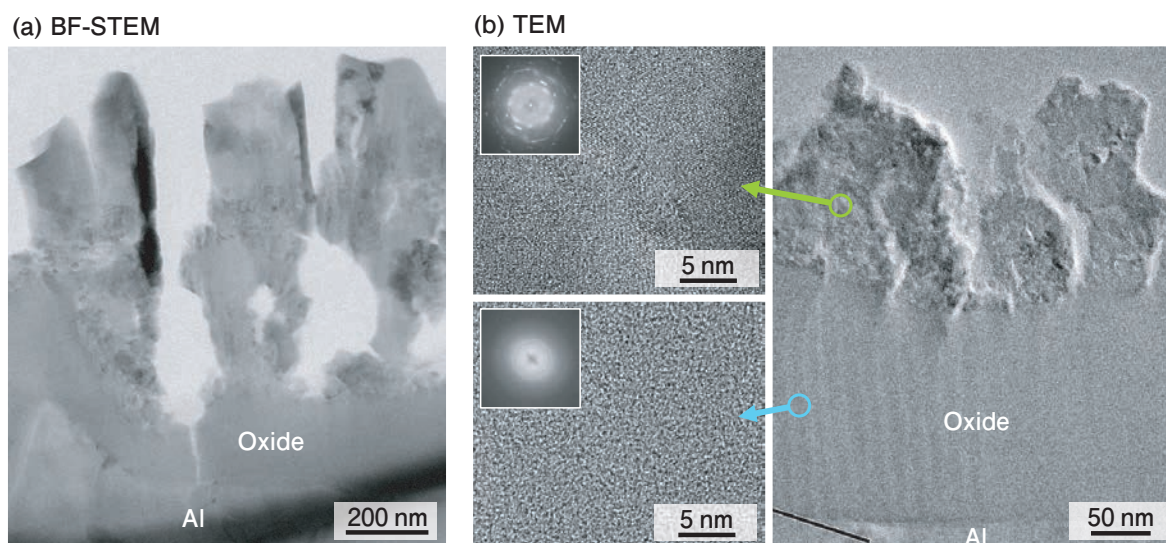


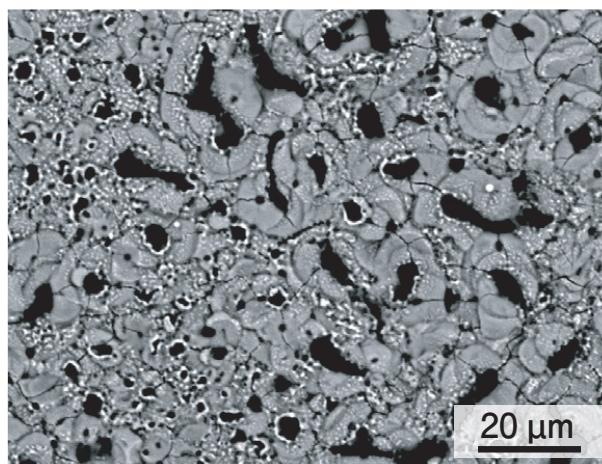
Fig. 4 (a) BF-STEM image of the anodic oxide formed by anodizing in a 0.3 M ammonium tetraborate solution at 323 K and 10 Am^{-2} for 60 min. (b) A TEM image and the corresponding high-magnification TEM images of the anodic oxide formed at the same anodizing conditions. The insert figures show a selected area diffraction pattern of the inner and outer oxide layers.

alumina. Therefore, anodizing Al in an ammonium tetraborate solution enabled the formation of a PEO film consisting of an inner amorphous barrier oxide film and an outer amorphous/crystalline porous oxide.

The barrier oxide film formed on the Al substrate while anodizing Al in neutral solutions without breakdown had a uniform, flat morphology. In contrast, the morphology of the inner barrier layer formed by anodizing in an ammonium tetraborate solution with visible sparks was wavy, as shown in Fig. 2. Therefore, the formation behavior of this PEO film is described as follows: (a) A uniform amorphous barrier oxide film was formed on the Al substrate in the early stage of anodizing, and the thickness of the barrier film increased with increasing anodizing time and voltage. (b) As the voltage reached the threshold value for oxide breakdown, the barrier film was locally broken by plasma sparking, and the anodic oxide around the sparking points rapidly melts and then rapidly solidifies. In addition, the aluminum substrate also melted, evaporates, and then solidified⁵⁴. Simultaneously, an amorphous barrier layer was immediately formed at the sparking points. (c) The outer crystalline porous layer was thickened by continuous rapid melting and solidification at the bottom barrier layer and the aluminum substrate by plasma sparking. (d) After numerous plasma sparks occurred on the anodic oxide after a longer anodizing time, a PEO film consisting of a thick outer amorphous/crystalline porous oxide layer and an inner amorphous barrier oxide layer was obtained on the Al surface.

Fig. 5 shows SEM images of the PEO film formed by anodizing at 100 Am^{-2} for 60 min at (a) a low temperature of 303 K and (b) a high temperature of 343 K. Although the amount of the larger microscale pores slightly decreased as the temperature increased, typical uneven PEO films containing various sizes of pores were observed at both temperatures. The formation behavior of this uneven PEO film was unchanged even when the Al specimens were anodized at various current densities and temperatures. In contrast, we found that the surface morphology of the PEO film was drastically changed by anodizing in ammonium tetraborate solutions with different concentrations.

(a) 303 K



(b) 343 K

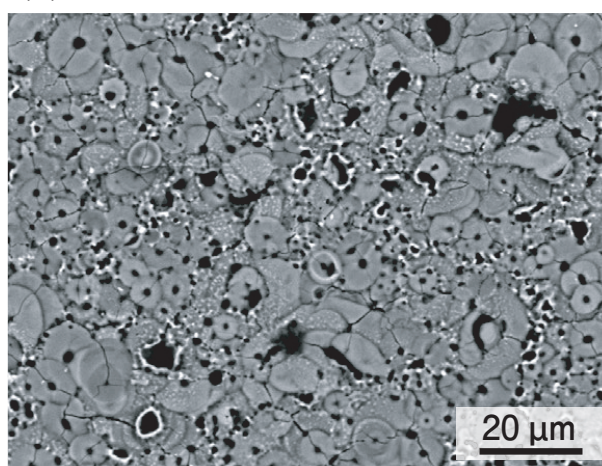


Fig. 5 SEM images of the surface anodized in a 0.3 M ammonium tetraborate solution for 60 min at 100 Am^{-2} and different temperatures of (a) 303 K and (b) 343 K.

Fig. 6 shows the time variations of the voltage during galvanostatic anodizing in 0.3-2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K and 100 Am^{-2} . The voltage at which visible plasma sparks occurred decreased with increasing concentration of the ammonium tetraborate solution, from approximately 280 V in 0.3 M to 200 V in 2.4 M. Accordingly, the inflection point of the voltage decreased with increasing concentration, although the voltage gradually increased with increasing anodizing time. There was no significant change in the shape of the voltage-time curves that consisted of a linear increase initially and a subsequent gradual increase, as shown in Figs. 1 and 6. The SEM images of the Al specimens that were anodized in (a) 0.9 M and (b) 2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K and 100 Am^{-2} for 60 min are shown in **Fig. 7**. In contrast

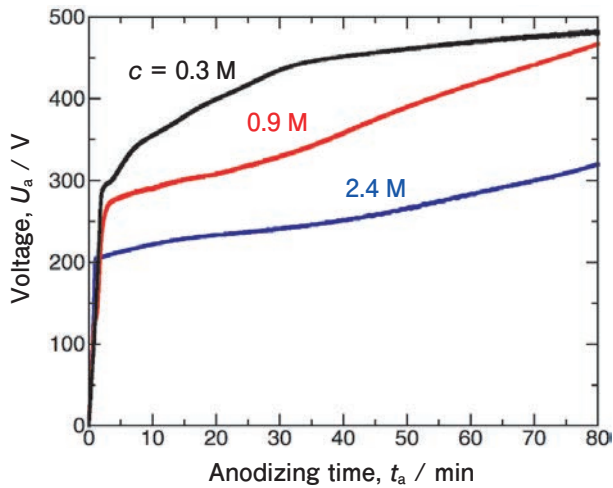


Fig. 6 Time variations of the voltage during galvanostatic anodizing of Al at 100 Am^{-2} in 0.3-2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K.

to the typical PEO film obtained at a lower solution concentration (Figs 2 and 5), a relatively uniform porous PEO film with a maze-like structure was obtained in a 0.9 M ammonium tetraborate solution (Fig. 7(a)). As shown in the high-magnification SEM images, the microscale pores in the anodic oxide possessed a three-dimensional interconnected network structure that had different morphologies

than the typical porous alumina with hexagonal alumina walls. A similar uniform porous PEO film was formed on the surface as the concentration further increased to 2.4 M (Fig. 7(b)), although the pores became smaller and several small grooves were formed; thus, the uniformity of the pore distribution was slightly decreased. The differences in the microstructure of the PEO films shown in Figs 2 and 7 depend on the plasma generation behavior on the Al surface while anodizing. Therefore, the Al specimens were observed in situ using a digital video camera in ammonium tetraborate solutions with different concentrations.

Fig. 8 shows video snapshots of the surface appearance of the Al anode at 60 min after the specimen was anodized in (a) 0.3 M, (b) 0.9 M, and (c) 2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K and 100 Am^{-2} . At the low concentration of 0.3 M (Fig. 8(a)), non-uniform plasma sparks with different sizes were observed on the Al anode, and less plasma sparking was observed. In contrast, numerous small plasma sparks were uniformly observed on the whole Al surface as the concentration increased to 0.9 M (Fig.

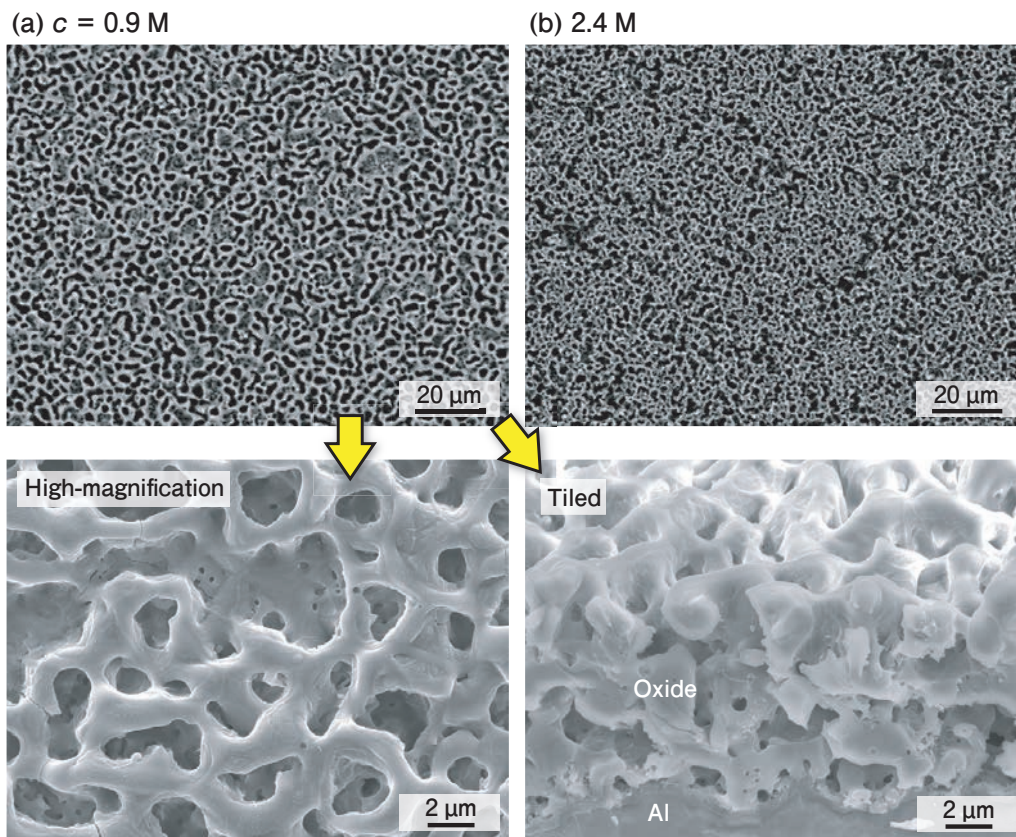


Fig. 7 SEM images of the Al specimen in (a) 0.9 M and (b) 2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K and 100 Am^{-2} for 60 min. The bottom figures show the high-magnification SEM images of (a) the surface and (b) the cross-section of the specimen anodized at 0.9 M.

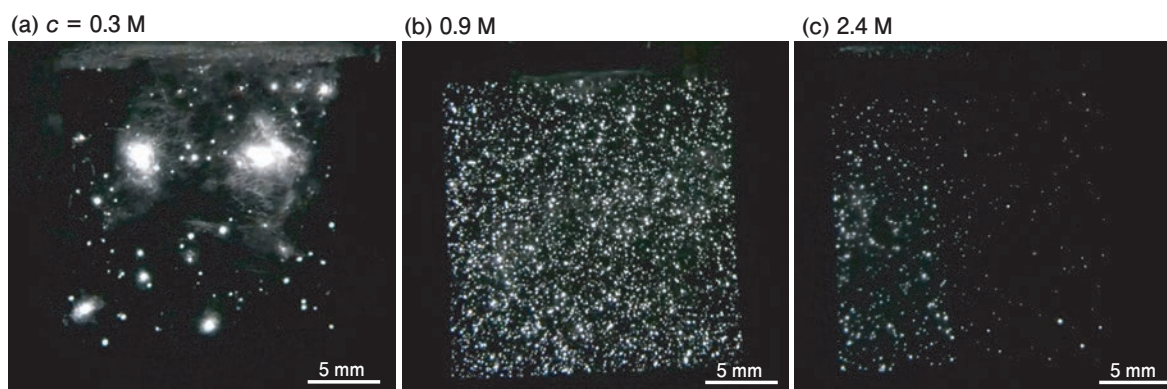


Fig. 8 Video snapshots of the surface appearance of the Al anode at 60 min after the specimen was anodized in (a) 0.3 M, (b) 0.9 M, and (c) 2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K and 100 Am^{-2} .

8(b)). Small plasma sparks were also observed during anodizing in a 2.4 M ammonium tetraborate solution, whereas the sparking region was non-uniform compared to that of 0.9 M. However, this sparking region moved with the anodizing time, and consequently a uniform PEO film was formed on the surface. Namely, the plasma generation behavior strongly depended on the concentration of the ammonium tetraborate solution; consequently, the surface morphology of the obtained PEO film was also greatly affected. The SEM images of the surfaces of the resulting PEO films that are shown in Figs 2 and 7 reflected these contrasting non-uniform and uniform plasma generation behaviors.

Fig. 9 summarizes the time variation of the number of plasma sparks per frame (30 fps) measured by in-situ observations using a digital video camera, n , in different electrolyte concentrations of 0.3-2.4 M at 343 K and 100 Am^{-2} . Here, the in-situ observations and subsequent plasma spark measurements were carried out 60 min after the specimen was anodized for 30 s. The average spark number was approximately 150 frame^{-1} at a low concentration (0.3 M), although the number of plasma sparks had a slight oscillation in the range of $100\text{-}200 \text{ frame}^{-1}$ while anodizing. In contrast, a 10 times larger average spark number was measured when the oscillation was in the range of $2000\text{-}2300 \text{ frame}^{-1}$ while anodizing at the higher concentration of 0.9 M. However, the average spark number decreased to approximately 330 frame^{-1} as the electrolyte concentration further increased to 2.4 M. Therefore, anodizing Al using an ammonium tetraborate solution with an intermediate concentration of 0.9 M, which was more than the

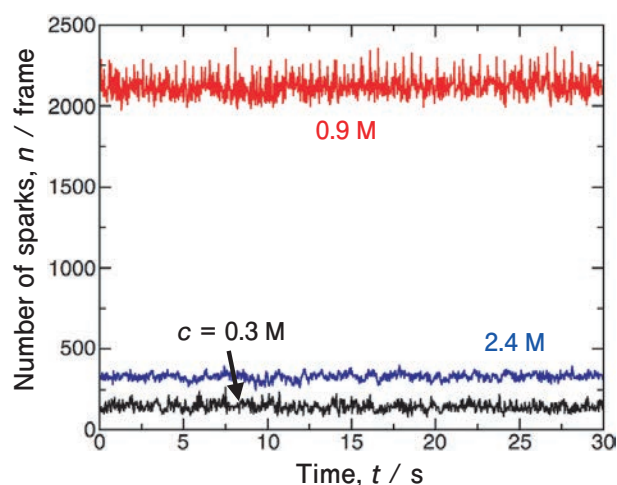


Fig. 9 Changes in the number of plasma sparks per frame measured by in-situ observations using a digital video camera, n , as functions of the time, t , at different ammonium tetraborate concentrations of 0.3-2.4 M at 343 K and 100 Am^{-2} . The measurements were carried out 60 min after the specimen was anodized for 30 s.

saturated solubility at room temperature, increased the number of plasma sparks, homogenization of the plasma distribution, and formation of a relatively uniform porous PEO film. This behavior may be due to the transition of soft sparking. It has been reported that the soft sparking technique causes the formation of compact PEO film with good wear performance, and the soft sparking mode is achieved under low voltage conditions^{55, 56}. Because the voltage decreased with increasing concentration (Fig. 6), the soft sparking mode may occur at higher concentrations.

The PEO films formed by anodizing in ammonium tetraborate exhibited a bright white hue. **Fig. 10(a)** shows the changes in the lightness of the Al surface covered with the PEO film, L^* , as functions of time by anodizing in 0.3-2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K and 100 Am^{-2} . The lightness value

of the specimen obtained in a 0.3 M ammonium tetraborate solution was approximately 80 and almost unchanged with increasing anodizing time. In

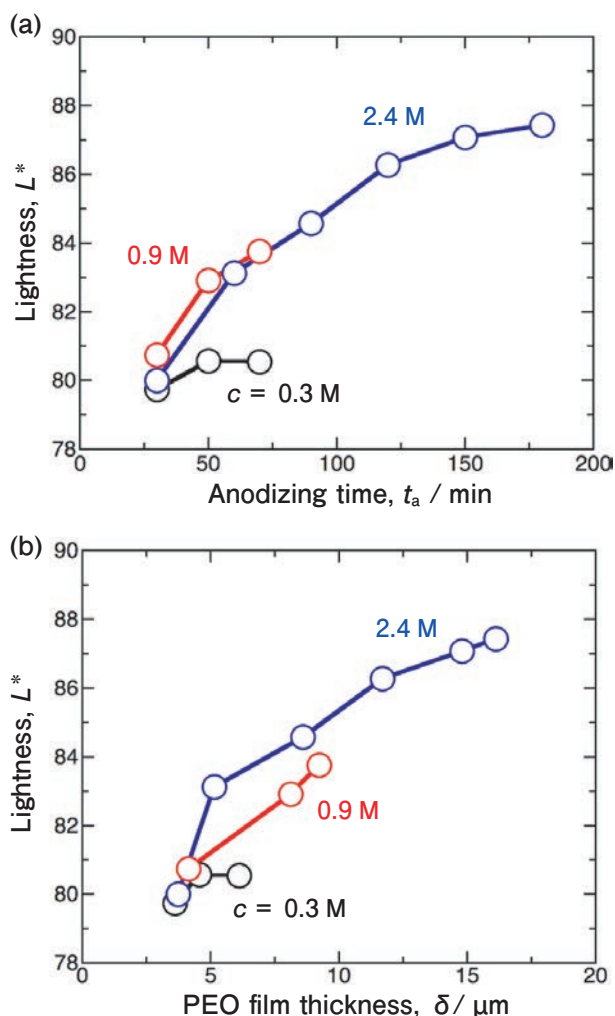


Fig. 10 Changes in the lightness of the PEO film, L^* , formed in 0.3–2.4 M ammonium tetraborate solutions at 343 K and 100 Am^2 as functions of (a) the anodizing time, t_a , and (b) the thickness of the PEO film, δ .

contrast, the lightness obtained at higher concentrations (0.9 M and 2.4 M) gradually increased with increasing anodizing time. At the low concentrations of 0.3 M and 0.9 M, long-term anodizing processes that were more than 90 min resulted in the partially active dissolution of the Al substrate by the localized concentration of current due to higher voltages; thus, long anodizing times could not be performed at these lower concentrations. In contrast, a uniform PEO coating without active dissolution was achieved by long-term anodizing for more than 90 min at a higher concentration of 2.4 M ammonium tetraborate, and the lightness of the Al surface increased gradually with increasing anodizing time, although the increasing rate of lightness decreased with increasing time. Therefore, a bright white PEO film with a high lightness value of 87.5 was obtained by anodizing for 180 min. The relationship between the lightness and thickness of the PEO film, δ , is summarized in Fig. 9b. The lightness of the PEO film increased with increasing PEO film thickness, which was almost independent of the non-uniformity and uniformity of the pore structures in the PEO film. Therefore, the thick PEO coating enabled the formation of a bright white Al surface. This white hue may be due to the light scattering from the PEO film containing many nanoscale α -alumina and γ -alumina particles in the amorphous alumina matrix.

We investigated whether a similar bright white PEO film could be formed on typical industrial Al alloys. **Fig 11(a)** shows the time variations of the

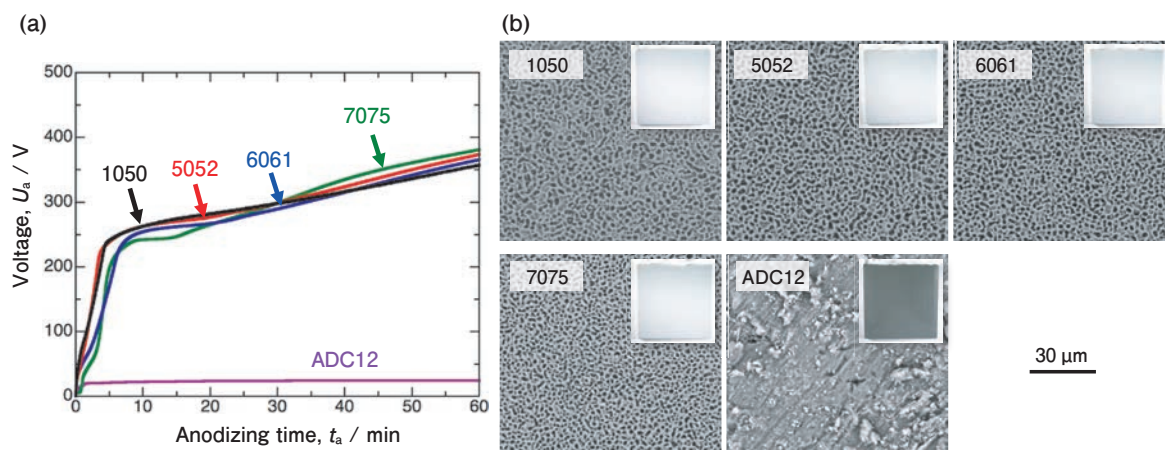


Fig. 11 (a) Time variations of the voltage during galvanostatic anodizing of 1050, 5052, 6061, 7075, and ADC12 alloys at 100 Am^2 in 0.9 M ammonium tetraborate solutions at 343 K, and (b) the corresponding appearances and SEM images of the surfaces of these Al alloys anodized for 60 min.

voltage during galvanostatic anodizing of 1050, 5052, 6061, 7075, and ADC12 Al alloys in a 0.9 M ammonium tetraborate solution at 343 K and 100 Am^{-2} for 60 min. The shapes of the voltage-time curves measured using 1050, 5052, 6061, and 7075 alloys, which consisted of linear and gradual voltage increases, were very similar to that obtained using the high-purity Al plate shown in Fig. 6, although the voltage was slightly lower overall owing to the addition of the alloying elements. Consequently, bright white PEO films with a uniform maze-like structure were successfully formed on these Al alloys (Fig. 11(b)). However, the voltage remained constant at approximately 25 V during galvanostatic anodizing of the ADC12 Al alloy, and no plasma spark occurred on the surface when anodizing this specimen. Therefore, a non-uniform dark gray surface with several imperfections was obtained. Thus, a higher voltage of approximately more than 250 V was required for the occurrence of plasma sparks and the subsequent formation of a uniform PEO film. The ADC12 Al alloy contains Al-Si and Al-Fe-Mn-Si intermetallic compounds in the matrix. As the ADC12 Al alloy was anodized in ammonium tetraborate, oxygen gas evolution occurs on these Al-Si and Al-Fe-Mn-Si phases. Therefore, the voltage is low comparing to the cases of other Al alloys.

The water wettability of the maze-patterned PEO film formed by galvanostatic anodizing of high-purity Al in a 0.9 M ammonium tetraborate solution at 323 K and 100 Am^{-2} for 60 min was investigated by static contact angle measurements. Fig. 12(a) shows the appearance of a water droplet on the PEO film. Because the Al surface was completely covered with hydrophilic porous aluminum oxide, the anodized specimen exhibited a weak hydrophilicity and had an average static contact angle of 21.7° . This value was slightly higher than that of typical porous aluminum oxide films formed by anodizing in acidic solutions that measure approximately 10° ⁵⁷. This hydrophilic PEO specimen was immersed in a HDFOPA ethanol solution to form a SAM coating, and the obtained hydrophobic PEO film was investigated by dynamic contact angle measurements (Fig. 12(b)). The SAM-coated PEO film exhibited a higher average advancing contact angle of 154.1° , and a

(a) PEO film
Static contact angle



(b) PEO film after SAM coating
Advancing contact angle Receding contact angle



Fig. 12 Appearances of water droplets on (a) the PEO film formed by galvanostatic anodizing of high-purity Al at 100 Am^{-2} in 0.9 M ammonium tetraborate solutions at 323 K for 60 min during a static contact angle measurement and (b) the HDFOPA-SAM-coated PEO film during a dynamic contact angle measurement.

superhydrophobic PEO film was easily obtained by surface modification with a SAM, whereas a weak slipping behavior occurred on the surface, measuring 74.9° according to the average receding contact angle and 79.2° according to the contact angle hysteresis.

4. Conclusions

High-purity Al plates were anodized in 0.3-2.4 M ammonium tetraborate solutions at 303-343 K under various electrochemical conditions, and the resulting anodic oxide films were investigated by SEM, STEM, XRD, spectrophotometry, and contact angle measurements. A thin barrier oxide film was formed in the early stage of anodizing, and numerous visible plasma sparks occurred after the voltage reached the breakdown voltage. Consequently, a PEO film with a two-layer structure consisting of an outer porous layer consisting of amorphous alumina and crystalline alumina with α - and γ -phases and an inner amorphous barrier alumina layer was formed on the Al surface. An uneven PEO film containing various sizes of pores and a large undulation was formed in a 0.3 M ammonium tetraborate solution, whereas a

maze-like patterned PEO film with similar pore sizes and a relatively smooth surface was obtained at a higher concentration of 0.9-2.0 M ammonium tetraborate. This difference in the PEO film morphology was due to the plasma generation behavior while anodizing. The lightness of the PEO film increased with increasing anodizing time and PEO film thickness, and a bright white PEO film measuring 87.5 in lightness was formed by long-term anodizing. The obtained PEO film exhibited weak hydrophilicity according to a contact angle measurement of 21.7°, and a superhydrophobic PEO film that had a contact angle of 154.1° was easily fabricated by SAM modification. Similar bright white PEO films were formed on various industrial Al alloys, including 1050, 5052, 6061, and 7075.

Acknowledgments

The SEM and STEM observations in the present investigation were financially supported by the Nanotechnology Platform Program at Hokkaido University (A-19-HK-0034 and A-20-HK-0037). We wish to thank Dr. Takashi Endo and Mr. Ryo Oota for their technical support in these observations.

REFERENCES

- 1) G. E. Thompson: *Thin Solid Films*, **297** (1997) 192-201.
- 2) W. Lee and S. J. Park: *Chem. Rev.* **114** (2014) 7487-7556.
- 3) T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki: *Curr. Nanosci.*, **11** (2015) 560-571.
- 4) M. Pashchanka: *Nanomaterials*, **11** (2021) 2271.
- 5) A. Ruiz-Clavijo, O. Caballero-Calero, and M. Martín-González: *Nanoscale*, **13** (2021) 2227-2265.
- 6) M. Iwai, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, and S. Natsui: *Electrochim. Acta*, **320** (2019) 134606.
- 7) A. Miki, K. Nishikawa, T. Ozawa, H. Matsushima, and M. Ueda: *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020) 062501.
- 8) H. Asoh and T. Sano: *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 103506.
- 9) A. Poznyak, A. Pligovka, T. Laryn, and M. Salerno: *Materials*, **14** (2021) 767.
- 10) A. Gasco-Owens, D. Veys-Renaux, V. Cartigny, and E. Rocca: *Electrochim. Acta*, **382**, (2021) 138303.
- 11) T. Kikuchi, M. Yamashita, M. Iwai, and R. O. Suzuki: *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 093501.
- 12) M. Iwai, T. Kikuchi, and R. O. Suzuki: *Sci. Rep.*, **11** (2021) 7240.
- 13) M. Iwai and T. Kikuchi: *Electrochim. Acta*, **399** (2021) 139440.
- 14) M. Ahmadzadeh, M. A. Kashi, M. Noormohammadi, and A. Ramazani: *Appl. Phys. A*, **127** (2021) 450.
- 15) Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, and S. Natsui: *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2019) C261-C269.
- 16) T. Kikuchi, Y. Suzuki, M. Iwai, and R. O. Suzuki: *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020) 121502.
- 17) M. Paz Martínez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack, M. Burchardt, and H. Terryn: *Coatings*, **10** (2020) 1106.
- 18) H. Huang, J. Qiu, X. Wei, E. Sakai, G. Jiang, H. Wu, and T. Komiyama: *Surf. Coat. Technol.*, **393** (2020) 125767.
- 19) T. Kosaba, I. Muto, and Y. Sugawara: *Corr. Sci.*, **179** (2021) 109145.
- 20) T. Ozel, G. R. Bourret, and C. A. Mirkin: *Nat. Nanotechnol.*, **10** (2015) 319-324.
- 21) L. Wen, R. Xu, Y. Mi, and Y. Lei: *Nat. Nanotechnol.*, **12** (2017) 244-250.
- 22) T. Kondo, H. Miyazaki, T. Yanagishita, and H. Masuda: *Electrochem. Commun.*, **96** (2018) 61-65.
- 23) R. Previdi, I. Levchenko, M. Arnold, M. Gali, K. Bazaka, S. Xu, K. Ostrikov, K. Bray, D. Jin, and J. Fang: *J. Mater. Chem. A*, **7** (2019) 9565-9577.
- 24) T. Yanagishita, M. Ozaki, R. Kawato, A. Kato, T. Kondo, and H. Masuda: *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020) 163502.
- 25) T. Yanagishita, R. Sato, T. Kondo, and H. Masuda: *Electrochem. Commun.*, **120** (2020) 106848.
- 26) M. Noormohammadi, Z. S. Arani, A. Ramazani, M. A. Kashi, and S. Abbasimofrad: *Electrochim. Acta*, **354** (2020) 136766.
- 27) M. Nie, H. Sun, Z. D. Gao, Q. Li, Z. H. Xue, J. Luo, and J. M. Liao: *Electrochem. Commun.*, **115** (2020) 106719.
- 28) T. Ma, Y. Kimura, H. Yamamoto, X. Feng, A. Hirano-Iwata, and M. Niwano: *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 5067-5072.
- 29) T. Yanagishita, R. Moriyasu, T. Ishii, and H. Masuda: *RSC Adv.*, **11** (2021) 3777-3782.
- 30) N. Q. Zhao, X. X. Jiang, C. S. Shi, J. J. Li, Z. G. Zhao, and X. W. Du: *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 3878-3882.
- 31) W. Wu, X. Wang, D. Wang, M. Chen, F. Zhou, W. Liu, and Q. Xue: *Chem. Commun.*, **9** (2009) 1043-1045.
- 32) K. Chernyakova, A. Ispas, R. Karpicz, G. Ecke, I. Vrublevsky, and A. Bund: *Surf. Coat. Technol.*, **394** (2020) 125813.
- 33) T. Kikuchi, F. Onoda, M. Iwai, and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **546** (2021) 149090.
- 34) R. Kondo, D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki: *J. Alloys Compd.*, **725** (2017) 379-387.
- 35) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **440** (2018) 506-513.
- 36) M. A. Paez, T. M. Foong, C. T. Ni, G. E. Thompson, K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, and G. Wood: *Corr. Sci.*, **38** (1996) 59-72.
- 37) K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, S. Hirai, and S. Yamaguchi: *J. Electroanal. Chem.*, **473** (1999) 250-255.
- 38) H. J. De Wit, C. Wijenberg, and C. Crevecoeur: *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1479-1486.
- 39) Y. Li, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, and M. Seo: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 866-876.
- 40) F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, and K. Shimizu: *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) C382-C387.
- 41) S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione, T. Jacob, and P. L. Menezes: *Nanomaterials*, **11** (2021) 1375.
- 42) R. Aliramezani, K. Raeissi, M. Santamaria, and A. Hakimzad: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) C690-C698.
- 43) B. Kasalica, M. Petković-Benazzouz, M. Sarvan, I. Belča, B. Maksimović, B. Misailović, and Z. Popović: *Surf. Coat. Technol.*, **390** (2020) 125681.
- 44) T. Kikuchi, T. Taniguchi, R. O. Suzuki, and S. Natsui: *Thin Solid Films*, **697** (2020) 137799.

- 45) M. Mohedano, B. Mingo, H. Mora-Sánchez, E. Matykina, and R. Arrabal: Surf. Coat. Technol., **409** (2021) 126892.
- 46) L. Zhu, X. Ke, J. Li, Y. Zhang, Z. Zhang, and M. Sui: Surf. Interfaces, **25** (2021) 101186.
- 47) W. B. Dai, L. X. Yuan, C. Y. Li, D. He, and Y. M. Zhang: J. Alloys Compd., **765** (2018) 1018-1025.
- 48) G. Patermarakis, P. Lenas, C. Karavassilis, and G. Papayiannis: Electrochim. Acta, **36** (1991) 709-725.
- 49) Z. Su and W. Zhou: Adv. Mater., **20** (2008) 3663-3667.
- 50) Y. Sato, H. Asoh, and S. Ono: Mater. Trans., **54** (2013) 1993-1999.
- 51) K. Nishio: Electrochem. Commun., **82** (2017) 30-33.
- 52) K. Nishio and R. Sasaki: Chem. Lett., **48** (2019) 1126-1129.
- 53) G. F. Pastore: Thin Solid Films, **123** (1985) 9-17.
- 54) B. Kasalica, J. Radić-Perić, M. Perić, M. Petković-Benazzouz, I. Belča, and M. Sarvan: Surf. Coat. Technol., **298** (2016) 24-32.
- 55) D. S. Tsai and C. C. Chou: Metals, **8** (2018) 105.
- 56) M. Shao, W. Wang, H. Yang, X. Zhang, and X. He: Coatings, **11** (2021) 1288.
- 57) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **389** (2016) 173-180.



