



UACJ Technical Reports





ものづくりへの熱い思いと技術を共有しながら

世界各地でつくられる、UACJのアルミニウム。

さまざまな産業に今までにない新たな価値を提供し

より豊かな社会づくりに貢献するために。

UACJ はグローバルなネットワークを通して

次代を創造するアルミニウムを世界へとどけます。



UACJ Technical Reports

Vol.4 No.1 (2017)

UACJ Technical Reports Vol.4 No.1 (2017)

目 次

論文		
The 50 th Paper Award of Japan Institute of Copper Influence of P Concentration on Ant's Nest Corrosion in Copper Tubes	Kozo Kawano Shinobu Suzuki Koji Kanamori Hirokazu Tamagawa Yoshihiko Kyo Yoshiyuki Oya	2
第51回日本銅学会受賞論文 多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食抑制メカニズム	京 良 彦 行 金 森 野 浩 三 樹	10
7000系アルミニウム合金半連続鋳造鋳塊での凝固割れ	坂 口 信 人	18
Al-Mg系合金の固液共存域を含む高温域での機械的性質と凝固割れ	坂 口 信 人	26
Al-Zn-Mg合金の時効硬化に及ぼす焼入れ速度の影響	吉 田 英 雄 渡 辺 威 郎 八 太 秀 周	35
Al-Mg-Si系合金の集合組織形成に及ぼす中間焼きなまし および冷間圧延率の影響	長 谷 川 啓 史 中 西 英 貴 浅 野 峰 生	45
Mechanism of Oxide Film Destruction in Flux-Free Brazing of Aluminum under an Inert Atmosphere	Tomoki Yamayoshi Yasunaga Itoh Atsushi Fukumoto	53
技術展望・技術解説		
圧延の制御技術	岡 村 義 英	58
アルミニウムろう付技術の変遷	伊藤泰永	64
思索なき解析は問題を解決できない	鳥 飼 岳	77



フィラーレスろう付技術「MONOBRAZE®」	黒 村 二	崎瀬宮	友淳	仁崇司	85
アルマイト後の外観が良好な7000 系アルミニウム合金 『ZK75』 押出材の開発	鈴 八 市 中 松	木太原井井	太秀厚康謙	一周志博治	88
1 第51回 軽金属学会 小山田記念賞 受賞講演 "World 1"の二輪車軽量化技術開発	鈴久橘浅高	木保内野橋	貴田 峰一	晴 剛 透 生 浩	91
Technical Column				_	

粒界腐食が進まない!?	箕	Ш		止	99
アルミニウム技術史 – ジュラルミンから超々ジュラルミンまで– (第一回) ジュラルミンと Zeppelin 飛行船	吉	田	英	雄	101
アルミニウム技術史 – ジュラルミンから超々ジュラルミンまで – (第二回) 超ジュラルミンと DC-3	吉	田	英	雄	112

◎ 公表資料一覧

2017年1月から2017年12月までに公表した資料

UACJ Technical Reports Vol.4 No.1 (2017)

Contents

Papers		
The 50 th Paper Award of Japan Institute of Copper Influence of P Concentration on Ant's Nest Corrosion in Copper Tubes	Kozo Kawano Shinobu Suzuki Koji Kanamori Hirokazu Tamagawa Yoshihiko Kyo Yoshiyuki Oya	2
The 51 st Paper Award of Japan Institute of Copper The Mechanism of Ant's Nest Corrosion Resistance of the Copper Alloy Containing High Amount of Phosphorus	Yoshihiko Kyo Yoshiyuki Oya Koji Kanamori Kozo Kawano Masaki Kumagai	10
Hot Tearing in Direct Chill Casting Ingot of 7000 Series Aluminum Alloys	Nobuhito Sakaguchi	18
Mechanical Properties in High Temperature Included Semi-Solid State and Hot Tearing of Al-Mg System Alloys	Nobuhito Sakaguchi	26
Effect of Quenching Rate on Age Hardening in an Al-Zn-Mg Alloy Sheet	Hideo Yoshida Takero Watanabe Hidenori Hatta	35
Effects of Intermediate Annealing and Cold Rolling Reduction on Texture Evolution in an Al-Mg-Si Alloy	Akifumi Hasegawa Hidetaka Nakanishi Mineo Asano	45
Mechanism of Oxide Film Destruction in Flux-Free Brazing of Aluminum under an Inert Atmosphere	Tomoki Yamayoshi Yasunaga Itoh Atsushi Fukumoto	53
Reviews		
Control Technologies for Rolling	Yoshihide Okamura	58
History of Aluminum Brazing Technology	Yasunaga Itoh	64
Analysis without Contemplation can't Solve Problems	Gaku Torikai	77



Fillerless Brazing Technology "MONOBRAZE®"	Tomohito Kurosaki Takashi Murase Junji Ninomiya	85	
Newly Developed 7000 Series Aluminum Alloy "ZK75" Extrusion with High Appearance Quality after Anodizing	Taichi Suzuki Hidenori Hatta Atsushi Ichihara Yasuhiro Nakai Kenji Matsui	88	

TOPICS

The 51 st The Japan Institute of Light Metal Oyamada Medal Winner Lecture	Takaharu Suzuki	91
Development of Motorcycle Weight Reduction Technologies	Tsuyoshi Kubota	
as World No.1	Toru Kitsunai	
	Mineo Asano	
	Kazuhiro Takahashi	



A Strange Phenomenon of an Intergranular Corrosion	Tadashi Minoda	99
History of the Aluminum Technology from Duralumin to Extra Super Duralumin (Part 1) Duralumin and Zeppelin Airship	Hideo Yoshida	101
History of the Aluminum Technology from Duralumin to Extra Super Duralumin (Part 2) Super Duralumin and DC-3 Airplane	Hideo Yoshida	112

Published Papers



Papers and Proceedings Published from Jan. 2017 to Dec. 2017

論文

The 50th Paper Award of Japan Institute of Copper

Influence of P concentration on Ant's Nest Corrosion in Copper Tubes*

Kozo Kawano^{**}, Shinobu Suzuki^{***}, Koji Kanamori^{****}, Hirokazu Tamagawa^{*****}, Yoshihiko Kyo^{***} and Yoshiyuki Oya^{***}

Ant's nest corrosion has been observed in phosphorus deoxidized copper [C12200 : 0.015 to 0.040%P] tubes used for heat transfer in air-conditioning units. The corrosion starts on the outer surface of the copper tubes. Recently it has been reported that oxygen-free copper [C10200] tubes showed superior resistance against the ant's nest corrosion comparing to C12200 copper tubes. In order to confirm the recent observation, influence of the content of phosphorus (in the range of 0.04 - 1%) in the copper tubes on ant's nest corrosion was investigated. It was found that resistance against the ant's nest corrosion increased with increase of the phosphorus content in copper. When the phosphorus content was increased to 0.2% or more, the form of the ant's nest corrosion varied from randomly dispersed directional pits, the typical feature of the ant's nest corrosion, to round shaped pits; the growth rate of these pits was decreasing. This trend was maintained for inner-grooved copper tubes. The copper with high phosphorus content can be considered as a promising material for the copper tubes resistant to the ant's nest corrosion, which starts on the outer surface of the copper tubes due to environmental factors.

Keywords: ants' nest corrosion, oxygen free copper, phosphorus deoxidized copper, corrosion rate, formic acid, corrosion resistance

1. Introduction

Heat exchangers for air conditioners are an example of big market for copper tubes. The variety of corrosion in copper tubes used to supply refrigerant in air conditioners, is small comparing to copper tubes used to supply hot and cold water and cold air for air conditioning. The ant's nest corrosion is a big problem among the few types of corrosion occurring in air conditioners. From past experience, it is known that the ant's nest corrosion is caused by organic solvents used to remove the process oil. Since the process oil is used during the hairpin bending of general copper tubes, an organic solvent (1.1.1 trichloroethane) is used to remove the oil afterwards. Decomposition of the 1.1.1 trichloroethane produces acetic acid. The resulting acetic acid acts as a corrosive medium that causes the ant's nest corrosion from the inner surface of copper tubes. This problem was significantly reduced due to sufficient drying during the oil removal process and prohibition of the use of organic solvents by laws and regulations related to environmental protection.

However, in recent years, the rate of occurrence of the ant's nest corrosion from the outer surface of copper pipes is rapidly increasing due to environmental factors active during the usage of air conditioners. Although the mechanism of the ant's nest corrosion formation has been generally clarified, unfortunately, effective measures have not yet been adopted in practice. Phosphorus deoxidized copper (C12200 : 0.015 to 0.040%P) has been mainly adopted for copper tubes used in air conditioner heat exchangers. Recent research reports have demonstrated the influence of

^{*} This Paper was Originally Published in Journal of Japan Institute of Copper, **55** (2016), 140-145.

Abobe mentioned paper received the 50th paper award of Japan Institute of Copper

^{**} Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation

^{***} Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

^{****} Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation

^{*****} Technology & Quality Assurance Department, Copper Works, UACJ Copper Tube Corporation

phosphorus content on the occurrence of the ant's nest corrosion ^{1), 2)}, and excellent corrosion resistance of oxygen-free copper C10200 not containing phosphorus has been reported ^{3), 4)}. Since after investigation of the influence of phosphorus concentration in copper on the occurrence of ant's nest corrosion, we found out that the corrosion resistance can be significantly improved by adding a large amount of phosphorus, we want to report the new results.

2. Experimental method

Since we had concerns about possible influence of shape of copper samples on the ant's nest corrosion, we carried out the preliminary investigation of tubes. plates and rods. Blanks with 102 mm diameter and 13 mm wall thickness were manufactured from phosphorus deoxidized copper by hot extrusion and made into tubes, plates and bars. Tubes were made from blanks by drawing them to diameter 9 mm and wall thickness 0.29 mm after the hot extrusion. Plates were made by cutting hot extruded tubes and rolling them to wall thickness 0.6 mm. Round bars were cut from hot extruded copper tubes and drawn to diameter 4 mm. In the final step, all samples were recrystallized in a bright annealing furnace. All samples were subjected to the ant's nest corrosion test. Test results demonstrated that the ant's nest corrosion occurs in samples regardless of their shape and without visible difference in corrosion degree. Therefore, it was decided, that shape does not affect the corrosion.

To investigate the influence of phosphorus concentration, ingots with different phosphorus concentration from 0.04% to 7% were prepared in a high frequency induction heating furnace and then cold rolled into plates. Since alloys containing 3% or more P developed cracks during rolling, corrosion resistance was evaluated for materials containing from 0.04% to 1%P, which could be rolled. Also, oxygen free copper and phosphorus deoxidized copper samples were similarly prepared as reference materials. All samples were softened in a bright annealing furnace in the final step of preparation.

Test methods $^{1), 2)}$ proposed by Miya, which

reproduce the actual corrosion very well, were selected as test conditions to reproduce the ant's nest corrosion. 100 ml of aqueous solution of formic acid were placed in a 2 L polyethylene container and the test sample was exposed to the gas portion to evaluate the corrosion resistance. The concentration of the aqueous solution of the formic acid was set to 0.01 and 0.1%. **Fig. 1** shows conceptual diagram of the test method. The test period was set to 20, 50 and 80 days. Samples were subjected to daily heat cycles by keeping them in a thermostat at 40°C for 22 hours and then leaving them at room temperature 20-25°C for 2 hours. However, samples were kept at 40°C during week holidays without cycling.

After the corrosion test surface oxide of the samples were removed using 5% diluted sulfuric acid. The diluted sulfuric acid was removed by water washing, and then samples were dried by air blow. The corrosion holes caused by the ant's nest corrosion have extremely small features, and are difficult to check visually on the surface. Therefore, the position of the corrosion holes was determined by dye penetration test. The dye penetration test normally uses penetrating liquid (dye penetrant), cleaning liquid and developing solution. Since the cleaning liquid may remove the penetrant from fine corrosion holes, the cleaning liquid was not used in this experiment. The excess penetrant was removed with paper wipes. When the developing solution is sprayed onto a copper tube after the penetrant has been removed, the penetrant remaining inside corrosion holes seeps out to the surface, and red spots appear. Large and clear red spots indicate areas with deep corrosion holes. The cross-section of these areas



Fig. 1 Schematic diagram of the corrosion test cell.

was examined to investigate shape and depth of the corrosion.

3. Experiment results

3.1 Ant's nest corrosion in copper phosphorus brazing alloy

Fig. 2 shows a cross-sectional photograph of copper phosphorus brazing alloy (Cu - 7%P alloy) exposed to 0.01% and 0.1% formic acid atmosphere for 80 days. Results for tubes made from phosphorus deoxidized copper and oxygen free copper tested in the same container as reference materials are also shown. While the ant's nest corrosion was clearly noticeable in the reference materials, in the copper phosphorus brazing alloy with 7% phosphorus content only minor corrosion of about 10 μ m was observed, and ant's nest-like progression of this corrosion was not observed. It was confirmed that the presence of a large amount of phosphorus in the copper improves the resistance to the ant's nest corrosion.

3.2 Influence of P concentration on the ant's nest corrosion

Fig. 3 shows on a cross-sectional photograph the progression of corrosion in formic acid atmosphere when the phosphorus concentration is changed from 0 to 1%. When exposed to 0.01% formic acid



Fig. 2 Cross-sectional images of Cu-7mass%P, Oxygen free copper and Phosphorus deoxidized copper tubes after 80 days exposure to 0.01 or 0.1% formic acid vapor.



Fig. 3 Maximum corrosion depth of the copper alloy tubes after 20 days exposure to 0.1% formic acid vapor as a function of phosphorus content.

atmosphere, the ant's nest corrosion of 200 μ m and 210 μ m depth occurred in 0.04%P (phosphorus deoxidized copper) and 0.1%P samples, respectively. Only slight corrosion of 50 μ m or less depth was observed in the sample with 0%P (oxygen free copper) and >0.1%P content, and, more interestingly, this corrosion did not progress to form ant's nets-like structures.

On the other hand, when exposed to 0.1% formic acid atmosphere, significant ant's nest corrosion has occurred in 0.04%P (phosphorus deoxidized copper) and 0.1%P samples as well as 0%P samples (oxygen free copper). The corrosion depth was 400 μ m, 250 μ m, and 300 μ m, respectively. Corrosion of about 100 μ m maximum depth was observed in samples with P content exceeding 0.1%, but corrosion did not progress to form ant's nest-like structure, as in the case of the test in the 0.01% formic acid atmosphere. As the amount of phosphorus increases, the corrosion depth becomes shallow, and its progress slows.

Fig. 4 shows the relationship between phosphorus content and corrosion depth of test samples exposed to 0.1% formic acid. The deepest corrosion was observed in 0.04%P samples (phosphorus deoxidized copper), followed by 0%P samples (oxygen free copper). In samples with phosphorus content of 0.1% or more, the corrosion tended to be shallower, than in 0%P samples (oxygen free copper). Considering that the minimum bottom wall thickness of inner grooved



Fig. 4 Cross-sectional images of the deepest corrosion pit occurred on the copper alloy tubes after 20 days exposure to 0.01 or 0.1% formic acid vapor.

copper pipes currently used in air conditioners is 0.25 mm, increasing P content in the Cu - P alloy can be a promising countermeasure against the ant's nest corrosion.

3.3 Resistance to the ant's nest corrosion in inner grooved pipes

To verify the corrosion resistance of inner grooved copper pipes used as heat transfer tubes in air conditioners, test inner grooved pipes with outer diameter of 6.35 mm, wall thickness of 0.24 mm and phosphorus content from 0 to 0.30% were manufactured.

Fig. 5 shows the relationship between the corrosion test period and the maximum corrosion depth when inner grooved pipes with different P content are exposed to 0.01% formic acid atmosphere for period from 20 to 80 days. The deepest corrosion of at least 0.24 mm depth penetrating the walls during 20 days' period was observed in the 0.027%P sample (phosphorus deoxidized copper). On the other hand, the corrosion depth 120 μ m was observed in the 0.22%P sample (oxygen free copper), 110 μ m in the 0.22%P sample, 80 μ m in the 0.24%P sample, and 70 μ m in the 0.3%P sample. In all cases, only a slight corrosion was observed, without significant difference in the degree.

Fig. 6 shows the relationship between the corrosion test period and the maximum corrosion depth when



Fig. 5 Maximum corrosion depth of various copper tubes as a function of exposure time to 0.01% formic acid vapor.



Fig. 6 Maximum corrosion depth of various copper tubes as a function of exposure time to 0.1% formic acid vapor.

inner grooved pipes with different P content are exposed to 0.1% formic acid atmosphere for period from 20 to 80 days. In the 0%P (oxygen free copper) and 0.027%P (phosphorus deoxidized copper) samples, corrosion of 0.24 mm or more depth penetrating the copper pipe walls has been observed. On the other hand, in samples with large phosphorus content of 0.22~0.30%P regardless of the test period the corrosion of 100 to 150 µm depth with slow progress has been observed.

Fig. 7 shows the cross-sectional photograph of the corroded portion of the sample exposed to 0.01% and 0.1% formic acid atmosphere for 80 days.

In 0%P (oxygen free copper) and 0.027%P (phosphorus deoxidized copper) samples, the so-called

typical ant's nest corrosion has occurred inside the walls in a complex pattern. However, in samples made from alloys with large phosphorus content of 0.22 to 0.30%, no ant's nest corrosion was observed, but all corrosion has occurred in the form of pitting.

4. Considerations

4.1 Production of phosphoric acid in the outer layer of copper tubes

In alloys with large phosphorus content the corrosion changes its form, becoming a pitting corrosion. This is presumed to be due to the fact that phosphoric acid is formed in the surface layer of the material with high concentration, and pH level inside corrosion pits is lowered. The formation of the phosphoric acid in copper tubes has been noted in heat pipes in the past⁵). In heat pipes made from the phosphorus deoxidized copper, the phosphoric acid is detected in pure water used inside pipes as working liquid. It is believed that this happens due to elution of phosphorus from the material and formation of the phosphorus acid. Then, 3.4 g portions of chip powder from samples with different phosphorus concentrations (0.1 to 0.5%) were prepared, and immersed in 30 ml of 100 ppm formic acid at room temperature for 30 days.

Fig. 8 shows the measurement results of the phosphoric acid concentration in the solution after test. If the phosphorus content in the copper is below 0.2%, the concentration of the phosphoric acid is



Fig. 7 Cross-sectional images of the deepest corrosion pit occurred on various copper tubes after 80 days exposure to 0.01 or 0.1% formic acid vapor.



Fig. 8 PO_4^{3-} concentration dissolved from the copper alloy chips as a function of phosphorus content.

below detection limit. However, when the phosphorus content is increased to 0.3% the concentration of the acid becomes 1 ppm, and for the phosphorus content 0.5% the concentration becomes 16 ppm. As the phosphorus content in the material grows, the concentration of the detected phosphorus acid also increases. Thus, the elution of phosphorus and formation of the phosphoric acid, when the content of P in the material is large, was confirmed.

4.2 Influence of the phosphoric acid on the ant's nest corrosion

It was presumed that in alloys with large P content, phosphorus contained in the copper is dissolved, forming the phosphoric acid, and thus affecting the corrosion behavior. In this work, we investigated the influence of the phosphoric acid on the ant's nest corrosion by immersion test. Approximately 70 mm of the 150 mm long copper tube (three samples with 0%, 0.027% and 0.24%P content) was immersed in the 1 L glass sealed bottle filled with 500 ml of the aqueous formic acid solution. The test was carried out at room temperature for 64 days. The formic acid was prepared in three concentrations: 0.001% (pH 3.8), 0.01% (pH 3.2) and 0.1% (pH 2.6). In addition, the tests were conducted for tests solutions prepared from formic acid with 0.001% and 0.01% concentration by adjusting its concentration to the same pH 2.6 as for the 0.1% formic acid using added phosphoric acid. A sealed bottle was prepared for each copper tube. The glass bottles were closed until the end of the experiment. After the test, the copper tubes were taken out and checked for corrosion using dye penetration test. Cross-section observation was carried out for areas where signs of corrosion were observed.

Fig. 9 shows the cross-sectional photographs taken after the test. For samples immersed in the formic acid with 0.001% concentration, the ant's nest corrosion was observed only in samples with 0.027%P content (phosphorus deoxidized copper). For samples immersed in the formic acid with 0.01% concentration, the ant's nest corrosion was observed only in samples with 0%P content (oxygen free copper). At this time, a reddish-brown oxide film was formed on the surface of both samples, but on other samples this oxide film was not observed, looking like corrosion of the whole surface. On the other hand, in the test liquid in which pH was adjusted to 2.6 by adding phosphoric acid, the oxide film was not observed in any material regardless of the formic acid concentration in the liquid, displaying signs of corrosion of the whole surface, without ant's nest corrosion occurrence. Furthermore, no sample among those immersed in formic acid with 0.1% concentration displayed signs of the ant's nest corrosion. However, while the reddish-brown oxide film was formed in samples with 0%P and 0.027%P content, in samples with large phosphorus content the formation of the oxide film was not observed; these samples exhibited the signs of the whole surface corrosion.

In the immersion test, no oxide film was observed in any of the alloys with large phosphorus content. From the experiments conducted so far, it is believed, that the mechanism inhibiting the corrosion in alloys with large phosphorus content can be explained as follows.

It is a well-known fact that in case of the ant's nest corrosion in the phosphorus deoxidized copper, the formation of cuprous oxide (Cu₂O) is observed on the surface of samples around corroded areas. On the other hand, in the tests described above, the cuprous oxide was absent on surfaces of all samples when the phosphoric acid was present. From this fact, it is considered, that the following copper corrosion reaction occurs on the surface of the phosphorus deoxidized copper and the countermeasure material.



Fig. 9 Cross-sectional images of the deepest corrosion pit occurred on various copper tubes after 80 days exposure to 0.01 or 0.1% formic acid vapor.

(Anodic reaction)

 $2Cu \rightarrow 2Cu^{+} + 2e^{-}$ (for neutral: $2Cu^{+} + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^{+}$) P (in the copper) + $4H_2O \rightarrow H_2PO_4^{-} + 6H^{+} + 5e^{-}$

(Cathodic reaction)

 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (for neutral: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)

Phosphorus is eluted from copper during the anodic reaction of copper dissolution, producing the phosphoric acid. It is presumed that suppression of pH increase (neutralization) of the surface accompanying the cathodic reaction caused by generation of phosphoric acid preservation of the pH of the copper surface layer at low level prevents formation and deposition of the cuprous oxide. The behavior of the alloy observed this time can be explained by the stronger pH lowering effect caused by 10 times larger phosphorus content than in the phosphorus deoxidized copper. As a result, in the 0.027%P sample (phosphorus deoxidized copper) immersed in the 0.001% formic acid Cu₂O is formed causing discoloration. On the other hand, in the 0.2%P sample the discoloration did not occur even under the same immersion conditions, exhibiting signs of the whole surface corrosion.

In the formic acid atmosphere exposure test described in the section 3.3, the corrosion in alloys with large phosphorus content looked like pitting, rather than the ant's nest. This can be explained by the fact that the effect of phosphorus manifests in the same way not only on the surface but also in pits. In other words, in the ant's nest corrosion, the cuprous oxide is present on the inner walls of the pits, and weak points of the cuprous oxide serve as starting points for subsequent corrosion progression, so the corrosion exhibits the branched form ^{2). 6). 7)}. It is assumed that a relatively large amount of phosphoric acid is produced in pits in alloys with large phosphorus content, generating many weak points of the cuprous oxide. Therefore, the direction of the corrosion progress in the pits is varied, the shape of corrosion becomes pitting-like due to lateral spread, and the spread of corrosion in the direction inside walls becomes slower than the ant's nest corrosion.

5. Conclusion

We investigated the influence of the phosphorus content in the material on the ant's nest corrosion occurring in phosphorus deoxidized copper tubes and obtained the following results.

- (1) The corrosion test performed on copper plates with different phosphorus content confirmed the tendency of the corrosion depth to become more shallow when the phosphorus content is increased. Similar results were obtained for inner grooved pipes, without visible difference.
- (2) When the phosphorus content in the copper reaches 0.2% or more, the form of corrosion in the formic acid environment changes from the ant's nest to pitting, and the rate of corrosion becomes slower than that of the ant's nest corrosion.

The ant's nest corrosion occurring on the outer surface of copper pipes due to environmental factors active when an air conditioner is used, has become a problem not only in Japan but in the whole world. It is expected, that the effect discovered in this work, will be an effective solution for the ant's nest corrosion problem that occurs in the currently used phosphorus deoxidized copper.

REFERENCES

- K. Miya: Proceedings of the 58th Japan Conference on Materials and Environments, 58 (2011), B-111.
- 2) K. Miya: ZAIRYO-TO-KANKYO, 61 (2012), 438-442.
- O. Seri, H. Ichimiya, Y. Kameda and M. Sakai: Journal of Japan Institute of Copper, 52 (2013), 172-176.

- O. Seri, H. Ichimiya and M. Sakai: Journal of Japan Institute of Copper, 53 (2014), 128-133.
- K. Kawano, T. Athumi and T. Chinen; Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 39 (2000), 268-275.
- T. Notoya and K. Kawano: Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 37 (1998), 27-33.
- K. Miya, H. Kawarai and H. Matsuoka: ZAIRYO-TO-KANKYO, 42 (1993), 917-922.



Kozo Kawano Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation



Shinobu Suzuki Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation



Koji Kanamori Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation



Hirokazu Tamagawa Technology & Quality Assurance Department, Copper Works, UACJ Copper Tube Corporation



Yoshihiko Kyo Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation



Yoshiyuki Oya Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

論 文

第51回 日本銅学会 受賞論文

多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食抑制メカニズム*

京 良彦**, 大谷 良行***, 金森 康二****, 河野 浩三****, 熊谷 正樹*****

The Mechanism of Ant's Nest Corrosion Resistance of the Copper Alloy Containing High Amount of Phosphorus*

Yoshihiko Kyo^{**}, Yoshiyuki Oya^{***}, Koji Kanamori^{****}, Kozo Kawano^{****} and Masaki Kumagai^{*****}

Formicary corrosion, also called "ant's nest corrosion," is a form of localized corrosion on copper caused by organic acids, a typically formic acid and an acetic acid, which are often released from construction materials. Formicary corrosion is still the most important concern on using copper tubes as heat exchangers in air conditioning apparatuses. However, Cu alloys with a high amount of phosphorus have been reported to show high corrosion resistance to formicary corrosion and has been a topic of growing interests. In this study, the corrosion resistance mechanism of the Cu alloy rich in phosphorus was extensively investigated. Cu-0.3mass%P alloy tube was exposed to the vapor from 0.1mass% formic acid solution for 30 days, followed by a cross-sectional analysis of the composition near a corrosion pit using Electron Probe Micro Analyzer (EPMA). The results clearly revealed phosphorus enrichment in the hemispherical pit, indicating that phosphoric ions were produced from the alloy matrix. Immersion test using the solution containing formic acid and phosphoric acid clearly demonstrated that phosphoric ions effectively inhibited the formation of cuprous oxide film and formicary corrosion, indicating that the oxide film plays an important role in both generation and growth of formicary corrosion. The corrosion resistance mechanisms of phosphoric ions were extensively discussed based on the oxide defect model. Thick and dense cuprous oxide film that covers the surface protects the metallic copper from being exposed to corrosive agents. The film defect such as discontinuity provides corrosion growth point at which localized attack occurs on the copper. This most probably relates to the branching mechanism of the formicary corrosion. Phosphoric ions produced from the alloy matrix presumably forms complexes or poorly soluble compounds with dissolved copper ions, inhibiting deposition of the cuprous oxide film. This effect changes the nature of the cuprous oxide film to be highly defective. Much discontinuities in the film provide numerous corrosion growth points, resulting in a scattered corrosion direction that forms a shallow hemispherical pit.

Keywords: cuprous oxide film, deoxidized phosphorus copper, formicary corrosion, formicary corrosion resistant copper alloy, copper alloy containing high amount of phosphorus,

oxygen free copper, phosphoric ion

 ^{*} 本稿の主要部分は、銅と銅合金、56 (2017)、166-172 に掲載し、第51 回論文賞を受賞。
 This Paper was Originally Published in Journal of Japan Institute of Copper, 56 (2017) 166-172.
 Above mentioned paper received the 51st paper award of Japan Institute of Copper.

 ^{** (}株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部,博士(工学)
 Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

^{*** (}株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部,博士(工学) Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D.

Kesearch Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation, III. D
 **** (株) UACJ 技術開発研究所 第五研究部 Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation

Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation ***** (株) UACJ 技術開発研究所 第五研究部,博士(工学) Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

1. 緒 言

蟻の巣状腐食は空調機器の配管などに見られること がある銅の局部腐食の一種であり、ギ酸や酢酸といっ たカルボン酸との接触により発生することが知られて いる¹⁾。蟻の巣状腐食は、空調機器用銅管の腐食問題 のなかでも比較的大きな割合を占めており、近年では さまざまな環境要因から発生件数が増加する傾向にあ る。これまでの研究により、蟻の巣状腐食は無酸素銅 においても生じる^{2),3)}が、微量のリンを含むリン脱酸銅 (0.015 ~ 0.040mass%P)では、蟻の巣状腐食に対する 感受性がより高くなること^{2),4)}が知られている。しか しながら、リン含有量が0.2mass%以上になると、腐食 形態が蟻の巣状から半球状に変化し、肉厚方向への腐 食の進行速度が緩慢になることが見出され^{3),4)}、有効な 対策材として期待されている。

このように、銅中のリンは蟻の巣状腐食の発生にお いて必須の要因ではないものの、その含有量は蟻の巣 状腐食の発生・成長挙動に非常に大きな影響を与える ことが分かっている。リンが蟻の巣状腐食に対して及 ぼす影響のメカニズムについては、以下のような報告 がなされている。

宮⁵⁾は、リン脱酸銅の腐食孔内でリン酸イオンが生 成することでpHの低下をもたらし、腐食孔内壁の亜酸 化銅沈殿皮膜の溶解が促進されるメカニズムを提案し ている。世利⁶⁾らは熱力学的な考察に基づき、リン脱 酸銅における腐食メカニズムとして、溶出したリン酸 イオンと銅との錯体形成の影響を指摘している。河野 ら³⁾は、リンを多量に含有する銅合金から、実際にリ ン酸イオンが溶出することを確認するとともに、リン 酸を添加してpHを低下させたギ酸水溶液中では、無酸 素銅・リン脱酸銅ともに全面腐食傾向を示し、蟻の巣 状腐食が生じないことを報告している。これらの報告 は、いずれもリンが式(1)の反応でリン酸イオンとし て溶出し、蟻の巣状腐食に影響を与えるとするもので ある。ここで、P(Cu)は銅中に固溶したリンを表し、 リン酸が第一段階電離する弱酸性環境での反応を考え る。

 $P_{(Cu)} + 4H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + 6H^+ + 5e^-$ (1)

しかしながら,リン酸イオンの蟻の巣状腐食に対す る作用機序の解明は,いまだ不十分である。

そこで本報告では、多量のリンを含有する銅合金で 腐食形態が変化するメカニズムについて、リン酸イオ ンの影響の観点から詳細に検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は外径:6.35 mm, 肉厚:0.24 mmの内面溝付 管および, 板厚1.0 mmの板材とし, いずれも光輝焼鈍 をしてから用いた。内面溝付管の組成はリン脱酸銅 (0.027mass%P)と0.3mass%P銅の2種, 板材は無酸素銅 (P<0.004mass%)もしくはリン脱酸銅 (0.027mass%P) とした。

2.2 腐食孔内部の元素分析

腐食部にリンが存在するかを調査するため,腐食試 験後に供試材の断面元素分析を行った。腐食試験法は 宮⁵⁾によって報告されたギ酸雰囲気中への暴露試験法 を用い,供試材は前述の銅管2種とした。Fig.1に示し た容積2000 mLのポリエチレン容器を用い,特級試薬 を用いて調製した0.1mass%ギ酸水溶液100 mLを容器 の底部に注ぎ,容器内の気相部に銅管が長さ100 mm 暴露される状態で保持した。このとき,管端部をシリ コーン栓で密栓し,銅管外面のみがギ酸雰囲気中に暴 露される状態とした。容器を40°Cの恒温槽に入れ,休 日を除いて毎日2 h恒温槽から取出して室温(25°C)に 放置したヒートサイクルを付与した。腐食試験期間は 20日とした。

腐食部内堆積物の流出を避けるため,腐食試験後の 供試材に酸洗は行わず,目視判断で特に腐食が激しい と判断された部位を4ヶ所選び,樹脂埋め・研磨を行 った。研磨の際には,エタノールを用いて#1000まで 研磨した後,ダイヤモンドスプレー(DPスプレー, Struers社製)とエタノールにより鏡面とした。

得られた断面の中から腐食部を探し,電子線マイク ロアナライザ(日本電子製 JXA-8200,以降EPMA)に より面分析を行うとともに,電子顕微鏡(SEM)観察を 行った。測定条件は,加速電圧15 kV,照射電流100 nA, プローブ径1 μm, 計数時間30 msとした。



Fig. 1 Schematic diagram of the corrosion test cell.

2.3 リン酸イオンの影響の検証

河野らの結果より³⁾,リンを多量に含有する銅から環 境中にリン酸イオンが溶出することが分かっている。 また境ら^{7),8)}は、気相暴露法以外にも、液相中への浸漬 によっても蟻の巣状腐食が発生することを明らかにし ている。そこでギ酸にリン酸を添加した溶液に、無酸 素銅の板材を浸漬させ、リン酸イオンが蟻の巣状腐食 に与える影響を検討した。溶液はギ酸100mass ppmに リン酸を0(添加なし), 20, 50, 100 mass ppm 添加し たものとした。リン酸添加によるpH低下の影響を除外 するため、NaOHを用いてpHをリン酸添加前の3.28に 調整した。銅板を60 × 30 mmに切断し, 裏面をテー プでマスキングしてから,前述の境らの方法⁷⁾に従っ て浸漬試験を行った。銅板をポリエチレン製容器の底 部に設置してから、試験液を150 mL注ぎ、試料が液面 下約15 mmに浸漬された状態になるようにした。容器 を室温 (25°C) 一定に静置し, 30 日経過後に供試材を取 り出し、溶液のpHを測定した。試験後は腐食生成物を 5mass%硫酸により除去し、水洗・乾燥してから秤量し、 浸漬前後における重量減を測定した。重量減測定の際 には,酸洗による下地金属の溶解量をブランク試験片 により同時に測定し,真の腐食減量を算出した。さら に河野らの手順³⁾に従って染色浸透探傷検査を行い. 腐食孔の有無を調査した。さらに、染色指示が強く出 た部位を選び、断面観察を行った。

3. 実験結果

3.1 腐食孔内部の元素分析

気相暴露試験後のサンプルは、いずれも表面全体が 暗褐色に変色していた。これは亜酸化銅皮膜の形成に よると考えられる。リン脱酸銅管の腐食部における断面 SEM像をFig. 2に、同視野のEPMA分析結果をFig. 3 に示す。なお、Fig. 2(a)は反射電子組成像(COMP)で



Fig. 2 Cross-sectional images near a formicary corrosion pit occurring on a phosphorus-deoxidized copper tube exposed to 0.1mass% formic acid vapor for 30 days,
(a) backscattered electron image and
(b) secondary electron image.

あり、Fig. 2 (b) は二次電子像 (SE) である。リン脱酸 銅の腐食形態は典型的な蟻の巣状腐食であり、腐食深 さは管肉厚をほぼ貫通する程度にまで達していた。腐 食孔内からは酸素が検出され、亜酸化銅とみられる銅 の酸化物¹¹が、厚く緻密に堆積していることが確認さ れたが、リンの濃化は見られなかった。また、腐食孔 の内部は中空であり、ストロー状構造を示すことが確 認された。さらに矢印で示した部位にも腐食生成物が 存在することから、腐食孔は銅管の奥側に非常に入り 組んだ形状となっていると推測された。

0.3mass%P銅管の腐食部断面SEM像およびEPMA分 析結果を,それぞれFig.4およびFig.5に示す。リン を多く含有する銅管では,腐食形態が蟻の巣状から横 広がり状に変化しており,深さ方向への進行が抑制さ れていた。腐食孔内部には銅の酸化物が比較的空隙の 多い状態で堆積しており,さらにリンが母相よりも濃

*			ĸ	~	Siev.	. 200
Р —	- 50 µm		0 -		- 50 μm	1
	bet ,	A AL	P Leve	el O 7 5 2 0 7 5 2 0 7 5 2 0	500 437 375 312 250 187 125 62 0	Cu Level 1800 1575 1350 1125 900 675 450 225 0
Cu ——	- 50 μm					

Fig. 3 Analysis of a composition near the formicary corrosion pit as shown in Fig. 2.



Fig. 4 Cross-sectional images near a hemispherical pit occurring on the Cu-0.3mass%P alloy exposed to 0.1mass% formic acid vapor for 30 days,
(a) backscattered electron image and
(b) secondary electron image.



Fig. 5 Analysis of a composition near the hemispherical pit as shown in Fig. 4.

化している領域が腐食孔上部に確認された。腐食試験 環境中には銅管中のリン以外にリンの供給源がないこ と、また河野ら³⁾の報告により0.3mass%P銅からリン 酸イオンが環境中に溶出することが確認されているこ とから、今回見られたリンの濃化は、銅の腐食に伴って 銅中のリンがリン酸イオンとして溶出し、腐食孔内に 銅のリン酸塩として堆積した結果であると考えられる。

3.2 リン酸イオンの影響の検証

ギ酸+リン酸添加水溶液に無酸素銅板を30日間浸漬 させた後の試験片外観,染色浸透探傷検査結果,およ び断面観察結果をFig.6に示した。(a)のリン酸を添加 しなかった水溶液では,銅板全体が暗褐色に変色して おり,表面に亜酸化銅の沈殿皮膜が形成されたものと 推定された(なお、本稿での亜酸化銅沈殿皮膜とは,表 面が暗褐色に変色する厚い皮膜を指しており,気相酸 化皮膜などのごく薄いものは含意していない)。さら に,染色浸透検査では写真中に矢印で示した染色反応 が確認されたことから,微小な腐食孔が多数存在する ことが分かった。さらに染色指示部の断面観察結果か ら,深さ150 μm程度の蟻の巣状腐食が発生しているこ とが確認された。一方,リン酸を添加したギ酸水溶液 中では,30日間の浸漬後においても暗褐色の酸化物皮 膜の形成は見られず,金属光沢を失った程度であった。



Fig. 6 Corrosion test results of oxygen-free copper immersed in solutions containing formic acid and phosphoric acid for 30 d at 25 °C.

なお、今回の試験条件ではリン酸添加量による変色挙 動の差異は見られなかった。これらの試験片を酸洗し、 染色浸透液により調査しても、染色指示は観察されな かった。さらに断面観察を行っても、蟻の巣状腐食や 局部的な侵食は確認されなかった。さらに、同様の試 験をリン脱酸銅板に対して行った場合にも同じ結果が 得られ、ギ酸水溶液中にリン酸を添加すると板表面の 亜酸化銅沈殿皮膜の形成が抑制され、蟻の巣状腐食が 発生しないのに対して、リン酸を添加しない場合では 亜酸化銅沈殿皮膜が生成し、蟻の巣状腐食が発生した。

浸漬試験前と30日後の溶液pHをFig.7に示した。 浸漬前のpHを全て3.28に調整したが,試験後のpHは いずれの条件でも約5~5.3に上昇していた。リン酸を 多く添加した水溶液ではpHが若干低い傾向であった が,100mass ppmの添加でもpH0.3程度の違いであり, 大きな差は見られなかった。このことから,リン酸の 作用はこれまで報告にあるようなpHの低下効果のみな らず,リン酸イオン自体が存在することによっても, 蟻の巣状腐食に影響を及ぼすことが分かった。

Fig. 8に30日浸漬試験後の重量減を示した。リン酸 を添加しなかった水溶液では厚い亜酸化銅沈殿皮膜の



Fig. 7 Solution pH before and after the immersion test as shown in Fig. 6.



Fig. 8 Weight loss after the immersion test as shown in Fig. 6.

生成と蟻の巣状腐食の発生がみられたが、その重量減 は約30gm⁻²であった。一方、リン酸が添加された水溶 液では約20gm⁻²の重量減が生じていたが、蟻の巣状腐 食や局部腐食の発生は確認されなかったことから、こ の重量減は全面腐食によるものと考えられる。さらに、 20gm⁻²の重量減を肉厚減少に換算すると約2.2 µmに 相当することから、リン酸添加水溶液においても相当 量の腐食が生じていたにも関わらず、亜酸化銅沈殿皮 膜の形成が見られなかったことが分かる。したがって、 リン酸添加水溶液における亜酸化銅皮膜の形成抑制は、 リン酸イオンが環境中に存在することによって沈殿皮 膜の形成が阻害されたためであると考えられる。

4. 考察

4.1 蟻の巣状腐食に与える亜酸化銅沈殿皮膜の影響

蟻の巣状腐食の発生・成長メカニズムについては 様々な説が提唱されているが、腐食孔内に存在する亜 酸化銅沈殿皮膜との関係が以前より指摘されている。 能登谷ら¹⁾は、腐食孔内に存在する亜酸化銅沈殿皮膜 の膨潤などで微小亀裂が生じ、その部位で金属銅が露 出して腐食の成長点となることで、腐食形態が蟻の巣 状になるというメカニズムを提唱している。宮らも同 様のメカニズムを報告しており、腐食孔中の酸化物に 分枝の前兆とみられる微細孔が存在し⁹⁾、また無酸素 銅では酸化物が比較的安定に存在するためにリン脱酸 銅よりも腐食の進行が抑制される⁵⁾と考察している。 これらの報告は、いずれも腐食孔内における亜酸化銅 沈殿皮膜が、蟻の巣状腐食の発生・成長の過程に重要 な役割を担っており、亜酸化銅皮膜によって腐食の発 生・成長が局在化することを示唆している。

浸漬試験の結果より,環境中にリン酸イオンが存在 すると,亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害され,さらに 腐食形態が全面腐食となることが分かった。この結果 は,亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害されると,蟻の巣 状腐食の発生・成長が抑制され,腐食形態が全面腐食 に変化することを示唆していると考えられる。

さらに高濃度のギ酸雰囲気もしくは水溶液中では, 亜酸化銅沈殿皮膜が形成されず,全面腐食となること が以前より報告されている^{7).8).10)}が,これも銅表面の 亜酸化銅沈殿皮膜と蟻の巣状腐食との関連性を示して いると考えられる。そこで,銅の電位-pH図上¹¹⁾にお いて,酸化物が形成されない環境に保持した場合,同様 の結果が得られると考え,次のような実験を行った。リ ン脱酸銅板を100mass ppm ギ酸水溶液中に室温で浸漬 し,さらに溶液を頻繁に交換して,pHが常に3.3~4.0 程度の低い状態になるよう維持し続けた。その結果, 亜酸化銅沈殿皮膜は形成されず,染色浸透検査および 断面観察でも蟻の巣状腐食の発生は確認されないこと から,腐食形態は全面腐食であったことが確認された。

以上より, 亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害される環 境では蟻の巣状腐食が発生せず, 腐食形態が全面腐食 になることが示唆される。これは, 亜酸化銅沈殿皮膜 が存在する条件では, 腐食発生の起点が皮膜の欠陥部 などに局在化されやすいのに対し, 亜酸化銅沈殿皮膜 がない状態では腐食の起点が表面全体に分散し, 全面 腐食傾向を示すためであると考えられる。

4.2 腐食孔内の亜酸化銅沈殿皮膜

これまでの実験結果は銅の自由表面におけるもので あるが、蟻の巣状腐食内部には常に亜酸化銅の沈殿皮 膜が見られることから、腐食孔内部においても同様の メカニズムを適用できると考えられる。すなわち、リ ン脱酸銅の腐食部内においては、能登谷ら¹¹および宮 ら⁹⁰の報告と同様に、厚い沈殿皮膜によって腐食成長 の起点が皮膜欠陥部に局在化していると推定される。 これに対しリンを多量に含有する銅合金では、腐食部 内に比較的多量のリン酸イオンが生成することで亜酸 化銅沈殿皮膜の生成が阻害され、腐食の成長点が多数 形成される結果、腐食の進行方向が分散され、腐食形 態が浅い半球状となりやすいと推定される。

ここで, Fig.4およびFig.5の結果を見ると,0.3mass%P 銅の腐食孔内にも一定量の腐食生成物は存在している ことが分かる。これは,銅板の浸漬試験では添加した リン酸の量が多く,亜酸化銅沈殿皮膜の生成をほぼ抑 制できたが,0.3mass%銅から生成するリン酸イオンの 量はより少ないためであると推定される。そこで腐食 孔内部の様子を光学顕微鏡により詳細に観察した結果 をFig.9に示した。なお,供試材の準備方法は2.1およ び2.2に示した方法と同一であるが,観察した部位は Fig.4, Fig.5に示したEPMAの視野とは異なっている。

Fig. 9 (a) に示したリン脱酸銅の結果では,腐食孔内 に亜酸化銅沈殿皮膜が厚く緻密に堆積しているが,矢 印で示したように皮膜の所々に空隙(皮膜欠陥)が見ら れる。この部位では金属銅が露出していると考えられ, 腐食孔が分枝する起点として作用する^{1),9)}ものと推定 される。すなわち,リン脱酸銅では腐食の起点が局在 化した状態であるために,腐食形態が蟻の巣状腐食と なるものと考えられる。

一方, Fig. 9 (b) に示した 0.3 mass % P 銅では, 腐食孔 内部に空隙が多くなっている様子が分かる。このこと から, リンを多量に含有する銅合金の腐食孔内部では,



Fig. 9 Optical micrograph images of the corrosion pits occurring on (a) the phosphorus-deoxidized copper tube and (b) the Cu-0.3mass%P alloy tube 30 days after exposure to 0.1mass% formic acid vapor.

亜酸化銅沈殿皮膜に欠陥が非常に多く,腐食の進行方 向が分散されるため,腐食形態が浅い半球状になると 推定される。ところで3.1の冒頭で言及したように,ギ 酸雰囲気暴露後の0.3mass%P銅管表面にも亜酸化銅の 形成が見られたが,これは自由表面においては,合金 中から溶出したリン酸イオンが結露などで流出しやす いためであると考えられる。そのため,腐食初期にお いては表面の亜酸化銅皮膜の欠陥部から局部的な腐食 が進行しうるが,腐食孔によって凹部が形成されると, リン酸イオンが濃化しやすくなるものと推定される。

4.3 リン酸イオンが酸化物皮膜に与える影響

続いて、リン酸イオンが亜酸化銅沈殿皮膜の形成を 抑制するメカニズムについて検討する。沈殿皮膜の形 成においては、金属銅がいちど銅イオンとして溶出し、 加水分解反応を経て、亜酸化銅を生成すると考えられ る。このとき環境中にリン酸イオンが存在すると、銅 イオンと結合し、より安定な錯体もしくは沈殿を形成 するため、亜酸化銅としては沈殿しにくくなるものと 推定される。そこで、銅イオンとリン酸イオンの沈殿 生成反応を簡易的な実験で確かめたところ、Cu²⁺を 1000mass ppm含むpH約5.1のギ酸銅水溶液と、NaOH で同じpHに調整した1000mass ppmリン酸水溶液とを 混合すると、リン酸と銅の化合物と見られる水色の沈 殿が生じるのが確認された。

Aksu¹²⁾はリン酸水溶液中における銅の電位-pH図を 様々な条件下で計算し,銅イオン濃度,リン酸濃度, pHなどにより平衡相は複雑に変化し,種々の錯イオン や沈殿が生じうることを報告している。このため、実 際の腐食孔内における錯体形成や沈殿平衡を検討する のは容易ではないが,いずれにしてもリン酸イオンの 存在によって,銅の錯イオンもしくはリン酸塩が形成 され,亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害されると考えら れる。なお本結果より,リン酸イオン自体が亜酸化銅 沈殿皮膜の形成に影響を及ぼすことが分かったが、実 際の腐食孔内では式(1)で示した反応式によるH⁺生成 にともない,pHの低下も同時に生じうるものと考えら れる。したがって,実際にはリン酸生成によるpH低下 と,リン酸イオンによる錯体形成の両方の作用が働き, 亜酸化銅沈殿皮膜の形成に影響を与えるものと推定さ れる。

リン酸イオンによる沈殿皮膜の形成抑制作用をさら に検討するため、次のような実験を行った。環境中に 存在するリン酸イオン濃度が銅イオン濃度に対して十 分に少ない場合、すなわちリン酸イオンと結合できる 物質量以上に銅イオンが存在する場合では、皮膜形成 抑制作用が十分に働かないと考え、ギ酸銅水溶液を用 いた浸漬試験を実施した。ギ酸銅水溶液中においては, 比較的短時間で亜酸化銅沈殿皮膜が形成され、蟻の巣 状腐食が生じることが報告されている¹³⁾。そこで、ギ 酸銅水溶液にギ酸とリン酸を加え、ギ酸100mass ppm. Cu 50 mass ppm, リン酸20 mass ppm に調製した水溶 液にリン脱酸銅板を浸漬させ、室温にて30日間静置し、 銅イオンを含まない水溶液中への浸漬試験結果と比較 した。溶液の各イオン濃度を物質量に換算すると、銅 イオンは0.79 mmol dm⁻³. リン酸イオン (H₂PO₄⁻) は 0.21 mmol dm⁻³であり、銅イオンはリン酸イオンより も過剰に存在している状態である。なお、この溶液の 初期pHは5.7であるが、リン酸20mass ppm添加ギ酸 水溶液中での、浸漬試験後のpHに近い値である (Fig. 7)。Fig. 6 (b) に示した結果より, 銅イオン無添加かつ 20mass ppmリン酸添加水溶液中では、亜酸化銅沈殿 皮膜は生じず, 蟻の巣状腐食は見られなかった。一方, あらかじめ銅イオンを50mass ppm添加した水溶液中 では、表面の一部に亜酸化銅沈殿皮膜の形成が見られ、 染色探傷検査および断面観察より, 深さ50 µm程度の 蟻の巣状腐食の発生が確認された。この結果は, 亜酸 化銅沈殿皮膜の形成が阻害される環境では、腐食形態 が全面腐食になることを改めて示唆するものと考えら れる。

以上より,リン酸イオンは環境中の銅イオンと結合 することで,亜酸化銅沈殿皮膜の形成を阻害している と考えられる。

4.4 リン酸イオンの腐食反応への影響

本報ではリン酸イオンが亜酸化銅沈殿皮膜の形成に 与える影響の観点から考察を行ったが, 蟻の巣状腐食 の腐食反応においては, 銅のカルボン酸錯体の形成を 経て, カルボン酸の循環反応が介在するとするものが 多数^{1),6),9),14)~19)}報告されている。反応式は銅の不均化 反応を仲介したものなど, いくつかのモデルが提案さ れているが, いずれも銅が溶解し, 銅のカルボン酸錯 体が形成されるという点で共通している。このときリ ン酸イオンが十分に存在していると, 銅イオンとより 安定なリン酸錯体もしくは沈殿を形成すると考えられ, 銅イオンを固定する作用を示す可能性がある。この場 合, 銅のカルボン酸錯体を介した循環反応を停止させ る可能性が考えられる。このメカニズムについては今 後検討を行う予定である。

リンを多量に含有する銅合金の蟻の巣状腐食 抑制メカニズム

これまでの検討結果より、リンを多量に含有する銅 合金の蟻の巣状腐食抑制メカニズムは、以下のように 考えられる。また本メカニズムを模式的に表したもの をFig. 10に示す。

銅表面の亜酸化銅沈殿皮膜の欠陥部などから初期腐 食が発生するが、初期腐食がある程度成長すると、リ ンを多量に含有する銅合金では比較的多量のリン酸イ オンが腐食部に濃化する。リン酸イオンが溶出すると、 H⁺生成によるpH低下、およびリン酸イオンによる銅





イオンとの錯体形成によって,腐食部内の亜酸化銅沈 殿皮膜の形成が抑制され,欠陥の多い沈殿皮膜となる。 これにより腐食の成長点が分散され,腐食形態が半球 状に変化する。

5. 結 言

リンを多量に含有する銅合金のギ酸雰囲気中におけ る腐食形態が蟻の巣状とならないメカニズムについて 検討し、以下の結論を得た。

- ・リンを多量に含有する銅合金では腐食部にリンの濃化が見られたが、これは合金中からリンが溶出し、腐食部内に堆積したためであると考えられる。
- ・リン酸イオンが一定量以上存在すると, 亜酸化 銅沈殿皮膜の形成が阻害され, 全面腐食傾向を 示すようになる。

これは,皮膜の形成が抑制されたことにより, 腐食の起点が多数導入され,腐食の進行方向が 分散されるためであると考えられる。

・リンを多量に含有する銅合金では、腐食部に濃化したリン酸イオンの作用により、腐食の進行方向が分散され、腐食形態は浅い半球状を呈すると考えられる。

参考文献

- 1) 能登谷武紀,河野浩三:伸銅技術研究会誌, 37 (1998), 27-33.
- 2) 境昌宏, 白幡孝司: 材料と環境, 65 (2016), 341-349.
- 河野浩三,鈴木忍,金森康二,玉川博一,京良彦,大谷良行: 銅と銅合金,55 (2016),140-145.
- 伊藤真一,細木哲郎,渡辺雅人,土屋昭則:銅と銅合金, 55 (2016), 130-134.
- 5) 宮一普: 材料と環境, 61 (2012), 438-442.
- 6) 世利修美,一宮洋風,境昌宏:銅と銅合金,53 (2014),128-133.
- 7) 境昌宏, 亀田勇輔, 世利修美: 銅と銅合金, 51 (2012), 196-200.
- 8) 境昌宏, 亀田勇輔, 山口賢太郎: 材料と環境, 62 (2013), 103-106.
- 9) 宮一普, 瓦井久勝, 松岡宏昌: 材料, 42 (1993), 917-922.
- 10) 能登谷武紀, 防食技術:39(1990), 315-320.
- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Texas, (1974), 387.
- 12) S. Aksu : J. Electrochem. Soc., 156 (2009), C387-C394.
- 13) 境昌宏,渡邊純也:材料と環境,65 (2016),462-466.
- R. A. Corbette: Corrosion 2004, NACE International, (2004), No.04321.
- J. M. Bastidas, A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. L. Polo and F. A. Lopez: J. Electrochem. Soc., **147** (2000), 999-1005.
- 16) E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Polo and N. Mora: J. Electrochem. Soc., 148 (2001), B431-B437.

