

UACJ Technical Reports





世界へアルミニウムを
とどけよう。

グローバルに展開する製造拠点からとどく

UACJの多彩なアルミニウム。

ものづくりへの熱い思いと技術を共有しながら

それぞれの地で新たな生命を吹き込まれ、

UACJのアルミニウムは、世界中のあらゆる産業へ、

そして、世界の人々の暮らしのなかへ。

UACJ Technical Reports

Vol.6 No.1 (2019)

UACJ Technical Reports

Vol.6 No.1 (2019)

目次

論文		
Nitridation Reaction of Aluminum and Magnesium in 5000 Series Aluminum Alloy	Yu Matsui Masaru Morobayashi Hirohisa Shiomi Koichi Takahashi	2
Effect of Reversing Rotational Magnetic Field on Grain Size Refinement	Akihiro Minagawa Koichi Takahashi Shin-ichi Shimasaki	9
Effects of Impurities and Processing Conditions in Al-1%Mn Alloys on the Formation of Thermally Stabilized Substructures	Hiroki Tanaka Wataru Narita	15
Al-Mg-Si合金の集合組織形成に及ぼす圧延と熱処理の影響	日比野旭 黒崎友仁	21
高強度 Al-Zn-Mg-Cu合金の組織と引張特性に及ぼす熱間圧延時の温度とひずみ速度の影響	則包一成 藤森崇起 田中宏樹	25
ろう付用 Al-Si系合金材を用いたポーラスアルミニウムの接合におけるポーラスアルミニウムの気孔構造変化と液相の挙動	黒崎友仁 小橋眞 高田尚記 鈴木飛鳥 田中宏樹 箕田正	33
技術展望・技術解説		
高強度・高靱性アルミニウム合金の開発	森久史 箕田正悟 宮崎悟郎 戸次洋一郎 兒島洋一	43
アルミニウム材新製造プロセス技術開発	兒島洋一 布村順哉 津田哲一 宇井幸人 上田幹人 三宅正男	51



R&D Center (North America) のご紹介	八 太 秀 周	60
R&D Center (Thailand) のご紹介	渡 辺 良 夫	62
UACJ-産総研連携ラボ(冠ラボ)の紹介	森 久 史 兒 島 洋 一 田 中 宏 樹 野 瀬 健 二 時 實 直 樹 尾 村 直 紀 中 村 守	64



Technical Column

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– (第五回) 超々ジュラルミンと零戦(2) 超々ジュラルミンの零式艦上戦闘機への適用	吉 田 英 雄	67
超ジュラルミン24S(2024)はなぜ米国で開発できたか?	吉 田 英 雄	81
アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御による白色化	布 村 順 司 兒 島 洋 一	90
Serendipityに期待して 第二幕	田 中 宏 樹	95

● 公表資料一覧

2019年1月から2019年12月までに公表した資料	98
----------------------------	----

UACJ Technical Reports

Vol.6 No.1 (2019)

Contents

Papers		
Nitridation Reaction of Aluminum and Magnesium in 5000 Series Aluminum Alloy	Yu Matsui Masaru Morobayashi Hirohisa Shiomi Koichi Takahashi	2
Effect of Reversing Rotational Magnetic Field on Grain Size Refinement	Akihiro Minagawa Koichi Takahashi Shin-ichi Shimasaki	9
Effects of Impurities and Processing Conditions in Al-1%Mn Alloys on the Formation of Thermally Stabilized Substructures	Hiroki Tanaka Wataru Narita	15
Effects of Rolling and Heat Treatment on the Texture Formation of an Al-Mg-Si Alloy	Akira Hibino Tomohito Kurosaki	21
Effects of Temperature and Strain Rate During Hot Rolling on Microstructure and Tensile Properties of High-Strength Al-Zn-Mg-Cu Alloy	Kazushige Norikane Takayuki Fujimori Hiroki Tanaka	25
Change in the Porous Structure and the Liquid Phase Migration in the Bonding Porous Aluminum Using an Al-Si Based Alloy Sheet for Brazing	Tomohito Kurosaki Makoto Kobashi Naoki Takata Asuka Suzuki Hiroki Tanaka Tadashi Minoda	33
Reviews		
Development of High Strength and High Toughness Aluminum Alloy	Hisashi Mori Tadashi Minoda Satoru Miyazaki Yoichiro Bekki Yoichi Kojima	43
Development of New Production Processes for Aluminum	Yoichi Kojima Junji Nunomura Tetsuya Tsuda Koichi Ui Mikito Ueda Masao Miyake	51



Introduction of R&D Center (North America)	Hidenori Hatta	60
Introduction of R&D Center (Thailand)	Yoshio Watanabe	62
Introduction of “UACJ-AIST-Collaborative Laboratory (Open Innovation Laboratory)”	Hisashi Mori Yoichi Kojima Hiroki Tanaka Kenji Nose Naoki Tokizane Naoki Omura Mamoru Nakamura	64



Technical Column

History of the Aluminum Technology from Duralumin to Extra Super Duralumin (Part 5) Extra Super Duralumin and Zero Fighter (2) Application of Extra Super Duralumin to Zero Fighter	Hideo Yoshida	67
Why was Super Duralumin 24S (2024) developed in the United States?	Hideo Yoshida	81
Whitening by Structural Control on Aluminum Anodizing Film	Junji Nunomura Yoichi Kojima	90
The Second Act in Expectation of Serendipity	Hiroki Tanaka	95

Published Papers



Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2019 to Dec. 2019	98
---	----

Nitridation Reaction of Aluminum and Magnesium in 5000 Series Aluminum Alloy*

Yu Matsui**, Masaru Morobayashi*** Hirohisa Shiomi** and Koichi Takahashi****

The purpose of this study is to investigate the origin of nitride inclusions, Aluminum Nitride (AlN) in the aluminum casting process. The oxidation and nitridation behaviors of aluminum and magnesium under several melting conditions were experimentally researched. The results indicated that the sequential occurrence of the oxidation and nitridation reactions during the melting process was a key factor for producing nitride inclusions. The experimental results were consistent with the thermodynamic stability according to the standard Gibbs free energies of the formation of several oxides and nitrides, AlN and Mg_3N_2 . The method of preventing the formation of the nitride inclusions was both experimentally and theoretically derived. The point is that not having Mg_3N_2 generated in the magnesium ingot melting process in the furnace is very important to prevent generating the AlN inclusions since the existence of Mg_3N_2 in the aluminum melt causes the aluminum nitridation.

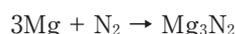
Keywords: melting process, casting process, nitride inclusion, AlN, Mg_3N_2 , 5000 series aluminum alloy

1. Introduction

Nitride inclusions are sometimes found inside of an aluminum rolled sheet. These inclusions consist of Al, N, a trace of Mg and O. The nitride inclusion, AlN, is harder than the aluminum matrix and a pin-hole defect can occur during the rolling process if the inclusion size is larger than sheet thickness. AlN is often found in Al-Mg alloys, like the 5000 series alloy, and Mg is detected close to the AlN (**Fig. 1**). Therefore, the origin of AlN seems to be related to the existence of Mg.

Many studies have been carried out regarding the nitridation reaction of aluminum and magnesium. The formation of AlN by bringing N_2 gas directly into the liquid aluminum has been experimentally tested. The formation temperature of AlN, however, was reported

to be 700°C^1 , $720^\circ\text{C} - 740^\circ\text{C}^2$, 820°C^3 , or 1200°C^4 , thus it varies between the different experimental methods. In other words, a unified view of the AlN generation has not been obtained. Meanwhile, it was confirmed that AlN can be generated by adding Mg_3N_2 solid powder to the molten Mg-Al alloy or Al-Mg alloy^{5), 6)}. Moreover, Ye et al. reported that the key mechanism is as described by the following two reactions which occurred when N_2 gas is added to the molten Mg-Al alloy⁷⁾.



Thus, it has already been proved that the generation of AlN has something to do with the Mg element, but it has not been fully understood as to what happens during the aluminum melting process and how nitrogen reacts with the aluminum via magnesium.

In the practical aluminum melting process, magnesium ingot is normally added to the aluminum melt in a melting furnace or a holding furnace. The dry air in the furnaces contains 78% nitrogen, 21%

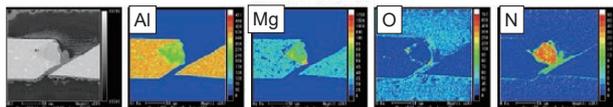


Fig. 1 EPMA image of AlN inclusions found in an Al-Mg alloy sheet.

* This is a revised prepublication version of an article published in Light Metals (2018), 885-893
The final published version is available online at https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_115

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

*** Casting Plant, Production Department, Nagoya Works, Flat rolled Products Division, UACJ Corporation

**** UACJ North America, Inc., Ph. D. (Eng.)

oxygen, 0.9% argon, 0.04% carbon dioxide, and small amounts of other gases. It is postulated that Mg tends to form MgO if it reacts with the air because MgO is thermodynamically more stable than Mg_3N_2 . However, there are the essential elements Al and N for producing AlN in the actual furnaces. The purpose of this study is to clarify the origin of the nitride inclusions, focusing on the magnesium melting process in the aluminum melt.

2. Experimental Procedure

2.1 Preliminary melting experiment of magnesium ingots in aluminum melt

To demonstrate the melting behavior of magnesium in a practical melting furnace, a preliminary experiment that the addition of magnesium ingots to the aluminum melt without stirring was conducted. Two small pieces of magnesium ingot (100 g) were added to the aluminum melt (3 kg), which was melted in advance in a graphite crucible at 800°C. Several stages of magnesium ingot melting process were visually observed, and the temperature was measured.

2.2 Heating experiment of magnesium and holding experiment of magnesium in aluminum melt

Separating into the burning process of magnesium and the melting process of magnesium in aluminum melt to comprehend oxidation and nitridation reactions in detail, the heating experiment of magnesium without aluminum melt was firstly conducted. Small pieces of magnesium ingot (20 g) were heated in graphite crucibles under several conditions and identified the compounds generated by the magnesium burning. These crucibles were hold at 800°C in a small scaled electric furnace. Two atmospheric conditions which were 'Air' and 'N₂ purged', and two holding times which were 1 hour and 3 hours were set up as shown in **Table 1**. The oxygen level was analyzed by gas detection tubes before inserting the magnesium ingots into the crucibles. The oxygen levels were 19.0% in the 'Air' and 2.3% in the 'N₂ purged' atmospheres. The compositions of each Mg sample after reaction were analyzed by X-ray diffraction (XRD) after the cooling.

Table 1 Heating conditions of the magnesium ingot in several atmospheres.

	Atmosphere	Oxygen level	Holding time
A1	Air	19.0%	1 hour
A2	Air	19.0%	3 hours
A3	N ₂ purged	2.3%	1 hour
A4	N ₂ purged	2.3%	3 hours

Table 2 Holding conditions of the pre-burned magnesium in the aluminum melt.

	Heating condition	Atmosphere	Holding time
B1	A2 (Air)	Air	1 hour
B2	A2 (Air)	Air	3 hours
B3	A4 (N ₂ purged)	Air	1 hour
B4	A4 (N ₂ purged)	Air	3 hours

In order to investigate what happens by adding the burned magnesium ingot to the aluminum melt, each of the was then added to the pure aluminum melt which was maintained at 800°C, and each of the liquids with the residues was stirred by a graphite stick. After stirring, these liquids were held under air at four isothermal conditions as shown in **Table 2** and quenched with a small iron mold. These cast samples were polished and observed by a scanning electron microscope (SEM) and a electron probe microanalyser (EPMA).

3. Results and Discussion

3.1 Melting of magnesium ingots in aluminum melt

Photographs of several melting stages of magnesium ingot in aluminum melt are shown in **Fig. 2**. Magnesium ingots melting sequence is as follows:

- 1) Small pieces of magnesium ingot were added to the aluminum melt of 800°C.
- 2) The magnesium pieces floated and started to dissolve on the aluminum melt surface.
- 3) The magnesium pieces got burned and the highest temperature measured by a thermo-couple was 1193°C.
- 4) Flashings like fireworks (1223°C) were observed and white smoke was emitted from the flashing fires.
- 5) The fire extinguished and the already-burned surface swelled up like a cauliflower, radiating a red color (840°C).
- 6) The grown surface changed color from red to black when the reaction ended.

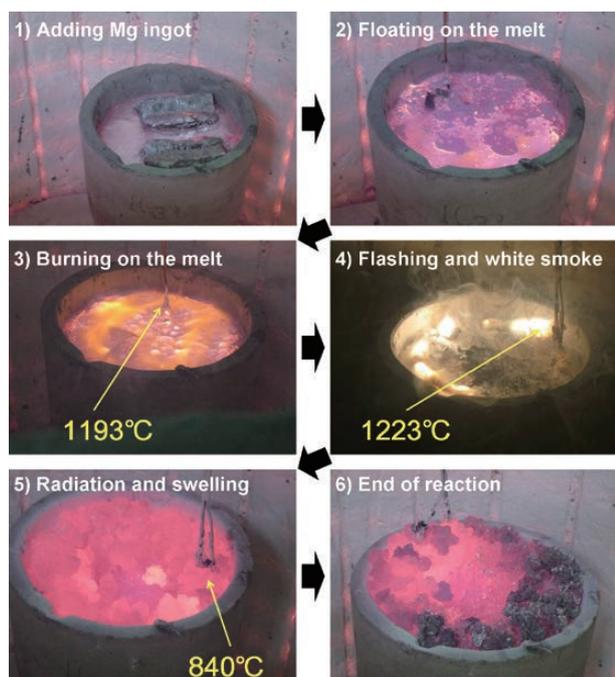


Fig. 2 Photographs of the melting stages of the magnesium ingot in the aluminum melt.

The preliminary experiment proved the following. When the magnesium ingot was added to the aluminum melt, it floated on the aluminum surface because its density is 1.65 g/cm^3 (at 650°C) and much lower than that of the liquid aluminum, i.e. 2.38 g/cm^3 . The ignition point of pure magnesium is about 580°C and lower than its melting point of 650°C ⁸. Thus, the magnesium ingot could burn during floating on the aluminum melt before melted. There were some high temperature spots, above 1200°C , in the furnace when the magnesium ingot was added. Therefore, it is found to be needed to consider the magnesium burning situation just after magnesium ingot adding to the aluminum melt in order to investigate the oxidation and nitridation process of magnesium in the aluminum melt thoroughly.

3.2 Compounds generated by heating magnesium

The results of the X-ray analysis of the compounds generated by magnesium burning under the four heating conditions are shown in **Fig. 3**. MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg_3N_2 , Mg and graphite were detected in all four heating conditions. This result indicates that pure Mg forms nitrides even in a high O_2 atmosphere like the 'Air' and it takes only one hour. Therefore, Mg_3N_2 tends to be formed when it burns while floating on

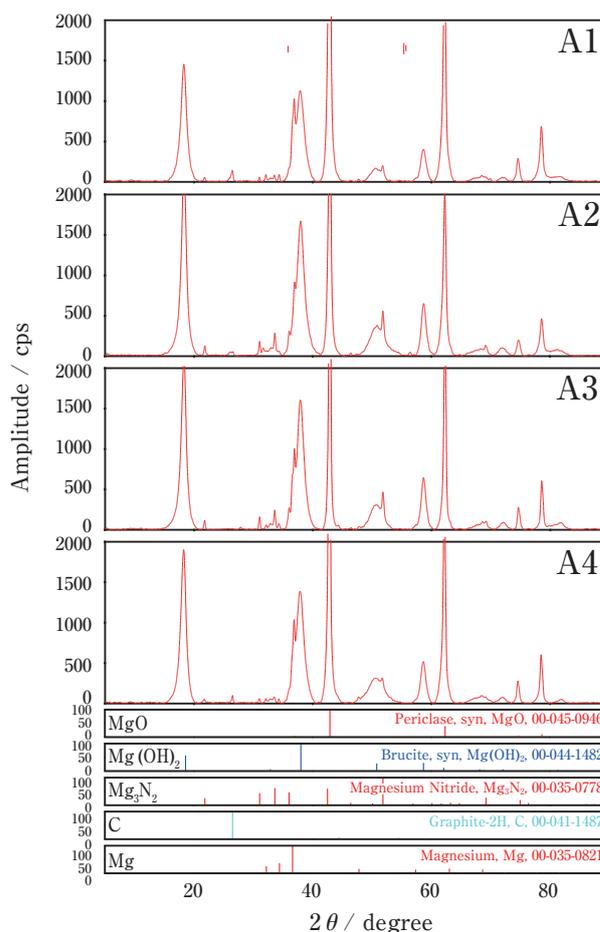


Fig. 3 X-ray analysis of the compounds generated by Mg burning under the four heating conditions (A1-A4 in Table 1).

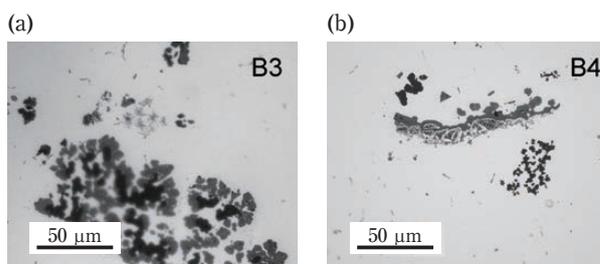


Fig. 4 SEM image of the inclusions in (a) B3 and (b) B4.

the aluminum melt. The reason why $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was detected is thought to be that the residues were analyzed 24 hours after this experiment and H_2O in the air was postulated to combine with the MgO .

3.3 SEM/EMPA analysis of inclusions in aluminum melt after holding experiment

SEM images of the cross section of the cast samples are shown in **Fig. 4**. While a lot of characteristic inclusions were found only in B3 and B4, there were

no inclusions in B1 and B2. The analyzed chemical data are shown in **Table 3**. The Mg content indicates that the residue from the 'N₂ purged' conditions was dissolved in the melt. When the residues were added to the melts and stirred, the residue from the 'Air' conditions was not soluble because its shell was thermodynamically stable, but the residue from the 'N₂ purged' conditions was soluble because its shell was easier to dissolve. It is suggested that the difference in the stability of the shells was caused by the thickness of the MgO layer. The inclusions, which were observed in B3 and B4, have black and gray areas. Especially, the inclusion in the shape of a flower observed in B3 is a good example for such an inclusion with two phases, which are quite adjacent to each other.

Table 3 Magnesium content of each sample.

	Heating condition	Mg content (mass%)
B1	A2 (Air)	<0.01
B2	A2 (Air)	<0.01
B3	A4 (N ₂ purged)	3.5
B4	A4 (N ₂ purged)	3.2

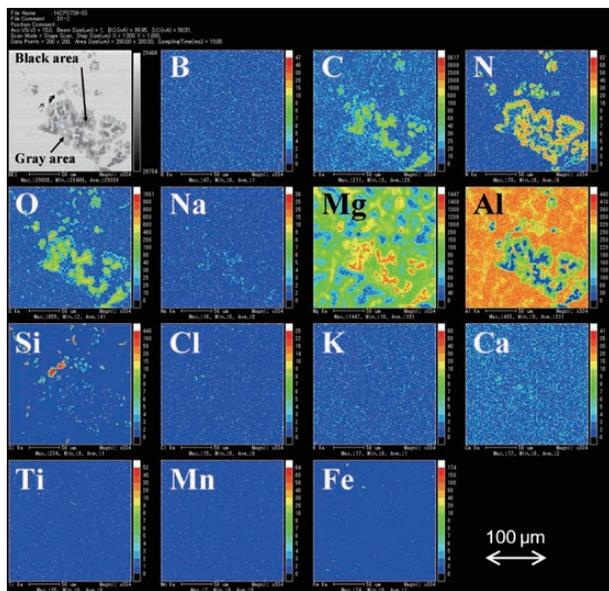


Fig. 5 EPMA analysis of the flower-shaped inclusion observed in B3.

Table 4 Chemical analysis result for each area of the inclusion (mass%).

	C	N	O	Mg	Al
Black area	3.6	—	30	66.3	0.1
Gray area	0.6	19.4	0.9	4.7	74.2

The compositions of these two black and gray areas were analyzed by EPMA. The EPMA results are shown in **Fig. 5** and **Table 4**. The stoichiometric analysis result suggested that the black area is MgO and the gray area is mainly AlN. There was barely Mg₃N₂ in the cast sample of B3.

3.4 Thermodynamic stability of various reactions

To clarify the behavior of Mg₃N₂ in the liquid aluminum, the thermodynamic stability was calculated. The standard Gibbs free energies of six reactions based on the following formulas are shown in **Fig. 6**.

$$\text{Mg} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{MgO} \tag{1}$$

$$3\text{Mg} + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Mg}_3\text{N}_2 \tag{2}$$

$$3\text{MgO} + 2\text{Al} = 3\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3 \tag{3}$$

$$1/2 \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{Al} = 3/2 \text{Mg} + \text{AlN} \tag{4}$$

$$\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = 3\text{MgO} + \text{N}_2(\text{g}) \tag{5}$$

$$2\text{Al} + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{AlN} \tag{6}$$

$$2\text{AlN} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{N}_2(\text{g}) \tag{7}$$

Fig. 6 suggests that the reactions (1, 2, 4, 5, 6, 7), which show negative values, are stable when going to

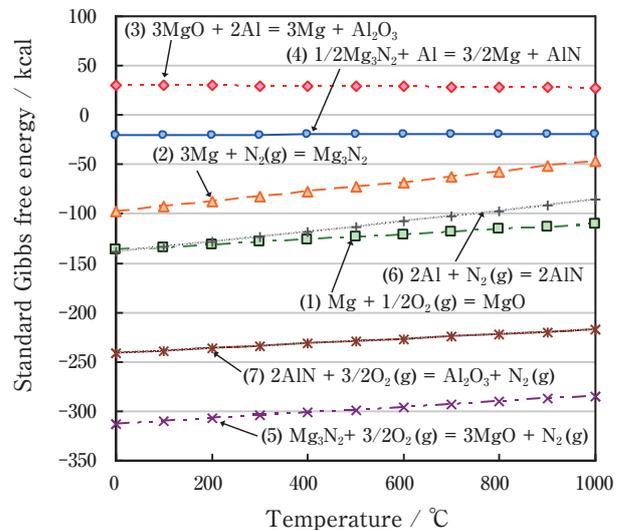


Fig. 6 Standard Gibbs free energies of six reactions between 0°C and 1000°C.

the right in each formula. On the other hand, the reaction (3), which shows positive values, is only stable by going to the left in the formula. Therefore, the following chemical reaction processes are thermodynamically derived from each formula between 0°C and 1000°C.

- (1) MgO can form by combining Mg with O₂.
- (2) Mg₃N₂ can form by combining Mg with N₂.
- (3) Mg is easier to be oxidized than Al, so MgO is not likely to be deoxidized by Al.
- (4) Al is easier to be nitrided than Mg, so AlN and Mg can form by combining Mg₃N₂ with Al.
- (5) Mg is easier to be oxidized than to be nitrided, so MgO can form by reacting Mg₃N₂ with O₂.
- (6) AlN can form by combining Al with N₂.
- (7) Al is easier to be oxidized than to be nitrided, so Al₂O₃ can form by reacting AlN with O₂.

The above thermodynamic theory leads the following hypothesis of generating mechanism of AlN inclusion. Magnesium tends to be more oxidized than nitrided in terms of thermodynamics, but magnesium can become Mg₃N₂ if magnesium directly contacts N₂ gas. Thus, when a magnesium ingot reacts with air at high temperatures, magnesium mostly forms MgO and some Mg₃N₂ due to the locally reduced O₂ content, which originates from reaction (1). MgO is stable in the aluminum melt and if the holding time is long enough, spinel will form, so it is not likely to be deoxidized by aluminum, but Mg₃N₂ changes to magnesium and AlN by displacing Mg with Al. It seems unlikely that N₂ in the air reacts with the aluminum melt even if they are in direct contact because an Al₂O₃ layer, which is more stable than AlN, covers the aluminum melt surface. Therefore, N intrudes into the aluminum melt via Mg₃N₂.

This hypothesis does not conflict with the experimental results that there was barely Mg₃N₂ in the cast samples and that AlN was observed adjacent

to MgO in the inclusion. The generating mechanism of AlN inclusion in this experiment is illustrated in Fig. 7.

3.5 Condition of generating Mg₃N₂

The ternary phase diagrams of Mg-O-N and the relationship between the $P(N_2)$ and the $P(O_2)$ at atmospheric pressure are shown in Fig. 8 in which the vertical axis and the horizontal axis represent the partial pressure of N₂ and O₂, respectively. The atmospheric pressure is represented by the red line in Fig. 8 (c), because the $P(N_2)$ and the $P(O_2)$ add up to 1 atm. For simplicity, assuming that the $P(N_2)$ and the $P(O_2)$ are 0.2 atm and 0.8 atm, respectively, the blue point indicates the actual atmospheric pressure in the phase diagram. Therefore, from 800 to 1200°C, Mg₃N₂ is not stable in terms of the thermodynamics. However, the required condition in which Mg₃N₂ stably exists at 800°C the $P(O_2) < 10^{-39}$ atm and that at 1200°C the $P(O_2) < 10^{-28}$ atm. This suggests that Mg₃N₂ can become more stable at high temperatures, even for a high O₂ level.

Several sparking spots with high temperatures above 1200°C were found during the preliminary experiment (Fig. 2). It seems reasonable to suppose that Mg₃N₂ is generated when the magnesium ingots are floating on the Al melt surface and burning under atmosphere in an actual melting or holding furnace. Exposing magnesium ingots to any atmosphere in the furnace provide time to generate Mg₃N₂ which will be able to form AlN easily in aluminum melt. Therefore, emerging magnesium ingots into aluminum melt immediately after adding magnesium ingot in the furnace is suggested as a practical measure of preventing the formation of AlN inclusions.

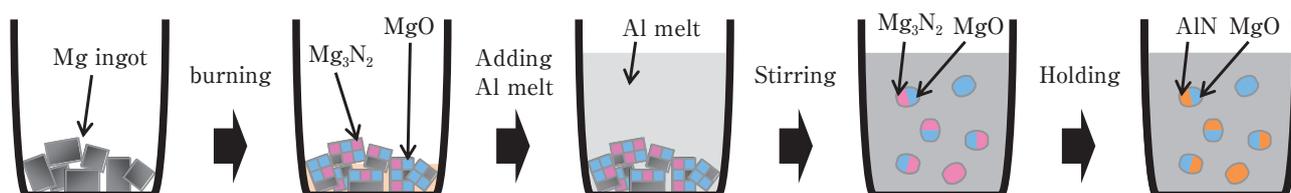


Fig. 7 The generating mechanism of the nitride inclusions in this experiment.

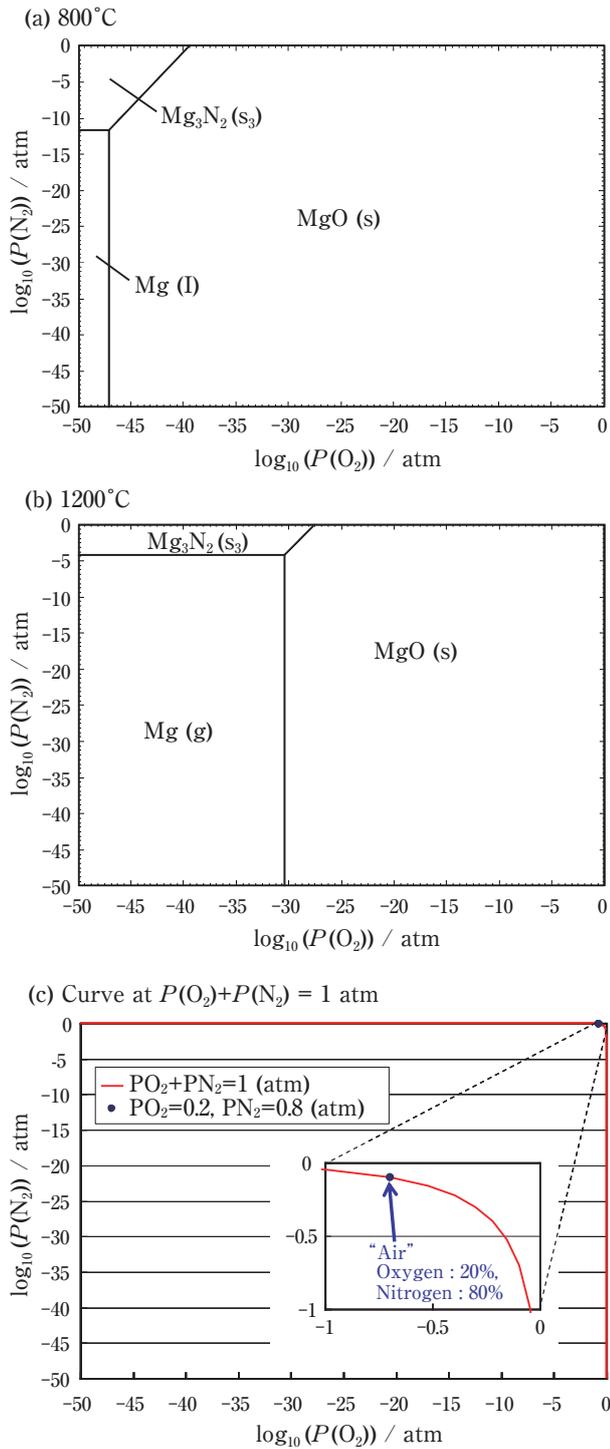


Fig. 8 Ternary diagrams of Mg-O-N at (a) 800°C, (b) 1200°C and (c) the relationship between the $P(N_2)$ and the $P(O_2)$ in the atmospheric pressure.

4. Conclusions

The following generating mechanism of nitride inclusion, AlN, during the actual melting process can be concluded from the experimental results and the thermodynamic theory about magnesium ingot burning in the atmosphere and melting in the aluminum melt as illustrated in **Fig. 9**:

1. The magnesium ingot forms MgO by oxidation when it is burned because magnesium ignition point is lower than its melting point.
2. The magnesium can also form Mg_3N_2 in the locally low O_2 atmosphere at high temperature when the magnesium ingot is burned.
3. The inclusions, which contain MgO and/or Mg_3N_2 , be formed on the surface of the aluminum melt.
4. When this inclusion enters the aluminum melt, Al displaces Mg in Mg_3N_2 and AlN forms.
5. The inclusions, which contain MgO and/or AlN, form in the aluminum melt.

The point is that not having Mg_3N_2 generated in the magnesium ingot melting process in the furnace is very important to prevent generating the AlN inclusions since the existence of Mg_3N_2 in aluminum melt is a key factor of causing aluminum nitridation.

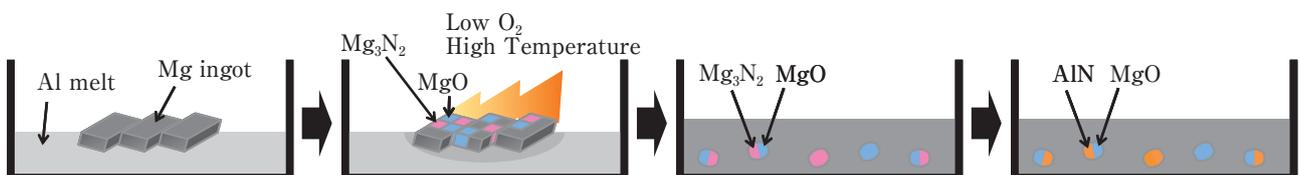


Fig. 9 The generating mechanism of the nitride inclusions in the actual melting process.

References

- 1) Briegleb F, Geuther A (1862) Ueber das Stickstoffmagnesium und die Affinitäten des Stickgases zu Metallen. Liebigs Ann. **123**, 228-241
- 2) Fichter F, Spengel A (1913) Die Reaktionen des Aluminiumnitrids. Z. anorg. u. allgem. Chem. **82**, 192-203
- 3) Wolf J (1913) Zur Darstellung von Aluminiumnitrid aus den Elementen. Z. anorg. u. allgem. Chem. **83**, 159-162
- 4) Zheng Q, Reddy RG, Wu B (2000) In-situ processing of AlN-Al alloy composites. State Art Cast Met Matrix Compos Next Millennium, 1-12
- 5) Ye HZ, Liu XY, Luan B (2004) In situ synthesis of AlN particles in Mg-Al alloy by Mg_3N_2 addition. Mater Lett **58**, 2361-2364
- 6) Kobayashi M, Okayama N, Choh T (1997) Synthesis of AlN/Al Alloy Composites by in situ Reaction between Mg_3N_2 and Aluminum. Mater Trans JIM (Jpn Inst Met) **38**, 260-265
- 7) Ye HZ, Liu XY, Luan B (2005) In situ synthesis of AlN in Mg-Al alloys by liquid nitridation. J Mater Process Technol **166**, 79-85



Yu Matsui

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



Masaru Morobayashi

Casting Plant, Production Department,
Nagoya Works, Flat rolled Products Division,
UACJ Corporation



Hirohisa Shiomi

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



Koichi Takahashi

UACJ North America, Inc.,
Ph. D. (Eng.)

Effect of Reversing Rotational Magnetic Field on Grain Size Refinement *

Akihiro Minagawa **, Koichi Takahashi *** and Shin-ichi Shimasaki ****

In order to achieve high quality aluminum ingots, fine grains are required. The electromagnetic stirring process is known as one of the processes that promotes grain size refinement in aluminum alloys. In this study, a reversing Rotational Magnetic Field (reversing RMF) that reverses the rotation direction of the electromagnetic field at regular intervals was applied to a molten aluminum in the cylindrical container of a round billet for DC casting. The molten aluminum underwent a clockwise and counter-clockwise flow by applying a reversing RMF. In the case that the periodic time of the reversing RMF is long, the grain size of the billet was finer than that of the mono-directional rotational flow. On the other hand, the grain size of the billet center was not fine in the case that the periodic time of the reversing RMF was short. The flow field was calculated by a CFD simulation for comparison with the experimental results. It was found that the development of the flow field affected the grain size refinement.

Keywords: DC casting, electromagnetic stirring, reversing RMF, grain refinement

1. Introduction

In order to achieve a fine grain structure in aluminum alloys, a grain refiner, such as the Al-Ti-B system^{1), 2)} is added to the molten aluminum during casting. The grain refiner has heterogeneous nucleation sites (TiB₂ particles, etc.), but it is well known that most of the heterogeneous nucleation sites become inclusions. For that reason, many processes are proposed in order to obtain a finer grain structure without the grain refiner such as generating a rotational flow in the melt pool³⁾, ultrasonic treatment⁴⁾, etc. Among them, electromagnetic stirring is a useful method because it is a contactless process with the molten metals.

A Rotational Magnetic Field (RMF) generates a rotating flow in the melt pool. As a result of the convection, the ingot, which has a grain-refined microstructure, is achieved. However, a vortex, which causes oxide film inclusions, occurs in the center of the flow when the flow rate is high. The reversing RMF, i.e., a RMF that reverses the rotation direction of an electromagnetic field at regular intervals, is an

effective way to generate a strong flow without forming the central vortex. Eckert et al.⁵⁾ calculated the flow which is caused by pulsed RMF stirring with a constant or alternating direction. They concluded that the time-regulated RMF stirring has the potential to be a more suitable method than the conventional continuous RMF stirring methods. Li et al.⁶⁾ verified the effect of grain refinement by applying the reversing RMF. They found that the microstructures become finer with an increasing period of the reversing RMF. Although the fundamental phenomena have been investigated, there are few examples where a reversing RMF was applied to the aluminum DC casting process.

In this study, a reversing RMF was applied to a molten aluminum pool in the cylindrical header on the round billet mold for DC casting, and the relationship between the grain size and the periodic time of the reversing RMF was investigated. The electromagnetic field and flow field were simulated by CFD calculations. The simulation results were compared to the experimental results.

* The main part of this paper has been published in *Light Metals* **2019** (2019), 991-997.

** Research Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** UACJ North America, Inc., Ph. D. (Eng.)

**** National Institute of Technology, Kagawa College, Ph. D. (Eng.)

2. Experimental Setup

An electromagnetic stirrer was installed on the $\phi 92$ mm hot-top mold. **Fig. 1** shows a schematic diagram of the experimental apparatus. The electromagnetic stirrer was installed above the mold because the attenuation of the magnetic flux density is low. **Table 1** shows the stirrer specifications. In

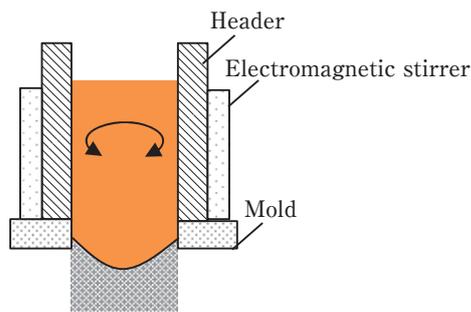


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Specifications of the electromagnetic stirrer.

Inner diameter of the bore (mm)	140
Power supply format (-)	AC 3-Phase
Number of poles (-)	6
AC coil current (A)	35.7
Current frequency (Hz)	50

Table 2 Stirring conditions and adding conditions of the grain refiner.

Test No.	RMF	Inversion time (s)	Grain refiner
1	Applied	0 (mono-directional stirring)	Not added
2	Applied	0.3	Not added
3	Applied	0.5	Not added
4	Applied	1	Not added
5	Not applied	—	Not added
6	Not applied	—	Al-5Ti-1B : 0.2 mass%

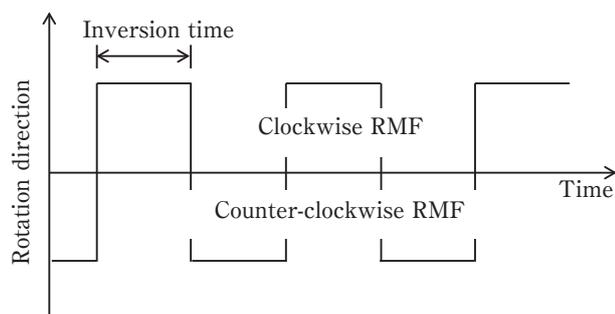


Fig. 2 Schematic diagram for the time variation in the rotation direction of the RMF.

order to reduce the risk of overflow of the molten aluminum from the header, the current frequency, which correlates with the flow velocity, was set to 50 Hz. **Table 2** shows the stirring conditions and additional conditions of the grain refiner, and **Fig. 2** shows a schematic diagram of the time variation of the rotation direction of the RMF. In order to investigate the relationship between the grain size and the periodic time of the reversing RMF, the inversion time was set to 0.3 s, 0.5 s and 1.0 s. The reference sample was cast with mono-direction stirring. Grain refiner was not added to the molten aluminum when the RMF was applied to the molten aluminum. Two ingots without applying the RMF were cast for comparison. Grain refiner was added to one and not to the other. 7xxx series alloy was used for this study. A target composition was Al-10 wt%Zn-2.5 wt%Mg-1.5 wt%Cu-0.15 wt%Zr. The temperature of the molten aluminum in front of the inlet of the header was 700°C, and the casting speed was 100 mm/min. Samples were cut from the half of radius, and the center positions of the diameter, and a cross section, which is perpendicular to the casting direction, was polished and observed using an optical microscope.

3. Numerical method

In order to estimate the flow field at the interface of the solidification, an electromagnetic field analysis and a flow field analysis were carried out. The Lorentz force, which is applied to the molten aluminum at the inside of the header, was calculated using the commercial code JMAG (JSOL Corp.). The shape of the mushy zone was estimated by a thermal analysis. **Table 3** shows the material properties of the molten aluminum used for the electromagnetic field analysis. In this analysis, it was assumed that the temperature of the molten metal was constant at 650°C.

Table 3 Parameters used for the electromagnetic analysis.

Temperature (K)	923
Electric resistivity ($\Omega \cdot m$)	2.58×10^{-7}
Density (kg / m^3)	2.56×10^3
Viscosity (Pa·s)	1.44×10^{-3}

The flow field of the molten aluminum inside of the header was calculated using the commercial CFD code FLUENT (ANSYS, Inc.). The Lorentz force calculated by the electromagnetic analysis was used for the flow field analysis as a source term of the momentum equation. Since the direction of the RMF is reversed at regular intervals, this analysis is an unsteady calculation. For the sake of reducing calculation time, the following assumptions were used: 1: The flow field did not affect the electromagnetic field, 2: No energy transportation or solidification phenomena, 3: Properties of the molten metal were uniform and constant, 4: No feed of molten metal or casting withdrawal, 5: 2-dimensional axisymmetric flow with swirling. The inversion time was set to three conditions, i.e., 0.0 s (mono-direction stirring), 0.3 s and 1.0 s. Time variations of the flow rate at the positions corresponding to the observation points of the microstructure were recorded.

4. Experimental results

Fig. 3 shows an example of the molten aluminum surfaces to which the reversing RMF was applied. These photographs were taken during the crucible test. Strong flow was generated when the inversion time was 1.0 s. **Fig. 4** shows the microstructures of the ingots that were cast in this study. The grain sizes of the RMF-applied ingot were finer than ingot that was cast without applying the RMF and adding the grain refiner. There was a difference in grain size depending on the inversion time in case that comparing the RMF-applied ingots. Some of the grains of the RMF-applied ingot did not have a dendrite structure, but a smooth geometry. **Fig. 5** shows the result of the grain sizes measured from the photographs of the microstructures. In case that the inversion time was short, it was found that the grains are not refined near the center of the ingot. On the other hand, in case that the inversion time was 1.0 s, the grains are finer than the ingot to which was applied the mono-direction RMF.

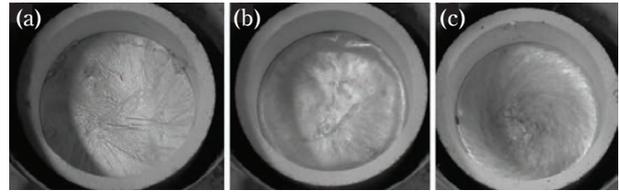


Fig. 3 Photographs of the molten aluminum surfaces applied the RMF (inversion time a: 0.3 s, b: 0.5 s and c: 1.0 s).

Test No.	Grain refiner	Inversion time	1/4 position of diameter	1/2 position of diameter
1	No addition	0.0s (Mono-directional stirring)		
2	No addition	0.3s		
3	No addition	0.5s		
4	No addition	1.0s		
5	No addition	Without RMF		
6	Addition	Without RMF		

Fig. 4 Microstructures of DC billets with/without RMF billets.

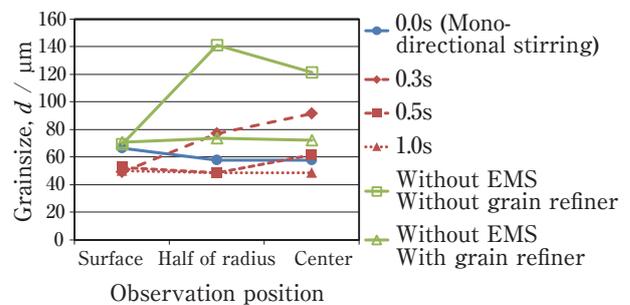


Fig. 5 Relationship between the grain size and the stirring condition.

5. Numerical simulation result

Fig. 6 shows the result of the vector field of the magnetic flux density on a horizontal cross section at the height of the coil center. The figure shows that the magnetic flux density is strong near the surface of the coil. Radial distribution of tangential component of magnetic flux density inside the stirrer's bore was measured by a gauss meter and compared with the electromagnetic analysis. The results are shown in **Fig. 7**. The experimental data and the numerical simulation were in good agreement. **Fig. 8** shows the spatial distribution of the Lorentz force in the molten aluminum induced by the stirrer. The force is applied

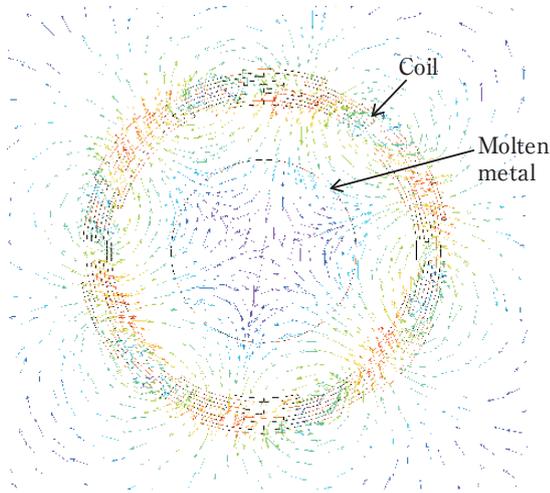


Fig. 6 Vector field of the magnetic flux density.

only to the limited area near the RMF coil and not only the tangential component of the force, but also the radial and vertical components are applied to the molten aluminum. **Fig. 9** (a) and Fig. 9 (b) show the vector fields of the fluid flow when the inversion time is 0.3 s and 1.0 s respectively. It can be seen that it is not a simple swirl flow, but a complex 3-dimensional flow. **Fig. 10** shows the comparison between the maximum tangential velocity and the inversion time at $r = 20$ mm and $r = 40$ mm, respectively (the center axis is $r = 0$). The heights of the output positions are the solidification fronts. It was found that the tangential velocity is low near the diameter center when the inversion time was 0.3 s. The maximum velocity of the mono-direction stirring was higher than that of the reversed stirring.

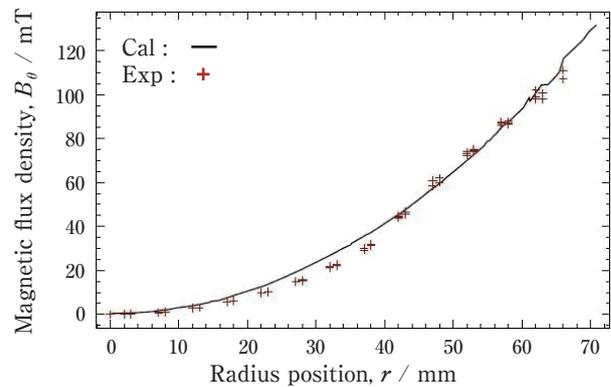


Fig. 7 Radial distribution of the magnetic flux density.

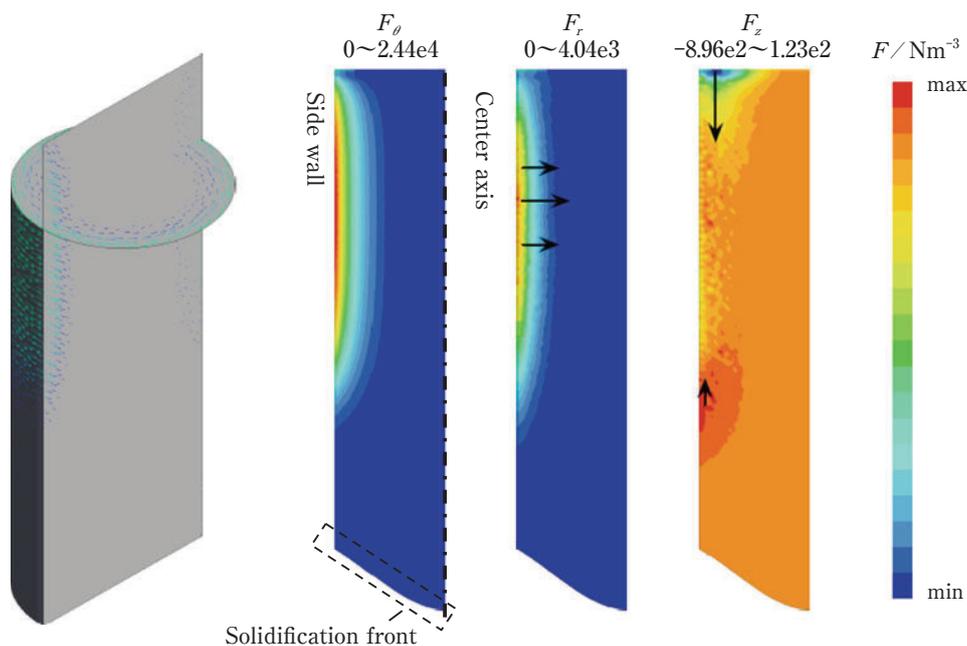


Fig. 8 Spatial distribution of Lorentz force acting on the molten aluminum in the casting pool.

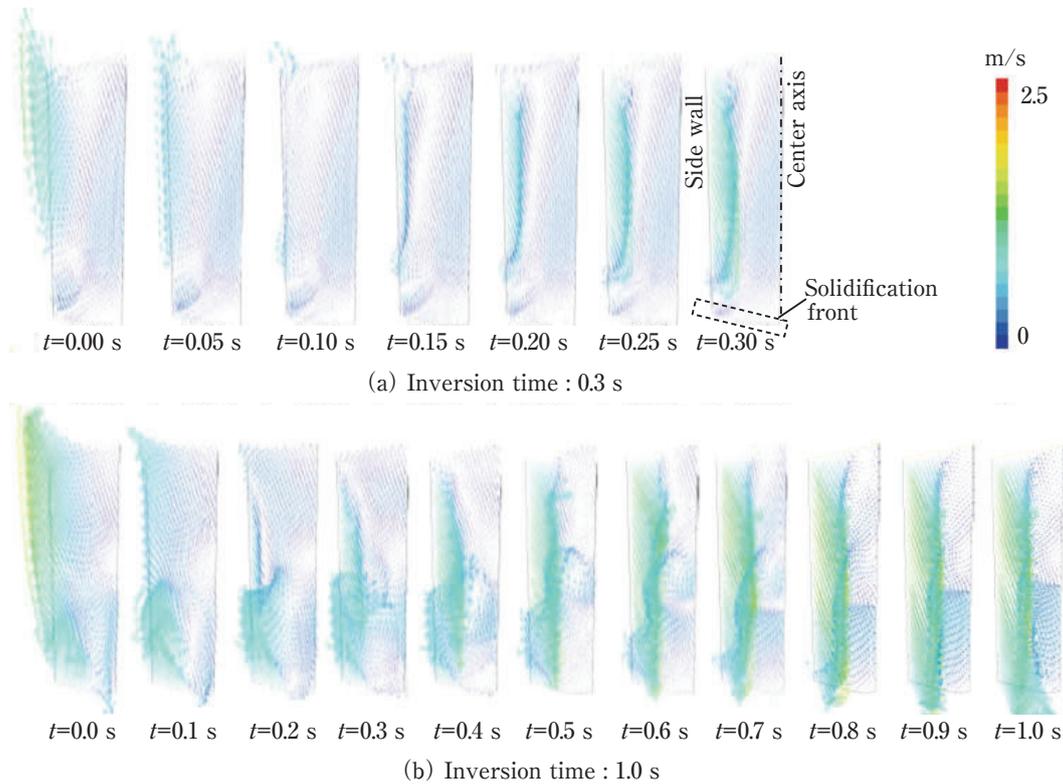


Fig. 9 Flow fields generated by the reversing RMF stirrer during the reversing intervals of 0.3 s and 1.0 s.

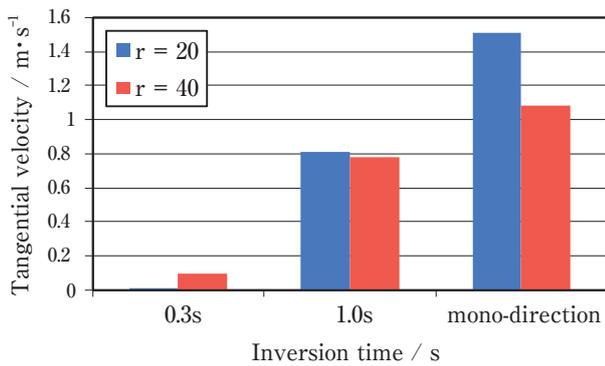


Fig. 10 Comparison between the maximum tangential velocity and the inversion time (at $r = 20$ mm and 40 mm, $z =$ solidification front).

6. Discussion

It is found that the grains are not refined near the center of the ingot when the inversion time was short. As a result of the flow field analysis, it was shown that the maximum velocity at the diameter center is nearly zero when the inversion time is 0.3 s. Therefore, it was estimated that the grains were not refined since the flow field had not developed. In this study, the most of the driving force of the molten aluminum at the center was the viscous force

because the Lorentz force was exerted only near the surface of the molten aluminum. In order to refine the structure at the central position, it is necessary to increase the inversion time or exert the Lorentz force to further inside the molten aluminum.

Fig. 11 shows the relationship between the maximum tangential velocity and the grain size. The maximum velocity of the molten aluminum for the mono-direction stirring was higher than that of the reversing stirring; however the grain size of the mono-direction stirring ingot was not refined compared to that of the reversing stirring ingot.

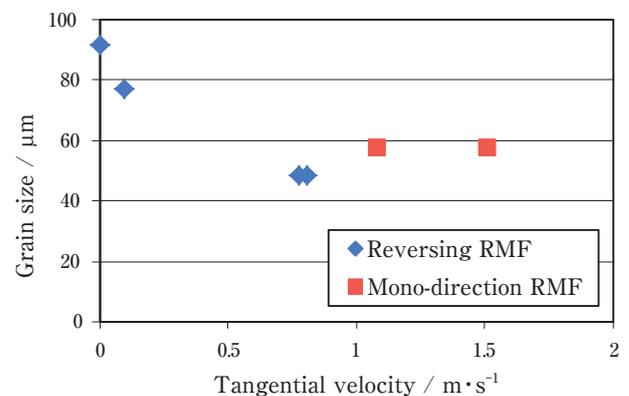


Fig. 11 Relationship between the maximum tangential velocity and the grain size.

Therefore, it is estimated that the influential factor of the grain size is not only the velocity. The difference between the mono-direction stirring and reversing stirring is the time variation of the flow velocity. The velocities of the solid and liquid phases are not equal when applying the reversing RMF because these properties are different. It is considered that the velocity gap between the solid and liquid phases facilitate the homogenization of the solute concentration. If the solute concentration is uniform, the growth of dendrites is inhibited and the solidification interfacial velocity decreases, and as a result, the grains are refined.

7. Conclusion

1. The structure at the center of the billet was not refined in case that the inversion time was short. It is estimated that the flow field was not developed because the inner portion of the molten aluminum is stirred only by the viscous force and not the Lorentz force.
2. When the inversion time was long, the grain refinement by applying the reversing RMF showed a greater effect than by the mono-direction stirring. It was estimated that the intermittent velocity variation generated by applying the reversing RMF leads to the homogeneous fine grain structure.

Acknowledgment: This is a revised prepublication version of an article published in "Light Metals 2019". The final published version is available online at: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_121

REFERENCES

- 1) Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, T. Qin, XR. Zhou, GE. Thompson, T. Pennycook and T. Hashimoto: "Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system", *Acta Mater.*, **84** (2015), 292-304.
- 2) P. Cooper, A. Hardman, D. Boot and E. Burhop: "Characterisation of a new generation of grain refiners for the foundry industry", *TMS Light Metals* 2003, 923-928.
- 3) V. Metan, K. Eigenfeld, D. Rübiger, M. Leonhardt and S. Eckert: "Grain size control in Al-Si alloys by grain refinement and electromagnetic stirring", *J. Alloy Compd.*, **487** (2009), 163-172.
- 4) K. Matsuda, T. Takehara, M. Yang, K. Uno, T. Kubo, G. Miyano and M. Yoshida: "Verification of the mechanism of grain refinement by ultrasonic treatment of aluminum-4 Wt Pct Silicon Molten Alloy", *Metal. Mater. Trans. A.*, **47** (2016), 2509-16.
- 5) S. Eckert, PA. Nikrityuk, D. Rübiger, K. Eckert and G. Gerbeth: "Efficient melt stirring using pulse sequences of a rotating magnetic field: Part I. Flow field in a liquid metal column", *Metal. Mater. Trans. B.*, **39** (2008), 375-386.
- 6) Li M, Tamura T, Omura N, Murakami Y and Tada S, (2016) Grain refinement of AZCa912 alloys solidified by an optimized electromagnetic stirring technique. *J. Mater. Proc. Technol.* 235: 114-20.



Akihiro Minagawa
Research Department III,
Research & Development Division,
UACJ Corporation



Koichi Takahashi
UACJ North America, Inc., Ph. D. (Eng.)



Shin-ichi Shimasaki
National Institute of Technology,
Kagawa College, Ph. D. (Eng.)

