


UACJ Technical Reports

Vol. 1
2014 No.1





世界のアルミニウムの
話をしよう。

いつも私たちの心のなかにあるのは、世界のアルミニウムのこと。

どうすれば世界の産業に役立てるのか。

どうすれば世界の人々の暮らしに貢献できるのか。

グローバルアルミニウムメジャーグループ・UACJの一員として

私たちは、つねにアルミニウムと世界の未来を見つめています。

UACJ Technical Reports

Vol.1 No.1 (2014)

目次

巻頭言		
『UACJ Technical Reports』創刊によせて	岡 田 満	1
論 文		
6N01 アルミニウム合金押出材の高温変形挙動に及ぼす溶着部の影響	安 田 晋 也 熱 田 賢 史 若 栗 聡 史 一 谷 幸 司 日 比 野 旭	2
Influence of Silicon on Intergranular Corrosion for Aluminum Alloy	Yoshiyuki Oya Yoichi Kojima	8
定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の腐食挙動における付着塩の影響	島 田 隆 登 志 大 谷 良 行 本 川 幸 翁 兒 島 洋 一	17
Al-Mg-Si系合金の曲げ加工性に及ぼす時効析出物の影響	中 西 英 貴 浅 野 峰 生 吉 田 英 雄	23
1200アルミニウム板の延性に及ぼす熱処理条件の影響	浅 野 峰 生 中 村 拓 郎 吉 田 英 雄	30
Mechanical Properties of 7475 Based Aluminum Alloy Sheets with Fine Subgrain Structure by Warm Rolling	Hiroki Tanaka Tadashi Minoda	37
1050アルミニウム熱間圧延材の回復・再結晶速度に及ぼす焼鈍中の不純物析出の影響	吉 田 英 雄 大 久 保 喜 正	45
Al-Mg-Si系合金の曲げ変形初期の亀裂発生および伝播に及ぼすミクロボイドの影響	山 本 裕 介 浅 野 峰 生 吉 田 英 雄 小 林 正 和 戸 田 裕 之	55
Development of Single Skin Structures which Have an Isotropic High-bending Stiffness	Masaya Takahashi	63
Al-Mg-Si合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響	安 藤 誠 新 倉 昭 男 鈴 木 義 和 伊 藤 吾 朗	69

技術展望・技術解説

水素貯蔵容器用アルミニウム合金の評価および開発	鹿川 隆 廣 一谷 幸 司 小山 克 己	76
アルミニウムの腐食のおはなし その9	島田 隆登志 兒 島 洋 一	82
軽量高機能化に貢献するアルミニウム合金の接合技術	熊谷 正 樹	92
アルミニウムにおける計算材料技術の発展とその産業利用	岩村 信 吾	104
DC 鋳造プロセスへの数値シミュレーションの適用	常川 雅 功	113

Products

高接着性アルミニウム板「KO処理®板」	長谷川 真 一	123
リチウムイオン電池集電体用アルミニウム箔	本居 徹 也 田中 宏 樹 加藤 治	125
高速ブロー成形用材料ALNOVI®-Uとその応用	工藤 智 行	131
二輪車サスペンション用の高強度アルミニウム合金管と加工方法の開発	加藤 勝 也	134

TOPICS

UACJの技術展望総括	技術企画管理部	137
-------------	---------	-----

Technical Column

軽金属, 「私の一枚」シリーズより 工業用純アルミニウム中のシリコンリング	吉田 英 雄	145
アニメ「風立ちぬ」ともう一つの超ジュラルミン —UACJの研究報告書から読み解く—	吉田 英 雄	147
軽金属, 「私の一枚」シリーズより 中空だよね? —純アルミニウム中の球状化合物—	本居 徹 也	158

◎ 公表資料一覧

2013年10月から2014年9月までに公表した資料	160
----------------------------	-----

UACJ Technical Reports

Vol.1 No.1 (2014)

Contents

Foreword		
Foreword to the First Issue of UACJ Technical Reports	Mitsuru Okada	1
Papers		
Effects of a Seam Weld on a High Temperature Deformation Behavior in an Extruded 6N01 Aluminum Alloy	Shinya Yasuda Ken Atsuta Satoshi Wakaguri Koji Ichitani Akira Hibino	2
Influence of Silicon on Intergranular Corrosion for Aluminum Alloy	Yoshiyuki Oya Yoichi Kojima	8
Effects of Deposited Salts on Corrosion Behavior for 1100 Aluminum Alloy during Constant Dew Point Test	Takatoshi Shimada Yoshiyuki Oya Yukio Honkawa Yoichi Kojima	17
Effect of Aging Precipitates on the Bendability of an Al-Mg-Si Alloy	Hidetaka Nakanishi Mineo Asano Hideo Yoshida	23
Effect of Heat Treatment Conditions on the Elongation of 1200 Aluminum Sheets	Mineo Asano Takuro Nakamura Hideo Yoshida	30
Mechanical Properties of 7475 Based Aluminum Alloy Sheets with Fine Subgrain Structure by Warm Rolling	Hiroki Tanaka Tadashi Minoda	37
Effect of Precipitation of Impurities on the Recovery and Recrystallization Rate of 1050 Aluminum Hot-rolled Sheets during Annealing	Hideo Yoshida Yoshimasa Ookubo	45
Effect of Micro-Voids on Crack Initiation and Propagation in Bending Deformation of Al-Mg-Si Alloy Sheets	Yusuke Yamamoto Mineo Asano Hideo Yoshida Masakazu Kobayashi Hiroyuki Toda	55
Development of Single Skin Structures which Have an Isotropic High-bending Stiffness	Masaya Takahashi	63
Effects of Aging Conditions on Creep Behavior of an Al-Mg-Si Alloy	Makoto Ando Akio Niikura Yoshikazu Suzuki Goroh Itoh	69

Reviews		
Development and evaluation of aluminum alloys for hydrogen storage materials	Takahiro Shikagawa Koji Ichitani Katsumi Koyama	76
The Fundamentals of Corrosion of Aluminum IX	Takatoshi Shimada Yoichi Kojima	82
Joining Technologies of Aluminum Alloys for Weight Reduction and High Functionality	Masaki Kumagai	92
Development of Computational Material Engineering and Industrial Application on Aluminum Fabrication	Shingo Iwamura	104
Application of Numerical Simulation to DC Casting Process	Masanori Tsunekawa	113

Products

High Adhesive Aluminum Sheets “KO Processing Sheets”	Shinichi Hasegawa	123
Aluminum Foil for Lithium-ion Battery Current Collector	Tetsuya Motoi Hiroki Tanaka Osamu Katoh	125
High Formability Aluminum Material for Rapid Blow Forming “ALNOVI®-U” and its Applications	Tomoyuki Kudo	131
Development of a High Strength Aluminum Pipe and a Processing Method for Motorcycle Suspensions	Katsuya Kato	134

TOPICS

Overall Technical Prospects in UACJ Corporation	Technical Planing & Control Development	137
-------------------------------------------------	-----------------------------------------	-----

Technical Column

Si-ring in Commercially Pure Aluminum	Hideo Yoshida	145
Animation “ The Wind Rises (Kaze Tachinu)” and Another Super-Duralumin, Deciphering from Old UACJ’ s Technical Reports	Hideo Yoshida	147
This is Hollow Shell, isn’ t this? - Spherical Compounds in Pure Aluminum-	Tetsuya Motoi	158

Published Papers

Papers and Proceedings Published from Oct. 2013 to Sep. 2014	160
--------------------------------------------------------------	-----

『UACJ Technical Reports』 創刊によせて



代表取締役社長 CEO
岡田 満

『UACJ Technical Reports』創刊号の発行にあたり、一言ご挨拶申し上げます。

2013年10月1日に古河スカイ株式会社と住友軽金属工業株式会社が合併し、新たに株式会社UACJが誕生しました。アルミニウム圧延事業を取り巻く環境は、かつてないスピードで大きく変化しており、今後ますます厳しさを増すものと思われまます。このような事業環境にあつて、UACJグループは、これまで両グループが培ってきた技術力、品質対応力、製品開発力、設備などの経営資源を融合し、より有効に活用することで、お客様のニーズへの対応力のさらなる強化、シナジー効果の早期発現に努めております。こうした取り組みにより、国内事業基盤の強化とともに、環境・エネルギーなどの成長が期待される新規製品分野の開拓や、東南アジアなどの成長市場地域へのグローバル展開を図り、そして、グローバルマーケットで確固たる存在感を持つ「世界的な競争力を持つアルミニウムメジャーグループ」となることを目指してまいります。

UACJグループでは、2014年3月に公表した「将来ビジョン」(①新規成長分野・成長市場への積極的なグローバル展開、②事業再構築によるコスト競争力の強化、③新技術・新製品開発の推進)を踏まえ、12月には中期経営計画「Global Step I」として2015年度から2017年度までの3年間のより具体的な重点方針を以下のように策定しました。

- ① 自動車を中心とした輸送分野、エネルギー分野などの成長製品の拡大とアジアを中心とした成長地域の事業強化
- ② 各事業の最適生産体制の構築および技術融合の推進
- ③ 先端基礎研究の強化と豊富な蓄積技術の活用による新技術・新製品開発

各部門におきまして、これらの重点方針に基づいた具体的施策を迅速かつ着実に実行しております。

激しさを増すグローバル競争の中でUACJグループが成長し続けるためには、新技術・新製品の開発を推進してお客様のニーズに常に的確にお応えするとともに、アルミニウム板、押出などの素材をより合理的、より経済的に製造できる革新的プロセスの開発が必須です。アルミニウム材料の開発において、UACJグループには、100年以上に亘る長い開発の歴史に裏打ちされた知識と経験があります。こうした伝統と最新の分析・解析技術やCAEとの融合により、今後も革新的プロセス・材料の開発を図るとともに、地道に研究開発を継続していくことで、アルミニウムの持つ高いポテンシャルを製品として市場に具現化してまいります。

本誌は、これまでご愛読いただきました『Furukawa-Sky Review』と『住友軽金属技報』とを融合し、新たに『UACJ Technical Reports』として創刊しました。今後、本誌においてUACJグループの最新技術情報をご提供してまいりますので、皆様には、ご期待ご愛顧、より一層のご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

6N01 アルミニウム合金押出材の高温変形挙動 に及ぼす溶着部の影響*

安田 晋也 **, 熱田 賢 ***, 若栗 聡史 ****, 一谷 幸司 ***, 日比野 旭 *****

Effects of a Seam Weld on a High Temperature Deformation Behavior in an Extruded 6N01 Aluminum Alloy*

Shinya Yasuda **, Ken Atsuta ***, Satoshi Wakaguri ****, Koji Ichitani *** and Akira Hibino *****

An aluminum alloy hollow extrusion made with a porthole-die has a few seam welds. It is known that the deformation behavior of a weld region is different from that of a non-weld region at room temperature. In the present study, the influence of a seam weld on the high temperature deformation of a 6N01 aluminum alloy extrusion bar was investigated. The elongation of the alloy with the seam weld was significantly lower than that of the alloy without the weld. This was because the alloy with the seam weld started local necking at a very early stage of deformation. An orientation analysis with an electron backscatter diffraction suggested that a difference in recrystallization texture between the weld and the non-weld regions would accelerate the start of a local necking.

Keywords: extrusion, high temperature deformation, crystal orientation

1. 緒言

自動車用部品の軽量化に伴い、アルミニウム合金押出材が多く利用されており、6000系アルミニウム合金の中空押出材の成形には、一般的にポートホール(PH)押出法が用いられている。PH押出法では、ピレットのメタルはオス型のブリッジによって押出方向に沿って一旦分断されて、オス型のマンドレル部とメス型のダイス部との隙間から押出される際に、圧力と塑性変形で再度一体化して中空材が形成される。この一体化した箇所は溶着部と呼ばれ、非溶着部とは異なる変形挙動を示すことが知られている¹⁾。これまで、室温での変形挙動について、溶着部、非溶着部で形成される不均一な組織形態の影響が指摘されており、再結

晶・未再結晶組織の2相領域による影響などが報告されている²⁾。しかしながら、高温変形挙動に及ぼす溶着部の影響についての詳細な報告は少ない。

本研究では、高温変形挙動に及ぼす溶着部の影響を明らかにすることを目的として、押出性や溶接性に優れる6N01アルミニウム合金PH押出材を供試材として用い、溶着部有無による高温引張特性、特に溶着部周りで集合組織との関連性について調査を行った。

2. 実験方法

本実験に用いた供試材の化学組成を **Table 1** に示す。DC 鋳造された合金を均質化処理した後、温度773 K、速度15 m/minにて板幅中央に溶着線を有する板厚

* 本稿の主要部分は、軽金属, 64(2014), 191-194に掲載

The main part of this paper has been published in "J. JILM, 64(2014) 191-194".

** (株)UACJ 福井製造所 品質保証部

Quality Assurance Department, Fukui Works Production Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第六部

No. 6 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

**** (株)UACJ 押出加工小山 製造部

Production Department, UACJ Extrusion Oyama Corporation

***** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第一部

No. 1 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

3 mm, 板幅200 mmの平板に押出した。高温引張試験片の形状を Fig. 1 に示す。高温引張試験片は、平行部長さ30 mm, 平行部幅8 mmで、その長手方向が押出方向と直行する方向とし、平行部中央に溶着部(図中、逆三角形にて示す)を含むものを溶着材、溶着部を含まないものを非溶着材として採取した。

高温引張試験は、温度803 K, 初期歪速度一定の0.01 /sとして、伸び20, 40%および60%までの引張中断試験、および破断試験を行った。また、各種高温引張後試験片にて形状測定機(Mitutoyo CONTRACER CV-3100)により試験片長手方向での板厚の変位を測定した。さらに、各種高温引張前後の溶着部および非溶

Table 1 Chemical compositions of the alloy used. (mass%)

Alloy	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Al
6N01	0.68	0.58	0.20	0.12	0.06	0.06	bal.

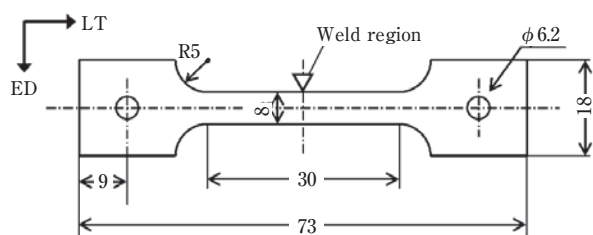


Fig. 1 The shape for the high temperature tensile test specimen.

着部における押出方向直角断面のマクロ組織観察, EPMA分析(日本電子JXA-8200), ビッカース硬さ試験(AKASHI MVK-G2)などを行い、加えてEBSD測定(日本電子JSM-6510/MSC2200)により各主要方位成分を理想方位からの傾角15°以内を同一方位成分として調査した。ここで、EBSD測定は板幅方向と直交する断面に対して機械研磨に続いてケラー氏液(HF:1.0%, HNO₃:2.5%, HCl:1.5%, H₂O:95%)で15 sエッチングした後、熱処理した全板厚×400 μmの領域をステップサイズ3 μmで測定した。

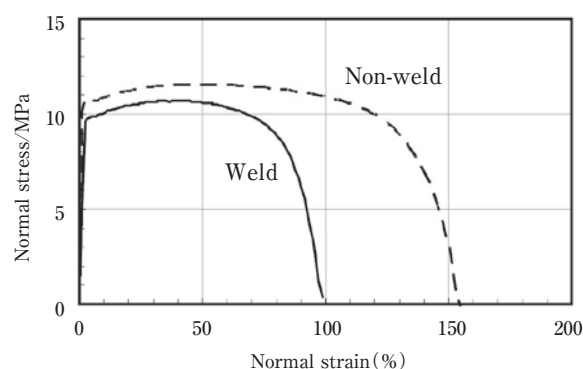


Fig. 2 The nominal stress versus nominal strain curves of the weld specimen and the non-weld specimen from the high temperature tensile tests.

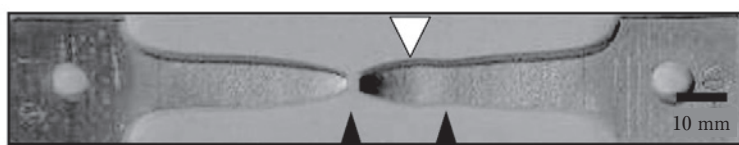
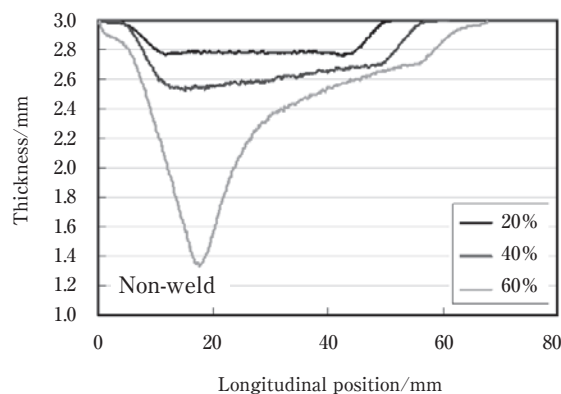
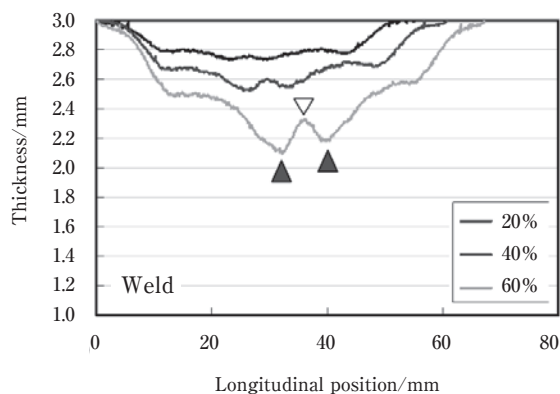


Fig. 3 The measured thickness distribution of the weld specimen and the non-weld specimen along the tensile direction at nominal strain of 20%, 40% and 60%. The photo shows the weld specimen after the fracture.

3. 結果および考察

3.1 高温引張試験

高温引張試験によって得られた溶着材および非溶着材の応力-歪曲線を Fig. 2 に示す。非溶着材の破断伸びは約160%であるのに対し、溶着材の破断伸びは約100%低い。溶着材および非溶着材を伸び20%、40%および60%まで変形させ、試験片長手方向の板厚分布を測定した結果を Fig. 3 に示す。非溶着材では、伸び40%までは試験片平行部でほぼ均一変形しており、伸び60%では試験片平行部の一端で応力集中しているのが確認できる。一方、溶着材では、伸び20%の変形早期において溶着部近傍での板厚減少が確認され、さらに伸び40%や60%では、溶着部両脇における顕著なくびれの発生が確認できる。溶着材における伸びの著しい低下は、このくびれの早期発生によるものと考えられる。

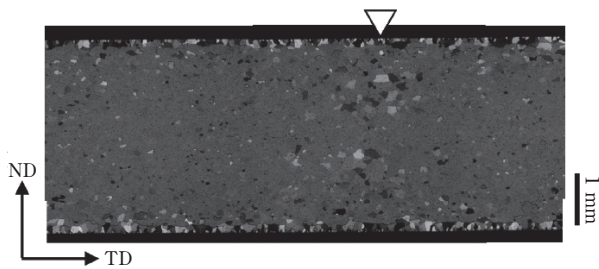


Fig. 4 Optical micrograph of cross section perpendicular to the extrusion direction.

3.2 溶着部組織と特性

溶着部周りでのくびれ発生の原因解明のため、溶着部周りの組織を調査した。なお、非溶着材は溶着材の非溶着部の組織と同様であるため本紙では除外した。溶着材の断面マイクロ組織を Fig. 4 に示す。押出後では、板厚のほぼ全域で再結晶しており、特に溶着部では板厚中心部を境に上下二分された粗大結晶粒領域が認められた。一方、非溶着部の板厚内部では結晶粒界が不明瞭な組織が認められ、これらは類似した結晶方位を有する亜結晶組織の形成によるものと考えられる。また、板表層では溶着部と非溶着部で同様の再結晶組織が確認された。溶着部および非溶着部におけるLT-ST断面のSEM観察結果を Fig. 5 に示す。溶着材の伸び低下には、第二相粒子分布の影響も疑われるが、溶着部と非溶着部で第二相粒子分布に大きな差は確認されない。溶着部周りのEPMA分析の結果を Fig. 6 に示す。ビッカース硬さ測定結果を Fig. 7 に示す。溶着部周りとは非溶着部で固溶状態の差は見られず、また硬さの違いも見られなかった。溶着部周りでは局所変形の原因

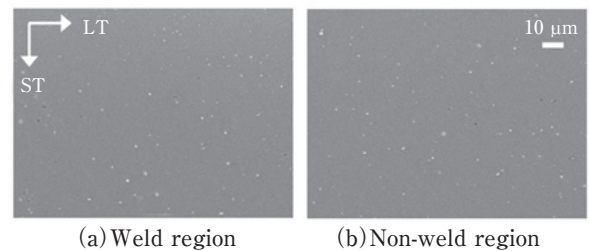


Fig. 5 SEM images around the weld specimen and the non-weld specimen.

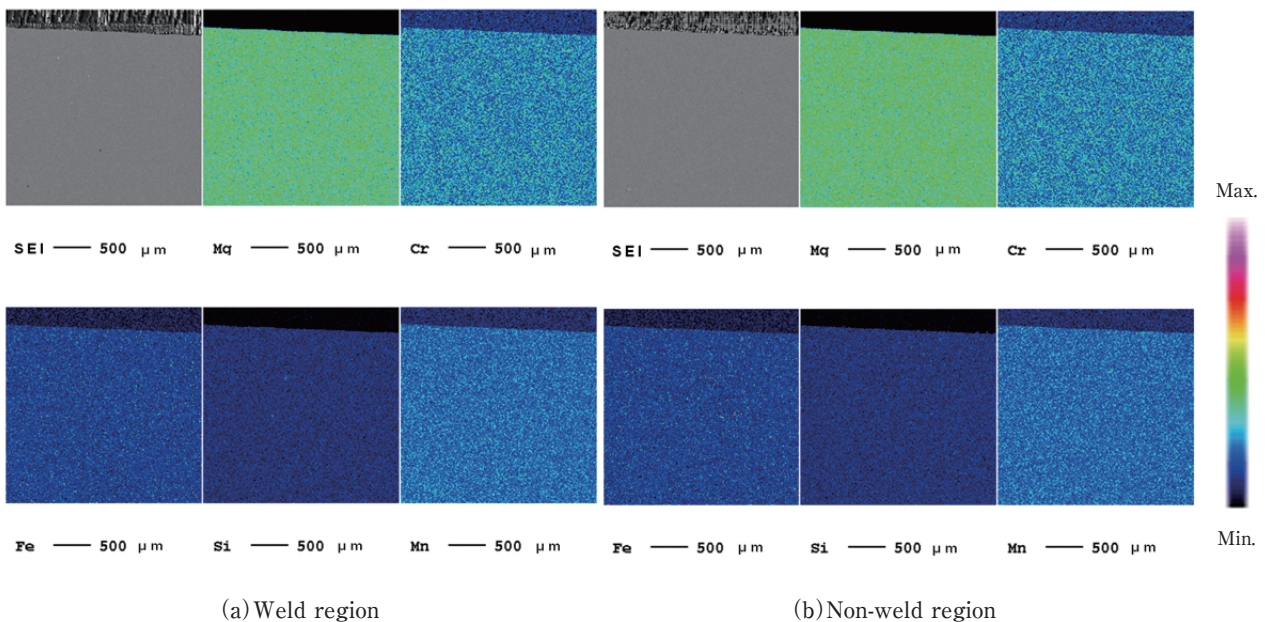


Fig. 6 The dominant element maps of the weld specimen by EPMA analysis.

となるような成分偏析、第二相粒子分布の違い、軟化部や押出欠陥等も認められなかった。

3.3 集合組織

溶着材および非溶着材のEBSD測定による主要方位成分のIPF(逆極点図)マップをFig. 8に示す。ここで各結晶方位は、押出平板の板面に平行な結晶面の指数(h k l)と、押出方向(ED)に平行な結晶方向[u v w]を用いて(h k l) [u v w]と表記した。また、優先方位を特定するため解析したODF(方位分布関数)マップをFig. 9に示す。なお、非溶着材の集合組織は、溶着材の溶着部周りを除く非溶着部と同等の集合組織であった。溶着材において、非溶着部の板厚中央では{100}<001>(Cube)方位粒の集積が確認された。一方、溶着部の板厚中央では粗大粒領域の形成が認められ、図中X:{011}<100>(Goss), Y:{012}<100>, Z:{011}<3-1 1>方位粒が優先方位として確認された。また、板表層では比較的ランダムな集合組織を呈しており、一部Goss方位粒も観察された。一般にAl-Mg-Si系アルミニウム

合金の平板押出材では、押出材全域で再結晶すると、板厚中央ではCube方位粒が主方位となり、板表層ではTD軸周りに多少回転した(112) [110]が主方位として観察される^{3),4)}。これは、平板押出における板厚中央では圧延変形に近い変形を受けるのに対し、板表層ではダイスとの摩擦によって板厚中央とは異なるせん断変形を受けるためとされる。集合組織形成には高温変形中の第二相粒子分布も影響因子の一つであるが、溶着部と非溶着部で第二相粒子分布の違いは確認できなかった。したがって、溶着部での不均一な集合組織の形成は、溶着部生成過程に特有のブリッジによってメタルが一旦分断され、再度一体化するといった非溶着部とは異なる変形様式によるものと推定される。Cube方位は主に溶着部を除く板厚中央、Goss方位粒は板表層や溶着部において確認されるのに対し、他の{012}<100>, {011}<3-1 1>方位は溶着部においてのみ確認されることから、溶着部特有のメタルフローによって生じた結晶方位であると考えられる。

以上から変形早期におけるくびれ発生は、溶着部周

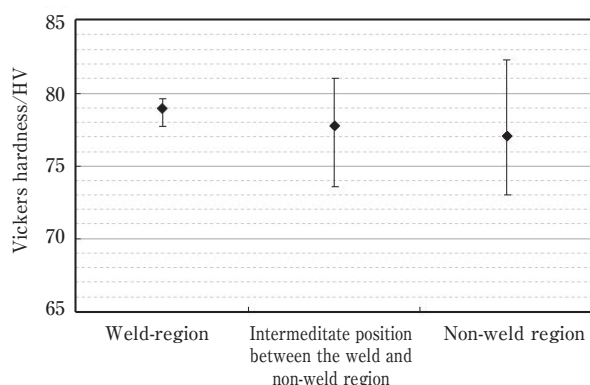


Fig. 7 Vickers hardness of the weld specimen before the high temperature tensile test.

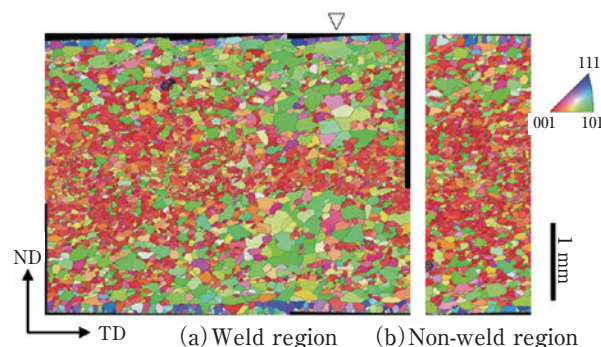
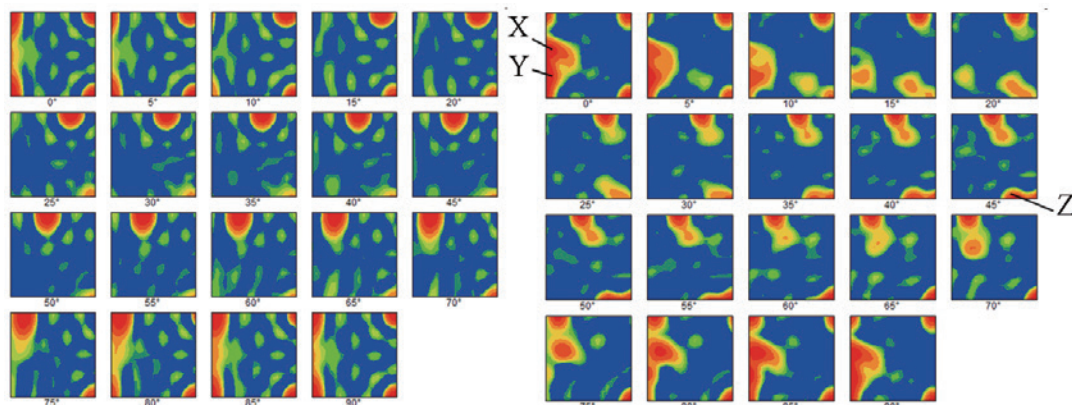


Fig. 8 IPF maps of the weld specimen before the high temperature tensile test.



(a) The part of the coarse grains at the weld region.

(b) The center of the thickness at the non-weld region.

Fig. 9 ODFs at the weld region and the non-weld region.

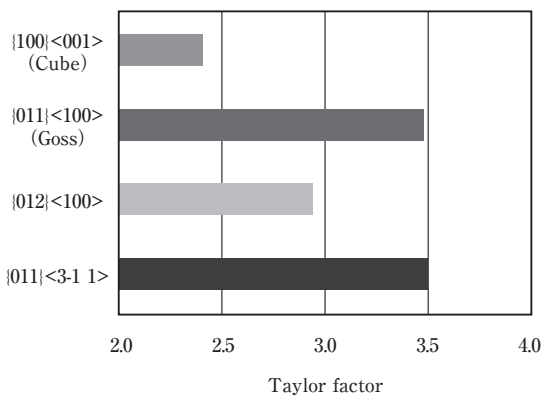


Fig. 10 The calculated values of the Taylor factor for the crystal orientation of {100}<001>, {011}<100>, {012}<011>, and {011}<3-1 1>.

りの不均一な集合組織に起因している可能性が高い。押出形状によっても集合組織が変化し、それに応じて局所的なTaylor因子が増減することで強度特性に影響することが報告されている^{2), 5), 6)}。ここでTaylor因子はすべり変形のしやすさを表す指標であり、値が大きいほどすべり変形しにくいとされる。また、江田らは、6000系フリーバルジ管において非溶着部でCube方位が多いのに対して溶着部では方位分散していることが成形性の差の要因であると報告しており⁷⁾、高温変形においても集合組織に起因したTaylor因子の差によって一様伸びが低下する可能性が考えられる。

Fig. 10は本試験片で確認された4つの主方位のTaylor因子の計算結果を示している。Cube方位に比べると溶着部に形成した他の方位のTaylor因子は0.5～1.0程度高い。単結晶の曲げ変形においてはああるが、結晶方位によってTaylor因子が1.0程度異なることで曲げ加工性を左右することが報告されており⁸⁾、本実験における高温引張変形においても結晶方位ごとのTaylor因子の差がくびれ発生に関与していると推察される。溶着部近傍および非溶着部のTaylor因子によるマッピングを**Fig. 11**に示す。板表層については、溶着部と非溶着部でTaylor因子の差は見られないことから、溶着部近傍でのくびれ発生には寄与しないと考えられる。板厚中央で比較すると、非溶着部の亜結晶組織ではTaylor因子の低いCube方位が集積しているのに対し、溶着部の粗大結晶粒組織ではTaylor因子の高い方位が集積している。すなわち、溶着材では一様伸びに優れるCube方位の集積により均一変形しやすいが、溶着材では溶着部と非溶着部の境界にて、押出によって形成される不均一な集合組織に起因してTaylor因子に差が生じ、高温変形時の変形抵抗の差が大きくなり不均一変形が促進されたと考えられる。その結果、

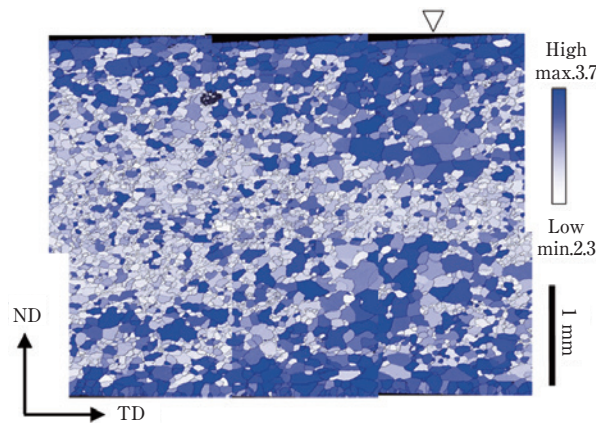


Fig. 11 The Taylor factor map of the weld specimen before the high temperature tensile test.

溶着材では特にTaylor因子が低く変形抵抗の低いCube方位側において変形早期にくびれが発生したと推測される。

4. まとめ

6N01 平板押出材の溶着部の高温引張特性について調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 平行部に溶着部を有する試験片は、溶着部を有しないものと比較して高温引張試験における破断伸びが著しく低下した。破断伸びの低下は、溶着部脇に発生した変形早期のくびれが原因と推測される。
- (2) 非溶着部では {100} <001> (Cube) 方位粒の集積が見られるのに対し、溶着部周りではCube方位の集積は低く、{011}<100> (Goss), {012}<100>, {011}<3-1 1>の方位が強くと集積し、不均一な集合組織を形成していた。これら優先方位はCube方位粒に比べTaylor因子が高い傾向が見られ、これにより変形挙動に不連続性が生じた結果、溶着材において変形早期にくびれが発生したと推測される。

参考文献

- 1) 松田真一, 吉田英雄: 軽金属, **53** (2003), 483-489.
- 2) 松岡秀明, Luc NEUMANN, 浜野秀光, 坂口雅司: 軽金属, **52** (2002), 155-160.
- 3) 井上博史: 軽金属, **52** (2002), 524-529.
- 4) 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **49** (1999), 548-552.
- 5) 稲数直次, 井上博史, 金野泰幸: 軽金属, **38** (1988), 102-106.
- 6) 新里喜文, 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **63** (2013), 218-222.
- 7) 江田浩之, 坂口雅司, 前原 久, 鋤本己信, 淵澤定克: 軽金属, **43** (1993), 438-443.
- 8) 竹田博貴, 日比野 旭, 高田 健: 軽金属, **60** (2010), 231-236.



安田 晋也 (Shinya Yasuda)
(株)UACJ 福井製造所 品質保証部



熱田 賢 (Ken Atsuta)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第六部



若栗 聡史 (Satoshi Wakaguri)
(株)UACJ 押出加工小山 製造部



一谷 幸司 (Koji Ichitani)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第六部



日比野 旭 (Akira Hibino)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第一部

Influence of Silicon on Intergranular Corrosion for Aluminum Alloy*

Yoshiyuki Oya** and Yoichi Kojima**

An alternative fluorocarbon refrigerant of a heat exchanger of a car air conditioner may change to carbon dioxide refrigerant which has lower global warming potential than the alternative fluorocarbon refrigerant. If carbon dioxide is used as a refrigerant, both pressure and temperature of a heat exchanger will become higher. Silicon is a potential element added to aluminum to use for the heat exchangers with carbon dioxide refrigerant because of increase in tensile strength. The operation temperature affects metallographic structure of aluminum-silicon alloy, might leading to intergranular corrosion. To investigate influence of Si concentration and heat treatment at 453 K on susceptibility to intergranular corrosion, in various alloys, electrochemical measurements and observation of the metal textures were performed. The susceptibility to intergranular corrosion increased with increase in Si concentration and increased with heat treatment time at 453 K once, but turned to decrease by long term heat treatment at 453 K. Addition of Mg and Mn promoted generation and disappearance of susceptibility to intergranular corrosion in Al-Si alloy. Si precipitates were observed by TEM. Without and with short heat treatment at 453 K, small Si precipitates were observed on grain boundary and could not observe precipitate in grain. With long heat treatment at 453 K, large Si precipitates were observed in grains and on grain boundaries. Short heat treatment at 453 K formed continuous Si depleted layer along grain boundaries. The Si depleted layer increased susceptibility to intergranular corrosion. However, long heat treatment at 453 K decreased the susceptibility to intergranular corrosion. Addition of Mg and Mn affects precipitation of Si precipitates. It is suggested that the susceptibility to intergranular corrosion had dependence of addition of Mg and Mn.

Keywords: aluminum alloy, intergranular corrosion, brazing process, heat treatment

1. Introduction

Aluminum-manganese (Al-Mn) series aluminum alloys which are representative as 3003 and 3203 alloy are widely used for materials of heat exchangers because of high tensile strength and corrosion resistance. Heat exchangers in car air conditioners are produced by a brazing process and CFC-134a (CH_2FCF_3) is used as refrigerant. The refrigerant may change to carbon dioxide (CO_2) which has lower global warming potential than the alternative fluorocarbon refrigerant¹⁾. If CO_2 is used as the refrigerant, both pressure and temperature in the heat exchanger would become higher. Copper (Cu)

and silicon (Si) are often added to Al-Mn series aluminum alloys for increasing in tensile strength. However, when the high strength Al-Mn series aluminum alloys with Cu and Si are applied to the heat exchanger with the CO_2 refrigerant, solute elements are precipitated preferentially on a grain boundary because the operation temperature reaches to 453 K¹⁾. The precipitation induces the concentration difference between the grain and grain boundaries, might leading to intergranular corrosion.

Al-Mn series aluminum alloys have comparatively low susceptibility to intergranular corrosion although the susceptibility increases due to heat treatment and addition of alloy elements²⁻⁴⁾. The heat treatment such

* This paper is reprinted from Mater. Trans. **54** (2013), 1200-1208

** No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

as at more than 673 K at which Al_6Mn and/or $Al_6(MnFe)$ precipitate preferentially on grain boundaries forms Mn depleted layer along grain boundaries. Preferential corrosion of the Mn depleted layer causes the intergranular corrosion. In an Al-Mn alloy Cu as an alloy element and iron (Fe) as an impurity enhanced susceptibility to intergranular corrosion^{2), 3)} but Si inhibited susceptibility to intergranular corrosion⁴⁾.

A mechanism about generation of intergranular corrosion has been investigated carefully for Al-Cu alloys⁵⁾. Heat treatment at which Al_2Cu intermetallic compound precipitates on grain boundaries preferentially forms Cu depleted layer along grain boundaries. This is reason why the diffusion rate of Cu on grain boundaries is higher than that in grains. Since solute Cu makes pitting potential (E_{PIT}) of aluminum alloy noble, E_{PIT} of the grain boundary is lower than that of the grains. Difference in E_{PIT} between the grain and grain boundary causes intergranular corrosion. Thus, it means that addition of Cu in aluminum alloy is harmful for the intergranular corrosion. However, tensile strength of Al-Mn alloys without Cu is intolerably low for usage of the heat exchanger with CO_2 refrigerant. Addition of other elements to increase tensile strength is imperative.

Si is a major element added to aluminum alloy. Si in aluminum alloy contributes to increase tensile strength due to solid solution and precipitation strengthening. The precipitation of the various intermetallic compounds containing Si was affected by heat treatment meaning that susceptibility to intergranular corrosion also changed⁶⁻¹¹⁾. The intergranular corrosion was not observed for water quenched Al-Si⁸⁾ and Al-Si-Mg^{6), 7), 9)} alloys but was observed for air cooled Al-Si⁸⁾, Al-Si-Mg^{6), 10)} and Al-Si-Mn¹¹⁾. Heat treatment increased in susceptibility to intergranular corrosion for Al-Si-Mg^{6), 7), 9)} and Al-Si-Mn^{10), 11)}. These intergranular corrosion were caused by dissolution of Mg_2Si intermetallic compound on grain boundary in Al-Si-Mg^{7), 9)} or Si depleted layer along grain boundary in Al-Si and Al-Mn-Si alloys^{6), 8), 10), 11)}. It means that the cause of the intergranular corrosion depended on the type of alloys. However, there are few reports about systematic study about influence of Si concentration in various alloys and heat treatment conditions on

susceptibility to intergranular corrosion. In this study, it is investigated that Si concentration and heat treatment time at 453 K after brazing process affect the susceptibility to intergranular corrosion using various alloys.

2. Experimental Procedure

2.1 Process and materials

Chemical compositions of specimens are shown in **Table 1**. All specimens were cast in book mold, homogenized at 873 K for 1.08×10^4 s, hot rolled at 793 K to 3.5 mm thickness, and then cold rolled to 1 mm thickness. The sheets were annealed at 673 K for 7.20×10^3 s. The annealed sheets were heat-treated at 873 K for 180 s which corresponded to a brazing process. Finally, the brazed sheets were reheated at 453 K which is the maximum working temperature for CO_2 air conditioners for $0 - 7.20 \times 10^6$ s. The heat-treated time at 453 K after brazing process is regarded as HTT (t_{HT}) in this paper.

2.2 TEM observation

Distribution of precipitated intermetallic compounds near grain boundaries of the specimens heat-treated at 453 K was observed by TEM (JEOL Ltd., JEM-3100FEF, accelerating voltage: 300 kV).

2.3 Evaluations of susceptibility to intergranular corrosion

Susceptibility to intergranular corrosion was evaluated by anodic dissolution. A Pt plate was used as a counter electrode. Test solution was 5mass%

Table 1 Chemical compositions of specimens. (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
0.4Si	0.4	0.4	0	0	0	Bal.
0.8Si	0.8	0.4	0	0	0	Bal.
1.2Si	1.2	0.4	0	0	0	Bal.
1.4Si	1.4	0.4	0	0	0	Bal.
0.2Mg-0.9Si	0.9	0.4	0	0	0.2	Bal.
0.2Mg-1.3Si	1.3	0.4	0	0	0.2	Bal.
1.1Mn-0.4Si	0.4	0.4	0	1.1	0	Bal.
1.1Mn-0.8Si	0.8	0.4	0	1.1	0	Bal.
1.1Mn-1.2Si	1.2	0.4	0	1.1	0	Bal.
1.1Mn-1.4Si	1.4	0.4	0	1.1	0	Bal.
1.1Mn-0.2Mg-0.6Si	0.6	0.4	0	1.1	0.2	Bal.
1.1Mn-0.2Mg-0.8Si	0.8	0.4	0	1.1	0.2	Bal.
1.1Mn-0.2Mg-1.2Si	1.2	0.4	0	1.1	0.2	Bal.
1.1Mn-0.2Mg-1.4Si	1.4	0.4	0	1.1	0.2	Bal.

(after this, mass% is shortened to %) NaCl adjusted pH to 3 by acetic acid. The specimens were immersed in 5% NaOH at 333 K for 30 s, rinsed with distilled water, immersed in a 30% HNO₃ at 298 K for 60 s and then rinsed with distilled water as a pretreatment. Applied anodic current density was 10 Am⁻² at which the specimens were polarized to the potential which is higher than E_{PIT} . The polarization time is 2.16×10^4 s. After the anodic dissolution, cross section of the center of the specimen with optical microscope was observed for identifying corrosion morphology and measuring corrosion depth. In this paper, the corrosion depth means the maximum depth from surface to the bottom of corrosion in observed 30 views.

3. Results

3.1 Al-Si alloys

3.1.1 Susceptibility to intergranular corrosion

Fig. 1 shows optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 0.4Si, 0.8Si, and 1.2Si at $t_{HT} = 0, 8.64 \times 10^4$ and 2.59×10^6 s. At $t_{HT} = 0$ s, corrosion

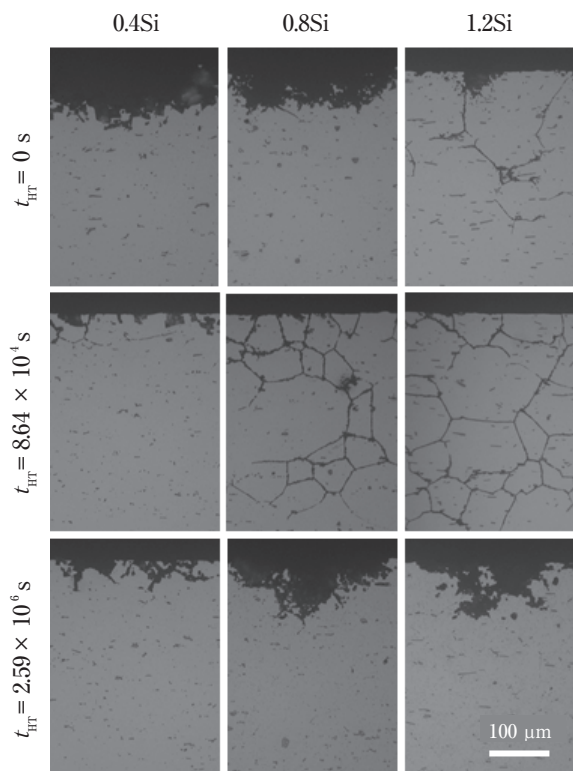


Fig. 1 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 0.4Si, 0.8Si, and 1.2Si at $t_{HT} = 0, 8.64 \times 10^4$ and 2.59×10^6 s.

morphology depended on Si concentration. Pitting corrosion was observed for 0.4Si and 0.8Si and intergranular corrosion was observed for 1.2Si. At $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s, pitting corrosion was observed for 0.4Si, while intergranular corrosion was observed for 0.8Si and 1.2Si. The corrosion depth at $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s was deeper than that at $t_{HT} = 0$ s. Corrosion morphology was independent of Si concentration, being pitting corrosion at $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s.

Fig. 2 shows relationships between HTT and corrosion depth for 0.4Si, 0.8Si, 1.2Si, and 1.4Si. The open and solid symbols show pitting corrosion and intergranular corrosion, respectively. If the current efficiency is constant in anodic dissolution regardless of corrosion morphology, the volume of dissolved aluminum is constant in anodic dissolution applying constant current density, the corrosion depth would show a tendency of intergranular corrosion. The corrosion depth of 0.4Si was independent of HTT, being about 5.0×10^{-5} m. The corrosion morphology of 0.4Si is pitting corrosion. The corrosion depth and morphology of 0.8Si, 1.2Si, and 1.4Si depended on HTT. For 0.8Si, corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 0$ s. Corrosion depth increased at $0 \leq t_{HT} \leq 8.64 \times 10^4$ s although the intergranular corrosion was observed at $7.20 \times 10^3 \leq t_{HT} \leq 6.05 \times 10^5$ s. Furthermore, the corrosion morphology was pitting corrosion again at $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s. For 1.2Si and 1.4Si, intergranular corrosion was observed at $t_{HT} = 0 - 6.05 \times 10^5$ s, corrosion morphology was pitting

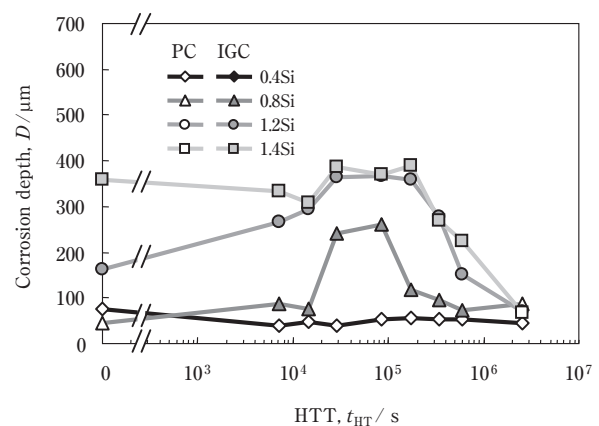


Fig. 2 Relationships between HTT and corrosion depth for 0.4Si, 0.8Si, 1.2Si, and 1.4Si. Pitting corrosion and intergranular corrosion are denoted as PC and IGC, respectively.

corrosion at $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s. Corrosion depth was the deepest at $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ or 1.73×10^5 s and then decreased rapidly with increase in HTT. That is, susceptibility to intergranular corrosion showed peak at $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s for 0.8Si and 1.2Si and at $t_{HT} = 1.73 \times 10^5$ s for 1.4Si.

3.1.2 TEM observation

Fig. 3 shows bright field TEM images of precipitates on grain boundaries for 1.2Si at $t_{HT} = 0$ and 2.59×10^6 s. At $t_{HT} = 0$ s, Si precipitates with diameter of about 1×10^{-7} m were observed on grain boundaries and could not be observed in grain. On the other hand, Si precipitates with diameter of about 1×10^{-5} m were observed in grains and on grain boundaries at $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s. This indicates that precipitation and growth of Si precipitates occurred by the heat treatment at 453 K.

3.2 Al-0.2%Mg-Si alloys

3.2.1 Susceptibility to intergranular corrosion

Fig. 4 shows optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 0.2Mg-0.9Si and -1.3Si at $t_{HT} = 0$, 8.64×10^4 , and 2.59×10^6 s. Corrosion morphology depended on Si concentration at $t_{HT} = 0$ s. Pitting corrosion was observed for 0.2Mg-0.9Si and intergranular corrosion was observed for 0.2Mg-1.3Si. At $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s, obvious intergranular corrosion was observed for 0.2Mg-0.9Si and corrosion morphology was pitting corrosion for 0.2Mg-1.3Si. At $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s, corrosion morphology was pitting corrosion in each Si concentration.

Fig. 5 shows relationships between HTT and the corrosion depth for 0.2Mg-0.9Si and -1.3Si. The open

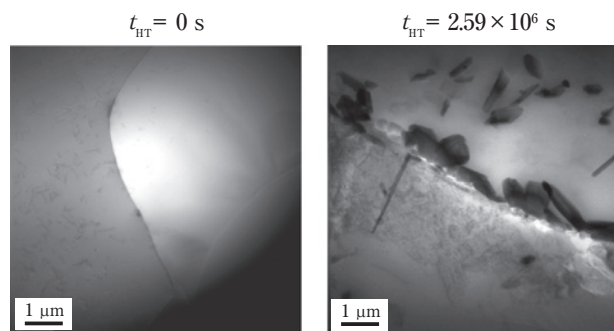


Fig. 3 Bright field TEM images of precipitates on grain boundaries for 1.2Si at $t_{HT} = 0$ and 2.59×10^6 s.

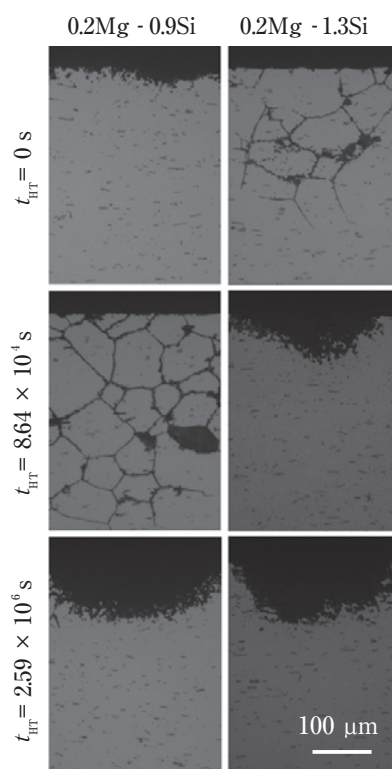


Fig. 4 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 0.2Mg-0.9Si and -1.3Si at $t_{HT} = 0$, 8.64×10^4 and 2.59×10^6 s.

and solid symbols show pitting corrosion and intergranular corrosion, respectively. Both the corrosion depth and corrosion morphology depended on HTT. For 0.2Mg-0.9Si, the corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 0$ and 7.20×10^3 s. The corrosion morphology was intergranular corrosion at $t_{HT} = 1.44 \times 10^4$ - 3.46×10^5 s. The corrosion depth increased with increase in HTT and showed the maximum at $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s. However, the intergranular corrosion was observed until $t_{HT} = 3.46 \times 10^5$ s and the corrosion depth decreased. The corrosion morphology was pitting corrosion again at $t_{HT} = 4.61 \times 10^5$ s. For 0.2Mg-1.3Si, the intergranular corrosion was observed at $t_{HT} = 0$ - 2.88×10^4 s. The corrosion depth increased with HTT. The corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s and corrosion depth decreased rapidly with HTT. That is, the susceptibility to intergranular corrosion of 0.2Mg-0.9Si and -1.3Si showed peak at $t_{HT} = 2.28 \times 10^4$ and 8.64×10^4 s, respectively.

3.2.2 TEM observation

Fig. 6 shows bright field TEM images of precipitates

on grain boundaries for 0.2Mg-1.3Si at $t_{HT} = 2.88 \times 10^4$ and 8.64×10^4 s. At $t_{HT} = 2.88 \times 10^4$ s, Si precipitates with diameter of about 4×10^{-8} m were observed on the grain boundary and could not be observed in the grain. A precipitate free zone (PFZ) along grain boundary was observed. At $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s, Si precipitates with diameter of about 1×10^{-7} m on the grain boundary and about a few 10^{-8} m in the grain were observed. This indicates that Si precipitated and grew by the heat treatment at 453 K. PFZ was also observed at 8.64×10^4 s.

3.3 Al-1.1%Mn-Si alloys

3.3.1 Susceptibility to intergranular corrosion

Fig. 7 shows optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 1.1Mn-0.4Si, -0.8Si, and -1.4Si at $t_{HT} = 0$, 8.64×10^4 , and 2.59×10^6 s. The corrosion morphology depended on Si concentration at $t_{HT} = 0$ s. Pitting corrosion was observed for 1.1Mn-0.4Si and

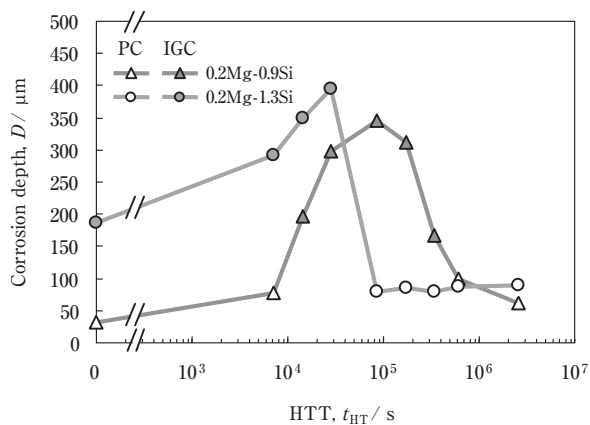


Fig. 5 Relationships between HTT and the corrosion depth for 0.2Mg-0.9Si and -1.3Si. Pitting corrosion and intergranular corrosion are denoted as PC and IGC, respectively.

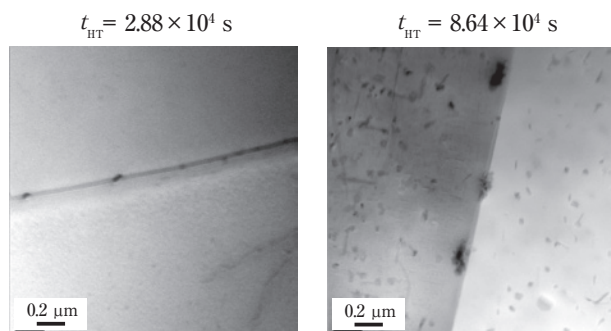


Fig. 6 Bright field TEM images of precipitates on grain boundaries for 0.2Mg-1.3Si at $t_{HT} = 2.88 \times 10^4$ and 8.64×10^4 s.

-0.8Si and intergranular corrosion was observed for 1.1Mn-1.4Si. At $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s, pitting corrosion was observed for 1.1Mn-0.4Si, intergranular corrosion was observed for 1.1Mn-0.8Si and -1.4Si. At $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s, the corrosion morphology was pitting corrosion in each Si concentration.

Fig. 8 shows relationship between HTT and corrosion depth for 1.1Mn-0.4Si, -0.8Si, -1.2Si, and -1.4Si.

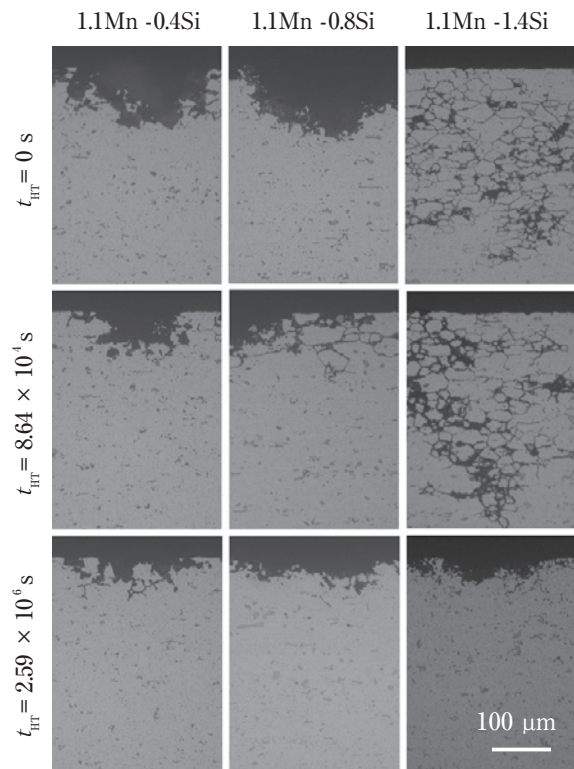


Fig. 7 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 1.1Mn-0.4Si, -0.8Si, and -1.4Si at $t_{HT} = 0$, 8.64×10^4 , and 2.59×10^6 s.

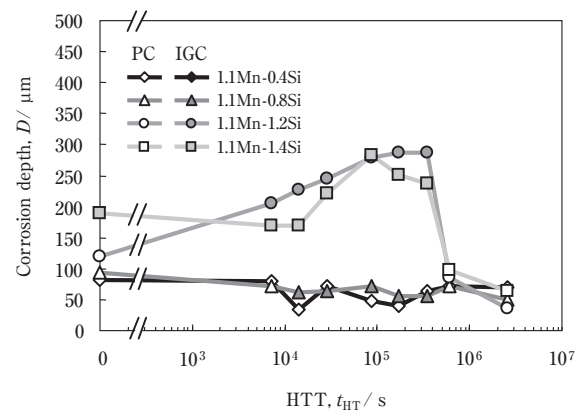


Fig. 8 Relationship between HTT and corrosion depth for 1.1Mn-0.4Si, -0.8Si, -1.2Si, and -1.4Si. Pitting corrosion and intergranular corrosion are denoted as PC and IGC, respectively.

The open and solid symbols show pitting corrosion and intergranular corrosion, respectively. The corrosion depth and morphology of 1.1Mn-0.4Si were independent of HTT while the corrosion depth and morphology of 1.1Mn-0.8Si, -1.2Si, and -1.4Si depended on HTT.

For 1.1Mn-0.8Si, corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 0$ and 7.20×10^3 s. and intergranular corrosion at $t_{HT} = 1.44 \times 10^4$ s. Corrosion morphology was pitting corrosion again at $t_{HT} = 6.05 \times 10^5$ s.

For 1.1Mn-1.2Si, the corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 0$ s and the intergranular corrosion at $t_{HT} = 7.20 \times 10^3 - 3.45 \times 10^5$ s. The Corrosion morphology was pitting corrosion again at $t_{HT} = 6.05 \times 10^5$ s. The corrosion depth was the deepest at $t_{HT} = 3.64 \times 10^5$ s and decreased with increase in HTT. For 1.1Mn-1.4Si, intergranular corrosion was observed at $t_{HT} = 0 - 3.46 \times 10^5$ s, corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 6.05 \times 10^5$ s. Corrosion depth was the deepest at $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s and then decreased rapidly with increase in HTT. That is, susceptibility to intergranular corrosion of 1.1Mn-1.2Si and -1.4Si showed a peak at $t_{HT} = 3.46 \times 10^5$ and 8.64×10^4 s, respectively.

3.3.2 TEM observation

Fig. 9 shows bright field TEM images of precipitates on grain boundaries for 1.1Mn-1.2Si at $t_{HT} = 0$ and 7.20×10^6 s. Intermetallic compounds observed at $t_{HT} = 0$ s were Al-Mn series intermetallic compounds with gray spherical or elliptical shape. The distribution of Al-Mn series intermetallic compounds at $t_{HT} = 7.20 \times 10^6$ s was the almost same to that at $t_{HT} = 0$ s. Dark black compounds were also

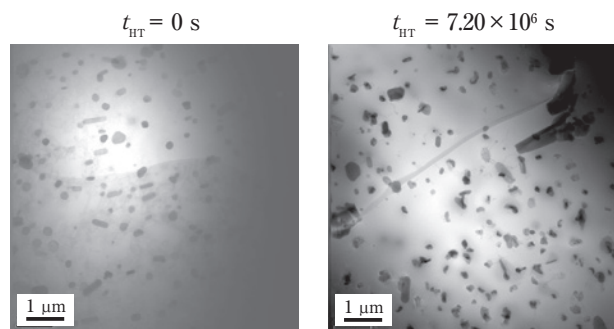


Fig. 9 Bright field TEM images of precipitates on grain boundaries for 1.1Mn-1.2Si at $t_{HT} = 0$ and 7.20×10^6 s.

observed on Al-Mn series intermetallic compounds, being Si precipitates identified by elemental analysis. It is suggested that Si precipitated and grew by the heat treatment at 453 K.

3.4 Al-1.1%Mn-0.2%Mg-Si alloys

3.4.1 Susceptibility to intergranular corrosion

Fig. 10 shows optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 1.1Mn-0.2Mg-0.6Si, -0.8Si, and -1.4Si at $t_{HT} = 0$, 8.64×10^4 , and 2.59×10^6 s. Corrosion morphology depended on Si concentration at $t_{HT} = 0$ s. Pitting corrosion was observed for 1.1Mn-0.2Mg-0.6Si and -0.8Si and intergranular corrosion was observed for -1.4Si. The pitting corrosion was observed for 1.1Mn-0.2Mg-0.6Si and intergranular corrosion for -0.8Si and -1.4Si at $t_{HT} = 8.64 \times 10^4$ s. At $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s, the corrosion morphology was pitting corrosion in each Si concentration.

Fig.11 shows relationships between HTT and corrosion depth for 1.1Mn-0.2Mg-0.6Si, -0.8Si, -1.2Si, and -1.4Si. The open and solid symbols show pitting

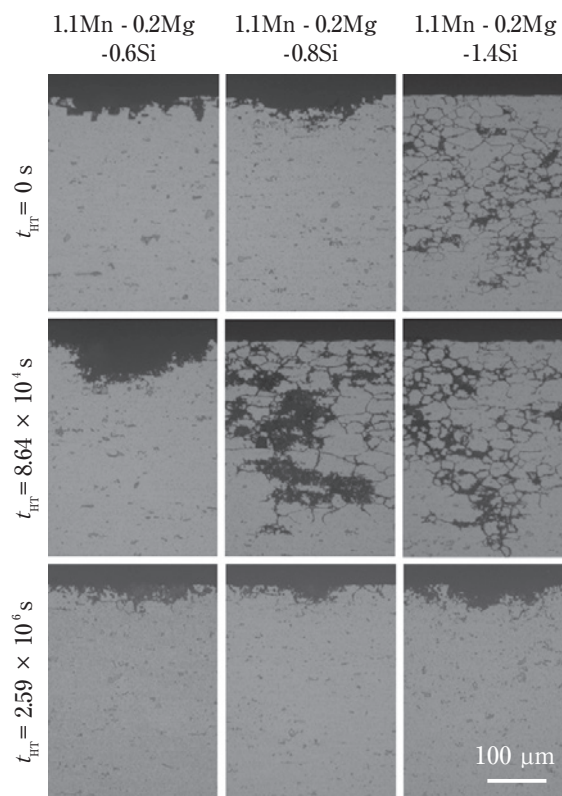


Fig. 10 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for 1.1Mn-0.2Mg-0.6Si, -0.8Si, and -1.4Si at $t_{HT} = 0$, 8.64×10^4 , and 2.59×10^6 s.

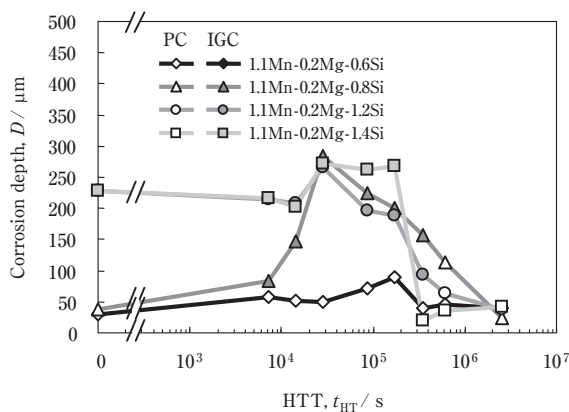


Fig. 11 Relationships between HTT and corrosion depth for 1.1Mn-0.2Mg-0.6Si, -0.8Si, -1.2Si, and -1.4Si. Pitting corrosion and intergranular corrosion are denoted as PC and IGC, respectively.

corrosion and intergranular corrosion, respectively. For 1.1Mn-0.2Mg-0.6Si, the corrosion depth was independent of HTT and the morphology was pitting corrosion in spite of HTT. The corrosion depth and morphology of 1.1Mn-0.2Mg-0.8Si, -1.2Si, and -1.4Si depended on HTT. For 1.1Mn-0.2Mg-0.8Si, corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 0$ s and intergranular corrosion at $t_{HT} = 7.20 \times 10^3$ s. Corrosion morphology was pitting corrosion again at $t_{HT} = 6.05 \times 10^5$ s. The corrosion depth at $t_{HT} = 2.88 \times 10^4$ s was the deepest within HTT. For 1.1Mn-0.2Mg-1.2Si, the intergranular corrosion was observed at $t_{HT} = 0 - 3.45 \times 10^5$ s. The corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 6.05 \times 10^5$ s. Corrosion depth at $t_{HT} = 2.88 \times 10^4$ s was the deepest. For 1.1Mn-0.2Mg-1.4Si, intergranular corrosion was observed at $t_{HT} = 0 - 1.73 \times 10^5$ s, corrosion morphology was pitting corrosion at $t_{HT} = 3.46 \times 10^5$ s. Corrosion depth at $t_{HT} = 3.46 \times 10^4$ s was the deepest and then the corrosion depth decreased rapidly. That is, susceptibility to intergranular corrosion of 1.1Mn-0.2Mg-0.8Si, -1.2Si, and -1.4Si showed peak at $t_{HT} = 2.88 \times 10^4$ s.

4. Discussions

As shown in Fig. 1 and Fig. 2, 0.4Si did not have intergranular corrosion susceptibility regardless of HTT. Al-Si alloy containing more than 0.4%Si showed the intergranular corrosion at $t_{HT} \geq 0$ or 8.64×10^4 s. It is clear that the susceptibility to intergranular

corrosion increased with increase in Si concentration. Therefore the intergranular corrosion which occurred at $t_{HT} = 0 - 2.59 \times 10^6$ s was caused by Si. Because solute Si makes E_{PIT} of aluminum noble as well as solute Cu¹²⁾, it is thought that a mechanism of generation of susceptibility to the intergranular corrosion caused by Si is the same as that caused by Cu. According to the mechanism about the generation of the intergranular corrosion in Al-Cu alloys, the intergranular corrosion is preferential corrosion on grain boundaries caused by difference of E_{PIT} between a grain and Cu depleted layer along a grain boundary. Thus, it is suggested that the intergranular corrosion in Al-Si alloys is generated by the Si depleted layer along a grain boundary. It is expected that corrosion depth of intergranular corrosion will increase with Si concentration because of formation of continuous Si depleted layer and increase in difference of E_{PIT} between grain and Si depleted layer along grain boundary leading to preferential dissolution of grain boundaries. This tendency was found in Fig. 2. As shown in Fig. 2, corrosion depth increased once and turned to decrease with HTT. This mechanism, in which corrosion depth had such HTT dependence, is thought as following. Si precipitates on grain boundaries at cooling process after brazing and heat treatment at 453 K, and Si depleted layer along grain boundaries is formed continuously. The continuous Si depleted layer causes intergranular corrosion. However, the heat treatment for a long time not only precipitates on grain boundaries but also in grain caused to decrease in solute Si concentration. The Si concentration in the grain continues to decrease until attaining to the concentration on the grain boundary. It means that the pitting potentials in the grain and the grain boundary become the same. Thus, corrosion progresses in both the grain and the grain boundary, indicating that the corrosion depth decreases and the susceptibility to intergranular corrosion disappear. To confirm mechanism, **Fig. 12** shows STEM-EDS line analysis for Si on grain boundary for 1.4Si at $t_{HT} = 0$ and 2.59×10^6 s. At $t_{HT} = 0$ s, Si intensity decreased around grain boundary. The decrease in Si intensity corresponded to Si depleted layer along a grain boundary. At $t_{HT} = 2.59 \times 10^6$ s, deference in Si

intensity between grain and grain boundary was not observed.

As shown in Fig. 6 and Fig. 9, regardless of alloy elements, precipitation and growth of Si precipitates occurred by the heat treatment at 453 K. It is thought that generation and disappearance of the intergranular corrosion were caused by Si depleted layer along a grain boundary for Al-0.2%Mg-Si alloys as mentioned in 3.2, Al-1.1%Mn-Si alloys in 3.3, and Al-1.1%Mn-0.2%Mg-Si alloys in 3.4 in the same as Al-Si alloys. **Fig. 13** shows relationships between HTT, when corrosion depth is the deepest, or corrosion morphology changes from intergranular corrosion to pitting corrosion, and Si concentration for specimens. HTT, when corrosion depth is the deepest or corrosion morphology changes from intergranular

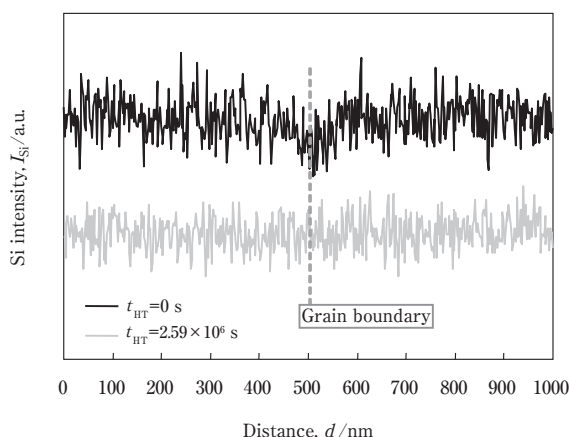


Fig. 12 STEM-EDS line analysis for Si on a grain boundary for 1.4Si at $t_{HTT} = 0$ and 2.59×10^6 s.

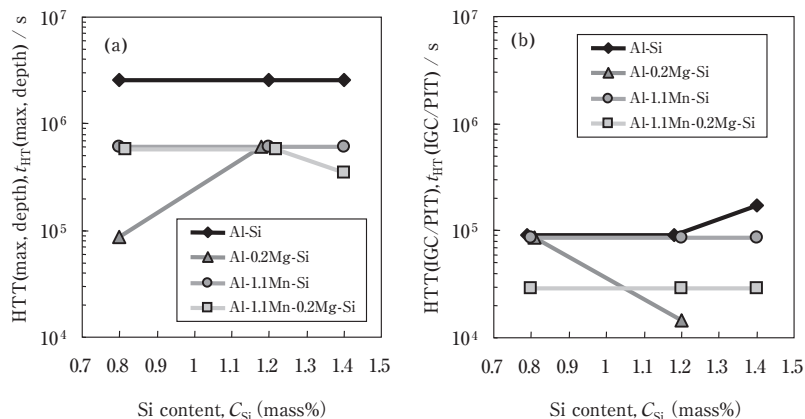


Fig. 13 Relationships between HTT, when (a) corrosion depth is the deepest, or (b) corrosion morphology changes from intergranular corrosion to pitting corrosion, and Si concentration for specimens.

corrosion to pitting corrosion, little depended on Si concentration. These were the longest for Al-Si alloys and were shortened by other alloy element. This is reason why the addition of Mn and Mg induces promoted precipitation of some kinds of intermetallic compounds. These intermetallic compounds promoted precipitation of Si precipitates because these intermetallic compounds became a nucleation site.

5. Conclusions

We investigated that susceptibility to intergranular corrosion of Al-Si alloys, Al-0.2%Mg-Si alloys, Al-1.1%Mn-Si alloys and Al-1.1%Mn-0.2%Mg-Si alloys heat-treated at 453 K after brazing process. For a mechanism of generation and disappearance of susceptibility to intergranular corrosion, following conclusions were drawn.

- (1) Addition of Si caused susceptibility to intergranular corrosion for each alloy series. Susceptibility to intergranular corrosion was observed for the as-brazed specimen containing higher than 1.2%Si.
- (2) Susceptibility to intergranular corrosion increased with increase in the heat treatment time at 453 K once, but turned to decrease.
- (3) Short heat treatment at 453 K caused precipitation and growth of Si precipitates on grain boundaries and then continuous Si depleted layer along grain boundaries was formed. Si precipitates were also precipitated

in grain at long term heat treatment at 453 K, solute Si concentration in a grain decreased to that on a grain boundary. This is reason why the susceptibility to intergranular corrosion had time dependence.

- (4) Addition of Mg and Mn promoted generation of susceptibility to intergranular corrosion because Mg₂Si intermetallic compounds and Al-Mn series intermetallic compounds promoted precipitation of Si precipitates.
- (5) Addition of Mg and Mn promoted disappearance of susceptibility to intergranular corrosion the same as generation.

References

- 1) J. K. Kunesch: Proceedings of the 2nd International Congress Aluminium Brazing, (Aluminium Verl., Hotel Nikko, Düsseldorf, 2002), pp. 15-17.
- 2) M. Kaifu, H. Fujimoto and M. Takemoto: J. Japan Inst. Met. **32** (1982), 135-142.
- 3) K. Tohma: J. Japan Inst. Met. **36** (1986), 89-98.
- 4) M. Zamin: Corrosion **37** (1981), 627-632.
- 5) J. R. Galvele and S. M. De Michel: Corros. Sci. **10** (1970), 795-807.
- 6) M. H. Larsen, J. C. Walmsley, O. Lunder and K. Nisancioglu: J. Electrochem. Soc. **157** (2010), C61-C68.
- 7) K. Tohma, Y. Sugai and Y. Takeuchi: J. Japan Inst. Met. **31** (1981), 157-163.
- 8) K. Tohma: J. Japan Inst. Met. **34** (1984), 351-360.
- 9) K. Yamaguchi and K. Tohma: J. Japan Inst. Met. **47** (1997), 285-291.
- 10) S. Iwao and M. Asano: J. Japan Inst. Met. **59** (2009), 108-113.
- 11) S. Iwao, M. Edo and S. Kuroda: J. Japan Inst. Met. **60** (2010), 327-332.
- 12) J. R. Davis: Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, (ASM International, Ohio, 1999), pp. 28.



Yoshiyuki Oya

No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation



Yoichi Kojima

No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の 腐食挙動における付着塩の影響*

島田 隆登志**, 大谷 良行**, 本川 幸翁**, 兒島 洋一**

Effects of Deposited Salts on Corrosion Behavior for 1100 Aluminum Alloy during Constant Dew Point Test*

Takatoshi Shimada**, Yoshiyuki Oya**, Yukio Honkawa** and Yoichi Kojima**

Effects of deposited salts on corrosion behavior for an 1100 aluminum alloy were investigated by a constant dew point test with NaCl, MgCl₂ and CaCl₂. In the constant dew point test, the corrosion depth of the 1100 depended on the deposited salts, increased in the order of MgCl₂, CaCl₂ and NaCl. On the other hands, in an immersion test, the corrosion depth was independent of the cation species in relatively dilute solutions but depended in concentrated solutions. Furthermore, in a polarization measurement, a cathodic reaction strongly depended on the cation species in the concentrated solutions. It is suggested that the deposited salts in the atmospheric corrosion affect not only the time of wetness but also a cathodic reaction around deliquescence relative humidity where concentrated solutions are formed.

Keywords: constant dew point test, aluminum alloy, deposited salt, concentrated solution

1. 緒言

アルミニウム合金は、軽量で耐食性、加工性、装飾性などに優れているため、屋根、外壁、自動車用部材、標示板、橋梁などの屋外での使用が多い。そのため、大気環境下における腐食を正確に再現できる腐食加速試験が求められている。日本工業規格 (Japanese Industrial Standards : JIS) で規格化されている腐食加速試験は多数あり、代表的な例として規格番号 JIS H 8502 の中性塩水噴霧試験、キャス試験、酢酸酸性塩水噴霧試験などが挙げられる。しかしながら、これらの腐食加速試験では、温度や相対湿度の変動範囲およびそれらの挙動が大気環境と異なるため、大気腐食を再現できていない。そこで、大気環境を再現する試験方法として、定露点型サイクル試験が提案されている^{1), 2)}。この試験は、大気環境における温度および相対湿度の日

変化を模擬し、露点を一定に保持することを特長とする。アルミニウム合金^{2), 3)}、ステンレス鋼¹⁾、マグネシウム合金⁴⁾および亜鉛合金^{5), 6)}に本試験を適用した場合、質量減少および腐食形態などにおいて、大気腐食との相関性が高いことが見出されている。

一方、四方が海に囲まれている日本では、大気腐食を引き起こす最大の要因として、飛来海塩粒子の付着が挙げられる⁷⁾。この付着塩が吸湿し、水膜を形成することにより大気腐食は進行する⁸⁾。水膜の厚さは、Tomashovモデルに示されるように腐食速度と密接に関連する^{9), 10)}ため、付着塩の量および成分が水膜厚さに及ぼす影響について多数検討されている^{1), 2), 8), 11), 12)}が、付着塩の成分各々が腐食挙動に及ぼす影響については、ほとんど明らかになっていない。

本報告では、大気環境を再現できる定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の腐食挙動における

* 材料と環境, **62** (2013), 56-60に掲載された“定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の腐食挙動における付着塩の影響”の改訂版

Revision of “Effects of Deposited Salts on Corrosion Behavior for 1100 Aluminum Alloy during Constant Dew Point Test” published in Zairyo-to-Kankyo, **62** (2013), 56-60.

** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第二部

No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

付着塩の影響を、浸漬試験および電気化学測定から検討した。

2. 実験方法

2.1 定露点型サイクル試験

試料には、 $5 \times 6 \text{ cm}^2$ のTable 1に示す組成の1100アルミニウム合金(以降:1100)を使用し、#240のSiC研磨紙で乾式研磨し、前処理として5mass%NaOH(60°C)水溶液中30 s浸漬、脱イオン水洗浄、30mass%HNO₃(RT)水溶液中60 s浸漬、脱イオン水洗浄を実施した。前処理した試料を $4 \times 5 \text{ cm}^2$ を残してマスキングし、試験面上の塩化物(Cl⁻)量が $6.07 \times 10^4 \text{ g cm}^{-2}$ (NaCl, MgCl₂およびCaCl₂量でそれぞれ 1.00×10^3 , 8.14×10^4 , $9.50 \times 10^4 \text{ g cm}^{-2}$)となるように塩化ナトリウム(NaCl)、塩化マグネシウム(MgCl₂)、および塩化カルシウム(CaCl₂)溶液を2 mL滴下した。滴下後、試験面全体に水膜が形成されるように溶液を広げた。水膜が形成された試料を試験槽に水平に設置した後、Fig. 1に示す沖縄の大気環境を模擬したサイクル¹⁾にて試験を実施した。なお、塩を付着させるため、試料表面を試験開始直後に温度40°C、相対湿度30%で14.4 ks保持した。サイクル数は1~20サイクルとし、試験終了後、沸騰した7mass%りん酸+2mass%クロム酸溶液に試料を600 s浸漬させることにより腐食生成物を除去、次いで乾燥した後、焦点深度法により最大腐食深さ(以降:腐食深さ)を測定した。また、別途定露点試験を実施し、各サイクルが終了した後の外観写真撮影を50サイクルまで続けた。

Table 1 Chemical compositions of the 1100 aluminum alloy. (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni	Al
1100	0.105	0.633	0.139	0.004	0.005	0.002	0.015	0.005	Bal.

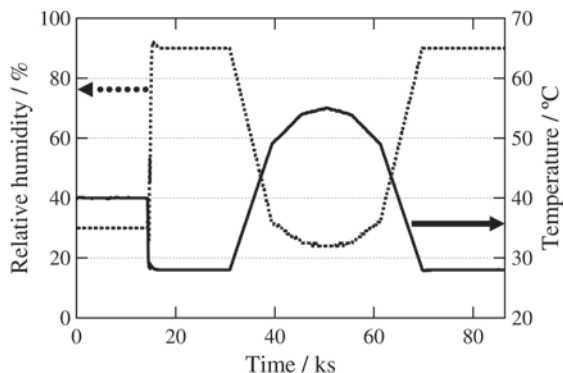


Fig. 1 Variation of the temperature and the relative humidity during the constant dew point test.

2.2 浸漬試験

試料には、 $2 \times 7 \text{ cm}^2$ の1100を使用し、2.1と同様の前処理を施した後、試料の背面および端面をマスキングし、Table 2に示す組成の25, 50および75°Cの溶液中で、604.8 ks浸漬した。浸漬後、2.1と同様にして腐食生成物を除去および乾燥後、腐食深さを測定した。なお、Cl⁻濃度5.39, 9.49および12.0 mol dm⁻³は、それぞれ、NaCl, MgCl₂およびCaCl₂溶液の25°Cにおける飽和濃度である。

Table 2 Chemical compositions of solutions employed in the immersion test.

Reagents	Cl ⁻ / mol dm ⁻³				
NaCl	1.0×10 ²	1.0×10 ¹	1	5.39	—
MgCl ₂					9.49
CaCl ₂					12.0

2.3 電気化学測定

試料には、 $1.5 \times 4 \text{ cm}^2$ の1100を使用し、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ を残してマスキングし、2.1と同様の前処理を施した後、Table 3に示す組成の25, 50および75°Cの溶液中で、アノードおよびカソード分極を自然電位から掃引速度20 mV min⁻¹で実施した。溶液は静止しており、アノード分極はN₂脱気下、カソード分極は大気開放下で実施した。

Table 3 Chemical compositions of solutions employed in the electrochemical measurement.

Reagents	Cl ⁻ / mol dm ⁻³	
NaCl	2.8×10 ²	5.39
MgCl ₂		9.49
CaCl ₂		12.0

3. 結果と考察

Fig. 2にNaCl, MgCl₂およびCaCl₂を付着塩として用いて定露点型サイクル試験を実施した際の1100の腐食深さの推移を示す。各付着塩において、腐食深さは、サイクル数とともに増加する。10サイクル以降において、NaClおよびMgCl₂の腐食深さの増加程度はCaCl₂よりも小さい。各付着塩で比較した場合、腐食深さは、MgCl₂ > CaCl₂ > NaClの順に大きくなり、20サイクルにおけるMgCl₂およびCaCl₂の腐食深さは、NaClのそれよりもそれぞれ2.0および1.7倍大きい。一般的に、大気環境下における腐食反応は水膜および液滴下、つまり試料表面が濡れている状態で起こるため、この塩種による腐食深さの差異の原因の一つとして、試料表面の濡れ時間の差が考えられる。各付着塩の潮解湿度

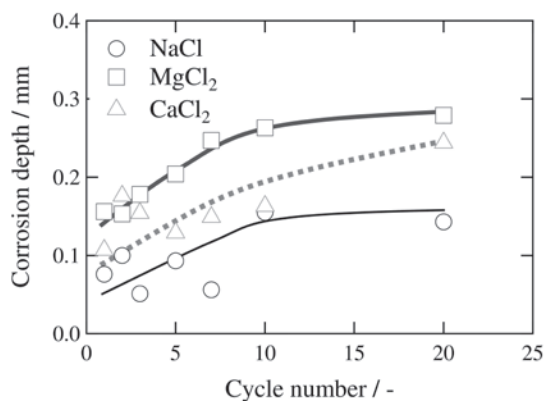


Fig. 2 Corrosion depth as functions of a cycle number in the constant dew point test with NaCl, MgCl₂ and CaCl₂.

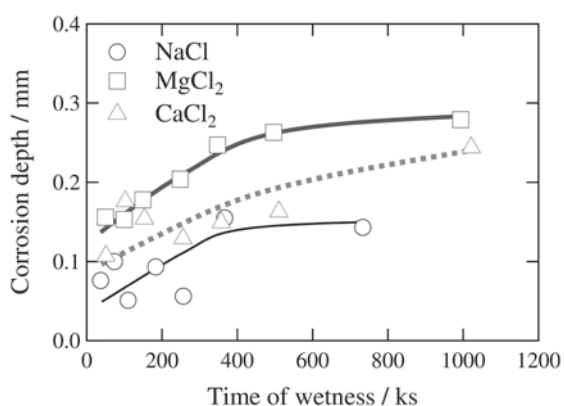


Fig. 3 Relation between the corrosion depth and the time of wetness in the constant dew point test with NaCl, MgCl₂ and CaCl₂.

以上において、試料表面が濡れると仮定し、NaCl, MgCl₂およびCaCl₂の潮解湿度をそれぞれ、76, 34および32%とした場合の定露点型サイクル試験における濡れ時間と腐食深さとの関係をFig. 3に示す。MgCl₂およびCaCl₂の濡れ時間は、NaClの濡れ時間のそれぞれ1.36および1.39倍になり、腐食深さの比よりも小さい。一方、MgCl₂とCaCl₂とで腐食深さおよび濡れ時間を比較した場合、MgCl₂はCaCl₂よりも濡れ時間も短いにも関わらず腐食深さは大きくなる。試料表面が濡れている状態において、相対湿度および付着塩のCl⁻量が同じ場合、水膜厚さおよびそのCl⁻濃度は付着塩種に依らずほぼ一定である⁸⁾ことから、MgCl₂とCaCl₂における腐食深さの差は、水膜中に存在するカチオンに起因するものと推察される。

塩種による腐食形態を比較するため、各サイクル試験後の外観写真をFig. 4に示す。付着塩がNaClの場合、サイクル数の増加とともに腐食部の数が増える。20サイクル以降では、腐食部の数はほとんど増加しない。一方、MgCl₂の場合、腐食部の数はNaClよりも少なく、20サイクルまでは腐食部の数が増加し、発生した腐食部を基点に拡大している様子が伺える。CaCl₂はMgCl₂と同様の傾向、つまり、腐食部の数は20サイクルまで増加し、発生した腐食部を基点に広がる様子が観察される。しかしながら、腐食部の拡大程度はMgCl₂よりも小さい。

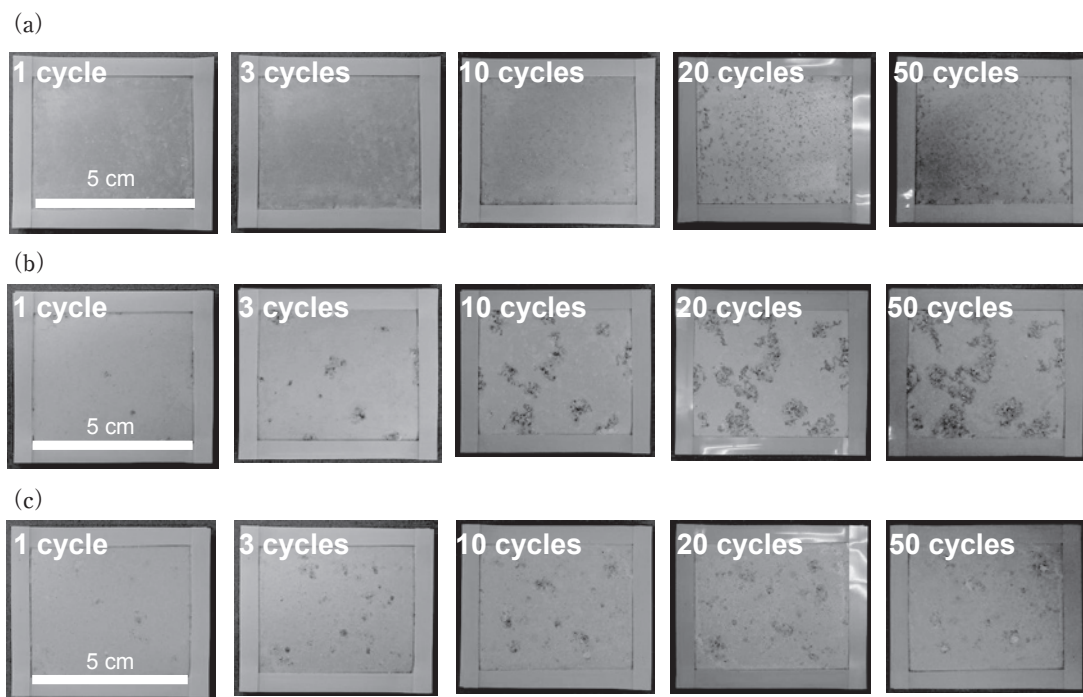


Fig. 4 Pictures of the corroded surfaces after 1, 3, 10, 20 and 50 cycles in the constant dew point test with (a) NaCl, (b) MgCl₂ and (c) CaCl₂.

Fig. 5に25°CのNaCl, MgCl₂およびCaCl₂溶液に浸漬後の腐食深さのCl⁻濃度依存性を示す。Cl⁻濃度が1.0 mol dm⁻³以下の溶液における腐食深さは、Cl⁻濃度にはほとんど依存しない。しかしながら、Cl⁻濃度が1.0 mol dm⁻³以上の濃厚溶液における腐食深さは、Cl⁻濃度が1.0 mol dm⁻³以下の溶液におけるそれと比較した場合、NaCl溶液では同程度であり、MgCl₂溶液では増加し、CaCl₂溶液では減少する。Cl⁻濃度が5.39 mol dm⁻³における腐食深さは、MgCl₂ > NaCl > CaCl₂溶液の順に大きくなる。さらに、定露点型サイクル試験において、潮解湿度付近での腐食挙動を検討するため、各飽和濃度溶液における腐食深さを比較した場合、Cl⁻濃度が5.39 mol dm⁻³における腐食深さと同様、MgCl₂ > NaCl > CaCl₂溶液の順に大きくなる。これらは、濃厚溶液において、カチオン種が腐食速度に大きな影響を及ぼすことを示唆する。

腐食深さに明瞭な溶液種依存性が見られる飽和溶液

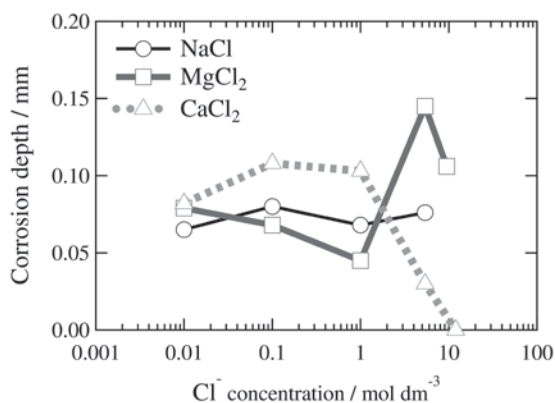


Fig. 5 Dependence of Cl⁻ concentration on corrosion depth after the immersion test in NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions.

において温度の影響について検討した。Fig. 6に腐食深さの温度依存性を示す。腐食深さの温度依存性はカチオン種により異なる。CaCl₂溶液における腐食深さは、温度の影響を最も顕著に受けるため、25°CではMgCl₂ > NaCl > CaCl₂溶液の順になるが、50°Cでは、MgCl₂ > CaCl₂ > NaCl溶液、75°Cでは、MgCl₂ > NaCl溶液の順になり、Fig. 2に示した定露点型サイクル試験における腐食深さと定性的に一致する。これは、定露点型サイクル試験における付着塩種による腐食深さの差異は、飽和溶液となる潮解湿度付近の腐食挙動に起因することを示唆する。

溶液中のカチオンの影響を把握するため、Fig. 7に25°CのCl⁻濃度が2.8 × 10² mol dm⁻³および飽和のNaCl, MgCl₂およびCaCl₂溶液中における1100の分極曲線を示す。Cl⁻濃度が2.8 × 10² mol dm⁻³の各溶液中のアノード分極曲線において、-590 mV (Ag/AgCl) に電流が急激に上昇する孔食電位が観測される。カソード分極

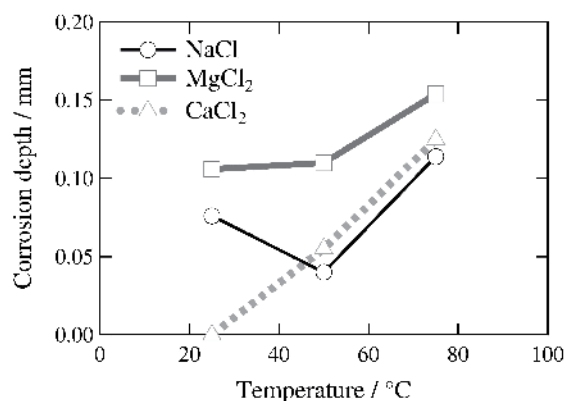


Fig. 6 Dependence of solution temperature on corrosion depth after the immersion test in saturated NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions.

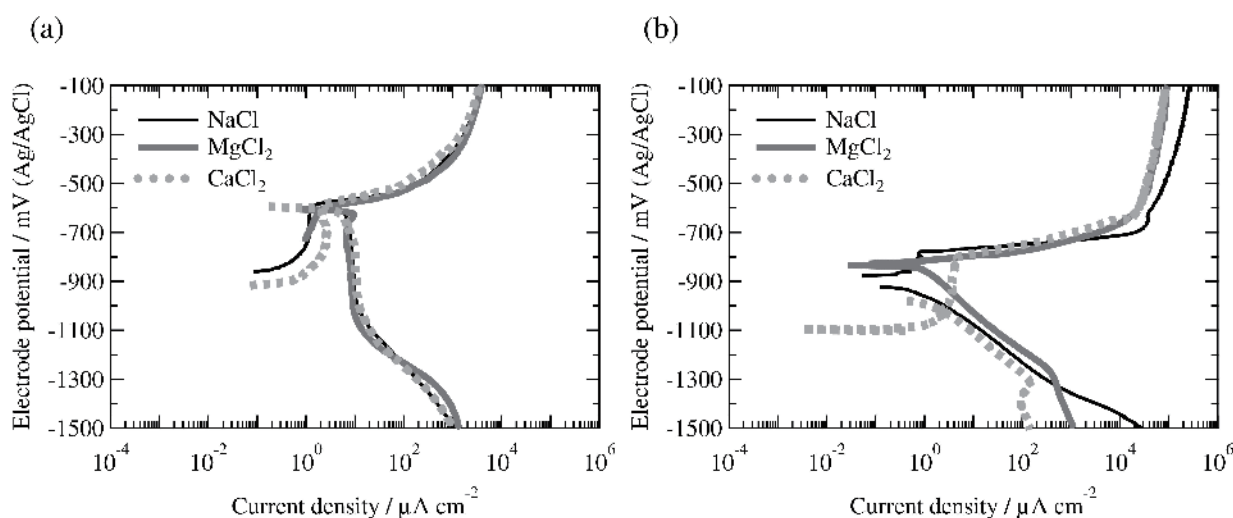


Fig. 7 Polarization curves of an 1100 in NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions with Cl⁻ = (a) 2.8 × 10² mol dm⁻³ and (b) saturated NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions at 25°C.

