

UACJ Technical Reports

Vol. **2**
2015 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.2 No.1 (2015)

UACJ Technical Reports

Vol.2 No.1 (2015)

目次

巻頭言			
技術開発研究所からのご挨拶	渋江和久		
論文			
硫酸イオンおよび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	大本谷良行 兒川幸翁 島洋一		2
空調機用熱交換器銅管に発生する孔食とその対策	鈴木木野忍 河野浩三 細谷清 高田康治 広瀬昇		10
技術展望・技術解説			
銅の腐食のおはなし	京大良彦 小山谷良 兒山高 島洋一		15
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		21
実用的なCAEの活用方法	鳥飼岳		28
Products			
空調用オールアルミ熱交換器	二宮淳司		35
難着霜性塗装フィン	笹崎幹根		38
TOPICS			
第18回軽金属学会賞 超々ジュラルミン開発の伝統を受け継いで - 超塑性材料の研究開発から学んだこと -	吉田英雄		41
Technical Column			
「見えない」と「無い」の狭間で - ファセット溶解を伴う交流エッチピットの断面観察を通して -	大澤伸夫		58
公表資料一覧			
2014年1月から2014年12月までに公表した資料			60

UACJ Technical Reports

Vol.2 No.1 (2015)

Contents

Foreword		
Greeting from the Research & Development Division of UACJ	Kazuhiisa Shibue	
Papers		
Pitting Corrosion of Aluminum Alloy in Chloride Solution Containing Sulfate Ion and Sulfite Ion	Yoshiyuki Oya Yukio Honkawa Yoichi Kojima	2
Pitting Corrosion and its Prevention of Copper Heat Exchanger Tubes for Air Conditioning Unit	Shinobu Suzuki Kozo Kawano Kiyoshi Hosoya Koji Takada Noboru Hirose	10
Reviews		
The Fundamentals of Corrosion of Copper	Yoshihiko Kyo Yoshiyuki Oya Takahiro Koyama Yoichi Kojima	15
Analysis on Surface Structure and Pit Occurrence of Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors	Nobuo Osawa	21
Practical Utilizing Method of CAE	Gaku Torikai	28
Products		
All Aluminum Heat Exchanger for Air Conditioner	Junji Ninomiya	35
Frost-Formation-Suppressed Coating Fin	Mikine Sasazaki	38
TOPICS		
18 th Japan Institute of Light Metals Medal Inheriting the Spirit Cultivated in the Development of Extra Super Duralmin: My Study about Microstructural Control in a Superplastic ESD Aluminum Alloy	Hideo Yoshida	41
Technical Column		
At the Boundary of “Unvisible” and “Nonexistence” - Cross-sectional Observations of Pits Accompanied by Facet Dissolutions Produced by AC Etching -	Nobuo Ogawa	58
Published Papers		
Papers and Proceedings Published from Jan. 2014 to Dec. 2014		60

技術開発研究所からのご挨拶



技術開発研究所長
取締役兼常務執行役員
渋江 和久

「UACJ Technical Reports Vol. 2 No. 1」発刊にあたり、一言ご挨拶申し上げます。

2013年10月1日に古河スカイ株式会社と住友軽金属工業株式会社とが経営統合し、株式会社UACJが誕生し、2015年4月から中期経営計画「Global Step 1」がスタートしました。本中期経営計画では、重点方針として、以下の3点を策定し邁進しております。

- 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

経営統合後3年目を迎え、旧両会社の技術融合を図り、両社の伝統的な技術開発のDNAを継承しつつ、UACJとしての新しいDNAとして一層進化させてきており、その開発成果は、例えば、「アルミニウム製軽量バンパーアセンブリー」*として実用しており、今後さらに進展させていきます。

さて、UACJグループの研究開発は、技術開発研究所を核として推進しております。技術開発研究所は、本拠を名古屋地区（名古屋製造所内）におき、深谷地区（深谷製造所内）と福井地区（福井製造所内）に分駐しております。これは、顧客へのアクセス、生産現場との連携と研究体制の一元・集中化の最適解としたものです。この研究体制のもと、新製品・新技術の開発と基盤技術の深化を進めております。

市場のグローバル化とともに、そこに投入される製品に適用される材料は、鉄鋼やアルミニウムなどの金属材料はもとより、樹脂材料、セラミックスやCFRPなどの複合材料など多岐にわたり、その中で、アルミニウム材料は存在感を示し続けねばなりません。従来の競合他社との熾烈な競争とともに、素材間の競争に勝たなければなりません。材質予測、Industries 4.0などものづくりに変革が進められてきており、これら先端技術は近い将来、我々のものづくりの現場にその一端をのぞかせるでしょう。しかしながら、これらの開発を推進するにも、開発を担う人材の育成が最重要であることには変わりはありません。当社では、伝統的で地道な材料開発による足腰の強化と、顧客や生産現場の要望に俊敏かつ能動的に行動する人材を育成していきます。本誌では、この人材育成の証とともに、UACJグループの最新技術情報をご提供して参りますので、皆様にはより一層のご指導とご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

*UACJプレスリリース 2015年6月24日

➡ <http://www.uacj.co.jp/release/20150624.htm>

Greeting from the Research & Development Division of UACJ

General Manager, Research and Development Division
Director, Member of the Board
Managing Executive Officer
Kazuhisa Shibue

Upon publication of “UACJ Technical Reports Vol.2 No.1”, I would like to draw your attention to the following.

On October 1st, 2013, Furukawa-Sky Aluminum Corporation and Sumitomo Light Metal Industries Co., Ltd. have merged and UACJ Corporation was born, and started Mid-term management plan “Global Step 1” in April 2015. In the Mid-term plan, three priority policies were formulated and we have been vigorously pushing forward.

- ① Expand the growing products such as transportation sector focused on automotive and energy sector, also strengthen the business in growing regions with a focus on Asia.
- ② Construct the optimal production system in each business and promote technology mergers.
- ③ Strengthen the advanced basic research and the new technology, and develop new products by taking advantage of the fruitful accumulated technology.

Greeting the third year from the merger, while merging technologies and inheriting the DNA of the traditional technology development of the former two companies, we have evolved it as a new DNA of UACJ. The development outcomes are put into practical use as, for example, an “aluminum lightweight bumper assembly” * and further development will be continued.

Here, the Research & Development Division has been worked as a core of R&D promotion of UACJ group. The Technical Development Laboratory is based in Nagoya region (in Nagoya Works) and separately stationed in Fukaya region (in Fukaya Works) and Fukui region (in Fukui Works). This is based on the optimal solution of access to customers, cooperation with manufacturing sites and centrally-centralization of R&D system. Based on this R&D system, we have been developing new products and new technologies, also promoting the deepening of fundamental technologies.

Along with the globalization of the market, wide variety of materials, including metallic material such as steel and aluminum as well as resin materials and composite materials like ceramics and CFRP, are applied to the products to be introduced in the market. Among them, the aluminum material must continuously show the presence. We must win not only in fierce competition among traditional competitors but also in the competition of the materials. Innovation in the manufacturing, such as “Computational Materials Engineering” and “Industrie 4.0”, has been promoted and these advanced technology will offer a glimpse a part in our manufacturing site. However, there is no change that the cultivation of the human resource responsible for these development is the most important to promote these development. We will build a robust structure based on the traditional and steady material development; also we will continue to cultivate the human resource that acts quickly and actively to the need of customers and production sites. In this report, along with the proof of the human resource cultivation, the latest technical information of UACJ group is shown. We wish to receive your further advice and guidance.

*UACJ Press Release June 24, 2015

➡ <http://www.uacj.co.jp/release/20150624.htm>

硫酸イオンおよび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**, 児島 洋一**

Pitting Corrosion of Aluminum Alloy in Chloride Solution Containing Sulfate Ion and Sulfite Ion*

Yoshiyuki Oya**, Yukio Honkawa**, Yoichi Kojima**

The effects of the sulfate ion and the sulfite ion on the pitting corrosion for the Al alloy in the chloride solution were investigated by the potentiodynamic polarization measurements. If the concentrations of the sulfate ion and the sulfite ion were equal to each other, the oxygen diffusion-limited current density in the sulfate ion solution was higher than that in the sulfite ion solution and the hydrogen ion diffusion-limited current density in the sulfite ion solution was higher than that in the sulfate ion solution. The pitting potential became more noble with an increase in the sulfate ion and the sulfite ion concentration. The open circuit potential was independent of the sulfate ion concentration and increased with the sulfite ion concentration. These results indicated that the difference between the pitting and the open circuit potential became larger with the sulfate ion concentration and smaller with the sulfite ion concentration. Upon the above results, it was concluded that the sulfate acted as an inhibitor and the sulfite acted as an accelerator.

Keywords: aluminum alloy, pitting corrosion, sulfate ion, sulfite ion, inhibitor, accelerator

1. 緒 言

アルミニウム (Al) 合金に関して、一般的な使用環境で問題となる腐食形態は孔食である。塩化物イオン (Cl^-) 等によって誘起される孔食は、 Cl^- 以外の共存アニオンによって抑制される場合が多い^{1)~4)}。H. Boehniらは中性 Cl^- 環境における孔食電位に及ぼす共存アニオンの影響について調査し、孔食抑制作用が $\text{SO}_4^{2-} < \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{CrO}_4^- < \text{NO}_3^-$ の順であることを報告している¹⁾。海塩粒子や化石燃料の燃焼ガスなどには硫黄 (S) 化合物が含まれる。大気中を漂い大気汚染物質ともなる S 化合物は、水に溶解すると硫酸 (H_2SO_4) もしくは亜硫酸 (H_2SO_3) を生じ、酸性雨の原因となり、建材や構造部材として使用されるアルミニウム合金の耐食性に影響を与えることが懸念される。S 化合物の化学量論組成は様々で、S 元素の価数も、-2, 0, +4, +6 等

のマイナスからプラスまで種々の値を示す。こうした S 化合物の電気化学反応の標準電極電位 (E^0) は、-1.13 ~ +1.96 V (SHE)⁵⁾ の広い範囲に渡る。一方、3.5% NaCl 水溶液における 1050 (99.5 mass% Al (以下%と記載)) の孔食電位 (E_{PIT}) は、-0.491 V (SHE)⁶⁾ との報告がある。 Cl^- と S 化合物とが共存する環境においては、Al の E_{PIT} より E^0 の貴な S 化合物の還元反応は Al の孔食を促進するカソード反応となりうる。本報では、+6 価の S 化合物である硫酸イオン (SO_4^{2-}) および +4 価の S 化合物である亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) がアルミニウム合金の孔食に与える影響について調査する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、3003 を用いた。この供試材は、溶解、

* 本稿の主要部分は、Zairyo-to-Kankyo 63 (2014), 394-400. に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Zairyo-to-Kankyo 63 (2014), 394-400.

** (株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部

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

金型鋳造, 873 K × 10.8 ks の均質化処理, 面削, 793 K 加熱, 3.5 mm までの熱間圧延, さらに冷間圧延を順次行い 0.5 mm の板とし, 673 K × 7.2 ks の最終焼鈍を行い作製した。化学組成の分析値は, 0.4%Si, 0.4%Fe, 0.15%Cu および 1.1%Mn である。

2.2 自然浸漬試験

浸漬試験用試片として, 供試材から 40 mm × 40 mm の試片を切り出した。端面は SiC 紙で # 1500 まで湿式研磨し, 前処理として 333 K · 5 % 水酸化ナトリウム (NaOH) 中 30 s 浸漬, 脱イオン水洗浄, 室温 · 30% 硝酸 (HNO₃) 中 60 s 浸漬, 脱イオン水洗浄を順次行い, 乾燥させ試験に供した。試験液は, 特級試薬の塩酸 (HCl), H₂SO₄ もしくは, H₂SO₃ を用いて, **Table 1** に示す組成の溶液を調製し, 特級試薬の NaOH を用いて pH 3 にした。溶液量は 100 mL とした。本論文中において, 溶液の Cl⁻ 濃度を C_{Cl⁻}, 未解離 H₂SO₄ 濃度を C_{H₂SO₄}, 一段解離硫酸水素イオン (HSO₄⁻) 濃度を C_{HSO₄⁻}, および二段解離硫酸イオン (SO₄²⁻) 濃度を C_{SO₄²⁻} とし, +6 価の S 化合物の合計濃度を C^{total}_{S(VI)} (C^{total}_{S(VI)} = C_{H₂SO₄} + C_{HSO₄⁻} + C_{SO₄²⁻}) とする。同様に, 未解離 H₂SO₃ 濃度, 一段解離亜硫酸水素イオン (HSO₃⁻) 濃度, 二段解離亜硫酸イオン (SO₃²⁻) 濃度, および +4 価の S 化合物の合計濃度をそれぞれ, C_{H₂SO₃}, C_{HSO₃⁻}, C_{SO₃²⁻}, および C^{total}_{S(IV)} (C^{total}_{S(IV)} = C_{H₂SO₃} + C_{HSO₃⁻} + C_{SO₃²⁻}) とする。溶液は, 大気飽和, 静止とした。試験温度は 298 K であり, 期間は 1209.6 ks とした。試験後の試料は, 室温 · 30 % HNO₃ 中 0.6 ks 浸漬, 水道水洗浄, 沸騰 · 7% リン酸 - 2% クロム酸溶液中 0.6 ks 浸漬, 水道水洗浄を順次行い腐食生成物を除去し, 乾燥後, 質量を測定し, 試験前後の質量差を表面積で除すことで浸漬後の単位面積あたりの質量減量 (g m⁻²) を算出した。質量減量を, 2.7 Mg m⁻³ と仮定した密度で除することにより, 平均腐食深さを得た。さらに, 光学顕微鏡を用いて焦点深度法により最

大孔食深さを測定した。

2.3 電気化学的測定

電気化学的測定用試片として, 供試材から 10 mm × 10 mm の試片を切り出し, その片面にリード線を導電性接着剤で固定し, もう片面を測定面として露出させるように樹脂埋めした。測定面は SiC 紙で # 1500 まで湿式研磨し, 2.2 節と同じ前処理を行った後, 速やかに測定に供した。分極曲線は試片を 1.8 ks 試験液に自然浸漬した後, 自然電位 (E_{OC}) より 0.33 mV s⁻¹ の速度で掃引して測定した。試験液は, 2.2 節と同じ溶液を用い, アノード分極曲線測定時は N₂ 脱気, カソード分極曲線測定時は大気飽和とした。ただし電位掃引中は, 溶液への気体吹き込みは行わず, 溶液は静止しており, 測定セルの気相部を各雰囲気を保った。測定温度は 298 K である。カソード分極曲線は, 白金 (Pt) 電極を用いた場合も同様に測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 浸漬試験における腐食挙動

10 ~ 10000 ppm C_{Cl⁻} + 0 ~ 100000 ppm C^{total}_{S(VI)} 水

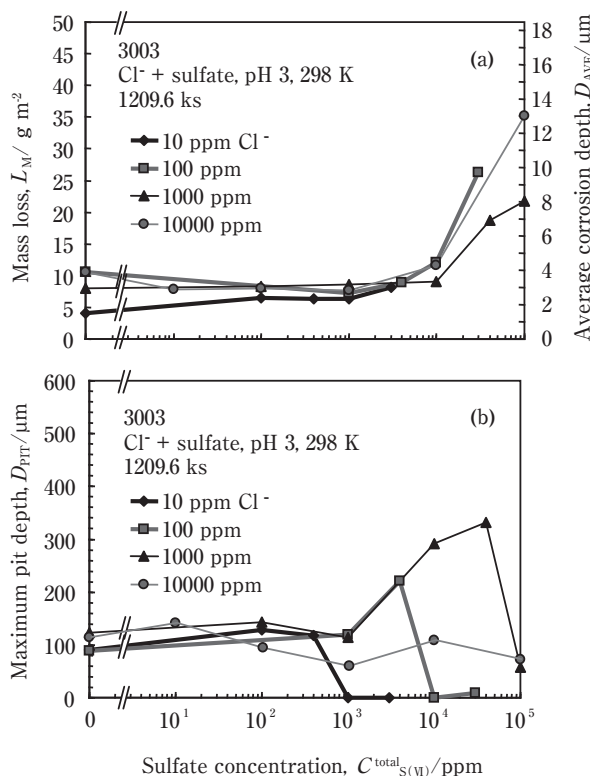


Fig. 1 Influences of the sulfate concentration, C^{total}_{S(VI)}, on (a) mass loss, average corrosion depth and (b) maximum pit depth of 3003 in Cl⁻ + the sulfate solutions at 298 K.

Table 1 Composition of the test solutions.

(ppm)		
Chloride concentration C _{Cl⁻}	Sulfate concentration C ^{total} _{S(VI)}	Sulfite concentration C ^{total} _{S(IV)}
10	0, 100, 400, 1000, 3000	0
10	0	0, 100, 400, 1000, 3000
100	0, 1000, 4000, 10000, 30000	0
100	0	0, 1000, 4000, 10000, 30000
1000	0, 10, 100, 1000, 10000	0
1000	0	0, 10, 100, 1000, 10000
10000	0, 10, 100, 1000, 10000, 100000	0
10000	0	0, 10, 100, 1000, 10000, 40000

溶液に3003を1209.6 ks浸漬した後の、質量減量と平均腐食深さおよび最大孔食深さをFig. 1 (a) および (b) にそれぞれ示す。質量減量は C_{Cl^-} によらず、10000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ までは 8 g m^{-2} 程度の一定で、10000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 以上では $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。表面積 $40 \times 40 \times 2 \text{ mm}^2$ のAl試片の質量減量 8 g m^{-2} は、 $2.84 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の電子の放出に相当する。この電子を、溶存酸素の還元反応を無視して100 mLの試験溶液の水素イオン(H^+)、 H_2SO_4 、および HSO_4^- による H^+ 還元反応のみで消費するとした場合、必要な $C_{S(VI)}^{total}$ は $5.44 \times 10^3 \text{ ppm}$ に相当する。つまり $C_{S(VI)}^{total} < 5.44 \times 10^3 \text{ ppm}$ では、1209.6 ksの浸漬試験中に溶液の H^+ 源が枯渇したと推察される。 $C_{S(VI)}^{total} > 5.44 \times 10^3 \text{ ppm}$ において、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに質量減量が増大したのは、 H^+ 源が枯渇せずに H^+ 還元のカソード反応が孔食を促進したこと、および試験液が中性化せず均一腐食速度が低下しなかったことが原因であると考えられる。最大孔食深さは、硫酸イオンを添加していない溶液では、 C_{Cl^-} によらず $100 \mu\text{m}$ 程度であった。各 C_{Cl^-} において、 $C_{S(VI)}^{total}$ がある濃度に達すると最大孔食深さが浅くなり、孔食が抑制された。この臨界の $C_{S(VI)}^{total}$ は C_{Cl^-} とともに増大した。このことは、孔食を抑制するためには Cl^- に対して一定割合以上の $C_{S(VI)}^{total}$ が必要であったことを示している。孔食が抑制されなかった10000 ppm C_{Cl^-} において孔食を抑制するためには100000 ppm以上の $C_{S(VI)}^{total}$ が必要であると推察される。

10 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} + 0 ~ 40000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液に3003を1209.6 ks浸漬した後の、質量減量と平均腐食深さおよび最大孔食深さをFig. 2 (a) および (b) にそれぞれ示す。質量減量は C_{Cl^-} によらず、1000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ までは 10 g m^{-2} 程度の一定で、1000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 以上では10 ppm C_{Cl^-} を除き、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに増大した。 10 gm^{-2} のAlの溶解は $3.56 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の電子の放出に相当する。この電子を100 mLの試験溶液の H^+ 、 H_2SO_3 、および HSO_3^- による H^+ 還元反応のみで消費するとした場合、必要な $C_{S(IV)}^{total}$ は $2.49 \times 10^3 \text{ ppm}$ に相当する。実際には、 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} および溶存酸素の還元反応もAlの溶解に関するため、相当する $C_{S(IV)}^{total}$ は $2.49 \times 10^3 \text{ ppm}$ 未満になる。Fig. 1に示した硫酸イオン含有水溶液の場合と同様に、亜硫酸イオン含有水溶液でも、こうした $C_{S(IV)}^{total}$ の臨界値を境に腐食速度が変化した可能性がある。最大孔食深さは、亜硫酸イオンを添加していない溶液では、 C_{Cl^-} によらず $100 \mu\text{m}$ 程度であった。100 ppm以上の Cl^- 環境では、 $C_{S(IV)}^{total}$ が1000 ppmを越えると増大した。10 ppm C_{Cl^-} 以外では孔食は硫酸イオン含有水溶液と異なり高 $C_{S(IV)}^{total}$ でも抑制されな

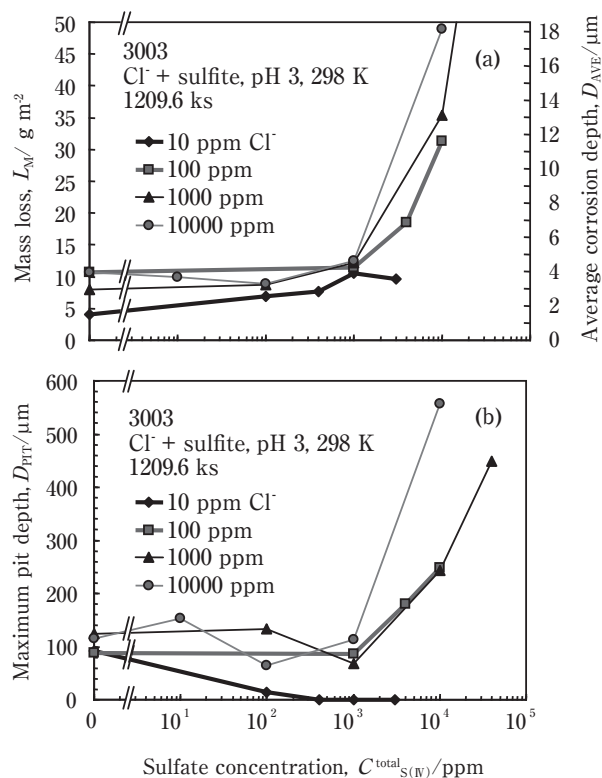


Fig. 2 Influences of the sulfite concentration, $C_{S(IV)}^{total}$, on (a) mass loss, average corrosion depth and (b) maximum pit depth of 3003 in Cl^- + the sulfite solutions at 298 K.

かった。

3.2 硫酸イオンおよび亜硫酸イオン含有水溶液の電気化学的特性

10 ppm C_{Cl^-} + 0 ~ 3000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液および10000 ppm C_{Cl^-} + 0 ~ 100000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液におけるPtのカソード分極曲線をFig. 3 (a) および (b) にそれぞれ示す。貴電位域より順次、溶存酸素還元反応に関するターフェル域と限界電流域、 H^+ の水素(H_2)への還元反応に関するターフェル域と限界電流域、水(H_2O)の H_2 への直接還元反応に関する電流^{7), 8)}がみられた。Fig. 3 (a)において、溶存酸素拡散支配に関する限界電流密度および H^+ 還元反応の過電圧は $C_{S(VI)}^{total}$ の影響を受けず一定であったが、 H^+ 還元の限界電流密度は $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。 HSO_4^- の酸解離定数(pK_a)は、1.99⁹⁾で、pH 3において $C_{H_2SO_4}$ はほぼ0で、 $C_{HSO_4^-}$ は $C_{SO_4^{2-}}$ の約1/10である。 H^+ が還元消費されて濃度の低くなる電極近傍では、 HSO_4^- が H^+ と SO_4^{2-} とに解離する。 H^+ 還元の限界電流密度は、 $[H^+] = 10^{-3}$ の沖合溶液からの H^+ の移動支配電流に、 HSO_4^- が解離して生じた H^+ の還元電流が重畳したものであり、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに $C_{HSO_4^-}$ が増大することで限界電流密度が増大する。

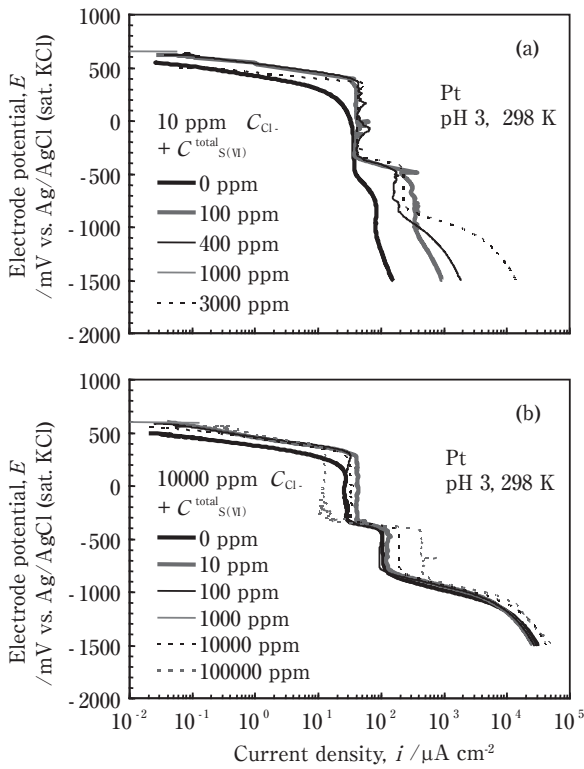


Fig. 3 Cathodic polarization curves for Pt in (a) 10 ppm C_{Cl^-} + 0-3000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ and (b) 10000 ppm C_{Cl^-} + 0-100000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cl^-} and $C_{S(VI)}^{total}$ mean chloride and the sulfate concentrations, respectively.

H_2O の H_2 への直接還元反応による電流密度は $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。これは、これら測定溶液のベース溶液が10 ppm C_{Cl^-} と希薄で電気伝導度が低く、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに $C_{HSO_4^-}$ および $C_{SO_4^{2-}}$ が増大し溶液の電気伝導度が高くなり、測定における IR 降下が緩和されたためと考えられる。Fig. 3 (b)において、溶存酸素拡散支配に関する限界電流密度は、0~10000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ では $C_{S(VI)}^{total}$ の影響を受けずほぼ一定であったが、100000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ ではこれらより減少した。これは濃厚溶液において溶存酸素濃度が低下するためである。 H^+ 還元限界電流密度は、Fig. 3 (a)と同様に $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。 H_2O の H_2 への直接還元反応による電流密度は、Fig. 3 (a)と異なり $C_{S(VI)}^{total}$ の影響は小さかった。Fig. 3 (b)では、ベース溶液に10000 ppm C_{Cl^-} が添加されており、 $C_{HSO_3^-}$ および $C_{SO_3^{2-}}$ による電気伝導度の増大の測定への影響が小さいためである。

10 ppm C_{Cl^-} + 0~3000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液および10000 ppm C_{Cl^-} + 0~10000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液におけるPtのカソード分極曲線をFig. 4 (a)および(b)にそれぞれ示す。Fig. 3に示した硫酸イオン含有水溶液でみられた分極曲線に、-200 mV付近から HSO_3^- もし

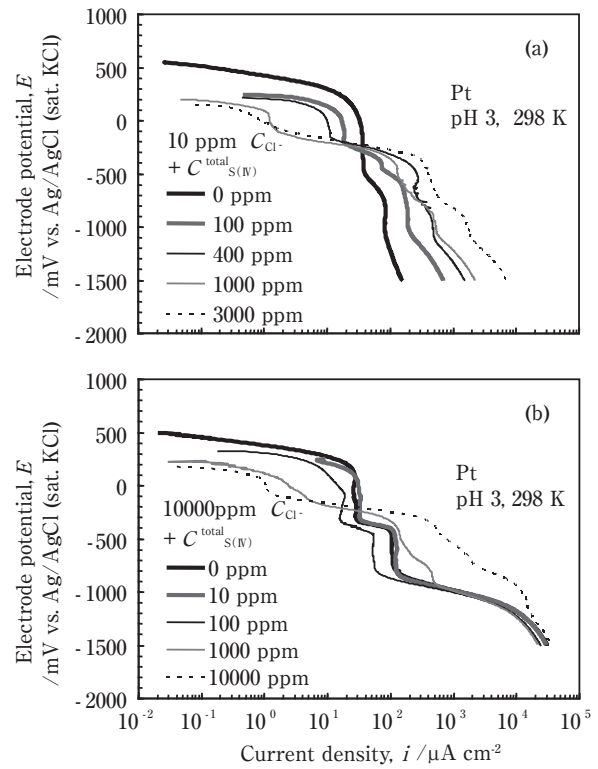


Fig. 4 Cathodic polarization curves for Pt in (a) 10 ppm C_{Cl^-} + 0-3000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ and (b) 10000 ppm C_{Cl^-} + 0-10000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cl^-} and $C_{S(IV)}^{total}$ mean chloride and the sulfite concentrations, respectively.

くは SO_3^{2-} の還元に相当すると考えられるターフェル関係および拡散支配の限界電流が重畳した。溶存酸素拡散支配による限界電流密度は、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに減少した。これは、+4価の亜硫酸イオンの+6価の硫酸イオンへの酸化によって溶存酸素が還元され濃度が低下したためと考えられる。 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} 還元限界電流密度は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに増大した。 H^+ 還元反応の限界電流密度は、硫酸イオン含有水溶液のそれよりも大きかった。これは、 H_2SO_3 の pK_a が1.76⁹⁾、 HSO_3^- の pK_a が7.19⁷⁾と H_2SO_4 、 HSO_4^- のそれらよりも大きいためであり、pH 3の水溶液において $C_{HSO_4^-}$ は $C_{S(VI)}^{total}$ の約9%であるのに対し、 $C_{HSO_3^-}$ は $C_{S(IV)}^{total}$ の約95%とその大部分を占める。これにより、 HSO_3^- が解離して生成する H^+ の影響が H^+ 還元反応の限界電流密度の増大として硫酸イオン含有水溶液よりも大きく現れた。Fig. 4 (a)および(b)とを比較すると、Fig. 3 (a)および(b)と同様に、ベース溶液の電気伝導度違いによる IR 降下の変化がみられた。

3.3 分極曲線

10 ppm C_{Cl^-} + 0~3000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液および

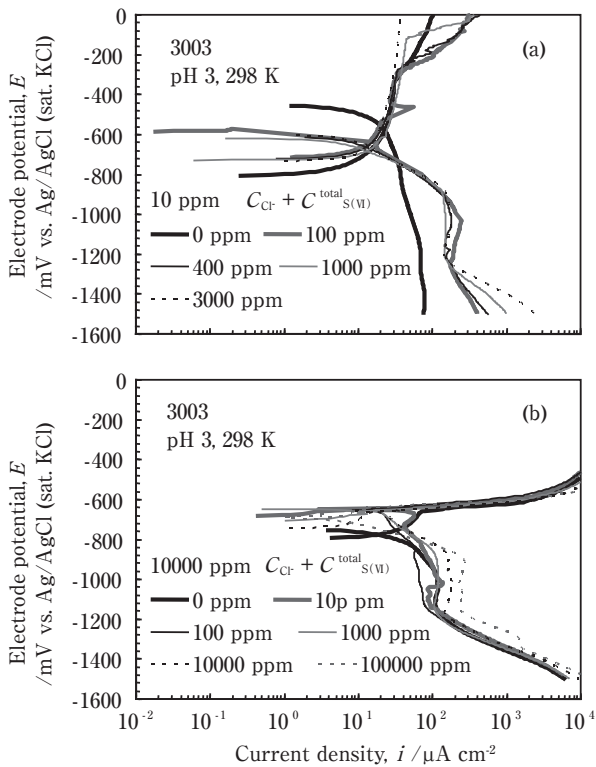


Fig. 5 Cathodic polarization curves for 3003 in (a) 10 ppm C_{Cr} + 0-3000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ and (b) 10000 ppm C_{Cr} + 0-100000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cr} and $C_{S(VI)}^{total}$ mean chloride and the sulfate concentrations, respectively.

10000 ppm C_{Cr} + 0 ~ 100000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液における3003の分極曲線を Fig. 5 (a) および (b) にそれぞれ示す。不動態保持電流密度は $C_{S(VI)}^{total}$ に依存していなかった。 E_{PIT} は、Fig. 5 (a) では $C_{S(VI)}^{total}$ とともに貴化したため、 HSO_4^- もしくは SO_4^{2-} には孔食抑制作用があることがわかる。カソード電流は、 H^+ の H_2 への還元におけるターフェル関係と、 H^+ 還元の限界電流密度と、 H_2O の H_2 への直接還元反応による電流がみられた。 H^+ 還元の限界電流密度は、Ptの場合と同様に、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。非脱気環境における E_{OC} であるカソード電流の立ち上がり電位は、 $C_{S(VI)}^{total}$ によらず一定であった。Fig. 5 (a) と (b) とを比較すると、同じ $C_{S(VI)}^{total}$ では、10000 ppm C_{Cr} の E_{PIT} の方が10 ppm C_{Cr} よりも卑である。 HSO_4^- もしくは SO_4^{2-} による E_{PIT} 貴化効果は、10 ppm C_{Cr} でみられ、10000 ppm C_{Cr} では $C_{S(VI)}^{total}$ によらず孔食電位はほぼ一定であった。孔食の抑制効果は C_{Cr} の対数と共存アニオン濃度の対数との比例関係¹⁾で表され、10000 ppm C_{Cr} 水溶液で孔食抑制効果を発現させるためには、今回の実験よりも高い $C_{S(VI)}^{total}$ が必要であったと推察される。

10 ppm C_{Cr} + 0 ~ 3000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液および

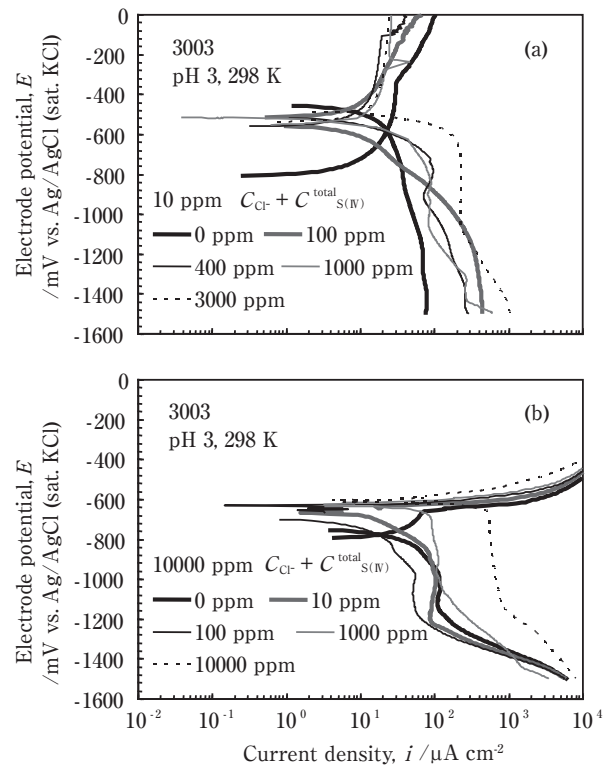


Fig. 6 Cathodic polarization curves for 3003 in (a) 10 ppm C_{Cr} + 0-3000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ and (b) 10000 ppm C_{Cr} + 0-10000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cr} and $C_{S(IV)}^{total}$ mean chloride and the sulfite concentrations, respectively.