Effects of Impurities and Processing Conditions in Al-1%Mn Alloys on the Formation of Thermally Stabilized Substructures*

Hiroki Tanaka** and Wataru Narita***

In this study, the effects of impurities and processing conditions on the thermal stability of substructures formed through a hot deformation were investigated using a plane strain compression (PSC) test. Two types of Al-1%Mn alloys were prepared. One of the alloys had a low content of silicon and iron owing to the use of a pure aluminum bare metal (4N-1Mn alloy). The other was cast by using an A1050 alloy (1050-1Mn alloy). The PSC tests were performed between 300 and 500°C and were followed by annealing at 500°C for 120 s in a salt bath. After the salt bath treatment, the 4N-1Mn alloys exhibited a recrystallized structure, whereas the 1050-1Mn alloys retained their fiber structure. Although the 4N-1Mn alloys exhibited a small increase in the conductivity after the PSC test, the conductivity of the 1050-1Mn alloys showed an apparent increase. The synchrotron radiation analysis confirmed Al-Mn-Si precipitations in the compressed 1050-1Mn alloys. These precipitations could be the reason for the change in conductivity in the compressed 1050-1Mn alloys. Precipitations were barely observed in the compressed 4N-1Mn alloys, and small precipitations formed during the hot deformation seemed to affect the formation of the thermally stabilized substructures. In addition, the study results showed that the impurities, such as silicon, contribute to the precipitation during the hot deformation.

Keywords: aluminum manganese alloys, plain strain compression, substructure, thermal stability, synchrotron radiation analysis

1. Introduction

Microstructures that form through hot deformation significantly affect the properties of a material. Although hot rolling is often performed at recrystallization temperatures or higher, fibrous microstructures consisting of grains in a pancake shape can be produced in the rolling direction depending on the conditions¹⁾. In this case, subgrain structures often exist in the fibrous microstructures. This indicates that the subgrain structures are maintained without forming recrystallized grain structures owing to the formation of thermally stabilized substructures. Horita et al.²⁾ investigated the thermal stability of various practical aluminum alloys by using the equal-channel angular pressing method. They reported that fine grain structures of AA5083 and AA3004 alloys are maintained up to 200°C, whereas those of AA2024 and AA7075 alloys

are maintained up to 300°C.

We have investigated the formation of thermally stabilized substructures of the 5000 series³⁾, 6000 series⁴⁾, and 7000 series aluminum alloys⁵⁾. We found that thermally stabilized substructures are formed under rolling conditions by controlling the processing temperature and strain rate with the addition of transition elements such as manganese and zirconium. We also identified that the fibrous structures consisting of subgrain structures have anisotropic properties with high strength and good corrosion resistance^{3)~5)}. 3000 series aluminum alloys are widely used in food and beverage cans. To improve the strength and corrosion resistance of 3000 series aluminum alloys, it is important to optimize the process conditions for obtaining thermally stabilized substructures.

In the current study, the conditions of substructure formation in Al-1%Mn alloys were investigated using

* This paper is reprinted from Mater. Trans. **59** (2018), 1701-1705.

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

*** Development Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation

the plane strain compression (PSC) test method⁴⁾ to determine the strain distribution in a test sample. This study aims to clarify the effects of impurities and hot processing conditions on the formation of thermal stabilized substructures. To determine the effect of impurities, two types of Al-1%Mn alloys were prepared: one with a low content of silicon and iron owing to the use of high-purity aluminum bare metal (4N-1Mn alloy), while the other was cast by using A1050 aluminum alloy (1050-1Mn alloy). The recrystallization behavior was studied after heat treatment of the PSC test pieces.

2. Experimental Procedures

The compositions of the materials tested during this study are listed in **Table 1**. The two types of Al-1%Mn alloys, 4N-1Mn and 1050-1Mn alloys, were cast into 175 mm long slabs by using a standard semi-continuous direct chill technique.

The average grain sizes of the 4N-1Mn and 1050-1Mn alloys were respectively 250 μm and 94 μm, by using the cutting method⁶⁾. To clarify the effect of solute

atoms, the slabs were not homogenized; they were machined to a height (ST direction), width (LT direction), and length (L direction) of 10, 20, and 50 mm, respectively. The PSC test temperature was set to a range between 300 and 500°C. In all the experiments, the warm-up time was 1 min. The specimens were compressed after being maintained at a set temperature for 1 min, resulting in a change in thickness from 10 to 5 mm, while the strain rate of the anvils was varied between 0.1, 1, and 10 s⁻¹. The compressed specimens were then quenched immediately using water. Next, the specimens were heat treated at 500 or 530°C for 120 s in a salt bath, followed by water quenching. The cross sections of the obtained compressed specimens were investigated using a polarizing microscope. Further, after the PSC test, the electric conductivity was measured at the center layer in a part compressed by anvils (constriction part) and at the surface layer in the noncompressed part (invariant part).

3. Results

3.1 Changes in microstructure

The microstructures of the specimens compressed at a strain rate of 1 s⁻¹ are shown in **Fig. 1**. For the 4N-1Mn alloy, a fibrous structure is shown at 300°C and recrystallized grains were partially formed

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

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
4N-1Mn	0.01	0.02	<0.01	0.99	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal
1050-1Mn	0.16	0.34	<0.01	0.99	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal

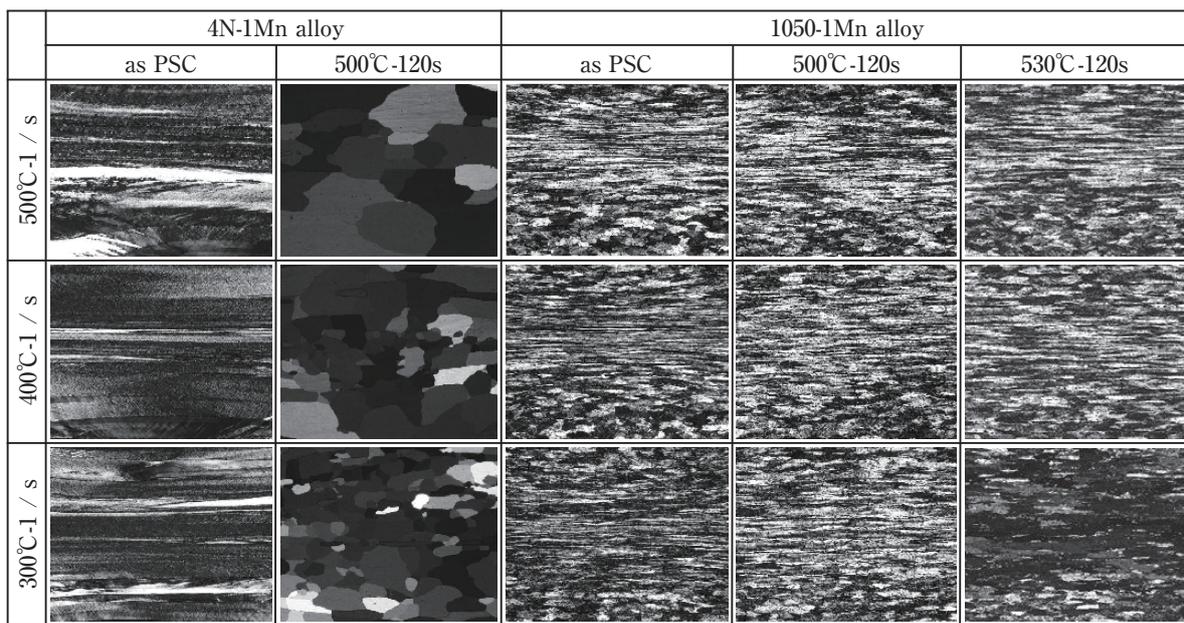


Fig. 1 Optical micrographs of the constriction parts of the compression test pieces after the PSC test and the heat treatment at 500°C or 530°C on the 4N-1Mn alloy and the 1050-1Mn alloy.

Table 2 Microstructure change of the 4N-1Mn alloy.

4N-1Mn	after PSC			500°C-120s		
	Temp.	0.1/s	1/s	10/s	0.1/s	1/s
500°C	F+R	F+R	F+R	R	R	R
450°C	F	F+R	F+R	R	R	R
400°C	F	F+R	F+R	R	R	R
350°C	F	F	F+R	R	R	R
300°C	F	F	F+R	R	R	R

Symbol / R : recrystallization, F : fibrous structure

Table 3 Microstructure change of the 1050-1Mn alloy.

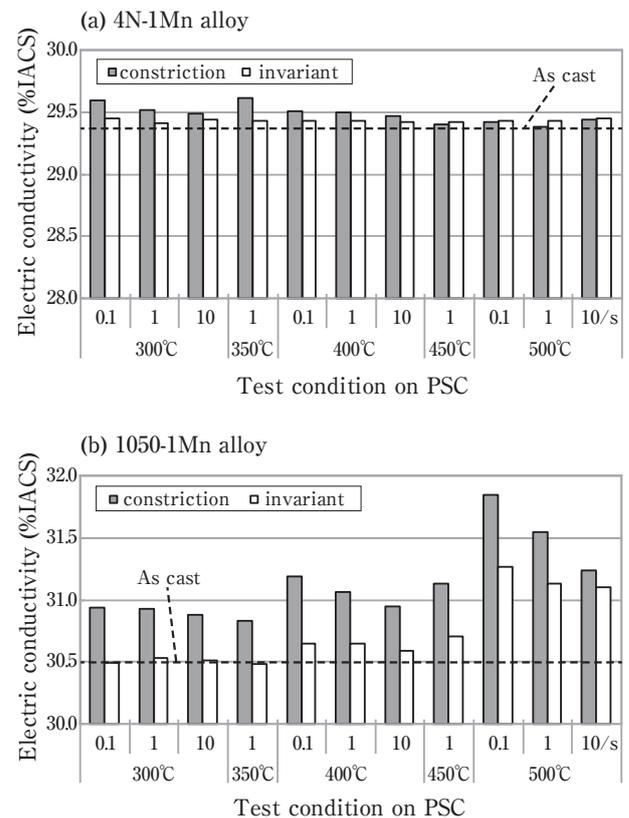
1050-1Mn	after PSC			500°C-120s			530°C-120s			
	Temp.	0.1/s	1/s	10/s	0.1/s	1/s	10/s	0.1/s	1/s	10/s
500°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
450°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
400°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
350°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F+R
300°C	F	F	F	F	F	F+R	F+R	R	R	R

Symbol / R : recrystallization, F : fibrous structure

over 400°C. Furthermore, the constriction parts were characterized by recrystallized grain structures after heat treatment at 500°C. For the 1050-1Mn alloy, the fibrous structure was maintained even after heat treatment at 500°C. **Table 2** and **Table 3** show the microstructural changes of the 4N-1Mn and 1050-1Mn alloys, respectively. The 4N-1Mn alloys exhibit recrystallized grain structures (marked R in the table) after heat treatment at 500°C in all the compression conditions. However, the 1050-1Mn alloys maintain fibrous microstructures (marked F in the table) after heat treatment at 530°C in the case of compression at a temperature higher than 400°C. The 1050-1Mn alloys tended to exhibit recrystallized grain structures in the case of compression under 350°C. Based on these results, we conclude that 1050-1Mn alloys are hardly recrystallized compared to 4N-1Mn alloys, implying that thermally stabilized substructures were formed during hot compression processes in the 1050-1Mn alloys.

3.2 Electric conductivity change

The electric conductivities cast were 29.4% and 30.5%IACS for the 4N-1Mn and 1050-1Mn alloys, respectively. **Fig. 2** shows the changes in the electric conductivity of the alloys after the PSC tests. A small change is observed in the electric conductivities of the 4N-1Mn alloys in the constriction and invariant parts. For the 1050-1Mn alloys, the electric conductivities in

**Fig. 2** Changes of the electric conductivity after the PSC tests on (a) 4N-1Mn alloy and (b) 1050-1Mn alloy.

the constriction part increased relative to those in the invariant part. In addition, the electric conductivities in the invariant part increased when the PSC tests were performed at temperatures of over 400°C.

4. Discussion

Electric conductivity is fluctuated by solution atoms, precipitates, and lattice defects such as dislocations. In addition, electric conductivity is known to be decreased by 0.2%IACS when the dislocation density reaches 10^{11} cm^{-2} [7,8].

It is known that the dislocation density of cold-worked aluminum alloys gets at 10^{10} cm^{-2} [9]. In the current study, the dislocation density of the constriction part is estimated to be under 10^{10} cm^{-2} due to hot deformation. Hence, the effect of dislocations on the electric conductivity should be small in the constriction parts. Electric conductivity is also known to be decreased by 6.5%IACS when the content of the solid solution on manganese increases 0.1mass% [10]. Thus, it should be considered reasonable that Fig. 2 shows the change of the content of the solid solution on manganese.

Fig. 3 illustrates the relation between the forming time and electric conductivity for 1050-1Mn alloys shown in Fig. 2. We determined that the electric conductivity changes according to the natural logarithm of the forming time, as expressed in equation (1). Consequently, the change in the electric conductivity of the 1050-1Mn alloys is correlated with the precipitation number of compounds containing manganese. Hence, the precipitation amount is roughly proportional to the natural logarithm of the forming time.

$$EC = K \times \text{Log}(t) + EC_0 \tag{1}$$

where EC is the electric conductivity [%IACS], K is

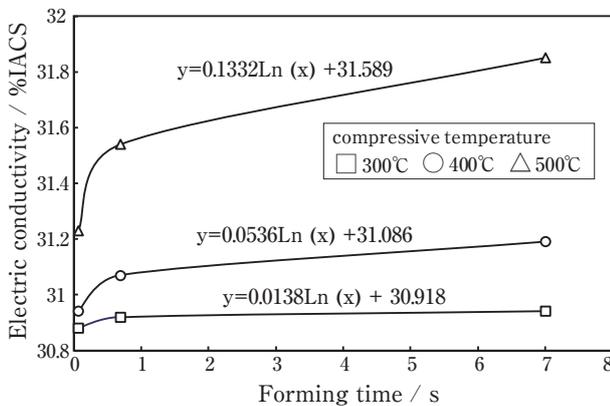


Fig. 3 Relationship between the forming time and the electric conductivity.

a constant, and t is the forming time [s].

X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted using Aichi synchrotron radiation to observe the precipitations. Table 4 shows the analysis method of the synchrotron radiation, in which PSC samples compressed at 400°C at a rate of 1 s^{-1} were used. The measuring plane used in XRD is the same plane used for electric conductivity measurements. Fig. 4 shows the X-ray diffractograms. In the case of the 4N-1Mn alloys, a very small peak is observed in the constriction part. This small peak can be attributed to the $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}$ phase. For the

Table 4 Analysis method of Aichi synchrotron.

Beam line	BL8S1
Analysis method	XRD (2θ method)
2D detector	PILATUS-100K
Diffraction angle	7~49.99 deg
Scan speed	2deg/min
Step width	0.03 deg
Exposure area	0.5×0.5mm
Wave length	0.8692Å

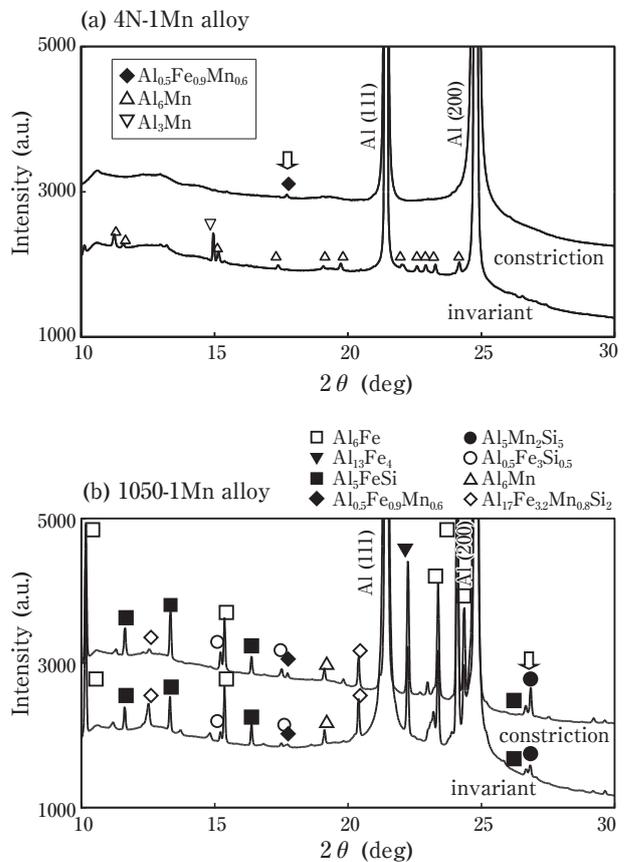


Fig. 4 X-ray diffractograms taken on the PSC test specimens compressed at 400°C at a rate of 1 s^{-1} on (a) 4N-1Mn alloy and (b) 1050-1Mn alloy.

invariant part of the 4N-1Mn alloy, X-ray diffraction peaks are identified owing to the Al_6Mn phase, which should be formed in the casting process. It was hard to identify the Al_6Mn compounds with an optical microscope owing to the scattered distribution. In the constriction part, the distribution of the Al_6Mn compounds might be wide due to metal flow to the longitudinal direction. An X-ray diffraction peak attributed to the Al_6Mn phase could not be identified in the constriction part.

For the 1050-1Mn alloys, some peaks were identified at the same diffraction angle in both the invariant and constriction parts. These phases are probably formed in the casting process except $\text{Al}_5\text{Mn}_2\text{Si}_5$ and $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}$ phases. The peak related to the $\text{Al}_5\text{Mn}_2\text{Si}_5$ phase is clearly observed in the constriction part. The increase in electric conductivity at the constriction parts of the 1050-1Mn and 4N-1Mn alloys is due to precipitations of the $\text{Al}_5\text{Mn}_2\text{Si}_5$ and $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}$ phases, respectively. This study showed that during hot deformation, impurities of silicon and iron derive precipitations including manganese such as $\text{Al}_5\text{Mn}_2\text{Si}_5$ and $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}$ phases.

A proposed mechanism for the formation of stabilized substructures is illustrated in **Fig. 5**. Dynamic precipitations during hot deformation inhibit dislocation movement, whereas a dislocation moving on a different slip plane results in an immobile dislocation¹¹⁾. Because the slip plane of this integrated dislocation should be the (001) plane, the integrated dislocation would not be able to move on the (001) plane.

If hot deformation was performed in a C-curve nose to enable decomposition of the solid solution, many immobile dislocations would be produced. These immobile dislocations result in thermally stabilized

substructures and subgrain boundaries. This hypothesis should be supported by future theoretical and empirical examinations. We plan to conduct small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements to clarify the compound size and distribution in the $\text{Al}_5\text{Mn}_2\text{Si}_5$ phase. By using SAXS data, we can clearly determine a mechanism for the formation of stabilized substructures.

5. Conclusions

The effects of impurities and processing conditions on the thermal stability of substructures formed during hot deformation were investigated using the PSC test. The principal findings are as follows:

- (1) 4N-1Mn alloys exhibit recrystallized grain structures after heat treatment at 500°C under all compression conditions. The 1050-1Mn alloys maintain fibrous microstructures after heat treatment at 530°C in the case of compression over 400°C; however, they tend to exhibit recrystallized grain structures in the case of compression under 350°C.
- (2) There is a small change in the electric conductivity of 4N-1Mn alloys in the constriction and invariant parts after the PSC tests. However, for the 1050-1Mn alloys, the electric conductivity in the constriction part increases compared with that in the invariant part.
- (3) The precipitation of the $\text{Al}_5\text{Mn}_2\text{Si}_5$ phase in the constriction part of 1050-1Mn alloys occurs, as shown through XRD measurements using synchrotron radiation. The impurities of silicon and iron were observed to derive precipitations including manganese, such as $\text{Al}_5\text{Mn}_2\text{Si}_5$ and $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}$ phases, during hot deformation.

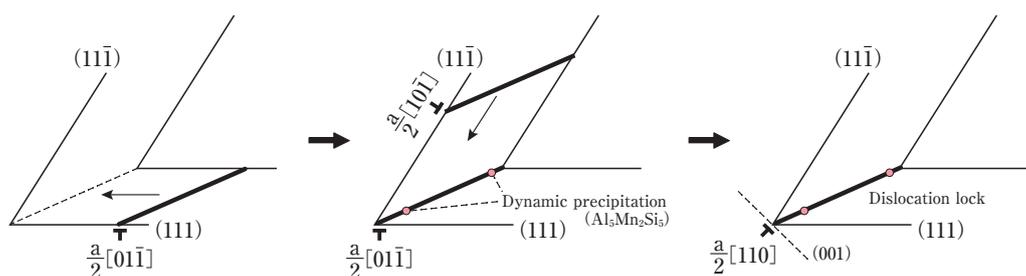


Fig. 5 Hypothesis on the formation of stabilized substructures. a: lattice constant.

Acknowledgements

The authors acknowledge Assistant Professor D.Egusa, The University of Tokyo in Japan, for the analysis of the electric conductivities.

REFERENCES

- 1) T.H. Courtney: Mechanical Behavior of Materials, McGraw-Hill, (1990), 309.
- 2) Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T.G. Langdon: Metall. Mater. Trans., **31A** (2000), 691-701.
- 3) H. Tanaka, Y. Nagai, Y. Oguri and H. Yoshida: Materials Transactions, **48** (2007), 2008-2013.
- 4) H. Tanaka and Y. Nagai : Proc. 15th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (Trans Tech Publications, 2017) pp. 281-289.
- 5) H. Tanaka, H. Esaki, K. Yamada, K. Shibue and H. Yoshida: Materials Transactions, **45** (2004), 69-74.
- 6) Technical Committee of Light Metal Rolling Industry Association: Journal of Japan Institute of Light Metals, **15** (1965), 377-389.
- 7) S. Komatsu, S. Fujikawa: Journal of Japan Institute of Light Metals, **47** (1997), 170-181.
- 8) T. Kino: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **12** (1973), 631-638.
- 9) Y. Murakami: Foundations and industrial technology on aluminum alloys, (Japan Aluminium Association, Tokyo, 1985), 79-110.
- 10) J.E. Hatch: Aluminum, (American Society for Metals, Ohio, 1984), 200-241.
- 11) T. Nakamura: Elementary dislocation theory, (Maruzen, Tokyo, 1968), 82-105.



Hiroki Tanaka
Development Department I,
Research & Development Division,
UACJ Corporation. Dr. Eng.



Wataru Narita
Development Department V,
Research & Development Division,
UACJ Corporation

Al-Mg-Si合金の集合組織形成に及ぼす圧延と熱処理の影響*

日比野 旭**, 黒崎 友仁***

Effects of Rolling and Heat Treatment on the Texture Formation of an Al-Mg-Si Alloy*

Akira Hibino** and Tomohito Kurosaki***

In this study, the relationship between the drawing formability and the textures of an Al-Mg-Si alloy under various rolling and heat treatment conditions was investigated. The LDR (limiting drawing ratio) value became the highest only when the average r value was high and Δr was low. Randomization of the texture created by reducing the cube orientation density of the recrystallized texture is effective to improve the drawing formability. In order to obtain the randomization of the final texture, it is important to randomize the initial orientation, to maintain proper solid solution and to form fine precipitates (clusters, acicular β'') in the middle of the process.

Keywords: Al-Mg-Si, texture, ODF, r value, LDR

1. 緒言

近年、輸送機器の軽量化やIT産業の発展に伴って軽金属への需要が拡大している。アルミニウム6000系合金は強度と延性のバランス良さ、さらにCu元素添加を規制することによって耐食性も格段に向上することなどから自動車ボディシート材やIT筐体などに広く使われている。これらの用途では、材料の張出し加工、絞り加工および曲げ加工などの高い成形加工性が求められている。材料の成形加工性を向上させるには材料の集合組織制御あるいは塑性異方性パラメータである r 値の制御が重要と考えられる。これまでアルミニウム合金の集合組織と成形加工性の関係について数多くの報告^{1), 2), 3)}があったが、集合組織の形成メカニズムについては依然として不明な点が多い。そこで本実験では、工業的に製造したAl-Mg-Si合金の熱間圧延板を用いてその集合組織形成に及ぼす加工と熱処理の影響を調査した。

2. 実験方法

工業的に製造したAl-0.50mass%Mg-1.00mass%Siを主成分とした熱間圧延板を供試材とした。その後、熱間圧延板に対して、実験室で行った2種類の工程での加工と熱処理をFig. 1に示す。プロセスAについては熱間圧延板(HR)を用いて圧延率69%で冷間圧延(CR)を行ってから、ソルトバスを用いて823 K、60秒保持後

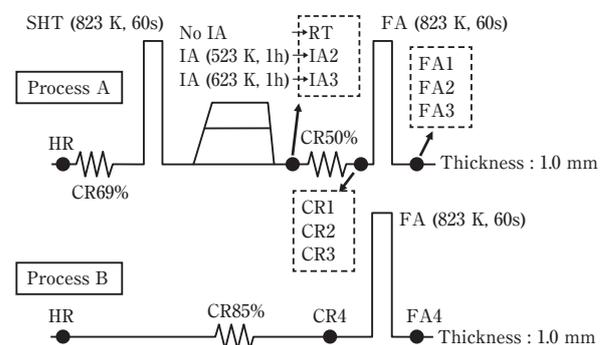


Fig. 1 Sample manufacturing processes under the conditions of process A and process B.

* 本稿は、軽金属, 68(2018), 555-557に掲載。

This paper is reprinted from Journal of the Japan Institute of Light Metals, 68 (2018), 555-557.

** 株式会社UACJ R&Dセンター 第五研究部

Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** 株式会社UACJ R&Dセンター 研究企画部 博士(工学)

Research Planning Department, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D.

に水焼入れを行う溶体化処理 (SHT) を実施した。中間焼鈍 (IA) を行わない材料では、12日間常温放置 (RT) 後、そのまま圧延率50%で冷間圧延 (CR1) を施した。IAを行った材料では、5日間常温放置後に523 K (IA2) あるいは623 K (IA3) の熱処理 (昇温速度323 K/h, 1時間保持後に放冷) を施した。その後、7日間常温放置した後に圧延率50%で冷間圧延 (CR2, CR3) を行った。冷間圧延板に対し、ソルトバスを用いて823 K, 60秒保持後に水焼入れを行う最終熱処理 (FA) を実施し、厚さ1.0 mmの最終板 (FA1, FA2, FA3) とした。プロセスBについては、プロセスAと同一の熱間圧延板を用いてSHT, IAを行わずに、圧延率85%で冷間圧延

(CR4) を施した。その後、ソルトバスを用いて823 KのFAを行い、厚さ1.0 mmの最終板 (FA4) とした。

上記プロセスの各段階においてサンプルを採取し、引張試験, 光学顕微鏡観察, 導電率測定, X線回折試験, TEM観察, 円筒絞り (パンチ径φ50 mm) 成形試験を行った。最終板における引張試験と導電率測定用サンプルは、いずれもFA後に常温で7日間放置したものを使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 最終板の機械的性質

Fig. 2に最終板の0.2%耐力を示す。三方向平均の引張耐力が最も高いのはFA2, 最も低いのはFA4であった。これはプロセスAと比較してプロセスBにSHTがなかったため、材料中の固溶量が少なかったと考えられる。これら強度の違いは後述3.4節の導電率結果とも対応する。また、FA4について0°方向の強度が高く、強度異方性が若干あった。Fig. 3に最終板の引張伸びを示す。各材料の平均伸びはほぼ32%で同等であったが、FA4だけは45°方向の伸びが高く、伸び異方性が若干あった。Fig. 4に最終板のr値を示す。すべての材料は45°方向のr値が0°と90°方向に比べて低かった。また、平均r値が最も高く、異方性の指標である Δr が最も低いのはFA1, FA2であった。FA3は平均r値が高く、 Δr も高かった。FA4の平均r値が最も低く、しかも Δr の値も高かった。これら強度、伸びの異方性およびr値の差異は集合組織に起因するものが大きいと考えられる。

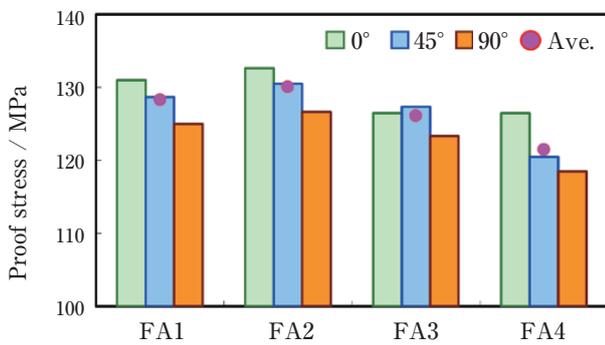


Fig. 2 Proof stress of the FA samples under various manufacturing conditions.

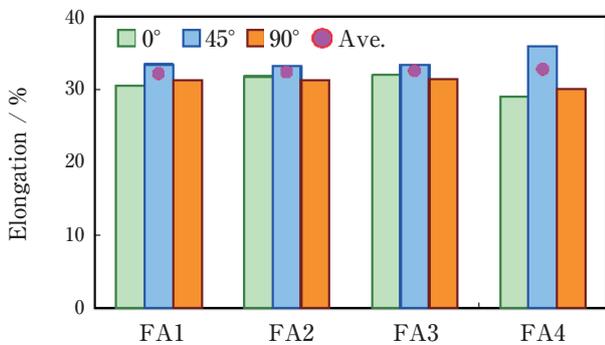


Fig. 3 Elongation of the FA samples under various manufacturing conditions.

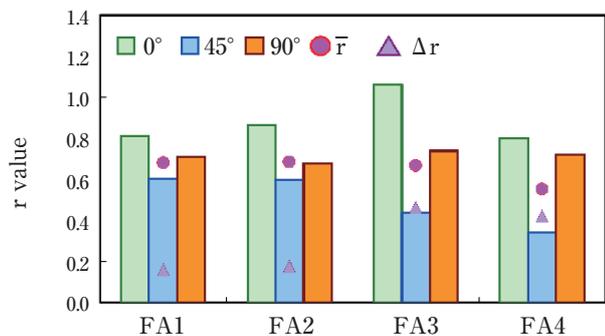


Fig. 4 r values of the FA samples under various manufacturing conditions.

3.2 最終板の絞り成形性

Fig. 5に限界絞り比LDR (limiting drawing ratio) の結果を示す。平均r値が高く、 Δr が低いFA2のLDRが最も高かった。平均r値が高く、 Δr も高いFA3の

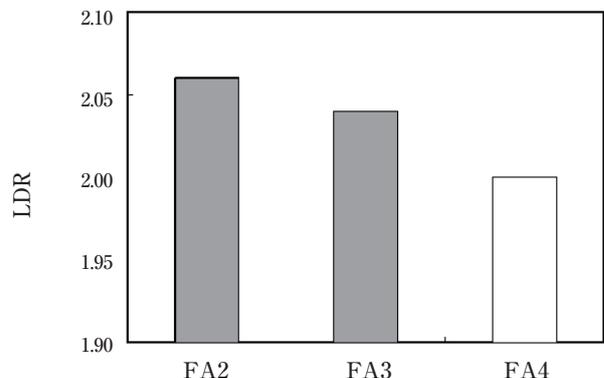


Fig. 5 LDR of the FA samples under various manufacturing conditions.

LDRが中間レベルで、平均 r 値と Δr が共に低いFA4のLDRは最も低かった。すなわち、絞り成形性指標のLDRは材料の平均 r 値、 Δr 両者との相関が認められた。

3.3 最終板の結晶粒組織

切断法で計測したFA1, FA2, FA3, FA4の結晶粒径はそれぞれ27.8 μm , 28.6 μm , 40.5 μm , 28.3 μm であった。いずれにしてもこのような結晶粒径の違いはFig. 2とFig. 3の機械的性質, Fig. 4の r 値およびFig. 5のLDRの値に及ぼす影響が小さいと思われる。

3.4 プロセス各段階の導電率

Fig. 6に導電率の結果を示す。HRの段階では、導電率が高く、固溶量が少ない状態であった。SHT後、12日常温放置後RTの段階では、導電率が低く、SHTによる固溶量が増加した。そしてIA時の析出に伴ってIA2, IA3の導電率が上昇し、固溶量が低下した。また、冷間圧延の段階では、CR1とCR2は冷間圧延で導電率の低下が認められたが、CR3において冷間圧延による導電率の変化が殆どなかった。固溶と析出状態により冷間圧延で導入される転位組織の違いがあったと示唆された。FAの段階では、高温熱処理により導電率の急激な低下が起き、固溶量が増加した。その中でFA4の導電率がFA1, FA2, FA3と比較して若干高く、その固溶量が若干少なかったためと考えられる。これはFig. 2のFA4の強度にも対応する。

3.5 プロセス各段階の集合組織

Fig. 7にプロセス各段階の $\phi_2=0^\circ$ の方位分布関数(ODF: orientation distribution function)を示す。いずれの材料においてもCube方位が主方位であるが、RT, IA2, IA3のCube方位密度がHRより大幅に低下した。さらにFA後のFA1とFA2のCube方位密度がランダ

ム方位の約5倍、FA3のCube方位密度がランダム方位の約10倍であった。FA4はそのCube方位密度がランダム方位の約24倍と高かった。FA1, FA2, FA3グループとFA4との方位密度に関する差異はRT, IA2, IA3グループとHRのCube方位密度と対応することから初期方位の影響があると示唆された。すなわち、最終板の絞り成形性を高めるには初期集合組織のランダム化が有効と考えられる。しかし、FA1, FA2, FA3に対応するRT, IA2, IA3の初期集合組織はほぼ同等にも関わらず、FA1とFA2のCube方位集積はFA3より明らかに弱く、よりランダム化が進んでいる。このことから最終板の集合組織形成において初期集合組織以外に析出、固溶等の要因も考えられる。

3.6 析出物の観察

Fig. 8にTEM観察の結果を示す。RTは0.1 ~ 0.2 μm 程度の粒状のような析出物が観察された。自然時効に生じたクラスタは非常に微細なためTEMレベルの分解能では観察ができなかったと考えられる^{4), 5)}。また、IA2は523 K中間焼鈍時の析出により微細な針状析出物、 β'' と思われるもの⁵⁾が観察された。IA3は623 K中間焼鈍時の析出により比較的粗大な析出物が形成された。Fig. 6の導電率変化, Fig. 7の集合組織と合わせて考えると、比較的高い固溶状態とクラスタの組織、中くらいの固溶状態と微細な β'' 析出物の組織はその後の冷間圧延と高温焼鈍によりランダム集合組織の形成に寄与する。一方、低固溶状態と比較的粗大な析出物の組織はその後の冷間圧延と高温焼鈍によりCube方位が形成されやすい。なぜこのような傾向が示されるかについて、これ以上の考察は本実験のデータが不十分で、今後の課題としたい。

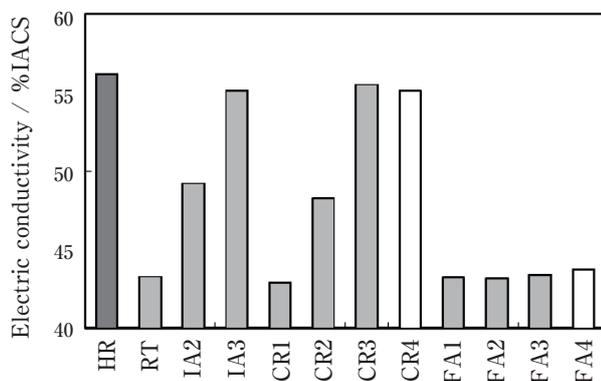


Fig. 6 Electric conductivity of the samples in each stage for process A and B.

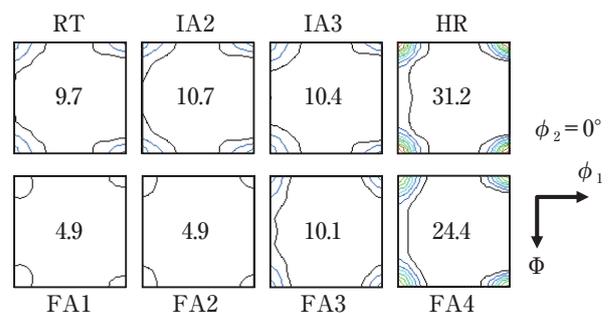


Fig. 7 ODF analysis result at $\phi_2 = 0^\circ$ for the samples in various stages and the maximum orientation density. Contour levels: 3, 6, 9, ..., 30

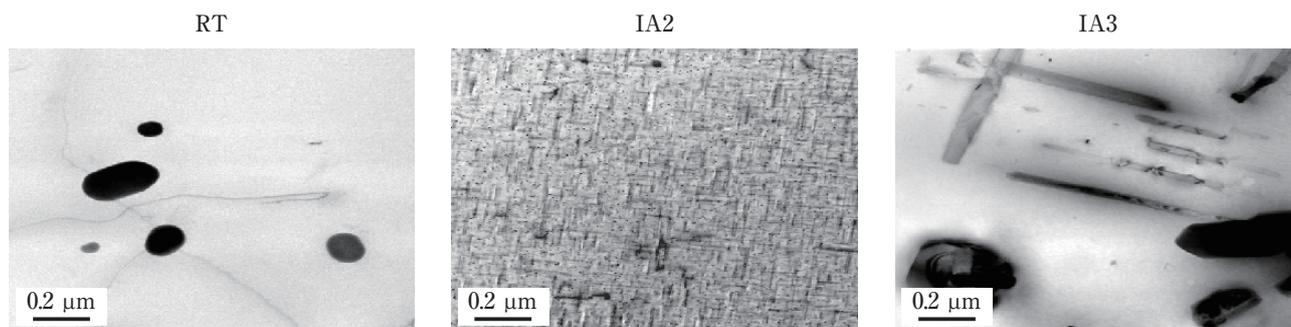


Fig. 8 TEM structures after SHT and IA for the process A.

4. 結 言

本研究は工業的に製造したAl-Mg-Si合金の熱間圧延板を用いてラボで加工と熱処理を加えて集合組織を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) 合金の平均 r 値が高く、異方性指標の Δr が低いときに絞り成形性の指標とされるLDRの値が最も高い。
- (2) 再結晶集合組織の代表方位であるCube方位密度を抑え、集合組織のランダム化を実現することは絞り成形性の向上に有効である。
- (3) 最終板集合組織のランダム化を得るには、初期結晶方位のランダム化、製造プロセスの中間における適切な固溶状態の維持と微細な析出物(クラスタ、針状 β'')形成が重要である。

参考文献

- 1) 竹田博貴, 日比野旭, 高田健: 軽金属, **60** (2010), 231-236.
- 2) 竹田博貴, 日比野旭, 高田健: 軽金属, **62** (2012), 60-66.
- 3) 長谷川啓史, 中西英貴, 浅野峰生: 軽金属, **66** (2016), 602-608.
- 4) 高田健, 高橋淳, 佐賀誠, 潮田浩作, 日比野旭, 菊池正夫: 日本金属学会誌, **76** (2012), 677-683.
- 5) 澤裕也, 一谷幸司, 日比野旭: 軽金属, **65** (2015), 229-233.



日比野 旭 (Akira Hibino)
(株)UACJ R&Dセンター 第五開発部



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki)
(株)UACJ R&Dセンター 研究企画部
博士(工学)

高強度 Al-Zn-Mg-Cu 合金の組織と引張特性に及ぼす 熱間圧延時の温度とひずみ速度の影響*

則包 一成**, 藤森 崇起***, 田中 宏樹****

Effects of Temperature and Strain Rate During Hot Rolling on Microstructure and Tensile Properties of High-Strength Al-Zn-Mg-Cu Alloy*

Kazushige Norikane**, Takayuki Fujimori*** and Hiroki Tanaka****

The effects of temperature and strain rate during hot rolling on the microstructure and the tensile properties of the high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloy were investigated. The hot rolling was performed under controlled temperatures (300°C, 350°C and 400°C) and strain rates (0.3 s⁻¹ and 2.0 s⁻¹). Hot-rolled samples were prepared by a solution heat treatment followed by T6 aging treatment. With the increase of the Z parameter calculated from the temperature and the strain rate during the hot rolling, the 0.2% proof stress after T6 treatment was increased by up to 20 MPa at the surface region of the rolled sheets and by up to 8 MPa at the center region. This is because the average subgrain diameter became smaller as the Z parameter increased. In addition, the 0.2% proof stress of the center region of the rolled sheets was about 70 MPa higher than that of the surface region. At the center region, the orientation densities of Brass texture ($\{011\}\langle 211\rangle$), S texture ($\{123\}\langle 634\rangle$), and Cu texture ($\{112\}\langle 111\rangle$) were higher than that of the surface region. Therefore, the Taylor factor was higher at the center region than the surface region, and as a result, the 0.2% proof stress of the center region became high.

Keywords: Al-Zn-Mg-Cu alloy, hot rolling, tensile properties, texture

1. 諸 言

Al-Zn-Mg-Cu系合金はアルミニウム合金の中で最高強度を有することから、航空機、二輪車などの輸送機用材料として用いられている。近年、輸送機にはより一層の燃費向上が求められ、それを構成するアルミニウム合金にも軽量化のために更に高い強度が求められている。本合金系は、析出強化によって高い強度が得られる時効硬化型アルミニウム合金である。その強化機構は主に η' 相による析出強化であるが、合金組成 (Zn/Mg比) に依存して形成する析出相が異なることが報告されており、そのため、強度に及ぼす化学成分や熱

処理条件の影響に関して多くの研究がなされてきた^{1)~3)}。

一方、本合金系の押出材では、 $\{110\}\langle 111\rangle$ を主方位とする集合組織の発達が強度を向上させるとの報告がある⁴⁾。強度に及ぼす集合組織の影響については、Al-Mg-Si系合金でも多く報告されており^{5),6)}、集合組織制御がアルミニウム合金の更なる高強度化に有効であると考えられる。しかし、本合金系の圧延材での強度に及ぼす集合組織の影響に関する報告は少なく、圧延加工時に形成される集合組織が強度に及ぼす影響は明らかではない。

また、熱間加工時の加工条件が最終的な組織に及ぼす影響に関しても多く報告がなされている。平面ひ

* 本稿の主要部分は、軽金属, 69 (2019), 36-41に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of the Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 36-41.

** 株式会社UACJ R&Dセンター 第四開発部

Development Department IV, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** 株式会社UACJ R&Dセンター 第三研究部

Research Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation

**** 株式会社UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

ずみ圧縮試験を用いた Al-Mg-Si 系合金の再結晶挙動に関する調査⁷⁾では、適切な加工条件(温度・ひずみ速度)を選択することで、繊維状組織が維持されることを報告している。このように熱間加工時の温度・ひずみ速度は下部組織の熱的安定性に影響を及ぼす。一般的には、再結晶挙動は熱間加工中の Z パラメータによって整理され、Z パラメータが高くなった場合、再結晶が生じる⁸⁾と考えられる。しかし、実際の熱間圧延中には材料の温度およびひずみ速度がパス毎に変化していくため、これらのパラメータの影響を定量的に評価することは困難であり、その報告例は少ない。また、圧延では、圧延ロールとの接触により材料が加工されるため、板厚方向で均一に加工が行われず、板厚方向で形成される組織が異なる。

そこで本研究では、Al-Zn-Mg-Cu 合金において、ロール加熱が可能な圧延機を用いることで、全圧延パスを通じて温度およびひずみ速度を制御した熱間圧延を実施した。得られた圧延材の引張性質および板厚方向の集合組織分布を調査し、熱間圧延時の組織形成に及ぼす温度とひずみ速度の影響および圧延材の強度に及ぼす集合組織の影響に関して調査した。

2. 実験方法

Table 1 に示す化学組成の鋳塊を半連続鋳造法で作製した。高 Zn 組成の Al-Zn-Mg-Cu 合金であり、遷移元素としてジルコニウムを添加した。直径 203 mm のピレット形状に造塊し、大気炉で 470°C - 48 h の均質化処理を行った。均質化処理後、機械加工によって厚さ 100 mm × 幅 135 mm × 長さ 300 mm の圧延ブロックを作製した。実際の熱間圧延工程は多パスの工程であるため、本検討においても、熱間圧延は 100 mm から 20 mm まで計 12 パスで行った。熱間圧延中の表面温度 (300°C, 350°C および 400°C) およびひずみ速度 (0.3 s⁻¹ および 2.0 s⁻¹) を制御し、計 6 条件の熱間圧延板を作製した。この際、ロール内部にカートリッジヒータを設置し、ロールを加熱することができる圧延機⁹⁾を用いることで、熱間圧延中の材料の温度低下を抑え、全圧延パスを通じて材料温度が一定となるように制御した。ロール温度は 300°C 熱間圧延材では 300°C, 350°C 熱間圧延材および 400°C 熱間圧延材では 350°C (装置の上限温度) に制御した。また、パス間の材料温度低下を抑えるため、2 パス毎の材料温度測定時を除き、パス間の時間を置かず速やかに次のパスを行った。パス間時間は材料温度測定を行った場合においても 20 s 以内であった。熱間圧延時のひずみ速度は (1) 式を用いて算出した¹⁰⁾。

$$\dot{\epsilon} = \frac{U_R}{\sqrt{Rh_0}} \cdot \frac{2\sqrt{r}}{2-r} \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 U_R はロール周速 (m/s)、 R はロール半径 (= 0.13 m)、 h_0 は圧延前板厚 (m)、 r は圧下率である。**Table 2** に各パスの圧下量およびロール周速を示す。0.3 s⁻¹ 熱間圧延材と 2.0 s⁻¹ 熱間圧延材で各パスの圧下量を揃え、また、全パスを通じて圧下量を極力揃えた (5~8 mm)。そして、ロール周速のみを変化させることでひずみ速度を 2 水準に制御した。また、熱間圧延時の潤滑油として難燃性のシリコンオイルを用いた。

熱間圧延後の板は大気炉で 470°C - 2 h の溶体化処理を行い、水焼入れを施した。さらに室温にて 24 h 保持した後、120°C - 24 h の人工時効処理を行い、T6 材とした。

T6 材については、L-ST 断面の光学顕微鏡組織観察、TEM 組織観察および導電率測定を行った。TEM 組織観察用試料は電解研磨法で作製し、組織観察は日本電子製 JEM2010 (加速電圧 200 kV) で行った。導電率測定は日本フェルスター製シグマテストを用い、室温で測定した (測定周波数 60 kHz)。強度については、引張試験にて評価した。引張試験については、表層部および板厚中心部より板厚 4 mm の JIS13B 号試験片 (標点距離 50 mm, 平行部幅 12.5 mm) を削り出し、圧延方向を引張方向とし、インストロン型引張試験機を用い、2 mm/min の速度で試験を行った (室温)。また、T4 処理

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

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
0.06	0.06	1.54	< 0.01	2.49	< 0.01	10.38	0.03	0.15	Bal.

Table 2 Pass schedule in the hot rolling process.

Pass	Thickness / mm	0.3 s ⁻¹	2.0 s ⁻¹
		Rolling speed / m · min ⁻¹	Rolling speed / m · min ⁻¹
	100		
1	92	7	50
2	84	7	45
3	76	6	40
4	68	6	38
5	61	5	36
6	54	5	32
7	47	4	28
8	41	4	26
9	35	4	24
10	30	3	22
11	25	3	18
12	20	2	16

後のサンプルに対し、SEM-EBSD解析および集合組織解析を行った。SEM-EBSD解析はCarl Zeiss製FE-SEM (Ultra plus) を用い (加速電圧15 kV)、L-ST断面に対して行った。集合組織は板厚方向の表層部、板厚の1/4 (以下、t/4部)、中心部の3ヵ所で評価した。リガク製RINT2500を用い、X線反射法により、{111}、{200}および{220}不完全極点図を測定し、ODF解析により各結晶方位の方位密度 (ランダム比) を求めて評価した。ODF解析には「Standard ODF」¹¹⁾を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 熱間圧延時の圧延サンプルの温度履歴

Fig. 1に熱間圧延時2パス毎に接触式の温度計にて測定した圧延サンプルの温度履歴を示す。いずれの温度の場合も、熱間圧延後半において、ひずみ速度によってサンプル間に温度差が生じ、ひずみ速度が大きい条件で熱間圧延中の温度が高くなった。これは、ひずみ速度が大きいため加工発熱が大きくなること、ロールとの接触時間が短くなることに起因していると推察できる。また、400℃圧延材のみ、熱間圧延後半で温度が低下傾向であった。これはロール温度が350℃とサンプル温度よりも低かったためと考えられる。以上のような影響により、熱間圧延後半では多少温度が狙い温度から外れているが、概ね温度3水準の熱間圧延材が作製できた。

3.2 引張試験結果

Table 3に各熱間圧延板のZパラメータの計算結果 (全パスの平均値) を示す。Zパラメータは熱間圧延中に実測したサンプルの表面温度と (1) 式を用いて算出したひずみ速度より、(2) 式を用いて計算した¹²⁾。

$$Z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、QはAlの活性化エネルギー (156 kJ/mol)、Rは気体定数 (8.314 J/(mol·K))、Tは温度 (K) である。Fig. 2にT6処理後の各サンプルの0.2%耐力 (以下、耐力) と熱間圧延時のZパラメータの関係を示す。表層部と板厚中心部を比べると、板厚中心部の耐力が約70 MPa高い値であった。また、Zパラメータの増加 (温度の低下およびひずみ速度の増加) に伴い、耐力が高くなる傾向が得られた。Zパラメータの変化に伴う耐力の変化は表層部では最大20 MPa、板厚中心部では最大8 MPaであり、表層部の方が耐力に及ぼすZパラメータの影響が顕著であった。

3.3 耐力に及ぼす組織の影響

耐力が変化する要因として、結晶粒径 (サブグレイン粒径)¹³⁾、再結晶率、母相中の合金元素の固溶度¹²⁾、粒内微細析出物¹³⁾および集合組織^{4)~6)}など項目が挙げられる。そこでそれぞれの項目に関して調査を行った。

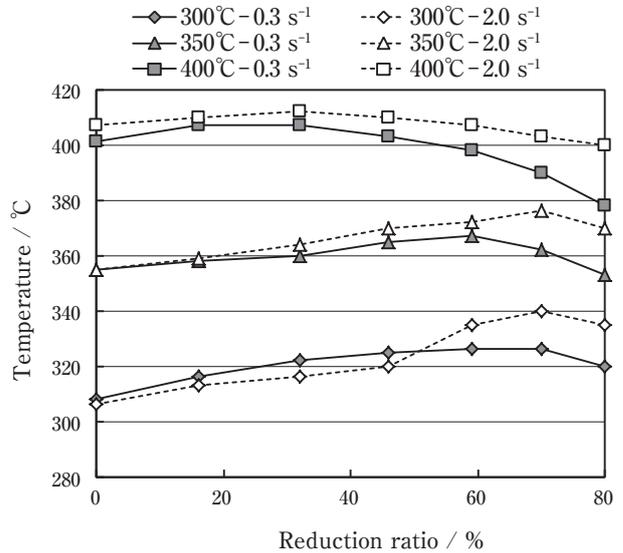


Fig. 1 Temperature histories of the sample during the hot rolling process.

Table 3 Average Z parameter in each hot rolling.

Temperature	300 °C		350 °C		400 °C	
Strain rate	2.0 s ⁻¹	0.3 s ⁻¹	2.0 s ⁻¹	0.3 s ⁻¹	2.0 s ⁻¹	0.3 s ⁻¹
log Z	13.9	13.2	13.0	12.3	12.3	11.6

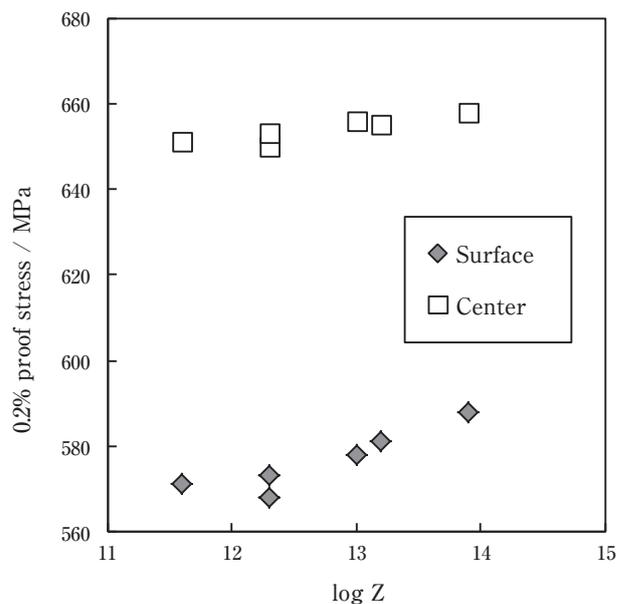


Fig. 2 Relationship between the Z parameter in the hot rolling and the 0.2% proof stress of the T6 sheets.

Fig. 3にひずみ速度 0.3 s^{-1} で熱間圧延したサンプルのT6処理後のL-ST断面の光学顕微鏡組織を示す。圧延方向に伸びた繊維状組織が観察されたが、熱間圧延温度が低いサンプル (300°C) では一部で微細な再結晶粒が観察された。これは、熱間圧延時のZパラメータが高く、導入されたひずみエネルギーが大きいので、再結晶しやすくなっていたため⁸⁾と考えられる。また、表層部では板厚中心部に比べわずかに再結晶率が高かった。ひずみ速度 2.0 s^{-1} で熱間圧延したサンプルにおいても同様の傾向であった。Fig. 4にひずみ速度 0.3 s^{-1} で熱間圧延したサンプルのT6処理後のTEM組織を示

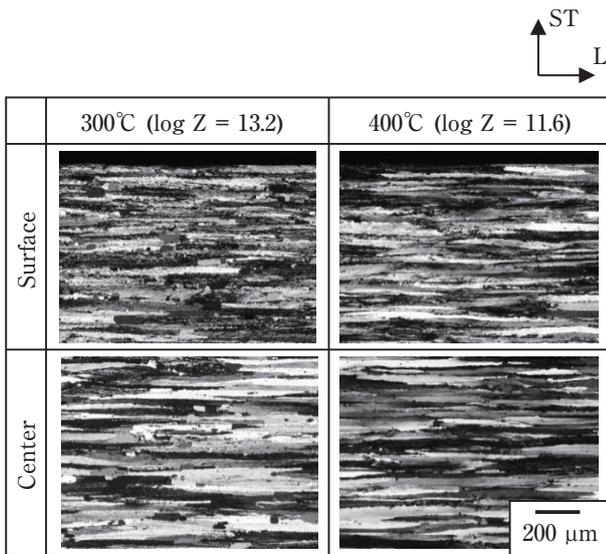


Fig. 3 Polarized optical microstructures of the T6 sheets. (strain rate: 0.3 s^{-1})

す。いずれのサンプルにおいても、粒内には微細な析出物が観察された。高Zn/Mg組成では η' 相が析出すると報告されている²⁾ことから、Fig. 4で観察された微細析出物は η' 相と考えられる。熱間圧延温度に寄らず、観察された析出物の分散状態に有意差は認められなかった。また、表層部と板厚中心部においても、析出物の分散状態は同等であった。T6材の導電率については、いずれの熱間圧延条件(温度とひずみ速度)および板厚位置(表層部、板厚中心部)においても29.1-29.3%IACSとなり、有意差は認められなかった。このように、熱間圧延条件および板厚位置による固溶析出状態の差は認められなかった。Fig. 5にひずみ速度 0.3 s^{-1} で熱間圧延したサンプルのT4処理後のL-ST断面のSEM-EBSD

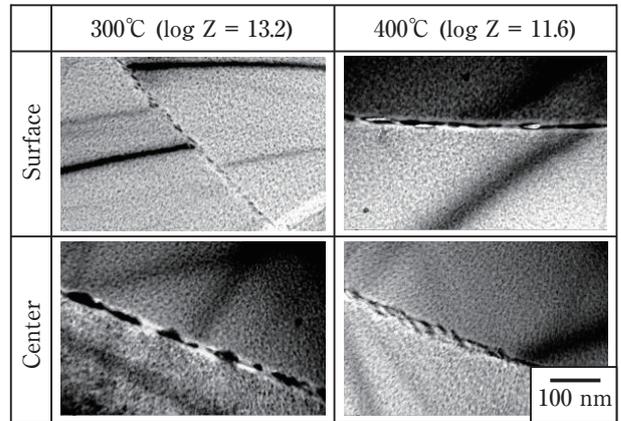


Fig. 4 TEM microstructures of (100). (T6 sheets, strain rate: 0.3 s^{-1})

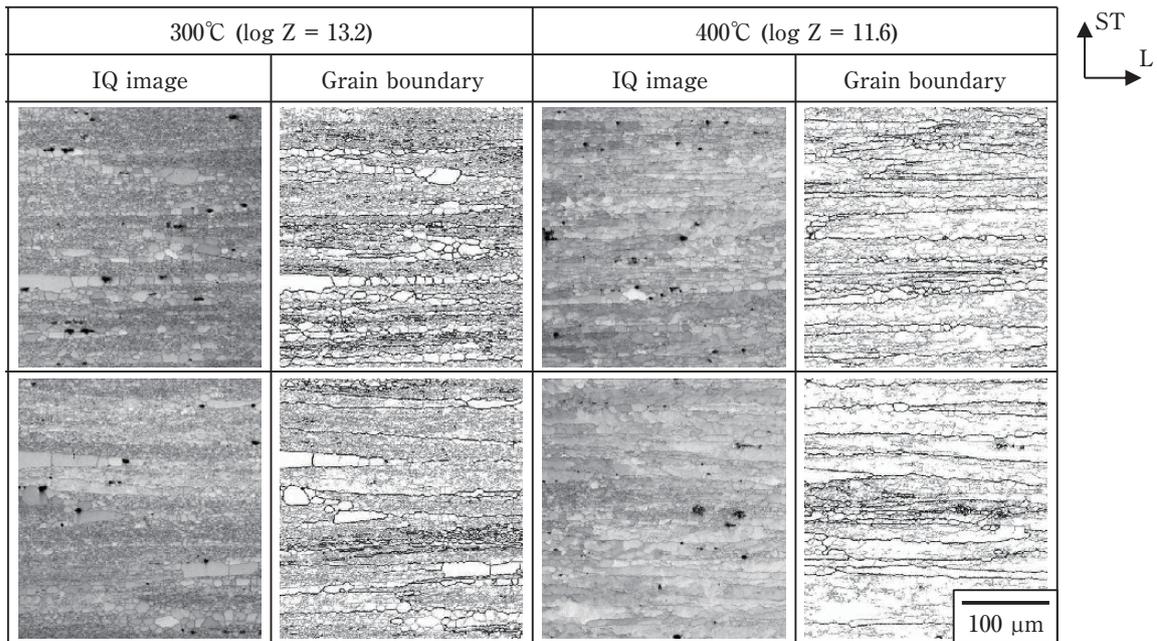


Fig. 5 Image quality (IQ) and grain boundary maps of the T4 sheets. In the grain boundary maps, the gray lines indicate small angle grain boundaries (misorientation angle: $2^\circ - 15^\circ$), and the black lines indicate large angle grain boundaries (misorientation angle: $15^\circ - 180^\circ$).

