



UACJ Technical Reports





お客様と共に未来を創る 「U-ALLab.[®]」

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-Al 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.

お客様をお迎えする

広く開放的な エントランス A large, spacious entrance greets customers.

UACJ

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

feel our core technologies.

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

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.

UACJ Technical Reports

Vol.7 No.1 (2020)

UACJ Technical Reports Vol.7 No.1 (2020)

目 次

巻頭言	
2030年,	2050年を見据えての研究開発

平 野 清 一

論文					
3層アルミニウムクラッド材の材料流れと凝着部の可視化	鳥吉浅新	飼田野倉	佳峰昭	岳典生男	2
Al-1%Mn合金の熱的安定な下部組織形成における 不純物と加工条件の影響	成 田	田 中	宏	渉 樹	11
令和2年度 軽金属論文賞 受賞論文 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	工 小 田	藤林中	智亮宏	行平樹	17
Al-Ti-B系微細化剤添加によるアルミニウム鋳造組織微細化に及ぼす TiB₂粒子サイズの影響	皆	Л	晃	広	24
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	黒村寺戸二新	崎瀬 山次 宮倉	友 和一淳昭	仁崇子郎司男	30
自動車ラジエータ用アルミニウム合金製クラッド材の 冷却水側の腐食挙動	田 池	中 田	宏	和 洋	37

技術展望・技術解説					
アルミニウムの連続鋳造プロセスへの数値シミュレーションの適用	常	Л	雅	功	45
Al-Fe系合金と工業用純アルミニウムの回復・再結晶に及ぼす 固溶したFe, Si原子の役割	吉	Ξ	英	雄	53
PTPアルミ箔の品質規格	西山橋	尾 本 村	兼智	宏滋薫	68



銅の抗菌効果を有した透明フィルム 小石川敦史	74
------------------------	----

TOPICS

モビリティテクノロジーセンター (MTC)の紹介	細	見	和	弘	77
"U-Al Lab. [®] (ユーアイラボ)" のご紹介	上江	田 崎	宏	薫 樹	80



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 – (第六回) アルミニウム産業の発展 – 第一次世界大戦から第二次世界大戦まで –	吉	Ξ	英	雄	85
見えない構造体を求めて	村	田	拓	哉	102

◎ 公表資料一覧

2020年1月から2020年12月までに公表した資料

104

UACJ Technical Reports Vol.7 No.1 (2020)

Contents

Foreword

Research and Development thinking for $2030 \ \mathrm{and} \ 2050$

Seiichi Hirano

Papers		
Visualization of Metal Flow and Adhering of Aluminum Alloy in Three-Layer Clad Rolling	Gaku Torikai Yoshinori Yoshida Mineo Asano Akio Niikura	2
Effects of Impurities and Processing Conditions in Al-1%Mn Alloy on the Formation of Thermally Stabilized Substructures	Wataru Narita Hiroki Tanaka	11
Light Metal Paper Prize of The Japan Institute of Light Metals in 2020 Deformation-Texture Evolution in Deep Drawing of Cold-Rolled 3104 Aluminum Alloy Sheet	Tomoyuki Kudo Ryohei Kobayashi Hiroki Tanaka	17
Effect of TiB ₂ Particle Size on the Refinement of the Aluminum Cast Structure by Adding Al-Ti-B Grain Refiner	Akihiro Minagawa	24
Influences of the Manganese Contents and the Brazing Conditions on the Brazeability and the Shape Retainability of the Al-Si Based Alloy Sheets for Brazing	Tomohito Kurosaki Takashi Murase Kazuko Terayama Yoichiro Bekki Junji Ninomiya Akio Niikura	30
Cooling Waterside Corrosion Behavior of Aluminum Alloy Clad Sheets for Automotive Radiator	Hirokazu Tanaka Hiroshi Ikeda	37

Reviews		
Application of Numerical Simulations to Aluminum Casting Processes	Masanori Tsunekawa	45
Role of Dissolved Fe and Si Atoms on Recovery and Recrystallization of Al-Fe Alloys and Commercially Pure Aluminums	Hideo Yoshida	53
Material Quality Specification for PTP Aluminum Foil	Hiroshi Nishio Kenji Yamamoto Tomoshige Hashimura	68



Transparent Film with the Antibacterial Effect of Copper

Atsushi Koishikawa



Introduction of UACJ Mobility Technology Center (MTC)	Yasuhiro Hosomi	77
Introduction of "U-Al Lab."	Kaoru Ueda Hiroki Esaki	80

Technical Column

Development of Aluminum Industry from World War I to World War II		
In Search of an Invisible Structure	Takuya Murata	102

Published Papers



Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2020 to Dec. 2020

104

74

2030年,2050年を見据えての 研究開発



R&Dセンター 所長 取締役兼執行役員 **平野 清一**

ご安全に! Vol.7の発行にあたり、ご挨拶申し上げます。

2020年4月にR&Dセンター所長として,8年ぶりに研究部門に戻りました。その間,名古屋製造所および 福井製造所で生産技術,製品技術,品質保証,本社で品質管理部立上げなどの経験も加わり,当社グループ 内の板,押出,鋳鍛,箔,加工品の各事業を海外含めおおよそ知ることができました。関連するお客様と長 くお付き合いさせていただいていることも私の財産です。

着任当初から、5年後 (2025年)、10年後 (2030年)、30年後 (2050年)の将来を見通しての活動を主張して きました。30年前の1990年はバブル経済の真っただ中、iPadの発売が10年前の2010年、その頃からのIT 技術の変化には激しいものがあります。2050年には持続可能で満足いく豊かな社会が、日本では東京一極 集中ではなく環境にやさしく大災害にも強い地方との共存時代として実現されると私は予想しています。よ り成熟した社会には、都市・地方でのインフラストラクチャーの整備が非常に重要で、それができて初めて 自動運転も普及するのではないでしょうか。国際社会では、日本は、隣国中国の勢力がますます大きくなり、 アメリカとの協調継続、IT 大国インドが成長する中で、これら3つの大国とのお付き合いとともに、アジア の一国として重要になるでしょう。

2020年は世界的な新型コロナ感染拡大,環境問題からのカーボンニュートラルへの注目など,記憶に残る 転換点の年となるでしょう。アルミニウムは,資源量が多くリサイクルしやすい軽い材料で,またリサイク ル材の多用は環境対応にもつながり人類の成長に大きく貢献する材料です。こうした中で,R&Dセンター では,2020年はアルミフレームと銅フィルムで構成したフェイスシールドの医療機関への寄付,薬品錠剤用 開封検知箔の開発促進など,健康に関わる課題にも取り組みました。今後とも,お客様と相談しながら,過 剰品質ではなく最適品質を追求し,CAN TO CAN をはじめとする水平リサイクルをより積極的に進めます。

R&Dセンターの体制としましては、当面は、① 基盤技術、② 生産技術、③ 製品開発を基軸に、それぞれにおいて既存分野の深堀および新規分野の開拓を念頭におき、DX (Digital Transformation)も活用しながら、社内外からわかりやすい運営を進めます。日本を中心に、タイ、USAなどの当社の主力拠点には R&D組織を配置しており、今後の活動に生かしてまいります。当社は2022年度まで構造改革を進めますが、 2050年を意識して、2030年に向けての具体的な行動を今から開始してまいります。持続可能で満足いく社 会の実現に貢献するアルミニウムをより生かしていくことこそ当社の役割と考えております。

社内の研究報告書は100年以上蓄積してきた歴史があります。本誌は、これらの研究成果と技術情報の発 信、および後世に記録として残すことを目的として継続してまいります。皆様のご指導・ご支援をよろしく お願いいたします。

Research and Development thinking for 2030 and 2050

Chief Executive, Research & Development Division Executive Officer, Member of the Board Seiichi Hirano

Upon publication of "UACJ Technical Reports Vol.7 No.1", I would like to draw your attention to the following.

I returned to R&D as a chief executive after eight years my leaving R&D. Before then, I was a manager of process technology and product design in Nagoya Works, quality assurance in Fukui Works, and quality management in head office. I have learned UACJ group business including overseas. One of my careers is to have good relations with a lot of customers for a long time.

In the last one year I have insisted on approaching the activities with considering five years later, 2025, ten years later, 2030, and thirty years later, 2050. Thirty years ago, 1990, we were in the bubble economy, and iPad was released ten years ago, 2010, since then the aggressive innovation in IT field has continued. Sustainable and satisfying society may be desired in 2050, without high concentration in Tokyo area but with local areas coexistence which leads to environmentally friendly and disaster resistant era. I believe sophisticated infrastructure in urban and local is essential for mature society, which accelerates automatic driving and so on. In the international situation among China with the larger power, USA with good relation, and India, IT big country, it will be more important for Japan to contact these three countries as an Asian country.

COVID-19 spread all over the world and carbon neutral focused from environmental issue in 2020. The year might be remembered as the starting year to change the world. Aluminum has enough amounts of earth resource and recyclable light material. Using a lot of recycled aluminum leads to environmentally friendly and human development. The R&D Division developed health care products such as face shield of aluminum frame with copper plastic film for hospitals and "open detect foil package for medicine tablet" development promotion. We pursue the appropriate quality consulting with our customers and apply active approach for horizontal recycling like CAN TO CAN continuously.

The R&D focuses 1) Basic technology, 2) Process technology, and 3) Products development, approaching present fields deeply and new fields exploring the use of Digital Transformation. UACJ R&D is located in Japan mainly, and also in Thailand and USA, where UACJ has main facilities that support it. We continue to implement structural reforms until 2022, and UACJ plays a role for establishing the sustainable and satisfied society for 2050 and has to start the actual concrete action for 2030 now.

UACJ internal research reports have been accumulated for more than 100 years. We continue to publish for releasing our research activities and technical information and conveying them for the next generation. We greatly appreciate if you give us your advice and support. Thank you.

(March 2021, currently Managing Executive Officer, Member of the Board)

論文

3層アルミニウムクラッド材の材料流れと凝着部の可視化*

鳥飼 岳**, 吉田 佳典***, 浅野 峰生****, 新倉 昭男*****

Visualization of Metal Flow and Adhering of Aluminum Alloy in Three-Layer Clad Rolling*

Gaku Torikai**, Yoshinori Yoshida***, Mineo Asano**** and Akio Niikura*****

In cold and hot pressure welding, the mechanism based on oxide film breakage by surface expansion and diffusion through newly formed surface is suggested. It is explained that the mechanisms of the dissimilar metals joining in pressure welding and clad rolling are same, although the deformation in pressure welding and clad rolling is different. In this paper, the mechanism of the dissimilar metals joining in clad rolling was investigated with visualization of metal flow and adhering of aluminum alloy in three-layer clad rolling.

The clad metal consisting of the upper liner material of 4000 series aluminum alloy, the core material of 3000 series aluminum alloy and the lower liner material of 7000 series aluminum alloy was hot-rolled at 813K. The upper-and-lower surfaces of the core and liner materials were trimmed after casting in order to remove the inhomogeneous layers. The cutter marks of the core material remained in the upper-and-lower surfaces of the liner materials were flat, because they were hot-rolled. Firstly, the metal flow in clad rolling was visualized. It was clear that the interface condition between core and liner materials were observed. It was recognized that the newly formed surfaces after the breaking of the oxide films were contacted like pressure welding. Finally, the fracture surfaces of core and liner materials were deformed and many dimples were formed in the newly formed surfaces. The manganese elements which only existed in core material were detected in many dimples of the upper liner material.

From the above results, it was suggested that the liner materials were joined to the core material, because the oxide films of the real contact surfaces were broken in the roll gap with high pressure at first pass in rolling. After second pass in rolling, the adhesion parts were increasing by setting rolling reduction as the strength of the adhesion parts formed at before pass in rolling was not exceeded.

Keywords: rolling, aluminum, clad metal, solid phase bonding, tribology

1. はじめに

複数の異種金属を積層したクラッド材は,耐食性, 高強度および熱伝導性など,様々な機能を付加できる 機能性材料である。薄板コイルを量産するには,生産 性の観点から圧延法による製造が適している。圧延法 によるクラッド材の接合メカニズムを解明できれば, 圧延時の板剥がれなどの生産技術的な問題を解消し, さらなる生産性の向上が期待できる。本研究では,熱 間圧延法によるアルミニウムクラッド材の接合メカニ

The main part of this paper has been published in Procedia Manufacturing, 15 (2018), 144-151.

^{*} 本稿の主要部分は, Procedia Manufacturing, **15** (2018), 144-151 に掲載。

^{** (}株)UACJ 自動車部品事業本部 製造統括部

Manufacturing and Production Engineering Department, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation *** 東海国立大学機構 岐阜大学 工学部

Department of Mechanical Engineering, Gifu University, Tokai National Higher Education and Research System **** (株) UACJ 福井製造所 製品技術部

Product Design & Technology Department, Fukui Works, UACJ Corporation ***** (株) UACJ 自動車部品事業本部 モビリティテクノロジーセンター Mobility Technology Center, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation

ズムを解明することを目的とする。

圧延法によるクラッド材の接合メカニズムは昔から 研究されている。Vaidyanathらは、様々な金属の皮付 け圧延実験結果から接合強度と材料強度の比と圧下率 の関係を示した¹⁾。角川らは、銅と鋼のクラッド圧延 実験結果から芯材と皮材のすべり量が接合強度に影響 することを示した²⁾。Wrightらは、Vaidyanathのモデ ルを基に、加工変質層を考慮することで接合強度と材 料強度の比を定式化した³⁾。Wrightらの皮付け圧延の 模式図は、修正されて度々用いられている⁴⁾。Bayらは、 軟質材と硬質材の異種金属同士が両方ともに降伏する ことで接合するとし、表面拡大率による冷間圧接の接 合メカニズム⁵⁾を基に、冷間圧延法によるクラッド材 の接合モデルを提案した⁶⁾。

熱間圧延法によるクラッド材接合では、古くは田中 らの研究にあるように、圧下率が小さいと接合しない 結果であった⁷⁾。最近では、G. Szabóの報告書の表2に あるように、低圧下率でも接合することが知られてい る⁸⁾。Weiは実験と解析から、温間圧延によるクラッド 材の接合メカニズムは、酸化皮膜の破壊、新生面の押 付けおよび接合界面における拡散であるとしている⁹⁾。 熱間圧延でも接合メカニズムは類似していると考えら れる。Kingらは、熱間圧接では、高温クリープ変形と 拡散による酸化皮膜の分散により金属界面が消失する モデルを提案している¹⁰⁾。ただし熱間圧延によるクラ ッド材接合の加工時間は非常に短く、Kingらの拡散に よる接合メカニズムを適用しにくい。

クラッド材の圧延解析も実施されている。Qinらは ステンレスの熱間クラッド圧延の多パス解析を実施し ており,硬質材の変形抵抗以上の圧力が界面に掛かる ことで異材が接合すると定義している¹¹¹。皮付け圧延 中の材料の変形挙動は,接合メカニズムを解明するの に重要である。しかしながら,以上の研究では模式図 や解析を基に皮付け圧延中の材料流れを決めている。 皮付け圧延中の材料内部の変形状態を可視化した研究 は,これまでほとんど報告されていない。

そこで本研究では、4000系、3000系および7000系の 3層クラッド材について、熱間圧延時の芯材と皮材の変 形挙動を可視化した。その結果から、巨視的な皮付け 圧延時の圧延前後における接触界面の表面積変化率を 求めた。さらに、クラッド材の剥離面を詳細に観察し、 皮材と芯材表面の微視的な変形挙動を明らかにした。 加えて剥離面の芯材添加元素EPMA分析によりメタル フローを可視化した。これらの結果を基に、材料流れ を考慮した熱間圧延法によるアルミニウムクラッド材 の接合メカニズムを提案した。

2. 実験方法

2.1 供試材

芯材はAl-Mn系合金であり、鋳造して均質化処理した後、皮材と接触する両面を面削した。芯材上面に用いる上皮材はAl-Si系、芯材下面に用いる下皮材は Al-Zn-Mg系であり、両皮材とも鋳造した後、圧延面を 面削し、723 Kで加熱した後に熱間圧延した。芯材表 面に面削痕を残し、皮材表面は熱延で平滑化すること で圧延による表面凹凸の変形について調査しやすくし た。Table 1 に材質の組成を示す。

芯材は厚さ155 mm×幅175 mm×長さ1300 mm,上 皮材および下皮材は厚さ20 mm×幅165 mm×長さ 1260 mmに切断し、上皮材、芯材および下皮材を重ね 合わせて全厚195 mmとして、四隅を20 mm長さで MIG溶接した。ここで、圧延中のスラブ内部の材料流 れを可視化するため、芯材と皮材を溶接したスラブに 放電加工でφ1 mmの貫通穴を開けた。Fig.1に圧延前 スラブの外観写真を示す。

2.2 流動応力と酸化皮膜厚さ

これら供試材の流動応力は, Fig. 2に示すように上 皮材と芯材がほぼ等しく,下皮材が最も高かった。こ こで,材料温度は813 K,ひずみ速度は4.5 s⁻¹である。 また,SPECTRUMA製GDA750 (グロー放電発光分光 分析 (GD-OES))を用いて各サンプルの酸素濃度分布を 深さ方向に測定した結果,Fig.3に示すように上皮材 と芯材の酸化皮膜厚さがほぼ等しく,下皮材の酸化皮 膜厚さが最も厚かった。ここで,酸化皮膜厚さは酸素 濃度の半値幅とした。

2.3 熱間圧延条件

芯材と皮材を溶接したスラブを813 Kに加熱した後

Part	Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
Upper liner material	Al-Si based alloy	7.7	0.1	-	_	-	-
Core material	Al-Mn based alloy	0.6	0.1	0.7	1.2	-	-
Lower liner material	Al-Zn-Mg based alloy	-	-	_	-	2.2	1.5

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

に圧延した。ここで,ロール温度は343 K,ロール直 径は325 mm,圧延速度は5 m/minである。Table 2に パススケジュールを示す。ここで,1および2パス目は 一方向圧延とし,材料温度が下がらないよう3パス以 降はリバース圧延とした。また,熱延前加熱後のスラ ブ中央をロールで挟み,荷重が検出された位置をリダ クション設定のゼロ点とした。

実験結果と考察

3.1 パススケジュールが接合性に及ぼす影響

横型帯鋸で幅20 mmに切断した結果,皮材が剥がれたものを『未接合』,皮材が剥がれなかったものを『接合』 と定義した。Table 3に示すように,上皮材は1パスで 接合しているのに対し,下皮材は3パス目まで未接合であった。また,5パス目では下皮材の一部が剥がれ た。下皮材にはMgが高い濃度で添加されているため, スラブ表層の酸化皮膜が厚くなり,かつ熱間変形抵抗 が高く塑性変形しにくいため,酸化皮膜が破れにくく なり,下皮材と芯材が接合しにくかったと考えられる。

3.2 材料流れの可視化

Fig. 4にスラブ幅中央断面における材料流れを示 す。上皮材は圧延入側に向けてずれており、芯材と上 皮材のずれ量は圧延入側に向かって大きくなった。ま た、1、2および8パス目の芯材と上皮材のずれ量はほ ぼ同じであり、8パス目では上皮材と芯材の界面におい て上皮材がせん断変形していた。一方、下皮材は、未 接合であった1および2パス目では圧延入側に向けてず れており、接合した8パス目では圧延入側と圧延出側 の両方向にずれていた。上皮材は一方向圧延で接合し、 下皮材はリバース圧延で接合したので、このような変



Fig. 1 Laminated slab for hot-rolling, (a) photograph of laminated slab; (b) coordinate of holes for metal flow visualization.



Fig. 2 Flow curves of sample materials.



Fig. 3 Oxide film thicknesses on sample materials.

Pass number	Reduction ratio / %	Rolling direction
1	0.1	One-way
2	0.1	One-way
3	0.2	Reverse
4	0.2	Reverse
5	0.4	Reverse
6	0.4	Reverse
7	0.5	Reverse
8	0.5	Reverse

 Table 3 Influence of rolling pass schedule on bonding between core and liner materials.

Pass number	1	2	3	4	5	6	7	8
Total reduction ratio / %	0.1	0.2	0.4	0.5	0.9	1.2	1.7	2.3
Upper liner material	bonded	bonded	bonded	bonded	bonded	bonded	bonded	bonded
Lower liner material	separated	separated	separated	bonded	(bonded)	bonded	bonded	bonded

(bonded) : separated partially

形状態になったと考えられる。以上の結果から,芯材 と皮材の界面は,界面がずれやすい状態から界面がず れにくい状態へ遷移した。界面状態が遷移する原因は, 芯材と皮材の凝着部の広さに関係すると推定される。

Fig. 4から圧延後の表面積拡大率を求めた結果, Fig. 5 に示すように,上皮材,下皮材ともに接合に要した表 面積拡大率は数%程度であった。また,芯材の表面積 拡大率はほぼゼロであった。ここで,表面積拡大率と は圧延前後におけるスラブ表面積の変化率を表し,ス ラブ中央は平面ひずみなので格子線の線長変化が表面 積拡大率となる。KEYENCE製3D形状測定器VR-3000 を用いて格子線の線長を測定した。その結果,上皮材 と下皮材の表面積拡大率は数%であるが,芯材は0.3% 以下と表面積が変化していないことから,異種金属同 士が変形する必要のあるBayらの冷間圧接の接合メカ ニズムは巨視的には適用できないと考えられた。

3.3 破面観察

3.3.1 芯材と上皮材の表面性状

圧延後サンプルから短冊状に切り出したサンプルを 曲げ加工することで剥離させ、その剥離面を観察した。 上皮材では、Fig. 6に示すように、面削により形成さ れた芯材の凹凸形状が上皮材に転写されていた。また、 上皮材と芯材の剥離面をHITACHI製SU8230でSEM 観察したところ、Fig. 7に示すように上皮材の凹部と 芯材の凸部にディンプルパターンが形成されていた。 このことから、芯材の面削痕の凸部が上皮材に接触し、 ロールによって上皮材に押し込まれることで酸化皮膜 が分断され固相接合されたと考えられる。ここで、よ り詳細に圧延前後における表面凹凸の変化を把握する



Fig. 4 Metal flow inside laminated slab after first, second and 8th pass, (a) first pass; (b) second pass; (c) 8th pass.



Fig. 5 Surface expansion ratio after hot-rolling.









ため, KEYENCE製3D形状測定器VR-3000を用いて 剥離面の3次元測定を実施した。3次元測定の結果, Fig. 8に示すように芯材の凹凸深さは小さくなり,上 皮材には芯材の凹凸が転写されていた。以上の結果か ら,芯材と上皮材の表面は微視的には塑性変形してお り,異種金属同士が変形していることから微視的には Bayらの冷間圧接の接合メカニズムが適用できると考 えられる。

ここで、芯材に添加され、かつ上皮材には添加され ていないMnを島津製作所製EPMA-1610でEPMA分 析し、上皮材の移着部の可視化を試みた。移着部とは、 凝着部の破断によって微小な表面凹凸同士が接触して いる真実接触部の一部が分離して相手面に残存した部 分を指している。ディンプルの大きさが数µm程度で あったので、ビーム径を1µmとした。また、サンプル 同士を比較できるように、電圧、電流、積算時間およ び蒸着膜厚の条件を一致させた。移着部を可視化した 結果、Fig.9に示すようにディンプルが観察された上 皮材の凹部にてMn濃度が高かった。また、パス数が 増加することでMn濃度の高い領域が広がり、接合部 である凝着部が増えていた。ここで、カラーバーはサ ンプルに電子線を当てた際に発生する特性X線のカウ



(a) Upper liner material

(b) Core material

Fig. 8 Surface profiles on core material and upper liner material before and after rolling, (a) upper liner material; (b) core material.



Fig. 9 EPMA elemental maps showing concentration of Mn remained on bonding surfaces of upper liner material, (a) after second pass; (b) after 8th pass.

ント数である。

3.3.2 芯材と下皮材の表面性状

一方,下皮材では,Fig.10に示すように面削により 形成された芯材の凹凸形状が潰れ,下皮材への凹凸形 状の転写も不明瞭であった。また,下皮材と芯材の剥 離面をHITACHI製SU8230でSEM観察したところ, Fig.11に示すように,上皮材と同様に,下皮材および 芯材ともにディンプルが形成されていた。下皮材と芯 材の剥離面をKEYENCE製3D形状測定器VR-3000で

Fig. 10 Bonding surfaces after 8th pass,

(a) lower liner material; (b) core material.

3次元測定したところ,下皮材では,Fig.12に示すように芯材の凹凸形状は潰れており,上皮材のような明確な転写は見られなかった。以上の結果から,芯材と下皮材の表面は微視的には塑性変形しており,異種金属同士が変形していることから,微視的にはBayらの冷間圧接の接合メカニズムが適用できると考えられる。

ここで、上皮材と同様にMnをマーカーとし、下皮 材の移着部をEPMA分析で可視化した。上皮材と同様 Fig. 13に示すように、下皮材には添加されていない Mnが検出された。また、パス数が増加することでMn



(a) Upper liner material

 $\begin{array}{c} 30 \ \mu m \\ \text{(b) Core material} \end{array}$





Fig. 12 Surface profiles on core material and lower liner material before and after rolling, (a) lower liner material; (b) core material.

濃度の高い領域が広がり,移着部が増えて接合部が広 がっていることを確認した。

3.4 芯材と皮材の界面観察

芯材と皮材の界面断面を島津製作所製EPMA-1610で 面分析したところ, Fig. 14に示すように芯材と皮材の 界面において酸化皮膜が局所的に分断されており,新 生面同士が接触していた。新生面同士が接触している 部分を日本電子製JEM-2100FでTEM観察したところ, Fig. 15に示すようにアルミニウムの接合界面ではナノ サイズの酸化物や異物を介さずに,アルミニウム合金 同士が固相接合していた。 3.5 アルミニウムクラッド圧延の接合メカニズム

1パス目において、ロール直下では面圧が高いため、 芯材と皮材の真実接触部が塑性変形することで酸化皮 膜が破れる。酸化皮膜が破れると新生面同士が接触し て固相接合することで凝着部が多く形成される。その 結果、ロールが通過した圧延出側では芯材と皮材がず れにくくなる。

一方, 圧延入側では面圧が低いため, 芯材と皮材表 面の微小凹凸同士が接触した真実接触部は塑性変形し にくく凝着部も少ない。その結果, 圧延入側では, 芯 材と皮材はずれやすい。

Fig. 16に示すように, 圧延された皮材は芯材と皮材 がずれにくい圧延出側ではなく, 芯材と皮材がずれや



Fig. 13 EPMA elemental maps showing concentration of Mn remained on bonding surfaces of lower liner material, (a) after second pass; (b) after 8th pass.



(a) Upper liner material vs core material

(b) Lower liner material vs core material

Fig. 14 EPMA elemental maps showing concentration of Mn obtained from the interface after 8th pass, (a) between core and upper liner material; (b) between core and lower liner material.

すい圧延入側に向けて延びていく。そのため、圧延は じめよりも圧延終わりの方が芯材と皮材のずれ量は大 きくなる。2パス目以降では、Fig. 17に示すように、 前パスで生成した凝着部の接合強度を越えないように 適正な圧下量をとることで凝着部が増えていく。

1パスで芯材と皮材が接合しないような場合でも接 合メカニズムは同じであり、芯材と皮材の表面が微小 に塑性変形することで皮材と芯材がずれないよう十分 な凝着部が形成され、クラッド材が接合すると考える。

4. まとめ

4.1 クラッド圧延中の材料流れ

未接合時は芯材と皮材が大きくずれるが接合後はほ ぼずれないことから、芯材と皮材の界面は、界面がず れやすい状態から界面がずれにくい状態へ遷移してい た。また,皮材の表面積拡大率は数%程度であり,一方, 芯材の表面積拡大率はほぼゼロであった。このことか ら,異種金属同士が変形する必要のあるBayの冷間圧 接の接合メカニズムは巨視的には成立していない。

4.2 芯材と皮材の破面観察

芯材と皮材の表面は微小に塑性変形しており,ディ ンプルが形成されていた。芯材と皮材ともに変形して いることから,Bayの冷間圧接の接合メカニズムは微 視的には成立している。また,皮材のディンプル形成 位置にて皮材に添加されていないMnが検出された。 このことから,芯材と皮材は機械的にではなく冶金的 に接合していた。さらには,パス数が増加することで Mnが検出された領域は広くなった。

4.3 芯材と皮材の界面観察

芯材と皮材の界面において,酸化皮膜が局所的に分 断され新生面同士が接触していた。また,新生面同士 が接触している部分では,ナノサイズの酸化物や異物 を介さずにアルミニウム合金同士が固相接合していた。







Fig. 16 Schematic diagram of roll bonding mechanism of aluminum clad.