- 17) H. Gil and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc., 154 (2007), C611-C617.
- H. Gil and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc., 154 (2007), C272-C278.
- D. M. Bastidas, V. M. La Iglesia, E. Cano, S. Fajardo and J. M. Bastidas: J. Electrochem. Soc., 155 (2008), C578-C582.



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



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



金森康二 (Koji Kanamori) (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



熊谷 正樹 (Masaki Kumagai)
 (株) UACJ 技術開発研究所 第五研究部
 博士(工学)

論文

7000系アルミニウム合金半連続鋳造鋳塊での凝固割れ*

坂口 信人**

Hot Tearing in Direct Chill Casting Ingot of 7000 Series Aluminum Alloys*

Nobuhito Sakaguchi**

The initiation mechanism of hot tearing in direct chill casting ingots of 7000 series aluminum alloys was investigated. In 7000 series aluminum alloys, the temperature range between solidus (463°C) and 583°C was classified into brittle range on mechanical properties and deformation behaviors in semi solid state. The brittle range of 7000 series aluminum alloys was larger than that of other general aluminum alloys. In 7000 series aluminum alloys, the healing of the crack which initiated from shrinkage cavity was difficult to occur especially in the center of the direct chill casting ingot which was the last solidification part. Therefore, it was considered that the hot tearing in direct chill casting ingots of 7000 series aluminum alloys was easy to initiate the crack in the center of the ingot.

Keywords: semi solid state, deformation behavior, in situ observation, 7000 series aluminum alloys

1. 緒 言

アルミニウム合金の半連続鋳造 (DC鋳造) やダイカ ストなどの鋳造工程では, 鋳塊に割れが発生すること がある。この割れは「凝固割れ」と呼ばれ、1950年代か ら多くの研究者によってその発生メカニズムが調査さ れている^{1)~3)}。アルミニウム合金のDC鋳造では、凝固 割れ性(割れやすさ)および凝固割れの形態が化学成分 によって異なることが経験的に知られている。例えば、 1000系アルミニウムでは割れにくく、7000系および 2000系アルミニウム合金などのいわゆる高力合金では 割れやすい。また、高力合金では「中心割れ」もしくは 「スタークラック」と呼ばれる鋳塊中心での割れが発生 しやすく、5000系や3000系アルミニウム合金では「表 面割れ」と呼ばれる鋳塊表面部での割れが発生しやす い。近年では、固液共存域での機械的性質および変形 挙動(応力-ひずみ線図など)を調査し、CAEによる凝 固シミュレーションにそれらを組み込むことで凝固割 れを予測する技術が検討されている4)~6)。しかし、化 学成分と凝固割れ性および凝固割れの形態の関係を調 査した例はない。著者らは、これまで固液共存域での 引張試験方法(半溶融引張試験法)を考案し,1000系ア

ルミニウムやAl-4.5mass%Cu合金の固液共存域の機械 的性質および変形挙動を調査してきた^{7)~9)}。本研究で は,7000系アルミニウム合金の固液共存域での機械的 性質および変形挙動を調査し,7000系アルミニウム合 金の凝固割れ性および鋳塊中央で凝固割れが生じやす いメカニズムを調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として7055アルミニウム合金を基にMgおよ びZnを調整した7000系合金(以下,調整7055合金)を 選択した。Table 1に示す化学成分の溶湯をDC鋳造に より直径330 mm,長さ700 mmの円柱状鋳塊を鋳造し た。その円柱状鋳塊の鋳肌近傍および中心を除いた定 常部から90 mm×35 mm×300 mmの角材を切出し, 幅3 mm,厚さ4 mm,長さ10 mmの平行部を有する 引張試験片に加工した。Fig.1に鋳塊のミクロ組織を

Table 1Chemical composition.(mass%)									nass%)
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
0.06	0.09	2.34	< 0.01	1.70	< 0.01	8.88	0.04	0.12	Bal.

 ^{*} 本稿の主要部分は、軽金属、65 (2015)、492-497に掲載。
 The main part of this paper was published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 65 (2015), 492-497.
 ** (株) UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 技術部、博士(工学)
 Technical Department, Foundry & Forging Works, UACJ Foundry & Forging Corporation, Dr. Eng.



polarized light) Fig. 1 Microstructure of ingot.

示す。鋳塊のミクロ組織はデンドライト形態を示し, 結晶粒界およびデンドライトアーム間に晶出物が観察 された。走査型電子顕微鏡 (SEM) に付属するエネルギ ー分散型X線分光器 (EDS) にて粒界の晶出物を分析し たところ、Al, Zn, Cu, Mgが検出された。調整7055 合金の固液共存域の温度範囲を調査するため、引張試験 片を採取した部位の近傍から直径3 mm,長さ0.5 mmの 円盤試料を作製し、Arガス雰囲気中、昇温速度0.33℃ /sの条件で示差熱分析を行った。Fig. 2に示差熱分析 結果を示す。固相線は463℃,液相線は635℃であり、 調整7055合金の固液共存域は173℃の温度範囲である ことが分かった。また、475℃付近を極小とするピーク が確認された。Fig. 3に熱力学計算ソフトウェア (JMatPro V8.0, Sente Software Ltd.製) にて計算し た調整7055合金凝固時の相変化を示す。なお, JMatPro V8.0での凝固計算は, Scheil-Guliver モデルを 使用している¹⁰⁾。 Fig. 3にて, 固相線は450.0℃, *a*-Al の晶出温度(示差熱分析での液相線に相当)は631.2℃で あり,示差熱分析に近い結果が得られた。また,Fig. 3 では468.0℃にてMg₂ (Zn, Cu, Al) と a -Alの共晶反応 が確認された。そのため、粒界で観察された晶出物は Mg₂ (Zn, Cu, Al) であり、475℃付近を極小とする示差 熱分析のピークはMg₂ (Zn, Cu, Al) と a -Alによる共晶 融解を示すと考えられた。



Fig. 2 Result of differential thermal analysis of ingot.



Fig. 3 Calculation result of phase changing during solidification in arranged 7055 aluminum alloy by JMatPro V8.0.

2.2 引張試験

Fig. 4に本研究にて使用した引張試験機の概略図を 示す。試験片をArガスで置換されたチャンバー内の治 具上に設置し,赤外線ランプにより加熱した。この加 熱方法では試験片と冶具が同時に加熱されるため,治 具への抜熱を考慮する必要がない。また,試験直前ま で試験片を治具に固定しないため,試験片に熱膨張に よる応力は作用しない。Fig. 5に示す条件で試験片を 加熱後,クロスヘッド速度0.05 mm/sで引張試験を行 った。荷重は引張試験機のロードセルで検出した。伸 びは試験片平行部にあらかじめ罫書いた評点の間隔を 引張試験前後で比較して評価した。さらに,チャンバ



Fig. 4 Schematic drawing of tensile test machine.



Fig. 5 Schematic drawing of heating profile for tensile test.

ー上部のガラス窓から試験片の変形挙動をその場観察 した。本試験方法の温度精度や伸び評価方法の詳細は, 既報^{7).8)}を参照されたい。引張試験後の破面をSEM -EDSにて観察および分析した。

半溶融試験法では、試験温度までの加熱時および試 験時に、ミクロ偏析の均質化およびメルトバック(一度 溶解した粒界の偏析部が、均質化に伴い再凝固する現 象)が生じる。そのため、得られる機械的性質は、実際 の鋳造時の凝固過程のものとは異なることが座間らに より報告されている5)。本研究の半溶融引張試験法で のミクロ偏析の均質化状況はAl-4.5mass%Cu合金にて 調査されており、引張試験開始までの高温保持中に均 質化が生じることが報告されている^{7),8)}。そのため、本 研究の半溶融引張試験でも実際の凝固過程で得られる 組織よりミクロ偏析が軽減された状態で機械的性質お よび変形挙動を評価していると考えられる。しかし、 後述するように、示差熱分析で評価した固相線(463℃) と半溶融引張試験で引張特性が大きく変化する温度 (463℃)に差異は確認されないため、本研究の半溶融引 張試験法でのミクロ偏析の均質化が固液共存域の温度



Fig. 6 Change in the mechanical properties and deformation behaviors of arranged 7055 aluminum alloy, Al-4.5mass%Cu alloy and 1000 series aluminum.

範囲や機械的性質および変形挙動の変化に与える影響 は小さく,無視できると仮定し,実験を行った。

3. 結果

3.1 引張試験結果

Fig. 6に調整7055合金の引張試験結果を示す。また、 Fig. 6には後述する変形挙動の分類結果および既に報告 した1000系アルミニウムおよびAl-4.5mass%Cu合金の 結果⁸⁾を併記する。調整7055合金は固相線(463℃)以 下(固相高温域)にて15 MPa以上の引張強さおよび試験 機内で破断しないほどの大きな伸びを示した。しかし, 伸びは固相線(463℃)上で急激に低下し、固液共存域で は計測されなかった。また、引張強さは固相線(463℃) から475℃にかけて急激に低下し、475℃では1.3 MPa を示した。その後、引張強さは475℃から597℃にかけ て緩やかに低下した。606℃では引張試験時に最大荷重 を検出することできず、引張強さが得られなかった。 なお,後述のように,調整7055合金では,583℃以上 でヒーリング(液相によるき裂の回復)が観察され、き 裂発生後も見掛け上試験片は破断せず,ある程度の変 形を与えても液相により試験片が連結していた。しか し、本研究では、液相により試験片が連結している状 態を,「試験片が変形している状態」とは判断しなかっ た。そのため、Fig. 6では、ヒーリングが生じる583℃



Fig. 7 Deformation behavior of arranged 7055 aluminum alloy tested in $455\,^\circ\!\!\mathbb{C}$.



Fig. 8 Deformation behavior of arranged 7055 aluminum alloy tested in solidus (463 $^\circ C$).

以上の試験温度にて、伸びの値を記載しなかった。

3.2 その場観察結果

Fig. 7に455℃, **Fig. 8**に固相線 (463℃), **Fig. 9**に 583℃, **Fig. 10**に606℃の引張試験のその場観察結果を それぞれ示す。固相線 (463℃) 以下である455℃では試 験片に非常に大きな均一伸びが生じていた。しかし, 固相線 (463℃) では,引張試験開始直後に脆性的に破 断する様子が観察された。この脆性的に破断する傾向 は,固相線 (463℃) から560℃までの各試験温度で確認 された。583℃ではき裂に液相が流れ込む様子が観察さ





(d) After 40 s

Fig. 9 Deformation behavior of arranged 7055 aluminum alloy tested in $583^\circ\!\mathrm{C}$.



(c) After 120 s

(d) After tensile test (Displacement reached limit)

Fig. 10 Deformation behavior of arranged 7055 aluminum alloy tested in 606% .

れた。そのため、調整7055合金では583℃以上でヒー リングが生じると考えられた。606℃では、初期に生じ たき裂を起点にして試験片全体が砂時計型に変形し、 き裂に流れ込む液相と固相の境界が不明瞭であった。 そのため、606℃では試験片がいわゆるスラリーの状態 であったと考えられた。

3.3 破面観察結果

Fig. 11に固相線 (463℃), 468℃, 475℃および483℃ での引張試験後の破面を示す。これらの破面を比較す ると、468℃以下と475℃以上で形態が異なった。固相 線(463℃)および468℃の破面は,破面上に貼り付くよ うな形態の晶出物が多数観察された。また、これらの 晶出物からはAl, Zn, CuおよびMgが検出され、ミク ロ組織で粒界に観察された Mg₂ (Zn, Cu, Al) であると 考えられた。一方,475℃および483℃の破面は、固相 線(463℃)および468℃のものと比較して、丸みを帯び た形態を示し、破面上に貼り付くような形態の晶出物 は確認されなかった。また、475℃および483℃破面上 の晶出物からは、Al, FeおよびCuが検出された。熱 力学計算ソフトウェアの計算結果 (Fig. 3) では、Al, FeおよびCuから構成され、475℃以上で形成する晶出 物としてAl₇Cu₂Feが示されている。そのため、これら の晶出物はAl₇Cu₂Feであると考えられた。





4.考察

4.1 調整7055合金の固液共存域での機械的性質

4.1.1 引張強さ

- ①調整7055合金の引張強さは、固相線(463℃)から
 475℃にかけて急激に低下した後、597℃にかけて
 緩やかに低下・消失する傾向を示した。
- ②示差熱分析 (Fig. 2) では、固相線 (463℃) から475
 ℃にかけて晶出物の溶解が確認された。
- ③475℃以上では、破面の形態が丸みを帯びたものに 変化し、破面上に貼り付くような形態のMg₂ (Zn, Cu, Al) が観察されなかった。

以上のことから,調整7055合金における固相線(463 C)から475Cでの引張強さの急激な低下は,粒界の Mg₂(Zn, Cu, Al)の溶解に起因すると考えられた。ま た,475Cの破面では,Al-4.5mass%Cu合金の破面で確 認されたような大きさ数µm程度の突起(固相連結部の 痕跡)は確認されなかった^{7)~9)}。そのため,調整7055 合金では475Cを超えると,破面全体が液膜で覆われ, 固相連結部がほとんど失われると考えられた。また, 475C以上での引張強さの緩やかな低下は, Al-4.5mass%Cu合金で確認されたような,試験温度の 上昇にともなう固相連結部の減少に起因するのではな く,固相の凹凸による物理的な引掛かりの溶解に伴う 消失などに起因すると推定される。

4.1.2 伸び

調整7055合金では固相線(463℃)直下の引張強さが Al-4.5mass%Cu合金と比較して高い。そのため,粒界 の晶出物が部分的に溶解した状態で外力が加わると, 粒界に応力集中が生じて脆性的に破断すると考えらえ た。そのため、調整7055合金では粒界に液相が発生す る固相線(463℃)にて伸びが急激に低下したと考えら れた。固相線(463℃)および468℃の破面にて確認され た破面に貼り付くような形態の晶出物は,部分的に溶 解した晶出物が脆性的に破断した痕跡であると考えら れた。475℃以上の温度では、粒界が液膜で覆われて固 相連結部が消失するため、液相が変形を担い、固相部 に変形が生じないと考えられた。

4.2 調整7055合金の固液共存域での変形挙動

引張強さ,伸び,引張試験のその場観察結果および 破面観察結果から試験片の変形挙動を**Table 2**に示す 4つの領域に分類した。なお,この分類は,既報^{7),9}に てAl-4.5mass%Cu合金の固液共存域の分類に用いたも のをその他の合金にも適用できるように改善したもの

Low temperature	Stage I	Large uniform deformation and high tensile strength are obtained.
1	Stage II	Embrittlement with liquid film is occurred.
	Stage III	Healing behavior of crack by liquid phase flow is occurred.
High temperature	Stage IV	Surly zone. Specimen could not keep original shape.

 Table 2
 Classifications of deformation behavior in semi solid state ⁸.

Table 3 Classifications of deformation mechanism in semi solid state of Al-4.5mass%Cu alloy (previous classification) ^{7). 9}.

Low temperature	Stage I	Very large uniform deformation is occurred.
	Stage II	The strength of grain boundary decreases, and the ductility decreases remarkably. The ductile fracture in grain boundary occurs.
	Stage Ⅲ	The strength decreases remarkably due to melting a part of grain boundary. Spikes which are unmelting part of grain boundary are observed on fracture surface.
	Stage IV	The strength and ductility decrease due to melting almost all grain boundary.
	Stage V	The healing, liquid flow into clacks or fracture surface, is observed. The migration of solid involving liquid flow is also occurred.
High temperature	Stage VI	The healing occurs.

である⁸⁾。**Table 3**に既報での固液共存域の分類を示 す。Table 3では、部分的な溶解による脆化領域をその 破面形態からStage II, Stage II およびStage №の3つ に分類していた。しかし、調整7055合金では、固相線 から475 \mathbb{C} の狭い温度範囲で粒界のMg₂ (Zn, Cu, Al)の 溶解が生じ,破面形態が大きく変化したため,破面形 態の変化によって脆化領域を分類する Table 3の分類 方法を適用できない。そのため,Table 2ではTable 3 で3つに分けた脆化領域を統一し,Al-4.5mass%Cu合 金以外にも適用できる様に分類方法を変更した。調整 7055合金では固相線(463 \mathbb{C})にて伸びが急激に低下し, 583 \mathbb{C} 以上でヒーリングが観察された。また,608 \mathbb{C} 以 上では引張試験時に試験片の形状が崩れ,引張試験が 成立しなかった。そのため,Table 2の分類方法を適用 すると,固相線(463 \mathbb{C})から583 \mathbb{C} までがStage II,583 \mathbb{C} から608 \mathbb{C} までがStage II,608 \mathbb{C} 以上液相線(635 \mathbb{C}) 以下がStage IVに分類された。また,同合金では固相線 (463 \mathbb{C})で伸びが急激に低下することから,固液共存域 にStage I に分類される温度域はないと考えられた。

4.3 調整7055合金の鋳造割れ性

Fig. 12に調整7055合金凝固時の固液共存域での組織変化の模式図を示す。溶湯を冷却すると、液相線(635℃)でa-Alが晶出する。Stage IVでは固相率が低いため、a-Alは溶湯中を浮遊し、いわゆるスラリーとなっている。Stage II (608℃以下)に達すると、固相率の増加に伴い、固相が液相の表面張力によって見掛け上連結し、いわゆるマッシーになる。Stage II (583℃以下)に達すると、固相率がさらに増加し、液相の流動が制限され、ヒーリングが生じなくなる。このとき、液相は固相のデンドライトアーム間および粒界に液膜として存在する。475℃以上の破面で観察されたAl₇Cu₂Feは、熱力学計算ソフトウェアの計算結果(Fig. 3)から、Stage II で液相中に形成されると考えられる。さらに冷却が進み475℃に達すると、Mg₂(Zn, Cu, Al) とa-Alの 共晶反応が生じ、液相率がさらに減少する。その後、



Fig. 12 Schematic drawing of solidification of arranged 7055 aluminum alloy.

固相線(463℃)で凝固が完了する。この凝固過程にて, Stage IVおよびStage IIIでは凝固収縮による引け巣や外 力によるき裂が生じても、ヒーリングにより回復する ため、凝固割れは生じない。しかし、Stage IIではヒー リングが生じないため、引け巣やき裂は鋳塊中に残存 し、凝固割れの起点となる可能性が高い。

Fig. 13にDC鋳造における7000系アルミニウム合金 および一般的なアルミニウム合金(例えば Al-4.5mass%Cu合金)の凝固の模式図を示す。7000系 アルミニウム合金では固液共存域が一般的なアルミニ ウム合金と比較して広いため, sumpが深くなる。また, Stage Ⅱの温度範囲も一般的なアルミニウム合金と比 較して広いため, sump内でのStage Ⅱの体積も大きく なると考えられる。そのため、7000系アルミニウム合 金ではsump内のStage II で引け巣やき裂が形成された 場合.液相が供給されるStage Ⅲおよび延性がある Stage I (固相域) までの距離が大きいため、引け巣は 回復されず,き裂も進展しやすいと考えられた。一方, 一般的なアルミニウム合金では、Stage I およびStage Ⅲまでの距離が近いため、引け巣は回復されやすく、 き裂も大きく進展できないと考えられた。一般的に、 最終凝固部は、凝固収縮による引け巣の量および熱応 力がその他の部位と比べて高くなる。そのため、7000 系アルミニウム合金DC鋳塊では、鋳塊中央で凝固割 れが生じやすいと考えられた。凝固割れ性は鋳造方法 (方案)に大きく影響されるため、他の鋳造方法での凝 固割れ性をDC鋳造と同様に論じることは難しい。し かし、Stage II が大きいと引け巣やき裂が鋳塊中に残存 しやすく、DC 鋳造以外の鋳造方法でも凝固割れが発生 しやすくなると推察された。そのため、このStage II の大きさはアルミニウム合金の凝固割れ性を示す指標 として利用できると考えられた。

5. 結 言

7000系アルミニウム合金の凝固割れ性および鋳塊中 央で凝固割れ生じやすいメカニズムを固液共存域の機 械的性質および変形挙動の観点から調査した結果,以 下の結言を得た。

7055アルミニウム合金を基に MgおよびZnを調整し た7000系合金では、固相線(463℃)から583℃までの 120℃が脆化領域に分類された。これは、他のアルミニ ウム合金(例えば、1000系アルミニウム:5℃、 Al-4.5mass%Cu合金:45℃)と比べて広く、DC鋳造時 には、凝固殻内での脆化領域の体積が大きくなると考 えられた。そのため、脆化領域内で引け巣やき裂が生 じても、液相が供給される高温域および延性がある固 相域までの距離が大きくなるため、引け巣は回復され ず、き裂も進展しやすいと考えられた。DC鋳造にて鋳 塊中央部は最終凝固部であり、凝固殻が深く、凝固収 縮による熱応力もその他の部位と比べて高くなる。そ のため、7000系アルミニウム合金では、鋳塊中央での 割れが生じやすいと考えられた。

参考文献

- D. G. Eskin and L. Katgerman: Metall. Mater. Trans. A, 38A (2007), 1511–1519.
- 2) 渡部智也,木村亮介,中澤嵩,千葉浩行,田中宗平,植木徹, 鳥山隆成,吉田誠:軽金属,58 (2008), 395-405.
- 3) 渡部智也,木村亮介,中澤嵩,千葉浩行,田中宗平,植木徹, 鳥山隆成,吉田誠:軽金属,58 (2008),464-472.
- 僅間淳志,中澤嵩,利光万弘,吉田誠:軽金属, 61 (2011), 181-186.



Fig. 13 Schematic drawings of solidifications of 7000 series aluminum alloys and general aluminum alloys in DC casting.

- 5) 座間淳志,利光万弘,渡部智也,千葉浩行,鳥山隆成,吉 田誠:軽金属, **61** (2011), 446-451.
- 6) 高井量資,松下彬,柳田章吾,中村浩一郎,吉田誠:軽金属,
 63 (2013), 310-317.
- 7) 坂口信人,常川雅功,渡辺良夫:軽金属, 61 (2011),66-71.
- 8) 坂口信人:住友軽金属技報, 53 (2012), 27-35.
- 9) 坂口信人,常川雅功,渡辺良夫:軽金属, **63** (2013), 229-233.
- 10) 木島秀弥:鋳造工学, 86 (2014), 951-956.



坂口 信人 (Nobuhito Sakaguchi) (株) UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 技術部 博士 (工学)

論文

Al-Mg系合金の固液共存域を含む高温域での機械的性質と凝固割れ*

坂口 信人**

Mechanical Properties in High Temperature Included Semi-Solid State and Hot Tearing of Al-Mg System Alloys*

Nobuhito Sakaguchi**

The hot tearing (crack) often occur on the surface of the Al-Mg system alloys ingot during casting process. To explain the mechanism of crack generation in the Al-Mg system alloys, the mechanical properties and deformation behaviors of semi solid state were investigated by the tensile test in the semi solid state. The tensile strength and the elongation of Al-Mg system alloys decrease with increase the test temperature in the solid state to the semi solid state. Other series aluminum alloys, for example Al-Si-Fe system alloys and Al-Zn-Mg-Cu system alloys, have large elongation in the solid state near the solidus. Because of low ductility in the temperature range near the solidus, the hot tearing often occur on the surface of the Al-Mg system ingot, in which the casting mold contacts at the solidification.

Keywords: DC casting, semi solid state, deformation behavior, hot tearing, in situ observation

1. 緒 言

Al-Mg系合金では、展伸材として5052,5182などの 5000系合金, 鋳造・ダイカスト合金としてAC7A, ADC5など多数の合金成分規格が制定されており、缶 エンド材、建材、船舶材、自動車材など幅広い用途に 使用されている。しかし、Al-Mg系合金は鋳造時に鋳 塊表面(鋳肌)での凝固割れ(「熱間割れ」もしくは「鋳造 割れ」)が発生しやすいことが知られている。特に、半 連続鋳造(DC鋳造)では鋳肌が荒れやすく,鋳造方向(引) 抜き方向)と垂直に鋳肌が引裂かれる形態の凝固割れや それを起点とする湯漏れが生じやすいことが知られて いる。Fig. 1に Al-Mg 系合金 DC 鋳塊での凝固割れおよ び表面欠陥(鋳肌の荒れ)を示す。実際の製造現場では、 ①鋳型内の湯面高さを下げて鋳型/溶湯の接触面積を 少なくする, ②鋳型に潤滑油を塗布し鋳型からの剥離 を促す、③鋳型に潤滑および断熱機能のある黒鉛ライ ナーを設置し鋳型からの剥離を促しつつ鋳型近くでの 凝固を防ぐなどの経験則による対策が取られている。

過去には、溶湯表面に形成する酸化膜がMgを含むた め厚くなり、その酸化膜が外力により破れる際に鋳肌 が荒れ、顕著な場合は割れに至ることが示唆されてい る¹⁾。近年では、Al-Mg系合金の固液共存域での機械 的性質を調査し、その結果を基にCAEによる解析を行 う研究が盛んに行われている^{2)~6)}。また、合金組成か ら凝固時の相変化を熱力学的に計算し、その結果から 合金の割れやすさを評価する手法についても報告され ている⁷⁾。しかし、Al-Mg系合金が他のアルミニウム 合金と比較して鋳肌で凝固割れが生じやすい原因につ いて調査した例は少なく、その詳細は不明である。著 者らは、これまで1000系アルミニウム合金や7000系ア ルミニウム合金などの固液共存域での機械的性質を半 溶融引張試験法で評価してきた^{8)~11)}。本研究では, Al-Mg系合金の固液共存域での機械的性質および変形 挙動を調査し、その結果をこれまで調査してきた他の アルミニウム合金と比較することで、Al-Mg系合金が 鋳肌にて凝固割れが生じやすい原因を調査した。

 ^{*} 本稿の主要部分は、軽金属、67 (2017)、101-108 に掲載。
 The main part of this paper was published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 67 (2017), 101-108.
 ** (株) UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 技術部、博士(工学)
 Technical Department, Foundry & Forging Works, UACJ Foundry & Forging Corporation, Dr. Eng.



(a) Hot tearing (b) Surface defect

Fig. 1 Hot tearing and surface defect of Al-Mg system alloys.

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として代表的な Al-Mg系合金である 5182 合金 を選択した。Table 1 に示す化学成分の溶湯を DC 鋳造 により直径 330 mm,長さ 700 mmの円柱状鋳塊へ鋳造 した。その円柱状鋳塊の鋳肌近傍および中心を除いた 定常部から 90 mm × 35 mm × 300 mmの角材を切出

Table 1 Chemical composition. (mass%)									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	
0.09	0.26	0.11	0.44	4.87	< 0.01	< 0.01	0.03	Bal.	

し、幅3 mm,厚さ4 mm,長さ10 mmの平行部を有 する引張試験片に加工した。Fig.2に鋳塊のミクロ組 織を示す。鋳塊のミクロ組織はほぼ等軸のデンドライ ト形態を示し、結晶粒界およびデンドライトアーム間 に晶出物が観察された。走査型電子顕微鏡 (SEM)およ びそれに付属するエネルギー分散型X線分析機 (EDS) にて粒界の晶出物を分析したところ、Al-Mn-Feが主に 検出され、Al-Mn-Fe系化合物であると考えられた。な お、本研究にて使用したSEMは日本電子株式会社製 JSM-5510,EDSは日本電子株式会社製EX-54143MSK であり、加速電圧20 kVにて観察および分析を行った。 作製した5182合金の固液共存域の温度範囲を調査する



(a) Low magnification (Anodized and observed with polarized light)





ため、引張試験片を採取した部位の近傍から直径3 mm, 長さ0.5 mmの円盤試料を作製し、Arガス雰囲気中, 昇温速度0.33℃/sの条件で示差熱分析を行った。その 結果、固相線は556℃,液相線は638℃であり、作製し た鋳塊の固液共存域は82℃の温度範囲であった。

2.2 半溶融引張試験

Fig. 3に本研究にて使用した引張試験機の概略図を 示す。試験片をArガスで置換されたチャンバー内の治 具上に設置し、赤外線ランプによりFig. 4に示す条件 で加熱した。その後、クロスヘッド速度0.05 mm/s(ひ ずみ速度5×10³s⁻¹)で引張試験を行った。本試験方法 の詳細は、既報^{8).9)}を参照されたい。引張試験後の破面 をSEMおよびSEM-EDSにて観察して分析した。

2.3 半溶融引張試験時のミクロ組織変化

本報で実施した半溶融引張試験時のミクロ組織およ びミクロ偏析残存状況を把握するために,半溶融引張



Fig. 3 Schematic drawing of tensile test machine.



Fig. 4 Schematic drawing of heating profile for tensile test.

試験条件を模擬した加熱試験を行なった。加熱試験は, 引張試験片を採取した部位近傍から切り出したφ8 mm ×12 mmの円柱試験片を用い,大気雰囲気の高周波誘 導加熱炉により実施した。Fig.5に加熱試験の熱処理 条件を示す。また,Fig.6にFig.5①~⑤の各熱処理を 行った円柱試験片のミクロ組織を示す。536℃(固相線 近傍の固相域)で保持した条件(Fig.5①~④)のミクロ



Fig. 5 Schematic drawing of heating profile for heating test (WQ: water quenching).



Fig. 6 Microstructures of ingots after heating test, 1, 2, 3, 4 and 5 are shown in Fig. 5.

組織は、いずれもほぼ等軸のデンドライトを示し、鋳 造まま(As cast)と比較して、大きな変化は確認されな かった。引張試験直前を模擬して566℃(固液共存域) に加熱した条件 (Fig. 55) でも、粒界や粒内に再溶解 の痕跡が観察されたものの、 a -Alの結晶粒径に大きな 変化は観察されなかった。Fig.7に加熱試験後および As castにおける粒界および粒内のMg濃度をSEM-EDSにて分析した結果を示す。このSEM-EDSによる 分析は各粒内および粒界につきそれぞれ10点で実施し た。As castでは粒界と粒内のMg濃度に3.44%の差異 が確認された。536℃(固相線近傍の固相域)での保持 時間が長くなるにつれて粒界と粒内の濃度差が小さく なり, 300 s保持時 (Fig. 5④) には0.63% を示した。引 張試験直前を模擬して566℃(固液共存域)に加熱・保 持した条件 (Fig. 55) では Mg 濃度の差異は 0.46% であ り、均質化が進行した状態であるものの、As cast での ミクロ偏析が残存する状態であった。

本研究では、試験結果を既報の1000系および7000系 アルミニウム合金と比較する。これらはいずれも本研 究と同じ引張試験方法(半溶融引張試験法)にて評価し た機械的性質であるため、本研究でも半溶融引張試験 法を採用した。Al-Mg系合金では半溶融引張試験法と 半凝固引張試験法(凝固時に引張試験を行う手法)で得 られる機械的性質が異なることが座間ら⁶⁾や高井ら⁵⁾に より報告されている。詳細は、それらを参照されたい。 また、本研究の結果を他の結果と比較する際には、本 研究の結果が半溶融引張試験法で評価した結果である ことに留意されたい。



Fig. 7 Change in Mg contents of inside of grain and grain boundary by heating tests, ①, ②, ③, ④ and ⑤ are shown in Fig. 5.

3. 結果

3.1 半溶融引張試験結果

Fig. 8に5182合金の温度変化に伴う引張強さおよび 伸びの変化を示す。また、Fig. 8には後述する5182合 金の変形・破断挙動の分類結果および既報の1000系ア ルミニウ合金 (Al-0.1%Fe-0.1%Si 合金,以下,1000 系合 金)および7055合金の成分からZnおよびMgを変化さ せた7000系アルミニウム合金(Al-8.88%Zn-2.34%Cu-1.70%Mg-0.12%Zr合金,以下,7000系合金)の結果^{9)~} ¹¹⁾を併記する。5182合金の引張強さは、535℃(固相域) では14.2 MPaを示したが、固相線を挟んだ545℃から 565℃の約20℃の温度範囲で急激に低下し,570℃にて 1.45 MPaを示した。570℃以上では、引張強さは緩や かに低下し, 600℃にて0.08 MPaを示した。610℃では 試験時に引張による負荷をロードセルにて検知できな かった。一方、伸びは535℃から固相線にかけて急激に 低下する傾向を示した。固相線以上の固液共存域では, いずれの試験温度でも伸びは1%以下であった。600℃ 以上では、ヒーリング(液相によるき裂の回復)が確認 されたため、伸びを評価出来なかった。

3.2 その場観察結果

Fig. 9に535℃(固相域)でのその場観察結果を示す。 試験開始から約30 s間は試験片が塑性変形する様子が 観察された。その後,36 s後に試験片表面にき裂が確 認され,それが進展し,破断に至る様子が観察された。 545℃および550℃でも同様の結果が得られた。

556℃(固相線)から590℃でのその場観察では、535 ℃のものと異なり、試験片はほとんど変形せず、試験 開始直後に試験片表面にき裂が確認された。その後、 それが直ちに進展し、破断に到る様子が観察された。

Fig. 10に600℃でのその場観察結果を示す。600℃で は、試験開始から14 s後に試験片表面にき裂が確認さ れた。その後、破面上に液相の流入が確認され、流入 した液相により破面が繋がる(架橋される)様子が確認 された。そのため、600℃以上の温度ではヒーリングが 生じることが分かった。

Fig. 11に610℃での引張試験その場観察結果を示 す。610℃では、試験開始から約20秒の間、試験片が 均一に変形する様子が確認された。しかし、535℃での 試験とは異なり、試験片表面のケガキ線が引張試験開 始直後に観察できなくなり、試験片が液相に覆われて いると考えられた。その後、局所変形(クビレ)の発生 およびクビレへのヒーリングが確認された後、クビレ 部にて破断した。610℃ではヒーリングで流れ込む液相



Fig. 8 Change in mechanical properties and deformation behaviors of 5182 alloy, 7000 series aluminum alloy and 1000 series aluminum alloy.



Fig. 9 Deformation behavior of 5182 alloy tested in 535°C (solid state).

と残存する固相の境界が不明瞭であったことから,液 相中に固相が遊離しているスラリーの状態であると考

Fig. 10 Deformation behavior of 5182 alloy tested in 600℃ (semi solid state).

えられた。


Fig. 11 Deformation behavior of 5182 alloy tested in 610°C (semi solid state).

3.3 破面観察結果

Fig. 12に545℃(固相域)の破面を示す。545℃の破面 は低倍像にて、凹凸の激しい形態を示した。この凹凸 は一辺約100 µmのブロックで構成されていた。Fig. 13 にこの試験片の破面近傍の外観写真を示す。試験片表 面に約100 µmの結晶粒単位で形成された凹凸が確認さ



(a) Low magnification image (b) High magnification image

Fig. 12 SEM micrographs of fracture surfaces in 545°C (solid state).



Fig. 13 Tensile test specimen after tensile test in 545°C (solid state).

れ、破面はその凹凸に沿って形成されていた。そのた め、低倍像で確認された凹凸は結晶粒単位の凹凸であ ると考えられた。また、高倍像(Fig. 12 (b))では、更 に微細な凹凸が破面のほぼ全域で確認された。SEM-EDXにて微細な凹凸を分析した結果、AlおよびMgの みが検出される母相(Fig. 12 (b) ①)に加え、Feおよび Mnが検出される部位(Fig. 12 (b) ②)が確認された。 そのため、この微細な凹凸は、変形した母相に加え、 変形によって分断された晶出物粒子から構成されてい ると推察された。しかし、両者を目視で区別すること は困難であった。さらに、破面上の母相および晶出物 が大きく変形していることから、545℃の破面が粒界延 性破壊で形成されたものであると考えられた。

Fig. 14に556℃(固相線)の破面を示す。低倍像では 545℃(固相域)の破面と同様に凹凸の激しい形態を示 した。しかし、556℃の破面では、針状(もしくは板状) のAl-Mn-Fe系晶出物の粒子の形状が明瞭であり、目視 で母相と容易に区別できるものも観察された。そのた め、556℃(固相線)では、545℃と比較して、破面上の 母相および晶出物の変形が小さいと考えられた。

Fig. 15に570℃(固液共存域)の破面を示す。570℃ の破面においても、545℃(固相域)および556℃(固相 線)の破面と同様に、低倍像では結晶粒単位の凹凸を示 した。しかし、これらの破面では、高倍像にて母相の 変形の痕跡がほとんど観察されなかった。また、晶出 物粒子が556℃(固相線)と比較してより明瞭に観察さ



(a) Low magnification image (b) High magnification image

Fig. 14 SEM micrographs of fracture surfaces in 556°C (solidus).



(a) Low magnification image (b) High magnification image

Fig. 15 SEM micrographs of fracture surfaces in 570°C (semi solid state).

れた。

Fig. 16に580℃(固液共存域)の破面を示す。580℃ の破面でも低倍像では結晶粒単位の凹凸が観察された ものの、570℃以下の破面と比較して、その形状は丸み を帯びていた。また、580℃の破面では、長辺の長さが 50 µm程度の非常に粗大な針状(もしくは板状)の晶出 物が観察された。580℃の破面では晶出物が母相と母相 間に架橋を形成する様子が確認された。





Fig. 16 SEM micrographs of fracture surfaces in 580°C (semi solid state).

4. 考察

4.1 5000系合金の固液共存域での機械的性質

4.1.1 引張強さおよび伸びの変化

著者らがこれまで半溶融引張試験法にて固液共存域 の機械的性質を評価してきたアルミニウム合金 (例え ば, Fig. 8に示す1000系合金および7000系合金)では, いずれも引張強さおよび伸びが固液共存域のある温度 を境に急激に低下する傾向を示した^{8),9),11)}。しかし、 5182合金では、引張強さおよび伸びの低下が固相域か ら固液共存域にかけて確認され、これまで調査を行っ てきたアルミニウム合金とは異なる挙動を示した。 5182合金の固相域および固相線の破面 (Fig. 12および Fig. 14) を比較すると、試験温度が高いほど、母相の変 形の痕跡と考えられる微細な凹凸が少なく、粒界での 母相の変形量が減少していると考えられた。そのため, 5182合金では、固相線近傍の固相域にて、試験温度の 上昇に伴い粒界の延性が低下することが分かった。ま た, 固液共存域の破面 (Fig. 15およびFig. 16) では, 母 相の変形の痕跡はほとんど確認されず、晶出物の形状 が明確に観察された。Fig. 17に材料物性値計算ソフト ウェア・データベース JMatPro (Sente Software Ltd. 製)にて計算した5182合金の平衡状態図(各温度におけ る安定相の変化)を示す。JMatPro での平衡状態図計算 は、CALPHAD (calculation of phase diagram) 法によ



Fig. 17 Result of the phase diagram calculation by JMatPro.

りGibbsの自由エネルギーを用いて計算されている¹²⁾。 そのため、成分偏析を伴う凝固組織の再現には不向き であるが、各温度での安定相の推測が可能と考えられ た。JMatProにはScheil-Guliverモデルを用いた凝固計 算の機能もあるが、本研究では鋳造組織がある程度均 **質化されたサンプルでの考察を行うため、平衡状態図** 計算結果を用いた。Fig. 17では,加熱時に570℃にて 母相である a-Alと Mg₂Siの共晶反応が生じる計算結果 が得られた。さらに、固液共存域では a -Alの溶解が進 み、590℃付近でAl-Mn-Fe系晶出物の溶解が始まる計 算結果が得られた。5182合金のミクロ組織(Fig. 2)で はMg₂Siが確認されなかった。また、計算結果におい てもその体積率が非常に小さいため、α-AlとMg₂Siの 共晶反応は5182合金の機械的性質を論じる上では無視 できると考えられた。そのため、加熱時には固相線に て α -Alと Mg₂Siの共晶反応ではなく, Mg濃度の高い a-Alの粒界近傍の溶解が生じると考えられた。また、 a-Al粒界近傍は粒内と比べてMg濃度が高いため粒内 と比べて相対的に固相線が低くなり、固相線以下でも 強度の低下が粒内より前に(低温で)生じると考えられ た。そのため、固相線近傍の固相域では、引張負荷時 に強度の低い a -Al 粒界が優先的に変形し、粒界延性破 壊を示すと考えられた。この粒界での強度低下および 優先的な変形は高温ほど顕著になると考えられる。そ のため、5182合金では固相線にかけて試験温度の上昇 に伴い延性が低下したと考えられた。

5182合金では固相線 (556℃) 以上の固液共存域でも 600℃までは引張荷重が検出された。上述のように,固 液共存域の破面 (Fig. 15およびFig. 16)では,母相の変 形の痕跡はほとんど確認されず,晶出物の形状が明確 に観察された。そのため,固液共存域でも固相線に近 い比較的低温の温度域では,粒界のAl-Mn-Fe系晶出物 安定して存在すると考えられる。特に,580℃の破面 (Fig. 16)では晶出物が母相/母相間に架橋を形成する 様子が確認された。そのため,固液共存域でも固相線 に近い比較的低温の温度域では,粒界に生じた液相に より母相/母相間の連結(強度)は失われるものの,晶 出物を介した母相/晶出物/母相の連結によって僅かな 引張強さおよび伸びが得られたと考えられた。610℃で は,粒界の液相量が増加することに加え,Al-Mn-Fe系 晶出物が溶解し,母相/晶出物/母相の連結が失われる ため,試験時に引張荷重が検出されなくなったと考え られた。

4.2 固液共存域での変形挙動

Table 2に既報^{9)~11)}にて提示した固液共存域の変 形・破断挙動の分類方法を示す。この分類方法は固液 共存域の変形・破断挙動を4つの領域に分類し、固相 域から固液共存域の最も低温側を「領域 I:大きな延 性が得られる領域」に分類している。これまで固液共 存域の機械的性質を評価してきた合金では固相線直下 の固相域にて非常に大きな延性が得られ、100%以上 の変位を与えても試験片を破断させることができなか った^{8)~11)}。しかし、上述のように、5182合金では固相 線以下の固相域から延性の低下が生じており、引張試 験機内で破断させることができない「大きな延性」は得 られていない。そのため、5182合金の変形挙動を分類 するためには、「大きな延性」のしきい値を決める必要 がある。材料は引張応力あるいはひずみが材料の強度 あるいは破断ひずみを超えた場合に破断する。凝固時 に引張応力あるいはひずみが発生する要因としては. 外的要因 (鋳型への物理的な引掛りなどによる外力) お よび凝固収縮が挙げられる。外的要因は鋳造方案や鋳 造条件に起因するためしきい値としては不適当であ る。そのため、凝固収縮量(凝固に伴う体積変化)を推 定し、しきい値として用いることとした。5182合金に おける凝固収縮量をJMatProにて計算したところ、 7.72%であった。そのため、5182合金の凝固時には最

Table 2Classifications of deformation behavior in semi
solid state ${}^{9) \sim 11}$.

Low temperature	Stage I	Large uniform deformation and high tensile strength are obtained.					
1	Stage II	Embrittlement with liquid film is occurred.					
	Stage III	Healing behavior of crack by liquid phase flow is occurred.					
High temperature	Stage IV	Slurry zone. Specimen could not keep original shape.					

大で7.72%の凝固収縮が生じると推察された。本研究 ではこのしきい値以上の伸びを示した領域を「領域 I : 大きな延性が得られる領域」に分類した。

Table 2の分類を5182合金に適用した結果をFig. 8 に示す。5182合金では、535℃にて12.5%の伸びが得ら れるものの、545℃では6.50%まで低下する。そのため、 領域 I と領域 II の境界は535℃と545℃の間に存在する と考えられた。液相によるき裂の回復 (ヒーリング) が 600℃以上で確認されたため、領域 II と領域 II の境界は590℃と600℃の間に存在すると考えられた。また、<math>610℃では、試験片がスラリーの状態であったため、領域 II と領域 IV の境界は600℃と610℃の間に存在すると考えられた。

4.3 AI-Mg系合金の凝固割れ性

5182合金を含むAl-Mg系合金では、DC鋳造時に鋳 肌が荒れやすく, 鋳造方向(引抜き方向)と垂直に鋳肌 が引裂かれる形態の凝固割れやそれを起点とする湯漏 れが生じやすい。Fig. 1 (a) の割れは何らかの要因で鋳 塊が鋳型に引掛り, 鋳塊の降下に伴って鋳肌が上下に 引裂かれて形成されたと考えられた。また, Fig. 1 (b) の表面欠陥では、鋳肌の荒れが鋳込み方向に連続して おり、その延長上のトップ部(鋳造時のメニスカスに相 当)には突起が形成されていた。この突起は鋳造時に何 らかの要因で鋳型に溶湯が吸着して形成したものであ った。この突起がメニスカスに存在したため、鋳造時 にその直下で連続的にメニスカスが破られ、鋳肌が荒 れたと考えられた。これらのAl-Mg系合金の凝固割れ および鋳肌の荒れはいずれも凝固中もしくは凝固完了 直後に生じている。上述のように、Al-Mg系合金は他 の合金(例えば7000系合金および1000系合金)と比較し て固相線直下の固相域での引張強さおよび伸びが低 い。そのため、実際の鋳塊では、凝固完了直後の鋳肌 が外力により破断しやすいと考えられた。著者らはこ れまで、固液共存域の機械的性質および変形・破断挙 動の評価結果から、固液共存域における「脆化領域(領 域Ⅱ)の広さ」が凝固割れ性評価の指標として使用でき る可能性があることを示している^{8),9),11)}。著者らがこれ まで評価した7000系合金では固相線(463℃)から583℃ にかけての120℃の温度範囲が領域Ⅱに分類されてい る。5182合金の脆化領域(領域Ⅱ)は、領域Ⅰ(535℃) から領域Ⅲ(600℃)の間の約65℃の温度範囲であり, 7000系合金よりも狭い。そのため、「脆化領域(領域 Ⅱ)の広さ」で評価すると5182合金は7000系合金と比 較して凝固割れは生じにくい。しかし、経験的に、 5182合金を含むAl-Mg系合金は7000系合金を含む

Al-Zn-Mg-Cu系合金と比較して、鋳塊中央からの割れ が問題となることは少ないものの、鋳肌での割れや荒 れが問題となることが多い。そのため、凝固割れ性を 「脆化領域(領域Ⅱ)の広さ」のみで評価することが難し いと考えられる。既報にて、著者らはAl-Zn-Cu-Mg系 合金で問題となる「鋳塊中央からの割れ」は、脆化領域 が広く、凝固収縮に起因する引け巣やき裂が生じた際 に液相の供給が難しい合金にて生じやすいことを示し た¹¹⁾。一方、Al-Mg系合金で問題となる「鋳肌からの割 れ」は凝固完了直後の固相線近傍の固相域の引張強さお よび伸びが低いために生じると考えられた。そのため, 「凝固割れ」に分類されていても、「鋳塊中央からの割 れ」と「鋳肌からの割れ」は発生メカニズムが異なり、 それらを同じ指標で評価することは難しいと考えられ た。また, 鋳肌からの割れに関する割れ性(割れやすさ) は、固相線近傍の機械的性質で評価できると考えられ た。

5. 結 言

- (1) 5182合金では、試験温度の上昇に伴う引張強さおよび伸びの低下が固相域から固液共存域にかけて確認された。これまで調査を行ってきた合金(例えば、Al-0.1%Si-0.1Fe合金および Al-8.88%Zn-2.34%Cu-1.70%Mg-0.12%Zr合金)では固液共存域のある温度にて引張強さおよび伸びが低下することが報告されており、5182合金の引張強さおよび伸びの変化はこれまで調査を行ってきた合金とは傾向が異なることが分かった。
- (2) 5182合金は固相線近傍の固相域での延性が低い ため、凝固時および凝固完了直後に破断しやす い。そのため、鋳型と凝固完了直後の鋳塊が接 する鋳肌での割れが発生しやすく、鋳肌が荒れ やすいと考えられた。
- (3) 鋳塊表面からの割れに関する割れ性(割れやす さ)は、固相線近傍の機械的性質で評価できるこ とが分かった。

参考文献

- A. J. Whitehead, P. S. Cooper and R. W. McCarhy: Light Metals 1999, ed. by C.Edward Eckert, The Minerals, Materials & Materials Society, (1999), 763-769.
- 2) 千葉浩行,植木徹,鳥山隆成,遠藤至,小林易光,吉田誠: 軽金属, 61 (2011), 135-141.
- 8) 座間淳志,中澤嵩,利光万弘,吉田誠:軽金属, 61 (2011), 181-186.

- 4) 松下彬, 遠藤至, 吉田誠: 軽金属, 62 (2012), 104-108.
- 5) 高井量資, 松下彬, 柳田章吾, 中村浩一郎, 吉田誠:軽金属, 63 (2013), 310-317.
- 6) 座間淳志,利光万弘,渡部智也,千葉浩行,鳥山隆成,吉田誠:軽金属,61 (2011),446-451.
- 7) 森下誠,阿部光宏,徳田健二,吉田誠:軽金属, 59 (2009), 417-423.
- 8) 坂口信人,常川雅功,渡辺良夫:軽金属, 61 (2011), 66-71.
- 9) 坂口信人:住友軽金属技報, 53 (2012), 27-35.
- 坂口信人,常川雅功,渡辺良夫:軽金属, 63 (2013), 229-233.
- 11) 坂口信人:軽金属, 65 (2015), 492-497.
- 12) 木島栄弥:素形材, 56 (2015), 46-51.



坂口 信人 (Nobuhito Sakaguchi) (株) UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 技術部 博士(工学)

論文

Al-Zn-Mg合金の時効硬化に及ぼす焼入れ速度の影響*

吉田 英雄**, 渡辺 威郎***, 八太 秀周****

Effect of Quenching Rate on Age Hardening in an Al-Zn-Mg Alloy Sheet*

Hideo Yoshida**, Takero Watanabe*** and Hidenori Hatta****

The effect of the quenching rate on the artificial age hardening in an Al-6.0mass%Zn-0.75mass%Mg alloy sheet was investigated. The quenching rates and aging conditions were as follows: water quenching (WQ), air cooling (AC) or furnace cooling (FC) were followed by pre-aging at 20°C and then artificial aging was performed at 120, 160 or 200°C. For the long pre-aging at 20°C followed by 120 or 160°C aging, the quenching rate gave little influence on the peak strength. However, the peak strength at 200°C aging of a sheet quenched by the WQ or the AC was 60 to 70% of that quenched by the FC regardless of the pre-aging time at 20°C. During the long pre-aging at 20°C, many GP(I) zones were formed even though the cooling rate was very slow like the FC. These GP(I) zones were transform into the GP(II) ones at 70°C or higher. The GP(II) zones were further transformed into η phase during heating or aging at 120 or 160°C. Therefore the strength of a sheet quenched by the FC followed by 120°C or 160°C aging with the long pre-aging at 20°C was as high as those quenched by the WQ or the AC. However these GP(I) and GP(II) zones were dissolved by reversion during heating to 200°C. Therefore the strength of the sheet quenched by the WQ or the AC followed by 200°C aging were significantly decreased. On the other hand, it is considered that an unknown cluster or GP zone with a good thermal stability formed during the FC was not dissolved to near 200°C and was transformed into η' phase. Therefore, higher strength was obtained in the FC at 200°C compared to the WQ or the AC.

Keywords: Al-Zn-Mg alloy, quenching sensitivity, furnace cooling, pre-aging at room temperature, GP zone

1. 緒 言

Al-Zn-Mg合金系は、焼入れ感受性が鈍いことから、 空冷で焼きが入り、その後の人工時効処理によって時 効硬化が得られる合金で、工業的には水冷せずに製造 できるために多く利用されている。一般には、焼入れ 時の冷却速度が大きい程、過飽和となり固溶量が増え るため、人工時効後の強度が高くなる。Fig.1は馬場 のAl-6mass%(2.5 at%)Zn-1.8mass%(2 at%)Mg合金(以 下は特に断らない限りmass%を示し、これを略する)の 焼入れ性に及ぼす微量添加元素の影響に関する実験結 果であるが、微量添加元素がない場合においても徐冷 材(冷却速度,15℃/min)の強度が水冷材の強度の96% 程度が得られる(破線の丸印で示す)¹⁾。徐冷材において 高い強度が得られる理由については,馬場は「Al-Zn-Mg 系合金は他の時効硬化性Al合金に比べて固溶体範囲が 極めて広く,その溶解度曲線の変化も大きいので焼入 れ感受性が鈍く,したがって溶体化処理温度からの冷 却速度が遅く,たとえば空冷程度でも水冷の場合とほ ぼ同等の時効硬化能を持っている」と述べているだけ で,一般的に言われる焼入れ時の凍結された過剰原子 空孔の存在やその集合体との関係は不明なままである。

また本系合金の軟化処理時の炉冷後にも室温時効硬 化が生じることは工業的には知られている。7N01材の

Manufacturing Technology Section, UACJ Extrusion Nagoya Corporation **** (株) UACJ 技術開発研究所,博士(工学) Research & Development Center, UACJ Corporation, Dr. Eng.