10000 ppm C_{Cr} + 0 ~ 10000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液における3003の分極曲線を Fig. 6 (a) および (b) にそれぞれ示す。不動態保持電流密度は $C_{S(IV)}^{total}$ によらず Fig. 5 に示した硫酸イオン含有水溶液と同程度の値であった。 E_{PIT} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化したため、 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} には孔食抑制作用があることがわかる。カソード電流は HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} の還元反応に相当すると考えられるターフェル関係および拡散支配の限界電流と、 H^+ の H_2 への還元におけるターフェル関係と、 H^+ 還元の限界電流密度と、 H_2O の H_2 への直接還元反応による電流がみられた。 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} 拡散支配による限界電流密度および H^+ 還元の限界電流密度は、Ptの場合と同様に $C_{S(IV)}^{total}$ とともに増大した。カソード電流の立ち上がり電位である E_{OC} は、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化した。これは E_{OC} での3003の腐食反応において、+4価の亜硫酸イオンが酸化剤として働きうることを示している。Fig. 6 (a) および (b) から、同じ $C_{S(IV)}^{total}$ では、 C_{Cr} とともに、 E_{PIT} が卑化した。これは硫酸イオン含有水溶液と同様に共存アニオンが孔食のインヒビターとして作用したためである。

3.4 自然電位・孔食電位

Fig. 5に示したものと同様の測定を100 ppm C_{Cl^-} および1000 ppm C_{Cl^-} + 硫酸イオン水溶液でも実施し、これらの結果をあわせて10 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} における E_{OC} および E_{PIT} の $C_{S(V)}^{total}$ 依存性としてFig. 7 (a) ~ (d)にそれぞれ示す。 E_{PIT} は、孔食発生の臨界電位であり、当該環境においてとりうる E_{OC} の最貴値が E_{PIT} に達するかどうかは孔食発生の有無の指標となる。10 ppm C_{Cl^-} + 硫酸イオン水溶液に関するFig. 7 (a)において、 E_{OC} は $C_{S(V)}^{total}$ とともに卑化したが、その卑化幅は30000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ でも100 mVと小さく、 E_{PIT} は400 ppm $C_{S(V)}^{total}$ まではほとんど変化しなかったが、1000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ で大幅に貴化した。このことから、10 ppm C_{Cl^-} 水溶液では、 $C_{S(V)}^{total}$ とともに E_{OC} と E_{PIT} との差が広がって孔食が発生しにくくなり、その差が大きく広がる1000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ ではほぼ完全に抑制されうると考えられる。10000 ppm C_{Cl^-} に関するFig. 7 (d)においては、 E_{PIT} がFig. 7 (a)に示した10 ppm C_{Cl^-} の場合より大きく卑化し、孔食が発生・成長し、図中にプロットされた E_{OC} の測定値は腐食電位(E_{CORR})として E_{PIT} の直下にある。10000 ppm C_{Cl^-} では高 $C_{S(V)}^{total}$ 域においても E_{PIT} が大きく貴化しないため、孔食は抑制されないと考えられる。Fig. 7 (b) および (c) に示した

100および1000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ については、Fig. 7 (a) と (d) との間に位置する現象がみられる。

Fig. 6に示したものと同様の測定を100 ppm C_{Cl^-} および1000 ppm C_{Cl^-} + 亜硫酸イオン水溶液でも実施し、これらの結果をあわせて10 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} における E_{OC} および E_{PIT} の $C_{S(IV)}^{total}$ 依存性としてFig. 8 (a) ~ (d)にそれぞれ示す。10 ppm および100 ppm C_{Cl^-} + 亜硫酸イオン水溶液に関するFig. 8 (a) および (b)において、 E_{OC} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化する傾向にあった。これは、Fig. 6に示した分極曲線から HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} の還元反応によって+4価の亜硫酸イオンが酸化剤として働いたことによる。 E_{PIT} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{OC} よりも大きく貴化した。これらのことから、10 ppm および100 ppm C_{Cl^-} 水溶液では、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{OC} と E_{PIT} との差が広がって孔食が発生しにくくなる。1000 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} に関するFig. 8 (c) および (d)において、 E_{PIT} は、比較的高い C_{Cl^-} によってFig. 8 (a) および (b)に示したそれらよりも卑化し、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化することもない。亜硫酸イオン含有水溶液においては、+4価の亜硫酸イオンが酸化剤として働き E_{OC} の経時的最貴値が E_{PIT} を越え孔食が進行する。図中にプロットされた E_{OC} の測定値は E_{CORR} として E_{PIT} の直下にあることを示している。以上のことから、低 C_{Cl^-} 環境では

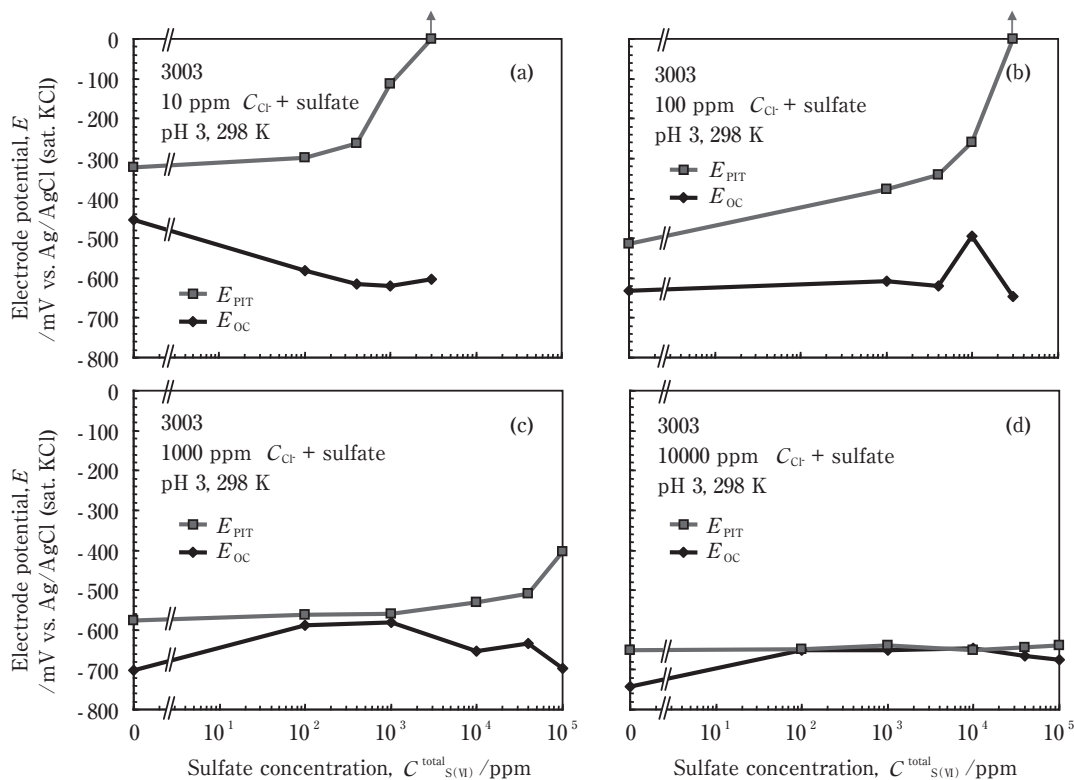


Fig. 7 Open circuit potential, E_{OC} , and the pitting potential, E_{PIT} , as a function of the sulfate concentration, $C_{S(V)}^{total}$ for 3003 in (a) 10 ppm C_{Cl^-} , (b) 100 ppm C_{Cl^-} , (c) 1000 ppm C_{Cl^-} and (d) 10000 ppm C_{Cl^-} + the sulfate solutions at 298 K.

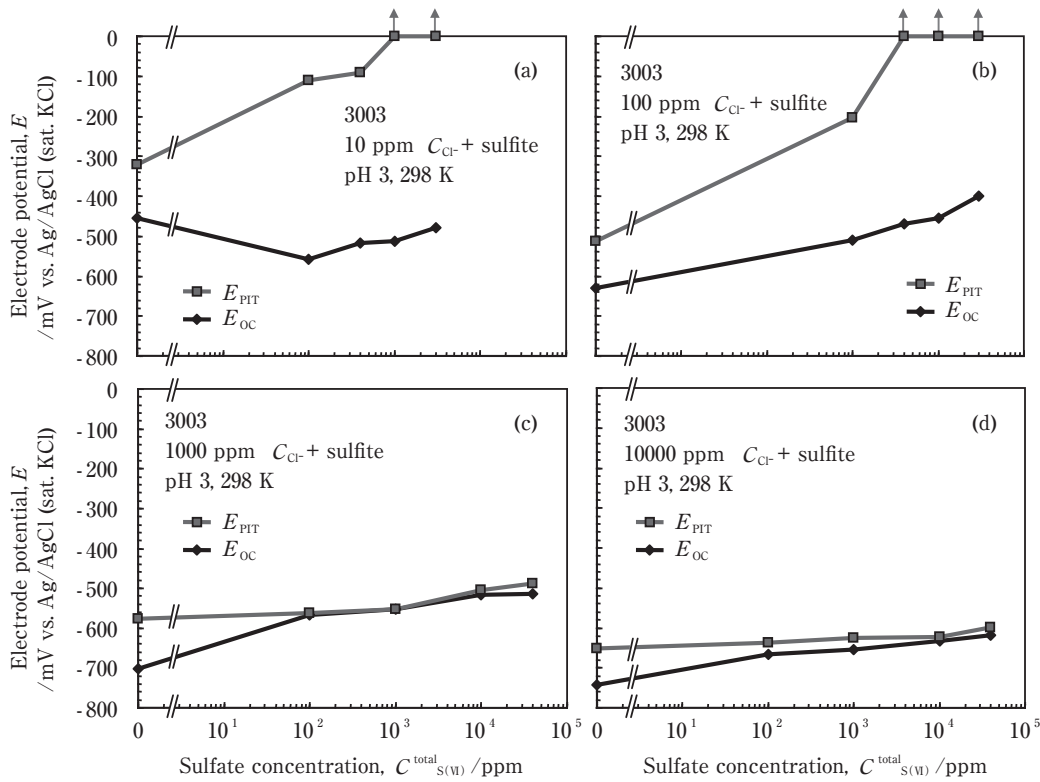


Fig. 8 Open circuit potential, E_{OC} , and the pitting potential, E_{PIT} , as a function of the sulfite concentration, $C_{S(IV)}^{total}$ for 3003 in (a) 10 ppm C_{Cr} , (b) 100 ppm C_{Cr} , (c) 1000 ppm C_{Cr} and (d) 10000 ppm C_{Cr} + the sulfite solutions at 298 K.

$C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{OC} と E_{PIT} との差が広がったため、孔食が発生しにくくなり、 E_{PIT} の卑な高 C_{Cr} 環境では、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{PIT} が貴化せずに E_{OC} のみが貴化したため、孔食が発生しやすくなる。

3.5 孔食誘起性マップ

Cl^- + 硫酸イオンおよび亜硫酸イオン水溶液における E_{OC} および E_{PIT} を各イオン濃度で整理して Fig. 9 (a) および (b) にそれぞれ示す。Fig. 9 (a) の硫酸イオン含有水溶液において、 E_{OC} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに卑化し、 E_{PIT} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化した。 $E_{OC} = E_{PIT}$ となる孔食の臨界条件を各図中に太線で示した。太線は右上がり、 C_{Cr} が高いほど孔食が促進され、 $C_{S(IV)}^{total}$ が高いほど孔食が抑制され、硫酸イオンは孔食抑制剤として働く。Fig. 9 (a) は Fig. 1 (b) に示した如く、各 C_{Cr} において $C_{S(IV)}^{total}$ がある濃度に達すると孔食深さが急激に浅くなり、孔食が抑制された浸漬試験の結果と整合した。ただし、Fig. 1 (b) において孔食が抑制される $C_{S(IV)}^{total}$ は、Fig. 9 (a) の孔食誘起性マップよりも高濃度であった。これは、孔食誘起性マップの E_{OC} が 1.8 ks 後の測定値であるのに対して、1209.6 ks 浸漬中の E_{OC} の最貴値はより貴な値をとりうる可能性があるためであると推察される。

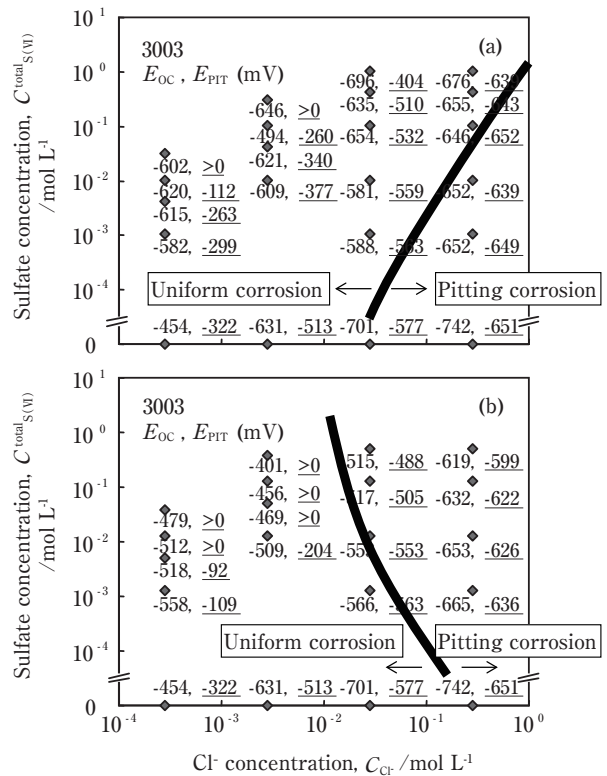


Fig. 9 Corrosion form map given as a function of Cl^- concentration, C_{Cr} , and the sulfate concentration, $C_{S(IV)}^{total}$, (a) and the sulfite concentration, $C_{S(IV)}^{total}$, (b) for 3003 in Cl^- at 298 K.

Fig. 9 (b) の亜硫酸イオン含有水溶液において, E_{OC} , E_{PIT} はいずれも $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化した。これは, 亜硫酸イオンが孔食抑制剤とともに酸化剤としても働くことを示している。亜硫酸イオン含有水溶液においては, 酸化剤としての E_{OC} の貴化が, 孔食抑制剤としての E_{PIT} の貴化を上回る。このため孔食の臨界条件を示す太線は左上がりとなる。すなわち, 硫酸イオン含有水溶液とは逆に $C_{S(IV)}^{total}$ が高いほど孔食が促進される。Fig. 9 (b) の高 $C_{S(IV)}^{total}$ でも孔食が抑制されないという傾向は, Fig. 2 (b) の浸漬試験と一致した。

4. 結 言

アルミニウム合金の孔食に及ぼす硫酸イオンおよび亜硫酸イオンの影響について調査し, 以下の知見を得た。

- (1) 硫酸イオンを含む塩化物水溶液環境では, 硫酸イオン濃度とともに, 孔食電位が貴化するが自然電位は変化しないため, 孔食誘起性が低下する。アルミニウム合金の孔食に対し, 硫酸イオンは孔食抑制剤として働く。
- (2) 亜硫酸イオンを含む塩化物水溶液環境では, 亜硫酸イオン濃度とともに, 自然電位・孔食電位が貴化する。高 Cl^- 環境では自然電位は貴化するが孔食電位が貴化しにくくなるため, 亜硫酸イオン濃度とともに孔食誘起性が增大する。アルミニウム合金の孔食に対し, 亜硫酸イオンは孔食促進剤として働く。

参考文献

- 1) H. Boehni and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 906-910.
- 2) T. Murata, Y. Oya, Y. Honkawa and Y. Kojima: Proc. The 122th Conference of Japan Institute of Light Metals, (2012), 125-126.
- 3) Y. Oya, Y. Honkawa and Y. Kojima: Proc. The 125th Conference of Japan Institute of Light Metals, (2013), 221-222.
- 4) Y. Oya, Y. Honkawa and Y. Kojima: Proc. 60th Jpn. Conf. Materials and Environments, (2013), 323-324.
- 5) A. Fujishima: "Encyclopedia of Electrochemistry" 5th Ed., Maruzen, (2000), 92.
- 6) Z. Szklarska-Smialowska: "Pitting Corrosion of Metals", National Association of Corrosion Engineers, (1986), 297.
- 7) N. Sato: Denkyokugakaku, Lower volume, JATIS, Tokyo, (1994), 354.
- 8) A. J. Bard and M. Stratmann: Encyclopedia of Electrochemistry, **4** (2001), 72.
- 9) A. Fujishima: "Encyclopedia of Electrochemistry" 5th Ed., Maruzen, (2000), 102.

- 10) H. Kaesche: "Metallic Corrosion", NACE, Houston, (1985), 115.



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部

空調機用熱交換器銅管に発生する孔食とその対策*

鈴木 忍**, 河野 浩三**, 細谷 清***, 高田 康治***, 広瀬 昇****

Pitting Corrosion and its Prevention of Copper Heat Exchanger Tubes for Air Conditioning Unit*

Shinobu Suzuki**, Kozo Kawano**, Kiyoshi Hosoya***, Koji Takada***, Noboru Hirose****

In the heat exchanger copper tubes for the air conditioning unit, in some cases, pitting corrosion occurs under the influences of using environment and materials. And after replacing the heat exchanger, a leak may be developed in several months of the use.

We investigated the material side factor for the pitting corrosion in the actual air conditioning system treated with a corrosion inhibitor. Pitting corrosion is generated by the presence of carbon films, and the pitting corrosion can be inhibited by reducing the deposit amount to 2 mg/m² or less.

Keywords: pitting corrosion, copper heat exchanger tubes, air handling unit, corrosion inhibitors, carbon film

1. 緒言

りん脱酸銅継目無管 (JIS H3300 C1220) に発生する腐食現象は、銅イオン溶出に伴う青水問題¹⁾、潰食²⁾、孔食に大きく分類され、孔食については、冷水型孔食、II型孔食³⁾ならびにマウンドレス型孔食⁴⁾に類別することができる。これらの孔食は使用水の水質の影響を大きく受けて発生し進行するが、冷水型孔食については、水質以外に、材料側の腐食要因として、銅管製造時の熱処理により残油から生成するカーボン皮膜⁵⁾の影響が報告されている^{6),7)}。

日本国内で経験される銅管の冷水型孔食には、建築用に遊離炭酸を多く含む地下水を使用した場合に発生するものと、空調用に冷温水を通水する場合に発生するものがある。前者に関しては、遊離炭酸を15 mg/L以上含む地下水において、銅管内面の残留カーボン量(カーボン皮膜を定量化した数値)が5 mg/m²を超える

場合に発生するとされ⁶⁾、残留カーボン量を前値以下とする対策材の開発⁸⁾により、一定の防食効果が得られている。空調用銅管の冷水型孔食は、開放系蓄熱槽を使用した空調システムのエアハンドリングユニットやファンコイルユニットの熱交換器銅管に散見され、また、吸収式冷温水機やターボ冷凍機の伝熱管にも同様な孔食が経験されることもある。これらの空調システムでは、機器や伝熱管を防食するために、防錆剤や各種薬品による水処理がなされることがあるが、これまでに未水処理環境下での孔食発生に対する水質とカーボン皮膜の影響が調査され、水質要因がある場合にも残留カーボン量を2 mg/m²以下とすることで孔食発生が抑制されるとの報告がなされている⁷⁾。一方、水処理環境下においても非常に短期間の使用にて孔食による漏洩が発生することがあり、水質要因のみでなく、材料要因としてのカーボン皮膜の影響が指摘されてはいるものの、まだ明確ではない。

* 本稿の主要部分は、日本銅学会誌「銅と銅合金」第53巻1号(2014)に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-base Materials and Technologies, 53 (2014), 117-122.

** (株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部

No. 5 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** 三建設備工業(株) 技術研究所

Institute of Technology, Sanken Setsubi Kogyo Co., Ltd.

**** (株)東洋製作所 製造部

Production Department, Toyo Engineering Works, Ltd.

そこで、本研究では、水処理が実施されている開放系蓄熱槽冷水空調システムにおける空調機用熱交換器銅管に関して、孔食発生に対するカーボン皮膜の影響をフィールド試験により調査することを目的とした。

2. フィールド試験箇所の銅管漏洩事故状況

フィールド試験箇所として選定した某施設では、開放系蓄熱槽冷水空調システムを採用し、エアハンドリングユニットにて室内空調を行っている。水処理は空調システムの運用開始時にはなされておらず、運用途中から鉄系機器の腐食抑制を主目的に実施されるようになった。

そして、運用を開始して22年経過後にエアハンドリングユニットの冷水用熱交換器銅管に漏洩が発生したため、熱交換器を交換したが、2年程度の使用により熱交換器銅管が腐食して漏洩事故が発生した。漏洩した銅管の内面には黄土色スケールが付着し、局所的に緑青色系の腐食生成物が散見された。漏洩はその腐食生成物下部での孔食によるものであった。

3. 実験方法

3.1 供試管

外径15.88 mm、肉厚0.71 mm、長さ1000 mmのりん脱酸銅管 (JIS H3300 C1220、以下、銅管と記す) を用い、管内の平均残留カーボン量を2、2～5および10 mg/m² と変えたものを供試管とした。

3.2 試験水

Table 1 に一例として試験終了時の水質分析結果を示す。試験水として使用した循環水 (冷水) のpHは補給水と比べて若干高かった。電気伝導率、酸消費量、全硬度、塩化物イオンおよび硫酸イオンは補給水の2～5倍と高く検出された。りん酸イオン、硝酸イオンおよびモリブデンは水処理に使用された薬品に由来するものと推察され、これらも循環水において多く検出された。補給水では鉄イオン、亜鉛イオン、銅イオンなどは検出下限値未満であったが、循環水では検出されており、これは、銅管を含めた各種配管の腐食発生を裏付けるものであった。また、銅の防錆剤であるベンゾトリアゾールの使用が後日確認された他、フィールド試験箇所における蓄熱槽水は、微生物の繁殖の理由から、試験開始時、試験中にそれぞれ総入れ替えがなされている。

Table 1 Water quality analysis of the test water.

	Circulating water	Make-up water
pH	7.8	7.2
Conductivity (mS/m)	39	8.5
Total hardness (mgCaCO ₃ /L)	57.9	27.6
M alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	115	26
Cl ⁻ (mg/L)	21	4
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	14.5	3.9
SiO ₂ (mg/L)	12	7
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	2	-
NO ₃ ⁻ (mg/L)	16.1	<1.3
Mo (mg/L)	16.4	-
Fe (mg/L)	2.23	<0.05
Zn (mg/L)	4.69	<0.02
Cu (mg/L)	0.19	<0.05

3.3 通水試験条件

Fig. 1 に開放系蓄熱槽冷水システムへの供試管の装着状況を示す。同システムにおいて、空調機からの蓄熱槽戻り配管にバイパス経路を設置し、残留カーボン量の異なる供試管を直列に接続した。通水試験は、供試管内に0.1 m/sの流速にて24時間連続通水して、36ヶ月間実施した。また、照合電極として銀・塩化銀電極を使用し、自然電極電位の連続測定を行った。通水試験後には銅管内表面の外観を詳細に観察し、スケールや腐食生成物を酸洗浄にて除去した後に腐食部を確認し、腐食部あるいは代表部を樹脂埋込して断面観察を行って最大腐食深さを調査した。

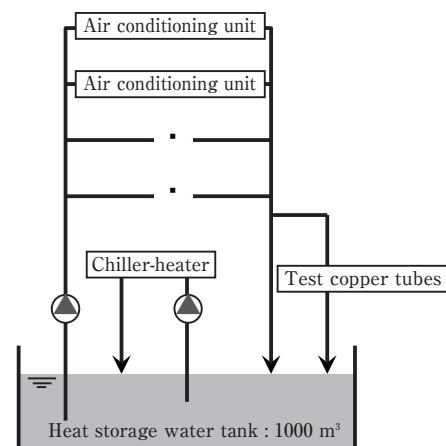


Fig. 1 Heat storage water tank and installing position of the test copper tubes.

4. 結果および考察

Fig. 2に通水試験終了後の各供試管の管内表面および断面状況を示す。残留カーボン量が 2 mg/m^2 の供試管の管内表面は茶色の一様な様相を呈し、酸洗浄を行っても平滑な状態が観察され、腐食の発生は全く確認されなかった。残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ の供試管には局所的に緑青色系の腐食生成物によるマウンドが認められ、その下部では最大深さ 0.22 mm の孔食が発生していた。そして、残留カーボン量が 10 mg/m^2 まで増加すると、緑青色マウンドが大きく成長し、その下部での孔食は最大で 0.31 mm までに進行していた。Fig. 3に各供試管の腐食速度を示す。腐食速度は、残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ 、 10 mg/m^2 と増加するとともに増大し、残留カーボン量が 10 mg/m^2 の場合には 0.1 mm/year に達した。フィールド試験箇所では、試験開始前には約2年の使用により 0.5 mm 程度の肉厚の銅管が漏洩しており、これと比較すると、本試験結果による腐食速度は遅い。ただし、本試験の開始直前と試験中の2回において、蓄熱槽水の総入れ替えがな

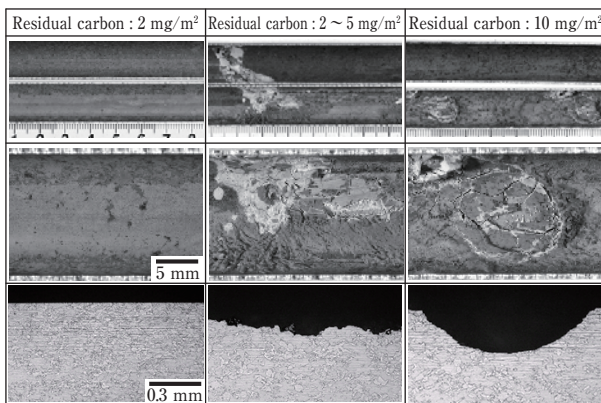


Fig. 2 Appearance of the inner surface and the cross section of the test copper tubes.

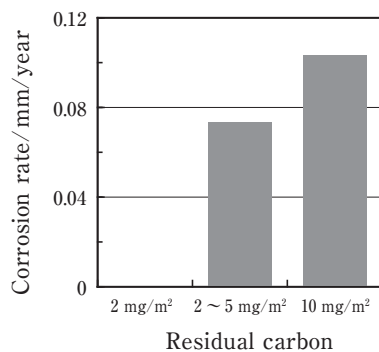


Fig. 3 Corrosion rate of the test copper tubes.

されており、本来腐食性の高かった蓄熱槽水の水質が大きく変わった可能性や、銅管内面の残留カーボン量の増大に伴い腐食の進行も顕著となっており、孔食が発生した熱交換器銅管の残留カーボン量が本試験の供試材よりさらに多かった可能性も考えられた。

Fig. 4に残留カーボン量が 10 mg/m^2 の供試管に確認された腐食生成物のX線回折結果を、Fig. 5に同化合物のEDX分析結果を示す。X線回折によれば明瞭な回折パターンは確認できず、腐食生成物は非晶質であることがうかがわれた。EDX分析からは、Cu, O, P, S, C, Feが検出された。腐食生成物の分析に関するこれらの調査結果は、水処理がなされた環境下にて経験された孔食の調査事例と同様であった⁹⁾。

Fig. 6に各供試管の自然電極電位の経時変化を示す。残留カーボン量が 2 mg/m^2 の供試管については、試験開始から400日くらいまでは、電位が徐々に低下し、この間では残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ 、 10 mg/m^2 の供試管の電位より卑で推移した。そして、400日以降では徐々に電位が上昇した。一方、残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ 、 10 mg/m^2 の供試管では、それぞれ270日

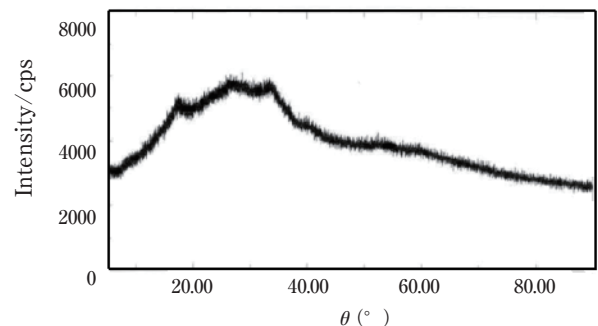


Fig. 4 X-ray diffraction analysis of the corrosion product.

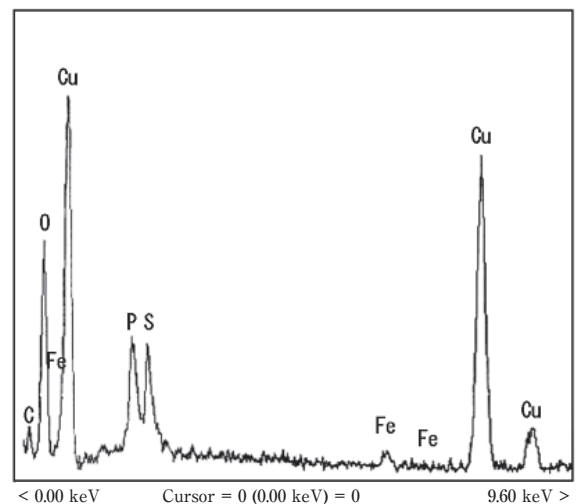


Fig. 5 EDX analysis of the corrosion product.

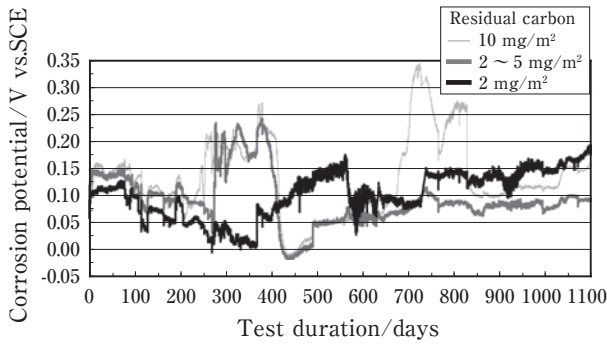


Fig. 6 Corrosion potential change of the test copper tubes.

後、210日後に急激に電位が上昇し、その後400日の時点で両者とも電位が急激に降下した。試験開始より400日以降では、残留カーボン量が2～5 mg/m²の供試管では電位の大きな変動はなく、残留カーボン量が2 mg/m²の場合と同様に徐々に上昇した。残留カーボン量が10 mg/m²の供試管では、試験開始700日以降で再び電位の急激な上昇と降下が繰り返され、36ヶ月間の試験期間中に電位が著しく変動した。

通水試験の結果、カーボン皮膜の影響により、孔食が進行することが明らかとなった。その腐食状況は、局所的に腐食生成物によるマウンドが形成され、その下部にて孔食に至ることを特徴としており、銅管内表面のカーボン皮膜の付着状況が大きく作用していることが推測された。そこで、孔食が発生しなかった残留カーボン量が2 mg/m²の供試管と顕著な孔食が発生した残留カーボン量が10 mg/m²の供試管の管内表面のCの分布状況を調査した。Fig. 7にEPMA面分析による銅管内表面のCの分布状況を示す(白色部分がCの存在部分)。いずれの供試管においても銅管内表面のCは不均一に斑状に生成していることが示されたが、残留カーボン量の差異によりCの付着の様相は異なった。すなわち、残留カーボン量が10 mg/m²の供試管では同値が2 mg/m²の場合と比較して表面を覆うCが多く、その結果、銅露出部分の少ない状況が確認された。

上述した調査結果から、水処理環境下における孔食

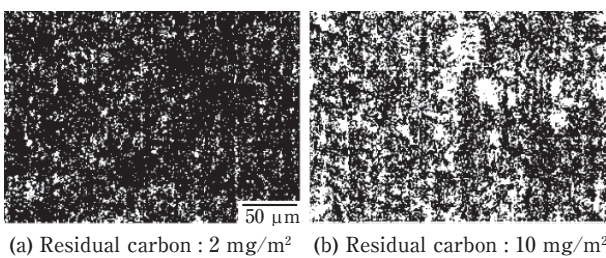
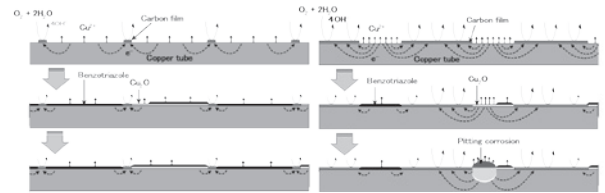


Fig. 7 EPMA analysis of C on the surface of the copper tubes.



(a) Residual carbon : 2 mg/m² (b) Residual carbon : 10 mg/m²

Fig. 8 Mechanism of the pitting corrosion by the influence of the carbon film.

発生について次のように考えた。Fig. 8にカーボン皮膜の影響による孔食発生機構を示す。孔食発生におけるカーボン皮膜の作用については、カーボン皮膜はカソード、銅露出部はアノードとなり腐食反応が発生するとの報告があり¹⁰⁾、先に示したEPMA分析による表面状態であれば、残留カーボン量が多い方がアノード部分は狭小となる。また、自然電極電位の測定結果からは残留カーボン量が多い方が試験開始の電位は貴となったが、これは、カーボン皮膜は電位が貴であるため、銅の電位を貴にするとの研究報告¹¹⁾と一致する。したがって、カーボン皮膜の存在は孔食発生を促進させる大きな要因であることが言える。これに加えて、水処理実施時の特徴として、本フィールド試験箇所においても確認された銅用防錆剤であるベンゾトリアゾール(アゾール系化合物)が多く使われており、これは銅あるいは酸化銅の表面に吸着するとされ¹²⁾、残留カーボン量が多い場合には、局在化したアノード部分がさらに狭小化し、孔食の進行が促進されるものと考えられた。一方、残留カーボン量が少ない場合には、水処理環境下においてアノード部分が局在しても、カソード部分が狭いため、腐食反応が促進されず、孔食発生が抑制されるものと考えられた。

以上のように、水処理が実施されている冷温水空調システムに使用される銅管については、管内のカーボン皮膜の影響を大きく受けて孔食が発生することを示した。そして、残留カーボン量として2 mg/m²以下の銅管を使用することで冷水型孔食の抑制が可能と考えられた。

5. 結 言

水処理が実施されている開放系蓄熱槽冷水空調システムにおける空調機用熱交換器銅管に関して、孔食発生に対するカーボン皮膜の影響をフィールド試験により調査し、以下の結論を得た。

- (1) 水処理環境下においては、銅管内表面のカーボン皮膜の影響により腐食が発生し、2 mg/m²以

下の残留カーボン量の銅管を使用することで冷水型孔食の抑制が可能と考えられた。

- (2) カーボン皮膜は銅管内表面に不均一に斑状に生成しており，残留カーボン量が多い程，銅管内表面を覆うCが多く，銅露出部分は狭小となった。
- (3) 水処理にて使用されるベンゾトリアゾールは銅あるいは酸化銅に吸着して局在化した銅露出部分，すなわちアノード部分をさらに狭くするため，残留カーボン量が多い場合には孔食の進行が加速されるものと考えられた。

参考文献

- 1) 山田 豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 永田公二: 伸銅技術研究会誌, **34** (1995), 107-112.
- 2) 河野浩三, 鈴木 忍: 銅と銅合金, **52** (2013), 162-166.
- 3) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 河野浩三, 山内重徳: 「銅と銅合金」, 26 (1987), 81-86.
- 4) 鈴木 忍, 金森康二, 河野浩三: 銅と銅合金, **50** (2011), 151-156.
- 5) 渥美哲郎, 森田浩之, 三好静夫: 住友軽金属技報, **46** (2005), 6-16.
- 6) 山田 豊, 河野浩三, 鈴木 忍, 渥美哲郎: 材料と環境, **48** (1999), 647-653.
- 7) 山田 豊, 森 明久, 畑中隆一, 渥美哲郎, 中尾信之: 材料と環境, **47** (1998), 723-728.
- 8) 渥美哲郎, 今井正也, 松下 彰: 日本国特許第2701120号.
- 9) 永田公二, 河野浩三: 住友軽金属技報, **35** (1994), 28-35.
- 10) H.S.Campbell: Proc.Soc.Water Treatment & Examination, **3** (1954), 100.
- 11) M.Pourbaix: Corrosion, **25** (1969), 267-281.
- 12) 能登谷武紀: 防食技術, **27** (1978), 661-670.



鈴木 忍 (Shinobu Suzuki)
(株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部



河野 浩三 (Kozo Kawano)
(株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部



細谷 清 (Kiyoshi Hosoya)
三建設備工業(株) 技術研究所



高田 康治 (Koji Takada)
三建設備工業(株) 技術研究所



広瀬 昇 (Noboru Hirose)
(株)東洋製作所 製造部

銅の腐食のおはなし

京 良彦*, 大谷 良行*, 小山 高弘*, 児島 洋一*

The Fundamentals of Corrosion of Copper

Yoshihiko Kyo*, Yoshiyuki Oya*, Takahiro Koyama*, Yoichi Kojima*

Keywords: copper, formicary corrosion, ants' nest corrosion, formic acid

1. はじめに

先日のこと、上野の東京国立博物館に立ち寄ってみると、見事な緑青色の銅製の杯がガラスケースの中に鎮座していた。年代モノの金属製品に接した際、「何年暴露品だろう」と考えてしまう性癖は腐食屋の職業病である。すかさず説明板の文章を追うと、今から4500年以上前のシュメール初期王朝時代の出土品で、人類史における銅利用の歴史は、例えば西アジアにおいては1万年もの歴史¹⁾があるという。こうした極めて長い使用実績から、銅は数千年単位の長期的な環境劣化挙動が判明している数少ない金属の一つとして、また非常に耐食性に優れた金属として言及される。

銅合金は、現代においても電気・電子部品、電線、屋根葺きおよび熱交換器用の配管など極めて多岐にわたった用途があり、生活に欠かすことのできない実用金属である。一方で、使用環境の多様化にともなって、銅の腐食事例も様々なものが報告されており、そのメカニズムに未解明点が残されているのも事実である。こうした事例に「蟻の巣状腐食」と呼ばれる現象がある。当初は特異な腐食現象として1977年にEdwardsらによって報告²⁾され、後に主に日本で集中的に研究された。蟻の巣状腐食に関してはこれまで多くの報告^{3)~11)}があるが、いまだに不明な点が多い。本稿では、最近の研究成果を盛り込みつつ、未解明点を整理することで、今後の研究に資することを目的とする。

2. 蟻の巣状腐食

2.1 浸食形状

蟻の巣状腐食は空調機器の配管などにみられる銅の局部腐食の一種である。通常の孔食とは異なり、**Fig. 1**のような複雑に入り組んだ浸食形状をとることが特徴である。蟻の巣状腐食という名前は、その断面形状があたかも蟻の巣のように見えることから名付けられたもの¹²⁾で、英語ではformicary corrosionやants' nest corrosionなどと呼ばれる。腐食口は数 μm ~数十 μm と非常に微小なため、肉眼で発見することは困難である上に、深さ方向への進行が速い。また腐食部の周囲は灰紫色の亜酸化銅で覆われていることが多い。

2.2 再現試験

蟻の巣状腐食の再現試験法としては、能登谷¹³⁾らによって見出された気相暴露試験法が標準的な方法とされている。これは**Fig. 2**に示すように、容器の底部に

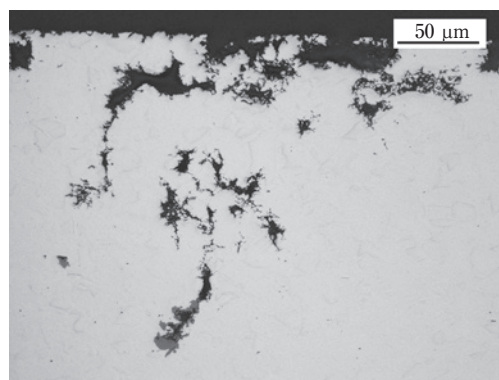


Fig. 1 Cross sectional image of typical formicary corrosion.