4.4 アルミニウムクラッド圧延の接合メカニズム

以上の実験事実より、熱間圧延によるアルミニウム クラッド材では、芯材と皮材表面の微小凹凸同士が接 触した真実接触部が塑性変形することで、酸化皮膜が 破れ新生面同士が接触し、芯材と皮材が固相接合する と推定する。各パスにおいて、前パスで形成した凝着 部を破断させないよう適切な圧下率を設定することで 凝着部が増していき、クラッド材が接合する。

参考文献

- 1) Vaidyanath, L.R., Nicholas, M.G., and Milner, D.R.: British Welding Journal, 6-Jan. (1959), 13-28.
- 2) 角川清夫, 片岡忍, 寿憲夫: 第22回塑性加工連合講演会講 演論文集(1971), 477-480.
- 3) Wright, P.K., Snow, D.A., and Tay, C.K.: Metals Technology, **5**-Jan. (1978), 24-31.
- 4) Long, L., Nagai, K., Yin, F.: Sci. Technol. Adv. Mater., 9 (2008), 023001.
- 5) Bay, N.,: Journal of Engineering for Industry, 101-5 (1979), 121-127.
- 6) Bay, N., Clemensen, C., Juelstorp, O. and Wanheim, T.: Annals of the CIRP, 34 (1985), 221-224.
- 7) 田中英八郎, 吉識忠継: 軽金属, 8-3 (1958), 44-52.
- 8) G. Szabó: Archives of Metallurgy and Materials, 62-2B (2017), 1205-1208.
- 9) Wei Yang: "AN INVESTIGATION OF BONDING MECHANISM IN METAL CLADDING BY WARM ROLLING", DOCTOR OF PHILOSOPHY (2011).
- 10) King, W. H. and Owczarski, W.A.: Weld. J., 47 (1968), 444.
- 11) Qin Qin, Dao-tong Zhang, Yong Zang and Ben Guan: Advances in Mechanical Engineering, 7 (2015), 1-13.



鳥飼岳 (Gaku Torikai) (株)UACJ 自動車部品事業本部 製诰統括部



吉田 佳典 (Yoshinori Yoshida) 東海国立大学機構 岐阜大学 工学部 島根大学 次世代たたら協創センター (NEXTA)



浅野 峰生 (Mineo Asano) (株) UACJ 福井製造所 製品技術部



新倉 昭男 (Akio Niikura) (株)UACJ 自動車部品事業本部 モビリティテクノロジーセンター

論文

Al-1%Mn合金の熱的安定な下部組織形成における 不純物と加工条件の影響*

成田 涉**, 田中 宏樹***

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

Wataru Narita** and Hiroki Tanaka***

In this study, the effects of impurities and the processing conditions on the thermal stability of substructures formed by hot deformation were investigated using a plane strain compression (PSC) test. Two types of Al-1%Mn alloy were prepared. One of the alloys had a low content of impurity due to the use of a pure aluminum metal (4N-1Mn alloy). The other was cast by using 1050 alloy (1050-1Mn alloy). The PSC tests were performed between 300 and 500°C followed by annealing at 500°C for 120 s in a salt bath. After the salt bath treatment, the 4N-1Mn alloy showed a recrystallized structure, whereas the 1050-1Mn alloy retained their fibrous structure. Although the 4N-1Mn alloy showed a small increase in electrical conductivity after the PSC test, the electrical conductivity of the 1050-1Mn alloy showed an apparent increase. The synchrotron radiation analysis confirmed Al-Mn-Si precipitates in the compressed 1050-1Mn alloy. These precipitates are considered to be the reason for the change in electrical conductivity in the compressed 1050-1Mn alloy. Small precipitates formed during the hot deformation seemed to affect the formation of the thermal 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. 緒 言

熱間加工中に形成されるミクロ組織は材料特性に大 きな影響を与える。熱間圧延は再結晶温度以上の温度 で行われることも多いが、条件によっては圧延方向に 伸びた繊維状のミクロ組織を形成する¹⁾。このような 場合には、繊維状のミクロ組織の中には亜結晶粒組織 が確認されることが多い。このことは熱的安定な下部 組織の形成により、再結晶粒組織を形成することなく、 亜結晶粒組織が維持されることを示している。堀田ら²⁾ はこれまでにECAP(Equal-Channel Angular Pressing) 法により加工した実用アルミニウム合金の熱的安定性 の調査を行っている。彼らによると,熱間で強加工を 受けた5083アルミニウム合金や3004アルミニウム合金 は200℃まで微細結晶粒組織が維持され,2024アルミ ニウム合金や7075アルミニウム合金では300℃まで微 細結晶粒組織を維持できると報告している。

筆者らはこれまでにAl-Mg合金³⁾, Al-Mg-Si合金⁴⁾お よびAl-Zn-Mg合金⁵⁾の熱的安定な下部組織の形成につ いて調査を行ってきた。その結果,マンガンやジルコ ニウムなどの遷移元素を含有するアルミニウム合金に 対して加工温度とひずみ速度を制御して熱間圧延を行 うことにより,熱的安定な下部組織が形成されること を見出した。また, 亜結晶粒組織から成る繊維状組織

* 本稿の主要部分は,軽金属,69(2019),393-397に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 393-397.

** (株)UACJ R&Dセンター 第五開発部

Development Department V, 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, Dr. Eng.

は特性に強い異方性をもたらし、高い強度と優れた耐 食性をもたらすことも確認している^{3)~5)}。3000系アル ミニウム合金は食品や飲料の缶に現在広く用いられて いる。この3000系アルミニウム合金の強度や耐食性を さらに向上させるためには熱的安定な下部組織が得ら れるよう、製造工程を最適化することが重要である。

本研究では、Al-1mass%Mn合金の下部組織形成条件 について、熱間平面ひずみ圧縮 (PSC) 試験⁴⁾により調査 を行った。この研究の目的は、熱的安定な下部組織の形 成に対する不純物、および熱間加工条件の影響を明ら かにすることである。まず不純物の影響を明らかにする ために、2種類のAl-1mass%Mn合金を用意した。すな わち、鉄 (Fe) やケイ素 (Si) の含有量の低い高純度のア ルミニウム地金を用いたAl-1mass%Mn合金 (4N-1Mn) と、1050合金を用いたAl-1mass%Mn (1050-1Mn) であ る。これらの合金の再結晶挙動について、PSCサンプ ルに熱処理を行うことで調査した。

2. 実験方法

本研究に用いたアルミニウム合金の成分をTable 1 に示す。4N-1Mnと1050-1Mnについて,一般的な半連 続鋳造により175 mm角のスラブを造塊した。 4N-1Mnと1050-1Mnの鋳塊の平均結晶粒径を切断法⁶⁾ により測定した。この結果,それぞれ250 µmと94 µm であった。この鋳塊から厚さ10 mm(ST方向),幅20 mm (LT方向),長さ50 mm(L方向)の試験片を調製した。 なお,熱間加工中の溶質元素の挙動を明らかにするた め,これらのスラブに均質化処理は行わなかった。 PSCは300℃から500℃の温度域で実施した。試験片を 加工温度まで60 sで昇温を行い,その後60 sの保持の 後,厚さ5 mmまで圧縮を行った。ひずみ速度はそれ ぞれ0.1 s⁻¹,1 s⁻¹,10 s⁻¹の三条件で実施した。圧縮後 は直ちに水冷し,さらに500℃,530℃の硝石炉にて 120 s熱処理を行った後に再度水冷を行った。圧縮試験 片断面組織を偏光顕微鏡で観察した。また,圧縮部の 中心部,および非圧縮部の表層に対し,導電率測定を 実施した。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織の変化

ひずみ速度1 s⁻¹で圧縮した試験片のミクロ組織を Fig. 1に示す。4N-1Mnの場合,300℃でPSC試験を行 った試験片は繊維状組織を示したが,400℃以上の温度 でPSC試験を行った試験片には部分的に再結晶粒が認

Table 1Chemical composition of the samples.

									(mass70)
	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 PSC test and heat treatment at 500°C or 530°C on the 4N-1Mn alloy and the 1050-1Mn alloy.

500 µm

(maaa0/)

められた。さらに、圧縮部を500℃で熱処理を行ったと ころ、すべての加工条件において再結晶粒組織を示し た。一方1050-1Mnの場合、PSC試験後に500℃での熱 処理を行っても繊維状組織を維持していることが確認 された。**Table 2**および**Table 3**に4N-1Mnと1050-1Mn のミクロ組織変化をそれぞれ示す。4N-1Mnは本実験条 件でPSC試験を行うと、すべてのPSC試験条件におい て500℃での熱処理後に再結晶粒組織を示した。一方 で1050-1Mnは400℃以上の温度でPSC試験を行った場 合、530℃での熱処理を行っても繊維状組織を維持する ことが確認できる。また、350℃以下の温度でPSC試験 を行った場合には、熱処理後に再結晶組織を示すことが わかる。以上の結果より、1050-1Mnは4N-1Mnと比べ てPSC試験後にほとんど再結晶せず、これは1050-1Mn では熱間圧縮中に熱的安定な下部組織が形成されてい るためだと考える。

3.2 導電率の変化

4N-1Mnと1050-1Mnの鋳塊の導電率はそれぞれ 29.4%IACS,および30.5%IACSであった。Fig. 2に PSC試験後の導電率を示す。4N-1Mnにおいては圧縮 部と非圧縮部で導電率にわずかな変化が見られた。一 方,1050-1Mnにおいては圧縮部の導電率が非圧縮部に 比べて高くなる傾向が確認された。さらに、400℃以上 で圧縮試験を行ったサンプルにおいては、圧縮部程で はないが、非圧縮部の導電率も高くなった。

4N-1Mn	After PSC			500°C-120s		
Strain rate Temp.	0.1 /s	1 /s	10 /s	0.1 /s	1 /s	10 /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

Table 2Microstructural change in the 4N-1Mn alloy.

Symbol / R: Recrystallization, F: Fibrous structure

 Table 3
 Microstructural change in the 1050-1Mn alloy.

1050-1Mn		After PSC			500°C-120s			530°C-120s	
Strain rate 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
450°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F
400°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F
350°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F+R
300°C	F	F	F	F	F	F+R	F+R	R	R







4. 考察

導電率は固溶原子や析出物,転位に代表される格子 欠陥の存在によって値が変動する。転位に関しては, 10¹¹ cm⁻²の転位密度でおよそ0.2%IACSの導電率低下 がみられる^{7),8)}ことが知られている。

アルミニウム合金の冷間加工において、転位密度は およそ10¹⁰ cm⁻²程度になることも知られている⁹⁾。本 研究の熱間圧縮試験においては、圧縮部における転位 密度は10¹⁰ cm⁻²以下であると推測される。このため、 圧縮部の導電率に及ぼす転位密度の影響は小さいと考 えられる。一方、導電率はMnの固溶量が0.1mass%増 加すると6.5%IACS低下する¹⁰⁾ことが知られている。し たがって、Fig. 2に見られる導電率の変化はMnの固溶 量が減少したことによるものと考えられる。

Fig. 3にPSC試験による圧縮加工時間とFig. 2で示 した1050-1Mnの導電率変化の関係を示す。Fig. 2から も明らかではあるが,非圧縮部の導電率は圧縮部の導 電率と比べて低かった。ここから熱間加工により析出 が促進されたことが示唆される。また,導電率の変化 は式(1)に示すとおり,圧縮加工時間の自然対数に従 うことが確認できる。1050-1Mnの導電率変化はMnを 含有する析出物の量と相関関係がある。以上より,熱 間圧縮加工中の析出量は圧縮加工時間の対数に大まか に比例していると考えられる。

$$EC = \mathbf{K} \times \log(t) + EC_0 \tag{1}$$

ここで*EC*:導電率 [%IACS], K:定数, *t*:圧縮加 工時間 [*s*] を示す。

熱間圧縮試験中の析出物を同定するため、あいちシ



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

ンクロトロンにてXRD測定を実施した。Table 4にこ の測定条件を示す。測定する試験片には温度400℃,ひ ずみ速度1 s⁻¹でPSC試験を実施した試験片を用い,測 定面は導電率を測定した面と同じ面を用いた。この測 定結果をFig. 4に示す。4N-1Mnでは、圧縮部において 非常に小さなピークが観察された。このピークは $Al_{05}Fe_{09}Mn_{06}$ と同定された。非圧縮部においては鋳造

Table 4 Analysis method in Aichi synchrotron.

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



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

時に晶出したと考えられる Al₆Mn のピークが観察され た。この Al₆Mn はその密度が低いため、光学顕微鏡によ る観察では確認することが困難であった。この Al₆Mn に起因する XRD 測定で見られたピークは PSC 試験での 圧縮部では検出されなかった。

1050-1Mnでは、圧縮部と非圧縮部の双方で同じ回折 角にいくつかのピークが確認された。これらのピーク の内、Al₅Mn₂Si₅とAl_{0.5}Fe_{0.9}Mn_{0.6}以外は鋳造時に晶出 したものであると考えられる。圧縮部において、 Al₅Mn₂Si₅のピークは明瞭に観察された。以上より、 1050-1Mnおよび4N-1Mnで見られた圧縮試験後の導電 率の増加は、それぞれAl₅Mn₂Si₅とAl_{0.5}Fe_{0.9}Mn_{0.6}の析 出物が熱間圧縮加工中に析出し、Mn固溶量が低下した ためにおきたものと考えられる。本研究では、熱間加工 中にSiおよびFeの不純物がAl₅Mn₂Si₅やAl_{0.5}Fe_{0.9}Mn_{0.6} などのAl-Mn系化合物の析出を促進することを明らか にした。

熱的安定な下部組織の形成に関するメカニズムは Fig. 5の様に考える。熱間加工中の動的析出が転位の 移動を妨げ,一方で異なるすべり面の転位が移動する ことにより不動転位を形成する¹¹⁾。この2つの転位が 反応してできた転位はこの転位のすべり面は(001)面 であるため、動くことができなくなると考える。

熱間加工をC曲線のノーズとなる温度で実施した場 合,多くの不動転位が形成され、これらの不動転位が 熱的安定な下部組織や亜結晶粒界になる。この仮説は 今後実験等により裏付けを行っていく必要があると考 える。今後我々はX線小角散乱(SAXS)法により, Al₅Mn₂Si₅のサイズおよび数密度を明らかにし、上記 仮説の裏付けを実施していく予定である。

5. 結 言

熱間加工中の熱的安定な下部組織形成に対する不純 物および加工条件の影響をPSC試験により調査した。 この結果,下記の結論を得た。

- (1) 4N-1Mnは300℃から500℃のいずれの温度で熱間圧縮試験を行っても、またその熱間圧縮試験時のひずみ速度を0.1 s⁻¹から10 s⁻¹のいずれの条件で実施しても、後の500℃での熱処理で再結晶することが確認された。一方、1050-1Mnに400℃以上の温度で熱間圧縮試験を実施したところ、530℃で熱処理を行っても繊維状組織を維持することが確認された。しかし、350℃以下の温度で熱間圧縮試験を実施すると、熱処理時に再結晶することが確認された。
- (2) 4N-1Mnは圧縮部と非圧縮部で導電率に差がみ られたがその差は小さかった。一方, 1050-1Mn は非圧縮部に比べて圧縮部の導電率が高かった。
- (3) シンクロトロンでのXRD測定により,1050-1Mn の圧縮部にAl₅Mn₂Si₅が析出していることが確 認された。これは、不純物元素であるSiやFeが 熱間圧縮試験中にAl₅Mn₂Si₅やAl₀₅Fe_{0.9}Mn_{0.6}な どのMnを含んだ化合物の動的析出を促進した ためと考える。



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

参考文献

- T. H. Courtney: Mechanical Behavior of Materials, McGraw-Hill, (1990) 309.
- Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T. G. Langdon: Metall. Mater. Trans. A 31 (2000) 691-701.
- H. Tanaka, Y. Nagai, Y. Oguri and H. Yoshida: Materials Transactions, 48 (2007) 2008-2013.
- H. Tanaka and Y. Nagai: Proc. 15th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (Trans Tech Publications, 2017) 281-289.
- H. Tanaka, H. Esaki, K. Yamada, K. Shibue and H. Yoshida: Materials Transactions, 45 (2004) 69-74.
- Technical Committee of Light Metal Rolling Industry Association: Journal of The Japan Institute of Light Metals, 15 (1965) 377-389.
- S. Komatsu and S. Fujikawa: Journal of The Japan Institute of Light Metals, 47 (1997) 170-181.
- T. Kino: Bulletin of the Japan Institute of Metals, 12 (1973) 631-638.
- 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.
- T. Nakamura: Elementary dislocation theory, (Maruzen, Tokyo, 1968) 82-105.



成田 渉 (Wataru Narita) (株) UACJ R&D センター 第五開発部, 現 第三開発部



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

令和2年度 軽金属論文賞 受賞論文

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*

工藤 智行**, 小林 亮平***, 田中 宏樹****

Deformation-Texture Evolution in Deep Drawing of Cold-Rolled 3104 Aluminum Alloy Sheet*

Tomoyuki Kudo**, Ryohei Kobayashi*** and Hiroki Tanaka****

It is known in cold rolled 3104 aluminum alloy sheets that ears on a cup are formed in 0° and 180° against the rolling direction by a deep drawing. The previous reports discussed the relationship between the crystallographic texture on original sheet and the ears, however, significant correlation wasn't necessarily observed between anisotropy of the mechanical property and the ears. In order to know the mechanism of the ear forming by the deep drawing, the texture development by the deep drawing should be considered. In the present work, the development of the deformation texture in cold rolled 3104 aluminum alloy sheets by the deep drawing was measured by using X-ray diffraction method and then analyzed. Major orientations found in the deformation texture by the deep drawing were similar to the rolling texture, however, intensities of the Goss and Cu components were especially increased. Lattice rotation by the deep drawing was estimated by analyzing the orientation distribution function (ODF) and the crystallographic mechanism of the texture development was discussed.

Keywords: texture, cold rolled aluminum alloy sheet, sheet metal formability, orientation distribution function, beverage can stock material

1. 緒 言

アルミニウム合金材料の主要用途のひとつである飲料缶胴材は、深絞り成形によりカップ形状に成形され、 しごき成形によりその側壁を薄くすることで缶高さが 得られる。この深絞り成形では、材料の塑性異方性や 加工要因によって、その開口部に耳が生じる¹¹。この 耳は缶胴の成形過程で切断・除去される必要があり、 缶胴の歩留りに影響するため、その形成メカニズムを 把握することは重要である。缶胴材に用いられる3000 系アルミニウム合金硬質板には、カップの圧延方向の 側壁に生じる耳(0°/180°耳)および圧延方向から45°方 向の側壁に生じる耳(45°耳)が混在した6山の耳を形成 することがある²⁾が,この0°/180°耳が形成されるメカ ニズムには未だ不明な点がある。

材料の塑性異方性は集合組織と相関があり,アルミニ ウム合金板の集合組織と耳の関係についていくつかの報 告がある。再結晶集合組織であるcube方位 {100} <001> は0°/90°耳を発生させ, 圧延集合組織であるBrass方位 {110} <112>, S方位 {123} <634>, Cu方位 {112} <111>は45 °耳を発生させることが知られている^{3),4)}。0°/180°耳と相 関のある集合組織としてGoss方位 {110} <001>^{1),3),5)}や,

*	本稿の主要部分は,軽金属,69(2019),387-392に掲載,令和2年度 論文賞受賞。
	The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 387-392.
	Above mentioned paper received Light Metal Paper Prize in 2020.
**	(株) UACJ R&D センター 第一開発部
	Development Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation
***	(現)住友電気工業株式会社 アドバンストマテリアル研究所機能材料研究部
	Functional material research department, Advanced Materials Laboratory, Sumitomo Electric Industries, Ltd.
	(元)(株)UACJ R&Dセンター 第一開発部
	Development Department I, 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, Dr. Eng.

cube 方位がRD 軸回転した {hk0} <001> 方位^{6)~9)}が考え られている。またEnglerらは、多結晶塑性モデルを利 用して、Goss方位からBrass方位の間の*a*-fiberが 0°/180°耳を顕在化させる可能性を指摘している¹⁰⁾。し かしこのような集合組織により生じる冷間圧延板の塑 性異方性 (ランクフォード値や引張強さ、耐力の面内異 方性) と耳には、必ずしも相関が認められない²⁾。

従来の研究は,深絞り成形の出発材料である板に着 目した研究例が多く,深絞り成形そのものによって発 達すると推定される変形集合組織や,それが耳へ及ぼ す影響に関する研究例は少ない。耳の形成メカニズム を知るためには,深絞り成形により発達する変形集合 組織を把握することが必要である。そこで本研究では, 深絞り成形による変形集合組織,およびその発達メカ ニズムを明らかにすることを目的とし,缶胴材として 用いられる3104アルミニウム合金冷間圧延板を供試材 として,深絞り成形による集合組織変化を調査した。

2. 実験方法

Table 1に示す化学組成の3104アルミニウム合金を DC鋳造し、常法にて均質化熱処理、熱間圧延、冷間圧 延を順次行うことで板厚 0.28 mmの冷間圧延板を作製 した。この冷間圧延板から Table 2に示す条件で ϕ 87 mmのカップを深絞り成形し、またこのカップから ϕ 66 mmのカップを再絞り成形した。

集合組織を把握するため、ヘキサンで脱脂洗浄後の 冷間圧延板の表面からX線回折装置RINT2500(株式会 社リガク製)のCuKa線を用いてSchultzの反射法によ りa角=15°~90°の範囲で{100}, {110}, {111}不完全極点 図を測定し、解析ソフト「Standard ODF」¹¹⁾を用いて

 Table 1
 Chemical composition of 3104 aluminum alloy (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
0.33	0.42	0.22	1.0	1.0	Bal.

 Table 2
 Forming practice condition of the deep drawing.

Practice		Drawing	Re-drawing
Plant	Thickness (mm)	0.28	_
DIAIIK	Diameter (mm)	140	_
Dunch	Diameter (mm)	87.0	66.0
1 unch	Radius (mm)	3.5	_
Die	Diameter (mm)	87.6	66.6
Die	Radius (mm)	3.0	2.8
Blank holder force (MPa)		0.5	0.3
Punch speed (mm/s)		500	1000

展開次数22次の級数展開法により結晶方位分布関数 (ODF, Orientation Distribution Function)を求め,各 結晶方位の方位密度(ランダム比)を得た。

また深絞り成形中の集合組織の推移を把握するため, ヘキサンで脱脂洗浄後のカップの圧延方向の側壁 (φ87 mmのカップ底から20±10 mm位置,および φ 66 mmのカップ底から 40 ± 10 mm 位置) からサンプ ルを採取し、これらの湾曲したサンプルを試料ホルダ に両面テープで貼り付け平坦になるよう固定し. 板表 面から同様にODFを測定・解析した。この測定・解析 にあたっては、カップの軸方向を圧延方向、板面を圧 延面と見なし、カップ外面および内面を測定した。極 点図の強度は,集合組織の発達だけでなく,回復過程 でのサブグレイン形成によっても増加することが報告 されている¹²⁾。そこで、深絞り成形時の転位下部組織 の推移を、電子顕微鏡により観察した。前述の冷間圧 延板、カップ側壁の板厚中心を狙い薄膜サンプルを作 製後,透過型電子顕微鏡JEM-2100(日本電子株式会社 製)を使用し、加速電圧200 kVで明視野像、暗視野像 を観察した。

3. 実験結果

冷間圧延板および ϕ 87 mmのカップのODFについ て、主要な集積方位を確認できる $\varphi_2=0^\circ$,45°断面を **Fig. 2**に、また主要方位の方位密度を**Fig. 3**にそれぞ れ示す。冷間圧延板については、cube方位からGoss方 位にかけて連続的に分布する集合組織 (cube方位がRD



Fig. 1 Distribution of the cup height.



Fig. 2 ODFs of the cold rolled sheet and the cup wall.



Fig. 3 Orientation densities in the major orientations of the cold rolled sheet and the cup wall.



Fig. 4 TEM bright-field images of (a) the cold rolled sheet and (b) the cup wall.

軸回転した {hk0} <001> 方位)と, Goss 方位から Brass 方位の間の a-fiberと, 圧延集合組織である Brass 方位 や Cu方位への集積が認められた。またカップの側壁に ついては,内面側・外面側いずれも,集積方位は冷間 圧延板と概ね同一であり,Goss 方位・Cu方位の方位密 度が冷間圧延板に比べて大きく増加し,Brass 方位およ び a-fiber の方位密度が減少した。

透過型電子顕微鏡で観察した冷間圧延板および φ87 mmのカップ側壁の明視野像をFig. 4に示す。冷 間圧延板とカップ側壁のいずれにも,サブグレインが 観察された。それぞれのサブグレイン内を拡大した明 視野像,暗視野像をFig. 5に示す。いずれのサブグレ イン内にも絡み合った転位が観察された。カップ側壁 のサブグレイン内に認められる転位の数やそのひずみ コントラストは、冷間圧延板に比べて高かった。



Fig. 5 TEM bright-field and dark-field images of the cold rolled sheet and the cup wall.

4.考察

4.1 深絞り成形中の冷間圧延板の結晶格子回転

供試材のカップに認められた0°/180°耳と45°耳から なる6山は、缶胴材として用いられる3000系アルミニ ウム合金冷間圧延板に典型的な耳である。深絞り成形 後のカップ側壁の集合組織については、冷間圧延板に 比べてGoss方位とCu方位の方位密度が大きく増加し た。これはカップ外面と内面いずれから測定した場合 も同様であるため、板厚全体にわたってこのような方 位密度変化が生じたと考えられる。

冷間圧延板およびカップ側壁にはサブグレイン組織 が認められ、カップ側壁のサブグレイン内の転位密度 は冷間圧延板より増加した。よって、Goss方位とCu 方位の方位密度増加は、深絞り成形中における転位下 部組織の回復過程でのサブグレイン形成によるもので はなく、深絞り成形により変形集合組織が発達したこ とを表すと判断できる(以下、この集合組織を「深絞り 集合組織」と記載する)。

この深絞り集合組織の発達メカニズムを考察するため、ODFの変化量 $\Delta f(g)$ を次式により求めた。

$$\Delta f(\boldsymbol{g}) = f_{cup}(\boldsymbol{g}) - f_{sheet}(\boldsymbol{g}) \tag{1}$$

ただし $f_{cup}(g)$:カップ側壁のODF, $f_{sheet}(g)$:冷間圧 延板のODFである。この $\Delta f(g)$ の $\varphi_2=0^\circ$, 45°断面の分 布を**Fig.** 6に示す。 $\varphi_2=0°$ 断面については、Goss方位 密度が増加しBrass方位密度が減少した。また $\varphi_2=45^\circ$ 断面については、Cu方位密度が増加しcube~Cu方位 の中間付近の方位(図中に"K"とマークした方位)の密 度が減少した。密度が減少する方位と増加する方位の 間では、それらの方位をつなぐ結晶格子回転が生じる と考えられる。すなわち、この結晶格子回転がすイラ ー空間内の最短経路に沿って生じると仮定すると、格 子回転は $\Delta f(g)$ の勾配 grad $\Delta f(g)$ で表すことができ る。Fig. 6について、 $\varphi_2=0°$ 断面にはBrass方位から Goss方位へ、また $\varphi_2=45°$ 断面にはK方位からCu方位 へ向かう勾配が認められることから、それぞれこの向 きに格子回転が生じると解釈できる(これら回転の向き を図中に矢印で示す)。これら2つの格子回転経路について、初期方位と終着方位のオイラー角、および対応 するミラー指数をTable 3に示す。なおミラー指数 {hkl} 〈uvw〉については次式により計算した。

$h = n\sin\Phi\sin\varphi_2$	(2)	
------------------------------	----	---	--

 $k = n\sin\Phi\cos\varphi_2\tag{3}$

 $l = n \cos \Phi \tag{4}$

- $u = n'(\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\Phi)$ (5)
- $v = n'(-\cos\varphi_1 \sin\varphi_2 \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\Phi)$ (6)
- $w = n' \sin \Phi \sin \varphi_1 \tag{7}$

ただしn, n'は任意の係数である。また初期方位・終 着方位の回転角度については,それらの方向指数のな す角を求めた。これら2断面の格子回転の初期方位お よび終着方位の面指数はほぼ一致しており,また方向 指数は約40°の回転関係にあった。よって深絞り成形で は,板面法線方向を軸として約40°の格子回転が生じる と言える。深絞り成形の塑性変形の大部分は,Fig.7 の模式図のとおりフランジ部で生じる。フランジ部に は,しわ発生を抑えるための「しわ押さえ力」が負荷さ れ,またパンチ,ダイス間のクリアランスにおける拘



Fig. 6 Change in ODF by the deep drawing. Arrows indicate the directions of the lattice rotation by the deep drawing.