解析結果を示す。光学顕微鏡組織と同様に、熱間圧延温度が低いサンプル (300°C) および表層部では一部で再結晶粒が観察された。再結晶していない場所では、方位差 15° 以下の小角粒界に囲まれたサブグレインが形成していることが確認された。そこで観察されたサブグレインの平均粒径を求めた。EBSD 解析結果より、方位差 15° 以下の小角粒界に囲まれた部分の面積から、各サブグレインの円相当径を計算し、解析視野 (300 μm × 300 μm) に含まれるサブグレインの平均粒径 d を求めた。熱間加工後のサブグレイン粒径 d と熱間加工条件は、(3) 式のような実験式で関係づけられることが報告されている^{14), 15)}。

$$\frac{1}{d} = A \log Z + B \quad (3)$$

A, B は実験定数である。Fig. 6 に本試験での平均サブグレイン粒径 d と Z パラメータの関係を示す。本試験の結果においても、 d^{-1} と $\log Z$ は線形関係を示し、Z パラメータが高い熱間圧延条件では、溶体化処理後であっても、平均サブグレイン粒径が小さくなることが確認された。Hall-Petch の関係¹⁶⁾ として知られる結晶粒微細化強化は、サブグレインにおいても同様な関係があると報告されており¹⁷⁾、本試験において Z パラメータの増加に伴い、耐力が高くなったのは、サブグレ

インが微細化していたためと考えられた。

Fig. 7 に圧延温度 400°C - ひずみ速度 0.3 s⁻¹ のサンプルの T4 処理後の ODF 解析結果を示す。板厚中心部では、圧延集合組織 β ファイバーの構成要素である Brass 方位 {011} <211>, S 方位 {123} <634> および Cu 方位 {112} <111> が顕著に発達し、その方位密度は高いレベルであった。一方、表層部では Brass 方位, S 方位および Cu 方位の方位密度は低かった。また、板厚中心部の Brass 方位

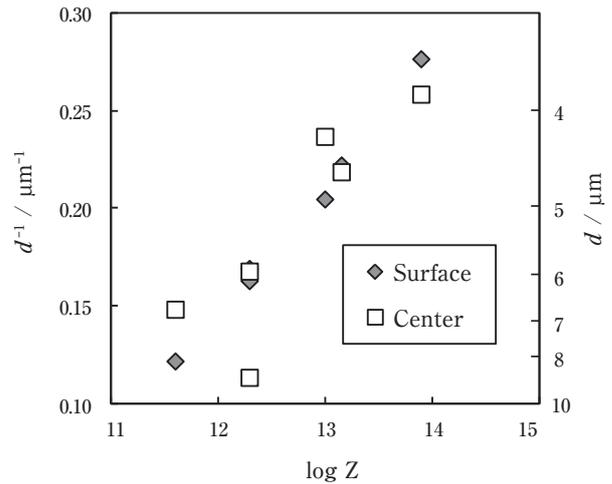


Fig. 6 Relationship between the Z parameter of hot rolling and the average subgrain diameter of the T4 sheets.

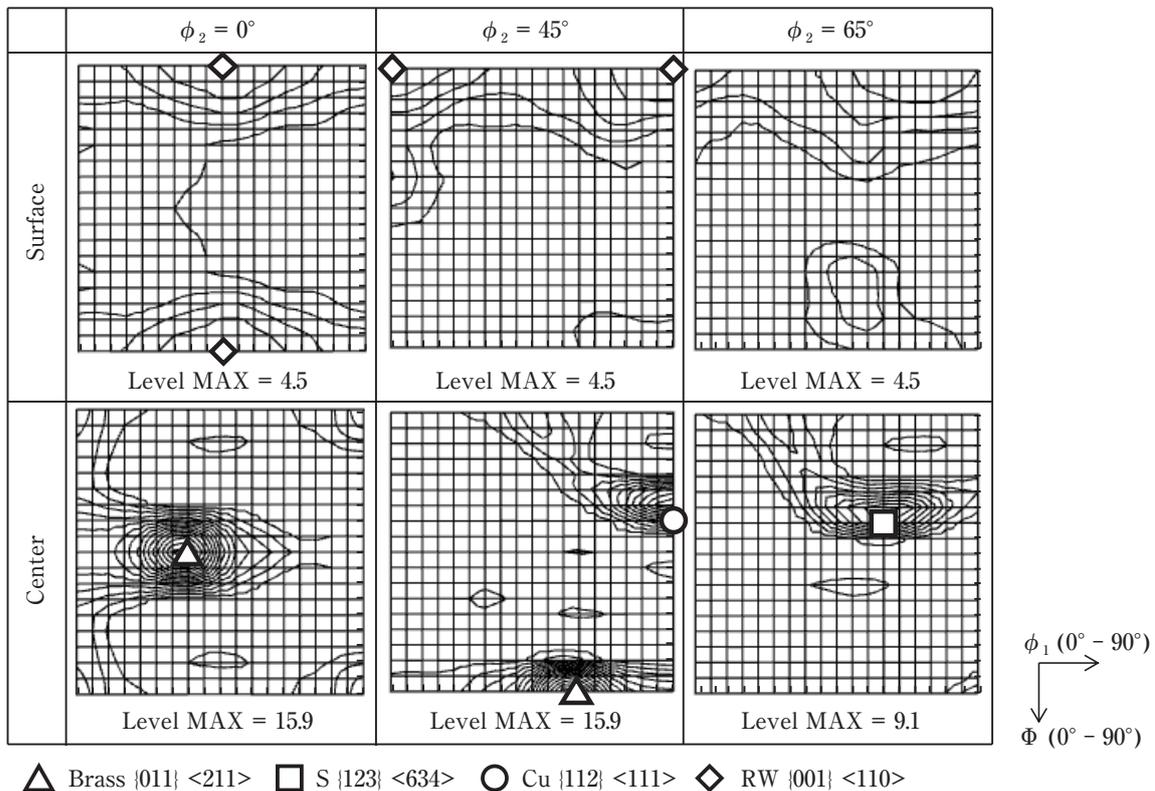


Fig. 7 ODFs of the T4 sheet (temperature: 400°C and strain rate: 0.3 s⁻¹).

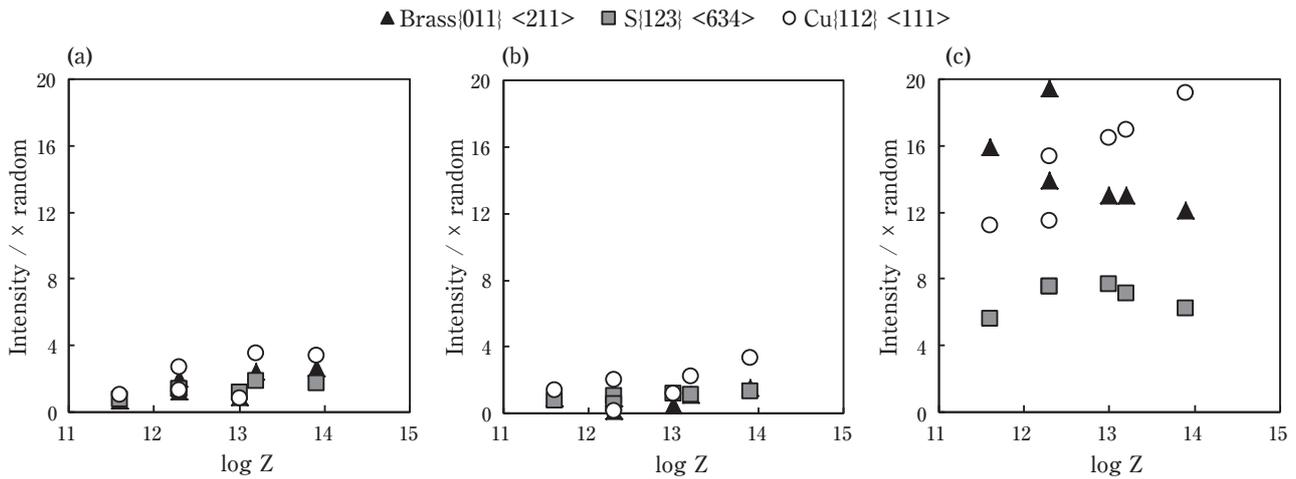


Fig. 8 Orientation densities of (a) Surface, (b) t/4 and (c) Center of the T4 sheets.

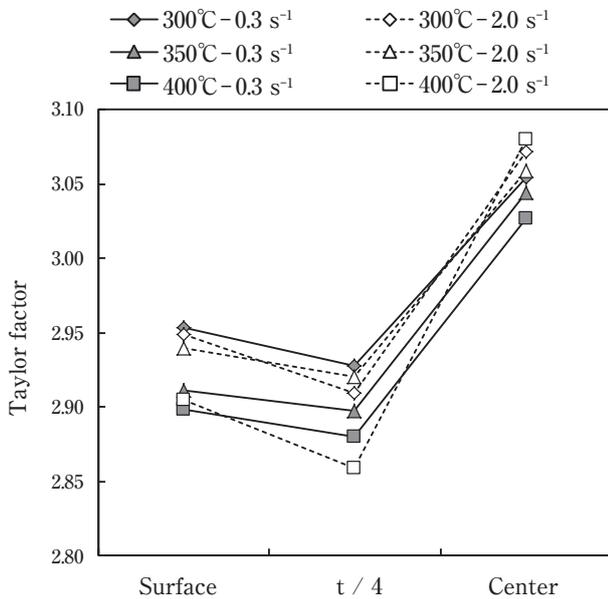


Fig. 9 Taylor factor of the T4 sheets.

などの方位密度に比べると方位密度は低いものの、表層部ではRW方位{001}<110>が若干存在していることが確認された。Fig. 8に各サンプルのBrass方位、S方位およびCu方位の方位密度と熱間圧延時のZパラメータの関係を示す。板厚中心部では、Zパラメータの増加に伴い、Brass方位の方位密度が減少し、Cu方位の方位密度が増加した。Al-Mg-Si系合金の冷間圧延材において、冷間圧延率の増加（ひずみ量の増加）に伴い、Brass方位の方位密度が減少し、Cu方位の方位密度が増加することが報告されている^{18), 19)}。本試験においてZパラメータが高い条件でCu方位の方位密度が増加したのは、Zパラメータの増加に伴い、蓄積ひずみ量が増加したためと考えられる。一方、表層部、t/4部では

Zパラメータが変化しても、Brass方位、S方位、およびCu方位の方位密度はほとんど変化せず、板厚中心部に比べ、その方位密度は低かった。このように、表層部と板厚中心部で集合組織の分散状態が異なっており、集合組織が表層部と板厚中心部の耐力差に影響を与えていると考えられた。Fig. 9にStandard ODFから得られた集合組織全体を考慮したTaylor因子を示す。板厚中心部では、表層部とt/4部に比べTaylor因子が高い。板厚中心部では、Taylor因子が高いため、すべり変形に必要な外力が大きくなり、その結果、表層部より耐力が高くなったと考えられる。

ここでZパラメータの変化に伴う耐力の変化に対して、改めて考察する。Zパラメータの増加に伴いサブグレインが微細化し、耐力が上昇したと考えられるが、表層部と板厚中心部では平均サブグレイン粒径の変化量は同等（表層部：8.2 μm → 3.6 μm、板厚中心部：8.8 μm → 3.9 μm）であるが、耐力の変化量が異なり、板厚中心部では耐力の変化量が小さい。これは板厚中心部では集合組織の集積が強かったためと考えられる。結晶粒およびサブグレイン微細化強化は、結晶粒界およびサブグレイン粒界がすべりの障壁として働くために発生する。強い集合組織を有する場合、隣接粒のすべり系が近似しているため、すべりの障壁としての粒界の寄与は少なくなる。Fig. 10にEBSD解析より得られた圧延温度300°C - ひずみ速度0.3 s⁻¹のサンプルの方位差分布を示す。板厚中心部では表層部に比べ、方位差5°以下の粒界の割合が大きく、すべりの障壁としての粒界の寄与が小さいと考えられる。このため、板厚中心部ではサブグレイン微細化強化の影響が小さかったと考えられる。

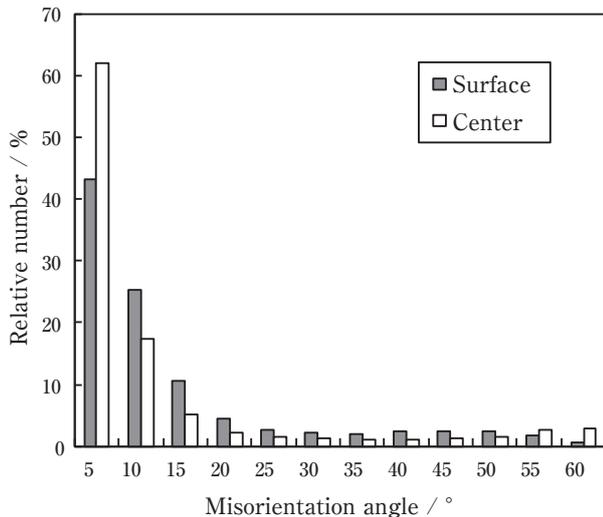


Fig. 10 Misorientation angle histograms of the T4 sheet (temperature: 300°C, strain rate: 0.3 s⁻¹).

3.4 板厚方向の組織差に関する考察

以上の結果より、圧延材の板厚方向で再結晶挙動、集合組織が大きく異なり、耐力に影響を及ぼすことが分かった。板厚方向に生じる組織差は、熱間圧延時に生じたものと考えられる。圧延中はロールとの摩擦、ロールバイト部の幾何学的形状による不均一な変形、ロールへの抜熱などにより、板厚方向に温度およびひずみの分布を生じると考えられる。本試験ではロール加熱によりロールへの抜熱を少なくし、表層部の温度低下を抑えることで、板厚方向の温度分布を小さくしている。そのため、本試験では板厚方向のひずみ分布が熱間圧延時の板厚方向の組織差に強く影響したと考えられる。加えて、本試験の熱間圧延板の表層部の集合組織解析において (Fig. 7), RW 方位 {001}<110> が若干存在していることが認められた。RW 方位は圧延時の摩擦係数が大きい場合²⁰⁾や、せん断変形が強く作用する際に生じる²¹⁾との報告がある。再結晶および集合組織の形成に関しては、せん断変形の有無が影響すると考えられる。本試験において表層部と板厚中心部で集合組織が大きく異なり、表層部では集合組織の分散状態に Z パラメータの影響がそれほど見られなかったのは、せん断変形やそれに伴う再結晶の影響が強かったためと考えられる。また、表層部のせん断変形に関しては、潤滑の条件や圧延ロールの直径なども影響するため、この点に関しても検討の余地がある。

4. 結言

温度およびひずみ速度を制御した熱間圧延材の引張性質および板厚方向の集合組織分布を調査し、熱間圧延時の組織形成に及ぼす温度とひずみ速度の影響および圧延材の強度に及ぼす集合組織の影響に関して調査した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 熱間圧延時の温度とひずみ速度より算出される Z パラメータの増加に伴い、T6 処理後の耐力が圧延材の表層部では最大 20 MPa、板厚中心部では最大 8 MPa 上昇した。これは Z パラメータの増加に伴い、平均サブグレイン粒径が小さくなったためと考えられた。
- (2) 板厚中心部では強い集合組織を有するため、方位差 5° 以下の粒界の割合が大きかった。このため、すべりの障壁としての粒界の寄与が小さくなり、表層部に比べ、サブグレイン微細化による耐力上昇量が小さかったと考えられた。
- (3) 板厚中心部では表層部に比べ、耐力が約 70 MPa 高い値であった。これは板厚中心部では表層部に比べ、圧延集合組織 β ファイバー (Brass 方位 {011}<211>, S 方位 {123}<634>, Cu 方位 {112}<111>) が顕著に発達し、その結果、表層部に比べ板厚中心部では高い Taylor 因子を有していたためと考えられた。
- (4) 表層部では板厚中心部とは異なり、圧延集合組織が発達しなかった。表層部では RW 方位 {001}<110> が観察されたことから、ロールとの摩擦などによるせん断変形のため、板厚中心部とは異なる集合組織となったと考えられた。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。

参考文献

- 1) J.Gjønnes and C.J.Simensen: Acta Metall., **18** (1970), 881-890.
- 2) 李昇原, 渡邊克己, 松田健二, 西村克彦, 布村紀男, 戸田裕之, 平山恭介, 清水一行, 高紅叶, 山口正剛, 海老原健一, 板倉充洋, 都留智仁, 吉田朋夫, 村上哲, 池野進: 軽金属, **67** (2017), 162-167.
- 3) 岩村信吾, 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **60** (2010), 75-78.
- 4) 新里喜文, 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **63** (2013), 218-222.
- 5) 稲数直次, 北村昌彦, 松本英幹: 日本金属学会誌, **50** (1986), 1016-1022.
- 6) 稲数直次, 井上博史, 金野泰幸: 軽金属, **38** (1988), 102-106.

- 7) 田中宏樹, 長井康礼: 軽金属, **66** (2016), 2-8.
- 8) 小菅張弓訳: 再結晶と金属組織の制御, 静岡新聞社, (2003), 308-333.
- 9) 田中宏樹, 吉田英雄: 金属, **73** (2003), 220-223.
- 10) 堀内 良: 軽金属, **31** (1981), 431-444.
- 11) 井上博史: まてりあ, **40** (2001), 589-591.
- 12) 大堀紘一, 竹内 庸: アルミニウム材料の基礎と工業技術, 編集 村上陽太郎, 軽金属協会, (1985), 79-110.
- 13) 大堀紘一, 竹内 庸: アルミニウム材料の基礎と工業技術, 編集 村上陽太郎, 軽金属協会, (1985), 142-185.
- 14) E.Nes: Scripta Mater., **33** (1995), 225-231.
- 15) 中村正久, 植木正憲, 堀江史郎: 軽金属, **25** (1975), 81-87.
- 16) E.O.Hall: Proc. Phys. Soc., **64** (1951), 747-753.
- 17) D.J.Abson and J.J.Jonas: Met.Sci.J., **4** (1970), 24-28.
- 18) 竹田博貴, 日比野旭, 高田 健: 軽金属, **62** (2012), 60-66.
- 19) 松本克史, 杉崎康昭: 軽金属, **55** (2005), 113-119.
- 20) 上城太一, 関根和喜, 松川 靖, 野口延夫: 日本金属学会誌, **36** (1972), 669-673.
- 21) P.J.Regenet and H.P.Stuwe: Z. Metallkde., **54** (1963), 273-278.



則包 一成 (Kazushige Norikane)
(株)UACJ R&D センター 第四開発部



藤森 崇起 (Takayuki Fujimori)
(株)UACJ R&D センター 第三研究部



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士(工学)

ろう付用 Al-Si 系合金材を用いたポーラスアルミニウムの 接合におけるポーラスアルミニウムの気孔構造変化と液相の挙動*

黒崎 友仁**, 小橋 真***, 高田 尚記***
鈴木 飛鳥***, 田中 宏樹****, 箕田 正*****

Change in the Porous Structure and the Liquid Phase Migration in the Bonding Porous Aluminum Using an Al-Si Based Alloy Sheet for Brazing*

Tomohito Kurosaki**, Makoto Kobashi***, Naoki Takata***
Asuka Suzuki***, Hiroki Tanaka**** and Tadashi Minoda*****

In this study, an attempt was made to braze porous Al samples fabricated by powder metallurgy with an Al-2.5mass%Si alloy sheet at 863-883 K. These porous Al samples were fabricated by using a 99.9% purity Al powder. During the brazing process, the porous Al was deformed. The deformation was greater at higher brazing temperatures, and which resulted in reduction of the porosity localized at near the interface between the porous Al and the sheet. As determined by the cross-sectional observation after brazing, the cell walls of the porous Al showed a different microstructure compared to that prior to brazing. The electron probe microanalysis revealed the presence of Si in the cell walls after brazing. These results indicate that the Si containing liquid phase was formed in the sheet during brazing, and migrated to the cell walls. To clarify the migration behavior of the liquid phase on the surface and in the cell wall, a sintered bulk Al sample was brazed with an Al-2.5mass%Si sheet at 873 K. The results suggest that the liquid phase preferentially migrated both on the surface and through the powder boundaries.

Keywords: porous aluminum, sintered aluminum, space holder method, Al-Si based alloy, brazing

1. 緒言

ポーラスアルミニウムは、アルミニウムの内部に多数の気孔を有する材料である。その独特の構造により、緻密材では得られない衝撃吸収性、吸音性、軽量性などを有している^{1),2)}。また、単位体積当たりの表面積が大きく、アルミニウムの熱伝導性も良いことから、気孔部に蓄熱物質または熱輸送流体を配置した熱交換用部材としての活用が期待されている^{3)~5)}。

ポーラスアルミニウムを熱交換用途に適用する場合、他の熱交換用部材(例えばアルミニウム板、アルミニウム円筒など)と接合する必要がある。その際、部材間の良好な伝熱性を得るためには、機械締結や接着剤による接合ではなく、拡散接合やはんだ付、ろう付などの金属結合⁶⁾が得られる接合方法を適用することが望ましい。しかしながら、ポーラスアルミニウムとアルミニウム部材を金属結合させることは大変困難である。例えば、固相プロセスである拡散接合⁷⁾では、接合時に

* 本稿の主要部分は、軽金属, 69 (2019), 93-100に掲載。

The main part of this paper has been published in journal of the Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 93-100.

** 株式会社UACJ R&Dセンター 第五開発部, 博士(工学)

Development Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

*** 名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻, 博士(工学)

Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Dr. Eng.

**** 株式会社UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

***** 株式会社UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

接合圧力を加える必要がある。しかし、ポーラスアルミニウムは気孔率が高くなる程、実効的な剛性および圧縮耐力⁸⁾が低くなる。特に圧縮耐力は相対密度(ポーラスアルミニウムのかさ密度/アルミニウムの真密度)の1.5乗に比例するため⁹⁾、例えば気孔率90%のポーラスアルミニウムを用いた場合、1 MPa以下の応力で変形し、気孔構造が変化してしまうことが知られている¹⁰⁾。アルミニウムの拡散接合に必要とされる接触部面圧は1~2 MPa¹¹⁾であるため、ポーラスアルミニウムの形状維持は困難である。拡散接合時のポーラスアルミニウムの気孔構造変化を抑制する手法として、接合助剤に超塑性材を用い、低い接合圧力で拡散接合を実現する方法が提案されている¹²⁾。しかし、その場合でも0.2 MPa程度の接合圧力を加える必要があるため、接合圧力を付加する方向にしか接合できず、中空部材のような複雑な形状の部材との接合や、多方向の接合が困難である。また、拡散接合は高温で圧力を付加した状態で1800 s程度保持する必要があるため、接合時間が長く生産性が低いという課題がある。

一方、液相プロセスであるはんだ付やろう付では、液相を接合に用いることから、大きな接合圧力を加えることなく、被接合体が近接していれば、全ての方向で接合することが可能である。そのため、各被接合部材を組み付けて、ろう材を介して一体ろう付することで、複雑な形状の接合体を製造することが可能である¹³⁾。また、一体ろう付の場合は接合温度に保持する時間が400 s程度以下で接合に必要な時間が短いため、拡散接合に比べて生産性が高い。しかし、過剰な液相の生成を制御することが困難であり、毛細管力によって液相が気孔を充填してしまうという難点がある¹⁴⁾。すなわちポーラスアルミニウムと緻密なアルミニウム部材を接合することで金属結合を得るには、固相プロセスにおける接合圧力によるポーラスアルミニウムの気孔構造変化や、液相プロセスにおける過剰液相による気孔の充填といった課題を解決する必要がある。

これらの課題を解決する方法として、近年提案されているろう付用 Al-Si 系合金材を使用した新しいろう付方法¹⁵⁾を検討した。従来のろう付方法では、被接合部材の少なくとも一方に、ろう材を貼り合わせた複層のクラッド材を用いていた。新しいろう付方法では、従来のろう材よりもケイ素量が少ない単層のろう付用 Al-Si 系合金材を、部分熔融状態にすることで、材料中に局所的に発生した液相を接合部に供給する。そのため、合金組成やろう付条件を調整することで、従来のろう付用材料よりも、ろう付用 Al-Si 系合金とポーラスアルミニウムの接合部に供給される液相を少量に抑制

できる。また、液相を用いて接合するため、拡散接合に比べ小さい接合圧力で金属結合状態を得ることができ、ポーラスアルミニウムの気孔構造変化を抑制できる。

これらの特徴から、ろう付用 Al-Si 系合金材を用いれば気孔を充填することなく、Al-Si 系合金材とポーラスアルミニウムとの金属結合が期待できる。しかし、ろう付用 Al-Si 系合金材を用いて、ポーラスアルミニウムをろう付した例は見られず、気孔構造変化および気孔の充填に対する抑制効果は明らかになっていない。また、複雑な気孔構造を有し、表面積が大きいポーラスアルミニウムに対して、ろう付用 Al-Si 系合金材から供給された液相がどのように接合に寄与するかは明らかになっていない。

そこで本研究では、ポーラスアルミニウムと緻密アルミニウム基板との新しい接合技術の開発を目的に、ろう付用 Al-Si 系合金材とポーラスアルミニウムとの接合におけるポーラスアルミニウムの気孔構造変化と、それに影響を及ぼす液相の挙動を明らかにした。

2. 実験方法

本実験では、ポーラスアルミニウムおよび緻密なアルミニウム粉末焼結体を作製し、ろう付用 Al-Si 系合金材を用いた接合実験を行った。そのフローチャートを Fig. 1 に示す。供試材作製および接合実験の詳細を以下に示す。

2.1 ポーラスアルミニウムの接合実験

本研究では、まずポーラスアルミニウムを用いて接合実験を実施した。それにより、ろう付用 Al-Si 系合金材を用いたろう付法によってポーラスアルミニウムの気孔構造変化や気孔充填の抑制が可能か検証することを目的とした。

本実験で使用したポーラスアルミニウムの作製方法を説明する。気孔部に熱交換物質を充填し、熱交換用部材に用いることを想定しているため、オープンセル型のポーラスアルミニウムを作製した。作製方法として、アルミニウム粉末とスパーサーとなる NaCl 粉末を混合して焼結する粉末冶金法(スペースホルダー法⁸⁾)を用いた。また、高い熱伝導性が求められることが想定されるため、高純度のアルミニウム粉末を用いた。ポーラスアルミニウムの作製手順を以下に示す。

原料粉末である純度99.9%のアルミニウム粉末(平均粒径20 μm) 0.95 gと、純度95%のNaCl粉末(粒径330~430 μm) 1.80 gを電子天秤で量り取り、乳鉢で600 s間混合した。混合粉末を直径10 mmの円筒状黒鉛型に

封入し、封入部の両端にパンチを設置し、約 30 MPa の圧力を加えて冷間圧粉した。その黒鉛型を、通電焼結装置 (エス・エス・アロイ製、プラズマン) に設置して、加圧通電焼結を行った。焼結条件を、炉内圧力 (真空度) 30 Pa, 加圧力 30 MPa, 最大電流値 230 A, 昇温速度 0.5 K/s, 保持温度 843 K, 保持時間 600 s として焼結体を作製した。完成した焼結体は周囲に黒鉛が付着しているため、切断および切削加工により表層を除去し、直径 8 mm, 高さ 4.5 mm の円柱状に調製した。その後 8.6×10^4 s 間の流水処理により NaCl を除去し、ポーラスアルミニウムを得た。

作製したポーラスアルミニウムの気孔構造やセル壁¹⁶⁾の金属組織を確認するため、断面光学顕微鏡観察を行った。断面光学顕微鏡観察では、まず円柱状のポーラスアルミニウムを軸方向に 2 分割し、軸方向に平行な断面を観察できるようにエポキシ系樹脂に埋め込んだ。樹脂硬化後、エメリー紙およびバフを使用して鏡面研磨した。その後、 α -アルミニウム相とそれ以外の第二相や気孔を区別して観察するため、ケラー氏液 (HNO₃: 2.5%, HCl: 1.5%, HF: 1.0%, H₂O: 95.0%) に常温で 20 s 浸漬してエッチングを施し、光学顕微鏡で観察した。さらに、観察像から画像解析ソフト (Image J) を用いてポーラスアルミニウムの幅 W (円柱状試料の直径) や気孔率 P を測定した。また、同じ試料にて、バーカー氏液 (HBF₄: H₂O=1:30) を用いた陽極酸化法により試料の表面に結

晶方位に依存した偏光性を持つ酸化皮膜を形成させ、偏光顕微鏡を使用して結晶粒組織を観察した¹⁷⁾。

本実験に使用したろう付用 Al-Si系合金材の合金組成を **Table 1** に示す。このろう付用 Al-Si系合金材を、DC 法による casting, 熱間圧延, 冷間圧延, 中間焼鈍, 最終冷間圧延を行い、最終板厚 1 mm の H12 調質にて作製した。

接合実験においては、ポーラスアルミニウムとろう付用 Al-Si系合金材 (以後 Al-2.5mass%Si 材とする) を、板厚 1 mm の A3003 アルミニウム合金で作製した固定用板材 (以後, Jig plate とする) と共に **Fig. 2** に示す試験片形状に組み合わせた。その際、Al-2.5mass%Si 材および Jig plate を、幅 30 mm, 長さ 30 mm に切断した。事前にフッ化物系フラックス (Solvey 製) を 3mass% 含む溶液を作製し、Al-2.5mass%Si 材にスプレーで吹き付けた後、473 K の恒温槽で 3600 s 乾燥した。これらの部材を組み合わせた状態で、直径 0.5 mm のステンレススチール製ワイヤーを十字に巻き付けて固定した。試料の固定においては、接合界面への荷重付加を抑制するため、ワイヤーと試料が接した段階で巻き付けを終了した。

このように組み立てた試験片に対して、雰囲気制御ろう付炉にて、窒素雰囲気中でろう付加熱を行った。ろう付温度を、液相量の影響を明らかにする目的で 863 K, 873 K, 883 K の 3 水準に変化させた。各ろう付温度に

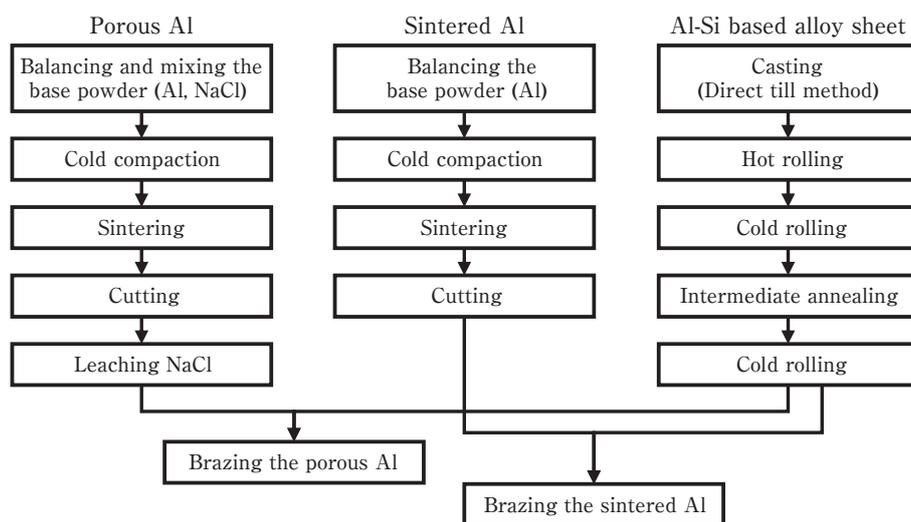


Fig. 1 Flow chart for the sample preparation.

Table 1 Chemical composition of the Al-Si based alloy brazing sheet.

Alloy	Compositon (mass%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al-2.5mass%Si	2.52	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	Bal.

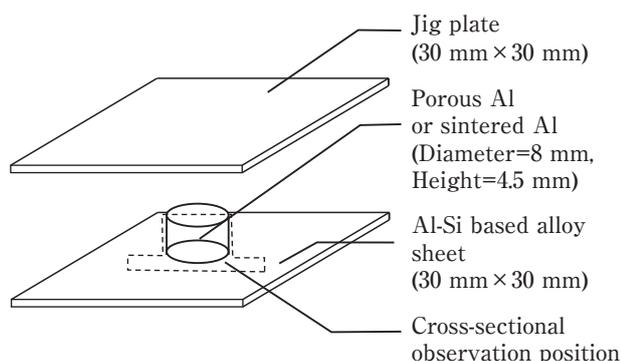


Fig. 2 Schematic diagram showing the brazed samples (either the porous Al or the sintered Al) prepared in this study.

における Al-2.5mass%Si 材の平衡液相率を、Al-Si 二元系状態図¹⁸⁾からテコの原理で推定した。863 K では 9.8%、873 K では 14.3%、883 K では 21.2% であった。炉中の温度をろう付温度に設定し、試験片に設置した熱電対の温度がろう付温度以上、かつ、ろう付温度 + 3 K 未満の範囲で 180 s 保持した。この時、窒素雰囲気中の酸素濃度を 10 ppm 以下、露点を 213 K 以下に管理した。この試験片を、ろう付温度ごとに一つずつ作製した。また、Al-2.5mass%Si 材の代わりに Jig plate を下板に設置した試験片を、883 K、180 s の条件で加熱し、液相が存在しない状態でのポーラスアルミニウムの気孔構造変化を調査した。

作製した試験片を外観撮影した後、Fig. 2 中に破線で示す断面を観察するために切断し、ろう付前のポーラスアルミニウムと同様に断面光学顕微鏡観察を行った。

また、ろう付による気孔構造変化を詳しく調査するために、接合界面からの距離 X に対するポーラスアルミニウムの幅 W と気孔率 P の変化を画像解析により測定した。その際、 X を 0.5 mm、1.5 mm、2.5 mm、3.5 mm の 4 水準とした。気孔率 P の測定においては、上記 4 水準の X において、幅 4.0 mm、高さ 0.8 mm の範囲を画像解析した。

さらに、液相の挙動を明らかにするため、EPMA (electron probe micro analyzer) を用いて断面のケイ素分布を調査した。EPMA による元素分析においては、光学顕微鏡観察後のサンプルを再研磨し、エッチングが施されていない状態で分析を行った。

2.2 アルミニウム粉末焼結体の接合実験

次に、セル壁内へのケイ素を含む液相の移動現象を調査することを目的に、緻密なアルミニウム粉末焼結体を用いて接合実験を実施した。

アルミニウム粉末焼結体の作製手順を以下に示す。

原料粉末である純度 99.9% のアルミニウム粉末 (平均粒径 20 μm) を、電子天秤で 3.18 g 量り取り、直径 10 mm の円筒状黒鉛型に封入し、2.1 と同様に冷間圧粉および通電焼結を行った。その際焼結時の保持温度を 873 K とした。完成した焼結体には、周囲に黒鉛が付着しているため、切断および切削加工により表層を除去し、直径 8 mm、高さ 4.5 mm に調整した。この焼結体の体積および重量を測定した結果、純アルミニウムのバルク体に対する相対密度は 99.5% であった。

この焼結体と、Al-2.5mass%Si 材を、2.1 と同様の方法でろう付した。ろう付後の観察および分析も、2.1 と同様に実施した。また、アルミニウム粉末焼結体内への液相の移動経路を明らかにするため、TEM (transmission electron microscope) 観察を行った。TEM 観察用試験片を、樹脂埋めされた状態の断面光学顕微鏡観察用試料から、FIB (focused ion beam) を用いて作製した。その際、ろう付後の観察用試料を、液相の移動が起こったことが示唆された接合界面近傍から採取した。また、ろう付前の観察用試料を同様に断面光学顕微鏡観察用試料の任意の場所から採取した。観察は、STEM (scanning transmission electron microscope) モードで行った。また、EDS (energy dispersive X-ray spectrometry) による元素マッピングを実施した。

3. 実験結果

3.1 ポーラスアルミニウムの接合実験

作製したポーラスアルミニウムの断面光学顕微鏡観察像を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) は、 α -アルミニウム相観察像である。粗大な不純物は認められず、 α -アルミニウム相から成るセル壁と気孔が観察された。セル壁の厚さは、10 μm 程度から 200 μm 程度であった。気孔の大きさは 10 μm 程度から 400 μm 程度であった。低倍率観察像を用いて幅 4.0 mm、高さ 2.4 mm の領域の画像解析を行ったところ、気孔率は 69% であった。

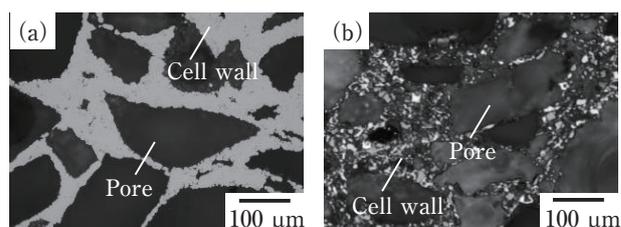


Fig. 3 Optical micrographs showing the cross-section of the porous Al sample before the brazing process: (a) observation for the Al phase and (b) observation for the grain structure.

Fig. 3 (b) は結晶粒観察像である。セル壁内には 20 μm 程度の微細な結晶粒が形成されていた。

ろう付前後(ろう付温度: 873 K)の試験片の外観撮影像をそれぞれ Fig. 4 (a) および (b) に示す。Fig. 4 (b) 中に矢印で示すように、ポーラスアルミニウムがろう付後の接合界面近傍で収縮していた。

873 K でろう付した試験片の接合界面近傍の断面光学顕微鏡像を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) は α -アルミニウム相観察像である。気孔の充填は認められず、ろう付

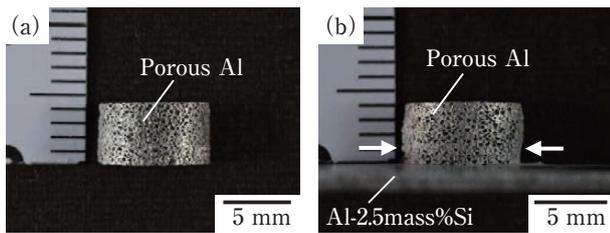


Fig. 4 Appearance of the porous Al samples: (a) before and (b) after the brazing process at 873 K. Arrows indicate deformed positions.

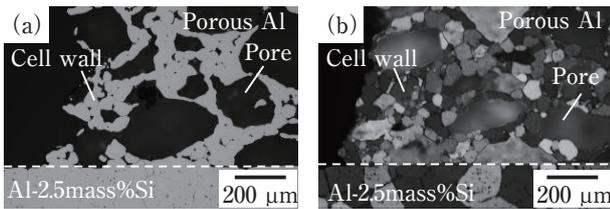


Fig. 5 Optical micrographs showing the interface between the porous the Al and Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873 K: (a) observation for Al phase and (b) observation for the grain structure.

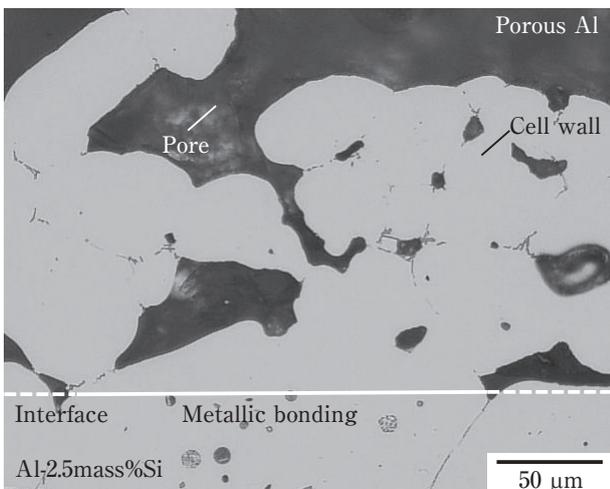


Fig. 6 High-magnification optical micrographs showing the interface between the porous Al and the Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873 K. A solid line shows the metallic bonding part.

用 Al-Si 系合金材による気孔充填の抑制効果が確認できた。ただし、ポーラスアルミニウムのセル壁表面がろう付前の Fig. 3 (a) に比べて滑らかな性状に変化しており、セル壁を構成する結晶粒間に空隙が発生していた。Fig. 5 (b) は結晶粒観察像である。結晶粒がろう付前の Fig. 3 (b) に比べて粗大であった。セル壁の金属組織が顕著に変化しており、気孔構造の変化が示唆された。

Fig. 6 は Fig. 5 (a) の接合界面を拡大した高倍率観察像である。Al-2.5mass%Si 材とポーラスアルミニウムの境界をまたぐ結晶粒 (Fig. 6 の実線部を含む結晶粒) が形成されており、金属結合していることが確認された。

Fig. 4 で観察されたポーラスアルミニウムの収縮による気孔構造への影響を詳しく調査するために、低倍率の断面光学顕微鏡観察像を用いて、接合界面からの距離 X とポーラスアルミニウムの幅 W の関係を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。Al-2.5mass%Si 材の代わりに液相が発生しない Jig plate を用いて 883 K に加熱した試験片では、 W は X によらず一定であった (図中の \square プロット)。これは、本試験では 883 K の加熱においても、ポーラスアルミニウムが自重で気孔構造変化を起こさないことを示す。一方 Al-2.5mass%Si 材と接合した試験片では、 W は X が小さい (接合界面に近い) 程、また、ろう付温度が高い程小さかった (図中の \diamond , \triangle , \circ プロット)。

さらに詳細に気孔構造変化を調査するため、接合界面からの距離 X と気孔率 P の関係を測定した。その結果を Fig. 8 に示す。Fig. 7 と同様に、Jig plate を用いて 883 K に加熱した試験片では、 P は X によらず一定であった。一方 Al-2.5mass%Si 材と接合した試験片では、 P は X が小さい (接合界面に近い) 程、また、ろう付温度が

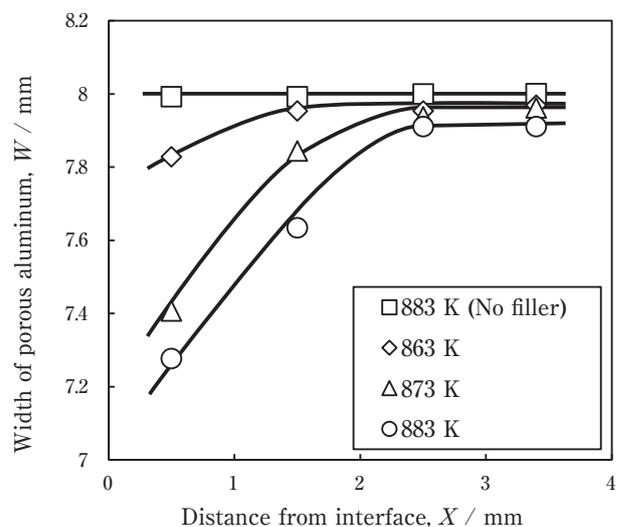


Fig. 7 Change in the width of the porous Al as a function of the distance from the interface.

高い程低かった。Fig. 7とは異なり、873 Kおよび883 Kの高温条件では、 P は X が3.5 mmの位置においても大きく減少していた。これは、 X が大きい(接合界面からの距離が遠い)位置では、気孔の水平方向の収縮は小さく、主に垂直方向の収縮が起こったことを示している。一方、 X が小さい(接合界面からの距離に近い)位置では、気孔の水平方向の収縮も起こったことを示している。

Fig. 7およびFig. 8の結果は、Al-2.5mass%Si材から供給される液相の作用により、気孔構造変化(具体的には気孔の収縮)が接合界面近傍程顕著に起こったことを示している。平衡状態図より、Al-2.5mass%Si材にて発生する液相はケイ素を9.1mass%含むと推定されたため、EPMA マッピングによりケイ素の分布を調査した。

Fig. 9に低倍率のEPMA マッピング結果と、光学顕微鏡による結晶粒観察像を示す。光学顕微鏡観察後、EPMA 分析用に再研磨を施したため、断面形状が一致

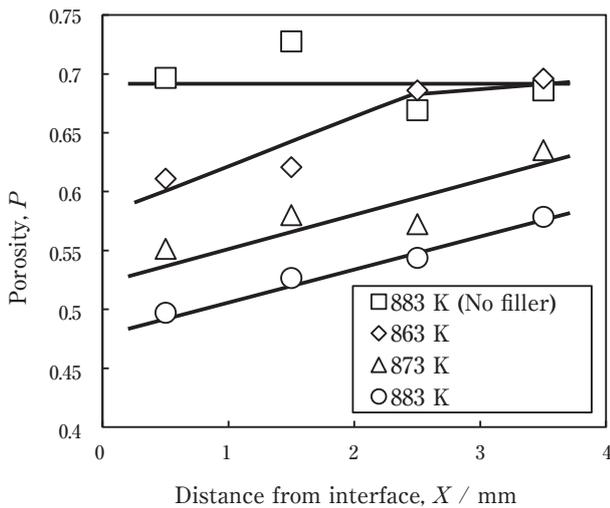


Fig. 8 Change in the porosity of the porous Al as a function of the distance from the interface.

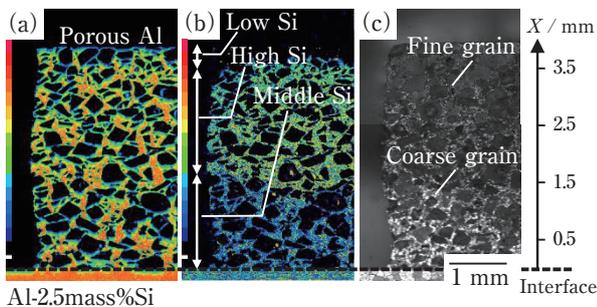


Fig. 9 (a) Al and (b) Si elemental maps analyzed by EPMA and (c) the corresponding optical micrograph showing the interface between the porous Al and the Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873K.

していないが、同じ試験片の近接する領域であり、組織変化や元素分布はEPMA分析を実施した断面と同等であると判断した。Fig. 9 (a) はアルミニウムの元素分布である。アルミニウムは気孔部以外の試料全域で検出され、特に欠乏または濃縮している箇所は見られなかった。Fig. 9 (b) はケイ素の元素分布である。まず、ケイ素はポーラスアルミニウム中のセル壁内に分布しているので、ケイ素がAl-2.5mass%Si材からポーラスアルミニウムへ移動したことが確認できる。また、ケイ素は接合界面から1.5 mm程度までの領域では、Al-2.5mass%Si材と同程度の濃度(Middle Si領域)であり、接合界面から約1.5 mm~3.5 mmの領域ではそれよりも濃度が高く(High Si領域)、さらに接合界面から約3.5 mm以上の領域ではほとんど検出されなかった(Low Si領域)。Fig. 9 (c) は光学顕微鏡による結晶粒観察像である。結晶粒は接合界面に近いMiddle Si領域では粗大に成長していたが、接合界面から1.5 mm以上離れると微細であった。

以上の結果から、結晶粒粗大化および気孔構造変化は、ケイ素濃度が中程度のMiddle Si領域では顕著であったが、ケイ素濃度が高いHigh Si領域では顕著ではなかった。そのため、ケイ素を含む液相によるポーラスアルミニウム内のセル壁への作用や、結晶粒粗大化や気孔構造変化との関係は不明であった。そこで、緻密なアルミニウム粉末焼結体を用いて、基礎的な液相の挙動を調査した。

3.2 アルミニウム粉末焼結体の接合実験

作製したアルミニウム粉末焼結体の断面光学顕微鏡観察像をFig. 10に示す。Fig. 10 (a) は、 α -アルミニウム相観察像である。 α -アルミニウム相から成るバルク体であり、黒い点状物質は焼結時に焼結体内部に残留した気孔や酸化物である。Fig.10 (b) は結晶粒観察像である。Fig. 3 (b)と同様に20 μ m程度の微細な結晶粒が形成されていた。

ろう付前後(ろう付温度: 873 K)の試験片の外観撮影像をそれぞれFig. 11 (a) および (b) に示す。Fig. 11 (a) と (b) を比較すると、Fig. 11 (b) 中に矢印で示すように、アルミニウム粉末焼結体の不均質な膨張が接合界面近傍で見られた。

873 Kでろう付した試験片の断面光学顕微鏡像をFig. 12に示す。Fig. 12 (a) は α -アルミニウム相観察像である。ろう付前のFig. 10 (a)とは異なり黒い膜状の第二相が多数形成されていた。Fig.12 (b) は結晶粒観察像である。ろう付前のFig. 10 (b) に比べて結晶粒が粗大であった。

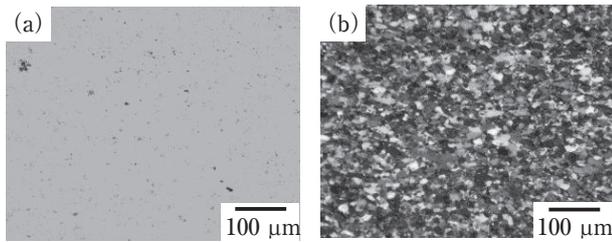


Fig. 10 Optical micrographs showing the cross-section of the sintered Al sample before the brazing process: (a) observation for the Al phase and (b) observation for the grain structure.

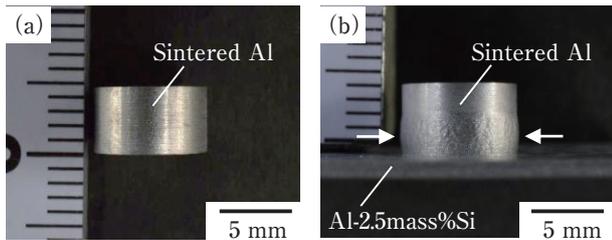


Fig. 11 Appearance of the sintered Al samples: (a) before and (b) after the brazing process at 873 K. Arrows indicate the deformed positions.

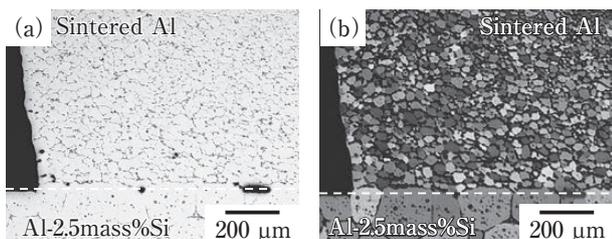


Fig. 12 Optical micrographs showing the cross-section of the interface between the sintered Al and the Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873 K: (a) observation for the Al phase and (b) observation for grain structure.

Fig. 13に低倍率のEPMAマッピング結果と、光学顕微鏡による結晶粒観察像を示す。Fig. 13 (a)はアルミニウムの元素分布である。アルミニウムは試料全域で検出され、軽微な濃度差はみられるが、著しく欠乏または濃縮している箇所は見られなかった。Fig. 13 (b)はケイ素の元素分布である。アルミニウム粉末焼結体の下部にケイ素が著しく濃縮していた。側壁近傍では、ケイ素は側壁表面にて最も上部まで分布しており、高さは2.5 mm程度であった。側壁から離れる程、ケイ素の分布高さは明らかに低下した。側壁から離れた円柱の中心近傍領域では、ケイ素は接合面から高さ1.5 mm程度まで均等に分布していた。Fig. 13 (c)は光学顕微鏡による結晶粒観察像である。Fig. 13 (b)にてケイ素が分布していた位置に対応して、結晶粒組織が変化していた (Fig. 13 (c) のRegion B)。

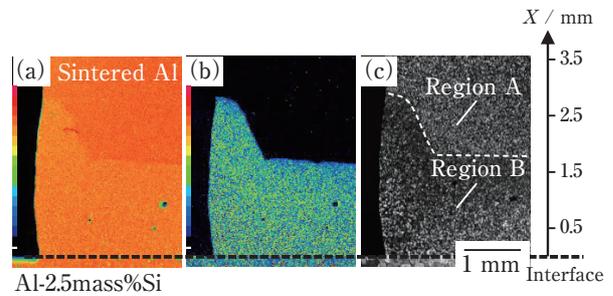


Fig. 13 (a) Al and (b) Si elemental maps analyzed by EPMA and (c) the corresponding optical micrograph showing the interface between the sintered Al and the Al-2.5mass%Si sheet after brazing at 873 K.