* (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部
No. 2 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

試験溶液を入れ、供試材が溶液に直接触れないように支持した状態で、所定の期間保持するものである。能登谷らは試験管に供試材を入れて容器内の内壁にもたれかける方法を用いているが、他にも糸で吊るす方法、内壁に引っ掛ける方法や、供試材をゴム栓に通してから容器の穴に取り付ける方法などの報告がある。このとき、ゴム栓や容器の材質が試験結果に影響を及ぼす場合があることを磯部⁴²⁾が報告しており、注意が必要である。

能登谷らは室温で試験を行ったが、腐食促進を目的として温度サイクルを付与する方法も現在では広く用いられている。サイクルパターンも何通りか報告されているが、例えば宮らの方法⁴³⁾では、 $40^{\circ}\text{C} \times 22 \text{ h} \rightarrow$ 室温 $\times 2 \text{ h}$ とし、室温時に容器内に酸素を一定量吹き込むことを提案している。また、液相中に供試材を直接浸漬させた場合でも蟻の巣状腐食が発生することが境ら^{23), 30), 44)}によって報告されている。ここでは1/4分割した銅管を液面から15 mmの深さに寝かせて設置させた。

腐食試験後の供試材は希硫酸で腐食生成物を除去した後に、断面観察される。観察部位の選定は表面の顕微鏡観察によるほか、染色浸透探傷液による方法^{42), 45)}も用いられる。染色法では、腐食が深い部分がより強く染色されるという利点がある。

3. 腐食因子

3.1 腐食誘起物質

蟻の巣状腐食の原因物質については能登谷らによって精力的に研究され、ギ酸や酢酸などのカルボン酸と判明した¹³⁾。銅管の脱脂工程で用いられていた1,1,1-トリクロロエタン^{12), 14)}、揮発性潤滑油^{15)~19)}およびろう付け用の酸化防止剤(特にアルコールを含有するもの)²⁰⁾

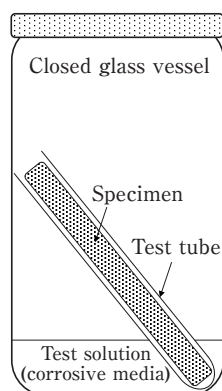


Fig. 2 Schematic illustration of the typical experimental set-up for formicary corrosion.

などは分解生成物に多量のカルボン酸が含まれ、蟻の巣状腐食を引き起こすことが判明している。日常の環境としては、酢を常用する寿司店での事例がある他¹³⁾、木粉³⁹⁾、銀杏⁴⁰⁾、調味料⁴¹⁾あるいは蟻⁴⁾を用いた再現試験例がある。

単味のカルボン酸環境での腐食試験では、カルボン酸の中でも炭素数が少ないものほど蟻の巣状腐食になりやすく、酸解離定数との関連が指摘されている¹³⁾。解離定数の大きいギ酸の腐食形態がもっとも蟻の巣状になりやすく、より小さい酢酸やプロピオン酸では、半球状や微細な孔食状となる傾向がある^{21), 22)}。一方、カルボン酸でも2価のシュウ酸、フマル酸などでは、蟻の巣状腐食はほとんど生じないとされている²¹⁾。アルデヒド類も蟻の巣状腐食の原因となり^{13), 23)~27)}、これはアルデヒド類が酸化されるとカルボン酸が生じるためである²⁵⁾。無機酸の場合、塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸では蟻の巣状腐食は生じない²⁸⁾。フッ酸蒸気に短時間暴露後、湿潤雰囲気中に保持すると蟻の巣状腐食形態が生じるが²⁸⁾、そのメカニズムの検討例は見当たらない。

3.2 腐食誘起物質の濃度

雰囲気中のギ酸を高濃度にすると腐食形態は全面腐食となり、蟻の巣状腐食にならない。気相暴露試験では液相部のギ酸10%以上³⁵⁾、溶液への浸漬試験では5000~10000 mass ppm以上で全面腐食となる^{30), 36)}。一方で、蟻の巣状腐食を引き起こす物質の下限濃度は明らかになっていない。蟻の巣状腐食試験で用いられる気相暴露法では、気相中や試料表面結露水中の有機酸濃度が測定困難であることが理由の一つと考えられる。また温度条件が異なると、蒸気圧が変化するため、各報告例間の比較が難しくなる。

下限濃度については、リン脱酸銅管を用いた室温(15~20 $^{\circ}\text{C}$)での気相暴露試験法において、液相部のギ酸濃度が1 mass ppmの場合、4ヶ月暴露後も蟻の巣状腐食は発生していない¹³⁾という報告がある。また、Fig. 3は液相部のギ酸濃度を20~100 mass ppmとし、温度サイクル(40 $^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ h} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \times 16 \text{ h}$)を与えた場合の、リン脱酸銅管の腐食深さである²⁹⁾。この条件下では、20 mass ppmでも10日間で蟻の巣状腐食が発生している。さらに、溶液への浸漬試験の場合では、25 $^{\circ}\text{C}$ の1 mass ppmのギ酸水溶液中においても蟻の巣状腐食が発生すると報告されている³⁰⁾。気相暴露試験法で気体中の有機酸濃度について、直接測定した事例は見当たらない。Babaらはアルカリろ紙法を用い、気相中の酸濃度が液相中の濃度に比例することを確かめている³¹⁾。

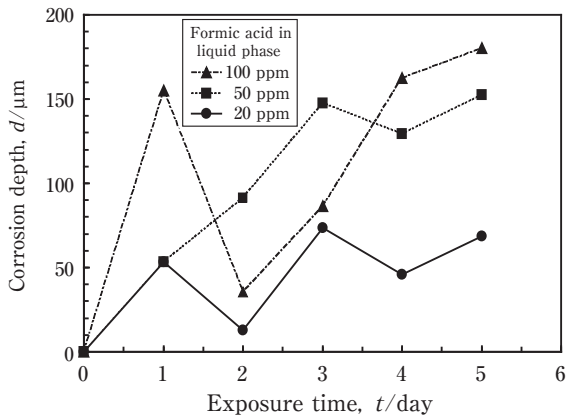


Fig. 3 Changes in formicary corrosion depth of phosphorous deoxidized copper tube exposed to formic acid vapour under temperature cycle. 20, 50, 100 mass ppm of formic acid was used for the test solution ²⁹⁾.

Lopezらはこの比例関係が成立する仮定のもとで、液相酸濃度と平衡する気相酸濃度を計算により求め^{32)~34)}、ギ酸に関して式(1)を得た。

$$G = \frac{0.8C}{P} \quad (1)$$

ここで、 G は液相中のギ酸濃度 (g dm^{-3})、 C は気相中のギ酸濃度 (mass ppm)、 P はある温度におけるギ酸の蒸気圧 (mmHg)である。なお、温度 T ($^{\circ}\text{C}$)における P の値は式(2) (Antoine式)から求められる⁸²⁾。

$$\log(P) = 7.3779 - \frac{1563.28}{247.06 + T} \quad (2)$$

式(1)および式(2)を用いて計算した、各温度における G と C の関係をFig. 4に示す。たとえば 40°C における気相中の平衡ギ酸濃度は、液相濃度のおよそ $1/9 \sim 1/10$ であると推定される。

カルボン酸は環境中においても一定量存在し、ギ酸の場合通常は大気中で $4 \sim 15$ vol ppb³⁷⁾、家屋の中で 20 vol ppb³⁸⁾程度である。上述の報告例から、日常環境では蟻の巣状腐食が問題になる濃度にはならないと推測される。事実として銅の使用量に対して蟻の巣状腐食の発生頻度は非常に少ない。

3.3 その他の環境因子

気相暴露試験において、保持温度の高温化およびサイクル付与が蟻の巣状腐食を促進させる³⁵⁾ことがわかっている。ヒートサイクルは材料表面の結露を促進さ

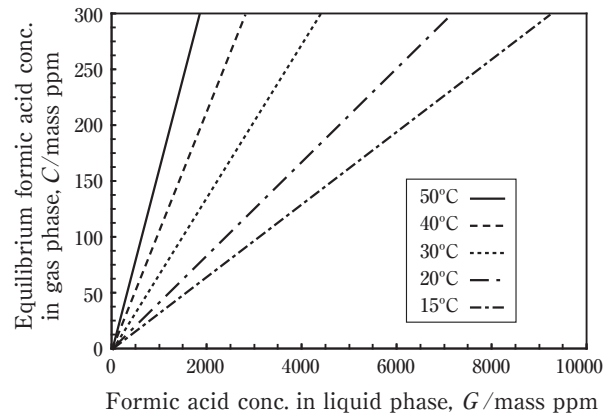


Fig. 4 Calculated formic acid concentration in gas phase equilibrated with liquid phase.

せる。結露しやすい環境中では蟻の巣状腐食は促進される^{42)・45)}が、湿度と蟻の巣状腐食との関係を定量的に調べた報告はない。Canoらはカルボン酸の気相暴露試験を各湿度において実施し、腐食減量および腐食生成物の生成挙動について報告している^{46)~48)}。ギ酸雰囲気中における、腐食減量に与える湿度の影響をFig. 5に示す⁴⁶⁾。腐食減量は湿度が 100% に近づくにつれて急増することが示されており、定性的には他の結果^{42)・45)}と一致している。しかし、同試験においては断面観察を実施しておらず、蟻の巣状腐食発生の有無については不明なのが残念である。

雰囲気中の酸素は蟻の巣状腐食に必須とみなされている³⁵⁾。例えば、雰囲気中の酸素濃度を低下させることで、腐食量が顕著に減少することがわかっている⁵⁸⁾。

3.4 材料因子

蟻の巣状腐食は無酸素銅でも発生する^{43)・49)~51)}が、リン脱酸銅はより感受性が高い^{43)・49)}。リンの影響とし

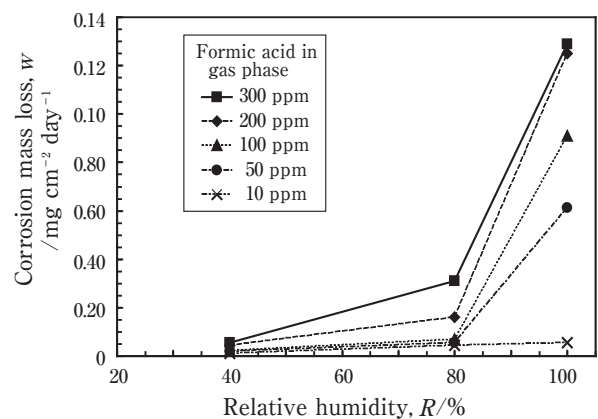


Fig. 5 Corrosion weight loss of phosphorous deoxidized copper under RH-controlled formic acid contained air after 21 days exposure at 30°C ⁴⁶⁾.

ては、銅中のリンがリン酸として溶解して食孔内のpHを低下させ、また銅とリン酸錯体を形成することで銅の溶解挙動に影響を与える^{49), 52), 53)}と考えられている。Aksuはリン酸水溶液中における銅の電位-pH図⁵⁴⁾を報告している。Cuイオン濃度を 10^{-4} mol dm⁻³、リン酸濃度を 10^{-1} mol dm⁻³とした場合をFig. 6に点線で示した。CuOおよびCu₂O領域の一部に、リン酸錯体の領域が現れることがわかる。

一般的に、蟻の巣状腐食は粒界とは無関係に進行するとされる。能登谷^{27), 55)}は熱処理によって結晶粒を粗大化させたリン脱酸銅管を用いて腐食試験を行い、粒径サイズは腐食形態に影響を与えず、また粒界の優先腐食も生じないとしている。粒界の影響を指摘した報告もあるが^{29), 56)}、明確な粒界依存性がみられる事例は稀である。また、蟻の巣状腐食はキュプロニッケル(90/10 Cu-Ni合金)製の熱交換器用配管に発生した事例があり、銅のみではなく銅合金一般に発生する可能性が指摘されている⁵⁷⁾。

4. 成長メカニズム

4.1 電気化学的検討

蟻の巣状腐食はこれまで気相暴露試験を主として検討されてきた。そのため電気化学的手法の適用例は、かつては食孔内部を模擬したモデルセルによる検討^{61)~63)}など、わずかな報告にとどまっていた。しかし、溶液への浸漬試験によって蟻の巣状腐食が発生することが判明したことから、電気化学的測定によるメカニズム解明の進展が期待され、最近になっていくつかの検討結果が発表^{52), 53), 60), 64)}されはじめている。定電位分極による蟻の巣状腐食の加速再現も試みられているが、100

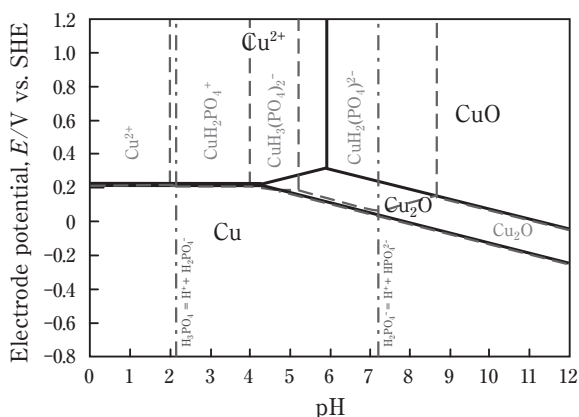


Fig. 6 Potential-pH diagram of copper in aqueous phosphoric acid at total dissolved Cu = 10^{-4} mol dm⁻³ and P = 10^{-1} mol dm⁻³ at 25 °C⁵⁴⁾.

mass ppmギ酸水溶液中において1.5 Vで24 h、および0.4 Vで72 h (ともに銀-塩化銀電極基準)保持した場合には、蟻の巣状腐食ではなく半球状の孔食が生じると報告されている⁶⁵⁾。

4.2 推定メカニズム

蟻の巣状腐食がなぜ入り組んだ断面形状をとるのかについては、さまざまな研究が行われているものの、いまだ見解の一致をみていない。以下に諸論を記す。

松岡らは毛細管現象の影響を指摘し、腐食孔周囲に生じた水膜による表面張力とのバランス関係の影響を考察した^{66)~67)}。

能登谷らは、銅がカルボン酸とCu(I)およびCu(II)錯体を形成することで酸化還元反応のループが形成され、また食孔内の酸化銅に微小クラックが生成し、腐食成長の起点となるモデルを提案した^{13), 68)}。またCorbettも類似のメカニズムを報告している²⁹⁾。銅とカルボン酸との錯体形成については、Babaらがギ酸または酢酸との錯体を含む銅の電位-pH図を計算している³¹⁾。Cu(II)錯体のみを考慮し、銅イオン濃度を 10^{-3} mol dm⁻³、ギ酸濃度を 10^{-1} mol dm⁻³とした場合の計算結果をFig. 7に示した。Cu²⁺とCuOの間に錯体の領域が出現することがわかる。

宮らは食孔部の断面分析結果からはギ酸銅化合物は見つからず、酸化銅のみが存在していたと報告し、さらに腐食孔の底部に腐食生成物が多く存在することは毛管力モデルでは説明できないとした上で、ギ酸化合物を中間生成物とするモデルを提案した^{69), 70)}。

世利らは従来提案されているメカニズムは熱力学的に無理な点があると指摘し、電気化学的測定を用いた考察を行い、ギ酸とホルムアルデヒドの再生循環反応

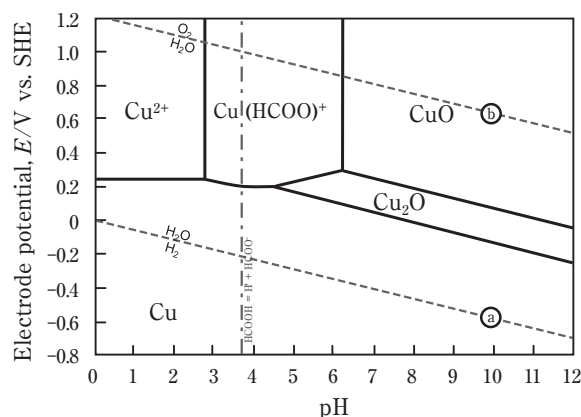


Fig. 7 Potential-pH diagram of copper in aqueous formic acid at total dissolved Cu = 10^{-3} mol dm⁻³ and formic acid = 10^{-1} mol dm⁻³ at 25 °C³¹⁾.

が関与する腐食機構を提案している^{52), 53), 59), 60)}。

国外においては、カルボン酸雰囲気における銅表面の腐食生成物の形成挙動が重点的に研究されている^{32) ~ 34), 71) ~ 75)}。Fig. 8に気相中のギ酸1000 mass ppm, 湿度100%, 温度サイクル(40°C × 16 h → 25°C × 8 h)付与下において、リン脱酸銅の表面に形成された腐食生成物の時間変化を示す⁷¹⁾。初期においてはギ酸銅2水和物がほとんどの割合を占めているが、徐々に4水和物と亜酸化銅に変化するとしている。GilらはGILDESモデル^{76) ~ 78)}を用いたシミュレーション結果と実験結果を元に、希薄なギ酸雰囲気における腐食生成物の生成挙動を詳細に検討している^{79) ~ 81)}。

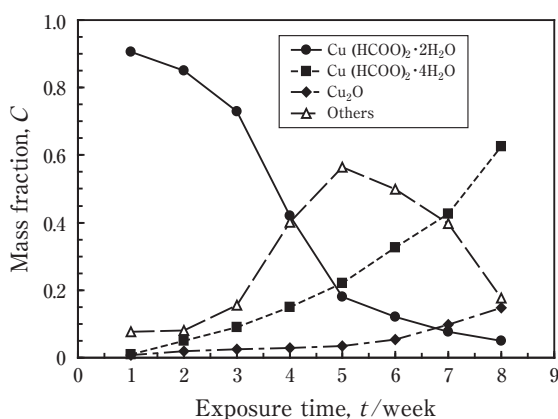


Fig. 8 Changes in mass fraction of copper corrosion products formed in 1000 mass ppm of formic acid air at 100% RH with temperature cycling⁷¹⁾.

5. おわりに

本稿は「銅の腐食のおはなし」と題して、これまで連載してきた「アルミニウムの腐食のおはなし」シリーズの姉妹編として執筆させていただいた。金属の局部腐食研究の難しさの一つに、腐食内部の環境を調べにくいことが挙げられる。アルミニウム合金やステンレス鋼に発生する孔食よりも、微細に入り組んだ形状をもつ蟻の巣状腐食では、それが特に際立っていると言える。「蟻の巣観察キット」のようなものがあればと考える日々である。本稿が「蟻」を捕まえる一助となることを願いつつ、各位のご指導、ご批判を頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) 三宅裕: J. MMIJ., **124** (2008), 554-561.
- 2) J. O. Edwards, R. I. Hamilton and J. B. Gilmour: MP, **16** (1977), 18-20.
- 3) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三: Boshoku Gijutsu, **37** (1988), 110-111.
- 4) 能登谷武紀: 銅管の蟻の巣状腐食, 近代文芸社, (1994)
- 5) 能登谷武紀: Zairyo-to-Kankyo, **46** (1997), 281.
- 6) P. Elliott and R. A. Corbett: Corros. Rev., **19** (2001), 1-14.
- 7) 佐藤史郎: 伸銅月報, **52** (2001), 24-25.
- 8) D. M. Bastidas, I. Cayuela and J. M. Bastidas: Rev. Metal., **42** (2006), 367-381.
- 9) R. A. Corbett and P. Elliott: Corros. Rev., **20** (2002), 51-67.
- 10) T. Notoya: MP, **32** (1993), 53-57.
- 11) 能登谷武紀: Boshoku Gijutsu, **39** (1990), 315-320.
- 12) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎, 下野三樹雄: 伸銅技術研究会誌, **22** (1983), 132-140.
- 13) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三: 住友軽金属技報, **30** (1989), 123-128.
- 14) 浜元隆夫, 今井正也: 伸銅技術研究会誌, **30** (1991), 92-98.
- 15) 永田公二, 河野浩三: 住友軽金属技報, **35** (1994), 28-35.
- 16) 高橋務, 渡辺雅人, 斎藤豊, 小川弘晴: 腐食防食 '91, (1991), 161-164.
- 17) 日置健太郎, 能登谷武紀, 大塚俊明: 電気化学会第69回大会講演要旨集, (2002), 336.
- 18) 上田健一郎, 磯部剛: 伸銅技術研究会誌, **38** (1999), 220-225
- 19) 高橋務, 白石好正, 斎藤豊, 小川弘晴, 渡辺雅人: 伸銅技術研究会誌, **31** (1992), 143-150.
- 20) 細木哲郎, 佐伯主税: 銅と銅合金, **43** (2004), 222-226
- 21) 白幡孝司, 境昌宏: 日本銅学会第54回講演大会講演概要集, (2014), 45-46.
- 22) 宮尾啓輔, 境昌宏: 材料と環境2015講演集, (2015), 171-172
- 23) 境昌宏, 松平博人, 世利修美, 天野猶太, 平松伸也, 小栗りえ, 原和彦: 第54回材料と環境討論会講演集, (2007), 437-440.
- 24) 能登谷武紀, 河野浩三, 安藤哲也: 伸銅技術研究会誌, **38** (1999), 30-37.
- 25) 長俊之, 滝沢与司夫, 白石好正, 渡辺雅人: 伸銅技術研究会誌, **34** (1995), 47-52.
- 26) 長俊之, 滝沢与司夫, 白石好正, 渡辺雅人: 腐食防食'94講演集, (1994), 251-254.
- 27) T. Notoya: J. Mat. Sci. Let., **16** (1997), 1406-1409.
- 28) 能登谷武紀: 腐食防食 '90講演集, (1990), 259-262.
- 29) R. A. Corbett: Corrosion 2004, NACE International, (2004), No. 04321.
- 30) 境昌宏, 山口賢太郎, 亀田勇輔: Zairyo-to-Kankyo, **61** (2012), 389-391.
- 31) Haruo Baba and Toshiaki Kodama: Zairyo-to-Kankyo, **44** (1995), 233-239.
- 32) A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas and F. A. Lopez: J. Mat. Sci., **36** (2001), 5203-5211.
- 33) A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas and F. A. Lopez: J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 4140-4147.
- 34) J. M. Bastidas, A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. L. Polo and F. A. Lopez: J. Electrochem. Soc., **147** (2000), 999-1005.
- 35) 永田公二: 伸銅技術研究会誌, **31** (1992), 135-142.
- 36) 境昌宏, 亀田勇輔, 山口賢太郎: Zairyo-to-Kankyo, **62** (2013), 103-106.
- 37) C. Leygraf: Ch. 15 Atmospheric Corrosion, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice 3rd ed., Ed. P. Marcus, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2011), 670-672.
- 38) T. E. Graedel: J. Electrochem. Sci., **139** (1992), 1963-1970
- 39) 能登谷武紀: 防錆管理, **44** (2000), 198-200.

- 40) T. Notoya: *Zairyo-to-Kankyo*, **51** (2002), 123-125.
 41) 能登谷武紀：材料と環境'97講演集, (1997), 25-26.
 42) 磯部剛：古河電工時報, **89** (1991), 96-103.
 43) 宮一普：第58回材料と環境討論会講演集, (2011), 117-120.
 44) 境昌宏, 松平博人, 世利修美, 天野猶太, 平松伸也, 小栗りえ, 原和彦：銅と銅合金, **46** (2007), 221-225.
 45) 宮一普：第48回材料と環境討論会講演集, (2001), 157-160.
 46) E. Cano and J. M. Bastidas: *Can. Metall. Quart.*, **41** (2002), 327-336.
 47) E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Polo and N. Mora: *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001), B431-B437.
 48) E. Cano, J. Simancas, J. L. Polo, C. L. Torres, J. M. Bastidas and J. Alcolea: *Mat. Corros.*, **50** (1999), 103-110.
 49) 宮一普：Zairyo-to-Kankyo, **61** (2012), 438-442.
 50) 境昌宏, 白幡孝司：材料と環境2015講演集, (2015), 173-176.
 51) 能登谷武紀：伸銅技術研究会誌, **30** (1991), 37-42.
 52) 世利修美, 一宮洋風, 境昌宏：銅と銅合金, **53** (2014), 128-133.
 53) 世利修美, 一宮洋風, 亀田勇輔, 境昌宏：銅と銅合金, **52** (2013), 172-176.
 54) S. Aksu: *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009), C387-C394.
 55) 能登谷武紀, 石川達雄：第67回日本化学会講演予稿集, (1994), 616.
 56) 中西弘士, 小林賢三：材料と環境'97講演集, (1997), 27-30.
 57) A. Olszewski and R. Corbett: *MP*, **46** (2007), 52-54.
 58) 境昌宏, 中川翔太：Zairyo-to-Kankyo, **63** (2014), 333-336.
 59) 世利修美, 藤原賢彰, 水谷佳一, 山田豊：日本金属学会誌, **75** (2011), 75-81.
 60) 世利修美, 一宮洋風, 境昌宏：材料と環境2015講演集, (2015), 61-64.
 61) 小林賢三, 後藤琢也, 中西弘士, 清水健一：材料と環境'98講演集, (1998), 11-12.
 62) 佐藤泰之, 川喜多仁, 小林賢三：表面技術協会第101回講演大会要旨集, (2000), 100-101.
 63) 中西弘士, 後藤琢也, 小林賢三, 清水健一：表面技術協会第97回講演大会要旨集, (1998), 73-74.
 64) 世利修美, 一宮洋風：日本銅学会第54回講演大会講演概要集, (2014), 41-42.
 65) 境昌宏, 亀田勇輔, 世利修美：銅と銅合金, **51** (2012), 196-200.
 66) 松岡宏昌, 松永義弘, 光本誠一, 関肇：Boshoku Gijutsu, **36** (1987), 696-701.
 67) 松岡宏昌：材料, **45** (1996), 1172-1175.
 68) 能登谷武紀, 河野浩三：伸銅技術研究会誌, **37** (1998), 27-33.
 69) 宮一普, 瓦井久勝, 松岡宏昌：材料, **42** (1993), 917-922.
 70) 宮一普, 瓦井久勝, 松岡宏昌：腐食防食'92講演集, (1992), 315-318.
 71) D. M. Bastidas, V. M. La Iglesia, E. Cano, S. Fajardo and J. M. Bastidas: *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), C578-C582.
 72) D. M. Bastidas, E. Cano, V. M. La Iglesia and J. M. Bastidas: *ECS Trans.*, **15** (2008), 193-201.
 73) E. Cano, E. M. Mora, H. Azcaray and J. M. Bastidas: *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004), B207-B213.
 74) A. Echavarria, A. Rueda, E. Cano, F. Echeverria, C. Arroyave and J. M. Bastidas: *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), B140-B145.
 75) E. Cano, C. L. Torres and J. M. Bastidas: *Mat. Corros.*, **52** (2001), 667-676.
 76) T. E. Graedel: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 2153-2180.
 77) L. A. Farrow, T. E. Graedel and C. Leygraf: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 2181-2199.
 78) J. Tidblad and T. E. Graedel: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 2201-2224.

- 79) Harveth Gil and Christofer Leygraf and Johan Tidblad: *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011), C429-C438.
 80) Harveth Gil and Christofer Leygraf: *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007), C611-C617.
 81) Harveth Gil and Christofer Leygraf: *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007), C272-C278.
 82) 日本化学会：化学便覧 基礎編 改定5版, 丸善, (2004), II-177- II-184.



京 良彦 (Yoshihiko Kyo)
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



小山 高弘 (Takahiro Koyama)
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部

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**

Analysis on Surface Structure and Pit Occurrence of Aluminum Foil for Electrolytic Capacitors*

Nobuo Osawa**

Keywords: aluminum foil, electrolytic capacitor, etching, pit

1. はじめに

アルミニウム電解コンデンサの構造をFig. 1に示す。耐電圧に応じた厚みの陽極酸化皮膜（化成皮膜）で覆われた陽極箔と陰極箔および電解液で構成され、各電極箔の静電容量は $C = \epsilon S/d$ (C : 静電容量, ϵ : 誘電率, S : 表面積, d : 誘電体酸化皮膜の厚み) で示される。陽極箔は誘電体皮膜を形成するための陽極酸化電圧により高圧用 (200 V 以上) と低圧用 (150 V 以下) に分類される。高圧用は高い陽極酸化電圧で形成した厚い誘電体皮膜でもピットが埋まらないように、比較的大きな径のトンネルピットが直流エッチングにより形成される。低圧用は微細な海綿状ピットが得られる交流エッチングにより表面積の拡大が図られる。陽極箔は三層電解法あるいは偏析純化法による純度99.98%以上のアルミニウムが一般的であり、直流エッチングではトンネルピットを箔表面に対し垂直方向に成長させる目的で高い (100) 面集積度を有する軟質箔が用いられる。交流エッチングでは調質の影響が少ないため、軟質箔と硬質箔がともに使用される。陰極箔には99.8%以上の純アルミニウム箔または合金箔 (Cu0.1~0.3%程度) が用いられ、前者には交流エッチング、後者には化学エッチングが施される。

本報では、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手法と観察例について述べる。

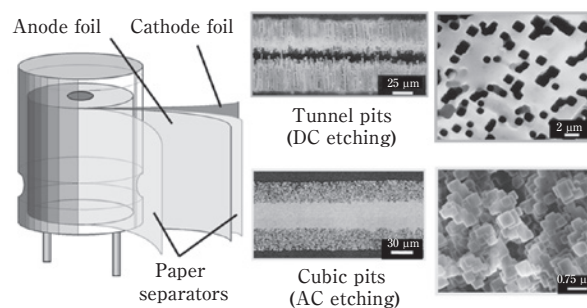


Fig. 1 Structure of the aluminum capacitor.

2. 表面ならびに断面観察方法

2.1 観察手法

2.1.1 表面皮膜観察方法 (ヨウ素-メタノール法)

アルミニウム箔の酸化皮膜およびエッチド箔のピット形態を観察する方法である。カーボン蒸着後、アルミニウム素地のみをヨウ素-メタノール溶液中で溶解し、銅メッシュで採取した皮膜を透過電子顕微鏡 (以下、TEMと称す) で観察する (Fig. 2)。

2.1.2 表層アルミ素地の観察方法

(ジェット・エレクトロ研磨)

表層アルミ素地の結晶組織・析出物を観察する方法である。エッチング面をポリスチロールで被覆後、ジェット・エレクトロ研磨により表層のアルミニウム

* 本稿は、電解蓄電器評論, 64 (2013), 61-69. に掲載されたものを改訂。

Revision of Electrolytic Condenser Review, 64 (2013), 61-69.

** (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部

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

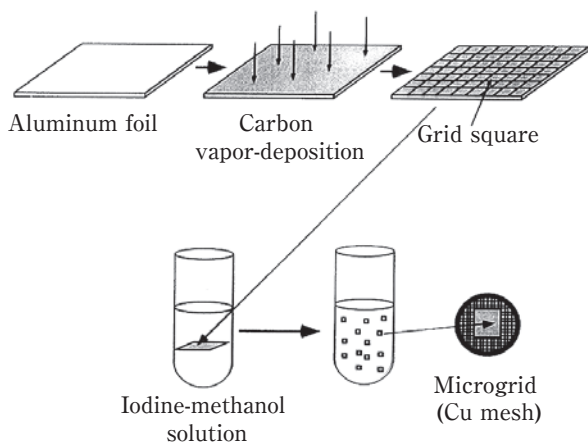


Fig. 2 Films stripped from the aluminum foil in the I₂-methanol solution.

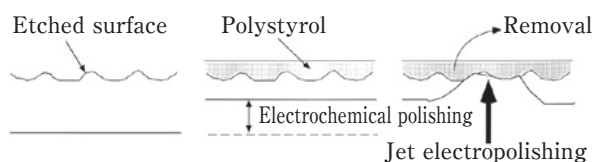


Fig. 3 Technique of the jet electropolishing from one side.

素地を残し、薄い部分を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察する (Fig. 3)。

2.1.3 レプリカ観察方法 (直流エッチング, 交流エッチング/化成皮膜レプリカ, 樹脂レプリカ)

化成皮膜レプリカ法は陽極酸化処理によりエッチド箔に化成皮膜を付与し、アルミニウム素地をヨウ素-メタノール溶液などにより溶解させてピット形態を観察する方法である。樹脂レプリカ法¹⁾はエッチド箔のピット内部にまで樹脂 (ペトロボキシ154) を浸透させ、樹脂を硬化させてからアルミにウム素地を溶解し、走査電子顕微鏡 (以下、SEMと称す) 観察用試料とする (Fig. 4)。

2.1.4 化成皮膜観察方法 (抽出カーボンレプリカ法)

抽出カーボンレプリカ法²⁾は85℃、5%リン酸/2%クロム酸混液中で無定形酸化皮膜の上層部を溶解し、カーボン蒸着後、ヨウ素-メタノール溶液でアルミニウム素地を溶解する。次いで、残った無定形酸化皮膜20℃、0.2%フッ酸水溶液中で溶解させ、これを銅メッシュで挟み込み、TEMで観察する (Fig. 5)。

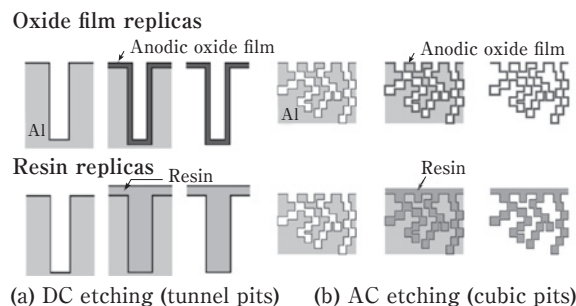


Fig. 4 Replica techniques used for the etched foils.

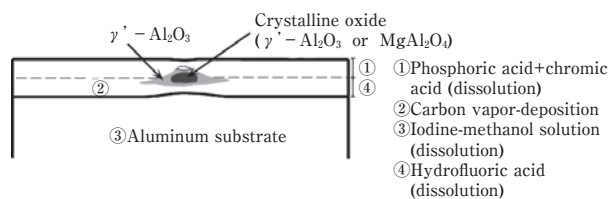


Fig. 5 Technique of the extractive carbon replica.

2.2 試料加工方法

2.2.1 ミクロトーム法

ミクロトーム法³⁾はダイヤモンドナイフを用いて、試料を数10 nm ~ 100 nmの厚さに連続的に切ることができる薄膜試料作製方法である。利点は化学反応や熱の影響を受けないことであり、広い領域で均一な膜厚の薄片が採取可能である。欠点は歪の影響を受けやすく、硬い金属間化合物に当たると薄膜に孔があく場合があることである。

2.2.2 アルゴン・ブロードイオンビーム照射 (CP : Cross Section Polisher)

試料直上にスパッタリング速度の遅い遮蔽板を置き、その上からアルゴンのブロードイオンビームを照射してエッチングを行うことにより、遮蔽板の端面に沿った研磨断面を作る方法である。利点は広く、しかも加工歪みの少ない数百μm領域の断面が得られることであり、欠点としては材料によってミリング速度が異なることである。

2.2.3 集束イオンビーム加工 (Focused Ion Beam (FIB) Milling)

特定の領域をサブミクロンの精度でくさび状に切り出し、TEM用の試料を作製する方法である。ガリウムイオンを数kV ~ 40 kVで加速し集束させて試料に照射し、二次イオン像で局所領域を観察しながら、試料を薄片化加工する。利点は2 h以内の短時間で均一な膜厚

の薄膜が採取可能となり、成功率はほぼ100%であること。欠点はガリウムイオンによる表面へのダメージであり、低加速のイオンミリングで表面の損傷部分を削り取る処理が行われることがある。

3. ピット発生ならびに成長挙動の解析例

3.1 直流エッチング

70℃, 1.5 mol/dm³塩酸中, 200 mA/cm²で50 ms直流エッチングして形成されたピットの表面皮膜TEM像をFig. 6に示す。半立方体状のピットの側壁と先端部の一部に皮膜が観察された⁴⁾。ピットの断面を集束イオンビーム (FIB) 加工してTEM観察したところ、ピット内部の不動態皮膜の厚みは約60 Åであることが明らかになった (Fig. 7)。

さらに、ピット形態をエレクトロ・ジェット研磨により作製した試料を用いてTEM観察したところ、ファセット溶解形態が観察された (Fig. 8)。図中の模式図に示すように、ピット先端部ではファセット溶解が起

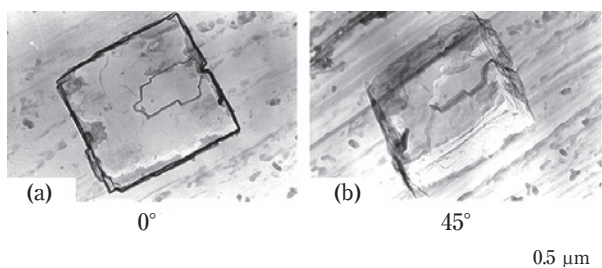


Fig. 6 TEM micrographs of the film removed from the aluminum foil after 50 ms of DC etching.

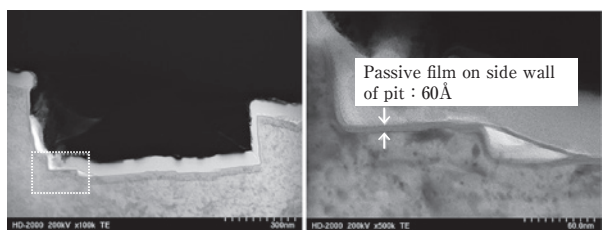


Fig. 7 TEM micrographs of the FIB cross section of the aluminum foil after 50 ms of DC etching.