Tatsuya Kikuchi

Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Ph. D.(Eng.)
Institute for the Promotion of Business-Regional
Collaboration, Hokkaido University



Mana Iwai

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



Daiki Nakajima

Research Department I ,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation, Ph. D.(Eng.)
Institute for the Promotion of Business-Regional
Collaboration, Hokkaido University



Junji Nunomura

Research Department I ,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation
Institute for the Promotion of Business-Regional
Collaboration, Hokkaido University



Yoshiyuki Oya

Research Planning Department,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation, Ph. D.(Eng.)
Institute for the Promotion of Business-Regional
Collaboration, Hokkaido University



Shungo Natsui

Institute of Multidisciplinary Research for
Advanced Materials, Tohoku University,
Ph. D.(Eng.)

次世代自動車へのアルミニウムの適用と展望*

内田 秀俊**

Application and Prospects of Aluminum Alloys for Next Generation Automobiles*

Hidetoshi Uchida**

1. はじめに

車体軽量化はガソリン車ベースで検討されることが多く、車体重量別の燃費目標や自動車メーカー毎の平均燃費等で評価されてきた。2021年4月に日本政府が温室効果ガス2030年度目標を2013年度比46%削減と発表¹⁾したのを期に、国内でも急速にCO₂削減が自動車産業を中心に議論されるようになった。これまではCAFÉ規制をベースに走行時(Tank to Wheel)のCO₂削減を軽量化で改善する検討が多くなされてきたが、今後はLCA(Life Cycle Assessment)に基づきすべてのプロセス(Well to Wheel)でのCO₂発生を考慮する考えに変わってきている。加えて自動車の駆動エネルギーもガソリンからHEV(ガソリンと電気)、BEV(電気)、FCV(燃料電池車:水素)が実用化される中で軽量化に期待される内容が変わりつつある。このような状況下でのアルミニウムの適用事例や今後への期待などの展望について紹介する。

2. 現状の適用事例

自動車ボディはプラットフォームを含めた構造体と蓋物(エンジンフードやドアなど)に大別される。古くは両者とも鋼板主体で設計されおり、軽量化のためには代替が容易である蓋物を主にアルミニウムが適用されてきた。日本では1984年にマツダのサバンナRX-7のエンジンフード²⁾に初めてアルミニウムが採用された。近年ではFord F150³⁾(2015)やRange Rover⁴⁾(2021)など構造体にもアルミニウムが適用され、蓋物

も含めたいわゆるオールアルミ車の量産事例も多い。Fordは2021年製のF150についてもアルミニウムボディを継続使用している⁵⁾。

日本では1990年代に発売されたNSXがオールアルミ車として知られる⁶⁾。蓋物を中心としたアルミパネルの採用は着実に伸びており2021年発売のトヨタランドクルーザー(ボディ構造をFig. 1に示す。)ではエンジンフード、ルーフ、全ドアが^{7,8)}、日産ローグ(北米仕様)でもフロントフェンダー、前後のドアがアルミ化⁹⁾されている。

自動車ボディに使用されるアルミニウムはその特性バランス(強度、成形性、耐食性等)から板材は6000(Al-Mg-Si)系もしくは5000(Al-Mg)系が、押出材は6000系、7000(Al-Zn-Mg)系が使用されることが多い。車体設計のコンセプトが大きく変わらない限り、これらの材料に要求される特性は変わらないと考えられる。素材の改良・改善などの継続的な開発は進められるが、自動車ボディに必要な材料特性の詳細は浅野¹⁰⁾や水越¹¹⁾の解説を参考にされたい。



Fig. 1 White body of Toyota Land Cruiser.

* 主要部をアルトピア 52-1(2022), 9-14に掲載

The main part of this paper has been published in ALUTOPIA 52-1(2022), 9-14.

** (株)UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター, 博士(工学)

Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

3. 次世代の適用に向けた展望と課題

3.1 アルミニウム適用の現状と将来の予想

従来より車体軽量化は燃費向上のためだけでなく、安全性向上のための設計からくる重量増加を補填する意味でも多くの取り組みがなされてきている。2050年までの日本での自動車1台当たりのアルミニウム使用量はTable 1, Fig. 2に示す量が試算¹²⁾されており、2050年まで右肩上がりの使用量が予想されている。2019年に比べ2050年には1台当たり使用量がアルミニウム板材で49kg、押出材で31kgの需要増が予想されている。重量的にはアルミニウム鋳物の需要量が依然として大きいですが、2030年以降の需要増は鋳物より板材の方が大きいと予想されている。日本での自動車生産台数が2019年と同じ968万台と仮定した場合の需要増は、2019年比でアルミニウム板材は47万トン、アルミニウム押出材は30万トンとなり現状の生産能力を大きく超えるものとなる。ただしこの予想は2021年4月の政府によるCO₂削減目標の発表前の試算であり、その後の各国や各自動車メーカーのCO₂削減目標やそのための施策により状況が大きく変化していることもあり、今後の状況に注視が必要である。その中でも従来の燃費向上で考えられていた走行時のCO₂だけでなく、車両製造やエネルギー生産時のCO₂も考慮した試算が必要となっており、その規制や開発動向が注目されている。

従来のアルミニウム製錬（ホール・エルー法）は電気分解によるものが主流でCO₂排出量はその電気エネルギー

Table 1 Forecast of application amount of aluminum per one automobile. (kg/car)

Year	Sheet	Extrusion	Casting	Heat exchanger	Total
2000	2.6	5.6	98.2	11.7	118.1
2010	6.1	8.5	126.3	13.7	154.6
2019	11.1	10.1	138.3	12.1	171.6
2030	18	14	150	13	195
2040	43	29	162	13	247
2050	60	41	174	13	288

* Sheet and extrusion excluded heat exchanger

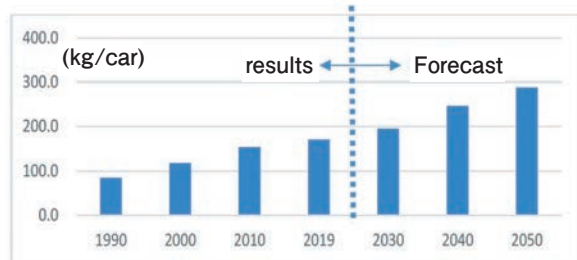


Fig. 2 Forecast and historical results for aluminum application amount per one automobile.

ギーがどのようなプロセスで生み出されたかで大きく値が異なる。石炭火力発電では大きく、再生可能エネルギーでは小さくなることは想像に難くない。電力供給はこれらの平均的な値を用いてCO₂排出量が試算¹³⁾されている。アルミニウム新地金は9.24 (kg-CO₂/kg)であるのに対して再生地金は0.309 (kg-CO₂/kg)であり、再生地金の使用により原料由来のCO₂排出量は3%にまで低減できる計算となる。

アルミニウム板材の製造（ここでは鋳造～圧延～仕上げ工程）におけるCO₂排出量は製錬時のそれより比較的小さく、アルミニウム新地金100%を使用した場合は板製造のCO₂排出量は10%程度と試算されている⁸⁾。このようにアルミニウム板材のCO₂排出を削減することは如何に新地金使用率を下げるかが現状で最も効果的な方法といえる。同様にアルミニウム押出材においても新地金使用率削減は最も有効な方法である。

3.2 アルミニウムのCO₂排出削減課題

3.2.1 クローズドループリサイクル

アルミニウム板のプレススクラップは鋳物に使われることが多く、CO₂排出量の観点からは板の素材原料に戻すことが望ましい。この考えに基づいて進められているシステムがクローズドループリサイクルであり、アルミニウム採用の多い車種においてはすでに実施されている。一例をFig. 3に示す。トヨタランドクルーザー、日産ログ、Ford F150などがその例となる^{8, 9, 3)}。このシステムによりアルミニウム板素材供給時のCO₂排出量は、新地金100%での製造に比べてスクラップリターン率の割合（厳密にはその約90%）でCO₂排出量が削減されていることになる。同じ合金種であれば異材混入の管理ができていればそのまま原料として使用できるので非常に効率がよい。

3.2.2 適用原料の拡大

アルミニウムメーカーでは様々な合金の材料が製造されている。その中には日常的に発生するものの、同じ製品に戻すことができない材料も存在する。例えば異種合金を積層したクラッド材と呼ばれるアルミニウム板材は、積層後の端材を同じ製品に戻すことが出来ず活用が困難とされてきた。これらの材料は不純物許容度の大きいエンジンブロックなどのアルミニウム鋳物製品に使用される場合が多かったが、これらの端材を板材に戻して活用できればCO₂排出量が削減される。この視点で開発された材料がトヨタMIRAIのエンジンフードインナーに採用¹⁴⁾され、CO₂排出量を約50%削減している。ただし現状では製造プロセスの適正

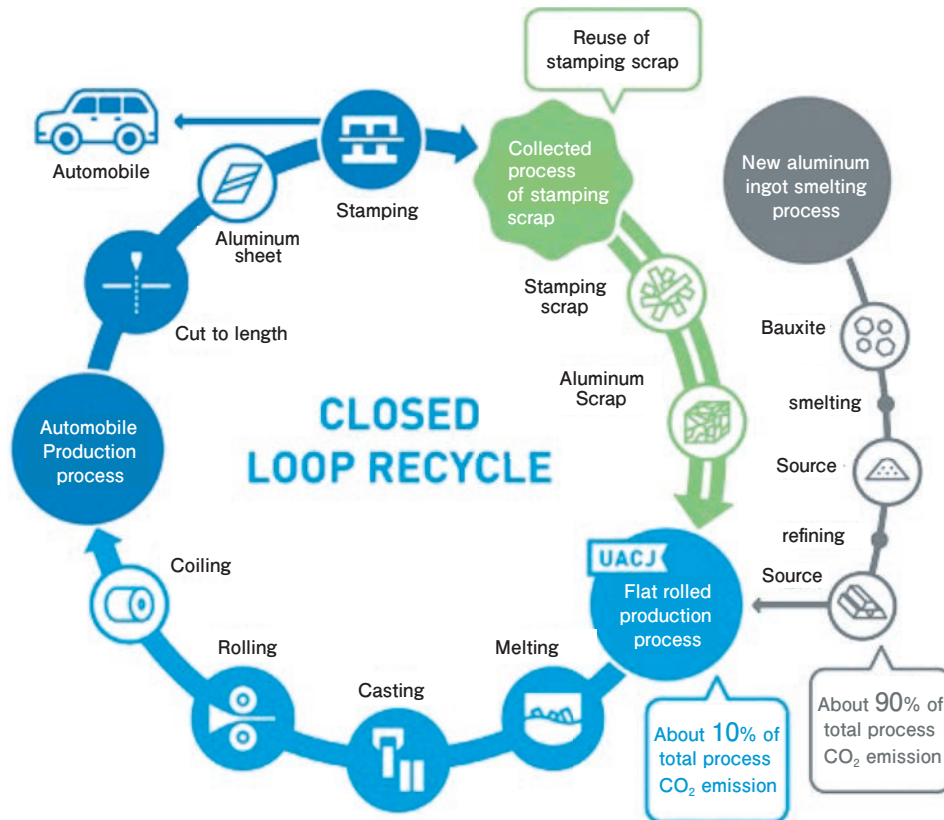


Fig. 3 Closed loop recycle.

化はされているものの量産材に比べて伸びが低下しており、成形高さの緩和など部品形状の最適化も検討することで量産適用が可能となっている。

3.2.3 スクラップの選別技術

アルミニウムは多くの合金が存在しその成分管理が非常に重要となる。したがってアルミニウムベースのスクラップ原料を、いかに高度に分別して必要な素材の原料とできるかがポイントとなる。アルミニウムとその他の材料の選別としては、磁力選別、重量選別、浮遊選別などが適用される。アルミニウムベースのスクラップを、その合金種や化学成分量に応じて分別する装置としてLIBSソーター機 (LIBS: Laser-induced breakdown spectroscopy) がある。この技術は新幹線の車両の水平リサイクルにも採用^{15, 16)}されており今後、自動車産業への活用も期待される。

3.2.4 新製錬プロセス

従来のアルミニウム製錬 (ホール・エルー法) は多くの電力を消費するため、その削減が課題となっている。そのためにエネルギー効率に優れた新製錬プロセスとして室温電解製錬 (イオン液体法) の開発が進められている¹⁷⁾。アルミニウムの析出電位は水の水素発生電位よりかなり卑であるため、金属のアルミニウムを電気

化学的に生成するには非水系の電解液が必要となる。この点はホール・エルー法と同じであるが、イオン液体法は室温での電解製錬でありこの点でもCO₂排出削減に有効である。室温電解製錬では生成されるアルミニウムは固体であるため、連続的に槽外に取り出す必要がある。これについてもカソードドラムを回転させながらアルミニウムを回収する Fig. 4 に示す技術の開発も進めている。

3.2.5 溶融状態での不純物除去

金属の凝固過程の特性を利用してアルミニウムの溶融状態で流動を付与することによる、平均成分より低濃度のアルミニウムを生成させ電磁力で分離する方法の開発が進められている¹²⁾。この手法が確立されると、従来では不純物が多くアルミニウム鑄物の原料にしか使われなかったスクラップやアルミニウム鑄物のスクラップ自体が低不純物として再生できることになる。これによりアルミニウム板などの低不純物の原料として活用される、いわゆるアップグレードリサイクルが可能となる。将来はアルミニウム鑄物のスクラップが余剰になるとの試算もあり注目される技術である。

3.2.6 製造プロセスによる不純物無害化

リサイクル促進によって従来より不純物量が多くな

る場合を想定して、新しい製造プロセスによって高不純物を許容できるようにする開発も進んでいる。1つは高速双ロール casting で、従来の連続 casting よりさらに急凝固させることで高不純物であっても晶出物を微細にすることでその影響を低減する方法である。もう1つは巨大ひずみ加工により晶出物を微細分断化し、さらに結晶粒微細化によりナノレベルで析出物を制御することで素材の高強度、高延性化を目指して開発が進められている。これらの2つの製造プロセス開発は、スクラップの高度選別技術と熔融状態での不純物除去技術と合わせて Fig. 5 に示す NEDO (新エネルギー産業技術総合開発機構) のアルミニウム素材の高度資源循環システム構築として2025年度までの開発が進められている¹⁸⁾。

4. まとめ

以上のように自動車へのアルミニウム適用は2050年まで大きく増加する予想がなされているが、CO₂の排出規制、炭素税の導入や競合素材の開発動向によって大きく左右されると考えられる。アルミニウム適用の促進においては、素材自体の改良、低コスト化を進めるとともに製錬を含む製造時のCO₂排出量を削減することが最重要課題と位置づけられ、特に新地金使用率の削減が必要となる。そのためには①プレス加工時のスクラップを素材メーカーに戻す“クローズドループリサイクル”の促進、拡大②スクラップ選別技術の高精度化、低コスト化、③新製錬技術の開発が必要であり、これらの課題の推進、実用化により自動車へのアルミニウム適用は広がると考えられる。

参考文献

- 1) <https://www3.nhk.or.jp/news/html/20210422/k10012991191000.html>
- 2) 宗藤修義, 西村嘉彦: 日経ニューマテリアル, Apr. 7 (1986), 63.
- 3) EuroCarBody 2015 presentation document: Ford F150.pdf
- 4) EuroCarBody 2021 presentation document: Range Rover.pdf
- 5) <https://www.lightmetalage.com/news/industry-news/automotive/2021-ford-f-150-sticks-with-all-aluminum-body/>
- 6) 小松泰典ら: Honda R&D Technical Review, 3 (1991), 27-36.
- 7) https://toyota.jp/landcruiser/feature/?padid=from_landcruiser_top_navi-menu_feature
- 8) <https://www.uacj.co.jp/release/20210805.htm>
- 9) <https://global.nissannews.com/ja-JP/releases/release-47bd1d4c8b3256fcee533e433e0ad50a-210122-01-j>
- 10) 浅野峰生ら: UACJ Technical Reports, 2 (2015), 107-127.
- 11) 水越秀雄ら: UACJ Technical Reports, 2 (2015), 128-132.

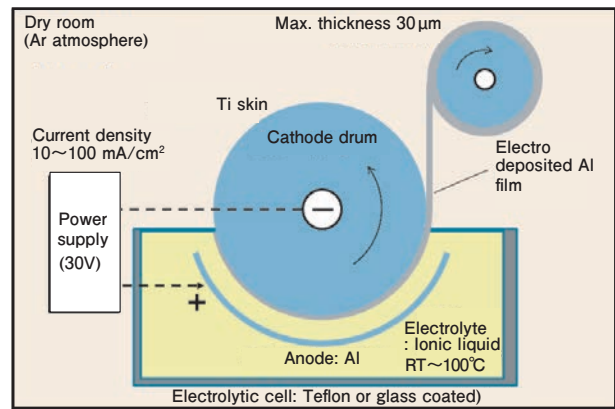


Fig. 4 Continuous electrodeposition system by ionic liquid method.

Systematized techniques to enable use of recycled aluminum in wrought products

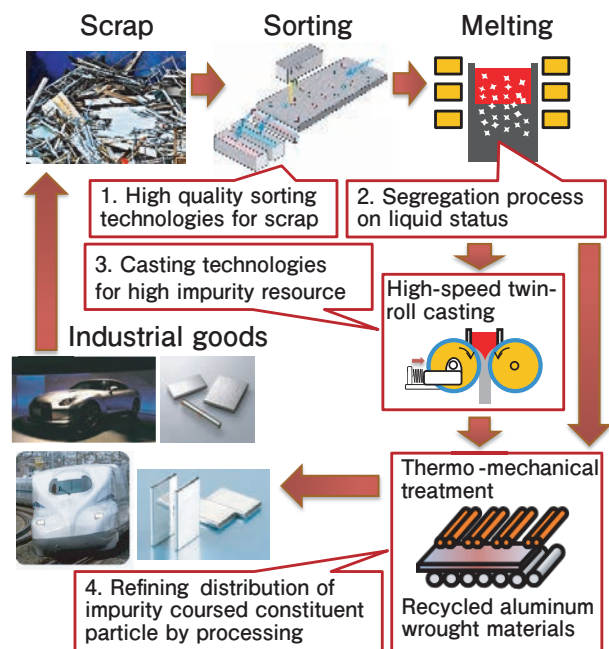


Fig. 5 High quality circular resource system for aluminum materials.

- 12) 日本アルミニウム協会: Aluminium Vision 2050, https://www.aluminum.or.jp/vision2050/pdf/VISION2050_main.pdf
- 13) 日本アルミニウム協会: 自動車用アルミ材料のCO₂原単位の試算 (Ver. 3), https://www.aluminum.or.jp/environment/pdf/2-3-10_190731.pdf
- 14) 西川直樹ら: TOYOTA Technical Review 66 (2021), 92-95.
- 15) <https://material.st-grp.co.jp/news/mate20200613.html>
- 16) <https://www.harita.co.jp/technology/advanced-recycling/lib/>
- 17) 洪江和久: UACJ Technical Reports, 5 (2018), 2-13.
- 18) https://www.nedo.go.jp/koubo/EV3_100226.html



内田 秀俊 (Hidetoshi Uchida)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター
博士 (工学)

粒界腐食感受性と水素脆性からみた アルミニウム合金の応力腐食割れ*

箕田 正**, 戸次 洋一郎***

Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys from the Viewpoint of Intergranular Corrosion Sensitivity and Hydrogen Embrittlement*

Tadashi Minoda** and Yoichiro Bekki***

1. 緒言

アルミニウム合金は比重が小さく比強度が高いことから、航空機や新幹線などの輸送機器に多用されている。特に2000系や7000系合金は、静的強度や疲労強度に優れることから構造材として用いた場合に大きな軽量化効果が得られるが、一方で応力腐食割れ(SCC; Stress Corrosion Cracking)感受性を有することからSCCを考慮した設計が行われる。7000系合金は日本で開発された超々ジュラルミン(ESD; Extra Super Duralumin)が世界初の実用化であるが、開発当初から応力腐食割れ(時期割れ)に注目し、その開発段階では様々なSCC評価方法が検討され、開発された¹⁾。

ここではアルミニウム合金のSCCについて、粒界腐食感受性と水素脆性の両面から推定メカニズムを概説する。

2. SCCの特徴

SCCは高張力鋼や高力マグネシウム合金でも感受性を有する。Fig. 1に1960~1970年に西欧および北米で発生した航空機用材料の応力腐食割れ事故統計を示すが、高力アルミニウム合金による事故件数が最も多い²⁾。

アルミニウム合金のSCCについては、これまで多くのデータが採取され、本誌でも解説されている³⁻⁶⁾。SCCは2000系合金、5000系合金(マグネシウムを3.5%

以上含有)と7000系合金(Al-Zn-Mg系, Al-Zn-Mg-Cu系)で起こることが知られている。また一部の6000系合金も実験室レベルでSCC感受性が報告されている⁷⁾。各種アルミニウム合金の耐食性比較をTable 1

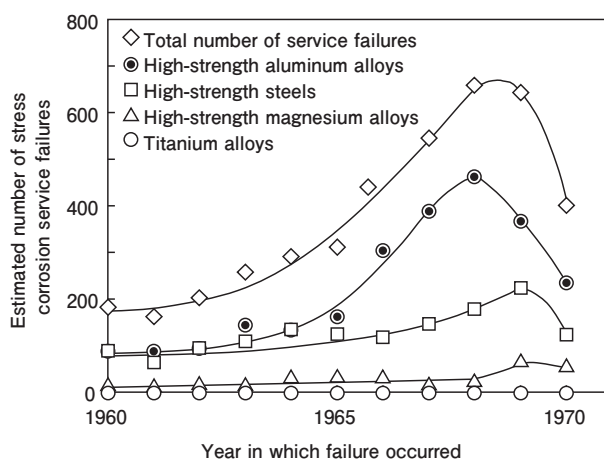


Fig. 1 Estimated number of stress corrosion service failures of aerospace products in western Europe and North America from 1960 to 1970²⁾.

Table 1 Comparison of corrosion resistance of various aluminum alloys^{8,9)}.

Alloy	Temper	Ultimate tensile strength	Resistant to general corrosion	Resistant to SCC
2017	T4	427MPa	D	C
2024	T4	470MPa	D	C
5052	H38	290MPa	A	A
5056	H38	414MPa	A	C
6063	T5	186MPa	A	A
6061	T4	241MPa	B	B
6061	T6	310MPa	B	A
7075	T6	572MPa	C	C
7075	T73	503MPa	C	B

A: Excellent ↔ D: Poor

* 本稿の主要部分は、軽金属, 72 (2022), 431-440に掲載。

The main parts of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 72 (2022), 431-440.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部 博士(工学)

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

*** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

に示す^{8,9)}。7075-T6材とT73材にみられるように、同じ合金でも質別によって耐SCC性は変化するが、2000系合金および7000系合金(T73材を除く)は一般耐食性も耐SCC性も悪い。一方で5000系合金は一般耐食性に優れるにもかかわらず、耐SCC性が悪い特徴をもつ。7204 (7N01)-T6材に発生したSCCの外観と断面をFig. 2に示す。SCCは粒界割れの形態を取ることが特徴であり、腐食環境下で引張応力が作用すると発生する。SCCの主な発生要因として、Fig. 3に示す3つの要因が考えられている¹⁰⁾。①腐食が優先的に粒界に沿って起こる陽極溶解説、②粒界に拡散した水素による脆化で起こる水素脆化説、③粒界に沿った不動態皮膜の破壊による不動態皮膜説であり、それぞれクラックが進展すると考えられている。破壊の本質が「電気化学的な溶解」と「機械的な亀裂進展」に分かれており、大別すると粒界腐食と水素脆化の2種類と考えられる。そこで、粒界腐食と水素脆化の観点で以下に整理する。

3. アルミニウム合金の粒界腐食感受性

粒界腐食はマトリックス、PFZ (Precipitate Free Zone; 無析出帯)、粒界析出物のそれぞれの電位差によって卑な部分が溶解することで生じる。25℃での

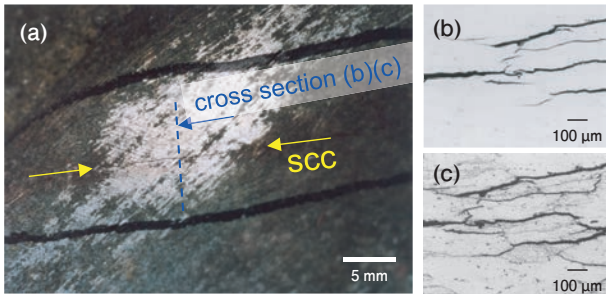


Fig. 2 Appearance and cross section of SCC occurred in a 7204-T6, (a) appearance, (b) cross section (before etching), (c) cross section (after etching).

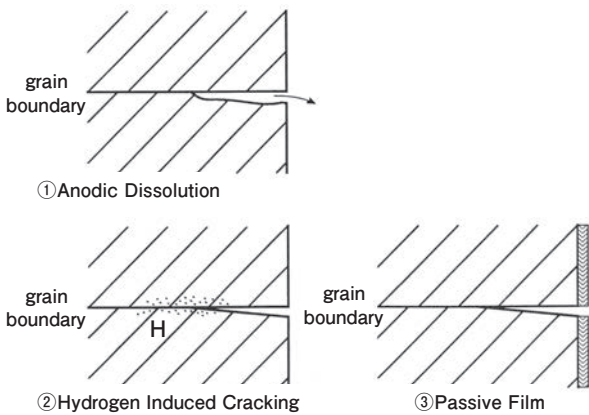


Fig. 3 Schematic representations of the postulated theories of SCC for aluminum alloys¹⁰⁾.

53g/L NaCl + 3g/L H₂O₂水溶液中において、マトリックス電位はFig. 4に示すように添加元素によって変化し、銅やマンガンは電位を貴、亜鉛は卑にし、マグネシウムはほとんど変化しない。Fig. 4と同様の水溶液中におけるアルミニウム合金固溶体および化合物の電極電位をTable 2に示す¹¹⁾。2000系合金の場合、銅が固溶すると電位が貴になり、固溶量が多いほど純アルミニウムとの差が大きくなる。またθ相(CuAl₂)とAl-Cu固溶体との電位差は小さい。Al-Cu合金の443K時効に伴う粒界近傍の組織変化をFig. 5に示す¹²⁾。図中のSDZはSolute Depleted Zone (溶質欠乏帯)を示す。Fig. 5にみられるように、結晶粒界にAl-Cu金属間化合物が析出すると、粒界に沿ったSDZが生成し、時効が進むにつれて成長する。SDZは銅の固溶量が少ないため、マトリックスよりも電位が卑になり連続的な粒界腐食の経路になる。2017合金に発生した粒界腐食の例をFig. 6に示す¹³⁾。

5000系合金の場合、Table 2にみられるようにマグネシウムが固溶しても電位の変化は小さいが、Mg₂Al₃

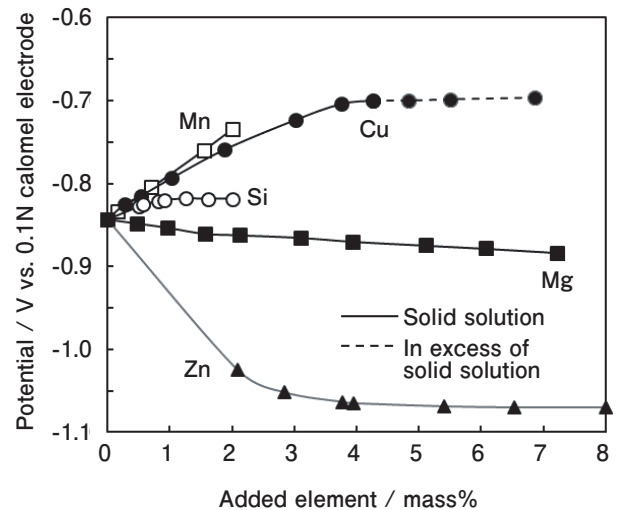


Fig. 4 Effects of principal alloying elements on the electrolytic-solution potential of aluminum. Potentials are for solution-treated and quenched high-purity binary alloys in a solution of 53 g/L NaCl plus 3 g/L H₂O₂ at 25°C⁹⁾.

Table 2 Electrolytic potentials of aluminum solid solutions and micro-constituents¹¹⁾.

solid solutions / micro-constituents	Potential, V	solid solutions / micro-constituents	Potential, V
Mg ₂ Al ₃	-1.24	99.95%Al	-0.85
Al+4%MgZn ₂ (solid solution)	-1.07	Al+1%Mg ₂ Si (solid solution)	-0.83
Al+4%Zn (solid solution)	-1.05	Al+1%Si (solid solution)	-0.81
MgZn ₂	-1.05	Al+2%Cu (solid solution)	-0.75
CuMgAl ₂	-1.00	CuAl ₂	-0.73
Al+1%Zn (solid solution)	-0.96	Al+4%Cu (solid solution)	-0.69
Al+7%Mg (solid solution)	-0.89	FeAl ₃	-0.56
Al+5%Mg (solid solution)	-0.88	NiAl ₃	-0.52
Al+3%Mg (solid solution)	-0.87	Si	-0.26
MnAl ₆	-0.85		

0.1N calomel scale, measured in an aqueous solution of 53 g per liter NaCl + 3 g per liter H₂O₂ at 25 °C.

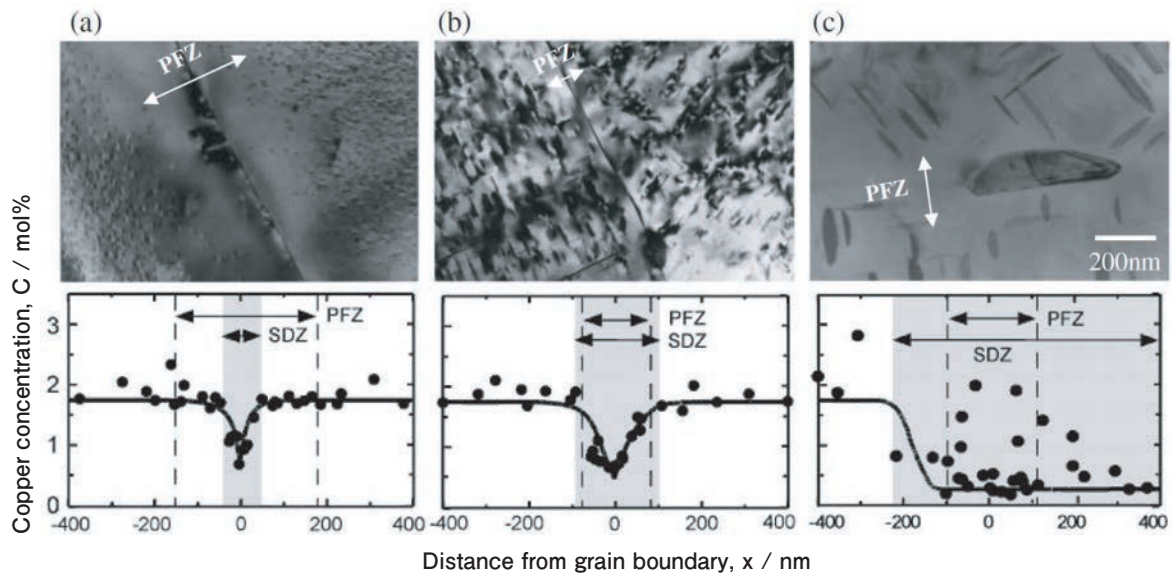


Fig. 5 TEM micrographs and EDX profiles around grain boundaries of the Al-Cu alloy aged at 160 °C for 7.2 ks (under-aged) (a), 90ks (peak-aged) (b) and 1728ks (over-aged) (c). The average widths of precipitate free zone (PFZ) and solute depletion zone (SDZ) are also indicated by arrows¹²⁾.

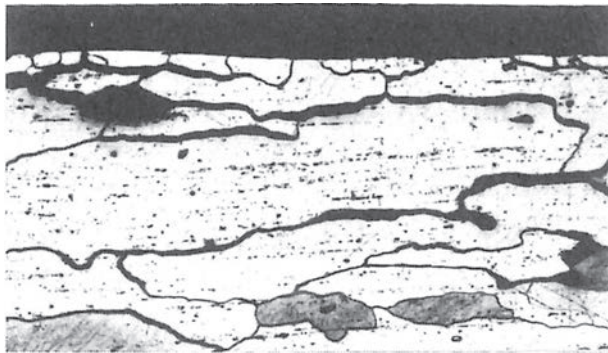


Fig. 6 Example of intergranular corrosion which was occurred in 2017 alloy¹³⁾.

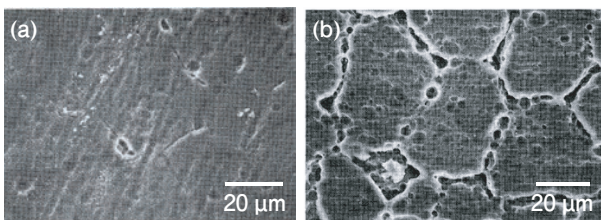


Fig. 7 Scanning electron micrographs of Al-Mg alloy surface after anodic dissolution test in deaerated 1N AlCl₃ solution. (a) water quenched, 100 μA/cm² for 20 h, (b) furnace cooled, 100 μA/cm² for 20 h¹⁴⁾.

(β相)の電位は極めて卑である。このことから結晶粒界にβ相が析出すると、β相の優先腐食により粒界腐食が生じる。Al-7mass%Mg合金について、420°C・2hの溶体化処理後、水冷を行った場合と炉冷を行った場合の1N-AlCl₃溶液中での陽極溶解試験結果をFig. 7に示す¹⁴⁾。水冷材ではβ相の粒界析出をほとんど生じないため粒界腐食は軽度であるが、炉冷材は冷却中に断続的にβ相の粒界析出が生じるため、断続的な粒界腐

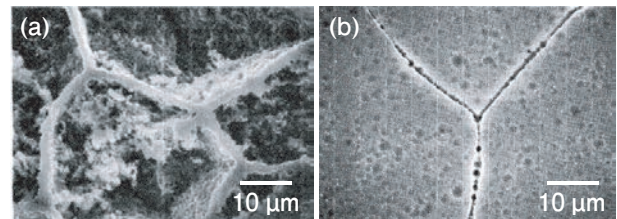


Fig. 8 Surface observation on an Al-Zn-Mg alloy after (a) anodic dissolution for 1 h in 1/3M AlCl₃ solution at 40 °C ($i=1 \text{ mA/cm}^2$), and (b) potentiostatic dissolution for 20 h in 1/3M AlCl₃ solution at 40 °C ($E=-1050 \text{ mV vs SCE}$)¹⁵⁾.

