

UACJ Technical Reports

Vol. **11**
2024 No.1



記念報告
Decade in Review

UACJ Technical Reports

Vol.11 No.1 (2024)

UACJ Technical Reports

Vol.11 No.1 (2024)

目次

巻頭言			
アルミニウムを究める	慈 道 文 治		
記念報告			
UACJ 発足後10年間の研究開発成果の概要	内 田 秀 俊 兒 島 洋 一	2	
論 文			
Influence of Initial Extruded Microstructures of Al-4.4Zn-1.4Mg Alloy Flat Bar on VDA Bendability	Amalina Aina Kaharudin Ran Saeki Mai Takaya Tadashi Minoda Tomoyuki Homma	28	
7000系アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす Sc, Zr 添加の影響	高 谷 舞 一 谷 幸 司 箕 田 正	38	
Al-Ti-B系結晶粒微細化剤における TiB ₂ 凝集体サイズと微細化能の関係	皆 川 晃 広 古 田 将 吾 尾 村 直 紀 村 上 雄 一 常 川 雅 朗 功	43	
Clarification of the Anodic Dissolution Behavior of Metallurgical Structures during Electrorefining of Al-Mn Alloys in a 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Chloride-AlCl ₃ Ionic Liquid	Junji Nunomura Hisayoshi Matsushima Yoshihiko Kyo Yoichi Kojima Mikito Ueda	50	
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 山 吉 知 樹	66	
時系列データを活用した駆動型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 小 林 佐 保 山 本 佑 樹	75	
技術展望・技術解説			
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	83	
高压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	90	
アルミニウム合金板の成形加工特性	八 野 元 信	98	
アルミニウムの物理分析法	佐 々 木 勝 寛 富 野 麻 衣	106	



樹枝状多孔質層形成による高密着性発現	中島大希 京箕田良彦	120
--------------------	---------------	-----



UACJにおけるFSWの技術開発と適用の変遷	増田章太	125
------------------------	------	-----



軽金属，ダイバーシティリレーエッセイより 準結晶構造の討議で得たもの	田中宏樹	132
アルミニウムのデザイナー	戸次洋一郎	134
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	136

● 公表資料一覧

2024年1月から2024年12月までに公表した資料	138
----------------------------	-----

UACJ Technical Reports

Vol.11 No.1 (2024)

Contents

Foreword		
Mastering Aluminum	Fumiharu Jito	
Decade in Review		
Progress in R&D during the Last Ten Years since the Establishment of UACJ	Hidetoshi Uchida Yoichi Kojima	2
Papers		
Influence of Initial Extruded Microstructures of Al-4.4Zn-1.4Mg Alloy Flat Bar on VDA Bendability	Amalina Aina Kaharudin Ran Saeki Mai Takaya Tadashi Minoda Tomoyuki Homma	28
Effects of Sc and Zr Addition on the Mechanical Properties of 7000 Series Aluminum Alloys	Mai Takaya Koji Ichitani Tadashi Minoda	38
Relationship between TiB ₂ Agglomerate Size and Grain Refinement Effectiveness of Al-Ti-B Grain Refiner	Akihiro Minagawa Shogo Furuta Naoki Omura Yuichiro Murakami Masanori Tsunekawa	43
Clarification of the Anodic Dissolution Behavior of Metallurgical Structures during Electrefining of Al-Mn Alloys in a 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Chloride-AlCl ₃ Ionic Liquid	Junji Nunomura Hisayoshi Matsushima Yoshihiko Kyo Yoichi Kojima Mikito Ueda	50
Effect of Brazing Atmosphere and Heating Rate on Brazeability for Flux Brazing	Taichi Suzuki Tomoki Yamayoshi	66
Optimization of Aluminum Melting Process by Data-Driven Model Using Time Series Data	Shohei Yomogida Saho Kobayashi Yuki Yamamoto	75
Reviews		
Analysis and Control of Textures on Development of Aluminum Alloy Sheets for Beverage Cans	Tomoyuki Kudo	83
Effect of High Purity Aluminum Foil Stocks for Electrolytic Capacitor on DC Etching Behavior	Nobuo Osawa	90
Characteristics and Formability of Aluminum Alloy Sheets	Motonobu Hachino	98
Physical Analysis Method of Aluminum	Katsuhiro Sasaki Mai Tomino	106

Products

Formation of Dendritic Porous Oxide and Their Adhesive Property	Daiki Nakajima Yoshihiko Kyo Tadashi Minoda	120
---	---	-----

TOPICS

Development and Application of Friction Stir Welding at UACJ	Shota Masuda	125
--	--------------	-----

Technical Column

A Grateful Gift from Argument on Quasicrystal	Hiroki Tanaka	132
Aluminum Designer	Yoichiro Bekki	134
Investigation of Grain Refinement on Aluminum Alloys	Akihiro Minagawa	136

Published Papers

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2024 to Dec. 2024	138
---	-----

アルミニウムを究める



取締役 常務執行役員
マーケティング・技術本部長
慈道 文治

「UACJ Technical Reports Vol. 11 No. 1」発刊にあたり、一言ご挨拶申し上げます。

2021年5月、当社は2030年に向けた長期経営ビジョン「UACJ VISION 2030」を公表し、財務目標とともに“アルミニウムを究めてサステナブルな社会の実現に貢献する”を目指す姿に掲げました。同年度より、基盤強化と位置付けた3か年の第3次中期経営計画を進め、ほぼ目標を達成し、これまで別組織であった事業部門も市場に合わせて再編成しました。

そして、2023年10月に株式会社UACJとして10周年を迎え、2024年4月からはVISION 2030の実現に向け、新たな気概で第4次中期経営計画（2024～2027年度）を開始しました。本計画では以下の3点を重点方針として、素材提供企業から「素材+α」の付加価値提供企業への変革を目指しています。

1. 価値創出拡大による収益の最大化と収益率の向上
2. 筋肉質でしなやかな体質の強化
3. 価値創出と安定した事業運営を支える基盤の強化

価値創出拡大では、1) リサイクル推進 2) 素材+加工ビジネスの拡大 3) 先端分野のサプライチェーン安定化への貢献 4) 新領域の拡大 の4つの分野で取り組んでいます。これを支える事業体質、基盤の強化では、人材の獲得・育成、技術・ブランドの強化・活用、事業間・部門間・サプライ／バリューチェーンとの連携・協業を推進しています。

「素材+α」の付加価値提供においては、研究開発が重要であることは論を待ちませんが、お客様のご要望をはじめ、時代の要請、社会の環境変化に応じたマーケティングを融合した取り組みにすることが重要となってきます。そこで、マーケティングを担う部門を新たに設置し、これまでの研究開発を担うR&Dセンター、モビリティテクノロジーセンターを統合させたマーケティング・技術本部を2023年に発足させ、活動を開始しました。

当本部では、素材の特性を最大限引き出し、利活用するための技術開発、すなわち素材（アルミニウム）そのものを究める活動を積極的に推進し、これを担う人材の育成と情報の提供にも努めています。また、得られる成果の事業化をグループ横断型のマーケティングも機能させて推進しています。これらの活動を通して、サステナブルで軽やかな世界を実現し、社会に貢献できるように邁進してまいります。

本誌ではこれまで同様、UACJグループにおける研究開発の成果とともに最新技術情報を提供してまいります。皆様にはより一層のご指導とご鞭撻を賜りますよう、お願い申し上げます。

Mastering Aluminum

Chief Executive, Marketing & Technology Division
Director, Managing Executive Officer
Fumiharu Jito

On the occasion of the publication of “UACJ Technical Reports Vol. 11 No. 1”, I would like to share a few thoughts.

In May 2021, we announced our long-term management vision, “UACJ VISION 2030”, which outlines our financial targets and approach/objectives for “building a sustainable world by utilizing the benefits of aluminum”. Since then, we have been implementing our third medium-term management plan over a three-year period, which is designed to strengthen our foundations, and we have nearly achieved our goals. Additionally, we have reorganized our business divisions, which were previously organized separately, with market dynamics.

UACJ celebrated its 10th anniversary in October 2023, and in April 2024, we launched our fourth medium-term management plan (FY2024-FY2027) with a renewed spirit to realize the goals of VISION 2030. Under this plan, we aim to transform ourselves from a company that solely provides materials into one that delivers value-added solutions, described as “materials + α ”, based on the following three key policies.

- (1) Maximize revenue and improve profitability through increased value creation
- (2) Strengthen our agile and flexible organizational structure
- (3) Strengthen the foundations that support value creation and ensure stable business operations

To drive value creation, we are focusing on four areas: 1) Promoting recycling, 2) Expanding our materials plus processing business, 3) Contributing to supply chain stability in advanced fields, and 4) Expanding new domain of market. To strengthen our business structure and infrastructure, we are acquiring and developing human resources, strengthening and utilizing our technologies and brands, and fostering collaboration across businesses, divisions, and the supply/value chain.

In order to deliver value-added “materials + α ”, research and development are essential. It is becoming increasingly crucial to integrate marketing strategies that align with customer needs, current demands and changes in the social environment. In 2023, we established a new marketing department and launched the Marketing and Technology Division, which brings together the Research & Development Division and the Mobility Technology Center that was previously responsible for research and development.

In this division, we are actively promoting the development of technologies that maximize and utilize the characteristics of our materials. Our goal is to fully master these materials while fostering the expertise necessary for these activities and providing relevant information. We are also working to commercialize the outcomes of our efforts through cross-group marketing. Through these activities, we aim to create a more sustainable and better world, contributing to society.

In this report, we will share the latest technical information as well as the results of research and development within the UACJ Group. We sincerely appreciate your continued guidance and encouragement.

UACJ 発足後 10 年間の研究開発成果の概要

内田 秀俊*, 児島 洋一**

Progress in R&D during the Last Ten Years
since the Establishment of UACJ

Hidetoshi Uchida* and Yoichi Kojima**

1. 緒 言

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」創刊号を発刊した。それ以来、毎年刊行を継続できしており、昨年度Vol. 10を10周年記念誌として発行した。

これを機会にUACJ発足後10年間の研究開発成果をまとめることとし、ここに発行できることを大変うれしく思う。

ここでは古河スカイ、住友軽金属からの研究開発活動を踏まえて、この10年間の研究開発活動の概要をまとめた。いずれの活動においても環境対応の技術開発が多く盛り込まれている。代表例としては環境負荷を低減した次世代の飲料缶蓋「EcoEnd™」の東洋製罐との開発、自動車のパネルに使われるアルミニウム板を日産自動車やトヨタ自動車との間でクローズドループリサイクルするプロセスの開発、従来再利用が困難であった自動車熱交換器用材料のクラッド材において、そのスクラップを配合しやすいリサイクル標準材の開発であり、空調熱交換器用材料においてもアルミニウム配管の開発が進んでいる。

リサイクル等の環境対応には、材料開発だけでなく製造プロセスや応用技術の改善も欠かせない。リサイクル材を多用した素材では不純物が混入しやすく、性能が従来材より低下することに加え、再生時の工程で製造効率が低下するなどの問題があり、これらの改善が求められる。

板プレス成形シミュレーションでの割れ予測による

金型改善や塗装付き熱交換器用材料の再生における溶解鑄造時のドロス発生抑制技術などがそれにあたる。

リサイクル関連技術とともに進化しているものがDX (Digital Transformation) である。各分野のシミュレーション技術やビッグデータ活用による解析技術が進化し、今後AIの活用も含めて大きな変革期になることが予想される。センシング等のデータ取得技術も益々発達していくと思われる。

当社の本業であるアルミニウム素材の研究開発も多く実施されており、自動車材等の6000系合金の時効析出、集合組織制御による曲げ加工改善などがあげられる。また、本誌ではアルミニウム合金開発の歴史を航空機材に用いられている超々ジュラルミンの開発やその背景についても各号で取り上げた。今後の2030年、2050年を見据えた研究開発の参考となることを期待するとともに、環境対策を始めとする目標を達成することでアルミニウム産業発展の貢献の一助になることを期待したい。

2. 研究成果

2.1 材料・製品とその関連技術

2.1.1 缶用材料

国内における飲料用アルミ缶の需要は2016年を境に減少し、2023年度は210億缶となった。これは人口減少や、物価上昇による消費抑制、ペットボトルコーヒの普及などが影響したと考えられる。一方、世界では海洋汚染問題から脱プラスチックの必要性が叫ばれるようになり、一部でペットボトルに代わってアルミ缶を採用する動きが見られるようになった。また、

* 理事 R&D センター 所長 博士 (工学)
Operating Officer, Chief Executive, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

** 理事 R&D センター フェロー 博士 (工学)
Operating Officer, Fellow, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.

2015年にSDGsが国連で採択され、環境意識がこれまで以上に高まったことで、リサイクルに適したアルミ缶の価値が見直されはじめた。IMARC (The International Market Analysis Research and Consulting) Groupが発行した最新のレポートによると、世界のアルミ缶市場は2024～2032年に平均2.9%/年にて成長すると予測されている。当社はタイに圧延工場 (UACJ Thailand) を立ち上げ、アメリカの生産拠点 (TAA-LOGAN) とともに増産投資をした。日本、アメリカ、タイから高品質の缶材を提供できる生産体制を構築し、世界的な缶材の需要拡大に対応している。

(1) 世界のアルミ缶品質に適合する材料の研究開発

海外の缶メーカーへの安定した材料供給のため、国内とは異なる品質課題の原因究明、改善に対応した。例えば、国内の缶蓋の多くはフルフォームと呼ばれる形状であるが、海外ではCDL社が開発した小径の缶蓋形状 (以後CDL蓋) が主に採用されている。使用されている板厚も薄く、かつ、高い強度と成形性の材料が求められる。当社はCDL蓋の金型をR&Dセンターに導入し、品質課題のメカニズム解明や材料特性の影響評価に活用した。それらの知見から高品質のCDL蓋用材料を製造できるようになった。

(2) ボトル缶用材料の研究開発の深化

海外ではスリム形状のボトル缶などが登場して成形自由度の高い材料が求められた。ボトル缶の成形様式や品質課題の研究を深めるため、2018年に量産型ボトルネッカーをR&Dセンターに導入した。材料組織と各種品質課題との関係を明らかにし¹⁾、不良率を低減する材料を開発した²⁾。この研究の過程では、缶壁の材料組織がボトルネッカーでの成形性に影響する可能性を見出した³⁾。また、缶壁の材料組織の発達過程を独自の方法で解析して国内外の学会で発表し、論文は令和2年度の軽金属論文賞を受賞した⁴⁾。リサイクル性やリシール性を併せ持つボトル缶は容器としての付加価値が高く、さらなる普及のため、缶メーカーと技術開発を推進していく。

(3) 缶のカーボンフットプリント削減に関する研究開発

アルミ缶の製造において環境負荷の大部分を占めているのは、アルミニウム新地金の製錬に係るCO₂排出量である。そのため、これまで以上の缶材料のゲージダウン (薄肉化) と、リサイクル率向上 (新地金使用率の削減) が最重要課題の一つとなった。

a) 缶材料のゲージダウン

缶胴においては、薄い板厚でも一定の内圧に耐える (耐圧) ために、缶底の加工 (ボトムリフォーム) が採用されるようになった。製品板厚や缶壁が薄いと、缶底に皺が発生したり (チャイム皺)、製缶時に缶壁が破断しやすくなる (破胴)。これらをともに改善するための材料設計の考え方を整理した⁵⁾。また、ゲージダウンのために総冷延圧下率が増加すると、材料の異方性が増加する傾向になる。成形条件との複合要因により、様々な品質課題が顕在化してくる³⁾。材料面では熱間圧延の制御により異方性を改善する方法を開発した⁶⁾。今後も缶の軽量化が求められる中で、生産性を損なうことなくこれらの課題を改善する製法の検討が必要になる。

また、缶体強度を高く維持するため、製缶工程における塗装焼付時の軟化量が小さい材料を検討してきたが⁷⁾、軟化現象には不明な部分が多かった。高分解能の分析装置を駆使することで、塗装焼付時の微細な組織変化を観測し、複雑な軟化挙動のメカニズムを説明し、影響する材料因子を示した。この結果を国内外の学会で発表し、論文は令和5年度の軽金属論文賞を受賞した⁸⁾。

b) 缶材料のリサイクル率向上

多様な合金を製造する国内の製造所に関しては、製造実績データを活用することにより、リサイクル性と材料特性の両面から合金の合理化方針を決めた。また、Si、Feなどの不純物量比が5182合金、3104合金の材料特性へ与える影響を研究した⁹⁾。缶の水平リサイクルの必要性を訴求するため、当社はサントリー、東洋製罐と共同で、缶由来の再生原料だけで製造された100%リサイクル缶のビールを世界で初めて発表し¹⁰⁾、限定生産した。その材料設計では上記の設計方針を考慮した。

缶蓋材には強度、成形性などの要求特性から、5182合金が歴史的に用いられてきた。一方、缶胴材を多く含むUBC (Used Beverage Can) の配合率を高めることができず、新地金使用率が高いことが課題であった。全体のリサイクル性を考えると、缶蓋に缶胴と同じ3104合金を使用する「ユニアロイ」が望ましいが、強度が低いゲージアップ (材料コストアップ) が必要になるという経済的な障壁があった。当社は東洋製罐と缶の水平リサイクル推進に共同で取り組む業務提携を締結し、その一環としてこの課題に取り組んだ。缶蓋材料においては①成分を缶胴材に近づけること、②5182合金同等強度でゲージアップを必要としないこと、なおかつ③缶蓋の成形が可能であることを目標とした。国内フルフォーム蓋向けの材料¹¹⁾と成形方法を

共同で開発し¹²⁾、新地金使用量の削減、リサイクル原料の使用増により、GHG (Greenhouse Gas, 温室効果ガス) 排出量を約4割削減可能な缶蓋として「EcoEnd」を発表した¹³⁾。The Canmaker Magazineが主催する「The Canmaker Cans of the Year Awards 2024」においてSustainability部門を含む3賞を受賞し、国際的に高い評価を得た。その後、国内ビール4社からEcoEndをビール類に採用することが発表された^{14)~17)}。欧州でも軽圧4社とEAPG (the European Aluminium Packaging Group) 合同で開発の表明があり¹⁸⁾、世界的に本課題への取組みが熱を帯びている。

缶材料のリサイクル率を高めるために、当社では上記のような材料設計に加え、UBC処理設備への投資など各種施策を進めてきた。今後はアルミスクラップの分離技術や不純物の無害化技術¹⁹⁾、除去技術²⁰⁾を開発し、缶材料への適用と業界全体のマテリアルフローを検討していく必要がある。

(4) 食品安全規制に対する研究開発

近年、欧米を中心に食品包装におけるビスフェノール類や有機フッ素化合物 (PFAS) の溶出規制の厳格化が進み、一部の国や州では食品包装への使用禁止が制度化された。当社は塗料メーカーや缶メーカーの協力のもと、懸念化学物質を使用しない塗装缶蓋材をグローバルに提供できる体制を構築している。(工藤智行)

参考文献

- 1) 工藤智行, 田中宏樹: ぷらすとす, **4** (2021), 222-226. 本誌, **9** (2022), 41-46.
- 2) 例えば工藤智行, 小林亮平: 特許第7138179号
- 3) 工藤智行: ぷらすとす, **6** (2023), 29-33. 本誌, **11** (2024), 掲載予定
- 4) 小林亮平, 工藤智行, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 387-392. 本誌, **7** (2020), 17-23.
- 5) 例えば上野洋一, 鈴木 覚: 特許第6912886号
- 6) 例えば小林亮平, 鈴木 覚, 大場建徳: 特許第7138396号
- 7) 例えば岩村信吾: 特許第6898254号
- 8) 工藤智行, 吉田英雄, 田中宏樹: 軽金属, **72** (2022), 585-592. 本誌, **10** (2023), 75-84.
- 9) 江崎智太郎, 工藤智行: 軽金属学会 第142回春期大会講演概要, (2022), 219-220.
- 10) <https://www.uacj.co.jp/release/20220831.htm>
- 11) 例えば工藤智行, 竹澤巧基, 田添聖誠, 江崎智太郎: 特開2023-131622
- 12) 例えば中野修治, 高橋成也, 西本英樹, 磯村遼太郎, 興 敬宏, 江崎智太郎, 工藤智行, 田添聖誠: 特願2024-016483
- 13) <https://www.uacj.co.jp/release/20231204.htm>
- 14) <https://www.asahibeer.co.jp/news/2024/1210.html>
- 15) https://www.kirinholdings.com/jp/newsroom/release/2024/1210_01.html
- 16) https://www.sapporobeer.jp/news_release/0000017320/
- 17) <https://www.suntory.co.jp/news/article/14715.html>

18) <https://www.novelis.com/novelis-signs-agreement-to-boost-the-circularity-of-beverage-cans/>

19) 例えば原田陽平, 熊井真次: 軽金属, **73** (2023), 470-480.

20) 例えば布村順司, 兒島洋一: 化学工学, **88** (2024), 117-120.

2.1.2 自動車用材料

近年、地球環境保護の観点より、以前にも増して輸送機器の軽量化が重要となってきた。自動車においては、車体の大型化が進み、安全性や利便性向上のための各種機器の搭載により車体重量が増え、更に高重量のバッテリー機器を搭載した電気自動車等が普及することで、車体軽量化が重要となっている。また、LCA (Life Cycle Assessment) に基づき、全てのプロセスでのCO₂排出量を考慮する考えが浸透し、リサイクル性も重要な課題となっている。

アルミニウム合金の適用部位は、エンジン部品、ホイール、サスペンション、熱交換器、バンパー^{1),2)}など多岐に渡る。特に適用が拡大しているのはボディパネルであり、一例として、2021年発売のトヨタランドクルーザーではフード、フェンダー、ドア、バックドア、ルーフに³⁾、日産ローグ (北米仕様) ではフード、フェンダー、ドアにアルミニウムが採用⁴⁾されている。アルミニウム適用部位の拡大に対応するため、福井製造所に熱処理以降の設備を備えた新工場棟を建設し、2020年に供給を開始している⁵⁾。

自動車ボディパネル用アルミニウム合金板における最近10年の動向に関して、材料・成形・接合の観点から述べる。

(1) 材料

材料の強度向上、成形性向上のニーズは常に有るが、現在最も重要な課題はCO₂発生量削減である。各自動車メーカーは電動化シフトとともに、概ね2050年のカーボンニュートラル達成を目標として設定している。アルミニウムの製造工程におけるCO₂発生量の約90%は、アルミニウムの新地金製錬工程にて発生する。製造時に発生するスクラップ (In-house Scrap, New Scrap) や市場で発生する各種スクラップ (Old Scrap) を活用し、新地金使用率を下げることで、CO₂発生量を大幅に削減することができる。トヨタ自動車と共同開発した「低CO₂リサイクルアルミ材」では、これまで鋳物材にカスケードリサイクルしていた異種金属を積層した製品 (クラッド材) のスクラップ等 (In-house Scrap) を活用し、CO₂排出量を約50%削減することに成功した。本開発材は、2020年発売のMIRAIフードインナに採用された⁶⁾。リサイクルアルミニウム材のボディパネルへの適用は国内初である。また、スクラップ還流のス

キーム構築に関する取組みが開始され、自動車メーカーで発生したプレス端材スクラップ (New Scrap) を回収し、原料として再利用するクローズドループ・リサイクルの適用が開始された^{3), 4)}。

リサイクルの最も望ましい形は、使用済み廃自動車 (ELV: End of Life Vehicle) のスクラップ (Old Scrap) を再利用して自動車用材料を製造することである。ELVは、解体・破碎され、様々な選別方法を用いて、材料ごとに選別され、再生材を作り出す。しかし、アルミニウム合金板においては、選別精度が十分では無く、ELV由来のOld Scrapの水平リサイクルは実現できていない。近年、各合金系の選別が可能であるLIBS (Laser-induced Breakdown Spectroscopy) 選別機の性能向上が進み、磁力選別、比重選別、XRT選別などの選別手法と組み合わせることで、選別精度の向上が期待される。当社は水平リサイクルの実現に向けた取組みの一環として、産官学連携推進事業⁷⁾や自動車リサイクル高度化財団の事業⁸⁾へ参画している。

(2) 成形

一般に、アルミニウム合金板は、鋼板に比べて、プレス成形性に劣る。組織制御による材料特性の改善に加え、成形方法の開発も必要となる。冷間プレス成形においては、トヨタレクサスLSのドアインナにて、絞り工程を2回に分ける工法により、高難易度の一体成形を可能とした⁹⁾。板の一部を200～300℃に加熱する温間成形、500℃程度の高温でガス圧を用いて成形を行う熱間ブロー成形等の技術も開発されている¹⁰⁾。

また、成形シミュレーションを高精度化することで、プレス成形用金型の設計工数を削減することが可能となり、アルミニウム合金板の使い易さが向上する。その一環として、アルミニウム合金板の成形限界を正確に評価する手法の提案^{11), 12)}、プレス成形時の破断挙動に影響を及ぼす因子の解明^{13), 14)}などの取組みを行っている。

(3) 接合

自動車は多くの部品から構成されており、同種、異種の接合部が多数存在する。そのため、溶融溶接、固相接合、機械締結など様々な接合方法が適用される。固相接合の一つである摩擦攪拌接合 (FSW) を用いて、板厚の異なる複数枚のアルミニウム合金板をつなぎ合わせたテーラードブランクを作製し、一体プレス成形する工法が実用化¹⁵⁾されており、材料歩留の向上及び部品点数の削減に寄与している。

要素技術開発としては、レーザ溶接部及びその近傍

における割れ低減方法の提案^{16), 17)}、FSWで使用するツールの開発^{18), 19)}などの取組みを行っている。

また、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セルフピアッシングリベット等の部品を使用する接合方法が採用される傾向にある。部品の多くは鉄系であり、水平リサイクルを行う際の障害となることが予想される。そのため、今後は、部品を使用しない異材接合法の開発、容易に部品を解体できる接合方法の開発などが望まれる。(木村 剛)

参考文献

- 1) 田中晃二：本誌，**2** (2015)，182-184.
- 2) 田中晃二，雑賀正章：本誌，**10** (2023)，166-167.
- 3) <https://www.uacj.co.jp/release/20210805.htm>
- 4) <https://global.nissannews.com/ja-JP/releases/release-47bd1d4c8b3256fcee533e433e0ad50a-210122-01-j>
- 5) https://www.uacj.co.jp/release/20200708_02.htm
- 6) 西川直樹，増田勇也，大竹和実，蔵本 遼，山崎裕貴，永井建史：TOYOTA Technical Review，**66** (2021)，92-95. 本誌，**8** (2021)，62-65.
- 7) <https://www.uacj.co.jp/release/20240409.htm>
- 8) https://j-far.or.jp/wp-content/uploads/2024_Attachment1.pdf
- 9) Motor Fan illustrated, Vol. 138 (2018), 042-043
- 10) 工藤智行：本誌，**1** (2014)，131-133.
- 11) 劉 午陽，紀藤 航，八野元信，浅野峰生：2024年度塑性加工春季講演会概要，(2024)，31-32.
- 12) 劉 午陽，浅野峰生：第75回塑性加工連合講演会，(2024)，35-36.
- 13) 井手達也，中西英貴，八野元信，浅野峰生：2024年度塑性加工春季講演会概要，(2024)，187-188.
- 14) 井手達也，中西英貴，浅野峰生：第75回塑性加工連合講演会，(2024)，27-28.
- 15) <https://www.cho-monodzukuri.jp/award/archive/2016/automobile.html>
- 16) 池田剛司，江崎宏樹：特許第7132829号，(2022).
- 17) 池田剛司，江崎宏樹：特許第7132830号，(2022).
- 18) 近野佑太郎，福田敏彦：特許第7008392号，(2022).
- 19) 坂井一成，松原和男，江崎宏樹，福田敏彦：特許 第7084830号，(2022).

2.1.3 自動車熱交換器用材料

自動車熱交換器分野を取り巻く環境はここ10年で大きく変化している。自動車の電動化が進み、内燃機関に代わる熱源確保や電池冷却が必要になり、従来よりも車両全体での効率的な熱マネジメントが重要視され始め、チラー、電池冷却器などの新たな熱交換器が登場し多様化している。材料に対しては依然として強度と耐食性の向上による薄肉化が求められるが、限界を迎えつつある。一方でろう付技術の革新に向けた開発も盛んに行われている。グローバルで見ると、中国材の技術力が向上して価格競争力が増したことで従来の

高機能材のコモディティ化が起きている。これに対し、当社ではフラックスフリーろう付、単層ろう付材など、付加価値技術の開発に注力してきた。また近年では気候変動対策として環境負荷低減材のニーズが高まっており、業界に先駆けてリサイクル材を開発した。これらに対する当社の取組みについて順を追って解説する。

(1) フラックスフリーろう付技術開発

マグネシウムはアルミニウム合金の添加元素として高強度化に極めて有効だが、現在主流のフッ化物系非腐食性フラックスを用いた雰囲気ろう付に悪影響を及ぼす。その理由は、マグネシウムがフラックスを不活性化して酸化皮膜破壊を阻害しろう付性を低下させるためである。一方で材料中のマグネシウムは非酸化性雰囲気においてアルミニウム表面の酸化皮膜破壊作用があるため、フラックスを使用せずともろう付（フラックスフリーろう付）が可能である。

従来のフラックスろう付では溶融フラックスがアルミニウム表面を被覆し再酸化を防止するが、フラックスフリーろう付においては酸化皮膜破壊後の保護膜がないため、ろう付炉内の酸素濃度や水分濃度が高いとろう付温度に到達する前に再酸化し接合が阻害される。これらを体系的に理解するために、低酸素・低露点を実現可能かつその場観察可能な小型雰囲気加熱炉を導入した¹⁾。これにより各ろう付条件における酸化皮膜の破壊・再酸化挙動を可視化でき、熱交換器メーカーのろう付炉に合わせた合金設計が可能となった。また、熱交換器コアをろう付可能な大型のフラックスフリー専用炉を導入し、立体形状でのろう付性検証に用いた。その結果、低温ラジエーターのインナーフィン用としてフラックスフリー材料の量産化に成功した。

(2) 単層ろう付材実用化

従来のブレージングシートはAl-Si系合金を皮材としてクラッドする多層材が一般的であったが、単層でろう付機能を有しつつ強度も担保可能な材料（MONOBRAZE[®] 材）を開発した^{2), 3)}。ろう付温度での液相率は10～15%であり、ろう付性の観点から板厚の薄いクラッドフィン材を代替し得る。性能面では、亜鉛溶射チューブと組み合わせた腐食環境において、クラッドフィン材に比べてフィンが剥離・脱離しにくく、チューブの防食に有利であることを確認した⁴⁾。製造面では、単層であるためクラッド材に比べて工程を簡素化できる。また、クラッド材は異なる複数の合金を含むため、製造工程で発生する端材やスクラップ（これらをまとめてBRスクラップと呼称）を皮材あるいは心

材など単一合金の溶解原料として使用しにくい⁵⁾が、単層材の場合はそのまま溶解原料にできるため、リサイクル性が高い。

2014年に国内でコンデンサーフィン材として初めてMONOBRAZE材が採用された。その後、技術供与先である乳源東陽光精箔有限公司（中国）で連続鋳造法（CC）にて製造方法を確認し、2019年より中国域内の自動車熱交換器メーカー向けに量産開始した。2024年現在で1000 MT/月以上の生産量であり中国市場を席捲している。現在はELVALHALCOR（ギリシャ）、UACJ (Thailand) Co.,Ltd.（タイ）からの供給開始に向けて製造条件確立中である。

(3) 熱交to熱交リサイクル技術開発

前述のようにBRスクラップは異なる複数の合金を含む。このため、単一合金の溶解原料として使用するにはアルミニウム新地金を使用して合金成分を調整（薄める）しなければならないが、新地金はその製造時にCO₂排出量が多く、使用量の削減が望まれている。

そこでこれらの対策として、BRスクラップを配合しやすい組成の合金開発を進め、用途に応じて数種類のラインナップを準備した（リサイクル標準材）。現在、複数の顧客にて開発材の適用可否が検討されている。

また、社外との連携として環境省公募事業である「令和5年度自動車リサイクルにおける再生材利用拡大に向けた産官学連携推進事業」にアルミメーカーとして参画している⁶⁾。本事業では廃自動車を精緻解体して取り出した部品・材料の再資源化に向けた技術検証を進めている。本事業を活用して熱交換器の再資源化における技術課題を抽出し、事業メンバー内で共有して課題解決を図りながら再資源化スキーム確立を目指す。

（山本 大）

参考文献

- 1) 鈴木太一，山吉知樹，柳川 裕：軽金属学会 第137回秋期大会講演概要，(2019)，111-112.
- 2) 黒崎友仁，村瀬 崇，寺山和子，石 雅和，戸次洋一郎，二宮淳司，新倉昭男：軽金属，**68** (2018)，125-132. 本誌，**5** (2018)，45-54.
- 3) 黒崎友仁，村瀬 崇，寺山和子，戸次洋一郎，二宮淳司，新倉昭男：軽金属，**69** (2019)，249-254. 本誌，**7** (2020)，30-36.
- 4) 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)，1-2.
- 5) 山崎裕貴，永井健史，蔵本 遼，中西英貴，竹田博貴，浅井千尋，倉本 剛，西川直樹，増田勇也：軽金属，**73** (2023)，175-179. 本誌，**8** (2021)，62-65.
- 6) <https://www.uacj.co.jp/release/20240409.htm>

2.1.4 空調用フィン材

近年、日本の人口は減少傾向であるが、一家庭あたりのエアコン保有台数が増加していることから、今後エアコンの需要は現状維持で推移すると予想されている。海外では人口増加に伴ってエアコン需要は拡大し続けており、特に顕著なアジア、アフリカ地域においてエアコンメーカー各社が市場拡大を目指している。

欧州では、地球温暖化防止や環境保全への意識の高まりから、省エネルギーを謳ったエアコンやヒートポンプ式暖房給湯が伸長する見通しである。

エアコンの価格低減は国内外共通の課題であり、素材に関しては、従来熱交換器の冷媒用配管として用いられてきた銅の価格高騰により、アルミニウム配管への代替が進んでいる。また、熱交換器の小型化や省冷媒に効果が期待できるアルミニウム製のパラレルフロー型熱交換器（以下PF熱交換器）の適用も進んだ。

エアコン室内機及び室外機の熱交換器用フィンには有機及び無機塗膜がプレコートされたアルミニウム板が用いられている。塗膜にはフィン間への結露水滞留による熱交換性能の低下や、腐食による寿命の低下を防止するため親水性や耐食性が求められることが多いが、エアコンメーカーの思想、適用機種（高級か安価か、室内か室外か、など）、地域によって難着霜性、耐汚染性などが要求されることもあり、それぞれに対応するための塗膜開発を進めてきた。

(1) 自浄性フィン材

日本国内のエアコンは、高級志向からエアコンメーカーが清潔性を訴求するため、耐汚染性フィン材の需要が高い傾向があり、当社として自浄性フィン材¹⁾を開発し量産している。自浄性フィン材は、エアコン冷房運転時に熱交換器フィン表面に発生する結露水によって、フィン表面に付着した油汚れが洗い流される特長を持つ。特別な洗浄作業を行うことなく汚れが除去されるため、「自浄」と呼ばれる。自浄性を発現するコンセプトは、油汚れを結露水で浮かせるイメージから撥油親水性とした。撥油親水性を有する塗膜成分として、樹脂の官能基に着眼し、親水性を発現する水酸基(-OH)と撥油性を発現するノニオン性官能基を有する樹脂を適用し、自浄性フィン材の技術を確立した¹⁾。

(2) 耐粉塵付着性フィン材

高品質の位置づけとして耐粉塵付着性フィン材²⁾を開発し量産している。粉塵として、室内熱交換器であればホコリや油煙、室外熱交換器の場合には砂塵やPM2.5などを想定し、これら汚染物質の付着抑制を目

的としたフィン材である。これを達成するため、親水汚れとして関東ローム(JIS)、疎水汚れとしてカーボンブラックを用いた実験方法を確立した。塗膜開発のコンセプトは、塗膜表面の平滑性を上げることによって、付着表面積を小さくするとともにアンカー効果による付着力を抑制することにある。平滑性を上げることで親水性が低下するため、複数の樹脂成分における相溶性に配慮することで平滑性を制御し、耐粉塵付着性と親水性を両立した。

(3) 親水滑水性フィン材

寒冷地用室外熱交換器向けに難着霜性を有する親水滑水性フィン材³⁾を開発し量産中である。寒冷地では暖房運転時に室外熱交換器の表面に霜が形成し、熱交換器のフィン間が閉塞することによって、熱交換量が低下する。このため、除霜運転として、定期的に室外熱交換器の配管内にホットガスを流しているが、除霜運転時は室内熱交換器から冷風が発生するため快適性が損なわれる。そこで、結露水の排水性を上げることを目的とし、従来フィン材の特性である親水性に、滑水性を付与した親水滑水性フィン材を開発した。従来技術では、撥水性を付与することで滑水性が向上するが、撥水性とは相反する親水性に滑水性を付与するための塗膜設計のポイントは、塗膜表面の平滑性と成分均一性を制御することであり、これにより親水性と滑水性を両立できた。

(4) 安定供給を目的とした塗料原料の検討

水ガラス系プレコートフィン材について、当社は塗料原料にケイ酸リチウムを使用し量産してきた。近年の自動車用リチウム電池需要からリチウム価格が高騰していることや、レアメタルとしての供給不安から、原料をケイ酸リチウムからケイ酸ナトリウムへ変更することを検討した。その選定理由は、他の金属塩と比較し、リチウムと価数が同じで原子サイズが近いことから、塗料pH、塗膜形態、塗膜物性への影響が小さいためである。一方、ケイ酸ナトリウム適用の懸念点は、塗膜から溶出するアルカリ成分がリチウム塩の適用時より多くなり、銅管やアルミニウム管が腐食することであった。腐食への影響については、シミュレーション及び検証実験により懸念を払拭し、現在採用に至っている。

(5) 2拠点供給体制の確立

アジア地域やその他海外向けには安価な材料を供給できるよう、UACJ (Thailand) Co.,Ltd. ラヨン製造所に

て空調用フィン材の塗装ラインを2018年に立ち上げた。タイにおいて原料の現地調達化を含め、鋳造から塗装までの一貫生産が可能な体制を確立した。原料の現地調達性や設備の違いによる表面処理性の差を考慮した塗料を設計し、タイ独自塗料を使用しながらも名古屋製造所にて製造するプレコート材と互換性を有する塗膜を開発した。名古屋製造所、ラヨン製造所の2拠点での空調用フィン材の供給体制を確立した。

エアコン需要は冒頭に述べたように世界中で成長が予想されている一方で、地球温暖化をはじめとする環境意識の高まりや、CO₂排出量の抑制を目的としたCO₂関税の導入(EU炭素国境調整メカニズム(CBAM))とリサイクル材需要の高まり、アルミニウム配管を使用した熱交換器用の塗装材、環境規制による代替材適用といった、求められる材料要求にも変化が大きい。今後、環境の変化に対応したフィン材開発を進めていく。(藤村涼子)

参考文献

- 1) 世古佳也, 外山智章, 小澤武廣, 小山高弘: 特願2020-136589, (2020).
- 2) 世古佳也, 笹崎幹根: 特許第6887366号, (2021).
- 3) 荻原加奈, 藤村涼子, 笹崎幹根: 本誌, 5 (2018), 80-83.

2.1.5 箔用材料

厚さ0.2mm以下の板が箔と定義されており、アルミニウム箔は産業の進展とともに各種電子部品、食品、飲料容器、医薬品包材などの多様な分野に用途を広げてきた。直近10年では自動車のEV (Electric Vehicle) 化・電装化、IoT (Internet of Things)・DX (Digital Transformation)、サステナビリティ等の様々な変化に合わせて、各領域で使用されるアルミニウム箔の素材開発が進み、さらには産業の『モノからコト』への変化に合わせて、アルミニウム箔を用いた用途技術開発が進められてきた。

(1) リチウムイオン電池用(集電体用)箔

リチウムイオン電池(LIB, Lithium Ion Battery)は、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯機器用途として普及してきたが、近年は、電動駆動車両(EV)に用いられる車載用途としての普及が拡大している。また東日本大震災における原子力発電所事故を契機に、定置用蓄電システム用途の需要も増加した。

アルミニウム箔が適用されているLIBの正極集電体は、正極活物質(LiCoO₂など)を担持し、電流を正極活

物質に供給する機能をアルミニウム箔が担っている。また、EV用途としては、航続距離を上げるため、ロールプレスにより正極活物質層の高密度化が行われる。この際、アルミニウム箔は圧縮変形を受けるため、高強度・高延性が求められる。これまで、高強度が要求される用途には、Mnを添加した3000系合金箔が適用されてきた。しかしながら、Mn添加により導電性が低下するため、集電体用アルミニウム箔としては好ましくない。そのため、導電性が良好な1000系合金あるいは8000系合金(Al-Fe合金)をベースとした高強度・高延性の集電体用アルミニウム箔を開発した¹⁾。

液系LIBに使用される集電体用アルミニウム箔は、グローバル調達の観点から、材質及び材料特性の統一性が求められるようになったが、全固体電池のような次世代の電池には新しい集電体用アルミニウム箔の開発が必要となる。

(2) アルミニウム電解コンデンサ用(電極用)箔

電気・電子機器に必要不可欠な電子部品である電解コンデンサの電極材には、高純度アルミニウム箔が用いられており、コンデンサ容量を増大させるため、アノードエッチングにより、トンネル状のピットが多数形成される^{2)~4)}。ピット形成に関して、従来から、アルミニウム表面に偏析した鉛付近から形成されることは知られていたが、鉛の表面偏析サイトについては明らかになっていなかった。この鉛の表面偏析サイトについて、低加速・高分解能FE-SEMという新しい解析装置を駆使し、広範囲にわたる鉛の表面偏析サイトの観察を行い、エッチング時のピット形成挙動を明らかにした⁵⁾。さらに、鉛の表面偏析挙動に及ぼす箔製造プロセスの影響を解明することで、安定した静電容量を達成できる電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造を可能とした。

(3) 加工箔

印刷やコーティング素材・フィルム素材との貼り合わせなどを施した加工箔も当社の代表的な製品であり、食品包装や医薬品のPTP (Press Through Pack) 包装などに使用されている。この10年、医薬品の需要増加は顕著であり、より高度な安全性や安定供給の必要性が高まってきた。

安全性の観点では、小児や高齢者が容易かつ安全に服薬できるCRSF (Child Resistant & Senior Friendly) 対応のPTP包装、医薬品の真贋判定(偽造防止)に使用できるPTP包装を開発した⁶⁾。偽造防止技術としては、赤外線吸収インキを用いて、極小の点(ドット)で構成

される二次元コードをアルミニウム箔に印刷し、赤外線透過インキでコードを不可視化したドットコード印刷技術、及びドットを目で見ることができない大きさに微小化することで、隠蔽することなく表面にコードを印刷することができるマイクロドットコード技術を開発した。このコードは専用デバイスで読み取ることができ、固有のコードに紐づけられた情報を引き出すことができる。また、コードはデジタルメディアと接続可能であり、情報を音声や画像として出力することにより、高齢者や視覚障害者にとってやさしい包装となる。その他、事故防止や管理効率化を目的としたバーコード表示の義務化に対応しつつ、印刷色の自由度を高めるイージーバー®を開発した。

安定供給の観点としては、製薬メーカでの生産性を高める低温ヒートシールに対応したPTP包装用のアルミニウム箔を開発した。アルミニウム箔以外に、銅箔も生産している当社では、2020年のコロナ禍においては、医療施設で使用する抗菌銅箔や抗菌フィルムを開発し、市場に提供した⁷⁾。

(4) 開封検知箔

近年、世界的にヘルスケアのデジタル化が進められており、国内においても、医療情報のプラットフォーム化、遠隔診療などの政策が施行され、今後10年において、医療DXは大きく変化していくと推測される。当社では、医療DXの内、服薬のDXへ貢献すべく、PTP包装の開封情報を通知するアルミニウム箔・通信技術/クラウドシステムからなる「開封検知箔」の開発を進めている。これは、患者がPTP包装を開封した際、錠剤の包装材であるアルミニウム箔の破断を検知し、その情報を家族や医師に通知することで、遠方でも服薬状況を管理できるようにするシステムである。アルミニウム箔の破断を検知・通信するため、グラビア印刷でアルミニウム箔上に導電インキを印刷し、回路を形成する技術を新たに確立した。開封検知技術には、①ユーザでの読み取り作業が不要、②汎用性が高い、③メンテナンスフリーの3つの特徴がある。医薬品資材の開封検知にて実用化が始まっており⁸⁾、今後、セキュリティや通販サプリメント、物流等の様々な分野での適用の可能性がある。

(5) アルミニウム箔製品のリサイクル技術の開発

ここ数年は、環境側面への影響を考慮し、アルミニウム箔を使用した製品のリサイクル技術開発に着手しており⁹⁾、加工箔においては、複合材の分離技術や分離容易な包装形態の開発などを進めている。さらには、

大学との共同研究にて、PTP包装の回収、分別システム構築を試行中であり¹⁰⁾、持続可能な社会の実現に向けた取り組みは、今後ますます重要になると思われる。

(本居徹也)

参考文献

- 1) 本居徹也, 田中宏樹, 加藤 治: 本誌, **1** (2014), 125-130
- 2) 大澤伸夫: 本誌, **2** (2015), 21-27
- 3) 大澤伸夫: 軽金属, **73** (2023), 62-68. 本誌, **11** (2024), 掲載予定
- 4) N. Osawa: Mater. Trans., **65** (2024), 825-836.
- 5) 大澤伸夫, 富野麻衣, 林 知宏, 上田 薫, 本居徹也: 表面技術, **73** (2022), 504-511. 本誌, **10** (2023), 107-116.
- 6) 西尾 宏, 北田有希絵: 本誌, **3** (2016), 114-115.
- 7) 小石川敦史: 本誌, **7** (2020), 74-76.
- 8) 小石川敦史: 本誌, **9** (2022), 60-62.
- 9) 尾志立保子: コンバーテック, **51-12** (2023), 16-17.
- 10) NIKKEI Drug Information, **08** (2023), 22-24.

2.1.6 熱交換器

ルームエアコンやパッケージエアコン用冷媒として広く用いられているHFC (Hydrofluorocarbon, ハイドロフルオロカーボン) 類による地球温暖化防止のため、HFC類の段階的規制が国際的に進められており、空調機の省冷媒化及び地球温暖化係数の低いHFO (Hydrofluoroolefin, ハイドロフルオロオレフィン) 類が適用されてきている。また、CO₂排出量削減の観点から、エアコンシステムの省エネルギー化が課題となっている。空調機の重要な構成要素である熱交換器には省冷媒化及び省エネルギー化を目的とした小型・高性能化が強く求められ、近年ではパラレルフロー型熱交換器 (以下PF熱交換器) が注目を集めている。従来の空調用熱交換器ではアルミニウム製プレートフィンに銅製円管を拡管により接合しているのに対し、PF熱交換器ではアルミニウム製コルゲートフィン及び扁平多穴管を一体ろう付することで、熱交換器の伝熱性能向上、材料コストの削減及び省冷媒化が可能である。このため、冷房専用エアコンでは室外機凝縮器のPF熱交換器への転換が積極的に進められている。それに対して当社は、自動車熱交換器用材料開発で培った材料開発及びろう付に関する技術、熱交換器高性能化形状設計技術、熱交換器性能評価技術を活かして、市場で競争力があるPF熱交換器を設計・開発し、製品化に取組んだ。熱交換性能については、まず冷媒側の高性能化として、凝縮性能に特化した扁平多穴管形状を設計し、熱交換性能を向上させる形状を見出した¹⁾。また熱交換器の温度分布をできる限り無くして、熱交換器全面で熱交換させるために、熱交換器内を流動する冷

媒の流れを制御する方法を見出し、高性能化を果たした^{2), 3)}。次に空気側の高性能化として、コルゲートフィンの最適な形状を設計した。また、これら冷媒側及び空気側の熱抵抗を考慮した高精度なシミュレーション手法を開発し、設計効率を向上させた⁴⁾。もう一つの重要な要素である耐食性については、ろう付加熱後にフィン、ろう材、扁平多穴管表面及び扁平多穴管心材が最適な電位バランスとなる、すなわち扁平多穴管を腐食させない材料及びろう付条件を見出した。これにより、SWAAT (Sea Water Acidified Test) 6000 h 後でも漏れが発生しない熱交換器を開発した。熱交換性能及び耐食性を十分に検討した熱交換器を2015年にタイにおいて市場へ投入した。しかし、2020年に当社はこの事業から撤退したため熱交換器開発も中止することとなった。

カーエアコン用冷媒においても同様に、HFC類からHFO類への転換が進んでいる。HFO類はHFC類に比べて熱交換性能が低いことから、エアコンシステム内に補助熱交換器を組み込むことでシステム性能の維持・向上が図られている。その熱交換器が内部熱交換器 (Internal Heat Exchanger, 以下 IHX) であり、蒸発器出口における低温のガス冷媒と凝縮器出口における高温の液冷媒とを熱交換させるものである。カーエアコンシステムにおいては、一般的にアルミニウム製の二重管式 IHX が使用されており、その多くは、外面が平滑な円管を内管に、内面リブを管軸方向に付与した押出材を外管にして組合せた形状である。これに対して当社は、らせん形状を付与した内管と内面が平滑な外管を組合せた IHX を開発した⁵⁾。内管の形状及び二重管の断面形状を検討することにより、一般的に使用されている IHX に対して12%以上の熱交換性能向上効果を得ることを確認した。また、内管に付与するらせん形状の加工においても、断続的に効率よく且つ変形を抑制する製作方法を見出した。本製品は、2026年に量産が決定している。

モビリティ分野においては、前述したエアコン用熱交換器以外にインバーター用の冷却器として、6000系合金を用いたろう付で製造可能なクローズドタイプの冷却器を開発した。

産業分野においても絶えず高性能化の要求があり、設備電源や鉄道用途として多くの空冷及び水冷ヒートシンクを設計した。中でもメンテナンスフリー、省電力の観点からファンを使わない自然空冷方式への関心が高まり、自然空冷用ヒートシンクの高性能化に取組んだ。一般的に使用されている空冷用ヒートシンクは、熱源が接触するベース面からその反対側にくし状突起

を設けて、押出により製作するものが多い。ヒートシンクの熱伝達性能に及ぼす影響因子は空気側熱伝達率と表面積である。当社は空気側熱伝達率を向上させるべく、V字フィンヒートシンクを開発した⁶⁾。ヒートシンクのベース面からV字に配列した突起をつけ、フィン間を流れる空気の流速を上げることにより空気側熱伝達率を向上させた。また本形状は同等の冷却性能を有するくし型ヒートシンクよりも38%の軽量化に成功した。

定置型冷房専用エアコンの室外オールアルミ熱交換器、自動車用内部熱交換器・水冷冷却器、産業用ヒートシンクの開発例を挙げた。熱交換に関する課題は様々な分野・領域に存在し、またその発熱量は年々増加傾向にあることから、ここで述べた分野に限らず様々な熱交換器開発を今後も進めていく。(水田貴彦)

参考文献

- 1) 水田貴彦, 柿山史郎: 2012年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集, (2012), A145.
- 2) 外山智章, 水田貴彦, 渡邊貴道: 2013年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集, (2013), A211.
- 3) 外山智章, 水田貴彦: 2014年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集, (2014), C322.
- 4) 榎田 晃, 外山智章, 深田紗代, 片平史郎, 水田貴彦: 本誌, 8 (2021), 53-61.
- 5) 片平史郎, 秦 哲郎, 中村拓郎: 特許第6823906号, (2021).
- 6) 秦 哲郎, 木村直樹, 大高幹雄, 枝 義弥, 細川俊之: 2014年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集, (2014), C333.

2.1.7 航空・宇宙用材料

航空機分野では2000系, 7000系を中心とした高強度アルミニウム合金が主要構造材として使用されている。新規の材料を航空機に適用するためには、合金のAA (Aluminum Association) 登録, AMS (Aerospace Material Specifications) 規格登録に加え、米国のMMPDS (Metallic Materials Properties Development and Standardization) に登録されることが必要である。本稿執筆時点の最新版であるMMPDS-2023では、高強度化を狙いZn量を増やした7065合金, 7097合金, 7099合金, 7160合金の厚板材やLiを添加した2043合金, 2055合金, 2395合金の押出材が新たに登録されている¹⁾。また、航空機機体への複合材 (CFRP) の適用が進んでおり、依然として航空機製造メーカーにおいて軽量化のニーズがあることが伺える。

上記の通り、航空機機体へのAl-Li合金や複合材などの適用が進んでいるが、これらの先進材料はコストが高いことに加え、耐食性や難加工性の問題など多くの課題が存在する。当社では、2013年度から2022年度に

わたりNEDO革新的新構造材料等研究開発 (ISMA: Innovative Structural Materials Association) に参画し、プロジェクト前半 (2013年度～2018年度) は航空機構造材をターゲットとして高強度・高靱性を有する革新7000系アルミニウム合金の開発を行った。目標値は、現行航空機材として最も多く用いられている7150-T77511材をベンチマークとして25%以上の高強度化を目指し、引張強さ750 MPa以上、耐力700 MPa以上、破断伸び12%以上として、7000系合金及びその製造プロセス技術の開発を進めた。高強度・高靱性の達成のため、主要添加元素 (Zn, Mg, Cu) を固溶限ぎりぎりまで増加させ、MgとCu添加量のバランス最適化を行い、組成をAl-10%Zn-2.5%Mg-1.5%Cu-0.15%Zr (mass%) に設定した。また製造条件を最適化し、繊維状組織を安定化させることにより、温間制御圧延、熱間押出、温間鍛造の各プロセスで引張強さ及び耐力の最終目標値を達成させることができた²⁾。

しかし、厚肉材では素材製造時の残留応力が問題となりやすい。残留応力は、溶体化処理後の焼入れ時に表面と内部の温度勾配によって発生する熱応力が残存するものであり、切削加工時にひずみやねじれの原因となる。特に素材強度が高いほど発生しうる残留応力が高くなるため、高強度合金開発における残留応力測定は非常に重要である。当社では、深穴穿孔法 (Deep Hole Drilling (DHD) 法) による残留応力測定装置を導入し、高精度に内部応力の分布を測定する技術を開発した。DHD法により測定した残留応力と、中性子回折法で測定した残留応力は良く一致していた。中性子回折法は結晶方位の影響を受けることから、特定方位への集積が強い材料では誤差が大きくなる懸念があるが、DHD法はその懸念がないことが利点である。また、深穴穿孔法では表面近傍の残留応力を正確に測定できないため、穿孔法装置を導入し、穿孔法と深孔穿孔法を組み合わせることにより、表層から高深度まで、より正確な残留応力の評価を行える手法を開発した³⁾。

宇宙分野では、ロケット軽量化のため使用されているアルミニウム部品のさらなる加工工程削減へのニーズが近年高まっている。本ニーズをうけ、国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 (以下「JAXA」) の革新的将来宇宙輸送プログラムの第2回研究提案募集において、三菱重工業株式会社と共同で「WAAM (Wire Arc Additive Manufacturing, ワイヤー・アーク積層造形) 向け高強度アルミニウム合金ワイヤーの開発」のアイデアを提案し、採択された⁴⁾。この提案は従来アルミニウム板材を加工・溶接して製造していたタンクを、3Dプリンターで製造するというもので、本研究の実現に

より、加工工程を削減することができるほか、自由な形状を作ることが可能となるなど、今後の幅広い展開が期待される。
(新里喜文)

参考文献

- 1) MMPDS-2023 (Metallic Materials Properties Development and Standardization), Battelle Memorial Institute, (2023).
- 2) 森 久史, 箕田 正, 尾村直紀, 戸次洋一郎, 兒島洋一, 渡辺良夫, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 9-14. 本誌, **6** (2019), 43-50.
- 3) Satoshi Miyazaki, Hiroki Tanaka, Hisashi Mori: ICAA18 Abstract book (2022), 196.
- 4) <https://www.uacj.co.jp/release/20220810.htm>

2.1.8 新規事業

(1) 背景

不確実性の高い環境下において、企業の持続的な成長や社会への価値創出のためにイノベーションの必要性が指摘されている。しかし、一般的には既存組織からイノベーションを生み出すことが難しいという世界共通の課題がある。それに対して2019年にはイノベーション・マネジメントシステムの国際規格 (ISO56002) が発行された。日本では、同年に経済産業省がISO56002を踏まえて「日本企業における価値創造マネジメントに関する行動指針」¹⁾を公開した。同資料内に示される行動指針の4つ目には、「既存事業の推進と同時に、不確実な未来の中から、事業機会を探索・特定し、短期的には経済合理性が見えなくても、挑戦すべき新規事業に本気で取り組む」という記述があり、先行して取り組んでいる日本企業の事例が掲載されている。

UACJグループでは、2021年に策定した長期経営ビジョン「UACJ VISION 2030」²⁾において、指針の一つとして「新規領域への展開により、社会課題の解決に貢献」を掲げている。企業理念の実現に向けて、既存領域での新たな製品カテゴリ創出や、新規領域での新たな事業・製品の創出に取り組んでいる。

本項では、新規領域の中でも、特にUACJグループにとって新しい市場・顧客への価値創出のために事業開発を実施している事例を新規事業事例として紹介する。

(2) アルミ箔を用いたリアルタイム開封検知サービス「お知らせ箔[®]」³⁾

UACJグループが培ってきたアルミニウム箔へのグラビア印刷技術を活用して、アルミニウム箔上に導電インキを印刷し、電気回路を形成することによりアルミニウム箔包装品の開封を検知する機能を実現した。この技術を医薬品包装用アルミニウム箔に適用して、

近年ニーズが高まっている服薬管理に利用するプロジェクト「開封検知付アルミ箔を使用した服薬管理システム」⁴⁾の開発を2019年から進めている。

この開封検知技術を、開封後の消費期限の管理、配達物の開梱状況の把握、在庫残数の管理など、服薬管理以外の用途へ適用するサービスを「お知らせ箔」と称して新たな事業開発を進めている。お知らせ箔の実用化事例として、医薬品会社が患者説明資材を管理する目的で使用している事例がある。

(3) 折りたたみ可能なアルミニウムパーソナルブース「origami™ +work」⁵⁾

UACJグループが培ってきた折りたたみ可能なアルミ製品製造技術を活用して、折りたたんで手軽に移動・設置できるワークブース「origami+work」を開発し、2022年から販売を開始している。本製品は、数分で設置や折りたたみが可能であり、設置時に施工が要らず、レイアウト変更時には容易に移動させられるという特長を持つ。手軽にパーソナルで快適な空間を用意したい企業の拠点や施設に導入されている⁶⁾。

(4) アルミボトル缶入り備蓄水と供給ネットワークサービス「水の架け橋™」⁷⁾

空気や水蒸気、紫外線を通さないアルミニウムの特長を生かし、賞味期限12年を実現した「アルミボトル缶入り備蓄水」と、災害時の飲料水不足に対して備蓄水購入者同士が支援し合う共助を可能にする「水の架け橋ネットワーク」を提供する事業を2022年に立ち上げた。本製品を導入する事業者や自治体は、買い替え頻度の削減、入替や廃棄作業にかかるコストの削減が見込める。また、アルミ缶はリサイクル率が高いため環境負荷低減や資源循環などの市場ニーズにも対応している。2023年には静岡銀行に採用された⁸⁾。2024年には「第10回ジャパン・レジリエンス・アワード」で優秀賞を受賞した⁹⁾。

(5) 浸水対策用アルミニウム製止水板「水用心®」¹⁰⁾

UACJグループが培ってきた輸送機器用アルミニウム押出材の設計・製造技術を活用して、水害時に建物内への浸水を防ぐ止水板「水用心」を開発し、2022年から販売を開始した。従来の一般的な浸水対策用品である土のうに対して、止水板は止水性が高く設置及び撤去が簡単である。「水用心」は、自社の製造ラインや技術を活用することで、より安価で簡単に設置できる特長がある。止水板を必要とする顧客に届けるためのバリューチェーン構築も含めた事業開発に取り組んでい

る。自社だけでは解決が困難な課題に対しては、他社と共創するオープンイノベーションにも挑戦している。2022年に愛知県が主催する共創プログラム“Aichi Smart Sustainable City Co-Creation Challenge”¹¹⁾に参加し、マッチングしたスタートアップ企業との実証実験を進めている¹²⁾。

(6) アルミホイルを接点とした消費者との共創¹³⁾

UACJグループが取り扱う製品の中で、もっとも直接的に消費者に提供される製品が家庭用アルミホイルである。そこで、消費者との新たなコミュニケーションとビジネス機会の探索を目的に、アルミホイルの価値や可能性を消費者が体感できるようなイベント出展活動を実施した。主に防災系の展示会にて、マイホイルPLUS™のパッケージで紹介されている災害時のアルミホイル活用方法の一部を模擬体験できる体験ブースを展示した。

また、2024年には、この活動から得た消費者からの反応や気づきを元にアルミホイルを活用したワークショップ・ツール「ワークショップの素™」を開発し、トライアル販売を開始した¹⁴⁾。本事業は、企業の研修や新製品開発に携わる職場、教育現場、介護施設など、コミュニケーション活性化やチームビルディングが求められるチーム・組織に貢献することを目指している。

(7) 今後の展望

今後は、これまで立ち上げてきた新規事業案件の適切な推進に加えて、UACJグループのコア技術を活用した新規事業の創出に取り組む。また、戦略的かつ継続的な新規事業創出のためのマネジメント体制の構築も進める。

(黒崎友仁)

参考文献

- 1) https://www.meti.go.jp/policy/economy/keiei_innovation/kodoshishin/pdf/20191004003-1.pdf
- 2) https://www.uacj.co.jp/ir/policy/long_term_vision.htm
- 3) 小石川敦史：本誌，**9** (2022)，60。
- 4) <https://www.uacj.co.jp/release/20191115.htm>
- 5) 権藤隆範，田垣内孝夫：本誌，**10** (2023)，162-165。
- 6) <https://www.uacj.co.jp/release/20240325.htm>
- 7) <https://www.uacj.co.jp/release/20220721.htm>
- 8) <https://www.uacj.co.jp/release/20230420.htm>
- 9) <https://www.uacj.co.jp/release/20240424.htm>
- 10) 黒崎友仁，高橋昌也：本誌，**10** (2023)，158-161。
- 11) 黒崎友仁，大谷良行，渡邊貴道：本誌，**10** (2023)，174-175。
- 12) <https://www.uacj.co.jp/release/20230619.htm>
- 13) 竹村沙友理，渡邊貴道，黒崎友仁，荒木俊雄，加藤勝也：本誌，**10** (2023)，168-170。
- 14) <https://www.uacj.co.jp/release/20240528.htm>

2.2 要素技術

2.2.1 組織制御

当社において、組織制御は製品の材料特性・品質をコントロールするテクノロジーの根幹であり、重要な研究分野と位置付け、その成果を積極的に学会発表してきた。2013～2023年に軽金属学会誌に掲載された論文・解説の内、当社の研究員が第一著者又は共著者となっている案件は68件で、その内容が組織制御に関するものは40件と多い。ここで紹介する当社における研究事例の大半は、缶材や自動車材などの当社の主要製品を対象として、その特性向上や、品質の安定化を目的として行われている。ここでは、組織制御をいくつかに分類して、当社独自で、又は大学等と共同で行った研究実績を中心に紹介する。

加工後の焼鈍時などにおいて原子の再配列が生じて材料の軟化が生じる「回復・再結晶」は、材料の強度や延性などに影響する重要な組織変化現象である。1000系アルミニウムの回復・再結晶と延性の関係¹⁾や不純物元素の影響²⁾、Al-Fe合金に及ぼす不純物Siの影響³⁾、Al-Mn合金について熱間加工後の再結晶挙動^{4),5)}、熱交換器用の3003合金について再結晶に及ぼすSi濃度の影響⁶⁾、自動車ボディシート等に用いられるAl-Mg-Si合金の再結晶に及ぼすSi濃度の影響⁷⁾やMn・Zr添加の影響⁸⁾、缶用3104合金の回復に及ぼす固溶元素の影響⁹⁾、7000系合金の回復・再結晶に及ぼす熱間加工条件の影響¹⁰⁾など幅広い製品・合金種について研究がなされた。

再結晶後などに形成される結晶粒方位分布の集積度を意味する「集合組織」は材料の加工性などに大きく影響する重要な組織制御の対象である。7000系合金の押出材¹¹⁾や6000系合金の押出材(特に溶着部の影響)¹²⁾の他、自動車ボディシート用6000系合金¹³⁾、缶用の3104合金¹⁴⁾について、研究が行われ、各製品の加工性改善等に繋がられた。

アルミニウム合金製品について行われる加工の内、曲げ加工は最も一般的な加工方法の一つであるが、特に曲げ加工部の外表面において大きな加工歪みが生じて割れが生じやすいために「曲げ加工性」に関する組織制御の研究は、以前から盛んに行われてきた。当社でも自動車ボディシート用6000系合金においてマイクロボイドの影響¹⁵⁾、時効析出物の影響¹⁶⁾が研究され、また自動車バンパー用7000系合金押出材について初期組織の影響¹⁷⁾が研究された。

アルミニウム合金の使用温度が従来よりも高くなり、それに伴い、高温での荷重負荷時に生じる歪み(クリープ変形)の低減が求められることが増加している。これ

に対して、6000系合金¹⁸⁾や3000系合金¹⁹⁾について、組織制御の観点からクリープ特性に関する基礎的研究が行われた。

時効硬化型のアルミニウム合金では、溶体化処理後の急冷によって、添加元素を室温で過飽和固溶させた後に、人工時効処理等により微細析出させることで、高強度を得ることができる。さらなる高強度化を背景として、この「時効析出」も組織制御における主要な研究テーマであり続けている。7000系合金については、高強度・高靱性化を目指して研究開発が行われる²⁰⁾と共に、焼入れ速度とその後の人工時効の関係^{21),22)}、Sc・Zr共添加の効果²³⁾、二段時効時の析出の速度論²⁴⁾についても研究された。また、2000系合金についても同様に、焼入れ速度と人工時効の関係が研究された²⁵⁾。また、自動車ボディシート用6000系合金についてはクラスタの形成挙動²⁶⁾と、その原子構造解析²⁷⁾が進められた。尚、代表的な時効硬化型合金として超々ジュラルミンなどについて戦前からの開発史²⁸⁾がまとめられているので興味のある方は参照されたい。

近年における、マイクロ組織の解析技術や装置の顕著な進歩は、組織制御の研究においても、非常に大きく貢献した。特にSPRING-8に代表される大型放射光施設における高輝度X線利用は、ナノ・マイクロレベルでの組織解析・解明に大きく寄与した。アルミニウム合金についての研究事例として、マイクロボイドなどの微細欠陥の可視化²⁹⁾、6000系合金のX線吸収微細構造(XAFS)解析³⁰⁾、転位密度測定³¹⁾があった。

上記に加えて、昨今の社会・産業情勢を反映したもののとして、DX化に伴うマテリアルズインフォマティクスによる新規のアルミニウム合金開発の取組み³²⁾や、カーボンニュートラル社会の実現に向けて、リサイクル合金の活用を目指して、大歪み加工の利用に関する研究³³⁾が精力的に進められた。

(一谷幸司)

参考文献

- 1) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 279-284. 本誌, **1** (2014), 30-36.
- 2) 吉田英雄, 大久保喜正: 軽金属, **64** (2014), 285-291. 本誌, **1** (2014), 45-54.
- 3) 原 聡宏, 江草大佑, 三原麻未, 田中宏樹, 大沼郁雄, 阿部英司: 日本金属学会誌, **84** (2020), 406-412. 本誌, **8** (2021), 2-9.
- 4) 田中宏樹, 成田 渉: 軽金属, **69** (2019), 393-397. 本誌, **7** (2020), 11-16.
- 5) 田中宏樹, 佐々木勝寛, 立山真司: 軽金属, **71** (2021), 549-554. 本誌, **9** (2022), 10-36.
- 6) 安藤 誠, 福元敦志, 田中宏和: 軽金属, **66** (2016), 180-184. 本誌, **3** (2016), 19-24.
- 7) 長谷川啓史, 中西英貴, 浅野峰生: 軽金属, **66** (2016), 298-

305. 本誌, **3** (2016), 2-10.
- 8) 田中宏樹, 長井康礼: 軽金属, **66** (2016), 2-8. 本誌, **3** (2016), 11-18.
- 9) 工藤智行, 吉田英雄, 田中宏樹: 軽金属, **72** (2022), 585-592. 本誌, **10** (2023), 75-84.
- 10) 則包一成, 藤森崇起, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 36-41. 本誌, **6** (2019), 25-32.
- 11) 新里喜文, 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **63** (2013), 218-222.
- 12) 安田晋也, 熱田 賢, 若栗聡史, 一谷幸司, 日比野旭: 軽金属, **64** (2014), 191-194. 本誌, **1** (2014), 2-7.
- 13) 日比野旭, 黒崎友仁: 軽金属, **68** (2018), 555-557. 本誌, **6** (2019), 21-24.
- 14) 小林亮平, 工藤智行, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 387-392. 本誌, **7** (2020), 17-23.
- 15) 山本裕介, 浅野峰生, 吉田英雄, 小林正和, 戸田裕之: 軽金属, **63** (2013), 452-457. 本誌, **1** (2014), 55-62.
- 16) 中西英貴, 浅野峰生, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 235-240. 本誌, **1** (2014), 23-29.
- 17) アマリナ アイナ カハルディン, 佐伯 蘭, 高谷 舞, 箕田 正, 本間智之: 軽金属, **73** (2023), 382-388. 本誌, **11** (2024), 掲載予定
- 18) 安藤 誠, 新倉昭男, 鈴木義和, 伊藤吾朗: 軽金属, **64** (2014), 229-234. 本誌, **1** (2014), 69-75.
- 19) 安藤 誠, 新倉昭男, 鈴木義和, 伊藤吾朗: 軽金属, **64** (2014), 451-456. 本誌, **2** (2015), 66-72.
- 20) 森 久史, 箕田 正, 尾村直紀, 戸次洋一郎, 兒島洋一, 渡辺良夫, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 9-14. 本誌, **6** (2019), 43-50.
- 21) 吉田英雄, 渡辺威郎, 八太秀周: 軽金属, **67** (2017), 41-48. 本誌, **4** (2017), 35-44.
- 22) 愛須優輝, 一谷幸司, 田中宏樹, 齊藤元貴, 武藤俊介, 岡島敏浩: 軽金属, **73** (2023), 616-621.
- 23) 高谷 舞, 一谷幸司, 箕田 正: 軽金属, **73** (2023), 328-331. 本誌, **11** (2024), 掲載予定
- 24) 吉田英雄, 成田麻未, 田中宏樹: 軽金属, **74** (2024), 188-197.
- 25) 鈴木太一, 八太秀周, 吉田英雄: 軽金属, **68** (2018), 333-338. 本誌, **5** (2018), 55-63.
- 26) 澤 裕也, 一谷幸司, 日比野旭: 軽金属, **65** (2015), 229-233. 本誌, **2** (2015), 73-79.
- 27) 木下亮平, 江草大祐, 佐々木泰祐, 宝野和博, 立山真司, 箕田 正, 田中宏樹, 阿部英司: 軽金属学会 第138回春期大会講演概要, (2020), 319-320.
- 28) 吉田英雄: 軽金属, **65** (2015), 432-440. ※連載の続編もあり 本誌, **3** (2016), 57-73, **4** (2017), 101-122, **5** (2018), 92-121, **6** (2019), 67-80.
- 29) 戸田裕之, 小林正和, 久保貴司, 茂泉 健, 杉山大吾, 山本裕介, 原田俊宏, 林 憲司, 半谷慎彦, 村上雄一郎: 軽金属, **63** (2013), 343-349.
- 30) 足立大樹, 中西英貴, 浅野峰生: 軽金属, **65** (2015), 411-415. 本誌, **8** (2021), 10-15.
- 31) 足立大樹, 溝脇大史, 平田雅裕, 岡井大祐, 中西英貴: 軽金属, **70** (2020), 274-280. 本誌, **9** (2022), 2-9.
- 32) 愛須優輝, 高谷 舞, 岩村信吾, 一谷幸司, 山本祐樹, 箕田 正, 永田賢二, 井上純哉, 榎 学: 軽金属学会 第145回秋期大会講演概要, (2023), 199-200.
- 33) 原 聡宏, 一谷幸司, 戸次洋一郎, 軽金属学会 第146回春期大会講演概要, (2024), 207-208.

2.2.2 塑性加工

アルミニウム合金板を製品に適用する際, その多く

は, 板材から目的の製品形状へ成形することが必要となる。板材の代表的な成形技術としては, 金型を用いたプレス成形技術が挙げられる。20～30年前まで, プレス成形で使用する金型は, 熟練者の知識や経験を基に設計され, 実プレスのトライ&エラーにより仕上げを行うことが多かったため, 金型設計期間の長時間化が課題とされてきた。本課題を解決するためには, プレス成形シミュレーション技術の開発が必要であり, 当社でもこれまで多くの取組みを行ってきた。ここ10年は, 成形シミュレーションの高精度化を目的としたひずみのin-situ測定や高精度な材料パラメータの取得, これらのデータを用いた材料モデルの開発などを進めてきた。また, 成形性に優れた新たな合金板の開発と並行して, 自動車ボディパネルに適用可能なリサイクル合金板の開発も進めた。

(1) 成形シミュレーションの高精度化

a) ひずみのin-situ測定

デジタル画像相関法(DIC: Digital Image Correlation)の発達により, 成形中の板材のひずみ分布変化を可視化することが可能となってきた。そこで, プレス成形の代表的な変形様式の一つである伸びフランジ性に関して, 割れ発生メカニズムの解明を目的とした穴広げ試験中のひずみ分布変化を測定し, 穴縁部の円周方向のひずみが単軸引張の破断ひずみに達した部分で割れが発生することを明らかにした¹⁾。現在もDIC装置の測定精度は向上し続けており, 今後も破壊メカニズムの解明や成形シミュレーションの高精度化に向けた取組みに利用していく。

b) 高精度な材料パラメータの取得

十字引張試験及び二軸バルジ試験を利用した高ひずみ域までの等塑性仕事面を測定し, 液圧バルジ成形や穴広げ成形における成形シミュレーションの高精度化を進めた^{2)~9)}。

c) 材料モデルの開発

6000系合金板の異方硬化モデルに関する研究を進め¹⁰⁾, 引張性質の面内異方性はO調質とT4調質で異なり, 自然時効, すなわちクラスタの形成により異方硬化が発現することを明らかにした。しかし, 本現象を表現するための材料モデルの構築は難易度が高く, 異方硬化のメカニズム解明を含め, 今後の課題となっている。

(2) アルミニウム合金板の成形性向上

a) リサイクル合金板

自動車ボディパネル用リサイクル合金板として, ア

ルミニウム合金板の製造工程で発生する端材を約50%配合した「低CO₂リサイクルアルミ材」を開発した¹¹⁾。本板材は、従来活用できなかったクラッド材などの製造工程端材を使用した合金である。そのため、不純物元素が増加し、成形性や耐食性などの低下が課題とされた。これらの課題に対して、材料の開発ステージから自動車メーカーと協業を行い、実用化に向けた取り組みを行った。成形性に関しては、部品形状を最適化することによりプレス成形を可能とし、MIRAIフードインナへの採用が実現した。本開発合金は、MIRAI以降の新規車種への適用も検討されており、今後の適用拡大が期待される。

b) 熱間ブロー成形用合金板

高成形性を有する熱間ブロー成形用5000系合金板として「ALNOVI®-U」を新たに開発した¹²⁾。熱間ブロー成形は、高温域においてアルミニウム合金が極めて大きな延性を示すことを利用した成形方法であり、難加工部品を一体で成形することが可能である^{13),14)}。「ALNOVI-U」は、従来の熱間ブロー成形用5000系合金である「ALNOVI-1」よりも高い成形速度域での成形が可能な合金である。具体的にはひずみ速度を2～3倍としても、従来材と同等の伸びが得られるため、成形時間を1/2～1/3に短縮することが可能となった。海外の自動車・鉄道・バスなどの輸送機部品に採用されており、今後も輸送機器を中心とした幅広い分野への適用が期待される。(中西英貴)

参考文献

- 1) 飯塚悠貴, 桑原利彦, 速水宏晃: 軽金属, **72** (2022), 702-707. 本誌, **10** (2023), 100-106.
- 2) 森 崇裕, 川口順平, 浅野峰生, 上間直幸, 桑原利彦: 軽金属学会 第126回春期講演概要, (2014), 41-42.
- 3) 森 崇裕, 川口順平, 浅野峰生, 上間直幸, 桑原利彦: 平成26年度塑性加工春季講演会講演論文集, (2014), 323-324.
- 4) 森 崇裕, 浅野峰生, 上野洋一, 上間直幸, 桑原利彦: 軽金属学会 第128回春期講演概要, (2015), 39-40.
- 5) T. Kuwabara, T. Mori, M. Asano, T. Hakoyama and F. Barlat: International Journal of Plasticity, **93** (2017), 164-186.
- 6) 小笠原柚, 桑原利彦, 竹田博貴: 軽金属学会 第135回秋期講演概要, (2018), 177-178.
- 7) 小笠原柚, 桑原利彦, 箱山智之, 竹田博貴, 池田剛司: 軽金属学会 第136回春期講演概要, (2019), 281-282.
- 8) 小笠原柚, 桑原利彦, 竹田博貴, 池田剛司: 2019年度塑性加工春季講演会論文集, (2019), 236-237.
- 9) 小笠原柚, 桑原利彦, 箱山智之, 速水宏晃, 竹田博貴, 池田剛司: 軽金属学会 第137回秋期講演概要, (2019), 127-128.
- 10) K. Yoshida, Y. Yamazaki and H. Nakanishi: Metals, **11** (2021), 1979.
- 11) 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. 本誌, **8** (2021), 62-65.
- 12) 工藤智行: 本誌, **1** (2014), 131-133.

- 13) 劉 午陽: ぶらすとす, **5** (2022), 126-130. 本誌, **10** (2023), 144-149.
- 14) 新里喜文, 浅野峰生: プレス技術 **54-12** (2016), 52-55. 本誌, **5** (2018), 64-68.

2.2.3 表面改質(接着のための表面改質含む)

アルミニウムは表面改質技術によって多様な機能性を付与することが可能であり、顧客ニーズや社会課題の解決に資する様々なニーズ及びシーズ技術を開発した。また、アルミニウムへの理解をさらに深め、使いこなしていくために、各種現象のメカニズム解明にも積極的に取り組んだ。

アノード酸化(アルマイト)は、処理条件の工夫によって酸化皮膜の微細構造を制御し、ユニークな特性を発現させることが可能であり、これを応用し様々なシーズ技術を開発した。高意匠性表面として、凹凸構造をもつ樹枝状皮膜を形成することで光の乱反射を誘起し、染料や顔料を用いずにL*値87を超える白色アルマイト皮膜を開発した¹⁾。機能性表面処理として、加温したシュウ酸浴を用いることで、汎用の直流電解で高密着性表面を実現した²⁾。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務では、二段階アノード酸化により形成したリエントラント(蛸壺状)構造皮膜が沸騰伝熱効率を促進することを見出した³⁾。K O処理[®]はアルミニウムと樹脂との密着性を向上させる表面処理であり、主にプリント配線基板用材料として長年の実績がある。K O処理はアルカリ性電解液中での交流電解処理で製造され、以前は製品サイズの板材へのバッチ処理であったものを、新たにコイルK O処理を実用化し、広幅の長尺品や薄板品の製造を可能とした⁴⁾。

コイルに連続的に下地処理と焼付塗装を行ったプレコート材(成形加工前に塗装される製品)では、添加材の工夫などの独自の塗膜設計により、様々なニーズに対応してきた。排ガスや雨筋によって建材や車両に発生する汚れに対して、防汚性と、素材としての使いやすさとして曲げ加工性を両立した製品を開発した⁵⁾。近年、電子機器は小型化・高性能化に伴う発熱対策が重要な課題となっていることから、赤外放射率を高めた塗膜により放熱性を向上させ⁶⁾、さらに厳しい使用環境に対応するため耐高湿性を向上させた製品を開発した⁷⁾。

近年は、軽量化・低コスト化を目的として導電部材へのアルミニウム材の適用が増加しているが、使用環境によっては表面の酸化皮膜が成長し接触抵抗が増大する。これを防止するための新規化成処理技術を開発した⁸⁾。

アルミニウムは耐食性に優れる材料であるが、環境によっては腐食することがあるため、腐食挙動を材料と環境の両面から調べそのメカニズムを理解することは、アルミニウムを使いこなしていく上で極めて重要である。材料側の影響として、ケイ素が粒界腐食性に及ぼす影響を系統的に調べた⁹⁾。将来のマルチマテリアル車体などを想定し、アルミニウムと亜鉛めっき銅板との合わせ面の腐食挙動を調査し¹⁰⁾、さらにNEDO委託業務の一環として、融雪塩散布地域との相関性が高い腐食試験法の開発及び腐食メカニズム解明に取り組んだ¹¹⁾。環境面では、大気腐食環境を模擬した定露点サイクルにおいて付着塩種が及ぼす影響¹²⁾、硫酸イオン及び亜硫酸イオンと塩化物イオンが共存した場合の影響¹³⁾、各種条件が糸錆に及ぼす影響¹⁴⁾などを解明した。評価技術として、アルミニウムの重要な電気化学特性である孔食電位をより簡便な自然電位測定から求める手法の標準化に当社をはじめとしたアルミニウム業界で取り組み、国際標準化(ISO3079: 2022)に至った¹⁵⁾。

マルチマテリアル車体に関わる課題である異材接合に関してもNEDO委託業務として取り組み、アルミニウムとCFRP(炭素繊維強化プラスチック)等との点接合技術の開発及びアルミニウム表面性状の最適化、並びに異材接合部の劣化挙動評価技術の開発を行った^{16), 17)}。

易酸化元素であるマグネシウムを含有するアルミニウム合金は、製造工程における入熱で表面にマグネシウム酸化物を含む皮膜が生成し、表面特性に影響を与えることから、その生成過程を詳細に解明し¹⁸⁾、また接着性に及ぼす影響について調査した¹⁹⁾。

現在、日本で発生するアルミニウムのスクラップの多くは、輸送機器用の鋳物材としてカスケード(アルミニウム純度の低下を伴う)リサイクルされている。今後、輸送機器のEV化で世界的に鋳物材需要の減少も予想されるなか、循環型社会の実現に向けて、他元素を多く含むスクラップから高純度アルミニウムを回収する技術の開発が求められる。この課題に対し、電気化学的手法を応用した省エネ型プロセスとして、 AlCl_3 系浴を用いた低温型電解法の研究開発にNEDO委託業務の一環として産学協業で取り組んでいる^{20), 21)}。

(京 良彦)

参考文献

- 1) 布村順司, 児島洋一: 本誌, **6** (2019), 90-94.
- 2) D. Nakajima, S. Saito, Y. Oya and S. Suzuki: Electrochemical Society Meeting Abstracts PRiME2020,

- (2020), 1237-1237.
- 3) 中島大希, 戸次洋一郎, 黒谷昇平, 森 昌司, 高田保之, Shen Biao: 表面技術協会 第148回公演大会, (2023), 31-32.
- 4) 三村達矢: 本誌, **3** (2016), 116-118.
- 5) 小澤武廣, 前園利樹, 小材仁志: 本誌, **3** (2016), 119-120.
- 6) 小澤武廣, 小材仁志: 特許第6619920号, (2019).
- 7) 渡邊博紀, 加藤 治: 特開2023-74091, (2023).
- 8) 千村勇祐, 島田隆登志, 安田和史, 上坂元秀彰: 特許第7073257号, (2022).
- 9) Y. Oya and Y. Kojima: 本誌, **1** (2014), 8-16.
- 10) 村田拓哉, 大谷良行: 本誌, **8** (2021), 75-78.
- 11) 初井隆宏, 村田拓哉, 京 良彦, 梅田真裕, 小崎 匠: 第69回材料と環境討論会, (2022), A-104.
- 12) 島田隆登志, 大谷良行, 本川幸翁, 児島洋一: 本誌, **1** (2014), 17-22.
- 13) 大谷良行, 本川幸翁, 児島洋一: 本誌, **2** (2015), 2-9.
- 14) 三村達矢, 小林敏明, 島田隆登志, 大谷良行, 小山高弘, 児島洋一: 軽金属学会 第127回秋期大会講演概要, (2014), 97-98.
- 15) 大谷良行: 本誌, **8** (2021), 79-80.
- 16) 日経ものづくり, 日経BP, 2019年12月号, 55-57.
- 17) 革新的新構造材料等研究開発 2021年度成果報告会ポスター集, (2022), 40-41.
- 18) 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), 147-148.
- 19) 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), 237-238.
- 20) 児島洋一, 布村順司, 上田幹人, 宇井幸一, 津田哲哉, 三宅正男: 革新構造材料とマルチマテリアル 輸送用機器の軽量化のための材料・接合・設計技術 下巻 プロジェクト成果総覧, オーム社, (2023), 304-308.
- 21) <https://www.uacj.co.jp/release/20240823.htm>

2.2.4 分析

(1) 表面分析

アルミニウムの製品開発や品質調査では、迅速で正確な表面の観察や元素分析が求められるため、電子線やX線を用いた表面分析技術の活用と改良を進めてきた。

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)は低加速電圧化と元素分析検出器の進展に伴い、より最表面観察が容易となり、表面欠陥や化成処理状態などの詳細解明に寄与してきた。元素分析では高感度検出や、高立体角型の検出器などを導入し、低加速電圧と組み合わせることで表層数百nmの表面状態がより正確に分析可能となった^{1), 2)}。さらに蛍光X線(X-ray Fluorescence: XRF)分析やグロー放電発光分光分析(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: GDOES)と組み合わせることで、化成処理皮膜の詳細な解析を行ってきた³⁾。

電子プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)は、より正確な元素分析装置として活用されている。分光器の安定度の検証やX線強度のモニタリング、最適な分光結晶と波長の選択等を行うことにより、より迅速で正確な分析を可

能とした^{4),5)}。

アルミニウム合金中には添加元素による金属間化合物が存在しており、その化合物とアルミニウム母材との間には界面電位差が存在し、耐食性などに影響が生じると考えられている。母材と金属間化合物間の電位差を測定するため、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin probe Force Microscope: KFM) 法を用いた分析手法^{6),7)}や透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用いた影像歪法^{8)~15)}による分析手法を開発した。一般的にTEM中での電位の定量測定には電子線ホログラフィー法が用いられるが、特殊な装置を必要とし、観察領域の制限などに課題がある。これに対し、影像歪法では従来型TEMを用いて電場・磁場の分布を簡便に測定できる。またTEMにおいては試料作製方法を工夫することで高真空中での液相状態の観察を可能とし、加熱ホルダーと組み合わせることで金属間化合物の溶融凝固過程のその場観察が可能な分析手法を開発した¹⁶⁾。

(2) 有機分析

アルミニウム製品では有機物の分析需要は年々高まっている。アルミニウム缶やエアコンフィン材の塗膜、製造時に使用する各種油、製品表面に付着した有機系異物など多岐に渡る有機物が分析対象となる。各種クロマトグラフやフーリエ変換赤外分光光度計、熱分析装置など各種装置の進化に伴い、分析時間が短縮されデータ処理性が向上してきた。劣化物や未知試料に対してはガスクロマトグラフ質量分析計を活用し、より詳細な分析を行っている。分析装置の進化により分析技術が高度化されてきたが、各種有機物に応じて前処理方法やカラムの種類等の選択を適切に行うことが重要であり、正確な分析のため各種前処理条件も最適化してきた。また、有機無機複合領域において表面分析と連携し、接着接合などのメカニズムの解明を進めてきた¹⁷⁾。

(3) 湿式分析

アルミニウム合金中の金属元素を高精度に定量する手法として、湿式分析はアルミニウム製品の根幹を支える重要な分析技術である。化学的な前処理による定量分析方法としては、重量法、吸光光度法、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: ICP-OES)、原子吸光分析法 (Atomic Absorption Spectroscopy: AAS) などがあり、試料採取や前処理技術も含めた内容についてまとめ、公表した¹⁸⁾。

アルミニウム合金中の水素分析に関し、軽金属学会の研究部会として、各分析機関による水素量測定のパラレルテストを実施した^{19)~22)}。いずれの装置でもばらつきにくく、かつ機関間の差が生じにくい前処理法を明らかにする目的で種々の影響を調査した結果、前処理や表面由来の吸着水素が分析値差に影響していることが示唆された。また日本アルミニウム協会の分析委員会に参画し、アルミニウムの分析方法に関するJIS制定・見直しに関する活動を推進している。

(斉藤聡平)

参考文献

- 1) 富野麻衣, 倉内武類, 佐々木勝寛, 大谷良行: 軽金属学会 東海支部ポスター講演会概要集, (2019), P04.
- 2) 大澤伸夫, 富野麻衣, 林 知宏, 上田 薫, 本居哲也: 表面技術, **73** (2022), 504-511. 本誌, **10** (2023), 107-116.
- 3) 野瀬健二, 渡壁尚仁, 大澤伸夫: 軽金属学会 第128回春期大会講演概要, (2015), 129-130.
- 4) 富野麻衣: 日本電子株式会社「EPMA・表面分析Users Meeting」(2016).
- 5) 富野麻衣: 軽金属学会 第135回秋期大会講演概要, (2018), 223-224.
- 6) 仲田 都, 佐々木勝寛: 軽金属学会東海支部ポスター講演会概要集, (2019), P03.
- 7) 仲田 都, 佐々木勝寛, 京 良彦, 大谷良行: 2019年日本表面真空学会学術講演会要旨集, (2019), 3Gp06.
- 8) 佐々木勝寛, 佐々木宏和, 五十嵐信行, 丹司敬義: 日本金属学会2018年度春期(第162回)講演大会概要集, (2018), No. 128.
- 9) 佐々木勝寛, 佐々木宏和, 富野麻衣, 大谷良行: 日本金属学会2018年度秋期(第163回)講演大会概要集, (2018), No. 233.
- 10) 佐々木勝寛, 京 良彦, 富野麻衣, 大谷良行, 佐々木宏和: 軽金属学会 第135回秋期大会講演概要, (2018), 255-260.
- 11) 佐々木勝寛, 佐々木宏和, 山本雄太, 仲田 都, 富野麻衣: 日本顕微鏡学会第75回学術講演会, (2019), 2pmG_I4-13, 104.
- 12) 佐々木勝寛, 仲田 都, 佐々木宏和: 軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 203-204.
- 13) 佐々木勝寛, 仲田 都, 佐々木宏和: 日本金属学会2019年度秋期(第165回)講演大会概要集, (2019), No. 1042.
- 14) K. Sasaki, H. Sasaki and S. Saito: Microsc. Microanal., **24** (2018), 26-27.
- 15) K. Sasaki, H. Sasaki, Y. Yamamoto and Y. Oya: Microsc. Microanal., **25** (2019), 106-107.
- 16) 佐々木勝寛, 山吉知樹, 小俣香織, 南部智恵: 日本金属学会 2022年度秋期(第171回)講演大会概要集, (2022), No. 43.
- 17) 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), 237-238.
- 18) 清水ゆかり: 軽金属溶接, **61** (2023), 188-194.
- 19) 清水ゆかり: 軽金属学会 127回秋期大会講演概要, (2014), 265-226.
- 20) 清水ゆかり: 軽金属学会 127回秋期大会講演概要, (2014), 279-280.
- 21) 清水ゆかり: 軽金属, **66** (2016), 58-62.
- 22) 清水ゆかり: 軽金属学会 研究部会報告書 No. 60, (2015), 4-14.