 ^{*} 本稿は軽金属, 67 (2017), 41-48に掲載された論文に加筆, 補正したものである。
 This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 67 (2017), 41-48.
 * 超々ジュラルミン研究所,博士(工学),(元(株)UACJ 技術開発研究所 顧問)

ESD Laboratory, Dr. Eng., (Formerly, Research & Development Center, UACJ Corporation, Adviser) (株) UACJ 押出加工名古屋



Fig. 1 Influence of the additional elements on the quench sensitivity of Al- 6mass% (2.5at%) Zn -1.8mass% (2at%) alloys. Specimens were aged at 120°C to the maximum hardness after water quenching (WQ) or the furnace cooling (FC, 15°C/min)¹⁾.

軟化処理は通常,410℃で加熱後炉冷(0.5℃/min以下) が行われるが,このまま室温で保持すると時効硬化が 生じて加工性を低下させる。このためハンドブックで は410~430℃に加熱し2時間保持後空冷し約230℃に 再加熱し4時間保持して室温まで冷却するとある²⁾。こ れに対し,松田らは押出材の軟化後の室温時効硬化を 防ぐため高温からの炉冷軟化はせずに300℃の低温軟 化処理を推奨している³⁾。300℃の析出処理を行い溶質 原子の固溶度を減少させることで時効硬化を防いでい る。

Al-Zn-Mg系合金の相分解過程に関しては古くから多 くの研究があり、一般的には組成比にもよるが、

過飽和固溶体 \rightarrow GP ゾーン $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$

とされている^{4),5)}。GP ゾーンの固溶限温度に関しては, Lorimer らは電子顕微鏡観察からAl-5.9%Zn-2.9%Mg合 金で155 \mathbb{C}^{6} ,鈴木らは電気抵抗測定によりAl-(3.4 ~ 8.2)%Zn-(1.3 ~ 3.1)%Mg合金で86 ~ 153 \mathbb{C} の温度範 囲にあることを明らかにした⁷⁾。またAsanoらは Al-6%Zn-1.2%Mg合金では電気抵抗測定から120 \mathbb{C} 以上 ではGP ゾーンが形成されないと述べている⁸⁾。Ryum は硬度変化と電子顕微鏡観察からAl-5.77%Zn-1.08%Mg 合金を用い,20 ~ 100 \mathbb{C} でGP ゾーンが形成され,固溶 限温度は150 \mathbb{C} としている⁹⁾。Gromaら¹⁰⁾やUngarら¹¹⁾ は硬度,電気抵抗,X線小角散乱測定からAl-3.2%Zn-2.2%Mg合金で,GP ゾーンの復元温度は135 \mathbb{C} であると した。RadomskyらはAl-9.2%(4 at%)Zn-1.7%(2 at%) Mg合金をDSC装置内で急冷して熱分析を行い,30 ~ 140 \mathbb{C} でGP ゾーンの生成が生じることを¹²⁾,Inoueら はAl-5%Zn-2%Mg合金で,硬度,電気抵抗,電子顕微 鏡観察から125℃がGPゾーンの固溶限であることを報 告している¹³⁾。以上のように本系合金のGPゾーンの固 溶限は組成や測定法にも依存するが,120~155℃にあ ると考えられる。

また、本系合金は、焼入れ後、室温予備時効の後に 人工時効した方が室温予備時効なしで時効するよりも 強度が高くなる正の効果が得られる合金であることが 知られている^{14)~20)}。

最近の二段時効の研究から、二種類のGP ゾーンが存 在することが明らかとなってきた。1975年頃までのGP ゾーンの研究では複数のGPゾーンは考えられていなか ったが、Ryumによってvacancy-rich nucleiの存在が示 唆さ n^{9} , これはその後StillerらによってGP(II)とさ れた^{21), 22)}。BergらはAl-5.36%Zn-1.21%Mg-0.16%Zr合 金押出材を用いて、480℃で焼入れ後100℃と150℃で 二段時効処理を行い、その析出過程を調べた²³⁾。電子顕 微鏡観察に基づいて、GP ゾーンにはGP(I)とGP(Ⅱ) の二種類があり、GP(I)は溶体化処理温度には依存せず 室温から150℃で生成する。一方, GP(Ⅱ)は450℃以 上の溶体化処理温度からの焼入れ後70℃以上で生成す ると述べている。HansenらはBergらとほぼ同じ組成 の合金押出材を用い,溶体化処理温度を450℃と550℃ で行い、時効温度を70~145℃と変えて相分解過程を 調べた²⁴⁾。GP(I)は120℃以下で生成するが、120℃以 上に昇温すると分解する。100~170℃の温度範囲でη' に相変態する。また450℃以上から焼入れすると, GP(I) とは別にvacancy rich cluster (VRC) を生成し、これ が70~170℃でGP(II)になるが、170℃以上で分解す る。GP(II)は120~170℃時効でη'に相変態すること を述べている。BergらおよびHansenらの結果をまと めると、以下のようになる。Al-Zn-Mg合金のGPゾー ンにはGP(I)とGP(I)の二種類があり、GP(I)は 溶体化処理温度には依存せず室温時効で生成し、120℃ 以下の温度で存在することを示している。すなわち, GP(I)は室温時効で生成するが,150℃までの昇温過程 で分解する。一方、GP(II)は η '相の前駆段階であり、 450℃以上の溶体化処理温度からの焼入れ後70℃~170℃ で生成し、170℃以上で分解する。

箕田らは、Al-Zn-Mg系合金の二段時効に及ぼす正の 効果を解明するために、亜鉛、マグネシウムの量を変 えた7204 (7N01) 合金の時効特性を調べ、亜鉛、マグネ シウム量がともに7204 合金の成分範囲の下限の場合、 室温予備時効を行わない時には人工時効処理時の時効 速度が大きく低下し、η'相が不均一かつ粗大析出する ため強度が低くなることを報告している²⁵⁾。この結果

について、上記のBergらやHansenらの結果をもとに η '相はその前駆段階のGP(II)が遷移したものと考え, 以下のように考察した。室温予備時効を行わないと、室 温で形成されるGP(I)の生成量が少ないため、150℃ での人工時効の昇温過程においてGP(Ⅱ)も少なくな り, η'相の核生成サイトの減少により強度が低下す る。一方、室温予備時効が高温長時間で、さらに人工 時効を100℃と150℃の二段で行うことにより, η'相が 微細かつ高密度に析出し,強度が上昇する。これは, 室温で生成したGP(I)は昇温過程で分解するが,分解 した亜鉛,マグネシウム原子は近接しているため70℃ 以上でGP(II)を生成する。さらに100℃-3 hの時効を 行うことで、GP(II)の生成が促進される。これらのGP (Ⅱ)は150℃までの昇温過程で成長し、η'相に遷移す る。そのため室温予備時効温度が高温長時間で、さらに 100℃-3 hの保持を行うことで、人工時効処理による η' 相の生成が微細かつ高密度になり、強度が向上する。 一方、室温予備時効が短時間の場合は室温で形成され る GP (I) の生成量が少ないため、GP (Ⅱ) も少なくな り, その結果η'の析出量が減り強度が低下すると考え た。

本研究では、通常は水冷材のように焼入れによる凍 結された過剰原子空孔が多いほど室温時効が速くなる と考えられているが、本系合金の炉冷のように過剰原 子空孔がほとんどないと考えられる状況でも時効硬化 が生じ、時効条件では水冷材と同等の強度が得られる 理由を解明するため、焼入れ時の冷却速度を変えてそ の時効特性および析出過程を明らかにすることを目的 とする。このため、一般に焼入れ性が良好な低濃度マ グネシウムのAl-6.0%Zn-0.75%Mgを用い、焼入れを水 冷、空冷および炉冷の三条件で行い、さらに室温保持 時間を変えて人工時効を行い、時効硬化に及ぼす焼入 れ速度や室温保持時間の影響を明らかにした。その結 果に基づいて焼入れや人工時効での析出過程を考察す る。

2. 実験方法

4Nアルミニウム地金をベースに亜鉛を6.0%, マグネ シウムを0.75% 添加し, **Table 1**に示す合金組成を有す る断面175 mm角の鋳塊をDC鋳造により作製した。そ のDC鋳塊を厚み30 mmにスライスした後, 500℃-480

Table 1	Che	Chemical compositions. (mass%													
Element	Si	Si Fe Cu Mn Mg Cr Zn							Zr						
mass%	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.76	< 0.01	5.99	< 0.01	< 0.01						



Fig. 2 Conditions of rolling and heat treatment for the rolled sheets of an Al-Zn-Mg alloy.

min加熱後に水冷する均質化処理を行った。その後, Fig. 2に示す工程で,表面切削後400℃にて10パスで 熱間圧延を行い板厚25 mmから2 mmとし、その後板厚 1 mm まで12パスで冷間圧延を行った。続けて、溶体 化処理を0.83℃/min (50℃/h) で昇温し450℃で60 min 保持後, 水冷 (WQ: water quenching), 180℃/minで 冷却した空冷 (AC: air cooling), 0.33℃/min (20℃/h) で冷却した炉冷 (FC: furnace cooling) の三条件で冷却 した。その後、恒温槽20℃にて10080 minの長時間の 予備時効 (pre-aging) 後に、オイルバスを用いて120℃ -1440 min, 160°C-500 minおよび200°C-50 minで人工 時効 (artificial aging) を施した。160℃については比較 のために、20℃で120 minの短時間予備時効後、160℃ -500 min人工時効処理した材料も作製した。人工時効 後の試料について、ビッカース硬さを測定した。また、 160および200℃での人工時効曲線を作成するため,溶 体化処理後水冷,空冷および炉冷した試料を,20℃で 120 min と10080 min で予備時効後, 160℃と200℃で時 効時間を変えて人工時効処理し、引張試験(JIS13B号 試験片)を行った。さらに,時効析出挙動の解析のため, 日本フェルスター社製シグマテスタの渦電流法による 導電率測定, PerkinElmer 社製のPyris 1 DSC による示 差走査熱分析および日本電子製JEM-2010による透過電 子顕微鏡観察を行った。

3. 結 果

Fig. 3に水冷材,空冷材および炉冷材について120, 160および200℃で所定時間,人工時効した後のビッカ ース硬さを示す。室温予備時効が長時間(10080 min) の場合,120℃および160℃時効材では,炉冷材の硬度 が水冷材の95%で馬場の実験結果と同じで¹⁾,水冷材 および空冷材とほぼ同じレベルといえる。200℃-50 min時効材ではむしろ炉冷材が水冷材と空冷材に比べ 硬度が高いことが分かった。水冷材,空冷材の硬度は



Fig. 3 Effects of quenching rate and artificial aging conditions on the Vickers hardness of the sheet pre-aged at 20°C for 10080 min.



Fig. 4 Effects of quenching rate and pre-aging conditions on the Vickers hardness of the sheet aged at 160°C for 500 min.

炉冷材のそれぞれ72%および49%である。この傾向は Fig. 4に示すように短時間 (120 min) の室温予備時効後 160℃-500 minで時効した場合も同じ傾向を示した。一 般に、焼入れ時の冷却速度が大きい程、過飽和固溶量 が大きくなるため、人工時効後の強度が高くなると考 えられているが、本合金組成において、時効条件によ っては冷却速度の小さい炉冷材の方が高い場合のある ことが分かり、学問的にも工業的にも重要な知見が得 られた。

そこで、さらに160℃と200℃で時効速度に及ぼす焼入れでの冷却条件の影響を明確にするために、160℃と 200℃の引張強さと耐力の時効変化を調査した。Fig. 5 とFig. 6はそれぞれ室温予備時効が120 minと10080 minの場合について、160℃での引張強さ、耐力の時効変 化に及ぼす冷却速度の影響を示す。なお、室温予備時 効 (pre-aging)の位置に点線の縦軸を入れて,室温時効 と人工時効を区別している。焼入れ直後 (as quenched) の強度は,室温保持時間に拘わらず引張強さ,耐力と もに,炉冷材が水冷材や空冷材に比べて高いことが分 かる。室温予備時効での硬化に関しては,Fig.5で示し た室温予備時効が短時間の場合には,水冷材,空冷材 がやや上昇するものの,炉冷材ではほとんど上昇しな い。Fig.6で示したように室温予備時効が長時間では, 冷却速度に拘らず大きな室温時効硬化を示し10080 min後にはほぼ同じ強度になることが分かる。人工時 効後の強度に関しては,室温予備時効が短時間の場合, 水冷材と空冷材では160℃時効で一旦復元した後,時効 硬化する。炉冷材では復元は見られず,そのまま時効 硬化し,水冷材や空冷材よりも引張強さ,耐力ともに 高い強度を示した。水冷材の最高強度での引張強さは



Fig. 5 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 120 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 160°C.



Fig. 6 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 10080 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 160°C.

炉冷材の73%,空冷材は同じく63%であった。室温予 備時効が長時間の場合,時効速度には若干違いがある が,160℃時効での最高強さは空冷材がやや低いものの ほぼ同程度であまり冷却速度に依存しないことが分か る。

Fig. 7とFig. 8はそれぞれ室温予備時効が120 minと 10080 minの場合について、200℃での引張強さと耐力 の時効変化に及ぼす冷却速度の影響を示す。室温予備 時効時間に拘らず、水冷材や空冷材の200℃時効では復 元後の時効硬化がわずかであるが、炉冷材では、200℃ 時効で一旦復元した後、時効速度が速く初期段階から 水冷材や空冷材より引張強さおよび耐力が高く、50 min でピーク時効に達した。200℃時効に及ぼす室温予 備時効時間の影響では、炉冷材で室温予備時効時間の 長いほうが若干強度は高い程度で、160℃時効に比べて



Fig. 7 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 120 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 200°C.



Fig. 8 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 10080 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 200°C.

その影響は小さい。水冷材や炉冷材の200℃時効では ほとんど強度変化に差がなく,室温予備時効時間の影 響はないといえる。水冷材の最高強度での引張強さは 炉冷材の65~70%,空冷材は同じく60~61%であった。

以上の実験結果をまとめると、人工時効硬化に及ぼ す冷却速度の影響に関して、

- (1)120℃時効では室温予備時効が長時間の場合に、 冷却速度に拘わらずほぼ同じ硬度を示し、炉冷 でも十分高い強度が得られるという興味深い結 果が得られた。
- (2)160℃時効では、室温予備時効の影響が顕著に現れた。室温予備時効が長時間の場合には冷却速度の影響はほとんどないが、室温予備時効が短時間では、炉冷材の強度が水冷材や空冷材に比べて高くなり、最高強度に達する時間も水冷材や空冷材に比べて短時間でかつ強度も高くなった。水冷材の最高強度での引張強さは炉冷材の73%、空冷材は同じく63%であった。160℃の時効初期での復元も、炉冷材では室温時効保持時間に拘らず本実験では観察されなかった。
- (3)200℃時効では、Fig. 7およびFig. 8から明らか なように、室温予備時効時間に拘らず炉冷材に おいても水冷材や空冷材よりも小さいが復元が 見られた。また炉冷材の復元後の時効速度も水 冷材や空冷材よりも速くかつ最高強度も高いこ とが明らかとなった。水冷材の最高強度での引 張強さは炉冷材の65~70%、空冷材は同じく60 ~61%であった。本系合金で炉冷材の時効が水 冷材や空冷材に比べて速くかつ最高強度が高く なるとの報告は過去にはないと考えられる。

4. 考察

4.1 導電率変化

Fig. 5に示す160℃時効材の短時間室温予備時効時間 の場合やFig. 7およびFig. 8に示す200℃時効材におい て、炉冷材の時効が速くかつ最高強度が水冷材や空冷 材よりも高くなったことは、炉冷中に人工時効でのη、 相析出のための何らかの核生成サイトが形成されるこ とを意味すると考えられる。このことを検討するため に導電率の測定を行った。

(1)160℃における導電率変化

Fig. 9 に160℃時効中の導電率変化を示す。炉 冷材は水冷材や空冷材に比べて焼入れ直後の導 電率が高い。これは何らかの析出が冷却中に生 じたことを意味すると考えられる。室温時効に



Fig. 9 Effects of quenching rate and pre-aging time at 20°C on the change of electrical conductivity in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 160°C.

よる導電率の変化に関しては室温予備時効が短 時間の場合には少ないが,長時間の場合には冷却 速度に依存せず室温時効により同程度に導電率 が低下する。これは一般には室温時効でGP(I) ゾーンが形成されたためと考えられる。

160℃時効ではFig. 9の実線で示すように室温予 備時効が短時間の場合,炉冷材は初期の時効が 速いが,水冷材と空冷材は非常に遅く約500 min 位から急激に上昇し始める。これはFig. 5の強 度変化で水冷材と空冷材の時効硬化の立ち上り が遅いことにも対応する。また,水冷材や空冷 材の長時間人工時効後の導電率は炉冷材よりも 同等か若干高くなるが,強度はFig. 5から分か るように炉冷材に比べて小さい。これは溶質原 子の析出量は炉冷材と同じであるが,水冷材や 空冷材の析出物が大きくかつ粗く分布している ことを示唆する。

一方, Fig.9の破線に示すように室温予備時効が 長時間の場合には時効速度に及ぼす冷却速度の 影響は小さいことが分かる。これは炉冷材でも 水冷材や空冷材と同等に室温でGP(I)ゾーン が形成され,形成されたGP(I)ゾーンが人工 時効での析出に大きく寄与していることを意味 する。室温でのGP(I)ゾーンの形成速度に冷 却速度はあまり影響しないことが分かる。

(2)200℃における導電率変化

Fig. 10は200℃時効中の導電率変化を示す。室 温時効での導電率変化は160℃と同じであるが、 200℃時効では、炉冷材は時間とともに直線的に 増加して初期時効は速い。一方、水冷材と空冷 材は10 min頃から導電率は一旦低下し、水冷材



Fig. 10 Effects of quenching rate and pre-aging time at 20°C on the change of electrical conductivity in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 200°C.

は20 min頃から増加に転じる。空冷材の初期時 効速度は水冷材よりもさらに遅いことが分か る。水冷材や空冷材の200℃時効では160℃と異 なり室温で形成されたGP(I)および昇温中に 形成されたGP(I)ゾーンは200℃時効の初期に 復元で大半が分解・再固溶し、その後の析出速 度を低下させることが分かった。一方、炉冷材 の200℃時効では導電率はほとんど低下せず直 線的に増加することが分かった。

4.2 熱分析と電顕観察

Fig. 11は水冷,空冷,炉冷で焼入れした直後の材料 (室温予備時効なし)を熱分析により発熱と吸熱反応を 調べた結果である。100℃~200℃にある吸熱反応のピ



Fig. 11 DSC analysis of as-quenched sheets produced by various quenching rates.

ークAとBはそれぞれGP(I)とGP(I)の分解に相当 すると考えられる。100℃付近の吸熱ピークについては GPゾーンの復元としてAsanoや鈴木によって報告され ている^{15),26)}。また、250℃近傍にあるブロードな発熱 ピークCは, A. K. MukhopadhyayらやX. J. Jiangらの 結果もあわせて対照させると、η'およびηの析出に対 応する。320℃近傍にある吸熱ピークDはη'およびη の分解に対応すると考えられる24,27)。水冷材や空冷材 では、焼入れ直後か昇温時にGP(I)が生成し、それ が分解して吸熱ピークAとなる。BergらやHansenら によると、GP(II)は70~170℃で形成されるとすれば、 昇温中に分解したGP(I)が、直ちにGP(Ⅱ)に相変化 したと考えられる。GP(Ⅱ)の生成ピークは明瞭ではな いが、そのGP(Ⅱ)も昇温で分解し吸熱ピークBとな る。その後, η'やηを生成し, さらに昇温で分解する 過程をたどる。昇温中のGP(I)の生成に関しては、 水冷材と空冷材、それと炉冷材にもわずかではあるが 40℃付近までになだらかな発熱と推定されるカーブが 観察されるので、この発熱ピークがGP(I)に対応す ると推定される。GP(Ⅱ)の生成に関しては、GP(Ⅰ) からGP(II)への移行が速いと考えられるので、GP(I) の吸熱ピークと重なったため明瞭なピークとしてDSC 曲線には現われてこなかったと考えられる。

一方, 炉冷材ではGP(I)やGP(I)の分解過程が見 られなかった。これは炉冷の冷却過程で生じる生成物 については, その詳細は不明であるが, 何らかのη'の 前駆段階のクラスターかGPゾーンあるいはそれから生 成したと考えられるη'などの析出相が考えられる。こ のためか, 焼入れ直後ではGP(I)の生成量が少なく, このGP(I)の分解, それに引き続いて生じるGP(II) の生成, 分解過程がほとんどないために明瞭な吸熱反 応がみられなかったものと推定される。炉冷材には 190℃付近に吸熱ピークEがわずかに見られるが, これ は炉冷中に生成したクラスターかGP ゾーンの分解反応 によるものと推定される。

Fig. 12は炉冷材の焼入れ後の電顕写真で、数nmの 黒い斑点の分散を示す写真とそれらの斑点の高分解能 写真である。観察された画像からは、母相に対して大 きな構造変化は伴っていないと判断され母相と違った 構造を有する n' などの析出物ではないと考えられる が、クラスターや特定のGPゾーンかどうかは判定でき なかった。GPゾーンの形成では一般に導電率の低下が 生じるが, Fig. 9およびFig. 10に示した焼入れ直後の 導電率から判断すると, 炉冷材の導電率は水冷材や空 冷材よりも高く,引張強さもFig.5~Fig.8に示すよう に50 MPa程度高いので、 炉冷中に η' など準安定相の 析出反応も伴っていると考えられるが、今回の実験で は確認できなかった。炉冷時に生じる生成物は、熱分 析からGP(I)やGP(I)とも熱的安定性が異なり、電 顕観察からは大きな構造変化も伴っていないので, η' に遷移する前駆段階の一種ではないかと考えられる。 この熱的に安定したクラスターかGPゾーンに関しては 従来の研究では報告がなく、冷却中のどの温度領域で 形成されるかまたその構造や特性については今後の研 究課題としたい。

Fig. 13は水冷材,空冷材および炉冷材を室温予備時 効20℃-10080 min後,200℃-50 min時効処理した試料 の電顕写真である。炉冷材では η 'と推定される析出物 が最も微細に分散していた。水冷材では粒状の析出物 以外にも棒状の η と推定される相も析出している。空 冷材は粗大な棒状粒子が多く微細な粒子は観察されな かった。これらの析出状態はFig.3の硬度やFig.8の引 張試験結果を裏付けている。

4.3 析出機構

炉冷材が特に160℃の室温予備時効が短時間の場合



Fig. 12 TEM images in the as-quenched condition of furnace cooling, a) bright field image and b), c) high resolution images in [001] zone axis of Al matrix.



Fig. 13 Effect of quenching rate on TEM structures aged at 20°C for 10080 min followed by 200°C for 50 min.

や200℃時効で、水冷材や空冷材に比べて析出が速く硬 度や強度が高くなるのは、冷却中にη'が析出するため の核生成サイトとなるクラスターかGPゾーンが形成さ れるものと考えられる。DSC測定からこの熱的に安定 なクラスターかGPゾーンは低温では分解せずに160℃ 前後の温度以上で分解して n'に遷移するものと考えら れる。これらの熱的に安定なクラスターかGPゾーンの 一部は冷却中に n' などにも遷移していると考えられ る。こうした析出状態のため焼入れ後の炉冷材の強度 は水冷材や空冷材よりも高くなっていると考えられ る。なお炉冷材の120℃時効後の強度が水冷材や空冷 材とほぼ同等との結果は、平野らがAl-2.5%Li合金でも 報告している。この合金では炉冷中にδ'の生成する過 程は不明であるが、平野らは準安定相δ'が冷却中に生 成し、これが熱的安定で容易に安定相δに遷移しないた めに炉冷ままでも最高強度が得られると考えた^{28), 29)}。

(1)水冷材や空冷材の析出機構

焼入れ後室温時効でGP(I)が形成され、室温 予備時効時間が長いほどその形成量は多くな る。120℃時効では、このGP(I)は時効温度に昇 温中か,昇温後時効中に分解してすぐにGP(Ⅱ) に変化し、このGP(II)が強度に寄与する η 'に 遷移する。160℃時効では、室温予備時効時間が 短時間の場合は室温で形成されるGP(I)の生 成量が少ないため、分解して生成するGP(Ⅱ) も少なくなり、結果的に遷移するη'相も減少し て強度が低下する。室温予備時効が長時間では GP(I)の生成も多くなり、昇温過程で分解して GP(Ⅱ)に遷移するため, η'の生成量が多く時 効硬化が大きい。200℃時効ではGP(I)だけで なく,熱分析や電気抵抗変化からも分かるよう にGP(I)から遷移してできたGP(II)も時効初 期に大半が復元で分解・再固溶して、η'の前駆 段階であるGP(II)が大きく減少してしまうこ とにより,強度に寄与するη'の生成が少なくな り,水冷材と空冷材の強度はほとんど上昇しな いと考えられる。なお,水冷材の強度が空冷材 に比べてやや高いのは水冷材のほうが復元で残 存するGP(II)量が多いためと考えられる。

(2) 炉冷材の析出機構

炉冷材は冷却中にn'の前駆段階のクラスターか GPゾーンが形成され, 160℃時効ではこれらが 熱的に安定なために160℃近辺まで分解せずに. 160℃時効中にη'に遷移して時効硬化が進行す ると考えられる。従来比較的高温で安定なGPゾ ーンとしてGP(II)が知られているが、緒言で も述べたように従来の多くの文献やFig. 11の熱 分析結果からはGP(Ⅱ)が安定して存在できる 温度は160~170℃以下と考えられる。Fig. 10 の導電率変化からも分かるように、炉冷材では 200℃時効中で導電率の低下がほとんど観察され ないことから、高温で安定なクラスターあるい はGPゾーンが炉冷中に生成されこれが時効中に η'に遷移したため、導電率の低下は生じなかっ たと考えられる。160℃で室温予備時効時間が長 時間の場合は、炉冷材も炉冷にも拘らず水冷材 や空冷材とほぼ同じような時効速度で室温保持 中にGP(I)を形成し、これが一旦分解するが、 すぐにGP(II)に変化し、このGP(II)がη'に 遷移してさらに強度にアップに寄与する。160℃ で室温予備時効時間が短時間の場合は、長時間 に比べて水冷材や空冷材では生成されるGP(I) ゾーンが少ないためGP(Ⅱ)も少なくなり,200 分で強度低下が生じる。その後残存したGP(Ⅱ) からn'が生成すると推定されるが、 炉冷材のよ うな大きな強度増加は見られない。200℃時効で

は室温予備時効時間に関わらず水冷材や空冷材 は、GP(I)だけでなくGP(II)も分解・再固溶 して、強度低下を招くが、炉冷材では冷却中に 形成されたη'と推定される析出相や比較的熱的 に安定なクラスターかGPゾーンがη'に遷移し て時効硬化に寄与したため、200℃時効中の強度 低下は見られず水冷材や空冷材より高い強度と なったと考えられる。上記の析出機構を各時効 条件との関連でまとめたのがFig. 14である。引 張強さは20℃で120, 10080 min, 120℃で1440



Fig. 14 Estimated phases existing in several aging conditions in which high strength was obtained. X is an unknown cluster or GP zone with thermal stability, or a metastable phase formed during furnace cooling. The values of tensile strength at 120°C in b) were estimated from the Vickers hardness in Fig. 3.

min, 160℃で500 minおよび200℃で50 minの 時効条件での値である。なお120℃は引張試験 のデータがないためにFig. 3のビッカース硬さ から推定した値である。各時効条件で生成する と予想される相を示した。ここで炉冷中に形成 された相は詳細が不明なため, 高温で安定なク ラスターあるいはGPゾーンさらにはそれから生 成したと考えられるη'などの析出相も含めて炉 冷中に生成した相をXとした。

5. 結 言

- (1) Al-6.0%Zn-0.75%Mg 合金を焼入れの冷却速度を 水冷, 空冷 (180℃/min) または炉冷 (0.33℃/min) と変え、その後20℃で短時間(120 min)と長時間 (10080 min) 保持後, 120℃, 160℃および200℃ で人工時効を行い、人工時効硬化に及ぼす冷却 速度の影響を調べた。長時間予備時効後の120℃ 時効では冷却速度に拘らず、ほぼ同じ硬度が得 られた。160℃において室温予備時効時間の影響 が顕著に現れ、長時間予備時効では冷却速度の 影響はほとんどないが、短時間予備時効では炉 冷材の最高強度の引張強さが水冷材や空冷材に 比べて高くなった。水冷材の引張強さは炉冷材 の73%, 空冷材は同じく63%であった。200℃時 効では、室温予備時効時間に係らず、 炉冷材の 初期時効が速くかつ最高強度も水冷材、空冷材 より高いことが明らかとなった。水冷材の引張 強さは炉冷材の65~70%,空冷材は同じく60 ~61%であった。
- (2) 水冷材や空冷材の析出機構は以下のように考え られる。焼入れ後室温時効でGP(I)が形成さ れ,室温予備時効時間が長いほどその形成量は 多くなる。この形成量は焼入れ速度に依存しな いことが分かった。このGP(I)は人工時効温 度に昇温中か,昇温直後に分解してすぐにGP (Ⅱ)が形成され、このGP(Ⅱ)が強度に寄与す るη'に遷移する。160℃時効で室温予備時効時 間が短時間の場合は室温で形成されるGP(I) の生成量が少ないため、GP(Ⅱ)の生成量も少な くなり, その結果 η'の減少により強度が低下す る。一方、長時間の室温予備時効ではGP(I) の生成も多くなり、昇温過程でGP(Ⅱ)に遷移す るため、時効でη'の生成量が多く時効硬化が大 きい。200℃時効では室温予備時効時間に拘らず 水冷材や空冷材は、GP(I)だけでなく、GP(II)

も時効初期に大半が復元で分解と再固溶してし まい, η'が形成されにくいために,水冷材,空 冷材の強度はほとんど上昇しないと考えられる。

- (3) 炉冷材では冷却中にη'と推定される析出相以外にη'の前駆段階としての高温で安定なクラスターないしはGPゾーンが形成され、これらが熱的に安定で160℃や200℃時効の昇温中に容易に分解せずに、η'に遷移して時効硬化したため、時効条件によっては水冷材や空冷材に比べて高い強度が得られたと考えられる。
- (4)120℃時効材については炉冷材においてもGP(I)
 が水冷材や空冷材と同程度に室温で形成され、
 GP(Ⅱ)を経てη'に遷移するため、水冷材や空
 冷材とほぼ同等な強度が得られた。高温で安定
 なクラスターないしはGPゾーンは120℃では分
 解せずにそのまま残存していると考えられる。
- (5)GPゾーンの形成に関して、一般に焼入れ時の凍結された過剰原子空孔が寄与して室温時効硬化速度を速めるといわれているが、本研究の炉冷材のように過剰原子空孔がほとんどないと考えられる場合でも室温時効が水冷材とほぼ同等に速いことが分かった。また炉冷中にも比較的高温で形成される形成されるクラスターないしはGPゾーンも存在すると考えられるので、Al-Zn-Mg合金系のGPゾーン形成には過剰原子空孔はほとんど寄与していないと推論されるが、詳細は今後の研究課題としたい。

謝 辞

本研究の研究遂行にあたり,高分解能の電子顕微鏡 撮影ならびに有益なコメントをいただいた横浜国立大 学准教授竹田真帆人博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) 馬場義雄:日本金属学会誌, **31** (1967), 910-915., 住友軽金属技報, **9** (1968), 24-31.
- 日本アルミニウム協会編,アルミニウムハンドブック改訂7 版,(2011),11.
- 3) 松田眞一, 吉田英雄: 住友軽金属技報, 37 (1996), 7-13.
- 4) アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 296-322.
- 5) 伊藤吾朗, 江藤武比古, 宮木美光, 菅野幹宏: 軽金属, 38 (1988), 818-839.
- G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: Acta Metallurgica, 14 (1966), 1009-1013.
- 7) 鈴木寿, 菅野幹宏, 浅見重則: 軽金属, 22 (1972), 269-274.
- K. Asano, M. Abe and A. Fujiwara: Mater. Sci. and Eng., 22 (1976), 61-70.
- 9) N. Ryum: Z. Metallkde, 66 (1975), 338-343.

- G. Groma, E. Kovács-Csetenyi, I. Kovács, J. Lendvei and T. Ungár: Z. Metallkde, 67 (1976), 404-409.
- T. Ungár, J. Lendvai, I. Kovács, G. Groma and E. Kovács-Csetényi: Z. Metallkde, 67 (1976), 683-687.
- M. Radomsky, O. Kabisch, H. Loffler, J. Lendvai, T. Ungár, I. Kovács and G. Honyek: J. Mater. Sci., 14 (1979), 2906-2912.
- H. Inoue, T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: Metall. Trans, **12A** (1981), 1429-1434.
- 14)村上陽太郎:合金の時効過程とその解釈,日本金属学会, (1968),74-92.
- 15) K. Asano and K. Hirano: Trans.JIM, 9 (1968), 149-156.
- 16) 浅野和彦:日本金属学会会報, 11 (1972), 589-600.
- 17) 村上陽太郎: 合金の析出, 幸田成康編 (1972), 403-436.
- 18) 馬場義雄:軽金属, 30 (1980), 520-533.
- 19) 土田信, 吉田英雄: 軽金属, 39 (1989), 587-606.
- 20) 小椋智, 里達雄: 軽金属, 62 (2012), 32-43.
- 21) K. Stiller, V. Hansen, M. Knustson-Wedel and J. Gjønnes: Aluminum Alloys, Their Physical and mechanical Properties, (Proceedings of ICAA-6), Toyohashi, (1998), 615-620.
- 22) X. J. Jiang, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo and J. Tafto: Met. Mater. Trans., **31A** (2000), 339-348.
- 23) L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knuston-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg: Acta mater., 49 (2001), 3443-3451.
- 24) V. Hansen, O. B. Karlsen, Y. Langsrud and J. Gjønnes: Mater. Sci. and Tech., 20 (2004), 185-193.
- 25) 箕田正, 吉田英雄: 軽金属, 61 (2011), 718-723.
- 26) 鈴木寿, 菅野幹宏, 浅見重則, 堀谷貴雄:軽金属, 22 (1972), 62-72.
- 27) A. K. Mukhopadhyay, Q. B. Yang and S. R. Singh: Acta Metal. Mater., 42 (1994), 3083-3091.
- 28) S. Hirano, H. Yoshida and T. Uno: ALUMINUM LITHIUM ALLOYS, Proceedings of the Fifth International Aluminum-Lithium Conference, edited by T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., MCEP, (1989), 335-344.
- 29) 平野清一,吉田英雄,字野照生:住友軽金属技報, 30 (1989), 59-65,軽金属学会 研究部会報告書 Al-Li合金, No.21 (1989), 18-21.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
 超々ジュラルミン研究所,博士(工学)
 (元(株) UACJ 技術開発研究所 顧問)



渡辺 威郎 (Takero Watanabe) (株) UACJ 押出加工名古屋



八太 秀周 (Hidenori Hatta)(株) UACJ 技術開発研究所,博士(工学)

論文

Al-Mg-Si系合金の集合組織形成に及ぼす中間焼きなまし および冷間圧延率の影響*

長谷川 啓史**, 中西 英貴***, 浅野 峰生****

Effects of Intermediate Annealing and Cold Rolling Reduction on Texture Evolution in an Al-Mg-Si Alloy*

Akifumi Hasegawa**, Hidetaka Nakanishi*** and Mineo Asano****

The effects of precipitation and cold-rolling reduction on recrystallization textures of an Al-Mg-Si alloy were investigated. The sample sheets were prepared by solution heat treatment followed by intermediate annealing (IA) at 623 K for 1 h (IA-1 h) or 110 h (IA-110 h). Other sheets were prepared without IA (non-IA). These samples were rolled at ambient temperature up to 97.5% reduction followed by a final annealing step at 623 K. The recrystallization textures were changed depending on the IA conditions. In the IA-1 h sample, the cube texture ({001}<100>) was increased with increasing reduction. In contrast, in the non-IA sample and IA-110 h sample, the cube textures were decreased at high rolling reduction. The shear bands were formed in the cold-rolled non-IA sample. Shear bands could be the nucleation sites of randomly oriented grains in the recrystallization process. Meanwhile, in the IA-110 h sample, the particle stimulated nucleations (PSN) of recrystallized grains by coarse precipitates were observed. Grains generated by PSN are expected to be randomly oriented. Therefore, the nucleation at shear bands and PSN cause a decrease in the cube texture. In addition, decreasing of the cube texture at high reduction is assumed to be caused by increasing of shear bands and deformation zones around the coarse precipitates.

Keywords: Al-Mg-Si, texture, recrystallization, solid solution, precipitation

1. 緒 言

自動車用材料において,車体の軽量化による消費エ ネルギーおよびCO₂排出量の低減を目的として,アル ミニウム合金の利用が拡大している。更なる利用拡大 のために,加工性をはじめとした各種特性の一層の向 上が求められる。アルミニウム合金のうち,熱処理型 合金である Al-Mg-Si系合金は,塗装焼き付け処理で 時効硬化によって強度が向上(ベークハード)するた め,T4調質でボディシート用材料として用いられる。 Al-Mg-Si系合金のT4調質材は再結晶組織を有するこ とから,特性の向上には再結晶組織の制御が必要であ り,再結晶組織の形成に及ぼす均質化処理,熱間圧延, 中間焼鈍,冷間圧延,溶体化処理(最終焼鈍)の各製 造条件の影響について明らかにすることが求められ る。自動車ボディシート用のAl-Mg-Si系合金板材の 課題として,ヘム曲げ等の曲げ加工時の割れを防止す るため,曲げ加工性の改善が挙げられ,多くの研究例 がある^{1)~3)}。曲げ加工性には集合組織が影響を及ぼす ことが報告されており,Cube方位({001}<100>)を集積 させることで,き裂の伝播経路となるせん断帯の形成 を抑制し,曲げ加工性が向上することが報告されてい る^{1).2)}。Cube方位の形成には,圧延条件や固溶析出状 態,焼鈍条件等が影響すると考えられる。竹田らは,

UACJ Technical Reports, Vol.4 (1) (2017) 45

本稿の主要部分は軽金属, 66 (2016), 602-608 に掲載。
 The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 66 (2016), 602-608.
 ** 東北大学附属図書館, (元(株) UACJ 技術開発研究所 第一研究部)

Tohoku University Library (Formerly, Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation) *** (株) UACJ 技術開発研究所 第一研究部

Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation **** (株) UACJ 技術開発研究所 第六研究部 Research Department VI, Research & Development Division, UACJ Corporation

冷間圧延率が高くなるとCube方位密度が減少すること を報告しており,第二相粒子による粒子促進核生成 (particle stimulated nucleation:以下PSNと表記)に 起因する非Cube方位の再結晶粒の形成が増加すること が原因と推定している⁴⁾。一方,松本らは圧延前の固溶 析出状態によって,冷間圧延率の増加に伴いCube方位 密度が増加する場合と減少する場合があることを報告 している⁵⁾。このように,Cube方位の形成には様々な パラメータが影響する。

著者らは、冷間圧延前の固溶析出状態が再結晶組織の形成に影響を及ぼすことを報告した⁶⁾。本研究では、 冷間圧延前の析出物の分布状態と冷間圧延率の影響に 着目し、Al-Mg-Si系合金の集合組織形成挙動を調査した。

2. 実験方法

供試材として,前報⁶⁾と同様の**Table 1**に示す化学成 分を有する6016合金の圧延板(板厚8.0 mm)を用い た。圧延板を塩浴炉を用いて823 K-60 sの溶体化処理 を行い,水冷した。水冷後,析出物の分布状態の異な る試料を作製するため,大気炉にて623 Kで1 hおよび 110 hの中間焼鈍(以下, IAと表記)を行い,空冷した。 以下,1 hのIAを行った試料をIA-1 h材,110 hのIA を行った試料をIA-110 h材と表記する。また,溶体化 処理後にIAを行わなかった試料を,IAなし材と表記 する。IAなし材,IA-1 h材およびIA-110 h材を冷間圧 延率がそれぞれ87.5%,93.8%および97.5%(板厚はそれ

 Table 1
 Chemical composition of the alloy used in this study.

 (mass%)

Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Al
1.0	0.18	0.08	0.49	0.20	Bal.

ぞれ1.0 mm, 0.5 mm および0.2 mm) となる冷間圧延を 施した。その後、塩浴炉にて623 K-600 sの最終焼鈍(以 下, FAと表記)を行った後水冷し, 再結晶組織を得た。 IA前後およびFA前後の各試料について、導電率の測 定,光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(以下,SEM と表記)による組織観察,元素分布の測定および結晶方 位解析を行った。導電率測定には渦電流方式の測定器 (日本フェルスター製シグマテスト)を用い、298 Kの 室温環境下にて実施した。元素分布は電子プローブマ イクロアナライザ(以下, EPMAと表記)によって測定 した。結晶方位解析は、X線回折(反射法)による [100] 面, {110} 面および {111} 面の不完全極点図の測定結果を 用いて、結晶方位分布関数(以下, ODFと表記)によっ て実施した。また、各結晶粒の結晶方位をSEM付属の 電子線後方散乱回折測定装置(以下,EBSDと表記)に よって解析した。

なお, IAなし材およびIA-1 h材の冷間圧延率87.5% (板厚1.0 mm)の試料は, 前報⁶⁾にて調査した試料と同 一である。

3. 実験結果および考察

3.1 圧延前の固溶析出状態

Fig. 1に,冷間圧延前の各試料のSEM像および導電 率を示す。IAなし材では,直径数µm以上の粒子およ び直径1.0µm以下の粒子(いずれもSEM像では白いコ ントラストで表示)が確認された。これらは,いずれも 溶体化処理前から存在した晶出物等のAl-Fe-Mn-Si系, Al-Fe-Mn系等⁷⁾の化合物であると推定される。一方, IA-1 h材およびIA-110 h材では,IAなし材で見られた 粒子に加えて,黒いコントラストで表示される粒子が確 認された。IAなし材には見られなかったため,これら はIAによって形成された析出物と考えられる。SEM



Fig. 1 SEM images after IA and the solution heat treatment (before cold rolling).(a) non-IA sample (after the solution heat treatment), (b) IA-1 h sample and (c) IA-110 h sample.

付属のEDS (energy dispersive X-ray spectroscopy: エネルギー分散型X線分析装置)分析の結果, Mgおよ びSiが検出されたため, 前報のDSC分析結果より⁶⁾, これらの析出物は安定相の β 相 (Mg₂Si)と推定され る。結晶粒内に存在する析出物はIA-1 h材および IA-110 h材のいずれも直径数百nm以下だった。一 方,結晶粒界上の析出物は, IA-1 h材では最大で直径 1.0 μ m弱程度だったのに対して, IA-110 h材では直径 数 μ mの粒子が確認され, IA-1 h材に比べて析出物が 粗大な傾向が認められた。また, 導電率を比較すると, IAなし材が最も低く, IA-1 h材はIA-110 h材に比べて わずかに低かった。このため, IAなし材はIAを行っ た試料に比べて固溶元素量が多く, IA-1 h材とIA-110 h材の固溶元素量の差は小さいと考えられる。

Fig. 2は, EPMAによって分析した, 冷間圧延前の 各試料におけるSiの分布状態である。IAなし材では、 直径数µm~数十µmの晶出物と推定される箇所でSi 濃度が高い他は、Siの分布に明瞭な偏析は見られなか った。これに対して、IA-1 h材においては晶出物より も小さいサイズでSi量の多い領域が点在した。これら の領域は、IAで形成された析出物に対応すると考えら れる。また, Fig. 2の図中に矢印で示す箇所において明 瞭に見られるように、帯状にSiの希薄化した領域が確 認された。このSi希薄領域内には、一部Si濃度の高い 箇所が存在する。その他の領域(晶出物を除く)に見ら れるSi量の多い箇所に比べてサイズが大きいことから, これらは結晶粒界上の析出物と考えられる。このため, Si希薄領域は結晶粒界に対応していると推定される。 結晶粒界上でβ相が優先的に析出することで,結晶粒 内に比べて粗大な析出物が形成され、結晶粒界の周囲 で固溶元素量が減少したと考えられる。IA-110 h材で は、Si希薄領域がIA-1 h材に比べて広くなっていた。 IA-110 h材では、長時間のIAによって結晶粒界上のβ

相が粗大化するとともに,固溶元素の希薄化が広範囲 に及んだためと推察される。

3.2 冷間圧延後の加工組織

Fig. 3に、冷間圧延後(FA前)の光学顕微鏡組織を 示す(冷間圧延率87.5%のIAなし材およびIA-1 h材に ついては、前報⁶⁾で示した図と同様である)。IAなし材 は結晶粒界が波打った形状となっており、局所的にせ ん断帯に類似した形態を呈していた(図中矢印)。固溶 元素量が多い場合、冷間圧延の過程で変形の不均一化 が生じやすくなる⁸⁾。このため、IAなし材では冷間圧 延によって導入された歪が局在化し、局所的なせん断帯 が形成されたと考えられる。IA-1 h材およびIA-110 h 材は結晶粒界がIAなし材に比べて直線的であり、いず れの圧延率においてもせん断帯は確認されなかった。 また、いずれのIA条件でも、冷間圧延率による加工組 織の明瞭な違いは見られなかった。

Fig. 4に, ODF解析から得られた冷間圧延後のS方 位 [123] <634>の方位密度を示す。いずれの試料も,冷 間圧延率の増加に伴いS方位密度が増加している。S方 位は圧延集合組織の成分であることから,冷間圧延に よって圧延集合組織が発達したためと考えられる。ま た,いずれの冷間圧延率でもS方位密度はIA-1 h材が 最も高く,IA-110 h材,IAなし材の順に低い。IA-110 h 材に存在する粗大な析出物や,IAなし材で確認された 冷間圧延によるせん断帯の形成は,圧延集合組織の発 達に影響することが報告されている^{9),10)}。このため, IA条件によるミクロ組織の違いが圧延集合組織の発達 に影響を及ぼしたことによって,S方位密度が異なっ たと考えられる。

3.3 最終焼鈍後の再結晶組織

Fig. 5に, FA後の光学顕微鏡組織を示す(冷間圧延







Fig. 3 Optical micrographs after the cold-rolling.



Fig. 4 Orientation density of S texture after the cold-rolling.

率87.5%のIAなし材およびIA-1 h材については,前報⁶⁾ で示した図と同様である)。IAなし材は微細な等軸粒, IA-1 h材は圧延方向に長い扁平粒, IA-110 h材は微細 な等軸粒だった。再結晶粒の形状に,冷間圧延率に対 応する明瞭な違いは確認されなかった。

Fig. 6に, FA後の各試料のODF解析結果($\phi_2=0^\circ$) を示す。いずれの試料もCube方位が主方位であるが, Cube方位の方位密度はIA条件および冷間圧延率によ って異なっている。

FA後の各試料について、Cube方位密度と冷間圧延 率との関係をFig.7に示す。いずれの冷間圧延率にお いても、Cube方位密度はIA-1 h材が最も高く、IAな し材が最も低い。また、IA-1 h材は冷間圧延率87.5%



Fig. 5 Optical micrographs after the final annealing at 623 K for 600 s.



Fig. 6 ODFs after the final annealing at 623 K for 600 s (Contour levels : 3, 6, 9...21).

から93.8%において大幅にCube方位密度が増加し,冷 間圧延率97.5%でも高いCube方位密度が維持されてい る。これに対してIA-110 h材では,Cube方位密度冷間 圧延率87.5%から93.8%においてはわずかに増加するに とどまり,97.5%では大きく減少した。また,IAなし 材では冷間圧延率の増加に伴いCube方位密度が減少し ていることが確認できる。

3.4 再結晶粒の形成における析出物の分布状態の影響

Cube方位粒は,他の方位に比べて圧延における歪の 蓄積量が小さく,格子回転を起こしにくいため¹¹⁾,圧 延率の増加によって非Cube方位粒との蓄積歪量の差が 大きくなり,Cube方位を持つ再結晶粒の優先成長が促 進されると推察される⁵⁾。また,Cube方位と40[°] <111>回転関係にあるS方位の存在はCube方位の発達 に重要であり⁴⁾,S方位密度の増大は再結晶組織におけ るCube方位の発達を促進すると考えられる。Fig.4に 示したように,いずれのIA条件でも,冷間圧延率の増



Fig. 7 Orientation density of Cube texture after the final annealing.

加に伴いFA前のS方位密度は増加した。このため、冷 間圧延後の加工組織は、いずれのIA条件でも冷間圧延 率が高くなるとともにCube方位の発達に好適な状態と なると考えられる。しかしながら、本実験ではIA条件 によって冷間圧延率に対するCube方位密度変化の挙動 が異なることが確認された。

IAなし材については、冷間圧延によって形成された せん断帯がランダムな方位の再結晶粒の核生成サイト となった¹²⁾ことが、FA後のCube方位密度が減少した 原因と考えられる⁶⁾。一方、IA-1 h材およびIA-110 h 材では、どちらもせん断帯は形成されなかったが、 Cube方位密度や再結晶粒径が異なっていた。IA条件 による再結晶挙動の違いについて考察するため、冷間 圧延率87.5%の試料を用いて, 623 Kで5 sのFAを行った後に水冷し, EBSD解析により再結晶状態を調査 した。

各試料のCube方位をマッピングした結果をFig.8に 示す。いずれの試料でも、Cube方位を持つ領域が圧延 方向に長く連なったCubeバンドが確認された。FAの 過程でCubeバンドから圧延方向に連なってCube方位 粒が形成されることで¹³⁾、いずれのIA条件でもCube 方位が主方位となったと考えられる。

また, IA-110 h材のEBSD分析の結果, **Fig. 9**に示 すように, IQ値 (image quality : EBSD解析の像質を 表す指数)の低い領域 (Fig. 9の黒点が密集した箇所, 図中矢印) に隣接して形成された再結晶粒が確認され



Fig. 8 Image quality and Cube orientation maps after the final annealing at 623 K for 5 s (87.5% reduction), (a) non-IA sample, (b) IA-1 h sample and (c) IA-110 h sample.



Fig. 9 Recrystallized grains adjacent to thr second phase particles in IA-110 h sample after the final annealing at 623 K for 5 s (87.5% reduction).

た。EBSD分析範囲と同一視野のSEM観察によって, これらの低IQ値領域は第二相粒子に対応することを確 認した。このため、これらの再結晶粒は第二相粒子に よる PSN で形成されたと考えられる。Fig. 9の Sight 1 で確認された粒子は、EDS分析によってFe, Mn, Si などが検出されたことから、晶出物と推定される。一 方, Fig. 9 Sight 2の粒子についてはMgおよびSiが検 出されたため、IAで形成された析出物(β相)と考えら れる。前報⁶⁾にて、本報のIA-1 h材およびIAなし材に 相当する試料で晶出物の周辺でPSNによる再結晶粒の 形成が確認されたことを報告したが、IA-110 h材にお いて、晶出物に加えて析出物がPSNに寄与することが 確認された。PSNについては、ある程度サイズが大き い第二相粒子のみが再結晶粒の核生成サイトとして寄 与するとされる¹⁴⁾。IA-110 h材のEBSD分析では,直 径が約2.0 µm以上の第二相粒子においてのみ、PSNに 起因すると推定される再結晶粒の形成が確認された。

Fig. 10に、IA後(冷間圧延前)のSEM像の画像解析 により算出した、IA-1 h材およびIA-110 h材の析出物 の粒度分布を示す。画像解析では、SEM像における各 粒子のコントラストの違いを利用し、析出物を抽出し て粒度分布を算出した。すなわち、暗いコントラスト で表示される粒子は原子番号が比較的小さい元素から なると考えられる。このため、暗いコントラストの粒 子を析出物(Mg2Si)と見なし、明るいコントラストの 粒子を原子番号が大きい元素からなる晶出物(Al-Fe-Mn-Si系など)と推定した。IA-1 h材では、円相当径が 1.0 µmを超える析出物は認められなかった。一方、 IA-110 h材では円相当径1.0 µm以上の析出物が多数存 在し、円相当径2.0 µmを超える析出物も確認された。 したがって、IA-1 h材ではIAで形成された析出物はほ



Fig. 10 Size distributions of β -phase precipitates before the cold rolling in IA-1 h sample and IA-110 h sample.