食がみられる。

7000系三元合金 (Al-Zn-Mg合金) の場合、Table 2にみられるように亜鉛が固溶すると電位は卑になるが、MgZn₂ (η相)の電位はAl-Zn (Mg) 固溶体と大差がない。そのため時効によって粒界上にη相が析出すると、粒界に沿って亜鉛の溶質欠乏層 (SDZ) が生成するが、SDZは亜鉛の固溶量が少ないためマトリクスよりも電位が貴になる。Al-4.2mass%Zn-1.4mass%Mg合金の腐食挙動をFig. 8に示すが、定電流電解では粒界 (SDZ) が腐食せずに残存する¹⁵⁾。また電位を調整しη相を優先腐食させると、粒界及び粒内で断続的に軽度な腐食が起こる。このことから、Al-Zn-Mg系合金では粒界腐食は生じにくいことが分かる。ただし銅を添加したAl-Zn-Mg-Cu合金の場合には、銅が固溶することで電位が貴になるため、銅のSDZにより粒界腐食を生じる可能性がある。

4. アルミニウム合金の水素脆化感受性

アルミニウム合金の水素脆化感受性の評価には、湿度制御雰囲気での低ひずみ速度試験法 (SSRT : Slow Strain Rate Testing) による引張試験が広く用いられている。SSRTによる水素脆化感受性の評価はFig. 9に模式的に示すように、アルミニウム合金表面の自然酸化皮膜を連続的に破壊し、塑性変形で露出した新生面と水分の反応によって生じる水素原子の一部がアルミニウム合金内部に侵入することで行われる¹⁶⁾。7075-T6材について、湿度を4条件で変化させた大気中と、70MPa高圧水素ガス中で行われたSSRT試験結果をFig. 10に示す¹⁷⁾。湿度90%のSSRT引張試験は70MPa高圧水素ガス雰囲気中よりも延性低下が大きいことから、条件としてはより過酷であり、さらに70MPaの高圧水素ガス環境に相当するのは湿度25%にほぼ対応することが示されている¹⁷⁾。このことは水素脆化を示す材料は、通常の室内湿度でも影響を受ける可能性を示

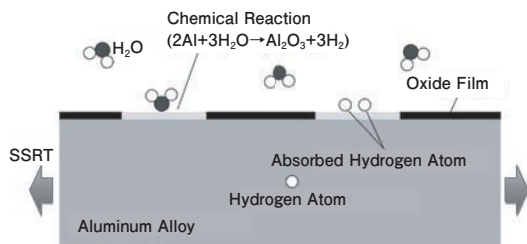


Fig. 9 Schematic illustration of aluminum surface situation during Slow Strain Rate Test (SSRT) in controlled humidity environment¹⁶⁾.

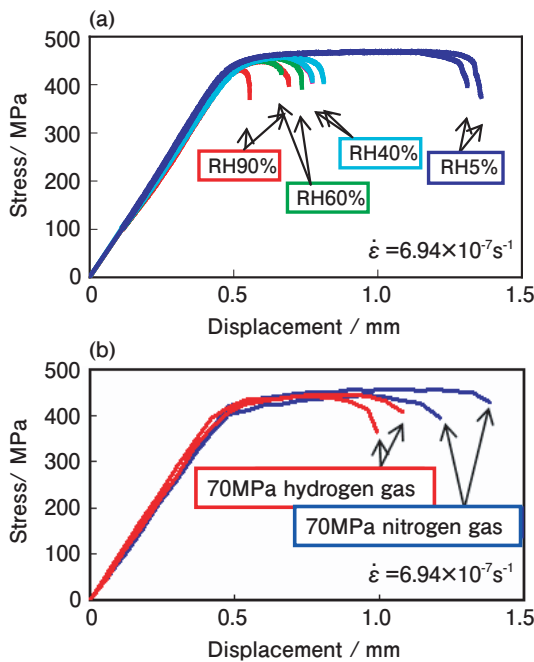


Fig. 10 SSRT properties of 7075-T6 material, (a) humid air environment, (b) 70MPa high-pressure hydrogen environment¹⁷⁾.

唆する。

2000系合金T6材の湿度制御雰囲気中のSSRT試験による応力変位曲線図をFig. 11に示す¹⁸⁾。銅およびマグネシウムの添加量にかかわらず、いずれもDNG (乾燥窒素雰囲気) に対してRH90%では延性の低下がみられないことから、水素脆性を示さないことが分かる。

5000系合金O材の湿度制御雰囲気中のSSRT試験による応力変位曲線図をFig. 12に示す¹⁹⁾。Al-5mass%Mg合金は、O材では0.4mass%Cuの有無に拘わらず水素脆性を示さない。一方、Fig. 13に示すように、20%冷延後に鋭敏化処理を行った場合は水素脆化感受性を示し、鋭敏化処理の前に安定化処理を行うと水素脆化感受性は軽度になる¹⁹⁾。粒界上に連続的に析出するβ相は水素脆化感受性を高めるが、安定化処理によりβ相を凝集・粗大化させて分断すると水素脆化感受性が下がることが示されている。東ら²⁰⁾はAl-8mass%Mg合金において、陰極電解法で水素を導入してその脆化特性を検討した結果、熱処理によって時効硬化を示す領域で水素脆化を生じることを示し、粒界析出が最も進んだ段階において粒界に沿ったほぼ連続的な脆化径路ができると推測している。

7000系 (Al-Zn-Mg三元系) 合金T6材の湿度制御雰囲気中のSSRT試験による応力変位曲線図をFig. 14に示す¹⁸⁾。いずれも水素脆化を示すが、高濃度組成の方が顕著である。RH90%での引張試験片の破断面は、DNGでの破断面に比べて粒界破壊が顕著であった。またFig. 10に示したように、銅を含有する四元合金 (7075

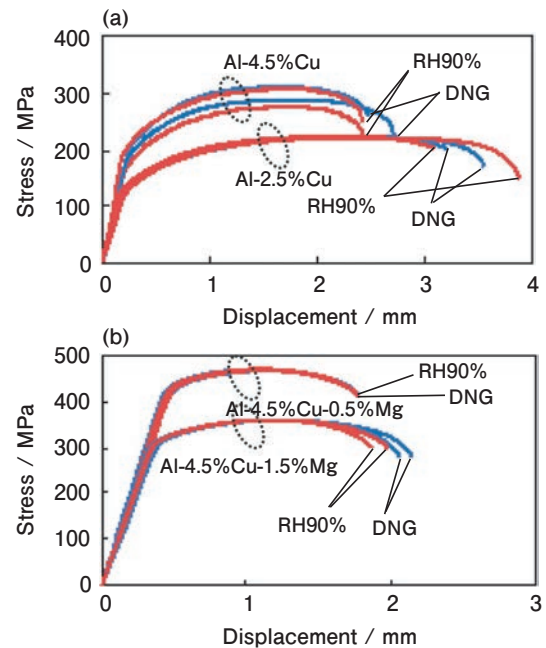


Fig. 11 Stress-displacement curves for SSRT tests of the 2xxx-T6 materials under controlled experimental humidity, (a) Al-Cu, (b) Al-Cu-Mg¹⁸⁾.

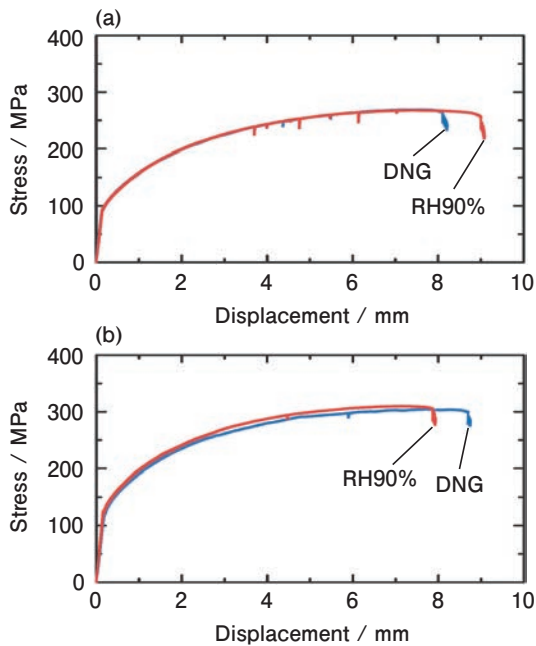


Fig. 12 Stress-displacement curves of 5xxx alloys in O temper based on the SSRT tests under controlled experimental humidity. (a) Al-5.0mass%Mg, (b) Al-5.0mass%Mg-0.4mass%Cu¹⁹⁾.

合金)でも明らかな水素脆化感受性を示している。7000系合金は2000系合金に比べて静的強度は高いが疲労特性に劣るため、航空機では引張疲労負荷のかかる部位には使用せず、圧縮疲労負荷を受ける主翼上面外反や胴体の桁材などの一部に用いられているが、最近の研究で7000系合金の疲労特性に水素脆化が関与していることが示唆されている²¹⁾。

5. SCCのメカニズム

以上のデータより、アルミニウム合金の粒界腐食感受性および水素脆性とSCCの推定メカニズムをTable 3にまとめる。2000系合金の場合、水素脆化感受性を示さないが、粒界近傍に生成したSDZの電位が卑なことから、引張応力で加速された粒界腐食がSCCの原因と考えられる。5000系合金の場合、粒界に析出した β 相が卑なことから、 β 相の優先溶解による粒界腐食が主因と考えられるが、 β 相が粒界に連続的に析出すると水素脆化により亀裂進展が加速されると考えられる。7000系三元合金の場合には、粒界に析出した η 相が貴なことから粒界腐食は生じないが、水素脆化感受性を有することから、腐食によってチャージされた水素によって粒界が脆性的に破壊すると考えられる。銅を添加した四元合金の場合も水素脆化が主因と考えられるが、粒界近傍の電位分布によっては、粒界腐食による加速も考えられる。

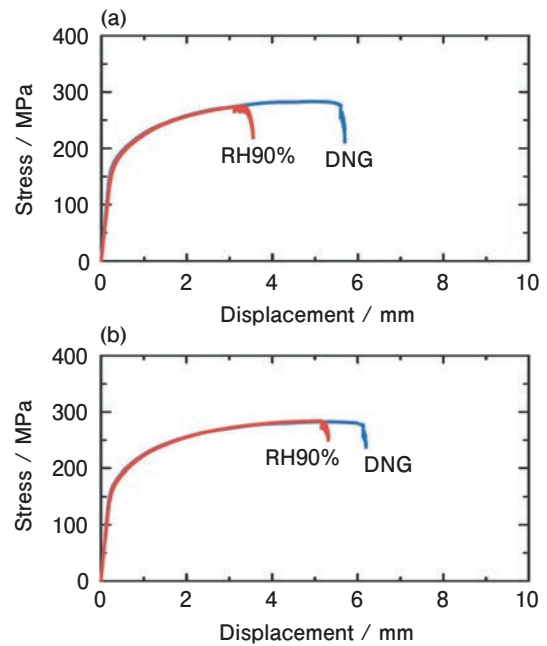


Fig. 13 Changes of stress-displacement curves of 20% cold rolled Al-5.0mass%Mg alloy based on the SSRT tests under controlled experimental humidity, (a) with sensitization treatment at 150 °C for 64 h, (b) with stabilization treatment at 230 °C for 7 h and sensitization treatment at 150 °C for 64 h¹⁹⁾.

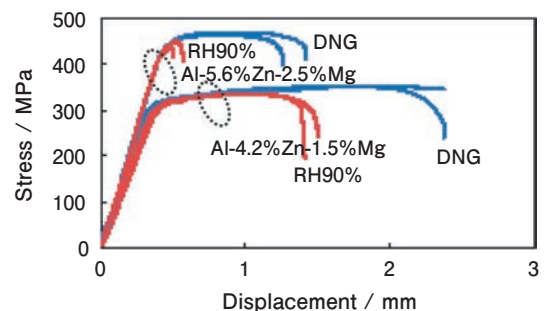


Fig. 14 Stress-displacement curves for SSRT tests of the Al-Zn-Mg alloys in T6 temper under controlled experimental humidity¹⁸⁾.

6. 合金系ごとのSCC挙動と対策

6.1 2000系

2000系合金の粒界腐食および応力腐食割れ性感感受性に及ぼす冷却速度の影響をFig. 15に示す²²⁾。冷却速度が小さい場合、粒界腐食、SCCともに感受性を示すが、冷却速度が大きい場合は感受性を示さない。さらに銅およびマグネシウム添加量が多いほど、粒界腐食およびSCC感受性を示す範囲が広い。2017合金の180 °C時効時間に伴う粒界腐食挙動およびSCC破断寿命の変化を、それぞれFig. 16およびFig. 17に示す²³⁾。粒界腐食は時効時間とともに顕著になり、4 hで最も高い感受性を示した後、10 h以上では感受性が低下する。一方、

Table 3 Sensitivity to intergranular corrosion and hydrogen embrittlement, and estimated mechanisms of SCC occurrence.

Alloy	Sensitivity to intergranular corrosion		Sensitivity to hydrogen embrittlement	Presumed SCC mechanism
	Exist or not	Cause		
2xxx	○	Copper precipitates on the grain boundaries and the copper depleted zone is formed. Preferential corrosion occurs at copper depleted zones because they are less noble.	×	Intergranular corrosion at copper depleted zones is accelerated by tensile stress.
5xxx	△	β phases precipitate on the grain boundaries. β phases are preferentially corroded because they are less noble, and it becomes into intergranular corrosion when the β phases consecutively precipitate.	△	Intergranular corrosion by β phases which consecutively precipitated on the grain boundaries is accelerated by tensile stress. Cracking is accelerated by hydrogen embrittlement depending on the β phase condition.
7xxx	×	Zinc depleted zones along grain boundaries form by the precipitation of η phases on the grain boundaries. Intergranular corrosion does not occur because the zinc depleted zones are noble.	○	Brittle fracture of grain boundaries by hydrogen which are introduced by corrosion.

○; Exist, △; Slightly exist, ×; Do not exist

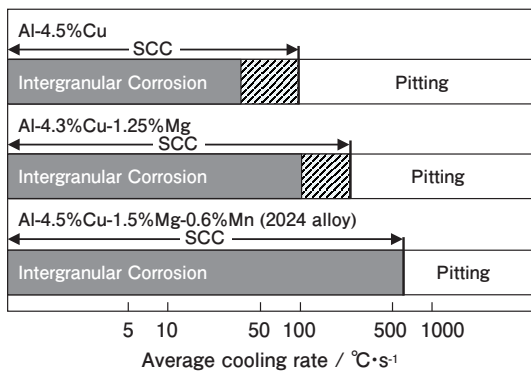


Fig. 15 Effect of cooling rate during quenching between 400 to 315 °C on susceptibility to intergranular corrosion and stress corrosion cracking of 2xxx alloys. Darkened area is susceptible to intergranular corrosion in NaCl-H₂O₂ solution. SCC tests in 3.5% NaCl alternative immersion (10/50 min cycle)²³⁾.

SCC破断寿命についても粒界腐食と同様、4 hで最も短時間を示しており、粒界腐食感受性と同じ挙動であることから、どちらも銅のSDZに起因していることが分かる。2024合金の強度およびSCC感受性に及ぼす時効時間の影響をFig. 18に示す²⁴⁾。時効時間とともにSCC感受性が高くなり、190 °C-2 hでピークとなり、その後は感受性が下がる。また長時間の時効で強度は向上するため、破壊靱性値は低下するが、強度と耐SCC性の両立は可能になる。2000系合金の人工時効に伴う粒界腐食挙動変化の模式図をFig. 19に示す。粒内析出よりも粒界析出の方が速いため、時効によりSDZが生成し粒内との電位差が大きくなるが、その後粒内の電位が下がることでSDZとの電位差が小さくなる。焼入れの冷却速度が遅い場合には、冷却過程で粒界析出が生じるため、焼入れ直後の段階でもSDZが生成し、粒界腐食感受性が高くなる。

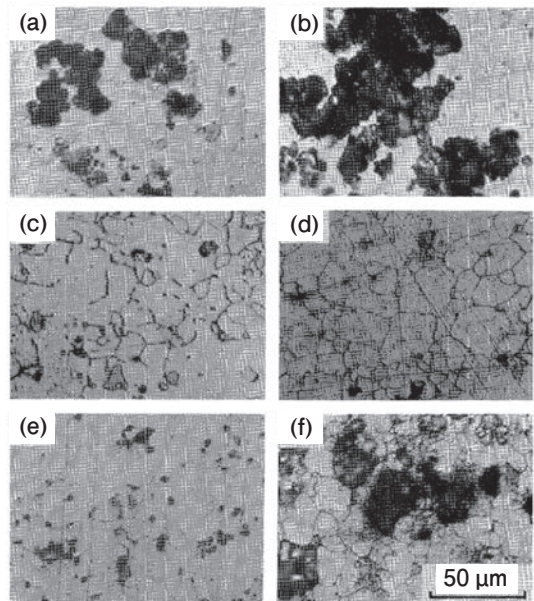


Fig. 16 Surfaces after galvanostatic anodic dissolution, (a) aged for 0 h, (b) aged for 0.3 h, (c) aged for 1 h, (d) aged for 4 h, (e) aged for 10 h, (f) aged for 30 h²³⁾.

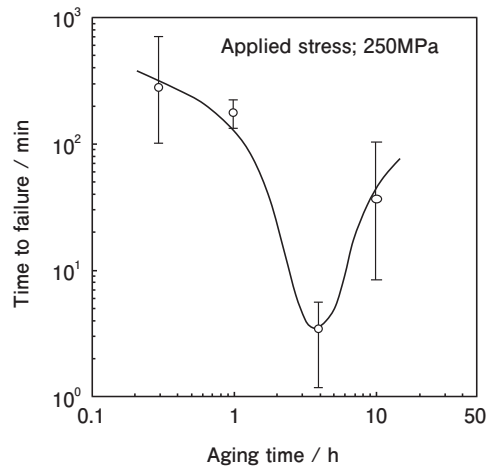


Fig. 17 Effect of aging time at 180 °C on the time to failure in 1 M NaCl+0.3mass%H₂O₂ (30 °C)²³⁾.

6.2 5000系

5000系合金の応力腐食割れ感受性に及ぼすマグネシウム量の影響を Fig. 20 に示す²⁵⁾。マグネシウム添加量が多いほどSCC感受性が増し、さらにO材よりもH材の方がより少ないマグネシウム量で感受性が発現する。5000系合金の応力腐食割れ感受性に及ぼす温度の

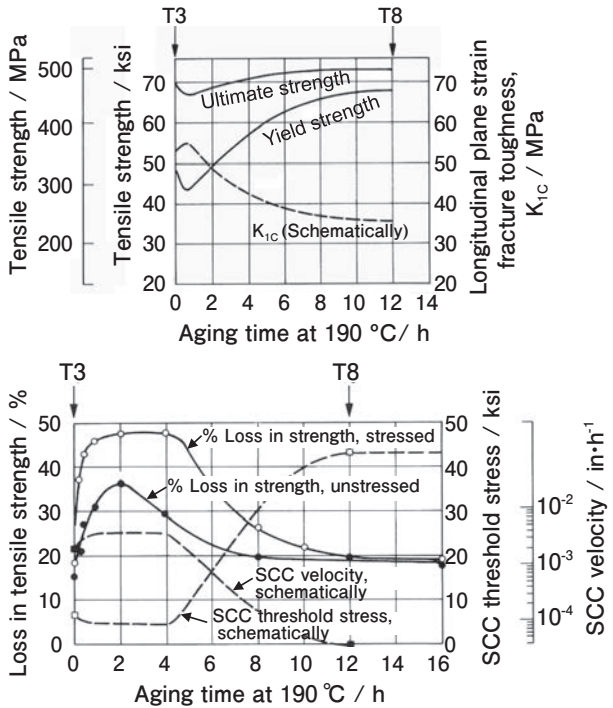


Fig. 18 Effects of artificial aging on the mechanical and fracture properties and the stress-corrosion properties of alloy 2024²⁴⁾.

影響を Fig. 21 に示す²⁶⁾。マグネシウム量が3.5mass%

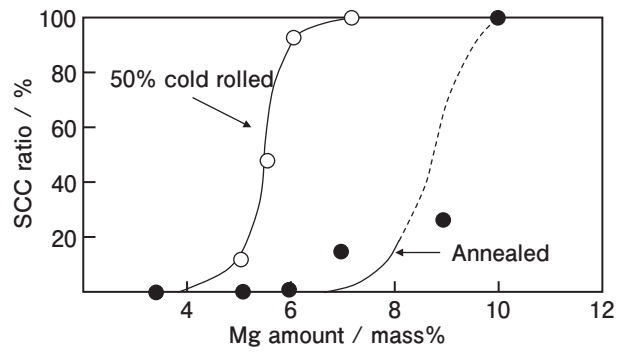


Fig. 20 Influence of Mg content on the susceptibility to stress corrosion cracking of 5xxx alloy²⁵⁾.

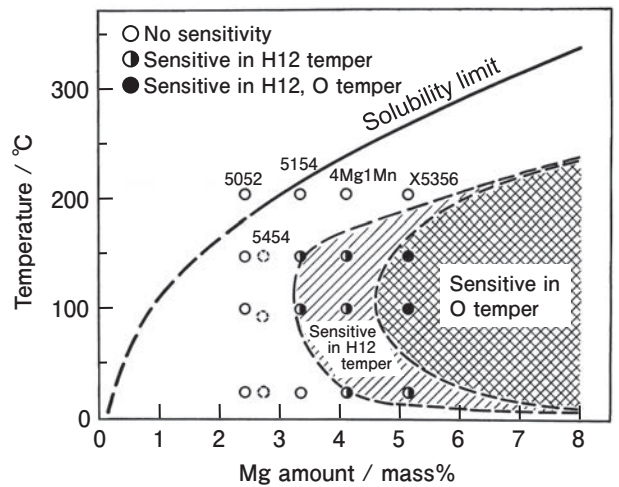


Fig. 21 Influence of temperature on the sensitivity to stress corrosion cracking of 5xxx alloy²⁶⁾.

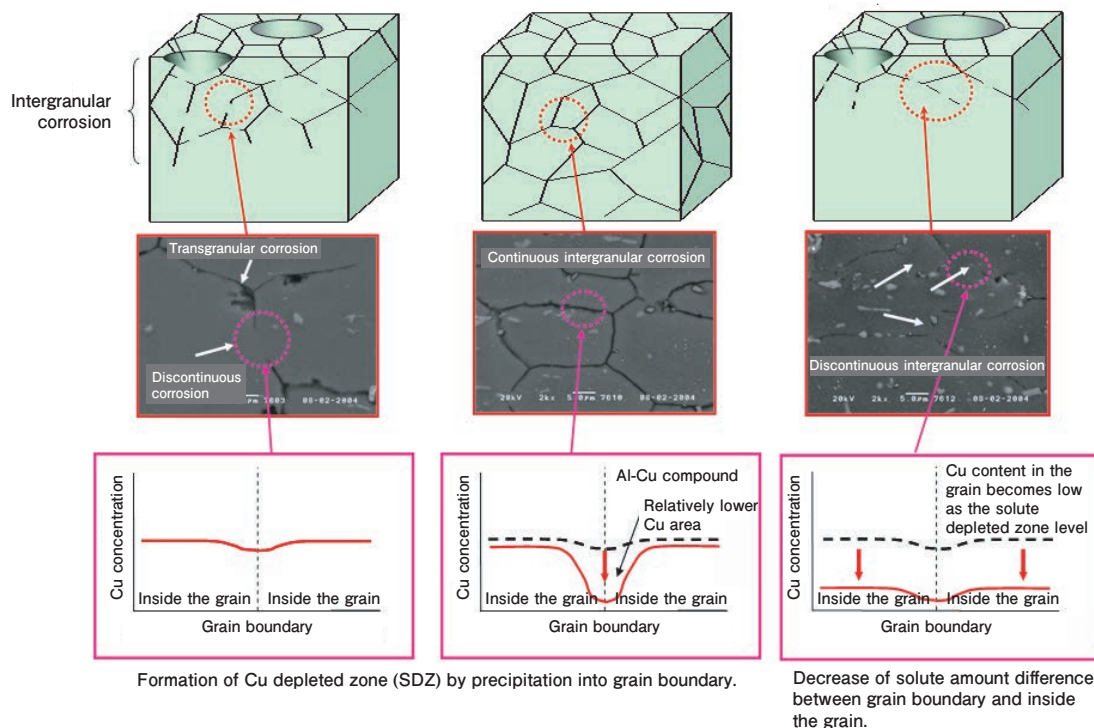


Fig. 19 Schematic model of the change in the intergranular corrosion properties by artificial aging in 2000 series alloy.

以下であれば質別や使用温度によらずSCC感受性は示さないが、4.5mass%以上になるとO材でも80℃程度以上の高温環境でSCC感受性を示す。さらに7mass%以上になるとO材かつ室温環境でもSCC感受性を示す。5356-H材のSCC発生に必要な時効温度と時効時間の関係をFig. 22に示す²⁶⁾。室温では4年、65℃では6ヶ月、100℃では1週間、150℃では1日の時効で割れが発生するようになり、205℃時効材は割れを示さない。SCC感受性を示す時効条件範囲では、粒界析出物によってケラーエッチングで粒界が鮮明に顕れることが示されている。このように5000系合金では、冷間加工を加えて100-150℃の熱処理を行うことでSCC感受性が鮮明になることから、増感処理(鋭敏化処理)として30%の冷間加工後、120℃-7日の時効を行う条件がよく用いられている。Fig. 22のデータで計算すると、120℃-7日の熱処理は室温(20℃)の20年程度の時効に相当する。また5000系合金のSCCは結晶粒界のβ相の連続性に依存する。Al-8Mg合金のSCC寿命に対する軟

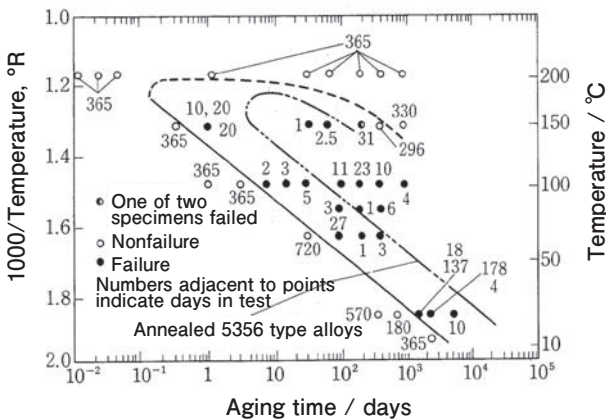


Fig. 22 Approximate time required to sensitize strain hardened X5356-type alloys to stress corrosion cracking (75% to yield stress, 3.5%NaCl alternative immersion)²⁶⁾.

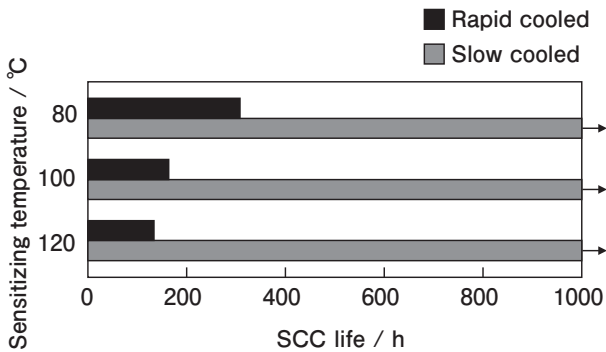


Fig. 23 Effect of cooling conditions after annealing and the sensitizing temperature on the SCC life of the Al-8Mg alloy. The sensitizing treatment was 30% cold rolling and heating at 80-120℃ for 200 h. SCC test was performed at the stress of 147 MPa by 3-point bending and 5%NaCl spraying.

化処理後の冷却条件と増感処理温度の影響をFig. 23, Al-8Mg合金H12材の120℃-7日増感処理後の断面光学顕微鏡組織をFig. 24に示す。水冷材では粒界のβ相が連続しているが、徐冷材では断続的であり、SCC試験でも割れが発生していない。徐冷によって粒界析出物が成長して断続的になることで、β相のアノード溶解によるSCC進展が遅くなったと考えられる。以上のように5000系合金では、結晶粒界のβ相を不連続にすることが耐SCC性向上に有効であり、熱処理での制御とともに、溶接等を行う際には入熱によるβ相の固溶と再析出の制御がポイントとなる。

6.3 7000系

7075-T6材について、引張応力側を腐食環境から絶縁した両ノッチ付き曲げ試験片の応力亀裂の進展状況をFig. 25に示す²⁷⁾。腐食環境面(圧縮側)では割れが発生せず、腐食環境と絶縁した引張応力側のみ割れが発生していることから、浸透した水素の引張応力場への拡散が脆性を引き起こしたことを示している。水素脆性を含む応力腐食割れの機構をFig. 26に示す²⁸⁾。電気化

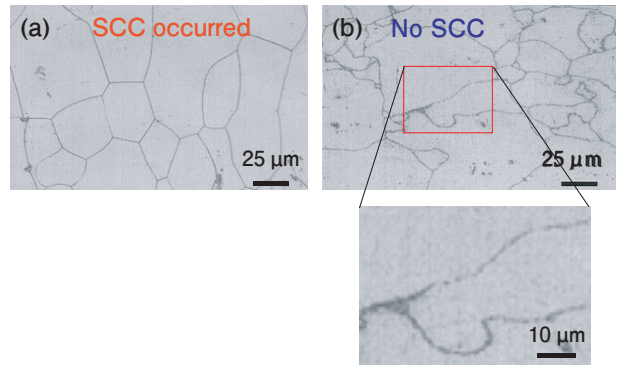


Fig. 24 Microstructures after sensitizing treatment at 120℃ for 7 days of Al-8Mg alloy in H12 temper, (a) rapid cooled and (b) slow cooled.

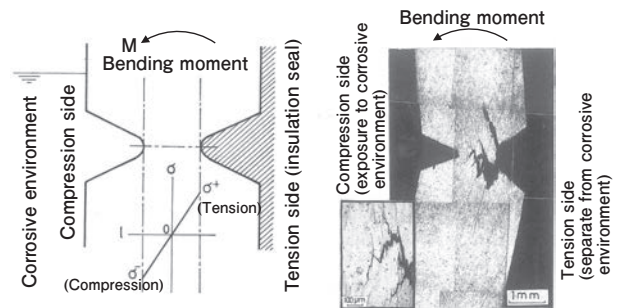


Fig. 25 Stress distribution in double notched bending test specimen of 7075-T6 material, and the propagation of stress corrosion crack when only the compressive side of the specimen was exposed to corrosive environment. The specimen was immersed in 3.5%NaCl for 30 days, and the loaded stress was almost the same as the yield strength²⁷⁾.

学的腐食によって水素が発生・浸透し、粒界に拡散する。このとき結晶粒界の表面エネルギーは水素により低下し、脆化域が生成する³⁾。そして粒界で亀裂を形成し、連結する。また粒界上の析出物は水素のトラップサイトとして働き、亀裂先端の水素を減らす効果があるとされる²⁹⁾。7204合金厚板の耐SCC性に及ぼす焼入れ条件と質別の影響をFig. 27に示す³⁰⁾。耐SCC性は冷却速度が遅いほど優れ、さらに時効時間が長いほど(過時効ほど)優れる。銅含有量が0.3mass%程度以下の7000系合金は三元合金と呼ばれ、焼入れ感受性が低いことから炉冷でもある程度の強度を得ることができ、焼入れ時の冷却速度を小さくすることが耐SCC性

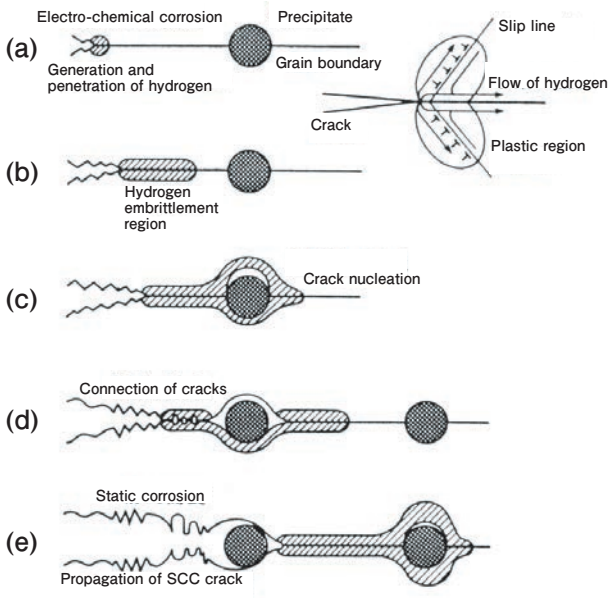


Fig. 26 Mechanism of stress corrosion cracking which contains hydrogen embrittlement²⁸⁾.

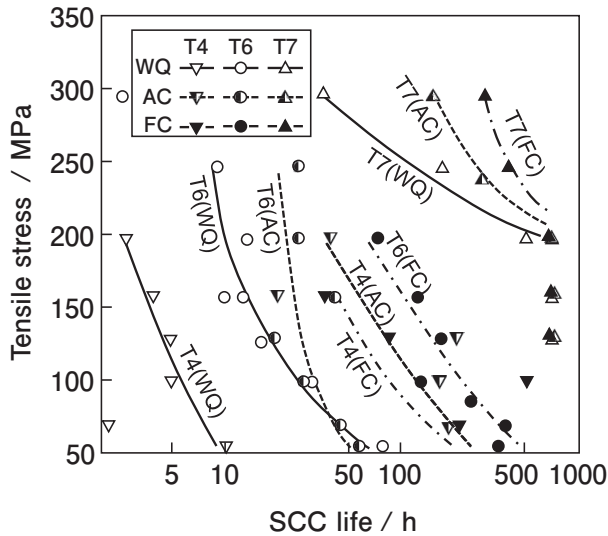


Fig. 27 SCC life of Al-4.0%Zn-1.7%Mg-0.30%Mn-0.20%Zr alloy thick plate in thickness direction (3.5%NaCl alternative immersion)³⁰⁾.