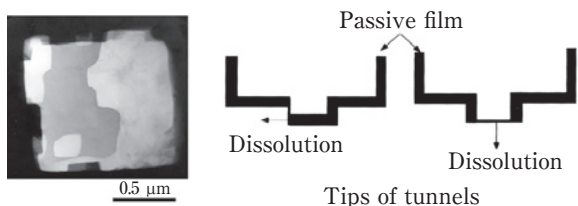


Fig. 8 TEM micrograph of the pit structure after 50 ms of DC etching.

り、その結果、トンネルが成長する。したがって、ピット先端部で観察された膜はアルミニウムのトンネル溶解に伴い、ピット先端部の一部が溶解と不動態化を繰り返していることを示すものである⁵⁾。

3.2 交流エッチング

30℃, 1 mol/dm³の塩酸溶液中で電流密度0.4 A/cm², 5 Hzの定電流矩形波交流エッチングにより形成されたピット形態の変化(表面皮膜TEM像)をFig. 9に示す。交流エッチングのメカニズムについては、Fig. 10のようなピットの増殖モデルが提示されている。すなわち、交流エッチング時のアノード半サイクルではアルミニウムが溶解し、カソード半サイクルでは水素ガスの発生に

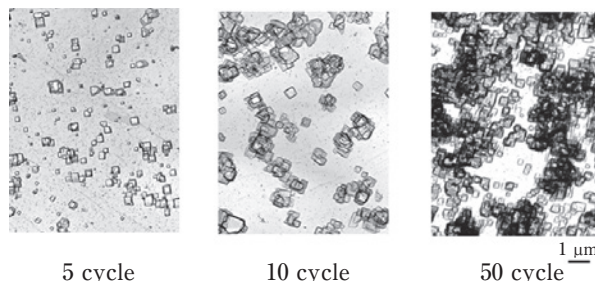


Fig. 9 TEM micrographs of pits produced by AC etching.

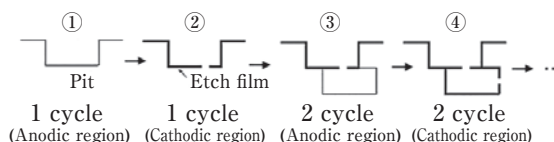


Fig. 10 Schematic diagrams explaining the pit propagation during the AC etching.

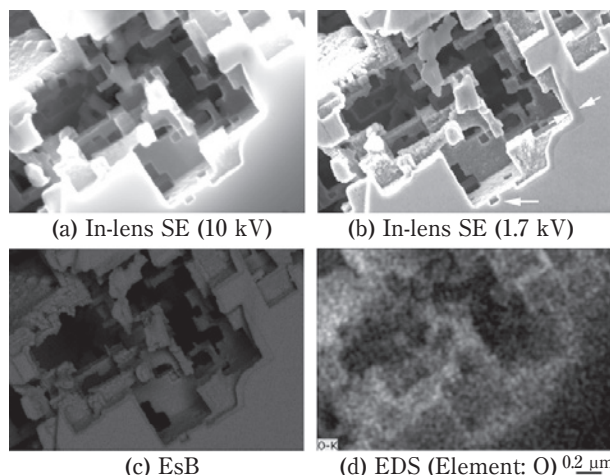


Fig. 11 Cross-sectional SEM micrographs of pits accompanied by the facet dissolutions produced by the AC etching.

よりピット内部のpHが上昇する⁶⁾。このため、ピット内部ではAl³⁺とOH⁻によりエッチ皮膜と呼ばれる水酸化アルミニウムの膜が生成する⁷⁾(Fig. 11)。次のアノード半サイクルでは、カソード半サイクルで生じたエッチ皮膜の弱点部で新たなピットが発生し、これを繰り返すことによりピットが伝播する。

4. 材料欠陥とピット発生

4.1 網目状組織の解析

高純度アルミ箔を電解研磨後、リン酸と硝酸の混合溶液で化学研磨すると網目状組織が二次電子像あるいは反射電子像で観察されることが知られている。網目状組織はサブグレインと表現され、網目部には不純物が偏析しているものと考えられている。そこで、網目状組織をTEM観察することにより、①網目部の不純物偏析の有無、②網目部と結晶組織との関係を調べた。

試料には、三層電解法による高純度アルミニウム地金を使用した厚み100 μmの硬質箔(Si7 ppm, Fe8 ppm, Cu33 ppm, Al純度99.99%)を使用した。電解研磨後、85℃、94%リン酸-6%硝酸の混合液中で2 min化学研磨を行うことにより網目状組織を表出させ、これをTEMで観察した。さらに、結晶組織とピット開始点の関係を調査するために、30℃、1 mol/dm³の塩酸中、電流密度0.4 A/cm²、5 Hzの矩形波にて交流エッチングを1サイクルのみ実施した後、TEM観察を行った。

網目状組織ならびに亜結晶粒のTEM像をFig. 12 (a), (b)に示す。両者を比較すると、網目状組織のサイズは亜結晶粒のサイズに比べて微細であった。EDS分析の結果、網目部には不純物の存在が確認されなかった。初期ピットとTEM組織の関係をFig. 12 (c)に示す。初期ピットは亜粒界に沿って発生していた。このことから、初期ピットの開始点は亜粒界であり、網目状組織とは直接関係なさそうであるが、網目状組織を表出させた箔に発生する初期ピットは、形成された網

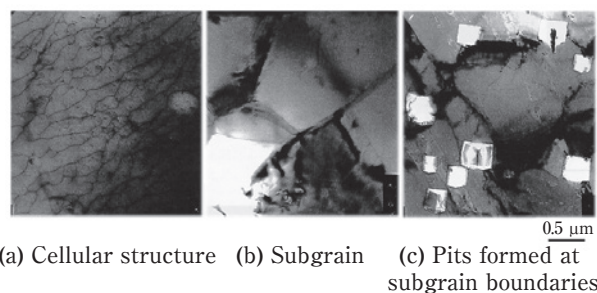


Fig. 12 TEM micrographs obtained by the jet electropolishing from one side; Comparison of the cellular structure and subgrains.

目状の表面形態(凹凸)に起因するものと考えられる⁸⁾。

4.2 結晶性酸化物(γ-アルミナ, MgAl₂O₄スピネル)

アルミニウム箔の酸化皮膜中には0.3 μm以下の結晶性酸化物粒子(γ-Al₂O₃およびMgAl₂O₄)が圧延による突起部近傍に多く存在し、エッチング時にはこれらの粒子の周りにピットが形成される(Fig. 13)。焼鈍温度が575℃の場合、アルミニウム箔のMg含有率が1 ppmでは酸化皮膜中にγ-Al₂O₃が形成され、Mg含有率が1 ppmを越えるとMgAl₂O₄が存在し、Mg含有率が123 ppmの場合、酸化皮膜中にMgAl₂O₄が存在するようになる温度は445℃と低温側へシフトする。515℃で30 minの熱処理を行うと電解研磨により生じる隆起部近傍の無定形酸化皮膜に酸素分子が容易に拡散することができるクラックが発生するため、この部分で酸素分子とアルミニウム素地が直接、反応することによりγ-Al₂O₃が形成されることが知られている。クラックの原因は酸化皮膜とアルミニウムの膨張係数の差による圧縮応力であり、圧延方向に沿って結晶性酸化物粒子が多数分布する原因と考えられる⁵⁾。

4.3 転位, 亜粒界

Arガス雰囲気中で焼鈍した高圧用軟質箔(箔厚110 μm, Pb1.0 ppm)に1.5%の伸びを与えた後、70℃、1.5 mol/dm³の塩酸中、電流密度0.4 A/cm²の直流にて100 msエッチングを行い、これをTEM観察した。転位と初期ピットのTEM像をFig. 14に示す。初期ピットは転位ならびに圧延方向に沿って分布する高密度転位帯に多く発生する傾向がみられた⁸⁾。但し、圧延目による突起部周辺には結晶性酸化物や不純物元素が多く分布し、直流エッチング開始前の電解液浸漬時にこの部分が優先的に溶解するため、ピット発生に及ぼす転位のみの影

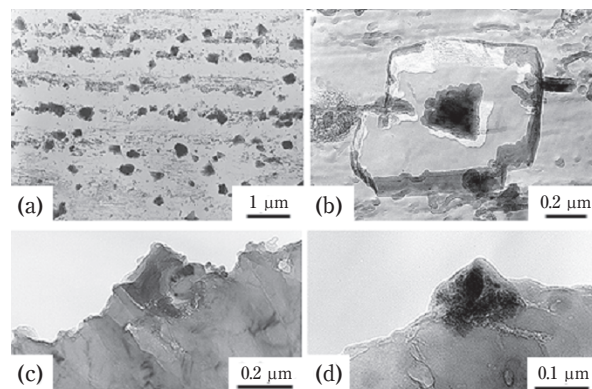


Fig. 13 Crystalline oxide particles and the pit around the crystal after 50 ms of DC etching. (a)~(c) : MgAl₂O₄, (d) : γ-Al₂O₃.

響を調べるのは非常に困難であると思われる。

低圧用硬質材 (Si7 ppm, Fe8 ppm, Cu33 ppm) を用い、1サイクルのみ矩形波交流エッチング (30℃, 1 mol/dm³ 塩酸中, 電流密度0.4A/cm², 5 Hz) して得られた初期ピットのTEM像 (ジェット・エレクトロ研磨) を Fig. 15 に示す。亜粒界はピット開始点として作用し、ピット伝播にも影響を及ぼす⁶⁾。

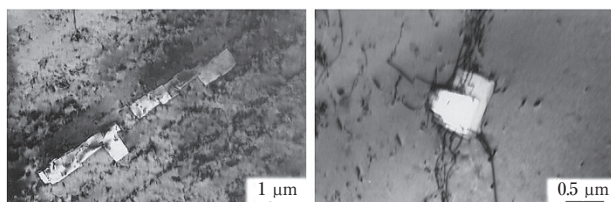


Fig. 14 TEM micrographs of pits formed at dislocation.

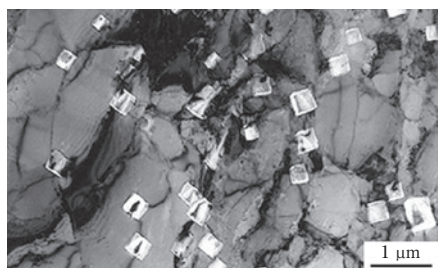


Fig. 15 TEM micrographs of pits formed at subgrain boundaries.

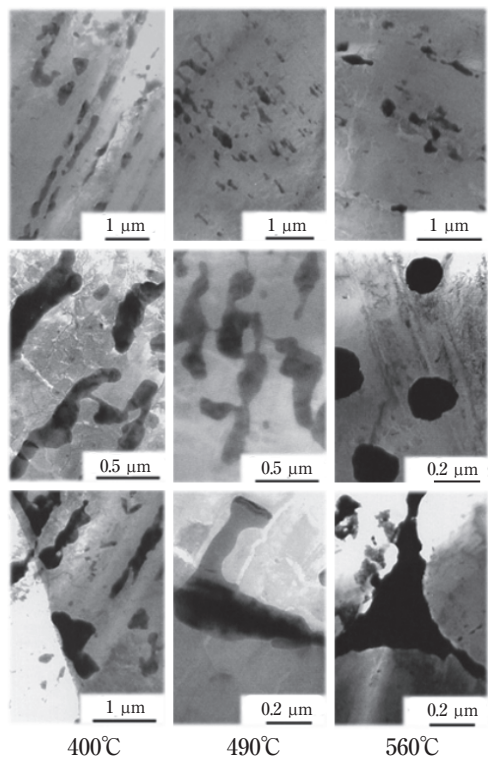


Fig. 16 TEM micrographs of Al-1% In alloy obtained by the jet electropolishing from one side.

4.4 微量元素 (1%In ならびに 98%In 添加箔)

電気化学的に貴であり、低融点かつ固溶限が少ないという特徴を有する In について、焼鈍温度による析出状態を TEM 観察した。1%In 添加箔 (400~560℃, 5 h Ar 焼鈍) と 98 ppm In 添加箔 (560℃, 5 h Ar 焼鈍) の表層部に観察された析出物の TEM 像と EDS 分析結果をそれぞれ Fig. 16, Fig. 17 に示す。X 線回折および EDS 分析の結果から、In は単体で存在することが確認された。In 粒子は焼鈍温度 400℃ で圧延方向に沿って分布し、490℃, 560℃ と高温になるほど、丸みを帯びて凝集する傾向がみられた。560℃ で焼鈍した試料には、八角形の In 粒子が結晶粒内の所々に分布し、粒界にも In 粒子の析出が観察された。In の粒界析出は特に、In 含有量が少ない 98 ppm In 合金箔で顕著であった。

98 ppm In 合金箔を 70℃, 1.5 mol/dm³ 塩酸中に 30 s 浸漬させた後、溶解形態を SEM と TEM で観察した。本結果を Fig. 18 に示す。箔表面の溶解は粒界で著しく進行し、結晶粒内には円すい形のピット (先細りピット) が多数発生していた。ピットは In 粒子周辺部の溶解により形成されているものと考えられる^{8), 9)}。

4.5 硫酸濃度とピット形態

Ar ガス雰囲気中で焼鈍した高圧用軟質箔 (箔厚 110 μm, Pb0.4 ppm) を用い、エッチング初期の硫酸添加量によるピット形態の変化を TEM 観察した⁸⁾。本結果を Fig. 19 に示す。塩酸 1 mol/dm³ の液組成の場合、エッチング 20 ms で方位性溶解のピットが発生し、立方体状の形態を呈していた (a)。これに対し、塩酸 1 mol/dm³ + 硫酸 1 mol/dm³ の液組成では厚い皮膜で覆われた φ 約 0.1 μm の円形のピット口が形成され、その一部から φ 0.03 μm の円筒形ピットが成長を開始していた (b)。硫酸添加量が 3 mol/dm³ 以上になると、ピット内

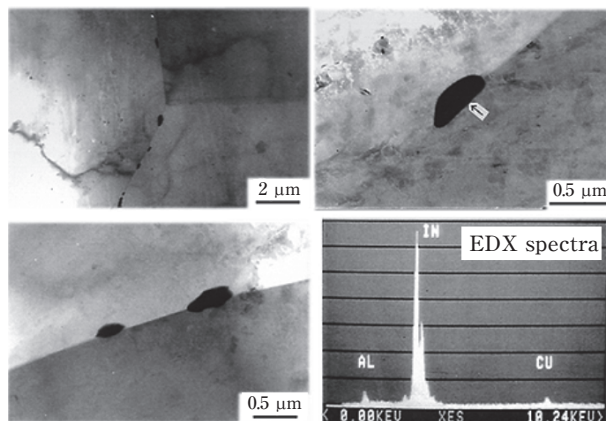


Fig. 17 TEM micrographs and EDX spectra of Al-98 ppm In alloy annealed at 560℃ for 5 h obtained by the jet electropolishing from one side.

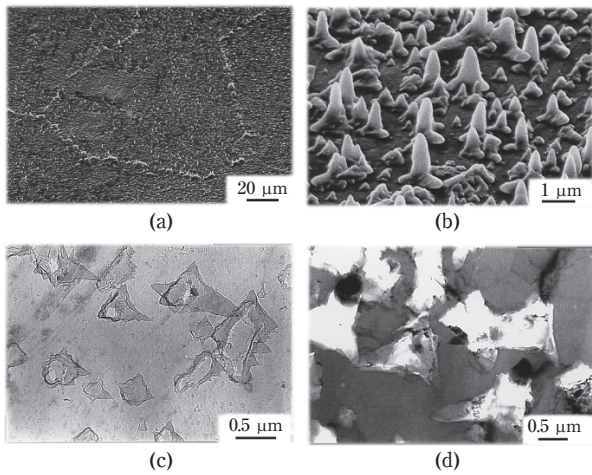


Fig. 18 Morphologies of the surfaces of Al-98 ppm In alloy annealed at 560°C for 5 h after being immersed in the hydrochloric acid.
 (a), (b): SEM micrographs of anodic oxide replicas formed at 40V.
 (c): TEM micrograph of the surface oxide film.
 (d): TEM micrograph of the specimen obtained by the jet electropolished from one side.

部のみならず、ピットが発生していない表面においても一部、ポーラスな皮膜が形成されていた。

5. 化成皮膜の解析

Si8 ppm, Fe10 ppmの三層電解法による99.99%アルミニウムをベースとしたMg含有率78 ppmのアルミニ

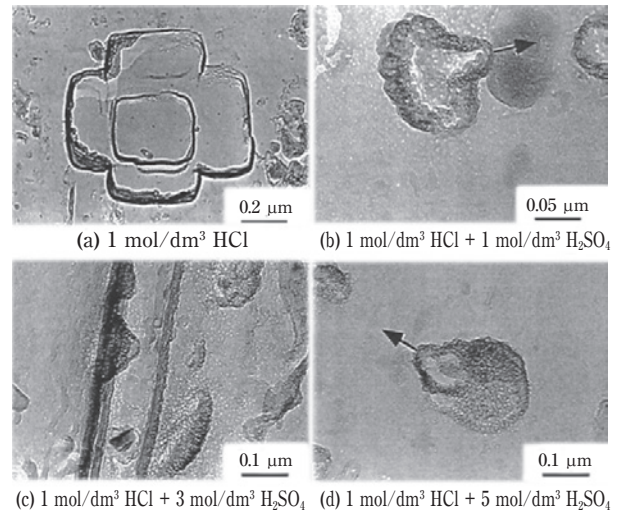


Fig. 19 TEM micrographs of pits after 20 ms of DC etching in various H₂SO₄ concentrations.

ウム箔(厚み104 μm, サイズ20 mm×100 mm)を用い、575°Cで5 h焼鈍してから陽極酸化を行った。この方法により、陽極酸化前のアルミニウム箔の表面にスピネルMgAl₂O₄の結晶粒子を多数分布させた。陽極酸化は液温90°C、1 dm³の純水にホウ酸100 gを溶解させた溶液中で、定電流50 mA/cm²(投影面積)にて40, 60, 100, 150 Vまで昇圧し、各電圧に到達後、2 min保持した。陽極酸化した試料をヨウ素-メタノール溶液に浸漬させ、酸化皮膜のみを残し、これを銅メッシュで挟み込むことにより、皮膜の表面をTEMにより観察した¹⁰⁾。

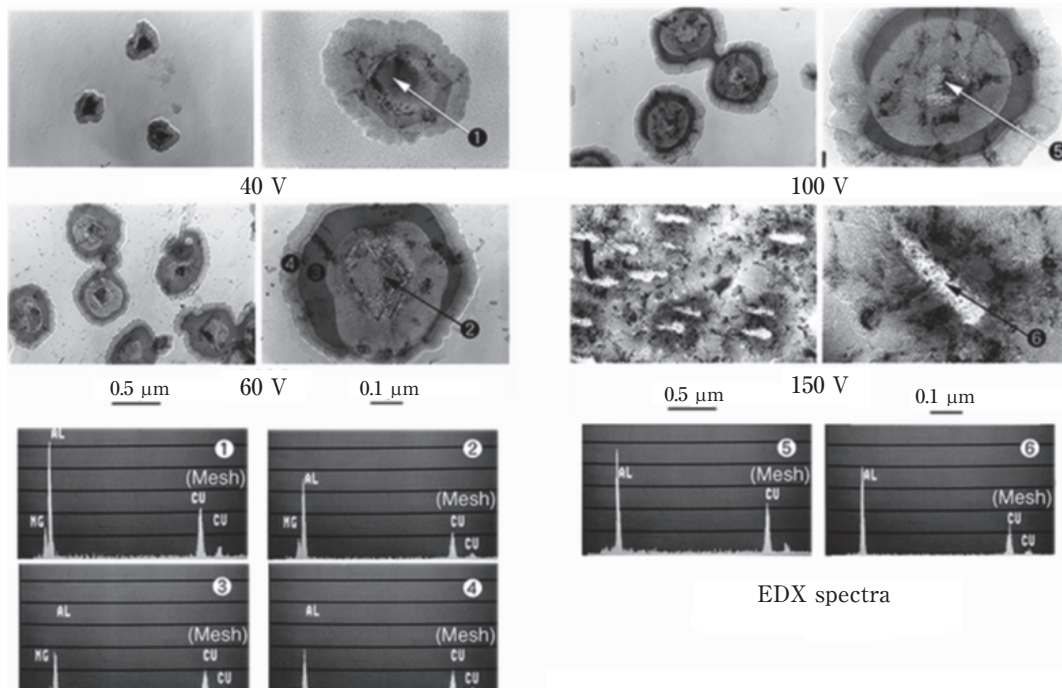


Fig. 20 TEM micrographs of extractive carbon replicas of crystalline anodic films formed in boric acid solutions up to 40 V, 60 V, 100 V and 150 V.

陽極酸化皮膜の内部構造を調べるため、抽出カーボンレプリカ法によるTEM観察とEDX分析を行った。その結果をFig. 20に示す。

40～100 Vの陽極酸化皮膜内には、 $MgAl_2O_4$ 粒子を中心とする円形状の物質が観察された。この物質は解析結果およびリン酸-クロム酸溶液中で難溶性を示すことから、結晶性酸化物 γ' - Al_2O_3 であること判断される。EDX分析の結果、40～60 Vの酸化電圧では、結晶性酸化皮膜の中心部(①, ②)にMgが検出されるが、高い電圧で生じた皮膜ほど、検出強度が低下する。60Vで生じた結晶性酸化皮膜の内部においては、中心部から離れるほどMgの強度が低下し(③)、外周部近傍(④)ではMgが検出されない。100 V以上(⑤, ⑥)になると、Mgは中心部からも検出されない。

参考文献

- 1) 丹野裕司, 菅沼栄一: 金属表面技術, **38** (1987), 341-342.
- 2) 小林賢三, 清水健一, 来間泰則: 軽金属, **37** (1987), 595-602.
- 3) K. Shimizu and Tomoaki Mitani: "A new world of scanning electron microscopy", Nikkan Kogyo Publishing Production Co., Ltd. (2008).
- 4) N. Osawa and K. Fukuoka: Corros. Sci. **42** (2000), 585-597.
- 5) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **50** (1999), 643-647.
- 6) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **50** (1999), 819-823.
- 7) 大澤伸夫, 日比野 淳, 山本春也, 佐藤隆博: 表面技術, **61** (2010), 508-515.
- 8) 大澤伸夫: 表面技術協会 第19回 ARS長良川コンファレンス要旨集, (2002), 75-76.
- 9) 大澤伸夫, 日比野 淳: 住友軽金属技報, **44** (2003), 12-18.
- 10) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **51** (2000), 710-713.



大澤 伸夫 (Nobuo Osawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部

実用的なCAEの活用方法*

鳥飼 岳**

Practical Utilizing Method of CAE*

Gaku Torikai**

Keywords: CAE, simulation, plasticity processing, rolling, extrusion

1. はじめに

CAE (computer aided engineering) がものづくりに導入されて数十年が経過し、製品の設計・製造における工学現象をシミュレートするCAEは、仮想設計・仮想試作のキーテクノロジーとして、さらなる拡大・発展が期待されている。CAEを用いることで、開発期間が短くなり、開発費用を削減できる。また、実験では測定しにくい応力やひずみを可視化することで、複雑な構造体の工学現象のメカニズムを考察できる。新製品の開発に必要なコスト低減が求められている現代において、CAEは必須アイテムともいえる。

一方、CAEの普及に伴う問題も表面化している。汎用のCAEソフトウェアを用いれば、解析対象となる工学現象やCAEに関する知識(例えば、モデル化に関する知識)が無くても、何かしらの計算結果を得ることができる。CAEを導入しても、期待した成果を上げられないのは、上記の問題に起因すると考える。

誰でも簡単に、工学現象をコンピュータ内で再現し、現象のメカニズムを解明できるようなCAEソフトウェアが存在しない限り、CAEを有効に活用するための技能や専門知識が必要になる。ただし、CAEの活用方法は解析者で異なり、CAEの活用事例に関する報告は数多くある^{1)~5)}が、CAEをどう行えば、より効率的に成果が上げられるかは不明である。そこで、本稿では、一例として、CAEの効率的活用に関する研究⁶⁾及びCAEの信頼性の検証方法であるASME V&V⁷⁾について紹介し、最後に筆者の考えるCAEの活用方法について事例を基に解説する。

2. CAEを有効に活用する方法

2.1 CAEの効率的活用に関する研究

片山ら⁶⁾は、CAEを効果的に活用するには、条件設定や材料特性の把握など、経験が必要であるとし、『長岡モノづくりアカデミー』の中でCAE講座を設けることで、技術者にCAEを教育している。また、共同研究や技術相談で得られた情報を共有化することで、CAEを効率的に活用しようとしている。新潟県工業技術総合研究所では、メインサーバを下越技術支援センターに置き、県央・中越・上越支援センターとはネットワークを經由してANSYSなどのライセンスを共有している。このネットワークを用いて、共同研究による報告書や技術相談におけるANSYS Workbenchレポート機能によるPDFなどをメインサーバに保存し、過去の解析事例から材料特性や境界条件を参照できるようにしている。過去の解析事例を参照することで、モデルの検証時間を1/2~1/4程度に短縮している。

共有化された解析情報の一例として、LS-DYNAを用いた鋳物の曲げ破壊解析がある。曲げ破壊試験の解析モデルをFig. 1に示す。曲げ支点間距離は450 mmとし、中央部にポンチを押し込んでいく際の荷重変位線図を採取し、LS-DYNAの解析結果と比較した。

LS-DYNAでは、ポンチ、支点ともに剛体とし、表面のみを作成した。材料モデルはTable 1に示す3パターンとし、ヤング率およびポアソン比は同じとした。

条件1では、破壊判定は最大主応力、条件2および条件3では、塑性ひずみにて破壊判定を行った。また条件3では、引張方向と圧縮方向の降伏応力および加

* 本稿の主要部分は、軽金属, 65 (2015), 184-189に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Japan Institute of Light Metals, 65 (2015), 184-189.

** (株)UACJ 技術開発研究所 第三研究部

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

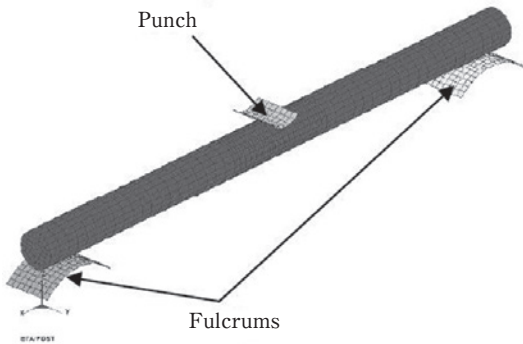


Fig. 1 FE model for the fracture bending test.⁶⁾

Table 1 Material model.⁶⁾

Condition	Material model
1	MAT_PLASTIC_KINEMATIC MAT_ADD_EROSION
2	MAT_PLASTIC_KINEMATIC
3	MAT_PLASTICITY_COMPRESION_TENSION

工硬化係数を異なるものとした。これは、圧縮荷重に対して強い鋳物の特性をモデル化したものである。

曲げ破壊試験と解析結果の比較をFig. 2に示す。解析結果では、降伏後の挙動に差異がある。条件3において、特に実験値と近い傾向を示していることから、鋳物については引張および圧縮の特性をそれぞれ設定することが重要であることが明らかとなった。また、鋳物など脆性材料を扱う場合、塑性変形を無視することが多いが、破壊まで計算する場合は降伏応力および加工硬化係数を現実に近い値にする必要があることが分かった。

このように、情報を共有することで、予備解析を省略し、少ない工数で、現実に近い解析結果を得られるようになる。また、材料定数を決定した経緯を含めて共有化すれば、解析技術の向上にもつながる。

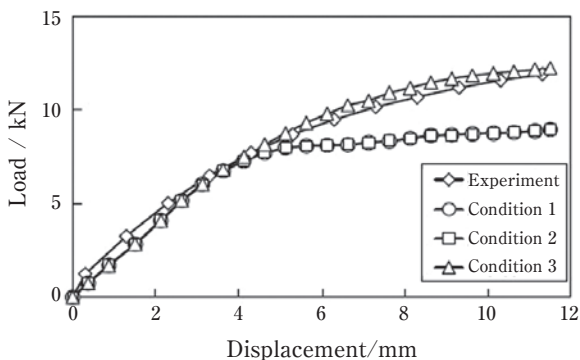


Fig. 2 Comparison between the bending fracture experiment and the analysis results.⁶⁾

2.2 ASME V&V

2.2.1 ASME V&Vの概要

ASME V&V⁷⁾とは、アメリカ機械学会 (American Society of Mechanical Engineer) が提案する解析モデルの確かさを評価するためのガイドラインである。CAEを行う際、CAEソフトウェアを無条件に信用することが多いため、解析結果の信頼性を維持できない可能性があることから、解析者や解析ソフト開発者に対して検証確認の枠組みを提供することを目的としている。ASME V&Vでは、Fig. 3に示すようにCAEの数理モデルや解析条件を検証するよう提案されている。ここで、Verificationは数式化された物理モデルが数値的に正確に解かれているかを「数学的な視点から検証」することであり、Code VerificationとCalculation Verificationがある。市販のCAEソフトウェアを使用する場合において、Code Verificationは解析ソフト開発者が担当すべき仕事であり、Calculation Verificationは解析者が実施すべき作業である。CAEを行う際の材料モデルや要素の種類など、対象とする工学現象に対して適切な解析条件を設定することは、極めて重要である。Validationは、実験結果と解析結果を比較することで、物理モデルが現実の現象を表現できているか否かを「物理的 (実験的) な視点から妥当性を確認」することである。以下に、市販のCAEソフトウェアを使用する際に必要となるCalculation VerificationとValidationの事例を示す。

2.2.2 Calculation Verificationの事例

構造体の変形や衝突問題を扱う場合、各部材は曲げ変形となることが多い。そこで、Fig. 4に示すような3点曲げ時のはりのたわみについて、材料力学から導かれる理論値とCAEによる解析値を比較させ、解析条件を検証する。

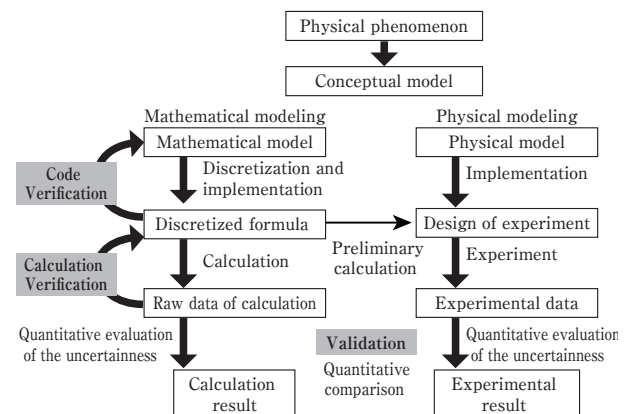


Fig. 3 Diagrammatical view of ASME V&V.⁸⁾

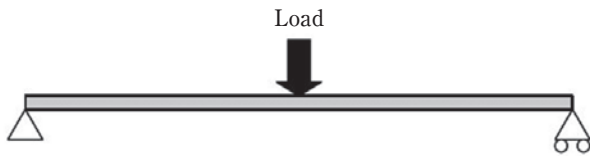


Fig. 4 Three points on bending beam.⁹⁾

はりの長さ $l = 100$ mm, 断面形状を幅 3 mm, 高さ 2 mm の矩形 (断面 2 次モーメント $I = 2$ mm⁴) とし, 材質をアルミニウム (ヤング率 $E = 70$ GPa), はり中央に集中荷重 P が 1 N 作用した場合, はりのたわみ δ の理論値は式 (1) になる。このように, 理論値は一意的に決まる。

$$\delta = \frac{Pl^3}{48EI} = 0.1488 \text{ (mm)} \quad (1)$$

一方, CAE による解析結果は, Fig. 5 に示すように, 要素の種類やそのサイズによって, 解析値が大きく変化する。ここで, 要素はシェル要素とし, 三角形 1 次要素と四角形 1 次要素を用いた。要素の大きさは, 2 mm (板厚方向に 1 層) と 0.5 mm (板厚方向に 4 層) とした。また, ポアソン比は 0.33 とし, はりの長さなどの寸法や物性値は全て上記のはりのたわみ式に入力した値と同じとし, 線形弾性解析を実施した。

本事例では, 四角形 1 次要素を板厚方向に 4 層作成することで, 理論値と解析値はほぼ同じとなった。このように, 対象とする工学現象を再現できるよう, 解析条件には常に注意する必要がある。

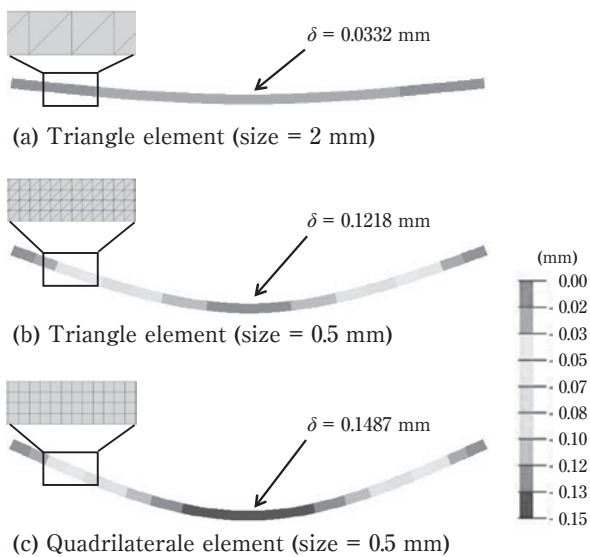


Fig. 5 Influence on the deformation by the element configuration and size.⁹⁾

2.2.3 Validation の事例

アルミニウムの熱延解析モデルの Validation の事例を以下に示す。

(1) 実験条件

圧延するスラブの材質は 1050 とし, 半連続鋳造法で鋳込んだ後, 873 K × 20 h → 空冷にて均質化処理を行った。鋳込んだスラブは厚さ 30 × 幅 150 × 長さ 300 mm の寸法に切断および面削を実施した。圧延後の材料内部の変形状態を観察するため, スラブの幅中央を切断した後, 切断面にレーザーカットにて格子を描き, 切断面を接触させてからスラブ長手の前後を MIG 溶接した。また, 圧延中の温度を測定するため, スラブ長手方向から 150 mm, スラブ幅方向から 60 mm, スラブ厚さ方向に表層から 7.5 mm (1/4 t), 15 mm (1/2 t) の位置に熱電対を埋め込んだ。スラブ温度は 673 K, 圧延速度は 133 mm/s, 圧下量は 9 mm (圧下率 = 30%) とし, 4 段圧延機にてスラブを圧延した。実験前に予備圧延を実施し, ロール温度を 373 K まで加熱した。潤滑油は油分濃度 5% のエマルジョンとし, 予備圧延では供給したが, 実験時には供給しなかった。

(2) 解析条件

SFTC 社製 DEFORM-3D を用いて, ラグランジュ法にて, 剛塑性解析を行った。Fig. 6 に示す面を対称面とし, 1/4 形状にて計算した。スラブ後端の押板がスラブをロールに押し当てることで, 熱延を開始する。

要素は六面体 1 次要素とし, スラブ表層付近を細かくした。材質は実験と同じ 1050 とし, 変形抵抗は熱間圧縮試験により求めた。Fig. 7 に材料温度 673 K, ひずみ 0.3 のときの真応力とひずみ速度の関係を示す。

スラブがロールに咬み込むのに必要な摩擦係数 μ は, 以下の式より求め^{10)~13)}, 圧延中は一定とした。

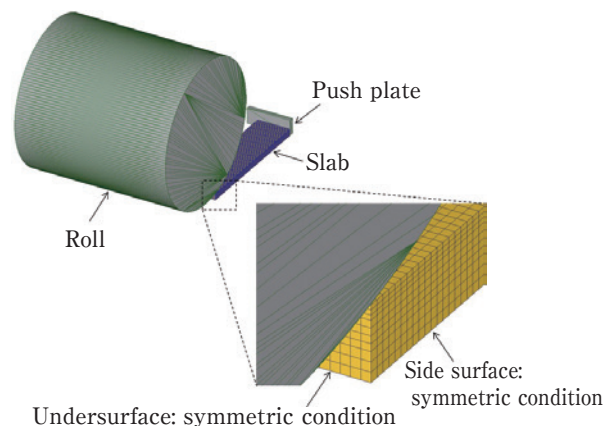


Fig. 6 FE mode for the rolling.