とんどPSNに寄与しないのに対して, IA-110 h材では 多数の析出物が粗大化し, PSNによる再結晶粒の核生 成サイトとなると推察される。

3.5 再結晶組織形成に及ぼす固溶析出状態の影響 メカニズム

以上の結果から、再結晶挙動に及ぼすIA条件、すな わち固溶状態および析出物の分布状態の違いによる影 響を考察する。

- (1) IAなし材は、固溶元素量が多い状態で冷間圧延 を施されることでせん断帯が形成される。せん 断帯がFAの過程において再結晶粒の核生成サ イトとなったため、核生成数が多くなり、等軸で 微細な再結晶粒になったと考えられる⁶⁾。また、 CubeバンドからCube方位粒が形成されること でCube方位が主方位となるが、せん断帯から形 成される再結晶粒はランダムな方位を持つ¹²⁾こ とから、Cube方位密度が減少する。また、冷間 圧延率が高くなるとともにせん断帯の形成が増 加すると推察されるため、冷間圧延率の増加に 伴い、Cube方位密度が減少すると考えられる。
- (2) IA-1 h材は、IAによってβ相が析出するとともに、結晶粒界上に固溶元素量の少ない領域が形成される。FAの過程では、冷間圧延で圧延方向に伸長した固溶元素量の少ない領域に沿って再結晶粒が優先的に成長するため¹⁵⁾扁平な再結晶粒が優先的に成長するため¹⁵⁾扁平な再結晶粒が優先的に成長するため¹⁵⁾扁平な再結晶粒となる。一方、IAで形成されたβ相はサイズが小さく、IAによって母相の固溶元素量が減少しているため冷間圧延でせん断帯が形成されない。このため、せん断帯に起因するランダムな方位の再結晶粒の形成が少なく、Cube方位密度が最も高くなったと考えられる。冷間圧延率が増加すると、S方位密度が増加し、Cube方位粒の蓄積歪量の差が大きくなることで、Cube方位粒の優先成長が顕著になり、Cube方位を防増加すると考えられる。
- (3) IA-110 h材では、長時間のIAによって結晶粒界 上ではβ相が直径2.0 μmを超えるサイズまで粗 大化する。固溶元素量の少ない領域はIA-1 h材 よりも広い幅で形成されるが、結晶粒界上の粗 大化したβ相の周辺には、冷間圧延によって変形 領域(deformation zone)が形成する。このため、 FAの過程でβ相の周辺はPSNによる再結晶粒 の核生成サイトとなる。これによって核生成数 が多くなるため、IA-1 h材に比べて微細な再結晶 粒となる。また、PSNで形成される再結晶粒は

Cube方位とは異なる方位を持つことから^{4),6)}, IA-1 h材に比べてCube方位密度が低くなる。ま た、冷間圧延率が増加すると、粗大なβ相まわ りの変形領域も増加すると推察されることから、 FA前の冷間圧延率の増加に伴い、FA過程にお けるPSNによる非Cube方位粒の形成が増加す ると考えられる⁴⁾。このため、冷間圧延率の増 加に対してCube方位密度はわずかに増加するに とどまり、さらに圧延率が増加した際には減少 したと考えられる。

4. 結 言

Al-Mg-Si系合金の再結晶集合組織について、冷間圧 延前の固溶析出状態および冷間圧延率の影響を調査し た。その結果、以下の点が明らかとなった。

- (1)冷間圧延前の固溶元素量が多い場合、冷間圧延 によりせん断帯が形成される。せん断帯は最終 焼鈍の過程で再結晶粒の核生成サイトとなる。
- (2) 長時間の中間焼鈍(析出処理)によって粗大化した析出物の周辺は、PSNによる再結晶粒の核生成サイトとなる。
- (3) せん断帯およびPSNに起因する再結晶粒はラン ダムな方位を持つと推定されるため、再結晶集 合組織におけるCube方位密度を低下させる。
- (4)冷間圧延率が高くなると、Cube方位密度の発達 に好適な加工組織となると考えられる。同時に、 せん断帯の形成量および粗大な析出物まわりの 変形領域が増加し、FA過程におけるランダムな 方位の再結晶粒の核生成量が増加すると推定さ れるため、冷間圧延率の増加に対する再結晶集 合組織におけるCube方位密度の変化は、冷間圧 延前の固溶析出状態によって異なる。

参考文献

- 1) 竹田博貴, 日比野旭, 高田健: 軽金属, 60 (2010), 231-236.
- 伊川慎吾, 浅野峰生, 黒田充紀, 吉田健吾:軽金属, 61 (2011), 53-59.
- 日比野旭,村松俊樹,佐賀誠,高田健:軽金属,53 (2003), 534-541.
- 4) 竹田博貴, 日比野旭, 高田健: 軽金属, 62 (2012), 60-66.
- 5) 松本克史, 杉崎康昭: 軽金属, 55 (2005), 113-119.
- 長谷川啓史,中西英貴,浅野峰生:軽金属, 66 (2016), 298-305.
- 7) 軽金属学会:アルミニウムの組織と性質,(1991), 279-280.
- 8) 吉田英雄: 軽金属, 41 (1991), 331-337.
- A. Duckham, R. D. Knutsen and O. Engler: Acta Mater., 49 (2001), 2739-2749.
- K. Lucke and O. engler: Mater. Schi. Technol., 6 (1990), 1113-1130.

- 池田賢一,宮田幸昌,吉原隆浩,高田尚紀,中島英治:軽 金属,64 (2014), 353-360.
- 12) A. A. Ridha and W. B. Hutchinson: Acta Metall., 30 (1982), 1929-1939.
- 13) O. Daaland and E. Nes: Acta Metall., 44 (1996), 1389-1411.
- 14) F. J. Humphreys: Acta Metall., 25 (1977), 1323-1344.
- 15) 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), 132.



長谷川 啓史 (Akifumi Hasegawa)
 東北大学附属図書館
 (元(株) UACJ 技術開発研究所 第一研究部)



中西 英貴 (Hidetaka Nakanishi) (株) UACJ 技術開発研究所 第一研究部



浅野 峰生 (Mineo Asano)(株) UACJ 技術開発研究所 第六研究部

論文

Mechanism of Oxide Film Destruction in Flux-Free Brazing of Aluminum under an Inert Atmosphere*

Tomoki Yamayoshi**, Yasunaga Itoh*** and Atsushi Fukumoto****

The addition of magnesium or lithium to aluminum brazing sheets was investigated with the aim of the clarifying the mechanism of oxide film destruction during flux-free brazing. The surface of the filler alloy after brazing was observed by scanning and transmission electron microscopy. The presence of complex oxide particles of magnesium or lithium with aluminum were confirmed on the surface of the filler alloy after brazing. The results indicate that the oxide film was broken into oxide particles by magnesium or lithium during brazing, and a new surface of molten filler alloy was exposed between the oxide particles, allowing flux-free brazing.

Keywords: fluxless brazing, flux-free, oxide film, morphology of the surface after brazing

1. Introduction

Aluminum automotive heat exchangers are generally manufactured by brazing. In order to braze aluminum, it is necessary to destroy a strong and stable oxide film present on the material surface. For this reason, methods using a flux or heating in vacuum without using flux have been developed. Currently Controlled Atmosphere Brazing (CAB), destroying the oxide film by using a non-corrosive flux, is a mainstream method. However, it requires flux-free brazing in an inert atmosphere since flux residue in the heat exchanger can become a cleanliness problem.

Materials with added magnesium are known to be brazable without flux in an inert atmosphere. Also, it is reported that flux-free brazeability is improved by adding a wetting element such as bismuth ^{1), 2)}. A brazing sheet with lithium has also been developed ³⁾. Magnesium and lithium added in the flux-free material have lower oxide formation free energy than aluminum. Therefore, it is assumed that these elements destroy the oxide film (Al₂O₃) by a reduction reaction. However, research on the nature of the oxide film after brazing does not seem to have been investigated.

In this study, the oxide film after brazing of the material containing added magnesium or lithium was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) to clarify the mechanism of oxide film destruction.

2. Experimental procedure

2.1 Materials

Table 1 shows the chemical composition of the brazing sheet provided in this study. As the base composition, the filler alloy contained 10mass% of silicon, and the core alloy contained 1.2mass% of manganese. For No.1 material 0.6mass% of magnesium was added to the filler alloy and for No.2 material 0.6mass% of magnesium was added to the

Table 1	Chemical	composition	of the	brazing	sheets.
					(mass%)

No.		Fil	ler al	loy		Co	re all	loy	Domonico		
	Si	Fe	Mg	Li	Bi	Cu	Mn	Mg	Kelliarks		
1	10	0.17	<u>0.61</u>	-	0.02	0.16	1.2	-			
2	10	0.17	-	-	0.02	0.16	1.2	<u>0.62</u>			
3	10	0.17	-	0.02	0.02	0.16	1.2	-			
4	10	0.17	-	-	-	0.16	1.2	-	Flux application 3 g/m^2		

^{*} The definitive version of this article is published in the VTMS13: Vehicle Thermal Management Systems, Institution of Mechanical Engineers, 2017

^{**} Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation

^{***} Research Department VII, Research & Development Division, UACJ Corporation

^{****} Research Department IV, Research and Development Division, UACJ Corporation

core alloy. The No.3 material contained 0.02mass% of lithium in the filler alloy. In order to improve brazeability, for No.1 to No.3 materials 0.02mass% of bismuths was added in the filler alloys. The No.4 material was a comparative material having no added magnesium and lithium, and had a flux of 3 g/m² applied before brazing.

For producing these brazing sheets, the filler alloy was cladded on one side of the core alloy by hot rolling, being rolled down to a thickness of 0.4 mm. The temper is O (annealed), and the cladding ratio of the filler alloy was 10%. The brazing sheets were then degreased with acetone. Finally, the oxide film formed during manufacturing the material was removed by dipping in 2% nitric acid-1% hydrofluoric acid at room temperature for 90 seconds.

2.2 Brazing conditions

Fig. 1 shows the clearance filling specimen used for evaluating the brazeability. For the clearance filling specimen, a vertical plate of 3003 alloy was positioned on a flat brazing sheet, while one end of the plate was raised on a stainless steel rod to provide clearance between the plate and the sheet. **Fig. 2** shows the heating profile. Brazing was performed in a nitrogen gas atmosphere having an oxygen content of 5 ppm



Fig. 1 Schematic of clearance filling specimen.



or less and a dew point of -70°C or less, and the specimen temperature was held at 597 to 600°C for 5 minutes. After brazing, the specimen was rapidly cooled to 300°C in a nitrogen gas atmosphere having an oxygen content of 5 ppm or less to prevent oxidation during cooling.

2.3 SEM observation and TEM Analysis

To provide specimens of the filled clearance after brazing, the brazing sheets were cut out and the surfaces of the filler alloy were observed by SEM. In addition, the oxide film on the filler alloy after brazing was analyzed by TEM-energy dispersive X-ray spectrometry (EDX). Since lithium is a light element, it can not be detected with EDX. Therefore, lithium was analyzed by TEM-electron energy loss spectroscopy (EELS). A sample for TEM analysis was prepared by dipping the brazing sheet in a saturated iodine methanol solution, leaving only the oxide film.

3. Results and discussion

3.1 Brazing test results

Fig. 3 shows the results of the clearance filling test. No.1 to 3 materials formed a fillet even without flux. The filling length of the brazing sheet containing magnesium in the core alloy (No.2), at 31 mm, was longer than that in the filler alloy (No.1), at 21 mm. However, it was not as large as the filling length using the CAB method (No.4, 38 mm). On the other hand, the material containing lithium in filler alloy (No.3) had a filling length of 36 mm which is comparable to



Fig. 3 Results of the clearance filling test.

that of the CAB method. Furthermore, as shown in **Fig. 4**, the No.3 material formed a uniform fillet, which was equivalent to the CAB method. Crosssections at a position 5 mm from the contact point are shown in **Fig. 5**. All the specimens had a fillet shape essentially identical to that of the CAB method. These results indicate that lithium is an effective element for improving the flux-free brazeability.

3.2 SEM observations

Fig. 6 shows the secondary electron images of the filler alloy surface after brazing for materials No.1 to No.3 and the surface of a representative sample before brazing for material No.1. Fine particles with white or grey contrast were observed on all brazed filler alloy surfaces, and the size of the particles was about 50 to 200 nm. It appears that the oxide film was broken into fine particles during brazing. In addition, a black region with smooth low contrast was



Fig. 4 Appearances of the clearance filling specimens. (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3 and (d) No.4 (with flux). observed between the fine particles. The area ratio of this black region was obtained by image analysis for the low magnification image shown in Fig. 7. Brazing sheet containing magnesium in the filler alloy (No.1) had a black area ratio of only 13%. However, brazing sheet containing magnesium in the core alloy (No.2) had a ratio of 48%. The highest black area ratio was brazing sheet containing lithium in the filler alloy (No.3), which was 67%. The material with good brazeabilty had a high black area ratio. From this result, it was presumed that the black region is the part where the new surface of molten filler alloy is exposed. Based on these SEM observation results, we surmise that the oxide film was broken into fine particles, and then the new surface of the molten filler alloy was exposed between the particles.



Fig. 6 Secondary electron images of the filler alloy surface (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3 after brazing and (d) the surface of a representative sample of material No.1 before brazing (high magnification).



Fig. 5 Cross-sections of the clearance filling specimens at 5 mm from the contact point,(a) No.1, (b) No.2, (c) No.3 and (d) No.4 (with flux).



Fig. 7 Secondary electron images of the filler alloy surface after brazing (low magnification) and black area ratio, (a) No.1, (b) No.2 and (c) No.3.

3.3 TEM analysis

TEM analysis was carried out to identify particles observed in the SEM for No.2 and No.3 materials with good brazeability.

Fig. 8 shows the TEM-EDX analyses of particles on the surface of No.2 material after brazing. The particles were observed with black contrast in the TEM image. Aluminium, magnesium, oxygen were detected from all particles. From the diffraction pattern shown in **Fig. 9**, these particles were identified as MgAl₂O₄. Note that MgO was not found in this analysis.

Fig. 10 shows the TEM-EELS analysis of particles on the surface of No.3 material after brazing. The particle was observed with white contrast in the STEM image. A strong lithium signal was detected from the particle. Aluminum was detected from around the particle and was also detected in it. In the aluminum region of the spectrum, two peaks were clearly observed. These peaks do not appear if aluminum is a metal, but are characteristic of an oxide. We concluded that lithium-aluminum based oxide particles are formed on the filler alloy surface of No.3 material after brazing.

We thermodynamically verified the validity of observations of a complex oxide with aluminum after brazing. The reaction formula of magnesium or lithium and Al₂O₃ are shown in **Table 2**. Although all



Fig. 8 TEM-EDX analyses of the particles on the surface of No.2 material after brazing.



200 nm

Fig. 9 TEM image and the diffraction pattern of the particles on the surface of No.2 material after brazing.



Fig. 10 TEM-EELS analysis of oxide film on the filler alloy after brazing No.3 material.

Table 2Free energies of formation for reactions of Mg
or Li with Al_2O_3 .

No.	Reactions	ΔG (kJ) at 600°C	Remarks
1	$Mg + 1/3Al_2O_3 \rightarrow MgO + 2/3Al$	-45.1	
2	$Mg + 4/3Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4 + 2/3Al$	-73.9	complex oxide
3	$2\text{Li} + 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2/3\text{Al}$	-17.7	
4	$Li + 2/3Al_2O_3 \rightarrow LiAlO_2 + 1/3Al$	-69.9 (at 500°C)	complex oxide

the free energies of formation are negative, the free energy of formation of either complex oxide with aluminum is more negative than formation of a single oxide such as MgO or Li₂O. Therefore a reaction to form a complex oxide occurs thermodynamically. This corresponds with the result that the particles observed in this study were a complex oxide with aluminum.

3.4 Mechanism of oxide film destruction

From the results of this study, the mechanism of oxide film destruction in flux-free brazing is thought to proceed as follows. Although the oxide film exists over the entire surface of the filler alloy before brazing, it reacts with magnesium or lithium during brazing and is broken into complex oxide particles by that reaction. Then, the molten filler alloy is exposed between the oxide particles. As a consequence, brazing is possible.



Fig. 11 Postulated mechanism of the oxide film destruction in flux-free brazing.

4. Conclusion

Flux-free brazing of aluminum is possible by the use of magnesium or lithium. It is effective to add magnesium to the core alloy than to the filler alloy. Lithium is a preferred element for improving the fluxfree brazeability over magnesium. A brazing sheet containing 0.02% lithium in the filler alloy had a brazeability approaching that in the CAB method.

The mechanism of oxide film destruction is thought to be as follows. The additive element (magnesium, lithium) that diffused to the surface during brazing reacts with the oxide film (Al₂O₃) to form complex oxide particles with aluminum. As a result, the oxide film is broken into fine particles of 200 nm or less in size, and a new surface of filler alloy is exposed between the particles. Finally, a fillet is formed.

REFERENCES

- W. Schultze and H. Schoer: Welding Journal, 52 (1973), October, 644.
- A. Wittebrood, A. Burger and S. Kirakham: VTMS, 10 (2011), 35.
- 3) EP2835211: UACJ Corporation (2014).



Tomoki Yamayoshi Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation



Yasunaga Itoh Research Department VII, Research & Development Division, UACJ Corporation



Atsushi Fukumoto Research Department IV, Research and Development Division, UACJ Corporation

技術展望・技術解説

圧延の制御技術*

岡村 義英**

Control Technologies for Rolling*

Yoshihide Okamura**

1. はじめに

圧延における制御技術については、板圧延を中心と して寸法や形状精度の要求レベルの高度化に応じて、 圧延設備や成形加工技術などの発展とともに導入,開 発がなされてきた。我が国においては、1960年代後半 の鉄鋼での厚板圧延機での制御技術導入に始まり、そ の後の制御理論の進展や計算機能力の飛躍的な向上と 相まって、圧延材造り込みに必要となる制御技術が大 きく発展してきた¹⁾。このように圧延における制御技 術は、高強度、高機能化が要求される材料制御におい て不可欠な技術となっている。一方で近年では, Industrie 4.0などの第四次産業革命といわれる技術革 新が進展する中で, IoT (Internet of Things) による「も のづくり」のあり方が大きく変化しつつある。材料造り 込みに直接関わるプロセス制御技術についても、今後 IoTなどをどのように活かしていくかが重要となって くる。本稿では板圧延における制御技術について、主 要な製造工程である熱間圧延、冷間圧延を中心として、 材料造り込みに重要となる寸法・形状制御や、その周 辺のプロセス制御技術の事例を紹介するとともに、今 後の展望について述べる。

2. 板圧延における各種制御技術

2.1 熱間圧延

熱間圧延ラインでの標準的なプロセス制御機能を Fig. 1に示す²⁾。制御機能としては、おもに圧延モデル にもとづくプロセス計算機での設定制御機能、それよ り下位に位置する制御コントローラでの全長制御とな る、ダイナミック制御機能などで構成される。熱延で の材質制御においては、特に圧延初期における設定制 御、品質や機械的性質を決定づける寸法制御や温度(冷 却)制御などが重要となる。また製造条件の厳格化に伴 い、安定した圧延状態を維持するための操業安定化制 御も大変重要となっている。

設定制御については、我が国においては古くから計 算機を用いた制御が行われており、圧延理論にもとづ く物理的モデリングの高精度化が行われてきた。一方 で近年の計算機技術の飛躍的な発展により、大量の操 業データにもとづいて、必要となるタイミングで局所 回帰モデルを構築する手法も提案されている³⁾。この



Fig. 1 Process control function for a hot strip mill²).

^{*} 塑性と加工, 58 (2017), 352-356.より転載。

This review is reprinted from Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity, **58** (2017), 352-356. ** (株) UACJ 技術開発研究所 第三研究部,博士(工学)

Research Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

ような手法においては、局所回帰にどのようなデータ を用いるかによってモデル精度が左右される。そこで、 設定制御における物理モデルの誤差を局所回帰モデル で推定するに際し、アンサンブル学習の考え方を用い ることで、設定制御用モデルの高精度化を図る手法が 開発された⁴⁾。本手法の概要をFig. 2に示す。本手法 では、操業データベースの中から今回の操業条件に類 似する複数のデータセットを抽出して、複数の局所回 帰モデルを導出する。そして、それぞれのモデルの推 定値を加重平均することで、モデル誤差推定値を得る ことに特徴がある。

本手法は、Fig. 3に示す厚鋼板加速冷却での冷却停 止温度制御に適用された。ここでは温度予測モデルに よる計算温度と目標冷却停止温度が一致するよう、冷 却装置内の鋼板搬送速度や冷却水量を操作する設定制 御が実施される。本手法を用いて冷却停止温度制御を 実施した結果、Fig. 4に示すように、冷却停止温度予 測精度が従来法の12.1℃から10.9℃へと約10%向上し た。また従来法の課題となっていた、データ数が少な い製造条件での精度は、19.5℃から16.8℃へと約14%向 上することも確認されている。

熱延工程においては、その後の製品形状を左右する



Fig. 2 Outline of the proposed adaptation method⁴).



Fig. 3 Layout of the plate mill⁴.



Fig. 4 Comparison of prediction accuracy of finish cooling temperature ⁴.

寸法造り込み技術として、特に板プロフィル制御が重 要となる。近年の地球環境への負荷軽減を背景として、 例えば自動車における燃費改善や衝突時の安全性向上 の観点から、軽量化と高強度化の両立が要求されてお り、高張力鋼(いわゆるハイテン)などの高強度材の適 用が拡大している。このような高強度材においては、 通常材に比べて変形抵抗が大きくなり、圧延荷重が増 大して圧延ロールなどの変形量も大きくなることから、 板プロフィルを高精度に制御することが困難となる。 このようなハイテンと通常(軟鋼)材の高効率な混合圧 延を実現するため、オンライン使用可能な高精度板プ ロフィル予測モデルが開発された⁵⁾。本手法は**Fig. 5** に示すように、板プロフィル変化がない場合の荷重、



Fig. 5 New rolling load and tension distribution prediction model⁵.

張力分布を基準として,板プロフィル変化による変動 分を加味するという計算手法である。なおδWは幅端 部の圧延荷重減少領域を表す。

本モデルを用いて,高荷重となるハイテンと低荷重 の軟鋼との混合圧延実現に必要となるクラウン制御能 力が検討された。その結果,荷重変動が大きくなる熱 延仕上前段スタンドにおいて,大きな制御能力が必要 となることが明らかとなった。これらの技術,知見を 活用した,ハイテンと軟鋼の混合圧延の実機での事例 をFig.6 に示す⁵⁾。Fig.6より板幅・板厚・鋼種が混合 し,一本毎に圧延条件が大きく変化しているハイテン と軟鋼の混合圧延下においても,板端25 mm 位置の熱 延仕上出側板クラウン目標値と実績値の偏差は,おお よそ±20 µm の精度で制御できており,軟鋼単独の圧 延時と同等の板クラウン制御精度が得られることが確 認された⁵⁾.

一方で前述のハイテンのように高圧延荷重となる場 合や、歩留向上の観点から、より平坦な(クラウンの小さ い)板を圧延するような条件では、板の蛇行が生じやす くなる^{5).6)}。**Fig.7**に蛇行現象のブロック線図を示す⁷⁾。 ここで1/sは積分器である。図で示されるように、蛇 行現象の特徴として、2階の積分器が存在するため立ち 上りは遅いが、蛇行量yから角速度ωへの正帰還ルー プが存在するため、一旦蛇行し始めると指数関数的に 発散する不安定な系である。特に熱延仕上圧延のよう なタンデム圧延機において、圧延材の尾端部が圧延機 を抜ける際に、尾端部の板張力が無張力状態となり、 蛇行が発生しやすくなる。

蛇行が発生すると、板の絞り込み(座屈した板が折れ 込んで圧延される状態)による不良や、圧延ロール疵(き ず)が発生することがあり、最悪の場合には板破断を引 き起こすなど、生産性を著しく阻害する。このような 蛇行を抑制すべく、従来から種々の蛇行制御が開発さ



Fig. 6 Example of the mixed scheduled rolling of high tensile strength and mild steel ⁵.



- y_{s} : Measured strip centerline deviation (+ : D.S., : W.S.)
- *y* : Strip centerline deviation at rolling stand (+ : W.S., : D.S.)
- *n* : Velocity distribution rate (+ : faster at D.S.)
- ω : Angular velocity of strip
- L: Distance between sensor and rolling stand
- v: Entry speed of strip
- d: Disturbance
- S: Roll gap difference (D.S. –W.S.)
- P: Load difference (D.S. –W.S.)

 K_{RA} : Influence coefficient from A to B

Fig. 7 Block diagram of the walking phenomenon⁷.

れている。代表的な制御方法としては、板が蛇行した 側の荷重が高くなる現象を利用して、板が蛇行した側 とその反対側の荷重の差を計測して、圧下レベリング や左右ロールベンダー圧力差などのアクチュエータを 操作してフィードバック制御する差荷重方式が用いら れてきた^{8)~10)}。しかし差荷重方式では、蛇行を生じる 要因が圧延前の板ウェッジ(幅方向の板厚差)であると、 本来制御すべき方向と逆方向の操作となってしまう場 合があること⁹⁾、また板幅が広くなるほど、適正な制 御ゲイン設定範囲が制限されてしまい、実用的な制御 効果が小さくなってしまう問題があった¹¹⁾。

そこで仕上スタンド間の悪環境下においても,蛇行 の高精度測定が可能な蛇行計が開発され,熱間薄板仕 上圧延における蛇行制御への適用が可能となった¹¹⁾。 また蛇行は鋼板が回転しながら並進するため,蛇行計 による蛇行量検出値y,は,制御量である圧延機位置の 蛇行量yとは異なる。この問題を解決するため,y,から モデルを用いてyを予測し,予測値を最適化するよう 圧下レベリング量Sを求める,モデル予測制御方式に よる蛇行制御が実用化された⁷⁾。本手法による実機適 用結果をFig.8に示す。モデル予測制御方式では,蛇 行量の増大に遅れなく追従できており,差荷重方式に 比べて蛇行量が大幅に改善されている。

2.2 冷間圧延

冷間圧延工程は,ほぼ最終製品を造り込むプロセス であり,特に板厚や形状など薄板の製品寸法を高精度 に制御することが,製品品質および生産性向上の観点 からも極めて重要となる。



Fig. 8 Example of the walking control⁷.

板厚制御については、圧延機のロールギャップを変 更して板厚を制御する圧下方式や、ロール速度を変更 して板に加わる張力を変化させて板厚を制御する張力 方式などの単一制御が古くから用いられている。一方 で圧延機における板厚変動と張力変動は相互に干渉す る系であるため、高精度な板厚制御を行うためには、 相互干渉の影響を考慮する必要がある。上述のような 単一の制御では、相互干渉による板厚や張力変動に十 分に対処できず、制御性能向上に限界があった。そこ で板厚・張力変動を多変数系としてモデル化し、制御 理論を活用した多変数制御方式の開発が進められてき た。特に1960年代に体系化された現代制御理論を始め として、その後のロバスト制御などの制御理論の進展 や計算機能力の飛躍的な向上とともに高精度制御技術 の開発が大きく進展した。ここでは冷間タンデム圧延 機における多変数制御方式の事例を紹介する^{12),13)}。本 方式は板厚と張力の相互干渉に積極的に対処するもの であり、現代制御理論にもとづく高精度板厚・張力制 御の先駆的な方式といえる。

本制御方式の概要を**Fig.9**に示す¹²⁾。対象とする圧 延機は2スタンドタンデム冷間圧延機であり,ここで は出側 (No.2) 圧延機の板厚制御を示している。本方式 では,板厚変動,張力変動および荷重変動の情報から,



Fig. 9 Multivariable gage control method ¹²).

圧延モデルを用いて板厚偏差および張力偏差の要因と なっている外乱 (ロールギャップ外乱およびロール速度 外乱)を推定し,推定結果にもとづいてロールギャップ およびロール速度を同時に制御する。本方式の実機適 用事例をFig. 10 に示す¹³⁾。従来の圧下方式では,加減 速部の板厚が大きく変動するため多段加速となってい たが,本方式により一気加速が可能となりオフゲージ 長も改善されている。

また冷間圧延における形状制御は,製品品質の確保 とともに,ひずみ不良による板の絞り込みや板破断な どを防止する操業安定性の観点からも重要であり,種々 の形状制御が開発されている^{14)~16)}。薄板圧延では板端 部(耳ひずみ)や中央部(腹ひずみ)の形状不良に加えて, 特にクォータバックルと呼ばれる板端近傍での局部ひ ずみが問題となることが多い。このような形状不良は ロールベンダーなどの油圧アクチュエータでは修正困難 であり,スポットクーリングなどのゾーン冷却制御が重 要となる。これまでにもゾーン冷却制御は種々開発され



てきたが^{17),18)},板形状変化予測にもとづく新たなゾー ン冷却制御方法が最近開発された¹⁹⁾。**Fig. 11**に本方式 の概念図を示す。制御開始後nステップ時における形状 偏差実測値 Δy_i を用いて,n+1ステップ後の第iゾーン形 状変化を、ゾーン冷却オン($\Delta u_i^n = 1$)またはオフ ($\Delta u_i^n = -1$)の場合に応じて形状変化モデルで予測(そ れぞれ $\Delta \hat{y}_i^{u=1}$ または $\Delta \hat{y}_i^{u=-1}$)し、予測値が目標とする形 状に最も近くなる吐出状態を選択して、冷却ノズルの 開閉操作を行なう。**Fig. 12**に本方式の実機適用例を示 す¹⁹⁾。本方式により、単純なオンオフ方式に比べて、 局部的なひずみ偏差が大きく改善されている。

一方さらに板厚が薄くなる箔圧延においては、箔厚 が数十 µm~となり、縦しわや破断が発生しやすくな るため、形状制御は極めて重要となる。圧延機におい ては、より小径のワークロール (WR) が用いられるこ とから、WR 胴長 / WR 径比が大きくなり、WR がたわ みやすくなる。また薄箔ではキスロールとなるような 圧延条件もあり、WRベンダーの効果が箔端部のみに 限定され、複雑な挙動を示す場合がある^{20),21)}。そのた めWRの軸芯たわみを2次曲線に近い形で制御するこ とが可能な、可変クラウンロール (Variable Crown Roll:以下VCロール)と併せて制御することが効果的 である²¹⁾。ただし、より高精度な形状制御のためには、 VCロールとWRベンダーとの間の相互干渉 (アクチュ エータの特性差)を考慮することが重要となる。そこ で、箔形状変化モデルにもとづいて、これらのアクチ ュエータの特性差および相互干渉を考慮した形状制御 システムが開発された²²⁾。方式では、箔形状変化を次 式のようなオンライン用制御モデルで記述し、VCロー ルおよびWRベンダーの相互干渉とともに、圧延荷重 変動の影響も考慮している。

$$\begin{bmatrix} \Delta \Lambda_{v} \\ \Delta \Lambda_{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{vv} & K_{vb} \\ K_{bv} & K_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P_{v} \\ \Delta P_{b} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} K_{pv} \\ K_{pb} \end{bmatrix} \Delta P$$
(1)

ここで $\Delta\Lambda_v$ は2次成分形状変化、 $\Delta\Lambda_b$ は4次成分また は8次成分形状変化、 ΔP_v はVCロール圧力変更量、 ΔP_b はWRベンディング力変更量、 ΔP は圧延荷重変動、 K_{ij} は圧延条件によって決まる係数である。**Fig. 13**に本方 式の箔形状制御の実機適用例を示す²²⁾。本実施例にお いて、従来方式では圧延初期での形状が安定せず、早 期に圧延速度を上げることが困難であったが、本方式 では圧延初期から形状が安定しており、最大形状偏差 も低く抑えられている。



Fig. 11 Concept of the new zone cooling control¹⁹.



Fig. 12 Practical result of the proposed method ¹⁹.



Fig. 13 Example of the flatness control for the foil rolling²²).

2.3 計測技術

制御を行う上で欠かせないのがセンシング(計測技術)である。特に熱間圧延のような過酷な環境下におい ても安定して計測できる,オンライン計測技術の開発 が大きく進展している²³⁾。例えばインライン形状測定 では,圧延スタンド間に設置されるルーパーロールを 分割して,各ロールに生じるトルクを測定することで, 板幅方向張力分布を近似して伸び差率を求めるルーパ ーシェープメータ²⁴⁾,LED光源により鋼板に投影された パターンを計測して平坦度を計測する,LEDパターン 投影方式平坦度計²⁵⁾,鋼板圧延後のランナウトテー ブル(冷却帯)内で,冷却水が大量に存在する環境下に おいても鋼板温度を高精度で計測可能なファウンテン パイロメータ²⁶⁾など,今後もプロセス計測技術の開発・ 進歩とともに,新たなセンサーを用いたオンライン制 御技術の開発がさらに進むことが期待される。

3. 今後の展望

板圧延における制御技術について、主要な製造工程 である熱間圧延、冷間圧延を中心に、寸法・形状制御や、 その周辺のプロセス制御技術の事例を紹介した。冒頭 でも述べたように, 圧延制御の分野においても, 今後 IoTの進展によってBig Dataを利活用できる環境が整 備され, データサイエンスによる手法(統計学・機械学 習・データマイニングなど)の適用を図ることで, 圧延 に関する知識(理論)とデータ・情報を融合する動きが 加速していくものと予想される27)。またプロセス制御 においても、センシング技術の今後の進展と併せて、 これまで主流であった単一ラインのみの情報から、工 程(工場)間の情報を有効に活用することで、より高精 度, 高機能な制御の実現が期待される。IoTやAI, 制 御技術がさらに深化し融合が進むことで、例えば大量 のデータから情報を自ら選択して学習し制御を行うよ うな "AI圧延機" が、近い将来実現するかもしれない。

参考文献

- 1) 北村章, 西野都:鉄と鋼, 100 (2014), 1448-1455.
- 小原一浩,告野昌史,今成宏幸,佐野光彦,坂本匡:材料 とプロセス,28 (2015),432-435.
- 3) 茂森弘靖: JFE技報, 35 (2015-2), 8-13.
- 4) 角谷泰則,橘久好,児嶋次郎,中野孝一,磯部現,中川繁政: 材料とプロセス,28 (2015),440-443.
- 5) 福島傑浩, 鷲北芳郎, 佐々木保, 中川繁政, 武衛康彦, 焼 田幸彦, 柳本潤:鉄と鋼, 100 (2014), 1499-1507.
- 6)中島浩衛,菊間敏夫,松本紘美,梶原利幸,木村智明,田 川昌良:昭和55年度塑性加工春季講演会講演論文集,(1980), 61-64.
- 7) 中川繁政, 大塚敏之:ふえらむ, 16 (2011), 156-160.

- 8) 木村智明, 田川昌良:日立評論, 65 (1983), 115-120.
- 9) 古川洋一, 藤井昭吾, 田岡洋: 鉄と鋼, 78 (1992), T141-T144.
- 同村義英,星野郁弥:計測自動制御学会論文集,31 (1995), 1686-1694.
- 11) 鷲北芳郎,伊勢居良仁,武衛康彦,斎藤憲幸:鉄と鋼,95 (2009),43-50.
- 12) 星野郁弥,木村英紀:計測と制御,27 (1988),325-332.
- I. Hoshino, Y. Maekawa, T. Fujimoto, H. Kimura and H. Kimura: Automatica, 24 (1988), 741-754.
- 14) 近藤勝也,大井俊哉,小峰一晃,竹本裕,伊山彰:塑性と加工,33 (1992),241-246.
- I. Hoshino, M. Kawai, M. Kokubo, T. Matsuura, H. Kimura and H. Kimura: Control Eng. Practice, 1 (1993), 917-925.
- 16) 安部可治, 関口邦男:電気学会論文誌 D, 123 (2003), 1213-1218.
- 17) 服部重夫,水田篤男,山口喜弘,田宮進,辻邦夫:塑性と 加工,23 (1982),1238-1244.
- 18)前田英樹, 堺俊夫, 服部哲, 中島正明: 塑性と加工, 32 (1991), 136-140.
- 19) 堂前行宏, 岡村義英:計測自動制御学会論文集, 48 (2012), 193-198.
- 服部重夫,影山政夫,山口喜弘,松下富春:塑性と加工, 27 (1986), 632-638.
- 益居健,富澤淳,竹本裕,千田憲雄:塑性と加工,32 (1991), 464-469.
- 22) Y. Okamura and T. Ichikawa: SICE Annual Conference, (2002), 2821-2824.
- 23)本田達朗:日本鉄鋼協会第227,228回西山記念技術講座, (2016),11-32.
- 24) 金森信弥,末田茂樹,古元秀昭,林寛治,木ノ瀬亮平,馬 庭修二,大和田隆夫:材料とプロセス,27 (2014),576.
- 25)加藤朋也,中田武男,大杉正洋,伊勢居良仁:材料とプロ セス,24 (2011),888.
- 26) 植松千尋,本田達朗,橘久好,中川繁政,武衛康彦,阪上 浩一,高橋秀之,木村和喜:材料とプロセス,22 (2009), 1054.
- 27) 北村章: 材料とプロセス, 28 (2015), 428.



岡村 義英 (Yoshihide Okamura) (株) UACJ 技術開発研究所 第三研究部 博士(工学) 技術展望・技術解説

アルミニウムろう付技術の変遷*

伊藤 泰永**

History of Aluminum Brazing Technology*

Yasunaga Itoh **

1. はじめに

(アルミニウムろう付技術の工業化について)

1914年から1918年にかけての第一次世界大戦おける 戦闘機のエンジン冷却には銅製のラジエータが用いら れており¹⁾, その後1930年代の終わりにかけてはアル ミニウム製の熱交換器が用いられた記録はない。アル ミニウムろう付技術の工業化に関しては、古い資料を たどると次のような記載がある。Hoglund. G. O. がミ ネソタ大学の助教授を経て1928年に入社したアルコア 社と、航空機製品を手がけていた米国ユナイテッドエ アープロダクト社との共同により浸漬ろう付法(ディッ プろう付法)の開発が進められ^{2)~4)}. 1936年にハネウェ ル社の航空事業部門であるギャレットエアリサーチを 設立したCliff Garrettらによって、1939年にFig. 1の Boeing B-17 ターボスーパーチャージャーシステム⁵⁾に オールアルミニウム製のインタークーラが組み入れら れた6)と記述されている。残念ながら写真は現存して いないが、これが世界初のアルミニウム製熱交換器で あると推定される。そして1940年代に入ると、アルミ ニウムのろう付法はトーチろう付、浸漬ろう付及び炉 中ろう付の三つに分類され7, 航空機を中心にアルミ ニウム製ろう付製品の利用が拡大していった。

一方,国内では1954年に住友金属工業の航空機器事 業部門(現在の住友精密工業)が浸漬ろう付による航空 機用熱交換器の開発に着手し,1956年に**Fig.2**の空冷 エンジン・オイルクーラを完成させた⁸⁾。このオイル クーラが国内初のアルミニウム製熱交換器であるとさ れている。

以上が国内外におけるアルミニウムろう付技術工業 化の第一歩であり、その後は自動車、鉄道などの輸送 機器をはじめとして、医療機器、電子部品、化学プラ ントなど様々な分野にてアルミニウムろう付製品が活 用されるようになった。ところが今日に至るまでの間, 加熱炉を用いたろう付技術は新しい手法の開発によっ て何度も大きく変貌した。本報ではアルミニウムろう



d. AUTOMATIC ENGINE CONTROL. - Should engine control cables be shot away, four of the controls will automatically assume predetermined positions: throttles, wilde open; superchargers, 65 percent power; intercoolers, cold; and propellers, 1850 rpm. Functioning of the automatic control at one unit will notaffect placement of controls at other units, or ofsimilar controls on other engines.

Fig. 1 Description relevant to the intercoolers in the Pilot's. Manual for Boeing B-17 flying fortress.⁵⁾



Fig. 2 Air-cooled engine oil cooler for T-34.⁸

The main part of this paper has been published in Journal of Light Metal Welding, 55 (2017) 168-179. (株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部

Research Department VII, Research & Development Division, UACJ Corporation

^{*} 本稿の主要部分は,軽金属溶接,55 (2017),168-179に掲載。

付技術の変遷とそれらにおけるキーテクノロジーにつ いて概説する。

2. ろう付技術の変遷とキーテクノロジー

加熱炉によるアルミニウムろう付技術と主要製品の 変遷を整理するとTable 1のようである。以下ではそれ ぞれのろう付技術とキーテクノロジーについて述べる。

2.1 浸漬ろう付法及び炉中ろう付法

アルミニウムをろう付接合するには、アルミニウム のろう材及び相手材の酸化皮膜を破壊・除去すること が不可欠であり、トーチろう付を含めて、初期の頃の ろう付ではいずれも腐食性の強いフラックスを使用し ていた。ろう付用フラックスの成分例をTable 2に示 す⁹⁾。フラックスは成分によって反応温度が異なり, ろう付する母材やろう材の成分に応じて使い分けられ る。Table 2に示すフラックスの使用により,2000系 合金,Mg含有量の多い5000系合金及びCu含有量の多 い7000系合金を除く多くのアルミニウム合金のろう付 が可能となり,溶融したフラックスが継手の隙間に侵 入して酸化皮膜を破壊するとともに,溶融したろう材 の表面張力を低下させてろうの流動を促進するため, 接合性は優れている¹⁰⁾。

フラックスの機能に関しては完全に解明されている とは言えないが、フラックスによる酸化皮膜の破壊・

р ·	D1	Furnace	Year												
Brazing process	Flux	atmosphere	1940s	1950s	1960s	1970s	1980s	1990s	2000s	2010s					
		Air	Aircraft I	IX											
Furnace brazing		(Dry air)		Aut	>										
	Corrosive		Aircraft H	IX											
	flux			Aut	tomobile H	Х									
Dip brazing		Air			Railro	ad HX									
					Indus	trial HX									
						Aircraft	HX								
						Automo	bile HX								
Vacuum brazing	Non-flux	Vacuum (10 ⁻⁴ ~10 ⁻² Pa)				Rail	road HX								
		(10 10 14)				Indu Flor	istrial equ	ipment HX	ζ.						
						Elec				►					
Nocolok [®] brazing							Automo	bile HX							
	Non-corrosive flux	Nitrogen (O ₂ <1000 ppm)						Aircraft H Railroad H Electronic	IX IX devices F	IX					
										►					

 Table 1
 Changes of the aluminum brazing process and the main products.
 HX : Heat exchanger

 Table 2
 Components of the flux for the aluminum brazing.
 9

	Composition of flux (%)																					
$CdCl_2$	NaCl	KCI	LiCl	$SrCl_2$	$BaCl_2$	AgCl	$ZnCl_2$	$SnCl_2$	Mixture of fluorides	$PbCl_2$	$\rm NH_4Cl$	$SbCl_2$	NaF	KF	LiF	CaF_2	MgF_2	AlF_2	${ m ZnF}_2$	CdF_2	Brazing temperature (°C)	Application alloy
-	35	35	20	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	Al
-	20	25	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	Al
-	38	-	-	-	55	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	3	2	-	-	-	Al
-	28	51	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	Al
-	5	48	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	3	-	610	Al
-	26	54	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	588	Al
-	5	48	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	3	538	Al
-	28	54	-	-	-	-	11.95	0.05	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	510	Al-Mn
-	30	36	18	-	-	-	9.9	-	-	0.1	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	588	Al-2.5Mg- 0.25Cr
15.95	24	52	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	593	Al-Mn
12.9	29	50	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	593	Al-2.5Mg- 0.25Cr
-	-	56	36	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	510	Al

除去の機能は次のアノード/カソード反応で説明され ており¹¹⁾,白金電極との電位差の測定から4秒程度で 酸化皮膜が除去されることも確認されている¹²⁾。

<アノード反応>

 $Al = Al^{+++} + 3e$

(アルミ母材の溶出 → 酸化皮膜の剥離)

<カソード反応>

 $2O + 4e = 2O^{--}$

(酸化皮膜の破壊)

フラックスを製品に塗布して大気炉内で加熱接合す る炉中ろう付に比べて,浸漬ろう付では溶融させたフ ラックス中に製品を浸漬するため,フラックスが継手 間隙に進入して酸化皮膜を破壊するとともに,フラッ クスが熱伝達媒体となり,大型の製品を短時間に均一 に昇温できる利点を有している¹³⁾。そのため1960年代 にはFig. 3のような化学プラント用大型熱交換器が国 内外で盛んに製造されるようになり¹⁴⁾,同時期には鉄 道車両向け熱交換器の生産も活発化した⁸⁾。また,炉 中ろう付による自動車用カーエアコンの生産が始まっ たのもこの頃からである¹⁵⁾。

浸漬ろう付と炉中ろう付は,航空機用熱交換器を皮 切りとして,自動車用熱交換器から日用品に至るまで 様々なろう付製品を世の中に送り出してきたのである が,接合性に優れる反面,生産性と環境面で幾つかの



Fig. 3 Large heat exchanger brazed by the dip brazing.¹⁴

課題を有している。例えば、フラックスはアルミニウ ムに対して強い腐食性を有するため、接合後にフラッ クスを除去しなければならない欠点がある。また、浸 漬ろう付の場合は溶融フラックスに対する様々な管理 も必要であり、フラックスの除去に加えて生産性を損 ねる懸念もある¹³⁾。これらを改善すべく、炉中ろう付 法においてFig. 4のように露点を低下させた乾燥空気 によってフラックスの使用量を減じたり、反応性の低 いフラックスを使用する試みも行われたが¹⁶⁾、フラッ クス除去の回避には至らずに利用は拡大しなかった。

以上のように、炉中ろう付及び浸漬ろう付に関する 技術は、フラックスの開発に始まりフラックスの改良と 除去・管理の技術など、フラックスに関する課題が大半 を占めている。フラックスは6000系の高強度合金を安 定して接合できることから現在でも航空機部品を中心 に使用されてはいるが、1960年代後半に米国のGE社で フラックスを使用しない真空ろう付法¹⁷⁾が開発された のを契機として、1970年代から1990年代にかけて急速 に真空ろう付に置き換わっていった。これがアルミニ ウムろう付技術における最初の大きな転換期であった。

2.2 真空ろう付法

加熱炉内を高真空にすることで、フラックスを使用



Fig. 4 Relation between dew point and dilution of the flux on brazabillity.¹⁶
しないで接合する真空ろう付法に関しては、米国では 既に1940年代に開発されていたようである¹⁸⁾。真空ろ う付は当初、炉内を1×10⁻⁵ Pa台に排気することで接合 の可能性を確認し、続いてMgを酸素のゲッター材とし て使用することで1×10⁻² ~ 10⁻³ Pa台の圧力でも接合 できるように改善して工業化に至った。即ち、真空ろう 付法においてはMgがフラックスの代替として機能し、 その作用については次の反応であるとされている¹⁹⁾。

- (1) Mg + $1/2O_2 \rightarrow MgO$
- (2) $Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2$
- (3) Mg + 1/3Al₂O₃ \rightarrow MgO + 2/3Al

(1)と(2)がMgによる酸素及び水蒸気の除去を意味 し、(3)は酸化皮膜の還元を意味している。Mgは製品 と共に炉内に置いて蒸発させても、あるいはろう材や ブレージングシートの心材中に添加しても効果を発揮 することから、(1)~(3)のメカニズムは概ね妥当と考え られる。但し、Mgの使い方としてはろう材中に添加す るのが最も効果的である。その理由をFig.5に示す²⁰⁾。 Fig.5はカップ型の試験片を真空炉内で加熱し、560℃、 575℃及び585℃まで加熱したカップ壁の断面であり、 写真の上側がカップの外側、下側がカップの内側を示 している。575℃のカップ外側ではろう材表面に激しい 凹凸を生じているが、これは溶融を開始したろう材か らMgが激しく蒸発(沸騰)したために生じたものであ る。この激しい蒸発によってろう材表面の酸化皮膜は 機械的に分断され,至近距離に相手材があれば,蒸発 したMgが相手材の酸化皮膜にも作用して濡れ性を向 上させる。

一方, Fig. 5のカップ内側ではろう材に凹凸が生じ ず、ろう材は575℃の段階で溶融・流動している。密閉 度の高いカップ内側ではMgの蒸発が緩慢となり、ろ う材はAl-Si-Mgの三元共晶(融点551℃)によって溶融 が進行し、カップ外側よりも早期に溶融と流動を開始 するからである。ところがカップ内側ではMgの蒸発 が緩慢で酸化皮膜の機械的分断が進まず、さらには溶 融ろう中の高いMg濃度によって表面張力も低下して いる。そのためFig. 6に示すようにカップ内側のろう がカップの外側へ流出し、カップ内側でのフィレット 形成が劣る結果を招く20)。真空ろう付においては製品 内部のフィレット形成能が劣る原因となるため注意が 必要である。なお、これと似たような偏った流動は、 後述のノコロックろう付法において二種類のろう材の Si濃度やZn濃度に差をつけた場合にも発生するが、フ ィレット形成に偏りを生ずるほどではなく、真空ろう 付の場合とメカニズムは異なる。

炉中ろう付あるいは浸漬ろう付から真空ろう付への 転換によってろう付の工程は簡略化され、多くの場合、 生産性は向上した。また、炉中ろう付や浸漬ろう付と 同様に6000系合金のろう付が可能であり、航空機、自 動車、鉄道、産業機器などすべての分野において真空 ろう付への転換は急速に進んだ。自動車用熱交換器で は、1970年代にFig. 7²¹⁾のような真空ろう付によるド



0.2 mm

Fig. 5 Cross sections of the cup specimen composed of Al-10Si-1.2Mg filler metals.²⁰

ロンカップ型エバポレータが登場し、日本国内でも 1980年代にかけて急速に普及した。オイルクーラも Cu-Ni合金製あるいはステンレス製からアルミニウム 製への移行が真空ろう付法によって進展した²²⁾。その 他,航空機や鉄道車両用熱交換器、化学プラント用の 大型熱交換器についても浸漬ろう付から真空ろう付へ の転換が図られた²³⁾。

しかしながら,真空ろう付では溶融したろうが継手の隙間を埋める能力(間隙充填性)が炉中ろう付及び浸 漬ろう付に比べて低下し,大型の製品では加熱に長時 間を要するようになった。それにより,真空ろう付で



Fig. 6 Schematic illustration of the fillet formation mechanism at the brazed joint of the cup specimen.²⁰⁾



Fig. 7 Fhilco-Ford Corporation vacuum brazed aluminium air conditioner evaporator of the packed-block construction.²¹⁾

は精密な継手精度が要求され,材料面での工夫も必要 になった。接合性の低下を補うためにろう材の量を多 くすると,溶融ろうによる母材や心材の侵食が問題と なる。

侵食の機構を図解するとFig. 8のようである²⁴⁾。加 熱に長時間を要する大型製品のろう付では、ろう材が 溶融する前にろう材中のSiが心材中に粒内拡散し、ろ う材中にSi粒子の枯渇する領域 (depleted zone²⁵⁾) が生 ずる。これによりろう材量が減少する一方で、Si濃度 の上昇によって心材の融点が低下する。一方、ろう材 が溶融して以降の溶解(dissolution)と浸透 (penetration) は、従来エロージョン (erosion) と呼称 されている侵食現象を支配している機構であり、それ らは加熱時間の長短によらず発生する。ろう付におけ る溶解は母材や心材が溶融ろう中に溶出する現象であ り、ろう材がAl-Siの二元系で心材が純アルミニウムあ るいはAl-Mn系であれば、継手における侵食量は、継 手に形成されたフィレット中のSi濃度、フィレット体 積及びろう付到達温度の三つの因子によって一義的に 決定される²⁶⁾。ただし、形成されたフィレット中のSi 濃度は加熱前のろう材 Si 濃度とは一致しないので注意 が必要である27)。溶解は特に薄肉のフィン材に対して 甚大な影響を及ぼすため、ろう材量の適正化とろう付 温度の管理が重要である。また、溶融したろうが特定 の部位を流動する場合には、Fig. 9のように溶解によ る溝 (dissolution groove) を形成することがある。この 溝は温度上昇に伴ったろう材中の液相の発生とその流 動によって連続的に溶解速度因子を変えながら成長す るため^{24), 28)},ろうの流動方向にプラスの温度勾配をつ けないように加熱することで溶解溝の成長を最小限に とどめることができる。以上,溶解に関しては材料因 子よりもろう付時の温度因子が支配的となる。

心材中へのろうの浸透は粒内浸透 (sub-boundary penetration)と粒界浸透 (grain boundary penetration) の二つに分類される。粒内浸透は心材の結晶粒内に細 かく存在する亜結晶粒界にろうが急速に進入する現象 であり、ろうの侵入後は溶解と拡散 (diffusion)によっ て結晶粒は短時間でAl-Siの a 相として均一化する²⁹⁾。 粒内浸透が薄肉のフィン材で起きるとフィンの座屈が 発生し、チューブやヘッダの心材で粒内浸透が起きる と有効なろう材量が不足して洩れ不良を招くこともあ る。一般的に亜結晶粒界はろう付温度に達するまでの 間に消失するが、ろう付前に3~15%程度の低加工を 加えた材料においては残留しやすくなり、加工度の他 に、心材成分や均質化処理条件³⁰⁾、さらにはろう付時 の温度履歴も影響する。一方、粒界浸透は心材の結晶



Fig. 8 Mechanism of erosion.²⁴⁾

粒径が小さい場合に発生しやすく³¹⁾,心材や母材にお けるろう付前の結晶粒径あるいはろう付加熱時に再結 晶する粒径が細かくならないように材料の製造条件を 調整する必要がある。以上,浸透に関しては材料因子 が支配的である。なお,溶解と浸透に関してはすべて のろう付法に共通する問題であり,心材中にSi,Cu, Mg,Znなどの低融点化元素を多く含む場合には特に 注意が必要である。 炉中ろう付や浸漬ろう付と比べて加熱処理時間が長 く,間隙充填性も劣る欠点を補うために,加熱技術や ろう材に関しても様々な工夫がなされた。加熱技術に ついては,例えば,高真空を保ちつつ生産性を向上さ せる連続式真空炉³²⁾,加熱シミュレーションと正確な 温度制御³³⁾などが挙げられる。ろう材については,例 えば,Bi添加効果の検証³⁴⁾や,実験的な試みとしてMg 量の調整による製品内外部での溶融時間差の改善³⁵⁾な



Fig. 9 Dissolution groove occurred in a brazed joint.