に有効である。一方、銅含有量の多い四元合金は焼入れ感受性が高いため、焼入れ時は水冷が必要である。粒界上析出物の大きさとSCC寿命の関係をFig. 28に示すが、粒界上析出物が大きいほどSCC寿命は長い³¹⁾。7000系合金は過時効による粒界析出物の粗大化が耐SCC性向上に有効であり、粒内析出物およびPFZの幅はSCCの主因子でないことが示されている。ただし過時効処理は強度低下が避けられないことから、7000系合金の強度と耐SCC性を両立する熱処理として、RRA (Retrosgression and Re-aging) 処理がT77調質として実用化されている³²⁾。RRA処理の模式図をFig. 29³³⁾、組織変化の模式図をFig. 30、7150合金の粒界組織をFig. 31にそれぞれ示す。RRA処理はT6調質後に高温で処理することで、粒界の析出物を分断・粗大化するとともに、粒内の微細な相が再固溶(復元)する。その後再時効することで、粒内に新たに高密度で析出する。一方、粒界析出物は更に粗大化することで、強度と耐

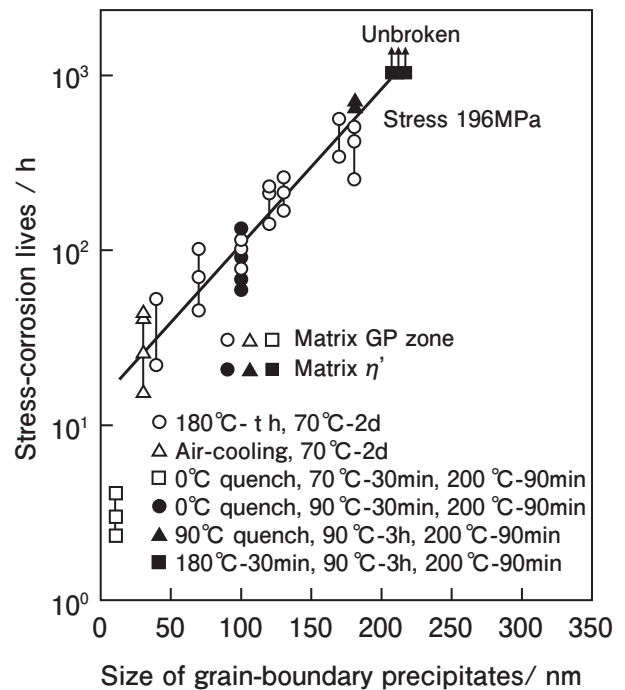


Fig. 28 Variation in fracture time with the size of grain-boundary precipitates (each heat-treatments were performed after solution heat treatment at 450 °C using Al-4.3%Zn-1.7%Mg alloy)³¹⁾.

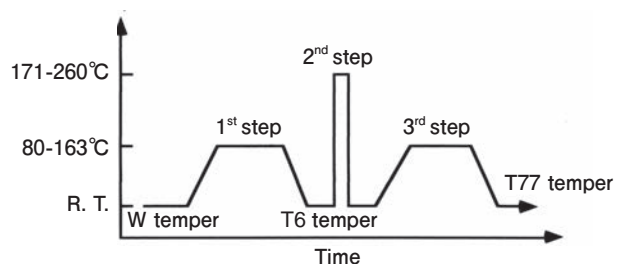


Fig. 29 Schematic diagram of RRA treatment³³⁾.

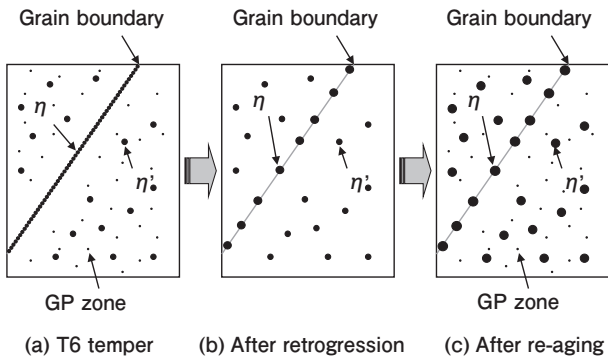


Fig. 30 Schematic model of microstructure change by RRA treatment.

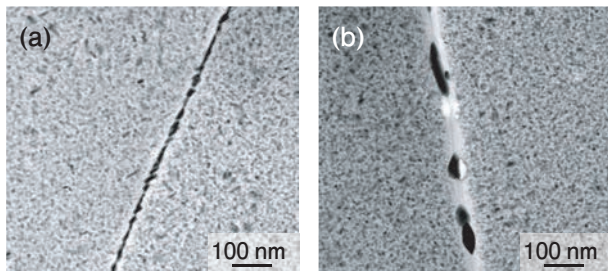


Fig. 31 Grain boundary structures of 7150 alloy, (a) T6 temper and (b) T77 temper.

SCC性の両立が可能になる。航空機では7150合金と7055合金でT77調質が実用化されている。

SCCは粒界組織状態の影響を強く受けることから、粒界性格との関係が調査されている。Al-Zn-Mg合金のSCC寿命に及ぼす双結晶ねじり粒界の回転角と熱処理の影響をFig. 32に示す³⁴⁾。いずれの熱処理条件においても、粒界の方位差が小さいほどSCC寿命が長い。また粒界間の方位差が小さい繊維状組織が耐SCC性に有利であることが、Dayら³⁵⁾やSendrorekら³⁶⁾によって示されている。さらに温間圧延によって亜結晶組織にすることで、耐SCC性が向上することを田中ら³⁷⁾が示している。

7. まとめ

各合金系のSCC推定原因と対策を以下にまとめる。

(1) 2000系合金では、銅が粒界に析出することで生じる銅欠乏層(SDZ)の優先溶解が主因と考えられる。そのため過時効処理によってSDZと粒内の電位差を小さくすること、遷移元素(Mn, Cr等)の添加による結晶粒微細化や亜結晶化、耐食性の良い純アルミニウムを表面に貼ること(アルクラッド)がSCC対策として挙げられる。

(2) 5000系合金では、粒界上に連続析出したβ相の優先溶解がSCCの主要因であり、水素脆化も亀裂進展に関与すると考えられる。熱延や熱処理による粒界へ

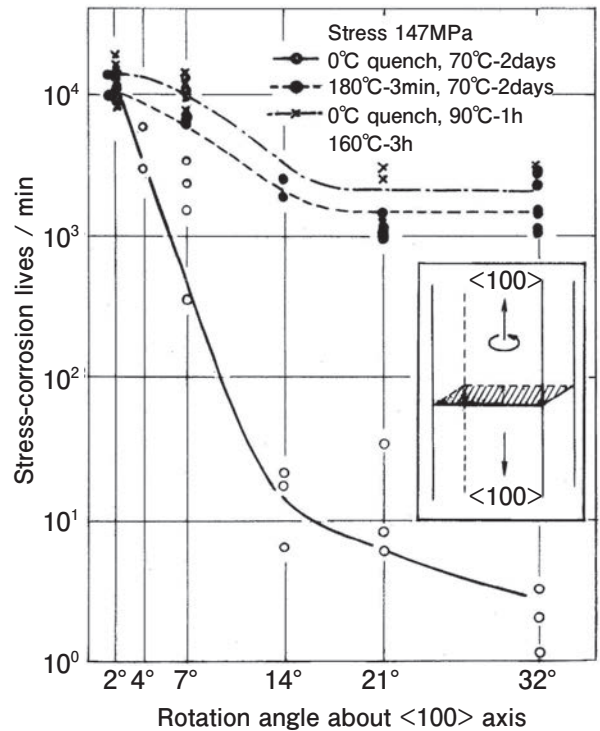


Fig. 32 Effect of a rotation angle of the twist type grain boundary on SCC lives of an Al-6.08%Zn-2.05%Mg alloy bi-crystal³⁴⁾.

のβ相の断続的な析出(連続析出の防止)、再結晶粒微細化や亜結晶粒化などがプロセス制御での対策として挙げられ、高温領域で使用される部材のマグネシウム量を3.5%以下とする(粒界析出の抑制)ことも組成面での対策として挙げられる。

(3) 7000系合金では、粒界の水素脆化が主要因であり、腐食は水素をチャージする役割をもつと考えられる。そのため過時効処理等による粒界析出物の粗大化(水素トラップ)、遷移元素(Mn, Cr, Zr等)の添加による結晶粒微細化や亜結晶化、Al-Zn合金を表面に貼ること(アルクラッド)がSCC対策として挙げられる。

参考文献

- 1) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 26-38, 10.2464/jilm.66.26
- 2) M. O. Speidel: Met. Trans., **6A** (1975), 631-651, 10.1007/BF02672284
- 3) W. Gruhl：軽金属, **21** (1971), 46-54, 10.2464/jilm.21.46
- 4) 馬場義雄：軽金属, **24** (1974), 227-238, 10.2464/jilm.24.227
- 5) 村上陽太郎：軽金属, **31** (1981), 748-757, 10.2464/jilm.31.748
- 6) 大崎修平：軽金属, **46** (1996), 456-466, 10.2464/jilm.46.456
- 7) 例えば大崎修平, 木下勝之, 長沼大介：軽金属, **53** (2003), 157-162, 10.2464/jilm.53.157
- 8) Metals Handbook -Tenth Edition-, Vol.2, ASM International, (1990), 62-122.
- 9) ASM Handbook 13B, ASM (2005), 95-124, 10.31399/asm.hb.v13b.9781627081832
- 10) T. D. Burleigh: Corrosion, **47** (1991), 89-98, 10.5006/1.3585235
- 11) W. W. Binger, E. H. Hollingsworth and D. O. Sprowls:

- Aluminum, Vol. I, Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams, ed. by K. R. Van Horn, ASM, (1967), 209-276.
- 12) S. Hiroswawa, Y. Oguri and T. Sato: Materials Transactions, **46** (2005), 1230-1234, 10.2320/matertrans.46.1230
- 13) 海部昌治: アルミニウム材料の基礎と工業技術 (村上陽太郎ほか編), 軽金属協会, (1985), 196-212.
- 14) 当摩 建, 菅井義裕, 竹内 庸: 軽金属, **31** (1981), 157-163, 10.2464/jilm.31.157
- 15) 当摩 建: 軽金属, **34** (1984), 351-360, 10.2464/jilm.34.351
- 16) 堀川敬太郎: 軽金属, **60** (2010), 542-547, 10.2464/jilm.60.542
- 17) NEDO 成果報告「水素社会構築共通基盤整備事業－水素インフラ等に係る規制再点検および標準化のための研究開発－水素用アルミ材料の基礎研究」平成17～平成21年度, 最終報告書(2010).
- 18) 一谷幸司, 小山克己: Furukawa-Sky Review, **5** (2009), 20-28.
- 19) 鹿川隆廣, 一谷幸司, 小山克己: UACJ Technical Reports, **1** (2014), 76-81.
- 20) 東 健司, 大西忠一, 中谷義三, 岡林邦夫: 軽金属, **30** (1980), 551-559, 10.2464/jilm.30.551
- 21) 山田隆一, 伊藤吾朗, 車田 亮, 中井 学: 日本金属学会誌, **80** (2016), 745-752, 10.2320/jinstmet.JD201606
- 22) D. O. Sprowls and R. H. Brown: Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking, NACE, (1969), 466-506.
- 23) 伊豆正弥, 皆川一泰, 佐藤栄一: 軽金属, **33** (1983), 386-391, 10.2464/jilm.33.386
- 24) J. E. Hatch: Aluminum, Properties and physical metallurgy, ASM, (1984), 242-319.
- 25) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker: ALCOA Research Lab. Technical Paper, No.14, (1958).
- 26) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker: Corrosion, **15** (1959), 55t-62t, 10.5006/0010-9312-15.2.19
- 27) 大西忠一: 軽金属, **42** (1992), 21-26, 10.2464/jilm.42.21
- 28) 大西忠一, 東 健司: 軽金属, **34** (1984), 650-656, 10.2464/jilm.34.650
- 29) L. Christodoulou and H. M. Flower: Acta Met., **28** (1980), 481-487, 10.1016/0001-6160(80)90138-8
- 30) 馬場義雄, 高島 章: 住友軽金属技報, **11** (1970), 15-25.
- 31) 宮本 学, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **37** (1973), 394-399, 10.2320/jinstmet1952.37.4_394
- 32) B. M. Cina: US Patent 3, 856, 584, (1974).
- 33) 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属, **45** (1995), 41-55, 10.2464/jilm.45.41
- 34) T. Asahi, F. Yabusaki, K. Osamura and Y. Murakami: Proc. 6th Inter. Conf. on Light Metals, Leoben/Vienna, (1975), 64-67.
- 35) M. K. B. Day, A. J. Cornish and T. P. Dent: Met. Sci. J., **3** (1969), 175-182, 10.1179/msc.1969.3.1.175
- 36) A. Sendorek and A.W. Pearson: J. Inst. Met., **99** (1971), 33-40.
- 37) 田中宏樹, 箕田 正, 江崎宏樹, 渋江和久, 吉田英雄: 軽金属, **52** (2002), 29-33, 10.2464/jilm.52.29



箕田 正 (Tadashi Minoda)

(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部,
博士 (工学)



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)

(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部

アルミニウム合金の熱間成形*

劉 午陽**

Hot Forming of Aluminum Alloys*

Wuyang Liu**

1. はじめに

アルミニウム (Al) 合金は自動車産業や航空宇宙産業において軽量化を目的に適用が拡大している。軽量素材としてアルミニウム合金は加工性、耐食性、導電性、熱伝導性などにも優れる。しかし、アルミニウム合金は室温で延性が低いことと、スプリングバックが大きいことなどから冷間プレス成形が難しいという課題がある。複雑な形状を有するパネル部品を成形するため、材料の成形性を改善して、高延性を得ることが必要となる。熱間成形は大きい延性を得る方法の一つとしてアルミニウム合金にも幅広く応用されている。本稿では、主に自動車材と航空機材を対象とするアルミニウム合金板の熱間成形について解説する。

2. 熱間成形用アルミニウム合金の基礎特性

純アルミニウム (1000系) は成分の99%以上がAlで構成されるものである。純アルミニウムに様々な元素を添加したものはアルミニウム合金と呼ばれている。アルミニウム合金は、添加元素によって、2000系 (Al-Cu-Mg)、3000系 (Al-Mn)、4000系 (Al-Si)、5000系 (Al-Mg)、6000系 (Al-Mg-Si)、7000系 (Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu) に分類されている。また、アルミニウム合金は非熱処理型合金と熱処理型合金に分類される (非熱処理型合金: 3000, 4000, 5000系; 熱処理型合金: 2000, 6000, 7000系)。

熱間成形の場合には、主に非熱処理型合金の5000系および熱処理型合金の2000, 6000と7000系が使われている。各合金の特性と用途を Table 1 に示す。

アルミニウム合金の熱を利用した成形加工技術は、大きく熱間加工と温間加工に分類される。材種および成形方法によって適切な成形温度や成形速度を選んで成形される。通常、Fig. 1に示すように、温度が高くなるほど変形抵抗が低下し、全伸びが飛躍的に大きくなる¹⁾。

アルミニウム合金の高温特性を評価する指標の一つにひずみ速度—応力線図の勾配を表すひずみ速度感受性指数 (m 値)²⁾がある。ある一定温度の m 値は式 (1) で表され、応力 (σ) とひずみ速度 ($d\varepsilon/dt$) の関係式を微分して導くことができる。 m 値が大きいほど、ひずみ速度の変化に伴う変形応力の増分が大きい。高温の場合には、材料のひずみ硬化挙動が弱く、微小なくび

Table 1 Characteristics and applications of aluminum alloys for hot forming.

Types of alloys	Alloying elements	Properties	Primary applications
2000 series alloys	Cu, Mg	<ul style="list-style-type: none"> High strength Good machinability 	Aircraft components, Machine-cut components etc.
5000 series alloys	Mg	<ul style="list-style-type: none"> Excellent corrosion resistance, weldability, and formability. Relatively high strength 	Construction, Marine, Automotive body panels etc.
6000 series alloys	Mg, Si	Excellent corrosion resistance, strength, and extrudability	Automotive structural components etc.
7000 series alloys	Zn, Mg, Cu	<ul style="list-style-type: none"> High strength Poor corrosion resistance and weldability 	Aircraft components, Automotive structural components etc.

* 本稿の主要部分は、ぶらすとす (日本塑性加工学会会報誌) 5-51 (2022), 126-130 に掲載。

The main part of this paper has been published in the Journal of the Japan Society of Technology of Plasticity 5-51 (2022), 126-130.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二開発部, 博士 (工学)

Develop Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.(Eng)

れがより早く発生する。この局所変形部においてはひずみ速度は増加し、応力も急増する。すなわち、Fig. 2に示すように、 m 値が高くなるほど、くびれの発生が抑制され、大きな伸びが得られる³⁾。

$$m = d(\ln \sigma) / d(\ln(d\epsilon/dt)) \quad (1)$$

高温で成形する場合には、変形抵抗が低下するだけでなく、Fig. 3に示すように成形限界が高くなり、温度が高くなるほど、延性は向上する⁴⁾。

3. アルミニウム合金の熱間加工技術

熱を利用した加工技術は、自動車と航空機の部材に幅広く適用されている。そのうち、パネル部品はもっとも代表的なものの一つである。本章では、パネル部品に適用されている熱間成形技術として超塑性成形およびホットスタンプについて述べる。

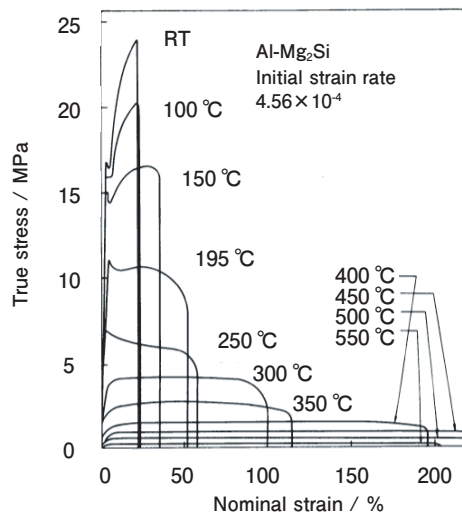


Fig. 1 Influence of forming temperature on the stress-strain curve of Al-Mg-Si alloy¹⁾.

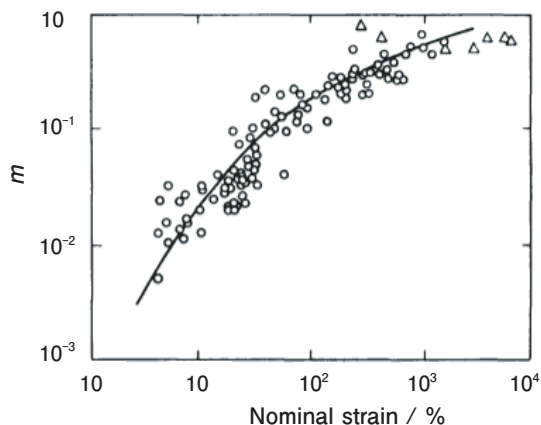


Fig. 2 Relationship between m -value and nominal strain³⁾.

3.1 超塑性成形

結晶粒径を10 μm 以下までに微細化したアルミニウム合金を高温の400 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して、 $10^{-3}/\text{s}$ オーダーのひずみ速度域で加工することで超塑性変形が起こり、数百%以上にもおよぶ大きな伸びを得ることができる(Fig. 4参照)⁵⁾。超塑性は結晶粒界でのすべりが主な変形機構として働くため、微細な結晶粒組織を有する材料の方が変形に寄与する粒界面積が多くなるため、巨大な伸びが得られる。Fig. 5に高温での一軸引張試験による伸びに及ぼす結晶粒径の影響を示す⁶⁾。この結果によると、結晶粒が小さいほど延性が大きいことが分かる。

超塑性を利用したパネル成形法として、ブランクを適切な温度まで加熱し、ガス圧を利用して素材を金型に馴染ませるブロー成形が行われる。この成形法は超塑性成形(SPF)、熱間ブロー成形もしくはホットガスフォーミングと呼ばれる。Fig. 6に熱間ブロー成形装置の概略図を示す⁷⁾。Fig. 7に熱間ブロー成形を用いた

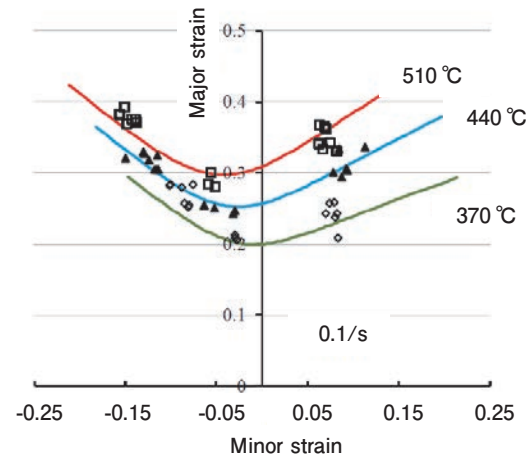


Fig. 3 Forming limit diagram of 6082 at high temperatures¹⁾.

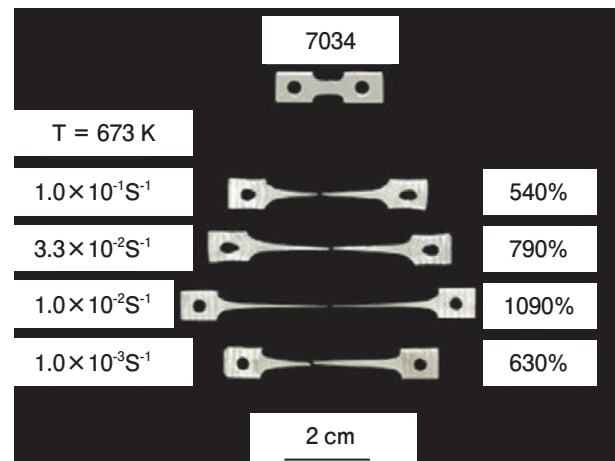


Fig. 4 Photograph of the appearance of specimen after high-temperature tensile test of 7034⁵⁾.

パネルの成形加工例を示す。

熱間ブロー成形の利点は下記の通りである。

- 著しく大きな伸びを示すため、複雑な形状を有するパネルを一体で成形可能である。
- 金型が雄型もしくは雌型のどちらか一方のみで成形できるため、金型費を節約できる。
- スプリングバックがほとんど発生せず、形状凍結性に優れる。
- 冷間プレスで問題になるストレッチャーストレインマークが発生しない。
- 低ひずみ速度で変形させるため生産性は低いが、多品種少量生産に適している。

熱間ブロー成形は特定の超塑性を有するアルミニウム合金を用いた成形方法である。通常、熱間ブロー成形に適している材料の m 値は 0.3 ~ 1.0 である。現在では、いくつかの種類のアルミニウム合金が超塑性を有することが確認されている。熱間ブロー成形用アルミニウム合金を Table 2 にまとめる。

Table 2 Aluminum alloys for SPF²⁾.

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Others	Al
2004	0.20	0.20	5.5-6.5	0.10	0.50	-	0.10	0.05	0.03-0.50Zr	Bal.
5083	0.40	0.40	0.40	0.4-1.0	4.0-4.9	0.05-0.25	0.25	0.15	-	Bal.
7475	0.10	0.12	2.4-3.0	0.05	0.25	0.05	0.10	0.15	-	Bal.
8090	0.20	0.30	1.0-1.6	0.10	0.6-1.3	0.10	0.25	0.10	2.2-2.7Li 0.04-0.16Zr	Bal.

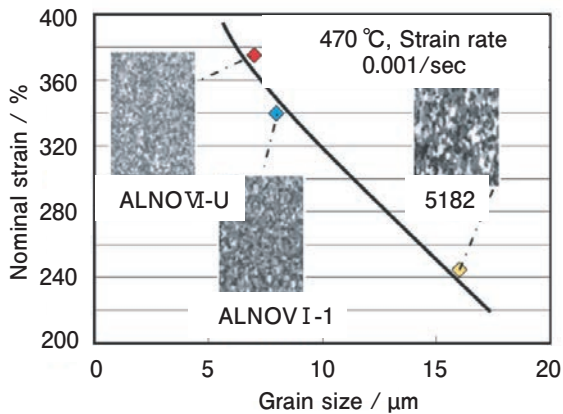


Fig. 5 The relationship between grain size and ductility⁶⁾.

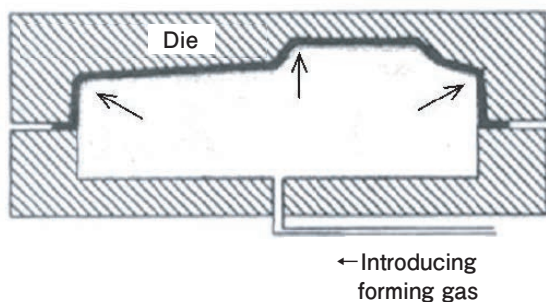


Fig. 6 Schematic diagram of SPF equipment⁷⁾.

熱間ブロー成形を実用化させるためには、生産性の向上が必要である。これに関して、日本国内では本田技研工業、海外ではGeneral Motorsなどが高速熱間ブロー成形を行っている。本田技研工業では、熱間ブロー成形のサイクルタイムを短縮させるために、成形前に材料の急速予備加熱を行う。その後、材料を金型に投入して従来の熱間ブロー成形の3倍の成形圧力で成形することにより、従来の12倍の生産性を達成した⁸⁾。

Fig. 8に高速熱間ブロー成形により成形した部品を示す⁹⁾。General Motorsで実施している高速熱間ブロー成形はQuick Plastic Forming (QPF)と呼ばれている。Fig. 9にQPF用治具の概略図を示す¹⁰⁾。またFig. 10にはQPFにより成形したパネルの例を示す。

QPFとSPFを比較すると、QPFはより高いひずみ速度で成形させることが可能である。SPFでは延性が最大となるようなひずみ速度で成形が行われるが、QPFでは成形時間を短縮するために、より大きいひずみ速度でアルミニウム合金を変形させることが目的となる。

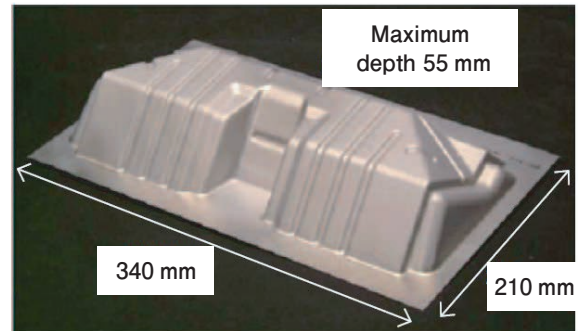


Fig. 7 Panel formed by SPF⁶⁾.



Fig. 8 Automotive parts for QPF of aluminum alloys⁹⁾.

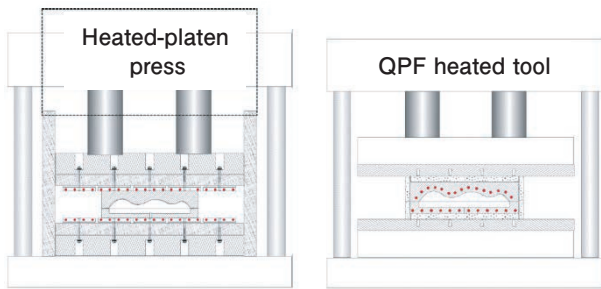


Fig. 9 Schematic of the fixture for QPF¹⁰⁾.



Fig. 10 Panel formed by QPF¹⁰⁾.

Table 3に熱間ブロー成形と高速熱間ブロー成形の特徴比較を示す。SPFと比べると、QPFで使用されるアルミニウム合金では、生産性を最大化するために、各特定のパネル形状を中心に成形条件に最適化されている。成形できる形状の複雑さはSPFより低いが、冷間プレスでの低延性を克服できる。

熱間ブロー成形の生産性を向上させるために、Hot Die Forming (HDF) と呼ばれる成形法も提案されている¹¹⁾。Fig. 11にHDFプロセスの概略図を示す。熱損失を防ぐため、成形中にブランクだけではなく金型も加熱することを特徴としている。成形中に材料の温度低下を防ぐことができるため、材料の m 値が高い値のまま、高延性が得られる。HDFプロセスでは、材料を高温に保ちつつ成形するため、成形に必要なガス圧は低い。小R形状などを成形する場合にはより大きなガス圧を加える必要があるが、ガス圧が不足する場合には、最終的に小R部をパンチにより成形することも可能である。

またSPF成形はほとんどが張出し成形であるため、板厚減少が大きい。一方HDF成形は材料を保持する外周部分の密閉性を保ちながら材料を流入させることができるため、板厚減少を抑制できる特徴を有する。Fig. 12にSPFとHDFにより成形した試験片の板厚分布の比較を示す。HDFの方は板厚減少の抑制効果は大きかった。

3.2 ホットスタンプ

近年、自動車産業でのアルミニウム合金の適用を拡大するため、高強度熱処理型のアルミニウム合金のホ

Table 3 Comparison of characteristics between SPF and QPF (Typical values in the table)^{8),10)}.

	Superplastic Forming (SPF)	Quick Plastic Forming (QPF)
Structure	Grain size below 10 μm	Not specified
Method for determining forming conditions	Maximize ductility	Maximize productivity
Forming temperature	Approximately 500 $^{\circ}\text{C}$	Approximately 450 $^{\circ}\text{C}$
Strain rate	$10^{-4}/\text{s}$ order	$10^{-2}/\text{s}$ order
Application	Aerospace components, etc. (Small-batch production)	Automotive components, etc. (Mass production)

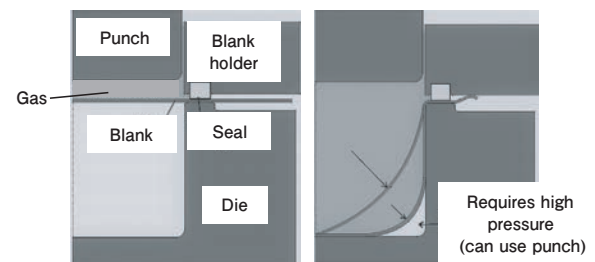


Fig. 11 Schematic of the HDF forming process¹¹⁾

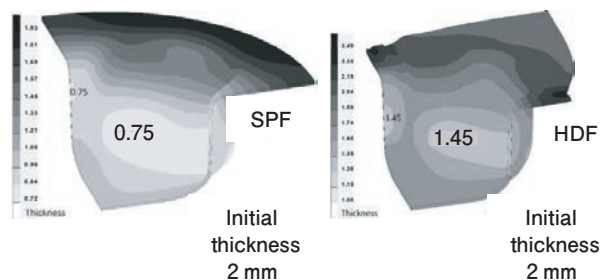


Fig. 12 Comparison of thickness distribution (left) SPF; (right) HDF¹¹⁾.

ットスタンプ成形が方法の一つとして考えられている。

Linら¹²⁾が提案したHFQ[®](*1) (Hot Form Quench) は代表的なアルミニウム合金のホットスタンププロセスの一つである。Fig. 13にHFQプロセスにおいて材料に与えられる温度履歴を示す¹²⁾。最初に、適切な微細構造を取得するために、ブランクを溶体化処理温度(500 $^{\circ}\text{C}$ 程度)に加熱し、一定時間を保つ(A, B)。次に、ブランクを速やかにプレス成形(C, D)して短時間保持する。高温における材料の延性を活かし、破断させずに成形することができる。その後金型とブランクの温度差により、ブランクが急冷される。また、金型による冷却速度が十分であるため、焼き入れが可能となる。成形後に自動車部品としての強度要件を満たすた

脚注*1

HFQはImpression Technologies社の商標
<https://hfqtechnology.com/>

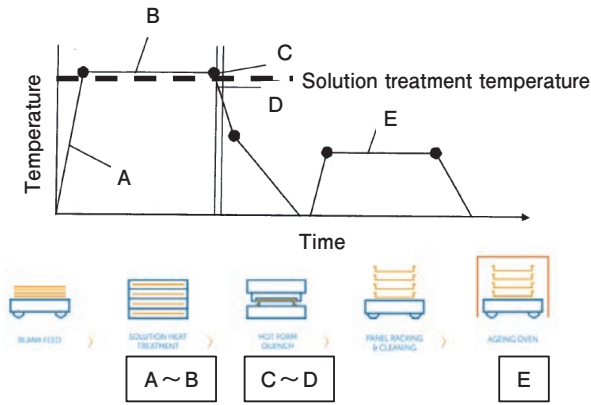


Fig. 13 Schematic of HFQ (Hot Form and Quench) process^{12), *1)}.



Fig. 14 Application example of HFQ (Inner door panel)^{*1)}.

めに、人工時効熱処理を実施し、所定の強度を得る(E)。Fig. 14 (*1) に示す製品例のようにHFQを用いることで複雑形状を一体で成形可能となる。

従来のホットスタンプでは最初の溶体化処理温度までの加熱時間(約10 min¹³⁾)が長い。またプレス後に人工時効を行うことで所定の強度が得られるが、これらは生産性の面およびコストの面で課題となる。

これに関して、前野らはプレス成形後の人工時効を必要としないホットスタンプ成形方法を提案している。Fig. 15に示すように、人工時効硬化処理された素材(7075-T6)の強度が低下しない程度に、接触加熱方式により短時間のうちに材料を加熱し、プレス成形を行う。これによりホットスタンプ後の人工時効処理を省略できるためプロセスの時間短縮が可能となる^{14), 15)}。

ホットスタンプ用アルミニウム合金の特性や成形性は試験温度・冷却速度に依存しているため、正確に目標温度まで加熱・冷却できる試験方法や試験装置が必要となる。一軸引張試験では、Fig. 16に示すように、試験治具による熱損失を減らすために、チャック部と試験片を断熱すると同時に、空気冷却を組み合わせる

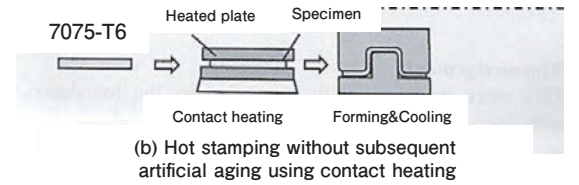
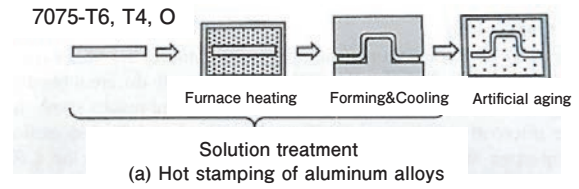


Fig. 15 Hot stamping of aluminum alloys with solution treatment and hot stamping without subsequent artificial aging using contact heating¹⁴⁾.

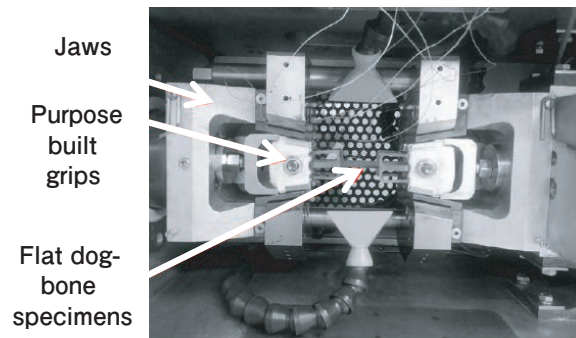


Fig. 16 High-temperature uniaxial tensile test fixture⁴⁾.