曲線において、自然電位と孔食電位がほぼ一致するため、自然電位付近では、電流が急激に増加し、 $-1000 \sim -1060$ mV (Ag/AgCl) まで、溶存酸素の拡散限界電流に対応するプラトーが観測され、それ以下の電位では、水 (H_2O) の還元反応に対応すると考えられる電流の増加が観測される (Fig. 7 (a))。これらアノードおよびカソード分極曲線は、溶液の種類に依らず同様の波形を示す。別途、Cl濃度 2.8×10^{-4} mol dm^{-3} の溶液中で同様の測定を実施したが、アノードおよびカソード分極曲線は塩種に依らず同様の波形を示した。しかしながら、各種の飽和溶液中において、分極曲線は、カチオン種により明瞭に異なる。アノード分極曲線における孔食電位は、 $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 \geq \text{CaCl}_2$ 溶液の順にわずかに卑になり、各溶液におけるCl濃度に対応する。カソード分極曲線において、Fig. 7 (a) で観測された溶存酸素の還元電流はほとんど観測されない (Fig. 7 (b))。これは、塩濃度の増大により溶存酸素濃度が低下¹³⁾ したことで、およびCl濃度の増加により孔食電位が卑化し、溶存酸素の還元電流が観測され難いことによるものである。Cl濃度 2.8×10^{-2} mol dm^{-3} の溶液中では、各溶液中におけるカソード電流の差は見受けられなかったが、飽和溶液中のカソード電流はカチオン種に依存する。さらに、50および75°Cの各飽和溶液中での分極測定も実施したところ、各溶液中のカソード電流の差異は温度が増加するとともに明瞭になった。この差を定量的に示すために、各溶液、各温度でアノード電流の影響が小さいと考えられる -1100 mV (Ag/AgCl) における電流値を Fig. 8 に示す。各溶液におけるカソード電流の差は、温度の増加とともに大きくなる。カソード電流は、25°Cでは $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$ 溶液、50°Cでは $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ 溶液、75°Cでは、 $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ 溶液の順に大きくなる。定露点

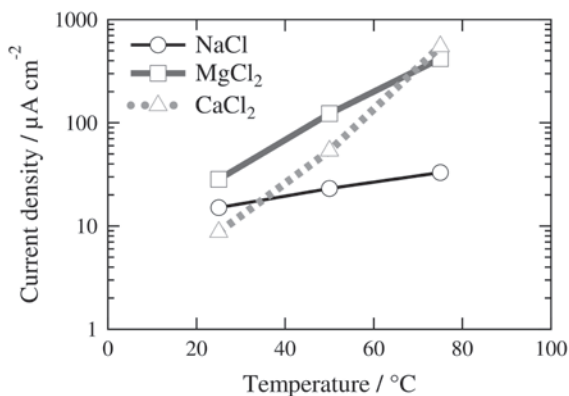


Fig. 8 Dependence of solution temperature on current densities at -1100 mV (Ag/AgCl) in saturated NaCl, MgCl_2 and CaCl_2 solutions.

型サイクル試験中、 NaCl 、 MgCl_2 および CaCl_2 が潮解する際の温度は、それぞれ33、48および49°Cである。孔食の成長速度はカソード反応により律速される¹⁴⁾ため、Fig. 6より、各付着塩の潮解湿度における孔食の成長速度は、 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ の順になり、定露点型サイクル試験における腐食深さに対応する。

濃厚溶液中のカソード反応がカチオン種について異なる原因について、濃厚溶液において、水素イオン (H^+) の活量係数が増大する³⁾ため、pHが変化し、 H_2O の還元反応の過電圧にカチオン種依存性が現れたことが挙げられる。しかしながら、 NaCl 、 MgCl_2 および CaCl_2 飽和溶液のpHは、それぞれ、5.1、4.2および6.9となり、カソード電流のカチオン種依存性に対応しない。

もう一つの原因として、溶液中の水分子の構造変化が考えられる。溶液中の水分子は最大4つの水素結合した多種多様な構造を有する¹⁵⁾。これらの水分子の構造は、イオン種、イオン濃度あるいは溶液温度に依存する¹⁶⁾。純水の場合、水素結合した水分子が多数存在する。水分子が水素結合していない場合、水素結合エネルギーを切断せずに水の還元反応が起こるため、 H_2O の還元反応の過電圧は小さくなるはずである。このことから、濃厚溶液環境下におけるカソード反応の増大は、水素結合していないあるいは水素結合数が減少した水分子に関連づけられると推測される。

以上のことから、定露点型サイクル試験中の腐食進展モデルを Fig. 9 に示す。試験直後の乾燥工程により、試料前面に付着塩が分散する。その後の相対湿度の増加により、付着塩は潮解し、水膜が形成される。付着塩近傍では高濃度のイオンを含む水膜が形成され、孔食が発生する。付着塩種によりカソード反応速度は異なる、つまり孔食の進展速度は異なるため、孔内に存在するCl量は、腐食速度が大きいほど多くなる。更なる相対湿度の上昇は、一部のClを孔外に拡散させ、孔周辺に新たな孔食を発生させる。相対湿度が低下すると、Clは塩として孔内部に析出するため、自由表面に存在するCl量は、腐食速度が大きいほど少なくなる。サイクル数の増加は自由表面上でのCl量の低下をもたらすため、サイクル数が増加すると、新たな孔食の発生は起こり難くなる。NaClの場合、水の還元反応速度が MgCl_2 や CaCl_2 よりも小さいため、孔の成長速度は小さく、孔食の発生点はサイクル数とともに増加しやすい。さらに、NaClにおける孔内のCl量も MgCl_2 や CaCl_2 よりも少なくなるため、孔周辺における新たな孔食の発生頻度も低くなる。以上のことから、定露点型サイクル試験における腐食形態の違いは孔食の進展速度、つまりはカソード反応の大小に関係づけられる。

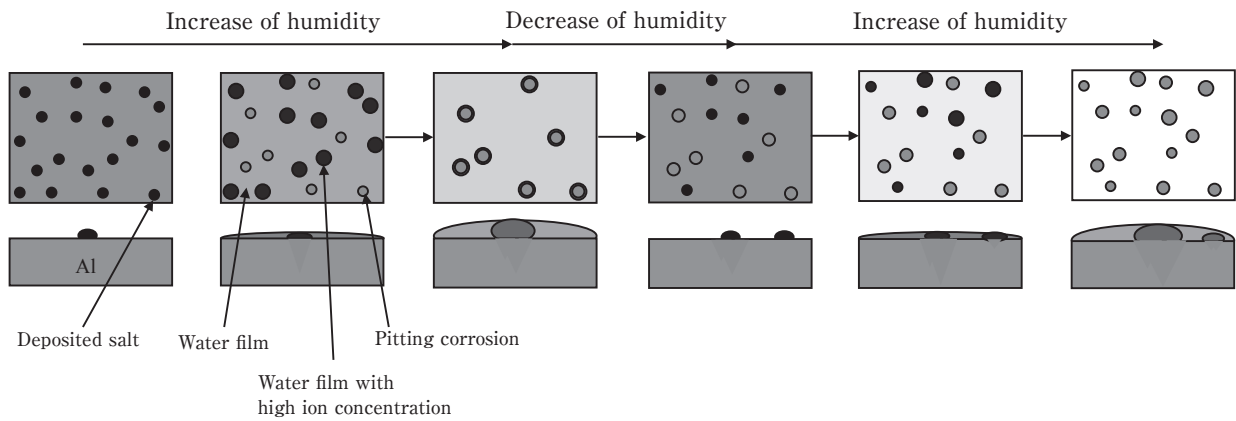


Fig. 9 Schematic model of the corrosion mechanism during the constant dew point test.

4. まとめ

大気腐食を模擬した定露点型サイクル試験における1100の腐食挙動における付着塩の影響を浸漬試験および電気化学測定から検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 定露点型サイクル試験において、腐食深さは、 $MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl$ の順に大きくなる。
- (2) 定露点型サイクル試験中、 $MgCl_2$ および $CaCl_2$ が潮解する温度近傍である $50^{\circ}C$ において、濃厚溶液中の浸漬試験および分極測定結果よりそれぞれ得られた腐食深さとカソード電流は、 $MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl$ の順に大きくなる。
- (3) 以上のことから、大気腐食において、濃厚溶液が形成される潮解湿度付近での腐食挙動に着目することが重要である。

参考文献

- 1) I. Muto and K. Sugimoto: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 519-527.
- 2) K. Takahashi, K. Fujii and K. Ohashi: *Zairyo-to-Kankyo*, **63** (2014), 341-348.
- 3) Z. Dan, S. Takigawa and I. Muto: *Corros. Sci.* **53** (2011), 2006-2014.
- 4) S. Takigawa, I. Muto and N. Hara: *ECS Trans.* **16** (2009), 71-84.
- 5) I. Muto, H. Yoshida, H. Ogawa and N. Hara: *J. Japan Inst. Metals* **72** (2008), 337-346.
- 6) J. Shinozaki, I. Muto, H. Ogawa and N. Hara: *J. Japan Inst. Metals* **73** (2009), 533-541.
- 7) T. Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 3-9.
- 8) W. Oshikawa, T. Shinohara and S. Motoda: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003), 293-298.
- 9) N. D. Tomashov: *Corros.* **20** (1964), 7-14.
- 10) A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi and T. Tsuru: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1977), 1244-1249.

- 11) S. Okido and Y. Ishikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 476-483.
- 12) W. Oshikawa, S. Itomura, T. Shinohara and T. Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 690-695.
- 13) M. Takahashi: *Bosyoku-Gijutsu* (presently *Zairyou-to-Kankyo*), **21** (1972), 199-208.
- 14) Y. Oya and Y. Kojima: *J. JILM*, **62** (2012), 244-248.
- 15) H. Maeda, Y. Ozaki, M. Tanaka, N. Hayashi and T. Kojima: *J. Near Infrared Spectrosc.*, **3** (1995), 19-201.
- 16) 福原亘治, 内田考哉, 吉村季織, 高柳正夫: 第6回分子科学討論会講演集, (2012), 1P-028.



島田 隆登志 (Takatoshi Shimada)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部

Al-Mg-Si系合金の曲げ加工性に及ぼす時効析出物の影響*

中西 英貴**, 浅野 峰生**, 吉田 英雄***

Effect of Aging Precipitates on the Bendability of an Al-Mg-Si Alloy*

Hidetaka Nakanishi**, Mineo Asano** and Hideo Yoshida***

T4 tempered Al-Mg-Si alloys are usually applied the plate material for automobile bodies, because of necessity of a high bake hardening property. Many reports about the improvement in the bendability of Al-Mg-Si alloys applied T4 temper has been published, because they easily crack during the hemming process. On the other hand, Al-Mg-Si alloys applied T6 or T7 temper are used for the material of wiring plates and heat radiation devices. A high electrical conductivity and a good bendability are necessary for these devices. In this paper, the effect of the aging conditions on the bendability was investigated. As a result, the bendability at the T6 temper significantly decreased. The bendability under the aging temper, and over the aging temper were better than that at the T6 temper. Specimens treated by natural-aging at high temperature before the T6 temper easily cracked during the bending test. It was postulated that the formation of shear bands was significant and the bendability decreased during the bending test under the high density and finely β'' phase precipitate conditions.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, bendability, β'' phase, shear band

1. 緒言

近年、CO₂排出量削減等の地球環境保全の観点から、自動車用材料の軽量化が積極的に進められており、中でも自動車ボディ用板材としてAl-Mg-Si系合金の適用が拡大している。Al-Mg-Si系合金は熱処理型の合金であり、熱処理により時効硬化する特性を有する。そのため、T4調質材をプレス加工およびヘミングを行った後、塗装焼き付け処理を行った際に時効硬化(バークハード)させることで、強度を向上させることができる。Al-Mg-Si系合金のT4調質材はヘミング時に割れが発生し易いため、曲げ加工性の改善が課題の一つとして挙げられ、これまでに多くの研究開発が行われてきた^{1)~4)}。一方、ハイブリッド車や電気自動車の普及に伴い、自動車用の導電部材や放熱部材としてもAl-Mg-Si系合金の適用が拡大している。これらの部材には高

い電気伝導性や熱伝導性が求められるため、T6調質~T7調質の材料が使用されている。しかし、T4調質材と比較して、T6~T7調質材の曲げ加工性に関する研究報告例は少なく、曲げ加工性に及ぼす溶体化処理後の自然時効および人工時効の影響は明らかにされていない。そこで、本研究ではAl-Mg-Si系合金の曲げ加工性に及ぼす溶体化処理後の自然時効およびその後の人工時効条件の影響を調査し、時効析出相が曲げ加工性に及ぼす影響について考察した。

2. 実験方法

Table 1に示す化学成分を有する板厚2.0 mmの6101合金の冷間圧延板を供試材として用いた。まず、塩浴炉を用いて823 Kの温度にて50 sの溶体化処理を行い、その後水中に焼入れを行った。溶体化処理後5 min以

* 軽金属学会 第124回秋期大会(2013年5月)にて一部発表。軽金属, **64**(2014), 235-240に掲載

The main part of this paper was presented at the 124th Conference of Japan Institute of Light Metals and published Journal of Japan Institute of Light Metals, **64**(2014), 235-240.

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第三部

No. 3 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 技術開発研究所

Research & Development Division, UACJ Corporation

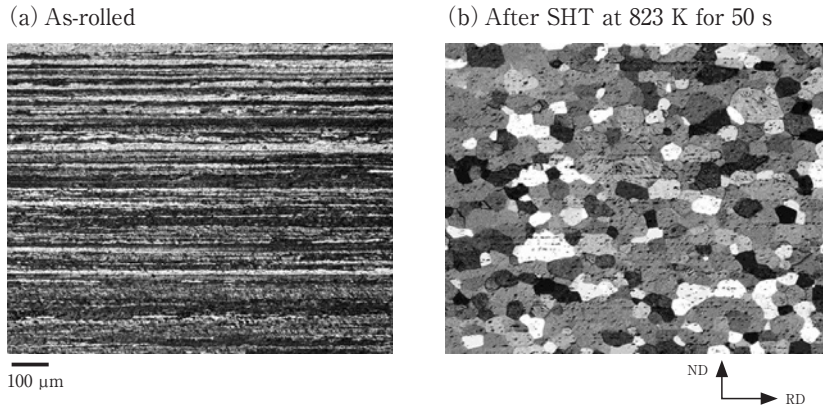


Fig. 1 Optical microstructures of a cross section parallel to the rolling direction (a) as-rolled, and (b) after SHT at 823 K for 50 s.

Table 1 Chemical compositions of specimens. (mass%)

Mg	Si	Fe	Al
0.59	0.44	0.36	Bal.

内に278 K, 293 K, 303 Kの恒温槽へ投入し, 7 dの自然時効処理を行い, 次いで大気炉を用いて50 K/hの昇温速度で463Kの温度にて0 h~48 hの人工時効処理を行った。以降, 278 K, 293 K, 303 Kにて7 dの自然時効処理を行った試験片を278 K-7 d材, 293 K-7 d材, 303 K-7 d材と記述する。さらに, 自然時効処理の後に463 Kにて0 h~48 hの人工時効処理を行った試験片を463 K-0 h材, 463 K-1 h材, …, 463 K-48 h材と記述する。それぞれの熱処理を行った試験片について, 導電率, 曲げ加工性および引張性質を調査した。導電率は渦電流方式の導電率測定機(日本フェルスター製のシグマテスト)を用いて, 298 Kの室温環境下にて測定した。曲げ加工性はJIS Z 2248に記載の押曲げ法に準拠した密着曲げにより評価し, 予備曲げは内側半径1.0 mm, 曲げ方向は圧延方向に対して直角とした。引張性質はJIS5号試験片に成形加工した後, JIS Z 2241に準拠した引張試験により評価した。また, 析出物の同定については示差走査型熱量分析(以下, DSC分析), 析出物の分布状態は透過型電子顕微鏡(以下, TEM)を用いて調査した。DSC分析は昇温速度20 K/minにて実施した。

3. 実験結果

Fig. 1に冷間圧延板および溶体化処理後の圧延平行断面(RD-ND面)の光学顕微鏡組織をそれぞれ示す。溶体化処理により, 全面再結晶組織を呈している。以後議論する各種試験片は溶体化処理までは同条件で作製し, 溶体化処理以降の自然時効・人工時効条件を変化させた試験片であるため, 結晶粒径や集合組織に有意

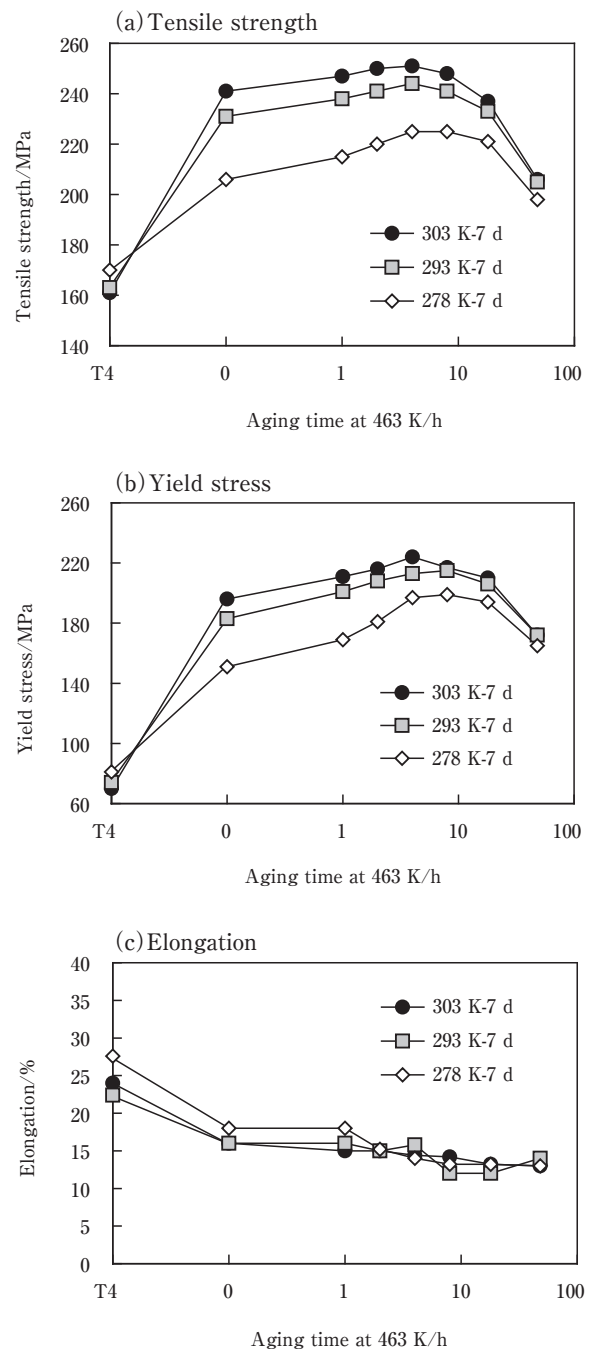


Fig. 2 Tensile properties of the specimens aged at 463 K.

差は無いものとして考察した。

Fig. 2に引張性質と自然時効温度および人工時効時間の関係を示す。自然時効温度が高い程、人工時効後の引張強さおよび耐力が高かった。また、3水準の温度にて自然時効処理を施した試験片はいずれも4 h～8 hの人工時効処理によりピーク強度に達した後、強度が低下した。一方、伸びは人工時効初期に低下し、人工時効時間の増加による変化は極わずかにしかみられなかった。

Fig. 3に人工時効処理時間と導電率の関係を示す。人工時効時間が増加するにつれて、導電率は単調に増加した。これは人工時効処理時間の増加とともに析出が進行し、材料中の固溶元素量が単調に減少していることを示していると考えられる⁵⁾。なお、本合金系の場合、463 K人工時効処理において析出挙動を示す固溶元素はMgおよびSiと考えられる⁶⁾。

Fig. 4に曲げ試験結果を示す。自然時効温度が高く、かつピーク時効付近において最も曲げ加工性が低くなった。曲げランクの基準をFig. 4に合わせて示す。曲げ割れの程度が顕著であり、曲げ加工性の低いものか

ら順番に4/3.5/3/2.5/2/1.5/1/0.5/0とし、4から0まで0.5毎の9段階のランクにて評価した。ランク3.5, 2.5, 1.5, 0.5についてはそれぞれランク4と3の間, 3と2の間, 2と1の間, 1と0の間の曲げ加工性であるとして定義した。**Fig. 5**に曲げ試験結果を曲げランクにて整理した結果を示す。同じ人工時効時間で比較すると、自然時効温度が高い程、曲げ加工性は低かった。また、種々の自然時効処理を施したいずれの試験片も、ピーク強度を示した4 h材または8 h材において曲げ加工性が最も低下し、人工時効処理短時間側の亜時効域および長時間側の過時効域において曲げ加工性は改善した。**Fig. 6**に曲げ試験片断面の光学顕微鏡組織を示す。曲げ加工性の低かった303 K-7 dの自然時効材について、463 K-0 h(亜時効域), 463 K-4 h(ピーク時効付近)の人工時効処理を施した試験片では、曲げ加工外側の表層で発生した割れが結晶粒を跨いで直線的に試験片内部まで進展していた。これは、曲げ加工時に発生したせん断帯に沿って割れが進展したためと考えられる¹⁾。また、割れの発生していない試験片において、表層に発生したくびれの直下にせん断帯と考えられる複数の結

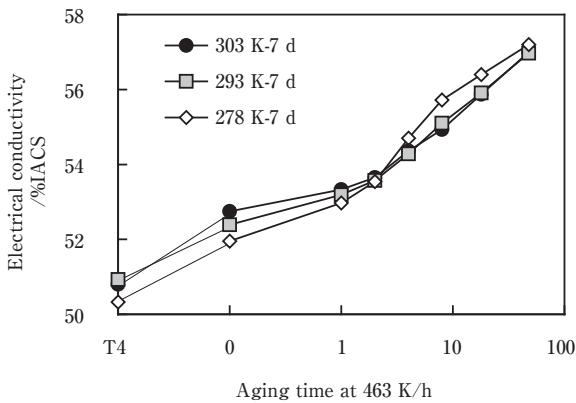


Fig. 3 Electrical conductivity of the specimens aged at 463 K.

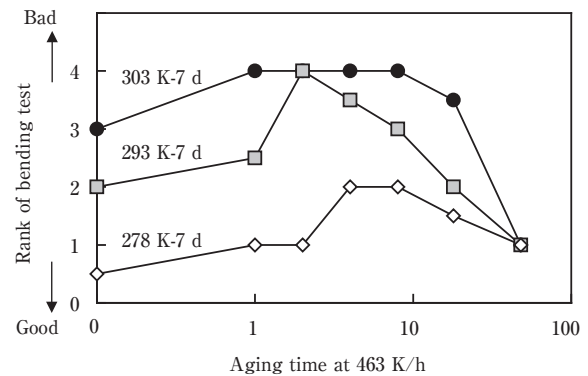


Fig. 5 Ranks of the bendability of the specimens aged at 463 K.

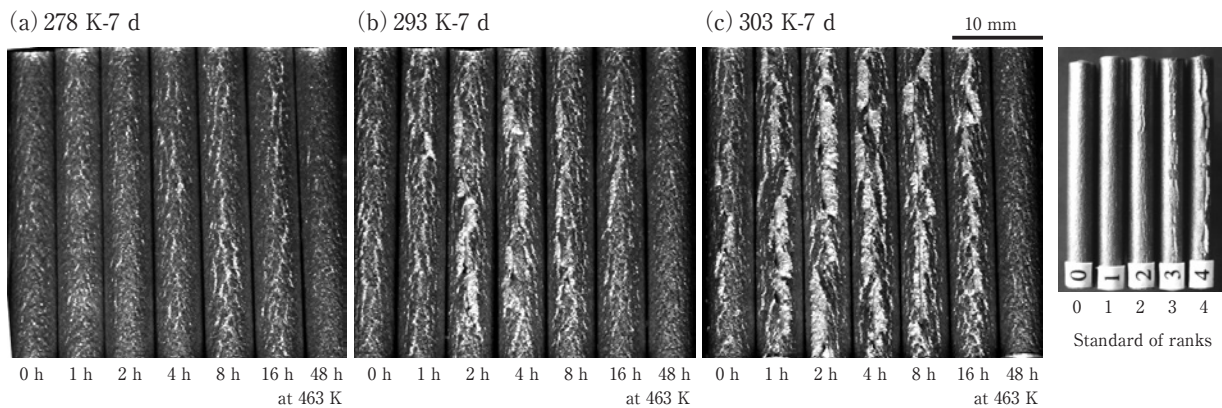


Fig. 4 Appearances of the specimens of the bending test aged at (a) 278 K-7 d, (b) 293 K-7 d, and (c) 303 K-7 d followed by 463 K for 0 ~ 48 h.

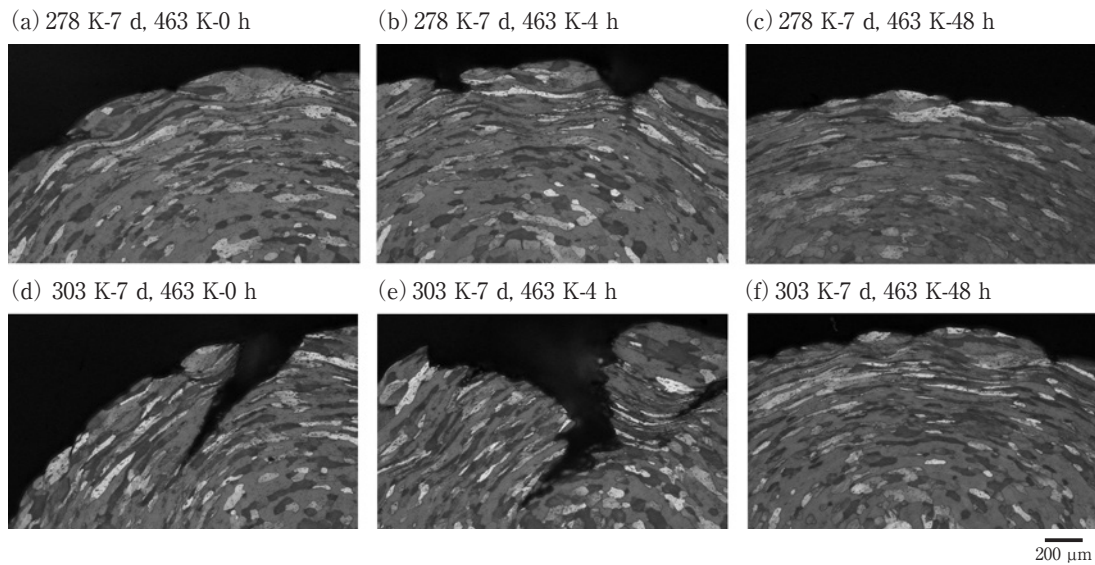


Fig. 6 Optical microstructures of the specimens after bending test aged at 278 K for 7 d followed by 463 K for (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 48 h, and at 303 K for 7 d followed by 463 K for (d) 0 h, (e) 4 h, (f) 48 h.

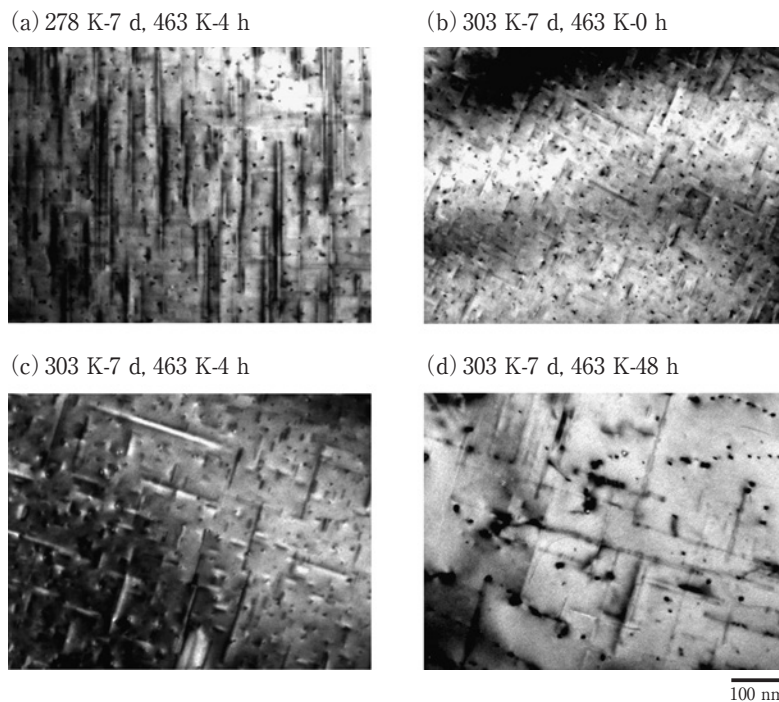


Fig. 7 TEM images of the specimens aged (a) at 278 K for 7 d followed by 463 K for 4 h, and by 303 K for 7 d followed by 463 K for (b) 0 h, (c) 4 h, (d) 48 h.

晶粒に跨る局所的な変形が観察された。

Fig. 7に278 K-7 d自然時効後の463 K-4 h材、303 K-7 d自然時効後の463 K-0 h材、4 h材、48 h材それぞれについて(100) Al面TEM明視野像を示す。いずれの視野においても、 β'' 相と考えられる⁶⁾針状析出物が観察された。また、人工時効条件が同じ463 K-4 h材については、自然時効条件が303 K-7 dでは数密度が約1230個/ μm^2 であり、278 K-7 d材では約930個/ μm^2 であり、人工時効前の自然時効温度が高い303 K-7 d材では高密

度微細に析出していた。また、人工時効時間の増加に伴い、針状析出物の粗大化が観察された。

4. 考 察

4.1 曲げ加工性と強度の関係

曲げ加工性には集合組織が大きく影響を及ぼす⁴⁾が、本研究の試験片は前述したように、単一の溶体化処理条件により再結晶させた試験片を用いている。そのた

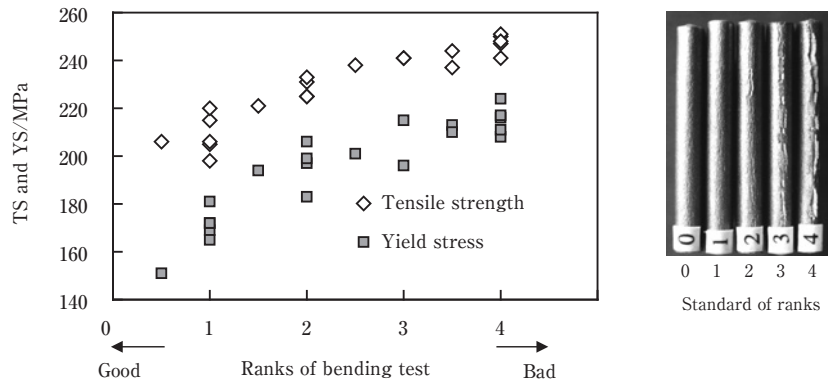


Fig. 8 Relationship between ranks of the bending test and the tensile strength or the yield stress.

め、結晶粒径や集合組織に有意差は無いと考えることができる。そこで、Fig. 8に曲げ加工性と引張強さおよび耐力の関係を合わせて示す。引張強さが高い程、曲げ加工性が低下する傾向がみられた。しかし、詳細に比較すると同等の引張強さにおいても曲げ加工性に有意差がみられる場合が存在する。従って、引張強さに代表されるようなマクロ的な材料情報である機械的性質と曲げ加工性は一対一の対応関係にはないと考えられる。そのため、ミクロ的な材料情報である材料組織との対応を検討する必要がある。時効処理条件の違いに起因する結晶粒径および集合組織に有意差は無く、人工時効時間とともに固溶元素量も単調に減少することは前述のように明らかとなっている。そこで、以下の項では材料中の析出状態が曲げ加工性に及ぼす影響を考察した。

4.2 析出状態の調査

4.2.1 DSC分析結果

各自然時効、人工時効条件における析出相の種類と量を調査するためにDSC分析を行った。Fig. 9に278 K-7 dおよび303 K-7 dの自然時効後に463 K-0 h~48 hの人工時効処理を行った試験片について、DSC分析を行った結果を示す。なお、固溶析出に伴う各ピークは、500 K付近がクラスター溶解に伴う吸熱反応(a)、520 K付近が主強化相である β'' 相の析出に伴う発熱反応(b)、570 K付近が β' 相析出に伴う発熱反応(c)と考えられる^{7)~9)}。なお、自然時効中に生成するクラスターは2種類あるという報告例¹⁰⁾が多いが、本実験では一つのクラスター溶解ピークのみが検出された。本研究では自然時効温度が283 K~303 Kと低温であるため、高温で形成するクラスター2はほとんど形成せず、クラスター1が主として形成しているものと考えられる。そのため、DSC分析ではクラスター1の吸熱

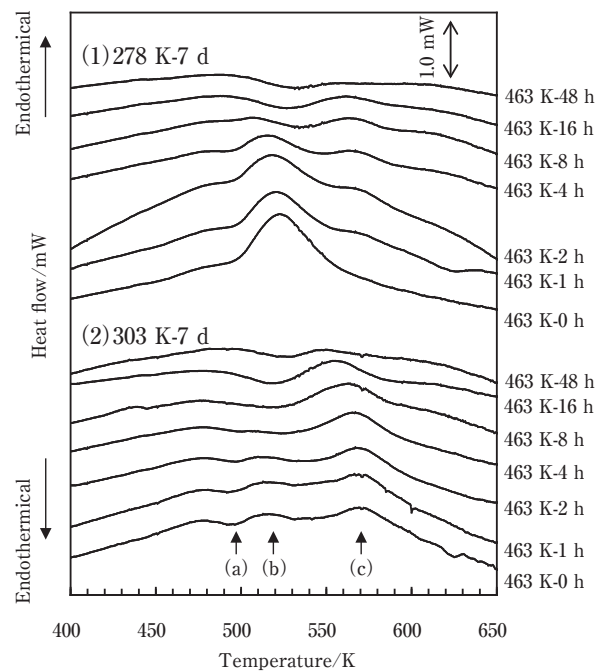


Fig. 9 DSC analysis of the specimens aged at (1) 278 K for 7 d, and (2) at 303 K for 7 d followed by 463 K for 0 h~48 h.

ピークのみが観察されたと考えられる。従って、500 K付近のピーク(a)をクラスターの溶解に伴う吸熱反応として考察した。

まず、303 K-7 dの自然時効材について、463 K-0 h材、1 h材、2 h材ではクラスターの溶解ピーク(a)、 β'' 相の析出ピーク(b)および β' 相の析出ピーク(c)が全て確認できた。特に β'' 相の析出ピーク(b)は人工時効が進むにつれてピーク位置が低温側へシフトしていた。従って、少なくとも463 K-1 h材から2 h材へ向かってクラスターの成長もしくは β'' 相の析出が既に始まっていたため、DSC分析の昇温中に β'' への遷移が生じやすくなり、 β'' 相の析出ピーク(b)の低温側へのシフト

が生じたと考えられる。一方で、 β' 相の析出ピーク(b)にシフトはみられなかった。これは、DSC分析の昇温中の β'' 相から β' 相への遷移のしやすさは変わらないためと推察され、463 K-0 h~2 hの亜時効域では β'' 相はほとんど析出していなかったと考えられる。次に、463 K-4 h材、8 h材および16 h材では β' 相の析出ピーク(c)のみがみられ、クラスターの溶解ピーク(a)および β'' 相の析出ピーク(b)は検出されなかった。従って、463 K-4 h~16 hのピーク時効~過時効域では材料中にクラスターはほとんど存在しなかったと考えられる。また、 β' 相の析出ピーク(c)のみがみられ、ピーク位置も人工時効時間の増加とともに低温側へシフトしていることから、463 K-4 h~16 hの人工時効中に β'' 相の析出が進行し、人工時効時間の増加とともにDSC分析の昇温中の β' 相への遷移が生じやすくなったものと考えられる。最後に463 K-48 h材ではいずれのピークもほとんど検出されなかったため、人工時効処理48 hではクラスター、 β'' 相はほとんど存在せず、 β' 相が主な析出相だったと考えられる。

続いて、278 K-7 dの自然時効材について、463 K-0 h材では β'' 相の大きな析出ピーク(b)のみがみられた。従って、クラスターが形成されており、DSC分析の昇温中に β'' 相へ遷移する量が多かったものと推察できる。しかし、278 K自然時効材は303 K自然時効材と比較して低温の自然時効であるため、303 K自然時効材よりも溶質原子量が多いことも β'' 相析出ピークが大きかった原因の一つである可能性が考えられる。なお、クラスターの溶解ピークもみられるはずであるが、 β'' 相の大きな析出ピークの肩に隠れているために確認できなかったと考えられる。次に463 K-1 h材、2 h材お

よび4 h材では β'' 相の析出ピーク(b)および β' 相の析出ピーク(c)が検出された。人工時効時間の増加とともに β'' 相の析出ピークが減少し、 β' 相の析出ピークが増加していることから、人工時効時間の増加とともにクラスターから β'' 相への遷移が進んでいるものと考えられる。次に463 K-8 h材および16 h材では、 β' 相の析出ピーク(c)のみがみられたため、クラスターの存在量は少なく、主に β'' 相が析出していたと考えられる。最後に463 K-48 h材ではいずれのピークもほとんど検出されなかったため、クラスター、 β'' 相はほとんど存在せず、 β' 相が主な析出相だったと考えられる。

以上のDSC分析の結果から、クラスター、 β'' 相および β' 相の存在量と自然時効温度および人工時効処理時間の関係を定性的にTable 2にまとめる。278 K-7 dの自然時効材はクラスターが463 K-4 h材まで残存しており、 β'' 相は主に463 K-1 h~16 h、 β' 相は463 K-48 h材において存在していると考えられる。また303 K-7 dの自然時効材については、クラスターは463 K-2 h材までしか残存しておらず、 β'' 相は463 K-0 h~16 h、 β' 相は463 K-48 hで存在していると考えられる。また、 β' 相の析出ピーク(c)の高さの比較から、278 K-7 d自然時効材よりも303 K-7 d自然時効材の方が、 β'' 相の形成量が多いと考えられる。従って、自然時効温度が高い程、 β'' 相が人工時効の初期に析出し、析出量も多いと考えられる。

4.2.2 析出物の分布状態と曲げ加工性の関係

Fig. 10にDSC分析結果から存在が示唆されるクラスターおよび β'' 相の存在状態と曲げ加工性結果を合わせて示す。人工時効処理によりクラスターから β'' 相への

Table 2 Kinds of phases and their volume fraction of precipitation.

Natural aging condition	Artificial aging time at 463 K	Phase and volume fraction of precipitation		
		Cluster	β'' phase	β' phase
278 K-7 d	0 h	○	-	(-)
	1 h	○	△	(-)
	2 h	△	△	(-)
	4 h	△	△	(△)
	8 h	-	△	(△)
	16 h	-	△	(△)
	48 h	-	-	(○)
303 K-7 d	0 h	○	△	(-)
	1 h	△	△	(-)
	2 h	△	△	(-)
	4 h	-	○	(△)
	8 h	-	○	(△)
	16 h	-	○	(△)
	48 h	-	-	(○)

<Symbols> ○:much, △:existent, -:little or nothing, (○):guess

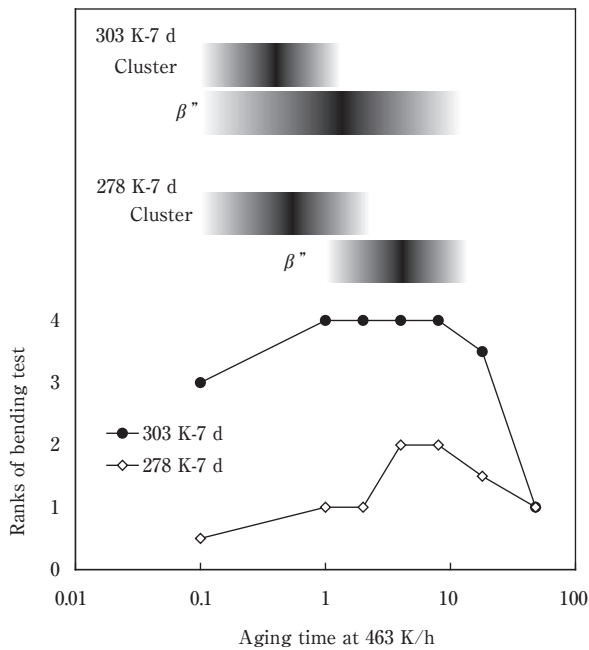


Fig. 10 The relationships between phases of precipitation and the bendability.

遷移がほぼ完了し、 β'' 相が主な析出相となった時が最も曲げ加工性が低くなった。従って、クラスターよりも β'' 相の存在とその分布状態が曲げ加工性に大きく影響を及ぼしていると考えられる。これは、自然時効温度が高い程、 β'' 相が微細高密度かつ析出量も多くなり、曲げ加工性が低くなることから支持される。

曲げ割れがせん断帯を伝播した形態であることを考慮すると、 β'' 相が高密度微細に存在することによりせん断帯が形成し易くなったと考えられる。曲げ加工中の転位と析出物の相互作用が大きい程、材料の局所的な変形であるせん断帯の形成が生じやすくなると考えられるが、今後詳細な検討が必要である。

5. 結 言

Al-Mg-Si系(6101)合金の冷間圧延板を823 Kにて50 sの溶体化処理および焼入れを行った試験片を用いて、自然時効処理およびその後人工時効処理を施し、曲げ加工性に及ぼす時効析出物の影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) ピーク時効近傍において曲げ加工性が低下し、亜時効域および過時効域において曲げ加工性は改善した。
- (2) 人工時効前の自然時効温度が高い程、曲げ加工性は低下した。
- (3) 自然時効温度が高い程、 β'' 相が人工時効の初期に析出し、析出量も多いと考えられる。

- (4) クラスターよりも β'' 相の存在とその分布状態が曲げ加工性に大きく影響をおよぼしていると考えられる。
- (5) β'' 相が高密度微細に存在することによりせん断帯が形成し易くなったと考えられる。曲げ加工中の転位と析出物の相互作用が大きい程、材料の局所な変形であるせん断帯の形成が生じやすくなると考えられるが、今後詳細な検討が必要である。

参考文献

- 1) 浅野峰生, 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属, **52** (2002), 448-452.
- 2) 日比野旭, 村松俊樹, 佐賀誠, 高田健: 軽金属, **53** (2003), 534-541.
- 3) 竹田博貴, 日比野旭, 高田健: 軽金属, **60** (2010), 231-236.
- 4) 伊川慎吾, 浅野峰生, 黒田充紀, 吉田健吾: 軽金属, **61** (2011), 53-59.
- 5) 軽金属協会: アルミニウム材料の基礎と工業技術, 昭栄社印刷所(1998), 342-344.
- 6) 松田健二, 池野進: 軽金属, **53** (2003), 457-462.
- 7) A. K. Gupta and D. J. Lloyd: Met. Mater. Trans, **30A** (1999) 879-884
- 8) 佐賀誠, 佐々木行雄, 菊地正夫, 日比野旭, 松尾守: 軽金属, **53** (2003), 516-522.
- 9) 八太秀周, 松田眞一, 田中宏樹, 吉田英雄: 軽金属, **59** (2009), 248-253.
- 10) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **51** (2001), 215-221.



中西 英貴 (Hidetaka Nakanishi)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



浅野 峰生 (Mineo Asano)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所

1200 アルミニウム板の延性に及ぼす熱処理条件の影響*

浅野 峰生 **, 中村 拓郎 ***, 吉田 英雄 ****

Effect of Heat Treatment Conditions on the Elongation of 1200 Aluminum Sheets*

Mineo Asano**, Takuro Nakamura***, Hideo Yoshida****

It has been reported that the elongation of the 1050-H26 sheet annealed at 200°C is lower than that of the 1050-H18 sheet. In this study, the effect of the annealing time at 250°C on the elongation of 1200 aluminum sheets was investigated, and the cause of the low elongation was discussed by observing the change in the microstructures before and after tensile deformation. The elongation of the samples annealed at 250°C for less than 50 minutes was below 1%, and this elongation was lower than the elongation of the as-rolled and the annealed ones at 250°C for more than 150 minutes. In the samples annealed for a short time, the subgrains with a diameter of about 0.5 ~ 2 μm were formed, and Fe and Si, which were a solid solution, became segregated at the sub-boundaries. These samples were locally deformed in a stress concentrated area during the deformation, and there was no significant increase in the dislocation density near the fracture part after the deformation. The cause of the low elongation was considered to be due to the dynamic recovery that locally occurred in a stress concentrated area during the deformation, because dislocations introduced into the subgrains by the deformation easily moved to the sub-boundaries due to the low solute levels within the subgrains.

Keywords: 1200 aluminum, elongation, subgrain, solid solution elements, segregation, dynamic recovery

1. 緒言

工業用1000系アルミニウム板は優れた熱伝導性を有することから、熱交換器や放熱部材への適用が進められている。このような各種部材へ適用する際、一般的に成形加工が施されるため、強度と延性のバランスが要求され、H2n調質で用いられることが多い。しかし、H22~H26の中間調質とするための最終焼鈍を350°C以上の比較的高温で行った場合、焼鈍時間に対する強度変化量が大きくなり、安定した強度および延性を得ることが難しい。そのため、300°C以下の比較的低温で中間調質とすることが多い。

Doverら¹⁾は200°Cで最終焼鈍を行った1100-H2n板材の引張性質を調査しており、H26調質(200°C-1~2h)はH18調質よりも伸びが低くなり、約1%になることを報告している。同様に森山ら²⁾は200°Cで最終焼鈍を行った1050-H2n板材の引張性質を調査しており、H26調質(200°C-100min)はH18調質よりも伸びが低くなり、2%以下になることを報告している。また、この伸びの低下は転位セル境界あるいはサブグレイン粒界上へのシリコンの偏析および析出と関連していることを報告している。しかし、転位セル境界あるいはサブグレイン粒界へシリコンが濃度偏析している様子は観察できず、鉄の挙動に関しても捉えることができてい

* 本稿の主要部分は、軽金属, 64(2014), 279-284に掲載

The main part of this paper was published Journal of Japan Institute of Light Metal, 64(2014), 279-284.

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第三部

No. 3 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 押出加工小山 生産技術課

Production Technology Section, UACJ Extrusion Oyama Corporation

**** (株)UACJ 技術開発研究所

Research & Development Division, UACJ Corporation

ないため、伸びの低下原因は推測の域を脱していない。

そこで、本研究では1050アルミニウム板材と同様にH26調質で伸びの低下がみられる250℃で最終焼鈍を行った1200アルミニウム板材を用いて、延性に及ぼす焼鈍時間の影響を調査し、引張変形前後の光学顕微鏡組織および透過型電子顕微鏡組織の変化から伸びの低下原因について考察した。

2. 実験方法

Table 1に供試材の化学成分を示す。過去の研究では捉えることができていない鉄の挙動を捉え易くするため、本研究では1050アルミニウムよりも鉄の含有量が多い1200アルミニウムを供試材として選定した。1200アルミニウムを鑄造し、550℃で6 hの均質化処理を行い、550～200℃の温度範囲内で板厚30 mmから2.0 mmまで熱間圧延を行った後、冷間圧延により板厚0.4 mmの板材とした。この冷間圧延板を空気炉にて250℃で20～1000 minの焼鈍(昇温速度50℃/h)を行っ

た後、空冷を行い、供試材とした。

引張試験前の供試材の組織状態を把握するため、導電率測定、光学顕微鏡観察、透過型電子顕微鏡観察、収差補正走査/透過型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型X線分析(以下、EDS分析)を行った。導電率測定は渦電流方式の日本フェルスター製シグマテストを用いて行った。透過型電子顕微鏡観察は日本電子製JEM-2010を用いて行った。収差補正走査/透過型電子顕微鏡観察およびEDS分析は日本電子製JEM-ARM200Fを用いて行った。

引張試験は引張方向が圧延方向に対して平行となるように採取したJIS 5号試験片を用いて行った。引張速度は2 mm/min(初期ひずみ速度 6.7×10^{-4} /s)一定とした。引張試験後の供試材の破断形態を調査するため、外観観察およびマイクロメータを用いた板厚分布測定を行った。板厚分布測定は引張試験片の幅方向中央部を5 mm間隔で測定した。また、組織状態を調査するため、日本電子製JEM-2010を用いた透過型電子顕微鏡観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 引張試験前の供試材の組織

Fig. 1に焼鈍前後の供試材の導電率、光学顕微鏡組

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

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.06	0.85	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	Bal.

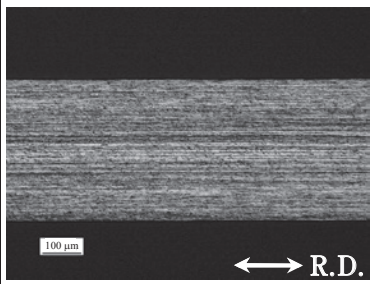
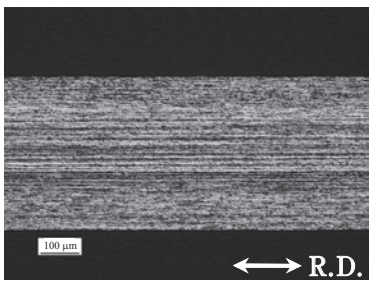
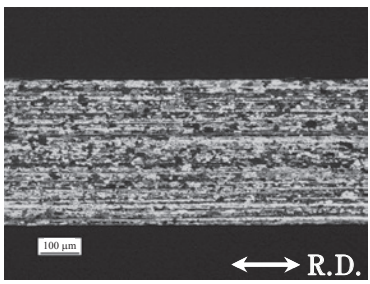
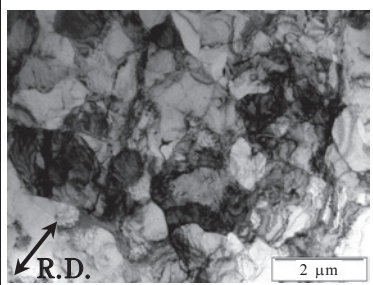
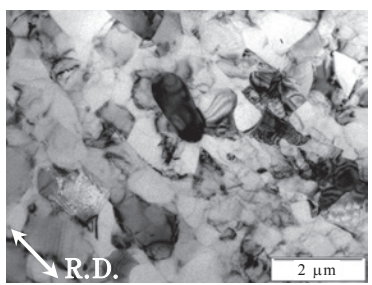
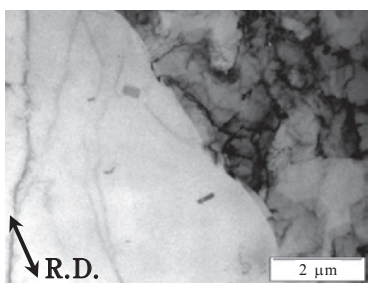
	Before annealing (as-rolled)	After annealing (250℃-50 min)	After annealing (250℃-1000 min)
	57.6%IACS	59.3%IACS	59.7%IACS
Optical microstructure			
Transmission electron microstructure			

Fig. 1 Electrical conductivities, optical micrographs (cross section parallel to the rolling) and transmission electron micrographs (plate surface) of the samples before and after annealing at 250℃.

織および透過型電子顕微鏡組織を示す。焼鈍時間の増加に伴って、再結晶が進行しており、焼鈍前の供試材（以下、冷延材）は転位セルとサブグレインが混在した組織、50 min 焼鈍後の供試材（以下、50 min 焼鈍材）は0.5～2 μmの等軸に近いサブグレイン組織、1000 min 焼鈍後の供試材（以下、1000 min 焼鈍材）はサブグレインと粒成長した結晶粒が混在した部分再結晶組織であった。また、焼鈍時間の増加に伴って、導電率が増加しており、焼鈍中に固溶元素が濃度偏析した、もしくは析出が進行したと考えられる。なお、導電率の増加は転位密度

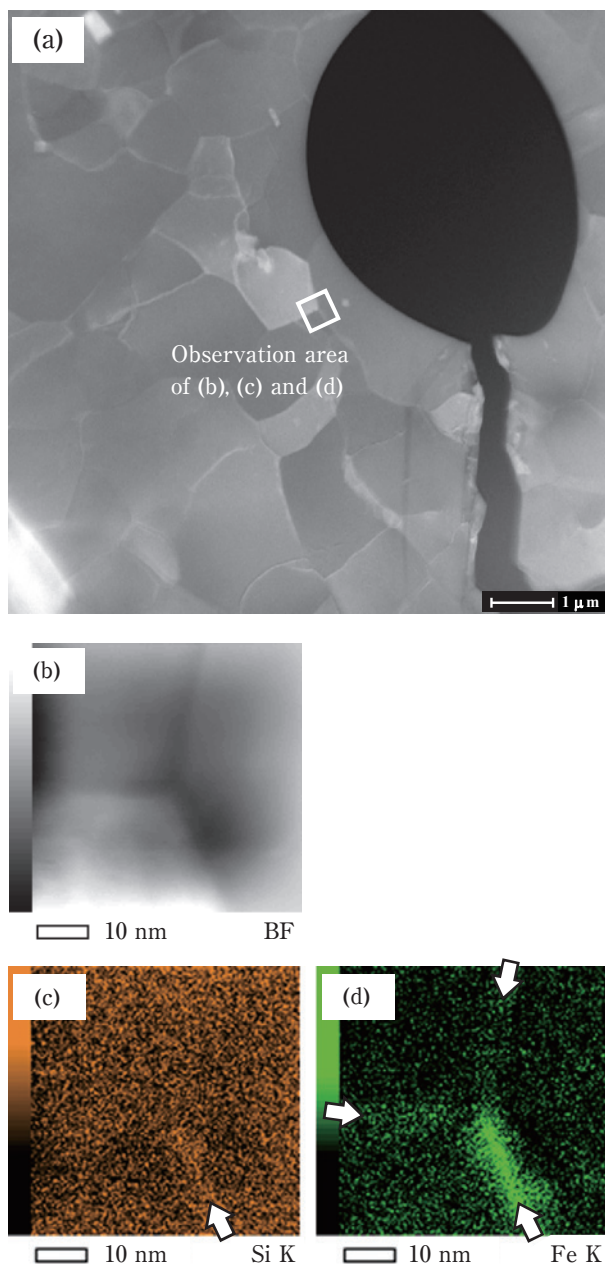


Fig. 2 Scanning transmission electron micrographs and EDS mapping images of the sample after annealing at 250°C for 50 min. (a) HAADF-STEM image, (b) Bright field image, (c) EDS mapping image of Si, (d) EDS mapping image of Fe.

減少の影響を含むと考えられるが、一般に転位が消滅する場合の導電率の変化は0.2%IACS程度³⁾であり、1000 min 焼鈍を行った際の導電率の増加量が2.1%IACSであることから、導電率増加量の1割以下が転位密度減少による影響と推測される。**Fig. 2**に50 min 焼鈍材の収差補正走査/透過型電子顕微鏡組織およびEDS分析結果を示す。サブグレイン粒界に鉄およびシリコンが濃度偏析しており（白矢印部）、固溶鉄および固溶シリコンが250°C-50 minの熱処理で濃度偏析したと考えられる。**Fig. 3**に1000 min 焼鈍材の透過型電子顕微鏡組織を示す。0.5～2 μmのリング状に連なった析出物（白矢印部）が粒成長した結晶粒内で多数観察され、EDS分析の結果、いずれもシリコンであった。この析出物は森山ら^{2), 4)～7)}が200°Cで最終焼鈍を行った1050-H2n 板材で観察したシリコンの析出物と同様の析出形態をしており、サブグレイン粒界へシリコンが濃度偏析した後、析出物を形成し、サブグレインが粒成長した際に粒内に取り込まれたと考えられる。なお、EDS分析ではシリコンの析出物から鉄が検出されていない。そのため、サブグレイン粒界へ濃度偏析した後の固溶鉄の挙動に関しては明らかにできておらず、今後の課題としたい。

以上で示した組織観察結果および導電率測定結果から、引張試験前の冷延材、50 min 焼鈍材および1000 min 焼鈍材の組織は**Fig. 4**に示す模式図のように考えられる。冷延材は粒内に固溶鉄および固溶シリコンが多く存在する転位セルおよびサブグレインが混在した組織、50 min 焼鈍材は粒界へ固溶鉄および固溶シリコ

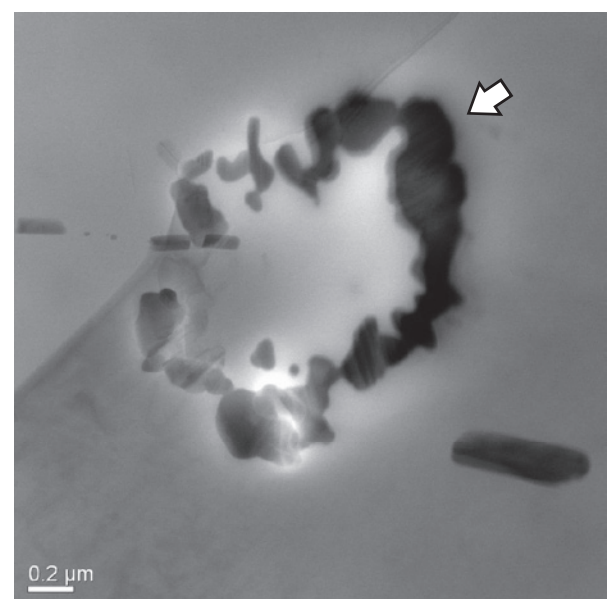


Fig. 3 Scanning transmission electron micrograph of the sample after annealing at 250°C for 1000 min.

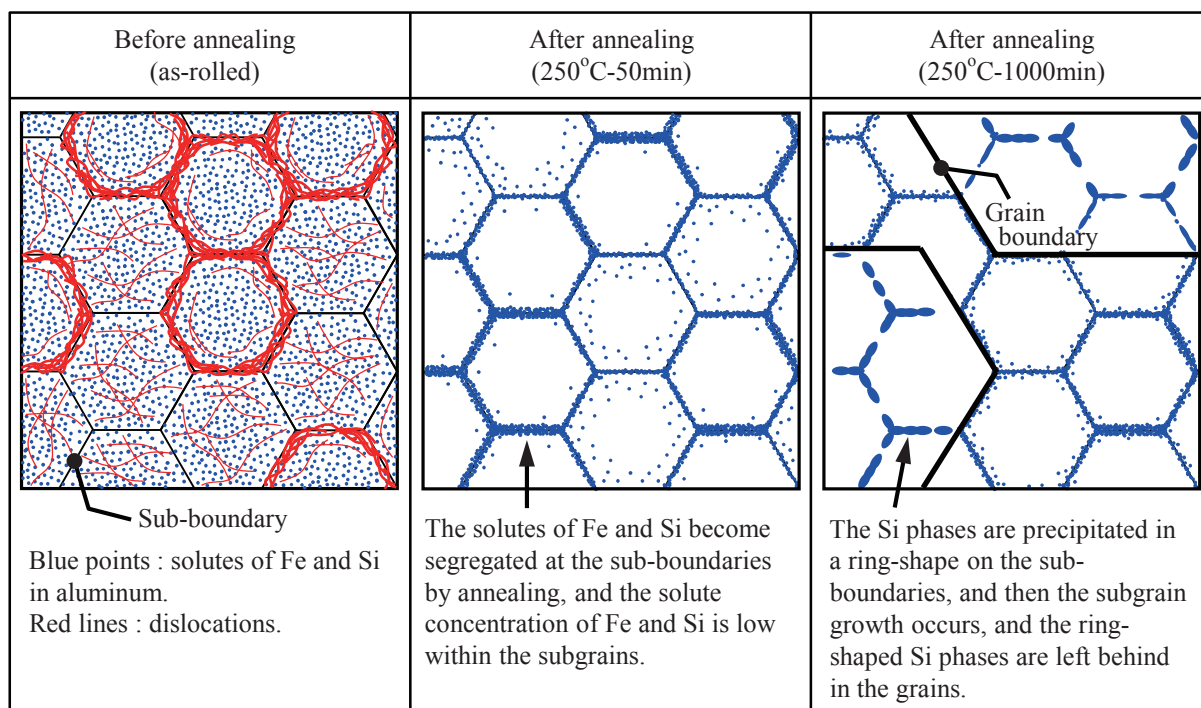


Fig. 4 Schematic diagrams of microstructures of the samples before and after annealing at 250°C.

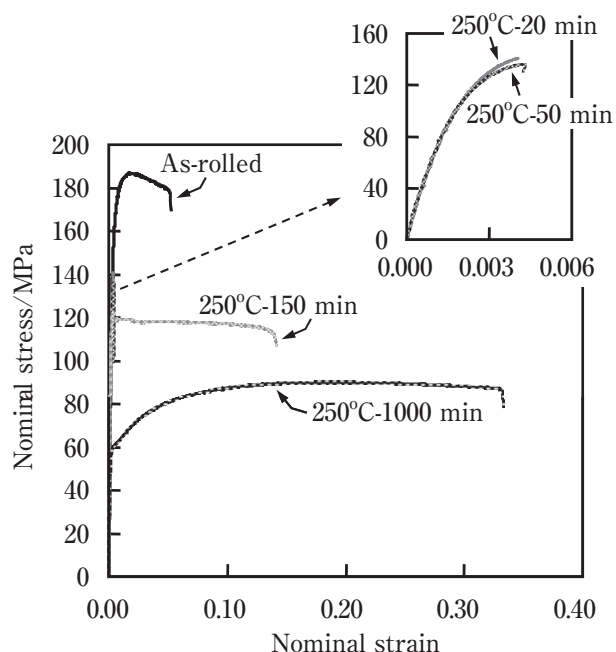


Fig. 5 Uniaxial stress-strain curves of the samples before and after annealing at 250°C.

ンが濃度偏析し、粒内の固溶元素が希薄なサブグレイン組織、1000 min 焼鈍材は粒内の固溶鉄および固溶シリコンが希薄なサブグレインと粒成長した結晶粒が混在した部分再結晶組織であったと考えられる。

3.2 引張試験結果

Fig. 5 に焼鈍前後の供試材の公称応力-公称ひずみ線図を示す。冷延材の伸びは約5% (公称ひずみ約0.05)であったが、20 min 焼鈍後の供試材 (以下、20 min 焼鈍材) および 50 min 焼鈍材の伸びは1%以下 (公称ひずみ0.01以下)まで低下した。その後、焼鈍時間の増加に伴って伸びは増加した。20 min 焼鈍材および 50 min 焼鈍材は弾性域を超えた直後の応力増加中に破断しており、拡散くびれが発生せずに破断に至ったと考えられた。また、150 min 焼鈍後の供試材 (以下、150 min 焼鈍材) は公称ひずみ0.005以下の低ひずみ域において最大応力を示した後、若干応力が低下し、その後は応力が増加しない現象がみられた。

引張試験後の供試材の外観を Fig. 6 に示す。Fig. 6 に示した引張試験後の供試材の板厚分布を Fig. 7 に示す。Fig. 7 中の白矢印は各供試材の破断位置を示している。冷延材および 1000 min 焼鈍材では平行部が比較的均一に変形し、局所的な変形の進行はみられなかった。一方、20~150 min 焼鈍材では冷延材および 1000 min 焼鈍材ではみられなかったバンドが引張試験片の応力集中部である肩R部近傍から発生し、そのバンド領域のみ板厚が減少する局所的な変形の進行がみられ (例えば、Fig. 7 黒矢印部)、破断部では顕著な局部くびれが観察された。すなわち、脆性的ではなく、延性的な破断形態を示した。また、150 min 焼鈍材では、そのバンドが肩R部近傍から平行部の中央に向かって伝播

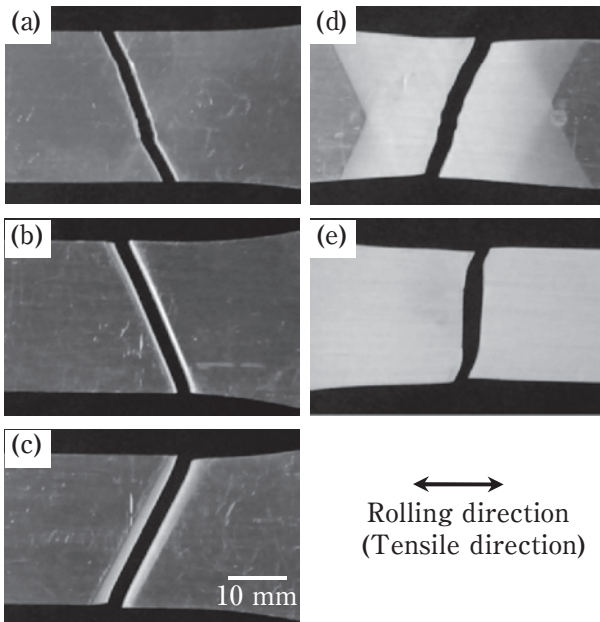
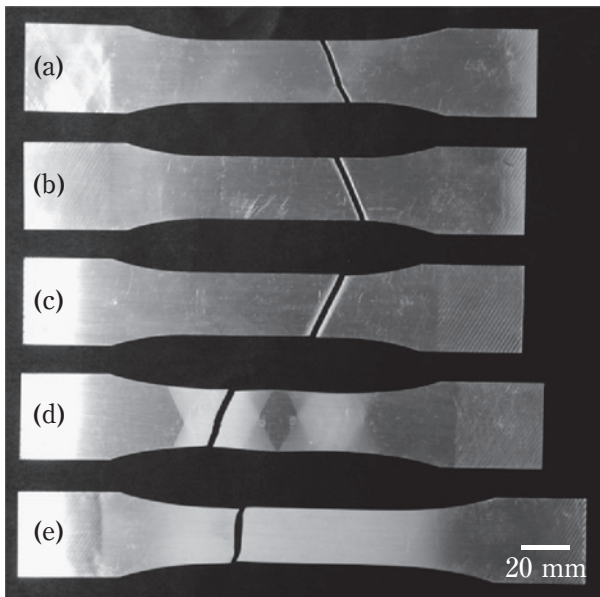


Fig. 6 Appearance of the tensile test specimens. (a) as-rolled, (b) 250°C -20 min, (c) 250°C -50 min, (d) 250°C -150 min, (e) 250°C -1000 min.

する変形過程を示した。

3.3 引張試験後の供試材の組織

Fig. 8に引張試験前および引張試験後の破断部より200 μmの位置(くびれ発生部)における透過型電子顕微鏡組織を示す。いずれも引張方向(圧延方向)に対して平行方向の断面で観察した組織である。

冷延材において、引張試験前は圧延方向に伸長した転位セルとサブグレインが混在した組織であったが、引張試験後は引張方向に伸長したサブグレインと等軸に近いサブグレインが混在しており、試験前と比較して引張垂直方向の幅が大きいサブグレインが観察され

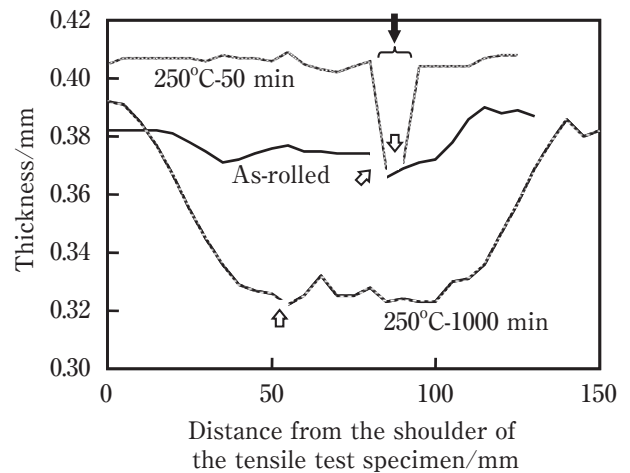


Fig. 7 Thickness distribution of the tensile test specimens. The white arrows indicate the fracture part. The black arrow indicates the local deformation area.

た。すなわち、引張変形中に転位セルがサブグレイン化し、それが成長した、もしくは新たなサブグレインが形成されたと考えられる。

50 min焼鈍材において、引張試験前は0.5~2 μmの等軸に近いサブグレイン組織であり、引張試験後は引張方向に若干伸長したサブグレインと等軸に近いサブグレインが混在した組織が観察され、試験前と比較して顕著な違いは観察されなかった。すなわち、引張変形中に新たなサブグレインは形成されず、一部のサブグレインが若干伸長したと考えられる。

1000 min焼鈍材において、引張試験前はサブグレインと粒成長した結晶粒が混在した部分再結晶組織であったが、引張試験後は等軸に近い転位セルとサブグレインが混在した組織が観察された。内田ら⁸⁾はO調質の純アルミニウムの引張変形に伴う転位組織の変化を調査しており、15%引張変形までに形成された転位セル組織が35%引張変形まで明確な変化を示さないことを報告している。このことから、引張試験後に観察された転位セルは焼鈍時に粒成長した結晶粒内で形成されたと考えられる。また、サブグレインは50 min焼鈍材と同様に引張変形中には形成されず、引張変形前から存在していたものと考えられる。

3.4 伸びと組織の関係

3.1~3.3で示した実験結果から、伸びと組織の関係は以下のように考えられる。

20 min焼鈍材および50 min焼鈍材は粒界へ固溶鉄および固溶シリコンが濃度偏析し、粒内の固溶元素が希薄なサブグレイン組織であり、引張変形で導入された転位が速やかにサブグレイン粒界へ移動し、急激に回

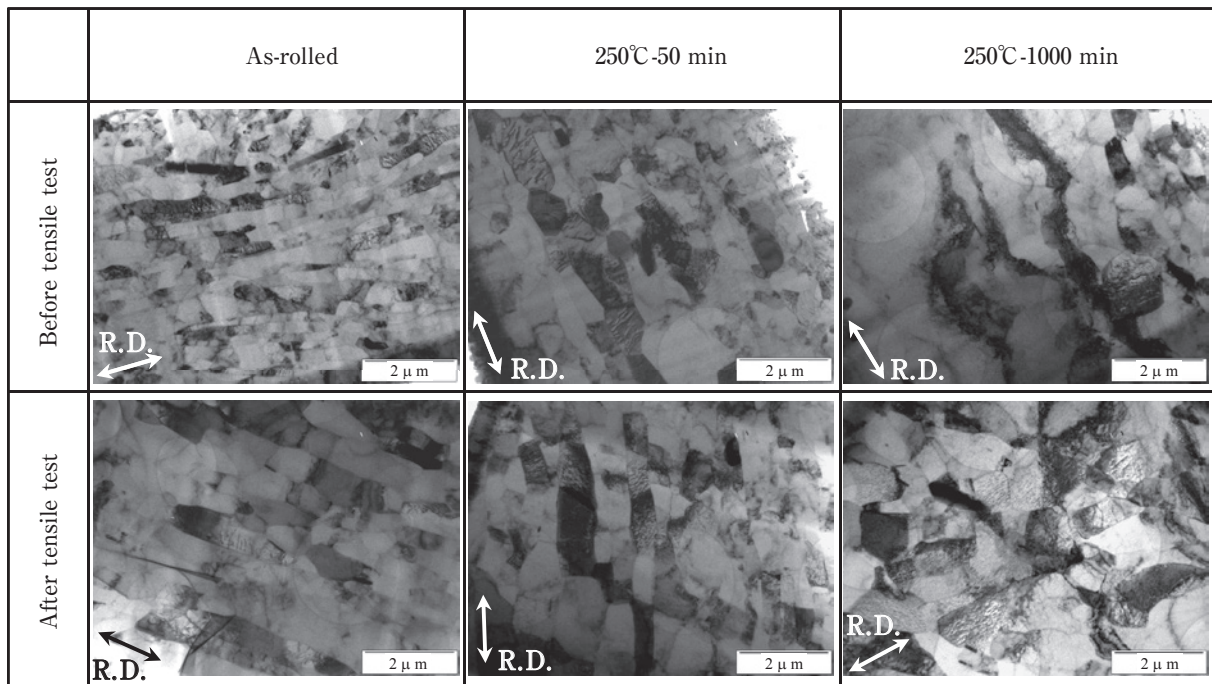


Fig. 8 Transmission electron micrographs (cross section parallel to the rolling) of the samples before and after the tensile test. The position at 200 μm from the fracture part of the tensile test specimens was observed after the tensile test.

復が進行する。そのため、引張変形時の応力集中部である引張試験片の肩R部近傍で局所的なくびれが発生し、顕著に伸びが低下したと考えられる。但し、今回の組織観察では転位の挙動を直接観察できていないため、その回復機構は不明であり、今後の課題としたい。

冷延材は粒内に固溶鉄および固溶シリコンが多く存在する転位セルおよびサブグレインが混在した組織であり、引張変形の初期から回復は進行するが、粒内の固溶元素量が多いため、その進行が遅い。そのため、比較的均一変形し易く、20 min焼鈍材および50 min焼鈍材と比較して、高い伸びが得られたと考えられる。

1000 min焼鈍材は粒内の固溶鉄および固溶シリコンが希薄なサブグレインと粒成長した結晶粒が混在した部分再結晶組織であり、成長した結晶粒内では引張変形中に転位セルが形成され、この転位セルは引張変形中に明確な変化を示さず、安定な加工硬化を保ちながら変形が進行する。そのため、均一変形し易く、冷延材、20 min焼鈍材および50 min焼鈍材と比較して、高い伸びが得られたと考えられる。すなわち、再結晶率の増加(サブグレインの減少)に伴って、より安定な加工硬化を保ちながら変形が進行するため、伸びが増加すると思われる。

4. 結 言

250°Cで最終焼鈍を行った1200アルミニウム板材を

用いて、延性に及ぼす焼鈍時間の影響を調査し、引張変形前後の光学顕微鏡組織および透過型電子顕微鏡組織の変化から伸びの低下原因について考察した結果、以下の結論を得た。

- (1) 冷延材の伸びは約5%であったが、20 min焼鈍材および50 min焼鈍材の伸びは1%以下まで低下した。その後、焼鈍時間の増加に伴って、伸びは増加した。
- (2) 20 min焼鈍材および50 min焼鈍材における著しい伸びの低下は、焼鈍時に粒界へ固溶鉄および固溶シリコンが濃度偏析し、粒内の固溶元素が希薄なサブグレイン組織が形成されたことにより、引張変形で導入された転位が速やかにサブグレイン粒界へ移動し、急激に回復が進行したため、引張変形時の応力集中部である引張試験片の肩R部近傍で局所的なくびれが発生したことが原因と考えられた。
- (3) 冷延材は粒内に固溶鉄および固溶シリコンが多く存在する転位セルおよびサブグレインが混在した組織であり、引張変形の初期から回復は進行するが、その進行が遅いため、比較的均一変形し易く、20 min焼鈍材および50 min焼鈍材と比較して、高い伸びが得られたと考えられた。
- (4) 1000 min焼鈍材は粒内の固溶鉄および固溶シリコンが希薄な部分再結晶組織であり、成長した結晶粒内では引張変形中に転位セルが形成され、

この転位セルは引張変形中に安定して存在できることから、加工硬化と回復がバランスを保ちながら変形が進行するため、均一変形し易く、20 min焼鈍材および50 min焼鈍材と比較して、高い伸びが得られたと考えられた。

謝 辞

収差補正走査/透過型電子顕微鏡観察およびEDS分析は九州大学ナノテクノロジープラットフォーム事業微細構造解析プラットフォームの共用設備である日本電子製JEM-ARM200Fを用いて行っており、観察および分析の際に多大なるご支援を頂いた九州大学友清芳二名誉教授、嶋田雄介特任助教および北海道大学池田賢一准教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) I. Dover and H. Westengen: Aluminium, **60** (1984), E668-E671.
- 2) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属学会第73回大会講演概要, (1987. 11), 61-62.
- 3) 軽金属学会編: アルミニウム材料の基礎と工業技術, (1985), 154.
- 4) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, **39** (1989), 184-189.
- 5) 森山 勉, 吉田英雄: 軽金属学会第68回大会講演概要, (1985. 5), 217-218.
- 6) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属学会第70回大会講演概要, (1986. 5), 89-90.
- 7) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属学会第71回大会講演概要, (1986. 11), 123-124.
- 8) 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属, **45** (1995), 193-197.



浅野 峰生 (Mineo Asano)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



中村 拓郎 (Takuro Nakamura)
(株)UACJ 押出加工小山 生産技術課



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所

Mechanical Properties of 7475 Based Aluminum Alloy Sheets with Fine Subgrain Structure by Warm Rolling*

Hiroki Tanaka** and Tadashi Minoda***

The effect of transition elements on grain refinement of 7475 aluminum alloy sheets produced by warm rolling was investigated. The alloy which contains zirconium instead of chromium showed ultra fine structures with stable subgrains after warm rolling at 350°C, followed by solution heat treatment at 480°C. The average subgrain diameter was approximately 3 μm. It became clear that zirconium in solution has the effect of stabilizing subgrains due to precipitation of fine Al₃Zr compounds during warm rolling. On the other, chromium-bearing compounds precipitate before warm rolling and they grow in relatively large size during warm rolling. The warm rolled sheets with fine subgrains have unique properties comparing to conventional 7475 aluminum alloy sheets produced by cold rolling. The warm rolled sheets as solution heat treated had subgrain structures through the thickness with a high proportion of low angle boundary less than 15°. The strength of the warm rolled sheets in T6 condition was about 10% higher than that of conventional 7475 aluminum alloy sheets. As the most remarkable point in the warm rolled sheets, the high Lankford (r) value of 3.5 was measured in the orientation of 45° to rolling direction, with the average r-value of 2.2. The high r-value would be derived from well developed β-fiber textures, especially with the strong {011}<211> Brass component. The warm rolled sheets also had high resistance to SCC. From Kikuchi lines analysis and TEM images, it was found that PFZs were hardly formed along the low angle boundaries of the warm rolled sheets in T6 condition. This would be a factor to lead to the improvement of resistance to SCC because of reducing the difference in electrochemical property between the grain boundary area and the grain interior.

Keywords: warm rolling, aluminum-zinc-magnesium-copper, grain refinement, stress corrosion cracking

1. Introduction

In order to use wrought aluminum alloys for structural components, it is important to improve their mechanical properties on resistance to corrosion and formability as well as strength for high reliability, good design and weight saving. It is well known in low-carbon steels that yield stress has a relation with grain size^{1), 2)}, and the relation can be applied to aluminum alloy sheets. Due to the fact, the grain refinement of aluminum alloy sheets is one useful method to achieve high strength. On the other hand, it was reported that the grain refinement of 7075 aluminum alloy sheets has a disadvantage on

resistance to stress corrosion cracking (SCC)³⁾. It would be difficult to establish a process that can achieve the improvement of all properties mentioned above at the same time. Therefore, in practical use, some of the mechanical properties should be improved moderately according to circumstances where materials are used. In the previous study⁴⁾, it was revealed that the control of second phase distributions and solution elements leads fine structure about 7 μm on average grain diameter in 7475 aluminum alloy sheets by cold rolling after solution heat treatment.

The objective of the present work is to form finer structure in 7475 based aluminum alloys by warm

* The main part of this paper was presented at Trans. Nonferrous Mat. Soc. China, **24** (2014), 2187-2195.

** No.3 Department, Nagoya Center Research & Development Division, UACJ Corporation

*** Extrusion & Drawing Technology Section, UACJ Extrusion Nagoya Corp.

rolling which can control subgrain stability and to clarify mechanical properties of the warm rolled sheets comparing with conventional 7475 aluminum alloy sheets produced by cold rolling.

2. Experimental procedures

Table 1 shows the chemical compositions of Al-Zn-Mg-Cu alloys used in this study. The mark M means an 7475 based aluminum alloy containing zirconium instead of chromium. The mark S means a conventional 7475 aluminum alloy. The both alloys were cast into slabs as shown in **Table 2** by a standard semi-continuous direct chill technique. The slabs were homogenized at 470°C for 10 h followed by pre-heating at 350°C for 10 h before forging at 350°C. In the forging stage, a sample was compressed from 100 mm high to 30 mm high. The forged samples were machined with dimensions of 30 mm high, 200 mm wide and 100 mm long. These blocks were rolled at 350°C with re-heating at 350°C for 1800 s after every two passes up to 4 mm thick followed by every pass up to 1 mm thick. 27 rolling passes (one pass reduction; 2 mm per pass up to 10 mm thick, 1 mm per pass up to 9 mm thick and 0.5 mm per pass up to 1 mm thick) were carried out in total and the sheets were finally prepared with dimensions of 1 mm thick and 200 mm wide.

The surface temperatures of the rolls were

Table 1 Chemical composition of specimens. (mass%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
M	0.02	0.03	1.64	<0.01	2.40	<0.01	5.55	0.03	0.17	Bal.
S	0.04	0.03	1.51	<0.01	2.26	0.21	5.38	0.04	<0.01	Bal.

Table 2 Experimental procedure on warm rolling.

Stage	Condition
Casting	Semicontinuous direct chill techniques into slab 100 mm×175 mm×175 mm
Homogenization	470°C-10 h
Pre-heating	350°C-10 h
Forging	350°C, 100 mm → 30 mm
Machining	30 mm×200 mm×100 mm
Warm rolling	350°C, 27 passes
Annealing	350°C-30 min
Solution heat treatment	480°C-5 min W.Q.
Artificial aging	120°C-24 h

controlled at approximately 100 °C by cylindrical heaters. The roll was 160 mm in diameter and rotated 120 revolutions a minute. Commercial machine oil was used in the warm rolling process.

Regarding the alloy S, other sample sheets were also produced by conventional process in order to compare mechanical properties of the warm rolled sheets. Hot rolled plates of the alloy S were produced by conventional conditions. The plates were heated as an intermediate annealing at 480°C for 2 h followed by furnace cooling, then rolled to 1 mm thick at an ambient temperature.

Solution heat treatment was carried out at 480°C for 300 s followed by quenching into water immediately (T4 condition). After the quenching, artificial aging was carried out at 120°C for 24 h (T6 condition).

Microstructure was observed using an optical microscope and a transmission electron microscope (TEM). Misorientation angles between grains were measured using electron backscattered diffraction (EBSD) equipment with a scanning electron microscope (SEM). X-ray diffraction method was used to describe incomplete pole figures, and orientation distribution functions (ODFs) were calculated from three incomplete pole figures of {111}, {110} and {100} by the harmonic method⁵⁾. The ODFs were displayed using Bunge's system⁵⁾. The mechanical properties of the samples in T6 condition were investigated. Tensile test specimens were got from the orientations of 0°, 45° and 90° to the rolling direction. The specimens for limiting draw ratio (LDR) measurement were annealed at 360 °C for 2 h followed by furnace cooling⁶⁾ (O temper) to ensure deep drawing property. LDR measurement was carried out with a punch of 33 mm in diameter under hold-down force of 3,900 N. The test method of resistance to stress corrosion cracking (SCC) in T6 condition was based on Japanese industrial standard, JIS H8711. The specimens for this test were prepared from the orientation of 90° to the rolling direction, and were immersed in a solution containing 3.5mass% sodium chloride for 10 minutes followed by drying at 25°C for 50 minutes with addition of stress controlled at 85% of yield strength. The above cycle was repeated until the specimens were failed. The resistance to SCC was estimated by a time to failure of the specimens. Exfoliation corrosion

susceptibility was examined with specimens in T6 condition by immersion for 9 h in a solution containing 4M sodium chloride, 0.5M potassium nitrate, and 0.1M nitric acid at 25 °C. The susceptibility to exfoliation was determined by visual examination according to the standard photographs in ASTM G34. Specimens of fatigue test were got from parallel to the rolling direction and machined with dimensions shown in Fig. 1. In this work, the axial loading fatigue test was conducted at a room temperature with the stress ratio of 0.1 and the cyclic of 30 Hz.

3. Results

3.1 Microstructure in T4 condition

Fig. 2 shows optical microstructures of warm rolled sheets after solution heat treatment. The structure of alloy M shows finer grains than that of alloy S. In

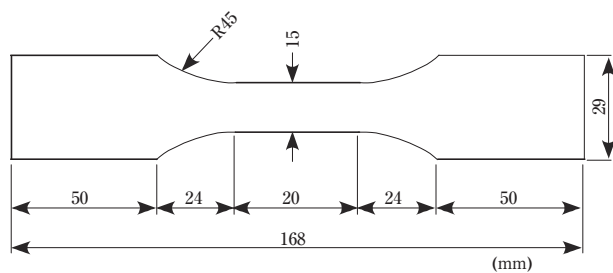
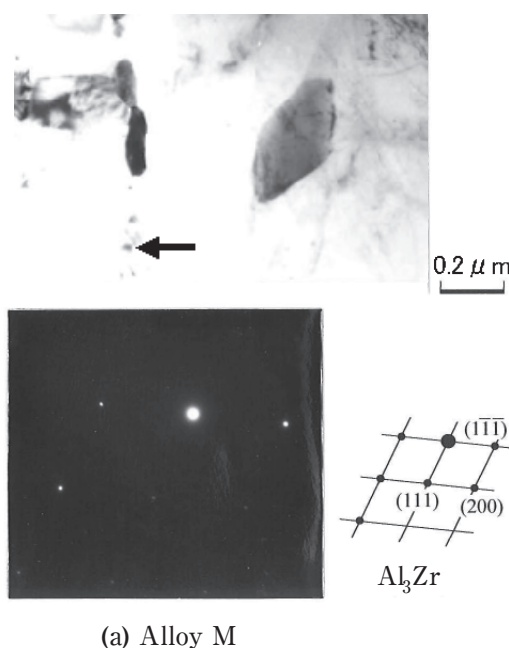


Fig. 1 Shape and dimensions of fatigue specimen.



(a) Alloy M

alloy M, fine precipitates were confirmed in TEM observation. These precipitates are identified as Al_3Zr of $L1_2$ structure tending to be coherent with the matrix (Fig. 3a). This is a reason to inhibit formation of large grains. In alloy S, larger precipitates are confirmed as $Al_{18}Cr_2Mg_3$ phase (Fig. 3b). These precipitates tend to be incoherent with the matrix, and they have less effect of inhibiting recrystallization.

Fig. 4 shows the estimation of microstructure formation in alloy M and S. In alloy M, many fine binary compounds inhibit formation of large grains because of coherent with matrix. On the other hand, in alloy S, large precipitates that are incoherent with matrix permit grain growth. Due to this effect, alloy M shows fine grains after solution heat treatment.

In the following sections, properties of the warm rolled sheets of alloy M are compared with that of the cold rolled sheets of alloy S.

Fig. 5 shows microstructures on both the warm

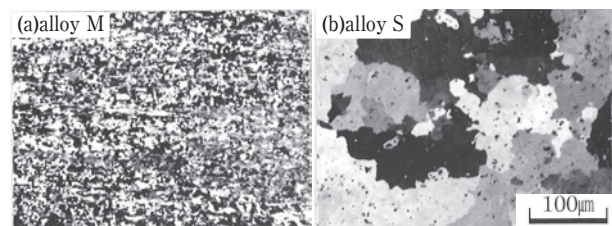
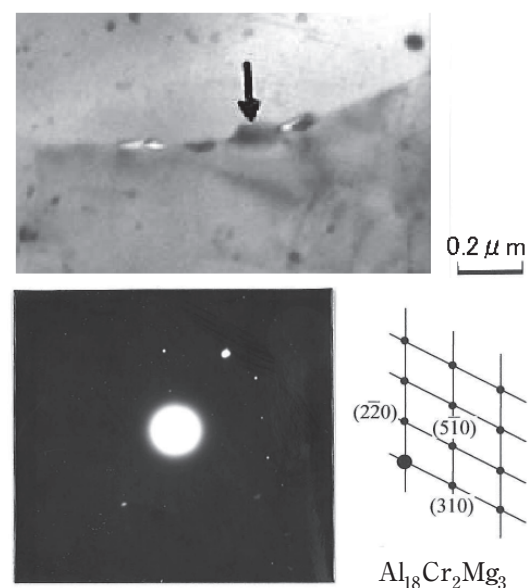


Fig. 2 Optical microstructure after solution heat treatment.



(b) Alloy S

Fig. 3 TEM image and SAD pattern of alloy M and S after forging.

rolled (alloy M) and cold rolled sheets (alloy S) in T4 condition. In optical micrographs, it is found the cold rolled sheet (CR) consists of equiaxed grains about 20 μm in diameter, whereas the warm rolled sheet (WR) maintains fibrous structure as mentioned above. In TEM, it is revealed the warm rolled sheet consists of fine grains whose average diameter is approximately 3 μm . As mentioned above, fine particles are judged as Al_3Zr in alloy M (warm rolled sheet) and $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$ in alloy S (cold rolled sheet).

3.2 Distribution of misorientation angle in T4 condition

Fig. 6 shows misorientation angle histograms taken from SEM-EBSD measurements. The measured area in this work was $100 \times 200 \mu\text{m}$. The warm rolled sheets have a high proportion of low angle boundary

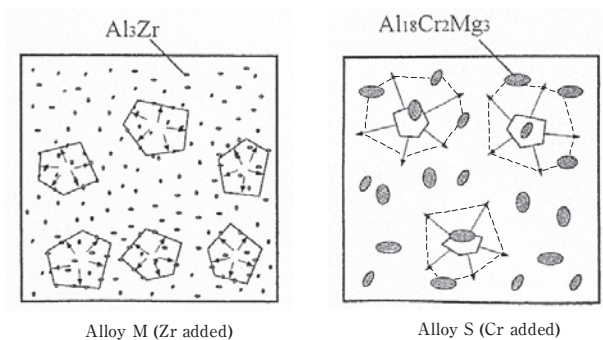


Fig. 4 Schematics of the models for the inhibiting effects of chromium and zirconium on recrystallization.

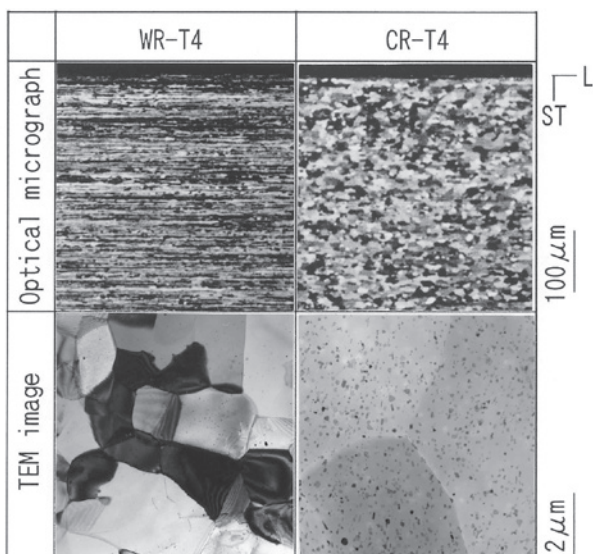


Fig. 5 Optical and TEM micrographs in T4 condition. WR : warm rolled sheet (Alloy M), CR : cold rolled sheet (Alloy S).

less than 15° , whereas the cold rolled sheet has a high proportion of high angle boundary. According to this measurement, it is clear the warm rolled sheet consists of subgrain structure.

3.3 Tensile properties and LDR measurements

Table 3 summarizes tensile test results in T6 condition. The tensile strength of the warm rolled sheet is about 10% higher in orientations of 0° and 90° to rolling direction than that of the cold rolled sheet, and the tensile strength in 45° direction is almost same level in the both sheets. The warm rolled sheet has an anisotropy on ductility, whereas the cold rolled sheet tends to be isotropic on it as well as tensile and yield strengths.

Fig. 7 shows the plastic strain ratio of width to thickness (Lankford value: r-value) measured at 10% elongation.

It is remarkable point that the warm rolled sheet has a quite high value over 3.5 in the orientation of 45° to the rolling direction. The warm rolled sheet also shows anisotropy on r-value. The average r-value of the warm rolled sheet is 2.2, meanwhile that of the cold rolled sheet is 0.6. The results of LDR measurements are shown in **Table 4**. The warm

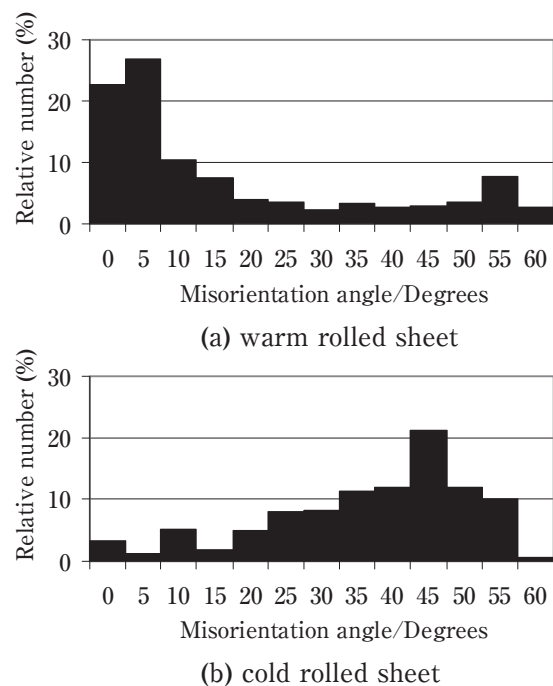


Fig. 6 Misorientation angle histograms of (a) warm rolled sheet and (b) cold rolled sheet in T4 condition.

rolled sheet tends to have a higher value than the cold rolled sheet, and it is found that the LDR values have correlation with the average r-values shown in Fig. 7.

3.4 Corrosion resistance

Fig. 8 shows the life of SCC in T6 condition. The warm rolled sheets have better resistance to SCC than the cold rolled sheets. Fig. 9 shows the appearances and photomicrographs of the L-ST section after the immersion test. The both sheets have the same classification and are estimated of EA.

3.5 Fatigue strength

Fig. 10 gives S-N curves of the samples in T6

Table 3 Mechanical properties of warm rolled sheet and cold rolled sheet in T6 condition.

Condition	Angle to RD	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
Alloy M WR-T6	0°	592	496	13
	45°	522	461	19
	90°	601	455	13
Alloy S CR-T6	0°	522	461	16
	45°	521	457	17
	90°	526	468	16

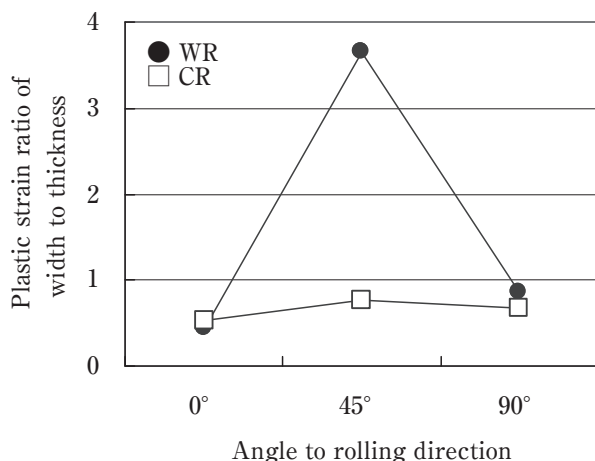


Fig. 7 Plastic strain ratio of width to thickness in T6 condition. WR : warm rolled sheet, CR : cold rolled sheet, r : average r-value.

Table 4 Limiting drawing ratio of warm rolled sheet (WR) and cold rolled sheet (CR) in O-temper.

Sample	WR	CR
LDR	2.06	2.00

condition. The fatigue strength of the warm rolled sheets is about 10% higher than that of the cold rolled sheets. It is well known that fatigue strength increases with increasing tensile strength⁷. Furthermore, the effect of the fibrous structure in the warm rolled sheets on the fatigue strength should be examined in future.

4. Discussions

One of remarkable properties on the warm rolled sheets is high r-value shown in Fig. 7. According to the previous work⁸ based on Taylor theory⁹, it was predicted that the r-value of 45° orientation would be

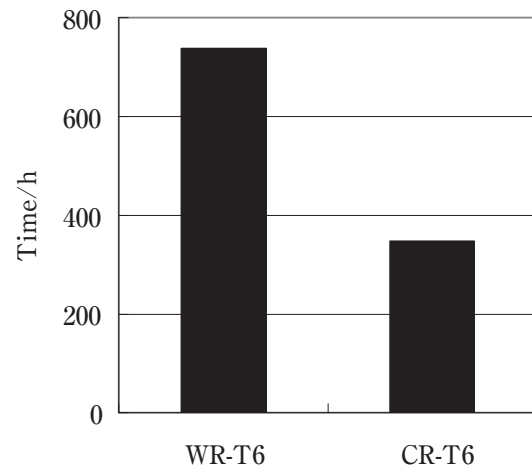


Fig. 8 Life of SCC in T6 condition. WR : warm rolled sheet, CR : cold rolled sheet.