2.2.5 接合

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、例えば自動車ではボディや部品へのアルミニウム合金の適用が盛んである。これらの製品には種々の加工が施されているが、その中でも製品組立技術としての接合は用途を広げるために重要と位置付け、積極的に開発を進めてきた。

(1) ミグ溶接のアルミニウム部材への適用

2015年5月に販売を開始した「マツダロードスター」では、(株)UACJ金属加工が製造するアルミニウム合金製軽量バンパーアセンブリーが採用された。レインフォースメントとクラッシュカンをミグ溶接により強固に組み立てて一体品とするなど、各部位毎に材料及び工法の最適化を図ることにより、従来比で約32%の大幅な軽量化を達成した¹⁾。また、バンパーレインフォースの下部に設置される、いわゆる第二バンパーレインフォースと称される製品はUACJ Automotive Whitehall Industries Inc.にて量産を開始した。本バンパーアセンブリー製品もミグ溶接により一体品としている²⁾。

(2) レーザ溶接の研究

エネルギー密度の高いレーザ溶接の分野では、2000年頃から電気から光へのエネルギー変換効率の高いレーザ発振器が登場した。それまでのランプ励起Nd:YAGレーザのエネルギー変換効率が3%程度であったのに対し、例えばファイバーレーザは30%、ディスクレーザは25%、半導体レーザは40%といわれ、レーザ溶接の実用化がより現実的なものとなった。当社でもこれを契機に高出力レーザ試験機の導入を進めた。レーザ溶接を活用した研究例として、鉄を添加したアルミニウム合金における溶接部の硬さと組織の関係がある。溶接速度の増大やレーザ出力の低減による入熱量の低下に伴って、溶接金属の硬さが上昇することを明らかにした。低入熱条件では冷却速度が大きくなり、金属間化合物が微細化するためと考察している^{3), 4)}。Al-Mg系合金では、鉄の添加によりレーザ溶接における凝固割れ感受性が低下した。固液共存温度幅や金属組織の変化が影響したと考察している⁵⁾。このような割れの低減には、レーザ照射条件の調整による低入熱化が有効と考えられ、重ね隅肉継手における割れ低減方法を提案した^{6), 7)}。レーザの応用については、溶接にとどまらず熱処理や穴あけなど広範囲に亘って技術開発を進めている。

(3) 摩擦かくはん接合の適用拡大

摩擦かくはん接合 (Friction Stir Welding, FSW) は、母材を溶かさず固相接合法であり、割れ感受性が高く溶融溶接が困難とされてきたAl-Mg-Si系合金やAl-Zn-Mg-Cu系合金などへの適用検討を進めてきた。その用途は鉄道車両から始まり、船舶や土木建築、自動車ボディパネルに至る。

異材接合では、2017-T4と樹脂材料との重ね継手特性に及ぼすアルマイト皮膜の影響を研究した。極性官能基のカルボキシル基 (-COOH) を有するエチレン・アクリル酸コポリマー (EAA) との接合では、極性官能基と自然酸化皮膜との水素結合力により、アルマイト皮膜の有無に関わらず引張せん断試験の際に樹脂部で破断を示す良好な継手が得られた。一方、極性官能基を持たない高密度ポリエチレン (PE) との接合では、アルマイト皮膜がある場合のみ良好な接手が得られ、その原因がアルマイト皮膜孔内に嵌入した樹脂によるアンカー効果であることを推定した⁸⁾。

ツールに関しては接合部の品質や生産性の改善に向けて、以下に示すいくつかの新技术を開発した。

- 溶加材を供給することで接合部に任意形状の肉盛りを形成する固定ショルダ式ツール⁹⁾
- 摩擦かくはん点接合で用いる複動式ツールにおいて、材料のツールへの凝着を防止して動作不良を抑制し、安定した接合強度及び破断形態が得られるツール¹⁰⁾
- 板厚が異なるテーラードブランク材の接合が容易であり、接合時のバリを抑制できるツール¹¹⁾

(4) 爆発圧着法の研究

爆発圧着法は、異種金属接合の際、接合界面に形成される金属間化合物層の厚みを薄くできる接合方法である。6005C-T5とAZ31の爆発圧着クラッド材では接合界面が波状形状になり、部分的に溶融した金属組織が形成されることを明らかにした。また、接合界面には厚さ1 μm 以下の中間層が認められ、中間層は結晶質組織 ($\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相) と非晶質組織の混在組織であることを確認した¹²⁾。6005C-T5と難燃性マグネシウム合金の爆発圧着クラッド材においては、焼鈍温度及び焼鈍時間の増加に伴って接合界面に形成された金属間化合物層の厚みが増加し、界面せん断強度が低下することを明らかにした^{13), 14)}。また、焼鈍温度が473 Kで薄い単層の $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ 、523 K以上でAl側に $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ 、Mg側に $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ が形成されることを明らかにした¹⁵⁾。

(5) データサイエンスの活用

人工知能 (AI) に代表されるデータサイエンスの活用によって、仮想的に接合結果を予測できるようになり、トライアンドエラーの低減が期待できる。Al-Mg系合金のミグ溶接を対象とした溶接構造体の強度予測モデルを構築するため、ニューラルネットワークを用いたミクロ組織予測サブモデル、経験的に知られている真応力-真ひずみの指数則をベースとした強度予測サブモデル、及び引張試験を有限要素法で模擬した強度予測サブモデルの3つの組み合わせを試みた。溶接構造体の応力-ひずみ曲線を計算したところ、引張強さを精度よく予測した¹⁶⁾。また、溶落ちを対象とした要因解析によりネットワーク図を作成し、実験データを用いたベイジアンネットワークを構築したところ、ある入熱条件のもとでは、隙間及び位置ずれに対して溶落ち発生率の変化を的確に評価できるモデルを構築できた¹⁷⁾。データサイエンスは幅広い技術分野での活用が期待されている。(池田剛司)

参考文献

- 1) 田中晃二：本誌，**2** (2015)，182-184.
- 2) 田中晃二，雑賀正章：本誌，**10** (2023)，166-167.
- 3) 熱田 賢，蓬田翔平，鈴木義和：軽金属学会 第125回秋期大会講演概要，(2013)，107-108.
- 4) 蓬田翔平，熱田 賢，鈴木義和：軽金属学会 第126回春期大会講演概要，(2014)，203-204.
- 5) 蓬田翔平，岡田俊哉，鈴木義和，廣瀬明夫，佐野智一，森裕章，本多啓三：軽金属学会 第129回秋期大会講演概要，(2015)，167-168.
- 6) 池田剛司，江崎宏樹：特許第7132829号，(2022)。
- 7) 池田剛司，江崎宏樹：特許第7132830号，(2022)。
- 8) 岡田俊哉，内田壮平，中田一博：本誌，**3** (2016)，41-51.
- 9) 境 利郎，岡田俊哉：特許第6516605号，(2019)。
- 10) 近野佑太郎，福田敏彦：特許第7008392号，(2022)。
- 11) 坂井一成，松原和男，江崎宏樹，福田敏彦：特許第7084830号，(2022)。
- 12) 成田麻未，森 久史，佐藤 尚，渡辺義見，斎藤尚文，千野靖正，花野嘉紀，山田吉徳，箕田 正，田中宏樹：軽金属溶接，**60** (2022)，288-295.
- 13) 森 久史，千野靖正，斎藤尚文，成田麻未，箕田 正，加藤勝也，一谷幸司，田中宏樹：軽金属学会 第142回春期大会講演概要，(2022)，3-4.
- 14) 森 久史，成田麻未，浅井康之介，千野靖正，斎藤尚文，寺崎 正，箕田 正，加藤勝也，田中宏樹：軽金属学会 第143回秋期大会講演概要，(2022)，187-188.
- 15) 森 久史，成田麻未，浅井康之介，斎藤尚文，千野靖正，寺崎 正，箕田 正，加藤勝也，田中宏樹：軽金属溶接，**61** (2023)，362-367.
- 16) 荒木俊雄，岩村信吾，蓬田翔平，井上純哉，源 聡，渡邊誠：本誌，**8** (2021)，37-41.
- 17) 大町奈央子，池田剛司，増田章太，本村陽一：人工知能学会全国大会論文集，Vol. JSAI2021，(2021)，4F4GS10o05.

2.2.6 データサイエンス

近年，ビッグデータやデジタル技術の急速な発展に伴い，様々な分野でデータ駆動アプローチが浸透してきている。その中で，データサイエンス（ここではデータを解析及び利活用するための科学と定義する）の大きな意義は，膨大な製造プロセス等のデータを解析し可視化することで，これまでヒトの知見のみでは発見し得なかった新しい知見や洞察を得ることが可能となることである。データサイエンス応用研究により製造及びビジネスの全体最適化を念頭に置いたソリューションを生み出している。

(1) グラフィカルモデル及び数理モデルを応用した研究 a) 確率モデルとドメイン知識の柔軟な融合に関する研究^{1)~3)}

本研究では，アルミニウムの圧延などの製造プロセスに焦点を当て，慢性的な不良発生の原因を解明し，各種製造効率と品質向上のためのベイジアンネットワーク応用研究が行われた。ベイジアンネットワークは，条件付き確率によって実績データから因果関係図を構築することができる一方，確率モデルのみでは因果関係を直接自動で決めることができないという課題があった。そこで確率モデルとドメイン知識を融合するフレームワークを考案している。この研究では，主に2つの目的が追求されている。①イベント発生の因果関係の可視化：製造プロセス中の各要素が不良発生イベントに対してどのような影響を与えるかを可視化する。②確率モデルとドメイン知識の融合：実データから構築された因果関係図をドメイン知識で完成させる。このフレームワークは複雑な要因がどのように不良発生へ寄与するかを明確にし，従来ヒトの思考では着想できなかった仮説を導き出すことができる。製造プロセスへの本格的応用は未だ途上であるが，現状の課題として，既存データのみでは有意な不良発生率がモデルで表出しない点がある。この手法には改善の余地があり，今後，データ蓄積と継続運用により項目数や件数を増やし，確率モデルとドメイン知識を融合するフレームワークの実用実績を上げていくことが重要である。

b) 機械学習及び数理モデル応用研究^{4),5)}

機械学習・数理モデルの中でも時系列解析を応用した研究が成果として挙げられる。研究例に社内セミナー受講者の参加意欲不足の解決策を探るために行われた例がある。ここではオリジナルのウェブアプリをセミナーで使用し，Hawkes過程（パラメータ・と・で特徴づけられる過去のイベントの影響を受ける点過程）でクリックアクションのデータを収集/モデリングし，介

入効果を定量的に評価した。「研修中にボタンをクリックさせる」という介入を行い、介入前後のボタンクリック回数の変化を分析。この介入には、講師からのクリックの働きかけやWebアプリ中のサインが含まれ、Hawkes過程パラメータ α と β の変動が参加意欲と学習効果に影響を与えることが確認された。ナッジ(行動促進刺激)への慣れやボタンクリックの定型化(考えずにクリックする状況)も観察され今後の課題とされる。

(2) 組織内コミュニケーション改善による品質向上のためのデータサイエンス応用研究^{2), 6)}

データサイエンス応用研究の推進のなか、機械学習を製造やビジネス等のデータに適用しただけでは現状課題が解決できないことが明らかになっている。理由の1つとして隠れた情報の存在がある。具体的には現場における従業員のスキルや経験、チーム間の協力関係などから生じるプロセスと結果は既存データで捉えにくいものの現実の結果に重要な影響を及ぼすことがある。これらの点を回帰系機械学習モデルのみでは解決することが困難である。この課題に対して、コミュニケーションシステムの研究が必要とされる。このシステムはPDEMスパイラルアプローチで特徴づけられ、具体的には以下のフェーズで構成される。

P (Plan) : 計画, D (Do) : 実行, E (Evaluation) = リフレクション。実行したプロセスを振り返り、その結果を分析する。M (Modeling) = リフレーム : 評価結果に基づくモデル修正がなされ、既存の枠組みを新たな視点で人間が再構成し次の計画へ反映する。このシステムはデータ駆動であり未知・不確実要素の多い段階からのソリューション構築着手においても確実性向上に繋げられるものである。

(3) DX人材育成及びロードマッピングに関する研究^{7), 8)}

DXの1つの像として全社的なCPS (Cyber-Physical System) の実現及びビジネスエコシステムの構築がある。全社DXには、その担い手たるDX人材育成の必要性について論じることが重要である。

a) DX人材育成デザイン

従来、デジタル技術はシステム部門と外部委託に依存していたが、全社的なDXには職務ごとのデータサイエンスの習得が重要となる。このため、DX戦略と行動変容を促す人材育成デザインの研究が進められてきた。効果的なDX人材育成プログラムは、社員が新しいスキルや知識を実践する動機付けを行うアクション・リサーチ(実践的な問題解決を目的とした研究方法)の枠組みで推進されている。

b) DXロードマッピング手法

本研究は、NLP(自然言語処理、特にword2vec(単語を数値ベクトルに変換する技術))を用いて従業員の思考とDX技術キーワードのギャップを評価し、カスタマイズされたDXロードマップを設計する手法を考案した。この手法では、心理学的スキーマ(人が情報を整理し、理解するために使うフレームワークやテンプレート)の同化(新しい情報を既存のスキーマに取り込む過程)と調節(スキーマを更新して新しい情報に適應する過程)を通じて、DXに関する新規概念への適應を支援し、従業員がDX技術を受け入れる際の心理的障壁を特定し、克服しながら進むことのできる具体的なロードマップの作成の実現を狙うものである。

今後、数値や自然言語データを解析し、それらを可視化することで、従来の人間の知見では見逃されがちな新たな知見や洞察を得られる可能性は今後ますます高くなり、データサイエンスと数理モデル応用研究の進化が新しい発見の道を開き、製造及びビジネスのイノベーション加速に寄与することが予想される。

(山本佑樹)

参考文献

- 1) 森口隆弘, 浅田勝義, 大町奈央子, 本村陽一: 人工知能学会 全国大会論文集, Vol. JSAI2022, (2022), 2H3GS3b04.
- 2) 上杉真太郎, 大町奈央子, 浅田勝義, 磯田祐世, 岩瀬銀二, 山本佑樹, 本村陽一: 人工知能学会 全国大会論文集, Vol. JSAI2024 (2024), 1C5GS1101.
- 3) 本村陽一, 佐藤泰介: ベイジアンネットワーク-不確実性のモデリング技術-, 人工知能学会誌, **15** (2000), 575-582.
- 4) 野々村真誉, 磯田祐世, 山本佑樹: 第23回情報科学技術フォーラム (FIT2024) 講演論文集第1分冊, (2024), 233-234.
- 5) 吹田駿介, 山本佑樹, 浅田勝義, 山田隆太, 森川貴文: 第23回情報科学技術フォーラム (FIT2024) 講演論文集第3分冊, (2024), 155-156.
- 6) 大町奈央子, 浅田勝義, 磯田祐世, 岩瀬銀二, 上杉真太郎, 山本佑樹, 本村陽一: 人工知能学会 全国大会論文集, Vol. JSAI2024, (2024), 1C5GS1105.
- 7) 磯田祐世, 浅田勝義, 山本佑樹: 情報処理学会IoT 行動変容学研究グループ第3回研究会論文集, (2023), 81-84.
- 8) 磯田祐世, 野々村真誉, 山本佑樹: 第23回情報科学技術フォーラム (FIT2024) 講演論文集第3分冊, (2024), 321-322.

2.3 製造技術

2.3.1 鋳造

鋳造分野における研究開発の内容は、過去10年の前半と後半で大きく異なる。前半は従来型で鋳造実験を中心に、プロセスや鋳塊品質の改善、向上を主に進めてきたが、後半は社会環境からの要求により、カーボンニュートラルへの対応や、DX (Digital Transformation) の推進、デジタルツイン化のためのシミュレーション

技術開発、等に注力した。

(1) DC (Direct Chill) 鑄造技術開発

溶解炉や保持炉での原料溶解においては、生成された酸化物等の介在物が、ユーザでの板材加工時に割れ等の不具合を生じることがある。このうち、原料マグネシウム地金の添加の際には、酸素濃度が極度に低い特殊な炉内雰囲気により窒化マグネシウムが生成され、最終的に、介在物となる窒化アルミニウムが反応生成される。この生成条件やメカニズム¹⁾を解明して、最適なマグネシウム添加方法を実用化した。

鑄塊の結晶粒微細化については、市販の微細化剤ロッド中の微細化剤粒子TiB₂のサイズ分布や空間分布状態(凝集状況)が、微細化性能を支配することを明らかにした。加えて、異質核生成と成長の理論モデルにより、Zr元素等の中毒作用も含めて、微細化剤の性能評価を可能として、各合金種類で最適な微細化剤種類や添加量を理論的に導出できるようになった²⁾。

凝固割れの対策のため、固液共存温度範囲における機械的特性(引張強さ、伸び)を定量的に測定できる装置を導入して活用した。その結果、凝固中の結晶粒径どうしが連結する際の温度における材料強度と発生する熱応力のバランスにより割れ発生が予測できることを見出した³⁾。

今後、DC鑄造技術に関しては、鑄塊厚さを制御できる鑄型の導入、運用や、鑄塊中心部のマクロ負偏析(溶質濃度の低下)の解消技術開発を推進する。

(2) リサイクル技術開発

溶解原料としてアルミニウムスクラップのリサイクルを推進するため、社内活材(製品にならない端材等)や市中スクラップを対象に、リサイクル性の重要な指標となる化学成分や歩留を少量溶解試験によって評価した。また、塗装付き熱交換器用材料は、ドロス発生量を増大させるため溶解前に塗装等を除去する必要がある、その前処理条件を実験的に抽出できる専用試験炉も導入し、塗装除去条件の導出も進めている。そのなかで、熱交換器用材料のアルミフィンと銅管を簡便に分別できる溶解技術を開発して知財化している。

また、リサイクル関係の国家プロジェクトにも積極的に参画している。NEDOの『アルミニウム素材高度資源循環システム構築事業』⁴⁾では、結晶分別法による不純物元素の除去として、鑄物材中の7mass%(以下%)Siを3%Siに低減して、鑄物材を展伸材としてアップグレードリサイクルすることを目的に技術開発している。加えて、得られた原料から縦型CC(Continuous

Casting) 鑄造機にて鑄造材を製造し、その冷却速度の速さを利用して、展伸材であるAl-Mg-Si系(6000系合金)成形用板材と引張強度同等で、伸び0.9倍の達成を目指している。また、カーボンニュートラルに向けて、溶解炉等でのLNG燃料の燃焼によるCO₂排出量を低減すべく、同じくNEDO主導の『アンモニア燃焼炉技術開発』⁵⁾にも参画している。ここでは、LNGに替わり、CO₂排出のないアンモニアや水素を燃料とした溶解炉で、炉内燃焼雰囲気がアルミニウム溶湯品質に及ぼす影響を調査している。

今後、リサイクル関係では、上記の国家プロジェクト目標を達成し、量産実証試験へ移行していく予定である。

(3) DX技術開発

鑄造分野はDX化が遅れており、プロセスの最適化や効率化にはデータ活用の推進が不可欠である。手始めに、溶解炉での種々の実績データを収集して、燃料原単位が低減できる溶解条件をデータ解析、機械学習と実機検証により導出した⁶⁾。この結果を実機炉で活用しており、水平展開も推進中である。その他では、鑄塊割れのデータ解析による対策提案⁷⁾や、鑄造に係る社内業務(試験依頼票のデジタル化、技術サービスデータベース(以下DB)化、介在物クレームDB化、等)のDX化も推進中である。今後の鑄造DX技術については、開発した技術の実機展開を進めていく予定である。

(4) 鑄造シミュレーション技術開発

DC鑄造における型内の溶湯流動や鑄塊内部の温度や内部応力分布、底部のそり変形量についてのシミュレーションは内製ソフトにより実施し、鑄造条件の最適化に適用してきた。更に、鑄塊内のマクロ偏析⁸⁾やチャンネル偏析⁹⁾等の成分偏析もシミュレーションが可能となった。今後は、溶解からDC鑄造までの全鑄造プロセスをシミュレーション可能とし、デジタルツイン化により、高精度でのプロセス再現を目指す。

また、原料溶解¹⁰⁾や熱-流動-応力連成、結晶粒形態のシミュレーションについては推進中であり、フィルタでのろ過プロセスのシミュレーション開発にも着手している。

(5) 鑄物製造技術開発

低圧鑄造法にて、従来の鑄物合金に比べ、耐熱性・耐クリープ性に優れた2000系合金のコンプレッサーホイルの量産技術を開発した。また、展伸材用6063合

金を用いてヒートシンク用ピンフィン製品の開発にも成功、量産技術開発も達成した。今後は、ピンフィン製品で、より性能の高い合金への発展的な展開を推進する。(常川雅功)

参考文献

- 1) Yu Matui, Masaru Morobayashi, Hirohisa Shiomi and Koichi Takahashi: Light Metals 2018, TMS Annual meeting & Exhibition, (2018), 885-893. 本誌, **6** (2019), 2-8.
- 2) 皆川晃広, 古田将吾, 尾村直紀, 村上雄一朗, 常川雅功: 軽金属, **71** (2021), 409-414. 本誌, **11** (2024), 掲載予定
- 3) Nobuto Sakaguchi: Light Metals 2014, TMS Annual meeting & Exhibition, (2014), 315-318.
- 4) https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100195.html
- 5) https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100204.html
- 6) 蓬田翔平, 久保貴司: 日本鑄造工学会 第178回全国講演大会 (2021), No. 16.
- 7) 谷山友理ら: 軽金属学会 第145回秋期大会講演概要, (2023), 265-266.
- 8) 石川宣仁: 軽金属学会 第130回春期大会講演概要, (2016), 229-230.
- 9) Keisuke Kamiya, et al.: Light Metals 2023, TMS Annual meeting & Exhibition, (2023), 989-996.
- 10) 神谷京佑: 軽金属学会 第146春期大会講演概要, (2024), 197-198.

2.3.2 圧延及びシステム制御

生産技術分野としては、脱炭素化への取り組みとしての省エネ化、及び生産年齢人口の減少への対策としての労働生産性の向上がより一層求められている。また近年、大規模データを用いた機械学習の活用により解析技術が飛躍的に向上してきた。

このような背景の中、当社の当研究分野においては、これまで培ってきた高度な圧延・制御技術や現場ノウハウと、最新の解析・シミュレーション技術を組み合わせた研究開発を行っている。特にデータ活用においては、生産現場や研究活動のニーズに即したデータ収集システムや独自の解析アルゴリズムを開発することで、従来技術との組み合わせをより高度にできるようになった。本活動により、10年前は不可能であった高度な自動化や属人性低減、複雑な圧延現象の解明、各圧延機の最高能率での運転等が可能となってきた。

(1) 圧延技術

圧延現象の解明、及びモデル化は永遠のテーマであり、高精度なモデル化が可能となれば、最適な圧延条件の設定や異常検知・予知が可能となり、さらなる高品質化、高効率・高歩留まり化に寄与できる。

熱間粗圧延においてはパスを繰り返す中で上下表層付近が優先的に幅方向に広がり、側面の形状が凹状と

なる、いわゆるダブルバルジ形状が成長する。これが、上下に重なり幅端部で2層になることをラミネーションと呼んでおり(熱間仕上げ圧延後に除去)、これを減少させることで歩留まりを向上させたい。このラミネーション量と圧延条件の関係について、試験圧延機での実験とFEMの活用により整理を行った¹⁾。この結果、ラミネーションの成長挙動を定量的に表現することに成功し、本軽減対策の提案が可能となった。

アルミニウム圧延における大きな課題として、クラッド材の接合メカニズムの解明が挙げられる。当社では、自動車熱交換器用材料をメインに異種のアルミニウム合金板を2層以上に積層し、熱間圧延によって接合するプロセスがとられている。本接合メカニズムについて解明すべくT字引張試験による強度評価手法を確立し、1パス目を低圧下とすることで接合強度が向上することを示した²⁾。本検討の深化により、難クラッド材の安定生産化、及びクラッド材全般の高能率化が期待される。

また、アルミニウム圧延の特徴として、板表面の酸化皮膜がワークロールに転写しロールコーティングが形成される。この生成現象の解明が未だ不十分といった背景から、基礎調査として酸化皮膜厚さがコーティング厚さに与える影響を調査した³⁾。本解明と制御が可能となれば、表面品質不良の発生率を大幅に低減できることから、引き続き検討を行っていく。

(2) 制御技術－品質・生産性向上

当社では、冷間圧延の板厚・形状制御、及び熱間圧延の蛇行制御、張力制御等に独自の多変数制御を適用してきた。2015年にはタイで新たに立ち上げたラヨン製造所にてアルミニウムの一貫生産を実現しており、各種圧延機に当社の制御機能を導入し、高品質かつ最大能率での生産を可能としている。

新規の技術としては、更なる品質要求の高まりに応じた開発を行っている。例えば、板厚変動の要因の一つであるワークロール偏芯の影響を抑制するため、従来手法で想定されていた正弦波だけではなく、任意の周期波形に対応可能かつ先端部から適用可能なロール偏芯制御を開発した⁴⁾。これにより、板厚偏差を全長でより狭い公差範囲内に抑えることが可能となった。

圧延安定化への取り組みとしては、熱間タンデム圧延機において、各スタンドのモータ負荷を監視し、圧延途中で停止しないよう、圧下配分を動的に修正し負荷を平準化する仕組みを開発した⁵⁾。また、同圧延機の尾端部にて板流れ(板センターと圧延機センターのずれが進むこと)を防止する蛇行制御について、制御開始

タイミングとゲインを最適に設定することで蛇行抑制効果を向上させた⁶⁾。これらの機能により大規模トラブルの発生率を大幅に低減できた。また、前記ラヨン製造所の熱間圧延工場の垂直立ち上げにも貢献した。

(3) 制御技術－自動化・属人性低減・データ活用

制御対象の応答性が制御中に大きく変化する場合、一般的に制御性能が低下してしまう。そこで、対象の応答性を動的に予測しつつ、本結果をリアルタイムに制御に反映する手法を開発した⁷⁾。これにより、従来では手動介入が必要であった設備においても、自動で安定した品質での生産が可能となった。

制御対象のパラメータが制御中に変化しないとしても、製造条件(材質や圧延条件)によって大きく異なる場合がある。通常は、上記製造条件を分類してパラメータやゲインを設定しておくが、新規材やレア材においては正しく分類できていないケースがある。そこで、過去の実績と対象材の製造条件を、次元圧縮法により同じ2次元マップ上に写し、その距離関係から最も近い過去の条件を可視化する方法を提案している⁸⁾。本機能はソフト管理やメンテナンス業務での工数削減や属人性低減に大きく寄与している。

生産計画・管理業務としては、キヤノンITソリューションズ株式会社との協業として、厚板材の取り合わせ(母材から複数の製品板を切り出す計画)業務のシステム化を実施した。厚板材では母材から複数の製品を切り出すが、母材自体のサイズも可変である。本計画では、中間板材(半製品の厚板材)への製品の割り当て、及び鋳塊への中間板材の割り当て計画を、多段階の組み合わせ計画問題と定義し、高速な近似アルゴリズムを実装した⁹⁾。本システムの運用により、計画作業時間の短縮、製造歩留まり向上等の効果が得られた。

(4) センシング技術

圧延プロセスの自動化のためには制御対象の状態を正しく計測する必要がある。また、従来人手に頼っていた品質検査等の自動化や、データ解析への活用のためにもセンシングは必須の技術と言える。

前述のロールコーティングの生成メカニズム解明と制御のためには、可能な限りオンラインでコーティング状態を計測する必要がある。東京大学との共同研究として、カメラで撮影したロール表面画像から特徴を抽出し、光学的変化を定量的に処理して、コーティング状態を推定する機能を開発し、良好な実験結果を得た¹⁰⁾。

また、従来の検査装置では困難であったタイプの欠

陥の検出にも挑戦した。通常の照明で陰影を得ることが難しい緩い勾配を持つ凸欠陥に対し、まず、LED線照明を用いて画像を取得し、取得画像から良品画像を予測生成し、次いで、これらの差異から欠陥部を抽出する機能を開発し、本欠陥の検出に成功した¹¹⁾。本検査機により、人手での検査作業を削減することができ、設備の停止時間の減少、人工数削減、属人性の低減等が可能となる。

(前野良太)

参考文献

- 1) 高柳仁史：日本塑性加工学会 圧延工学分科会 第117回研究会(2014)。
- 2) 藤村 崇，藤岡和宏：軽金属学会 第128回春期大会講演概要，(2015)，87-88。
- 3) 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。
- 4) 堂前行宏：特許7103896号。
- 5) 堂前行宏：特許7186489号。
- 6) 藤村 崇，岡村義英，堂前行宏：特許6749732号。
- 7) 前野良太，岡村義英：第56回自動制御連合講演会，(2013)，No. 403。
- 8) 前野良太，堂前行宏，船戸 寧：第64回自動制御連合講演会，(2021)，No. 1G2-1，357-361。
- 9) 江崎洋一，稲田陽光，高柳仁史：日本オペレーションズ・リサーチ学会 2017年秋季研究会，(2017)，No. 1-A-1。
- 10) 立山尚樹，福井 類，割澤伸一，高柳仁史，藤森崇起：塑性と加工，**59**(2018)，235-240。
- 11) 藤森崇起：本誌，**9**(2022)，54-57。

2.3.3 トライボロジー

当社のトライボロジーに関する研究では、主に金属塑性加工に関する技術を中心に取り組んでおり、対象領域はアルミニウム板圧延潤滑とそれ以外の塑性加工に関する技術領域とに分けることができる。板圧延は当社の主軸分野の一つであり、熱間圧延、冷間圧延に関する潤滑、摩擦、摩耗現象について継続的に研究開発を行っている。その他の技術プロセスではプレス加工、打抜き、抽伸、押出、曲げ、拡管加工などがあり、それぞれに対して潤滑剤や使用油脂類の最適化と現象メカニズムの解明、工具及び加工条件の最適化、評価方法の開発、塗布技術の改良などに取り組んでいる。金属塑性加工では、研究対象となる潤滑モードは境界潤滑又は混合潤滑領域が主体となるが、要素技術研究として流体潤滑も含まれる。このように当社のトライボロジーに関する研究対象は幅広いが、ここではUACJ発足後10年間の成果として、アルミニウム板表面品質改良に向けた取り組みを中心に紹介する。

(1) 圧延潤滑と板表面の品質改良

アルミニウム板製品の表面品質については、熱間圧

延工程が大きな影響を与えることが分かっている。そのため、従来の基礎的な調査から深化させ、実工程をより想定した詳細な応用研究と位置付けて、熱間圧延時の潤滑状態の把握¹⁾やコントロール方法の確立¹⁾、ロールコーティングの生成挙動と圧延材表面への移着現象に及ぼす影響の解明²⁾、などを実施してきた。ここでロールコーティングとはアルミニウムが高温で圧延された際にロールに付着して形成されたアルミニウム及びその酸化物粉から成る薄膜であり、圧延時の潤滑状態によりその均一性や板表面への移着挙動が異なり、板表面品質に影響を及ぼすものである。

(2) 板表面品質に及ぼす圧延油成分の影響

圧延油成分に関する研究では、エステル系油性剤の官能基に起因した化学構造の違いにより潤滑性の指標である焼付き限界温度に差が生じること、分子構造に起因した立体障害が油性剤の吸着に及ぼす影響など、まだ不明な点も多いことを明らかにした³⁾。また、油性剤の吸着に関する要素技術の調査として、脂肪酸、脂肪酸エステル、高級アルコールについてその吸着特性の違いを摩擦係数測定及びTOF-SIMS分析により解析し考察した⁴⁾。その結果、アルミニウム表面の酸化皮膜又は機械的摺動により露出された新生面への吸着量は脂肪酸が最も多く、続いて高級アルコール、脂肪酸エステルの順であることを確認した。

圧延時に発生する油中アルミニウム摩耗粉は板面汚れ等の原因になる場合があり、ろ過による除去や圧延油の部分廃棄によりその清浄度を維持している。アルミニウム摩耗粉発生量を低減することは重要であり、その発生メカニズムの解明に取り組んだ。アルミニウム摩耗粉の発生については機械的、材料的要因の影響もあるが、化学的要因として圧延油成分中のオレイン酸添加剤の影響について調査した。その結果、ロールコーティングは凝着摩耗の形態であったが、圧延板面付着アルミニウム粉は凝着摩耗とは異なる形態であったこと、オレイン酸濃度の増加により化学反応が促進され潤滑性は改善するものの、板面付着アルミニウム粉量が増加することが分かった。これらのことからアルミニウム摩耗粉は、化学摩耗によって生じた可能性のあることが類推できた⁵⁾。

(3) 板表面品質に及ぼす圧延設備の影響

圧延設備における機械的要因のひとつとして、圧延ワークロールの表面粗さが板面品質に及ぼす影響について調査した。その結果、圧延ロールの表面粗さの低下により摩擦係数とロールコーティング厚みが減少す

ること、圧延材表面はマクロ的に平坦化するもののミクロ的には潤滑不良である微小な焼付きが増加することを明らかにし、良好な板表面品質を確保するためには適切な圧延ロールの表面粗さを維持することが重要なことを確認した⁶⁾。

また、熱間圧延開始時のロール間への板の導入し易さである噛み込み性に関して、油性剤の種類や量を変えた場合の限界噛み込み角に与えるロール表面粗さの影響をロールコーティングの状態と併せ調査した。その結果、圧延時の摩擦係数だけでなくロールコーティング量とも相関が認められ、その形態にも影響していることが示唆された²⁾。

(4) 板表面品質に及ぼす圧延条件の影響

アルミニウム熱間圧延条件が板表面形状に及ぼす影響について、特に鱗片形状の欠陥に着目してラボで調査を行った。その結果、圧下率の高い加工条件の場合に鱗片形状の欠陥が多く発生することを確認し、そのメカニズムが圧延ロールへのアルミニウムのコーティング堆積に伴う凹凸の転写現象に因るものと推定した⁷⁾。

また、圧延用クーラントの管理について、特に熱間圧延ではエマルションの状態で使用されており、板面品質と関連する場合も多い。クーラントの油性状は管理すべき項目が多く、そのため日々の維持管理は非常に重要である。近年は解析技術を用いた取り組みも多く、機械学習を応用することで圧延油の維持管理を容易にし、得られたデータを解析に利用することで品質の向上にも役立たせることが可能になりつつある⁸⁾。現在では機械学習モデルの改良が進み、試用段階へと進んでいる。

圧延における境界潤滑状態については、アルミニウム熱間及び冷間圧延における金属表面やロール面の制御にポイントを置いた内容について整理し、総論として報告した^{1),9)}。

(5) プレス成形潤滑

圧延以外の課題としてプレス成形潤滑技術の開発も行っており、潤滑プレコートアルミニウム材について報告した¹⁰⁾。その潤滑膜の設計及び構成は、プレス加工前のアルミニウム材の表面にインナーワックスを含有する樹脂層を皮膜形成させ、それによりプレス成形時に高度な潤滑特性を示すというものである。深絞り性や張出し性の調査で、ベア材に潤滑油を塗布して加工するよりも良好な成形特性を示すことを確認した。

潤滑摩擦関連の課題には材料的、化学的、機械的な3

つの要因が深く関わっており、今後もそれぞれを関連付けさせながら研究開発を進めていくことが必要であり重要である。
(竹田委千央)

参考文献

- 1) 野瀬健二, 渡邊貴道: トライボロジスト, **62** (2017), 485-489. 本誌, **5** (2018), 69-73.
- 2) チャッチャイ ラウボムスコン, 村岡佑樹, 鈴木 忍, 渡邊貴道: トライボロジー会議2016 秋予稿集, (2016), No. F11, 474-475.
- 3) 上田 薫, 初野圭一郎, 細見和弘: トライボロジー会議2013 秋予稿集, (2013), No.E10.
- 4) 森尻篤史, 上田 薫, 米光 誠, 森 誠之, 七尾英孝: トライボロジー会議2013 秋予稿集, (2013), No.E11.
- 5) 野村正治: 軽金属学会 第145回秋期大会講演概要, (2023), 129-130.
- 6) 深津明弘, 竹田委千央, 八重樫起郭: トライボロジー会議2022 秋予稿集, (2022), No.D30, 51-52.
- 7) アットナロング チャローンジット, 山田隆太, 野瀬健二, 渡邊貴道: トライボロジー会議2016 秋予稿集, (2016), No.F10, 472-473.
- 8) 吹田駿介, 坂下修梧, 山田隆太, 山本佑樹, 浅田勝義: トライボロジー会議2021 秋予稿集, (2021), No.A26, 53-56.
- 9) 野瀬健二, 渡邊貴道: トライボロジー会議2016 秋予稿集, (2016), No.A14, 29-30.
- 10) 小澤武廣, 上田 薫: プレス技術, **56-2** (2018), 49-52.

2.3.4 押出

アルミニウムの押出はさまざまな断面形状の製品の製造が可能であるため、自動車、二輪車などのほか、レジャー用品、航空機材まで幅広く活用されてきた。近年は環境保護のニーズの高まりにより、軽量化が求められる自動車部品へ適用が進んでおり、アルミニウムの押出材には、高強度化や複雑な断面形状への対応が求められている。2024年5月に米国で開催された ET' 24 (Aluminum Extrusion Technology Seminar & Exposition) では、QFORMやInspired Extrudeを用いた押出シミュレーションによる断面形状の予測や制御に関する講演が多く行われている。国内では、軽金属学会の「押出加工中の溶着制御技術検討研究部会」において、押出材材に対する断面形状複雑化の要望に対し、ホローダイスのチャンパ内の流動制御を行うことによる溶着部の品質向上に向けた取り組みがなされている。当社において過去10年で実施した押出材に関する研究開発事例についてライフスタイル・ヘルスケア、モビリティ、環境・エネルギーの観点から紹介する。

ライフスタイル・ヘルスケア分野においては、スマートフォンの筐体をはじめ高強度でかつ高い意匠性を求められる材料に適した7000系合金(ZK75)を開発した。繊維状組織を有する従来の7000系合金はアルマイト処理後の外観に筋状のアルマイトムラが発生しやす

いため、意匠性の必要な用途には不向きであった。ZK75では化学成分と製造条件の制御により、材料組織全面を等粒状の再結晶組織とすることで、アルマイト後の筋状模様発生の抑制を可能にした¹⁾。モビリティ分野においては、従来T76調質の7000系合金管を縦切削して製造してきたモトクロス用フロントフォークにおいて、T4素管のスピニング加工(ニアネットシェイプ化)⇒人工時効⇒切削工程を開発し、材料ロスを大幅に低減させることに成功した。また、スピニング加工の発熱による復元を利用した加工性向上、さらには最適な合金開発による最適硬さを実現し、軽金属学会より第49回小山田記念賞を受賞した²⁾。また、航空機材料やスポーツ用品の更なる軽量化のために、化学成分及び熱処理条件の最適化により、700 MPa以上の耐力を有するAl-Zn-Mg-Cu系アルミニウム合金の押出材を開発した³⁾。環境・エネルギーの分野では、板材としてのリサイクルが困難なビスマスを含んだブレージングシート屑を活用し、錫とビスマスとの低融点化合物を形成させることにより、切削性に優れた切削加工用アルミニウム押出材を開発した⁴⁾。

2000系や7000系といった熱処理型合金は、溶体化処理や時効処理などの熱処理条件の適切な制御により、高強度化が可能である。高品質な押出製品を安定的に製造するためには、熱処理時の時効析出に関する知見の深化が不可欠であるため、当社では基礎研究も進めている。2000系に関しては、Al-Cu-Mg系アルミニウム合金の焼入れ感受性に及ぼすCu及びMg量と焼入れ速度の影響を明らかにした⁵⁾。7000系に関しては、Zn, Mg, Cu量を広範囲に変化させた7000系アルミニウム合金における自然時効が人工時効処理後の強度に及ぼす影響⁶⁾、7204合金のT6強度に及ぼすCu添加量と自然時効の影響⁷⁾を明らかにした。また、近年添加元素として注目されているScについても研究を行っており、ScとZrの複合添加による5000系⁸⁾及び7000系合金⁹⁾の高強度化の検討も進めた。

研究開発の他にも、2019年12月に当時の㈱UACJ押出加工名古屋 名古屋製作所に4000トンの最新鋭押出機を導入した。本設備はハイブリッド型押出機であり、省エネルギーかつ低ランニングコストで押出機を稼働させることが可能となった。
(新里喜文)

参考文献

- 1) 八太秀周, 渡辺威郎: 特許第6022882, (2016).
- 2) 金兒龍一, 平野克也, 越岡悟史, 加藤勝也, 箕田 正, 中井康博: 軽金属, **65** (2015), 95-100.
- 3) 新里喜文, 八太秀周: 特許第6344816, (2018).
- 4) 高谷 舞, 傍島彩生, 大元涼介, 箕田 正: 特許第7323668,

- (2022).
- 5) 鈴木太一：軽金属学会 第133回秋期大会講演概要，(2017)，163-164.
 - 6) 高谷 舞，箕田 正：軽金属学会 第145回秋期大会講演概要，(2023)，197-198.
 - 7) 愛須優輝，箕田 正：軽金属学会 第139回秋期大会講演概要，(2020)，333-334.
 - 8) 愛須優輝，箕田 正：軽金属学会 第141回秋期大会講演概要，(2021)，67-68.
 - 9) M.Takaya, K.Ichitani and T.Minoda: Materials Transactions, **64** (2023), 421-428. 本誌, **11** (2024), 掲載予定

2.3.5 鋳鍛

鋳鍛分野（鍛造品及び鋳物）の最近10年間の動向をみると、製品の大型化及び機械加工技術の適用増加が顕著に進んだ。当社では、2004年に導入したアルミ専用の鍛造プレスとして国内最大の1万5千トン油圧プレス機に加え、2019年に国内最大規模の有効寸法を有する熱処理炉の稼働を始めた。この大型のプレス機と熱処理炉を活用した大型鍛造品製造技術を活用し、航空・宇宙・防衛産業分野の構造材に使用する強度部材を重工メーカー各社などに供給している。

特に、航空・宇宙分野の強度部材では、機体製造コスト低減のため、結合部を減らす目的で大型鍛造品及び厚板からの一体削り出し（機械加工）部品が多く採用されている。当社でも、これまで鍛造素材（ブロックやリングなどの単純形状品）で受注していた製品に機械加工を加え、顧客の製品形状に近い形状とすることで、製品の付加価値を上げる活動を行っている。これらの製品は顧客にて最終的に肉厚数ミリ程度まで加工される。素材の持つ残留応力が大きい場合には、機械加工の途中で大きな変形が生じることがあり、残留応力が加工精度を低下させる一因となる。とりわけ高強度合金では、焼入れにより発生する残留応力が大きく、その対策は必要不可欠である。そのため、製品の残留応力を材料表面のみでなく、高深度に測定する方法を開発した¹⁾（詳細は、本報2.1.7 航空・宇宙用材料に記載）。

環境負荷軽減や経済性向上等の観点から、アルミニウム合金にリサイクル性が求められるようになってきている。大型鍛造品及び厚板からの機械加工部品では、その機械加工工程で不可避免的に切粉が大量に発生する。切粉は合金毎への分別が困難であるため、付加価値の高いアルミニウム合金として十分にリサイクルできておらず、その多くは鉄鋼製錬プロセスの脱酸剤等としての利用にとどまっている。この課題を解決するために、アルミニウム合金における主要な添加元素であるSi, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn, Tiに加え、航空・宇宙分野の強度部材で多く使用されている7050合金の添加元素であるZr, 2219合金の添加元素であるV及び

2618合金の添加元素であるNiを構成元素とした新たな合金を開発した²⁾。この合金では、製造時の原料として、上述の機械加工工程で発生する切粉を高い割合で配合することできる。

鍛造品及び鋳物が多く採用される自動車及び船舶等におけるターボチャージャーのコンプレッサホイールインペラー、機械式真空ポンプ（ターボ分子ポンプ）の羽根車及び火力発電所などの大型送風機の動翼などの耐熱部品では、100～280℃の高温環境にて100～10000 rpmを超える回転数が与えられる。そのため、これらの耐熱部品では、高温強度に加え、耐クリープ性が要求され、2014合金及び2618合金などの2000系合金が用いられることが多い。上述のように、環境負荷軽減や経済合理性向上等の観点から、アルミニウム合金にリサイクル性が求められるようになってきているため、これら2000系合金でも製造時の原料に切粉を含むスクラップを用いることが多くなっている。2000系合金には、2011合金など低融点元素（Sn, Bi, Pbなど）を含む合金があり、スクラップには、それらが一定の確率で含まれる。低融点元素は高温強度及び耐クリープ性を著しく低下させるため、耐熱部品に用いる製品の原料には含まれるべきではない。そのため、低融点元素の添加量に上限を設けた耐熱部品用合金及びその加工品を開発した³⁾。（大谷良行）

参考文献

- 1) 宮崎 悟，森 久史，田中宏樹：軽金属学会 第136回春期大会講演概要，(2019)，121-122.
- 2) 宮野 学，森祐輝也：特開2023-71611.
- 3) 坂口信人，森祐輝也，森 真俊：特開2022-25498.

3. 結 言

2013年の株式会社UACJの発足とともに、ほぼ同じ規模であった旧2社の研究開発部門が統合され、アルミニウムに関する研究機関としては世界トップレベルの規模の組織が誕生した。そこで行われた10年間の研究開発の成果概要にお目通しいただき、御礼申し上げます。次回の10年間の研究開発成果まとめは2035年頃になり、そこには長期経営ビジョン「UACJ VISION 2030」の達成に貢献した研究開発成果の概要が掲載されることになる。①成長分野・市場での事業規模の拡大、②素材+αの付加価値の拡大、③新規領域の拡大、④環境負荷の低減を牽引した研究開発である。

多くの企業で自前主義の研究開発からの脱却が叫ばれ、各企業に垂直統合された中央研究所ブームが去り、

オープンイノベーションが興隆してから20年以上が経った。この間、当社は多くのユーザ顧客に恵まれたおかげで、数々の研究開発成果を社会実装することができ感謝する。しかしながら VISION 2030 の達成はこの延長線上には無く、さらに広範なユーザとの共創、マーケットとの対話が必須となる。

学界においては、アルミニウムのみならず金属材料の基礎研究は、成熟した分野であることもあり、プレゼンス向上の傾向にはない。一方で、大学、公的研究機関等では、産業界との連携による成果の社会実装の機運は高まり、諸制度も整備されてきている。アルミニウム業界の私共が、こうした機関の諸分野の先端技術をアルミニウム製品に結実させて価値創造に繋げるという使命の重みが増していると、身に沁みて感じている。

本概要でも多く取り上げられている環境対応の研究開発は、社会的要請の益々の高まりとともに、今後も

多くの業界・学界の方々と協業することで、多面的に着実に成果をあげていく。環境対応技術のみならず、素材+ α の付加価値拡大にも、マクロトレンドを捉え、得意としてきた分野に固執せず、マーケットと柔軟に対話する姿勢で取り組む所存である。この概要にお目通しいただき、UACJ との共創のヒントを閃かれた方々からのご連絡を賜りましたならば、望外の幸いである。



内田 秀俊 (Hidetoshi Uchida)

理事

R&D センター 所長

博士 (工学)



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)

理事

R&D センター フェロー

博士 (工学)

Influence of Initial Extruded Microstructures of Al-4.4Zn-1.4Mg Alloy Flat Bar on VDA Bendability*

Amalina Aina Kaharudin**, Ran Saeki***, Mai Takaya****,
Tadashi Minoda***** and Tomoyuki Homma*****

The bendability of extruded Al-4.4Zn-1.4Mg (mass%) alloy flat bars with 1.4 mm thickness having two types of microstructures which are fibrous and recrystallized is evaluated by a Verband der Automobilindustrie (VDA) bending test without pre-strain. The recrystallized specimen has better bendability than the fibrous one. The texture condition nearby the surfaces affects the VDA bendability the most. However, the microvoid formations also contribute in faster cracking phenomena during the load drop of the VDA bending test.

Keywords: *Verband der Automobilindustrie, 7000 series aluminum alloy, extrusion, electron backscatter diffraction, texture*

1. Introduction

Verband der Automobilindustrie (VDA) bending test (VDA 238-100) for evaluation of bendability has been standardized by the German Association of the Automotive Industry.¹⁾ This test was developed to evaluate local formability and resistance to cracking of automobile parts during a collision. A load-stroke graph is obtained during the VDA bending test, and a bending angle at a certain load can be calculated using VDA 238-100 standard formula.¹⁾ The bending angle at the maximum load ($\alpha_{F_{max}}$) of the test is believed to initiate cracks or to be the bending limit. Nevertheless, it is commonly assumed that a material reaches its failure beyond a 30 N load drop after hitting the maximum load. Thus, the VDA bending angle (α_{-30N}) is then determined when it reaches the 30 N load drop.

Early research on the VDA is reported by Larour et al. regarding the detailed method of the test using steels.^{2), 3)} Naito et al. also reported on the VDA

bendability of steels with microstructural observations,⁴⁾ while Cheong et al. reported on the VDA bendability of steels, aluminum and magnesium alloys with strain analyses using a digital image correlation (DIC) method.⁵⁾ The correlation between the bendability and local ductility in 5754 and 6111 aluminum alloys was evaluated with the DIC strain measurement by Kupke et al., and they found that crack initiation occurs at the center of the samples, and it propagates towards a sample edge.⁶⁾ Noder et al. applied pre-strain to promote cracking for the subsequent bending test and then observed with DIC “hairline surface cracking” on the outer surface, providing failure detection methods in a dual phase steel and 5182 aluminum and ZEK100 magnesium alloys.^{7), 8)} Panich and Kalawong compared the Nakajima stretching and VDA bending tests with pre-strain as for forming and bending limit curves, respectively;⁹⁾ they used uniaxial tensile, hydraulic bulge and disk compression tests to investigate the bending limit stress curves for a high strength steel.

* This paper has been published in Materials Transactions, **64** (2023) 421-428.

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

*** Maintenance & Engineering Section, Nippon Light Metal Company, Ltd.

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

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

***** Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, Ph. D (Eng.)

Although these experiments were concerned about the importance of an outer layer, effects of microstructures on such outermost layers as well as internal microstructure in the VDA bendability have never been discussed.

The use of 7000 series aluminum alloys in automobiles is still smaller in amount than that of the 5000 and 6000 series alloys. However, the 7000 series alloys are still being considered as a potential replacement to contribute to lighter automobiles, thus improving fuel efficiency and catching up with the development of hybrid, electric and fuel cell vehicles. One of the commonly used 7000 series alloys is 7204 alloy, which is aimed at being used as a bumper. Therefore, the bendability of the alloy needs to be improved for safety of passengers.

By changing the homogenization temperature of an aluminum alloy, two types of microstructures, fibrous and recrystallized, can be obtained.¹⁰⁾ This microstructural control is enabled by addition of a small amount of transition metals such as Mn, Cr and/or Zr. If the alloy is homogenized at a low temperature after casting, fine compounds containing the transition metals are formed, and they act as pinning particles at grain boundaries to suppress recrystallization and grain growth. On the other hand, when the homogenization temperature is high, coarse precipitates are formed, and they become nucleation sites for recrystallization, which is known as particle-stimulated nucleation.^{11), 12)}

Controlling types of the initial extruded microstructures improves mechanical properties of the alloy. For example, Ohori et al. reported that the fibrous specimen of an extruded rod has higher tensile strength than the recrystallized one with approximately 100 MPa difference.¹⁰⁾ The recrystallized microstructure is, however, often said to have excellent impact resistance and bendability due to its Cube {001} <100> orientation texture.^{13), 14)} It has a lower Taylor factor than the other typical textures in aluminum, which indicates that a less stress is needed to undergo uniform slip deformations. Crystal orientations with high Taylor factors require higher stresses for the slip deformations to occur uniformly. This causes heterogeneous local deformations like shear bands to form easily.¹⁴⁾

Thus, in this study, we investigate effects of microvoids that are formed due to presence of second phase particles, which form during homogenization, and shear bands formation that is mainly related to crystallographic textures to elucidate the VDA bending deformation mechanisms in the Al-4.4Zn-1.4Mg (mass%) alloy (7204-like aluminum alloy) without pre-strain. The microstructural analyses were made both on outermost layers and inner regions with respect to the normal direction because they are significantly different from each other in extruded flat bars.

2. Experimental Procedures

Table 1 shows the chemical composition of the Al-4.4Zn-1.4Mg alloy used in this study. Mn was not included in the alloy as the alloy shows higher strength and better bendability without it. The alloy was direct-chill cast into a cylindrical-shaped billet with a 90 mm diameter. Then, the samples cut from the billet were homogenized at 743 and 853 K for 8 h to achieve fibrous and recrystallized microstructures, respectively. After the homogenization, both samples were air-cooled. The extrusion was conducted at 723 K using a direct extrusion method with a ram speed of 1.3 mm/s and an extrusion ratio of 66 to produce flat bars with a cross section of a 70 mm width and a 1.5 mm thickness, which were then air-cooled. After that, the extrudates were solution treated at 743 K for 1 h, followed by water quenching. Finally, artificial aging was conducted at 393 K for 24 h, followed by air cooling to achieve the peak hardness. The VDA bending angle was measured following VDA 238-100 standards using in-house-made jigs which were installed to a universal testing machine (INSTRON 3369). **Table 2** shows the VDA bending test conditions. **Fig. 1** shows the schematic diagram of the VDA bending test set-up where the load direction is parallel to normal direction (ND). The ED and TD in Fig. 1 stand for the extrusion and transverse directions of the samples, respectively.

Table 1 Chemical composition of the aluminum alloy used in this study (mass%).

Si	Mg	Fe	Zr	Zn	Ti	Al
0.02	1.4	0.13	0.14	4.4	0.01	bal.

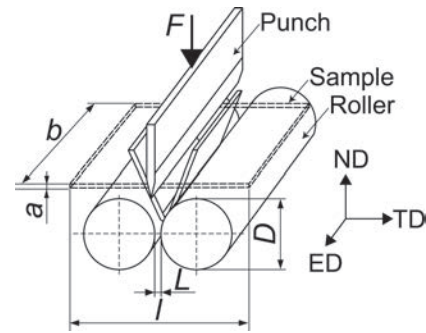
Table 2 VDA bending test conditions.

Parameter	Value
Sample thickness, a	1.4 mm
Sample width, b	30 mm
Sample length, l	60 mm
Punch radius	0.2 mm
Punch depth	10 mm
Punch width	2 mm
Rollers diameter, D	30 mm
Clearance between rollers, L	2.8 mm
Initial load, F	30 N
Test velocity	0.3 mm/s

$\alpha_{F_{\max}}$ was calculated using a stroke value of the maximum load while α_{-30N} was calculated using the stroke value when the load dropped 30 N after reaching the maximum load. Both the angles were calculated using the VDA 238-100 standard equations.^{1), 5)}

Finite element method (FEM) analyses were conducted using design environment for forming (Scientific Forming Technologies Corporation DEFORM ver. 12). All conditions were corresponding to values given in Table 2. Even though rollers rotated automatically when the loads were applied to a flat bar, it was essential to assume that friction between the rollers and sample still occurred due to a contact. Thus, the friction coefficient between the rollers and sample was set to 0.82 here, which was a general friction coefficient value between aluminum alloys and steels.¹⁵⁾ In addition, we used nominal stress-strain curves from tensile tests obtained from both the samples having fibrous and recrystallized microstructures as the material data. However, bear in mind that the grain sizes and textures were not accounted in these analyses.

Microstructural observations were mainly conducted using a scanning electron microscope (SEM) as it was hard to distinguish between coarse grains at surface areas and grains of inner microstructure of the recrystallized samples. The SEM equipment used was a field emission scanning electron microscope (FESEM, Hitachi SU8230) which was equipped with a cold field emission gun and an electron backscatter diffraction (EBSD) detector (Oxford Instruments NordlysNano). The SEM observations were operated at 15 kV on ND-TD planes. The EBSD data were obtained using step sizes of 1 and 2 μm for unbent and bent samples,

**Fig. 1** VDA bending test set-up.

respectively. Band contrast (BC) images, inverse pole figure (IPF) maps, pole figures (PFs) and local misorientation (LM) images were produced from the EBSD data with software (Oxford Instrument AztecHKL CHANNEL5). Crystallite orientation distribution function (ODF) was obtained using TSL OIM analysis software by converting data obtained by the NordlysNano detector to the format for TSL. The ODF results were then further converted into three-dimensional skeleton lines which was constructed in software (Kitware Inc., Sandia National and Los Alamos National Laboratories ParaView ver. 5.9.0).

Another SEM (Hitachi Flex-SEM 1000II) was used to quantitatively evaluate size and volume fraction of second phase particles and to observe shear bands and microvoids formed at $\alpha_{F_{\max}}$ through back-scattered electron (BSE) images. Both fibrous and recrystallized samples were etched using Keller's reagent which consists of 2 ml HF, 5 ml HNO₃, 3 ml HCl and 190 ml distilled water. In order to observe the shear bands in bent samples, they were artificially aged again at 393 K for 24 h to allow precipitation on dislocations. The precipitation made the shear bands more visible after etching. The observations were operated at 15 kV on ND-TD planes.

Lastly, an optical microscope (OM, Nikon Eclipse LV150N) was also used to observe the shear bands and cracks after the VDA bending tests.

3. Results and Discussion

Fig. 2 shows load-stroke curves taken during VDA bending tests of fibrous and recrystallized specimens done with 3 test samples each. **Fig. 3** summarizes the $\alpha_{F_{\max}}$ and α_{-30N} values measured referring the load-

stroke curves shown in Fig. 2. The recrystallized specimen has larger $\alpha_{F_{max}}$ and α_{-30N} than the fibrous one with roughly 30 and 40° differences, respectively. The differences in bending angle between $\alpha_{F_{max}}$ and α_{-30N} for the fibrous and recrystallized specimens are 5 and 20°, respectively, which indicates that the fibrous specimen undergoes cracking faster than the recrystallized one.¹⁶⁾

In order to understand the bending deformation mechanism of the VDA bending test, FEM analyses

were conducted using nominal stress-strain data obtained at ambient temperature for each sample. Fig. 4 shows the maximum shear stress states of fibrous and recrystallized specimens at their respective $\alpha_{F_{max}}$; the bending angle is set to 57 and 97°, respectively. The fibrous specimen which has smaller $\alpha_{F_{max}}$ than the recrystallized one experiences higher maximum shear stress at the range of 205~220 MPa near the surfaces on the ED-TD plane. The depth of the high maximum shear stress area at the

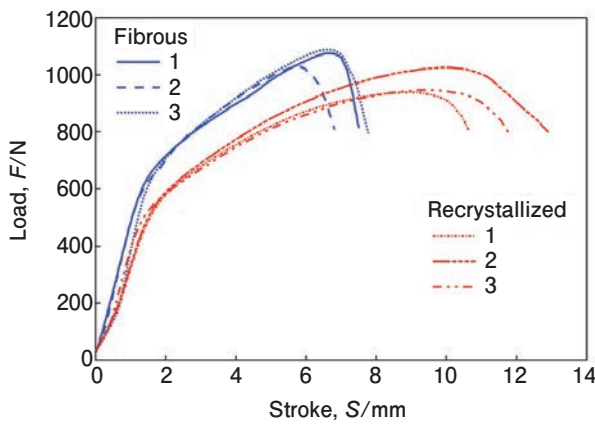


Fig. 2 Load-stroke curves of fibrous and recrystallized specimens during VDA bending.

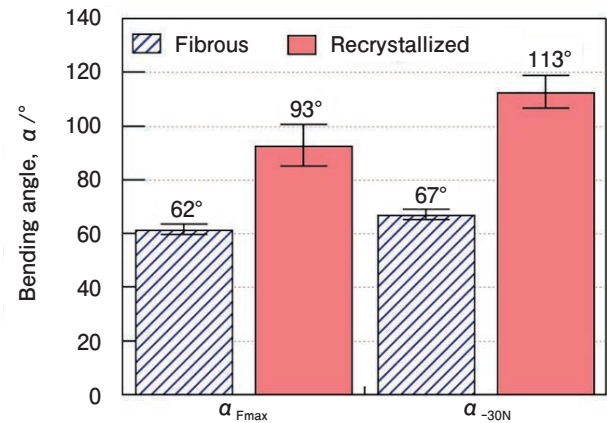


Fig. 3 $\alpha_{F_{max}}$ and α_{-30N} of fibrous and recrystallized specimens calculated from load-stroke curves in Fig. 2.

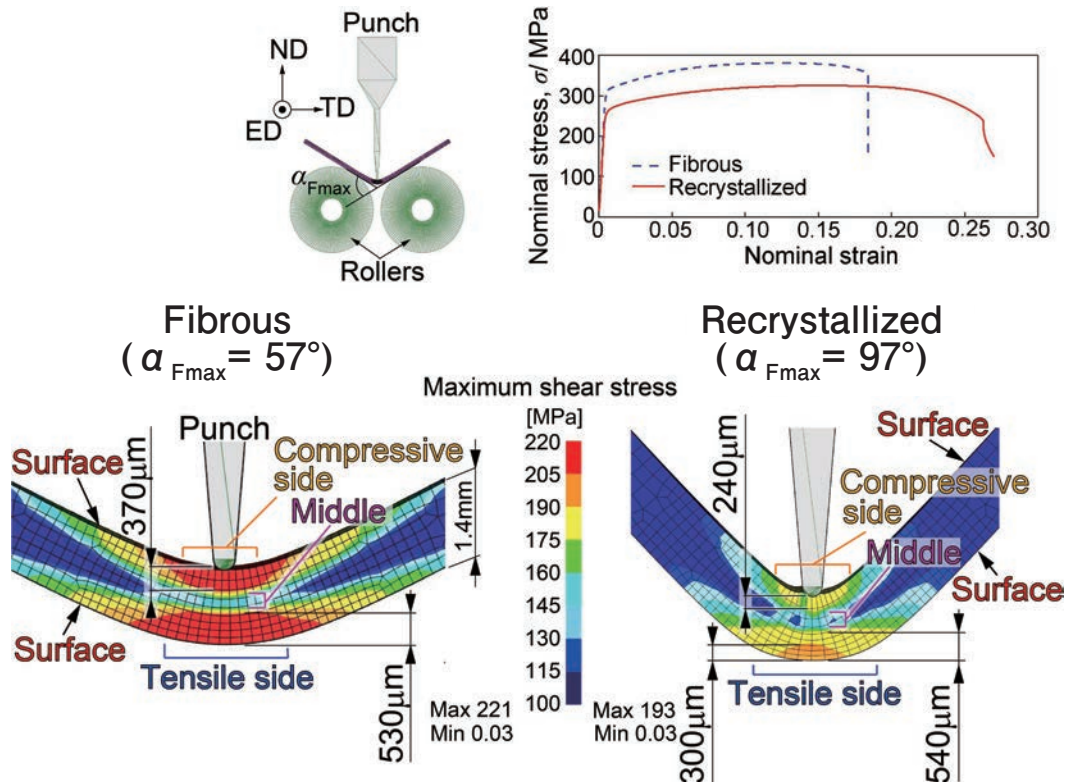


Fig. 4 Maximum shear stress distribution from FEM analyses in fibrous and recrystallized specimens at $\alpha_{F_{max}}$. The definition of the bending angle and the nominal stress vs. nominal strain curves of the two specimens used for FEM analyses are indicated on the top of the figure.

compressive side is approximately $370\text{ }\mu\text{m}$ while at the tensile side is $530\text{ }\mu\text{m}$. The difference in the maximum shear stress between the outermost surfaces and middle area in between both sides is about 75 MPa . The recrystallized specimen also possesses qualitatively the same maximum shear stress states like the fibrous one. However, the highest maximum shear stress is only up to 193 MPa , and the area with orange color scale ($190\sim 205\text{ MPa}$) is only about $300\text{ }\mu\text{m}$ depth from the tensile outermost surface. The yellow color scale areas with the maximum shear stresses ranging from 170 to 195 MPa are approximately $240\text{ }\mu\text{m}$ at the compressive side and $540\text{ }\mu\text{m}$ at the tensile side. It is thus clear that the areas near the surfaces experience high maximum shear stresses than the middle parts. These results are well corresponding to the previous reports.^{5)~7)} Although the high maximum shear stress depth might differ depending on a type of a material or microstructure, it does not change the fact that the surface areas are the most affected during the VDA bending deformation.

Fig. 5 shows IPF map and PF acquired from ND-TD planes of the extrudates without bending to understand effects of texture on the bendability of both the microstructures. The average grain sizes in

diameter (d_{ave}) measured using an equivalent circular area diameter method are also indicated in Fig. 5. The fibrous microstructure possesses significantly small grain sizes due to a pinning effect of second phase particles with transition metals during extrusion.¹¹⁾ Both the microstructures have coarse recrystallized grains at the surface area due to generated heat and shear strains caused by shear deformations related to metal flows during the extrusion.¹⁷⁾ Depths measured towards ND of the coarse grains at the surface area in both specimens are almost the same, which are about $60\sim 90\text{ }\mu\text{m}$. The PFs were obtained from the inner microstructure only, which meant the coarse grains were not included. The fibrous microstructure obtained high intensities from $\{321\}$, $\{231\}$ and $\{133\}$ planes. This PF is similar to the rolling texture reported in general aluminum alloys proposed by Wasserman when rotated to the ED-TD plane.¹⁸⁾ In contrast, the recrystallized microstructure significantly possesses a high intensity of the Cube texture.

Further texture confirmations in the initial state were analyzed using ODF data. **Fig. 6** shows ODFs and major orientations represented in the first subspace of the three-dimensional Euler angle space (skeleton lines) of the two samples prior to bending.

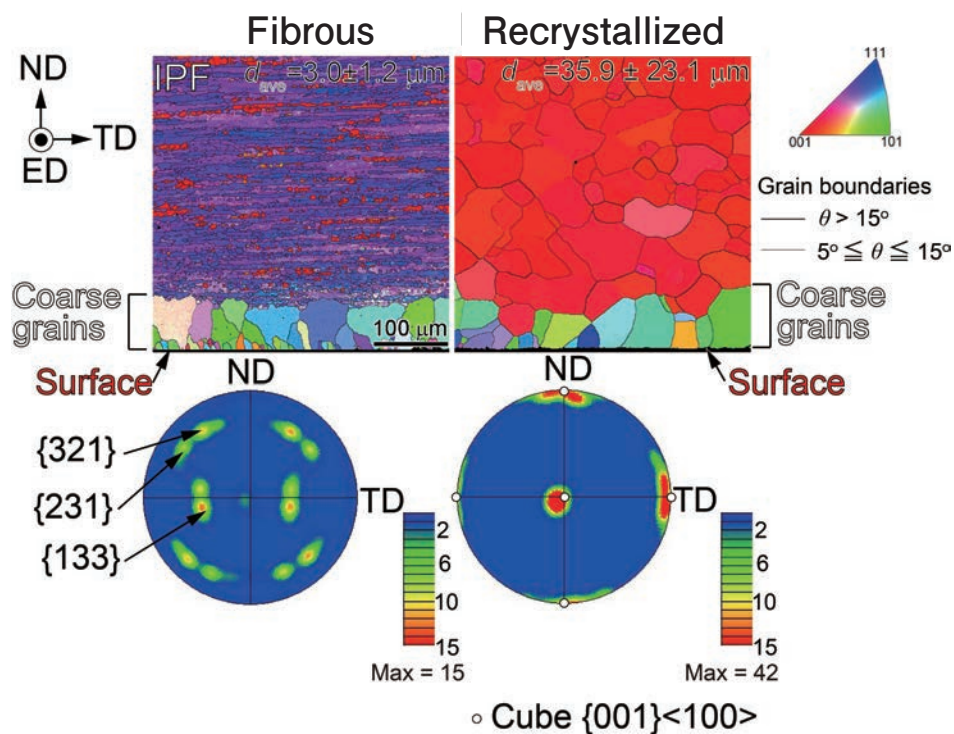


Fig. 5 IPF and (100) PF of fibrous and recrystallized microstructures from inner microstructure of initial state.

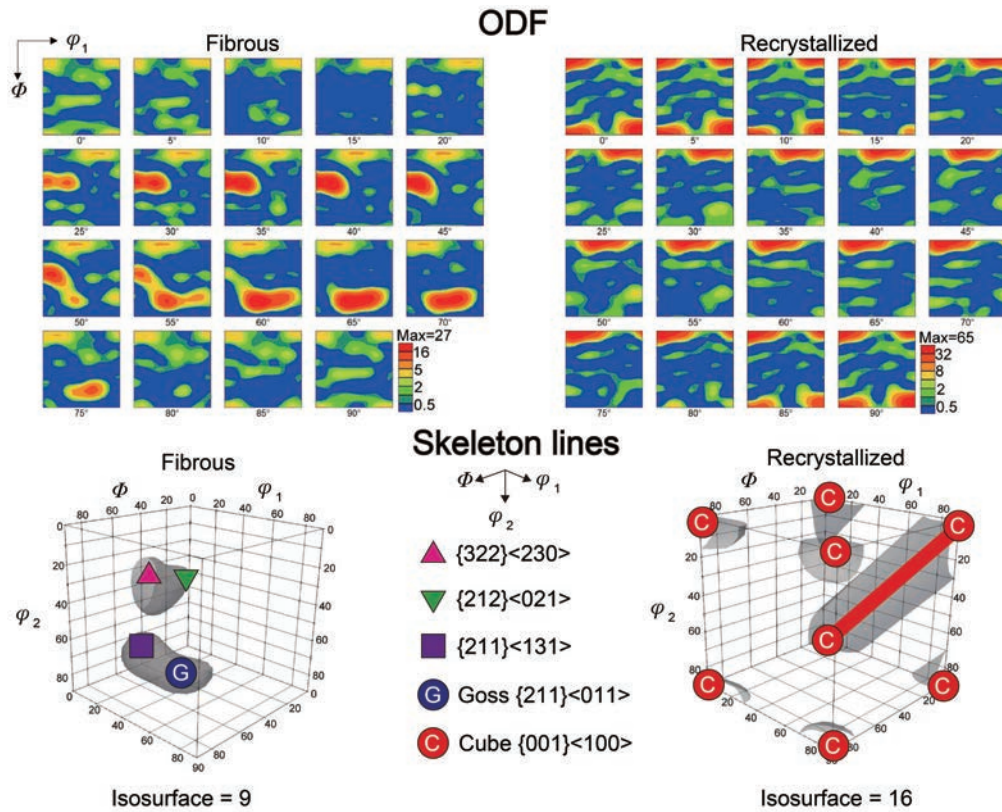


Fig. 6 ODFs and major orientations represented in the first subspace of the three-dimensional Euler angle space (skeleton lines) of the two samples prior to bending.

The skeleton lines only show textures that are the same or higher than the orange color scale in ODF; the isosurface values for each sample are given in Fig. 6. The fibrous microstructure possesses orientation distributions of $\{322\} \langle 230 \rangle$ to $\{212\} \langle 021 \rangle$ and $\{211\} \langle 131 \rangle$ to Goss $\{211\} \langle 011 \rangle$. On the other hand, the recrystallized microstructure reveals the strong Cube texture.

Fig. 7 shows the BC and LM images, IPF maps and PFs of fibrous and recrystallized microstructures at α_{Fmax} . Shear bands (white arrows) are observed within the coarse grains observed near the surface areas and inner microstructures. LM values between 1 and 2.5° can be confirmed in those areas. It is hard to observe the shear bands in the inner microstructure due to significantly fine grain sizes of the fibrous microstructure. However, the LM image reveals that the local strains are accumulated all over the observed area. Nonetheless, the low LM concentration in certain coarse grains of the surface area could be interpreted as grains that have high Taylor factor, which means they require higher stress for the slip deformation to occur uniformly and

lead to a heterogeneous local deformation like shear band during the VDA bending deformation up to α_{Fmax} .¹⁴⁾ The PF of the fibrous specimen shows the assemblage of crystal orientations towards Brass $\{110\} \langle 112 \rangle$ during bending up to α_{Fmax} . The texture is similar to that of extruded rods of aluminum alloys, which have strong ideal rolling Brass and weak Cube textures when the PF is obtained perpendicular to the extrusion direction.¹⁹⁾ This could be the cause of a faster load drop until α_{-30N} as the Brass orientation contributes to faster shear bands formation in the fibrous microstructure.¹⁴⁾

On the other hand, shear bands and slip lines can be observed clearly in the recrystallized microstructure as given in Fig. 7. The amount of shear bands and slip lines decreases after about 300 μm from the outermost surface: the LM image also shows less strain accumulations in that region. These results are well consistent with the FEM analyses shown in Fig. 4. Although the recrystallized specimen has smaller maximum shear stress at α_{Fmax} than the fibrous one, the shear strain is far smaller in the fibrous structure because of the far smaller α_{Fmax} .

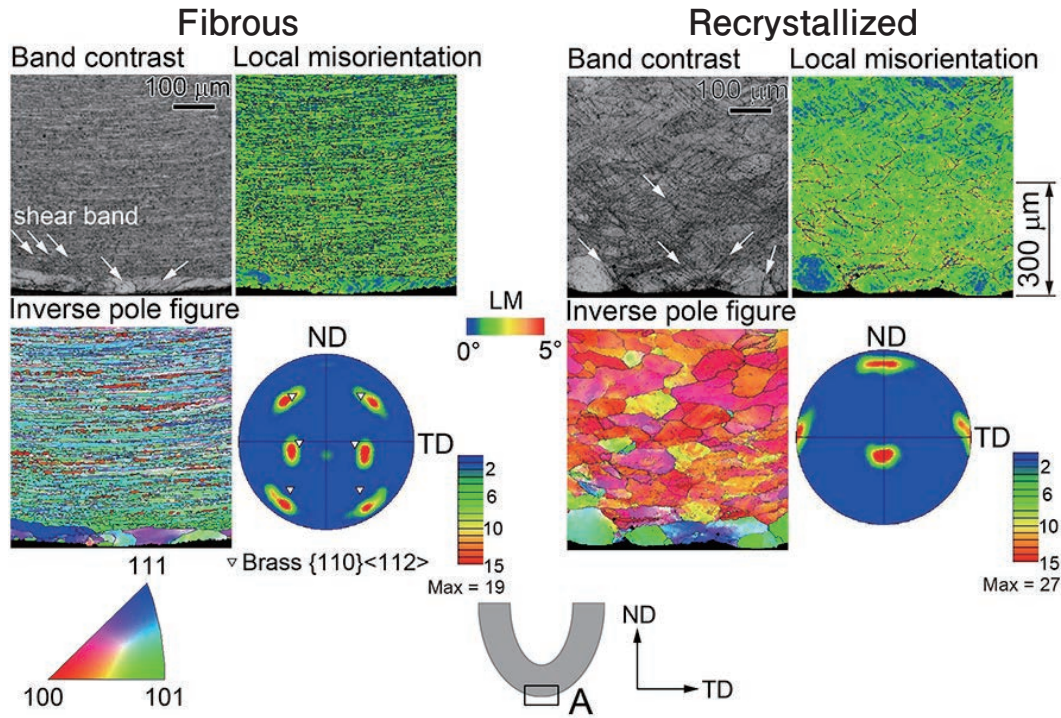


Fig. 7 BC and LM images, IPF maps and (100) PFs of both samples at α_{Fmax} and tensile sides. The observation was performed at region A.

which causes this difference in the tendency for the shear band formation in Fig. 7. Moreover, the orientation pattern does not significantly change from the Cube texture (see Fig. 5).

Yamamoto et al. reported that crack initiation and propagation during a hemming bending deformation are related to microvoid formations from existing second phase particles and shear band formations,²⁰⁾ while Ashby indeed proposed that the critical size (diameter) for the microvoid formation is larger than 1 μm when we have an equiaxed second phase particle (though plate-like particles are often been shown to fracture).²¹⁾ In order to investigate this factor on the VDA bending deformation, we conducted quantitative analyses of the second phase particles within the coarse grains of the outermost surface area and the inner microstructure for both samples on BSE images. As indicated in **Fig. 8**, the coarse grains of the surface area and inner microstructure are abbreviated as “Surface” and “Interior”, respectively. The second phase particles in both structures are equiaxed and plate-like shaped. **Fig. 9** provides the average diameter ($\bar{d}$) and volume fraction (V_f) of the second phase particles in fibrous and recrystallized microstructure extrudates as

indicated in Fig. 8. The average diameter $\bar{d}$ was calculated with the equivalent circular area diameter method by measuring area (A) of each particle, and then averaged them as indicated in equation (1).

$$\bar{d} = \left(\sum_{i=1}^n 2\sqrt{A/\pi} \right) / n \quad (1)$$

Here, i is the index of summation and n is the total number of particles in the measured observation areas. The recrystallized microstructure owns larger diameters of the second phase particles in both the surface and interior areas. However, the fibrous microstructure has higher V_f of the second phase particles in both the areas. We observed microvoid formations at the compressive and tensile sides at α_{Fmax} using BSE images: the samples were etched to observe shear bands simultaneously. In **Fig. 10**, black and white arrows indicate shear bands and microvoids, respectively. The shear bands can be observed clearly at the tensile and compressive sides of both specimens, but the recrystallized structure possesses more shear bands than the fibrous one at the compressive side. We believe that this happens due to the sharp radius of the used punch, and the fact that the recrystallized specimen undergoes a

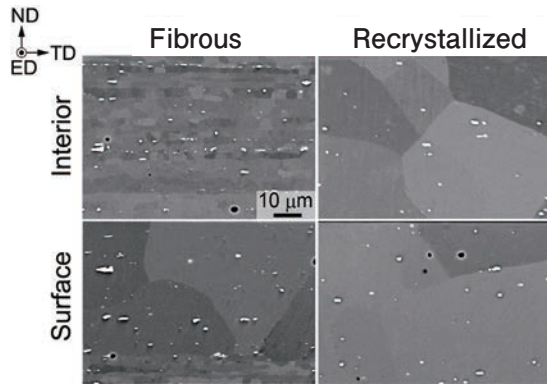


Fig. 8 BSE images of fibrous and recrystallized microstructure extrudates at the coarse grains of the surface area and the inner microstructure.

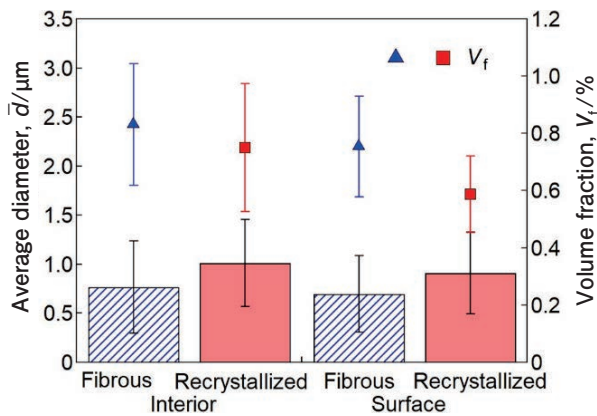


Fig. 9 Average diameter ($\bar{d}$) and volume fraction (V_f) of second phase particles in fibrous and recrystallized microstructure extrudates.

larger bending angle than the fibrous one; the grains are forcibly compressed to the loading direction of the punch. Since neither sample experiences cracking at α_{Fmax} , this point can be used to estimate the bending limit.

However, large microvoids are mainly observed in fibrous microstructure at the tensile side (both surface and interior), even though the average diameters of the second phase particles are less than 1 μm (Fig. 9). As shown in Fig. 11, the measured area fractions of the microvoid in the fibrous and recrystallized microstructures are 0.25 and 0.19%, respectively, while the measured volume fractions of the second phase particles in the fibrous and recrystallized microstructures are 0.76 and 0.59%, respectively; they are obtained at the tensile side and α_{Fmax} . Tendencies of increase or decrease of both the quantitative results are well consistent even though the fibrous structure possesses fewer second phase particles with diameter larger than 1 μm. Microvoids

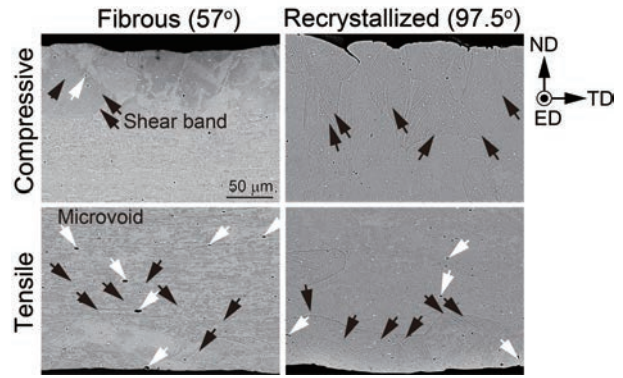


Fig. 10 BSE images of fibrous and recrystallized microstructures at α_{Fmax} (indicated in the parentheses), compressive and tensile sides.