4. 考察

4.1 アルミニウム粉末焼結体における液相の移動経路

Fig. 13 (b) に示したケイ素分布は、液相の移動経路には「表面を移動する経路 (表面移動)」と「バルク内を移動する経路 (バルク内移動)」があったことを示している。移動距離の比較から、表面移動はバルク内移動よりも速かった。また、側壁近傍のケイ素分布形態は、表面移動が起こった後で、その表面から順次バルク内移動が起こったことを示している。

この表面移動は、フラックスを用いたろう付におけるろうの濡れ広がりとして理解される¹⁹⁾。しかし、バルク内移動の機構は不明である。バルク内移動の機構として拡散現象が考えられるため、拡散による移動距離を (1) 式から求められるランダムウォーク距離を用いて推定した。

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、ろう付条件は873 K, 180 sとした。 x は移動距離 (mm)、 D は拡散係数 (mm^2/s)、 t は時間 (s) である。また、 D は (2) 式から求めた。この時、(2) 式の R は気体定数 ($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)、 T は温度 (K) である。振動数因子 $D_0=202$ (mm^2/s) および活性化エネルギー $Q=135850$ (J/mol) は文献値²⁰⁾を使用した。なお、計算を簡単にするため、ろう付時の昇温および降温過程は計算から除外した。この計算から、ケイ素の拡散距離は約23 μm と推定された。従って、拡散では本実験条件にてケイ素が1.5 mm程度移動したことを説明できない。

そこで、バルク内移動の経路を調査するために、ろう付前後のアルミニウム粉末焼結体内をTEM観察お

よびEDS分析を行った。ろう付前のTEM観察およびEDS分析結果をFig. 14, ろう付後のTEM観察およびEDS分析結果をFig. 15に示す。Fig. 14に示すように, ろう付前のアルミニウム粉末焼結体内には酸素を含む膜状の界面が存在した。これは原料粉末に形成されていた酸化皮膜が焼結後もバルク体内に残存したものであり, 以後旧粉末界面と呼ぶ。Fig. 15に示すように, ろう付後は酸素を含む界面にケイ素も濃化していた。これは, 液相が旧粉末界面を通して移動したことを示している。以上から, バルク内移動は, 旧粉末界面を経路とした液相の浸透によって起こったといえる。

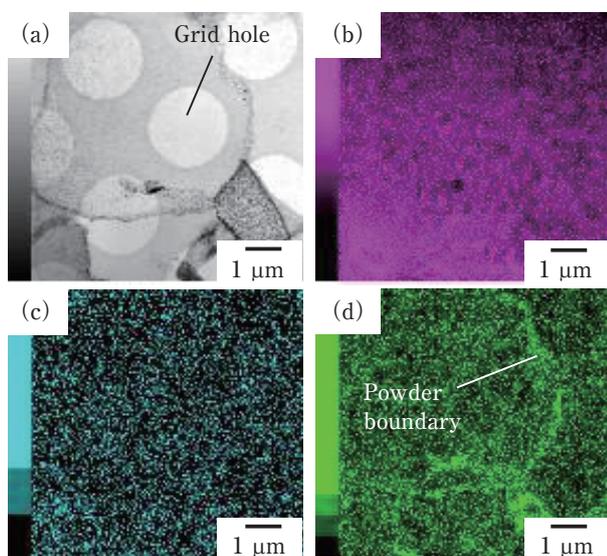


Fig. 14 (a) TEM bright field image showing the powder boundaries in the sintered Al sample before the brazing process and (b-d) the corresponding EDS elemental maps: (b) Al, (c) Si and (d) O.

4.2 ポーラスアルミニウムにおける液相の挙動と気孔構造変化

上述したアルミニウム粉末焼結体における基礎的な液相の挙動から, ポーラスアルミニウムにおける液相の挙動を考察する。Fig. 16に液相がポーラスアルミニウム内部を移動する挙動を模式的に示す。なお, Fig. 16では, ポーラスアルミニウムに対してAl-2.5mass%Si材が十分に大きく, Al-2.5mass%材には常に所定の液相量が維持されるものとして模式図を作成した。

まず, アルミニウム粉末焼結体を用いたろう付後のケイ素分布 (Fig. 13) から明らかなように, 液相が

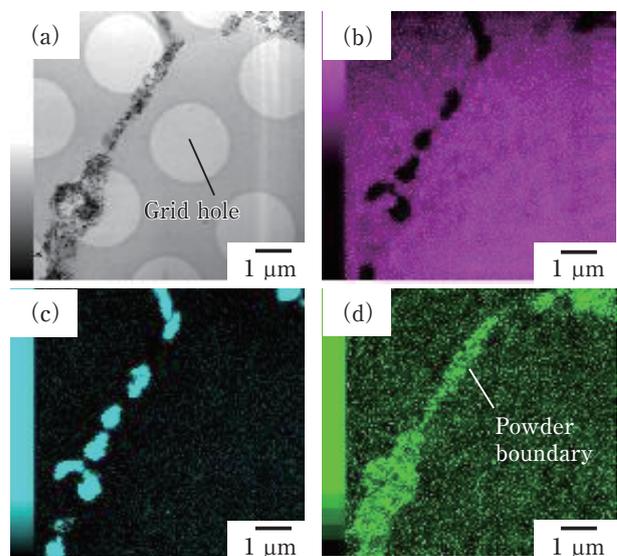


Fig. 15 (a) TEM bright field image showing the powder boundaries in the sintered Al sample after the brazing process at 873 K and (b-d) the corresponding EDS elemental maps: (b) Al, (c) Si and (d) O.

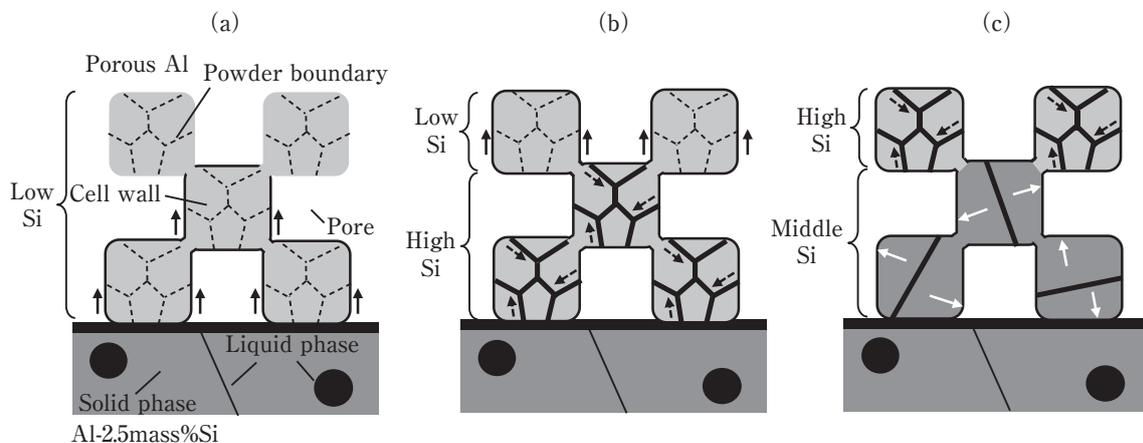


Fig. 16 Schematic diagrams showing the flow process of the liquid phase provided by the Al-2.5mass% sheet during the present brazing process: (a) liquid flow on the surface of the cell walls, (b) liquid eroding along the powder boundaries inside of the cell walls, (c) grain growth inside of the cell wall enhanced by the liquid phase.

Al-2.5mass%Si材から表面移動によりセル壁表面を移動する (Fig. 16 (a) 中の実線矢印)。この時、アルミニウム粉末焼結体では表面移動の経路は側壁のみであったが、ポーラスアルミニウムではセル壁表面が表面移動の経路となるため、ケイ素がポーラスアルミニウムの側面および内部において同等の距離まで分布する。この段階では、液相がセル壁表面のみに分布しているため、セル壁内部の平均的なケイ素濃度は低い (Low Si 領域)。

次に、アルミニウム粉末焼結体のろう付前後の元素分布 (Fig. 14, 15) から明らかなように、旧粉末界面への液相の浸透によるバルク内移動が起こる (Fig. 16 (b) 下部破線矢印)。この時、セル壁表面の表面移動に加えてバルク内移動により、旧粉末界面が多い程多量の液相がセル壁内に浸透し、セル壁内部の平均的なケイ素濃度が高い状態 (High Si 領域) となる。また、同時にケイ素の表面移動が進行し、Fig. 16 (b) 上部の実線矢印にて示すようにケイ素が接合界面からより遠い領域へ移動する。バルク内移動が発生せずに、この表面移動だけが起こった領域では、セル壁内に液相が存在しないため、セル壁内部の平均的なケイ素濃度は低い (Low Si 領域)。

さらに時間が経過すると、Fig. 3 (b) および Fig. 5 (b) のろう付前後の結晶粒変化に示すように、結晶粒成長 (Fig. 16 (c) の白線矢印) を伴う固相と液相の反応が起こる。結晶粒径は、ろう付前は原料粉末の平均粒径 (20 μm) と同程度のものが多く観察されたが (Fig. 3 (b)), ろう付後は 50 μm 以上のものが多く観察された (Fig. 5 (b))。これは、旧粉末界面を超えた結晶粒成長が起こったことを示す。この結晶粒成長は、Liquid film migration²¹⁾ と呼ばれる現象である。その駆動力については、液膜の周囲の固相へ溶質原子が拡散した際の整合歪エネルギーによるとする説など²²⁾があるが、本研究においては明らかでない。この時、結晶粒成長により旧粉末界面に浸透した過剰な液相は掃き出される。また、液相が移動した跡に新たに凝固して形成された α -アルミニウム相は、平衡濃度に近い組成を有するため、セル壁内部の平均的なケイ素濃度は Al-2.5mass%Si材と同程度 (Middle Si 領域) になる。なお、Fig. 9 (b) には、掃き出された液相の痕跡がセル壁表面に見られない。これは、掃き出された液相がセル壁表面を伝ってさらに表面移動したためと考えられる。または、セル壁表面の液相が薄膜状であるため断面分析では検出が困難であった可能性がある。同時に、ポーラスアルミニウムのろう付後のケイ素分布 (Fig. 9 (b)) から明らかなように、接合界面から離れた領域では、新たに旧粉末界面浸透によるバルク内移動が発生

し、セル壁の平均的な濃度が高い状態が形成される (Fig. 16 (c) 上部の破線矢印)。

このように、「表面移動 (Low Si 領域)」、「旧粉末界面浸透 (High Si 領域)」、「結晶粒成長 (Middle Si 領域)」という順序でセル壁と液相の反応が進んだため、ケイ素が接合界面から離れた領域で高濃度であったと考えられる。それに対して、気孔構造変化は接合界面に近い程大きかった。これは Fig. 9 (c) に示されるろう付後の結晶粒の粗大化傾向と対応していた。従って、気孔構造変化は反応の最終過程である結晶粒成長段階で顕著に進んだものと考えられる。

上記で考察した液相の挙動から、ろう付時の気孔構造変化の抑制には以下の3つの方策が有効であることが示唆された。第1は、初期段階における表面移動の抑制である。具体的には、濡れ性の低いセル壁表面を形成する、気孔形状を制御して表面移動を阻害することが考えられる。第2は、途中段階における旧粉末界面浸透の抑制である。具体的には、原料粉末径や焼結条件の変更により液相の浸透を抑制する旧粉末界面構造を形成することが考えられる。第3は、最終段階の結晶粒成長の抑制である。具体的にはろう付温度およびろう付時間の低減が考えられる。これらの検討は今後の課題である。

5. 結 言

ポーラスアルミニウムとろう付用 Al-Si 系合金材の接合実験、およびアルミニウム粉末焼結体とろう付用 Al-Si 系合金材の接合実験から、以下が明らかになった。

- (1) ろう付時に発生する液相を少量に制御したろう付用 Al-Si 系合金材を用いて、ポーラスアルミニウムをろう付した場合、ろう材が気孔を充填せず金属結合したが、気孔構造変化が生じた。
- (2) ポーラスアルミニウムのろう付による気孔構造変化は、接合界面近傍に近づく程大きく、ろう付温度が高い程大きかった。液相が発生しない材料を使用した場合は気孔構造変化が認められなかったことから、気孔構造変化はろう付用 Al-Si 系合金材から供給された液相によって生じたことが示された。
- (3) アルミニウム粉末焼結体を用いてろう付時の液相の挙動を調査したところ、表面移動とバルク内移動の2種類の経路が確認された。バルク内移動は旧粉末界面への液相の浸透により起こっていた。
- (4) ポーラスアルミニウムのろう付時の液相の挙動

は以下の3段階であり、時間の経過とともに接合界面から離れた領域に向かって進む可能性が示された。

- ① セル壁表面を伝う表面移動
 - ② 旧粉末界面に沿った浸透
 - ③ 結晶粒成長を伴う固相と液相の反応
- (5) ポーラスアルミニウムのろう付による気孔構造変化は、最終段階の結晶粒成長に伴って顕著に進展した可能性が示された。

参考文献

- 1) 谷克人：アルミニウム技術便覧，編集 アルミニウム技術便覧編集委員会，軽金属出版，(1985)，1871-1876.
- 2) 小橋 眞：軽金属，**55** (2005)，327-332.
- 3) T. J. Lu, H. A. Stone, M. F. Ashby: Acta Mater., **46** (1998), 3619-3635.
- 4) K. Boomsma, D. Poulikakos, F. Zwick: Mech. Mater., **35** (2003), 1161-1176.
- 5) T. Ogushi, H. Chiba, H. Nakajima and T. Ikeda: J. Appl. Phys., **95** (2004), 5843-5847.
- 6) C. T. Joen, P. De Jaeger, H. Huisseune, S. Van Herzeele, N. Vorst, M. De Paep: Int. J. Heat Mass Transfer, **53** (2010), 3262-3274.
- 7) H. Lin, H. Luo, W. Huang, X. Zhang, G. Yao: J. Mater. Process. Technol., **230** (2016), 35-41.
- 8) 袴田昌高，馬渕守：軽金属，**62** (2012)，313-321.
- 9) A. G. Evans, J. W. Hutchinson, M. F. Ashby: Prog. Mater. Sci., **43** (1999), 171-221.
- 10) M. Hakamada, T. Nomura, Y. Yamada, Y. Chino, H. Hosokawa, T. Nakajima, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: J. Mater. Res., **20** (2005), 3385-3390.
- 11) 圓城敏男：軽金属，**39** (1989)，58-66.
- 12) K. Kitazono, A. Kitajima, E. Sato, J. Matsushita, K. Kuribayashi: Mater. Sci. Eng., **A327** (2002), 128-132.
- 13) 難波圭三：軽金属，**43** (1993)，111-124.
- 14) G. Ubertalli, M. Ferraris, M. K. bangash: Composites, **A96** (2017), 122-128.
- 15) 黒崎友仁，村瀬崇，寺山和子，石雅和，戸次洋一郎，二宮淳司，新倉昭男：軽金属，**68** (2018)，125-132.
- 16) 日本規格協会：“ポーラス金属用語”，JIS H7009 (2008).
- 17) 堀川宏：軽金属，**59** (2009)，125-132.
- 18) T. B. Massalski: Binary alloy phase diagrams, **Vol.1** (1986), 165.
- 19) 竹本正，水谷正海，岡本郁男，安孫子哲男，岩崎省介：軽金属，**40** (1990)，344-350.
- 20) 小菅張弓：アルミニウム材料の基礎と工業技術，編集「アルミニウム材料の基礎と工業技術」編集委員会，軽金属協会，(1998)，57.
- 21) W.A.G. McPhee, G.B. Schaffer, J. Drennan: Acta Mater., **51** (2003), 3701-3702.
- 22) E.A. Brener, D.E. Temkin: Acta Mater., **56** (2008), 2290-2295.



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki)
(株)UACJ R&Dセンター 第五開発部
博士(工学)



小橋 眞 (Makoto Kobashi)
名古屋大学 大学院工学研究科
物質プロセス工学専攻 博士(工学)



高田 尚紀 (Naoki Takata)
名古屋大学 大学院工学研究科
物質プロセス工学専攻 博士(工学)



鈴木 飛鳥 (Asuka Suzuki)
名古屋大学 大学院工学研究科
物質プロセス工学専攻 博士(工学)



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部
博士(工学)



箕田 正 (Tadashi Minoda)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部
博士(工学)

高強度・高靱性アルミニウム合金の開発*

森 久史**, 箕田 正***, 宮崎 悟****, 戸次 洋一郎****, 児島 洋一**

Development of High Strength and High Toughness Aluminum Alloy*

Hisashi Mori**, Tadashi Minoda***, Satoru Miyazaki****, Yoichiro Bekki**** and Yoichi Kojima**

1. 緒言

航空機、鉄道車両および自動車などの輸送機器に対し、CO₂排出量のさらなる削減が求められており、その対策として、機体、構体および車体の省エネ化と軽量化が積極的に進められている^{1),2)}。Table 1に航空機の機体材料としての要求特性を示す。

航空機では、機体に先進複合材(CFRP)が適用されつつあり、剛性確保とともに軽量化が進められている³⁾。しかし、CFRPは材料自体のコストが高い他に、大型の一体成形が困難であること、金属との接合によるガルバニック腐食の発生、金属材料の適用では問題にならなかった耐落雷性について考慮する必要がある^{4),5)}。

また、先進航空機用アルミニウム合金として開発が進められているAl-Li合金には、Liの活性化により製造が難しいこと、靱性が低いことや2次加工が難しいなどの課題が多く認められる^{5),6)}ため、航空機製造メーカーでは、汎用性および使用実績を考慮し、現行で使用されている高強度アルミニウム合金(7000系)の高性能化

に対する期待が高まっている。現在、航空機機体向け7000系アルミニウム合金の産業は、海外のアルミニウムメーカーが90%以上のシェアを占めており、国内調達材の適用が難しい分野でもある。そこで、本研究の未来開拓プロジェクト「高強度・高靱性アルミニウム合金の開発」では、次世代航空機用アルミニウム合金の国内調達の拡大を目標とし、Fig. 1に示すように伸び(靱性)を維持しながら強度に優れ、さらに高い耐食性を示す

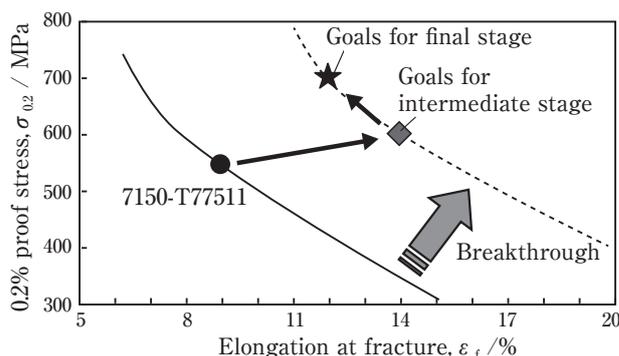


Fig. 1 Schematic diagram of research goals for this project.

Table 1 Required properties on the materials for the aircraft applications.

		Targeted alloy for this project	Al-Li alloy	CFRP	7150 Current alloy
Characteristic values	Specific strength	○ ⁺	○	◎	○
	Specific rigidity	○	○ ⁺	◎	○
	Anisotropy effects	○	△	×	○
	Impact resistant	○	○	×	○
Cost (for current materials)	1.5 times (required value)	2-4 times	More than 10 times	1 (Comparative criterion)	
Productivity	○ ⁻	△	△	○	
Safety (at processing)	○	△	Unknown	○	

* 本稿の主要部分は、軽金属, 69 (2019), 9-14に掲載。

Major part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 9-14.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

*** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

**** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation

アルミニウム合金およびそのプロセス技術を開発することを目的としている。本報では、実施項目の簡単な概要を説明し、各項目の主要な研究成果について紹介する。

2. 研究開発項目

Al-Zn-Mg-Cu合金の機械的特性は、化学成分、熱処理組織、加工熱処理条件などに強く影響を受ける^{5),7)}。また、第二相粒子を微細分散化して高強度化するための新たなプロセス手法の適用も考えられる。本研究では、下記の項目を設けて研究を実施している。

- ・高強度・高靱性を示す最適合金設計
- ・鋳塊の水素ガス低減
- ・電磁攪拌手法による鋳塊組織微細化手法
- ・開発合金の圧延、鍛造、押出などの加工性評価
- ・熱間割れ防止に向けた等温圧延技術の開発
- ・連続ねじり鍛錬加工技術の開発
- ・含有水素、晶出物および残留応力に対する定量評価技術
- ・航空機胴体部の部分カットモデルの試作

本報では、紙面の関係上、高強度・高靱性を示す最適合金設計、鋳塊の水素ガス低減と電磁攪拌手法による鋳塊組織微細化手法、熱間割れ防止に向けた等温圧延技術、ねじり鍛錬加工技術の開発および残留応力に対する革新的な定量評価技術の確立に限定して説明した。なお、未紹介の研究については別の機会に紹介する。

3. 研究成果の紹介

3.1 高強度・高靱性を示す最適合金設計

Al-Zn-Mg-Cu合金において、亜鉛量の添加に伴い、引張強さおよび耐力は増加し、伸びが低下する傾向が

認められる (Fig. 2)。引張特性に及ぼす銅およびマグネシウムの添加量の影響を調べた結果、高強度化を示す組成範囲が認められた。

また、耐応力腐食割れ性 (耐SCC性) および破壊靱性の改善にはジルコニウムの添加が有効であることを著者らが示しており、本研究においてもその結果を検証している⁸⁾。これらより高強度・高靱性を示し、耐SCC性に優れる候補合金として、Al-Zn-Mg-Cu-Zr系合金を提案した。

3.2 鋳塊の水素ガス低減方法と鋳塊組織微細化手法

3.2.1 鋳塊の水素ガス低減方法

アルミニウム合金の特性は鋳造時の溶解および溶湯処理工程に影響され、溶解時に発生した水素ガス気泡は凝固時に残留して鋳造欠陥となり、強度に強く影響を及ぼすようになる⁹⁾。Fig. 3に7075アルミニウム合金について調べた含有水素量と引張強さおよび伸びの関係を示す。強度および伸びは、含有水素量の増加に

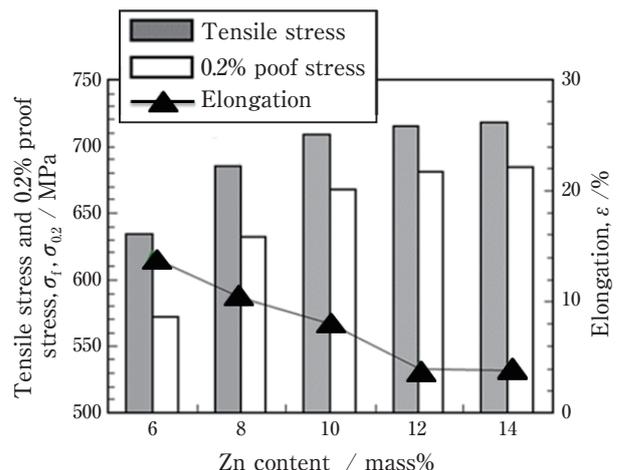


Fig. 2 Influence of the Zn content to Al-Zn-Mg-Cu alloy on the tensile properties.

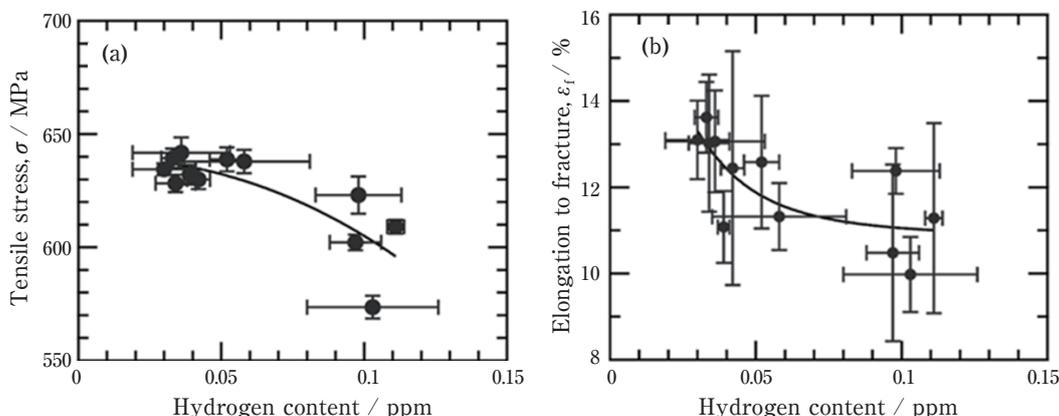


Fig. 3 Influence of the hydrogen content on the tensile property. (a) influence of the hydrogen content on the tensile stress, (b) influence of the hydrogen content on the elongation at fracture.

対して低下し、含有水素量が0.05 ppm以下ではその影響度は少ない。このことから、開発合金においても汎用材と同様に水素の影響を受けるが、強度および伸びに及ぼす含有水素量に臨界量があることを見出した。

含有水素量が機械的性質に及ぼす影響については、変形中に発生した転位の周りに集積した水素原子が応力場を緩和させることで、転位と障害物との相互作用を低下させ、強度および伸びに影響を及ぼしたと考えられるが、含有量に臨界量が見られ、さらに考察を進める必要がある¹⁰⁾。引き続き、脱水素化を図る目的で真空中において加熱処理を試み、その効果を確認した。

Fig. 4 (a) に7075合金の水素量と加熱時間の関係を示す。加熱温度および時間の増加とともに水素量は減少する傾向が認められた。加熱に伴う平衡空孔濃度の増加によりアルミニウム合金中の原子拡散が促進され、含有水素が放出したと考えられるが、Fig. 4 (b) に示すように、温度範囲を500℃以上、特に固相線温度以上に加熱を行えば、水素が合金中にトラップされて増加する。

固相線温度以上では、生成する液相に水素が拡散しやすくなり、その後の凝固でそれらが材料中にトラップされるためであると考えられる¹¹⁾。また、温度の上昇とともに液相とともにトラップされる量が増加するためであると考えられる。メカニズムについてはさら

に考察が必要であるが、脱水素には、真空中での加熱処理が有効であり、その加熱温度については十分に注意を払う必要があることが確認された。

3.2.2 鋳塊組織微細化手法

展伸材の特性は鋳造材の初期組織に強く依存すると考えられる。特に高強度・高靱性化には、鋳造組織の段階から金属組織を微細化しておくことも必要であると考えられる。一般的に鋳造組織の微細化では、微細化剤の添加で異質核生成を利用した方法で行われる¹²⁾。

本研究では、鋳塊の結晶粒および晶出物の微細化に対する電磁攪拌手法の適用とその実用設備への設計に向けた取り組みを進めている。電磁攪拌手法は、昔から溶解炉のスラグ除去法などに利用されていたが、結晶粒微細化にも有効であるとされる^{13), 14)}。そこで、電磁攪拌手法を鋳造装置に設置し、開発合金の鋳造に対する微細化効果の確認とその大型ビレットへの適用について研究を進めている。

小型試験炉で加熱したるつぼを電磁電磁攪拌しながら凝固させた試験材の金属組織をFig. 5およびFig. 6に示す。攪拌は正転・逆転を繰り返すような形で印加しており、時間(t)は反転周期を示している。

電磁攪拌の適用の有無と結晶粒および晶出物の状態

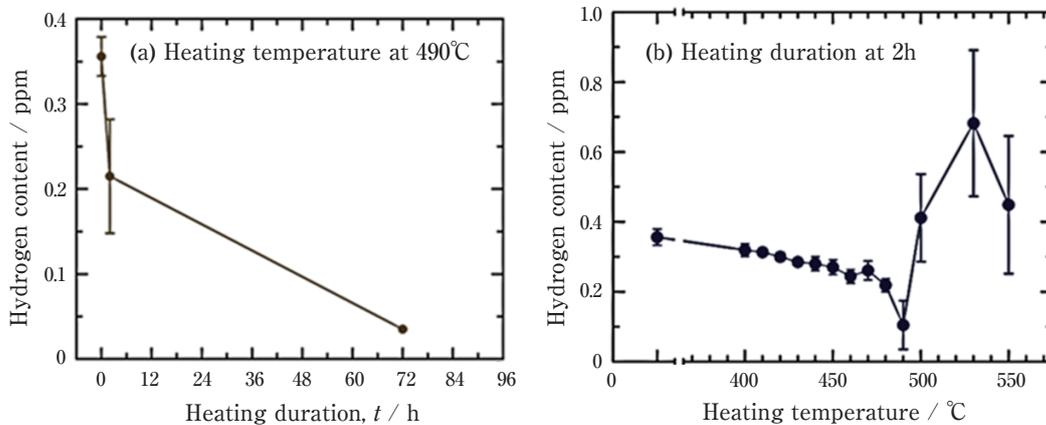


Fig. 4 Influence of heating duration and temperature on the hydrogen content under vacuum. (a) influence of heating duration, (b) influence of heating temperature.

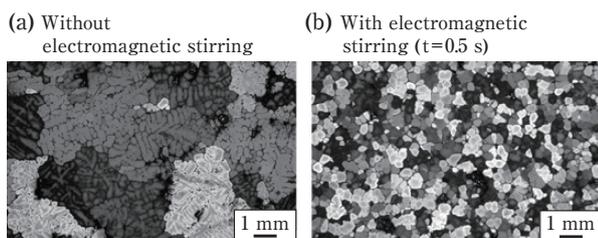


Fig. 5 Effect of application of the electromagnetic stirring method on the grain size of the developed alloy ingot.

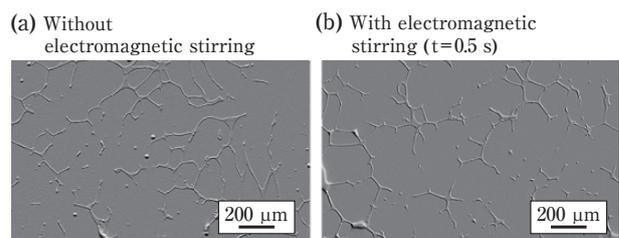


Fig. 6 Effect of application of the electromagnetic stirring method on the precipitations of the developed alloy ingot.

を比較した結果、結晶粒は電磁攪拌を適用した場合には微細化した。しかし、晶出物への効果については、結晶粒の微細化の傾向ほど顕著には認められなかった。また、Fig. 7に小型連続铸造機に電磁攪拌の装置を組み込んで铸造して得られた試験材の金属組織を示す。前述のるつぼ実験と同様に、適切な電磁攪拌を付与することで、铸塊結晶粒の微細化効果があることを確認した。電磁攪拌による微細化のメカニズムとしては、固相と液相の電気抵抗値の違いに起因して、固相と液相に働く電磁力が異なり、固液間で生じた相対運動による摩擦力で微細分断したためであると考えられる。現在、電磁攪拌の条件（トルク，抵抗力）などの基礎検討を行い，大型ピレットの試作に対する電磁攪拌手法の適用への課題の抽出を行っており，さらに各種攪拌パラメータを独立・精密に制御できるような電磁攪拌専用装置（電磁コイル）の試作を検討している。

3.3 熱間割れ防止に向けた等温圧延技術の開発

高強度・高靱性アルミニウム合金の圧延板材を作製するためには，板材の集合組織と安定なサブグレイン組織を得る必要がある。それに対し，連続的に高い加工度が得られる手法と圧延中の板面内の温度分布を一定にする手法が必要になる。この検証に基づいて等温圧延装置を開発した。Fig. 8に等温圧延装置の模式図を示す。装置には，圧延途中で板材を切断できる装置，温度分布の不均一性を防ぐための中間加熱装置およびロールの均質加熱装置のそれぞれを設置している。Fig. 9に開発合金を当該圧延機で圧延して熱処理を行い，引張試験を行った結果を示す。開発合金では引張強さが750 MPaであり，伸びは12%を示し，開発合金の幅広材（大型材）では引張強さが730 MPaを示した。7150-T77511 処理材のAMS（米航空宇宙材料）規格（強度 570 MPa，伸び8%）に対し，強度は30%程度高く，

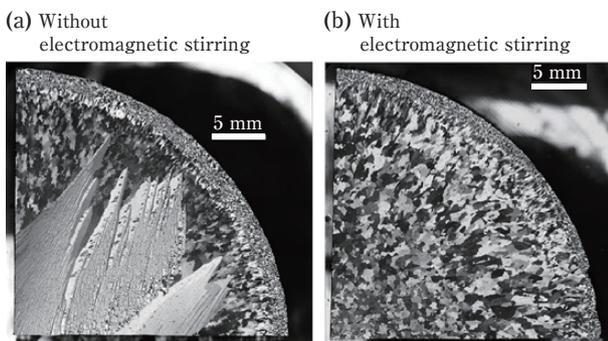


Fig. 7 Effect of application of the electromagnetic stirring on the cross-sectional microstructure of the developed alloy billet casted using a small casting furnace.

伸びは規格を満足している。等温圧延およびその後の時効処理により，結晶粒の微細化・繊維状組織化と晶出物の微細分散化したことが，延性を低下せずに高強度化を可能にしたと考えられる。また，別途実施した耐食性評価では，良好な耐剥離腐食特性を示した。

3.4 連続ねじり鍛錬加工技術の開発

金属組織は加工ひずみの導入と熱処理により微細化するが，素材内部へ均一に加工ひずみを導入するのは困難である。これに対してねじり負荷は素材内部へ均一にせん断ひずみを導入することが可能であり，ねじり変形を押し出し加工に併用して高性能化するなどの試みがなされている¹⁵⁾。本研究では，連続ねじり鍛錬加工（continuous rotation evolutionary control：CREOTM処理^{16), 17)}についての検討を行った。

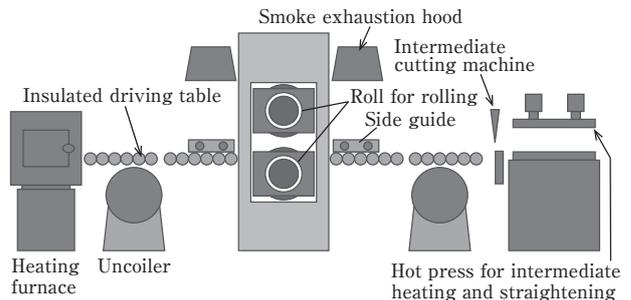


Fig. 8 Schematic diagram of the isothermal rolling on equipment developed in this research.

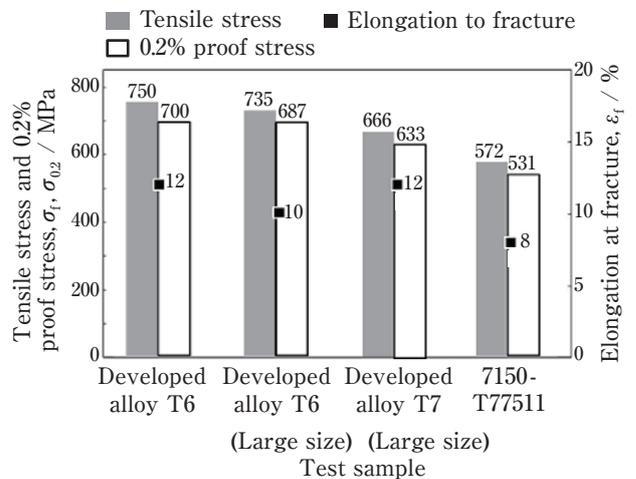


Fig. 9 Tensile properties of the developed alloy and the comparison with 7150 alloy.

3.4.1 連続ねじり鍛錬加工処理 (CREO™ 処理)

Fig. 10 に連続ねじり鍛錬加工の模式図を示す。連続ねじり加工は、丸棒状のビレットに張力を与えると同時に、局所的に加熱しながら全体的にねじりトルクを与える方法である¹⁶⁾。この方法により、均一なねじり歪を中心部にまで導入することができ、晶出物などが微細化できることを特徴としている¹⁶⁾。これまでAl-Mg合金の非熱処理型合金に連続ねじり鍛錬加工 (CREO™) 処理を行ない、結晶粒の微細化によって高強度化と高延性化に効果があることが示されている^{16), 17)}。本研究では、Al-Zn-Mg-Cu系合金の熱処理型合金に適用し、ねじり鍛錬加工の効果と有効な処理工程について確認した。

3.4.2 連続ねじり鍛錬加工による高強度・高延性化の検証

Fig. 11 に結晶粒および晶出物の形態に及ぼす連続ねじり鍛錬加工の影響を示す。連続ねじり鍛錬加工後の結晶粒および晶出物は、ねじり加工を行わない素材と比較して微細に分散している状態にあることを認めた。面内せん断変形に伴う歪および加熱により、結晶粒および晶出物が機械的に粉碎されたとの報告^{18), 19)}があり、本研究で示された結果も妥当であると考えられる。

次に、連続ねじり鍛錬加工を効果的に活用するため、均質化処理と連続ねじり鍛錬加工の工程順について検証を行った²⁰⁾。工程順では、鑄塊に均質化処理を行い、押出加工、溶体化処理および時効処理を行う工程 (ねじり鍛錬加工を行わない場合；①とする)、均質化処理と押出加工の間にねじり鍛錬加工を行う事例 (②とする)、鑄造後 (造塊) 材に直接ねじり鍛錬加工を行い、その後、均質化処理、押出加工、溶体化処理および時効処理を行う事例 (③とする) を検証した。

Fig. 12 にねじり鍛錬加工の工程パターンおよびそれぞれのパターンで加工および作製した7150-T6材の試験材の引張試験の結果を示す。引張強さおよび耐力は

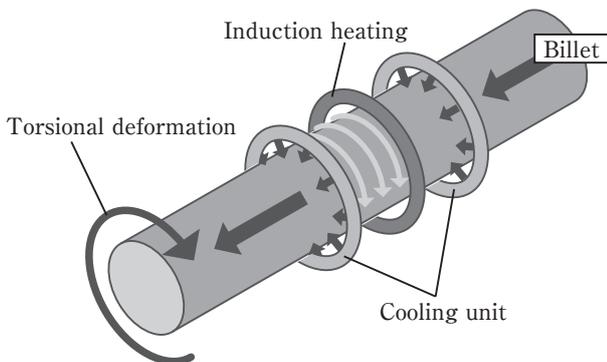


Fig. 10 Schematic diagram of the continuous torsion forging (CREO treatment).

①<②<③であったのに対し、伸びは、①>②=③であった。これら結果から、鑄塊に対して直接、ねじり鍛錬加工を行い、その後に均質化処理を行う工程が、ねじり鍛錬加工処理の効果を最も引き出せることが示された。今後は、ねじり鍛錬加工と金属組織や疲労強度との関係を評価する。さらに、実用化に対するねじり鍛錬加工の適用の検討にあたり、装置の大型化を検証する予定である。

3.5 残留応力に対する定量評価技術

航空機部品は、板や部材を接着またはリベット結合で接合して作製されていたが、最近では、厚板を使用し、厚板を切削加工し、一体成形で作製されていることが多い。この方法では、工程数およびコストの削減に効

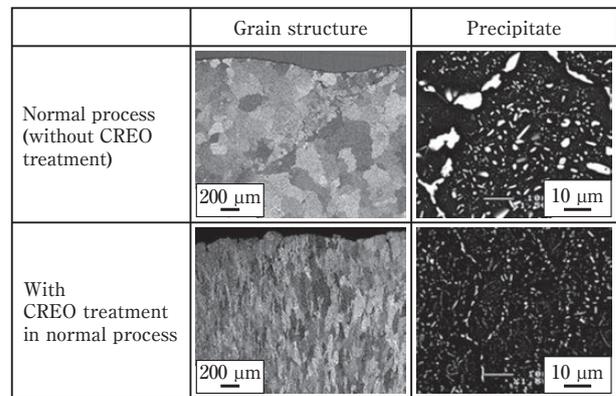
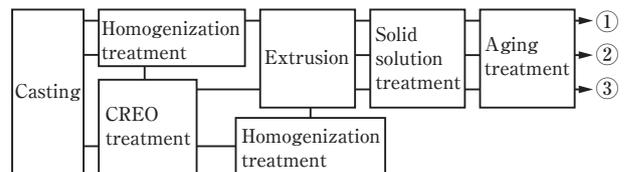


Fig. 11 Effect of the continuous torsion forging on the morphology of the crystal grains and the precipitates in Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy.

(a) Verification pattern of CREO treatment in the process sequence



(b) Tensile test result

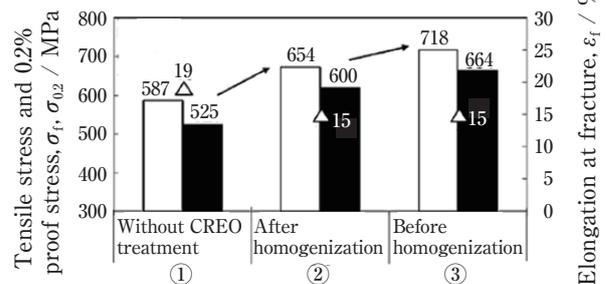


Fig. 12 Process order of CREO treatment on 7150-T6 and tensile test result of the specimens obtained by each method.

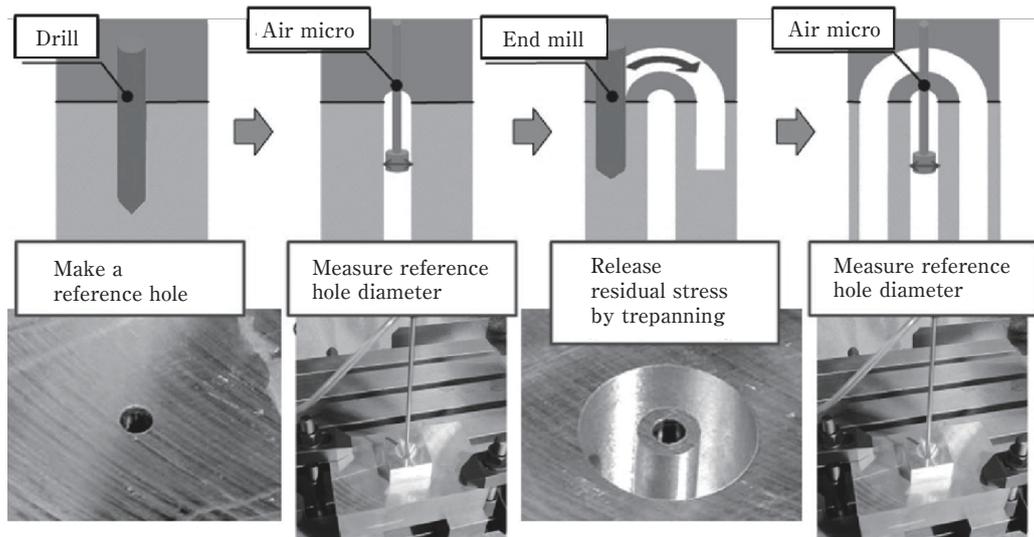


Fig. 13 Procedure for the residual stress measurement by the deep hole drill (DHD) method.

果があるが、切削中に部材が変形して歩留まりが低下することがある。このような切削加工中の変形を律速する要因に素材内部の残留応力の影響が考えられる。一般的に残留応力測定は、X線法で行われている²¹⁾。X線法は汎用的であるが、深さ方向に対する分布測定は極めて困難である。そこで、厚板内部に対する表面および内部の残留応力分布を連続的に得る方法として深穴穿孔法(DHD法)の適用が考えられる²²⁾。

本研究では、DHD法を用いて厚板の定量的な残留応力分布を測定する方法の検討を行っている。

3.5.1 DHD法による残留応力測定方法

Fig. 13にDHD法による残留応力測定の手順を示す²¹⁾。最初に基準穴を加工して穴径を求め、基準穴周辺に切削加工(トレパニング加工)を行い、トレパニング加工後の基準穴径の穴径を求める。残留応力は、基準穴径の差から変位を計算し、弾性論から導出された理論解に代入して求められる。

3.5.2 残留応力分布の評価

Fig. 14にDHD法によって測定した7050の厚肉板材の水焼き入れ材(以降WQとする)および冷間鍛造による圧縮矯正材(以降FSとする)の残留応力分布を示す。また、残留応力の板厚方向に対する分布及び絶対値の精度を評価するために中性子回折法²³⁾によって残留応力を測定した結果も示す²⁴⁾。DHD法によって得られた残留応力の分布は中性子回折で得られた結果とほぼ同一の傾向を示した。また測定値もばらつきが大きいのが概ね一致した。この結果より、DHD法で得られた残留応力の分布及び測定値は妥当であると考えられる。また、この測定結果に基づいて評価すると、WQおよび

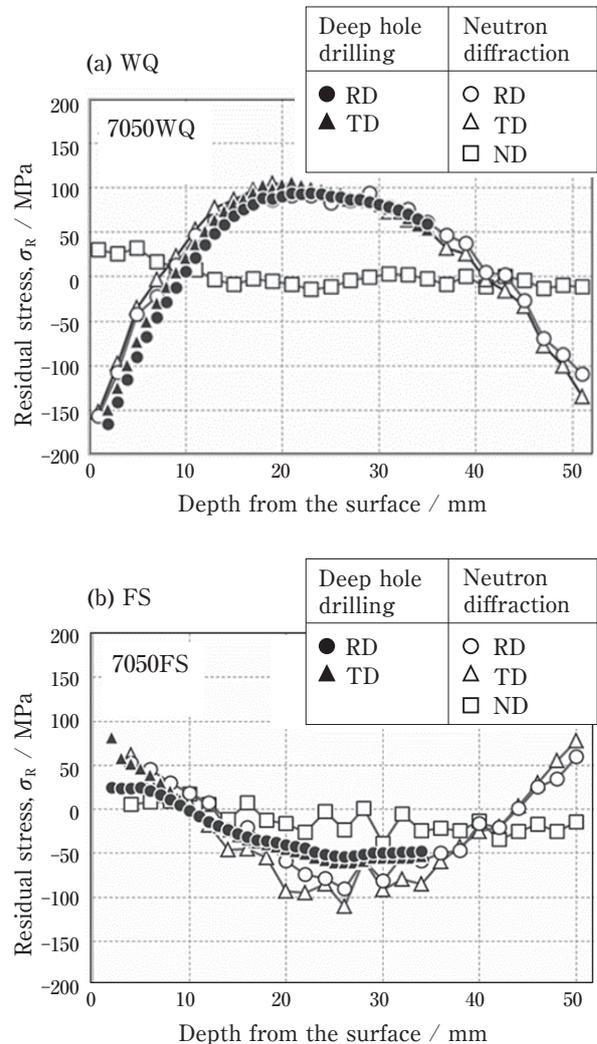


Fig. 14 Residual stress distribution of 7050 of WQ and FS samples measured by DHD method and Neutron diffraction method²⁴⁾.

FSでは板厚方向に対する残留応力の発生傾向には相違が認められることが分かり、DHD法は厚板材の残留応力の測定に有効であることが示された。

このような残留応力の相違は、材料の処理時の金属組織および内部応力の変化が主に影響していると考えられ、今後は材料の処理方法と残留応力の発生原因について調べる予定である。

4. 結 論

本研究では、高強度・高韌性のアルミニウム合金およびそのプロセス技術の開発を進めるために、合金設計、溶解鑄造技術、プロセス技術および評価技術について検討した。これまで得られた成果をまとめて下記に示す。

- (1) 高強度・高韌性および良好な耐食性を示す合金組成として、Al-Zn-Mg-Cu-Zr系合金を提案した。
- (2) 引張強度および伸びは含有水素量の増加とともに低下するが、含有水素量が0.05 ppm以下では影響しない。また、含有水素量は、真空加熱を行うことにより拡散律速により放出されて減少するが、共晶温度以上に加熱すると水素が吸着して増加することが分かった。
- (3) 電磁攪拌法の適用により結晶粒は微細化するが、晶出物の顕著な微細化効果は認められなかった。
- (4) 開発した等温圧延装置を用いて開発合金を圧延加工し、その熱処理材に引張試験を行った結果、延性を維持しながら高強度および耐食性を示すことを確認できた。
- (5) 連続ねじり鍛錬加工を行うことにより結晶粒および晶出物が微細化することを確認し、ねじり鍛錬加工の適用は有効であると考えられた。また、連続ねじり鍛錬加工の工程順も重要であり、直接鑄塊にねじり加工を行ない、その後均質化処理を行う工程が効果的であると考えられる。
- (6) 7050の厚板の水焼き入れ材および冷間鍛造による圧縮矯正材にDHD法及び中性子回折法を用いて残留応力測定を行った。その結果、DHD法で得られた残留応力測定値は妥当であることが認められた。また、厚板の残留応力は、材料の加工履歴に強く影響していることが分かった。

今後は、実用化を目的として、開発合金の大型材の鑄造技術、電磁攪拌手法の大型材製造への適用、高精度の残留応力測定技術開発、ねじり鍛錬加工などのさらなる検討を行い、大型部素材用の開発や、航空機部素材の試作を行う予定である。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けて実施した。

参考文献

- 1) 高橋洋二, 大塚敬, 原田昌彦, 関恵子, 福塚祐子: 日本物流学会誌, **13** (2005), 123-130.
- 2) 杉本幸弘: 溶接学会誌, **87** (2018), 66-70.
- 3) 金原 勲: 日本船舶海洋工学会誌, **26** (2009), 2-6.
- 4) 森本哲也: 溶接学会誌, **87** (2018), 62-65.
- 5) 中沢隆吉, 伊原木幹成: Japan Forging Association, **45** (2014), 17-27.
- 6) 宮木美光, 日野光雄, 江藤武比古: 軽金属, **36** (1986), 697-704.
- 7) 岩村信吾, 箕田正, 吉田英雄: 軽金属, **60** (2010), 75-80.
- 8) 吉田英雄, 林稔, 箕田正, 則包一成: UACJ Technical Reports, **3** (2016), 74-91.
- 9) 大塚良達: 軽金属, **44** (1994), 461-471.
- 10) H.K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Soc.Eng. A, **176** (1994), 191-202.
- 11) 大西忠一: 軽金属, **39** (1989), 235-251.
- 12) 渡辺義見, 佐藤尚: 軽金属, **64** (2014), 157-163.
- 13) 三谷和久, 西山智彦, 沢田和一, 藤尾俊一: 鑄造工学, **69** (1997), 610-613.
- 14) 西村章, 川野豊: 軽金属, **33** (1983), 82-88.
- 15) 水沼晋: 塑性と加工, **50** (2009), 186-191.
- 16) K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita: Mater. Sci.Forum, **503-504** (2006), 385-390.
- 17) K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita: Mat.Trans, **45** (2004), 3338-3342.
- 18) 久米裕二, 本橋雅和, 小橋 眞, 金武直幸: 塑性と加工, **57** (2016), 468-472.
- 19) 久米裕二, 小橋眞, 金武直幸: 塑性と加工, **48** (2007), 1007-1011.
- 20) 菅野能昌, 宇田川智史: 軽金属学会第134回春季大会講演概要集 (2018), (一社) 軽金属学会, 49-50.
- 21) 土肥修, 佐藤恭博: 日本機械学会論文集, **36** (1970), 1413-1420.
- 22) 三上隆男: 検査技術, **57** (2017), 18-25.
- 23) 林真琴: 日本機械学会論文集 A編, **67** (2001), 363-369.
- 24) 宮崎悟, 森久史, 田中宏樹: 軽金属学会第136回春季大会講演概要集 (2019), (一社) 軽金属学会, 121-122.



森 久史 (Hisashi Mori)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部 博士(工学)



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部



箕田 正 (Tadashi Minoda)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部 博士(工学)



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部 博士(工学)



宮崎 悟 (Satoru Miyazaki)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部

アルミニウム材新製造プロセス技術開発*

児島 洋一**, 布村 順司***, 津田 哲哉****, 宇井 幸一*****
上田 幹人*****, 三宅 正男*****

Development of New Production Processes for Aluminum*

Yoichi Kojima**, Junji Nunomura***, Tetsuya Tsuda****, Koichi Ui*****
Mikito Ueda***** and Masao Miyake*****

1. はじめに

題目として掲げた「アルミニウム材新製造プロセス技術開発」は、新構造材料技術研究組合 (Innovative Structural Materials Association, ISMA) の研究開発体制における「革新的アルミニウム材の開発」での研究テーマの1つである。ISMAは経済産業省の委託事業である「未来開拓型研究プロジェクト」に位置づけられて平成23年に発足し、平成24年度からは新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業として継続されている。本研究テーマはISMA発足時にスタートし、目下、6年目を迎えている。ISMA組合員である株式会社UACJと、再委託先の北海道大学、岩手大学、京都大学および大阪大学との産学協業で、基盤技術の確立から事業化までを視野に遂行中である。本テーマでは最終目的をアルミニウムの製錬法として、現行のホール・エルー法よりエネルギー消費量のはるかに少ない革新的製錬プロセスの開発としている。

研究成果の詳細については未だ公表の段階に至っていないため、本報では本研究テーマの技術的背景について解説する。

2. 電解液

アルミニウムの析出電位は水素発生よりもかなり卑 (-1.66 V vs. NHE) であるため、金属アルミニウムを電気化学的に得ることのできる電解液は必然的に非水系に限られてしまう。アルミニウム電解製錬で使われているホール・エルー (Hall-Héroult) プロセスの電解浴 (フッ化物系溶融塩 (操作温度が1000℃程度)) も言うまでもなく非水系である。アルミニウムの電気めっきでは、ドイツのSiemens社が開発したSigal®プロセスが代表的なプロセスとして知られており、有機アルミニウム化合物、芳香族系溶媒、アルカリハライド塩 (またはアルカリ水素化物)、4級オニウム塩などから構成される発火性の非水電解液が用いられている。

上記のプロセスはどちらも環境負荷が大きく、これらに代わる低環境負荷型プロセスの構築が期待されている。これを現実のものとするための鍵となるのが電解液である。その電解液に求められる条件として、室温または室温付近で利用できる、環境へ大きなダメージを与える揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) を含まない、難燃性である、物理化学安定性が高い、イオン伝導度が高いなどが挙げられる。

* 本稿の主要部分は、軽金属, 69 (2019), 15-21に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 15-21.

** 株式会社UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士 (工学)

Research Development I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D.

*** 株式会社UACJ R&Dセンター 第二研究部

Research Development II, Research & Development Division, UACJ Corporation

**** 大阪大学大学院工学研究科, 博士 (エネルギー科学)

Graduate School of Engineering, Osaka University, Ph. D.

***** 岩手大学理工学部, 博士 (工学)

Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Ph. D.

***** 北海道大学大学院工学研究院, 博士 (工学)

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Ph. D.

***** 京都大学大学院エネルギー科学研究科, 博士 (工学)

Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Dr. Eng.

近年、多くの分野で利用されているイオン液体はこれらの条件を満たす可能性のある唯一の溶媒系と言える。イオン液体には数多くの種類が存在し、大気雰囲気下で利用可能なものも少なくない^{1),2)}。しかしながら、大気雰囲気下で安定なイオン液体はアルミニウムイオン源として添加するアルミニウム塩の溶解度が低いため、高い生産効率を期待することができない。以上のような背景から、本プロジェクトでは取り扱いやすさの点においてやや劣るものの、豊富な熱力学的データが存在し、アルミニウム金属析出に寄与するイオン種の濃度を $3.3 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ ($3.3 \times 10^3 \text{ M}$) 程度まで高めることのできる塩化アルミニウム (AlCl_3) と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$)) から構成されるイオン液体を標準電解液としている³⁾。 $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ を含め、 AlCl_3 系イオン液体を構成する代表的な有機塩の構造式を Fig. 1 に示す。

AlCl_3 - $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ イオン液体はアルミニウム電析の際に用いられることの多い電解液であり、これまでに数多くの論文が報告されている^{4)~9)}。このイオン液体は2つの固体塩を室温で混ぜるだけで液体塩が得られ、その物性は2つの塩の混合比によって大きく変化する。Fig. 2 に種々の AlCl_3 モル分率におけるアニオン種の存在比を示しているが、このイオン液体は Cl^- と $[\text{AlCl}_4]^-$ が共存、 $[\text{AlCl}_4]^-$ のみが存在、 $[\text{AlCl}_4]^-$ と $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ が共存する3つの領域に大きく分類することができる。つまり、 AlCl_3 のモル分率 (N_{AlCl_3}) が $0 < N_{\text{AlCl}_3} < 0.50$ (ルイス塩基性)、 $N_{\text{AlCl}_3} = 0.50$ (ルイス中性)、 $0.50 < N_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$ (ルイス酸性) の3つの領域である。 AlCl_3 のモル分率によって、イオン液体を構成するイオン種やその組成は大きく変化することから、それに伴い、このイオン液体の物理化学的性質も大きく変化する。このイオン液体系での金属アルミニウムの析出は $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ の還元反応によってのみ起こるため、アルミニウム電析には

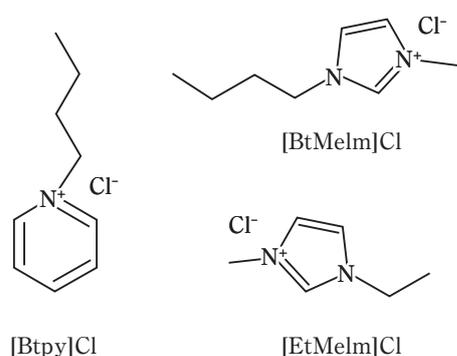


Fig. 1 Structural formulas of the typical organic salt composing chloroaluminate ionic liquids.