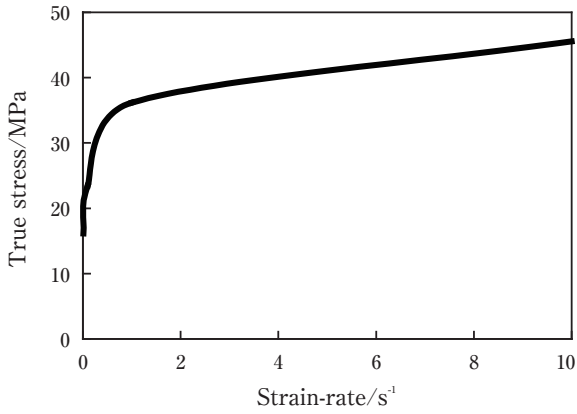


Fig. 7 Relationship between the true stress and the strain-rate (material=1050, temperature=673 K, $\epsilon=0.3$).

$$\mu = \sqrt{\frac{\Delta h}{R}} \quad (2)$$

ここで、 Δh : 圧下量 (mm), R : ロール半径 (mm) である。

スラブ-ロール間の熱伝達係数は、実験と解析の温度履歴を比較することで決定し、 $22.5 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ とした。

また、安定的に熱伝導解析するため¹⁴⁾、以下の式に示すしきい値より時間増分は Δt 小さくし、 0.004 s とした。

$$\Delta t = \frac{\rho c (\Delta x)^2}{2\lambda} = 0.006 \text{ (s)} \quad (3)$$

ここで、密度 ρ は $2700 \text{ kg}/\text{m}^3$, 比熱 c は $900 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 最小要素長さ Δx は 0.001 m , 熱伝導率 λ は $200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ である。一般的に、密度、比熱、熱伝導率は温度によって変化するが、本解析では一定とした。

スラブ温度や圧延速度、圧下率などの圧延条件は実験と同じとした。

(3) 実験と解析の比較

(a) 熱延中におけるスラブ内部の温度変化

Fig. 8に熱延中におけるスラブ内部の温度変化を示す。スラブ中央 (1/2 t) では、加工発熱のため、温度が上昇している。一方、スラブ表層側 (1/4 t) では、ロールへの抜熱のため、温度が低下した。これらの温度履歴を解析で再現した。

(b) 熱延後におけるスラブ内部の変形状態

Fig. 9に熱延後におけるスラブ内部の変形状態を示す。実験と解析のスラブ内部の変形状態は、ほぼ同じであった。

(c) 圧延荷重の実験と解析の比較

Fig. 10に圧延荷重の実験と解析の比較を示す。実験

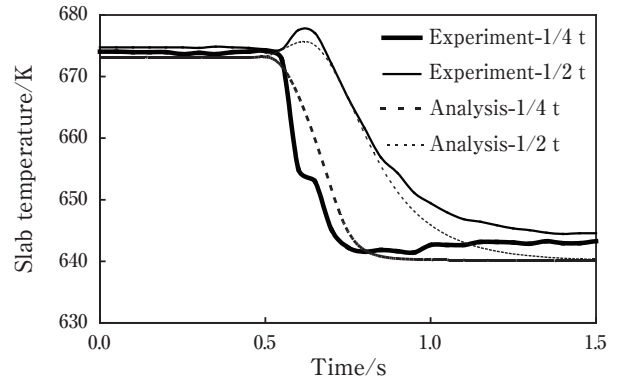


Fig. 8 Comparison between the experiment and the analysis of the temperature behavior in the slab during the hot rolling.

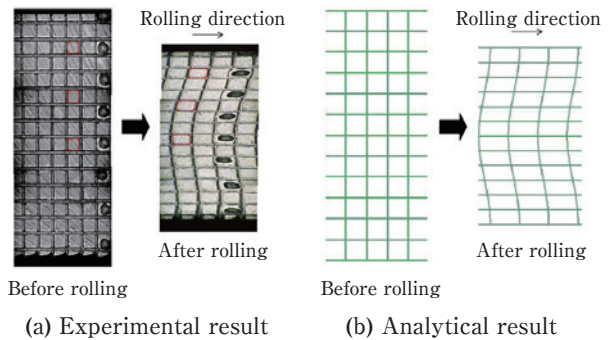


Fig. 9 Comparison between the experiment and the analysis of the deformation behavior in the slab during the hot rolling.

と解析の定常部における圧延荷重は、ほぼ同じであった。実験では、圧延開始時にスラブがロールに咬み込んだ抵抗により、圧延速度が低下している (**Fig. 11**)。そのため、スラブからロールへ熱が伝達し、スラブ温度が低下することで、圧延荷重が高くなった。一方、解析では、圧延速度は一定のため、圧延荷重に初期ピーク

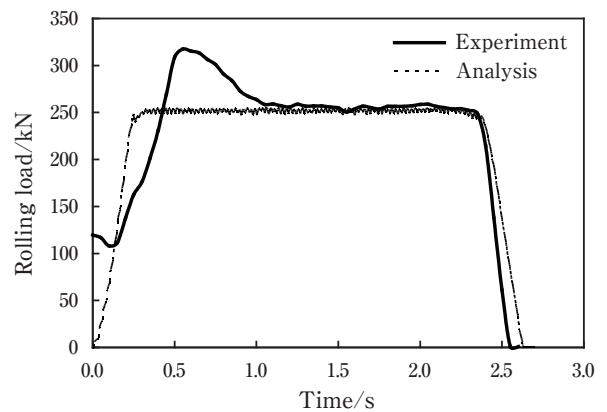


Fig. 10 Comparison between the experiment and the analysis of the rolling load.

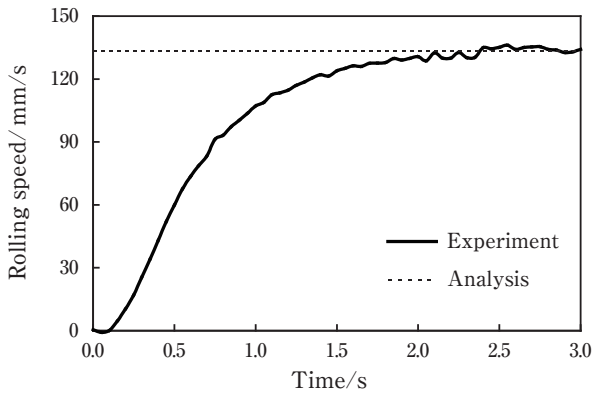


Fig. 11 Comparison between the experiment and the analysis of the rolling speed.

がなかった。

(d) 実験と解析の比較のまとめ

実験と解析を比較した結果、本解析モデルは、圧延中における材料内部の温度履歴や材料内部の変形状態を再現し、かつ、圧延定常部における圧延荷重を予測できた。これらの結果から、本解析モデルは解析結果が実現象と大きくかい離れたものではないと考える。

3. 筆者の考えるCAEの活用方法

第2章で示したように、CAEを行う場合、解析条件を正しく設定することは極めて重要である。また、検証済みの解析条件をドキュメント化し、ネットワークなどを介して、関係者で共有できれば、解析のやり直しや誤った解析結果を基に試作するリスクを低減でき、CAEを効率よく活用できる。ただし、解析精度を注視するあまり、『CAEとは正しく解析を行うこと』という考えに陥っていないかが問題となる。本来、CAEの和訳がコンピュータ支援工学であるように、工学である以上、CAEとはものづくりの一種であると考え。ところが、安価で高性能なパソコンが普及し、汎用のCAEソフトウェアの適応範囲が拡大することで、CAEがものづくりの一種であるという認識が薄れてきているように感じる。実際に、割れや壊れなどのメカニズムを考察する場合において、『まずは解析してからメカニズムを考える』という手順を踏むエンジニアが増えている。そこで、筆者は『CAE ≠ 解析』という観点から、Fig. 12に示すような活用方法を提案する。ここで重要なのは、解析の目的は評価であり、CAEの目的はものづくりであると意識することである。解析する前に現象に対する仮説を立てれば、どの物理量で評価するかを決めてから解析条件を設定するので、結果として、現象を再現できる解析モデルを構築しやすくなる。極

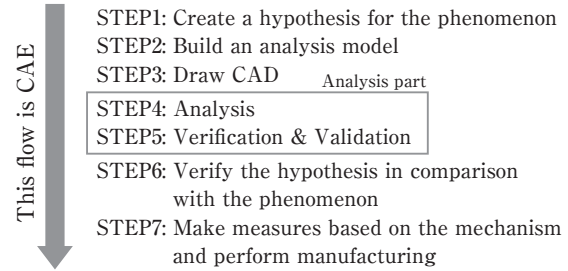


Fig. 12 Suggestion on Practical utilizing method of CAE.

端な話、加工発熱による材料の温度履歴を把握するのに、熱伝導解析を省略しては解析する意味がない。もちろん、本活用法においても、解析条件を正しく設定することは重要である (STEP3 ~STEP5に相当)。また、STEP1 ~STEP7までをSTEPごとにドキュメント化することで、どの部分で問題があったのかを明確にできる。以下に、肉厚差のある型材の偏肉問題について、Fig. 12に基づいて現象のメカニズムを考察した事例について解説する。

3.1 現象に対する仮説

Fig. 13に示すように、2ポートホールの押出ダイスにおいて、型材に肉厚差があると、薄肉が厚く、厚肉が薄くなるように偏肉が発生する。

偏肉が発生するのは、Fig. 14に示すように、型材の薄肉側と厚肉側の面積比 (=ポートホール面積/型材面積) が異なるため、材料内部に発生する応力に差異が生じ、マンドレルがたわむためであると考え (仮説)。

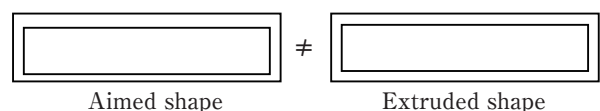


Fig. 13 Thickness deviation of the asymmetric extruded shape.

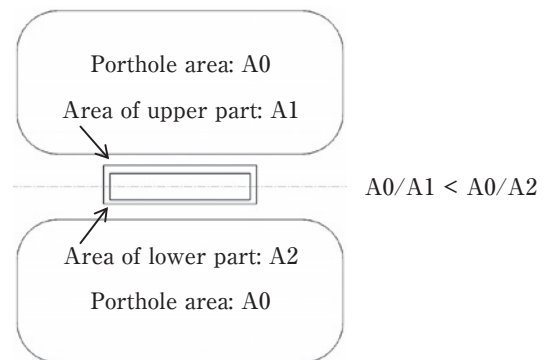


Fig. 14 Schematics of the porthole and the extrusion profile.

押出中におけるダイスの変形を測定するのは非常に難しいため、CAEにより上記の仮説を検証する。

3.2 解析モデルの構築

SFTC社製DEFORM-3Dを用いて、オイラー法にて、剛塑性解析を行った。ここで、熱伝導解析は省略した。**Fig. 15**に示す面を対称面とし、1/2形状にて計算した。材質は1050、材料温度は773 K、製品速度は500 mm/sとした。要素は四面体1次要素とし、材料-工具間は固着条件とした。

押出解析により材料内部に発生する応力を求めた後、ポートホールダイスに力を転写することで、ダイスの変形解析を実施した。SFTC社製DEFORM-3Dを用いて、ラグランジュ法にて、弾性解析を行った。**Fig. 16**に示す面を対称面とし、1/2形状にて計算した。材質はSKD61、材料温度は673 Kとした。要素は四面体1次要素とし、材料-工具間はクーロン摩擦係数0.3とした。また、オス型とメス型の側面およびメス型の下面を拘束した。

3.3 解析モデルの検証

Fig. 17に示すように、5回実施した収束計算に対して、押出荷重はおおむね一定であった。ここで、押出解析における材料の要素を四面体1次要素とし、材料-

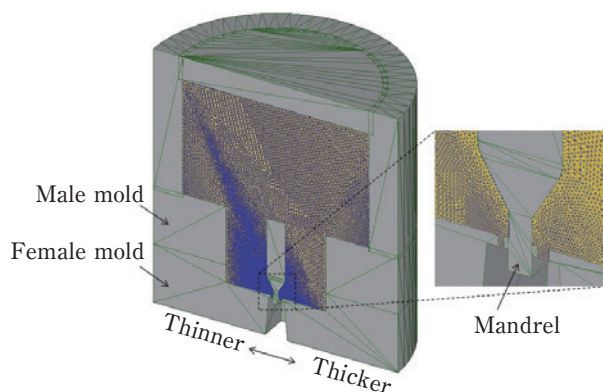


Fig. 15 FE model for the extrusion.

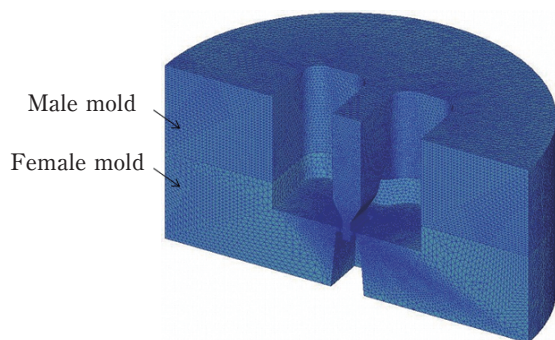


Fig. 16 FE model for the extrusion die.

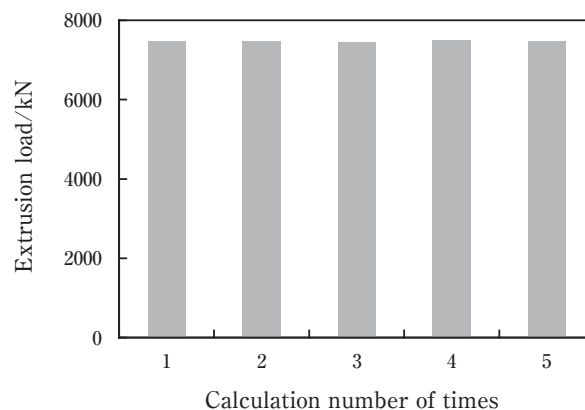


Fig. 17 Relationship between the extrusion load and the calculation number of times.

工具間は固着条件としたことから、実際の押出荷重よりも本解析モデルの押出荷重は高くなる傾向となる。また、材料の流入流出量は同じであった。以上の結果から、本解析モデルは、マンドレルの変形方向を再現できないほど、大外れな解析条件ではないと考える。

3.4 偏肉発生メカニズムの検証

Fig. 18にダイスの変形解析結果を示す。ここで、変形状態は20倍に誇大表示している。Fig. 18より明らかなように、ダイスのマンドレルは、薄肉側から厚肉側に傾いている。この原因は、**Fig. 19**に示すように、押出時において、薄肉側の平均応力の方が厚肉側よりも高いためである。以上の結果から、2ポートホールの押出ダイスにおいて、型材に肉厚差があると、型材の薄肉側と厚肉側のポートホールに対する面積比が異なるため、材料内部に発生する平均応力に差異が生じ、マンドレルが薄肉側から厚肉側に傾くことで、偏肉が発生するという仮説をCAEにより検証できた。

3.5 筆者の考えるCAEの活用方法のまとめ

以上のように、解析する前に現象の仮説を立て、解析モデルを構築し、解析条件がその仮説を実現できる

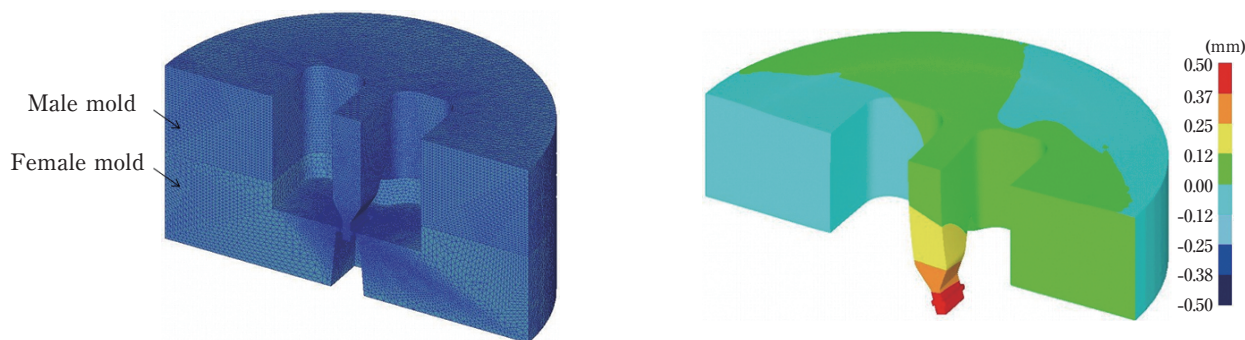


Fig. 18 Displacement of the male mold of the extrusion die.

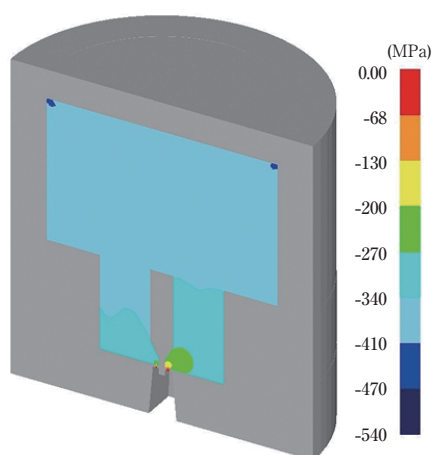


Fig. 19 Mean stress during the extrusion.

条件を満足しているかどうかを確認した上で、解析結果から得られる物理量で仮説を検証すれば、押出中におけるダイス変形のような、実操業で測定しにくい現象について検証することができる。今回は、筆者が全てのSTEPを実施したが、部署を跨るような場合には、仮説や解析条件をドキュメント化し、どんな理屈でその仮説や解析条件を決めたか、また、どのようにして解析条件や仮説を検証したかを明記すれば、問題点を把握しやすく、早期に問題を解決できると考える。

4. おわりに

新潟県工業技術総合研究所のCAEの効率的活用に関する研究およびCAEの信頼性の検証方法であるASME V&Vについて紹介し、最後に筆者の考えるCAEの活用方法について事例を基に解説した。

CAEを行う場合、解析条件を正しく設定することは極めて重要であり、検証済みの解析条件をドキュメント化し、ネットワークなどを介して、関係者で共有できれば、解析のやり直しや誤った解析結果を基に試作するリスクを低減でき、CAEを効率よく活用できる。

また、解析する前に現象の仮説を立て、解析モデルを構築し、解析条件がその仮説を実現できる条件を満足しているかどうかを確認した上で、解析結果から得られる物理量で仮説を検証するという手順でCAEを行えば、解析精度を注視するあまり、肝心のものづくりが疎かになるような事態になりにくい。大切なのは、解析という手段を用いて、質の高いものづくりを行うことである。

- 1) 佐久間庄一郎：プラスチック, **54** (2003), 28-32.
- 2) 中村智一, 田窪 毅, 平澤慶二郎：三菱電線工業時報, **107** (2010), 21-25.
- 3) 渡辺保幸, 才木和紀, 山川隆史：富士通テン技報, **20** (2002), 32-40.
- 4) 藤澤一志, 太田雅昭, 姫野哲見, 丸山誠司：MAEテクニカルレポート, **10** (2001), 13-25.
- 5) 中谷祐二郎：東芝レビュー, **61** (2006), 70-71.
- 6) 片山 聡, 須貝 裕：新潟県工業技術総合研究所工業技術研究報告書, **37** (2008), 104-106.
- 7) ASME. Guide for Verification and Validation in Computational Solid Mechanics, ASME V&V 10-2006. NAFEMS, 2006.
- 8) 小國健二, 高野直樹：第2回HQC分科会ASME V&V関連資料, (2009).
- 9) 鳥飼 岳, 高橋昌也：軽金属, **63** (2013), 461-465.
- 10) 板圧延-世界をリードする圧延技術-日本塑性加工学会編, コロナ社, (1993), 231.
- 11) 鈴木 弘：圧延百話 圧延の疑問と基礎知識, 養賢社, (2000), 241-242.
- 12) 板圧延の理論と実際 日本鉄鋼協会共同研究会 圧延理論部会, 日本鉄鋼協会, (1984), 18-19.
- 13) 木村紘：圧延加工学, 社内資料, (2000), 43.
- 14) パタンカー著, 水谷・香月訳, コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, (1985), 59.



鳥飼 岳 (Gaku Torikai)

(株)UACJ 技術開発研究所 第三研究部



空調用オールアルミ熱交換器

二宮 淳司*

All Aluminum Heat Exchanger for Air Conditioner

Junji Ninomiya*

1. はじめに

地球温暖化、オゾン層破壊等の環境問題への関心の高まりとともに、ルームエアコンやパッケージエアコンに代表される空調機器の省エネルギー化および省冷媒化の要求が高まっている。さらに、銅地金価格の高騰を背景に、空調機器用熱交換器に使用されている銅を、アルミニウムへ移行する要望が高まってきている。

当社は、東南アジア、インド等の地域において需要が伸びている冷房専用エアコンに注目し、その室外機用熱交換器としてオールアルミ熱交換器を開発し、その量産を開始した。これらは、円管およびプレートフィンを使用した従来のクロスフィンタイプ“CF熱交”ではなく、扁平多穴管およびコルゲートフィンを使用

した平行フロータイプ“PF熱交”ならびに円管およびプレートフィンを使用したサーペンタインタイプ“S熱交”である (Fig. 1)。その販売拠点として、タイに販売会社を設立し、販売体制の確立を図っている¹⁾。

2. 特徴

PF熱交およびS熱交それぞれの特徴を Table 1 に示す。PF熱交の特徴は、高集積化によりCF熱交よりも軽量化およびコンパクト化が可能で、同等サイズであれば1.5倍程度の熱交性能の向上が見込めるほか、省冷媒化も可能である。S熱交の特徴は、①フィン配置の最適化による高性能化とコストダウンの両立、②溶接点数軽減による信頼性向上、③高い通風性を有する表

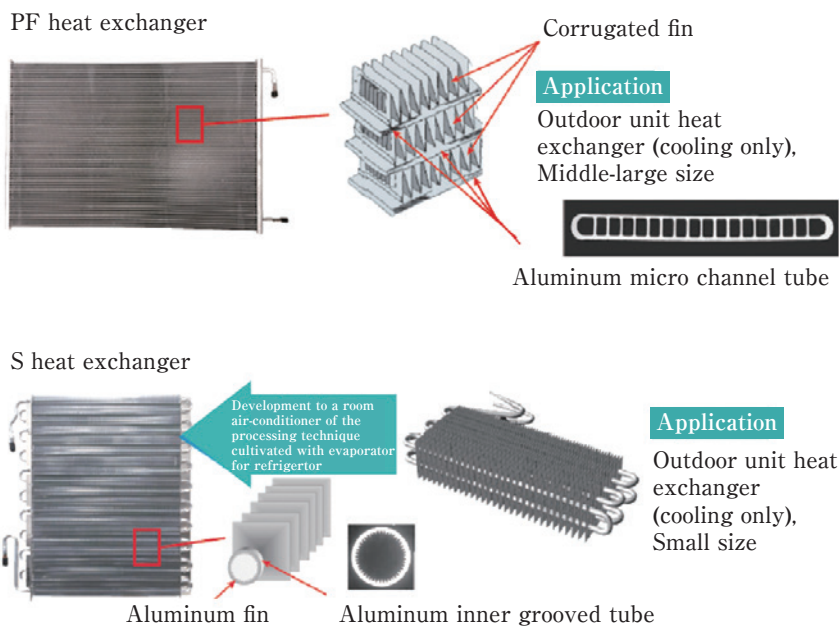


Fig. 1 UACJ all aluminum heat exchanger series.

* (株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部
No. 5 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

Table 1 Characteristic of UACJ all aluminum heat exchanger.

	CF heat exchanger	PF heat exchanger	S heat exchanger
Tube type	Cu inner grooved tube	Al micro channel tube	Al inner grooved tube
Fin materials	Al	Al	Al
Thermal performance ratio	100%	150%	100%
Joining method	Tube expansion	Brazing	Tube expansion
Merits	-	High thermal performance, Refrigerant saving	Reduction of connecting points, Free shape, Surface treatment fin
Application		Outdoor unit heat exchanger (cooling only), Middle-large size	Outdoor unit heat exchanger (cooling only), Small size

面処理フィン適用による性能向上, ④高い曲げ自由度による機器組み込み性の向上が特徴と言える。

PF熱交およびS熱交はそれぞれ, 小型機から大型機まで幅広い機種対応が可能である。本熱交換器に適用されているアルミニウム板材ならびに押出材は, アルミニウムの開発で長年蓄積された『ろう付技術』, 『防食技術』, 『材料制御技術』, 『熱設計技術』および『表面処理技術』を基盤としており, 熱交換器の各種性能および信頼性向上に貢献している²⁾。

3. UACJ熱交換器の性能

3.1 熱交性能

UACJにて開発したPF熱交と市販品との熱交性能比をFig. 2に示す。熱交換器の熱交性能向上には, コルゲートフィンの形状による空気側の性能向上および扁

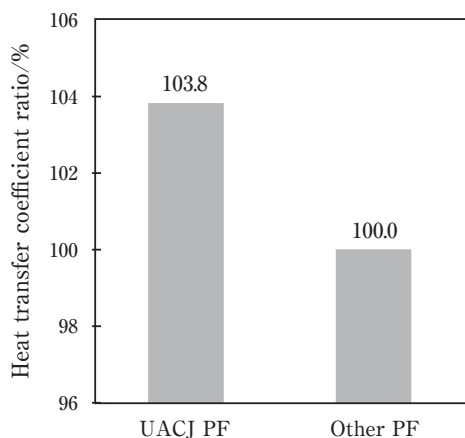


Fig. 2 Comparison of the heat transfer performances.

平多穴管の形状やヘッダ内分流の最適化により, 熱交換器の高性能化を図っている。

3.2 耐食性

UACJの開発した熱交換器の耐食性能をFig. 3に示す。フィン材および扁平多穴管の組み合わせやそれぞれの腐食挙動の違いを見極め, 最適な構成を見出すことが熱交換器の耐食性向上に重要となる。そこで, UACJでは, 熱交換器の扁平多穴管の孔食抑制をするために, フィンおよび扁平多穴管表面に犠牲防食機能を付与し, その組み合わせを最適化することで, 高耐食化を実現している。

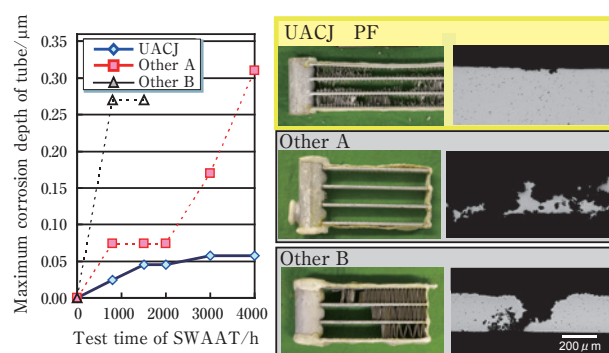


Fig. 3 Comparison of the anti-corrosion of PF.

4. おわりに

冷房専用エアコンの室外機用熱交換器として開発したPF熱交およびS熱交の2種類のオールアルミ熱交換器は, 長年培われた『ろう付技術』, 『防食技術』, 『材料制御技術』, 『熱設計技術』および『表面処理技術』を結集したものである。今後, 海外展開拡大を視野に入れビジネス展開を図る予定である。

参考文献

- 1) 水田 貴彦, 柿山 史郎: 2012年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集 43-44. (2012).
- 2) 外山 智章, 水田 貴彦, 渡邊 貴道: 2013年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集. (2013).

お問い合わせ

(株)UACJ 営業本部 第二部

〒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 : 03-6202-2672 FAX : 03-6202-2031

UACJ Corporation, Marketing & Sales Division,

No. 2 Sales Department

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

Tokyo 100-0004, Japan

TEL: +81-3-6202-2672 FAX: +81-3-6202-2031



二宮 淳司 (Junji Ninomiya)

(株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部

難着霜性塗装フィン

笹崎 幹根 *

Frost-Formation-Suppressed Coating Fin

Mikine Sasazaki*

1. はじめに

近年、地球温暖化などの環境問題を背景にCO₂排出量削減のため、電気機器の消費電力削減が厳しく求められている。例えば一般家庭では、ルームエアコンは特に冬期の外気温が低い場合、COP（エネルギー消費効率）が低下し、消費電力が大きくなっている。これは暖房運転時、蒸発器として作動する室外機では、外気よりさらに低い氷点下の蒸発温度で運転するため、空気中の水分が昇華した霜がフィン表面に付着、堆積してフィン間を閉塞させ（Fig. 1）、熱交性能を低下させるためである。このため、定期的にホットガスを流して霜を融解させる除霜運転（Fig. 2）が必要になるが、この除霜運転時は暖房ができないため、快適性が低下する問題も併せ持っている。従って、熱交性能が低下せず、フィン間が霜により閉塞するまでの時間（着霜時間）が長く、除霜しやすい性質を有するフィン材の適用が暖房運転時のCOP向上に効果的と考えられる。

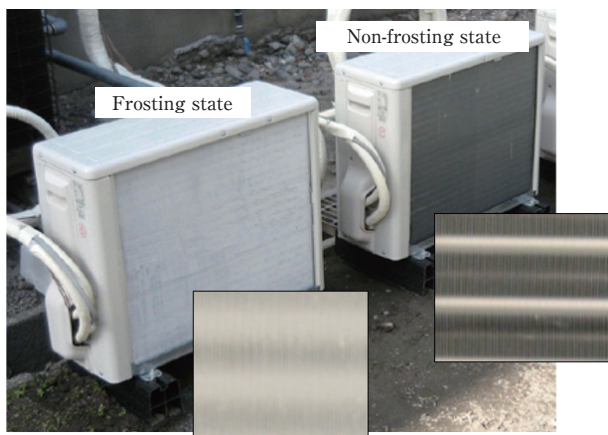


Fig. 1 Appearance of frost on the air conditioner outdoor unit.

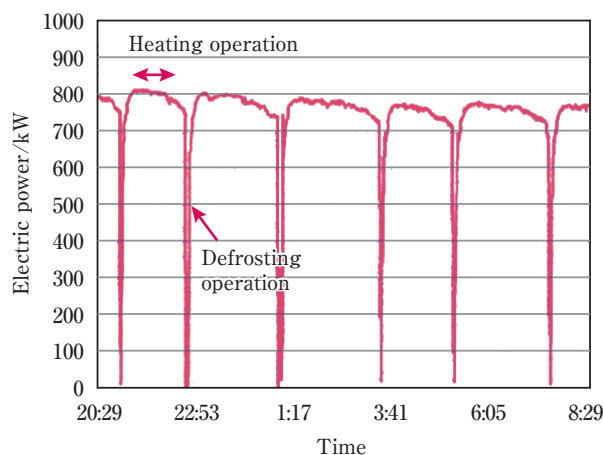


Fig. 2 Heating operation and defrosting cycle.

2. 特徴

冷房運転時の室内機では、フィンに親水性を付与することで、凝縮水は薄膜化して落下するため、水滴成長によるブリッジを無くすことができ、通風抵抗を低下させている。しかし、暖房時の室外機では、外気が氷点下近くの低温の場合、親水性を有するフィンでは凝縮水がフィン表面に濡れ拡がって氷結し、その膜の上に徐々に着霜して霜が成長し、経時的に通風抵抗が増加する。一方、撥水性を有するフィンでは、凝縮水がフィン表面に保持されにくいいため着霜しにくいですが、低密度の霜層のため空気側の熱交性能が低く、単位時間当たりの霜成長量が低下し、フィン間が閉塞するまでの時間は結果として長くなっている。

今回開発した親水滑水フィンは、撥水フィンのように凝縮水がスムーズに滑落し、かつ親水フィンのように濡れ拡がることにより薄い霜膜を形成する性質を合わせ持っている（Fig. 3）。

* (株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部
No. 5 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

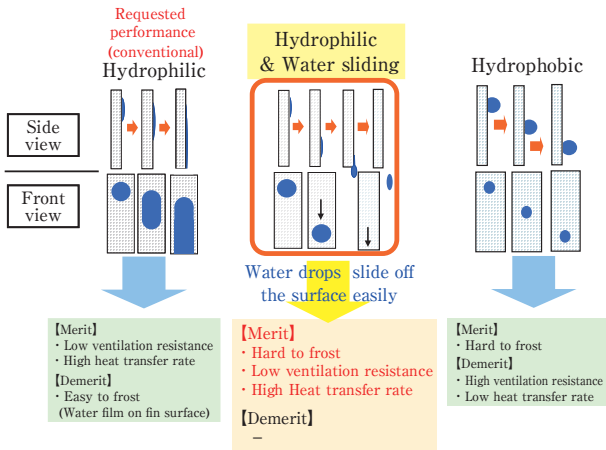


Fig. 3 Characteristic of Hydrophilic & Water sliding fin.

3. 性能

3.1 着霜時間

各供試フィン材について、着霜時間を比較した結果をFig. 4に示す。着霜時間は、撥水フィンが最も長く（親水フィン比165%）、次いで親水滑水フィン（親水フィン比116%）、親水フィンの順に短くなった。

3.2 熱交換量

各供試フィンについて熱交換量を比較した結果をFig. 5に示す。親水滑水フィンは親水フィンと比較して熱交換量の低下は認められなかったが、撥水フィンについては、親水フィン比で5.6%の低下が確認された。

3.3 除霜性能

各供試フィン材の除霜開始直前の着霜状態をFig. 6に示す。親水フィンおよび親水滑水フィンでは、フィン表面に初期に形成された薄い凝縮水の膜が徐々に緻密に成長しているのに対し、撥水フィンではフィンに付

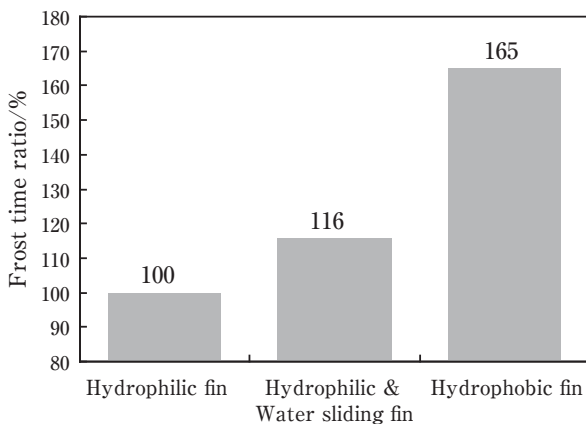


Fig. 4 Difference in frost time by the surface treatment.

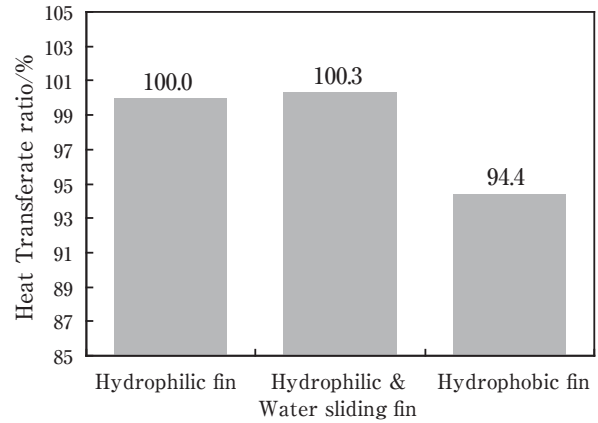


Fig. 5 Difference in heat exchange by the surface treatment.

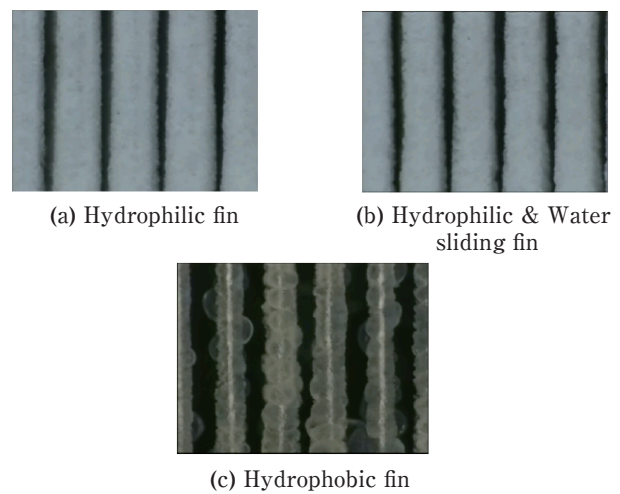


Fig. 6 Enlarged image of the fin edge when the ventilation resistance reached to 500 Pa.

着した凝縮水が水滴状のまま凍っている状況が観察された。除霜時には、親水フィンおよび親水滑水フィンでは霜の内面から融け出し、徐々に表面が融けながらフィン上を流れ落ちたのに対し、撥水フィンではフィンとの接触近辺のみで融け出し、氷が融けきらないままにフィン上を滑り落ちる状況が観察された。その結果、試験後に熱交換器を取り外し、装置内を観察すると、撥水フィンの場合のみ熱交換器の下側には氷が融けずに残っている状況が観察された (Fig. 7)。

4. おわりに

「難着霜性塗装フィン」は、室外機の筐体設計を変更することなく、フィン材の置換えのみで着霜時間の延長が可能となり、その特性からエアコンおよびエコキュートの室外熱交換器や冷蔵庫用熱交換器など、様々な用途に適用可能である。現在、寒冷地のエアコン室外機用

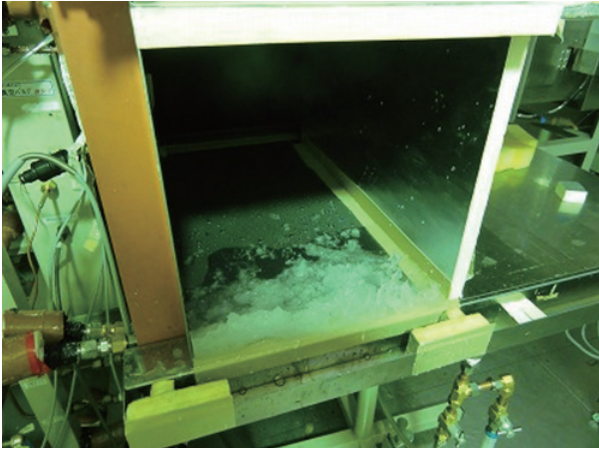


Fig. 7 Appearance after defrost (Hydrophobic fin).