どがある。また、耐食性に関しては炉中ろう付の頃からZn拡散処理が用いられていたが^{36).37)}、真空ろう付では加熱中にZnが蒸発して電位勾配が逆転する(材料表面が貴になる)ため好ましくない。そこでSnやInを利用した犠牲防食^{38)~41)}や、Ti添加による層状腐食効果の付加^{42).43)}が図られた。

真空ろう付はアルミニウムろう付製品の利用拡大に 大きく貢献し,材料技術にも顕著な進歩をもたらした。 ところが,1970年代終盤に米国Alcanから発表された 非腐食性フラックスによる新しい炉中ろう付法⁴⁴⁾が, 1980年代以降において自動車用熱交換器の製造方法の 主流となった。これがアルミニウムろう付技術におけ る二度目の大きな転換期であった。

2.3 ノコロックろう付法

ノコロックろう付法 (Nocolok[®] (*1) Flux Brazing Process)の開発と実用化の歴史については小笠原⁴⁵⁾が 詳述しているので、本報では応用技術に関する点を中 心に紹介する。ノコロックフラックスはKAIF₄と K₃AlF₆の共晶組成を利用したものであり、状態図は Fig. 10で示される。フラックスは560℃程度で溶融し, 塩化物系フラックスと同様に酸化皮膜を破壊・除去す る。ノコロックフラックスの最大の特徴は、アルミニ ウムに対して非腐食性のため、ろう付後の洗浄が不要 な点にある。フラックスの反応性が低いので炉内雰囲 気に窒素などの不活性ガスを使用するのが必須である が、露点と酸素濃度には厳しい管理を必要としない。 真空ろう付に比べて炉の費用が安くなり, 窒素ガスが 熱伝達媒体となるため短時間での加熱が実現され、生 産性が大きく向上する。フラックスを塗布する前に脱 脂処理は必要であるが、化学エッチングは必要としな い。以上の特徴から、1980年代の中頃から自動車用熱 交換器の生産方法として急速に普及し、ラジエータが

脚注*1 NocolokはRio Tinto Alcan Inc. の登録商標です。



Fig. 10 KF-AlF₃ phase diagram.

銅製からアルミニウム製に置き換わるきっかけにもな った⁴⁶⁾。

ノコロックろう付法の採用による最大の成果は防食 技術の革新にある。防食の基本となるのはFig. 11及び **Fig. 12**⁴⁷⁾に示されるZnによる犠牲陽極処理(Zn拡散 処理)であり、Zn拡散処理はラジエータにかぎらず、 ヒータ, コンデンサ, エバポレータ等すべての自動車 用熱交換器で用いられている。Zn拡散処理以外にも, 熱交換器の外面側では犠牲陽極フィンによる防食48). ラジエータやヒータの内面側ではFe, Ni添加によるア ルカリ腐食の防食4%や心材Mnによる電位ギャップの 形成⁵⁰⁾ など様々な工夫が施されている。さらには、ろ う材量や加熱速度など、ろう付施工に関する部分も細 かく調整された^{51), 52)}。その結果, Fig. 13のように最近 の20年間においてチューブ材の肉厚はおよそ1/5にま で薄肉化された53)。材料の薄肉化による軽量化に加え て, 接合性が向上したことから材料と熱交換器の設計 自由度が増し、熱交換器の性能も向上した。その成果 として、例えばラジエータの性能指標(=熱交換性能/ 熱交換器重量)はFig. 14のように飛躍的に向上した⁵⁴⁾。

ノコロックろう付法における防食技術のひとつの革 新として、Zn置換フラックスの実用化がある。従来の コンデンサ用押出多穴管チューブ表面にはZn溶射が施 されていたが⁴⁸⁾、Znを含むフラックス成分KZnF₃(ト リフルオロ酸カリウム)によってZn拡散層を形成する







Fig. 12 Sacrificial anodic effect of A7072 clad.⁴⁷⁾



Fig. 13 Gage down changes of tube materials thickness. 53)



Fig. 14 Performance/Weight changes of the aluminum radiator. ⁵⁴⁾

ことで、コストダウン及びZn量の低減と均一化が実現 された。Zn置換フラックスの反応は凡そ次式と推定さ れ、Fig. 15に示されるようにアルミニウムとの反応に よりフラックス成分を自己生成し、放出されたZnが材 料中に拡散して犠牲腐食層を形成する⁵⁵⁾。

$$\begin{array}{l} \text{KZnF}_3 + \text{AlSi (eutectic) } [560^{\circ}\text{C}] \rightarrow \\ \text{KxAlFy} + \text{Zn} + \text{AlSi} \end{array} \tag{1}$$

一方, 接合面では, まずフラックスとバインダの開 発に進展が見られた。ノコロックSilフラックスはSi粉 末とノコロックフラックスを混合したものであり, Fig. 16のようにSi粉末とアルミニウムの素地とを反応 させて生じるAl-Si融液によって接合する⁵⁶⁾。Si粉末で はなく, Al-Si粉末による接合の試みもある⁵⁷⁾。K₂SiF₆ (ヘキサフルオロ珪酸カリウム)は次式によって金属Si を生成し, Fig. 17のように接合させる^{55),58),59)}。

$$3K_{2}SiF_{6} + 4Al \rightarrow$$

$$3Si + 2KAlF_{4} + 2K_{2}AlF_{5} \qquad (2)$$

これらの手法はブレージングシートを用いずに接合 できる利点があり、既に一部で実用化されている。ま





Fig. 16 Reaction process of Nocolok Sil flux.⁵⁹⁾



Fig. 17 Reaction of K₂SiF₆ flux. ⁵⁹

た、上記のZn置換フラックスを含めて、効率的に使用 するにはフラックスあるいは金属粉末とフラックスの 混合物を予めろう付部材に均一に塗布しておくことが 望まれる。そこで密着性と熱分解性に優れた樹脂バイ ンダの開発と実用化も進んでいる⁶⁰⁾。ノコロックフラ ックスの性質として、Mgとの反応によりフラックスの 機能が低下するため、6000系合金などMgを多く含有 する材料を使用できない欠点がある。Mg含有量0.6% 以下の合金であれば、ノコロックフラックス塗布量を 多くすることで接合はできるが、フラックス残渣が大 量になるため実用には適さない。そこでMgとの反応 で融点の低い錯化合物を作るべく, CsAlF4を応用した Cs含有量2%のノコロックフラックスが開発されてい る⁵⁵⁾。Cs含有系フラックスは他にも多種類あるが、い ずれもノコロックフラックスに比べて価格の高いこと が難点である。

前述のごとく材料の薄肉化が進展する一方で、Znの 拡散を制限して犠牲腐食層を薄くする必要性が高まっ た。それにはろう付の到達温度を変えずに加熱速度と 冷却速度を上げること、即ち、急速加熱と急速冷却が 必要になった。より物理的に表現すると、アルミニウム 中でのZnの拡散係数をDとしたとき、Dを時間(t)で 積分した $\int D \cdot dt = \Sigma D \cdot t \epsilon$ 小さくする必要があった。 古くからろう付では「均熱」の概念が重要視され、製品 がろう付温度に達してからも「保持」が必要との観念が 支配的であった。換言すると、熱伝導場において平衡 状態となるような加熱が指向されていたが、ΣD・t を 極限的に小さくするには、少なくとも昇温過程では均 熱を度外視するとともに、熱的に非平衡のまま加熱を 終了する必要もある。元々、熱交換器は熱伝導性の良 いアルミニウム合金で構成され、熱伝導性に優れた構 造で成り立っている。また、限られた区間におけるろ うの流動は数秒以内に完遂することから、アルミニウ ム製熱交換器のろう付は熱的平衡状態を必ずしも必要 としない。冷却過程において温度上昇する部位が存在 しても構わないとも言える。ノコロックろう付の急速 化は熱交換器メーカだけでなく、加熱炉メーカや熱処 理メーカ等でも様々な取組みが行われている^{61,62}。

ノコロックろう付法の採用によって自動車用熱交換 器の生産性は向上し,耐食性も著しく改善された。そ の結果,熱交換器を構成する部材の薄肉化が年々進み, 熱交換器の軽量化と高性能化が大きく進展した。ノコ ロックろう付は航空機用熱交換器でも一部採用されて おり,最近では空調家電用熱交換器にも波及している。 ノコロックろう付法の優位性は今後も健在であり,材 料及び接合技術の開発と実用化は一層進むものと考え る。しかし一方で,自動車用熱交換器における材料の 薄肉化はすでに限界レベルにあるとも考えられ,今後 の行方を占うと,これまでの延長線上にない別のイメ ージも彷彿される。

3. ろう付技術が生み出した異色の製品

新製品や新技術の開発はニーズから始まることが多い。ところがろう付技術開発に携わっていると、稀にではあるが「これをろう付してみてはどうか?」と思うことがある。社会のニーズが技術を進化させ、次々に新製品を生み出す中で、進化した技術が製品を生み出した珍しい事例を紹介する。

1980年代,住友精密工業では化学プラント用大型高 圧熱交換器を対象として浸漬ろう付から真空ろう付へ の転換が進められていた。その技術転換に材料メーカ として協力する中で、大型ろう付製品の加熱技術を学 ばせて頂いた。それは物温フィードバックによる極め て正確な温度制御であり、大型で複雑な構造をもった 製品を最短時間で目標の温度域に収束させる加熱技術 であった⁶³⁾。制御室のモニター画面に映し出された情 報は、実際の大型製品を対象としたCAE (Computer Aided Engineering) とも言えるものであり、当時接着 剤で接合していた大型ハニカムパネルのろう付接合版 を発想する契機となった。 アルミニウム合金製ろう付ハニカムパネルの基本構成をFig. 18に示す。ハニカムコアと面板は6951,枠材は6N01あるいは6063で、Al-Si系ろう材により真空ろう付で接合する。比剛性が高く、溶接接合も可能なことから建築構造物^{64).65)},船舶⁶⁶⁾及び自動車⁶⁷⁾等の構造用材料として実用化開発を進めた。この内、鉄道車両での開発経緯をTable 3に示す。Fig. 19は1987年から宮崎実験線で走行試験を開始したリニアMLU002の超



Fig. 18 Component materials for the brazed honeycomb panel.

Table 3	Development history of the alminum brazed
	honeycomb panel for the railroad vehicles.

Year	Application	User company
1987	SCM support flame for Mag-Lev train MLU002,miyazaki experiment line	Railway Technical Research Institute
1992	Body structure of next- generation shinkansen STAR21(953-1)	East Japan Railway Company
1995	Body structure of next- generation shinkansen 300X(955-5,6)	Central Japan Railway Company
1997~	Body structure of series 500 shinkansen	West Japan Railway Company
2003	Body structure of Mag- Lev train MLX01-1,yamanashi experiment line	Central Japan Railway Company
2007~	Pantograph covers on N700 shinkansen	Central Japan Railway Company

Fig. 19 SCM support frame (hatching area).⁶⁸⁾

電導支持枠である⁶⁸⁾。左右両側の箱桁がろう付ハニカ ムパネルの溶接構造物であり、Fig. 20のFEM解析と Fig. 21の強度試験の結果はよく一致し、疲労強度は予 想を上回る結果を示した。これ以降、次世代新幹線の STAR21と300X, リニア山梨実験線MLX01-1の構体 (車両の側壁,床,天井を構成する一次構造材)に採用 された。強度試験はその都度実施しており、鉄道車両 構体への適用性が系統的に評価された^{69)~71)}。その後, 1997年から営業運転を開始したFig. 22の500系新幹線 の構体と、2007年に登場したFig. 23の700系新幹線の ガイシオオイ (パンタグラフを保護するカバーと騒音防 止の翼)に採用されて現在に至っている。500系新幹線 及びN700新幹線用のハニカムパネルはFig. 24⁷²⁾のよ うに全数を超音波検査して出荷されるのであるが、500 系新幹線用パネル製造当時に技術を担当していた筆者 の記憶では、検査対象となったパネルのハニカムコア と面板の接合部 (フィレットを形成させる部位) に欠陥 は全く見当たらなかった。パネルの上下面を合わせて 概算で634 kmもの長さとなるが、フィレット切れが一



Fig. 20 FEM analysis of a beam joint. 68)



Fig. 21 Strength test of the beam joint. 68)

ヶ所もないという結果は、大面積での平坦性あるいは 所定の曲率を確保する複合治具の利用に加えて、多点 物温フィードバックによる正確な温度制御を実施し続 けた成果であると考えている。



Fig. 22 Body structure of series 500 Shinkansen.



Fig. 23 Pantograph covers on N700 Shinkansen (Arrow parts: usage of brazed honeycomb panels).



X1-X2 546.499- 732.055 Y1-Y2 985.06 - 1059.09

Fig. 24 Ultrasound inspection result of the brazed honeycomb panel for series 500 Shinkansen.⁷²⁾

ろう付ハニカムパネルは、ろう付接合材が輸送機の 一次構造材として適用された極めて珍しい製品であ る。ろう付接合には、細かな接合部を一度に、ほぼ同 時に接合できる特長がある。ろう付部の疲労強度を基 礎的な試験片で評価する試みもあるが⁷³、ひとつの、 あるいは狭い面積のろう付継手が構造物の要点に用い られることはない。例えば応力の集中するボルト締結 部位には、十分な面積の埋込部材を設置して応力を緩 和すればよい。細部を同時に接合できる利点を生かし た設計と精密な製造を実施することで、ろう付接合が 熱交換器の製造技術にとどまらないことを示唆した事 例であると考える。なお、真空ろう付技術による大型 高圧熱交換器は1993年に小山田記念賞を受賞し、また ろう付ハニカムパネルは1991年に軽金属協会技術賞 を、1993年には全国発明賞を拝受した⁷⁴。

4. 今後の展望

2016年9月にドイツの連邦参議院が2030年までに内 燃機関を搭載した新車の販売禁止を求める決議を採択 し、2017年7月にはフランスと英国の両政府が2040年 までに内燃機関を搭載した新車の販売を禁止する方針 を示した。一方、米国ではカリフォルニア州のZEV規 制が2018年から強化され、中国でも規制強化によって PHVとEVの販売が拡大している。EVを中心とする環 境適合車の拡充は世界的な潮流となってきた。

パワートレインの電動化にともなって自動車では熱 マネージメントの重要性が増しており,熱交換器も多 様な形態へと変化しつつある。例えば、トヨタ自動車 の三代目プリウスのPCU (Power control unit) には、 Fig. 25のアルミニウム製パワー半導体用冷却器が搭載 された^{75),76)}。電子部品と隣接する熱交換器であり、フ ラックスを使用しない真空ろう付法で製造された。真 空ろう付法はMgを含有した高強度材を使用できる利点 もあるが、生産性と耐食性に課題が残っている。そこ で、ノコロックろう付法と同様な不活性ガス雰囲気中で のフラックスフリーろう付法が注目されている^{77),78)}。



Fig. 25 Aluminum direct cooling device for the power semiconductors.⁷⁵⁾

不活性ガス雰囲気中でのフラックスフリーろう付法 は,酸化皮膜の破壊機構が真空ろう付法やノコロック ろう付法と異なるため,材料構成や雰囲気制御に一層 の工夫が必要である。フィレットの形成には時間的な 因子を考慮する必要もある⁷⁹⁾。接合の難度は高いが, 自動車用熱交換器に限らずマイクロ熱交換器や構造部 材などにも幅広く適用できるろう付方法であり,実用 化が期待される。

前述のとおり,アルミニウム製熱交換器のろう付は 米国での開発に端を発し,その後の二度に渡る大きな 転換期も米国からの授かり物でもたらされた。それら の恩恵と国内技術者のたゆまぬ努力のおかげで,日本 のメーカによる自動車用熱交換器の生産は地球を席巻 する勢いで拡大した。一方,鉄道車両用熱交換器と産 業用大型熱交換器も技術力の高さが世界各地で評価さ れている。今やアルミニウムろう付の利用技術におい て,日本が世界のトップに君臨する存在になったとす れば,そろそろ独自に開発したろう付技術やろう付材 料⁸⁰⁾などで世界をリードしてよい時期を迎えていると も言えるだろう。

三度目の転換期。それがいつ訪れるのかはわからな いが、外国からの授かり物を待つのか、自ら生み出す かの選択は、ろう付技術者の意思に委ねられているの ではないだろうか。

参考文献

- 1) John Coltman: Metal Progress, 45 (1941), 211-224.
- Hogland.G.O.: "Brazing the Aluminum Alloys", American Welding Soc., Chicago, October (1939), 23-27.
- Herbert A. and M.E.Trought. "BAUXITE AND ALUMINUM", Minerals Yearbook, (1939), 633-653.
- Merton J. Peck: "Inventions in the Postwar American Aluminum Industry", Harvard University, (1962), 279-298.
- Pilot's Manual for Boeing B-17 flying fortress, Mid-Atlantic Air Museum Store, (1935-), 1-23.
- Richard A. Leyes and William A. Fleming: "The history of north american small gas turbine aircraft engines", Smithsonian Institution, (1999), 613.
- 7) Mike A. Miller: Welding J., 25 (1946), 102s-114s.
- 8) 住友精密工業五十年史, (1961-2010), 327-333.
- 9) 島田三郎:軽金属溶接, 12 (1974), 267-275.
- 10) R. A. Wood and I. B. Robinson: Welding J., 53 (1974), 440s-445s.
- M. F. Jordan and D. R. Miner: J. Inst. Metals, 85 (1956-57), 33-40.
- 12) 大沢直:日本金属学会誌, 37 (1973), 94-97.
- 13) 岩崎省介, 安孫子哲男: 軽金属溶接, 23 (1985), 551-554.
- 14) Paul B. Dickerson: Metal Progress, 87 (1965), 80-85.
- 15) 石丸典夫, 三浦達夫: 軽金属, 33 (1983), 157-164.
- 16) J. R. Terril I: Metal Progress, **96** (1969), 70-73.
- 17) M. M. Schwartz, F. B. Gurtner and P. K. Shutt: Welding J., 46 (1967), 423-431.
- 18) O. R. Singleton: Welding J., 49 (1970), 843-849.

- 19) J. R. Terril, C. N. Cochran, J. J. Stokes and W. E. Haupin: Weld J., 50 (1971), 833-839.
- 20) 伊藤泰永, 難波圭三: 軽金属, 41 (1991), 3-10.
- 21) J. E. Tomlinson: Sheet Metal Ind., **51** (1974), 766-771.
- 22) 井関源三郎:軽金属溶接, 20(1982),112-119.
- 23) 田淵宗明, 中村昌一: 軽金属溶接, 12 (1974), 401-407.
- 24) 伊藤泰永, 難波圭三:住友軽金属技報, 30 (1989), 53-63.
- 25) J. R. Terril: Welding J., 45 (1966), 202s-209s.
- 26)前田興一,伊藤泰永,難波圭三:住友軽金属技報,35(1994), 57-64.
- 27) 伊藤泰永, 難波圭三:軽金属学会第76回春季大会講演概要集, (1989), 253-254.
- 28) 村瀬崇, 柳川裕: 軽金属溶接, 47 (2009), 18-25.
- 29) 鈴木寿, 伊藤吾郎, 小山克己: 軽金属, 34 (1984), 708-716.
- 30) 山内重徳, 加藤健志: 軽金属, 41 (1991), 238-244.
- 31) 杉山禎彦, 難波圭三: 軽金属溶接, 23 (1985), 555-561.
- 32) 江口勇: 軽金属溶接, 14 (1976), 276-282.
- 33) 堀田昭三: 軽金属溶接, 48 (2010), 459-462.
- 34) 竹本正, 岡本郁男: 軽金属, 32 (1982), 646-653.
- 35) 前田興一, 伊藤泰永: 住友軽金属技報, 33 (1992), 135-143.
- 36) 馬場義雄、直江正久、萩原理樹:住友軽金属技報, 12 (1971), 139-150.
- 37) 池田洋:住友軽金属技報, 21 (1980), 101-108.
- 38) 川瀬寛,山口元由,石川和徳:軽金属, 29 (1979), 505-512.
- 39) 田辺善一,馬場義雄,字野照生,萩原理樹:住友軽金属技報, 27 (1986), 1-9.
- T. Fukuda, H. Ikeda, Y. Hasegawa and T. Nagasawa: 住友 軽金属技報, 42 (2001), 49-56.
- T. Nagasawa, Y. Hasegawa, H. Ikeda and T. Fukuda: 住友 軽金属技報, 42 (2001), 57-63.
- S. Yamauchi, Y. Shoji, K. Kato, Y. Suzuki, K. Takeuchi and Y. Isobe : 住友軽金属技報, 34 (1993), 140-146.
- 43) Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, M. Mori, S. Yamauchi and K. Namba:住友軽金属技報, 34 (1993), 245-252.
- 44) W. E. Cook, T. E. Wright and J. A. Hirschfield: 軽金属溶接, 16 (1978), 365-371.
- 45) 小笠原明徳: 軽金属溶接, 50 (2012), 2-7.
- 46) 藤吉達也:軽金属溶接, 38 (2000), 181-187.
- 47) 磯部保明:材料と環境,48(1999),469-475.
- 48) 池田洋:住友軽金属技報, 41 (2000), 134-146.
- 49) 田中宏和,池田洋:軽金属学会第97回秋季大会講演概要集, (1999),123-124.
- 50) 江戸正和: 軽金属溶接, 47 (2009), 102-109.
- 51) 正路美房:住友軽金属技報, 48 (2007), 87-94.
- 52) 山下尚希, 正路美房: 軽金属, 59 (2009), 344-349.
- 53) 手島聖英:軽金属溶接, 50 (2012), 15-21.
- 54) 石原 聡: 軽金属溶接, 45 (2007), 426-430.
- 55) 江部陽一: 軽金属溶接, 42 (2004), 435-439.
- 56) R. S. Timsit and B. J. Janeway: J. Mater. Res., 8 (1993), 2749-2752.
- 57) 兵庫靖憲: 軽金属溶接, 45 (2007), 420-425.
- 58) 川勝一郎, 安部正勝: 軽金属溶接, 39 (2001), 472-479.
- 59) 入富裕二:住友軽金属技報, 49 (2008), 172-178.
- 60) 谷中一郎, 太田康夫: 軽金属溶接, 46 (2008), 557-564.
- 西村誠,金子正文,川瀬寛:軽金属溶接,41 (2003),356-362.
- 62) 神田輝一, 小西英一郎: 軽金属溶接, 42 (2004), 440-445.
- 63) 三井浩次郎,安孫子哲男,上田文生,難波圭三:軽金属, 43 (1993), 171-178.
- 64) 山口進吾,奥戸行一郎,横谷英之,小堀徹:住友軽金属技報, 33 (1992), 173-181.
- 65) 山口進吾:溶接技術, 45 (1997), 110-114.
- 66) 金子幸雄,竹内勝治,青景和成,萩原理樹:住友軽金属技報, 35 (1994), 228-238.

- 67) 伊藤泰永:住友軽金属技報, 39(1998), 136-141.
- 68) 小田和裕,阿座上雅芳,加藤健一,永岡齊,奥戸行一郎, 難波圭三:軽金属, 41 (1991), 728-732.
- 69) 服部守成:電気車の科学, 46 (1993), 26-31.
- 70) 服部守成:アルミニウム, 3(1996), 148-154.
- 71) 石丸靖男, 服部守成:溶接技術, 45 (1997), 115-122.
- 72) 伊藤泰永:軽金属溶接, 37 (1999), 151-157.
- 73) 低温接合委員会: 軽金属溶接, 45 (2007), 471-478.
- 74) 難波圭三, 伊藤泰永:アルミニウム, 4(1997), 485-491.
- (75) 森昌吾,藤啓司,柳本茂,古川裕一:軽金属, 61 (2011), 119-124.
- 76) 納康弘, 田中克征: 軽金属溶接, 50 (2012), 8-14.
- 77) 三宅秀幸, 江戸正和: 軽金属, 65 (2015), 396-402.
- 78) T. Yamayoshi, Y. Itoh and A. Fukumoto : VTMS, (2017), 79-86.
- 79) 山吉知樹, 伊藤泰永:軽金属学会第129回秋季大会講演概要 (2015), 261-262.
- 80) 黑崎友仁, 村瀬崇, 寺山和子, 石雅和, 戸次洋一郎, 二宮 淳司, 新倉昭男: 軽金属学会第132回春季大会講演概要 (2017), 107-108.



伊藤 泰永 (Yasunaga Itoh) (株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部

技術展望・技術解説

思索なき解析は問題を解決できない*

鳥飼 岳**

Analysis without Contemplation can't Solve Problems*

Gaku Torikai**

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。世の中のニーズが多様化し、市 場のグローバル化がますます進む中、製品寿命の短命 化や新たな商品による既存製品の無価値化など、変化 の激しい時代となっている。この時代の変化に適応し て生き残るためにも、製品の開発スピード向上とコス ト削減は至上命題となっている。この命題に対する回 答の1つにCAEがある。CAEを用いて仮想設計・仮想 試作することで, 試作回数を減らし, 開発スピード向 上とコスト削減を両立できる。また、実験では計測し にくい応力やひずみを可視化することで、複雑な工学 現象のメカニズム解明にCAEは役立っている。現代の 製品開発において、CAEは必須アイテムとも言える。 ところが、安価で高性能なパソコンが普及し、汎用の CAEソフトウエアの適用範囲が拡大することで、CAE は単なる解析作業という認識が高まっているように感 じる。実際に、変形や割れ・破壊などの不良メカニズ 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。また、工学現象に対する五力(材料力学、工業力 学,熱力学,流体力学および運動力学)に基づく考察よ りも、工学現象をモデル化した解析結果を顧客から求 められることも多い。そこで、本稿では、最初に解析 の性質について言及し,次に解析の活用方法を挙げ, 最後に「解析することと問題解決は異なる」という観点 から解析の使い方に関する自らの考えを述べる。なお,

広辞苑によると,「解析」の意味は,「物事を細かく解き 開き,理論に基づいて研究すること」である¹⁾が,本稿 では,自作の数値計算プログラムや市販のCAEソフト ウエアを用いて,工学現象を数値解析することを指す とする。

2. 解析の性質

塑性加工分野での解析手法には、上界法、下界法、 スラブ法、すべり線場法など様々な手法があるが、本 稿では一般的に使用頻度の高い有限要素法を例に解析 の性質である、①前提条件が存在する、②入力データ に結果が左右される、について言及する。

2.1 有限要素法の起源

1950年代, Boeingの技術者Turner氏らがジェット 機の翼構造の振動特性を解析する画期的な手法を開発 した²⁾。その手法とは, 翼を小さな要素に分割し, 各 要素の特性を数式で表現し, それらを組み合わせるこ とで翼全体の特性を表現する連立方程式をつくり, そ れを解くという方法であった。これが機械系分野にお いて現在使用されている有限要素法と呼ばれる手法の 始まりである。

2.2 有限要素法の前提条件

有限要素法を使用する際,前提条件として近似解法 であることに気を付ける必要がある。この前提条件を 意識せず,適当な要素分割,適当な材料構成式,適当 な収束法を用いても正しく解析できない。以下に,有 限要素法の概要を述べながら,どの部分に近似を用い ているかについて説明する。

The main part of this paper has been published in Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity, **57** (2016), 1042-1046. ** (株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部

^{*} 本稿の主要部分は, 塑性と加工, 57 (2016), 1042-1046に掲載。

Research Department VII, Research & Development Division, UACJ Corporation

(1)物体の要素分割(近似①)

複雑な形状の物体の一部を固定し,力を加えた 際の変形を求めるのは非常に難しい。理由の1 つとして,変形が複雑すぎて,はりの3点曲げ のように変形状態をあらかじめ予測できないた めである。そこで,有限要素法では,Fig.1に 示すように,物体を節点とそれらに囲まれる要 素に分割し,1つ1つの要素の変形を求め,それ らを統合することで,物体の変形を取扱いしや すくしている。

(2) 要素内の変位分布 (近似②)

要素内の変位分布が不明であると,分割した要 素内の変位を求められず,ひずみや応力も計算 できない。そこで,有限要素法では,Fig.2に 示すように,要素内の変位分布を形状関数で仮 定している。変位分布を仮定し,節点の変位に 未知数(ul,u2,u3,u4)を割り当てることで,要 素内の任意の場所の変位を求めることができる。

(3) 要素の統合

要素内の変位分布を仮定することで,要素内の 変位が求まり,変位からひずみ,ひずみから応 力を求めることができる。また,ひずみと応力 と要素の大きさ(2次元解析なら面積,3次元解 析なら体積)を掛けることで,要素の変形エネル ギーを求めることができる。要素1つ1つの変形



Fig. 1 Schematics of element division of the object³.

エネルギーを足し合わせることで, Fig. 3に示 すように, 物体全体の変形エネルギーを計算で きる。

- (4) 外力とのつり合い(近似③)
 - 節点に割り当てた変位は仮の値であるため, ど のような値もとりうる。ここで, Fig. 4に示す ように, 物体の変形状態について考える。物体 を上から下に押しているのに, 下から上へ変形 するのは不自然である (Fig. 4 (a))。同様に, 物 体を右から左に押しているのに, 左から右へ変 形するのも不自然である (Fig. 4 (b))。これらの 状態は, 外力による仕事に比べて, 内部エネル ギーが高い状態である。一方, 外力による仕事



Fig. 2 Schematics of displacement distribution in the element ³.







Fig. 4 Schematics of deformation of the object³.

と物体内部の変形エネルギーが最も近いとき, 自然な変形状態となる (Fig. 4 (c))。

(5)有限要素法における近似 以上のように,有限要素法では,要素分割(近似①), 要素内の変位分布(近似②)および外力とのつり 合い(近似③)と多くの近似が用いられている。 また,変位からひずみを求める際に用いる偏微 分も近似式であるし(微分の定義を参照方),材 料の加工硬化則も実験データを近似したもので ある。このように,有限要素法は近似解法であ ることを前提としている。

2.3 有限要素法で用いる入力データ

有限要素法を用いて,理論に基づいて研究するには, 正しい入力データが必要である。ここで,有限要素法 の入力データは,形状,材料物性,要素の種類,材料 モデル,ソルバーの解法など多岐にわたっている。こ れらの入力データを間違えると,解析結果は実体とか け離れたものとなる。一例として,Fig.5のような, はりのたわみを考える。

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 $I = 2 \text{ mm}^4$)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1N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。

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

一方,有限要素法による解析結果は,Fig.6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,変形状態は100倍に誇大表 示している。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,2mm(板 厚方向に1層)と0.5mm(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 物性値はすべ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



Fig. 5 Simply supported beam with a concentrated load ⁴).



(a) Triangle element (size=2 mm)



(c) Quadrilateral element (size=0.5 mm)

Fig. 6 Influence of the type and the size of the mesh on deformation ⁴.

る工学現象を再現できるよう,入力データには常に注 意する必要がある。

2.4 解析の性質

例として有限要素法を挙げたように,解析には,① 前提条件が存在する,②入力データに結果が左右され る,という不可避の性質がある。その他の解析手法に ついても有限要素法と同じく,解析するための前提条 件が必ず存在し,その結果は入力データに左右される。 正しい解析を行い,工学現象のメカニズムを正確に把 握するためにも,この解析の性質を意識することは極 めて重要である。

3. 解析の活用方法

前章で述べたように、解析には前提条件が存在し、 その結果は入力データに左右される。工業問題をボタ ン1つで解決できるようなCAEソフトウエアが存在し ない限り、解析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、解析の活用方法は、各社・ 各人で異なり、解析の活用事例に関する報告は数多く ある^{5)~9)}が、どう解析すれば、より効率的に成果が上 げられるかは不明である。そこで、本章では、解析の 活用方法の事例として、正しく解析するための仕組み (ASME V&V¹⁰⁾)や製品設計への積極的な解析の適用 (フロントローディング設計¹¹⁾)について紹介し、最後 に筆者の考える解析の活用方法¹²⁾について述べる。

3.1 正しく解析するための仕組み (ASME V&V)

ASME V&Vとは、アメリカ機械学会 (American



Fig. 7 Diagrammatical view of ASME V&V¹³.

Society of Mechanical Engineers) 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。解 析を行う際, CAEソフトウエ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。そこで, 解析者やCAEソフトウエア開発者 に対して検証確認の枠組みを提供することを目的にし ている。ASME V&Vでは, Fig. 7に示すように, verificationとvalidationによって, 解析の数理モデル 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ソフトウエアを使用す る場合において, code verificationはCAEソフトウエ ア 開 発 者 が 担 当 す べ き 作 業 で あ り, calculation verificationは解析者が実施すべき仕事である。2.3節で 述べたような要素の種類や要素数に関する検証は calculation verificationに当たる。また、数値計算プロ グラムを自作する場合は, code verificationを行う体制 も必要である。そのcodeを作成したプログラマーだけ でcode verificationを行うのではなく、プログラマー 同士がお互いのcodeを確認できる体制が望ましい。一 方, 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。例えば、Fig. 8に示すような熱延後における スラブ内部の変形状態やFig.9に示すような圧延荷重 を実体と解析で比較して,解析の妥当性を確認するこ とがvalidationに当たる。

このように、ASME V&Vというガイドラインに沿って解析モデルを構築することで、解析モデルの確か さを評価でき、仮想設計・仮想試作を正確に行うこと ができる。ただ、企業において、ASME V&Vという ガイドラインに沿うには、①解析モデルの確かさを評 価する必要性を理解して工数増大を容認すること、② 解析の数理モデルを理解した解析者を育成すること、② 解析の数理モデルを理解した解析者を育成すること、 ③正しく実験できる作業者を育てることなどが必要で ある。これらの課題を解決し、工学現象を再現できる 解析モデルを構築できれば、得られたノウハウをデー タベース化することで、組織全体の解析技術を向上で きる。そして、結果的には、開発スピードの向上やコ スト削減を実現することができる。

3.2 製品設計への積極的な解析の適用(フロントロー ディング設計)¹¹⁾

製品を開発する全体プロセスを考える際,これに要 するコストは、単に作業プロセスが進行する割合に比 例して発生していくわけではなく、一般にFig. 10に示 すようなS字カーブ状の累積曲線となる。

上流の構想・設計段階では,関与する関係者も少な く,机上検討が主となるため,発生コストは比較的小 さいが,製造・試験段階では,多くの人々が関与して 部品や材料を手配し,一般には大人数で高価な装置や ツールを用いて製造や試験を行うため,発生コストは



Fig. 8 Comparison between the experiment and the analysis of the deformation behavior in the slab during the hot rolling ¹²).



Fig. 9 Comparison between the experiment and the analysis of the rolling load ¹².

相対的に大きくなる。このことから、上流段階で十分 な検討を加え、プロセスが進行した段階では、停滞な く作業を進めることが重要である。ところが、組み立 て時の部品干渉や試験時の性能未達などにより、開発 中の製品に変更を加える後戻り作業が発生する。この 後戻り作業に要する手間はプロセスが進行するほど大 きくなり、そのコストは累積的に増大し、プロセスの 影響範囲も拡大し、最終的には開発スケジュールにも 影響する。したがって、下流プロセスでの後戻り作業 の発生を防ぐには、上流の設計段階で十分に深く検討 することが極めて重要である。実際に、製品ライフサ イクルコストの80%が設計段階で確定するとも言われ ている^{14),15)}。そこで、製品開発プロセスでの後戻り作 業の発生を抑えるため、フロントローディング設計が



Fig. 10 Importance of the design in the product development process ¹¹.

必要となる。フロントローディング設計とは、従来は 試作後に実施していた検討を試作品のない設計初期に データを使って検討することである。ここでは製品開 発プロセスの強化を図るため、特に上流の設計力・開 発力強化を念頭に置き、Fig. 11に示す3つのフロント ローディング(①設計検証のフロントローディング,② 仕様検証のフロントローディングおよび③設計工程の フロントローディングにおける工学現象を解析すること で、試作品のない段階で製品開発プロセスの見直し検 討を行い、後戻り作業が発生する可能性を大きく減ら すことができる。



Fig. 11 Three concepts of the front-loading ¹¹).

3.3 筆者の考える解析の活用方法¹²⁾

「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 るべきと考える。そこで、筆者は「CAE ≠ 解析」とい う主張の下、「解析することと問題解決は異なる」とい う観点から、Fig. 12に示すような解析の活用方法を提 案する。

ここで重要なのは,解析する前に五力に基づいて現 象に対する仮説を立てることである。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,現象を再現で きる解析モデルを構築しやすい。極端な話,加工発熱 による材料の温度履歴を計算するのに,熱伝導解析を 省略しては意味がない。以下に,肉厚差のある形材の 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。

(1) 現象に対する仮説 (STEP1)
 Fig. 13に示すように、2ポートホールの押出ダ

STEP1 : Create a hypothesis for the phenomenon STEP2 : Build an analysis model STEP3 : Draw CAD Analysis part STEP4 : Analysis STEP5 : Verification & validation STEP6 : Consider hypothesis with the analysis result and clear up the mechanism of the phenomenon STEP7 : Make measures based on the mechanism and perform manufacturing

Fig. 12 Suggestion on the Practical utilizing method of CAE ¹².

イスにおいて,形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,形 材の薄肉側と厚肉側の面積比(=ポートホール面 積/形材面積)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 であると考える(仮説)。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,解析 により上記の仮説を検証する。



Fig. 13 Thickness deviation of the asymmetric extruded shape ¹².



Fig. 14 Schematics of the porthole and the extrusion $profile^{12}$.



Fig. 15 FE model of the extrusion ¹²).

(2) 解析モデルの構築(STEP2~4)

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500℃,製品速度は30 m·min⁻¹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400℃とした。要素は四面体1次要素と し、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) 解析モデルの検証 (STEP5)
 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。また,材料の流入流出量は



Fig. 16 FE model of the extrusion die ¹²).



Fig. 17 Displacement of the extrusion die ¹²).

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判断した。

- (4) 偏肉発生メカニズムの検証(STEP6) Fig. 17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. 17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. 18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、形材に肉厚差があると、 形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 を解析により検証できた。
- (5)対策の立案(STEP7)
 (1)~(4)により,偏肉の原因は,形材の薄肉



Fig. 18 Mean stress during the extrusion ¹².

側と厚肉側の材料内部に発生する平均応力の差異と特定できた。そこで、①平均応力の差異を小さくすること、②平均応力の差異があっても変形しにくいダイス構造にすること、を対策指針とし、工具設計を変更した結果、偏肉を抑制することができた。製造ノウハウに抵触するので、本稿では、詳細を割愛する。ご容赦願いたい。

4. おわりに

最初に解析の性質について言及し,次に解析の活用 方法を挙げ,最後に「解析することと問題解決は異なる」 という観点から解析の使い方に関する自らの考えにつ いて述べた。解析には,①前提条件が存在する,②入 力データに結果が左右される,という不可避の性質が あるため,工学現象をよく観察し,「何を考慮し,何を 省略したのか?」を常に念頭に置きながら,現象をモデ ル化することが重要である。

また,解析の活用方法は,各社・各人で異なるが, 大切なのは,①ものづくりの流れの中で解析の役割を 明確にすること,②解析の目的をよく理解することお よび③正しく解析することである。これらを継続的に 達成するには,担当者の努力だけでなく,「思索するこ となく解析しても問題は解決できない」という周囲から の温かい理解が必要である。解析を用いて成果を上げ ても,ボタンを押すだけの簡単な仕事と見なされれば, 担当者のモチベーションを低下させ,「思索の放棄と問 題解決できない解析」に繋がるであろう。

なお、本稿は決して解析やCAEソフトウエアを否定 するものではない。解析手法の研究やCAEソフトウエ アの開発に邁進してくださる方々のおかげで、開発ス ピード向上とコスト削減の両立という難題に我々は挑 むことができる。心より感謝したい。ただ、解析を活 用する企業が増加する中、ボタンを押すだけで工業問 題を解決できると考える方々も多い。本稿が解析の使 い方について再考する機会となって頂ければ幸いであ る。本稿は、2016年11月に塑性と加工へ投稿した広場 記事「解析すれば問題は解決するのか?」を加筆・修正 したものである。

参考文献

- 1) 新村出: 広辞苑第六版, 岩波書店, (2008), 463.
- M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin and L. J. Topp: AAIA J., 23 (1956), 805-823.
- 3) 鳥飼岳:塑性と加工, 57 (2016), 1042-1046.
- 4) 鳥飼岳, 高橋昌也: 軽金属, **63** (2013), 461-465.
- 5) 佐久間庄一郎:プラスチックス,54 (2003),28-32.
- 6) 中村智一,田窪毅,平澤慶二郎:三菱電線工業時報,107 (2010),21-25.

- (2002), 32-40.
- 8) 藤澤一志,太田雅昭,姫野哲児,丸山誠司:MAEテクニカ ルレポート,10(2001),13-25.
- 9) 中谷祐二郎:東芝レビュー, 61 (2006), 70-71.
- ASME. Guide for Verification and Validation in Computational Solid Mechanics, ASME V&V 10-2006. NAFEMS, 2006.
- 11) 池田義雄:東芝レビュー, 62 (2007), 2-8.
- 12) 鳥飼岳:軽金属, 65 (2015), 184-189.
- 小國健二,高野直樹:第2回HQC分科会 ASME V&V関連 資料,(2009).
- 14) W. J. Fabrycky and B. S. Blachard: Life-Cycle Cost and Economic Analysis, Prentice Hall International Series in Industrial and Systems Engineering, (1991), 352.
- 15) 大富浩一:東芝レビュー, 60 (2005), 30-35.



鳥飼 岳 (Gaku Torikai) (株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部



フィラーレスろう付技術「MONOBRAZE®」

黒崎 友仁*, 村瀬 崇**, 二宮 淳司***

Fillerless Brazing Technology "MONOBRAZE®"

Tomohito Kurosaki*, Takashi Murase** and Junji Ninomiya***

1. はじめに

アルミウム合金の主要な用途の1つに、熱交換器や ヒートシンクなどの炉中ろう付によって製造される製 品がある。炉中ろう付は、同時に多数の接合部に対し て、信頼性が高く熱伝導性の良い金属接合を形成でき るというメリットがある。ろう付を行うためには、ろ う材を接合部に配置する必要がある。例えば、微細な 接合部を多数有する熱交換器では、少なくとも一方の 接合部材に、ろう材をクラッド(層状に貼り合わせた) したブレージングシートが用いられる。しかし、ブレ ージングシートの製造は、単層材に比べて生産性が低 いという難点があった。

2. MONOBRAZEとは

上記のような課題を鑑みて、当社ではろう材が不要 なろう付技術「MONOBRAZE」を開発した。Fig. 1に、 フィン材を例に、従来のろう付用材料(クラッドフィン) とMONOBRAZE用材料(MONOBRAZEフィン)の違 いを示す。従来のろう付用材料には、接合部材の少な くとも一方に、ろう材をクラッドした材料を用いてい る。このようなろう付用材料では、ろう付中にろう材 が溶融及び流動し、接合部を金属接合する一方で、心 材は溶融せずに形状を保つ設計になっている。それに 対してMONOBRAZE用材料では、ろう付中に固液共 存状態となる単層材を用いており、部分的に発生した



Fig. 1 Differences between the clad fin and the MONOBRAZE fin.

※MONOBRAZEは、株式会社UACJの登録商標です。 (日本国内、米国、中国、韓国、欧州その他各国で登録済)

* (株)UACJ 技術開発研究所 第一研究部

- Research Development I, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation ** (株) UACJ 技術開発研究所 第四研究部
- Research Development IV, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation **** (株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部

Research Development VII, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

液相が接合部を金属接合する一方で,残りの大部分の 固相が形状を保つ。そのため,MOONOBRAZE用材料 では,ろう材を使用せず,単層材のみでろう付するこ とが可能である。

3. MONOBRAZE 開発の経緯

MONOBRAZEは、当社のろう付用材料開発の過程 で見出された独自技術である。クラッド材に関する基 礎的な研究の過程で、合金組成を適切に設定すること により、単層材でも接合機能と形状維持機能を両立で きる条件が発見された。しかし、MONOBRAZEに用 いる単層材は、ろう付中に部分的に溶融するため、従 来のクラッド材に対して、ろう付中の耐変形性が劣る 懸念があった。また、耐変形性を向上させるために溶 融量を減少させると、接合性が不十分となる恐れがあ った。そこで、接合メカニズムの解明や金属組織制御 を行い、そのようなトレードオフの関係の中でも、よ り優れた特性を有する材料の設計を行った。その結果、 特にフィン材において、従来の一般的なクラッド材と 同等の特性を持つMONOBRAZE 用材料を見出すこと ができた。

4. 特 長

以下にMONOBRAZEの主要なメリットを述べる。

- (1) MONOBBRAZEでは、単層材を用いるため、ろ う材分の材料費や加工費を低減できる。
- (2) 部分溶融した単層材からろうを供給するため、 従来のろう付と同様に金属接合が可能である。
- (3) ろう材と類似した工法であるため、従来のろう付 製品と同様の設備で適用することが可能である。
- (4) 特にフィン材において、一般的なクラッド材同等の特性が得られる。

これらの特長から、MONOBRAZEを適用すること

で、高品質と高い生産効率を両立可能と考えられる。

5. 特性

Table 1にMONOBRAZEフィンとその他の一般的 なフィン材の特性値(代表値)を示す。主要な特性にお いて,一般的なクラッドフィンと同等の評価が得られ た。また,Fig.2にMONOBRAZEフィンを用いて製 造された熱交換器の例を示す。一般的なクラッドフィ ンと同様の製造工程で熱交換器製造が可能であった。

Table I P	roperties of	the MC	JNUBRALE	iin an	d others.	
						_

Evaluation category	Tensile strength after brazing (MPa)	Corrugation formability	Sagging resistance (mm)	Fin bonding ratio (%)	Fillet width (mm)
$\begin{array}{c} MONOBRAZE \ fin \\ t=70 \ \mu m \end{array}$	130~145	Good	25~35	100	0.5~0.6
Clad fin A t=70 µm	130~145	Good	25~35	100	0.5~0.6
Bare material (3003) t=70 μm	$105 \sim 120$	Good	15~25	_	_

*Representative values are used for the properties indicated above.



Fig. 2 Heat exchanger example using the MONOBRAZE fin.

お問い合わせ

 (株) UACJ 営業本部 営業企画グループ 〒100-0004 東京都千代田区大手町1-7-2 (東京サンケイビル)
 TEL: 03-6202-2667 FAX: 03-6202-2032

UACJ Corporation, Sales Department Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-1004, Japan TEL: 03-6202-2667 FAX: 03-6202-2032



黒崎友仁 (Tomohito Kurosaki)(株) UACJ 技術開発研究所 第一研究部



村瀬 崇 (Takashi Murase) (株)UACJ 技術開発研究所 第四研究部



二宮 淳司 (Junji Ninomiya) (株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部



鈴木 太一*, 八太 秀周**, 市原 厚志***, 中井 康博****, 松井 謙治*****

Newly Developed 7000 Series Aluminum Alloy "ZK75" Extrusion with High Appearance Quality after Anodizing

Taichi Suzuki*, Hidenori Hatta**, Atsushi Ichihara***, Yasuhiro Nakai**** and Kenji Matsui*****

1. はじめに

スマートフォン,タブレット等のIT機器筐体用材料 には従来,5000系や6000系アルミニウム合金などの中 強度材が多く用いられているが,近年の大画面化・薄 肉軽量化に伴い高強度材の要求が高まっている。前記 のような筐体ではアルマイト処理を施すことにより意 匠性を得るだけでなく表面硬度を高め,良好な耐食性 を確保している。高強度化の観点からは7000系アルミ ニウム合金(以下7000系合金とする)を筐体に適用する ことで薄肉化が図れるものの,従来の7000系合金では スジ状のムラ模様などが発生しやすく,高品質なアル マイト後の表面を得にくいという課題があった。

当社では材料組織および合金成分を最適に制御し, 従来6063の約2倍に相当する強度を有しながら,6063 と同等の高品質なアルマイト後の表面が得られる7000 系合金「ZK75」押出材を開発した。またZK75は,富士 通コネクテッドテクノロジーズ(株)殿製スマートフォ ン「arrows NX F-01J」のフレーム材として実用化され た(Fig. 1)。本記事ではZK75の特徴およびZK75を使 用した製品例を紹介する。



Fig. 1 Appearance of "arrows NX F-01J".

2. ZK75の特徴

2.1 機械的性質

Fig. 2にZK75の機械的性質の代表値を示す。ZK75 は従来6063の約2倍に相当する耐力400 MPa級の強度 を有しており, IT 機器筐体などの今後の更なる薄肉軽 量化への対応が可能である。

2.2 材料組織

通常7000系合金ではより高い強度を得るためにZr, Cr, Mnなどの遷移元素を微量添加し押出または圧延方

 * (株) UACJ 技術開発研究所 第四研究部 Research Department IV, Research & Development Division, UACJ Corporation
 ** (株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部,博士(工学) Research Department VII, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.
 *** (株) UACJ 押出加工名古屋 名古屋製作所 品質保証部 Quality Assurance Department, Nagoya works, UACJ Extrusion Nagoya Corporation

**** 日鋁全綜 (天津) 精密鋁業有限公司 生産技術部 兼 品質保証部 Technical Department & Quality Department, UACJ Extrusion (Tianjin) Corporation

****** (株) UACJ 押出加工 営業本部 情報マーケティングユニット Marketing Unit of Information Industries, Marketing & Sales Division, UACJ Extrusion Corporation



Fig. 2 Mechanical properties of ZK75 and 6063.

向に伸長した繊維状組織を形成している。しかしこの ような繊維状組織はアルマイトを施した際にスジ状の ムラ模様として観察され,IT機器筐体などに求められ る高品質なアルマイト後外観を満足しない。ZK75で はFig.3に示すように材料組織全面を等粒状の再結晶 組織とすることで,アルマイト後のスジ状模様発生を 抑制した。

2.3 合金成分

Crは前述のとおり繊維状組織形成のため、またCu はより高い強度を得るために7000系合金に添加され るが、これらの元素はアルマイト後の色調において黄 色味(b*値)を増加させてしまう。ZK75ではCrを含 まず、またCu含有量を低減することでアルマイト後 のb*値を抑制し、高品質なアルマイト後外観の実現を 可能とした。

2.4 アルマイト後外観

Fig. 4にアルマイトを施したZK75の一例を示す。 ZK75では前述のように材料組織と合金成分を最適に制 御しているため、7000系合金でありながら様々な色調 のアルマイトを実施可能である。



Conventional 7000 series alloy

Developed alloy ZK75

Fig. 3 Grain structures of the conventional 7000 series alloy and ZK75.



Fig. 4 Appearance of the anodized ZK75.

ご採用例

当社開発合金である,アルマイト後の外観が良好で 高い強度を有する7000系合金ZK75を,富士通コネク テッドテクノロジーズ(株)殿製スマートフォン 「arrows NX F-01J」のフレーム材としてご採用いただ いた。同製品は本体に同社独自の「SOLID SHIELD(ソ リッドシールド)構造」を採用することにより耐久性を 向上させ,日常の利用シーンで発生する落下や圧迫な どの衝撃に対して画面の割れにくさを追求したスマー トフォンとなっている。

(株) UACJ 技術開発研究所ではZK75以外にも高強 度かつ高品質なアルマイト後外観が得られるアルミニ ウム合金の開発を推進しており、スマートフォンを始 めとするIT機器筐体の外観品質および耐久性向上に貢 献していく。

お問い合わせ

(株) UACJ 押出加工 営業本部
 情報マーケティングユニット
 〒103-0026 東京都中央区日本橋兜町6-5
 (兜町第6平和ビル)
 TEL: 03-5847-2952 FAX: 03-6861-3852

UACJ Extrusion Corporation Marketing & Sales Division Marketing Unit of Information Industries Kabutocho Heiwa Bldg. No.6, Nihonbashi Kabutocho 6-5 Chuo-ku, Tokyo 103-0026, Japan TEL: +81-3-5847-2952 FAX: +81-3-6861-3852



鈴木 太一 (Taichi Suzuki)(株) UACJ 技術開発研究所 第四研究部



八太 秀周 (Hidenori Hatta)(株) UACJ 技術開発研究所 第七研究部,博士(工学)



市原 厚志 (Atsushi Ichihara) (株) UACJ 押出加工名古屋 名古屋製作所 品質保証部



中井 康博 (Yasuhiro Nakai) 日鋁全綜 (天津) 精密鋁業有限公司 生産技術部 兼 品質保証部



松井 謙治 (Kenji Matsui) (株) UACJ 押出加工 営業本部 情報マーケティングユニット



第51回 軽金属学会 小山田記念賞 受賞講演

"World 1"の二輪車軽量化技術開発*

鈴木 貴晴**, 久保田 剛**, 橘内 透***, 浅野 峰生****, 高橋 一浩*****

Development of Motorcycle Weight Reduction Technologies as World No.1*

Takaharu Suzuki^{**}, Tsuyoshi Kubota^{**}, Toru Kitsunai^{***}, Mineo Asano^{****} and Kazuhiro Takahashi^{*****}

1. はじめに

二輪車は先進国では趣味の乗り物,新興国では人々 の移動手段として広く世界に浸透している。移動手段 としての二輪車の特徴は機動性であり, 俊敏な加速性 や軽快な旋回性といった運動性能を向上するために部 品の小型化, 軽量化が古くから取り組まれてきた。特 に軽量化は, 操縦安定性だけでなく燃費改善にも効果 があるため, エンジン部品や車体部品にアルミニウム を採用し軽量化を進めてきた。

二輪車の商品ラインナップは、排気量1,000 cc前後 の大型モデルから100 cc前後の小型モデルに至るまで 多岐にわたり、軽量車体と高性能エンジンの組合せに より各カテゴリーの要求特性に合わせた製品を展開し ている。Fig. 1に新興国をはじめ世界中で需要の多い 排気量125 ccのコミューターと先進国の趣味性の高い 排気量1,000 ccスーパースポーツに使われる材料の重 量構成比を示す¹⁾。コミューターはリーズナブルな価 格で提供できるようフレーム、ハンドルなどの主要部 品には鉄鋼が使われ、アルミニウムはエンジンのクラ ンクケースなどにダイカスト材が使われるのみであ る。一方スーパースポーツは、メインフレーム、ホイ ールといった大型の構造部品に多くのアルミニウムが 使われるとともに、チタンをマフラーに、マグネシウ ムをシートフレームに採用するなどその他の金属も活 用し軽量化を追及してきている¹⁾。

今回開発した技術はスーパースポーツ向けの材料置 換による軽量化技術であり「アルミニウム製燃料タン ク」、「マグネシウム製ダイカストホイール」、「FSチタ ンコンロッド」の3つから構成されている。いずれも従 来の量産車で使用していた材料よりも比重の小さな非 鉄金属材料を採用しており、これまでは量産車では困 難とされていた技術であるが、開発にあたっては、構 造の変更のほか、それらの材料に適した生産技術を同 時に開発することで量産化を実現している。それぞれ の技術の概要をFig.2に示す。

これらの技術は、世界最高峰の二輪レースである Moto-GPマシンが培ってきたレーシングテクノロジー を受け継いだ市販車「YZF-R1」に採用され、最大出力





* 本稿は軽金属, **67** (2017), 50-56 に掲載。 This paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **67** (2017), 50-56.