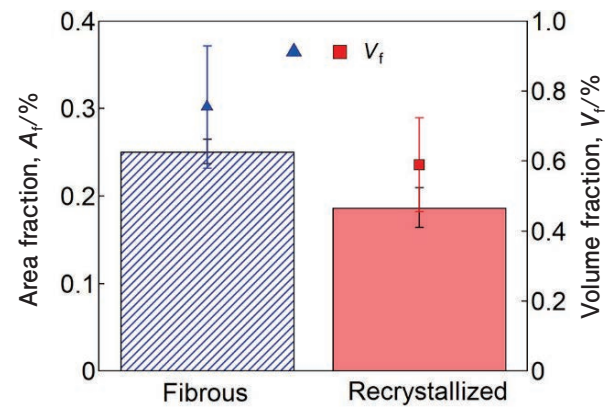


Fig. 11 Area fraction of microvoids at tensile side and V_f of second phase particles near surfaces.

formation phenomenon does not correlate with Ashby's critical particle diameter theory due to the mixing of both equiaxed and plate-like particles. Thus, as the volume fraction of the second phase particles increases in the fibrous and tensile surface, the formation of microvoids is stimulated, leading to the faster crack formation during the load drop. The developed microvoids are exposed to the outermost surface with increasing degree of bending; as a result, they could contribute to the starting points of crack formations.²⁰⁾

Fig. 12 shows the BC images of fibrous and recrystallized microstructures at α_{-30N} and tensile sides. There is a small crack (white arrow) on the surface of the recrystallized microstructure. Shear band accumulations can be seen from the outermost surface until about a 300 μm depth in both the samples. However, the patterns of shear band accumulations are different: the shear bands tend to accumulate more at the same position in the fibrous

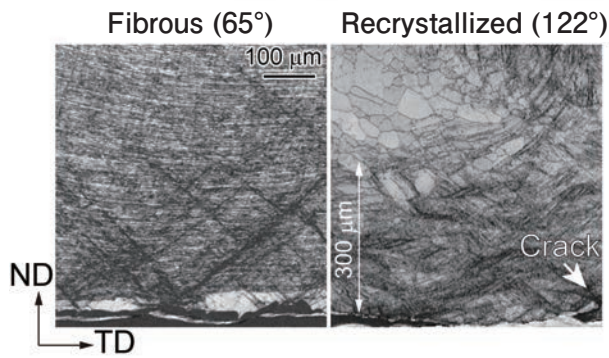


Fig. 12 BC images of fibrous and recrystallized microstructures at α_{-30° (indicated in the parentheses).

microstructure, which is believed as the localized positions for the shear strain during the VDA bending. In contrast, the recrystallized microstructure displays relatively uniform shear band accumulations from the outermost surface until a 300 μm depth. This means that although the shear bands do form even in grains having the Cube texture, the tendency to accumulate on the same localized shear strain is prevented and large crack formations can be avoided, resulting in the large VDA bending angle (Fig. 3). Even though there is no crack on the fibrous microstructure in Fig. 12, we confirm presence of cracks at different areas (Fig. 13), but still in the same sample. The crack is about a 300 μm long. At the tip of the crack, we can sometimes see that the crack is connected by small microvoids (dotted circle). There are two scenarios: either an array of microvoids forms and initiates a crack, which then spreads along the microvoids, or a crack forms and spreads along the shear band, after which microvoids form in front of the crack tip.

4. Conclusions

We investigated the factors that affect bendability during VDA bending deformations of the extruded Al-4.4Zn-1.4Mg alloy flat bars having fibrous and recrystallized microstructures without pre-strain. The following conclusions were obtained.

The recrystallized specimen has excellent bendability than the fibrous one. In addition, bending angle increment after $\alpha_{F_{\max}}$ is larger in the recrystallized specimen; the crack formation and propagation are slower than those in the fibrous one.

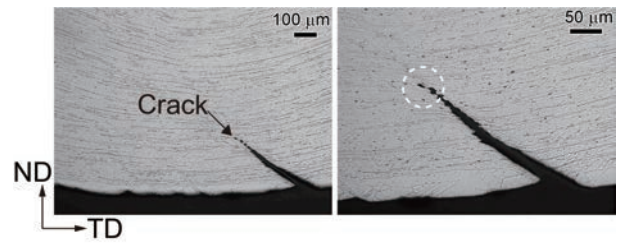


Fig. 13 OM images of fibrous microstructure at α_{-30° (65°) and tensile sides with different magnifications.

FEM analyses revealed that both the specimens experience high maximum shear stress at $\alpha_{F_{\max}}$ about 300 ~ 500 μm depth from the outermost surface at the tensile side. In the initial state, the fibrous microstructure crystal orientation distributions of $\{322\} \langle 230 \rangle$ to $\{212\} \langle 021 \rangle$ and $\{211\} \langle 131 \rangle$ to Goss are predominant, whereas the recrystallized microstructure reveals strong Cube texture in inner microstructure. $\alpha_{F_{\max}}$ is proved to be a useful bending limit criterion for the extruded Al-4.4Zn-1.4Mg alloy flat bars as no cracks are observed at $\alpha_{F_{\max}}$. Beyond $\alpha_{F_{\max}}$, cracks about a 300 μm long is formed at the tensile side of the fibrous microstructure due to tendency of shear bands to accumulate at localized shear strain positions during the VDA bending deformation. However, in case of the recrystallized microstructure, a small crack is only observed in the coarse grains because the shear bands are well-dispersed in the area of 300 μm depth from the outermost surface, despite having a larger bending angle. Accumulation of shear bands which occurs until the 300 μm depth from the outermost surface in both the microstructures reveals that texture control and suppression of microvoids are important at this area in order to improve the bendability during the VDA bending deformation. Prevention of crack accumulations through the Cube texture existence is the most important factor in improving the VDA bendability.

Acknowledgment

We thank the Analysis and Instrumentation Center of Nagaoka University of Technology staff for their guidance in using the equipment. We also would like to thank Associate Professor N. Saito of the Nagaoka University of Technology, Japan, for his support in

this research. This work was partly funded by UACJ Corporation, Japan.

REFERENCES

- 1) Verband der Automobilindustrie e. V., VDA 238-100 test specification, 2010.
- 2) P. Larour, B. Hackl, F. Leomann and K. Benedyk: IDDRG2012 conf proc., Mumbai, India (2012), 203-215.
- 3) P. Larour, B. Hackl and F. Leomann: IDDRG2013 conf proc., Zurich, Switzerland, (2013), 317-322.
- 4) J. Naito, T. Murakami and S. Otani: Kobe Steel Eng Rep., **66** (2017), 69-78.
- 5) K. Cheong, K. Oner, C. Butcher, R. George and J. Dykeman: IOP Conf Series: J Phys: Conf Series., **896** (2017), 102075.
- 6) A. Kupke, M. Barnett, G. Luckey and M. Weiss: IOP Conf Series: Mater Sci Eng., **418** (2018) 012077.
- 7) J. Noder, A. Abedini and C. Butcher: Exp Mech., **60** (2020), 787-800.
- 8) J. Noder, J. Dykeman and C. Butcher: Exp Mech., **61** (2021), 367-394.
- 9) S. Panich and P. Kalawong: J Adv Mech Des Syst Manuf., **16** (2022), JAMDSM0013.
- 10) K. Ohori, H. Watanabe and Y. Takeuchi: J. JILM, **33** (1983), 718-728.
- 11) K. Ito: J. JILM, **30** (1980), 337-348.
- 12) F.J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and related annealing phenomena*, second ed., Elsevier, Amsterdam, (2004), 293-304.
- 13) K. Ihara, T. Shikama and K. Morita: KOBELCO Technol Rev., **31** (2013), 69-75.
- 14) H. Takeda, A. Hibino and K. Takata: Mater. Trans., **51** (2010), 614-619.
- 15) The Japan Society of Mechanical Engineers: JSME mechanical engineers' handbook, (Tokyo, Japan, 2004), 28. (in Japanese)
- 16) M. Nakaya, S. Kanetada and M. Tsunazawa: KOBELCO Technol Rev., **38** (2020), 28-31.
- 17) Tomoyuki Homma, Takato Honma, D. Terada and M. Hoshino: Mater Sci Tech., **37** (2021), 785-793.
- 18) G. Wasserman (Translated by Y. Masuda): J. JILM, **17** (1967), 5-13.
- 19) E. Hirose: Trans Jpn Inst Met., **5** (1964), 235-238.
- 20) Y. Yamamoto, M. Asano, H. Yoshida, M. Kobayashi and H. Toda: J. JILM, **63** (2013), 452-457.
- 21) M.F. Ashby: Phil Mag., **14** (1966), 1157-1178.



Amalina Aina Kaharudin
Fundamental Research Department,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation, Dr. Eng.



Mai Takaya
Fundamental Research Department,
Research & Development Center,
Marketing & Technology Division,
UACJ Corporation



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



Tomoyuki Homma
Department of Mechanical Engineering,
Nagaoka University of Technology, Ph. D (Eng.)

7000 系アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす Sc, Zr 添加の影響*

高谷 舞**, 一谷 幸司***, 箕田 正***

Effects of Sc and Zr Addition on the Mechanical Properties of 7000 Series Aluminum Alloys*

Mai Takaya**, Koji Ichitani*** and Tadashi Minoda***

Scandium addition to aluminum alloys has been evaluated at various research institutions, and it is known that the Al_3Sc precipitates effectively increase their strengths. In this study, the effect of Sc addition on the strengths of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu alloys was investigated. As a result, the strength increased by the Sc addition to both types of alloys, but the increased amounts were limited to 10-40 MPa. It was considered that because the strengthening effect by the η' phase was sufficiently high, the precipitation strengthening by the dispersion of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles was relatively low in these alloys.

Keywords: Al-Zn-Mg-Cu alloy, Al-Zn-Mg alloy, scandium, core-shell structure

1. 緒言

7000系アルミニウム合金は、Al-Zn-Mg-Cu系合金とAl-Zn-Mg系合金の2種類に大別される。Al-Zn-Mg-Cu系合金は、Al-Zn-Mg系合金よりも高い強度を有しており、航空機やスポーツ用具などに用いられている。Al-Zn-Mg系はCuをほぼ無添加にし、溶接性、押出し加工性、耐食性を高めた合金で、新幹線や自動二輪車などの構造材に使用されている。

7000系アルミニウム合金には、結晶粒径の制御や再結晶抑制のため、Mn, Cr, Zrなどの遷移元素がよく添加される。特にZrは、MnまたはCrを添加した場合よりも焼入れ感受性が低いことが知られている。7000系アルミニウム合金にZrを添加することで、 Al_3Zr 分散粒子を形成し、熱間加工中の再結晶を抑制する効果がある¹⁾。

Scにも同様の再結晶抑制の効果があり、微細な Al_3Sc 粒子を析出させることで再結晶抑制効果が得られる²⁾。純アルミニウムにZrとScを複合添加すると、Al

中のZr拡散速度よりSc拡散速度のほうが大きいいため Al_3Sc 粒子が優先的に形成され、その後Zrが Al_3Sc 粒子の表面に析出してコアシェル構造($\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子)が形成されることが知られている³⁾。

$\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子は熱処理中に粗大化しにくく、ScとZrの複合添加はScおよびZr単独添加の場合より再結晶抑制効果が大きいと考えられる。さらに、ScとZrを複合添加することで、析出数密度が高くなり、分散強化によって合金の強度を高められる⁴⁾。純アルミニウムでは、Scを添加することで0.2%耐力が約200MPa向上した例がある⁵⁾。

航空機や自動二輪車などの輸送機器に用いるために、アルミニウム合金の高強度化が求められている。Scはアルミニウム合金において効果的な析出硬化元素の一つであることから、7000系アルミニウム合金の強度を向上させることが期待される。本研究では、7000系アルミニウム合金の強度に及ぼすScとZr添加の影響について調査した。

* 本稿の主要部分は、Materials Transactions, **64** (2023), 443-447 および 軽金属, **73** (2023), 328-331 に掲載。

The main part of this paper has been published in Materials Transactions, **64** (2023), 443-447 and Journal of The Japan Institute of Light Metals, **73** (2023), 328-331.

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

Fundamental Research Department, 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 基盤研究部 博士 (工学)

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

2. 実験方法

本研究で用いたベースの合金A (Al-10%Zn-2.6%Mg-1.5%Cu-0.12%Zr, mass%) および、合金B (Al-4.7%Zn-1.1%Mg-0.10%Cu-0.16%Zr, mass%) の化学成分を **Table 1** に示す。合金Aは、航空機用構造部材向けに開発された高強度合金⁶⁾であり、合金Bは自動二輪車用構造部材に広く用いられる合金である。0.1mass%のScを合金Aおよび合金Bに添加したものを、合金A+Scおよび合金B+Scとした。これらの合金について、DC 鋳造により直径90 mmのビレットを準備した。ビレットについて各条件で均質化処理を施した後、これらを厚さ2 mm, 幅35 mmの形状に押し出した。製造工程を **Table 2** に示すとともに、詳細を後述する。

合金AおよびA+Scについて、均質化処理条件は、事前の実験の結果から400°C-10 hを選定した。押出後に、溶体化処理を実施した。溶体化処理の温度が高いと $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子が粗大化し、強度向上の効果に影響を与える可能性がある。そこで、温度・時間を変化させた四水準 (**Table 2**) の溶体化処理を実施し、最適な条件を検討した。溶体化処理後、120°C-24 hの人工時効処理を施し、T6調質とした。

次に、合金BおよびB+Scでは、溶体化処理の代わりに、プレス焼入れを行った。溶体化処理を行わないため、均質化処理時点の析出粒子の状態がその後の押出材の強度に影響する。そこで、**Table 2** に示す三水準で

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

Alloys	Zn	Mg	Cu	Zr	Sc
A	10.0	2.6	1.5	0.12	—
A+Sc	10.1	2.6	1.5	0.11	0.10
B	4.7	1.1	0.10	0.16	—
B+Sc	4.6	1.1	0.10	0.15	0.10

Table 2 Manufacturing process.

		Alloy A, A+Sc	Alloy B, B+Sc
Casting		ϕ 90mm	ϕ 90mm
Homogenization treatment		400°C-10 h	350°C-8 h 400°C-8 h 450°C-8 h
Extrusion	Shape	t2×w35 mm	t2×w35 mm
	Container temperature	400°C	400°C
	Die temperature	400°C	400°C
	Billet temperature	400°C	450°C
Solution heat treatment		450°C-3 min → WQ 450°C-1 h → WQ 470°C-3 min → WQ 470°C-1 h → WQ	press-quench (Air cooling)
Artificial aging		120°C-24 h → AC	120°C-24 h → AC

均質化処理を実施し、最適な条件を検討した。均質化処理後は、合金Aと同様の形状に押し出し、押出機の出口側で空冷した後、120°C-24 hの人工時効処理を施してT5調質とした。

人工時効後のサンプルについて、引張試験およびミクロ組織観察を実施した。引張試験の試験方向は、押出方向と平行とした。試験片形状は平行部幅が25 mmで、標点距離が50 mmのJIS 5号形状である。組織観察は、L-ST断面での光学顕微鏡による偏光ミクロ組織観察と、L-LT断面での透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施した。

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡組織

Fig. 1 に、合金AおよびA+Scの偏光光学顕微鏡組織を示す。合金AにはZrが添加されているため、その再結晶抑制効果で溶体化処理条件に関わらず繊維状組織を呈している。Scを添加した合金A+Scにおいても合金Aと同様の繊維状組織が観察された。

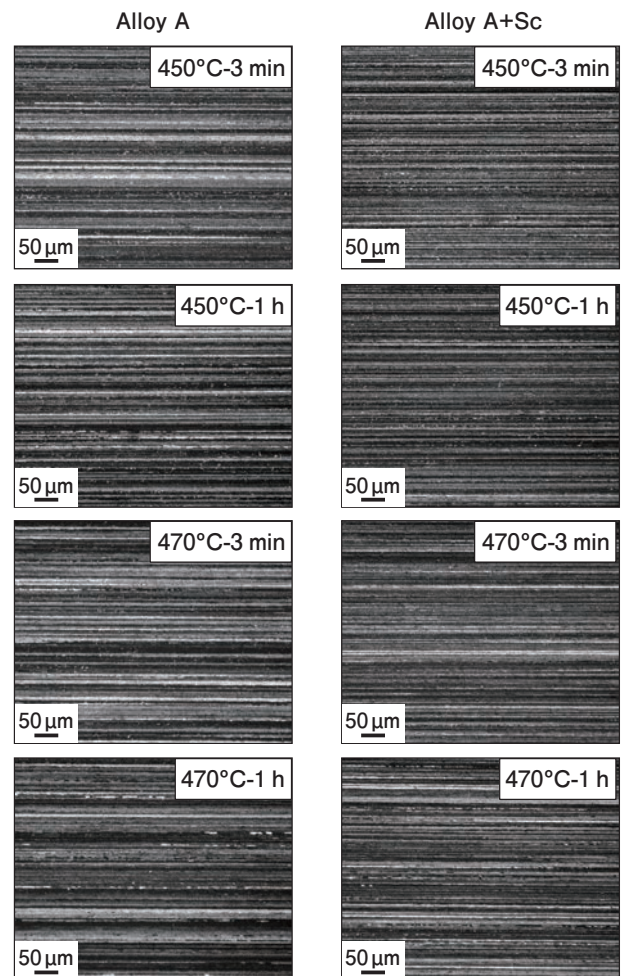


Fig. 1 Optical microstructures of alloy A and A+Sc samples which were solution heat treated under the each condition designated.

Fig. 2に、合金BおよびB+Scの偏光マイクロ組織を示す。通常、繊維状組織の偏光マイクロ組織では、結晶粒同士の色のコントラストが強く、境界が明瞭に見られる。しかし、回復が起きると、色のコントラストが弱く、境界が不明瞭になる。合金BではZrを添加しており繊維状組織が観察されるが、一部に回復・再結晶の兆候が見られた。一方、ScとZrを複合添加した合金B+Scでは、回復・再結晶の兆候は見られず、いずれも繊維状組織が維持されていた。特に均質化処理を400℃-8hで行った材料は安定した繊維状組織が観察された。

3.2 TEM組織

人工時効処理後のTEM組織を**Fig. 3**に示す。次節で述べるとおり、引張強さが最も高かったことから、合金A+Scは溶体化処理を470℃-1hで実施したサンプルについて、合金B+Scは均質化処理を450℃-8hで実施したサンプルについて観察した。いずれの合金においても、矢印で示したように $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ が観察されており、その粒子サイズはA+Sc合金では15~30 nm、合金B+Scでは5~20 nmであった。これらの粒子がScとZrを含むことは、EDSによって確認した。EDSの分析画像を**Fig. 4**に示した。矢印で示す粒子に、ScおよびZrが検出されていた。またFig. 3で観察された2 nm以下の非常に微細な黒い粒子は η' 相と推測され⁷⁾、

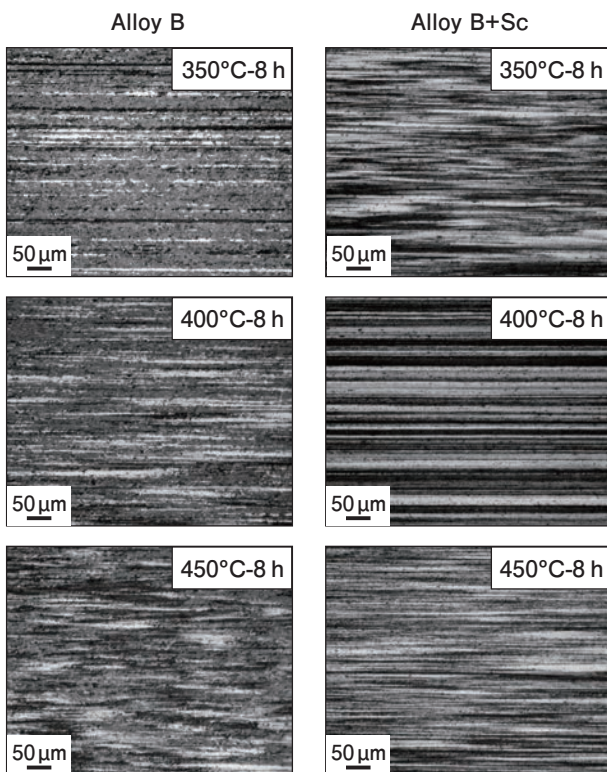


Fig. 2 Optical microstructures of alloy B and B+Sc samples which were homogenization heat treated under the each condition designated.

$\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ よりも微細かつ高密度に分散していた。

3.3 機械的性質

Fig. 5に、合金Aおよび合金A+Scの機械的性質を示す。溶体化処理(SHT)の温度が高く、また溶体化処理の時間が長いほど、引張強さと0.2%耐力は高くなり、470℃-1hの場合において最高の強度を示した。Sc添

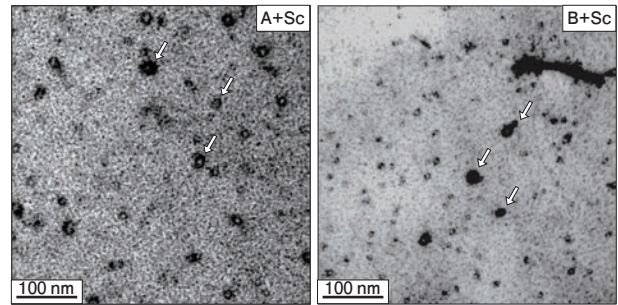


Fig. 3 Bright field TEM images of alloy A+Sc and B+Sc samples. Arrows show $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles. The solution heat treatment condition of alloy A+Sc was 470℃ for 1 h. The homogenization treatment condition of alloy B+Sc was 450℃ for 8 h.

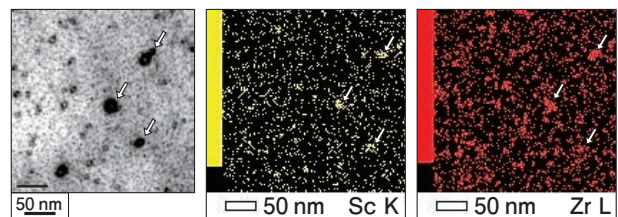


Fig. 4 EDS images of alloy B+Sc samples. Arrows show $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles.

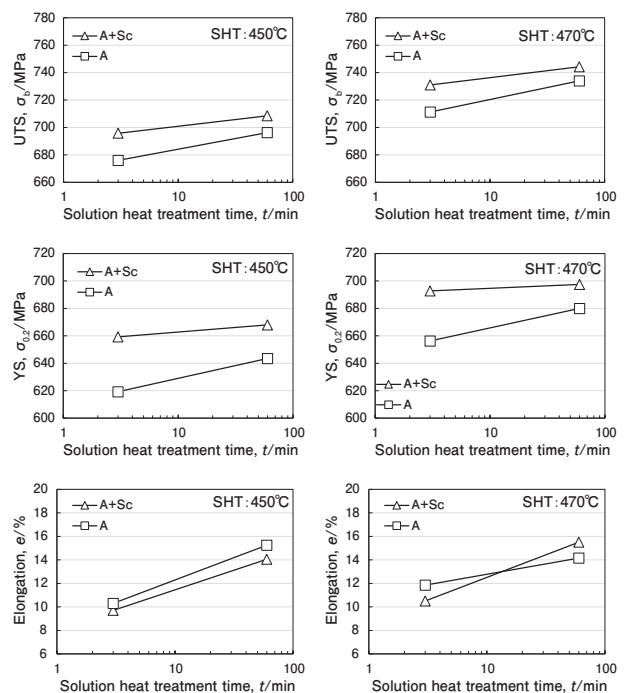


Fig. 5 Relationship between solution heat treatment time and mechanical properties of alloy A and alloy A+Sc.

加により、引張強さが10～20 MPa、0.2%耐力が18～40 MPa向上した。

Fig. 3の合金A+ScのTEM組織に見られるように、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子は溶体化処理および人工時効処理後も15～30 nm程であった。 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子が十分に微細であったため、470℃の溶体化処理をしたサンプルにおいても、Sc添加により引張強さおよび0.2%耐力が向上したと考えられる。

Scを添加したサンプルにおいて、溶体化処理時間を長くした場合でも0.2%耐力の増加量が低かった。Scは η' 相の析出挙動に影響を及ぼす可能性があるが、その機構の解明は今後の課題である。

合金Bおよび合金B+Scの機械的性質をFig. 6に示す。均質化処理条件によらず、Scを添加することで引

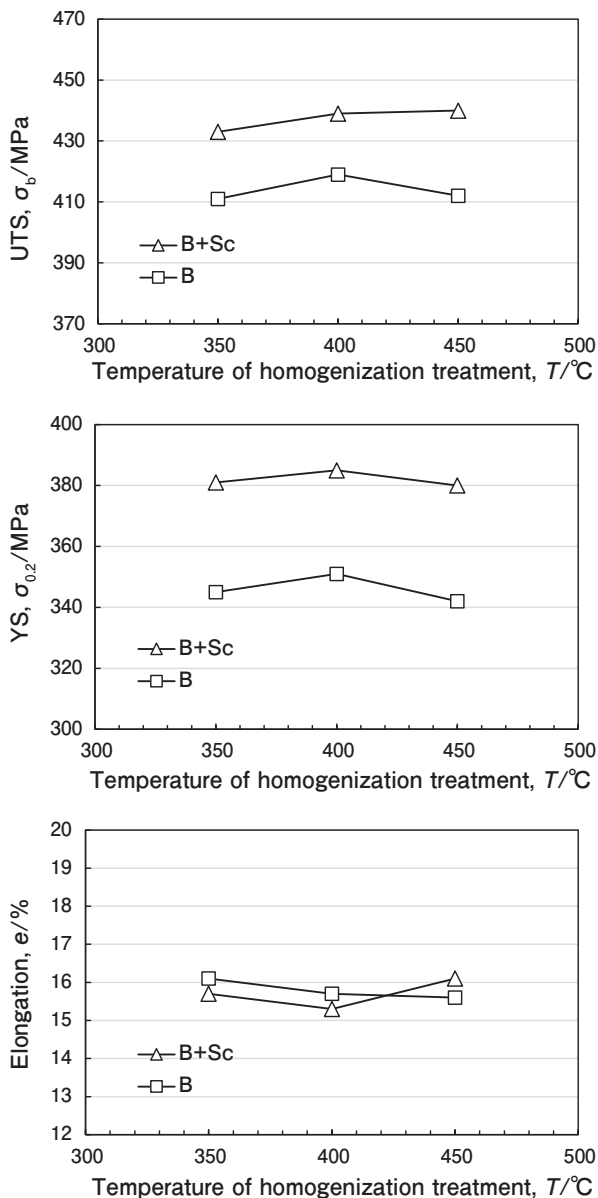


Fig. 6 Relationship between homogenization treatment temperature and mechanical properties of alloy B and alloy B+Sc.

張強さは20～28 MPa、0.2%耐力は34～38 MPa向上した。

合金BのSc添加による強度向上の度合いは、合金Aよりも大きかった。合金Bは合金AよりもZn, Mg, Cu量が少なく、人工時効後に η' 相などの析出物が少ないと考えられる。そのため、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子による析出強化の効果がより大きかったと考えられる。

4. 考 察

押出および最終調質後に最も高強度が得られた条件での、Sc添加による強度上昇量は、合金Aでは引張強さが10 MPa、0.2%耐力が18 MPa、合金Bでは引張強さが20 MPa、0.2%耐力が34 MPaであった。この結果から、これらの7000系アルミニウム合金では、Sc添加による強度上昇効果は大きくないと言える。緒言で述べたとおり、純アルミニウムにScを添加した場合は約200 MPaの強度向上が報告されていることから、今回の7000系アルミニウム合金の結果は純アルミニウムの場合と比べて大きく異なっていた。

Fig. 7に、析出数密度と0.2%耐力増加量の関係を模式的に示す。単純化のため、強化機構はオロワン機構であり、 η' 析出物の寄与がSc析出物と同じと仮定する。厳密には、それぞれの粒子のサイズや数密度を考慮しなくてはならないが、今回のTEMでの観察結果からこれらの値を解析することは難しい。そのため、本論文では η' 相と $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子の数のみで非常に簡易的に見積もっている。

オロワン応力は $\sqrt{F_V}$ (F_V : 析出数密度) に比例する。このことから、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物の密度が同じように増えた場合、強度に寄与する他の析出相が存在しなければ $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物による強度上昇量は大きくなる。しかし、 η' 相が存在すると $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物による強度上昇量は相対的に小さくなる。前述のFig. 3にみられたように、合金A+ScとB+Scのいずれにお

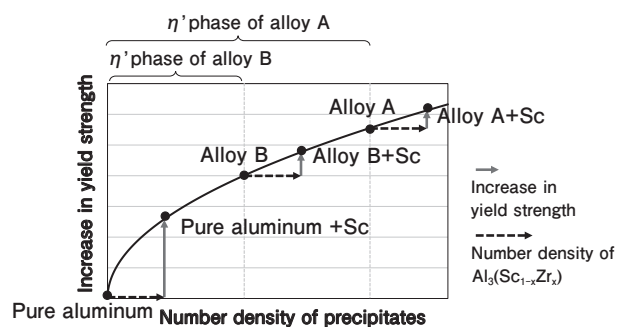


Fig. 7 Schematic diagram of relationship between number density of the precipitates and increase in the yield strength.

いても $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物に比べて η' 相は微細かつ高密度に分散していた。そのため強度に対する η' 相の寄与は $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 相に比べてはるかに大きく、Sc添加による強度上昇量が小さかったと考えられる。また合金Aに比べて合金Bの方が η' 相の数密度が小さいため、Sc添加による強度上昇量は合金Bの方が大きくなったと推測される。

Sc添加による強度向上の効果は、時効硬化型合金では小さい。一方で、固溶強化型合金では析出強化相が存在しないことから、Sc添加による強度向上の効果が期待できる。

5. 結 言

2種類の7000系アルミニウム合金の機械的性質に及ぼすScとZr添加の影響について検討し、以下の結果が得られた。

- (1) 合金A (Al-10%Zn-2.6%Mg-1.5%Cu-0.12%Zr) では、溶体化処理温度が高温 (470 °C) の場合に最も強度が高くなり、Sc添加により引張強さは10 MPa、耐力は18 MPa向上した。
- (2) 合金B (Al-4.7%Zn-1.1%Mg-0.10%Cu-0.16%Zr) では、Sc添加に及ぼす均質化処理条件の影響は小さく、Sc添加により引張強さは20 ~ 30 MPa程度、耐力は30 ~ 40 MPa程度向上した。
- (3) これらの7000系合金の場合、 η' 相が $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 相よりも微細かつ高密度に分散しているため、Sc添加による強度上昇が小さかったと考えられる。

参考文献

- 1) 伊藤吾朗, 江藤武比古, 宮本美光, 菅野幹宏: 軽金属, **38** (1988), 818-839, 10.2464/jilm.38.818
- 2) Y.W. Riddle, H.G. Paris and T.H. Sanders, Jr.: Proc. of Inter. Conf. on Aluminum Alloys, ICAA-6 (1998), 1179-1184.
- 3) C. B-Morrison, D.C. Dunand, and D.N. Seidman: Acta Materialia, **59** (2011), 7029-7042, 10.1016/j.actamat.2011.07.057
- 4) K.E. Knipling, R.A. Karnesky, C.P. Lee, D.C. Dunand, and D.N. Seidman: Acta Materialia, **58** (2010), 5184-5195, 10.1016/j.actamat.2010.05.054
- 5) J. Røyset and N. Ryum: International Materials Reviews, **50** (2005), 19-44, 10.1179/174328005X14311
- 6) 森 久史, 箕田 正, 尾村直紀, 戸次洋一郎, 兒島洋一, 渡辺良夫, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 9-14, 10.2464/jilm.69.9
- 7) 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **61** (2011), 718-723, 10.2464/jilm.61.718



高谷 舞 (Mai Takaya)

(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部



一谷 幸司 (Koji Ichitani)

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

論文

Al-Ti-B 系結晶粒微細化剤における TiB_2 凝集体サイズと
微細化能の関係*

皆川 晃広**, 古田 将吾***, 尾村 直紀****

村上 雄一朗****, 常川 雅功**

Relationship between TiB_2 Agglomerate Size and Grain Refinement
Effectiveness of Al-Ti-B Grain Refiner*

Akihiro Minagawa**, Shogo Furuta***, Naoki Omura****

Yuichiro Murakami**** and Masanori Tsunekawa**

In order to reduce the risk of the casting defects, fine grains are required in the aluminum DC casting process. It is commonplace to use the grain refiner as a means of obtaining the desired grain structure. Typical grain refiners are Al-Ti-B system. In this study, TiB_2 agglomerates in Al-Ti-B grain refiner were observed by multiscale X-ray computed tomography (CT), which has Micro-CT and Nano-CT. The grain size of cast sample with grain refiner was calculated by grain size prediction model with TiB_2 agglomerate size distribution. The predicted grain size and measured grain size showed good agreement in case that assuming free growth will initiate on larger TiB_2 agglomerate prior. Additionally, the TiB_2 agglomerates at the center or boundary of α -Al grains were observed by multiscale X-ray CT. The TiB_2 agglomerates at the center of grain were larger than these at the grain boundary. Therefore, the assumption of free growth will initiate on larger TiB_2 agglomerates was estimated to be valid. From these results, it was estimated that the grain refinement effectiveness of grain refiner was varied by the TiB_2 agglomerate size distribution, and it can be calculated by grain size prediction model with TiB_2 agglomerate size distribution.

Keywords: DC casting, grain refinement, grain refiner, TiB_2 agglomerate, grain size prediction model

1. 緒言

アルミニウム合金の casting において、铸塊中の結晶粒を微細化させることは casting 割れ等の casting 欠陥を抑制するために重要である。工業的には結晶粒微細化剤（以後、微細化剤）を casting 直前に溶湯へ添加することで結晶粒を微細化させている¹⁾。微細化剤の中でも Al_3Ti 粒子及び TiB_2 粒子を含む Al-Ti-B 系微細化剤は、少量の添加で結晶粒を微細化させることが可能であるため一般

的に用いられている。

Al-Ti-B 系微細化剤添加によるアルミニウム合金の結晶粒微細化メカニズムに関しては多くの研究が報告されている。Fan ら²⁾ は高分解能電子顕微鏡 (HRSTEM) を用いて微細化剤中の TiB_2 粒子を観察し、六方晶である TiB_2 粒子の (0001) 面に Al_3Ti の二次元化合物が存在していることを明らかにした。 Al_3Ti 二次元化合物は α -Al との整合度が高いため、 Al_3Ti の二次元化合物を有する TiB_2 粒子は高い微細化能を示すと推定された。ま

* 本稿の主要部分は軽金属 71 (2021), 409-414 に掲載。

The main parts of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), 409-414.

** UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター プロセス研究部

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

*** 豊橋技術科学大学, 機械工学系

Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology

**** 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 博士 (工学)

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

たGreerら^{3),4)}はMaxwellとHellowellが提唱した結晶粒の成長に関する物理モデルであるM-Hモデル⁵⁾に、臨界過冷度以上に冷却されたTiB₂粒子から α -Al核が自由に成長を開始(以下、自由成長)する仮定を加えたFree growth modelを提唱した。Free growth modelではサイズが大きいTiB₂粒子ほど自由成長を開始するために必要な臨界過冷度が小さい。そのため冷却速度と潜熱放出量の熱的なバランスで、自由成長を開始する最小のTiB₂粒子サイズが決定される。したがって1 μ m以下の微小なTiB₂粒子の大部分は核生成に寄与しないと予測され、添加されたTiB₂粒子個数に対して結晶粒数が非常に少ない事実を矛盾なく説明出来ている。Free growth modelではTiB₂粒子単体から自由成長すると仮定しているが、Furutaら⁶⁾は微細化剤を添加した鋳塊の結晶粒をX線コンピュータ・トモグラフィ(CT)で観察し、核生成サイトと考えられるTiB₂粒子が凝集体を形成していることを明らかにした。また著者はFree growth modelをベースとして、全ての溶湯成分の成分値、平衡分配係数そして液相線勾配を考慮した結晶粒径予測モデルを開発した⁷⁾。そして微細化剤中のTiB₂粒子の凝集体(以後、TiB₂凝集体)の粒度分布を結晶粒径予測モデルに適用することで、これまで原因が不明であった市販微細化剤の微細化能の優劣を再現可能であると報告した⁸⁾。しかしながら、配向性を有する市販の微細化剤中のTiB₂凝集体サイズが断面観察により二次元測定されているため、粒度分布の測定精度が低く計算結果の信頼性が十分とは言えない。

金属中粒子の複雑な三次元形状の測定にはX線CTによる非破壊観察が有効であると知られている。近年、放射光を利用した高分解能なX線CT技術の発達によりサブミクロンのvoxel(三次元画素)サイズで粒子の三次元形状を測定することが可能となっている^{9)~15)}。そこで本研究では、TiB₂凝集体サイズが微細化能に与える影響を明確にすることを目的とし、X線CTにより微細化剤中のTiB₂凝集体の三次元サイズを高精度で測定した。また測定結果から粒度分布を算出し、結晶粒径予測モデルに適用することでTiB₂凝集体の粒度分布が微細化能に与える影響を検証した。

Table 1 Experimental conditions of AA-TP1 test.

Parameters	Values	Unit
Base metal	99.7	mass%Al
Amount of melt	5	kg
Melt temperature	991	K
Grain refiner	Al-5Ti-0.2B	mass%
Addition rate of grain refiner	0.35	mass%
Holding time	10	min
Cooling rate	6.4	K $\cdot$ s ⁻¹

2. 実験方法

2.1 観察試料

TiB₂凝集体サイズを測定する微細化剤として、市販の直径10 mmのロッド状Al-5Ti-0.2B (mass%, 以後省略)を用いた。ロッド長手方向の直交断面の中心部から直径0.6 mm $\times$ 10 mmの試料を切り出し、X線CTによる撮像に供試した。また併せてAA-TP1試験¹⁶⁾(以後、TP1試験)により作製した鋳塊もX線CTによる撮像に供試した。TP1試験条件をTable 1に示す。TP1試験の規格では溶湯量は10 kgであるが、今回は取扱の簡便さを優先し5 kgとした。なお、溶湯量が5 kgの場合でも微細化能評価は可能であることを確認している^{7),8)}。その他の試験手順の詳細は既報⁷⁾を参照されたい。TP1試験ではAl99.7mass%の地金を溶解した溶湯にAl-5Ti-0.2B微細化剤を0.35mass%, Ti量換算で175 ppm分を添加した鋳塊を作製した。TP1試験に供試した微細化剤は、X線CTで観察したものと同ロットである。TP1試験の規格で定められた観察面である鋳塊の水冷却部下端より38 mm上部の中心部付近から直径0.6 mm $\times$ 10 mmの試料を切り出し、X線CT観察に供試した。アルミニウム合金をX線CTで撮像する際、ガリウムを粒界に拡散させることで粒界を明瞭に可視化出来ることが知られている¹⁷⁾。そこで本試験においても、観察直前に323 Kの溶融ガリウムに試料を浸漬し、粒界にガリウムを拡散させた。

2.2 X線CTによる観察条件

放射光施設SPring-8のビームラインBL20XUでX線CTによる観察を実施した。BL20XUはTakeuchiら¹⁸⁾により開発された投影型のマイクロCTと、結像型のナノCTを組み合わせたマルチスケールX線CTの機構を有することが特徴である。マルチスケールX線CTでは、広い視野のマイクロCTで撮像後、より高分解能で観察したい領域を指定してナノCTで撮像が可能である。今回の撮像条件をTable 2に示す。マイクロ

Table 2 Scanning conditions of Micro-CT and Nano-CT.

Parameter	Micro-CT	Nano-CT
X-ray energy	20 keV	20 keV
Scintillator	Gd ₂ O ₂ S: Tb ³⁺	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce ⁺
Detector	C12849-SY69701 Hamamatsu Photonics	C13440-20CU Hamamatsu Photonics
Detector area	2048 $\times$ 2048 pixel	1024 $\times$ 1024 pixel
Exposure time	50 ms	500 ms
No. of projections	1800	1800
Voxel size	(0.459 μ m) ³	(42.1 nm) ³

CT, ナノCT共に20 keVの単色X線を用いて観察した。マイクロCTのvoxelサイズは(0.459 μm)³, 検出画素数は2048×2048ピクセルであり, ナノCTのvoxelサイズは(42.1 nm)³, 検出画素数は1024×1024ピクセルである。マイクロCT, ナノCT共に180度回転で1800枚の透過像を撮像した。

微細化剤ロッドの表層付近, 1/4 d_g 部(d_g :直径), 1/2 d_g 部の三箇所をマイクロCTで撮像後, 撮像視野中心付近のTiB₂粒子が存在している箇所をナノCTで撮像した。またTP1試験により得られた鋳塊を, 複数の結晶粒が視野内に入るようにマイクロCTで撮像した。

2.3 結晶粒径予測モデルによる計算

これまでTiB₂凝集体を起点とした α -Alの核生成挙動は明らかになっていない。TiB₂単体粒子を起点とした核生成挙動に関する物理モデルとして, 核成長を開始した粒子周囲の溶質濃度が高い領域において新たな核生成は生じないと提唱したInterdependence model^{19)~21)}, 及び前述のFree growth modelが知られている。これら二つのモデルより凝集体を起点とした核生成挙動は, 凝集体を形成する中でも最大径を有するTiB₂単体粒子から核成長を開始し, その他粒子は核生成には寄与しないと推定される。またTiB₂凝集体の体積が大きいほど構成する粒子数が多く, 大きなTiB₂粒子を含む可能性が高いため優先して核生成に寄与すると考えられる。したがって今回は, ナノCTにより得られた微細化剤中のTiB₂凝集体の測定データを体積と相関がある球相当径で整理し, 結晶粒径予測モデルにおける初期粒度分布として適用した。また比較のため, 同微細化剤中のTiB₂粒子単体の粒度分布²²⁾を用いた計算も実施した。TiB₂粒子単体の粒径はロッド長手方向と平行断面におけるSEM観察画像を用いて, 画像解析ソフトImageJ²³⁾の粒子解析により算出された。粒子解析では, TiB₂粒子を楕円フィッティングした場合の長軸長さを粒子径として測定した。二次元断面で粒子径を測定する場合, 三次元形状のある断面における粒子径を測定しているため真の粒径とは異なる値となる。そこで真球の切断面積の平均値から算出された, 二次元断面の粒子径と真の粒子径の関係式を用いて, 得られた粒径を三次元の真球における直径²⁴⁾に変換し, 計算に用いた。

ここで今回用いた結晶粒径予測モデルの概要について簡単に説明する。なお本モデルの詳細については既報⁷⁾を参照されたい。結晶粒径予測モデル⁷⁾では, 1 m³の体積を持つ溶湯の温度変化から結晶粒径を計算する。各時間間隔における溶湯温度の変化は以下の式(1)

で計算される。

$$T_{n+1} = T_n - Rdt \quad (1)$$

T_n は n 回目の時間間隔後における溶湯温度, R は冷却速度である。TiB₂粒子は粒度分布幅 δd により細分化され, 添加量に応じて d から $d + \delta d$ の範囲内の個数 $N(d_{gr})$ が計算される。各粒子サイズに対して, 臨界過冷度 ΔT_{ig} が計算され, 過冷度との大小関係が比較される。臨界過冷度 ΔT_{ig} は以下の式(2)で求められる。

$$\Delta T_{ig} = \frac{4\sigma_{SL}}{\Delta S_V d} \quad (2)$$

σ_{SL} は固相-液相の界面エネルギー, ΔS_V は融解エントロピー, d はTiB₂粒子の直径である。過冷度が臨界過冷度を超えた場合, 結晶粒の成長量を以下の式(3)で計算する。

$$r_{n+1} = r_n - Vdt \quad (3)$$

r_n は n 回目の時間間隔後における結晶粒の半径, V は成長速度であり以下の式(4)から得られる。

$$V = \frac{\lambda_s^2 D_s}{2r} \quad (4)$$

D_s は液相中の溶質拡散係数, λ_s は固液界面における溶質濃度分布から決定されるパラメータである。また成長量に応じて排出される潜熱が全粒子に対して計算され, 次の時間間隔に移る際に潜熱の総和 q_{total}/C_{pV} が溶湯温度に加算される。ここで q_{total} は全潜熱量, C_{pV} は比熱である。以上のプロセスを繰り返し, 凝固が完了したところで計算を終了する。計算終了時における核成長した結晶粒の平均粒径が予測値となる。

結晶粒径予測モデルによる計算に用いた物性値をTable 3に示す。Greerらの論文³⁾から物性値を引用した。TP1により得られた鋳塊の化学成分及び各元素の液相線勾配, 平衡分配係数をTable 4に示す。Greerらの論文³⁾から液相線勾配と平衡分配係数を引用した。化学成分値はTP1試験における微細化剤添加前の溶湯から採取した試料の発光分光分析結果である。鋳塊中

Table 3 Material parameters used in calculation³⁾.

Physical property value	Symbol	Units	Value
Solid-liquid interfacial energy	s	J·m ⁻²	158×10 ⁶
Entropy of fusion per unit volume	ΔS_V	J·K ⁻¹ ·m ⁻³	1.11×10 ⁶
Enthalpy of fusion per unit volume	ΔH_V	J·m ⁻³	9.50×10 ⁸
Heat capacity of melt per unit volume	C_{pV}	J·K ⁻¹ ·m ⁻³	2.58×10 ⁶
Diffusion coefficient (Ti in Al)	D_S	m ² ·s ⁻¹	2.52×10 ⁻⁹

Table 4 The solute element parameters used in calculation³⁾.

Solute element	m/(K mass%)	k/-	C ₀ /mass%
Fe	-2.925	0.03	0.10
Si	-6.62	0.12	0.03
V	9.71	3.33	0.015
Ti	25.63	7.00	0.004

のX線CTで観察した箇所の冷却速度を実測した結果、平均値が6.4 K/s、最小値が4.3 K/s、最大値が8.5 K/sであった。計算では冷却速度の平均値、最小値、最大値の三条件をそれぞれ用い、実験起因による結晶粒径のばらつき範囲を求めた。

計算結果と比較する鋳塊の結晶粒径をマイクロCTによる観察結果から算出した。測定誤差を少なくするため試料表面に存在し、全体像を観察出来なかった結晶粒を除外し、球相当径の平均値として結晶粒径を求めた。

3. 結果

微細化剤の1/2 d_g 部をマイクロCT及びナノCTで撮像した結果をFig. 1に示す。Fig. 1(a)はマイクロCTにより得られた断層像であり、紙面の左右方向がロッドの長手方向に対応している。直径10~100 μm のAl₃Ti粒子が全体に分散して存在していた。TiB₂粒子は長手方向に沿って分布しており、製造工程で延伸されたような傾向が見られた。また径方向には均等に分布しておらず、偏在していた。Fig. 1(b)はナノCTにより得られたAl₃Ti粒子及びTiB₂粒子の三次元像である。灰色の粗大な粒子がAl₃Ti粒子であり、様々に配色された微小な粒子がTiB₂粒子である。TiB₂粒子の配色は凝集体毎に異なっている。Al₃Ti粒子は等軸粒ではなく、若干偏平した形状であった。多くのTiB₂粒子は凝集体を形成しており、一部粗大な凝集体が存在していた。微細化剤添加量が同じであっても、微細化剤中に存在するTiB₂粒子及び凝集体の体積分布により、溶湯中に導入されるTiB₂粒子の個数が大きく変化することになる。そのためTiB₂粒子及び凝集体の粒度分布を体積の累積度数分布で整理した。SEM画像から求めたTiB₂粒子単体及びX線CTにより求めたTiB₂凝集体の累積度数分布をFig. 2に示す。TiB₂粒子単体の最大径は直径2.0 μm であるのに対し、TiB₂凝集体の最大径は直径5.5 μm であり大きく異なっていた。

マイクロCTによる前記TPI試験で作製した鋳塊の観察結果をFig. 3に示す。ここでは結晶粒毎に配色を変えている。Fig. 3(a)は観察領域全体の三次元形状、Fig. 3(b)は試料表面に存在した結晶粒を除いた三次元

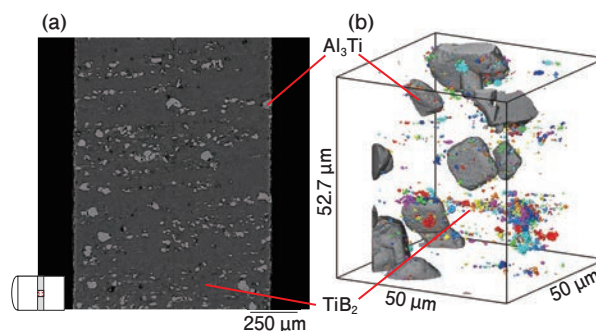


Fig. 1 Microstructure of Al-5Ti-0.2B grain refiner ((a) slice image obtained by Micro-CT, (b) three-dimensional image obtained by Nano-CT).

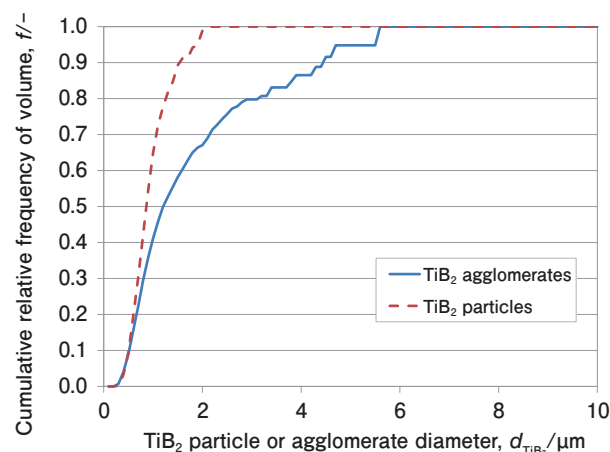


Fig. 2 Comparison of TiB₂ size distribution measured as agglomerates and particles.

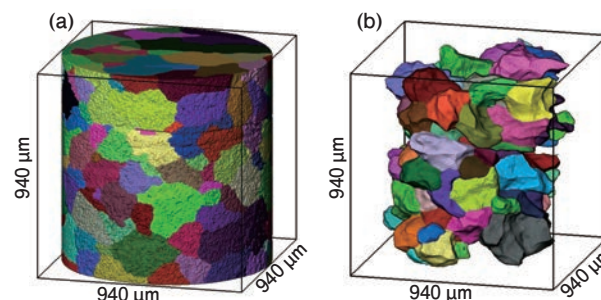


Fig. 3 Three-dimensional shape of grains in cast sample ((a) overall view, (b) exclude grains in boundary area).

像である。結晶粒は等軸粒であり、境界部を除いた結晶粒の観察数は98個、平均球相当径は152 μm であった。ちなみに、同試料の平均結晶粒径を二次元断面組織から切片法²⁵⁾で測定した場合、ASTM E112-60Tで定められた $D=1.13\bar{l}$ (D は平均結晶粒径、 $\bar{l}$ は平均切片長さ)で算出すると95 μm であった。平均結晶粒径を準正14面体における、内接する球の直径と定義し導出された $D=1.78\bar{l}$ (Rostoker & Dvorak²⁶⁾)を用いて算出した場合、平均結晶粒径は149 μm となり、マイクロCTにより得られた球相当径と近い値であった。

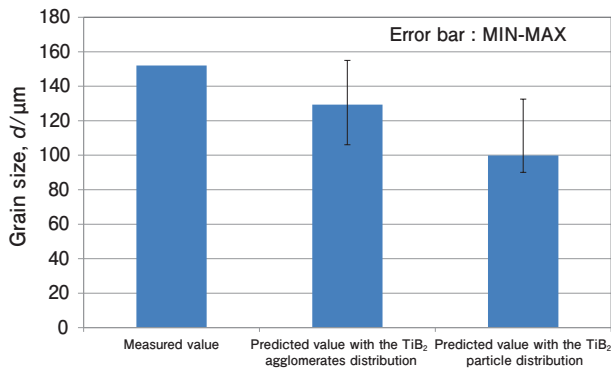


Fig. 4 Comparison of grain size between measured and predicted values.

TiB₂凝集体及び粒子単体の粒度分布を結晶粒径予測モデル⁷⁾に適用し、鋳塊の結晶粒径を計算した。マイクロCTによる鋳塊の結晶粒径の実測値と計算による予測値の比較結果をFig. 4に示す。予測に用いた冷却速度はTP1試験における鋳塊実体の実測値である。予測値は冷却速度の平均値である6.4 K/sを用いて計算した結果であり、また予測値のエラーバーが示す最小値及び最大値は、それぞれ冷却速度の最大値、最小値である8.5 K/s、4.3 K/sで計算した結果である。TiB₂単体粒子の粒度分布を用いた場合には、実験起因で生じる結晶粒径のばらつきを考慮した最大値でも実測値より小さい値となっていた。一方で、TiB₂凝集体の粒度分布を用いた場合には計算精度が向上し、実験値と予測値は良く一致していた。したがって微細化剤中のTiB₂粒子単体よりも、TiB₂凝集体の粒度分布の方が微細化能の評価に適していると言える。

4. 考 察

微細化剤中のTiB₂凝集体の粒度分布を用いることで結晶粒径予測モデルの計算精度が向上したことから、TiB₂凝集体サイズが微細化能に影響を与えていると考えられる。今回の計算では、TiB₂凝集体の球相当径を代表径として計算した。この場合、サイズが大きいTiB₂凝集体から優先して核生成に寄与することになる。しかしながら、これまで核生成に寄与した結晶粒内のTiB₂凝集体と、核生成に寄与せず粒界もしくはデンドライト間に押し出されたTiB₂凝集体のサイズを比較した例は無い。そこで、モデル化の妥当性を検討するために高分解能X線CTを用いて、結晶粒内及び結晶粒界に存在するTiB₂凝集体を観察した。

SPring-8のBL20XUのマルチスケールX線CTにより、TP1試験により得られた鋳塊を観察した。観察には3章で観察した鋳塊の試料を供試した。核生成に寄

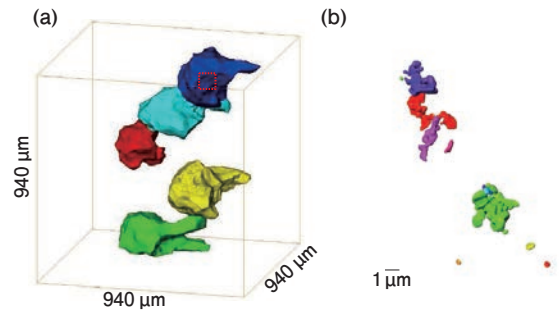


Fig. 5 Measured grains and TiB₂ agglomerates ((a) grains obtained by Micro-CT, (b) TiB₂ agglomerates in the center of grain obtained by Nano-CT).

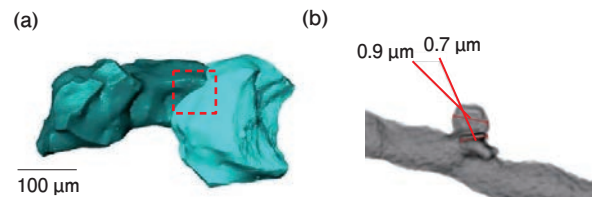


Fig. 6 Measured area of grain sizes ((a) grain boundary obtained by Micro-CT, (b) example of measured TiB₂ agglomerates obtained by Nano-CT).

与したTiB₂凝集体の観察では、初めにマイクロCTで鋳塊中の結晶粒を撮像後、結晶粒中心に観察領域を絞りナノCTで撮像した。撮像した結晶粒数は5個である。核生成に寄与しなかったTiB₂凝集体の観察では、マイクロCTで鋳塊を撮像後、二つの結晶粒の間や三つの結晶粒の三重点など4箇所をナノCTで撮像した。撮像結果から結晶粒内及び結晶粒界に存在したTiB₂凝集体のサイズを算出し、仮説通り結晶粒内のTiB₂凝集体のサイズが大きい傾向を示すか検証した。

核生成に寄与したと推定される結晶粒中心付近に存在したTiB₂凝集体の三次元形状をFig. 5に示す。Fig. 5(a)はマイクロCTによる観察結果であり、赤い点線で囲った領域をナノCTで観察した結果がFig. 5(b)である。結晶粒中心付近でTiB₂凝集体及び粒子が複数観察された。他の結晶粒中心付近でも複数のTiB₂凝集体と粒子が観察され同様の傾向であった。続いて核生成に寄与しなかったと推定される結晶粒界で観察されたTiB₂凝集体及び粒子の観察結果をFig. 6に示す。Fig. 6(a)がマイクロCTによる結晶粒の撮像結果であり、赤い点線で囲った領域をナノCTで撮像した結果がFig. 6(b)である。TiB₂粒子の特徴である六角形平板形状の粒子が観察された。結晶粒界に存在するTiB₂凝集体及び粒子は、晶出物やガリウムと接触しており分離出来なかった。そのため、結晶粒界で観察されたTiB₂凝集体及び粒子は三次元的に取り得る最大長さを手動で計

Table 5 Comparison of the TiB₂ agglomerate size at the grain center and the grain boundary.

TiB ₂ agglomerate size, d _{TiB₂} /mm	Number of TiB ₂ agglomerates or particles	
	Grain center	Grain boundary
0.0-1.0	104	32
1.0-2.0	27	10
2.0-3.0	3	0
3.0-4.0	3	0
4.0-5.0	1	0
5.0-	3	0

測し粒径とした。比較する結晶粒内のTiB₂凝集体及び粒子は、それぞれ分離出来ていたため最大長さと同等の値となる最大フェレット径を計測し、粒径とした。そして、結晶粒内及び結晶粒界におけるTiB₂凝集体サイズの度数分布を0～5μmまで1μmずつ区切り整理した。結果を**Table 5**に示す。結晶粒界に存在したTiB₂凝集体は2μm以下であったが、結晶粒内では5μm以上の粗大なTiB₂凝集体も存在していた。したがって、大きなTiB₂凝集体から優先して自由成長するという仮定は妥当であると判明した。

結晶粒径予測モデルでTiB₂凝集体の粒度分布を用いた場合に計算精度が向上した理由について、TiB₂凝集体を起点とした核生成挙動と合わせて考察する。TiB₂粒子のα-Alと整合度が高い面は(0001)面であるが、結晶粒内で観察されたTiB₂凝集体を構成する粒子及び、周囲に存在したTiB₂粒子は統一された方向を向いていなかった。そのためTiB₂凝集体全体がα-Alと整合することは不可能である。Furutaら²⁷⁾は、Al-10mass%Cu合金鑄塊の結晶粒内に存在するTiB₂凝集体をX線CTで撮像し、更に撮像したTiB₂凝集体及びTiB₂凝集体を含む結晶粒の結晶方位を後方散乱電子回折(EBSD)により分析した。その結果、TiB₂凝集体を構成する中で最もサイズが大きいTiB₂粒子が、高確率でα-Alと整合度が高い方位を示したことを報告している。したがって、結晶粒径予測モデルにTiB₂凝集体の球相当径を代表径として粒度分布を適用すると、自由成長が開始する臨界過冷度を実際よりも小さく見積もることになる。一方で、結晶粒界より結晶粒内で観察されたTiB₂凝集体の方が粗大であり、サイズの大きいTiB₂凝集体から優先して核生成に寄与する傾向が見られた。そのため、粗大なTiB₂凝集体ほど低過冷度で自由成長を開始する大きいTiB₂粒子を含む傾向があると推察される。以上より、TiB₂凝集体の球相当径を代表径として、その粒度分布を結晶粒径予測モデルに適用した場合、(2)式により自由成長を開始する臨界過冷度を低めに算出されるが、自由成長を開始するTiB₂凝集体の順序及び、その個数は正しく計算されると考えられる。その

結果、単位時間当たりの潜熱放出量の計算精度が向上し、結晶粒径の予測精度が向上したと推察された。

5. 結 言

高分解能X線CTによる三次元観察により、微細化剤中のTiB₂凝集体サイズを精緻に測定し、TiB₂凝集体サイズと微細化能との関係を検証した。TiB₂凝集体の粒度分布と微細化能の関係を定量的に評価するため、結晶粒径予測モデルに粒度分布を適用し計算した。モデルではTiB₂凝集体を起点とした核生成は、大きなTiB₂凝集体から優先的に自由成長すると仮定した。TiB₂凝集体の粒度分布を用いて結晶粒径を予測した結果、TiB₂粒子単体の粒度分布を用いた場合に比べ、結晶粒径の予測精度が向上し実測値と良く一致した。結晶粒内、粒界におけるTiB₂凝集体をマルチスケールX線CTにより観察した結果、TiB₂凝集体は結晶粒界より結晶粒内で粗大である傾向が見られた。したがって、大きなTiB₂凝集体から優先して自由成長するという仮定は妥当であると判明した。以上より、TiB₂凝集体の粒度分布は微細化能に影響を与えており、結晶粒径予測モデルを用いることでその影響を定量化可能であると考ええる。

参考文献

- 1) 松尾 守：軽金属, **44** (1994), 510-525.
- 2) Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, T. Qin, X. R. Zhou, G. E. Thompson, T. Pennycook and T. Hashimoto: Acta Mater., **84** (2015), 292-304.
- 3) A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans and D. J. Bristow: Acta Mater., **48** (2000), 2823-2835.
- 4) T. E. Quedsted and A. L. Greer: Acta Mater., **53** (2005), 2683-2692.
- 5) I. Maxwell and A. Hellawell: Acta Metall., **23** (1975), 229-237.
- 6) S. Furuta, A. Minagawa, I. Matsui, Y. Murakami, N. Omura, A. Takeuchi, K. Uesugi and M. Kobayashi: Materialia, **10** (2020), 100663.
- 7) 皆川晃広：軽金属, **71** (2021), 16-21.
- 8) A. Minagawa and M. Piper: Light Metals 2021, ed. by P. Linus, (2021), 844-849, 本誌 **9** (2022), 25-30.
- 9) G. Requena, P. Cloetens, W. Altendorfer, C. Poletti, D. Tolnai, F. Warchomicka and H.P. Degischerr: Scr. Mater. **61** (2009), 760-763.
- 10) A. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Uesugi: J. Phys. Conf. Ser. **186** (2009), 012020.
- 11) A. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Uesugi: AIP Conf. Proc. **1365** (2011), 301-304.
- 12) H. Toda, Z. A. B. Shamsudin, K. Shimizu, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Nakazawa, Y. Aoki and M. Kobayashi: Acta Mater., **61** (2013), 2403-2413.
- 13) T. Li, S. Shimasaki, S. Taniguchi, K. Uesugi and S. Narita: ISIJ Int., **53** (2013), 1958-1967.
- 14) E. Maire and P. J. Withers: Int. Mater. Rev. **59** (2014), 1-43.

- 15) H. Toda, A. Takijiri, M. Azuma, S. Yabu, K. Hayashi, D. Seo, M. Kobayashi, K. Hirayama, A. Takeuchi and K. Uesugi: *Acta Mater.*, **126** (2017), 401-412.
- 16) Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners 2012, The Aluminum Association, (2012).
- 17) T. Ohgaki, H. Toda, I. Sinclair, J.-Y. Buffière, W. Ludwig, T. Kobayashi, M. Niinomi and T. Akahori: *Mater. Sci. Eng. A*, **427** (2006), 1-6.
- 18) A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, F. Yoshinaka and T. Nakamura: *Microsc. Microanal.*, **24** (2018), 106-107.
- 19) M.A. Easton and D.H. StJohn: *Acta Mater.*, **49** (2001), 1867-1878.
- 20) M. Easton and D. StJohn: *Metall. Mater. Trans. A*, **36** (2005), 1911-1920.
- 21) D.H. StJohn, M. Qian, M.A. Easton and P. Cao: *Acta Mater.*, **59** (2011), 4907-4921.
- 22) A. Minagawa: *Light Metals 2020*, ed. by T. Alan, (2020), 988-993, 本誌 **8** (2021), 16-21.
- 23) C.A. Schneider, W.S. Rasband and K.W. Eliceiri: *Nat. Methods*, **9** (2012), 671-675.
- 24) 佐藤直子, 定松 直, 足立吉隆: *鉄と鋼*, **100** (2014), 1182-1190.
- 25) 高山善匡: *軽金属*, **44** (1994), 48-55.
- 26) W. Rostoker and J.R. Dvorak: *Second Edition Interpretation of Metallographic Structures*, Academic Press, New York, (1977), chap. 6.
- 27) S. Furuta, A. Minagawa, Y. Murakami, N. Omura, A. Takeuchi, M. Uesugi and M. Kobayashi: *Materialia*, **28** (2023), 101763.



皆川 晃広 (Akihiro Minagawa)
UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター プロセス研究部



村上 雄一郎 (Yuichiro Murakami)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
博士 (工学)



古田 将吾 (Shogo Furuta)
豊橋技術科学大学, 機械工学系



常川 雅功 (Masanori Tsunekawa)
UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター プロセス研究部



尾村 直紀 (Naoki Omura)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
博士 (工学)

Clarification of the Anodic Dissolution Behavior of Metallurgical Structures during Electrefining of Al-Mn Alloys in a 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Chloride-AlCl₃ Ionic Liquid*

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

Recycling Al is crucial to reduce the energy and environmental costs of Al manufacturing; however, the reclamation efficiency of high-quality Al from Al alloys is limited by the co-deposition of impurities during the electrefining process. To address this issue, the anodic dissolution behavior of metallurgical structures within various Al-Mn binary alloys in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-AlCl₃ ionic liquid was investigated. During the constant-potential electrolysis of Al-1.5%Mn casting and cold-rolled plate alloys, an enriched layer derived from Mn solid solution was formed at an electrefining potential of 0.2 V; this was attributed to preferential dissolution of Al in the matrix phase, followed by Mn accumulation at the Al surface. Furthermore, dissolution of the Al-Mn-Fe and Al-Mn intermetallic compounds occurred at 0.6 and 1.0 V, respectively; thus, the dissolution behavior of Mn in the Al-Mn alloys differed between the Mn solid solution in the matrix phase and the Mn containing intermetallic compounds. These results indicate that by controlling the microstructure of the Al-Mn alloy and the applied anodic potential, the dissolution of Mn into the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-AlCl₃ electrolyte can be suppressed, thus preventing its co-deposition with Al on the cathode. This development is therefore anticipated to inform the development of electrefining processes to obtain high-quality recycled Al for numerous manufacturing applications.

Keywords: anodic dissolution, electrefining, Al-Mn alloy, metallurgical structure, ionic liquid

1. Introduction

Manganese is one of the main additives used to manufacture aluminum alloys. Al-Mn alloys have the same level of workability as pure Al with the additional advantages of improved corrosion resistance and superior mechanical properties. Thus, Al-Mn alloys are used in many manufacturing applications, including the production of beverage cans, automotive parts, and construction materials^{1)~4)}. When recycling products comprising these alloys, the Al has a lower melting point than metals such as Fe, and consequently, scrap Al is easily remelted and recycled; the reclaimed raw Al materials are called recycled Al. Recycled Al has a low environmental

impact because it can be produced with 3-5% of the energy consumption of primary Al produced via the Hall-Heroult process^{5)~7)}, which requires 13,000-15,000 kWh t⁻¹-Al of electrical energy and produces CO₂ emissions during the electrolysis stage^{7)~9)}. Further promotion of the use of recycled Al is desirable for realizing a sustainable society. However, manufacturing high-quality wrought materials from Al sources other than primary Al is difficult; in particular, Al recycled from automobile scrap contains various elements as impurities, thus reducing the physical quality of the manufactured alloys. Recycled Al derived from automobiles is primarily used as raw materials for casting and die-casting alloys that can be manufactured with lower

* This paper has been published in *Electrochimica Acta*, **460** (2023), 142601.

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

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

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

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

quality benchmarks^{10), 11)}. This type of recycling, which produces materials of progressively decreasing quality, is called cascade recycling, which eventually results in Al scrap that is difficult to reprocess^{11), 12)}. However, if further recycling of this lower-quality Al scrap can be achieved, this could lead to more efficient use of resources and a further reduction in environmental impact. Previously, we proposed a recycling process using electrorefining to solve this problem^{13), 14)}. Recycling via the electrorefining method has been previously attempted using molten salts^{5), 15)} or ionic liquids as electrolytes^{16)~20)}. These reports found that the concentrations of various additive elements in Al scraps were reduced by electrorefining, thus increasing the quality of the final Al product.

Our previous studies particularly focused on methods that use ionic liquids as electrolytes. This method can save energy during electrorefining because the energy required to maintain the bath temperature is low compared to the Hall-Heroult process. Among the ionic liquids capable of Al electrodeposition, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride-AlCl₃ ionic liquid with the highest conductivity was selected²¹⁾. In this method, solid Al alloys are used as anodes in low-temperature electrolytes. Because solid solutions and complex intermetallic compounds are formed in Al alloys depending on the additive elements and manufacturing methods involved, it is important to understand the anodic dissolution behavior of Al alloys concerning their metallurgical structures in detail. Previously, we reported the anodic dissolution behavior and electrorefining behavior of Al-Si alloys¹³⁾ and Al-Cu alloys¹⁴⁾ as anodes. In the former case, we found that Al preferentially dissolves from the anode surface because of the decreased solubility of Si in the electrolyte; high-purity Al can therefore be recovered at the cathode. However, the Al₂Cu intermetallic compound in the Al-Cu alloy dissolves into the electrolyte depending on the applied potential. Thus, precise control of the anodic potential during electrorefining is important for recovering high-purity aluminum at the cathode. Understanding the anodic dissolution behavior of individual metallurgical structures is, therefore, necessary to enable the

design of suitable anodes for electrorefining; however, studies examining this have yet to be carried out thus far. As mentioned previously, Mn is a major additive element for Al alloys and forms solid solutions or intermetallic compounds in the alloy matrix²²⁾. However, Mn forms more complex metallurgical structures than Si and Cu, such as Al-Mn-Fe and Al-Mn-Fe-Si^{3), 23)~25)} including impurities of Fe or Si derived from primary aluminum. In addition, Al-Mn binary intermetallic compounds, such as Al₆Mn and Al₁₂Mn, can be formed. Furthermore, when Mn ions are present in the electrolyte, Mn and Al are easily co-deposited onto the cathode^{26)~29)}. To remove Mn from Al scrap, it is, therefore, necessary to prevent the dissolution of Mn from the anodes. The electrolysis conditions under which Mn is retained in the anode must be clarified, in addition to the metallurgical structures which inhibit anodic dissolution of Mn. In this study, the anodic dissolution and cathodic deposition behaviors of various Al-Mn binary alloys with controlled Mn compositions and intermetallic compound types and sizes were investigated. Particular focus was maintained on the metallurgical structures of the alloys, which were investigated with several physical analysis techniques. By examining these two aspects, it was anticipated that the optimal electrorefining conditions, anode composition, and anode structure would be found to enable high Al recycling efficiencies from Al-Mn alloys.

2. Experimental

A 99.5%Mn rod ($\phi=6.35 \times 50$ mm, Goodfellow, U.K.), 99.999%Al (0.5 mm thickness, Nilaco, Japan), and Al-xMn (x=0.5, 1.0, and 1.5%Mn) casting alloys and cold-rolled plates were used as the anode specimens. Casting alloys with $175 \times 175 \times 34$ mm dimensions were produced using a semi-continuous (direct chill casting) method with 99.9% primary Al and an Al-Mn (12%Mn) matrix alloy. Subsequently, the samples were cut to a thickness of 30 mm and ground flat on either side. Cold-rolled sheets were fabricated by heat treatment and subsequent rolling of the treated alloys. First, the casting alloys were homogenized in an electric furnace at 823 K for 6 h, followed by hot

rolling 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 compositions of the casting and cold-rolled alloys were then determined using an optical emission spectrometer (ARL4460, Thermo Fisher Scientific, U.S.A). At the same time, their electrical conductivities were measured using a conductivity meter (SIGMATEST 2.069, FOERSTER, U.S.A). The preparation of the ionic liquid electrolyte and the electrochemical measurements were performed in a glove box under an Ar atmosphere. The electrolyte was prepared by mixing 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EmImCl, 96%, Tokyo Chemical Co., Ltd., Japan) and AlCl₃ (97%, Kanto Chemical Co., Ltd., Japan) at a respective molar ratio of 1 : 2. To remove water and impurities into the electrolyte, the Al wire was immersed in the ionic liquid electrolyte for over 48 h at 323 K before the electrochemical measurements. Before the Al wire was immersed, the ionic liquid was yellow and opaque. After immersion of Al wire, the ionic liquid became clear from which water and impurities had been sufficiently removed. Electrochemical measurements were conducted in a three-electrode cell using a Mn rod, high-purity Al, or various Al-Mn alloys as the working electrode, a Pt or Cu plate as the between the working and counter electrodes was fixed at 20 mm. The electrolyte was heated to 323 K using a hot-plate stirrer. Each electrode was connected to a potentiostat (HZ-Pro, Hokuto Denko Co., Ltd., Japan) for the linear sweep voltammetry and constant-potential electrolysis. After 20 min of specimen immersion in the electrolyte, voltammograms were obtained between the immersion potential and 1500 mV at scanning rates of 0.3, 0.5, 1, 5, and 10 mV s⁻¹. Constant-potential electrolysis was performed at potentials of 0.2, 0.4, 0.6, and 1.0 V and electric charge densities of 1, 3, 5, 10, 20, 30, and 100 C cm⁻². After the constant-potential electrolysis experiments, the anode specimens were rinsed with distilled water and dried. Visual observations, X-ray diffraction (XRD, D2PHASER, Bruker, U.S.A), scanning electron microscopy (SEM, JSM-6610, JEOL, Japan), and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-7200F, JEOL, Japan) were then carried out on the anode specimens.

Additionally, the cathode specimens were rinsed with distilled water and dried, followed by visual and SEM observations. The electrodeposits on the cathodes were collected and examined using SEM. The composition of the anode and electrodeposits on the cathode were analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS) equipped with FE-SEM. The specimens obtained before and after the constant-potential electrolysis were embedded into cold polyester resin, cut, polished with 220-2400 grit water-resistant polishing paper, and finished to a mirror-like surface using 9, 3, and 1 μm diamond sprays (DP-Spray, Struers, Denmark). Their cross-sections were then examined via field-emission electron probe micro-analysis (FE-EPMA JXA-8530F, JEOL, Japan), FE-SEM, and EDS. EPMA is used wavelength dispersive spectroscopy (WDS) as a detector; WDS has higher detection sensitivity and energy resolution than EDS, and is effective for detecting trace elements. EPMA was used to confirm the distribution state of trace elements in the manufactured Al-Mn alloys before electrolysis experiments.

3. Results

3.1. Evaluation of Al-Mn alloy specimens

The compositions of various Al-Mn alloys obtained by optical emission spectroscopy (OES) are listed in **Table 1**. The obtained Al-Mn alloys contained impurities such as Si, Fe, and Cu, derived from the primary Al source in the fabrication process. The variation in the electrical conductivity of the Al-Mn alloys, concerning the amount of Mn added, and the results of the cross-sectional EPMA analysis of the Al-1.5%Mn alloy are shown in **Fig. 1**. The theoretical electrical conductivity (σ) for Al-Mn solid solution alloys of international annealed copper standard (IACS) quality³⁰⁾ was calculated from Eq. (1)^{31) 32)}, in which Matthiessen's rule was applied to the case of binary alloys via the conversion formula in Eq. (2):

$$\rho_{SS}(T) = \rho_{\text{pure}} + C_{\text{Mn}} \Delta \rho_{\text{Mn}}(T) \quad (1)$$

$$\sigma = (\rho_{\text{Cu}}(T) / \rho_{SS}(T)) \times 100 \quad (2)$$

where ρ_{SS} is the resistivity of the solid solution

Table 1 The elemental composition of the Al-Mn alloy specimens produced for this study.

Specimen	Composition [mass%]								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
Al-0.5%Mn	0.02	0.02	0.01	0.47	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	bal.
Al-1.0%Mn	0.02	0.03	0.01	0.94	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	bal.
Al-1.5%Mn	0.03	0.04	<0.01	1.48	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	bal.

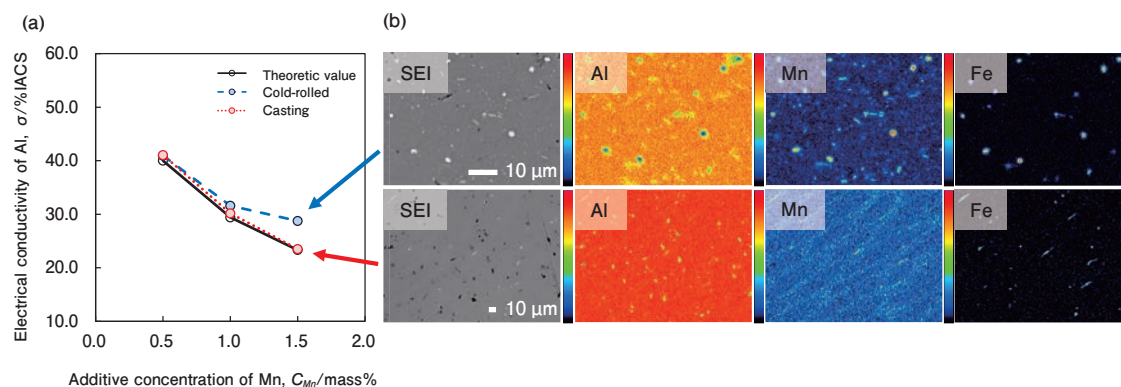


Fig. 1 (a) The theoretic and measured electrical conductivities of various Al-Mn binary alloy specimens; (b) Cross-sectional SEM images and corresponding FE-EPMA profiles of Al, Mn, and Fe of the Al-1.5%Mn casting alloy and cold-rolled plate specimens. alloys, and the solid lines represent the cold-rolled plates.

alloy (Al-Mn) at temperature T , ρ_{pure} is the resistivity of the pure metal (Al) at T^{33} , C_{Mn} is the concentration of the Mn solid solution in the Al matrix, $\Delta\rho_{\text{Mn}}$ is the contribution of Mn to the resistivity per unit of concentration at T^{33} , and $\rho_{\text{Cu}}(T)$ is the resistivity of pure copper at T^{30} . Each constant was calculated using values obtained at room temperature.

The electrical conductivity measurements (Fig. 1(a)) show that the electrical conductivities of the casting alloys are close to their theoretical values, whereas those of the cold-rolled plates are higher. This can be attributed to the increased amount of Mn in the latter specimen type. The results of the cross-sectional EPMA analysis (Fig. 1(b)) of the Al-1.5%Mn casting alloy show that Al-Mn-Fe intermetallic compounds exist in the Al matrix as particles approximately 10 μm in diameter. In the cold-rolled plate, these particles have grain sizes of several micrometers. Additionally, particles consisting of only Al and Mn were detected, thus indicating that Al-Mn-Fe and Al-Mn intermetallic compounds were present simultaneously in the Al matrix phase.

3.2. Electrochemical measurement

3.2.1. Linear sweep voltammetry

Linear sweep voltammogram for 99.5%Mn, 99.999%Al, and the various Al-Mn alloys are shown in Fig. 2. The voltammograms (Fig. 2(a)) show that the

current density of 99.5%Mn increases linearly with the immersion potential (versus Al/Al(III)); however, for 99.999%Al, the current density only increases linearly to approximately 0.4 V before sharply decreasing as the potential reaches 0.5 V. The current density then increases further until a steady-state plateau is reached at approximately 0.9 V. A similar trend was observed for the Al-Mn alloys, where steady-state current densities were obtained at potentials above 0.8, 0.9, and 1.0 V for the Al-0.5%Mn, Al-1.0%Mn, and Al-1.5%Mn casting alloys and cold-rolled plates, respectively. These results indicate that the maximum current density increases with the amount of Mn incorporated into the alloy; however, no significant difference in linear sweep voltammetry behavior was observed between the casting alloy and the cold-rolled plate for each Al-Mn composition. The maximum current densities for 99.999%Al fell between Al-1.0%Mn and Al-1.5%Mn.

Voltammograms obtained for the Al-1.5%Mn casting alloy and cold-rolled plate at scanning rates of 0.3-10 mV s⁻¹ are shown in Figs. 2 (b)-(e). From Fig. 2(a), the dissolution potential of Mn was determined to be 0.11 V compared to the Al reference electrode. In the voltammograms obtained for the Al-1.5%Mn casting alloy (Fig. 2(b)), the potential associated with the maximum current density increases with the scanning rate, accompanied by an increase in the

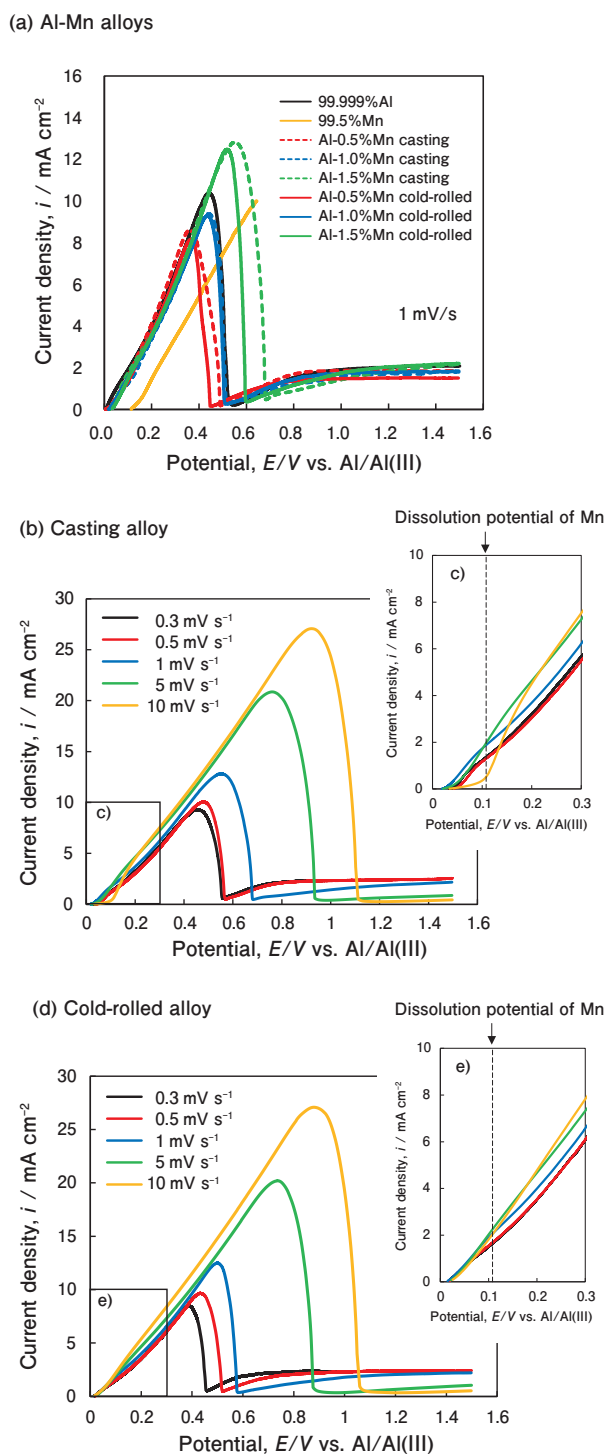


Fig. 2 Voltammograms obtained using linear sweep voltammetry for: (a) 99.999%Al, 99.5%Mn, and various Al-Mn alloys; (b), (c) the Al-1.5%Mn casting alloy at various scanning rates; (d), (e) the Al-1.5%Mn cold-rolled plate alloy at various scanning rates. All measurements were conducted in a 1 : 2 EmImCl-AlCl₃ ionic liquid at a temperature of 323 K.

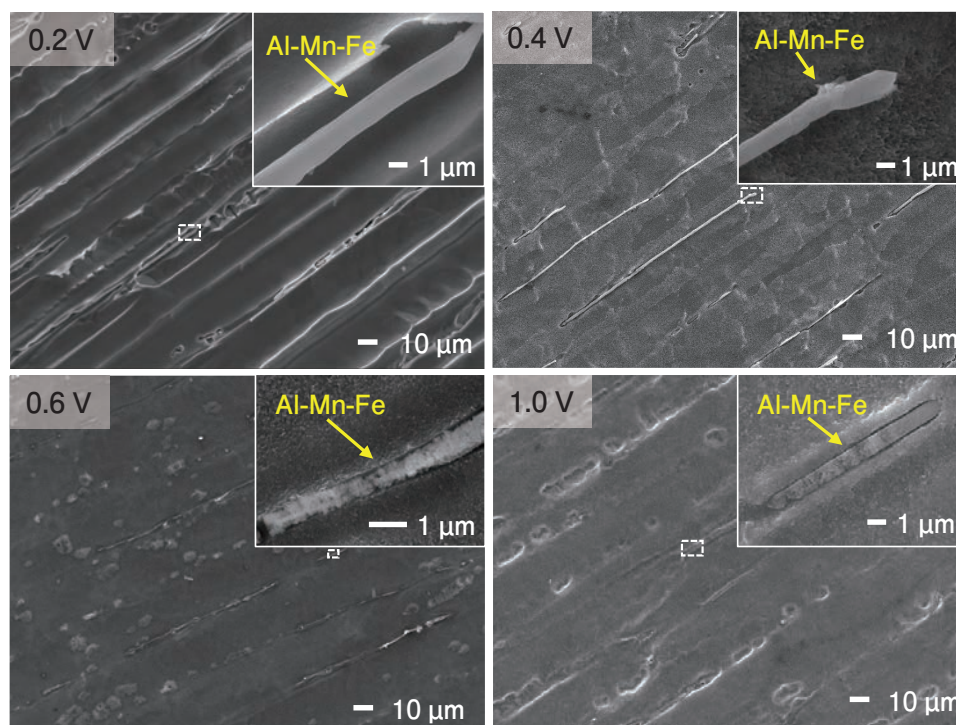
maximum current density itself. At scanning rates of 5 and 10 mV s⁻¹, the current density reaches a minimum and remains at that value with increasing potential, whereas the curves obtained at scanning

rates of 0.3, 0.5, and 1 mV s⁻¹ exhibit steady-state plateaus at approximately 2 mA cm⁻². At the beginning of the measurements (Fig. 2(c)), an inflection point was observed in each voltammogram at about 50 mV, which increased in magnitude as the scanning rate decreased. This value is lower than the observed dissolution potential of Mn (0.11 V) in the ionic liquid electrolyte. Similar trends were observed for the Al-1.5%Mn cold-rolled plates (Fig. 2(d) and (e)).