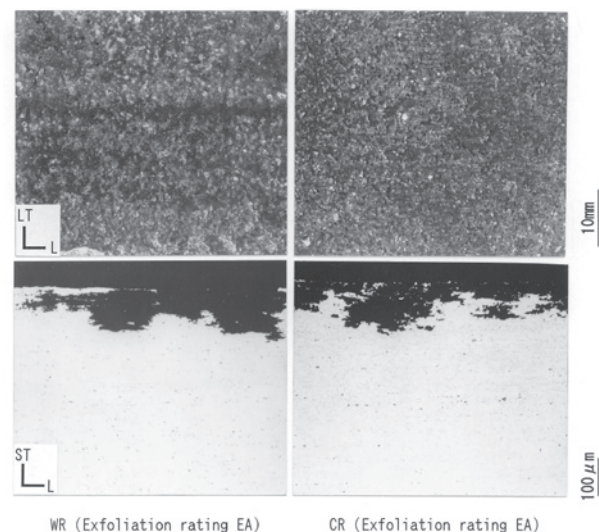


Fig. 9 Appearance and photomicrographs showing cross sections of warm rolled sheet (WR) and cold rolled sheet (CR) exposed to the test solution for 9 h.

increased by a $\{011\}\langle 211 \rangle$ Brass component. **Fig. 11** shows the ODFs at the surface layer and center layer of the samples used in this work. The $\{011\}\langle 211 \rangle$ Brass component is formed strongly through the thickness of the warm rolled sheet. Another orientation near a $\{123\}\langle 634 \rangle$ S component was perceived but its orientation density was lower than the Brass component. It is well known that β -fiber orientations involve Brass, S and C components. However, a $\{112\}\langle 111 \rangle$ C component was not perceived through the thickness of the warm rolled sheet. According to the above texture analysis, the high r-value of the orientation of 45° in the warm rolled sheet will be derived from the high orientation density of the Brass component. The present results

are in agreement with the previous work⁹⁾ mentioned above. Regarding to the cold rolled sheets, as shown in Fig. 11, ND- and RD- rotated cube components as well as a $\{011\}\langle 100 \rangle$ Goss component are perceived. Their orientation densities are much lower than the Brass component in the warm rolled sheets. Besides of these quite well defined recrystallization texture components, the ODFs comprise the random component. Accordingly, the very weak recrystallization textures with the random component will lead to isotropic tensile properties of the cold rolled sheets. The cold rolled sheets consisted of β -fiber components in as rolled condition, but the orientation density of the Brass component before solution heat treatment was much lower than that of the warm rolled sheets¹⁰⁾. It would be thought that the strong Brass component in the warm rolled sheets is due to the formation of fine subgrain structure that is quite stable thermally.

In the present work, specimens in O-temper were used for LDR measurements. This O-temper treatment was carried out at 360°C after the solution heat treatment at 480°C , so that it was confirmed the textures of specimens didn't change by the O-temper treatment. Based on this confirmation, it would be found that the average r-values have correlation with the LDR values. It would be another subject that precipitation condition may affect drawing properties, but this consideration is beyond the scope of the present work.

In the previous work¹¹⁾, influence of alloy elements in 7075 aluminum alloys was investigated. It was found in the work that addition of zirconium brought about reduction of SCC life in T6 condition. The reason why the warm rolled sheets containing zirconium have good resistance to SCC may be derived from its microstructure. In the previous study on 6061 aluminum alloy extrusions¹²⁾, it was suggested the formation of a precipitate free zone (PFZ) is restrained at a low angle boundary, which leads to high resistance to intergranular corrosion. **Fig. 12** shows TEM images of the samples in T6 condition and Kikuchi patterns derived from two grains facing each other across a grain boundary. From Kikuchi pattern analysis, it was confirmed that a low angle boundary is observed in the warm rolled

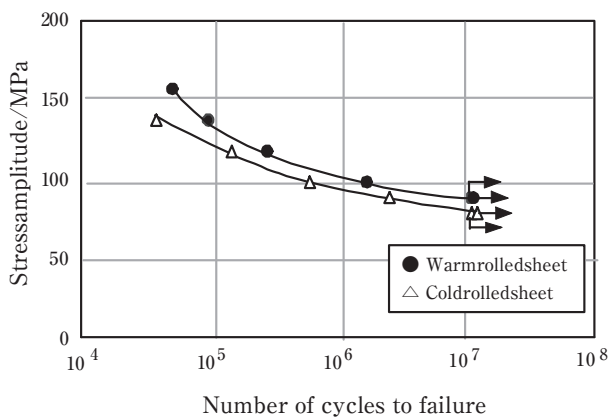


Fig. 10 Stress-number of cycle curves for the specimens in T6 condition.

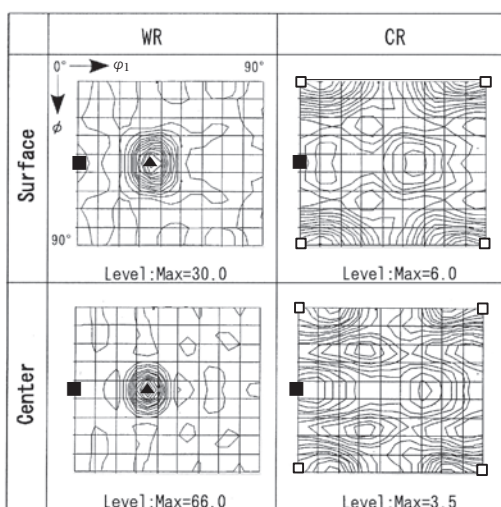


Fig. 11 ODFs of warm rolled sheet (WR) and cold rolled sheet (CR) in T4 condition. ($\phi_2=0^\circ$).

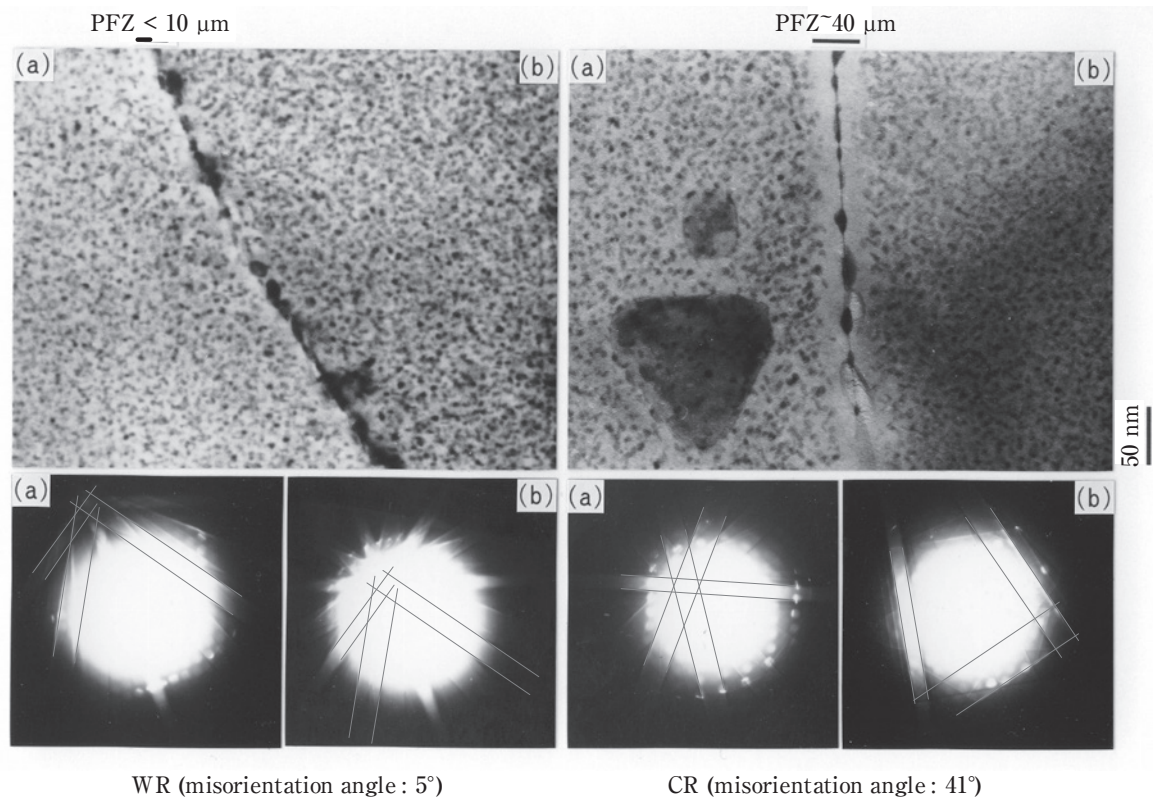


Fig. 12 TEM images and Kikuchi pattern analysis by TSL TOCA system in T6 temper.

sheet and a high angle boundary is observed in the cold rolled sheet. It is clearly found that a PFZ is restrained at the low angle boundary, whereas a PFZ is formed distinctly at the high angle boundary. Other grain boundary areas of the both sheets showed the same characteristic on the PFZ formation. In the case of narrow PFZ formation, the difference of electrochemical property between the grain boundary area and the grain interior tends to reduce, which would prevent a partial anodic reaction and lead to the improvement of resistance to SCC^{13), 14)}.

5. Conclusions

The mechanical properties on the warm rolled sheets of 7475 based aluminum alloy containing zirconium with fine subgrain structure were investigated comparing with conventional 7475 aluminum alloy sheets produced by cold rolling. The following points can be made:

- (1) The warm rolled sheets of 7475 based aluminum alloy containing zirconium instead of chromium show fine subgrain structures after solution heat treatment. The warm rolled sheets also

show the high r -value of 3.5 in the orientation of 45° to rolling direction due to well developed β -fiber components, especially with the strong $\{011\}\langle 211 \rangle$ Brass component after solution heat treatment.

- (2) The average r -value of the warm rolled sheets is higher than that of the cold rolled sheets, so that the warm rolled sheets have better deep drawing properties in O-temper.
- (3) PFZ is hardly formed along the low angle boundaries of the warm rolled sheets in T6 condition, which would lead to the improvement of resistance to SCC because of the uniformity of electrochemical property between the grain boundary area and the grain interior.
- (4) The fatigue strength of the warm rolled sheets in the orientation of 0° to rolling direction is about 10% higher than that of the cold rolled sheets.

Acknowledgements

This work was supported in part by a research fund of the Super Aluminum Project provided by the Japan Research and Development Center for Metals

(JRCM) in the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). The authors thank JRCM and NEDO for the permission of publication of this report.

The authors also acknowledge Professor Z. Horita, Kyushu University in Japan, for the measurements of the grain boundary misorientations by Kikuchi lines of TEM images.

References

- 1) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., **64** (1951), 747.
- 2) N. J. Petch: Iron Steel Inst., **25** (1953), 197.
- 3) The Society of Japan Aerospace Companies: Investigation for the promotion of aero parts and materials industries No. **807**, (1994).
- 4) H. Yoshida: Journal of Japan Institute of Light Metals, **41** (1991), 331.
- 5) H. J. Bunge: Texture analysis in materials science, Butterworths, (1982).
- 6) S. Hirano and H. Yoshida: Sumitomo Light Metal Technical Reports, **38** (1997), 95.
- 7) K. Takeuchi: Journal of Light Metal Welding and Construction, **4** (1966), 184.
- 8) H. Inoue and N. Inakazu: Journal of Japan Institute of Light Metals, **44** (1994), 97.
- 9) G. I. Taylor: J. Inst. Metals, **62** (1938), 307.
- 10) H. Tanaka, T. Minoda, H. Esaki, K. Shibue and H. Yoshida: Journal of Japan Institute of Light Metals, **52** (2002), 29.
- 11) The Society of Japan Aerospace Companies: Investigation for the promotion of aero parts and materials industries No. **904**, (1995).
- 12) T. Minoda and H. Yoshida: Metallurgical and Material Transactions A, **33A** (2002), 2891.
- 13) E. N. Pough and W. R. D. Jones: Metallurgia, **63** (1961), 3.
- 14) Y. Murakami: Journal of Japan Institute of Light Metals, **31** (1981), 74



Hiroki Tanaka

No.3 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation



Tadashi Minoda

Extrusion & Drawing Technology Section, UACJ Extrusion Nagoya Corporation

1050 アルミニウム熱間圧延材の回復・再結晶速度に及ぼす 焼鈍中の不純物析出の影響*

吉田 英雄 **, 大久保 喜正 ***

Effect of Precipitation of Impurities on the Recovery and Recrystallization Rate of 1050 Aluminum Hot-rolled Sheets during Annealing

Hideo Yoshida** and Yoshimasa Ookubo***

It is well known that the recovery and recrystallization of pure aluminum are influenced by the dissolved impurities, iron and silicon. In this study, we assumed that the dissolved impurities precipitate on the boundaries of cells or subgrains during annealing and control the recovery and recrystallization rate in the pure aluminum and adopted a new rate equation developed by Yamamoto, which contains the term of particle number that changes exponentially. We found that the entire reaction was divided into two reactions, i.e., the recovery process and recrystallization one analyzed by this equation. The entire reaction was expressed by superimposing the two processes. In the recovery process, the value of the time exponent is 0.5, which means the control of the dislocation pipe diffusion, by which impurities precipitate on the dislocation cell boundaries. For the recrystallization process, the value of the time exponent is 1, which means the control of the grain boundary diffusion, by which impurities precipitate on the subgrain boundaries. Therefore, our assumption was verified by this new equation. Judging from the activation energy, we consider that the precipitation of silicon during the recovery process and the precipitation of iron during the recrystallization process control the reaction rate.

Keywords: pure aluminum, recovery, recrystallization, rate equation, diffusion of impurity

1. 緒言

純アルミニウムの回復・再結晶挙動は不純物の鉄やけい素の量やその存在状態に大きく依存していることはよく知られている。不純物がたとえ非常に微量であっても、固溶していると回復再結晶挙動が大きく変わる。古くから99.99%以上の高純度アルミニウムの再結晶では、加工熱処理条件にもよるが室温で再結晶を生じることが知られている。大野らは高純度99.998%のアルミニウム地金と99.9%鉄を用い、Al-0.5%Fe合金を金型に鋳込んだ後、520℃で予備加熱後熱間圧延し、260℃で16時間の中間焼鈍を施して50と85%の冷間圧延を行うと、50%圧延材は室温で軟化しなかったが、

85%圧延材はすぐに軟化を開始し、24時間で完了した。85%圧延材は室温で再結晶した¹⁾。このような冷間加工で加工硬化しない現象は動的回復現象の一種で加工軟化として古くから知られている。大野らは同様にAl-2.0% Fe合金の加工軟化現象を調べ、けい素を含まない場合には加工度50%で加工軟化が始まるがけい素量が0.02%と増えると加工軟化がしにくくなることを報告している¹⁾。

山本らもAl-1.7%Fe合金を400℃で24時間の均質化処理後、冷間圧延を施し中間焼鈍を行った材料の焼鈍温度が400℃では40%の冷間加工度で加工軟化が始まるが、600℃では90%の冷間加工をしなければ加工軟化は始まらなかったことを報告している^{2), 3)}。これはマ

* 軽金属, 64 (2014), 285-291の転載したものに加筆

Revision of the paper published in Journal of Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 285-291.

** (株)UACJ 技術開発研究所

Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 生産技術室

Production Technology Division, Foundry & Forging Works, UACJ Foundry & Forging Corporation

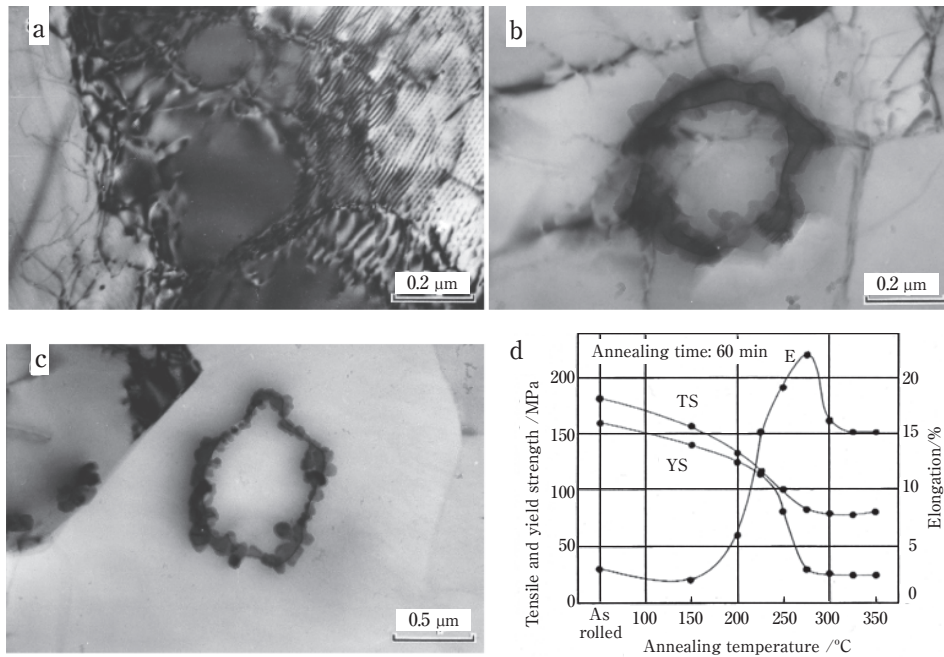


Fig. 1 Silicon segregates or precipitates on the dislocation cell at RT (a), coagulates and forms silicon ring on the cell boundaries at 150°C (b), and this ring leaves from boundaries at 200°C (c) during annealing in 1050 aluminum sheets^(4), 5).

トリックス中の鉄の固溶度と関連していて、鉄が Al_3Fe として十分析出することが加工軟化にとって必要なことがわかる。以上のように固溶した微量の鉄やけい素は回復や再結晶を遅らせる。

著者らは 1050 合金の引張特性とマイクロ組織の関係を調査した結果, **Fig. 1** (d) に示すように, 伸びは 150°C 付近で一旦低下した後 275°C で伸びはピークとなり, さらに高温になると低下する^(4), 5)。このときのマイクロ組織を電子顕微鏡で観察すると, 圧延のままでは不純物元素と反応して転位セルが形成され (Fig. 1 (a)), 150°C 付近では転位セル境界上に単体けい素が偏析および析出し, 凝集化して 0.5 ~ 1 μm 径のリング状となる (Fig. 1 (b))。200°C になると, リング状けい素はセル境界をはずれ, 亜結晶粒内にリング状けい素として析出した状態になる (Fig. 1 (c))^(4), 6)。275°C は導電率測定結果からけい素が最も析出した状態となり, 最も高い伸びを示す。さらに高温になるとけい素は再固溶する。以上のように固溶したけい素は, 転位セルなどの格子欠陥上に偏析および析出し, セル境界を安定化させるが, さらに高温になると凝集化する。さらに高温になるとセル粒界をはずれて粒内析出状態となり, 回復・再結晶が進行する。この亜結晶粒界の安定化には固溶していた不純物の鉄やけい素が偏析および析出してくるものと考えられる。浅野らは収差補正走査/透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型分析装置で亜結晶

粒界上の鉄やけい素の偏析を観察している⁷⁾。鉄は同様に拡散してくるけい素と反応して粒界上で化合物 $\alpha\text{-AlFeSi}$ を形成する。 $\alpha\text{-AlFeSi}$ は回復・再結晶の進行とともに亜結晶粒界を外れて粒内析出状態となると考えられる。**Fig. 2** は 380°C 焼鈍した材料の組織である⁸⁾。粒内に析出しているのは $\alpha\text{-AlFeSi}$ である。この化合物の析出の分布状態を観察すると亜結晶粒界に存在したことを窺わせる。さらに高温では鉄は Al_3Fe として析出して再結晶を抑制すると考えられる。これは Al-Fe-Si

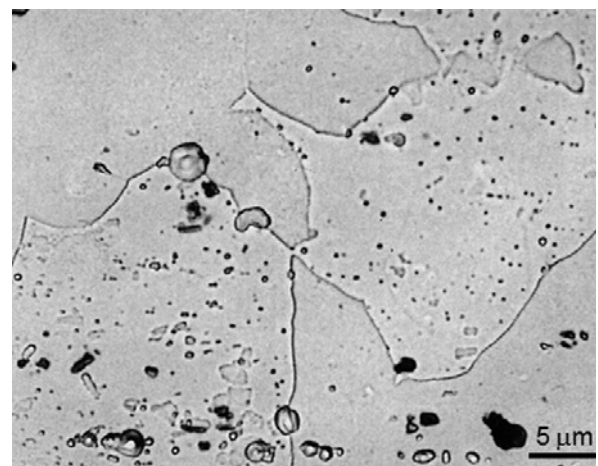


Fig. 2 Precipitation of $\alpha\text{-AlFeSi}$ fine particles having less than 1 μm diameter dispersed within grains during annealing at 380°C⁸⁾.

合金系の析出挙動から明らかである⁹⁾。

以上のような回復・再結晶過程の速度論的解析は古くからJohnson-MehlやAvrami式で解析されてきた^{10), 11)}。最近では各種改良モデルもあるが基本的には変わっていない^{12), 13)}。山本は、JMA式の問題点を明らかにし、1979年新しい反応速度式を提唱した¹⁴⁾。JMA式はJohnsonとMehlにより1938年提唱されたが、彼らは核生成速度が時間によらず一定と仮定して導出した¹⁵⁾。これに対し、同年、Avramiは核形成速度が時間的に不変である仮定は実験事実と合わないとして、単位時間あたりの核発生速度を $aN_0 \exp(-at)$ で与えられるとしたが、級数展開の扱いを簡略化した結果、JohnsonやMehlと同じ結論となった^{16), 17)}。ロシアのKolmogorovも1938年同じ結果を得ているので、最近ではJMAK式とも呼ばれることが多いが、ここではJMA式とする。

山本の速度式の有効性は、既に、Cu-Be合金の析出¹⁸⁾やセメントタイトの黒鉛化¹⁹⁾、Al-Zn-Mg合金の二段時効現象²⁰⁾などで確認されている。回復・再結晶過程について不純物の役割が非常に重要であることは生産現場ではよく知られているが、不純物の影響を速度式に入れて解明した研究は非常に少ないのが現状である。本研究の目的はアルミニウムの回復・再結晶速度にJMA式と山本の式を適用し、JMA式の限界と、山本の式が有効なことを明らかにし、不純物の反応速度に及ぼす役割を解明することにある。

2. 回復・再結晶のモデルと解析に用いた速度式

2.1 拡散律速で成長する場合の山本の式の導出

JMA式は、一般に新相の割合で表されることが多い^{10), 11)}。

$$y = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right\} \quad (1)$$

n は指数(時間指数)である。 τ は時定数を表す。これらパラメータの物理的意味は後述する。これに対し山本は析出などの相変態における核生成は統計的集団現象として生じるものであるから、その数の増加は指数関数的に変化し、時刻 t での新相粒子数 N は次式で表されるのが自然と考えた¹⁴⁾。

$$N = N_0 \left\{1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right]\right\} \quad (2)$$

時刻 $t=0$ での旧相粒子数を N_0 、時定数を τ_2 (新相粒子ができるまでの旧相粒子の存在時間、寿命を意味する)とすると、新相粒子の数の増加速度 I は次式で表される。

$$I = \frac{dN}{dt} = \frac{N_0}{\tau_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \quad (3)$$

本研究の回復・再結晶の機構はFig. 1に示したように固溶した不純物元素が焼鈍中に転位セルや亜結晶粒界上に偏析および析出し、回復・再結晶速度を律速していると考えた。

不純物の溶質濃度の影響については、母相から新相(β 相)の析出を想定し、新相粒子の生成速度が指数関数的に減少し拡散律速成長すると仮定して、まず半径 R の球状の新相粒子の場合の反応式を求めた。母相の溶質原子濃度を C_I 、 β 相の溶質濃度を C_β 、 β 相と母相との界面での溶質原子濃度を C_E とし、新相-旧相界面が拡散で移動する場合、時刻 t での球形の新相粒子の半径 R は次式となる^{10), 14)}。

$$R^2 = 2D \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \cdot t \quad (4)$$

したがって、その速度変化 dR/dt は次式で与えられる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \quad (5)$$

k は定数、 D は拡散係数である。この粒子の体積を v とすると、 t における体積成長速度 dv/dt は、式(4)、(5)を代入して次式で与えられる。

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{4}{3} \pi R^3 \right] = 4\sqrt{2}\pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

時刻 s から $(s+ds)$ の間に形成される析出粒子の数は $I ds$ であり、この析出粒子群の体積の増加速度は、時刻 t において $I ds (dv/dt)$ となる。 $t=0$ から $t=t$ に至るまでに形成された全生成粒子の体積 V の増加速度は

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= I \cdot \int_0^t \frac{dv}{dt} ds = 4\sqrt{2}\pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot I \cdot \int_0^t (t-s)^{1/2} ds \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot I \cdot t^{3/2} \end{aligned} \quad (7)$$

式 (3) を代入すると

$$\frac{dV}{dt} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot t^{3/2} \cdot \frac{N_0}{\tau_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \quad (8)$$

時刻 t までに形成された新相の全体積は

$$V = \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot \frac{N_0}{\tau_2} \int_0^t (t-s)^{3/2} \exp\left[-\frac{t-s}{\tau_2}\right] ds \quad (9)$$

$t - s \equiv u$ とすると

$$\begin{aligned} & \int_0^t (t-s)^{3/2} \exp\left[-\frac{t-s}{\tau_2}\right] ds \\ &= \int_0^t u^{3/2} \exp\left[-\frac{u}{\tau_2}\right] du = \int_0^t u^{3/2} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \right\} du \\ &\cong \int_0^t u^{3/2} \left\{ 1 + \frac{1}{1!} \left[-\frac{u}{\tau_2}\right] + \frac{1}{2!} \left[-\frac{u}{\tau_2}\right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} \left[-\frac{u}{\tau_2}\right]^3 + \frac{1}{4!} \left[-\frac{u}{\tau_2}\right]^4 + \dots \right\} du \end{aligned} \quad (10)$$

式 (10) を解いて、近似的に次式で表すことができる。

$$\int_0^t (t-s)^{3/2} \exp\left[-\frac{t-s}{\tau_2}\right] ds \cong \frac{2}{5} \tau_2 t^{3/2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \quad (11)$$

よって式 (9) は式 (11) を代入して次式となる。

$$V = \frac{16\sqrt{2}}{15} \pi D^{3/2} \cdot N_0 \cdot \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot t^{3/2} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \quad (12)$$

単位体積の固溶体から取り除かれた溶質原子の数は $V(C_\beta - C_E)$ である。析出するはずの全溶質原子数は $(C_I - C_E)$ であるから変態した割合 y は次式で表せる。

$$\begin{aligned} y &= V \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right] \\ &= 1 - \exp\left[-\frac{16\sqrt{2}}{15} \pi D^{3/2} N_0 \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{1/2} \cdot t^{3/2} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

よって、式 (13) は式 (14), (15) で表すことができる。

$$y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{3/2} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \right] \quad (14)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left[\frac{15}{16\sqrt{2}\pi N_0} \right]^{2/3} \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right]^{1/3} \quad (15)$$

式 (14) は指数関数で表される新相粒子数 N の項、すなわち式 (2) を指数関数内に含むことがわかる。山本は実際の新相粒子数 (核生成数) は析出する格子欠陥のサイト数に依存し、そのサイト自身が複数の反応に依存して変化すると考え、(2) 式を拡張して次式で置き換えた^{14), 18)}。

$$\begin{aligned} N &= N_0 \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_3}\right] \right\} \\ &\dots \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_n}\right] \right\} \cong N_0 \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\}^{n_2} \end{aligned} \quad (16)$$

山本は式 (16) を式 (1) の中に組み込んだ次式を新しい反応速度式として提唱した^{14), 18)}。

$$y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{n_1} \cdot N \right] = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\}^{n_2} \right] \quad (17)$$

n_1, n_2 は指数で、 τ_1, τ_2 は時定数である。以下、式 (17) を山本の速度式と呼ぶことにする。JMA 式 (1) は、山本の式 (17) の $n_2 = 0$ の場合すなわち粒子数 N が $N = N_0$ で変化しない場合、あるいは粒子生成速度 I が一定の特殊な場合である。JMA 式と山本の速度式を比較したのが **Fig. 3** である。破線は $n_1 = 1, \tau_1 = 100$ の場合の JMA 式を示す。a) は同じく $n_1 = 1, \tau_1 = 100$ で、 $\tau_2 = 100$ で固定し、 n_2 を 1, 3, 100 と変えた場合の相変態の割合

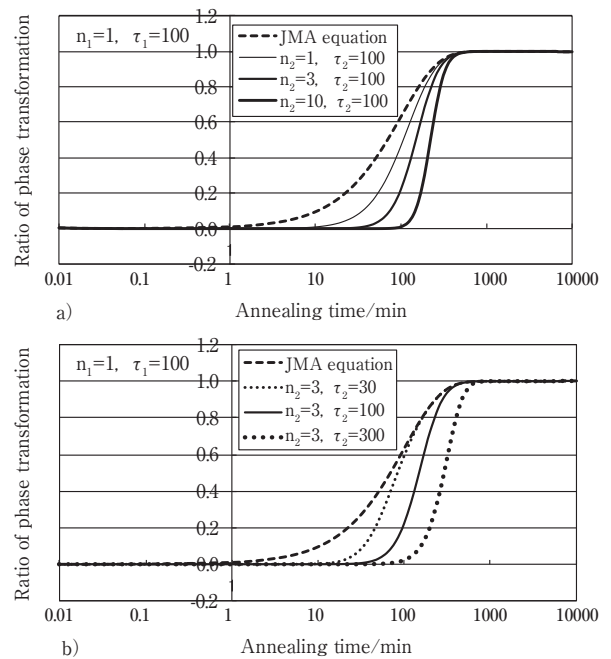


Fig. 3 Effect of parameters, n_2 and τ_2 on the curve of the new rate equation (Yamamoto's equation) compared with JMA equation in the case of $n_1=1$ and $\tau_1=100$.

の変化を、b) は同様に $n_2 = 3$ と固定し、 τ_2 を 30, 100, 300 と変えた場合の相変態の割合の変化を示す。 n_2 が大きくなると反応の開始時間が遅くなることわかる。これは新相粒子の生成するサイトが複数の反応により減少することを意味する。一方、 τ_2 が大きくなると、反応全体が平行移動して長時間側にシフトする。従来、JMA 式だけでは表せなかった反応も、山本の式を用いることで反応全体を表すことができる。山本の式では粒子数の項を含むために、同一の n_1 , τ_1 でも粒子数の項の n_2 , τ_2 を変動させることができ、特に反応初期の速度変化を解析することが可能になる。一方、JMA 式では n_1 , τ_1 を変動させない限り初期の速度変化を表すことができない。これは JMA 式が粒子数一定あるいは粒子生成速度一定といった仮定に起因している。測定データを (17) 式でカーブフィットさせて得られた各種のパラメータの値は反応のモデルを考察する上で重要となる。

2.2 拡散が一次元、二次元、三次元の場合の時定数

針状粒子が長さ方向に成長する場合や転位上に析出するような一次元拡散による成長の場合、円板状粒子が半径方向に成長する場合のような二次元拡散の場合も同様にして求め式 (15) の τ_1 を一般化すると、次式となる。

$$\tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{ \frac{k}{N_0} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \cdot \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right]^{\frac{n_1-1}{n_1}} \quad (18)$$

一次元拡散が支配的な場合は指数 $n_1 = 0.5$ で、二次元拡散が支配的な場合は指数 $n_1 = 1$ となる。三次元拡散が支配的な場合はすでに述べたように指数 $n_1 = 1.5$ となる。

$$\text{(一次元)} \quad \tau_1 = \frac{k^2}{DN_0^2} \cdot \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \quad (19)$$

$$\text{(二次元)} \quad \tau_1 = \frac{k}{DN_0} \quad (20)$$

$$\text{(三次元)} \quad \tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{ \frac{k}{N_0} \right\}^{\frac{2}{3}} \cdot \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

式 (19), (20), (21) の τ_1 に基づいて、固溶した不純物量 C_I や初期の粒子数 N_0 , すなわち析出サイト数の影響を調べることができる。指数 $n_1 = 0.5$ の場合は式 (19)

の一次元の場合に示すように母相の溶質原子濃度 C_I に比例し、反応の時定数 τ_1 が長くなる。すなわち回復や再結晶が遅くなることを意味する。指数 $n_1 = 1$ は式 (20) の二次元の場合で溶質原子濃度 C_I に無関係となり、 $n_1 = 1.5$ では式 (21) の τ_1 から溶質原子濃度 C_I の $1/3$ 乗で反比例する。また、いずれの指数の場合も初期の粒子数 N_0 には指数乗で反比例し、初期の粒子数が多いほうが時定数は小さくなる。すなわち反応は短時間で終了する。この粒子数は、析出するサイト数、即ち、格子欠陥の種類と密度に関係する。

さらに反応の時定数 τ_1 , τ_3 の温度依存性から活性化エネルギーを算出できる。拡散係数 $D = D_0 \exp(-E/k_B T)$ とすると、式 (18) に代入して、 $\log \tau_1$ と $1/T$ の相関図から線形近似で活性化エネルギー E を算出し、個々の不純物元素の影響が検討できる。 k_B はボルツマン定数である。

3. 実験方法

ラボの連続鋳造設備で造塊した 1050 鋳塊 (Fe: 0.29mass%, Si: 0.09mass%) を、不純物の固溶度を変化させるためにソーキング (均質化処理) なしと 600°C / 8 h 炉冷 (FC) と水冷 (WQ) の三種類のソーキング条件で行った。これらの鋳塊を、500°C に再加熱し 20 mm から 4 mm まで熱間圧延を行い 300°C で終了した熱間圧延材をソルトバスにて 290, 320, 350, 380°C で保持した。この熱処理を行なった試料について硬度、電気伝導度、ミクロ組織を調べた。硬度は板厚中心でピッカース硬度 (荷重 5 kg) 3 点測定し、その平均値を求めた。ミクロ組織もその板厚中央面を偏光顕微鏡で観察し再結晶過程を調べた。

4. 実験結果

Fig. 4, Fig. 5 は 350°C 焼鈍での硬度と電気伝導度の変化である。硬度変化からソーキングなし材が最も再結晶は遅く始まり、遅く終了していることがわかる。さらにソーキング 600°C からの冷却速度の影響は小さいことがわかった。電気伝導度の変化からは再結晶の開始とともに電気伝導度が大きく変化して固溶していた不純物原子が析出することがわかる。

Fig. 6 は板厚中央面の偏光顕微鏡写真である。ソーキングなし材は再結晶の開始が 350°C で約 30 分に対し、600°C ソーキング材は水冷、炉冷材いずれも約 6 分である。再結晶完了はソーキングなし材では 350°C で 3 時間、一方、600°C ソーキング材はいずれも 1 時間である。

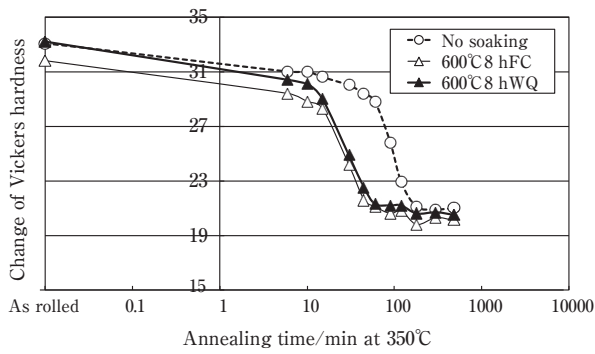


Fig. 4 Effect of soaking conditions on the change in Vickers hardness in 1050 aluminum annealed at 350°C.

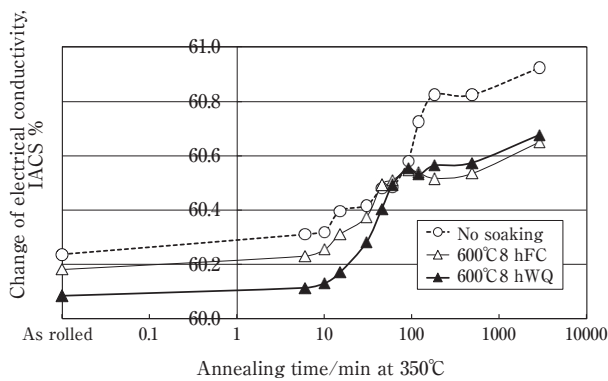


Fig. 5 Effect of soaking conditions on the change in the electrical conductivity in 1050 aluminum annealed at 350°C.

これは硬度や導電率の変化と対応している。またソーキングされた材料の結晶粒は炉冷、水冷にかかわらず再結晶完了後約100 μmで、ソーキングなし材約300 μmに比べ微細であった。

5. 速度論的解析結果

Fig. 4の硬度変化から、反応の開始と終了の差を1として反応開始からの硬度変化量 ΔVH を規格化して、Fig. 7にExperimental data (Exp. data)として示した。なお、焼鈍直後(0.01分)の硬度はAs rolled材と同じとして解析した。規格化された曲線を山本の速度式(17)でカーブフィッティングさせ最適なパラメータを求めた。硬度変化から全体の反応は一つ速度式だけでは表すことはできないことがわかり、想定される二つの反応、回復と再結晶反応の複合反応と考え次式で解析した。

$$\begin{aligned}
 y &= A \cdot y_1 + B \cdot y_2 \\
 &= A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{n_2} \right] \right\} \right] \right\} \\
 &\quad + B \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_4} \right)^{n_4} \right] \right\} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{22}$$

A, Bはそれぞれの反応の比率を表す。 $A + B = 1$ である。比較のためにJMA式も複合反応の場合を想定し

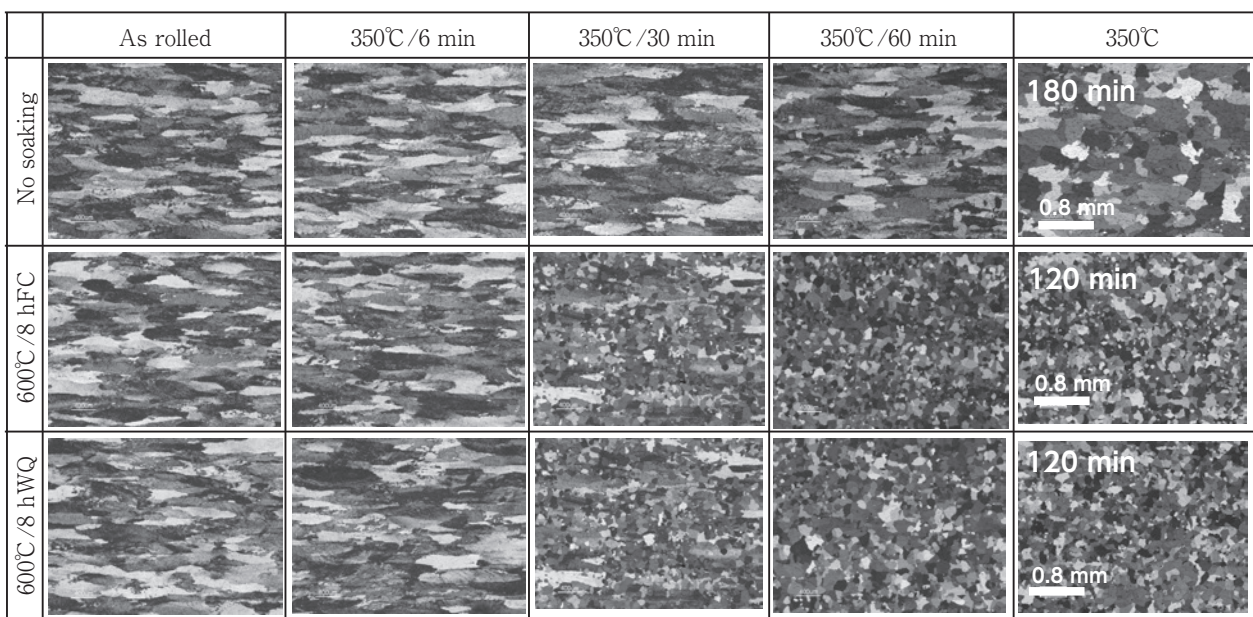


Fig. 6 Effect of soaking conditions on the change in the microstructures in the center plane (L-LT plane) of 1050 aluminum sheets annealed at 350°C.

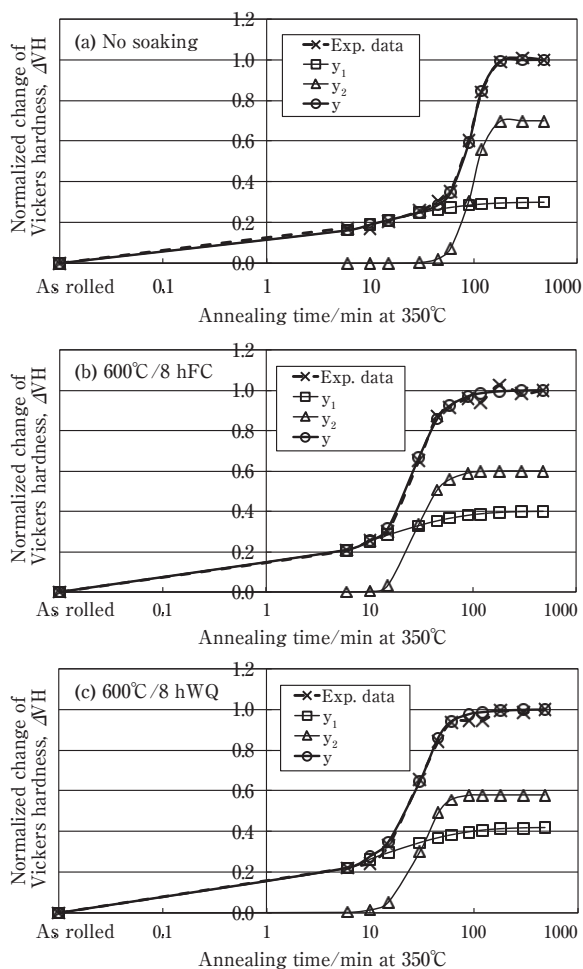


Fig. 7 Superimposition of the new rate equation on the experimental data, which is the normalized Vickers hardness, ΔVH .

次式で検討した。

$$y = A \cdot y_1 + B \cdot y_2$$

$$= A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \right] \right\} + B \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \right] \right\} \quad (23)$$

Fig. 7は、(a) ソーキングなし、(b) ソーキング600°C 8 h FCと(c) 600°C 8 h WQの場合の硬度変化 (Exp. Data) を式 (21) でカーブフィッティングさせた結果である。いずれも二つの反応の重ねあわせとして表すことができた。このときの得られたパラメータの値を Table 1に示す。最初の反応はすべて指数 $n_1 = 0.5$ で、二つ目の反応はすべて指数 $n_3 = 1$ となった。この結果は焼鈍温度を290°Cから380°Cまで変えても同じ値が得られた。ちなみにJMA式の二つ反応の和で表すことができるとして、式 (22) で解析した結果を Table 1にあわせて示した。JMA式では n_2 , n_4 , τ_2 , τ_4 は空欄にしている。指数 n_1 , n_3 に関してJMA式ではソーキング条件や焼鈍温度で一貫性のないことがわかる。指数は物理的に意味のある値なので、ソーキング条件や焼鈍温度が変わると指数が変わることは、それぞれの温度やソーキングで反応のモデルが変わってくることを意味する。このようなことは通常考えにくいのでJMA式で今回の反応を考察することはできないといえる。

Table 1 Values of parameters obtained by curve-fitting of the experimental data of Vickers hardness (normalized) using the new rate equation (Yamamoto's equation) and JMA equation.

Equation	Soaking	Annealing (°C)	A	n_1	τ_1	n_2	τ_2	B	n_3	τ_3	n_4	τ_4
JMA	No soaking	290	0.15	0.5	30	—	—	0.85	2	5500	—	—
		320	0.25	1.3	40	—	—	0.75	3	700	—	—
		350	0.3	0.5	10	—	—	0.7	3.5	105	—	—
		380	0.2	2	5	—	—	0.8	2.5	48	—	—
	600°C 8 hFC	290	0.25	0.5	50	—	—	0.75	2.7	1500	—	—
		320	0.17	1	10	—	—	0.83	2.5	190	—	—
		350	0.4	0.5	10	—	—	0.6	3	34	—	—
		380	0.25	0.5	1	—	—	0.68	5	10	—	—
	600°C 8 hWQ	290	0.22	0.4	10	—	—	0.78	2	1800	—	—
		320	0.31	1.3	45	—	—	0.69	3.5	260	—	—
		350	0.4	0.5	10	—	—	0.6	2.5	35	—	—
		380	0.25	0.5	1	—	—	0.75	3	13	—	—
Yamamoto	No soaking	290	0.17	0.5	80	5	60	0.83	1	6000	8	1300
		320	0.27	0.5	30	6	10	0.73	1	340	10	250
		350	0.3	0.5	10	2	1	0.7	1	15	4.5	100
		380	0.25	0.5	1	1.5	8	0.7	1	9	3	55
	600°C 8 hFC	290	0.3	0.5	100	10	40	0.7	1	1200	35	280
		320	0.27	0.5	10	5	15	0.73	1	150	20	45
		350	0.4	0.5	10	1	2	0.6	1	22	10	10
		380	0.12	0.5	1	1	1	0.82	1	4	5	5
	600°C 8 hWQ	290	0.3	0.5	100	5	20	0.7	1	1500	2.8	900
		320	0.3	0.5	16	5	15	0.7	1	38	2.8	360
		350	0.42	0.5	10	1	2	0.58	1	14	3	25
		380	0.13	0.5	1	1	1	0.87	1	8	2.6	6

6. 考察

6.1 電気伝導度の変化

硬度の変化を解析した結果、二つの反応の重ね合わせであることが明らかとなった。この二つの反応は、マイクロ組織Fig. 6と比較すると、回復過程と再結晶過程に対応することがわかる。Fig. 7の y_1 は回復過程に、 y_2 は再結晶過程に対応した硬度変化である。全体の硬度変化は y_1 と y_2 の和になっている。 y_1 および y_2 を表す山本の式のパラメータが物理的意味をもつのであれば同じパラメータで電気伝導度変化も表すことができる

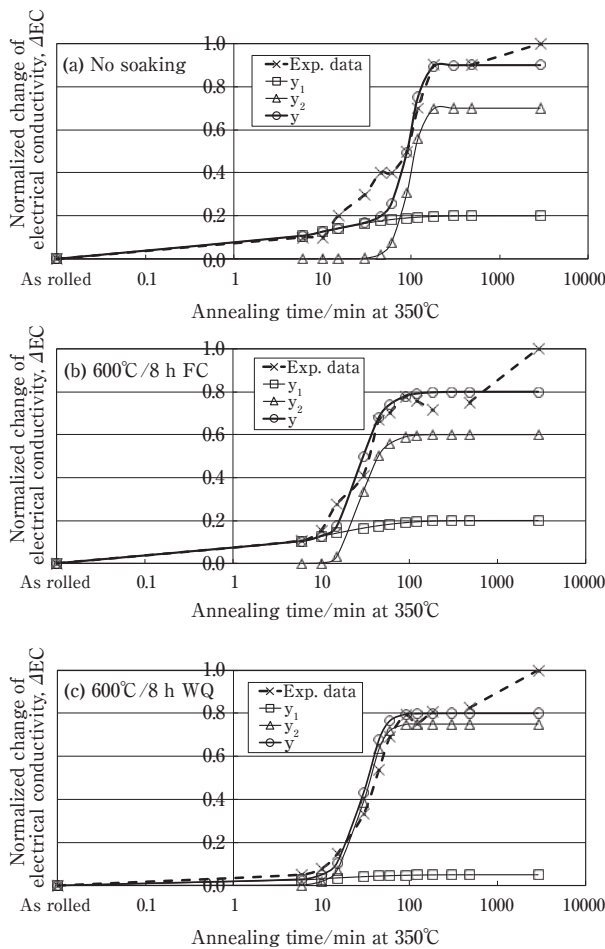


Fig. 8 Superimposition of the new rate equation on the experimental data, which is the normalized electrical conductivity, ΔEC using the values shown in Table 2, which are the same with Table 1 except for A and B.

Table 2 Values of parameters of new rate equation (Yamamoto's equation) applied to curve-fitting of the experimental data of electrical conductivity (normalized) in Fig. 8.

Equation	Soaking	Annealing (°C)	A	n_1	τ_1	n_2	τ_2	B	n_3	τ_3	n_4	τ_4
Yamamoto	No soaking	350	0.2	0.5	10	2	1	0.7	1	15	4.5	100
	600°C 8 h FC		0.2	0.5	10	1	2	0.6	1	22	10	10
	600°C 8 h WQ		0.05	0.5	10	1	2	0.75	1	14	3	25

と考えられる。それぞれの重みを表すパラメータ A, B は硬度と電気伝導度では異なるので変えて、規格化された電気伝導度の変化 ΔEC に重ね合わせた。その結果をFig. 8に示す。用いたパラメータをTable 2に示す。重みのパラメータ A, B以外はTable 1に示す値と同じである。電気伝導度もほぼ同じパラメータで表されることがわかる。硬度変化は格子欠陥の減少に対応し、電気伝導度は不純物の析出に対応する。これは回復・再結晶過程が格子欠陥上に不純物が析出することで進行することを意味する。なお、けい素や鉄の析出は硬度にあまり影響しないことはよく知られている。Table 2に示した電気伝導度でのA, B値は以下の理由で1にはならなかった。回復と再結晶の間で、600°C/8 h WQ以外は電気伝導度が増加し、また焼鈍の長時間側で、いずれのソーキング条件でも電気伝導度が急に増加している。回復と再結晶の間でFig. 1が示すようなけい素の粒子の凝集化が進行し、焼鈍長時間側では再結晶が完了し、Fig. 2に示すように結晶粒界にあった α -AlFeSiが粒内に移動し、固溶していた鉄やけい素が拡散して粒子の凝集化が進行したことに対応するものと考えられる。電気伝導度からは硬度変化からはわからなかった析出反応過程のあることがわかったが、この回復段階での凝集化は硬度に及ぼす影響は小さく、また焼鈍長時間については再結晶完了後なので今回の解析から省いた。凝集化を含めた電気伝導度での反応過程の解析は今後の課題としたい。

6.2 パラメータの物理的意味

6.2.1 指数 n

次にこれらのパラメータについて考察する。Table 1に示したように、山本の式では回復過程はすべて指数 $n_1 = 0.5$ で、再結晶過程はすべて $n_3 = 1$ で表わすことができた。これに対し、JMA式では、 n_1 はソーキング条件や焼鈍温度で0.5～2の範囲の値を示し、 n_3 も同様に2～5の範囲の値を示し一定にならない。山本が明らかにしたようにJMA式に粒子数の項が付加されたことによって n_1 や n_3 は一定の値となる。これは回復や再結晶を律速する不純物の析出反応は基本的に同じでソーキ

ング条件や焼鈍温度に依存しないことを意味する。

回復過程の指数 $n_1 = 0.5$ は、前述したように一次元拡散が支配的で転位パイプ拡散により転位上に不純物が析出する場合に相当する。回復過程は転位セルから亜結晶粒が形成される段階で、セル境界は転位で構成されているので、 $n_1 = 0.5$ はほぼ妥当な値と考えられる。この反応は再結晶が開始しても、転位を含む亜結晶粒界が残存しているので進行する。一方、再結晶過程の指数 $n_3 = 1$ は二次元拡散が支配的で円板状粒子が半径方向で成長する場合に相当する。再結晶過程は亜結晶粒から再結晶粒が形成される段階で、亜粒界面に沿った二次元拡散により析出が生じると考えられる。亜結晶粒界面上に偏析した鉄やけい素が最新の電子顕微鏡で確認されている⁷⁾。なお、初期の亜結晶粒は転位芯で構成されているとも言われているので、回復初期段階での不純物の析出に亜結晶粒界も一部関係している可能性もあるが、けい素リングのサイズから考えるとセルサイズに近いので、本論文ではセル境界と考えた。

6.2.2 時定数 τ

指数 $n_1 = 0.5$ の場合、時定数 τ_1 は式(19)で表され、析出サイトの数 N_0^2 に反比例し、溶質原子濃度に比例することがわかる。Table 1から山本の式で解析した τ_1 はソーキング条件では大差ないことがわかる。これはFig. 5の析出量から推定した固溶量は若干の差はあるものの、ソーキング条件で大差ないことと、けい素の析出サイトになる転位セルの形成量も大差がないことと関係している。回復段階の反応速度はソーキング条件の影響をあまり受けないものと考えられる。

これに対し、再結晶の時定数 τ_3 はTable 1からソーキングなし材が特に低温焼鈍で大きい。ソーキング後の炉冷と水冷では時定数はほとんど差がない。式(20)の二次元の場合からわかるように、 τ_3 は濃度に依存せず、核生成サイトの数 N_0 に依存している。すなわち、 N_0 が少ないほど時定数は大きくなる。ソーキングなし材は鉄やけい素の濃度分布が不均一で、铸造時の結晶粒界近傍に多く存在しているが、ソーキングされた材料は鉄やけい素の濃度分布が均一となり、その結果、ソーキング、熱間圧延での予備加熱や圧延中にも多くの析出が結晶粒内に生じる。このため、マトリックスの固溶度が低下し、特に第二相粒子近傍では固溶度が減少して亜結晶粒が形成されやすくなり、回復再結晶が促進されると考えられる。このことはすでに著者は7475合金で明らかにしている²¹⁾。ソーキング材は亜結晶粒界が形成されやすく、亜結晶粒界上に鉄やけい素が析出することでマトリックスの固溶度が低下し、再

結晶速度を速めていると考えられる。

粒子項のパラメータで回復過程に関与する n_2 、 τ_2 に関しては、ソーキング材の350℃以上では値はほぼ一定であるが、320℃以下の低温焼鈍では指数 n_2 も5~10、 τ_2 が10~60と大きな値を示す。ソーキングなし材もほぼ同様である。これはアルミニウムや不純物の拡散係数に依存して不純物が析出すべきセルの形成が低温ほど遅いためと考えられる。再結晶過程に関与する τ_4 、 n_4 に関しては、これも高温の焼鈍ではその変動が小さいが、低温焼鈍では変動が大きい。これも低温ほど拡散係数が小さく、亜結晶粒界が各種の格子欠陥、元の結晶粒界、転位セル、第二相粒子界面などの複合反応によって形成されるため亜結晶粒界の形成が遅くなることが考えられる¹⁷⁾。これらの値の詳細な検討は今後の課題である。

6.2.3 反応の活性化エネルギー

次に、反応の時定数から活性化エネルギーを算出し、不純物の影響を考察する。回復過程と再結晶過程について、各ソーキング条件について、時定数 τ_1 の温度依存性から活性化エネルギーを求めた。回復過程の活性化エネルギーは62.0 kJ/molで、再結晶過程は86.7 kJ/molであった。純アルミニウムの不純物元素としてはけい素と鉄であり、アルミニウム中におけるけい素、鉄の拡散の活性化エネルギーは、平野によるとけい素は約124~136 kJ/mol、鉄は135~258 kJ/mol²²⁾、藤川らによるとけい素は136, 123 kJ/mol、鉄は221, 258 kJ/molである²³⁾。これらはいずれも格子拡散の活性化エネルギーで転位パイプ拡散や粒界拡散の活性化エネルギーは格子拡散より小さく、このため拡散係数も大きくなることがいわれている^{22), 23)}。Table 3に示すように今回の得られた活性化エネルギーは格子拡散の活性化エネルギーに比べ1/3~1/2であり²⁴⁾、転位パイプ拡散や粒界拡散に概ね一致しているものと考えられる。反応温度から判断して回復領域ではけい素が、再結晶領域ではけい素と鉄の拡散が関与している。活性化エネルギーから判断すると再結晶速度には主としてけい素より活性化エネルギーの大きい鉄の拡散が律速していると考えられる。回復・再結晶に伴い、硬度

Table 3 Activation energies of recovery and recrystallization processes obtained from the linear approximation of the plots between $\log \tau$ and $1/T$.

Process	Linear approximation ($\log \tau - 1/T$)				Activation energy E (kJ/mol)
	No soaking	600°C 8hFC	600°C 8hWQ	Average	
Recovery	7502	7346	7570	7473	62.0
Recrystallization	12147	10133	9040	10440	86.7

が低下していくのは転位セルや亜結晶粒界、再結晶粒界などの格子欠陥上にけい素や鉄が析出することにより格子欠陥が消滅することと考えられる。

7. 結 言

- (1) 純アルミニウムの回復・再結晶の焼鈍過程での硬度変化に関し、粒子数の項が付加された新しい反応速度式で表すことが可能であることがわかった。全体の反応は、回復の段階と再結晶の段階に分けることができ、それぞれの重ね合わせの複合反応として次式で記述できた。

$$y = A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{n_2} \right] \right\} \right] \right\} + B \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_4} \right)^{n_4} \right] \right\} \right] \right\}$$

焼鈍温度やソーキング条件が変わっても、指数 n_1 , n_3 は同じ値を有する速度式となる。

- (2) 回復の段階の硬度変化は、転位セル境界への主にけい素の析出が生じて回復過程を律速している。一方、再結晶の段階の硬度変化は、主として亜結晶粒界へのけい素と鉄、中でも鉄の亜粒界面への析出が再結晶過程を律速していることがわかった。回復・再結晶での硬度低下は不純物の格子欠陥への析出による格子欠陥の減少が原因である。
- (3) ソーキングの有無は、回復速度にはあまり影響しないが、再結晶速度には影響を及ぼし、ソーキング材の方が速い。ソーキング材では亜結晶粒が生成しやすいため、この粒界に鉄やけい素が析出して速度を速めていると考えられた。

謝 辞

本論文執筆にあたり、有益なコメントを頂いた元京都大学山本悟博士に謝意を表します。

- 1) Y. Ohno and H. Nakamura: Aluminium, **53** (1977), 539-542.
- 2) 山本 悟, 水野正隆, 切畑敦詞: 日本金属学会誌, **56** (1992), 142-147.
- 3) 山本 悟, 切畑敦詞, 水野正隆: 日本金属学会誌, **56** (1992), 757-763.
- 4) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, **39** (1989), 184-189.
- 5) 吉田英雄, 森山 勉, 土田 信: 日本金属学会報, **29** (1990), 309.
- 6) 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 179.
- 7) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 279-284.
- 8) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 住友軽金属技報, **30** (1989), 1-7.
- 9) 東海林了, 藤倉潮三: 古河電工時報, **84** (1989), 116-121.
- 10) J. Burke: 金属相変態速度論入門, 平野賢一, 堀 仁訳, 共立出版, (1972).
- 11) J. W. Christian: The theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon Press, (1965).
- 12) F. J. Humphreys and M. Hatherly: 再結晶と金属組織の制御, 改訂第2版, 小菅張弓訳, 静岡新聞社, (2005).
- 13) K. G. F. Janssens, D. Raabe, E. Kozeschnik, M. A. Miodownik and B. Nestler: Computational Materials Engineering, An Introduction to Microstructure Evolution, (2007).
- 14) 山本 悟: 新しい反応速度論の試み, 昭和堂, (1979).
- 15) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. ALME, **135** (1939), 416-458.
- 16) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7** (1939), 1103-1112; **8** (1940), 212-224; **9** (1941), 177-184.
- 17) 小岩昌宏: 日本金属学会報, **25** (1986), 640-648.
- 18) 山本 悟, 久保田耕平: 日本金属学会誌, **46** (1982), 917-924.
- 19) 久保田耕平, 山本 悟: 日本金属学会誌, **9** (1982), 908-916.
- 20) H. Yoshida and S. Yamamoto: Proceedings of the 12th ICAA, JILM, Yokohama, (2010), 1932-1937., Sumitomo Light Metal Technical Reports, **51** (2010), 25-31.
- 21) 吉田英雄: 軽金属, **41** (1991), 331-337.
- 22) 平野賢一: 軽金属, **29** (1979), 249-262.
- 23) H. Mehrer: 固体中の拡散, 藤川辰一郎訳, 丸善, (2012), 640.
- 24) P. G. Shewmon: 固体内の拡散, 笛木和雄, 北澤宏一訳, コロナ社, (1976).



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所



大久保 喜正 (Yoshimasa Ookubo)
(株)UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 生産技術室

Al-Mg-Si系合金の曲げ変形初期の亀裂発生および伝播に及ぼすマイクロボイドの影響*

山本 裕介 **, 浅野 峰生 **, 吉田 英雄 ***, 小林 正和 ****, 戸田 裕之 *****

Effect of Micro-Voids on Crack Initiation and Propagation in Bending Deformation of Al-Mg-Si Alloy Sheets*

Yusuke Yamamoto**, Mineo Asano**, Hideo Yoshida***, Masakazu Kobayashi**** and Hiroyuki Toda*****

The crack initiation and the propagation during bending have been considered to be affected by second phase particles with micro-voids and a shear-band. However, the effect of second phase particle distribution on formation of micro-voids, and the effect of micro-voids on crack initiation and propagation during bending have not been fully investigated. In this study, the effect of second phase particle distribution on the formation of micro-voids, and the effect of the micro-voids on crack initiation and the propagation during bending were investigated by using the largest synchrotron radiation facility "SPring-8" and FE-SEM/EBSD. With increasing the bending ratio, micro-voids were increased around the coarse particles nearby the outer surface. In particular, coarse micro-voids were formed around the coarse particles with high aspect ratio on the shear-bands. At a large cracking part, the coarse micro-void was observed at the outmost layer section as a crack initiation site, and coarse micro-voids and a sheared fracture surface were observed at a crack propagation site. At a small cracking part with no propagation, cube orientation grains were located under the small crack. It was considered that these cube orientation grains inhibited the formation of the shear-bands, therefore propagation of cracks did not occur at the small cracking area.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, bending, micro-void, second phase particle, crack propagation, X-ray tomography

1. 緒言

近年、CO₂排出量削減の観点から自動車の軽量化を目的として、自動車ボディパネル等へのアルミニウム合金板の適用が拡大している。自動車ボディパネル用アルミニウム合金板材として、主にAl-Mg系合金およびAl-Mg-Si系合金が使用されており、プレス成形時にストレッチャーストレインマークが発生しないこと、

塗装焼付硬化性を有することなどから、Al-Mg-Si系合金のT4調質材が主流となっている。フードやドア等のアウターパネルは、縁でインナーパネルをかしめる曲げ加工（ヘミング）を行うが、Al-Mg-Si系合金のT4調質材は室温時効の進行に伴って曲げ加工性が低下し、曲げ加工時に割れが発生し易くなる¹⁾。そのため、曲げ加工性の改善が強く望まれており、曲げ割れ発生メカニズムの解明に向けた研究がなされてきた^{2)~6)}。浅

* 本稿の主要部分は、軽金属, **63** (2013), 452-457に掲載

The main part of this paper has been published in Journal of Japan Institute of Light Metals, **64** (2013), 452-457.

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第三部

No. 3 Development, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 技術開発研究所

Research & Development Division, UACJ Corporation

**** 豊橋技術科学大学機械工学系

Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology

***** 九州大学工学研究院機械工学部門

Department of Mechanical Engineering, Kyushu University

野らは、Al-Mg-Si系合金板において、曲げ加工によるせん断帯の形成と全第2相粒子数 ($2\ \mu\text{m}$ 以上) が共に多い場合、曲げ加工性が低下することを報告しており、以下の曲げ割れメカニズムを提案している²⁾。

- ①曲げ加工度の増加に伴って、第2相粒子周りでのマイクロボイドの形成が進行
- ②曲げ加工度の増加に伴って、せん断帯の形成が進行
- ③せん断帯とマイクロボイドに沿って割れが伝播

曲げ加工中に形成されたマイクロボイドの形成状態の観察は、一般的に樹脂埋め、研磨された試料を用いた光学顕微鏡観察もしくは走査型電子顕微鏡観察により行う。しかし、前述の方法では数 μm 以下のマイクロボイドの形成状態を正確に捉えることが非常に難しいため、マイクロボイドの形成状態に及ぼす第2相粒子分布の影響や曲げ割れ初期の亀裂発生に及ぼすマイクロボイドの影響は十分には明らかにされておらず、推測の域を脱していない。近年、大型放射光施設を利用した3D/4D観察技術の発展に伴い、 $1\ \mu\text{m}$ 程度のマイクロボイドの観察が実現可能となってきた^{7), 8)}。そこで、本研究では、SPring-8を利用したX線CT観察を行った後、同一試料にてSEM観察を行い、マイクロボイドの形成状態に及ぼす第2相粒子の影響を調査した。その結果を基に、曲げ割れ初期の亀裂発生に及ぼすマイクロボイドの影響について考察した。

2. 実験方法

Table 1に示す化学成分を有するAl-Mg-Si系合金鋳塊を均質化処理、熱間圧延、冷間圧延、溶体化処理により $0.9\ \text{mm}$ のT4板材とした。曲げ試験は、圧延方向に対して 0° 方向の押曲げ法(JIS Z2248)により、内側曲げ半径 $0\ \text{mm}$ の 180° 曲げ試験(密着曲げ試験)を行った。曲げ試験片の外観および模式図を**Fig. 1**に示す。**Fig. 1 (b)**に示すように曲げ試験片の先端から1辺約 $2\ \text{mm}$ の棒状試料を切り出し、大型放射光施設SPring-8のBL20XUにおいて、マイクロボイドおよびAl-Fe-Si系粒子の観察を行った。**Fig. 2**に示すようにサンプルをセッティングし、透過X線を可視光に変換した後、レンズで拡大してから可視光の強度を検出した。これにより、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の微小なマイクロボイドやAl-Fe-Si系粒子を観察することができる。CT断層像から特徴

Table 1 Chemical compositions of specimens. (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zr	Ti	Al
1.0	0.17	0.02	0.07	0.52	Tr.	0.19	0.02	Bal.

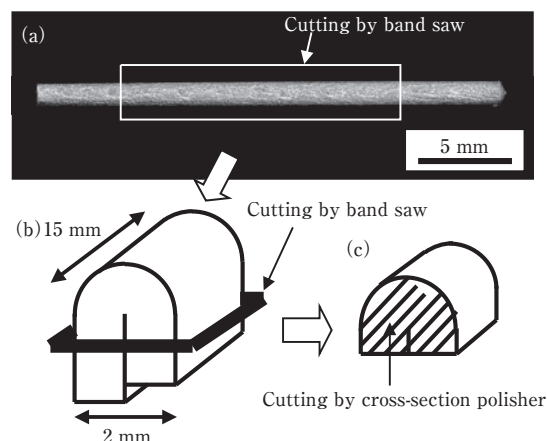


Fig. 1 Appearance and schematic diagrams of a bending test sample.

- (a) Appearance of the sample surface.
- (b) and (c) Schematic diagram for sample preparation.
- (b) For tomography measurement.
- (c) For SEM observation.

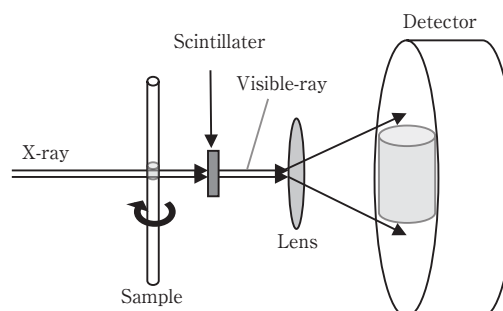


Fig. 2 Schematic diagram of a sample setting for the tomography measurement.

的な断面を選択し、該当断面が得られるよう、**Fig. 1 (c)**に示すようにクロスセクションポリッシャー (CP) を用いてArイオンにより切断した。この切断面において、SEM観察およびEBSD解析を行った。

3. 試験結果および考察

3.1 ミクロボイドの形成

Fig. 3に曲げ試験片先端部の3次元再構成像およびCT断層像を示す。板厚内部まで伝播した割れ(fracture)、局所的なくびれ(localized necking)や微小な割れ(crack)、曲げ加工部外面に現れた変形帯が観察された。A-A断面におけるCT断層像は、厚さ $5\ \mu\text{m}$ を重ね合わせた像であり、黒点がマイクロボイドである。マイクロボイドは、表層近傍で顕著に形成されており、**Fig. 3 (b)**中に矢印で示すように特に局所くびれ領域の延長上で粗大なマイクロボイドが形成されていた。詳細は後述するが、局所くびれ領域の延長上ではせん断帯

が形成されており、せん断帯上でマイクロボイドの形成が顕著であった。

また、マイクロボイドの板厚方向の分布に着目すると、マイクロボイドは表層近傍で多く、板厚1/4部で減少した後、板厚中心部で再度増加した。Fig. 4に曲げ部の全板厚における反射電子像を示す。EDS分析の結果、黒点がマイクロボイド、白点がAl-Fe-Si系粒子であった。Fig. 3に示したCT断層像と同様に、マイクロボイドは表層近傍で多く、板厚1/4部で減少した後、板厚中心部で再度増加した。さらに板厚3/4部から内側表層部(内側曲げ部)にかけて、マイクロボイドはほとんど観察されなかった。このようなマイクロボイドの分布状態から、板厚中心部で形成されたマイクロボイドは、曲げ加工の歪分布が主原因ではなく、鋳造時に形成されたマイクロボイドが圧延後も残存していたものと考えられる。しかし、板厚中心部のマイクロボイドは曲げ割れの発生には直接影響しないため、形成原因の詳細については今後の研究課題とした。

Fig. 4中のX領域、Y領域においてAl-Fe-Si系粒子とマイクロボイドの粒度分布を画像解析により計測した。その結果をFig. 5に示す。Al-Fe-Si系粒子について、X領域よりもY領域の方が2 μm 以下の粒子数が多かった。一方、マイクロボイドについて、X領域よりもY領

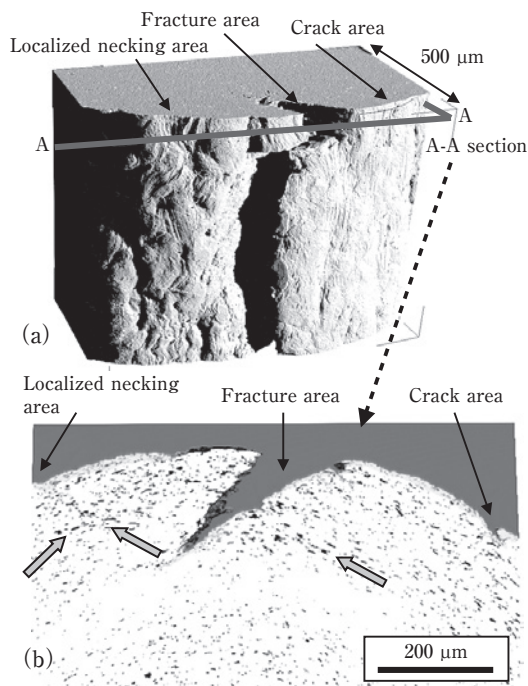


Fig. 3 3D perspective views and 3D rendered tomographic volumes of the bending test sample.
(a) Perspective views.
(b) Rendered tomographic volumes.
Black points are micro-voids.

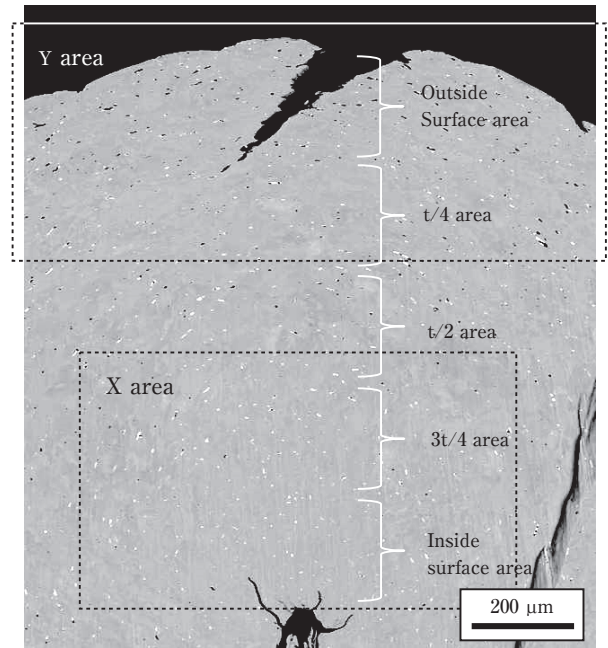


Fig. 4 SEM image of the bending test sample through the gauge.

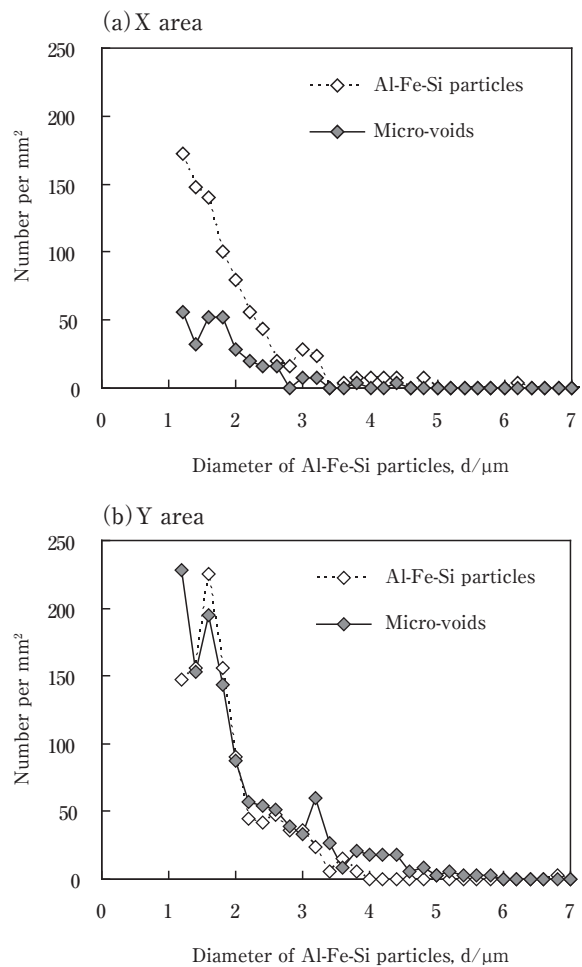


Fig. 5 Relation with histogram of Al-Fe-Si particles and histogram of micro-voids.
(a) X area in Fig. 4. (b) Y area in Fig. 4.

域の方が3 μm 以下のポイド数が多く、Al-Fe-Si系粒子とマイクロポイドの粒度分布が近い値を示した。このことから、曲げ加工部の外側領域(引張変形領域)におけるマイクロポイドの形成は、Al-Fe-Si系粒子の粒度分布が影響を及ぼしていると推測される。

Fig. 6にFig. 3中の局所くびれ領域の反射電子像を示す。マイクロポイドの両端もしくは片側の端部にAl-Fe-Si系粒子が存在している様子が多く観察された。以上のことから、曲げ加工度の増加に伴い、①Al-Fe-Si系粒子が割れ、その隙間にマイクロポイドが形成された、もしくは②Al-Fe-Si系粒子と母相の界面が剥離し、剥離面でマイクロポイドが形成されたと考えられる。ここで、複数のCT断層像を用いてAl-Fe-Si系粒子とマイクロポイドの形成状態を確認したが、両端にAl-Fe-Si系粒子が存在するマイクロポイドが多く見られたこと、マイクロポイドの形成を伴わない粗大なAl-Fe-Si系粒子も存在することから、①の機構が優位であると考えられる。このほか、③元々材料中に存在したマイクロポイドが曲げ加工度の増加に伴って大きくなる、④Mg₂Siまたはシリコン粒子に関連してマイクロポイドが形成されるケースも考えられる。これらの点を確認するためには、アルミニウムとX線吸収係数の差が小さいMg₂Siおよびシリコンに関して回折を利用したトモグラフィ⁹⁾を行うなど、より精度の高い測定を行うことが必要であり、今後の課題としたい。

Fig. 7に局所くびれ領域のEBSD解析結果を示す。方位差15°以上の大角領域を黒線で示し、CI値(同定された方位の信頼値、最大値は1)0.1以下の領域は黒点で表示した。理想方位から20°以内のCube方位粒はグレーで表示した。CI値が0.1以下となるケースは、歪が局在化している、測定点に疵や異物、第2相粒子が存在していると考えられるが、矢印部のように带状かつ断

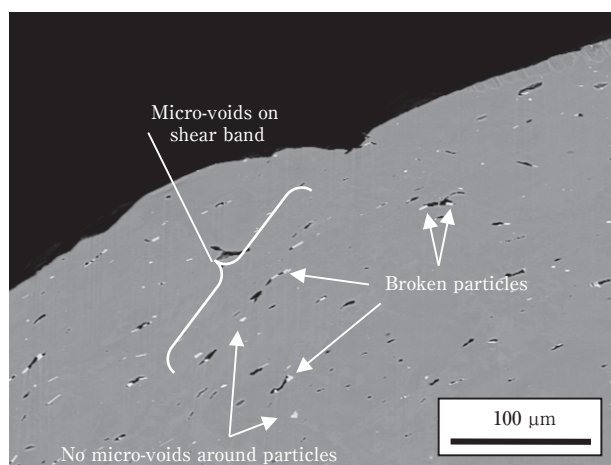


Fig. 6 SEM image of the localized necking area.

続的に存在している場合、歪が局在化している部分、すなわち、せん断帯が形成されている部分と考えられる。Fig. 3およびFig. 6に見られるようにせん断帯上でマイクロポイドが顕著に形成されていることから、せん断帯上ではAl-Fe-Si系粒子の内部応力が上昇しやすく、粒子の割れに伴うマイクロポイドの形成が顕著であった

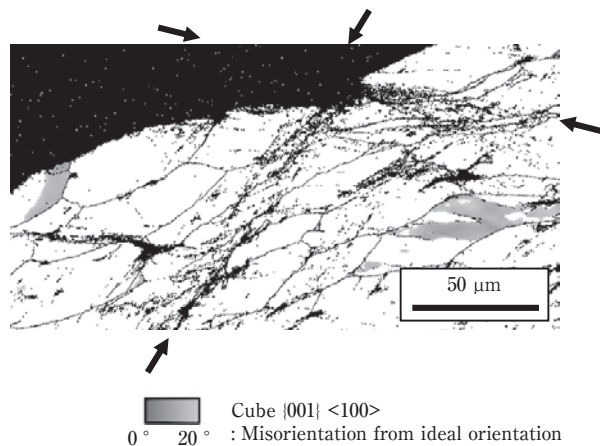


Fig. 7 Crystal orientation map at the localized necking area. Black lines are large angle grain boundaries >15°. Black area is the area of CI value < 0.1.

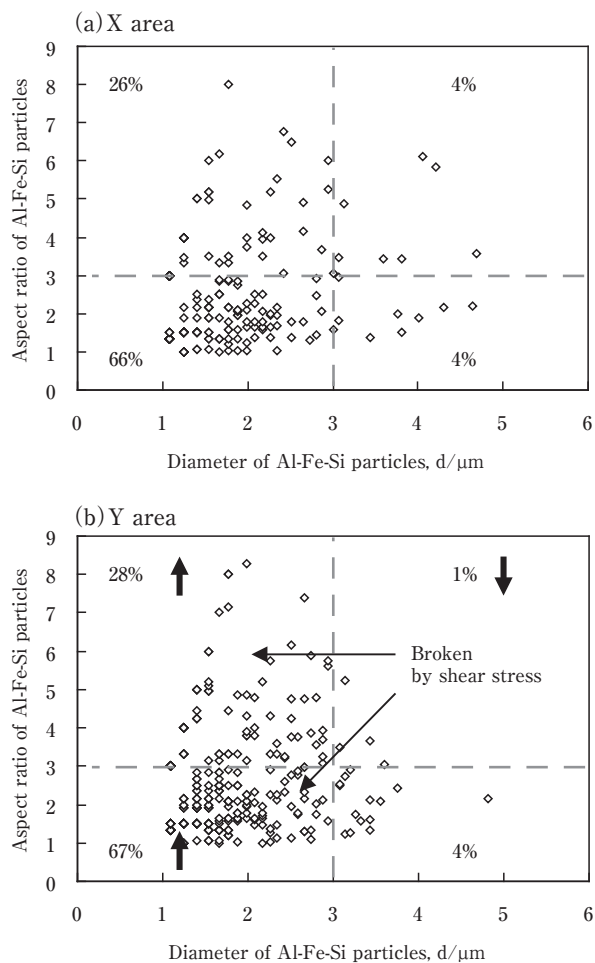


Fig. 8 Scatter diagram of Al-Fe-Si particles. (a) X area in Fig. 4. (b) Y area in Fig. 4.

と考えられる。このように粒子の割れに伴ってマイクロボイドが形成されるのであれば、粒子のサイズだけでなく形状によっても、マイクロボイドの形成され易さに変化すると考えられる。

Fig. 8にAl-Fe-Si系粒子のサイズとアスペクト比と粒径(円相当直径)の関係を示す。Fig. 4中X領域のAl-Fe-Si系粒子は曲げ加工度の増加に伴う割れがほとんど起こっていない。この部分では、円相当直径が3 μm 以下かつアスペクト比3以下の粒子が66%存在するが、円相当直径が3 μm 以上かつアスペクト比3以上の粒子も4%存在する。一方、外側表層部(Fig. 4中Y領域)では、円相当直径が3 μm 以上かつアスペクト比3以上の粒子の割合のみが大幅に減少している。このことから、曲げ加工に伴う粒子の割れは粒子サイズが大きいだけでなく、アスペクト比が高いほど起こりやすいと考えられる。

3.2 曲げ割れ初期の亀裂発生およびその伝播

局所的なくびれ(localized necking)、板厚内部まで伝播した割れ(fracture)、微小な割れ(crack)が発生した各部位におけるSEM観察結果を基に割れの発生および伝播におけるマイクロボイドの役割については以下のように考えられる。

Fig. 6に示した局所くびれ領域のSEM観察結果において、局所くびれ領域の最表層近くで微小なマイクロボイドが形成され、外表面に露出しているが、割れは内部まで伝播しなかった。

Fig. 9に板厚内部まで割れが伝播した領域のSEM観

察結果を示す。最表層において、局所くびれが発生した痕跡および粗大なマイクロボイドが形成されていた痕跡が観察された。Fig. 10に板厚内部まで割れが伝播した領域の破面観察結果を示す。マイクロボイドの痕跡と思われる粒子状の空洞部とその下にせん断破面が観察された。せん断帯上に形成されたマイクロボイドとせん断帯に沿って割れが伝播したと考えられる。Fig. 10の一部でデンプル状の破面(延性破面)が観察されるが、せん断帯の形成されていない結晶粒が周囲の亀裂伝播応力より引きちぎられて形成されたと考えられる。以上のことから、板厚内部まで割れが伝播した領域では、局所くびれが発生した箇所の最表層近くで粗大なマイクロボイドが形成され、これが外表面に露出することで割れの発生起点になった。さらに、この起点から割れがせん断帯上に形成されたマイクロボイドに沿って板厚

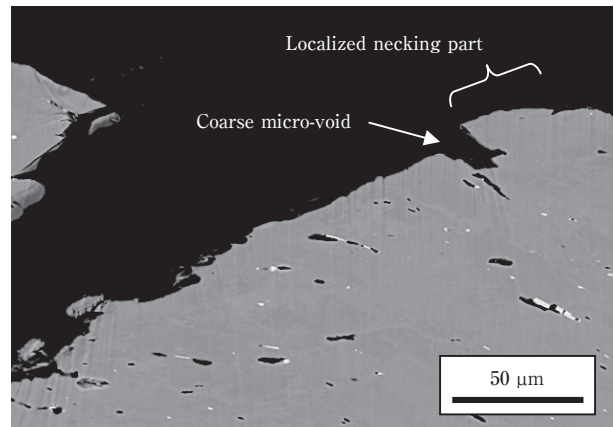


Fig. 9 SEM image of the fracture area.

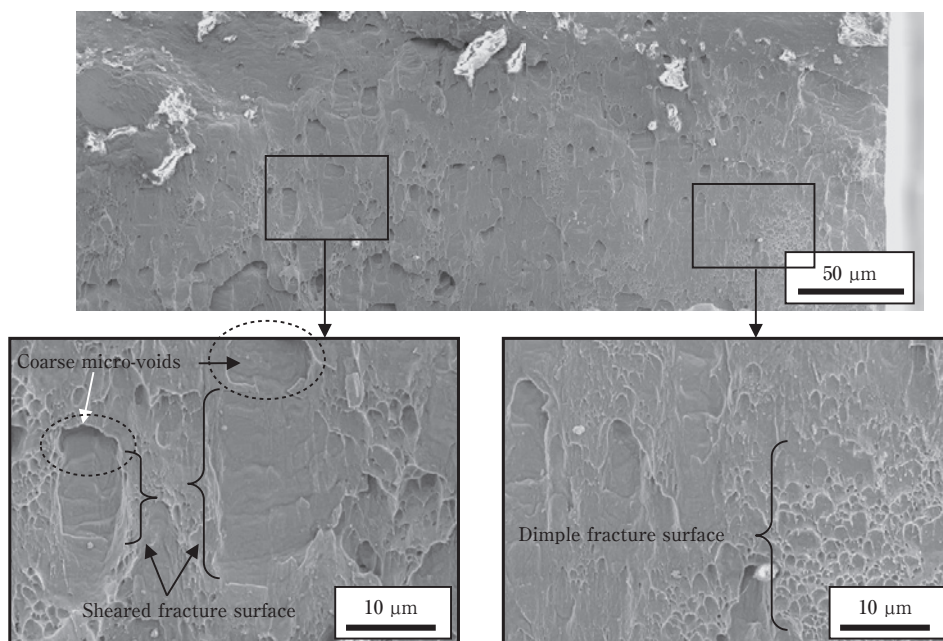


Fig. 10 Fracture surface morphology at the fracture area.

内部に伝播したと考えられる。

Fig. 11に微小割れ領域のSEM観察結果を示す。微小割れ領域では、最表層近くの粗大なマイクロボイドが外表面に露出し、微小割れが形成されていた。この部分では、局所くびれがほとんど発生しておらず、せん断帯の形成およびせん断帯上でのマイクロボイドの形成も顕著ではなかった。そのため、マイクロボイドとせん

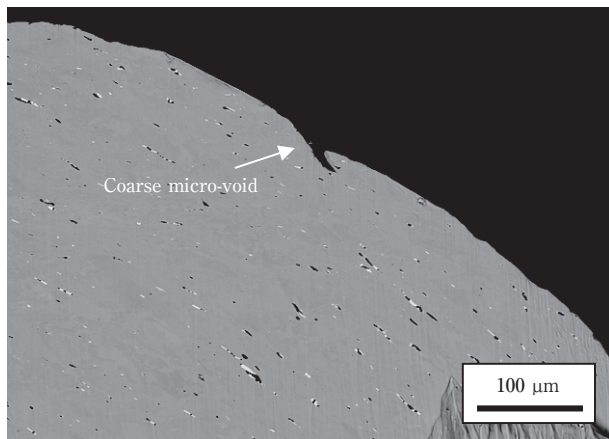


Fig. 11 SEM image of the crack area.

断帯に沿った割れが伝播し難く、板厚内部へ割れが伝播しなかったと考えられる。この領域において、せん断帯の形成が顕著でなかった理由については以下のように考えられる。

浅野⁵⁾らおよび竹田⁶⁾は曲げ加工性に及ぼす結晶方位の影響は大きく、特にCube方位は曲げ加工時にせん断帯が形成され難く、曲げ割れが発生し難い結晶方位

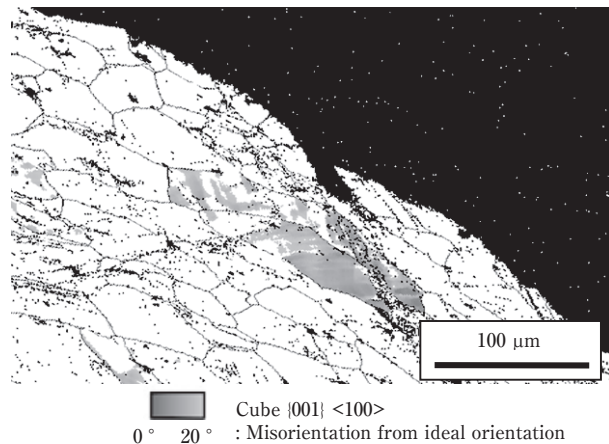


Fig. 12 Crystal orientation map at the crack area. Black lines are large angle grain boundaries $>15^\circ$. Black area is the area of CI value <0.1 .

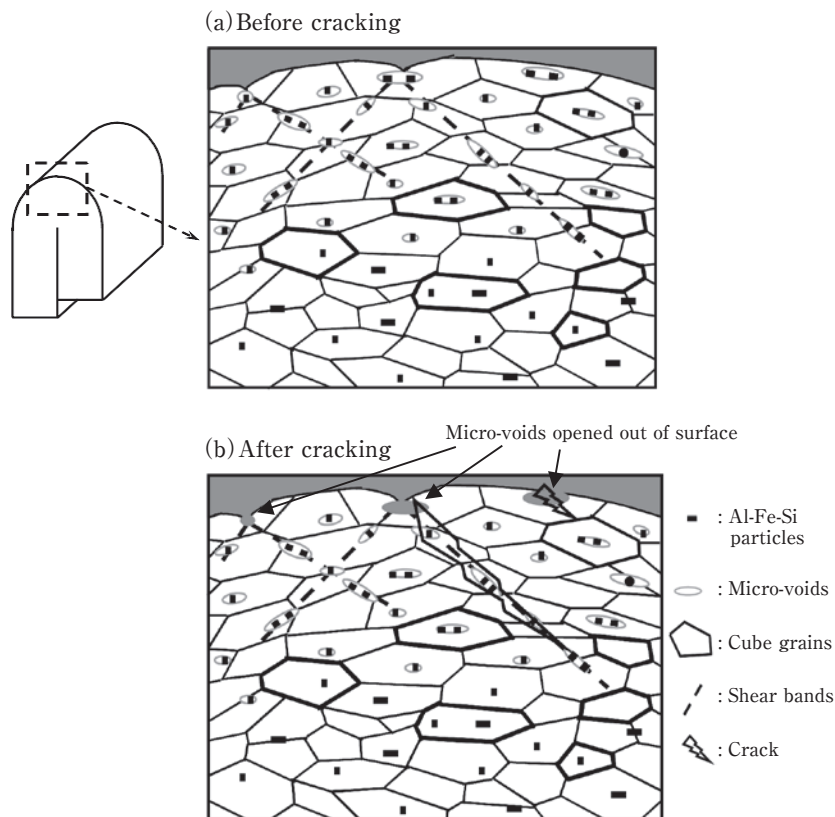


Fig. 13 Schematic diagrams showing cause of the crack by the bending process.
 (a) Before cracking.
 (b) After cracking.

であることを報告している。Fig. 11と同一視野にてEBSD解析を行った結果、Fig. 12に示すように、微小割れ領域の直下ではCube方位粒が存在していた。以上のことから、この領域では、せん断帯の形成が軽微であり、割れが伝播し難かったと考えられる。

3.3 曲げ割れ発生メカニズム

メカニズムの模式図をFig. 13に示す。3.1, 3.2で示した結果より、曲げ割れ発生メカニズムは以下のよう
に考えられる。

曲げ加工度の増加に伴い、

- ①変形量の大きい表層近傍でせん断帯が形成(最表面には局所的なくびれが生じる, Fig. 13(a))
- ②表層近傍で粗大な第2相粒子が割れ、マイクロボイドが形成(せん断帯上でより顕著に形成, Fig. 13(a))

さらに曲げ加工度が増加すると、

- ③最表層近くのマイクロボイドが外表面に露出し、割れの起点(crack)になる(Fig. 13(b))
- ④マイクロボイドの露出部に歪が局在化し、せん断帯上に形成されたマイクロボイドに沿って割れ(crack)が伝播(Fig. 13(b))

※ただし、割れの起点が形成された近傍にCube方位粒が存在した場合、せん断帯が形成され難いため割れが伝播し難い

Fig. 13に示した模式図は平面図(2D)として簡略化したものであり、実際の現象(3D)とは厳密には異なると思われる。特に、割れの発生と伝播に対しては、断面図の奥行き方向の平均情報が重要である。例えば割れの起点と伝播について、最表層近くの外表面に露出したマイクロボイドの分布状態と各方位の結晶粒の分布状態により、歪の局在化の程度が変化し、どの位置から割れが伝播するかが決まると考えられる。

本研究ではFig. 3に示したCT測定部全体の断層像を確認し、概ね上記のメカニズムに沿うことを確認しているが、客観的にメカニズムの裏づけをとるためには、曲げ加工の前、中、後において、同一視野のCT測定を行い、マイクロボイドとAl-Fe-Si系粒子の分布状態の変化を観察する必要がある、今後の課題としたい。

4. 結 言

樹脂埋め・研磨された曲げ試験片断面の観察では正確に把握できなかった曲げ割れに及ぼすマイクロボイドの影響について、SPring-8を用いたX線CT観察と試料調整方法を改善したSEM観察により、以下のことが明らかになった。

(1) ミクロボイドの形成

表層近傍のAl-Fe-Si系粒子が割れた隙間および周りにおいて、マイクロボイドが顕著に形成された。せん断帯上でより顕著にマイクロボイドが形成された。

(2) 曲げ割れ初期の亀裂発生およびその伝播

曲げ加工度の増加に伴って最表層近くに存在するマイクロボイドが外表面に露出し、割れの起点になる。この部分に歪が局在化し、せん断帯上のマイクロボイドに沿って割れが伝播する。ただし、マイクロボイドの露出部(割れの起点)の近傍にCube方位粒が存在する場合、せん断帯が形成され難いため、割れが伝播し難くなる。

謝 辞

本研究の一部は、(財)科学技術交流財団主催の研究会「X線トモグラフィーを利用した構造材料の信頼性向上」の調査・研究活動に関わるものであり、関係各位に御礼申し上げます。

また、SPring-8を用いたシンクロトロン放射光実験(研究成果番号:2011B1111)を行った公益財団法人高輝度光科学研究センターに心より感謝します。

参考文献

- 1) 浅野峰生, 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属学会第106回春期大会概要集, (2004), 5-6.
- 2) 浅野峰生, 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属, **52** (2002), 448-452.
- 3) 浅野峰生, 箕田 正, 他2名: 軽金属, **56** (2006), 371-375.
- 4) 日比野 旭, 村松俊樹, 佐賀 誠, 高田 健: 軽金属, **53** (2003), 534-541.
- 5) 浅野峰生, 伊川慎吾, 他2名: 軽金属学会第111回秋期大会概要集, (2006), 243-244.
- 6) 竹田博貴, 日比野 旭, 高田 健: 軽金属, **60** (2010), 231-236.
- 7) 戸田裕之, 小林正和, 鈴木芳生, 竹内晃久, 上杉健太郎: 顕微鏡, **44** (2009), 199-205.
- 8) H. Toda, K. Minami, K. Koyama, K. Ichitani, M. Kobayashi, K. Uesugi and Y. Suzuki: Acta Mater., **57** (2009), 4391-4403.
- 9) L. Qian, H. Toda, K. Uesugi, M. Kobayashi and T. Kobayashi: Physical Review Letters, **100**, No.11 (2008), 115505.



山本 裕介 (Yusuke Yamamoto)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



浅野 峰生 (Mineo Asano)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所



小林 正和 (Masakazu Kobayashi)
豊橋技術科学大学機械工学系



戸田 裕之 (Hiroyuki Toda)
九州大学工学研究院機械工学部門

Development of Single Skin Structures which Have an Isotropic High-bending Stiffness*

Masaya Takahashi**

Aluminum honeycomb panels have been used for various industrial applications because of their high-bending stiffness for weight. However, honeycomb panels are too expensive to use in mass production such as automobiles. In order to reduce the manufacturing cost of high-stiffness panels, I have developed single skin structures which are easy to make by sheet metal forming using aluminum sheets. This paper presents the method to create structure patterns which have an isotropic high-bending stiffness. Finite element analyses and experimental tests were conducted in order to investigate the bending behavior of the structures. As a result, it was shown that the developed single skin structures have a high-bending stiffness in any bending orientations and enable more than 50 percent of weight reduction in comparison to a flat sheet under the same bending stiffness conditions.

Keywords: *design, structure, high stiffness, bending stiffness*

1. Introduction

Aluminum honeycomb panels are recognized as lightweight panels with a high-bending stiffness and have been used for various industrial applications since around 1950¹⁾.

Weight reduction in all products is an important issue in order to build a sustainable society. In particular, the problem of automotive weight reduction is getting more important to improve fuel economy and driving performance. However, the manufacturing cost of honeycomb panels is very high. In order to use high-stiffness panels, such as honeycomb panels, in mass production, it is necessary to reduce the cost of these panels.

Corrugated sheets are used for other conventional high-stiffness panels. Corrugated sheets are commonly used as high-bending stiffness panels in mass production because their manufacturing costs are low. However, there is a problem that these sheets have an anisotropic bending stiffness. In order to solve this problem, I have developed new structure patterns which have an isotropic high-bending stiffness²⁾.

2. Creation of new high-stiffness structure

Aluminum honeycomb panels consist of two aluminum face sheets and an aluminum honeycomb core and adhesives.

The panels need to be heated in order to bond the face sheets to the core, therefore, the manufacturing cost of the honeycomb panels becomes high.