途として量産しており、高い評価を頂いている。

お問い合わせ

(株)UACJ 営業本部 第二部
〒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 : 03-6202-2672 FAX : 03-6202-2031

UACJ Corporation, Marketing & Sales Division,
No. 2 Sales Department
Tokyo Sankei Bldg., Otemachi 1-7-2, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-0004, Japan
TEL: +81-3-6202-2672 FAX: +81-3-6202-2031



笹崎 幹根 (Mikine Sasazaki)
(株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部



第18回軽金属学会賞

超々ジュラルミン開発の伝統を受け継いで — 超塑性材料の研究開発から学んだこと —*

吉田 英雄**

18th Japan Institute of Light Metals Medal

Inheriting the Spirit Cultivated in the Development of Extra Super Duralumin: My Study about Microstructural Control in a Superplastic ESD Aluminum Alloy*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

このたびは、軽金属学会賞の荣誉に浴するにあたり、感謝の意を表するとともに、関係各位に厚く御礼申し上げます。軽金属学会賞が民間企業の研究者に与えられるのは、著者の入社当時の直属の上司であった馬場義雄博士以来15年ぶり、馬場博士を目標に研究してきた著者には感慨深いものがある。今回の賞は企業の研究者ももっと頑張れという期待がこめられた受賞だと自覚している。

さて、著者は昭和50年、旧住友軽金属入社で、世の中はオイルショックで就職はしたものの自宅待機の会社もあった。当時、住友軽金属は山形県酒田市に最新鋭の製錬所を立ち上げたばかりで、その後どうなるかと心配していたが、結局採算が取れず、7年後の1982年、アルミニウム製錬を全面停止し、現在はその跡形もない。当時、古河アルミニウムも福井にアルミニウム製錬工場を計画していたが、当時の情勢を受けて中止として圧延にシフトし、世界でもトップレベルの圧延工場を作り上げた。福井に大型広幅厚板が生産できる工場ができたため、住友軽金属は、厚板では競争力がなるとみて名古屋工場を薄板専用工場にシフトさせ、設備の大型化と合理化で市場に対応してきた。2003年、古河アルミニウムもスカイアルミニウムと合併し、古

河スカイとなった。2013年には、住友軽金属はその古河スカイと合併し、(株)UACJとなり、アルコア、ノベリスに次ぐ世界第三位の会社となってグローバルでメジャーな会社として世界に打って出ようとしている。古河スカイの母体であった古河電工も住友軽金属の母体であった住友金属も戦前はともにジュラルミンをはじめとして航空機用アルミニウム材料を生産していた会社であり、戦後は缶、印刷板、自動車材などで同じユーザーを相手にともに競争していた会社で、不思議な因縁でもあるが、世界で戦おうとすれば必然であったかもしれない。

ここでは、戦前のジュラルミンから超々ジュラルミンまでの航空機用アルミニウム合金開発の歴史および戦後の開発の歴史や、著者の研究の出発点となった超々ジュラルミンの超塑性材料開発を振り返りながら、超々ジュラルミン開発の伝統がどう引き継がれてきたか、また引き継がれるべきか先輩たちの残した言葉をもとに述べることにする。

2. 超々ジュラルミン開発の歴史^{1)~5)}

2.1 ジュラルミン

1906年、ドイツのウィルム(ヴィルム, Wilm)は偶然に見えられた時効硬化現象をもとに、1907年 Al-Cu-

* 本稿の主要部分は、軽金属 65(2015), 345-355.に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Japan Institute of Light Metals, 65(2015), 345-355.

** (株)UACJ 技術開発研究所

Research & Development Division, UACJ Corporation

Mg合金の特許を申請した。その後1909年、ウイلمはデュレナ・メタルヴェルケ社とともにAl-4%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn合金をジュラルミン (Duralumin) と名付けて、その工業化に成功した。早速英国ヴィッカーズ社はこの合金の工業的価値を見出し、1910年英海軍飛行船に使用した。1914年にはドイツもツェッペリン飛行船の骨格に採用した。折しも第一次世界大戦が勃発した時期でもあり、ドイツは飛行船をイギリスやフランスなどの連合国への空襲に利用した。空襲に出撃した飛行船の中には高射砲や飛行機で撃墜されたものもある。1916年、日本や米国の海軍はこの撃墜された飛行船の残骸を母国に持ち帰って、すぐに住友伸銅所やアルコアに調査させた。Fig. 1はロンドン郊外で撃墜された飛行船の骨材の一部で、海軍から住友伸銅所に送られてきたもので、現在UACJ技術開発研究所に保管されている。奇しくも、同年、住友伸銅所に、「自身で研究開発しなければ、何時までたっても外国の下位に立たねばならない」、「工場に研究が専属することによって、官立の試験所では出来ないような工場規模

の研究が行える」として、日本で最初に民間会社に研究課が設けられたばかりである。住友は残骸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、1919年工場試作が完了し、「住友軽銀」(ジュラルミンとルビがふられた)と命名された。これはCu 4%, Mg 0.5%, Mn 1.0%を含む合金である。1921年、横須賀海軍工廠から飛行船用に1トン余り受注し工業生産したが、当時の住友のジュラルミン製造技術は極めて初歩的なもので、外国人の指導を仰いだ。1922年には、日本は戦勝国となり、ドイツから賠償の一部として軽合金製造技術の伝習を受けるために習得団がデュレナ・メタルヴェルケ社に派遣され、住友から4名参加した。1926年、古河電工も陸軍航空本部の命令でジュラルミンの試作を始め石川島造船所に納入した⁶⁾。一方、アルコアもまた1916年フランスで撃墜された飛行船の残骸を分析し、すぐにジュラルミンと同等の引張強さ44 kg/mm²(430 MPa)、耐力28 kg/mm²(270 MPa)、伸び22%を有する合金17S (Al-4%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn)を商品化し、米国海軍の飛行船シェナンドア一号に供した。1922年には17Sがメインで、年間25000トンの高強度板の生産が可能となった⁷⁾。



Fig. 1 Part of frame of Zeppelin Airship shot down near London, brought into Japan by Japanese Navy and stored in UACJ Corporation ¹⁾.

2.2 超ジュラルミン

ジュラルミンが出てくると、さらに軽量化のために高強度合金が要求されるのは必然で、世界各国でジュラルミンの強度を上回る超ジュラルミンの研究開発が行われた。当時の超ジュラルミンはジュラルミンの強度を超える合金は合金系を問わず超ジュラルミンと呼ばれた。超ジュラルミン (Super-Duralumin) という名称を最初に用いたのは、アルコアのジェフリースで、1927年米国機械学会で高強度合金について報告したのが最初だと言われている⁸⁾。その翌年1928年、アルコアは17Sにけい素を添加した14S (Al-4.4%Cu-0.4%Mg-0.9%Si-0.8%Mn)を開発した。この合金は焼入れ焼戻し (T6) 後で引張強さ49 kg/mm²(480 MPa)、耐力42 kg/mm²(410 MPa)、伸び13%が得られた。しかし、伸びが17Sに比べて低いために加工性に劣ることが問題とされた。このためアルコアは1931年、けい素を含まずMgを増やした24S (Al-4.5%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn)を開発した。24S-T3は引張強さ49 kg/mm²(480 MPa)、耐力35 kg/mm²(340 MPa)、伸び18%が得られたため、17Sは24Sに取って代わられた。現在では超ジュラルミンというと24Sを指すことが多い。この合金は、T3と称して焼入れ後の歪み矯正や残留応力低減のために数%の引張加工や冷間圧延を行うが、このことで耐力も増加している。また耐食性向上のため、純アルミニ

ウムを皮材としてクラッドした板材 Alclad 24S-T3が開発され、飛行機の胴体スキンの材料として今なお用いられている。

日本においても超ジュラルミンの研究がなされ、1934年、住友は欧米の情報をもとにけい素を添加した超ジュラルミン、SD (Al-4.2%Cu-0.75%Mg-0.7%Mn-0.7%Si)、さらにSA1 (Al-1.2%Mn-0.8%Cu) を被覆したクラッド材SDCを開発し、1935年には陸海軍の規格に登録された。その一方で、海軍航空本部は米国の24Sにも注目していて、1933年にはアルコアの24Sを住友に調査させていた。1935年には住友は24Sとそのクラッド材の工業生産を開始し、SDおよびSDCは24Sをベースとした合金に転換され、皮材もSA1からSA3 (Al-1.5%/Mn-0.55%Mg) 合金に変更された。この合金の押出材は1936年の九六式艦上戦闘機の主翼に採用された。14S系超ジュラルミンから24Sに転換した背景には、焼戻しが必要とすることでコストが高くなることや、14S系がT6で使用するために、24S-T3に比べて伸びが比べて小さくなることや粒界腐食性が劣るといった性能面での問題があった。住友が純度の高い地金を用いる24S系に容易に踏み切れなかったのは、当時、満州の礬土頁岩や朝鮮半島の明礬石から製錬した国産アルミニウム地金には不純物が多い問題もあったようである⁹⁾、¹⁰⁾。1935年、台湾の高雄に日本アルミニウムのアルミナ、電解工場が設立され、オランダ領ビンタン島からのボーキサイトが入手できるようになって、不純物の問題は解消された。しかし、1940年5月にオランダがボーキサイトの禁輸措置を講じたことが引き金となって、日本軍の仏印進駐の一因となり太平洋戦争に突入



Fig. 2 Dr. Isamu Igarashi (1892-1986).

したとも言われている¹⁰⁾。

2.3 超々ジュラルミン

住友としては超ジュラルミン開発でアルコア24Sの発明に遅れをとったこと、さらに高強度材料の開発を軍から求められていたこと、また同業他社からも高強度合金開発の発表があったことから、高強度合金開発に拍車がかかった¹¹⁾。その開発のため五十嵐勇博士 (Fig. 2) に白羽の矢が立った。24Sの製造が始まった1935年の8月10日に開発開始の宣言がなされた。Fig. 3はその報告書「強力軽合金の探求 No. 1」の表紙である。その報告書の概要には「最近、日本電工75 kg/mm² (740 MPa) 軽合金の声が高い。果たして、それが何物であるかは本年中頃にはわかって来る。が、周囲の時勢はその余裕を許さない。命を受けて、ここに強力軽合金の探求を始める。幸いなる哉、時に北原五郎君の

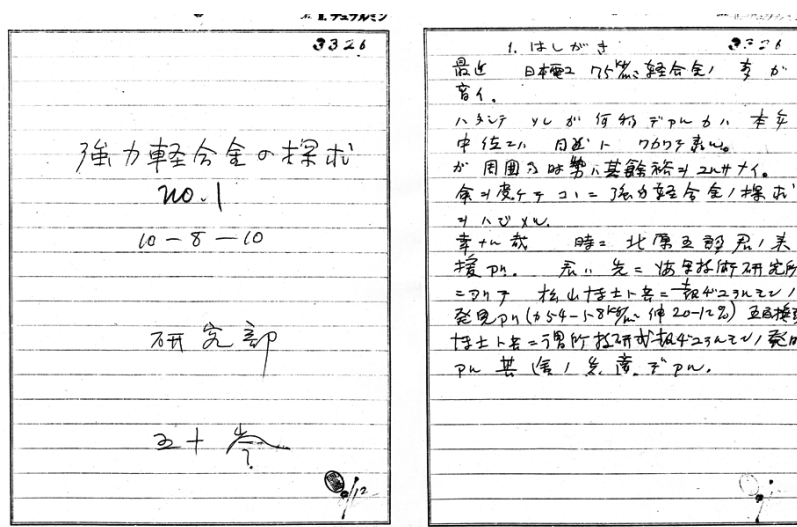


Fig. 3 First report on the research of Extra Super Duralumin (cover and abstract)²⁾.

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（抗張）力54～58 kg/mm²（530～570 MPa）、伸び20～12%）。五百旗頭（イオキベ）博士と共に、所謂、技研式超ジュラルミンの発見がある。その途の先達である」とある。日本電工とは現在の昭和電工の前身である。五十嵐博士は海軍技術研究所から移ってきた実験の名手北原氏とコンビで短期間に膨大な実験を行い、その翌年、1936年6月9日には特許出願している（特135036号、Fig. 4）。目標は引張強さ60 kg/mm²（590 MPa）で加工性、生産性が良いこと、応力腐食割れが生じにくいことなどであった。開発に当たり、Al-4%Cu-1.5%Mg-0.5%Mn系の超ジュラルミン（D）、ドイツで開発されたAl-8%Zn-1.5%Mg-0.5%Mn系のSander合金（S）、英国National Physical Laboratoryで開発されたZinc Duralumin（E合金：Al-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn）をベースにそれぞれの配合比率を変えて、強度と加工性のバランスの良い合金を選定し、この合金に耐応力腐食割れの観点から微量元素添加の影響を調べクロム添加が最もよいことを確認して合金成分を決めた。合金成分の代表値はAl-8%Zn-1.5%Mg-2%Cu-0.5%Mn-0.25%Crである。この高強度合金は三つの合金名の頭文字を用いてESD（Extra Super Duralumin）、超々ジュラルミンと名づけ

られた。板材の引張試験では引張強さ58～60 kg/mm²（570～590 MPa）、耐力48～52 kg/mm²（470～510 MPa）、伸び10～16%が得られている。押出材はさらに高い強度が得られた。この合金の開発を聞いた三菱重工主任設計技師の堀越二郎氏は早速、大阪桜島の伸銅所を訪問し、五十嵐博士らに会い、材料について詳細を聞き出した。この合金を設計中の十二試艦上戦闘機（零式艦上戦闘機の試作機）の主翼桁材に使うとしたら30 kgは軽くなると試算し、すぐに海軍に使用許可を願い出た。海軍側もこの合金を承知してすぐに許可した¹²⁾。機体の軽量化などにより大幅に速度アップし零式戦闘機の最高速度は533 km/hとなった。これは超ジュラルミンを用いた先の九六式艦上戦闘機の432km/hに比べ100km/hも速度アップしたことになり、当時の海外戦闘機の最高速度をも凌駕した。超々ジュラルミンは零式戦闘機の軽量化に大きく貢献し、太平洋戦争初期には活躍したが、1942年米国はアリューシャン列島で無傷の零戦を手に入れると、その零戦を徹底的に解明し、材料面では超々ジュラルミンと同等のアルミニウム合金を開発した。これが1943年にアルコアによって開発された7075合金（Al-5.7%Zn-2.5%Mg-1.6%Cu-0.25%Cr）で、主要成分の添加量は若干異なるが、耐応力腐食割れ性向上のためクロムが同じく添加されている。

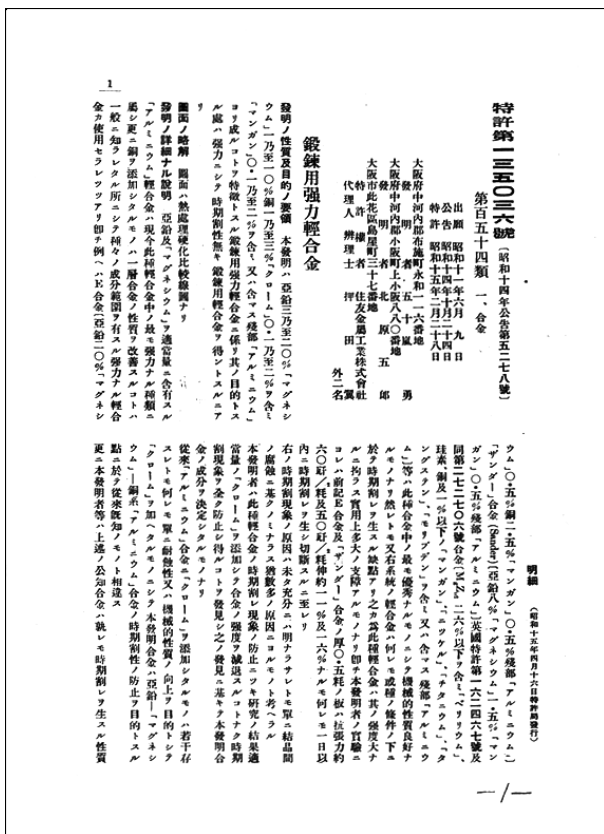


Fig. 4 Patent of Extra Super Duralumin, No. 135036 ²⁾

2.4 超々ジュラルミンが短期間で開発できた要因

技術研究所長であった寺井士郎博士は、超々ジュラルミンがすばやく開発できた要因を次のようにまとめている¹³⁾。第一に具体的なニーズ。これは海軍からの要求が明確であること。第二に非凡なる発想。応力腐食割れが局部腐食なのでこれを全面腐食にすれば防止できると考えたこと。第三に的確な実験対象。的確な合金と微量添加元素の選定。第四に、系統的な実験。応力腐食割れに対する評価方法と、材料面と環境面から系統的な試験を実施したこと。第五に創造に対する執念。五十嵐博士は「研究室で出来たものが、工場で出来ない筈がない。必ずものにするという執念で事に当たれば、自然が、これでもか、これでもかと呼びかけてくれるものだ。この自然の呼びかけを聞く耳を持たねばならない」とよく言われたという。第六に優れた協力者。ESDは工場生産技術者の協力なしでは、工業製品として開花しなかったであろうと述べている。

同じく、元社長で技術研究所長であった佐藤史郎博士は、五十嵐博士から、我々研究に当たる者に対して、心すべきこととして対象を徹底的に観察することの重要性を説かれ、「ものをよく見よ。理屈（理論）は後からつけ

たらよい。もし誰かがつけてくれるならそれでよい。とにかく、ものをよく見よ」と言われたとのことである¹⁴⁾。

Fig. 5に研究開発センター長であった永田公二博士が集めた五十嵐語録を示す¹⁵⁾。ぜひ若い研究者にはこの語録に示された研究姿勢を受け継いでほしいと思う。住友軽金属の歴代の研究所長が、五十嵐博士の言葉を今に伝えているのは、五十嵐博士のものの考え方に共感し、これからの若い研究者の研究開発に役立つであろうとの思いがあるからであろう。これから研究を始める方には大変参考になるものと考えてる。



Fig. 6 Dr. Yoshio Baba (1935-2012)

3. 戦後の超々ジュラルミンの研究開発

3.1 Al-Zn-Mg系三元合金の開発

戦後は、GHQにより航空禁止令が布告され、航空機の研究開発、製造は禁止されたため、その材料研究もなかった。アルミニウムの需要も戦前は航空機が大半であったが、戦後は家庭用器物、日用品からサッシな

どの建築用品、自動車、モーターサイクル、トレーラー、鉄道車両などの輸送機器、電気通信機器、包装容器などの一般民需市場が急速に拡大した。

こうした需要の中で、構造用合金としてはAl-Zn-Mg系、Al-Mg-Si系合金が注目された。銅を含まないAl-Zn-Mg系合金は銅を含む超々ジュラルミンより押出性が良好なため、戦前から注目されていて、本多光太郎博士の名前を冠したホンダジュラルミン、HD合金(Al-5.4%Zn-2.0%Mg-0.55%Mn-0.25%Cr)が陸軍の指導の下、産学共同で開発されていた。この合金は、戦後、アルゴンガスを用いるとアーク溶接が可能であることがわかり、しかも溶接部は自然時効で母材強度に近いところまで到達して継手効率が高いため、鉄道車両などへの適用検討がなされた。

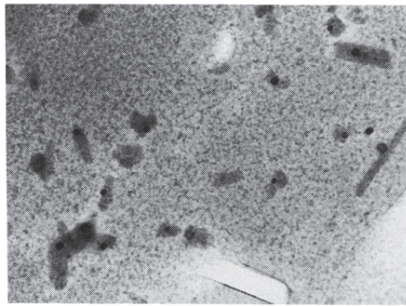
住友の馬場義雄博士(Fig. 6)はいち早くこの合金に注目し、超々ジュラルミン以来添加されているクロムが焼入れ時の冷却速度に敏感で、押出後空冷した場合には厚肉部材では強度が出ないこともあったため、クロムに代わる微量元素を研究した。その結果、ジルコニウムが有効であることを明らかにし、世界に先駆けてAl-Zn-Mg系にジルコニウムを添加した合金を開発し特許を取得した^{16), 17)}。ジルコニウムが添加された合金は焼入れ性だけでなく、耐応力腐食割れにも優れている。最近開発されている航空機用アルミニウム合金の大半にはジルコニウムが添加されているが、馬場博士のジルコニウム添加の先見性には驚かされる。馬場博士は当時まだあまり普及していなかった電子顕微鏡を用いて、クロム系化合物は冷却中に亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子が析出しやすく、その周囲に析出が生じないPFZを形成しやすいために焼入れ感受性が高いことを明らかにし、日本金属学会第8回ジェフリース賞を受賞した。ここにも徹底して組織を観察するという研究の伝統を感じる。Fig. 7はジルコニウムが添加された7150合金とクロムが添加された7475合金の空冷材

五十嵐語録

1. 自社の歴史、人、技術等の一切を体得することが第一。
4~5年はかかる、学校の講義だけでは駄目。
2. 理論も実験も日に日に進んでこそ工業も発展する。未熟な理論を絶対だと考えてもらっては困る。
3. 事実が大切なんだ！あれこれ理屈を言わないこと。思った結果と矛盾した事実が示されたときのみ進歩があり、発展がある。
4. 疑問を生じたとき、どうしてだ、どうしてこうなるのかなと繰り返し、徹底的に突っ込んで調べなくては駄目だ。
5. テーマが大事だが、誰がテーマを決めるのか。

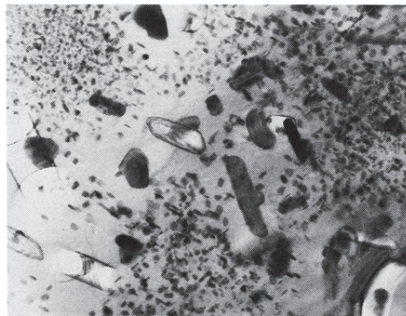
- (1) At first, it is necessary to master company's history, persons, technology and so on entirely. It takes 4-5 years to master them. Learning lectures in a school only is insufficient.
- (2) Industries develop by the daily progress of theory and experiment. It is troublesome to regard the immature theory as absolute.
- (3) Fact is important! Don't talk various quibbles. Progression and development are generated only when a new fact inconsistent with expected results is found.
- (4) When questions arise, it is necessary to consider repeatedly why they occur and investigate them thoroughly.
- (5) Theme is important. But it is problem who decides the theme.

Fig. 5 Sayings of Dr. Igarashi collected by Dr. Nagata¹⁵⁾.



(a) 7150 (Zr)

0.2 μm



(b) 7475 (Cr)

0.2 μm

Fig. 7 Precipitation around Zr (7150) or Cr (7475) compounds in these alloys air-cooled (1 K/s) from solution heat treatment and aged at 163°C -44 h¹⁸⁾.

の電顕組織である。冷却中に亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子がクロム系化合物に析出し、人工時効してもクロム系化合物の周囲に析出のないPFZが形成されていることがわかる¹⁸⁾。

さらに押出後空冷で6061合金並みの強度が得られ、押出速度が6063合金に近い7003合金を開発し、日本で始めて米国 Aluminum Associationに国際合金として登録された。この合金は生産性がよく強度があるため、鉄道車両、トラック、モーターサイクル、スポーツ用

品など幅広く利用された¹⁹⁾。またAl-Mg-Si系合金でも二段時効の研究などでも軽金属論文賞を2回受賞し、軽金属学会も含めてアルミニウム全般にわたって幅広く研究開発を指導された¹⁷⁾。

3.2 Al-Zn-Mg-Cu系合金

戦後の航空機用アルミニウム合金の研究について、著者が関わった事例について述べる。1980年頃、B767が日本で分担生産されるということで、戦前から航空機用アルミニウム合金を製造していた住友、古河、神鋼が集まって、1980～1983年「高靱性アルミニウム合金開発の研究」と題して日本航空宇宙工業会の委託研究を始めた²⁰⁾。また同時に、軽金属学会研究委員会でも、1981年から馬場義雄博士が部会長を務める材料・物性部会において「高強度・高靱性アルミニウム合金の諸性質」に関して産学で共同実験をし、今後の高力アルミニウム合金開発の指針を得た¹⁸⁾、²¹⁾。この高強度・高靱性合金の研究は波及効果としてモーターサイクルの分野で活かすことができた。モーターサイクル、特にモトクロスのような過酷なレースでは衝撃吸収特性が重要で、サスペンションのフロントフォークアウターチューブ用に鋳物合金に替わって航空機で研究開発された靱性に優れた合金が採用された。この「オートバイフロントフォーク用高力アルミニウム合金管の開発と実用化」でカヤバ工業(株)、(株)ショーワとともに平成7年度の小山田記念賞を受賞した²²⁾。

ボーイングのB767機体の製造では、従来、7075押出型材を用いたストリンガー（縦通し材）の重量を軽減するため、Fig. 8に示すように、板材を圧延により長手方向で肉厚を変動させ、継手部分のみを厚くしたテー

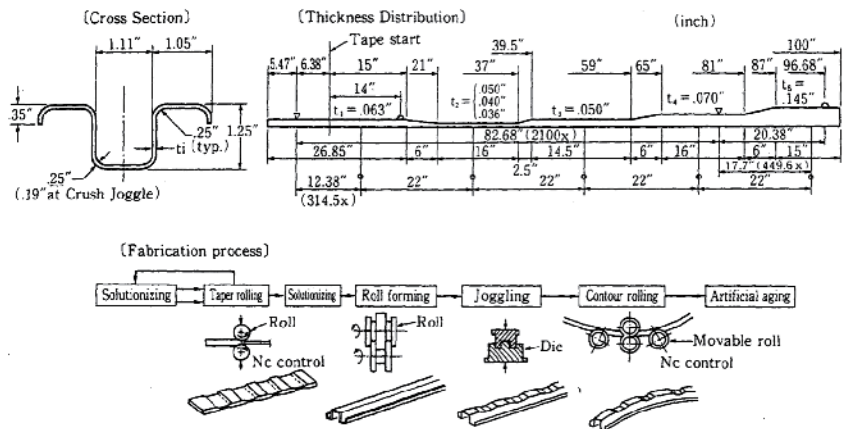


Fig. 8 B767's fuselage constructed with frames, skins and taper-rolled stringers (left). Manufacturing process of a taper-rolled stringer for airplanes (right)¹⁷⁾.

パーストリンガーを全面的に用いようとした¹⁷⁾。しかしながら、従来の海外製7075板材では、テーパー圧延で弱加工された部分は溶体化処理で結晶粒粗大化が生じて、その後のハット型加工で割れの発生や、疲労強度の低下する問題が発生した。このため弱加工でも結晶粒が粗大化しない材料の開発が求められた。1979年、馬場博士、宇野照生博士らは連続焼鈍炉を用い急速加熱、急速冷却処理で結晶粒を50 μm以下に微細化し、その後適正条件で軟化させることで、テーパー圧延の弱加工・溶体化処理で結晶粒粗大化が生じない加工熱処理法を開発し国産化した¹⁷⁾。三菱重工業はこの加工熱処理を施した板材をハット型に成形し、ボーイングB767, B777のストリンガーに用いることができた。この開発で三菱重工業とともに第9回中日産業技術賞通産大臣賞を受賞した¹⁷⁾。その後も、ストリンガーのコストダウンや耐力力腐食割れの改善のための成分や調質の検討、復元処理利用による加工工程の簡略化を三菱重工業と共同研究した^{23), 24)}。特に復元処理の研究をもとに、「二輪車フロントフォーク用高強度アルミ合金管とスピニング加工方法の開発と実用化」を行い、KYB(株)とともに平成26年度小山田記念賞を受賞した²⁵⁾。

住友軽金属は三菱重工業と共同で1983～1986年「超塑性高力アルミニウム合金の開発及び一体化加工法の研究」²⁶⁾、1986～1989年「Al-Li合金の超塑性材料開発

及び超塑性加工法の研究」²⁷⁾を行った。**Fig. 9**は工場で作した7475合金超塑性材を用いて一体化加工されたドアパネルのモデル(成形加工は三菱重工業)で、重量とコストの低減に寄与できる。特に超塑性高力アルミニウム合金の開発において、超々ジュラルミンの結晶粒微細化のための加工熱処理法を研究し、先人に習いその組織観察を徹底的に行った。その組織制御で得られた考え方はその後の著者の材料開発の指針に大きな影響を与えた。Al-Li合金超塑性材でも伸びの異方性が問題であったが、加工熱処理法を工夫することで、異方性が小さく動的再結晶で結晶粒が微細化し 10^{-3}s^{-1} の高速で超塑性成形できる材料が開発できた²⁸⁾。こうした材料は室温強度においても異方性のない材料となり、異方性が解消できる加工熱処理法を見出すことができた。

4. 超々ジュラルミン系超塑性材開発

4.1 7475合金超塑性材、静的再結晶と超塑性

4.1.1 結晶粒微細化の加工熱処理法

1970年代に、航空機の強度、靱性、疲労強度、耐力力腐食割れ性などを向上させるために加工熱処理法が盛んに研究された²⁹⁾。中でも中間加工熱処理法は熱間圧延の前に一度鑄造組織を圧延で壊して再結晶させて結晶粒を微細化しようとするプロセスである。この方法は、戦前の住友でも「押え圧延」と称してすでに超々ジュラルミンの圧延で実施されていた²⁾。当時の鑄造組織も現在ほど健全ではないため、鑄造組織を一旦熱間圧延で壊した後再結晶させてから再び熱間圧延を行って特性を改善しようとした我々の先輩の知恵には驚かされる。

中間加工熱処理法を超々ジュラルミンの一種である7075合金に適用して結晶粒径10 μm程度の微細粒を有する超塑性材の開発に成功したのが、Rockwell InternationalのWertらである^{30), 31)}。彼らの結晶粒微細化プロセスを**Fig. 10**に示す。厚板を溶体化処理後水冷し、400℃-8 hの過時効処理を行い、0.75～1 μmの粗大な第二相粒子を析出させて水冷する。その後220℃の温間圧延で90%の強加工を与え、これを482℃に急速加熱して再結晶させる工程である。このプロセスでの製造はコイル状厚板の水冷や温間圧延など現状の製造ラインでは工業的には容易ではない。工業的に生産が容易な加工熱処理法を開発するために、Wertらのプロセスで結晶粒が微細化するメカニズムを検討した³²⁾。7075合金の不純物量を減らした7475合金熱間圧延板を用い、溶体化処理後360～480℃で所定時間加熱後水冷

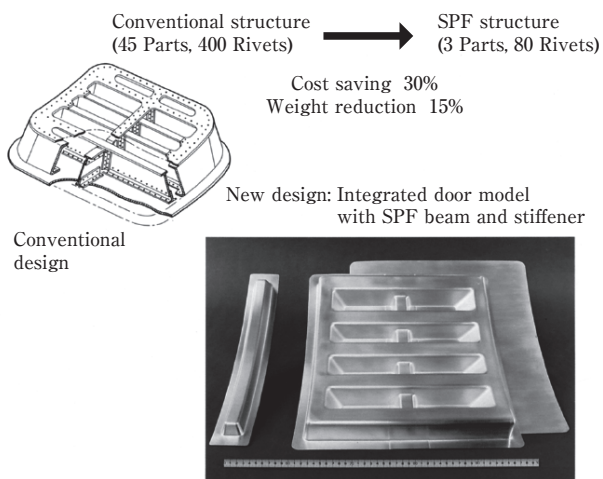


Fig. 9 Door panel model formed superplastically using a 7475 alloy sheet with fine grains compared with a conventional structure. SPF structure consists of 3 SPF parts and 80 rivets, while conventional one consists of 45 pressed parts and 400 rivets. Cost saving of 30% and weight saving of 15% were achieved by SPF²⁶⁾. This panel was superplastically formed by Mitsubishi Heavy Industries.

と炉冷を行い、析出状態を変えた材料を作製し、その後90%の冷間圧延を行い、ソルトバスにて急速加熱を行い480℃-5 minの溶体化処理条件で再結晶させた。このプロセスをFig. 11に示す。また得られた結晶粒径をTable 1に示す³²⁾。結晶粒が最も微細化するのはWertらと同様に、400℃-8~16 hあるいは420℃-16 h水冷であることがわかる。炉冷材では400℃で4 h以上

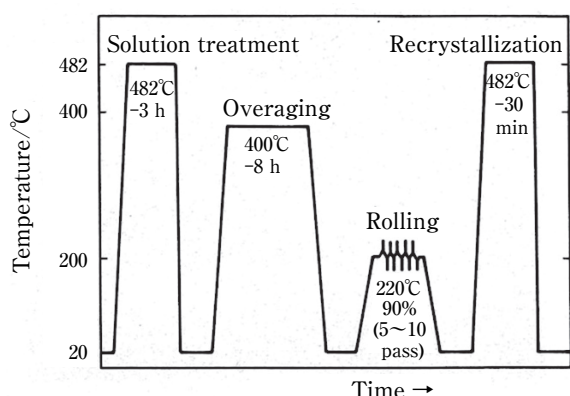


Fig. 10 Grain refinement process developed by Rockwell International for superplastic 7075 alloy sheets (Reprinted with permission of TMS)^{30), 31)}.

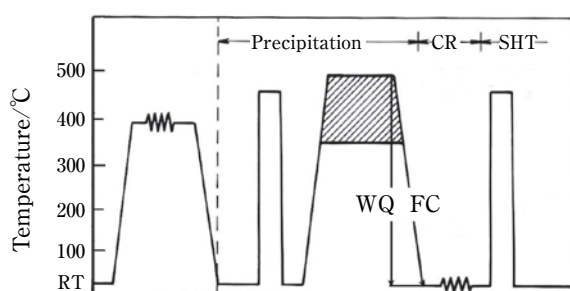


Fig. 11 Grain refinement process for investigating the effect of conditions of precipitation treatment and cooling rate on recrystallized grain size (WQ: Water Quenching, FC: Furnace Cooling (25°C/h)³²⁾.

か420℃以上から炉冷でほぼ11 μmの結晶粒が形成される。

4.1.2 加工熱処理による結晶粒微細化の機構

結晶粒が最も微細化する400℃-8 hと溶体化処理温度480℃-2 h後、水冷と炉冷を行った4条件の材料について冷間圧延前後のマイクロ組織と電子顕微鏡組織をFig. 12とFig. 13に示す³²⁾。電顕組織から480℃-2 h水冷材以外は0.5~2 μm径の粗大な第二相粒子が観察される。またすべての条件で、均質化処理で析出した0.1~0.2 μmの微細なクロム系粒子(E-phase, Al₁₈M₃Cr₂)が観察される。いずれの水冷材のマイクロ組織にも不均一変形の結果、剪断帯が数多く観察されるが、電顕組織ではこれがマイクロバンドとして観察される。粗大な第二相粒子のない480℃からの水冷材には圧延方向と直角な方向にマイクロバンドが発達しているのが観察されるが、粗大な第二相粒子が存在するとそのマイクロバンドの方向が第二相粒子の周りで複雑に変化している。第二相粒子は変形の均一化すなわち転位組織の分布均一化に寄与していると考えられる。その結果として回復・再結晶サイトが均一に生成する。またFig. 14からわかるように水冷材では転位がタングルしているが、炉冷材ではマイクロバンドやタングルした転位は観察されず、冷間圧延時に動的回復が進行し転位セルや亜結晶粒が形成されている。Fig. 15からは微細なクロム系粒子の周囲においてもリング状にタングルした転位組織とその内側に転位の少ない部分が観察される。クロム系粒子は馬場博士が明らかにしたようにその界面で溶質原子が析出しやすく、そのためその周囲では溶質原子の少ないゾーンが形成されて、クロム系粒子とタングルした転位組織の間に転位の少ない領域が形成されたと考えられる。クロム系粒子もその近傍に転位組織を形成させ、回復・再結晶サイトの形成に

Table 1 Effect of precipitation treatment on the grain size in L-LT plane of recrystallized sheet³²⁾.

Solution heat treatment	Precipitation treatment	Grain size in L-LT plane/μm									
		Holding time/h									
		Water quenching					Furnace cooling				
	Temperature /°C	1	2	4	8	16	1	2	4	8	16
480°C-5 min WQ	360	—	—	11	9.5	9.5	—	—	19	19	16
	380	—	—	8	8	8	—	—	16	16	13
	400	—	8	8	6.5	6.5	—	13	11	11	11
	420	—	9.5	9.5	8	6.5	—	11	11	11	11
	440	—	9.5	9.5	9.5	11	—	11	11	11	11
	460	—	11	11	—	—	—	11	11	—	—
No SHT	290	—	—	—	8	—	—	—	—	11	—
	380	—	15	—	—	—	—	11	—	—	—

Process: Solution heat treatment (480°C-5 min WQ) → Precipitation treatment (360-480°C/1-16 h WQ, FC) → Cold rolling (90%) → Solution heat treatment (480°C-5 min) WQ

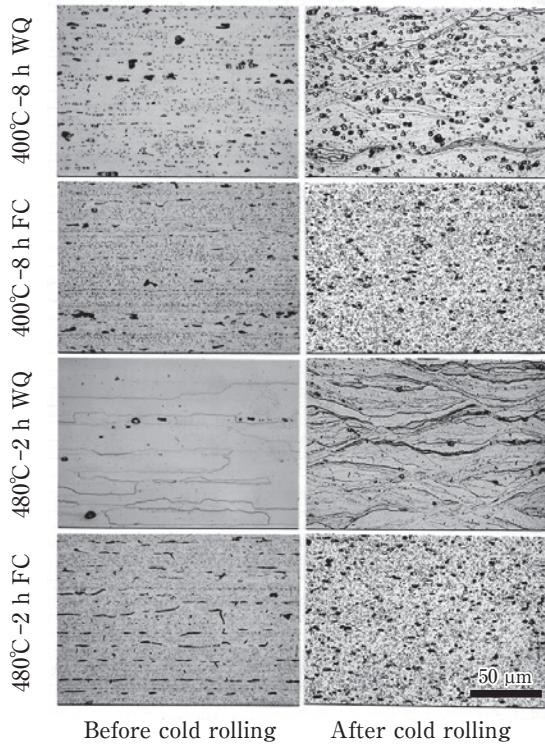


Fig. 12 Effect of precipitation treatment on the microstructures of the cross section before and after cold rolling (all pictures are in the same magnification).