3.2.2. Constant potential electrolysis

The obtained FE-SEM images of the surfaces of Al-1.5%Mn casting alloys and cold-rolled plate anodes after constant-potential electrolysis at potentials between 0.2-1.0 V (electric charge density = 30 C cm⁻²) are shown in **Fig. 3**. The surface roughness of the casting alloys and the cold-rolled plates decreased as the potential became more noble. The SEM images of the casting alloy specimens (Fig. 3(a)) were obtained under high magnification (as marked by the insets in each FE-SEM image), and the linear features on each surface were analyzed by energy dispersive spectrometry (EDS). As in the EPMA results (Fig. 1(b)), In casting alloy, particles containing Al, Mn, and Fe were detected, thus indicating the presence Al-Mn-Fe intermetallic compounds in the alloys. These Al-Mn-Fe intermetallic compounds were (91.6-92.2)at%Al-(4.7-5.0)at%Mn-(3.2-3.4)at%Fe, regardless of potential. Dissolution at the surfaces of the Al-Mn-Fe intermetallic compounds was also observed at potentials above 0.6 V. In cold-rolled plate specimens (Fig. 3(b)), particles containing Al, Mn, and Fe were detected, and particles containing only Al and Mn, thus indicating the presence of both Al-Mn-Fe and Al-Mn intermetallic compounds in the alloys. Al-Mn-Fe intermetallic compounds similar to those of the casting alloy were detected on the surfaces of the cold-rolled plate specimens; however, the morphologies of these surface particles differed considerably from those observed in the casting alloy specimens, with diameters ranging up to 10 μm. These Al-Mn-Fe and Al-Mn intermetallic compounds were (89.3-90.0)at%Al-(7.4-8.5)at%Mn-(2.2-2.7)at%Fe and (93.7-95.1)at%Al-(4.9-6.3)at%Mn, respectively, regardless of potential. Dissolution at the surfaces of the Al-Mn-Fe intermetallic compounds was also

(a) Casting alloy



(b) Cold-rolled alloy

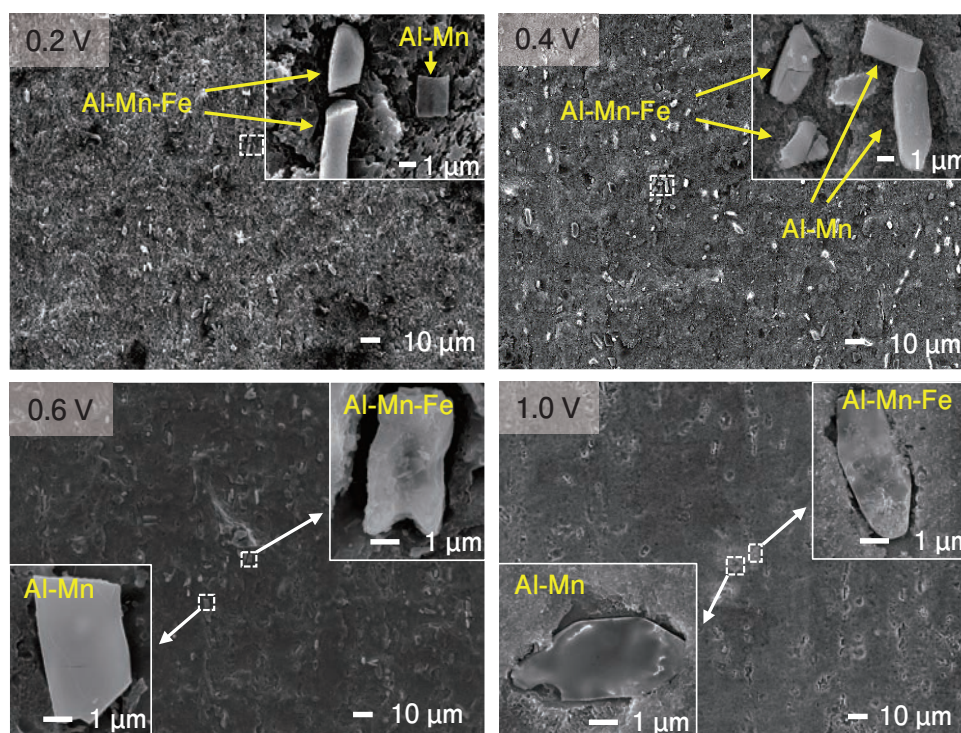


Fig. 3 FE-SEM images of the Al-1.5%Mn (a) casting alloy and (b) cold-rolled plate surfaces obtained after constant-potential electrolysis in EmImCl-AlCl₃ at potentials of 0.2, 0.4, 0.6, and 1.0 V, a charge density of 30 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

observed at potentials above 0.6 V. In contrast, dissolution at the edges of the Al-Mn intermetallic compounds was seen at 1.0 V.

Next, the anodic dissolution and cathodic deposition behaviors (i.e., the electrorefining behavior) of the

Al-1.5%Mn alloy were investigated at a higher electric charge density (100 C cm⁻²). Photographs of the Al-1.5%Mn anodes and Cu cathodes after constant-potential electrolysis at potentials of 0.2, 0.6, and 1.0 V are shown in **Fig. 4**. At 0.2 V, the surface of both the

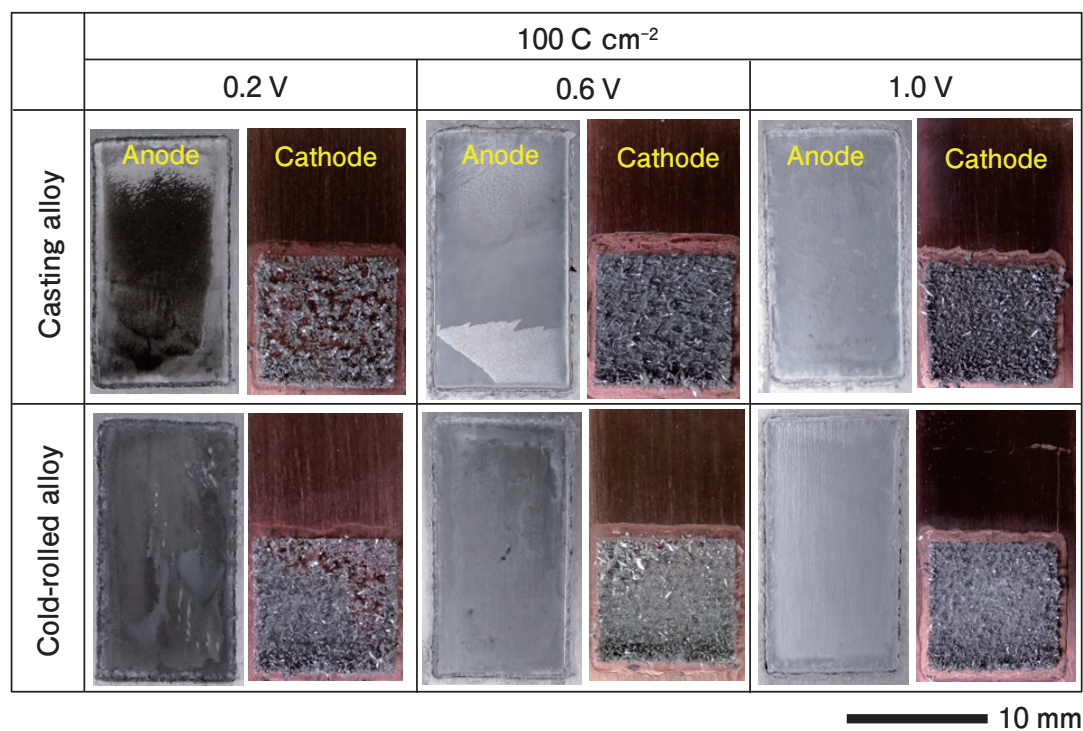


Fig. 4 Optical photographs of the Al-1.5%Mn casting alloy and cold-rolled plate anodes and a Cu cathode after constant-potential electrolysis in EmImCl- AlCl_3 at potentials of 0.2, 0.6, and 1.0 V, a charge density of 100 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K.

alloy anodes became dark, with the casting alloy exhibiting more discoloration than the cold-rolled plate. However, at 0.6 V, the surface discoloration after electrolysis was reduced. At 1.0 V, the cathode surface exhibited a smoother morphology after electrolysis, and dendritic electrodeposits were observed.

The XRD measurement results for the Al-1.5%Mn casting alloy and cold-rolled plates before and after constant-potential electrolysis (0.2 V , 100 C cm^{-2}) are shown in **Fig. 5**. The obtained XRD patterns of both specimens exhibit peaks consistent with Al, $\text{Al}_6\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$, Al_6Mn , or Al_{12}Mn . For the casting alloy (Fig. 5(a)), the peak intensity of the (110) plane of $\text{Al}_6\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ and Al_6Mn ($2\theta = 18^\circ$) increases after constant-potential electrolysis. The peak intensity of the (220) plane of Al also increases after electrolysis, whereas those of the other Al-associated peaks decrease. For the cold-rolled plate specimen (Fig. 5(b)), the peak intensities of the (110) and (135) planes of Al_{12}Mn and Al_6Mn , respectively, increase considerably after electrolysis. Conversely, the peak intensities of the (111) and (222) planes of Al decrease considerably after electrolysis, with the latter disappearing entirely. The other peaks observed in

the diffraction patterns could not be clearly identified.

The Al, Mn, and Fe EDS profiles of the Al-1.5%Mn anode specimen surfaces and cross-sections after constant-potential electrolysis (0.2 V) are shown in **Fig. 6**. On the surface of the casting alloy (Fig. 6(a)), several areas with high concentrations of Al and Mn were detected via EDS. Linear Al-Mn-Fe intermetallic compounds were also observed across the entire surface. The surface of the cold-rolled plate (Fig. 6(b)) also exhibited high Al and Mn concentrations; however, as previously observed in the FE-SEM images (Fig. 3), the Al-Mn-Fe or Al-Mn intermetallic compounds differed considerably in morphology compared to those in the casting alloy. In the cross-section of the casting alloy (Fig. 6(c)), continuous film-like products were observed in the surface layer (as marked by a blue square in the SEM image), which consisted of enriched Mn. These film-like products were analyzed further at high magnification (marked by a red square in the SEM image); here, several micrometer-scale layers of enriched Mn and Al-Mn-Fe intermetallic compounds were observed. The Mn composition was then determined via EDS point analysis to be 16.4% in the enriched layer (i) and 2.2% near the interface between the enriched layer and

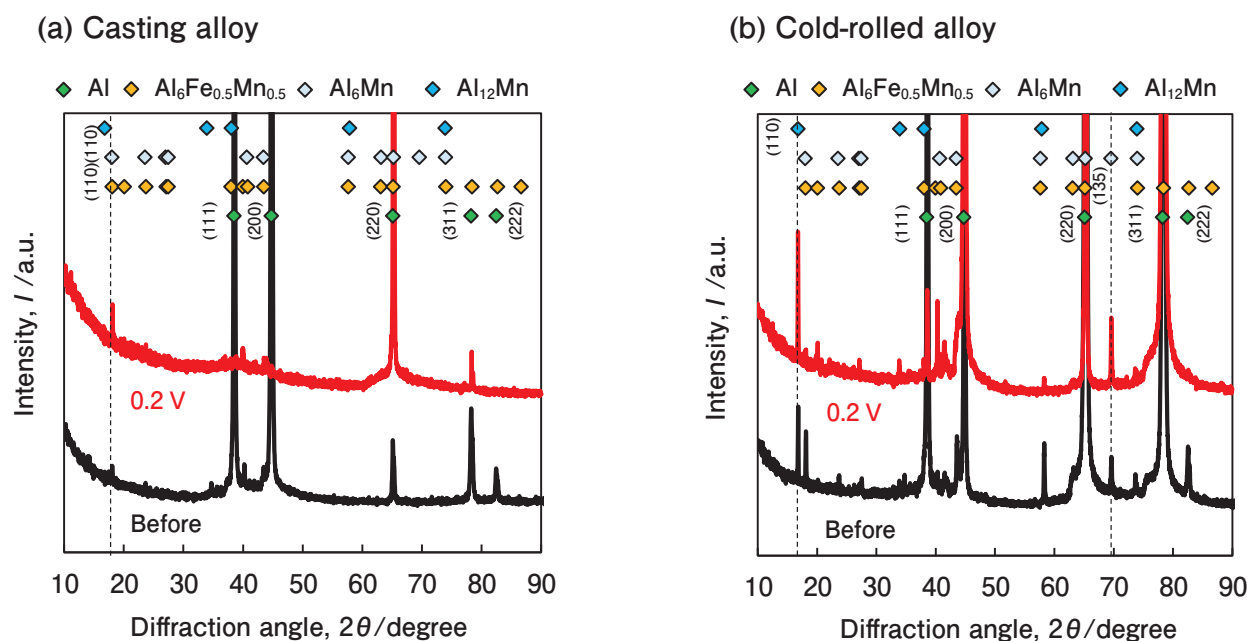


Fig. 5 XRD patterns of the Al-1.5%Mn (a) casting alloy and (b) cold-rolled plate before and after constant-potential electrolysis EmImCl-AlCl₃ at a potential of 0.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

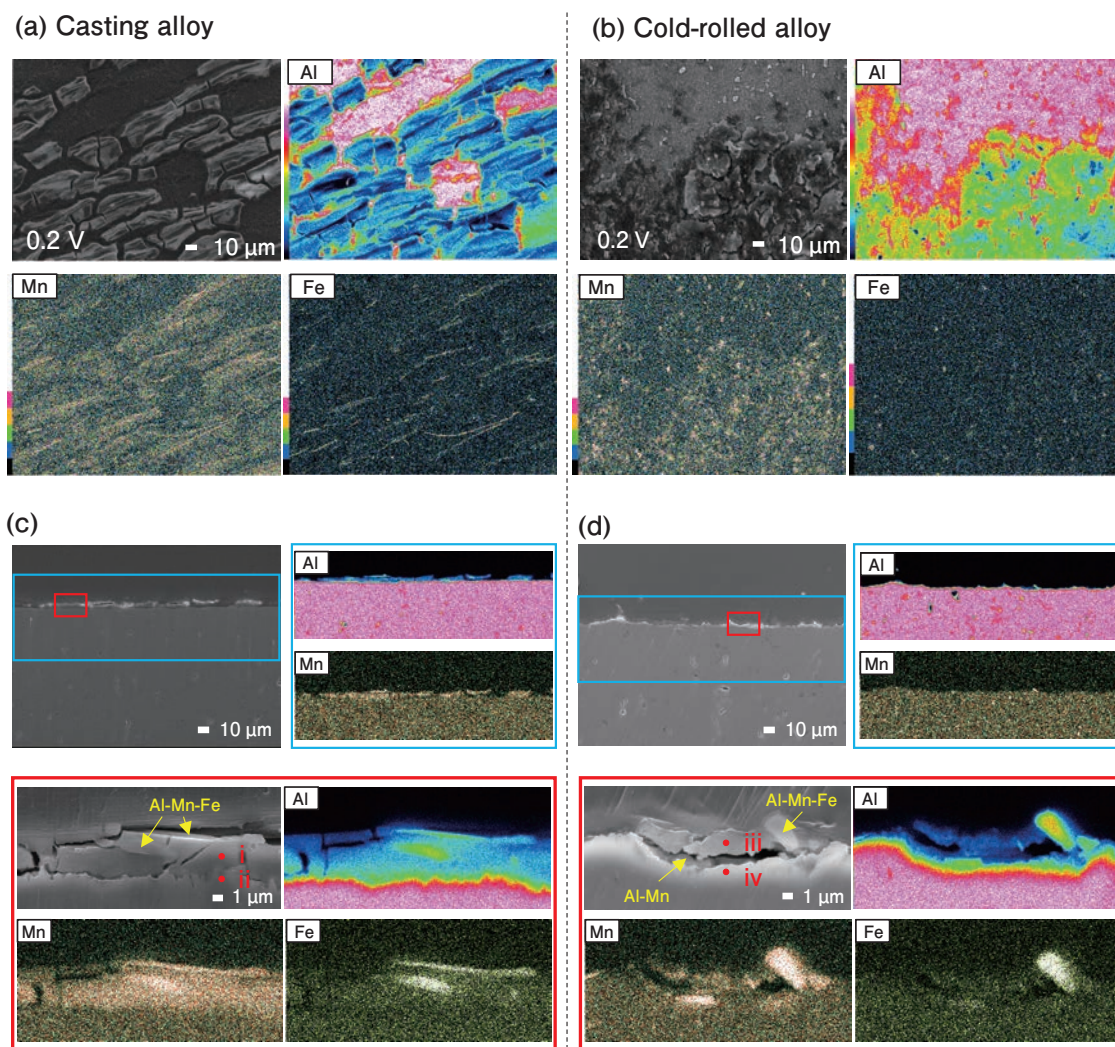


Fig. 6 FE-SEM images and corresponding Al, Mn, and Fe EDS profiles of Al-1.5%Mn specimens after constant-potential electrolysis EmImCl-AlCl₃ at a potential of 0.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K: (a) casting alloy surface; (b) cold-rolled plate surface; (c) casting alloy cross-section; (d) cold-rolled plate cross-section.

Table 2 Composition of the Al-1.5%Mn specimens after constant-potential electrolysis at a potential of 0.2 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K: (i)–(ii) casting alloy; (iii)–(iv) cold-rolled plate.

Analysis point	Al [mass%]	Mn [mass%]
(i)	83.6	16.4
(ii)	97.8	2.2
(iii)	89.2	10.8
(iv)	98.2	1.8

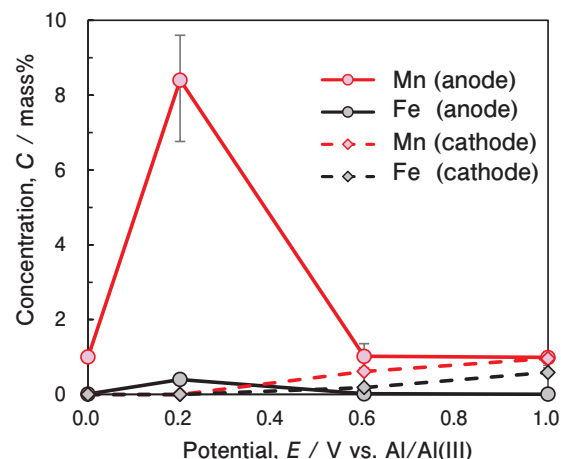
Table 3 Composition of anode alloys and electrodeposits on the cathode before and after constant-potential electrolysis in EmImCl-AlCl₃ at potentials of 0.2, 0.6 V, and 1.0 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K: (a) casting alloy and (b) cold-rolled plate anode.

	Al: Mn: Fe [mass%]	
	Anode	Cathode
(a) Casting alloy		
Before	99.0 : 1.0 : 0.0	–
0.2 V	95.0 : 4.7 : 0.3	100.0 : 0.0 : 0.0
0.6 V	98.6 : 1.4 : 0.0	99.8 : 0.2 : 0.0
1.0 V	99.0 : 1.0 : 0.0	98.2 : 1.2 : 0.6
(b) Cold-rolled plate		
Before	99.0 : 1.0 : 0.0	–
0.2 V	91.2 : 8.4 : 0.4	100.0 : 0.0 : 0.0
0.6 V	99.0 : 1.0 : 0.0	99.2 : 0.6 : 0.2
1.0 V	99.0 : 1.0 : 0.0	98.4 : 1.0 : 0.6

the Al matrix (ii). These values were calculated based on the total amount of Al and Mn detected by EDS. In the cross-section of the cold-rolled plate (Fig. 6(d)), the Mn-enriched layer could no longer be observed at lower magnification (area indicated by the blue square). However, when analyzed at high magnification (area highlighted by the red square), a thin film-like product approximately 1 μm in thickness was seen. Mn was detected in this film. In addition, Al-Mn-Fe and Al-Mn intermetallic compounds were observed in the enriched layer. Similarly to the casting alloy, the Mn enriched layer (iii) and the area near the interface between the enriched layer and the Al matrix (iv) were analyzed using EDS point analysis; 10.8 and 1.8%Mn were detected in the enriched layer and near the interface, respectively. (Tables 2 and 3)

The Mn concentrations on the casting alloy and cold-rolled plate anode surfaces and in the electrodeposit on the cathode before and after constant-potential electrolysis are shown in Fig. 7.

(a) Casting alloy



(b) Cold-rolled alloy

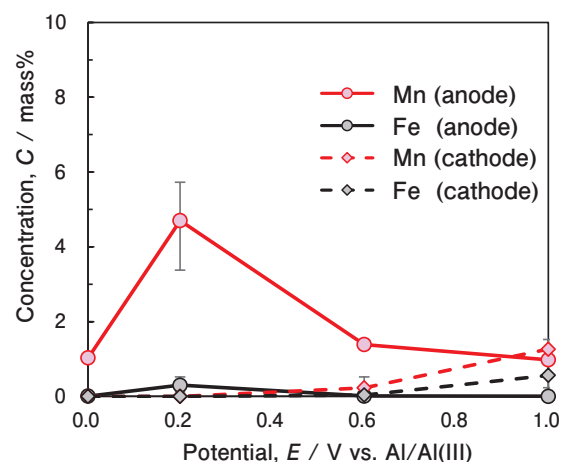


Fig. 7 EDS-measured Mn concentrations in the Al-1.5%Mn (a) casting alloy and (b) cold-rolled plate anode surfaces and the cathodic electrodeposits before and after constant-potential electrolysis in EmImCl-AlCl₃ at potentials of 0.2, 0.6 V, and 1.0 V, a charge density of 100 C cm⁻², and a temperature of 323 K.

The Mn concentration was calculated relative to the percentage sum of the Al, Mn, and Fe concentrations detected via EDS. The anode surfaces were analyzed using EDS point analysis at three arbitrary areas to obtain average values for the Mn and Fe concentrations in each case. At potentials of 0.6 and 1.0 V, arbitrary areas were analyzed, while at 0.2 V, the dark areas observed in Fig. 4 were analyzed. The electrodeposits on the cathode were also analyzed at five arbitrary points. For the casting alloy (Fig. 7(a)), after electrolysis at 0.2 V, the Mn concentration on the anode surface was higher than before electrolysis, while Mn was not detected in the electrodeposit. At 0.6 and 1.0 V, the anode Mn concentration was similar

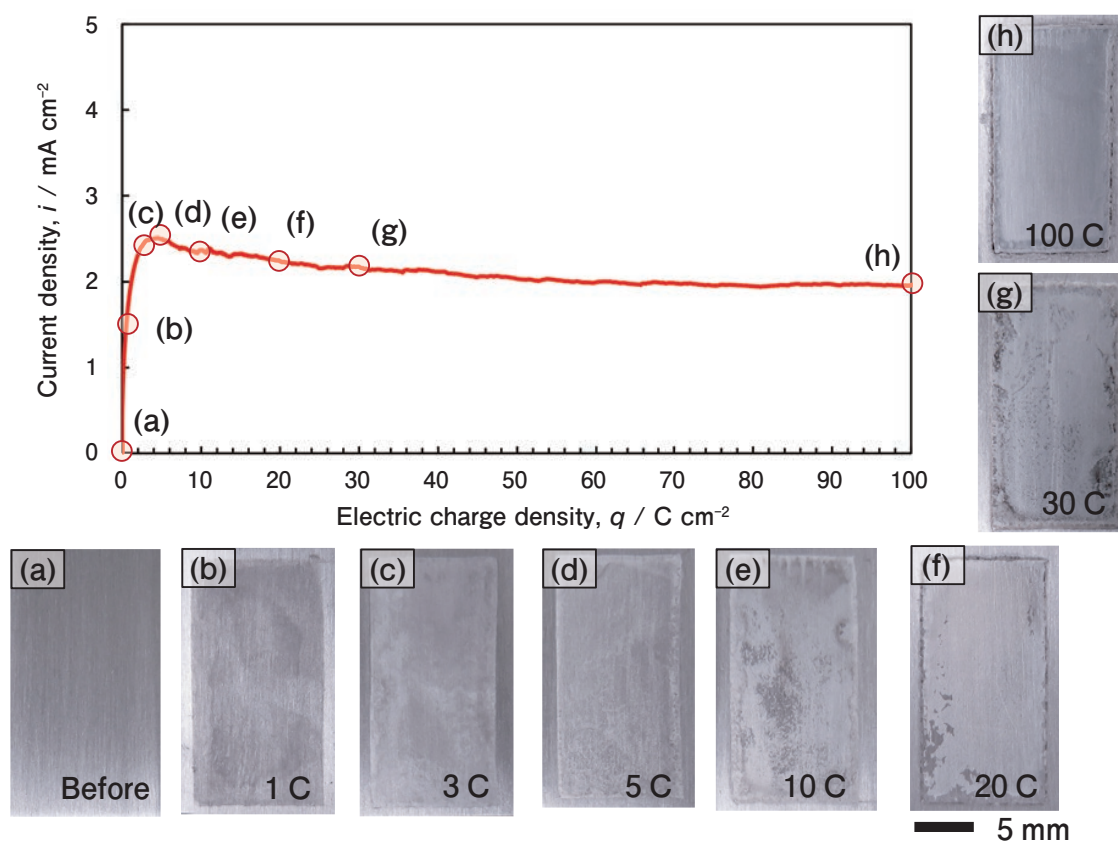


Fig. 8 The changes in the electric charge density with the current density during the constant potential electrolysis for Al-1.5%Mn cold-rolled plate anode at a potential of 1.0 V, at a charge density of 100 C cm⁻², and photographs of the anode surface at each electric charge density (a) before and after electrolysis of at (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10, (f) 20, (g) 30, (h) 100 C cm⁻².

to that before electrolysis, but Mn concentrations of 0.6 and 1.0%, respectively, were detected in the electrodeposits. For the cold-rolled plate (Fig. 7(b)), similar concentration changes were observed at both the anode and the cathode, with 0.2 and 1.2%Mn present in the electrodeposits after electrolysis at 0.6 and 1.0 V, respectively. Negligible differences in the concentration of Fe were observed between the casting alloy and the cold-rolled plate; On the anode surface, Fe concentrations of 0.3-0.4 were detected after electrolysis at 0.2 V. However, at 0.6, and 1.0 V, Fe was not detected. In the electrodeposits, Fe was not detected at 0.2 V. However, 0.1-0.2 and 0.6%Fe concentrations were detected after electrolysis at 0.6 and 1.0 V, respectively.

The change in the current density with electric charge density during constant-potential electrolysis (1.0 V, 1-100 C cm⁻²) with an Al-1.5%Mn cold-rolled plate anode, as well as optical photographs of the anode surfaces before and after electrolysis at each electric charge density studied, are shown in **Fig. 8**.

The graph shows that the current density reaches its maximum at an electric charge density of 5 C cm⁻²; higher charge densities result in slightly decreased current densities until a cm⁻². The anode surface also became smoother with increasing charge density (Fig. 8(a)-(h)).

To further investigate the surface changes on the anode specimens, FE-SEM images were taken after constant-potential electrolysis (1.0 V) at electric charge densities of 10, 20, and 100 C cm⁻² with additional Mn and Fe EDS analysis (**Fig. 9**). Here, the Al-Mn intermetallic compounds (Fig. 9(a)-(c)) exhibit little dissolution as the electric charge density is increased. Conversely, the Al-Mn-Fe intermetallic compounds (Fig. 9 (d)-(f)) exhibit vigorous dissolution of their surfaces with increasing charge density, resulting in a considerable reduction in particle size after electrolysis at 100 C cm⁻².

The Al, Mn, and Fe concentrations in the Al-Mn and Al-Mn-Fe intermetallic compounds on the surface of the Al-1.5%Mn cold-rolled plate anode, as measured

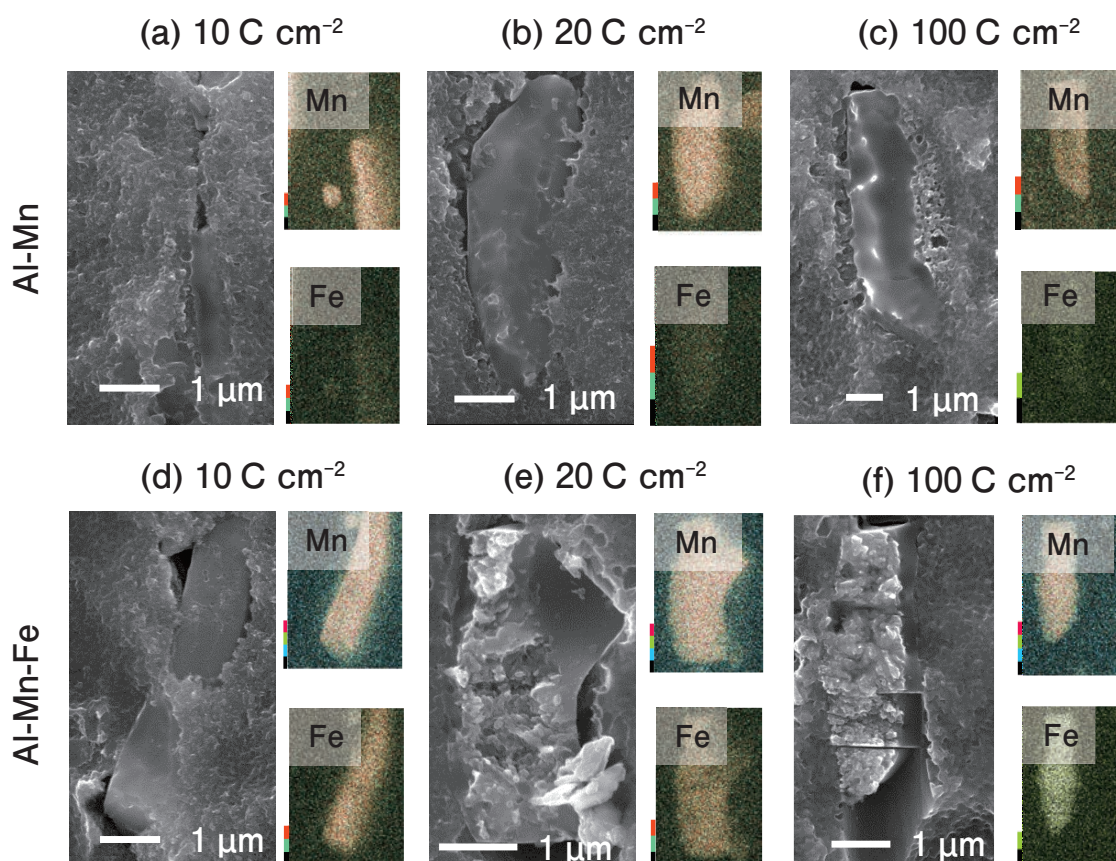


Fig. 9 FE-SEM images of the Al-1.5%Mn cold-rolled plate surface and the corresponding Mn and Fe EDS mappings obtained after the constant potential electrolysis in the EmImCl- AlCl_3 ionic liquid at potentials of 1.0 V for Al-Mn intermetallic compound at a charge density of (a) 10, (b) 20, (c) 100 C cm^{-2} , and for (d)-(f) Al-Mn-Fe intermetallic compound, and a temperature of 323 K.

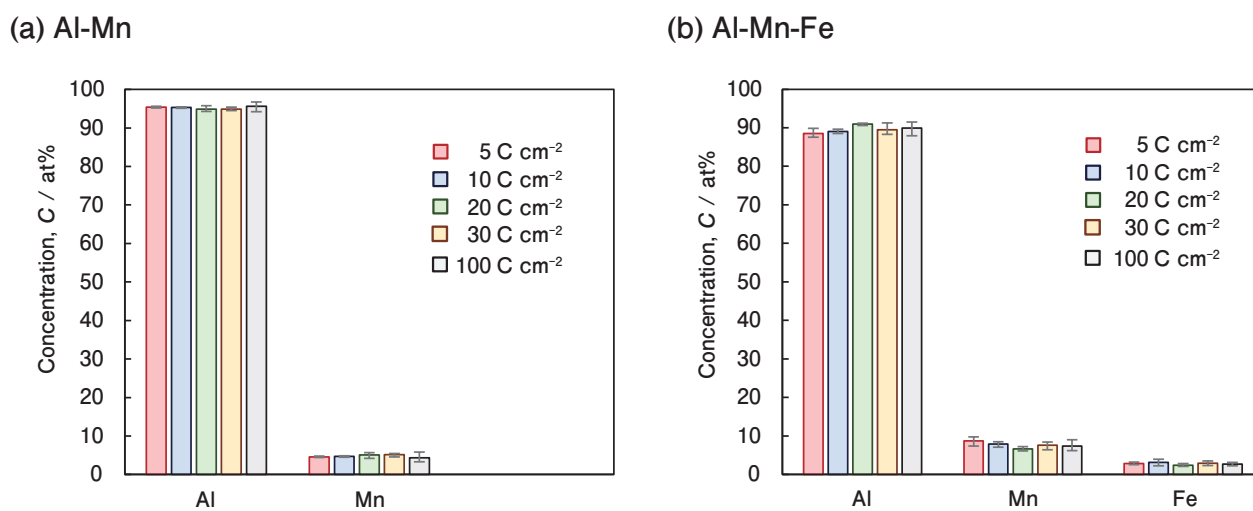


Fig. 10 EDS profiles of (a) Al-Mn intermetallic compound and (b) Al-Mn-Fe intermetallic compound obtained after the constant potential electrolysis in the EmImCl- AlCl_3 ionic liquid at potentials of 1.0 V, a charge density of 5, 10, 20, 30, 100 C cm^{-2} , and a temperature of 323 K.

by EDS point analysis, are presented in **Fig. 10**. Here, Al and Mn concentrations in Al-Mn and Al, Mn, and Fe in Al-Mn-Fe show little variation as a function of electric charge density.

4. Discussion

From Eq. (1), C_{Mn} and $\rho_{\text{ss}}(T)$ values increase with Mn solid solution composition in the Al-Mn alloys. Thus, from Eq.(2), the conductivity of the Al-Mn

alloys decreased with increasing Mn solid solution composition. Additionally, for the Al-1.5%Mn alloys, the conductivity was higher in the cold-rolled plates than in the casting alloys (Fig. 1(a)). The EPMA analysis results (Fig. 1(b)) show that Al-Mn intermetallic compounds were formed in the Al-1.5%Mn cold-rolled plate but not in the casting alloy; this suggests that Mn was deposited from the solid solution into the Al matrix phase as an Al-Mn intermetallic compound via heat treatment after the casting process. It is, therefore, plausible that the conductivity of Al-1.5%Mn increased after cold-rolling because of a decrease in the amount of Mn solid solution in the Al matrix. Additionally, the EPMA analysis results show that the intermetallic compounds in the Al-Mn alloy are fine particles with diameters below 10 μm ; additionally, these occupy a much smaller area on the Al-Mn alloy surface than on the Al matrix. Therefore, the Al matrix is the main conductive part, and the influence of these intermetallic phases on the electrical conductivity of the Al-Mn alloys was considered smaller than that of the Mn solid solution.

The anodic linear sweep voltammetry behaviors of the Al-1.5%Mn casting alloys and cold-rolled plates (Fig. 2(a)) were consistent with the typical pure Al dissolution behavior reported previously in EmImCl-AlCl₃ ionic liquids³⁴. In the voltammograms of Al-Cu alloys, peaks in the anodic current density are derived from intermetallic Al₂Cu¹⁴; in contrast, no such peaks were observed in the Al-Mn alloys. However, in the voltammograms obtained at different scanning rates (Figs. 2(b) and (c)), an inflection point near 50 mV, which is slightly lower than the dissolution potential of pure Mn, was observed as the scanning rate was decreased. Because this inflection point was observed in both the casting alloys and cold-rolled plates, it was considered that this characteristic arises from either the Mn solid solution or the Al-Mn-Fe intermetallic compounds in both specimens. However, as shown by the SEM images of the anode surfaces after constant-potential electrolysis (Fig. 3), dissolution of the Al-Mn-Fe intermetallic compound only occurs at potentials over 0.6 V. This indicates that the inflection point is not because of the presence of Al-Mn-Fe intermetallic compounds, but

because of Mn solid solution into the Al matrix. As the dissolution potential of pure Mn is approximately 0.1 V, it is considered that at potentials below 0.1 V, Mn dissolution into the electrolyte does not occur, and Al in the matrix phase preferentially dissolves. Therefore, at these potentials, Mn solid solution in the matrix phase becomes concentrated at the Al surface, which may inhibit Al dissolution into the electrolyte and thus results in the inflection point. The observed decline in the current density between the maximum and minimum values is attributed to forming a solidified layer of electrolyte associated with an increase in the local concentration of Al ions near the anode surface³⁴. Because many intermetallic compounds are present on the surface of the Al-1.5%Mn alloy, it is considered that a dense solidified layer of electrolyte does not form easily, which would decrease the anode's resistance to dissolution. Therefore, the potential of maximum current density in the voltammograms of Al-1.5%Mn increases over that of 99.999%Al, accompanied by an increase in the maximum current density. Conversely, because there are fewer intermetallic compounds on the surfaces of Al-0.5%Mn and Al-1.0%Mn, it is considered that a dense solidified layer of electrolyte that resists dissolution is easily formed. Furthermore, SEM-EDS analysis of the anode cross-section after constant-potential electrolysis (Figs. 6(c) and (d)) indicates that an enriched layer of Mn was formed at a potential of 0.2 V. This is reflected in the voltammograms of Al-0.5%Mn and Al-1.0%Mn, where the potential of maximum current density decreases below that of 99.999%Al. This arises because of simultaneous the formation of an electrolyte-derived solidified layer, which acts as a dissolution barrier, and the formation of a Mn-derived enriched layer, which are thought to reduce the current density at this potential. As Al-0.5%Mn possesses the lowest number of intermetallic compounds, it is plausible that a denser Mn-enriched layer is formed on the surface of Al-0.5%Mn than that of Al-1.0%Mn; as a consequence, the anodic voltammograms of Al-0.5%Mn is shifted to a lower potential than that of Al-1.0%Mn.

From the SEM-EDS analysis results of the cross-section of Al-1.5%Mn after constant-potential

electrolysis (0.2 V , 100 C cm^{-2}) (Fig. 6(c) and (d)), it was observed that a thicker and higher-concentration Mn enriched layer was formed on the surface layer of the casting alloy than that of the cold-rolled plate. In addition, intermetallic compounds were observed in the enriched layers. This alloy exhibited increases in the XRD peak intensities at $2\theta = 18^\circ$ (Fig. 5(a)) after electrolysis under the same conditions; because only the Al-Mn-Fe intermetallic compound was identified in the Al-1.5%Mn casting alloy, these diffraction peaks were attributed to the $\text{Al}_6\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ (110) crystal plane. In the XRD pattern of the cold-rolled plate (Fig. 5(b)), the peak intensities of the (110) and (135) planes of Al_{12}Mn and Al_6Mn , respectively, increased after electrolysis. These results suggest that the intermetallic compounds did not dissolve under these electrolysis conditions; instead, the Al in the matrix phase preferentially dissolved, forming a Mn-enriched layer interspersed between the intermetallic compounds on the surface layer as it was observed that a thicker Mn-enriched layer was formed in the casting alloy than in the cold-rolled plate, which may be attributed to the higher amount of Mn solid solution in the matrix phase.

Their electrorefining behavior was clarified based on the anodic dissolution behavior results for the Al-Mn alloys. The measured Mn and Fe concentrations on the anode surface (Fig. 7) increased after electrorefining at 0.2 V ; however, these elements were not detected in the electrodeposits. This further suggests that the Al-Mn-Fe intermetallic compounds did not dissolve at this potential. Because the casting alloy had a higher Mn solid solution concentration than the cold-rolled plate, the Mn concentration at the anode surface increased further in the casting alloy anode upon electrolysis. At 0.6 V , the anode surface of the casting alloy was similar in composition to that before electrolysis, while small concentrations of Mn and Fe were detected in the electrodeposit. This suggests that the dissolution of the Mn solid solution from the matrix phase and the Al-Mn-Fe intermetallic compound occurred at this potential, which could be attributed to the simultaneous dissolution of Al from the matrix phase. In the cold-rolled plate, part of the Mn solid solution in the matrix phase was converted into Al-Mn intermetallic compounds after electrolysis;

thus, the increased Mn concentration in this anode surface after electrolysis at 0.6 V may arise from the presence of these compounds. Furthermore, the Mn concentration in the electrodeposit is lower for the cold-rolled alloy than that of the casting alloy; this can be attributed to the increased number of Al-Mn-Fe and Al-Mn intermetallic compounds on the surface of the cold-rolled plate. During electrolysis at 1.0 V , the matrix phase and intermetallic compounds dissolve at the same rate; thus, the concentrations of Mn and Fe on the anode surface are the same as those before electrolysis. However, the dissolution rate of the intermetallic compounds is increased at 1.0 V compared to that at 0.6 V , resulting in an increase in the concentration of Mn and Fe ions in the electrolyte. As a result, the amount of Mn and Fe co-deposited at the cathode is larger at the higher potential. As observed in the optical images of the anode surfaces after electrolysis (Fig. 4), the anode surface becomes smoother at higher potentials because of accelerated dissolution, regardless of the difference in the metallurgical structures between the casting and cold-rolled alloys. Consequently, the amounts of Mn and Fe co-deposited on the cathode were similar between the two anode types.

From the SEM-EDS results of the surfaces of Al-1.5%Mn cold-rolled plates after constant-potential electrolysis (1.0 V) at electric charge densities of 10, 20, and 100 C cm^{-2} (Fig. 9), it was observed that the intermetallic compounds dissolved as the electric charge density was increased. However, the surface morphology of the Al-Mn-Fe intermetallic compounds changed more drastically than that of Al-Mn, particularly at a charge density of 100 C cm^{-2} . This suggests that Al-Mn intermetallic compounds are more resistant to electrolysis-induced dissolution than Al-Mn-Fe. Furthermore, from the elemental analysis of the Al-Mn and Al-Mn-Fe intermetallic compounds after electrolysis at various electric charge densities (Fig. 10), negligible changes were observed in the elemental composition as the electric charge density was increased. This suggests that when the Al-Mn-Fe and Al-Mn intermetallic compounds dissolve, Al, Mn, and Fe diffuse into the electrolyte at equivalent rates.

Based on the interpretation of the results described above, an illustration of the proposed anodic

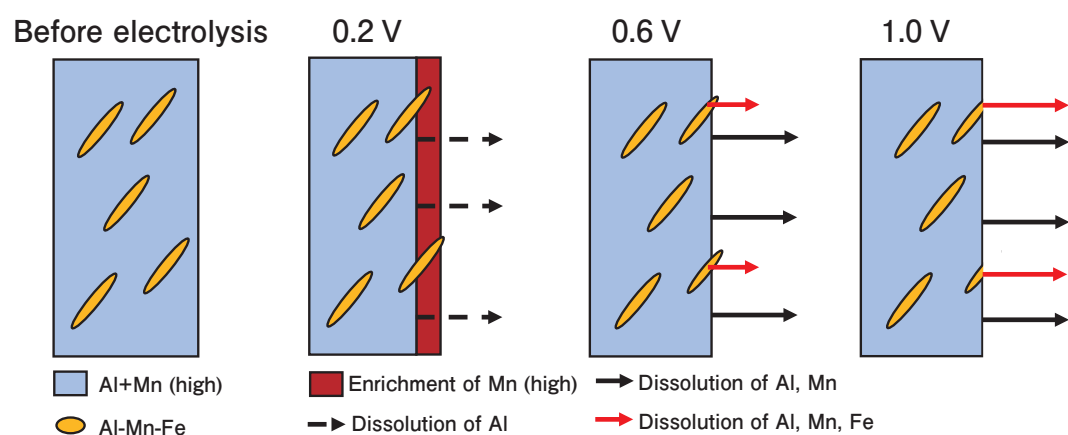
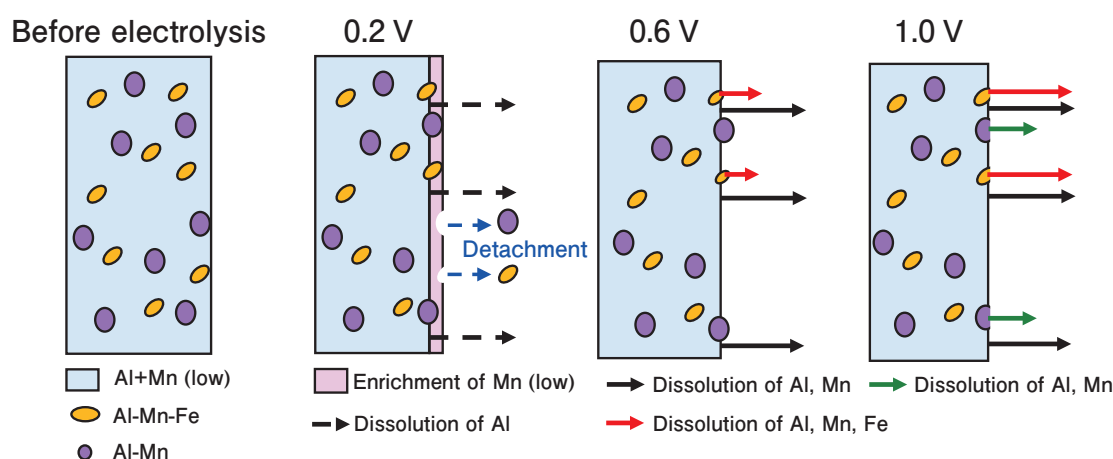
(a) Casting alloy**(b) Cold-rolled alloy**

Fig. 11 Schematic diagrams of the anodic dissolution for (a) the casting alloy and (b) cold-rolled plate anodes in the EmImCl-AlCl₃ ionic liquid.

dissolution mechanisms of the casting and cold-rolled Al-Mn alloys are shown in **Fig. 11**. Such changes in the dissolution behavior of metallurgical structures have been previously reported during anodization in sulfuric acid solutions^{35), 36)}. In acidic conditions, Al and Mn dissolve as Al(III) and Mn(II), respectively³⁵⁾; however, during anodization in sulfuric acid, Al-Mn intermetallic compounds do not dissolve and are included in the anodized film³⁶⁾. However, in EmImCl-AlCl₃ ionic liquids, because the anodic dissolution behavior changes depending on the applied potential and electric charge density, in addition to the differences between the metallurgical structures, the reaction mechanisms involved were not previously identified. In this study, these complex dissolution mechanisms have been clarified for the first time. At potentials below 0.2 V, Al in the matrix phase

preferentially dissolves and a Mn-enriched layer is formed on both alloys, thus preventing the dissolution of Mn in the electrolyte. Also, Al-Mn-Fe or Al-Mn intermetallic compounds are not dissolved at this potential. Thus, Al is preferentially electrodeposited on the cathode. However, at higher potentials, Mn solid solution in the matrix phase and Mn or Fe in the intermetallic compounds dissolve in the electrolyte, thus resulting in co-deposition on the cathode.

Additionally, it was observed in this study that the difference in the dissolution potential between pure Al and pure Mn was small (approximately 0.1 V). In contrast, the presence of several metallurgical structures in the Al-Mn alloys, which are more difficult to dissolve into the ionic liquid than Mn solid solutions, results in decreased rates of co-deposition of

Mn onto the cathode during the electrorefining process.

This implies that the range of anodic potentials where high-purity Al can be obtained by electrorefining is expanded when using intermetallic compound-comprised Al-Mn alloys as anodes. Thus, the electrorefining process can be improved by reducing the amount of Mn solid solution in the matrix phase and promoting the precipitation of Al-Mn intermetallic compounds via heat treatment after the casting process. Combining these controls on the metallurgical structure and anodic dissolution potential of Al-Mn alloy anodes allows the dissolution of Mn into the electrolyte to be suppressed, thus enhancing the purity of electrorefined Al.

5. Conclusion

In this study, the anodic dissolution behavior of Al-Mn alloys in an EmImCl- AlCl_3 ionic liquid was investigated. The obtained results are summarized as follows:

- During linear sweep voltammetry of Al-1.5%Mn alloy, an inflection point of the current density derived from Mn solid solution in the matrix was shown near 50 mV vs. Al/Al(III) as the scanning rate was slowed.
- In the constant potential electrolysis of Al-1.5%Mn casting alloy and cold-rolled plate, Al in the matrix phase preferentially dissolved at a potential of 0.2 V, and an enriched layer derived from Mn solid solution in the matrix phase was formed on the surface layer. The Mn-enriched layer was thicker in the casting alloys with a higher solid solution.
- Dissolution of the Al-Mn-Fe intermetallic compounds and the Al-Mn intermetallic compounds occurred at potentials higher than 0.6 V, and 1.0 V. Dissolution of these intermetallic compounds was facilitated by increasing electric charge density.
- Mn was co-deposited with Al on the cathode at potentials where Mn solid solution in the matrix phase and intermetallic compounds containing Mn dissolved.

From these results, a mechanism for anodic dissolution in Al-Mn casting and cold-rolled alloys has been presented, whereby the combined effect of low dissolution potential and the presence of robust intermetallic compounds prevents the co-deposition of impurities during the electrorefining of Al, thus increasing the efficiency of the reclamation process. This development is anticipated to inform future efforts into improving Al recycling processes and further reduce the environmental and energy costs of Al manufacturing.

REFERENCES

- 1) S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, C. Casenave, G. Mankowski, H. Robidou: *Corros. Sci.*, **49** (2007), 4581-4593.
- 2) S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, C. Casenave, G. Mankowski, H. Robidou: *Electrochim. Acta*, **52** (2006), 1092-1100.
- 3) J. Liu, S.W. Banovic, R.J. Fields, J.G. Morris: *Metall. Mater. Trans. A*, **37** (2006), 1887-1898.
- 4) L. Huang, G. Huang, L. Cao, X. Wu, Z. Jia, M. Xia, Q. Liu: *Mater. Sci. Eng. A*, **682** (2017), 63-72.
- 5) T. Ishikawa, M. Ueda: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 347-351.
- 6) J. Cui, H.J. Roven: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **20** (2010), 2057-2063.
- 7) M. Mahinroosta, A. Allahverdi: *J. Environ. Manag.*, **223** (2018), 452-468.
- 8) N. Masuko, K. Masio: *J. Jpn Inst. Light Met.*, **65** (2015), 66-71.
- 9) G.M. Haarberg: *ECS Trans*, **98** (2020), 181-187.
- 10) D. Bösch, S. Pogatscher, M. Hummel, W. Fragner, P.J. Uggowitzer, M. Göken, H. W. Höppel: *Metall. Mater. Trans. A*, **46** (2015), 1035-1045.
- 11) E. Cinkilic, C.D. Ridgeway, X. Yan, A.A. Luo: *Metall. Mater. Trans. A*, **50** (2019), 5945-5956.
- 12) H. Nunes, O. Emadinia, R. Soares, M.F. Vieira, A. Reis: *Materials*, **16** (2023), 895.
- 13) S. Oya, J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda: *Electrochemistry*, **90** (2022), 127001.
- 14) J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, M. Ueda: *J. Electrochem. Soc.*, **169** (2022), 082518.
- 15) V. Schwarz, H. Wendt: *J. Appl. Electrochem*, **25** (1995), 34-40.
- 16) M. Zhang, V. Kamavarum, R.G. Reddy: *JOM*, **55** (2003), 54-57.
- 17) V. Kamavarum, D. Mantha, R.G. Reddy: *Electrochim. Acta*, **50** (2005), 3286-3295.
- 18) D. Pradhan, R.G. Reddy: *Mater. Chem. Phys.*, **143** (2014), 564-569.
- 19) D. Pradhan, R.G. Reddy: *Metall. Mater. Trans. B*, **43** (2012), 519-531.
- 20) S.K. Kim, R.G. Reddy: *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **34** (2001), 553-567.
- 21) A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R. L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams: *J. Phys. Chem.*, **88** (1984), 2614-2621.
- 22) K.R.V. Horn: *Aluminum*, 1st ed, I, American Society for Metals, (1967), 317.
- 23) A.M.F. Muggerud, E.A. Mørtsell, Y. Li, R. Holmestad: *Mater.*

- Sci. Eng. A, **567** (2013), 21-28.
- 24) Y.J. Li, A.M.F. Muggerud, A. Olsen, T. Furu: *Acta Mater.*, **60** (2012), 1004-1014.
- 25) K. Liu, X.G. Chen: *Mater. Des.*, **84** (2015), 340-350.
- 26) G.R. Stafford, B. Grushko, R.D. McMichael: *J. Alloys Compd.*, **200** (1993), 107-113.
- 27) A. Ispas, E. Wolff, A. Bund: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), H5263-H5270.
- 28) F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter: *Angew. Chem. Int Ed.*, **42** (2003), 3428-3430.
- 29) S. Ruan, C.A. Schuh: *Acta Mater.*, **57** (2009), 3810-3822.
- 30) C.S. Çetinarslan: *Mater. Des.*, **30** (2009), 671-673.
- 31) S. Komatsu: *J. Jpn Inst. Light Met.*, **60** (2010), 511-529.
- 32) K. Matsumoto, S. Komatsu, M. Ikeda, B. Verlinden, P. Ratchev: *Mater. Trans. JIM.*, **41** (2000), 1275-1281.
- 33) S. Komatsu, S.-I. Fujikawa: *J. Jpn Inst. Light Met.*, **47** (1997), 170-181.
- 34) R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund: *Electrochem. Commun.*, **115** (2020), 106720.
- 35) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd, English, National Association of Corrosion, Houston, Texas, (1974), 290.
- 36) Y. Suzuki, T. Muramatsu, M. Matsuo, M. Maejima, K. Saruwatari, K. Okada: *J. Jpn Inst. Light Met.* **50** (2000), 598-602.



Junji Nunomura

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



Yoichi Kojima

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



Hisayoshi Matsushima

Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Dr. Eng.



Mikito Ueda

Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Ph. D.



Yoshihiko Kyo

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

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**, 山吉 知樹***

Effect of Brazing Atmosphere and Heating Rate on Brazeability for Flux Brazing*

Taichi Suzuki** and Tomoki Yamayoshi***

During brazing of aluminum heat exchangers, flux is used to remove oxide film from filler surface, and to promote molten filler to wet and flow. Composition of brazing flux is eutectic mixture of KAlF_4 and K_3AlF_6 . Flux starts to melt at 562°C during brazing, and the oxide film is removed mainly based on electro-chemical reaction between molten flux and substrate of filler beneath the oxide film. Flux also reacts with oxygen and water vapor in brazing atmosphere, and effectiveness in brazing is reduced. However, reaction between flux and water vapor during brazing is not clear, and there are almost no data on quantitative limit of dew point in brazing atmosphere under various heating rates. Here, we show detailed mechanism how the effectiveness of flux is reduced by reaction with water vapor. We found that KAlF_4 reacts with H_2O and becomes K_3AlF_6 under high dew point atmosphere, and eutectic temperature increased above brazing temperature resulting low or no effectiveness in brazing. Furthermore, we found that H_2O concentration which brazing becomes impossible is approximately one-tenth compared to that of O_2 . Our results can be used to estimate condition of dew point and heating rate which the effectiveness of brazing could be reduced.

Keywords: Al-Si alloy, brazing atmosphere, flux, in-situ observation

1. 緒言

アルミニウム合金製の自動車熱交換器を製造する際、多数の継手を一度に接合する必要があるため、ろう付法が多用されている。アルミニウム表面には緻密な酸化皮膜が存在しており、耐食性の向上に寄与する一方で、良好なろう付性を得るためには、ろう材表面やろう付相手材との間の接合界面に存在する酸化皮膜を適切に破壊・除去し、新生面を露出させる必要がある。酸化皮膜の破壊・除去には、フラックスを使用する、あるいはフラックスを使用せずに真空中でろう付することが有効であるが、現在では生産性およびろう付性の観点から、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で非腐食性フラックスを使用してろう付を行うCAB (Controlled

Atmosphere Brazing) 法が主流となっている。

CAB法では溶融したフラックスがろう材表面の酸化皮膜を破壊するとともに、溶融ろうの表面を覆うことでろう材の再酸化を抑制して活性を高め、ろうの濡れ性を向上させる^{1)~4)}。フラックスはろう付加熱時に炉内雰囲気中の酸素と接触するとフラックスの自己酸化を生じ、活性が低下するためにろう付性が低下することが知られている⁵⁾。ただし、雰囲気中の水分濃度についてはろう付性に及ぼす影響が定量的に明らかになっていない。また、ろう付加熱時に短時間で昇温した場合には、雰囲気中の酸素濃度や水分濃度が高くても良好なろう付性が得られるとされているが⁵⁾、特に雰囲気中の水分濃度について許容範囲が定量的に明らかではない。加えて、ろう付加熱中のフラックスの劣化挙動

* 本稿の主要部分は、軽金属, **73** (2023), 230-237 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **73** (2023), 230-237.

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

Thermal Products Development Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

*** ElvalHalcor Hellenic Copper and Aluminium Industry S.A.

について調査した例は見られず、その詳細や挙動は不明なままである。

本研究では、雰囲気中の水分濃度に対するフラックスろう付のロバスト性、および水分がフラックスの劣化挙動に及ぼす影響、またろう付加熱時の昇温速度の影響を明らかにすることを目的として、ろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動およびフラックスの劣化挙動を調査した。

2. 実験方法

供試材の化学成分を **Table 1** に示す。本研究では、ろう材に Al-12%Si 合金を有する一般的なブレイジングシートを供試材とした。心材を 3003、また、ろう材を 4047 とし、心材の片面にろう材を組み合わせる熱間圧延し、引き続き、冷間圧延と焼鈍を経て、ろう材クラッド率 10% (ろう材厚さ 100 μm)、厚さ 1.0 mm の二層ブレイジングシートとした。調質は O 材とした。同様の工程で、3003 単層の 1.0 mm の板材も作製した。

上記の供試材を用いて、すき間充填試験を実施した。**Fig. 1** に試験片の模式図を示す。ブレイジングシートを水平板、3003 ベア材を垂直板に配置し、直径 1.6 mm のステンレス線を用いてすき間を形成した。なお水平板のろう材面には、一般的に市販されている非腐食性のフッ化物系フラックス (KAlF_4 と K_2AlF_5 の混合組成) を、塗布量が 5 g/m^2 となるように刷毛で均一に塗布した。

ろう付は窒素ガス雰囲気中で実施した。ろう付時の炉内雰囲気は露点が -70°C 未満 (ppm 表記で H_2O 濃度約 1 ppm 未満)、 -50°C (同 39 ppm)、 -35°C (同 221 ppm) および -29°C (同 416 ppm) となるようにした。なお、以降、図中も含め必要に応じて露点を DP と表記する。酸素濃度はいずれも 1 ppm 未満とした。ろう付加熱は、

450°C 以上の温度域における昇温速度が 20°C/min 、 50°C/min 、 100°C/min となるように設定し、 600°C に到達後 3 min 保持した。なお熱電対にて試験片の温度を測定し、実体温度が上記の加熱条件を満たすようにろう付加熱を行った。ろう付加熱時のヒートパターンの一例を **Fig. 2** に示す。保持完了後はただちに露点 -70°C 未満、酸素濃度 1 ppm 未満の窒素ガス雰囲気中で室温まで冷却した。ろう付時にはその場観察を行い、ろう付中のろう材表面におけるフラックスの溶融挙動について調査した。また、ろう付後の供試材の充填長さからろう付性を評価した。さらに、フラックスの溶融および酸化挙動をより詳細に調査するため、3003 ベア材上にフラックスを 5 g/m^2 塗布して上記と同様の条件でろう付加熱を実施し、加熱後のフラックス残渣の形状を SEM 観察より、化合物の結晶構造を XRD より調査した。

3. 実験結果

3.1 ろう材表面のその場観察結果

すき間充填試験片の水平板のろう材面について、フラックスによるろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動を垂直方向からその場観察した結果を **Fig. 3** に示す。なお **Fig. 3** はその場観察の動画からフィレット形成開始直後の様子をキャプチャしたものである。まず露点が -70°C 未満と最も低い条件で加熱した場合、フラックスが昇温中に 562°C 付近で溶融して無色透明の液体となり、ろう材表面に濡れ広がっていた。この後、ろう溶融までの間にフラックスの作用によりろう材表面の酸化皮膜が破壊されていたため、水平板のろう溶融と同時に水平板と垂直板の間にフィレットが形成された。ろう溶融以降の水平板の表面は金属光沢を呈して

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Layer	Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Ti	Al
Core	3003	0.30	0.64	0.16	1.26	0.01	Bal.
Filler	4047	12.4	0.12	< 0.01	< 0.01	< 0.01	Bal.

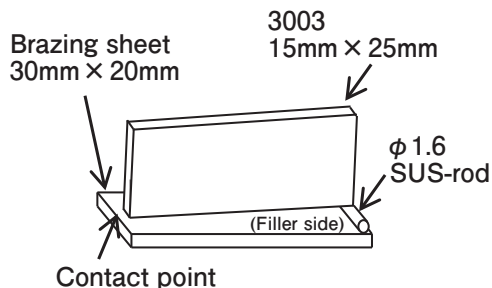


Fig. 1 Schematic image of gap filling test specimen. Flux is applied only on filler side of brazing sheet.

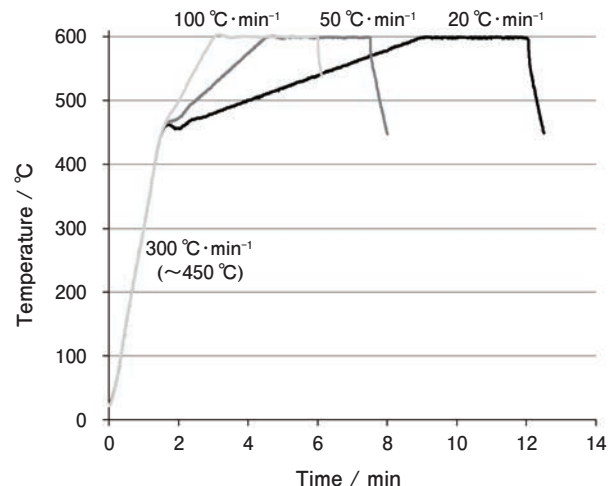


Fig. 2 Actual heat pattern during brazing.

おり、未破壊の酸化皮膜や未溶融のフラックスは認められなかった。なお露点 -70°C 未満では昇温速度によらずフラックスにより酸化皮膜が破壊され、フィレットが形成された。

露点 -50°C では、昇温が $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と速い場合には露点 -70°C 未満の条件と同様にフラックスによる酸化皮膜の破壊およびフィレット形成が進行していたが、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ および $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でろう付した場合はフィレット形成開始時点で未破壊の酸化皮膜が残存しており、その部分では金属光沢が弱い、あるいは認められなかった。また、未破壊の酸化皮膜が残存している領域では未溶融のフラックスも残存しており、わずかに白色を呈していた。なお、この領域をFig. 3中に矢印で示した。露点 -35°C でろう付加熱を実施すると、昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ および $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では最終的にフィレットが形成されたものの、ろう溶融の時点で金属光沢が認められない未破壊の酸化皮膜が残存していた。また、ろう材表面には部分的に白色の未溶融フラックスが認められた。昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では全面で酸化皮膜が破壊されておらず、溶融ろうが酸化皮膜の下を流動するのみでフィレットは形成されなかった。なお、ろう材表面の全面で金属光沢が認められず、また白色を呈していた。さらに露点が高い -29°C でろう付すると、昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合のみフィレットが形成されたが、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ および $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では酸化皮膜が破壊されずフィレットも未形成であった。また、ろう材表面の全面で金属光沢が認められず、白色

を呈していた。

このように、ろう付時の露点および昇温速度を変更してろう付加熱を行った結果、露点が高いほど、また昇温が遅いほど、白色の未溶融フラックスが残存し、ろう材表面の酸化皮膜が破壊されずフィレットが形成されなかった。

3.2 ろう付加熱後の充填長さ

ろう付加熱後の各すき間充填試験片の外観および充填長さをFig. 4に示す。露点 -70°C 未満でろう付した場合、昇温速度によらず15 mmを超す充填長さであった。露点を上げてろう付した場合、昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では露点 -35°C でも15 mm程度の充填長さであったが、露点 -29°C では13 mm程度まで短くなった。昇温が遅い場合にはより低い露点でも充填長さが短く、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では -29°C で、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では -35°C で充填長さが0 mmとなり、フィレットが形成されない結果となった。

測定した充填長さからろう付性を評価した結果をFig. 5に示す。各昇温速度の露点 -70°C 未満における充填長さを基準とし、充填長さが基準の90%未満に低下したものを Δ , 0%, つまりフィレット未形成となったものを $\times$ とした。Fig. 5中では縦軸を昇温速度に、横軸を露点から換算した雰囲気中の水分濃度で表記し、充填長さの評価結果をプロットした。この結果から、雰囲気中の水分濃度の上昇とともにフラックスろう付におけるろう付性は低下するが、ろう付加熱時の昇温

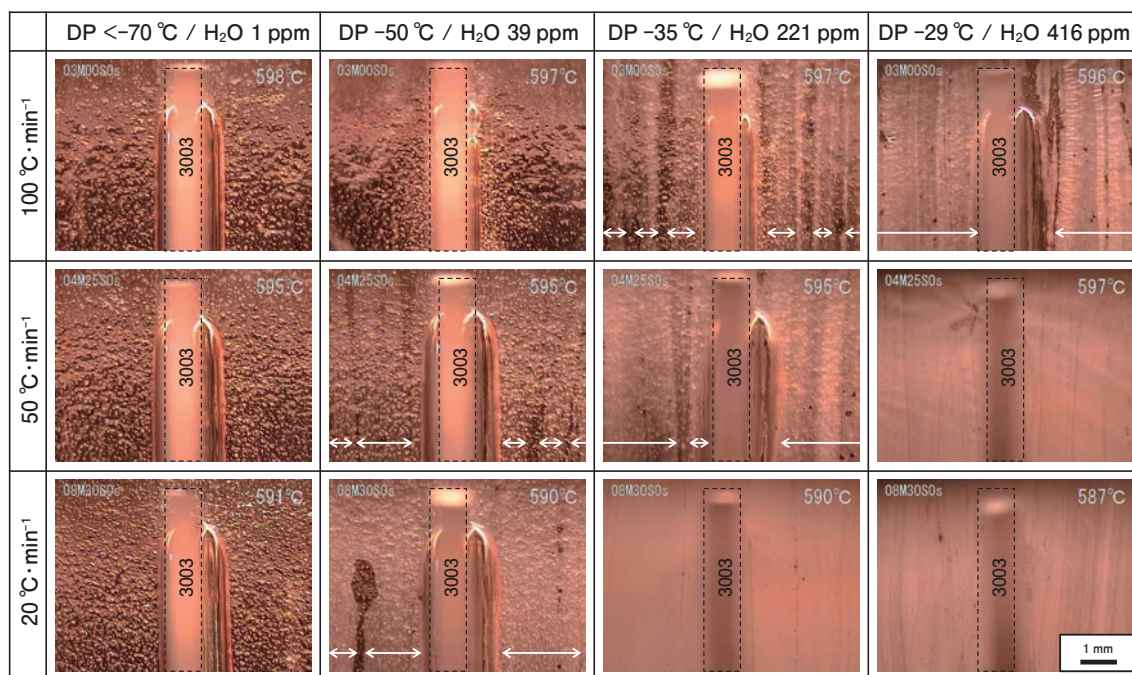


Fig. 3 In-situ observation during brazing, just after fillet formation. Arrows show areas in which oxide film remains without being broken.

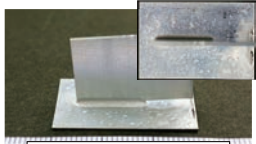
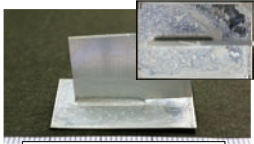
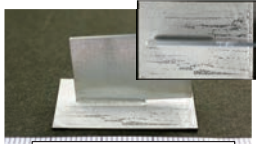
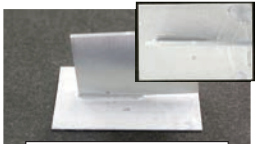
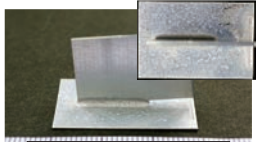
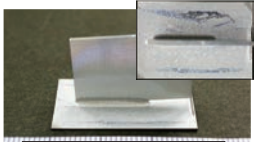
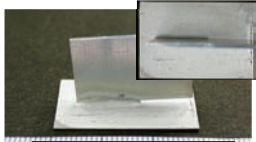
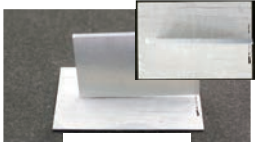
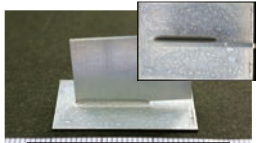
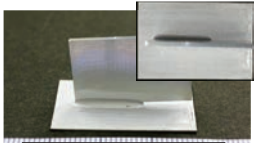
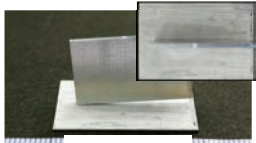
	DP <-70 °C / H ₂ O 1 ppm	DP -50 °C / H ₂ O 39 ppm	DP -35 °C / H ₂ O 221 ppm	DP -29 °C / H ₂ O 416 ppm
100 °C・min ⁻¹	 Filling length: 15.0 mm	 Filling length: 15.3 mm	 Filling length: 15.0 mm	 Filling length: 13.2 mm
50 °C・min ⁻¹	 Filling length: 15.8 mm	 Filling length: 16.0 mm	 Filling length: 13.8 mm	 Not brazed
20 °C・min ⁻¹	 Filling length: 16.1 mm	 Filling length: 14.6 mm	 Not brazed	 Not brazed

Fig. 4 Appearance of gap filling test specimen after brazing, and measured filling length.

が速い場合にはより高い水分濃度でも良好なろう付性を示すことが確認された。

3.3 フラックスの溶融および酸化挙動

3003単板にフラックスを塗布し、ろう付加熱を行った後の外観をFig. 6に示す。露点-70℃未満の雰囲気下で昇温速度100℃/minにてろう付加熱した場合、3003上のフラックス残渣は無色透明で、3003の表面と同様の金属光沢を呈していた。しかし露点が高くなるほど、また昇温が遅くなるほど白色のフラックス残渣

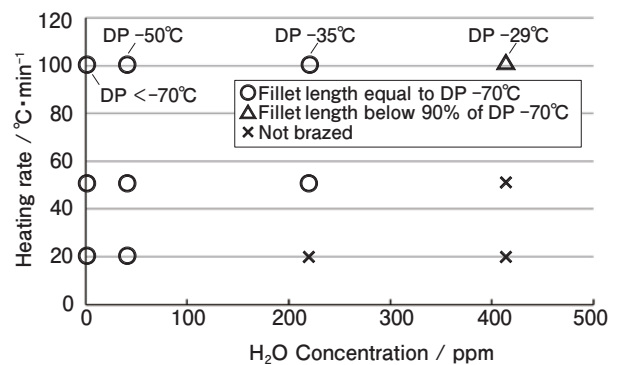


Fig. 5 Brazeability of specimen, based on fillet length.

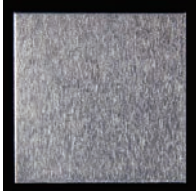
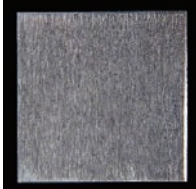
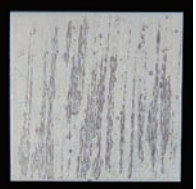
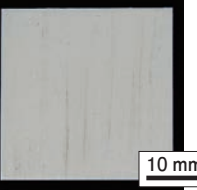
	DP <-70 °C / H ₂ O 1 ppm	DP -50 °C / H ₂ O 39 ppm	DP -35 °C / H ₂ O 221 ppm	DP -29 °C / H ₂ O 416 ppm
100 °C・min ⁻¹				
50 °C・min ⁻¹				
20 °C・min ⁻¹				

Fig. 6 Appearance of 3003 after brazing with 5 g/m² of flux applied before brazing.

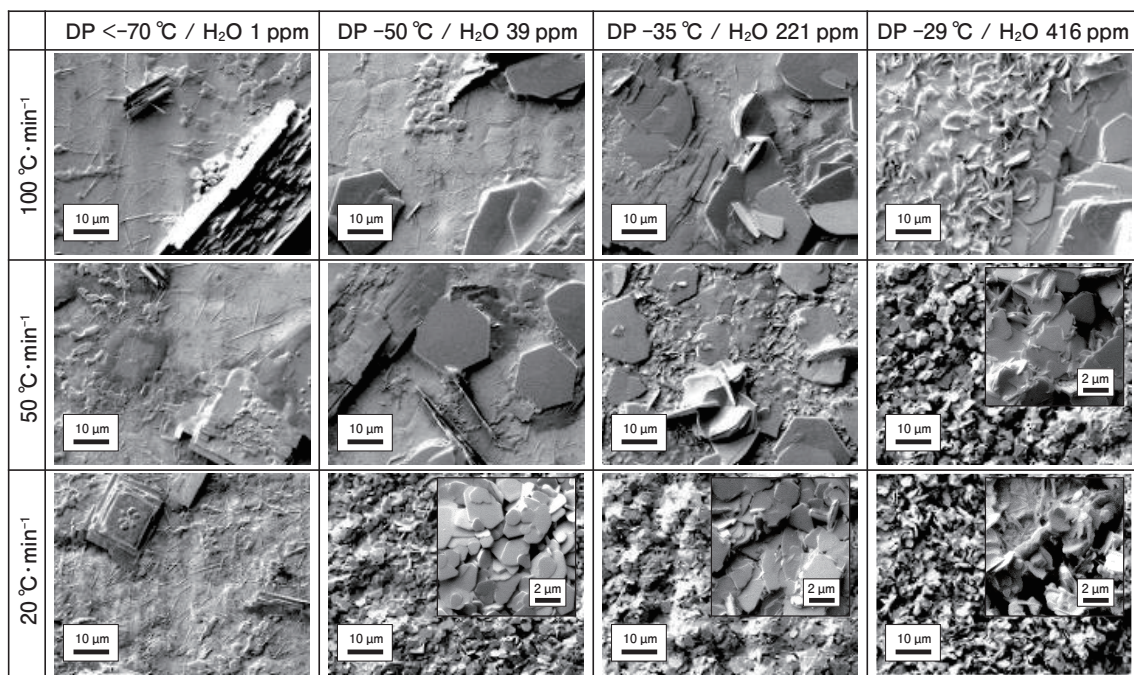
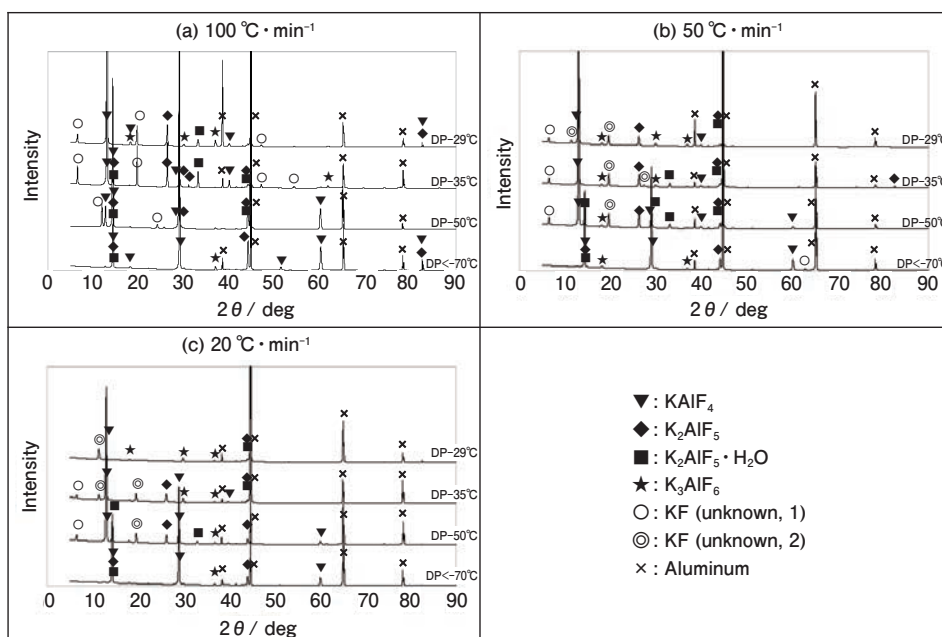


Fig. 7 SEM observation result, flux residue on 3003.

Fig. 8 XRD profiles of flux residue on 3003, brazed under high H₂O atmosphere.
(a) 100 °C·min⁻¹, (b) 50 °C·min⁻¹, (c) 20 °C·min⁻¹.

の割合が増加し、露点 - 29 °C では試験片の全面が白色のフラックス残渣で覆われていた。

3003 単板上のフラックス残渣を SEM 観察した結果を Fig. 7 に示す。また、XRD により得られた回折プロファイルを Fig. 8 に、同定された主な化合物を Table 2 に示す。露点 - 70 °C 未満でろう付加熱を施した場合、フラックス残渣は多くが非晶質の KAlF 化合物であり、部分的に数十 μm 以上の粗大な板状の KAlF₄ が存在していた。一方で外観上白色の残渣が認められた条件、すなわち露点が高いまたは昇温が遅い条件で加熱した

場合、非晶質のフラックス残渣が大きく減少し、代わりに 10 μm 程度の微細な花弁状やうろこ状の K₂AlF₅ (・H₂O) や K₃AlF₆ といった結晶性化合物が増加し、露点 - 29 °C で加熱した場合には全面がこれらの微細な結晶性化合物で覆われていた。

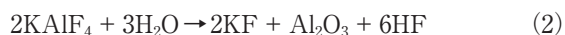
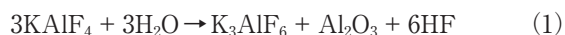
Table 2 XRD result of flux residue on 3003, brazed under high H₂O atmosphere.

	DP<-70 °C / H ₂ O 1 ppm	DP -50 °C / H ₂ O 39 ppm	DP -35 °C / H ₂ O 221 ppm	DP -29 °C / H ₂ O 416 ppm
100 °C・min ⁻¹	KAIF ₄ (and amorphous)	KAIF ₄ (and amorphous)	KAIF ₄ K ₂ AlF ₅ ・H ₂ O	KAIF ₄ K ₂ AlF ₅ K ₂ AlF ₅ ・H ₂ O
50 °C・min ⁻¹	KAIF ₄ (and amorphous)	KAIF ₄ (and amorphous)	KAIF ₄ K ₂ AlF ₅ ・H ₂ O	KAIF ₄ K ₂ AlF ₅ K ₂ AlF ₅ ・H ₂ O K ₃ AlF ₆ KF(unknown)
20 °C・min ⁻¹	KAIF ₄ (and amorphous)	KAIF ₄ K ₂ AlF ₅ ・H ₂ O	KAIF ₄ K ₂ AlF ₅ ・H ₂ O K ₃ AlF ₆ KF(unknown)	KAIF ₄ K ₂ AlF ₅ K ₂ AlF ₅ ・H ₂ O K ₃ AlF ₆ KF(unknown)

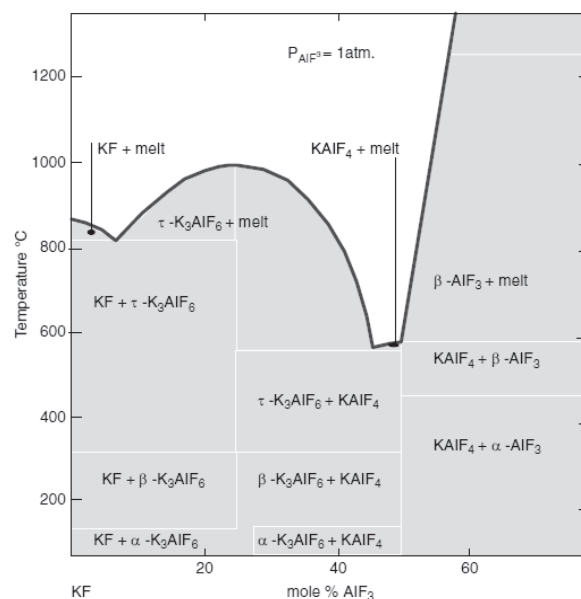
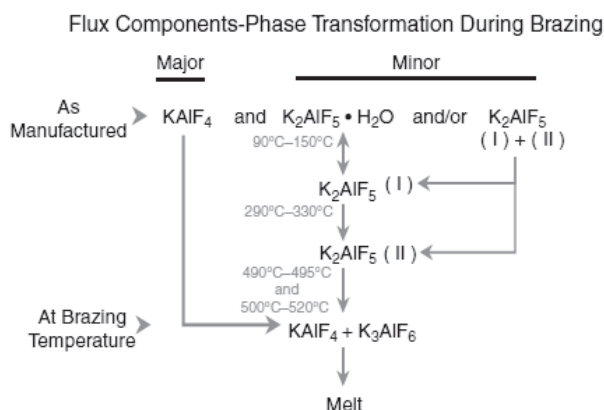
4. 考察

4.1 ろう付雰囲気中の水分とフラックスの反応

ろう付用フラックスの熱力学的な挙動やろう付加熱中の反応について詳細に検討した報告は少ないが、例えばKFとAlF₃の二元系状態図としてはFig. 9が報告されている^{6)~8)}。これによれば、KF:AlF₃が1:1~1.2:1 (いずれもmol比)となる組成でKAIF₄とK₃AlF₆が存在することで共晶反応を生じ、液相線温度が約560℃まで低下する。このため、ろう付加熱時にはろう溶融前に液相フラックスが生じてろう材表面を覆い、酸化皮膜を破壊することで溶融ろうの流動を可能にする。またFig. 10に示すように、K₃AlF₆はK₂AlF₅が500℃近傍で分解することにより生成するため、市販のろう付用フッ化物系フラックスはろう付温度付近でKAIF₄とK₃AlF₆が共晶組成となる比率でKAIF₄とK₂AlF₅が混合されている⁸⁾。ここで、式(1)および(2)に示すように、KAIF₄はろう付加熱中に雰囲気中の水分と反応してK₃AlF₆やKFを生じるとされている⁸⁾。



フラックスの反応については全てが明らかになっている訳ではないが、ろう付雰囲気中に水分が多量に存在する、つまり露点が高い雰囲気下では、これらの反応によりフラックスの主成分であるKAIF₄がK₃AlF₆やKF(ただし組成不明)に変化して減少し、K₃AlF₆が多量になることが考えられる。この場合、KAIF₄とK₃AlF₆の比率が先述した共晶組成から外れ、フラック


Fig. 9 Melting phase diagram for the potassium fluoride (KF) - aluminium fluoride (AlF₃) system⁸⁾.

Fig. 10 Flux components - phase transformation during brazing⁸⁾.

スの液相線温度がろう付温度以上に上昇すると考えられる。ろう材表面の酸化皮膜は液相フラックスの電気化学的な作用により除去されるため⁹⁾、フラックスの液相線温度が上昇して液相フラックスの生成量が不足した場合には、ろう材表面の酸化皮膜が十分に破壊されず、液相ろうが生じても継手部分へのろうの流動、つまりろう付が不可能になると考えられる。

ろう付加熱後の3003単板上のフラックス残渣を分析した結果、露点が高く昇温が遅い場合には花卉状やうろこ状のK₂AlF₅(・H₂O)やK₃AlF₆が観察された。このうちK₃AlF₆については、式(1)の反応からKAIF₄が加熱中にH₂Oと反応して生じたものが主であると考えられた。またK₂AlF₅(・H₂O)については500℃以上の温度域での安定性が低いと考えられることから、ろう付加熱後の冷却以降に生じたものであると考えられた。

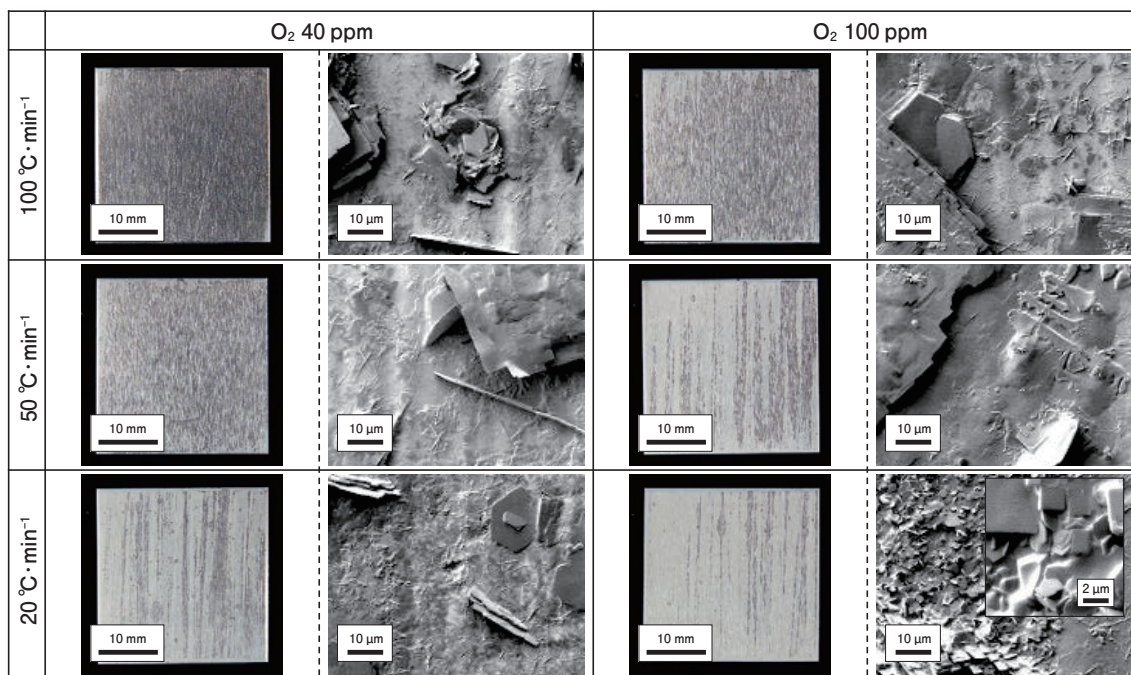


Fig. 11 Appearance of 3003 after brazing and SEM observation result of flux residue on 3003.