There are also other high-stiffness panels, corrugated sheets and dimpled sheets. These single skin structures are more suitable for mass production than honeycomb panels, because they are easy to be made by sheet metal forming with a low manufacturing cost.

Corrugated sheets are frequently used as high-stiffness panels in many applications. However, corrugated sheets have an extremely anisotropic bending stiffness, because the second moment of area of the sheet is very high in one direction and very low in the other direction.

Dimpled sheets are another inexpensive type of high-stiffness panels. The bending stiffness of dimpled sheets is about several times higher than that of the flat sheet in any in-plane orientations³⁾. There are

* The part of this paper was published in the proceedings of the 12th International Aluminum Conference (INALCO2013), Montreal, Canada, October, 21-25, 2013.

** No. 4 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

many concave-convex shapes of dimpled sheets. However, it has not been clarified which optimal concave-convex shapes can maximize the bending stiffness of the sheet.

There are always demands for improving the bending stiffness of a sheet at higher levels than ever before. In various machines and appliances as well as automobiles, there are demands for minimizing the weight of the material to reduce the material cost.

In order to make single skin structures which have a high-bending stiffness in all orientations, I have designed new structure shapes which have a high second moment of area in an arbitrary cross section. In this chapter, I present a method to create these shapes.

Fig. 1 shows a schematic corrugated sheet. The black part is a convex section and the white part is a concave section. **Fig. 2** shows the fundamental region of the schematic corrugated sheet. The fundamental region has an anisotropic bending stiffness. In order to create single skin structures, which have an isotropic high-bending stiffness, I designed a unit pattern using the fundamental region of the corrugated sheet. **Fig. 3** shows the unit pattern which

was created by rotating and copying the fundamental region at 90 degree intervals. The structure of the unit pattern could have a high second moment of area in the arbitrary cross sections.

Fig. 4 through **Fig. 6** show continuous patterns which are created by copying the unit pattern. The A-pattern is created by spreading the unit pattern, as shown Fig. 4. The B-pattern is created by putting the unit pattern in the line symmetry, as shown **Fig. 5**. The C-pattern is created by rotating the unit pattern at 90 degree intervals, as shown Fig. 6. Various patterns can be produced using the unit pattern. The concave-convex shapes of these patterns could have a high-bending stiffness in all in-plane orientations, because the arbitrary cross sections of these shapes have a high second moment of area.

3. Finite element analysis

I calculated the bending stiffness of the concave-convex shapes of these patterns using the finite element analysis of a cantilever structure in different bending orientations. **Fig. 7** shows the cantilevers of the A-pattern of which the bending orientations are

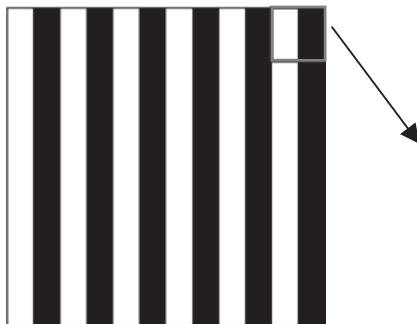


Fig. 1 Corrugated sheet.



Fig. 2 Fundamental region.

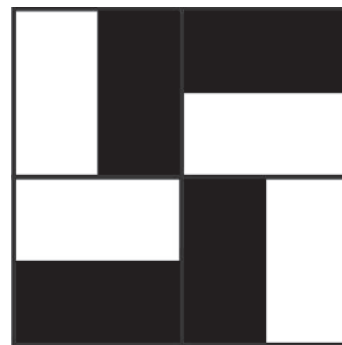


Fig. 3 Unit pattern for isotropic bending stiffness.

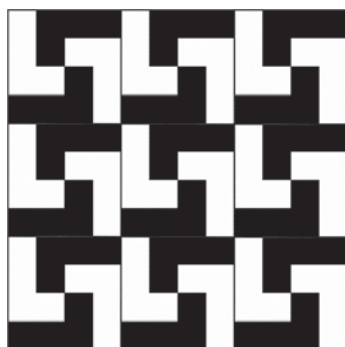


Fig. 4 A-pattern.

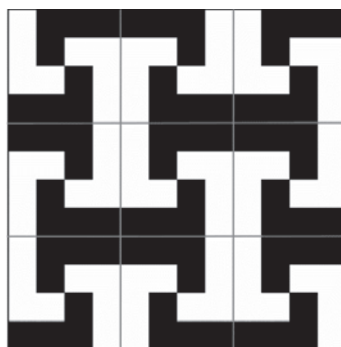


Fig. 5 B-pattern.

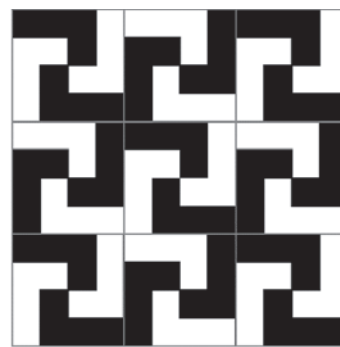


Fig. 6 C-pattern.

in the 0 and 45 degree directions. These sheet sizes are 120 mm long and 120 mm wide. Finite element analyses were performed in the cases when the bending orientations of the cantilever were changed in directions from 0 to 90 degrees in 15 degree intervals. In the finite element model of the cantilever, the one end of the sheet is fixed, and the other end of the sheet is free. The bending deflections D_f of the free end of the cantilever was calculated when the load F (1 N) was applied. The bending stiffness of the flat sheet S_f was calculated from the bending deflection D_f and the load F as shown in equation (1).

$$S_f = \frac{F}{D_f} \quad (1)$$

The bending stiffness of the concave-convex sheet S_c was calculated from the bending deflection D_c and the load F as shown in equation (2).

$$S_c = \frac{F}{D_c} \quad (2)$$

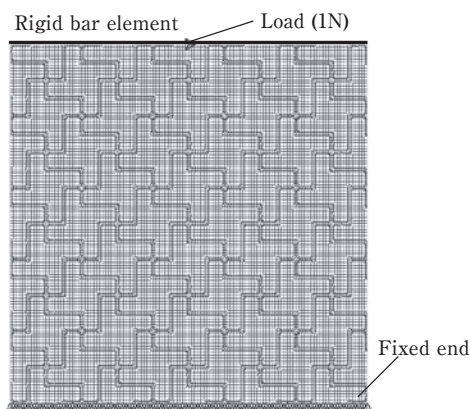
The relative bending stiffness R is defined in equation (3).

$$R = \frac{S_c}{S_f} = \frac{D_f}{D_c} \quad (3)$$

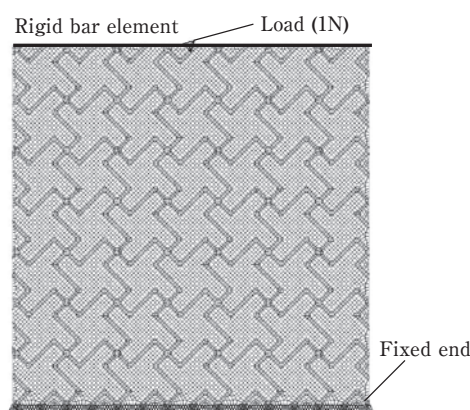
Fig. 8 shows the dimensions of the unit pattern. The depth of the concave-convex shapes h is 2.0 mm. The depth does not include the thickness of the sheet. The incline angle between the top surface and the side surface θ is 45 degrees. The length of each side of the unit pattern L is 24 mm. A concave-convex shape is formed by sheet metal forming using an aluminum alloy 3004-O sheet whose thickness before forming was 0.3 mm. The volume of the sheet is constant before and after forming. Based on the rate of increase in the surface area, the sheet thickness after forming is determined as follows: the thickness of the A-pattern is 0.265 mm, that of the B-pattern is 0.273 mm and that of the C-pattern is 0.264 mm. For simplicity, I did not consider the thickness distribution.

Fig. 9 shows the bending deflection of the A-pattern, the B-pattern, the C-pattern and the flat sheet with different bending orientations. **Fig. 10** shows the relative bending stiffness of the patterned structures and the flat sheet with different bending orientations. The relative bending stiffness of the A-pattern is 6.7 to 12.1, that of the B-pattern is 10.8 to 16.1 and that of the C-pattern is 8.6 to 9.2.

It turned out that the C-pattern has an extremely



(a) Bending orientation of 0 degrees



(b) Bending orientation of 45 degrees

Fig. 7 FE model of cantilever of A-pattern.

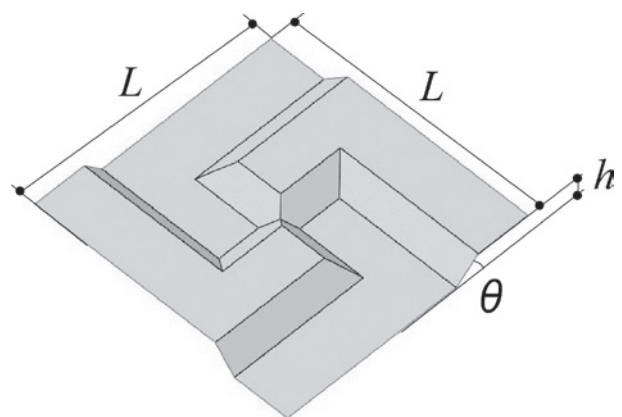


Fig. 8 Dimensions of the unit pattern.

isotropic bending stiffness and the B-pattern has the highest bending stiffness of the three patterns.

4. Approach to increase the bending stiffness

4.1 Creation of improved pattern

I conducted trials to further improve the bending stiffness of the B-pattern by increasing the depth of the concave-convex shape. The B-pattern is not suited to increase the depth of the concave-convex shape because the B-pattern has narrow ribs. Therefore, I changed the shape of the pattern from the B-pattern (Fig. 5) to the D-pattern (Fig. 11). The D-pattern has equal width ribs which are suited to increase the

depth of the concave-convex shape.

Finite element analyses of the cantilevers of the D-pattern were performed under the same conditions as the B-pattern in order to compare the difference in the bending stiffness between the D-pattern and the B-pattern. As a result, it was found that the bending stiffness of the D-pattern is almost equivalent to that of the B-pattern, as shown in Fig. 12.

4.2 Sheet metal forming simulation

The target depth of the D-pattern is 3.0 mm. The depth is 10 times as long as the thickness of the flat sheet before forming. One-step finite element analyses were performed using the concave-convex shape of the unit pattern to investigate the formability during the sheet metal forming. Fig. 13 shows the finite element model of the sheet metal forming. Only a translation in the vertical direction on the surface is allowed in the nodes of all four edges of the model.

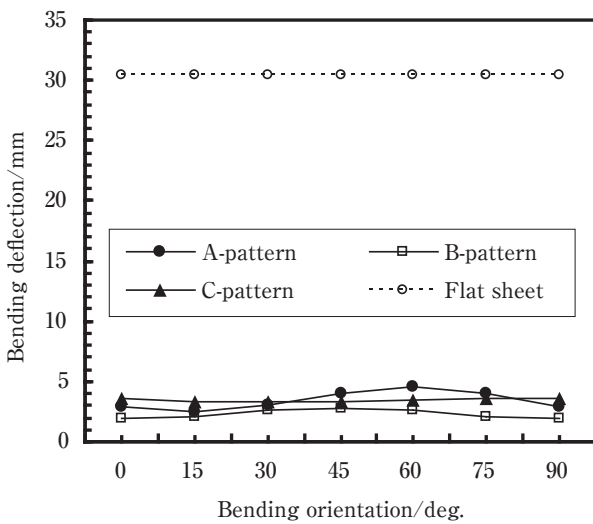


Fig. 9 Comparison of bending deflections between flat sheet and patterned structures.

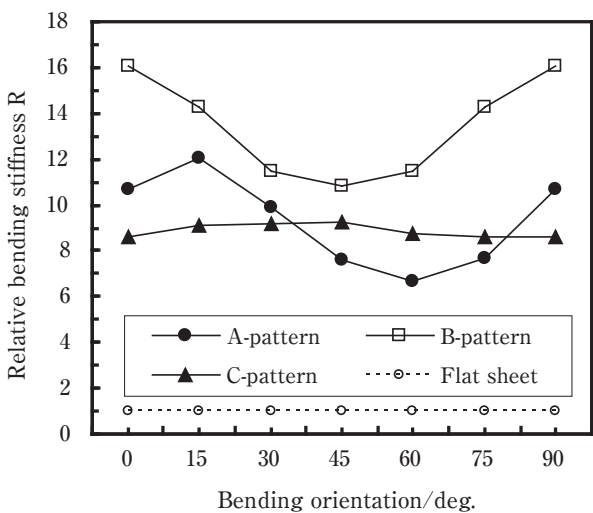


Fig. 10 Comparison of relative bending stiffnesses between the flat sheet and patterned structures.

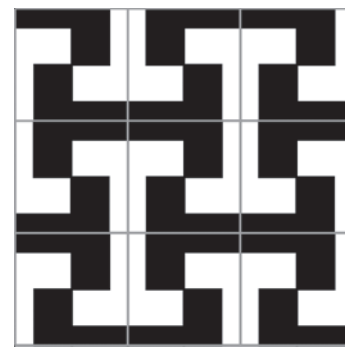


Fig. 11 D-pattern.

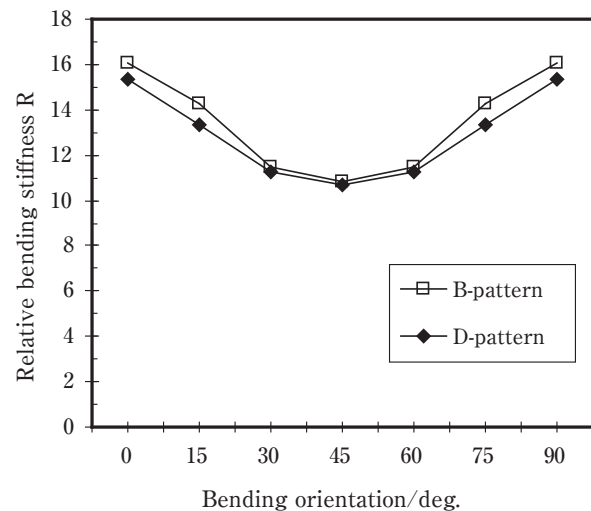


Fig. 12 Comparison of the relative bending stiffnesses between the B-pattern and the D-pattern whose depth are both 2.0 mm.

The stress-strain curve and the forming limit curve for the sheet metal forming are shown in **Fig. 14** and **Fig. 15**. Sheet metal forming simulations were conducted at 30, 45 and 60 degrees in the incline angle. As a result, it is clear that the incline angle of 30 degrees is suitable for the sheet metal forming, because a fracture could occur when the incline angles are 45 and 60 degrees, as shown in **Fig. 16**.

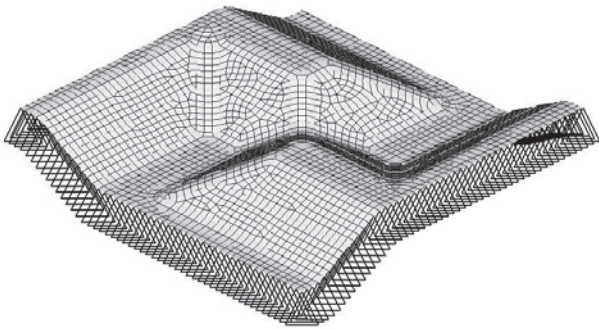


Fig. 13 Finite element model for sheet metal forming.

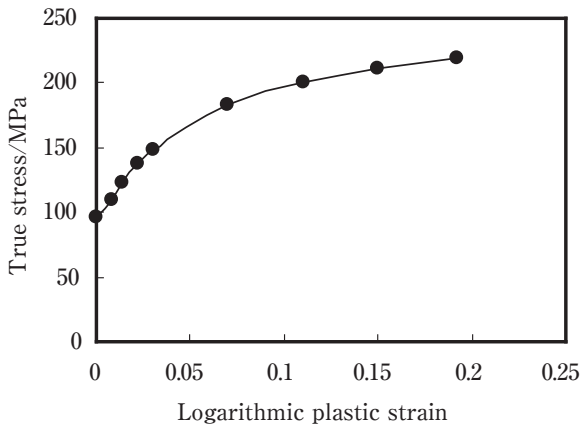


Fig. 14 Stress-strain curve (3004-O).

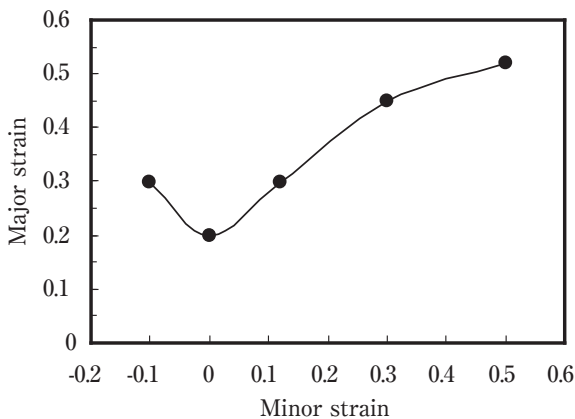
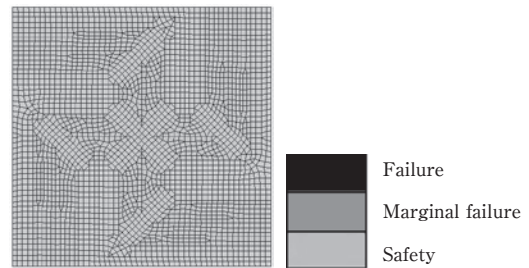


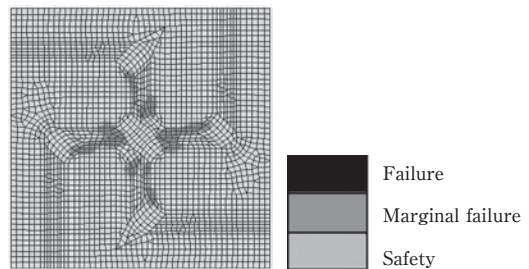
Fig. 15 Forming limit curve (3004-O).

4.3 Three-point bending test

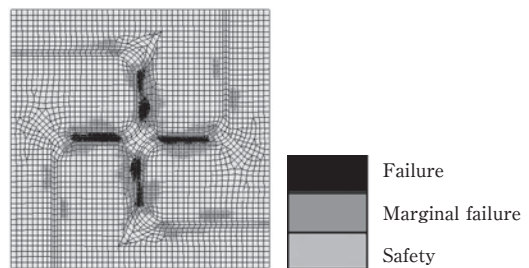
In order to investigate the actual bending stiffness of the D-pattern, I made a concave-convex sheet with the D-pattern by sheet metal forming using the aluminum alloy 3004-O sheet, as shown in **Fig. 17**. **Fig. 18** shows a photograph of the three-point bending test. The specimen, which was 100 mm in width and 100 mm in length, was placed on two supporting pins that were 90 mm apart. The loading force was applied to the middle of the two supporting pins. **Fig. 19** shows a comparison of the load versus deflection curves of the D-patterns whose bending orientations were 0 degrees and 45 degrees. The bending stiffness of the D-pattern was 13.2 N/mm to 22.5 N/mm, and that of the flat sheet was 1.0 N/mm. Hence, the relative bending stiffness R was 13.2 to 22.5.



(a) Inclineangle of 30 degrees



(b) Inclineangle of 45 degrees



(c) Inclineangle of 60 degrees

Fig. 16 Simulation results of sheet metal forming.

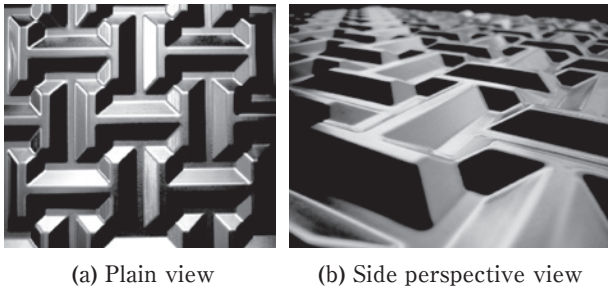


Fig. 17 Concave-convex sheet of D-pattern.

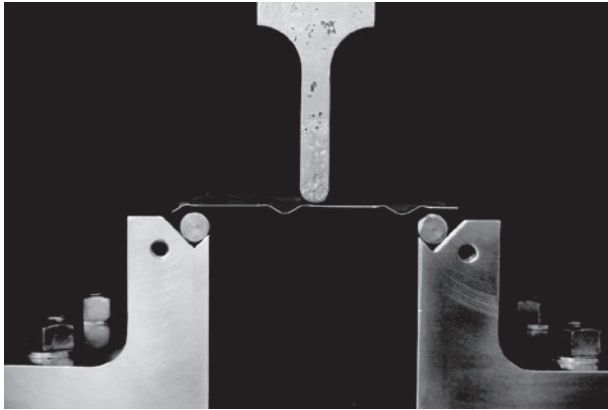


Fig. 18 Three-point bending test.

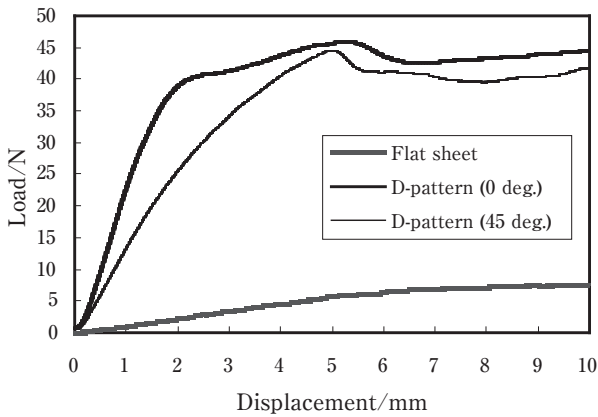


Fig. 19 Load-displacement curves of three-point bending test.

The weight reduction ratio W is expressed as a function of the relative bending stiffness R , which is defined in equation (4).

$$W(\%) = \left(1 - \left(\frac{1}{\sqrt[3]{R}}\right)\right) \times 100 \quad (4)$$

Fig. 20 shows the relation between the relative bending stiffness R and weight reduction ratio W . The concave-convex sheets with the D-pattern could

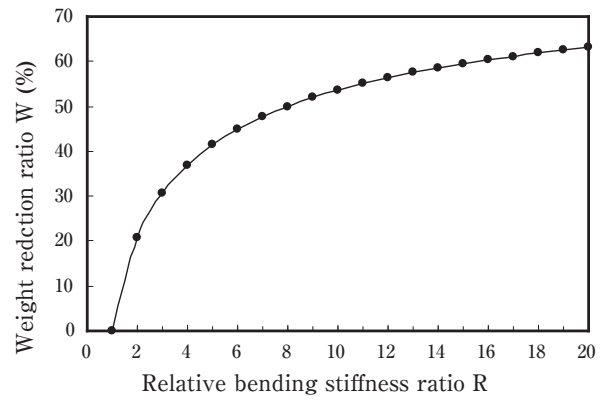


Fig. 20 Relation between relative bending stiffness and weight reduction ratio.

provide a weight reduction of more than 57 percent in comparison to a flat sheet under the same bending stiffness condition.

5. Conclusion

In various machines and appliances, there is a demand for improving the bending stiffness of the sheet material to higher levels. In order to solve this problem, I have developed new single skin structures which have an isotropic bending stiffness. Finite element analyses and experimental results showed that the single skin structures could halve the weight of flat sheet under the same bending stiffness conditions.

References

- 1) T. Bitzer: Honeycomb Technology, Chapman and Hall, (1997), 2.
- 2) M. Takahashi: Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, **77** (2011), 1410-1416.
- 3) F. Mirtsch, N. Weinert, M. Pech and G. Seliger: Proceedings of the 13th CIRP International Conference of Life Cycle Engineering, (2006), 630-634.



Masaya Takahashi

No. 4 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

Al-Mg-Si合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響*

安藤 誠**, 新倉 昭男***, 鈴木 義和****, 伊藤 吾朗*****

Effects of Aging Conditions on Creep Behavior of an Al-Mg-Si Alloy*

Makoto Ando** Akio Niikura***, Yoshikazu Suzuki**** and Goroh Itoh*****

Creep behavior of an Al-0.3%Mg-0.5%Si alloy affected by aging condition was investigated to obtain fundamental knowledge on the thermal stability in the service temperature range for the precipitation-hardened aluminum heat-exchanger. The alloy was aged at 175°C for 3 h (under-aged; the specimen will be termed “UA specimen”) and 24 h (peak-aged; “PA specimen”), after solution treatment. These specimens were subjected to creep testing at temperatures of 150°C and 200°C. When the creep temperature was 150°C, the UA specimen showed a lower creep rate than that of the PA specimen. On the other hand, when the creep temperature was 200°C, both specimens showed almost the same creep rate. In accordance with the higher creep resistance, TEM images demonstrated that fine precipitates were formed in the UA specimen, but not in the PA specimen, during creep testing at 150°C. These results suggest that the higher creep resistance of the UA specimen is derived from the dynamic precipitation, probably transition from clusters to needle-shaped precipitates, during creep deformation that increases the numerical density of the precipitates because the testing temperature is lower than the aging temperature. When the creep temperature is 200°C, higher than the aging temperature, however, the dynamic precipitation does not increase the numerical density of the precipitates, since the UA specimen as well as PA specimen is immediately over-aged at an early stage of the testing.

Keywords: creep, age hardening, heat exchanger, high temperature deformation.

1. 緒言

自動車用熱交換器には、Al-Mn系合金の表層にろう材としてAl-Si系合金をクラッドしたブレイジングシートが広く用いられており、近年は材料薄肉化のために高強度化の要求が高まっている。ブレイジングシートの心材にMgが存在すると、ろう付加熱時に溶体化され、さらにこれを時効硬化させることにより大幅な高強度化を達成できる¹⁾。ここで時効に参与する合金元素はMgおよびSiであるので、心材にMgを添加したブレイジングシートの時効挙動は、Al-Mg-Si系合金にお

ける挙動^{2~4)}と同様のものとなる。ただし、Mgはノクロックブレイジングにおけるろう付性を低下させるため、その添加量は制限されることとなる。また、熱交換器の使用環境が高温となる場合は、長時間の負荷によって生じるクリープ変形についても考慮する必要がある。著者らは、Al-Mn系合金へのMgの添加は、耐クリープ性の向上に対しても有効であることを過去に報告した⁵⁾。

しかし、ブレイジングシートは熱交換器の温度環境に晒されることとなるため、その間にさらに時効が進行することを考慮しなければならない。すなわち、材

* 軽金属, 64 (2014), 229-234, 「Al-Mg-Si合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響」を一部修正
Revision of “Effects of aging conditions on creep behavior of an Al-Mg-Si alloy” in Journal of Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 229-234.

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第五部
No. 5 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** Quality Assurance Department, UACJ (Thailand) Co., Ltd.

**** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第一部
No. 1 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

***** 茨城大学工学部機械工学科
Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, Ibaraki University

料がクリープ変形しながら、同時に時効する場合の挙動についての知見が必要である。Al-Mg-Si系の時効硬化を利用する場合、最大強度付近まで時効して用いるのが通常であるが、熱交換器の温度環境に晒される間の時効も考慮した場合、製品の段階では必ずしも最大強度にするのが適しているとは限らない可能性が考えられる。しかし、このようなクリープ中の時効に関する知見は乏しく、Al-Cu-Mg系合金についての報告では、時効条件の違いによるクリープ特性の変化に対して、運動転位周囲の溶質元素雰囲気による影響が支配的であるとされている^{6),7)}。しかし、溶質元素濃度が比較的低く、運動転位周囲の雰囲気による影響が小さい、Al-Mg-Si系合金についての報告は見当たらないのが現状である。

そこで本研究においては、Al-0.5mass%Si-0.3mass%Mg (以下では断りのない限り組成(mass%)は%と略記する)合金を供試材として用い、時効とクリープ挙動との関係について検討した。なお、本研究では時効挙動を検討しやすくするため、Mnを含有しない合金を供試材とした。また、上述したMgによるろう付性低下を考慮し、Mgの添加量は0.3%とした。Si量については、時効硬化性を向上させるため、一般的な3003合金の上限近くである、0.5%とした。

2. 実験方法

99.9%のアルミニウム地金を用いてTable 1に示す化学組成の合金を調整し、DC castingにより厚さ80 mm、幅200 mmの铸塊とした。この铸塊に熱間圧延および冷間圧延を施し、厚さ1 mmの板材とした。この板材から、圧延方向を引張方向としたJIS5号引張試験片およびツバ付きクリープ試験片を切り出した。

これらの各試験片に対し、塩浴炉にて600°Cで3 minの溶体化処理(自動車用熱交換器のろう付加熱を模擬)、

Table 1 Chemical compositions of the alloy specimen used in this study. (mass%)

Si	Mg	Fe	Al
0.51	0.30	0.11	Bal.

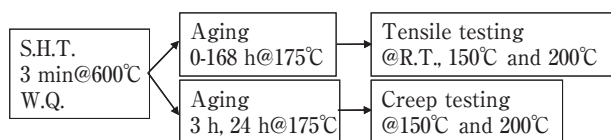


Fig. 1 Flow chart of the solution heat treatment (S.H.T.), aging and testing.

室温の水に焼入れ後、175°Cの大気炉にて等温時効処理を施し、その後室温引張試験、高温引張試験およびクリープ試験に供した。室温および高温引張試験においては、175°Cの時効処理時間は3~168 hとし、この結果からクリープ試験前の175°C時効処理時間として、3 hおよび24 hを選択した。(この選択理由については、第3章において後述する。)溶体化以降の熱処理、試験の流れをFig. 1に示す。

室温および高温引張試験における初期ひずみ速度は $3 \times 10^{-3}/s$ とした。高温引張試験における加熱には恒温槽を用い、恒温槽内を所定の試験温度としてから試験片をセットし、試験片が試験温度より2°C低い温度に到達してから15分間保持した後、試験を開始した。クリープ試験においては2連式のクリープ試験機を用い、室温の恒温槽内に試験片をセットし、試験片が試験温度より2°C低い温度に到達してから40分間保持した後、試験を開始した。なお、時効処理の開始および水焼入れ直後(時効0 h)の引張試験は、水焼入れ後5分以内に行った。

クリープ変形に伴う析出組織変化を捉えるために、STEM(走査透過型電子顕微鏡)観察を行った。試験片には、175°Cで静的に所定時間時効した後、さらに静的に150°Cおよび200°Cで所定時間時効したもの、および同じく175°Cでの時効後、150°Cおよび200°Cで所定時間クリープ試験に供したものをを用いた。これら試験片をFIB(集束イオンビーム装置)により薄膜化し、加速電圧200 kVにて観察を行なった。薄膜化するときの膜厚は0.1 μmを狙い、実績として0.15 μm程度の膜厚が得られた。

また、上記STEM用に用いたものと同様の処理を施した試験片にて、導電率測定を行った。測定にはシグマテスターを用い、25°Cの室温にて測定した。

3. 実験結果

Fig. 2は、室温、150°Cおよび200°Cにおける引張試験で得られた0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)および引張強さ(σ_{UTS})と、175°Cでの時効時間との関係を示した時効硬化曲線である。いずれの温度での試験においても、24 hの時効で最大強度が得られていることが分かる。この結果をもとに、クリープ試験に供する試験材の時効時間として、最大強度に達する前の3 h、および最大強度となる24 hを選定した。以降、クリープ試験前に施す時効処理として、175°C、3 hであるものをUA材、175°C、24 hであるものをPA材と称する。

Fig. 3は、温度150°C、負荷応力110 MPaのクリープ

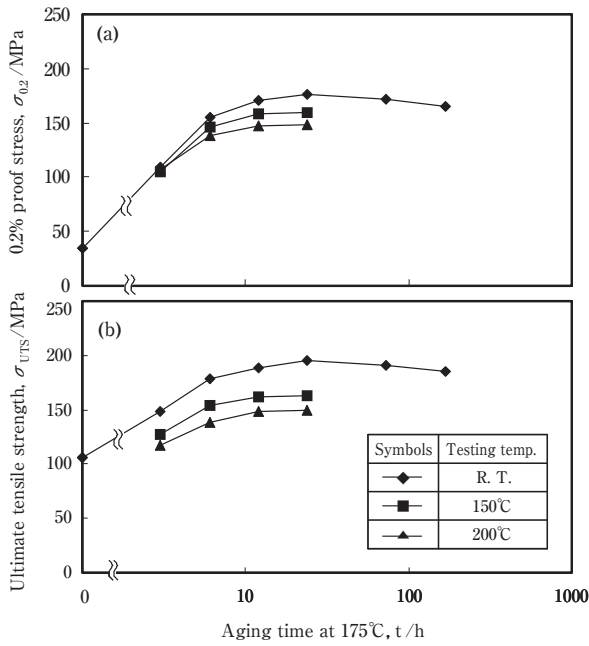


Fig. 2 Aging time vs. 0.2% proof stress (a) and ultimate tensile strength (b) curves of the Al-0.3%Mg-0.5%Si alloy. It is aged at 175°C after solution treatment.

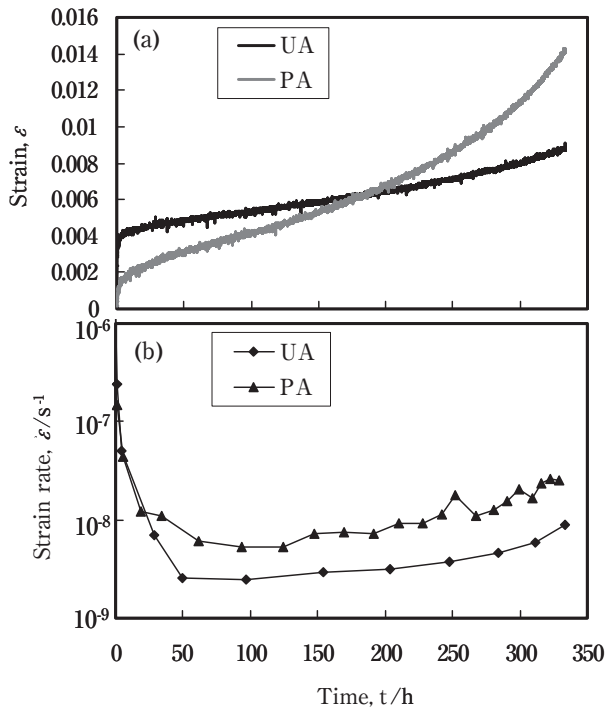


Fig. 3 Creep curves (a) and the change of strain rate with time (b) tested at 150°C under a stress of 110 MPa. The specimens are aged at 175°C for 3 h and 24 h (termed "UA" and "PA, respectively) before creep testing.

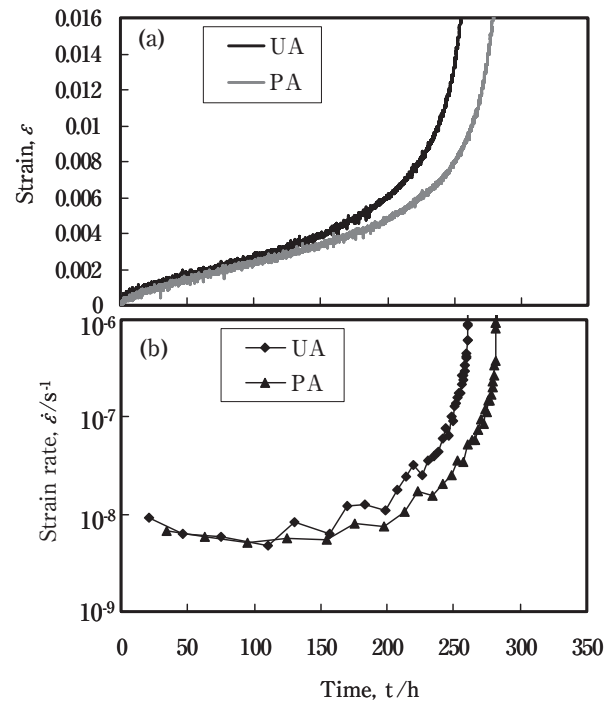


Fig. 4 Creep curves (a) and the change in strain rate with time (b) tested at 200°C under a stress of 60 MPa.

試験にて得られたクリープ曲線と、ひずみ速度の経時変化である¹⁾。なお、負荷応力は、UA材およびPA材の両者にて定常クリープの現れる条件を選定した。まず試験初期の挙動に着目すると、UA材は、PA材よりも数時間程度の初期における変形が大きく、その後急激にひずみ速度が低下する挙動を示している。ここでFig. 2の時効硬化曲線を見ると、UA材の150°Cにおける0.2%耐力は105 MPaと負荷応力より小さい。つまり、初期に大きく塑性変形し、負荷応力と同等程度の強度まで加工硬化した段階で急激にひずみ速度が低下したと考えられる。さらに、UA材はその後も緩やかなひずみ速度の低下を示し、試験時間100 h付近で最小ひずみ速度が得られている。一方、PA材の150°Cにおける0.2%耐力は158 MPaと負荷応力より高いため、初期の塑性変形はUA材に比べて小さい。しかし、その後のひずみ速度の低下は175°C 3 h材より小さい。最小ひずみ速度は同様に100 h付近で得られているが、その大きさは175°C 3 h材の2倍程度となっている。その結果、試験時間200 h付近では変形量が逆転(クリープ曲線が交差)していることが分かる。以上の結果より、定

脚注*1

Fig. 3 (a) およびFig. 4 (a) のクリープ曲線において、ひずみが瞬間的に細かく変化する現象が見られる。これは、運動転位が溶質原子の雰囲気への固着、離脱を繰り返すことによって生じる、セレーションに近い現象である可能性が考えられる。これについてはより詳細な検証が必要であるが、本合金の溶質濃度は非常に希薄であるため、ここで論じているクリープ速度に対する影響は、ごく小さいと考えられる。

常クリープが現れる場合には、UA材の方がPA材よりも耐クリープ性に優れているといえる。

Fig. 4は、温度200℃、負荷応力60 MPaのクリープ試験にて得られたクリープ曲線と、ひずみ速度の経時変化である^{*1}。試験初期から定常クリープ領域に渡ってはUA材とPA材とでクリープ挙動にほとんど違いが見られない。試験開始から破断に至るまでの時間には若干の違いが見られるものの、定常クリープ速度は両者で同程度である。

以上の結果より、定常クリープ速度の観点から耐クリープ性を整理すると以下ようになる。150℃での長時間のクリープ変形を考慮する場合は、最大強度を得られる時効よりも、短時間の亜時効段階の方が耐クリープ性に優れる。一方200℃のクリープにおいては、亜時効段階でも、最大強度まで時効しても、耐クリープ性にほとんど変化はない。すなわち、材料のおかれる環境が150℃の場合と200℃の場合とで、事前の予備時効処理が耐クリープ性に及ぼす影響は異なる。

このような時効条件の影響の差異は、クリープ変形中の析出組織の変化に起因すると考えられるので、それを調べるため、クリープ試験前、すなわち175℃で3 hおよび24 h時効処理を施した後の試料と、クリープ試験中、すなわちクリープ試験を中断した試料とを用いて、STEM観察を行った。なお、クリープ試験中断のタイミングは、いずれも定常クリープ領域である168 h (1週間)とした。Fig. 5に明視野像観察した結果を示す。なお、電子線の入射方向はいずれも<100>とした。試験前サンプルにおいては、PA材の方がUA材よりも針状の析出物が成長しており、観察されている析出物については高密度となっている^{*2}。これは、Fig. 2の時効曲線において、175℃ 3 hの時効では亜時効、24 hの時効では最大強度となっていたことと対応する。一方、150℃で168 hクリープ試験に供した後のSTEM像においては、逆にUA材の方が高密度な析出組織となっている。また、200℃で168 hクリープ試験に供した後のSTEM像においては、試験前よりも析出組織が粗大化している様子が見られ、UA材とPA材とでほぼ同様な組織となっている。

Fig. 5で観察した試料について、導電率を測定した結果をFig. 6に示す。クリープ試験前はPA材のほうが、UA材よりも導電率がかなり高く、析出量が多いこと

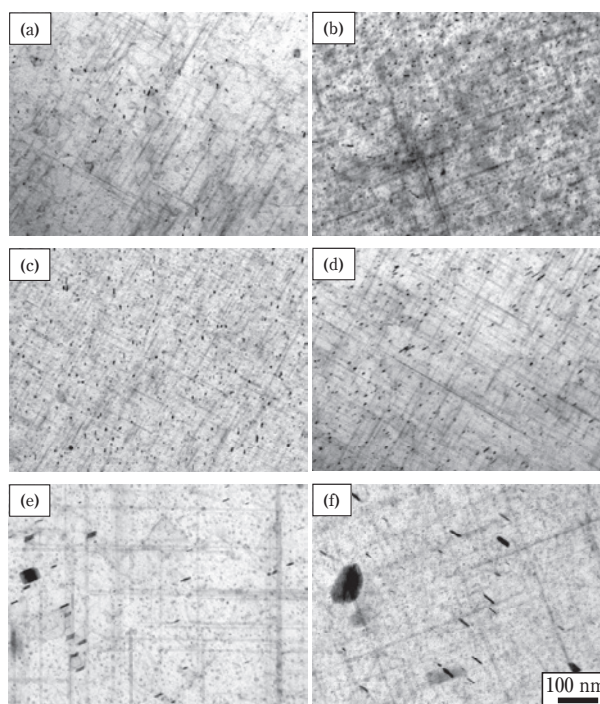


Fig. 5 Transmission electron micrographs of the specimens before creep testing - (a), (b), crept at 150℃ and 110 MPa for 168h - (c), (d), crept at 200℃ and 60 MPa for 168 h - (e), (f). (a), (c) and (e) show “UA” specimens, (b), (d) and (f) show “PA” specimens. Beam direction is <100>.

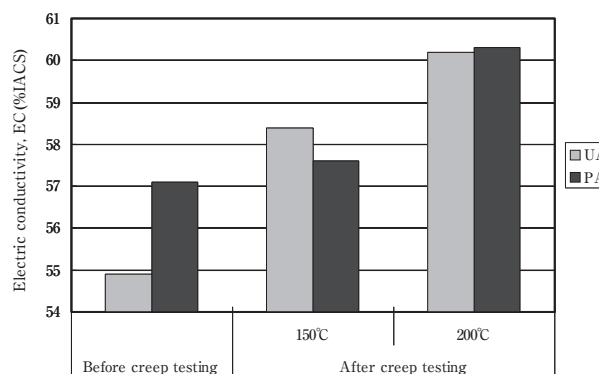


Fig. 6 Electric conductivity before and after creep testing. Each specimen are crept at 150℃ and 110 MPa for 168 h, or at 200℃ and 60 MPa for 168 h.

を示しており、時効曲線や析出組織観察と対応している。しかしクリープ試験後は150℃では逆転し、200℃では差がなくなっている。Fig. 7は、Fig. 6の測定結果から、クリープ試験前後の導電率の変化を計算したものである。これによると、150℃、200℃いずれのクリープ試験においても、クリープ試験による導電率増加は、UA材の方が大きいことが分かる。これは、UA材の方がクリープ試験中における析出量が多いことを示している。

脚注*2

観察面に平行な析出物のコントラストは回折条件の関係で大きく変化するので比較し難いが、垂直な析出物で比較すれば、高密度化が明らかである。

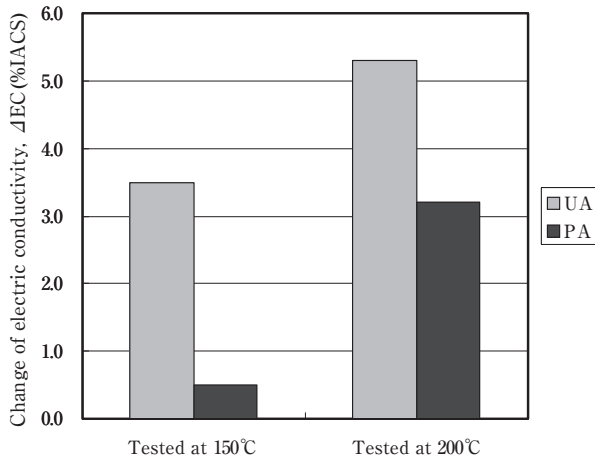


Fig. 7 Change of electric conductivity between before and after creep testing, corresponding to Fig. 6.

以上の結果から、150°Cのクリープ試験中に生じている析出組織の変化は以下のように考えられる。UA材は亜時効段階であるため、最大強度を与える針状析出物は成長途中の段階にあると考えられる。これを150°Cのクリープ試験に供した場合、その温度が時効温度より低いため、175°Cで最大強度まで時効したPA材より、針状析出物まで成長できるものが増えると考えられる。また、UA材は初期強度が低いため、クリープ初期に大きなひずみが入り、転位上析出により析出物が高密度化していることも考えられる。以上のようなクリープ中の析出により、UA材はPA材よりも析出物が微細に分布するため、クリープ試験中に析出物の密度が逆転し、より微細な組織となったUA材の方がクリープ速度が遅く、より優れた耐クリープ性を示したと考えられる。

一方、時効温度が200°Cの場合には、5時間程度の時効で析出物は棒状中間相に変化し、過時効化が進行することが知られている⁸⁾。従って、クリープ試験温度が200°Cの場合には、UA材、PA材のどちらにおいても、クリープ試験中には専ら析出物の粗大化が進む。そのため、UA材、PA材ともに粗大な過時効組織となり、耐クリープ性も同程度になったと考えられる。

4. 考察

以上で述べたようなクリープ変形中における材料の機械的特性の変化について、より詳細に考察する。ここで、クリープは静的ではなく、変形を伴いながら時効析出が進行する現象であるため、変形による影響についても考慮する必要がある。

変形により導入される加工組織が時効に及ぼす影響

に関連して、溶体化処理後に冷間加工を行なった場合の時効析出に関してはいくつかの報告例がある^{9), 10)}。これらによると、時効硬化曲線はより短時間側に変化し、また熱分析において針状析出物の析出がより低温で生じるようになることが示されている。すなわち、加工によって転位が導入されると、その転位が核生成サイトになり、時効析出が促進されと考えられている。

クリープ変形中の組織変化を考える場合には、このような加工組織と時効析出との相互作用が生じることを考慮しなければならない。しかし、Al-Mg-Si系合金の動的析出については、熱間加工の温度域における報告は多く見られるものの、本研究で対象としているような150°C~200°C程度における検討例は少ない。温度430 K (157°C)、ひずみ速度 $10^{-3} \sim 10^{-2}/s$ 程度における、変形中に生じる析出の影響に関する報告は見られるが¹¹⁾、クリープのようなひずみ速度の小さな変形における挙動は明らかでない。

そこで、変形の影響も含めたクリープ中の機械的特性の変化を検証するため、応力を負荷する場合としない場合との導電率および強度の変化を調べた。前者はすなわちクリープ試験(以下、対比のため動的時効処理と呼ぶ)そのものであり、後者は静的な時効処理となる。Fig. 8は、150°Cでの動的および静的時効処理に伴

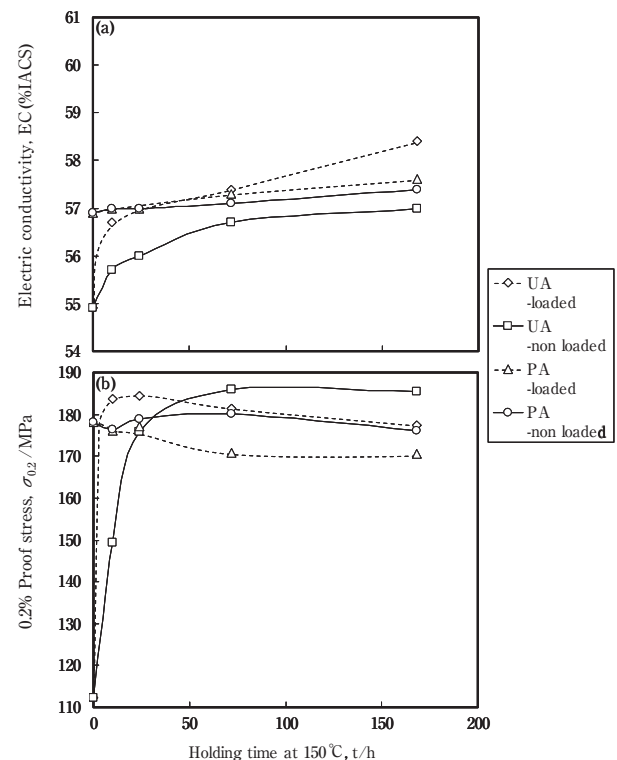


Fig. 8 Change of electric conductivity-(a) and 0.2% proof stress-(b). The loaded or non loaded specimens are held at the temperature of 150°C, and the loaded stress is 110 MPa.

う、導電率および0.2%耐力(YS)の変化である。負荷応力は、これまでと同様に110 MPaとした。まず動的時効におけるUA材とPA材との挙動を比較すると、UA材のほうが等温保持前のYSは小さいが、10 hの150℃時効により、その大小関係は逆転している。Fig. 3 (b) のクリープ試験におけるひずみ速度変化と対比すると、20 h程度でUA材の方が低いひずみ速度となっており、ほぼ一致する。また、Fig. 8 (a) において、UA材における試験前から168 h保持までの導電率の変化量は、PA材よりも大きい。これは、UA材の方が、PA材よりも、クリープ中の析出量が多いことを示している。すなわち、既に述べたような、UA材は試験中における新たな針状析出物への変化がPA材よりも多く起こり、さらに転位上析出の影響も受けて析出物が高密度となり、クリープ中に高強度化するということを裏付けるものであり、Fig.5 (c), (d) のTEM観察結果とも一致しているといえる。また、UA材について応力負荷した場合としない場合との導電率変化を比較すると、応力負荷した場合の方が大きく変化しており、150℃で168 h保持した後の導電率は応力負荷した場合の方が高くなっている。また、YSについて同様の比較をすると、150℃保持24時間までは、応力負荷した場合の方が高い強度を示している。これらの結果は、応力負荷して材料が変形することによって150℃等温保持中の析出が促進され、静的に等温保持した場合よりも早期に高密度な時効析出物が生成し、高い強度が得られていることを示すものであると考えられる。しかし、等温保持時間72 h以降においては、応力負荷した場合のYSが大きく低下し、応力負荷しない場合よりも低くなっている。以上のことから、クリープ変形による影響として、UA材においては、クリープ試験初期にはクリープ変形により時効硬化が促進され、変形が抑制される効果が現れていると考えられるが、同時に過時効化も促進されるため、ピーク強度を過ぎた後の強度低下を促進する影響も及ぼすと考えられる。一方で、PA材については、クリープ試験初期のYSは応力負荷した場合としない場合とでほとんど変わらず、等温保持時間72 h以降においては、応力負荷した場合のYSが大きく低下し、応力負荷しない場合よりも低くなっている。すなわち、クリープ試験前に材料を最高強度まで時効した場合は、クリープ変形による初期の変形抑制の効果はほとんど現れず、過時効化を早めることによる強度低下の影響のみが顕著に現れると考えられる。

Fig. 9は、200℃での等温保持について、Fig. 8と同様に導電率およびYSを測定した結果である。負荷応力

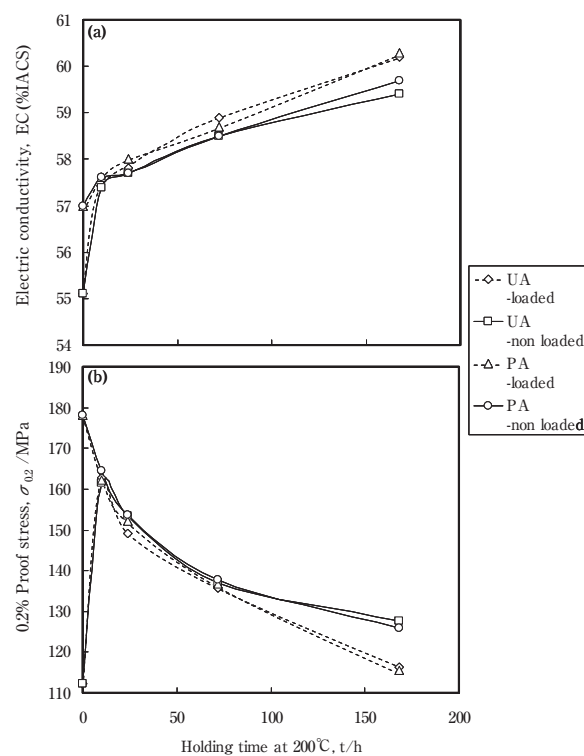


Fig. 9 Change of electric conductivity-(a) and 0.2% proof stress-(b). The loaded or non loaded specimens are held at the temperature of 200℃, and the loaded stress is 60 MPa.

は、これまでと同様に60 MPaとした。まず応力負荷有りの場合におけるUA材とPA材との挙動を比較すると、導電率、YSのいずれにおいても、10 hの200℃等温保持で既に両者の差異はほとんど無くなり、以降ほぼ同じ値を示しながら変化していることが分かる。これは、Fig.4 (b) のクリープ試験中のひずみ速度変化と対比すると、クリープ試験開始後10 h以降に見られる定常クリープ領域において、UA材とPA材とでほぼ同じクリープ速度を示していた結果と一致しており、Fig.5 (e), (f) のTEM観察結果とも一致するものであると考えられる。また、応力負荷した場合としない場合とを比較すると、どちらの時効条件においても、導電率変化は応力負荷した場合の方が大きく、長時間保持後のYSは応力負荷した場合の方が小さい。すなわち、クリープ温度が200℃の場合にも、150℃の場合と同様に、クリープ変形によって時効組織の過時効化が促進され、加速クリープへの遷移を早める影響を持つと考えられる。この過時効促進の原因については、本研究の範囲で実験的に解明することはできなかったが、変形により導入される転位芯に沿った拡散¹²⁾により、静的な場合よりも溶質原子の拡散が速くなることによると推察される。150℃の場合にUA材に見られた応力負荷による時効硬化の促進においても、150℃時効により

得られる最高強度値は、応力負荷の有無によりほとんど変化しないので、転位が強化に寄与する析出物の核生成サイトを提供したとは考えにくく(静的時効の場合も150℃時効中に新たな針状析出物への変化が同じように起こる)、やはり拡散促進の効果が主たる原因と考えられる。

5. 結 言

Al-0.3%Mg-0.5%Si合金のクリープ特性に及ぼす、試験前の175℃での時効処理時間の影響について検討し、以下の知見を得た。

1. クリープ温度が150℃の場合は、175℃で最大強度とするよりも、亜時効とした方が耐クリープ性に優れていた。亜時効の場合は、クリープ中の析出により針状析出物の密度が高くなるためであると考えられた。
2. クリープ温度が200℃の場合は、いずれの試験前の時効条件でも過時効化による析出物の粗大化が同様に生じるため、175℃での予備時効処理にて亜時効とした場合と、最大強度とした場合とで耐クリープ性に顕著な違いは現れなかった。
3. クリープ温度が150℃、200℃のどちらの場合においても、クリープ変形によって過時効化が促進されていることが示された。

参考文献

- 1) 葉英華, 中島英治, 栗下弘明, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **52** (1988), 1255-1262.
- 2) ASM: Metals Handbook **Vol. 2** (1998), p.271.
- 3) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, **19** (1969), 90-98.
- 4) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久, 埴 健三: 軽金属, **29** (1979), 575-581.
- 5) 安藤 誠, 鈴木義和, 伊藤吾朗: 軽金属, **62** (2012), 300-305.
- 6) R. N. Lumley, A. J. Morton and I. J. Polmear: Acta. Mater., **50** (2002), 3597-3608.
- 7) R. N. Lumley and I. J. Polmear: Scr. Mater., **50** (2004), 1227-1231.
- 8) G. Thomas: J. Inst. Metals, **90** (1961), 57-63.
- 9) Z. H. Ismail: Scr. Metall. et Mater., **32** (1995), 457-462.
- 10) J. Dutkiewicz, L. Litynska: Mater. Sci. and Eng., **A324** (2002), 239-243.
- 11) L. Blaz and E. Evangelista: Mater. Sci. and Eng., **A207** (1996), 195-201.
- 12) 藤川辰一郎: 軽金属, **46** (1996), 254-265.



安藤 誠 (Makoto Ando)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第五部



新倉 昭男 (Akio Niikura)
Quality Assurance Department, UACJ (Thailand)
Co., Ltd.



鈴木 義和 (Yoshikazu Suzuki)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第一部



伊藤 吾朗 (Goroh Itoh)
茨城大学工学部機械工学科

水素貯蔵容器用アルミニウム合金の評価および開発

鹿川 隆廣*, 一谷 幸司**, 小山 克己***

Development and Evaluation of Aluminum Alloys
for Hydrogen Storage Materials

Takahiro Shikagawa*, Koji Ichitani** and Katsumi Koyama***

Keywords: fuel cell vehicles, hydrogen, storage, aluminum, Al-Mg alloys, hydrogen embrittlement

1. 緒言

近年、温室効果ガスの増加、化石燃料の枯渇などの地球環境問題の解決策としてガソリン車から電気を利用したハイブリット車 (HEV) や電気自動車 (EV) へのシフトが始まっている。加えて、2015年からは1回の水素充填でガソリン車と同等の300 km以上走行できる燃料電池自動車 (FCV: fuel cell vehicles) の市場投入が計画されている¹⁾。FCVは、水素を燃料として発電し、その電気を利用して走行するため、排出物が水だけとなる究極のエコカーと称されている。FCVの燃料となる水素の貯蔵状態として、高圧水素ガス、液体水素、水素吸蔵材料内の原子状水素が検討されているが、運搬・充填等のハンドリングや貯蔵容器の軽量の観点から高圧水素ガスが有力視されている。代表的なFCV用高圧水素ガス容器の模式図をFig. 1に示す²⁾。容器内側の金属や樹脂製のライナーの外側に炭素繊維強化樹脂 (CFRP) を巻きつけて強度を確保する構造になっている。ライナーは高圧水素ガスに曝されることから水素透過性が低く、かつ優れた耐水素脆化性を有するアルミニウム材料が用いられることが多い。現行の国内において、高圧ガスタンク材として実績のある6061合金のみが車載用高圧水素ガス容器のライナーとして規定³⁾されているが、車載用容器の軽量化を図るためにライナー向けの高強度アルミニウム合金の開発^{2), 4), 5)}が進められている。

一方、FCVに水素を供給するための水素ステーション

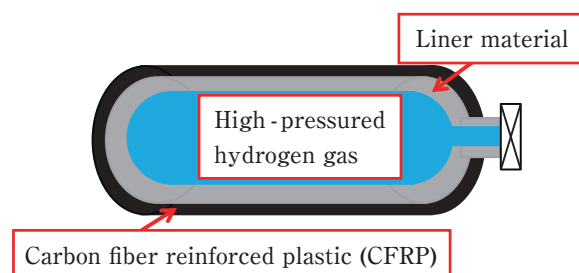


Fig. 1 Schematic illustration of a high-pressure hydrogen storage cylinder.

ンでは、FCVの市場投入に合わせて広く整備する必要があるため、施設の低コスト化が課題⁶⁾となっている。水素ステーションにおける大規模な定置式の高圧水素ガス貯蔵容器も車載用と同様の構造が検討されているが、大型であるためそのライナーを継ぎ目なし構造体として製造することが難しい。そこで中強度でありながら、かつ成形性や溶接性にも優れるAl-Mg系合金材を用いた新たな作製方法の可能性を探ることとした。Al-Mg系合金材は、Mg添加量を増すことで材料強度を高めることができるが、高Mg合金では、経時にともなって結晶粒界上にMg系化合物 (β 相) が析出し、応力腐食割れ (SCC: stress corrosion cracking) の感受性を高めたり⁷⁾、電気化学的な方法 (陰極チャージ法) で多量の水素を導入すると脆化を示す⁸⁾ことが知られている。これらの現象は、実使用環境である燃料充填時に100℃程度まで材料温度が上がることを考慮すると、繰り返し行われる充填によって経時的に β 相が析出し、

* (株)UACJ 名古屋製造所 品質保証部
Quality Assurance Section, Nagoya Works, UACJ Corporation

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第六部
No. 6 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第一部
No. 1 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

水素脆化感受性が変化する可能性を示唆している。すなわち、上記可能性について、SCC感受性の鋭敏化処理⁹⁾を経時に伴う β 相析出の加速試験とし、一方でSCC感受性の鋭敏化を抑制するとされる β 相の安定化処理⁹⁾によって、水素脆化感受性がどのように変化するかを調査する必要がある。そこで本報では、Al-Mg系合金における水素脆化感受性を湿潤環境下における低ひずみ速度法(SSRT: slow strain-rate technique)引張試験により評価するとともに、それに及ぼす結晶粒界上析出物の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に示すMg量2水準のAl-MgおよびAl-Mg-Cu合金組成の鋳塊をDC鋳造により作製した。本鋳塊を面削後に、450℃に加熱して3 h保持後に、熱間圧延($t=4$ mmまで)、冷間圧延($t=1$ mmまで)を行い、得られた冷間圧延板をソルトバスを用いて500℃で1 min処理して再結晶させた試料(Sample A)を作製した。各試料の再結晶粒組織をFig. 2に示すが、いずれもほぼ等軸な再結晶粒が得られていることが分かる。各試料から引張方向が圧延方向に対して垂直になるようにJIS5号引張試験片を切り出し、測定した機械的特性値をTable 2に示す。また、高Mg合金試料に対してFig. 3に示す2種類の加工・熱処理を施した。すなわち、圧延率20%の冷間圧延後に150℃で64 hの熱処理(鋭敏化処理)を施して加速試験的に粒界に β 相を連続的に析出させてSCC感受性を鋭敏化させた試料(Sample B)と、鋭敏化処理前に230℃で7 hの熱処理(安定化処理)を施すことで β 相を凝集・粗大化させて不連続に析出させることにより、鋭敏化の抑制を狙った試料(Sample C)である。これら試料の機械的特性値をTable 3に示す。

2.2 低ひずみ速度法(SSRT)引張試験

湿潤環境下でのSSRT引張試験はFig. 4に示すように、材料表面の酸化皮膜が破れ、アルミニウムの活性化新生面が連続的に現れることによって、雰囲気中の水蒸気との反応で生じた水素が材料中へ侵入し、高圧水素ガス雰囲気における水素侵入を再現できるとされている^{10, 11)}。また、結露を生じない相対湿度にて試験を行うことにより、水溶液中のアノード溶解のような腐食の反応を排除できるので、新生面との反応によって生じた水素のみによる材料の脆化特性を調べることができるとされている^{10, 11)}。SSRT引張試験片はFig. 5に示す形状とし、圧延方向に対して引張方向が垂直と

Table 1 Chemical compositions of Al-Mg (-Cu) alloys.

	(mass%)					
	Mg	Cu	Fe	Si	Ti	Al
Al-2.5Mg-Cu	2.51	0.41	0.03	0.02	0.01	Bal.
Al-5.0Mg	4.94	0.00	0.06	0.02	0.01	
Al-5.0Mg-Cu	4.98	0.40	0.03	0.02	0.01	

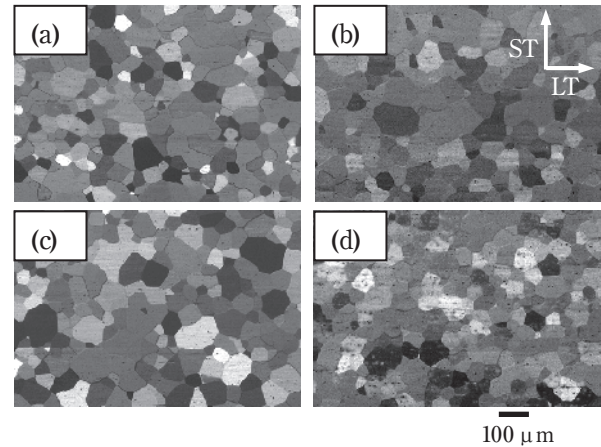


Fig. 2 Microstructure images of (a) Al-2.5Mg, (b) Al-2.5Mg-0.4Cu, (c) Al-5.0Mg and (d) Al-5.0Mg-0.4Cu.

Table 2 Mechanical properties of Al-Mg (-Cu) alloys.

	TS (MPa)	YS (MPa)	EL (%)
Al-2.5Mg	168	56	30.0
Al-2.5Mg-Cu	199	70	33.3
Al-5.0Mg	244	97	32.8
Al-5.0Mg-Cu	279	120	31.8

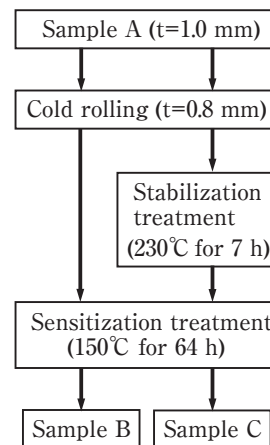


Fig. 3 Schematic diagram showing two series of experimental procedures.

Table 3 Mechanical properties of heat treated Al-Mg (-Cu) alloys.

Treatment	Alloy	TS (MPa)	YS (MPa)	EL (%)
Sample B	Al-5.0Mg	264	158	23.3
	Al-5.0Mg-Cu	335	232	21.1
Sample C	Al-5.0Mg	261	155	24.4
	Al-5.0g-Cu	326	222	18.2

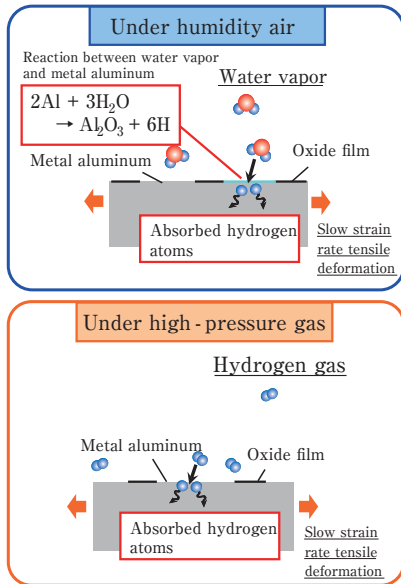


Fig. 4 Schematic diagrams of a specimen surfaces during the SSRT tests under high-pressure gas and under experimental humidity.

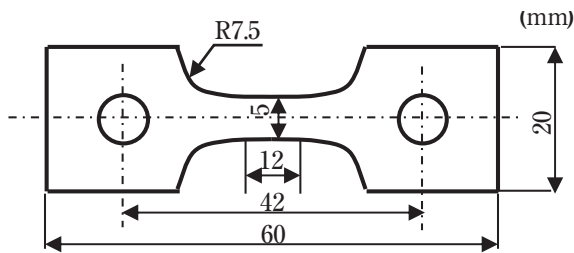


Fig. 5 Tensile specimen for the SSRT test.

なるように切り出し、表面の酸化膜を除去するための湿式研磨、10%NaOH水溶液で1 minの苛性処理、10%HNO₃水溶液で1 minの中和処理を施した後にSSRT引張試験に供した。ここでの試験は、ひずみ速度を $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ とし、相対湿度 (RH) 90%に制御された湿潤大気環境下で行った。また、比較試験としてRH5%以下に制御された乾燥窒素 (DNG) 環境下におけるSSRT引張試験を行うことにより、以下に示す水素脆化感受性指数を算出し、耐水素脆化性の指標とした。

$$I(\delta) = \frac{\delta_0 - \delta}{\delta_0}$$

ここで、

δ_0 : DNG環境下の伸び値

δ : RH90%環境下の伸び値

3. 結果および考察

Fig. 6に、再結晶処理を施したAl-Mg系合金試料 (A)

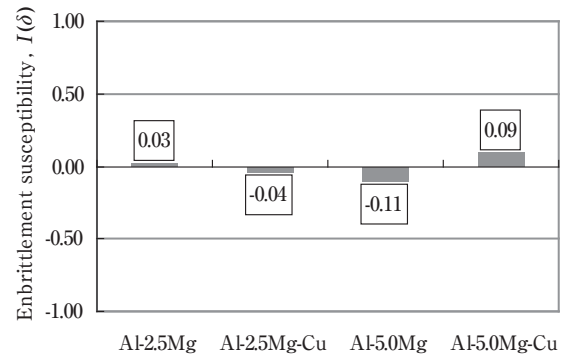


Fig. 6 Index I (δ) of embrittlement susceptibility by the SSRT tests at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

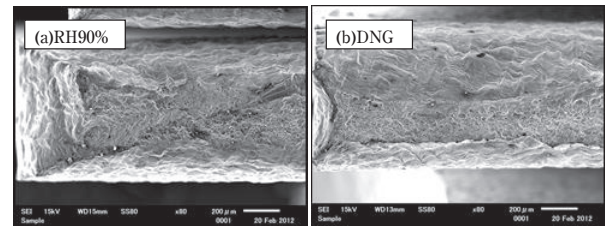


Fig. 7 SEM images showing the fracture surfaces of the Al-5.0Mg-0.4Cu. Specimens were tested at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ in (a) moist air (RH90%), (b) dry nitrogen gas (DNG).

の水素脆化感受性指数を示す。水素脆化を示す7075-T6材から得られた水素脆化感受性指数の0.49¹⁰⁾と比較し、Al-Mg系合金試料の水素脆化指数は著しく低く、加えて現行規定で認められている6061-T6材の水素脆化感受性指数の-0.02¹⁰⁾とほぼ同等の値であることから、Al-Mg系合金は耐水素脆化性に優れることが分かる。なお、Cu添加による水素脆化感受性への影響はAl-Mg系合金自体の水素脆化感受性指数が低いことから確認できない。Fig. 7に、水素脆化感受性指数が比較的高い値を示したAl-5.0 Mg-Cu合金試料のSSRT引張試験後の破断面をSEMにて観察した結果を示す。RH90%、DNGのいずれの環境下のSSRT引張試験においても、全面にディンプルを有する延性的な形態の破面が得られていることが分かる。これらの結果から、再結晶処理を施したAl-Mg系合金試料 (A) は水素脆化を起こしにくいと判断した。

Fig. 8に、未処理の高Mg合金試料 (A)、鋭敏化処理を施した高Mg合金試料 (B)、鋭敏化処理の前に安定化処理を加えた高Mg合金試料 (C) のRH90%およびDNG環境下におけるSSRT引張試験の応力-変位線図を示す。この結果では、鋭敏化処理のみを行った試料 (B) では、DNG環境下の伸びに比べてRH90%環境下では伸びの低下が認められる。一方、安定化処理を加えた

試料 (C) では、RH90%環境による伸びの低下が抑制されていることが分かる。この試験における水素脆化感受性指数を Fig. 9 に示す。鋭敏化処理により水素脆化感受性が高くなるが、安定化処理を加えることにより水素脆化感受性の増加は抑えられる。このRH90%環境下のSSRT引張試験における鋭敏化処理材の試料 (B) および安定化処理材の試料 (C) の破面をSEMにて観察した結果を Fig. 10 に示す。写真上の破線で囲んだ領域に、粒界割れを有する脆性的な破面が観察される。この粒界割れが現れている領域の面積を比較すると、鋭敏化処理材の試料 (B) の方が広いことから、安定化処理による脆性的な破壊の進展を抑制する効果が窺われる。 β 相の析出状態を確認するため、各試料のTEM観察を行い Fig. 11 を得た。いずれの工程の高Mg合金試料においても粒界上にAl-Mg系化合物である β 相が析出していることが分かる。さらに、安定化処理を加え

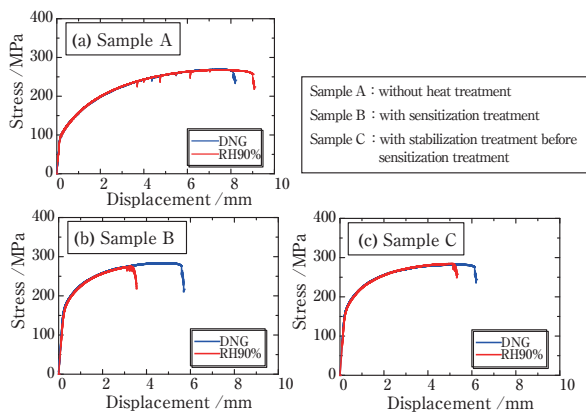


Fig. 8 Stress-displacement curves of Al-5.0%Mg based on the SSRT tests under controlled experimental humidity.

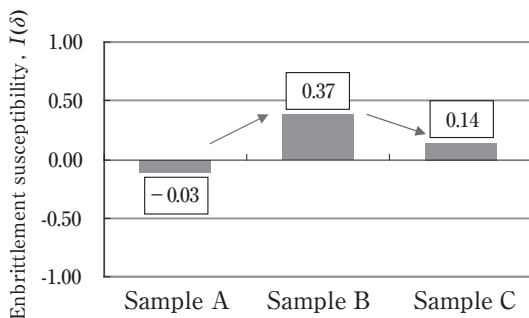


Fig. 9 Index $I(\delta)$ of the embrittlement susceptibility of Al-5.0%Mg alloys based on the SSRT tests at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

た試料 (C) では、粒界上の β 相が成長し、分断されている様子が確認できる。これらのことから、鋭敏化処理により粒界上に連続的に析出する β 相は、水素脆化感受性を高めるが、安定化処理により β 相を凝集・粗大化させて分断することで水素脆化感受性が下がるものと考えられる。これはこれまでの耐SCC性試験結果⁹⁾や電気陰極チャージ法で水素を導入してその脆化特性を検討した東ら⁸⁾の報告と一致する。

次にCu添加した高Mg合金に鋭敏化処理を施した試料 (B) とさらに安定化処理を加えた試料 (C) のRH90%およびDNG環境下におけるSSRT試験の応力-変位線図を Fig. 12 に示す。Cuを添加した高Mg合金試料では、RH90%での伸びの低下が著しく、Cu無添加の高Mg合金試料で認められた安定化処理による伸びの回復が見られないことが分かる。ここでの水素脆化感受性指数を Fig. 13 に示すが、従来報告されている7075-

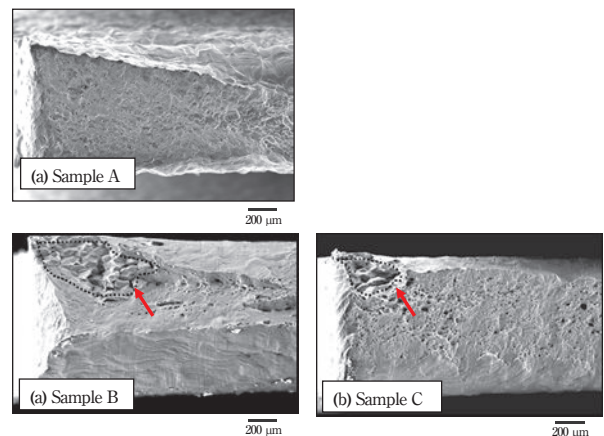


Fig. 10 SEM images showing fracture surfaces of the Al-5.0%Mg alloys. Specimens were tested at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ in moist air (RH90%).

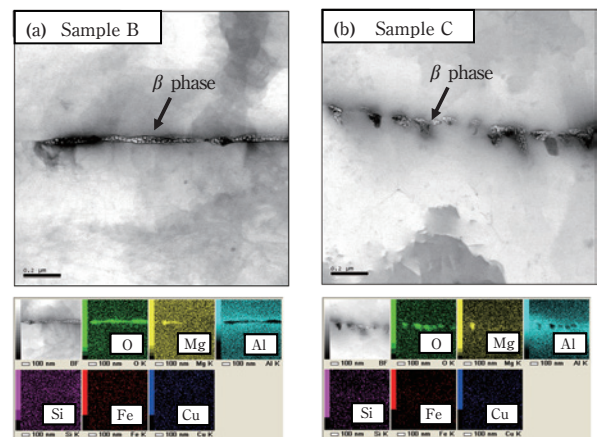


Fig. 11 TEM images with EDS analyses of Al-5.0%Mg alloys.

T6の水素脆化性指数よりも大きく、著しい水素脆化性を有することが分かる。また、Fig. 14に示す破面には、Cuを添加していない高Mg合金試料の破面よりも広い領域に脆性的な粒界割れが現れている。安定化処理を加えたCu添加の高Mg合金試料(C)のTEM観察結果をFig. 15に示す。結晶粒界上にCu系の微細な化合物が連続的に存在し、Cuを添加していない高Mg合金試料で確認できた安定化処理による粒界析出物の分断が生じていないことが分かる。このため、Cuを添加した高Mg合金試料では、安定化処理を加えても水素脆化感受性の抑制効果が得られなかったと考えられる。Al-Zn-Mg系合金ではCu添加による水素脆化感受性の緩和が報告¹²⁾されている。これに対して、Al-Mg系合金の場合、添加されたCuが特に結晶粒界上の析出相および形態に異なる影響を与え、結果的に水素脆化感受性を高めたと思われる。

4. 結 言

中強度で、成形性や溶接性に優れるAl-Mg系合金試料の水素脆化性を評価するため、湿潤(RH90%)とDNG環境下におけるSSRT引張試験特性の比較および組織観察を行い、下記の結果を得た。

- 1) 再結晶処理を施したAl-Mg系合金の水素脆化感受性指数は低く、水素脆化の兆候は認められなかった。
- 2) 鋭敏化処理により高Mg合金試料の結晶粒界上に連続した化合物が析出すると粒界割れをとも

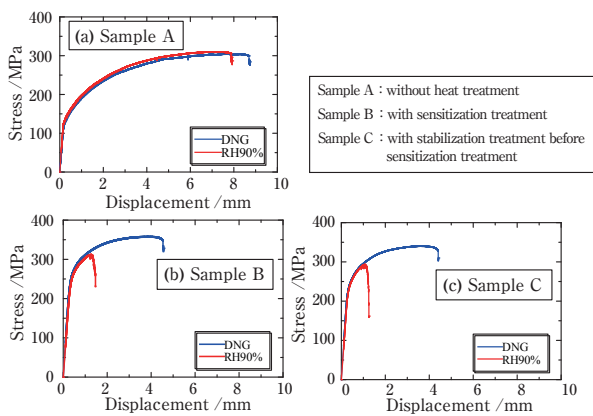


Fig. 12 Stress-displacement curves of Al-5.0%Mg-0.4%Cu based on the SSRT tests under controlled experimental humidity.

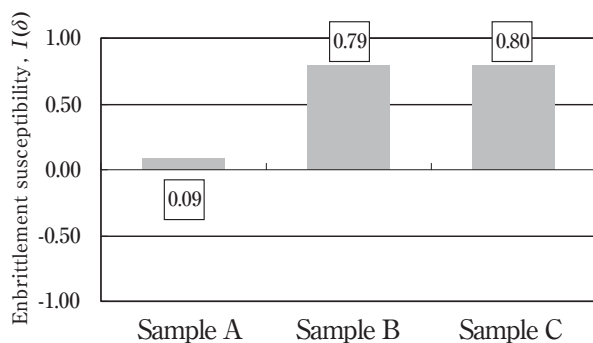


Fig. 13 Index $I(\delta)$ of the embrittlement susceptibility of Al-5.0%Mg-0.4%Cu alloys based on the SSRT tests at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

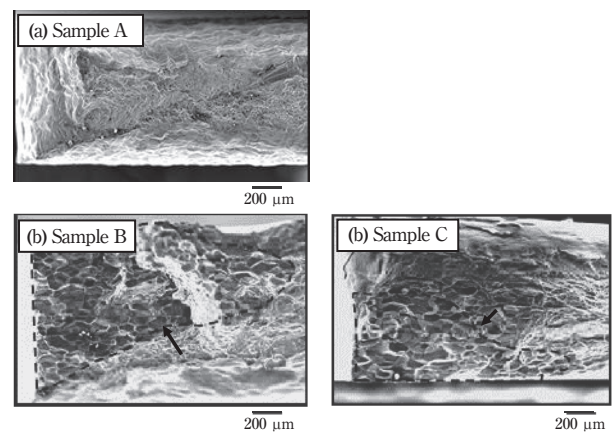


Fig. 14 SEM images showing fracture surfaces of the Al-5.0%Mg-0.4%Cu alloys.

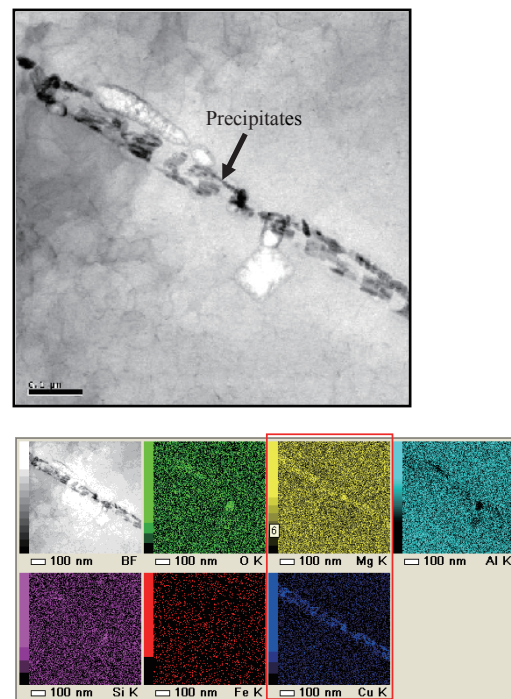


Fig. 15 TEM images of the Al-5.0%Mg-0.4%Cu alloy sample C subjected to stabilizing treatment.

なう脆性的な破面が形成され、水素脆化感受性指数が上がるが、安定化処理により結晶粒界上析出物を分断すると水素脆化感受性が低減する。

- 3) Cuを含む高Mg合金試料の場合、鋭敏化処理による結晶粒界上析出物が密に連なっているため、水素脆化感受性が高く、安定化処理による緩和も認められなかった。

5. おわりに

本報告は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の開発項目である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発、水素ステーション機器要素技術に関する研究開発、水素用アルミニウム材料の評価・開発」の一環として、(一社)日本アルミニウム協会の委託のもとに実施された研究成果の一部を抜粋している。なお、詳細はNEDOにて公開されている「平成22年度～平成24年度成果報告書 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発 水素ステーション機器要素技術に関する研究開発 水素用アルミニウム材料の評価・開発(1)」を参照願いたい。

最後に、本研究を進めるにあたってご指導とご協力を頂いた関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) トヨタ自動車ら：燃料電池自動車の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明, (2011), 1.
- 2) 一谷幸司, 小山克己：Furukawa-Sky Review, **5** (2009), 20-28.
- 3) 日本自動車研究所：JARI S 001, (2005).
- 4) 一谷幸司, 小山克己：軽金属, **62** (2012), 212-218.
- 5) 一谷幸司, 小山克己, 伊藤吾朗, 大崎修平, 藪田均：軽金属学会第114回春期大会講演概要, (2008), 315-316.
- 6) T. Herbert：水素先端国際会議2012 講演概要, (2012), 41-42.
- 7) 大西忠一, 中谷義三：軽金属, **28** (1978), 123-129.
- 8) 東健司, 大西忠一, 中谷義三, 岡林邦夫：軽金属, **30** (1980), 551-559.
- 9) 馬場義雄, 萩原理樹, 浜田淳司：日本金属学会, **36** (1972), 1075-1080.
- 10) 大崎修平, 池田淳, 木下勝之, 佐々木侑徳：軽金属, **56** (2006), 721-727.
- 11) NEDO成果報告書「水素社会構築共通基盤整備事業－水素インフラに係る規制再点検および標準化のための研究開発－水素用アルミ材料の基礎研究」平成17～平成21年度最終報告書, (2010), 157-165.
- 12) G. A. Young and J. R. Scully：Mater. Trans. A, **33A** (2002), 101-115.



鹿川 隆廣 (Takahiro Shikagawa)
(株)UACJ 名古屋製造所 品質保証部



一谷 幸司 (Koji Ichitani)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第六部



小山 克己 (Katsumi Koyama)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第一部

アルミニウムの腐食のおはなし その9*

島田 隆登志**, 児島 洋一**

The Fundamentals of Corrosion of Aluminum IX*

Takatoshi Shimada** and Yoichi Kojima**

Keywords: aluminum alloy, electrochemical impedance spectroscopy, interface, corrosion

1. はじめに

腐食はアノードおよびカソードとして働く電極対(材料)と電解質(環境)との界面における電気化学反応により進行する。アルミニウム材料は1000系の純アルミニウム系合金からAl-Fe系合金およびLi添加合金などの8000系合金まで数多く存在し、これらのアルミニウム合金は種々の金属間化合物およびマトリクスによって構成されている。金属間化合物およびマトリクスは、構成元素およびその濃度などに依存してそれぞれに異なる電気化学的特性を示す¹⁾。このため、電極対(材料)は様々である。一方、アルミニウム材料は、輸送機器、建築物、エレクトロニクス製品など幅広い分野で使用されるため、電解質(環境)もまた様々である²⁾。これらの電極対と電解質との組合せで構成される界面はさらに様々となる。Wolfgang Pauli博士による「固体は神が創造し、表面は悪魔が創造した。」との名言になぞらえると、「二つの相の表面が相互作用する界面は大魔が創造した。」とでもなろうか。電気化学測定はこの大魔に立ち向かわんがための矛となるが、なかでも鋭利なのが電気化学インピーダンス法である。これを手に大魔を御し、大魔をして大神への変貌を遂げしむればHerbert Kromer博士の「界面こそがデバイス。」との境地の片鱗を電気化学的に伺うことができるかも知れない。話の飛躍が過ぎたが、交流を用いる電気化学インピーダンス法から得られるデータの見た目は他の電気化学測定とは大きく異なり、呪文の如く不可解な様相をしている。こうしたことが、測定を始めようとする

段階での敷居を高くしているとも思われる。本稿では、電気化学インピーダンス法について、アルミニウム材料の腐食解析に適用した例を紹介し、直感にご理解頂けるよう心掛けて解説させて頂く。なお、本稿はFurukawa-Sky Review No. 2~9に連載してきた‘アルミニウムの腐食のおはなし その1~8’の続編に相当する。

2. 電気化学測定法

2.1 定常測定法と非定常測定法

電気化学測定法は数多くあり^{3)~7)}、一般に定常測定法と非定常測定法に大別される。ただし、ほとんどの腐食反応は電極上で異なる化学種の生成あるいは消費を伴うため、電流(I)および電位(E)は時間(t)の関数となり、厳密な意味での定常状態は存在しない。そのため、定常測定法では準定常状態における I および E を測定していることになる。定電位法、定電流法、電位走査法(掃引速度が 0.1 V min^{-1} 以下)などは、定常測定法に相当し、 I と E とはオームの法則により抵抗(R)で結び付けられる。系が準定常状態に達している、即ち、電気二重層の充電や皮膜の成長などが完了した状態において、 R は溶液抵抗、電荷移動抵抗、酸化物皮膜の抵抗などを内包するため、定常測定法で各抵抗値を分離して測定することは難しい。そこで、各種の非定常測定法が開発された。非定常測定法には、ボルタンメトリー、定電位ステップ法、電気化学インピーダンス法(electrochemical impedance spectroscopy, 以降EIS)などがある。

* 本稿は、Furukawa-Sky Review No. 2~9に連載してきた“アルミニウムの腐食のおはなし その1~8”の続編に相当する。

This report corresponds to the continuation of The Fundamentals of Corrosion of Aluminum I-VIII in Furukawa-Sky Review No. 2-9.

** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第二部

No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

2.2 EIS測定装置

EISは非定常測定法の中でも広範囲の周波数(f)を利用することが可能であり、複雑な界面現象の諸要因を分離して測定できるため、汎用性が高い。周波数応答解析装置(frequency response analyzer, 以降FRA)の登場により、他の一般的な電気化学測定同様、EISは簡便に実施できるようになっている。EISは1940年頃に確立された手法⁸⁾であり、1970年代にSolartron社やApplied Princeton Research社から全自動電気化学インピーダンス測定装置が販売され始め、以降、急速に普及した⁹⁾。こうした時期からEISは、液相での拡散過程および界面での化学反応に対応する理論構築、また、多孔質電極の解析等に用いる手法として一般化し、耐食性評価、電析プロセスの評価、各種センサの性能評価、電池などエネルギー変換デバイスの性能評価、誘電材料の電気特性評価などの様々な分野で利用されている^{10), 11)}。

3. 電気化学インピーダンス法

3.1 位相差とインピーダンス

EISでは E または I の交流信号を電極に与え、 I と E との比より伝達関数であるインピーダンスまたはアドミッタンスを求める。コンデンサに(1)式の正弦波交流電圧 $V(t)$ を入力した際の電流応答をFig. 1に示す。

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (1)$$

ここで、 V_0 は振幅、 ω は角周波数であり、 $2\pi f$ (f は周波数)で表され、電流応答 $I(t)$ は次式で表される(Fig. 1)。

$$I(t) = I_0 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2)$$

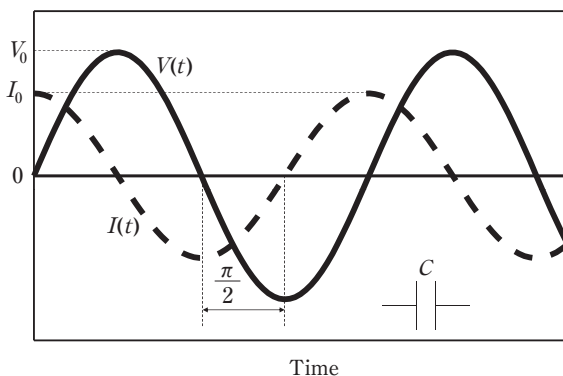


Fig. 1 Relationship between the applied sine wave AC voltage, $V(t)$, and the current response, $I(t)$.

ここで、 I_0 は振幅である。コンデンサの場合、 I は V よりも $\frac{\pi}{2}$ 進むことがわかる。一方、コンデンサに蓄えられる電気量(Q)と静電容量(C)との間に

$$Q = CV \quad (3)$$

が成立し、

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

で表されるため、

$$I(t) = C \frac{dV}{dt} \quad (5)$$

$$C = \frac{I_0 \sin \left[\omega t + \frac{\pi}{2} \right]}{V_0 \omega \sin \omega t} \quad (6)$$

となり、 I_0 と V_0 との比(インピーダンスの絶対値($|Z|$),あるいはアドミッタンスの絶対値($|Y|$)より C を求めることができる。同様にコイルを考えた場合、 I は V よりも $\frac{\pi}{2}$ 遅れ、 $|Z|$ よりインダクタンス(L)が求められる。つまり、回路は位相差とインピーダンスにより特徴づけられる。回路が複雑になった場合でも、(1)および(2)式で示すような時間の関数から $|Z|$ を求めることは可能であるが、数式および波形は複雑となり、Fig. 1で出来たはずの直感的な理解が難しくなる。そのために、EISではインピーダンス(Z)を一般に複素数で表示する。

$$Z = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}} \quad (7)$$

ここで、 Z_{Re} および Z_{Im} はそれぞれインピーダンスの実数成分および虚数成分であり、 j は虚数単位である。複素数を用いることで、回路を特徴づける位相差(θ)および $|Z|$ は次式で簡便に表される。

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \quad (8)$$

$$|Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

3.2 Nyquist線図とBode線図

測定されたインピーダンスの表示方法として、Fig. 2

に示すNyquist線図やBode線図が主に使用される。Nyquist線図では、インピーダンスの実数成分を横軸に、虚数成分(通常負を上向きにとる)を縦軸に表示し、電気回路の構成に応じて特徴的な軌跡が描かれる。例えば、一つのRC並列回路では一つの半円を、二つのRC並列回路では二つの半円を示す。これにより、スペクトルの概要を視覚的に捉えやすい。Bode線図では、周波数の対数を横軸に、インピーダンスの絶対値の対数および位相差を縦軸にとり、二本で一組の曲線で表される。また、Fig. 2 (b) 中で示した特性値を容易に見ることができ、一つの図の中での比較が容易である。FRAによる自動測定ではNyquistおよびBode線図をともに作成する機能を備えており、両図面を比較しながら考察・検討すべきである¹²⁾。

3.3 Randles Cell Model

最も簡単な電極状態の模式図、等価回路、および等価回路より得られるNyquist線図をFig. 3に示す。電極反応は単純に電極/溶液界面における電荷移動のみとする(Fig. 3 (a))^{11), 13)}。このような電極状態の場合、Fig. 3 (b) に示す等価回路(Randles cell model) が用いられ、一つの抵抗に抵抗とキャパシタンスの並列回路を直列に繋いだ回路で示される。このような等価回路のNyquist線図は、一つの半円を示す。Randles Cell Modelは、他の複雑な電極状態を等価回路で示す際の

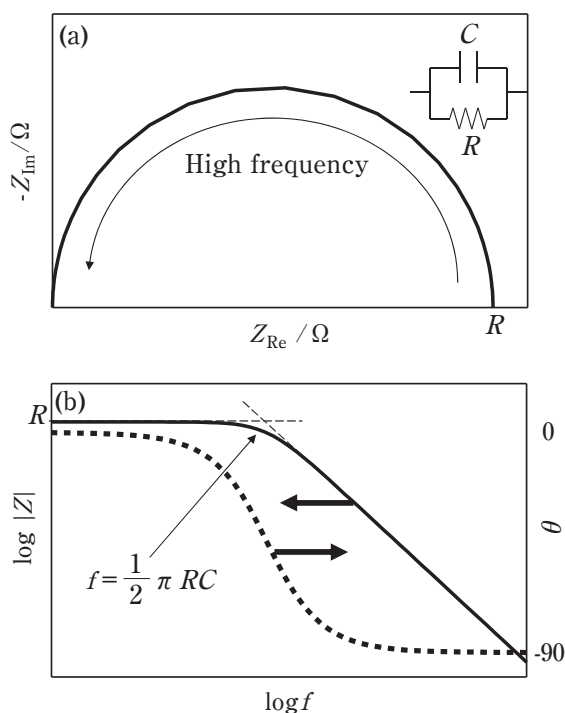


Fig. 2 (a) Nyquist and (b) Bode plots of an impedance spectrum obtained from parallel RC circuit.