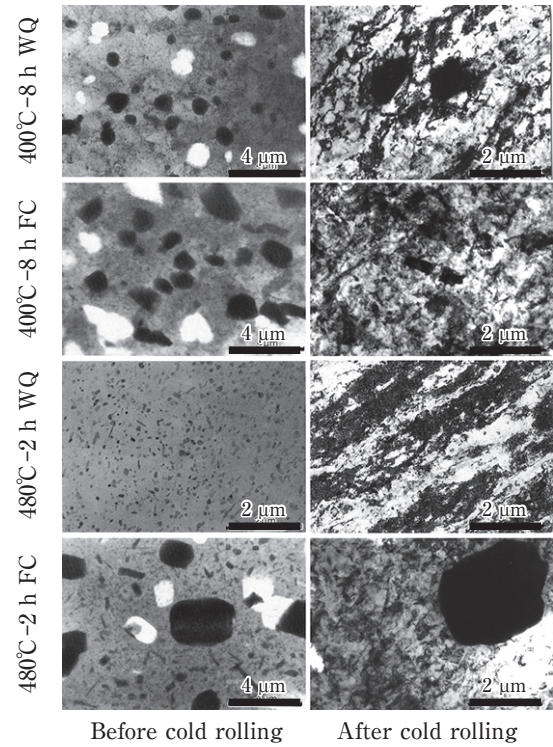


Fig. 13 Effect of precipitation treatment on the TEM structures before and after cold rolling.

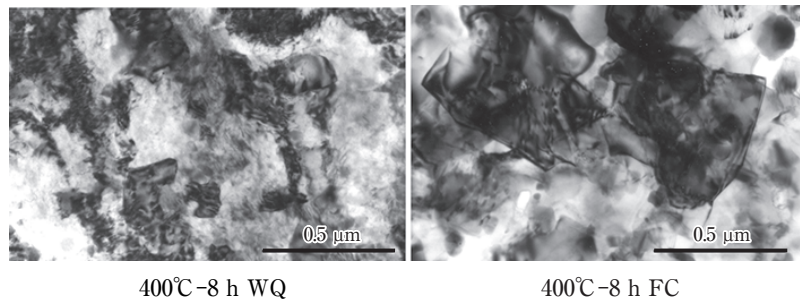


Fig. 14 Effect of the resolved solute atom content on TEM structures of cold rolled sheet, tangled dislocation structures in WQ and dislocation cell structures and subgrains by dynamic recovery in FC are observed.

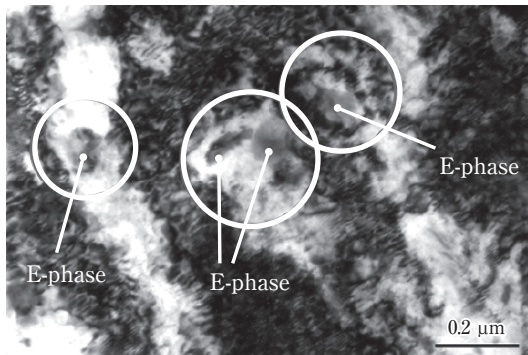


Fig. 15 Ring-like tangled dislocation structures around E-phase containing chromium.

寄与していると考えられる。

Fig. 16は各析出処理条件での圧延前後の電気伝導度変化を示す³²⁾。480℃の炉冷材と水冷材の電気伝導度の差が最大の固溶量とみなせる。結晶粒径を微細にするには、一定程度の析出量と固溶量が必要であることがわかる。また圧延前後の電気伝導度を比較すると、炉冷材では冷間圧延で電気伝導度がやや減少したが、水冷材では電気伝導度が増加した。固溶度の影響は、Fig. 14の電頭組織からも裏付けられる。固溶度の少ない炉冷材は圧延後、動的回復により転位セルや亜結晶粒組織となるが、水冷材ではタングルした転位組織となる。

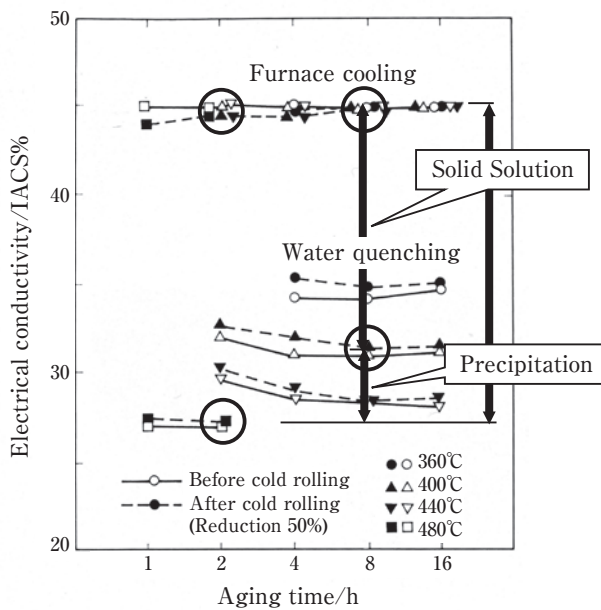


Fig. 16 Effect of precipitation treatment on the change of electrical conductivity before and after cold rolling of 50%³²⁾.

これは固溶した亜鉛、マグネシウム、銅などの溶質原子が転位上に析出して転位組織を安定化させたためと考えられる。

400°C - 8 h 水冷後冷間圧延した材料の昇温過程での電顕組織を **Fig. 17** に示す。320°C では粗大な第二相粒子近傍で比較的均一に亜結晶粒が形成される。340°C になると溶質原子の固溶量に場所差があるためか亜結晶

粒が合体して再結晶する領域も観察される。特にマイクロバンドなどが形成されるとそこに溶質原子が集まりその部分の回復・再結晶は遅くなる³²⁾。この合金の析出のノーズは約 350°C 付近にある³³⁾ が、この温度を超えると、400°C では粒界上に偏析していた溶質原子も凝集化して、回復・再結晶が急速に生じる。**Fig. 18** は 480°C に昇温した直後と 10 秒後の電顕組織である。昇温直後には粒内に凝集化した析出物と粒界上に粒界に沿った析出物 (白い矢印で示す) が数多く観察される。これらの凝集化した析出物や粒界上の析出物も、固溶域のため 10 秒後には消滅したためと考えられる。

480°C で安定な結晶粒となるのは、粒界に偏析していた亜鉛、マグネシウム、銅に代わり、高温で析出するクロムや不純物の鉄などが粒界に偏析したためと考えられる。**Fig. 19** に示したように、主として二種類の析出温度が異なる溶質原子の析出が作用して結晶粒微細化が可能となる。昇温速度が遅い場合やこの二つのノーズの間に保持されると結晶粒は粗大化する³⁴⁾。

400°C - 8 h 水冷材が最も結晶粒が微細化したのは、第二相粒子近傍に均一に形成された転位組織上に、冷間加工中に過飽和に固溶した亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子が析出し、焼鈍の低温域で固溶した溶質原子が転位セルや亜結晶粒を安定化させ粒成長を抑制し、この状態を急速昇温させることで、高温では亜鉛、マグネシウム、銅に替わって、クロムや鉄が粒界偏析して再結晶粒成長を抑制するためと考えられる。一方、

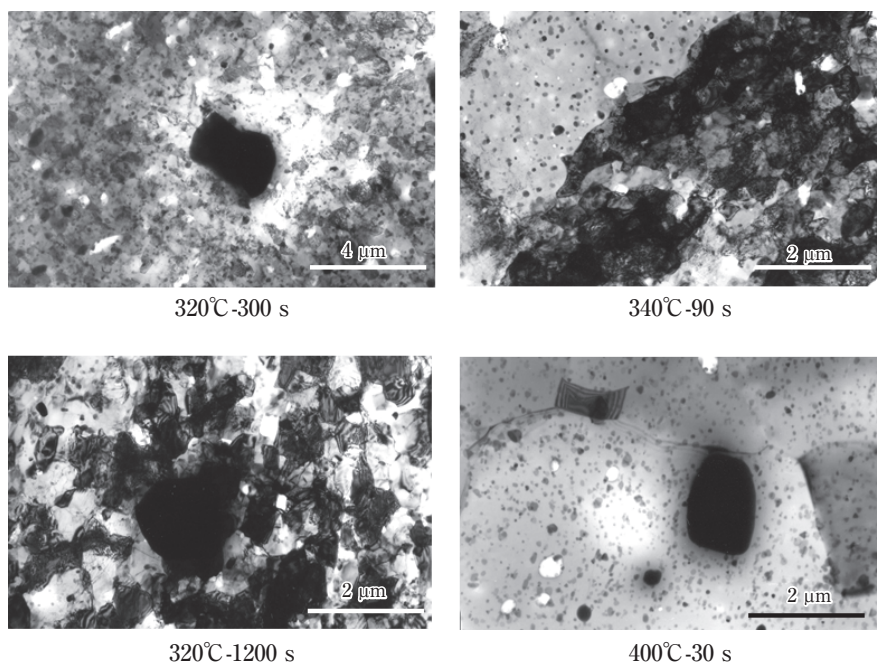


Fig. 17 TEM structures heat-treated at several conditions in a salt bath using the sheet treated by precipitation at 400°C - 8 h WQ followed by 90% cold rolling.

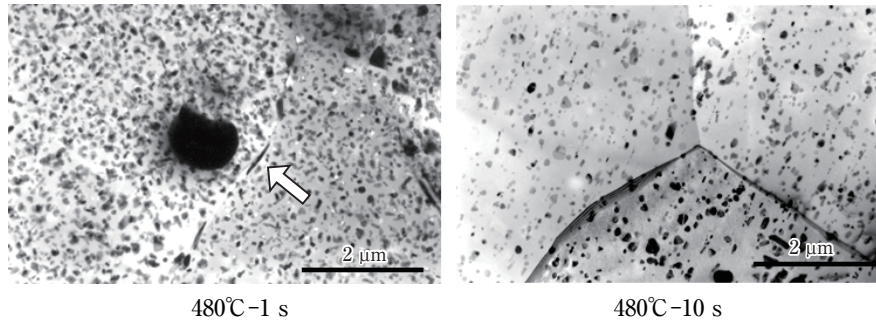


Fig. 18 TEM structures heat-treated at 480°C in a salt bath using the sheet treated by precipitation at 400°C -8 h WQ followed by 90% cold rolling.

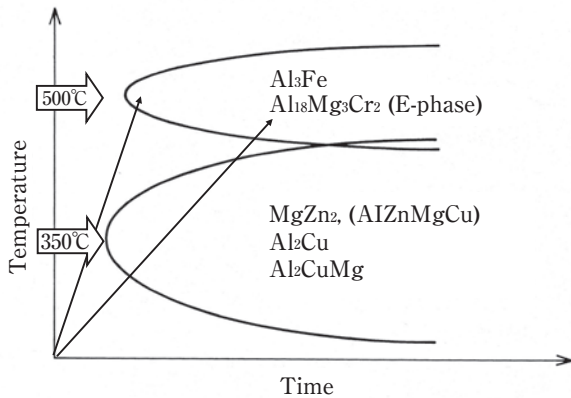


Fig. 19 C-curve of precipitation in 7075 alloy (Schematic)³⁹⁾.

第二相粒子がない480°C水冷材では冷間圧延で不均一変形が生じて剪断帯が形成され、この剪断帯に溶質原子が偏析し、Fig. 20に示すように溶質原子の少ない剪断帯間で結晶粒が成長するため、その剪断帯の間隔で結晶粒径が決まってくる。剪断帯の間隔は比較的大き

いため再結晶粒径は大きくなる。炉冷材は圧延中に既に転位セルが形成され、焼鈍中に亜結晶粒が形成されるが、固溶量が少ないために粒成長が早く、400°C -8 h水冷材よりは結晶粒径が大きくなる。これを図式化したのがFig. 21である³²⁾。論文発表当時は鉄の役割が不明であったが、最近の研究から鉄が結晶粒成長に重要な役割を果たしていると考えている³⁵⁾。5Nのような高純度アルミニウムでは室温で動的再結晶が生じることはよく知られている。不純物の鉄が存在しないと転位ですら室温では安定に存在できない。5Nのような高純度アルミニウムの結晶粒制御にも微量の不純物が大きな役割を果たしている。

4.1.3 超塑性加工前の高温予備加熱の効果

基礎研究から工業的に製造が容易な条件を見出し特許化した³⁶⁾。このプロセス、すなわち480°C -2 h炉冷後、冷間圧延、ソルトバスで480°C -5 minで再結晶させ、

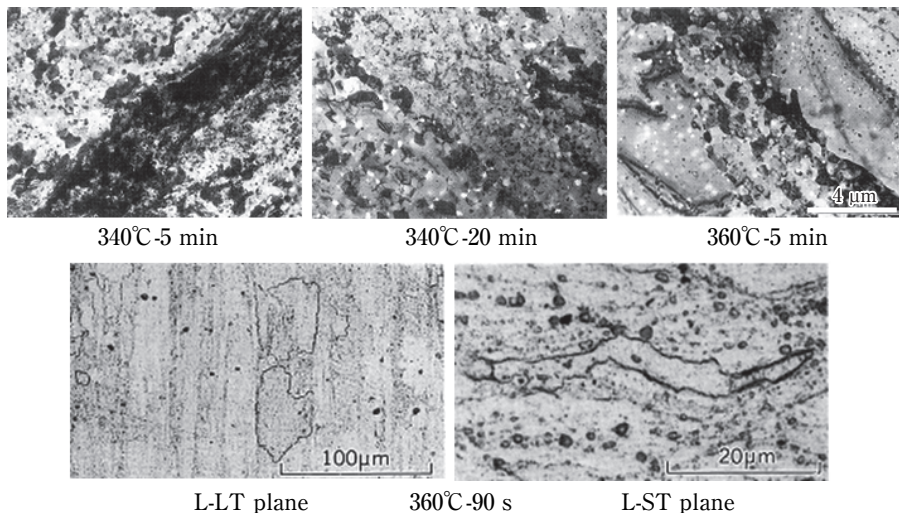


Fig. 20 TEM structures at micro bands and microstructures at shear bands during recovery and recrystallization of the sheet (480°C -2 h WQ, 90% CR) heated at 340 ~ 360°C in a salt bath³²⁾.

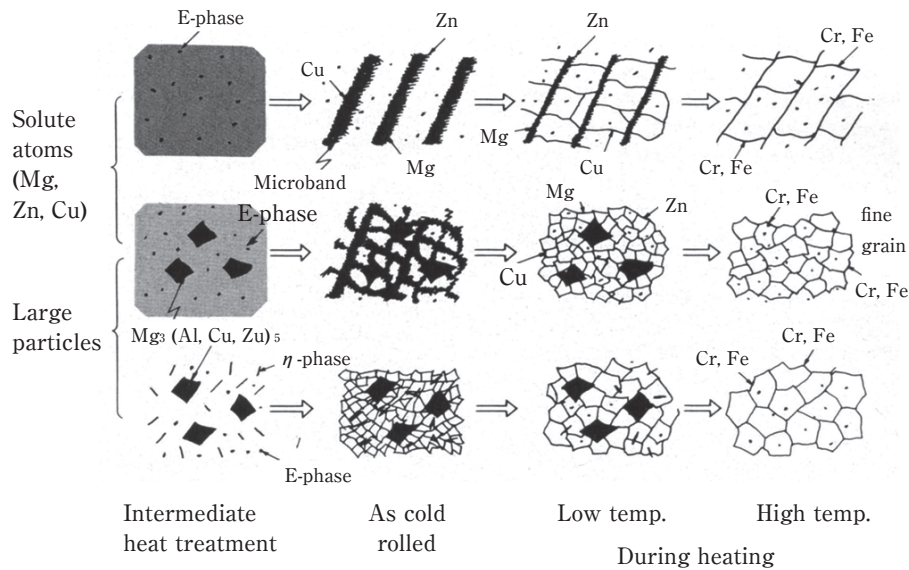


Fig. 21 Schematic model of the grain refinement process in a 7475 alloy sheet ³²⁾.

板面で約8.6 μm の結晶粒径を有する材料を製造し超塑性特性を調査した³⁷⁾。この材料は高温予備加熱処理すなわち超塑性変形前に長時間保持することで高温伸びが大きく変化することが明らかとなった。**Fig. 22**は高温保持温度（保持時間はいずれもソルトバス中で32 h）とキャビティの発生量の関係を示す³⁸⁾。元板や420℃以下の高温保持ではキャビティ生成量が多く超塑性伸びも小さい。これは結晶粒微細化のために予め粗大な第二相粒子を析出させたが、これが溶体化処理でも結晶粒界に残存し容易に再固溶せず、キャビティ生成の原因となっていることを意味する。480℃-32 h保持

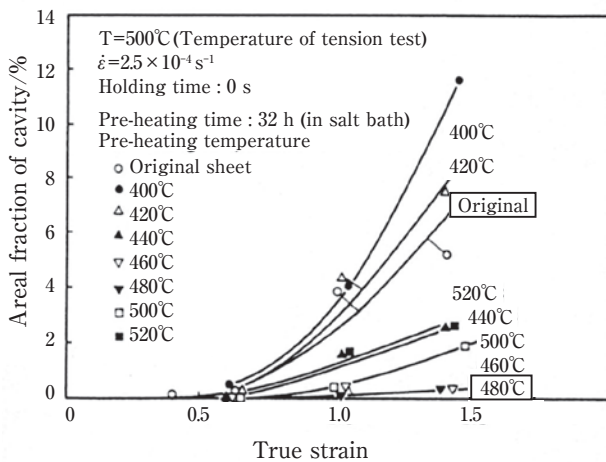


Fig. 22 Effect of preheating temperatures for 32 h in a salt bath on cavitations during superplastic deformation at 500℃ and $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ without holding at 500℃ before tensile test in a 7475 alloy SPF sheet ³⁸⁾.

でキャビティが大幅に減少する。これは亜鉛、マグネシウム、銅などを含む第二相粒子が固溶し、鉄などの不純物が凝集化し粒界を外れたためと考えられる。キャビティは500℃以上に保持するとまた増加し始めるが、これは結晶粒径の増大と関連しているものと考えられる。

また**Fig. 23**にも示すように、空気炉かソルトバスかで加熱速度にも依存するが高温予備加熱した材料は、通常の7475超塑性材料が 10^{-4} s^{-1} オーダーで超塑性を示すのに対し、 10^{-3} s^{-1} オーダーで一桁速い速度で優れた伸びを示す³⁸⁾。高速変形が可能なのは結晶粒界に析出相や鉄などの不純物が少ないことも関連していると考えられる。

4.2 7475合金の動的再結晶と超塑性

静的再結晶させた7475合金超塑性材は通常に製造し

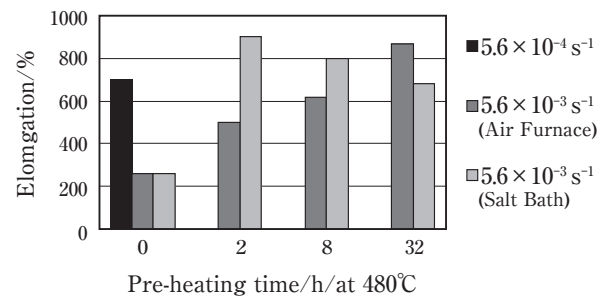


Fig. 23 Effect of heating rate (salt bath or air furnace) and holding time in pre-heating at 480℃ and tensile test speed at 500℃ on the elongation at 500℃ ³⁸⁾.

た場合は、 10^{-4} s^{-1} オーダーで優れた成形性を示すために成形に1時間程度要する。成形時間短縮のために成形速度を上げることが必要となり、昇温成形法や二段成形法が開発された³⁹⁾。前者は温間加工温度から超塑性変形温度まで温度を上げながら連続的に変形する方法で、後者は温間加工で予ひずみを与えた後、超塑性温度で変形する方法である。これらの方法により、 10^{-3} s^{-1} オーダーで成形が可能になる。

二段成形法のメカニズムを調べるために、結晶粒径を超塑性材の製造プロセスを用いてある程度小さくし

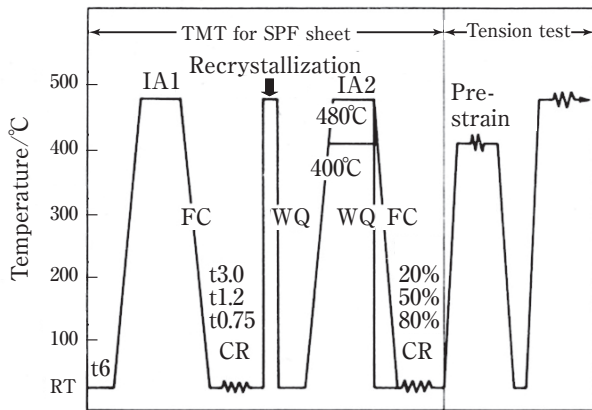


Fig. 24 Process and its conditions of thermomechanical treatment for two-step deformation, that is, pre-strain at low temperature and tensile test at high temperature⁴⁰⁾.

た材料を用いて、固溶量と第二相粒子の分布を変えて20～80%の加工度で冷間圧延し、すべて厚さ0.6 mmの板で評価した。この材料の製造プロセスをFig. 24に示す⁴⁰⁾。この冷間圧延材を一段目の予ひずみ(付加したひずみ量は65%)の成形温度を変えて成形し、二段目は再加熱して500°Cでひずみ速度 $2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて成形する二段成形を行った。

Fig. 25から最適な予ひずみ付加温度は冷間圧延の加工度によって異なり、低加工度ほど予ひずみ温度は高くなるのがわかる。この予ひずみの最適温度はFig. 26に示すように熱分析結果と対応させると熱分析の再結晶温度より約50°Cほど低いところにあることがわかった⁴⁰⁾。予ひずみで安定な亜結晶粒を形成させた材料は480°Cに保持しても容易に再結晶せず、この温度で引張ると動的再結晶が生じて微細再結晶粒となり、高速変形が可能となる。予ひずみの付加がないと100 μm程度の結晶粒径となるが、予ひずみ付加した材料は10 μm以下の結晶粒径となった。

50%冷間圧延材の二段目500°Cでの引張り伸びと冷間圧延前の固溶量、第二相粒子を変えた熱処理条件との関係をFig. 27に示す⁴⁰⁾。いずれの水冷材も炉冷材よりも高い伸びで、 $2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪み速度で800～900%の伸びを示し、粗大な第二相粒子の有無は関係なく、溶質原子の固溶度が重要であることがわかる。安定な亜結晶粒生成のために固溶原子が必要であり、この安

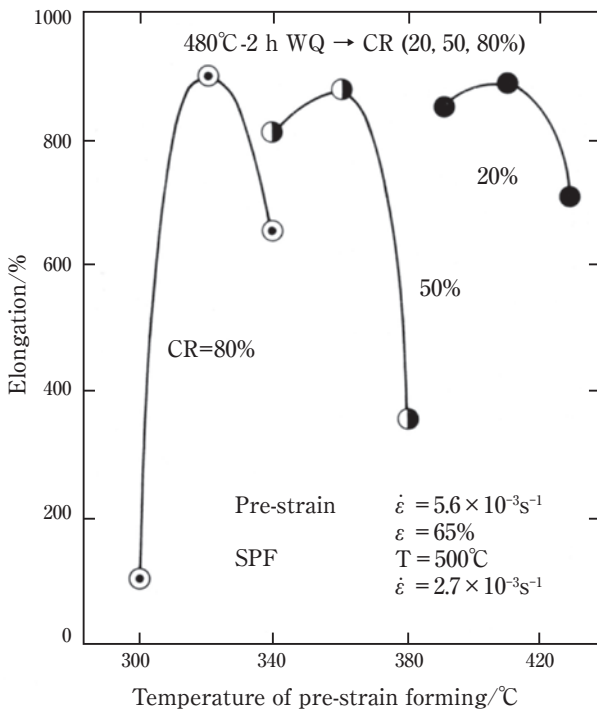


Fig. 25 Effect of cold rolling reduction and pre-strain temperature on elongation at 500°C⁴⁰⁾.

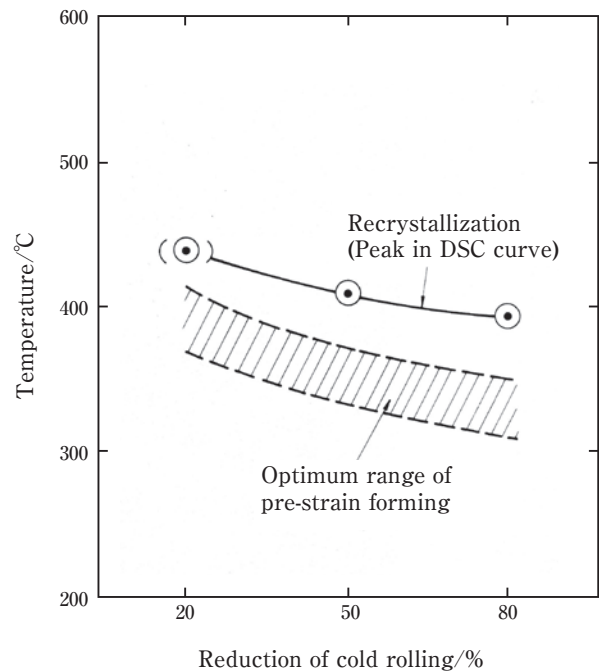


Fig. 26 Relation between optimum range of pre-strain temperature and recrystallization peaks in DSC curve⁴⁰⁾.

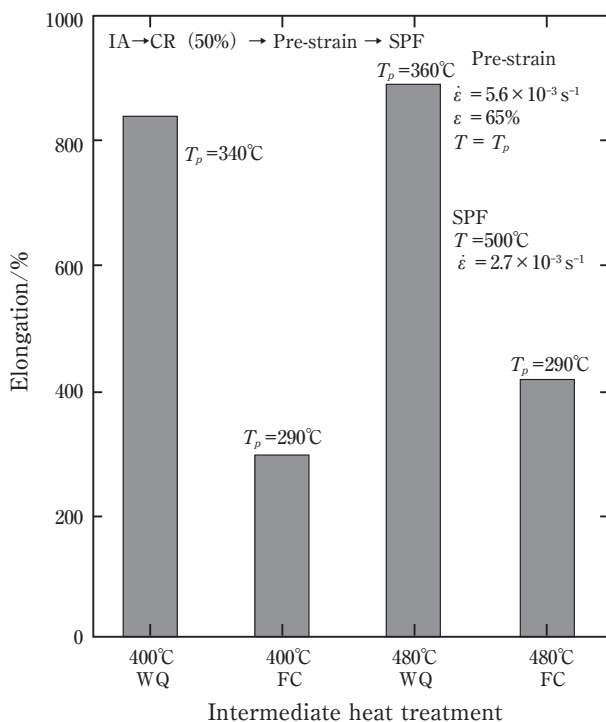


Fig. 27 Effect of intermediate heat treatment (IA2 in Fig. 26) on high temperature elongation at 500°C⁴⁰.

定な亜結晶粒はさらに高温の引張試験中に動的再結晶で微細粒が形成され、 10^{-3} s^{-1} オーダーで成形できるものと考えられる。これはまた高温で動的に再結晶させたため、静的再結晶に比べて粒界析出物や不純物が少ないことも関係していると考えられる。

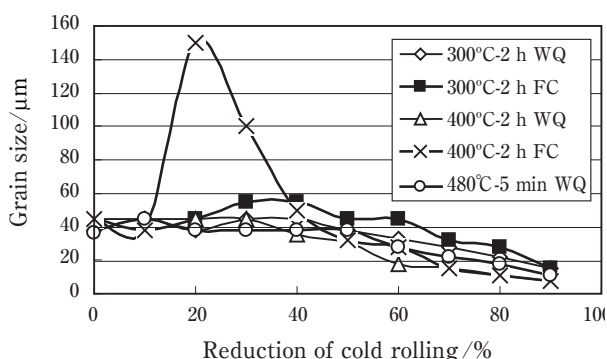


Fig. 28 Effect of precipitation treatment conditions and cold rolling reduction on the grain size of 7475 alloy sheet heated at 480°C in a salt bath
Process: hot rolling → cold rolling (50%) → recrystallization (480°C -5 min WQ, salt bath) → precipitation treatment (none, 300°C -2 h WQ and FC, 400°C -2 h WQ and FC) → cold rolling (0-90%) → recrystallization (480°C -5 min WQ, salt bath) → measurement of grain size.

4.3 ストリンガー材の結晶粒制御

7075合金ストリンガー材の開発が行われた直後に超塑性材の研究開発が始まった。筆者もストリンガー材を考慮して、超塑性材と同様に熱処理条件を変え、その後弱加工から強加工まで冷間加工度を変化させて結晶粒径を調査した。その結果を Fig. 28 に示す。米軍の MIL 規格では O 材の軟化条件として 410 ~ 450°C に徐熱、2 h 保持後徐冷が推奨されていた。この条件に近い 400°C 2 h 炉冷材は加工度 20% で結晶粒が粗大化することがわかる。これに対し、300°C -2 h 水冷、炉冷、400°C -2 h 水冷、480°C -5 min 水冷はいずれも弱加工で結晶粒粗大化は生じなかった。これらの条件はいずれも 400°C -2 h 炉冷材よりも固溶度が大きい。

弱加工で導入された転位は固溶した溶質原子が固着し、亜結晶粒の成長を抑制する。この亜結晶粒は溶体化処理条件でも再結晶せずに安定である⁴¹⁾。これに対し、従来条件に近い 400°C -2 h 炉冷材は固溶度が少ないために再結晶して結晶粒が粗大化する。実際には 300°C -2 h 炉冷材に近い条件で生産は行われているが、析出としては不十分で通常の O 材強度よりも高めであるが、O 材規格を満たし、三菱重工でのテーパ圧延加工でも問題はなかった。弱加工での結晶粒成長に対しても固溶原子が重要な働きをしていることがわかる。

5. 超塑性研究とその後

著者は入社後 5 年ほどしてから数年おきに上司の馬場博士より、「最近の航空機用アルミニウム合金」(1980)⁴²⁾、「時効性アルミニウム合金の粒界脆化とその防止」(1981)⁴³⁾、「アルミニウム合金の粒界破壊」(1983)⁴⁴⁾、「アルミニウム系超塑性材料」(1986)⁴⁵⁾ に関してレビューを共著で執筆することを指示された。これは小職にとって大変な勉強になった。レビューは若輩がさっと書けるほど易しいものではない。前提として、当然その分野について国内外に涉って古くから現在までの論文を精査し、自分の考えをまとめあげなくてはならない。数ヶ月間論文と格闘して自分の考えをまとめあげ、論文を系統的に整理し、それを自分の考え方の中にはめ込んでいく作業である。考え方の違う論文もあるが、それも今後研究する研究者の参考として入れておく。こうしたレビューをまとめる作業は、何が研究課題かを知るためにも研究を始める前にはとても重要なことである。入社早々の研究者の卵たちには、先輩たちの論文も読まないで実験を始めるものもいて同じ失敗を繰り返す。もう少し早く相談してくれたらと思う時がある。

超塑性研究は入社8年目で取り組んだ研究課題である。その前に航空機用アルミニウム合金として7475, 7050合金の強度, 破壊靱性, 疲労強度, 応力腐食割れ, 焼入れ性などの調査, 研究を行っていたので, 合金の特性は理解していた^{19)~21)}。超塑性現象は, 高温であるひずみ速度で引っ張ると高い伸びが得られるもので, 材料の評価が伸びという尺度で測ることができ初心者には非常にわかりやすい。Al-Li合金の超塑性材料の開発を数年間新人の教育テーマとして行っていたところ, 新人は先輩の出した結果よりいいものを作ろうと努力して, 毎年伸びが前年の記録を更新していったことがある。その結果, 伸びのよく出る材料とは熱間でよく鍛錬された材料だということがだんだんわかってきた。結局, 鑄造組織の残存が問題だということが明らかとなった。超塑性というのは金属の最も重要な特性である延性が最も発揮できる状態にあることだと言える。その延性が最もできる状態の金属組織が重要で, この組織を形成させるための条件は何か, これを研究することが高性能高品質の材料を開発するためには必要だと考えている。またここが各社のノウハウにもなっているといえよう。

超塑性研究で得られたことの最も大きな成果の一つは, 前章でも述べたように結晶粒を制御するのにあたり, 溶質原子の固溶度の制御が重要であるということである。Wertらは, 大きな第二相粒子はその周囲に変形帯が形成され, これが再結晶の核になり, 微細な粒子は粒界移動をピンニングし再結晶を抑制すると言っているだけである^{30), 31)}。しかし, 実際には水冷材と炉冷材では結晶粒径が異なり, 固溶度の観点がないと説明できない。動的再結晶を生じさせるための安定な亜結晶粒生成には固溶した溶質原子が必要であることは前章で説明してきた。固溶した溶質原子は転位や粒界などの格子欠陥と反応しやすいことはよく知られている。格子欠陥を減らそうとして析出する。第二相粒子はそのサイズに関係なく, 転位組織の分布に関与してくる。粒子周りの溶質原子が少なければ転位はその界面で消滅し, 動的回復が促進され亜結晶粒が形成される。溶質原子が多ければその粒子周りにタングルした転位組織が形成され, 亜結晶粒や再結晶粒の生成サイトとなる。

以上述べてきた考え方は従来説明されてきたWertらのBimodal理論^{30), 31)}と異なるが, 従来の考え方では著者の超塑性材の加工熱処理による実験結果や組織観察結果が統一的に説明できないと考える。固溶した溶質原子が重要と言うことに確信が持てたのは, 工業用純アルミニウムの焼鈍時の強度と延性を調べたときで, 7000系と

同様な現象が1000系でも起きていることである。電顕で焼鈍過程を観察すると, 固溶していた不純物のけい素が転位セル境界上に析出し, リング状になり, 凝集化とともに粒界を外れて亜結晶粒が形成され, リング状けい素は粒内析出状態になることがわかった^{46), 47)}。鉄も同様にして亜結晶粒界に偏析し, 回復・再結晶を制御していると考えられる。最近, 同僚の浅野氏らは工業用純アルミニウムで亜結晶粒界での鉄やけい素の粒界偏析を確認している⁴⁸⁾。この考え方に基づいて, 学生時代の指導教官であった山本悟博士の速度論をベースに回復・再結晶速度式を導出し, 焼鈍時の硬度や電気伝導度の変化を導出した速度式で表すことができた³⁵⁾。このような考え方ができれば, 不純物が極端に少ない5N高純度アルミニウムの結晶粒制御もできるようになる。

固溶度の問題は時効析出だけでなく, 回復・再結晶にも重要な役割を果たすので, 工業生産上非常に重要な因子と著者は考えている。また固溶度が増えると変形抵抗が高くなり, 押出性や熱間圧延性が困難になることを日頃から体験している。五十嵐博士が超々ジュラルミンの合金成分を決めるときも, 強度と加工性をまず優先している。著者は超塑性研究以来, 第二相粒子と固溶度を制御することで組織制御を行ってきたと言っても過言ではない。析出温度域での加工はとても重要で, このためには固溶成分の析出温度, 時間を正確に把握することが必要である。こうした考え方でAl-Li合金の動的再結晶を利用した超塑性材の開発, スーパーメタル研究では溶体化処理でも安定した亜結晶粒を有する高強度7000系合金板材の開発, 析出処理を利用した高強度7000系合金の押出性向上, 表層の結晶粒粗大化を抑制させた繊維状組織を有する高強度6000系押出材や鍛造材の開発, クリープ特性に優れた3000系押出材の開発, 加工軟化性に優れたAl-Fe合金の開発等々を行ってきた。問題は個々の原子の固溶度を正確に測定する技術ができていないことである。

以上, 自分の研究を振り返ってみると, 研究を始めた頃は五十嵐博士のことはほとんど知らなかったが, 五十嵐博士の語録にあることをいつの間にか実践していたように思える。研究の伝統とはそのようなものかもしれない。

6. おわりに

大学院修士課程の時にさらに大学院で研究すべきか, 就職すべきか悩んでいた時, 「君は理論をやる前にもっと生産現場を知るべきだ。生産現場は宝の山だ」と今は亡き先生から言われ, 就職する道を選んだ。結果的に

はこのアドバイスは非常に良かったと感謝している。ものづくりという生産現場は材料以外の知識も多く要求され、総合的な観点がないと良いものはできない。また1000系から8000系合金まで多種多様の合金を取り扱うのであるが、全ての合金を統一した視点から考えることができるかどうかが重要である。7000系合金で考えたことが高純度アルミニウムでも適用できますかといつも自分に言い聞かせている。もちろんそれぞれの合金の持つ特殊性はあるが、理論とはそれをも包括した普遍性を持たなくてはいけないと考えるからである。ものの考え方ができてくると合金が変わっても驚くことはない。基本は一緒である。材料の特性は料理と同じで作り方次第で色々変化する。ここが材料屋の腕の見せ所でもある。思い通りのものが作れるようになったら、こんなに面白い世界もないと思う。

超々ジュラルミンの研究の伝統を受け継いでいくにあたり、先輩から学んだ著者の経験をまとめると次のように言える。①いろんな分野に関心を持つこと。材料開発はプロセス（ casting, 圧延, 押出, 熱処理）および利用技術（加工, 表面処理, 接合）と組み合わせられて成り立つ。コストの観点も必要である。入社4年～5年は見習い期間で、ここで基本を身につけること。何でもやってみようの精神。②実験の前には、その課題について、広範囲にわたってレビューすること。幸い、UACJには世界の主要な国の金属学会の戦前からのジャーナルや軽金属に関する書籍が揃っていて、すぐに閲覧できる。これは先輩たちが残してくれた貴重な財産である。先輩たちの考えと格闘しながら自分の考えをまとめること。製造現場では既存の理論では説明のつかないことが多い。既存の理論を鵜呑みにしない批判精神が大事で、自らの仮説を構築すること。組織観察にたよりすぎると見えたものだけで説明しようとするが、見えない世界が圧倒的に多い。観察されたものも包含しながらいざ見えるであろうことも想定して、これに耐えられるよう物理や化学の知識も援用しながら仮説を構築して欲しい。仮説がないものがみえてこない。さらに仮説の検証を行うこと、仮説が正しいと思われるまでこれを繰り返すこと。③レビューに基づいて実験計画を立案。実験データをよく眺め、観察すること、記録すること、研究報告書作成すること。報告書にしない限り残らない。UACJの研究所には戦前からの報告書が保存されていて、誰でも見ることができる「宝の山」である。当然、失敗例も成功例もあり、過去の経験が参考になる。社内報告書を理論化してまとめた研究論文や技術資料を収録した「住友軽金属技報」, 「Furukawa-Sky-Review」, 最近では「UACJ

Technical Reports」など公開された技術・研究論文誌もあり、これらも先輩たちが残してくれた貴重な財産である。④企業内研究者としては新しい事実や結果はできる限り特許化すること（内容によっては秘匿発明もあり得る）。実用化に当たっては可能な限り最適の方法で最短でできる道を探すこと。⑤仮説が普遍性を持つかどうか検証し理論化して、軽金属学会講演発表、軽金属への論文発表し、学位取得すること。最後に軽金属学会の奨励賞、論文賞、躍進賞、功績賞、学会賞、小山田記念賞などにエントリーすること。

最後に馬場博士の遺訓を紹介する。馬場博士は77歳でなくなる4ヶ月前にこれから研究を始めようとする新人に向けて「住友軽金属におけるアルミ新製品開発秘話」の講演をされた。その講演の最後に、アルミ新製品開発の基本について次のように述べられた。「新製品開発の基本はTP³である。TP³とは①Timely, ②Professional, 最初の5年ぐらいは、アルミに関してはどこから質問されても、何でも知っているというぐらいでないと、製品開発はできません。③Production Process and Price (Cost), ④Patent (or パテントに匹敵するキーテクノロジー)。TP³これくらいを基本において研究開発されたらものになります。ニーズ研究は効率が良い。シーズ研究は成功するのは難しい。10～20年要する。成功したら非常に大きな営利になっていく。やるからにはトップを狙うことであって欲しい。いずれにせよ、トップを狙っていて、負けて悔しいなということでリベンジをはかってリカバーする。最低一回は成功体験が必要。しかし、成功体験は捨てなければならない。努力なくして将来なし。開発をしっかりやって、外国に真似のできないようなものを作ってほしい」。馬場博士の遺訓を、ぜひ次の世代に受け継いで行って欲しいと願う。

参考文献

- 1) 吉田英雄：住友軽金属技報, **53** (2012), 60-78.
- 2) 吉田英雄：住友軽金属技報, **54** (2013), 264-326.
- 3) 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).
- 4) 竹内勝治：技術の歩み, 住友軽金属工業株式会社, 非売品, (1995).
- 5) 住友軽金属年表（平成元年版）, 住友軽金属工業株式会社, (1989).
- 6) 創業100年史, 古河電工, (1991), 171.
- 7) M.B.W. Graham and B.H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, (1990), 170.
- 8) 西村秀雄：随筆・軽合金史（第20回）, 軽金属時代, No. 191 (1950), 2.
- 9) グループ38：アルミニウム製錬史の断片, カロス出版, (1995), 8.