Orientation	$\varphi_2=0^\circ$ Cro	ss section	φ_2 =45° Cross section			
Orientation	Initial orientation (Brass)	Final orientation (Goss)	Initial orientation (K)	Final orientation (Cu)		
Euler angle	$ \begin{array}{l} \varphi_1 = 35^\circ \\ \Phi = 45^\circ \\ \varphi_2 = 0^\circ \end{array} $	$arphi_1 = 0^\circ$ $\Phi = 45^\circ$ $arphi_2 = 0^\circ$	$ \begin{array}{l} \varphi_1 = 55^\circ \\ \Phi = 25^\circ \\ \varphi_2 = 45^\circ \end{array} $	$ \begin{array}{l} \varphi_1 = 90^\circ \\ \Phi = 35^\circ \\ \varphi_2 = 45^\circ \end{array} $		
Miller index	{011}<211>	{011}<100>	{113}<031>	{112}<111>		
Rotation angle	35° around <011> axis		43° around approximately <112> axis			

Table 3 Orientations in the rotation paths by the deep drawing.

束により,板面法線方向の塑性流動はその他の方向(周 方向,半径方向)に比べて小さい。深絞り成形で生じる 格子回転軸の方向は,この塑性流動が最も小さくなる 板面法線方向に一致する。

深絞り成形で生じた格子回転の向きについて考察する ため、PickusとMathewson¹³⁾による圧延集合組織の考 え方を援用した。この考え方では、FCC金属の圧延集 合組織が結晶方位の安定性により解釈される。すなわち 圧延による塑性変形を「板厚方向の圧縮応力による圧延 方向への塑性流動」とみなし、パラメータP=mcosψを 定義する。ただしmはシュミット因子, ψはすべり方 向と塑性流動の方向(圧延方向)のなす角である。圧延 については、このPが大きくなる結晶方位として、 Brass方位やCu方位などの圧延集合組織が説明され る。この考え方を深絞り成形に用いるため、カップの 軸方向に沿う側壁における深絞り成形を「板幅方向の圧 縮応力による圧延方向への塑性流動」とみなした。任意 のオイラー角 $g = (\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ に対応するミラー指数を {hkl} 〈uvw〉とすると、この結晶の圧縮応力の方向 〈xyz〉 は〈hkl〉と〈uvw〉の外積により次式で求められる。

$$x = n(kw - lv) \tag{8}$$

$$y = n(lu - hw) \tag{9}$$

$$z = n(hv - ku) \tag{10}$$

ただしnは任意の係数である。また塑性流動方向は 〈uvw〉である。よってこの結晶のすべり系を $\{H_iK_iL_i\}$ 〈 $U_iV_iW_i$ 〉(ただし添え字iは12通りの独立なすべり系の 組を意味し、i = 1, 2, 3, ..., 12)とすると、シュミット因 子 m_i および cos ψ_i は次式で計算できる。

$$m_{i} = \frac{U_{i}x + V_{i}y + W_{i}z}{\sqrt{U_{i}^{2} + V_{i}^{2} + W_{i}^{2}}\sqrt{x^{2} + y^{2} + z^{2}}}$$
(11)
$$\times \frac{H_{i}x + K_{i}y + L_{i}z}{\sqrt{H_{i}^{2} + K_{i}^{2} + L_{i}^{2}}\sqrt{x^{2} + y^{2} + z^{2}}}$$
(12)

$$\cos\psi_i = \frac{1}{\sqrt{U_i^2 + V_i^2 + W_i^2}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$
(1)

パラメータ $P_i = m_i \cos \psi_i$ は、式 (11) と式 (12) の積に より求められる。活動するすべり系は、パラメータ P_i が最大となるすべり系であると考えられる。そこで、 全12通りの独立なすべり系についてパラメータ P_i を計 算し、その最大値 $P_{max} = \max\{P_i\}$ を求めた。 P_{max} が大き いことは、流動方向へのすべり量が大きいことを意味 する。 $\varphi_2 = 0^\circ$, 45°断面のうち、Goss方位とCu方位を 含み、かつ面指数の等しい (すなわちΦが一定の) 断面 について、オイラー角 φ_1 とパラメータ P_{max} の関係を Fig. 8に示す。いずれの断面についても、格子回転の 始点(Brass方位、およびこの断面内でK方位に最も近 いK'方位)の P_{max} は極小に近く、また格子回転の終点 (Goss方位およびCu方位)の P_{max} は極大に近かった。 すなわち、いずれの断面についても、格子回転の向きは、



Fig. 7 Schematic illustration of the plastic deformation and the lattice rotation by the deep drawing.



Fig. 8 Relationship between the stability parameter P_{max} and Euler angle φ_1 in (a) $\Phi = 45^\circ$ and $\varphi_2 = 0^\circ$ cross section, (b) $\Phi = 35^\circ$ and $\varphi_2 = 45^\circ$ cross section respectively.

Pmaxの大きくなる向き、すなわち流動方向へのすべり 量が大きくなる向きであると言える。なおそれぞれの 断面のPmaxには極大が2つずつ存在し、実際には片方 の極大(Goss方位およびCu方位)に向かう格子回転の みが観察されたが、その要因は不明である。この推論 では、深絞り成形での板面法線方向の塑性変形を無視 し単純化した。より厳密に議論するには、板面法線方 向の塑性変形を考慮した上で、多結晶塑性モデルを利 用し結晶格子回転を解析することが必要であると考え られ、この点が今後の課題として残された。

4.2 深絞り集合組織の形成メカニズム

以上より,深絞り集合組織の形成メカニズムは,次 の通りとおり推定される。すなわち深絞り成形では, しわ押さえ力,およびパンチ,ダイス間のクリアラン スにおける拘束力が働き,塑性流動の最も小さくなる 板面法線方向を軸に,塑性流動方向へのすべり量が大 きくなる向きに結晶格子が回転した結果,Goss方位や Cu方位の方位密度が増加したと考えられる。この推定 メカニズムによれば,深絞り成形の塑性変形量が大き いほど結晶格子回転は促進され,結果的にGoss方位や Cu方位の方位密度はさらに高くなると予想できる。そ こでさらに高い絞り比で深絞り成形を行った場合にお ける集合組織変化を評価するため, φ66 mmの再絞り カップを成形した。この再絞りカップ側壁のODF測定 結果をFig.9に、また主要方位の方位密度をFig.10に それぞれ示す。再絞りカップ側壁のGoss方位および Cu方位の方位密度は、カップ側壁(Fig.3)に比べてさ らに高いことが確認された。これは、前述の深絞り集 合組織形成の推定メカニズムを裏づける結果である。

本調査で用いた冷間圧延板のカップには、0°/180°耳 が認められた。カップの0°/180°耳は、Goss方位^{1),3),5)} や, cube方位がRD軸回転した {hk0} <001>方位^{6)~9)}, a-fiber¹⁰⁾と相関があることが報告されている。本調査 で、{hk0} <001>方位密度は、深絞り成形前後でほとん ど変化しなかった。その一方で、Goss方位密度は深絞 り成形により大きく増加し、またa-fiberの方位密度は 減少することが確認された。よって、カップに認めら れた0°/180°耳は、冷間圧延板に存在していた{hk0} <001>方位だけでなく、深絞り集合組織が発達した結 果現れるGoss方位によって、より顕在化したものであ ると推定する。またa-fiberは、深絞り集合組織発達に 伴いGoss方位に向かって回転し、Goss方位密度を増加 させ0°/180°耳形成を促進したと考える。これまでに、 0°/180°耳と板の塑性異方性との間に相関が認められな かった²⁾のは、この深絞り集合組織を考慮していなか ったためであると考える。缶胴およびそのカップに現 れる0°/180°耳の低減には、このような深絞り集合組織 の発達を考慮して、冷間圧延板の集合組織を制御する ことが必要である。



Fig. 9 ODFs of the re-drawn cup wall.





5. 結 言

飲料缶胴材として用いられる3104アルミニウム合金 冷間圧延板を供試材として,深絞り成形カップ側壁の 集合組織を調査した結果,以下の知見を得た。

- 深絞り成形により、変形集合組織が発達する。冷間 圧延板に比べて、Goss方位およびCu方位の方位密 度が増加し、Brass方位の方位密度が減少する。
- 2) 深絞り成形による変形集合組織は、しわ押さえ力、 およびパンチ、ダイス間のクリアランスにおける拘 束力の働く板面法線方向を軸に、塑性流動方向への すべり量が大きくなる方向に結晶格子が回転した結 果生じる。
- 3)この格子回転は塑性変形量が大きくなるほど促進され、絞り比が高いほどGoss方位およびCu方位の方位密度は増加する。
- 4) 深絞り成形カップに0°/180°耳が生じる理由は、深 絞り成形による変形集合組織として、Goss方位密 度が高くなるためであると考えられる。

参考文献

- A. S. Malin and B. K. Chen: Aluminum Alloys for Packaging, TMS, (1993), 251-260.
- 2) 土田信: 軽金属, 59 (2009), 63-69.
- F. J. Humphreys and M. Hatherly: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Pergamon, (1995), 397-398.
- S. Y. Li, X. M. Zhang, H. Z. Zhou and G. Gottstein: Metall. Mater. Trans., 28A (1997), 785-793.
- A. Oscarsson and H. E. Ekström: Aluminum Alloys for Packaging II, TMS, (1996), 63-71.

- J. Hirsch, P. Wagner and H. Schmiedel: Mater. Sci. Forum, 217-222 (1996), 641-646.
- 7) S. E. Naess: Z. Metallkd., 82 (1991), 259-264.
- J. Hirsch and J. Hasenclever: Proceedings of the 3rd International Conference on Aluminum Alloys (ICAA3), Trondheim, Norway, (1992), 305-310.
- B. Ren: Aluminum Alloys for Packaging III, TMS, (1998), 49-58.
- O. Engler and J. Hirsch: Mater. Sci. Eng., A452-453 (2007), 640-651.
- 11) 井上博史:まてりあ,40(2001),589-591.
- 12) 田中宏樹, 江崎宏樹, 箕田正, 渋江和久, 吉田英雄:軽金属, 52 (2002), 231-235.
- 13) M. R. Pickus and C. H. Mathewson: J. Inst. Met., 64 (1939), 273.



工藤 智行 (Tomoyuki Kudo) (株) UACJ R&Dセンター 第一開発部



小林 亮平 (Ryohei Kobayashi) 住友電気工業 (株) アドバンストマテリアル研究所 機能材料研究部



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

論文

Al-Ti-B系微細化剤添加によるアルミニウム鋳造組織微細化に及ぼす TiB₂粒子サイズの影響*

皆川 晃広**

Effect of TiB₂ Particle Size on the Refinement of the Aluminum Cast Structure by Adding Al-Ti-B Grain Refiner*

Akihiro Minagawa**

The casting defects such as shrinkage porosities and hot tears are reduced by grain refinement in cast products. The Al-Ti-B grain refiner is added to the molten aluminum during a casting process to achieve the fine grain structure. The Al-Ti-B grain refiner shows a good grain refinement effectiveness, however the risk of increaseing the inclusions is involved. Therefore, it is required to reduce the usage of the grain refiner. The optimization of the usage of the grain refiner is difficult, because the inoculation efficiency varies depending on the manufacturer, content and lots. Free growth model proposed by Greer suggests that the TiB₂ particle size distribution is one of the factors that change the inoculation efficiency. On the other hand, the effect of the particle size distribution have not been verified by experiment and/or calculation using multiple grain refiners. In this study, a grain size prediction model was developed in order to clarify the cause of the variation of the inoculation efficiency. The calculation with the experimental data which was obtained by TP1 test.

Keywords: DC casting, grain refinement, grain refiner, TiB₂, grain size predict model

1. 緒 言

アルミニウム合金のDC鋳造において、鋳造割れや ポロシティといった欠陥を抑制するため、結晶粒を微 細化させることが重要である。結晶粒を微細化させる ためには、Al-Ti-B系を代表とする結晶粒微細化剤(以 後、微細化剤と称す)を鋳造直前に溶湯中に添加する方 法が知られている¹⁾。微細化剤を添加することで容易 に微細な結晶粒を得ることが可能であるが、一方で微 細化剤はTiB2粒子の粗大な凝集体や、酸化物を含む場 合があり、フィルタ寿命の低下や、品質不良の原因と なり得る。したがって、微細化剤添加量を極力低減す ることが求められている。しかしながら微細化剤の微 細化能は製造メーカ、ロットごとに変動しており、低 い微細化能に合わせた添加条件にせざるを得ないのが 現状である。この問題を解決するため、微細化剤添加 による結晶粒微細化メカニズムの解明が求められてい る。

これまで、微細化メカニズムに関する数多くの研究 が報告されている。Fanら²⁾は微細化剤中のTiB₂粒子 の表層には数原子のAl₃Ti層が存在しており、効果的 な異質核として核生成に寄与すると報告している。 StJohn³⁾らは、TiB₂粒子の中でも、結晶粒の成長界面 の組成的過冷領域に存在するTiB₂粒子は異質核として 寄与しないNucleation free zoneを提唱し、溶質元素の 拡散距離およびTiB₂粒子の分散状態に応じて結晶粒径 が決定されるとしている。またGreerら⁴⁾はMaxwellと HellawellのM-Hモデル⁵⁾に、全ての結晶粒がTiB₂粒子 から核成長する仮定を加えたFree growth modelを提 唱した。Free growth modelでは、結晶の成長挙動は 過冷度とTiB₂粒子サイズに依存するとしている。これ らの研究では、代表的な微細化剤を用いた場合の微細

 ^{*} 本稿の主要部分は、軽金属、71 (2021)、16-21 に掲載。
 The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), 16-21.
 ** (株) UACJ R&Dセンター 第三研究部

Research Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation

化剤添加量に応じた結晶粒径の変化を良く再現できて いるが, 微細化能の変動要因については言及されてい ない。

そこで本研究では、TiB₂粒子サイズが微細化能の変 動要因の一つであるか検証するため、微細化剤中の TiB₂粒子サイズの実測値を適用可能となるようにFree growth modelを拡張し、新たな結晶粒径予測プログラ ムを開発した。また製造メーカ、組成の異なる微細化 剤を用いた鋳造試験結果と、結晶粒径の予測結果を比 較し、その妥当性を評価した。

2. 実験方法

微細化剤ごとのTiB2粒度分布の差による微細化能の 変動を確認するため、四つの異なる微細化剤を用いて 鋳造試験を実施した。使用した微細化剤一覧をTable 1 に示す。鋳造試験として,一般的な微細化能評価試験 であるAA-TP1試験⁶⁾(以後, TP1試験と称す)を実施 した。ただし、TP1 試験の規格では99.7%のアルミニ ウム地金を10 kg使用するのに対し、本試験では取り 扱いの簡便さを優先し、5 kgとした。試験手順につい て説明する。全ての試験で同一ロットの純度99.7%の アルミニウム地金を供試した。黒鉛製の19番るつぼに 地金を5 kg装入し, 電気炉内で溶湯温度が715~725℃と なるように加熱、保持した。所定量の微細化剤を溶湯 に添加した瞬間を00:00(min:sec)とし,00:00~00:30 の30秒間黒鉛棒で撹拌,00:30~09:15の間保持, 09:15~09:30の15秒間黒鉛棒で再度撹拌, 09:30~ 10:00の30秒間ひしゃく(鋳型)を溶湯中に浸漬, 10:00 になった瞬間にるつぼからひしゃくを取り出し、水冷 装置に設置して冷却した。鋳造後の残湯からサンプル を採取し、発光分析に供試した。以上の手順で、各微 細化剤につき, B量が1, 3, 5, 7, 10 ppmとなるよう5水 準の試験を実施した。得られた鋳塊の水冷部下端から 38 mm上部の水平断面を切り出し、研磨した。組織観 察は電解エッチング後、偏光フィルタを通した光学顕 微鏡により行った。ミクロ観察写真を用いて、面積計 量法⁷⁾により結晶粒径を測定した。

 Table 1
 List of grain refiners used in the experiments.

	Manufacturer	Content (mass%)
Grain refiner A	Х	Al-5Ti-1B
Grain refiner B	Y	Al-5Ti-1B
Grain refiner C	X	Al-5Ti-0.2B
Grain refiner D	Y	Al-5Ti-0.2B

3. 計算方法

3.1 結晶粒径予測モデル

本研究では、Greer ら⁴⁾のFree growth modelにおけ る凝固界面の濃度分布の近似式を改良し、TiB₂粒子が 微細な場合においても結晶粒径を計算可能とした。初 めにFree growth modelについて説明する。

異質核を起点とした核生成が開始する臨界過冷度 ΔT_{ig}は以下の式で表される。

$$\Delta T_{\rm fg} = \frac{4\sigma_{\rm SL}}{\Delta S_{\rm V}d} \tag{1}$$

ここで σ_{SL} は固相-液相の界面エネルギー, ΔS_V は融解 エントロピー, dはTiB₂粒子の直径である。式 (1) に 示すとおり, 臨界過冷度がTiB₂粒子直径に反比例する ため, 大きなTiB₂粒子から核成長を開始する。温度と 溶質の拡散を比較した場合, 温度の拡散係数が圧倒的 に大きい。したがって, 等温場での凝固をFree growth modelでは仮定している。その場合, 過冷度 ΔT は以下 の式で表される。

$$\Delta T = \Delta T_{\rm s} + \Delta T_{\rm c} \tag{2}$$

$$\Delta T_{\rm s} = m(C_0 - C_{\rm IL}) \tag{3}$$

$$\Delta T_{\rm c} = \frac{2\sigma_{\rm SL}}{\Delta S_{\rm V} r} \tag{4}$$

ここで ΔT_s は組成的過冷度、 ΔT_c は曲率過冷度、mは 液相線勾配、 C_0 は初期濃度、 $C_{\rm L}$ は凝固界面における液 相の溶質濃度、rは球状結晶の半径である。また等温場 において成長する球状結晶の半径は以下の式から得ら れる。

$$r = \lambda_{\rm s} (D_{\rm s} t)^{1/2} \tag{5}$$

式(5)の両辺を時間*t*で微分することで成長速度*V*が導かれる。

$$V = \frac{\lambda_s^2 D_s}{2r} \tag{6}$$

ここで*D*_sは液相中の溶質拡散係数,パラメータλ_sは不 変サイズ近似により式(7)として得られる⁸⁾。

. 10

$$\lambda_{\rm s} = \left(\frac{-s}{2\pi^{1/2}}\right) + \left(\frac{s^2}{4\pi} - S\right)^{1/2} \tag{7}$$

Sは凝固界面の溶質濃度分布であり、以下の式で表される。

$$S = \frac{2(C_{\rm IL} - C_0)}{(C_{\rm IS} - C_{\rm IL})}$$
(8)

ここで C_{IS} は凝固界面における固相の溶質濃度であり、 Sは-2から0の値をとる⁵⁾。Free growth modelでは、 式 (3) および $C_{IS} = kC_{IL}$ を用いてSを以下の式から算出 している。

$$S = -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{m(k-1)(C_0 - \Delta T_s/m)} \tag{9}$$

ここでkは平衡分配係数である。これらの式を用いて 算出された成長速度により,単位時間当たりの核成長 量,潜熱量が算出される。この計算を各TiB₂粒子サイ ズにおいて所定の時間間隔ごとに繰り返すことで,結 晶粒径が算出される。以上より,TiB₂の粒度分布およ び溶湯組成が結晶粒径を決定する重要な因子であると わかる。しかしながら式(9)を用いる場合,*m*,*k*,*C*₀は 一つの溶質の値のみ適用可能であるため,*C*₀が実際よ りも非常に小さな値となる。Greerらが用いたTiB₂の 粒度分布は,直径3 µm以上のTiB₂粒子が多く存在し, 非常に小さい過冷度で計算が完結している。一方で, 実際の微細化剤中のTiB₂粒子はほとんどが直径3 µm 以下と微細であり,核生成に要する過冷度が大きくな るため,式(9)の分母が0に漸近し,計算ができないこ とになる。

そこで本研究では小径のTiB₂粒子でも計算可能とす るため、式(9)の改良を試みた。直径3 μ mのTiB₂を起 点とした核生成に必要な過冷度は、式(1)より0.2℃程 度となる。したがって、 $|\Delta T_s/m| \ll C_0$ となり無視でき る⁹⁾。その結果、式(9)は以下のように近似される。

$$S = -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{m(k-1)\left(c_0 - \frac{\Delta T_s}{m}\right)} \approx -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{mc_0(k-1)} = -2 \frac{\Delta T_s}{Q} \quad (10)$$

ここでQは $Q = mC_0(k-1)$ であり、成長抑制因子と呼ばれる。このQは複数の溶質の成分値を加算可能と言われている¹⁰⁾。したがって、 $|S| \ll 1$ となり λ_s は以下のように近似される⁹⁾。

$$\lambda_{\rm s} = \left(\frac{-S}{2\pi^{1/2}}\right) + \left(\frac{S^2}{4\pi} - S\right)^{1/2} \approx (-S)^{1/2} \tag{11}$$

本モデルでは式 (10), (11) を用いることで TiB₂粒子が 小径である場合も計算可能とした。

3.2 計算における入力値

本計算で用いた物性値をTable 2に示す。全てGreer ら⁴⁾の論文で用いられた値を引用した。各合金元素の 液相線勾配,平衡分配係数,初期濃度をTable 3に示 す。液相線勾配,平衡分配係数の値はGreerら⁴⁾の論文 の値を引用した。初期濃度は実験に用いた地金の発光 分析結果を適用した。この初期濃度に加え,添加量に 応じて微細化剤由来のAl₃Ti分だけTi濃度を追加し た。冷却速度はミクロ観察面における冷却曲線から算 出した 6.4 K·s⁻¹とした。

実験で使用した各微細化剤中のTiB2の粒度分布を測 定した。代表的なAl-5Ti-1B(mass%,以後省略)およ びAl-5Ti-0.2B 微細化剤のロッド中心部における長手方 向断面のミクロ写真をFig.1に示す。アルミニウム母 相中に非常に微細なTiB₂粒子と直径10~100 µm程度 のAl₃Tiが存在していることがわかる。TiB₂の粒度分 布を測定するため,長手方向中心断面を研磨した試料 の表層付近および中心部において2視野ずつ5000倍の SEM像を撮影した。SEM像を用いてTiB₂粒子の粒度 分布を測定した。粒子解析には画像解析ソフト ImageJ¹¹⁾を用いた。研磨傷を測定しないよう,円相当 径で0.3 µm以下の測定結果は除外した。一例として, 微細化剤AのSEM像および粒子解析結果をFig.2に示 す。微細化剤ごとにTiB₂粒子の測定数は異なっていた が,最低でも900個以上の粒子を測定した。今回測定

 Table 2
 The material parameters used in the calculation⁴).

Physical property value	Symbol	Units	Value
Solid-liquid interfacial energy	$\sigma_{ m SL}$	mJ/m^2	158
Entropy of fusion per unit volume	$\Delta S_{ m V}$	$J/K \ m^3$	$1.11\!\times\!10^6$
Enthalpy of fusion per unit volume	$\Delta H_{ m V}$	J/m ³	9.50×10^{8}
Heat capacity of melt per unit volume	$C_{\rm PV}$	J/K m ³	2.58×10^{6}
Diffusion coefficient (Ti in Al)	$D_{\rm S}$	m²/s	2.52×10^{-9}

 Table 3
 The solute element parameters used in the calculation⁴).

Solute element	<i>m/</i> (K/mass%)	k/-	C ₀ /mass%
Fe	-2.925	0.03	0.10
Si	-6.62	0.12	0.03
V	9.71	3.33	0.0150
Ti	25.63	7.00	0.0044

(a) Al-5Ti-1B

(b) Al-5Ti-0.2B



Fig. 1 Microstructures of the grain refiner.



Fig. 2 Result of the image analysis.

した粒子直径は二次元断面写真から得られた値である ため、三次元の真球における直径に変換した¹²⁾。各微 細化剤のTiB₂粒度分布を**Fig.3**に示す。全ての微細化 剤において個数頻度のピークは0.4~0.6 μmであった。 また分布は過去の報告¹³⁾と同様に、対数正規分布に従 っていた。対数正規分布は以下の式を用いた⁷⁾。

$$f_{x}(x) = \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \frac{1}{x} \exp\left\{-\frac{\left(\ln x - \ln x_{g}\right)^{2}}{2(\ln \sigma)^{2}}\right\}$$
(12)

ここでxはTiB₂粒子サイズ, x_g はTiB₂粒子サイズの幾 何平均値, ln σ はln xの算術標準偏差である。Fig. 3中 の対数正規分布では四つの微細化剤全てのTiB₂粒子測 定結果から算出した $x_g = 0.67$ およびln $\sigma = 0.52$ を用い た。微細化剤A, B, DのTiB₂粒度分布は対数正規分布 と一致しており, 大きな差は見られなかった。一方で, 微細化剤CのTiB₂粒子は最頻値付近の微小な粒子が多 く, 1 μ m以上の粗大な粒子が他と比べ少なかった。





3.3 計算フロー

Free growth mode^[4]と同様のプロセスで計算した。 計算の対象は1 m³の体積を持つ溶湯である。各時間間 隔において,初めに溶湯温度の変化から計算される。

$$T_{n+1} = T_n - R \,\mathrm{d}t \tag{13}$$

ここで T_n はn回目の時間間隔後における溶湯温度, Rは冷却速度である。TiB₂粒子は初期の粒度分布幅 δd により細分化され,添加量に応じてdから $d+\delta d$ の範 囲内の個数 $N(d_{gr})$ が計算される。各粒子サイズに対し て,臨界過冷度が計算され,過冷度との大小関係が比 較される。過冷度が臨界過冷度を超えた場合,結晶粒 の成長量を以下の式で計算する。

 $r_{n+1} = r_n + V \mathrm{d}t \tag{14}$

ここで成長速度Vは式(6)から得られる。また成長量 に応じて排出される潜熱も同時に計算される。

$$(q(d_{\rm gr})\delta d)_n = N(d_{gr})4\pi r_{n-1}^2(r_n - r_{n-1})\Delta H_V$$
 (15)

ここで $\Delta H_{\rm V}$ は単位体積当たりの凝固潜熱である。全粒 子に対して潜熱が計算され、次の時間間隔に移る際に 潜熱の総和 $q_{\rm total}/C_{\rm pV}$ が加算される。ここで $C_{\rm pV}$ は比熱 である。以上のプロセスを繰り返し、凝固が完了した ところで計算を終了する。計算終了時における核成長 した結晶粒の平均粒径が予測値となる。

4. 結果

実験で得られた結晶粒径とTi量との関係をFig.4に 示す。Ti量は微細化剤添加後の値である。微細化剤添 加量をB量で統一したため、Al-5Ti-0.2Bである微細化 剤C,Dを用いた条件でTi量が多くなっている。結晶粒 径はTi量の増加に応じた曲線で整理されるように見え る。一方で、各微細化剤添加時のTi量が同等となるTi



Fig. 4 Experimental results of TP1 test.

量70 ppmの結果に着目すると, B量が多い微細化剤 A, Bを使用時に結晶粒径は約50 μm微細となってい た。Al-5Ti-1Bである微細化剤A, Bを使用した結果を 比較すると,最も添加量が少ないTi量50 ppmの条件 でのみ微細化剤A使用時に約45 μm微細となってい た。その他の条件では結晶粒径に差は見られなかっ た。続いてAl-5Ti-0.2Bである微細化剤C, Dを使用した 結果を比較すると,添加量が多いTi量320 ppmの条件 において,微細化剤D使用時に約35 μm微細となった。 その他の条件では大きな差は見られなかった。

実験で得られた結晶粒径と、本モデルで計算した結 晶粒径の比較をFig.5に示す。縦軸が実験値、横軸が 計算値である。対角に引かれた点線は、実験値と計算 値が1:1で対応する位置を示しており、プロットが点 線に近いほど実験値と計算値が一致していると言え る。計算値は実験値に比べ全体的に小さくなっており、 平均で35 µm小さく見積もられていた。一方で、微細 化剤の種類によらず、微細化剤の添加量に応じた結晶 粒径の変化は良く再現できていた。実験において、微 細化剤A,B間、およびC,D間で結晶粒径の差が見られ た条件をそれぞれ枠で囲った。結晶粒が微細となった 微細化剤Aを用いた条件および、結晶粒が粗大となっ た微細化剤Cを用いた条件は、同微細化剤を用いた条 件の微細化剤添加量に応じた粒径変化傾向から外れて いた。



Fig. 5 Comparison of the grain size between the experiment and the calculations.