N_{AlCl_3} が $0.50 < N_{\text{AlCl}_3} \leq 0.67$ の範囲にあるルイス酸性浴を用いる必要がある。このときのアルミニウム析出・溶解反応は以下のものであり、適切な電解条件を用いれば、その電流効率は100%に近い値となる。



なお、 N_{AlCl_3} が0.67を超えると液相温度は急激に上昇するため、この領域が研究対象となることはほとんどない。

ルイス酸性 AlCl_3 - $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ を電解液に用いると、後述するように良好なアルミニウムめっき膜を得ることができるため、技術的には Sigal[®] プロセスの代替プロセスになりうるレベルに到達している。

しかし、その実用化を阻む最も大きな要因になっているのが $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ の合成コストであり、その課題をクリアするためのアプローチも本プロジェクトの検討課題の1つとなっている。ここでは AlCl_3 - $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ に代わる電解液の探索の現状について紹介する。これまでに報告されているアルミニウムめっき用電解液は大きく2つに分類することができる。1つは $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ よりも安価な塩を用いたイオン液体・溶融塩の合成であり、古くから行われている。カチオンの種類は組み合わせる塩の種類によって変化するものの、アルミニウムの電析プロセスに関与するアニオン種は AlCl_3 - $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ 系と基本的に同じであるため、アルミニウムの電析反応自体に変化はない。これに対し、尿素やジメチルスルホン、グライム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、

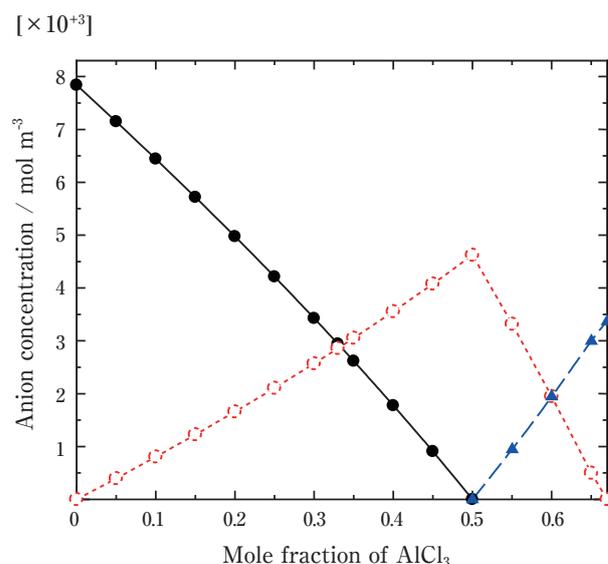
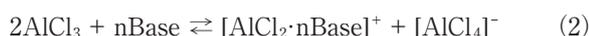
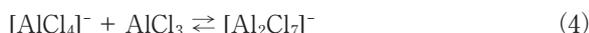


Fig. 2 Relationship between the molar fraction of AlCl_3 and the anion (\bullet : Cl^- , \circ : $[\text{AlCl}_4]^-$, \blacktriangle : $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$) concentration in the AlCl_3 - $[\text{EtMeIm}]\text{Cl}$ ionic liquid.

4-プロピルピリジンなどの極性有機分子(Base)と AlCl_3 を混合した系は溶媒和イオン液体, Deep Eutectic Solvent (DES) などと呼ばれ, 近年, アルミニウムめっき用電解液として注目されている。これらの電解液では次の反応式 (2) または (3) によって2種類のアルミニウムイオンが得られ^{9)~11)}, 生成したアルミニウム錯カチオンをアルミニウム電解に利用した研究も多く存在する。



アルミニウムの析出に関与するイオン種が (1) 式とは異なるため, これが析出物の形態や電流効率に与える影響については, より詳細に検討する必要がある。また, フリーな極性分子が存在する組成域においては, これが電解液の物性や電析物に与える影響についても考慮する必要がある。逆に AlCl_3 が過剰量存在する組成域では, $[\text{AlCl}_4]^-$ との反応によって, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ が生成するため ((4) 式), そのような条件下においては, 前述の AlCl_3 系イオン液体や溶融塩系と同様, (1) 式によるアルミニウムの析出・溶解反応が進行する。



電解液のコストはどちらの系においても AlCl_3 -[EtMeIm]Cl系と比較して, 5分の1以下に抑えることができるが, 現時点ではハンドリングの容易性や物性の面において AlCl_3 -[EtMeIm]Cl系には及ばず, 更なる研究開発が望まれる。

3. 電析条件と表面形態の関係

電析条件は電析物の結晶構造および表面形態に影響を及ぼす。一般的な電析条件として, 電流密度, 過電圧, 温度, 攪拌, 反応イオン種の濃度, および添加剤などが挙げられる¹²⁾。これらを適宜組み合わせることで, 目的とする電析物を得ることになる。例えば, Liらは AlCl_3 -[EtMeIm]Cl浴を用いる定電流パルス電解において, 電析浴の浴温が上昇すると, 電析物の結晶粒の大きさのみではなく, 結晶形態も変化することを報告している¹³⁾。

アルミニウムの電析物の機能化を目的として, 様々な研究がなされてきた。その中でも, 表面の平滑化に着目した研究が四半世紀前からなされてきたので, いくつかを紹介する。通常, 電析物の平滑性には結晶粒の

大きさが関係し, 結晶粒が小さければ, 平滑性の良好な電析物が得られると考えられる。 AlCl_3 -[EtMeIm]Cl浴を用いるアルミニウム電析でもこの傾向がみられ, Bakkarらは定電位電解において, 電析物の結晶粒および結晶子径が過電圧に依存し, 過電圧が大きいほど結晶粒および結晶子径は小さくなることを報告している¹⁴⁾。そのため, より卑な電位をかけて電解することで, 平滑な電析物が得られるものと考えられる。

有機系カチオンを含むイオン液体を用いるアルミニウムの電析の場合, 後述する無機系溶融塩とは異なり, 皮膜の厚さが10 μm 以下では, 表面の凹凸もそれほど問題とならないが, 皮膜の厚さがより厚くなると凹凸が激しくなる^{15), 16)}。そこで, 平滑性を向上させることを目的として, 電析浴に添加剤を加えることが検討されてきた。電析浴(めっき浴)に添加剤を加える目的は, ①電析物(めっき膜)の均一電着性の改善, ②樹枝状品の防止, ③平滑化, ④光沢化, ⑤結晶粒の微細化, ⑥残留応力の低減, ⑦ピット防止などであり, 特に①~③の効果のあるものを平滑剤, ④~⑥の効果のあるものを光沢剤と呼ぶ¹⁷⁾。通常, 溶融塩電解における添加剤は一般的に無機物が用いられるが, 常温で溶融するイオン液体には有機溶媒を使用できる。有機溶媒には多種多様なものがあるが, アルコール, ケトン類はイオン液体と反応するため適切ではない¹⁵⁾。有機溶媒添加の一例として, 高橋らは1,10-フェナントロリン (Fig. 3, 以下, OPと略す)を微量添加することで, 電析物表面の平滑化が可能であることを報告している^{15), 16)}。さらに, 上田らは AlCl_3 -[EtMeIm]Cl浴を用いる定電流パルス電解において, OP添加浴の攪拌速度が平滑性に影響を及ぼし, 無攪拌下では算術平均粗さ (Ra) の値が約26 nmであったのに対し, 攪拌速度の上昇に伴い, 電析物の表面の凹凸が徐々に小さくなり, 400 rpmにおける表面のRaは2.3 nmであったと報告している (Fig. 4)¹⁸⁾。

さらに, イオン液体に添加剤を加えることで, 電析物のある特定の結晶面が優先的に成長する, 優先配向が報告されている。アルミニウムの配向電析に関する報告例として, 高橋らが AlCl_3 と1-ブチルピリジニウム

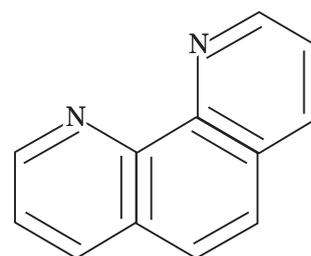


Fig. 3 Structural formula of the 1,10-phenanthroline (OP).

クロライド (1-butylpyridinium chloride ([BtPy]Cl)) から構成される AlCl_3 -[BtPy]Cl イオン液体にベンゼンやトルエンを混合することにより、電析物の表面状態を制御でき、しかも面配向できることを見出している¹⁹⁾。その後、Husseyらもベンゼンを AlCl_3 -[EtMeIm]Cl 浴に混合し、(110) 面への配向度が 2.0 ~ 3.25 に優先配向した電析物を得ている²⁰⁾。一方、津田らは環境負荷を考

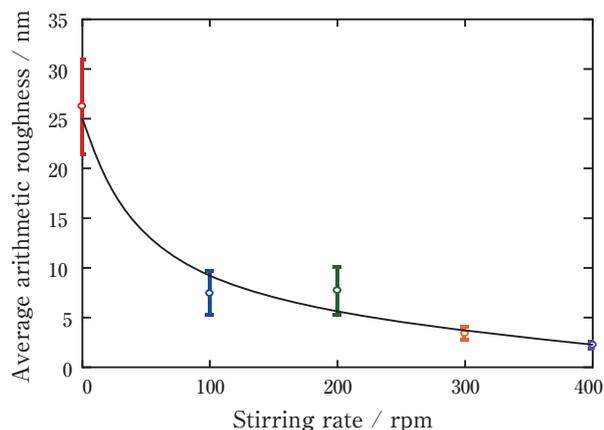


Fig. 4 Relationship between the stirring rate and the average arithmetic roughness on the aluminum electrodeposits¹⁸⁾.

慮して、有機溶媒ではなく LaCl_3 を AlCl_3 -[EtMeIm]Cl 浴に混合し、(100) 面への配向度が 2 ~ 2.5 程度に優先配向した電析物を得ている²¹⁾。

宇井らも、混合する芳香族化合物の種類がその配向性に及ぼす影響を検討してきた。トルエンを混合した浴からのアルミニウムの電析では、(100) 面への配向度が 4 程度に優先配向する²²⁾。また、キシレン (o-, m-, p-) 異性体を混合した浴からの Al の電析では、すべてのキシレン異性体において、(110) 面へ優先配向し、しかも混合率の増加に伴い、(110) 面への配向が強まる傾向がみられた²³⁾。しかし、m-キシレン混合浴は他の異性体とは異なり、50mol% 混合浴のみ、金属光沢を有する (100) 面に配向した電析物が得られた。AFM を用いて、それらの電析物の表面を観察した (**Fig. 5**)。金属光沢を有する電析物の表面 (Fig. 5 (a)) の最大高低差は 100 nm 程度であったのに対し、金属光沢を示さない電析物の表面 (Fig. 5 (b)) の最大高低差が 1000 nm であった。このように、有機溶媒を混合すると電析浴の粘度が低下するので操作性が向上するとともに、配向性が変化するのみならず平滑な電析物が得られやすくなる利点を発現する。

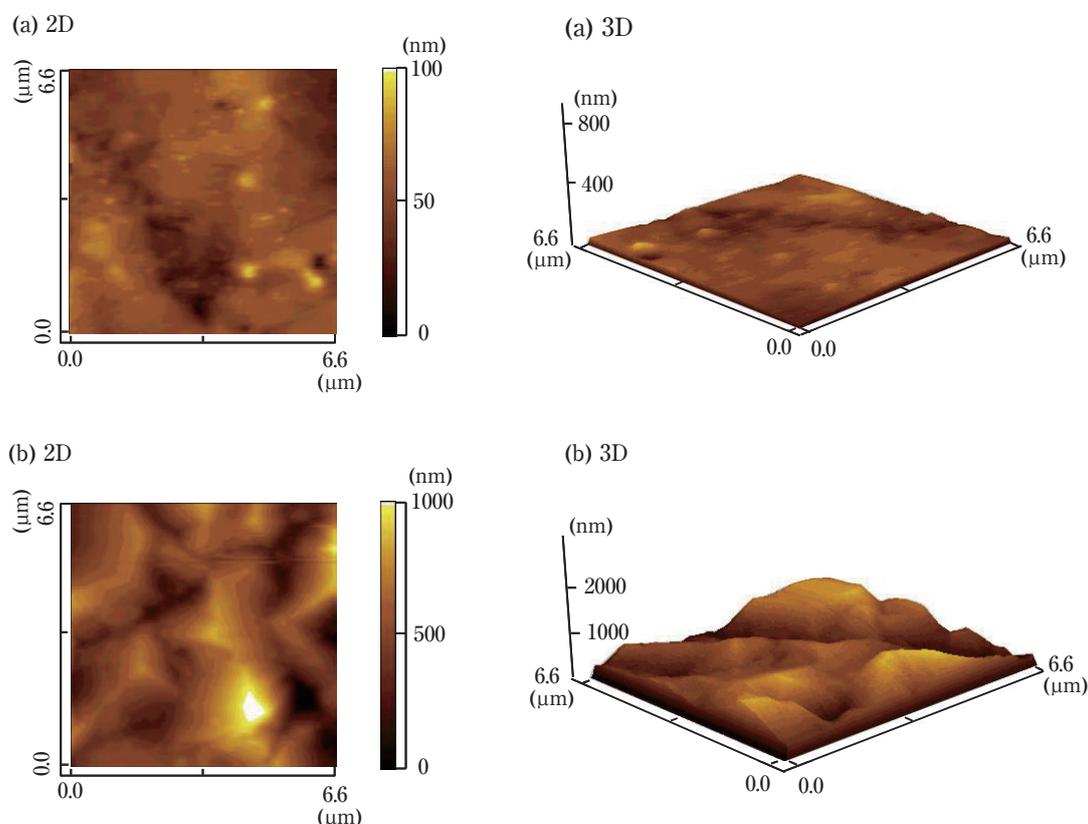


Fig. 5 AFM images on the surface of the aluminum electrodeposits obtained from in (a) 50.0mol% m-xylene-33.3mol% AlCl_3 -16.7mol% [EtMeIm]Cl electrolyte, and in (b) 50.0mol% p-xylene-33.3mol% AlCl_3 -16.7mol% [EtMeIm]Cl electrolyte both at 10 mA cm^{-2} , 50 C cm^{-2} ²³⁾.

平滑剤による平滑化機構は、主として反応イオン種の拡散の制御によるものである¹⁷⁾。他の電析条件も含めて、電析機構との関係を明らかにできれば、平滑性のみならず、より高付加価値をもつ電析物を見出せると考えられる。

4. アルミニウム合金電析

前述のアルミニウムの電析では、その電析アルミニウムの耐食性や硬さは、圧延されたアルミニウムや鋳造されたアルミニウムと大きく違うことはないものと予想される。しかしアルミニウム合金を考えると、その特性は合金添加元素によって大きく変化することになる。

電析法によるアルミニウム合金の形成では、 AlCl_3 含有のイオン液体、ジメチルスルホン (DMSO_2)- AlCl_3 系、 AlCl_3 - NaCl 系溶融塩を電解液として用い、この中に添加合金元素源となる金属の塩を溶解させて共電析している。この際、合金系は二元系が一般的であり、三元系合金の電解による組成制御は容易ではなく報告例は少ない。以下に各種電解液を用いてのアルミニウム合金を電析した研究を紹介する。

イオン液体を用いたアルミニウム合金めっきについての報告は、例えば1990年以降のAl-Cr²⁴⁾,²⁵⁾, Al-Mn²⁶⁾,²⁷⁾, Al-Ti²⁸⁾そしてAl-V合金²⁹⁾などの報告があるが、ここではまずアルミニウムの耐孔食性の改善に着目した津田らのAl-Hf, Al-W, Al-Zr, Al-W-Mn, およびAl-Mo-Tiの合金系の電析について紹介したい^{30)~34)}。

電解液は AlCl_3 -[EtMeIm]Clイオン液体を用い、この中に各種金属塩を溶解させて電析層を形成している。Al-Hf合金の電析では、定電流電解によって各種組成のAl-Hf合金が得られ、XRD測定から金属間化合物の形成はなく、アルミニウムのマトリックスにHfが固溶していると報告している。また、このAl-Hf合金の孔食電位測定について0.1 MのNaCl溶液中において、純アルミニウムよりも最大で約0.2 V貴な電位までシフトすることが示されている。Al-W合金の電析では、アルミニウム参照電極に対し-0.05 ~ 0.4 Vの範囲で定電位電解を行った結果、ほぼアルミニウムのみの電析物からWが96at.%含まれるAl-W合金を得ている。Al-W合金の孔食電位測定では、97.7at.%Al-W合金の時に純アルミニウムよりも0.3 V貴側にシフトすると報告している。Al-Zr合金では、定電流電解によって1.4 ~ 16.6at.%のZr濃度のAl-Zr合金が得られ、10at.%以上のZr濃度において、純アルミニウムの時よりも孔食電位が約0.3 V貴側にシフトすることを報告している。アルミニウムを含

む三元系合金については、孔食電位測定に着目して紹介すると、Al-W-Mn合金では、89.3at.%Al-6.1%W-4.6%Mn合金のときに純アルミニウムよりも0.43 V貴側にシフトし、Al-Mo-Ti合金では、92.4at.%Al-9.0%Mo-0.7%Ti合金が最も貴な電位で合金の溶解が始まっており、測定結果からは、約0.4 V貴な電位へのシフトと読み取れる。津田らは以上のように、二元系合金よりも三元系合金にすることで耐孔食性がさらに改善される結果を示している。

このほかにマグネシウム合金の表面処理としてS. J. PanらがAZ91D合金上にAl-Zn合金のめっきを試みている。このめっきは AlCl_3 -[EtMeIm]Clイオン液体中に ZnCl_2 を添加し、定電位電解によって形成されている³⁵⁾。亜鉛はアルミニウムよりも貴な金属であるので、電解の電位がより貴になるのに伴い亜鉛の含有割合が増加する。各種電位で形成されためっき膜の断面SEM像からは、アルミニウム参照電極に対して-0.2 Vの電位で形成されたAl-Zn合金めっきは下地のマグネシウムとの密着性があまりよくなく、-0.4 Vで形成されたものの方がより密着しためっき膜になっている。

DMSO_2 - AlCl_3 電解液を用いた研究では、三宅らの報告でジンケート処理後のAZ61合金上に DMSO_2 と AlCl_3 からなる有機系電解液を用いて110°CでAl-Zn-Mg合金層を形成した報告がある³⁶⁾。そのアルミニウム層は断面SEM像より、20 μm 程度の緻密でフラットなものであった。また塩見らは DMSO_2 - AlCl_3 電解液に ZrCl_4 を添加してAl-Zr合金を電析しており、電解液中の ZrCl_4 量によって光沢になる条件と光沢にならない条件があることを報告している³⁷⁾。このAl-Zr合金めっきに対して0.1 M NaCl水溶液中で孔食電位を調べた結果、Al-3.5at.%Zr合金における孔食電位は、純アルミニウムのときよりも0.15 V貴側にシフトする結果であった。この組成における電位シフトは、イオン液体を用いて形成した津田らの結果に近いものになっている。

溶融塩系によるアルミニウム合金の電析では、 AlCl_3 - NaCl 系と AlCl_3 - NaCl - KCl 系の溶融塩を用いた報告がある。上田らは AlCl_3 - NaCl - KCl 溶融塩を用いて各種組成のAl-Zr合金を電析し0.1 M NaCl水溶液中において孔食電位を調べている³⁸⁾。Al-23at.%Zr合金の際の孔食電位は純アルミニウムよりも貴側に0.3 Vシフトする結果を報告している。この結果は、イオン液体を用いてのAl-Zr合金の値とも近く、Al-Zr合金系に関しては、各種電解液で形成することが可能で、それらの組成では耐孔食性も近いものになると考えられる。

また、上田らは AlCl_3 - NaCl - KCl 溶融塩への PtCl_2 添加によるAl-Pt合金の電析³⁹⁾、 SnCl_2 添加によるAl-Sn合

金の電析⁴⁰⁾、 TaCl_5 添加によるAl-Ta合金の電析⁴¹⁾についても報告している。Al-Cr合金の電析に関しては、Moffat²⁴⁾、松永ら⁴²⁾や上田らによる報告がある⁴³⁾。Al-Mn合金では、Staffordがガラス状のAl-Mn合金が得られることを報告しており⁴⁴⁾、大きな規模でのAl-Mn合金めっきとして内田らの報告がある⁴⁵⁾。Al-Ti合金では、内田らはTi含有量が40mass%のAl-Ti合金の平滑電析について報告をしている⁴⁶⁾。

三元系合金の電析については、上田らが AlCl_3 -NaCl-KCl 溶融塩に CrCl_2 と NiCl_2 を溶解させ、Al-Cr-Ni合金を電析させた報告がある。合金組成の制御は定電位電解では限界があるため、電析物の一部を溶解させるような電位パルス電解によって、各種成分の濃度のある程度変化させることができるとしている⁴⁷⁾。

以上のようにアルミニウム膜を電解で形成するには、電解液と電極と直流電源があれば可能であり、比較的安価にできるものである。合金系を考えると高融点系のものや非平衡なものも室温から100℃程度で電析させることができるため、今後さらに発展するものと考えられる。

5. アルミニウム電析の応用展開

上述のアルミニウム電析の応用技術が、めっき分野に留まらず様々な分野で研究されている。ここではアルミニウム電析の応用例として、アルミニウム箔の製造、マイクロ・ナノ構造体の形成および電解精錬の研究開発について紹介する。

5.1 アルミニウム箔の製造

リチウムイオン電池の正極集電体としてアルミニウム箔が使用されている。電池の小型化や高容量化のニーズが年々高まっており、これに応えるため、アルミニウム箔をさらに薄箔化することが求められている。現在アルミニウム箔は圧延によって製造されているが、薄箔の製造では圧延工程の回数を多くする必要があるので、コストが割高になる問題がある。圧延に代わるアルミニウム箔の製造法として、電析法の利用が考えられる。古くから工業利用されている電解銅箔の製造プロセスと同様の原理により、アルミニウム箔についても、基材上に電析させたアルミニウム膜を剥離することで製造することができる。

岡本らは、 DMSO_2 - AlCl_3 電解液に添加剤としてトリメチルアミン塩酸塩を加えた浴を用い、チタン板上にアルミニウムを電析させ、そのアルミニウム膜を基板から引き剥がすことで、厚さ8～30 μm のアルミニウ

ム箔が作製可能であることを報告している⁴⁸⁾。圧延によって得られるアルミニウム箔は、箔面に平行な方向に引き伸ばされた結晶組織をもつものに対して、電解アルミニウム箔では、箔面垂直方向に成長した柱状結晶が並ぶ組織となる。引張強度やその温度安定性を評価すると、電解アルミニウム箔は従来の圧延箔に比べて、優れた特性を示したことが報告されている。電解アルミニウム箔の、リチウムイオン電池正極集電体としての適性についての評価も行われており、電解アルミニウム箔がもつ表面の微細な凹凸形状や優れた濡れ性が、集電体用途において優位に作用することが報告されている⁴⁹⁾。 AlCl_3 -[EtMeIm]Clイオン液体を用いても、同様に電解アルミニウム箔を得ることができる。

5.2 マイクロ・ナノ構造体の形成

アルミニウム電析を利用すると、アルミニウム薄膜だけでなく、金属アルミニウムからなる様々なマイクロ・ナノ構造体を形成することができる。マイクロ・ナノ構造体の形成においては、多くの場合、目的の構造のテンプレート(鋳型)を用い、その内部にアルミニウムを電析した後、テンプレートを除去することで、アルミニウムからなる構造体を得る方法が採られる。テンプレートの空隙が大きい場合には、アルミニウムの溶湯を流しこむことも可能であるが、孔径がマイクロオーダー以下になると、表面張力の関係から、テンプレートの空隙を溶湯で充填することは困難である。しかし電析法を用いれば、複雑な細孔内にもアルミニウムを析出させることができる。

多数の細孔が直線状に貫通するメンブレンをテンプレートに用い、その中にアルミニウムを電析した後、テンプレートを除去すれば、アルミニウムのナノロッドまたはナノワイヤーが得られる。基板上にアルミナ・メンブレンを載せ、 AlCl_3 -[EtMeIm]Clイオン液体を用いてアルミニウム電析を行うと、メンブレンの細孔内にアルミニウムが成長し、その後アルミナ・メンブレンをリン酸とクロム酸を使って溶解除去すれば、アルミニウムのナノロッドが得られる^{50)~52)}。ナノロッドの径はメンブレンの孔径によって制御が可能であり、最小で40 nm程度の径のナノロッドの形成が報告されている。同様のナノロッドまたはナノワイヤーは、ポリカーボネート・メンブレンをテンプレートに用いても形成することができる^{53), 54)}。ポリカーボネートは、ジクロロメタンによって溶解除去可能である。

アルミニウムナノワイヤーについては AlCl_3 -トリメチルアミン塩酸塩浴を用い、テンプレートを使わず、電析によって直接形成する方法も報告されている^{55), 56)}。

Table 1 Chemical compositions of the Al-SiC composite anode and the electrodeposit on the cathode⁶²⁾.

	Al	SiC	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Ni
Al-SiC composite	66.22	23	5.78	2.31	1.05	0.77	0.38	0.1
Electrodeposit	98.15	—	—	1.26	0.04	0.31	0.13	0.1

(mass%)

直線状の細孔内にだけでなく、三次元的な複雑な形状をもつ細孔内にアルミニウムを電析することも可能であり、これにより、アルミニウム多孔体を形成する研究も行われている。Endresらは、ポリスチレン・コロイド粒子の自己組織化によって形成されるコロイド結晶をテンプレートとして用い、この空隙内に $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ イオン液体を用いてアルミニウムを電析し、その後有機溶剤によってコロイド結晶テンプレートを溶解除去することで、アルミニウム多孔体が得られることを報告している⁵⁷⁾。この方法により、径600 nm程度の空孔が三次元的に連通する構造をもつアルミニウム多孔体が得られている。

住友電気工業株式会社では、従来からニッケルの多孔体を製造販売している。このニッケル多孔体は、導電化処理を施したウレタン発泡体にニッケルめっきを施し、その後ウレタン発泡体を熱分解除去するプロセスにより製造されている。同様のプロセスを用い、ニッケルめっきの代わりに、 $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ イオン液体を用いてアルミニウムを電析することで、平均孔径450～900 μm 、気孔率95%程度のアルミニウムの多孔体が得られることが示されている^{58), 59)}。

以上に述べた様々な形状のアルミニウムマイクロ・ナノ構造体は、主に、リチウムイオン電池の電極または集電体としての応用が検討されている。電析を利用することで、多様な形状のマイクロ・ナノ構造体の形成が可能であり、今後より広範な用途への応用が期待される。

5.3 電解精錬

イオン液体を用いたアルミニウムの電解精錬が検討されている。Reddyらは、Al-Si-Mg系合金またはAl-SiC複合材のスクラップをアノードに用いて電解を行うことで、高純度のアルミニウムをカソード上に析出させる試みを報告している^{60)~63)}。彼らの研究において、 $\text{AlCl}_3\text{-[EtMeIm]Cl}$ または AlCl_3 と1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BtMeIm]Cl)) から構成される $\text{AlCl}_3\text{-[BtMeIm]Cl}$ イオン液体が電解液に用いられ、約100℃の温度で電解が行われている。スクラップには、シリコン、銅、亜鉛、鉄、マグネシウムなどの不純物が含まれるが、これら

の不純物濃度が大幅に低減されたアルミニウムがカソード上に電析されることが確認されている。一例として、Al-SiC複合材をアノードに用いて電解を行った結果、得られたアルミニウム電析物の組成⁶²⁾を、電解前のAl-SiC複合材の組成とともに**Table 1**に示す。彼らの報告によれば、この電解の消費電力量はアルミニウム1 kgの製造あたり約5 kWhと見積もられており、現在広く行われている温度800～950℃での三層式溶融塩電解のエネルギー消費量15～18 kWhと比べて大幅に少ない。イオン液体を用いる電解では、操業温度が低いことが、エネルギー消費量の低減の要因と考えられる。

6. おわりに

各種金属の水溶液からの電解析出・めっき技術は19世紀後半から発展してきた。しかしながらアルミニウムについては、その析出電位が水素発生よりもかなり卑であるため、こうした発展の蚊帳の外にあった。

1980年頃になってイオン液体を用いたアルミニウムの電解析出に関する公知文献が増え始めてからは、関連技術の発展が著しく、活況を呈した。軽金属学会においても平成23年から26年にかけて、研究部会でこうした技術の調査検討を実施した⁶⁴⁾。

本報に詳述したとおり、イオン液体を用いた電解プロセス技術はアルミニウム産業にとって多くの魅力的な可能性を秘めている。それらの具現化事業化を目指し、著者一同、今後も「アルミニウム材新製造プロセス技術開発」の完遂に取組む所存であることを最後に記し、本稿を終えることとする。

謝 辞

「アルミニウム材新製造プロセス技術開発」は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務として実施中であることを付記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) P. Wasserscheid and T. Welton: *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition, ed. by Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2008).
- 2) F. Endres, A. Abbott and D. MacFarlane: *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Second, Completely Revised and Enlarged Edition, ed. by Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2017).
- 3) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey: *Inorg. Chem.*, **21** (1982), 1263-1264.
- 4) C. L. Hussey: *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 5, ed. by G. Mamantov, Elsevier, New York, (1983), 185-230.
- 5) C. L. Hussey: *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, Current Progress, ed. by G. Mamantov and A. I. Popov, VCH Publisher, New York, (1994), 227-275.
- 6) R. T. Carlin and J. S. Wilkes: *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, Current Progress, ed. by G. Mamantov and A. I. Popov, VCH Publisher, New York, (1994), 277-306.
- 7) S. Takahashi, N. Koura, S. Kohara, M. L. Saboungi and L. A. Curtiss: *Plasmas & Ions*, **2** (1999), 91-105.
- 8) M. Ueda: *J. Solid State Electrochem.*, **21** (2017), 641-647.
- 9) T. Tsuda, G. R. Stafford and C. L. Hussey: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), H5007-H5017, and references therein.
- 10) A. Endo, M. Miyake and T. Hirato: *Electrochim. Acta*, **137** (2014), 470-475.
- 11) Y. Fang, K. Yoshii, X. Jiang, X.-G. Sun, T. Tsuda, N. Mehio and S. Dai: *Electrochim. Acta*, **160** (2015), 82-88.
- 12) M. Paunovic and M. Schlesinger: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, New York, NY, (1998), 250.
- 13) B. Li, C. Fan, Y. Chen, J. Lou and L. Yan: *Electrochim. Acta*, **56** (2011), 5478-5482.
- 14) A. Bakkar and V. Neubert: *Electrochim. Acta*, **103** (2013), 211-218.
- 15) 高橋節子, 赤間良三, 倉沢章, 奥佳代子: *日新製鋼技報*, **63** (1990), 44-51.
- 16) 高橋節子: *電気化学*, **59** (1991), 14-21.
- 17) 春山志郎: *表面技術者のための電気化学*, 丸善, (2001).
- 18) 高橋久留美, 行方千賀, 菊地竜也, 松島永佳, 上田幹人: *表面技術*, **68** (2017), 208-212.
- 19) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯功: *表面技術*, **40** (1989), 134-135.
- 20) Q. Liao, W. R. Pitner, G. Stewart and C. L. Hussey: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997), 936-943.
- 21) T. Tsuda, T. Nohira and Y. Ito: *Electrochim. Acta*, **46** (2001), 1891-1897.
- 22) 小浦延幸, 松本太, 田代洋介, 二村昌樹, 井手本康: *表面技術*, **52** (2001), 791-792.
- 23) 宇井幸一, 八代高士, 二村昌樹, 井手本康, 小浦延幸: *表面技術*, **55** (2004), 409-416.
- 24) T. P. Moffat: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), L115-L117.
- 25) M. R. Ali, A. Nishikata and T. Tsuru: *Electrochim. Acta*, **42** (1997), 2347-2354.
- 26) G. R. Stafford: *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 635-639.
- 27) T. P. Moffat, G. R. Stafford and D. E. Hall: *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993), 2779-2786.
- 28) T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford and J. E. Bonevich: *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), C234-C243.
- 29) T. Tsuda and C. L. Hussey: *J. Min. Met.*, **39** (1-2)B (2003), 3-22.
- 30) T. Tsuda, S. Kuwabata, G. R. Stafford and C. L. Hussey: *J. Solid State Electrochem.*, **17** (2013), 409-417.
- 31) T. Tsuda, Y. Ikeda, T. Arimura, M. Hirogaki, A. Imanishi, S. Kuwabata, G. R. Stafford and C. L. Hussey: *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014), D405-D412.
- 32) T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford and O. Kongstein: *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004), C447-C454.
- 33) T. Tsuda, Y. Ikeda, A. Imanishi, S. Kusumoto, S. Kuwabata, R. Gery Stafford and C. L. Hussey: *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015), D405-D411.
- 34) T. Tsuda, S. Arimoto, S. Kuwabata and C. L. Hussey: *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008), D256-D262.
- 35) S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-K. Chang and I.-W. Sun: *Electrochim. Acta*, **55** (2010), 2158-2162.
- 36) M. Miyake, H. Fujii and T. Hirato: *Surf. Coat. Tech.*, **277** (2015), 160-164.
- 37) S. Shiomi, M. Miyake and T. Hirato: *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012), D225-D229.
- 38) M. Ueda, T. Teshima, H. Matsushima and T. Ohtsuka: *J. Solid State Electrochem.*, **19** (2015), 3485-3489.
- 39) *ibid.*; *J. JILM*, **69** (2019), 21.
- 40) M. Ueda, H. Hayashi and T. Ohtsuka: *Surf. Coat. Tech.*, **205** (2011), 4401-4403.
- 41) M. Ueda, R. Inaba and T. Ohtsuka: *Electrochim. Acta*, **100** (2013), 281-284.
- 42) K. Sato, H. Matsushima and M. Ueda: *J. Appl. Surf. Sci.*, **388** (2016), 794-798.
- 43) M. Matsunaga, M. Morimitsu, M. Nagano and T. Tsuda: *Molten Salt Chemistry and Technology*, **5** (1998), 601.
- 44) M. Ueda, D. Susukida, S. Konda and T. Ohtsuka: *Surf. Coat. Tech.*, **176** (2004), 202-208.
- 45) G. R. Stafford: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 945-953.
- 46) 内田淳一, 瀬戸宏久, 渋谷敦義: *表面技術*, **46** (1995), 1167-1172.
- 47) 内田淳一, 渋谷敦義, 津田哲郎, 山本康博, 瀬戸宏久: *表面技術*, **42** (1991), 200-205.
- 48) M. Ueda, H. Kigawa and T. Ohtsuka: *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 2515-2519.
- 49) 岡本篤志, 森田昌行, 吉本信子: *表面技術*, **63** (2012), 641-645.
- 50) 岡本篤志, 丹羽直敏, 江頭港, 森田昌行, 吉本信子: *Electrochemistry*, **81** (2013), 906-911.
- 51) M. B. Pomfret, D. J. Brown, A. Epshteyn, A. P. Purdy and J. C. Owrutsky: *Chem. Mater.*, **20** (2008), 5945-5947.
- 52) E. Perre, L. Nyholm, T. Gustafsson, P. L. Taberna, P. Simon and K. Edström: *Electrochem. Commun.*, **10** (2008), 1467-1470.
- 53) G. Oltean, L. Nyholm and K. Edström: *Electrochim. Acta*, **56** (2011), 3203-3208.
- 54) S. Z. El Abedin, A. Garsuch and F. Endres: *Aust. J. Chem.*, **65** (2012), 1529-1533.
- 55) S. Zein El Abedin and F. Endres: *ChemPhysChem*, **13** (2012), 250-255.
- 56) C. J. Su, Y. T. Hsieh, C. C. Chen and I. W. Sun: *Electrochem. Commun.*, **34** (2013), 170-173.
- 57) C. J. Su and I. W. Sun: *ECS Electrochem. Lett.*, **4** (2015), D21-D23.
- 58) L. H. S. Gasparotto, A. Prowald, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, A. Garsuch and F. Endres: *J. Power Sources*, **196** (2011), 2879-2883.
- 59) 西村淳一, 奥野一樹, 木村弘太郎, 後藤健吾, 境田英彰, 細江晃久, 吉川竜一: *SEI テクニカルレビュー*, **182** (2013), 34-38.
- 60) 境田英彰, 後藤健吾, 木村弘太郎, 奥野一樹, 西村淳一, 細江晃久: *SEI テクニカルレビュー*, **190** (2017), 78-83.

- 61) S. K. Kim and R. G. Reddy: J. Korean Inst. Surf. Eng., **34** (2001), 553-567.
62) M. Zhang, V. Kamavarum and R. G. Reddy: JOM, **55** (2003), 54-57.
63) V. Kamavaram, D. Mantha and R. G. Reddy: Electrochim. Acta, **50** (2005), 3286-3295.
64) D. Pradhan, D. Mantha and R. G. Reddy: Electrochim. Acta, **54** (2009), 6661-6667.
65) 軽金属学会 研究委員会 新機能発現・化学プロセス部会：研究部会報告書No. 61, 軽金属学会, (2015), 22-27.



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部
博士(工学)



布村 順司 (Junji Nunomura)
(株)UACJ R&Dセンター 第二研究部



津田 哲哉 (Tetsuya Tsuda)
大阪大学大学院工学研究科
博士(エネルギー科学)



宇井 幸一 (Koichi Ui)
岩手大学理工学部
博士(工学)



上田 幹人 (Mikito Ueda)
北海道大学大学院工学研究院
博士(工学)



三宅 正男 (Masao Miyake)
京都大学大学院エネルギー科学研究科
博士(工学)



R&D Center (North America) のご紹介

八太 秀周*

Introduction of R&D Center (North America)

Hidenori Hatta*

1. はじめに

R&D Center (North America) は、UACJとして初の海外研究開発拠点として、米国シカゴにあるUACJ North America, Inc. (UNA) 内に2018年4月に設置され、2年余りが経ちました。ここではその概略を紹介致します。

Chicagoを拠点としてFig. 1およびFig. 2に示す環境のもと、北米における自動車向けアルミニウム構造材や加工部品をはじめ、IT製品や缶材向けアルミニウム材料、自動車及び空調向けの熱交換器用材料等の分野を中心に広く担当しています。北米の各製造拠点と連携しつつR&D Center (North America) から技術展開、さらには日本のR&Dとも密に連携を図り、製品開発や生産技術開発を推進しています。

2. 自動車分野

自動車分野では、地球環境保護の観点から、北米でも電動車の開発が急速に進んでいます。北米大手のデトロイト3はもちろん新興の電動車メーカーも急速な立ち上がりを見せ、まさに大きく変化しようとしています。その中で、電動車にはその航続距離向上のため軽量化や熱伝達の良い素材としてアルミニウム素材のニーズが従来以上に高まっています。北米でのこの大きなニーズに対応すべく、各拠点およびR&Dでの開発を推進すると共に、さらにはFig. 3に示すような北米グループ各社が参加して全体会議も実施し、UACJグループとして連携を強固にし新しい部品開発を進めています。



Fig. 1 Building where UNA is located.



Fig. 2 R&D Center (North America) in Chicago.

* R&D Center (North America), UACJ North America, Inc., Dr. Eng.



Fig. 3 Meeting on automobile parts at UNA.



Fig. 4 R&D researchers in UWH and TAA.

3. 北米製造拠点との連携

アルミニウムの押出素材から自動車加工部品まで一貫で製造できる拠点として、UACJ Automotive Whitehall Industries, Inc. (UWH) の本社機能を有する 6th Street Plant がミシガン州にあります。Fig. 4 に示すように R&D Center (North America) の研究者もその工場に駐在し、生産ラインを何度も確認し現地のアメリカ人技術者と毎日議論を繰り返しながら、新規製品の開発・実用化を進めています。

飲料缶材向け材料に関しては、世界最大級のアルミ缶材生産拠点であるローガン工場への製造委託販売会社である Tri-Arrows Aluminum (TAA) へ技術者を派遣しオペレーションチームの一員として業務に従事しています。ここではローガン工場の強みであるアルミ屑からの溶解・ casting・圧延一貫工程における高い生産性、コスト競争力をさらに向上させていくための施策・課題に取り組んでいます。

その他の UACJ グループの北米製造拠点についても、開発や分析評価に協力できる体制をとっております。

4. IT 製品向けおよび熱交換器向け材料

IT 製品や熱交換器材料の開発では北米のお客様と密な議論を行うことでお客様のニーズを的確に汲み取り、日本国内外の製造拠点及び R&D へ展開し、新規製品開発へ繋げています。このような分野でも議論や情報伝達のみでなく、Fig. 5 のように製品の現物確認等もしっかり行い、研究者として当社製品を深く理解し新規製品の実用化や品質改善を推進しています。



Fig. 5 Microscopic observation of the product.

5. 終わりに

自動車、IT 製品、熱交、缶用の各分野とも急速な環境変化のもと、新規技術開発が強く要求されております。R&D Center (North America) では、北米でのお客様のニーズを正確に把握し、事業の発展に貢献できるよう新製品と新技術の開発を進めています。



八太 秀周 (Hidenori Hatta)
R&D Center (North America),
UACJ North America, Inc., 博士 (工学)



R&D Center (Thailand) のご紹介

渡辺 良夫*

Introduction of R&D Center (Thailand)

Yoshio Watanabe*

タイランドサイエンスパークはバンコク市街地から北に車で約1時間のところにあるタイ王国最大の研究開発拠点です。遺伝子生命工学研究センター (BIOTEC)、金属材料技術研究センター (MTEC)、電子コンピューター技術研究センター (NECTEC)、ナノテクノロジー研究センター (NANOTEC) などの施設の他、周囲にはタマサート大学やアジア工科大学院、サッカーワールドカップ予選を行えるタマサートスタジアムなどがあり、緑豊かで、散歩中のオオトカゲに出くわすこともある環境のよい場所¹⁾に立地しています。その中のイノベーションクラスター2-Dビルディングの最上階 (11F) にR&D Center (Thailand)があります。2018年9月に設立し、2019年5月からUACJ (Thailand) Co., Ltd.の組織下で運営を開始しました。UACJとしては日本、北米に次いで三か国目となる研究開発拠点であり、アセアン地域のお客様やグループ各社への技術サービスの提供、地域のニーズに応じた新製品と新技術の開発を目的としています。

当初人員は先行して赴任していた日本人Senior Managerと筆者の二人だけでしたが、タイ人の技術ス

タッフと事務系スタッフが加わり、さらにラヨン製造所のタイ人技術スタッフが駐在するようになって現在は5名で400平米の空間を専有しています。将来は、今ある20の机が無駄なく使えるまでに人員を増やし、研究開発拠点にふさわしい成果を挙げることを目指しています。現時点はガラガラの実験室への装置導入を進める中で、ラヨン製造所の技術的な課題に微力ながら対応しています。また、2020年は新型コロナの影響で対外活動がしにくくなっていますが、2019年には講演会、国際会議、工業展でのプレゼンや聴講、お客様や公的機関との交流を通して研究開発ニーズ、市場動向などを調査してきました。このような業務を進める上で、サイエンスパークは都合がよく、MTECとは共同研究できるだけでなく、結びつきのある企業や大学の情報を得ることができます。隣接する建物にあるNSTDA分析試験センターは一般的分析装置から高度な分析装置まで多数取り揃え、試験依頼を受けてくれるので、当方に自前の実験装置がなくともある程度の研究を進めることができます。また、EECi (東部経済回廊イノベーション, Eastern Economic Corridor of innovation)



Fig. 1 Innovation Cluster II building.



Fig. 2 Members working in R&D Center (Thailand).

* R&D Center (Thailand), UACJ (Thailand) Co., Ltd.

事務所があるほか、90を超える企業が研究開発スペースに入所していて、情報源として有望です。一方で不便なのが、我々日本人が居住するバンコクやラヨン製造所からの移動です。渋滞がなければ問題ないのですが、有名なバンコクの渋滞だけでなく、サイエンスパーク近辺も夕方は大渋滞します。金曜日の雷雨時はそれこそ蟻並みの速度となり、わずか2～3 km先の大通りにでるまでに、1時間半を要することもありました。移動する車の中での時間の使い方が大きな課題だな、と感じながら毎日職場に足を運んでいます。

静かで日本とは異なる環境のもと、ともすればスピード感が鈍くなるのを、時折、日本のR&Dやラヨン製造所、バンコク事務所などからの刺激で修正しながら、慣れない業務を進めています。まだまだ、R&D Centerと言えるほどの規模ではなく、戦力もありませんが、リソースの拡大を図りながら、タイにおける顧客、UACJグループから頼られる存在になることで、タイの産業発展にも貢献していきたいと考えています。



Fig. 3 Exhibition at Thailand Industry Expo 2019.



渡辺 良夫 (Yoshio Watanabe)
R&D Center (Thailand),
UACJ (Thailand) Co., Ltd.



UACJ-産総研連携ラボ(冠ラボ)の紹介

森 久史*, 児島 洋一*, 田中 宏樹**, 野瀬 健二***
時實 直樹****, 尾村 直紀*****, 中村 守*****

Introduction of “UACJ-AIST-Collaborative Laboratory (Open Innovation Laboratory)”

Hisashi Mori*, Yoichi Kojima*, Hiroki Tanaka**, Kenji Nose***
Naoki Tokizane****, Naoki Omura***** and Mamoru Nakamura*****

1. はじめに

UACJはアルミニウム産業の国際競争力をさらに高める目的で、2018年6月に国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 以降、産総研 (AIST) とする) と連携し、「UACJ-産総研 アルミニウム先端技術連携研究ラボ」(以下、連携ラボとする)を設立した。

連携ラボでは、R&Dセンターの研究および技術課題について、産総研の高い研究能力および評価技術を活用しながら「アルミニウムの力を最大限に発揮する」ための研究・技術力の向上とその人材育成に努めている。本稿では、UACJ-AISTの連携ラボについて紹介する。

2. UACJ – AIST連携ラボ

産総研は、企業のニーズにより特化した研究開発を実施するために、特定企業の名前を付した研究室(連携ラボ:冠ラボ)を設置して、密接な連携を行う制度を設けた。UACJは、アルミニウムの先端技術開発の拠点構築を目指し、R&Dセンターに近い、産総研(中部センター)に連携ラボを設置した(Fig. 1)。



Fig. 1 Appearance of AIST (Chubu center).

連携ラボでは、Fig. 2に示すように、UACJと産総研のポテンシャルを最大限に融合させ、革新的なアルミニウム材料・プロセス技術の実現に向けて、研究、製造および生産技術に関する課題解決、基礎研究の深度化および先端技術の萌芽的検討を行っている。

* (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)
Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D.
** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)
Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.
*** (株)UACJ 構造改革本部 博士(工学)
Corporate Strategic Restructuring Office, UACJ Corporation. Ph. D.
**** (株)UACJ R&Dセンター 研究企画部
Research Planning Department, Research & Development Division, UACJ Corporation
***** 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 材料・化学領域 構造材料研究部門, 博士(工学)
Structural Materials Research Institute, Department of Materials and Chemistry,
National Research Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Dr. Eng.
***** 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 中部センター, 工学博士
Chubu Center, National Research Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Dr. Eng.

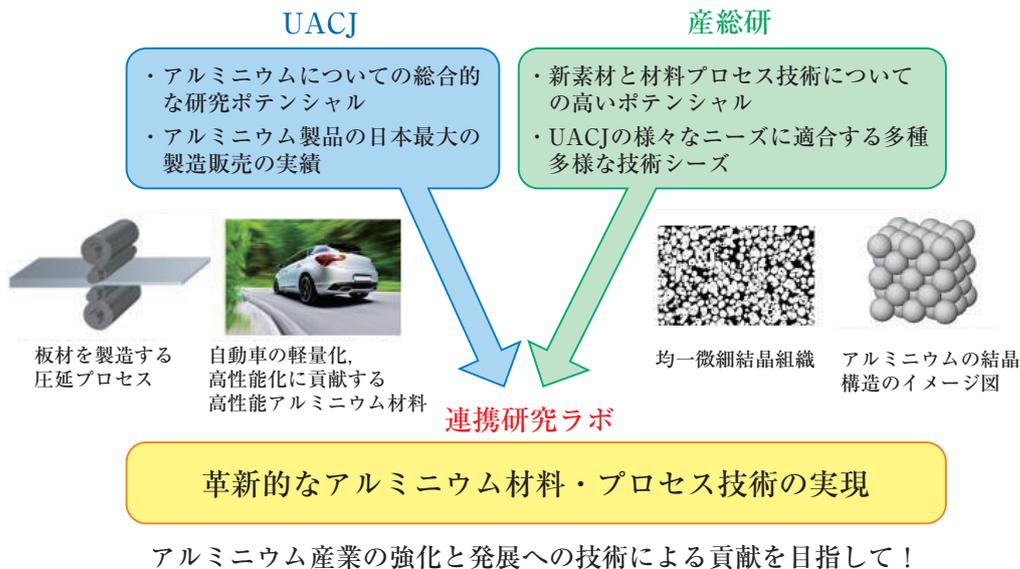


Fig. 2 Concept of the collaborative laboratory.

3. 連携ラボの活動

産総研とは、技術相談（技術コンサル）および共同研究の設定・実施を通じて連携を進めている。

技術相談とは、UACJ側から課題を産総研に提示し、課題に適する産総研側の研究者から、研究成果の提示をいただく、あるいは、研究者に分析・評価を依頼して結果を提示いただく方法により、課題解決の糸口となるアドバイスを受ける仕組みである。

Table 1に、2019年度に依頼した技術相談の題目と産総研の依頼先の1例を示す。メカニズム解明や製造

Table 1 List of the technical consultation subjects in 2019 (extracted).

主なコンサルティング課題	産総研(担当箇所)
モアレ縞を利用したTEM像の解析による粒界の特性	計量標準総合センター 分析計測標準研究部門
新規なX線非破壊検査技術を用いたアルミニウム板材・アルミニウム缶の欠陥(アルミニウム・マグネシウム酸化物)の動的評価	計量標準総合センター 分析計測標準研究部門
金属表面の潤滑・有機材料コーティングと摩擦・摩耗特性の解明	エレクトロニクス・製造領域 製造技術研究部門
Al中の微量元素(Fe)固溶量を求めるためのゼーベック係数の測定	計量標準総合センター 物理計測標準研究部門
表面処理を行ったアルミニウム圧延板材の熱膨張係数の異方性の測定	材料・化学領域 構造材料研究部門
アルミ板とCFRP板のFSJ接合試験片の超音波非破壊検査	計量標準総合センター 分析計測標準研究部門
アルミ表面に塗布した親水性被膜と基板の界面分子構造の分光法による解析	材料・化学領域、構造材料 研究部門、ナノ材料研究部門、ナノ界面計測グループ

プロセス、材料評価などの幅広い分野における課題について技術相談を行ない、課題の解決に当該成果が活用された。2020年度にも、技術相談を行う課題が多くあり、技術相談が連携ラボの活動に占める役割は大きい。

また共同研究では、1つの課題に対してUACJと産総研とがお互いに研究開発を行ない、研究開発の効率化、深化および高信頼性化を図っている。共同研究では、

- ・アルミニウム合金鋳造組織微細化技術に関する研究
- ・セラミックスと金属接合体の信頼性評価技術に関する研究
- ・アルミニウム表面の電気化学特性予測に関する研究

に取り組んでおり、基礎および実用開発に対して着実に研究成果をあげている。また、技術相談から共同研究に格上げして進めていく課題もあり今後の共同研究のさらなる活性化に期待したい。

4. おわりに

2020年6月で連携ラボは3年目を迎えるようになり、1つの節目となる。振り返ると、様々な課題に対して技術相談が効果的に作用し、また、共同研究においても新規的な成果が認められ始めた。このことから、連携ラボの設立は研究開発に対して有効であると考えられる。節目を迎える3年目において、これまで以上に連携ラボの活動が活性化されることを期待している。

今後とも、連携ラボの運営に積極的に協力いただければ幸いである。



森 久史 (Hisashi Mori)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部 博士(工学)



時實 直樹 (Naoki Tokizane*)
(株)UACJ R&Dセンター 研究企画部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部 博士(工学)



尾村 直紀 (Naoki Omura)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
材料・化学領域 構造材料研究部門 博士(工学)



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&Dセンター
第一研究部 博士(工学)



中村 守 (Mamoru Nakamura)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
中部センター 工学博士



野瀬 健二 (Kenji Nose)
(株)UACJ 構造改革本部 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– (第五回) 超々ジュラルミンと零戦 (2)* 超々ジュラルミンの零式艦上戦闘機への適用

吉田 英雄**

History of the Aluminum Technology from Duralumin to Extra Super Duralumin (Part 5) Extra Super Duralumin and Zero Fighter (2)* Application of Extra Super Duralumin to Zero Fighter

Hideo Yoshida**

1. はじめに

前報 (第四回) では超々ジュラルミンの発明の歴史を概括したが¹⁾, 本報ではどのようにして零式艦上戦闘機に採用されたかを述べる。零式艦上戦闘機は零戦と略され, 「れいせん」あるいは「ぜろせん」と呼ばれる。この零戦の設計主務者は, 2013年公開されたアニメーション映画「風立ちぬ」の主人公である堀越二郎である。彼は零戦の軽量化を徹底して行っていたが, この頃丁度開発された超々ジュラルミンとの出会いがあり, 30 kgの軽量化が図れることがわかり, この合金を零戦に採用した。零戦は米軍機相手に太平洋戦争初期で輝かしい戦果を挙げたため, 米軍は不時着した零戦を捕獲し徹底してその弱点を調べた。この中で, この高強度アルミニウム合金が使用されていることに驚き, Alcoaに超々ジュラルミンと類似の合金を開発させた。これが現在も航空機に使用されている7075合金である。超々ジュラルミンが7075合金の生みの親であるといえよう。超々ジュラルミンの開発後も軍産学で新合金が検討された。また零戦にはジュラルミン製のプロペラも搭載された。これらについても述べる。

2. 堀越二郎と零戦

2.1 七試艦戦から九六式艦戦まで

宮崎駿のアニメ「風立ちぬ」が描いていた航空機²⁾は,

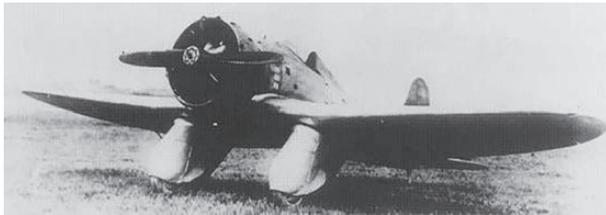
零戦ではなく, そこに至るまでの七試艦上戦闘機 (七試艦戦, Fig. 1 (a)³⁾, 「七試」は昭和7年度に海軍が試作発注したことを示す) や九試単座戦闘機 (九試単戦, Fig. 1 (b)³⁾) である。九試単戦の成功で九六式艦上戦闘機, Fig. 1 (c) (「九六式」は1936年 (皇紀2596年) 度に海軍が制式採用したことを示す), 十二試艦上戦闘機を経て零式艦上戦闘機 (1940年 (皇紀2600年) 制式採用。末尾の零をとって「零式」とした) へと繋がる。1932年 (昭和7年) 試作発注された七試艦戦は, この映画の主人公, 三菱 (1920年三菱内燃機製造 → 1921年三菱内燃機 → 1928年三菱航空機 → 1934年三菱重工業と社名が変更, 以下三菱と記す) の堀越二郎^{3), 5), 14)} (Fig. 2, *1) が設計主務者として初めて手がけた金属構造を持つ単葉戦闘機であった。先進的な低翼単葉機ではあったが, 主翼は全金属製ではなく金属骨格に麻布を張った羽布張りという中途半端な構造であった⁴⁾。当時まだジュラルミンの大きな押出材が容易に入手できなかったため, 主桁は重量的に有利なジュラルミンの押出材ではなく, 薄板の重ね合わせでリベット留めとなり, 片持ち式主翼に十分な強度を与えようとして必要以上の厚さとなった^{3), 5)}。また大直径の主車輪を支える旧式構造の脚柱とそれを覆うスパッツも見るからに空気抵抗の大きなものとなった。堀越は, 「胴体は不恰好で, どうひいき目に見ても全体がどことなく調和がとれていなかった」³⁾として, この試作機を「鈍重なアヒル」とか「醜いアヒルの子」と自嘲した^{3)~5)}。この試作機は

* 本稿は軽金属, 66 (2016), 97-106より転載, 加筆補正したものである。

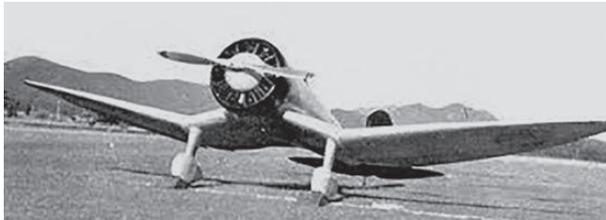
This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 66 (2016), 97-106.