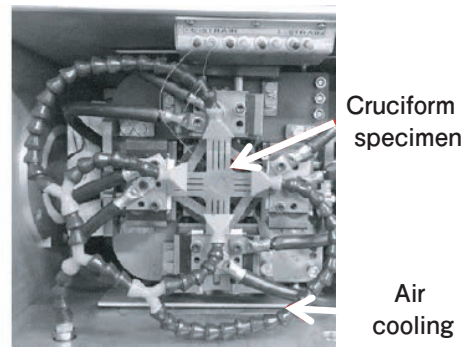


Fig. 17 Biaxial tensile test fixture for evaluating forming limits under high-temperature⁴⁾.

ことでホットスタンプにおける複雑な温度履歴を再現できる。成形性評価では、Fig. 17に示すような空冷システムを組み合わせた高温二軸引張試験治具を用いて、異なる変形領域における成形限界を評価することでFig. 3のような高温条件でのFLD (Forming Limit Diagram)を作成できる。

アルミニウム合金のホットスタンプ加工法の特徴を下記にまとめる。

- 複雑な形状を一体化することができるため、コストダウンを実現できる。また、部品点数を削減で

きるため、工程簡略化が可能となる。

- 延性の向上により、部品設計の自由度が向上する。
- スプリングバックはほとんどなく、形状凍結性に優れる。

4. おわりに

本稿では、アルミニウム合金板の熱間成形加工技術を紹介した。アルミニウム合金板の高温における変形特性を利用することで成形性を向上させることができる。それにより、複雑形状の一体化や、高強度材の成形が可能となる。この特性を活用し、アルミニウム合金板でも幅広い分野への適用が期待される。

参考文献

- 1) 大塚正久, 堀内 良: 軽金属, **27** (1977), 85-101.
- 2) 新里喜文, 浅野峰生: UACJ Technical Reports, **5** (2018), 64-68.
- 3) 東 健司: 粉体工学会誌, **25** (1988), 528-536.
- 4) Z. Shao, N. Li, M. Ganapathy and T. A. Dean: Procedia Manufacturing, **15** (2018), 6-13.
- 5) C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita and T. G. Langdon: Advances in Superplasticity and Superplastic Forming (2004), 193-200.
- 6) Furukawa-Sky Review, **7** (2011), 30-31.
- 7) 阿部佑二: アルミニウムの加工方法と使い方の基礎知識, 軽金属製品協会 (2004), 152-158.
- 8) 福地文亮, 林 登, 小川 努, 横山 鎮, 堀 出: 軽金属, **55-3** (2005), 147-152.
- 9) Furukawa-Sky Review, **1** (2005), 40-41.
- 10) J. G. Schroth: Advances in Superplasticity and Superplastic Forming (2004), 9-20.
- 11) M. S. Niazi, P. Amborn, E. Lamers and J. Hirsch: IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. **651** (2019), 012003
- 12) J. Lin, T. Dean, R. P. Garrett and A. D. Forter: Patent Application, WO2008059242 A2.
- 13) R. P. Garrett, J. Lin and T. A. Dean: Int. J. Plasticity, **21** (2005), 1640-1657.
- 14) 前野智美, 斎藤拓己, 飛田夏葵, 森 謙一郎, 谷口俊哉: 平成30年度塑性加工春季講演会講演論文集, (2018), 25-26.
- 15) 前野智美, 飛田夏葵, 斎藤拓己, 森 謙一郎, 谷口俊哉: 第69回塑性加工連合講演会講演論文集, (2018), 163-164.



劉 午陽 (Wuyang Liu)

(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二開発部,
博士 (工学)

熱交換器で生じるろう付不全部の実例と対策*

山本 大**, 久富 裕二***

Brazing Failure Modes on Heat Exchanger and their Countermeasures*

Dai Yamamoto** and Yuji Hisatomi***

1. はじめに

ろう付 (Brazing) は、融点の異なる金属材料を接触させた状態で加熱し、一方の金属を溶融させることなく他方の金属を溶融させることで、生成した融液を介して金属接合が得られる接合方法である。そのメリットとしては、(1) 多点同時接合が可能である、(2) 接合継手は金属結合であるため強度・熱伝導率が非常に高い、(3) 強度、気密性に優れた接合継手を低コストで得られる、などが挙げられる。アルミニウム製品が多用される自動車用熱交換器においては、上記のメリットを大いに享受できるため、現在までに工業的な製造方法として積極的に採用されている。そのため、アルミニウムのろう付技術の発展は、自動車用熱交換器におけるろう付不具合の発生とその対策検討によるところが極めて大きい。本稿では、主に自動車用熱交換器におけるろう付不全部の実例について代表的なものを取り上げてメカニズムを解説するとともに、その対策についても紹介する。

2. ろう付材料の基本設計

熱交換器の各部材には、融点の高い心材 (主に 3000 系アルミニウム合金) に対してこれよりも融点の低いろう材 (主に 4000 系アルミニウム合金) を貼り合せたブレイジングシートが多く使用されている。熱交換器の製造時においては、ろう材が溶融する温度以上まで加熱され、所定時間保持された後に室温まで冷却される。ろう材の溶融開始温度は主に Si 添加量によって異なる

が、一般的な Al-Si 系合金である 4343, 4045, 4047 においてはいずれも共晶温度は 577 °C であるため、577 °C 以上の温度まで加熱すれば母相と共晶 Si の界面で融液が生成される。一方で、心材には強度や耐食性の改善のために Si や Cu などの元素が添加されることが多いが、過剰に添加されると純 Al の融点である 660 °C よりも固相線温度が大きく低下するため、ろう付加熱温度が高すぎるとろう材だけでなく心材も部分溶融することとなる。したがって、ろう材を溶融させつつも心材を溶融させないようにろう付加熱温度としては 600 °C 程度が選択されることが多い。また、ろう付加熱温度近傍では Si の拡散速度が極めて大きいため、長時間加熱した場合、ろう材中の Si が心材に過剰に拡散して固相線温度を低下させるため、心材の部分溶融現象 (溶融ろうによる侵食)、いわゆるエロージョンと呼ばれる現象が起きる。ろう付後の金属組織の一例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の (a) は健全な金属組織であるのに対して、(b), (c) はエロージョンした場合の金属組織である。Si の拡散は母材中に比べて亜結晶粒内や結晶粒界などにおいて急速に進行するため、ろう材が溶融する温度以上に加熱した際に、心材中に亜結晶粒が残存する場合や、心材の再結晶粒が微細で粒界密度が高い場合には結晶粒内に Si が急速に拡散して部分溶融が生

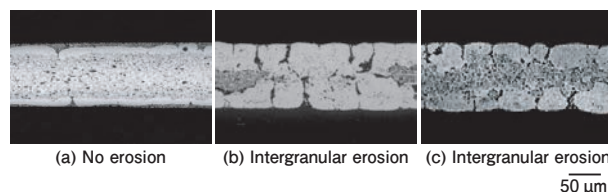


Fig. 1 Post-brazed cross section of 3-layer brazing sheet (filler/core/filler).

* 本稿の主要部分は、軽金属溶接, 60 (2022), 311-317 に掲載

The main part of this paper has been published in the Journal of light metal welding, 60 (2022), 311-317.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二開発部, 博士 (工学)

Development Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

*** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

じる¹⁾。このようなエロージョンが発生すると、流動ろう量の減少や、強度・耐食性低下など、狙い通りの性能が得られない。そのため、素材製造時のブレイジングシートの金属組織、及び熱交換器製造時のろう付加熱条件を適切に制御する必要がある。

アルミニウムブレイジングシートの製造方法の一例を Fig. 2 に示す。半連続鋳造 (Direct chill casting) によって得られた心材および皮材のスラブ (直方体状の鋳塊) に対して、必要に応じて均質化処理 (Homogenizing) が行われる。皮材スラブのみ熱間圧延 (Hot rolling) により所定厚さまで引き延ばされた後、所定長さに切断される。この時、最終製品のクラッド率 (板厚に対する皮材厚さの割合) に合わせて皮材厚さが調整される。その後、熱間圧延された皮材と心材スラブを重ね合わせ、再び熱間圧延されることで心材と皮材が接合され、さらに冷間圧延、焼鈍を適宜組み合わせることで狙いの板厚、質別が得られる。

自動車熱交換器用の板成形チューブ材では板厚 0.3 mm 程度、フィン材では板厚 0.1 mm 程度であり、質別はいずれも H1n や H2n が採用されることが多い。例えば、質別 H1n の例として、圧延途中板厚で中間焼鈍を行い、完全な再結晶組織を得た後に最終板厚まで冷間圧延を行うが、この時の加工度を調整することでブレイジングシートの成形・加工に最適な機械的性質を得ている。Fig. 3 に質別 H1n における加工度とエロ

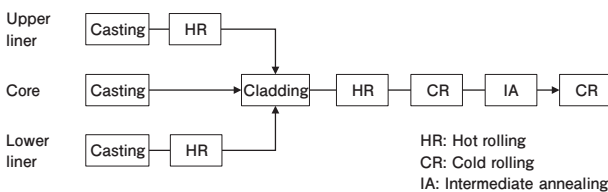


Fig. 2 Representative production process of brazing sheet (Temper: H1n).

ージョン度合いの関係を示す。ろう付加熱時には、加熱温度の上昇とともにこれらの加工組織が回復して亜結晶粒を形成し、その後再結晶粒が形成されるが、加工度が小さい場合 (例えば質別 H12) には再結晶に必要な駆動力が不足するため、ろう材が溶融する温度に達しても亜結晶粒が残存し上述のエロージョンが発生する (粒内浸透)。そのため、ある程度加工度を大きくする必要があります。ただし、加工度が大き過ぎる場合 (例えば質別 H18), ろう材溶融前に再結晶が完了するものの、再結晶粒が微細化するため粒界密度が高くなり、粒界でエロージョンが発生しやすくなる (粒界浸透)。このように、機械的性質だけでなく、エロージョンも考慮して加工度を選択する必要があります。

質別 H2n の場合は、最終板厚まで冷間圧延を行った後、適切な加熱温度で最終焼鈍を施すことにより加工組織を回復させて機械的性質を調整しているが、エロージョン回避の考え方は質別 H1n と同様で、ろう溶融前に再結晶完了させつつろう付加熱後の結晶粒が微細になり過ぎないように焼鈍温度を選択すればよい。

一方で、プレート材では板厚 1 mm 程度、質別は O が採用されることが多い。プレートは打ち抜きや絞り加工などの塑性変形量の大きい加工が加えられるため、高い伸びを有することが求められるためである。また、ドロムカップタイプの熱交換器では、成形後のプレート材を上下逆に貼り合わせることでチューブ材同様の冷媒流路を形成している²⁾が、タンク部の張り出し成形のためにプレート材には高い伸びが要求され、質別は O が採用される。このような成形を受けた領域は Fig. 3 における弱加工部が含まれるため、成形部のみ局所的にエロージョンが発生する³⁾。これに対しては、エロージョンが発生しない領域まで最低限の加工度を加えた上でろう付することで、プレート全体でエロージョ

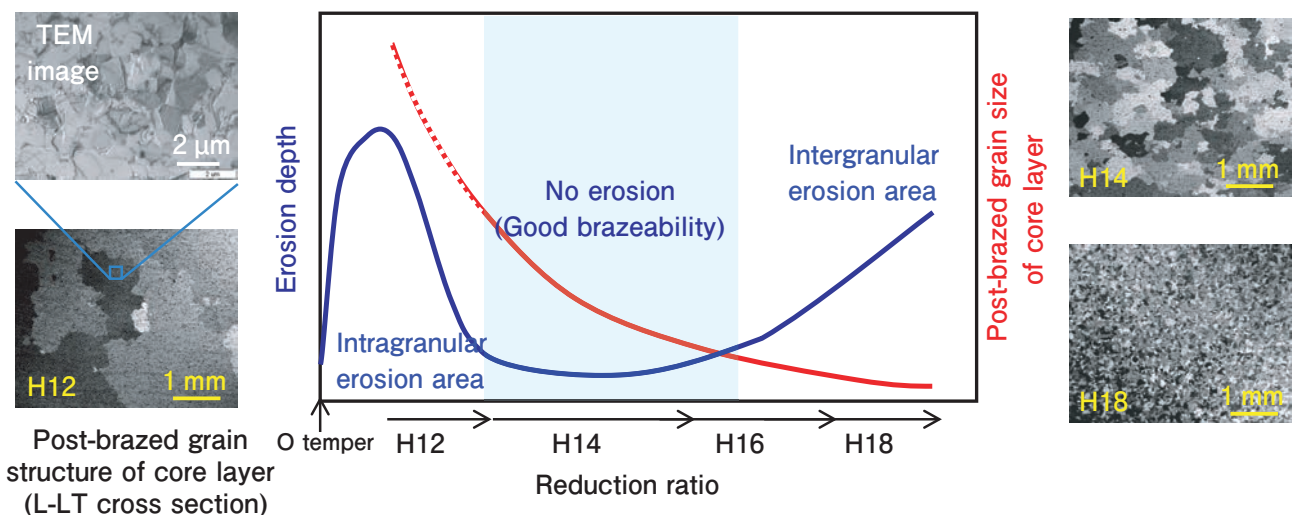


Fig. 3 Schematic diagram for relationship between reduction ratio and brazeability.

ンを回避することが可能である。ただし、伸びは低下するため、成形性とろう付性を両立できる加工度を選択する必要がある。

3. ろう付不全部の事例と対策

3.1 Mgによる未接合

熱交換器のろう付加熱時には、チューブなどの部材で生成した融液が相手材（例えばフィンなど）との隙間を埋めることで部材同士を接合させる。しかし、アルミニウムは活性な金属であるためその表面は緻密で薄い酸化皮膜に覆われており、この酸化皮膜を破壊しない限り部材同士の接合は達成されない。ろう付中に酸化皮膜を破壊する手法はろう付方法によって異なるが⁴⁾、現在では非腐食性フラックスを用いたろう付方法（ノコロックろう付法）が主流であり、後工程でフラックスを除去するための洗浄工程が不要な点で経済性が良い。非腐食性フラックスは $KAlF_4$ 、 $KAl_2F_5 \cdot (H_2O)$ 主体の混合物であり562℃程度で溶融してろう材表面に拡がるため、ろう溶融温度（577℃）に到達するまでに酸化皮膜を破壊するだけでなく新生面の保護膜として再酸化を防止する役割も兼ねている。しかし、材料中にMgが含有されている場合、ろう付の昇温過程でMgがフラックスと反応して MgF_2 や錯体などの化合物を形成してフラックスの活性度を低下させるため⁵⁾、酸化皮膜の破壊が不十分となり未接合となる。

著者らはこれまでに、ろう材中のMg含有量および心材のMg含有量がろう付性に与える影響を調査している⁶⁾。ろう材および心材のMg含有量が異なるクラッド材を下板とし、3003を上板とした隙間充填試験片（Fig. 4）を用いて、フラックス塗布量を変化させたときの隙間充填長さをFig. 5に示す。この結果、フラックス塗布量が十分多い場合（32g/m²）には充填長さは大きく、ろう材および心材のMg含有量の影響は小さいが、フラックス塗布量が少ない場合（8g/m²）にはろう材および心材のMg含有量が増加するほど充填長さは著しく低下することが分かる。また、Fig. 6に示すようにろう材中のMg濃度によってフラックス残渣の形態が異なり、ろうの溶融前570℃時点でろう材のMg含有量が少ない場合には板状を呈するが、Mg含有量が多い場合には針状を呈する。このように、ろう材中のMgは不純物レベル（ $\leq 0.05\text{mass}\%$ ）以下の濃度であっても、ろう付加熱中に表層にMgが拡散して濃縮し著しくろう付性が低下する。

一方でMgは強化元素であるため、強度の必要な部

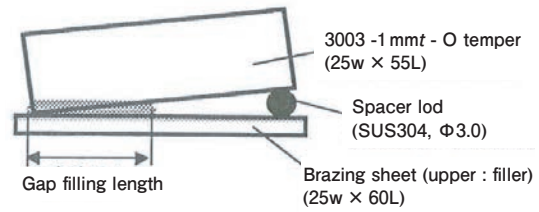


Fig. 4 Shape of specimen for gap filling test.

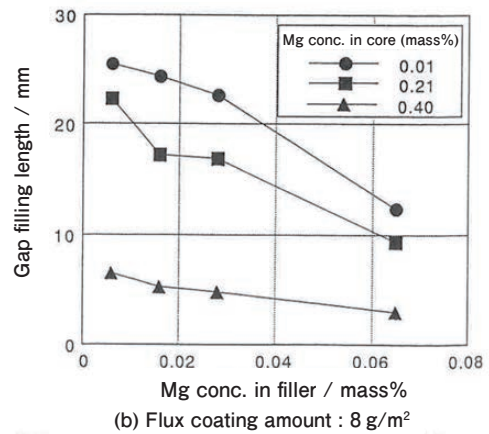
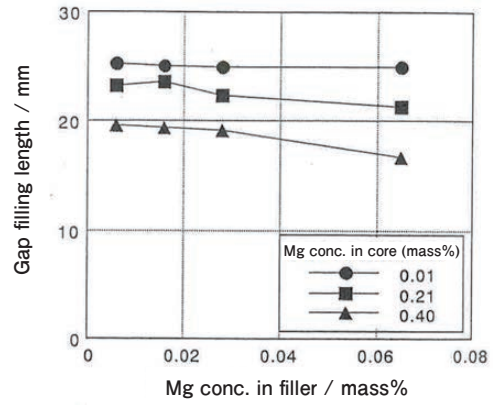


Fig. 5 Relationship between Mg content in the filler alloy and gap filling length.

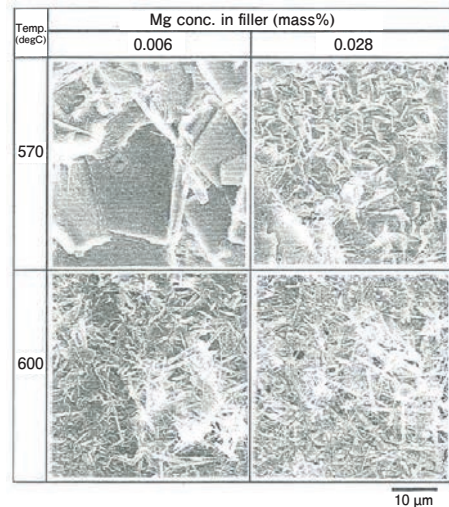


Fig. 6 SEM images of flux residue on post-brazed filler surface (Mg content in core alloy: 0.21mass%, flux coating amount: 8 g/m²).

材へのMg添加は極めて有効である。そのため、ノコロックろう付用の高強度ブレイジングシートでは、ろう材中のMg含有量を可能な限り低く抑えつつ、心材のみ少量のMgを添加することで良好なろう付性と高強度化の両立が図られている。ただし、ろう付昇温中に心材中のMgがろう材中に拡散するため、心材へのMg添加量が多い場合や、Mg添加量が少なくともろう付中の入熱量が大きい場合には、上記同様にフラックスが不活性化する。

これらのろう付不具合への対策として、1つにはCsAlF系フラックスが提案されており、Csを含有する化合物がMgと反応して低融点化合物を形成し、ろう付性を阻害しないことが報告されている^{7,8)}。また、材料面としてはMg含有層とろう材の間にMgを含有しない中間層を設けることで、ろう付加熱中にろう材表面に達するMg量が減少するため、良好なろう付性を得ることができる⁹⁾。この時、心材Mg含有量やろう付加熱条件によってろう材表層へのMg拡散量は異なるため、適切な中間層厚さを選択することが肝要である。

3.2 粗大Si粒子による母材の溶融・穴あき

アルミニウム製押出多穴管では、多穴管の表面にSi粒子を混合させたフラックスを塗布させる、いわゆるSi_lフラックス塗装が実用化されている。この方法では、ろう付昇温中にまずフラックスが溶解して酸化皮膜を除去し、その後Si粒子とアルミニウムが共晶溶融することで溶融ろうが生成される。フラックス中に含有されるSi粒子が十分に微細な場合、母相とSi粒子の界面で融液が生成し、溶解が3次元的に広がるにつれてSi粒子の大きさは減少してやがて消失する。例えば600℃に保持する場合、溶融ろう中のSi濃度がFig. 7に示すAl-Si系2元状態図¹⁰⁾の液相線組成(A点)まで周囲を溶融すると溶融は終了する。Si粒子がやや粗大な場合には、アルミニウム母材に軽度のエロージョンが生じる¹¹⁾。また、やや粗大なSi粒子の溶融形態は近傍に継手がある場合と無い場合とで大きく異なる(Fig. 8)。近傍に継手が無い場合はSi粒子の接触部周辺のAl母材を溶融しながら約600℃のAl-Si液相線組成に溶融したところで溶融は終了する(Fig. 8(a))。一方、近傍にフィン材のような継手が存在する場合、表面張力により溶融したろうが継手へ流動するため、その結果100%組成のSi粒子とAl母材との接触と溶融反応が継続し深さ方向への溶融が著しく進行する(Fig. 8(b))。Fig. 9にその実例を示す。また、東森らの実験によれば、アルミニウム圧延板の上に粒子径1mmのSi粒子を載せてろう付相当の加熱を行った場合にも上記同様

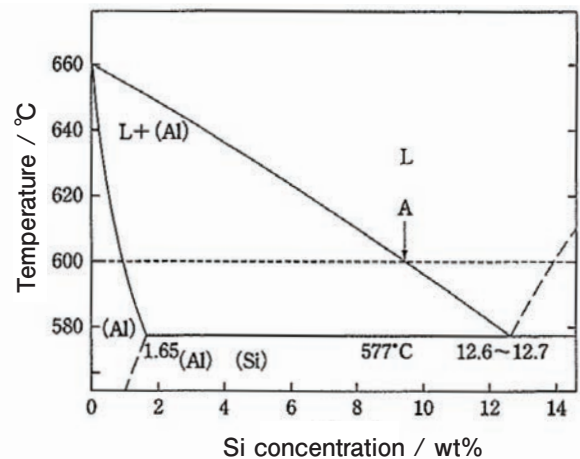


Fig. 7 Binary phase diagram of Al-Si alloy (Al side).

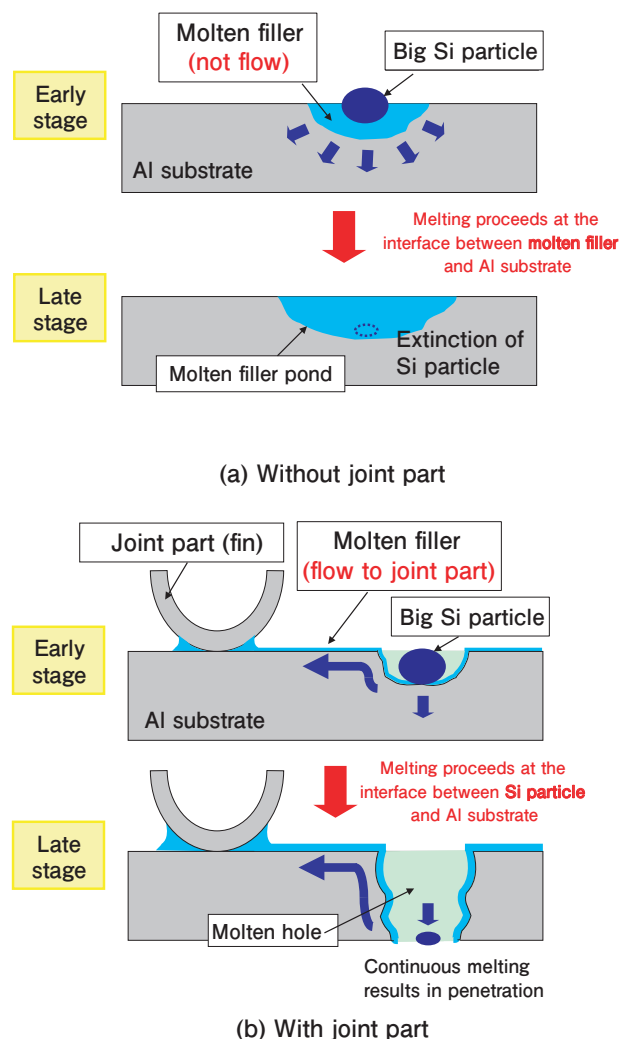


Fig. 8 Schematic diagram for melting process of Al sheet brazed with big Si particle on its surface.

の溶融池が形成されることが確認されている¹²⁾。このような溶融により深い溶融池が生じると、チューブの強度、耐食性を著しく低下させる要因となる。したがって、使用するSi粒子の粒径については適切に制御される必要がある。

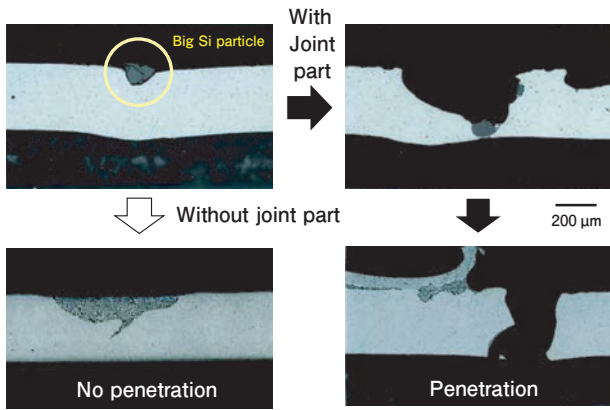
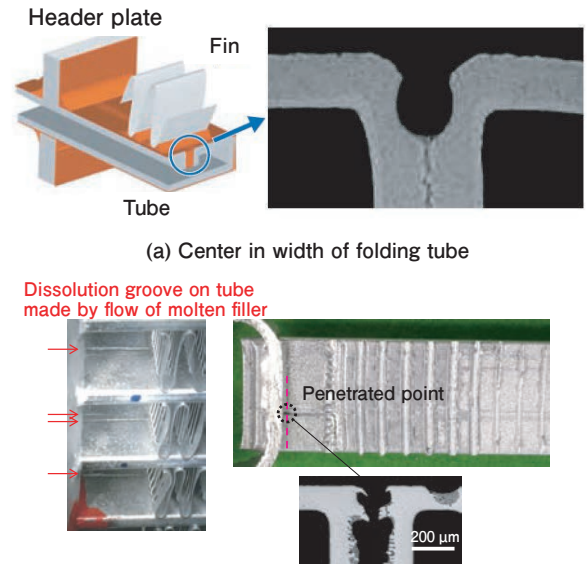


Fig. 9 Pictures of melting process of Al sheet brazed with big Si particle on its surface.

チューブ材を構成するブレイジングシートのろう付中に粗大なSi粒子が存在する場合にも、上記同様のメカニズムでチューブ心材を溶解する可能性がある^{13, 14)}。Al-Si系合金中のSi粒子は casting時に溶湯中から晶出するが、溶湯中のP含有量が高い場合にはAIP粒子がSiの核生成サイトとなり小さな過冷却で晶出するため、Si粒子が粗大化することが知られている¹⁵⁾。そのため、粗大Si粒子の発生を抑制するには、溶湯中のP含有量を可能な限り低くすることが有効である。また、Na添加によりAIPはNa₃Pに変化し核生成能がなくなるためSi粒子が微細化されることが知られており、Sr添加でも同様の効果が得られることが分かっている¹⁵⁾。

3.3 ろうの流動による心材(母材)の侵食

溶解したろうと接触する相手材の金属組織が健全(再結晶が完了しておりかつ粒界密度が低い状態)であった場合、溶解ろうによる心材の侵食(溶解)は比較的軽微である。しかし、実際の熱交換器のろう付では、溶解ろうと接する部材が健全な金属組織であったとしても、溶解ろうの流動により局所的に心材が激しくろうに侵食される現象がみられることがある。その実例をFig. 10に示す。Fig. 10(a)はチューブの折り曲げ部において発生した心材の侵食を示している¹⁶⁾。ブレイジングシートを折り曲げ成形し、ろう付によって造管するチューブを用いた熱交換器では、このようにプレートとの接合部近傍においてチューブの折り曲げ部の合わせ部が局所的にえぐられたように侵食されることがある。また、Fig. 10(b)に示すように押出多穴管をチューブに用いた場合にも同様の侵食現象が確認されており、ダイスマーク(ダイスに固着したアルミ滓が押出時に多穴管表面を削り取ることで生じる長手方向に連続した引っかき傷)に沿ってろうが流動したためと考えら



(a) Center in width of folding tube

(b) Extruded multi-port tube with Si1 coating near header plate

Fig. 10 Representative pictures of dissolution groove on tube stock by molten filler flow.

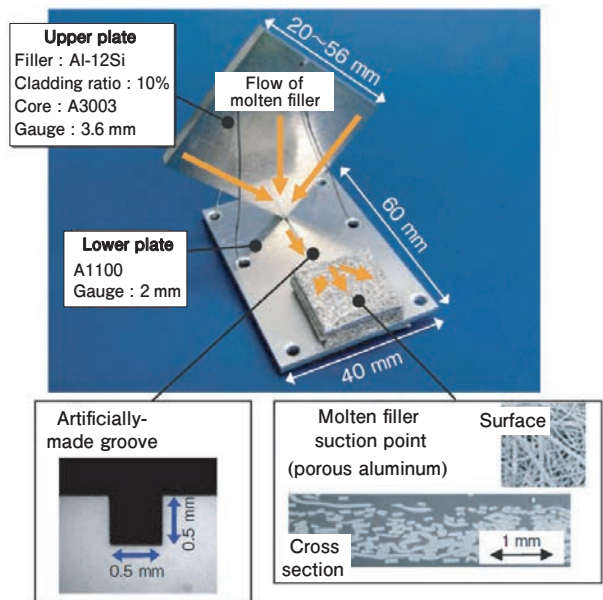
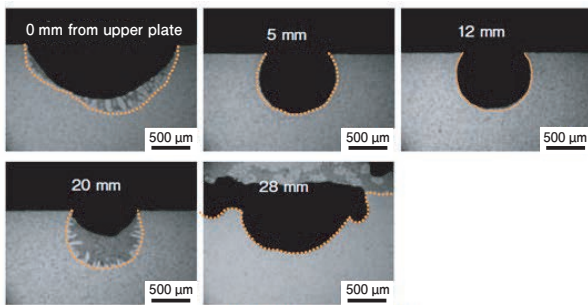


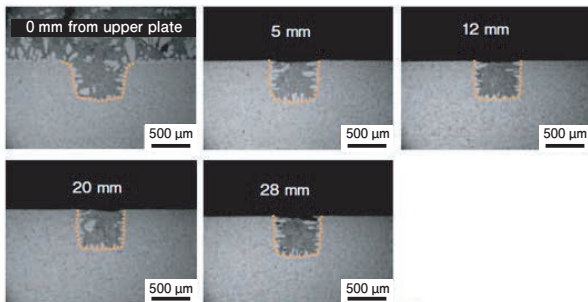
Fig. 11 Specimen simulating dissolution groove.

れる。

このようなろうの流動による侵食現象を模擬するために、村瀬らはFig. 11に示すような細溝を設けた下板に対して、溝の一端には片面のみろう材(Al-12Si)を有するブレイジングシート(上板)の角部を接地させ、他方の端には溶解ろう吸引部としてポラスアルミを設置する場合と設置しない場合に分けて再現実験を行っている¹⁶⁾。その結果、ポラスアルミを設置した場合には上板の溶解ろうが溝を伝ってポラスアルミに吸引され続け、下板の溝内部はFig. 12のような侵食が見られたのに対し、ポラスアルミを設置しない場合には溶解ろうは溝内部を埋めたあとは上板と下板の接点



(a) Specimen with molten filler suction point



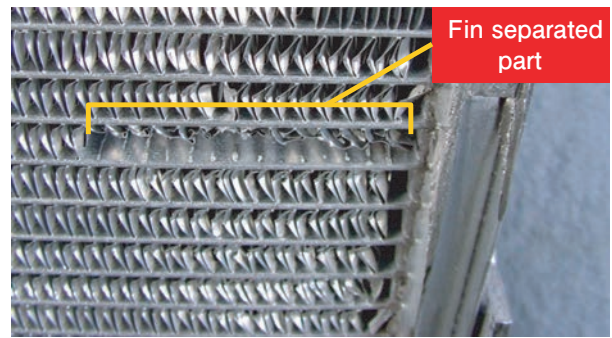
(b) Specimen without molten filler suction point

Fig. 12 Post-brazed cross section of groove.

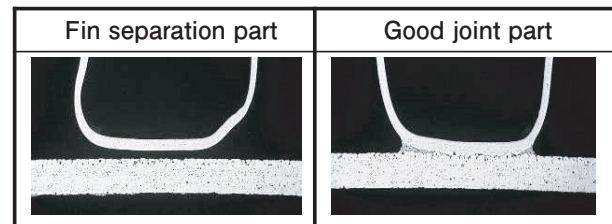
にたまり続け、下板の溝の侵食も見られなかった。これらを踏まえると、①ろうが一方に流動する隙間や溝が存在し、かつ②溶融ろうを吸い上げる駆動力(毛細管力)がある場合にろうの流動による侵食が生じるものと考えられる。したがって、簡便な対策としては、ろうの流動経路を作らないことが有効である。また、上述の村瀬らの実験では、上板のろう量を変化させた場合にはろう量の増加とともに侵食量も増加することも明らかになっている。したがって、Fig. 10 (a) のような折り曲げチューブとプレートの接合のようにろうの流動経路を遮断できない形状の場合には、プレートのろう量を減少させるなどの対策が有効である。

3.4 プレート近傍のチューブ／フィン接合部でのフィン剥がれ

熱交換器(コンデンサなど)のチューブ／フィン接合部において、コア中央部では問題なく接合しているものの、プレート近傍では連続してフィンが未接合となる場合がある。Fig. 13にその一例を示す。このようなろう付不完全部が生じるメカニズムをFig. 14に模式的に示す。ろう付の昇温過程において、熱容量の大きなプレートは温度が上昇しにくく、一方でフィンのような薄い材料では熱容量が小さいため温度が上昇しやすい。同じ炉内温度であってもプレートとフィンの熱膨張量が異なり、相対的にフィンの膨張量が大きくなる。このとき、プレート近傍のチューブはプレート



(a) Appearance of fin separation



(b) Cross section of fin / tube joint part

Fig. 13 Representative fin separation near plate.