- 10) 秋津裕哉：わが国のアルミニウム製錬史にみる企業経営上の諸問題，建築資料研究社，(1995)，59.
- 11) 吉田英雄：軽金属，**64** (2014)，111-116.
- 12) 堀越二郎：零戦，その誕生と栄光の記録，角川文庫，(1970)，64.
- 13) 寺井士郎：住友軽金属技報，**29** (1988)，93-98.
- 14) 佐藤史郎：アルミニウム **11** (2004)，38.
- 15) 永田公二：軽金属，**60** (2010)，192-201.
- 16) Y. Baba: Tran, JIM., **7** (1966)，224., 馬場義雄：住友軽金属技報，**9** (1968)，24-31.
- 17) 馬場義雄：軽金属，**50** (2000)，398-408.
- 18) 吉田英雄，宇野照生，馬場義雄：軽金属，**34** (1984)，689-701.
- 19) 馬場義雄，吉田英雄：住友軽金属技報，**18** (1977)，68-79.
- 20) 日本航空宇宙工業会：革新航空機技術開発に関する研究調査，高靱性アルミニウム合金の開発の研究，神戸製鋼所，住友軽金属工業，古河アルミニウム工業，成果報告書No. 506 (1981)，No. 603 (1982)，No. 702 (1983).
- 21) 軽金属学会研究委員会：高強度・高靱性アルミニウム合金の諸性質，研究部会報告書No. 13，(1985).
- 22) 吉田英雄，毛利英一，平野清一，箕田 正，日比野壮美，岡島賢三，伊藤日出国，塚本鎮正：軽金属，**46** (1996)，89.
- 23) 日本航空宇宙工業会：航空機部品・素材産業振興に関する研究調査，低コスト胴体構造部品加工法の開発，三菱重工業，住友軽金属工業，成果報告書，No. 807 (1994)，No. 904 (1995).
- 24) 箕田 正，吉田英雄，都筑隆之：軽金属，**49** (1999)，161-165.
- 25) 金兒龍一，平野克也，越岡悟史，加藤勝也，箕田 正，中井康博：軽金属，**65** (2015)，95-100.
- 26) 日本航空宇宙工業会，革新航空機技術開発センター：革新航空機技術開発に関する研究調査，超塑性高力アルミニウム合金の開発および一体化加工法の研究，住友軽金属工業，三菱重工業，No. 802 (1984)，No. 901 (1985)，No. 6001 (1986).
- 27) 日本航空宇宙工業会：航空機部品・素材産業振興に関する研究調査，Al-Li合金の超塑性材料開発，超塑性加工法の研究，三菱重工業，住友軽金属工業，成果報告書，No. 105 (1987)，No. 205 (1988)，No. 307 (1989).
- 28) 吉田英雄，田中宏樹，土田 信：軽金属，**39** (1989)，817-823.
- 29) 吉田英雄：住友軽金属技報，**36** (1995)，37-46.
- 30) J.A. Wert, N.E. Paton, C.H. Hamilton and M.W. Mahoney: Metallurgical Transactions A, **12A** (1981)，1267-1276.
- 31) J.A. Wert: Superplastic Forming of Structural Alloys, edited by N.E. Paton and C.H. Hamilton, TMS-AIME, (1982)，69-83.
- 32) 吉田英雄：軽金属，**41** (1991)，331-337.
- 33) 土田 信，吉田英雄：軽金属，**39** (1989)，587-606.
- 34) C.C. Bampton, J.A. Wert and M.W. Mahoney: Metallurgical Transactions A, **13A** (1982)，193-198.
- 35) 吉田英雄，大久保喜正：軽金属，**64** (2014)，285-291.
- 36) 特許第1387695号 超塑性高力アルミニウム合金の製造法，吉田英雄，宇野照生，出願，昭和58年 (1983) 12月8日。
- 37) 吉田英雄：軽金属，**41** (1991)，338-343.
- 38) 吉田英雄：軽金属，**41** (1991)，446-452.
- 39) 吉田英雄，田中宏樹，土田 信：住友軽金属技報，**29** (1988)，58-68.
- 40) 吉田英雄：軽金属，**41** (1991)，453-458.
- 41) 宇野照生：学位論文 (東北大学)，1985.
- 42) 馬場義雄，宇野照生，吉田英雄：住友軽金属技報，**21** (1980)，123-139.
- 43) 馬場義雄，吉田英雄：軽金属，**31** (1981)，195-205.
- 44) 馬場義雄，吉田英雄：日本金属学会会報，**22** (1983)，115-120.
- 45) 馬場義雄，吉田英雄：塑性と加工，**27** (1986)，333-338.
- 46) 森山 勉，吉田英雄，土田 信：軽金属，**39** (1989)，184-189.
- 47) 吉田英雄：軽金属，**64** (2014)，179.
- 48) 浅野峰生，中村拓郎，吉田英雄：軽金属，**64** (2014)，279-284.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所



「見えない」と「無い」の狭間で - ファセット溶解を伴う交流エッチピットの断面観察を通して - *

大澤 伸夫 **

At the Boundary of “Unvisible” and “Nonexistence” - Cross-sectional Observations of Pits Accompanied by Facet Dissolutions Produced by AC Etching -

Nobuo Osawa**

電解コンデンサの中には、電解エッチングによって表面積が拡大された箔が使用されている。電解エッチングの方式には直流電解と交流電解があり、発生したピットは前者がトンネル状、後者が立方体を数珠つなぎに伝播させたような形態を呈する。私の1枚はタン

DEM加速器（日本原研）でCuイオンビーム照射した試料 (5×10^{15} 個/cm²) を交流エッチングして、Cu濃化層をピットが伝播する様子をとらえた断面のFE-SEM像（Carl Zeiss製Ultra plus）である（Fig. 1）。立方体ピットの内部には、Cuの再析出のような痕跡は観察されな

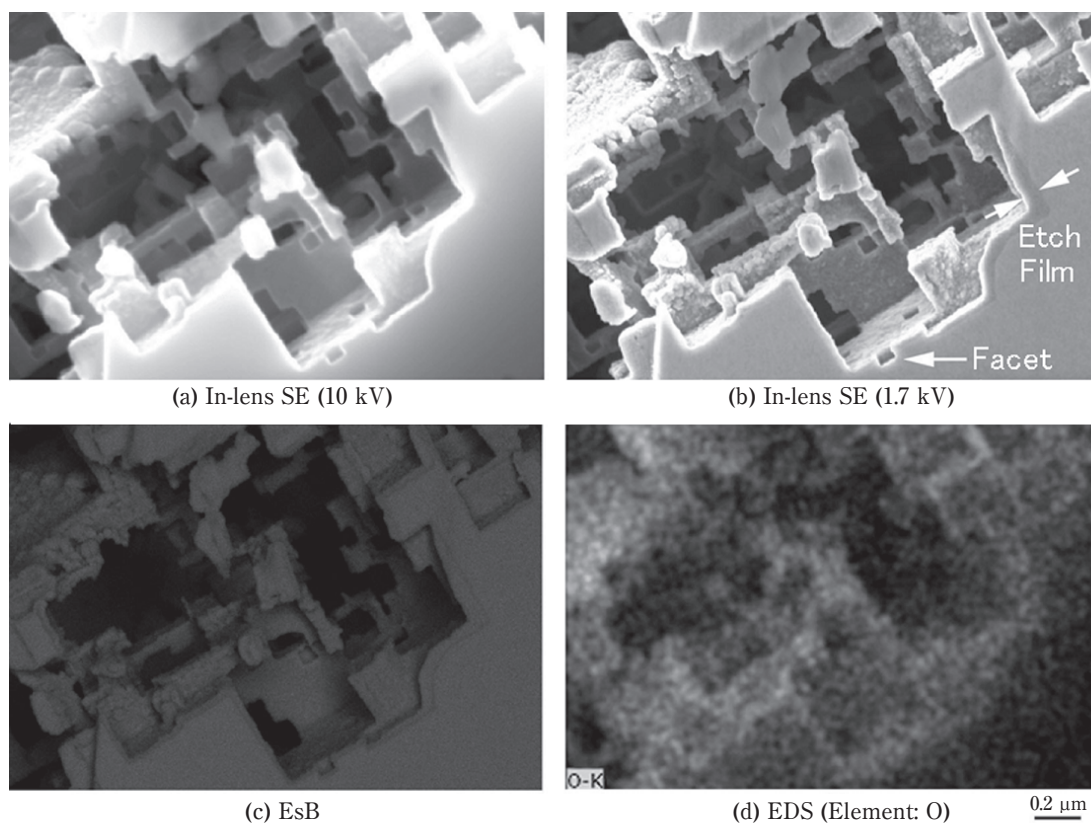


Fig. 1 Cross-sectional SEM micrographs of pits accompanied by the facet dissolutions produced by the AC etching.

* 本稿は、「軽金属」(65 (4) (2015), 147) の「私の1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, 65 (2015), 147.

** (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部
No. 2 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

かったが、興味深いのはSEMの加速電圧を10 kV : Fig. 1 (a) から1.7 kV : Fig. 1 (b)へ低下させることにより、 ϕ 0.05 μm 以下の微粒子が多く観察されたことである。ピット壁は0.1 μm 以下の皮膜(矢印間)で覆われており、ピット伝播の先端に位置すると考えられるピットとファセット(矢印)周辺に観察される皮膜の厚さは0.02 μm 前後と非常に小さい。

皮膜の部分からはEsBの面分析により酸素(O)が強く検出され、ピットの内部に観察された皮膜および微粒子は主にカソード領域で生じる水酸化物、すなわちエッチ皮膜であるものと考えられた。ピット伝播の途中過程にあるピットあるいはその内部にあるファセットには薄い皮膜しか形成されておらず、カソード反応の繰り返しの影響が少ない比較的活性な状態にあることも明らかになった。電子顕微鏡の進歩により、低加速電圧でのFE-SEM観察が可能となり、これまで見えなかったものが見えるようになってきた。仮説の域を越える実証のためには、ますます温故知新が重要となると感じる次第である。

参考文献

- 1) 大澤伸夫, 日比野淳, 山本春也, 佐藤隆博: 表面技術, **61** (2010) 508.



大澤 伸夫 (Nobuo Osawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部


 公表資料一覧

2014年1月から2014年12月までに公表した資料

Papers and Proceedings Published from Jan. 2014 to Dec. 2014

■ 論文

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	Refinement of intermetallic compounds and aluminum matrix in 3xxx aluminum alloys solidified by an electromagnetic vibration technique	(AIST) Mingjum Li, T.Tamura N.Omura, Y.Murakami, S.Tada K.Miwa (UACJ) K.Takahashi	Journal of Alloys and Compounds, 610 (2014), 606-613.
2	アルミニウム薄皮付きプレーニングシートを用いたフラックスレスろう付け法	大橋祐介, 後藤章仁, 鈴木義和 柳川 裕	軽金属, 64 (2014), 137-141.
3	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.
4	Al-Mg-Si系合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響	(UACJ) 安藤 誠, 新倉昭男 鈴木義和 (茨城大学) 伊藤吾朗	軽金属, 64 (2014), 229-234.
5	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.
6	1200 アルミニウム合金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.
7	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なまし時の不純物の影響	吉田英雄, 大久保喜正	軽金属, 64 (2014), 285-292.
8	Al-Mn系合金のクリープ挙動に及ぼす固溶MnおよびFe量の影響	(UACJ) 安藤 誠, 新倉昭男 鈴木義和 (茨城大学) 伊藤吾朗	軽金属, 64 (2014), 451-456.
9	3DAPおよびモンテカルロシミュレーションを用いたAl-ScおよびAl-Zr系合金のLI 2型規則構造相の析出挙動解析	(UACJ) 熱田 賢, 小椋 智 (東京工業大学) 里 達雄	軽金属, 64 (2014), 576-581.
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	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.
12	Al合金の粒界腐食感受性に及ぼすSiの影響	(UACJ) 大谷良行, 兒島洋一 (東北大学) 原 信義	日本金属学会誌, 78 (2014), 52-59.
13	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	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.
2	第四回東海支部女性の会 女性研究者の交流『～ライフプラン・キャリアプランを考える2～』	上田 薫	軽金属, 64 (2014), 134.
3	私の一枚「純アルミニウム中のシリコンリング」	吉田英雄	軽金属, 64 (2014), 179.
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	『稲荷祭』アルミと銅で作って・遊ぼう・触ってみよう!	田中宏和	軽金属, 64 (2014), 448.
6	私の一枚「神秘的な構造に魅せられて」	田中宏樹	軽金属, 64 (2014), 618.
7	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.
8	展望「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.
9	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.
10	Al-Mg-Mn Alloy with Excellent High-Strain-Rate Superplastic Formability "ALNOVI-U"	T. Kudo	Euro SPF 2014.

No.	題 目	著 者	掲載誌
11	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.
12	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.
13	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.
14	講座 各種耐食性非鉄金属材料の選択指針 1. アルミニウムならびにアルミニウム合金	大谷良行, 兒島洋一	材料, 63 (2014), 746-753.
15	講座 各種耐食性非鉄金属材料の選定指針 2. 銅ならびに銅合金	(関西テクノカンパニー)川辺允志 (UACJ)鈴木 忍	材料, 63 (2014), 804-810.
16	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.
17	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	日刊工業新聞社, 工業材料, 62-9 (2014), 62-66.
18	高接着性アルミニウム表面処理材	長谷川真一, 三村達矢, 小山高弘 兒島洋一	表面技術, 65 (2014), 437-439.
19	表面への機能性付与: 高機能プレコートアルミニウム材	前園利樹, 竹田委千央, 小澤武廣	アルトピア, 44 (2014), 5-10.

■ 学会・協会の講演大会での口頭・ポスター発表

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
1	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-	日本アルミニウム協会耐食性評価 試験委員会 (大谷良行, 岩尾祥平, 小堀一博 小山高弘, 田尻 彰, 長沢大介 松門克浩, 南 和彦, 兒島洋一)	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 13-14.
2	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-	日本アルミニウム協会耐食性評価 試験委員会 (岩尾祥平, 大谷良行, 小堀一博 小山高弘, 田尻 彰, 長沢大介 松門克浩, 南 和彦, 兒島洋一)	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 15-16.
3	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 兒島洋一	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 17-18.
4	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, 兒島洋一	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 19-20.
5	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.
6	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	(東京農工大学) 森 崇裕, 桑原利彦, 川口順平 (UACJ) 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.
7	7000系アルミニウム合金の破壊における水素マイクロポア の影響	(九州大学) 多田雄貴, 戸田裕之 (UACJ) 坂口信人, 渡辺良夫 (高輝度光科学研究センター) 上杉健太郎, 竹内晃久, 鈴木芳夫	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 61-62.
8	5005合金の樫の木組織に及ぼす固溶元素の影響	(UACJ) 坂口信人, 浅野峰生 (UACJ) 押出加工名古屋) 中村拓郎	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 91-92.
9	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.
10	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	(UACJ) 安藤 誠, 鈴木義和 (茨城大学) 伊藤吾朗	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 202-203.
11	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.
12	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.
13	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.
14	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.
15	7150アルミニウム合金の力学的特性におよぼす水素 マイクロポアの影響	(九州大学) 佐々木勝郎, 戸田裕之 (UACJ) 坂口信人, 渡辺良夫 (高輝度光科学研究センター) 上杉健太郎, 竹内晃久, 鈴木芳夫	軽金属学会第126回春期大会講演概要, (2014), 319-320.

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
16	PoDFA 法による介在物評価の自動測定システム	(UACJ) 高橋功一 (FITEC) 村田雅彦, 石丸泰之	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 19-20.
17	高 Zn7000 系合金の晶出物が損傷破壊に及ぼす影響	(九州大学) 吉村卓朗, 戸田裕之 (高輝度光科学研究センター) 上杉健太郎, 鈴木芳夫, 竹内晃久 (UACJ) 坂口信人, 渡辺良夫	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 43-44.
18	軟 X 線 XAFS による Al-Mg-Si 合金中のクラスター構造解析	(兵庫県立大学) 足立大樹 (UACJ) 山本裕介, 中西英貴 浅野峰生	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 53-54.
19	Al-Mn-M g 合金の機械的特性に及ぼす固溶・析出の影響	鹿川隆廣, 小川和代, 横井 洋	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 65-66.
20	アニオン共存環境における 3000 系合金の腐食挙動に及ぼす SO_4^{2-} と NO_3^- の影響	村田拓哉, 大谷良行, 小山高弘 兒島洋一	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 93-94.
21	塩化物水溶液におけるアルミニウムの腐食挙動に及ぼす酸種の影響	大谷良行, 小山高弘, 兒島洋一	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 95-96.
22	アルミニウム塗装材の糸錆性に及ぼす相対湿度の影響	三村達矢, 小林敏明, 島田隆登志 大谷良行, 小山高弘, 兒島洋一	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 97-98.
23	5000 系アルミニウム合金板の異方硬化挙動の定式と張出し成形シミュレーション	軽金属学会成形性評価シミュレーション技術研究部会 (川口順平, 桑原利彦, 櫻井健夫 野口 修)	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 169-170.
24	アルミニウム合金板の張出成形シミュレーション精度に及ぼす材料モデルの影響	上間直幸, 野口 修	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 183-184.
25	アルミニウム中の水素ガス分析方法 ラウンドロビンテスト実施結果	アルミニウム中の水素研究部会 (清水ゆかり)	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 265-266.
26	不活性ガス気流融解熱伝導度法による水素ガス分析値に及ぼす分析条件の影響	アルミニウム中の水素研究部会 (清水ゆかり)	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 269-270.
27	圧延方向の異なる異周速圧延を施したアルミニウム板材の集合組織解析	(宇都宮大学) 荒川卓弥, 高山善匠 渡辺英男 (UACJ) 日比野 旭, 竹田 博	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 279-280.
28	Al-Zn-Cu-Mg 系合金の再結晶挙動に及ぼす Zr および Sc 添加の影響	宇田川智史, 岩村信吾, 八太秀周	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 287-288.
29	Al-Mg-Si 系合金の再結晶挙動に及ぼす析出物分布の影響	長谷川啓史, 中西英貴, 浅野峰生	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 293-294.
30	1050 アルミニウム板材の回復・再結晶速度に及ぼす鋳塊ソーキング時の析出処理の影響	吉田英雄, 玉田裕子, 浅野峰生 浅野峰生, 大久保喜正	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 295-296.
31	アルミニウムのフラックスレスろう付用ろう合金の表面張力	(UACJ) 柳川 裕, 山吉知樹 伊藤泰永 (千葉工業大学) 小澤俊平, 西谷克樹	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 357-358.
32	Mg 添加したブレージングシートの時効挙動に及ぼすろう付加熱時の冷却速度の影響	(UACJ) 福元敦志, 新倉昭男 (デンソー) 寺本勇樹	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 359-360.
33	高 Zn7000 系アルミニウム合金の破壊に対する固溶水素量の影響	(九州大学) 多田雄貴, 戸田裕之 (UACJ) 坂口信人, 渡辺良夫 (高輝度光科学研究センター) 上杉健太郎, 鈴木芳夫, 竹内晃久	軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 381-382.
34	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	(首都大学東京) 阿部英俊 久保田昌明, 根本美優, 金村聖誌 (古河電池) 阿部英俊 (UACJ) 田中祐一	第55回電池討論会, (2014), 3C23.
35	リチウムイオン電池の集電体の接触抵抗に及ぼす活物質粒径の影響	(UACJ) 本川幸翁, 八重樫起郭 (UACJ 製箔) 井上光哉	第55回電池討論会, (2014), 3C24.
36	CO ₂ ヒートポンプ給湯器用水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.
37	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.
38	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.
39	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.
40	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.

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
41	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.
42	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.
43	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.
44	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.
45	カーボンコート箔によるカレンダー寿命の改善	(UACJ) 八重樫起郭, 本川幸翁 加藤 治, 倉田正裕, 兒島洋一 (UACJ製箔) 井上光哉	電気化学会第81回大会講演概要, (2014), 347.
46	カーボンコート箔がサイクル寿命に及ぼす影響	(UACJ) 八重樫起郭, 本川幸翁 兒島洋一 (UACJ製箔) 井上光哉	2014年 電気化学会秋季大会講演概要, (2014), 256.
47	Effect of Micro-voids on Crack Initiation and Propagation in Bending Deformation of Al-Mg-Si Alloy Sheet	(UACJ) Y. Yamamoto, M. Asano H. Yoshida (Toyohashi University of Technology) M. Kobayashi (Kyushu University) H. Toda	ICAA 14, (2014), [Materials Science Forum Vols. 794-796, (2014), 325-330.]
48	Effect of Heat Treatment Conditions on the Elongation of AA1200 Alloy Sheets	M. Asano, T. Nakamura H. Yoshida	ICAA 14, (2014), [Materials Science Forum Vols. 794-796, (2014), 425-430.]
49	Effect of Aging Precipitates on the Bendability of an Al-Mg-Si Alloy	H. Nakanishi, M. Asano H. Yoshida	ICAA 14, (2014), [Materials Science Forum Vols. 794-796, (2014), 572-577.]
50	Aging Process During Creep Deformation in an Al-Mg-Si Alloy Affected by Pre-Aging Condition	(UACJ) M. Ando, Y. Suzuki A. Niikura (Ibaraki University) G. Itoh	ICAA 14, (2014), [Materials Science Forum Vols. 794-796, (2014), 261-266.]
51	Direct Joining of Aluminum Alloy and Plastic Sheets by Friction Lap Processing	(UACJ) T. Okada, S. Uchida, (Osaka University) K. Nakata	ICAA 14, (2014), [Materials Science Forum Vols. 794-796, (2014), 395-400.]
52	Effect of Texture on 0° /180° Earing in Deep Drawing of Aluminum Alloy Sheets	H. Tanaka, S. Ikawa	ICAA 14, (2014).
53	Analysis of the Rate of Recovery and Recrystallization in Pure Aluminum by a New Rate Equation	H. Yoshida, Y. Okubo	ICAA 14, (2014), [Materials Science Forum Vols. 794-796, (2014), 734-739.]
54	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.
55	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.
56	Stress-Strain Curves of Pure Aluminum and Al-4.5mass%Cu Alloy in Semi-Solid State	N. Sakaguchi	Light Metals 2014, (2014), 315-318.
57	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).
58	電磁振動力を用いた Al-7mass%Si 合金, Al-1.5%Mn 合金の連続鋳造技術開発	(産総研) 田村卓也, 李 明軍 (UACJ) 高橋功一	日本鋳造工学会第164回全国講演大会講演 概要, (2014), 26.
59	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	(大阪大学) 田中宏宣, 斧田俊樹 (UACJ) 岡田俊哉 (阪大接合研) 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.
60	りん脱酸銅管の再結晶集合組織に及ぼす 造管条件の影響	玉川博一, 鈴木 忍, 法福 守	日本銅学会第54回講演大会概要集, (2014), 3-4.
61	Cu-Co-P 合金の時効析出挙動	永井健史, 玉川博一, 浅野峰生	日本銅学会第54回講演大会概要集, (2014), 17-18.
62	Effects of Anisotropic Yield Functions on the Accuracy of Forming Simulations of Hole Expansion	(JFE Steel) E. Iizuka (UACJ) K. Hashimoto (Tokyo University) T. Kuwabara	11 th International Conference on Technology of Plasticity, ICTP 2014, (2014).
63	アルミニウムセル中のオゾン消滅率	(千葉工業大学) 伊藤晴雄 矢萩裕太郎, 勝又隆人, 鈴木 進 (UACJ) 山梨浩樹	平成26年電気学会全国大会, 1-063, (2014).
64	7000系アルミニウム合金の力学的特性におよぼす 水素マイクロポアの影響	(九州大学) 吉村卓朗, 戸田裕之 (UACJ) 坂口信人, 渡辺良夫 (高輝度光科学研究センター) 上杉健太郎, 竹内晃久, 鈴木芳夫	日本材料学会第63期学術講演会, (2014).

■ 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	アルミニウム合金のFSW	熊谷正樹	日本溶接協会, 溶接・接合プロセス研究委員会, 摩擦接合の最前線, (2014).
2	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.
3	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.
4	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).
5	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).
6	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回塑性加工学講座, (2014).
7	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).
8	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	塑性加工学会, 圧延工学分科会第117回研究会, (2014).
9	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).
10	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).
11	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).
12	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, (2014).
13	アルミニウム材新製造プロセス技術開発	本川幸翁	新構造材料技術研究組合(ISMA), 革新的新構造材料等技術開発 プロジェクト成果報告会, (2014).
14	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).
15	非鉄金属材料(銅・銅合金)	玉川博一	名古屋産業振興公社 中小企業技術者研修, (2014).
16	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).
17	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).
18	金属材料の高耐食技術の実例～非鉄材料～	大谷良行	第41回コロージョンセミナー, (2014), 59-71.
19	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).
20	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).
21	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).
22	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).
23	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).
24	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).
25	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).
26	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, アルミニウム加工への鍛造CAEの適用, (2014).
27	薄皮付きブ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, (2014).
28	素材から見た材料加工技術	熊谷正樹	日立総合技術研究所, 実習で学ぶ材料基礎技術-材料加工技術-, (2014).

No.	題 目	講演者・著者	講演会・他
29	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	日本アルミニウム協会, 耐食性評価試験委員会 耐食性研究発表交流会, (2014).
30	アルミニウムの溶接・接合	岡田俊哉	アルミニウム建築構造協議会, アルミニウム建築構造製作管理技術者認定・更新のための講習会, (2014).
31	アルミ合金のろう付け後の熱負荷による粒界腐食挙動	大谷良行	接合協会, 日本溶接協会ろう部会 技術委員会 先端材料接合委員会 第1回, (2014).
32	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	2014 Japan Altair テクノロジーカンファレンス, 東京
33	アルミニウムの接合技術	福田敏彦	大阪府工業協会, 金属材料 基礎と最新動向(アルミニウムの接合技術), (2014).
34	アルミニウム系超塑性材料開発から学んだこと	吉田英雄	高温強度と組織形成の材料研究会, 平成26年度夏の学校, 基調講演, (2014).
35	溶解・溶湯処理・連続鋳造	高橋功一	日本アルミニウム協会, 富山大学 特別出張講座, (2014).
36	ろう付性の評価方法と活用法(薄板用共研成果含む)	柳川 裕	軽金属溶接協会, アルミニウムブレージングセミナー〜技術の継承と革新で躍進するろう付技術〜, (2014).
37	母材エロージョンに及ぼす溶融ろう流動の影響	村瀬 崇	軽金属溶接協会, アルミニウムブレージングセミナー〜技術の継承と革新で躍進するろう付技術〜, (2014).
38	アルミニウムと航空機産業	吉田英雄	名古屋学院大学, 企業連携・地域創成プログラム「企業研究2」講義, (2014).
39	電磁振動プロセスによるアルミニウム合金の鋳造組織微細化技術の開発	高橋功一	産業総合研究所, 第6回産総研マグネシウムシンポジウム, (2014).
40	ヒートポンプ室外機用マイクロチャネル熱交換器向けアルミニウム材料の開発	小山高弘, 渡辺貴道	日本アルミニウム協会, 第53回 アルミニウム技術研修会, (2014).
41	各種アルミニウム合金とその特徴(熱処理を含む)	岩村信吾	軽金属学会 東海支部, 2014年度 若手研究者・技術のための軽金属基礎講習会, (2014).
42	アルミニウムの表面処理技術	竹田委千央	大阪府工業協会, 金属材料基礎講座, (2014).
43	ジメチルスルホン浴から電析したアルミニウムめっき膜の各種性能評価	島田隆登志	軽金属学会, 新機能発現・化学プロセス部会, 部会報告会, (2014).
44	UACJの高機能アルミニウム材料開発と将来展望	戸次洋一郎	ナブテスコ技術報告会, (2014).
45	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.
46	ドットコードのグラビア印刷による偽造防止技術の開発	(UACJ) 北田有希絵, 西尾 宏 (シンクラボラトリ) 重田 核 高橋永治, 村田智子	日本印刷学会, 第132回研究発表会, (2014), A-06.
47	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, 自動車のアルミニウム技術講習会, (2014).
48	アルミニウムの製品技術 車両、航空機、建築・建材・土木、PS版	新里喜文	日本アルミニウム協会, 名古屋大学 材料工学特別講義, (2014).
49	アルミニウム合金の基礎講座	中西英貴	軽金属学会 東海支部, 軽金属イブニングセミナー, (2014).

「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



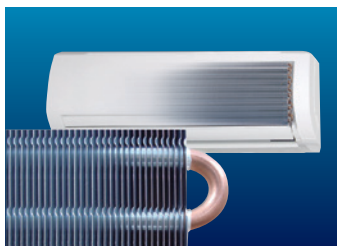
15,000 t大型鍛造プレス機

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



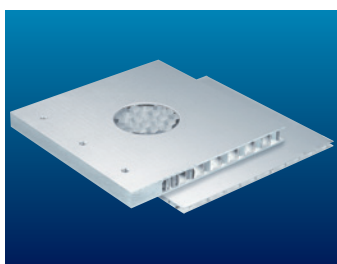
復水器用銅合金管
(コンデンサチューブ)

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。



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	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		

国内グループ会社

板事業	株式会社UACJ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 株式会社古河UACJメモリーディスク	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 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. UACJ-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)
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

今年の夏は最高気温35℃以上の日が連続し、暑い夏でした。地球規模の温暖化に対しては諸説ありますが、やはり温暖化は進んでいると思わせる夏でした。本号が届く頃には涼しい秋になり、読書しやすい季節になることを祈っています。

さて、2015年度の第2巻第1号をお届けします。創刊号発刊の昨年は1冊だけでしたが、今年から2回／年の発刊することになりました。この利点を生かして、できるだけタイムリーな編集を心掛けますのでご期待ください。

さて、本号では「論文」2編、「技術解説」3編、「製品紹介」2編、「トピックス」1編、「コラム」1編の計9編の内容となりました。

「論文」ではアルミニウムの孔食に関するものと銅管の孔食に関するものを掲載しました。さらに「技術解説」では銅の腐食の話を載せています。当社グループではアルミニウムとともに銅管も扱っていますので、何か課題があれば是非お声かけください。

「技術解説」の次の1編はコンデンサ用アルミ箔の表面ならびにピット発生に関する解析手法とその観察例を示しています。表面解析の方法として参考にしていただければと思います。もう1編のCAEに関しては、一般的な活用事例と当社での事例を載せています。さらに、工場内の各種製造技術に対してCAEの活用に取り組んでいるところです。

「製品紹介」の1編は空調用オールアルミ熱交換器の量産開始のお知らせです。他の1編は難着霜性塗装フィンの開発であり、親水性と滑水性を併せ持つ塗装フィンにより暖房運転時のエネルギー効率の向上に寄与しています。

「トピックス」は、当社の吉田顧問が今年5月に軽金属学会の学会賞を授賞しましたので、その講演内容を下にした報告書となっています。吉田顧問の今までの研究内容と今後の研究者への思いが述べられていますので、是非お読みください。

今回は、今後のアルミニウムの適用が期待される自動車関係の特集号の予定です。

最後に、この『UACJ Technical Reports』の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)。

編集委員

UACJ Technical Reports, Vol.2, No.1 (2015)

(2015年9月 発行)

禁無断転載

発行所	株式会社UACJ	Publisher Office	UACJ Corporation
	本社		Headquarters
	〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号		Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku,
	東京サンケイビル		Tokyo 100-0004, Japan
	TEL : (03) 6202-2600 (代表) FAX : (03) 6202-2021		TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021
	技術開発研究所		Research & Development Division
	〒455-8670 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi
	TEL : 052-651-2100 (代表) FAX : 052-651-8117		455-8670, Japan
	E-mail : tech-repo@ml.uacj.co.jp		TEL: +81-52-651-2100 FAX: +81-52-651-8117
			E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp
発行人	渋谷 和久	Publisher	Kazuhiisa Shibue
編集	株式会社UACJ 技術開発研究所	Editorial Board	Research & Development Division, UACJ Corporation
編集委員	委員長：村松 俊樹	Editor in Chief:	Toshiki Muramatsu
	細見 和弘 戸次 洋一郎 渡辺 良夫 児島 洋一	Technical Editor:	Yasuhiro Hosomi, Yoichiro Betsuki,
	岡村 義英 田中 宏和 小山 克己 日比野 淳		Yoshio Watanabe, Yoichi Kojima,
	幹事：倉田 正裕		Yoshihide Okamura, Hirokazu Tanaka,
			Katsumi Koyama, Atsushi Hibino
製作監修	株式会社UACJ 広報IR部 澤地 隆 江原 達広	Editorial Coordinator:	Masahiro Kurata
製作	古河テクノリサーチ株式会社	Production Supervisor	Public and Investor Relations Department, UACJ Corporation
印刷所	株式会社昭栄社印刷所		Ryu Sawachi, Tatsuhiro Ehara
		Production	Furukawa Research, Inc.
		Printing	Shoeshisa Printing Corporation

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>