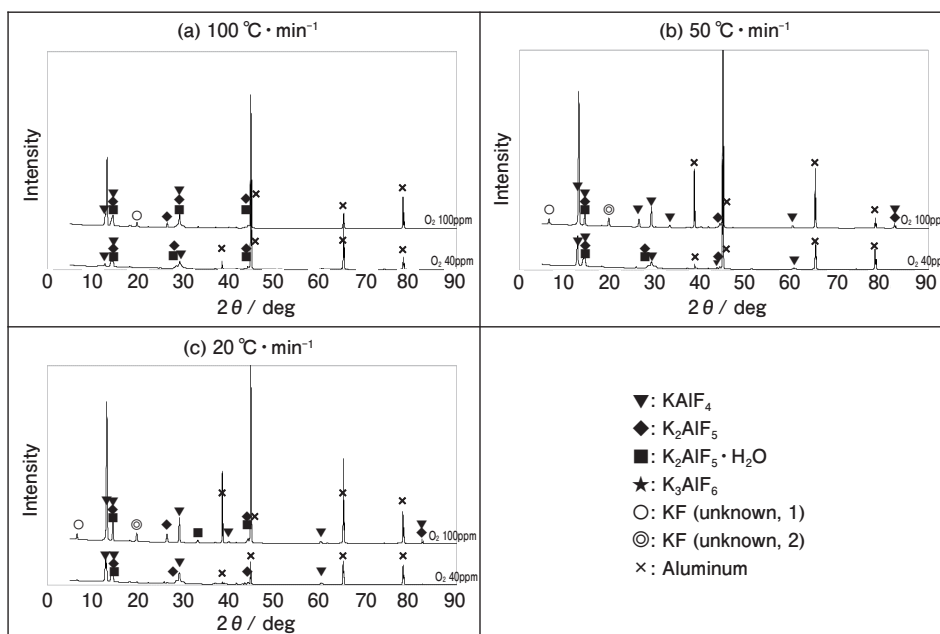


Fig. 12 XRD profiles of flux residue on 3003, brazed under high O_2 atmosphere.
(a) $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2 水分と酸素によるフラックスの酸化促進

3.2で得られたすき間充填試験の結果では、昇温速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件においては露点 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (H_2O 濃度: 221 ppm) でフィレットが形成されず、ろう付不可であった。一方、酸素濃度および昇温速度を変更した過去の報告⁵⁾によれば、昇温速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱すると酸素濃度 $2000\text{--}3000\text{ ppm}$ の雰囲気下でろう付が不可能になるとされている。今回の結果と比較すると、酸素よりも水分の方が10分の1以上低い濃度でろう付不可能になると考えられる。この理由について考察するため、

3003単板にフラックスを $5\text{ g}/\text{m}^2$ 塗布し、酸素濃度 40 , 100 ppm の雰囲気下でろう付加熱を実施した。なお露点はいずれも $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満とした。Fig. 11にろう付加熱後の外観観察およびSEM観察結果を示す。また、XRDにより得られた回折プロファイルをFig. 12に、同定された主な化合物をTable 3に示す。露点を変更した際の結果と同様に酸素濃度が高いほど、昇温が遅いほど白色のフラックス残渣が増加したが、酸素濃度 100 ppm で $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にてろう付加熱した場合でも試験片の全面が白色のフラックス残渣で覆われてはならず、

部分的に無色透明の残渣が認められた。またSEM観察およびXRDの結果、フラックス残渣の多くは非晶質の KAIF_4 化合物や粗大な板状の KAIF_4 であると考えられた。酸素濃度100 ppmで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ にてろう付加熱した場合には $10\ \mu\text{m}$ 以下の微細な板状の結晶性化合物が認められたが、これはXRDの結果から $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であり、 K_3AlF_6 は認められなかった。このことから、低露点かつ高酸素雰囲気下でろう付加熱した場合には、 KAIF_4 が K_3AlF_6 等の他の化合物に変化しにくく、共晶組成から変化しないためにフラックスの液相線温度も変化しにくく、より高濃度の雰囲気までろう付が可能、つまりロバスト性が高いと考えられた。言い換えると、高露点雰囲気下では高濃度に存在する H_2O と反応することで KAIF_4 が K_3AlF_6 に変化しやすく、共晶組成から外れてフラックスの液相線温度が上昇するため、より低濃度の雰囲気下でもろう付が不可能になると考えられた。

なお、ここまでは KAIF_4 と K_3AlF_6 の共晶反応を主眼に置いて考察してきた。ただし高温環境下においては水分および酸素による KAIF 化合物自身の酸化、つまり高温酸化も進行すると考えられる。ろう付用フラックスの高温酸化挙動について個別に調査した例は見られないが、一般に高温環境下では下記の理由から O_2 よりも H_2O の方が化合物の高温酸化を促進するとされている^{10)~14)}。

- 1) O_2 分子よりも H_2O 分子の方が酸化物表面に吸着しやすい。
- 2) O_2 分子よりも H_2O 分子の方が酸化物表面における解離の活性化エネルギーが小さく、解離してイオン種を生じやすい。
- 3) H_2O の解離により生じた H^+ や OH^- の方が、 O_2 の解離により生じた O^{2-} よりも酸化物中での拡散が速い。

定量的な比較のためには熱力学的な検討が必要であるが、これらの理由から、高露点雰囲気下では高酸素雰囲気下と比べて KAIF 化合物が酸化しやすいと考えられる。この場合、酸化により KAIF 化合物の組成が変化して共晶反応に寄与する KAIF_4 および K_3AlF_6 の比や総量に変化するため、液相フラックスの生成量が減少しろう材酸化皮膜の破壊能が低下すると考えられる。

このように、高露点雰囲気下では H_2O の存在によりろう付用フラックスの共晶組成が変化し、また KAIF 化合物が H_2O により酸化されるため、高酸素濃度雰囲気下よりもろう付性に対するロバスト性が低いと考えられた。

Table 3 XRD result of flux residue on 3003, brazed under high O_2 atmosphere.

	O_2 40 ppm	O_2 100 ppm
$100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	KAIF_4 (and amorphous)	KAIF_4 (and amorphous)
$50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	KAIF_4 (and amorphous)	KAIF_4 $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	KAIF_4 (and amorphous)	KAIF_4 $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.3 ろう付時の昇温速度とろう付性

高露点および高酸素濃度雰囲気のいずれにおいても、同じ雰囲気濃度ではろう付時の昇温が遅いほどろう付性が低下する結果であった。これは、 600°C までの昇温が遅く、すなわち昇温にかかる時間が長くなることで酸化性雰囲気とろう付用フラックスとの接触総数が増加し、より多くの KAIF 化合物の組成が変化したためと考えられた。便宜上の表現であるが、雰囲気と KAIF 化合物の接触総数は、式(3)のようにろう付時の昇温速度を時間 t で積分した値と雰囲気濃度との積で近似できると考えられる。

$$N_c = C_{at} \iint f(t) dt^2 \quad (3)$$

N_c : 接触総数, C_{at} : 雰囲気濃度, $f(t)$: 昇温速度

なお式(3)では昇温速度を時間で2回積分する式として表現したが、ろう付加熱時のヒートパターンを時間で積分しても同じ計算結果が得られる。また、式(3)において雰囲気種の活性や移動速度は考慮していない。

上記の仮説が正しいとすれば、同一の雰囲気種ではろう付が不可能となる接触総数の閾値は昇温速度や雰囲気濃度によらず一定であり、雰囲気種が異なれば接触総数の閾値も異なると考えられる。ここで、3.2の結果および過去の報告⁵⁾の結果を式(3)に当てはめて計算すると、 H_2O および O_2 雰囲気下でろう付不可能となる接触総数の閾値は下記になる。

$$\text{H}_2\text{O 雰囲気} : 1.5 - 2.0 \times 10^6 (^\circ\text{C} \cdot \text{min} \cdot \text{ppm})$$

$$\text{O}_2 \text{ 雰囲気} : 1.8 - 2.3 \times 10^7 (^\circ\text{C} \cdot \text{min} \cdot \text{ppm})$$

各雰囲気下でろう付が不可能となる閾値はほぼ一定であり、また H_2O 雰囲気の閾値は O_2 雰囲気の閾値の約10分の1であった。このことから、炉内の酸化性雰囲気とろう付用フラックスとの接触総数によりフラックスの劣化が進行し、ろう付性が低下するという考え方は一定の妥当性を有すると考えられる。つまり、それぞれの雰囲気下において、上記の値を超えないように雰囲気濃度およびろう付昇温速度を定めることで、ろう付可能な条件範囲を決定できると考えられる。ただし、式(3)および接触総数の閾値は本実験の条件および結果に基づいて計算されたものである。実用的には、熱交換器製品のろう付は連続炉にて行われることが多く、製品による炉内への雰囲気持ち込み、製品からのガス放出、炉内雰囲気の対流等の因子を考慮せねばならない。式(3)および接触総数の閾値の妥当性及精度については、今後さらなる検討が必要である。

5. 結 言

雰囲気中の水分濃度および昇温速度に対するフラックスろう付のロバスト性、および水分がフラックスの劣化挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、露点および昇温速度を変更したろう付加熱を実施し、以下の知見を得た。

- (1) 露点が高いほど、また昇温が遅いほどろう付後のフラックス残渣は白色を呈し、ろう付性が低下した。
- (2) 高露点雰囲気下でのろう付後に生じた白色の結晶性フラックス残渣は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微細な花卉状やうろこ状の $\text{K}_2\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})$ や K_3AlF_6 であった。高露点雰囲気下ではフラックスの主成分である KAlF_4 がろう付加熱中に K_3AlF_6 に変化し、フラックスの液相線温度が上昇して液相フラックスの生成量が減少したと考えられ、ろう材表面の酸化皮膜の破壊が不十分となりろう付性が低下した。
- (3) 高酸素雰囲気下でのろう付後に生じた白色の結晶性フラックス残渣は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な板状の $\text{K}_2\text{AlF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ であり、 K_3AlF_6 は認められなかった。
- (4) 高露点雰囲気下では、酸素雰囲気下よりも10分の1以上低い雰囲気濃度でろう付不可能になると考えられた。これは、 H_2O の方が O_2 よりもろう付用フラックスの共晶組成を変化させ、また KAlF 化合物の酸化を促進し、液相フラックスの生成量が減少したためと考えられた。

参考文献

- 1) M.F. Jordan and D.R. Milner: J. Inst. Met., **85** (1956), 33-40.
- 2) D.J. Field: SAE Technical Paper Series, 870186 (1987).
- 3) 川瀬 寛: 軽金属, **48** (1998), 426-431.
- 4) 竹本 正: 溶接学会誌, **77** (2008), 670-677.
- 5) アルミニウムブレージングハンドブック (第3版), 編集 高山善匡, 軽金属溶接協会, (2020), 104-107.
- 6) P. Fedotiev and K. Timofeff: Z. Anorg. Allg. Chem., **206** (1932), 263-266.
- 7) B. Phillips, C.M. Warshaw and I. Mockrin: J. Amer. Ceramic Soc., **49** (1966), 631-634.
- 8) P.G. Juan, H. W. Swidersky, T. Schwarze, and J. Eicher: Inorganic fluoride materials from Solvay Fluor and their industrial applications, John Wiley & Sons, (2010), 205-228. <https://doi.org/10.1002/9780470660768.ch7>
- 9) 鈴木太一, 山吉知樹, 柳川 裕: 軽金属, **70** (2020), 435-439. <https://doi.org/10.2464/jilm.70.435>
- 10) T. Norby: J. Phys. IV France, **03** (1993), 99-106. <https://doi.org/10.1051/jp4:1993907>.
- 11) M. Henderson: Surface Science Reports, **46** (2002), 1-308. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6).
- 12) R. Dieckmann: Materials at High Temperatures, **22** (2005), 93-103. <https://doi.org/10.1179/mht.2005.011>.
- 13) S.R.J. Saunders, M. Monteiro and F. Rizzo: Progress in Materials Science, **53** (2008), 775-837. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.11.001>.
- 14) J. Cheng, F. Libisch and E.A. Carter: J. Phys. Chem. Lett., **6** (2015), 1661-1665. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00597>. 6-131.



鈴木 太一 (Taichi Suzuki)
株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 熱製品開発部



山吉 知樹 (Tomoki Yamayoshi)
ElvalHalcor Hellenic Copper and Aluminium
Industry S.A.

論文

時系列データを活用したデータ駆動型モデルによる
アルミニウム溶解プロセスの最適化*

蓬田 翔平**, 小林 佐保***, 山本 佑樹****

Optimization of Aluminum Melting Process by Data-Driven Model
Using Time Series Data*

Shohei Yomogida**, Saho Kobayashi*** and Yuki Yamamoto****

Improving the melting efficiency in aluminum melting furnaces has significant cost and environmental benefits. A large amount of data, including time-series data, have been accumulated from the use of aluminum melting furnaces, but no effective method has been established to utilize these data. In this study, a data-driven model was constructed by combining two machine learning methods: variational autoencoder (VAE) and artificial neural network (ANN). VAE was applied as a model to quantify time series data into 18 latent variables, while ANN was constructed as a model to predict fuel gas consumption from latent variables and other characteristics. In addition, we attempted to optimize aluminum melting process by simulation using the data-driven model.

Although the aluminum melting process was complicated, we were able to construct a highly accurate prediction model ($R^2 = 0.69$). Furthermore, the characteristics of the fuel gas flow rate in the case of high melting efficiency were determined by simulation. In fact, the results of modifying the operating conditions of melting furnace based on the knowledge obtained confirmed a significant improvement in melting efficiency. These results indicate that the data analysis method used in this study is effective for process optimization.

Keywords: variational autoencoder, time series data, process modelling, machine learning

1. 緒言

アルミニウムの溶解工程では電気やガス等のエネルギーを多量に使用するため、燃料コストが高くCO₂排出量も多い工程である。したがって、溶解操作条件を最適化することは、コスト面、環境面で大きな効果を持つ。本研究では、アルミニウムDC鋳造ラインにおける溶解工程の最適化の検討を行った。

アルミニウムDC鋳造ラインにおける溶解工程は、

複数の変動因子を含む複雑な工程である。例えば装入原料の形状や装入量、合金系等が変化することで溶解効率（燃料原単位や溶解速度等）は変動する。また、除滓や溶湯の攪拌などの定常作業に加えて、定期整備等の非定常な作業も存在する。更に、溶解から鋳造までを一連で行うDC鋳造ラインでは、下工程で発生したトラブルの影響を受けることもある。以上のように、工程が複雑であるために溶解操作条件の最適化は困難である。

* 本稿の主要部分は、鋳造工学, **95** (2023), 539-545 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Japan Foundry Engineering Society, **95** (2023), 539-545.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター プロセス研究部

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

*** (株) テクノプロ テクノプロ・IT 社 (元)(株) UACJ R&D センター 第二研究部

TechnoPro IT Company, TechnoPro, Inc. Formerly, Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

**** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター プロセス研究部, 博士 (工学)

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

複雑な現象の最適化には、モデル化とシミュレーションが有効である。従来は、数理モデルを用いた物理シミュレーションが行われてきた^{1)~5)}。しかしながら、複雑な工程において最適な操作条件を見出すためには、多数の条件を変量してシミュレーションを行う必要があり、多大な時間を要することになる。そこで、本研究では操業時に得られたビッグデータを活用したデータ駆動型モデルを用いたシミュレーションを提案する。データ駆動型モデルは入力データと出力データとの関係を高度に機械学習したモデルであり、これを用いたシミュレーションによって入力データの最適設定値を探索することができる^{6),7)}。したがって、溶解炉の実操業データを用いたデータ駆動型モデルを構築し、溶解効率の変動をシミュレーションすることで最適な操作条件を導出することが期待できる。

溶解工程に限らず、製造現場でセンシングされるデータの多くは時系列データである。これは、常時データ測定を行うことが最も作業負荷を低減させるためである。従来は、高次元の時系列データから人間が考え得る低次元の特徴量（工程を代表する値）を抽出して蓄積していたが、近年ではデータ記録媒体の小型化、低価格化に伴い、時系列データ全てを記録することも可能である。しかしながら、データ駆動型モデルの構築において、このような時系列データの取り扱いは課題となる。先述のような特徴量を抽出してモデリングする方法では、次元の大幅な削減によってモデル精度が上がらないことが考えられる。また、特徴量を決定する人間の先入観等によって偏った解析結果を生む場合もある。一方で、蓄積された時系列データ全てを解析に用いることは、不要なデータによるモデル精度の低下や計算コストの増大に繋がる。したがって、高次元の時系列データから効果的に低次元の特徴量を抽出する手法が求められている。

本研究では、変分自己符号化器 (Variational Auto-Encoder: VAE) と階層型ニューラルネットワーク (Artificial Neural Network: ANN) を組み合わせたデータ駆動型モデルを提案する。VAEは高次元データから効果的な特徴量を得るアルゴリズムとして提案されている⁸⁾。また、ANNは機械学習モデルとして幅広く適用可能なモデルの一つである。これらを組み合わせることで時系列データの特徴を考慮したデータ駆動型モデルの構築が期待される。更に、得られたモデルを用いたシミュレーションについても併せて実施し、溶解効率を向上させるための操作条件の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用データ

本モデルで使用したデータを **Table 1** に、各データのセンシング位置を **Fig. 1** に示す。説明変数に用いたデータは1秒間隔でサンプリングされた時系列データであるプロセスデータと、溶解チャージ毎のデータである代表値データに分類される。ここではプロセスデータ4種、代表値データ2種の合計6種のデータを使用した。目的変数には溶解チャージにおける燃料使用量を用いた。これらの説明変数、目的変数において、全てのデータに異常値がない2,331チャージ分のデータを使用してモデル構築を行った。

プロセスデータにVAEを適用するために、データの次元を統一する必要がある。溶解1チャージにかかる時間が主に10,000秒から30,000秒の範囲に分布していることより、プロセスデータの次元数を30,000次元に成形して使用した。この際、30,000次元を超えるプロセスデータについては30,000次元以降のデータを切り捨てとし、30,000次元に満たないプロセスデータについては不足データ分をゼロ埋めした。

2.2 モデル構築

モデル構築のフローを **Fig. 2** に示す。取り扱うデータの分布が大きく異なっている場合、機械学習の適用が難しい。そこで、プロセスデータは、最小が0、最大が1となるデータに、代表値及び目的変数は、平均が0、分散が1となるデータに標準化した後に使用した。燃料使用量を予測するまでのプロセスにおいて、VAEと

Table 1 List of data used in analysis.

Data Types		Data
Explanatory Variable	Process Data	Combustion Air Flow Rate Fuel Gas Flow Rate Exhaust Gas Flow Rate Furnace Pressure
		Raw Material Amount Time Taken in Melting
	Objective Variable	Fuel Gas Consumption

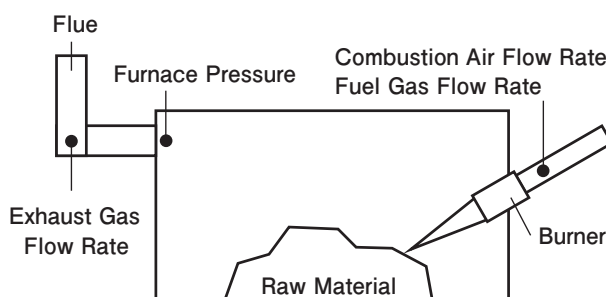


Fig. 1 Schematic diagram of melting furnace.

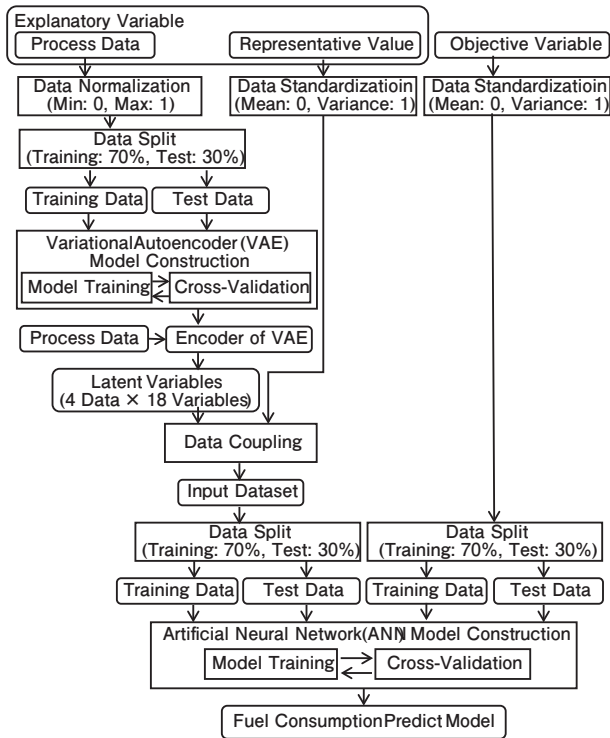


Fig. 2 Construction flow of fuel consumption prediction model.

ANNの2つの機械学習モデルを利用している。以下でそれぞれの内容について説明する。

2.3 VAEによる特徴量抽出

VAEは自己符号化器 (Autoencoder, AE) の一種であり、入力データと出力データが一致するようにネットワークの重みを学習する教師無し機械学習アルゴリズムの一つである⁸⁾。VAEの概念図をFig. 3に示す。VAEは符号化器 (Encoder) と復号化器 (Decoder) の2つのニューラルネットワークからなり、入力層、中間層、出力層で構成される。ここで、 i 個のユニットで構成される中間層の値は入力データの特徴を反映する変数であり、潜在変数 (Z_i) と呼ぶ。したがって、VAEやAEでは潜在変数の次元数を入力層の次元数よりも少なくすることで、高次元入力データを低次元の潜在変数に変換することができる。VAEの特徴は、潜在変数に正規分布のゆらぎを持たせている点である。通常のAEでは既知の入力データについては潜在変数を正しく対応させることができるが、入力データが既知のパターンから外れた場合、潜在変数を対応させることができない。VAEは潜在変数にゆらぎを持たせることでこの欠点を克服している。

本研究で検討したVAEのモデル構造をFig. 4に示す。なお、ここではVAEの中間層における処理に関わる構造は省略している。深層学習における層の数や各

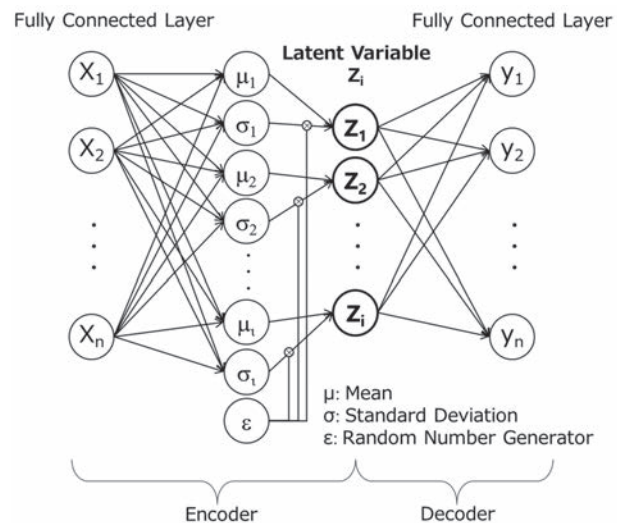


Fig. 3 Conceptual diagram of VAE.

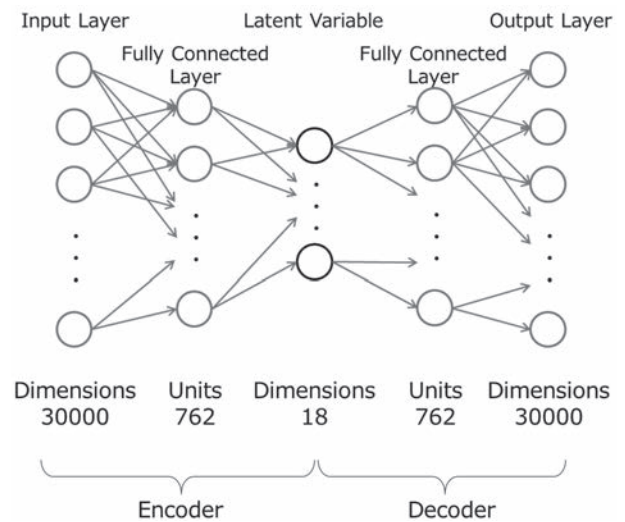


Fig. 4 Structure of constructed VAE model.

層のユニット数、潜在変数の次元数はモデル精度に大きく影響する。ここでは、エンコーダ3層 (入力層、全結合層、潜在変数)、デコーダ3層 (潜在変数、全結合層、出力層) の合計5層のモデルとした。これは、非線形性を考慮したニューラルネットワークモデルとしては最小構成であり、計算コストの抑制を目的としている。また、潜在変数の次元数を増やすとモデル精度が向上するが、一方でモデルが複雑になりすぎて過適合を引き起こす。本検討では、潜在変数の次元数を最適化するために、全結合層のユニット数を200と仮定した状態で潜在変数の次元数を2-100まで変量してモデル学習を行い、赤池情報量基準 (AIC) を用いて適合度を評価した⁹⁾。AICは、現象のモデル推定においてできるだけ少ないパラメータで正確に表現 (推定量に対する誤差を最小化) するための基準として用いられるものである。AICを評価した結果がFig. 5である。潜在変数の次元数が40程度まではAICが低減し、その後次元数が

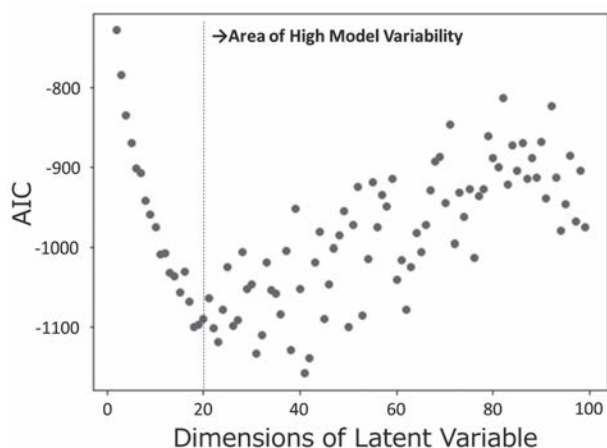


Fig. 5 Variation of AIC with number of dimensions of latent variable.

増加するにつれてAICも増大した。また、潜在変数が20を超える範囲ではAICの変動が大きくなることがわかった。これは、潜在変数の増大に伴い構築されるモデルに変動が生じることを意味する。したがって、本検討では潜在変数が20を超えない範囲で最もAICが小さくなった18次元を潜在変数の次元数として選定した。最後に、エンコーダ及びデコーダの全結合層のユニット数をベイズ最適化により決定した¹⁰⁾。ベイズ最適化は、ハイパーパラメータの最適化に用いられる手法の1つで、アルゴリズムとしてはガウス過程、Tree-Structured Parzen Estimator (TPE) を利用したものなどがある¹¹⁾。ここではTPEを用いたベイズ最適化を実施し、全結合層のユニット数762を決定した。

モデル学習では交差検証を行った。これは、全データの一部を学習データとしてモデル学習に使用し、残ったデータをテストデータとしてモデル評価に使用する手法である。本手法によってモデルの過学習を抑制し、汎化性を維持したモデル構築を行った。

以上で構築したモデルより、得られた入力データと出力データの間関係をFig. 6に示す。入力データには細かいデータの変動が存在するが、出力データではこの変動が小さくなり、マクロなデータ変動を再現していることが確認される。VAEではFig. 4のとおり潜在変数18次元の中間層を経てデータが出力されるため、ここで示した出力データは18次元の潜在変数から生成されたものであると言える。したがって、VAEで得られた18次元の潜在変数が30,000次元の入力データの特徴を良く反映した特徴量であると判断できる。ここで得られた潜在変数を以降で構築する燃料使用量予測モデルの入力データとして使用することで時系列データの特徴を反映したデータ駆動型モデルの構築を行った。

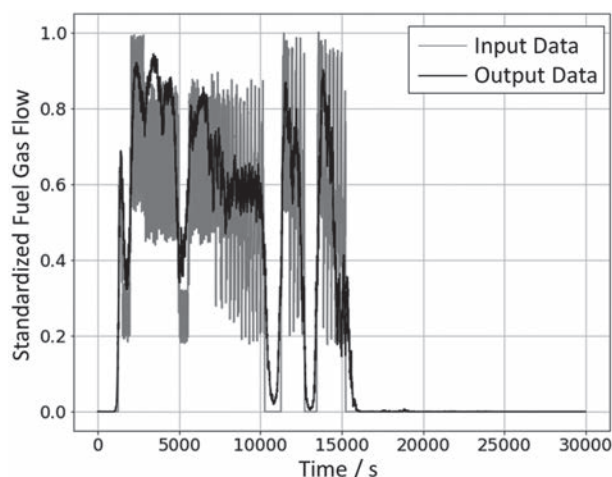


Fig. 6 Input and output data for VAE.

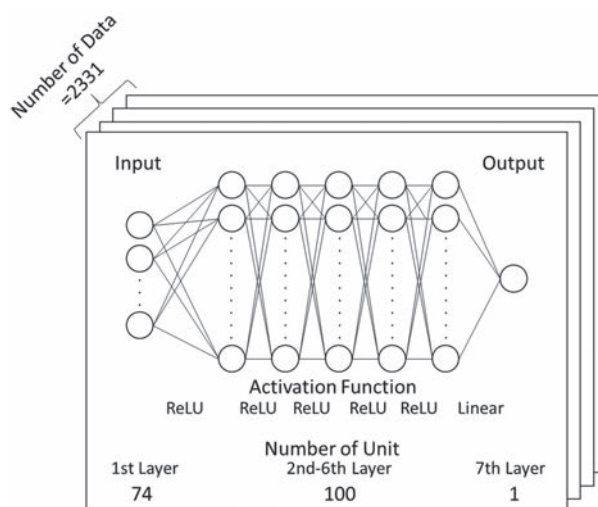


Fig. 7 Model structure of ANN.

2.4 ANNによる燃料使用量予測

VAEより得られた潜在変数(4種×18次元)と代表値データ(2種×1次元)を結合して入力データとし、ANNにより燃料使用量を予測する機械学習モデルを構築した。ANNのモデル構造をFig. 7に示す。本モデルでは、入力層のユニット数を74、中間層を5層、中間層のユニット数をそれぞれ100、出力ユニット数を1とし、活性化関数にReLU (Rectified Linear Unit) 及び線形関数を用いて学習を行った。ANNによる機械学習では、出力データが教師データに近い値になるように繰り返し学習を行う。ここでは教師データとして燃料使用量を与え、出力データが燃料使用量に近くなるようにモデル内のパラメータを学習している。学習時には過学習対策として前項と同様に交差検証を行い、テストデータに対する予測精度が最も高くなるモデルを最適な予測モデルとした。

3. 結果と考察

3.1 予測モデルの評価

構築したモデルより得られた燃料使用量の予測値と実際の燃料使用量の関係をFig. 8に示す。決定係数(R^2)は0.69であり、複雑な工程を対象としたモデルとしては予測精度が高いと言える。更に予測精度を向上させるためには、モデル構造や機械学習で設定されるハイパーパラメータの最適化、入力データの追加等が有効である。ここでは入力データにVAEより得られた潜在変数を用いているため、各時系列データの特徴、つまり溶解開始から30,000秒間の各測定値の推移が燃料使用量の増減に与える影響を考慮したモデルであると言える。したがって、得られたモデルを解析することで燃料使用量を低減させるための操業条件を導出することが期待される。なお、本モデルのVAEではFig. 6のとおり時系列データの微小な変動を軽視した特徴量化を行っている。これらの微小な変動による影響を考慮する場合にはVAEモデルの改良が必要である。

3.2 データ駆動型モデルを用いたプロセス最適化

構築したモデルを用いてシミュレーションを行うことで溶解プロセスを解析した。シミュレーション方法をFig. 9に示す。ここでは、溶解工程への影響度が最も大きいと考えられる燃料ガス流量を対象に解析を行った例を示す。シミュレーションはデータセットの作成とモデルを用いた燃料使用量予測を繰り返すことで実施した。データセットの作成では、対象とする1つの潜在変数を最小値から最大値の範囲において20水準で変量し、対象としない潜在変数やその他の入力データは全て中央値とした。その後、作成したデータセットを燃料使用量予測モデルに入力し、燃料使用量の予測を行った。燃料ガス流量の全ての潜在変数に対して評価した結果をFig. 10に示す。これより、それぞれの潜在変数は燃料使用量に対して様々な影響を有することが確認される。次に、各潜在変数について中央値±標準偏差の範囲において予測される燃料使用量が低くなる(溶解効率が向上する)条件と予測される燃料使用量が高くなる(溶解効率が低下する)条件を求めた(Table 2)。最後に、燃料ガス流量の潜在変数をTable 2のとおりにしたデータセットをVAEのデコーダモデルに入力することで、溶解効率が高い場合と低い場合に代表的な時系列データを生成し、解析を行った。

溶解効率が低い若しくは低いと予測される燃料ガス流量の推移をFig. 11に示す。グラフの縦軸は、燃料ガ

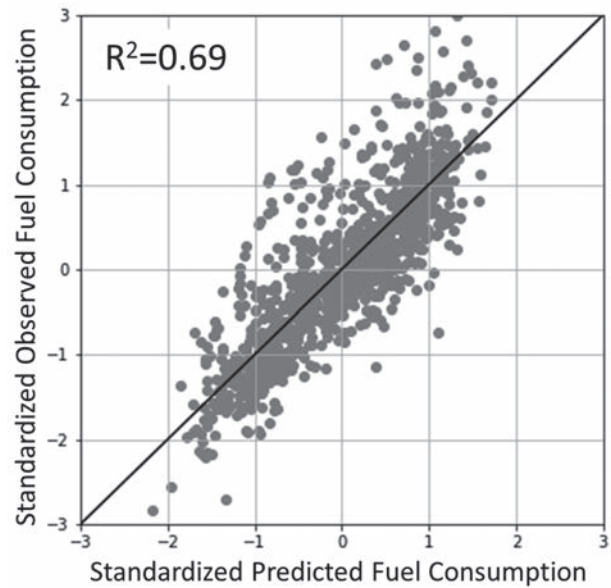


Fig. 8 Relationship between predicted and observed fuel consumption.

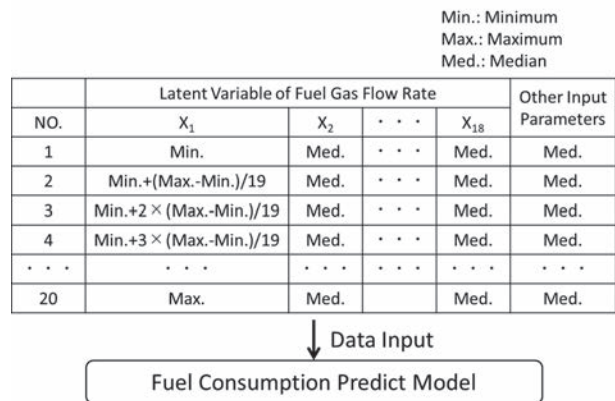


Fig. 9 Simulation method for changes in fuel consumption due to latent variables.

ス流量の最小値を0、最大値を1に標準化した値である。これより、溶解効率が低い場合は0-15,000秒の範囲で溶解が完了するチャージであることがわかった。一方で、溶解効率が低い場合は、溶解開始から17,000秒程度で一旦燃料ガス流量が低下し、その後20,000-30,000秒の範囲で再度ピークが見られる特徴が見られた。これは、溶解時間が不十分でバーナを複数回にわたり稼働させたチャージや、 casting trouble等で保持時間が長くなったチャージの特徴を表していると考えられる。これらの結果については、何れも従来の知見と矛盾しない結果であった。

0-10,000秒の間を装入原料が溶け落ちるまでの段階と捉え、燃料ガス流量の比較を行う。溶解効率が低い場合には、0-7,500秒の燃料ガス流量が高いことが確認された。炉内で原料が固体である時は、バーナからの

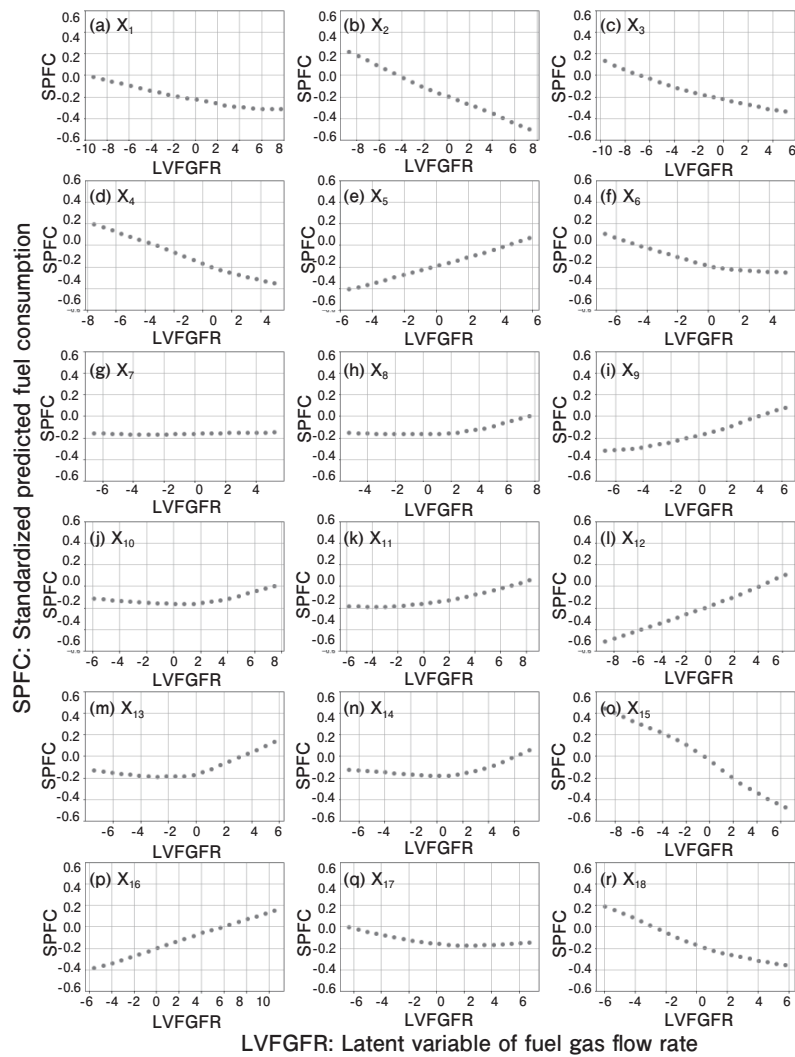


Fig. 10 Relationship between predicted fuel consumption and latent variable of fuel gas flow rate.

Table 2 Dataset used for simulation.

Latent Variable	Med.: Median Std.: Standard Deviation	
	High Fuel Consumption	Low Fuel Consumption
X1	Med. - Std.	Med. + Std.
X2	Med. - Std.	Med. + Std.
X3	Med. - Std.	Med. + Std.
X4	Med. - Std.	Med. + Std.
X5	Med. + Std.	Med. - Std.
X6	Med. - Std.	Med. + Std.
X7	Med.	Med.
X8	Med. + Std.	0
X9	Med. + Std.	Med. - Std.
X10	Med. + Std.	0
X11	Med. + Std.	Med. - Std.
X12	Med. + Std.	Med. - Std.
X13	Med. + Std.	-2
X14	Med. + Std.	0
X15	Med. - Std.	Med. + Std.
X16	Med. + Std.	Med. - Std.
X17	Med. - Std.	2
X18	Med. - Std.	Med. + Std.

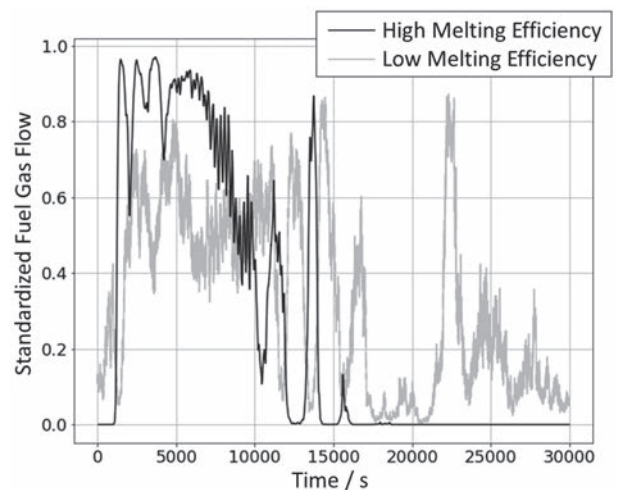
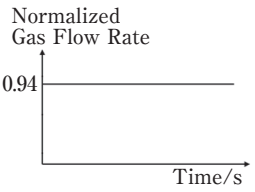
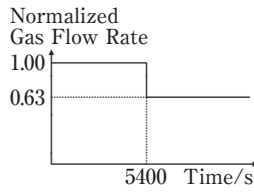


Fig. 11 Time series data generated by VAE when high/low melting efficiencies are expected.

火炎の噴射による対流伝熱の効果を高めることが有効であり、炉体が十分に加熱された溶解中期以降は輻射熱による入熱が支配的になることが知られている。したがって、シミュレーションで得られた溶解初期のガ

Table 3 Conditions for melting experiment.

Parameter	Condition 1	Condition 2
Gas Flow Rate Settings		
Weight of Raw Materials / t	10–50	
Number of Chrges	1000	

ス流量の差は、対流伝熱を高めることが効果的であることを反映した結果であると考えられる。以上のとおり、時系列データを活用したデータ駆動型モデルを用いてシミュレーションを行うことによって、溶解効率に影響を与える操作パラメータの特徴を時系列上で解析することが可能であった。

3.3 実験による解析結果の妥当性確認

解析結果の妥当性を確認するため、溶解炉を用いた実験を行った。使用した溶解炉は容量50tonの円型炉である。**Table 3**に実験条件を示す。実際の溶解操作の中で燃料ガス流量をTable 3に示す2条件で設定し、燃料使用量の変化を比較した。実験期間内の全溶解チャージより、特殊な作業を行っているチャージやデータ上の外れ値を除いた後に、ランダムに1,000チャージずつを抽出して評価を行った。なお、本実験期間中に燃料ガス流量のパターン以外の操作条件を固定するようなことはしていない。つまり、実操作における変動因子を多分に含んだ状態で行った実験である点に注意が必要である。

Fig. 12に各操作条件において得られた燃料原単位(=燃料使用量/原料装入量)を箱ひげ図として示す。なお、データは全て平均値が0、分散が1となるように標準化しており、箱部に分布するデータ数を50%、最長ひげ長さを箱長さの1.5倍、外れ値は除外してグラフ化した。これより、条件2では条件1よりも燃料原単位が若干低減していることが示唆された。次に、両データの差が有意なものであるかを確認するためにt検定を実施した。各統計量とt検定の結果を**Table 4**に示す。両データ群間においてp値が小さいことが確認され、操作条件間の燃料原単位には有意な差があることが確認された。したがって、条件2における燃料原単位は条件1よりも低く、平均値で標準偏差の0.16倍程度の差があると結論付けられる。以上より、データ駆動型モデルを用いたシミュレーションによる溶解炉操作条件の最適化が有効な手法であることが確認された。

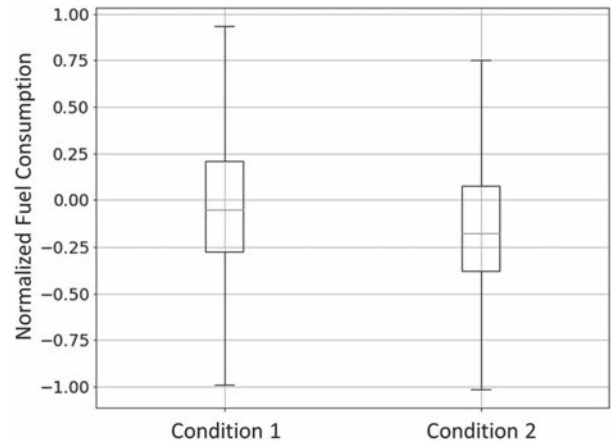


Fig. 12 Variation of fuel consumption distribution by melting operation conditions.

Table 4 Statistics and t-test results for each condition.

Condition	N	Mean	Standard Deviation	t	p
Condition 1	1000	0.08	1.32	3.36	<0.001
Condition 2	1000	-0.08	0.50		

4. 結 言

本研究では、時系列データにVAEを適用して特徴量を抽出し、他のデータと組み合わせて燃料使用量を予測する機械学習モデルを構築した。また、モデルを用いたシミュレーションによって溶解炉操作条件の最適化を検討した。本手法によって、操作条件における改善点を効果的に抽出するとともに、改善すべき内容を明確にすることが出来た。本検討におけるシミュレーションでは、変数間の相関や複雑な非線形性を無視している。更なる精度向上のためには、より複雑なシミュレーション手法によってプロセスの再現を行う必要があると考えられる。

参考文献

- 1) K. Takahashi and N. Ishikawa: Furukawa-Sky Review, 3 (2007), 31-36

- 2) M. Hassan and A. Brimmo: Light Metals (2015), 915-920
- 3) J. Furu and A. Buchholz: Light Metals (2015), 895-900
- 4) C. Belt: JOM, **67** (2015), 11, 2690-2695
- 5) L. Qiu, Y. Feng, Z. Chen, Y. Li, X. Zhang: Applied Thermal Engineering, **145** (2018), 315-327
- 6) K. Akiyama, I. Kang, T. Kanno, N. Uchida: Mater. Trans. **62** (2021), 461-467
- 7) M. Shirai, H. Yamada: J. JFS, **92** (2020), 423-427
- 8) D.P. Kingma and M. Welling: arXiv: 1312.6114, v10 (2014)
- 9) H. Akaike: Proc. the Second Int. Symp. Information Theory, Budapest (Akadémiai Kiado) (1973) 267-281
- 10) T. Akiba, S. Sano, T. Yanase, T. Ohta and M. Koyama: arXiv: 1907. 10902, V1 (2019)
- 11) J. Bergstra, R. Bardenet, Y. Bengio and B. Kégl: Advances in Neural Information Processing Systems **24** (2011), 2546-2554



蓬田 翔平 (Shohei Yomogida)
(株) UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター プロセス研究部



小林 佐保 (Saho Kobayashi)
(株) テクノプロ テクノプロ・IT 社
(元) (株) UACJ R&D センター 第二研究部



山本 佑樹 (Yuki Yamamoto)
(株) UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター プロセス研究部, 博士 (工学)

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**

Analysis and Control of Textures on Development of Aluminum Alloy Sheets for Beverage Cans*

Tomoyuki Kudo**

1. はじめに

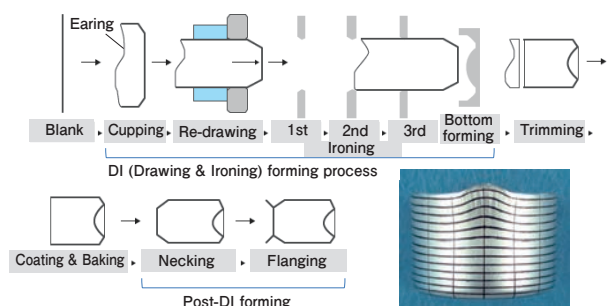
アルミニウム飲料缶の成形は、使用されるアルミニウム合金冷間圧延板の集合組織の影響を強く受ける。例えば、缶胴部はFig. 1 (a)のように深絞り成形、しごき成形(まとめてDI成形と呼ぶ)により缶壁が成形されるが¹⁾(※1)、深絞り成形では冷間圧延板の集合組織に起因し、カップの縁に耳(高さの周方向ばらつき)が生じる。耳が部分的に高すぎると、成形中に当該部分が破断したり(耳切れ)²⁾、缶体の寸法が搬送ラインと適合せずジャミングを起こすことがある。また、ボトル缶や飲料容器用キャップの工程においても深絞り成形が行われる。キャップ材はあらかじめ成形前に塗装、印刷されており、耳が大きい材料で成形するとFig. 1 (b)のように文字やデザインがゆがむことがある。そのため、缶胴材以上に均一な耳形状の制御を求められる³⁾。これらに缶蓋材も含めた飲料缶用材料にとって、

耳の制御は材料の品質を決める重要な因子である。本報では缶胴材およびキャップ材の製造工程において、集合組織の解析事例とそれを用いた耳制御の考え方を説明する。

一方、飲料缶用材料の開発においては材料の集合組織だけでなく、成形中の変形集合組織にも注目する必要性を感じている。それは複数の工程から成る飲料缶の成形において、変形集合組織がしごき成形やその後の加工の成形性に影響することが分かってきたためである。ここでは著者らの研究事例から、結晶方位分布関数(ODF: Crystallite Orientation Distribution Function)の解析で明確にした缶壁の変形集合組織の発達挙動を解説する。また、DI成形以降の後加工(例えばネック成形、フランジ成形)で見られる異方性とそれに起因する不良を実験結果から示し、成形途中の変形集合組織を解析する必要性を議論する。

2. 缶材料の集合組織と耳形状の制御

はじめに缶材の集合組織、耳形状とそれらを制御するための工程の考え方を説明する。缶胴材、キャップ材の合金成分および製造工程の一例をTables 1, 2に示す。現在、大部分の缶胴材は3104合金の鋳塊を均質化処理、熱間圧延し、途中焼鈍することなく製品板厚まで冷間圧延する工程で製造している⁴⁾。熱間圧延の終了温度を上げて、コイルに巻き上げた後に余熱で再結晶させるため、自己焼鈍工程と呼ばれる。熱間圧延では再結晶集合組織としてcube方位{100}<001>が多く集積し、それ以降の冷間圧延では圧延集合組織の β -fiber (Cu {112}<111> ~S {123}<634> ~Brass {110}<112>)



(a) Procedure for can body production (b) Ear and distortion of cup

Fig. 1 Procedure for beverage cans production.

脚注* 1

(株) UACJ: <https://www.uacj.co.jp/products/sheeting/aa-packaging.htm>

* 本稿の主要部分は、ぶらすとす, 6 (2023), 29-33 に掲載

The main part of this paper has been published in the Bulletin of the Japan Society for Technology of Plasticity, 6 (2023), 29-33.

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

Can Stock Development Section, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

Table 1 Composition of typical alloy for beverage can.
Upper row: lower limit, Lower row: upper limit (mass%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
3104	–	–	0.05	0.8	0.8	–	–	–	Bal.
	0.6	0.8	0.25	1.4	1.3	–	0.25	0.10	
3105	–	–	–	0.30	0.20	–	–	–	Bal.
	0.6	0.7	0.30	0.8	0.8	0.20	0.40	0.10	

Table 2 Examples of production process of material for beverage can.

Application	Process
Can body	Homogenization → Hot Rolling → Cold rolling
Closure	Homogenization → Hot Rolling → Cold rolling → Recrystallization → Cold rolling → Stabilization

が集積する。缶胴材の耳は主に、圧延方向(RD)に対して0°/90°耳に寄与するcube方位と、45°耳に寄与するβ-fiberから形成される⁵⁾。

異なるcube方位密度を持つ3104合金の熱間圧延板を使用し、実験室で冷間圧延した際の圧下率と耳の関係をFig. 2に示した。Fig. 3には熱間圧延板および冷間圧延板(圧下率80%)の集合組織の方位密度を示す。ここで耳形状の指標として式(1)から計算されるEaring balanceを用いた。 h_{p0} 、 h_{p45} 、 h_v はそれぞれ0°/180°山高さ、45°山高さ、谷高さの平均値である。値が正であれば0°/180°耳が優位であり、負であれば45°耳が優位であることを示す。すなわちcube方位、β-fiberのバランスを推し測ることができる。

$$(h_{p0} - h_{p45}) / h_v \times 100 (\%) \quad (1)$$

熱間圧延板の時点ではcube方位密度が高く、0°/90°耳が発達していることが分かる。材料間で比較すると、cube方位密度が比較的低い材料Aは0°/90°耳が発達しているものの、0°~90°間の谷が小さく、材料Bに比べると0°/90°耳は先鋭化していない。冷間圧延後はcube方位が減少し、β-fiberが集積することが分かる。それに伴い45°耳が発達し、0°/45°-6山の耳形状になる。ここでcube方位が減少しているにも関わらず、0°/180°耳が90°耳に対して比較的高いことが分かる。田中らは6016合金冷間圧延板の集合組織と耳の関係を結晶塑性モデルを用いた有限要素法により解析し、cube方位がRD軸回転した $\{hk0\} \langle 001 \rangle$ が0°/180°耳の形成に寄与することを報告している^{6)~7)}。Fig. 3(a)のように缶胴材においても、Goss方位 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 近くは冷間圧延後の大きな減少が見られない。そのため90°耳に比べて0°/180°耳が高く残りやすいと考えられる。それでもEaring balanceで見ると、熱間圧延板の

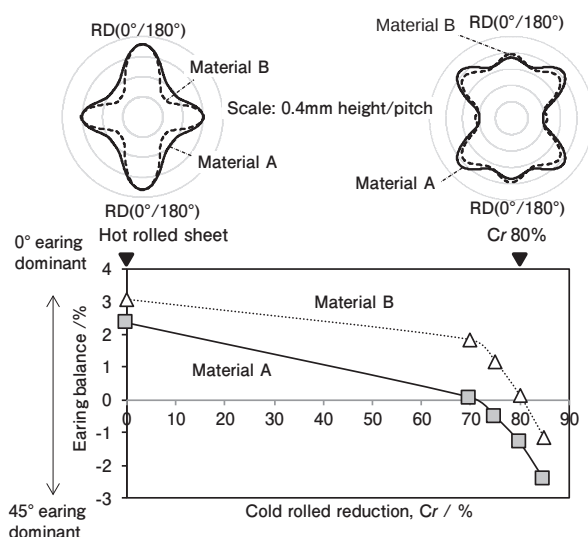


Fig. 2 Earing profile and balance in each hot rolled and cold rolled sheets for can body materials.

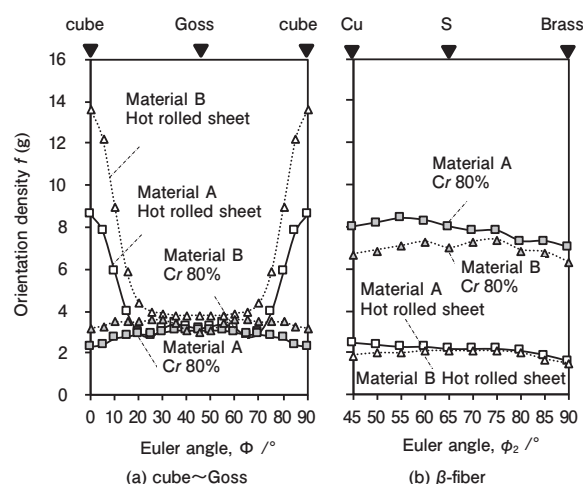


Fig. 3 Orientation density of texture in hot rolled and cold rolled sheets for can body materials.

cube方位密度が高い材料Bの方が、同じ圧下率で比較した場合0°/180°耳が優位であることが分かる。このように缶胴材は熱間圧延で発達する再結晶集合組織と、冷間圧延で発達する圧延集合組織のバランスで製品板の耳形状が決まる。

再結晶集合組織の制御において、cube方位以外に発達する結晶方位を考慮する必要がある。晶出物など円相当径が1μmを超えるような第二相粒子の周りには圧延により変形帯が形成され、再結晶核が生成することが知られている(PSN: Particle Stimulated Nucleation)^{4)~5)}。PSNの再結晶粒は特定の優先方位を持たないランダム方位である。粗大な第二相粒子が多く、かつ圧下率が大きくて蓄積するひずみ量が高い場合、PSNの頻度が高くなり相対的にcube方位の方位密度が減少する。Fig. 4に材料A、BのAl-Fe-Mn-Si系晶出物のサイズ分布を示す。材料Aの熱間圧延板の方が1~10μmの粗

大な晶出物が多いことが分かる。それによりPSNの起点が増加してよりランダムな再結晶集合組織となったと考えられる。以上から、集合組織および耳形状の制御には第二相粒子の分散状態も考慮する必要がある。

キャップ材は例えば、Tables 1, 2に示すように低強度の3105合金の鋳塊を均質化処理、熱間圧延した後、途中に焼鈍工程を挟んで製品板厚まで冷間圧延する。缶胴材の製造工程と異なる部分として、冷間圧延途中の中間焼鈍がある。この工程では、最初の冷間圧延で蓄積されたひずみを利用して再結晶処理され、より山谷の小さい耳形状とする。中間焼鈍の効果を示すため、熱間圧延板を実験室で冷間圧延、中間焼鈍、最終冷間圧延し、各工程で耳と断面組織およびcube方位密度を測定した(Fig. 5)。なお、ここでの耳率は山谷の最大高低差をカップ平均高さで除した値であり、耳の大きさを表す。最初の冷間圧延後はひずみが蓄積し、圧延組織となっている。そのため45°耳が発達し、耳率が

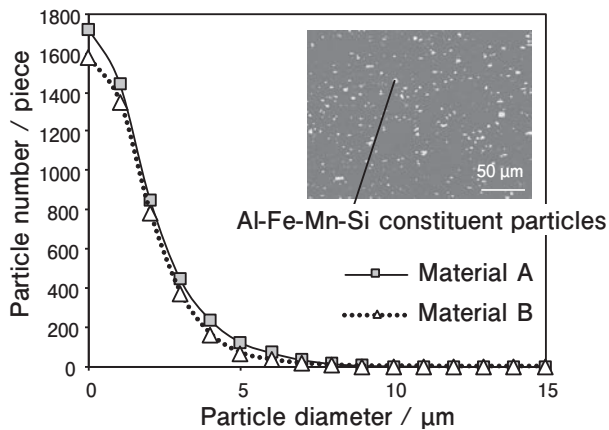


Fig. 4 Distribution of Al-Fe-Mn-Si constituent particles in can body materials.
(Number of particles which diameter is larger than the figure shown in the horizontal axis.)

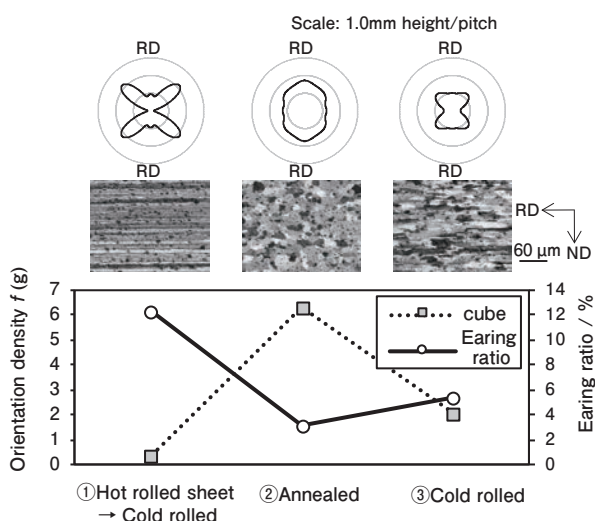


Fig. 5 Transition of cube orientation, earing profile/ratio, and grain structure of can body material by intermediate annealing.

大きい。この材料に中間焼鈍を施すと、再結晶組織となりcube方位密度が増加する。それに伴い0°/90°耳が発達するが、Fig. 2の熱間圧延板と比較するとより周方向で均一な耳形状となっており、耳率が小さくなる。これは最初の冷間圧延でひずみが蓄積し、PSNによるランダム方位粒の核が多く発生したためと考えられる。その後、最終の冷間圧延により45°方向の耳や強度が調整される。このようにキャップ材においては熱間圧延、冷間圧延に加えて焼鈍工程を入れることで、再結晶組織(cube, ランダム方位)、圧延組織(β -fiber)のバランスを柔軟に制御し、周方向で均一な耳形状となるよう制御されている。

3. 変形集合組織と成形性の関係

飲料缶用材料において集合組織制御は主に、耳形状およびそれに起因する不良の抑制を目的とするものであり、材料の集合組織のみに着目した研究が多い。一方、複数の工程から成る飲料缶の成形性を考える際は、材料の集合組織を開始点として成形途中の変形集合組織の発達挙動を把握する必要があると考えている。DI成形によって材料の集合組織は圧延方向に対して0°~90°に変形し、缶壁の変形集合組織を形成する。そのため缶壁には高さ方向・周方向で変形集合組織の分布が生じる(Fig. 6)。缶壁変形集合組織は各種の成形性と密接に関連している可能性がある^{8)~9)}。

例えば、しごき成形性には材料の加工硬化性や金型との潤滑が影響することが知られている^{10)~11)}。一方、井上らはしごき成形性に及ぼす塑性異方性の影響を調査した結果、しごき成形途中(2段目のしごき加工後)における缶壁のr値の周方向異方性が小さいほど、3段目のしごき成形の破断限界が向上することを報告している⁸⁾。ここで缶壁のr値の周方向異方性とは、缶周方向角度ごとに缶壁から引張試験片を採取し、測定したr

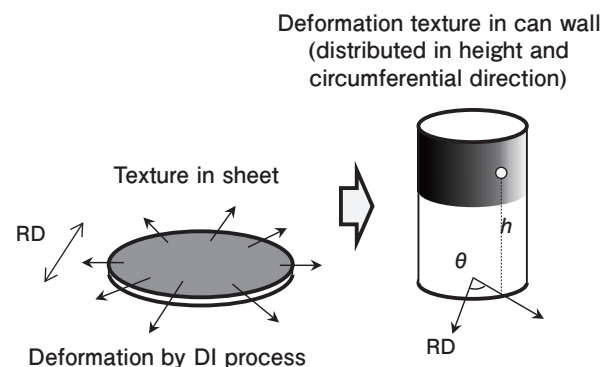


Fig. 6 Development of deformation texture in can wall by DI process.

値の分布を指す。缶壁の r 値の周方向異方性は、素板の r 値の面内異方性とは異なる分布になるため、複数の工程から成る成形では各工程後の数値を考慮する必要性が述べられている。 r 値は集合組織に強く依存するため、この事実はDI成形中に発達した缶壁の変形集合組織の周方向分布が成形性に影響していることを示唆している。

また、缶壁集合組織の分布は、ネック成形やフランジ成形に代表されるDI成形以降の後加工に影響すると考えられる。**Fig. 7**はDI成形後の缶の耳をトリミングして高さを平滑化した後に、ボトル缶形状のネック成形をしたときの壁厚の推移と開口部高さのプロファイル（すなわち耳）である。この例のようにネック成形途中から 0° 方向の壁厚が他の角度よりも増肉する。それ

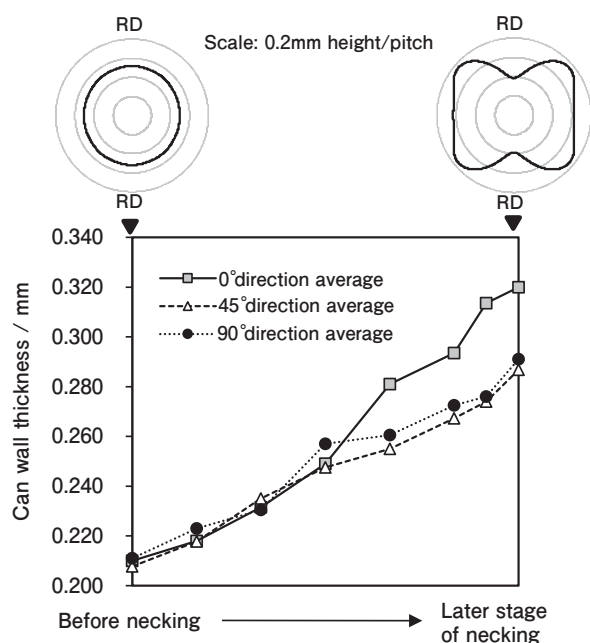


Fig. 7 Anisotropic increases in can wall thickness and transition of earing profile by necking process.

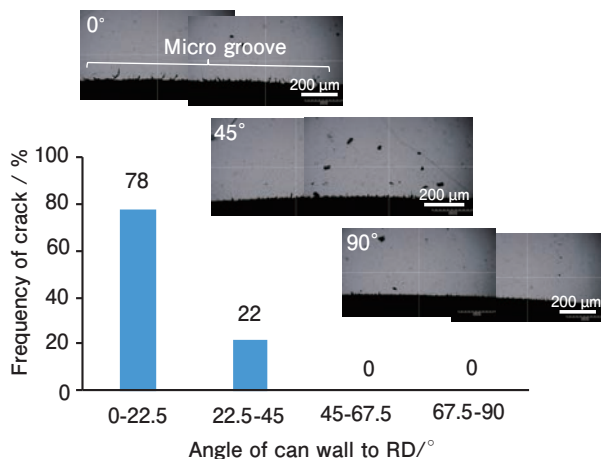


Fig. 8 Frequency of flange crack against angle of can wall to RD. Cross sectional figures show the micro grooves observed after necking process.

に伴い、 0° 方向では高さが低くなり、逆に $45^\circ \sim 60^\circ$ 方向付近の耳が大きく発達することが多い。

上記のような異方性に起因して、ネック成形やフランジ成形では多様な不良が発生する^{9), 12)}。例えばボトル缶のような縮径率の高いネック成形をした後に、飲み口をフランジ成形（カール成形）すると割れが発生することがある。**Fig. 8**は缶周方向の角度と割れの頻度を示したものである。 0° 方向付近に割れが集中していることが分かる。 0° 方向のフランジ部断面を観察すると表面に微小な溝や亀裂が見られるが、 90° 方向に進むにつれてその程度と数が減少していく。この溝はネック成形後の時点で見られ、これがフランジ成形時に亀裂の起点となると考えている。ネック成形は縮径成形であるため、缶周方向に圧縮応力がかかり**Fig. 7**のように壁厚が増肉する。異方性によって 0° 方向は特に増肉が大きくなる傾向のため、強い圧縮応力によって表面が粗面化して溝が形成され则认为られる。

4. 変形集合組織から考察する後加工の異方性

以上のように、DI成形の後加工でも材料の圧延方向を基準とした異方性の影響を強く受ける。ではなぜこのような塑性異方性が生じるのだろうか。この問いに対して、理論的には材料の集合組織からだけでは説明できない。あくまで後加工の開始点は缶壁であるため、まずは缶壁の特性から要因を考察しなければならないと考える。

著者らは3104合金冷間圧延板の深絞り成形、しごき成形後の変形集合組織の発達挙動を調査している^{9), 13)}。3104合金冷間圧延板から深絞り、再絞り成形し、各工程缶の圧延 $0^\circ/180^\circ$ 方向の缶壁の変形集合組織をX線回折法（XRD）で測定した。その結果、深絞り成形後には絞り比（測定箇所の高さ）に応じて缶壁にCu方位、およびGoss方位が著しく発達した（**Fig. 9**）。ここでは缶高さ方向を圧延方向、缶壁表面を圧延面とし、圧延板と同様に結晶方位を定義した。しごき成形後も深絞り成形で発達したCu方位、Goss方位が多く残存した。圧延方向に加えて周方向 23° 、 56° 、 90° のDI缶壁のCu方位およびGoss方位の方位密度を**Fig. 10**に示す。缶周方向で方位密度は一定ではなく、分布を持つことが分かる。井上らの報告に見られる缶壁 r 値の周方向の異方性や、後加工での異方性は、このように缶壁変形集合組織が周方向で分布を持つために生まれると考えられる。

また、缶壁の主要方位であるCu方位およびGoss方位がネック成形中に異なる変形挙動を示すことを確認

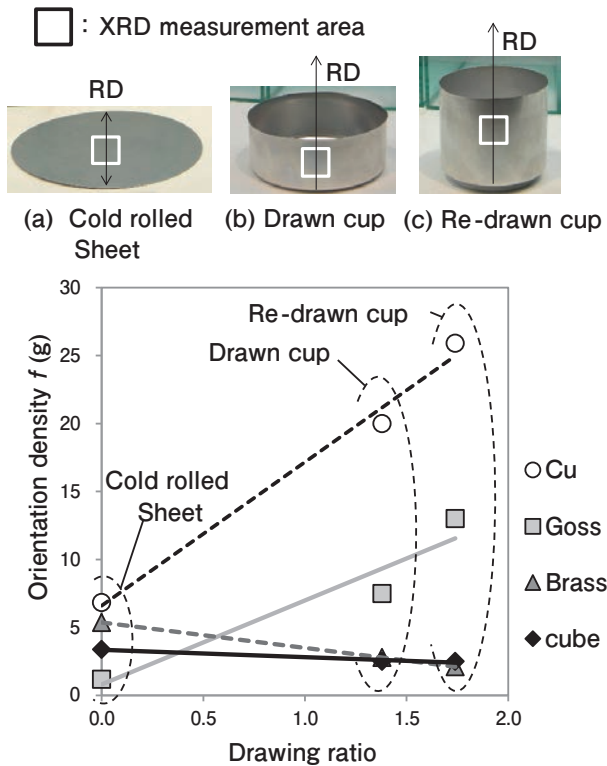


Fig. 9 Relationship between drawing ratio and orientation density of measured orientations of cold rolled sheet and cup wall⁹⁾.

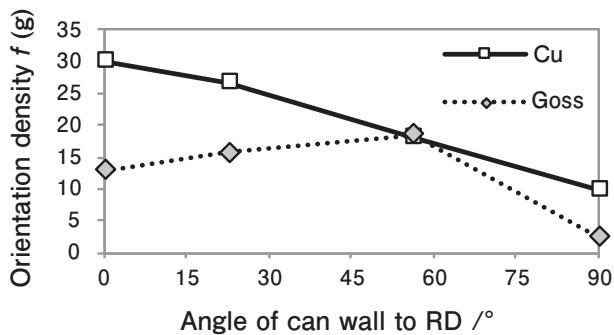


Fig. 10 Orientation density of Cu and Goss orientations against angle of DI can wall (115mm height) in circumferential direction.

している¹⁴⁾。Fig. 11のようにFE-SEM-EBSDでネック成形前後の缶壁断面の変形集合組織を分析し、Cu方位およびGoss方位のみを抽出した。Cu方位は壁厚方向に伸長しているのに対し、Goss方位は等方的に変形しているように見える。これは缶壁のCu方位およびGoss方位の{111}すべり面を考えると説明できる。すなわちCu方位は等価なすべり面の半分は缶壁断面と並行であるのに対し、Goss方位は缶壁断面と並行なすべり面を持たない。Fig. 10で示したように、Cu方位は0°方向で最も集積する。このことがネック成形において0°方向缶壁を最も増肉させ、表面の溝形成およびフランジ割れに影響している可能性がある。

実験的には、材料の集合組織と缶壁の変形集合組織、

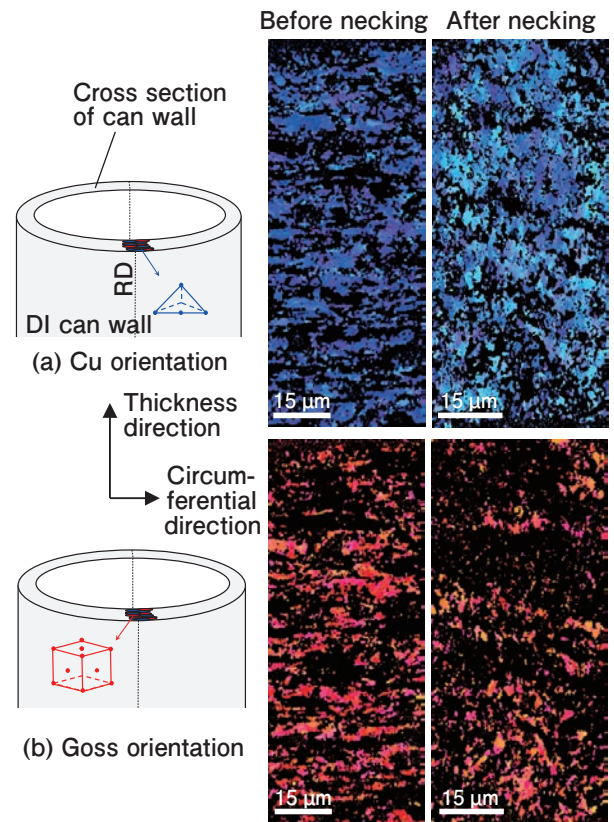


Fig. 11 Deformation behavior of Cu and Goss orientations in DI can wall by necking^{9), 14)}.

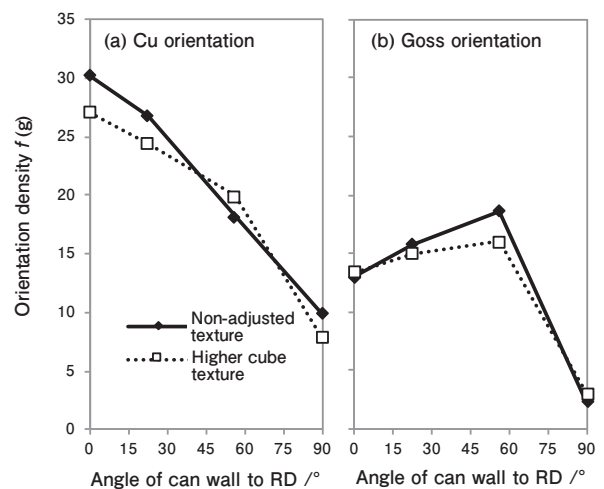


Fig. 12 Circumferential distribution of orientation density of Cu and Goss orientations in DI can wall (115 mm height) formed from materials with different texture.

および後加工での変形挙動は密接に関連していることを確認している。例えばcubeの方位密度が高い材料から成形した缶壁は、Cu方位、Goss方位の周方向分布が比較的均等になった (Fig. 12)。別材料を用いた後加工の実験では材料の集合組織を変化させることで、ネック成形後の耳高さが均等化することや (Fig. 13)、後加工での不良発生率が改善することを確認している⁹⁾。

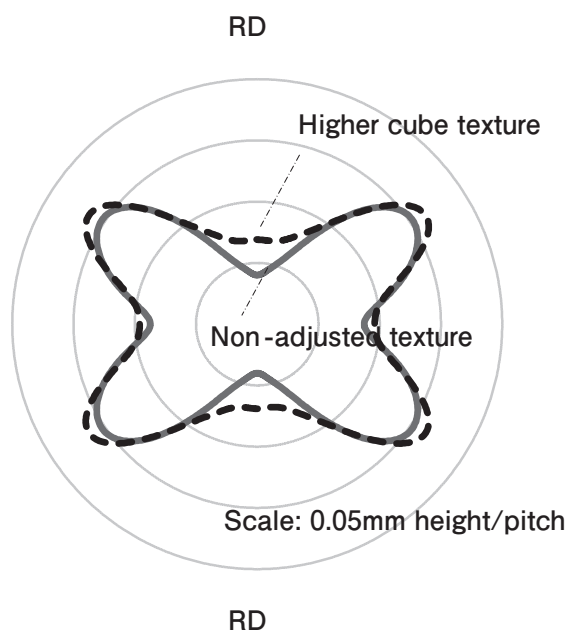


Fig. 13 Earing profile of can wall after necking formed from materials with different texture.

すなわち材料の集合組織を変化させることで、缶壁の変形集合組織の分布が制御でき、後加工での異方性を軽減して不良を改善することができる。

5. 今後の課題

上記を理論的に検証するためには、周方向の缶壁変形集合組織の発達メカニズムの理解、および結晶塑性解析等によって缶壁集合組織から後加工での変形挙動を再現することが必要となる。つまりFig. 14のように、材料の集合組織から成形途中の変形集合組織を導き、そこからさらに後加工での変形挙動を予測して不良の要因を特定する。本質的にはこのプロセスが確立して初めて、後加工にとって最適な材料の集合組織を導出できる。また、好適な変形集合組織に制御するた

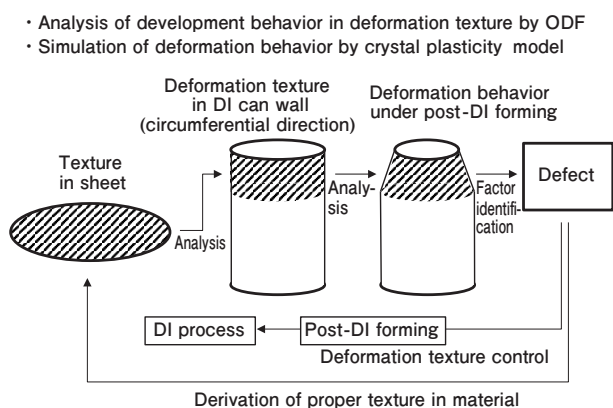


Fig. 14 Analysis process and its problem for improvement of the post-DI formability for beverage can material.

めの成形法開発にも繋がる可能性がある。これらは非常に複雑な解析を要するが、飲料缶の成形自由度の向上、用途拡大のため、変形集合組織を考慮した開発は新しいアプローチとして今後取り組むべき課題としたい。

6. おわりに

飲料缶用アルミニウム合金板における集合組織の解析とその制御に関する考え方、および今後の課題を説明した。これまで多くの耳形状と集合組織に関する基礎研究や、材料・成形法の開発が成され、それらの積み重ねが現在の高品質な飲料缶の普及に貢献している。一方で、近年制定されたSDGs (Sustainable Development Goals) の達成に向けた取り組みとして、世界中で気候変動対策が推進されており、飲料缶のサプライチェーンでもよりCO₂排出量を削減し環境負荷を小さくすることが求められる。大きな課題として1) さらなる缶の軽量化^{1), 15)}、および2) 缶由来リサイクル原料 (Used Beverage Can : UBC等) の活用最大化¹⁶⁾があり、それらの技術開発が進んでいる(*2)。材料面の対策では、いずれも大量生産・安定供給が求められる飲料缶の成形を難しくする。例えば缶を薄肉軽量化するためには高い材料強度が必要になるが、冷間圧延の圧下率増加が避けられず材料の異方性が大きくなる。同時に靱性が低下し、割れの感受性も高くなる。また、リサイクル原料の配合比率を高くするために不純物元素の許容濃度を高くすると、同様の課題に直面する。最も環境負荷の小さい容器の一つとしてアルミ缶が選ばれ続けるために、これらの課題解決と製品化に材料・成形両面から取り組まなければならない。そのため新しい塑性加工の知見に対する期待は大きく、飲料缶用材料の分野においても上記の課題解決に繋がる集合組織の解析・活用を検討していく必要があると考えられる。

謝 辞

本解説の執筆にあたり、引用文献の著者の方々、並びに実験データ掲載に協力頂いた(株)UACJの池田幸将氏、吉田智徳氏、吉田日向氏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.

脚注*2

東洋製罐(株) : <https://tokyopack2021.tskg-hd.com/cbr/>

- 2) 野口雅敏：軽金属, **38** (1988), 414-425.
- 3) 馬場義雄：軽金属, **32** (1982), 261-273.
- 4) 鈴木 覚, 松本英幹, 田尻 彰, 村松俊樹：Furukawa-Sky Review, **1** (2005), 3-8.
- 5) 日比野旭：軽金属, **52** (2002), 530-535.
- 6) 田中宏樹, 伊川慎吾：軽金属, **62** (2012), 99-103.
- 7) Tanaka, H. & Ikawa, S.: Material Transactions, **53-11** (2012), 1852-1857.
- 8) 井上祐志, 山口正浩：軽金属, **70** (2020), 422-428.
- 9) 工藤智行, 田中宏樹：ふらすとす, **4** (2021), 222-226.
- 10) 碓井栄喜, 稲葉 隆：軽金属, **34** (1984), 317-324.
- 11) 土田 信, 田中宏樹：住友軽金属技報, **31** (1990), 268-282.
- 12) 村上博文, 浅井吉夫, 田中成典, 加納義範, 久米 治：軽金属, **68** (2018), 152-158.
- 13) 小林亮平, 工藤智行, 田中宏樹：軽金属, **69** (2019), 387-392.
- 14) 工藤智行, 小林亮平：特許第7111563号.
- 15) 横井 洋, 岡田峰光：住友軽金属技報, **54** (2013), 327-335.
- 16) 小出政俊, 鶴田淳人：神戸製鋼技報, **55** (2005), 75-80.



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 缶材料開発部

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**

Effect of High Purity Aluminum Foil Stocks for Electrolytic Capacitor on DC Etching Behavior*

Nobuo Osawa**

1. はじめに

アルミニウム電解コンデンサの構造をFig. 1に示す。耐電圧に応じた厚みの陽極酸化皮膜（化成皮膜）で覆われた陽極箔と陰極箔および電解液で構成され、各電極箔の静電容量は $C = \epsilon S/d$ （ C ：静電容量， ϵ ：誘電率， S ：表面積， d ：誘電体酸化皮膜の厚み）で示される。陽極箔は誘電体皮膜を形成するための陽極酸化電圧，すなわち化成電圧により高圧用（200 V以上）と低圧用（150 V以下）に分類される。高圧用では高い陽極酸化電圧で形成した厚い誘電体皮膜でもピットが埋まらないように，比較的大きな径のトンネルピットが直流エッチングにより形成される。一方，低圧用では微細な海綿状ピットが得られる交流エッチングにより表面

積の拡大が図られる¹⁾。陽極箔は三層電解法あるいは偏析純化法による99.98%以上のアルミニウム純度のものが一般的である²⁾。

直流エッチングでは高い静電容量を得るためにトンネルピットを箔表面に対し垂直方向に成長させる目的で高い立方体方位集積度を有する軟質箔が用いられ，結晶性酸化物やPbの表面偏析の制御によるピット分布の最適化が図られている。

本報では，高圧電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチング挙動と材料特性について述べる。

2. 直流エッチング時のピット発生ならびに成長挙動

直流エッチング初期のピット成長機構について解説する^{3),4)}。70℃，1.5 mol/dm³の塩酸中，200 mA/cm²で直流エッチングし，発生したピットを樹脂レプリカ法でSEM観察するとFig. 2に示すようなピット形成の過程が得られる。エッチング2～5 ms後までは半球状ピットが成長する(a～d)。7 ms後には半球状ピットの内部に新たな半球状ピットが形成し，さらに大きな丸みを帯びたピットへと変化する(e, f)。10 ms後には半立方体状ピットへと変換し(g)，先端部にファセットを有するピット(h)が方位性溶解によりトンネル状に成長する(i)。また，ピット核形成時にはFig. 3(a), (b)に示すように半球状ピットの(100)面とみられる部分から新たに別の半球状ピットが発生する溶解形態や(100)面の優先的溶解により取り残された非(100)面が観察される場合もある。50 ms直流エッチングして形

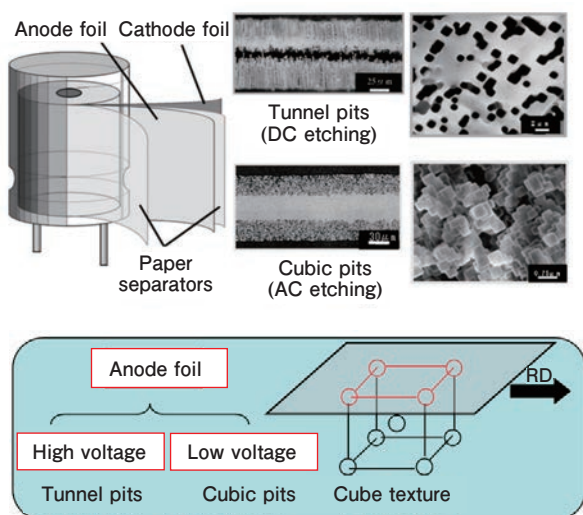


Fig. 1 Structure of the aluminum capacitor.

* 本稿の主要部分は，軽金属，73（2023），62-68に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 73 (2023), 62-68.

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

Flat Rolled, Foundry and Forged Products Development Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

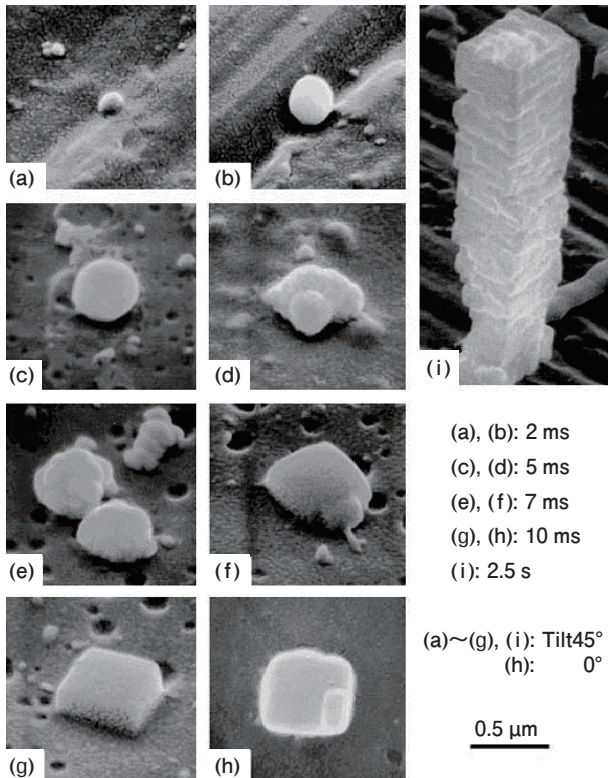


Fig. 2 Pit nucleation behavior during DC etching³⁾.

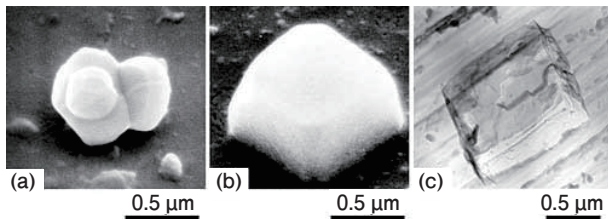


Fig. 3 SEM images of resin replicas showing clusters consisting multiple pits (a) and the rest of crystallographic dissolutions of (100) faces (b) caused by selective dissolution of (100) faces, and TEM image of passive film on the side walls and tip of pit (c)³⁾.

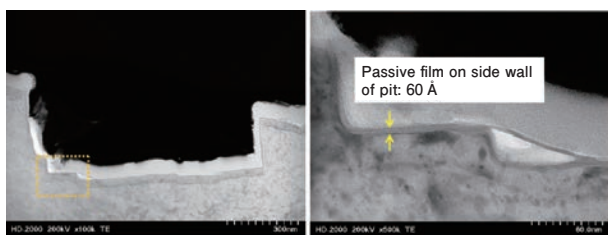


Fig. 4 TEM micrographs of the FIB cross section of the aluminum foil after 50 ms of DC etching.

成されたピットの表面皮膜TEM像をFig. 3 (c) に示す。半立方体状のピットの側壁と先端部の一部には皮膜が観察された。ピットの断面を集束イオンビーム (FIB) 加工してTEM観察したところ、Fig. 4に示すようにピット内部の不動態皮膜の厚みは約60 Åであった。

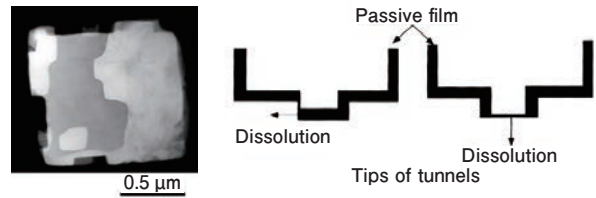


Fig. 5 TEM micrograph of the pit structure after 50 ms of DC etching⁵⁾.

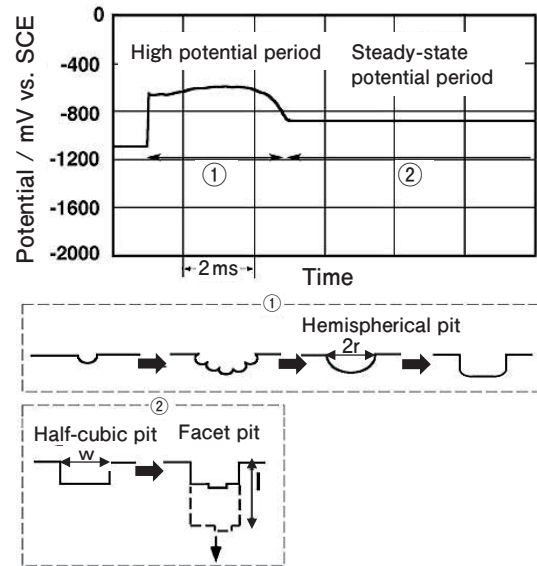


Fig. 6 Schematic diagram for changes in pit structures during nucleation and tunneling³⁾.