に差し込まれており、フィンを挟み込む上下のチューブ間隔はプレートの熱膨張量に律速されるため、フィントップは上下のチューブから圧縮応力を受け、フィンの強度が低い場合にはフィンが塑性変形する(Fig. 14 (b))。炉内の温度上昇とともにプレートとフィンの温度差が小さくなると、プレートの熱膨張によりフィン上下のチューブ間隔が広がるため、フィン高さが不足してチューブ／フィントップ間に隙間が生じ、ろう溶融後も隙間が充てんされずに未接合となる(Fig. 14 (c), (d))。ろうが溶融する前にチューブとフィンの隙間が生じるため、加熱後にこの未接合部を観察すると、本来ろう付される側の部材に溶融ろうが付着していないのがこの不具合の特徴である。

この対策方法として、ろう付条件の対策と材料面の対策に分けられる。ろう付条件の対策としては、プレートとフィンの温度差が小さくなるよう、コア全体を均一に加熱し昇温させることである。これにより、フィントップが受ける圧縮応力を軽減することができる。材料面の対策としては、フィンとプレートの温度差が最も大きくなる領域、すなわちフィンへの圧縮応力が最も大きくなる温度域でのフィンの変形が抑えられるような金属組織とすれば良い。Fig. 15にフィン材のサグ試験における垂下量の変化を模式的に示す。再結晶完了温度の高い材料Aにおいては、再結晶が完了する高温域まで垂下量が増加し続けるのに対し、再結晶完了温度の低い材料Bにおいては再結晶完了する

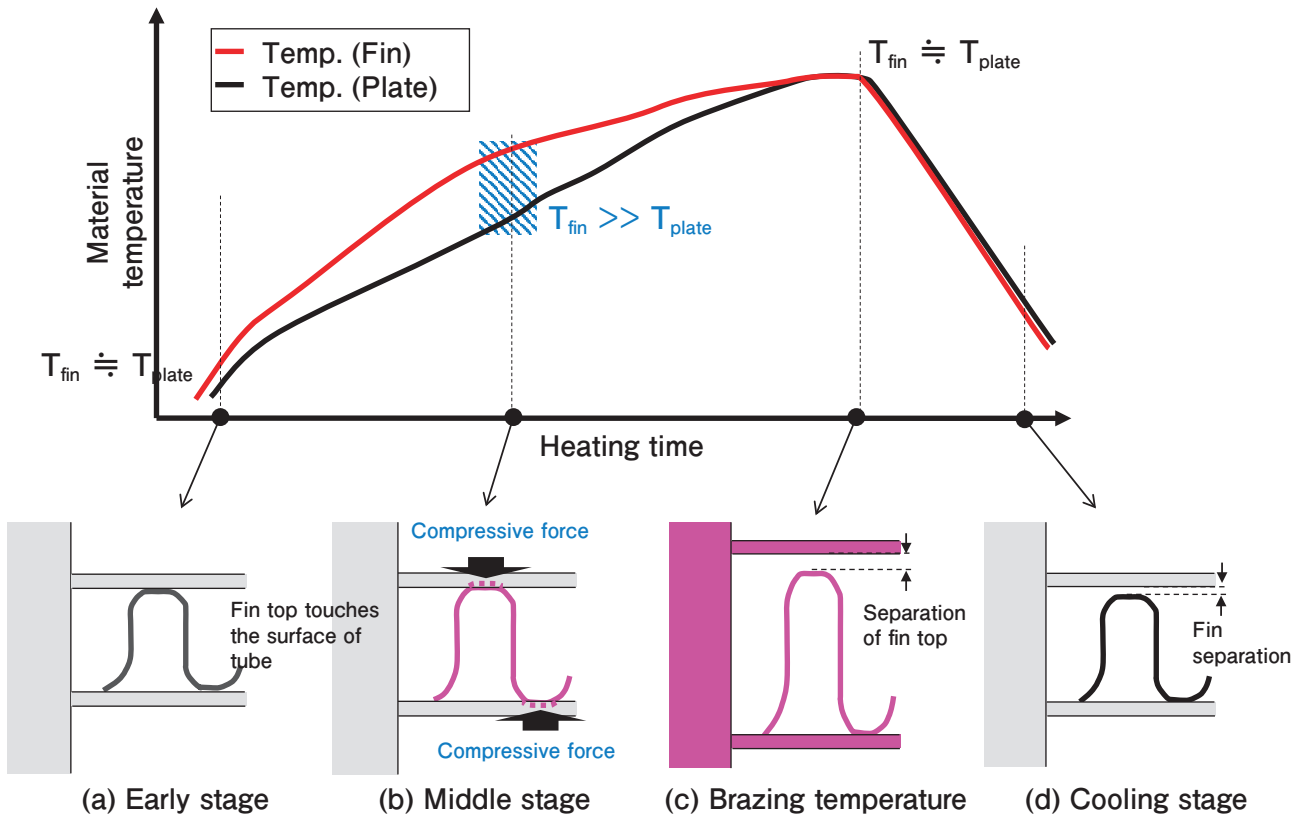


Fig. 14 Mechanism of fin separation.

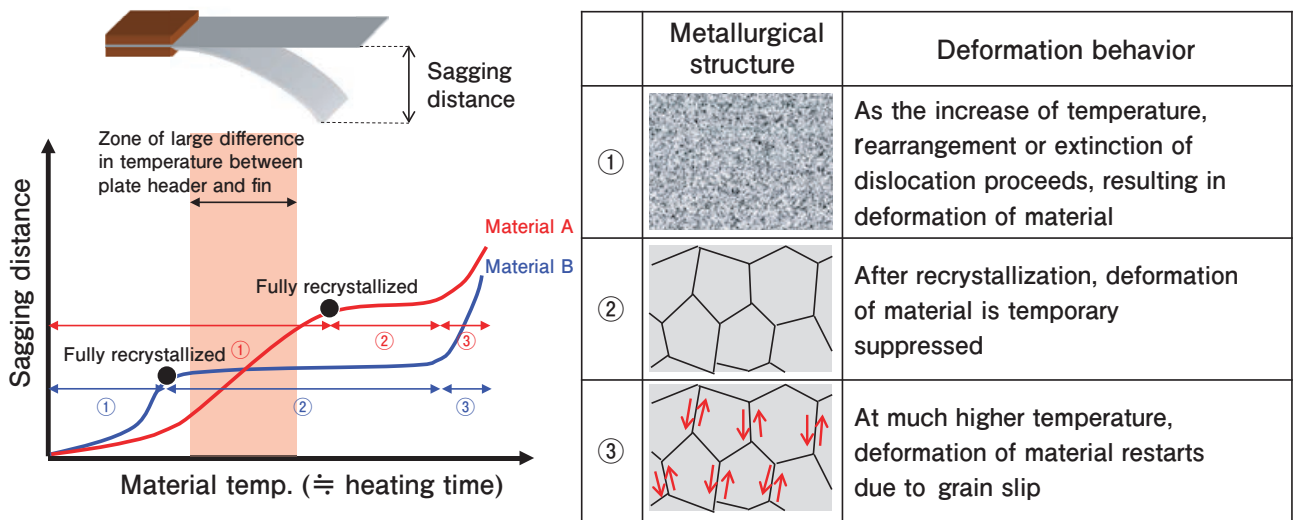


Fig. 15 Relationship between sagging behavior and metallurgical structure.

温度まで垂下量は増加するものの、それ以上温度を上昇させてもほとんど垂下量は変化していない。これは、回復・再結晶中に比べて再結晶完了後の変形抵抗が大きいことによる。このような再結晶挙動の違いは、合金の組成が同じであっても均質化処理条件やHIn材の最終圧延率によって異なる¹⁷⁾。したがって、フィンとプレートの温度差が大きい温度領域よりも低い温度でフィン材の再結晶が完了するような製造条件を選択すれば、上記のフィン剥がれは低減することができる。

4. まとめ

今回取り上げたろう付で生じる不完全部は、メカニズムと対策方法が比較的明確な例である。実際にはこれら以外にも多くのろう付不具合が発生しており、たとえばろう付後の熱交換器のリーク検査でチューブ穴あきなどの不完全部が発見されるケースでも複数の原因がある。これらのろう付不完全部の中には発生メカ

ニズムが未だ不明確なものも多いが、技術の進歩により徐々に解明されつつある。たとえば従来は高温の炉内で起きている現象を捉えることは困難であったが、近年では可視化技術が進化してより詳細なその場観察が可能となっている。新規ろう付技術の発展に伴い、従来とは異なるろう付不完全部の出現も当然ながら考えられるが、それらの困難を乗り越えてアルミニウムのろう付技術がさらに発展することを期待する。

参考文献

- 1) アルミニウムブレージングハンドブック (改訂版), 社団法人 軽金属溶接構造協会, (2003), 91-92.
- 2) 石丸典生, 三浦達夫: 軽金属, **33** (1983), 157-164.
- 3) 池田 洋, 正路美房: 住友軽金属技報, **35** (1994), 43-55.
- 4) 伊藤泰永: UACJ Technical Reports, **4** (2017), 64-76.
- 5) 川瀬 寛, 山口元由, 小山 斉: 軽金属溶接, **28** (1990), 534-539.
- 6) 久富裕二, 正路美房: 軽金属学会第95回秋期大会講演概要 (1998), 239-240.
- 7) 江部陽一: 軽金属溶接, **42** (2004), 435-439.
- 8) Leszek Orman, Hans-Walter Swidersky, Daniel Lauzon: 軽金属溶接, **52-3**, (2014), 24-28.
- 9) 特開2004-25297号公報 (特許請求の範囲, 請求項6).
- 10) アルミニウムブレージングハンドブック (改訂版), 社団法人 軽金属溶接構造協会, (2003), 34.
- 11) 沖 義人, 小笠原明德: 軽金属, **48** (1998), 432-438.
- 12) 東森 稜, 鈴木太一, 安藤 誠: 軽金属学会第138回春期大会講演概要 (2020), 277-278.
- 13) 外山猛敏: 軽金属, **68** (2018), 166-171.
- 14) 内多陽介, 外山猛敏, 鶴野招弘, 泉 孝裕: 軽金属学会第131回秋期大会講演概要, (2016), 41-42.
- 15) アルミニウム材料の基礎と工業技術, 社団法人 軽金属協会, (1985), 31-32.
- 16) 村瀬 崇, 柳川 裕: Furukawa-Sky Review, No. 4 (2008), 43-49.
- 17) 土公武宜, 竹内宏明, 石川和徳, 浅見重則: 古河電工時報, 第86号, (1990), 9-15



山本 大 (Dai Yamamoto)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二開発部,
博士 (工学)



久富 裕二 (Yuji Hisatomi)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二開発部



浸水対策用アルミニウム製止水板「水用心[®]」

黒崎 友仁^{*}, 高橋 昌也^{**}

The Aluminum Lightweight Demountable Flood Barriers “MIZUYOJIN”

Tomohito Kurosaki^{*} and Masaya Takahashi^{**}

1. はじめに

UACJグループは、2022年4月より浸水対策用アルミニウム製止水板「水用心[®]」の本格販売を開始した¹⁾。止水板はゲリラ豪雨などの水害時に建築物内への浸水を防ぐ商品である。近年気候変動などの影響により、水害による被害が増大している²⁾。従来一般的な浸水対策用品は土のうであるが、止水性は高くなく、設置や撤去の労力が大きいという問題があった。そのため土のうよりも止水性が高く、設置や撤去が簡便な止水板が注目されている。水用心はUACJが自社の技術や設備を活用して独自に開発した止水板である。

2. 開発の経緯

水用心は2020年に自社拠点の浸水被害があった際に、社員が自社のアルミニウム製品を活用した対策を考案したことがきっかけで開発された商品である。当時一部の自社内建屋に他社製止水板が既に導入されており、建屋への浸水が防がれていた。しかし一般的な止水板は高価で横展開が難しく、取扱も手間がかかるという利用者の声があった。開発者は自社のアルミニウム押出材を活用できるのではないかと考え、ダブルクリップを用いて安価に簡単に設置できる止水板³⁾の企画開発を進めた。ダブルクリップを用いた止水板の固定方法をFig. 1に示す。また、長年量産しているトラックのアオリ材に注目し、自社の製造ラインや技術を活用した止水板の試作を進めた⁴⁾。

実験レベルの試作・評価を行った後、全社の新領域開発の取組みとも連携し、新規事業テーマの一つとして部門を跨ぐプロジェクト形式で開発がすすめられ

た。従来当社は素材および加工品といった半製品を取り扱う事業が主であったため、企画から最終製品を顧客に提供して利用いただくまでのバリューチェーンを新たに構築する挑戦が必要であった。製造設備を有するUACJ押出加工のメンバと、UACJの新領域開発関係メンバが協力し、モノづくりだけでなく顧客課題の特定など事業開発活動に取り組んだ。

担当役員や周囲の関係者の協力もあり、前例が少ない契約や品質管理、情報管理等の必要な活動を進めることができた。

2021年に商品開発の目途が立ち、実環境でのモニタ評価を実施して本格販売への準備を進めた。最初は社内限定して浸水対策に悩む部署・社員にモニタ協力を依頼した。社内だけでも複数名の応募があり、社外の実環境に水用心を設置する実証試験を行った。続いて、社外のモニタも募集し、より広い範囲の顧客に水用心を提供することが可能か検証した。モニタ検証に



Fig. 1 Example of fixing a flood barrier with double clips.

^{*} (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 研究企画部, 博士 (工学)
Research Planning Department, Research & Development Division, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

^{**} (株) UACJ 押出加工 開発本部 設計・エンジニアリング室, 博士 (工学)
Design & Engineering Section, Marketing & Sales Development division, UACJ Extrusion Corporation, Dr. Eng.

より、当初の想定以上に顧客によって設置環境が多様であり、カスタマイズが求められることがわかった。製品のカスタマイズだけでなく、施工面での工夫や提案が必要なケースも経験し、対応できる範囲を徐々に拡大した。当初は、止水板と3種類の支柱のみのラインナップであったが、様々な設置環境に対して施工費用を抑えて設置するために、約30種類の各種支柱を開発した。ダブルクリップで簡単に取り付けられるモデルから提供を開始したが、あらゆる設置環境において、止水性能と強度を満たすような設計を行い、施工方法も提案する浸水対策を提供する事業に移行しつつある。

3. 共同研究による評価

本格販売を開始し様々な顧客と対話を進める中で、止水性の評価データの必要性が顕在化した。それまでも自社の施設などで実施した止水実験(Fig. 2)の結果を顧客に提示していたが、自社設備であると客観性の確保や定量的な評価が難しかった。また、自社設備ではサイズの制約があり、実験可能な止水高さの限界があった。

そこで、京都大学防災研究所宇治川オープンラボラトリーが所有する設備を利用して止水性の評価を行った。使用した試験設備は幅2,000 mmの水路を有し、高さ2,000 mmまでの止水板を設置可能であり、さらに水を勢よく流す実験も可能であった。まず、止水性評価のために顧客から要求されることが多い止水高さ



Fig. 2 Flood barrier testing at our own facilities. It was not a complete watertight seal, but only a small amount of water leaked.

450 mmのパネルを設置し、水を溜めて所定の時間保持した後の漏水量を計測した。設置時に床面と止水板の密着性を補強する器具を設けた高性能モデルを用いた実験では、Fig. 3に示すように30分保持後も漏水はわずかであった。漏水をふき取って重量を測定する方式で漏水量を算出したところ、最高等級であるWs-6 (JIS A4716)相当の止水性であった。次に止水高さ2,000 mmのパネルを設置し、止水板を超える水位まで流水を流して強度評価を行った。水深2,000 mm部分では、20kN/m²もの水圧がかかるが、計算では十分な強度を有することを確認していた。実験においても、Fig. 4に示される通り、止水高さ2,000 mmまで水位が上がった場合においても止水板や支柱に破損等は発生しなかった。

京都大学で行った止水実験の様子を動画で撮影し、インターネット上で公開^{5,6)}した結果、顧客に水用心の止水性や強度をわかりやすく伝えることが可能となった。



Fig. 3 Flood barrier testing at 450mm water height at Kyoto University facilities.



Fig. 4 Strength evaluation at 2,000 mm water height at Kyoto University facilities.

4. 導入事例

幅広い案件に対応できるように販売開始後も水用心の設置方法や対応サイズが拡張されており、現在では様々な顧客層および設置環境に導入されている。顧客層としては個人、中小企業から大企業まで幅広い納入実績がある。特に、浸水被害経験があり過去に対策導入を検討したが、既存の止水板は高価なため導入できず土のうを利用している顧客層に評価されている。個人顧客から「水用心を導入することにより、雨の日の夜も安心して眠れるようになった」というコメントを受領した事例もある。設置環境としては、幅800 mm程度の扉から、大きな倉庫や工場にある幅10,000 mmを超えるシャッターや搬入口までサイズの幅がある。また、止水高さを高くするために高さ550 mmの止水板を2段積み上げて使用するケースや、直線的に止水板を配置できないためコの字型に止水板を設置するケースにも対応している。

主な事例を以下に示す。**Fig. 5**は店舗の出入口に導入した事例である。床や扉の柱がしっかりしているため標準的な方法で設置が可能である。**Fig. 6**は個人宅の門に導入した事例である。扉の解放部を止水するために幅約14,000 mmを止水できるように複数枚の止水板を接続する方式となっている。**Fig. 7**は工場の搬入口に導入した事例である。柱と柱の間に直線的に止水板を設置することが困難な環境であったため、コの字型に止水板を配置している。**Fig. 8**は止水板を2枚上下に積み、止水高さ1,100 mmに対応した事例である。

5. オープンイノベーションの取組み

近年増加し続ける浸水被害を抑制するという本事業の目的を迅速に達成するためには、優れた技術やサービスを有する他社との共創（オープンイノベーション）が必要不可欠である。UACJグループは素材業を基本とするため、モノづくり面の能力は有しているが、コト・サービスの提供に関する知見は少ない。また急激な進化を続けているデジタル技術を活用した商品・サービスの構築に関する知見も多くないため、専門的知見を有するパートナーとの共創が必要と考えられた。

そこで、本事業の課題のうち自社だけでは解決が難しいものを抽出し、共創パートナーに求める要件を整理した。課題の一つとして、現地調査の簡略化・頻度低下が挙げられた。顧客の設置環境が多様なため現地調査コストが想定以上にかかるリスクが高まっていたため、対策を早期に練る必要があると考えられた。また、

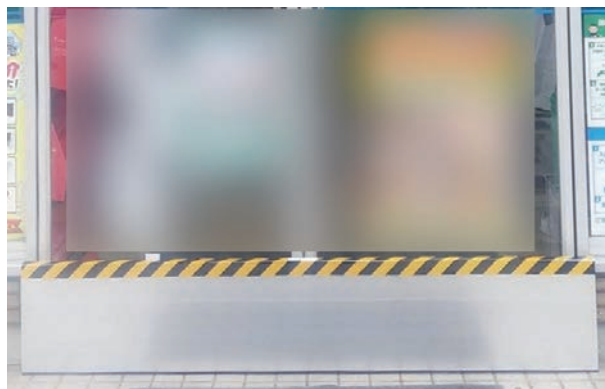


Fig. 5 Example of installation on an entrance door.



Fig. 6 Example of installation on a residential parking space with 14 meters width flood barriers.

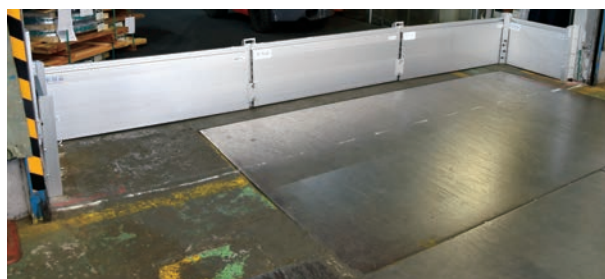


Fig. 7 Example of installation on a factory gateway.

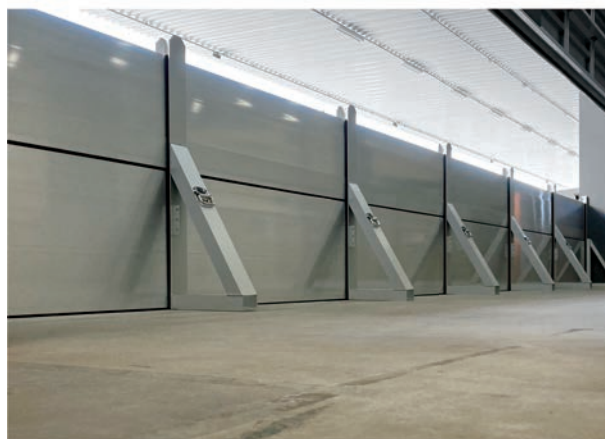


Fig. 8 Example of 1,100 mm water height model using 2 levels of flood barriers.

別の課題として、止水板設置タイミングを適切に通知するサービスの必要性が挙げられた。止水板導入済のユーザから「雨に気づかず止水板を設置せずに浸水してしまった」「土のうよりも設置が楽になったため、雨が強い時はこまめに止水板を設置しているが、空振りが頻発している」という声が上がっており、顧客に適切に価値を提供できていないケースが発生していた。

これらの課題を解決するため、2022年度に愛知県が主催する共創プログラムに参加した結果、2社の共創パートナーとマッチングして2023年度の実証試験計画を合意した⁷⁾。1社目のCalTa社⁸⁾は、撮影動画のアップロードだけで、インターネットブラウザ上の地図基盤に3Dモデルを自動生成するデジタルツインソフトウェア「TRANCITY」を開発・販売しているスタートアップ企業である。本事業の現地調査時に設置環境を動画撮影することで、**Fig. 9**に示すような3Dモデルをいつでも確認し寸法を計測できるようになるので、手戻りや現地調査人員の削減が可能になる見込みがある。2社目のRainTech社⁹⁾は、必要な場所に手軽に設置できるポータブル低コスト雨量・水位計を開発し、その観測データを用いて地域独自の気象・防災情報を住民一人ひとりに提供しているスタートアップ企業である。水用心を導入したユーザに、止水板設置タイミングを検知・通知するサービスを提供することで設置忘れや空振りを削減できる見込みである。

6. おわりに

水用心はUACJグループが保有する技術や設備を活用することで低価格と高い止水性を両立した商品である。従来は土のうで浸水対策をしており、運搬や撤去が大変で苦勞されている方々や、既存の止水板が高価すぎて導入を断念されている方々を中心に、水用心をご提案し導入いただいている。

本事業の推進により浸水被害の抑制に貢献し、UACJグループの理念である「素材の力を引き出す技術で、持続可能で豊かな社会の実現に貢献する。」を体現していきたい。

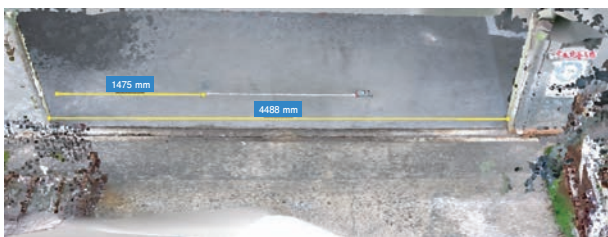


Fig. 9 3D data obtained from video of the installation site using TRANCITY

参考文献

- 1) <https://www.uacj.co.jp/release/20220218.htm>
- 2) <https://www.mlit.go.jp/report/press/content/001499495.pdf>
- 3) 月刊下水道 **45-7** (2022), 48-50, アルミ製止水板「水用心」
<http://www.gesuidou.jp/PDF/2206/48/UACJ.pdf>
- 4) 特開2022-175818, 止水装置
- 5) <https://www.youtube.com/watch?v=oFiNy-7ree8>
- 6) https://www.youtube.com/watch?v=gCdZ3jet_T4
- 7) <https://www.uacj.co.jp/release/20230619.htm>
- 8) <https://calta.co.jp/>
- 9) <https://raintech.jp/>

お問い合わせ

(株)UACJ押出加工

〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号
東京サンケイビル

TEL : 03-6202-3811

E-mail : sales_mizuyojin@ml.uacj.co.jp

Web : <https://nb.uacj-group.com/mizuyojin>

UACJ Extrusion Corporation

Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi,
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan

TEL: +81-3-6202-3811

E-mail: sales_mizuyojin@ml.uacj.co.jp

Web: <https://nb.uacj-group.com/mizuyojin>



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&Dセンター 研究企画部,
博士 (工学)



高橋 昌也 (Masaya Takahashi)
(株)UACJ押出加工
開発本部 設計・エンジニアリング室,
博士 (工学)



折りたたみ可能なアルミニウムパーソナルブース 「origami™ +work」

権藤 隆範*, 田垣内 孝夫**

Foldable Aluminum Personal Booth “origami™ +work”

Takanori Gondo* and Takao Tagaito**

1. はじめに

2020年頃に始まったコロナ禍を契機として、多様なワークスタイルが拡がり、フリーアドレスやリモートワークを導入する企業や、オンラインによる会議や商談の機会が増加している。このような背景下で、UACJはベンチャー事業として「いつでも どこでも あなただけの空間を」をコンセプトに、折りたたみ可能なアルミニウム製品のブランド「origami™」を立ち上げた。「origami™」のブランドロゴはSDGsのカラーを採用している。Fig. 1にブランドロゴを示す。

そして、2022年10月に「origami™」ブランドの第一弾製品として、手軽に快適な空間を作り出し、業務効率化を支援するパーソナルブース「origami™ +work」



Fig. 1 Brand Logo.

(以下、「+work」という。)を上市した。以下、「+work」について紹介する。

2. 特 長

「+work」は、「origami™」のコンセプトをもとに、設置や移動が容易で快適性に優れるという特長(下記①～④参照)をもつ。

- ① 設置工事が不要
 - ▷ 完成品を折りたたんだ状態で納品。
 - ▷ 数分で設置が可能。
 - ▷ 工具や特別なスキルは不要で設置可能。
 - ▷ 設置費不要。
- ② 小スペースに設置可能
 - ▷ 天井が低い場所に設置可能、エレベーターで移動できる高さ。
(折りたたみ時:1,950 mm 展開時:2,100 mm)
- ③ 移動やレイアウト変更の手軽さ
 - ▷ 標準仕様のキャスターと折りたたみ機能により、容易に移動。(折りたたみ機能の概要を Fig. 2に示す。)



Fig. 2 Opening and closing overview.

* (株) UACJ 経営戦略本部 新領域開発部
New Business Development Department, Corporate Strategy Division, UACJ Corporation

** (株) UACJ 金属加工 コーポレート本部 総務人事部
General Affairs and Human Resources Department, Corporate Headquarters, UACJ Metal Components Corporation

- ▷ 設置後に移動してレイアウト変更をしたい場合に最適。
- ▷ 空きスペースを利用した収納に最適。
- ④ ブース内部の快適性に配慮
 - ▷ 製品の構成部材の大部分がアルミニウム製。熱伝導率が高く、設置場所の空調温度を反映。
 - ▷ 冷・暖房のきいた部屋では、ブース内部の温度も室温に近い温度に保たれる。

3. 法令順守

3.1 法令

「+work」を上市するに際し、法令に則るよう設計した。特に以下に配慮した。

- ① 消防予第211号可動式ブースに係る消防用設備等の取扱いを遵守した。
 - ▷ 床面積を3m²以下にし、天井及び壁を不燃材で仕上げた。
 - ▷ 万一ブース内部で火災が発生した場合、外部から目視できる構造とした。
- ② 電気用品安全法により、「+work」は電気用品の区分中「その他の電気機械器具付家具」に属するため、認証機関にてPSE (Product Safety Electrical appliance & materials) 適合性検査試験を実施し、規格要求事項に適合していることが証明された。

3.2 リスクアセスメントと対策

「+work」は、リスクマネジメント強化の観点から、第三者機関による製品安全診断を受けた。具体的には、

Table 1 Measuring cases of sound level test

Case	Sound source	Sound level meter	Remarks
1	Inside	Inside	Sound reverberating inside
2	Inside	External	External volume
3	External	Inside	The volume at which externally generated sounds reach the interior

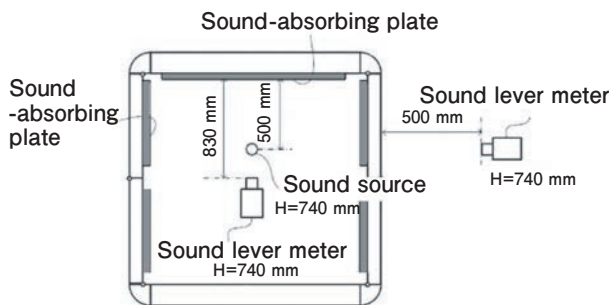


Fig. 3 Equipment layout of cases 1, 2.

製品のライフサイクル（開発～製造・販売～使用・廃棄）のリスクを使用者や使用環境を幅広く想定して洗い出し¹⁾、対策を製品および取扱説明書に織り込んだ。対策においては、必要に応じて弁護士に相談し専門的な助言を受けた。

3.3. 産業財産権

「+work」に関連する先行技術および事例を調査し、独自の技術やデザインについては知的財産権を確保できるよう特許および意匠を出願した。

4. 技術開発

以下、「+work」の開発内容を一部紹介する。

4.1 吸音性能

一般的にブースには、内部からの音漏れや外部からの音の侵入を減らすことが求められる。アルミニウム製の筐体は音を伝播しやすく、「+work」の開発においても吸音性能の向上が必要であった。多くの吸音板の調査結果から、塩化ビニル樹脂とガラスクロス製の複合材料製のものを採用した。以下、吸音性能について検証した結果を示す。

(1) 測定ケース

音源および騒音計の配置を変化させた3パターンの測定ケース (Table 1) を設定した。各測定ケースの音源および騒音計の配置図を Figs 3, 4 に示す。

(2) 測定方法

音源から1000Hzの音を発生し、Table 1に示す機器の配置で音量をそれぞれ測定した。

各測定ケースにおいて、側面吸音板および天井吸音板の有無を変化させた条件で測定し、吸音板の効果を確かめた。

(3) 測定結果

上記測定の結果、天井吸音板有、側面吸音板有の場合、

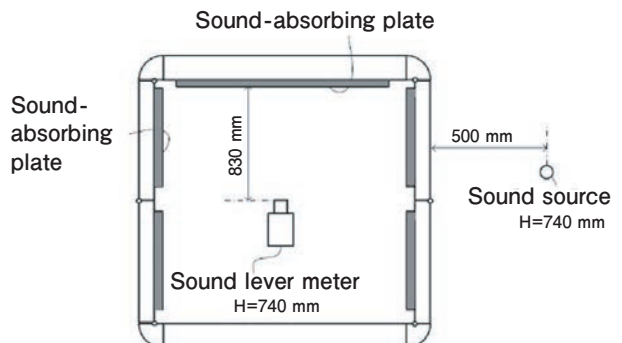


Fig. 4 Equipment layout of case 3.

外部で発生した音が内部に到達しにくく、内部で発生した音が外に漏れにくい、という結果が得られた。測定結果の例を **Table 2** に示す。Table 2 中の () 内の数値は、ハッチング部 (側面吸音板および天井吸音板無) を測定値の基準とした際の音量差である。

吸音板の適切な配置により、Web 会議中の音声などブース内で発生した音が外部に漏れることを抑制できることを確認した。

4.2 内部温度

従来のブースでは、内部温度が高くなってしまったためドアを開けて使用せざるをえないという課題があった。そこで、「+work」における内部温度の変化を測定した。

使用時の内部温度を確認するため、実際にブース内に人が入り、パソコンを使用した状態で内部温度と湿度の変化を計測した。**Fig. 5** に約2時間使用した際の内部温度および湿度の推移を示す。実線は「+work」の内部温度および湿度を示し、四角いプロットは測定開始時のブース外の (周囲の) 室温、湿度を示す。

内部温度は計測開始から徐々に下がり始め、温度上昇は見られなかった。

これは、空調等による影響と考えられる。特に「+work」は、筐体の大部分が熱伝導率の高いアルミニウム製であり、さらに換気扇の働きで給気口や床の隙間部分からの冷気も効率よく内部に取り込まれるため、

Table 2 Measurement results Case. 2

		Ceiling sound-absorbing plate	
		Yes	None
Side sound-absorbing plate	Yes	42.6dB (-21.1dB)	53.3dB (-9.4dB)
	None	54.6dB (-9.1dB)	63.7dB

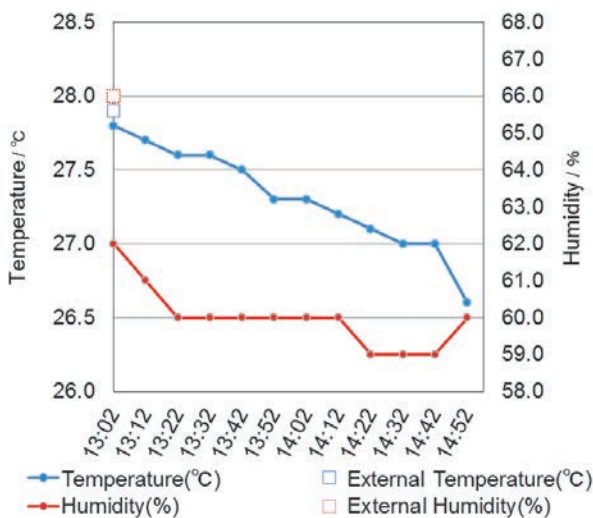


Fig. 5 Variation of inside temperature and humidity of the booth.

ブース内で人が作業をしていたとしても、空調等の影響によってブース内温度が下がるケースがあることが確認された。

4.3 地震への対応

地震大国の日本では、地震を想定した対策が欠かせない。当初から「+work」は震度6レベルで倒れない設計にしている。しかし、計算では予測が難しい要素もあり、実験による検証が必要である。

そこで、「+work」に対して地震波再現試験を行った。

(1) 試験概要

試験概要を **Table 3** に示す。横揺れが大きかった新潟中越地震 (2004年) と、縦揺れが大きかった兵庫県南部地震 (1995年) の地震波形を用いて再現試験を行った。また、ブースの移動に影響する条件として、カーペットの有無およびキャスターロックの有無を変化させ、地震時のブースの挙動を外観観察した。

(2) 試験結果

地震波再現試験を行ったところ、カーペットの有無によるブースの挙動で大きな違いはみられなかったが、キャスターロックの有無による違いが観察された。キャスターロック無の方が揺れに対してブースがすぐに追従して移動しないため、結果的にブースの振動が緩和されて安定する傾向が見られた。**Fig. 6** に再現試験の様子を示す。

Table 3 Outline of simulating earthquakes test

Date	March 6, 2023	
Location	2-1-1 Hodokubo, Hino-shi, Tokyo Meisei University Building No.30 B2F Vibration Test Center, Shinken Co., Ltd	
Test case	Niigata Chuetsu Earthquake (2004)	Hyogo Prefecture Southern Earthquake (1995)
Test conditions	Carpet	Yes or None
	Caster lock	Yes or None
Recorded Items	Acceleration (Gal), Assumed, class	

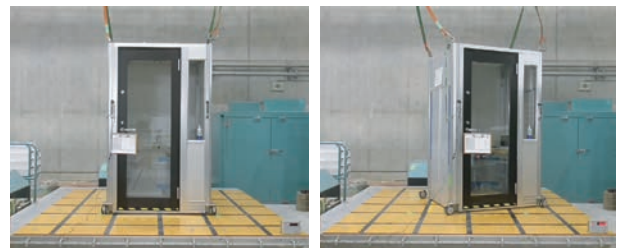


Fig. 6 Appearance during experiment.