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

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



(a) Experimental 7-Shi Carrier-Based Fighter.



(b) Experimental 9-Shi Single-Seat Fighter.



(c) Type 96 Carrier-Based Fighter.

Fig. 1 Carrier Fighters designed by Jiro Horikoshi³⁾. Reprinted from (a), (b) Shigeru Nohara: "Jiro Horikoshi and Zero Fighter", *Rekishi Gunzo No.8 Supplement*, Gakken Publishing, (2013), 56, 59, and (c) <http://www.mhi.co.jp/cats/airplane/photo/presea/96sento.html>

分厚い主翼，太く無骨な胴体，太い主脚といった空力的に不利な構造のため，目標とされた350 km/hの速度に達せず，また墜落事故も起こして失敗作となった。三菱も中島（中島飛行機）も七試艦戦ではともに不合格となったため，1934年（昭和9年）あらためて試作機が発注されたのが九試単戦である。七試艦戦の苦い失敗の反省から，堀越は当時の最新の技術をこの九試単戦に全面的に取り入れた^{3)~6)}。分厚い金属骨格羽布張りの主翼は押出型材でできた主桁を持つ全金属製の薄翼に置き換えられ，主脚も小さな直径の車輪と単支柱を組み合わせて細くまとめ直され，逆ガル形式の主翼とし主脚を短くして重量を軽減した。また細部に至るまで流線形化を図り，表面の空気抵抗を抑えるため皿頭にした沈頭鋸を初めて採用した。エンジンも軽量で大馬力を発揮する中島製「寿」五型として，最大速度450 km/hを出すことが出来た^{3)~6)}。この九試単戦は1936年11月制式採用され，九六式艦上戦闘機（九六式艦戦）となった。九六式艦戦と九試単戦は必ずしも同じではなく，主翼の逆ガルは航空母艦での着艦の際，安定性

**Fig. 2** Dr. Jiro Horikoshi.

脚注*1

堀越二郎：1903年6月22日，群馬県藤岡市に生まれる。1924年東京帝国大学工学部航空学科に入学。1927年東大航空学科第五期生の9人の一人として卒業し，同年三菱内燃機株式会社に入社。1929～1930年，欧米視察。ドイツのユンカース社，アメリカのカーチス社にて機体技術を研究。1932年，七試艦上戦闘機の設計主務者に抜擢される。七試艦上戦闘機は失敗に終わったが，その大胆な挑戦は低迷していた三菱に技術的飛躍をもたらし，1934年，再び九試単座戦闘機の設計主務者に任じられた。制式採用された九六式艦上戦闘機は海軍の期待をも上回る高性能を実現して傑作機となり，1937年，十二試艦上戦闘機の設計主務者となり，零式艦上戦闘機を開発した。その後，1940年，十四試局地戦闘機（雷電），1942年，十七試艦上戦闘機（烈風）の設計主務者となった。1944年12月，病に倒れ，約半年静養。1945年三菱重工業参事。1963年，新三菱重工業参与で退職。1964-1965年，東京大学宇宙航空研究所講師。1965年東京大学工学博士授与。1965-69年，防衛大学教授。1972-73年日本大学理工学部，生産工学部教授。1973年勳三等旭日中綬章。1982年1月11日逝去。享年78歳。

を失う危険があるため通常の楕円翼に，胴体も細長いため無線電話装置などの搭載が困難で太く再設計された。主脚も胴体に対応して太目の固定脚となった^{3),6)}。九六式艦戦の性能は「世界の水準に追いついた。あるいは追い越した」との高い評価を得た³⁾。この九六式艦戦の成功が次の十二試艦戦（零戦の試作機）の開発に繋がった。

2.2 九試単戦に採用された押出型材

前述のアニメの中にL字型の押出型材が出てきて，「軽いな，ジュラルミンの押し出し材とはぜいたくなものだ…」と宮崎は語らせている²⁾。この九試単戦の主翼桁材に用いられた押出型材に関して，堀越は「翼厚を薄くできたのは，外板をジュラルミンとし，かつ桁フランジに厚い押出型材を採用することができたからである」^{4),6)}と書いているが，厚い押出型材がどのような合金であるのかは明瞭に書いていない。ただ，十二試艦戦での超々ジュラルミンの採用時に，堀越は「主桁の上下縁材とウェブ板だけにESD材を使ったとしても，従

来のSD材に比して、十二試艦戦で300 kg (原文ママ, 30 kgの間違いか) の重量節減が可能であった⁷⁾と書いており、九試艦戦で用いられたのはSD, すなわち超ジュラルミンであることが推測される。柳田邦男は、「零式戦闘機⁸⁾」の中で次のように書いている。堀越の言葉として、「七試のときにはなかった桁フランジ用の押出型材もできるようになったし、強度の大きい新しいジュラルミンも開発されたというから、今度は金属張りの薄翼を作れると思う。これは大事なことなので、自分で住友金属まで行って調べてくるつもりだ⁸⁾」と言って、実際に大阪の住友金属まで出張しているとのこと。「堀越がいま九試単戦に使用している新しいジュラルミンとは、一平方ミリ当たり45キログラムまでの張力に耐えられる、強度の大きな軽合金で、「45キロ超ジュラルミン」あるいは「SDH」と呼ばれていた。」⁸⁾と書かれている(注, SDHとは焼入れ後室温時効硬化させた材料のこと)。この記述が間違いないとしたら、あのアニメに登場してくる押出型材はジュラルミンではなく、超ジュラルミン、一般的にはよく知られている24S (2024) 合金ということになる。

ところが問題はそう簡単ではない。住友軽金属(住友金属からアルミと伸銅部門が昭和34年(1959年)に分離してできた)の年表平成元年版には「松田(注, 研究部長兼製造所副所長)は、再び24S系の工業化の研究に移り、昭和10年(1935年)4月ころ、それに成功、のちに24S系のものを超ジュラルミンと呼ぶようになった⁹⁾」とある。九試計画が海軍航空本部から通知されたのは昭和9年(1934年)2月はじめで、基本設計がまとまったのは3月後半とのこと⁷⁾、設計開始からわずかに10ヶ月後の1935年1月に1号機が完成している⁵⁾。この1号機に24S系超ジュラルミンが用いられているとしたら、少なくとも半年から一年前には工場試作なり製造技術が完成していないと実機には適用できないと考えられる。また海軍の軍用機であるので、海軍の材料規格制定も必要である。

1934年当時の社内の研究報告書を見る限り、住友では、ドイツの681ZBやDM31合金と同様に焼入れ焼戻しする含ケイ素超ジュラルミンが研究開発の対象であり、SD (Al-4.2%Cu-0.75%Mg-0.7%Mn-0.7%Si)、またSA1 (Al-1.2%Mn-0.8%Cu) を被覆した合わせ板をSDCと称して、これらの合金を社内で制定したばかりで、これらの合金の評価を専ら行っていた。したがって、1934年に試作された九試単戦主桁に使用された押出型材は上記の含けい素超ジュラルミンSD (Al-4.2%Cu-0.75%Mg-0.7%Mn-0.7%Si) と推定される。

しかしながら、1935年5月頃からの社内の研究報告

書を見ると、T3およびT3C合金(T3, T3Cは住友の合金名称)の試験結果が報告されるようになる。T3押出材の成分はAl-4.14% Cu-1.36% Mg-0.68% Mn-0.14% Si-0.28% Feで、まさに24S合金である。この頃から、住友は超ジュラルミンに関して、大きく舵を切る事となる。24S型超ジュラルミンT3はSD, その合わせ板T3CはSDCと称されるようになった。SDCの皮材はSA3 (Al-1.5%Mn-0.55%Mg) 合金で、Alcoaの24SCより高強度の合わせ板となった^{10), 11)}。1935年、Schleomann社製2000トン横型水圧押出機(複動型)が設置され、SDの型材が量産できるようになった。住友の超ジュラルミンSD (24S) は、1936年制定の全金属製低翼単葉機の九六式艦上戦闘機に採用され、軍用機全盛時代の需要期を迎えた^{12), 13)}。

2.3 零式艦上戦闘機

2.3.1 十二試艦上戦闘機

1937年10月6日、三菱重工業名古屋航空機製作所の堀越二郎は課長からカナまじりの和文タイプで打たれた一通の書類を受け取った。それは、「十二試艦上戦闘機計画要求書」であった。「十二試」とは昭和12年試作発令、艦上戦闘機とは航空母艦上から発着する戦闘機のことである。堀越は「この要求書は、当時の航空界の常識ではとても考えられないことを要求していた。もし、こんな戦闘機がほんとうに実現するのなら、それはたしかに、世界のレベルをはるかに抜く戦闘機になるだろう⁴⁾」と述べている。その要求書はTable 1に示すような内容である^{4), 15)}。この十二試艦上戦闘機はのちに太平洋戦争前半、空の王者として君臨した「零戦」の試作段階の呼び名であった。

このような要求が出てきた背景には、当時、日華事変での戦闘機の護衛なしで裸同然の出動した日本海軍自慢の新鋭攻撃機が、予想に反して迎え撃つ敵の戦闘機にばたばたと落とされる事態が起ったためである。そこで大型機を落とすために20ミリ機銃を持ち、同時に、攻撃機を護衛までして敵地まで長距離を往復し、しかも、そこで待ち構えている敵の戦闘機に打ち勝つ空戦能力をもたせたいという要求が出てきた⁴⁾。

当時、三菱の設計主務者の堀越は、この機体の設計の問題点を四つに整理していた。第一にエンジンの決定。第二にプロペラの選択、第三に重量軽減対策、第四に空力設計、つまり機体の空気抵抗を少なくし、同時に理想的な安定性、操縦性を実現することであると。第一のエンジンは重量の軽い三菱製「瑞星」を使うことに決め(その後、試作三号機より馬力の大きい中島製「栄一二型」に換装)、第二のプロペラは新式の定回転プロ

Table 1 Required design specification for Experimental 12-Shi Carrier-Based Fighter^{4), 15)}.

Item	Required specification
Mission	A fighter capable of intercepting and destroying enemy attack bombers, and of serving as an escort fighter with combat performance greater than that of enemy interceptors.
Dimensions	Wingspan less than 12 m.
Maximum Speed	Maximum speed exceeding 500 km/h at 4000 m in level flight.
Climb	Climb to 3000 m within 3 min 30 sec.
Endurance	Normal flight duration of 1.2-1.5 hr with normal rated power (maximum continuous) at 3000 m, 1.5-2 hr at 3000 m using normal rated power fully loaded with auxiliary fuel tank, or 6-8 hr at maximum range cruising speed.
Takeoff	Less than 70 m with a head wind of 12 m/sec and 175 m in a calm wind. Must be able to take off from a carrier deck.
Maneuverability	Equal or better than Type 96 Fighter A5M.
Armament	Two Type 99, 20 mm cannons and two Type 97, 7.7 mm machine guns.
Radio	Radio Telephone Set, Radio Direction Finding Set.
Engine	Mitsubishi Zuisai Type 13 (875 hp at 3600 m) or Mitsubishi Kinsei Type 46 (1070 hp at 4200 m).

ペラを使用することになっていた。このプロペラ製造に関しても住友金属は活躍することになるのであるが、これは後述する。第四の空力設計は、胴体の形状、主翼の断面と面積、翼端の形状、尾翼の大きさと形状などを検討し、最適な形状を決めていった。空気抵抗を減らすために、引き込み脚や沈頭鉋が採用された。

最大の難関は第三の重量軽減対策であった。このため一律であった安全率の見直しや、グラム単位での重量軽減のために、「肉落とし」と称して、強度に関係のないところをくりぬくことも行われた。重量の軽減には、このほか、どのような材料を使うかということもおおに関係がある。

特に、内部構造で最も重要な主翼の桁についても、可能な限り軽くてしかも強い材料を使いたかった。前の九六式艦戦のときは45キロ超ジュラルミン(SDH)が開発され、その押出材が生産されていたので、翼を薄くし、重量軽減に大いに役立った。十二試艦戦では、機体がさらに大きくなるため重量増加が避けられない。九六式艦戦と同じ超ジュラルミンでは、桁用の押出材を分厚くしなければならずその結果重量増加につながり、桁の部分が分厚くなると翼も厚くせざるをえなくなり、いっそう悪くになると考えられた。

2.3.2 超々ジュラルミンとの出会い

従来のジュラルミンを更に改良したものか、あるいは、別のもっとすぐれた軽い金属はないだろうかを堀越が考えていたところに次のような住友のESDとの出会いがあった。

「ある日、会社の材料購入を担当している木村技師が、堀越氏の机にぶらりとやってきて、次のような話をしていた。『堀越さん、いま住友で非常に強い新しい合金ができかかっているらしいですよ』と。話によれば、従来のジュラルミンの成分を少し変えて、強度の高い

材料を開発し、試験的に生産に入れる段階だという。私はこの話におおいに興味をそそられた。そこで、住友金属に問い合わせると、担当者が直接私に説明しながら、実物を見せたいという返事がきた。早速、大阪の住友の工場に飛んでいって、五十嵐博士と小関技師から『60 kg/mm²の強度があることについては、住友として責任を持って保証できます。海軍の材料規格にはまだ採用されていませんが、時期割れの問題は、押出材に関する限りすでに技術的には解決しています』^{6), 16)}との説明を聞き、実物を見せてもらっているうちに、私は、これは使えるぞ、と判断した。そして、この新材料を使用するにあたって、注意しなければならない点をよく聞いてきた。私は、さしあたり、主翼の桁だけに押出材を使うとして、大まかに重量を計算してみると、30 kgは軽くなることがわかった。そこで、会社からこの新しい金属の使用を航空本部に願い出た。すると、航空本部でもすでにこの金属に注目しており、許可する一歩手前まで来ていたとのことだった。海軍側はむしろ願い出を喜んで、この新材料の使用を認めてくれた』^{4), 6), 16), 17)}。

このESDを押出材に限定したことは、最近発刊された杉田親美著「三菱海軍戦闘機設計の真実」(曾根嘉年技師の秘蔵レポート)の中の曾根技師の打合せ記録にも記述がある¹⁸⁾。曾根技師は堀越技師を補佐した技術者で戦後三菱自動車の社長になった。昭和13年7月16日、三菱が左右主翼の結合金具をESDの鍛造品で成形できないかと住友金属に相談に行った時の記録である。住友は「ESDの簡単なる形状の鍛造は可能なるもひび割れ発生の恐れあり、十分注意を要す。押出材なれば強度上最も有利にして、ひび割れ等の懸念もなし。押出より機械加工後、曲げ作業にて仕上げる方法が一番無難と考えらる」とある。ここの「ひび割れ」は時期割れ(応力腐食割れ)と考えられるが、鍛造品の場合、焼入

れで再結晶組織になると強度低下が生じ、時期割れが生じやすくなるからである。

Fig. 3は零戦主翼の図版と主桁の断面図である^{19), 20)}。「Front and rear main spar」とあるのが、超々ジュラルミンが採用された2本の主翼主桁である。図右に示すように上下のフランジと垂直の壁板ウェブで構成されるがフランジにはT字型のESD押出材が用いられた。ウェブには時期割れ対策のためにESDの板にAl-Zn-Cr合金をクラッドしたESDCを用いたとされるが、実際にはあまり使用されずに24Sのクラッド材SDCが使用された。これはESDのDC 鋳造が困難で生産性が悪かったことが原因と考えられる²¹⁾。

2.3.3 十二試艦上戦闘機の試作

かくして、堀越の言によれば、「千篇一律的な安全率の規定を洗い直して、新たな合理性のうえに設計方針を立てるという冒険的方法にはじまって、超々ジュラルミンの採用という、日本の航空機史上画期的な事件にいたるまであらゆる手段を研究し取り入れ」⁴⁾て、1939年3月試作第一号機が完成した。試作機は数個の部分に分解され梱包されて、3月23日午後7時過ぎに、牛車2台に分載されて、名古屋市の南はずれ、港区大江町の工場を出発、名古屋市内を夜のうちに通過し、小牧、犬山を経て、まる一日がかりで、約48 km離れた岐阜県各務原飛行場の片隅に或る三菱の格納庫に着いた。初飛行は4月1日、ほぼ満足のいく結果も得たが、問題点も明らかとなった。その後、特に設計要件の見直しをすることにより操縦応答性の面で画期的な進歩を遂げた。1940年4月末までに十二試艦戦を前線に送ろうとしていた矢先、3月11日、十二試の2号機が横須賀で空中分解して、パイロットが殉職したとの連絡があり、この原因解明が緊急に必要なになった。3月

16日、検討会が開催され、機体強度研究の主任である空技廠飛行機部山名正夫技師が、十二試艦戦で始めて採用した超々ジュラルミンESDの主翼桁の疲労強度に疑わしい点があることと、外板打ち付けのための沈頭鉚が外板にしわが寄るほど強い力が加わったときに、抜けるおそれがあるのではないかといい、主翼が単なる衝撃で折れたのか、ESDの時期割れか金属疲労によるひびが入って飛行中に折れたのか実験中であると述べた¹⁷⁾。

3月18日の空技廠の事故調査委員会で、折れていた主翼桁の破断面を観察した結果、心配されていた超々ジュラルミンの時期割れの現象は起っていないことが確認されたこと、さらに疲労試験も行なったところ、空中分解となるような疲労破壊も起っていないことが、ただし桁の削り落とし部分は、段付のシャープコーナーになっているため耐用時間が予想よりかなり短いことが明らかとなった。枕頭鉚も今回の事故と関係がないことが明らかとなった。他に先駆けて採用した超々ジュラルミンに濃厚な疑いをかけられたが、「シロ」ということで落着いたが、切り欠き疲労強度が低下したため、それ以降のコーナーの形状は変更された¹⁷⁾。

この事故の原因は昇降舵マスバランスの横揺れ振動が繰り返し起り、次第にマスバランスの腕に疲労破壊が生じてマスバランスが脱落して、その後尾部でフラッタが起り、空中分解したとの結論に達した。**Fig. 4**に示すようにマスバランスとは、舵がフラッタを起こさないようにするためにつけられた一種の錘である^{22), 23)}。低速の飛行機ではいらぬが、高速になればなるほど気流によって舵が振動を起しやすくなるため、九六艦上戦闘機あたりからつけられるようになったものである。フラッタというのは、飛行機が速度を増すと、主

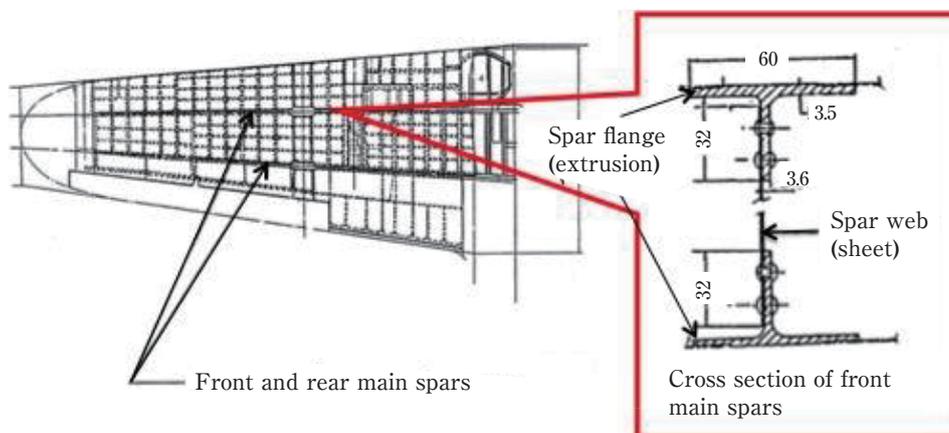


Fig. 3 Cutaway of the main wing of Zero Fighter and a cross-section of the front main spar^{19), 20)}.

翼や尾翼あるいは補助翼や昇降舵、方向舵などが、旗が風にはためくような振動を起こす現象である^{7), 22)}。このフラッタ問題は前述の杉田氏の著書の曽根技師の出張記録にも掲載されている¹⁸⁾。また最近発刊の安藤隆幸著「零戦の振動」でも材料力学的な観点から詳しく解説されている²⁴⁾。空技廠の川村宏矣中佐も「主翼の破面が材木を折ったような破面なので、飛行機の落ちた原因はESDのシーズンクラック(時期割れ)ではないかと随分突っ込んで調査した」と述べている²⁵⁾。

堀越はこうした殉職も伴いながら、十二試艦上戦闘機の改修を続けた。1940年7月、海軍は制式化前であったが長距離飛行が可能な10数機の十二試艦上戦闘機を中国大陸に配備し、実戦使用しながら現地で改修作業を行い、7月末、十二試艦戦は零式一号艦上戦闘機の名称で制式採用された。9月の重慶への侵攻では、13機の零戦で27機の中国空軍機を全機撃墜するという大きな戦果を上げた。Table 2に九六式艦上戦闘機と十二試艦上戦闘機の性能の比較を示す²⁶⁾。

2.3.4 零式艦上戦闘機

1940年7月末、十二試艦戦は制式機として採用され、その年が日本紀元2600年であったところから、その末尾の零をとって、「零式一号艦上戦闘機」と名付けられ

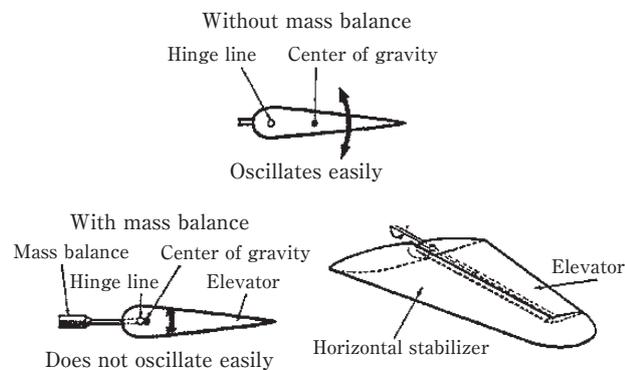


Fig. 4 Schematic diagram of the mass balance weight of the elevator, and the mechanism of the vibration generation when the mass balance arm was broken^{22), 23)}.

た。「零戦」とは「零式艦上戦闘機」の略称である。「ゼロ戦」というのは外国のパイロットから「ゼロ・ファイター (Zero Fighter)」、「ジーク (Zeke)」と呼ばれ、外国の評判などから戦後生まれた零戦の愛称といわれているが、実際は「れいせん」、「ぜろせん」どちらの呼び方も使用されていたようである²⁶⁾。型式は、1942年の夏に最初の数字が機体の変更を、二つ目の数字がエンジンの変更を表す呼び名となり、二一型 (Fig. 5²⁷⁾) は二つ目の機体に一つ目のエンジンを搭載していることを意味する²⁶⁾。海軍航空本部は大陸での零戦の目覚ましい活躍でその性能の優秀さを認め、中島飛行機にも零戦を生産させる事を決めた。これは、三菱の量産能力に対し、当時最新鋭だった新設の中島飛行機小泉製作所がアメリカ流のオートメーション生産ラインを整え、その量産能力が高く評価されたためである²⁶⁾。こういう場合、「製造権や特許権の問題は、民間同士に於ける場合とは違い、開発を担当した会社に対して適当な額の報償を支払い、海軍が指定した製造を受け持つ会社にいっさいの技術資料と技術援助を与えること」⁴⁾で決着がついた。第67号機以降は、艦上での取り扱いやすいように、左右の翼端を折り曲げられるようにした零式艦上戦闘機二一型に変更された。その後、主翼翼端の折りたたみ機構を廃止し、高高度では回転数を

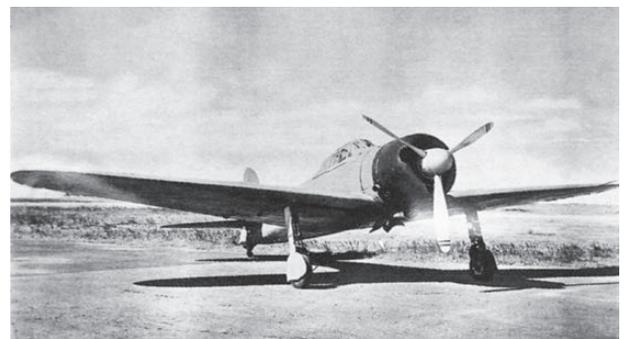


Fig. 5 Zero Carrier-Based Fighter Model 21 (A6M2b)²⁶⁾. Reprinted from Shigeru Nohara, "Genealogy of Zero Fighter", Ei Publishing, (2008), 16.

Table 2 Comparison of performances between Type 96 Carrier-Based Fighter and Experimental 12-shi Carrier-Based Fighter²⁶⁾.

	Type 96 Carrier-Based Fighter	Experimental 12-shi Carrier-Based Fighter
Maximum Speed	432 km/h at 3160 m in level flight	533 km/h at 4700 m in level flight
Climb	5000 m in 7 min 15 sec	3000 m in 3 min 35 sec
Endurance	3-4 hr	over 6 hr
Armament	two 7.7 mm machine guns two 30 kg bombs	two 20 mm cannons and two 7.7 mm machine guns two 60 kg bombs or two 30 kg bombs
Wing loading	110.5 kg/m ²	104 kg/m ²
Material of main wing spar	Super Duralumin (45 kg/mm ²)	Extra Super Duralumin (60 kg/mm ²)
Engine	Nakajima Kotobuki Type 41 (680 hp)	Mitsubishi Zuisui Type 13 (780 hp), later Nakajima Sakae Type 12 (950 hp)

高い方に切り替えができる二速過給器付きの中島製「栄二一型」エンジンに替えた零戦三二型となった。

2.3.5 米軍による零戦の性能の解明

1941年12月太平洋戦争に突入し、真珠湾攻撃やフィリピン進攻、翌年3月のジャワ作戦、インド洋作戦に至る太平洋戦争初期は、零戦がその性能を発揮し華々しい成果を上げた。1942年6月のミッドウェー海戦での敗北が太平洋戦争の転回点となった。同時に行われたアリューシャン作戦で、アメリカは無人数島に不時着したほとんど無傷の零戦一機を手に入れた。「アメリカは、真珠湾攻撃以来、落ちた零戦の切れ端を集めてまでも、謎の飛行機といわれる零戦の秘密を解き明かそうとしていた」⁴⁾。そして、この完全な零戦に飛行試験を含むあらゆる角度からの調査を施し、その長所と短所を完全に知る事ができた。調査の結果は、新戦闘機の設計の上でも、零戦との戦術の上でも非常に大きな役割を果たす事になったといわれている。すなわち、零戦が優れた旋回性能と上昇性能、航続性能を持つ一方で、高速時の横転性能や急降下性能に問題があること、装甲板・防弾燃料タンク・防弾ガラス・自動消火装置などが搭載されておらず防御性能の弱いことが判明した。この結果、零戦と普通に戦っては勝ち目のなかったF4Fワイルドキャット戦闘機は急降下し接近して銃撃し、優位速度を維持したまま旋回・離脱、再度急上昇し優位高度を回復する一撃離脱戦法と2機編隊を組んで攻撃するサッチ・ウィーブなどの戦法をとって、零戦に対して優位に立った。このため零戦の翼幅を12 mから11 mに短縮し、ロケット排気管を採用し最大速度565 km/hが出せる五二型に改良された。1943年9月にはアメリカ海軍の新戦闘機グラマンF6Fヘルキャットが「打倒零戦」のかけ声とともに登場してきた。零戦の二倍近い馬力のエンジンを積んだ運動性能に優れたF6Fの出現で、零戦の苦闘が始まった。こうした事態に対処するには、質的にさらに勝った新しい戦闘機を投入する必要があったが、設計の人手不足などで後継機をすぐにだすことができずに終戦となった。この間、零戦は各型合計すると約10425機生産された²⁸⁾。

米軍は撃墜された機体の残骸の回収を行っており、「真珠湾攻撃の際に撃墜された機体も数機分回収されており、まずそれらの分析が進められた。機体の構造や材質については詳細なデータが取られた。米軍を驚かせたのは機体に使われた超々ジュラルミンの強度の高さであった。それは当時、日本の航空機開発技術に対して『欧米に数年は遅れている』と考えていたアメリカ

の陸海軍や航空機産業関係者の目を覚まさせる一因となった」²⁹⁾。当然ESDが主翼桁材に用いられたことは1941～42年にかけて撃墜された零戦からも把握し、Alcoaに伝えられていたと考えられる。

3. 住友の超々ジュラルミンとAlcoaの7075

3.1 五十嵐博士とGHQ

住友軽金属常務取締役、研究部長であった畑栄一博士は住友軽金属技報の中で、次のように書いている。「戦後、75Sのinventorに会いたいという目的で、米軍の将校が名古屋工場に現れたことがあった。五十嵐博士はすでに東北大学に去られたあとであった。アメリカは捕獲された零戦にESDの使用されていることを知り75Sをつくったとの噂は聞いていたが、五十嵐博士を75Sの発明者として正式に認めていることは、その時初めて知った」とのことである³⁰⁾。米軍が撃墜された零戦の材料を分析し、75Sを開発したことを証拠付ける貴重な証言である。

飯島嘉明元東北大教授によると、大平五郎名誉教授は東北大学金属工学科創立75周年記念誌(2000年)で次のように語っている。「五十嵐教授着任後のある日、アメリカの海軍研究所の高級技師とアルコア研究所の人が突然やってきた。ESDのことについて質問があり、名古屋の住友金属に伺ったら此処に居るといので仙台まで来たという。そして、教授にすぐにアメリカに来ないかという。先生の返事は唯一つ、『負けた国のものが勝った国へ行って何かいいことがあるか。断る』。その結果は毎月1～2回、ときには3回必ず2～3人の技術者が訪ねてきた。ほぼ2年は続いたと思う。先生は自分のやった仕事だけにこの次は多分これを聞きに来るだろうと話していたが、大体その予想通りになっていたのには敬服した。住友では7～8人でしていた研究を海軍研究所とアルコアでは600人でやっていたという」³¹⁾。

五十嵐博士の上司で研究部長も務めた田邊友次郎博士は「戦争の末期某米機の或重要部品の巨大な鍛造品がAl-Zn-Mg-Cu系合金である事を知ったが、ESDよりもZn少なく、Mg多く確か、Crの含入はなかった。思へば是が75S或は其の初期のものであったらしい。敗戦後Alcanのカタログ³²⁾に依り、75Sの如何なるものなりやを知り、更にMaterials & Methods誌(June, 1949)によって其詳細を知り得た。ReynoldsのR303も同種類のものであろう。全く同系統であって其性能も大同小異であり、合せ板の表皮も落ちつく所に結着しているのは愉快である。私共はクロム添加によって時期割れ

を防止したが75Sに於いても恐らく然りであろう」と述べている³³⁾。

3.2 超々ジュラルミン(ESD)と75S(7075)の相違点

住友のESDとAlcoaの75S合金の成分比較をTable 3に示す³³⁾。Mnは現在では不純物元素扱いであるが、この当時、MnはESD、75Sともに必須成分として扱われている。応力腐食割れに最も重要なCr添加の合金が特許としてでてくるのは米国特許2240940(出願1940.9.28, 特許1941.5.6)³⁴⁾で、その請求項は次のようである。Alcoaの出願は住友の米国特許2166495(出願1938.6.20, 特許1939.7.18)が成立した後である。

- 1) Zn 4-6%, Mg 0.75-2.5%, Cu 0.1-2%, Mn 0.1-1%に、少なくともTi 0.02-0.25%, B 0.005-0.1%, Zr 0.01-0.15%, Mo 0.02-0.25%, W 0.02-0.2%, Co 0.02-0.2%, Cr 0.05-0.5%, V 0.02-0.2%を1種類以上添加
- 2) Zn 4-6%, Mg 0.75-2.5%, Cu 0.1-2%, Mn 0.1-1%, Cr 0.05-0.5%, Ti 0.02-0.25%,
- 3) Zn 4-6%, Mg 0.75-2.5%, Cu 0.1-2%, Mn 0.1-1%, Ti 0.02-0.25%

第二項がほぼ7075合金に相当するが、実施例としてCrを添加した合金はなかった。ちなみに住友の日本国特許135036(鍛錬用強力軽合金, 出願1936.6.9, 特許1940.2.28)ではZn 3~20%, Mg 1~20%, Cu 1~3%, Cr 0.1~2%, Mnは0.1-2%添加あるいは添加せずとなっている。

さらに続けて田邊博士は、「今両者の優劣を詳細に比較し難いが、75Sの5.5%Zn, ESDの8%Znは種々の点で前者に有利になるは否み難く、我国で主として実用した押出型材は規格として引張強さ58 kg/mm² (570 MPa)以上を呼号したものであったが、75Sの54 kg/mm² (530 MPa)でも実用上何等差支えないであろう。ここらあたりに徒に強力を求める我国の通弊をみる。我国では合せ板はほとんど実用されなかったが、米国では必ずや相当に使われていると思ふが、其実態を知りたいものである。尚又米国では0.3 mmの板も規定されているが、私共は之を0.5 mmに止めた、組成及製造方法の差異はあるが、彼に一日の長がある」³³⁾。

ESDの組成は、現在でも鋳造での鋳塊割れや押出で

の押出性など生産性で非常に問題が多く、当時の技術でよくこれだけ生産できたものと感心させられる。米国は鋳造性や圧延性、押出性などの生産性を重視したのか、あるいは応力腐食割れを考慮したためか、Zn量をESDより大幅に減らしている。また薄板の圧延についても、米国から導入した圧延機であったが米国の圧延技術はさらに進んでいて、この生産技術面での日本の技術は相当遅れていたといわざるを得ない。材料規格では、当時の空技廠からの無理難題な要求に応えながら成分を決めていかざるを得ない状況がよくわかる。しかし、この要求がなければ世界に誇る材料もできなかったであろう。これは何時の時代も変わらない。

「航空機工業禁止の現時日本ではこの種優秀合金は恐らく活用の道はなかろうけれど、兎に角斯界の歴史に些少なりと足跡を残し得た事を五十嵐博士ら舊同僚諸君等と共に喜びたい。尤も、ESDといえども全然新しいものではなく、独のSander合金、英のE合金等先哲の業績を再検討し、E-S-D系を組織的に開拓して生まれたものであるが、少なくとも其耐時期割れ性増進のためクロム添加の如きは、五十嵐、北原両氏の前人未踏の偉業なることを付記して置く」³³⁾と田邊氏は結んでいる。戦後の航空機用高強度アルミニウム合金開発ではESDの成分と同じ高Zn化の方向に開発が進んでいる³⁵⁾。

1960~1980年代、Alcoaの航空機材料開発の中心的役割を果たしたJ.T. Staleyは1989年、“History of Wrought- Aluminum-Alloy Development”の中で、Al-Zn-Mg-Cu合金について、Alcoaは1940年7076(Al-7.5Zn-1.6Mg-0.7Cu-0.6Mn)を鍛造用合金として開発し、2025合金(Al-4.25Cu-0.8Si-0.75Mn)より耐摩耗性や疲労が優れているのでプロペラ・ブレードに用いた。1938年までにラボでは板での応力腐食割れの問題は解決できたので、X74S(Al-5.2Zn-2.1Mg-1.5Cu-0.4Mn)を主翼の一部に用いたが、この合金板材はフィールド試験で、時効材を加工して用いると応力腐食割れに敏感になることが判明した。このため、高融点の微量添加元素の影響を調べ、クロムを0.2から0.35%含む合金が応力腐食割れに強いことがわかった。強度も少し向上させて耐応力腐食割れ性にも良好な、今日良く知られている7075-T6を1943年開発したと述べている。その

Table 3 Comparison of chemical compositions (mass%) of alclad sheets between Sumitomo ESD and Alcoa 75S^{32), 33)}.

		Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Ti
Sumitomo ESD	core	6.0~9.0	1.2~1.8	1.5~2.5	0.3~1.0	0.1~0.4	(<0.6)	(<0.5)	
	cladding	0.5~3.0	—	<0.2	—	0.1~0.4			
Alcoa 75S	core	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	0.1~0.20	0.15~0.40	<0.7	<0.5	<0.2
	cladding	0.75~1.25	0.10	<0.10	<0.10	—	—	<0.7	—

後に, “Interestingly, chemical analysis of sheet from a downed Japanese Zero fighter aircraft disclosed that the composition was almost the same as that of 7075.” と書いている³⁶⁾。この新合金はすぐに機体の設計に反映され, 7075-T6板はB-29 Superfortress後期モデルの主翼上部のスキン材やストリンガー材として用いられた。Alcoaの研究者がZero Fighterについて記述したのはこれが初めてではないかと推察される。それまでのAlcoaの研究者は, 7075はAlcoaの長年の研究の成果だといって, 住友のESDのプライオリティを認めてこなかった¹⁰⁾。

発明というのは, 大概同じ時期に同じような研究をしているので結果的に同じ結論に達することはホールやエルーの発明をみても理解できる。しかしながらどのような研究をしてAlcoaが7075を開発したのか公表されたデータはほとんどないのが実情である。勿論, 特許でのESDの優先性は明らかである。

4. ESD以後の合金開発

4.1 Al-Zn-Mg系HD合金

HD合金と次項で述べるND合金については, 西村教授が「随筆軽合金史」(第34, 35, 38回)に詳しく書いているので, それを紹介する^{37)~39)}。

1941年11月下旬, 本多光太郎教授などが主宰者として, 陸軍が後援で日本学術振興会の航空機に関する総合研究をするための特別委員会の準備会合が東京の如水会館で開かれた。第3小委員会として強力軽合金に関する研究部会が企画され, 本多博士が委員長として, 大学側から東北大大日向一司教授, 早稲田大学石川登喜治教授, 京都大学西村秀雄教授, 製造業者は住友金属, 古河電工, 神戸製鋼の三社であった。陸軍が主宰したため海軍からは協力がなかったとのことである。第一回の会合は1942年4月, 初空襲の最中開催された。西村教授は, 「研究方針を定めることになり, どうするかと云って別に案がなかったから, 銅を用いないで超ジュラルミンの代用になるような合金を造ってはどうかと提案した。銅は軽合金に使用される量はさほど多くないが, しかし我国の銅資源は必ずしも豊富とは云えない, 少しでも節減が出来るなら時局に役立つではないかという考えであった」と述べている³⁷⁾。その結果,

Al-Zn-Mg系合金を取り上げることとなった。超ジュラルミンと同等の強度で, 焼入れして常温で時効硬化を示すような材料をこの系統の合金で造ることが出来るか検討した。まず成分の目標を定め三社が試作してそれを検討することから始めた。

住友金属からZn 6%, Mg 2%, Mn 0.8%, Cr 0.25%を目標として造られた板は引張強さ440 MPa (45 kg/mm²), 伸び18%を示し, 超ジュラルミンの規格値(引張強さ420 MPa (43 kg/mm²)以上, 伸び14%以上)を満たしたが, 焼鈍材は規格値以上となり加工性に問題があったので, 「もうこの研究はこれで打ち切って新しい方向に向かうことにしようかと考えたが, 折角研究を始めたのであるから, 鍛造材とか押出形材を造ってみてはということになって, その試作をすることにした」³⁸⁾。古河電工でのAl-6%Zn-2%Mg-0.75%Mn-0.35%Cr押出材の試作結果は非常に良好で, 引張強さは490~530 MPa (50~54 kg/mm²), 伸びは12~15%, 超ジュラルミンSDの規格値を十分満足していた。この時, 西村教授は「押出が容易で, その速度を数倍にしても差支えないことを知った。これは予期しなかった一つの発見であった。当時, 押出形材の製造が航空機製造の一つの隘路となっていた。急に押出機を製造することは困難であったから, 若し押出性能の良い材料があったならば, それだけ製造能力が増すことになる訳であるから, 注目すべき発見であった」と述べている³⁸⁾。押出性能に関しては, 神戸製鋼でも実験をし, 超ジュラルミンの2倍程度の速度が得られた。この合金はHDということに話が陸軍からの提案でまとまった。これは本多博士が委員長であった関係でHのイニシャルを取ったものである。こうしてHD (Honda's Duralumin) という合金が生まれた。化学成分はTable 4に示す¹³⁾。この合金は, 戦後, 三元合金として新幹線や二輪車などに適用され大きく発展することとなる。

4.2 Al-Cu-Mg-Si系ND合金

太平洋戦争も終わりに近づくにつれて, アルミニウム新地金が不足して, 航空機の解体屑やそのほかの返り材(再生塊)を使用する率が多くなり, Fe, Si, Znなどの不純物の混入が増してきて, 航空機に不可欠の品質の良い超ジュラルミンSDの生産が困難になってきた。そこで, 上記の不純物の許容範囲を拡げ, SDに匹敵する

Table 4 Chemical compositions (mass%) of Honda's Duralumin (HD) and Nippon Duralumin (ND)¹³⁾.

	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Al
HD	5~5.8	1.5~1.8	<0.8	0.3~0.8	0.1~0.4	<0.6	<0.5	残
ND	<1.0	0.6~1.2	4.0~4.8	0.6~1.0	—	<0.8	0.3~1.0	残

Table 5 Chemical compositions (mass%) of NSD and ESD¹²⁾.

	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si	Al
Spec. *1)	7.0~9.0	1.2~1.8	0.8~1.7	0.3~1.0	0.1~0.4	<0.6	<0.6	残
NSD	8.5	1.6	1.1	0.45	0.2	(<0.6)	(<0.45)	88.15
ESD	8	1.5	2	0.45	0.2	(<0.6)	(<0.5)	87.8

*1) Japanese military specification for aircrafts 7222 (Chi 263)

機械的性質を有する材料の開発が要望され軍産学で開発した合金がNDである³⁹⁾。NDはNippon Duraluminという意味である。その成分はTable 4に示す。機械的性質は焼入れ後常温時効で引張強さ430 MPa(44 kg/mm²)以上、耐力310 MPa(32 kg/mm²)以上、伸び10%以上である。西村教授は、結果的には「アルコアで14Sとして既に使用されていたものを多少変えたものに過ぎず、25Sにマグネシウムを加えたものになった。NDと称した材料は軽合金としては止むを得ない事情から造られたものであって、進歩した材料とは云えない」が、NDの研究から「ケイ素が0.8%も含まれていても焼入れ室温時効材の機械的性質がSDのように低下することもなく、また鉄も時効を阻止しない理由は不明のまま残っていて」、学術的な問題を提供してくれたので、無駄な研究ではなかったと述べている³⁸⁾。

4.3 Al-Zn-Mg-Cu系NSD

住友でも超々ジュラルミンESDの押出速度が1~1.5 m/分で超ジュラルミンの押出速度2~2.5 m/分と比べて約半分であった。このため、ESDの生産性を上げるのが急務となっていた。「強度はESDより多少低下しても、押出速度の高いものを」という発想で1943年開発されたのがNSDである^{12), 13)}。NはNagoyaのNからつけた。ESDの銅量2%を1.1%に減らし、Mg量を少し増すと3 m/分の速度が得られたが、強度が出ないとの問題がでた。これは不純物のけい素量の増加に起因したことがわかり亜鉛量を増やして実用化した。NSDの成分をESDと比較してTable 5に示す¹²⁾。1944年の航空機規格7222にチ263と規定された。

5. 零戦のプロペラ

5.1 固定ピッチと可変ピッチ・プロペラ

エンジンのパワーを推進力に変えるのがプロペラの役割である。初期の飛行機には木製2枚ブレード(羽根、翅)で固定ピッチというのが用いられていたが、その後ブレード数が増し、素材も金属が主流となり、ピッチ(回転方向に対する角度、ブレードのねじれぐあい)も可変となった²⁵⁾。

プロペラの回転速度は、始動から巡航、最大速度時

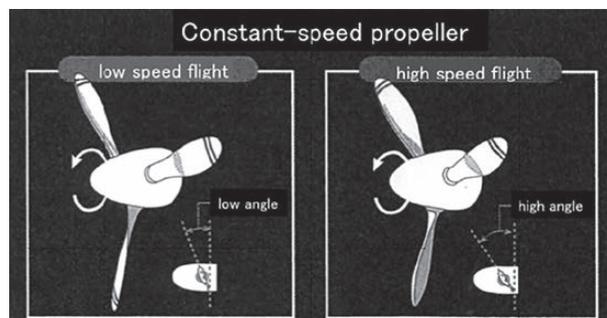


Fig. 6 Constant-speed propeller and its pitch angle^{14), 22)}. Reprinted from “Zero fighter and Jiro Horikoshi”, Town Mook, Tokuma Shoten Publishing, (2013), 78.

に至るまで大きく変化するため、最高速で飛ぶときのみフル回転し、全馬力が出せるように作られていたため、最高速で飛ぶとき以外、たとえば離陸のときや上昇飛行などのように、プロペラにより負担がかかるときは、エンジンの回転が下がってしまい、全馬力を出すことができない問題があった⁴⁾。艦載機では離陸時にエンジンのパワーを推力に変化できず、滑走距離が長くなってしまふ欠点があった。また堀越によると、「戦闘機の空戦中は、最小半径旋回中のような低速から、急降下中のような高速まで、不断に速度を変えて飛行するものである。しかも、上昇や急降下や加速が空戦の生命であり、低速でも高速でもエンジンの許容馬力一杯をつねに使えることは空戦性能を非常に高める」上で重要であった⁷⁾。このため、Fig. 6に示すように低速域ではプロペラの回転軸に対し小さな角度のピッチで、高速域では大きな角度のピッチとなるピッチ変更の可能なプロペラが研究された^{14), 22)}。最初に開発された可変ピッチは飛行操縦者のマニュアル操作で低速域と高速域の二段階に切替できるもので、アメリカのHamilton Standard Propellers Company(以下、Hamilton社)が実用化した。零戦にはこの二段可変プロペラが採用される予定であった。しかし、Hamilton社は、飛行中のいかなる状況下でもエンジンに過度の負荷がかからぬように、ピッチを自動で連続的に変化させて回転数を常に一定数に保てるようにした無段階ピッチ調整が可能な定回転プロペラ(定速プロペラ)を開発した。この結果、航空機が離陸し、一定の高度に到達するまでに要する所要時間と飛行距離は従来方式より短くなった⁴⁰⁾。零戦にはこの最新の定回転プロペラが導入された。ピッ

チ角は二一型では23～43度で、五二型では29～49度となっていた³⁾。零戦の高性能の秘密は、卓越した機体設計と中島製「栄」エンジンに負うところ大だが、この定速プロペラの存在抜きには語れないこともまた事実であろう⁴⁰⁾。その後、爆撃機などのようにプロペラが複数装着された機体では、エンジンが停止したときに抵抗にならないよう、ブレードを流れと平行にするフルフェザープロペラや、エンジン出力の増加にあわせたブレード枚数あるいはプロペラ直径の増加などプロペラの性能の向上を図った。

またプロペラのブレードも十二試艦戦では2枚だったが、エンジンとプロペラの振動と固有振動が共鳴して、エンジンの回転数に関係なく相当の振動があることがわかった。そこで零戦では3枚に増やすことで振動は半減した¹⁴⁾。

しかしながら、日本陸海軍は、軍用機にとって性能発揮の源であるプロペラ、それも金属可変ピッチ・プロペラに関しては、海外の技術に依存して独自の研究開発をほとんど行ってこなかったことがその後の米国との技術力の差になって表れた⁴⁰⁾。

5.2 プロペラ・ブレード素材の鍛造

鍛造素材としては25S (2025) が主として用いられた。この合金はAl-4.4%Cu-0.8%Si-0.75%Mnで1919年から1920年にかけてAlcoaのJeffriesとArcherによって開発され、1921年の早い時期に鍛造品として実用化された⁴¹⁾。この合金はMgを含まないためにジュラルミン17Sよりも熱間加工性に優れ、17Sで難しいような鍛造品もできた。航空機のプロペラやコネクティングロッド、機関車のサイドバーなどにも使用された。この合金は17Sと違ってあまり室温時効硬化を示さず、高温時効で硬くなり、強度は17Sと同等である。T6材で引張強さ400 MPa、耐力260 MPa、伸び19%である。Fig. 7は西村教授の著書に掲載された25Sの高温時効曲線である⁴²⁾。耐食性に関しては薄い製品では粒界腐食が問題となるが、厚い製品ではほとんど問題とならない。日本の戦闘機のプロペラには25S (住友呼称R2) 以外に17S (住友呼称D₂) も用いられた。

住友では1931年、固定ピッチのプロペラ・ブレード素材の鍛造を開始した。重量110 kg程度の鋳塊を、四工程で再加熱を繰り返し羽子板状に自由鍛造して製造した。1934～1935年頃はブレード部を長さ300 mmごとに区分けし、それぞれ上下一対の割り型を用いて部分型打ち鍛造を行う「割り型鍛造」を行った。1938年にはドイツ製10トンドロップハンマーと住友機械製の鍛造ロールが設置され、ブレード部のロール鍛造を行い、

この粗鍛造材を型に入れてドロップハンマーで型鍛造する「総型鍛造」を行った。1940年、米国製15トンエアハンマーが導入され、大型プロペラ・ブレード素材の鍛造も可能となった。当時の製造工程は次のようであった。Fig. 8に各工程での鍛造素材の写真を示す^{12), 13)}。

- (1) 加熱水冷法による大型鋳塊を八角形断面に水圧鍛造。
- (2) 溝ロール圧延で直径150 mm丸棒。長さ1.1 mに切断。
- (3) 先端をロール絞り加工。外皮を10～15 mm切削除去。
- (4) ロール鍛造後、総型鍛造三回。
- (5) ボス部据え込み。
- (6) 熱処理後矯正。

5.3 プロペラの生産^{13), 43)}

住友がプロペラ・ブレード素材を初めて鍛造したのは、1925年、三菱内燃機製造(株)からの依頼によるものである。このプロペラは厚板素材をエアハンマーで自由鍛造し、竹とんぼの羽根のように、ブレード・ボス部一体の形状としてから、両ブレード部を振り、熱処理後削りだしたもので、その中央にエンジンのプロペラ軸が取り付けられた。このプロペラは陸軍の八七式軽爆撃機に搭載された。1928年、固定ピッチ・プロペラ素材の鍛造を受注したのがきっかけで鍛造素材の生産が始まった。1931年、中島飛行機がHamilton社と技術提携し、固定ピッチ・プロペラの製造を始めたが、

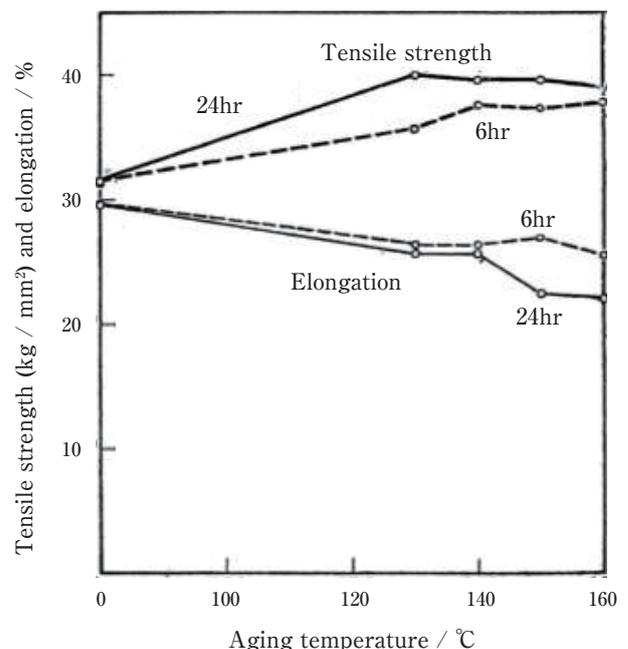


Fig. 7 Tensile properties of 25S alloy aged at high temperatures⁴²⁾.

そのブレード素材はHamilton社からの輸入に頼っていた。海軍は飛行機の国産化と自給体制を望み、1932年、住友が金属プロペラ完成品を生産することとなった。このときに、中島飛行機がHamilton社から譲渡された固定ピッチ・プロペラ製造に関する権利と加工設備一式が住友に譲渡された。1933年、年産300本のプロペラ工場を建設し、年末には800本までできる設備を増強した。1934年、Hamilton社から可変ピッチ・プロペ

ラの製造販売権を入手し、1938年から定速式回転プロペラの生産に移行し零戦に採用された。プロペラ工場は住友金属工業・伸銅所から独立してプロペラ製造所となった。その後、神崎、静岡、津にプロペラ製造工場ができた。鍛造素材は伸銅所と名古屋製造所で製造された。Fig. 9は、現在、UACJ名古屋製造所入口に保存・展示されているプロペラ・ブレードの型鍛造の金型である。

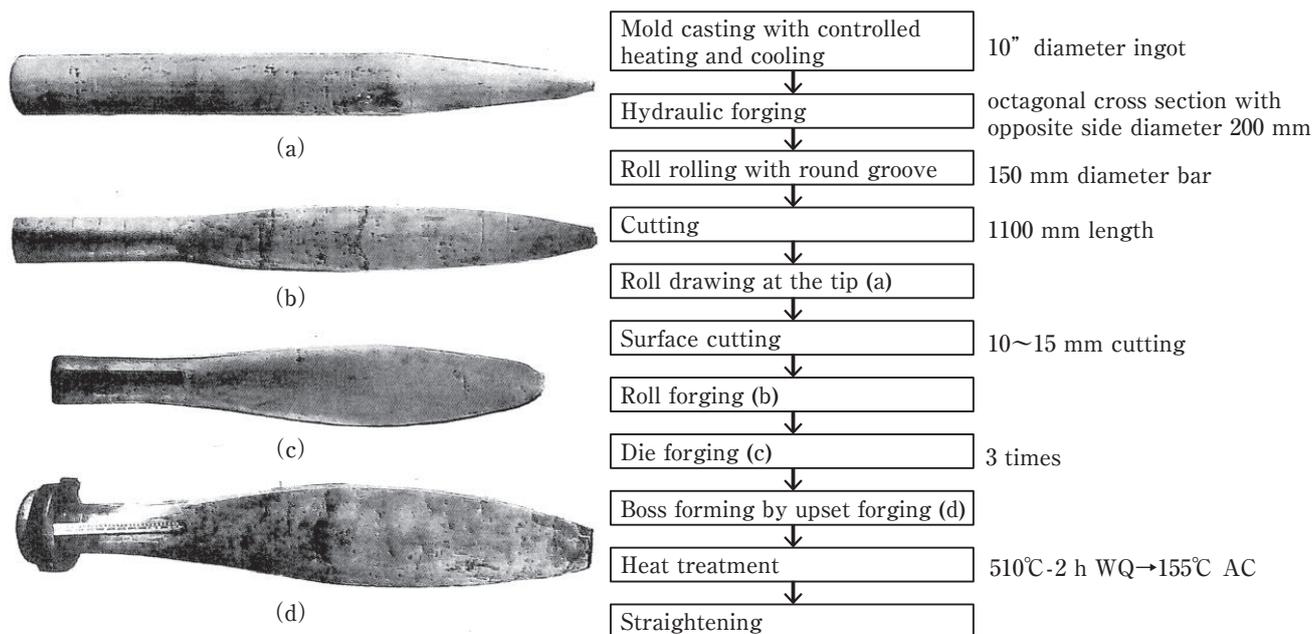


Fig. 8 Manufacturing process of the blades of the propeller (August 1942)^{12), 13)}, all the processes were hot working except cutting and machining. Die forging was heated and deburred on each time.



Fig. 9 Aircraft propeller dies (upper and lower dies pair) displayed at the front entrance of UACJ Corporation, Nagoya Works.