Steel Research Laboratories, Research & Development, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

^{**} ヤマハ発動機(株) エンジンユニット コンポーネント統括部 材料技術部

Materials Division, Engine Unit, Yamaha Motor Co., Ltd. **** ヤマハモーターエレクトロニクス(株) 品質統括部 Quality Section, Yamaha Motor Electronics Co., Ltd.

^{**** (}株)UACJ 技術開発研究所 第六研究部

Research Department VI, Research & Development Division, UACJ Corporation

^{*****} 新日鐵住金(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所



Fig. 2 Three technologies developed for motorcycle weight reduction.

200馬力(従来比18馬力向上),車両重量199 kg(従来 比10 kg軽量化)を実現し,2015年から販売されてい る。これらの技術を搭載することでパワーウエイトレ シオを1より小さくすることが可能となり,商品力向 上に大きく貢献している。本稿ではこれらの技術の開 発課題や取り組み項目を紹介する。

2. アルミニウム製燃料タンクの開発

二輪車向けのアルミニウム製燃料タンクは、かねて からレースには使われてきたが、成形が難しい部位は 分割して製造していたため工程が複雑で大量生産が難 しく、当社でも一部の限定車への採用にとどまってい た。今回、燃料タンクをアルミニウム化するにあたり、 高いデザイン性と生産性を両立させる目的で構成の見 直しを行い、アウターパネルは左右のパネル同士の溶 接を廃止し、1ピースに変更して接合もシーム溶接か らアーク溶接に変更している。Fig. 3に開発品と従来 品の違いを示す。開発にあたっては、ドレンパイプや ブラケット類といった構成部品もすべてアルミニウム 化することで重量38 kgの従来品に比べて1.7 kgの軽 量化を実現し、従来品同等の機能を有する軽量なオー ルアルミ製燃料タンクを実現している。



Fig. 3 Comparison between the conventional and the developed products for fuel tank.

2.1 材料

アルミニウム板は、鋼板と比べて伸びやr値が小さ く成形時に破断しやすいため鋼板と同じデザインのパ ネルを成形することが難しい。そのため加工度が低く なるようにデザイン変更するか分割して接合する事例 が多かった。二輪車の燃料タンクは、ライダーが体を 支えるためのニーグリップ部を深くしぼった形状が要 求される。そのため成形限界が高く, 機械的性質が鋼 板に近い特性を有する材料の選択が求められ、インナ ーパネル, アウターパネルには(株)UACJが開発した 高い成形性を有する5000系アルミニウム板材「GC150」 を採用した2)。アルミニウム板と鋼板の機械的性質と 成形性の比較を Table 1 に示す。GC150-Oの伸びや r 値 は、輸送機器用のアルミニウムパネル材として一般的 な6016-T4や5182-Oよりも高い値を示す。また給油口, 燃料ポンプ座面には6000系冷間鍛造品を採用し、高い 強度を確保するとともに一体成形による優れた寸法精 度を確保している。

2.2 プレス成形

プレス方案の検討にあたり,成形中の割れ,しわの 発生を防ぐため、GC150-Oの材料特性を反映した高精 度な成形シミュレーションを構築し、細部にわたって 形状の最適化を行っている。潤滑剤は、台上試験によ り絞込みを行い、製品を模したテスト用金型を使って 選定した。Fig. 4に成形時の摩擦係数が異なる2種類の 潤滑剤を準備し,成形可能なしわ押さえ力を調べた結果 を示す。潤滑剤Aは1,000 kNまで割れが発生せず800 kN以下ではしわが発生した。一方, 潤滑剤Bは1,000 kNでは割れが発生し、700 kN以下ではしわが発生し た。これにより割れやしわの発生領域は潤滑剤により 変化することが明らかになった。成形品の外観を比較 すると潤滑剤Bには成形品に絞り傷が多く認められ た。製品の絞り傷は金型のダイRにアルミニウムが部 分的に凝着することで発生しており, 凝着の進行は摩 擦係数の上昇につながる。そのため、絞り傷が発生し にくい潤滑剤Aを選定した。

Table 1Mechanical properties and drawabilities of the
aluminum alloy sheets and the mild steel sheet.

Alloys	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	n value	r value	Limit drawing ratio*
6016-T4	230	120	27	0.27	0.60	1.9
5182-0	270	120	28	0.31	0.60	2.0
GC150-O	285	130	34	0.33	0.75	2.1
SPCC	310	170	45	0.24	2.00	2.2

* Punch diameter : $\phi\,50$ mm, Die diameter : $\phi\,53$ mm, Punch speed : 120 mm/min



Fig. 4 Effect of the lubricants on crackling and wrinkling.

2.3 接合

アルミニウムは電気抵抗の小さな金属のため大きな 溶接電流が必要なシーム溶接からアーク溶接に変更し. それにあわせて継手構造も変更した。燃料タンクの部 品機能のひとつに気密性の確保があり、溶接部の信頼 性向上のためCMT溶接機を導入してロボットによる 自動溶接を行っている。CMT溶接³⁾は、欧州で開発さ れたアーク溶接技術で溶接ワイヤーの送給を高速で正 負に制御することで安定した溶滴の短絡移行を可能に する技術である。この技術の活用によりスパッタのな い後仕上げ不要な接合を実現した。さらに溶接トーチを 左右に振るウイービングと組み合わせることでFig. 5 に示すように板厚を上回る板間隙間量になった場合で も施工可能とし、かつ周期性のある美しいビード外観 も実現した。これらの結果、溶接条件範囲を広く設定 することが可能になり溶接工程の生産性を大きく向上 することができた。



燃料タンクは二輪車の部品の中でも外観要求レベル が高い部品であり,耐食性の確保と高い外観品質の確 保が求められる。アルミニウム製燃料タンクの表面処 理は、ノンクロム系化成処理と塗装を組み合わせてい る。さらに高級モデルの「YZF-R1M」では職人が一つ 一つ手仕上げでバフ掛けを施し、その上にクリアー塗 装をしてアルミニウムの持つ素材感を更に引き立てて おり、成形や接合分野の先端技術と匠の技術の融合を 図っている。

3. マグネシウム製ダイカストホイールの開発

ホイールは、モーターサイクルの操縦安定性と外観 に影響を与える部品であり、当社ではバネ下重量の低 減と意匠性の向上を狙ってホイールの軽量化に取り組 んできた。二輪車のホイールはアルミニウム重力鋳造 材をT6熱処理し、機械加工後に表面処理する工法が一 般的である。一方、当社では熱処理が可能なCF (Controlled Filling) ダイカスト技術を開発し、構造部 材へのダイカスト鋳物の採用に取り組み、軽量化と生 産性の両立を図ってきた⁴⁾。今回の開発にあたっては, その技術を生かしてさらに比強度の高いマグネシウム に材料置換した。これにより前後で870gの軽量化を 達成するとともにフロント4%, リア11%の慣性モー メントの低減を実現しており,走行性能向上に貢献し ている。さらにマグネシウム部品の製造における懸案 項目である火災や粉塵爆発のリスクに対しては、ダイ カスト鋳造から仕上げ、機械加工、表面処理までを社 内一貫工程を敷いて対応し, 定期的な安全教育を実施 して作業安全性の確保と安定供給および品質の安定化 を図っている。開発品と従来品の違いをFig.6に示す。



Fig. 5 Range of the gap length where welding can be performed.

	Conventional product	Developed product
Material	АС4СН-Т6	AM60B-F
Component	Five inflated spokes formed by gravity die-casting	Ten H-shaped spokes formed by die-casting
Surface treatment	Chemical conversion and 2-layer coating	Chemical conversion and 3-layer coating
Figure		

Fig. 6 Comparison between the conventional and the developed products for wheel.

3.1 材料

マグネシウム合金は比熱が小さく,凝固し易いため 今回のような流動長が1 mを超える大型鋳物を鋳造す るためには高速で短時間のうちに充填する必要があ る。そこで材料には凝固温度範囲が広く湯周り性が良 好で延性に優れるマグネシウム合金AM60Bを採用し ている。短時間充填を行う場合,溶湯の流速が上がり, 流動制御が難しく空気を巻込み易くなるため,今回真空 ダイカスト法を選択している。Fig. 7にAM60B真空ダ イカスト材の真空度の違いによる機械的性質を示す⁵⁾。 真空度が-0.06 MPa (ゲージ圧)ではオーバーフロー側 の引張強さはゲート側とほぼ同等になり,製品全体で 安定した強度が確保される。

次に,疲労強度を比重で除した値を比疲労強度と定 義して今回のマグネシウムダイカスト材AM60Bと車 体用のアルミニウムダイカスト材A356-T5との比較を Fig.8に示す。マグネシウムダイカスト材の比疲労強 度はアルミニウムダイカスト材よりも約20%高く,疲 労強度が要求される部位の軽量化に貢献している。

3.2 真空ダイカスト技術

リム幅6インチ以上リム径17インチという世界で前 例のないサイズのホイールをダイカスト鋳造するにあ たり、ホイールセンター側をゲートとし、外周側のリ ムへ均一な湯流れを実現するために、リム4方向スラ イドを備えた3枚型構造の真空ダイカスト技術を開発 した。マグネシウム鋳造において重要な部分を占める 製品設計では、軽量化だけでなく流動性や凝固を損な







Fig. 8 Difference in stress amplitude-to-weight ratio between AM60B and A365-T5.

わないよう板厚バランスを考慮した製品形状の作りこ みを繰り返している。鋳造では、凝固温度範囲の広い 合金において発生しやすい凝固割れを防ぐため、収縮 応力を分散させることを目的に長いスパンの平面には Fig. 9に示す収縮防止リブを追加している。隅Rには シボにより突起形状を付与し、局所的に表面積を増や すことで凝固時間を早めている。ゲートから遠いリム に関しては、流動性の向上のためディンプル形状を付 与し、湯じわの低減を狙っている。金型設計では、各々 の入子の合面に耐熱シールを最適な位置に配置し、複 数の真空系統を用いて真空度を確保している。金型の 可動部分を小さく設計して真空引き体積を最小化する ことで真空引き時間の短縮も行っている。金型の構造 をFig. 10に示す。



Fig. 9 Unique characters of the surface shape in the newly developed wheel.



Fig. 10 Structure of the three blades type die cast mold for the high vacuum die-casting method.

3.3 表面処理

防食に関しては、インゴットの成分管理と溶解炉の 温度管理を行うことで溶湯中の不純物量を低減し、素 材耐食性を悪化させないよう留意した上で、高耐食下 地処理と電着塗装を組み合わせた3層塗装により高い 耐食性を確保している。異種材料との接触部はFig. 11 に示すようにマグネシウムと電位差の小さな金属を選 択し、化成処理皮膜や塗膜のほか相手材へのアルマイ ト皮膜を介して異種金属を直接接触させない構造⁶⁾と し、さらに樹脂やガスケットを用いて水の入りにくい 構造にすることで電食防止の対策を施している。

4. FSチタンコンロッドの開発

コンロッドの軽量化はエンジンの往復重量および回 転重量を低減できるため、出力向上や省燃費化に有効 である。チタン合金は比強度が高く、コンロッドの軽 量化には有望な材料であるが、同時に材料コストも高 く、摺動部の磨耗対策も必要なことからレース用モデ ルなど採用は限られていた⁷⁾。



Fig. 11 Fastening structures with the electrolytic corrosion prevention function.

今回の開発にあたり,チタン合金としては世界初と なる大端の破断分割 (FS) 工法を採用し,従来の鋼製 (1.35 kg/4本)と比較して0.27 kgの軽量化を図り,直 列4気筒の排気量1,000 ccエンジンの量産コンロッドと して世界最軽量を達成している。コンロッドの軽量化 によりエンジン回転数を1,000 rpm向上させることが でき,それによって最高出力の向上を可能にした。

チタン合金の機械加工は難加工であり,加工品の精 度向上と加工工程の集約を目指して大端破断割り工法 (FS工法)を採用している。これにより大端内径の寸法 精度を向上させた上で加工の工程数は従来の約2/3に 減らすことができ,さらに大量生産を阻んでいた研磨 工程の廃止を実現している。また,チタン合金製コン ロッドの課題である耐摩耗性と耐凝着性については, 従来の銅ブッシュの圧入や溶射に対し,本モデルでは 窒化クロム(CrN)ドライコーティングを選定し,軽量 化,信頼性とコストを両立している。開発品と従来品 の違いをFig.12に示す。

4.1 材料

コンロッドは、エンジン運転中に繰り返し応力かか る部品であるため高い疲労強度が求められる。コンロ ッド用のチタン合金にはTi-6Al-4Vが採用される事例が 多い^{8)~11)}が、高価な合金成分を用いた合金であるため、 量産機種への展開は難しい。そこで比較的安価な合金成 分を用いてTi-6Al-4Vに匹敵する機械的性質を有する合 金の選定を行い、新日鉄住金(株)が開発した $a + \beta$ 型チタ ン合金である「Super-TIX51AF」合金(以下Ti-5Al-1Fe)¹²⁾ を採用した。この合金の疲労強度を回転曲げ疲労試験 機を用いてTi-6Al-4V、従来品のSCM420浸炭処理と比 較した。Fig. 13にそれぞれの応力振幅を比重で除した 値を比疲労強度を定義して示す。Ti-5Al-1Fe の比疲労 強度はSCM420浸炭処理よりも44%高い。Ti-5Al-1Fe

	Conventional product	Developed product
Material	SCM420 (Carburizing treatment)	α + β type Ti alloy (Ti-5Al-1Fe)
Method	Fracture split	Fracture split
Surface treatment	None	CrN dry coating
Figure	Ĵ	

Fig. 12 Comparison between the conventional connecting rod and the developed products.



Fig. 13 Stress amplitude-to-weight ratio of Ti-5Al-1Fe (annealing at 1013K), Ti-6Al-4V (annealing at 1013K) and SCM420 (carburizing treatment).

のβ変態点は1283 Kでありβ変態点以上の温度で熱間 鍛造すると針状組織になる。針状組織は疲労強度が16 %低くなるため,1283 K以下で鍛造を行っている。

4.2 FS (破断割分割) 工法

FS工法はロッドとキャップを一体で鍛造し、大端の 内径などの機械加工を行った後に破断させ、クランク 軸に組み付ける工程で再度組み付ける工法である。FS 工法の特徴をFig. 14に示す。FS工法の利点は、コン ロッドを組み付けるときにロッドとキャップが位置決め されることで大端内径の精度が向上し、運転時に内径側 に発生する弾性ひずみであるクローズインも3 µm減少 することが確認されている¹³⁾。しかし, そのためには破断 面は延性破面ではなく脆性破面である必要がある¹⁴⁾。 衝撃性を評価する指標にはシャルピー衝撃値が一般的 である。FS工法に最適化された鍛造鋼では19~23 J/cm^{2 15)}であるのに対し、Ti-6Al-4Vでは39 J/cm^{2 16)}で あり, チタン合金は脆性破断させることが難しい材料 であると推測される。そのため、それぞれの材料にお いて温度とひずみ速度を変化させて脆性破面の発生す る領域を調査した。結果をFig. 15に示す。



Fig. 14 Characteristic of FS (Fracture Split) method.



Fig. 15 Effect of temperature and strain rate on fracture morphology.

チタン合金に必要なひずみ速度は、Ti-5Al-1Feは28 s⁻¹ 以上、Ti-6Al-4Vでは38 s⁻¹以上であり、鋼製コンロッ ドよりも高いひずみ速度が必要であることが分かる。 なかでもTi-5Al-1FeはTi-6Al-4Vよりも低いひずみ速度 で破断させることが可能であることが明らかになった。

4.3 表面処理

FSチタンコンロッドにおける小端の耐磨耗表面処理 の選定では、摩擦係数、耐摩耗性、耐焼付き性および 皮膜の付きまわりの観点から検討を行った。エンジン 油中における摩擦係数をFig. 16に示す。表面処理のな いTi-5Al-1Feは、摩擦係数がSCM420に比較して3倍 以上であるが、表面処理を行った場合、TiAlN以外は、 SCM420と同等の摩擦係数を示している。以上より, Ti-5Al-1FeはTiAIN以外の表面処理をすることで SCM420同等の摺動抵抗になることが明らかになっ た。耐摩耗性、耐焼付き性に関しても同様に台上評価 試験を活用して検討を行った。内径側への付きまわり に関しては同じCrNでもスパッタ法と比べてアークイ オンプレーティング (AIP) 法ではイオン化率が高いた め、膜の付きまわり性が良く組織が緻密になることが 知られている¹⁷⁾。処理する対象が小端の内径側である ことからAIP法によるCrN皮膜を採用した。



Fig. 16 Coefficient of friction in the engine oil.

5. まとめ

二輪車の軽量化のため「アルミニウム製燃料タンク」, 「マグネシウム製ダイカストホイール」,「FSチタンコ ンロッド」の開発を行った。従来の量産車で使用してい た材料よりも比重の小さな非鉄金属材料に材料置換す ることで大幅な軽量化を実現し,2015年モデル「YZF-R1」および「YZF-R1M」に採用され,二輪車の商品力向 上に大きく貢献した(Fig. 17)。

これらの軽量化技術の採用により、素材メーカーが 開発した高性能な軽量化材料の上市の機会となり、合 計500トンを超える需要開拓の機会となった。これに より軽金属への材料置換による軽量化のさきがけとな り、今後の輸送機器の軽量化技術開発に拍車がかかる ものと期待される。



Fig. 17 YZF-R1M (2015 model).

参考文献

- 1) 鈴木貴晴: 軽金属溶接, 53 (2015), 77-82.
- 2) アルミワールドUACJ(株), http://www.alumi-world.jp
- 3) 古川一敏:溶接学会誌, 75 (2006), 615.
- 4) 橘内透・山縣 裕・小池俊勝:軽金属, 56 (2006), 233-239.
- 5) 鈴木貴晴, 稲波純一, 小池俊勝: Development of the Magnesium Die-Cast Motorcycle Chassis IMA2008 paper, (2008).
- 6) 鈴木貴晴:防錆管理, 9(2013), 101-105.
- Kubota, T., Doi, K., Murakami, T., Kojima, Y. and Miura, T., "Development of Fracture-split Connecting Rods made of Titanium Alloy for Use on Supersport Motorcycles": SAE International Journal of Engines, 9 (2016), 483-490.
- 8) 弦間喜和"自動車部品への軽金属材料の実用化":軽金属, 63 (2013), 204-208.
- 9) 大隅弘, 伊藤健, 野々川賢一, 水野賀之, "YZF-R7", Yamaha Motor Technical Review, **28** (1999), 22-25.
- 10) 松原敏彦,"快削チタン合金コネクティングロッドの開発", チタニウム・ジルコニウム, 39 (1991), 175-184.
- 萩原好敏, 高橋恭, 村上敦, 丸井勇治, "二輪車用軽量チタン コンロッド": Honda R&D Technical Review, 2 (1990), 229-237.
- 12)藤井秀樹,高橋一浩,山下義人,"自動車部品へのチタン材適用":新日鉄技報, 378 (2003), 62-67.
- Kubota, T. and Yamagata, H. Lightweight and High Strength Connecting-Rods using Titanium and Steel: FISITA (2006) M033.
- 14) Kubota, T., Iwasaki, S., Isobe, T. and Koike, T., "Development of Fracture Splitting Method for Case Hardened Connecting Rods": SAE Technical Paper 2004-32-0064, 2004.
- 15) 井上幸一郎,中村貞行,"かち割りコンロッド用非調質鋼の開発":電気製鋼,71 (2000),81-87.
- 16) 大同特殊鋼株式会社, "大同のチタン・チタン合金", 2004.
- 17) Vetter, J., "An Innovative Approach to New Hybrid Coatings based on HiPIMS Technology", TIRI+SFSJ Tokyo 7. November, 2012.



鈴木 貴晴 (Takaharu Suzuki)
 ヤマハ発動機(株)
 エンジンユニット コンポーネント統括部
 材料技術部



久保田 剛 (Tsuyoshi Kubota) ヤマハ発動機 (株) エンジンユニット コンポーネント統括部 材料技術部



橘内 透 (Toru Kitsuna) ヤマハモーターエレクトロニクス (株) 品質統括部



 浅野 峰生 (Mineo Asano)

 (株) UACJ 技術開発研究所 第六研究部



高橋 一浩 (Kazuhiro Takahashi) 新日鐵住金(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所



粒界腐食が進まない!?*

箕田 正**

A Strange Phenomenon of an Intergranular Corrosion^{*}

Tadashi Minoda**

6000系アルミニウム合金は耐食性に優れ,押出加工 性も良いことから,アルミサッシを代表とした多くの押 出製品に用いられている。特にCuを0.15~0.40mass% 添加した6061合金は,強度と耐食性のバランスに優れ ることから,輸送機構造材を中心に広く用いられてい る。

6061-T6押出形材の粒界腐食について実験をしてい た時のことである。促進試験としてISO11846のB法の 溶媒を用いて試験を行ったところ,規定の24 hで形材 表面に顕著な粒界腐食が発生した。「やっぱりCuを含 む合金は,粒界腐食を起こすのだな」と思ったが,ふと 長時間の腐食試験をした場合に,どこまで腐食が進む のか気になった。そこで24 hごとに溶媒を入れ替え, 最長240 hの試験をやってみた。するとFig.1に示すよ うに,最初の24 hで300 μm程度まで発生した腐食が, 240 hでもほとんど深さ方向に進展しないことが分か り,わくわくしてきた。念のため,表面を削って試験 してみるとやはり粒界腐食はほとんど発生しなかった (Fig.2)。

別に内部が繊維状組織になっている訳でもないし,

表面近傍と内部で結晶粒の形状は少し違うけど,どち らも再結晶粒なので何が違うのだろう?と不思議に思 って組織を調べてみた。TEMで粒界近傍を観察してみ ると,**Fig.3**に示すように,表面近傍ではPFZが明瞭 に観察されたが,内部ではなかなか明瞭なPFZが見え ない。最初はTEM観察の技量が足りないのかな,と少 し悲しくなったが,PFZが粒界腐食に関与しているの であれば,内部でPFZが見えないのは当たり前と思い, なぜPFZがないのかという観点で組織調査を継続し た。偏光組織を見ると,表面近傍は結晶粒毎のコント ラストが明瞭なのに対し,内部はコントラストが小さ い。さらに前者の集合組織はランダムであったが,後 者はCube方位への集積が強かった。ということは,内 部は結晶粒の方位差が小さいことで粒界析出が抑制さ れ,PFZが生成しにくいのではないかと推測した。

その頃EBSDが普及し始め、その講習会に参加した 時のことである。東北大学の粉川先生がEBSDの測定 事例で、オーステナイト鋼のウエルドディケイ(溶接熱 影響部に見られる粒界腐食)に関し、粒界性格が粒界析 出に影響を及ぼし、小角粒界や対応粒界のような規則



(a) 24 h

(b) 96 h

(c) 240 h

200 µm

Fig. 1 Progression of the intergranular corrosion by the corrosion test.

^{*} 本稿は軽金属, 67 (2017), 204 に掲載。

This paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **67** (2017), 204. ** (株) UACJ 技術開発研究所 第一研究部,博士(工学)

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



Fig. 2 Behavior of the intergranular corrosion of a specimen which was ground to half of the thickness.



(a) Surface layer

(b) Center thickness

Fig. 3 TEM structures of the specimen.

粒界ではCr23C6炭化物の粒界析出が起こりにくいこと を講演されたのを聞き,正にこれだ!!と思った。その後, EBSDで測定してみると,やはり表面近傍は大角粒界 が多いが,内部は小角粒界が多いことが確認でき,さ らに九州大学の堀田先生のご協力で,一例ではあるが PFZの明瞭な粒界は23°で角度が大きく,PFZの見え ない粒界は3°で小角粒界であることを確認した。

模式図をFig.4に示すが、大角粒界では時効処理で PFZが生成し、局部電池を形成することで粒界腐食を 生じるが、小角粒界ではPFZが生成しにくく、粒界腐 食を生じにくい。押出材内部に比べ表層付近は、押出



Fig. 4 Schematic model of the relationship between the grain boundary structure and IGC (inter-granular corrosion).

加工中に大きなせん断ひずみが入るため,再結晶集合 組織がランダム化し,大角粒界が多く存在したと考え られる。

ふとした疑問でわくわくするような現象に巡り合え るのは,研究の醍醐味といえよう。

参考文献

- 1) 箕田正, 吉田 英雄: 軽金属, 49 (1999), 548-552.
- T. Minoda and H.Yoshida: Mater. Sci. Forum (Proc. of ICAA7), 331-337 (2000), 1689-1694.
- T. Minoda and H. Yoshida: Met. Mat. Trans, 33A (2002), 2891-2898.



(Tadashi Minoda)
 (株) UACJ 技術開発研究所 第一研究部
 博士(工学)



アルミニウム技術史 - ジュラルミンから超々ジュラルミンまで-(第一回) ジュラルミンとZeppelin飛行船*

吉田 英雄**

History of the Aluminum Technology from Duralumin to Extra Super Duralumin (Part 1) Duralumin and Zeppelin Airship*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

20世紀前半のアルミニウムの大きな市場は戦争とか かわりの深い航空機であった。ジュラルミン (Duralumin)から超々ジュラルミン(Extra Super Duralumin)の発明まで20世紀前半の航空機用アルミ ニウム合金開発の歴史に関して航空機との関係でまと める。第一回目はジュラルミンとZeppelin飛行船の関 係である。この中で高強度アルミニウム合金がどのよ うに開発されていったかを振り返ることは今後の合金 開発にも大いに参考になるものと思う。

2. ジュラルミン以前のアルミニウム合金の研究

合金にすると硬くなるのはよく知られていたので, 当時入手できるいろんな純金属を組み合わせて合金化 し強度を確認しようとした。まずは鋳物材の特性調査 から始まり,その後加工が可能かどうか圧延などで加 工を行ってその材料の特性を調べている。これは19世 紀末の有名な教科書J. W. Richardsの "Aluminium: Its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Applications, Including Its Alloys (Third Edition) [1896]"にも詳しい。この本では,アルミニウム合金と して, Al-Sb, Al-Bi, Al-Cd, Al-Ca, Al-Cr, Al-Co, Al-Au, Al-Pb, Al-Mg, Al-Mn, Al-Hg, Al-Mo, Al-Ni, Al-Ni-Cu, Al-P, Al-Pt, Al-Si, Al-Se, Al-Ag, Al-Zn, Al-Zn-Cuなどに関する研究が報告され,特に Al-Cu系とAl-Fe系については新たに章立てて,詳細に 述べてられている¹⁾。ここでは主に, 銅や鉄にアルミニ ウムを添加したaluminium-bronze (cupro-aluminium, アルミニウム青銅)やferro-aluminiumとして脱酸剤や 鋳鉄の黒鉛化剤などへの適用が主に述べられている。 逆にアルミニウムへの添加についての記述は少ない。 銅添加の引張性質への影響に関して, Al-6%Cu合金圧 延材で引張強さ250 MPa, 伸び3.5%, 焼鈍材が引張強 さ180 MPa, 伸び15.5%の結果が報告されている。そ のほか, 製造履歴が不明であるが, 銅量を0~8%添加 した合金の1 mm板の引張強さが報告されているのみ である。

1905年のA. Minetの "Production of Aluminum and Its Industrial Use-Primary Source Edition" (American Edition) においてもほぼ同様である。この本のPart II でAluminum and Its Alloysがあり、合金の分類とし ては以下のようになっている²⁾。

- (a) Pure Aluminum
- (b) Heavy Alloys: Aluminum Bronze, Aluminum Brass
- (c) Alloys of Medium Density: Au-Al, Pt-Al, Pd-Al, Co-Al, Ni-Al, Ferro-Silicon-Aluminum
- (d) Alloy of Various Densities: Al-W, Al-Mo, Al-Mg, Al-Sb
- (e) Light Alloys(添加量6%以下): Al-3%Cu, Al-6%Cu, Al-Ni, Al-Ni-Cu, Al-Sn-Ni, Al-Ni-Fe, Al-Co, Al-Mn, Al-Mn-Cu-Zn, Al-Ti, Al-W, Al-Zn, Al-Cd, Al-Bi, Al-Sb, Al-Si, Al-Ag, Al-Sn, Al-Cr, Al-Hg

19世紀は、アルミニウムの価格が高いので、装飾的 あるいは建築工芸的な用途以外での実用的な用途は銅

^{*} 本稿は軽金属, 65 (2015), 508-516 に掲載された内容に加筆, 補正したものである。

This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 65 (2015), 508-516.

^{**} 超々ジュラルミン研究所 博士 (工学), (元 (株) UACJ 技術開発研究所 顧問) ESD Laboratory, Dr. (Eng.), (Former, Research & Development Center, UACJ Corporation, Adviser)

や鉄の添加元素としての役割しかなかったように思わ れる。**Table 1**に19世紀のアルミニウムの生産量を示 j^2)。1889年はアルミニウムの電解製錬が始まった年 でその後急速に発展していく。1855年, Devilleの研究 によって地金が1000 fr/kgから375 fr/kgになった。 その後, 30 fr/kgまで下がったが,電解製錬で一挙に 3 fr/kgまで価格が低下した。この価格になってアルミ ニウムは工業製品として利用されるようになった。 1890年代になってから,台所用品として利用されたの がアルミニウムの最初の大きな用途であった³⁾。**Fig. 1** は1860年から1900年までの地金価格の推移を表してい る⁴⁾。ただし価格は英国通貨での表示である。Budgen は1860年 から1900年 の 期間 を ア ル ミ ニ ウ ム の development eraと呼び,それ以後はthe industrial periodと呼び区別している⁴⁾。

京都大学の故西村秀雄名誉教授(*1)は戦後になって 膨大な随筆集を残されている。そこには戦前から戦後 にかけての世界のアルミニウム材料開発や研究の歴史 が書かれていて、当時の研究の状況が分かり大変参考 になる。教授の「随筆 軽合金史(そのI)」⁵⁾には、「近 代的な合金の研究はまず状態図の研究から始まってい ると云える。その二元合金状態図については英国の Roberts-Austen、HeycockとNevilleの名を思い出すが、 HeycockとNevilleによって発表された二元状態図を調 べると、アルミニウム合金には次のようなものがある。

Al-Sn J. Chem. Soc. 57 (1890), 385.

Al-Zn 同上, 71 (1897), 389.

Al-Cu Philos. Trans. Roy. Soc. 189 (1897), 67.

Al-Au 同上, 194 (1900), 201.

Table 1Aluminum production from1885 to 1900, ton /
year $^{2)}$

Year	USA	Switzerland	France	England	Germany
1885	1	-	2	1	10
1886	2	-	3	1	10
1887	8	-	2	1	15
1888	8	-	4	11	15
1889	22	-	15	34	15
1890	28	41	37	70	
1891	76	169	36	52	
1892	134	237	75	41	
1893	141	437	137		
1894	370	600	270		
1895	417	650	360		
1896	590	700	500		
1897	1184	800	500	300	
1898	1300	960	600	360	
1899	1500	1120	700	420	300
1900	1650	1232	800	500	500
Total production	7431	6946	4041	1791	850



Fig. 1 Changes in average price of aluminum ingots from 1860 to 1900. ⁴⁾ Production mainly by the Deville Chemical Process method up to 1889, thereafter by the inexpensive Hall-Héroult Electrolytic Process.

フランスでも研究が行われているが、それには Gautier, Le Chatelierなどの名が見られる。これらの 人々がAl-Sn, Al-Zn, Al-Sbなどの合金について研究発

脚注*1

西村秀雄博士:1892年京都市に生まれる。1918年7月京都帝国大 学採鉱冶金学科卒業,三菱鉱業研究所に勤務後,約2ヵ年で母校 に戻り、講師、助教授を経て1930年京都帝国大学教授に昇進、 工学研究所長、工学部長を歴任する。1955年退官し、京都大学 名誉教授となる。この間、金属材料学および金属加工学の講義お よび研究を担当する。退官後も財団法人応用科学研究所長として 人材の育成に尽力された。1962年日本金属学会賞, 1963年本多 記念賞を受賞、1970年日本学士院会員に選出、1968年勲二等旭 日重光章が授与され、1978年に86歳で逝去された。村上陽太郎 教授によると「絵や書をよくされ、平素はご多忙でゆっくり絵を 描かれる時間的余裕もないが、たまの日曜日にとか夏休みなど暇 を作ってはお書きになる。絵をご覧になることもお好きであるの で、展覧会等には研究室全部をつれて頂いて、先生からお得意の ご説明を伺い、一向に知識のないわれわれにも楽しめる機会に恵 まれた」とのことである²⁹⁾。古河電工におられた田中道夫氏によ ると「先生がパリーに御留学中一日お宅を訪問しますと、部屋中 絵であり、冶金の学者の部屋のようではありませんでした」²⁹⁾と いわれるくらい絵画や書にも造詣の深い文化人でもあった。「軽 金属時代」の「軽合金史」にも自らのスケッチを掲載していた。晩 年には都会の喧騒を避け、小豆島に自ら設計した「碧水居」を訪 ねては随筆などの執筆,書画などの創作をした。今回参考にした 「軽金属時代」に発表した膨大な「随筆 軽合金史」などなどは単 行本として出版される予定だったが、「軽金属時代」の廃刊によ って実現しなかったとのことで残念なことである。アルミニウム のみならず金属組織学および金属加工学が学問として確立し始め た頃の議論が今でも貴重で参考になる。是非、学会が中心になっ て復刻して欲しいものである。
表し,それらが纏められてContribution à l'etude des Alliaqesとして1901年に発行されている。」と書かれて いる。

工業的な利用については、「1909年の"Alloys and their Industrial Application"の中でAl-15%Zn合金を Carl Zeissで製造してZiskonと称したこと、フランス ではAl-6%Cu系合金が海軍の水雷艇に用いられたこ と、Cuが3~5%を含む合金が自動車にも利用された」 ことが述べられている⁵⁾。アルミニウムへのマグネシ ウムの添加もすでに1900年以前に行われていて、マグ ネシウムを15%まで添加していくと引張強さは徐々に 上昇していくことが分かっていた。1899年L. Machが マグネシウムを3~30%含む合金をMagnaliumの名称 で開発した⁶⁾。これはのちのマグネシウムを5~12% 含むHydronaliumや56Sなどの合金に繋がっている。 マンガン添加についても1906年にはマンガンが添加さ れた3S (3003)が米国で開発された⁷⁾。

一方で、鋼が焼入れをすると硬くなる現象は古くか ら知られていたが、「焼入れによる鋼の硬化理論は 1900年頃から研究が始められ、その第一歩としてFe-C などの状態図がRoberts-Austen、Osmondなどの実験 的研究とRooseboomの理論から漸次明白にせられてき た。またGuilletはCu-Sn合金を熱処理して機械的性質 を調べ、多少硬化する合金のあることを認めた。アル ミニウム合金が同様の熱処理によって性質を改善する ことができるならばと考えるのは、鋼の焼入れ硬化が 大きな課題であった当時としては、まず考えるべき課 題であった」と西村教授は語っている⁸⁾。こうした時代 背景の中でいずれジュラルミン相当の材料が発明され るのは必然であったといえよう。

3. 時効硬化の発見

ドイツのAlfred Wilmは1901年, Berlin近郊の Neubabelsbergにある理工学中央研究所 (Zentralstelle für wissenschaftliche-technische Untersuchungen) に 招聘され,翌年ドイツ兵器弾薬製造会社から真鍮製の 薬莢をアルミニウム合金で代替するための開発委託を 受け研究を開始した。彼はAl-4%Cu合金を鋼と同じよ うに焼入れして,引張強さ152~225 MPa,伸び5~ 7%を得たが,真鍮の代替には及ばなかった。1903年こ の熱処理法で特許を申請した (DRP170085)。その後研 究を続け,1906年時効硬化現象を発見した。この発見 にまつわる次のエピソードは有名な話である^{9),10)}。

1906年9月のある土曜日, Al-4%Cu-0.5%Mn合金に 0.5%Mgを添加した3 mm厚みの板材を作成し, 520℃ の塩浴炉で加熱後焼入れした。A. Wilmは午後の1時 頃,退出間際の助手のJablonskiに硬度の測定を命じて 計ったところ,その変化はわずかであった。その続き を翌々日の月曜日に行ったところ著しく増加している ことに驚いて,測定器をチェックし実験を繰り返した。 その結果,硬さが焼入れ後2時間まではほとんど変化 せずにそれ以降4日間にわたって増加し,その後一定 になることを確認した。この熱処理により,引張強さ 390 MPa,伸び20~25%が得られた。

さらに、Al-4%Cu合金をベースに微量マグネシウム 添加の影響を調べ、「2%以下のマグネシウムと5%以 下の銅を含むアルミニウム合金で、特にCu 4%にMg 0.25~0.5%を含むアルミニウム合金が効果的」として、 1907年1月11日特許を申請した (D.R.P.204543, 1908年 11月認可)。マグネシウム量2%以下としたことについ ては、当時アルミニウムの強度を高めるには2%以上の マグネシウム添加が必要なことは、Magnalium合金に 代表されるように既に知られており特許も出されてい たためである。その後、系統的な実験を行い、「マグネ シウムを含むアルミニウム合金の熱処理法」として D.R.P.244554 (1909年3月20日申請, 1912年3月9日認 可)の特許を取得した。特許請求範囲は「工程の最後に 420℃以上に加熱し、少し成形加工する場合もあるが、 常温に放置することを特徴とするマグネシウムを含む アルミニウム合金の処理方法」と書かれている。A. Wilmは先の2件を含めて4件の特許を米国で取得した 12)

この材料の製造については、1908年ドイツ兵器弾薬 製造会社の姉妹会社でDürenにあるDürener Metallwerke A.G.でのジュラルミン板の工場試作が行 われたが、研究所はこの発明に関心を持たなかった。 これは彼が特許を申請した1909年、彼を招聘した研究 所長が交替したためで、A. Wilmの研究は中止となり、 A. Wilmはジュラルミンを自分の手で工業化するために 研究所を辞めた。幸いにもDürener Metallwerke A.G.が A. Wilmの特許の使用権を得て、同社技術役員のR. Beck 博士の協力のもとで工業化に成功した^{10,11}。

1909年A. WilmとDürener Metallwerke A.G.の間で この新製品に対する商品名の相談があり, A. Wilmは 当初ドイツ語で硬いという意味のHartをつけた Hartaluminiumを提案したが, 国際市場を考え, フラ ンス語で硬いというDurを用いてDuraluminにした。 Duraluminは地名のDürenあるいは地名を冠した会社 名のDürener Metallwerke A.G.からきたとも言われて いるが, 現在のドイツ人の多くはDüralumin (DürenerAlumin)よりDur-Aluminとして理解しているとのこと である(*2)¹¹⁾。Durが用いられたのはこの合金が初 めてでなく,Dürener Metallwerke A.G.の開発した多 くの合金のトレードマークとして"DuranaMetalle"が すでに国際的にも認知され用いられていたことも関係 していた¹¹⁾。

4. A. Wilmの生涯¹¹⁾

A. Wilmは1869年6月25日Low SilesiaのHaynauに 近いNiederschellendorfで生まれた。父は領地を所有 し、母は大きな宝石商の娘であった。1886年 Breslau (現在のポーランドのWroclaw)の王立専門学校 (Königliche Gewerbeschule) に学んだ後, Berlin にあ るCharlottenburg工科大学の化学の聴講生となり、特 に Julius Weeren 教授の下で理論的でかつ実践的な講 義を受けた。彼はまたKönigliche Eisengießerei (王立 鋳鉄工場) で初めて冶金学を習得した。さらにKassel の鉱山局で3ヶ月の実習に参加してバリウム、ストロ ンチウムおよびカルシウムの分離法に習熟した。1893 年11月1日Göttingen大学の助手となった。在籍した 研究室はF.W. Wöhler (1800-1882) が50年間,研究と教 育を行っていた所でその流れを引き継いで研究した。 1897年3月からEssenのTh. Goldschmidt 社で働き, Hans Goldschmidtと一緒に金属アルミニウムで金属酸 化物を還元するテルミット反応 (Aluminothermy法と も呼ばれる。また、この方法はHans Goldschmidtによ り発明されたのでGoldschmidt法とも呼ばれる)を利用 して酸化物からCr, Mn, Co, Ni, Taなどの金属を分離す る研究に従事した。

1901 年春には、Essen の会社を辞めて、Neubabelsgerg にある Stribeck 教授が所長を務める理工学中央研究所 に移った。1902 年から、A. Wilm は Stribeck 教授の厚

脚注*2

Duraluminの語源については、小岩昌宏京都大学名誉教授の「名前の由来を探る」では、外国人はすべて「Hard (Hart)派」だが日本人はほとんど「Düren派」であるとのことで、この原因は濱住松二郎著「金属総論」(内田老閣圃, 1927)の記述にあると教授は述べている³⁰⁾。それではということで外国の文献を調べてみると、米国のR.J. Andersonの有名な教科書," The Metallurgy of Aluminium and Aluminium Alloys" (1925)の261ページに "Duralumin takes its name from the Dürener Metalwerke Aktien Gesellschaft, where heat-treatable light aluminium alloys were first produced."¹⁸⁾とあるので、一概に濱住教授に責任があるとも思えない。なお、同様の会社の名前に起因したという記述は、1930年発行のAlcoaの研究陣が執筆した"The Aluminum Industry, vol.2, Aluminum Products and Their Fabrication"³¹⁾の p.232や 1933年初版発行のN.F. Budgen "Aluminium and Its Alloys"⁴⁾のp.118にもある。 い信頼を受けてアルミニウム合金の系統的な研究を開始した。1906年,Al-Cu-Mn合金に微量のMgを添加し て焼入れすると硬くなることを発見し,特許を取得し た。1909年Stribeck教授がEssenのKruppに移るために 理工学中央研究所を辞めるまで合金成分や熱処理を研究 した。Stribeck教授の後任の所長は粉末の専門家で高強 度アルミニウム合金には関心を持たなかったので,1909 年出願の特許については,前述したようにA.Wilm本人 が特許権者となり研究所を辞した。

A. Wilmの晩年についてはドイツのアルミニウムセン ター (Aluminium Zentrale)のM.H. Haas博士が1935~ 40年頃に詳しくまとめている^{9,13,14)}。Haas博士によれ ば、A. Wilmは第一次世界大戦後1919年,妻と6人の 子供たちとともに鶏を育てることに専念するために生 まれ故郷のSilesiaの山村に引退した。養鶏でもアルミ ニウム合金で培ってきた方法で採卵鶏,中でも白色レ グホーンを改良して名声を得た。その後1937年8月6 日,68歳で亡くなったとのことである。1939年,東京 大学航空技術研究所教授石田四郎先生がドイツに出張 した際にHaas博士から贈られたA. Wilmのレリーフ が、先生の遺志により軽金属協会に寄贈され,現在, 軽金属学会事務局に飾られている(Fig. 2)。1939年の 訪問のいきさつに関しては、石田教授が、「軽金属」に 執筆されている¹⁵⁾。



Fig. 2 A. Wilm's relief given by Dr. Haas, which relief is decorated at the secretariat of The Japan Institute of Light Metals. (Dr. Haas gave the relief to Prof. Shiro Ishida. The relief was denoted by Prof. Ishida to The Japan Aluminum Association at the time)

5. Zeppelin 飛行船¹⁶⁾

ジュラルミンはまず飛行船に用いられた。有名な Zeppelin飛行船はFerdinand Adolf Heinrich August Graf von Zeppelin伯爵 (Fig. 3) によって発明された。 彼は軍人としてアメリカの南北戦争を視察するために アメリカに赴き,ミシシッピー川の河畔で偵察用の繋 留気球に乗ったことが契機となり,飛行船の開発を始 めた。彼の行き着いた飛行船は20人も乗れる巨大なも のであった。彼の構想を実現するために,1890年ドイ ツ皇帝Wilhelm II に飛行船構造を進言したが理解され ず,1890年陸軍少将を退役し,彼は全財産を投じて 1898年自ら飛行船建造会社を設立した。

Zeppelinの飛行船の構造は従来のガス嚢に水素を詰 める軟式飛行船ではなく、金属で骨組みを作り、外皮 (麻布か木綿布)で覆ってその中に水素ガスを詰めたガ ス嚢(*3)を数個並べるといった硬式飛行船であっ た。その理由は(1)船体を金属の骨組みで作れば、飛 行船が大型になっても、また多少ガス嚢がしぼんでも 変形しないこと、および(2)水素ガスを数個のガス嚢 に分散して詰めれば、その内の1つに穴が開いてガス が流出しても安全であることであった。船体の骨組み は鉄で作るつもりだったが、重くなることが懸念され、 アルミニウムが用いられた。Zeppelin伯爵は当時硬い 合金と言われている亜鉛アルミニウム合金を採用し た。亜鉛アルミニウム合金というのは亜鉛20%程度含 んだ合金のことである。(*4)^{17).18}。

1900年6月, 全長128 m, 直径11.65 mのZeppelin第

Fig. 3 Count Ferdinand Adolf Heinrich August Graf von Zeppelin. (https://commons.wikimedia.org/wiki/File: Ferdinand_von_Zeppelin.jpg) 一号硬式飛行船LZ1 (*5) が完成した。Zeppelin 伯爵 はジュラルミンに変える1914年まではこの材料を用い 続けた。当時のジュラルミンは同じ重さのアルミニウ ムに比べて2.5~5倍の強度を持っていたが、1910年当 時、飛行船の桁に必要な断面形状を製造することが困 難で、当初、Zeppelinはこのため採用を拒否した。 Fig. 4はZeppelin 飛行船LZ1の内部構造とボーデン湖 上の格納庫から離陸するLZ4である。LZ1は正24角形 の筒状でアルミニウムの骨組みの上に羽布を張り、内 部に水素ガスを詰めた17個のガス嚢を収納する構造で あった。以後、40年間Zeppelinの飛行船はこの構造様 式を踏襲した¹⁶⁾。組み立てはFriedrichshafenに近いボ ーデン湖上に浮かぶ格納庫で行われた。これには土地 を購入する資金の問題もあったが、湖上では格納庫を 回転させることができ搬出や搬入のときに横風を受け にくくすることができるメリットもあった。このLZ1 は不幸にも400 m上昇し、15分ほどボーデン湖上を飛

脚注*3

初期の飛行船のガス嚢は、木綿布の内面にゴムを薄く塗り、その 上に牛の盲腸を切り開いて加工したゴールドビータース・スキン を特殊なニカワで一重または二重に貼り、さらにその上に塗料を 塗ってガスの漏洩を少なくしたものである。1頭の牛から得られ る盲腸の大きさは700×150 mm~1000×250 mmであるから、 大型硬式船一隻、例えば16個のガス嚢を持ったR101 (英国の硬 式飛行船)に必要な牛の盲腸は約15万頭分とのことである^{16).17)}。

脚注*4

スミソニアン国立航空宇宙博物館のフェローのP.W. Brooksの Zeppelin: Rigid Airships 1893-1940, (Smithsonian Institution Press, 1992)の本の最後に, Notes (p.187)として, 次のような記 述がある18)。

「Schwarzはアルミニウム製造業者のCarl Bergから供給された 純アルミニウム (un-alloyed aluminum) で二隻の飛行船を建造し たと信じられていた。これに対し、Zeppelinは多分, Bergのア ドバイスを受けて、硬い合金と時々言われている亜鉛アルミニ ウム合金 (Zinc-Aluminium alloy) を採用した。Zeppelin はジュ ラルミンに変える1914年まではこの材料を用い続けた。ジュラ ルミンというのは時効硬化型のアルミニウムで1908年ドイツの Alfred Wilmによって発見され、1909年の遅くには工業的に実 用化された。当時のジュラルミンは同じ重さのアルミニウムに 比べて2.5~5倍の強度を持っていた。1910年当時,飛行船の 桁に必要な断面形状を製造することが困難で、当初、Zeppelin はこのため採用を拒否したが、Vickersによって飛行船Mayfly に採用された。1914年までにジュラルミン部品が許容可能なレ ベルになり、代替案として考えられていたマグネシウム合金よ り優れていたことが証明された。」なお、Zeppelin飛行船の一号 機LZ1には純アルミニウムを用いたとしているサイトもある (http://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Berg_%28airship_ builder%²⁹⁾

脚注*5

L: Luftshiff, Z: Zepplin, LZはZeppelin社の機体製造番号。この 番号とは別に,第一次世界大戦中は,陸軍はLZ(ただし生産数 を秘匿するために30を加えた数字を用いた),海軍はLで識別し た。これに対し,Schütte-Lanz社の飛行船はSLで識別された。







Fig. 4 Structure with gas bags of Zeppelin Airship, LZ1 (top), and LZ4 just before takeoff from the hangar on Bodensee near Freidrichshafen (bottom) ²¹⁾. (LZ : works number of Zeppelin, L: Navy's Designation)

び回ったところで、異常が生じ、船体が折れ曲がり墜 落した。この失敗で、「狂人伯爵」とまで陰口をたたか れたが、それにめげることなく、1905年LZ2を建造し た。そのころ皇帝は自国の海軍がイギリス海軍に遅れ を取っていることに懸念を抱き、空飛ぶ戦艦ともいえ るZeppelin飛行船に期待をかけて国費を投じることを 決め、1906年にLZ3、1908年にLZ4が建造された。こ れらの飛行船の成功とともにZeppelin伯爵は一躍「国 民的英雄」となった。1908年9月、飛行船建造会社の 「Zeppelin飛行船有限会社」をFriedrichshafenに設立 し、翌1909年に世界初の旅客を専門とする商業航空会 社「ドイツ飛行船運輸株式会社 (DELAG)」をFrankfurt に設立した¹⁶⁾。

英国のVickers Company (その後The Vickers Sons & Maxim Ltd.)は1909年,剛性の高い英海軍飛行船 "Mayfly"の建造を開始した。1910年,Dürener Metallwerke社はジュラルミンを12.75トン生産した が、そのうち10トンをVickers社に供給した。しかし、 この船は1911年9月,試験飛行のため格納庫から移動 するときに,操作ミスで真二つに折れてしまった。こ れはこの合金が「ドイツ製」だからとの疑いをもたれた ことで,Vickers社は、1911年,A.Wilmから製造の許 諾を得て自らこの合金の生産を開始した¹¹⁾。Vickers社 は、英国、フランス、スペイン、ポルトガル、イタリ アさらに米国で製造する権利を有した。

一方のドイツは、1914年までにジュラルミンで部品 が製造可能なレベルになり、代替案として考えられて いたマグネシウム合金より優れていたことが証明され た¹⁷⁾ため、この合金は1914年、独海軍Zeppelin飛行船 用に規格登録され、1914年のLZ26からジュラルミンが 使われ、1916年までに720トン生産された¹⁹⁾。**Fig. 5** はFriedrichshafenにあるZeppelin博物館に展示され ている飛行船の骨格とそのロール成形工程を示してい る²⁰⁾。Mayfly号の失敗もジュラルミンのロール成形技 術にあったようである。Mayfly号の製造に当たって は、ドイツで基本形状に加工された材料を英国に輸入 したが、これらの75%は所定の形状にロール成形がで きていないために用いることができなかったといわれ ている¹⁷⁾。ジュラルミンが飛行船に採用されるにはロ ールフォーミングの加工技術も進歩する必要があった。

飛行船の内部構造を**Fig.6**に示す。この図はL30 (LZ62)の船体の内部である²¹⁾。外皮が覆われた後で, ガス嚢が装着される前の状態である。ジュラルミンを



Fig. 5 Part of the Zeppelin airship frame (left) and roll forming process of the frame (right) (Photographed by the author at Zeppelin museum in Friedrichshafen)



Fig. 6 Inside the hull of the L30 (LZ62), looking forward, after application of the outer cover, but before the gas cells were in place ²¹⁾.

Table 2 Specifications of Zeppelin airship and main structural materials used for frames¹⁷.