出発点となるため重要となる。Nyquist線図における半円の直径は、電荷移動抵抗(R_{ct})に相当し、高周波数側および低周波数側における虚数軸との交点のインピーダンスはそれぞれ溶液抵抗(R_{sol})および移動抵抗と溶液抵抗の和($R_{sol}+R_{ct}$)となる。さらに、電気二重層容量(C_{dl})は、

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_{dl} A}{d_{dl}} \quad (10)$$

で現され、 ϵ_{dl} は電気二重層の誘電率であり、溶液の誘電率で置き換えられることが多い。また、 A は電極の表面積、 d_{dl} は電気二重層の厚みである。水溶液系の場合、 C_{dl} は数10 $\mu\text{F cm}^{-2}$ であり^{4), 11), 18)}、 C_{dl} は電極の実表面積を検討するのに有効である。一方、半円の頂点における周波数 f_{max} は、次式で与えられる。

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_{ct} C_{dl}} \quad (11)$$

$R_{ct}C_{dl}$ は秒を単位とする時定数と呼ばれ、過渡現象における応答速度、ここでは、コンデンサにある程度(約36.8%)電荷が蓄えられるまでの時間を表し、RC並列回路を特徴付ける指標となる。

3.4 皮膜のある系

金属表面上に均一な皮膜を有する電極状態の模式図、等価回路、および等価回路より得られる典型的なNyquist線図をFig. 4に示す。このような電極状態の場合、Fig. 3の電極に加えて、皮膜の抵抗(R_f)および電気容量(C_f)を考慮する必要があるため、この電極状態を表す等価回路においても、 $R_f C_f$ 並列回路を新たに追加する必要がある^{11), 14), 15)}。その場合、 R_f および C_f は

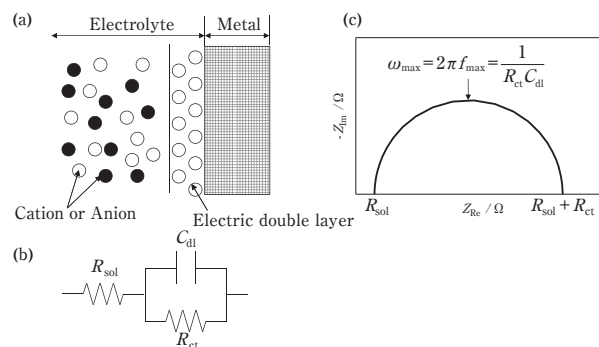


Fig. 3 (a) Schematic diagram of a simple electrode, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

次式で表され、Nyquist線図において二つの半円が観察される。

$$R_f = \frac{\rho_f d_f}{A} \tag{12}$$

$$C_f = \frac{\epsilon_f A}{d_f} \tag{13}$$

このようなパラメータから金属の耐食性を担う不働態皮膜の性質を検討することは有効である。しかしながら、2組のRC並列回路の時定数の差が2桁以下の場合、半円の分離が困難となり¹¹⁾、EISのみからでは電極状態を確定できない。従って、電極状態を検討する際は他の手法も併用した多角的な分析が必要となる。

3.5 皮膜欠陥のある系

Fig. 3およびFig. 4の電極状態を組合せた欠陥のある皮膜を有する電極状態の模式図をFig. 5 (a)に示す。この場合の等価回路は、欠陥内部の局所的な液性変化お

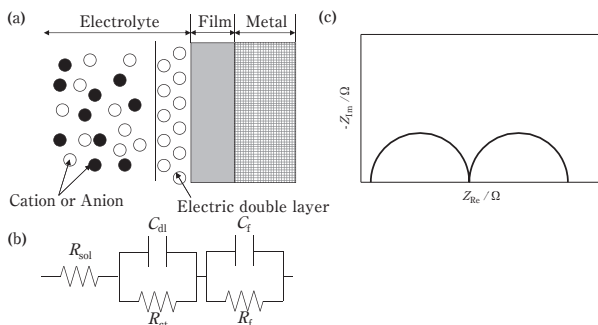


Fig. 4 (a) Schematic diagram of an electrode with a uniform oxide film, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

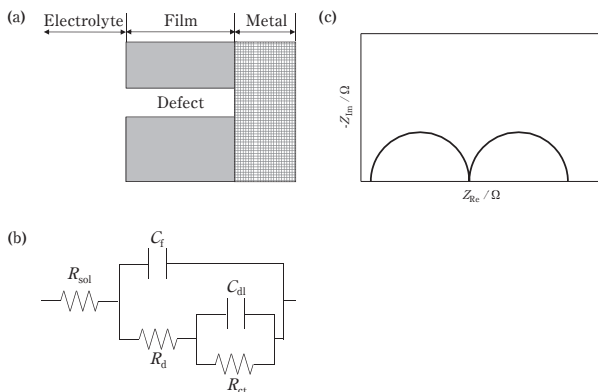


Fig. 5 (a) Schematic diagram of an electrode with an oxide film having a defect, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

よび幾何学形状により、欠陥内の溶液抵抗 (R_d) が新たに追加される (Fig. 5 (b))。この等価回路より得られるNyquist線図にはFig. 4と同様、2つの半円が現れる (Fig. 5 (c))。解析についても同様で、各抵抗値および電気容量から欠陥部の液性や反応速度を求めることが可能である。Fig. 4での指摘の繰り返しになるが、二つの時定数の差が2桁以下の場合には半円の分離が困難となる。EISを用いる前に電極状態の観察等を行い、等価回路の裏づけを取るべきである。

3.6 吸脱着反応を考慮した系

吸脱着反応を考慮した電極状態をFig. 6に示す。このような電極状態においては、吸着体上での反応および吸着体上以外での反応を考える必要があり、吸着体上での反応速度と吸着体上以外での反応速度とをそれぞれ r_1 と r_2 とする。簡単のために、電位変調時、電位上昇に伴い吸着率は増加すると仮定する。 $r_1 > r_2$ で (Fig. 6 (a))、吸脱着現象が電位変調に追従する場合、電位上昇に伴い吸着体の被覆率は増加する。この場合、電位変調の後に反応電流が増加するため、 I は E よりも遅れ、3.で述べたコイルのように振舞い、さらに、電位変調は電極状態の変化を引き起こす。そのため、等価回路はFig. 3にコイルと分極抵抗 (R_p) を追加したFig. 6 (b)の回路で現され、Nyquist線図において、容量性半円と誘導性半円とが一つずつ現れる (Fig. 6 (c))。一方、 $r_1 < r_2$ の場合 (Fig. 6 (d))、電位上昇、つまり吸着体の被覆率が増加した後には反応電流は減少することから、 I

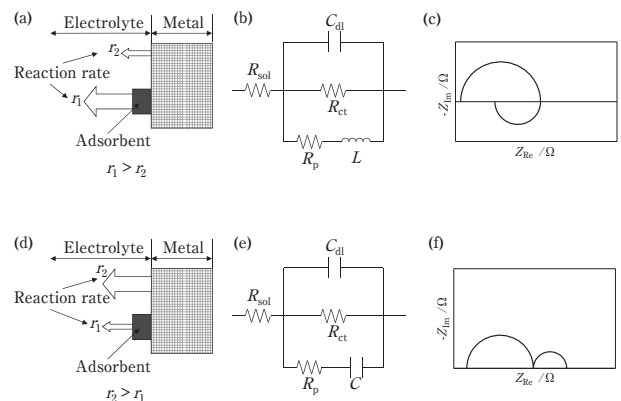


Fig. 6 (a) Schematic diagram of an electrode with an adsorbent when reaction rate on the adsorbent is higher than that on a metal, (b) equivalent circuit, and (c) Nyquist plot of a typical impedance spectrum. (d) Schematic diagram of an electrode with the adsorbent when reaction rate on the adsorbent is lower than that on the metal, (e) equivalent circuit, and (f) Nyquist plot of a typical impedance spectrum.

はEよりも進み、キャパシタンスのように振舞う。そのため、等価回路はFig. 6 (e) で示すように表される。この場合、得られる典型的なNyquist線図においてFig. 4 およびFig. 5と同様の二つの容量性半円が現れる (Fig. 6 (f))。

3.7 等価回路の素子

上述の等価回路で用いた三つの基本的な回路素子は、最も見慣れている素子である。しかしながら、実際の測定系において、電極表面には凹凸があり、晶出物や析出物なども多数存在し、環境もまた試料全面に渡って同じ状態が保たれているとは言い難い。つまり、電極状態を上述の基本的な回路素子のみで表現することは困難であり、主にコンデンサの代替として使用される不均一性を表すconstant phase element (CPE) や拡散を表すWarburgインピーダンスなどを用いて、インピーダンス解析は行われる。

理論を御座なりにして些か性急ではあるが、手法に馴染んで頂くために、次章では実際にアルミニウム合金の腐食系にEISを適用した場合に得られるスペクトル例に進ませて頂く。用いた等価回路は、電極状態および界面反応を熟考した上で、その物理的意味への変換を模索して決定されていることにご注意頂きたい。なお、理論については、数多くの優れた著書や文献があるので参考にされたい^{8)~11), 16)~20)}。

4. アルミニウム合金への適用

4.1 溶解反応の解析

1 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中、-280 mV (SHE) に分極されたアルミニウム合金の典型的なNyquist線図をFig. 7に示す²¹⁾。Fig. 7において、二つの容量性半円と一つの誘導性半円が観察される。類似の測定系において、これまでに以下のことが検討されている。

高周波数の容量性半円について、

- ・電気容量の逆数と電極電位とは直線関係にある^{22), 23)}。

中間周波数の誘導性半円について、

- ・裸の金属上では、誘導性半円は観測されず^{24), 25)},
- ・K₂SO₄, NaNO₃, およびHNO₃溶液中において誘導性半円は観測されない²³⁾。

低周波数の容量性半円について、

- ・より貴な電極電位あるいは塩化物水溶液中において、容量性半円はWarburgインピーダンスになる²⁶⁾。

これらは、Fig. 7で測定されたインピーダンスにおいて、アルミニウム合金上に形成された酸化皮膜およ

び酸化皮膜/溶液界面におけるイオンの吸着が関与することを示唆する。これらの検討および界面反応^{27)~30)}を基に、Fig. 8 (a) に示すような電極状態を推察する。金属表面上に酸化皮膜が形成されており、酸化皮膜/溶液界面において、電気二重層が形成される。さらに、酸化皮膜/溶液界面において、イオンの吸着が起こり、この吸着が誘導性半円の形成に寄与するものとする。ここで、各界面(金属/酸化皮膜および酸化皮膜/溶液界面)における反応は非常に速く、各界面において擬似平衡が成立していると仮定する。インピーダンス測定中、電極状態には経時的不変性が求められるため^{9), 11)}、つまり、測定中に電極状態が変化するとインピーダンスの意味が理解できなくなるため、擬似平衡は重要な仮定である。また、金属/酸化皮膜界面における電位を一定と仮定すると²¹⁾、酸化皮膜/溶液界面と酸化皮膜自身のみがインピーダンスに寄与することになる。この電極状態の等価回路は、Fig. 4とFig. 6とを組合せたものになり (Fig. 8 (b))、酸化皮膜はRC並列回路で表され、酸化皮膜/溶液界面は、電気二重層によるRC並列回路とイオンの吸着によるLC直列回路と並列した回路で表される。Fig. 7で示した条件下では、吸着イオンにO²⁻を考えているが、

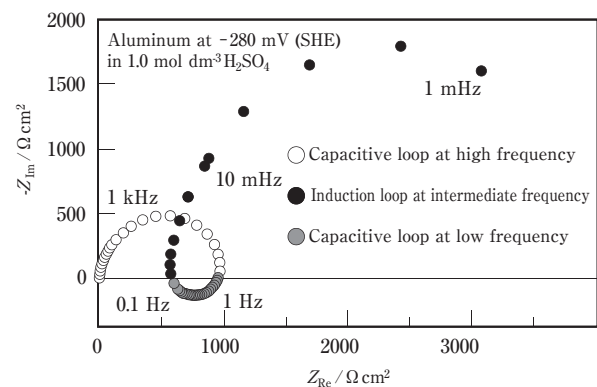


Fig. 7 Typical Nyquist plot of a passive aluminum under potential control at -280 mV (SHE) in 1 mol dm⁻³ H₂SO₄.

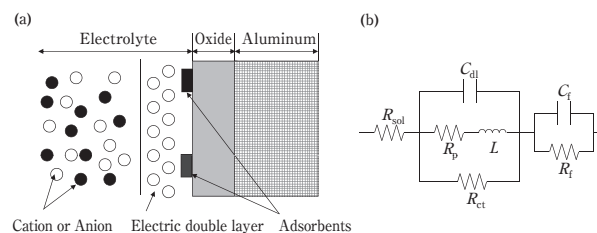


Fig. 8 (a) Schematic diagram of a passive aluminum electrode in solutions without aggressive anions which cause pitting corrosion. (b) Equivalent circuit.

他の溶液では、他のイオン（特にアニオン）の吸着を考慮することが可能であり、また、吸着イオンを一つに限る必要もない²¹⁾。このようにして数多くの知見と理論から導き出された電極状態（等価回路）を用いて、アルミニウムの溶解反応における電極電位や溶液pHの影響を説明することができる²¹⁾。

4.2 孔食反応の解析

0.5 mol dm⁻³のNaCl溶液中、-1140、-960および-940 mV (SHE) に分極された純アルミニウムのNyquist線図をFig. 9に示す³¹⁾。-1140 mVは不働態域、-960および-940 mV (SHE) は孔食域である。また、孔食域の電気化学インピーダンス測定では、電極状態が時間に依存しないようにするため、表面全体に孔食が発生するまで (>5 h) 分極してから実施している。不働態域におけるNyquist線図において、4.1節と同様、二つの容量性半円および一つの誘導性半円が観察される。一方、孔食域において、容量性半円および誘導性半円が一つずつ観察される。この容量性および誘導性半円は電位が貴になるにつれて小さくなる。

孔食は不働態皮膜に存在する欠陥より生じ、この欠陥は、不純物（晶出物および析出物）³²⁾、金属内の空孔³³⁾、あるいは電位印加時に生じる電気歪³⁴⁾によりもたらされる。不働態域であれば、こうした欠陥は吸着したOHと反応し速やかに修復されるが、孔食域では、OHと競争吸着するClが、速やかな皮膜欠陥の修復を阻害するため、孔が成長する³⁵⁾。孔内部において、アルミニウム/溶液界面で(14)式の反応により塩化物層が形成され、塩化物内層と外層とでは(15)および(16)式の反応が生じる³⁶⁾。

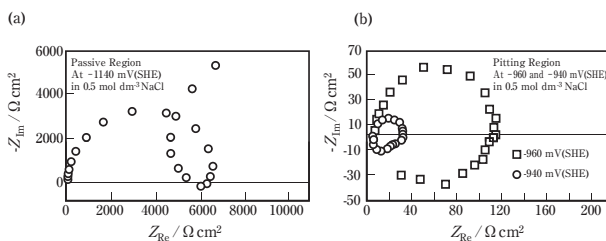


Fig. 9 Nyquist plot of an aluminum under potential control at (a) -1140 mV (SHE) in passive region and (b) -960 and -940 mV (SHE) in pitting region in 0.5 mol dm⁻³ NaCl.



一方、孔食の進展に伴い水素発生反応も起こる³⁷⁾。



これらの反応を基に考えた電極状態をFig. 10 (a)に示す。前節では、金属上に酸化皮膜が形成されていることを想定したが、試料全面に孔食が発生していることから、試料全面に塩化物層が形成されていると想定する。これにより等価回路は、Fig. 10 (b)に示された回路になるものと考えられる。しかしながら、Fig. 9(b)において観察された容量性半円は一つであるので、塩化物層および電気二重層の両方で形成される容量性半円を区別するには至らず、実験結果にフィッティングの際に得られる電気容量 C_T は二つの電気容量を包括する。

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{\text{dl}}} + \frac{1}{C_{\text{sf}}} \quad (18)$$

ここで、 C_{sf} は塩化物層の電気容量である。 C_T は電位の貴化とともに減少することから、電位の貴化とともに塩化物層は厚くなると推察される。一方、誘導性半円は(17)式の水素発生反応³⁸⁾および吸着中間体³¹⁾によるものと考えられるが、塩化物層の性質（密度、イオン伝導率、厚さなど）の変調³¹⁾なども考えられ、結論は得られていない。この他にも孔食成長反応モデルは提案されており^{39), 40)}、いずれのモデルが妥当であるかはEISによる検証で今後、明らかになるかもしれない。

4.3 大気腐食の評価

海浜地域に6ヶ月および12ヶ月曝露した1060アルミニウム合金を0.1 mol dm⁻³ Na₂SO₄水溶液に浸漬した際のBode線図をFig. 11に示す²⁰⁾。比較のため、曝露していない1060アルミニウム合金のBode線図も併せて

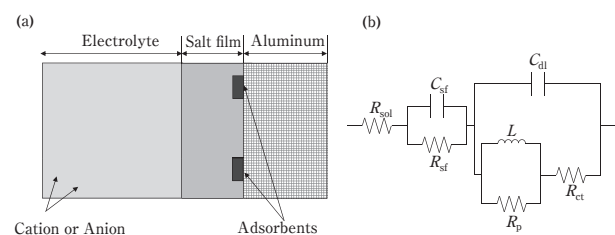


Fig. 10 (a) Schematic diagram of an aluminum electrode covered by a salt film. (b) Equivalent circuit.

示す。曝露した試料の表面観察では、6ヶ月曝露の試料表面は腐食生成物によってほぼ全面が覆われていたが、12ヶ月曝露の試料表面では、一部下地金属が見えていた。さらに、腐食生成物を除去した後の表面には腐食孔が見られ、12ヶ月曝露の試料表面におけるその数は、6ヶ月曝露の試料のそれよりも多かった。これらを基に電極状態を考える。曝露していない試料および曝露した試料の電極状態をそれぞれFig. 12 (a) および (c) に示す。曝露していない試料では金属と溶液のみを想定するが、曝露した試料では金属上に形成された自然酸化皮膜、さらにその上に形成する腐食生成物および孔食(欠陥)部を想定する。これらを基に選定した等価回路がFig. 12(b) および (d) であり、Fig. 12(d) はFig. 5の等価回路に腐食生成物層を加味したCPE_{cp}とR_{cp}の並列回路を直列で繋いだ回路で表現される。なお、電極状態が不均一であるためにCPEを使用している。等価回路を実験結果にフィッティングした際の回路素子のパラメータをFig. 13に示す。CPEはキャパシタンスの代替として用いられることが多いが、ここでは、電気容量に換算した値を示す^{41), 42)}。また、腐食速度の逆数に比例する分極抵抗(R_p)は、次式より求められる^{43)~45)}。

$$R_p = Z_L - Z_H \quad (19)$$

ここで、Z_LおよびZ_Hはそれぞれ低周波数(10 mHz)お

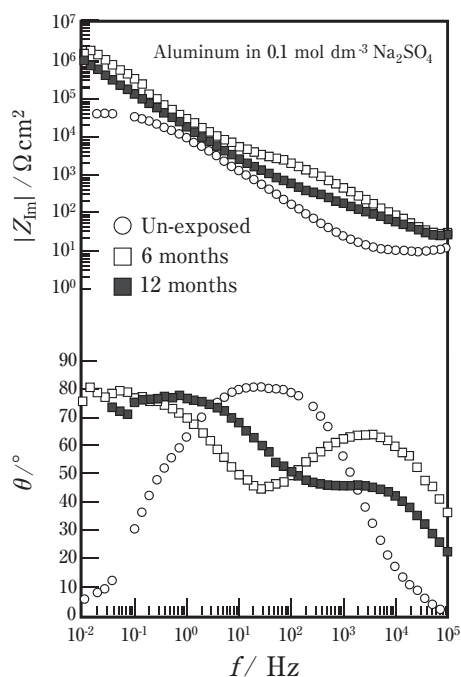


Fig. 11 Bode plots of corroded and exposed aluminum specimens in 0.1 mol dm⁻³ Na₂SO₄.

よび高周波数(100 kHz)におけるインピーダンスである。分極抵抗は6ヶ月曝露>12ヶ月曝露>比較材(曝露未実施)の順となり、腐食速度は6ヶ月曝露<12ヶ月曝露<比較材(曝露未実施)の順になる。曝露したサンプルの分極抵抗(腐食速度)は、比較材のそれよりも大きく(小さく)なり、曝露期間の増加とともに、分極抵抗(腐食速度)は増加(減少)する。一方、腐食電位は、6ヶ月曝露>12ヶ月曝露>比較材(曝露未実施)の順に貴であり、分極抵抗の序列と対応した。これらの別の実験結果より、Fig. 11より得られた分極抵抗(腐食速度)の差異は、腐食生成物の形成および曝露時間とともに被覆率が減少したことに関係付けられる。

電荷移動抵抗(R_{ct})において、比較材のR_{ct}は曝露した試料よりも大きく、曝露時間が長いほどR_{ct}は低下する。これは、電荷移動プロセスが起こる面積に関連付けられる。電荷移動プロセスが金属/溶液界面で起こる場合、電荷移動抵抗は欠陥部の表面積に対応して変

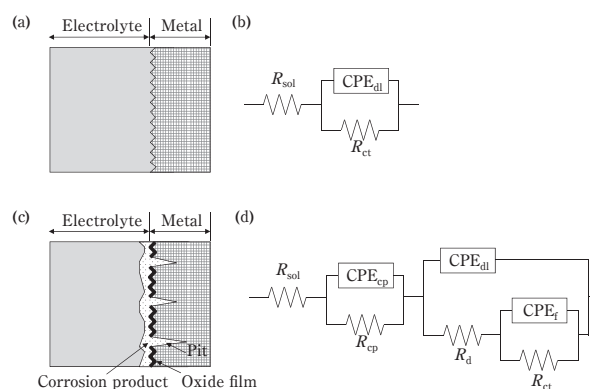


Fig. 12 (a) Schematic diagram of a simple aluminum electrode. (b) Equivalent circuit. (c) Schematic diagram of a corrode aluminum electrode. (d) Equivalent circuit.

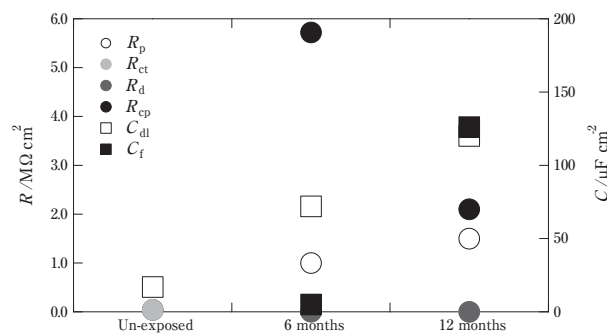


Fig. 13 Polarization resistance; R_p, charge transfer resistance; R_{ct}, solution resistance in a defect; R_d, resistance of corrosion product; R_{cp}, capacitance of electric double layers C_{dl}, and capacitance of an oxide film; C_f.

化する。つまり、曝露中に生じた腐食（孔食）により、表面積が増大したためであり、時間とともに腐食孔が増大していた表面観察結果と対応する。一方、欠陥部の溶液抵抗 (R_d) は、次式で表すことできる⁴⁶⁾。

$$R_d = \frac{\rho_d l_d}{P_d S_d} \quad (20)$$

ここで、 ρ_d は欠陥部の溶液抵抗、 P_d は欠陥の数密度、 l_d および S_d はそれぞれ欠陥部の長さおよび底面積である。曝露時間の経過とともに R_d は低下することから、 ρ_d および l_d の低下あるいは P_d および S_d の増加に起因しているものと思われる。表面観察において、時間経過とともに腐食部が増加していたため、いずれのパラメータも R_d の低下に寄与しているものと考えられる。いずれのパラメータが主要因であるかを特定するには、腐食部の数や形状を精査する必要がある。腐食生成物の抵抗 R_{cp} は腐食生成物の保護性を示し、曝露時間の経過とともに低下する。これは、表面観察で確認されたように、腐食生成物が一部剥がれ落ちたことに起因する。一方、次式で表される C_f は、曝露時間とともに増加する。

$$C_f = \frac{\varepsilon_f A_f}{d_f} \quad (21)$$

ここで、 ε_f は自然酸化皮膜の誘電率、 A_f および d_f はそれぞれ自然酸化皮膜の面積および厚さである。従って、 C_f の時間依存性は皮膜が薄くなったことあるいは皮膜の特性（誘電率）変化に起因する。更なる C_f の詳細な解析は、自然酸化皮膜の特性理解へと繋がる。また、電気二重層容量 C_{dl} も曝露時間とともに増加し、 R_d の解析で考えられた表面積の増加に対応する。

4.4 アノード酸化皮膜の評価

0.1 mol dm⁻³ NaOH水溶液中、アノード酸化したアルミニウムのEIS測定より得られた電荷移動抵抗 R_{ct} の経時変化および各時点における電極状態の模式図をFig. 14に示す⁴⁷⁾。なお、アノード酸化皮膜は、25℃の0.3 mol dm⁻³ Na₂CO₃水溶液中、2 mA cm⁻²で定電流保持し、電圧が71 Vに到達した後、600 s保持することにより形成した。 R_{ct} は、浸漬直後の42.3 kΩ cm²から緩やかに減少し、約1150 sにおいて急激に減少し、その後、約100 Ω cm²でほぼ一定となる。各時間における電極状態の観察から、電荷移動抵抗の経時変化は下記のように考えられる。浸漬初期において、ポーラス層の孔

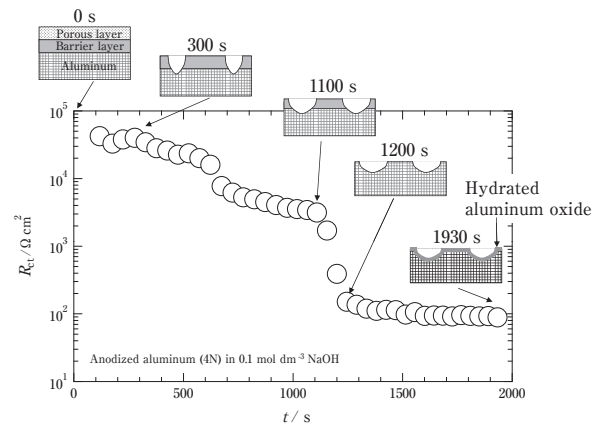


Fig. 14 Time variation of charge transfer resistance R_{ct} of an anodized aluminum (4 N) in 0.1 mol dm⁻³ NaOH and a schematic diagram of an anodized aluminum electrode. The anodization was performed at 2.0 mA cm⁻² until the voltage attains 71 V and then the voltage was kept for 600 s.

壁表面と底部とから急速に溶解が起こるため^{48, 49)}、バリア層と溶液界面における電荷移動抵抗が支配的になる。ポーラス層の消失とともにバリア層の均一溶解と局部溶解とが同時に進行し、反応性の高い下地金属が徐々に露出するため、緩やかな R_{ct} の減少が起こる。バリア層が消滅すると試料全体は反応性に富む下地Alとなるため、急激な R_{ct} の減少に繋がる。その後、更なる下地金属の均一溶解と水和酸化皮膜の成長が起こる。 R_{ct} の急激な変化は、電極電位の経時変化においても見られる。しかしながら、電極電位は、電極状態の変化を考察することは可能であるが、溶解速度（電荷移動抵抗）の経時変化を考察するには至らない。EISは電極電位と電流との比であるインピーダンスを用いているため、電極電位から得られる電極状態と電流から得られる溶解速度の両方を一遍に検討することができる。

4.5 電池集電体の評価

集電体にカーボンコート箔であるNEXB[®]とプレーン箔を用いて作製したリチウムイオン電池の直流内部抵抗と交流内部抵抗の経時変化をFig. 15に示す⁵⁰⁾。なお、リチウムイオン電池は60℃で保管され、交流内部抵抗は100 Hzの周波数における値である。NEXBでは保管日数に依存せず初期内部抵抗を維持し、非常に優れたカレンダー寿命を有するのに対し、プレーン箔では保管日数とともに増加する。一方、交流内部抵抗内部は直流内部抵抗よりも低い。これは、直流内部抵抗は測定端子なども含める電池内の全ての抵抗成分を含んでいるのに対し、交流内部抵抗は接触抵抗のみを主に反映しているためである。リチウムイオン電池は集

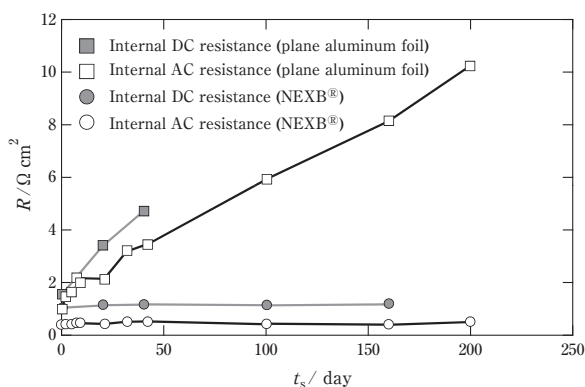


Fig. 15 Dependence of internal DC and AC resistance of a lithium ion battery on storage time. A plane aluminum foil and NEXB® was used as a current collector of both active and negative electrodes.

電体、正極、負極、活物質、導電助剤などの様々な物質から構成されている非常に複雑なデバイスである。そのため、各物質の抵抗およびそれらの物質が接触することで形成される界面での抵抗を含むため、直流内部抵抗のみの評価では電池構成の更なる改良には至らないが、交流内部抵抗を用いることで改良点を明らかにすることが出来るはずである。

5. おわりに

電気化学インピーダンス法は腐食反応の解析や評価法として幅広く定着し、本稿で述べた他にも様々な電極状態に対して、それぞれを表現した種々の等価回路が提案されている。これら等価回路のインピーダンススペクトルは、対応した電極状態について得られるそれらを再現しているのはもちろんであるが、酷似したインピーダンススペクトルを異なる等価回路から得ることもできる。すなわち、スペクトルの再現は想定した等価回路の妥当性を考察する上での必要条件でしかなく、実験データをフィッティングする際には想定できる等価回路の自由度が大きいことに戸惑う場合がでてくる。従って、等価回路の想定にあたっては電極状態や反応機構などを予めイメージすることが求められ、適切にイメージするにはある程度の習熟が必要であることは否めない。本稿では、いくつかの電極状態について、対応する等価回路と得られるインピーダンススペクトルを非常に簡単ではあるが紹介した。電気化学インピーダンス法を始める際の敷居をわずかでも低くさせて頂けたなら望外の喜びである。

- 1) N. Birbilis and R.G. Buchheit : J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B140-B151.
- 2) 腐食防食協会編：材料環境学入門 丸善, (1993).
- 3) 春山志郎：表面技術者のための電気化学 第2版, 丸善, (2005).
- 4) 電気化学会編：電気化学測定マニュアル 基礎編・実践編, 丸善, (2002).
- 5) 藤島 昭, 相澤益男：電気化学測定法 上・下, 技報堂, (1984).
- 6) 逢坂哲彌, 小山 昇, 大阪武男：電気化学法－基礎測定マニュアル－, 講談社, (1989).
- 7) 逢坂哲彌, 小山 昇：電気化学法－応用測定マニュアル－, 講談社, (1990).
- 8) R.C. Bacon, J.J. Smith and F.M. Rugg : Industrial & Engineering Chemistry, **40** (1948), 161-167.
- 9) F.L. Floyd, S. Avudaiappan, J. Gibson, B. Mehta, P. Smith, T. Provder and J. Escarsega : Prog. Org. Coat., **66** (2009), 8-34.
- 10) 板垣昌幸：表面化学, **33** (2012), 64-68.
- 11) 板垣昌幸：電気化学インピーダンス法 第2版, 丸善, (2011).
- 12) 水流 徹：Boshoku Gijutsu, **34** (1985), 582-583.
- 13) N. Ekekwue : Electrochemical Impedance Spectroscopy: Corrosion Behavior Application, VDM Verlag Dr. Müller Akitiengesellschaft & Co. KG, (2009).
- 14) 板垣昌幸：Zairyo-to-Kankyo, **48** (1999), 681-685.
- 15) Y. Liu, Z. Wang and W. Ke: Corros. Sci., **80** (2014), 169-176.
- 16) 片山英樹：J. Jpn. Soc. Colour Mater. **79** (2006), 352-357.
- 17) 杉本克久：Zairyo-to-Kankyo, **48** (1999), 673-680.
- 18) E.B. Castro and J.R. Vilche: Electrochim. Acta, **38** (1993), 1567-1572.
- 19) 水流徹, 春山志郎：Boshoku Gijutsu, **28** (1978), 134-137.
- 20) D.D. Macdonald : Electrochim. Acta, **35** (1990), 1509-1525.
- 21) J.H.W. De Wit and H.J.W. Lenderink: Electrochim. Acta, **41** (1996), 1111-1119.
- 22) J. Bessone, C. Mayer, K. Jüttner and W.J. Lorenz: Electrochim. Acta, **28** (1983), 171-175.
- 23) H.J. Wit, C. Wijenberg and C. Crevecoeur: J. Electrochem. Soc., **126** (1979), 779-785.
- 24) G.T. Burstein and R.J. Cinderey: Corros. Sci., **33** (1992), 475-492.
- 25) R.J. Cinderey and G.T. Burstein: Corros. Sci., **33** (1992), 493-498.
- 26) R. Krishnaqakumar and Z. Szklarska-Smialowska: Mater. Sci. Forum, **111-112** (1992), 565-580.
- 27) C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. macdonald: J. Electrochem. Soc., **128** (1981), 1187-1194.
- 28) D.D. Macdonald: J. Electrochem. Soc., **139** (1992), 3434-3449.
- 29) D.D. Macdonald, S.R. Biaggio and H. Song: J. Electrochem. Soc., **139** (1992), 170-177.
- 30) C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. macdonald: J. Electrochem. Soc., **129** (1982), 1874-1879.
- 31) J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert and W.J. Lorenz: Electrochim. Acta, **37** (1992), 2283-2290.
- 32) 兒島洋一, 本川幸翁, 大谷良行：Furukawa-Sky Review, **7** (2011), 38-44.
- 33) L.F. Lin, C.Y. Chao and D.D. Macdonald: J. Electrochem. Soc., **128** (1981) 1194-1198.
- 34) T. Shimada, K. Fushimi, A.W. Hassel and H. Konno: Corros. Rev., **30** (2012), 199-207.
- 35) M.A. Blesa, A.E. Regazzoni and A.J. Maroto: Mater. Sci. Forum, **29** (1988), 31-98.

- 36) T.R. Beck : *Electrochim. Acta*, **30** (1985), 725-730.
- 37) Kemal Nisancioglu : Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in sea water, edited by D. Féron, Woodhead Publishing, (2007).
- 38) 興戸正純, 沖 猛雄 : 軽金属, **36** (1986), 416-420.
- 39) G. Sussek, M. Kesten and H.G. Feller: *Metall*, **33** (1979), 1031-1039.
- 40) G. Sussek, M. Kesten and H.G. Feller: *Metall*, **33** (1979), 1276-1281.
- 41) S. Radhakrishnan, N. Sonawane and C.R. Siju: *Prog. Org. Coat.*, **64** (2009), 383-386.
- 42) C.H. Hsu and F. Mansfeld: *Corros.*, **57** (2001), 747-748.
- 43) S.C. Chung, S.L. Sung, C.C. Hsien and H.C. Shih: *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000), 607-615.
- 44) Y.Y. Chen, S.C. Chung and H.C. Shih: *Corros. Sci.*, **48** (2006), 3547-3564.
- 45) A.P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru: *Corros. Sci.*, **46** (2004), 169-181.
- 46) C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and A. Matthews: *Corros. Sci.*, **45** (2003), 1257-1273.
- 47) 本川幸翁, 水谷高大, 兒島洋一, 興戸正純: 軽金属, **61** (2011), 383-388.
- 48) 永山政一, 高橋英明, 甲田 満 : 金属表面技術, **30** (1979), 438-456.
- 49) 甲田満, 高橋英明, 永山政一 : 金属表面技術, **33** (1982), 242-248.
- 50) 八重樫起郭, 本川幸翁, 加藤 治, 倉田正裕, 兒島洋一 : 電気化学会第81回大会講演要旨集, (2014), 347.



島田 隆登志 (Takatoshi Shimada)

(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)

(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部

軽量高機能化に貢献するアルミニウム合金の接合技術*

熊谷 正樹**

Joining Technologies of Aluminum Alloys for Weight Reduction and High Functionality*

Masaki Kumagai**

Keywords: aluminum alloy, arc welding, friction stir welding, dissimilar joining, brazing

1. はじめに

近年、地球環境保護とエネルギー危機の観点から、輸送機器の軽量化がますます重要になってきている。中でも自動車の燃費改善には軽量材料の使用が最も有効であり、ボデーおよび部品へのアルミニウム合金の適用が盛んである。Fig. 1に自動車の軽量化と高機能化の概念を示す。二酸化炭素排出量規制が厳しくなり軽量化ニーズが高まっているが、一方では安全や快適性が強く求められるようになったため電子機器や制御機器の搭載が増え、車両重量が増える要因になってい

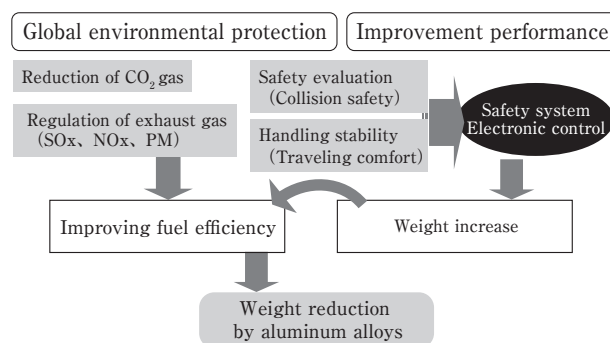


Fig. 1 Demand impacts on lightweight and high performances.

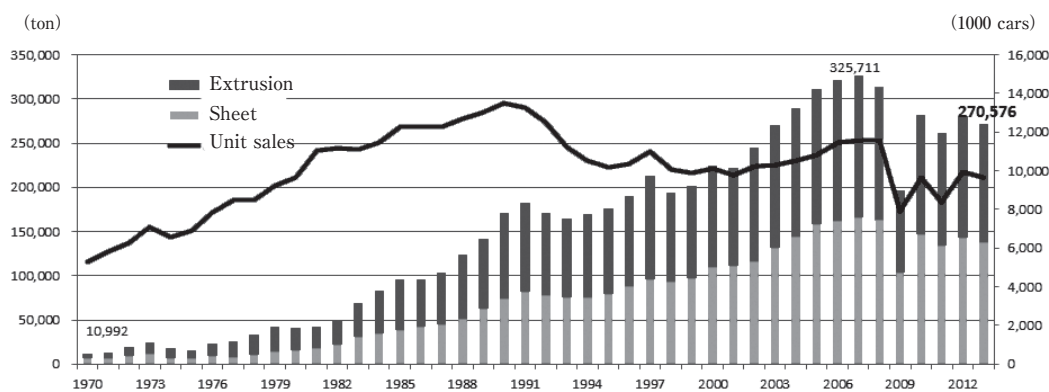


Fig. 2 Demand of wrought aluminum alloys for automotive use in Japan.

* 本稿は、名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センターと中部産業連盟主催、次世代自動車地域産学官フォーラムの協力による「第2回次世代自動車公開シンポジウム～超軽量化技術の進化を目指して～」で講演し、ホームページに掲載された資料に加筆したもの
This paper is the revision of the manuscript which was lectured and published in the website in “The 2nd Next-generation Mobility Symposium -Toward Further Progress in Ultra-lightweight Technology-” organized by The Green Mobility Collaborative Research Center (GREMO) at Nagoya University and The Central Japan Industries Association (ChuSanRen), and supported by The Next-generation Mobility Forum for Regional and Industry-academia-government Cooperation.

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第五部
No. 5 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

る。更なる軽量化のためには、アルミニウム合金の特長を十分に活かした利用が重要であり、他素材との接合技術の最適化が大きな課題となっている。Fig. 2に示すように、日本では自動車の生産量は大きな増加はないが、自動車用のアルミニウム合金の板および押出材の増加は著しく、自動車1台当たりのアルミニウム合金の使用割合が増えている¹⁾。世界的にも、高張力鋼による軽量化には限界があり、大型車やピックアップトラックを中心に今後大量のアルミニウム合金の需要が見込まれている。

車体や部品用のアルミニウム合金板や押出材の接合法では、融接に代えて熱影響や歪みの少ない固相接合の適用が増えつつあり、摩擦攪拌接合 (FSW: friction stir welding)²⁾、FDS (flow drill screw)³⁾などがその工法例として挙げられる。アルミニウムと鋼、アルミニウムと樹脂の異種金属、あるいは異種材料の接合技術も多種多様なものが開発されており、要求に合わせて日々進歩している。

また、Fig. 3に示すように、自動車の駆動システムも進化し、ガソリン車からハイブリッド車への代替により、二酸化炭素排出量が大幅に削減できる¹⁾。さらに、電気自動車や燃料電池車への移行も進み、新しい駆動システムに要する大電流の配線や制御機器とそれらのヒートマネジメントが重要になってきた。電気伝導性・熱伝導性に優れ軽量のアルミニウム合金への銅からの置き換えが進められており、高性能の熱交換器の組み立てや現行部位の銅との異種金属接合も重要な課題となっている。

ここでは、軽量化と同時に機能性を求められるよう

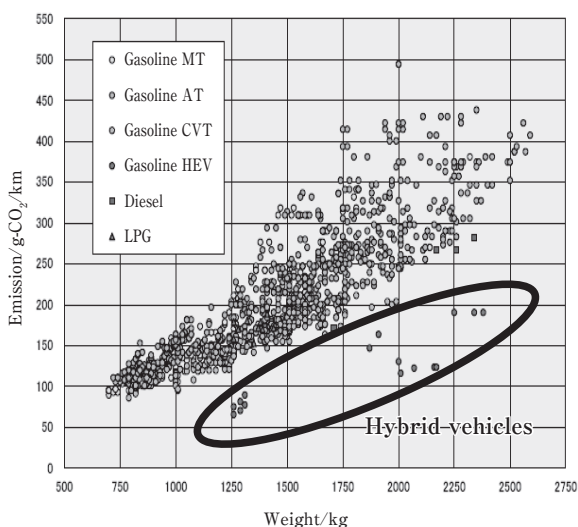


Fig. 3 CO₂ emissions on 10-15 modes of passenger vehicles in Japan.

になってきたアルミニウム合金の用途と、その加工の要となる接合技術について総括することを目的とした。

2. 自動車

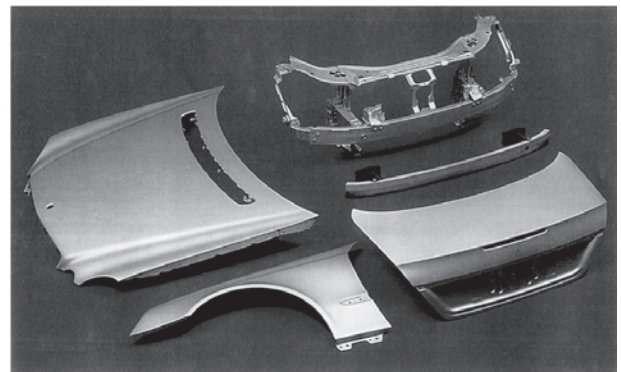
2.1 モノコック構造の接合

Fig. 4に自動車の外板にアルミニウム合金板が利用された例を示す¹⁾。Benz E Classのように、蓋ものと称されるフード、フェンダー、トランクなどは本体への取り付けがヒンジおよびボルトを介して行われ、アルミ化しやすいため鋼からの代替が進んでいる。Jaguar XJの例はオールアルミ製モノコック構造の車体であるが、アルミニウム合金同士の接合であるため電食や熱歪みの心配が少ない。

日本では初期のオールアルミ車としてホンダNSXがあるが、車体には、プレス成形時には軟らかく、焼付け塗装の加熱時に時効させることにより高い強度が得られる、バークハード性に優れた6000系アルミニウム合金板が開発され採用された。その合金板はプレス成形され、鋼板と同じく抵抗スポット溶接でアセンブリされた。当初、母材がアルミニウム合金の場合、溶接機側のクロム銅製電極と共晶融解を生じ易く、電極の損耗が激しく連続打点寿命が短い問題があった。対策として、母材、溶接機および電極の改良により解決が図られた。中でも生産工程の変更が最も少ない電極



(a) Benz E Class



(b) Jaguar XJ

Fig. 4 Outer closure parts manufactured of aluminum sheets.

材料の改良が有効で、具体的には、クロム銅に比べて導電率が高く、耐熱性に優れた抵抗溶接用電極材料が開発されている⁴⁾。

アルミニウム合金の板プレス品の接合には、摩擦攪拌点接合 (FSSW : friction stir spot welding) が用いられるようになってきた⁵⁾。鋼製の回転工具を、重ねたアルミニウム板に挿入・攪拌し、塑性流動にて上下の板を一体化して回転工具を抜き去るだけで抵抗スポット溶接並みの接合強度が得られ、日系自動車メーカーで多用されている。Fig. 5 にマツダRX-8のフードおよびリアドアに採用された例を示す⁶⁾。6000系合金板の接合部表側にはツール形状の穴と少々バリが生じるが、裏面は平坦であり、継手強度は安定している。既

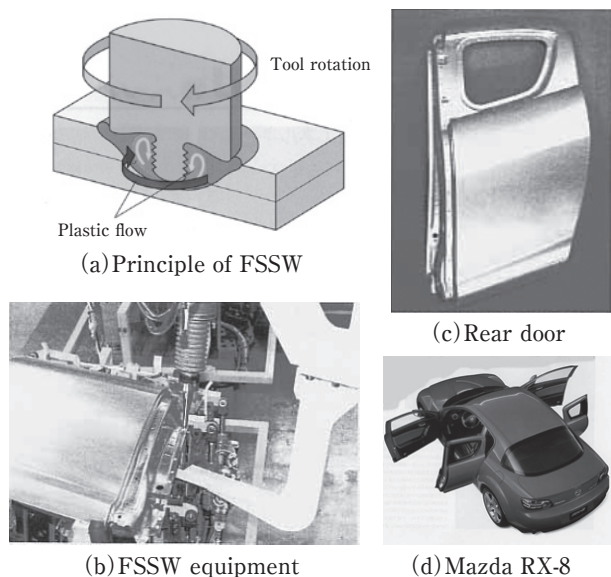


Fig. 5 Friction stir spot welding for hoods and doors.

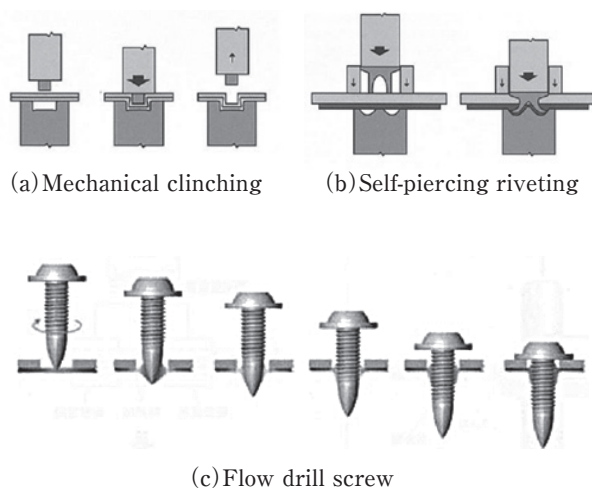


Fig. 6 Various mechanical joining methods for auto bodies.

に多数のロボットガンが稼働しており、ツールを交換することなく、数十万点の連続打点性が期待できる。

欧州では、Fig. 6 に示すメカニカルクリンチ¹⁾、セルフピアシングリベット¹⁾、フロードリルスクリューなどの機械的接合がよく用いられている。継手強度は比較的弱いが締結部品が不要なクリンチングは、外周部に窪みのあるダイとポンチで重ねた母材を挟んで加圧することにより、上板が押し込まれながら広がって下板から抜けにくくなる特長がある。継手強度を確保するため接着との組合せも前述のJaguar XJなどで用いられている。

セルフピアシングリベットは、頭頂面を持つ筒状の鋼製リベットを重ねた母材に工具で挟んで押し込み、リベットの筒状の先端が広がって上下板を締結する。先穴加工が不要で継手強度も高く、鋼板とアルミニウム合金板の接合も可能であるため、AudiやBMWなどで多くの実績がある。セルフピアシングリベットも、接着だけでは信頼性が満足できない場合に、接着と併用されることが多い。

最近では、Fig. 6 (c) に示すように先端の尖ったねじが高速回転しながら板を突き破り、最後は回転数を緩めて上下板を締め付けて締結するフロードリルスクリューが、Audi TTを初め鋼板との締結部位を含めて多くの車種に用いられている。

鋼板のボデーでは、車体構造の各部にレーザ溶接が多用されているが、アルミニウム合金でも、Audi A2でピラー部などにYAGレーザ溶接が用いられたのを初めとして、A6などではドアインナーの分割部に半導体レーザ溶接が用いられている。YAGレーザではアルミニウム合金に対する反射率が高いため、高パワーのレーザ溶接機を要したが、追って開発された半導体レーザはアルミニウムへの吸収率が高い波長の光を発振源にするためエネルギー効率のよい溶接が可能である。複数の車種でトランクリッドの上下が6000系合金の別プレス品として成形され、それらがへり継手などでファイラー入り半導体レーザ溶接され、外観では判らないほどの流麗なレーザブレイジングにより一体化されて

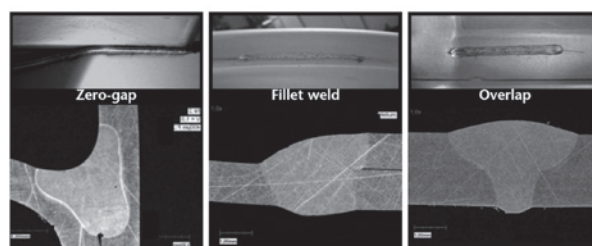


Fig. 7 Diode laser welds for a trunk lid and a door inner⁷⁾.

いる (Fig. 7)⁷⁾。また、2分割でプレス成形したトランクリッドの接合はレーザ溶接の他に、見えない部分をクリンチングで補強した接着で行っているものもあり、部位・部品の要件によって最適な接合技術が選定されている。

テラードブランクは板厚または材質の異なる板を予め接合しておき一体プレス成形の素材とするもので、材料の歩留りが良く、複数の金型でプレス成形し、トリミングした後に接合する手間が省ける。銅板ではレーザ溶接によるテラードブランクが広く実用化されているが、従来のレーザ溶接によると、アルミニウム合金では固液相間での水素溶解度の差が大きいことから、ポロシティが発生しやすく、それが起点となりプレス成形時に破断し易く継手の成形性が安定しない問題があった。その対策として、接合品質の安定した固相接合のFSWによるテラードブランクが開発されている⁸⁾。Fig. 8に厚さ0.8 mmと1.4 mmの5182-O板を予め突合せFSW線接合し、ドアインナーにプレス成形した試作例を示す。ここでは表面側に段差が来るように板を突合せ、ツールを段差に合わせて傾斜させて接合し、プレス成形に影響のない滑らかな継手としている。

2.2 スペースフレーム構造の接合

スペースフレーム構造は、均質一様な断面の柱でボデー骨格を形成するもので、Fig. 9は前部にアルミニ

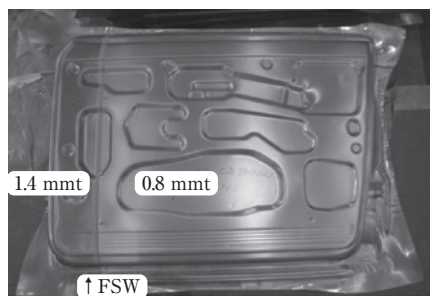


Fig. 8 FSW tailored blanks for a prototype door inner of 5182-O-0.8/1.2 mm.

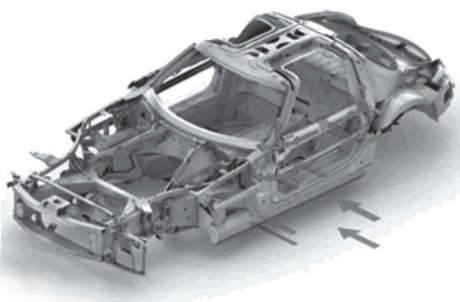


Fig. 9 All aluminum spaceframe of Mercedes Benz SLS AMG.

ウム合金押出形材が採用された例である¹⁾。押出形材は一工程で複雑な閉断面の中空部材を得ることができるため、衝撃吸収能を要する部材への適用や部品点数削減に有効である。日本では、初代のホンダインサイトがアルミニウム合金押出形材を用いたスペースフレームで軽量構造を達成している。Audiの高級車種にはアルミ押出形材のスペースフレーム構造が多用されており、初期は、高品質鋳物の継手を介してミグ溶接で組み立てていたが、最近では形材同士を直接ミグ溶接している。安定した品質の継手を得るには、曲げた形材同士のギャップによる溶け落ちやオーバーラップなどの抑制が重要である。

スペースフレーム構造では押出性の良い6000系合金を不活性ガスアーク溶接する機会が多いが、凝固割れ防止のため溶加材にとも金ではなく4000系または5000系合金を用いたミグ溶接で組み立てられる。6000系合金の強度を上げようとする強度に寄与するMg₂Si量を増やさねばならない。その場合、溶加材の選定を間違えなければ溶接金属には割れは生じないが、溶融部に隣接する母材の熱影響部では溶接時の応力や入熱過多により粒界に析出した低融点のMg₂Siに起因する粒界割れ(マイクロフィッシャー)が生じることがある。マイクロフィッシャーの生じにくい溶接構造用材料として結晶粒を微細均一にした押出材が推奨される。

Fig. 10に衝突安全機能を有する6000系押出材の断面形状と、バンパーへの適用例を示す¹⁾。バンパーのリインフォースとクラッシュボックスは、衝突時のエネルギー吸収の機能が重要であるが、これらの肉厚2~3 mm程度の押出形材の溶接品質がバンパーシステム全体の機能に影響するため、薄肉材の溶接技術が重要である。交流パルスミグ溶接⁹⁾は、溶け落ちが少なく、ギャップ裕度に優れているため、自動車の骨格に板を溶

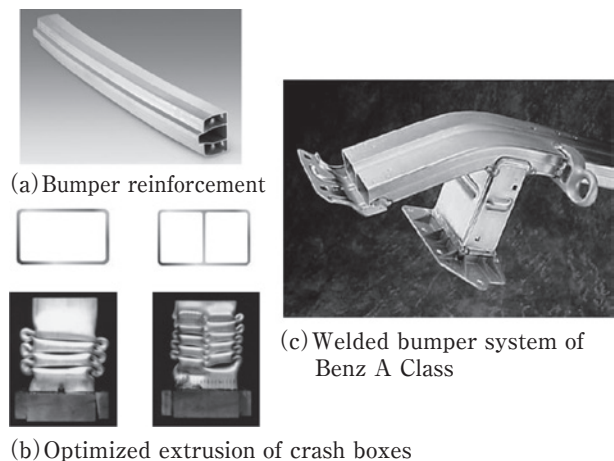


Fig. 10 Crash absorbing bumper systems.

接するなどの薄ものの接合に適している。また、低周波パルスミグ溶接¹⁰⁾も溶け落ち防止やギャップ裕度に優れた溶接法である。数100 Hzのパルス電流に1~10 Hz程度の低周波を重畳し、アーク長を変化させながら溶接でき、溶け込みの制御が容易で、熔融池の攪拌作用によりブローホールの発生が抑えられる。これらの薄板溶接技術とデジタル制御技術の進歩により、さらに安定した溶接品質が得られることが期待される。

Fig. 11に示すように構造部品にもアルミニウム合金が用いられる。自動車足周り部品であるサブフレームの組み立てにはミグ溶接やFSWが用いられている。日産スカイラインのサブフレームは、高周波溶接した5454合金をハイドロフォームにより異形断面のパイプとし、同種の板プレス品とともにミグ溶接により井桁形状にしている。また、ホンダのFCXクラリティの燃料電池システム搭載用サブフレームは、6000系合金押出材を嵌合しやすい継手形状にして組合せ、FSWによりラダー状に組み立てている¹¹⁾。部品を組み付けた治具を2台のロボットで支持して動かしながら固定したFSW装置で接合している。高剛性で軌跡精度の良いFSWロボットが開発され、曲線や曲面の接合部品の実用例が増えている。ここでも接合技術の適材適所が進んでいる。

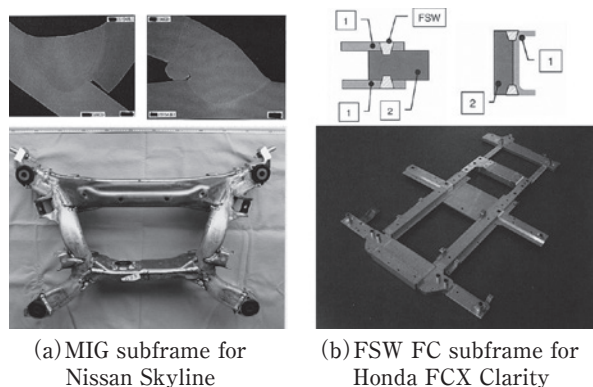


Fig. 11 Subframes manufactured by (1) MIG and (2) FSW.

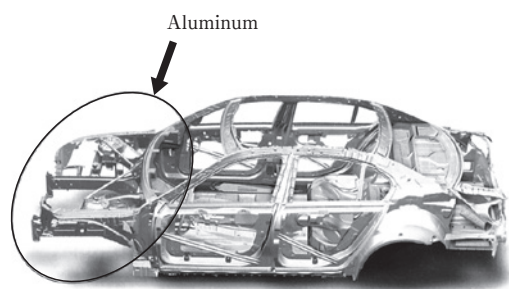


Fig. 12 Hybrid spaceframes manufactured of aluminum and steel of BMW 5 series.

2.3 マルチマテリアル化

近年、車体のマルチマテリアル化が進み、その一つとして車体の前部あるいは上部を鋼板からアルミニウム合金板に変えて操縦安定性を向上させる例がある。Fig. 12に示すように、BMW5シリーズでは、フロントメンバーのアルミニウム合金板と後部の鋼板との接合にセルフピアシングリベットとトランジションピースを用いた異種金属接合が行われた¹⁾。アルミニウム合金と鋼のクラッド材を介して、アルミニウム合金同士はミグ溶接、鋼同士はプロジェクション溶接で接合されている。Audi TTにも、サイドシルに田の字断面の6000系押出材が使われ、他部位にも押出材、板材、鋳物が適材適所に配置されている。アルミニウム合金主体の車体であるが、後部アンダーボデーには鋼板がセルフピアシングリベットにてシール材を介してアルミニウム合金板に重ね接合されている。

Fig. 13に示す例では、アルミニウム合金製のトランクリッドと鋼製のヒンジ部品の異種金属接合がFSSWで行われている¹²⁾。アルミニウム合金板側から回転ツールを鋼との界面直上まで差し込むことで、界面の酸化皮膜や汚れが攪拌部に掃き上げられ、新生面が出る。その状態で融点の8割程度まで発熱しているので相互拡散が生じる。界面には脆い金属間化合物は殆ど形成されず、広範囲に薄いアモルファス層が形成され強固な接合状態が得られる。

最近ではFig. 14に示すように、塗装した鋼板プレス品とアルミニウム合金ダイカスト品を重ねてFSWしたサブフレームがホンダ ACCORDに採用されている¹³⁾。この例では電食防止のため、アルミニウム合金と鋼の間にシール材を置いた状態でFSWを行っている。回転工具はアルミニウム合金側から差し込み、鋼の表面を僅かに擦る程度まで挿入し接合する。なお、レーザー照射による熱伝達速度差を利用した未接合部検知方法が品質保証のために用いられている。

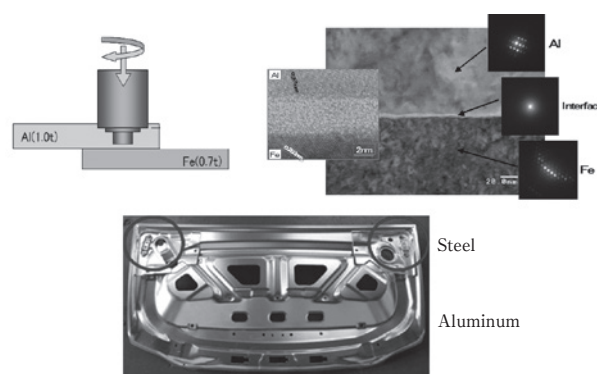


Fig. 13 FSSW between aluminum and steel sheets.

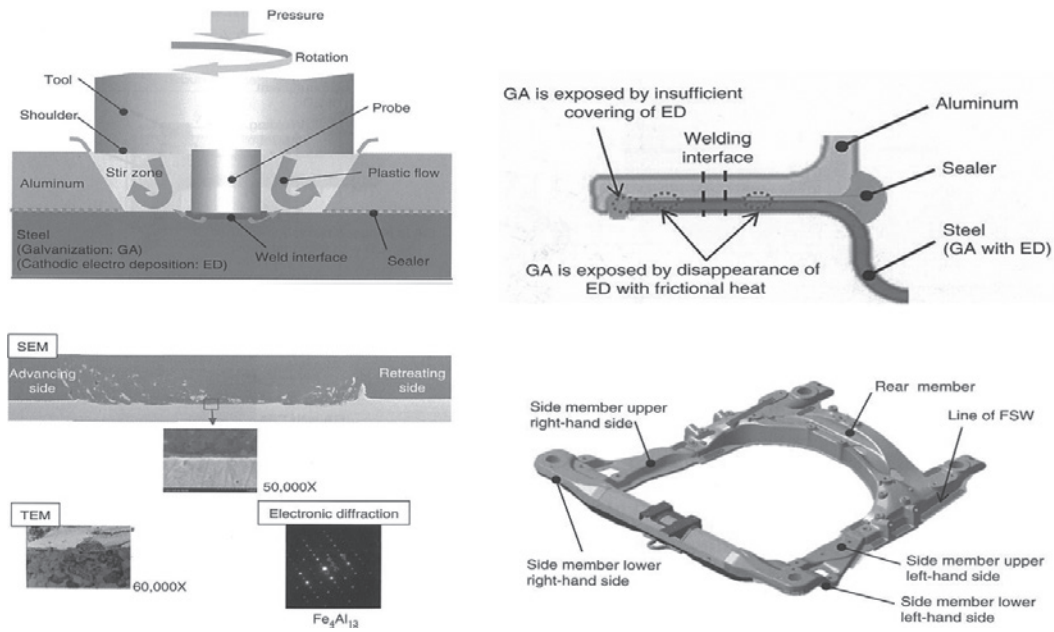


Fig. 14 Hybrid subframe by FSW between aluminum and steel¹³⁾

融接では困難と考えられていたアルミニウムと鋼の接合であるが、Fig. 15に示すように薄板であれば入熱の制御により金属間化合物の生成を抑制でき、重ね隅肉ミグ溶接が可能である¹⁴⁾。汎用溶接設備でアルミニ

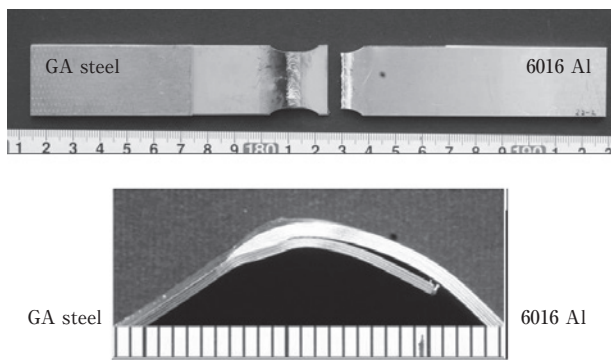


Fig. 15 MIG welding between aluminum alloy and galvanized steel sheets.



Fig. 16 Dissimilar material bodies of CFRP center cabin with aluminum parts of McLaren MP4-12C.

ウム合金と鋼の接合を行う場合に期待される。

アルミニウム合金と樹脂の接合では、Range Rover Evoqueのようにアルミニウム合金のルーフと鋼のサイドメンバーの全長を接着接合している例もある。一部にセルフピアシングリベットを用いているが、殆どを構造接着剤の強度で持たせている。ただし、熱歪み抑制と防食のため、接着材の量や性状の選定に多大な解析作業を要することは容易に推測される。Fig. 16に示すように、McLarenはCFRP製のキャビンにアルミニウム合金製のフレームをボルト締結した車体を開発している¹⁵⁾。今後、CFRPの破壊挙動と長期信頼性を十分理解することにより、軽量高剛性の樹脂の部位は増やせそうであるが、このような複雑な車体骨格では、今のところ接合部に金属が介在するものが主である。

アルミニウム合金と樹脂の直接接合技術の開発として、アルミニウム合金側への前処理により接合強度を上げる試みがなされている。Fig. 17の左は5052アルミニウム合金板表面に施された特殊陽極酸化処理(KO処理)¹⁶⁾である。アルミニウム合金の表面に微細な凹凸のある層を設けることにより、樹脂との熱圧着が強固に行え、信頼性のある異種材料継手が得られる。特殊陽極酸化処理したアルミニウム合金板に熱圧着や射出成形などで樹脂を加熱しながら加圧すると、ナノオーダーの微小孔に樹脂が入り込み杭打ち効果により強固な接合ができると考えられている。Fig. 17の右は接合部の断面EPMA結果であり、樹脂成分のCがKO処理層の隙間に入り込んでいる様子がわかる。

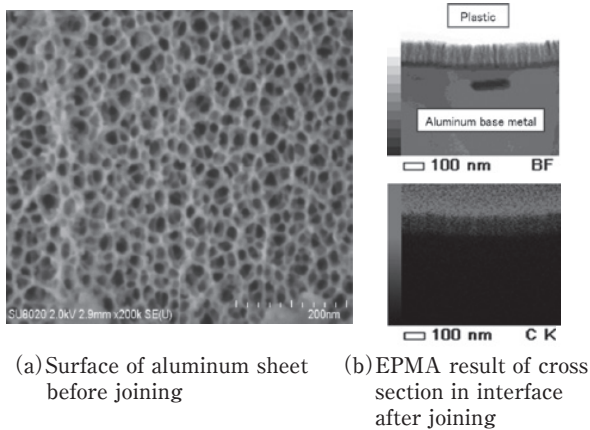


Fig. 17 KO treatment for joining between aluminum and plastics.

2.4 機能部品へのアルミニウム合金の適用

アルミニウム合金のろう付は、自動車用熱交換器の組み立てで数多くの実績がある (Fig. 18)。ラジエータ、コンデンサー、ヒーターコアなどの自動車用熱交換器用のアルミニウム合金のろう付は、一般的にノコロックフラックスを用いた窒素ガス中での連続炉中ろう付 (ノコロックろう付) であるが、一部で真空ろう付も実用化されている。真空ろう付によるものは、フラックスが製品に残留しない利点がある反面、クリアランスが大きくなると接合が困難になる。今後は生産性の良い連続炉による、フラックスを使わないろう付工法の実用化が求められるであろう。

次世代自動車の普及とともにインバータ冷却器や電池冷却器などの熱交換器のニーズが高まっている。Fig. 19 にパワーコントロールユニットのインバータ冷却器の例を示す。デバイスの高性能化が進むにつれて発熱量が増し、冷却能の高い冷却器が求められ、現在のところ水冷またはLLCでの冷却が主である。トヨタPriusのインバータ冷却器は、コルゲートフィン内蔵し両側から蓋をしたものに、冷却水が流れる容器の片面にセラミック絶縁基盤が接合される構造で、フィン、容器および基盤の接合には真空ろう付が採用されている¹⁷⁾。一方、半導体素子が基板上に半田付される。トヨタLexus LS600hのインバータ冷却器では、パワーデバイスの両面をアルミニウム合金板のフィンで挟み、フィンの両端に水路となるアルミニウム管をノコロックろ

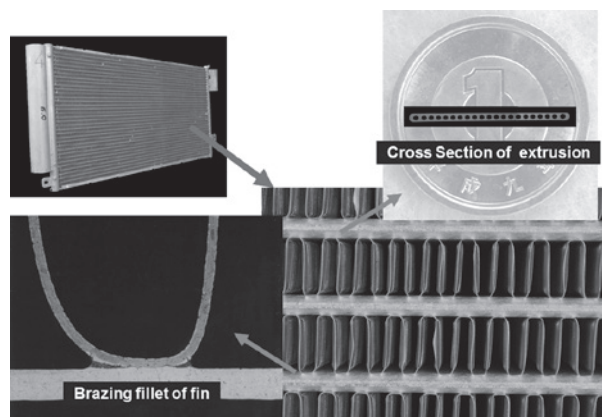


Fig. 18 Representative automotive heat exchanger.

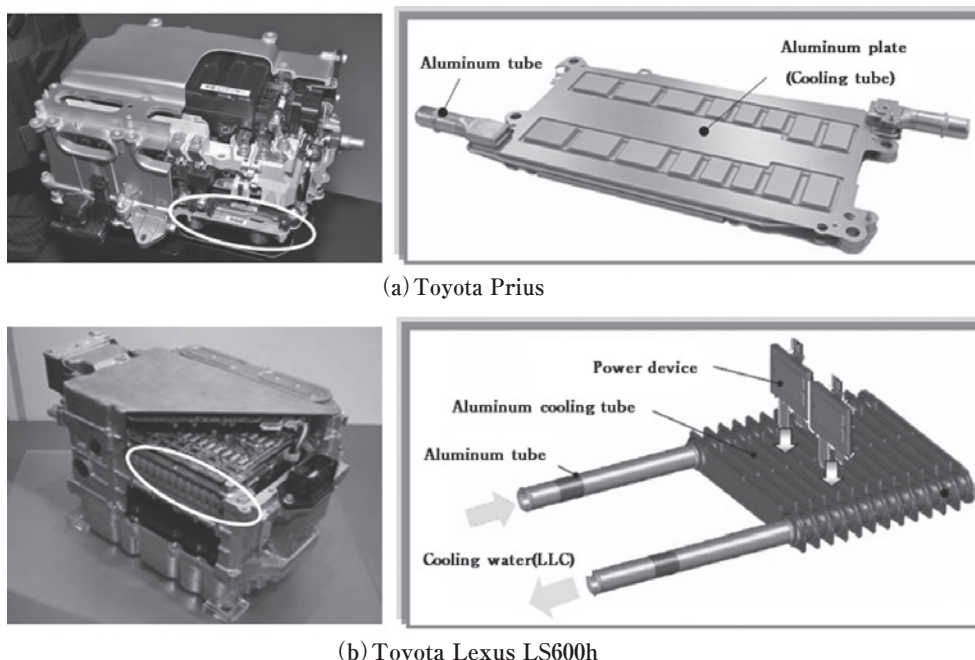


Fig. 19 Inverter cooling systems for power control unit.

う付した構造である¹⁸⁾。この分野では、発熱量の多い高性能素子を限られたスペースで冷却しなければならないため、通水抵抗が少なく熱効率の良い内部構造や素子搭載および使用時の熱応力の緩和に配慮が必要である。また、長期的に漏れの生じない信頼性の高い接合を行うことが必要で、高レベルの接合生産技術が求められる。

ハイブリッド車や電気自動車では、電池の性能と信頼性が重要である。集電体となるアルミニウム箔の接合には超音波接合が、ケースの蓋と胴体の接合にはレーザー溶接が用いられている。端子の接合には各種接合法が工夫されて用いられているが、最近では配線であるバスバーの銅からアルミニウムへの代替が進むにつれ、アルミニウムと銅の異種金属接合が重要になってきた。一つの方法として、Fig. 20に示す突合せFSW線接合が注目されている。アルミニウムと銅は低融点の脆い共晶を生じやすく、融接では温度制御が難しいが、溶融しないFSWであれば過剰な共晶を生じることなく接合が可能であるため、実用化が期待できる。この異種金属継手は配線のトランジションピースとしての機能も有するため、銅とアルミニウムの接合部位に挟んで同種の金属同士の接合としたい場合に有効である。

3. 鉄道車両

Fig. 21に鉄道車両の最高速度と単位長さ当たりの車両質量の関係を示す¹⁹⁾。高速車両の新幹線には主にアルミニウム合金が使われている。Fig. 22に新幹線の主要構造を示す。最近の新幹線で多いのが中空のダブルスキン押出型材を幅方向に不活性ガスアーク溶接する

構造であり、複数のトーチを並走させて複数の押出型材を溶接して構体の製作を行うこともある。ろう付ハニカムパネル (brazed honeycomb panel) 構造はそれより更に軽量高剛性であり500系新幹線に採用された。超高速のリニアモーターカーには、航空機構造に似たスキン板とフレームからなる構造が採用されているが、航空機で用いられるリベット接合ではなく、ストリングが一体となった押出型材がFSWで組み立てられているものがある。鉄道車両は長手方向への直線接合が多く、歪みの少ないFSW広幅材を用いることにより空力抵抗の少ない流麗な構体の組み立てが可能である。

Fig. 23は鉄道車両へのFSWの利用例であるが、車両構体だけでなく、大型の熱交換器や側カバーにも継手

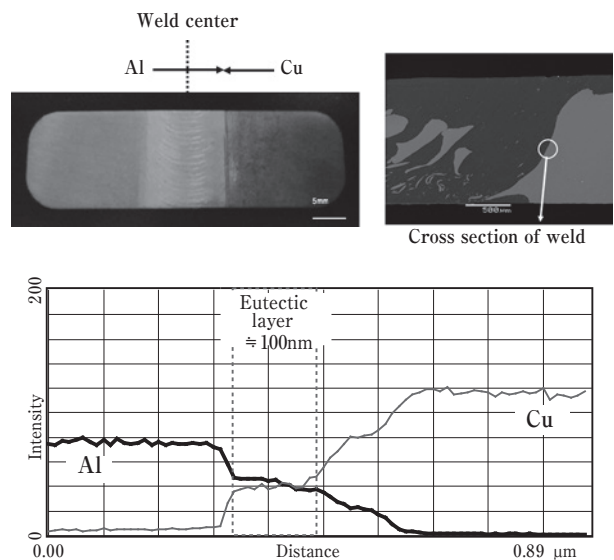


Fig. 20 FSW transition piece of Al and Cu for an electric terminal.

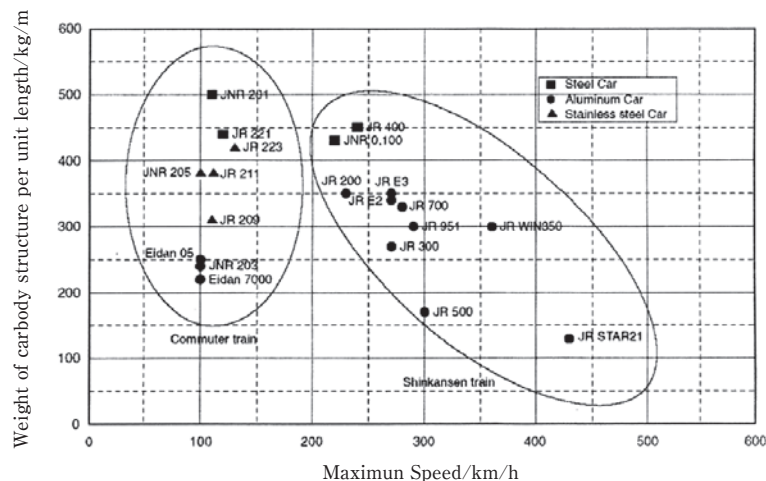


Fig. 21 Relation between maximum speed and weight of railway car bobbies.

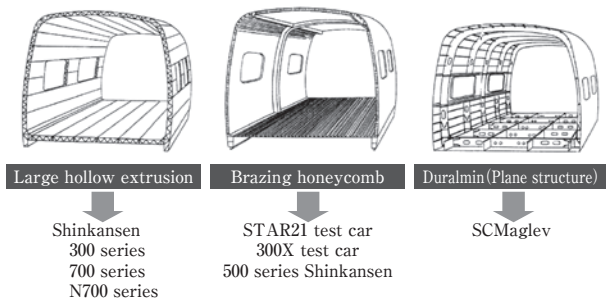


Fig. 22 Car body structures of high speed railway vehicles.

品質の安定したFSWが用いられている。同図 (b) の制御機器用ヒートシンクは、ハイトングでピッチの狭い楕円形押出型材を幅方向にFSWして製造されている²⁰⁾。同図 (c) に示す側塞ぎ板は遮音性能を上げるため、規則的な穴加工が施してある²¹⁾。

ろう付ハニカムパネルは、六角形のアルミニウム合金製コアの両面にアルミニウム合金製面板を、真空ろう付して作製されるサンドイッチ構造のパネルで、軽量で剛性が高いので輸送機器の軽量化に好適である (Fig. 24)²²⁾。このろう付ハニカムパネルは、Al-Siろう付をクラッドした面板を用いて真空ろう付され、ハニカムコアと面板は脚長を持った強固な接合となる。剛性を一定にした質量の比較ではアルミニウム合金板の約1/6の軽さである。また、ろう付ハニカムパネルはオールアルミニウム製であり、アルミニウム合金の特性をそのまま

引き継ぎ、溶接や曲げ加工も可能であり、リサイクルも容易である。軽量かつ高剛性であるため、500系新幹線の構体やN700系新幹線のガイシオオイに用いられている。

更なる軽量・高剛性を求めて、Fig. 25に示すように、アルミニウム合金板を最も剛性倍率が高い形状にした高剛性パネルをコアに用い、両面に平板を接着またはろう付したスマートコアパネルが開発されている²³⁾。ハニカムパネルに比べて薄くて剛性を要求される床や内装に適すると考えられている。

4. 航空機

Fig. 26に一般的な航空機の一次構造を示す。主に強度の高い7000系および2000系合金のスキン板とストリンガおよびフレームがリベット接合されている。最近では、FSW線接合で組み立てたビジネスジェットが空を飛んでいる²⁴⁾ 亀裂が伝搬しにくい点接合の方が疲労強度面で有利との考えから、Fig. 27に示す穴やバリの残らないFSSWの適用も有力視されている^{25), 26)}。ツールのショルダーとプローブが別駆動することにより、塑性流動した金属を埋め戻す。「2. 自動車」で紹介したFSW点接合では、上板厚が厚くなると引張応力が加わった際に重ね界面の未接合部から残留した穴に向かって亀裂が進行し、継手強度が母材相当に上がらない場合がある。穴を埋めることにより、未接合部から薄い

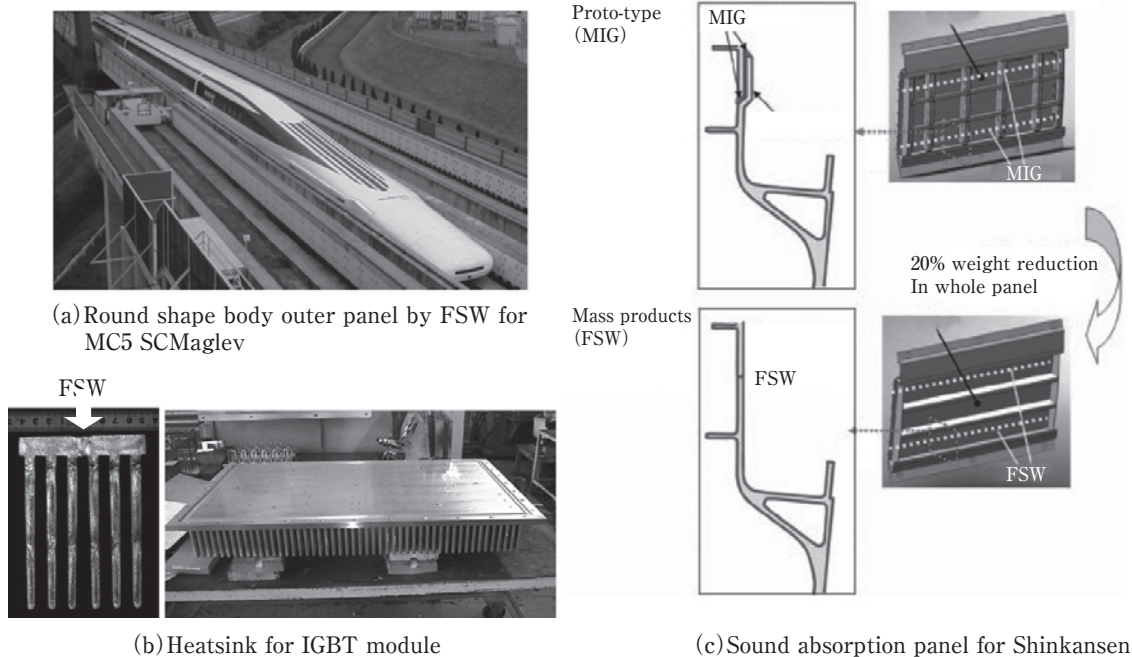


Fig. 23 Railway vehicle parts manufactured by FSW.

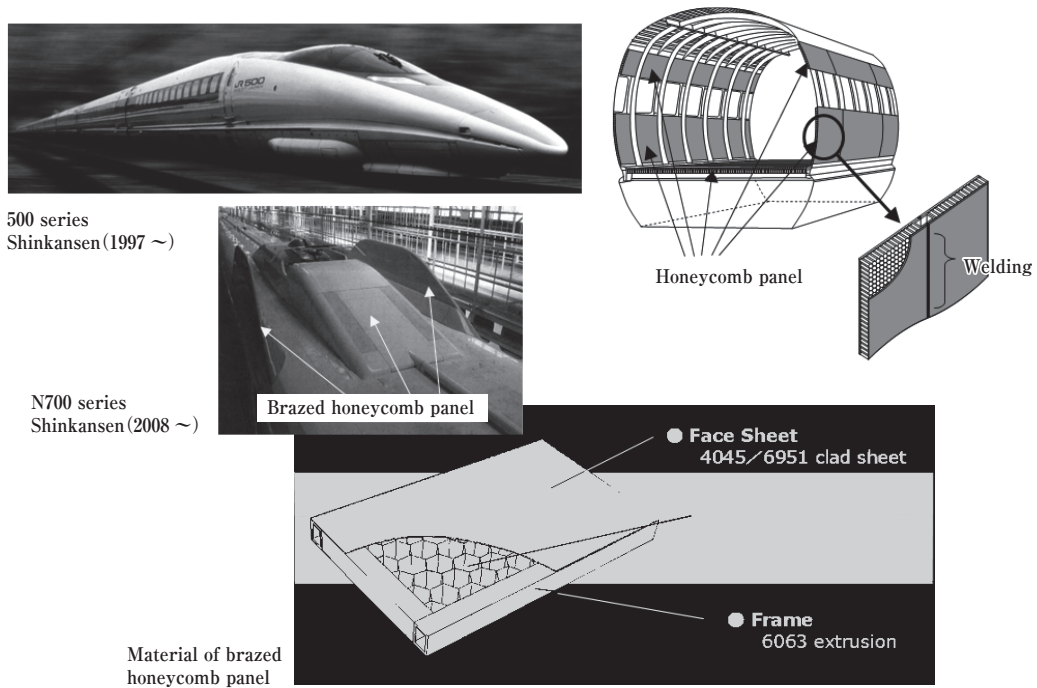


Fig. 24 Brazen honey-comb panels for rolling stocks.

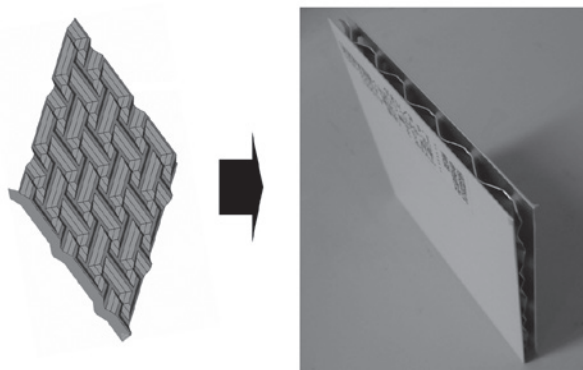


Fig. 25 Reinforced and textured adhesive sandwich panel.

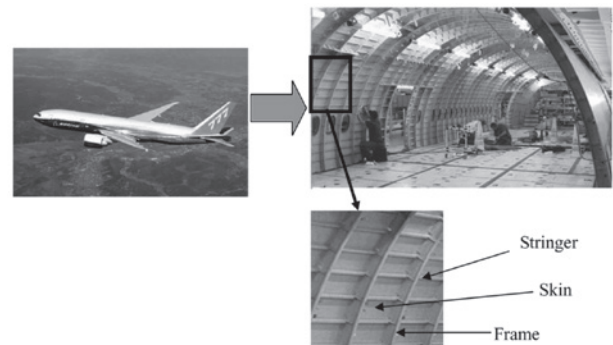


Fig. 26 Representative skin/stringer structure for a plane.

方の板表面に亀裂が進行するため栓抜け破断となり、所定の継手強度が得られる。

航空宇宙分野では、高強度の中空構造の製品が多く、中空の接合を効率よく行うため、ポピン型のツールを用いたセルフリアクティングFSWが開発されている。これは、複動式のツールを用い、プローブの先端に表面側と似た形状のショルダーを取り付け、表裏両方のショルダーで母材を挟んで加圧し、表裏ほぼ均一に摩擦攪拌することで、裏当て治具無しで中空構造の接合を可能にしている。片側からツールを差し込む従来のFSWに比べ垂直方向の荷重が少なくてすむ²⁷⁾。Fig. 28にH II-Bロケットの燃料タンクを示す²⁸⁾。2219合金板を用いた筒状中空円周部の接合がこの工法で行われており、このロケットは複数回の打ち上げに成功している。

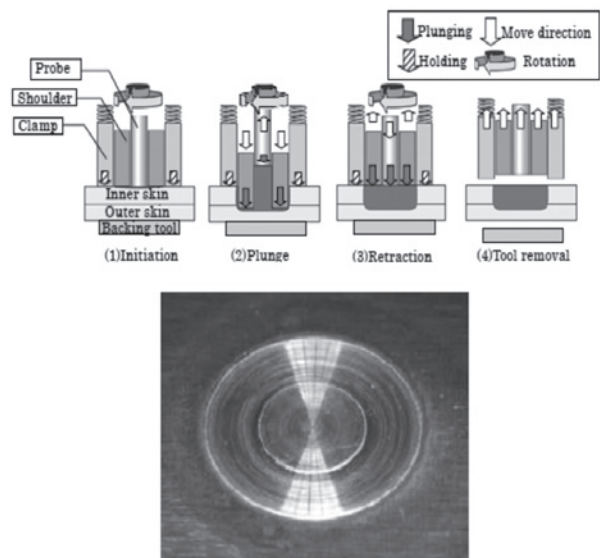


Fig. 27 Process and surface appearance of refill friction stir spot welding.

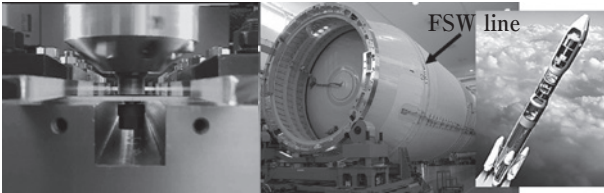


Fig. 28 Hollow construction by the self-reacting FSW technology for a H-IIB rocket fuel tank.

5. 土木建築

ここまで紹介してきた輸送機器には、必ず道路や線路、エネルギー供給などのインフラが必要であることを忘れてはならない。橋梁は自動車や鉄道車両の移動には非常に重要なインフラのひとつである。

Fig. 29は、およそ50年前に主に6000系合金をミグ溶接して作られた裏六甲ドライブウェイの車道橋の外観である²⁹⁾。殆どメンテナンスすることなく、溶接部も含めて顕著な腐食は見られず健全である。Fig. 30にFSW広幅形材を歩道橋、跨線橋および車道の歩道の床版に用いた例を示す。歪みの少ないFSWで6N01合金形材を幅方向に接合したパネルを用いるため、平坦な床面が得られる³⁰⁾。海に近い場所でもFSW橋梁床版が用いられており、鋼床版に比べて腐食が進行しにくく、塗装などのメンテナンスに掛かる手間が少ない。現在では、軽量で耐食性に優れるアルミニウム合金がインフラ整備に欠かせない材料となってきている。

Fig. 31に近年開発された隅肉FSWの模式図を示す³¹⁾。回転せず母材表面を長手方向に滑っていくフィレット形状のショルダーを用い、T字に突合せた板にフィラ



Fig. 29 Bridge construction manufactured by MIG welding 50 years ago.

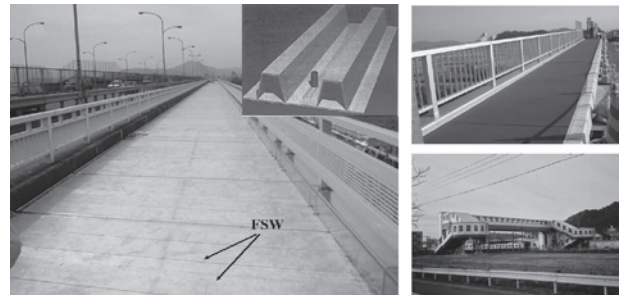


Fig. 30 Bridge floor panels manufactured by FSW.

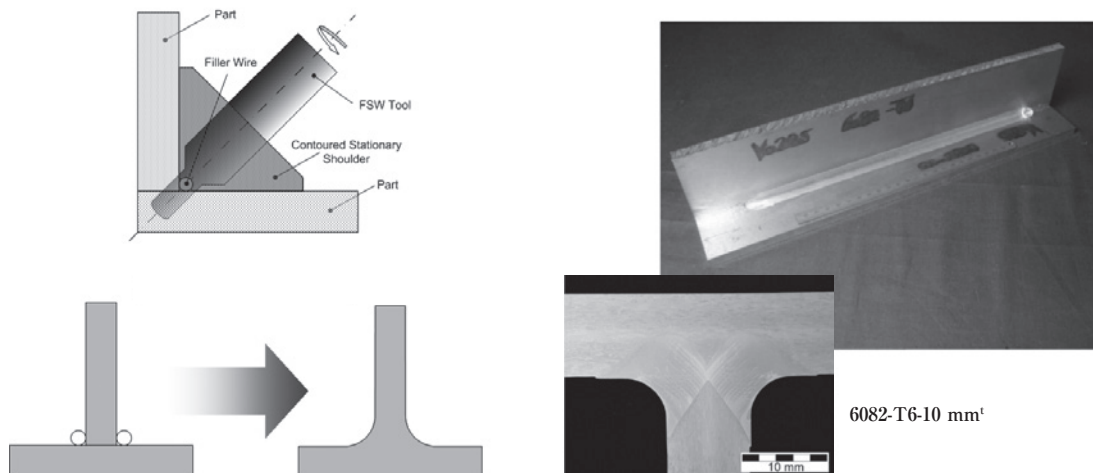


Fig. 31 Stationary shoulder fillet FSW with a filler metal.

ーメタルを置いて、ショルダーを押し付けながらショルダーの中から突き出したプローブにより脚長部を攪拌する方法である。FSWは基本的に溶加材を用いないが、本法の応用により隅肉部や隙間を充填しながら滑らかな形状の品質の安定した継手を得ることが可能となる。この工法は、隅肉溶接が多く用いられる大型溶接構造物への利用が期待される。

6. おわりに

ここに挙げた他にも、超音波半田付、電子ビーム溶接、回転摩擦圧接、電磁シーム圧接など、新しく開発された技術や従来技術をうまく応用した方法がアルミニウム合金の接合に実用化されている。これらの接合技術をうまく融合させることにより、アルミニウム合金製の車体および部品の生産コストが大幅に軽減され、輸送機器の軽量化と高性能化が大きく推進されるものと期待される。また自動車のマルチマテリアル化に伴い、材料や要件によって最適な接合方法を選定する技術力がますます重要となってくるであろう。ここに紹介した以外にも、船舶、IT、電機、食品などの分野で、アルミニウム合金の利用拡大が進んでいる。各分野で材料の特長を余すことなく機能させるには、接合技術はますます重要な役割を担うものであり、技術開発に注力していく必要がある。

7. 謝辞

日本アルミニウム協会のホームページの各部屋を参考にさせていただきました。ここに御礼申し上げます。摩擦攪拌点接合の資料をご提供頂きましたマツダ株式会社殿および川崎重工業株式会社殿、FSWサブフレームの資料をご提供いただきました株式会社本田技術研究所殿、リニアモーターカーの写真をご提供頂きました東海旅客鉄道株式会社殿、ロケットの写真をご提供頂きました三菱重工業株式会社殿およびFSW橋梁床版の写真をご提供頂きました株式会社住軽日軽エンジニアリング殿に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) <http://www.aluminum.or.jp/>, 日本アルミニウム協会「自動車の部屋」
- 2) C. Dawes : *Welding & Metal Fabrication*, **1** (1995), 13-16.
- 3) J. E. Gould : *Welding Journal*, **91** (2012), 23-34-s.
- 4) 熊谷正樹, 佐野啓路, 永田公二, 難波圭三 : 住友軽金属技報, **35** (1994), 145-150.

- 5) 熊谷正樹, 田中晃二 : 軽金属学会第102回春期大会講演概要 (2002), 247-248.
- 6) R. Sakano, M. Fujimoto et.al. : 3rd Int. Sympo. on Friction Stir Welding, Kobe, Sep. (2001), CD-ROM.
- 7) M. Ruterling, A. Luft : *LTJ*, **3** (2012), 42-45.
- 8) 熊谷正樹, 箕田 正, 田中晃二, 浅野峰生 : 自動車技術会秋季学術講演会 (2005), 13-14.
- 9) 全 紅軍, 上山智之 : 軽金属溶接, **39** (2001), 328-334.
- 10) 山本英幸, 原田章二, 上山智之, 小川俊一 : 溶接学会論文集, **10-2** (1992), 25-30.
- 11) 小林努, 佐山満, 矢羽々隆憲, 加藤高士 : *Honda R&D Technical Review* **21** (2009), 46-54.
- 12) 田中晃二, 熊谷正樹, 吉田英雄 : 軽金属, **56** (2006), 317-322.
- 13) 宮原哲也, 佐山満, 矢羽々隆憲, 大浜彰介, 畑 恒久, 小林 努 : *Honda R&D Technical Review* **25** (2013), 71-77.
- 14) 福田敏彦, 熊谷正樹, 難波圭三 : 軽金属学会春期大会概要, **59** (2007), 112-113.
- 15) 伊藤清文, 熊谷正樹 : 住友軽金属技報, **52** (2011), 101-106.
- 16) 長谷川真一, 三村達矢, 本川幸翁, 兒島洋一 : 古河スカイレビュー, **9** (2013), 64-67.
- 17) 納 康弘, 田中克征 : 軽金属溶接, **50** (2012), 8-14.
- 18) 山中 章, 稲垣充晴, 山下尚希 : アルミニウム, Vol. **82**, No. 18 (2011), 1-3.
- 19) <http://www.aluminum.or.jp/>, 日本アルミニウム協会「鉄道車両の部屋」
- 20) 中嶋祐司, 松本史朗 : 軽金属溶接, **39** (2001), 321-327.
- 21) 古河スカイレビュー, **9** (2013), 48-50.
- 22) 伊藤泰永 : 住友軽金属技報, **53** (2012), 79-91.
- 23) 高橋昌也 : 住友軽金属技報, **52** (2011), 51-56.
- 24) 時末 光, 篠田 剛, 熊谷正樹 : FSWの基礎と応用, 日刊工業新聞社 (2005).
- 25) 熊谷正樹, 青木健太 : 軽金属溶接, **44** (2006), 560-564.
- 26) H. Okada, K. Kamimuki, and M. Fujimoto : *SAE Int. J. Aersp.* **6-1** (2013), 299-304.
- 27) 田中 直, 熊谷正樹, 渋谷和久, 吉田英雄 : 溶接学会秋季全国大会講演概要第75集 (2004), 226-227.
- 28) 後藤智彦, 坂口秀明, 佐藤広明, 山田 毅, 田中大助, 原 英総 : 三菱重工技報, **42** (2005), 234-237.
- 29) <http://www.aluminum.or.jp/>, 日本アルミニウム協会「アルミ建築・土木の部屋」
- 30) 大隅心平, 山口進吾, 熊谷正樹, 田中 直, 林 典史, 喜田 靖 : 住友軽金属技報, **44** (2003), 147-156.
- 31) J. P. Martin : *Proceedings of the 1st International Joint Symposium on Joining and Welding*, Osaka, Nov (2013), 477-482.



熊谷 正樹 (Masaki Kumagai)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第五部

アルミニウムにおける計算材料技術の発展とその産業利用

岩村 信吾*

Development of Computational Material Engineering and Industrial Application on Aluminum Fabrication

Shingo Iwamura*

Keywords: ICME, microstructure modeling, aluminum

1. はじめに

アルミニウムの工業生産が開始されて以来、凝固、加工硬化、回復/再結晶、固溶/析出などの冶金理論に基づいた組織制御技術により、多様なアルミニウム合金が開発されてきた。また、この新材料開発に併せて、TEM (transmission electron microscope) やSEM-EBSP (scanning electron microscope-electron backscatter diffraction pattern) など、理論の検証を行うための実験技術も進歩してきた。しかしながら、工業製品の複雑な製造プロセスを検討する際には、トライ&エラーに頼らざるを得ないのが常であった。この状況に変化が現れたのは、1970年代にコンピュータの利用が始まってからである。コンピュータを利用することで、複雑な加工熱履歴で製造される工業製品に冶金理論を適用する道が開けた。初期の検討は、実験式による単純な予測から始まったが、約40年間の研究を経て、近年では多種の冶金理論(加工硬化、再結晶、固溶/析出)を組み合わせた総合的な計算モデルが開発されるに至っている^{1), 2)}。

このような予測技術の発展は、金属組織のみに限ったものではない。他にも、計算状態図による合金設計、FEM (finite element method) による空間情報を含めた計算、機械的性質の予測モデルなど、計算による予測技術は様々な方面から開発が進んでいる。さらに、これらの技術を組み合わせて使うことで、製造工程から製品特性までを総合的に予測・設計することができる。近年では、この研究分野は統合計算材料技術(ICME: integrated computational material

engineering)として広がりを見せている³⁾。

本報では、まず組織予測技術の歴史と概要を解説し、さらにはそれを用いた広義のICMEの現状と今後の展望について述べる。

2. 組織予測技術

2.1 金属組織研究の小史

近年提案されている組織予測モデルは、個々の冶金現象(加工硬化、再結晶、固溶/析出)を組み合わせた"Physics-Based Model"が主流である。したがって、予測技術の開発には、まず基本原理の理解が必要である。ここでは、各分野の技術の発展を金属組織研究の略年表(**Table 1**)に沿って簡単に紹介する。

(1) 実験手法

冶金研究において最も重要な実験手法は、1853年にSorbyによって開発された光学顕微鏡による金属組織観察であろう。これにより、金属材料が単一の塊ではなく、複雑なマイクロ組織を持つことが認識され、金属組織の研究が始まった。さらに、示差熱分析、電気抵抗測定、比熱測定、X線回折法などの実験手法により、金属組織が材料特性に影響を及ぼすことが明らかになってきた。そのような物性値と金属組織の相関を研究する分野は、物理冶金学と呼ばれるに至った。1930年代になると、電子線を用いた観察装置としてTEMとSEMが開発された。TEMの性能向上に伴い、X線回折法などの間接的な手法でしか確認できなかったGPゾーンや転位を観察することが可能になった。SEMはEBSDと組み合わせられ、集合組織と再結晶を関連付け

* (株)UACJ 技術研究開発所 名古屋センター 第三部
No.3 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

Table 1 Research progress in material science.