さらに、ピット形態をエレクトロ・ジェット研磨により作製した試料を用いてTEM観察したところ、Fig. 5のようなファセット溶解形態が観察された。図中の模式に示すように、ピット先端部ではファセット溶解が起こり、その結果、トンネル状にピットが成長する。したがって、ピット先端部で観察された膜はアルミニウムのトンネル溶解に伴い、ピット先端部の一部が溶解と不動態化を繰り返していることを示すものと言える⁵⁾。

直流エッチング初期の電位はFig. 6に示すように高電位領域①と定常期②から成る。高電位領域での半球状ピットの成長速度は式 (1) のようにアルミニウムイオンの拡散律速で示され、溶解反応は結晶方位に依存しない。

$$dr/dt = (i_L M) / (z \rho F) = (DC_s M) / (\rho r) \quad (1)$$

ピット成長が半立方体から開始することから、 w を半立方体ピットの幅とすると $r = w/2$ となり、式 (2) が成り立つ。

$$w/2 = \sqrt{(2DC_s M t) / \rho} \quad (2)$$

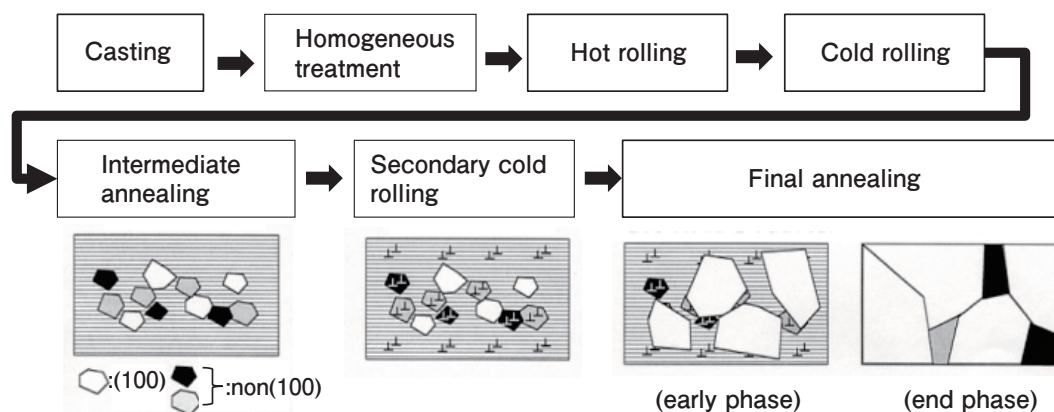


Fig. 7 Growth of cube texture during manufacturing process¹⁰⁾.

ここで, C_s : 塩化アルミニウムの飽和濃度 (mol/cm^3), D : 電解液中のアルミニウムの拡散係数 (cm^2/s), i_l : 局部電流密度 (A/cm^2), r : ピット半径 (cm), z : アルミニウムの化学当量, M : 原子量, ρ : 密度 (g/cm^3), t : 時間 (s), F : ファラデー定数を示す。

定常期でのトンネルピット成長は i : 電流密度, l : トンネルピット長さとする式 (3) で示される。

$$dl/dt = (M/z\rho F)i \quad (3)$$

ピット成長速度は電解液温が一定のとき, ピット発生数によらずほぼ一定であり, エッチング初期のピット発生数はピット成長速度に影響を及ぼさず, ピットサイズのみを変化させる。トンネル成長速度は高温ほど高く, アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは約 63 kJ/mol (約 15 kcal/mol) であり, ピッティングポテンシャルを示す電位で定常的な溶解反応が起こる^{3), 6)}。

トンネルピット内部における溶解反応は塩化アルミニウムの生成と加水分解であり, 塩化物イオンが濃縮した低い pH の状態でトンネルピットの成長が進行している。トンネルピットの成長は限界長さで停止し, その長さは高温ほど, あるいはピット径が小さいほど短くなる^{6), 7)}。トンネル成長はピット先端の塩化アルミニウム濃度が飽和状態に達すると, 停止するものと考えられている⁸⁾。また, 塩酸中への硫酸添加濃度の増加により, トンネルピットの径は小さくなり, 限界長さは短くなる⁹⁾。

3. 材料特性とエッチング挙動

3.1 立方体方位集積度の影響

高圧箔ではトンネルピットが (100) 面に対し垂直方向に成長するために, 立方体方位集積度が静電容量に

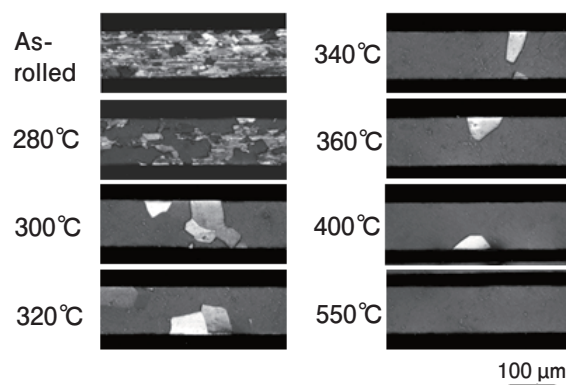


Fig. 8 Growth of cube texture during annealing (Cross-sectional observations with polarization microscope)¹⁰⁾.

大きな影響を及ぼす。高圧箔の製造プロセスにおける立方体方位形成機構を Fig. 7 に示す。 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, 非立方体方位を抑制しながら最終焼鈍で (100) 方位粒を成長させる。最終焼鈍時の立方体方位の成長を偏光ミクロ組織で断面方向から観察した結果を Fig. 8 に示す。黒みを帯びた部分が立方体方位粒であり, 焼鈍温度の上昇に伴い成長する。立方体方位集積度を示す (100) 面占有率は焼鈍温度の上昇とともに増加し, Fig. 9 に示すように 450°C 以上ではほぼ一定となる。

550°C で 6 h 焼鈍した高圧箔 ($120 \mu\text{m}$) の表面を EBSD 解析した。その結果を Fig. 10 (a) に示す。結晶組織は $200 \mu\text{m}$ 以下の立方体方位に近い結晶粒の集合体から成ることがわかる。この高圧箔を 80°C , $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 塩酸- $3 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 硫酸の電解液中で直流エッチングを行った後, 過塩素酸-エタノール中で片面 $12 \mu\text{m}$ を電解研磨して除去し, EBSD 解析を実施した。解析結果ならびに同視野の表面ピット形態を Fig. 10 (b) に示す。立方体方位からの回転角度とピット密度, ピット占有面積

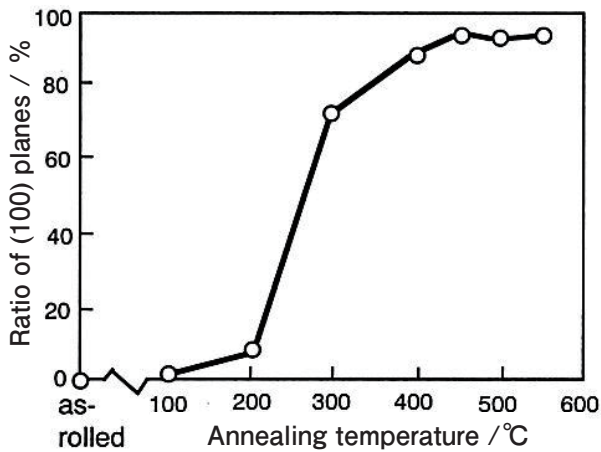
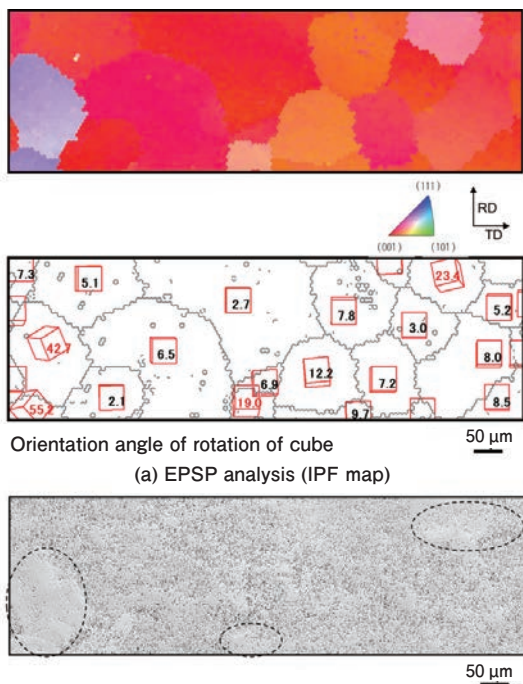


Fig. 9 Relation between annealing temperature and ratio of (100) planes¹⁰⁾.



(b) SEM image of distribution of pits after electrochemical polishing

Fig. 10 Orientation angle of rotation of cube texture and SEM image of distribution of pits after electrochemical polishing¹⁰⁾.

率の関係はそれぞれFig. 11 (a), (b) に示すとおりであり、理想的立方体方位からの方位差が大きくなると、直線的にピット密度ならびにピット占有面積率は低下する。高圧箔で高容量を得るために高い立方体方位集積度が必要とされるのはこのような理由によるものである。

3.2 結晶性酸化物による酸化皮膜欠陥の影響

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔 (99.99% Al ベース) の直流エッチング挙動に及ぼす結晶性酸化物の影響と Mg 含有率 (1 ~ 123 ppm) および Ar 焼鈍温度 (260 ~ 575 °C) の変化に伴う酸化皮膜中の結晶粒子の存在形態を調べた。Fig. 12 の TEM 像に示すように、高

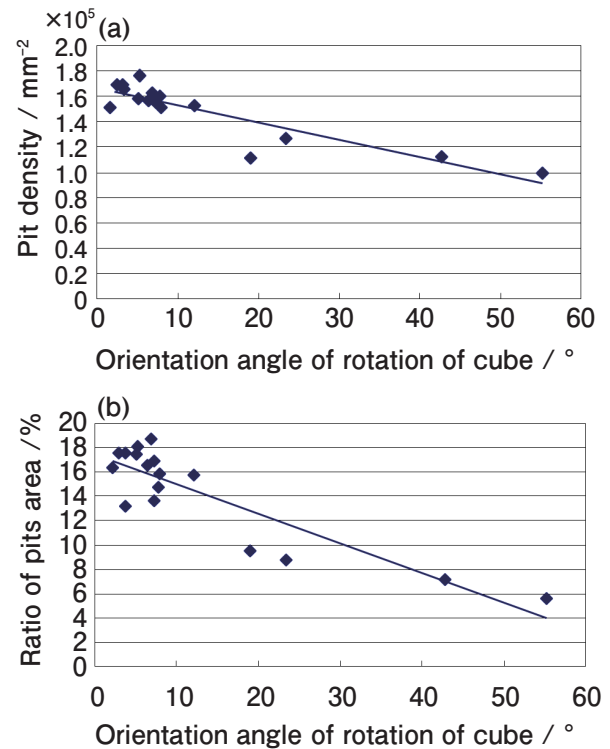


Fig. 11 Relation between orientation angle of rotation of cube texture and (a) pit density and (b) ratio of pits area¹⁰⁾.

圧箔の酸化皮膜中には 0.3 μm 以下の結晶性酸化物粒子 (γ - Al_2O_3 および MgAl_2O_4) が圧延による突起部近傍に多く存在し (a), (c), (d), エッチング時にはこれらの粒子の周りにピットが形成される (b)。焼鈍温度が 575 °C の場合、アルミニウム箔の Mg 含有率が 1 ppm では酸化皮膜中に γ - Al_2O_3 が形成され、Mg 含有率が 1 ppm を越えると MgAl_2O_4 が形成される。Mg 含有率が 123 ppm の場合、酸化皮膜中に MgAl_2O_4 が存在するようになる温度は 445 °C と低温側へシフトする⁵⁾。515 °C で 30 min の熱処理を行うと電解研磨により生じる隆起部近傍の無定形酸化皮膜に酸素分子が容易に拡散することができるクラックが発生するため、この部分で酸素分子とアルミニウム素地が直接、反応することにより γ - Al_2O_3 が形成されることが知られている¹¹⁾。クラックの原因は酸化皮膜とアルミニウムの膨張係数の差による圧縮応力であるとされており、圧延方向に沿って結晶性酸化物粒子が多数分布するのは、同様なことが原因であると考えられる(e)。

Fig. 13 に示すように約 0.2 μm の γ - Al_2O_3 粒子が多数分布する試料表面にはエッチング開始 50 ms 後にほとんどの粒子の周りに半立方体状ピットが形成され、 γ - Al_2O_3 粒子が圧延方向に沿って近接する部分には、ピット同士の合体部が TEM により観察される。従って、ピットが合体することなくピット数を増加させるためには、ピット

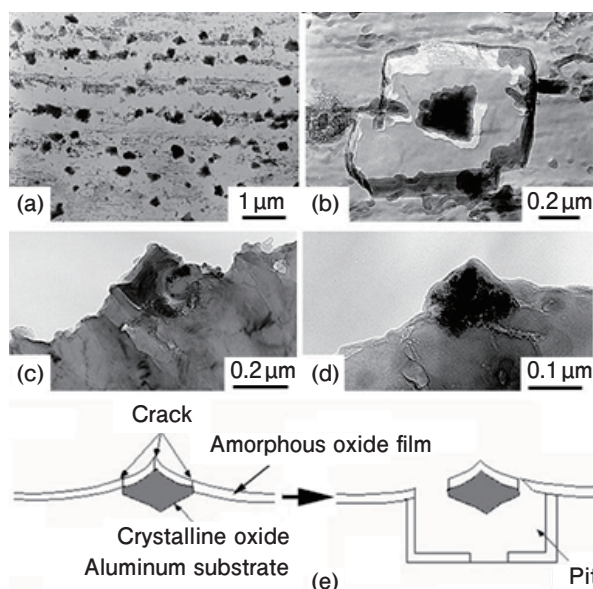


Fig. 12 Crystalline oxide particles and the pit around the crystal after 50 ms of DC etching. (a)-(c): MgAl_2O_4 , (d): $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (e): Schematic diagram of nucleation of pit around crystalline oxide particle (Cross section of unetched foil and initial etched foil)⁹⁾.

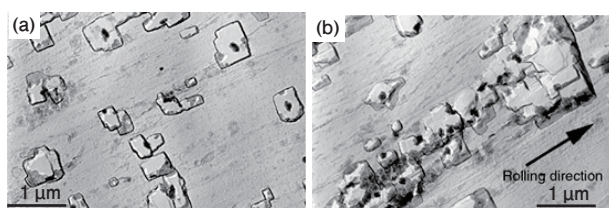


Fig. 13 TEM images of pit distribution after 50 ms etching. (a) Pits around $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals and (b) cluster of pits along the rolling direction⁹⁾.

開始点として作用する結晶性酸化粒子の分布状態をMg含有率や焼鈍雰囲気中の酸素分圧¹²⁾、さらには圧延により生ずる表面の突起部、すなわち表面形態によって制御することが必要である。

3.3 微量元素の影響

3.3.1 添加元素と静電容量

高圧箔では直流エッチングで一度発生したピットがそのままトンネル状に成長し続けるため、固溶限が少なく低融点の金属元素は微量の添加でも焼鈍により表面偏析¹³⁾を生じ、エッチング性に大きな影響を及ぼす。

Si7 ppm, Fe15 ppm, Cu50 ppmの高純度地金にPbならびにSnをそれぞれ添加したアルミニウム箔を用いて、320~560℃でアルゴンガス雰囲気中で焼鈍後、80℃、1 mol/dm³塩酸-3 mol/dm³硫酸の電解液中で直流エッチングし、静電容量を測定した結果をFig. 14に示す。Pb添加箔の場合、その添加量にかかわらず静電容量は

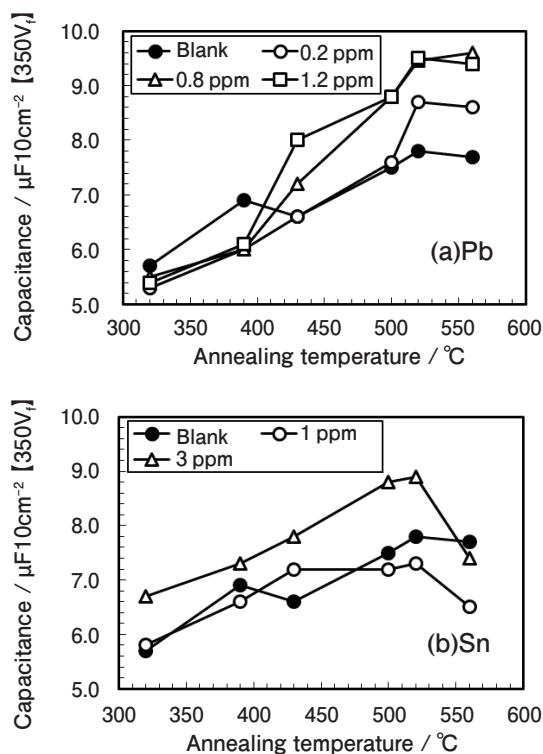


Fig. 14 Effects of annealing temperature on capacitance of aluminum foils containing (a) Pb and (b) Sn, respectively (80℃, 1 mol/dm³ HCl, 3 mol/dm³ H₂SO₄)¹⁴⁾.

焼鈍温度の上昇とともに増加し、520~560℃で高い値を示す。とりわけ、添加量が0.8 ppmおよび1.2 ppmの場合に高い静電容量が得られる。Sn添加箔については、3 ppmの添加で560℃を除く全ての温度範囲においてblankよりも高い静電容量が得られ、520℃で最高値を示す。Pb添加材やSn添加材を高温で焼鈍するとエッチング後に高い静電容量が得られたのは、(100)面占有率の増加¹⁰⁾に加え、各元素の表面偏析によるものと考えられる。

3.3.2 Pbの表面偏析

Pbの分布状態はFE-SEMを用い、低加速電圧(1.7 kV)のBSE像で観察することができる¹⁶⁾。その一例をFig. 15に示す。試料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ならびに5ppm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である。箔表面のin-lens像(a)と同視野のBSE像(b)の対比により、高いコントラストの微粒子((b)矢印)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)楕円棒)に多く分布することが確認される。Pb含有量5 ppmのサンプルのBSE像で観察された微粒子((c)矢印)をEDS分析するとPbが検出される。

Pb含有量0.6 ppmのアルミニウム箔の表面を低加速

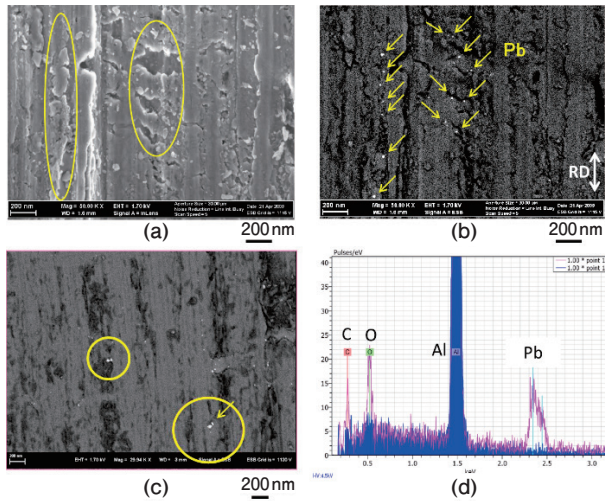


Fig. 15 SEM images of Pb particles on the surface of aluminum foils containing (a) and (b) 0.6 wt-ppm and (c) and (d) 5 wt-ppm Pb. (a) In-lens SE (1.7 kV), (b) and (c) BSE (1.7 kV) and (d) EDS spectra¹⁵⁾.

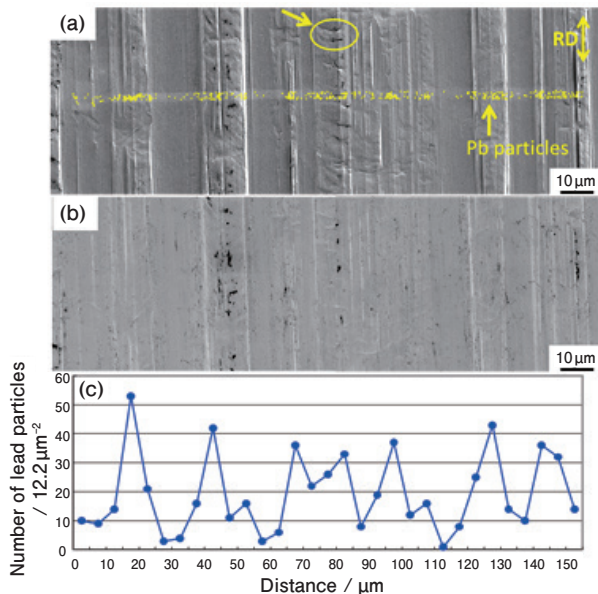


Fig. 16 SEM images of Pb particles on the surface of aluminum foils containing (a) and (b) 0.6 wt-ppm and (c) and (d) 5 wt-ppm Pb. (a) In-lens SE (1.7 kV), (b) and (c) BSE (1.7 kV) and (d) EDS spectra¹⁵⁾.

電圧 (0.66 kV) で撮影した SEM 像を **Fig. 16**(a) に示す。表面は帯状の隆起部と平滑部が混在し、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る。同視野の in-lens 像 (1.7 kV) 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輝度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い (b)。Pb 微粒子の分布状態は隆起部と平滑部から成る圧延表面の形態に対応するように、Pb 微粒子数は約 30 μm の周期で増減を繰り返す (c)。

FIB 加工で得られた Pb 含有量 0.6 ppm のアルミニウ

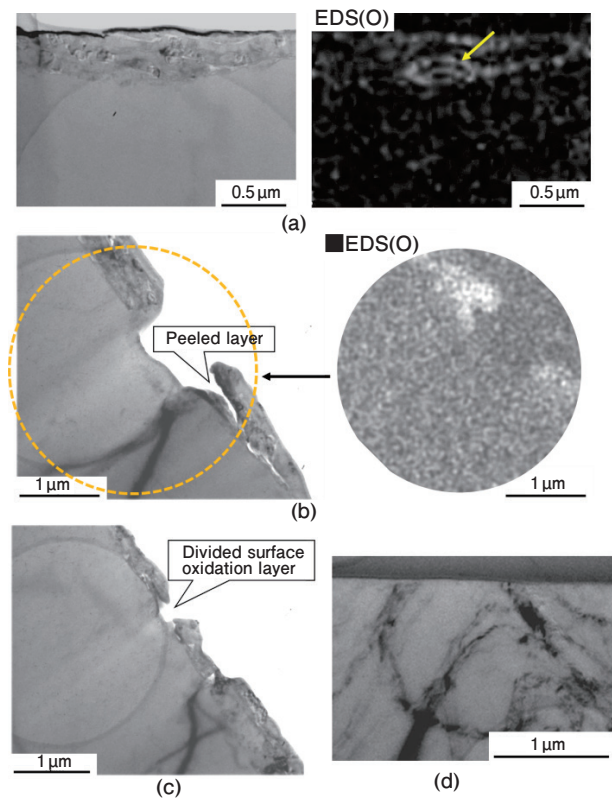


Fig. 17 TEM images of the FIB cross-sections of the aluminum foil containing 0.6 wt-ppm Pb. (a) Cross-sectional image and EDS O map, (b) peeled layer and EDS O map, (c) divided surface oxidation layer, and (d) metallographic image beneath flat area of surface morphology¹⁵⁾.

ム箔の断面試料を TEM 観察すると、**Fig. 17** (a) に示すように表層から深さ 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（以下、表面酸化層という）が観察され、EDS 面分析で層状に酸素が検出される（(a) 矢印）。表面酸化層には剥離部 (b) や分断部 (c) も観察され、EDS 面分析では表面酸化層全体から酸素が検出される。分断による亀裂の直下においてはアルミニウム素地が露出している。また、平滑部直下の断面の TEM 組織には高密度転位帯やセル状組織のような転位¹⁷⁾は観察されなかった (d)。

Pb 含有量が 8.2 ppm のアルミニウム箔の隆起部断面を圧延方向に対し直角方向に Cross Section Polisher (CP) で加工すると、**Fig. 18** に示すように Pb 微粒子が表面酸化層の亀裂近傍 (c) や層内の空隙、さらにはアルミニウム素地と表面酸化層の界面 (d) に分布する様子が FE-SEM BSE 像でとらえられる。Pb 微粒子は (b) に示したように平滑部では観察されていない。

Pb 含有量 0.6 ppm のアルミニウム箔を用い、80 $^{\circ}\text{C}$ 、1 mol/dm³ 塩酸-3 mol/dm³ 硫酸の電解液中にて電流密度 250 mA/cm² の直流で 100 ms~30 s 間エッチングすると、**Fig. 19** に示すように時間とともに隆起部の溶解

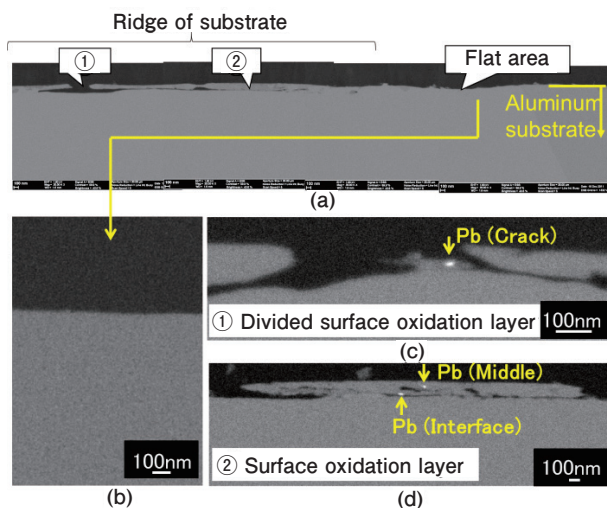


Fig. 18 SEM images of the cross-sectional BSE image of the aluminum foil containing 8.2 wt-ppm Pb. (a) Surface perpendicular to the rolling line, (b): basis metal under flat area, and (c) and (d) surface oxidation¹⁵⁾.

が進行し、エッチング領域は全面へ拡大するが、平滑部の一部では溶解が遅延する (a)。(a) の破線で示した試料の化成皮膜レプリカをSEM観察すると、平滑部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より明瞭となる (b), (c)。

Pb含有量0.6 ppmアルミニウム材の熱間圧延板(厚さ4 mm)と冷間圧延の途中材(厚さ0.4 mm)の断面をTEMならびにSEMで観察した。**Fig. 20**に示すように両材料の表層には0.2~0.5 μm 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層から成る構造を呈していた (b), (c)。(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。

熱間圧延板から製品箔までの各工程における採取サンプルの表面を加速電圧3kVで酸素についてEDS面分析すると、**Fig. 21**に示す結果が得られる。**Fig. 7**に示した箔製造工程のうち、(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る。このことから、熱間圧延板に存在する表面酸化層は冷間圧延を経て製品箔に至るまで、圧延ロールとの接触の影響を受けながらも筋状に残存するものと考えられる。

最終焼鈍前後の製品箔(0.13mm^t)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. 22** (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。

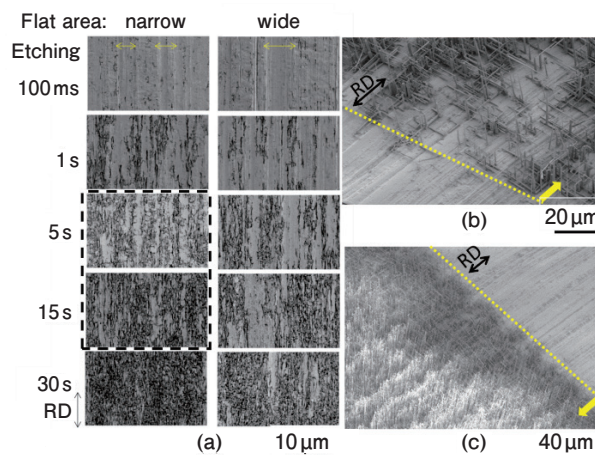


Fig. 19 SEM images of surface dissolutions of aluminum foils containing 0.6 wt-ppm Pb after DC etching for (a) 100 ms to 30 s and 40 V anodic oxide film replicas (tilt 45°) formed at 50 mA cm⁻² in 0.8mol dm⁻³ of ammonium adipate electrolyte at 85 °C after DC etching for (b) 5 s and (c) 15 s (arrows indicate etching areas)¹⁵⁾.

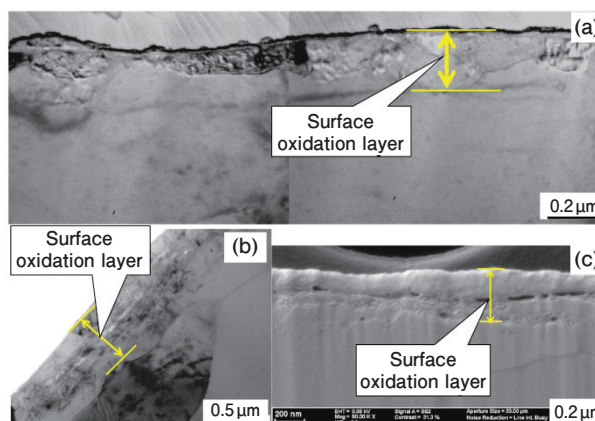


Fig. 20 TEM images of the FIB cross-sections of the aluminum sheet containing 0.6 wt-ppm Pb after hot rolling (a) 4 mm^t and cold rolling (b) and (c) 0.4 mm^t. (a) and (b) TEM images and (c) SEM images¹⁵⁾.

以上の結果から、表面酸化層は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¹⁸⁾に起因するものであり、最終焼鈍時にはPbの集積サイトとなることが明らかになった。

4. おわりに

高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔のエッチング性は立方体方位集積度、酸化皮膜欠陥、微量成分等、多くの材料特性によって変化する。このため、高容量化を目的とした工業的な製造プロセスの制御は材料メーカーにとっては重要な課題である。これまでに

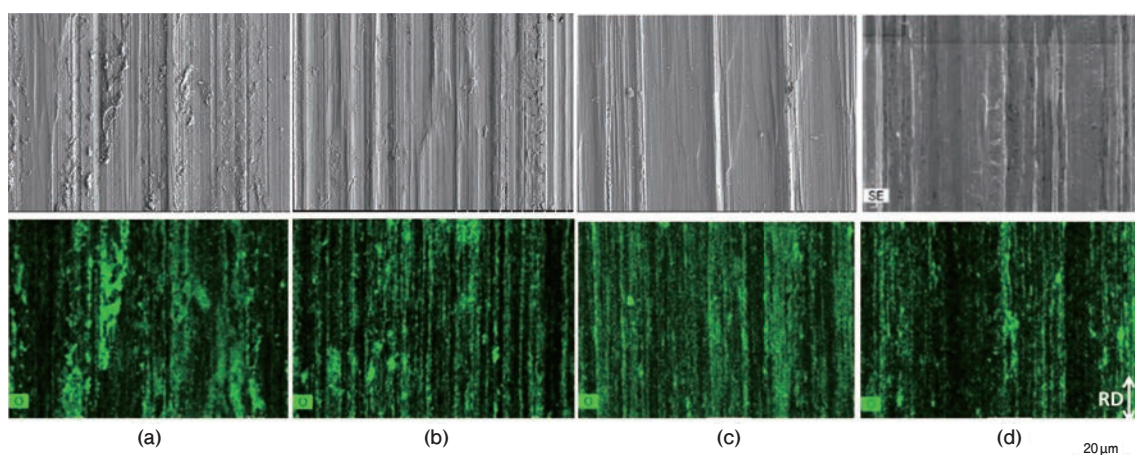


Fig. 21 SEM images and EDS oxygen distribution maps (3 kV) for the aluminum sheets containing 0.6 wt-ppm Pb after various stages: hot rolling (a: 4 mm^t), cold rolling (b: 1 mm^t, c: 0.4 mm^t) and final rolling for foil after final annealing (d: 0.13 mm^t)¹⁵⁾.

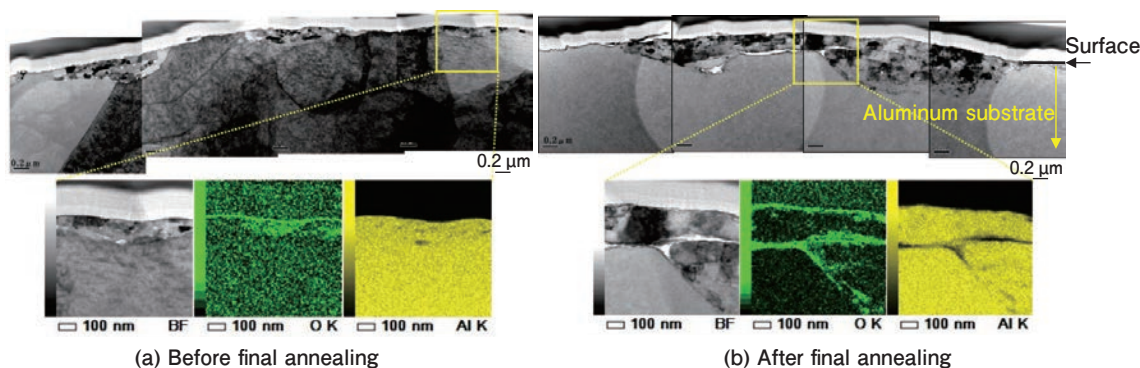


Fig. 22 TEM images of the FIB cross-sections and EDS O and Al maps of the aluminum sheet containing 0.6 wt-ppm Pb. (a) Before final annealing and (b) after final annealing¹⁵⁾.

述べてきた材料特性の解析で得られた知見が圧延材料の表面に関する理解、さらにはアルミニウム電解コンデンサの高性能化の役に立てれば幸いである。

参考文献

- 1) 工藤忠人：表面技術便覧，表面技術協会編，日刊工業新聞社，(1998)，614-622.
- 2) 三久保滋：アルミニウム，**4** (1997)，438-445.
- 3) N. Osawa and K. Fukuoka: Corros.Sci., **42** (2000), 585-597.
- 4) 大沢伸夫，福岡 潔，田部善一：表面技術，**42** (1991)，437-440.
- 5) 大沢伸夫，福岡 潔：表面技術，**50** (1999)，643-647.
- 6) R.S. Alwitt, H. Uchi, T.R. Beck and R.C. Alkire: J. Electrochem. Soc., **131** (1984), 13-17.
- 7) 牧野英司，矢島宇生，菅沼榮一：精密工学会誌，**55** (1989)，1633-1638.
- 8) K. Hebert and R. Alkire: J. Electrochem. Soc., **135** (1988)，2146-2157.
- 9) 日比野淳，玉置充宏，渡辺吉章，沖 猛雄：軽金属，**42** (1992)，440-445.
- 10) 小原共平，大沢伸夫：表面技術協会第28回ARSコンファレンス予稿集，(2011)，14-21.
- 11) K. Shimizu, R.C. Furneaux, G.E. Thompson, G.C. Wood, A. Gotoh and K. Kobayashi: Oxid. Met., **35** (1991), 427-439.
- 12) R. Grauer und P. Schmoker: Werkst. Korros., **27** (1976), 769-774.
- 13) K. Arai, T. Suzuki and Atsumi: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), 1667-1671.
- 14) 大沢伸夫，日比野淳：住友軽金属技報，**44** (2003)，12-18.
- 15) 大沢伸夫，富野麻衣，林 知宏，上田 薫，本居徹也：表面技術，**73** (2022)，504-511.
- 16) K. Shimizu, T. Mitani: A new world of scanning electron microscopy, The Nikkan Kogyo Publishing Production Co. Ltd., (2008), 10-12.
- 17) 川井正彦，山田和広，梅崎智典，小西 章，渡辺英雄，美浦康宏：軽金属，**54** (2004)，211-217.
- 18) 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.



大沢 伸夫 (Nobuo Osawa)
株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 板・鋳鍛製品開発部，
博士 (工学)

アルミニウム合金板の成形加工特性*

八野 元信**

Characteristics and Formability of Aluminum Alloy Sheets*

Motonobu Hachino**

1. はじめに

アルミニウム合金は、軽量で高強度を得ることができ、耐食性、表面処理性、加工性、導電性、熱伝導性、低温特性などに優れることから、輸送機用材料、宇宙・航空機用材料、建築用材料、家庭用品など、幅広い用途で使用されている。特に最近では、脱炭素社会の実現に向けて、アルミニウム合金の軽量化効果やリサイクル性が着目されており、今後も使用量の拡大および用途の拡大が期待されている。

近年、自動車においても、車体軽量化による燃費向上や運動性能向上などを目的にアルミニウム合金板の使用量が増えているが、置換元材料である軟鋼板に比べると成形加工特性が劣るため、難成形材料とされている。材料を成形加工する上で、その特徴や特性を把握しておくことは重要と考える。そこで、本稿ではアルミニウム合金板の特徴および成形加工特性について、軟鋼板と比較しながら解説する。

2. アルミニウム合金板の特徴

2.1 アルミニウムの物理的性質

純アルミニウムおよび純鉄の物理的性質を Table 1¹⁾ に示す。アルミニウムの密度は約2.7g/cm³であり、鉄(約7.87g/cm³)の約3分の1であるため、張り剛性を等価とした場合、鉄部品に比べて重量を約2分の1に削減できる。一方、アルミニウムの縦弾性係数(ヤング率)は約70GPaであり、鉄(約211GPa)の約3分の1であるため、成形後のスプリングバック(ゴア)が大きく、形状凍結性を得難い。また、熱を利用した成形を想定した場合、アルミニウムの熱伝導度は約238W/m・℃で

Table 1 Physical properties of aluminum and iron¹⁾.

	Aluminum	Iron
Atomic weight	26.98	55.85
Atomic number	13	26
Crystal structure	face-centered cubic (fcc)	body-centered cubic (bcc)
Density (g/cm ³)	2.7	7.87
Coefficient of thermal expansion (/℃)	23.5×10 ⁻⁶	12.1×10 ⁻⁶
Melting point (℃)	660	1536
Specific heat capacity (J/kg・℃)	917	456
Thermal conductivity (W/m・℃)	238	78.2
Modulus of elasticity (GPa)	70.6	211.4

あり、鉄(約78W/m・℃)の約3倍であるため、熱し易く、冷め易い。また、アルミニウムの線膨張係数は約23.5×10⁻⁶/℃であり、鉄(約12.1×10⁻⁶/℃)の約2倍であるため、温度変化に対する寸法の変化が大きくなる傾向がある。

2.2 アルミニウム合金板の種類と質別

アルミニウム合金は、板材や押出材に用いられる展伸用合金と鋳物用合金に分けられる。展伸用合金については、JIS規格で個々のアルミニウム合金に記号(JIS H0001)をつけており、その合金の種類や製品形状、質別(製造条件の概略)が分かるようになっている。アルミニウム合金の分類を Fig. 1に、材料記号の意味を Fig. 2に示す。合金分類の第1位の数字は合金系を示す。純アルミニウムでは1を用い、1000系と呼ばれる。第1位が2～8の数字の場合、添加元素による合金系を示し、2000 (Al-Cu, Al-Cu-Mg) 系、3000 (Al-Mn) 系、

* 本報の主要部は素形材 64-2 (2023), 8-14 に掲載。
Main parts of this review has been published in SOKEIZAI 64-2 (2023), 8-14.

** (株) UACJ 板事業本部 福井製造所 製品技術部
Product Design & Technology Department, Fukui Works, Flat Rolled Products Division, UACJ Corporation.

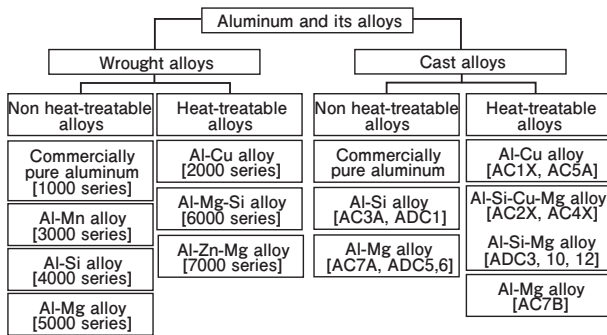


Fig. 1 Classification of aluminum and its alloy.

A 5052P-H34

Temper designation number.
Figure of goods,
P:Plate, B:Bar, T:Tube, W:Wire, S:Shape
Alloy number;
first digit shows alloy series.
Letter "A" for aluminum and its alloys.

Fig. 2 Wrought aluminum designation system.

4000 (Al-Si) 系, 5000 (Al-Mg) 系, 6000 (Al-Mg-Si) 系, 7000 (Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu) 系, 8000 (その他合金) 系のアルミニウム合金を表す。

アルミニウム展伸材では, 1000, 3000, 4000, 5000 系を非熱処理型合金, 2000, 6000, 7000系を熱処理型合金として区別する。アルミニウム合金は冷間加工度や種々の熱処理により, 強度, 成形性, 耐食性などの様々

な性質を調整することができる。製造条件を適切に選定し, 所定の性質を得ることを調質といい, 調質の種類を質別という。質別記号には F, O, W など単独で用いられるものと, H や T のようにその後に数字を伴って用いられるものがある。非熱処理型合金は主に冷間加工度の調整によって強度を得るため, F, O, H のいずれかが用いられる。一方, 熱処理型合金は溶体化処理, 人工時効処理によって強度を得るため, F, O, W, T のいずれかが用いられる。Fig. 3 にアルミニウム合金の製造条件と質別記号の関係, 各質別記号の意味を示す。

2.3 アルミニウム合金板の機械的性質

Table 2²⁾ に代表的なアルミニウム合金板および軟鋼板の機械的性質を示す。アルミニウム合金板は軟鋼板と比較して, 全伸び (特に局部伸び) および r 値が小さく, これらがプレス成形性に劣る理由として挙げられる。加工硬化指数 (n 値) は, 軟鋼板よりも高い値を有する合金-質別もあるが, ひずみ量に対して一定の値を取らず, 高ひずみ域では低下することが多い。高ひずみ域における n 値の低下は, 動的回復による加工硬化能の低下を意味し, 全伸びが小さくなる理由として挙げられる。また, アルミニウム合金板のひずみ速度感受性指数 (m 値) は, ほとんどゼロか 5000 系では負の値であるのに対して, 軟鋼板の m 値は 0.015 程度である³⁾。軟鋼板の場合, 塑性不安定以降において拡散くびれにより変形領域が局在化して局所的にひずみ速

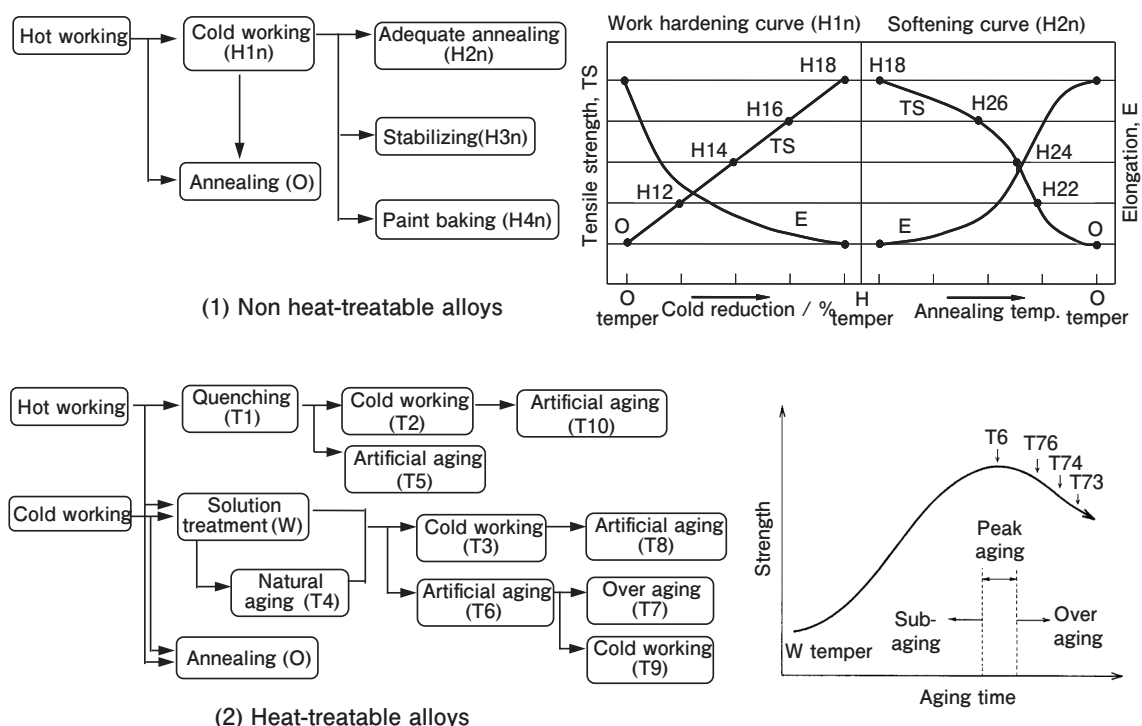
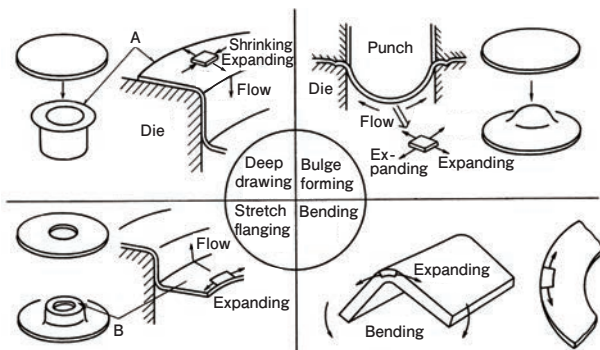


Fig. 3 Relations between production procedures and temper designations with properties diagram for wrought aluminum alloys.

Table 2 Mechanical properties of aluminum alloy sheets²⁾.

Alloy-Temper	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Total elongation (%)	Uniform elongation (%)	Local elongation (%)	n-value	r-value
1100-O	94	32	43.3	33.3	10.0	0.29	0.85
1100-H24	143	140	10.0	—	—	—	—
3004-O	175	62	26.5	22.0	4.5	0.28	0.71
3004-H24	220	181	9.0	7.8	1.3	0.12	0.70
5052-O	210	106	27.5	25.3	2.3	0.32	0.74
5052-H24	263	212	17.5	14.0	3.5	0.13	1.05
5182-O	261	121	29.8	27.0	2.8	0.32	0.61
5182-H24	337	255	13.8	12.5	1.3	0.13	0.75
6061-O	124	44	31.0	25.8	5.3	0.28	0.66
6061-T4	276	190	24.0	20.8	3.3	0.20	0.74
SPCE*	306	185	44.8	22.3	22.5	0.21	2.00

* Steel plate cold deep drawn extra

**Fig. 4** Four elements of press forming and characteristics of material deformation⁴⁾.

度が増加しても、変形抵抗が大きくなり周辺部が変形を受け持つことで局部くびれの発生が遅れるため、局部伸びが大きいと考えられる。一方、アルミニウム合金板材は、 m 値が低いため、変形領域が局在化すると周辺部で変形を受け持てず、局部くびれの発生が早くなるため局部伸びが小さいと考えられる。

また、同じ合金では軟質材（O材）と比較して、半硬質材（H24材）の方が強度は高く、伸びは低下する。これは、H24材では冷間加工により導入されたひずみが残存しているためである。

3. アルミニウム合金板のプレス成形性

板材のプレス成形は**Fig. 4**⁴⁾に示す4種類に分類することが出来る。それぞれの特徴については後述するが、いずれの成形区分においても、アルミニウム合金板は軟鋼板と比較して課題が多い。そのため、今も尚、各成形区分における割れの発生メカニズム解明や成形性改善に向けた研究・開発が行われている。

3.1 深絞り成形

深絞り成形はフランジ部における円周方向の縮み変

形と半径方向の伸び変形が主要な変形である。円筒深絞り成形の場合、フランジ部における円周方向の縮み変形からなる絞り変形により、パンチ肩部には垂直応力が作用するが、これが材料強度より大きい場合、パンチ肩部近傍で破断が生じて深絞り成形の限界となる。従って、フランジ部の縮みフランジ変形抵抗を低下させるか、材料強度を向上させることで深絞り性が改善される。深絞り性の指標としては、円筒深絞り成形において、破断することなく素板を最後まで絞り込める最大の絞り比（素板直径／パンチ直径）を限界絞り比（LDR, Limiting Drawing Ratio）という。各種アルミニウム合金板の限界絞り比を**Fig. 5**²⁾に、限界絞り比と r 値の関係を**Fig. 6**²⁾に示す。アルミニウム合金板の限界絞り比は2.0前後であり、同じ成形条件の軟鋼板（SPCE）と比較して0.3～0.4低い値である。軟鋼板では限界絞り比と r 値との相関が高いと言われているが、アルミニウム合金板では r 値自体が大きく変化しないこともあり、一般には限界絞り比との相関は認められない。

近年、圧延時の温度やロール周速などを制御することにより、アルミニウム合金板の r 値を改善する研究が行われている。小山らは温間異周速圧延を施した6000系アルミニウム合金板について深絞り性を調査し、**Table 3**⁵⁾の通り、アルミニウム合金板においても r 値を高くすることによって限界絞り比が向上することを報告している。

3.2 張出し成形

張出し成形はパンチ頭部に接した材料に伸び-伸び変形を与える成形方法で、成形の進行とともに材料の表面積は増加し、板厚は減少する。各種アルミニウム合金板の限界張出し高さを**Fig. 7**²⁾に示す。全てのアルミニウム合金板において、H24材およびT4材よりもO材

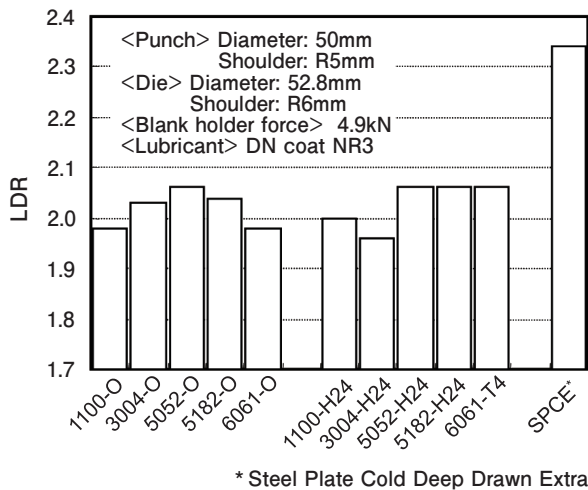


Fig. 5 Limiting drawing ratio (LDR) of various aluminum alloy sheets²⁾.

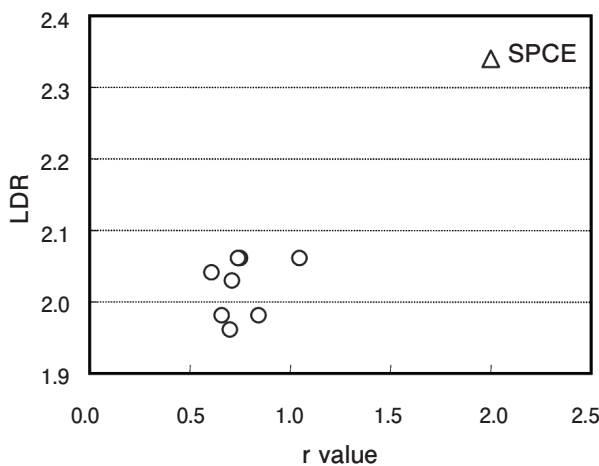


Fig. 6 Relationship between limiting drawing ratio (LDR) and r value²⁾.

Table 3 Mechanical properties of asymmetric warm-rolled and conventional cold-rolled sheets⁵⁾.

Asymmetric ratio	Tensile direction	Tensile strength (MPa)	0.2% yield strength (MPa)	Elongation (%)	r-value	LDR
250% (warm)	0°	228	115	29	0.97	2.24
	45°	232	112	31	1.41	
	90°	238	119	30	1.13	
	Average	233	115	30	1.23	
100% (cold)	0°	231	120	28	0.73	2.06
	45°	230	118	29	0.50	
	90°	230	118	27	0.75	
	Average	230	119	28	0.62	

の方が高い張出し性を示す。1100-Oは軟鋼板と同等の張出し性を有する。限界張出し高さと機械的性質（耐力、引張強さ、伸び、 n 値、 r 値）との相関を調べると、伸びと正の相関が認められると報告されている。全伸びと限界張出し高さの関係をFig. 8に示す。

近年、結晶塑性論を用いた数値解析により、成形限界線図 (FLD) には集合組織が大きく影響を及ぼすこと

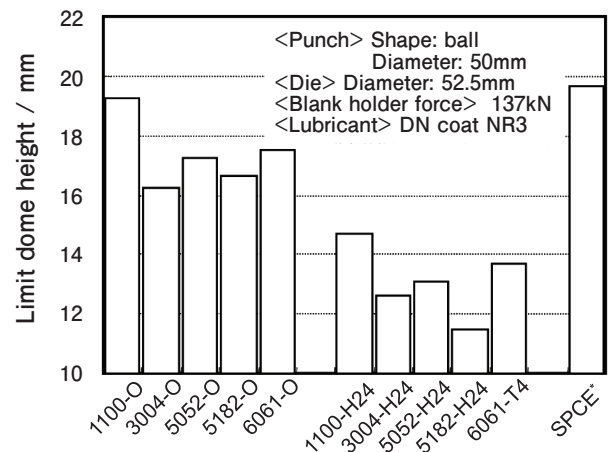


Fig. 7 Limit dome height of various aluminum alloy sheets²⁾.

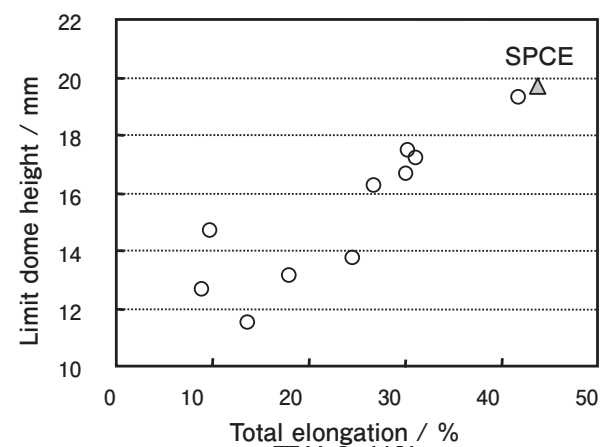


Fig. 8 Relationship between limit dome height and total elongation²⁾.

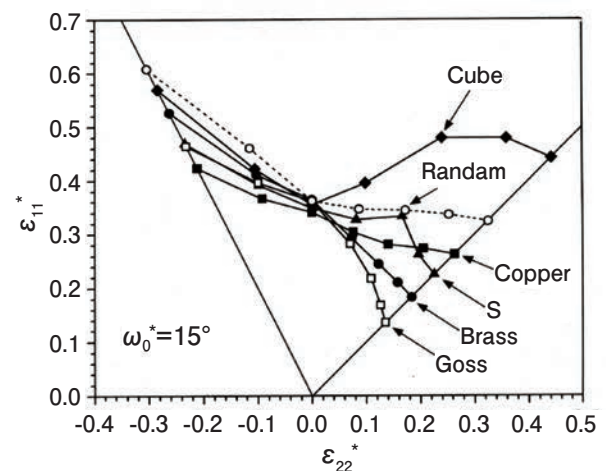
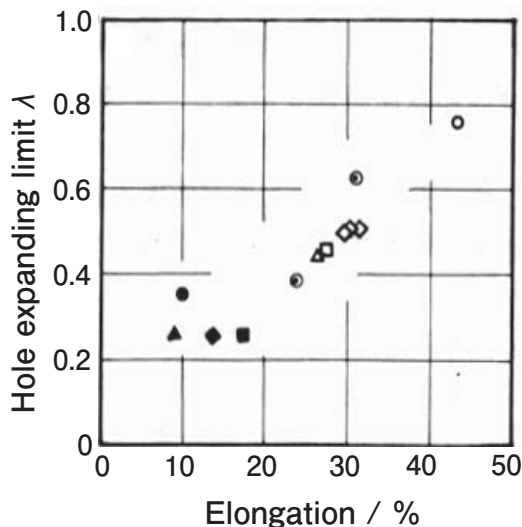


Fig. 9 Comparison of computed forming limit diagrams (FLDs) for the five texture components⁹⁾.

が分かってきている。各結晶方位の成形限界線図 (FLD) をFig. 9⁶⁾に示す。吉田らはCube方位に高集積したアルミニウム合金板で高い張出し性が得られることを報告している。

3.3 伸びフランジ成形

伸びフランジ成形は素板の端部を周方向に伸ばす成形方法であり、代表例としては、素板の穴に穴より大きなパンチを押し込んで穴縁をパンチに沿わせて広げる穴広げ成形がある。伸びフランジ成形性の評価指標としては、限界穴広げ率 $\lambda = (d_1 - d_0)/d_0$ (d_0 : 加工前の穴径, d_1 : 穴縁のクラックが素板板厚を貫通した時の穴径)が用いられる。穴広げ成形における穴縁端部の応力状態は、穴縁方向(円周方向)に引張応力が発生し、半径方向応力はほぼゼロであるため、単軸引張変形に近いとされている⁷⁾。打抜き穴加工を行った各種アル



<Punch> Shape: flat, Diameter: 40 mm
Shoulder: R4 mm
<Die> Diameter: 44 mm, Shoulder: R0.5 mm
Aperture diameter: 16 mm
<Blank holder force> 10 kN
<Lubricant> DN coat NR3

Fig. 10 Relationship between hole expanding limit and elongation²⁾.

ミニウム合金板の全伸びと限界穴広げ率との関係を Fig. 10²⁾ に示す。限界穴広げ率は全伸びと概ね正の相関がある。限界穴広げ率が全伸びよりも大きくなるのは、穴周辺部では半径方向に応力勾配が存在し、穴縁端部で微視的なくびれが発生しても、その外側では応力が低いので、巨視的なくびれには至りづらいからである。アルミニウム合金板の限界穴広げ率はおよそ0.2～0.8であり、同じ成形条件の軟鋼板(限界穴広げ率1.5)と比較してかなり低い。

一方、アルミニウム合金板の穴広げ性(伸びフランジ性)は、穴加工を打抜き加工から切削加工に変更することで大幅に改善される。また、Fig. 11⁸⁾ に示すように、高木らは5000系合金である5052, 5154, 5182板材を打抜きにより穴加工した後に焼鈍を行うことで、穴広げ率が向上することを報告している。以上のことから、打抜き時の穴縁部の加工硬化が穴広げ性に大きく影響を及ぼすことが分かる。

3.4 曲げ成形

曲げ成形は外側が引張変形、内側が圧縮変形を受ける成形方法である。曲げ性は全伸びのみでは評価できず、材料組織や加工履歴などに影響される局所的な延性、局部伸びや極限変形能を考慮する必要がある。また、曲げ成形では板厚方向に大きな応力勾配(ひずみ勾配)が存在するため⁷⁾、曲げ性は90°曲げあるいは180°曲げで、曲げ外側で割れを発生することなく曲げることができる最小曲げ半径で評価される。Table 4²⁾ にアルミニウム合金板の曲げ限界の一例を示す。全てのアルミニウム合金板において、O材では密着曲げ(内側曲げ半径: 0R)が可能である。H24材やT4材では密着曲げが困難な材料が多い。曲げ性は板厚に大きく依存し、アルミニウム合金板の製造条件が大きく影響を及ぼす

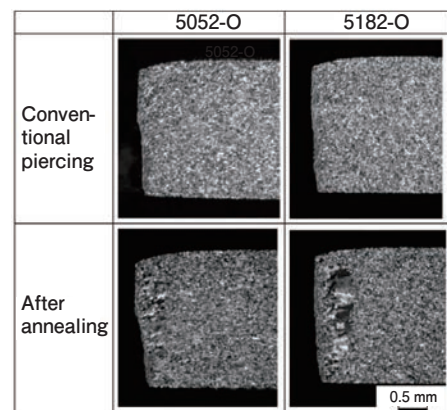
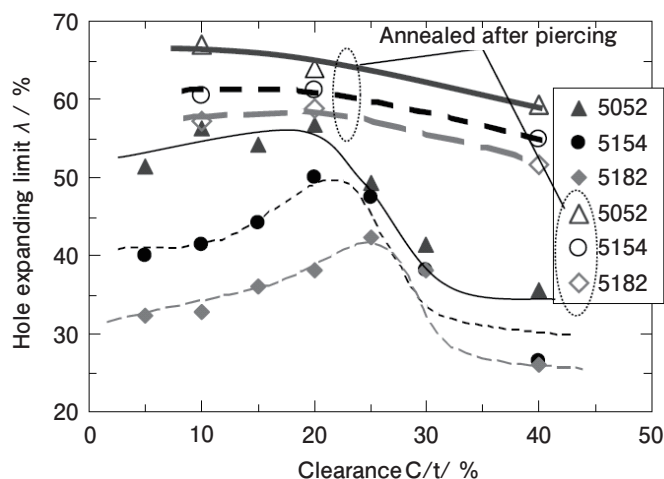
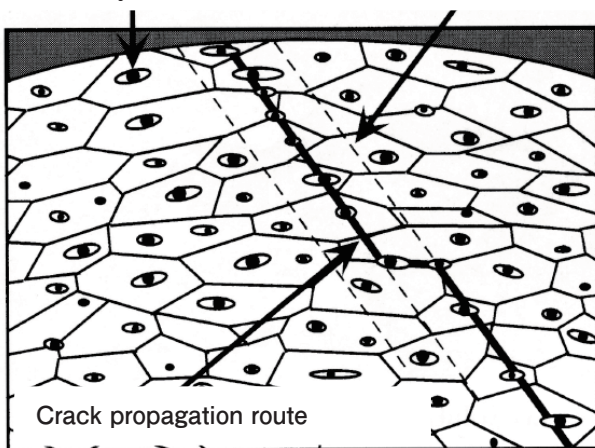
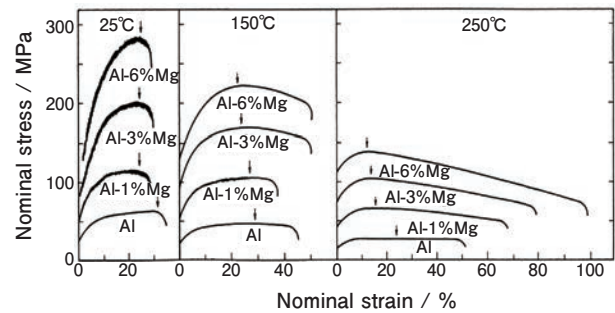
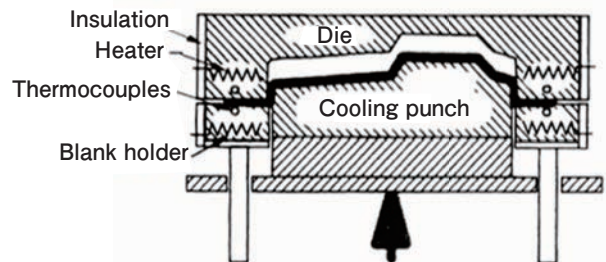


Fig. 11 Variation of hole expanding limit λ and cross sectional microstructures near the edge of hole with or without annealing after piercing⁸⁾.

Table 4 Bending limit of aluminum alloy sheets (180° bending)²⁾.

Alloy-Temper	Bending radius (○: No cracks, ×: Cracks)				
	0mmR	0.5mmR	1mmR	1.5mmR	2mmR
1100-O	○/○				
1100-H24	○/○				
3004-O	○/○				
3004-H24	○/×	—/×	—/○		
5052-O	○/○				
5052-H24	×/×	×/×	×/○	○/—	
5182-O	○/○				
5182-H24	×/×	×/×	×/○	×/—	○/—
6061-O	○/○				
6061-T4	×/×	×/×	×/×	○/○	
SPCE	○/○				

Sheet thickness: 1.0mm
(L direction)/(LT direction): Bending moment direction

Fig. 12 Schematic diagram for cause of the crack by bending process⁹⁾.**Fig. 13** Effect of Mg content and tensile test temperature on the stress-strain curve of annealed Al-Mg alloys¹³⁾.**Fig. 14** Schematic drawing of warm forming equipment¹⁶⁾.

の一例としては、アルミニウム合金板の高温特性を利用する方法が挙げられる。

アルミニウム合金板の高温特性を利用した成形加工方法はいくつか実用化されている。5000系O調質材の応力-ひずみ線図に及ぼすMg量と引張試験温度の影響をFig. 13¹³⁾に示す。5000系合金O調質材の高温(250℃)における引張性質は、室温(25℃)に比べて引張強さおよび耐力が低くなり、伸びが増加する。この特性を利用し、オイルパンやドアインナ等の難成形部品を温間深絞り成形することが試みられている^{14)~15)}。装置の概略をFig. 14¹⁶⁾に示す

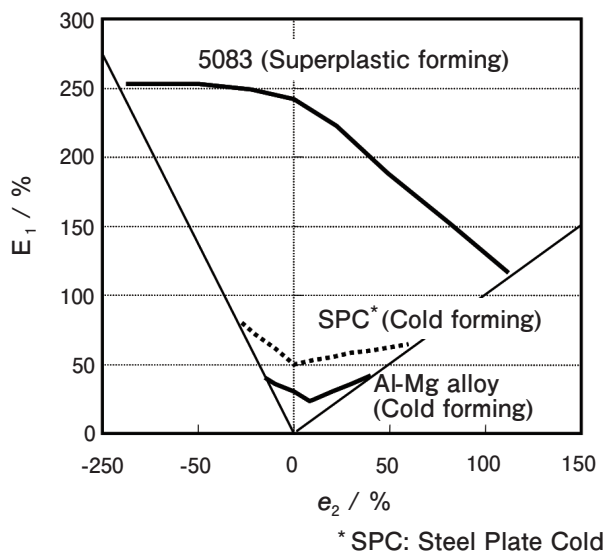
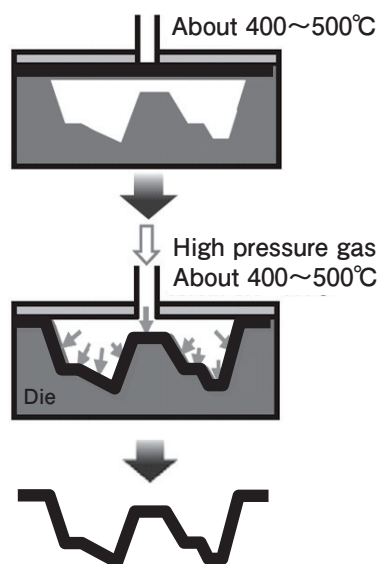
また、結晶粒径を約10μm以下に微細化すると、400~500℃の温度で著しく伸びが増加する超塑性特性を示す¹⁷⁾。超塑性による成形限界線図をFig. 15¹⁸⁾に示す。冷間成形能に比べ、非常に大きな成形能であることが分かる。この特性を利用した熱間ブロー成形では、加熱したアルミニウム合金板をガス圧によって膨らませ、金型に馴染ませて成形することで、通常のプレス成形では成形できない形状も成形可能となる。熱間ブロー成形の模式図をFig. 16¹⁹⁾に、熱間ブロー成形品の例をFig. 17²⁰⁾に示す。金型はオス型もしくはメス型のどちらか片側のみで成形できるため、金型費が節約できる。一方、熱間ブロー成形は完全張出し成形であるため、板厚減少や製品内の板厚分布制御が課題である。本来、航空機など少量生産のために開発された成形技

ため、使用に際しては事前に確認することが望ましい。

アルミニウム合金板の曲げ性に関しては、曲げ割れの発生メカニズムが提案されている。曲げ割れ発生メカニズムをFig. 12⁹⁾に示す。浅野らは曲げ割れの発生を抑制するためには、2μm以上の第2相粒子(金属間化合物)の形成を抑制し、粒界析出を抑制すること、もしくは曲げ成形時のせん断帯の形成を抑制することが必要であると報告している。また、曲げ成形時のせん断帯の形成には固溶元素や集合組織などが影響することを報告している^{10)~12)}。

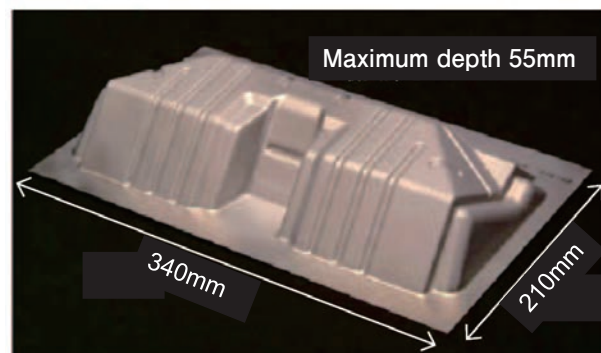
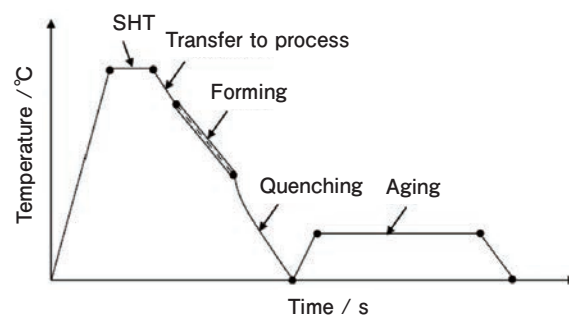
4. アルミニウム合金板の成形加工技術

アルミニウム合金板は、軟鋼板に比べて成形加工特性が劣っていることから、これを補うための成形加工技術の開発が不可欠である。プレス成形性を補う手段

Fig. 15 Superplastic forming limit diagram¹⁸⁾.Fig. 16 Schematic drawing of typical hot blow forming¹⁹⁾.

術であるが、成形方法の改善によりタクトタイムを低減させ、5083や5182のアルミニウム超塑性材料を自動車ボディパネルへ適用した事例がある^{21)~23)}。

高温特性を利用した他の成形方法として、近年、高張力鋼板に多く使用されているホットスタンプが挙げられる。ホットスタンプは、加熱した板材を常温のプレス金型に投入し、プレス成形と同時に金型への伝熱によって焼き入れを行うプレス成形方法である。高温時の高い伸びによる成形性の確保と低い強度（低い変形抵抗）による優れた形状凍結性の両方を得ることができる。特に、7000系合金等の高強度合金は、室温での伸びが低く冷間での成形が難しいため、この成形方法が有効である。また、アルミニウム合金板の優れた熱伝導性により、室温程度の温度域の金型であれば、接触による熱伝達によって速い冷却速度が得られる。その

Fig. 17 Hot blow formed product¹⁹⁾.Fig. 18 Hot stamping (HFQ[®]) process²⁴⁾.
(HFQ[®]: Hot Form and Quench)Fig. 19 Products (high strength 6000 series alloy) formed by hot stamping (HFQ[®])²⁵⁾.

ため、加熱温度をその合金の溶体化温度（例えば400～500℃）とすることで、板製造工程における溶体化処理および焼入れ処理の工程が不要となる利点がある。一方、最高強度を得るためには、焼入れ後に人工時効処理（T6処理）を行う必要があり、この場合、プレス成形後に熱処理工程を追加する必要がある。ホットスタンププロセスの模式図をFig. 18²⁴⁾に、ホットスタンプ成形品の例をFig. 19²⁵⁾に示す。

5. 今後の展望

アルミニウム合金板は、これまで成形加工特性向上のために様々な研究開発が行われ、その適用範囲は拡

大しており、今後も世界的に大幅な需要増加が見込まれている。最近では、脱炭素社会の実現に向けてアルミニウムのリサイクル性が着目されている。スクラップ分別を厳格にし、合金別に回収することができれば特性劣化なしに同一合金板へ再生することが可能であるが、現状は難しい場合が多い。このため、従来よりも不純物元素の許容量を拡大し、リサイクル性を高めたアルミニウム合金板も実用化されている²⁶⁾。しかし、不純物元素の増加によって、金属間化合物の数が増加するため、特に延性や耐食性の低下が生じるという課題がある。これらのリサイクルアルミニウム合金板を使いこなすには、更なる研究開発が必要となろう。重要なのは、材料の特性を把握したうえで、それに合った成形加工方法を選択することである。

参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会：アルミニウムハンドブック，第7版（2007），35.
- 2) 軽金属学会：自動車車体用アルミニウム合金薄板の成形性データブック，(1996)，10-36.
- 3) M. Usuda et al.: SAE, No950924, (1995).
- 4) 林 豊：第40回塑性加工学講座（塑性加工学会）力学コース「板材成形」テキスト，(1985)，55.
- 5) 小山克己ほか：塑性と加工，**50** (2009)，211-215.
- 6) K. Yoshida et al.: Acta Mater., **55** (2007)，4499.
- 7) 薄鋼板成形技術研究会：プレス成形難易ハンドブック第3版，(2007)，81-108
- 8) 高木康夫ほか：R&D 神戸製鋼技報，**57-2** (2007)，51.
- 9) 浅野峰生ほか：軽金属，**52** (2002)，448-452.
- 10) 浅野峰生ほか：軽金属，**56** (2006)，371-375.
- 11) S. Ikawa et al.: Mater. Sci. Eng., **A528** (2011)，4050.
- 12) 竹田博貴ほか：軽金属，**60** (2010)，231-236.
- 13) R.A. Ayres: Metallurgical Transactions A, **10A** (1979)，849-854.
- 14) 山崎 淳：塑性と加工，**33** (1992)，404-410.
- 15) 阿部佑二ほか：軽金属，**50** (2000)，7-11.
- 16) 軽金属製品協会：アルミニウムの加工方法と使い方の基礎知識，(2004).
- 17) M.A. Kulas et al.: Metallurgical and Materials Transactions A, **36A** (2005)，1249-1261.
- 18) 岩崎 源ほか：軽金属第102回春季大会講演概要 (2002)，213.
- 19) 工藤智行：UACJ Technical Reports, **1** (2014)，131-133.
- 20) Furukawa-sky Review, **7** (2011)，30-31.
- 21) 中尾敬一郎ほか：アルミニウム，**10** (2003)，103-105.
- 22) 柴田勝弘：アルトピア，**35** (2005)，9-14.
- 23) J.G. Schroth: Advances in Superplasticity and Superplastic Forming edited by E.M. Taleff, P.E. Krajeuski, P.A. Friedman, R.S. Mishra and J.C. Schroth, 133rd Annual Meeting & Exhibition of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), (2004)，9-20.
- 24) M.S. Mohamed et al.: International Journal of Machine Tools and Manufacture, **53** (2012)，27-38.
- 25) Impression Technologies Ltd: <https://hfqtechnology.com/case-studies/>
- 26) 西川直樹ほか：TOYOTA Technical Review (和文)，**66** (2021)，92-95.



八野 元信 (Motonobu Hachino)

(株)UACJ 板事業本部 福井製造所 製品技術部

アルミニウムの物理分析法*

佐々木 勝寛**, 富野 麻衣***

Physical Analysis Method of Aluminum*

Katsuhiro Sasaki** and Mai Tomino***

1. はじめに

アルミニウムの材料特性を最大限に引き出し制御するためには、二次加工後も含め、その金属組織や結晶粒内・粒界の晶出物・析出物に関する情報が必要となる。これらの評価には、各種粒子線を用いた物理的分析方法が多く用いられる。物理的分析方法の中で最も一般的な手法として電子線を用いた走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM), 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM), 電子線により誘起される特性X線を用いたエネルギー分散型X線分光器 (Energy Dispersive Spectrometer : EDS) が用いられる。本稿では、透過電子顕微鏡・走査電子顕微鏡の基本構造を概観し、電子・物質相互作用を概観する。その後走査電子顕微鏡・透過電子顕微鏡を使用する上で重要な装置の構造や動作原理に関して概観する。走査電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分光器を用いた試料断面での金属組織評価法、透過電子顕微鏡を用いた薄片試料による金属組織評価法の理解の一助としていただければ幸いである。また、溶接部金属組織の形成過程では、高温での金属結晶組織の変化や、熔融金属の凝固過程における固・液界面の挙動が重要となる。透過電子顕微鏡を用いた高温での組織変化や固・液界面の動的挙動の研究手法の例を示す。

1.1 電子顕微鏡の歴史

現在、最も普及している電子顕微鏡は走査電子顕微鏡であり、透過電子顕微鏡は使用法に高度な技術が要求され、装置価格も高いため特殊なものであるという

認識が一般である。しかし、開発史を見ると透過電子顕微鏡の方が歴史は長く¹⁾、特に日本においてはドイツにおいて発明されてすぐに開発が始まっている²⁾。走査電子顕微鏡はその原理の提唱³⁾はほぼ同時期であるが、実用化は高効率二次電子検出器であるEverhart-Thornley (ET) 検出器⁴⁾の発明される1960年代に入ってからである。

透過電子顕微鏡および走査電子顕微鏡の構造を模式的にFig. 1 (a), (b) に示す。電子顕微鏡は、光を用いる光学顕微鏡に対し、電子を用いて顕微鏡を構成したものである。特に透過電子顕微鏡の構造は、一般的な光学顕微鏡を上下逆に倒立させた形 (Fig. 1 (a) 左) で置いたものに対応させて説明することが出来る。Fig. 1 (a) 右図に示される中央の筒型の鏡筒の最上部に位置する電子銃 (electron gun) より発生させた電子を、加速管を用いて高速に加速し、電磁石で構成された収束レンズ (condenser lens) で収束させて、鏡筒中央部に挿入された試料ホルダー (specimen holder) に固定された試料に照射する。透過した電子は、同じく電磁石で構成された対物レンズ (objective lens) および、中間レンズと投影レンズ系 (projector lens system) (光学顕微鏡では接眼レンズ (eyepiece) に対応) により、鏡筒下部に投影・結像される。結像された像は蛍光板 (fluorescent screen) で光に変換され、観察窓から直接人間の目で見ることにも出来、また、蛍光板の上下に設置されるCCD (charge coupled device) あるいはCMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) カメラで撮像される。電子と物質の相互作用は、一般に光と物質の相互作用よりも激しいので、試料は電子

* 本報の主要部は軽金属溶接 61 (2023) 97-109 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Light Metal Welding 61 (2023) 97-109.

** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 基盤研究部, 工学博士

Fundamental Research Department, 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 基盤研究部

Fundamental Research Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation.

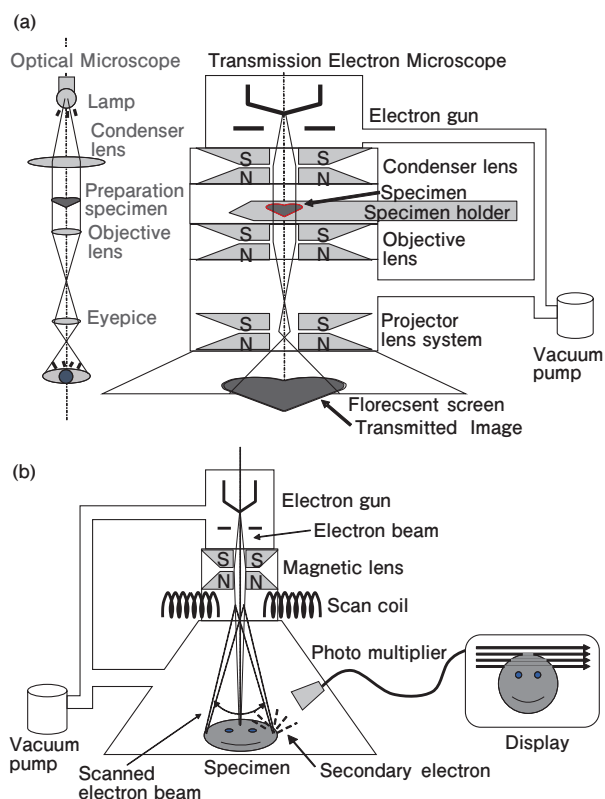


Fig. 1 Schematic drawing of the structure of (a) transmission electron microscope (TEM, right side) and corresponding optical microscope (OM, left side) and (b) scanning electron microscope (SEM).

線を透過できるように数100 nm以下の薄膜状に加工されている。

対してFig. 1 (b)に示されるように走査電子顕微鏡は透過電子顕微鏡の試料よりも上の部分だけで構成されている。電子線は透過電子顕微鏡では緩やかに収束され、観察領域に均等に照射されるが、走査電子顕微鏡では強力な電磁レンズ (magnetic lens) で一点に収束し、発生した二次電子 (secondary electron : SE) や後方散乱電子 (back scattered electron : BSE) を検出する。収束した電子線を試料面上で走査し、収束位置を二次電子や後方散乱電子の強度を対応させて、電子的に画像を形成する。

2. 電子・物質相互作用

電子顕微鏡においてどのような像が形成されるかは、電子と物質の相互作用によって決まる。電子と物質の相互作用の概要を理解しておくことは、電子顕微鏡像のみならず、電子を用いた材料評価技術を理解する上で重要である。一般的な電子物質相互作用をFig. 2に模式的に示す。

走査電子顕微鏡においては試料上方へ放出される二

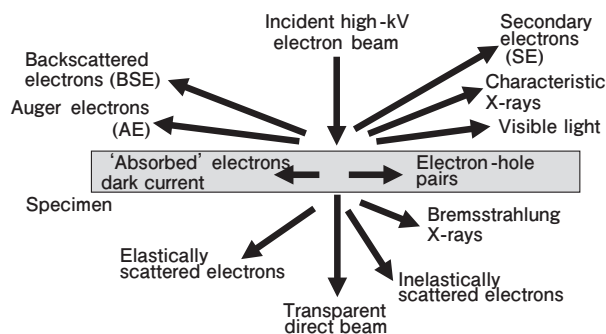


Fig. 2 Electron-specimen interaction.