6. おわりに

零戦は日本が誇る航空機であった。この航空機の軽量化に寄与したのが、五十嵐らが発明した超々ジュラルミンである。非常にすばらしいタイミングでの零戦との出会いである。海軍からの要請があったとはいえ、日頃からの研究の積み重ねがないとこのようなニーズに合致した合金開発はできないのが現実である。零戦もまた、軍の要求に非常に合致した航空機で戦争の初期での戦果はめざましいものがあり、戦後も零戦伝説として称賛されている。しかしながら、その負の側面も見ておく必要があるであろう。当時の軍の考え方もあってか、初期には防弾に対しては考慮がなされていなかった。「開戦前からの熟練した優秀なパイロットを何百人も失う」⁴⁾結果となった。防弾がないために軽量化が徹底できたという側面も否定できないが、堀越も防弾に関して「零戦の最初の計画要求に、一行たりとも触れられていなかった」⁴⁾と語っている。さらに日本軍の「始めから終わりまで零戦に頼らざるを得ない事態を招いた」技術政策のまずさに対し、米国海軍は零戦から制空権を奪うべく技術開発力を集中して、零戦の二倍近い馬力のエンジンを積んだ新型戦闘機F6Fを開発した。堀越は質的にも量的にも圧倒的なF6Fから「雨のような銃弾を浴びせられ、われわれが丹精をこめて作り上げた零戦は、つぎつぎに遠い南方の紺碧の海に散っていった」⁴⁾と語っているが、ここにはわが子を無残にも亡くしていくような心境が表れているように思える。零戦が特攻隊の飛行機として利用されることを知ったときは、「なぜ零戦がこのような使い方をされなければならないのか」、「戦争のためとはいえ、ほんとうになすべきことをなしていれば、あるいは特攻隊というような非常な手段に訴えなくてもよかったのではないか」⁴⁾と語っている。

戦前日本の傑出した技術者である五十嵐勇と堀越二郎、ともに外国の物まねをせずに独自の発明・技術で超々ジュラルミンと零式艦上戦闘機を生み出し世界を凌駕したことは世界に誇るべきことである。現在に生きる我々もその精神を学んで、徒らに外国の理論や技術の模倣に終わらず、諸外国の成果をも取り入れながら独創的な理論や技術を編み出していくことが今後の日本の発展に不可欠である。

参考文献

- 1) 吉田英雄：UACJ Technical Reports, 5 (2018), 106-121.
- 2) 宮崎駿：アニメージュ・コミック・スペシャル「風立ちぬ」下巻, 徳間書店 (2013), 157.
- 3) 堀越二郎と零戦：歴史群像 8月号別冊, 学研パブリッシング, (2013).
- 4) 堀越二郎：零戦, その誕生と栄光の記録, 角川文庫, 角川書店, (2012).
- 5) 古峰文三：堀越二郎, 零戦への道, 丸, 8月号別冊, 潮書房光人社, (2013), 81.
- 6) 堀越二郎, 奥宮正武：零戦, 航空戦史シリーズ, 朝日ソノラマ, (1982), 学研M文庫, 学研パブリッシング, (2013).
- 7) 堀越二郎：零戦の遺産, 光人社NF文庫, (1995), 64.
- 8) 柳田邦男：零式戦闘機, 文春文庫, (1980), 159-167.
- 9) 住友軽金属年表, 平成元年版, 住友軽金属工業株式会社, (1989), 60.
- 10) 吉田英雄：超々ジュラルミンと零戦 - 超々ジュラルミン開発物語 - (その2), 住友軽金属技報, 54 (2013), 264.
- 11) 吉田英雄：軽金属, 65 (2015), 627-637.
- 12) 竹内勝治：アルミニウム合金展材 - その誕生から半世紀 -, 軽金属溶接構造協会, (1986).
- 13) 竹内勝治：技術の歩み, 非売品, 住友軽金属工業株式会社, (1995).
- 14) TOWN MOOK, 零式艦上戦闘機と人間堀越二郎, 徳間書店, (2013).
- 15) R. C. Mikesh: Zero, Warbird History, MBI Publishing, (1994), 16.
- 16) 吉村昭：零式戦闘機 (新潮文庫), 新潮社, (1978).
- 17) 柳田邦男：零式戦闘機, (文春文庫), 文芸春秋社, (1980), 288.
- 18) 杉田親美：三菱海軍戦闘機設計の真実, 曾根嘉年技師の秘蔵レポート, 国書刊行会, (2019), 122.
- 19) 大隈真：航空機, 機体構造材料の変遷・展望, 軽金属学会第75回秋期大会, 超々ジュラルミン (ESD) 開発50周年記念特別講演集, (1988), 34.
- 20) 野原茂：零戦 - 零式艦上戦闘機 -, グリーンアロー出版社, (2003), 127, 129.
- 21) 馬場義雄：軽金属, 39 (1989), 378-395.
- 22) 堀越二郎：零戦, その誕生と栄光の記録, カッパ・ブックス, 光文社, (1970), 141.
- 23) Jiro Horikoshi: Eagles of Mitsubishi - The story of the Zero Fighter -, University of Washington Press, (1981), 91, translated from Zerosen published in Japanese in 1970, by Kappa books, Kobunsha Co., Ltd.
- 24) 安藤隆幸：零戦の振動, 機体振動とエンジン・プロペラ振動のメカニズム, オリヅビア印刷, (2019), 42.
- 25) 軽金属工業発達史 (其の一), 航空機用軽金属材料について, 第一回軽金属座談会記録, 軽金属, 6 (1953), 103-137.
- 26) 零戦のしくみ, 新星出版社, (2011)
- 27) 野原茂：零戦の系譜図, 榎文庫, (2008), 16.
- 28) 堀越二郎：零戦の遺産 (光人社NF文庫), 光人社, (1995).
- 29) おちあい熊一：零戦激闘伝説 謎101, 学研パブリッシング, (2009), 138.
- 30) 畑栄一：住友軽金属技報, 29 (1988), 91.
- 31) 飯島嘉明：超々ジュラルミンと五十嵐勇, 金属, 76 (2006), 1132.
- 32) Handbook of Aluminum Alloys: Aluminum Company of Canada, Ltd. (1947).
- 33) 田邊友次郎：軽合金雑筆 - 追想と見透 -, 軽金属時代, 186 (1950), 5.
- 34) US Patent 2, 240, 940. Aluminum Alloy, J.A. Nock, Jr., ALCOA, Application Sept. 28, 1940. Patented May 6, 1941.
- 35) 吉田英雄：軽金属, 65 (2015), 441-454.

- 36) J.T. Staley: History of Wrought- Aluminum-Alloy Development, Aluminum Alloys - Contemporary Research and Applications, Edited by A.K. Vasudevann and R.D. Doherty, Treatise on Materials Science and Technology, Vol.31, Academic Press, Inc., (1989), 3.
- 37) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第34回), 軽金属時代, No.205 (1951), 6.
- 38) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第35回), 軽金属時代, No.206 (1951), 2.
- 39) 西村秀雄: 随筆・軽合金史(第38回), 軽金属時代, No.209 (1951), 11.
- 40) 野原茂: 国産プロペラ物語, 歴史群像, 学習研究社, 2月号, No.81 (2007), 81.
- 41) 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.
- 42) 西村秀雄: アルミニウム及其合金, 共立社, (1941), 231.
- 43) 住友精密工業五十年史: 住友精密工業株式会社 社史編纂委員会, (2011), 175-216.



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



超ジュラルミン 24S (2024) はなぜ米国で開発できたか？*

吉田 英雄**

Why was Super Duralumin 24S (2024) developed in the United States?*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

代表的な航空機用アルミニウム合金2024と7075は、第二次世界大戦の戦争前あるいは戦争中に開発された合金で現在でも多く使用されている。2024 (旧 Alcoa 呼称 24S) は米国の Alcoa によって開発された合金である。7075 (旧 Alcoa 呼称 75S) は日本で開発された超々ジュラルミンを基に Alcoa が開発した合金で、超々ジュラルミンが生みの親といえる。超々ジュラルミンは ESD (Extra Super Duralumin) とも言われ、戦前の日本で開発された合金で、それが零式艦上戦闘機に採用され戦闘機の性能を飛躍的に高めたことはよく知られている。その開発の歴史については筆者もすでに「軽金属」に発表してきている^{1),2)}。その超々ジュラルミンは1931年 Alcoa が開発した24Sに触発されて開発された合金で、1935年住友金属で研究開発が開始され、1936年には特許が出願され、非常に短期間で開発され工業化された合金である。

これに対し、ドイツでジュラルミンが開発されたのは、A. Wilm が1906年時効硬化現象を発見し、これを特許出願したのが1907年、工業化したのが1909年で、この合金の商品名がジュラルミンと名付けられた。1910年には英海軍飛行船のためにジュラルミンを10トン製造している。ジュラルミン製造から超ジュラルミン24Sが開発されるまで約20年もかかっている。ジュラルミン (Al-4%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn) と超ジュラルミン24S (Al-4.5%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn) ではMg量が高々1%増えただけに過ぎないのであるが、なぜ開発に20年の時間が必要だったのか？各国で超ジュラルミンの開発がしのぎを削って競争されたにもかかわらず、なぜ米国の Alcoa だけができて他ではできなかったのか、

これらが筆者にとって疑問であった。本稿ではこの問題に関して考察してみたい。

2. ジュラルミンとは

ドイツの Alfred Wilm は、1901年ベルリン近郊にある理工学中央研究所に招聘され、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年室温で放置すると硬くなる時効硬化現象を発見した。1907年1月11日、Al-4%Cu 合金をベースに微量マグネシウム添加の影響を調べ、「2%以下のマグネシウムと5%以下の銅を含むアルミニウム合金で、特にCu 4%にMg 0.25~0.5%を含むアルミニウム合金が効果的」として特許を申請した (DRP204543, 1908年11月認可)。さらに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。Wilm は先の2件を含めて4件の特許を米国で取得した。

この材料の製造については、1908年ドイツ兵器弾薬製造会社の姉妹会社でDürenにあるDürener Metallwerke A.G. が Wilm の特許の使用権を得て、同社技術役員 R. Beck 博士の協力のもとで工業化に成功した^{1),3),4)}。

* 本稿は日本金属学会、まてりあ、57 (2018)、263-270より転載、加筆補正したものである。

This paper is the revision of the paper published in *Materia Japan*, The Japan Institute of Metals, 57 (2018), 263-270.

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

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

1909年 Wilm と Dürener Metallwerke の間でこの新製品に対する商品名の相談があり、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⁴⁾。この開発されたジュラルミンはまずは飛行船に適用された。1910年、Dürener Metallwerke はジュラルミンを 12.75 トン生産したが、そのうち 10 トンを英海軍飛行船 “Mayfly” の建造のため英国の Vickers Company 向けに供給した。その後ドイツも、ジュラルミンで飛行船の部品が製造可能になり、1914年独海軍 Zeppelin 飛行船用に規格登録された。1914年の LZ26 (Fig. 1) からジュラルミンが使われ⁵⁾、1916年までに 720 トン生産された⁶⁾。

米国では 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、耐力 275 MPa、伸び 22% を有するジュラルミンと類似な合金 17S (Cu 4.0%, Mg 0.5%, Mn 0.5%) をその年に商品化した。Alcoa は海軍の飛行船 Shenandoah 号建造のため、17S 合金圧延材を供給する義務を負い、1922年末には年間 25000 トンの生産が可能となった^{7), 8)}。

日本では 1916年末、英国で墜落した Zeppelin の骨材が、海軍艦政本部、大阪海軍監督官長経由で住友伸銅所 (以降 1926年住友伸銅鋼管、1935年住友金属に名称変更) に持ち込まれた。その分析結果や英国金属学会誌 JIM の文献をもとに研究を開始し、1919年工場試作が完了し、「住友軽銀」と命名されジュラルミンとルビが振られた。この住友軽銀の成分は Cu 4%, Mg 0.5%, Mn 1.0%, Al 残である。第一次世界大戦で日本は戦勝国

となりドイツから賠償の 1 つとして、アルミニウム材料の量産技術を習得するため、1922年ドイツにジュラルミン製造技術習得団が派遣され、Dürener Metallwerke でジュラルミン製造技術を学んだ¹⁾。

3. 超ジュラルミン

3.1 世界の動向

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じて開発されるようになった。この開発の理論的支柱になったのが英国の国立物理学研究所 (NPL : National Physical Laboratory) の Marie L.V. Gayler 女史である。

3.1.1 英国

NPL の Gayler 女史は、1921年 Al-Mg-Si 系の状態図に関する研究から、この系の時効硬化に Mg_2Si が関与していることを明らかにした⁹⁾。1922年には、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¹⁰⁾。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¹¹⁾。実験に供した材料には不純物としてケイ素 0.19%、鉄 0.19% を含んでいたため、この合金系において時効硬化には微量に含まれている Mg₂Si も関与していると考えた。

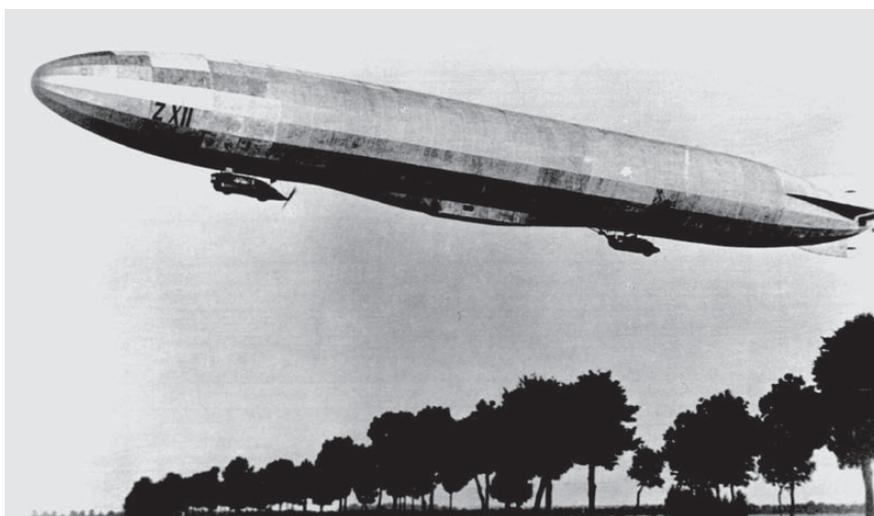


Fig. 1 Zeppelin Airship LZ26 (ZXII) with the duralumin application for the first time⁵⁾.

3.1.2 米国

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⁴⁾。彼は1919年米国鋳山冶金学会(AIME)の講演会でジュラルミンに関する報告を行い、1921年AIMEの会誌にも掲載された^{12), 13)}。Mericaらは、Cu 3.74%, Mg 1.08%, Fe 0.52%, Si 0.3%を含む合金で515℃から焼入れして125℃で14日間時効することで引張強さ440 MPa、伸び11%を得ている。この合金はその後開発された超ジュラルミンに近く、すでにジュラルミンを超える材料が示唆されていた。

Alcoaは17Sについて、ドイツからの過大なロイヤリティ支払いの要求や過大な法廷費の支払いを嫌い、代替合金の開発を研究者に要求した⁷⁾。しかし当時Alcoaは地金の生産工程に研究開発の力点を置いていたため、材料開発のための実験設備がなく実験できるスタッフもいなかった。1919年Alcoaはアルミニウムの新しい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になり、1920年その当時アメリカでは最高級の非鉄金属の技術者を抱えたAluminum Casting CompanyのLynite Laboratoryを手に入れた。このLynite Laboratoryの所長がZay Jeffriesであった。現在では終了しているが、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¹⁾。ジュラルミンに関する最初の成果は、Lyniteから移籍してきたArcherとJeffriesの1925年の研究である¹⁴⁾。彼らは、ジュラルミンにケイ素を0.5%以上添加して、高温時効でジュラルミンより高い強度が得られることを報告した。京都大学西村秀雄教授によれば、超ジュラルミン(Super Duralumin)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、Jeffriesが引張強さ370~430 MPaの強力なアルミニウム合金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¹⁵⁾。1928年Alcoaはケイ素を積極的に添加した14S(Cu 4.4%, Mg 0.4%, Si 0.9%, Mn 0.8%)を開発した。この合金は17Sと異なり焼入れ後高温時効で強度が増加する合金で、引張強さ485 MPa、耐力415 MPaが得られた。しかし伸びが13%と低い^{16), 17)}ために曲げ加工性などが劣るのが問題であった。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た³⁾。

1931年14Sに対し24S(Cu 4.5%, Mg 1.5%, Mn 0.6%)がAlcoaによって開発された。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強度を上げるために高温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



Fig. 2 DC-3, the first aircraft to use Alcoa's Alclad 24S-T3 on the fuselage²⁰⁾.

する。これを24S型超ジュラルミンと称した³⁾。現在では超ジュラルミンという24Sを指すことが多い。

24S-T3は、代表値で引張強さ485 MPa、耐力345 MPa、伸び18%で、17S-T4は引張強さ430 MPa、耐力280 MPa、伸び22%で、17Sに比べ耐力が23%高い^{18), 19)}。焼入れ後室温時効だけのT4調質に比べ、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する、あるいは残留応力を最小限にするために1.5~3%の冷間加工をするが、この冷間加工で強度も増加する。この合金は強度が高く、伸びも優れているためすぐに17S-T4に取って代わった。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. 2)である²⁰⁾。

3.1.3 ドイツ

ドイツのDürener Metallwerke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 Artificial Ageing of Duralumin and Super-Duralumin”, “The Effect of Artificial Ageing upon the Resistance of Super-Duralumin to Corrosion by Sea-Water”として英国金属学会誌に投稿している^{21), 22)}。論文でSuper-Duraluminが出てくるのはこれが最初である²³⁾。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、14Sと同様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。MeissnerはNPLの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。こうした基礎研究のもとに、Dürener Metallwerke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^{24), 25)}。ドイツではさらに Al-Zn-Mg系の Constructal 8 (Al-7%Zn-2.5%Mg-1%Mn-0.2%Si) が開発された³⁾。その引張性質は、引張強さ590 MPa、伸び9~10%であるが、応力腐食割れが問題で実用化に至らなかったと言われている^{26), 27), 28)}。しかしながら、この合金開発はその後の日本の超々ジュラルミンの開発に繋がった^{1), 2)}。

3.2 日本における超ジュラルミン開発

3.2.1 住友における超ジュラルミン

1929年頃、住友伸銅所のジュラルミンの引張強さは410~440 MPa程度であった¹⁾。1931, 32年頃になると飛行機の性能向上につれて、材料の比強度の向上が要求された。住友の田邊友次郎博士は1933年8月から1934年4月にかけて、欧米に出張し航空機用アルミニウム合金などを調査した。この背景としては、各国が航空機用の超ジュラルミンやピストン用合金の開発でしのぎを削っていたことによる。報告書ではドイツに於ける軽合金については、「引張強さ440 MPa以上、出来得べくんば490 MPa以上のものを得んとする即ち超ジュラルミンの研究が盛んである。超ジュラルミンとして、Dürener Metallwerkeの681Zとその強度10%向上させたDM31が開発されている」と述べている。また米国に於ける軽合金では、Alcoaの開発に係わるもので、「現今最も注目すべきは24ST (注, T4調質) 及び24SRT (注, T3調質) である。その組成はAl-4.2%Cu-1.5%Mg-0.6%Mnで、これらのクラッド材もある」と述べている^{24), 25)}。

3.2.2 米国 24S の情報と調査

1933年頃には米国の24S合金の情報が日本に入ってくると、住友は海軍航空本部からの「御注意」もあり、9月にAlcoa製の24SRT材を注文して、12月には入手しすぐに性能調査を行っている。12月の住友の社内研究報告書「米国製“24SRT”板 試験成績 (第1報)」(松田)では、成分に関して、Al-3.98%Cu-1.59%Mg-0.46%Mn-0.16%Si-0.22%Feで、「注意すべき点は、普通のジュラルミンに比し、(1) Mgの量の非常に大なること、(2) Siの量の小なること、(3) Feの量の小なること、(4) 各板の成分よく一致せること、等で、Mgは焼入状態における引張強さ、降伏点を増し、伸びをも増加する性質を有する点より特にその量を増加したるもの…」と記している。24SRT材は従来の超ジュラルミンよりも、Mg量が多く、Si量の少ないことが特徴であった。入手

した材料は引張強さ470 MPa、耐力390 MPa、伸び16%である。

Alcoa製の24Sを調査したにもかかわらず、1934年当時の住友の社内報告書を見る限り、住友では焼入れ焼戻しする含ケイ素超ジュラルミンが研究開発の対象であり、超ジュラルミンとしてSD (Al-4.2%Cu-0.75%Mg-0.7%Mn-0.7%Si) を、またSA1 (Al-1.2%Mn-0.8%Cu) を被覆した合わせ板をSDCと称して、これらの合金を社内で制定したばかりであった。1934年8月31日海軍航空廠にて、SDC研究会が開催されているが、ここでの議論も前述の含ケイ素超ジュラルミンで、45 kg/mm² (440 MPa) 級ジュラルミン板材SDCの特性評価と各種形状での強度試験結果についてであった。1935年2月の社内研究報告書でも、海軍と陸軍でのSD, SDC規格制定の動向が書かれていた。

3.2.3 24S への方向転換

しかしながら、1935年5月頃からの社内研究報告書を見ると、T3およびT3C合金 (注: T3, T3Cは住友の合金名) の試験結果が報告されるようになる。「従来、SD及SDC板二代ワッテ、コノ数ヶ月以前カラ、新配合ノT3 (従来、SDヨリMg多シ) 並ニ之ノ中味トスルT3C板ノ製造ガ開始セラレタ」とある。T3押出材の成分はAl-4.14%Cu-1.36%Mg-0.68%Mn-0.14%Si-0.28%Feで、まさに24S合金である。この頃から、住友は超ジュラルミンに関して、大きく舵を切ることとなる。

14S系超ジュラルミンから24Sに転換した背景には、焼戻しが必要とのことでコストが高くなること、14S系がT6で使用するために、24S-T3に比べて伸びが小さく加工性が劣ること、粒界腐食性が劣るといった性能面での問題があった。さらにこの切り替えができた背景に、満州の礬土頁岩や朝鮮半島の明礬石から製錬した国産アルミニウム地金には不純物が多くて24Sには使えなくて困っていたところに、1935年、台湾の高雄にアルミナ、電解工場が設立され、原料としてオランダ領ビンタン島からの不純物の少ないボーキサイトが入手できるようになったことがある^{1), 2), 29), 30)}。

4. 24S 開発の壁

Alcoaが24Sの開発に時間を要したのには、いくつかの理由が考えられる。第一には、研究体制の確立である。第二には、時効硬化を担っているものは何かという理論的な解明が遅れたことである。当初は英国のGayler女史の考え方かなり影響を受けたと考えられ、14Sの開発が先行した。第三には、この開発が遅れた

最大の要因は地金の高純度化技術である。これが理論的な解明を遅らせた要因でもある。逆にこの高純度化技術で世界に先駆けて開発に成功したことが、Alcoaの24S開発成功に繋がっている。第四には、圧延、押出、鍛造といった加工技術の問題がある。そのほかに24Sの成分はWilmのジュラルミンに関する特許(DRP 204543, US1130785A)の範囲内にあるためにその特許権の存続期間が関係していることも考えられる。

4.1 Al-Cu-Mg合金の時効硬化理論

ジュラルミンの時効硬化に関しては、1922年にNPLのGayler女史が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ことから始まる¹⁰⁾。その結果としてケイ素を増やした14Sなどケイ素を多く含む合金が開発された。時効硬化の研究に関しては日本の研究者も多く関与しているが³⁾、ここでは超ジュラルミンの研究開発に関して、主として住友の田邊友次郎博士と超々ジュラルミンの発明者五十嵐勇博士、京都大学の西村教授の研究を紹介する。奇しくも、五十嵐博士と西村教授は同年(1892年)の生まれである。田邊博士は、年齢は五十嵐博士より若い五十嵐博士の上司に当たる。これは五十嵐博士が30歳で住友合資会社に入社したことが関係している¹⁾。

まず、田邊博士の1935年住友伸銅鋼管・研究報告に発表した「ジュラルミン時効硬化の一考察」から見てみよう³⁰⁾。その研究目的では「ジュラルミンの時効硬化が主としてMg₂Siに帰せらるべきは、よし其機構に異論はあっても一般に認められてゐる。然るにArcherによれば、時効硬化は主としてMgに依ると。Archerの研究は“The hardening of metals by dispersed constituents precipitated from solid solution”なる論文³²⁾の一部を形づくりに過ぎず、且つ上記の如く不十分なるため爾来余り注目を引かず、之を確なる労作の発表を見ない。依って筆者は之を確むるため下記の実験を行った」とある。Archerの発表は1926年であった。田邊博士の実験は、24Sの開発が発表される2年前の1929年4月に行われた。この時使用した地金はアジア・アルミから入手した99.93%のインゴットである。 casting後の鉄量は0.05%、ケイ素は0.03%で、Mg₂Si量に換算して0.09%であった。2 mm板に圧延後510℃で1時間加熱後水焼入れして、室温での時効硬化を調べた。その結果「Siを含むこと極めて少き合金でも普通ジュラルミンと同様に時効硬化する。而して最終強度はMgの大なる程大なる」ことが明らかとなった。この結果をまとめて、「ジュラルミンの時効硬化はMg₂Siに依るにあらずし

て、Mg及Cu恐らくはMgCu₂の如き化合物に依るのではなからうか? 兎まれAl-Cu-Mg或はAl-Cu-Mg₂Si等の状態図の改変を要するものと信ぜられる」と。残念なことに田邊博士の研究はここで中断している。ここで中断した理由は不明だが、方向転換するだけの理論的な確信が持てなかったためか、欧米のように含ケイ素超ジュラルミンでの成果をすぐに求められたためかが考えられる。

五十嵐博士は、1937年住友金属工業・研究報告に「超ジュラルミン“SD”及超ジュラルクラッド“SDC”に就て」を報告している³³⁾。社内の研究報告書を見ると、研究自体は1935年頃行われている。丁度、住友が超ジュラルミンとして24Sに舵を切った頃である。五十嵐博士らは99.8%地金を使用し、Mn量は0.6%と固定して、Cu量、2.4～5%、Mg量を0.5～3.8%と変化させた合金を作製し、505～515℃から水焼入れ後7日間時効して強度を調べた。そのときの引張強度のマップをFig. 3に示す^{23), 33), 34)}。この図から、Cu, 4.1～4.7%、Mg, 1.2～1.8%で引張強さ50 kg/mm² (490 MPa) が得られることがわかる。Alcoaの開発した24Sの成分組成が最適であること示している。こうした基本的な実験結果がジュラルミンの出現以降なぜなかったのかと不思議に思われる。Alcoaの24S開発にいたるまでの公表された研究データは少ないので、この組成が選択された経緯はわからないが、Alcoaでも同様な結果が開発前に得られていると推察される。Fig. 4は公表されたAlcoaのデータの一例で、高純度アルミニウムを用いたAl-Cu-Mg合金の室温時効硬化特性に及ぼすMg量の影響を示す³⁵⁾。Mg量が多くなるほど室温時効硬化が速く、強度が高くなることがわかる。

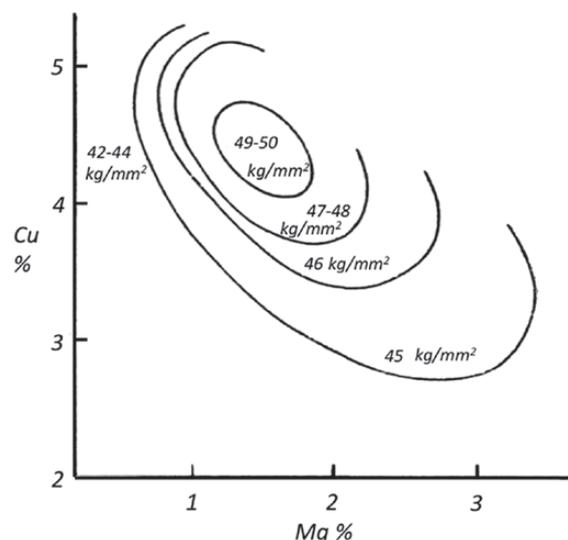


Fig. 3 Effect of Copper and Magnesium contents on the tensile strength of Al-Cu-Mg alloys^{23), 33), 34)}.

京都大学の西村秀雄教授も、1925年頃、銅やマグネシウムを含んだ合金を調べようとして、状態図の研究を始めたが、その頃まだ日本ではマグネシウムは製造されておらず純粋なものが手に入るのが困難な状況で研究は中断したことを述べている²⁶⁾。この当時「ジュラルミンの時効の原因は、 Al_2Cu と Mg_2Si という化合物の析出に関係したものと考えられていた。硬化の機構はとにかく、この化合物がアルミニウムに固溶していたものが時効によって析出する過程に硬化が生じると信じられていた。しかし、実際 Al_2Cu のみを含むアルミニウム銅合金も、 Mg_2Si 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あまりしない。これが両方の化合物を含んだ時に、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。アルミニウム、マグネシウム、銅の三元系合金になると、どうしてジュラルミンのように常温時効が進むのか、この疑問に答えるような研究はなかった」ので、1934年頃、状態図の研究を再開した³⁶⁾。西村教授は、「ジュラルミンははじめ $\text{Al-CuAl}_2\text{-Mg}_2\text{Si}$ 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³⁷⁾。Fig. 5は西村教授の研究によってできた Al-Cu-Mg 系三元状態図である。このS相の組成比は、 CuAl と Mg_4Al_3 を結ぶ線上の化合物(7CuAl , $2\text{Mg}_4\text{Al}_3$)が最も近い組織と考え $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_8$ とした³⁸⁾,³⁹⁾。その後、英国のRaynorらは西村教授の提案したS化合物を CuAl_2 とMgを結ぶ直線上の化合物になるとして Al_2CuMg とした³⁷⁾。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

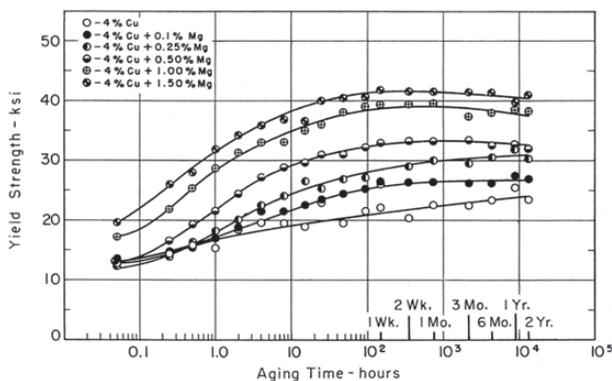


Fig. 4 Effect of the magnesium content on the room temperature aging characteristics of a high purity Al-4%Cu alloys³⁵⁾.

教授の大きな業績である³⁾,⁴⁰⁾。なお、ケイ素を増やして高温時効で高い強度が得られるのは、

(Al)+ CuAl_2 +Sの共存範囲の合金のものが

(Al)+ CuAl_2 +S+ Mg_2Si の区域の合金となり、次には

(Al)+ CuAl_2 + Mg_2Si から進んで

(Al)+ CuAl_2 + Mg_2Si +Siの区域の合金になる」からであると述べている⁴¹⁾。(Al)はAlの固溶体を示す。惜しむらくは、五十嵐博士、西村教授の研究はAlcoaの24Sが発表された後のことである。

4.2 不純物量と機械的性質

4.2.1 ジュラルミンの不純物

TeedのDuralumin and Its Heat-Treatmentに掲載されているジュラルミンの分析値はAl: 93.94%, Cu: 4.20%, Mg: 0.56%, Mn: 0.69%, Fe: 0.40%, Si: 0.21%である。英国のジュラルミンの成分規格ではCu: 3.5-4.5%, Mg: 0.4-0.7%, Mn: 0.4-0.7%, Fe: 0.7%以下, Si: 0.7%以下, Ti: 0.3%以下, Al: 残である⁴²⁾。日本の陸海軍航空材料規格では、高力アルミニウム合金第一種(ジュラルミン相当)の成分はCu: 3.3-4.2%, Mg: 0.3-0.7%, Mn: 0.3-0.7%, Fe: 0.6%以下, Si: 0.5%以下である⁴³⁾。何れにしても不純物の許容量が大きいことがわかる。ジュラルミンの不純物量はアルミニウムやマグネシウムの地金の不純物量に依存する。

4.2.2 ケイ素の影響

ソ連のPetrovは1938年の論文の緒言でジュラルミンの時効硬化について、「英国の研究者はマグネシウムについてケイ素と結びついて Mg_2Si を形成し、 CuAl_2 と一緒に室温での時効硬化に直接寄与していると確信していた。この考え方は他の研究者によっても語られ、この考え方が異なる幾つかの事実があるにもか

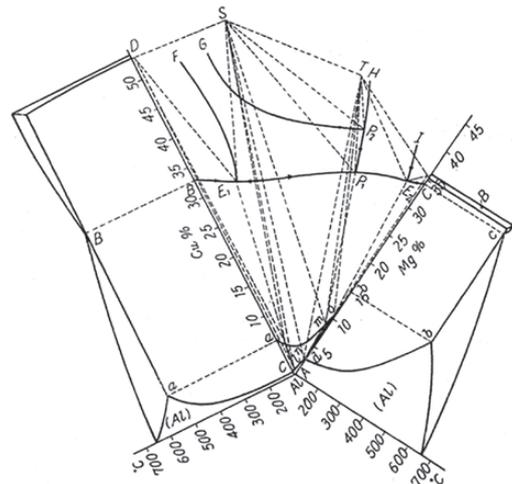


Fig. 5 Al-Cu-Mg Ternary phase diagram²³⁾,³⁸⁾.

Table 1 Effect of the silicon content on the tensile strength of Al-Cu-Mg alloys aged at room temperature (RT) and high temperature (150°C-48 h) and the increase in the tensile strength as a result of the age-hardening⁴⁴⁾.

Alloy	Content (mass%)					Tensile strength (kg/mm ²)			Increase in the tensile strength as a result of the age-hardening (%)		Reference
	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	As quenched	Aging at RT	Aging at 150°C-48 h	Aging at RT	Aging at 150°C-48 h	
1	3.55	0.48	—	0.02	0.03	(533°C) 25.3	37.3	—	47.5		Archer ³²⁾
2	4.51	0.51	—	0.04	0.04	(510°C) 27.6	39.3	40.0	42.4	45.0	Schmid & Wassermann ⁴⁵⁾
3	4.07	0.53	—	0.31	0.08	27.5	40.4	46.0	46.9	67.2	
4	4.2	0.5	—	0.01	0.02	(515°C) 26.2	38.3	—	46.2		Meissner ⁴⁶⁾
5	4.2	0.5	—	0.3	0.02	26.8	38.3	—	42.9		
6	4.2	0.5	0.6	0.01	0.02	32.5	43.5	—	33.8		
7	4.2	0.5	0.6	0.3	0.02	32.9	44.8	—	36.2		

かわらず、当時一般に受け入れられた。異なる見解として、1926年 Alcoa の Archer は Al-Cu-Mg 合金の(室温)時効硬化はケイ素の添加で増加するものではなく、ジュラルミンの時効硬化には Mg_2Si の存在が必ずしも必要ないと結論付けた。一方、高温時効については、ケイ素は時効硬化に寄与していることは明確である。ケイ素がないと室温時効も高温時効も同じ結果となる」と述べた⁴⁴⁾。Table 1 は時効強度に及ぼす不純物の影響をまとめたものである^{32), 44), 45), 46)}。Mn が添加されない場合、ケイ素の有無にかかわらず、室温時効での強度増加率は 42~48% である。高温時効での強度は、ケイ素がないと室温時効とほぼ同じであるが、ケイ素が 0.3% 含まれると高温時効での強度増加率は 67% になる。

4.2.3 鉄の影響

田邊博士のもとで超ジュラルミンを研究していた中田氏は「時局の進展と共に資源の節約が益重要な問題となってくる」として超ジュラルミン (24S) に対する鉄の影響を検討した⁴⁷⁾。99.8% のアルミニウム地金を用いて鉄量を 0.2~1.2%, 0.2% ごとに変化させた鋳塊を圧延により 1 mm 板にして、475~505°C で 1 時間加熱し室温時効させた材料の引張強さと伸びを Fig. 6 に示す。鉄が増えることで引張強さも伸びも低下することがわかる。鉄が増加することで Al-Cu-Fe 系の晶出物や析出物が増加して、銅の濃度低下の原因となる。これらの化合物は溶体化処理では分解せずに残存し伸びの低下の原因ともなっている。

4.3 地金の高純度化技術

4.3.1 地金の不純物

アルミニウム地金の純度は製錬の方法に依存する。世界で初めてアルミニウムの量産を行ったフランスの

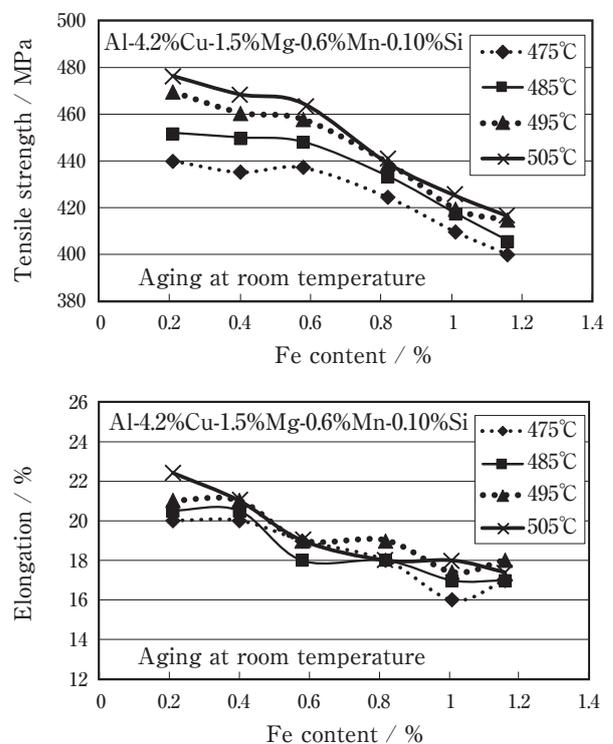


Fig. 6 Effect of the iron content and the quenching temperatures on the tensile strength and the elongation of Al-4.2%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn-0.10%Si alloy aged at room temperature⁴⁷⁾.

Sainte-Claire Deville (ドヴィーユ) はナトリウムによる還元法でアルミニウムを製造したが、その純度は 97% 程度であった⁴⁸⁾。ホール・エルー法による電解製錬が開発されても純度が 99.7% 以上のものができなかった(現在では 99.85~99.9% が一般的)。不純物の多くは電解浴やアルミナ、陽極カーボンに起因している。C. Grard の Aluminium and Its Alloys によれば、1921 年当時のフランスの地金規格では Grade I: 99.5%, 鉄とケイ素のトータルは 0.5% 以下

Crade II : 99.0%, 鉄とケイ素のトータルは1.0%以下
 Grade III : 98-99%, 鉄とケイ素のトータルは2%以下
 不純物としては, (a) Fe, Si, (b) Carbides, Sulphides, Cu, Zn, Sn, Na, N, B, Ti, (c) Aluminaであるが, Aluminaは分析するとAlと一緒にになってしまうことが問題であった⁴⁹⁾。米国, 英国, ドイツ各国の規格も不純物量の規定は若干異なるがほぼ似ている。

4.3.2 精製技術の進歩

溶融塩を用いた最初の高純化プロセスは1900年Alcoaの電気技師であったW. Hoopesによってなされた⁴⁸⁾。Hoopesの提案は, 三層になった液体の精製槽を用いるもので, 溶けたアルミニウムを陰極としてこれより重い電解浴の上に浮かせ, その電解浴の下により重い溶けた合金を陽極として配置するものであった。1919年頃, HoopesはAlcoaの研究陣と一緒に工業的生産法を完成させた。

Fig. 7は三層電解精製炉を示す^{48), 50)}。電解浴は水晶石, アルミニウムフッ化物, バリウムフッ化物, ナトリウムフッ化物, アルミナで構成されている。1000℃で純アルミニウムが電解浴に浮くためには80%の水晶石に20%のバリウムフッ化物が必要である。こうして得られる平均の純度は99.8%以上である。実際, 多くのメタルは99.90%であり, その幾つかは99.99%の純度のものが得られた。W. Hoopesは1924年1月亡くなっ

た。Hoopesの出願した多くの特許は1925年登録されている⁴⁸⁾。この頃, 高純度地金が工業的に利用できる段階になってジュラルミン17Sの機械的特性及ぼす不純物の影響が明らかになったと考えられる。前述の田邊博士やPetrovが引用したArcherの論文はこのような経緯から発表されたものと思われる。

5. おわりに

24S (2024) は今なお航空機に広範囲に利用されている合金である。現在でもその不純物量を少なくした合金が使用されているだけで, 2000系ではそれ以上の強度を有する合金はできていない。ジュラルミンが発明されて, そのマグネシウムを1%増やした合金をすぐに開発できなかったのは, 特許上の問題もあるが, 技術的には99.8%以上の高純度地金がなかったためと考えられる。Alcoaは高純度化技術を世界に先駆けていち早く完成させ, 24Sの開発に繋げた。さらに17Sや14S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, 圧延技術の進歩が欠かせなかったと, AlcoaのJ.A. Nock, Jr.は述べている⁵¹⁾。24Sは地金の製錬・精製技術と板製品の圧延加工技術を併せ持ったAlcoaの強みが発揮された合金である。残念ながら日本にはここまでの技術がなかった。田邊博士は1935年

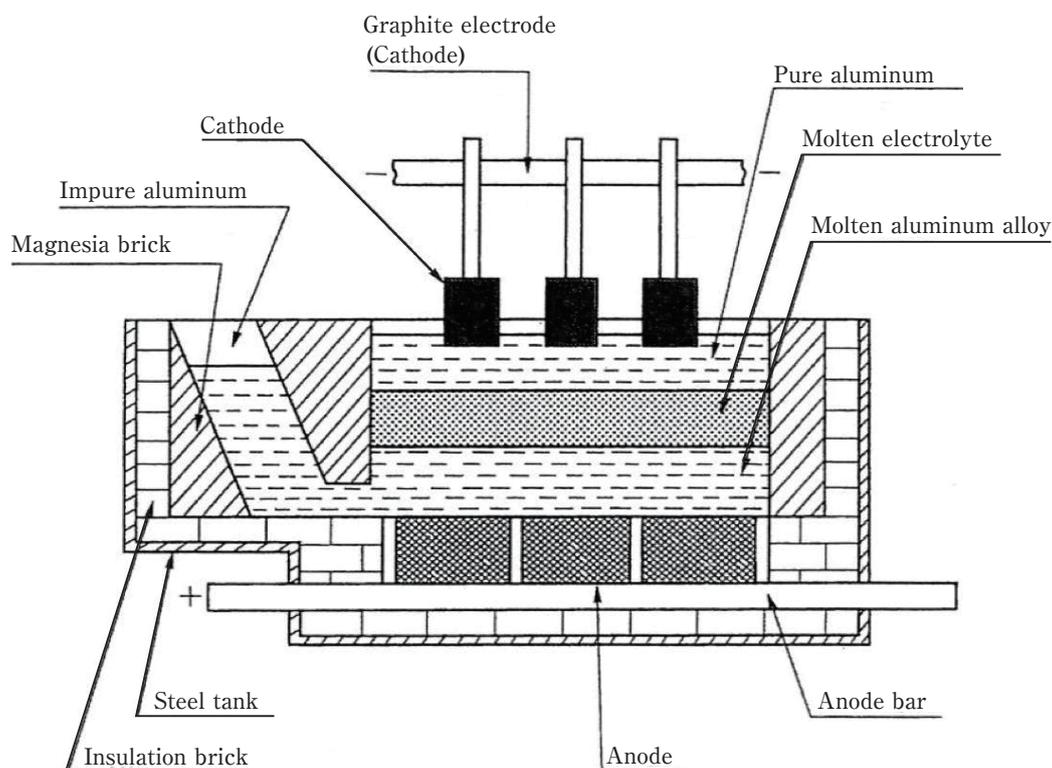


Fig. 7 Diagram of the three-layer aluminum refining cell (Hoopes' process)^{48), 50)}.

7月31日付けの社内研究報告書「所謂『超ジュラルミン』ヲ截ル」で自戒を込めて、「米国の24Sは99.8%のような高純度地金が相当自由に使える国柄で発達したものである。99.8%地金の輸入が途絶えた暁はどうするか、深く思わざるべからず」、しかし「将来、高級超ジュラルミンはSiフリー、Feフリーの字義通り、Al-Cu-Mg合金によって支配さるべきは確信にて疑わざる処。」と述べている。この直後に、Alcoaの超ジュラルミンに対抗すべく、住友の五十嵐勇博士による超々ジュラルミンの研究開発開始の意思を示した8月10日付けの社内研究報告書「強力軽合金の探求 (No.1)」がでてきて新たな挑戦が始まった。

参考文献

- 1) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 508-516, 590-598, 627-637.
- 2) 吉田英雄：軽金属, **66** (2015), 26-38, 97-106, 136-149.
- 3) 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, 金属学への招待, アグネ技術センター, (1998), 95-143.
- 4) O.H. Duparc: Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin, *Z. Metallkunde*, **96** (2005), 398-404.
- 5) P.W. Brooks: Zeppelin: Rigid Airships, 1893-1940, Smithsonian Institution Press, (1992), 78.
- 6) 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.
- 7) M.B.W. Graham and B.H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, (1990).
- 8) 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).
- 9) D. Hansen and Marie L.V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **26** (1921), 321-359.
- 10) Marie L.V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **28** (1922), 213-252.
- 11) Marie L.V. Gayler: *J. Inst. Metals*, **29** (1923), 507-528.
- 12) P.D. Merica, R.G. Watenberg and J.R. Freeman: *Trans. of AIME*, **64** (1921), 3-25.
- 13) P.D. Merica, R.G. Watenberg and H. Scott: *Trans. of AIME*, **64** (1921), 41-79.
- 14) R.S. Archer and Z. Jeffries: *Trans. of AIME*, **71** (1925), 828-863.
- 15) 西村秀雄：随筆・軽合金史 (第20回), 軽金属時代, **No.191** (1950), 2-4.
- 16) 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.
- 17) W.A. Anderson: Precipitation From Solid Solution, ASM, (1959), 150-207.
- 18) 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).
- 19) Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, edited by J.E. Hatch, ASM International, (1984).
- 20) <http://www.boeing.com/history/products/dc-3.page>
- 21) K.L. Meissner: *J. Inst. Metals*, **44** (1930), 207-240.
- 22) K.L. Meissner: *J. Inst. Metals*, **45** (1931), 187-208.
- 23) 西村秀雄：アルミニウム及其合金, 共立社, (1941), 213-246.
- 24) 田邊友次郎：住友金属工業・研究報告, **第2巻, 第10号** (1937), 1021-1040.
- 25) 田邊友次郎：日本金属学会誌, **1** (1937), 107-128.
- 26) 西村秀雄：随筆・軽合金史 (其15), 同上, **No.186** (1950), 2.
- 27) W. Sander: *Z. Metallkunde*, **19** (1927), 21.
- 28) *ibid.*: *J. Inst. Metals*, **37** (1927), 445.
- 29) グループ38：アルミニウム製錬史の断片, カロス出版, (1995), 8.
- 30) 秋津裕哉：わが国のアルミニウム製錬史にみる企業経営上の諸問題, 建築資料研究社, (1995), 59.
- 31) 田邊友次郎：住友伸銅鋼管・研究報告, **第2巻, 第4号** (1935), 315-317.
- 32) R.S. Archer: *Trans. of the American Society for Steel Treating*, **10** (1926), 718-757.
- 33) 五十嵐勇：住友金属工業・研究報告, **第2巻, 第10号** (1937), 991-1020.
- 34) 田邊友次郎, 堀慥爾, 東尾伸吉：住友金属工業・研究報告, **第4巻, 第4号** (1941), 301-328.
- 35) W.L. Fink, D.W. Smith and L.A. Willey: Age Hardening of Metals, ASM, (1940), 46.
- 36) 西村秀雄：随筆・軽合金史 (第23回), 軽金属時代, **No.194** (1950), 17.
- 37) 西村秀雄：続・軽合金史, (第六回), 軽金属時代, **No.227** (1953), 22.
- 38) 西村秀雄：日本金属学会誌, **1** (1937), 8-18.
- 39) 西村秀雄：日本金属学会誌, **1** (1937), 59-71.
- 40) 村上陽太郎：第31回軽金属セミナー, 特別講演, 軽金属学会, (2008), 1-27.
- 41) 西村秀雄：日本金属学会誌, **1** (1937), 262-270.
- 42) P.L. Teed: Duralumin and Its Heat-Treatment, Charles Griffin & Company, (1937), 1-9.
- 43) 陸海軍航空材料規格 (アルミニウム及其の合金ノ部): 陸軍航空本部, 海軍航空本部, (1939).
- 44) D.A. Petrov: *J. Inst. of Metals*, **62** (1938), 81-100.
- 45) E. Schmid and G. Wassermann: *Metallwirtschaft*, **7** (1928), 1329-1355.
- 46) K.L. Meissner: *Z. Metallkunde*, **21** (1929), 328-332.
- 47) 中田兵次：住友金属工業・研究報告, **第4巻, 第4号** (1941), 329-334.
- 48) J.D. Edward: The Aluminum Industry Vol.1, Aluminum Products and Their Fabrication, by J.D. Edwards, F.C. Frary and Z. Jeffries, McGraw-Hill Book Company, (1930), 1-15, 299-335.
- 49) C. Grard: Aluminum and Its Alloys, Constable & Company, (1921), 15-17.
- 50) 土橋倫男：軽金属基礎技術講座, 軽金属学会 (1985), 1-12.
- 51) J.A. Nock, Jr.: Physical Metallurgy of Aluminum Alloys, ASM, (1949), 167.



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



アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御による白色化*

布村 順司**, 児島 洋一***

Whitening by Structural Control on Aluminum Anodizing Film*

Junji Nunomura** and Yoichi Kojima***

1. はじめに

アルミニウムのアノード酸化技術は、アルマイトという名称で工業的にも利用される代表的なアルミニウムの表面処理技術の1つである。アルミニウムのアノード酸化の優れた特性の1つに美しい意匠性があげられ、主に染色法、電解着色法、自然発色法などの着色手法を用いて、製品や用途に応じて色調を制御することが可能となっている¹⁾。これら手法の中では、アノード酸化時に生成する孔の中に染料を挿入する染色法が、得られる色調の種類も多く、作業が容易であるため広く使われる。しかしながら染色法では、染料の耐光堅ろう性が問題となるため、装飾または屋内使用での用途が主となる。ビルの外壁などの耐候性が求められる場合には電解着色法や自然発色法が好ましい。これら手法を用いて意匠性に富む色調が得られるのがアルミニウムアノード酸化の特色である一方で、一般的なカラーバリエーションに「白色」という身近な色調は存在しない。その理由は原理上の問題に起因しており、既に本誌でも解説されている^{2),3)}。アルミニウムのアノード酸化において白色化を達成させるためには、i) 皮膜の組成自体を変化させる、ii) 皮膜の細孔中に白色化合物を挿入させる、iii) 皮膜の微細構造の変化を利用する、といった、特殊な手法を考える必要がある。これらの考え方に対し、それぞれ研究例はみられるものの、どれも工業的に汎用な手法にはなり得ていないのが現状である。その背景には、白色化を達成させるという技術的ハードルもさることながら、コスト面、設備面・操業面、および環境面などの工業的ハードルも超える必要があるためだと思われる。例えばアルミニウ

ムのアノード酸化において最も汎用な電解浴は硫酸浴である。硫酸は安価であり、設備面および環境面を考慮しても取り扱い容易な薬品であるため、硫酸浴を用いたアノード酸化は工業的に汎用な手法となり得る。また、アルミニウムのアノード酸化という観点においても、硫酸浴を用いる場合の電解電圧は、装飾用途で15 V程度、硬質用途で30 V程度と低く、リン酸などの他の電解液を用いる場合よりも安価な電源設備で処理可能というコスト面および操業面の利点も硫酸浴が工業用電解液として優れる点である。

上述のiii) 皮膜の微細構造の変化を利用するという手法は、電解液または電解手法を工夫するのみで白色化を達成できる可能性があるため、白色化アノード酸化皮膜の工業化を想定すると、既存のライン構成に大きく手を加える必要がない点がメリットといえる。過去の白色化の研究例をみると、iii) の手法は特に多くの報告があり、クロム酸浴^{4),5)}やエマタール浴⁶⁾(シュウ酸チタン酸カリウム-クエン酸-シュウ酸-ホウ酸浴)などの電解液を用いるもの、電解中に電圧挙動を変化させる電流回復法を用いるもの^{7)~11)}などはよく知られている。このように多くの研究例があるにもかかわらず、これらが白色皮膜を得るための手法として工業的に普及していないのは、既に述べたようなコスト面、設備面・操業面および環境面といったハードルを超えられていないことも一因であると思われる。これらのハードルを越え、アルミニウムアノード酸化の工業的に汎用な手法として存在しえなかった「白色」という色調を新たなカラーラインナップに追加することができるとするならば、市場に与えるインパクトの大きいことは容易に想像できる。

* 本稿の主要部分は、表面技術, 70 (2019), 35-38に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 70 (2019), 35-38.

** (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部

Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation.

*** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

当社ではこれら背景を鑑みて、汎用かつコスト面や環境面で優位な硫酸浴ベースの電解液を使用し、かつ設備面・操業面で優位な上述の「iii) 皮膜の微細構造の変化を利用する」手法による白色化をコンセプトに開発を行ってきた。本報ではその成果について報告する。

2. 電解浴組成および電解条件による皮膜構造の制御

硫酸はアルミニウムに多孔性のポーラス型アノード酸化皮膜を形成する代表的な電解液^{9)~12)}であり、合金成分による発色などを除けば、基本的に無色透明な皮膜を形成する。本手法における白色化は、この皮膜構造を乱すことで白色化を発現させることを意図しており、硫酸ベースの電解液と添加剤とを混合することでこれを達成させることを検討している。この当社にて開発中の白色アノード酸化用の電解液(以下、白色アノード酸化浴とする)に対して、電解液および電解条件(電流密度、温度、膜厚)の最適化を行ってきた結果についてここでは述べる。また、本報における白色の基準として、分光測色計(スガ試験機製、カラーメータCC-iS)で測定したL*値(明度)を用いた。

1050純アルミニウムを用いてアノード酸化した際のアノード酸化後のサンプル表面のL*値の各電解条件における白色アノード酸化浴組成(5, 15%硫酸浴に対する添加剤の添加濃度[vol%])依存性をFig. 1に示す。浴温283 K, 30 minの低温処理では白色アノード酸化浴組成によってL*値は変化しなかった。室温, 30 minの処理では白色アノード酸化浴組成によってL*値が変化しており、電流密度が5 mA cm⁻²よりも10 mA cm⁻²のときの方がL*値の変化が大きかった。また、これら

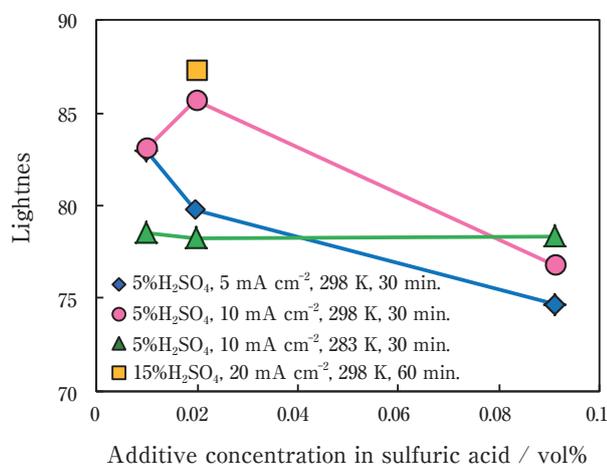


Fig. 1 Relationship between the lightness and the additive concentration in 5 and 15% H₂SO₄ at various anodizing conditions for 1050.