Experimental technique	Thermodynamics (Phase diagram)	Precipitation	Recrystallization	Work hardening
1853 Sorby: Microstructure observation	1873 Gibbs: Thermo dynamics	1855 Fick: Diffusion law	1829 Savart: Softening by annealing	
1887 le Chatelier: DTA	1889 Arrhenius: Thermal activation law	1906 Wilm: Age hardening		
1912 Laue&Bragg: X-ray diffraction		1926 Volmer&Webber: Nucleation theory		1926 Bailey: Work hardening
1931 Ruska: TEM	1936 Hansen: Phase diagram	1935 Becker: Nucleation theory	1937 Jhonson&Meal: JMAK equation on boundary	(1930's -Bailey, Orowan, Taylor: Dislocation theory)
1935 Knoll: SEM		1937 Guinier&Preston: G.P. zone	1948 Mclean: Solute segregation theory	1946 Orowan: Orowan mechanism
		1949 Zener: Growth law	1948 Zener&Smith: Zener pinning	1953 Cottrell: Cottrell atmosphere
(1950's - Commercial SEM)	(1970's - CALPHAD)	1960 Wagner: Ostwald ripening		
(1960's - Commercial TEM)		1961 Chan&Hilliard: Spinodal decomposition		1976 Kocks: MTS mode
1984 Dingley: SEM-EBSD	1991 Hillert: ThermoCalc	1982 Kempman&Wagner: KWN model		1996 Nes: MMP model
				2000 Gottstein: 3IVM model

る重要な実験手法として発達した。

このような観察・測定技術により得られる実材料の組織情報は、理論の発展をもたらしてきた。組織予測技術に対しても同様で、2000年以降も様々な実験手法（例えば三次元アトムプローブ法、陽電子消滅法、放射光X線回折法、熱起電力測定など）が確立され、既にこれらの手法を計算に組み込んだ組織予測モデルも報告されている。

(2) 熱力学・状態図

1800年代の産業革命の際、蒸気機関の研究を軸に熱力学が発達した。これをミクロ組織に適用したGibbsの熱力学は、例えば析出核生成や再結晶速度論など、様々な冶金現象を考察するベースとなっている⁴⁾。また、Gibbsの熱力学は状態図研究に繋がり、1800年代後半から実験状態図の研究が盛んに行われ、1936年にはHansenの状態図集にまとめられるに至った。ただし、元素の組み合わせは無限にあるため、実験による状態図研究はせいぜい4元系合金までであった。この状況は、1970年代以降に計算状態図の研究が始まることで打開された。特に、1991年に公表されたThermoCalc⁵⁾により、計算状態図の有用性は広く認知されるようになった。現在では、FactSage, Thermosuite, Pandat, CaTCalcなど、多種の市販ソフトウェアにより状態図計算が可能となっている⁶⁾。

(3) 再結晶

焼鈍により軟化するという現象そのものは古くから知られていたが、再結晶が速度論としてまとめられたのは、1937年に提唱されたJMAK式 (Johnson-Mehl-Avrami-Klomagorov equation)^{7), 8)}が最初であった。再結晶の研究は核生成と粒界移動を主に議論されたが、いずれにも影響するのが固溶/析出状態である。粗大

な粒子は変形の局所化により核生成を促進するはたらき (PSN: particle stimulated nucleation⁹⁾) が、固溶元素あるいは微細粒子は粒界移動を抑制するはたらき (Solute drag¹⁰⁾, Zener pinning¹¹⁾) が見出されている¹²⁾。また、再結晶の駆動力となるのは加工により形成する下部組織である。したがって、再結晶挙動の検討は、加工組織や固溶/析出組織との相互作用を考えることが必要であった。

(4) 固溶/析出

固溶析出の研究は、1906年のWilmによるジュラルミンの時効硬化の発見から始まった。それ以降、2度にわたる世界大戦で航空機用高強度アルミ合金が求められたこともあり、固溶/析出の研究は理論・開発双方から盛んにおこなわれた。理論面では、VolmerとWeber¹³⁾ およびBecker¹⁴⁾ らにより提唱された古典的核生成理論と、Zener^{15), 16)} の粒子成長理論が重要である。その後、スピノーダル分解¹⁷⁾ や、粒子粗大化理論 (LSW: Lifshitz-Slizofo-Wagner 理論^{18), 19)}) などが提唱された。近年では、6000系合金、7000系合金などを中心に、析出物の前駆段階であるクラスターの研究が多く行われている^{20), 21)}。

(5) 加工硬化

加工硬化は、冶金現象の中で発展が遅れている分野である。転位の存在や挙動については、1930年代から転位論として理論化されていた²²⁾。1950年代になると、HirshらによってTEMによる転位の直接観察が行われた。そのような転位単体の挙動の理解は進んできたが、より実践的な現象である加工硬化に結び付く段階に難しさがあった。すなわち、加工中におこる動的回復や、加工に伴う下部組織、すなわち転位-転位セル-サブグレインの発達の取り扱いである。動的回復

に関しては、1972年にKocksにより提案されたMTP (mechanical threshold strength) モデル以降に進展がみられるが、下部組織の発達については、未だ統一的な見解は固まっていないのが現状である¹⁾。

2.2 冶金理論のモデル化

前項に述べたように、各々の冶金現象は古くから多くの検討が行われ、理解と定式化が進歩してきた。その後、これら冶金理論に基づいた数値モデル化が試みられてきた。個々の冶金現象の代表的な計算手法を以下に示す。

(1) 再結晶

Cellular Automaton法²⁴⁾は、ミクロ組織を微小要素に分割し、各要素の時間的发展を求めるモデルである。

Fig. 1に示すように、各要素を再結晶組織か加工組織かで区別し、加工組織の要素を再結晶組織に書き換えることで再結晶の進行を表現する。この時の書き換え確率は、簡単なモデルではアレニウスタイプの熱活性化確率により与えられるが、近年の高度化したモデルでは、再結晶の駆動力や粒界移動速度など、物理冶金に即した再結晶速度論で書き換え確率が計算される²⁴⁾。同様に、Phase-Field法²⁵⁾も微小要素に分割して計算する方法である。この手法では、各要素には再結晶率が与えられ、再結晶速度論に基づいて再結晶率の時間変化が計算される。いずれの方法も3次元の空間軸を持つため、例えば加工方向に伸長したパンケーキ状の再結晶粒など、空間的な情報を表現するのに優れている。一方、広大な空間を準備すると計算に長時間を要するため、統計的に十分な結果を得るのが難しい。

Vertex法²⁷⁾は、組織中に存在する亜粒界や粒界が構成する4重点の安定性を計算し、4重点がどう移動していくかを求めるモデルである (Fig. 2)。4重点が合体す

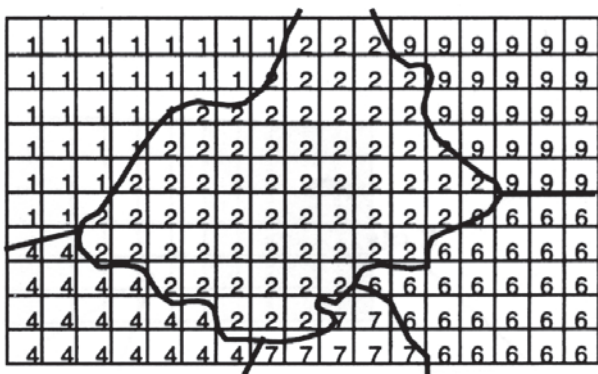


Fig. 1 Microstructure representation in the cellular automaton.¹²⁾ Cells with same integer compose one grain.

ることにより、結晶粒界が減少し、より安定な組織に近づいていく。このモデルにおいては、初期の加工組織を亜粒界の集合体としてとらえ、亜粒界の移動の積み重ねが、最終的に再結晶組織へと発展する。4重点の座標計算のみなので、前述のCellular Automaton法などよりも計算量は少ないが、物理的な意味を捉えにくいという欠点もある。

JMAK方程式^{7), 8)}は最も古典的であるが、その簡便さから、利用例は多い。JMAK法は、組織中に一定数の再結晶核を与え、それぞれの核の時間的成長を計算していく方法であるが、他の再結晶粒との重なり合い (Hard Impingement) を拡張体積の概念を用いて表現することが特徴である。一つの式のみで反応の開始から終了までを記述できるという簡便さが最大の長所であるが、全ての結晶粒が同じサイズと成長速度を持ち、均一に析出するという単純な仮定に基づいているので、全体の反応量や平均サイズといった、簡単な情報しか得られない。それでも、取り扱いが難しいHard Impingementを平易に計算できるというメリットは大きく、工業的なモデルに多く利用されている。この場合、核生成数や再結晶粒の成長速度は、物理冶金に基づいて、PSN, Solute drag, Zener pinningなどを組み込んで計算するのが主流である²⁸⁾。

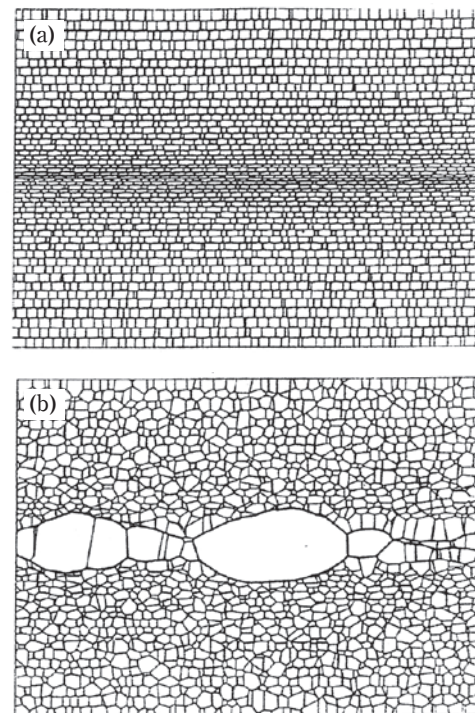


Fig. 2 Recrystallization from transition band calculated by the vertex model, (a) initial state composed of subgrains, (b) partial recrystallized microstructure after annealing.²⁷⁾

(2) 固溶/析出

熱処理に伴う固溶/析出状態の推移を計算する方法としては、スケールが小さい順に、第一原理計算²⁹⁾、分子動力学法、Phase-Field法^{25), 26)}、KWN法 (Kampmann-Wagner Numerical method)^{31), 32)}、JMAK方程式^{7), 8)}などがある。これらのうち、第一原理計算と分子動力学法は、原子オーダーの現象を記述できる一方、計算量が多く、予測できる空間・時間の範囲に限られる。したがって、これらは工業目的よりも、原理原則を求めるアカデミックなアプローチの研究に用いられることが多い。固溶/析出におけるPhase-Field法は、2Dあるいは3Dの計算空間に溶質濃度分布を与え、系全体が安定になる過程の時間的发展を計算する (Fig. 3)。空間座標下での計算なので、例えば粒子の形状などの幾何学的な検討ができるが、その分計算量が多く、広範囲におよぶ現象を記述するには不向きである。

KWN法は、固溶/析出の基礎的な理論を用いて、粒子サイズ分布 (PSD: Particle Size Distribution) の時間的发展を計算する方法である (Fig. 4)。この方法は空間座標を持たず、材料全体の粒子の分散状態を計算するため、統計的な粒子サイズ分布が求められる上に、計算時間も遥かに短い。また、固溶/析出の基礎理論に基づく方法であるため、挙動の理解やモデルの応用もしやすい。後述するように、近年の工業的な検討例ではKWN法の利用例が多く報告されている。一方、粒子数の空間的バラツキや粒子形状など、幾何学的な情報を含めるのが難しいことが短所である。

JMAK方程式も析出予測に利用されることが多かったが、析出反応においては粒子のサイズ因子が重要であるため、平均情報しか取り扱えないJMAK法はむしろ実験式という位置づけであろう。

(3) 加工硬化

結晶粒や析出物が球という単純な形状で近似できるのに対し、線である転位は幾何学的に複雑である。ま

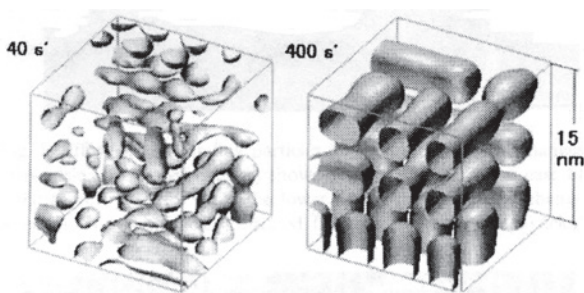


Fig. 3 3D-simulations of the phase decomposition of Fe-30at%Mo alloy aged at 773K.²⁶⁾

た、加工量の増加に伴い、転位が絡み合っ転位セルになり、さらには動的回復によりサブグレインになるという変化をたどる。すなわち、各ステージに応じた速度論を使い分けねば定量的に考えることはできない。このような難しさが、加工硬化の理解とモデル化を妨げている。そのため、総合モデルの中で加工硬化挙動の予測を行う際には、いわゆるn乗硬化則に類する実験式を用いて平易に予測する研究者も多い。

一方、加工硬化のモデル化の試みも行われている。1972年にKocksらは、転位、セル、サブグレインなどが混在する加工組織を全て総転位密度として捉え、加工による増加と動的回復による現象を記述するMTPモデル³³⁾を提案した。特に、動的回復は温度と時間によって起こるのではなく、歪速度と加工量によって起こるというアイデアが画期的であった。この考え方は後の加工硬化モデルにも引き継がれている。中でもNesらのMMP (microstructure metal plasticity) モデル³⁴⁾は、加工硬化のステージごとに異なる取り扱いを適用し、応力ひずみ曲線の記述を試みている (Fig. 5)。また、Gottsteinらの3IVM (three internal variables model)^{35), 36)}は、転位の移動を素過程とし、可動転位、セル内の不動転位、セル壁の不動転位の3種類の転位の密度を計算している (Fig. 6)。いずれにせよ、研究者によって取り扱いが異なっており、世界標準と言えるような方法は未だ確立されていないようである。以上のように、物理冶金に即した加工硬化モデルは研究途上にある。

2.3 組織予測技術の発展

再結晶、固溶/析出、加工硬化といった個々の冶金現象は、まず実験的に発見・確認され、次いで理論的・

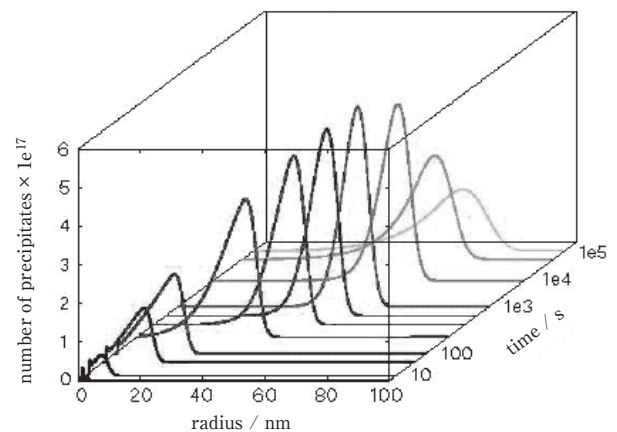


Fig. 4 Calculated evolution of the particle size distribution (PSD) during isothermal holding at 500°C in an Al-3003 alloy (after heating at 20°C /s)²⁾

定式化され、さらにモデル化がすすめられてきた。モデル化の利点のひとつとして、複数のモデルを組み合わせることで、それぞれの冶金現象の相互作用を考慮し、金属組織を総合的に考察できるようになることが挙げられる。例えば、加工組織は再結晶の駆動力となり、再結晶の速度論には固溶/析出状態が影響し、加工組織中の転位やサブグレイン粒界は不均一析出サイトとなる。このような複合的な相互作用は、実材料では常に起こることであるが、組織予測モデルの開発によって、はじめて検討できるようになった。もうひとつの利点は、多パス熱延、熱間押出、熱間鍛造など、複雑な製造プロセスに対応できるようになったことである。従来の冶金理論は工業生産には定性的にしか利用されていなかったことが問題であったが、モデル化によって定量的に検討できる素地が整い、ようやく本格的に産業と繋がる筋道ができたと言えるだろう。

3. ICME: 材質予測技術の工業利用

前章で組織予測技術について解説したが、コンピュータを用いた予測技術は、様々な方面、例えば計算状態図、FEM、材料特性予測モデルから開発が進められている。これらを組み合わせて計算することで、温度や歪などの製造条件から金属組織を予測し、さらに強度や成形性などの製品特性を検討することができる。この研究分野はICMEと呼称され、近年、活発に研究されている。ここでは、ICMEの現状と今後の展望を述べる。

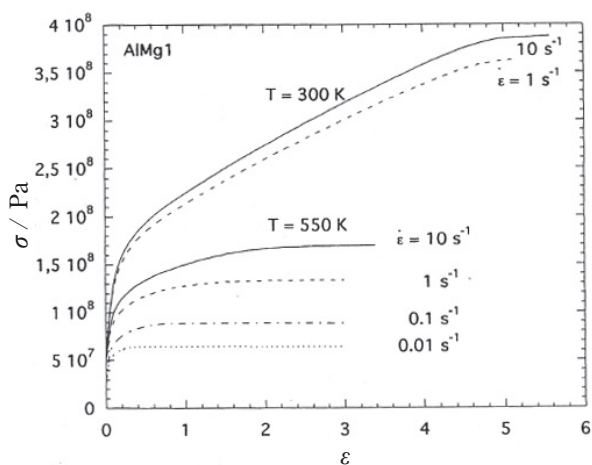


Fig. 5 Stress-strain curve of an Al-1.0Mg calculated by using the MMP model at various temperatures and strain rate.³⁴⁾

3.1 ICMEの狙いと研究動向

工業製品の開発においては、目指す製品特性を得るために、合金成分と製造工程の最適な組み合わせを模索することが行われる。また、これら製造プロセスと製品特性の仲立ちをするのが金属組織である。この一連の流れをFig. 7に示す。従来、このような製品開発の流れは、ラボと実機での試作評価による実験的検討および冶金理論に基づく考察の積み重ねが主であった。この手法は基本的に今後も変わらないと思われるが、「コンピュータによる検討」という第三の手法を加えることで、開発の質と速度を向上させることができる。これがICMEの狙いである。

最も成功を収めているのが、合金成分の検討方法である。Thermo-Calc⁵⁾を始めとした多元系合金の計算状態図を利用することで、工業的な複雑な合金成分でも平衡相や溶解温度などの予測が可能となった。この方法は既に商用化され、学術的にも工業的にも広く受け入れられている。続く圧延、押出、鍛造などのプロセス検討においては、FEMが有効に活用されている¹⁾。

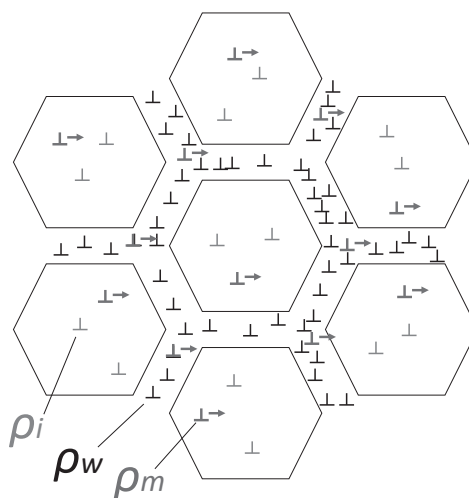


Fig. 6 Schematic drawing of the arrangement of the three dislocation classes considered in 3IVM: mobile dislocation (ρ_m), immobile dislocation in the cell wall (ρ_i) and immobile dislocation in the cell walls (ρ_w).³⁵⁾

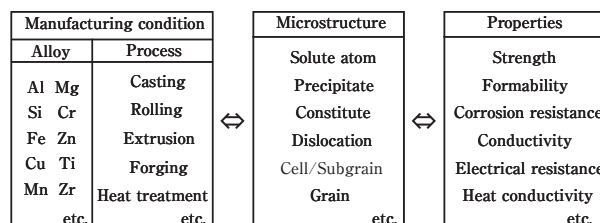


Fig. 7 Linkage of material development.

材料内の形状、変形量、熱量の分布を計算することで、荷重や加工発熱の予測が可能となり、品質や生産性の向上に利用できる。また、FEMにより得た材料内のひずみ量や温度のマクロ的な分布は、前述の組織予測技術を適用することで、材料内の各位置での組織予測に展開できる。また、近年では、転位論に基づく加工硬化特性や集合組織など、素材そのものの金属組織を組み込んだFEM計算も行われている。以上のようにして求められた金属組織に基づき、製品特性のシミュレーション計算が行われる。将来的には各種特性に波及していくと思われるが、現在は構造材料の設計上重要な強度や成形性に関する検討が多いようである。

3.2 ICMEの利用例

続いて、ICMEを工業生産に活用した検討例を示す。いずれの例も、実製品の課題をターゲットにした検討例であることが伺える。

(1) 圧延のスループロセスモデル

Englerら³⁷⁾により、飲料缶ボディ材に用いられる3104板材のスループロセスモデリングが報告されている。まず、均質化処理においては、熱力学データベースとリンクした析出モデルを用いて、 α -Al₁₂(Mn, Fe)₃Siおよび β -Al₆(Mn, Fe)の体積率および分散状態が予測された。続く熱間圧延においては、FEMによって表層から中心にかけての歪量、歪速度および温度が求められ、均質化処理で形成する固溶/析出状態と併せて、再結晶速度が計算された。特に、4タンデムの仕上熱延においては、圧延速度や入側温度がパス間再結晶に及ぼす影響が検討されている(Fig. 8)。タンデム熱延のパス間での金属組織は、実験的に調査することが非常に難しく、ICMEが有効に活用されている例と言える。

また、このモデルは集合組織計算を含み、冷延板の耳率予測にも結晶塑性FEMが行われている。合金成分や製造工程など、実機製造に即した条件になっており、実生産に活用されていることが伺える検討例である。

(2) 押出コスト計算

Myhrら³⁸⁾から、3000系合金押出材について、金属組織、特性に加え、製造コストを同時に予測するモデル“PRO²™ (Product and Process Optimization)”が報告されている。PRO²™を用いることで、様々な製造条件で製品特性とトータルコストを予測し、その中から特性・コスト両面から最適な条件を選ぶことができる(Fig. 9)。これら製品特性やコスト計算は、金属組織に基づいて予測される。例えばFig. 9に示すように、押出速度は粒子数密度の関数として表されている。PRO²™のシステム概略図(Fig. 10)には、顧客の希望に対して最適な解を探索するためのツールというコンセプトが現れている。

(3) 破壊挙動の予測

引張強さは素材の代表的な強度を示す極めて重要な製品特性であるにもかかわらず、予測が難しいとされてきた。引張強さを予測するためには、引張試験片の局所的なくびれや、それに伴う破断の起点と進展を考慮しなければならないためである。この問題に関して、Sandia National Laboratoryでは、ICMEによる破壊挙動の予測が試みられている³⁹⁾。様々な形状の引き裂き試験を行い、FEM解析と組み合わせ、破断の起点の発生と進展経路をモデリングした。破断挙動のモデリングに基づき、引張試験のFEM解析を行い、耐力のみならず、引張強さや破断伸びの予測に成功している(Fig. 11)。この破断挙動のモデリングは、他の事例にも適用されている。例えば、部品形状での破断予測に

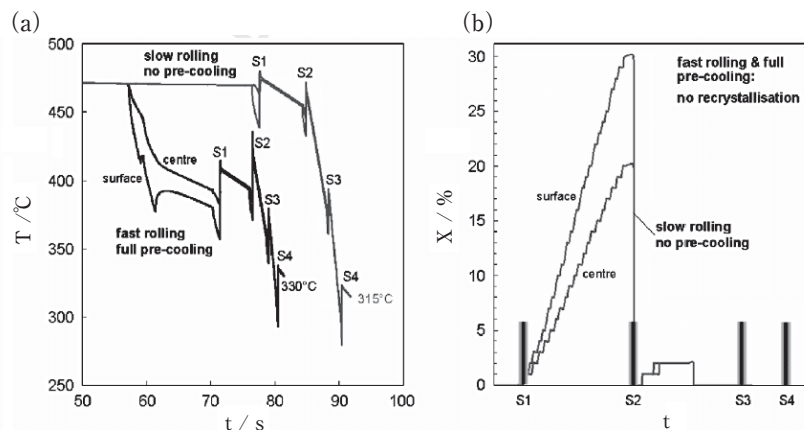


Fig. 8 Simulation of a four-stand tandem mill for two different operating conditions.³⁷⁾ Development of (a) temperature, T , and (b) recrystallized volume fraction, $X(t)$, during process time, t . Labels S1, . . . , S4 denote the rolling passes on stands 1 to 4.

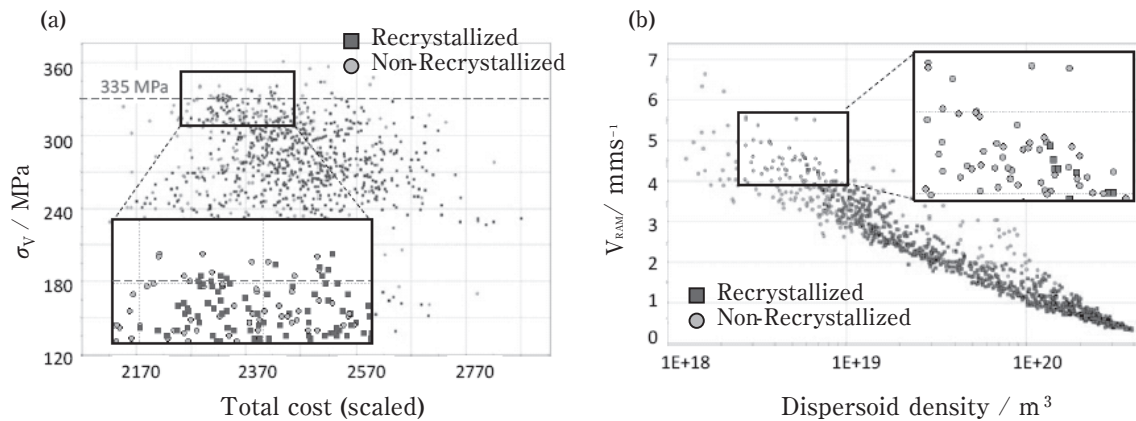


Fig. 9 Example of the calculated results by PRO²™³⁸⁾ (a) Predicted yield stress (σ_y) as a function of the total cost, which includes material and extrusion costs. (b) Predicted ram speed (v_{RAM}) as a function of dispersoid density.

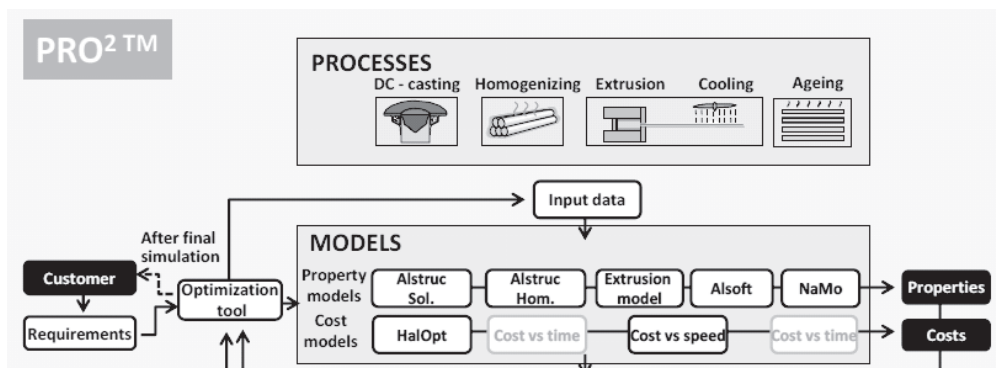


Fig. 10 Outline of the simulation concept in PRO²™³⁸⁾

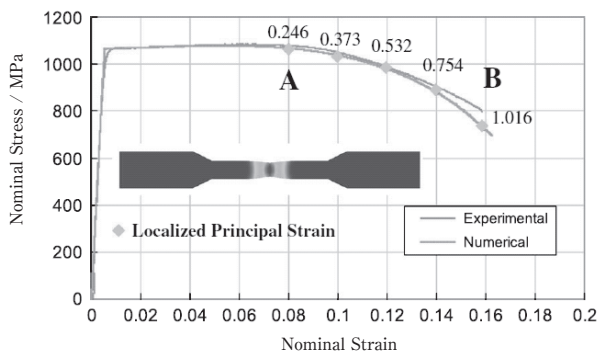


Fig. 11 Nominal stress-strain curve in consideration of stress localization.³⁹⁾ Curve exhibits a noticeable change in slope after 0.08 nominal strain (point A) by necking effect and ruptures at nominal strain of 0.16 (point B).

においては、第一原理計算や分子動力学法といった原子オーダーの転位モデリングで単結晶の結晶塑性を計算し、それをデータベースとして多結晶のFEM計算に結

晶塑性を導入し、破断限界を検討している。

この一連の取り組みは広範囲にわたる研究であり、研究メンバーが多い。参画する研究者は、(原子、単結晶、多結晶、部品) × (プロセス、構造、特性、パフォーマンス) のセグメントで分けられたチームに所属し、役割分担を確認しながら研究全体の整合性がとられている。

3.3 近年のICMEの研究動向

ICMEの研究は欧州と米国で意欲的に進められてきた。特に、2000年～2004年に欧州で実施された共同研究プロジェクト (VIR [*]^{1), 2), 3), 40)} にて、大きな発展を遂げた。VIR [*] は、約20億円の予算で、欧州のアルミニウム業界をけん引する大学・研究機関・企業が集結したプロジェクトである。プロジェクトは、 casting, 加工熱処理 (圧延, 押出), 製品特性 (成形性) を検討する3つのグループから構成された。また、企業と大学がパートナーシップを組み、各テーマの解決に当たった

(Table 2)。構築された各工程の組織予測モデルを連結することで、鋳造から製品までの金属組織の変化を、さらには製品特性までを一貫して予測できるスループロセスモデルとなった。結果、VIR [*] プロジェクトにより、ICMEは飛躍的な発展を遂げた。

また、米国でも2011年から素材戦略プロジェクト(MGI: Material Genome Initiative)が進められている。本プロジェクトは米国企業が現在の2倍のスピードで先端材料を発見・開発・製造・導入することを可能にする研究、訓練、インフラに1億ドル強を投資する米国政府のプランであり、2012年7月にはホワイトハウスでキックオフミーティングが開催されている。ひとつの開発に対し、発見-開発-最適化-統合-検証-製造-展開という一連の開発ステップを行う従来型の開発に対し、MGIでは、実験-理論-計算を統合することによって円環的な開発スタイルへの転換を目指している(Fig. 12)⁴¹⁾。その他、インドの素材戦略プロジェクトでも、ICMEを軸にした研究体制の整備が目的として挙げられている⁴¹⁾。このようにICMEは国際的に重要度を増しており、それに伴い、ICMEに特化した国際会議も始まっている³⁹⁾。

3.4 ICMEがもたらすもの

欧州のVIR [*] と米国MGIは、いずれもICMEの発展とそれによる工業技術の進歩が主目的としているが、プロジェクトにより得られる波及効果³⁾についても類似点が多くみられる。ICMEは理論を工業生産に適用する試みであるというのが要点である。

これまでのアルミニウムの研究開発は、原理・原則の解明については大学などの研究機関が、製品を作るための実践的な検討は企業の開発従事者が主に行ってきたのに対し、VIR [*] プロジェクトでは、大学と企業がペアを組んで共通の課題に取り組む(Table 2)ことで、両者の知識共有を深めることに成功した。特に、このパートナーシップが“Extraordinary Collaborative”な雰囲気²⁾の中でなされたことは重要である。この取り組みを通して培った欧州のパートナーシップは、プ

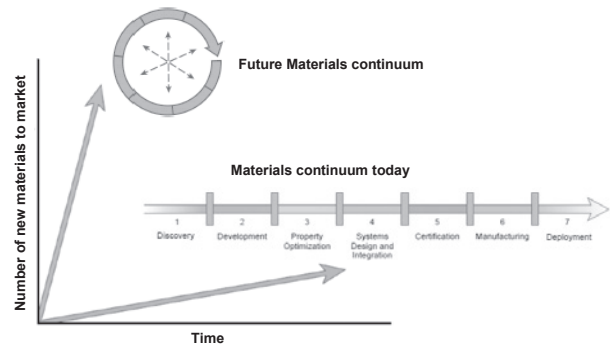


Fig. 12 Change in development scheme proposed in MGI.⁴¹⁾

ロジェクトが終了した後も続いており、活発に共同研究が行われている。米国のMGIやインドの国家プロジェクト⁴¹⁾でも類似のパートナー関係構築が謳われており、VIR*の成功例に続けという意図が読み取れる。また、いずれのプロジェクトにも共通してみられる狙いが、人材育成である。産学の連携は、互いに不足する情報を交換する場となり、よりハイブリットな研究者が養成される土壌となる。また、ICMEは基礎理論の集合体でもあるので、初学者が理論を学ぶ教育プログラムとしても有効に機能する。例えば、2000年ごろから欧州の企業と大学が中心となってオンライン学習システム“AluMATTER”が整備されている⁴²⁾。金属の基礎から加工や接合まで幅広くカバーしており、欧米やインドなどから、年間40万人、1日1500人が利用している。また、高度な計算には、より高度な実験情報が必要となるので、ICMEの注力は、必然的に研究設備の拡充と高機能化という研究インフラ整備を促す。ひいては、実験的研究のレベルアップも期待されている。

以上のように、ICMEの研究を推進することで、技術的なメリットだけではなく、多方面での波及効果が期待されている。

4. おわりに

ICMEは、企業の産業活動と大学の研究活動を繋ぐ

Table 2 The VIR [*] industry and academic partnerships and their main activities.³⁾

Industrial R&D	Main activities		Academic partner	Main activities
Corus	PSC, lab/plant rolling (TPM)	⇔	NIMR	Microchemistry (TEP)
Alcan	Characterization, FEM simulation	⇔	IMPETUS	FEM simulation
Pechiney	Characterization (particles)	⇔	EMSE	Particlebreak-up
SAPA	Characterization (recrystallization)	⇔	SIMR	Characterization
Hydro	Simulation, experiments (extrusion)	⇔	NTNU	AlFlow / AlSoft (TPM)
VAW	Simulation, experiments (TPM)	⇔	IMM	3IVM, GIA, StaRT (TPM)
		⇔	IBF	FEM simulation, interface
Raytek	Temperature sensor (proto type)	⇔	(Uni. Brandenburg)	New temperature sensor

分野である。古くから培われてきた理論を工業生産に展開することがICMEの主目的であるが、その他にも、産学連携の強化、研究インフラの整備、産業と理論に精通した人材の育成など、波及効果は幅広い。そのようなことから、今、世界で多くの研究者が本分野に集まり始めていることは自然な流れであるように思われる。ICMEは、学問と工業を結びつける研究分野として、今後も発展していくものと思われる。

参考文献

- 1) J. Hirsch: Virtual Fabrication of Aluminum Products, VCH, (2006).
- 2) Aluminum, **80** (2004) VIR[*] conference 2004 special edition
- 3) J. Hirsch and K. F. Karhausen: 1st World Congress on ICME, TMS, (2014), 203-210.
- 4) 西沢泰二：ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会 (2005).
- 5) Thermo-Calc: <http://www.thermocalc.com/>
- 6) 阿部太一：材料設計計算工学 計算熱力学編, 内田老鶴園 (2011).
- 7) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. ALME, **135** (1939), 416-458.
- 8) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7** (1939), 1103-1112.
- 9) M. Ferry and F. J. Humphreys: Acta Met., **44** (1996), 3089-3103.
- 10) K. Luecke and K. Detert: Acta Met., **5** (1957), 628-637.
- 11) C. Zener: Trans. Met. Soc. AIME, **175** (1948), 15-51.
- 12) F. J. Humphreys and M. Hatherly: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Elsevier, (1995).
- 13) M. Volmer and A. Weber: Z. Phys. Chem., **119** (1926), 277-301.
- 14) R. Becker: Ann. Phys., **24** (1935), 719-752.
- 15) C. Zener: J. App. Phys., **20** (1949), 950-953.
- 16) H. B. Aaron and G. R. Kotler: J. Appl. Phys., **41** (1970), 4404-4410.
- 17) J. W. Cahn: Acta Mat., **9** (1961), 795-801.
- 18) C. Wagner: Electrochem, **65** (1961), 581-591.
- 19) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35-50.
- 20) 例えば, 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **51** (2001), 215-221.
- 21) 例 えば, C. R. Hutchinson, F. Geuser, Y. Chen and A. Deschamps: Acta Met., **74** (2014), 96-109.
- 22) 木村 宏: 材料強度の原子論, 日本金属学会, (2005).
- 23) 小林正和: 軽金属, **54** (2004), 159-165.
- 24) C. Schaefer: Ph. D thesis, RWTH Aachen, (2011).
- 25) V. Tikare, E. A. Holm, D. Fan and L. Q. Chen: Acta Met., **47** (1999), 363-371.
- 26) T. Miyazaki, T. Komiya and T. Kozakai: Mat.Sci.Eng., **A312** (2001), 38-49.
- 27) F. J. Humphreys: Mat. Sci. Tech., **8** (1992), 135.
- 28) H. E. Vante, T. Furu, R. Ørsund and E. Nes: Acta Met., **44** (1996), 4463-4473.
- 29) 例えば, 上杉徳照, 東 健司: 軽金属, **54** (2004), 82-89.
- 30) D. Fan, S. P. Chen, L. Q. Chen and P. W. Voorhees: Acta Met., **50** (2002), 1895-1907.
- 31) R. Kampmann and R. Wagner: Mat. Sci. Tech., **5** (1991), 213-303.
- 32) O. R. Myhr and Ø. Grong: Acta Mat., **48** (2000), 1605-1615.

- 33) U. F. Kocks: J. Eng. Mat. Tech, Trans. ASME, **77** (1976), 76-86.
- 34) K. Marthinsen and E. Nes: Materials Science and Technology **17** (2001), 376-388.
- 35) F. Roters, D. Raabe and G. Gottstein: Acta Met., **48** (2000), 4181-4189.
- 36) V. S. S. Prasad: Ph. D thesis, RWTH Aachen, (2007).
- 37) O. Engler, L. Löchte and J. Hirsch: Acta Met., **55** (2007), 5449-5463.
- 38) O. R. Myhr, R. Østhus and T. Furu: Mat. Sci. Forum, **794-796** (2014), 676-681.
- 39) B. L. Boyce et al.: Int. J. Fract., **186** (2014), 5-68.
- 40) 岩村信吾: 住友軽金属技報, **54** (2013), 243-249.
- 41) TMS2014, 2014 Materials and Manufacturing Innovation (2014).
- 42) AluMATTER: <http://aluminium.matter.org.uk/>



岩村 信吾 (Shingo Iwamura)

(株)UACJ 技術研究開発所 名古屋センター
第三部

DC 鋳造プロセスへの数値シミュレーションの適用

常川 雅功*

Application of Numerical Simulation to DC Casting Process

Masanori Tsunekawa*

Keywords: DC casting, numerical simulation, aluminum alloy

1. はじめに

アルミニウムの素材メーカーにとって、溶融アルミニウムを凝固させ、下工程に供給できる高品質な鋳塊とする鋳造プロセスは基盤技術である。この鋳造プロセスは、工業的に数多く使用されるアルミニウム材料の出発点であり、鋳塊品質が最終製品の品質特性に大きな影響を及ぼすと言っても過言ではない。これまで鋳造プロセスの開発には、試行錯誤による実験的な手法が主に用いられてきたが、近年のコンピュータ性能の著しい向上により、数値シミュレーションが補助的に、あるいは主力として適用されるようになった。鋳造プロセスにおける現象は多岐にわたり、溶解炉における地金の溶解や電磁力による溶湯攪拌に始まり、保持炉での溶湯処理によるアルカリ金属の化学的な除去、インライン脱ガス装置における水素ガスの除去や、ろ過装置における介在物の物理的な除去、そして、最後に、鋳型での溶湯の凝固（相変化）により鋳塊となるところまでが含まれる。これらの諸現象をモデル化して数値シミュレーションを適用し、新プロセスの開発や、操業条件の最適化、鋳塊品質の向上や安定化がなされている。

ここでは、当社で適用した数値シミュレーションの事例を取り上げながら、国内外におけるDC鋳造プロセスへの数値シミュレーションの活用について解説し、今後の展望についても述べる。

2. DC 鋳造プロセスの数値シミュレーション

DC鋳造プロセスの数値シミュレーションは、1980

年代から盛んとなり、当初はエネルギー保存則に基づく熱解析（凝固解析）のみであったものが¹⁾、近年では、溶湯流動^{2), 3)}、溶質分布^{4), 5)}、デンドライト分布⁶⁾、熱応力や歪^{7)~9)}などDC鋳造に関連した多くの鋳造現象を取り扱えるまでになった。溶湯流動や凝固伝熱、応力を連成解析できるProcastやAbaqusなどのソフトウェアも商用化されている。市販のソフトウェアでは、諸現象に関わる物理的な基礎式を離散化して、有限要素法や差分法により解かれ、得られた結果も高機能のポスト処理により見やすく表示できる利点がある。

また、凝固伝熱、凝固組織形成の数値シミュレーションを実用展開するためには、平衡状態図など熱力学的なデータベースが必須であるが、多くの熱力学データベースを備えたThermo-Calcなどの統合型熱力学計算ソフトウェアや金属材料の物性値を計算できるJmatProなどのソフトウェアも商品化されている。さらに、DC鋳造における一次冷却や二次冷却に関する境界条件^{10), 11)}や固液共存域も含めた高温域における力学特性^{12), 13)}の定量化も進んでいることから、数値シミュレーションしやすい環境が整いつつあると言える。シミュレーションによって実際に鋳造しなくとも事前に鋳造組織や応力の状態、変形の程度などを知ることができ、鋳塊割れや異常鋳造組織の対策、新合金における鋳造条件の最適化などに適用されつつある。

3. 当社における数値シミュレーションの事例

当社では、溶解から鋳造までの鋳造プロセスにおける諸現象について自社開発や市販のソフトウェアを用いて数値シミュレーションを行ってきた。それらを

* (株)UACJ 技術研究開発所 名古屋センター 第四部
No. 4 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

Fig. 1にまとめ、ここでは、それらのうちの一部を紹介する。

3.1 溶解炉における地金溶解

アルミニウムの鑄造工程では、主に溶解炉や保持炉に電磁攪拌装置（以下、EMS：electromagnetic stirrer）が導入されている。このEMSの原理は、一方向に移動する磁場を炉内に発生させ、溶湯に生じる誘導電流と発生磁場との相互作用によって溶湯に電磁力を作用させるものである。非接触で溶湯を攪拌混合できるため、溶解速度の向上、成分の均一化、発生ドロスの低減などの利点がある。ここでは、EMSの適用による地金の溶解時間短縮に関する事例を示す²⁾。

シミュレーションには、溶解炉の下部にEMSを設置した設定で、耐火物層を含めた溶解炉内の電磁場解析モデルと、電磁力による溶湯流動と地金の溶解を考慮した熱流動解析モデルを構築し、両者を結び付けた自社開発プログラムを用いた。電磁場解析では、EMSによる交流磁場をMaxwellの式から導出される磁場拡散方程式より算出し、さらに、フレミング則により溶解炉内の溶湯に作用する電磁力を算出した。熱流動に関する基礎式は、擬似圧縮法に基づく質量保存則、電磁力と自然対流を考慮した運動量保存則、地金の溶解を等価比熱法にて考慮したエネルギー保存則である。なお、溶解炉は円形炉とし、初期状態として、直方体のアルミニウム地金（約1トン）を20個配置し、溶湯50ト

ンが地金を完全に覆った状態にあるとした。ここにEMSを稼働させ、地金の溶解挙動をシミュレーションした。Fig. 2に熱流動解析モデルを示す²⁾。

Fig. 3にシミュレーション結果の一例として、磁場が正常に発生している場合、炉底での磁束密度が40%低下した場合、比較のためEMSを使用しない場合について、EMSの稼働開始から約330 s後の炉内溶湯の流動状況および未溶解の地金を示す²⁾。EMSが正常に作用している場合、強い流動が発生し、20個の地金のうち、10個程度が完全に溶解している。磁場が低下した場合には、流動は弱くなり、5個程度が完全に溶解したに過ぎない。一方、EMSなしの場合、溶湯の流動はほとんどなく、地金もすべて未溶解のままである。EMSによる溶湯の流れは、円形炉に沿った周方向の旋回流と、電磁力が作用する前方炉壁の炉底部から溶湯表面に向かう上昇流と後方炉壁の下降流からなる縦方向の循環流を合わせた三次元的な流れとなる。これらが効果的に地金溶解に作用する。実操業においてEMSを使用した場合、EMS開始から地金が完全に溶解するまでの時間は、使用しない場合と比較して1200～1800 sの短縮効果が得られる。また、溶解炉の炉床耐火物の損耗が激しい場合、耐火物の隙間にアルミニウム溶湯が浸透し、アルミニウムの磁場遮蔽効果による攪拌力低下、溶解時間の遅延もシミュレーションにて定量把握できた。

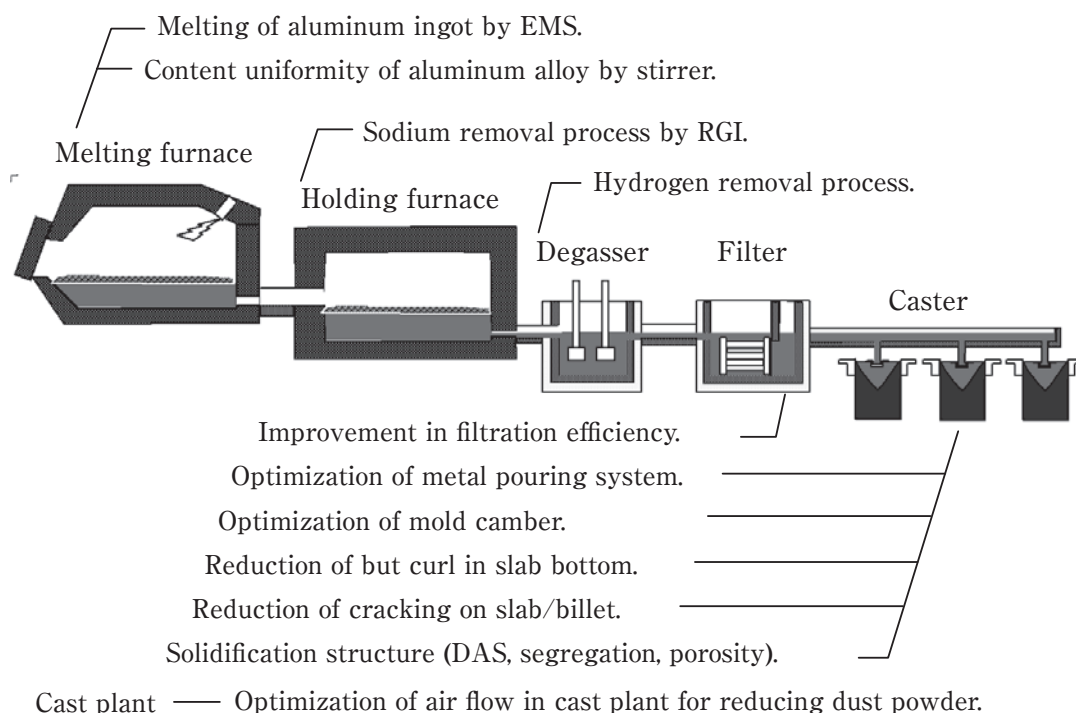


Fig. 1 Case studies of numerical simulation on DC casting process in UACJ Corporation.

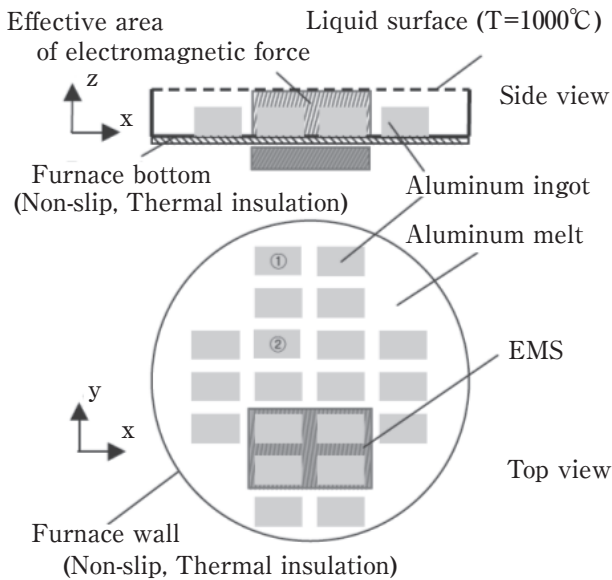


Fig. 2 Thermal fluid dynamic analysis model of the melting furnace²⁾.

3.2 保持炉における溶湯処理

5000系合金が、地金などを混入源とする不可避不純物であるナトリウムを含有する場合には、高温脆化により熱延や押出工程において割れが発生する場合がある。このため、保持炉では塩素ガスを含む混合ガスを溶湯中に吹き込んで、塩化ナトリウムを生成させ、湯面に浮上分離することで、ナトリウムを溶湯中から除去している。従来はこのガス吹き込みに多数本のランスパイプを用いていたが、最近ではインペラ先端から混合ガスを吹き込むRGI (rotary gas injection) 装置の導入により保持炉内の溶湯を攪拌しつつ溶湯処理が行えるようになった。ここでは、シミュレーションを用いてRGI装置の操作条件を最適化することにより、効率的なナトリウム除去を行った事例を述べる¹⁴⁾。

ここでは、市販の熱流体解析ソフトを用いて、RGI装置による塩素ガスの吹き込みにより溶湯中のナトリウムが除去されるプロセスをシミュレーションした。溶湯中のナトリウムの濃度変化は、ナトリウムと塩素ガスの反応が一次の濃度方程式によるとして、実験的に得られた除去定数を与えて算出した。また、RGI装置のロータ回転による保持炉内の溶湯流動は、非圧縮ナビエ-ストークス方程式、液体に対する体積保存則および運動量保存則を解くことで得られる。これにより処理前のナトリウム濃度の高い溶湯に塩素ガスを吹き込み、反応除去した後、ナトリウム濃度の低い溶湯を炉内に流動させるプロセスをシミュレーションした。

シミュレーション対象は、60トン保持炉(9.7×3.8×0.6 m)で、初期ナトリウム濃度は20 ppmとした。炉内の溶湯流動に及ぼすRGI装置の設置位置の影響を

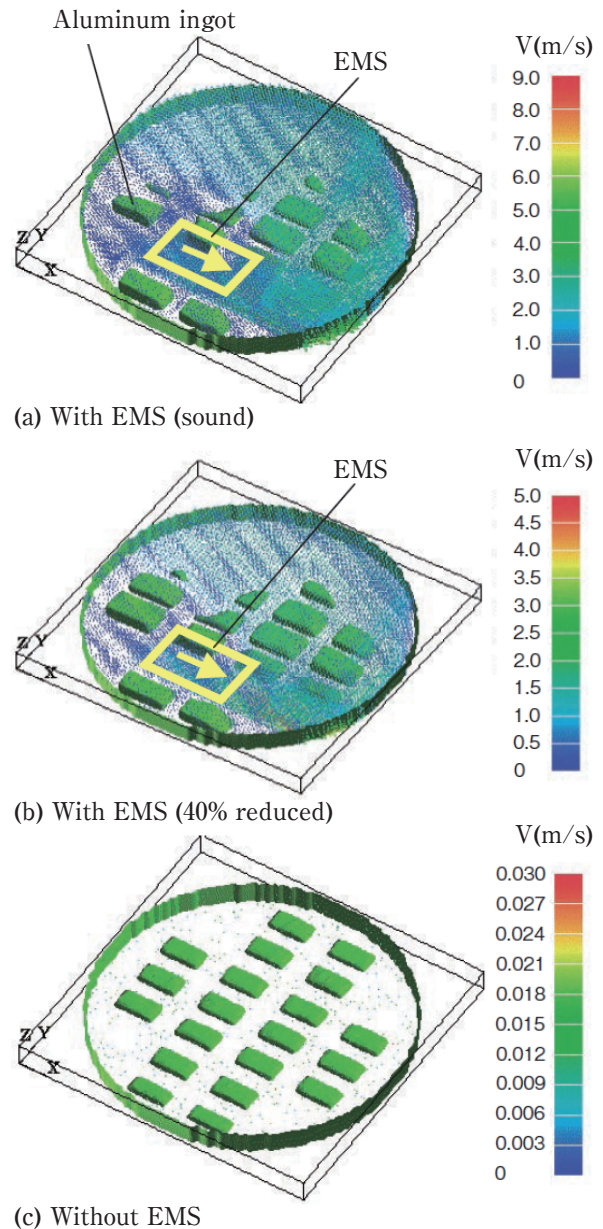


Fig. 3 Calculated aluminum melt flow and non-melted aluminum ingot in the furnace²⁾.

Fig. 4に示す¹⁴⁾。溶湯中に斜めに挿入されたロータ(右回転)からの溶湯流は、炉床との衝突により回転軸よりも右側に逸れる。そのため、炉内の溶湯循環は紙面上で左回りとなるが、位置Aや位置Bのようにロータ右側に広いスペースがあると流れが分散する傾向があり、炉内全体の溶湯循環が得られずデッドゾーンを形成する。これに対して、位置Cでは溶湯流が側面炉壁沿いに流動し、炉内全体に循環する。Fig. 5には溶湯処理1800 s後の炉内ナトリウム濃度分布を示す¹⁴⁾。上記の溶湯流動を反映した濃度分布になっており、位置CへのRGI装置の設置では炉内のナトリウム濃度が低く好適である。これをもとに実際の保持炉の位置CにRGI装置を設置したところ、Fig. 6のようにシミュレーション

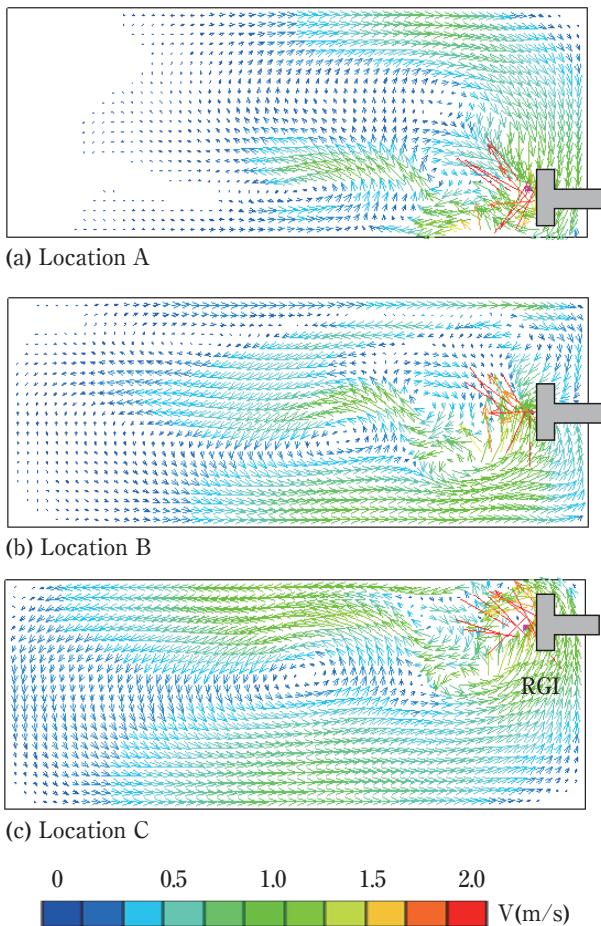


Fig. 4 Calculated aluminum melt flow by RGI in the furnace¹⁴⁾.

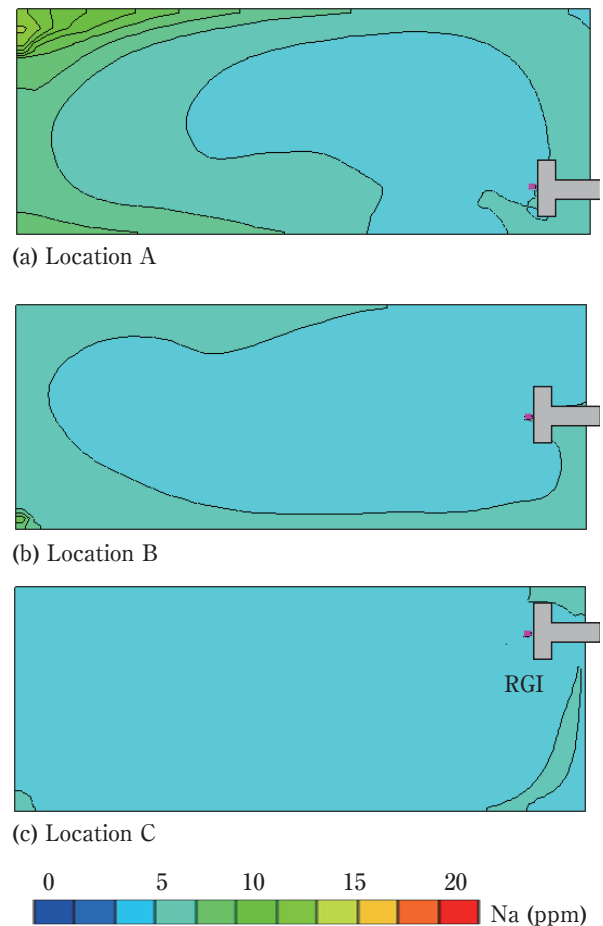


Fig. 5 Calculated sodium concentration distribution by RGI in the furnace¹⁴⁾.

ョンと良く符合する好適なナトリウム濃度分布実績が得られた¹⁴⁾。これらの手法により、さらに、ロータの回転数や浸漬深さなどの操業条件の最適化を図った。

3.3 鋳造時の鋳塊底部反り

アルミニウム合金のDC鋳造では、特に大型鋳塊において鋳塊底部の反り上がり現象が生じる。これにより鋳塊短辺からの湯漏れ、鋳塊の底部割れ、あるいは鋳塊底部形状の非対称に起因する鋳塊曲がり、などの不具合が発生する。いずれの不具合も顕著な場合には鋳塊全部が不良品となり鋳造歩留の低下を招く恐れがある。また、反りに伴って発生するくびれと称する鋳塊底部短辺側の凹形状についても、製品幅確保のためにくびれ位置までの切断除去を余儀なくされるため、歩留改善のためには反り低減対策が必要である。以下では、DC鋳造における鋳塊底部の反り挙動の解明に関する事例を示す⁷⁾。

このシミュレーションでは有限要素法による自社開発プログラムを用いた。モデルでは鋳造時に発生する温度、歪、応力を算出するために温度モデルと応力モ

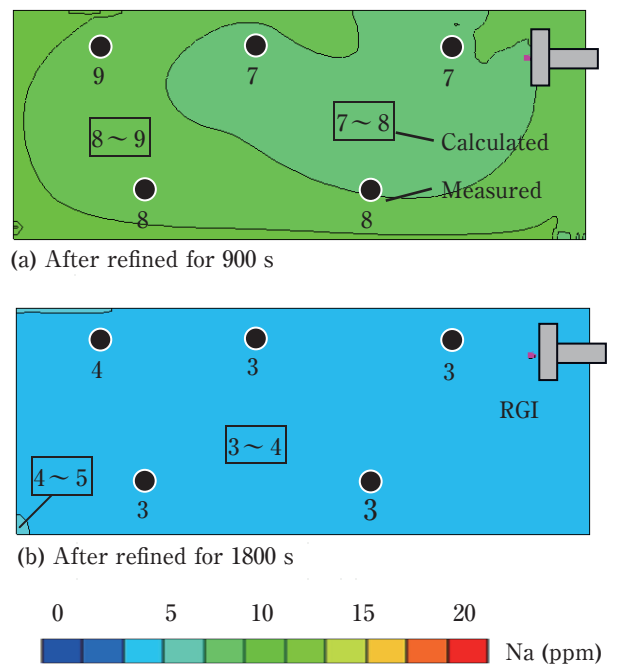


Fig. 6 Comparison between calculated and measured sodium concentration distribution¹⁴⁾.

デルを結合しており、両モデルを連成計算する。計算では鑄塊の対称性を考慮して1/4象限の仮想溶湯鑄塊を対象とし、境界冷却条件が鑄造方向と反対に鑄造速度で移動するとした。温度モデルでは、鑄塊内部の温度計算に潜熱を考慮するため温度回復法を用いて、非定常熱伝導方程式を解いた。一方、鑄塊表面での温度計算は、熱伝達方程式に鑄型冷却域およびエアギャップ域、二次冷却域の熱伝達係数を与えて解いた。応力モデルの式展開では、歪増分理論に基づく弾塑性理論からモデルの構成式を導き、弾性歪に対するフック則、塑性状態におけるプラガーの適応条件、塑性歪の法線則、塑性歪と相当塑性歪の関係式を用いて、最終的に本モデルの構成式を導いた。なお、対象材質は3004合金で、鑄塊サイズは幅1.65 m、厚さ0.6 mであり、ボトムブロック形状は長辺と短辺の縁部中央がコーナーよりも低くなった、いわゆるダブルカーブである。

Fig. 7に鑄塊底部の反り成長過程および鑄塊底部の4頂点の温度変化を示す⁷⁾。横軸の降下長さは鑄塊底面中央位置に基準があり、鑄塊底部への二次冷却水衝突は、底台形状に起因して最初に短辺中央が0.18 m位置より開始され、全周がぬれるのは0.30 m位置からである。反りは鑄塊底面中央部が凝固し始める0.35 m位置から急成長となり、その後、鑄塊底部温度の低下に伴って成長速度が鈍り降下長さ1.00 m位置ではほぼ終息し、最終的に0.03 mの反りに至ることがわかる。実鑄塊における反り量も同程度であり両者は比較的良好一致している。反りの飽和時における三次元温度分布と、

反り変形の主駆動力と考えられる鑄塊幅方向(x方向)垂直応力分布をFig. 8に示す⁷⁾。鑄塊全外周が二次冷却水により冷却された後、フレーム線で示した鑄塊初期形状(仮想溶湯鑄塊)に対し底部短辺位置が反り上がり、同時にくびれが生じている。サンプ面近傍に分布する引張応力は、既に凝固低温化している外側凝固殻から凝固収縮や熱収縮を妨げられるために発生する応力であり、逆に言うとサンプ面近傍の引張応力が外側凝固殻を鑄塊内側に引き込む作用がある(数人が手をつないで輪を作り、一斉に引張り合うと全員が輪の内側に移動する現象と同じ原理)。これにより鑄塊底部の反りが生じる。その後、凝固の進行とともに反りは成長するが、降下1.00 m位置程度になると鑄塊底部の凝固殻が厚肉化かつ低温剛体化するため反り成長は鈍化・

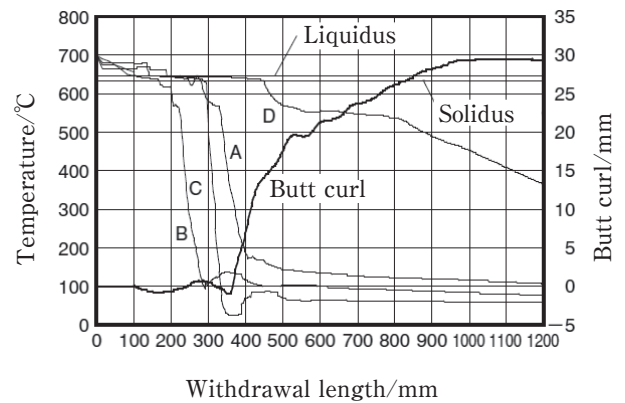


Fig. 7 Calculated temperature and butt curl growth (A: longer side, B: shorter side, C: corner, D: center of slab bottom)⁷⁾.

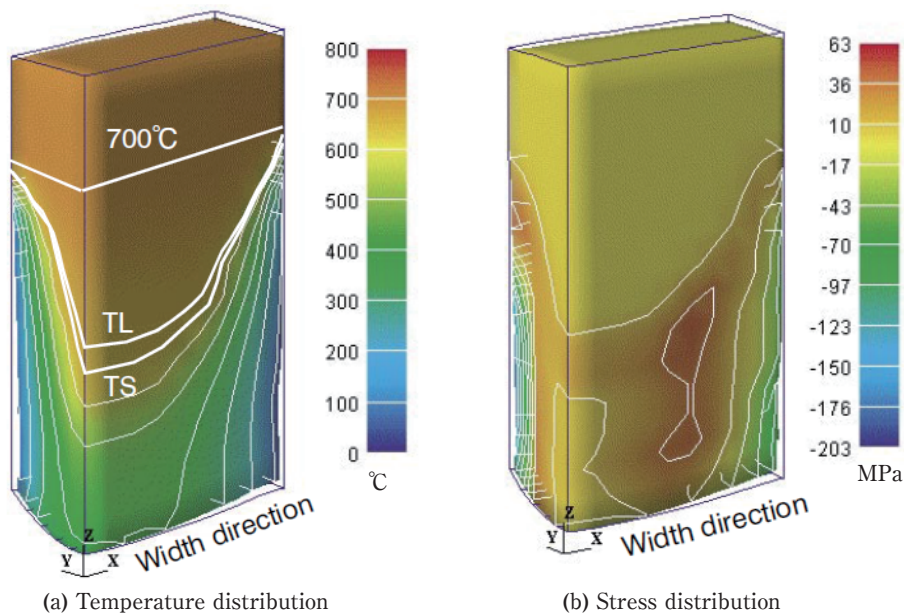


Fig. 8 Calculated temperature and stress distributions at butt curl saturation⁷⁾.

終息するものと考えられる。このモデルにより鑄造条件が反り量に及ぼす影響を定量把握でき、鑄塊底部の変形を抑制できる鑄造条件の最適化がなされた。

3.4 鑄塊の凝固組織

DC 鑄造プロセスの鑄塊の凝固組織において、あるべき姿は均一かつ微細な凝固組織である。均一微細な凝固組織であれば、下工程での加工や熱処理において品質不良が生じにくく、最終製品の品質特性も安定する。さらに、製造条件の自由度も増すことから、これまでにない新たな品質特性の発現も期待できる。このあるべき姿に近づくために、鑄造条件の最適化や数々のプロセス改良、技術開発がなされており、その開発支援にシミュレーションの適用が進みつつある。ここでは、市販の凝固解析ソフトによる凝固組織のシミュレーション事例を示す⁶⁾。

鑄塊の凝固組織シミュレーションでは、まず、熱解析において質量保存則、運動量保存則、エネルギー保存則、非定常の熱伝導方程式を解き、加えて、Darcy 則、溶質保存則、温度と固相率の関係式、運動方程式、圧力式を連成解析することで、凝固組織の DAS (dendrite arm spacing) のみならずマクロ偏析やポロシティの形成をシミュレーションできる。

3004 合金鑄塊 (幅 0.55 m, 厚さ 0.17 m) における凝固組織シミュレーションの結果を示す。Fig. 9 には鑄塊厚さ方向の DAS 分布のシミュレーション結果を示す⁶⁾が、鑄塊表層部のチル層や粗大セル層に対応する DAS 分布が得られており、実鑄塊と同様な傾向が見られた。また、Fig. 10 に示した⁶⁾鑄塊中の成分分布 (マクロ偏析) では、共晶元素が表層部で高濃度化する逆偏析の現象

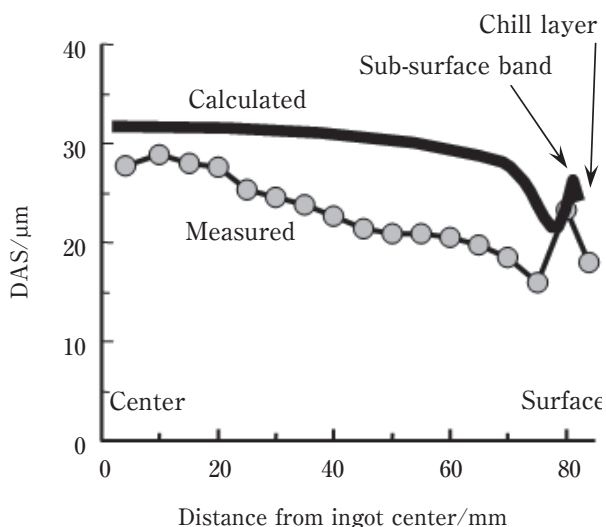


Fig. 9 Comparison between calculated and measured DAS⁶⁾.

も明瞭に確認できる。対象となる合金組成や鑄造条件を決めれば、ある程度の凝固組織シミュレーションは可能である。

4. 数値シミュレーションの動向と今後の展望

4.1 数値シミュレーションの動向

DC 鑄造プロセスの数値シミュレーションは、国内よりも海外の大学や研究機関、アルミメジャー会社を中心に、鑄造関連の装置メーカーでも盛んに行われている。対象は溶解炉における地金溶解から、DC 鑄造における鑄塊割れやマクロ偏析などの組織シミュレーションに至るまでの鑄造プロセスのみならず、効率的な鑄造工場のレイアウト設計にまでわたる。いずれも多くは市販の汎用ソフトウェアを使用しており、熱流体解析が主対象の場合には Fluent や FLOW-3D が、また、熱応力解析には Procast や Abaqus が、組織シミュレーションには ALSIM などが、それぞれ、あるいは複合して使用されている。

従来から広範囲のシミュレーションが行われており、インライン脱ガス装置における吹き込みガス気泡の流動最適化や、DC 鑄造における鑄塊の温度・応力分布解析から底部反りや鑄塊割れ挙動のシミュレーションはほぼ継続的になされている。また、Fig. 11 に示す¹⁵⁾ようにバーナータイプの相違による溶解炉内の温度分布をシミュレーションして燃焼条件の最適化や、Fig. 12 のように¹⁶⁾多連装ピレットの鑄型への溶湯供給路形状の最適化を図ることなどにも適用されている。

最近では、凝固組織シミュレーションが数多く報告されており、特に、DC 鑄塊におけるマクロ偏析^{5), 17)}。

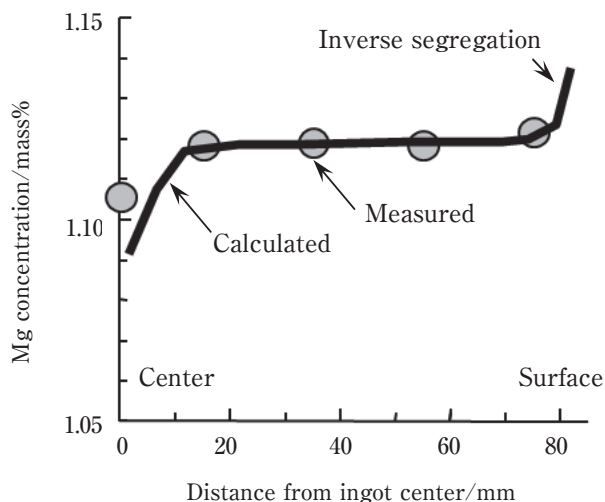


Fig. 10 Comparison between calculated and measured Mg concentration⁶⁾.

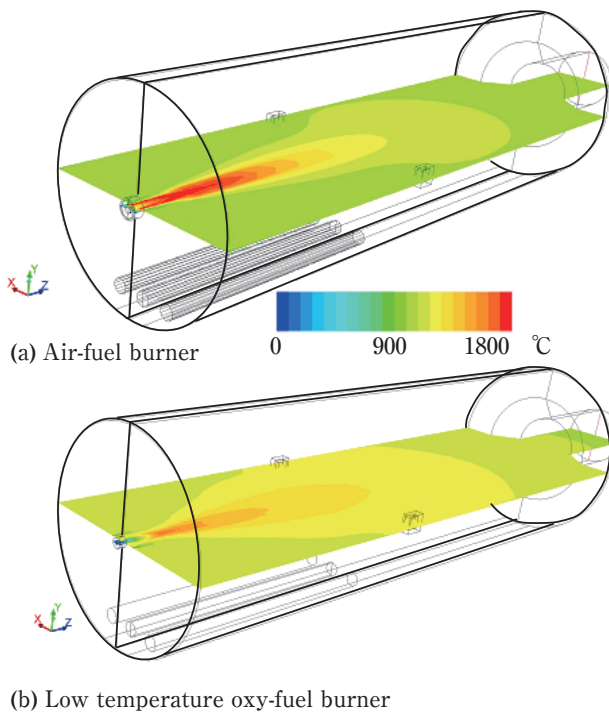


Fig. 11 Temperature contours in the horizontal middle plane¹⁵⁾.

¹⁸⁾ のシミュレーションやフェーズフィールド法による核生成とデンドライト成長^{19)~21)}に関するシミュレーションが活発に行われている。マクロ偏析はDC鑄造特有の鑄塊厚さ方向や幅方向における成分分布の不均一であり、製品品質の不均一や材料特性の低下を引き起こすことから、その解消が望まれている。そのため、シミュレーションにより鑄造方法や鑄造条件の最適化検討が精力的に行われている。マクロ偏析のシミュレーション例として、**Fig. 13**に6000系合金ビレット（直径0.27 m）のシリコン成分に関する結果を示す⁵⁾。表層部の逆偏析や表層近傍部の枯渇も含めてシミュレーション結果と実測値がよく一致している。また、凝固過程を非平衡状態で容易にシミュレーションできるフェーズフィールド法が開発され、動的な凝固組織形成の把握に適用されている。この方法では、系の自由エネルギーを温度場や濃度場とフェーズフィールドとの汎関数とし、時間発展方程式を解くことで、凝固組織の動的変化を得ることができる。**Fig. 14**には、Al-Si合金におけるデンドライト成長挙動を示す¹⁹⁾。シリコン濃度が高いほど、デンドライト成長が抑制される様子がよくわかる。このように、計算領域は狭いものの精度良くデンドライト成長をシミュレートできるようになってきている。

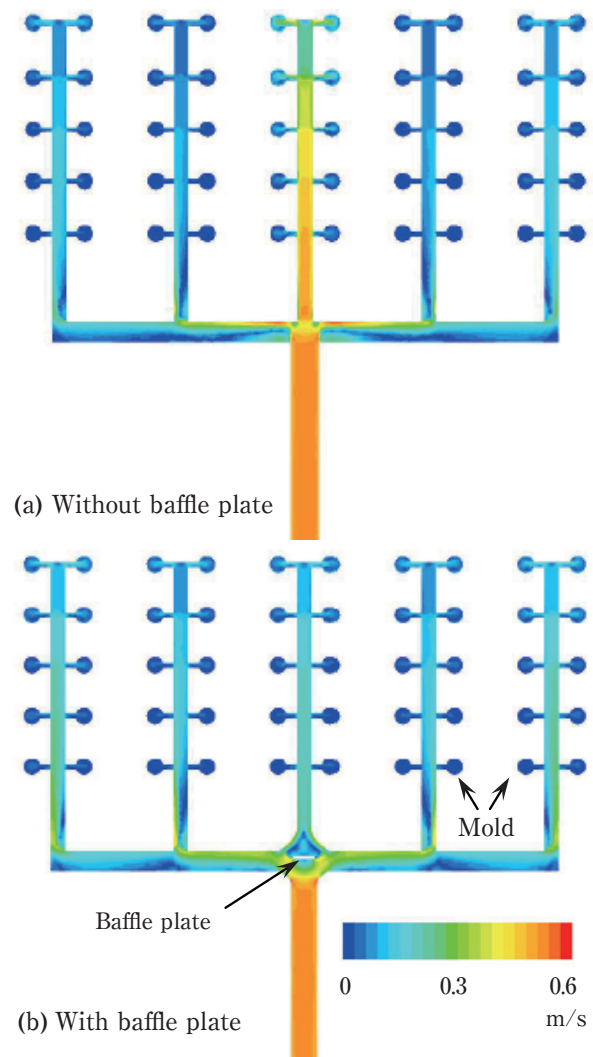


Fig. 12 Velocity contour at the top of the launders¹⁶⁾.

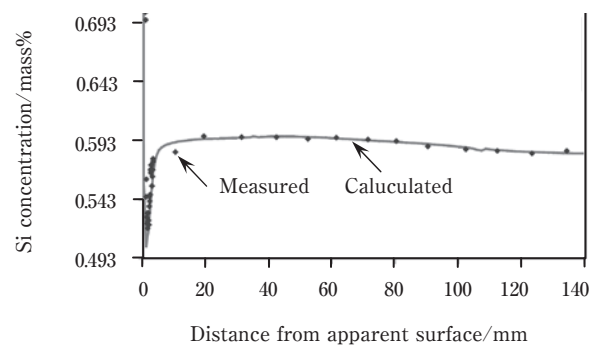


Fig. 13 Comparison between calculated and measured silicon concentration⁵⁾.

4.2 今後の展望

今後、さらに数値シミュレーションを活用した鑄造条件の最適化や鑄造組織制御は高精度化され、対象範囲の拡大が予想される。また、凝固組織形成のようなマイクロ現象と鑄塊割れのようなマクロ現象の連動解析も進展するはずである。その中で、結晶粒微細化剤に

参考文献

- 1) Y. Watanabe and N. Hayashi : 住友軽金属技報, **37** (1996), 44-49.
- 2) 高橋功一, 石川宣仁 : Furukawa-Sky Review, **3** (2007), 31-36.
- 3) M. Hasan and K. Ragel : Light Metals, (2009), 805-810.
- 4) 高橋功一, 石川宣仁 : 軽金属学会第123回秋期大会講演概要, (2012), 133-134.
- 5) D. Mortensen, M. M' Hamdi, K. Ellingsen, K. Tveito, L. Pedersen and G. Grasmø : Light Metals, (2014), 867-872.
- 6) 谷 真一, 渡辺良夫 : 軽金属学会第109回秋期大会講演概要, (2009), 185-186.
- 7) N. Ishikawa : Light Metals, (2005), 1045-1050.
- 8) M. M' Hamdi and A. Mo : Ibid., (2008), 765-771.
- 9) D. Larouche, D. Nguyen, S. Cockcroft and A. Larouche : Ibid., (2009), 811-816.
- 10) 常川雅功, 武藤伸之, 林 典史, 宇野照生 : 住友軽金属技報, **35** (1994), 97-102.
- 11) 常川雅功, 林 典史, 宇野照生 : 軽金属, **46** (1996), 132-137.
- 12) 坂口信人, 常川雅功, 渡辺良夫 : 住友軽金属技報, **52** (2011), 1-7.
- 13) 千葉浩行, 植木 徹, 鳥山隆成, 遠藤 至, 小林昂光, 吉田 誠 : 軽金属, **61** (2011), 135-141.
- 14) 常川雅功, 鶴飼百一 : 軽金属学会第115回秋期大会講演概要, (2008), 257-258.
- 15) G. Guest, S. Williams and P. Gastaldi : Light Metals, (2012), 1013-1018.
- 16) L. Zhang : Ibid., (2007), 665-669.
- 17) R. Nadella, D. Eskin and L. Katgerman : Metall. Mater. Trans.A, **39A** (2008), 450-461.
- 18) K. Ellingsen, M. M' Hamdi, K. Tveito and D. Mortensen : Light Metals, (2014), 861-866.
- 19) 棗千修 : 神戸製鋼技報, **58** (2008), 35-39.
- 20) 上原拓也, 福井基支, 大野信忠 : 材料, **57** (2008), 231-236.
- 21) M. Zaeem, H. Yin and S. Felicelli : Applied Math. Modelling, **37** (2013), 3495-3503.

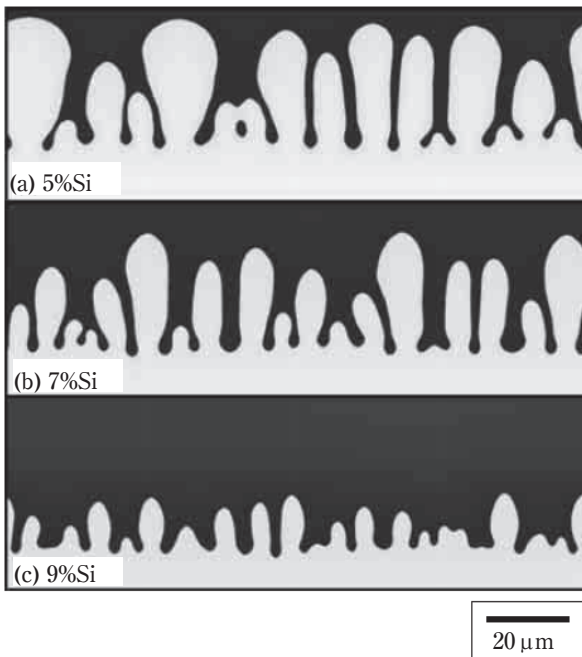


Fig. 14 Calculated dendrite growth behaviors in three Al-Si binary alloys¹⁹⁾.

よる不均一核生成を起点としたデンドライト成長への発展や、鑄塊割れに関してはDC鑄塊の割れ発生位置の高精度な予測が期待される。また、鑄塊割れやマクロ偏析などの品質不良を解消するため、最適な鑄造条件の選定に関して、シミュレーションによる現象の再現に加えて、自動最適化手法の適用が望まれる。

5. おわりに

鑄造プロセスへの数値シミュレーションの適用においては、いずれも計算上の仮定が多くあるので誤った判断をしないためにもシミュレーションのモデル内容を熟知した上で活用する必要がある。これからもアルミニウムの素材メーカーの基盤技術である鑄造プロセスの技術開発に数値シミュレーションが有効な武器となることは疑いない。



常川 雅功 (Masanori Tsunekawa)
(株)UACJ 技術研究開発所 名古屋センター
第四部

高機能性プレコートアルミニウム板

小澤 武廣*

High Performance Pre-coated Aluminum Sheets

Takehiro Ozawa*

1. はじめに

アルミニウムは、軽量、高耐食性、高熱伝導性、高リサイクル性などの特性に優れており、建材や電機製品等の構成材料として広く使用されている。近年、環境意識の高まりとともに、表面に高機能化が要求されており、成形加工する前に塗装（プレコート）したアルミニウム板が注目されている。

当社では、様々なニーズに合致したプレコートアルミニウム板を開発し、優れた製品を提供してきている。

本報では、「高機能性プレコートアルミニウム板」について紹介する。

2. 特長

「高機能性プレコートアルミニウム板」の構成を **Fig. 1** に示す。各種機能性塗膜をアルミニウム板の表面に化成皮膜を介して形成させたもので、下記の特長を有している。

- 1) コイルの状態での塗装するため、品質の安定性に優れ、加工製品のトータルコスト低減が可能

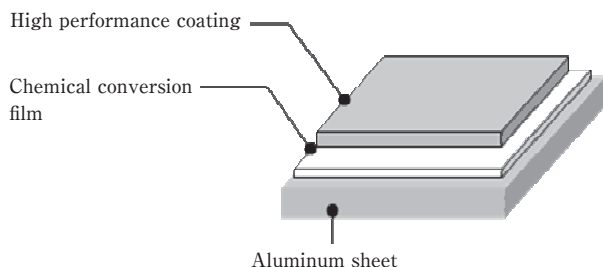


Fig. 1 Formation of the high performance pre-coated aluminum sheet.

- 2) 潤滑性、耐傷付き性、放熱性、導電性、接着性、反射性、防汚性をはじめとする各種機能を向上させた多彩な製品をラインアップ

2.1 潤滑性

潤滑性プレコートアルミニウム板の動摩擦係数は0.06以下である。揮発性プレス油での成形が可能であり、脱脂洗浄工程を省略できる。樹脂は、ウレタン系、エポキシ系、ポリエステル系の3種類があり、深絞り加工、張り出し加工、しごき加工などに対応することができる。

2.2 耐傷付き性

耐傷付き性プレコートアルミニウム板は、摺動子と塗膜との衝撃の吸収や滑り性の向上に寄与することのできる樹脂ビーズを塗膜中に添加しており、耐傷付き性に優れている。これにより、複雑な形状をプレス成形する際に発生する塗膜表面の傷を抑制することが可能である。

2.3 放熱性

放熱性プレコートアルミニウム板の放射率は0.94であり、樹脂塗装材の中で最高水準の放熱性を確保している。**Fig. 2**に示すとおり、無処理のアルミニウム材と比較すると約10 Kの温度上昇を抑制できる。

2.4 導電性

静電気や電磁波ノイズによる誤動作を防ぐため、PCドライブケースやサーバー筐体などはアースが必要になる。導電性プレコートアルミニウム板は、金属片を接触させただけで塗膜の上から導通がとれる程の導電性を有している。種類として、金属性フィラーを塗膜

* (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第二部
No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

中に添加する導電助剤添加型と、アルミニウム表面の微細な凸部を塗膜表面から露出させる導電助剤無添加型がある。

2.5 接着性

接着性プレコートアルミニウム板は、射出成形や押出成形に用いられる熱可塑性エラストマーなどの樹脂と熱融着が可能である。Fig. 3に示すとおり、オレフィン系熱可塑性エラストマーとの接着強度は260 N/20 mmである。

2.6 反射性

反射性プレコートアルミニウム板は、波長550 nmにおける全反射率が最大で95%である。ニーズに合わせて反射率を変化させることが可能である。

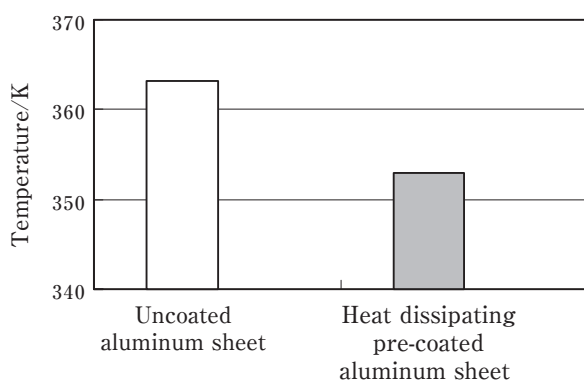


Fig. 2 Heat radiation of the heat dissipating pre-coated aluminum sheet.

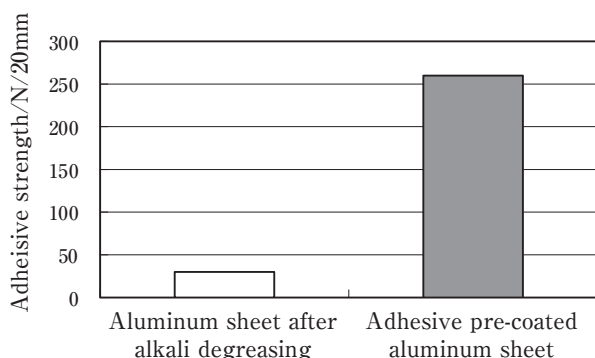


Fig. 3 Adhesive strength of the adhesive pre-coated aluminum sheet.

2.7 防汚性

防汚性プレコートアルミニウム板は、土木用防汚材料I種の認定を取得しており、汚れにくく、また汚れても汚れが落ち易い材料である。土木用防汚材料I種とは、一般財団法人 土木研究センターが認定する「一般の屋外土木構造物およびその付帯設備に用い、降雨

などで自然に汚れが除去される機能を有した被覆材料」である。

3. 用途

「高機能性プレコートアルミニウム板」の用途は、Fig. 4に示すとおり、PDPバックパネル、自動車用モール材、アルミニウム電解コンデンサ、PCドライブケースなどが挙げられる。この他にも様々な用途において、採用実績がある。

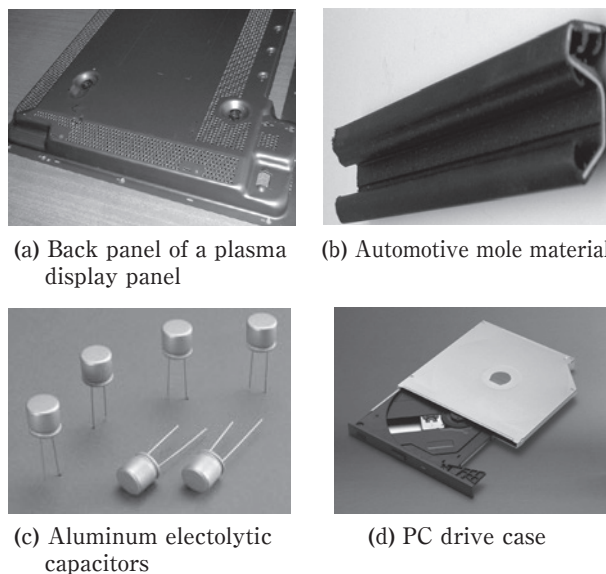


Fig. 4 Uses of the high performance pre-coated aluminum sheets.

お問い合わせ

(株)UACJ 営業本部 第三部
〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号
東京サンケイビル
TEL: 03-6202-2663 FAX: 03-6202-2032

UACJ Corporation, Marketing & Sales Division,
No. 3 Sales Department
Tokyo Sankei Bldg., Otemachi 1-7-2, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-0004, Japan
TEL: +81-3-6202-2663 FAX: +81-3-6202-2032



小澤 武廣 (Takehiro Ozawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第二部

高接着性アルミニウム板「KO処理[®]板」

長谷川 真一 *

High Adhesive Aluminum Sheets "KO Processing Sheets"

Shinichi Hasegawa*

1. はじめに

アルミニウム材に表面処理を施すことにより、塗膜密着性、接着強度および耐食性をさらに高めることができる。このため表面処理として各種化成処理や、陽極酸化処理（アルマイト処理）などが行われてきた。しかし近年、接着強度をより高めたいとの要求や、環境に優しい素材を求める声が高まり、新しい表面処理材の登場が期待されている。

弊社は、特殊な構造を有するアルミニウム酸化皮膜を用いた、高接着性アルミニウム板「KO処理板」の開発を行った。

2. 製品仕様および特徴

KO処理は、Fig. 1に示すとおり、界面活性剤を含むアルカリ性の電解液を用いて、脱脂工程と交流電解処理を同時に行うことを特徴とする。電解液にはクロムなどの有害な重金属が含まれないため、純度の高いアルミニウム酸化皮膜が形成され、また製造工程の環境負荷も小さいものとなっている。

この酸化皮膜は、Fig. 2に示すように均一で薄く、かつ複雑な孔形状を有することから、接着剤や塗膜との密着性が極めて良好で、しかも加熱および加工の影響を受けにくい特性を合わせ持っている。

3. 性能

3.1 接着性

KO処理、硫酸アルマイト処理およびりん酸クロメート処理を施したアルミニウム合金板を用い、プリント配線板用エポキシ接着剤との密着性を評価した結果を

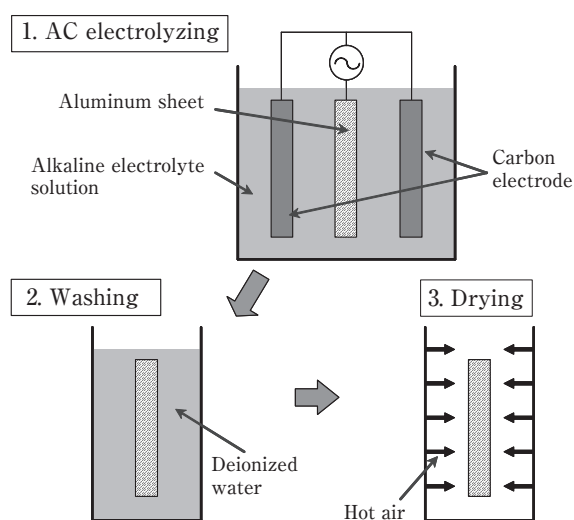


Fig. 1 Schematic diagram of the KO process.

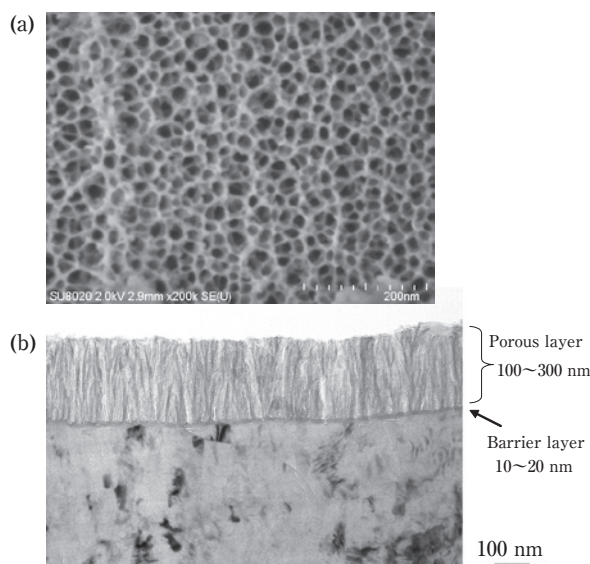


Fig. 2 Surface and cross section images of the KO processing sheets.
(a) surface FE-SEM image and (b) cross section TEM image.

* (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第二部
No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

Fig. 3およびFig. 4に示す。Fig. 3は、接着サンプルの剥離強度をTピール試験により評価した結果であり、Fig. 4は、銅箔と接着した各サンプルを260℃の溶融はんだに浮かべ、銅箔にフクレが発生するまでの時間により評価した結果である。これらの図には、接着ままおよび121℃の水蒸気中で32時間保持した後、これらの試験に供した結果を合わせて示している。これらの結果からKO処理板は、樹脂、接着剤および塗膜などの密着性が極めて良好で、かつその密着性が劣化促進環境の影響を受けにくく、従来接着用下地として用いられてきた下地処理方法と比較して、過酷な条件下においても安定して高い接着性を発揮することができる。

3.2 耐久性

Fig. 5に、KO処理板を室温大気中に最大6ヶ月間放置した場合の、アクリル系粘着剤ポリエステルテープによる90°方向剥離強度の経時変化を示す。

一般的に従来の接着用下地処理材は、接着または塗装を実施せずに放置すると、吸湿および酸化などにより表面が変質し、接着強度が著しく低下する。しかしKO処理板は、不純物の少ない酸化アルミニウムを主成分としているので、このような性能低下がほとんど発

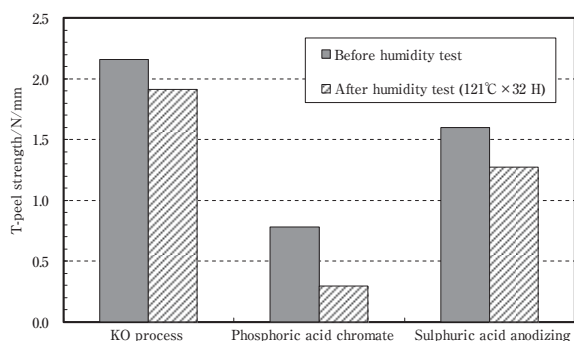


Fig. 3 T-peel strength of the KO and other surface treatments for an epoxy adhesive.

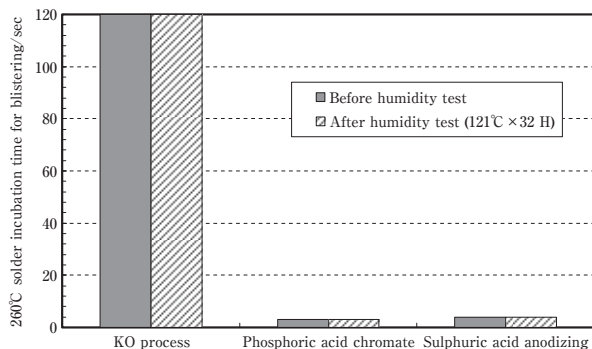


Fig. 4 Heat resistance of the adhesion strength of the KO and the other surface treatments.