Appendix 5 Characteristics of Rigid Airships

Airship	Type	First flight	Gas capacity (cu m)	Gas capacity later (cum)	Engines	Total max power (cv)	Length (m)	Diamet((m)	Spacing of main frames (m) (m)	Empty weigh	يخ Typical gross lift (المع)	हरका वहेंद्य के क्षेत्र के	(s/m) (s/m)	agnor mumixoM Maximum	s198u9ssod/m91)	Main structural material	Number built	Remarks
Schwarz No.2 Zeppelin LZ1	a	3.11.97 2.7.00	3,700	1.1	1 Daimler P1896 2 Daimler N1899	28	47.5	•11.7	3.5	1 3,560 17 10,300	4,300 13,100	82.8 78.6	7.5 7.8	280	1 2	Aluminium Zn-Al Alloy		Crashed on first flight
Zeppelin LZ2 Zeppelin LZ4	ч о	17.1.06	10,400	12,200	2 Daimler H4L 2 Daimler J4	160 210	128.0	11.7	0.8	16 9,250 17 12,750	12,050	73.3	11.0	1,100	7	Zn-Al Alloy		
Zeppelin LZ6	P	25.8.09	15,000	16,000	2 Daimler J4L	230	136.0	13.0	0.8	17 13,550	17,400	77.9	13.5	2,000	7/10	Zn-Al Alloy		Later 3 engines
Zeppelin LZ/ Deutschland Vickers No 1	Ð	(12.5.11)	18,800		2 Wolselev	320	156.0	14.6	8.0 Var	12 19 900	22,400	69.69 01 3	16.7	1,600	8/20	Zn-Al Alloy	5	
Zeppelin LZ10 Schwaben	Ļ	26.6.11	17,800	16,550	3 Maybach A-Z	435	140.0	14.0	8.0	17 13,600	20,650	62.9	21.0	1,450	8/20	Zn-Al Alloy	3 -	DIA NOT IIY
Schütte-Lanz S.L.1 Zennelin 1 211 Vibtorio-Luice	e e	17.10.11	20,500		2 Daimler J&L 3 Mavhach B-Y	450	131.0	14.0	8.0	7 19,300	23,800	81.1	19.7	1,060	12/-	Wood	- 0	
Zeppelin LZ14 (L1)	ചെ	7.10.12	22,470	19,500	3 Maybach B-Y	540	158.0	14.9	8.0	18 17,900	26,100	68.5 68.5	21.2	2,300	20/-	Zn-Al Alloy Zn-Al Alloy	9	
Zodiac 13 Spiess		4.13	12,800	16,400	2 Chenu	420	113.0	13.5	0.6	14	12,875		18.0	1,560	-12	Wood	-	At first 1 engine
Zeppelin LZ18 (LZ) Zeppelin LZ21 (ZVI)	- *	10.11.13	20,870		4 Maybach C-X 3 Maybach C-X	540	148.0	14.9	8.0	18 20,250 17 15,450	31,350	64.6 63.6	21.0	2,100	23/-	Zn-Al Alloy Zn-Al Alloy		
Zeppelin LZ22 (ZVII)	_	8.1.14	22,140		3 Maybach C-X	540	156.0	14.9	8.0	18 16,850	25,700	65.5	20.0	1,900	18/-	Zn-Al Alloy	- 2	
Schütte-Lanz S.L.2 (S.L.11) Zeppelin LZ24 (L3)	è e	28.2.14	22,470		4 Maybach C-X 3 Maybach C-X	540	158.0	14.9	8.0	15 21,000 18 16,900	29,000	72.4	24.5	2,100	19/-	Wood Training	- :	
Zeppelin LZ26 (ZXII)	- c	14.12.14	25,000	ı	3 Maybach C-X	540	161.2	16.0	10.0	15 16,800	29,000	57.9	22.5	3,300	-/01	Duralumin	1	•,
Schutte-Lanz S.L.3	<u>.</u>	4.2.15	32,410		4 Maybach C-X 3 Moubach C-X	840	153.1	19.7	0.0	17 24,400	37,600	64.9	23.5	2,500	19/-	Mood		
Zeppelin LZ38 (L10)	5 G	3.4.15	31,900	35,800	4 Maybach C-X	720	163.5	18.7	10.0	15 20,800	37.000	56.3	26.7	4.300	10/-	Duralumin	2 2 2 2	
Schütte-Lanz S.L.6	, P.	19.9.15	35,130	. 1	4 Maybach C-X	840	162.1	19.7	0.6	18 24,900	40,700	61.2	25.8		16/-	Wood	2	
Zeppelin LZ59 (L20) Schütte-Lanz S.L.8	σ.°	21.12.15	35,800	38.780	4 Maybach H-S-Lu 4 Mavbach H-S-Lu	960 960	174.0	20.1	9.0	18 23,650	41,550	57.0	26.5	4,300	16/-	Duralumin	12	
Zeppelin LZ62 (L30)		28.5.16	55,000	55,200	6 Maybach H-S-Lu	1440	198.0	23.9	10.0	19 31,400	63,800	49.1	28.7	7,400	-/21	Duralumin	17	
Vickers No.9		27.11.16	25,180		4 Maybach C-X 5 Maybach H-S-L	600 1200	161.5	23.9	9.1	17 27,100	27,470	92.8	20.1	2,600	14/-	Duralumin		Later 3 engines
Zeppelin LZ91 (L42) Zeppelin LZ93 (L44)	د «	1.4.17	55,800		5 Maybach H-S-Lu	1200	196.5	23.9	10.0	18 26.900	64,500 64,750	43.6	27.7	10,400	23/-	Duralumin	~ ~	
Zeppelin LZ95 (L48)	n	22.5.17	55,800	ı	5 Maybach H-S-Lu	1200	196.5	23.9	10.0	18 25,750	64,750	39.8	29.9	-	-/61	Duralumin	• •	
Zeppelin LZ100 (L33) Schütte-Lanz S.L.20	ہ ق	8.8.17	56,000		5 Mavbach H-S-Lu	1200	198.3	22.9	10.01	14 25,000 9 27,100	65,000	38.5	29.9	13,500	19/-	Duralumin	10	
Vickers No.23		19.9.17	28,250	ı	4 Rolls-Royce Eagle	1000	163.1	16.2	9.1	18 27,000	30,790	82.3	23.2	3,050	16/- 1	Duralumin	04	Later 3 engines
Zeppelin LZ102 (L57) Admiralty R27 (23X class)	w	26.9.17	68,500 28,050		5 Maybach H-S-Lu 4 Rolls-Rovce Eagle	1200	164.3	16.2	15.0	16 27,400	79,500	34.5	28.6	16,000	22/-	Duralumin	00	1
Zeppelin LZ112 (L70)	×	1.7.18	62,200	68,500	7 Maybach Mb IVa	1715	211.1	23.9	15.0	5 24,700	72,200	34.2	36.4	12,000	30/-	Duralumin	7 6	Later 6 engines
Admiralty R31		1.8.18	43,975	ı	6 Rolls-Royce Eagle	1800	187.3	20.1	12.0	20 31,200	47,935	61.1	31.8	3,200	21/-	Wood	2	Later 5 engines
Zeppelin LZ120 Bodensee	^	20.8.19	20,000	22.550	5 Sunpeam Maori 1 V 4 Mavbach Mb IVa	980	120.8	18.7	10.0	2 13.200	23 200	56.9	26.8	7,750	23/-	Duralumin	~ ~	
Vickers R80		19.7.20	35,680	. 1	4 Maybach Mb IVa	980	162.0	21.3	10.0	15 22,000	38,890	53.1	26.8	10,300	20/-	Duralumin		
Admiralty K30		1.4.21	60 , 030	ı	5 3 Sundearn Cossack and 2 Maybach Mb IVa	1540	205.0	24.0	10.0 2	0 53.400	65.430	76.6	29.1	12 500 3	1 05/80	Durahumin	-	With necessary cabin
RAW R38 (ZR-2)		23.6.21	77,600	ı	6 Sunbeam Cossack	2100	211.8	26.0	15.0	4 36,700	84,585	40.8	29.5	10.500	30/- 1	Duralumin		with passenger cault
NAF ZR-1 Shenandoah Zennelin 1.2.136 Los Angeles		27.8.24	20,015		6 Packard 1A-1551 5 Mavbach VL1	2000	200.0	31.9	10.0	20 35,100 1 42 200	64,740+	53.4	28.0	4,200	23/- 1	Duralumin		Later 5 engines
Zeppelin LZ127 Graf Zeppelin		18.9.28	75,000	,	5 Maybach VL2	2650	236.6	30.5	15.0	6 67,100	87,000	1.77	35.6	000001	6/20 I	Duralumin		Later nelium-niled Blaugas fuel
Metalclad ZMC-2 RAW R101		19.8.29	5,720 141 540	156,000	2 Wright J-5 Whirlwind 5 Reardmore Tornado III	440 2925	45.5 222.9	16.0 40.0	Var 1	1 4,135 6 01 440	6,175	67.1	27.7	1,100	3/- 1	Dural and Alclad		
AGC R100		16.12.29	146,060	-	6 Rolls-Royce Condor IIIB	4020	216.1	40.5	12.2	5 106,600	159.205	67.8 62.8	36.3	8,000 3	1 001/2	Dural and Steel Duralumin		
Goodyear-Zeppelin ZRS4 Akron		25.9.31	193,970	I.	8 Maybach VL2 4 Daimlar Banz DB 602	4200	239.3	40.5	22.5 1	2 111,000	209,200+	53.1	37.6	11,000	60/- 1	Duralumin	. 61	
Schbein 177171 Hunsenourg		00.0.4	000'007						0.61	000,001 0	232,000	1.00	5/.5	00001	000	Duralumin	2	
 Uval section: 14 m by 14 m Did not fly. Date of leaving shed 		VOLES			cause of contusion (usually 95 per cent of	f full) and with	h the air v	rol-	In general ship in eac	the table gives de h class only. Alter	etails of the first mative gas capac.	air- 6 ities air	Performan ships are r	ce and loa	d-carrying	g capabilities of perating condi-	is to say they ward or downv	made less use of the up-
† Helium	- 4	Most publ. able and ofter	ished data n contradicte	on airships rv. The figu	are unre- ume of the hull. Then tres in the of conversion to and fr	re are also fr rom metric un	equent err its.	ors	are quoted down vari	for cases where	'stretched' or have evicted ai	cut- tio	ns, pilot te	chnique, w	Thur 6	nd climate than	flying nose up	or nose down. Use of dy-
	1	bove table ar	re taken froi ble source in	n what appi each case a	ears to be 3 'Typical gross lift' - nd, as far from gas capacity in ea	is a notional ach case. It is	figure deriv calculated	ved on	as originall	y built or produce	d by modificatio	ili	posable lift	of R101	vould hav	ve been reduced	speed.	
	8 C	s possible, are The capacit	e mutually co	nsistent. Tre intended	the assumption of 1,16 to be for of hydrogen or 1,070 k	60 kg of lift per	er 1,000 cu m	E Jo	are, unfort	unately, almost ce	ertainly not all c	om- 11	tons (30 p	er cent) in	the sum	mer months in		
		00 per cent	inflation of	the lifting	gas cells. helium, as the case ma	ly be.	-		quoted for	fuel tankages which	ch included fuel	car- his	s in relatio	n to the u	se of dyn	namic lift. Zep-		
	- 2	towever there ecorded figur	es for gas e	apacities. T	pancies in a cometimes user his is be- ferences between indiv	vidual airship:	in one cla	111-	acceptable	last tanks, which operating practice.	was not a norn	ally pe me	lin pilots ap	parently to equilibriut	n than so	keep their ships me others; that		

用いた複雑な骨組みがわかる。一機あたり約9トン使 用され、1914年から1918年の間にZeppelin船88隻, Schütte-Lanz船20隻が建造された。Schütte-Lanz飛行 船建造会社はZeppelin飛行船建造会社のライバル会社 で、木材とベニア合板と接着剤で接合させた骨組みを 持つ硬式船を作ったが、水に弱い構造的な欠陥があっ たため主として陸軍で用いられた。1918年以後の Schütte-Lanz船には、木材に代わってジュラルミン、 主としてパイプが多用された¹⁶。**Table 2**は世界の代 表的な飛行船の仕様と機体に用いられた材料の一覧を 示す¹⁷⁾。

6. Zeppelin 飛行船と第一次世界大戦

第一次世界大戦では、ドイツは、イギリスとフラン スに対して飛行船を用いた空爆を行った。Londonの初 空襲は1915年5月31日の深夜に陸軍のLZ38により行 われた。1915年から1918年の間の襲撃回数は、Paris では3回であったが、Londonは51回に及んだ。 London 空襲で最大のものは1916年9月2日の深夜に行 われた。この日は一度に陸海軍の飛行船16隻が Londonとその周辺を襲い、460発以上の爆弾を投下し た。戦争が長引くにつれて、イギリスも高射砲や戦闘 機で反撃し撃墜される飛行船も増えてきた。9月23日 は12隻が出動し、その中で、Super Zeppelin(全長189 m、 最大直径24 m)と呼ばれる海軍のL30, L31, L32, L33 がLondonを爆撃した²²⁾。この中のL33は対空砲火と戦 闘機の攻撃により北海を越えて帰還するのは不可能と 判断し, 24日, Essex州Little Wigboroughに不時着し た。乗員たちは船体の焼却を試みたがかろうじて一部 を燃やすことができただけだった。Fig.7はEssex州 で不時着し焼却されたL33(LZ76)飛行船の残骸であ る²²⁾。

イギリスの技術者はその骨格を調査し、後日、英国が 飛行船R33およびR34を建造する際の参考とした^{17),22)}。 米国や日本もZeppelin飛行船の残骸を入手して,飛行 船の製造を始めた。一方で,この飛行船による爆撃を 阻止するために戦闘機の性能も向上した。

ドイツでは、ジュラルミンは飛行船だけでなく航空 機にも採用され、ドイツのJunkers社は1917年に単発 複葉攻撃機J4に初めてジュラルミンを使用し、1919年 には波板状ジュラルミンを使用した全金属製旅客機 F.13 (**Fig. 8**)²³⁾も開発している。なお、Zeppelin伯爵 は1917年3月肺炎がもとで急逝している。平時であれ ば国民的英雄として盛大な葬儀が模様されたものと思 われる¹⁶⁾。



Fig. 7 The skeleton of L33 (LZ76) by New Hall Cottages, little Wigborough, Essex. There was so little hydrogen left in the gas cells that the attempt to destroy the ship by fire left the framework almost intact, providing a useful source for the British authorities²².



Fig. 8 All metal aircraft using corrugated duralumin sheet, Junkers F.13 (©2006 Andi Szekeres)²³⁾.

7. 第一次世界大戦後の飛行船

第一次世界大戦後は,飛行船は高高度で航続距離が 長く,重量物を運べるのが長所(有効塔載量はLZ127で 30トン,LZ129で88トン¹⁶⁾)で,郵便や旅客輸送の手 段として活躍する。1929年,全長236.6 mのGraf Zeppelin (LZ127)号¹⁷⁾はZeppelin伯爵の夢であった世 界一周を果たす。Friedrichshafenを出発し,シベリア を横断後,日本の霞ヶ浦の海軍基地にも寄航し,次の 寄航地Los Angelsに向かった。1933年Hitlerが政権に 就くと飛行船が対外宣伝に効果抜群と考え,多額の資 金援助を与え,さらに大きなHindenburg号(LZ129)を 製造し,1936年完成した。全長245.0 m,直径41.2 m, ガス嚢16個,ダイムラー・ベンツ製の1150馬力のディ ーゼルエンジン4基を搭載し,船体の断面は正36角形 で,乗員40名,乗客50名が乗ることができ,その船内



Fig. 9 Hindenburg bearing the Olympic rings to mark the 1936 Berlin Games ¹⁷⁾.

は、客室、食堂、ラウンジ、トイレ、シャワールーム などを備え、ラウンジにはアルミ製のピアノまで積み 込んだ近代的な設備であった^{16),17),20),24)}。五輪のマー クを施したHindenburg号 (**Fig. 9**)は同年開催されたベ ルリンオリンピックをはじめ、ナチスの国威発揚に貢 献したが、1937年、New Jersey州Lakehurst海軍飛行 場で着陸寸前、「Hindenburg号の悲劇」と呼ばれる爆 発・炎上を起こした。この発火の原因は静電気放電説が 有力である。この爆発と第二次世界大戦の勃発により飛 行船の時代は終了する。航空機の速度が向上し飛行船を 上回るようになったためで、ナチスによってすべての飛 行船は解体され、航空機の機材に転用された^{16),24)}。

8. ジュラルミン発明のその後

A. Wilmの研究成果は、論文としては Metallurgie に 1911年発表された。その論文に掲載された3.5%Cuと 0.5%Mgを含むアルミニウム合金の室温での時効硬化 曲線をFig. 10に示す²⁵⁾。ジュラルミンの研究が発表さ れると、A. Wilmの論文は同年、Le Chatelierによりフ ランスの金属学会誌Revue de Métallurgieに, 翌年に 英国の金属学会誌 Journal of the Institute of Metals に その要約が掲載された。残念なことに、フランスでは 学会や工業界からの支持を得た研究組織が作られなか った。これに関して、西村秀雄教授は、「随筆・軽合金 史(其六)」に、「ジュラルミンがドイツで生まれたため か、フランスではこの方面に関して1920年頃まで余り 語るべき学術的な発表はない。元来、フランス人は創 意に富んだ国民であって、近代的な発明とか発見に多 くの名を残しているが、他の国で既に研究したことな どを、追従することを好まないのである。この点はわ



Fig. 10 Age hardening at room temperature in Al-3.5%Cu-0.5%Mg alloy published by A. Wilm (Vertical axis: hardness, Horizontal axis: aging times (hours))²⁵.

が国と異なっている」と書いている²⁶⁾。

英国は、National Physical Laboratoryの冶金部長で あったW. Rosenhainらが、1910年、Al-3%Cu-1%Mn合 金が優れた性質を有していることを報告している。ジ ュラルミンの成分がこの合金に近いので、この報告書 のデータが利用されてジュラルミンができたものでド イツの発明ではないとの疑いがかけられた。こうした 中で、1913年ジュラルミンは英国のVickers社の発明 であるかのような記事がでてきて、A. Wilmは、直ち に "Improvement of aluminium and its alloys, and in particular Duralumin, for armament" と題して反論し ている。ここにA. Wilmの発明に対する思いが込めら れているのでその内容を紹介する¹¹⁾。

- この10年間、わが国の軍事当局者は、アルミニ ウムは非常に軽いためにアルミニウムを採用し ようとしてきた。ところがドイツ軍部はアルミ ニウムの導入に関心をほとんど持たなかった。 期待してもしばしば失望することが多いが、軍 事の世界ではアルミニウムはその輝きを決して 失ってはおらず、たゆまない熱意で新しい実験 がなされている。
- 2) 小さな武器の改良や発射速度を増加させるには 自ずと弾薬の軽量化が問題となる。非常に重要 なことは、ジュラルミンの存在はわがプロシア 陸軍省にとって役立つものとなるということで ある。
- わが軍事当局者はアルミニウムが軍備品に寄与 するとして、アルミニウムが果たすべき条件を

発表し,わが国の国内産業は問題解決に着手した。

- Berlin と Karlsruhe にあるドイツの武器弾薬工場 は、主にBerlin近郊のNeubabelsbergの理工学 研究所を通して仕事を行っていた。1902年、私 はアルミニウムの大気中での耐食性向上ととも に機械的性質向上の研究のために、この研究所 で正式な職を得た。
- 5) それゆえ、ジュラルミンの発見はドイツでなされた長年の研究の成果である。それは、1906年にアルミニウムに他の金属を添加することと実用的な薬莢に必要な強度と硬さが得られる熱処理を組み合わせることによって成功した。
- 6) ドイツにおいて、ジュラルミンはこの数年 Dürenの鋳物工場で製造されてきた。この工場 はドイツで製造販売する独占的な権利を有して いる。

英独のジュラルミン発明の先陣争いに関する論争は これ以降も続く²⁷⁾。なお、Rosenhain自身は、自分の著 書"An Introduction to the Study of Physical Metallurgy"の1914年発行の初版では、A. Wilmの論文 を引用しながらAl-Cu-Mnに0.5%Mg添加することで、 室温で徐々に強度が増加する「奇妙な現象」を述べてい るので、A. Wilmの功績は認めていると思われる²⁸⁾。 肝腎のプロシアはA. Wilmの研究を止めさせて、研究 所は彼の発明を擁護しなかったことである。20世紀初 頭、理論物理はもとより化学にも多くのノーベル賞受 賞者を輩出しドイツの科学技術の発展には見張るもの あるのにもかかわらず、何故このような事態になるの であろうか?ドイツでは優れた科学技術を生み出した 一方で、縦割りの官僚主義の弊害が内在していたこと を意味するものと考えられる。

9. おわりに

ジュラルミンの発明は1906年偶然A. Wilmによって 発見されたかもしれないが,最初に述べたように時代 背景を考えると発見は必然であったとも言えよう。結 果論かもしれないが,約25年後の1931年にAlcoaによ って開発された24S超ジュラルミンはMg量を高々1% 増やしたにすぎないのであるが,何故A. Wilmはそこ まで到達できなかったのであろうか。特許では2%Mg まで許容しているにもかかわらずというのが,これを 執筆していての素朴な疑問である。逆に24Sを発明し たAlcoaは何故できたのであろうか。詳細については 第二回以降で考察したい。

参考文献

- J. W. Richards: Aluminium, Its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Applications, Including Its Alloys (Third Edition), Henry Carey Baird & Co. London, (1896), [Cornell University Library, Digital Collections]
- A. Minet: The Production of Aluminum and Its Industrial Use-Primary Source Edition (American Edition), John Wiley and Sons, New York, (1905), [Nabu Public Domain Reprints]
- J. H. Dunn and L. S. Sewell: Aluminum, Vol. II, Design and Application, Edited by, K.R. Van Horn, ASM, (1967), 1-32.
- N. F. Budgen: Aluminium and Its Alloys, Second Edition, Pitman Publishing Corporation, (1947), 1-26.
- 5) 西村秀雄:随筆・軽合金史(其一), 軽金属時代, No.172 (1948), 2-4.
- A. Zeerleder: The Technology of Aluminium and its Light Alloys, Nordemann Publishing Company, (1936), 31.
- J.T. Staley: History of Wrought-Aluminum Alloy Development, Aluminum Alloys-Contemporary Research and Applications, edited by A. K. Vasudevan and R. D. Doherty, Academic Press, Inc. (1989), 3-31.
- 8) 西村秀雄:随筆・軽合金史(其二),軽金属時代, No.173 (1948), 7-8.
- M. H. Haas: Wie das Duralumin erfunden wurde, Aluminium, 18 (1936), 366-367.
- 10) 幸田成康:時効硬化研究の歩み、合金の析出、幸田成康監修、 (1972)、丸善、1,金属学への招待、アグネ技術センター、 (1998)、95.
- O. H. Duparc: Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin, Z. Metallkde, 96 (2005), 398-404.
- 12) 鈴木雄一:金属, 83 (2013), 1077-1084.
- M. H. Haas: Alfred Wilm, der Erfinder des Duralumins, Aluminium, 17 (1935), 502-508.
- M. H. Haas: Unser Alfred Wilm, Aluminium, 22 (1940), 497-501.
- 15) 石田四郎:基礎研究とその応用, 軽金属, 22 (1972), 5-11.
- 16) 牧野光雄:飛行船の歴史と技術,成山堂書店, 2010.
- P. W. Brooks: Zeppelin: Rigid Airships, 1893-1940, Smithsonian Institution Press, (1992), 58.
- 18) R. J. Anderson: The Metallurgy of Aluminium and Aluminium Alloys, Henry Carey Baird & Co., Inc., (1925), 266.
- H. Y. Hunsicker: History of Precipitation Hardening, The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy, ed. by C. S. Smith, Gordon and Breach Science Publishers, (1963), 271-311.
- 吉田英雄:アルトピア, No.1 (2015), 17-25., 四つのZeppelin 博物館とアルミのピアノ, 軽金属学会ホームページ, エッセ イ, http://www.jilm.or.jp/society/?mode=content&pid=207.
- D. H. Robinson: The Zeppelin in Combat, Schiffer Publishing, (1994), 19-29.
- 22) Ian Castle: London 1914-17, The Zeppelin Menace, Osprey Publishing, (2008).
- 23) http://www.idflieg.com/junkers-f13.htm, © 2006 Andi Szekeres.
- 24) 柘植久慶: Zeppelin 飛行船, 中公文庫, (2007).
- 25) A. Wilm: Metallurgie, 8 (1911), 225-227.
- 26) 西村秀雄:随筆・軽合金史(其六),軽金属時代,No.177(1949), 2.
- 27) R.Beck: Duralumin. Seine Eigenschaften und Verwendungsgebiete, Z. Metallkde, **16** (1924), 122-127.
- W. Rosenhain: An Introduction to the Study of Physical Metallurgy, D. Van Nostrand, (1914), 158.

- 29) 村上陽太郎:西村秀雄先生退官功績記念会記事, 軽金属, No.16 (1955), 15-22.
- 30) 小岩昌宏:金属学プロムナード,アグネ技術センター, (2004), 139-147.
- 31) R. S. Arther: The Aluminum Industry Vol.2, Aluminum Products and Their Fabrication, by J.D. Edwards, F. C. Frary and Z. Jeffries, McGraw-Hill Book Company, (1930), 192-272.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
 超々ジュラルミン研究所 博士 (工学)
 (元(株) UACJ 技術開発研究所 顧問)



アルミニウム技術史 - ジュラルミンから超々ジュラルミンまで-(第二回) 超ジュラルミンとDC-3*

吉田 英雄**

History of the Aluminum Technology from Duralumin to Extra Super Duralumin (Part 2) Super Duralumin and DC-3 Airplane*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

ジュラルミンの発明以後,さらに高強度を目指した 超ジュラルミンの研究開発が世界各国で進められた。 当時は,ジュラルミンの強度レベルを超える合金は合 金系を問わずどれも超ジュラルミンと呼ばれた。合金 開発の基礎となる状態図も整備され,各種の合金が市 場の要求に応えて開発されるようになった。1930年代 中頃までの合金開発の状況と輸送機DC-3への適用につ いてまとめる。

2. ジュラルミンから超ジュラルミンへ

2.1 英国 National Physical Laboratory (NPL)¹⁾

Alfred Wilmと同様にAl-Cu-Mn合金を研究していた Walter Rosenhain (1875 ~ 1934, **Fig. 1**¹⁾)は、1875年 にベルリンで生まれ、5才のときにオーストラリアに移 住した。メルボルン大学を卒業後、ケンブリッジ大学 のJ. A. Ewing教授の下で研究した。1906年英国 TeddingtonにあったNational Physical Laboratory (NPL)のMetallurgy and Metallurgical Chemistryの 初代の部長になり、1931年までこのポストにいて、ア ルミニウム合金の発展に大きく貢献した。特に耐熱合 金であるY合金の発明者として知られている。1934年 58歳で亡くなった²⁾。彼は1914年に有名な物理冶金学 の教科書 (Fig. 1)を著している³⁾。この本ではまず何故 Physical Metallurgy という用語を用いるのかという説 明から始まっている。当時は状態図と機械的性質、金



Fig. 1 W. Rosenhain¹⁾ (left) and the title page (right) of the book, "AN INTRODUCTION TO THE STUDY OF PHYSICAL METALLURGY" written by him (Photograph of Rosenhain reprinted from HP of NPL by courtesy of NPL).

属組織、それらの関係が精力的に研究されていること が分かる。彼の率いた部門は、1910 ~ 1930年大きな成 果を上げ、その後のアルミニウム合金の研究に大きな 影響を与えた。ここでは1921年8月英国機械学会の Eleventh Report to the Alloys Research Committee on Some Alloys of Aluminium (Light Alloys) (**Fig. 2**) で報告され、その後の研究に大きな影響を与えた3つ の合金について述べる⁴⁾。この報告書は第一次世界大 戦中から戦後にかけてのNPLの研究成果をまとめたも のである。

2.1.1 E合金

W. Rosenhainの前述の著書(第1版)では、アルミニ

* 本稿は軽金属, **65** (2015), 590-598に掲載された内容に加筆, 補正したものである。 This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **65** (2015), 590-598.

** 超々ジュラルミン研究所,博士 (工学),(元(株) UACJ 技術開発研究所 顧問) ESD Laboratory, Dr. (Eng.), (Former, Research & Development Center, UACJ Corporation, Adviser)



Fig. 2 Title page of the book, "ELEVENTH REPORT TO THE ALLOYS RESEARCH COMMITTEE: SOME ALLOYS OF ALUMINIUM" ⁴.

ウム合金に関してはAl-Cu合金とAl-Zn合金に関して 状態図があるくらいで少ないが、Al-Zn系合金の状態 図についてはかなり詳細に述べている。それは1911年 W. RosenhainとS. L. ArchbuttとがJ. Inst. Metalsに発 表したものを引用していることによる^{5).6)}。その後、彼 は第一次世界大戦中から戦後にかけて、MgやMnを添 加したAl-Cu-Zn合金に焦点を当てて研究を行い、それ を上記の英国機械学会合金研究委員会へのEleventh Reportで報告している⁴⁾。その報告書でAl-20%Zn-2.5%Cu-0.5%Mg-0.5%Mnの組成を有するE合金(Zinc Duralumin)は高い強度を示すことを明らかにした。彼 らの報告書のデータをもとに合金成分と製造条件と強 度の関係を作成したものを**Table 1**に示す⁴⁾。**Fig. 3**は 押出棒の熱間圧延に用いた当時の孔型圧延機(溝付き圧 延機)である⁴⁾。この孔型圧延機で熱間圧延したE合金を 400℃で焼入れ後室温にて5日間時効させると630 MPa の引張強さを示す。この値はこの報告書で最高の強度で あると書かれている。R.S. Archerは「この合金の1 mm (18 Gauge)板材は引張強さ600 MPa,伸び10%に到達 する可能性を秘めていたが、この系の合金は重大な弱 点を有していた。まず比重が大きいこと、製造が困難 なこと、腐食しやすいこと、引張強さよりかなり小さ な応力が負荷され続くと粒界割れ感受性、すなわち応 力腐食割れ性が高くなることがある。しかし、この合 金の応力腐食割れはMn添加で大きく改善された」と述 べている⁷⁾。

2.1.2 Y合金

この合金についても同じく Eleventh Report で報告さ れた。その報告書の中に軽合金の高温強度についてまと めたものがあり,そこに Y 合金が記載されている^{4).8)}。 Y 合金というのは試験片番号に付したアルファベット をそのまま用いたもので,特に意味がない。この合金 の組成は Al-4%Cu-1.5%Mg-2%Niである。この合金には 後述する 24S と同様にマグネシウムが 1.5%添加されて いることが興味深い。金型に鋳込んだ材料を 480℃か ら焼入れして4日間室温時効させた材料の室温強度は 374 MPa,伸びは 24% であったが,圧延材では 433 MP, 伸びが 15~18%得られることが分かった⁷⁾。Alcoaで もこの合金を追試したところ,鍛造品を 520℃で 24時間 加熱後一週間時効したときの引張強さは 427 MPa,伸び は 23%,150℃で 16時間時効すると引張強さは 448 MPa, 伸びは 18%を示した⁷⁾。この合金は 260℃~370℃での

Alloy	No.	Zn	Cu	Mg	Mn	Extruded rod	Process	Aging	YS (MPa)	TS (MPa)	E (%)
Al-Zn-Cu alloy	W188 W236 W235	25 12 15	3 4 4			1.25" 1.5" 1.5"	As extruded Hot Rolled $\rightarrow 0.875$ " * ibid.		352 108 257	448 292 374	16.0 22.0 17.0
	W240	20	4			1.5"	ibid.		318	426	14.0
Al-Zn-Cu-Mg allloy	W191 W193 W191 W193	15 13 15 13	3 2.5 3 2.5	0.25 0.5 0.25 0.5		1.25" 1.25" 1.25" 1.25"	As extruded ibid. ibid. ibid.	quenched 450°C and aged quenched 450°C and aged	329 263 335 286	432 395 482 442	17.0 19.0 22.0 22.0
Al-Zn-Mg alloy	W194 W194	15 15		0.5 0.5		1.5" 1.5"	Hot Rolled $\rightarrow 0.875"$ * ibid.	quenched 500°C and aged	287 215	377 377	25.0 28.0
Al-Zn-Cu-Mn alloy	W241 W241	20 20	2.5 2.5		0.5 0.5	1.5" 1.5"	Hot Rolled $\rightarrow 0.875$ " * ibid.	quenched 350°C and aged	329 210	419 426	16.0 21.0
Al-Zn-Cu-Mn-Mg alloy (E alloy)	W242 W242 W242 W242	$ \begin{array}{r} 20 \\ 20 \\ 20 \\ 20 \\ 20 \end{array} $	2.5 2.5 2.5 2.5	0.5 0.5 0.5 0.5	0.5 0.5 0.5 0.5	1.5" 1.5" 1.5" 1.5"	Hot Rolled $\rightarrow 0.875$ " * ibid. ibid. ibid.	quenched 350°C and aged 1.5h quenched 350°C and aged 5d quenched 400°C and aged 5d	366 259 508 334	459 459 584 629	15.0 20.0 12.0 9.0

 Table 1
 Tensile strength properties of Al-Zn alloys (From the 11th Report to the Alloy Research Committee) ⁴

* Grooved rolling mill shown in Fig. 3 was used for hot rolling of extruded rod



Fig. 3 Grooved rolling mill at National Physical Laboratory (left), and gas-burners for pre-heating grooved roll⁴⁾.

高温強度がジュラルミンや14S系超ジュラルミン(後述) より優れているために英国ではピストン用合金として 利用された。切削性はすばらしいが, 鍛造性は劣るた めに生産性が悪いのが問題であった⁷⁾。

2.1.3 Al-Mg-Si 系合金

NPLのD. HansenとMarie L. V. Gaylerの両氏は, Al-Mg₂Siの準二元系の状態図を作り,Mg₂Siはアルミ ニウムに固溶するが,これも高温から低温になるにつ れて著しく固溶度が減少することを上記のEleventh Reportで報告した^{4),9),10)}。1922年,Marie L. V. Gayler はAl-CuAl₂-Mg₂Siの準三元系合金の状態図を明らかに し、ジュラルミンの硬化にはCuAl₂とMg₂Siの両方の 析出硬化が寄与すると考えた¹¹⁾。さらに1923年には Al-Cu-Mg系三元合金状態図を研究し、アルミニウム固 溶体と平衡するのはCuAl₂,Al₆Mg₄Cu,Al₃Mg₂である ことを報告した¹²⁾。Al₆Mg₄Cuについては1919年ドイ ツのZ. Vogelがすでに発見していたが¹³⁾,これを再確 認したとのことである¹⁴⁾。

なお、Al-Mg₂Si準二元系状態図の研究とMg₂Siを含 むアルミニウム合金の時効については、英国で研究さ れ発表されたが、それを実用合金として利用しようとし たのは、スイスのGiulini社で、すでに1916年Aludurとい う名称で、焼入れ焼戻しにより析出強化させる合金とし て特許 (Swiss Patents No.85606)を取得している¹⁵⁾。

Aludur 533: Al-1.3%Si-0.7%Mg-0.4%Fe, 砂型鋳物 熱処理後:引張強さ250~350 MPa,

伸び8~18% ¹⁶⁾

その後スイスのAIAGによってAldreyという名称の 合金が導電率の高いアルミニウム合金として,特許が 成立した。このAldreyは焼入れしてから線引きをして 焼戻しすると強度がさらに向上し導電率も高いので送 電線に用いられた¹⁴。 Aldrey: Al-0.55%Si-0.43%Mg 熱処理後:引張強さ300~340 MPa, 耐力260~300 MPa, 伸び7~9%¹⁶⁾

2.2 米国標準局 (U.S. Bureau of Standards)

2.2.1 P. D. Merica

米国政府も合金の研究開発を支援するために,1913 年,米国標準局はP.D. Merica (**Fig. 4**¹⁷))を長とする 非鉄金属研究班を組織し冶金専門家を投入した。彼は ベルリン大学で学位を取得したばかりであった¹⁸)。 1919年米国鉱山冶金学会 (AIME)の講演会でジュラル ミンに関する報告を行い,1921年AIMEの会誌にも発 表された^{19),20)}。その発表内容を西村教授の「随筆軽合 金史(其三)」から要約して紹介する²¹⁾。P.D. Mericaら は、Cu 0.04 ~ 3.74%、Mg 0 ~ 3.5%を含む16種の試料 を造塊、熱間圧延、冷間圧延、焼鈍により0.8 mmの板 を作り、この板を熱処理して引張試験と硬度を測定し た。478 ~ 525℃から焼入れして20℃および100℃で時



Fig. 4 Portraits of Merica and Jeffries drawn by Professor Nishimura ^{17), 23)}.

効した。最も強度が高い成分はCu 3.18%, Mg 0.46%, Fe 0.34%, Si 0.24%であった。引張強さが340 ~ 350 MPa (35 ~ 36 kg/mm²)でジュラルミンより強度が低 いが,これはCuが少なく,Mnが含まれないためと考 えられた。その他,Cu 3.74%,Mg 1.08%,Fe 0.52%, Si 0.3%という合金を515℃から焼入れして125℃で14 日間時効すると引張強さ440 MPa (45 kg/mm²),伸び 11%を得ている。この成分はその後開発された超ジュ ラルミンに近く,既にジュラルミンを超える材料が示 唆されている。

2.2.2 P. D. Mericaの業績

幸田成康教授は編著「合金の析出」¹⁵⁾の第一章「時効 硬化研究の歩み」の中で, P. D. Mericaの研究成果の優 れた点を次のように述べた。第一にAl-CuとAl-Mg二 元系の状態図を決定し,時効硬化は合金の固溶限が温 度低下に伴って減少するが相変化が原因で起こること をはっきりと認めたことである。第二に500℃からの 焼入れによってCuAl₂の析出が抑えられ,室温あるい は100℃の時効でCuAl₂がコロイド状に分散したきわめ て細かい粒子として析出することによって硬化が生じ ると考えたことである。すなわち焼入れして時効する と硬化を生じるという「析出硬化説」を提唱しているこ とである。

西村教授も「この析出硬化説がもとになって時効硬化 の現象が研究されてきたから、時効硬化に関する理論 の第一歩をここに画した意味で、P. D. Mericaの業績 は大切なものである」と評価している²¹⁾。しかしなが ら、西村教授は、「実際、CuAl₂のみを含むアルミニウ ム銅合金も、Mg₂Siのみを含むアルミニウム合金も、 どれも焼入れして常温では時効を余りしない。Mg₂Si を含む合金などは全く示さないのである。これが両方 の化合物を含んだときに、どうして常温で硬化が著し いのか不思議でならなかった」、また「アルミニウム、 マグネシウム、銅の三元合金になると、どうしてジュ ラルミンのように常温時効が進むのか、この疑問に応 えるような研究はなかった」と述べている¹⁷⁾。

このようにP. D. Mericaの析出硬化説では高温時効 には有効であったが、常温時効硬化については十分な説 明を与えることができなかった。1920年, W. Fraenkel は電気抵抗が常温時効とともに上昇することを明らか にした^{10), 15), 22)}。この結果、常温時効硬化については析 出によるものならば、母相の濃度が低下し電気抵抗は 減少すべきであるのに、実際は上昇するため、常温時 効と高温時効は違うメカニズムで生じていることが認 識され、いくつかの析出前硬化説が唱えられた¹⁵⁾。し かしなぜ硬化するかという機構についての説明は不十 分であった。この頃、常温時効、人工時効、低温時効、 高温時効という術語が固定化されてきた¹⁵⁾。

P. D. Mericaの発表に関してAlcoaの研究顧問となっ たZay Jeffries (*1) (Fig. 4²³⁾) は1921年, P. D. Merica の硬化説を補強する立場で、塑性変形の微細機構であ るすべりと析出物の干渉という観点から、ある臨界の大 きさの粒子が最も硬化に寄与するという「すべり干渉説 (slip interference theory)」を提唱した²⁴⁾。考え方とし ては今日の転位論による析出硬化の説明と似ている¹⁵⁾。 これらの説に対し、東北大学の本多光太郎博士や今野 清兵衛博士は硬化が過飽和固溶体から析出状態に移る 中間の状態で生じると考えた。これは鋼がオーステナ イト→マルテンサイト→パーライトに変化する中間の マルテンサイトにおいて硬化することと同じ機構を考 えていたが、その中間の状態の内部構造に関する説明 は不十分であった。幸田教授は「析出前に過飽和に固溶 した溶質原子が析出しようとして移動し、それが固溶 体母相内で偏析ともいうべき状態をつくりだすことが, どうして著しい硬化をもたらすのかの説明が不足して いた」と述べている¹⁵⁾。1930年頃,小久保定次郎博士 は、常温時効硬化は銅原子がアルミ原子よりも小さい ため、銅原子の移動によって格子にひずみを生じて硬 化および電気抵抗の上昇があるとし「ひずみ硬化説」を 唱えた¹⁵⁾。P. D. Mericaも同様に硬化が析出に先立っ て生じることが分かってくると、結晶格子内にCuAl₂ として析出するまでに特定の場所に銅原子が集合して

脚注*1

Zay Jeffries (1888 ~ 1965)⁶⁵⁾: 1888年サウスダコタで生まれ。 1909年サウスダコタ鉱山技術大学の機械工学を卒業後、クリー ブランドのケース応用科学大学 (現在Case Western Reserve 大 学)の冶金学インストラクターとして採用された。その後クリー ブランドでの新技術に関するコンサルタントになり、GEのタン グステンランプの事業所やアルミニウム鋳造のACCで働いた。 1918年ハーバード大学から学位を授与された。1920年 Alcoaの コンサルタントになり、同時に一緒に研究するためACCの Lynite LaboratoriesからR. S. Archerを迎え入れ, 1920年代の Alcoaの鋳造や鍛造でのアルミニウム合金研究を発展させた。彼 の材料学に対する貢献としては金属の結晶粒径の測定法(ジェフ リース法として知られている)と材料学的特性との関連,二次再 結晶と介在物の関連、転位論の先駆けとなった「すべり干渉説」 がある。その後,政府の多くの委員会で活動し,1945年にはGE の副社長となった。日本では日本金属学会のジェフリース賞で その名前はよく知られている。昭和26年, 日本金属学会は博士 の業績と日米間交流の尽力を評価して名誉員に推薦した。その 折に100ドルの寄贈を受けた学会では、この寄付金を賞金として 新進気鋭の研究者、技術者に奨学を主眼とする懸賞論文を募集 して、昭和29年からジェフリース賞が出されるようになった。 現在では賞牌がなくなったため終了している⁶⁰⁾。なお、ジェフ リース本人が冶金学者としての研究業績を1963年開催のThe Sorby Centennial Symposium にて報告している⁶⁷⁾。

くる。P. D. Mericaはこれをknotと称し、銅原子が集 まった周囲の格子が歪み、それが辷りを妨げるため硬 化の現象が生じると考えた。knotは今日よく用いられ るクラスターに相当する¹⁵⁾。なお時効硬化理論につい ては、G. Gürtlerが1956年時点でのドイツにおける研 究の歩みをまとめていて、この日本語訳が「軽金属資料」 に掲載された²⁵⁾。

2.3 Alcoa

2.3.1 Alcoaの研究所設立

米国でも海軍は第一次世界大戦の開戦とともに硬式 飛行船の開発に異常な興味を示し、Alcoaに材料の生 産を促した。大戦前のAlcoaは地金生産工程の研究開 発に重点を置いていたので、画期的な加工製品の開発 や, それを量産化する技術を持っていなかった。また, Alcoaの創始者の一人であるHallが中央研究所の創設 といった考え方を拒否していたので、実験設備はない に等しいかあっても原始的なものであり、実験ができ るスタッフもいない状況だった²⁶⁾。1914年Hallが亡く なり,新しいアルミニムの市場を開拓することを目指 して体系的な研究計画を進める中央研究所を設立する こととなり, 1919年 Technical Department が設立され, その下にTechnical Direction BureauとResearch Committee(その中にResearch Bureau)が設置された²⁷⁾。 その1919年当時の研究開発組織をTable 2に示す。 Technical Direction Bureauの当初の目的は "better aluminum cheaper"であった。Research Bureauは Hallがなくなる前から始めたプロジェクトを完了させ ることと同時にSales Departmentからはもっと直近の 課題に貢献するよう要請されていた27)。その一方で、

AlcoaはACC (Aluminum Casting Company)のLynite Laboratoriesを手に入れた。Lynite Laboratoriesは当 時,米国では最高級の非鉄金属の技術者を抱えており,

		Technical Direction
		Incoming Materials Inspection
	Technical Direction Bureau	Analytical Laboratory
	Direction Dureau	General Physical Laboratory
		Process& Product Supervision
		Engineering
Technical		Library
Department		Carbon
	Research	Physical Chemistry
	Committee Research Bureau	Electrometallurgy
	licoour on Durouu	Experimental Laboratory
		Physical Metallurgy
		Development

Table 2Alcoa's research organization (1919)

特に同所の所長であったZ. Jeffriesは、研究から得られ た知識やノウハウを体系化し文書化すること、そして 冶金学的なプロセスを正確に書き記すことで技術者が それを見れば再現できることが必要であると考えた²⁷⁾。 1920年Lynite LaboratoriesはAlcoaのResearch Bureau と合併された。1930年には、Technical Direction Bureau とResearch BureauはNew Kensingtonに設立された ARL (Aluminum Research Laboratories, 1950年代, Alcoa Research Laboratoriesに改称)に統合された²⁷⁾。 ARLの基礎研究の成果は報告書,技術論文、本などの 様々な形態で文書化された。研究者はそのような出版 物を出すことが励みとなり信頼も得ることができた²⁷⁾。

2.3.2 The Aluminum Industryの出版

出版物の一つにJ. D. Edward, F. C. Frary, Z. Jeffries が編集した全二巻からなる1930年発行のThe Aluminum Industryがある (Fig. 5)。執筆者はすべてAlcoaの研究 者である。Vol.1 – Aluminum and Its Production, Vol.2 – Aluminum Products and Their Fabrication⁶⁾の 二巻である。第一巻はアルミニウムの歴史とアルミナお よびアルミニウムの製錬が, 第二巻はアルミニウムとア ルミニウム合金およびその製造法をまとめている。第二 巻の第三章Constitution and Structure of Aluminum Alloy SystemはZ. Jeffriesと一緒にLyniteからAlcoa に移籍してきたR. S. Archerが執筆した。合金系とし て以下の合金について形成される化合物とともに状態



Fig. 5 Title Page of text book, "THE ALUMINUM INDUSTRY IN TWO VOLUMES, ALUMINUM PRODUCTS AND THEIR FABRICATIONS" written by Alcoa researchers ⁷. 図が示されている。実用的な合金系の状態図について はこの頃までにほとんどできていたものと考えられ る。掲載されている合金系は以下の通りである。

Al-Cu, Al-Si, Al-Fe, Al-Mn, Al-Zn, Al-Mg, Al-Mg₂Si, Al-Mg-Si, Al-Fe-Si, Al-Cu-Si, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Mg, 状態図は示されていないがAl-Cu-Ni, Al-Cu-Zn

第五章Commercial Alloys of Aluminumも同じく
 R. S. Archerが執筆しているが、実用合金として掲載
 されているのは、鋳物合金以外に展伸用合金として、
 次の7種類である。

Al-1.25%Mn (3S), Duralumin, 25S Alloy, Al-Mg-Si Alloys (51S), Super-Duralumin,

Y Alloy (Wrought), "Alclad" Products

25S AlloyはAl-4.4%Cu-0.8%Si-0.75%Mn 合金で, Alcoa に移ってきたZ. JeffriesとR. S. Archer によって1919~ 1920年頃開発された。熱間加工性が良いのでプロペラ などの鍛造用合金として用いられた。51SもAl-1.0%Si-0.6%Mg合金で, 同時期にZ. JeffriesとR. S. Archer に よって開発され, 鍛造品, 押出材および板材で使用さ れた。いずれの合金も高温時効して使用された。 Super-DuraluminとしてはC17S (Al-4.0%Cu-0.5%Mg-1.25%Si-0.5%Mn)とNo.427 (Al-4.4%Cu-0.35%Mg-0.8%Si-0.75%Mn)が工業化された。C17Sは17Sにけい素を添 加した合金で, No.427は25SにMgが添加された合金 で, 後述する14Sのことである。"Alclad" Productsに ついても後述する。

この本の出版は、その後1949年Physical Metallurgy of Aluminum Alloys²⁸⁾, 1967年Aluminum, Vol.1~3²⁹⁾, 1984年 Aluminum: Properties and Physical Metallurgy³⁰⁾ に繋がっている。これらの出版物にはAlcoaの研究や 技術およびそれらのデータが集大成されていて、これ からアルミニウムを研究したり利用したりする場合の 入門書として世界中で用いられている。

2.3.3 17S

1916年、Alcoaは米海軍からドイツが使用している 合金と同等かより高い強度の合金が求められ、同じ頃、 フランスで墜落したツェッペリン飛行船の桁の破片が 海軍からAlcoaに送られてきた。これらの情報をもと に、Alcoaは引張強さ425 MPa (43 kg/mm²)、耐力275 MPa (28 kg/mm²)、伸び22%を有するジュラルミンと 同様な合金17S (Cu 4.0%、Mg 0.5%、Mn 0.5%)をその年 に商品化した^{28),30),35)}。Alcoaは海軍の建造する飛行船 Shenandoah号のための17S合金圧延材を供給する義務 を負った。1922年末には、高強度合金板、年間25000 トンの生産が可能となり、17Sが主役となった²⁶⁾。 1923年秋にAlcoaの祝賀行事としてShenandoah号は New Kensington工場の上空を飛行した²⁷⁾。しかし. 1925年、この飛行船は嵐の中で三つに割れて墜落し、 14名が死亡するという悲劇が生じた27)。この事故の情 報を受けて、Alcoaは飛行船の事故は金属が原因で起 こしたかどうか確認するためにすぐに事故現場に向か い、残骸を確認して破壊点がすべて綺麗で腐食がない ことを確かめた。これに対し、標準局やMIT教授から 粒界腐食の嫌疑がかけられたため. Alcoaの試験部は 同業他社に先んじた高性能の試験装置を開発しその嫌 疑を晴らすこととなった^{26), 27)}。さらに耐食性向上のた め、1928年、AlcoaのAluminum Research Laboratories のEdgar H. Dix, Jr.により17S板材に高純度アルミニ ウムを板厚の2.2~10%表面に貼り付けたクラッド材が 開発され、Alcladと呼んだ^{7),31)}。Fig. 6はE. H. Dix, Jr.ら の開発したAlclad材の断面写真である⁷⁾。皮材の純ア ルミニウムと芯材の間に拡散層が形成されていること が分かる。船などさらに厳しい環境下で使用するため には、さらに適切な塗装を施した。

2.3.4 Alcoa, 超ジュラルミン14S発明

Alcoaは17Sについて、ドイツから過大なロイヤリティ支 払いの要求や過大な法廷費の支払いを嫌い、代替合金 の開発を研究者に要求した²⁵⁾。研究者の方でもジュラ ルミンの強度をさらに向上させたいという要求は当然 起きてくる。その最初は、1925年のAlcoaのR. S. Archer とZ. Jeffriesの研究である³²⁾。彼らは、Siを0.5%以上 添加する高温時効でジュラルミンより高い強度が得ら



Fig. 6 Diffusion Zone of Alclad 17S and its description⁷.

れることを報告している。西村教授によれば超ジュラ ルミン (スーパー・ジュラルミン) という名称は1927年, 米国の機械学会 (ASME) のクリーブランドの講演会で, Z. Jeffries が引張強さ 370 ~ 430 MPa (38 ~ 44 kg/mm²) の強力なアルミニウム合金ができ,これを超ジュラル ミンという名称で発表したのが最初と言われている³³⁾。 Alcoaは1928年,14S (Cu 4.4%, Mg 0.4%, Si 0.9%, Mn 0.8%)を開発した。焼入れ焼戻し (T6 調質) で引張 強さ 485 MPa (49 kg/mm²),耐力415 MPa (42 kg/ mm²) が得られたが,伸びが13%と低いので,板材と してよりも鍛造品で多く用いられた^{30),34),35)}。当時,ケ イ素を多く含有した超ジュラルミンを含ケイ素超ジュ ラルミンと称していた¹⁴⁾。

2.3.5 Alcoa, 超ジュラルミン24S発明

14Sに対し、24S(Cu 4.5%, Mg 1.5%, Mn 0.6%)が Alcoaによって1931年開発された。ジュラルミンのMg 量を1.5%まで増加させたもので、含ケイ素超ジュラル ミンが人工時効を必要とするのに対し、24Sは室温時 効だけでジュラルミンを越える強度に達する特徴があ る。これを24S型超ジュラルミンと称した¹⁵⁾。現在で は超ジュラルミンというと24Sを指すことが多い。

17Sや14Sの生産から24Sへの生産は、マグネシウムを 1%増加させただけだが、製造がより困難になる。この 合金を製造するには、溶解、鋳造および圧延技術の進 歩がかかせなかったとJ. A. Nock, Jr.は述べている³⁵⁾。 E. H. Dix, Jr.もまた板材の製造は非常に困難であったが、 第二次世界大戦中に高速で圧延できるようになったと 述べている³⁶⁾。押出性も非常に悪かったが、同じく第 二次世界大戦前の生産設備を10倍にして製造した。こ れらの技術の進歩に付け加えて、著者は当時標準的な 99.5%の地金に対しAlcoaが比較的純度の良い99.8%の 地金を安価に製造できるようになったことも関係して いるのではないかと考えている。

24S-T3は,代表値で引張強さ485 MPa (49 kg/mm²), 耐力345 MPa (35 kg/mm²),伸び18%で,17S-T4は引張 強さ430 MPa (44 kg/mm²),耐力280 MPa (28 kg/mm²), 伸び22%で,17Sに比べ耐力が23%高い^{29),30)}。T3調質 では圧延材や押出材を焼入れ後平坦あるいは真っ直ぐ に矯正あるいは残留応力を最小限にするために1.5~ 3%の冷間加工をすることで強度も向上する。この合金 は強度が高いためすぐに17S-T4に取って代わった³⁷⁾。 そしてそのクラッド材 Alclad 24S-T3は旅客機の胴体の 材料としていまなお使われているが,その最初の飛行 機がDC-3 (**Fig. 7**)である³¹⁾。

DC-3はDC-2に比して定員を5割増としながら、その



Fig. 7 DC-3 using Alcoa's Alclad 24S-T3 for the skin of the fuselage (http://www.boeing.com/history/ products/dc-3.page).