5.考察

微細化剤添加量に応じた結晶粒径の変化を再現でき ていたことから、核成長条件およびTi量増加による成 長速度変化のモデル化は妥当であると考える。しかし ながら使用した微細化剤中のTiB2粒度分布を用いた場 合でも、微細化能に差が見られた実験結果を再現でき なかった。TiB₂粒度分布以外で結晶粒径に影響し、か つ実験で変動する因子として冷却速度が挙げられる。 そこで冷却速度のばらつきの影響について考察する。 本実験装置を用いた場合、ミクロ観察面における冷却 速度の実測値は平均が6.4 K/sであるのに対し、最大値 は8.5 K/s, 最小値は4.3 K/sであった。微細化剤 A, B 間,および微細化剤C,D間において微細化能に差が見 られた条件について、冷却速度の最大、最小値を用い て再度計算を実施した。その結果、微細化剤A,B間で 結晶粒径に約45 µmの差が見られた条件では、計算上、 冷却速度により約40 µm粒径が変動した。同様に、微 細化剤C, D間で結晶粒径に約35 µmの差が見られた条 件では、計算上、冷却速度により約24 µm粒径が変化 した。したがって、実験時の冷却速度のばらつきによ り、結晶粒径に差が生じた可能性が示唆された。

続いて結晶粒径の計算値が実験値に比べ微小となっ た要因について考察する。今回はTiB2単体粒子の直径 を測定し計算に用いたが、Fig. 2に示すとおり、微細化 剤中のTiB2粒子は凝集している。凝集体はvan der Waals力による引力が作用しており、分散させるには 強い剪断力を加える必要がある¹⁴⁾。しかしながら溶湯 中で強い剪断力を加えることは難しく、分散していな い可能性が高い。また乱流場では凝集が促進すると言 われており¹⁵⁾、むしろ凝集体が粗大となる可能性も考 えられる。本モデルではTiB2粒子が均一分散している と仮定しているが、TiB2粒子が凝集体として溶湯中で も存在する場合, 粒子間距離を考慮する必要が生じる。 StJohnら³⁾は核生成粒子を中心として、組成的過冷が 生じる溶質の拡散距離の範囲内では新規の核生成は生 じないモデルを提案している。TiB2粒子が凝集体であ ると仮定すると、凝集体中の一つの粒子から核生成が 開始された場合、凝集体を形成する他の粒子は溶質の 拡散距離の範囲内に含まれるため、異質核として寄与 することはできない。したがって、測定したTiB2粒子 の粒度分布に対し、凝集体を形成するTiB2粒子数に応 じて,核生成に寄与する粒子の割合が低下すると考え られる。その結果、結晶粒径の計算値が実験値に比べ 微小となったと推察される。
6. 結 言

微細化剤中のTiB₂粒子サイズが微細化能に与える影響を調査するため、微細化剤中のTiB₂粒度分布の実測 値を用いて結晶粒径を予測可能なモデルの開発および、 実験結果との比較を行うことで、以下の知見を得た。

- Free growth modelにおける凝固界面の溶質濃 度分布を1/Qの関数とすることで、微細なTiB₂ 粒子を有する場合でも、結晶粒径を予測可能と なった。
- (2)計算により得られた結晶粒径は全体的に実験値に比べ微小な値となっていたが、微細化剤添加量に応じた結晶粒径の変化は良く再現できていた。したがって、核生成開始条件、溶質元素による成長速度変化のモデル化は妥当であると推察された。
- (3) 微細化剤中のTiB₂粒度分布の差による,微細化 能の差を再現できなかった。一方で,微細化能 の差は冷却速度のばらつきによる結晶粒径の変 化と近い値であり,実験的な要因で生じた差で あると示唆された。
- (4)結晶粒径の計算結果が実験値より小さくなった 理由は、微細化剤中のTiB2粒子の凝集体が溶湯 中で分散していないことが原因と示唆された。 TiB2の凝集体を考慮したモデル化が今後の課題 である。

参考文献

- 1) 松尾守: 軽金属, 44 (1994), 510-525.
- Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, T. Qin, X. R. Zhou, G. E. Thompson, T. Pennycook and T. Hashimoto: Acta Mater., 84 (2015), 292-304.
- D. H. StJohn, M. Qian, M. A. Easton and P. Cao: Acta Mater., 59 (2011), 4907-4921.
- A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans and D. J. Bristow: Acta Mater., 48 (2000), 2823-2835.
- 5) I. Maxwell and A. Hellawell: Acta Metall., 23(1975), 229-237.
- Standatd Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners 2012, The Aluminum Association, (2012).
- 7) 高山善匡: 軽金属, 44 (1994), 48-55.
- H.B. Aaron, D. Fainstein and G.R. Kotler: J. Appl. Phys., 41 (1970), 4404-4410.
- M. Qian, P. Cao, M. A. Easton, S. D. McDonald and D. H. StJohn: Acta Mater., 58 (2010), 3262-3270.
- P. Desnain, Y. Fautrelle, J.L. Meyer, J.P. Riquet and F. Durand: Acta Metal. Mater., 38 (1990), 1513-1523.
- C.A. Schneider, W.S. Rasband and K.W. Eliceiri: Nat. Methods, 9 (2012), 671-675.
- 12) 佐藤直子, 定松直, 足立吉隆: 鉄と鋼, 100 (2014), 1182-1190.
- 森棟文夫,新宮秀夫,小林紘二郎,尾崎良平:軽金属,28 (1978),70-78.
- 14) 谷口尚司, 菊地淳:鉄と鋼, 78 (1992), 527-535.
- 15) 李 涛,嶋崎真一,谷口尚司,上杉健太郎,成田駿介:鉄と鋼, 101 (2015),158-167.



皆川 晃広 (Akihiro Minagawa) (株) UACJ R&D センター 第三研究部, 現 第二研究部

論 文

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*

黑崎 友仁**, 村瀬 崇***, 寺山 和子**** 戸次 洋一郎*****, 二宮 淳司******, 新倉 昭男******

Influences of the Manganese Contents and the Brazing Conditions on the Brazeability and the Shape Retainability of the Al-Si Based Alloy Sheets for Brazing*

Tomohito Kurosaki^{**}, Takashi Murase^{***}, Kazuko Terayama^{****} Yoichiro Bekki^{*****}, Junji Ninomiya^{******} and Akio Niikura^{*******}

In Al-Si based alloy sheets for brazing, the balance between brazeability and shape retainability is important. This study shows the influence of Mn contents and brazing conditions on the brazeability and the shape retainability during brazing. The brazeability was evaluated using a test piece called "reverse T shape" and the shape retainability was evaluated by a sagging test. The results showed that the brazeability was influenced by the equilibrium liquid phase fraction during the brazing. Then, Mn contents and brazing conditions had little influence on the brazeability because these factors did not change the liquid phase fraction significantly. The results also showed that the shape retainability during the brazing was much influenced by the addition of Mn. Due to the addition of Mn, many particles consisting of Al, Si, Mn and Fe were formed during a sheet-manufacturing process and made grains coarser when recrystallization occurs during the brazing. Therefore, the addition of Mn was effective for improving the balance between the brazeability and the shape retainability.

Keywords: Al-Si alloy, Al-Si-Mn alloy, brazing, sag

1. 緒 言

自動車用熱交換器, デバイス用ヒートシンク等のよう に, 多数の接合点を金属接合する必要がある製品では, アルミニウム部材同士のろう付が利用されている^{1)~5)}。 ろう付では,ろう材を層状に貼り合わせたクラッド材^{6).7)} や置きろう等を使用する必要があり, 製造性やコスト に課題がある。 これらの課題を解決する方法として,ろう材を使用 せず単層のろう付用 Al-Si系合金板材を用いたろう付方 法を前報にて提案した⁸⁾。前報では,ろう付用 Al-Si系 合金板材を用いたろう付の接合性および耐変形性に及 ぼすケイ素量の影響を明らかにした。また,ろう付用 Al-Si系合金板材として Al-2.5mass%Si板材をフィン材 に使用した際に,同じ板厚の一般的なろう付用材料(ク ラッドフィン)と同等の接合が可能であることを示し

*	本稿の主要部分は,軽金属,69(2019),249-254に掲載。
	The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 249-254.
**	(株) UACJ R&D センター 第五開発部,博士(工学)
	Develop Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.
***	乳源東陽光UACJ精箔有限公司
	Ruyuan Dongyangguang UACJ Fine Aluminum Foil co., ltd.
****	(株)UACJ ビジネスサポート本部 品質管理部
	Quality Management Department, Business Support Division, UACJ Corporation
****	(株) UACJ R&D センター 第一研究部
	Develop Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation
*****	(株)UACJ 自動車部品事業本部
	Mobility technology Center, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation
******	t(株)UACJ 自動車部品事業本部,博士(工学)
	Mobility technology Center, Automotive Parts Business Division, UACJ Corporation, Ph. D.

た。さらに,接合性および耐変形性の変化は,ケイ素 量によって,ろう付中に材料中に発生する液相量が変 化したために起こったと考察した。

しかし、ケイ素以外の添加元素やろう付条件の影響 についてはこれまで十分に明らかにされていない。こ れらを変更することで、ろう付用 Al-Si系合金板材のろ う付性や耐変形性が向上する可能性がある。例えば、 主要添加元素の一つであるマンガンは、従来のろう付 用材料において心材に添加され、ろう付性に悪影響を 及ぼすことなく材料強度の向上をもたらすことが知ら れている⁹⁰。また、一般的にろう付条件として、ろう 付温度およびろう付時間がろう付時の特性に影響を及 ぼすことが知られている¹⁰⁰。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これらの因子の影響 を調査することで、支配因子を明らかにし、両特性を 向上させることが可能になると考えられる。

そこで本研究では、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 件の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

本実験に使用したろう付用 Al-Si 系合金板材の合金組 成を **Table 1**に示す。前報を参考に Al-2.5mass%Siを基 準に組成を変化させた。マンガン量の影響を調査するた め、Al-2.5mass%Si にマンガンを0.5mass%、1.0mass%、 1.5mass%添加した合金を作製した。また、マンガン量 の効果を相対的に評価するために、ケイ素量を 1.5mass%、3.5mass%に変化させた Al-Si 二元系合金を 作製した。これらの合金を,DC法による鋳造,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0.1 mmとなるよう作製した。

作製したろう付用 Al-Si系合金板材の接合性の評価は 以下の手順で実施した。**Fig.1**に示す逆T字試験片を組 み立て、フッ化物系フラックス (Solvey 製)を3mass% 含む溶液をスプレで吹き付けた後、200℃の恒温槽で 300 s間乾燥した。なお、逆T字試験片の水平板にはろ う付用 Al-Si系合金板材を用い、垂直板には相手材とし て板厚1 mmの3003アルミニウム合金板材 (H14調質) を用いた。その後、逆T字試験片を雰囲気制御用ろう 付炉にて、窒素雰囲気中でろう付加熱に供した。その 際、ろう付温度 Tを600℃、ろう付時間tを180 s、窒素 雰囲気中の酸素濃度を50 ppm以下、露点を-50℃以下 とした。

試験片作製後,接合性を断面光学顕微鏡観察により 評価した。作製した逆T字試験片の長手方向中央部を 切断し,接合部断面を観察できるようエポキシ系樹脂 を使用して樹脂埋めした。樹脂硬化後,エメリ紙およ びバフを使用して鏡面研磨した。その後,ケラー氏液 に常温で20 s間浸漬してエッチングを施し,接合部断 面観察を行った。水平板と垂直板が接合している部位 の断面を光学顕微鏡で観察し,接合部長さLを測定す ることで接合性を評価した。Lの測定は,光学顕微鏡 で撮影した画像を用い,画像解析ソフト(ImageJ)によ り行った。Lの測定例をFig.2に示す。フィレットのR 形状が無くなり,水平板と区別がつかなくなる部分を フィレット端部とし,フィレットの両端を結んだ直線 から,未接合部を除いた長さを測定した。各条件にお

Allow	Compositon (mass%)										
Anoy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al		
Al-2.5mass%Si	2.52	0.09	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	Bal.		
Al-2.5mass%Si-0.5mass%Mn	2.50	0.10	< 0.01	0.49	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	Bal.		
Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn	2.50	0.11	< 0.01	0.99	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	Bal.		
Al-2.5mass%Si-1.5mass%Mn	2.54	0.14	< 0.01	1.49	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	Bal.		
Al-1.5mass%Si	1.48	0.08	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	Bal.		
Al-3.5mass%Si	3.49	0.10	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	Bal.		

Table 1 Chemical composition of the Al-Si based alloys.







Fig. 2 Measurement example of the bonding length.

いて試験片を3個ずつ作製し,試験片1個につき1つの 断面観察像を撮影し,画像解析で測定した接合部長さ *L*の平均値を求めた。

また,耐変形性をサグ試験により評価した。サグ試 験では、ろう付用 Al-Si系合金板材を幅16 mm、突き出 し長さ30 mmに調製し、600°C、180 sのろう付模擬加 熱を行った。加熱時の雰囲気を窒素雰囲気とし、酸素 濃度を50 ppm以下、露点を-50°C以下とした。加熱後 の垂下量Sを測定し、耐変形性を評価した。各条件に おいて3枚ずつサグ試験を実施し、垂下量Sの平均値を 求めた。

また、ろう付条件の影響を調査するために、 Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn板材においてのみ、tを180 s に固定し、Tを590℃、600℃、610℃の3水準に変化さ せて上記と同様に接合性および耐変形性を評価した。 また、同じくAl-2.5mass%Si-1.0mass%Mn板材におい て、Tを600℃に固定し、tを0 s、180 s、1800 sに変化 させて上記と同様に接合性および耐変形性を評価し た。なお、tが0 sでは、試験片が所定のろう付温度に 到達した後直ちに加熱を終了した。



Fig. 3 Influence of Mn contents on the bonding length of Al-Si based alloy at 600°C-180 s brazing.



Fig. 4 Influence of Mn contents on Sag length of Al-Si based alloy at 600°C-180 s brazing.

3. 結果

Fig. 3および**Fig. 4**に, Al-2.5mass%Si板材のマンガ ン量を変化させた際の接合性 (Fig. 3)および耐変形性 (Fig. 4)の評価結果を示す。接合性の評価では、マンガ ン添加により、Lが1.2 mmから0.8 mm程度まで減少 し、接合性が低下していた。マンガン添加によるLの 減少量は約0.4 mmであり、Al-Si二元系においてケイ素 量を1.5mass%に低下させた際のLの減少量 (約1.0 mm) に比べて影響は小さかった。また、マンガン量の増加に よる接合性への影響は小さかった。耐変形性の評価で は、Sがマンガン添加により大きく減少しており、8~ 15 mm程度であった。マンガン量が0.5~1.0mass%で はSが10 mm以下と少なく、マンガン量が1.5mass%で はSがやや増加し約15 mmであった。マンガン添加に より、図中に□や△でプロットしたAl-Si二元系合金 (S が24 mm以上)に比べて大幅に耐変形性が向上した。

Fig. 5および**Fig. 6**に Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn板 材の接合性 (Fig. 5) および耐変形性 (Fig. 6) に及ぼすろ う付条件の影響を評価した結果を示す。接合性の評価



Fig. 5 Influence of the brazing temperature on the bonding length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 180 s brazing.



Fig. 6 Influence of the brazing temperature on Sag length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 180 s brazing.

では、590℃におけるLが600℃や610℃に比べて短かった。600℃および610℃では、Tの増加に伴うLの変化は小さかった。耐変形性の評価では、Tの増加に伴いSが増加したが、その増加量は5 mm以下と小さかった。

Fig. 7および**Fig. 8**に Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn板 材の接合性 (Fig. 7) および耐変形性 (Fig. 8) に及ぼす tの影響を評価した結果を示す。接合性の評価では, tが 0 sにおけるLが180 sおよび1800 sに比べて短かった。 180 sおよび1800 sでは, tによるLの変化は小さかっ た。耐変形性の評価では, tによるSの変化は見られな かった。



Fig. 7 Influence of the brazing time on bonding length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 600°C the brazing.



Fig. 8 Influence of the brazing time on Sag length of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn alloy at 600°C brazing.

4.考察

4.1 接合性に影響を及ぼす因子

接合性に支配的に影響を及ぼす因子を考察する。前 報では、ケイ素量による接合性の変化は、ろう付時に 材料中に発生する液相量の変化によるものと推定し た。そこで、本実験で使用した各材料のろう付中の平衡 液相率 VL とLの関係を Fig. 9 にまとめた。 VL の計算 には、熱力学計算ソフト(Thermo-Calc. データベース はALUMINUM ALLOY DATABASE ver6)を用いた。 Table 1に示す各材料の合金組成と、Tから平衡計算を 行った。Fig. 9に示されるデータの中で, Fig. 5におい てLが顕著に短かった590℃, 180 sと, Fig. 7において Lが顕著に短かった600℃,0sについては、ろう付条 件が低温または短時間であったため、平衡に近い状態 まで接合が進んでいなかったものと考えられる。その ため、これらの2条件については、VLとの関係を議論 するべきではなく、本考察からは除外すべきと判断し た。次に,前記2条件以外のデータに注目すると,VL に対して直線的にLが増加する傾向を示している。こ の結果は、マンガン量やろう付条件を変化した場合に おいても、接合性に対してはVLが支配的に影響する ことを示す。なお,前記2条件以外のプロットに対して, 回帰直線を用いて相関係数を求めたところ、+0.91で あった。

4.2 耐変形性に影響を及ぼす因子

耐変形性に支配的に影響を及ぼす因子を考察する。 本実験では、耐変形性に及ぼすろう付条件の影響は小 さかったが、マンガン添加によって著しく耐変形性が 向上した。Fig. 9に示される通り、マンガン量による



Fig. 9 Relation between the calculated equilibrium liquid phase fraction and the bonding length of Al-Si based alloy at various conditions.

VLの変化は、ケイ素量による変化よりも小さい。これ は、耐変形性がVL以外の因子によって変化したこと を示している。前報では、ケイ素量を増加させた場合、 ろう付時に材料中の結晶粒界に発生する液相量が増加 し、粒界すべりが容易になり耐変形性が低下したと推 定した。Fig. 6に示される通り、本実験においても、T の増加に伴いSが緩やかに増加しているため、液相量 の影響が認められる。しかし、液相量の影響だけでは 上述の通りFig. 4に示されるマンガン添加による顕著 な影響を説明できない。そこで、もう一つの因子であ る結晶粒界に注目した。

Fig. 10にAl-2.5mass%Si板材にマンガンを添加した 際の,ろう付後結晶粒組織観察結果を示す。結晶粒組 織観察では、サグ試験後の材料のL-LT断面を鏡面研磨 し、バーカー氏液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観察した。結晶粒組織観 察では、1視野当りに含まれる結晶粒の数が少なすぎる ため,結晶粒径の測定はできなかった。しかしながら, 視覚的に明らかに結晶粒サイズに変化が認められた。 マンガンが添加されていないAl-2.5mass%Si板材 (Fig. 10. a)の結晶粒は、0.5~1.0 mm程度の長径を有 するものが多く観察されたのに対して、マンガンを 0.5mass% (Fig. 10. b) 及び1.0mass% (Fig. 10. c) 添加し た材料の結晶粒は、1.0 mmを大きく超える径を有する ものが観察された。結晶粒が粗大であると、ろう付中 に結晶粒界に液相が発生した状態において、結晶粒界 に沿った結晶粒同士のずれが発生しにくい。そのため, 耐変形性に対しては、VLよりもマンガン添加による結 晶粒粗大化が支配的に影響したものと考えられる。な お、マンガンを1.5mass%添加した材料では、粗大な結 晶粒と微細な結晶粒が共存する混粒組織であった。そ のため、微細な結晶粒が形成されている部位が優先的 に変形し、マンガン添加量が低い材料よりも耐変形性 が低かったと考えられる。

マンガン添加による結晶粒組織の変化についてさ らに考察する。先行研究によると、Al-Mn系合金に おいては、マンガンがAl-Mn系の第二相粒子を形成 することで、ろう付中の再結晶核発生を抑制し、再 結晶粒が粗大化すると考えられている¹¹⁾。そこで、マ ンガンを添加しないAl-2.5mass% Si板材 (Fig. 11)と、 Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn板材 (Fig. 12)のろう付前 の第二相粒子分布を比較した。第二相粒子分布観察で は、ろう付前の材料を電解研磨に供し、TEM観察用サ ンプルを作製した。観察にはTEM (日本電子製JEM-2100F)を用い、STEMモードで観察した。また、EDS



Fig. 10 Optical micrographs of the grain after 600°C-180 s brazing: (a) Al-2.5mass%Si, (b) Al-2.5mass%Si-0.5mass%Mn, (c) Al-2.5mass%Si-1.0Mn and (d) Al-2.5mass%Si-1.5mass%Mn.



Fig. 11 STEM image and the element maps obtained by STEM-EDS results of Al-2.5mass%Si before brazing: (a) STEM image, (b) Al, (c) Si, (d) Mn and (e) Fe.



Fig. 12 STEM image and element maps obtained by STEM-EDS results of Al-2.5mass%Si-1.0mass%Mn before brazing: (a) STEM image, (b) Al, (c) Si, (d) Mn and (e) Fe.

による元素マッピングを実施した。Fig. 11に示される 通り,マンガンを添加しない場合は,ケイ素を主成分 とする第二相粒子が粗に分布している。一方マンガン を添加すると,Fig. 12に示すように,微細な第二相粒 子が密に形成されている。EDS分析結果から,微細な 第二相粒子はAlMnFeSi系粒子と推定された。この微 細な第二相粒子により,ろう付中の再結晶挙動が変化 し,再結晶粒が粗大化したものと考えられる。

このように、接合性と耐変形性では支配的に影響す る因子が異なっているため、一方の特性を損なうこと なく他方の特性を向上させることが可能であった。 Fig. 13に本実験で実施した各条件における接合性と耐 変形性の関係を示す。横軸のSが少ない程耐変形性が 良く、縦軸のLは長い程接合性が良いことを示すため、 図中の左上に近づくほど、接合性と耐変形性の双方が 良好であることを示す。図中に□プロットで示すAl-Si 二元系合金と、○プロットで示すAl-Si-Mn三元系合金 の比較から、マンガン添加により、接合性を大きく損 なうことなく、耐変形性が著しく向上したことがわか る。



Fig. 13 Relation between the sag length and the bonding length of Al-Si based alloy at various conditions.

5. 結 言

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を調査し, 以下の点が明らかとなった。

- (1) マンガン添加により接合性は若干低下するが、
 マンガン量による接合性への影響は小さかった。
 一方、マンガン添加により耐変形性は著しく向上した。
- (2) ろう付温度の増加に伴う接合性への影響は小さ かった。また,耐変形性は緩やかに低下した。
- (3) ろう付時間の増加に伴う接合性や耐変形性の変 化は顕著ではなかった。
- (4) ろう付温度が低い場合や、ろう付時間が短い場合に、顕著に接合性が低下することが確認された。それは、平衡に近い状態まで到達しなかったためと考えられた。
- (5) ろう付温度が600℃以上,ろう付時間が180 s以 上の条件では,接合性に対して平衡液相率が支 配的に影響したものと考えられた。
- (6) 耐変形性に対しては、結晶粒径が支配的に影響 したものと考えられた。
- (7) マンガン添加により、接合性を大きく損なうことなく耐変形性が著しく向上した。

参考文献

- 1) 竹内桂三: 軽金属, 41 (1991), 208-220.
- 2) 軽金属協会:アルミニウム技術便覧,(1996), 826-836.
- 3) 川瀬寛: 軽金属, 48 (1998), 426-431.
- 4) 納康弘: 軽金属溶接, 30 (2000), 130-142.
- 5) 川瀬寛:アルミニウムブレージングハンドブック,編集アルミニウムブレージングハンドブック編集委員会,軽金属溶接構造協会,(2004), 3-13.
- 6) 軽金属協会:アルミニウム技術便覧,(1996), 1233-1238.
- 7) JIS Z 3263 (2002).
- 8) 黑崎友仁,村瀬崇,寺山和子,石雅和,戸次洋一郎,二宮 淳司,新倉昭男:軽金属, 68 (2018), 125-132.
- 9) 麻野雅三,石川和徳,安孫子哲男,杉原諄:アルミニウム ブレージングハンドブック,編集 アルミニウムブレージン グハンドブック編集委員会,軽金属溶接構造協会,(2004), 69-110.
- 杉原諄,瀧川淳:アルミニウムブレージングハンドブック, 編集 アルミニウムブレージングハンドブック編集委員会, 軽金属溶接構造協会,(2004), 111-139.
- 11) 梶山毅, 深田和博:アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 217-255.



黒崎 友仁 (Tomohito Kurosaki) (株) UACJ R&D センター 第五開発部, 現 研究企画部 博士(工学)



村瀬 崇 (Takashi Murase) 乳源東陽光UACJ精箔有限公司



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



二宮 淳司 (Junji Ninomiya) (株) UACJ 自動車部品事業本部



寺山 和子 (Kazuko Terayama) (株) UACJ ビジネスサポート本部 品質管理部



新倉 昭男 (Akio Niikura)(株) UACJ 自動車部品事業本部博士(工学)

論文

自動車ラジエータ用アルミニウム合金製クラッド材の 冷却水側の腐食挙動*

田中 宏和**, 池田 洋***

Cooling Waterside Corrosion Behavior of Aluminum Alloy Clad Sheets for Automotive Radiator*

Hirokazu Tanaka** and Hiroshi Ikeda***

The corrosion behavior of clad sheets made of aluminum alloys in automotive radiator coolants was studied for 99.7%Al, Al-1.0%Zn and Al-2.0%Zn alloys clad on the 3003 core alloy. The materials were subjected to elevating-temperature aqueous solution immersion tests and to electrochemical measurements in coolants with pH varying in the range of 7.5-10.0. Significant pitting corrosion with a black colored oxide film formation occurred on these clad sheets in the coolants at pH 9.5 and 10.0. For every clad sheet, the depth of the pitting corrosion exceeded the thickness of the sacrificial anode clad alloy and progressed to half of the tube thickness in 60 days. In the anodic polarization of the 3003, the steady-state current density was high and the pitting potential reached to more than 2000 mV vs SCE at pH 10.0, even though the open-circuit potential was between -1600 and -500 mV vs SCE. The polarization behavior of Al-1.0Zn was similar to that of the 3003. These results indicate the ineffectiveness of cathodic protection by cladding Al-1.0Zn as a sacrificial anode. Based on the experimental results, a corrosion mechanism for the clad sheet in a weakly alkaline solution was proposed related to the oxide film formation and the localized corrosion without the cathodic protection effect.

Keywords: automotive radiator, corrosion, alkaline solution, clad sheet, sacrificial anode

1. 緒 言

自動車用ラジエータのチューブには、アルミニウム 合金製クラッド材が広く使用されている。クラッド材 は3層構造になっており、心材は構造部材としての Al-Mn系合金、空気側層はフィンやヘッダプレートと の接合のための Al-Si系ろう合金、冷却水側層は冷却水 に対して心材を防食するための Al-Zn系犠牲陽極合金 となっている。

ラジエータの冷却水には、エチレングリコールと防 錆剤を含むロングライフクーラント(以下LLCと記載) を30~50 vol%に希釈した水溶液が使用されている。 LLCのpHは、冷却系の黄銅製、鋳鉄製、アルミニウム 合金製などの部品の防食を考慮し、中性から弱アルカ リ性に調整されている。一方、低緯度地域では凍結の 可能性がないため、冷却水に市水だけを使用する場合 があり、ラジエータの冷却水側は多様な環境にさらさ れる。

既往の文献によると、冷却水中のAl-Zn系犠牲陽極 合金の作用が有効でない結果が示されている^{1)~6)}。こ れらの多くは、ASTM合成水⁷⁾がベースの水溶液を用 いた場合や、冷温水サイクル試験の高温の保持時間比 率が高い場合に、犠牲陽極効果が作用しないことを示 唆している。また、弱アルカリ性のLLCを使用した場 合には、冷却水側層合金表面が黒変化するとともに、 耐食性が低下するとの報告もある⁸⁾。

* 本稿の主要部分は,軽金属,70(2020),268-273に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **70** (2020), 268-273. ** (株) UACJ R&Dセンター 第一開発部

Develop Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation *** 元(株)UACJ Formerly, UACJ Corporation

弱アルカリLLC中の腐食機構に関しては,pH10.5の 水溶液中の調査結果が報告されているが⁹⁾,黒変化現 象には触れられておらず,耐食性におよぼす水溶液の pHや犠牲陽極合金の化学成分の影響については明らか にされていない。

そこで本研究では、中性から弱アルカリ冷却水環境 下におけるクラッド材の黒変化を伴う腐食挙動におよ ぼすpH,温度とクラッド材の化学成分の影響を調査し た。

2. 実験方法

2.1 供試材

クラッド材を構成する合金として、心材には3003、 冷却水側層には99.7%Al、Al-1.0%ZnとAl-2.0%Zn、空 気側層には4045を用いた。各合金の鋳塊を均質化処理 した後、心材の片面に冷却水側層合金を、一部の供試 材については他の片面に空気側層合金を所定のクラッ ド率になるよう組み合わせて熱間合わせ圧延した。さ らに、冷間圧延、焼鈍と冷間圧延の工程を経て厚さ 0.25 mmのクラッド材とした。なお、99.7%Alと3003 単層の板材も同様の条件で作製した。これらの板材を、 不活性雰囲気ろう付け炉を用いて868 Kで180 s加熱し 供試材とした。Table 1に供試材の化学成分、クラッ ド率と板厚を示す。

2.2 試験液

試験液には、LLCを純水で30 vol%に希釈し、さら にNaOHを添加することでpHを7.5,8.0,9.0,9.5と 10.0に調整した水溶液を用いた。LLCには、エチレン グリコール濃度が90 vol%以上で、防錆剤の主成分が リン酸塩である市販品 Autoin80を用いた。

2.3 浸せき試験

供試材を幅40 mm,長さ80 mmで切り出し,冷却水 側層面に幅30 mm,長さ70 mmの露出面を残して,切 断端面と空気側層面を絶縁テープとシリコーン樹脂で マスキングしたものを試験片とした。それぞれの水溶 液に試験片を全浸せきし、363 K、377 Kと388 Kの各 温度で3600 s間保持した後に取り出し、表面の変色程 度を観察した。また、それぞれの水溶液に試験片を全 浸せきし、361 Kで288×10² s、室温で576×10² s保 持するサイクルを最大60 回繰り返した。サイクル試験 後の試験片を乾燥後、幅10 mmと長さ20 mmの寸法で 切り出し、180度密着曲げ後、曲げ部表面をSEM観察 した。さらに、試験片をリン酸クロム酸中で煮沸して 生成物を除去した後、焦点深度法により腐食深さを測 定した。最大腐食部については、樹脂埋め研磨し、光 学顕微鏡により断面ミクロ組織を観察した。

2.4 電気化学的測定

供試材を幅15 mm,長さ80 mmで切り出し,冷却水 側層面に幅10 mm,長さ10 mmの測定面を残してシリ コーン樹脂でマスキングしたものを試験片とした。自 然電極電位については,室温で432×10² s,373 Kで 432×10² s保持するサイクルを3 回繰り返す間,3600 s ごとに測定した。分極曲線については,室温と361 K の水溶液中において,アルゴンガスで脱気しながら操 引速度50 mV/minの動電位法により測定した。分極測 定の前処理として,60℃の10%NaOH水溶液中で30 s 間浸せき後水洗し,続いて室温の30%HNO₃水溶液で 60 s間浸せき後水洗を施した。測定に用いた参照電極 は飽和カロメル電極である。

3. 結果

3.1 各種水溶液中の浸せき試験

Fig. 1にAl-1.0%Zn/3003クラッド材と3003単層材 を, pHが7.5, 8.0, 9.0と10.0の各水溶液中で3600 s浸 せきした後の表面の変色状態を示す。Al-1.0%Zn/3003 クラッド材の場合, pH7.5では冷却水側層である Al-1.0Znの表面は温度によらず金属光沢を呈してい

		Water s	ide alloy		Core alloy					Air side alloy			
Specimen	с	Chemical ompositio (mass%)	n	Clad ratio	Chemical composition (mass%)				Chemical composition (mass%)		Clad ratio	Thickness (mm)	
	Si	Fe	Zn	(%)	Si	Fe	Cu	Mn	Si	Fe	(%)		
99.7%A1/3003	0.05	0.15	-	20	0.2	0.5	0.15	1.2	-	-	-	0.25	
Al-1.0%Zn/3003	0.15	0.35	1.0	20	0.2	0.5	0.15	1.2	-	-	_	0.25	
Al-2.0%Zn/3003	0.15	0.23	2.0	20	0.2	0.5	0.15	1.2	10.0	0.3	10	0.25	
99.7%Al	-	-	-	-	0.05	0.15	-	-	-	-	-	0.40	
3003	_	_	_	_	0.2	0.5	0.15	1.2	_	-	_	0.30	

 Table 1
 Composition of the specimens.