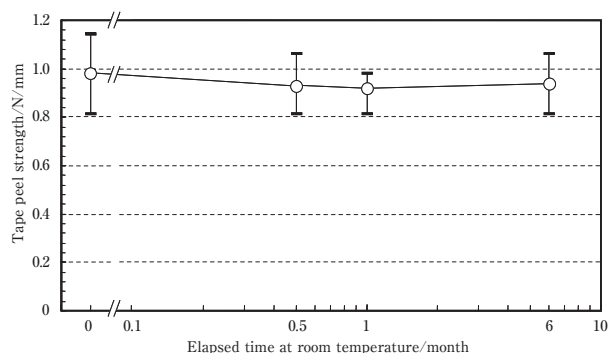


Fig. 5 Change in tape peel strength of the KO processing sheets left in air at room temperature.

生しない。このため、経時変化による性能劣化が許されず、高い信頼性を要求される部位への適用に有利である。

4. 用途

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

お問い合わせ

(株)UACJ 営業本部 第三部
 〒100-0004
 東京都千代田区大手町1丁目7番2号
 東京サンケイビル
 TEL : 03-6202-2663 FAX : 03-6202-2032

UACJ Corporation, Marketing & Sales Division,
 No. 3 Sales Department
 Tokyo Sankei Bldg., Otemachi 1-7-2, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-0004, Japan
 TEL: +81-3-6202-2663 FAX: +81-3-6202-2032



長谷川 真一 (Shinichi Hasegawa)
 (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
 第二部

リチウムイオン電池集電体用アルミニウム箔

本居 徹也*, 田中 宏樹*, 加藤 治*

Aluminum Foil for Lithium-ion Battery Current Collector

Tetsuya Motoi*, Hiroki Tanaka* and Osamu Katoh*

1. はじめに

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携帯機器向け、いわゆる民生用LIBとして普及してきたが、近年ではハイブリッド車 (HEV)、プラグイン・ハイブリッド車 (PHEV) や電気自動車 (EV) などの電動駆動車両に用いられる車載用LIBの採用も進んでいる。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の需要も増加している。LIBはFig. 1に示すとおり、多くの構成材から成り立っており、その一つが集電体用アルミニウム箔である。集電体用アルミニウム箔は、正極活物質 (LiCoO_2 など) を保持し、電流を正極活物質に供給する機能を担っている (Fig. 2)。民生LIB用集電体用アルミニウム箔に求められる技術的課題は比較的少なく、正極活物質の支持体としての基本的機能および放電率0.1~1 C程度の比較的小さい出力密度での電流供給機能が満足できれば、特別な特性を必要とされなかった。しかし車載用LIBまたは定置用LIB向け

では、従来にない多様な特性が求められるようになった。これはそれぞれのLIBに求められる特性が民生用に比べて多種多様であることに基づく。たとえば、車載用LIBでは、車種により求められる性能が異なり、HEVは加減速時に大きな電力のやり取りがなされるため、20~100 C程度の高出力特性が要求される。EVでは1回充電当たり走行距離が求められるため高容量特性が求められる。定置用LIBでも同様に、太陽発電、風力発電の出力変動防止用では、高出力タイプ、家庭用蓄電システムでは高容量タイプが求められる。また車載用LIB、定置用LIBどちらも民生用LIBに比べて、長寿命特性や高い安全性が求められる。我々はこれら多種多様な要求に対して、電池性能向上に寄与すべく、それぞれコンセプトが異なる集電体用アルミニウム箔を開発したので、それらの特性について紹介する。

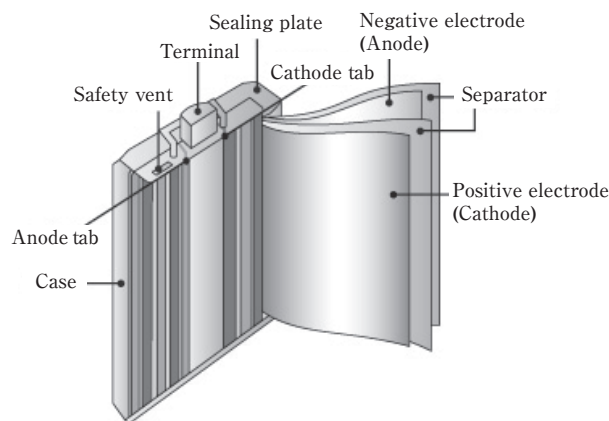


Fig. 1 Schematic schematic of a lithium-ion battery LIB cell.

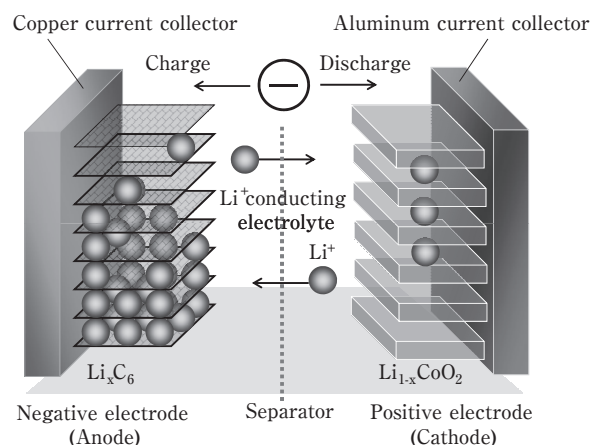


Fig. 2 Schematic showing of a LIB containing an intercalation cathode on an aluminum current collector, an electrolytic solution containing a lithium salt, and a graphite anode on a copper current collector.

* (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第三部
No. 3 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

2. 高強度・高延性1000系アルミニウム箔

LIBの容量を向上させるためには、正極活物質をできるだけ多く充填し、Li⁺イオンの挿入・脱離反応を多く発生させることが有効である。しかしながら正極活物質を増加させると正極材の総厚みが増加し、電池体積が増加してしまう。そこで集電体用アルミニウム箔の箔厚を薄くすると、電池体積を増加させることなく薄肉化分の活物質充填量増加が可能となるため、LIB高容量化の一手段として、集電体用箔には「薄肉化」が要求される。しかしながら単なる薄肉化では、単位幅あたりの強度(抗張力)が不足し、正極材塗工ラインにおいて、箔切れが生じるなどの問題が生じる。そのため薄肉化分の強度アップが必要となる。通常、高強度を要求される用途には、Mnを添加した3000系のアルミニウム合金箔が適用されてきた。しかしながらMn添加は強度とトレードオフの関係で導電性が低下し、集電体用箔としては好ましくない。そこで我々は導電性が良好な1000系合金をベースとし、高強度かつ高延性の集電体用アルミニウム箔を開発した。Fig. 3およびTable 1に1000系高強度・高延性開発箔の機械的特性および導電率を示す。従来、比較的強度を要求され

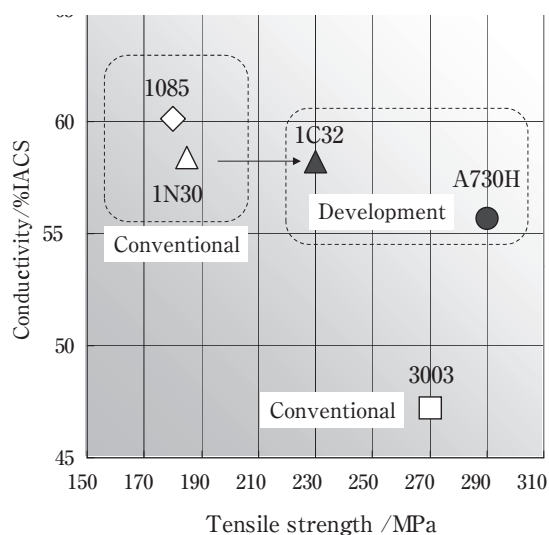


Fig. 3 Tensile strength and conductivity of the developed aluminum alloy foil for the LIB current collector.

Table 1 Mechanical properties and conductivity of the aluminum alloy foils for the LIB current collector.

	Alloy	Mechanical properties			Conductivity (%IACS)
		TS (MPa)	YS (MPa)	El. (%)	
Development foil	A730H (1100)	290	250	4.0	56
	1C32 (1N30)	230	200	4.5	58
Conventional foil	1N30	185	165	4.5	58
	1085	180	165	5.0	60
	3003	270	240	3.0	47

ないLIB集電体用箔には、1N30合金や1085合金箔が用いられてきた。これらの引張強さは、約180~185 MPa程度である。開発材1C32は、1N30合金規格成分のまま、プロセスの最適化により、引張強さを230 MPaにまで高強度化した高強度箔である。開発材A730Hは、1100合金規格成分をベースとし、高強度化製造条件を適用することで、1000系合金箔でありながら、3003合金箔の引張強さを凌駕する290 MPaの引張強さを達成した高強度箔である。また1000系合金をベースにしているため、3003合金箔よりも高い伸びを示し、電極の加工性にも優れている。これら高強度・高延性1000系アルミニウム箔は、高強度化による集電体用箔の薄肉化が可能であり、活物質充填量増加によるLIBの容量アップに貢献できる材料である。

3. 表面改質アルミニウム箔

上述したように車載用LIBでは、民生用LIBに比べて、高出力特性、長寿命特性が求められる。集電体用箔と活物質間では充放電の際に電子のやり取りがなされるが、活物質と集電体界面の接触抵抗が高くと、充放電時に電圧が降下し、容量が低下する。そのため、高出力特性を得るには界面の接触抵抗をできるだけ下げることが必要である。接触抵抗を下げるためには、集電体用アルミニウム箔を電気化学的手法(電解エッチング)または化学的手法(ケミカルエッチング)などで粗面化することが有効であることが知られている。しかしながら、これら湿式プロセスは高コストであるため、我々は比較的lowコストで粗面化可能な機械的手法による粗面法を開発し、集電体用アルミニウム箔の表面加工に適用した。Fig. 4は開発した表面改質箔(advanced surface profile aluminum foil, ASP箔)の表面形態写真である。表面改質箔の表面は、直径5~10 μmのクレーターが多数形成された構造をしている。さらに、多種多様な正極材との適合性を考慮した表面粗さが異なるバリエーション化も可能である(Fig. 5)。表面改質箔と正極材の密着性は、Fig. 6に示したとおり、従来のプレーン箔を使用したときよりも

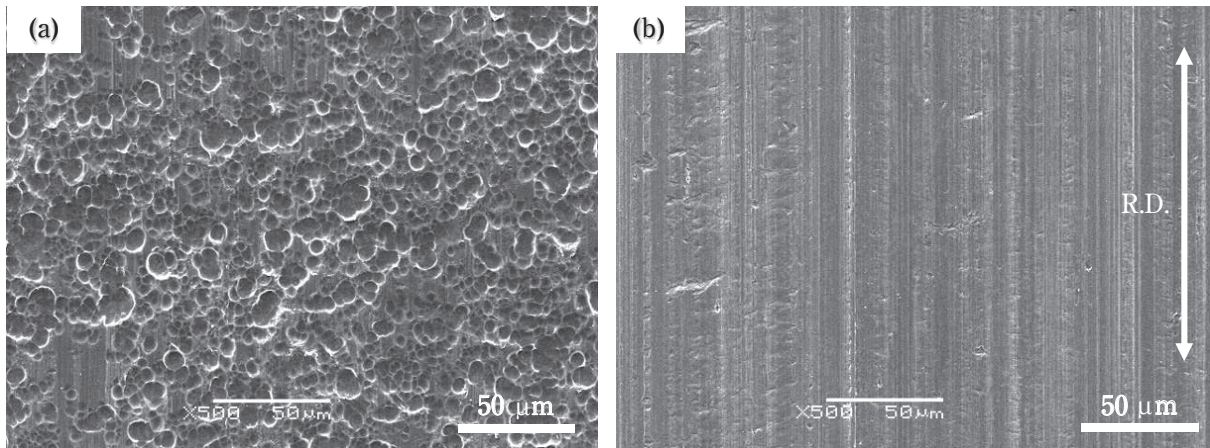


Fig. 4 The surface profiles of aluminum alloy foils for the LIB current collector.
 (a) Advanced Surface Profile Aluminum Foil (Developed)
 (b) Plain Aluminum Foil (Conventional)

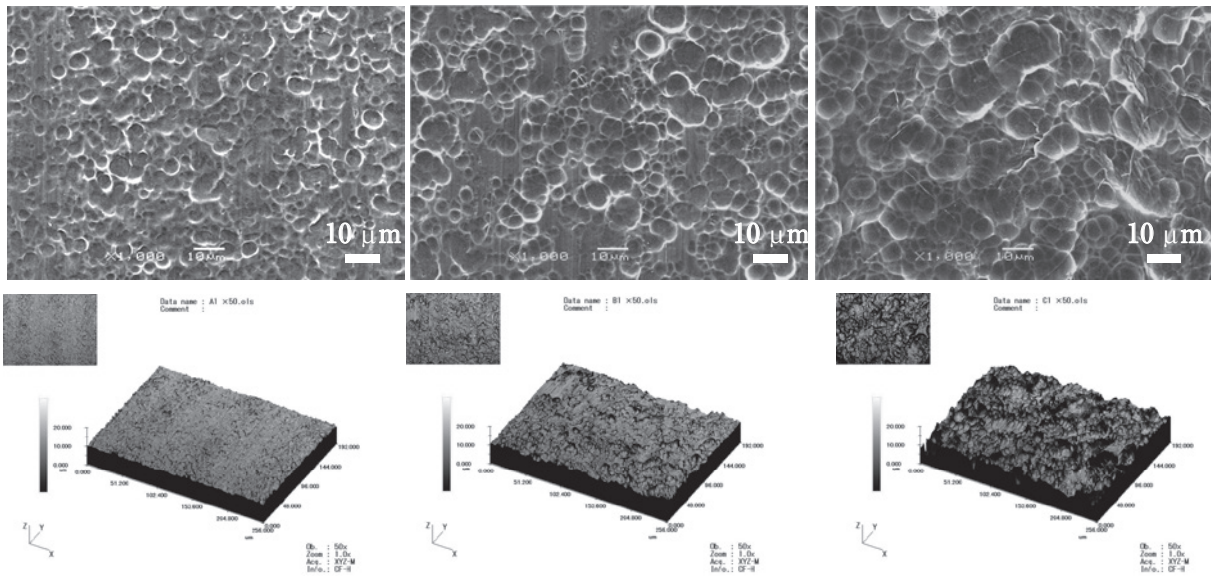


Fig. 5 Repertory of the ASP aluminum foil.
 (a) Ra: 0.3 μm, (b) Ra: 0.6 μm, (c) Ra: 1.2 μm

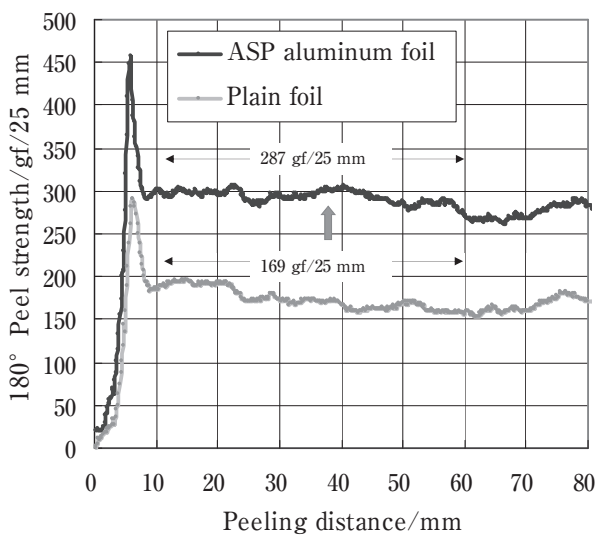


Fig. 6 Adhesion improvement of anode materials by the ASP aluminum foil.

良好である。これにより、活物質等を集電体表面に結着させるために添加するPVDFなどのバインダー添加量を低減させることも可能となり、後述する接触抵抗低減効果と合わせて電池の内部抵抗低下が期待できる。

Fig. 7は電気化学インピーダンス法 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) により測定した抵抗成分の変化である。表面改質箔を集電体を使用することで、活物質と集電体界面の接触抵抗 (R_1) が低減し、さらにリチウムイオンの挿入脱離反応に起因する電荷移動抵抗 (R_2) も低下し、電池の内部抵抗低減により放電レート特性が向上する。**Fig. 8**は放電レート特性変化の一例である。表面改質箔を集電体を使用することで、プレーン箔よりも、比較的高い放電レート (5 C) において、内部抵抗による電圧降下が軽減し、電池容量が向上する。この特性は高出力LIBに適している。また

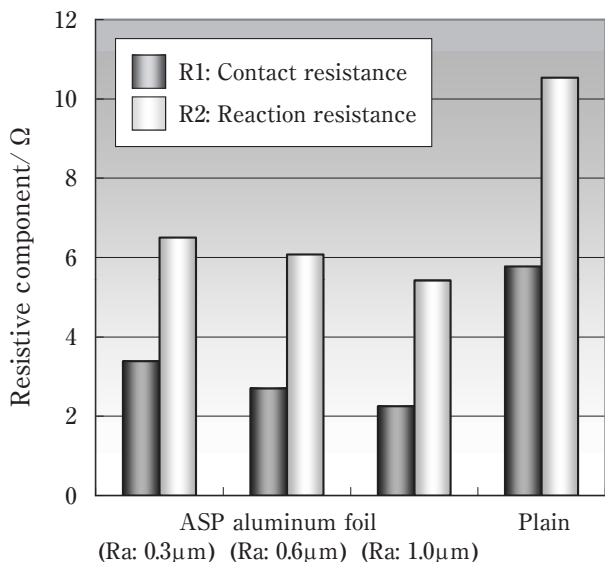


Fig. 7 Resistance component measurement result by the electrochemical impedance spectroscopy, EIS.
 R1: Contact resistance
 R2: Charge transfer resistance due to an intercalation reaction of the lithium ion

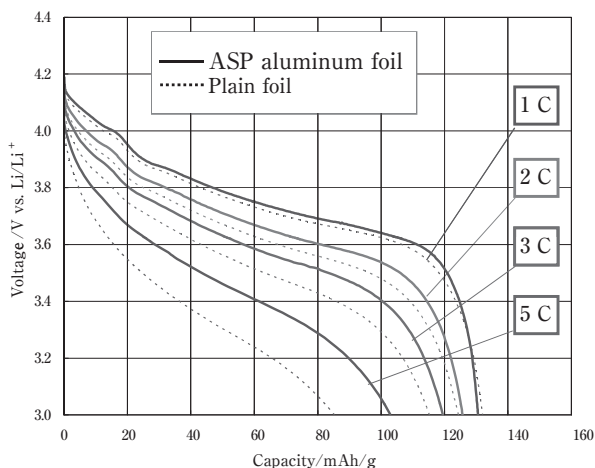


Fig. 8 Discharge curves of the current collectors using "ASP aluminum foil" and "Plain foil".
 Cathode : LiCoO₂, Anode : Carbon,
 Charge : CC/CV ; 4.2 V ; 0.5 C ; 0.05 C Cut-Off
 Discharge : CC ; 3.0 V ; 1 C, 2 C, 3 C, 5 C

密着性の向上は界面の正極材剥がれを防止し、充放電サイクル特性の向上、つまり長寿命化にも貢献する。

4. カーボンコートアルミニウム箔

カーボンコート箔は、予めアルミニウム箔表面にカーボン層をコートした集電体用アルミニウム箔である (Fig. 9)。活物質と集電体の間に3次元ネットワーク構造 (Fig. 10) を有する導電性カーボンコート層を設ける

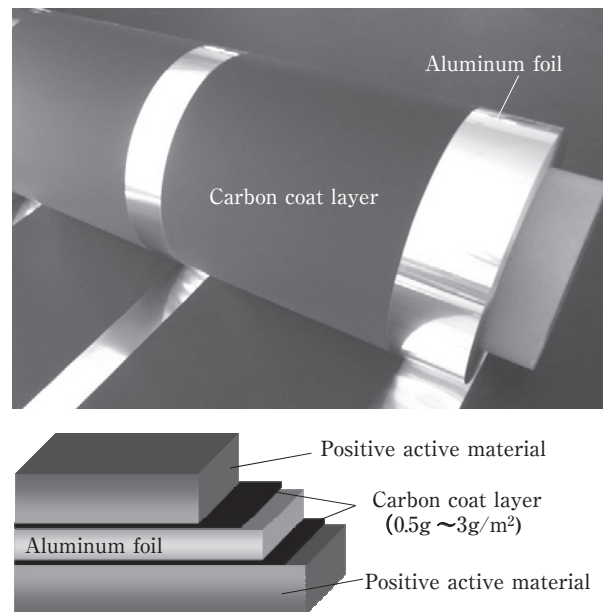


Fig. 9 Outward appearance of the carbon coat foil and the typical cross section.

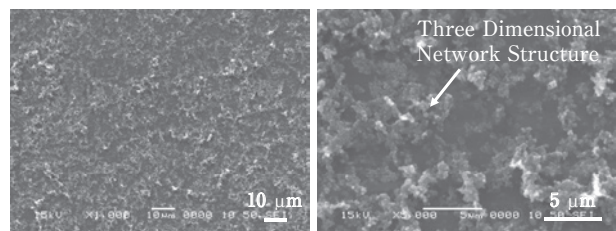


Fig. 10 Surface profile of the carbon coat foil.

ことによって、アルミニウム箔と活物質間の界面抵抗、またその抵抗バラツキを低減することが可能となる。正極材にも通常、導電性カーボンが導電助剤として添加されているため、電極塗工後のプレスによって、カーボンと集電体用アルミニウム箔の接点が増加し、界面抵抗が低下するが、カーボンコート層があることにより、プレス無しでも良好な電気伝導性を得ることが可能である。これは長期間の使用で活物質と集電体用箔間の密着性が低下しても電氣的接続の信頼性を維持できることを示唆しており、長寿命化が期待できる。

Fig. 11に放電レート特性に及ぼすカーボンコート箔適用の効果を示す。カーボンコート箔を集電体に使用することで、内部抵抗による電圧降下が軽減し、10 C, 20 Cといった高レートにおいて、高い容量を得ることが可能となる。

またカーボンコート層に温度とともに抵抗値が増加する機能を付与することも可能である。この機能は過充電によりセルが高温化し、熱暴走 (thermal runaway) または発火を未然に防止することを目的とし

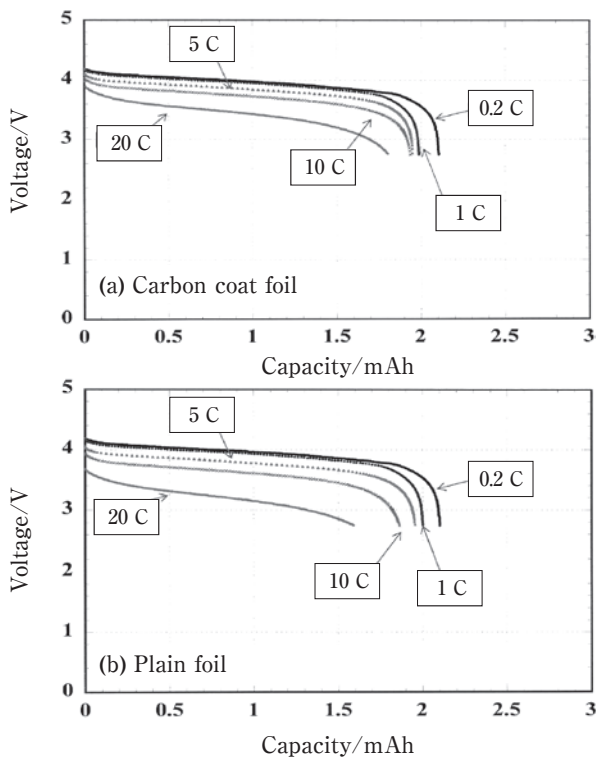


Fig. 11 Discharge curves of the current collectors using “Carbon coat foil” and “Plain foil”.
Cathode : LiMn_2O_4 , Anode: Carbon,
Charge : CC/CV; 4.2 V - 0.2 CA
Discharge : CC; 2.75 V; 0.2 C, 1 C, 5 C, 10 C, 20 C

たものである。**Fig. 12**に示したように、セパレーターの融点以下の温度域でカーボンコート層の抵抗増加により、電流を遮断し、電池の異常温度上昇を止め、熱暴走を防止できる。リチウムイオン電池は他の二次電池（ニッケル水素電池、鉛蓄電池など）に比べて、エネルギー密度が非常に高いため、使用方法を間違えると上述したような熱暴走、火災や爆発を引き起こす。通常はBMU (battery management unit) によるシステム制御で安全性を担保するが、システム制御だけではなく、セパレーターや集電体等の各構成部材に、安全機能を持たせることで、より高い安全性を得ることが可能となる。

5. 各機能のコラボレーション

表面改質箔の表面粗面化は、機械的手法であり、電解エッチングやケミカルエッチングによる粗面化と異なり、元材の化学成分、組織に大きく影響されない。そのため高強度・高延性1000系箔、3000系合金箔、1000系従来箔いずれにも、同等なテクスチャーを加えることが可能である。このことは、薄肉化による活物質充填量アップと内部抵抗低減による容量アップが可

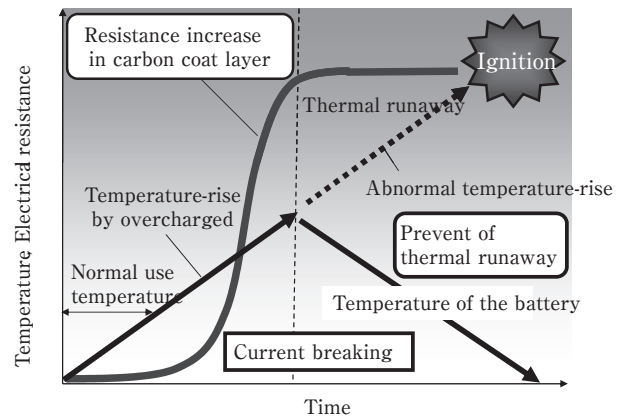


Fig. 12 Conceptual diagram of the shut down function of the carbon coat layer.

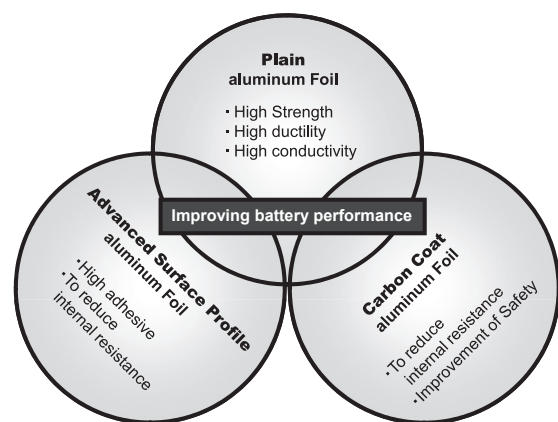


Fig. 13 Collaboration foil development for the battery performance improvement.

能であること示している。カーボンコート箔も同様に、プレーン箔の特徴とカーボンコート箔の機能を付与させることで、効果的に電池性能向上に貢献できる(**Fig. 13**)。

お問い合わせ

(株)UACJ 製箔 電子材料部
〒103-0026
東京都中央区日本橋兜町6番5号
(KDX 日本橋兜町ビル)
TEL : 03-5641-1189 FAX : 03-6855-8601

UACJ Foil Corporation
Electronic Material Sales Department
KDX Nihonbashi Kabutocho Bldg., Nihonbashi
Kabutocho 6-5 Chuo-ku, Tokyo 103-0026, Japan
TEL: +81-3-5641-1189 FAX: +81-3-6855-8601



本居 徹也 (Tetsuya Motoi)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



加藤 治 (Osamu Katoh)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部



高速ブロー成形用材料 ALNOVI[®]-U とその応用

工藤 智行 *

High Formability Aluminum Material for Rapid Blow Forming “ALNOVI[®]-U” and its Applications

Tomoyuki Kudo*

3. ALNOVI-Uの特徴

1. はじめに

ブロー成形はアルミニウム合金が高温で大きな延性を示すことを利用した成形方法で、難加工部品を一体で成形することが可能である。

当社の5000系合金材料ALNOVI-1は優れた高温延性を有しており、自動車や航空機等の難加工部品に広く用いられている。一方でブロー成形はより生産性の向上が求められている。そこで当社は低温、高成形速度で優れた延性を示す5000系合金材料ALNOVI-Uを開発した。本報ではALNOVI-Uの性能と、実用部品への適用のためのシミュレーション技術、またその適用例を紹介する。

2. ブロー成形の利点と課題

微細な結晶粒を持つアルミニウム合金は高温域でゆっくり変形させると著しく大きな延性を示す。このような現象を「超塑性」という。この現象を利用したブロー成形は、加熱した材料をガス圧により膨らませ、金型に馴染ませて成形する方法である (Fig. 1)。ブロー成形はその大きな高温延性を利用して、複雑形状の部品を一体で成形することが可能であり、また金型への転写性も優れるため設計自由度の高い成形方法である。

一方でブロー成形は成形温度の低温化、成形時間の短縮など、生産性の向上が求められている。当社が開発したALNOVI-Uは従来のALNOVI-1よりも低温、高速成形が可能であり、ブロー成形の生産性を向上させる材料である。

一般的に300℃～500℃の高温域において結晶粒が微細であるほど、超塑性が起こりやすく大きな延性を示す (Fig. 2)。ALNOVI-U (平均結晶粒径7 μm) は当社の

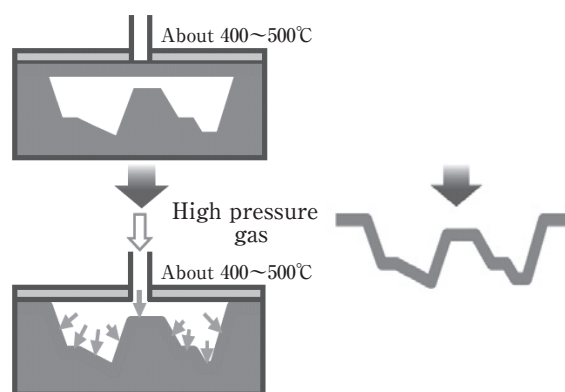


Fig. 1 Schematic of a typical a blow forming.

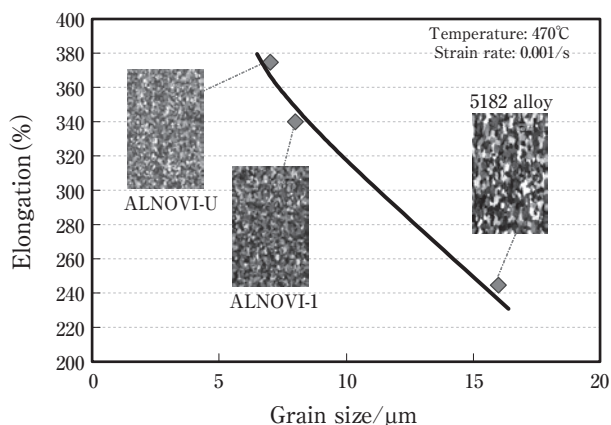


Fig. 2 Relationship between grain size and elongation (Structure of cross-section surface is shown).

* (株)UACJ 人材開発部
Human Resources Development Department, UACJ Corporation

従来のブロー成形用材料である ALNOVI-1 (平均結晶粒径 8 μm) や一般の 5182 合金 (平均結晶粒径 16 μm) と比較しても微細な結晶粒を有していることがわかる。ALNOVI-U の非常に微細な結晶粒は遷移金属元素の添加、および製造条件の最適化により達成したものである。

4. ALNOVI-U の特性

Fig. 3 は ALNOVI-U と従来材料 ALNOVI-1 の成形温度とひずみ速度に対する高温延性の関係を示したものである。ALNOVI-U は従来材と比較して、より高速変形、低温変形でも高い延性を示すことが分かる。ALNOVI-1 は成形温度 470 $^{\circ}\text{C}$ 近くで最大の伸びを示すが、ALNOVI-U を用いれば成形温度を 40 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 下げても ALNOVI-1 と同等の伸びが得られるため、成形温度の低温化を図ることができる。また ALNOVI-1 に対し、ひずみ速度を 2 ~ 3 倍としても同等の伸びが得られるため、成形時間を 1/2 ~ 1/3 に短縮することができ、ブロー成形の生産性を大幅に向上することが可能である。また一般的にアルミニウム合金は結晶粒が微細であるほど降伏応力が高くなると言われている。微細粒を有する ALNOVI-U の成形品は降伏応力でおよそ 160 MPa と、5000 系合金としては高い強度を有しており、自動車外板など変形し難さが求められる部品への適用も可能である。

5. ALNOVI-U のシミュレーション技術

また、当社では材料開発だけでなく ALNOVI-U を用

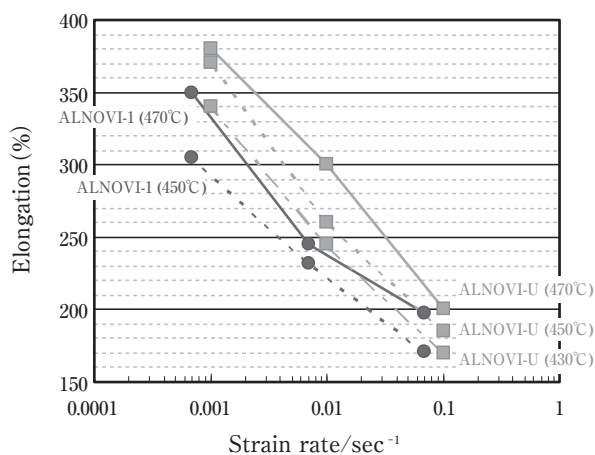


Fig. 3 Relationship between forming temperature, strain rate and elongation of ALNOVI-1 and U.

いた部品設計を行うためのシミュレーション技術の開発も行った。これにより、ブロー成形後の板厚分布の予測が可能となった。成形後の板厚分布は、設計した部品がブロー成形で成形可能か判断するための指標となるとともに、部品としての強度、剛性の予測を可能としている。シミュレーションは有限要素法を用いた汎用の塑性加工解析ソフトを用いている。ALNOVI-U の高温での材料特性を測定し、ソフトに反映させることで正確な板厚分布予測が可能となり、設計形状の成形可否が判断出来るようになった (Fig. 4)。ブロー成形品は板厚分布が大きいため、一定板厚で構造解析を行っても、現実と大きく異なる結果となる。そこで当社ではソフト上において、ブロー成形部品に前述の板厚分布予測の結果を反映させることで、より正確なブロー成形部品の構造解析が出来るようになった (Fig. 5)。これらのシミュレーション技術により、精度の高い軽量化部品設計が可能となった。当社はブロー成形に馴染みのないお客様に対して、材料供給にとどまらず部品形状提案までを行っている。

6. ALNOVI-U の適用例

ALNOVI-U はブロー成形メーカーのお客様から性能面で高い評価を頂いている。模型メーカー MMP 殿向けミニチュアバイクのカウリング部 (Fig. 6) に採用されたことを始め、海外の鉄道やバスなどの輸送機部品に採用された。今後も世界中の広い分野への適用が期待される。

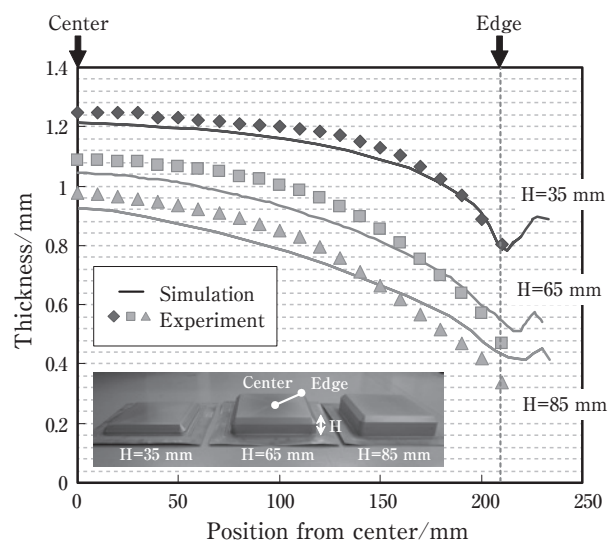


Fig. 4 Thickness distributions of actual blow formed panels and the simulation calculation results.

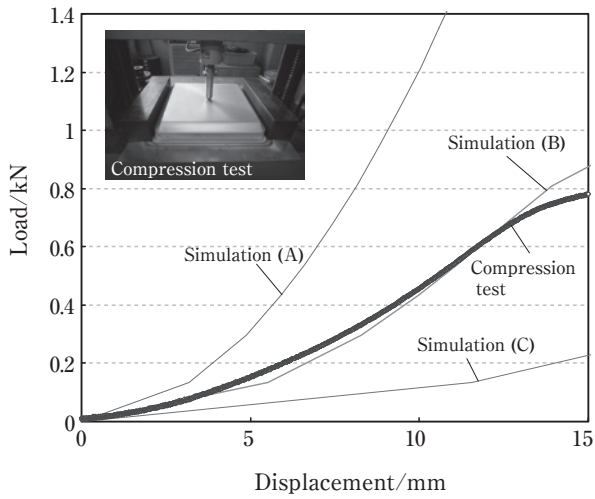


Fig. 5 Load-displacement curves of the actual compression test and the simulation calculation results. Different thickness distributions of (A)-(C) are used in the simulation.
 (A) Constant thickness (Maximum value after forming)
 (B) Thickness distribution calculated by the blow forming simulation.
 (C) Constant thickness (Minimum value after forming)

お問い合わせ

(株)UACJ 営業本部 第三部
 〒100-0004
 東京都千代田区大手町1丁目7番2号
 東京サンケイビル
 TEL : 03-6202-2663 FAX : 03-6202-2032

UACJ Corporation, Marketing & Sales Division,
 No. 3 Sales Department
 Tokyo Sankei Bldg., Otemachi 1-7-2, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-0004, Japan
 TEL: +81-3-6202-2663 FAX: +81-3-6202-2032



工藤 智行 (Tomoyuki Kudo)
 (株)UACJ 人材開発部

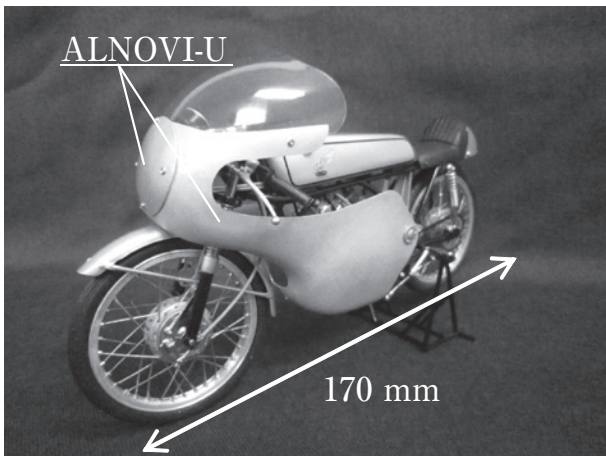


Fig. 6 The component made of ALNOVI-U (Cowling of model bike by MMP. Co).



二輪車サスペンション用の高強度アルミニウム合金管と加工方法の開発

加藤 勝也*

Development of a High Strength Aluminum Pipe and a Processing Method for Motorcycle Suspensions

Katsuya Kato*

1. はじめに

二輪車の分野では、運動性能や燃費向上のため軽量化のニーズが高く、多くのアルミニウムが使用されている。主に競技に使用されるオフロード二輪車や、オンロード用大型二輪車に採用されている倒立型フロントフォークと呼ばれるサスペンション部品は、前輪と車体の間に配置され、高い強度が求められる (Fig. 1)。この部品用アウターチューブのアルミニウム素材として、UACJグループの高強度7000系合金管や中強度6000系合金管が使われている。これはお客様からの要望である燃費向上のための軽量化および製造工程による省エネルギー化や省資源化を達成したことによる。

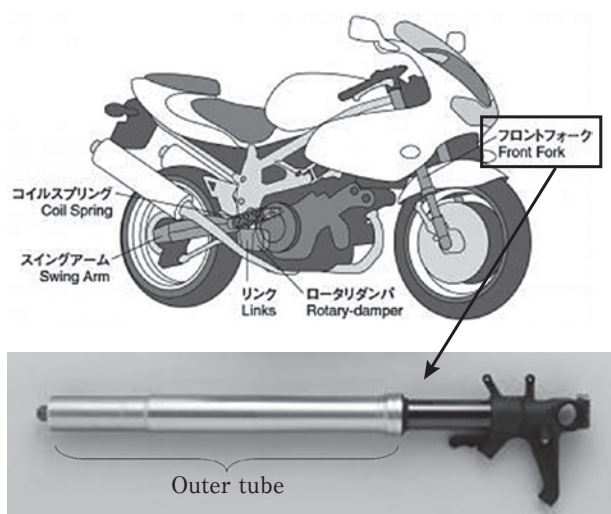


Fig. 1 A front fork for motorcycles.

UACJグループとKYBグループ殿と共同で、塑性加工が困難であった高強度7000系合金のニアネットシェイプ化を可能とするために新しい材料と加工法の開発を行った。さらに、従来のA6061合金材に対しては加工熱処理を用いた高強度化技術の開発を行った。本報では、これらの開発内容について紹介する。

2. アウターチューブの製造方法

フロントフォークの重量のうち、アウターチューブの重量が占める割合は大きく、軽量化のために必要な強度や剛性に合わせて肉厚を大きく変化させた形状となっている (Fig. 2)。KYBグループ殿では、オンロード用6000系合金のアウターチューブにおいて、スピニング加工法を開発し、2003年から量産を開始している。スピニング加工とは、Fig. 3に示すようにパイプ材の内面にマンドレルを通し回転させ、外面をローラーでしごくことによって、パイプの外径を変化させる加工法である。これにより、6000系合金のアウターチューブのニアネットシェイプ化が図れ、歩留まり向上に大きく寄与している。

一方、7000系合金では、塑性変形が難しいために管

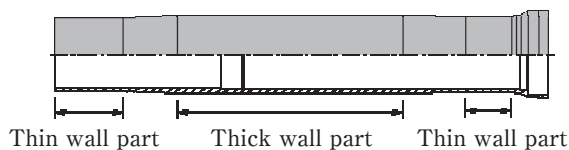


Fig. 2 The shape of an outer tube.

* (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第六部
No.6 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

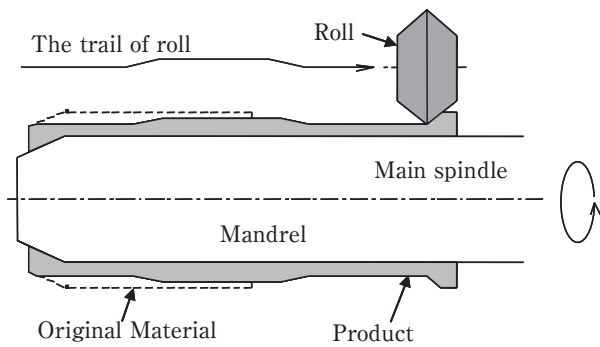


Fig. 3 A spinning method.

端部のみを拡管加工し、形状の大部分を切削により削り出したため、素材の無駄が多く、課題としては6000系合金のようにスピニング加工ができる素材の開発が必要であった。

3. スピニング加工用高強度7000系合金の開発

3.1 スピニング加工適用の技術的課題

高強度7000系合金をスピニング加工する場合、加工しやすい焼きなまし処理材（O材）を使用するのが一般的である。しかし、スピニング加工後に溶体化処理するとパイプ外表面の結晶粒が粗大化し、アルマイト後の外観で問題が生じる。そこで、溶体化処理後自然時効材（T4材）のスピニング加工性を評価したところ、自然時効が進み硬度が高く、スピニング加工が困難であることがわかった。そのため、自然時効が進んだ素材を加工可能な状態にする技術開発を行った。

3.2 復元処理の利用

この課題を解決するため、復元処理の利用を検討した。復元処理とは、材料を一定温度以上に加熱することにより、自然時効により析出した析出物を再固溶させる処理のことである。この処理によって、材料強度を低くすることが可能になる。しかし、加工前に復元処理工程を追加すると、熱処理炉の設置や熱処理後の時間管理が必要となり、コストアップ要因となる。

そこで、スピニング加工中の加工発熱を利用し、復元処理温度まで素材の温度を上昇させ、その後クーラントで冷却する方法を開発した。これにより材料強度を低下させ、スピニング加工が可能になった。

3.3 復元処理性の優れた高強度7000系合金の開発

スピニング加工性を向上させるため、最終の人工時効後の強度は現行材と同じとしながら、復元処理後の材料強度の低下量の大きな合金の開発を目標とした。

ラボの予備検討例として、Fig. 4に復元処理性に及ぼす銅添加量の影響を示す。銅添加量の少ない方が、復元処理により硬さがより低くなる傾向が確認された。このような検討の結果、スピニング加工に最適な合金を開発した。開発合金は、最終製品の強度を低下させることなく、従来合金（A7050）よりも優れた復元処理性を実現した（Fig. 5）。開発した復元方法と開発合金を組み合わせることにより、材料歩留まり向上を達成することができた（Fig. 6）。

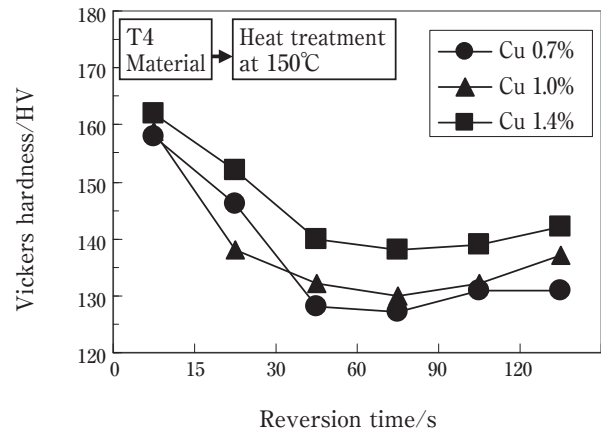


Fig. 4 Effect of the Cu content on the reversion property of Al-Zn-Mg-Cu alloys.

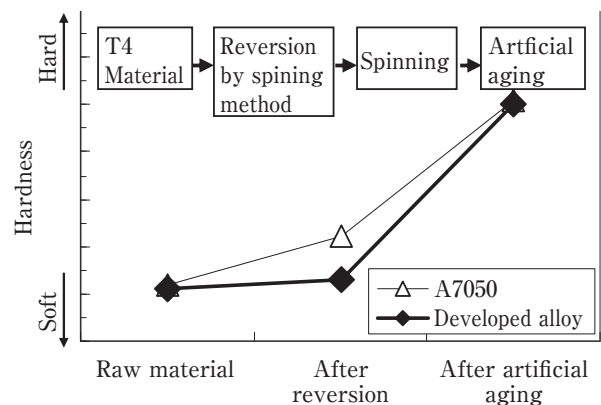


Fig. 5 Hardness changes in a processing.

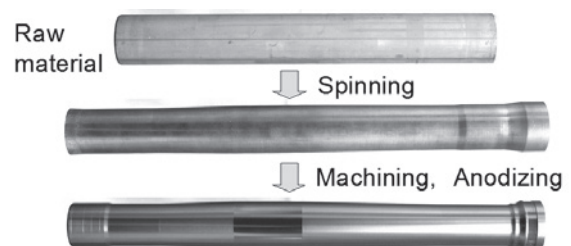


Fig. 6 Appearance of an outer tube made of the developed alloy.

4. 加工熱処理を適用したA6061合金管の開発

4.1 加工熱処理の利用

オンロード用の OUTER チューブには、主にコストと加工性のバランスから A6061 合金管が使用されている。 OUTER チューブのさらなる軽量化のため、加工熱処理を利用した A6061 合金管の高強度化を検討した。加工熱処理とは、溶体化処理後の素材に適切な熱処理を加えることにより、塑性加工時に均一な高密度の転移が導入され、最終時効後に微細な析出物が高密度に析出することで、強度を向上させる方法である。

Fig. 7 に TMT 工程の模式図を示す。スピニング加工の前に人工時効処理を入れることで、強度の向上を図った。

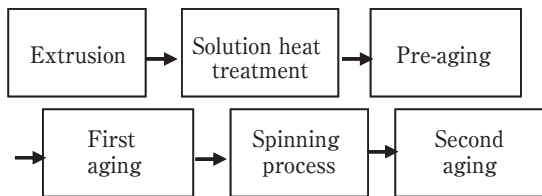


Fig. 7 A TMT Process.

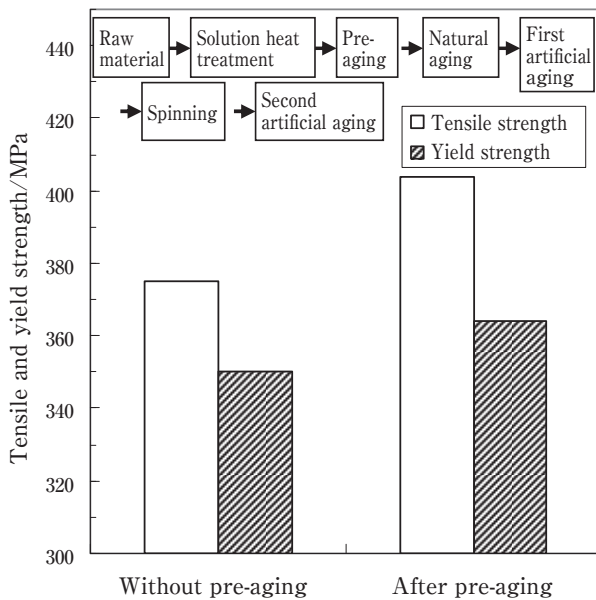


Fig. 8 Effect of a pre-aging on tensile properties after a second artificial aging.

Table 1 Tensile properties of the A6061 alloy outer tube.

	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
T8 temper	365~385	340~370	approx. 12
TMT process	400~410	370~380	approx. 12

4.2 負の効果の抑制

6000系合金では、溶体化処理後の室温時効条件が、最終時効後の強度に影響を与えることが知られており、強度の低下（負の効果）が懸念された。Fig. 8 に負の効果の検討例を示す。この課題を解決するために、溶体化処理直後に予備時効処理を追加することで、自然時効条件によらず、安定した製品強度を確保することができた。

4.3 開発の成果

Table 1 に一般的な T8 調質材と開発工程材の引張強さを示す。開発工程材では、一般的な T8 調質以上の強度と延性を得ることができた。

5. おわりに

本技術を活用したオフロード用 7000 系合金フロントフォークは、7 年間で累計 30 万台以上の二輪車に採用され、開発合金の製造実績は累計 1,100 ton 以上となっている。また、オンロード用 6000 系合金フロントフォークは 3 年間の累計 2 万台で約 50 ton の製造実績であり、今後さらなる適用車種の拡大が期待される。

これら実績と技術により、軽金属学会の第 49 回小山田記念賞を受賞した。

お問い合わせ

(株)UACJ 押出加工 営業本部 中部営業部

〒460-0022

愛知県名古屋市中区金山 1-13-13 金山プレイス

TEL : 052-324-4716 FAX : 052-324-4732

UACJ Extrusion Corporation

Marketing & Sales Division, Chubu Area Office

Kanayama Place, Kanayama 1-13-13, Naka-ku,
Nagoya-shi, Aichi 460-0022, Japan

TEL: +81-52-324-4716 FAX: +81-52-324-4732



加藤 勝也 (Katsuya Kato)

(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第六部



UACJの技術展望総括*

(株)UACJ 技術企画管理部

Overall Technical Prospects in UACJ Corporation

UACJ Corporation, Technical Planing & Control Development

1. はじめに

アルミニウム板圧延の国内シェア1位、2位の古河スカイ株式会社（以下古河スカイ）と住友軽金属工業株式会社（以下住友軽金属工業）とが経営統合して、2013年10月に株式会社UACJ（以下UACJ）が誕生した。Fig. 1に示すように、古河電気工業株式会社のアルミニウム部門とスカイアルミニウム株式会社が約10年前に統合した会社が古河スカイであり、住友グループである住友金属工業株式会社の非鉄部門が1959年に独立して発足した会社が住友軽金属工業である。

Fig. 2に示すように、統合によって、UACJのアルミニウム板製品の生産能力は、アルコア、ノベリスに続いて、世界で第3位グループの規模になった。100万トン/年を超え、現在建設中のタイ工場を含めると130万トン/年レベルの生産能力を有する予定である。新たに誕生したUACJは国内で約60%と高いシェアを持つ会社になった。

UACJは、包装容器分野（飲料缶、レトルト容器など）、輸送機器分野（自動車、鉄道車両、船舶など）、航空宇宙分野（航空機、ロケットなど）、電機・電子産業分野（IT機器筐体、OA機器部品、磁気ディスクなど）、建築分野（建築構造材、外装材、内装材など）、空調分野（エアコンなど）を含め、ほぼ全ての産業分野にアルミニウム材料を提供している。

責任の明確化と意思決定のスピード化を図るために、板事業をUACJ本体に内包し、押出事業、箔事業、鋳鍛事業、銅管事業および加工品事業をそれぞれ事業分社化した体制としている。

2. 高機能アルミニウム材料

グローバルマーケットで勝ち残るためにはコスト競争力の強化は必須であるが、品質や機能に特長のある製品開発もまた重要である。ここでは①材料特性の高機能化、②表面への機能性付与、③製品設計・形状設計、

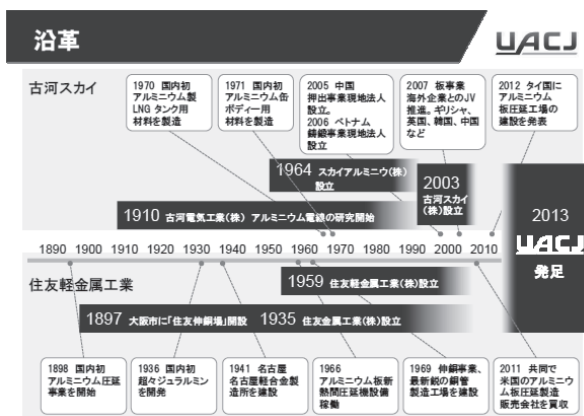


Fig. 1 History of UACJ.

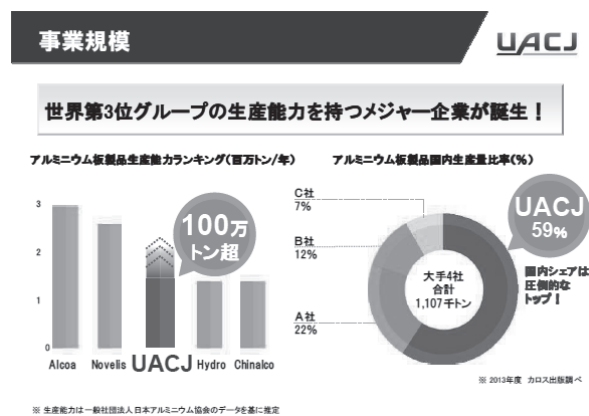


Fig. 2 Business scale in overseas and Japan.

* 本原稿は、高機能金属展2014およびアルトピア2014年7月号掲載原稿を元に追記編集したものである。
This manuscript is edited based on the published manuscript of keynote session of 1st Metal Japan 2014 and Alutopia vol. 44, No. 7, (2014).

④新用途への展開に分けてUACJの製品・技術開発事例を説明する。

2.1 材料特性の高機能化

材料特性そのものを高機能化したアルミニウム材料として、超塑性材料、缶材料、磁気ディスク (MD) 材料、自動車ボディシート材料、コンプレッサーホイール、ブレイジング用材料 (自動車用熱交換器材料)、高強度7000系アルミニウム合金押出材料および革新的アルミニウム材料を例として紹介する。

1) 超塑性材料

Fig. 3に示すように、400～500℃の高温で引張変形を付与すると数百%以上の伸びを示す材料が超塑性材料である。ガスを利用して金型に材料を押し付けて形状を付与するブロー成形技術によって製品形状に仕上げている。ブロー成形技術ではプラスチックのような複雑形状の製品の一体成形が可能である。超塑性を付与するためには、合金設計、結晶粒径制御および加工プロセスの設定が重要な開発要素である。通常の冷間成形に比較して深絞り性に優れるため、自動車、航空機などの大型製品分野から趣味のミニチュア部品の製造に至るまで、広範囲の用途に用いられている。

2) 缶材料

Fig. 4に示すようなアルミニウムのDI (drawing and ironing : DI) 缶製造技術は1955年にKaiser社において開発され、日本では1971年にDI成形の2ピースオールアルミ缶が初めて生産された。ここ30年ほどの間に、缶ボディ (胴体) 重量は約20%軽量化されてきている。日本では自動販売機売りが多いこと、また缶壁穴あきによる漏洩や缶体変形に対する消費者の目が厳しいこともあって板厚が厚めの方向であるが、欧米ではさらに軽量化が進んでいる。こうした軽量化の要求、すなわち材料の板厚を薄くしてもDI成形加工可能なアルミ

ニウム材料の開発に対して、高成形性や高強度などの材料特性の高機能化が要求されてきた。

高成形性材料としては材料組織制御技術の開発やカップ耳形状の予測技術などCAE技術の活用を行ってきた。高強度材料としては合金成分設計、材料組織制御技術を駆使して対応し従来材料よりも約10%の高強度化を達成している。

3) 磁気ディスク (MD) 材料

磁気ヘッドを利用して表面の磁性膜にデータを書き込みもしくは読み取りするための記録媒体が磁気ディスク (ハードディスク) であり、アルミニウムは非磁性であり表面の磁性膜に影響しないこと、軽量で高速回転に適していること、精密加工しやすいことなどの理由から磁気ディスク基板材料として使用されている。

Fig. 5に示すように、近年のコンピュータの小型化や高性能化に伴い、磁気ディスクにも小型大容量化、高密度化、耐久性向上などが要求されており、記憶容量を高めるための磁性膜の薄膜化やヘッドの低浮上化の要求に対応して、アルミニウム材料には下地処理としてのメッキ時のマイクロピット抑制、また基板表面

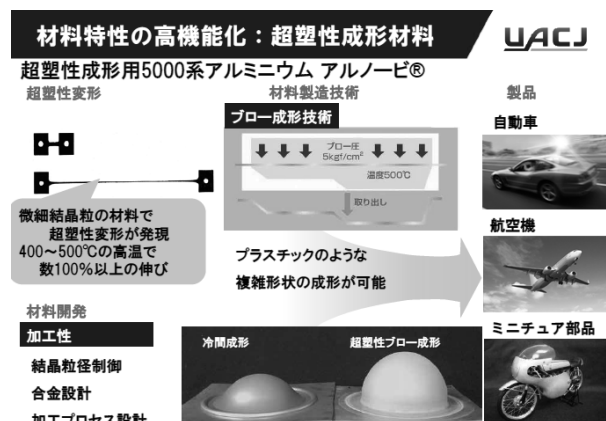


Fig. 3 5000 series superplastic aluminum alloy.

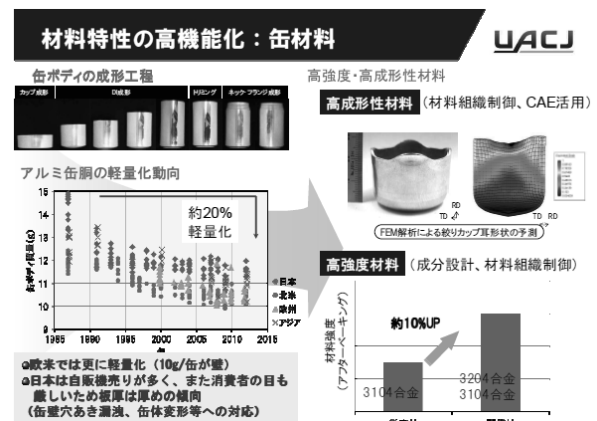


Fig. 4 Aluminum can body alloy.

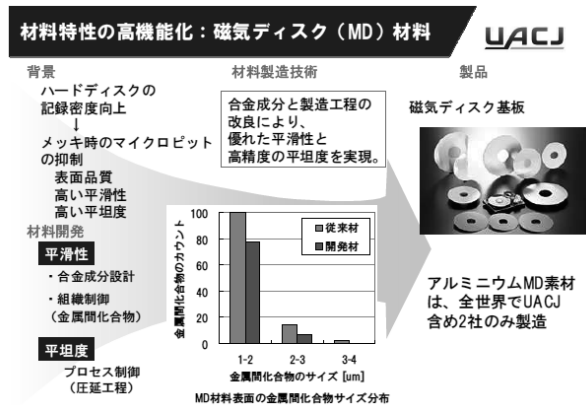


Fig. 5 Aluminum alloy for memory disc.

の平滑性、平坦性などの機能が要求されている。これらの要求に対して、合金成分設計、金属間化合物の組織制御および圧延工程の制御など製造工程の改良を行って、優れた平滑性と高精度の平坦度を実現している。現在、アルミニウム磁気ディスク素材は全世界でUACJを含んだ2社のみが製造している。

4) 自動車ボディシート材料

自動車ボディシート材料でも種々の開発、機能性付与が必要である。Fig. 6に示すように、プレス成形時の表面欠陥として、5000系材料ではストレッチャーストレインマーク(SSマーク)と呼ばれる表面模様が、6000系材料ではローピングマークと呼ばれる表面模様が問題となる。また、自動車として組み立てる際には、ボンネットフードなどで約180度曲げるヘム加工時に割れない材料が必要となる。これらの解決手段として、合金成分、金属間化合物、結晶粒径、溶質元素の固溶と析出および結晶方位などの金属組織を精密に制御することが必要であり、これにより高品位の表面特性、高へム性、高延性、高強度などの機能を有するアルミ

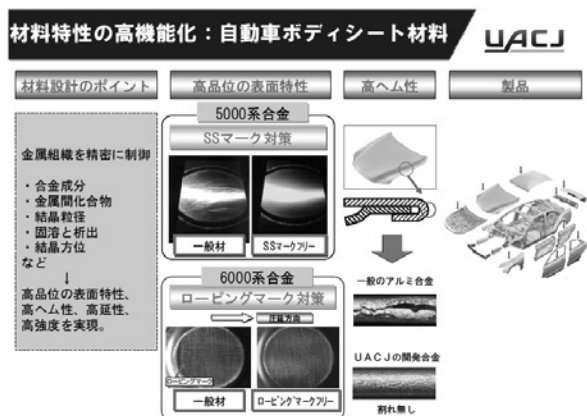


Fig. 6 Aluminum alloys for automotive body panels.

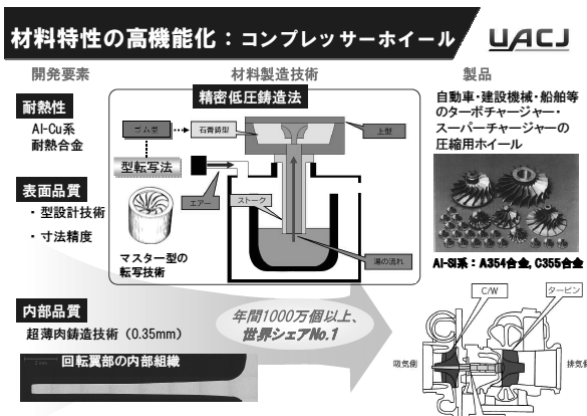


Fig. 7 Aluminum cast compressor wheel.

ニウム材料を開発している。

5) コンプレッサーホイール

自動車・建設機械・船舶のターボチャージャー・スーパーチャージャーの吸気側に圧縮用ホイールとして使用されているコンプレッサーホイールをUACJでは低圧鑄造法で製造している。自動車の低燃費化に対する一つの対応としてガソリンエンジン車のエンジンのダウンサイジング化が進み、コンプレッサーホイールには軽量化や高速回転への対応として、高い表面品質や内部品質、また耐熱合金の開発が要求されている。Fig. 7に示すように、UACJでは精密低圧鑄造技術を開発して肉厚0.35 mmの超薄肉鑄物の製造を可能とした。現在、年間1,000万個以上と世界シェアNo1の生産量となっている。

6) プレージング用材料

ラジエータ、コンデンサ、エバポレータおよびその他インバータ冷却器などの自動車用熱交換器には、耐久性(強度)、耐食性、ろう付け性などの機能が要求されており、そのために、心材と皮材にそれぞれ機能を持たせそれらの組み合わせによって製品化するクラッド材が用いられている。Fig. 8に示すように、耐久性(強度)を高めるために心材の合金設計および時効硬化利用技術を駆使し、耐食性の改善には犠牲材の合金設計、塗装技術、寿命予測技術などの開発が必要となる。ろう付け性については、ろう材の合金設計、心材の結晶粒径制御およびフラックスストレスろう付け技術の開発が必要である。また、ろう付け加熱中の元素の拡散挙動をシミュレーションする技術についても開発を進めている。

7) 高強度7000系アルミニウム合金押出材料

2輪車部材や自転車部材向けのアルミニウム押出材料の軽量化の要請に対して、耐久性(強度)や加工性の向上を両立するアルミニウム押出材料および製品の開発を行った。

Fig. 9に示すようにアルミニウム合金中でも最も高強度な7000系アルミニウム合金の合金設計や時効析出による組織制御を行い、一般的に使用されているA6061合金のT6処理材料に比較して、強度を40%から90%向上した。さらに押出素管へのスピニング加工技術の開発および部品点数の削減を目的としたシミュレーションによる製品断面形状の最適化を行うことで、2輪車のフロントフォークや自転車部材に適用している。

8) 革新的アルミニウム材料

革新的な高機能アルミニウム材料を開発するために、2013年度から10年間にわたる国家プロジェクトが立ち上がった。経済産業省の指導のもとに、民間企業、研

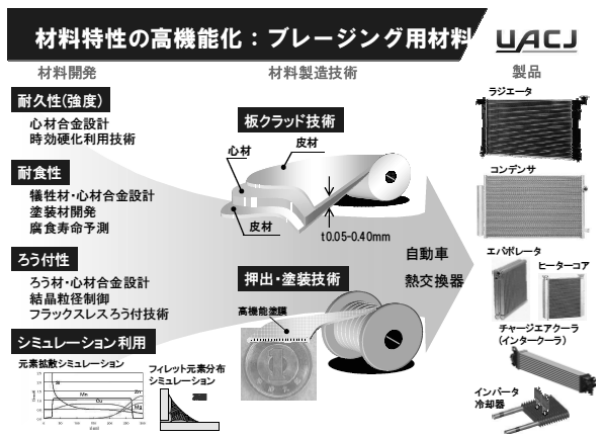


Fig. 8 Aluminum brazing material for automotive heat exchanger.

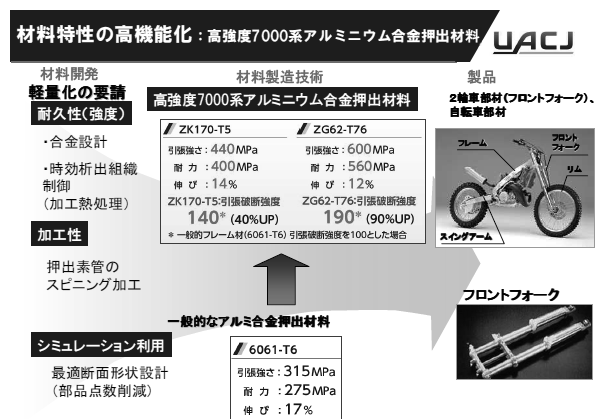


Fig. 9 High-strength 7000 series aluminum alloy for extruded products.

究機関および大学の産学共同で推進する大型プロジェクトである。輸送機器分野では、軽量化による燃費向上をせまられており、引張強さ750 MPa、伸び12%以上の特性を有するアルミニウム材料の開発を目標としている。Fig. 10に示すように、アルミニウム材料の強度と延性とは一般的に相反する関係にあり、高強度材料では加工性が劣り、高加工性材料では強度が劣る。この課題に対する一つの方法としてアルミニウム材料中の水素の制御に注目し、上記トレードオフの関係から抜け出そうとする挑戦的な試みである。

2.2 表面への機能性付与

アルミニウム材料に機能性を付与する技術として、表面処理技術がある。ここでは高機能アルミニウム塗装材、KO処理®材および空調用エアコン材料を例として紹介する。

1) 高機能アルミニウム塗装材

Fig. 11に示すように、コイル状のアルミニウム合金表面に化成処理(下地処理)を施したのちに、各種機能性を付与した塗膜を塗布するものであり、塗料と材料との組み合わせによって種々の機能(高放熱性、高成形性、高意匠性、高防汚性、高導電性、高潤滑性、高耐キズ付き性など)を付与することができる。適用例としては、PCドライブ用の筐体、薄型テレビのバックパネルあるいはサーバーの筐体などがある。

2) KO処理®材

Fig. 12に示すように、アルミニウム材料をアルカリ性電解液浴中で交流電解することで、表面に薄いアルミニウム酸化皮膜を作成する技術がKO処理である。この皮膜は微細な樹枝状構造を有するために樹脂との高い密着性を有し、非常に薄いために高加工性、はんだに対する耐熱性、高熱伝導性などの優れた機能を有している。アルカリ性溶液を使用するだけでクロムや亜鉛などを含む処理剤は不要であり環境負荷が非常に

材料特性の高機能化：高強度・高靱性アルミ合金 UACJ

革新的新構造材料等技術開発プロジェクト

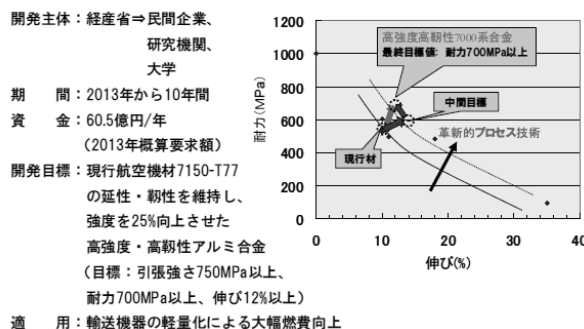


Fig. 10 R&D for innovational technology of high strength aluminum material.

表面への機能性付与：高機能アルミ塗装材料 UACJ

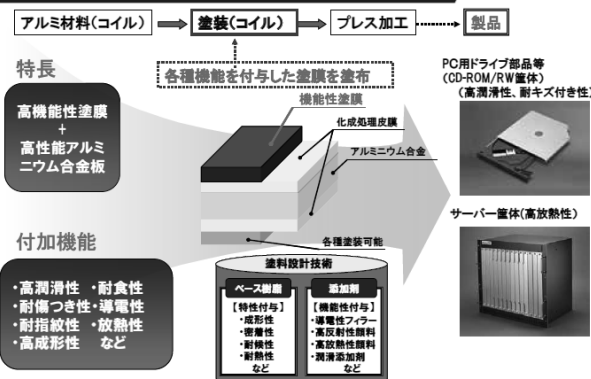


Fig. 11 High performance pre-coated aluminum coil.

小さいという特長がある。これらの機能は半導体あるいはパワー半導体などの分野でプリント配線基板として活用されている。

3) 空調用エアコン材料

従来の空調用熱交換器は、銅の丸管とアルミニウムフィン材とを、機械拡管で接合して組み立てる製造方法であった。銅地金価格の高騰および高止まりに伴い、チューブ材質を銅からアルミニウムに切り換える動きが出て来ている。Fig. 13に示すように、当初は単に銅管をアルミ管に換えたただけであったが、さらに進んでアルミニウム扁平管(多穴管)を利用し高機能化の検討が行われている。穴径の微細なアルミニウムチューブと、コルゲートしたアルミニウムフィンとを組み合わせてろう付けするタイプであり、金属接合の効果で熱交換性能が向上し、これにより小型化が可能になるため省冷媒にもつながる。

Fig. 14～16に示すように、アルミニウムフィン材料にも種々の機能(親水性、除霜性、臭気抑制、難着霜性、防かび防菌性、成形性など)が付与されている。ま

た防食設計技術も種々開発している。

2.3 製品設計・形状設計

CAE (computer aided engineering) を活用した製品設計・形状設計の事例としてヒートシンクおよびスマートシート®を紹介する。



Fig. 14 Heat exchanger for air conditioner.

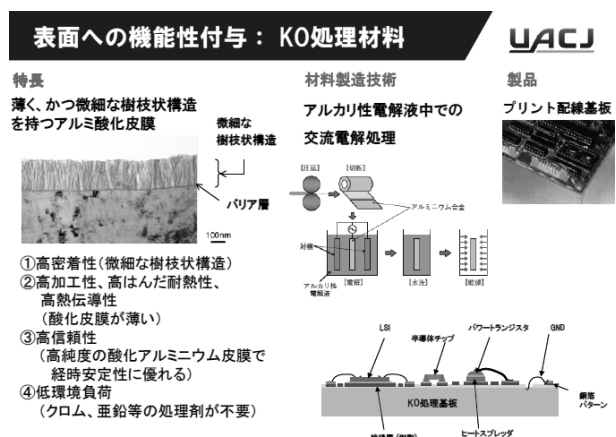


Fig. 12 KO treated aluminum material.

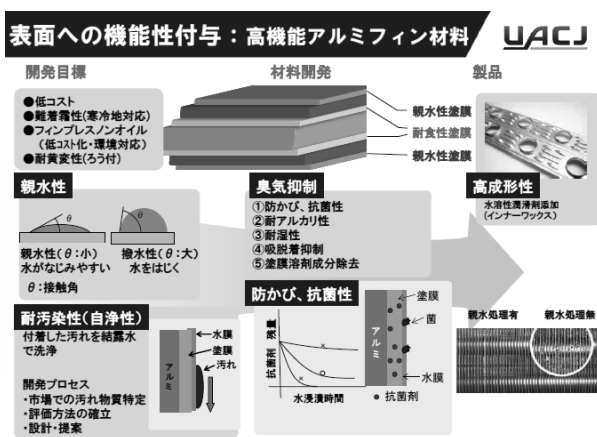


Fig. 15 High performance aluminum pre-coated stock.

表面への機能性付与：空調用熱交換器の種類

	パラレルフロー(PF)熱交換器	クロスフィンチューブ(CF)熱交換器	
イメージ			
チューブ	Al扁平管	Al円管	Cu円管
フィン	Al	Al	Al
熱交換性能	CF(Cu)より高性能	CF(Cu)と同等	-
製造方法	ろう付	機械拡管 Uベンドろう付	機械拡管 Uベンドろう付
メリット	高性能 コンパクト、省冷媒	結露水の排出	結露水の排出

Fig. 13 Type of heat exchanger for air conditioner.

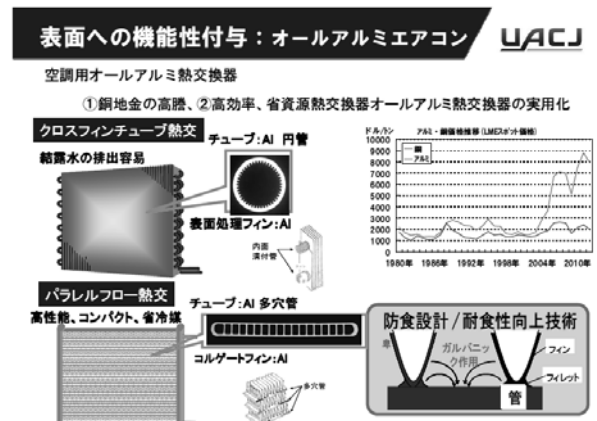


Fig. 16 All aluminum heat exchanger for air conditioner.

1) ヒートシンク

ヒートシンクはデバイスの発熱を冷却するためのものであり、Fig. 17に示すように、コルゲートフィンを用いたもの、押出型材および多穴管を用いたもの、鍛造してピン形状にしたものなど、種々のタイプがある。ヒートシンクの設計で重要なことは、熱流の設計技術であるが、部材の接合技術、材料設計技術、製造技術、防食技術およびめっきや表面処理技術も必要であり、全体としてヒートシンクの機能を最大化している。熱流設計ではCAE技術も大いに活用している。

2) スマートシート®

形状設計の例として、UACJで開発した、あらゆる方向で剛性断面二次モーメントを高め、曲げ剛性を高めた高剛性アルミニウム板（スマートシート）を紹介する。Fig. 18に示すように、CAEを活用して、0度方向と45度方向のどちらに曲げた場合でも、通常の板あるいは通常の凹凸板に比較して、等方的に剛性を高めている。

2.4 新用途への展開

車載用リチウムイオン電池および箔材料、また新技術としてFSW（摩擦攪拌接合）技術を事例として紹介する。

1) 車載用リチウムイオン電池

車載用リチウムイオン電池モジュールには、種々の機能を有するアルミニウム材料が開発・使用されている。Fig. 19に示すように、正極集電体用アルミニウム箔、導電性・レーザー溶接性が要求される電池セルケース、高信頼性が要求されるプリント配線基板、高放熱性アルミニウム性ブスバーを用いたセル、また耐食性が要求されるバッテリープロテクションカバーおよびバッテリーコンピュータカバーなどにはカラーアルミが用いられている。

2) アルミニウム箔材料

アルミニウム箔材料の機能性開発はFig. 20に示すように、多岐にわたっている。一般的に高強度にすると導電率が低下するが、高強度でかつ導電性・加工性に優れたアルミニウム合金箔の開発に成功した。また、材料表面を改質して密着性を高めたASP箔も当社製品

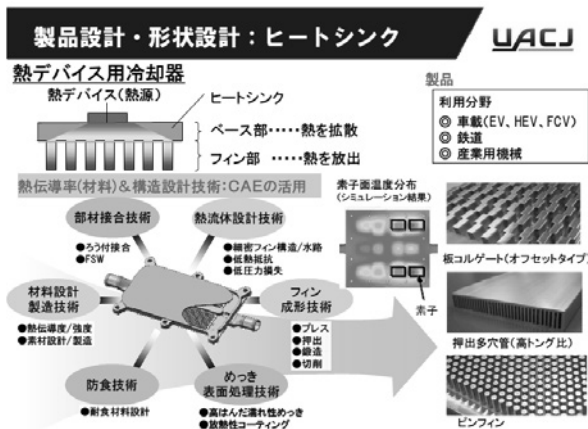


Fig. 17 Heatsink.

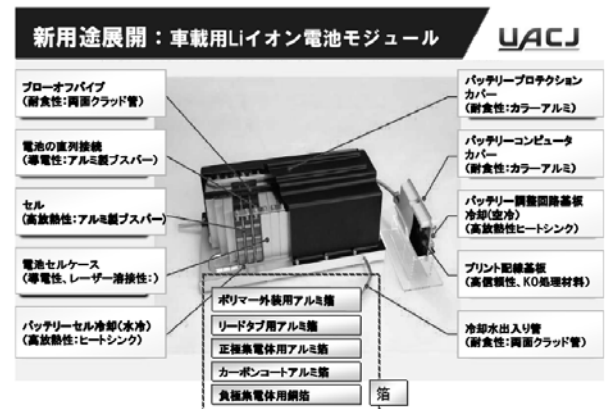


Fig. 19 LiB module for automotive.

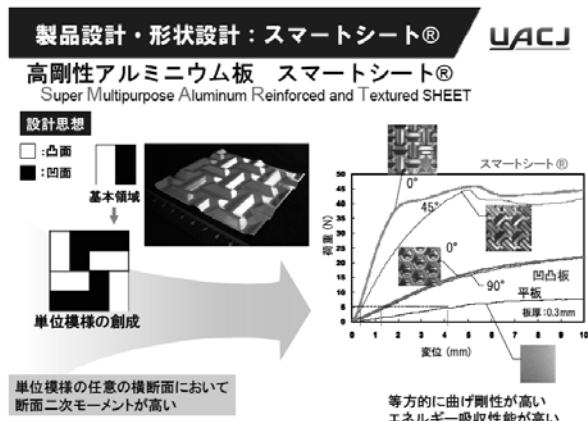


Fig. 18 Smart sheet®.

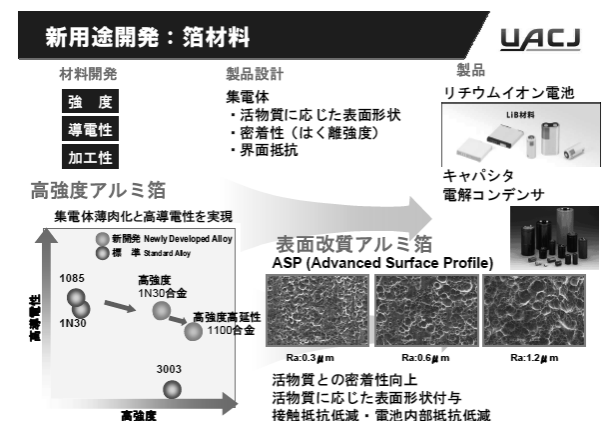


Fig. 20 Aluminum foil materials for LiB.

であり、これらはリチウムイオン電池の集電体、電解コンデンサ、キャパシタなどの材料に活用されている。

3) FSW (摩擦攪拌接合)

先端に突起部を有する工具を高速回転させて材料中に押し込んだ状態で移動させ、工具と材料との摩擦熱を利用して接合させる方法がFSWである。Fig. 21に示すように、非溶融接合であり熱変形が小さいこと、従来は溶接不可能であった2000系や7000系合金の接合が可能であること、またAl/Cu、Al/Feなどの異種材料の接合が可能であるなどの特長を有している。さらに従来は困難であったFSWによる隅肉接合技術も開発している。

3. 将来展望

UACJの将来ビジョンとして、①新規成長分野・成長市場への積極的なグローバル展開、②事業再構築によるコスト競争力の強化、③新技術・新製品開発および機能性を付与した材料開発の推進の3つの重点方針を掲げている。

UACJの国内における主要製造拠点は、アルミニウム板生産能力30万トン/年クラスの工場である名古屋製造所と福井製造所である。これ以外に深谷製造所、日光製造所がある。

なお、研究拠点は名古屋センターと深谷センターの2箇所である。

海外拠点としては、アメリカにTri-Arrows Aluminum Inc.を子会社として有しており、アルミニウム缶材に特化して年産30万トンを生産している。現在、タイにアルミニウム板の一貫生産工場を建設中であり、この工場も年産30万トンクラスの海外拠点である。これ以外に、中国の各所に板、押出材、加工品な

ど種々の拠点を有している。ヨーロッパにおいても製造拠点をもち、あるいは品種によっては合弁事業で供給体制を構築している。

これらの製造拠点を生かして、Fig. 22のように、世界各地のニーズに対応できるグローバルな供給体制を確立している。日本あるいはアジア地区については日本拠点とタイの製造拠点を活用する。特にタイの製造拠点は、東南アジア、インド、中東およびアフリカをカバーしていく予定である。米州の缶材についてはアメリカ拠点(Tri-Arrows Aluminum Inc.)が供給する。それ以外にも合弁事業がいくつかあり、全体としてカバーしていく方針である。

タイのアルミニウム板一貫生産工場はUACJ(Thailand) Co., Ltd.と称し、2014年1月に第一期の投資分として、冷間圧延と仕上げ工程での操業を開始した。2015年には第二期投資分の操業を開始する予定であり、鋳造、熱間圧延、冷間圧延および仕上げ工程を有する一貫生産工場になる。第二期まで完成すると年産能力18万トン規模になるが、上工程、特に熱間圧延は30万トンクラスの能力を有するため、市場の需給状況に応じて比較的短期間でさらに能力を増強できる。

箔事業については、2014年1月にマレーシアの箔会社を買収し、UACJ Foil Malaysia Sdn. Bhd.という新社名の子会社を発足させた。今後、高い成長率の期待できる東南アジア市場において箔事業分野でも積極的に箔事業を展開する計画である。

北米での自動車用パネル材については、目下、供給体制についての真剣な検討を進めている。自動車用パネルのアルミニウム化はヨーロッパではかなり進んでいるが、アメリカでも活発になってきている。燃費規制が年々厳しくなっており、外板をアルミニウムに置き換えようとする動きが加速されている。2012年

Fig. 21 FSW.

地域	日本	中国・韓国	東南アジア	インド	中東・アフリカ	欧州	米国
主要製品							
缶材	◎日本拠点	◎日本拠点	○タイ拠点	○タイ拠点	○タイ拠点		○米国拠点
自動車用熱交換器材	◎日本拠点	○J.V	○タイ拠点	○タイ拠点	○タイ拠点	○J.V	○タイ拠点
自動車用パネル材	◎日本拠点	需要動向に応じ供給対応を検討					○J.V
印刷用板材	◎日本拠点	◎日本拠点	◎日本拠点	○J.V	○J.V	○J.V	○J.V
LNG船用厚板	◎日本拠点	◎日本拠点					
一般厚板	◎日本拠点	◎日本拠点	◎日本拠点				

Fig. 22 Global supply system.

材の需要は、2020年には100万トンレベルと10倍以上に達すると予測されている。UACJとしてはヨーロッパのConstellium社と共同で北米にアルミニウムパネル材の供給基地を作る事業計画を進めている。投資総額1.5億米ドル、初期段階での年産能力は約10万トン規模の工場を建設予定である。主要設備として仕上げ工程、熱処理工程および表面処理ラインなどを導入する予定であり、2014年5月9日に正式に同意した。この共同事業にはUACJの米国連結子会社であるTri-Arrows Aluminum Inc.社も参加する予定である。

4. 終わりに

UACJグループが目指す将来の姿をFig. 23に示す。スローガンは「アルミニウムの持つ可能性を最大限に発揮し、社会と環境に貢献する企業になる」である。目指す姿は、すべてのステークホルダーに信頼される会社、世界のすべての地域のお客様から存在価値を認められる会社、各地域の特性に合った製品を的確に開発、供給するグローバルな会社である。

発足したばかりの会社ではあるが、Fig. 24に示すように、統合によるリソースの活用、グループの強み、マーケットイン指向、きめ細やかなサービスの提供、技術開発力、コスト競争力、グローバルな供給力などのすべてを優位性に変えて最大限に活用し、世界的な競争力を持つアルミニウムメジャーグループになるという思いを強くしている。

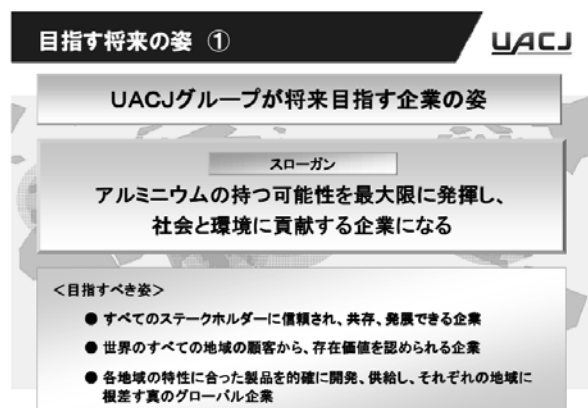


Fig. 23 Goal in the future of UACJ group.

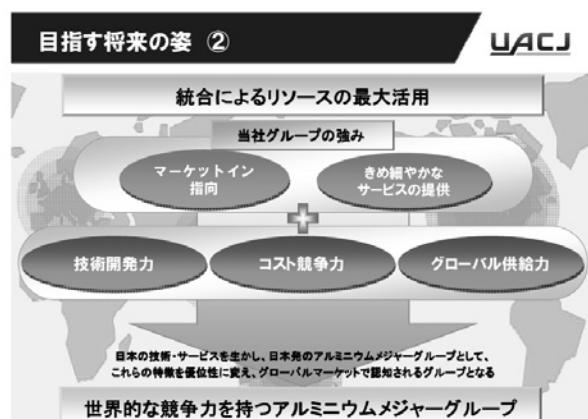


Fig. 24 Concept of the future of UACJ group.



軽金属, 「私の一枚」シリーズより 工業用純アルミニウム中のシリコンリング*

吉田 英雄**

Si-ring in Commercially Pure Aluminum

Hideo Yoshida**

約30年前, 純アルミニウム1050の冷間圧延材の焼鈍による軟化特性を調査していて, Fig. 1に示すような275°C付近で急に伸びが高くなる現象を見つけた¹⁾。もちろん過去には気づかれた方も多と思う。これは何故だろうと, 当時新人の森山勉君がマイクロ組織を観察していたら, 黒い点状の粒子のものが数多くあり, 最初はゴミか何か付着したものではないかと疑いながら調べた。SEMで観察するとこの粒子はリング状になっていて, EDS分析をするとケイ素が出てくる(以下, これをシリコンリングと呼ぶ)。これは何かあると考え, さらにTEMで調査をすすめた。

TEMで観察すると, やはり275°C付近で, Fig. 2に示すような亜結晶粒や再結晶粒の粒内にシリコンリングが最も多く観察された^{2), 3)}。この温度域は再結晶粒と亜結晶粒の混粒組織になっている。300°C以上になる

とシリコンリングは少なくなり, 350°Cでは観察されない。このシリコンリングの径は何で決まるのだろうかと調べていくと, Fig. 3 a), b) からわかるように転位セルのサイズにびったり合う。このシリコンリングは電子線回折から粒状の単結晶シリコンがリング状に集まったもので多結晶体であることがわかった^{2), 3)}。回復過程で固溶したあるいは転位に捕まったケイ素がマトリックスから排出され, その粒界に偏析ないしは析出して粒界移動を抑制し, 凝集化することで粒界を離れていくことがわかる。さらに高温では鉄も同様に偏析・析出してくる。Fig. 4は亜結晶粒界に偏析した鉄やケイ素を示す⁴⁾。撮影には九州大学のHAADF-STEM分析電子顕微鏡を用いた。固溶した不純物元素が粒界に偏析・析出, 凝集化することで亜結晶粒や再結晶粒の成長は制御されているとの観点で再結晶速度

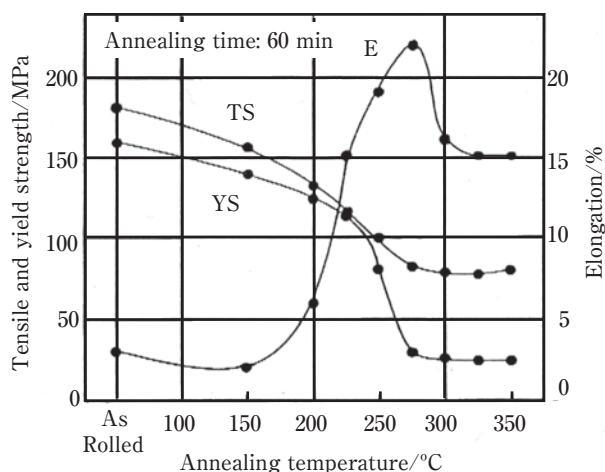


Fig. 1 Annealing curves of an 1050 cold-rolled sheet.

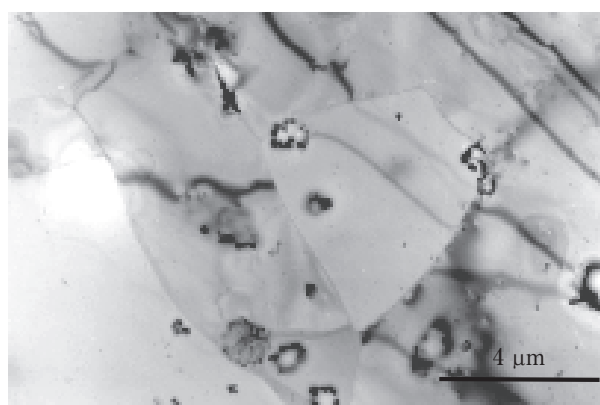


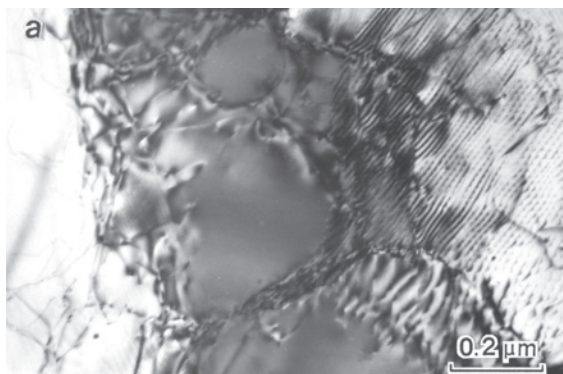
Fig. 2 Si rings formed in an 1050 aluminum sheet annealed at 275°C. But these rings disappeared at more than 300°C.

* 「軽金属」(64 (2014), 179) の「私の一枚」シリーズに掲載されたものに加筆。

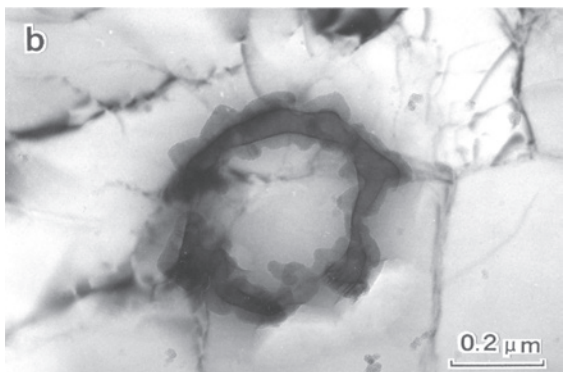
Revision of "Si-ring in pure aluminum" reprinted from "My one shot" series in Journal of Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 179.

** (株)UACJ 技術開発研究所

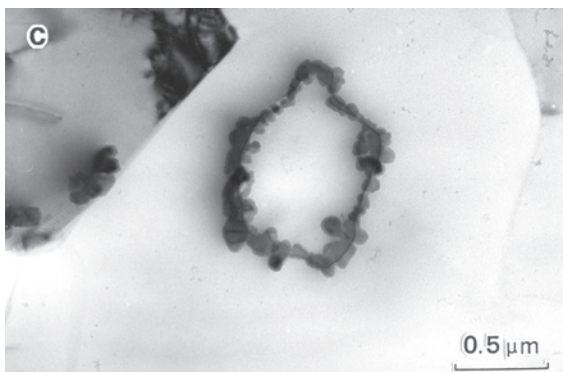
Research & Development Division, UACJ Corporation



a) As cold rolled



b) 150°C/1 h annealed



c) 200°C/1 h annealed

Fig. 3 Formation of silicon-ring on dislocation cell boundaries, (a) dislocation cells in a cold-rolled sheet, (b) Si-ring formed on the dislocation cell boundary annealed at 150°C for 1 h and (c) Si-ring left from this boundary annealed at 200°C for 1 h.

論をまとめ、昨年の軽金属学会で講演発表した⁵⁾。この発表内容をまとめ、ICAA14⁶⁾での講演発表や「軽金属」に論文投稿し⁷⁾、本誌にも転載されている⁸⁾。また伸びが275°C付近で最大となり、さらに高温になると低下する。さらに、150°C付近では伸びが最も低下し、ほとんど伸びがないことも生じる。これら伸びの極大極小の原因については、浅野君らの若手の研究グループが解明しようとしている⁹⁾。Fig. 3が軽金属に掲載された「私の一枚」である。

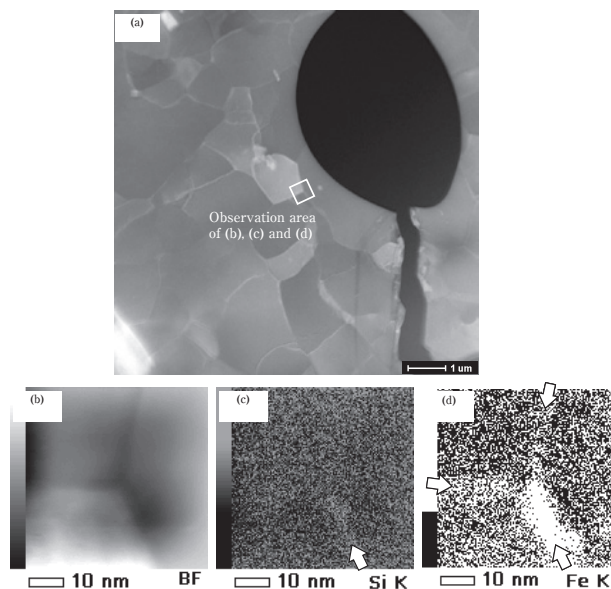


Fig. 4 STEM and EDS mapping images of the sample annealed at 250°C for 50 min. (a) HAADF-STEM image, (b) Bright field image, and EDS mapping image of (c) Si, and (d) Fe.