5. 「+work」の未来

コロナ禍は落ち着きを見せてきたものの、origamiチームは「+work」の可能性について、一般的なブースの用途にとどまるものとは全く考えていない。折りたたむことが可能で移動して使える特徴を有する「+work」を、例えば、以下に示す様々な場面で活用できると考えている。

- 被災・防災・軍事
- 医療・防疫対応
- イベント

今後もorigamiチームは、この製品の可能性を信じ、SDGsを意識した技術開発を通して、従来の固定観念を打ち破る様々な用途の製品を世の中に届け社会に貢献していきたいと考える。

参考文献

- 1) リスクアセスメント・ハンドブック実務編 2011年6月 経済産業省

お問い合わせ

(株)UACJ 経営戦略本部 新領域開発部
〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号
東京サンケイビル
TEL: 03-6202-2600 FAX: 03-6202-2021

Corporate Strategy Division, New Business
Development Department, UACJ Corporation
Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi,
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan
TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021



権藤 隆範 (Takanori Gondo)
(株)UACJ 経営戦略本部
新領域開発部



田垣内 孝夫 (Takao Tagaito)
(株)UACJ 金属加工 コーポレート本部
総務人事部

アルミニウム製バンパーアセンブリー

田中 晃二^{*}, 雑賀 正章^{**}

Introduction of Lightweight Aluminum Bumper Assembly

Koji Tanaka^{*} and Masaaki Saiga^{**}

1. はじめに

地球環境問題や排出ガス規制から、自動車をはじめとする輸送機器分野には高いCO₂削減目標がある。2015年に採択された持続可能な開発目標 (SDGs : Sustainable Development Goals) を実現するため、輸送機器分野では電動化へのシフトが加速していると同時に、車体の軽量化要求は益々高くなっている。

これまで当社が研究・開発を進めてきた自動車部品の内、本報では国内外で製造中の軽量高剛性アルミニウム製バンパーアセンブリー事例について紹介する。

2. アルミニウム製バンパーアセンブリー事例

2.1 海外編

現在、当社子会社であるUACJ Automotive Whitehall Industries Inc. (以下、「UWH」) では、**Fig. 1** (a), (b) に示すバンパーアセンブリー製品を北中米拠点にて量産中である。

本製品の特徴は (a), (b) 共に全て6000系アルミニウム合金押出材で構成されており、部品点数削減による軽量化のため、従来のボルト締結構造から材材同士を組み合わせた溶接一体構造になっている点である。また、バンパーレインフォース材の両端部は、車両フロント部の高意匠デザインをキープさせるために、既存のバンパーレインフォース品よりも深い曲げ角度を有しており、中空部の有るホロー断面形状 (a) と、中空部の無いソリッド断面形状 (b) のそれぞれがシワの発生を抑制できる押出断面形状を有し、且つ曲げ精度の高い加工方法を選定して、常時曲げデータを収集しフィードバックすることで、高品質なバンパーアセン

ブリー製品の大量生産を可能としている。この他、溶接後の寸法精度確保のために、溶接時の入熱制御により、熱歪を抑制したアルミ溶接手法で一体構造品を量産中である。

2.2 国内編

現在、当社グループ会社である(株)UACJ金属加工(以下、「UMC」)では、**Fig. 2** (a), (b) に示すバンパーアセンブリー製品を国内拠点にて量産中である。特に、(a) はフロント部のバンパーレインフォースであり、(b) は衝突荷重の更なる軽減を目的とした (a) の下部に設置する、いわゆる第二バンパーレインフォースと称されるものである。

本製品の特徴は、(a), (b) 共にレインフォース材に高



(a) Hollow section bumper reinforcement.



(b) Solid section bumper reinforcement.

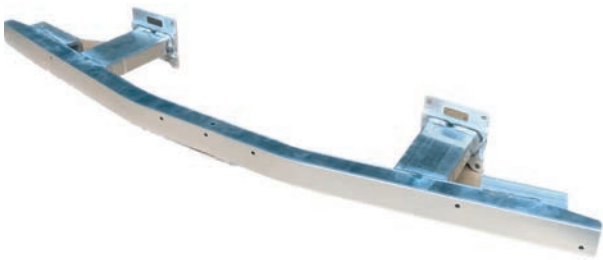
Fig. 1 Lightweight aluminum front bumper assembly (Mass production by UWH).

^{*} (株) UACJ 自動車部品事業本部 製造統括部
Manufacturing and Production Engineering Department, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation

^{**} (株) UACJ マーケティング・技術本部 モビリティテクノロジーセンター 製品開発部
Product Design & Development Department, Mobility technology Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation



(a) Front bumper reinforcement.



(b) Second bumper reinforcement.

Fig. 2 Lightweight aluminum front bumper assembly
(Mass production by UMC).

強度7000系アルミニウム合金ZK170(当社呼称)押出型材を適用することで、部材の薄肉軽量化を実現した点である。また、それ以外の部品は全て6000系合金押出型材で構成されており、型材同士を組み合わせた溶接一体構造になっている点である。さらに、構成部品の全ては、溶接性に配慮した部品配置と入熱制御した溶接により安定した溶接品質で一体化され、同一溶接組立てライン内で異なる製品仕様に対応できるラインで量産中である。

3. おわりに

CO₂削減による地球温暖化防止を実現するためには、車両のEV化、軽量化は避けて通れない課題である。

UACJグループでは、今後もアルミニウムの特徴を活かした新製品・新技術の開発を推進していくと共に、開発(国内)から量産(国内外)までを一括企画することで、手戻り無しのモノ作り開発を深化させ、更なる品質向上と、将来のEV化に必要とされる製品技術、製造技術に関する研究・開発を加速させる予定である。

お問い合わせ

(株)UACJ 自動車部品事業本部 営業部
〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号
東京サンケイビル
TEL: 03-6202-2600 FAX: 03-6202-2021

UACJ Corporation,
Automotive Parts Business Division,
Sales Department,
Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi,
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan
TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021



田中 晃二 (Koji Tanaka)
(株)UACJ
自動車部品事業本部 製造統括部



雑賀 正章 (Masaaki Saiga)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
モビリティテクノロジーセンター 製品開発部



アルミホイルを接点とした消費者との共創

竹村 沙友理^{*}, 渡邊 貴道^{**}, 黒崎 友仁^{***}, 荒木 俊雄^{****}, 加藤 勝也^{*****}

Co-creation with Consumers Using Aluminum Foil.

Sayuri Takemura^{*}, Takamichi Watanabe^{**}, Tomohito Kurosaki^{***},
Toshio Araki^{****} and Katsuya Kato^{*****}

1. はじめに

アルミニウムはその特性の多彩さから様々な分野で活躍している。しかし、昨今は社会変化や技術革新のスピードが速くなっており、このような時代の中で企業が社会に貢献するには、特性の高機能化に関する技術確立だけでなく、新用途への展開に向けた製品開発も重要である。そのためには、従来認識の外のニーズや用途に対する知覚が非常に重要となる。

近年のマーケティング理論¹⁾で提唱される購買プロセスのフレームワーク5A（認知，訴求，調査，行動，推奨）では、顧客にブランドのファンになってもらうことが重要と言われており、そのためには消費者との多様なコミュニケーションが必要となる。この新たなコミュニケーションにより、新たなニーズに対する知覚が期待できる。ただし、B to B企業は消費者との接点を確保することは簡単ではなく、その手法に苦戦してきた。

そもそも消費者にアルミニウムの魅力に気付いていただく場がない、ならばこちらから出向いてはどうだろうかという考えの元、消費者に馴染みの深いアルミホイルを接点とした交流を試みた。消費者自身にアルミニウムのすばらしさを体感いただくこと、および当社の将来ビジネスの機会創出のための仕掛けづくりを目的として掲げ、交流機会としては各種イベントへのブース出展を選択した。これまでに開催したブースの

内容、イベントの様子および消費者の方々からの反響などをここに報告する。

2. 出展ブースの内容

暮らしと密接なアルミ製品を通じて、消費者や他企業からの参加者、さらにUACJ社員自身が改めてアルミニウムの可能性を体感できる内容とした。具体的内容をFig. 1に示す。ブースでは、マイホイルPLUSTMで紹介している災害時のアルミホイル活用法を引用し、アルミホイルがどんな場面で、どんな特性により活用できるのかを体験いただくようにした。モノをただ見せたり、提供したりするのではなく、参加者の方々が驚きと楽しみを持って自ら工夫できる体験を価値として提供した。

このような内容の展示ブースでは、消費者との直接交流が実現され、消費者からの生の声の聞き取りによる新規ニーズの獲得や新規顧客との接点が期待できる。同時に、新商品やPRコンテンツの仮説検証の場としても活用可能であり、アルミホイルの体験ブースだけでなくUACJが持つ防災製品の展示も行った。

3. 出展イベントの紹介

出展したイベント一覧をTable 1に示す。2022年7月～2023年9月の間に8件のイベント等に参加した。

^{*} (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第三開発部
Development Department III, Research & Development Division, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

^{**} (株) UACJ 経営戦略本部
Corporate Strategy Division, UACJ Corporation

^{***} (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 研究企画部, 博士 (工学)
Research Planning Department, Research & Development Division, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

^{****} (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第二研究部, 博士 (工学)
Research Department II, Research & Development Division, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.

^{*****} (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部
Research Department I, Research & Development Division, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

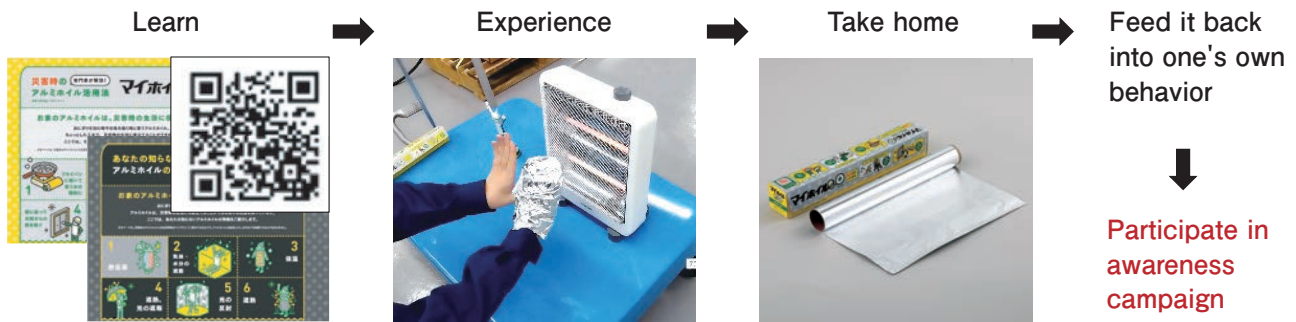


Fig. 1 Booth concept.

4. 出展効果と反応

イベントの様子を Fig. 2 および 3 に示す。いずれのイベントでも UACJ ブースに多くの参加者に足を止めていただけ、ブースでの体験への参加や活発な意見交換が行われた。日用品メーカーから防災用途に関わる協業のお誘いもあり、従来のコネクションでは得られない交流・商談機会の獲得にもつながった。体験はブースに滞在頂ける時間の確保に有効であり、水用心™ や水の架け橋™ といった防災製品の紹介につなげる役割も果たした。

ブースを体験した参加者からは「アルミホイルが暮らしの役に立つなんて目から鱗だった」、「もっと早く知りたかった」との意見が寄せられ、体験により子どもや大人の笑顔が見られたことも印象的であった。消費者自身にアルミニウムのすばらしさを体感いただける交流機会であったと考える。一方で、改めてアルミニウムが持つ可能性の啓蒙の機会を増やす必要性を感じた。

来訪者数及びメディア掲載件数の実績を Table 2 に示す。いずれのイベントにおいても、メディア掲載件数が多く、UACJ の知名度向上にもつながったと考える。

また、イベント全体をみても比較的集客力のあるブースであったと思われる、主催団体からは「素材メーカーがその知識を世の中に還元することは社会貢献につながっている」、「アルミホイル体験ブースを自社イベントでもぜひ取り入れさせてほしい」とのお褒めの言葉もいただいた。参加した UACJ 社員自身も消費者の生の声や反応を体感することで、「自身が思っている以上にアルミニウムが知られていないのが驚きであった」や「思わぬ会社から相談をいただいた」などの貴重な経験も得られている。

フィリップ・コトラーが提唱するマーケティング 4.0 において、顧客のファン化に重要な要素は次の 3 点とされている。① 予期せぬ驚きから生れる。② 個人的なもので、それを体験する人だけが生み出すことができ

Table 1 List of exhibitions at where we have set up experience booths.

Title	Date
MINATO Disaster Prevention Event	July 23, 2022
Handicrafts Workshop	July 30, 2022
MOSHIMO Fes SHIBUYA	September 3 & 4, 2022
Radio KAWAGOE	September 24, 2022
DOKIDOKI BO-SAI Fes	October 10, 2022
BO-SAI School	October 30, 2022
KOBE Disaster Prevention Event	January 29, 2023
Aichi Start-up Fes	May 19 & 20, 2023
MOSHIMO Fes NAGOYA	May 27 & 28, 2023



Fig. 2 BO-SAI School



Fig. 3 Handicrafts Workshop

Table 2 Results of number of visitors and publications.

Title	Location	Number of visitors		Number of publications			
		official announcement	UACJ booth*	TV	Radio	Newspaper	SNS
MINATO Disaster Prevention Event	Nagoya, Aichi	480	200				4
Handicrafts Workshop	Isesaki, Gunma	30	30				3
MOSHIMO Fes SHIBUYA	Shibuya, Tokyo	20460	550	2			8
Radio KAWAGOE	Kawagoe, Saitama	300	200		1		2
DOKIDOKI BO-SAI Fes	Toshima, Tokyo	5000	250	1			4
BO-SAI School	Minato, Tokyo	500	250			1	1
KOBE Disaster Prevention Event	Kobe, Hyogo	500	300			1	1
Aichi Start-up Fes	Nagoya, Aichi	-	300				4
MOSHIMO Fes NAGOYA	Nagoya, Aichi	46000	2400	1			6

* The number is calculated from the official announcement and the number of aluminum foils distributed.

る。③伝染力がある。本活動は、これら3つの要素を満たした活動になりつつある。

5. おわりに

イベントへのブース出展は消費者と接点を持つ貴重な場であった。同時にアルミニウムの啓蒙やビジネス機会創出のための仕掛けとしても機能したと考えている。

このような活動を続け、持続可能で豊かな社会の実現に向けて消費者と共創し、社会に貢献していきたい。

参考文献

- 1) フィリップ・コトラー：コトラーのマーケティング4.0 スマートフォン時代の究極法則，朝日新聞出版，(2017)，81-91.



竹村 沙友理 (Sayuri Takemura)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第三開発部



渡邊 貴道 (Takamichi Watanabe)
(株)UACJ 経営戦略本部



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 研究企画部,
博士 (工学)



荒木 俊雄 (Toshio Araki)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第二研究部,
博士 (工学)



加藤 勝也 (Katsuya Kato)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部



UACJ Participation in Conference Aluminum Brazing 2023 at Düsseldorf, Germany

Alex Boudewijns *

On May 23 and 24 in 2023, we participated in the International Congress and Exhibition on Aluminum Brazing and Aluminum Heat Exchanger Technologies for Automotive and HVAC&R in Düsseldorf, Germany. Over 200 participants from 28 countries, 15 exhibitors and sponsors were part of this year's conference. Our participation included a wide range of members of the UACJ heat exchanger and brazing group with colleagues from Group/Partner companies in Europe as shown in **Fig. 1**, UACJ R&D in Nagoya Japan and Ruyuan Dongyangguang UACJ Fine Aluminum Foil Co., Ltd in China.

For this year's event, the UACJ Group successfully participated in 2 conference presentations on "Brazing atmosphere and heating rate" held by Mr.

Suzuki and "Monobraze fin stock" held by Mrs. Totani as shown in **Fig. 2**, and a nice display in the exhibitor area as shown in **Fig. 3**. The audience very well received both presentations !

It was a great opportunity for the group to underline our strong technology base and global leadership for these markets. Also, it was the first time to jointly participate in the flat-rolled and extrusion business that focuses on the same customers and markets, together with technical and commercial team members from around the globe.

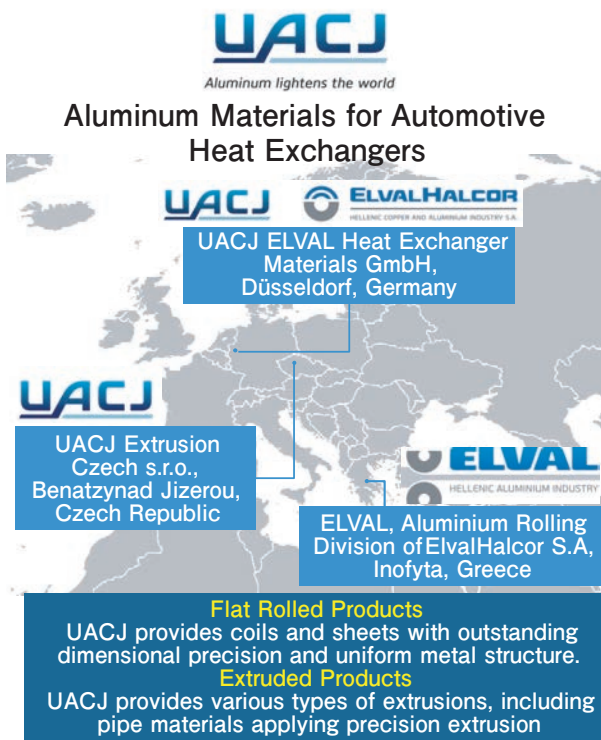


Fig. 1 UACJ group/partner companies for automotive heat exchangers.



Fig. 2 UACJ presentations at the conference.

* Commercial Director, UACJ ELVAL HEAT EXCHANGER MATERIALS GmbH.



Fig. 3 UACJ booth in the exhibitor area.

In this year's event, many of the contributions were related to how future E-mobility will impact thermal management and braze materials and also related to the future importance of creating more

sustainable materials and processes for heat exchangers and brazing that will have to include recyclability.

Technical representatives from most of our customers, like DENSO, MAHLE, HANON, DANA, VALEO, MODINE, and DAIKIN, were present and we were able to have meetings to exchange information about our mutual activities.

The next conference will take place in 2025 and we are already looking forward to it.



Alex Boudewijns
UACJ ELVAL HEAT EXCHANGER
MATERIALS GmbH



思いつくまま*

箕田 正**

Writings Just as They Occur to Me*

Tadashi Minoda**

第24回軽金属学会功労賞の授与にあたり、会誌「軽金属」の「随想」への執筆の機会を得ることが出来た。本文の執筆にあたり、「随想」を広辞苑で調べると、「思いつくまま。折に触れて感じたこと。また、それを書き留めた文章」と書かれていたので、以下に思いつくまま感じたことを綴る。

私は1990年4月に住友軽金属工業株式会社(現:株式会社UACJ)に入社し、最初はTi-Al金属間化合物や急冷凝固粉末合金の実用化研究に微力ながら携わり、1993年4月よりアルミニウム合金押出材と板材の研究開発に従事した。企業の研究開発の目的は、製品開発、生産性向上、品質向上などが最優先であるが、一方で普遍的な事象に対する真理の追求・解明があってこそ、先の目的が果たせるといえる。そこで種々の実験を行う中で疑問に思ったことを深掘りし、一般化して学会で発表することになる。ここで印象に残っているのは、当時の部長であった土田氏が「学会発表は、論文文化してからにしろ」と言っていたことであり、軽金属69巻10号の随想でその思いの一部が綴られていると感じている。実際にはある程度データが出たところで講演発表を申し込み、それからメカニズムの解明に励むので、発表の前に論文文化したことはないが、上司の吉田氏から「学会で発表したからには、論文にしろ」と指導を受け、軽金属学会での14件の講演発表に対し、11件の論文を発表している。残り3件のうち、1件は2回分の講演内容を1つの論文にまとめたものであり、残り2件は条件を秘匿したかったために論文文化しなかった。どちらも講演発表から15年以上経過しているので、そろそろ論文文化しても良いかと考えている。論文文化した研究については、全て国際会議で発表を行ってきた。国際会議は社費で海外旅行ができるチャンスなので、それが大きなモチベーションになっている。また国際会議のバンケットでは、わざわざ日本人以外のテーブルにつき、拙い英語でコミュニケーションを取ることを楽しみにしてきた。最初は不安があるが、お酒が入って気が大きくなると、お互いの国の文化について語り合ったりして、良い経験をしてきたと思う。

学協会活動で印象に残っているのは、平成9年に伊藤吾朗先生が軽金属学会で設立された「粒界近傍の材料物性研究部会」である。ここでは集合組織形成も含めた

材料組織制御に関する議論が活発になされ、大変勉強になった。また各先生方や、他社の研究者と面識をもつことができ、後の研究活動に大いに役立っている。研究部会は普段の講演大会ではできない、深い議論ができることが最大の特長であるが、研究部会の後の懇親会でさらに打ち明け話もできることが大変良いことと思う。コロナ禍以降はWeb開催やWebと対面のハイブリッド開催が多く、懇親会の機会が減少しているが、工夫しながらコミュニケーションが取れば良いかと思う。研究部会の方向性を導くという点では熟練研究者の参加も必要であるが、若手のスキルアップという点では研究部会は非常に良い場であり、なるべく若手が参加できるように配慮している。

研究活動において、基礎となる知識は不可欠なものであるが、これが先入観になってしまうと時として誤った判断を導くことがある。20年ほど前に自動車板材の開発を担当していた時、6000系合金の工場試作で工程変更したところ、曲げ性の悪いものが出来たことがある。当時は集合組織が曲げ性に影響するという知見がなく、6000系の曲げ性には粒界組織が影響するとの先入観から粒界析出に注目したため、なかなか原因が分からなかった。その後の検討から集合組織が影響していることが分かったが、社内でも集合組織と曲げ性の関係を認知してもらうのに時間を要した。それ以来メカニズムの解明を進めるには、先入観を排して広い視野から事象を見つめることが重要であることを意識している。

これまで30年程度、企業研究者として活動してきたが、追及できていない真理がまだまだ無数にある。これまで新しい発見があると、わくわくしながら深掘りしてきたが、初心を忘れることなくこれからも真理の追求を続けていきたいと思う。

本文を読んでくださった皆様のご活躍を祈念して、締めくくる。



箕田 正 (Tadashi Minoda)

(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&Dセンター 第一研究部
博士(工学)

* 本稿の主要部分は、軽金属, 72 (2022), 288 に掲載。

The main parts of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 72 (2022), 288.

** (株)UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部 博士(工学)

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



“Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge” への参加

黒崎 友仁*, 大谷 良行**, 渡邊 貴道***

Participation in “Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge”

Tomohito Kurosaki*, Yoshiyuki Oya** and Takamichi Watanabe***

1. はじめに

UACJグループが掲げる長期経営ビジョン「UACJ VISION 2030」¹⁾に示される貢献領域の一つに、新規領域の創出・拡大がある。アルミニウムや自社の強みを活かして、モビリティ/ライフスタイル・ヘルスケア/環境・エネルギーの3分野に事業展開を目指している。

新規領域での事業展開を推進するためには同じ課題に取り組むパートナーとの共創が不可欠である。なぜなら、適切なパートナーと共創することで自社だけでは解決できなかった課題を解決することや、実現スピードを各段に速くすることが可能だからである。

2. 参加に至った経緯

これまで培ってきた既存事業のステークホルダーとの強固な関係を活かした共創活動に加え、新規領域においては従来接点がなかったパートナーとの共創にも挑戦する必要がある。特に近年は社会の変化が急激であるため、新たな技術やサービスを生み出しているスタートアップ企業との連携が重要と考えられた。また、UACJは事業を展開する地域との共生を大切に考え、積極的な地域貢献を進めている。そのため、UACJの主要拠点の一つとして名古屋製造所およびR&Dセンターを有している愛知県の特徴を活かした活動を検討した。

そこで、愛知県が実施するスタートアップ企業と地域の事業会社との共創をサポートするプログラムに注目した。愛知県は「Aichi-Startup戦略」²⁾を2018年に策定し、スタートアップ・エコシステムの形成に力を入

れており、毎年複数のプログラムを開催している。その中で、特に自社の状況に適していると考えられた2022年度の“Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge”³⁾(以下、共創プログラムとする)への参加を検討した。

3. プログラムの流れ

3.1 事前準備

共創プログラムへの参加に際し、事前に目的や活動内容を確認した。過去に2年開催されているプログラムであったため、過去の参加企業の知見を共有するイベントが開催され事前に実例を知ることができた。また、運営事務局との個別面談にて具体的な活動内容を相談した。

3.2 共創パートナー募集テーマ策定

プログラム参加後は、運営事務局の支援を受けながら募集テーマの具体化とパートナー向けの発信内容を吟味した。既に社内で推進している新規領域関連プロジェクト3件(Figs. 1~3)を題材に、自社に足りない要素を整理し、パートナー企業に期待する要件を特定した。

3.3 パートナー募集

パートナー募集は愛知県や運営会社が保有する種々のネットワークを活用して国内外のスタートアップ企業に対して発信された。約2ヵ月の募集期間を経て国内外のスタートアップ企業18社から応募をいただいた。

* (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 研究企画部, 博士(工学)
Research Planning Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 研究企画部, 博士(工学)
Research Planning Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.

*** (株) UACJ 経営戦略本部 兼 マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第三開発部
Corporate Strategy Division, Development Department III, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation.



Fig. 1 The aluminum lightweight detachable flood barriers “MIZUYOJIN”



Fig. 2 Real-time opening detection

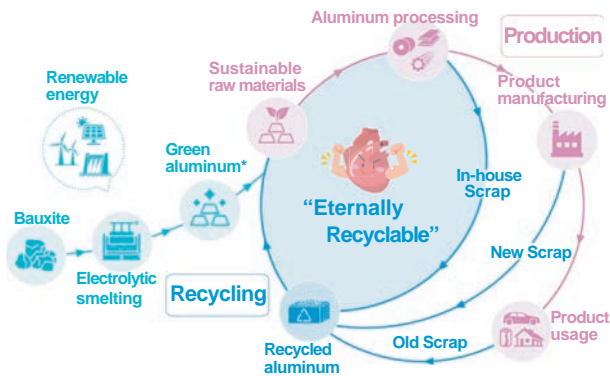


Fig. 3 Green technology⁴⁾

3.4 共創プラン策定

運営事務局と協議した結果、応募企業の中から共創プラン策定を進めるパートナー企業4社が決定された。年度末のプログラム成果発表に向けて約3か月間、各パートナー企業と共同で検証活動を進め、共創プランを具体化した。また、社内で前例がない取組みとなることが想定されたため、社内関係部門および意思決定者への進捗情報共有と合意形成にも取り組んだ。

4. 共創プラン

プログラム内で策定された共創プランのタイトルをTable 1に示す。これらの共創プランは2023年3月23日に開催されたAICHI INNOVATION DAY⁴⁾にて各パートナー企業から発表された。社内関係者にも当日参加の声掛けを行い、パートナー企業のプレゼンを直接届ける機会となった。

Table 1 Co-Creation plan⁵⁾

Theme	Start-up partner	Co-Creation plan
Flood barrier	RainTech	Providing a system that notifies when to install the flood barriers using a rainfall observation device that utilizes IoT technology.
Flood barrier	CaITa	Improved productivity of the flood barriers installation process through the use of digital twin technology.
Real-time opening detection	Godaam Technologies	Enhanced security measures for packages during logistics using opening detection aluminum foil.
Green technology	Enevo Japan	Promote accurate separation and sorting of aluminum waste.

5. 今後の展望

上述の4つの共創プランのうち、2件については2023年度に実証試験を開始している⁶⁾。共創パートナーとは、単なる受発注の関係や、完成された事業同士の連携関係ではなく、共通の課題解決に向けて両社が持つものを持ち寄って新たな事業を共に創る関係で取組みを進めている。この共創により、自社単独で取組むよりも速く、多くの価値を社会に提供できる実感を得ている。今後も新規領域のテーマを中心に様々なパートナーとの共創活動を推進していきたい。

参考文献

- 1) https://www.uacj.co.jp/ir/policy/long_term_vision.htm
- 2) <https://www.pref.aichi.jp/uploaded/attachment/282849.pdf>
- 3) <https://aichissccc2022.com/>
- 4) <https://www.uacj.co.jp/english/ir/policy/feature12.htm>
- 5) <https://www.pref.aichi.jp/press-release/innovationday.html>
- 6) <https://www.uacj.co.jp/release/20230619.htm>



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki)
 (株)UACJ マーケティング・技術本部
 R&Dセンター 研究企画部,
 博士 (工学)



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
 (株)UACJ マーケティング・技術本部
 R&Dセンター 研究企画部,
 博士 (工学)



渡邊 貴道 (Takamichi Watanabe)
 (株)UACJ 経営戦略本部
 兼 マーケティング・技術本部
 R&Dセンター 第三開発部


 公表資料一覧

2023年1月から2023年12月までに公表した資料

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2023 to Dec. 2023

■ 論文

No.	題目	著者	掲載誌
1	Change in oxygen reduction reactivity of intermetallics: A mechanism of the difference in trenching around Al-Fe and Al-Fe-Si particles on AA1050 in NaCl	(Tohoku Univ.) Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara (UACJ) Yoshiyuki Oya, Takahiro Momii (Univ. S&T Beijing) Ying Jin	J. Electrochem. Soc., 170 (2023), 021503
2	Numerical analysis of channel-type segregations in DC casting aluminum slab	(UACJ) Keisuke Kamiya (Tohoku Univ.) Takuya Yamamoto	TMS Light Metals 2023 (2023), 989-996
3	Influence of initial extruded microstructures of Al-4.4Zn-1.4Mg alloy flat bar on VDA bendability	(Nagaoka Univ. of Tech.) Amalina Aina Kaharudin, Ran Saeki, Tomoyuki Homma (UACJ) Mai Takaya, Tadashi Minoda	Materials Transactions, 64-2 (2023), 421-428
4	Effects of Sc and Zr addition on the mechanical properties of 7000 series aluminum alloys	Mai Takaya, Koji Ichitani and Tadashi Minoda	Materials Transactions, 64-2 (2023), 443-447
5	Heterogeneous nucleation behavior of solidified primary Al phase on agglomerated TiB ₂ particles in aluminum-copper alloy: Study by synchrotron radiation multiscale tomography	(AIST/Toyohashi Univ. of Tech.) Shogo Furuta (UACJ) Akihiro Minagawa (AIST) Yuichiro Murakami, Naoki Omura (JSRRI) Akihisa Takeuchi, Masayuki Uesugi (Toyohashi Univ. of Tech.) Masakazu Kobayashi	Materialia 25 (2023), 101763.
6	Clarification of the anodic dissolution behavior of metallurgical structures during electrorefining of Al-Mn alloys in an EmImCl-AlCl ₃ ionic liquid	(UACJ/Hokkaido Univ.) Jyunji Nunomura (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushim, Mikito Ueda (UACJ) Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	Electrochimica Acta, 460 (2023), 142601
7	ろう付中の炉内雰囲気と昇温速度が及ぼす Al-Siろう材のフラックスろう付性への影響	鈴木太一, 山吉知樹	軽金属, 73 (2023), 230-237
8	7000系アルミニウム合金の機械的性質におよぼす Sc, Zr 添加の影響	高谷 舞, 一谷幸司, 箕田 正	軽金属, 73 (2023), 328-331
9	Al-4.4Zn-1.4Mg 合金押し出し板材の VDA 曲げ性に及ぼす初期組織の影響	(長岡技科大) アマリナ アイナ カハルディン, 佐伯 蘭, 本間智之 (UACJ) 高谷 舞, 箕田 正	軽金属, 73 (2023), 382-388
10	難燃性マグネシウム合金とアルミニウム合金との爆着クラッド材の界面析出層に及ぼす焼鈍温度の影響	(UACJ) 森 久史, 箕田 正, 加藤勝也, 田中宏樹 (名工大) 成田麻未, 浅井康之介 (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正	軽金属溶接, 61 (2023), 362-367
11	時系列データに対する機械学習モデルによるアルミニウム溶解プロセスの最適化	蓬田翔平, 榎川佐保, 山本佑樹	casting 工学, 95 (2023), 539-545
12	Difference in precursory process of intergranular corrosion of aged Al-Cu and Al-Cu-Mg alloys in 0.1 M NaCl	(Tokoku Univ.) Hiroki Yoshida, Masashi Nishimoto, Izumi Muto, Yu Sugawara (UACJ) Mai Takaya, Yoshihiko Kyo, Tadashi Minoda	J. Electrochem. Soc., 170 (2023), 111501
13	Anodic dissolution behavior of Al alloys containing Al ₆ Fe or β-AlFeSi in EmImCl-AlCl ₃ electrolyte during electrorefining	(UACJ/Hokkaido Univ.) Jyunji Nunomura (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda (UACJ) Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	J. Electrochem. Soc., 170 (2023), 122501
14	Al-Zn-Mg 合金の微細組織形成に及ぼす焼き入れ速度の影響	(UACJ) 愛須優輝, 一谷幸司, 田中宏樹 (名古屋大) 齋藤元貴, 武藤俊介 (あいちSR) 岡島敏浩	軽金属, 73 (2023), 616-621

■ 解説 (コラム等含む)

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	飲料缶用アルミニウム合金板の開発における集合組織の解析と制御	工藤智行	ぶらすとす, 6-61 (2023), 29-33
2	ダイバーシティリレーエッセイ～様々なひとの多様な視点～まわるまわる, 5回対称	田中宏樹	軽金属, 73 (2023), 49
3	学会便り 第143回秋期大会報告 第43回「若手の会」および「若手育成のための合同会合」	愛須優輝	軽金属, 73 (2023), 53
4	高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の直流エッチング挙動に及ぼす材料特性の影響	大澤伸夫	軽金属, 73 (2023), 62-68
5	第14回東海支部女性の会「工場見学会」開催報告	富野麻衣	軽金属, 73 (2023), 95
6	アルミニウム合金板の成形加工特性	八野元信	素形材, 64-2 (2023), 16-22
7	溶接・接合継手の試験シリーズ:アルミニウムの物理分析法	佐々木勝寛, 富野麻衣	軽金属溶接, 61 (2023), 97-109
8	小山田記念賞 低CO ₂ リサイクルアルミ材の開発	(UACJ) 山崎裕貴, 永井健史, 蔵本 遼, 中西英貴, 竹田博貴 (トヨタ自動車) 浅井千尋, 倉本 剛, 西川直樹, 増田勇也	軽金属, 73 (2023), 175-179
9	樹枝状多孔質層形成による高密着性発現	中島大希, 京 良彦, 箕田 正	表面技術, 74 (2023), 208-211
10	溶接・接合継手の試験シリーズ:アルミニウムの化学分析	清水ゆかり	軽金属溶接, 61 (2023), 188-194
11	巻頭言 会長就任のご挨拶	平野清一	軽金属, 73 (2023), 259
12	随想 アルミニウムのデザイナー	戸次洋一郎	軽金属, 73 (2023), 310
13	ダイバーシティリレーエッセイ～様々なひとの多様な視点～子どもの成長とダイバーシティ	黒崎友仁	軽金属, 73 (2023), 343
14	「FSWを振り返る一次の30年に向けて」シリーズ: UACJにおけるFSWの技術開発と適用の変遷	増田章太	軽金属溶接, 61 (2023), 368-373
15	LMコラム アルミニウム合金における結晶粒微細化に関する研究	皆川晃広	軽金属, 73 (2023), 518
16	第196回腐食防食シンポジウム報告-自動車腐食防食の現状と課題-(第3回自動車腐食分科会の活動報告)	(マツダ) 山根貴和, (ホンダ技研) 和泉浩一郎, (UACJ) 村田拓哉, (トヨタ自動車) 川口博史, (自動車技術会) 東 雄一	材料と環境, 72 (2023), 257-258
17	微細な皮膜構造の制御による白色アルミニウムアノード酸化皮膜の作製	布村順司, 兒島洋一	アルトピア, 53-10 (2023), 19-23
18	令和5年度 第1回参与会報告	田中宏樹	軽金属, 73 (2023), 550
19	高力系アルミニウム合金の各種接合継手の組織と特性	戸次洋一郎	軽金属溶接, 61 (2023), 527-548
20	輸送機における高力系アルミニウム合金の接合技術 (二輪車・四輪車)	田中晃二	軽金属溶接, 61 (2023), 616-621