た。また、pH8.0と9.0では、表面は灰色から黒色の変 色を生じており、特にpH9.0で388 Kでの黒変化が顕著 であった。pH10.0では、表面は温度によらずエッチング されて自変化していた。また、3003単層の場合、pH7.5 ではAl-1.0%Zn/3003と同様に、表面は温度によらず金 属光沢を呈していた。pH8.0~10.0では、表面は灰色 から黒色の変色を生じており、pHと温度の上昇に伴い 黒変化が顕著になる傾向にあった。

3.2 各種水溶液中の温度サイクル浸せき試験

浸せき試験の結果から, Al-1.0%Zn/3003クラッド材 において黒変化を生じる腐食挙動を検討するための条 件は, 温度域が363 K程度, pHが8.0 ~ 10.0と考えら れる。試験温度が363 K程度の腐食試験方法としては, ラジエータの冷却水側試験として最も一般的な361 Kで 288×10² s,室温で576×10² s保持する条件が相当し ており,この方法を用いることにした。また,363 Kで 3600 sの浸せき試験後,pH9.0と10.0で,Al-1.0%Zn/3003 クラッド材にはすでに軽微な腐食が生じていたことか ら,pH9.0~10.0の水溶液中の腐食挙動を詳細に検討 するため,試験液のpHは7.5を比較として,7.5,9.0, 9.5と10.0の4条件とした。

Fig. 2に, 99.7%A1/3003, A1-1.0%Zn/3003と A1-2.0%Zn/3003クラッド材を各水溶液中で温度サイク ル浸せき試験(30サイクル)した後の外観を示す。試験 片端部の非変色部はマスキングの痕跡であり, 非変色 部に付着している白色残差はシリコーン樹脂である。

いずれの材料においても、pH7.5で表面は金属光沢を



Fig. 1 Surface discoloration of the water side alloys of (a) Al-1.0%Zn/3003 and (b) 3003 sheets after the immersion tests in 30 vol% LLC solutions for 3600 s.



10 mm

Fig. 2 Appearance of the samples after the temperature cycling immersion tests in 30 vol% LLC solutions for 30 cycles.

呈しており、腐食痕は観察されなかった。XRD分析に より、表面にはベーマイトが生成していることを確認 した。99.7%Al/3003クラッド材の場合, pH9.0では, 冷却水側層の99.7%Al表面は黒変化していた。また、 pH9.5と10.0では、表面はエッチングされてそれぞれ灰 色と白色に変色しており,腐食痕が多数観察された。 Al-1.0%Zn/3003クラッド材の場合, pHが9.0では, Fig.1 の浸せき試験結果に対し黒変化がより顕著になってい た。またpH10.0では、Fig. 1で浸せき試験後に軽微な エッチングを生じていたのに対し, Fig. 2では, 30 サ イクル後(浸せき時間として8640×10² sに相当)に黒 変化しており、pH9.0と10.0ともに、浸せき時間の増加 に伴う皮膜の成長が認められた。pH9.5での黒変化も pH9.0や10.0と同程度であり、腐食痕はpH9.5とpH10.0 で顕著であった。Al-2.0%Zn/3003クラッド材の場合, Al-1.0%Zn/3003クラッド材と同様に、pH9.0~10.0で 明瞭な黒変化が生じており、pH9.5と10.0で腐食痕が顕 著であった。

黒変化と腐食痕が顕著であった条件の一つとして, pH10.0の温度サイクル浸せき試験(30サイクル)後の Al-2.0%Zn/3003クラッド材を用い,180度密着曲げし た後の表面をSEM観察した。Fig.3のSEM像におい て,冷却水側表面の皮膜厚さは5 µm以上に達しており, 一般的な水和酸化皮膜厚さの1 µm程度を大きく超えて いた。この皮膜をXRD分析したが,皮膜は非晶質であ った。高温水中で生じる非晶質の皮膜は擬似ベーマイ トとされており¹⁰⁾,また,皮膜の黒変化については, 皮膜成長過程でAl合金中のFeやSiなどの不純物元素



Fig. 3 SEM images of the surface of a bent Al-2.0%Zn/3003 sheet after the immersion test in 30 vol% LLC solution at pH10.0 for 30 cycles.(a) At low magnification and (b) at high magnification.

が皮膜中に取り込まれて生じるとの報告がある¹¹⁾。今回の浸せき試験で生じた黒変化も、同様の現象と考えられる。

Fig. 4に各水溶液中での温度サイクル浸せき試験60 サイクル後の最大腐食深さを,Fig. 5に最大腐食部の 断面ミクロ組織を示す。いずれの材料も,pH7.5での腐 食は軽微であった。99.7%Al/3003,Al-1.0%Zn/3003 と Al-2.0%Zn/3003クラッド材の場合,それぞれの最大腐 食深さはpHの上昇に伴い増大しており,特にpH9.5以 上でその傾向が顕著であった。pH9.5以上では,腐食は 孔食状に進展しており,腐食深さは犠牲陽極としての 冷却水側層合金厚さを超え,心材厚さの1/2程度に達 していた。一方,99.7%Al単層材の場合クラッド材と 同様に,腐食形態は孔食であり,腐食深さはpHの上昇 に伴い増大していた。クラッド材と99.7%Al単層材の 比較において,クラッド材の腐食径は単層材と同等か 小さくなっていた。さらに,クラッド材の腐食深さは 単層材の腐食深に対して同等か大きくなっていた。

3.3 各種水溶液中の自然電極電位

自然電極電位を室温と373 Kの温度サイクル下で測 定した。これは温度サイクル浸せき試験条件の温度範 囲である室温~361 Kを含み、より高温側の挙動も あわせて測定できるように、高温側を30 vol%LLC



Fig. 4 Maximum corrosion depth of the samples after the temperature cycling immersion tests in 30 vol% LLC solutions for 60 cycles.



Fig. 5 Cross section of the samples after the temperature cycling immersion test in 30 vol% LLC at pH10.0 for 60 cycles. (a) 99.7%Al/3003, (b) Al-1.0%Zn/3003, (c) Al-2.0%Zn/3003 and (d) 99.7%Al.

の沸点直下の373 Kにしたものである。Fig. 6に, 99.7%Al/3003, Al-1.0%Zn/3003とAl-2.0%Zn/3003クラ ッド材,並びに3003単層材をpH7.5とpH10.0水溶液中 で測定した自然電極電位を示す。クラッド材について は、いずれも冷却水側合金面で測定した結果である。 pH7.5の水溶液中の場合,室温での自然電極電位は1サ イクル目が-400から-1000 mVまでの範囲で単調に減 少,2サイクル目が-800 mV前後で安定,3サイクル目 が-400~-900 mVの間で大きく変動した。373 Kでの 自然電極電位は、1サイクル目が-1200 mV前後,2サ イクル目が-900 mV、3サイクル目が-800 mV前後で, サイクルが増えるに伴い貴化した。3サイクル目は -700~-1000 mVの間で大きく変動した。合金間で比 較した場合,Al-2.0%Znが最も貴で,Al-1.0%Znと3003 が卑な傾向にあった。

pH10.0の水溶液中の場合,室温での自然電極電位は, 1サイクル目が-1000 ~-1200 mVで推移したが,2サ イクル目以降は-500 mVと貴に変化した。373 Kでの



Fig. 6 Open-circuit potential of the samples during the temperature cycling immersion tests in 30 vol% LLC solutions at pH (a) 7.5 and (b) 10.0 for three cycles.

自然電極電位は,いずれのサイクルにおいても-1200 ~-1600 mVの間で推移した。合金間で比較した場合, 3003が最も貴で,99.7%Alが最も卑な傾向にあった。

3.4 各種水溶液中の分極曲線

Fig. 7に、Al-1.0%Zn/3003クラッド材と3003 単層材 を用いて、pH7.5とpH10.0それぞれの水溶液中で、室 温と361Kそれぞれに保持した条件で測定した分極曲線 を示す。クラッド材については、冷却水側合金面で測 定した結果である。Al-1.0%Zn/3003クラッド材と3003 単層材ともに,いずれの水溶液中においても孔食電位 は2000 mV以上と極めて貴であった。自然電位から電 位の変化に伴って電流密度が増加した後、電位の変化 に対し電流密度が概ね一定となる定常電流密度は, Al-1.0%Zn/3003クラッド材と3003単層材ともに、pH7.5 の室温と361 Kがそれぞれ数uA·cm⁻²と数十uA·cm⁻². pH10.0の室温と361 Kがそれぞれ数十µA·cm⁻²と数百 µA·cm⁻²であり、温度とpHの上昇に伴い増大してい た。361 KでpH10.0の水溶液中で測定された数百 µA·cm⁻²の定常電流密度は、中性の塩化物イオン水溶液 環境で測定される腐食電流密度の数µA·cm⁻²に対し¹²⁾,



Fig. 7 Polarization curves of (a) Al-1.0Zn/3003 and (b) 3003 sheets in 30 vol% LLC solutions at various pH values and temperatures.

相当大きい値であった。

高温の高pH水溶液中では,Fig.6に示した自然電極 電位がFig.7に示した孔食電位よりも1000 mV以上低 いことから,本来孔食が生じることはなく,全面腐食 が生じるはずである。しかし温度サイクル浸せき試験 において,Fig.5に示すとおり腐食は孔食状に進行して おり,電気化学的測定結果と一致しなかった。

4.考察

4.1 各種水溶液中の腐食挙動

Fig. 4において pH7.5では、冷却水側層合金の種類に よらず腐食はほとんど生じていなかった。これは、試 験中に生成したバリア性の高いベーマイト皮膜により 防食されたためである。LLCの防錆剤の主成分である リン酸塩が、ベーマイト皮膜の生成を促進したことも 影響していると考えられる。また、Fig. 7 (a)の Al-1.0%Zn/3003クラッド材の分極曲線において、pH7.5 の水溶液中の場合、室温での定常電流密度が数μA・cm⁻² と小さかったことからも、腐食速度が小さい環境であ ったと言える。361 Kでの定常電流密度は数十μA・cm⁻² と小さくはないが、ベーマイト皮膜が成長する途中段 階の値であり、ベーマイト皮膜が十分成長した後は、 腐食速度は低下すると考えられる。

一方,弱アルカリ環境のpH9.0以上,特にpH9.5以上 では、99.7%Al/3003、Al-1.0%Zn/3003とAl-2.0%Zn/3003 クラッド材の腐食深さは孔食状に著しく増大した。 pH10.0で361 Kの水溶液中は、Fig. 7(a)に示すとおり 分極挙動としては全面腐食を生じる環境であり、一方 で、Fig. 2に示すとおり擬似ベーマイトが生成する環境 でもある。すなわち、腐食初期には自然酸化皮膜が除 去され、表面が全面的に溶解しつつ、同時に擬似ベー マイト皮膜の成長が進行する。したがって腐食形態が 孔食状になったのは、擬似ベーマイト皮膜の成長とと もに全面腐食は抑制されるが¹³⁾、冷却水側層合金表面 に存在する金属間化合物上で擬似ベーマイト皮膜の成 長が阻害され、腐食が微小領域に局在化したためと考 えられる。

また、クラッド材の冷却水側層合金の99.7%Alや Al-Zn系合金の優先的な腐食が生じないままに、腐食 は心材厚さの1/2程度にまで達していた。さらに、ク ラッド材の腐食径が単層材と同等か小さくなっていた こと、クラッド材の腐食深さが単層材の腐食深さに対 して同等か大きくなっていたことから、クラッド材の 厚さ方向の腐食が単層材に対して抑制された形跡は認 められない。したがって、pH9.5以上の水溶液中におい ては,クラッド材の冷却水側層による犠牲陽極効果は 作用しないと考えられる。

4.2 弱アルカリ環境中の犠牲陽極効果

冷却水側の99.7%AlやAl-Zn系合金の犠牲陽極効果が 作用しなかったことに関し,犠牲陽極効果を期待でき る塩化物イオンを含む弱酸性水溶液中と比較して考察 する。Fig. 8に塩化物イオンを含む弱酸性水溶液中の 分極挙動¹²⁾をもとにした分極曲線の模式図を示す。 3003のアノード分極曲線と自然電極電位*Eacidic.*1の交点 の腐食電流密度*iacidic.*1に対し,Al-1.0%Znをクラッドし た場合の混成電位*Eacidic.*2における3003の腐食電流密度 *iacidic.*2は大幅に低減される。このように,心材合金の 3003に対し自然電極電位が卑な99.7%Al,Al-1.0%Zn, Al-2.0%Znなどの合金を冷却水側層にクラッドするこ とにより,混成電位が3003の自然電極電位より卑にな り,3003の腐食速度が大幅に低減される。同時に,冷 却水側層合金が優先的に腐食するため,腐食形態は孔 食にならず,全面腐食となる¹⁴⁾。

一方、pH10.0の弱アルカリ環境の分極挙動は、Fig. 7 (a) に示したとおり、塩化物イオンを含む弱酸性水溶液 中の分極挙動と大きく異なる。Fig. 8にFig. 7 (a) をも とにした分極曲線の模式図をあわせて示す。3003のア ノード分極曲線と自然電極電位 $E_{alkaline,1}$ の交点の腐食電 流密度 $i_{alkaline,1}$ と、Al-1.0%Znをクラッドした場合の混 成電位 $E_{alkaline,2}$ における3003の腐食電流密度 $i_{alkaline,2}$ の 差は小さい。したがって、心材合金の3003に99.7%Al, Al-1.0%Zn、Al-2.0%Znなどの合金を冷却水側層にクラ ッドしたとしても、3003の腐食速度が低減することは なく、腐食は冷却水側層、心材層に関係なく進行する と考えられる。





Fig. 8 Schematic diagram of the polarization curves in a weakly acidic solution containing chloride ions at 298 K and in a weakly alkaline LLC solution at 361 K.

貴な方から,3003,Al-1.0%Zn,Al-2.0%Zn,99.7%Al の順であり,3003は冷却水側合金により防食される自 然電極電位列になっている。しかし上述のとおり,弱 アルカリ水溶液中においては自然電極電位列をもとに した犠牲陽極効果の作用を期待できない。すなわち, 弱アルカリ水溶液中の腐食挙動に関して,冷却水側の 犠牲陽極合金の化学成分の影響は小さいと考えられる。

4.3 弱アルカリ環境中の腐食機構

以上の結果から,弱アルカリ水溶液中におけるクラ ッド材の腐食進行過程は**Fig.9**に示すとおりと考えら れる。腐食は一旦全面腐食状に進行し,溶出したアル ミン酸イオンAIO₂が(1)式のとおり水和することによ り擬似ベーマイトy-AIOOHが生成され,表面に沈着す ることで皮膜が形成される。

 $AlO_2^- + H_2O = AlOOH + OH^-$ (1)

擬似ベーマイトが沈着する過程で,FeやSiなどの不純 物元素を取り込むため皮膜は黒変化する。擬似ベーマ イト皮膜の成長とともに全面腐食は抑制されるが,擬 似ベーマイト皮膜の成長は冷却水側層合金表面に存在 する金属間化合物上などで阻害され,皮膜欠陥が生じ る。腐食が皮膜欠陥の微小領域に局在化するため,腐 食形態は孔食状になる。孔食は,腐食速度が高い高温 環境下において厚さ方向に早期に進行する。孔食が心 材合金に達した後,冷却水側合金により混成電位が卑 になったとしても、3003の腐食電流密度は低減しない ため,すなわち,冷却水側合金の犠牲陽極効果が作用 しないため,孔食は引き続き深さ方向に進行する。な お,孔食の進行に及ぼす金属間化合物の分散状態の影 響については未解明な点もあり,今後,詳細を検討す る予定である。

5. 結 言

中性から弱アルカリ冷却水環境下のクラッド材の腐 食挙動,並びに腐食挙動におよぼすpH,温度とクラッ ド材の冷却水側合金の化学成分の影響を浸せき試験と 電気化学的測定により調査した。

- (1) pH9.5以上の水溶液中で、黒色の皮膜生成を伴った孔食状の腐食が生じた。腐食深さは短期間で冷却水側層合金厚さを超え、心材厚さの1/2程度に達しており、冷却水側層にクラッドした99.7%Al、Al-1.0%ZnとAl-2.0%Zn合金の犠牲陽極効果は作用していなかった。
- (2)腐食形態が孔食状になったのは、腐食が全面腐 食状に進行しつつ同時に擬似ベーマイト皮膜の 成長が進行する過程で、冷却水側層合金表面に 存在する金属間化合物上で皮膜成長が阻害され 皮膜欠陥が生じ、皮膜欠陥の微小領域に腐食が 局在化したためと考えられる。
- (3) 犠牲陽極効果が作用しなかったのは、心材である3003にAl-1.0%Zn合金をクラッドし、混成電位を3003の自然電極電位より低い値に制御したとしても、Al-1.0%Zn合金をクラッドした3003の腐食電流密度が3003単層の腐食電流密度に対して低減しないためと考えられる。



Fig. 9 Schematic illustrations of the corrosion processes of the clad sheet in a weakly alkaline solution. (a) Initial state prior to the corrosion, (b) initiation of the localized corrosion and (c) growth of the localized corrosion.

参考文献

- 1) 池田洋:住友軽金属技報, 21 (1980), 101-108.
- 2) R. C. Dorward: SAE Technical Paper 780302, (1978).
- A. Gray and A. Howells: SAE Technical Paper 940499, (1994), doi.org/10.4271/940499.
- 4) 川瀬寛:古河電工時報, 75 (1985), 215-222.
- Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai and T. Fujiyoshi: SAE Technical Paper 870180, (1987).
- 6) 伊東章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 瀧川淳: 軽金属, 44 (1994), 246-252.
- 7) ASTM D1384-1387.
- 8) 池田洋:住友軽金属技報, 41 (2000), 134-146.
- 江戸正和, 黒田周, 渡辺晶, 当摩健: 軽金属, 53 (2003), 55-60.
- 10) 山崎良夫, 播本寬光:金属表面技術, 16 (1965), 250-254.
- 11) 阿部隆,相沢浩司,内山利光,礒山永三:軽金属, 24 (1974), 254-262.
- 12) 大谷良行, 兒島洋一: 軽金属, 62 (2012), 244-248.
- 13) 池野尚志, 横山靖正: 軽金属, 12 (1962), 236-242.
- 14) 加藤建志,池田洋:住友軽金属技報,37(1996),112-119.



田中 宏和 (Hirokazu Tanaka) (株) UACJ R&D センター 第一開発部 技術展望・技術解説

アルミニウムの連続鋳造プロセスへの 数値シミュレーションの適用*

常川 雅功**

Application of Numerical Simulation to Aluminum Casting Process*

Masanori Tsunekawa**

1. はじめに

アルミニウム材料の製造メーカにとって、溶融アル ミニウムを凝固させ、下工程に供給できる高品質な鋳 塊とする鋳造プロセスは基盤技術である。この鋳造プ ロセスは、工業的に数多く適用されているアルミニウ ム材料の出発点であり、鋳塊品質が最終製品の品質特 性に大きな影響を及ぼすと言っても過言ではない。こ れまで、鋳造プロセスの開発には、試行錯誤による実 験的な手法が主に用いられてきたが、近年のコンピュ ータ性能の著しい向上やソフトウェアの開発により, 数値シミュレーション(以下,シミュレーション)が補 助的に,あるいは主力として適用されるようになった。 DC (Direct chill Casting) 鋳造プロセスにおける現象は 多岐にわたり、溶解炉における地金の溶解や電磁力に よる溶湯撹拌に始まり、保持炉での溶湯処理によるア ルカリ金属の化学的な除去、インライン脱ガス装置に おける水素ガスの除去や、ろ過装置における介在物の 物理的な除去,そして,最後に,鋳型での溶湯の凝固(相 変化)により鋳塊となるところまでが含まれる。これら の諸現象をモデル化してシミュレーションを適用し, 新プロセスの開発や,操業条件の最適化,鋳塊品質の 向上や安定化がなされている。

ここでは、DC鋳造やCC (Continuous Casting) 鋳造 に適用されたシミュレーションの事例を取り上げなが ら、国内外におけるアルミニウムの連続鋳造プロセス へのシミュレーションの活用について解説し、今後の 展望についても述べる。なお、アルミニウム鋳物のシ ミュレーションに関しては割愛するが、いくつかのレ ビュー^{1),2)}があるので、そちらを参考にされたい。

2. DC 鋳造プロセスのシミュレーション

DC鋳造プロセスのシミュレーションは、1980年代 から盛んとなり、当初はエネルギー保存則に基づく熱 解析(凝固解析)のみであったものが、近年では、溶湯 流動^{3).4)}、溶質分布^{5).6)}、デンドライト分布⁷⁾、熱応力 や歪^{8)~10)}などDC鋳造に関連した多くの現象を取り扱 えるまでになった。溶湯流動や凝固伝熱、応力を連成 解析できるPROCASTやABAQUAS、MAGMASOFT など、また、ガス流体の燃焼反応を扱えるFLUENTな どのソフトウェアも市販されている。特に最近では、 フリーの流体解析ソフトであるOpenFOAMを用いた 解析例¹¹⁾も増えてきている。これらのソフトウェアで は、諸現象に関わる物理的な基礎式を離散化して、有 限要素法や差分法により解き、得られた結果も高機能 のポスト処理により見易く表示できる利点がある。

また、凝固伝熱、凝固組織形成のシミュレーション を実用展開するためには、平衡状態図など熱力学的な データベースが必須であるが、多くの熱力学データベ ースを備えたThermo-Calcなどの統合型熱力学計算ソ フトウェアや金属材料の物性値を計算できるJmatPro などのソフトウェアも市販されている。さらに、DC鋳 造における一次冷却や二次冷却に関する境界条件¹²⁾や 固液共存域も含めた高温域における力学特性^{13),14)}の定 量化も進んでいることから、シミュレーションし易い 環境が整いつつあると言える。シミュレーションし易い 環境が整いつつあると言える。シミュレーションによ って実際に鋳造しなくとも事前に鋳造組織や応力の状 態、変形の程度などを知ることができ、鋳塊割れや異 常鋳造組織の対策、新規合金における鋳造条件の最適 化などにシミュレーションが適用されている。

* 本稿の主要部分は,軽金属,70(2020),285-291に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institutes of Light Metals, **70** (2020), 285-291. ** (株) UACJ R&Dセンター 第三研究部

Research Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation

溶解から鋳造までのDC鋳造プロセスにおける諸現 象についてシミュレーションが行われた例をFig.1に まとめ、ここでは、それらのうちの一部を紹介する。

2.1 溶解炉

アルミニウムの鋳造工程では、主に溶解炉や保持炉に 電磁攪拌装置(以下, EMS: Electro Magnetic Stirrer) が導入されていることが多い。このEMSの原理は、一 方向に移動する磁場を炉内に発生させ、溶湯に生じる 誘導電流と発生磁場との相互作用によって溶湯に電磁 力を作用させるものである。非接触で溶湯を攪拌でき るため、溶解速度の向上、成分の均一化、発生ドロス の低減などの利点がある。ここでは、EMS適用による 地金の溶解時間短縮に関する事例を示す³⁾。

シミュレーションでは、溶解炉の炉底にEMSを設置 し、耐火物層を含めた溶解炉内の電磁場解析モデルと、 電磁力による溶湯流動と地金の溶解を考慮した熱流動 解析モデルを構築し、両者を結び付けたプログラムが 用いられている。電磁場解析では、EMSによる交流磁 場をマックスウェルの式から導出される磁場拡散方程 式より算出し、さらに、フレミング則により溶解炉内 の溶湯に作用する電磁力を算出している。熱流動に関 する基礎式は、擬似圧縮法に基づく質量保存則、電磁 力と自然対流を考慮したナビエ・ストークス方程式、 地金の溶解を等価比熱法にて考慮したエネルギー保存 則を用いている。溶解炉は円形炉で、初期状態として、 直方体のアルミニウム地金(約1トン)を20個配置し、 溶湯50トンが地金を完全に覆った状態を仮定してい る。ここにEMSを稼働させ、地金の溶解挙動をシミュ レーションしている。

Fig. 2³にシミュレーション結果として, EMSの有 無について, EMSの稼動開始から約330 s後の炉内溶 湯の流動状況及び未溶解の地金を示す。EMSが稼働し ている場合,強い溶湯流動が発生し, 20個の地金のう ち, 10個程度が完全に溶解している。一方, EMSなし の場合,溶湯の流動はほとんどなく,地金もすべて未



Fig. 1 Case of numerical simulations on DC casting process.