参考文献

- 1) 森山 勉, 吉田英雄: 第68回軽金属学会春期大会講演概要, (1985), 217.
- 2) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, **39** (1989), 184-189.
- 3) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 住友軽金属技報, **30** (1989), 1-7.
- 4) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 279-284
- 5) 吉田英雄, 大久保喜正: 第124回春期大会講演概要 (2013), 201.
- 6) H. Yoshida and Y. Ookubo: Aluminium Alloys 2014-ICAA14, Trondheim, Materials Science Forum **Vols. 796** (2014), 734-739.
- 7) 吉田英雄, 大久保喜正: 軽金属, **64** (2014), 285-291.
- 8) 吉田英雄, 大久保喜正: UACJ Tech. Rep., **1** (2014), 45-54.
- 9) 中村拓郎, 浅野峰生, 吉田英雄, 嶋田雄介: 第125回秋期大会講演概要 (2013), 117.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所



アニメ「風立ちぬ」ともう一つの超ジュラルミン —UACJの研究報告書から読み解く—*

吉田 英雄**

Animation “The Wind Rises (Kaze Tachinu)” and Another Super-Duralumin, Deciphering from Old UACJ’s Technical Reports

Hideo Yoshida**

1. はじめに

2013年上映されたアニメ「風立ちぬ」には、三菱の航空機的设计陣が、「住友軽金属」と木箱に入ったアルミニウムの押出型材を取り出して眺めているシーンが出てくる。スタジオジブリ絵コンテ全集、「風立ちぬ」では「ジュラルミンの押し出し材のサンプルが姿をあらわす」とあり¹⁾、また徳間書店のアニメージュ・コミック・スペシャル「風立ちぬ」ではせりふの中で、「軽いな、ジュラルミンの押し出し材とはぜいたくなものだ…」²⁾と語らせている。現在は閉じられているが、auの「風立ちぬ」キャンペーンサイトの「風立ちぬ」を読み解く³⁾でも、このアルミニウム合金はジュラルミンとされていた。これが歴史的に妥当かどうか、ジュラルミンから超ジュラルミンの開発の歴史を遡って概説し、「風立ちぬ」に描かれた押出材が何であるのかを、UACJの技術開発研究所に保管されている研究報告書から読み解いて見る。

当社UACJの前身である住友軽金属と古河スカイは、太平洋戦争前後の時期にそれぞれ住友金属、古河電工として航空機用のジュラルミンおよび超ジュラルミンを製造していた会社でもある。そこで、歴史資料とともに主に住友軽金属およびその前身である住友金属、住友伸銅鋼管、住友合資会社伸銅所（以下、住友と記す）の技術資料をもとに、ジュラルミンから超ジュラルミンの開発の歴史を遡って概説し、「風立ちぬ」のなかでジュラルミンとされたことが歴史的に妥当かどうか、ここで登場した押出材が何であるのかを読み解くことにする。

2. アニメ「風立ちぬ」に登場する 戦闘機と押出型材

2.1 堀越二郎と戦闘機

アニメが描いていた航空機は、零戦（零式艦上戦闘機）ではなく、そこに至るまでの七試艦戦（七試艦上戦闘機、Fig. 1）³⁾、九試単戦（九試単座戦闘機、Fig. 2）³⁾である。九試単戦の成功で九六式艦上戦闘機（1936年制式採用、Fig. 3）³⁾、十二試艦戦（十二式艦上戦闘機）を経て零式

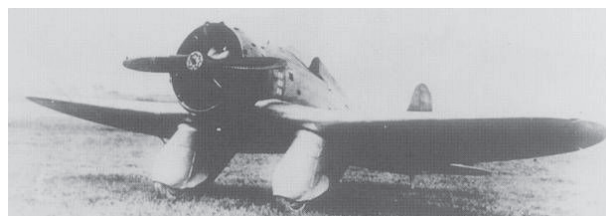


Fig. 1 Experimental 7-shi Carrier-Based Fighter (Gakken Publishing, Horikoshi Jiro and Zero Fighter, Aug. Rekishi Gunzo (2013))³⁾

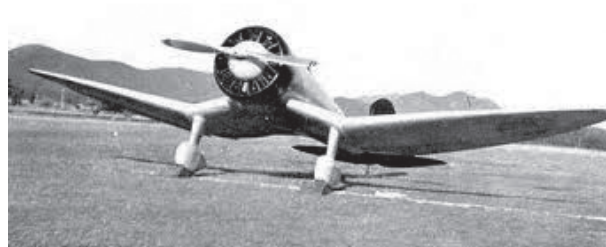


Fig. 2 Experimental 9-shi Single Seat Fighter, Prototype No.1 (Photo, Shigeru Nohara)³⁾

* 軽金属, 64 (2014), 111-116に掲載された“LM review”に加筆。

Revision of “LM review” published in Journal of Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 111-116.

** (株)UACJ 技術開発研究所

Research & Development Division, UACJ Corporation

艦上戦闘機(1940年制式採用, Fig. 4)へと繋がる。1932年(昭和7年)試作発注された七試艦戦は、この映画の主人公、三菱(1920年三菱内燃機製造→1921年三菱内燃機→1928年三菱航空機→1934年三菱重工業と社名が変遷、以下三菱と記す)の堀越二郎氏が設計主務者として初めて手がけた金属構造を持つ単葉戦闘機であった。先進的な低翼単葉機ではあったが、主翼は全金属製ではなく金属骨格に麻布を張った羽布張りという中途半端な構造であった⁴⁾。当時まだジュラルミンの大きな押出形材が容易に入手できなかったため、主桁は重量的に有利なジュラルミンの押出形材ではなく、薄板の重ね合わせでリベット留めとなり、片持ち式主翼に十分な強度を与えようとして必要以上の厚さとなった^{3), 5)}。また大直径の主車輪を支える旧式構造の脚柱とそれを覆うスパッツも見るからに空気抵抗の大きなものとなった。堀越は、「胴体は不恰好で、どうひいき目に見ても全体がどことなく調和がとれていなかった」³⁾として、この試作機を「鈍重なアヒル」とか「醜いアヒルの子」と自嘲した^{3)~5)}。この試作機は分厚い主翼、太く無骨な胴体、太い主脚といった空力的に不利な構



Fig. 3 Mitsubishi Navy Type 96 Carrier-Based Fighter
<http://www.mhi.co.jp/cats/airplane/photo/presea/96sento.html>

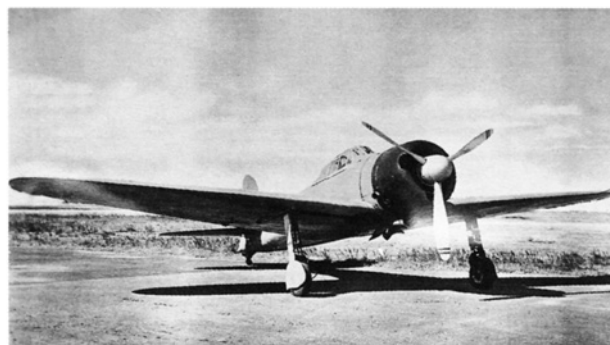


Fig. 4 Japanese Navy Type Zero Carrier-Based Fighter Model 21 (A6M2b) (Shigeru Nohara: Genealogy of Zero Fighters, Ei-Publishing, (2008))

造のため、目標とされた350 km/hの速度に達せず、また墜落事故も起こして失敗作となった。三菱も中島(中島飛行機)も七試ではともに不合格となったため、1934年(昭和9年)あらためて試作機が発注されたのが九試単戦である。七試の苦い失敗の反省から、堀越氏は当時の最新の技術をこの九試に全面的に取り入れた^{3)~6)}。分厚い金属骨格羽布張りの主翼は押出形材でできた主桁を持つ全金属製の薄翼に置き換えられ、主脚も小さな直径の車輪と単支柱を組み合わせて細くまとめ直され、逆ガル形式の主翼とし主脚を短くして重量を軽減した。また細部に至るまで流線形化を図り、表面の空気抵抗を抑えるため沈頭鉋を初めて採用した。エンジンも軽量で大馬力を発揮する中島製「寿」五型として、最大速度450 km/hを出すことが出来た^{3)~6)}。この九試単戦は1936年11月制式採用され、九六式艦上戦闘機となった。九六式艦戦と九試単戦は必ずしも同じではなく、主翼の逆ガルは航空母艦での着艦の際、安定性を失う危険があるため通常の楕円翼に、胴体も細長いため無線電話装置などの搭載が困難で太く再設計された。主脚も胴体に対応して太目の固定脚となった^{3), 6)}。九六式艦戦の性能は「世界の水準に追いついた。あるいは追い越した」との高い評価を得た³⁾。この九六式艦戦の成功で、次の十二試艦戦(零戦の試作機)の開発に繋がった。

2.2 アニメ「風立ちぬ」中の押出形材

さて、この九試単戦に用いられた押出形材は、宮崎駿氏が言うジュラルミンだったのかどうかである。宮崎氏がジュラルミンという言葉を用いたのは、そんな厳密に考えたのではなく、単によく知られていて、通りがいいだけだったかもしれない。この押出形材に関して、堀越氏は「翼厚を薄くできたのは、外板をジュラルミンとし、かつ桁フランジに厚い押出形材を採用することができたからである」^{4), 6)}と書いているだけで、厚い押出形材が何であるのかは明瞭に書いていない。ただ、十二試艦戦での超々ジュラルミンの採用時に、「主桁の上下縁材とウェブ板だけにESD材を使ったとしても、従来のSD材に比して、十二試艦戦で300 kg(原文ママ, 30 kgの間違いか)の重量節減が可能であった」⁷⁾と書いており、九試艦戦で用いられたのはSD、すなわち超ジュラルミンであることが推測される。柳田邦男氏は、「零式戦闘機」(文春文庫)の中で次のように書いている。堀越氏の言葉として、「七試のときにはなかった桁フランジ用の押出形材もできるようになったし、強度の大きい新しいジュラルミンも開発されたというから、今度は金属張りの薄翼を作れると思う。これは

大事なことなので、自分で住友金属まで行って調べてくるつもりだ⁸⁾(p.164)と言って、実際に大阪の住友金属まで出張しているとのこと。「堀越がいま九試単戦に使おうとしている新しいジュラルミンとは、一平方ミリ当たり45キログラムまでの張力に耐えられる、強度の大きな軽合金で、「45キロ超ジュラルミン」あるいは「SDH」と呼ばれていた。」⁸⁾(p.166)と書かれている(注、SDHとは焼入れ後室温時効硬化させた材料のこと)。この記述が間違いのないとしたら、あのアニメに登場してくる押出材はジュラルミンではなく、超ジュラルミン、一般的にはよく知られている24S(2024)合金ということになる。

ところが問題はそう簡単ではない。住友軽金属の年表には「松田は、再び24S系の工業化の研究に移り、昭和10年(1935年)4月ころ、それに成功、のちに24S系のものを超ジュラルミンと呼ぶようになった⁹⁾とある。九試計画が海軍航空本部から通知されたのは昭和9年(1934年)2月をはじめで、基本設計がまとまったのは3月後半とのこと⁷⁾、設計開始からわずかに10ヶ月後の1935年1月に1号機が完成している⁵⁾。この1号機に24S系超ジュラルミンが用いられているとしたら、少なくとも半年から一年前には工場試作なり製造技術が完成していないと実機には適用できないと考えられる。また海軍の軍用機であるので、海軍の材料規格制定も必要である。堀越氏はいったい何時、大阪の住友金属を訪問したのであろうか。この時、説明を受けた材料は果たして24S系超ジュラルミンなのであろうか様々な疑問が出てくる。堀越氏の本には超々ジュラルミンのときは大阪まで出向いて、担当の五十嵐勇氏や小関技師と会って説明を聞いていることを日付まで含めて克明に書いている⁴⁾、⁶⁾が、超ジュラルミンのときに柳田氏が言うような住友金属を訪問したという記述は見当たらない。柳田氏が堀越氏に直接インタビューされて得た情報かもしれない。

3. ジュラルミン¹⁰⁾

3.1 ドイツにおけるジュラルミンの発明とツェッペリン飛行船への採用

3.1.1 ジュラルミンの発明

ドイツのウィルム氏(Alfred Wilm)(1869-1937)は1901年、ベルリン近郊のノイバーベルスベルク(Neubabelsberg)にある理工学中央研究所(Zentralstelle für wissenschaftliche-technische Untersuchungen)に招聘され、翌年ドイツ兵器弾薬製造会社から真鍮製の薬莖をアルミニウム合金で代替す

るための開発委託を受け研究を開始した。彼はAl-4%Cu合金を鋼と同じように焼入れして、引張強さ15.5~22.9 kg/mm²、伸び5~7%を得たが、真鍮の代替には及ばなかった。1903年この熱処理法でDRP170085の特許を申請した。その後研究を続け、1906年時効硬化現象を発見した。1907年1月11日、Al-4%Cu合金をベースに微量マグネシウム添加の影響を調べ、2%以下のマグネシウムと5%以下の銅を含むアルミニウム合金で、特にCu 4%にMg 0.25~0.5%を含むアルミニウム合金が効果的として特許を申請した(DRP204543, 1908年11月認可)。マグネシウム量2%以下としたことについては、当時アルミニウムの強度を高めるには2%以上のマグネシウム添加が必要なことは、マグネシウム合金に代表されるように既に知られており特許も出されていたためである。その後、系統的な実験を行い、マグネシウムを含むアルミニウム合金の熱処理法としてDRP244554(1909年3月20日申請、1912年3月9日認可)の特許を取得した。この材料の製造については、1908年ドイツ兵器弾薬製造会社の姉妹会社であるデュレナ・メタルヴェルケ社(Dürener Metallwerke A.G.)での合金板の工場試作が行われたが、研究所はこの発明に関心を持たなかった。これは彼が特許を申請した1909年、彼を招聘した研究所長が交替したためで、ウィルム氏の研究は中止となり、ウィルム氏は本発明を自分の手で工業化するために研究所と交渉の上、特許を彼の名義とし研究所を辞めた。幸いにもデュレナ・メタルヴェルケ社がウィルムの特許の使用権を得て、同社技術役員のパック博士(R. Beck)の協力のもとで工業化に成功した。1909年ウィルムとデュレナ・メタルヴェルケ社の間でこの新製品に対する商品名の相談があり、ウィルム氏はドイツ語の硬いという意味のhartを用いて、当初ハルトアルミニウム(Hartaluminium)を提案したが、国際市場を考え、フランス語で硬いという意味のDurを用いてDuraluminにした。Duraluminは地名のDürenerから来たとも言われているが、現在のドイツ人の多くはDüralumin(Dürener-Alumin)よりDur-Aluminとして理解しているとのことである¹¹⁾。このジュラルミン(Duralumin)の化学組成はAl-4.0%Cu-0.5%Mg-0.6%Mnである。

3.1.2 飛行船の骨組みへの採用

英国のヴィッカーズ社(Vickers Company, その後The Vickers Sons & Maxim Ltd.)は1909年、剛性の高い英海軍飛行船"Mayfly"の建造を開始した。1910年、デュレナ・メタルヴェルケ社はジュラルミンを12.75ト

ン生産したが、そのうち10トンをヴィッカーズ社に供給した。しかし、この船は1911年9月、試験飛行のため格納庫から移動するときに、操作ミスで真二つに折れてしまった。これはこの合金が「ドイツ製」だからとの疑いをもたれたことで、ヴィッカーズ社は、1911年、ウィルムから製造の許諾を得て自らこの合金の生産を開始した¹²⁾。ヴィッカーズ社は、英国、フランス、スペイン、ポルトガル、イタリアさらに米国で製造する権利を有した。

ドイツではフェルディナント・フォン・ツェッペリン伯爵(1838-1917)によって、飛行船建造を目的として、1898年飛行船建造会社が設立された。ツェッペリンの飛行船の構造は従来のエンベロープ(ガス囊)に水素を詰める軟式飛行船ではなく、金属で骨組みを作り、外皮(麻布か木綿布)で覆ってその中に水素ガスを詰めたガス囊を数個並べるといった硬式飛行船であった。船体の骨組みは鉄で作るつもりだったが、重くなることが懸念され、アルミニウムが用いられた¹²⁾。ツェッペリン伯爵は当時硬い合金と言われているアルミニウム・亜鉛合金を採用した^{13), 14)}。1900年6月、全長128 m、直径11.65 mのツェッペリン第一号硬式飛行船LZ1が完成した。「ツェッペリン伯爵はジュラルミンに変える1914年まではこの材料を用い続けた。当時のジュラルミンは同じ重さのアルミニウムに比べて2.5~5倍の強度を持っていたが、1910年当時、飛行船の桁に必要な断面形状を製造することが困難で、当初、ツェッペリンはこのため採用を拒否した。しかしヴィッカーズ社によって飛行船Mayflyに採用されて、1914年までにジュラルミン部品が製造可能なレベルになり、代替案として考えられていたマグネシウム合金より優れていたことが証明された¹³⁾」ため、この合金は1914年、独海軍ツェッペリン飛行船用に規格登録され、1914年のLZ26(**Fig. 5**)¹³⁾からジュラルミンが使われ、1916年までに720トン生産された¹⁵⁾。**Fig. 6**はFriedrichshafenにあるZeppelin Museumに展示されている飛行船の骨格とそのロールフォーミング工程を示している¹⁶⁾。

ツェッペリン飛行船は、第一次世界大戦では、軍事用として1914-1918年の間に88隻製造され¹²⁾、ロンドンを空襲して爆弾を投下し、ロンドン市民を恐怖に陥れたが、戦争が長引くにつれて、イギリスも高射砲や戦闘機で反撃し撃墜される飛行船も増えてきた。**Fig. 7**はエセックス州で撃墜されたL33飛行船の残骸である¹⁷⁾。ドイツでは、このジュラルミンは飛行船だけでなく航空機にも採用され、ドイツのユンカーズ社は1917年に単発複葉攻撃機J4に初めてジュラルミンを使用し、1919年には波板状ジュラルミンを使用した全金

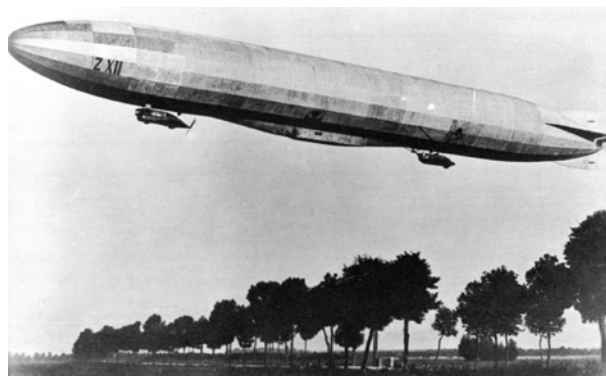


Fig. 5 Zeppelin Airship LZ26, which framework was constructed with roll-formed profiles of Duralumin sheet for the first time^{10), 13)}.

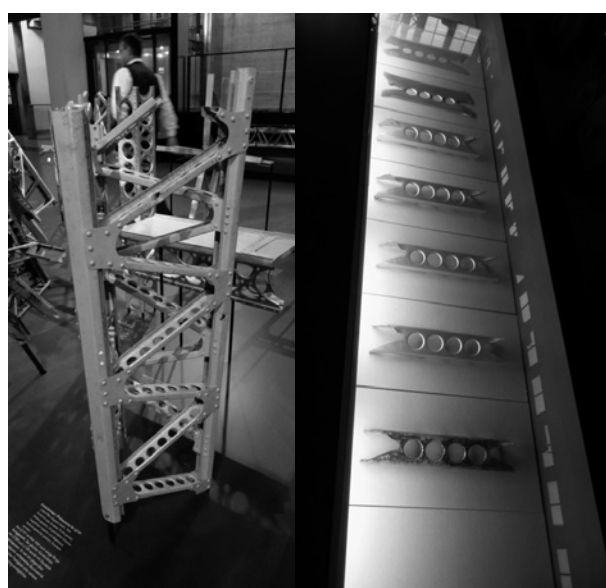


Fig. 6 Frameworks of Zeppelin Airship jointed with rivets and roll forming process of Duralumin sheets exhibited in Zeppelin Museum Friedrichshafen.



Fig. 7 Skeleton of LZ33 by New Hall Cottages, Little Wigborough, Essex. The framework was left almost intact and provided a useful source of information for the British authorities¹⁷⁾.

属製旅客機F.13 (Fig. 8) も開発している。

第一次世界大戦後は、飛行船は郵便や旅客輸送の手段として活躍する。1929年、全長236.6 mのグラフ・ツェッペリン号¹³⁾はツェッペリン伯爵の夢であった世界一周を果たす。フリードリッヒスハーヘンを出発し、シベリアを横断後、日本の霞ヶ浦の海軍基地にも寄航し、次の寄航地ロスアンゼルスに向かった。1933年ヒトラーが政権に就くと飛行船が対外宣伝に効果抜群と考え、多額の資金援助を与え、さらに大きなヒンデンプルグ号を製造し、1936年完成した。全長245.0 m、直径41.2 m、ガス囊16個、ダイムラー・ベンツ製の1150馬力のディーゼルエンジン4基を搭載し、船体の断面は正36角形で、乗員40名、乗客50名が乗ることができ、その船内は、客室、食堂、ラウンジ、トイレ、シャワールーム等を備え、ラウンジにはアルミ製のピアノまで積み込んだ近代的な設備であった^{12), 16), 18)}。五輪のマークを施したヒンデンプルグ号は同年開催されたベルリンオリンピックをはじめ、ナチスの国威発揚に貢献したが、1937年、ニュージャージー州レイクハースト海軍飛行場で着陸寸前、「ヒンデンプルグ号の悲劇」と呼ばれる爆発・炎上を起こした。この爆発と第二次世界大戦の勃発により飛行船の時代は終了する。航空機の速度が向上し飛行船を上回るようになったため、ナチスによってすべての飛行船は解体され、航空機の機材に転用された^{12), 18)}。

3.2 米国におけるジュラルミンの製造

米国でも海軍は第一次世界大戦の開戦とともに硬式飛行船の開発に異常な興味を示し、アルコアに生産を



Fig. 8 Junkers F.13 was the world's first all-metal transport aircraft fabricated with corrugated panels of Duralumin sheets, developed in Germany at the end of World War I. (<http://www.idflieg.com/junkers-fl13.htm>, ©2006 Andi Szekeres)

促した。1916年、アルコアはフランスで墜落したツェッペリン飛行船の桁の破片が海軍から送られてきて、米海軍からドイツが使用している合金と同等かより高い強度の合金が求められた。これらの情報をもとに、アルコアは引張強さ43 kg/mm²、耐力28 kg/mm²を有するジュラルミンと同様な合金17S (Cu 4.0%, Mg 0.5%, Mn 0.5%)を商品化した。ジュラルミンは米国では17Sと呼称された。17S-T4は引張強さ43 kg/mm²、耐力28 kg/mm²、伸び22%であった。アルコアは海軍の建造する飛行船シェナンドア (Shenandoah) 号のための17S合金圧延材を供給する義務を負うことになり、1922年末には、高強度合金板、年間25000トンの生産が可能となり、17Sが主役となった¹⁹⁾。1923年にシェナンドア号はニュー・ケンジントン (New Kensington) 工場の上空を飛行し、成功のうちに完工した。しかし、1925年、この飛行船は嵐の中で三つに割れて墜落し、14名が死亡するという悲劇が生じた (Fig. 9)²⁰⁾。この事故の情報を受けて、アルコアは飛行船の事故は金属が原因で起こしたかどうか確認するためにすぐに事故現場に向かい、残骸を確認して破壊点がすべて綺麗で腐食がないことを確かめた。この事故に対し、標準局やMIT教授から、粒界腐食の嫌疑がかけられたため、アルコアの試験部は同業他社に先んじた最新鋭の機器を備えることで対処しその嫌疑を晴らすこととなった^{20), 21)}。さらに耐食性向上のため、1928年、17S板材に高純度アルミニウムを板厚の2.2～10%表面に貼り付けたクラッド材を開発し Alclad と呼んだ²¹⁾。

3.3 日本におけるジュラルミンの製造^{22)～24)}

日本におけるジュラルミンの研究開発は1916年ロン

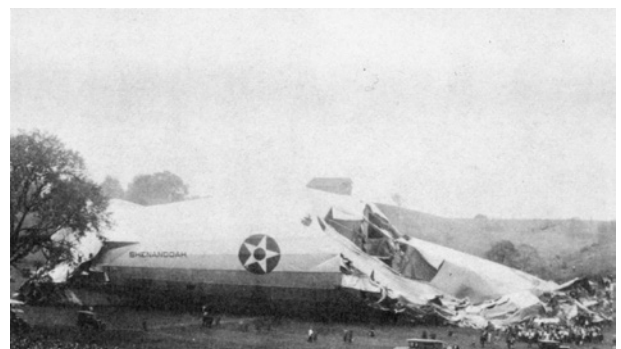


Fig. 9 Wrecked Shenandoah at the site in Caldwell County, Ohio, where the rear section of the airship came down on September 3, 1925, next to a cornfield. Out of the 11 officers and 31 men aboard, 14 were killed and 2 injured²⁰⁾.

ドン駐在の海軍監督官が墜落したツェッペリン飛行船の骨材 (Fig. 10) を入手し、海軍が住友に調査依頼したところから始まる。これを入手した住友は、その分析結果や英国金属学会誌の文献をもとに工場における試作研究を開始した。1919年工場試作が完了し、「住友軽銀^{ジュラルミン}」と命名された。

第一次世界大戦後は各国で飛行船の製造が行なわれ、日本では海軍が英国ヴィッカーズ社に発注したSS型軟式飛行船の第2～4船を横須賀海軍工廠において国産化することになった。SSとはSubmarine Scoutの頭文字を採ったもので、対潜水艦哨戒用であることを意味する。1921年、住友は初めてジュラルミンの工業生産を行ない、この飛行船の吊り船やそのほかの構造材料として板管棒計1トン余りを受注した。航空機の分野では、大正時代の機体は、胴体部分は木製、支柱や張り線で繋がれた上下の翼は木骨羽布張り複葉機、プロペラは木製であったが、既述したようにドイツではすでにユンカーズ社が、1917年に単発複葉攻撃機J4や、1919年には全金属製旅客機F.13にジュラルミンを用いていた。日本では、1922年4月、中島式ブレゲー型飛行機B-6型複葉機 (Fig. 11) の機体構造にはじめて住友製ジュラルミンを使った。この飛行機は「軽銀」と命名された。さらに1925年には川崎航空機から陸軍のドルニエ試作重爆撃機 (陸軍制式は八七式重爆撃機) の外板

等を受注した。ジュラルミンの本格的採用は1930年以降の全金属製の機体となってからである。九二式重爆撃機、九三式重爆撃機、および九三式双軽爆撃機は、ユンカーズ社の機体をベースに設計されたためにユンカーズ式の波板構造の全金属機で波板外板によって覆われていた。

ジュラルミン製造にあたって住友は、1922年、海軍が飛行艇を建造するために英国から招聘した技術者のペーガン氏の指導と第一次世界大戦で戦勝国となった日本がドイツから賠償の一環として、ジュラルミンの製造技術をデュレナ社から学んだことが大きい。さらに、アルコア社 (1928年以降はアルコア社から分離したアルキャン社に変わった) は地金販路の拡大のために住友と提携し、住友はアルコア社の協力のもとに1928年大阪桜島に溶解炉とアルミ板専用の圧延工場を建設することとなった。板だけでなく、管、棒、線材や押出型材のための押出機、プロペラ翅用の鍛造機も導入され、ジュラルミン製造技術も確立していった。なお、古河電工も1921年本所伸銅所においてアルミニウムおよびジュラルミンの製造研究に着手した。1924年には関東大震災で罹災した本所伸銅所から日光電気精銅所へ移転した製板設備をもって、アルミニウム板の本格的生産を開始した。ジュラルミンの研究は1926年完成の域に達し、同年6月陸軍航空本部から試作命令を受け、石川島造船所に納入された²³⁾。



Fig. 10 Part of framework of Zeppelin Airship shot down in near London, brought into Japan by Japanese Navy and the authentication of Dr. Igarashi on the box stored in UACJ Corporation¹⁰⁾



Fig. 11 Breguet 14 type aircraft, named “Keigin” fabricated by Nakajima Aircraft Industries Ltd. <http://www.ne.jp/asahi/airplane/museum/nakajima/nakajima.html>

4. 超ジュラルミン²²⁾

4.1 欧米における超ジュラルミン研究開発

4.1.1 14S系超ジュラルミンの開発

第一次大戦前のアルコアは地金生産工程の研究開発に重点を置いていたので、画期的な加工製品を開発したり、工業規模で生産したりする力を持っていなかった。また、アルコアの創始者の一人であるホール氏が中央研究所の創設といった考え方を拒否していたので、実験設備はないに等しいかあっても原始的なものであり、実験に従事する訓練されたスタッフもいない状況だった¹⁹⁾。1914年ホール氏が亡くなり、新しいアルミニウムの市場を開拓することを目指して体系的な研究計画を進める中央研究機関 (central research department) を設立することとなり、1919年 Technical Department が設立され、その下に Technical Direction Bureau と Research Committee (その中に Research Bureau) が設置された。一方で、アルコアは ACC (Aluminium Casting Company) のリナイト研究所 (Lynite Laboratories) を手に入れた。この研究所は当時、

米国では最高級の非鉄金属の技術者を抱えており、特に同所の所長であったザイ・ジェフリース博士 (Zay Jeffries, 1888-1965) は、高強度アルミニウムについての科学的解明がなされなくては本当の値打ちはわからない、そして冶金学的に書き記した指図書を見ればその製品ができるのではなくては意味がないと考えた。1920年リナイト研究所はアルコアの研究所に合併された。1930年、Technical Direction BureauとResearch BureauはNew Kensingtonに設立されたARL (Aluminum Research Laboratories, 1950年代、Alcoa Research Laboratoriesに改称) に統合された^{19), 20)}。

アルコアは17Sについてドイツからの過大なロイヤリティ支払いの要求や、過大な法廷費の支払いを嫌い代替合金の開発を研究者に要求した¹⁹⁾。研究者の方でもジュラルミンの強度をさらに向上させたいという要求は当然起きてくる。その最初は、1925年のアルコアのアーチャー博士 (R.S. Archer) とジェフリース博士の研究である²⁵⁾。彼らは、Siを0.5%以上添加する高温時効でジュラルミンより高い強度が得られることを報告している。西村博士によれば超ジュラルミン (スーパー・ジュラルミン) という名称は1927年、米国の機械学会 (ASME) のクリーブランドの講演会で、ジェフリース博士が引張強さ38~44 kg/mm²の強力なアルミニウム合金ができ、これを超ジュラルミンという名称で発表したのが最初と言われている²⁶⁾。アルコアは1928年、14S (Cu 4.4%, Mg 0.4%, Si 0.9%, Mn 0.8%) を開発した。14Sは焼入れ焼戻し (T6調質) で引張強さ49 kg/mm²、耐力42 kg/mm²が得られたが、伸びが13%と低いので、板材としてよりも鍛造品で多く用いられた^{21), 27)}。しかし英国ではT4ならびにT6の板材や押出材が広範囲に航空機材として用いられている²¹⁾。ドイツのデュレナ・メタルヴェルケ社の主任技術者であったマイスナー博士も1930年、英国の金属学会で講演発表し、論文名 "The Effect of Artificial Ageing upon the Resistance of Super-Duralumin to Corrosion by Sea-Water", "The Artificial Ageing of Duralumin and Super-Duralmin" として英国金属学会誌に投稿している^{28), 29)}。論文でSuper-Duraluminが出てくるのはこれが最初である^{30), 31)}。マイスナー博士の超ジュラルミンはCu 4%, Mg 0.5%, Si 0.8%, Mn 0.5%, Al残分という合金で、ジュラルミンと比較してケイ素が多い。この合金の板材の焼入れ焼戻し後の引張強さは50 kg/mm²近くなる。マイスナー博士は多分CuAl₂とMg₂Siの析出を組み合わせるとよく時効硬化すると考えてこのような成分を選んだと考えられる。当時の超ジュラルミンはジュラルミンの強度レベルを超える合金はど

れも超ジュラルミンと呼ばれた。ケイ素を多く含有した超ジュラルミンを含ケイ素型超ジュラルミンと称していた³²⁾。ドイツでは、前述のデュレナ社が従来の超ジュラルミン681ZB (Al-4.2%Cu-0.9%Mg-0.6%Mn-0.5%Si) とその強度10%向上させたDM31 (Al-4.2%Cu-1.2%Mg-1.2%Mn-0.5%Si) と称する超ジュラルミン合金を開発している^{33), 34)}。

4.1.2 24S系超ジュラルミンの開発

含ケイ素型超ジュラルミンに対し、24S (Cu 4.5%, Mg 1.5%, Mn 0.6%) がアルコアによって1931年開発された。ジュラルミン中のMg量を1.5%まで増加させたもので、含ケイ素型超ジュラルミンが人工時効を必要とするのに対し、24Sは室温時効だけでジュラルミンを越える強度に達する特徴がある。これを24S型超ジュラルミンと称した³²⁾。現在では超ジュラルミンというと24Sを指すことが多い。24S-T3は、代表値で引張強さ49 kg/mm²、耐力35 kg/mm²で、17Sに比べ耐力が25%高い。T3調質では圧延材や押出材を焼入れ後矯正あるいは残留応力を最小限にするために1.5~3%の引張加工をすることで強度も向上する。この合金は強度が高いためすぐに17S-T4に取って代わった³⁵⁾。そしてそのクラッド材 Alclad 24S-T3は旅客機の胴体の材料としていまなお使われているが、その最初の飛行機がDC-3である²¹⁾。DC-3はDC-2に比して定員を5割増としながら、その運航経費は僅か3%ほどの増に過ぎなかった。それ以前のアメリカ合衆国の航空旅客輸送は、旅客運賃収入だけでは必要なコストを賄えず、連邦政府の郵便輸送補助金を受けることで何とか成り立っていた。ところがDC-3 (Fig. 12) は、その収容力によって、自らの運賃収入だけでコストをペイできた。郵便補助金に頼る必要のない「飛ばせば儲かる飛行機」の出現は、



Fig. 12 DC-3 fabricated with Alclad 24-T3 sheets.
<http://www.boeing.com/boeing/history/mdc/dc-3.page>

航空輸送の発展における重要なエポックであった。これはひとえに24S合金開発によるところが大きい。第二次世界大戦中には連合軍の軍用輸送機 (DC-3の軍用輸送機バージョン, 米軍用輸送機としての制式名称「C-47 スカイトレイン」, 英軍用輸送機としての名称「ダコタ」) として活躍し, 1945年までに一万機以上が製造された。連合軍欧州総司令官であり, のちにアメリカ合衆国大統領となったドワイト・D・アイゼンハワー氏 (D.D. Eisenhower) は, 第二次世界大戦の連合軍勝利に著しく寄与したのは「ダコタとジープとバズーカ砲である」と述べている。

4.2 日本における超ジュラルミンの研究開発²²⁾

4.2.1 各種の超ジュラルミン

日本においても, 1931, 32年頃になると飛行機の性能向上につれて, 材料の比強度の向上が要求された。1933年10月の陸軍航空本部技術部 (立川) への出張報告 (松田, 研究報告No.2270, 1933. 10) や「超Duralumin 見本提出ニ至ルマデノ二・三ノ試験」 (五十嵐, 中田, 研究報告No.2363, 1933. 12) をみると, この当時, 二種類の「超」ジュラルミンの試験結果が報告されている。五十嵐博士 (超々ジュラルミンの発明者, 五十嵐勇氏のこと。以下, 五十嵐博士と記す) らの報告では第一種超ジュラルミンとして, 試作合金名T241板材 (Cu:4.47%, Mg:0.73%, Mn:0.67%, Si:0.66%, Fe:0.37%) とT225板材 (Cu:3.89%, Mg:0.70%, Mn:0.62%, Si:0.66%, Fe:0.50%) の試験結果が, 第二種超ジュラルミンとして, T222板材 (Mg:6.06%, Zn:3.64%, Mn:0.49%, Si:0.17%, Fe:0.32%), T240板材 (Mg:6.04%, Zn:4.11%, Mn:0.45%, Si:0.16%, Fe:0.40%) の試験結果が報告されている。前者の第一種超ジュラルミンは含ケイ素超ジュラルミンで, 後者の第二種超ジュラルミンはAl-Mg-Zn系合金である。後者の合金系は1932年1月頃から住友でも松田孜 (つとむ) 博士らもAl-8.5%Zn-1.5%Mg-1.5%Mn合金を「超」ジュラルミンとして研究していたが, この出張時の合金は海軍技術研究所の五百旗頭 (イオキベ) 中佐の指示によるものである (「五百旗頭式超Duralumin 製作に関して海軍技術研究所へ出張報告」, 五十嵐, 研究報告No.2167, 1933. 8. 7)。この五百旗頭中佐の下に, 二年後超々ジュラルミンを五十嵐勇博士と一緒に開発することになる北原五郎技手がいた。

4.2.2 米国24Sの情報と調査

1933年頃には米国の24S合金の情報が入ってくると, 住友は海軍航空本部和田大佐からの「御注意」もあり, 9月にアルコア製の24SRT材を注文して, 12月には入

手しすぐに確性調査を行っている。12月の「米国製”24SRT”板 試験成績 (第1報)」 (研究報告No.2381, 1933. 12) では, 成分に関して, Al-3.98%Cu-1.59%Mg-0.46%Mn-0.16%Si-0.22%Feで, 「注意すべき点は, 普通のジュラルミンに比し, (1) Mgの量の非常に大なること, (2) Siの量の小なること, (3) Feの量の小なること, (4) 各板の成分よく一致せること, 等で, Mgは焼入状態における引張強さ, 降伏点を増し, 伸びをも増加する性質を有する点より特にその量を増加したるもの…」と記している。24SRT材は従来の超ジュラルミンよりも, Mg量が多く, Si量の少ないことが特徴であった。入手した材料は引張強さ48 kg/mm², 耐力40 kg/mm², 伸び16%であるが, 反復屈曲回数がかなり小さいことが指摘されている。これは焼入れ後常温圧延を行うことで耐力が上昇したことによるものと考えられた。

4.2.3 含ケイ素超ジュラルミン合金

アルコアの24Sを調査したにもかかわらず, 1934年当時の研究報告書を見る限り, 住友では, ドイツの681ZBやDM31合金と同様に焼入れ焼戻しする含ケイ素超ジュラルミンが研究開発の対象であった。前述の第一種超ジュラルミンをSD (Al-4.2%Cu-0.75%Mg-0.7%Mn-0.7%Si), またSA1 (Al-1.2%Mn-0.8%Cu) を被覆した合わせ板をSDCと称して, これらの合金を社内で制定したばかりで, これらの合金の評価を専ら行っていた。制定された時期は明確でないが, SDCの名称が研究報告書で初めて使われたのが1934年9月8日の報告書からである。1934年8月31日海軍航空廠にて, SDC研究会が開催されているが, ここでの議論も前述の含ケイ素超ジュラルミンSDC, 45 kgジュラルミン板材の特性評価と各種形状での強度試験結果についてであった (「SDC研究会概況」(8月31日海軍航空廠), 研究報告No.2731, 1934. 9. 18)。1935年2月の研究報告書 (松田, 研究報告No.2965, 1935. 2) をみると, 「超ジュラルミン及超ジュラルミンクラッドノ規格ハ板ニ就テハ, サキニ海, 陸軍相次イデ制定發布セラレ, 陸軍ニ就テハ, 最近更ニ, 管及棒ノ規格發布セラレ, 超ジュラルミンクラッドノ規格モ亦近ク發布ノ筈デアル。…参考トシテ米国の24S系合金ノ規格モ知ラレ居ル丈ケ収録シタ」とあり, SD, SDC規格制定の動向が書かれている。成分規格をみると, 海軍と陸軍で異なり, 海軍はCu: 3.5-4.5%, Mg: 0.4-1.0%, Mn: 0.4-1.0%, Si: 0.4-1.0%, Fe: 0.6%以下で, 陸軍はCu: 4.0-4.5%, Mg: 1.0%以下, Mn: 1.0%以下, Si: 1.0%以下, Fe: 0.7%以下である。クラッド材の被覆合金は, 海軍, 陸軍ともに同じで, Mn: 1.0-2.0Mn, Mg: 0.4-1.0%, Cu: 0.25%以下, Si: 0.3%

以下, Fe: 0.6%以下である。ちなみに, 米国の24Sは報告書によるとCu: 3.6-4.7%, Mg: 1.25-1.75%, Mn:0.3-0.9%である。

4.2.4 24Sへの方向転換と超々ジュラルミンの研究開発開始

しかしながら, 1935年5月頃からの報告書を見ると, T3およびT3C合金の試験結果が報告されるようになる。「従来, SD及SDC板ニ代ワッテ, コノ数ヶ月以前カラ, 新配合ノT3(従来, SDヨリMg多シ)並ニ之ノ中味トスルT3C板ノ製造ガ開始セラレタ」とある(「T3及T3C板ニ就テ(第1報)」(東尾, 研究報告No.3200, 1935. 6)。住友軽金属の年表と符合する。T3押出材の成分はAl-4.14%Cu-1.36%Mg-0.68%Mn-0.14%Si-0.28%Feで, まさに24S合金である(武富, 研究報告No.3202, 1935. 6)。この頃から, 住友は超ジュラルミンに関して, 大きく舵を切ることとなる。当時, 松田孜研究部長のもとで副長をしていた田邊友次郎博士は7月31日付けの研究報告「所謂「超ジュラルミン」ヲ載ル」(研究報告No.3306, 1935. 7. 31)で次のように総括して今後の方向を述べている。

- 1) 超ジュラルミンには, 大別して, Al-Cu-Mg系, Al-Zn系, Al-Mg系があるが, 薄板の工業生産可能なものはAl-Cu-Mg系に限られている。
- 2) 現行のSD合金(筆者注: 含ケイ素超ジュラルミンのこと)は焼入れ焼戻しを行うが殆ど完璧に近い。Cu, Mgをさらに増加すれば, 多少靱性は犠牲となるが, より高い強度が得られる。
- 3) 米国の24Sは99.8%のような高純度地金が相当自由

に使える国柄で発達したものである。大勢ならば致し方ないが, 日本がこれを採用するには疑問を持つ。米国でも24Sは高価すぎて, 一般材として最近SD合金そっくりの27S (Al-4.5%Cu-0.8%Mg-0.8%Si)を採用したではないか。

- 4) そうは言っても, Mg量を1.5%まで上げたことはアルコア社の努力に深甚なる敬意を表せざるを得ない。かのデュレナ社もジュラルミンのMg量の範囲を0.2-0.7%から0.2-2.0%と上げている。世界の大勢に我等は盲目であってはならぬ。将来, 高級超ジュラルミンはSiフリー, Feフリーの字義通り, Al-Cu-Mg合金によって支配さるべきは確信にて疑わざる処。
- 5) 我等は, 我国は, 徒に24Sに心酔せず, 欧州各国の事例を参照し, 我国独自の立場を, 今しばらくとるべきではあるまいか。99.8%地金の輸入が途絶えた暁はどうするか, 深く思わざるべからず。
- 6) Al-Zn系, E合金(筆者注, 英国Rosenhain博士が開発, Al-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn), Scleron(筆者注, ドイツVLW社が開発, Al-12%Zn-3%Cu-0.5%Mg-0.6%Mn-(0~0.1)%Li系), Constructal 8(筆者注, ドイツVLW社開発, Al-7%Zn-2.5%Mg-1%Mn-0.2%Si系)³⁶⁾など圧延が困難として, すでに過去の遺物となっているが, 再認識して合金開発すべきではないか。五十嵐君発見のAl-Zn-Li系は何とか完成させたいものである。Al-Mg系も地金純度が上がると可能性はあるので, 注目を忘れるべからず。

この直後に, 五十嵐勇博士の超々ジュラルミンの研究開発開始の意思を示した8月10日付けの「強力軽合金

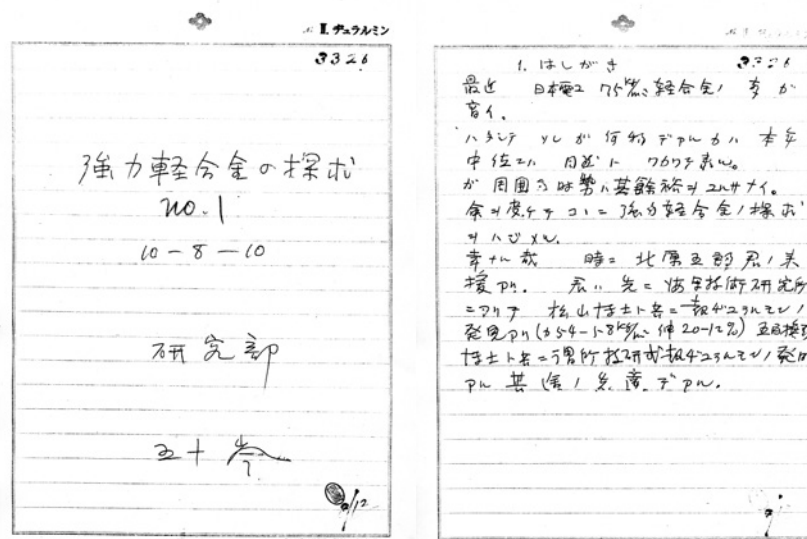


Fig. 13 Cover and preface of the first technical report about Extra Super Duralumin dated October 8, 1935, written by Igarashi²²⁾.

の探求 (No.1)」(Fig. 13, 研究報告No.3326, 1935. 8. 10) がでてくる。はしがきには次のように書かれている。「最近、日本電工75 kg/mm²軽合金の声が高い。はたして、それが何物であるかは本年中頃には自然とわかって来る。が、周囲の時勢は其余裕を許さない。命を受けて、ここに強力軽合金の探求をはじめ。幸なる哉、時に北原五郎君の来援あり。君は先に海軍技術研究所にありて、松山博士と共に超ジュラルミンの発見あり(力(原文のママ、筆者注、引張強さ)54-58 kg/mm², 伸び20-12%)。五百旗頭博士と共に、所謂、技研式超ジュラルミンの発明がある。其途の先達である」²²⁾。この報告書は海軍の要求に応じて60キロ級の超々ジュラルミンESDを開発するための宣誓書でもあった。

4.2.5 24Sの工業生産

その後、焼入れ焼戻し型の超ジュラルミンSD合金は焼戻し後の耐食性に問題があり、また焼戻しに時間を要して生産性が劣るため焼戻しを必要としない24Sに代わることとなった³²⁾。研究報告書からは、年表にあるように「24S系の工業化の研究に移り、昭和10年(1935年)4月ころ、それに成功した」といえるのかわからなかったが、24S型超ジュラルミンT3はSD、その合わせ板T3CはSDCと称されるようになった。SDCの皮材はSA3 (Al-1.5%Mn-0.55%Mg) 合金で、アルコアの24SCより高強度の合わせ板となった^{22), 23)}。

押出型材については、住友は1924年頃、クルップ社製1000トン横型水圧押出機を用いて、一辺が50 mm、肉厚3 mm以上のジュラルミンL型型材の製造に成功し、川西機械(株)の水圧機のフロートの小骨に使用されたのが実用化の最初と言われている。1928年安治川から桜島に新工場を移転してからも前述の一基のみで需要がなかった。当時は大凡の形状を作り圧延と抽伸で仕上げたようである。1935年、Schleomann社製2000トン横型水圧押出機(複動型)が設置された。住友の超ジュラルミンSD(24S)は、1936年、全金属製低翼単葉機の九六式艦上戦闘機に採用され、軍用機全盛時代の需要期を迎えた。その後、1940年頃、3600トン横型水圧押出機が導入され、零戦主翼桁材向けの超々ジュラルミンESD大型型材の生産に用いられた^{23), 24)}。

5. まとめ、九試単戦の超ジュラルミンとその後

UACJの技術開発研究所(名古屋センター)に保管されている研究報告書から読み解いた結果、九試単戦に用いられた超ジュラルミンは、少なくとも24S系の超

ジュラルミンではないと考えられる。1934年当時は、焼入れ焼戻し型の含ケイ素超ジュラルミン押出型材が九試単戦の主翼桁材に用いられたものと推定される。24SはMg量が多く焼入れ焼戻し型の超ジュラルミンよりもさらに変形抵抗が高いため、量産には2000トンプレスが必要とされたのであろう。24Sが用いられたとすれば新プレスも導入された1935年後半と考えられる。1936年11月に制式採用された九六式艦戦の量産には間に合ったと思われる。この時期の海軍航空廠とやり取りした出張記録がないので詳細はわからないが、材料規格制定の問題もあり、方向転換には相当な指導があったものと推定される。田邊博士の研究報告書には、一時期ジュラルミンの研究開発に携わっていただけに、アルコアの後塵を拝したことに研究者としてその悔しさが窺えるように思える。この悔しさがその後の60キロ級超々ジュラルミンの開発に繋がっているように筆者には思える。もちろん、上司であった田邊博士と部下であった五十嵐博士ではその想いは違うと思うが。五十嵐博士は、1935年北原氏とともに短期間で集中的に研究開発を行い、翌年1936年6月9日、応力腐食割れを防ぐためにクロムを添加したAl-Zn-Mg-Cu合金、60キロ級超々ジュラルミンESDを発明し、その特許を出願した。クロム添加については1939年の特許公開とともに論文発表し、1939年大阪大学から工学博士の学位が授与された。一方、このESDは1937年には鑄造、圧延、押出、鍛造、二次加工などの実用化研究がなされた³⁷⁾。これらの結果を三菱の堀越氏らは聞きつけ住友金属桜島に向いて五十嵐博士らの説明を聞き、海軍航空本部へESDの使用許可を申請して即刻許可され、1939年の十二試艦戦の試作第一号機主翼桁材に採用された。1940年7月、十二試艦戦は制式機として採用され、「零式艦上戦闘機一一型」と名づけられた。最後に、木箱に「住友軽金属」と書かれていたが、1935年10月、住友金属は住友伸銅鋼管が住友製鋼所を吸収合併してできたので、九試単戦開発の1934年頃は「住友伸銅鋼管」と書かれるべきであろう。住友も、航空機用ジュラルミン、超ジュラルミン、超々ジュラルミンさらには鍛造プロペラ翅素材及びプロペラ完成品などの軍需品を受注することにより規模を拡大し、社名も変遷した。

参考文献

- 1) 宮崎 駿：スタジオジブリ絵コンテ全集19、「風立ちぬ」、徳間書店(2013)、463。
- 2) 宮崎 駿：アニメージュ・コミック・スペシャル「風立ちぬ」下巻、徳間書店(2013)、156。

- 3) 堀越二郎と零戦:歴史群像 8月号別冊, 学研パブリッシング, (2013).
- 4) 堀越二郎:零戦, その誕生と栄光の記録, カッパ・ブックス, 光文社, (1970)., 角川文庫, 角川書店, (2012).
- 5) 古峰文三:堀越二郎, 零戦への道, 丸, 8月号別冊, 潮書房光人社, (2013), 81.
- 6) 堀越二郎, 奥宮正武:零戦, 航空戦史シリーズ, 朝日ソノラマ, (198)., 学研文庫, 学研パブリッシング, (2013).
- 7) 堀越二郎:零戦の遺産, 光人社NF文庫, (1995).
- 8) 柳田邦男:零式戦闘機, 文春文庫, (1980).
- 9) 住友軽金属年表, 平成元年版, 住友軽金属工業株式会社, (1989).
- 10) 吉田英雄:超々ジュラルミンと零戦-超々ジュラルミン開発物語-(その1), 住友軽金属技報, **53** (2012), 60.
- 11) O.H. Duparc: Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin, *Z. Metallkde*, **96** (2005), 398.
- 12) 牧野光雄:飛行船の歴史と技術, 成山堂書店, (2010).
- 13) P.W. Brooks: Zeppelin: Rigid Airships, 1893-1940, Smithsonian Institution Press, (1992), 58.
- 14) R.J. Anderson: The Metallurgy of Aluminium and Aluminium Alloys, Henry Carey Baird & Co., Inc., (1925), 266.
- 15) H.Y. Hunsicker: History of Precipitation Hardening. The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy, ed. by C.S. Smith, Gordon and Breach Science Publishers, (1963), 271.
- 16) 吉田英雄:四つのツェッペリン博物館とアルミのピアノ, 軽金属学会ホームページ, エッセイ, <http://www.jilm.or.jp/society/?mode=content&pid=207>
- 17) Ian Castle: London 1914-17, The Zeppelin Menace, Osprey Publishing, 2008.
- 18) 柘植久慶:ツェッペリン飛行船, 中公文庫, (2007).
- 19) 清水 啓:アルミニウム外史(上巻), 戦争とアルミニウム, カロス出版, (2002).
- 20) M.B.W. Graham and B.H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, 1990.
- 21) T. T. Staley: History of Wrought-Aluminum -Alloy Development, Aluminum Alloys- Contemporary Research and Applications, Edited by A.K. Vasudevan and R.D. Doherty, Academic Press, (1989), 3.
- 22) 吉田英雄:超々ジュラルミンと零戦-超々ジュラルミン開発物語-(その2), 住友軽金属技報, **54** (2013), 264.
- 23) 竹内勝治:アルミニウム合金展伸材-その誕生から半世紀-, 軽金属溶接構造協会, (1986).
- 24) 竹内勝治:技術の歩み, 非売品, 住友軽金属工業株式会社, (1995).
- 25) R.S. Archer and Z. Jeffries: New Developments in High Strength Aluminum Alloys, *Trans. AIME*, 71 (1925), 828.
- 26) 西村秀雄:随筆・軽合金史(第20回), 軽金属時代, **No.191** (1950), 2.
- 27) W.A. Anderson: Precipitation Hardening Aluminum-Base Alloys, *Precipitation From Solid Solution*, ASM, (1959), 150.
- 28) K.L. Meissner: The Effect of Artificial Ageing upon the Resistance of Super-Duralumin to Corrosion by Sea-Water, *J. Inst. Metals*, **35** (1931), 187.
- 29) K.L. Meissner: The Artificial Ageing of Duralumin and Super-Duralumin, *J. Inst. Metals*, **35** (1931), 207.
- 30) 西村秀雄:アルミニウム及其合金, 共立社, (1941), 231.
- 31) J.D. Edward, F.C. Frary and Z. Jeffries: The Aluminum Industry, *Aluminum Product and Their Fabrication*, McGraw-Hill Book Company, (1930), 247.
- 32) 幸田成康:時効硬化研究の歩み, 合金の析出, 幸田成康監修, 1972, 丸善, 1.
- 33) 田邊友次郎:各国超ジュラルミンの現況, 住友金属工業・研究報告, 第2巻第10号(1937), 1021-1040.
- 34) 田邊友次郎:現代の工業用軽合金に就て(II), 日本金属学会誌, **1** (1937), 107.
- 35) T.W. Bossert: Development of 24S alloy extensively used in aircraft, *Metal Progress*, Jan. (1937), 42.
- 36) A. von Zeerleder: The Technology of Aluminium and its Light Alloys, Nordemann Publishing Company, translated from the 2nd German edition, (1936), 19.
- 37) 永田公二:わが国アルミニウム産業の明るい未来を拓くために, 軽金属, **60** (2010), 192., 244.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所



軽金属, 「私の一枚」シリーズより 中空だよな? —純アルミニウム中の球状化合物—*

本居 徹也 **

This is Hollow Shell, isn't this? - Spherical Compounds in Pure Aluminum -

Tetsuya Motoi**

熱フェノール溶解法で抽出分離した金属間化合物は、通常の光学顕微鏡やTEM観察では見ることでできない姿を見せてくれる。光学顕微鏡によるマイクロ組織観察において、純アルミニウム中の α -AlFeSi晶出物は「黒い点」として観察されるが、熱フェノール溶解法を用いて抽出分離したそれをSEMで観察すると、Fig. 1に示すように、立体感のある非常にリアルな形態でモニターに出現し、多くの情報をもたらすと共に、ある種の美しさに魅了される。美しさを感じる理由の一つに、表面は多数の結晶で構成されているにもかかわらず、そのシルエットはほぼ「完全な球体」を擁していることである。Fig. 1左下の α -AlFeSiは上部を除いて、ほぼ完全な円弧を描いていることがお分かりいただけるかと思う。球体はエネルギー的に安定な形であるから、

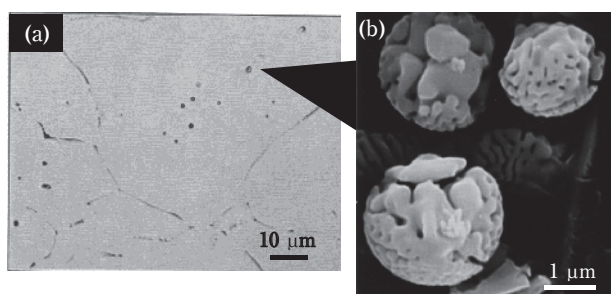


Fig. 1 Optical micrograph of pure aluminum ingot and SEM image of α -AlFeSi compounds extracted by phenol method.

- (a) optical micrograph of α -AlFeSi compounds in pure aluminum ingot.
- (b) SEM image of α -AlFeSi compounds extracted by phenol method.

ここまでは驚くほどではない。しかし、Fig. 2に示したような球体でありながら、中空であることを示唆する籠状の α -AlFeSi晶出物も多く観察され、神秘さは一気に加速した。「球体」かつ「中空構造」、このステキな構造を、マイクロな世界で形成し得るプロセスとは？ただし、これらは熱フェノール溶解法で抽出しているため、内部がフェノールで溶解する物質で充填されていた場合、内部が溶解している可能性がある。そこでこの物質の断面構造を観察してみることにした。現在であれば、表面から α -AlFeSi晶出物にアタリを付け、FIB加工で断面観察サンプルを作製するのであろうが、当時はそんなエレガントな方法がなく、ジェット研磨法とウルトラマイクロトム法でTEM観察用の切片を作製し、断面構造の観察を行った。しかし、ジェット研磨法で作製したサンプルは、対象物全体が脱落してしまうものが多く、絶妙な試料厚さが要求された。マイクロトム切片も、刃の引っかかりによる全体の脱落、

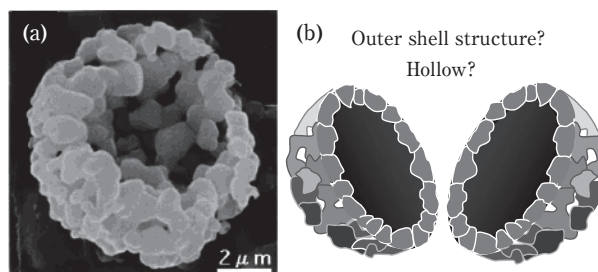


Fig. 2 SEM image of α -AlFeSi compound that is "Basket structure" extracted by phenol method and estimated cut model of α -AlFeSi compound.

* 「軽金属」, (64 (2014), 438) の「私の一枚」シリーズに掲載されたものを改訂
Revision of "My one shot" series of Journal of Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 438.

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第三部
No. 3 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

もしくは大半が消失…と、なかなか思い通りにいかない(ほとんど運)。しかし、「中空構造」であることを信じて、ひたすら試料作製と観察を何十回と繰り返していくと、とうとう「中空構造である球体」を示す納得のいく写真を得ることができた (Fig. 3)。特に Fig. 3 (b) は、母相より1 μmほど左側へ引きずられており、こちらの気持ちに応じてくれたかのような踏ん張りを見せてくれている。「よく耐えてくれた!」と感謝の気持ちがあったことを覚えている。

さて、 α -AlFeSi 晶出物は、「中空構造の球体」であることが分かった。ここまで苦勞して、中空構造の証拠を取りたかったのは、ある仮説を証明するためであった。 α -AlFeSi 晶出物は、鑄造中に発生する水素ガス泡の内壁に、 α -AlFeSi 粒子が不均質核生成するため、ガス泡の球状外形をトレースし、中空構造になるという仮説 (Fig. 4) である。この「気泡説」をまとめた論文¹⁾で、軽金属学会より論文賞を頂いた。突拍子もない説に感じるかもしれないが、自然界においては、そう珍しくない。ミクロな世界では、鑄鉄中の球状黒鉛もガス泡内壁に片状黒鉛が形成することで形成する²⁾。マクロな世界では、溶岩中の空洞内壁から中心部方向へ水晶やアメジストが形成した「Geode, 晶洞」や火山ガス泡内壁に沿ってガスの硫黄が冷却されて固化した「風船硫黄 (北海道ニセコ湯本大湯沼で産出)」³⁾なども α -AlFeSi 晶出物と同じ球状中空構造である。実は他にも色々ありそうだ。同じ自然界の現象を扱っているとき、メカニズムのヒントは、意外と身の回りに転がっているのかもしれない。

美しい形態で私を魅了させた球状 α -AlFeSi, 中空構造であることを訴えてくれた籠状 α -AlFeSi, ジェット研磨, ミクロトームの刃に耐えて、中空構造を証明してくれた α -AlFeSi の断面, これらが軽金属に掲載されたお気に入りの「私の一枚」である。

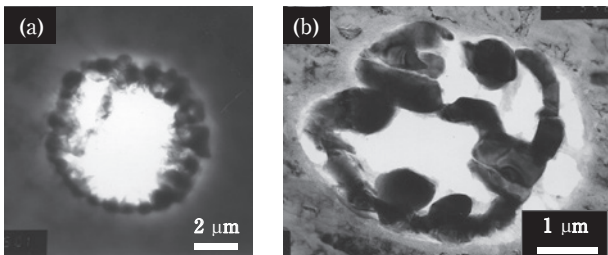


Fig. 3 Cross-section of α -AlFeSi compounds observed by TEM.
(a) Jet polish method, (b) Microtomy

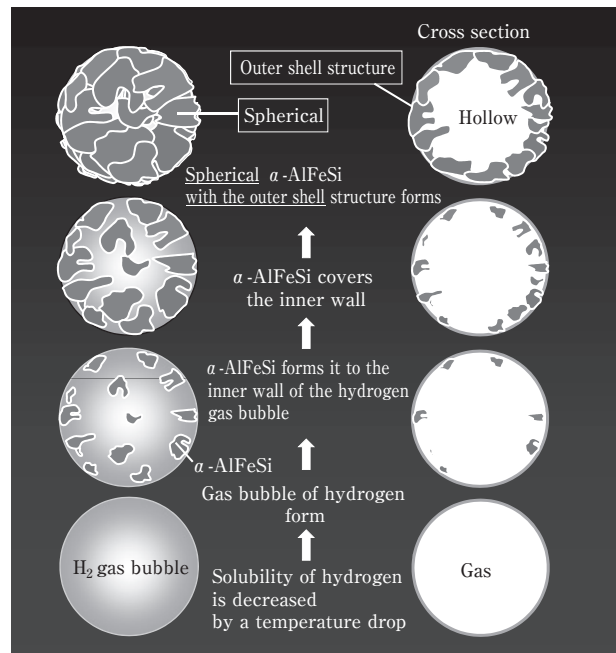


Fig. 4 Schematic model for the formation of α -AlFeSi nodule.

- (1) evolution of hydrogen bubble during solidification.
- (2) nucleation of α -AlFeSi particles on the inner wall of hydrogen bubble.
- (3) bubble is gradually filled from the wall into the center with α -AlFeSi particles.

参考文献

- 1) 本居徹也, 福岡 潔, 吉田英雄: 軽金属, **48** (1998), 624-628.
- 2) 張 博, 福岡 潔, 明智清明, 埜 健三: 球状黒鉛鑄鉄-基礎・理論・応用-, アグネ, **52** (1983), 76-81.
- 3) 松原 聡 監修: 鉱物のことが分かる本, 成美堂出版 (2006), 38-39.



本居 徹也 (Tetsuya Motoi)
(株) UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第三部


 公表資料一覧

2013年10月から2014年9月までに公表した資料

Papers and Proceedings Published from Oct. 2013 to Sep. 2014

■ 論文

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	産業用X線トモグラフィ装置による材料欠陥およびマイクロ組織の3D可視化	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, 半谷禎彦 村上雄一朗	軽金属, 63 (2013), 343-349.
2	Al-Mg-Si系合金の曲げ変形初期の亀裂発生および伝播に及ぼすマイクロポイドの影響	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.
3	アルミニウム薄皮付きプレージングシートを用いたフラックスレスろう付法	大橋裕介, 後藤章仁, 鈴木義和 柳川 裕	軽金属, 64 (2014), 137-141.
4	6N01アルミニウム合金押出材の高温変形挙動に及ぼす溶着部の影響	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.
5	Al-Mg-Si合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響	安藤 誠, 新倉昭男, 鈴木義和 伊藤吾朗	軽金属, 64 (2014), 229-234.
6	Al-Mg-Si系合金の曲げ加工性に及ぼす時効析出物の影響	中西英貴, 浅野峰生, 吉田英雄	軽金属, 64 (2014), 235-240.
7	1200アルミニウム板の延性に及ぼす熱処理条件の影響	浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄	軽金属, 64 (2014), 279-284.
8	硫酸イオン, 亜硫酸イオンを含む塩化物水溶液におけるアルミニウム合金の孔食	大谷良行, 本川幸翁, 兒島洋一	材料と環境, 63 (2014), 394-400.
9	Al合金の粒界腐食感受性に及ぼすSiの影響	大谷良行, 兒島洋一, 原 信義	日本金属学会誌, 78 (2014), 52-59.
10	防錆剤含有循環水における空調機用熱交換器銅管の孔食とその対策	鈴木 忍, 河野浩三	銅と銅合金, 53 (2014), 117-122.
11	Refinement of intermetallic of compounds and aluminum matrix in 3xxx aluminum alloys solidified by an electromagnetic vibration technique	Mingjun Li, T. Tamura N. Omura, Y. Murakami, S. Tada K. Miwa, K. Takahashi	J. ALLOYS COMPOUNDS, 610 (2014), 606-613.
12	Mechanical properties of 7475 aluminum alloy sheets with fine subgrain structure by warm rolling	H.Tanaka, T.Minoda	Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 24 (2014), 2187-2195.

■ 解説

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	成形性評価シミュレーション技術開発部会の活動状況	櫻井健夫, 桑原利彦, 宇都宮裕 西田進一, 上間直幸, 山中晃徳	軽金属, 63 (2013), 429-433.
2	アニメ「風立ちぬ」ともう一つのジュラルミン - 住友の研究報告書から読み解く -	吉田英雄	軽金属, 64 (2014), 111-116.
3	第四回東海支部女性の会	上田 薫	軽金属, 64 (2014), 134.
4	中空だよな? - 工業用純アルミニウム中の球状化合物	本居徹也	軽金属, 64 (2014), 438.
5	国内便り 軽金属学会第125回春期大会参加報告	大谷良行	材料と環境, 63 (2014), 37-39.
6	アルミニウム合金の技術動向	大谷良行, 兒島洋一	材料と環境, 63 (2014), 156-157.
7	研究室訪問 セメダイン株式会社 開発センター	大谷良行	材料と環境, 63 (2014), 323-324.
8	大型構造物へのアルミニウム材料適用と溶接技術	熊谷正樹	溶接技術, 62 (2014), 55-58.
9	溶接・接合をめぐる最近の動向 (I 材料技術 2. アルミニウム合金, その他)	田中晃二	溶接学会, 83 (2014), 45.
10	航空機用アルミニウム合金展伸材の歴史	八太秀周, 吉田英雄	JFA, 45 (2014), 28-33.
11	Al-Mg-Mn Alloy with Excellent High-Strain-Rate Superplastic Formability "ALNOVI-U"	T. Kudo	Euro SPF 2014.
12	電解コンデンサ用アルミニウム箔の表面ならびにピット発生に関する解析	大澤伸夫	電解蓄電器評論, 63 (2013), 61-69.
13	表面改質箔 (ASP箔) の開発	本居徹也	電解蓄電器評論, 65 (2014), 89-97.
14	特集: 自動車の車両・部材の軽量化技術の最新動向『軽量化に貢献するアルミニウム合金の接合技術』	田中晃二	日刊工業新聞, 工業材料, 62-9 (2014), 62-66.

■ 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	掲載要旨集
1	アルミニウム二元系合金の熱間圧縮荷重に及ぼす溶質元素の影響	立山真司, 山本裕介, 浅野峰生, 吉田英雄	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 13-14.
2	2618合金の高温疲労・クリープ特性に及ぼす時効状態の影響	蔵本 遼, 竹田博貴, 日比野 旭	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 15-16.
3	Al-Zn-Mg合金の時効析出に及ぼす焼入れ速度の影響	渡辺威郎, 八太秀周, 吉田英雄	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 33-34.
4	アルミニウム合金のレーザ溶接部における強度と組織	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.
5	純アルミニウムの延性に及ぼす純度および調質の影響	中村拓郎, 浅野峰生, 吉田英雄, 浅野峰生, 嶋田雄介	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 117-118.
6	アルミニウム多結晶の加工硬化挙動に及ぼす結晶方位の影響	山本裕介, 浅野峰生, 伊川慎吾, 吉田英雄	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 121-122.
7	産業用X線トモグラフィ装置によるアルミニウム延伸材料の欠陥およびマイクロ組織の3D可視化	原田俊宏, 久保貴司, 山本裕介	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 161-162.
8	アルミニウム合金の腐食状況に及ぼすTi分布状態の影響	鈴木太一, 小路知浩, 小山高弘	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 213-214.
9	Al合金の添加元素がアルカリ電解液中の電気化学特性に及ぼす影響	藤村涼子, 小山高弘, 田中宏樹	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 215-216.
10	アルミニウム合金と亜鉛との接触および比接触腐食挙動	島田隆登志, 大谷 良行, 本川幸翁, 児島洋一	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 217-218.
11	微量Cl ⁻ とSO ₄ ²⁻ もしくはNO ₃ ⁻ との共存下における3000系合金の腐食挙動	村田拓哉, 大谷 良行, 本川幸翁, 児島洋一	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 219-220.
12	孔食抑制剤の作用に及ぼすpHの影響	大谷 良行, 本川幸翁, 児島洋一	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 221-222.
13	アルミニウム合金の鋳造割れ性に及ぼす固液共存域の機械的性質の影響	坂口信人	軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 233-234.
14	アルミニウム合金の自然電位測定1 -自然電位および孔食電位に与える測定条件の影響-	大谷良行, 岩尾祥平, 小堀一博, 小山高弘, 田尻彰, 長澤大介, 松門克浩, 南和彦, 児島洋一	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 13-14.
15	アルミニウム合金の自然電位測定2 -ラウンドロビンテストによる測定条件の検討-	岩尾祥平, 大谷良行, 小堀一博, 小山高弘, 田尻 彰, 長澤大介, 松門克浩, 南 和彦, 児島洋一	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 15-16.
16	水膜環境下におけるアルミニウム合金の腐食挙動におけるカチオンの影響	島田隆登志, 大谷良行, 小山高弘, 児島洋一	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 17-18.
17	有機化合物含有塩化物水溶液におけるアルミニウムの腐食挙動	大谷良行, 小山高弘, 児島洋一	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 19-20.
18	張出し試験によるアルミニウム合金板の温間成形限界線図の取得	鳥飼 岳	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 37-38.
19	二軸応力試験による6000系アルミニウム合金板の材料モデリングと液圧バルジ成形シミュレーション	森崇裕, 桑原利彦, 川口順平, 浅野峰生, 上間直幸	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 41-42.
20	5005合金の樫の木組織に及ぼす固溶元素の影響	坂口信人, 中村拓郎, 浅野峰生	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 91-92.
21	冷間圧延によって接合したAl/Cuクラッド材の接合メカニズムの解明	藤岡和宏, 浅野峰生, 船戸 寧	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 197-198.
22	Mg添加した自動車熱交換器用材料のろう付加熱後のクリープ挙動	安藤 誠, 鈴木義和, 伊藤吾朗	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 202-203.
23	Al-Fe合金のレーザ溶接部金属組織に及ぼす溶接条件の影響	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.
24	Al-Mg-Si系合金中のクラスタ挙動に及ぼす予備時効とSi量の影響	澤 裕也, 一谷幸司, 日比野 旭	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 233-234.
25	Al-Mg-Si系合金の曲げ加工性に及ぼす時効析出物分布状態の影響	中西英貴, 浅野峰生, 吉田英雄	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 249-250.
26	3004合金の熱間加工後の再結晶挙動	玉田裕子, 浅野峰生, 吉田英雄	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 263-264.
27	CO ₂ ヒートポンプ給湯器用熱交換器の性能予測シミュレーション	法福 守, 武藤伸之, 諸井 努	2014年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集, (2014), B145.
28	扁平管の伝熱性能へ及ぼす圧縮機油の影響	深田紗代, 法福 守, 片平史郎	2014年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集, (2014), C123.

No.	題 目	発表者	掲載要旨集
29	オールアルミ熱交の伝熱性能に及ぼす腐食の影響	藤村涼子, 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), C124.
30	空調用オールアルミ熱交換器の高性能化	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.
31	切起しフィン形状の冷却性能に及ぼす影響	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), C332.
32	V字型フィンを用いた冷却器の冷却性能に関する研究	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.
33	熱交換器用フィン材における親水性に及ぼす影響	世古佳也, 上田 薫, 佐藤隆宏	2014年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集, (2014), C341.
34	空調用熱交換器の霧吹き現象に及ぼすフィン表面処理の影響	笹崎幹根, 上田 薫, 佐藤隆宏 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), C344.
35	多孔質Al集電体を用いた電極の充放電特性に与える導電材割合の影響	田中祐一, 寺内悠, 八重樫起郭 本川幸翁, 兒島洋一	電気化学会第81回大会講演概要, (2014), 253.
36	カーボンコート箔によるカレンダー寿命の改善	八重樫起郭, 本川幸翁, 加藤 治 倉田正裕, 兒島洋一, 井上光哉	電気化学会第81回大会講演概要, (2014), 347.
37	多孔質アルミニウム集電体を用いた正極のリチウム二次電池への応用	久保田昌明, 根本美優, 田中祐一 阿部英俊, 金村聖志	電気化学秋季大会講演概要, (2014), 253.
38	カーボンコート箔がサイクル寿命に及ぼす影響	八重樫起郭, 本川幸翁, 兒島洋一 井上光哉	電気化学秋季大会講演概要, (2014), 256.
39	Effect of Micro-voids on Crack Initiation and Propagation in Bending Deformation of Al-Mg-Si Alloy Sheet	Y. Yamamoto, M. Asano H. Yoshida, M. Kobayashi H. Toda	Materials Science Forum Vols.794-796, (2014), 325-330.
40	Effect of Heat Treatment Conditions on the Elongation of AA1200 Alloy Sheets	M. Asano, T. Nakamura H. Yoshida	Materials Science Forum Vols.794-796, (2014), 425-430.
41	Effect of Aging Precipitates on the Bendability of an Al-Mg-Si Alloy	H. Nakanishi, M. Asano H. Yoshida	Materials Science Forum Vols.794-796, (2014), 572-577.
42	Aging process during creep deformation in an Al-Mg-Si alloy affected by pre-aging condition	M. Ando, Y. Suzuki, A. Niikura and G. Itoh	14 th International Conference on Aluminum Alloys: ICAA14, (2014), 261-266.
43	Direct joining of Aluminum Alloy and plastic sheets by friction lap Processing	T. Okada, S. Uchida, K. Nakata	14 th International Conference on Aluminium Alloys: ICAA14, (2014), 395-400.
44	Effect of Texture on 0° /180° Earing in Deep Drawing of Aluminum Alloy Sheets	H. Tanaka, S. Ikawa	14 th International Conference on Aluminium Alloys: ICAA14, (2014).
45	空調器用熱交換器に発生する腐食とその対策	鈴木 忍, 河野浩三	日本銅学会第53回講演大会講演概要集, (2013), 33-34.
46	C1862の化合物析出挙動の変化	永井健史, 玉川博一, 讃岐則義	日本銅学会第53回講演大会講演概要集, (2013), 61-62.
47	アルミニウムの熱間圧延性に及ぼすエステルの影響	上田薫, 戸谷友貴, 初野圭一郎 渡邊貴道, 細見和弘	トライボロジー会議2013秋, (2013), E10.
48	アルミニウム摩擦新生面に吸着した油性剤分子のTOF-SIMS分析	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, (2013), E11.
49	Corrosion behavior of AA3103 alloy in dilute Cl ⁻ solution containing SO ₄ ²⁻ and/or NO ₃ ⁻	T. Murata, Y. Oya, T. Koyama Y. Kojima	2 nd International Symposium on AST2014 Meeting Abstract, (2014), 45.
50	Effect of Cations Behavior of Aluminum Alloy in Atmospheric Environment	T. Shimada, Y. Oya, T. Koyama Y. Kojima	2 nd International Symposium on AST2014 Meeting Abstract, (2014), 47.
51	Al4%Si合金溶湯への超音波振動の付加による結晶粒微細化のメカニズムの検討	竹原剛史, 松田和樹, 久保貴司 宮野 学, 吉田 誠	日本鑄造工学会第163回全国講演大会講演概要, (2013), 118.
52	電磁振動力を用いたAl-7mass%Si合金, Al-1.5%Mn合金の連続鑄造技術開発	田村卓也, 李 明軍, 高橋功一	日本鑄造工学会第164回全国講演大会講演概要, (2014), 26.
53	摩擦重ね接合によるアルミニウム合金とプラスチックとの異材接合継ぎ手におよぼす合金添加元素の影響	田中宏宣, 斧田俊樹, 岡田俊哉 永塚公彬, 中田一博	溶接学会全国大会講演概要 第95集 平成26年度秋季全国大会, (2014), 32-33.
54	リチウムイオン電池集電体用アルミニウム箔の表面改質による電池特性の向上	本居徹也, 田中宏樹	第54回電池討論会, (2013), 959.
55	二軸応力試験による6000系アルミニウム合金板の変形挙動と液圧バルジ成形シミュレーション	森崇裕, 桑原利彦, 川口順平 浅野峰生, 上間直幸	平成26年度塑性加工春季講演会講演論文集, (2014).
56	高い2次成形性を有するスマートシートに関する研究	橋本一真	2014ATC
57	Stress-Strain Curves of Pure Aluminum and Al-4.5mass%Cu Alloy in Semi-Solid State	N. Sakaguchi	Light Metals 2014, (2014), 315-318.

No.	題 目	発表者	掲載要旨集
58	Characterization and application examples to various forming on aluminum alloy sheets	N.Uema, M.Asano	Proceedings of the 9 th International Conference and Workshop on Numerical Simulation of 3D Sheet Metal Forming Processes, (2014).
59	Mechanical properties of 7475 aluminum alloy sheets with fine subgrain structure by warm rolling	H. Tanaka, T. Minoda	Asian Conference on Aluminum Alloys, (2013).
60	線形時変系における特定のパラメータの動的推定法と実システムへの応用	前野良太, 岡村義英	日本機械学会, 第56回自動制御連合講演会, (2013).

■ 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	7000系アルミニウム合金の固液共存域での機械的性質	坂口信人	軽金属学会, 東海支部若手研究者ポスター講演会, (2013).
2	硫酸イオン環境におけるアルミニウム合金の犠牲陽極作用に関する検討	小路知浩, 藤村涼子, 小山高弘	軽金属学会, 東海支部若手研究者ポスター講演会, (2013).
3	アルミニウム中水素ガス分析方法の検討	前 早織, 米光 誠	軽金属学会, 東海支部若手研究者ポスター講演会, (2013).
4	アルミニウム二元合金の熱間圧縮荷重に及ぼす溶質元素の影響	立山真司, 山本裕介, 浅野峰生 吉田英雄	軽金属学会, 東海支部若手研究者ポスター講演会, (2013).
5	株式会社UACJ企業紹介	玉田裕子	軽金属学会, 東海支部若手研究者ポスター講演会, (2013).
6	アルミニウムの薄板成形	野口 修	軽金属学会, 軽金属基礎技術講座, (2014), 40-48.
7	アルミニウムの溶解・溶湯処理と連続鋳造	常川雅功	軽金属学会, 軽金属基礎技術講座, (2014), 12-25.
8	四つのツェッペリン博物館とアルミのピアノ	吉田英雄	軽金属学会, ホームページ, エッセイ, (2014).
9	ドイツ研究滞在記	岩村信吾	軽金属学会, 第26回若手の会, (2014).
10	アルミニウムの溶解・溶湯処理・DC 鋳造	石川宣仁	富山大学, 特別出張講座, (2013).
11	製造技術/熱処理	日比野 淳	富山大学, 特別出張講座, (2013).
12	自動車用アルミニウム合金の成形、接合、表面処理	戸次洋一郎	富山大学, 特別出張講座, (2013).
13	車両, 航空機, 建築・建材・土木, PS版	日比野 淳	富山大学, 特別出張講座, (2013).
14	樹脂密着性向上技術/耐環境性向上技術	兒島洋一	富山大学, 特別出張講座, (2013).
15	アルミニウム合金板の諸特性とその成形事例	浅野峰生	日本塑性加工学会, 第135回塑性加工工学講座, (2014).
16	最新のアルミニウム合金と加工事例	上間直幸, 浅野峰生	日本塑性加工学会, 第202回塑性加工技術セミナー講演資料集, (2014).
17	アルミニウムの熱間圧延におけるロールコーティングの生成挙動	上田 薫	日本塑性加工学会, 圧延工学分科会 第115回研究会, (2013).
18	アルミ板圧延におけるラミネーション発生機構	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).
19	アルミ熱延におけるロール冷却の評価実験	石川宣仁	日本塑性加工学会, 圧延工学分科会 第115回研究会, (2013).
20	アルミニウム板製造時におけるトライボロジー	上田 薫	日本トライボロジー学会, 東海トライボロジー研究会, (2014).
21	アルミニウム板におけるトライボロジー	上田 薫	日本トライボロジー学会, トライボケミストリー研究会, (2014).
22	アルミニウム製造業におけるトライボロジー	上田 薫	日本トライボロジー学会, Ladies Tribology Seminar, (2014).
23	アルミニウムの溶接技術	福田敏彦	公益社団法人大阪府工業協会, 金属材料基礎講座, (2013).
24	アルミニウムの表面処理技術	竹田委千央	公益社団法人大阪府工業協会, 金属材料基礎講座, (2013).
25	自動車用アルミニウム材料の表面処理	小山高弘	日本アルミニウム協会, 自動車のアルミ化技術講習, (2013).

No.	題 目	講演者・著者	講演会・他
26	連続鋳造法と組織、鋳造欠陥、異常組織など	成島孝宏	日本アルミニウム協会、アルミニウム産業中核人材育成講座。
27	集電体用アルミニウム箔の表面改質による電池特性の向上	本居徹也	表面技術協会、第30回ARS弘前コンファレンス、(2013)、32-39.
28	リチウムイオン電池の特性向上に寄与するアルミニウム集電体	本川幸翁	表面技術協会、第31回ARS足柄コンファレンス、(2014)、10-21.
29	非鉄金属材料(アルミニウムおよびアルミニウム合金)	岩村信吾	名古屋産業振興公社、平成26年度中小企業技術者研修、(2014).
30	非鉄金属材料(銅・銅合金)	玉川博一	名古屋産業振興公社、平成26年度中小企業技術者研修、(2014).
31	輸送機器アルミニウム合金開発の歴史	吉田英雄、八太秀周	産業技術総合研究所、第5回産総研マグネシウムシンポジウム(2013).
32	自動車用アルミニウム合金の成形、接合、表面処理	戸次洋一郎	名古屋大学特別講座、材料工学持論、(2014).
33	アルミニウム合金の鋳造割れ性に及ぼす固液共存域の機械的性質の影響	坂口信人	鋳造工学会、東海支部第111回非鉄鋳物研究部会、(2014).
34	金属材料の高耐食技術の実例～非鉄材料～	大谷良行	腐食防食学会、第41回コロージョンセミナー、(2014)、59-71.
35	AA1200アルミニウム合金の延性に及ぼす熱処理条件の影響	浅野峰生	九州大学、ナノテクノロジー研究支援拠点設立記念講演会、(2014).
36	非鉄金属材料の最前線～アルミニウム合金の特徴と用途例～	浅野峰生	日立製作所、第8回機械・材料技術者のための金属材料の基礎、(2014).
37	Al-Mg-Si系合金の曲げ加工性に及ぼす時効析出物の影響／Al-Mn-Cu系合金の粒界腐食	中西英貴、京 良彦	東京工業大学、第13回アルミニウム合金研究会、(2014).
38	軟X線XAFSを用いたAl-Mg-Si系合金中に形成されるナノクラスターの局所構造解析	山本裕介、足立大樹	(財)高輝度光科学研究センター、Spring-8利用成果集、(2013).
39	電池集電体用アルミニウム硬質箔の開発と応用	本居徹也	技術情報協会、リチウムイオン電池の『集電体用金属箔』における電極との密着性向上、内部抵抗低減、その評価解析、(2014).
40	等方的な高剛性シェル構造の開発	高橋昌也	非線形CAE協会、第5回材料モデリング分科会、(2013).
41	給湯銅管の腐食対策について(脱気による水質改善について)	河野浩三	空気調和・衛生工学会、平成26年度北信越支部 2013年度石川建築設備研究会技術講習会、(2014).
42	オールアルミニウム熱交換器の開発	水田貴彦	日本冷凍空調学会、中部地区交流会、(2014).
43	自動車の軽量化に貢献するアルミニウムとその加工技術	田中晃二	名古屋国際見本市委員会、第3回次世代ものづくり基盤技術産業展、(2013).
44	自動車用アルミニウム材料と将来技術	上野誠三	ひろしま産業振興機構、H26年度カーテクノロジー革新研究会 第1回講演会、(2014).
45	アルミニウム加工の解析事例紹介	鳥飼 岳	名古屋市工業研究所
46	薄皮付きプレージングシートを用いたフラックスレスろう付方法	柳川 裕	軽金属溶接協会、低温接合委員会 第186回.

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

板事業



缶材・クロージャー材



自動車用材料



航空・宇宙機材



LNGタンク材

世界最大級の生産能力を活かして 高品質な板製品を供給

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

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

押出事業



自動車熱交換器材・配管材



二輪車フレーム材

業界をリードする総合的な技術力を活かして 幅広い分野のニーズに対応

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

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

箔事業



リチウムイオン電池集電体用箔



医薬品・化学品用箔

リチウムイオン電池など電池分野をはじめ 先端ニーズに応える製品開発に注力

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

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

鍛造事業



ターボチャージャ用
コンプレッサホイール



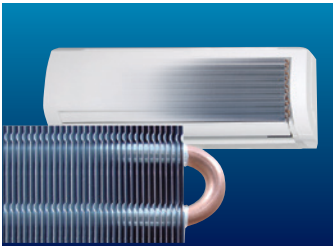
15,000 t大型鍛造プレス機

高度な技術力と生産体制を活かして
高い競争力を持った製品を実現

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

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

銅管事業



エアコン用内面溝付銅管



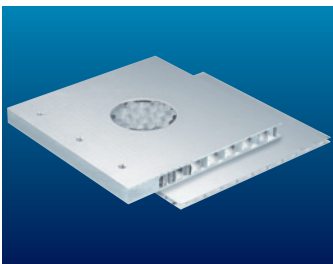
復水器用銅合金管
(コンデンサチューブ)

銅の優れた素材特性を活かして
幅広いニーズに応える銅管を提供

1世紀以上にわたる技術とノウハウの蓄積を活かして、高品質な銅管・銅合金管・チタン管および応用製品を、さまざまな形にしてお届けしています。熱伝導性や耐食性、加工性、抗菌性といった素材特性を活かして、エアコンなどの冷暖房設備向けをはじめ、給水・給湯配管、自動車や医療機器の配管、さらには電子機器冷却用のヒートパイプまで、多様な産業分野のニーズに応える製品を供給しています。

- エアコン用内面溝付銅管
- 給湯器用銅管
- 建築・冷媒用配管
- 各種熱交換器
- 復水器用銅合金管(コンデンサチューブ)
- 復水器用チタン管

加工品事業



ハニカムパネル



パラボラアンテナ

多彩な設備と技術を活かして
あらゆる加工ニーズに対応

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

- 構造製品
- 溶接加工製品
- 放熱・冷却製品
- 機能材製品

技術開発研究所

アルミニウムの豊富な知見を融合し、
新たなイノベーションの創出を目指します

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



名古屋センター



深谷センター

拠点一覧

本社	東京都千代田区大手町1丁目7番2号	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	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号	関西支社	大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 中之島三井ビルディング
福井製造所	福井県坂井市三国町黒目21-1番地	九州支社	福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目2番1号 福岡センタービル
深谷製造所	埼玉県深谷市上野台1351番地	北海道支店	北海道札幌市中央区北三条西3丁目1番25号 NREG北三条ビル
日光製造所	栃木県日光市清滝桜ヶ丘町1番地	静岡支店	静岡県静岡市葵区御幸町5番地9 静岡フコク生命ビル
技術開発研究所			
名古屋センター	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		
深谷センター	埼玉県深谷市上野台1351番地		

国内グループ会社

板事業	株式会社UACJカラーアルミ 株式会社UACJ深谷サービス 株式会社UACJ名古屋アルパック 株式会社三泉	加工品事業	株式会社UACJ金属加工 株式会社ナルコ岩井 株式会社ニッケイ加工 株式会社ナルコ郡山 株式会社ナルコ恵那 株式会社ニチアサービス 株式会社住軽日軽エンジニアリング
押出事業	株式会社UACJ押出加工 株式会社UACJ押出加工小山 株式会社UACJ押出加工名古屋 株式会社UACJ押出加工群馬 株式会社UACJ押出加工滋賀 軽金属押出開発株式会社 日本クーラー株式会社	その他	株式会社UACJトレーディング 泉メタル株式会社 株式会社メタルカット 鎌倉産業株式会社 ナクス株式会社 株式会社SKコーポレーション 株式会社ACE21 株式会社UACJ物流 株式会社UACJシステム 株式会社UACJグリーンネット
箔事業	株式会社UACJ製箔 株式会社日金 株式会社UACJ製箔産業 株式会社UACJ製箔サービス		
鋳鍛事業	株式会社UACJ鋳鍛 東日本鍛造株式会社		
銅管事業	株式会社UACJ銅管 株式会社UACJ銅管販売 東洋フイツテング株式会社 株式会社UACJ銅管パッケージ		

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 Holding Inc. (米国) Bridgnorth Aluminium Ltd. (英国) 乳源東陽光精箔有限公司 (中国) AFSEL S. A. (ギリシャ) UPIA Co., Ltd. (韓国)	加工品事業	Nalco (Thailand) Co., Ltd. (タイ) Iwai Metal (America) Co., Ltd. (米国) Iwai Metal Mexico S.A. de C.V. (メキシコ) Iwai Metal Central Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) P. T. Yan Jin Indonesia (インドネシア) 日鋁全綜(無錫)鋁材加工有限公司 (中国) Penn TecQ Inc. (米国)
押出事業	日鋁全綜(天津)精密鋁業有限公司 (中国) PT. Furukawa Indal Aluminum (インドネシア) UACJ Extrusion (Thailand) Co., Ltd. (タイ) UACJ Extrusion Czech s. r. o. (チェコ)	その他	UACJ MH (Thailand) Co., Ltd. (タイ) 日鋁全綜(上海)鋁材销售有限公司 (中国) 日鋁全綜(上海)商務諮詢有限公司 (中国) UACJ Trading (Thailand) Co., Ltd. (タイ) 優艾希杰商(上海)貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商(昆山)金属制品有限公司 (中国) 優艾希杰商(香港)貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商(大連保税区)貿易有限公司 (中国) UACJ Trading Czech s. r. o. (チェコ) UACJ Trading (America) Co., Ltd. (米国) SK Corporation America (米国) UACJ Australia Pty. Ltd. (豪州) Boyne Smelters Ltd. (豪州) 太原金威マグネ業有限公司 (中国) 卡吉精密技術(大連)有限公司 (中国)
箔事業	UACJ Foil Malaysia Sdn. Bhd. (マレーシア)		
鋳鍛事業	UACJ Foundry & Forging (Vietnam) Co., Ltd. (ベトナム)		
銅管事業	UACJ Copper Tube (Malaysia) Sdn. Bhd. (マレーシア) 日鋁全綜(広州)銅管有限公司 (中国)		

編集後記

『UACJ Technical Reports』創刊号をお届けします。

巻頭にあるように2013年10月1日、古河スカイ株式会社と住友軽金属工業株式会社が合併し、株式会社UACJが誕生しました。本誌は、これまでご愛読いただいた『Furukawa-Sky Review』と『住友軽金属技報』を融合し、新たに『UACJ Technical Reports』として創刊しました。今後、アルミニウムおよびアルミニウム合金、銅および銅合金の技術開発に関する情報誌・学術誌の“Number One”を目指し、UACJグループの最新技術開発情報を掲載してまいります。

「論文」では既に学術誌に掲載された論文をそのままの転載するのではなく、投稿規程等のためオリジナル論文には掲載できなかったデータや考察などを加筆すること、また、「技術展望・技術解説」でも頁数制限をあえて設けず、内容を充実させてわかりやすく記述することを方針としました。「製品・技術紹介」では、軽金属学会第49回小山田記念賞を受賞した「二輪車フロントフォーク用高強度アルミ合金管」に関する紹介をはじめ、これまでの『Furukawa-Sky Review』または『住友軽金属技報』に掲載しました製品についても、あらためてUACJの製品として紹介しました。「TOPICS」ではUACJの技術展望を総括し、「Technical Column」では、各著者が研究開発の魅力を具体的事象に触れて自由に語っております。

また、UACJのウェブサイト(<http://www.uacj.co.jp>)が、このほど日興アイ・アール株式会社様が発表した「2014年度全上場企業ホームページ充実度ランキング調査」において、3,586社中総合ランキング18位、業種別ランキング1位を獲得し、最優秀サイトの1社に選ばれました。こちらのサイトより『UACJ Technical Reports』の掲載記事が閲覧/ダウンロードできますので、是非ご活用ください。

『UACJ Technical Reports』を皆様にご愛読いただけるように、編集委員一同、魅力的な誌面づくりを心掛けてまいります。内容についてのご質問、ご意見、ご要望などがございましたら、ご遠慮なくお問い合わせください(tech-repo@ml.uacj.co.jp)。大方のご批判を仰ぎつつ、創刊号の編集を終える次第です。

編集委員

UACJ Technical Reports, Vol.1, No.1 (2014)

(2015年3月 発行)

禁無断転載

発行所	株式会社UACJ	Publisher	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	Headquarters	Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021
TEL : (03) 6202-2600 (代表) FAX : (03) 6202-2021		Nagoya Center	Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670, Japan TEL: +81-52-651-2100 FAX: +81-52-651-8117
名古屋センター	〒455-8670 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号	Fukaya Center	Uwanodai 1351, Fukaya-shi, Saitama 366-8511, Japan TEL: +81-48-572-1318 FAX: +81-48-573-4418
TEL : 052-654-1111 FAX : 052-654-0498		E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp	
深谷センター	〒366-8511 埼玉県深谷市上野台1351番地	Editorial Board	Kazuhiisa Shibue Research & Development Division, UACJ Corporation Editor in Chief: Kazuhiisa Shibue Technical Editor: Toshiki Muramatsu, Yoichiro Betsuki, Katsumi Koyama, Yoshio Watanabe, Yoshihide Okamura, Yasuhiro Hosomi, Masashi Ichikawa, Atsushi Hibino
TEL : 048-572-2100 FAX : 048-573-8117		Production Supervisor	Editorial Coordinator: Yoichi Kojima Public and Investor Relations Department, UACJ Corporation Ryu Sawachi, Tatsuhiro Ehara
E-mail : tech-repo@ml.uacj.co.jp		Production	Furukawa Research, Inc.
発行人	渋江 和久	Printing	Shoeshisa Printing Corporation
編集	株式会社UACJ 技術開発研究所		
編集委員	委員長：渋江 和久 村松 俊樹 戸次 洋一郎 小山 克己 渡辺 良夫 岡村 義英 細見 和弘 市川 政司 日比野 淳 幹事：兒島 洋一		
製作監修	株式会社UACJ 広報IR部 澤地 隆 江原 達広		
製作	古河テクノリサーチ株式会社		
印刷所	株式会社昭栄社印刷所		

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

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