■ 学会・協会の講演大会での口頭・ポスター発表

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
1	材料を対象とした再生原料含有率の評価手法	(UACJ/東京大) 鈴木太一 (東京大) 醍醐市郎	日本LCA学会 第18回研究発表大会 18thmeeting_proceedings [3-A1-04] ONLINE
2	Numerical analysis of channel-type segregations in DC casting aluminum slab	(UACJ) Keisuke Kamiya (Tohoku Univ.) Takuya Yamamoto	TMS 2023 Annual Meeting & Exhibition (2023), Light Metals -Cast Shop Technology -DC Casting and Grain Refinement, March 21, 2023
3	二層多孔質表面におけるエタノールの核沸騰開始の安定化	(筑波大) Shen Biao (九大) 黒谷昇平, 日高澄具, 森 昌司, 高田保之 (UACJ) 中島大希, 戸次洋一郎	機械学会 第56回空気調和・冷凍連合講演会 (2023) 講演 No. 27
4	オンラインICP-OES分析による塩化物水溶液中のA4045腐食挙動	(北大) 高野夏美, 藤村諒大, 庄司 淳, 北川裕一, 長谷川 靖哉, 伏見公志 (UACJ) 中川凌吾, 尾崎良太	電気化学会第90回大会(2023) 講演 No. 1N01
5	熱間圧延を施したMg/Al合金爆着材の特性評価	(名工大) 成田麻未, 浅井康之介, 佐藤 尚, 渡辺義見, (産 総研) Bian Mingzhe, 千野靖正 (UACJ) 森 久史	日本溶接協会 2023春季全国大会(第112回) 講演 No. E-2-2, ONLINE
6	ろう付時にろうを供給するAl-Si-Mn系合金単相 フィン材を用いた熱交換器の耐食性	小路知浩, 戸谷友貴, 土公武宜, 尾崎良太	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.1-2
7	ろう付時にろうを供給するAl-Si-Mn系合金単相 フィン材のろう付性に及ぼすMg含有量の影響	中村真一, 戸谷友貴, 土公 武宜	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.2 3-4
8	エアコン熱交換器用プレコートAlフィン材に関する 耐食性評価方法の検討	(UACJ) 藤村涼子, 三浦英恵, 小山高弘 (三菱電機) 河島 綾	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.3 5-6
9	アルミ熱間圧延におけるロールコーティング厚さに与 えるアルミ酸化被膜厚さの影響	當山守人	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.22 43-44
10	非線形応力経路におけるアルミニウム合金板の弾 塑性変形特性の測定と解析	(東京農工大) 浅利俊介, 桑原利彦 (UACJ) 速水宏晃	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.25 49-50
11	高圧スライド加工を施したりサイクル想定組成アルミ ニウム合金の機械的特性	原 聡宏, 一谷幸司, 戸次洋一郎	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.33 65-66
12	3003合金のAl-Mn-Si系析出物分布に及ぼすMg 添加の影響	市田晃大, 山本 大, 尾崎良太	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.35 69-70
13	界面破壊可能な接着剤によるアルミニウム合金の表 面物性とせん断強度の関係	(UACJ) 斉藤聡平, 中島大希 (コニシ) 森 茂樹, 前田真也, (日軽金) 遠藤優太, (本田技研) 中沢 靖, (日ペ) 坂田陽介, (アレスティ) 佐々木一樹	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.48 95-96
14	アルミ接着接合部の静電容量と強度に及ぼす表面 処理および吸水の影響	(東工大) 阿部将己, 佐藤千明, (コニシ) 森 茂樹, 前田真也, (UACJ) 中島大希, 斉藤聡平	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.49 97-98
15	Al-Mg系合金表面に生成する高温酸化皮膜の 解析	吉田大輝, 本多 理, 京 良彦, 箕田 正	軽金属学会 第144回春期大会講演概要 (2023) No.74 147-148
16	Effect of brazing atmosphere and heating rate on brazeability of flux brazing	Taichi Suzuki and Tomoki Yamayoshi	International Congress and Exhibition on Aluminum Brazing and Aluminum Heat Exchanger Technologies for Automotive and HVAC&R (Aluminium Brazing 2023) (2023) Abstract No.7694
17	Development of "MONOBRAZE" fin stock; single layer material supplies filler during brazing	(UACJ) Yuki Totani, Takeyoshi Doko, Tomohito Kurosaki, Ryota Ozaki (RDUFA) Takashi Murase	International Congress and Exhibition on Aluminum Brazing and Aluminum Heat Exchanger Technologies for Automotive and HVAC&R (Aluminium Brazing 2023) (2023) Abstract No.7712
18	アルミニウム端材を50%配合した自動車ボデー用 アルミニウム板材の開発	(UACJ) 山崎裕貴, 中西英貴, 永井健史 (トヨタ自動車) 浅井千尋, 倉本 剛, 西川直樹	自動車技術会2023春季大会学術講演会, セッ ションNo.55, 講演No.243, 文献No.20235243
19	Effect of various interfacial microstructures on bonding strength of explosively welded magnesium/aluminium cladding plates	(Nagoya Inst. of Tech.) Mami Mihara-Narita, Hisashi Sato, Yoshimi Watanabe (UACJ) Hisashi Mori (AIST) Mingzhe Bian, Yasumasa Chino	International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, THERMEC'2023 Abstract_Book_p386 No.653
20	アルミニウム合金ろう付接続部の腐食挙動とろう材 へのZnとCu添加の影響	(北大) 高野夏美, 藤村諒大, 庄司 淳, 北川裕一, 長谷川 靖哉, 伏見公志 (UACJ) 中川凌吾, 尾崎良太	腐食防食学会 材料と環境 2023 (2023) 講演 No. A-103
21	亜鉛めっき鋼板/A6016合金のガルバニック腐食の 数値シミュレーション技術	(日本パーカ) 小崎 匠, 梅田真裕 (UACJ) 柳井隆宏, 村田拓哉, 京 良彦 (JFEテクノ) 渡辺裕一	腐食防食学会 材料と環境 2023 (2023) 講演 No. A-113S
22	Al-Mg-Si系合金の耐粒界腐食性に及ぼすCuと Znの影響	(東北大) 稲垣睦月, 武藤 泉, 西本昌史, 菅原 優 (UACJ) 箕田 正, 高谷 舞, 京 良彦	腐食防食学会 材料と環境 2023 (2023) 講演 No. E-201S
23	隙間内におけるA6016/亜鉛めっき鋼板のガルバ ニック腐食挙動及び腐食モデル	(UACJ) 柳井隆宏, 村田拓哉, 京 良彦 (日本パーカ) 小崎 匠	腐食防食学会 材料と環境 2023 (2023) 講演 No. E-202S
24	組織とAIが共進化する課題解決支援システムの 提案～社員のウェルビーイング向上への応用～	(UACJ) 大町奈央子, 磯田祐世, 山本佑樹 (産総研) 本村陽一	第37回人工知能学会全国大会論文集(2023), 4B3-GS-11-01
25	FIB加工Al-Si合金試料の融解・凝固TEM内そ の場観察におけるGaの影響	(UACJ) 佐々木勝寛, 山吉知樹 (鈴鹿高専) 南部智憲 (九大) 高 紅叶, 波多 聡	日本顕微鏡学会 第79回学術講演会(2023) 講演 No. 1amE_M-4-07
26	Evaluation methodology of recycled content for metals	(UACJ/Univ. of Tokyo) Taichi Suzuki (Univ. of Tokyo) Ichiro Daigo	International Society for Industrial Ecology ; ISIE 2023 Book of Abstracts (2023) p325(Oral), p706 (Poster)
27	スパッタリングチタン薄膜のアノード酸化による多層 チタン皮膜の形成	(北大) 苅澤来虹, 岩井 愛, 菊地竜也 (UACJ) 中島大希, 京 良彦, 箕田 正	2023年度日本金属学会・日本鉄鋼協会 北海道支部合同サマーセッション2023 (2023) 講演 No. P09, Poster
28	Methodology of mass balance accounting for environmental claims of a specific material	(UACJ/Univ. of Tokyo) Taichi Suzuki (Univ. of Tokyo) Ichiro Daigo	International Conference on Resource Sustainability (icRS) 2023, Abstract Book (2023) 223
29	チタン薄膜形成アルミニウムのアノード酸化挙動と角 度依存性薄膜干渉の発現	(北大) 苅澤来虹, 岩井 愛, 菊地竜也 (UACJ) 中島大希, 京 良彦, 箕田 正	表面技術協会 第148回講演大会(2023) 講演 No. 04A-30
30	熱処理したアルマイトのクラック形成に及ぼすナノ構 造の影響	(北大) 菊地竜也, 佐藤美羽 (UACJ) 中島大希, 布村順司, 大谷良行	表面技術協会 第148回講演大会(2023) 講演 No. 05A-04
31	リエントラントキャビティ型ナノ細孔の形成による高耐 久沸騰伝熱面の作製	(UACJ) 中島大希, 戸次洋一郎 (九州大) 黒谷昇平, 森 昌司, 高田保之 (筑波大) Shen Biao	表面技術協会 第148回講演大会(2023) 講演 No. 05A-05

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
32	AlCl ₃ 系イオン液体を用いるAl電析の析出形態に及ぼす電析条件の影響	(岩手大)日比野稜平, 宇井幸一, 竹口竜弥, (千葉大)津田哲哉, (北大)上田幹人, (UACJ) 布村順司, 京良彦, 兒島洋一	表面技術協会 第148回講演大会 (2023) 講演 No. 05E-25
33	In-situ transmission electron microscopy of initial stage of melting and solidification in Al-Si alloy	(UACJ) Katsuhiko Sasaki, Tomoki Yamayoshi (NIT Suzuka College) Tomonori Nambu (Kyushu Univ.) Hongye Gao, Satoshi Hata	The 20th International Microscopy Congress (2023), AS-05.6. #0999
34	EmImCl-AlCl ₃ イオン液体中におけるAl-Mn金属間化合物のアニード溶解	(UACJ) 布村順司, 京良彦, 兒島洋一 (北大) 松島永佳, 上田幹人	2023電気化学会秋季大会 (2023), 講演 No. G1G2_1_05
35	Cu含有Al-Mg-Si系合金の粒界腐食発生挙動の解析	(東北大) 稲垣睦月, 武藤 泉, 西本昌史, 菅原 優 (UACJ) 吉田大輝, 高谷 舞, 京良彦, 箕田 正	日本金属学会 2023年秋期 (第173回) 講演大会 (2023) 講演 No.35
36	アルミニウム合金箔の疲労破壊挙動	(熊本大) 藤田千穂, 北原弘基, 安藤新二 (UACJ) 田中祐一	日本金属学会 2023年秋期 (第173回) 講演大会 (2023), P196, Poster
37	The effect of Cu and Zn addition on the intergranular corrosion resistance of Al-Mg-Si alloy	(Tohoku Univ.) Mutsuki Inagaki, Izumi Muto, Masashi Nishimoto, Yu Sugawara (UACJ) Tadashi Minoda, Mai Takaya, Yoshihiko Kyo	The Electrochemical Society 244th ECS Meeting (2023) Z01-3118, Poster
38	Al-Cu-Mg合金におけるFeおよびNi同時添加が時効硬化に及ぼす影響	(長岡技科大) 壽 龍治, アマリナアイナ, 本間智之 (UACJ) 中川翔太, 宮崎 悟	軽金属学会関東支部 2023年度第9回若手研究者ポスター発表会 (2023)
39	アルミニウムにおける球状α-AlFeSi晶出物の生成に及ぼす鋳造条件およびFe量の影響	(名工大) 成田麻未, 佐藤 尚, 渡辺義見 (UACJ) 本居徹也 (ESDL) 吉田英雄	日本鋳造工学会 第182回全国講演大会 (2023) 講演 No. 111
40	二軸引張試験と数値材料試験および転移学習を用いた非線形応力経路におけるアルミニウム合金板の応力-ひずみ曲線の推定	(東京農工大) 曾根佑大, 山中見徳 (UACJ) 紀藤 航, 戸次洋一郎	日本機械学会 第36回計算力学講演会 (2023) OS-2408
41	アルミニウム合金ろう材接合部へのZn拡散の影響	(北大) 高野夏美, 藤村諒大, 岩井 愛, 北野 翔, 幅崎浩樹, 伏見公志 (UACJ) 中川凌吾, 尾崎良太	腐食防食学会 第70回材料と環境討論会 (2023), 講演 No. A-201S
42	薬局・病院による使用済み医薬品PTPシートリサイクル実効性の検証	(名市大) 田口りか, 堀 英生, 鈴木 匡, (ウェルシア薬局) 供田将志, (スギ薬局) 神保美沙子, (浅井薬局) 浅井治行, (まぜ調剤薬局) 間瀬定政, (笠寺病院薬局) 白川菜由, (UACJ) 大澤伸夫, (UACJ 製箱) 長谷川照恭	第33回日本医療薬学会年会 (2023) 講演 No. 3-7-001-3
43	Effects of Fe and Ni additions on age hardening in 2618 aluminum alloy	(Nagaoka Univ. of Tech.) Ryuji Kotobuki, Amalina Aina Kaharudin, Tomoyuki Homma (UACJ) Syota Nakagawa, Satoru Miyazaki	International Conference on Science and Technology Innovation, 8th STI-Gigaku 2023 (2023), Poster
44	一方向凝固実験によるAl-Ti-B系微細化剤を添加したアルミニウム合金の柱状晶・等軸晶遷移の検討	(名古屋大) 杉野 龍, 原田 寛 (UACJ) 皆川見広	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.P04 301-302
45	Mg含有アルミニウム合金上に生成した高温酸化皮膜のキャラクタリゼーションと接着特性	斉藤聡平, 中島大希	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.119 237-238
46	1050アルミニウム板熱間圧延における摩耗粉発生に及ぼす添加剤オレイン酸の影響	野村正治, 竹田委千央, 小柳 潤	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.65 129-130
47	7000系アルミニウム合金の工業的課題	箕田 正	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.98 基調講演 195-196
48	5052アルミニウム合金の接着挙動に及ぼす樹枝状多孔質層の影響	鈴木太一, 市川淳一, 中島大希	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.123 245-246
49	8000系アルミニウム合金のDC鋳造における機械学習を用いた湯漏れ発生予測	谷山友理, 蓬田翔平, 並河良徳, 常川雅功	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.133 265-266
50	微細化剤添加アルミニウム鋳塊の結晶粒径予測モデルの開発	皆川見広	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.132 受賞講演 263-264
51	Al-Si系ろう材の結晶組織が及ぼす液相ろうの流動性への影響	紺谷亜耶, 鈴木太一	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.123 245-246
52	Al-Zn-Mg-Cu合金押出材の強度に及ぼす自然時効の影響	高谷 舞, 箕田 正	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.99 197-198
53	マルチスケールCTを用いたAl-Cu合金中の異質核TiB ₂ 粒子の直接観察およびその不均一核生成挙動評価	(豊橋技科大) 古田将悟, 小林正和, (UACJ) 皆川見広, (産総研) 村上雄一郎, 尾村直紀	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.134 267-268
54	Al-Mg-Si系合金の曲げ性に及ぼす予成形の影響	新野 拓, 中西英貴	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.66 131-132
55	Al-Mg-Si系合金の延性に及ぼす人工時効の影響	山本昇由, 新野 拓, 中西英貴, 浅野峰生	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.79 157-158
56	データ科学手法を用いた高強度・高延性7000系アルミニウム合金の探索	(UACJ) 愛須優輝, 高谷 舞, 岩村信吾, 一谷幸司, 山本祐樹, 箕田 正 (NIMS) 永田賢二 (東大) 井上純哉, 榎 学	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.100 199-200
57	2618アルミニウム合金における添加元素が時効硬化に及ぼす影響	(長岡技科大) 壽 龍治, アマリナアイナ, 本間智之 (名工大) 成田麻未 (UACJ) 中川翔太, 宮崎 悟	軽金属学会 第145回秋期大会講演概要 (2023), No.P56 405-406
58	Low environmentally impact aluminum manufacturing process via ionic liquid electrolytes	Yoichi Kojima	ALMA Forum 2023 by JILM, Abstracts of Presentations & Poster Session, 12-13 (軽金属学会第145回秋期大会講演概要 (2023))
59	Anodic dissolution behavior of Al-Mn alloy controlled metallurgical structure in EmImCl-AlCl ₃ ionic liquid	(UACJ) Jyunji Nunomura, Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda	2023 Joint Symposium on Molten Salts (MS12), (2023) IB05
60	Effect of Deposition Conditions on Deposition Morphology of Al Electrodeposition from Chloroaluminate Ionic Liquids	(Iwate Univ.) Ryohei Hibino, Koichi Ui, Tatsuya Takeguchi, (Chiba Univ.) Tetsuya Tsuda, (Hokkaido Univ.) Mikito Ueda, (UACJ) Jyunji Nunomura, Yoshihiko Kyo, Yoichiro Kojima	2023 Joint Symposium on Molten Salts (MS12) (2023), P54 Poster
61	Fatigue fracture behavior of aluminum foils	(Kumamoto Univ.) Chiho Fujita, Hiromoto Kitahara, Shinji Ando (UACJ) Yuichi Tanaka	The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, PRICM11(2023), P-D0222
62	企業組織における価値観共有プラットフォーム構想～製造業社員の成長を支援するリフレクション・リフレームの機能～	(UACJ) 大町奈央子, 浅田勝義, 磯田祐世, 上杉慎太郎, 山本佑樹 (産総研) 本村陽一	人工知能学会 合同研究会 第130回知識ベース研究会 人工知能学会研究会資料 (2023), 14-18
63	High cycle fatigue properties of aluminum foils	(Kumamoto Univ.) Chiho Fujita, Hiromoto Kitahara, Shinji Ando (UACJ) Yuichi Tanaka	Material Research Society Japan, MRM 2023 IUMRS-ICA2023 (2023) F5-P304-04, Poster
64	製造業におけるDX対象の特定と推進のためのDXロードマッピングフレームワークの開発	磯田祐世, 野々村真誉, 山本佑樹	情報処理学会 IoT 行動変容学研究グループ 第6回研究会 (BTI6) 論文集 (2023), 65-71
65	分散型多人数教育におけるコミュニケーションの困難さに対する非言語情報獲得技術の適用	野々村真誉, 磯田祐世, 山本佑樹	情報処理学会 IoT 行動変容学研究グループ 第6回研究会 (BTI6) 論文集 (2023), 72-79

■ その他(シンポジウム・研究会・講習会での講演, 書籍など)

No.	題 目	講演者・著者	講演会・他
1	D&I aluminum cup attached straw and sealed with aluminum foil lid	Tomonori Yoshida, Tomoyuki Kudo and Yasuhito Hara	The Canmaker Innovation 2023 (2023), 41
2	次元圧縮に用いられる距離関数のパラメータ自動調整法の提案	前野良太	塑性加工学会 圧延工学分科会 第141回研究会 (2023. 3. 13)
3	現在の自動車アルミ化の動向	新里喜文	軽金属学会 アルミニウム合金のひずみ速度感受性モデル化研究部会 第6回部会 (2023. 4. 12)
4	RFID タグ一体型医薬品包装で実現するトレーサビリティ管理 ~Tag4Link™が製造から処方までの安心・安全を提供~	(マクロテクニカ) 柴崎 誠, (サトーヘルスケア) 小林真知子, (藤森工業) 山崎裕太, (大成化工) 黒木 真, (UACJ) 前田大洋, (朝日印刷) 柴田 聡英	日本薬剤学会第38年会 ランチョンセミナー 2-3 (2023. 5.17)
5	サーキュラーエコノミーの実現に向けて東海地域が取り組めることとは	平野清一, 竹村沙友理, 渡邊貴道, 加藤勝也, 荒木俊雄, 大橋智洋, 黒崎友仁	あいちスタートアップフェス2023 (2023. 5. 19-20)
6	リサイクルアルミ材の開発	(トヨタ自動車) 浅井千尋 (UACJ) 中西英貴, 山崎裕貴	軽金属学会北陸支部令和5年度春期講演会・中堅企業支援セミナー (2023. 6. 6)
7	亜鉛めっき鋼板とアルミニウムとのガルバニック腐食に関する研究	村田拓哉	腐食防食学会 第196回腐食防食シンポジウム資料 (2023),11-17 (2023. 6. 27)
8	非鉄金属材料の腐食と防食技術	村田拓哉	日立アカデミー主催 第14回 製品の信頼性に関わる材料損傷・破壊と高信頼化技術 (2023. 7. 4), ONLINE
9	アルミ箔を利用した開封検知サービス (ePTP, お知らせ箔) について	武田友樹, 渡邊貴道, 日高 洋, 小石川敦史, 前田大洋	健康まちづくりEXPO2023 (2023. 7. 6-7)
10	“~ヒトマナー~人に学ぶ講座” 福井の“すぐそば”にある地球の歩き方	原 康人	福井県立丹生高等学校“~ヒトマナー~人に学ぶ講座”福井の“すぐそば”にある地球の歩き方 (2023. 7. 10)
11	アルミニウム材料	林 知宏	公益財団法人名古屋産業振興公社 令和5年度設計技術研修 (2023. 7. 13)
12	二兎をおって二兎を得る? ~アルミでかなえる、軽やかな世界~	大町奈央子	日本経済新聞社 日経エデュケーションチャレンジ2023 (2023. 8. 1-2) ONLINE
13	アルミニウムの溶解・鋳造工程(2)	鶴飼百一	日本アルミニウム協会 中核人材育成プロジェクト (2023. 8. 22)
14	ろう付時にろうを供給する Al-Si-Mn 系合金材の熱交換器部材への適用	中川 渉, 戸谷友貴, 土公武宜, 尾崎良太	軽金属溶接協会 低温接合委員会シンポジウム (2023. 9. 1)
15	アルミニウム・アルミニウム合金の腐食	京 良彦	腐食防食学会 第48回 コロージョン・セミナー (2023. 9. 14)
16	電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のアノード酸化挙動と圧延表面解析	大澤伸夫	表面技術協会 第112回 アノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 例会 (2023. 9.25)
17	「アルミニウム」2023年秋号 編集後記	米光 誠	アルミニウム 30 (2023)
18	アルミニウムの溶解・溶湯処理・連続鋳造	久保貴司	日本アルミニウム協会 中核人材育成プロジェクト 溶解鋳造講座 (2023. 10. 5)
19	先端材料工学「熱処理」	新野 拓	富山大学 都市デザイン学部 外部講師 (2023.10.12)
20	アルミニウム合金板の諸特性とその成形事例	八野元信	日本塑性加工学会 第181回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用 ~基礎編~」(2023.10.13) ONLINE
21	アルミニウムのフラックスろう付性に及ぼすろう付中の炉内雰囲気と昇温速度の影響	鈴木太一	第124回溶接学会界面接合研究委員会/令和5年度第2回溶接協会ろう部会先端材料接合委員会 合同委員会 (2023.10.20) ONLINE
22	チタン薄膜形成金属材料のアノード酸化挙動	(北大) 芦澤来虹, 岩井 愛, 菊地竜也 (UACJ) 中島大希, 京 良彦, 箕田 正	表面技術協会 第38回アノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 姫路コンファレンス (2023) 講演No. P-2, Poster (2023. 11. 6)
23	展伸用アルミニウム合金とその熱処理	加藤勝也	
24	アルミニウムの圧延	前野良太	軽金属学会 令和5年度軽金属基礎技術講座「アルミニウムの製造技術」(2023. 11. 16-17)
25	アルミニウムの薄板成形	紀藤 航	
26	アルミニウムの表面処理	中島大希	
27	マルチスケール CT および SEM/EBSD を用いた Al と不均一核 TiB ₂ 粒子の方位関係評価	(豊橋技科大) 古田将悟, 小林正和 (UACJ) 皆川晃広, (産総研) 村上 雄一朗, 尾村直紀	日本金属学会 第2回「結晶性材料の結晶配向評価および結晶方位解析技術研究会」 (2023. 11. 28)
28	世界の自動車のアルミ化	紀藤 航	薄鋼板成形技術研究会 (2023.12. 7)
29	令和5年度 自動車のアルミ化技術講習会 開講の挨拶 (自動車のアルミ適用動向)	浅野峰生	
30	自動車用アルミニウム材料(展伸材・板)	新野 拓	日本アルミニウム協会 自動車アルミ化委員会 令和5年度 自動車のアルミ化技術講習会 (2023.12.18)
31	自動車用アルミニウム材料の表面処理	本多 理	



当社のコア技術を
“見て、触れて、感じて”
いただく

イノベーションルーム

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

お客様と共に未来を創る

「U-AI Lab.」[®]

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

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

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



開発の歴史を
ご理解いただき、
共に未来を想い描く

歴史・未来館

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

お客様をお迎える
広く開放的な

エントランス

A large, spacious
entrance greets
customers.



お客様の技術と
当社の技術を融合し、共創する

ディスカッションルーム
A discussion room for
integrating the technologies of
our customers and our own
technologies for co-creation.



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

板事業



缶材・クロージャー材



自動車用材料



航空・宇宙機材



エアコン用フィン材

世界最大級の生産能力を活かして 高品質な板製品を供給

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

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

自動車部品事業



バンパー



バッテリーハウジング

グループ内で連携し グローバルに自動車部品を供給

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

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

鍛造事業



ターボチャージャ用
コンプレッサホイール



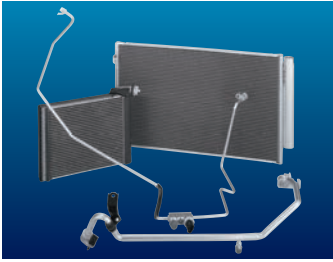
15,000 t大型鍛造プレス機

高度な技術力と生産体制を活かして 高い競争力を持った製品を実現

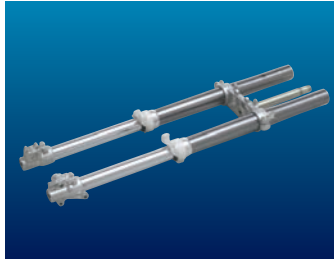
鋳物分野では、精密鋳造技術を活かした世界シェア1位のターボチャージャ用コンプレッサホイールをグローバルに供給。鍛造分野では、国内最大規模の鍛造プレス機を駆使して、大型鍛造品のニーズに応えています。

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

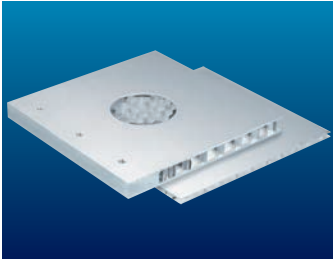
押出・加工品事業



自動車熱交換器材・配管材



二輪車フロントフォーク



ハニカムパネル



建材製品

多彩な設備と技術を活かして
幅広い分野のニーズに対応

押出では、製造、金型設計、各種の成形加工など、各分野の技術者が豊富な経験を活かし、高品質な押出製品を生産。加工品では、成形加工から接合加工、表面処理、塗装まで、あらゆる加工ニーズに対応できる設備と技術を有しています。こうした総合力を活かして、自動車、産業機器、航空機、OA 製品など、幅広い分野のニーズにお応えします。

- 自動車熱交換器材・配管材
- 二輪車フレーム材
- 複写機用感光ドラム材
- 機械部品材
- 構造製品
- 溶接加工製品
- 放熱・冷却製品
- 機能材製品

箔事業



リチウムイオン電池集電体用箔



医薬品・化学品用箔

リチウムイオン電池など電池分野をはじめ
先端ニーズに応える製品開発に注力

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

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

アルミニウムの豊富な知見を融合し、新たなイノベーションの創出を目指します。

R&Dセンター

UACJの研究開発を一手に担い、お客さまのニーズに迅速にお応えするとともに、時代を一步先取りした革新的な製品と技術を開発しています。材料設計・生産プロセスに関する材料基盤研究を推進し、組織解析や成形試験などの評価装置を揃え、解析・分析センターとしての機能も担っています。製品開発では、お客様とともに次世代の製品や技術を推進しています。

MTC (モビリティテクノロジーセンター)

UACJでは、長年培ってきた自動車部品用アルミニウムの技術とノウハウを結集したモビリティテクノロジーセンター (MTC) を開設しています。近年、環境にやさしい電気自動車などのモビリティの開発が不可欠となっており、MTCでは、アルミニウムの特性を最大限に引き出し、お客様に高機能で信頼性の高い製品をご提案しています。



拠点一覧

本社	東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル	中部支社	愛知県名古屋市中区金山1丁目13番13号 金山ブレイス
名古屋製造所	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号	関西支社	大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 中之島三井ビルディング
福井製造所	福井県坂井市三国町黒目21-1番地	九州支店	福岡県福岡市博多区冷泉町2番1号 博多祇園M-SQUARE
深谷製造所	埼玉県深谷市上野台1351番地		
R&Dセンター	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		

国内グループ会社

板事業	株式会社UACJ深谷サービス 株式会社UACJ名古屋アルパック 株式会社三泉 株式会社古河UACJメモリーディスク	鋳鍛事業	株式会社UACJ鋳鍛
押出・加工品事業	株式会社UACJ押出加工 株式会社UACJ押出加工小山 株式会社UACJ押出加工名古屋 株式会社UACJ押出加工群馬 株式会社UACJ押出加工滋賀 軽金属押出開発株式会社 日本クーラー株式会社 株式会社UACJ金属加工 株式会社ナルコ郡山	箔事業	株式会社UACJ製箔 株式会社日金 株式会社UACJ製箔サービス
		その他	株式会社UACJトレーディング 泉メタル株式会社 鎌倉産業株式会社 株式会社UACJ Marketing & Processing 株式会社UACJアルミセンター 株式会社UACJグリーンネット 株式会社UACJ物流

海外グループ会社

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

編集後記

Technical Reports Vol.10をご覧いただきありがとうございます。前巻 (Vol.9) より弊社ホームページ (<https://www.uacj.co.jp/review/index.htm>) でのデジタル発行が原則となりました。2023年はUACJ創立10周年を迎え、これを記念した巻頭言に続き、気候変動対策を特集しました。

特集頭言とともに弊社方針と計画を示し、アルミニウムの特性から、その利活用とともに、リサイクルによる循環が気候変動対策として極めて有効であることを改めて記述しました。このリサイクルの現状と、これを更に進化させる研究開発状況について、最近公表した論文、解説 全7編を纏めています。特に、常温での精製を目指したイオン液体電解法や、ライフサイクル評価 (LCA) に備えたマスバランスの検討といった、広範囲な内容となっています。引き続き、気候変動対策は最優先課題として取り組んでまいります。

この特集に加え、これまで同様、論文6編、解説4編、製品紹介3編、トピックス2編、技術コラム2編と、多岐にわたる内容で構成しました。論文賞受賞の2編を含め質の高い論文、解説であり、災害対策に利活用する製品紹介、さらには消費者、あるいはスタートアップ企業との共創、イノベーション活動についても採録しました。引き続き本誌を皆様にお役立ていただければ幸いに存じます。

2023年も波乱の一年でした。新型コロナウイルス感染症は、5月に第5類扱いとなり感染対策は緩和されましたが、ウクライナ危機は、混迷を続け長期化し終息が見えません。加えてイスラエルでの戦闘も勃発し、国家間、民族間の緊張も高まり、武力紛争の傷ましさは絶えません。さまざまな事情から解決が見通せませんが、一日も早くこれら紛争が終焉することが切に望まれます。一方、国内では2024年初に能登半島地震が発生し、多くの犠牲が払われました。心より悼み、変わらぬ日常が戻ることを願って止みません。

本誌内容についてのご質問、ご意見、ご要望などがございましたら、ご遠慮なくお問い合わせ、お申し出ください (tech-repo@ml.uacj.co.jp)。

編集委員 渥美 哲郎

UACJ Technical Reports, Vol.10, No.1 (2023)

(2024年3月 発行)

禁無断転載

発行所	株式会社UACJ	Publisher Office	UACJ Corporation
	本社		Headquarters
	〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号		Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan
	東京サンケイビル		TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021
	TEL: (03) 6202-2600 (代表) FAX: (03) 6202-2021		Research & Development Center,
	マーケティング・技術本部 R&Dセンター		Marketing & Technology Division
	〒455-8670 愛知県名古屋港区千代田3丁目1番12号		Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi
	TEL: 052-651-2100 (代表) FAX: 052-651-8117		455-8670, Japan
	E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp		TEL: +81-52-651-2100 FAX: +81-52-651-8117
			E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp
発行人	内田 秀俊	Publisher	Hidetoshi Uchida
編集	株式会社UACJ	Editorial Board	Research & Development Center,
	マーケティング・技術本部 R&Dセンター		Marketing & Technology Division, UACJ Corporation
編集委員	委員長: 内田 秀俊		Editor in Chief: Hidetoshi Uchida
	児島 洋一 箕田 正 船戸 寧 高橋 功一		Technical Editor: Yoichi Kojima, Tadashi Minoda,
	浅野 峰生 磯村 紀寿 山下 尚希 渥美 哲郎		Atsushi Funato, Koichi Takahashi,
			Mineo Asano, Norihisa Isomura,
			Naoki Yamashita, Tetsuro Atsumi
製作・印刷	株式会社昭栄社印刷所	Production & Printing	Shoeshisha Printing Corporation

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

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

株式会社UACJ

UACJ Corporation

本社

〒100-0004

東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル

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

Headquarters

Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi

Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan

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

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