運航経費は僅か3%ほどの増に過ぎなかった。それ以前 のアメリカ合衆国の航空旅客輸送は,旅客運賃収入だ けでは必要なコストを賄えず,連邦政府の郵便輸送補 助金を受けることで何とか成り立っていた。ところが DC-3は、その収容力によって,自らの運賃収入だけで コストを賄うことができた。郵便補助金に頼る必要の ない「飛ばせば儲かる飛行機」の出現は、航空輸送の発 展において画期的なことであった。これはひとえに 24S合金開発によるところが大きい。連合軍欧州総司 令官であり,のちにアメリカ合衆国大統領となった D. D. Eisenhowerは、第二次世界大戦の連合軍勝利に 著しく寄与したのは「ダコタ (DC-3の軍用輸送機バージ ョン)とジープとバズーカ砲である」と述べている。

2.4 ドイツ

2.4.1 Dürener Metallwerke A.G.

ドイツのDürener Metallwerke A. G. の主任技術者 であったK. L. Meissnerも1930年,英国の金属学会で 講演発表し,論文名 "The Effect of Artificial Ageing upon the Resistance of Super-Duralumin to Corrosion by Sea-Water", "The Artificial Ageing of Duralumin and Super-Duralmin" として英国金属学会誌に投稿し ている^{38),39)}。論文でSuper-Duraluminが出てくるのは これが最初である^{33),40)}。K. L. Meissnerの超ジュラル ミンはCu 4%, Mg 0.5%, Si 0.8%, Mn 0.5%, Al残分と いう合金で,ジュラルミンと比較してケイ素が多い。 この合金の板材の焼入れ焼戻し後の引張強さは490 MPa近くなる。K. L. MeissnerはNPLのMarie L. V. Gaylerらの影響を受けてCuAl₂とMg₂Siの析出を組み 合わせると時効硬化すると考えてこの成分を選んだと考 えられる。こうした基礎研究をもとに、Dürener Metallwerke A. G. は超ジュラルミン681ZB (Al-4.2%Cu-0.9%Mg-0.6%Mn-0.5%Si)とその強度を10% 向上させたDM31 (Al-4.2%Cu-1.2%Mg-1.2%Mn-0.5%Si) と称する超ジュラルミン合金を開発した^{41),42}。西村教 授は、もし常温時効をする合金を目標にしたら、もっ と変った方向に進んだかもしれないと述べている⁴³⁾。

2.4.2 Sander合金

ドイツのエッセンにある Th. Goldschmidt A. G. の金 属研究所のW. Sanderは1923年, 1924年K. L. Meissner と連名でAl-Mg-Si-Zn系合金の状態図と機械的性質を 発表している^{44), 45)}。Al-Zn-Mg系の状態図は既に1913 年G. Egerによって発表されていたが^{46), 47)}, W. Sander とK.L. Meissnerは、この三元系状態図を再検討し、 Al-MgZn₂が擬二元系をつくり、しかも溶解度が温度と ともに減少し、475℃での最大固溶度28%から室温の 4~5%まで変化することが分かった。そこでMgZn₂ を4~10%含むアルミニウム合金をつくって常温時効 性を調べた。それらの合金の中のAl-8%Zn-1.5%Mg-0.2%Si合金の常温時効特性をTable 3に示す^{45), 48)}。こ の合金はその後、Mnが添加され人工時効によってさら に強力なものが得られることが分かり、Constructal 8 (Al-7%Zn-2.5%Mg-1%Mn-0.2%Si)が開発された¹⁵⁾。そ の引張性質は、引張強さ590 MPa (60 kg/mm²)、伸び $9 \sim 10\%$ である $^{48), 49)}$ 。

西村教授もまた,「昭和2年(1927年)に,西原清廉氏 の卒業論文の実験として,MgZn2のアルミニウムに於 ける固溶度を調べるとともに,時効硬化を調べて貰っ たが,焼入した試料にブリネル硬度計で窪みを造ると 甚だしいときは直に,或いは時間が経てから,その周辺 に割れ目が生じて,所謂時期割れの現象を認め,この合 金は使用し得ないという結論になった。Constructal 8 も同様の現象のためだったのであろう。使用されない で終わった。」と記している⁴⁸⁾。

Table 3Effect of quenching temperature on the tensile
strength at room temperature in Al-8%Zn-
1.5%Mg-0.2%Si alloy $^{45,\,48}$.

cor	Cher npos	nical ition	%	Quenching	As que	enched	Aging fo	or 5 days
Al	Zn	Mg	Si	temperature °C	Tensile strength MPa	Elongation %	Tensile strength MPa	Elongation %
90.3	8	1.5	0.2	150 300 450 520	234 237 216 241	4.2 15.2 18.1 20.5	234 419 413 424	4.2 12.3 13.4 15.1

3. GP ゾーンの発見

1930年代になるとX線回折を用いた研究が進展して きた¹⁴⁾。1935年G. WassermannとJ. Weertsにより200[°] で30分加熱したAl-Cu合金で平衡相のCuAl₂と違う斑 点を見出した⁵⁰⁾。これは結晶構造から組成としては CuAl₂であるが、さらに300[°]の高温に加熱すると平衡相 に変化するので、平衡相析出の途中の中間的な準安定相 であると考えた。その翌年、W. L. FinkとD. W. Smith はDebye-Scherrer写真において中間相の干渉線を認 め、平衡相CuAl₂の θ 相に対し、この新相を θ 'と名づ けた⁵¹⁾。1938年、NPLのG. D. Prestonは200[°]で現れ る中間相の結晶構造を研究し、母相の $\{001\}$ 面上で整合 性を有するため、この中間相は母相の $\{001\}$ 面に平行な 平板状の外形をとることを明らかにした⁵²。

1938年, パリの高等師範学校(École Normale Supérieure)のA. J. Guinier (*2)と英国のNPLのG. D. Preston (*3) はそれぞれ別個に,時効初期のAl-Cu合 金単結晶に単色X線を照射することで,溶質原子の集

脚注*2

A. J. Guinier (1911 ~ 2000) は1911 年フランス、Nancy で生まれた。 彼の父、P. Guinier もフランスではエコロジーの先駆者として知 られている。A. J. Guinier は1934年, École Normale Supérieure (ENS, 高等師範学校)を卒業した後、1935年ENSの物理研究所 に移り、結晶学者のC. Mauguin 教授の指導を受けて学位を取得 し、Conservatoire national des arts et métiers (CNAM, フラン ス国立工芸院) に職を得た。1944年にはCNAMにResearch Laboratoryを立ち上げ、1949年にはパリ大学の教授となり、大 学では基礎物理を教え、CNAMではX線と金属の構造の研究を 行った。その後、Orsay にUniversity Scientific Centre を立ち上 げ、これがCentre National de la Recherche Scientifique (CNRS) となった。彼はParis-Sud Universityの教授で、フランス科学ア カデミー会員であり著名な科学者として知られている。彼はX 線小角散乱法を用いて固体の構造解析を行ったことである。そ の最初の業績がGPゾーンの発見である⁶⁸⁾。

脚注*3

G. D. Preston (1896~1972) は1896年に生まれたが、3歳の時 に彼の父 Thomas Preston (1860~1900) は亡くなった。父もま た著名な物理学者でthe Royal Society of Londonのフェローを していた。G. D. Prestonはケンブリッジ大学で自然哲学を学ん だ後, 1921年, NPLのW. Rosenhainのもとで研究を行った。 G. D. PrestonはW. Rosenhainの指示のもとでX線回折を金属の 結晶構造解析に適用することを始めた。その一方で, G. D. Preston はMarie L. V. Gaylerとアルミニウム合金の時効析出の研究を始 めた。その結果がGPゾーンの発見に繋がった。彼はその後, 1940年NPLに最初の透過型電子顕微鏡を導入した。1943年には スコットランドにある Dundee 大学に移り, 物理学部長に就任し, 1944年, the Royal Society of Edinburghのフェローになった。 1972年に亡くなった。詳細はO. H. Duparc博士の"The Preston of the Guinier-Preston Zone. Guinier"を参照されたい⁵⁷⁾。 Duparc博士はA. J. Guinier に比べてG. D. Preston がその偉大な 業績にもかかわらず、無視されて人名辞典などにその名前が残 されていないことを残念に思い、MMTへの執筆となったことを 書いている⁵⁷⁾。



Fig. 8 Professor Guinier's lecture (left) and Professor Preston before retirement (right) (reprinted by courtesy of Dr. O. Hardouin Duparc)⁵⁷⁾.



Fig. 9 Laue spots and line patterns showing the presence of GP zone by X-ray diffraction of Al - 4% Cu alloy (Preston, 1938)⁵⁴.

合体を発見した (Fig. 8) 53^{53} 。今日二人の名前の頭文 字をとってGPゾーン (Guinier-Preston Zone) と呼ばれ ている。Fig. 9に示すようにX線照射でラウエ斑点に 異常な線状模様が出現し⁵⁴⁾, この線状模様は母相の $\{001\}$ 面上に平面状にCu原子の偏析が生じたことによ るためと同じ結論に達した。これまで曖昧であった時 効初期の過飽和固溶体で生じる変化が明らかとなっ た。その後A. J. Guinier等は, Al-Cu合金で25~300℃ま での時効処理を行い, X線の変化と硬さの関係を調べ, 初期の時効変化はGPゾーンの形成と, 高温の弱い硬化 は中間相の析出と関連があることを明らかにした⁵⁸⁾。 またGPゾーンのサイズを求め, 20℃時効では径50 Å 以下, 100℃時効では150~200 Å, 厚みは20~100℃ で4 Åとしている⁵⁸⁾。

4. 復元現象

常温時効した試料を高温時効すると少し軟化してか ら再び硬化する現象は、初め英国でMarie L. V. Gayler がAl-Cu合金で発見し発表したが、その後忘れられて いた⁵⁹⁾。当初その解釈は明確ではなかったが、その後、 焼入れ状態に戻ると考えられた。G. D. Prestonは線状 模様が200℃10分の熱処理で消失することから、Cu原 子の集合体 (GPゾーン)が熱処理で溶解すると結論付 けている^{15),52)}。この現象を、独語ではRückbildung、英 語ではReversion、日本語では復元と訳されている⁶⁰⁾。

西村教授は、Alcoaの24Sが実用化されてくると、 「ジュラルミンははじめAl-CuAl₂-Mg₂Siの準三元系と して取り扱われたが、筆者はこれをAl-Cu-Mg系として 扱うことが合理的であると考えて、Al側のAl-Cu-Mg 系合金の状態図を研究した。その結果Alと平衡すべき 三元化合物にSと名称を与え、その固溶度が24Sの時 効の原因をなすことを提唱した」と述べている⁶¹⁾。こ のS相の組成比は、CuAlとMg₄Al₃を結ぶ線上の化合 物(7CuAl, 2Mg₄Al₃)が最も近い組織と考えAl₁₃Cu₇Mg₈ とした^{62).63)}。その後、英国のRaynorらは西村教授の 提案したS化合物をCuAl₂とMgを結ぶ直線上の化合物 になるとしてAl₂CuMgとした⁶¹⁾。この相の組成は、教 授の分析値とほぼ一致する。S相を考えAl-Cu-Mg系合 金の時効析出現象を解明したことは西村教授の大きな 業績である^{15).64)}。

5. おわりに

ドイツでジュラルミンが開発され、それと同じもの をまず製造するところから高強度材の研究が始まっ た。当然、さらなる高強度材の開発が要求され、各国 の研究者や技術者は開発に取り組んだ。まずは状態図 の作成から始まり、固溶度の高い合金を求めて合金探 索が行われた。一方で、強度を決めている化合物は何 か、Al₂Cu、Mg₂Si、S相なのか、あるいはそれらの中 間相か?室温で硬くなるのはなぜか?当初、ジュラル ミンが硬くなる理由として、ジュラルミンには不純物 のケイ素が多いので、Al₂CuとMg₂Siと考えた。その結 果Mg₂Siを増やせば硬くなるであろうと考え、その延 長上で14Sが開発された。結果論かもしれないが、西 村教授の言うように最初から常温時効に寄与するS相 を増やすことを考えていれば、24Sの方に向かってい たように思われる。

Alcoaがドイツのジュラルミンと同等の17Sの工業化 (1916)から24S超ジュラルミンの発明(1931)まで約15 年もかかっている。たかだかMg量が1%増加しただけ であるが,著者は考え方の方針転換や幾つかの技術的 なハードルがあったのではないかと考えている。1つ 目は西村教授が指摘しているようにジュラルミンの硬

化にはMg₂Siが関与していると考え、ケイ素を増やす ことで高強度化を図ることが優先されたことである。 2つ目は鉄やケイ素が多すぎると十分な室温時効硬化 性が得られなかったことから、むしろ地金の鉄やケイ 素の不純物を低減させる技術が促進され、99.8%の地金 が容易に利用できるようになったためではないかと推 定される。この点に関しては第三回の「日本におけるジ ュラルミンおよび超ジュラルミンの研究および製造技 術の発展」であらためて述べる。3つ目は鋳造・圧延技 術で、4つ目はジュラルミンがなかなかZeppelin飛行 船に採用できなかった原因であるロール成形技術では ないかと考えている。Mg量が1%増えるだけで、鋳造 が難しくなること,加工硬化で熱間加工やロール成形 が容易でなくなることがあったのではないかと推察す る。逆にこれを克服して超ジュラルミンの工業化を成 功させたAlcoaの生産技術のレベルの高さにあらため て驚く。得てして、我々企業内の研究者は現状の生産 設備の枠の中で材料開発を考えてしまう傾向がある。 これを打破しない限り新たな発展はないということで あろう。

参考文献

- 1) http://www.npl.co.uk/people/walter-rosenhain
- https://en.wikipedia.org/wiki/Walter_Rosenhain, http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830903737.html
- W. Rosenhain: Metallurgy, An Introduction to the Study of Physical Metallurgy, D.VAN NOSTRAND, (1914).
 Forgotten Booksより原本(第一版, 1914)を複写した本が販売されている。原本は第三版(1935)まで出版されている。
- W. Rosenhain, S. L. Archbutt and D. Hanson: Eleventh Report to the Alloys Research Committee on Some Alloys of Aluminium (Light Alloys), Inst. of Mech. Engrs. August, (1921).
- W. Rosenhain and S. L. Archbutt: Journ. Inst. Metals, No.2, 11 (1911), 236-258.
- 6) 西村秀雄:随筆・軽合金史(其三),軽金属時代, No.174(1949), 2-4.
- R. S. Arther: The Aluminum Industry Vol.2, Aluminum Products and Their Fabrication, by J. D. Edwards, F. C. Frary and Z. Jeffries, McGraw-Hill Book Company, (1930), 60-272.
- W. Rosenhain, S. L. Archbutt and S. A. E. Wells: Journ. Inst. Metals, 29 (1923), 191-209.
- D. Hansen and Marie L.V. Gayler: Journ. Inst. Metals, 26 (1921), 321-359.
- 西村秀雄:随筆・軽合金史(其七),軽金属時代, No.178(1949), 27-30.
- 11) Marie L. V. Gayler: Journ. Inst. Metals, 28 (1922), 213-252.
- 12) Marie L. V. Gayler: Journ. Inst. Metals, **29** (1923), 507-528.
- 13) Z. Vogel: Z. Anorg. Allgem. Chem., 107 (1919), 265.
- 14) 西村秀雄:随筆・軽合金史(其11),軽金属時代,No.182 (1949), 14-15.
- 15) 幸田成康:時効硬化研究の歩み,合金の析出,幸田成康監修, (1972),丸善,1-53.

- 16) A. Zeerleder: The Technology of Aluminium and its Light Alloys, Nordemann Publishing Company, (1936), 19-40., The Technology of Light Metals, Elsevier Publishing Company, (1949), 15-43.
- 17) 西村秀雄:随筆・軽合金史(第23回),軽金属時代,No.194 (1950),17-19.
- 18) O.H. Duparc: Z. Metallkde, 96 (2005), 398-404.
- 19) P. D. Merica, R. G. Watenberg and J. R. Freeman: Trans. of AIME, 64 (1921), 3-25.
- 20) P. D. Merica, R. G. Watenberg and H. Scott: Trans. of AIME, 64 (1921), 41-79.
- 西村秀雄:随筆・軽合金史(其三),軽金属時代, No.174(1949), 2-4.
- 22) W. Fraenkel and R. Seng: Z. Metallkde, 12 (1920), 225.
- 23) 西村秀雄:随筆・軽合金史(第29回),軽金属時代,No.200 (1951), 10-12.
- 24) 西村秀雄:随筆・軽合金史(其五),軽金属時代, No.176(1949), 2-4.
- 25) G. Gürtler: 50 Jahre Aushärtung, Aluminium, 32 (1956), 575-580., 時効硬化現象の研究(時効現象研究同好会訳, 東 京工業大学), 軽金属資料, No.291 (1957), 5-11.
- 26)清水啓:アルミニウム外史(上巻),戦争とアルミニウム, カロス出版,(2002).
- 27) M. B. W. Graham and B. H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, (1990).
- 28) W. L. Fink, F. Keller, W. E. Sicha, J. A. Nock, Jr. and E. D. Dix, Jr. : Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, ASM, (1949), 1-92.
- 29) Aluminum, Vol. 1, Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams, Vol. 2 Design and Application, Vol. 3 Fabrication and Finishing, edited by K. R. Van Horn, ASM, (1967).
- Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, edited by J. E. Hatch, ASM International, (1984).
- 31) J. T. Staley: History of Wrought-Aluminum Alloy Development, Aluminum Alloys-Contemporary Research and Applications, edited by A. K. Vasudevan and R. D. Doherty, Academic Press, Inc. 1989, 3-31.
- 32) R. S. Archer and Z. Jeffries : AIME, 71 (1925), 828-863.
- 33) 西村秀雄:随筆・軽合金史(第20回),軽金属時代,No.191 (1950),2-4.
- W. A. Anderson: Precipitation From Solid Solution, ASM, (1959), 150-207.
- J. A. Nock, Jr. : Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, ASM, (1949), 167-199.
- 36) E. H. Dix, Jr. : Metal Progress, (1950), 484-489.
- 37) T. W. Bossert: Metal Progress, Jan. (1937), 42-45.
- 38) K. L. Meissner: J. Inst. Metals. 35 (1931), 187-208.
- 39) K. L. Meissner: J. Inst. Metals. 35 (1931), 207-240.
- 40) 西村秀雄:アルミニウム及其合金,共立社,(1941),231-246.
- 41)田邊友次郎:各國超デュラルミンの現況,住友金属工業・ 研究報告,第2巻第10号(1937),1021-1040.
- 42) 田邊友次郎:現代の工業用輕合金に就て(Ⅱ),日本金属学 会誌,1(1937),107-128.
- 43) 西村秀雄:随筆・軽合金史(第20回),軽金属時代,No.191 (1950), 2-4.
- 44) W. Sander und K. L. Meissner: Z. Metallkunde, 15 (1923), 180-183.
- 45) W. Sander und K. L. Meissner: Z. Metallkunde, 16 (1924), 12-17.
- 46) G. Eger: Inten. Z. Metallog., 4 (1913), 29-128.
- 47) 西村秀雄:随筆·軽合金史(其14), 軽金属時代, No.185

(1949), 9-11.

- 48) 西村秀雄:随筆・軽合金史(其15), 同上, No.186 (1950), 2-4.
- 49) W. Sander: Z. Metallkunde, 19 (1927), 21., J. Inst. Metals, 37 (1927), 445.
- 50) G. Wassermann und J. Weert: Metallwirt. 14 (1935), 605-609.
- W. L. Fink and D. W. Smith: AIME, Met. Div., 122 (1936), 284-300.
- 52) G. D. Preston: Phil. Mag. 26 (1938), 855-871.
- 53) A. Guinier: Comptes Rendus, 206 (1938), 1641-1643.
- 54) G. D. Preston: Proc. Roy. Soc., A 167 (1938), 526-538.
- 55) A. Guinier: Nature, 142 (1938), 569-540.
- 56) G. D. Preston: Nature, 142 (1938), 570.
- 57) O. H. Duparc: Metall. Mater. Trans. 41 A, (2010), 1873-1882.
- 58) J. Calvet, P. Jacquet et A. Guinier: J. Inst. Metals, 6 (1939), 177-193.
- 59) M. L. V. Gaylor: J. Inst. Metals, 28 (1922), 213-252.
- 60) 西村秀雄:随筆・軽合金史(第33回),軽金属時代,No.204 (1951), 2-4.
- 61) 西村秀雄:続・軽合金史,(第六回), 軽金属時代, No.227 (1953), 22-24.
- 62) 西村秀雄: Alを主成分とせる Al-Cu-Mg系合金の状態図に就 て、日本金属学会誌、1 (1937)、8-18.
- 63) 西村秀雄: Alを主成分とせる Al-Cu-Mg系合金の時効硬化に 就て,日本金属学会誌,1(1937),59-71.
- 64)村上陽太郎:アルミニウム合金の時効析出にまつわる歴史 と進歩,第31回軽金属セミナー「アルミニウム合金の時効 析出-基礎から応用まで-」,軽金属学会,(2008).
- 65) http://www.asmcleveland.com/zay-jeffries http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830902180.html
- 66) 木村尚:ジェフリース博士の志を忘れまい、日本金属学会誌、 25 (1986)、782.
- 67) Z. Jeffries: The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy, ed. by C. S. Smith, Gordon and Breach Science Publishers, 1963, 109-119.
- 68) M. Lambert: Acta Cryst. (2001). A57, 1-3. http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol16.1.1999/ guinier.pdf. http://www.iucr.org/_data/assets/pdf_file/0004/769/ guinier.pdf.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
 超々ジュラルミン研究所 博士(工学)
 (元(株) UACJ 技術開発研究所 顧問)

● 公表資料一覧



2017年1月から2017年12月までに公表した資料 Papers and Proceedings Published from Jan. 2017 to Dec. 2017

■ 論文

No.	題目	著者	掲載誌
1	Material Modeling of 6016-O and 6016-T4 Aluminium Alloy Sheets and Application to Hole Expansion Forming Simulation	(Tokyo University of Agriculture and Technology) Toshihiko Kuwabara, Takahiro Mori, Tomoyuk Hakoyama, Chiharu Sekiguch, Akinori Yamanaka (Pohang University of science and Technology) Frederic Barlat (UACJ) Mineo Asano	International Journal of Plasticity, 93 (2017), 164-186.
2	多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食抑制メカ ニズム	京 良彦,大谷良行,前早織, 金森康二,河野浩三,熊谷正樹	銅と銅合金, 56 (2017), 166-172.
3	Al-Mg 系合金の固液共存域を含む高温での機械的性質 と凝固割れ	坂口信人	軽金属, 67 (2017), 101-108.
4	アルミニウム圧延における境界潤滑	野瀬健二, 渡邉貴道	トライボジスト, 62 (2017), 485-489.

■ 解説 (コラム等含む)

No.	題目	著者	掲載誌
1	粒界腐食が進まない!?	箕田 正	軽金属, 67 (2017), 204.
2	世界へお届けする福井品質の飲料缶用アルミニウム合 金板材	水谷博之	軽金属, 67 (2017), 342-343.
3	圧延の制御技術	岡村義英	塑性と加工, 58 (2017), 352-356.
4	アルミニウムろう付技術の変遷	伊藤秦永	軽金属溶接, 55 (2017), 168-179.
5	装飾性アルミニウム材料	(元古河スカイ)松尾守 (UACJ)布村順司	アルミプロダクツ, 163 (2017), 11-16.
6	アルミニウム素形材の熱処理技術	箕田 正	素形材, 58 (2017), No4, 24-29.
7	自動車軽量化へのアルミニウム合金の接合技術	田中晃二	技術情報協会発行隔月刊雑誌 「車載テクノロジー」, 4 (2017), No5, 36-41.
8	アルミニウム合金の溶接性 (7000系)	福田敏彦	軽金属溶接, 55 (2017), 479-492.
9	アルミニウム 工業化の歴史と将来	田中宏樹	そよかぜ,日本防排煙工業会 日本吹出 工業会,9(2017),6-8.

■ 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	Destruction mechanism of the oxide film in brazing sheet for fluxless	T. Yamayoshi, Y. Itoh, A. Fukumoto	VEHICLE THERMAL MANAGEMENT SYSTEMS (VTMS13), (2017), 79.
2	高純度アルミニウムの軟化特性に及ぼす微量添加元素 の影響	林 知宏,田中宏樹	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 21-22.
3	短形バーリング加工における逐次接触パンチによる伸 びフランジ成形性向上	上野洋一,山田豊,浅野峰生	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 57-58.
4	アルミニウムのろう流動に及ぼす流路となるブレージ ングシートへの加工の影響	成田 涉,大橋裕介	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 103-104.
5	単層材を用いた新ろう付方法	黒崎友仁, 村瀬 崇	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 107-108.
6	7000系合金の熱間圧延の下部組織形成に及ぼす温度と ひずみ速度の影響	則包一成,藤森崇起,田中宏樹	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 163-164.
7	アルミ合金半連続鋳造における底部変形に及ぼす鋳造条 件の影響	坂口信人	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 197-198.
8	プレコートアルミニウム材の加工後耐食性に及ぼす下 塗り層の影響	小澤武廣,前園利樹	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 215-216.
9	AI塗装材の糸錆腐食試験に及ぼすクロスカット形状の 影響	三村達也,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132回春期大会講演概要, (2017), 217-218.
10	塩水乾湿繰り返し環境における Alの腐食挙動に及ぼす 異種金属粉の影響	大谷良行	軽金属学会 第132春期大会講演概要, (2017), 227-228.
11	5000系アルミニウム合金におけるインデンテーション の負荷曲率変動に及ぼすマグネシウム添加量の影響	(防衛大学校) 上剛 司,山田浩之,小笠原永久 (UACJ)岡田峰光	軽金属学会 第132回春期大会講演概要, (2017), 331-332.
12	アルミニウム合金のフラックスフリーろう付性に及ぼす Mg添加の影響	(千葉工大) 篠田智之,小澤俊平,栗林一彦 (UACJ)伊藤泰永,山吉知樹	日本金属学会 2017年春期講演会, (2017), 73-73.
13	マイクロ電気化学システムによる Al-Mg 合金の孔食発 生挙動のin situ 観察と溶解挙動に与える pH の影響	(東北大)境沢勇人,武藤泉, 菅原優,原信義 (UACJ)大谷良行,京良彦	腐食防食学会 材料と環境2017講演集, (2017), 93-94.
14	リアルタイム in situ 観察機能付きマイクロ電気化学シ ステムによる Al-Mg系合金の孔食発生挙動の解析	(東北大)境沢勇人,武藤泉, 菅原優,原信義 (UACJ)大谷良行,京良彦	腐食防食学会 材料と環境2017講演集, (2017), 245-246.
15	Effect of Grain Refiners on Aluminum Twin Roll Casting Process	Yu Matsui, Koich Takahashi	Light Metals 2017, TMS, (2017), 803-810.
16	Full Size Measurement and Simple Prediction on Macro Segregation of Aluminum Alloys Elements in Industrial Direct Chill Casting Slab	Tatsuya Yamada, Nobuhito Ishikawa, Takashi Kubo, Koichi Takahashi	Light Metals 2017, TMS, (2017), 981-988.
17	視認できないコードを施した包装材の開発(第3報)	(UACJ) 西尾 宏,長谷川真一 (シンク・ラボラトリー) 重田 核, 高橋栄治,田村智子	日本包装学会第26回年次大会 研究発表 会 予稿集, (2017), 28-29.
18	Study of innovative dot code with press through package (PTP) for visually impaired patients	(Yokohama University of Phamacy) Mikio Murata, Masaho Hayashi, Kiyoshi Kubota, Kiyomi Sadamoto (UACJ) Hiroshi Nishio	77th FIP World Congress of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences 2017, seoul, Republic of Korea, (2017).
19	圧延におけるクラッド材接合メカニズム	(UACJ) 鳥飼 岳,浅野峰生,新倉昭男 (岐阜大学)吉田佳典	日本塑性加工学会 第68回塑性加工連合 講演会講演論文集, 68 (2017), 55-56.
20	Development of Low Cost Alminium Tapered Handlebar for Motorcycles	(Honda R&D Co., Ltd.) Hirotoshi Inui, Toru Sakurai, Eiichi Sato (UACJ) Tadashi Minoda (UACJ EXT) Yasuhiro Nakai	FISITA The 23rd Small Engine Technology, (2017) JSAE 20179056 / SAE 2017-32-0056.
21	アルミニウム板取合せ問題に対する多段階計画法	 (キャノンIT ソリューションズ) 江崎洋一,稲田陽光 (UACJ) 高柳仁史 	日本オペレーションズ・リサーチ学会 2017年秋季研究会
22	Influence of weld parameters and filler-wire on behavior of MIG-welded Al-5083 alloy	(The University of Tokyo) Vidit Gaur, Manabu Enoki (UACJ) Toshiya Okada, Shyhei Yanagida	The 17th International Conference on Trends in Fatigue and Fracture, (2017).
23	超音波鋳造における溶質移動の影響	蓬田翔平,田代峻也,宮野 学, 久保貴司,高橋功一	軽金属学会 第133回秋期大会講演概要, (2017), 31-32.
24	連続ねじり加工 (CREO) を利用した高強度材料の開発	菅野能昌, 宇田川智史	軽金属学会 第133回秋期大会講演概要, (2017), 97-98.

No.	題目	発表者	講演大会・掲載要旨集
25	飲料缶蓋のリベット形状に及ぼすアルミニウム合金板 諸特性の影響	森 亮太,上間直幸,岡田峰光, 水谷博之	軽金属学会 第133回秋期大会講演概要, (2017), 105-106.
26	2000系合金の機械的性質に及ぼすCu, Mg添加量と焼 入れ速度の影響	鈴木太一	軽金属学会 第133回秋期大会講演概要, (2017), 163-164.
27	水接触角に及ぼすプレコートAl材の表面形状の影響	藤村涼子,小沢武廣,笹崎幹根, 佐藤隆宏	軽金属学会 第133回秋期大会講演概要, (2017), 227-228.
28	5182合金における2次再結晶時の優先方位成長	山本裕介, 浅野峰生	軽金属学会 第133回秋期大会講演概要, (2017), 255-256.
29	Al-Si合金/Al-Mn合金圧延クラッド材の接合界面組織 に及ぼす圧下率の影響	(名古屋工業大学)土濱 翔, 佐藤 尚,知場三周,渡辺義見 (UACJ)高柳仁史,藤村 崇	軽金属学会 第133回秋期大会講演概要, (2017), 265-266.
30	視認できないコードを施した包装材 (Ai-PAC Ⅱ) の開発	西尾 宏,北田有希絵	軽金属学会 第133回秋期大会講演会, (2017)
31	Al-Si系合金単層材を用いた新ろう付方法	黒崎友仁,村瀬 崇,関 雅和	軽金属学会 東海支部 特別講演会及び ポスター講演会, (2017).
32	7000系合金の熱間圧延時の下部組織形成に及ぼす温度 とひずみ速度の影響	則包一成, 藤森崇起, 田中宏樹	軽金属学会 東海支部 特別講演会及び ポスター講演会, (2017).
33	5182合金における2次再結晶時の優先方位成長	山本裕介	軽金属学会 関東支部 平成29年度 若 手研究者育成研修会.
34	多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食環境にお ける耐食性	(UACJ)京 良彦,大谷良行, 金森康二,河野浩三,熊谷正樹 (UACJ 銅管)玉川博一	腐食防食学会 第64回材料と環境討論会 講演集,64 (2017),189-190.
35	銅管の応力腐食割れ性に及ぼすP濃度の影響	(UACJ 銅管) 玉川博一 (UACJ) 金森康二,河野浩三, 京 良彦,大谷良行	腐食防食学会 第64回材料と環境討論会 概要集,64 (2017),219-220.
36	多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食環境にお ける耐食性	(UACJ)京 良彦,大谷良行, 金森康二,河野浩三,熊谷正樹 (UACJ銅管)玉川博一	日本銅学会 第57回講演大会講演概要集, 57 (2017), 41-42.
37	C12600の機械的特性	(室蘭工業大学) 加藤暁生,安藤哲也 (UACJ 銅管)玉川博一 (UACJ)河野浩三	日本銅学会 第57回講演大会講演概要集, 57 (2017), 115-116.
38	Al-Mg 合金の孔食発生挙動のin situ 観察と溶解挙動に 与える pH 緩衝作用の影響	(東北大)柿沼 洋,武藤 泉,菅原 優, 原 信義 (UACJ)大谷良行,京 良彦	日本金属学会 2017年秋期講演大会, (2017), 97.
39	超高速衝突の際に発生する純アルミニウムターゲット からのイジェクタサイズ分布	(名古屋工業大学) 西田政弘, 茂崎悠士郎 (防衛大学)山田浩之 (UACJ)田中宏樹	日本航空宇宙学会 第61回宇宙科学技術 連合講演会, (2017).
40	超高速衝突時の純アルミニウムからの噴出物サイズお よびクレータサイズ	(名古屋工業大学) 西田政弘, 茂崎悠士郎 (防衛大学)山田浩之 (UACJ)田中宏樹	日本機械学会 M&M2017材料力学カン ファレンス, (2017).
41	Determination of trace metals in aluminum and aluminum alloys by ICP-AES;evaluation of uncertainty and limit of quantitation from interatry testing	(Meisei University) Michihisa Umemoto (NLM) Yoji Ota (Kobelko Research Institute) Masanori Makino (Showa Denko) Hiromi Sakaguchi (UACJ) Yukari Shimizu (Mitsubishi Aluminum) Kazuhiro Katsumata	APWC2017 (7thAsis-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry), (2017), 79-80.
42	アルミニウム圧延における境界潤滑	野瀬健二,鈴木 忍,渡邉貴道	日本鉄鋼協会 第47回トライボロジー フォーラム研究会, (2017).
43	Micro-electrochemical in situ observation of pit initiation at precipitates in AA5182 Al-Mg alloy in 0.1 M NaCl	(NSSC) Y. Sakaizawa, (Tohoku University) I. Muto, Y. Sugawara (UACJ) Y. Oya, Y. Kyo (Tohoku University) N. Hara	The Electrochemical Society 232nd ECS MEETING, (2017), 715.
44	In situ microscope observation of pitting corrosion on Al-Mg alloy using micro electrochemical measurement and effect of pH on dissolution behavior	(Tohoku University) M. Kadowaki, I. Muto, Y. Sugawara (NSSC) T. Doi, K. Kawano (Tohoku University) N. Hara (UACJ) Y. Oya, Y. Kyo	The Electrochemical Society 232nd ECS MEETING, (2017), 2185.

■ 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	ゼラチン被覆Snナノ粒子のリチウムイオン電池負極材 料としての可能性	佐々木勝寛, 斉藤聡平	技術情報協会発行 次世代電池用電極材 料の高ネルギー密度,出力化,(2017), 383-395.
2	自動車用アルミ板材	戸次洋一郎, 浅野峰生, 山本裕介, 竹田博貴	アルトピア,カロス出版,48 (2017),209- 220
3	アルミニウム材の交流陽極酸化皮膜とその応用	三村達矢	軽金属学会 第102回シンポジウム, (2017).
4	アルミニウム展伸材の特徴と最近の動向	戸次洋一郎	軽金属学会 第103回シンポジウム, (2017).
5	飲料缶蓋のリベット形状に及ぼすアルミニウム合金板 諸特性の影響	森 亮太,上間直幸,岡田峰光, 水谷博之	軽金属学会 北陸支部 平成29年度秋期 講演会・中堅企業支援セミナー, (2017).
6	車体構造に適用されるアルミとの接合技術	福田敏彦	軽金属学会 北陸支部 秋期大会, (2017).
7	アルミニウム合金の基礎(各種アルミニウム合金とその 特徴)	則包一成	軽金属学会 東海支部 支部セミナー, (2017).
8	各種アルミニウム合金とその特徴 (熱処理を含む)	中西英貴	軽金属学会 東海支部 基礎講習会, (2017).
9	展伸用アルミニウム合金とその熱処理	林稔	軽金属学会 軽金属基礎技術講座「アルミニウムの製造技術」、(2017).
10	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「アルミニウムの製造技術」、(2017).
11	アルミニウムの圧延	堂前行宏	軽金属学会 軽金属基礎技術講座「アルミニウムの製造技術」、(2017).
12	アルミニウムの低温ろう付化	柳川 裕	軽金属溶接協会 軽量化に貢献するアル ミニウムと異種材料の低温接合技術シン ポジウム, (2017).
13	アルミニウムによる自動車軽量化の展望	新倉昭男	オートモーティブワールド 第7回クルマ の軽量化技術展 「軽量化革新フォーラ ム」, (2017).
14	成形性向上を目指した自動車用アルミニウム材料開発	戸次洋一郎	日本金属プレス工業協会 金属プレス加 工技術展 2017, (2017).
15	輸送機材用アルミニウム材料の開発経緯と最新動向	戸次洋一郎	リードエグジビジョン ジャパン 第4回 関西高機能金属セミナー, (2017).
16	Roles of Aluminum Alloys in Automobile Lightweight	Akira Hibino	2017 China Aluminum Fabrication Forum Proceeding, 安泰科社, (2017) 106-117.
17	リチウムイオン電池用アルミ集電体の特性と電気化学 的評価手法	斉藤聡平	表面技術協会 SURTECH2017, (2017).
18	アルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性	兒島洋一	腐食防食学会 第74回技術セミナー資料, 74 (2017), 11-22.
19	腐食防食の基礎 - アルミニウム, 銅とそれら合金-	大谷良行	腐食防食学会 中国四国支部 第23回材 料と環境講習会「非鉄金属の腐食基礎およ び鋼構造物の腐食・防食」,(2017)
20	Al と Cu の 腐食	大谷良行	日本材料学会 腐食防食部門委員会 第318 回例会「基礎から学ぶ腐食防食」, (2017)
21	評価法・試験法	大谷良行	日本材料学会 腐食防食部門委員会 第319 回例会「アルミニウムの腐食防食」, (2017)
22	車体構造に適用されるアルミとの接合技術	福田敏彦	日本学術振興会 学振176委員会 34回 研究会, (2017).
23	Corrosion behavior for aluminum alloys	Yoichi Kojima	TCPC2017 (2nd International Thailand Corrosion and Prevention Control Conference).
24	超々ジュラルミンを越える高強度高靭性アルミニウム 合金の開発	戸次洋一郎	JAXA 航空宇宙材料フォーラム, (2017).
25	アルミニウム圧延の実際	石川宣仁	日本塑性加工学会 第150回塑性加工学講 座「圧延加工の基礎と応用」,(2017).
26	アルミニウム、アルミニウム合金	日比野旭	名古屋市工業研究所 中小企業技術教育研 修「金属材料技術」,(2017).

No.	題目	講演者・著者	講演会・他
27	接合(溶接)	伊藤清文	アルミニウム建築構造協議会 第19回ア ルミニウム建築構造物製作管理技術者認 定のための講習会, (2017).
28	アルミニウム合金の諸特性とその成形事例	浅野峰生	日本塑性加工学会 第151回塑性加工学講 座, (2017).
29	輸送機材用アルミニウム材料の開発経緯と最新動向	戸次洋一郎	大阪府立大学 工学研究科 第34回マテ リアル工学分野講演会, (2017).
30	自動車用アルミニウム材料の特長と最近の動向	新倉昭男	東北大学 工学部 第43回異分野新素材 研究会,(2017).
31	博士課程卒業とアルミニウム製造会社での研究開発	新倉昭男	東北大学大学院工学研究科 平成29年度 八大学工学系連合会 博士フォーラム.
32	アルミニウム業界の現状と将来展望	浅野峰生	東北大学 MAST21 第22回フォーラム, (2017).
33	押出加工性および耐食性に優れた航空機用新合金 AA2013の開発	(UACJ)八太秀周 (UEXTH)加藤勝也 (UEX)佐野秀男 (川崎重工業) 吉野保明様,上向賢一,山田悦子	日本アルミニウム協会 アルミニウム車両 委員会, (2017).
34	塩水乾湿繰り返し環境における Alの腐食挙動に及ぼす 異種金属粉の影響	小路知浩,大谷良行,兒島洋一	日本アルミニウム協会 H29年耐食性研 究発表交流会,(2017).
35	Al塗装材の糸錆腐食試験に及ぼすクロスカット形状の 影響	菊池美穂子,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	日本アルミニウム協会 平成 29年度耐食 性研究発表交流会,(2017).
36	アルミニウムの腐食と防食技術	京 良彦	日本アルミニウム協会 「アルミニウム・ 夏の学校」(関西・関東), (2017).
37	車両, 航空機, 建築, 建材, 土木, PS版	藤岡和宏	日本アルミニウム協会 富山大学 特別 出張講座, (2017).
38	先端材料	八太秀周	日本アルミニウム協会 富山大学 特別 出張講座, (2017).
39	自動車用アルミニウム材料の成形・表面処理	山本裕介	日本アルミニウム協会 富山大学 特別 出張講座, (2017).
40	製造技術/熱処理	八太秀周	日本アルミニウム協会 富山大学 特別 出張講座, (2017).
41	アルミニウムの溶解鋳造工程	高橋功一	日本アルミニウム協会 アルミニウム製造 プロセス技術伝承・中核人材育成プロジェ クト, (2017).
42	アルミニウムの溶解・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, (2017).
43	アルミニウム合金の基礎講座	田中宏樹	名古屋大学 特別出張講座 先端テクノ ロジー 2, (2017).
44	アルミニウム-材料開発の歴史とその将来性-	田中宏樹	京都大学 特別出張講座 社会基盤材料 討論,(2017).
45	【特集】高強度・高靭性アルミニウム合金の開発-航空機 の軽量化に挑む	(UACJ)渡辺良夫 (九州大学)戸田裕之 (山形大学)久米裕二	新構造研究組合 (ISMA) ホームページ ISMA Report No5 http://isma.jp/pdf/isma_report_05.pdf

[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



航空・宇宙機材



自動車用材料



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 ●二輪車フレーム材 ●複写機用感光ドラム材

●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

鋳鍛事業



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



復水器用銅台金管 (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 エ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 ●放熱・冷却製品 ●溶接加工製品 ●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。



アジアの中心拠点として、高品質で信頼性の グローバルにお届けしています。

With a focus on Asia, we deliver high-quality, reliable products to

乳源東陽光優艾希杰精箔有限公司

RUYUAN DONGYANGGUANG UACJ FINE ALUMINUM FOIL CO., LTD.

自動車用熱交換器材料とコンデンサ箔の中国における主力生産拠点

Main production base in China for automotive heat exchanger materials and electrolytic capacitor foils.

UACJの中国の主力生産拠点として、熱交換器用材料を 年間30,000トン製造し、電解コンデンサにおいては世 界トップシェアを誇ります。UACJの高度な技術と豊富 な経験を活かし、お客様に高品質な製品をグローバルに 提供しています。

As UACJ's major production base in China, this group company produces 30,000 tons of heat exchanger materials per year, enjoying the world's largest market share, globally, in electrolytic capacitors. Drawing on UACJ's advanced technologies and extensive experience, the company delivers quality products worldwide.



優艾希杰 (上海) 鋁材有限公司

UACJ (Shanghai) Aluminum Corporation

中国のお客様向けに アルミニウム製品の販売

Aluminum product sales to customers in China

日本や中国、アジア地域で製造したUACJグループの製品を中国の お客様向けに販売しています。 主なアルミニウム製品として缶材、厚板を取扱っています。

This affiliate sells UACJ Group products made in Japan, China, and other Asian regions to customers in China. Can stocks and plates are provided as the chief aluminum products.



Thick Plates

優艾希杰東陽光 (上海) 鋁材銷售有限公司

SHANGHAI UACJ DONGYANGGUANG ALUMINUM SALES CORPORATION

自動車用熱交換器材の 中国における主力販売拠点

Main sales base in China for automotive heat exchanger materials

株式会社UACJと広東東陽光科技控股股份有限公司が共同で設立 した自動車熱交材料の販売会社です。主に自動車用熱交換器材、 電解コンデンサ用アルミニウム箔を取り扱っています。

This dealership is a joint establishment between UACJ Corporation and Guang dong Dongyangguang Aluminum Co., Ltd. that sells automotive heat exchanger materials. This affiliate primarily handles automotive heat exchanger materials and aluminum foils for electrolytic capacitors.



自動車用熱交換器材 Automotive heat exchanger materials



日鋁全綜(天津)精密鋁業有限公司

日鋁全綜(無錫)鋁材加工有限公司

clients around the globe.

乳源東陽光優艾希杰精箔有限公司 🔴

日鋁全綜 (天津) 精密鋁業有限公司

UACJ Extrusion (Tianjin) Corporation

押出加工製品の中国における主力生産拠点

Main production base in China for extruded products

UACJ 押出加工製品の中国における主力拠点として、アルミ ニウム押出材を製造、販売しています。主力製品は自動車 やエアコンの熱交換器に使用される多穴管です。

多穴管以外にも、高品質の形材、高精度パイプ、加工品を 取り扱っており、お客様の様々なご要望に最適な解決策を 提案することができます。

As the prime UACJ extruded product manufacturing base in China, this affiliate manufactures and sells extruded aluminum products. The core products are perforated pipes used in the heat exchangers of automobiles and air conditioners.

Aside from perforated pipes, the company's product lineup includes quality shaped materials, precision pipes, and other machined products, all of which can be proposed as optimal solutions that meet the varied requirements of customers.



日鋁全綜 (無錫) 鋁材加工有限公司

UACJ (Wuxi) Aluminum Products Corporation

加工製品の中国における主力生産拠点

Main production base in China for machined products

UACJ金属加工の中国拠点として、大型かつ精密な各種重 電制御機器用インバータ及び鉄道車両向け熱交換用アルミ ニウム加工製品、自動車向け熱関連部品等の製造を行って います。高品質で信頼性の高い加工製品を提供しています。

As the UACJ Metal Components Corporation base in China, this affiliate manufactures inverters for large, precision heavy electric control machinery, machined aluminum products for railway vehicle heat exchangers, and thermal products for automobiles. This affiliate provides highquality, reliable machined products.



拠点一覧

本 社	東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル	中部支社	愛知県名古屋市中区金山1 丁目13番13号 金山プレイス
名古屋製造所 福 井 製 造 所	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 福井県坂井市三国町黒目21-1番地	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
深谷製造所日光製造所	埼玉県深谷市上野台1351番地 栃木県日光市清滝桜ヶ丘町1番地	九州支社	福岡県福岡市中央区天神1丁目1番1号 アクロス福岡
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	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

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	銅管	會 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
押	出事	業	株式会社古河UACJメモリーディスク 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	加工	品事	業	株式会社UACJ金属加工 株式会社ナルコ郡山 株式会社住軽日軽エンジニアリング
			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	U)	112	株式会社UACJトレーティング 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 株式会社 UACJ Marketing & Processing
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				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
鋳	鍛 事	業	株式会社UACJ 鋳鍛 東日本鍛造株式会社				

海外グループ会社

板	事	業	UACJ (Thailand) Co., Ltd. (タイ)		加工品事業		UACJ Metal Components North America, Inc.(米国)
			Tri-Arrows Aluminum Holding Inc.(米国)				UACJ Metal Components Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ)
			Tri-Arrows Aluminum Inc.(米国)				UACJ Metal Components Central Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ)
			Logan Aluminum Inc.(米国)				UACJ Metal Components (Thailand) Co., Ltd. (タイ)
			Constellium-UACJ ABS LLC (米国)				P. T. Yan Jin Indonesia (インドネシア)
			Bridgnorth Aluminium Ltd. (英国)				日鋁全綜 (無錫) 鋁材加工有限公司 (中国)
			乳源東陽光優艾希杰精箔有限公司(中国) UPIA Co., Ltd.(韓国)	そ	Ø	他	UACJ Automotive Whitehall Industries, Inc. (米国) UACJ North America, 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)				優艾希杰東陽光(上海)鋁材銷售有限公司(中国)
							UACJ MH (Thailand) Co., Ltd. (タイ)
			UACJ Extrusion (Thailand) Co., Ltd. (タイ)				優艾希杰(上海)鋁材有限公司(中国)
			UACJ Extrusion Czech s. r. o. (チェコ)				AFSEL S. A. (ギリシャ)
箔	事	業	UACJ Foil Malaysia Sdn. Bhd. (マレーシア)				UACJ ELVAL HEAT EXCHANGER MATERIALS GmbH (ドイツ)
鋳釒	鉛車	₩	UACJ Foundry & Forging (Vietnam) Co., Ltd. (ベトナム)				UACJ Trading (Thailand) Co., Ltd. (タイ)
	业权 于	*					優艾希杰商 (上海) 貿易有限公司 (中国)
銅	佐 市	***	UACJ Copper Tube (Malaysia) Sdn. Bhd. (マレーシア)				優艾希杰商(昆山) 金属制品有限公司 (中国)
	民争	耒					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)
							UACJ Marketing & Processing America, Inc. (米国)
							UACJ Marketing & Processing Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ)
							UACJ Australia Pty. Ltd. (豪州)
2018年2月現在							Boyne Smelters Ltd. (豪州)

子供の頃,田んぽの中の1mぐらいの川幅の小川の流れを板で2ヶ所せき止めて,パケツでその間にある水を汲みだしてほぽ水がなくなったところで中にいた鮒やウナギ,ナマズ,雷魚などを捕まえて遊びました。数人で力を合わせて,「そこにウナギがいる」,「雷魚に噛まれるな」など大声を出しながら,転んだりして服やズボンを泥だらけにしながら,顔にも泥を付けて半日以上も遊びました。この「かいぽり」がTV番組になり,外来生物の捕獲と日本固有の希少生物の保護ということで,全国の池や沼で電動ポンプを用いて大がかりに行われ,視聴率を稼いでいます。駅伝応援やこの「かいぽり」応援など,日本人は展開が遅く時間のかかるイベントをよく辛抱しながら楽しんでいることかと驚かされます。

しかし、世界ではさらにスローなTV番組がありました。ノルウェーでは昨年、スローテレビ「ト ナカイの移動編」が放映されました。これはトナカイの130kmに及ぶ移動を7日間かけて、ほと んど連続してライブで見せました。司会者の言葉も少なく、ただトナカイの移動が延々と続き、 トナカイの姿が見えないこともあったようです。予想がつかない動物ドラマとして人気があり、 「何も起こらないことが、最高」という視聴者のコメントもあり、ただ居間のアクセサリー的なバッ クグラウンド映像として好評のようです。翻り日本では働き方改革が叫ばれ、仕事を効率化して 短時間で更なる成果を求められる状況となってきていますので、逆に上記のスローテレビのよう な番組が流行るかもしれません。

さて今回は特別号ではありませんが、当社は銅合金の致命的欠陥である蟻の巣状腐食を起こさ ない銅合金の開発に成功しました。そこでそれらに関連した論文を2編掲載し、表紙も銅管をイ メージしたものとしました。1編は日本銅学会の第50回論文賞を受賞し、もう1編も同学会の第 51回論文賞を受賞したものです。

ほかに論文5編,解説3編,製品・技術紹介2編,トピックス1編,コラム3編となっています。 製品・技術紹介は,新たなろう付け材料としてのMONOBRAZE[®]材ならびに電子機器筐体用の材 料です。トピックスではH28年度軽金属学会の小山田記念賞を受賞した内容を掲載しました。コ ラムでは吉田博士のジュラルミン関係の歴史が新たに開始され,今後継続して掲載を行いますの でお楽しみください。

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

MONOBRAZEは(株)UACJの商標です。

UACJ Technical Reports, Vol.4, No.1 (2017)

(2018年2月発行)

禁無断転載

発 行 所	株式会社UACJ	Publisher Office	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 技術開発研究所		Headquarters Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021 Research & Development Division Chitaga 2, 1, 12, Minato ku, Naggura chi, Aighi
	〒455-8670 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		455-8670, Japan
	E-mail : tech-repo@ml.uacj.co.jp		E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp
発 行 人	渋江 和久	Publisher	Kazuhisa Shibue
編 集 編集委員	株式会社UACJ 技術開発研究所 委員長:村松 俊樹 細見 和弘 渡辺 良夫 兒島 洋一 岡村 義英 土公 武宜 二宮 淳司 新倉 昭男 日比野 淳	Editorial Board	Research & Development Division, UACJ Corporation Editor in Chief: Toshiki Muramatsu Technical Editor: Yasuhiro Hosomi, Yoshio Watanabe, Yoichi Kojima, Yoshihide Okamura, Takeyoshi Doko, Jyunji Ninomiya,
制作卧修	水谷 博之 株式会社UACL 広報旧部 選地 降 江原 達広		Akio Niikura, Atsushi Hibino, Hirovuki Mizutani
表 IF 盖 修 製 作 印刷 所	古河テクノリサーチ株式会社 株式会社昭栄社印刷所	Production Supervisor	Public and Investor Relations Department, UACJ Corporation Ryu Sawachi, Tatsuhiro Ehara
-1, fair el-		Production	Furukawa Research, Inc.
		Printing	Shoeisha Printing Corporation

"UACJ"、UACJ は、日本、米国、中国および欧州連合商標 (EUTM) などにおける株式会社 UACJの登録商標です。 "UACJ"and UACJ are registered trademarks of UACJ Corporation in the U.S.A., China, Japan, and other countries, and are also registered as EUTM (European Union Trade Marks).

株式会社UACJ **UACJ** Corporation

本社 〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号東京サンケイビル TEL:(03) 6202-2600(代表) FAX:(03) 6202-2021

Headquarters Tokyo Sankei Bldg.,1-7-2 Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan TEL. +81-3-6202-2600 FAX. +81-3-6202-2021

http://www.uacj.co.jp