溶解のままである。EMSによる溶湯の流れは、円形炉 に沿った周方向の旋回流と、電磁力が作用する前方炉 壁の炉底部から溶湯表面に向かう上昇流と後方炉壁の 下降流から成る縦方向の循環流を合わせた三次元的な 流れとなる。これらが効果的に地金溶解に作用するこ とがわかる。

溶解炉については,バーナ燃焼による炉内の雰囲気 温度分布や,**Fig.3**¹⁵⁾のように,StarCCMソフトウェ アにて燃料であるCH4ガスの濃度分布など,また,溶 解プロセス制御などに関してもシミュレーションがな されている^{16).17)}。

2.2 保持炉

5000系合金が,地金などを混入源とする不可避不純 物であるナトリウムを含有する場合には,高温脆化に より熱延や押出工程において割れが発生する場合があ る。このため,保持炉では塩素ガスを含む混合ガスな どを溶湯中に吹き込んで,塩化ナトリウムを生成させ, 湯面に浮上分離することで,ナトリウムを溶湯中から 除去している。最近ではインペラ先端から混合ガスを



Fig. 3 CH₄ distribution in the furnace.¹⁵⁾



Fig. 4 Calculated aluminum melt flow in the furnace.¹⁸⁾

吹き込むRGI (Rotary Gas Injection) 装置の普及により 保持炉内の溶湯を撹拌しつつ溶湯処理が行えるように なった。以下に、シミュレーションを用いてRGI装置 の操業条件を最適化することにより、効率的なナトリ ウム除去を行った事例を示す¹⁸⁾。

ここでは、市販の熱流体解析ソフトウェアRflowを 用いて、RGI装置による塩素ガスの吹き込みにより溶 湯中のナトリウムが除去されるプロセスをシミュレー ションしている。溶湯中のナトリウムの濃度変化は、 ナトリウムと塩素ガスの反応が一次の濃度方程式によ るとして、実験的に得られた除去定数を与えて計算し ている。また、RGI装置のロータ回転による保持炉内 の溶湯流動は、非圧縮ナビエ・ストークス方程式、液 体に対する体積保存則を解くことで得られる。これに より処理前のナトリウム濃度の高い溶湯に塩素ガスを 吹き込み、反応除去した後、ナトリウム濃度の低い溶 湯を炉内に流動させるプロセスをシミュレーションし ている。

シミュレーション対象は、60トン保持炉で、初期ナ トリウム濃度は20 ppmである。炉内の溶湯流動に及ぼ すRGI装置の設置位置の影響をFig. 4¹⁸⁾に示す。溶湯 中に斜めに挿入されたロータ(右回転)からの溶湯流は、 炉床との衝突により回転軸よりも右側に逸れる。その ため、炉内の溶湯循環は紙面上で左回りとなるが、位 置Aのようにロータ右側に広いスペースがあると流れ が分散する傾向があり、炉内全体の溶湯循環が得られ ずデッドゾーンを形成する。これに対して、位置Bで は溶湯流が側面炉壁沿いに流動し、炉内全体に循環す る。Fig. 5¹⁸⁾には溶湯処理1800 s後の炉内ナトリウム 濃度分布を示す。上記の溶湯流動を反映した濃度分布



Fig. 5 Calculated sodium concentration distribution in the furnace.¹⁸⁾

になっており、位置BへのRGI装置の設置では炉内の ナトリウム濃度が低く好適であることがわかる。

2.3 脱ガス及びろ過

アルミニウム材料中の水素ガスは熱処理時のフクレ 不良や材料特性に悪影響を及ぼすことから、微細なAr ガス気泡などを溶湯中に吹き込んで水素ガスを除去す る脱ガス処理が必須である。このような処理を行う脱 ガス装置では、回転するインペラを槽内の溶湯中に浸 漬し、その先端からガスを吹き込み、溶湯流動による せん断力により微細なガス気泡としている。脱ガス槽 内の溶湯流動^{19,20)}や、気泡の分断に関する詳細なシミ ュレーションも**Fig. 6**²¹⁾に示すように行われている。 ここでは、支配方程式にナビエ・ストークス方程式と 連続の式を用いて、気液混相流モデルにVOF (Volume of Fluid)法を適用している。

次に、ろ過工程は、アルミニウム溶湯中の介在物を 除去する重要な工程である。しかしながら、ろ過フィ ルター構造の複雑さと、介在物サイズと装置スケール の大きな差異によりシミュレーションが困難な工程で もある。Fig. 7²²⁾に示すように、FLUENTソフトウェ アによりCFF (Ceramic Foam Filter)における介在物 のろ過挙動をシミュレーションした例もある。

2.4 DC 鋳造

アルミニウムのDC鋳造では、多連装の鋳型間で溶 湯温度を均一に溶湯供給することが重要である。その ために、FLUENTソフトウェアを用いて供給経路の最 適化がFig. 8²³⁾のように行われ、バッフル板の設置に より中央鋳型列への溶湯流入が適度に制限され、溶湯 供給の均一化がなされている。また、鋳型内での溶湯 流動や凝固現象についても、多くのシミュレーション が行われている。



(a) Experiment



(b) Simulation

Fig. 6 Bubbles division behavior by experiment and simulation.²¹⁾



Fig. 8 Velocity contour at the top of the launders.²³⁾

2.4.1 鋳塊底部反り

DC鋳造では、特に大型鋳塊において鋳塊底部の反り 上がり現象が生じる。これにより鋳塊短辺からの湯漏 れ、鋳塊の底部割れ、あるいは鋳塊底部形状の非対称 に起因する鋳塊曲がり、など多くの不具合が発生する。 いずれの不具合も顕著な場合には鋳塊全部が不良品と なるため鋳造歩留の低下を引き起こす恐れがある。ま た、反りに伴って発生するくびれと称する鋳塊底部短 辺側の凹形状化についても、製品幅確保のためにくび れ位置までの切断除去を余儀なくされることから、歩 留改善のためには反り低減対策が必要である。DC鋳造 における鋳塊底部の反り挙動の解明に関する事例を以 下に示す⁸。

ここでは有限要素法によるプログラムで,温度モデ ルでは,熱伝達方程式に鋳型冷却及びエアーギャップ 域,二次冷却域の熱伝達係数を与えて解いている。応 カモデルの式展開では,歪増分理論に基づく弾塑性理 論からモデルの構成式を導き,弾性歪に対するフック 則,塑性状態におけるプラガーの適応条件,塑性歪の 法線則,塑性歪と相当塑性歪の関係式を用いて,最終 的にこのモデルの構成式を導いている。

反りの飽和時における三次元温度分布と、反り変形 の主駆動力と考えられる鋳塊幅方向(x 方向)垂直応力 分布をFig. 9⁸⁾に示す。鋳塊全外周が二次冷却水により 冷却された後、フレーム線で示した鋳塊初期形状(仮想 溶湯鋳塊)に対し底部短辺位置が反り上がり、同時にく びれが生じている。サンプ面近傍に分布する引張応力 は、既に凝固低温化している外側凝固殻から凝固収縮 や熱収縮を妨げられるために発生する応力であり、逆 に言うとサンプ面近傍の引張応力が外側凝固殻を鋳塊 内側に引き込む作用がある(数人が手をつないで輪を作 り、一斉に引っ張り合うと全員が輪の内側に移動する 現象と同じ原理)。これにより鋳塊底部の反りが生じ る。その後、凝固の進行とともに反りは成長するが、 ある時点になると鋳塊底部の凝固殻が厚肉化かつ低温 剛体化するため反り成長は鈍化・終息するものと考え られる。これらのモデルにより鋳造条件が反り量に及 ぼす影響を定量把握でき,鋳塊底部の変形を抑制でき る鋳造条件の最適化がなされている。

2.4.2 鋳塊割れ

鋳塊割れは、鋳造における不良で大きな割合を占め ることから、その対策のために数多くのシミュレーシ ョンがなされている^{24)~26)}。ここでは、有限要素法によ る市販ソフトウェアであるABAQUSを利用した例²⁴⁾ を示す。対象は5182アルミニウム合金であり、矩形ス ラブの鋳塊内応力をワイパ有無と、ワイパ位置を変え て**Fig. 10**²⁴⁾のように計算している。ワイパなしに比べ てありの方が、さらに、ワイパ位置が高いほど(2次冷 却域が狭いほど)、鋳塊内部の残留応力は軽減される傾 向が確認できる。ワイパ設置により冷却水による冷却 を抑制することで、鋳塊表面と内部の温度差や冷却速 度差を低減し、発生応力を緩和している。



Fig. 9 Calculated temperature and stress distributions at saturated stage of butt curl.⁸⁾





2.4.3 鋳塊の凝固組織

DC鋳造プロセスの鋳塊の凝固組織において、あるべ き姿は均一かつ微細な凝固組織である。均一微細な凝 固組織であれば、下工程での加工や熱処理において品 質不良が生じ難く、最終製品の品質特性も安定する。 さらに、製造条件の自由度も増すことから、これまで にない新たな品質特性の発現も期待できる。このある べき姿に近づくために、鋳造条件の最適化や数々のプ ロセス改良、技術開発がなされており、その開発支援 にシミュレーションが適用されている。

アルミニウムの鋳造組織の出発点である核生成においても、Al₃Ti粒子やTiB₂粒子を異質核としたシミュレーションがなされている^{27),28)}。Fig. 11²⁸⁾には、アルミニウム溶湯中からの核生成を分子動力学法解析により実施した例を示す。1辺8 nmサイズのTi微粒子をアルミニウム溶湯中で810 K、830 Kで保持した場合の例である。810 KではTi微粒子から核生成したアルミニウムが大きく成長するのに対して、830 Kでは小さな 過冷度により成長が途中で止まっている様子が確認できる。なお、フェーズフィールド法によるデンドライト成長も盛んにシミュレーションされており^{29),30)}、レビューは本連載³¹⁾にも掲載されているので参考にされたい。

次に、市販の連続鋳造解析ソフトによる凝固組織の シミュレーション事例を示す⁷⁾。鋳塊の凝固組織シミ ュレーションでは、まず、熱解析においてナビエ・ス トークス方程式、質量保存則、エネルギー保存則、非 定常の熱伝導方程式を解き、加えて、ダルシー則、溶 質保存則、温度と固相率の関係式、運動方程式、圧力 式を連成解析することで、凝固組織のDAS (Dendrite Arm Spacing)のみならずマクロ偏析やポロシティの形



Fig. 11 Cross section of refiner particle-containing cell after 600ps.²⁸⁾

成をシミュレーションできる。

3004アルミニウム合金鋳塊(幅0.55 m,厚さ0.17 m) におけるCPROソフトウェアによる凝固組織シミュレー ションの事例を示す。Fig. 12⁷⁷には鋳塊厚さ方向のDAS 分布のシミュレーション結果を示すが、鋳塊表層部の チル層や粗大セル層に対応するDAS分布が得られてお り、実鋳塊と同様な傾向が見られた。また、Fig. 13⁷⁷ に示した鋳塊中の成分分布(マクロ偏析)では、共晶元 素が表層部で高濃度化する逆偏析の現象も明瞭に確認 できる。シミュレーションにより合金組成や鋳造条件 を決めれば、ある程度の凝固組織シミュレーションは 可能であると言える。

ここ最近では、マクロ偏析に関するシミュレーションが精力的に行われており^{32)~36)},また、低ヘッドでの 鋳造³⁷⁾や、特殊なクラッド鋳塊^{38),39)}のDC鋳造に関す るシミュレーションなどもなされている。



Fig. 12 Comparison between calculated and measured DAS. 7



Fig. 13 Comparison between calculated and measured Mg concentration.⁷

3. CC 鋳造プロセスのシミュレーション

CC鋳造プロセスのシミュレーションは、DC鋳造ほ どの報告件数はないものの定常的に行われている。双 ロールキャスタに関しては、Fig. 14⁴⁰に示すようなチ ップ内の溶湯温度や流速分布を市販のFLUENTソフト ウェアを用いてシミュレーションした例や、チップ出側 からロール出側までの温度分布をシミュレーションした 結果なども報告されている^{41)~45)}。また、ベルトキャス タにおけるシミュレーション例もあり^{46),47)}, Fig. 15⁴⁶⁾ には、FLOW-3Dソフトウェアによるクラッド板の事 例を示す。

4. 鋳造シミュレーションの動向と今後の展望

鋳造プロセスのシミュレーションは、国内をはじめ 海外の大学や研究機関、アルミニウムメジャー会社を 中心に、鋳造関連の装置メーカでも盛んに行われてい る。対象は溶解炉における地金溶解から、DC鋳造にお ける鋳塊割れやマクロ偏析などの組織シミュレーショ ンに至るまでの鋳造プロセスのみならず、効率的な鋳 造工場のレイアウト設計にまでわたる。いずれも多く は市販の汎用ソフトウェアが単独、あるいは複合して 使用されている。また、解析手法として、新たに粒子 法⁴⁸⁾も注目されている。粒子法では、従来法のような



Fig. 14 Molten metal temperature distribution in box and tip.⁴⁰

格子は使用せず,小さな流体領域を1つの流体粒子で 表し,流体全体を粒子の集合で表現する。従来の差分 法とは異なり,粒子法の計算点は移動し,計算点の移 動速度は,その流体粒子の速度に対応する。表面形状 が複雑に変わっても,この計算点の移動により簡単に 対応できる画期的な手法である。

今後,このようなシミュレーションを活用した鋳造 条件の最適化や鋳造組織制御は高精度化され,対象範 囲の拡大が予想される。また,凝固組織形成のような ミクロ現象と鋳塊割れのようなマクロ現象の連成解析 も進展するはずである。その中で,結晶粒微細化剤に よる不均一核生成を起点としたデンドライト成長への 発展や,鋳塊割れに関してはDC鋳塊の割れ発生位置 の高精度な予測が期待される。また,最適な鋳造条件 の選定に関して,シミュレーションによる現象の再現 に加えて,自動最適化手法の適用が望まれる。

5. おわりに

鋳造プロセスへのシミュレーションの適用において は、いずれもモデリング段階において多くの仮定が必 要であり、誤った判断をしないためにもシミュレーシ ョンのモデル内容を熟知した上で活用する必要があ る。また、アルミニウムを連続体のみの扱いから、原 子レベルや粒子レベルで扱うことも可能になりつつあ り、ミクロとマクロの連成シミュレーションを期待し たい。今後も種々の鋳造現象の解明や、素材メーカの 基盤技術である鋳造プロセスの技術開発にシミュレー ションが有効な武器となることは疑いない。

最後に,本稿作成にあたり種々の文献からデータを 引用させて頂いたので,著者の方々には心から謝意を 表します。



参考文献

- 1) 前田安郭:精密工学会誌, 76 (2010), 395-398.
- 2) 大中逸雄:まてりあ, 53 (2014), 462-466.
- 高橋功一,石川宣仁:Furukawa-Sky Review, 3 (2007), 31-36.
- 4) S. Wagstaff and A. Allanore: Light Metals, (2017), 1005-1012.
- 5) 高橋功一,石川宣仁:軽金属学会第123回秋期大会講演概要, (2012),133-134.
- D. Mortensen, M.M' Hamdi, K. Ellingsen, K. veito, L. Pedersen and G. Grasmo: Light Metals, (2014), 867-872.
- 谷真一,渡辺良夫:軽金属学会第109回秋期大会講演概要, (2009), 185-186.
- 8) N. Ishikawa: Light Metals, (2005), 1045-1050.
- D. Larouche, D. Nguyen, S. Cockcroft and A. Larouche: Light Metals, (2009), 811-816.
- J. Coleman, K. Fezi and M. Krane: Light Metals, (2016), 641-646.
- 山本卓也:軽金属学会第137回秋期大会講演概要,(2019), 165-166.
- 12) 常川雅功, 林典史, 宇野照生: 軽金属, 46 (1996), 132-137.
- 13) 坂口信人: 軽金属, 67 (2017), 101-108.
- 14) 高井量資,広原嶺,遠藤直輝,永田益大,岡根利光,吉田誠: 軽金属, 69 (2019), 255-262.
- 15) M. Hassan and A. Brimmo: Light Metals, (2015), 915-919.
- 16) J. Furu and A. Buchholz: Light Metals, (2015), 895-900.
- 17) C. Belt: JOM, 11 (2015), 2690-2695.
- 18)常川雅功,鵜飼百一:軽金属学会第115回秋期大会講演概要, (2008),257-258.
- 19) B. Wan, W. Chen, M. Mao, Z. Fu and D. Zhu: J. Mater. Process. Tech., 251 (2018), 330-342.
- 20) M. Tong, J. Patel, I. Stone, Z. Fan and D. Browne: Light Metals, (2017), 1123-1129.
- 21) 山本卓也, コマロフセルゲイ, 石渡保生:軽金属学会第137 回秋期大会講演概要, (2019), 143-144.
- 22) H. Duval, C. Riviere, E. Lae, P. Brun and J. Guillot: Light Metals, (2007), 645-652.
- 23) L.Zhang: Light Metals, (2007), 665-669.
- 24) Y. Wang, M. Krane, K. Trumble: Light Metals, (2015), 865-870.
- 25) 高井量資,遠藤直輝,吉田誠:軽金属学会第131回秋期大会 講演概要,(2016), 201-202.
- A. Meysami, S. Mahmoudiz, M. Hajisafariz: Materials and Technology, 51 (2017), 1011-1017.
- 27) S. Ma, R. Yan, T. Jing and H. Dong: Metals, 8 (2018), 521-537.

- 28) 澁田靖: 軽金属学会第137回秋期大会講演概要, (2019), 135-136.
- 29) 島岡三義, 岩川光善: 奈良工業高等専門学校研究紀要, 39 (2003), 35-41.
- 30) 棗千修: 神戸製鋼技報, 58 (2008), 35-39.
- 31) 高木知弘: 軽金属, 69 (2019), 562-568.
- 32) 石川宣仁, 山田竜也, 久保貴司, 高橋功一: UACJ Tech. Rep., 3 (2016), 31-40.
- 33) S. Wagtaff and A. Allanore: Light Metals, (2017), 973-980.
- 34) A. Pakanati, K. Tveito, M. M'Hamdi, H. Combeau and M. Zaloznik: Light Metals, (2019), 1007-1013.
- 35) R.Cabrales and N. Moraga: Applied Mathematical Modelling, 52 (2017), 288-305.
- 36) M. El-Bealy: Metall. Mater. Trans. B, 47 (2016), 630-648.
- 37) H. Mainul and B. Latifa: Heat and Mass Transfer, 52 (2016), 789-803.
- 38) X. Han, H. Zhang, B. Sho, K. Zuo and L. He, K. Qin and J. Cui: Mater. Trans., 56 (2015), 1893-1900.
- 39) L. Wu, T. Wang, J. Li, H. Chen, J. Sun and Z. Cao: Inter. J. Cast Met. Res., 27 (2014), 242-249.
- C. Schmidt, A. Buchholz and K. Karhausen: Light Metals, (2015), 1209-1213.
- 41) Y. Matsui and K. Takahashi: Light Metals, (2017), 803-810.
- 42) C. Schmidt, D. Mortensen and K. Karhausen: Light Metals, (2017), 811-819.
- 43) C. Rodgigues, A. Ludwig, M. Wu, A. Kharicha and A. Vakhrushev: Metall. Mater. Trans. B, 50 (2019), 1334-1350.
- 44) Z. Mao, J. Xie, A. Wang, W. Wang and D. Ma: Materialwiss, 49 (2018), 1224-1235.
- 45) M. Xu, M. Zhu and G. Wang: Metall. Mater. Trans. B, 46 (2015), 1510-1519.
- 46) S. Heugenhauser, T. Mittler, M. Pintore and P. Schumacher: Light Metals, (2016), 1017-1021.
- 47) M. Xu, M. Isac and R. Guthrie: ISIJ, Int., 59 (2019), 69-75.
- 48) 平田直哉, 安斎浩一: 鋳造工学, 87 (2015), 702-708.



常川 雅功 (Masanori Tsunekawa) (株) UACJ R&D センター 第三研究部, 現 第二研究部

技術展望・技術解説

Al-Fe系合金と工業用純アルミニウムの回復・再結晶に及ぼす 固溶したFe, Si原子の役割*

吉田 英雄**

Role of Dissolved Fe and Si Atoms on Recovery and Recrystallization of Al-Fe Alloys and Commercially Pure Aluminums*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

工業用純アルミニウムは成形性, 耐食性, 表面処理性, 熱伝導性, 電気伝導性などに優れているために, 器物 や各種パネル, 印刷板, エアコンのフィン材, 電線, 高純度アルミニウムは電解コンデサー箔など広範囲に 利用されている。工業用純アルミニウムに含まれる不 純物としては主にFe, Siである。それらの不純物の固 溶や析出状態が鋳塊のもみの木組織, 圧延板や押出材 の陽極酸化後の色調, 再結晶特性, 加工性などに影響 を与えることがよく知られている^{1).2)}。

Fe. Siはアルミニウムの原料のボーキサイトに含ま れているもので、ホール・エルー法による製錬工程で は除去しきれずに地金に含まれたものである。ホー ル・エルー法で製造される電解アルミニウムの純度は 一般に99.5~99.9% (以下mass%) 程度であり、それ以 上の高純度アルミニウムは三層電解法か偏析法によっ て製造され、99.99%の地金ができる^{3)~5)}。最近ではス パッタリングターゲット用にゾーンメルティング法な どを用いて製造したさらに高純度の99.999%超高純度 アルミニウムが工業的に利用されるようになってきて いる。このような不純物10 ppm以下の超高純度アルミ ニウム材においても均一な結晶粒の制御が要求され工 業的に製造できている。こうした微量の不純物は加工 前には固溶していると考えられる。逆に言えばアルミ ニウムの結晶粒は固溶した極微量の不純物で制御でき るということが重要である。

また固溶した不純物原子が再結晶を遅らせることは 工業的にはすでによく知られている事実で,小菅らの

レビューでも述べられている¹⁾。その一方で、微細な 粒子が再結晶を遅延させ、粗大な粒子が再結晶を促進 するというバイモーダル理論も今なお健在である^{6)~8)}。 微細な粒子に関してもいつ析出したかが重要であるが, 加工前か、加工中かあるいは加工後なのかこれも明確 でない場合が多い。例えば7075合金の結晶粒微細化で は鋳塊ソーキング中に0.1~0.2 µm径のCr系の微細粒 子が析出してこれが再結晶時に粒界移動を抑制して結 晶粒微細化に寄与するとのことであったが、実際の再 結晶過程を詳細に観察すると結晶粒微細化に寄与した のは固溶したZn, Mg, Cu原子の亜結晶粒界への偏析・ 析出であった^{9),10)}。また弱加工の冷間加工の場合,再 結晶時にこれらの元素の固溶度が少ないとむしろ結晶 粒粗大化を示すことがわかった¹⁰⁾。析出しているCr系 の微細粒子はむしろ熱間加工中の動的回復により亜結 晶粒を形成しやすくして結晶粒微細化に寄与している と考えられる¹⁰⁾。回復・再結晶理論が理論として成立 するためには普遍性が重要で、少なくともアルミニウ ム材料においては微細粒子の有無に拘らず高純度アル ミニウムから7000系合金まで統一的に説明できること が必要であろう。

ここでは不純物であるFeを合金成分と考えむしろ積 極的に添加したAl-Fe系合金の加工硬化とその室温で の回復・再結晶としての加工軟化および工業用純アル ミニウムの焼なまし過程での回復・再結晶について固 溶したFe, Si原子の挙動に焦点を当てて著者らの研究 結果を主に述べる。

^{*} 軽金属, 69 (2019), 500-511より転載, 加筆補正。

This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **69** (2019), 500-511. ** 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)

2. AI-Fe系合金の加工硬化・加工軟化, Fe, Siの役割

2.1 加工硬化に及ぼすFeの影響

Al-Fe系合金のFeの最大固溶限は0.052%で,固溶限 以上のFe原子は第二相粒子として平衡相の Al_3 Feを形 成する^{1).2)}。この合金を加工すると固溶したFe原子は 微量でも加工硬化に寄与する。Fig. 1は99.9%地金ベー スに微量元素を固溶させ、 500° Cでの熱間圧縮加工時の 加工硬化に寄与する合金元素の影響を示している¹¹⁾。 Feについては99.99%Alと99.9%Alの応力の差をFeの 固溶量の差によるものとして算出した。縦軸は応力増 加率,横軸は合金元素の固溶量を表し,以下のように して求めた。最大応力 σ は一般にZパラメータのlog Zと相関を示し、その傾きは合金元素によって変化して、 式(1)で表すことができる。合金元素ごとの傾きを応 力増加率 $C_P(C)$ とする。 $C_P(C)$ は合金元素濃度C(at%)に 依存し、式(2)のように表される。A, Bは基準とした 99.9%Al($C_P(C)=1$ の場合)の傾きと切片を表す。

$\sigma = A \cdot C_{\mathrm{P}}(C) \cdot \log Z + B$	(1)
$C_{\rm P}(C) = 1 + C_{\rm P} \cdot C$	(2)

 C_P は応力増加係数 (at%⁻¹) で、微量でも大きな効果 を持つ元素は高い C_P を示し、逆に $C_P(C)$ は大きくても 添加量あたりの効果が小さい元素は小さな値を示す。



Fig. 1 Effect of the contents of solute atoms in aluminum alloys on the stress increase rate¹¹⁾.

式 (2) から, *C*_Pは**Table 1**のようになる。主要8元素 の影響度は大きい方から

Fe >>> Mn > Cr > Cu, Si, Mg >> Zn > Ti

の順となり, 微量のFeのAlの加工硬化に及ぼす影響 は圧倒的に大きい。以上のような加工硬化は古典力学 に基づく転位論からの説明は難しく, 量子化学に基づ く化学結合の観点からの説明が必要と考える。化学結 合論からAlとFeは結晶構造が異なり固溶状態では結 合軌道が重なることができないが, 加工によって互い に重なり会える原子配置になって初めて安定な結合が でき, この結合はいずれの元素とも異なる構造を持つ 共有結合となり硬化すると考えられる^{12).13)}。また室温 の引張試験ではCuやSiの影響が出てくるがその影響度 を合金元素単位量あたりで比較すると

Fe >>> Cu, Si > Cr, Ti, Mn, Mg >> Zn

の順であった。

いずれの温度でもFeは他の元素に比べて極微量で加 工硬化に大きく影響することがわかった。しかしなが ら固溶できるFe量は最大0.052%と非常に微量なので, 溶湯圧延法や熱処理条件の制御により析出を抑制しFe の固溶量を増やすことで工業用純アルミニウムより高 強度な材料の開発や,急冷凝固粉末法を用いた製造方 法で固溶量を大幅に過飽和にすることにより高温強度 の高い耐熱材料の開発が行われている。

2.2 加工軟化

Al-Fe系合金は冷間加工すると、ある加工度以上では 加工硬化を示さず加工度とともに軟化する加工軟化を 示す^{14).15)}。このような加工軟化は古くから工業的にも 注目され、Feを0.75%以上に増やした合金で、75%以 上の高加工度域で加工硬化率が低下して十分な延性が 得られるというレイノルズの特許が1968年登録されて いる^{16).17)}。

この加工軟化の発現条件を明らかにするために,大 野らは高純度99.998%のA1地金と99.9%のFeを用い Al-0.5%Fe合金を金型に鋳込んだ後,520°Cで予備加熱 後熱間圧延し,260°Cで16時間の中間焼なまし(IA: intermediate annealing)を施して50%と85%の冷間圧

 Table 1
 Stress increase coefficient of the main additional elements¹¹

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
C_{P}	0.276	6.700	0.288	1.060	0.244	0.535	0.003	-0.081

延を行った。Fig. 2は冷間圧延後室温に72時間まで放 置した時の硬度変化である。50%圧延材は軟化しなか ったが,85%圧延材はすぐに軟化を開始し24時間で完 了した¹⁸⁾。85%圧延材はほぼ室温で再結晶する。この 再結晶挙動は地金の純度が99.995%と不純物量が微量 増えると再結晶温度は100°Cになると大野らは述べて いる。Fig. 3は微量のSiをAl-2.0%Feに添加したとき の硬度変化である¹⁸⁾。Fe量が増えると小さな加工度で 軟化が開始し,Al-2.0%Feでは加工度50%で加工軟化 が始まり,Si量が増えてくると加工軟化しにくくなる。

加工軟化の機構を調べるために、山本らはまず99.6, 99.99,99.999%のアルミニウム圧延材の不純物の純度 と加工軟化の関係を調べた。これをFig.4に示す¹⁹⁾。 400°Cで24時間の鋳塊ソーキング後400°Cで熱間圧延 を行い、400°Cで1時間のIAを行って冷間圧延を行っ た。99.6%Al,99.99%Alは著しい加工硬化を生じたが、 99.999%Alでは圧延加工度40%までは加工硬化を示し、 40%を越えてからは著しく軟化した。95%冷間圧延後 の99.6%Alの組織は圧延されたままの組織であったが、



Fig. 2 Effect of cold rolling reduction and duration at room temperature after cold rolling on Vickers hardness of 4N-based Al-0.5% Fe alloy¹⁸.



Fig. 3 Effect of cold rolling reduction and Si content on Vickers hardness of 4N-based Al-2.0% Fe¹⁸⁾.

99.999%Alでは完全に再結晶組織であった。

Fig. 5は1.7% Fe合金の加工軟化に及ぼすIA温度の 影響を示す¹⁹⁾。400°Cで1時間焼なまし材では加工度 40%までは加工硬化を示しているが、40%を越してか らは著しく軟化している。これに対し600°Cで1時間焼 なまし材では90%以上の加工度で軟化が始まる。これ はマトリックス中のFeの固溶量と関係していて、Fe 原子がAl₃Feとして十分析出することが加工軟化にと って必要なことがわかる。Fe量の影響ではFe濃度の 高い方が小さな加工度から軟化が始まる。これはFe量 が多いとAl₃Fe化合物が多くなり、固溶したFe原子は



Fig. 4 Effect of purity degrees of pure aluminum on work softening¹⁹.



Fig. 5 Effect of intermediate annealing on work softening of 5N-based Al-1.7% Fe¹⁹.