次電子、後方散乱電子、オージェ電子 (Auger electron : AE) などによって像が形成される。一方、透過電子顕微鏡においては試料を透過した弾性散乱電子 (elastically scattered electron), 非弾性散乱電子 (inelastically scattered electron) に分類される電子により特徴的な像が形成される。電子顕微鏡における像を理解するにはこれらの形成に関わる、電子と物質の相互作用を理解していることが重要となる。

物質による電子などの荷電粒子の散乱は、ラザフォード散乱式⁵⁾で近似的に表現される。散乱された荷電粒子の強度は、入射粒子の強度 a と散乱断面積 σ の積となり、散乱断面積 σ は散乱角 θ の関数となる。散乱角 θ 以上の電子の σ は

$$\sigma = \pi (Ze/V\theta)^2 \quad (2.1)$$

となり、一回の散乱で $\theta > 90^\circ$ 以上の後方に散乱する電子は極僅かである。ここで V は入射電子線のエネルギー、 Z は物質を構成する原子の原子番号、 e は電子の電荷である。電子と物質中の原子は複数回相互作用 (多重散乱) することにより様々な現象を引き起こす。電子の散乱過程は走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡の場合に関わらず、おおよそ非弾性散乱 (inelastic scattering) と弾性散乱 (elastic scattering) に分類される。

非弾性散乱には様々な物理過程があり、原子核に強く結合した内核電子や弱く結合した価電子との相互作用で、試料中の原子へエネルギーを転移させ徐々に電子の運動エネルギーを減衰させる。このエネルギー損失プロセスは、弱く結合した外殻電子 (結合エネルギー数eV) を放出させ二次電子を生成したり、強く結合した内核電子を励起し特性X線 (Characteristic X-ray) を放出させる。また、原子の電場中での電子の減速は、数eVから電子の入射エネルギー E_0 までに広がる連続X線 (制動放射 : Bremsstrahlung X-ray) を生成し、また、導電金属固体中に広がる自由電子ガス中の振動 (プラズモン) を生成し、試料を加熱 (フォノン生成) する。非

弾性散乱によるエネルギー損失は、電子がすべてのエネルギーを失い試料に吸収されるまで繰り返される。入射電子がどれくらい遠くまで伝搬できるかは、試料中における伝搬距離 ds (nm) 当たりのエネルギー損失 dE (eV) 率により求められる。様々な物理的過程の総合的效果として連続的なエネルギー損失として近似的にまとめると次式のようになる⁶⁾。

$$\frac{dE}{ds} \left(\frac{\text{eV}}{\text{nm}} \right) = -7.85 \left(\frac{Z\rho}{AE} \right) \ln \left(\frac{1.166E}{J} \right) \quad (2.2)$$

ここで E はビームのエネルギー (keV), Z は原子番号, ρ は密度 (g/cm³), A は原子重量 (g/mol), J は平均イオン化ポテンシャルで,

$$J(\text{keV}) = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19}) \times 10^{-3} \quad (2.3)$$

と近似される。式2.2を積分することにより電子の試料中の伝搬距離である全飛程 (Bethe域) が求まる。例えばAuの場合20 keVの電子は、おおよそ10 eV/nmでエネルギーを失い、試料中の全飛程は、おおよそ2 μm となる。

2.1 二次電子 (SE) および後方散乱電子 (BSE) の特徴

走査電子顕微鏡像形成に関与の深い二次電子および後方散乱電子の生成と検出における注意点について述べる。

2.1.1 二次電子 (SE)

二次電子は、入射電子が非弾性散乱で原子に弱く結合した価電子あるいは伝導帯電子 (金属の場合) を弾き飛ばした場合作られ、そのエネルギーは1から15 eVである。二次電子は試料中を非弾性散乱下で進み、急激に運動エネルギーを失う。このため表面のエネルギー障壁を超え脱出する二次電子は極僅かとなる。例えば、銅ターゲットで、入射電子のエネルギーが1 keVの場合、二次電子の67%は4 eV以下、90%は8.4 eV以下のエネルギーを持つ⁷⁾。このように二次電子の運動エネルギーは非常に低いので、脱出深さは数nmに制限される。

材料の評価で、現在最も多く用いられている走査電子顕微鏡は主に二次電子により像形成を行うので、二次電子生成の過程は走査電子顕微鏡像の理解のためには重要である。電子ビームが試料表面に入ると、収束ビームのサイズの円柱状の体積で二次電子の生成が始まる。二次電子の脱出深さ範囲で入射面二次電子 (SE₁)

を放出する。入射電子は固体中さらに深く入り二次電子を生成し続けるが、運動エネルギーの小さい二次電子は非常に短い範囲で完全に吸収されてしまう。入射電子は、その後も散乱を繰り返し、後述する後方散乱電子として入射面に戻ってきて再度表面から脱出する。この時に、追加の二次電子 (SE₂) 生成を行う。

二次電子の生成効率⁸⁾は二次電子数 N_{SE} と、入射 (一次) 電子数 N_{B} の比 δ で評価される。

$$\delta = N_{\text{SE}} / N_{\text{B}} \quad (2.4)$$

δ の値は大体0.4から1.2であるが、安定した値の測定は困難である。表面への付着酸化物や汚れ (例えば、吸着水、化学修飾水、炭化水素など) は、 δ 値を理想的な純物質や化合物と異なったものとする。一般的な走査電子顕微鏡の真空 (鏡体圧 $\sim 10^{-4}$ Pa) ではイオンビーム洗浄したとしても、表面はほとんど不可避免的に再吸着した酸化物、炭水素化合物と化学吸着水分子の複雑な混合物となる。二次電子による組成依存コントラストを得るのは非常に困難である⁸⁾。

また、二次電子効率は試料傾斜角 θ の関数となる。一次電子が試料へ入ると、浅い二次電子脱出深さにおいては、経路に沿っての二次電子生成率は一定である。一次電子の経路の距離は脱出深さ内では、傾斜角 θ の正割 (secant) で増加し、それに伴い二次電子生成量は増加する。一方、表面への最小脱出経路は、局所表面垂直である。このため脱出してくる二次電子の数は表面近傍では生成数に比例すると同時に、傾斜角 θ の正割 (secant) で増加する。このような二次電子数の局所表面の傾きに対する単調な依存性は、物体の形状を示す幾何学的コントラスト形成に重要な役割をはたす。

2.1.2 後方散乱電子 (BSE)

試料へ入射した一次電子の内、再び表面から脱出するものを後方散乱電子という。二次電子を生成する元となった入射電子は、物質中を散乱し続け、特定の比率で適度な散乱の後、試料へ入射した時の初期の向きと全く反対になり、結果としてこれらの電子は入射面に戻り、試料から出て行く。これらの後方散乱電子は走査電子顕微鏡像の信号の重要な成分を構成し、試料の特性の情報に富んでいる。後方散乱電子信号は試料組成、形状、質量厚さ、結晶構造の情報を含んでおり、その散乱深さは数百から数千nmに及ぶ。

試料を離れる後方散乱電子はエネルギーを持っており、試料室中をミリからセンチ飛行し、ほかの金属表面 (対物レンズ極片、試料室壁、試料ステージ部品など)

をたたき、SE₃といわれる三種類目の二次電子を生成する。走査電子顕微鏡の二次電子像はSE₁、SE₂、SE₃の総和として像を形成している。SE₃は、しばしば走査電子顕微鏡像の質を低下させる原因となる。

一方、後方散乱電子を意識的に用いて走査電子顕微鏡像を形成することは、有用である。後方散乱電子発生は後方散乱電子係数 η で定量化され、

$$\eta = N_{\text{BSE}} / N_{\text{B}} \quad (2.5)$$

と定義される。ここで N_{B} は試料に入射された電子の数、 N_{BSE} は後方散乱電子の数である。現代では、後方散乱電子の評価には、一般的にモンテカルロシミュレーションを用いる。繰り返し計算の結果の統計的なばらつきは η の関数である p で評価され、 $p = (\eta N)^{1/2} / \eta N$ となる。一例として入射エネルギー $E_0 = 20 \text{ keV}$ と表面傾斜角0度（つまり表面に垂直なビーム）において最低10000電子軌跡をシミュレートすると、 $N = 10000$ 軌跡では $\eta \sim 0.15$ (Si) で $p = 2.5\%$ と見積もられる⁸⁾。

原子番号 Z の関数として後方散乱電子係数の実験的な詳細な測定結果は、純物質の高度に研磨された平面で行われ、 Z の増加に伴い η は単調に増加することが確認されている。入射エネルギー 20 keVでの古典的な測定⁹⁾によると、 Z に対する η の傾きは、 $Z = 14$ (Si) までの低原子番号のターゲットで最も大きく、遷移元素領域 ($Z = 26$ (Fe) 以上) に入ると傾きはだんだん小さくなり、高 Z ($Z = 79$ (Au) 以上) では、隣の元素間でほとんど変化しなくなる。Reuter¹⁰⁾による20 keVの結果の数学的フィッティング式がよく参照される。

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4} Z^2 + 8.3 \times 10^{-3} Z^3 \quad (2.6)$$

このフィッティングは、測定データの無い元素の η の推定に有用である。また、後方散乱電子係数は、均一な原子混合において、例えば、化学量論的化合物、ガラス、特定の合金において、構成元素の質量組成とそれぞれの純元素の η 値から正確に求めることが出来る⁹⁾。

$$\eta_{\text{mixture}} = \sum \eta_i C_i \quad (2.7)$$

ここで C は質量（重量）比で、 i は含まれる元素を示すインデックスである。 η と Z の関係の測定を異なった入射エネルギーで行うと、5から49 keV間の入射エネルギーで僅かな依存性しかなく、20 keVのカーブでほぼ代替できる¹¹⁾。このため後方散乱電子を用いると、入

射電子のエネルギーに関係なく組成を反映した走査電子顕微鏡像を得ることが出来る。

2.1.3 特性X線

非弾性散乱において、内核電子を弾き飛ばした場合、電子を弾き飛ばされた原子が、核外電子構造を回復する際に発生するのが特性X線である。**Fig. 3**に示すようにK核の電子が、入射電子により原子外部へ弾き飛ばされると、原子はイオン化し不安定となる。安定化するために欠けた内核軌道へ、より外殻のL核から電子が遷移すると、軌道間のエネルギー差に相当するX線が発生する。これが特性X線である。非弾性散乱で弾き飛ばされた電子軌道がK核の場合はK線、L核の場合はL線と呼ばれる。特性X線の持つエネルギーは**Table 1**に示すように元素毎に特徴的なエネルギーを示すため、試料に含まれる元素を特定することが出来る。

2.2 透過電子および電子の回折現象

透過電子顕微鏡は入射電子の方向からそれほど変化していない透過電子に注目する。透過電子顕微鏡の試料は非常に薄いので、入射電子のほとんどが透過する。走査電子顕微鏡においてはほとんど全ての電子は非弾性散乱し、物質とエネルギーを交換するが、透過電子顕微鏡の場合は大部分の電子は物質とエネルギーを交

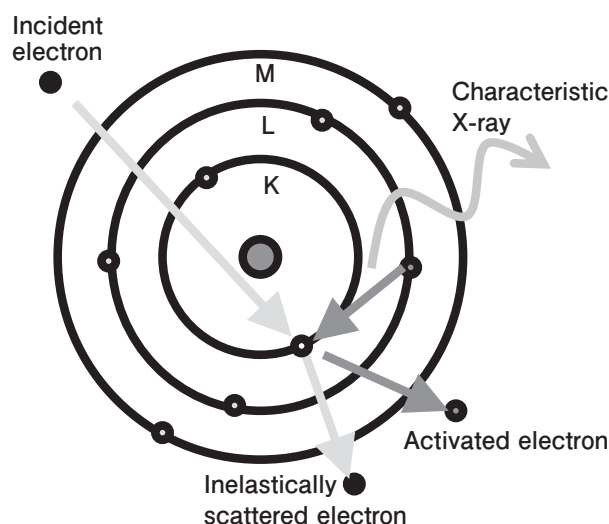


Fig. 3 Schematic drawing of the generation process of characteristic X-ray and the energies for some element.

Table 1 Energy of Characteristic X-ray (keV).

Element	K	L
Mg	1.25	0.09
Al	1.49	0.12
Si	1.74	0.15
Fe	6.4	0.71
Cu	8.05	0.94

換しない弾性散乱電子である。弾性散乱された電子は、電子波としての相互の位相関係を維持した弾性散乱をするため互いに干渉しあい、物質が結晶であるならば構造を反映する電子線回折パターンを形成する¹²⁾。

物質に入射する電子の波数ベクトルを k 、弾性散乱後の波数ベクトルを k' とすると、散乱後の電子線の強度 F は、電子を散乱させる原子の散乱因子 $f(k-k')$ で決まる。複数の原子が存在すると

$$F = \sum_j f_j(K) \exp(2\pi i r_j \cdot K) \quad (2.8)$$

となる。ここで K は散乱ベクトル($k-k'$)、 i は虚数、 r_j は、各原子の位置ベクトルである。物質が結晶の場合 r_j は結晶格子点に対応し、 K が結晶格子の逆格子ベクトル G と一致すると $\sum_j \exp(2\pi i r_j \cdot K)$ は1となり強い干渉を起し回折がおきるが、 G から少しでもずれると1から -1 の間を循環することになり、電子波は互いに打ち消し合い回折は起きない。また、結晶格子中に複数種の原子が配置される場合式2.8は

$$F = \sum_j \exp(2\pi i r_j \cdot K) \sum_l f_l(K) \exp(2\pi i \Delta r_l \cdot K) \quad (2.9)$$

となる。ここで、 f_l は単位格子中の1番目の原子の散乱因子、 Δr_l は格子点からの相対位置ベクトルである。 $K = G$ の場合 $\sum_l f_l(G) \exp(2\pi i \Delta r_l \cdot G)$ は結晶構造を反映した値を取り、各回折の強度比に反映される。回折した電子線は入射電子線の波数ベクトル k を関数とし特定の G のグループで大きな F の値を持ち、スポット状の点(回折点)の配列の電子線回折パターンを形成する(図. 4 (a))。 F は電子波の位相項を含むので、実際に観測される回折点の強度は、 F の複素共役 F^* との

積の平方根 $|F|$ となる。

このような電子線回折パターンは透過電子顕微鏡の場合、Fig. 1 (a)の対物レンズの後焦点面に形成される。電子線回折パターンが形成される面上に絞りを挿入することにより、試料中で散乱されることなく透過した電子のみを通過させて像(明視野像Fig. 4 (b))を形成したり、一部の回折を起こした電子のみを通過させて像(暗視野像Fig. 4 (c))を形成することが出来る。明視野像は、試料による電子線の吸収や、すべての電子線回折の影響を含んだ像となるため解釈が複雑となる場合がある。一方、特定の回折電子線のみを選択した暗視野像は、Fig. 4 (c)中の輝点のように析出物などの特定の相を強調して観察しやすいという特徴がある。また、多数の回折した電子線の強度 $|F|$ 比と逆格子ベクトル G から逆方向に式2.9を解くことにより結晶構造を求めることが出来る。

非弾性散乱を起こした電子間でも干渉現象は起きる。非弾性散乱電子では入射電子の位相関係は維持されない。そのため、あたかも物質中に電子源が存在し、特定の結晶面の垂線方向に軸を持つ円錐面に沿って回折が起き、弾性散乱電子による電子線回折パターン中に菊池線(Kikuchi line)と呼ばれる筋状のコントラストが形成される(Fig. 4 (d))。複数の結晶面よりの菊池線が重なり合うと結晶構造を反映した菊池パターン(Kikuchi pattern)が形成される。この現象は透過電子のみに起きるものではなく、二次電子を生成する軽微な非弾性散乱を起こし、僅かにエネルギーを損失した後方散乱電子にも起きる。後方散乱電子に形成される菊池パターンを電子線後方散乱回折(Electron Back Scattering Diffraction: EBSD)と呼ぶ(Fig. 4 (e))。実用的には測定に十分な信号量を稼ぐために、表面に低角度で入射した電子による後方散乱電子が形成するEBSDを利用する。

3. 検出器の構造と近年の発展

走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡は、上記のような様々な電子・物質相互作用を経た電子を、様々な検出器や検出法で検出・測定することにより、像観察や分析を行い、材料評価に用いられる。検出器に関する理解は、測定結果の正しい理解のためには重要である。まず、走査電子顕微鏡に用いられる検出器について概観する。

3.1 Everhart-Thornley (ET) 検出器

走査電子顕微鏡で用いられる二次電子検出器の代表

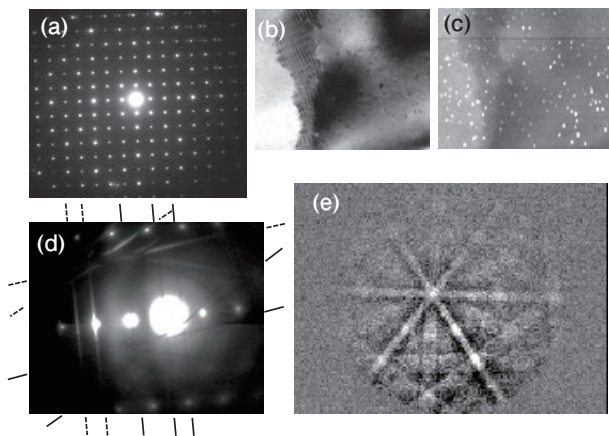


Fig. 4 (a)Electron diffraction pattern, (b) bright field and (c) dark field images obtained by selecting a particular spot in (a). (d) Kikuchi pattern and (e) electron back scattering diffraction (EBSD).

的なものは、Everhart-Thornley (ET) 検出器である⁴⁾。ET 検出器はFig. 5に示すように10 kVあるいはそれ以上の正電位を掛けた薄い金属被覆を付けた蛍光体 (Scintillator) を用い、非常に低いエネルギーの二次電子を引付け、蛍光が起きるのに十分な運動エネルギーまで加速させて検出する。蛍光材料は一般的に光学的に活性な化合物を拡散させたプラスチックかガラスである。絶縁性の蛍光体は、そのままでは帯電してしまうため、薄い金属層を蒸着してある。電子はこの金属膜を通過後に蛍光を発する。高い電圧に印加された蛍光体は、そのままでは一次電子をも引付け蛍光体の劣化を早める。そこで蛍光体は、電氣的に分離され中程度の数百Vの正電位を印加されたFaraday cageで囲まれる。非常に低いエネルギーの二次電子は、Faraday cageの弱い電位でも非常に高い効率で集めることが出来、より高い電位を印加された蛍光体へ加速され、高い効率で蛍光を発し、蛍光体にライトガイド (Light guide) で接続された光電子増倍管により増幅され、高い感度で電気信号として検出される。

3.2 Through-the-Lens (TTL) 二次電子検出器⁸⁾

通常、二次電子検出器は対物レンズより下の試料近傍に設置されるが、後方散乱電子が表面から脱出する際に生成する SE_2 や、装置内壁を照射することにより生じる SE_3 も同時に検出してしまふ。ET 検出器をFig. 6のように対物レンズより上に設置するThrough-the-Lens (TTL) 二次電子検出器により SE_3 の検出を抑制することが出来る。光軸に近い SE_1 と SE_2 はレンズの磁場に捉えられて、レンズ中をらせん状に上昇し検出器に到達するが、光軸から遠い表面で作られた SE_3 はレンズ中を上昇出来ず、効果的にとらえることが出来ない。このため SE_3 成分を取り除くことが出来、 SE_1 成分の像感度を向上させることが出来る。

3.3 後方散乱電子 (BSE) 検出器⁸⁾

一次電子のエネルギー E_0 が $E_0 > 5 \text{ kV}$ では、試料から放出される後方散乱電子は入射エネルギーの50%あるいはそれ以上を維持しており、後方散乱電子へ試料脱出後に加速電圧を加えずに検出器で検出できる。蛍光体検出器では、高信号応答性で早く減衰し、広帯域動作が出来る蛍光体を用いられ、放出された光は全反射ライトガイドで集められ、光電子増倍管へ伝えられる。蛍光体検出器の感度は立体角にも影響を受け、幾何学的な設計によっても性能が変わる。

近年は、半導体検出器がよく用いられる。半導体検出器では高エネルギー電子をデバイスの活性領域に侵

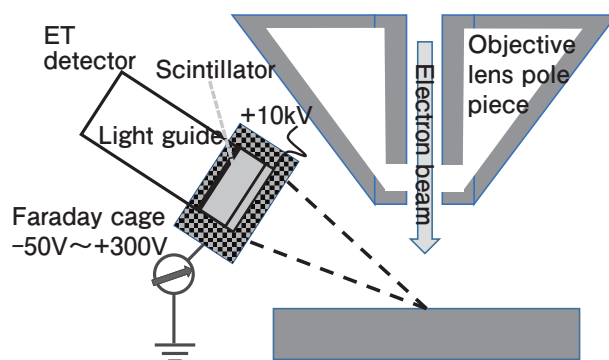


Fig. 5 Schematic drawing of ET detector at lower detector position.

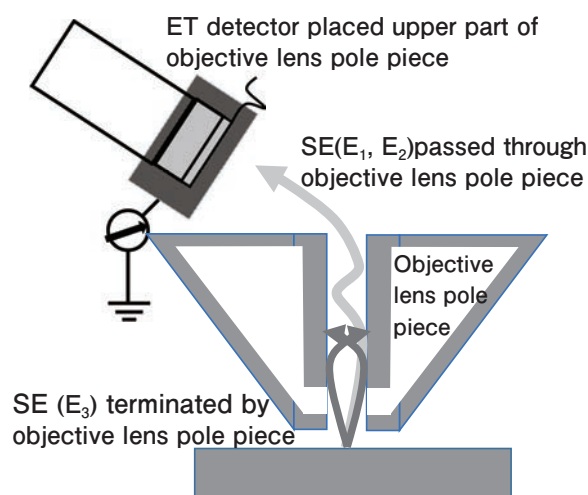


Fig. 6 Schematic drawing of through the lens (TTL) detector at upper detector position.

入させることにより非弾性散乱を起こさせ、半導体中にゆるく結合した価電子帯の電子を空の伝導帯へ押し上げ、電子-ホール対を形成させる。適切な電位を与えることにより、これらの電子-ホール対を分離させ、表面の電極に集め測定することが出来る。一つの電子-ホール対生成により3.6 eVのエネルギー損失が起きるため、例えば、15 keVの後方散乱電子は4000個の電子-ホール対を生成し、1 nAの後方散乱電子は4 μA の捕集電流に変換される。半導体後方散乱電子検出器は、Fig. 7に示すようにシリコンウエハを用いて作製され、薄いという利点があり、他の検出器と競合しない様に対物レンズ下に配置できる。大きなサイズと試料近傍に置くことが出来るため、大きな立体角を得やすい。また、分割配置が出来、それぞれを別々の検出器として使え、それぞれの検出器からの信号の和や差分を取ることにより、傾斜照明のような像を作ることが出来る。半導体後方散乱電子検出器は入射面電極を後方散乱電子が通り抜けるときに、エネルギー損失があるため1 keVから3 keVの臨界エネルギーを持ち、電子-ホール対生成の原理のため、高エネルギー部分に高い利

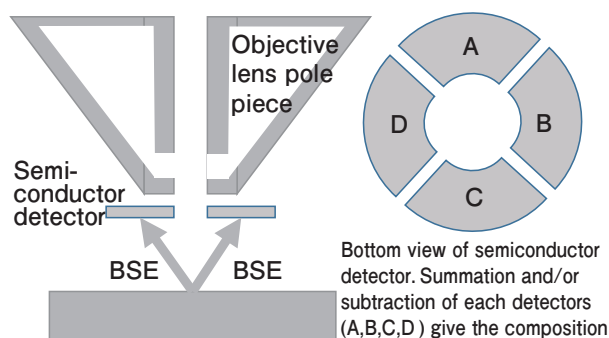


Fig. 7 Schematic drawing of Semiconductor BSE detector.

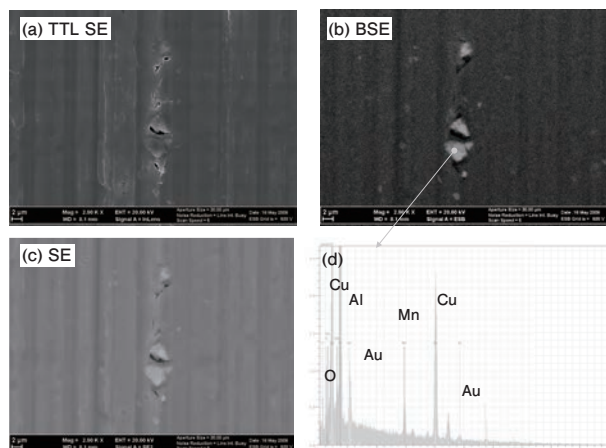


Fig. 8 Comparison among (a) TTL SE, (b) BSE and ordinarily (c) SE images obtained from corresponding area with (d) X-ray energy dispersive spectrum of precipitation.

得を持つ特性がある。

上記のような検出器を、複数同時に用いて同一視野で走査電子顕微鏡像を得ると、それぞれ特徴的な走査電子顕微鏡像を得ることが出来る。Fig. 8に、同一領域から得たTTL二次電子像と後方散乱電子像および通常の二次電子像を示す。(a)のTTL二次電子像は高い分解能を持ち、(b)の後方散乱電子像や(c)の通常の二次電子像では解像出来ていない細孔が観察できている。一方、(c)の通常の二次電子像は、検出器が試料表面に近く非対称な位置にあるため、表面の凹凸が他の像に比べて明確に観察されている。(b)の後方散乱電子像では、組成の異なる領域が明瞭なコントラストで観察できている。(b)の後方散乱電子像で特異なコントラストを示した領域は、(a)のTTL二次電子像や、(c)の通常の二次電子像ではコントラストを持って観察されないが、後述する特性X線を用いた分析により(d)に示すX線スペクトルが得られ、Alマトリックスと異なり高い濃度のCuを含んでいることが分かった。

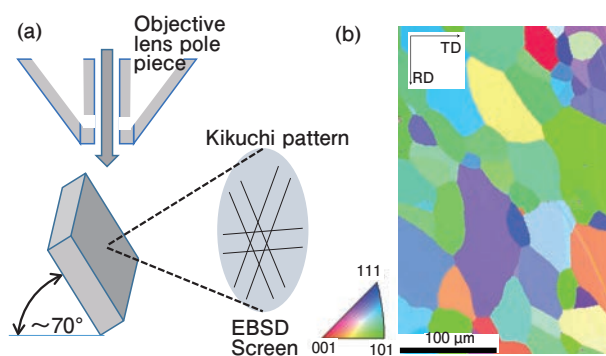


Fig. 9 (a) Geometrical relation of sample and image detector obtaining electron back scattering diffraction (EBSD) in SEM, and (b) an example of EBSD mapping of 1000 series aluminum foil surface.

3.4 電子線後方散乱回折 (EBSD) パターン

電子線回折は、上述したように試料の後方へ散乱した電子にも起きる。ただ、後方へは一回散乱電子はほとんどなく、多重散乱電子により回折パターンが形成されるため、菊池パターンのみが観察される。市販されているEBSD検出器は、散乱効率を上げるためと二次元検出器を配置しやすいように、Fig. 9 (a)に示すように、電子線を試料表面に対して傾斜させて入射し、形成されたEBSDパターンをCCDカメラなどの画像検出器で撮影する構造となっている。得られたEBSDパターンは画像解析され、Fig. 9 (b)に示すようなEBSDマップが得られる。図は、1000系Al箔のマッピングを示す。挿図に示すように下方向が圧延方向RD、直行した方向が圧延面横方向TDである。色は、Fig. 9 (b)左下のステレオ投影図等価三角形内で、表面垂直方向が向いている結晶方位を表している。結晶粒ごとに特定の色が示され、圧延方向に対して結晶が伸びている様子が分かる。

3.5 電子線励起特性X線による組成分析

試料中に入射された電子は、原子の内核電子も励起する。結果として元素特有のエネルギーを持った特性X線を発生する。この元素特有の特性X線のエネルギーと強度を同時に測定する装置がエネルギー分散型分光器 (Energy Dispersive Spectrometer) である、この技術は走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡共通で利用される技術である。従来はFig. 10 (a)に示すようなSiのp型層とn型層の間にLiを拡散させ、厚い真性半導体層を形成したSi (Li) 検出器により測定していた^{13), 14)}。真性半導体層中を通過したX線が非弾性散乱をして3.6 eVエネルギーを失うごとに生成する電子-ホール対を、p-n層間にかけた逆バイアス電圧により分離捕集し、X線のエネルギーを電流として測定する。後方散

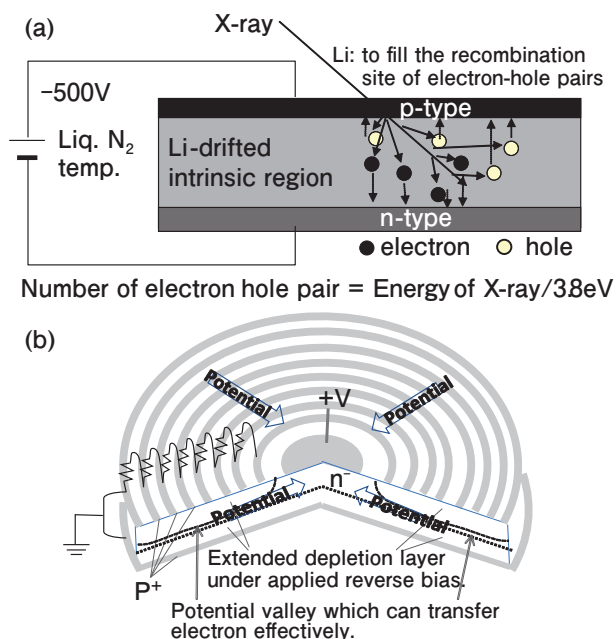


Fig. 10 Schematic drawing of structure and X-ray detection mechanism of (a) Si(Li) detector and (b) Silicon drift detector (SDD) for energy dispersive spectroscopy.

乱電子検出器と原理は同じだが、X線の1光子毎に電流を測定するために、非常に速い応答性が求められ、検出器には500 V程度の高電圧を印加する。耐圧の維持とノイズの発生を抑えるため検出器は液体窒素で極低温に冷却して使用する必要があった。近年、Fig. 10 (b) に示すような電子-ホール対を分離捕集するための電圧を、シリコンの板状の検出器の厚さ方向ではなく、同心円状に配した電極により横方向にかけ、捕集した電荷を検出器のウェハ内に組み込んだ電界効果トランジスタ (FET) で直接増幅することにより、高いエネルギー分解能を維持できるSDD (Silicon Drift Detector) が用いられるようになってきた^{15), 16)}。検出器内に印加する電位勾配が緩やかであるため、ペルチェ素子などで実現できる-30℃程度の低温で動作させることが出来るため、取り扱いが容易となってきている。

4. 電子レンズの技術進歩と分解能

近年、電子顕微鏡に用いられるレンズの性能が向上し、電子顕微鏡の空間分解能が向上してきている。高分解能走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡用のレンズの構造を概観する。

4.1 高分解能走査電子顕微鏡用レンズ

近年の走査電子顕微鏡は低加速電圧での分解能の向上が著しい。また、低エネルギーでの走査電子顕微鏡利用が過去20年で進んでいる。非電導物質の表面の非

帯電観察や、極表面性状の観察が主な目的である。従来の走査電子顕微鏡は1 keVまでの低加速電圧で用いることが出来るが、対物レンズの収差を抑えることが出来ず十分な分解能を得ることが出来ない。このため更に低電圧の、数100 eV台までの観察は減速電圧付の複合対物レンズが必要となる。

最初の低電圧走査電子顕微鏡はPeaseの原理¹⁷⁾に基づいて1968年に作られた。試料前面の減速性電場を配置することにより純粋な磁界レンズの光学性能を増強する構造を取った。電子は初め高電圧で加速され試料直前の静電場で所望のエネルギーに減速される¹⁸⁾。磁界レンズと試料後ろの浸漬静電レンズを組み合わせた複合レンズ構成のGemini対物レンズ (Fig. 11) と呼ばれるものが1989年に実用化され¹⁹⁾、その後、様々な改良²⁰⁾が加えられた。このような複合デザインでは収差係数は電圧を下げるに伴って減少する。

今日、多くの走査電子顕微鏡メーカーは低電圧200-500 eVで高分解能 (数nm) を実現している²¹⁾。例えばCarl Zeissの高性能走査電子顕微鏡ではICT GmbHのライセンスの元、DSM 982 Gemini SEMにおいて20 keVで1.2 nm, 5 keVで2.5 nm, 1 keVで4 nm, LEO 982 FESEMにおいては0.2 kVから30 kVの加速電圧範囲で、1 kVで4 nm, 30 kVで1 nmの分解能を達成している²²⁾。

4.2 球面収差補正 (C_s corrector) を用いたピコメータ分解能透過電子顕微鏡

磁界レンズは大きな収差を持っているため、電子顕微鏡の空間分解能は理論値に到達していない。磁力線と電子線がほぼ平行となる双極レンズでは必ず軸外電

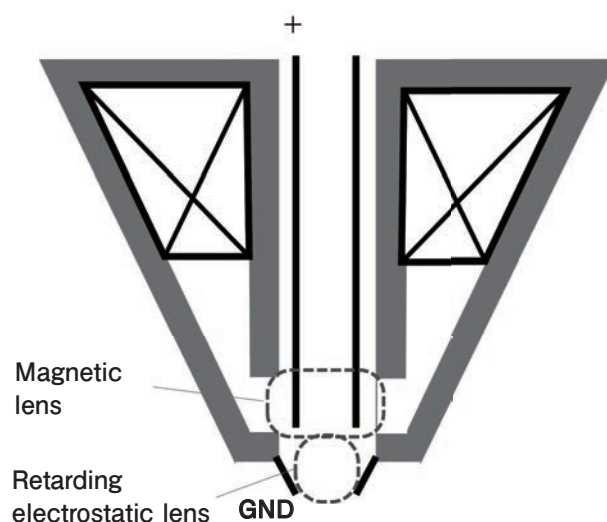


Fig. 11 Schematic drawing of compound magnetic and electrostatic lenses (Gemini Lens) for low voltage and high resolution SEM.

子線の位相は遅れ、正の収差係数を持つ。これに対して、電子線に対して磁力線が直交する多極レンズは、負の収差係数を持たせることが出来る²³⁾。Haiderらにより、**Fig. 12**に示すように多極磁界レンズと、双極のTransferレンズを組み合わせ、収差係数の正と負のレンズを電子光学的に等価な位置に配置し⁵⁾、それらのレンズシステムをコンピュータ制御することにより、磁界レンズの球面収差を補正することに成功し、電子顕微鏡の空間分解能が飛躍的に改善された²⁴⁾。2000年以降、収差補正装置の進歩は著しく、透過電子顕微鏡の分解能向上のみならず、特に、走査型透過電子顕微鏡(STEM)の性能向上に大きく寄与した。収差補正されたレンズを用いて、高い集束角で扇状の電子線を形成することにより、走査型透過電子顕微鏡(STEM)は、物質中の原子一つ一つを三次元的に可視化²⁵⁾することが可能になった。現在は、単に原子を可視化するだけでなく、個々の原子の電子状態、周囲の原子との結合状態、磁化の状態などを同時に測定する手法の開発が進んでいる²⁶⁾。

5. 高温における材料内部の微細組織動的変化の観察例

走査電子顕微鏡は試料表面の情報を得ることが出来るが、内部組織の情報を得るためには透過電子顕微鏡が用いられる。一般的な透過電子顕微鏡についての解説は、高名な教科書^{5), 12), 27)}が出版されているので、こちらに譲る。

溶接等の高温加熱状態における金属組織形成のメカニズムを理解するためには、高温における金属組織の

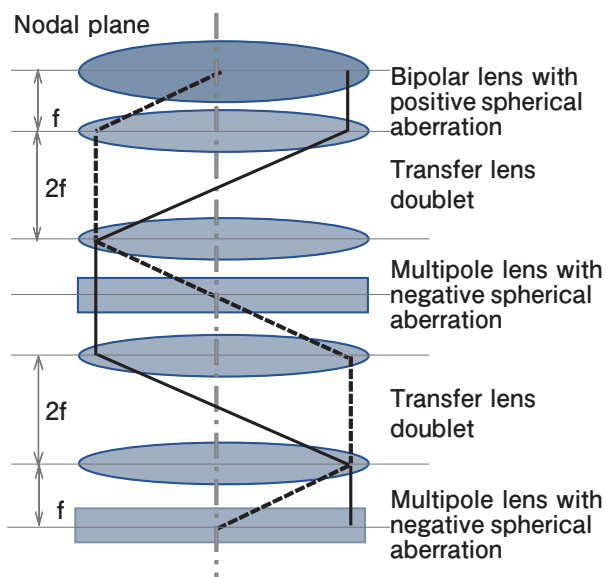


Fig. 12 Schematic drawing of spherical aberration (Cs) corrector for high resolution TEM.

変化や、熔融金属と凝固金属界面の微細組織形成の理解が重要となる。本稿では、透過電子顕微鏡の新奇な応用例として、筆者らが開発した集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)加工法と直熱型試料加熱ホルダー(Kamino-Saka Holder)²⁸⁾を用いた固・液界面を含む材料組織の変化のその場観察技法について紹介する^{29), 30)}。

5.1 観察手法

透過電子顕微鏡中の試料加熱においては、試料そのものや、試料ホルダーの熱膨張による試料ドリフトの問題を局限まで低下させることのできる上野-坂ホルダー²⁸⁾を用いた。固・固界面、固・液界面を断面方向から観察するために、上野-坂ホルダーに最適な薄膜試料を、集束イオンビーム加工機(FIB)を用いて作製した。断面その場透過電子顕微鏡観察用試料は、マイクロサンプリング機能を有する集束イオンビーム加工装置(HITACHI FB-2000)を用いて作製した。**Fig. 13**(a)に示すように、集束イオンビーム加工装置で薄片状に加工した試料を、マイクロサンプリング用針にWデポジションにより接着し、試料本来の表面側を上方に維持しながら取り上げた。W製加熱フィラメントをU字形銅プレート上に固定したもの(フィラメントカセット)³¹⁾を、集束イオンビーム加工装置用フィラメントカセット専用試料ホルダー(Enomoto A&V FIB Holder : 以下、専用試料ホルダーとする)に、加熱フィラメントが上側になるように取り付け、集束イオンビーム加工装置中に挿入した。マイクロサンプリングされた薄片状試料を、フィラメントカセットの加熱フィラメント上に、試料本来の表面側を上方に維持しながらWデポジションにより固定した後、サンプリング針を切り離し、電子線透過可能な厚さまで加工した。試

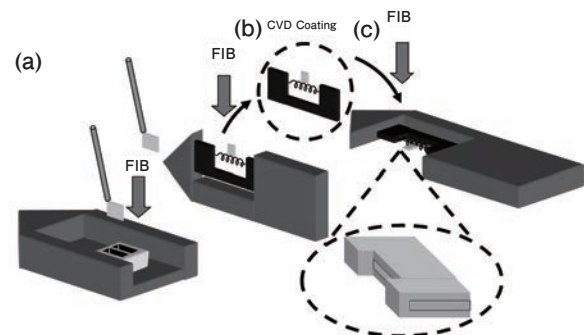


Fig. 13 The method of cross-sectional TEM sample preparation for in-situ heating experiment including melting process. (a) Micro-sampling onto filament cassette, (b) CVD protection film coating by removing and transferring of the filament cassette to CVD apparatus, (c) partial removal of protection film by reinstallation of the filament cassette into FIB apparatus.

料を固定したフィラメントカセットは、Fig. 13 (b) に示すように、専用試料ホルダーより取りはずし、DC Plasma 化学気相蒸着 (CVD) コーティング装置に移し、 $\text{CH}_4 : \text{C}_2\text{H}_4$ 比 1 : 3、ガス圧 3Pa の条件で、全面をプラズマ重合膜でコートした。これによりコーティング膜で堅固にコートされ、高温で融解しても透過電子顕微鏡の真空中へ液相が蒸発することのない試料を作製することが出来た。

環境に露出した表面近傍の挙動を調べるためには、その後再度、専用試料ホルダーに試料を固定したフィラメントカセットを取り付け、試料薄膜を水平にした状態で、試料本来の表面側のエッジに存在するプラズマ重合膜を集束イオンビーム加工により取り除き、試料本来の表面を露出させた (Fig. 13(c))。上記の手順により、薄膜化された断面試料の側面はプラズマ重合膜に覆われ、試料本来の表面のみが真空中に露出した試料を作製した。加工の終わったフィラメントカセットの両側の電極を、二電極式上野-坂ホルダー上のそれぞれの電極にねじ止めした後、U 字形銅プレートの底部をマイクロニッパーを用いて切り離し、加熱フィラメントのみに電流が流れるようにした。このような手法で試料を作製し、金属膜組織の高温変化や Al 固・液界を名古屋大学反応科学超高压電子顕微鏡 JEOL JEM-1000K RS を用い加速電圧 1000 kV で観察した例^{29), 31)}を紹介する。

5.2 Pd 被覆 Nb 基水素透過膜微細組織の高温その場観察

近年、従来の Pd 基合金水素透過膜に代わる、より安価な金属水素透過膜の開発が求められている^{32)~35)}。最も有望な候補として、V, Nb, Ta などのより安価な 5 族金属の表面に Pd を被覆した、複合金属膜が検討されている³⁶⁾。しかし、使用時の高温における透過能の劣化という問題がある^{37)~39)}。Pd 被覆 Nb 水素透過膜の微細構造の変化過程を、断面透過電子顕微鏡その場観察法を用いて観察し、高温における金属組織の変化をその場観察した例を示す。⁴⁰⁾

Fig. 14 に、Pd 被覆 Nb 水素透過膜の断面透過電子顕微鏡像を示す。図上方が、透過膜本来の表面側である。表面から約 200 nm 程度の厚さの Pd 層が観察される。Pd 層には、膜面垂直方向に伸びた結晶が多く存在する、不完全な柱状晶構造をしている。Pd 層の下には、膜面に平行方向に伸びた 200 ~ 300 nm の粒サイズを持つ Nb の細粒層が存在し、さらにその下には、 μm サイズの粒サイズを持つ Nb 層が存在することが分かる。

フィラメントカセットの加熱フィラメント上に固定された、Fig. 14 に示されたような断面試料を、プラズ

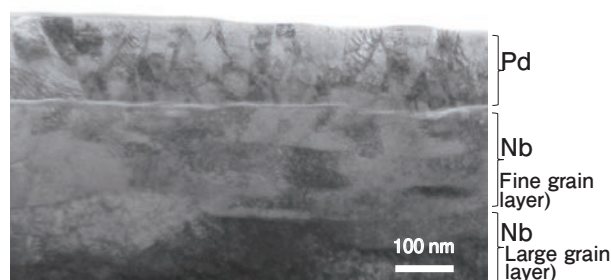


Fig. 14 Cross-sectional view of Pd coated Nb membrane.

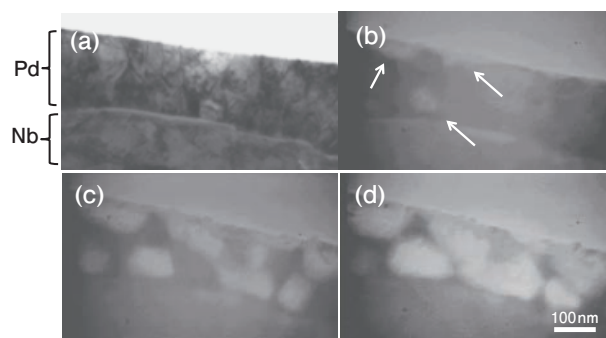


Fig. 15 Microstructural change during in-situ heating of Pd layer on Nb base layer. (a) The cross-sectional bright field image before heating. The bright field images at 500 °C after (b) 2 min, (c) 7 min and (d) 9 min 30 sec of initial void formation. The arrows in (b) indicate the initially formed voids.

マ重合膜でコートし、試料本来の表面側、つまり図上方の試料エッジ部分のプラズマ重合膜を取り除いたものを、透過電子顕微鏡中でその場加熱観察した結果を Fig. 15 に示す。Fig. 15 (a) に示した加熱前の断面試料の明視野像には、Fig. 14 と同様な柱状晶様の Pd 層が観察される。加熱フィラメントに電流を流し 500 °C まで加熱すると、Fig. 15 (b) に示されるように、表面および Pd/Nb 界面近傍の粒界からボイドが形成され始め、ボイドは粒界に接する一方の結晶粒側へ拡大していった。このことから、ボイド形成および成長には、粒界をはさんだ二つの結晶の方位関係が関連しているのではないかと考えられる。試料を 500 °C に保ち続けると、結晶粒ごとに抜け落ちるようにボイドは拡大し (Fig. 15 (c))、ほとんどのボイドは最終的に表面から Pd/Nb 界面に至った (Fig. 15 (d))。得られた形態は、バルク試料の加熱時に見られる多数の表面穿孔に対応する構造となった。ボイドの形成は、試料温度が 500 °C に達する直前から始まり、500 °C に達した後、初めの 10 分間で進展がほぼ停止し、その後大きな変化は見られなかった。バルク試料においても、同様な傾向が見られることが指摘されており⁴¹⁾、観察された現象はバルク試料での表面穿孔形成過程に対応していると考えられる。ボイド形成時に、Pd/Nb 界面においては、金属間化合物などの形成を示唆する大きな組織変化は観察さ

れず、また、試料側面はプラズマ重合膜で覆われているので、大きな体積変化を伴う物質移動は考えにくい。ボイド形成時に移動したPdは、大部分が表面へ向かって移動したのではないかと考えられる。

そこで、表面での物質移動を抑制するために、試料表面に、集束イオンビーム加工装置のWデポジション機能を用いて、Wをコートした後に側面には何もコートせずに作製した試料を同様に観察した (Fig. 16)。加熱前の試料断面像 (Fig. 16 (a)) に示すように、試料表面には厚くW層が形成されている。Fig. 16の試料では、回折コントラストからは柱状晶様の組織は観察されないが、Fig. 14および15と同じ試料からサンプリングされているので、基本的には同様の組織を有すると考えられる。400℃まで加熱する (Fig. 16 (b)) と、Pd/Nb界面に微細な黒いコントラストの形成が始まった。さらに500℃まで加熱する (Fig. 16 (c)) と、黒いコントラスト部分がNb側へ拡大してゆく様子が観察されると同時に、Pd/Nb界面近傍およびPd層内で、Pd粒界に沿ってボイドの形成が始まった。500℃に1時間維持した後、550℃まで加熱すると、Pd層内のボイドはさらに拡大・合体し、クラック様の形態を示した。しかし、Pd層表面近傍、つまりW/Pd界面近傍では、ボイドの形成は観察されず、Pd層を貫通するようなボイドは形成されなかった。Pd/Nb界面に形成された黒いコントラストは、冷却後、エネルギー分散型X線分光分析を行ったところ、Pd/Nbが3:1となり、また、制限視野回折パターンから得られた面間隔がNbPd₃のものと一致したことから、NbPd₃金属間化合物⁴²⁾が形成されていると考えられる。金属間化合物の形成はバルク試料でも報告されているが、Nb側への金属間化合物の成長は報告されていない³⁶⁾。Fig. 16で使用した試料は、側面へのプラズマ重合膜のコーティングを行わなかったため、側面上での拡散がFig. 15で使用した試料

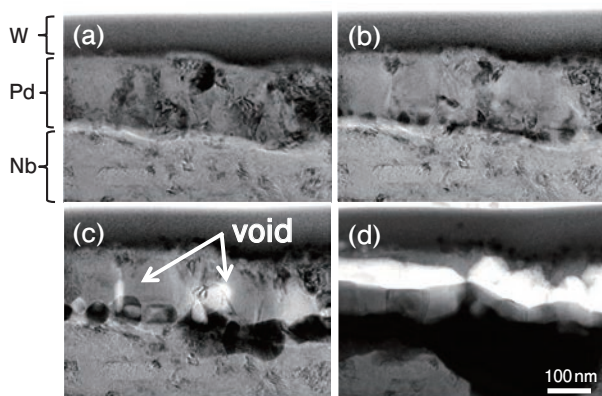


Fig. 16 Microstructural change during in-situ heating of Pd layer with W coating. The bright field images (a) before heating, (b) at 400℃, (c) at 500℃ and (d) at 550℃ after heating.

より激しく起こっていると思われる。この結果、側面上への金属間化合物の析出が起きたのではないかと考えられる。一方、ボイドの形成形態は、Fig. 15で使用した試料と同様な傾向を示したため、ボイド形成メカニズムはPd層内の粒界近傍での拡散などによる物質移動に起因していると考えられる。しかし、WをコートしたPd表面近傍からのボイド形成や、Pd層を貫通するボイドの形成が観察されなかったことから、バルク試料で観察される表面穿孔の形成には、表面に沿った物質移動が不可欠なのではないかと考えられる。

5.3 透過電子顕微鏡による金属固・液界面のその場観察

溶接過程において、金属の融解・凝固過程に関する知識は重要である。融解・凝固過程は、その過程で形成される金属の固・液界面の挙動に左右される。金属、特にAlの固・液界面の挙動を透過電子顕微鏡中で、ナノレベルで観察・評価する手法を開発した^{30), 31)}。

Fig. 17の断面を刃状形態に加工した1000系Al試料はプラズマ重合膜で全面を覆われており、融解しても形状を維持できるようになっている。融点近傍まで加熱し、部分融解していく様子をFig. 17 (a), (b), (c)に示す。図中の上側がAlで、破線がAlとプラズマ重合膜の界面で、刃状形態をした試料の最も薄くなった部分である。界面に沿って存在する黒点は、プラズマ重合膜を取束イオンビーム加工中に、重合膜中に打ち込まれたGaが加熱により凝集したもので、Al試料には触れていない。部分溶解したAl中の固・液界面は図の両サイドの灰色と白の矢印のペアで示されている。Fig. 17 (a), (b), (c)に示すように、固・液界面の試料縁よりの位置 x は再現性良く観察され、**Fig. 18**に示すように、加熱ヒーターへ流す電流値 I と位置 x の逆数は線形関係となった。観察されている試料の温度とバルクの融点 T_0 との差 ΔT はプラズマ重合膜と固体及び液体Al間の界面エネルギー、それぞれ σ_{sc} 及び σ_{lc} と、Alの固・液界面エネルギー σ_{sl} 、固・液界面の位置 x より式5.1のように求められる⁴³⁾。

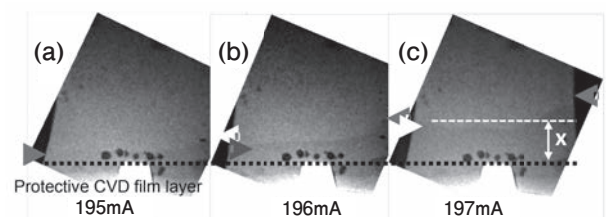


Fig. 17 Solid-liquid interface of Al. Heating current (a) 195 mA, (b) 196 mA and (c) 197 mA.

$$\Delta T/T_0 = 2/L\rho x \left\{ \frac{\sigma_{sc} - \sigma_{sl}}{\sin(\alpha/2)} - \sigma_{sl} \right\} \quad (5.1)$$

ここで、試料縁の角度 α 、Alの融解熱 L 、固・液体Alの平均密度 ρ である。式5.1より融点 T_0 との差 ΔT と試料縁よりの位置 x は逆比例することが分かり、測定範囲で加熱ヒータへ流す電流値 I とヒータ温度変化 ΔT が比例するとすると、 $\Delta T = k \cdot I$ ($k = -0.61 \text{ K/mA}$)となり、加熱電流により非常に精密な温度制御が可能であることが示唆される。電流により、固・液界面位置をナノレベルで制御できるため、任意の位置で固・液界面を止めたり、一定速度で移動させたりしながら、界面周囲での物質分布を調べることが出来る。

溶接過程においては、溶融Alの凝固過程における固・液界面の形態、構造、組成が重要である。凝固過程における約5at%Mgの5000系Al合金の固・液界面 (Fig. 19)でのMgの濃化の様子を、電子線エネルギー損失スペクトル (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)を用いて捉えた例を示す⁴⁴⁾。Al-Mg状態図から、Al初晶ではMgは1at%以下だが、全凝固時には液相のMgは14.5at%まで上昇する。Fig. 19 (a)に示されるように、試料縁近くまで凝固した状態では固相中のMg濃度は5at%以下に抑えられているのに対し、液相中のMgにはかなりの濃化が起こるはずである。特に凝固中の固・液界面上では高い濃化現象が起こりえることが指摘されている⁴⁵⁾。固・液界面を挟んで、Fig. 19 (b)

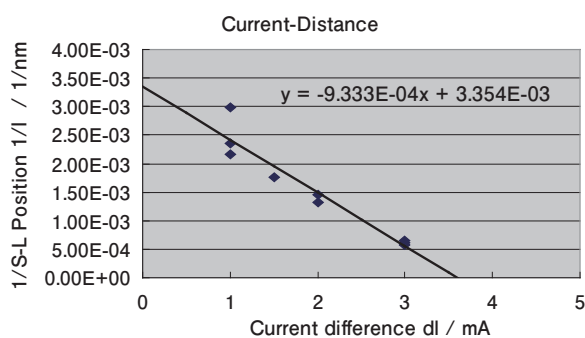


Fig. 18 Liner relation between reciprocal value of S-L interface position and heating current.

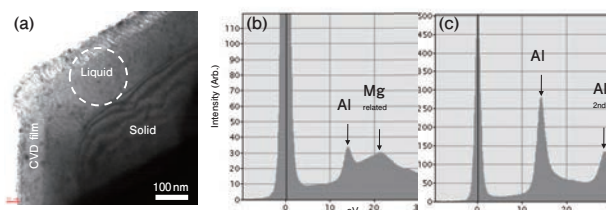


Fig. 19 Partially molten Al-5at%Mg. (a)TEM image of coexisting solid and liquid of the alloy. Low loss EELS spectra from the area marked by the circle of white broken line (b) during partial melting and (c) after solidification.

に示すように液相側にMgのプラズモンロス明確なピークが見られているのに対し、固相側のFig. 19 (c)ではAlの1stと2ndプラズモンピークが明確に見えているのに対しMgのピークがほぼ消失している。このことから、固相側でのMg濃度は1at%以下の検出限界程度であるのに対し、液相中では明確に検出できる10at%を大幅に超えていることが分かる。この結果は、固・液界面でのMg濃化の様子を捉えていると考えられる。

5.4 Al融液中の化学反応と、金属間化合物の形成

溶融Alと固相W間の反応による金属間化合物の形成過程を、その場観察することが出来た⁴⁴⁾。Alを融点近傍まで加熱、保持すると、緩やかにAlとWは反応し金属間化合物の形成を始める (Fig. 20 (a), (b))。更に温度を上げ液相が形成されると、金属間化合物は急激に結晶成長をはじめ (Fig. 20 (c))、短時間で晶癖を持った大きな結晶を形成する (Fig. 20 (d))。晶出した結晶粒の点線の円で囲んだ領域の組成をFig. 20 (e)のようにエネルギー分散型X線分光法を用いて測定したところ、Table 2に示すようにAl/Wが約6となった。Al-W系の状態図⁴²⁾ (Fig. 21 (a))中の、太い水平線で示したAl融点直上で液相から晶出し、近い組成を持つ相は、ハッチングし矢印で示すAl₅Wが考えられる。Fig 20 (d)の結晶から得られた電子線回折パターン (Fig. 21 (b))と、単位胞と単位胞内の原子座標 (Table 3のAl₅W結晶構造⁴⁶⁾)を用いて求めた電子線回折パターン (図中黒線丸)を比較したところ良い一致が得られた。

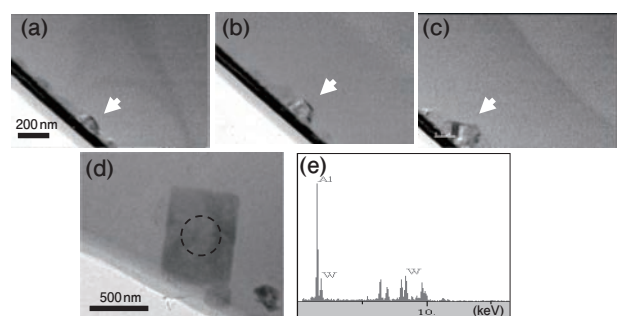


Fig. 20 Progress of solid W and liquid Al interaction. Growth of metallic compound (a), (b) and (c) has been observed during liquid Al covering the interface. After colling, (d) faceted crystalloid of Al-W compound showing (e) EDS spectrum is observed.

Table 2 The quantified Al/W ratio from the EDS spectrum in Fig. 20 (e).

Component	Mole Conc.
Al	86.5
W	13.5
Total	100

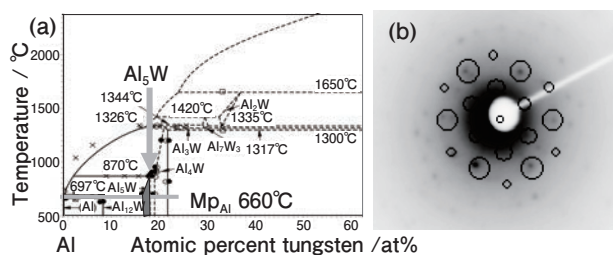


Fig. 21 (a) Phase diagram of Al-W system⁴⁰⁾ and (b) electron diffraction pattern obtained from the crystallite in Fig. 20 (d) over wrapped with the calculated pattern of Al_5W .

Table 3 Crystal structure of Al_5W ⁴⁰⁾.

Cell Type		Hexagonal	
Cell Parameters		a=4.902 Å , c=8.857 Å	
Element	Relative atomic positions (u, v, w)		
W	1/3, 2/3, 1/2	2/3, 1/3, 0	
Al	1/3, 2/3, 0	2/3, 1/3, 1/2	
Al	0, 0, 0	0, 0, 1/2	
Al	1/3, 1/3, 1/4	2/3, 0, 1/4	
Al	0, 2/3, 1/4	2/3, 2/3, 3/4	
Al	1/3, 0, 3/4	0, 1/3, 3/4	

形成された相は Al_5W と推定される。上記のような手法を用いると、Alの融解・凝固過程で形成される様々な金属間化合物の形成・成長過程をナノレベルで観察出来る。

このように、最新の透過電子顕微鏡機器を用いると、溶融金属凝固過程における固・液界面の情報をナノレベルで得ることが出来、溶接部での凝固組織の形成過程を理解する上で重要な情報を得ることが出来るようになってきている。

6. まとめ

本稿では、電子線と物質の相互作用に関して概観し、電子顕微鏡に使われる電子の検出器や、最新の電子レンズ構造に関して概観し、Al材料の物理的性質を、主に電子線を用いて、表面及び内部に関して、ミクロンレベルからナノレベルまで様々な視点で評価する手法を概観した。本稿の最後では、移動し変化するAlの固・液界面でのナノレベルでの評価法の最新研究について紹介した。著者らの限られた知識範囲であるが、これらの情報が、Al溶接部等、溶融・凝固した金属組織の物理的性質評価の一助になれば幸いである。

参考文献

1) M. Knoll and E. Ruska: Zeitschrift für Physik **78** (1932) 318-339.

2) K. Kanaya, Ed. H. Fujita: Commercial Exhibition Committee of 11th International Congress on Electron Microscopy, Kyoto Japan (1986) 36-42.
 3) M. Knoll, Körper: Zeitschrift für Technische Physik. **16** (1935) 467-475.
 4) T.E. Everhart and R.F.M. Thornley: J. Sci. Inst., **37** (1960) 246-248.
 5) D.B. Williams and C.B. Carter: Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, USA (1996).
 6) H. Bethe: Annalen der Physik **397**, 3 (1930) 325-400.
 7) T. Koshikawa and R. Shimizu: J. Phys. D **6** (1973) 1369-1380.
 8) J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J. R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott and D.C. Joy: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis, Fourth Edition, Springer, New York, USA (2018).
 9) K.F.J. Heinrich, Ed. R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert: Proceeding of 4th International Conference on X-ray optics and microanalysis, Hermann, Paris. (1966) 159-167.
 10) W. Reute, Ed. G. Shinoda, K. Kohra, T. Icinokawa: Proceeding 6th International Congress X-ray Optics and maicroanalysis, University of Tokyo Press, Tokyo, Japan (1972) 121-130.
 11) H. Bishop, Ed. R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert: Proceeding 4th International Conference on X-ray optics and microanalysis, Hermann, Paris, France (1966) 153-158.
 12) 上田良二: 電子顕微鏡 共立出版 東京 (1982).
 13) K.G. McKay and K.B. McAfee: Phys. Rev., **91** (1953) 1079-1084.
 14) K.G. McKay: Phys. Rev., **84** (1951) 829-832.
 15) E. Gatti and P. Rehak: Nucl. Instr. and Meth. A, **225** (1984) 608-614.
 16) P. Lechner, S. Eckbauer, R. Hartmann, S. Krisch, D. Hauff, R. Richter, H. Soltau, L. Struder, C. Fiorini, E. Gatti, A. Longoni and M. Sampietro: Nucl. Instr. and Meth. A, **377** (1996) 346-351.
 17) R.S. Paden and W.C. Nixon: J. Phys. E (J. Sci. Instrum.), **1**, 11, (1968) 1073-1080.
 18) E. Meyer and H.G. Braun: Electron Microscopy and Analysis Group Conference (EMAG 2007), Journal of Physics: Conference Series **126** (2008) 012074-1-4.
 19) J. Frosien, E. Plies and K. Anger: J. Vac. Sci. Technol., **B7**, 6, (1989) 1874-1877.
 20) A. Yonezawa, M. Maruo, T. Takeuchi, S. Morita, A. Noguchi, O. Takaoka, M. Sato, and B. Wannberg: Journal of Electron Microscopy, **51** (2002) 149-156.
 21) T. Nagatani, M. Sato and M. Osumi: Proc. XIIth ICEM Seattle (1990) 388-389.
 22) M.A. Al-Khashab and N.S. Hujazie: Dirasat, Pure Sciences, **38**, 1 (2011) 52-60.
 23) O. Scherze: Optik **2** (1947) 114-132.
 24) J. Zach and M. Haider: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **363** (1995) 316-325.
 25) K. Benthem and S. J. Pennycook: Applied Physics A, **96** (2009) 161-169.
 26) N. Shibata, S.D. Findlay, T. Matsumoto, Y. Kohno, T. Seki, G. Sánchez-Santolino and Y. Ikuhara: Acc. Chem. Res. **50** (2017) 1502-1512.
 27) P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, Krieger Pub Co, UK, (1977).
 28) T. Kamino and H. Saka: Microscopy Microanalysis Mircrostructure, **4** (1993) 127-135.
 29) 佐々木勝寛, 服部雅史, 湯川 宏, 徳永智春, 山本剛久, 荒

- 井重勇：電子光学研究のあゆみ，名古屋大学，**24** (2012) 21-24.
- 30) 佐々木勝寛，荒井重勇，着本 享，坂 公恭：軽金属，**64** (2014) 489-498.
- 31) K. Sasaki, M. Hattori, S. Arai, K. Kuroda and N. Tanaka: Microscopy and Microanalysis **17**, Supplement 2 (2011) 478-479.
- 32) K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki: J. Alloys Compd. **368** (2004) 215-220.
- 33) C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano: Mater. Trans. JIM. **32** (1991) 501-507.
- 34) S. Yamaura, Y. Shimpō, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, S. Yamaura, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. **44** (2003) 1885-1890.
- 35) K. Komiya, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga and I. Yasuda: J. Alloys Compd. **404-406** (2005) 257-260.
- 36) D.J. Edlund and J. McCarthy: J. Memb. Sci. **107** (1995) 147-153.
- 37) P.L. Andrew and A.A. Haasz: J. Appl. Phys. **70** (1991) 3600-3604.
- 38) V.M. Gryaznov, O.S. Serebryannikova, Y.M. Serov, M.M. Ermilova, A.N. Karavanov, A.P. Mischenko and N.V. Orekhova: Appl. Catal. A. **96** (1993) 15-23.
- 39) D. Edlund, D. Friesen, B. Johnson and W. Pledger: Gas Sep. Purif. **8** (1994) 131-136.
- 40) K. Sasaki, M. Hattori, K. Tsuchimoto, H. Yukawa, S. Arai, T. Tokunaga, Y. Murata and T. Yamamoto: Journal of Alloys and Compounds **573** (2013) 192-197.
- 41) A.O. Busnyuk, M.E. Notkin, I.P. Grigoriadi, V.N. Alimov and A.I. Lifshitz: Technical Physics **55** (2010) 117-124.
- 42) T.B. Massalski (Eds): Binary alloy phase diagrams, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, USA (1986).
- 43) Y. Senda, K. Sasaki H. Saka: Philos. Mag. **84** (2004) 2635-2649.
- 44) K. Sasaki, H. Saka, M. Hattori, S. Arai, N. Tanaka and T. Yamamoto: Microsc. Microanal. **18** (Suppl 2), (2012) 1168-1169.
- 45) T. Kobayashi, N. Kawabe and T. Imura: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1823-1829.
- 46) P. Villars, L.D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 1-4, ASM, Materials Park Ohio, USA (1991) 7-68.



佐々木 勝寛 (Katsuhiro Sasaki)
株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部，工学博士



冨野 麻衣 (Mai Tomino)
株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部

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**

Formation of Dendritic Porous Oxide and Their Adhesive Property*

Daiki Nakajima**, Yoshihiko Kyo** and Tadashi Minoda**

1. はじめに

アルミニウム合金は軽さ・比強度の高さ・加工性の良さ・リサイクル性の高さといった優れた特性を有していることから、輸送機器・電子機器・飲料缶等多岐に渡る分野で使用されている金属材料である。近年、エネルギー使用量およびCO₂排出量の削減を目指し、大きな削減効果が見込める輸送機器の軽量化につながる技術開発が積極的になされており、その一環として複数の材料の長所を生かしつつ適材適所に使用するマルチマテリアル化が注目されている¹⁾。軽量のアルミニウム合金は他の材料との組み合わせることでその用途を広げることが可能であり、例えば、樹脂材料と組み合わせればさらなる軽量化を、鉄鋼材料と組み合わせれば高強度化を達成できる。防食・装飾のための塗装や接合のための接着剤の塗布の際には、アルミニウム合金に各種化成処理やアノード酸化処理などを行うことで表面を改質し、濡れ性・密着性を向上させてきた。一方、接合部・樹脂密着部に従来以上の高い信頼性が求められる環境下においては、より密着力の高い下地としての表面処理が求められる。加えて、SDGsに代表される昨今の環境意識の高まりから、処理プロセスにおいて環境負荷が少ない技術の適用を求める声も高まっている。「KO処理」は、アルミニウム合金表面に樹枝状に枝分かれした多孔質構造を持つ酸化皮膜(以下、樹枝状多孔質皮膜)を形成する表面処理プロセスであり、高密着性、低環境負荷を両立した表面処理技術である。このKO処理を施されたアルミニウム合金板は、アルミニウムの特長である軽さ・熱伝導性などを損なうことなく各種樹脂と高い密着性を発揮することから、車載用LED照明のプリント配線基板へ多く採用

されている。本稿ではKO処理の特徴の一つであるアルカリ浴を用いた交流電解処理により生成する酸化物の成長メカニズムと性質、およびKO処理により実現したアルミニウム/樹脂直接接合体およびその密着力発現メカニズムについて述べる。

2. 交流電解による樹枝状多孔質層形成と性質

2.1 アルカリ浴を用いた交流電解

KO処理ではアルミニウム材をFig. 1に示すようにアルカリ性の電解浴中に浸漬し、交流電解することによりアルミニウム表面に樹枝状多孔質皮膜を形成させる。交流電解処理におけるアノード反応時は、アルミニウム表面上では通常の直流アノード酸化処理と同様に電解液中の水とアルミニウムが反応し、(1)式で示される反応によりアルミニウム表面に酸化皮膜が形成される。

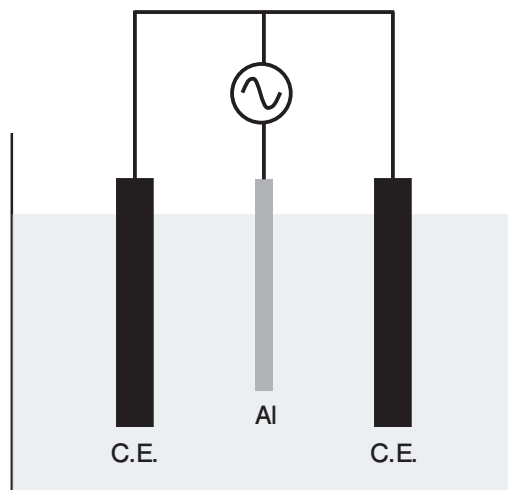


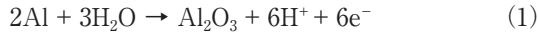
Fig. 1 Schematic illustration of the AC anodizing using alkaline electrolyte solution.

* 本稿は、表面技術, 74 (2023), 208-211 より図および本文の一部を修正の上転載。

The main part of this paper has been published in Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 74 (2023), 208-211.

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

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



この際、電解に用いた電解質化学種由来のアニオンが酸化皮膜中に取り込まれることがあるが、その分布や多寡は用いる電解質化学種の種類および電解条件に強く依存することが知られている²⁾。また、アルカリ浴は生成した酸化物の溶解を同時に生じるため、アノード酸化による酸化物の成長と化学溶解が同時に生じることにより多孔質なポーラス型酸化皮膜の形成が誘起される。一方、カソード反応時は、(2) 式および (3) 式が考えられるが、アルカリ浴中に浸漬した電極表面では水素イオンが少ないため、(3) 式の反応によって水素ガスが発生するものと考えられる。

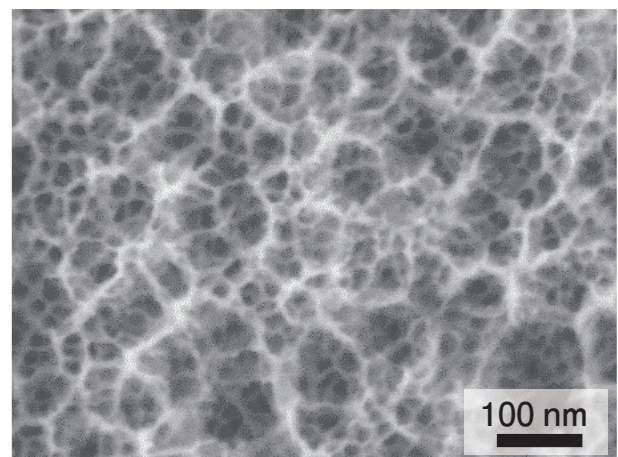


ここでカソード反応 (3) 式に着目すると、電解液中の水を消費し、 OH^- を生成する反応であることが分かる。酸性浴を用いた交流電解処理では、酸化物が層状に積み重なった積層皮膜が形成されることが報告されている³⁾が、アルカリ浴を用いる KO 処理では樹枝状多孔質皮膜が形成される。このような形成される皮膜形態の差異は、以下のようなメカニズムによって説明される。アルカリ浴を用いた交流電解処理では、カソード反応時に OH^- が電極表面で濃化することにより pH が局所的に増大する。アノード酸化によってアルミニウム表面に生成した酸化アルミニウムは酸にもアルカリにも溶解する両性酸化物であることから、アルカリ浴ではこの pH 上昇によってアノード反応により生成した多孔質酸化皮膜の一部の溶解がさらに促進され、新たな細孔の分岐が誘起される。カソード反応時に生成した新たな細孔の起点がアノード反応時に成長することで、初期に生成した細孔が分岐しながら成長する。このような細孔の分岐成長が、交流電解処理によりアノード反応とカソード反応とが生じる度に繰り返し誘起されるため、樹脂状の多孔質皮膜構造皮膜が生成するものと考えられる。また、KO 処理の特徴として、アルカリ交流電解に用いる電解液は、重金属イオン等を含まないことから、処理工程の環境負荷が小さい。加えて、KO 処理により生成した酸化皮膜には電解質由来の不純物イオンの取り込みが少なく、アルミニウムと酸素の化学量論的組成が純粋な Al_2O_3 に近いことも特徴である⁴⁾。

2.2 酸化皮膜の形状と特性

KO 処理によってアルミニウム表面に得られた酸化皮膜形状は、先述した通り樹枝状に分岐した細孔を有する独特の形状である。**Fig. 2** は KO 処理により 5052 アルミニウム合金表面に形成された酸化物の (a) 表面 SEM 像及び (b) 断面 TEM 像を示している。アルミニウム表面に生成した酸化物は直径 10 nm ～ 数十 nm の細孔を有する多孔質構造であり、その厚みは数 100 nm 程度の非常に薄い酸化物であることが分かる。また、断面 TEM 像より、多孔質皮膜は素地金属に垂直な直管状の細孔のみではなく、左右に枝分かれした複雑な構造、すなわち、樹枝状形状を有していることが分かる。素地金属／酸化物界面には、薄くて緻密なバリエー型酸化皮膜が連続して形成されており、外界と母材とを隔てていることから、無垢のアルミニウム材と比較して KO 処理材は良好な耐食性を有している。また、KO 処理によりアルミニウム表面に生成した薄く、独特形状を有した多孔質皮膜は、一般的なアノード酸化皮膜の

(a)



(b)

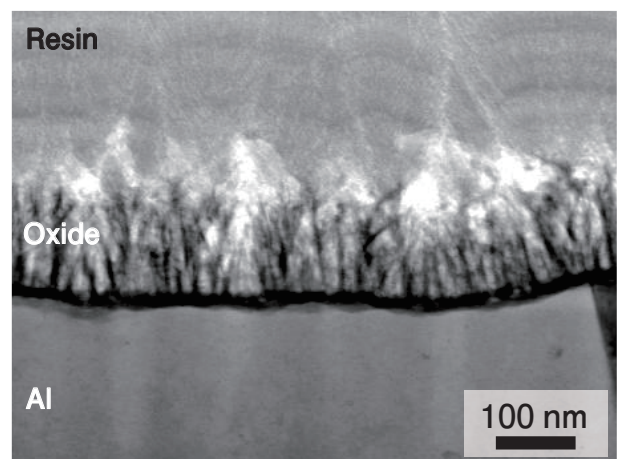


Fig. 2 (a) Surface FE-SEM image and (b) cross section TEM image of the KO processing sheets.

厚みである数 μm と比較して薄いことから良好な熱伝導性を有しており、塗装や樹脂密着が求められる放熱フィンの表面処理として好適である。

Fig. 3はKO処理を施した5052アルミニウム合金を空調の無い室温大気中に長期間暴露させた後の、アクリル系粘着剤ポリエステルテープの剥離に要する力の経時変化を示している。剥離強度測定は試料表面の異なる5か所で行い、各テープの剥離に要したピーク荷重のうち、最大および最小の値を除いた平均値を剥離強度とした。また、剥離の際の力の方向は試験片に対して90°直上の方向とし、荷重測定にはデジタルプッシュプルゲージ (RX-5, アイコーエンジニアリング) のピーク荷重測定機能を用いた。一般に、化成処理やアノード酸化処理等の表面処理を下地処理として施したアルミニウム材料は、大気中に保管すると空気中に含まれる水分との反応や、ハイドロカーボンなどの汚染物質の吸着によって表面性状が変化⁵⁾し、接着性の低下が懸念される。一方、KO処理を施したアルミニウム材表面の密着性は、およそ1年半大気中に暴露された後も処理直後と同等程度の性能を示しており、経時安定性が極めて優れていることが明らかである。このような長期信頼性は、不良の発生が安全に直結する保安部品などの高い品質と安定性が求められる材料として適用するにあたり好ましい性質である。

3. アルミニウム／樹脂直接接合体の成形

3.1 射出成形によるアルミニウム／樹脂の直接接合

金属と樹脂材料とを接合することにより、例えば高温に晒される環境近傍には金属材料を、それ以外には樹脂材料を、といった各要求特性に適した材料を使用するマルチマテリアル化が着目されている。もちろん、

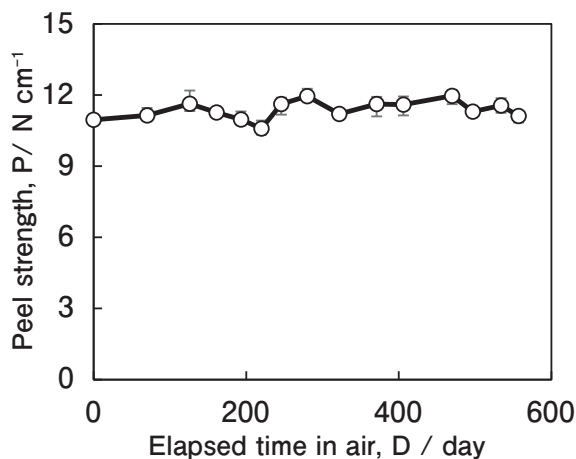


Fig. 3 Change in tape peel strength of the KO treatment sheets stored in air at room temperature.

マルチマテリアル化の対象は金属と非金属の組み合わせに限定されるものではなく、現在自動車産業で主要な構造部材として用いられる鉄鋼材料とアルミニウム合金といった異種金属同士の接合も含む⁶⁾。部材同士の締結には、従来から用いられてきた信頼性の高い締結方法としてボルトやナットによる機械締結が広く利用されてきたが、生産性の問題や近年の技術発達により、接着剤を用いた接合や摩擦攪拌接合 (FSW) など、接合手法が多様化している。KO処理表面は前述の通りアルミニウム表面に樹枝状多孔質皮膜を薄く形成させることにより、熱伝導性を損なうことなく高いテープ密着性や塗膜密着性を実現した表面であるが、非極性の難接着性樹脂に対しても接合性を発揮する。

Fig. 4 (a) は射出成形の際の金型および金型内に装填された試験片の模式図を示している。金型内に掘られ

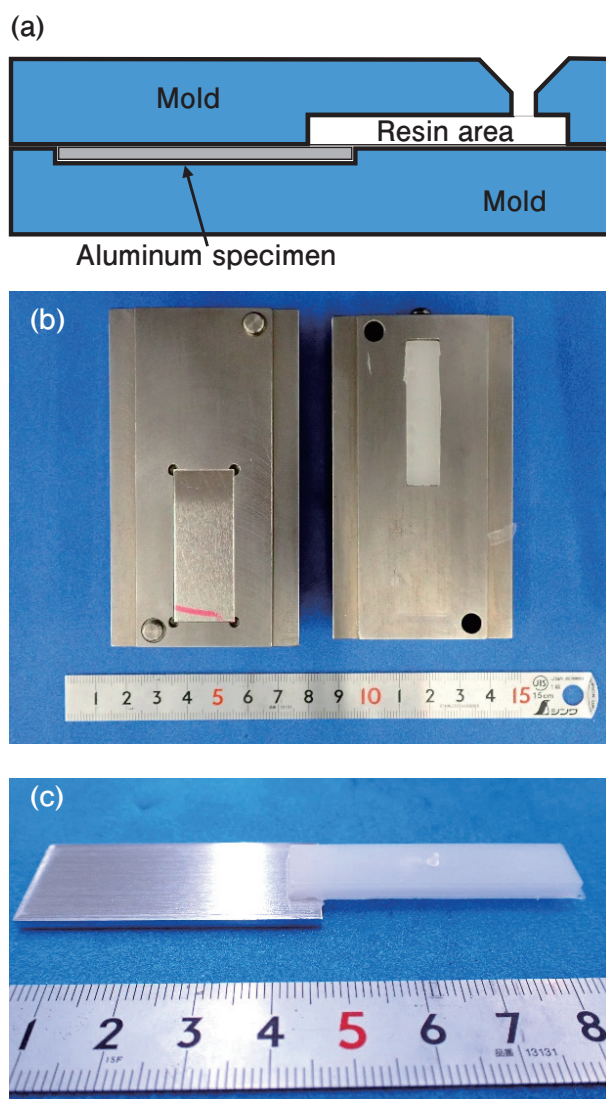


Fig. 4 (a) Schematic illustration of mold and aluminum specimen during injection process. Appearance of (b) bare aluminum sheet and injected PP resin in the opened mold after injection and (c) joining sample of the KO treatment sheet and PP resin.

た溝に試験片を設置し、上型を嵌めると試験片の一部が樹脂充填部となる空隙に露出した形状となる。射出成形ではこの空隙に溶融樹脂を充填することにより、試験片と溶融樹脂とを接触させる。Fig. 4 (b) は無処理の5052アルミニウム板を金型に装填し、220℃に予備加熱した溶融ポリプロピレン (PP, 融点160℃) を金型の空隙部に圧入して充填した後、樹脂が十分に冷えて固化してから金型を剥離させた際の外観写真の一例を示している。アルミニウム板と樹脂との重ね代は長さ5 mm、幅10 mmであり、射出成形機 (Mold Lock X-801) の最大トルク荷重は450 kg、射出速度は5 mm/sec、樹脂充填完了後の圧力保持時間は15 sとした。射出成形機によってアルミニウム材の一部に溶融樹脂を押し付けながら徐冷し、樹脂が十分に冷え固まった状態で金型を剥離すると、無処理のアルミニウム板を金型に装填した場合にはFig. 4 (b) に示したようにアルミニウム材と樹脂はそれぞれ分離しており、接合体を得ることが出来ない。二つの表面がくっついている状態、すなわち接着状態となるためには、接合界面に相互作用力が働く必要があり、その相互作用力としては一般に機械的結合力、分子間力、化学結合力、静電気力など様々な説が提唱されている⁷⁾。実際の接着系においては様々な相互作用力が複合的に作用するため、接合界面の相互作用力を一意に定めることは難しい。ここで、無処理のアルミニウム表面とPPとの接合を考えると、無処理のアルミニウム表面は圧延痕があるのみで、樹脂の引っ掛かりとなるような凹凸構造はほとんどない。一方、PPは側鎖に水素およびメチル基が配位した長鎖の高分子であり、これらの側鎖は非極性であることから、難接着の樹脂とされている⁸⁾。引っ掛かりとなる凹凸が無く、アルミニウム材表面との相互作用力も小さいことから、無処理のアルミニウム材に溶融PPを接触させた状態で圧力を加えてもアルミニウム材/PPの直接接合は達成されない。

一方、アルミニウム材にKO処理を施したのちに金型に装填し、溶融PP樹脂を金型空隙部に充填・徐冷を行うと、Fig. 4 (c) に示したような固化したPP樹脂がアルミニウム表面と一体化した成形物を得ることが出来る。また、今回は射出成形法にて溶融樹脂を流動させることでPP樹脂をKO処理アルミニウム材に接合させたが、既報にて報告の通り⁴⁾ 熱圧着でもPP樹脂との接合は容易に実現し、T字剥離によってその接合力を評価したところ、PP樹脂の凝集破壊が生じた。これは、アルミニウム材/樹脂界面の接合力がPP樹脂の凝集力を上回っていることの証左であり、高い接合性が発揮されたものと言える。無処理のアルミニウム材では実

現しえないこのような接合の発現メカニズムについて接合界面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析により検討を行った結果を3.2節にて紹介する。

3.2 接合界面のTEM-EDS分析

Fig. 5はFig. 4 (c) に示したKO処理アルミニウム材/PP樹脂接合材の接合界面の断面を、収束イオンビーム (FIB) にて切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した結果を示している。FIBにより切り出したTEMサンプルの厚さはおよそ200 nmであった。TEM観察においては、明視野像の撮影に加えて、エネルギー分散型X線分光法 (EDS) によりアルミニウム・酸素・炭素の元素マッピングを行った。画像上側がPP樹脂、下側がアルミニウム素地、中央がKO処理によりアルミニウム表面に生成した樹枝状多孔質皮膜を示している。ナノ細孔が直管状に素地金属に対して垂直に伸びているような、過去の先行研究にて報告されている典型的なポーラス型アノード酸化皮膜の断面像とは異なり⁹⁾、KO処理により生成した酸化物の断面TEM像は、細孔が左右に入り組んだ複雑な枝分かれ構造を有している。また、酸素の濃い領域にはアルミニウムが重なって検出されていることから、KO処理により生成した皮膜はアルミニウムの酸化物であることが明らかである。ここで、炭素の分布に着目すると、図中上部のPP樹脂中に強く炭素が検出されることは当然であるが、生成した酸化物の内部にもアルミニウムおよび酸素が希薄な位置に炭素が検出されていることが明らかである。この検出された炭素はPP樹脂に由来することから、射出成形により接合したKO処理アルミ

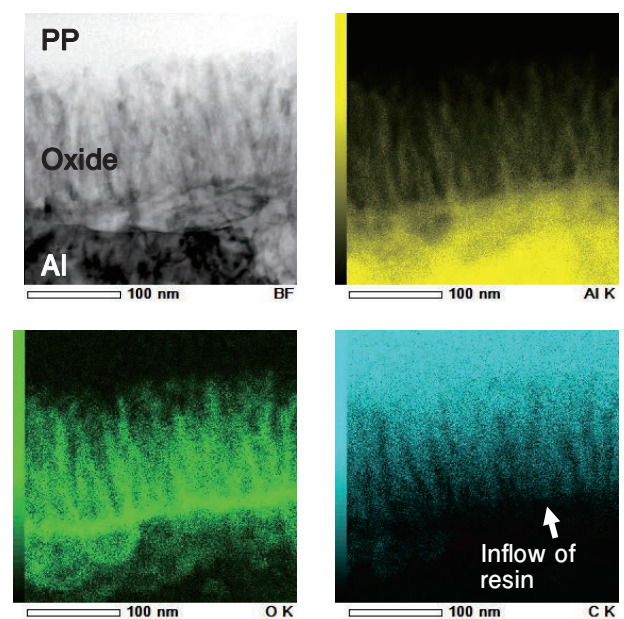


Fig. 5 TEM-EDS images of adhesive interface in joining sample of the KO treatment sheet and PP resin.

ニウム材／PP樹脂界面においては、KO処理皮膜内部にPP樹脂が入り込んでいることが分かる。射出成形および熱圧着工程においては、溶融したPP樹脂が樹枝状に枝分かれした多孔質皮膜内部まで圧力によって含浸し、温度の低下によってそのまま固化することにより酸化皮膜に樹脂が無数の楔を打ち込んだ効果（いわゆるアンカー効果）が発揮され、PP樹脂が凝集破壊するほどの高い界面接合力が発揮されたものと考えられる。KO処理材は酸化皮膜内部に樹脂が物理的に入り込むことで高い接合力を発揮するため、今回紹介したPP樹脂に限らず、ABS樹脂、PEEK樹脂、エポキシ系塗料等、種々の樹脂材料とアルミニウム材料との接合性を向上させることが出来る。接着剤のようなバインダーや後処理として硬化のための熱処理等を必要とせずにアルミニウム合金／樹脂の複合材料を作製することが出来るため、KO処理は環境負荷の小さな高密着性表面処理技術として今後の各種用途への展開が期待される。

4. おわりに

本稿では、適切なアルカリ浴中での交流電解処理により生成する樹枝状多孔質皮膜の生成メカニズムおよび特徴について概説するとともに、前記酸化皮膜の構造により発現する高い密着性について紹介した。KO処理によりアルミニウム表面に生成した経時安定性の高い樹枝状多孔質構造内部に溶融樹脂が流入することにより、PPのような難接着性樹脂であってもバインダーを用いない金属／樹脂接合が実現する。金属／樹脂の複合材料を始めとするマルチマテリアル化は、昨今求められる輸送機器の軽量化・省エネルギー化など各種用途への応用展開が期待され、過去には表面技術誌第66巻 第8号にて小特集が組まれているほか、様々な技術が提案されている^{10), 11)}。一方、構造部品への適用にはさらなる信頼性の担保など課題も多く残されていることから、今後本領域のさらなる発展に期待したい。

参考文献

- 1) 経済産業省 産業技術環境局 研究開発課 産業技術プロジェクト推進室：「革新的新構造材料等技術開発」説明資料 2018年6月21日, <https://www8.cao.go.jp/cstp/tyousakai/hyouka/haihu126/siryo2-2.pdf>
- 2) (社) 表面技術協会編：表面技術便覧 初版, p.504 (日刊工業新聞社, 1998)
- 3) 瀬川浩代：表面技術, **70** (2019), 25-30
- 4) 長谷川真一, 三村達矢, 本川幸翁, 児島洋一：Furukawa-Sky Review, **9** (2013), 64-67
- 5) 黒田健介：表面技術, **69** (2018), 329-334
- 6) 安井利明：表面技術, **72** (2021), 649-653
- 7) 日本接着学会編：接着ハンドブック 第4版, p.6 (日刊工業新聞社, 2007).
- 8) 市村 進：日本接着学会誌, **55** (2019), 287-295
- 9) Sachiko Ono: molecules, **26** (2021), 7270
- 10) 遠藤正憲：表面技術, **66** (2015), 355-358
- 11) 永井太一：表面技術, **67** (2016), 654-657

お問い合わせ

株式会社UACJ アルミセンター

〒103-0013 東京都港区浜松町1-10-17

(KOYO BUILDING 4階)

TEL：03-5422-1193 FAX：03-5860-1949

UACJ Aluminum Center Corporation

1-10-17 Hamamatsucho, Minato-ku, Tokyo

103-0013, Japan

TEL: +81-3-5422-1193 FAX: +81-3-5860-1949



中島 大希 (Daiki Nakajima)

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



京 良彦 (Yoshihiko Kyo)

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



UACJにおけるFSWの技術開発と適用の変遷*

増田 章太**

Development and Application of Friction Stir Welding at UACJ*

Shota Masuda**

1. はじめに

The Welding Institute (TWI)において、1991年に摩擦かくはん接合 (Friction Stir Welding : FSW) が開発された。画期的な接合技術であったために、精力的に研究・開発が進められた。

FSWが他の接合方法と比較して優れる点は、融点よりも低い温度で接合可能な点である。アルミニウム合金における溶融溶接の問題点である、溶接ひずみ、熱処理合金の強度低下が軽減される。更に、低温であることから、金属間化合物の生成が抑制されるため、異材接合への適用も可能である。

これらの利点のため、FSWは当社においても、精力的に研究開発を進めた接合法であった。本稿では、既報を基に、当社におけるFSWの研究開発を振り返る。取り組みの範囲は広く、少々取留のない内容となることをご容赦いただきたい。

2. 2000年前後の取り組み

FSWが開発されて間もない2000年前後の取り組みは、アルミニウム合金、特に6005Cの広幅押出型材をFSWにより接合し、剛性の高い幅広のパネル材を作製する手法として適用していた¹⁾。

事例の一つは、700系新幹線用床材 (Fig. 1) である。日本初のFSWが実用化された工業製品である。6005Cの押出型材を4枚接合し、ひずみの少ない床材が作製出来た。継手周辺の板厚を大きくし、接合による強度低下 (熱影響による軟化・接合による板厚減) を吸収する工夫がなされている。

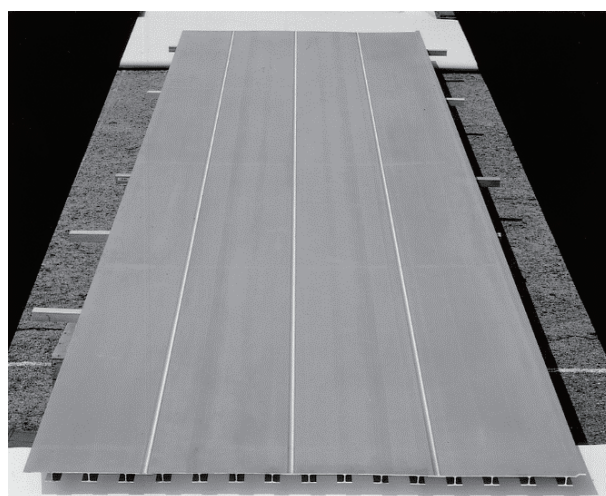


Fig. 1 Floor panel for the super-express 700 Series Shinkansen¹⁾.