条件で作製したサンプルの皮膜厚さを渦電流式膜厚計(ElectroPhysik製, MiniTest 740)で測定したところ、浴温283 K, 30 minの低温処理では白色アノード酸化浴組成によって膜厚は10.2 ~ 11.8 μmと大きな変化はせず、L*の向上もみられなかった。一方、室温, 30 minの処理では白色アノード酸化浴組成によって膜厚は2.8 ~ 9.4 μmまで変化しており、膜厚が厚い方がL*も向上した。これら結果を踏まえて、皮膜の安定性向上のための白色アノード酸化浴組成の調節と、皮膜の厚膜化による隠蔽力の付与を目的に、電解条件を調節した結果、添加剤濃度0.02vol%, 電流密度20 mA cm⁻², 室温, 60 minの条件でL*=87.3の白色を有する皮膜の作製を可能にした。

3. 皮膜構造の制御による白色化メカニズム

3.1 電解挙動に対する表面皮膜構造の変化

15%硫酸浴および白色アノード酸化浴(添加剤濃度0.02vol%), 20 mA cm⁻²定電流電解における、時間-電圧曲線をFig. 2(a)に示す。硫酸浴の定電流電解時の時間に対する電圧挙動は、電解開始後に電圧が上昇し、極大を経て一定電圧(定常電圧)になった。この現象はポーラス型アノード酸化における電解挙動として周知である¹³⁾。一方、白色アノード酸化浴では電解途中で定常電圧が徐々に低下した。白色アノード酸化浴, 20 mA cm⁻²定電流電解における皮膜構造の経時変化をFig. 2(b)~(e)に示す。白色アノード酸化浴で20, 30, 40および60 minアノード酸化したしたサンプルの、それぞれの表面をFE-SEM(HITACHI製, SU8230)で観察した。その結果、電解初期の電解時間20 minでは通常のポーラス型アノード酸化皮膜と同様に孔の形成が確認された。しかしながら、電解時間30 minでは形成した孔の孔径が拡大し、電解時間40 minでは孔がエッチングされてファイバ化し、電解時間60 minでは樹枝状の皮膜が形成されるという、継時的な表面皮膜構造の変化が確認された。これらの現象から、電解時の電圧降下はポーラス型皮膜が樹枝状皮膜へ変化することに伴う表面積の増加によって、サンプル表面に寄与する電流密度が低下したことが原因であると考えられる。

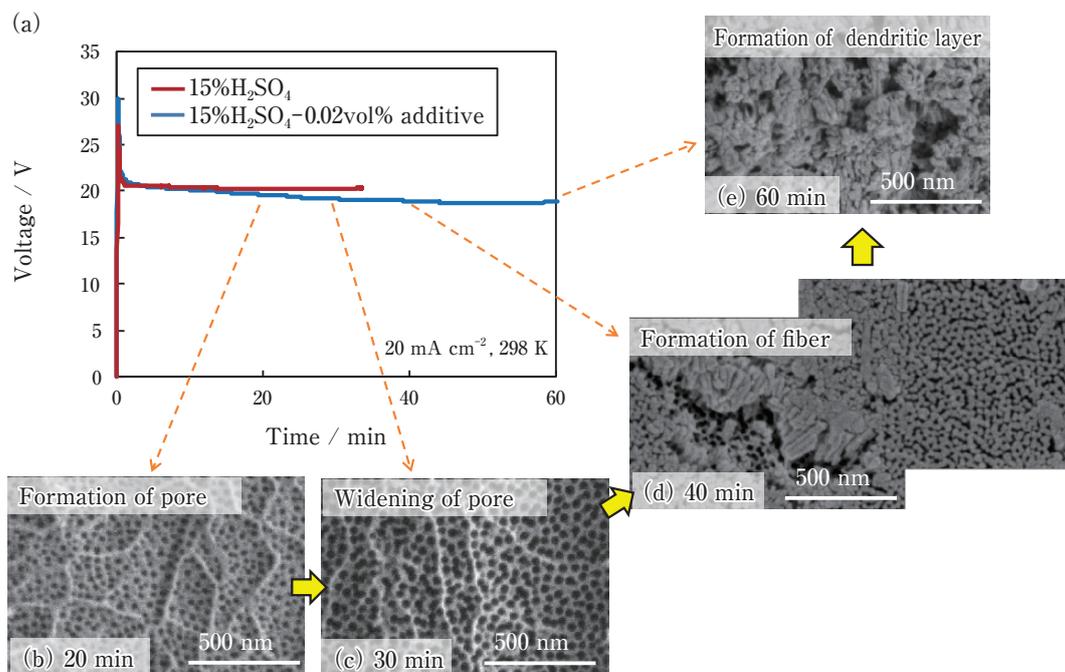


Fig. 2 (a) Relationship between voltage and time during anodizing 1050 at 20 mA cm^{-2} at 298 K in $15\% \text{H}_2\text{SO}_4$ and $15\% \text{H}_2\text{SO}_4$ containing 0.02 vol% additive, and SEM images of the film surfaces anodized for (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min, and (e) 60 min in the $15\% \text{H}_2\text{SO}_4$ containing 0.02 vol% additive.

3.2 表面および断面の皮膜構造

2節で述べた、 $L^*=87.3$ の白色アノード酸化皮膜表面および断面の皮膜構造をFE-SEMで観察した結果をFig. 3に示す。皮膜-素地界面ではポーラス型の皮膜成長がみられる一方で、皮膜表層は凹凸構造をもつ樹枝状の皮膜が形成していた。皮膜-素地界面で形成され

るポーラス型の皮膜構造は、白色アノード酸化浴のベースとなっている硫酸浴単体でのアノード酸化時にも見られる構造のため、この構造は主に硫酸浴由来の電気化学溶解によって生じたものであると考えられる。その一方で、皮膜表層にみられる凹凸構造は、従来知られているポーラス型の皮膜とは異なる特殊な皮膜構

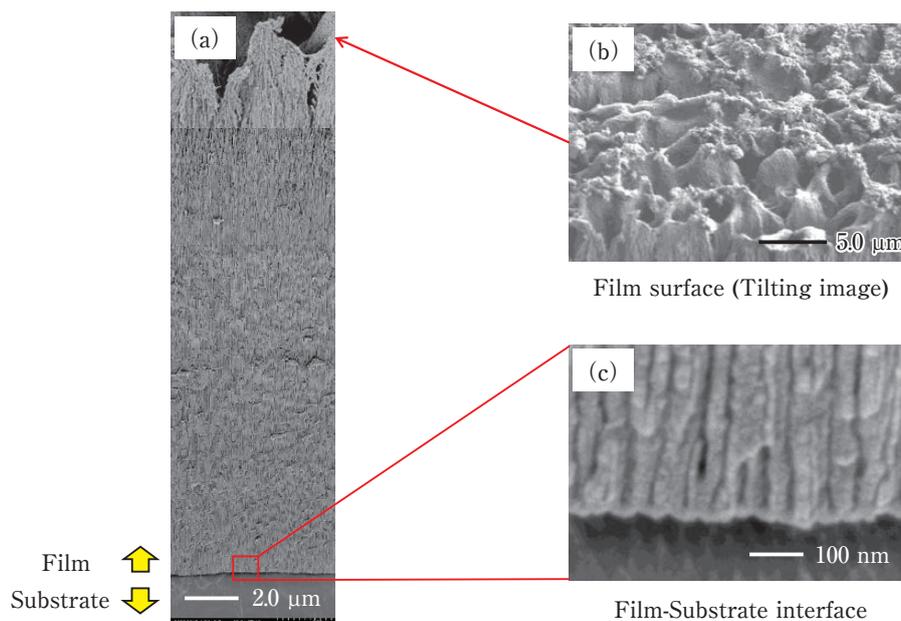


Fig. 3 SEM images of (a) a cross section of the film, (b) tilted surface, and (c) film-substrate interface anodized for 60 min at 20 mA cm^{-2} at 298 K in $15\% \text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte containing 0.02 vol% additive for 1050.

造であり、この構造の形成は白色アノード酸化浴独自の添加剤が寄与した結果であると考えられる。また、皮膜-素地界面でポーラス型の皮膜成長が維持されつつ、皮膜表層では樹枝状皮膜が形成されていることから、皮膜-素地界面と皮膜表層とでは皮膜形成の仕方が違うものと考えられる。

3.3 皮膜表面および皮膜組成の分析

白色アノード酸化浴、 20 mA cm^{-2} 、 298 K 、 30 min アノード酸化したサンプルに対して、グロー放電発光分析法 (GD-OES; Spectruma 製, GDA750) により、皮膜表面から母材にかけて深さ方向に元素分析を行った結果を Fig. 4 に示す。分析の結果、皮膜表層においてリン元素 (P) の濃化、皮膜内部では硫黄元素 (S) の検出および皮膜-素地界面においては S の濃化が確認された。P は本浴における添加剤由来の成分であり、S は硫酸浴由来の成分であると考えられる。この結果と 3.2 節における皮膜構造の観察結果から、皮膜-素地界面で形成されるポーラス層は硫酸浴由来の電気化学溶解に伴うものであることがわかる。また、皮膜表層で確認された P の濃化は電解浴中の添加剤成分によってエッチングされた際に混入したものと考えられる。そのため、皮膜表層で形成される凹凸構造は添加剤由来の化学溶解に伴うものであると考えられる。この従来知られているポーラス型の皮膜とは異なる特殊な凹凸をもつ表面構造が光の乱反射を誘起することで白色化が発現したと考えられる。また、皮膜表層の凹凸形状が化学溶解によって形成されるとすれば、2 節にて浴温 283 K の低温条件では皮膜厚さが厚くてなっても白色化が発現しなかったのは、浴温の低下に伴い、電解浴のエッチング作用が低下したためだと考えられる。

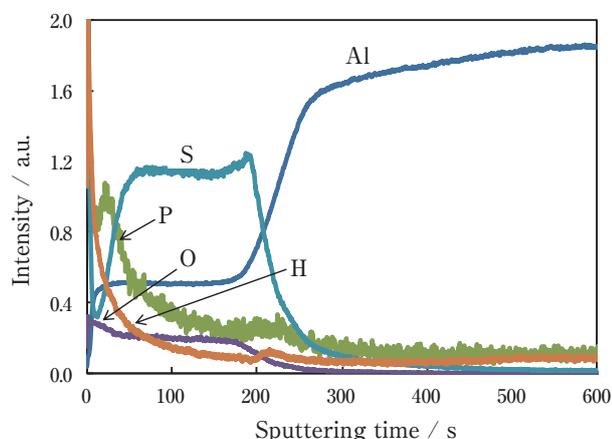


Fig. 4 Elemental depth profile of the anodized film on 1050 for 30 min at 20 mA cm^{-2} at 298 K in $15\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ containing $0.02 \text{ vol}\%$ additive by GD-OES.

3.4 白色化メカニズムの考察

以上の結果から、白色アノード酸化浴による白色化メカニズムについて考察する。①電解初期には白色アノード酸化浴のベースである硫酸浴由来のポーラス型皮膜の成長が生じ、その際に電解浴由来の S が皮膜中に取り込まれ、反応場であるバリヤー層での S の濃化が生じる。②皮膜成長が進行すると、ポーラス皮膜の成長と共に、P を含む添加剤のエッチング作用により、表面において孔径の拡大が生じる。③さらに皮膜成長が進行すると、添加剤が孔壁もエッチングし、表層の皮膜がファイバ化した後、形成したファイバ皮膜が3次元的に絡み合うことで凹凸構造をもつ樹枝状皮膜が形成される。この際、白色アノード酸化浴中の添加剤由来の P が表層の皮膜中に混入する。これら皮膜-素地界面における電気化学溶解による皮膜成長と皮膜表層における化学溶解による表面構造変化がアノード酸化中に同時進行することにより、表層に光の乱反射を誘起する凹凸構造をもつ、特殊な皮膜構造が形成され、これらの最適化により $L^*=87.3$ の白色アノード酸化皮膜の形成が達成できた。

4. おわりに

汎用かつコスト面や環境面で優位な硫酸浴ベースの電解液を使用し、かつ設備面・操業面で優位な上述の「iii) 皮膜の微細構造の変化を利用する」手法による白色化をコンセプトに開発を行い、 $L^*=87.3$ の白色アノード酸化皮膜の開発に成功した。皮膜構造の変化による白色化には、a) 酸化物「表面」で光を乱反射させる、b) 「酸化物中」に光を乱反射させる構造をつくる、c) 「酸化物/金属界面」で光を乱反射させる、といった3か所の皮膜改質サイトが存在する²⁾。本法による白色化は、上述の a) および b) の制御による白色化といえる。本法のアルミニウムの白色アノード酸化手法は、汎用な硫酸浴をベースとすることで、コスト面、設備面・操業面および環境面といった工業的ハードルを超えられる可能性のあるものと考えられる。今後、さらなる白色化に向けた手法の開発や実用合金への適用性、アノード酸化皮膜としての物性評価などの検証は必要であるが、工業的にも簡便なアルミニウムの白色アノード酸化手法としての発展が期待される。

参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会：アルミニウムハンドブック第7版 (2007), 183.
- 2) 伊藤征司郎：表面技術, **67** (2016), 515-519.
- 3) 海老原健：表面技術, **67** (2016), 249-254.
- 4) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦：金属表面技術, **26** (1975), 456-460.
- 5) 小野幸子：表面技術, **66** (2015), 313-319.
- 6) 小野幸子, 佐藤敏彦：金属表面技術, **31** (1980), 134-139.
- 7) J. P. O' Sullivan, G. C. Wood: Proc. Roy. Soc. London., **A 317** (1970), 511-543.
- 8) G. C. Wood, J. P. O' Sullivan, B Vaszko: J. Electrochem. Soc., **115** (1968), 618-620.
- 9) 永山政一, 高橋英明：日本金属学会会報, **12** (1973), 449-454.
- 10) 小野幸子, 佐藤敏彦：金属表面技術, **33** (1982), 249-255.
- 11) 林美克, 横山正義：金属表面技術, **27** (1976), 344-348.
- 12) 菊地竜也, 中島大希, 西長理, 夏井俊吾, 鈴木亮輔：軽金属, **10** (2014), 476-482.
- 13) 阿相英孝, 小野幸子：表面技術, **65** (2014), 406-413.



布村 順司 (Junji Nunomura)
(株)UACJ R&Dセンター 第二研究部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部
博士(工学)



Serendipityに期待して 第二幕*

田中 宏樹**

The Second Act in Expectation of Serendipity*

Hiroki Tanaka**

軽金属学会のホームページにエッセイの記事があり、これまで80名以上の方が、それぞれの想いを綴られています。私も第30回エッセイを執筆しました。その際のタイトルが「serendipityに期待して」でした。serendipityとは予期していなかった好結果を導き出す(あるいは見抜く)才能であるという趣旨から、ラボ試作板の熱的安定性の変化と高ランクフォード値化を紹介しました。夏場と冬場で試作した板材の熱的安定性が全く異なり、これはロール温度が変化したことによる抜熱の影響であると推論し、ロール加熱により熱的安定な下部組織形成について検討しました。そして、熱的安定なサブグレイン組織を有する圧延集合組織が顕著なアルミニウム合金板材は、45°方向のランクフォード値が3を超える値を示すことが判明しました¹⁾。このエッセイの最後は「今も serendipityなる能力に期待して、実験を行う日々である」と結んでいます。

その後、どのような楽しい結果が得られたのか?についてご紹介します。対象合金はいたってシンプルで、アルミニウム (Al) に鉄 (Fe) とケイ素 (Si) が含まれた単純な組成です。授業では1000系合金は3000系合金よりも加工硬化しにくいと教わっています。単純な表現では、1000系合金は強度が低いと言われます。ある時、溶湯圧延で試作した1050アルミニウム合金のデータを見る機会がありました。80%程度冷間圧延したサンプルの引張強さが200 MPa程度と、DC法で試作した材料よりも高い値が示されていました。この時は、溶湯圧延特有の現象と思い、深く考察することはありませんでした。後日、合金の特性を量子力学の視点から論じた本²⁾を読んでいると、「溶媒と異なる結晶構造をもつ溶質原子は、加工されると(電子)軌道が重なり合い、共有結合して硬化する」と説明されていました。Alは

面心立方、Feは体心立方、Siは単純立方。FeやSiの固溶量が多くなれば、加工硬化しやすくなるのでは? 溶湯圧延材はFeとSiの固溶量が多くなっていたため、冷間圧延後の強度が高くなったのでは? このような推論を考えると、すぐに確認試験を始めました。SiとFeの固溶量を考慮して、製造条件を変えて試作すると、推論通り加工硬化能が変わりました。特に固溶Feの影響は凄まじく、加工硬化能を大きく向上させることが分かりました³⁾。その結果、Fig. 1に示すようにMnを添加していない1100アルミニウム合金硬質箔が3003アルミニウム合金硬質箔よりも高強度で、導電性の高い特性が量産材で得られたのです⁴⁾。Al中のFeの最大固溶量は400 ppm程度と少ないことが知られています。

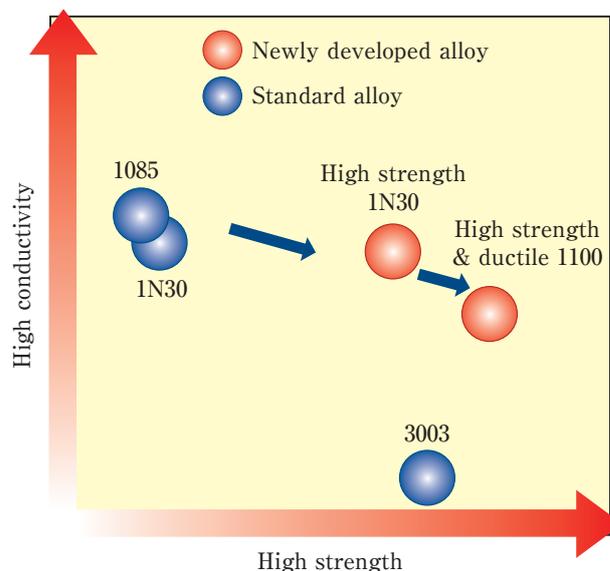


Fig. 1 Properties of aluminum foils for cathode current collector of LIB⁴⁾.

* 本稿は、軽金属, 69 (2019), 296の随想に掲載されたものを改訂。

Revision of essay and letters of Journal of The Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 296.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部 博士(工学)

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

一般的な均質化処理を行うと、Fe固溶量は50 ppm以下に下がります。これまでは、均質化処理後のFe固溶量が少ない状態での加工硬化能が知られていましたが、見方を変えてFe固溶量を低下させずに冷間圧延すると、高強度化が達成できたのです。Siも固溶量を多くすると、加工硬化能が向上しました。Al中のFeやSiは不純物元素として扱われることが多いですが、私にとってはその固溶状態を制御することで新たな材料特性を示してくれる、重要な添加元素であるとの認識もっています。FeやSiの不思議な挙動については、まだまだ楽しい話がありますが、この次の機会に紹介したいと思います。

参考文献

- 1) H. Tanaka: Mater. Trans., **45** (2004), 69-74.
- 2) 竹田真帆人, 田邊晃生:合金論の歴史と倫理, ミューズ・コーポレーション, (2007), 146-152.
- 3) 日本国特許第5959423号
- 4) 渋谷和久:水曜會誌, **25** (2018), 3-13.



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部
博士(工学)


 公表資料一覧

2019年1月から2019年12月までに公表した資料

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2019 to Dec. 2019

■ 論文

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	高強度 Al-Zn-Mg-Cu 系合金の組織と引張特性に及ぼす熱間圧延時の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, 69 (2019), 36-41.
2	ろう付用 Al-Si 系合金材を用いたポーラスアルミニウムの接合におけるポーラスアルミニウムの気孔構造変化と液相の挙動	(UACJ) 黒崎友仁, 田中宏樹, 箕田 正 (名古屋大) 小橋 眞, 高田尚記, 鈴木飛鳥	軽金属, 69 (2019), 93-100.
3	ろう付用 Al-Si 系合金板材の接合性および耐変形性に及ぼすマンガン量およびろう付条件の影響	黒崎友仁, 村瀬 崇, 寺山和子, 戸次洋一郎, 二宮淳司, 新倉昭男	軽金属, 69 (2019), 249-254.
4	3104 アルミニウム合金冷間圧延板の深絞り成形における変形集合組織の発達挙動	小林亮平, 工藤智行, 田中宏樹	軽金属, 69 (2019), 387-392.
5	リン含有量の異なる銅管の有機酸溶液中における腐食挙動	(室蘭工大) 境 昌宏, 橋 祐之 (UACJ) 京 良彦, 鈴木 忍 (NJT 銅管) 河野浩三	銅と銅合金, 58 (2019), 290-294.
6	Liquid Migration and Cell Structure Change in Porous Aluminum during Brazing as a function of Brazing Time	(UACJ) Tomohito Kurosaki, Hiroki Tanaka, Tadashi Minoda (Nagoya Univ.) Makoto Kobashi, Naoki Takata, Asuka Suzuki	Materials Transactions, 61 (2020), 368-374.

■ 解説 (コラム等含む)

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	アルミニウム材新製造プロセス技術開発	(UACJ) 児島洋一, (大阪大) 津田哲哉, (岩手大) 宇井幸一, (北海道大) 上田幹人, (京都市大) 三宅正男	軽金属, 69 (2019), 15-21.
2	Serendpity に期待して 第二幕	田中宏樹	軽金属, 69 (2019), 296.
3	第35回軽金属セミナー「マグネシウム合金の基礎技術」(茨城開催)	森 久史	軽金属, 69 (2019), 576.
4	第112回シンポジウム「今後の航空機産業における軽金属材料の役割」	森 久史	軽金属, 69 (2019), 605.
5	自動車用アルミ材料の開発動向	速水宏晃	型技術, 34-6 (2019), 26-29.
6	高強度・高じん性アルミニウム合金の開発	森 久史, 菅野能昌, 箕田 正	金属, アグネ技術センター, 89 (2019), 721-728.
7	5000系アルミニウム合金の各種接合継手の組織	戸次洋一郎	軽金属溶接, 57 (2019), 401-414.
8	アルミニウム溶接構造体の強度予測モデル構築	(UACJ) 岩村信吾, 荒木俊雄, 蓮田翔平 (東京大) 井上純哉 (NIMS) 源 聡, 渡邊 誠	軽金属溶接, 57 (2019), 437-440.
9	ろう材を使用しない新ろう付技術“MONOBRAZE®”	黒崎友仁	日本溶接協会ろう部会機関誌「ぶれいず」, 124 (2019), 29-35.
10	アノード酸化皮膜の構造制御による白色化	布村順司, 児島洋一	表面技術, 70 (2019), 35-38.
11	耐食金属材料, 防食法における耐食性試験 アルミニウム	大谷良行, 京 良彦, 村田拓哉, 児島洋一	防錆管理, 63 (2019), 395-403.
12	耐食金属材料, 防食法における耐食性試験 銅	「日本伸銅協会技術委員会」(古河電工) 磯部 剛, (神戸製鋼) 鶴将嘉, (サンエツ金属) 上坂美治, (キッツメタルワークス) 黒瀬一人, (UACJ) 京良彦	防錆管理, 63 (2019), 460-469.
13	蟻の巣状腐食対策銅管 DANT	(UACJ) 京 良彦 (NJT 銅管) 河野浩三, 石黒則充	日本防錆技術協会「建築設備と配管工事」, 57 (2019), 48-51.
14	難着霜性塗装フィン材	荻原加奈	冷凍, 94 (2019), 11-14.
15	環境対応に向けた自動車へのアルミニウム展伸材の適応	戸次洋一郎	色材協会誌, 92 (2019), 225-231.

■ 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	Analysis of Electrostatic Potentials in Compound Semiconductors and Laser Diode -Utilization of Several Techniques in Electron Phase Imaging -	(Furukawa Electric) Hirokazu Sasaki, (JFCC) Satofumi Anada, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, (Osaka Univ.) Jun Yamazaki, (Tokyo Univ.) Naoya Shibata, (UACJ) Katsuhiro Sasaki	Proceedings of International Workshop of Ultra High-Resolution on Microscopy, (2019), 19.
2	Effect of reversing rotational magnetic field on grain size refinement	(UACJ) Akihiro Minagawa, Koichi Takahashi, (National Institute of Technology, Kagawa College) Shin-ichi Shimasaki	Light Metals 2019, TMS 148th Annual Meeting & Exhibition, (2019), 937-997.
3	パルス電解による $AlCl_3$ -EMIC 浴からの電解 Al 箔の作製 -添加剤の影響 -	(岩手大) 宇井幸一, 河野 充, 小林哲士, 万代俊彦, 竹口竜弥, (大阪大) 津田哲哉, (UACJ) 布村順司, 本川幸翁, 大谷良行, 兒島洋一	電気化学会 第 86 回大会講演要旨集, (2019), 1G20.
4	超高速衝突による高純度アルミニウムおよびアルミニウム合金からのイジェクタおよびクレータサイズ	(名古屋大) 西田政弘, 茂崎悠士郎 (防衛大) 山田浩之, (UACJ) 田中宏樹	軽金属学会 第 136 回春期大会講演概要, (2019), 117-118.
5	アルミニウム合金における高深度残留応力測定	宮崎 悟, 森 久史, 田中宏樹	軽金属学会 第 136 回春期大会講演概要, (2019), 121-122.
6	ろう付用 Al-Si 系合金材によるポーラスアルミニウムの接合におけるポーラスアルミニウムの気孔構造変化と液相の挙動	(UACJ) 黒崎友仁, 箕田 正 (名古屋大) 小橋 眞, 高田尚記	軽金属学会 第 136 回春期大会講演概要, (2019), 193-194.
7	Al 合金横型双ロール連続鋳造機のノズルチップ内熱流動解析	神谷京佑, 布川啓太, 松居 悠	軽金属学会 第 136 回春期大会講演概要, (2019), 271-272.
8	二軸バルジ試験による 6000 系アルミニウム合金板の材料モデリングと成型限界解析	(東京農工大) 小笠原 柚, 桑原利彦, (岐阜大) 箱山智之, (UACJ) 竹田博貴, 池田剛司	軽金属学会 第 136 回春期大会講演概要, (2019), 281-282.
9	次世代航空機用高強度 7000 系アルミニウム合金の開発	菅野能昌, 三原麻未	軽金属学会 第 136 回春期大会講演概要, (2019), 293-294.
10	1000 系アルミニウム箔の機械的特性に及ぼす微細不純物元素の影響	(東京大) 原 聡宏, 江草大祐, 阿部英司 (UACJ) 三原麻未, 田中宏樹	軽金属学会 第 136 回春期大会講演概要, (2019), 305-306.
11	Effect of Addition of 1,10-phenanthroline to $AlCl_3$ -EMIC Melt on Surface Smoothness of Electrolytic Aluminum Foil	(Iwate Univ.) Koichi Ui, Satoshi Kobayashi, Tatsuya Takeguchi, (Osaka Univ.) Tetsuya Tsuda, (UACJ) Junji Nunomura, Yukio Honkawa, Yoichi Kojima	11th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology, (2019).
12	6000 系アルミニウム合金板の大ひずみ材料モデリングおよび穴広げ成形シミュレーション	(東京農工大) 小笠原 柚, 桑原利彦 (UACJ) 竹田博貴, 池田剛司	2019 年度塑性加工春季講演会論文集, (2019), 236-237.
13	アルミニウム合金の組織と機械的特性応力ひずみ線図の機械学習分析 クラスタリングおよび特微量抽出システムの開発	(東京大) 伊藤玲於奈 (UACJ) 山本祐樹 (九州工大) 長 隆之	2019 年度塑性加工春季講演会論文集, (2019), 243-244.
14	Measurement of Potential Difference on Solid-Solid Interfaces by Shadow Image Distortion Method	(UACJ) Katsuhiro Sasaki, Yuta Yamamoto, Miyako Nakada, Mai Tomino (Furukawa Electric) Hirokazu Sasaki	The 6th international symposium on advanced microscopy and theoretical calculations. International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations Letters, 6 (2019), 16-17.
15	Analysis of Electrostatic Potentials in Compound Semiconductors and Laser Diode by using Phase Related Techniques	(Furukawa Electric) Hirokazu Sasaki, (JFCC) Satofumi Anada, Kazuo Yamamoto, Tsukasa Hirayama, (Osaka Univ.) Jun Yamazaki, (Tokyo Univ.) Naoya Shibata, (UACJ) Katsuhiro Sasaki	The 6th international symposium on advanced microscopy and theoretical calculations. International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations Letters, 6 (2019), 56-57.
16	先端電子顕微鏡による工業製品の解析～位相法を中心に～	(古河電工) 佐々木宏和, (JFCC) 山本和生, 穴田智史, 平山 司, (大阪大) 山崎 順, (東京大) 柴田直哉, (UACJ) 佐々木勝寛	日本顕微鏡学会第 75 回学術講演大会要旨集, (2019), 1pmG_S5-4, 60.
17	映像歪法による Al/ Al_3Fe 界面電位測定を試み	(UACJ) 佐々木勝寛, 山本雄大, 仲田 都, 富野麻衣, (古河電工) 佐々木宏和	日本顕微鏡学会第 75 回学術講演大会要旨集, (2019), 2pmG_I4-13, 104.
18	Material Modeling and Forming Limit Analysis of 6016-T4 Aluminum Alloy Sheet	(Tokyo Univ. Agriculture and Technology) Yu Ogasawara, Toshihiko Kuwabara (UACJ) Hiroki Takeda, Takeshi Ikeda	The 13th International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Processes (NUMIFORM2019), 135-138.
19	Sf-MDC を用いる Al 合金中の析出物が電気化学反応に及ぼす影響調査	(北海道大) 前田進太郎, 坂入正敏 (UACJ) 村田拓哉	2019 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同サマーセッション概要集, (2019), 20.
20	アルミニウム箔のピンホール径と透湿度の関係に関する検討	(UACJ 製箔) 西尾 宏, 市村浩識, 湯崎かやの	日本包装学会第 28 回年次大会 研究発表会予稿集, (2019), 116-117.
21	Quick Evaluation of Potential Difference on Al/ Al_3Fe Interface in a Conventional Transmission Electron Microscope	(UACJ) Katsuhiro Sasaki, Yuta Yamamoto, Yoshiyuki Oya (Furukawa Electric) Hirokazu Sasaki	Microscopy & Microanalysis 2019 Microsc. Microanal., 25 (2019), 106-107.

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
22	3104アルミニウム合金冷間圧延板の深絞り・しごき成形による変形集合組織の発達	小林亮平, 工藤智行, 田中宏樹	日本金属学会 第3回金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術研究会, (2019).
23	皮膜表面構造の制御によるアルミニウムアノード酸化被膜の白色化	布村順司, 大谷良行	表面技術協会 第140回講演大会講演要旨集, (2019), 103.
24	Al合金製磁気ディスク基板のめっき表面に発生した超微小欠陥の解析とその発生メカニズム	(UACJ)村田拓哉, 兒島洋一, 米光 誠 (古河電工)西久保英朗, 佐々木宏和, 山崎悟志, (名古屋大)山本剛久, 荒井重勇	表面技術協会 第140回講演大会講演要旨集, (2019), 165-166.
25	Galvanic corrosion behavior at crevice Al and Zn in Cl ⁻ environment	Takahiro Momii	The annual event of the European Federation of Corrosion (EUROCORR 2019), (2019), 197319.
26	Intergranular corrosion susceptibility for Al-Mn-Cu alloys heat treated after brazing	Yoshiyuki Oya	The annual event of the European Federation of Corrosion (EUROCORR 2019), (2019), 230044.
27	6xxx系Al合金微細析出相のSTEM/APTによる構造解析	(東京大)木下亮平, 松浦祐樹, 江草大佑, 佐々木泰佑, 阿部英司 (UACJ)立山真司, 箕田 正, 田中宏樹	日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会概要集, (2019), 304.
28	アルミニウム合金の加工軟化現象に及ぼすFe添加量の影響	(東京大)原 聡宏, 江草大佑, 阿部英司 (UACJ)三原麻未, 田中宏樹	日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会概要集, (2019), 309.
29	透過電子顕微鏡と他手法による異相間電位差測定と比較	(UACJ)佐々木勝寛, 仲田 都 (古河電工)佐々木宏和	日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会概要集, (2019), 1042.
30	ろう材不要の新ろう付技術“MONOBRAZE®”の開発	黒崎友仁, 村瀬 崇, 寺山和子, 石 雅和, 戸次洋一郎, 二宮淳司, 新倉昭男	日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会, 技術開発賞受賞講演.
31	Effect of Additives on Preparation of Electrolytic Aluminum Foil Using Pulse Electrolysis	(岩手大)宇井幸一, 河野 充, 小林哲士, 竹口竜弥, (大阪大)津田哲哉, (UACJ)布村順司, 本川幸翁, 大谷良行, 兒島洋一	2019年度化学系学協会東北大会, (2019), 2P148.
32	空調機用パラレルフロー型熱交換器の凝縮性能に及ぼす冷媒パスパターンの影響	榎田 晃, 外山智章, 深田紗代, 片平史郎	2019年度日本冷凍空調学会年次大会, A133, 1-5.
33	空調機用パラレルフロー型熱交換器に及ぼす冷媒流路面積の影響	外山智章, 深田紗代, 片平史郎, 水田貴彦	2019年度日本冷凍空調学会年次大会, A134, 1-5.
34	KFMを用いた腐食性の異なるAl合金の表面電位測定	仲田 都, 佐々木勝寛, 京 良彦, 大谷良行	軽金属学会東海支部ポスター講演会概要集, (2019), P03.
35	高感度EDSを用いたAl合金中の金属間化合物高空間分解能観察	富野麻衣, 倉内武類, 佐々木勝寛, 大谷良行	軽金属学会東海支部ポスター講演会概要集, (2019), P04.
36	Analysis of local dissolution behavior of intermetallic particles on chromate-treated AA1050 using micro-electrochemical system	(Tohoku Univ.) Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara (UACJ) Yoshiyuki Oya, Mihoko Kikuchi	The Electrochemical Society 236th ECS Meeting, (2019), 770.
37	ギ酸銅および酢酸銅溶液中におけるリン脱酸銅管の電気化学的挙動	(UACJ)京 良彦, 大谷良行 (NJT銅管)境 昌宏, 平川拓利, 河野浩三	日本銅学会 第59回講演大会講演集, (2019), 25-26.
38	発生初期における蟻の巣状腐食の成長挙動	(UACJ)京 良彦, 大谷良行 (NJT銅管)金森康二, 河野浩三	日本銅学会 第59回講演大会講演集, (2019), 27-28.
39	硫化水素とギ酸混在環境における銅の蟻の巣状腐食挙動	(NJT銅管)金森康二, 河野浩三 (UACJ)京 良彦, 大谷良行	日本銅学会 第59回講演大会講演集, (2019), 29-30.
40	AlCl ₃ -EMIC浴を用いる電解Al箔の析出形態に及ぼす添加剤の影響	(岩手大)宇井幸一, 河野 充, 小林哲士, 竹口竜弥, (大阪大)津田哲哉, (UACJ)布村順司, 大谷良行, 兒島洋一	電気化学会 第51回溶融塩化学討論会 講演要旨集, (2019), 22-23.
41	KFMを用いた腐食性の異なるAl合金の表面電位測定	仲田 都, 佐々木勝寛, 京 良彦, 大谷良行	2019年日本表面真空学会学術講演会要旨集, 3Gp06, doi.org/ 10.14886/jvss.2019.0_3Gp06.
42	6xxx系Al合金微細析出相の定量構造解析	(東京大)木下亮平, 松浦祐樹, 江草大佑, 阿部英司, (NIMS・東京大)佐々木泰佑, (NIMS)宝野和博, (UACJ)立山真司, 箕田 正, 田中宏樹	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 69-70.
43	Al-Zn-Mg系アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす人工時効時における昇温速度の影響	(UACJ)立山真司, 成田麻未, 森口隆弘, 箕田 正, (ESD Laboratory)吉田英雄	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 81-82.
44	アルミニウム合金の加工軟化現象に及ぼす微量Fe添加の影響	(東京大)原 聡宏, 江草大佑, 阿部英司 (UACJ)三原麻未, 田中宏樹	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 89-90.
45	3003アルミニウム合金フィン材の再結晶挙動と集合組織形成	則包一成, 安藤 誠	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 107-108.
46	フラックスによるろう付時酸化被膜破壊挙動のその場観察	鈴木太一, 山吉知樹, 柳川 裕	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 111-112.
47	ろう付け用途向け高親水性プレコートフィン材の開発	世古佳也, 荻原加奈, 小山高弘	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 113-114.
48	6000系アルミニウム合金板の高ひずみ材料モデリングおよび成形限界解析	(東京農工大)小笠原柚, 桑原利彦 (岐阜大)箱山智之 (UACJ)速水宏晃, 竹田博貴, 池田剛司	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 127-128.

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
49	Al-Ti-B系微細化剤添加による結晶粒微細化効果	皆川晃広	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 137-138.
50	ナノサイズ Al/Al 金属間化合物表・界面電位差測定	(UACJ) 佐々木勝寛, 仲田 都 (古河電工) 佐々木宏和	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 203-204.
51	表面ひずみ解析を用いた Al-Mg-Si 系合金のリジニング発生メカニズムの検討	新野 拓, 竹田博貴, 檜室義幸, 内田秀俊	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 225-226.
52	7000系アルミニウム合金押出材の表面粗さに及ぼす合金元素の影響	(UACJ) 宮崎 悟, 箕田 正 (North Western Univ.) 堂田邦明	軽金属学会 第137回秋期大会講演概要, (2019), 227-228.
53	Current status of the aluminum industry in Japan and aluminum materials for transportation equipment as a future focus area	Yoichiro Bekki	The Asian Forum on Light Metals (AFLM2019), (2019).
54	Deformation of Porous Structure during Bonding Porous Aluminum with Al-Si-Based Alloy Brazing Sheet	(UACJ) Tomohito Kurosaki (Nagoya Univ.) Makoto Kobashi, Naoki Takata, Asuka Suzuki	11th International Conference on Porous Metal and Metallic Foams (MetFoam2019), 7.
55	Effect of Relative Humidity and Temperature on the Corrosion Behavior of AA3003 and AA6016 under Artificial Sea Water	Kammerdkhag Parunyoo, Takuya Murata, Yoshiyuki Oya, Yoichi Kojima	NACE International East Asia&Pacific Area Conference & Expo, (2019).
56	Effect of segregations on electrochemical behavior of aluminum alloys with micro droplet cell	(Hokkaido Univ.) Shintaro Maeda, Masatoshi Sakairi, (UACJ) Takuya Murata, Makoto Yonemitsu	NACE International East Asia&Pacific Area Conference & Expo, (2019).
57	Unique anodized film for bonding of aluminum and resin	Akihiro Fukatsu, Yoichiro Kojima	14th International Aluminium Conference (INALCO2019), (2019), 44-45.
58	Brazeability and Shape-Retainability of Al-Si-Based Alloy Sheets	Tomohito Kurosaki, Takashi Murase, Kazuko Terayama, Masakazu Seki, Yoichiro Bekki, Junji Ninomiya, Akio Niikura	14th International Aluminium Conference (INALCO2019), (2019), 88-89.
59	Forming Limit Experiment of 6000-series Aluminum Alloy Sheet Using Laser-Welded Tubular Specimens	(Tokyo Univ. Agriculture and Technology) Yu Ogasawara, Toshihiko Kuwabara (UACJ) Hiroki Takeda, Takeshi Ikeda	14th International Aluminium Conference (INALCO2019), (2019), 138-139.
60	Effects of rolling condition on bond interface microstructure in Al-Mn alloy/Al-Si alloy clad sheets	(Nagoya Institute of Technology) Sho Tsuchihama, Hisashi Sato, Tadachika Chiba, Yoshimi Watanabe, (UACJ) Takashi Fujimura, Hitoshi Takayanagi	14th International Aluminium Conference (INALCO2019), (2019), 148-149.
61	Effect of convex shoulder tool on aluminum tailored blanks by FSW	Kazushige Sakai, Masaki Kumagai, Takeshi Ikeda	14th International Aluminium Conference (INALCO2019), (2019), 256-257.
62	Investigation on Parameters Influencing the Aluminum Electrolysis Using Chloroaluminate Ionic Liquids	(Iwate Univ.) Koichi Ui, Satoshi Kobayashi, Tatsuya Takeguchi, (Osaka Univ.) Tetsuya Tsuda, (UACJ) Junji Nunomura, Yukio Honkawa, Yoichi Kojima	The 10th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS10-2019), (2019).

■ 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	製品技術 -車両, 航空機, 建材, 電子部品など-	日比野 旭	日本アルミニウム協会 富山大学 特別出張講座, (2019).
2	自動車ボディ用アルミニウム材料の開発経緯と最新状況	戸次洋一郎	リード エグジビションジャパン 軽量化革新フォーラム2019 車の軽量化技術展, (2019).
3	アルミニウム合金の組織と機械的特性	戸次洋一郎	軽金属学会 第34回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織-応用編(加工・熱処理による組織変化)」, (2019).
4	超高強度アルミニウム材料の開発	戸次洋一郎	名古屋国際見本市委員会 第8回次世代ものづくり基盤技術産業展 TechBiz2019, セミナー No.5, (2019).
5	アルミニウム圧延・制御技術の現状と課題	岡村義英	日本塑性加工学会 圧延工学分科会 第131回研究会, (2019).
6	ろう材を使用しない新ろう付方法 "MONOBRAZE [®] "	黒崎友仁	軽金属溶接協会シンポジウム「極限に挑むアルミニウムろう付技術」招待講演.
7	摩擦攪拌接合 (FSW) の工業的応用と展望	熊谷正樹	溶接学会 令和元年度東海支部総会特別講演 (2019.6).

No.	題 目	講演者・著者	講演会・他
8	Etaノールの沸騰に及ぼす表面性状の影響	(九州大)濱崎健至, 岩井直樹, シャンビャオ, 日高澄具, 高田保之, 高橋厚史, (UACJ) 布村順司, 深津明弘, 戸次洋一郎	日本伝熱学会 第56回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2019), B113.
9	株式会社UACJ 福井製造所のご紹介	長谷川真一	軽金属学会第136回春期大会 企業招待講演.
10	溶湯処理技術, 品質評価技術の概要	久保貴司	軽金属学会 第111回シンポジウム「アルミニウム溶湯処理・溶湯品質評価分析」, (2019).
11	接合(溶接)	伊藤清文	アルミニウム建築構造協議会 第21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, (2019).
12	非鉄金属材料(銅・銅合金)	金森康二	公益財団法人名古屋産業振興公社, 中小企業技術者研修.
13	アルミニウム材料	日比野 旭	公益財団法人名古屋産業振興公社, 中小企業技術者研修.
14	輸送機材用アルミニウム材料開発 - 機械的特性と耐食性の両立を目指して -	戸次洋一郎	表面技術協会 第39回ライトメタル表面技術部会 サマーセミナー, (2019).
15	各種金属材料の腐食反応特性の理解(アルミニウム・アルミニウム合金)	京 良彦	腐食防食学会第46回コロージョン・セミナー, 40-50.
16	アルミニウムの溶解・鋳造工程(2)	常川雅功	日本アルミニウム協会 中核人材育成プロジェクト, (2019).
17	航空機用軽金属材料	戸次洋一郎	軽金属学会 第112回シンポジウム「今後の航空機産業における軽金属材料の役割」, (2019).
18	Al-3%Mg合金のせん断変形とその後の焼きなましによる優先方位形成	(宇都宮大)高山善匡, 金丸友和, 吉田剛之, (茨城大)小貫祐介, (UACJ) 田中宏樹	日本鉄鋼協会第178回秋季講演大会シンポジウム, (2019).
19	アルミニウム合金板の諸特性とその成形事例	蔵本 遼	日本塑性加工学会 第163回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用 ~基礎編~」, (2019).
20	展伸用アルミニウム合金とその熱処理	箕田 正	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」.
21	ロールギャップ下における異材間の滑り量の定量化(クラッド材接合メカニズム解明 第2報)	(UACJ) 鳥飼 岳, 浅野峰生, 新倉昭男, (岐阜大) 吉田佳典	日本塑性加工学会 第70回塑性加工連合講演会, (2019).
22	アルミニウムおよびその合金の腐食	村田拓哉	日本材料学会 腐食防食部門委員会 第330回例会, (2019).
23	ろう材不要の新ろう付技術“MONOBRAZE®”の開発	黒崎友仁, 村瀬 崇, 寺山和子, 石 雅和, 戸次洋一郎, 二宮淳司, 新倉昭男	日本溶接協会 ろう部会 先端材料接合委員会 第2回委員会, (2019).
24	食品業界におけるアルミニウム合金の耐食性と防食技術	兒島洋一	第12回腐食防食学会九州支部普及会, (2019).
25	アルミニウム溶接構造体の強度予測モデル開発	岩村信吾	軽金属学会第137回秋期大会, (2019), 企業招待講演.
26	鋳造現場における水素についての概要	久保貴司	軽金属学会北陸支部 秋季中堅企業支援セミナー, (2019).
27	7000系アルミニウム合金の曲げ性に及ぼす押し出し組織の影響	(長岡技科大) 佐伯 蘭, アマリナアイナ, 本間智之 (UACJ) 高谷 舞, 箕田 正	日本鉄鋼協会・日本金属学会 北陸信越支部 令和元年度 総会・連合講演会, (2019).
28	アルミニウム合金の表面反応制御技術の現状と今後	兒島洋一	リードエグジビジョンジャパン 第6回高機能金属展, (2019).
29	自動車用アルミニウム材料の表面処理	菊池美穂子	日本アルミニウム協会 自動車アルミ化委員会 自動車のアルミ化技術講習会, (2019).
30	自動車用アルミニウム材料(展伸材・板)	中西英貴	日本アルミニウム協会 自動車アルミ化委員会 自動車のアルミ化技術講習会, (2019).
31	自動車用アルミニウム材料の成形・表面処理・接合	速水宏晃	日本アルミニウム協会 富山大学 特別出張講座, (2019).



当社のコア技術を
“見て、触れて、感じて”
いただく

イノベーションルーム

An innovation room where
guests can see, touch, and
feel our core technologies.

お客様と共に未来を創る 「U-AI Lab.」

UACJの技術と歴史をご理解いただき、共に新たなイノベーションを創出するエリア、
『U-AI Lab. (ユーアイラボ)』。

アルミニウムのもつ可能性を最大限に活かし、付加価値をもつ“ソリューション”として
提供することで、お客様とともに未来を描きます。

The U-AI Lab. in our R&D Division as an area for guests to gain an understanding of UACJ's
technologies and history and join us in co-creating new innovation. We will use the potential
of aluminum to the maximum and provide solutions with added value to co-create the future
with our customers.



開発の歴史を
ご理解いただき、
共に未来を想い描く

歴史・未来館

UACJ Technology Museum
to understand the history of
development and join us in
envisioning the future.

お客様をお迎える
広く開放的な

エントランス

A large, spacious
entrance greets
customers.



お客様の技術と
当社の技術を融合し、共創する
ディスカッションルーム

A discussion room for
integrating the technologies of
our customers and our own
technologies for co-creation.



「日本発のグローバルアルミニウムメジャーグループ」として、 世界市場で存在感を発揮してまいります。

板事業



缶材・クロージャー材



自動車用材料



航空・宇宙機材



エアコン用フィン材

世界最大級の生産能力を活かして 高品質な板製品を供給

UACJの板事業は、世界最高水準の板厚制御技術や全長400 m、幅4.3 mにおよぶ世界最大級の大型圧延機など、世界でもトップクラスの生産能力を誇ります。これら高度な生産技術と長年にわたり培ってきた独自のノウハウを結集し、万全の品質保証体制のもと、幅広い産業分野に向けて、さまざまな用途・ニーズに最適な製品を供給しています。

- 缶材・クロージャー材
- 自動車用ボディシート材
- 航空・宇宙機材
- エアコン用フィン材
- 印刷板用材
- 自動車熱交換器材
- LNGタンク材
- IT関連材
- 液晶・半導体製造装置用厚板
- 建築用板

自動車部品事業



バンパー



バッテリーハウジング

グループ内で連携し グローバルに自動車部品を供給

自動車部品事業では、高い品質要求に応えるアルミニウム部品を供給しています。国内トップのアルミニウムメーカーとして培ってきた知見と生産技術を活かして、お客様のニーズに迅速にお応えするとともに、その高品質な製品をグローバルに供給しています。

- サンルーフガイド
- クラッシュボックス
- バンパー
- バッテリーハウジング

押出事業



自動車熱交換器材・配管材



二輪車フロントフォーク

業界をリードする総合的な技術力を活かして 幅広い分野のニーズに対応

製造、金型設計、さらには各種の成形加工において、各分野の技術者が、豊富な経験に裏付けられた技術力を活かし、高品質な押出製品や押出加工製品を生産。こうした総合力を活かして、自動車、産業機器、航空機、OA製品など、幅広い分野のニーズにお応えします。より高度な品質要求に対応すべく、国内外の生産拠点において、技術と品質のさらなる向上に努めています。

- 自動車熱交換器材・配管材
- 複写機用感光ドラム材
- 二輪車フレーム材
- 機械部品材

箔事業



リチウムイオン電池集電体用箔



医薬品・化学品用箔

リチウムイオン電池など電池分野をはじめ 先端ニーズに応える製品開発に注力

食料品や医薬品などの包装材から、家庭用ホイルなどの日用品、電解コンデンサや電池用の電極材料などの産業用途まで、さまざまな分野に高品質なアルミニウム箔や金属箔を提供しています。環境・エネルギー問題を背景に、燃料電池や蓄電池など電池関連分野のニーズが高まるなか、リチウムイオン電池用の集電体をはじめ、先端ニーズに応える箔製品を開発・供給しています。

- リチウムイオン電池集電体用箔
- コンデンサ箔
- 食品・包装用箔
- 建材用箔
- 医薬品・化学品用箔
- 日用品用箔

鋳鍛事業



ターボチャージャ用
コンプレッサホイール



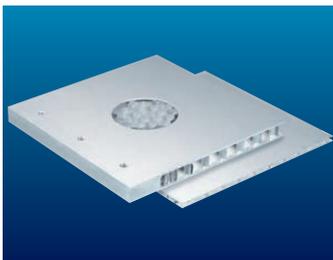
15,000 t大型鍛造プレス機

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

金属加工事業



ハニカムパネル



建材製品

多彩な設備と技術を活かして あらゆる加工ニーズに対応

成形加工から接合加工、表面処理、塗装まで、あらゆる加工ニーズに対応できる設備と技術を有しています。多様なサイズ、形状、機能を持った加工品を生産し、幅広い産業分野のニーズに応えています。

- 構造製品
- 放熱・冷却製品
- 溶接加工製品
- 機能材製品

R&Dセンター

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 R&Dセンター」を軸に、お客様とともに次世代の製品や技術の開発を推進しています。



拠点一覧

本社	東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル	中部支社	愛知県名古屋市中区金山1丁目13番13号 金山ブレイス
名古屋製造所	愛知県名古屋港区千歳3丁目1番12号	関西支社	大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 中之島三井ビルディング
福井製造所	福井県坂井市三国町黒目21-1番地	九州支店	福岡県福岡市博多区冷泉町2番1号 博多祇園M-SQUARE
深谷製造所	埼玉県深谷市上野台1351番地		
日光製造所	栃木県日光市清滝桜ヶ丘町1番地		
R&Dセンター	愛知県名古屋市港区千歳3丁目1番12号		

国内グループ会社

板事業	株式会社UACJカラーアルミ 株式会社UACJ深谷サービス 株式会社UACJ名古屋アルパック 株式会社三泉 株式会社古河UACJメモリーディスク	鋳鍛事業	株式会社UACJ鋳鍛 東日本鍛造株式会社
押出事業	株式会社UACJ押出加工 株式会社UACJ押出加工小山 株式会社UACJ押出加工名古屋 株式会社UACJ押出加工群馬 株式会社UACJ押出加工滋賀 軽金属押出開発株式会社 日本クーラー株式会社	金属加工事業	株式会社UACJ金属加工 株式会社ナルコ郡山
箔事業	株式会社UACJ製箔 株式会社日金 株式会社UACJ製箔産業 株式会社UACJ製箔サービス	その他	株式会社UACJトレーディング 泉メタル株式会社 鎌倉産業株式会社 株式会社UACJ Marketing & Processing 株式会社UACJアルミセンター 株式会社UACJ物流 株式会社UACJグリーンネット

海外グループ会社

板事業	UACJ (Thailand) Co., Ltd. (タイ) Tri-Arrows Aluminum Holding Inc. (米国) Tri-Arrows Aluminum Inc. (米国) Logan Aluminum Inc. (米国) Bridgnorth Aluminium Ltd. (英国) 乳源東陽光優艾希杰精箔有限公司 (中国) UPIA Co., Ltd. (韓国)	その他	UACJ North America, Inc. (米国) 戴卡優艾希杰鋁汽車零部件有限公司 (中国) 優艾希杰東陽光 (上海) 鋁材銷售有限公司 (中国) 優艾希杰東陽光 (韶關) 鋁材銷售有限公司 (中国) UACJ MH (Thailand) Co., Ltd. (タイ) 優艾希杰 (上海) 鋁材有限公司 (中国) UACJ ELVAL HEAT EXCHANGER MATERIALS GmbH (ドイツ) UACJ Trading (Thailand) Co., Ltd. (タイ) 優艾希杰商 (上海) 貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商 (昆山) 金属制品有限公司 (中国) 優艾希杰商 (香港) 貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商 (大連保稅区) 貿易有限公司 (中国) UACJ Trading Czech s. r. o. (チェコ) UACJ Trading (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) Boyne Smelters Ltd. (豪州)
自動車部品事業	UACJ Automotive Whitehall Industries, Inc. (米国)		
押出事業	日鋁全綜 (天津) 精密鋁業有限公司 (中国) UACJ Extrusion (Thailand) Co., Ltd. (タイ) UACJ Extrusion Czech s. r. o. (チェコ)		
箔事業	UACJ Foil Malaysia Sdn. Bhd. (マレーシア)		
鋳鍛事業	UACJ Foundry & Forging (Vietnam) Co., Ltd. (ベトナム)		
金属加工事業	UACJ Metal Components North America, Inc. (米国) UACJ Metal Components Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) UACJ Metal Components Central Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) UACJ Metal Components (Thailand) Co., Ltd. (タイ) P. T. Yan Jin Indonesia (インドネシア) 日鋁全綜 (無錫) 鋁材加工有限公司 (中国)		

編集後記

UACJ Technical Reports は、これまで年度末に発刊を刻んできており、本巻 (Vol.6) も本来であれば2019年3月発刊の予定でした。この度の発刊が大幅に遅延しましたこと、読者様各位に深くお詫び申し上げます。昨年度末から猛威を振ったコロナ禍も遅延の一因ですが、今後は、嘗ての文豪の湯治場での勤しみが如く、ニューノーマルと論文執筆・刊行との両立に励む所存であります。

編集委員

UACJ Technical Reports, Vol.6, No.1 (2019)

(2020年12月発行)

禁無断転載

発行所	株式会社UACJ	Publisher Office	UACJ Corporation
	本社		Headquarters
	〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号		Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan
	東京サンケイビル		TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021
	TEL: (03) 6202-2600 (代表) FAX: (03) 6202-2021		Research & Development Division
	R&Dセンター		Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670, Japan
	〒455-8670 愛知県名古屋港区千代3丁目1番12号		TEL: +81-52-651-2100 FAX: +81-52-651-8117
	TEL: 052-651-2100 (代表) FAX: 052-651-8117		E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp
	E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp		
発行人	平野 清一	Publisher	Seiichi Hirano
編集	株式会社UACJ R&Dセンター	Editorial Board	Research & Development Division, UACJ Corporation
編集委員	委員長: 平野 清一	Editor in Chief:	Seiichi Hirano
	児島 洋一 時實 直樹 田中 宏樹 鈴木 忍	Technical Editor:	Yoichi Kojima, Naoki Tokizane, Hiroki Tanaka, Shinobu Suzuki, Tsutomu Furuyama, Hirokazu Tanaka, Hidetoshi Uchida, Norihisa Isomura, Masatoshi Tamura, Hiroki Esaki
	古山 努 田中 宏和 内田 秀俊 磯村 紀寿		
	田村 雅俊 江崎 宏樹		
製作監修	株式会社UACJ コーポレートコミュニケーション部	Production Supervisor	Corporate Communication Department, UACJ Corporation
	山崎 幸三 江原 達広		Kozo Yamazaki, Tatsuhiko Ehara
製作	古河テクニクス株式会社	Production	Furukawa Research, Inc.
印刷所	株式会社昭栄社印刷所	Printing	Shoehisha Printing Corporation

"UACJ"、UACJ は、日本、米国、中国および欧州連合商標 (EUTM) などにおける株式会社 UACJ の登録商標です。

"UACJ" and UACJ are registered trademarks of UACJ Corporation in the U.S.A., China, Japan, and other countries, and are also registered as EUTM (European Union Trade Marks).

株式会社UACJ

UACJ Corporation

本社

〒100-0004

東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル
TEL : (03) 6202-2600 (代表) FAX : (03) 6202-2021

Headquarters

Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi

Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan

TEL. +81-3-6202-2600 FAX. +81-3-6202-2021

<https://www.uacj.co.jp/>