この化合物上に析出するか,加工によりAl₃Fe近傍に 変形帯が形成され固溶したFe原子が析出しやすくなり 回復・再結晶が促進されるからと考えられる^{19),20)}。

Al-Fe系合金の加工軟化は、固溶しているFe原子を ソーキングやIAで十分析出させることでマトリックス が高純度となり、室温で回復・再結晶が生じたと考え られる。山本らによると室温で再結晶が生じる時は固 溶したFe原子がほとんど析出しマトリックス中の固溶 Fe量が400°Cでの固溶限0.005%程度になっていること を電気抵抗測定から明らかにしている^{20),21)}。Fig. 6は 地金純度を変えたAlと99.999%Alを用いて製造した Al-2.0%Fe合金のソーキング、IAと再結晶温度の関係 を示す^{20),21)}。Al-Fe系合金は地金純度と析出処理、冷 間加工度を組み合わせることで再結晶温度を制御でき ることがわかる。

以上のような加工硬化特性と加工軟化特性を備えた Al-Fe系合金はそれぞれの特性を適度にバランスさせ ることで高強度高延性を有するプレス加工用合金とし て最近改めて注目されている。またある加工度以上で は軟化するためその特性を活かしてリチウムイオン電 池ケースの封口板に採用されている^{22),23)}。Al-Fe系合 金を封口板に用いると冷間プレスで減肉でき溝加工が 容易になり、かつその部分は内圧の急上昇するような 異常時には破断して内圧を下げ、防爆弁として機能さ せることができるためである。



Fig. 6 Recrystallization temperatures of 2N, 4N and 5N-based aluminum sheets and 5N-based Al-2.0% Fe alloy sheet intermediate-annealed at 400 °C or 600 °C^{20, 21}.

3. 工業用純アルミニウム板の焼なまし過程と 回復・再結晶

普通純度の工業用純アルミニウムでは、Al-Fe系合金 ほどの加工硬化性や加工軟化性は示さないが、不純物 の挙動は同じである。鋳塊のソーキングやIAで不純物 元素を析出させ、加工性の向上や絞り加工時の耳率を 改善させている。また冷間圧延板をそのまま使用する 場合もあるが、加工性が悪いので最終焼なましにより 強度と加工性を両立させたH2n調質にすることもあ る。この最終焼なまし温度も不純物の固溶量に依存し ているので、製造工程の変動で固溶量が変化すると強 度や伸びのばらつきを生じる原因となる。この不純物 の挙動を知ることは最終製品の安定性につながるので 工業的にも重要な研究課題である。ここでは1050と 1200板材の焼なまし過程での機械的性質と組織の変化 を述べる。

3.1 1050板の等時焼なましでの軟化特性²⁴⁾

工業用純アルミニウム1050 (A1-0.28%Fe-0.11%Si-0.02%Cu)の冷間圧延板について,室温から350°Cまで 各1時間等時焼なまし(昇温速度50°C/h,冷却速度 25°C/h)した時の軟化曲線をFig.7に示す。540°C/3h ソーキングしたDC鋳塊を525°Cで熱間圧延を開始して 4.8 mm厚とした工場材を用い,そのまま0.115 mmま で冷間圧延したIAなし材(HR-CR)と,50%冷間圧延 後2.4 mmとし380°C/1hのIAを行い0.115 mmまで冷 間圧延したIAあり材(HR-CR-IA-CR)の2工程について 調べた。いずれの工程も伸びが150°Cで一旦低下しそ の後温度上昇とともに増加し,275°Cでピークとなり,



Fig. 7 Change of the tensile properties of a cold-rolled sheet by isochronal heat treatment from room temperature to 350°C^{24, 25}.

さらに高温になると低下して一定となる。IAあり材は IAなし材に比べて引張強さ,耐力がともに小さくなり 伸びが高くなる。

このIAあり材の伸びの低下する温度近傍のTEM組 織をFig.8に示す。圧延ままと150°Cの組織は転位お よび転位セルと亜結晶粒の共存した組織で、200°Cは 亜結晶粒組織である。150°Cの組織には転位セルと同 じ0.5~1 μm径のリング状の析出物がセル境界上に観 察され,200°Cでは転位セルが消滅しリング状析出物 は亜結晶粒内に残存していることがわかる。これらの 中にはリングになりかけの凝集化しただけの粒子もあ る。Fig.9からこのリングは0.1~0.2 μm径の単結晶



200°C /1 h

Fig. 8 TEM structures of an as-rolled sheet and annealed sheets at 150 °C for one hour and 200 °C for one hour for intermediate annealing process^{24), 25)}.





のSi粒子がセル境界上にリング状(以下, Siリングと称する)に集まったことがわかる。この Siリングの数 は275℃で最大となり,ほぼ再結晶が終了する300℃に なると半減し,350℃では消滅する。電気伝導度の変 化も275℃で最大となる。Fig.8の伸びの低下とSiの転 位セル上への偏析・析出が,伸びのピークとSiリング の析出が最大となることが対応している。

IA前後のミクロ組織をFig. 10に示す²⁵⁾。IA後には 径1 µm以下の微細なAlFeSi系化合物が再結晶粒内に 分散しているのがわかる。これらの化合物はその分散 状態から亜結晶粒界上に存在していたものと推定され る。IAによりFe, Si原子がAlFeSi系化合物として析 出し固溶量が減少するため、その後の加工と最終焼な ましで強度が低下すると考えられる。

3.2 1200板の等温焼なましでの引張特性²⁶⁾

1050よりFe量の多い1200 (Al-0.85%Fe-0.06%Si-

0.02%Cu)板はプレス用材料として使用され,強度と成 形性をバランスしたH2n調質で用いられることが多 い。1200冷間圧延板の250°Cの等温焼なましでの公称 応力・公称ひずみ曲線をFig. 11に示す。板材の製造工 程は、ラボのDC鋳造したインゴットを550°C/6hソー キング後、圧延温度550°Cで30 mmから2.0 mmまで熱 間圧延し、その後0.4 mmまで冷間圧延する工程であ る。250°Cの焼なましは空気炉にて昇温速度50°C/hで 20~1000 min加熱し、その後空冷を行った。圧延まま 材の伸びは約5%あるが、20~50 min焼なまし材の伸 びは1%以下にまで低下する。150 min焼なまし材は公 称ひずみ0.005以下の低ひずみ域で最大応力を示した 後、若干応力が低下し、その後は応力が増加しない現 象が見られた。1000 min焼なまし材は比較的均一に変 形し約33%の伸びを示した。

引張試験片の破断後の外観写真をFig. 12に,引張破 断後の肉厚分布をFig. 13に示す。20 min 焼なまし材は



Fig. 10 Microstructures before and after intermediate annealing²⁵).



Fig. 11 Nominal stress and nominal strain curves of 1200 sheets isothermal annealed at 250°C for several minutes²⁶.

試験片肩部近傍で局部変形後すぐに破断し,50 minと 150 min焼なまし材は局部変形後,バンドを形成し,そ の内部で破断した。前述の1050の等時焼なましの結果 と比較すると20~50 min焼なまし材での伸びの低下 は150°Cでの伸びの低下と,1000 min焼なまし材での 伸びの向上は275°Cでの最大伸びにほぼ対応している と考えられる。

Fig. 14は焼なまし時間と板断面のミクロ組織, TEM 組織の関係を示す。圧延ままは転位, 転位セルと亜結晶 粒の混合組織, 50 min焼なまし材は亜結晶粒, 150 min と1000 min焼なまし材は亜結晶粒と再結晶粒からなる 部分再結晶組織である。Fig. 15 は50 min焼なまし材の 亜結晶粒界を収差補正走査/透過電子顕微鏡で観察及 びEDS分析した結果で, 亜結晶粒界にFe, Si原子が偏 析していることが明らかとなった。1000 min焼なまし 材には1050と同様にSiリングが観察された。

浅野らは20~50 min焼なまし材での伸びの低下は, 亜結晶粒界へのFe, Si原子の偏析や析出の結果, 亜結 晶粒内部の固溶原子が希薄となったため変形が伝播で きずに肩部の応力集中部で局部変形が生じて破断に至 ったと考えた。一方, 150 min, 1000 min焼なまし材 で伸びが増加するのは再結晶粒が形成され, 引張変形 中にこの内部に転位および転位セルが新たに形成され ることで局部変形が抑制され均一変形が進行したため と考えた。



Fig. 12 Appearance of specimens after tensile fracture²⁶.



Distance from the shoulder of the tensile specimen / mm

Fig. 13 Thickness distribution of specimens after tensile fracture from the shoulder to the center of specimens²⁶.



Fig. 14 Micro- and TEM structures of the cross-section of 1200 sheets as-rolled and annealed at 250°C for several minutes²⁶⁾.





(a) HAADF-STEM image, (b) Bright Field image, and (c), (d) EDS mapping images of Si and Fe²⁶.

4. 回復・再結晶の速度論的解析

4.1 粒子数変化を考慮した速度式²⁷⁾

前節で述べたように固溶した不純物原子の転位,転 位セル境界上あるいは亜結晶粒界上への偏析・析出・ 凝集化が回復・再結晶過程で生じていることが明らか となったので,これを不純物原子の偏析・析出・凝集 化が回復・再結晶速度を律速しているとの観点から速 度論的解析を行った。偏析から析出への移行過程は明 瞭でなく,偏析過程の硬度や導電率への寄与も析出に 比べるとかなり小さいと考えられたので,全体を析出 反応として速度式を導出した。境界や粒界で生じる凝 集化もこの析出反応の一部と考えた。回復・再結晶の 解析には一般にはJohnson-Mehl式あるいはJohnson-Mehl-Avramiの式が用いられるが,いずれも同じ形式 で与えられるので以下JMA式と呼ぶ。JMA式は新相 の割合をyとすると次式(3)で表される。nは指数で,τ は時定数(寿命)である。

$$y = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right\}$$
(3)

しかしながらJMA式は新相の粒子生成速度が一定といった仮定のもとに導出されているので、この仮定のもとでしか使えない。山本はこれに対し、新相粒子数は指数関数的に変化するのが自然であると考え、指数関数的に減少する場合の新相粒子数Nを次式で与えた²⁸⁾。

$$N = N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \tag{4}$$

N₀は時刻*t*=0での旧相粒子数, τ₂は時定数である。新 相粒子は旧相粒子(格子欠陥など)のサイトに形成され るが,旧相粒子は複数の格子欠陥や生成条件などが関 与して形成されるために,式(4)を拡張して,次式で 表せるとした。

$$N = N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right\}$$
$$\cdots \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right\} \cong N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\}^{n_2}$$
(5)

山本は粒子数変化を示す式(5)を式(3)に組み込むこ とで新しい反応速度式を提案した²⁸⁾。次式(6)が山本 の速度式である。yは生成した新相粒子の割合を示 す。n₁, n₂は指数で, τ₁, τ₂は時定数である。

$$y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{1}}\right)^{n_{1}} \cdot N\right] = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{1}}\right)^{n_{1}} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{2}}\right)^{n_{2}}\right]$$
(6)
$$\tau_{1} = \frac{1}{D} \cdot \left\{\frac{k}{N_{0}}\right\}^{\frac{1}{n_{1}}} \left(\frac{C_{\beta} - C_{E}}{C_{1} - C_{E}}\right)^{\frac{n_{1} - 1}{n_{1}}}$$
(7)

ここでkは定数, C_1 は母相の溶質原子濃度, C_β は析出 相である β 相の溶質濃度, C_E は β 相と母相との界面で の溶質原子濃度である。Dは拡散係数である。粒子が 一次元拡散で成長する場合は指数 $n_1=0.5$ で, 二次元拡 散で成長する場合は指数 $n_1=1$ となる。三次元拡散で成 長する場合は指数 $n_1=1.5$ となる。それぞれの指数での τ_1 は式 (7)から以下のようになる。

$$(-\not\!\!/ \kappa \vec{\pi}) \quad \tau_1 = \frac{k^2}{DN_0^2} \cdot \left(\frac{C_1 - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \tag{8}$$

$$(\exists \not k \vec{\pi}) \quad \tau_1 = \frac{k}{DN_0} \tag{9}$$

$$(\Xi \not \propto \vec{\pi}) \quad \tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{ \frac{k}{N_0} \right\}^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{10}$$

τ1から(8),(9),(10)に基づいて、固溶した溶質原 子濃度CIや初期の粒子数N₀の影響を調べることができる。

2つの反応が並列してあると考えられる場合は,2つの複合反応と考え次式(11)で解析した。

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

= $A \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\}^{n_2} \right] \right\}$
+ $B \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_3}\right)^{n_3} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \right\}^{n_4} \right] \right\}$ (11)

A, Bはそれぞれの反応の比率を表し、A+B=1である。

2 速度式による回復過程と再結晶過程の 分離と解析²⁷⁾

Fig. 16は1050熱間圧延材を350°Cソルトバス焼なま しした時の硬度変化に及ぼすソーキング条件の影響を 示す。試料はラボでDC鋳造した1050のインゴットを ソーキングなしと600°C/8hでソーキング後水冷(WQ) と炉冷 (FC) した場合について、500°Cで20 mmから 4 mm まで熱間圧延を行い300℃で終了した板材をソル トバスにて焼なましした。硬度変化からソーキングな し材が再結晶は最も遅く始まり、最も遅く終了してい ることがわかる。さらにソーキング600°Cからの冷却 速度の影響は小さいことがわかった。硬度変化から全 体の反応は1つの反応速度式だけでは表すことはでき ないことがわかり、想定される2つの反応、回復反応 と再結晶反応の複合反応と考え、式(11)で解析した。 Fig. 16の硬度変化から、反応の開始と終了の差を1と して反応開始からの硬度変化量を規格化して、式(11) でカーブフィッティングした結果がFig. 17である。規 格化された測定データはExperimental Data (Exp. Data) として表示した。焼なまし直後 (0.01 min) の硬 度はAs rolled材と同じとして解析した。この手法で 290, 320, 350, 380°C等温焼なましでの硬度変化を解析 して得られた各パラメータ値をまとめたのがTable 2 である。この表にはJMA式での解析結果も合わせて載 せている。JMA式の場合も一つの式ではカーブフィッ ティングできず、2つに分離した。この表でA+B=1で ない場合があるが、これは再結晶終了後に第三の反応 があるためである。この表の2つの反応過程における 主要なパラメータである指数n₁, n₃および時定数 r₁, τ3についてその物理的意味を次に述べる。

4.2.1 指数n1, n3

JMA式の場合, n₁はソーキング条件や焼なまし温度 で0.5~2の範囲の値を示し, n₃も同様に2~5の範囲 の値を示し一定にならず, n₁, n₃の値には一貫性がな かった。指数n₁, n₃は特に粒子の成長の機構を決める 意味のある値なので, ソーキング条件や焼なまし条件 で指数が変わることは, それぞれの条件で成長のモデ ルが変わってくることを意味するが²⁹⁾, こうしたこと は通常考えにくい。これに対し山本の式で解析したn₁, n₃の値はJMA式に粒子数の項が付加されたことによっ て最初の回復過程の反応はn₁=0.5, 第二の再結晶過程 の反応はn₃=1で統一的に表すことができた。これは回 復あるいは再結晶を律速する不純物の析出反応はそれ ぞれ基本的に同じ, すなわち粒子の成長機構は同じで ソーキング条件や焼なまし温度に依存しないことを意







Fig. 17 Superimposition of the curves calculated by Yamamoto's equation on the experimental data of the Vickers hardness (normalized), (a) no soaking, (b) 600°C/8h FC and (c) 600°C/8h WQ²⁷).

Rate equation	Soaking conditions	Annealing temperature ()	Α	n_1	$ au_1$	n_2	$ au_2$	В	n_3	$ au_3$	n_4	$ au_4$
		290	0.15	0.5	30	_	_	0.85	2	5500	-	_
	NT	320	0.25	1.3	40	-	-	0.75	3	700	_	-
	No soaking	350	0.30	0.5	10	-	-	0.70	3.5	105	_	-
		380	0.20	2	5	-	-	0.80	2.5	48	-	-
		290	0.25	0.5	50	_	-	0.75	2.7	1500	-	-
τλα	600°C /8h EC	320	0.17	1	10	-	-	0.83	2.5	190	_	-
JMA	000 C/ 011 FC	350	0.40	0.5	10	-	-	0.60	3	34	_	-
		380	0.25	0.5	1	-	-	0.68	5	10	-	-
		290	0.22	0.4	10	_	-	0.78	2	1800	-	_
	600°C/8h WQ	320	0.31	1.3	45	-	-	0.69	3.5	260	_	-
		350	0.40	0.5	10	-	-	0.60	2.5	35	_	-
		380	0.25	0.5	1	-	-	0.75	3	13	_	-
	NT 1	290	0.17	0.5	80	5	60	0.83	1	6000	8	1300
		320	0.27	0.5	30	6	10	0.73	1	340	10	250
	INO SOAKIIIg	350	0.30	0.5	10	2	1	0.70	1	15	4.5	100
		380	0.25	0.5	1	1.5	8	0.70	1	9	3	55
		290	0.30	0.5	100	10	40	0.70	1	1200	35	280
Vomemete	600°C /9h EC	320	0.27	0.5	10	5	15	0.73	1	150	20	45
1 annannoto	000 C/ 011 FC	350	0.40	0.5	10	1	2	0.60	1	22	10	10
		380	0.12	0.5	1	1	1	0.82	1	4	5	5
		290	0.30	0.5	100	5	20	0.70	1	1500	2.8	900
	600%C /8h WO	320	0.30	0.5	16	5	15	0.70	1	38	2.8	360
	000 C/8h WQ	350	0.42	0.5	10	1	2	0.58	1	14	3	25
		380	0.13	0.5	1	1	1	0.87	1	8	2.6	6

Table 2	Values of parameters	obtained by cur	ve-fitting of	Vickers	hardness's	experimental	data (normalize	ed) using
	Yamamoto's equation	and JMA one ²⁷⁾						

味する。

回復過程の指数n₁=0.5は,一次元拡散による成長が 支配的で,これは転位上に不純物が析出する場合に相 当する。回復過程は不純物が析出して転位や転位セル が消滅する過程で,転位セルは転位で構成されている ので,n₁=0.5はほぼ妥当な値と考えられる。この反応 は再結晶が開始しても転位が残存していれば進行す る。一方,再結晶過程の指数n₃=1は二次元拡散が支配 的で円板状粒子が半径方向で成長する場合に相当す る。再結晶過程は亜粒界面に沿った析出が生じて亜結 晶粒が消滅する過程でその結果再結晶粒が形成される。

回復過程,再結晶過程の2つの過程を山本の速度式 を用いることで分解することができた。これまでミク ロ組織や硬度変化で便宜的に分離していた回復過程と 再結晶過程が,山本の速度式を用いることで硬度変化 や導電率変化でのそれぞれの寄与率が明確になり,パ ラメータを解析することでその析出機構を定量的に評 価できることが明らかとなった。

4.2.2 時定数 T1, T3

指数n₁=0.5の場合,時定数 τ₁は式(8)で表され,析

出サイトの数*N*₀²に反比例し,溶質原子濃度*C*₁に比例 することがわかる。Table 2から山本の式で解析した*τ*₁ は焼なまし温度では変わるもののソーキング条件では 大差ないことがわかる。これは固溶量に若干の差はあ るものの,ソーキング条件で大差なくSi原子の析出サ イトになる転位セルの形成量も加工度が同じで大差が ないため,回復段階の反応速度はソーキング条件の影 響をあまり受けなかったものと考えられる。

これに対し、再結晶の時定数 r₃はTable 2からソー キングなし材が特に290°C焼なましで大きい値を示 す。ソーキング後の炉冷と水冷では時定数に大きな差 がない。ソーキングなし材ではFeやSiは濃度分布が不 均一で、鋳造時のセル境界近傍に多く存在しているが、 ソーキングされた材料はFeやSiの濃度分布が均一とな り、その結果、熱間圧延での予備加熱(500°C)や熱間 圧延中にも析出が結晶粒内に均一に生じる。これはこ の温度がAlFe系やAlFeSi系の析出ノーズ域と関係し ているからである。その結果ソーキング材は熱間圧延 中に化合物近傍で動的回復により亜結晶粒が均一に生 成する。亜結晶粒界は析出物に沿って形成されること が多く、亜結晶粒界だけでなくこの粒界上の析出物も 焼なましでの溶質原子の析出サイトとして作用し,式 (9)からわかるように析出物が多いと N_0 が大きくなり τ_3 は小さくなると考えられる。

導電率の変化に関しても指数,時定数すべて硬度の 変化とほぼ同じパラメータの値で回復・再結晶を表す ことができた。これは本製造プロセスの回復・再結晶 では硬度の変化が不純物の析出の変化にほぼ対応して いること意味する。

回復過程と再結晶過程について,時定数₇₁, τ₃は拡 散係数Dを含むことからそれぞれの過程の拡散の活性 化エネルギーを算出できる。その結果,回復領域では Si原子の格子拡散が,再結晶領域ではFe原子の格子拡 散が主として関与していることがわかった(**脚注**)。す なわち,結晶粒内から転位および転位セル境界や亜結 晶粒界への不純物原子の拡散が回復速度や再結晶速度 を律速しているといえる。回復・再結晶に伴い,硬度 が低下していくのは転位,転位セルや亜結晶粒界など の格子欠陥上に不純物原子が析出することにより格子 欠陥が消滅していくことに対応していると考えられる。

4.3 Fe, Siの固溶度と回復・再結晶速度³⁰⁾

Fig. 18は鋳塊を450°C/8h FCのソーキングで十分析 出処理した1050熱間圧延板について、350°Cソルトバ ス焼なましでの硬度変化をソーキングなし、600°C/8h WQ材と比較した結果である。ただし熱間圧延は前述 の4.2の場合とは異なり熱間圧延中の析出をできるだけ 抑制するために300°Cで行った。ソーキング後の鋳塊 と熱間圧延後の導電率の変化をFig. 19に示す。 450°C/8h FC材では、ソーキング時に多くの析出が生 じているが、熱間圧延でも析出が進行しているのがわ かる。Fig. 18からソーキング時に析出処理すること で、すなわち固溶度を大幅に減らすことで回復・再結 晶が圧倒的に速く進行することがわかる。またソーキ ングなし材、600°C/8h WQ材では350°C長時間焼なま し処理しても硬度が450°C/8h FC材ほど低下しないこ とがわかった。

Fig. 20はFig. 18の硬度を規格化して山本の速度式で カーブフィッティングした結果で,**Table 3**は解析の 結果得られたパラメータの値である。導電率の結果に ついても合わせて記載している。この場合も二つの反

原論文²⁷⁾では、「転位パイプ拡散, 粒界拡散の活性化エネルギー におおむね一致している」としていたが, 活性化エネルギーの計 算に誤りがあり, 「格子拡散の活性化エネルギーにおおむね一致 している」が正しい。

脚注

応の重ね合わせで表すことができ、回復過程は n_1 =0.5 で、再結晶過程は n_3 =1である。450°C/8h FC材の τ_1 、 τ_3 はソーキングなし材、600°C/8h WQ材に比べて小さ いことがわかる。時定数 τ_1 に関しては、4.2.2で述べた ように固溶度が減少し溶質原子濃度 C_1 が小さくなるた め τ_1 は小さくなる。時定数 τ_3 に関しても同様で、析出 物が多いと N_0 が大きくなり τ_3 は小さくなると考えられ る。また導電率の τ_1 、 τ_3 は、4.2.2で述べたように熱間 圧延温度が高温では硬度とほぼ同じパラメータの値で 表すことができたが、低温にした場合は硬度に比べて 小さく、硬度に先行して析出反応が進行していること がわかった。これは圧延温度が低温のため導入された 転位が多く、析出が促進された結果と考えられる。



Fig. 18 Effect of soaking conditions on the change in the Vickers hardness in 1050 aluminum hot-rolled sheets annealed at 350°C³⁰.



% IACS	No soaking	600°C/8h WQ	450°C/8h FC
Ingot	60.34	60.55	62.08
Hot rolled sheet	60.37	60.67	62.59

Fig. 19 Electrical conductivity of ingots and hot-rolled sheets after soaking³⁰.



Fig. 20 Superimposition of the curves calculated by Yamamoto's equation on the experimental data (normalized) of the Vickers hardness, (a) no soaking, (b) 600°C-8 h WQ, (c) 450°C-8 h FC³⁰⁾.

Fig. 21 はソーキングなし材と450°C/8h FC材の鋳塊 と熱間圧延板の組織である。450°C/8h FC材では0.1 μm 以下の AlFeSi系の粒状化合物が析出していることがわ かる。熱間圧延板ではこれらの粒子の数が半減し,全 体積は約1.3倍に増加していた。これはFig. 19の導電 率の結果からもわかるように,ソーキング時に析出し た AlFeSi系化合物上に熱間圧延中に固溶したFe,Si原 子が析出しオストワルド成長したためと考えられる。 またこれらの粒子は亜結晶粒界と関係なしに存在して いて初期の亜結晶粒は消滅したと考えられる。

Fig. 22はソーキングなし材の350°C/300 min焼なま し後のTEM組織である。再結晶がほぼ完了した段階 でも多くの転位が残存していた。これらは低温の熱間 圧延で導入された転位の一部で,固溶したFe原子と反 応し高温まで安定で容易に消滅せずに,その結果硬度 は450°C/8h FC材までには低下しなかったと考えられ る。以上のように反応速度式のパラメータを解析する ことで回復・再結晶速度と格子欠陥や溶質原子との関 係に関する定量的な情報が得られ,山本の速度式は回 復・再結晶速度解析に有効である。

5. 回復・再結晶と不純物の偏析・析出の関係

1050と1200板材の焼なまし過程でのミクロ組織や電 顕組織から、固溶した不純物原子は転位セル境界や亜 結晶粒界に偏析しその境界や粒界を覆うことが明らか となった。回復過程ではSi原子が転位セル境界上に偏 析し、その後温度が高くなるか時間が長くなると偏析 した溶質原子はSi析出粒子となり、さらにこれらの粒 子の凝集化が始まりSiリングとなる。その段階になる とセル境界を覆っていたSi原子やSi粒子が減少し、セ ル境界は消失し亜結晶粒が明瞭になる。Siリングは Fig. 8に示すように亜結晶粒内に取り込まれて残存す る。なおFig. 8で観察された亜結晶粒は熱間圧延で形 成された可能性が高く、冷間圧延でこの亜結晶粒内部 に転位や転位セルが形成されたと考えられる。この亜 結晶粒界面上にはFeとSiが偏析し粒界の成長を抑制し

Table 3Values of parameters obtained by curve-fitting of the isothermal annealing data (normalized) of the Vickers
hardness and the electrical conductivity using Yamamoto's rate equation ³⁰⁾.

	Soaking	A	n_1	7 1	n 2	7 2	В	n 3	7 3	n 4	7 4
	No soaking	0.40	0.5	10	0.5	0.5	0.55	1	25	5	60
Vickers hardness	600°C/8h WQ	0.44	0.5	12	0.5	0.5	0.56	1	28	3	40
	450°C/8h FC	0.66	0.5	1	0.5	0.5	0.32	1	0.2	3	40
	No soaking	0.63	0.5	4	0.5	0.5	0.34	1	5	5	5
Electrical	600°C/8h WQ	0.68	0.5	5	0.5	0.5	0.32	1	4.8	2	15
conductivity	450°C/8h FC	0.38	0.5	1	0.5	0.5	0.50	1	0.15	3	40
ている。再結晶過程は亜結晶粒界面上に偏析したFeや SiがAlFeSi系化合物として析出し,さらに凝集化する ことで亜結晶粒界が移動しやすくなり,亜結晶粒は合 体などを生じて消滅し再結晶粒が形成される。凝集化 したAlFeSi系化合物はFig. 10に示したように再結晶 粒内に残存する²⁵⁾。再結晶粒界にはFe,Si原子(主と してFe原子)が新たに偏析し再結晶粒の成長を抑制す ると考えられる。亜結晶粒や再結晶粒の成長はこのよ うな固溶した不純物原子の偏析・析出・凝集化が律速 していると考えることができる。この回復・再結晶過 程を模式化したのがFig.23である³¹⁾。(a)が回復過程 を示し,(b)は再結晶過程を示す。回復過程は速度式の 解析からも明らかなように,Si原子の転位あるいは転 位セル上での一次元拡散による偏析・析出・凝集化が 律速して,転位や転位セルが消滅していく段階である。 一方,再結晶過程も同様に速度式の解析から明らかな ように,亜結晶粒界面上で二次元拡散によりFeやSiが 偏析・析出・凝集化することで,亜結晶粒が消滅して 再結晶粒が形成される段階であると言える。

固溶した不純物原子や添加元素の溶質原子の偏析・ 析出・凝集化の観点から回復・再結晶を考えるのであ れば、高純度アルミニウムから7000 系合金までアルミ ニウム合金全般の回復・再結晶を統一的に考えること が可能となる。7000系の結晶粒微細化についてはすで



Fig. 21 Effect of soaking conditions (no soaking, 450°C-8 h FC) on TEM structures of ingots and hot-rolled sheets³⁰.



Fig. 22 Dislocation structures (low and high magnification) within the grain after annealing at 350°C for 300 min in the hot-rolled sheet of no soaking³⁰.