土木建築関係でも事例がある。アルミニウム合金は軽量かつ耐食性に優れるため、メンテナンスにかかる手間が少ないことから、インフラへの適用が検討された。新加古川大橋 (兵庫県加古川市) の拡幅工事では、Fig. 2に示す歩道橋の床材をFSWで作製した¹⁾。パネルに使用したアルミニウム合金は60tと、かなり大規模な工事であった。Fig. 3に示すのは、西唐津駅自由通路 (跨線橋) である¹⁾。軽いアルミニウム合金の特徴を生かし、FSWによる広幅の床材を現地でMIG溶接し組み立て、クレーンで釣り上げ設置することで、一晩で橋を架けることが出来る。そのため、工期が短く路線を止める必要が無かった。

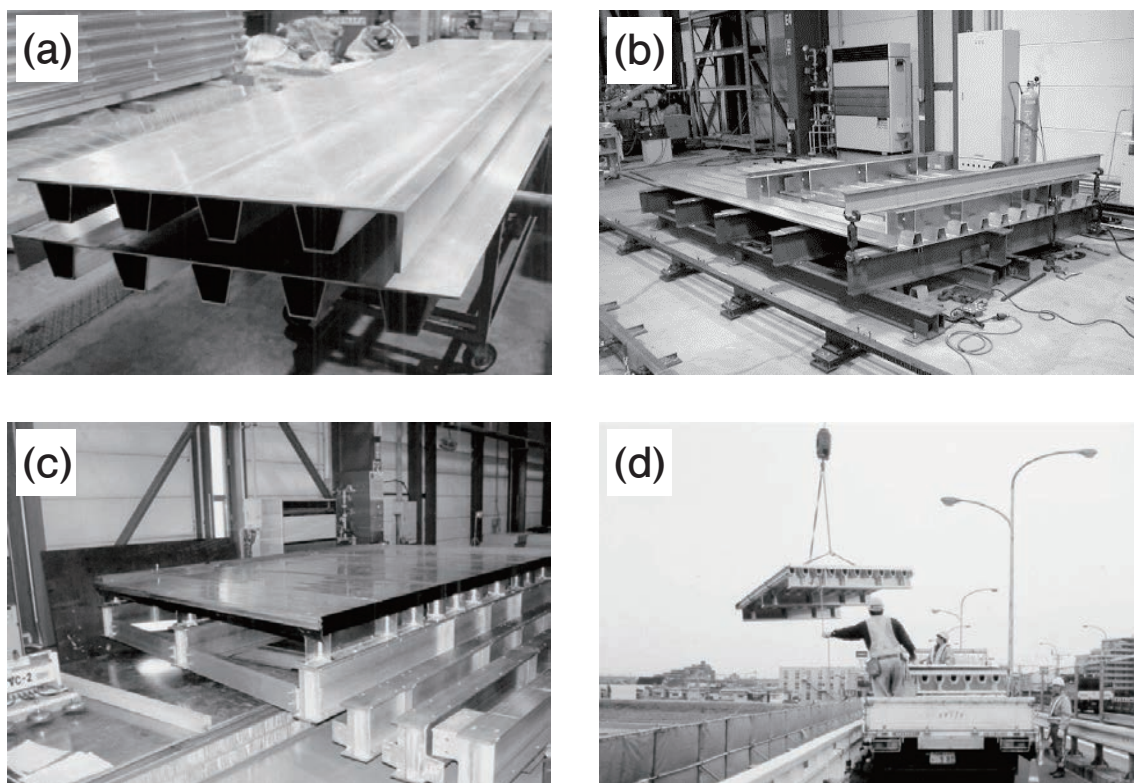
これらの事例は、まさに適材適所と言えるだろう。廉価に複雑な断面形状を押し出すことが可能であるアルミニウム合金の利点と、低ひずみ接合ができるFSW

* 主要部を軽金属溶接 61 (2023), 368-373 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Light Metal Welding 61 (2023), 368-373.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 板・鍛製品開発部 自動車材料開発室

Automotive Material Development Section, Flat Rolled Foundry and Forged Products Development Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation.

Fig. 2 The Shin-Kakogawa Bridge ¹⁾.Fig. 3 Nishikaratsu Station over-bridge of JR Kyushu ¹⁾.

の利点がマッチしている。また、FSWの施工も直線・平面・突合せ継手であるため、最も適用しやすいことから、真っ先に実用が進んだと考えられた。

3. 適用拡大への基礎研究

FSWの難易度は合金によって異なり、高温強度の高い合金ほど適正な接合条件の範囲は狭くなる²⁾。2000系合金、5000系合金、7000系合金は高温強度が高いため条件範囲が狭いことから難易度が高い接合であった。2章で紹介した2000年前後の取り組みは、高温強度の低い6000系合金での取り組みであることから、接合の難易度が低いため、真っ先に適用が進んだと捉え

Table 1 Process variations for the friction stir weld of alloy 7050 ⁴⁾.

No.	Process
A	7050-T451 → aging → FSW
B	7050-T451 → FSW → aging
C	7050-T451 → FSW (air cooling) → aging
D	7050-T451 → FSW → SHT* → aging
E	7050-T451 → FSW 2% tensile → aging

* SHT: Solution heat treatment

ることも出来る。2000年以降、当社では、FSWの用途拡大へ貢献するために、航空宇宙用途や船舶用途にFSWを適用するための基礎試験を行っていた。

熊谷³⁾、田中ら⁴⁾は航空宇宙分野へFSWを適用するため、7050合金について接合後熱処理を含めた継手の機械的性質を明らかにし、析出状態の変化から結果を整理した。Table 1に示す、5つのプロセスを検討しており、プロセスAをT451調質から人工時効した後にFSWしたプロセス、プロセスB～EはT451調質からFSW後に熱処理するプロセスであり、プロセスBをFSW後に人工時効したプロセス、プロセスCをFSW後空冷し人工時効したプロセス、プロセスDをFSW後に溶体化処理および人工時効したプロセスとし、プロセスEはFSW後に2%の引張矯正および人工時効したプロセスである。Fig. 4に示すように、溶体化処理および人工時効処理をFSW後に実施する場合(プロセスD)が最も強度が高くなったが、ひずみが大きくなった。

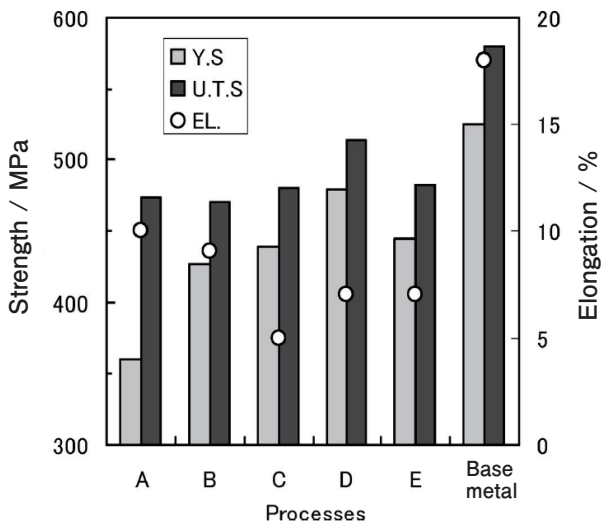


Fig. 4 Effect of process on tensile strength in the friction stir weld of alloy 7050⁴⁾.

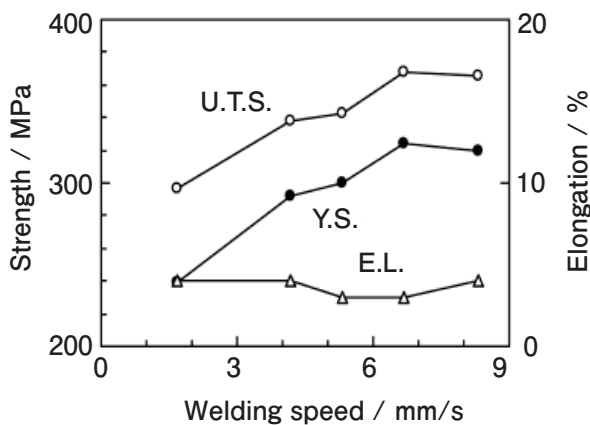


Fig. 5 Effect of welding speed on tensile properties in the friction stir weld of alloy 2013⁵⁾.

プロセスC, Eでは大幅な改善が認められなかったことから、プロセスA, Bが機械的性質から最適なプロセスであると考えられた。耐応力腐食割れ(耐SCC)性においては、プロセスBの方が優れており、プロセスAでは熱影響部が再固溶状態になっていることが耐SCC性を低下させたと考えられた。

田中ら^{5), 6)}は、当社が開発した高強度Al-Mg-Si-Cu合金について、FSW継手の機械的性質を調査した。接合の熱影響を接合パラメータ(ツール回転速度・接合速度)で整理している。この検討では、前述の7050でのプロセスBに相当する工程で検討している。ツール回転速度750～1500 rpmでは攪拌部では硬さが異なったものの最軟化部の硬さが同等であり、継手効率は同等となった。Fig. 5に示すように接合速度は高いほど継手強度が向上する傾向にあった。これは加熱・冷却速度が接合速度に応じて早くなり、過時効となる温度域での保持時間が変化したためであると考えられた。

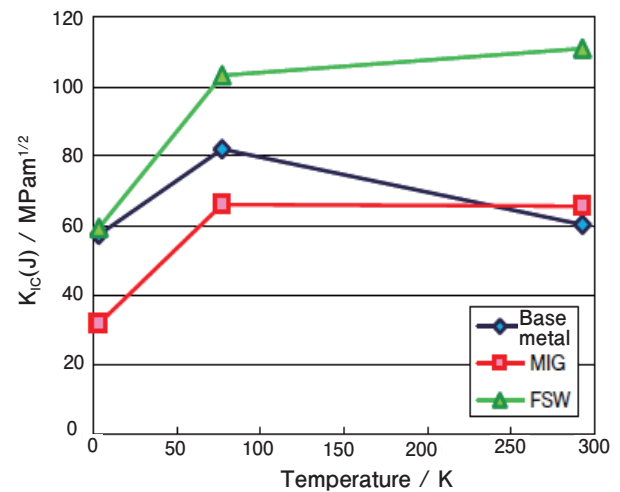


Fig. 6 Fracture toughness at Cryogenic Temperature of alloy 5083⁷⁾.

林⁷⁾は船舶用途でのFSW適用の基礎研究として、極低温環境での5083のMIG溶接継手、FSW継手の破壊靱性を明らかにした。MIG溶接継手では凝固時のMg偏析および粒界に存在する金属間化合物の影響により、極低温での破壊靱性は低下したが、FSW継手は融点以下での接合であることから上記のような破壊靱性の低下は無く、母材並であった(Fig. 6)。

以上から、各分野への適用を目指し、材料メーカーとして基礎的なデータを提供した。

4. 異材接合

ここ20年間では、世界的な環境対応、特に地球温暖化防止において、二酸化炭素排出規制が進んでいる。自動車分野では、二酸化炭素排出規制に基づいた燃費規制に対応するため、車体を軽量化するニーズが強い。この軽量化目的においてアルミニウム合金の適用が進んでいる。また、適用が進んでいるのはアルミニウム合金のみならず、高強度鋼板、樹脂といった様々な材料である。これら軽量化材料を組み合わせ、車体のマルチマテリアル化には異材接合技術が欠かせない。当社においても、自動車分野への利用拡大を目指し、異材接合技術への基礎検討を実施していた。

田中ら⁸⁾は摩擦かくはん点接合(Friction Stir Spot Welding: FSSW)を6000系アルミニウム合金と鋼板(SPCC)に対して行い、適正な接合条件であればAl同士の抵抗スポット溶接よりも高い強度を有した接合が可能であることを明らかにした。FSSWではアルミニウム合金および鋼の酸化皮膜を組成流動で排出し接合されていた。接合界面には、TEMによる電子回折パターンから、数nm厚さのアモルファス層が生成されて

いることが確認された (Fig. 7)。脆い金属間化合物の生成が認められないことから、比較的高い強度での接

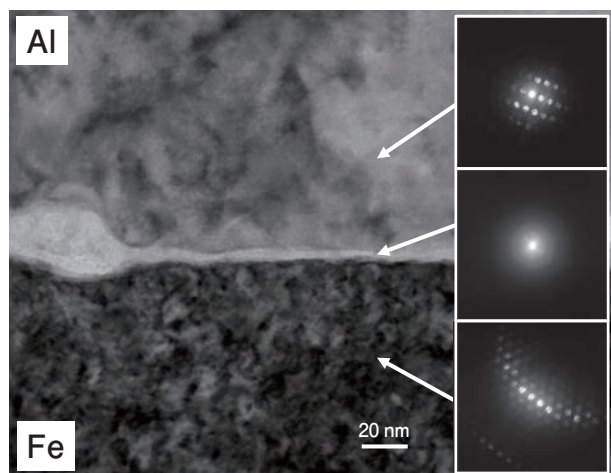


Fig. 7 TEM micrographs of weld interface of the FSW dissimilar joint and selected area diffraction pattern⁸⁾.

合が達成されていたと推測される。

岡田ら^{9), 10)}は, Fig. 8に示すFSWの摩擦熱を熱源として用いる摩擦重ね接合法 (Friction Lap Joining: FLJ) によるアルミニウム合金と樹脂の直接接合について検討した。金属/樹脂材料の接合メカニズムは、アンカー効果、ファンデルワールス力、水素結合力および化学的接合力が提案されている。このうち、水素結合力は強固な接合を達成するために必要とされる。

Mg添加量の異なる1050, 3004, 5052, 5083および官能基を有するPA6とのFLJの検討⁹⁾において, Fig. 9に示すようにMg添加量が多い合金ほど継手強度が大きくなった。破壊形態は界面剥離かPA6側の母材破断であったが, Mg添加量が増えるほどPA6側の母材破断が生じることが多かった。これは接合熱による還元作用で界面でのMgO量が増大することで水素結合力が大きくなり, より強固な接合が達成されたと考えられた。

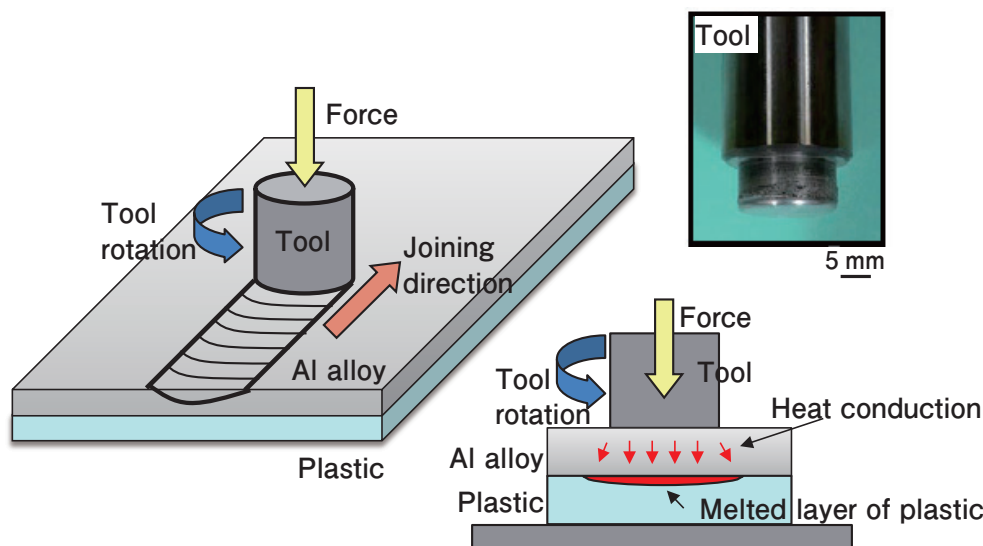


Fig. 8 Schematic illustration of the joining process FLJ⁹⁾.

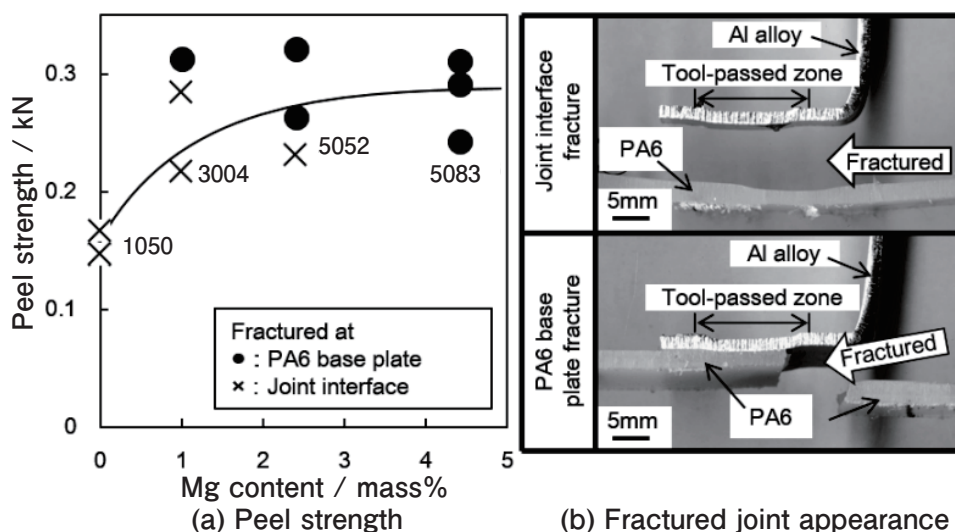


Fig. 9 Effect of Mg content on the peel strength of FLJ joint⁹⁾.

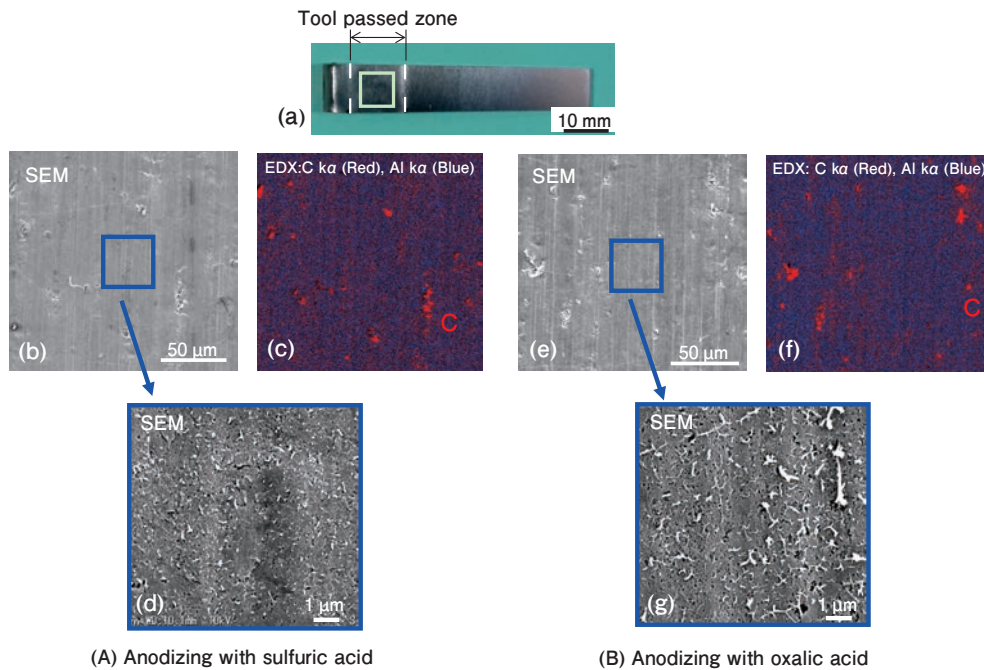


Fig. 10 Appearance of the fractured surface (a), SEM image (b, e), C mapping with EDX (c, f) and higher magnification SEM image (d, g) for the anodizing 2017/PE joints¹⁰⁾.

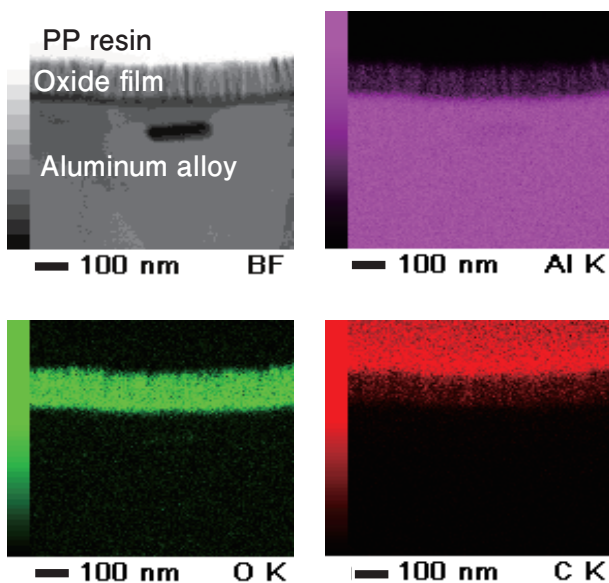


Fig. 11 TEM-EDS images for the cross section of the interface junction between the KO treated sheet and resin formed by the hot press at 210 °C¹¹⁾.

アルミニウム合金は、陽極酸化皮膜処理により凹凸を有するアルマイト皮膜が形成できる。これとFLJの加圧・加熱を活用し、アンカー効果による樹脂との直接接合を検討した¹⁰⁾。官能基を持たないPEでは、金属との直接接合は難しく、通常はシランカップリング材などを用いて接合する必要がある。無処理材では接合できなかった一方で、アルマイト皮膜がある場合には強固な接合が達成された。これはFig. 10に示すように凹凸に樹脂が入り込みアンカー効果が増大した結果と

考えられた。余談ではあるが、当社の有する表面処理技術に陽極酸化皮膜処理に類似のKO処理技術がある。アルマイト皮膜よりも耐久性の高いポーラス状の皮膜を形成する技術であり、熱圧着により樹脂と金属の直接接合が達成されている¹¹⁾。Fig. 11に示すようにポーラスの中に樹脂が流入したと考えられる元素分析結果が認められており、FLJを熱源に摩擦熱を用いる熱圧着であると考えれば、アルマイト皮膜でも同様の流入が生じていると推測された。

以上のように、当社ではFSWによる異材継手の検討を行っていた。FSWでは融点以下での接合が可能である利点を活用し、金属間化合物の生成を抑制でき、高強度な接合が可能であった。また、摩擦熱が発生し、かつ高圧を加えることができることから、樹脂-アルミニウム間の熱圧着への応用に可能性を示した。

5. 複動式FSSWの開発

自動車分野は軽量化のニーズが高く、アルミニウム合金の適用が進んでいる。銅板に対して抵抗スポット溶接 (Resistance Spot Welding: RSW) が外板、骨格を問わずに活用されている。一方で、RSWはアルミニウム合金に適用した場合、鉄鋼に比べて電気および熱伝導率が高く、大電流を短時間で流す必要がある。また、銅合金製電極との共晶融解による電極損耗から、電極寿命が短いという課題があった。そこで、RSWの代替となる点接合技術が求められており、FSSWはその候

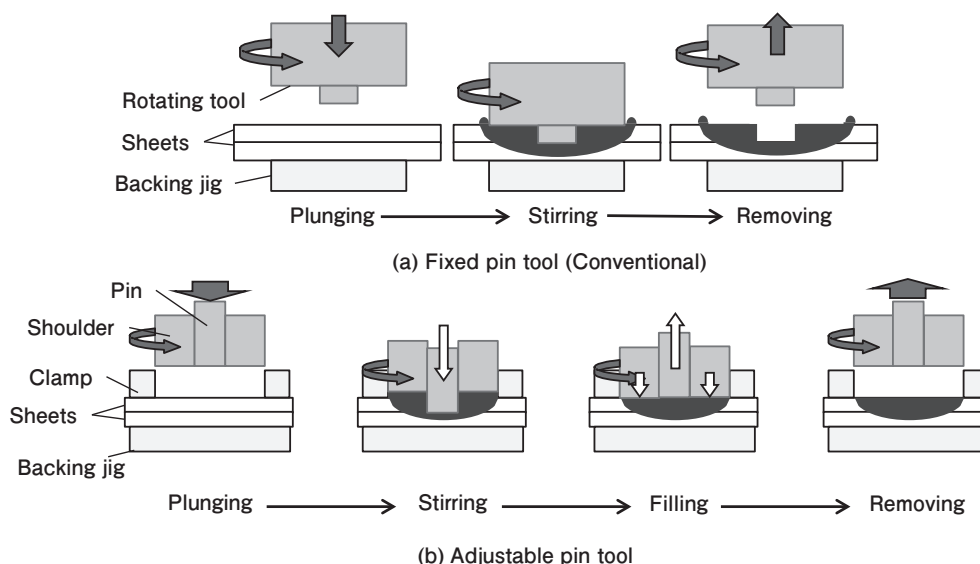


Fig. 12 Welding method illustration of conventional (a) and adjustable (b) FSSW¹²⁾.



Fig. 13 Microstructure of adjustable (A) and conventional (C) FSSW joints in 3 mm/1 mm sheet thickness¹²⁾.

補の一つであった。

従来の単動式FSSWでは、接合後に穴やバリが残る課題や上板厚に応じたツール形状を使用しなければならない課題があった。Fig. 12に示す複動式FSSW¹²⁾では可動プローブ、可動ショルダおよびクランプの動作を組み合わせることで、上記の課題を克服することが出来る。Fig. 13に示すように、複動式FSSWは接合後の穴・バリ無く接合されている。また、上板厚が3 mmの場合にも接合出来ており、1～3 mmの上板厚を同一のツールで接合が可能であった。

6. まとめと展望

本稿では当社における、FSWという接合技術に対しての、実構造物への適用から、基礎的なデータの蓄積までの幅広い取り組みを紹介した。FSWという技術が世に広まっていく中で、FSWの数多くあるメリットに応じて、様々な分野で適用が検討されてきた。紹介した取り組みは、材料メーカーとしてユーザーでの利用技術

も合わせて提案すべき立場である当社が、FSWを含めた様々な接合方法に取り組んできた成果と言えるだろう。

さて、環境対応における現在のトレンドはライフサイクルアセスメント (LCA) に移りつつある。今後の展望として、接合技術においてもLCAへの対応が必要と考えられる。ここでは、環境負荷の低い接合技術というよりも、素材のリサイクル性を担保した接合技術が求められるだろう。依然として厳しい燃費規制やEV車への転換の対応として、軽量化のニーズから車体のマルチマテリアル化の要求は続くと思われる。様々な材料が混在したものをリサイクルすることは材料特性の悪化を招くことから、容易に異材同士を分離可能な接合技術が求められると考えられる。

FSWでは溶加材や鋲といった副資材を用いる必要が無く、素材同士を直接接合できることから、異材の混入を低減できるため、LCAのリサイクル性の要求にも有用な接合法となることが期待される。

接合方法は適材適所であるが、読者の方々もFSWを選択肢の一つに加えられてはいかがだろうか。当社での検討事例紹介として、少々取留めの無い内容となったが、少しでも楽しみや新しいアイデアのきっかけとなれば幸いである。

参考文献

- 1) Masaki Kumagai and Sunao Tanaka: Sumitomo Light Metal Technical Reports, **46** (2005), 141-146.
- 2) 藤井英俊: 溶接学会誌, **77** (2008), 731-743.
- 3) 熊谷正樹: 住友軽金属技報, **44** (2003), 142-146.
- 4) 田中 直, 熊谷正樹, 八太秀周, 吉田英雄: 軽金属, **56** (2006), 162-165.

- 5) 田中 直, 熊谷正樹, 吉田英雄:住友軽金属技報, **45** (2004), 36-40.
- 6) 田中 直, 熊谷正樹, 吉田英雄: 軽金属, **55** (2005), 479-482.
- 7) 林 稔: Furukawa-Sky Review, **8** (2012), 22-28.
- 8) 田中晃二, 熊谷正樹, 吉田英雄:住友軽金属技報, **48** (2007), 21-26.
- 9) 永塚公彬, 斧田俊樹, 岡田俊哉, 中田一博:溶接学会論文集, **3** (2014), 235-241.
- 10) 岡田俊哉, 内田壮平, 中田一博: 本誌 **3** (2016), 41-51.
- 11) 長谷川真一, 三村達矢, 本川幸翁, 兒島洋一: Furukawa-Sky Review, **9** (2013), 64-67.
- 12) 熊谷正樹, 青木健太: 住友軽金属技報, **48** (2007), 129-134.



増田 章太 (Shota Masuda)
(株) UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 板・鋳鍛製品開発部
自動車材料開発室



軽金属，ダイバーシティリレーエッセイより 準結晶構造の討議で得たもの*

田中 宏樹**

A Grateful Gift from Argument on Quasicrystal*

Hiroki Tanaka**

海外研究者との討議を経験し、今も私の研究姿勢に強く影響しているエピソードを紹介する。

Al-5%Mg-0.65%Mn合金硬質板のラボ試作で、5回対称のTEM回折パターンを示す析出物を確認した(Fig. 1)。この結果をICAA3(The 3rd International Conference on Aluminum Alloys: ノルウェー科学技術大学 NTNUで開催)で、ポスター発表することに決めた。初めての国際会議参加なので、大学での指導教官であった富井先生に連絡したところ、NTNUで研究滞在されていることがわかった。早速、富井先生に連絡すると、帰国を一週間遅くして対応するとのありがたい言葉を得た。発表内容が今まで報告例のない工程での5回対称構造析出物に関して、NTNUの先生にご意見を伺いたいと思っていた。富井先生に、「Erik Nes先生にポスターを見ていただけるとありがたいのですが…」と、実現は難しいと思いながら希望を伝えた。ICAA3発表当日、Erik Nes先生に来ていただいた！TEM解析が専門であるRagnvald Høier先生を連れて!!(Fig. 2) 後日Høier先生の研究室で、準結晶構造解析を実施されているS. Andersen博士も同席して発表内容を議論する機会が得られた(Fig. 3)。その結果、Decagonal Phase(正十角形相、D相)の可能性が高いこと、D相は正確な5回対称からずれることが多く、電子線の入射方向を変えてシステムティックに回折パターンを調べるべきとのアドバイスを得た。

Høier先生から、この解析がどのような工業的意味をもつかとの質問に対して、具体的な回答ができなかった。Nes先生、Høier先生ともに、若い日本人研究者の発表内容を真摯な態度で討議いただけたことは、私の研究姿勢に強いインパクトを与えている。富井先生に

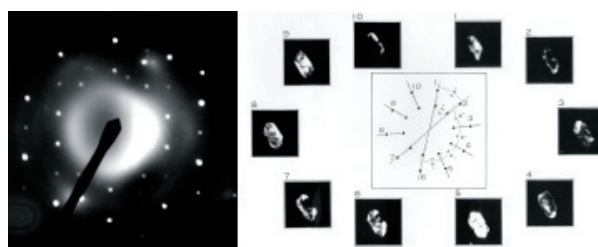


Fig. 1 SAD pattern and dark field images derived from each spot.¹⁾



Fig. 2 The poster session in ICAA3.

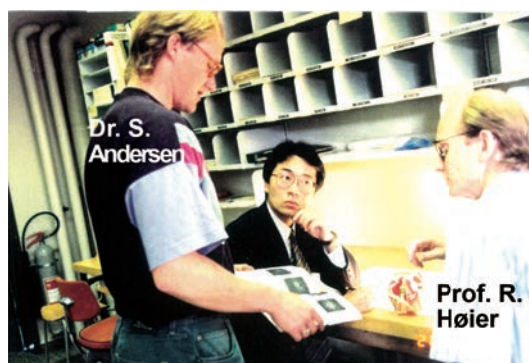


Fig. 3 Discussion with Prof. Høier and Dr. Andersen.

* 本稿は、「軽金属」(73 (2023), 49) のダイバーシティリレーエッセイに掲載されたものを改訂。

Revision of "Relay-essay of diversity" series in Journal of Japan Institute of Light Metals, 73 (2023), 49

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

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

は大学時代, 実験の難しさから逃避しようとする私に, 「ヒロキ, お前は真理の探究に時間を惜しむのか?」と言われた言葉が忘れられず, 疑問点を考え続ける姿勢に注意している。上述のHøier先生の質問に対して, 工業的な利用価値がないだろうかと, 今も頭の片隅で5回対称パターンがくるくる回っている。

謝 辞

ノルウェー滞在中, 富井先生には公私にわたり貴重な経験をさせていただきました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 田中宏樹: UACJ Technical Reports, **3** (2016), 123-125.



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 基盤研究部, 博士 (工学)



アルミニウムのデザイナー*

戸次 洋一郎**

Aluminum Designer*

Yoichiro Bekki**

2023年度に第25回軽金属学会功労賞を受賞し、学会誌「軽金属」に随想を執筆する機会を得た。そこで、今までのアルミニウムの研究開発の取り組みについてまとめた。

私は古河電気工業に入社して以来、会社の再編、合併等で古河アルミニウム工業、古河スカイ、UACJと所属会社の変更はあったが、現在まで40年以上に亘り、継続して研究開発部門に在籍し、主にアルミニウム製品開発に従事してきた。若いころは時々講演大会で発表する程度で、あまり軽金属学会に貢献出来ていなかった。若干、言い訳になってしまうが、当時は製品開発にいつも追われており、十分に研究する余裕を持てなかった。

時々、「あなたの専門分野、得意分野は何ですか？」と聞かれることがあるが、いつも回答に困ってしまう。材料屋、機械屋、腐食屋、電気屋といった大きな括りで言えば材料屋だと思うし、材料の中で言えば組織制御あたりが強いて言えば得意分野だと思っている。ただし、その分野について専門に研究されている方々に比べると、決して同レベルに達しているとは思えない。一方、うぬぼれかもしれないが、社内外でいろいろ頼りにされているという認識もある。おそらく、その頼りにされているところが自分の得意分野だと思い、少し考えてみた。

そこで思いついた得意分野は、アルミニウム製品をデザインすることである。例えば、アルミニウム製品を完成させるには、まずその製品に必要な特性を理解し、見極めることが重要である。要求特性としては、強度、伸び、成形性、耐食性、疲労特性など様々なものがある。これらの特性は当然、材料の組織に強く依存し、目標となる組織が決まる。次はその組織を作り

込む製造プロセスの条件設定が必要になる。この一連の流れがアルミニウム製品のデザインであり、このデザイナーとしての力量を評価してもらっているのだと思う。まだまだ不十分ではあるが、このアルミニウムのデザイナーとしてある程度成長できたのは、入社後、様々な製品開発に携わった経験によるものと思う。以下に今までに取り組んだ代表的な製品開発と得られた技術について述べる。

私は古河電工に入社後、すぐに古河アルミニウムの技術研究所に配属され、アルミニウムの材料開発に携わるようになった。学生時代は亜鉛の乾式還元法を研究しており、古河電工入社時は銅の精錬関係に進むものと考えていた。恥ずかしながら、古河電工がアルミニウムも手掛けていることも知らず、その後アルミニウム一筋の人生を歩むとは思ってもいなかった。

このようにアルミニウムに関する知識がほとんど無い中で、最初に取り組んだ課題は、当時の日光工場の熱間仕上げ圧延機のスタンド増設(2スタンドから3スタンドに)に伴う各種製品の特性変化の把握だった。さらにその変化のメカニズムを調べ、設備に合わせた製造条件最適化を目指した。この時、再結晶、析出、集合組織という組織の基礎を学ぶことができ、同時に casting, homogenization, hot rolling, cold rolling, annealing という一連の製造プロセスに関してもある程度理解することができた。自分で設計した製造条件で、思ったように組織を制御し、それが最終製品の特性として目に見える形で反映されることを経験でき、今から思うとアルミニウムのデザイナーとして歩み始めるには大変幸運な課題だった。

次に担当したのは缶ボディ材の開発で、ここで初めてプレス成形に取り組んだ。人手が足りなかったため、

* 本稿は軽金属 73 (2023), 310 を改訂。

This essay is revised from Journal of The Japan Institute of Light Metals, 73 (2023), 310

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

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

カップングプレス、DI成形機の設備導入を担当し、金型調整から実際の設備のオペレーターとしての経験も積むことができた。これにより、塑性加工、薄板成形について学べたことに加え、材料を作る側だけでなく、使う側の経験ができたことが、その後のアルミニウムデザイナーとしての成長に大きく役立ったと思う。

その後、箔地、自動車材、自動車熱交換器材、船舶材等の様々な製品開発を行い、また、プロセス技術として連続鋳造圧延にも携わった。その都度アルミニウムのデザインに不足していたパーツを埋めることができた。例えば自動車材では5000系で固溶元素の影響、6000系で時効析出を経験し、自動車熱交換器材ではろう付を通じて、アルミニウム溶湯の挙動を学び、耐食性に関する知識も得ることができた。

これらのパーツが揃ってくるにつれて、アルミニウム製品デザインの全体像が見えるようになり、開発目標をクリアするためのキーポイントや実現可能性などがある程度予測できるようになってきた。一方で、従

来無関係とされていたパーツ同士が意外に結びついていることや、今まで物にしたと思っていたパーツの不完全さや課題が新たに見つかるなど、アルミニウムの世界の奥深さも実感している。別の見方をすると、まだまだアルミニウムには、未知の可能性がたくさん残っていることも確かで、大きなポテンシャルを感じる。例えば、アルミニウムの持つ優れたリサイクル性をより発展させることが、今後のアルミニウムの発展に対して極めて重要だと思う。

理想のアルミニウムデザイナーへの道はまだまだ遠いが、これからも歳を忘れて若い人たちと共に励んでいきたい。



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)

株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部



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**

Investigation of Grain Refinement on Aluminum Alloys*

Akihiro Minagawa**

Al-Ti-B系微細化剤を添加したアルミニウム合金における結晶粒径のばらつき要因の特定、及び結晶粒径予測モデルの開発について評価いただき、第41回軽金属奨励賞を受賞した。これもひとえに、多くの方々のご支援とご協力の賜物であり、心より御礼申し上げたい。本コラムでは、改めて研究を振り返り、苦労した点などを共有したいと思う。

アルミニウム合金では、結晶粒径に起因する鑄造欠陥の抑制等を目的として結晶粒微細化剤を鑄造時に添加している。代表的な結晶粒微細化剤は Al_3Ti 、 TiB_2 粒子を含むAl-Ti-B系微細化剤である。この微細化剤による結晶粒微細化メカニズムに関して、これまでに様々な研究が報告されてきたが、実用面での課題である同じ微細化剤組成でも性能にばらつきがある原因については明らかになっていなかった。また、実用レベルと同等の、低い微細化剤添加率における鑄塊中の異質核の現物観察データも少なく、異質核となる TiB_2 粒子の特徴についても曖昧な状態であった。そこで、大きな興味と自分の仮説（何処かに凝集体が居るだろう）を持って、微細化剤を0.1mass%添加した鑄塊中における TiB_2 粒子の現物観察を試みた。

研磨後、5mass%のNaOH水溶液でディープエッチングを施した試料を供試材として、SEMにて TiB_2 粒子を探した。しかしながら、そう簡単には見つからない。少し考えてみれば当然だが、研磨面がたまたま結晶粒の中心断面を通っており、なおかつディープエッチングにより TiB_2 粒子がたまたま欠落せずに残っている結晶粒を探さないといけないのだ。加えて、 TiB_2 粒子は直径1 μm 程度であり、凝集体になっていてもそのサイズは数 μm 程度であるため、低倍率では他の晶出物との区別も困難である。例としてFig. 1に二枚のSEM

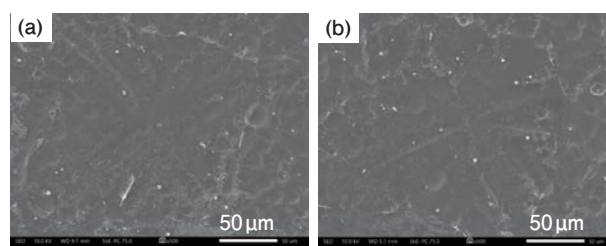


Fig. 1 SEM images of Al cast sample.

観察写真を示す。どちらか片方には TiB_2 粒子が写っているのだが、皆様お分かりになるだろうか。

正解は(a)である。(a)の拡大写真をFig. 2に示す。(a)の写真中央部に若干の窪みがあり、その中に TiB_2 粒子の凝集体が存在していた¹⁾。この一つを見つけるために要した時間を覚えていない。この経験から、未解明のデータを得るには気合と根性が必要なのだと身をもって理解した。以上のような苦労をした甲斐があり、「異質核が TiB_2 粒子の凝集体である」と分かったことで、微細化剤毎の性能ばらつきは、製造段階で生じる TiB_2 粒子の凝集体サイズ分布に依存するということが明らかとなり、仮説を裏付けることが出来た。

さらなる学術的な深堀の段階では、産業技術総合研究所、マルチマテリアル研究部門の尾村直紀様、村上雄一朗様、古田将悟様（現、豊橋技術科学大学）にご協

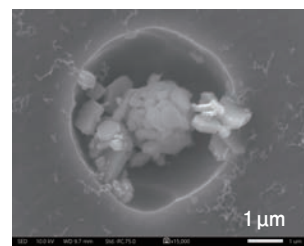


Fig. 2 High magnification image of Fig. 1 (a).

* 本稿の主要部分は軽金属 73 (2023), 518 に掲載。

The main parts of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 73 (2023), 518.

** UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター プロセス研究部

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

力いただき、SPring-8のマルチスケールX線CTを用いた現物観察を実施することで、更に仮説を裏付けるデータを得ることができた。貴重なご指導とご助言に支えられ、研究の進展に繋がったことに、感謝の念に堪えない。研究者としての洞察力、アウトプット能力等、様々な点で成長させていただいた。ご多忙の中、ご支援を賜りましたことに、この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) A. Minagawa and M. Piper: Light Metals 2021, ed. by P. Linus, (2021), 844-849.



皆川 晃広 (Akihiro Minagawa)

UACJ マーケティング・技術本部

R&D センター プロセス研究部

 公表資料一覧

2024年1月から2024年12月までに公表した資料

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2024 to Dec. 2024

■ 論文

No.	題目	著 者	掲載誌
1	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	(UACJ/東大) 鈴木太一, (東大) 醍醐市郎	日本LCA学会誌, 20 (2024), 2-10
2	Al-6%Zn-0.75%Mg合金の二段時効硬化における析出過程の速度論的解析	(ESD Lab.) 吉田英雄, (名工大) 成田麻未, (UACJ) 田中宏樹	軽金属, 74 (2024), 188-197
3	Anodic dissolution behavior during electrorefining of Al-Zn alloys in Lewis acidic $\text{AlCl}_3\text{-EmImCl}$ ionic liquid	(UACJ) Junji Nunomura, Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima, (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda	Electrochemistry, 92 (2024), 043018
4	アノード酸化による高密着性アルミニウムの作製	中島大希, 齊藤聡平, 京 良彦	表面技術, 75 (2024), 339-345
5	Recycled content for metals with refined classification of metalscrap: Macro-Level circularity Indicator in accordance with macro-level system	(UACJ/Tokyo Univ.) Taichi Suzuki (Tokyo Univ.) Ichiro Daigo	Sustainability 16 (2024), 6933
6	易界面破壊エポキシ接着剤を用いたアルミニウム合金の表面物性とせん断強度の関係	(UACJ) 齊藤聡平, 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, (アーレスティ) 佐々木一樹	軽金属, 74 (2024), 331-335
7	5052-Oの接着挙動に及ぼす樹脂状多孔質層の影響	鈴木太一, 市川淳一, 中島大希	軽金属, 74 (2024), 358-362
8	Effect of operating temperature and additives to chloroaluminate ionic liquid electrolyte on current efficiency and surface morphology of Al electrodeposit	(Iwate Univ.) Koichi Ui, Ryohei Hibino, Kuniaki Sasaki, Tatsuya Takeguchi, (Chiba Univ.) Tetsuya Tsuda, (Hokkaido Univ.) Mikito Ueda, (UACJ) Junji Nunomura, Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	Electrochemistry, 92 (2024), 087006
9	Anodic dissolution of Al-Fe and Al-Fe-Si alloys in EmImCl- AlCl_3 electrolyte	(UACJ) Junji Nunomura, Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima, (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda	ECS Transactions, 114 (2024), 157-166

■ 解説 (コラム等含む)

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	年頭の辞 新年のご挨拶	平野清一	軽金属, 74 (2024), 1
2	LMコラム アルミニウムの研究と開発～高機能材料からコモディティ化した材料まで～	工藤智行	軽金属, 74 (2024), 36
3	学会便り 第9回男女共同参画セッション「若手世代のキャリア選択と悩み」	黒崎友仁	軽金属, 74 (2024), 46
4	アルミニウム材による車両軽量化と環境への貢献	加藤勝也	プレス技術, 62-1 (2024), 56-62
5	高強度アルミ合金の実用化における課題と取り組み	戸次洋一郎	アルミニウム, 31-119 (2024), 11-21
6	学会便り 令和5年度第2回参与会報告	田中宏樹	軽金属, 74 (2024), 164
7	イオン液体を用いたアルミニウム地金の新製造技術開発	布村順司, 兒島洋一	化学工学, 88-3 (2024), 117-120
8	自動車用アルミニウム合金板材の成形加工特性	八野元信	ぷらすとす, 7 (2024), 124-129
9	横型双ロール法によるアルミ溶湯からの板成形技術	久保貴司	素形材, 65-4 (2024), 12-21
10	随想 軽金属学会活動を通じた分解と共創	小山克己	軽金属, 74 (2024), 244
11	学会便り 第46回「若手の会」, 「若手育成のための合同会合」および第2回「若手の会見学会」	愛須優輝	軽金属, 74 (2024), 299
12	東海支部特集 株式会社UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター	大谷良行	軽金属, 74 (2024), 319
13	Review of behavior of etching and dielectric film formation on aluminum foil stocks for electrolytic capacitor	Nobuo Osawa	Materials Transactions, 65 (2024), 825-836
14	年間レビュー 腐食・表面改質	京 良彦	軽金属, 74 (2024), 382-386
15	年間レビュー 接合技術	池田剛司	軽金属, 74 (2024), 387-389
16	「アルミニウムろう付技術」シリーズ開設にあたって	戸次洋一郎	軽金属溶接, 62 (2024), 381
17	冷凍空調機器のアルミニウム材料の腐食防食	小山高弘	日本冷凍空調学会 冷凍空調技士・食品冷凍技士 Newsletter No.45 (2024. 9)
18	アルミ電解コンデンサ用アルミ箔の開発と表面技術	大澤伸夫	AndTech 先端デバイス・マテリアルトレンドレポート Vol.4 (2024), 17-27
19	レーザーろう付の概要と特徴	池田剛司	軽金属溶接, 62 (2024), 461-465
20	学会便り 2024年度第1回参与会報告	田中宏樹	軽金属, 74 (2024), 487
21	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	月刊JETI, 72-11 (2024), 97-102
22	屋外構造物へのアルミニウムの適用における腐食と対策	京 良彦, 小山高弘	軽金属溶接, 62 (2024), 493-500
23	単層ろう付技術の概要と現状	(UACJ) 中川 渉, 土公武宜, 山本 大, (乳源東陽光優艾希杰精箔) 戸谷友貴	軽金属溶接, 62 (2024), 501-505
24	高強度/延性を有する7000系アルミ合金の製造条件設計	(UACJ) 一谷幸司, 愛須優輝, (東京大) 井上純哉, (NIMS) 永田賢二	(株)NTS編 マテリアルズインテグレーションによる構造材料の刷新ハンドブック (2024. 12月), 39-56
25	次世代自動車へのアルミニウムの適用と展望	内田秀俊	月刊JETI, 72-13 (2024), 16-20
26	アルミニウム合金板の成形加工特性	井手達也	プレス技術, 62-13 (2024), 18-22

■ 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	その場 ICP-OES による Al-Cu 合金の溶解挙動解析	(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	化学系学会北海道支部 2024 年冬季研究発表会 (2024), 講演 No.2C15, ONLINE
2	Effect of operating conditions on the properties of Al electrodeposition from AlCl_3 -EMIC melt	(Iwate Univ.) Ryohei Hibino, Koichi Ui, Kuniaki Sasaki, Tatsuya Takeguchi, (Chiba Univ.) Tetsuya Tsuda, (Hokkaido Univ.) Mikito Ueda, (UACJ) Junji Nunomura, Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima	11th Kyoto International Forum for Energy and Environment Symposium; KIFEE-11 (2024) Poster No.9
3	過塩素酸を用いないアルミニウム材料の高光沢電解研磨法の開発	(北大) 岩井 愛, 菊地竜也, 北野 翔, 伏見公志, 幅崎浩樹, (UACJ) 中島大希	表面技術協会 第 149 回講演大会 (2024) 講演 No.05A-29
4	電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の鉛の表面偏析	大澤伸夫, 富野麻衣, 林 知宏, 上田 薫, 本居徹也	表面技術協会 第 149 回講演大会 (2024) 2024 年度論文賞受賞記念講演会
5	マスバランスモデルと工業材料への適用	(UACJ/ 東大) 鈴木太一, (東大) 醍醐市郎	日本 LCA 学会研究発表会予稿集 (2024), 1-A-405
6	プレコートアルミニウム材の放熱特性と加工性に及ぼす塗膜中の含有成分の影響	渡邊博紀, 加藤 治, 京 良彦	第 39 回塗料・塗装研究発表会講演予稿集 (2024), 1-5 ONLINE
7	EmImCl- AlCl_3 イオン液体での Al-Fe 系合金からの Fe のアノード溶解における Si 添加の効果	(UACJ) 布村順司, 京良彦, 兒島洋一, (北大) 松島永佳, 上田幹人	電気化学会第 91 回大会 (2024), S6_1_24
8	AlCl_3 系イオン液体中におけるアルミニウムスクラップアノードの電極挙動	(千葉大) 津田哲哉, (UACJ) 布村順司, 兒島洋一 (阪大) 三瓶 智, 細矢 佳, (北大) 上田幹人, (岩手大) 宇井幸一, (京大) 三宅正男	電気化学会第 91 回大会 (2024), S6_2_05
9	AlCl_3 系イオン液体とアルミニウムスクラップアノードを利用した高純度アルミニウムの回収	(千葉大) フイシン, 津田哲哉, (UACJ) 布村順司, 兒島洋一, (阪大) 三瓶 智 (北大) 上田幹人, (岩手大) 宇井幸一, (京大) 三宅正男	電気化学会第 91 回大会 (2024), S6_2_06
10	AlCl_3 系イオン液体を用いる Al 電析の性状に及ぼす添加剤の影響	(岩手大) 日比野稜平, 宇井幸一, 竹口竜弥, (UACJ) 布村順司, 京 良彦, 兒島洋一, (千葉大) 津田哲哉, (北大) 上田幹人	電気化学会第 91 回大会 (2024), S6_2_07
11	The effect of zinc and magnesium contents on the surface roughness of extruded Al-Zn-Mg alloy	(UACJ) Satoshi Miyazaki, Tadashi Minoda, Katsuya Kato, (Northwestern Univ.) Kuniaki Dohda	International Aluminum Extrusion Technology Seminar; ET'24 Proceedings (2024), EP528
12	溶解炉における固体アルミニウム原料の加熱溶解シミュレーション	(UACJ) 神谷京佑, (IDAJ) 鈴木 朗	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.27, 53-54
13	2618 アルミニウム合金の耐クリープ性に及ぼすナノ組織の評価	(長岡技科大) 壽 龍治, 本間智之, (UACJ) アマリナアイナ, 中川翔太, 宮崎 悟	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.43, 85-86
14	Al-Mg-Si 合金の T6 調質における曲げ加工性	黄金崎琢也, 中西英貴	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.47, 93-94
15	ヘテロ凝固核粒子を添加した A7003 アルミニウム合金によるワイヤー式指向性エネルギー堆積法	(名工大) 渡辺義見, 東郷岳大, 山田素子, 成田麻未, 佐藤 尚, (UACJ) 田中宏樹, (ヤマハ発動機) 鈴木貴晴, 栗田洋敬, (三菱電機) 森田大嗣	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.93, 189-190
16	Al-1%Mn 合金のミクロ組織形成に及ぼす熱間加工条件の影響	田中宏樹, 佐々木勝寛	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.99, 197-198
17	一方向凝固実験と凝固組織予測モデルによるアルミニウム合金の柱状晶-等軸晶遷移の検討	(名大) 杉野龍雄, 原田 寛, (UACJ) 皆川見広	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.101, 201-202
18	リサイクル想定組成アルミニウム合金の高圧スライド加工による高強度高延性化	原 聡宏, 一谷幸司, 戸次洋一郎	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.104, 207-208
19	【軽金属功績賞受賞講演】時効硬化挙動を利用したアルミニウム合金特性の改善	箕田 正	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.122, 243-244
20	Al-6%Zn-0.75%Mg 合金の時効硬化に及ぼす焼入れ速度および二段時効の影響	(ESD Lab.) 吉田英雄, (名工大) 成田麻未, (UACJ) 山下賢哉	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.127, 253-254
21	焼入れ条件を変化させた Al-6%Zn-0.76%Mg 合金のナノ組織と時効硬化挙動	(名工大) 成田麻未, (ESD lab) 吉田英雄, (UACJ) 山下賢哉	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.128, 255-256
22	6022 アルミニウム合金の自然時効挙動に及ぼす予備時効処理の影響	(UACJ) 江目皓祐, 一谷幸司, 原 聡宏, (東大) 春田啓吾, 江草大佑, 阿部英司	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.131, 261-262
23	超高速衝突によるアルミニウム合金クラッド材からのイジェクタおよびクレータサイズ	(名工大) 芦田恭子, 佐藤達彦, 川瀬幹己, 西田政弘, (UACJ) 愛須優輝, 田中宏樹	軽金属学会第 146 回春期大会講演概要 (2024), No.P30, 337-338
24	6000 系アルミニウム合金板におけるくびれ限界の有効的な評価手法	劉 午陽, 紀藤 航, 八野元信, 浅野峰生	塑性加工学会 2024 年度塑性加工春季講演会 (2024) 講演 No.118
25	6000 系アルミニウム板材の変形時破断挙動に及ぼすせん断表面性状と加工硬化の影響	井手達也, 中西英貴, 八野元信, 浅野峰生	塑性加工学会 2024 年度塑性加工春季講演会 (2024) 講演 No.509
26	実用超電導テープ用高強度銅複合材の試作	(応用科学研) 長村光造, (UACJ) 大塚尚孝	2024 年度春季 (第 107 回) 低温工学・超電導学会研究発表会 (2024), 講演 No.1B-p04
27	二重露光法によるアルミニウムディスクの応力評価	(新潟大) 鈴木賢治, (JASRI) 豊川秀訓, (UACJ) 北脇高太郎, 山下賢哉	日本材料学会 第 73 期学術講演会 (2024) 講演 No.GS304
28	ベイジアンネットワークを用いた製造業における操業データの解析アシストシステムの開発	(UACJ) 上杉真太郎, 浅田勝義, 山本佑樹, 大町奈央子, 磯田祐世, 岩瀬銀二, (産総研) 本村陽一	人工知能学会 (第 38 回) 全国大会論文集 (2024), 1C5-GS-11-01
29	企業組織における価値観共有プラットフォーム構想～企業理念と社員価値観の共有・理解を促進する機能～	(UACJ) 大町奈央子, 浅田勝義, 山本佑樹, 磯田祐世, 岩瀬銀二, 上杉真太郎, (産総研) 本村陽一	人工知能学会 (第 38 回) 全国大会論文集 (2024), 1C5-GS-11-05
30	超個体を超えて: 集団意思と個々の自主性を両立させた組織システムの提案	吹田駿介, 浅田勝義, 山本佑樹, 大町奈央子, 坂下修梧	人工知能学会 (第 38 回) 全国大会論文集 (2024), 1O3-GS-11-04
31	Cu 含有 Al-Mg-Si 系合金の粒界腐食発生機構のマイクロ電気化学解析	(東北大) 武藤 泉, 稲垣睦月, 西本昌史, (UACJ) 吉田大輝, 高谷 舞, 京 良彦, 箕田 正	腐食防食学会 材料と環境 2024 (2024) 講演 No.A-109

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
32	カソード防食下におけるアルミニウム合金ろう付け部の腐食	(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) 尾崎良太, 中川凌吾	腐食防食学会 材料と環境2024 (2024) 講演 No.A-111S
33	Influence of oxide film on eutectic melting of Aluminum during brazing	Ryo Tomori and Taichi Suzuki	The 19th International Conference on Aluminium Alloys; ICAA19 Extended abstract (2024), 37-38
34	Analysis of transition of oxide layers formed at high temperatures on Al-Mg alloys.	Hiroki Yoshida, Satoru Honda, Yoshihiko Kyo and Tadashi Minoda	The 19th International Conference on Aluminium Alloys; ICAA19 Extended abstract (2024), 178
35	Effect of crystal orientaion on the stretch flange formability of single-cryastal Al-Mg-Si alloy sheet	Taku Niino and Hidetaka Nakanishi	The 19th International Conference on Aluminium Alloys; ICAA19 Extended abstract (2024), 192-193
36	Effect of quenching rate on microstructure formation in Al-6.0mass%Zn-0.75mass%Mg alloy sheet	(UACJ) Yuki Aisu, Koji Ichitani, Hiroki Tanaka, (Nagoya Univ.) Genki Saito, Shunsuke Muto (Aichi Synchrotron Radiation Center) Toshihiro Okajima	The 19th International Conference on Aluminium Alloys; ICAA19 Extended abstract (2024), 259-260
37	Effects of Mg content on recrystallization behavior during brazing of 3003 aluminum alloy	Kodai Ichida and Dai Yamamoto	The 19th International Conference on Aluminium Alloys; ICAA19 Extended abstract (2024), 310-311
38	Effect of Fe and Si composition ratio on microstructure and mechanical properties of 3104 aluminum cold-rolled sheets	Tomotaro Ezaki and Tomoyuki Kudo	The 19th International Conference on Aluminium Alloys; ICAA19 Extended abstract (2024), 431-432
39	2618アルミニウム合金のクリープ特性に及ぼす化合物の影響	(長岡技科大) 壽 龍治, 本間智之, (UACJ) 宮崎 悟, 中川翔太	軽金属学会関東支部 第10回若手ポスター発表会 (2024)
40	アルミニウム高機能化による給湯空調分野への適用性拡大	(東大) 鹿園直毅, (UACJ) 戸次洋一郎, (日本エクスラン工業) 西田良祐	2024年度日本冷凍空調学会年次大会 (2024), 講演 No. A121
41	熱交換器の霧吹き発生におけるフィン塗膜特性の影響	(UACJ) 原 碧, 藤村涼子, 深田紗代, (三菱電機) 宇賀神裕樹	2024年度日本冷凍空調学会年次大会 (2024), 講演 No. A122
42	6000系アルミニウム合金における十字引張試験の破断形態に及ぼす抵抗スポット溶接条件の影響	近野佑太郎, 福田敏彦	溶接学会 2024年度秋季全国大会概要 (2024), 30-31
43	社内セミナーにおける講師-受講者間相互作用分析: Hawkes過程を用いたリアクション時系列のモデリング	野々村真誉, 磯田祐世, 山本佑樹	情報処理学会 第23回情報科学技術フォーラム FIT2024, (2024), 講演 No.A-023
44	Prophetによる製造プロセスの多次元時系列分析: プロセス因子相関の考慮による予測可能性向上法	吹田駿介, 山本佑樹, 浅田勝義, 山田隆太, 森川貴文	情報処理学会 第23回情報科学技術フォーラム FIT2024 (2024), 講演 No.H-021, 対面口頭発表
45	多様な心理学的スキーマに適応するDXロードマッピング手法の提案	磯田祐世, 野々村真誉, 山本佑樹	情報処理学会 第23回情報科学技術フォーラム FIT2024, (2024), 講演 No.J-004, 対面口頭発表
46	金属薄膜形成によるアルミニウム表面の意匠性向上と角度依存性薄膜干渉の色調制御	中島大希, 京 良彦	表面技術協会 第150回講演大会 (2024), 講演 No.12D-02
47	アルミニウムアノード酸化皮膜の加熱クラックに対する電気化学的手法を用いた定量評価	布村順司, 中島大希, 京 良彦	表面技術協会 第150回講演大会 (2024), 講演 No.12D-23
48	ジルコニウム薄膜形成アルミニウムのアノード酸化による耐食性の向上	(北大) 芦澤来虹, 菊地竜也, (UACJ) 中島大希, 京 良彦, 箕田 正	表面技術協会 第150回講演大会 (2024), 講演 No.13D-07
49	Application of mass balance model to industrial materials.	(Tokyo Univ./UACJ) Taichi Suzuki, (Tokyo Univ.) Ichiro Daigo	American Center for Life Cycle Assessment (ACLCA) Conference 2024 (2024) No.39
50	Fabrication of anodic porous alumina via anodizing aluminum in novel electrolyte solutions	(Hokkaido Univ.) Tatsuya Kikuchi, Mana Iwai, (UACJ) Daiki Nakajima	Pacific Rim international meeting: PRiME 2024 (2024), ECS Meet. Abstr. MA2024-02, 1657
51	Online ICP-OES for studying the alloying effect of Zn and Cu on corrosion of Al-10mass% Si alloy	(Hokkaido Univ.) Natsumi Takano, Mana Iwai, Sho Kitano, Hiroki Habazaki, Koji Fushimi, (UACJ) Ryogo Nakagawa, Dai Yamamoto	The Electrochemical Society, PRiME2024 (2024), C03-1627, Oral
52	Production of high-purity Aluminum by combining Lewis acidic $AlCl_3$ -[C ₂ mim][Cl] ionic liquid and Aluminum scrap anode	(Chiba Univ.) Yichen Fu, Tetsuya Tsuda, (Osaka Univ.) Tomo Mikame, Kei Hosoya, (Hokkaido Univ.) Mikito Ueda, (Iwate Univ.) Koichi Ui, (Kyoto Univ.) Masao Miyake, (UACJ) Junji Nunomura, Yoichi Kojima	The Electrochemical Society, PRiME2024 (2024), L02-3835, Oral
53	Anodic dissolution of Al-Fe and Al-Fe-Si alloys in EmImCl-AlCl ₃ electrolyte	(UACJ) Junji Nunomura, Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima, (Hokkaido Univ.) Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda	The Electrochemical Society, PRiME2024 (2024), L02-3836 Oral
54	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の影響	(名工大) 成田麻未, 佐藤 尚, 渡辺義見, (UACJ) 本居徹也, (ESD Lab.) 吉田英雄	日本鑄造工学会 2024年秋期・第184回全国講演大会 (2024), 講演 No.85
55	アルミニウム展伸材用合金における平均結晶粒径予測システム開発	梶村真吾, 蓬田翔平	鑄造工学会 2024年秋期・第184回全国講演大会 (2024), 講演 No.123
56	プレコートアルミニウム材の放熱特性と加工性に及ぼす塗膜中の顔料の影響	渡邊博紀, 加藤 治, 京 良彦	色材協会 2024年度色材研究発表会 (2024.10.31)
57	アルミニウム板熱間圧延における摩耗粉発生に及ぼす油性剤種の影響	野村正治, 竹田委千央, 村松秀敏, 深津明弘, 堀 雄貴	トライボロジー学会 トライボロジー会議 2024 秋予稿集 (2024), E40, 548-549
58	Methodology of life cycle inventory analysis for metals considering generation and consumption of new scrap	(Tokyo Univ./UACJ) Taichi Suzuki (Tokyo Univ.) Ichiro Daigo	LCA Society of Japan EcoBalance 2024 (2024), P-131
59	【基調講演】7000系アルミニウム合金の応力腐食割れ	箕田 正	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要 (2024), No.27, 53-54
60	焼入れ条件を変化させたAl-6%Zn-0.75%Mg合金のナノ組織の生成と時効硬化挙動	(名工大) 成田麻未, (UACJ) 山下賢哉, (ESD Lab.) 吉田英雄	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要 (2024), No.30, 59-60

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
61	第42回軽金属奨励賞 受賞講演 アルミニウム合金のろう付挙動の可視化およびアルミニウム材料に関する多角的・学際的な取り組み	鈴木太一	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.68, 135-136
62	ろうを供給可能なAl-Si-Mn系合金フィン材のろう付接合性に及ぼすろう付時結晶粒径の影響	中川凌吾, 中川 渉, 山本 大	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.71, 141-142
63	6082 アルミニウム合金をベースとしたリサイクル模擬アルミニウム合金の流動応力のひずみ速度感受性	(名工大) 都筑陸斗, 郭 信一, 西田政弘, 成田麻未, (名古屋市工研) 谷口 智, 山本隆正, (UACJ) 戸次洋一郎, 宮崎 悟	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.103, 205-206
64	6082アルミニウム合金をベースとしたリサイクル模擬アルミニウム合金の破断ひずみに与えるひずみ速度の影響	(名工大) 西田政弘, 都筑陸斗, 郭 信一, 成田麻未, (名古屋市工研) 谷口 智, 山本隆正, (UACJ) 戸次洋一郎, 宮崎 悟	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.104, 207-208
65	2618アルミニウム合金の耐クリープ性に及ぼす添加元素の影響	(長岡技科大) 壽 龍治, 本間智之, (UACJ) 中川翔太, 宮崎 悟	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.111, 221-222
66	中性子小角散乱を用いた6000系アルミニウム合金の針状析出物の解析	(UACJ) アマリナ アイナ, (北大) 大沼正人, 池田賢一, (富山大) 土屋大樹, 李 昇原, 松田健二, (総合科学研究機構) 大石一城, 鈴木淳市, (長岡技科大) 本間智之	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.117, 233-234
67	予備時効後自然時効したA6022アルミニウム合金のSTEM観察	(UACJ) 江目皓祐, 一谷幸司, (東大) 江草大佑, (東大/物質機構) 阿部英司	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.118, 235-236
68	Al-Mg-Si合金の等温時効での析出過程の調査	(大同大) 高田 健, 鳥越翔真, (UACJ) 佐野大和, (三菱自動車) 水野和也, (名大) 齊藤元貴, 大塚真弘, 武藤俊介, (あいちシンクロtron光センター) イエザーリ・ファビオ, 岡島敏浩, (PhoSIC) 神谷和孝	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.127, 253-254
69	エアコン熱交換器用プレコートアルミニウムフィン材における耐食性に及ぼす塗膜水濡れ性の影響	小杉 洋平, 梶浦拓海, 荻原加奈, 藤村涼子	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.133, 265-266
70	軽金属躍進賞受賞講演 アルミニウムの耐食性評価における酢酸の役割	大谷良行	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.137, 273-274
71	6000系アルミニウム合金板材の伸びに及ぼすCu添加の影響	山本昇由, 新野 拓, 中西英貴, 浅野峰生	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.144, 287-288
72	6000系/7000系クロスオーバーアルミニウム合金押出材の機械的性質	高谷 舞, 箕田 正	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.146, 291-292
73	セルオートマトン法を用いた凝固組織予測モデルによるアルミニウム合金一方向凝固実験のシミュレーション	(名大) 杉野 龍, 高瀬有登, 原田 寛, (UACJ) 皆川晃広	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.175, 349-350
74	企業招待講演【アルマイト発明100年】 アノード酸化皮膜のナノ構造に基づくアルミニウム表面の機能化	中島大希	軽金属学会 第147回秋期講演大会(2024) 企業招待講演③
75	微細化剤添加時のアルミニウム合金溶湯中の核生成と凝固組織の関係に関する一方向凝固実験による検討	(名大) 高瀬有登, 原田 寛, (UACJ) 皆川晃広	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.P70, 491-492
76	ヘテロ凝固核粒子を添加した溶接用A7003アルミニウム合金ワイヤーの作製と指向性エネルギー堆積法への応用	(名工大) 東郷岳大, 山田素子, 成田麻未, 渡辺義見, (UACJ) 田中宏樹, (ヤマハ発動機) 鈴木貴晴, 栗田洋敬, (三菱電機) 森田大嗣	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.P97, 545-546
77	Laboratory X-ray small angle scattering analysis for high temperature properties of A2618 and A2024 alloys	(Hokkaido Univ.) Shin Fukuda, Masato Ohnuma, Toshinori Ishida, (UACJ) Yuki Aisu, Hiroki Tanaka, Koji Ichitani	軽金属学会 第147回秋期大会講演概要(2024), No.P106E, 563-564
78	6000系アルミニウム板材の伸びフランジ成形性に及ぼす板厚の影響	井手達也, 中西英貴, 浅野峰生	塑性加工学会 第75回塑性加工連合講演会(2024), 講演No.122
79	6000系アルミニウム合金板のくびれ限界ひずみに及ぼす試験方法および判定方法の影響	劉 午陽, 浅野峰生	塑性加工学会 第75回塑性加工連合講演会(2024), 講演No.127
80	複数ローラーを用いた円管の回転送り成形におけるローラー角度が成形性に及ぼす影響	張 世良, 榎田 晃, 岡部一由, 水田貴彦	塑性加工学会 第75回塑性加工連合講演会(2024), 講演No.454
81	Corrosion mechanism in the crevice of lapped Al alloys and Zn-coated steels in chloride containing environments	(UACJ) Momii Takahiro, Kyo Yoshihiko, Murata Takuya, (Nihon Parkerizing) Umetsu Masahiro, Kozaki Takumi	腐食防食学会 第71回材料と環境討論会講演集(2024) 講演No.A-204, 61-62
82	Mg含有Al合金の電気化学特性に及ぼす高温生成Mg酸化皮膜の影響	吉田大輝, 本多 理, 京 良彦, 箕田正	腐食防食学会 第71回材料と環境討論会講演集(2024), 講演No.B-309, 191-192
83	Online ICP-OESとリアルタイムpH測定によるAl-Si系合金ろう付け接合部腐食機構の解析	(北大) 高野夏美, 岩井 愛, 北野 翔, 幅崎浩樹, 伏見公志, (UACJ) 山本 大, 中川凌吾	腐食防食学会 第71回材料と環境討論会(2024), 講演No.C-307
84	定電流パルス法を用いるAlCl ₃ 系イオン液体からのAl電析における添加剤の影響	(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	電気化学会 第56回溶融塩化学討論会(2024), 1B05
85	製造現場の認知構造に基づくUI/UX設計が製造プロセスの意思決定に与える影響	鈴木萌々花, 大町奈央子, 磯田祐世, 山本佑樹	AIoT行動変容学会 第8回研究会(BTI8) 論文集(2024), G01, 4-9
86	内製Webアプリの導入における心理的障壁の分析と行動変容の促進	宇田航貴, 野々村真誉, 吹田駿介, 山本佑樹	AIoT行動変容学会 第8回研究会(BTI8) 論文集(2024), G03, 16-22
87	ナレッジベース活用による知識伝承を促進するナッジ施策と集団特性の関係性	徳永秀真, 村瀬颯登, 野々村真誉, 山本佑樹	AIoT行動変容学会 第8回研究会(BTI8) 論文集(2024), G05, 31-37
88	企業組織における価値観共有プラットフォーム構想 -AIメディアエーターによる組織内ソーシャルキャピタル向上-	(UACJ) 大町奈央子, 浅田勝義, 磯田祐世, 岩瀬銀二, 上杉真太郎, 山本佑樹 (産総研) 本村陽一	人工知能学会 合同研究会2024(2024), SIG-KBS-001-03
89	ベイジアンネットワークによる感度分析を用いた製造データの不具合要因解析システムの構築	(UACJ) 上杉 真太郎, 浅田勝義, 磯田祐世, 岩瀬銀二, 山本佑樹, (産総研) 本村陽一	人工知能学会 合同研究会2024(2024), SIG-MAKS-001-05
90	共起ネットワークを活用した文脈理解の補正によるRAGシステムの回答精度向上	岩瀬銀二, 大町奈央子, 浅田勝義, 磯田祐世, 上杉真太郎, 山本佑樹	人工知能学会 合同研究会2024(2024), SIG-MAKS-001-06 口頭発表
91	アノード酸化および金属薄膜層形成による干渉色発現に影響を及ぼす因子の検討	中島大希, 本多 理, 京 良彦	表面技術協会中部支部 令和6年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会(2024)

■ 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	低温液体貯蔵用アルミニウム合金について	一谷幸司	軽金属学会 第129回シンポジウム「カーボンニュートラルを実現する水素社会とアルミニウム」(2024.1.19)
2	加熱クラック生成挙動に及ぼすアルマイトのナノ構造の影響	(UACJ) 中島大希, 布村順司, (北大) 菊地竜也	表面技術協会アノード酸化皮膜の機能化 (ARS) 部会 第113回ARS例会 (2024.1.31)
3	環境貢献に向けた製造業諸課題におけるAI活用ワークショップ	坂下修梧, 岩瀬銀二, 山本佑樹, 大町奈央子	人工知能学会 第5回SIAI 産学クロススクエア「ミライをつくるAI人材」(2024.3.22-23)
4	信頼性担保に向けた製造業諸課題におけるAI活用ワークショップ	岩瀬銀二, 坂下修梧, 山本佑樹, 大町奈央子	
5	アルミニウム合金の特性と輸送機器への適用	箕田 正	九州大学「産業科学技術特別講義」外部講師 (2024.4.25)
6	社会人二年目から見た企業研究とアカデミアの違い	江日皓祐	軽金属学会 第146回春期大会 若手の会講演 (2024.5.12)
7	微細な皮膜構造の制御によるアルミニウムアノード酸化皮膜の白色化	布村順司	表面技術協会 ライトメタル表面技術部会 第331回例会 (2024.5.17)
8	AIの力で社会課題に挑む！製造業のビジネス戦略企画体験	岩瀬銀二, 浅田勝義, 坂下修梧, 大町奈央子	人工知能学会 2024年度(第38回)全国大会 産業界とAI人材のマッチング, 1hour 企業体験の実施コンテンツ紹介 (2024.5.29)
9	表面ナノ構造制御による高密度着性アルミニウム表面の作製	中島大希, 齊藤聡平, 京 良彦	日本接着学会 若手交流シンポジウム, P10, Poster, (2024.6.26)
10	AI産業の環境への取り組み	箕田 正	塑性加工学会 北陸支部 第82回技術懇談会 (2024.7.5)
11	アルミニウム板熱間圧延における摩耗粉発生に及ぼす油性向上剤の影響について	野村正治, 竹田委千央, 深津明弘	塑性加工学会 プロセス・トライボロジー分科会 (2024.7.9)
12	アルミニウム材料	愛須優輝	名古屋産業振興公社 中小企業技術者研修「設計技術研修」(2024.7.11)
13	アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御による白色化技術の開発	布村順司	表協青年技術懇話会 (SYMTEC) 第124回例会 (2024.7.19)
14	自動車アルミ化の変遷と新たな活用事例	浅野峰生	軽金属学会 第132回シンポジウム (2024.8.2)
15	UACJのスタートアップ共創事例	黒崎友仁	Australia-Japan Innovation Alliance Forum Smart living towards 2030 (2024.8.8) ONLINE
16	非鉄金属材料の腐食と防食技術	初井隆宏	日立アカデミー 第15回製品の信頼性に関わる材料損傷・破壊と高信頼化技術 (2024.8.22), ONLINE
17	アルミニウムの溶解鋳造工程(2)	蓬田翔平	アルミニウム協会 アルミニウム製造プロセス技術伝承・中核人材育成プロジェクト (2024.8.26)
18	アルミニウム合金の応力腐食割れ	高谷 舞, 箕田 正	日本溶接協会 車両部会 2024年度第2回アルミ車体溶接研究委員会 (2024.8.30), ONLINE
19	塗装フィン材の開発変遷	塩見幸平	日本伝熱学会 第31回東海支部伝熱コロキウム (2024.8.30), ONLINE
20	医薬品の服薬行動をデータ化するFHE型デバイスの開発	小石川敦史, 渡邊貴道	日蘭ジョイントワークショップ (2024.9.2)
21	アルミニウムの種類と製品例	箕田 正	大田区産業振興協会 次世代ものづくり勉強会 (2024.9.2), ONLINE
22	株式会社UACJの空調用プレコートフィン材に関する取り組みのご紹介	萩原加奈	塗布技術研究会 第72回関西定例会 (2024.9.5)
23	アルミニウムの溶解・溶湯処理・連続鋳造	久保貴司	富山大学 都市デザイン学部 外部講師 (2024.10.3)
24	カーボンニュートラル実現に向けたアルミニウム塑性加工の現状と未来	新里喜文	第172回超塑性研究会 パネルディスカッション (2024.10.5)
25	ろう付用材料, ろう付方法	中川 渉	軽金属溶接協会 アルミニウムろう付技術基礎講習会 (2024.10.8)
26	先端材料工学	山本昇由	富山大学 都市デザイン学部 外部講師 (2024.10.9)
27	アルミニウム合金板の諸特性とその成形事例	中西英貴	塑性加工学会 第185回塑性加工工学講座「板材成形の基礎と応用 - 基礎編 -」(2024.10.10), ONLINE
28	アルミ電解コンデンサ用アルミ箔の開発と表面技術	大澤伸夫	AndTech「先端デバイス・マテリアルトレンドレポート」発刊記念講演会 (2024.10.15), ONLINE
29	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49回コロージョン・セミナー (2024.10.29)
30	GXに向けた自動車分野におけるアルミニウム合金の溶接・接合技術の展開	福田敏彦	溶接協会 第10回シンポジウム「GXに向けた自動車分野の溶接・接合技術の展開」(2024.11.12)
31	イオン液体を用いたアルミニウムスクラップのハイアップグレードリサイクル	布村順司	表面技術協会 第39回ARS蒲郡コンファレンス (2024.11.14)
32	アルミニウム製造におけるSDGsへの対応：アルミニウムの製錬からリサイクルまで	箕田 正	富山大学 次世代スーパーエンジニア養成コース 外部講師 (2024.11.16)
33	持続可能な社会発展に貢献するアルミニウム材料	内田秀俊	東京大学工学部 マテリアル工学科 外部講師 (2024.11.20)
34	展伸用アルミニウム合金とその熱処理	新里喜文	軽金属学会 2024年度軽金属基礎技術講座「アルミニウムの製造技術」(2024.11.21-22)
35	アルミニウムの圧延	小林亮太	
36	アルミニウムの薄板成形	新野 拓	
37	アルミニウムの表面処理	中島大希	
38	A3104アルミニウム合金板のFe/Si比がミクロ組織と機械的性質へおよぼす影響	江崎智太郎	軽金属学会北陸支部 令和6年度秋期講演会・中堅企業支援セミナー (2024.11.24)
39	UACJの環境に対する取り組み	高井大地	
40	アルミニウム-軽量化と循環型社会に向けた挑戦-	工藤智行	京都大学大学院材料工学専攻 2024年度社会基盤材料特論 外部講師 (2024.12.3)
41	NEDOアルミ資源循環-3 ②不純物元素無害化技術の開発	田中宏樹	軽金属学会 第133回シンポジウム「アルミニウム産業のCN・CEに向けた最新技術」(2024.12.10)
42	UACJの塑性加工の紹介	永谷圭祐	塑性加工学会 東海支部 新進部会 (2024.12.19)
43	自動車用アルミニウム材料の成形・表面処理・接合	増田章太	富山大学 都市デザイン学部 外部講師 (2024.12.19)
44	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6年度自動車のアルミ化技術講習会 (2024.12.20)
45	自動車用アルミニウム材料の表面処理	本多 理	
46	博士号を取得すると企業研究者としては何が変わるのか	中島大希	北海道大学大学院工学院 材料科学専攻 博士課程進学講演会/座談会 (2024.12.20)

「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・フロージャー材



自動車材



航空機材



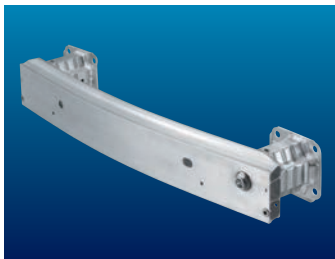
空調用フィン材

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・フロージャー材
- 自動車パネル材
- 航空機材
- 空調用フィン材
- 印刷用板材
- 自動車熱交換器材
- LNGタンク材
- IT材
- 液晶・半導体製造装置用厚板
- 建材

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いかして、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

航空宇宙・防衛材事業



15,000トン 大型鍛造プレス機



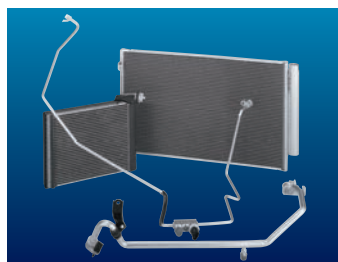
ターボチャージャ用
コンプレッサホイール

高度な技術力と生産体制をいかして 高い競争力を持った製品を実現

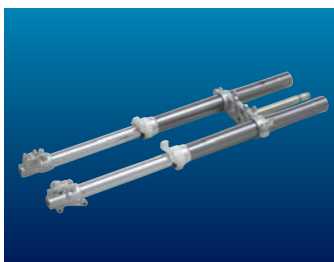
鋳物分野では、精密鋳造技術をいかした世界シェア1位のターボチャージャ用コンプレッサホイールをグローバルに供給。鍛造分野では、国内最大規模の鍛造プレス機を駆使して、大型鍛造品のニーズに応えています。

- ターボチャージャ用コンプレッサホイール（鋳物品・削出品）
- 航空・宇宙機材用鍛造品
- 鉄道車両用鍛造品
- 液晶製造装置用鍛造品

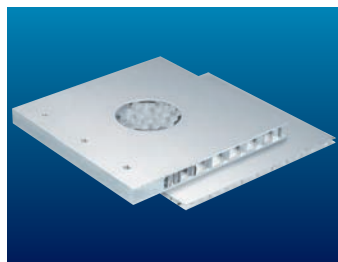
押出・加工品事業



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いかし、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。こうした総合力をいかして、自動車、航空機、産業機器、OA機器など、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
- 構造部材
- 溶接加工製品
- 放熱・冷却製品
- 機能製品

箔事業



リチウムイオン電池集電体用箔



医薬品包装用PTP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
- 医薬品包装用PTP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を創出します。

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	(営業拠点)	
(生産拠点)		中 部 支 社	愛知県名古屋市中区金山1丁目13番13号 金山プレイス
名古屋製造所	愛知県名古屋市中区千代田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	(研究開発)	
小山製作所	栃木県小山市大字土塔560番地	R&Dセンター	愛知県名古屋市中区千代田3丁目1番12号
名古屋製作所	愛知県名古屋市中区千代田3丁目1番12号	モビリティ テクノロジー センター	愛知県名古屋市中区千代田3丁目1番12号
鋳鍛製作所	栃木県小山市大字土塔560番地		

国内グループ会社

板 事 業	株式会社UACJアルミセンター 株式会社UACJ Marketing & Processing 株式会社UACJ名古屋アルパック 株式会社三泉 株式会社UACJ深谷サービス 株式会社古河UACJメモリーディスク	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
押出・加工品事業	株式会社UACJ金属加工 株式会社UACJ押出加工安城 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	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) 優艾希杰 (上海) 鋁材有限公司 (中国) 乳源東陽光優艾希杰精箔有限公司 (中国) 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 (韶關) 鋁材銷售有限公司 (中国) UACJ Trading & Processing America, Inc. (米国) UACJ Marketing & Processing Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) UACJ ELVAL HEAT EXCHANGER MATERIALS GmbH (ドイツ) UPIA Co., Ltd. (韓国)	航 空 宇 宙・ 防 衛 材 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)
		そ の 他	UACJ North America, Inc. (米国) 優艾希杰商 (昆山) 金属制品有限公司 (中国) 優艾希杰商 (上海) 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 Poland Sp. Z O.O. (ポーランド) UACJ Trading (Thailand) Co., Ltd. (タイ) Siam UACJ Trading Co., Ltd. (タイ) 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) 戴卡優艾希杰鋁汽車零部件有限公司 (中国) 戴卡優艾希杰鋁 (天津) 精密鋁業有限公司 (中国) 戴卡優艾希杰鋁 (滁州) 汽車零部件有限公司 (中国)		
押出・加工品事業	UACJ Extrusion Czech s. r. o. (チェコ) UACJ Extrusion (Thailand) Co., Ltd. (タイ) 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) PT. YAN JIN INDONESIA (インドネシア)		

編集後記

古河スカイと住友軽金属が統合し、UACJが発足してから満10年を超えました。統合直後は文化の相互理解に努め、グループ理念、コーポレートスローガンの設定も奏功し、UACJとしての独自の文化が醸成されつつあります。

この間、現在のR&Dセンターは技術開発研究所からの改称、名古屋への研究機能の集約、研究棟リニューアル、U-AI Lab.[®]（ユーアイラボ）設置、海外へのR&D拠点の展開、公的機関との研究室や講座の共同設置など、体制を強化してきました。また、それと並行して時代、地域に即した様々な製品、技術を開発してきました。今回、19の技術分野を対象に「UACJ発足後10年間の研究開発成果の概要」をまとめ、記念報告として掲載できたことに対し、執筆者を始めとする関係各位の努力に感謝致します。

本誌（Vol.11）編纂を通して、紛争、災害が頻発する世の中だからこそ、これまで培ってきた技術を途絶えさせることなく改良、進化させ、世の中に貢献し続けることが重要であるとの思いを強くしました。また、本誌は当社のR&Dセンターの成果を中心にまとめているますが、お客様を始め大学、公的研究機関、関連会社、サプライヤーなど多くの方々のご要望やご協力があって成り立つものであることをあらためて認識しました。この10年間の成果を技術継承や人材育成の一助とし、これまで以上に信頼される研究開発を進めてまいります。

さて、本誌では記念報告に加え、論文6件、技術展望・技術解説4件、製品紹介、トピックス各1件、コラム3件を掲載しています。論文はアルミニウムの金属組織制御や合金開発、製造プロセス改善、応用技術などに関連し、当社の得意分野だけでなく、近年重要性が増している新たな分野でも高レベルに仕上がっています。技術解説やトピックスなどはわかりやすくまとめられ、専門家にも満足できる内容になっていますので、ぜひ一読ください。

今後もこれまでの歩みを止めずに発刊を継続し、皆様のご期待に沿うUACJ Technical Reportsを目指してまいります。ご質問、ご意見、ご要望等がありましたらお気軽にご連絡ください（tech-repo@ml.uacj.co.jp）。

編集委員 渡辺 良夫

UACJ Technical Reports, Vol.11, No.1 (2024)

(2025年3月 発行)

禁無断転載

発行所	株式会社UACJ	Publisher Office	UACJ Corporation
本社		Headquarters	
〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号		Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku,	
東京サンケイビル		Tokyo 100-0004, Japan	
TEL：(03) 6202-2600 (代表) FAX：(03) 6202-2021		TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021	
マーケティング・技術本部 R&Dセンター		Research & Development Center,	
〒455-8670 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		Marketing & Technology Division	
TEL：052-651-2100 (代表) FAX：052-651-8117		Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi	
E-mail：tech-repo@ml.uacj.co.jp		455-8670, Japan	
		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 山下 尚希 鈴木 忍 渥美 哲郎		Yasushi Funato, Koichi Takahashi,
	渡辺 良夫		Mineo Asano, Naoki Yamashita,
			Shinobu Suzuki, Tetsuro Atsumi,
			Yoshio Watanabe
製作・印刷	株式会社昭栄社印刷所	Production & Printing	Shoeisha Printing Corporation

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

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

株式会社UACJ

UACJ Corporation

本社

〒100-0004

東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル

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

Headquarters

Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi

Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan

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

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