(b) Recrystallization process

Fig. 23 Schematic diagrams of recovery and recrystallization processes in pure aluminum³¹.

(a) Recovery process: disappearance process of dislocations and dislocation cells through the processes of segregation, precipitation, and coagulation of Si atoms. Formation of subgrains was estimated to occur during hot rolling.
(b) Recrystallization process: disappearance process of subgrains and formation of recrystallized grains. Subgrains were disappeared through the processes of segregation, precipitation, and coagulation of Fe and Si atoms on the subgrain boundaries. Recrystallized grain boundaries were also segregated by impurities, which segregation inhibit grain growth.

に概念図を発表しているが⁹⁾, Feについては不明な点 が多かったので言及していなかった。その後の研究か ら7000系合金の再結晶過程においても固溶したFe原 子が重要な役割を担っていると考えている¹⁰⁾。

6. まとめ

- (1) Al-Fe合金では固溶したFe, Si原子は転位と反応し 微量でも加工硬化し強度を上げる。一方,マトリ ックス中のFe, Si原子の固溶量を地金純度と析出 処理で大幅に減少させることで,再結晶温度が低 下し加工軟化すなわち冷間加工後に室温での回 復・再結晶が生じる。
- (2) 工業用純アルミニウムにおいても固溶したFe, Si 原子は加工で導入された転位と反応し,加工硬化

を示すが、焼なましによりFe, Si原子が析出しそ れらの欠陥を消滅させる方向に働く。圧延で導入 された転位、転位セル、亜結晶粒などの格子欠陥 の消滅過程が回復・再結晶である。Si原子と反応 した転位、転位セルは、回復過程でSi原子がセル 境界で偏析・析出・凝集化しSiリングとなり、そ の結果転位セルが消滅する。再結晶過程では亜結 晶粒界上に偏析したFe, Si原子は析出・凝集化し てAlFeSi系化合物となり亜結晶粒が消滅して、再 結晶粒が形成される。再結晶粒界にはFe, Si原子 が新たに偏析しその成長を抑制すると考えられる。

(3)組織観察から溶質原子の偏析・析出・凝集化という過程が回復・再結晶速度を律速していると考え、速度式を導出し、硬度変化や導電率変化を解析した結果、その反応過程を回復過程と再結晶過程に

分離することができた。また固溶した不純物原子 や溶質原子と格子欠陥との反応が回復・再結晶速 度を律速しているという考えに立てば,高純度ア ルミニウムから高強度7000系合金までの回復・再 結晶が統一的に説明できると考える。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり,有益なコメントをいただ いた(株)UACJの田中宏樹博士と立山真司博士には感 謝の意を表します。

参考文献

- 1) 小菅張弓: 軽金属, 38 (1988), 292-308.
- 2) 小菅張弓, 岡田浩: 軽金属, 61 (2011), 274-294.
- 3) 小菅張弓: 軽金属, 38 (1988), 238-248.
- 4) 麻草春海,佐藤朋有,高橋明彦,前田秀雄:住友化学,1988-II, 69-86.
- 5) 近藤光博,水野幸夫,前田秀雄:まてりあ,33 (1994),62-65.
- 6) J.A. Wert: Journal of Metals, Sept. (1982), 35-41.
- E. Nes and J.A. Wert: Scripta Metallurgica, 18 (1984), 1433-1438.
- F.J. Humphrey and M. Hatherly: 再結晶と金属組織の制御 (改訂第2版),小菅張弓訳,静岡新聞社,(2005).
- 9) 吉田英雄:軽金属, 41 (1991), 331-337.
- 10) 吉田英雄:軽金属, 65 (2015), 345-355.
- 立山真司,山本祐介,浅野峰生,吉田英雄:第125回秋期大 会講演概要,No.7 (2013), 13-14.
- 12) 竹田真帆人,田邊晃生,塙健三,山本悟:合金論の歴史と 論理,ミューズ・コーポレーション,(2007), 132.

13) 田中宏樹: 軽金属, 69 (2019), 296.

- 14) 当摩健, 竹内庸: 日本金属学会報, 18 (1979), 349-355.
- 15) 吉田英雄:住友軽金属技報, 54 (2013), 62-105.
- 16) 畑栄一, 馬場義雄:日本金属学会報, 12 (1973), 21-34.
- 17) US Patent 3,397,044 (1968).
- 18) Y. Ohno and H. Nakamura: Aluminium, 53 (1977), 539.
- 19) 山本悟,水野正隆,切畑敦詞:日本金属学会誌,56 (1992), 142-147.
- 20) 山本悟, 切畑敦詞, 水野正隆:日本金属学会誌, 56 (1992), 757-763.
- 山本悟:デモクリトスの原子論と材料学 -電子・光子の相 互作用と材料の結合,構造,物性,反応-,昭和堂,(2005).
- 22) 渋江和久:水曜会誌, 25 (2018), 1-11.
- 23) Kazuhisa Shibue: UACJ Technical Reports, 5 (2018), 2-13.
- 24) 森山勉, 吉田英雄, 土田信: 軽金属, 39 (1989), 184-189.
- 25) 森山勉,吉田英雄,土田信:住友軽金属技報,30 (1989), 1-7.
- 26) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, 64 (2014), 279-284.
- 27) 吉田英雄, 大久保喜正: 軽金属, 64 (2014), 285-291.
- 28) 山本悟:新しい反応速度論の試み,昭和堂,(1979).
- 29) J. Burke:金属相変態速度論入門,平野賢一,堀仁訳,共立 出版,(1972).
- 30) 吉田英雄, 玉田裕子, 浅野峰生, 大久保喜正:軽金属, 67 (2017), 284-291.
- H. Yoshida and M. Asano: Recrystallization, ed. K. Huang, NOVA Science Publishers, New York, (2020), 169-259.



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)

技術展望・技術解説

PTPアルミ箔の品質規格*

西尾 宏**, 山本 兼滋***, 橋村 智薰****

Material Quality Specification for PTP Aluminum Foil*

Hiroshi Nishio**, Kenji Yamamoto*** and Tomoshige Hashimura****

1. はじめに

JISにおいて包装は,物品の輸送,保管,取引,使用 などに当たって,その価値及び状態を維持するための 適切な材料,容器,それらに物品を収納する作業並びに それらを施す技術又は施した状態と定義¹⁾されている。

PTP (Press Though Pack) という包装形態が日本に 入ってきたのは1965年頃とされており半世紀以上にな る。その構造の大半は、樹脂シートをブリスター成形 し、その凹部に錠剤等を入れアルミ箔に樹脂加工を施 した蓋材を熱封緘したシンプルなものである。これは 一錠毎に分かれているため品質保証がしやすい上に開 封・携帯性が良く、当初の形態からほとんど変わるこ となく使われ続け、現在では世界レベルで日常生活に 定着している。そこへ至るには、様々な性能、品質レ ベルの向上によるところが大きく、医薬品メーカの努 力も大きいが、材料、包装機、検査機など多くのメー カの努力に支えられている。 ただ,国内品は,海外品に比べ高価との指摘がある ことも事実であり,それらを比較した場合,過剰品質 との見方もある。創包工学研究会PTP機械・材料研究 会ではこれらの品質レベルの妥当性についても検討を 行ってきた。本報告では,この点も含め後段に論じる。

2. PTPアルミ箔の構成と必要な品質

PTPアルミ箔は, Fig. 1のようにアルミ箔を中央に して成形シート側に文字印刷, その上にベタやストラ イプ等の着色印刷が施され(ただ, 状況により逆にする 場合もある), その上にPVC(ポリ塩化ビニル)やCPP (無延伸ポリプロピレン)シートにヒートシールするた めの接着剤(シーラント)をコーティングしている。ま た, バーコードの読取りを容易にするための白ベタ印 刷を施し, 文字印刷やバーコード印刷を行い最外層に 印刷の剥がれ防止のための印刷保護層(OP)をコーティ ングすることが一般的な構成である。



Fig. 1 General configuration of the PTP aluminum foil.

- * 本稿の主要部分は、ファームテックジャパン誌、35 (2019)、105-110に掲載。
- The main part of this paper has been published in Journal of Pharm Tech Japan **35** (2019), 105-110. ** (株) UACJ 製箔 技術本部 加工箔技術部
- Converted Foil Technology Department Technology Division UACJ Foil Corporation
- **** (株) UACJ ビジネスサポート本部 知的財産部 知財戦略グループ
 IP Strategy Section Intellectual Property Department UACJ Corporation
- **** (株) UACJ 製箔 品質保証本部 滋賀品質保証部 滋賀品質保証課
 Shiga Quality Assurance Section Quality Assurance Division Shiga Quality Assurance Department

3. アルミ箔について

3.1 アルミ箔とは

アルミニウムは、ボーキサイトを原料にして1887年 に電解精錬法(ホール・エルー法)により工業化された 比較的新しい金属である。それを使ったアルミ箔は、 1911年にスイスで工業化され、日本では1930年に工業 生産が始まったが、その歴史は100年に満たない。し かし、アルミ箔は包装材料以外にも台所回りを中心と する日用品、コンデンサや電池の集電体などの電気製 品、断熱材などの建築材料、等々、今日では日常生活 に不可欠な材料になっている。

3.2 アルミ箔の製造工程とピンホールの発生原因

アルミ箔は、板メーカでの原料の配合を行い溶解・ 鋳造後時に脱ガスのためのフィルタを通し、介在物を セラミックフィルタで取り除き鋳型に流し込みスラブ と呼ばれる厚さ50 cm程度の厚板を作る。これを箔メ ーカにおいて冷間粗圧延を何回か行い、最後に2枚重 ねで行う仕上げ(重合)圧延により所定の厚さにする。 この重合圧延で圧延ロールに当った光沢(ツヤ面)及び、 アルミ箔どおしが接触した艶消し面(ケシ面)ができる (Fig. 2)。2枚重なったアルミ箔を分離機で1枚毎に巻 取り、所定の幅に切断して加工工程に回る。

3.3 ピンホールの発生原因

ピンホールは, 箔厚さが薄くなるほどその発生が多 くなる, 避けがたい品質欠陥である。その発生工程は Fig. 3に示すように複数あるが、アルミ箔特有のもの として重合圧延(①)でできる艶消し面のうねりに起因 のもが多い。その他、各圧延工程(②)における異物の 飛び込み(塵埃や繊維屑など)も多い。鋳造時に発生す る介在物(素材に含まれてない異種物質)や晶出物に起 因するものもある。

重合圧延の箔の断面はFig. 4の模式図に示すような 状態になっており圧延ロールが当たる光沢面は,ほぼ 平滑だが,アルミ面どうしが当たった艶消し面は,う ねりがあり,厳密に言うと薄い部分がある。薄いとこ ろと光沢面の表面欠陥が合致した箇所がピンホールに 至ることがある²⁾。

ピンホールは, **Fig. 5**のように箔が薄くなるほど発生 率は高くなるが, 10 μm以下になると急激に発生率が 増加する傾向がある。PTPアルミ箔に多く使われる17 や20 μmの箔厚さでは,発生はゼロに近いが皆無では ない。







Fig. 3 Aluminum foil manufacturing method and pinhole generation processes.



Fig. 4 Schematic diagram of the pinholes caused by the swelling of the matte surface.



Fig. 5 Relationship between the aluminum foil thickness and the pinhole occurrence rate.

4. 加工工程における品質基準

4.1 加工工程の概要

Fig. 1に示した構成にするためにFig. 6のようにアル ミ箔に印刷した後に印刷保護層およびシーラント塗工 を行う。これらは、国内においてすべてグラビア方式 で行っている。最後の工程で所定の製品幅に切断する。

5. アルミ箔以外の構成材料の包装材料 としての衛生基準

5.1 シーラント樹脂

当該樹脂は、その樹脂表面が内容物と接触する面に なるところから, FDA 21CFR Part 175.300登録品およ びポリオレフィン衛生協議会,塩ビ食品衛生協議会が 定めたPL (Positive List)規格登録品を使用することが 一般的と考える。

5.2 印刷保護層およびインキ樹脂

印刷インキ工業連合会のNL規制適合品を使用する 場合が一般的である。ただ,NL(Negative List)規制 品のため前項のシーラント樹脂に比べると信頼度は劣 る。同連合会では、当局の要請もありPL規格登録品化 に向けての検討を行っているようである。

5.3 包装材料

日本薬局方などの医薬品の規格にはPTPアルミ箔の 定めはなく、食品衛生法の1959年厚生省告示第370号 の器具及び容器包装の規格基準を準用することが一般 的である。しかし、当該規格は、使用する樹脂や添加 剤の規制はなく、溶出試験等で規格を満たせば適合に なるという出口のみの規制である。この点は、欧米諸 国が使用できる原材料を限定してPL規格登録品として 法制化している点と比較すると脆弱さは否めない。厚 労省は、5年後を目処に本年6月安全性が担保されたも ののみ使用でき、国際的な整合化も含めた改正食衛法 を公布した。

この詳細は、これから決まっていくが、長年の懸案 でもあり、遅滞なく実施できるよう準備を進めている ところである。

また、PTPの形態で輸出する場合、FDA (Food and Drug Administration)のDMF (Drug master file) に登録しておくことが望ましく、弊社ではPVCおよびCPP 用の他,両面アルミ容器材料(AL/AL)も登録している。



Fig. 6 Schematic diagram of the conversion process.

6. PTPアルミ箔の品質管理概要

6.1 製品仕様

PTPアルミ箔を製造するに当たって顧客と取決めし た内容を網羅した一品一様の「PTP製品製造仕様書」を 発行している。これには一連の番号が付与され,営業 オーダとリンクするようになっている。

6.2 製造ロット管理

PTPアルミ箔は、受注生産のため、納入ロットは 1ロットとしている。社内の管理としては、印刷原反毎 に製造履歴書を発行し作業記録を残している。更にス リット後の製品一巻毎に製品番号を付与しており、 万一、前項の製品仕様と異なる異常品が出た場合、そ の番号からトレーサビリティの調査が可能である。

6.3 包装梱包

製品一巻毎にロットおよび製品番号を記した製品ラ ベルを貼付し一般にPE袋に包装後,ダンボールケース に収納して得意先に納入している。尚,ダンボールケ ースは,内容物保護が本来の目的であり,多少の汚れ や変形はその目的を果たした結果であり,内容物の品 質とは直接関係ないことから、品質保証の対象外とし ている。

6.4 品質保証期間

PTPアルミ箔自体は、一般的な温湿度下で保存すれ ば数年は内容物の初期の性能を維持できる。ただ、現 在はすべて巻取り品として出荷しており、巻芯の大半 は紙巻を使用している。これは、紙素材のため乾燥に よる痩せは否めず、長期保存した場合、紙巻抜けを起 こすことがある。このため、品質保証期間は出荷後6 か月間としている。

6.5 PTP アルミ箔の特性

PTPアルミ箔の一般的な特性を Table 1 に示す。

Ite	em	Unit	Standard
Aluminum f	oil thickness	μm	Specified thickness $\pm 10\%$
Total th	ickness	μm	$30 \pm 25\%$
Heat and lower costing a survey	PVC specification	g/m ²	3.5 ± 0.5
Heat sear layer coating amount	CPP specification	g/m ²	3.5 ± 0.5
Overprint layer	coating amount	g/m ²	1.5 ± 0.5
Heat register as of every wint	Heat resistant specifications	°C	230以上
Heat resistance of overprint	Capsule specifications	°C	200以上
Produc	t width	mm	Specified dimensions ± 0.5
Product	length	m	1000+5,-0
Deinterreitige	Overprint surface	mm	Specified dimensions ± 1.0
Frint position	Heat seal surface	mm	Specified dimensions ± 0.5
Register ma	ark interval	mm	Specified dimensions ± 1.0 (10intervals)
Misalignment of front and	MD (Machine direction)	mm	± 1.0
back printing	TD (Transverse direction)	mm	± 0.5
Barcode vali	dation value	-	1.5 (rank C) or higher
Infrared inspection com	patible ink performance	-	Brightness difference 20 in areas with and without printing
Inner diameter	of winding core	mm	75+0.8, -0
Number	of joints	Quantity	5 times or less
Co	lor	-	Within the limits of PTP aluminum foil standard book
Heat seal	strength	$N \neq 15mm$ width	5.9 or above

Table 1General characteristics of PTP aluminum foil.

7. PTPアルミ箔の特異性

PTPアルミ箔は多品種少量生産の代表格であり,かつ,精細な印刷品質も必要である。この点は,原価低減を妨げる大きな要因になっている。

7.1 製品幅

現在,弊社で登録されている製品仕様書から製品幅 で製品数を抽出するとFig.7(a)のようになり,矢印で 示したように多くは170~220 mm幅に集中てしてい る。2シート取りが主流であるが,100 mm前後にも山 があり1シート取りも多いことが判る。また,当初よ り1 mm単位で生産しており前記Fig.7(a)の矢印の範 囲の詳細をFig.7(b)に示した。Fig.7(b)より,製品種 は極めて多品種であることが判る。

製品幅を集約化 (例えば10 mm間隔) することで最も 生産性の悪い切断工程の作業性向上が期待できる。ま た,原反アルミ箔の在庫も削減され原価低減の効果も 期待できる。更に,容器材料においても同様の効果が 期待できると推察する。

画像処理による欠点検査機ができるまでは、基本

的に判読が可能(誤読がないこと)であることを基準

7.2 印刷品質

印刷の出来栄え



Fig. 7 Product rate distribution of PTP widths in UACJ Foil Corporation. (As of end of Sep. 2018)

にして抜き取りによる目視検査で汚れ、カスレ, キ ズなどの適否を判断していた。

現在は,画像処理による両面検査機により前記検 査を行っており,全数全量の検査が可能になった。 大きさで0.5 mm径以上の欠点は検出可能であるが, 当該検査機は,色調により感度の差が目視検査より 劣る場合もあり,前記の目視検査は現在も継続して いる。

2) 色調

基本仕様設定の際に弊社の標準色見本帳から選択 頂いているため、これを判断基準にしている。

3) 外観検査機の機構

前記,検査機は,印刷版の1円周分の図柄を記憶し, それと異なるものが検出された場合,アラームを出 すので異物や傷などの欠点も削除が可能である。た だ,顧客の要求レベルも年々高くなり,不良判定の 設定を厳しくした結果,正常部も異常と判断するケ ースも多々あり,歩留りを下げる要因にもなってい る。

4) 印刷品質の課題

国内において流通している直接包装に使われる軟 包装材料は、医薬品に限らず、その印刷品質は精細で、 かつ、印刷不良品を市場で見ることは、ほぼ皆無で ある。一方、同種の海外製品は、かろうじて判読で きる程度で国内では削除しているものが流通してい ることも散見され、消費者も選別することなく買い 求めている。国民性の違いとはいえ政府が提唱する 「持続可能な経済・社会づくり」(SDGs)には妨げとな る状況にある。全国グラビア共同組合連合会は、フ ィルム印刷であるが「品質判定ガイドライン」を作成 し理解を求めている(Fig. 8)。



Fig. 8 Quality Judgment Guideline Books.

8. おわりに

包装の一番の役割は、中身を守ることである。現在、 厚生労働省や関係機関で進められている食品衛生法の PL化は、それを担保するための大きな一歩になると考 える。また、PTPにおいて重要な役割である情報表示 は、国内のアルミ箔メーカはPTPアルミ箔が登場して 間もない頃から両面印刷の技術を確立していたことか ら印刷による内容物の表示は適切に対応できていると 考える。さらに、その印刷の不具合や異物の付着など においては、関係するメーカのGMP管理によるハード, ソフト面の充実に加え,近年の検査機の進化により, 大半の混入を防ぐことが出来るようになった。しかし, コストダウンという観点からみると要求品質の向上に 加え、ジェネリック医薬品への移行による小ロット化 が顕著になり、原価低減については切口がない状況に ある。その打開策として製品幅の標準化(5 mm または 10 mm間隔にする)や外観品質の規格緩和をお願いし たいところである。これらを実行することは政府主導 で取り組んでいる「持続可能な経済・社会づくり」 (SDGs)にも貢献できるものと確信する。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS Z 0108 (2012).
- 2) 木村紘:アルミニウム箔重合圧延におけるピンホール発生 に関する考察,軽金属学会 第70回春期大会 講演予稿集, No.33 (1986).
- 品質判定ガイドライン~軟包装(インキ抜け)~全国グラビア協同組合連合会編(2017).



西尾宏 (Hiroshi Nishio) (株)UACJ製箔 技術本部 加工箔技術部



山本 兼滋 (Kenji Yamamoto) (株)UACJ ビジネスサポート本部 知的財産部 知財戦略グループ



橋村 智薫(Tomoshige Hashimura) (株) UACJ製箔 品質保証本部 滋賀品質保証部 滋賀品質保証課



銅の抗菌効果を有した透明フィルム

小石川 敦史*

Transparent Film with the Antibacterial Effect of Copper

Atsushi Koishikawa*

1. はじめに

近年、医療機関では院内感染が社会的な問題となっ ており、細菌やウイルスなどの感染は有害微生物に起 因して発生する。これら微生物の主な感染ルートには 接触感染、飛沫感染および空気感染があるが、院内感 染では医療機器を介した接触感染が度々発生している。 また,抗生物質の多用により薬剤耐性 (antimicrobial resistance: AMR) を有する細菌やウイルスも増加して いる。2013年のAMRに起因する世界の死亡者数は年 間70万人であるが、何も対策を取らない場合、2050年 には年間1000万人にのぼると推計されている¹⁾。世界 保健機構 (World Health Organization: WHO) は AMR に対するグローバル・アクション・プランを採択し, 抗菌薬の研究・開発に力を入れている。しかし、相次 ぐ薬剤耐性菌の出現により新たな抗菌薬の開発が難し くなっているのが現状であり、抗菌薬に頼らない感染 対策が望まれている。

銅には古くから高い抗菌作用や抗ウイルス作用を有 することが知られており、これまでに様々な病原菌や ウイルスに対する効果が認められている。現在、当社 では銅の高い抗菌性を活かした製品開発として、院内 感染の発生起因として考えられている病棟内の手摺や ドアノブ、医療機器のタッチパネルやPCキーボードな どに適用可能な抗菌銅製品の開発を行い、銅箔シール や透明な銅フィルムの製品化を進めている。

そして、2020年は新型コロナウイルス (severe acute respiratory syndrome coronavirus 2: SARS-CoV-2)の パンデミックにより日常生活は大きく変化し、人々を ウイルスの感染から守ることが社会の課題となり、抗 菌および抗ウイルス分野への関心が一層高まった。日 本国内では同年3月頃からの新型コロナウイルスの感 染拡大に伴い、医療現場では感染から身を守るための マスクや手袋などの感染防護具が不足する事態に至っ た。そのため、当社では開発中の銅フィルムの技術を フェイスシールドに展開し、わずか3ヶ月後には開発 したフェイスシールドを社会貢献活動の一環として、 医療機関に寄付する取り組みを行った。本報では、銅 の抗菌効果を有した透明フィルムについて、開発の経 緯とともに製品を紹介する。

2. 開発経緯

本製品の開発プロジェクトは2017年名古屋市立大学 大学院医学研究科へのニーズ調査から始まった。医療 現場では、複数の人が手に触れる手摺やドアノブ、医 療機器のPCキーボード、タッチパネルなどが接触感染 による院内感染のリスクが高く, 医療関係者からの感 染対策のニーズが高かった。UACJ製箔では、電子部 品などに使用する圧延銅箔を製造販売しており、この 銅箔を応用して手摺やドアノブなどへ貼ることができ る粘着剤付の抗菌銅箔シールの開発を進めた。しかし、 銅箔には光透過性がないため、PCキーボードやタッチ パネルに貼付すると文字や画像が視認できない。そこ で、我々は薄膜を作製するスパッタリング技術に着目 し,透過性を有する銅薄膜フィルムの開発に着手した。 本製品の開発にあたっては、透明な銅フィルムの開発 をUACJが、抗菌性能の調査および臨床での試験導入 を名古屋市立大学が行い、文部科学省科学研究費助成 事業(科研費)の助成を受け、産学共同で研究開発を進 めている。

3. 銅の抗菌作用

銅の抗菌作用はこれまでの研究によると、銅表面で 銅イオンは水分子と結合して水和銅イオンとなり、酸

* (株) UACJ R&Dセンター 第五開発部 Development Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation 化する際に過酸化水素 (H₂O₂)を発生し、さらに銅表面 で起きるフェントン反応 (Cu⁺+H₂O₂→Cu²⁺+OH⁻+OH·) によって生成されるヒドロキシラジカル (OH·:活性酸 素と呼ばれる分子種) が病原体表面の細胞壁に損傷を与 えているものと考えられている²⁾。このように、銅は表 面に付着する微生物を活性酸素によって物理的に破壊 するため、微生物の種類や薬剤耐性の有無を問わない。 銅の抗菌作用は、一般的な試験株である大腸菌 (Escherichia coli) や黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus) で認められており、院内感染の原因となる多剤 耐性菌のメチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (MRSA) や多 剤耐性緑膿菌 (MDRP) での効果も証明されている³⁾。 その他にも銅の抗菌作用は、ノロウイルスやインフル エンザウイルスでも効果が得られている。

4. 抗菌銅フィルムの特徴

開発した抗菌銅フィルム表面には、銅がスパッタリン グによって数nm~数十nmの厚みでドライコーティン グされている。コピー機のタッチパネルモニターおよ びPCキーボードに銅フィルムを貼付した写真をFig. 1 に示す。本製品の可視光透過率は、重量換算値として の膜厚5 nmで78%, 膜厚20 nmで50%であり,高い光 透過性を有しつつ,銅の薄褐色を帯びているのが特徴 である。一般的な抗菌加工とは異なり抗菌性能を持つ 銅の色によって抗菌素材の存在を視覚で認知でき,人々 に安心感を与えることができる。適応用途に応じて, 基材となるフィルムにはPETやPP,ウレタンなどの 素材を採用している。

名古屋市立大学での銅フィルムの抗菌性試験結果を Fig. 2に示す⁴⁾。ISO 22196に則った試験では膜厚5 nm の銅を成膜させたフィルムにおいて大腸菌は30分以 内,黄色ブドウ球菌は50分以内で完全な死滅が確認さ れており,これは銅の高い抗菌性によるものである。 今後は,これら細菌2種以外の院内感染の原因となる 薬剤耐性菌やウイルスへの効果検証ならびに臨床での 試験を実施する予定である。

5. 抗菌銅フィルムの応用

2020年, SARS-CoV-2のパンデミックにより, 医療 機関ではマスクや手袋などの感染防護具が不足し, 感 染患者の増加とともに医療従事者の感染や院内感染が 大きな問題となった。この時期に出されたアメリカ衛



(a) Touch panel monitor type.



(b) Keyboard type.

Fig. 1 Appearance of the copper film. (a) touch panel monitor type, (b) keyboard type.



Fig. 2 Number of bacterial colonies on the copper film over time³. (a) Escherichia coli, (b) Staphy lococcus aureus.

生研究所らの論文により、プラスチックやステンレス の表面ではウイルスが約3日間活性を有するのに対し. 銅の表面では4時間以内に活性を失うことが報告され た5)。そこで、当社は社会貢献として開発中の抗菌銅フ ィルムを医療機関へ寄付することとした。SARS-CoV-2 の感染は飛沫感染が原因であることが多いため、銅の 抗菌フィルムを用いたフェイスシールドを新たに開発 した。開発したフェイスシールドをFig. 3に示す。フ ェイスシールドのフレームには当社のアルミニウム加 工技術を用いたアルミニウム製フレームを使用してい る。当社と銅スパッタリングのフィルム加工を担う尾 池工業株式会社は6月30日,名古屋市立大学病院,名 古屋市立東部医療センターおよび名古屋市立西部医療 センターの3機関に、飛沫感染対策用フェイスシール ド1000個とフェイスシールド向け透明銅フィルム3000 枚、タッチパネルおよびキーボード向け透明銅フィル ム400枚を寄付し、7月7日に名古屋市立大学病院およ び名古屋市病院局より感謝状を拝受した。

寄付品は医療現場で使用されており,今後もこうし た試験的な導入を重ね,全国の介護・保育現場などで の導入を視野に入れ,開発・販売計画を進めていく。

参考文献

- 1) TACKLING DRUG-RESISTANT INFECTIONS GLOBALLY: https://amr-review.org/sites/default/files/160525_Final%20 paper_with%20cover.pdf
- 2) 笹原武志:銅と銅合金, 47 (2008) 1-6.
- 3) 笹原武志:銅と銅合金, 46 (2007) 12-16.
- 4) Asako Matsushima, Shinichiro Shibata and Hirotaka Ohara: Acute Med Surg, **7** (2020), e543.
- N. Doremalen, T. Bushmaker, D. H. Morris, et al.: N Engl J Med, 382 (2020), 1564-1567.

お問い合わせ

 (株) UACJ 製箔 営業本部 加工箔販売部 日用品営業課 〒103-0026 東京都中央区日本橋兜町6-5 兜町第6平和ビル7F TEL:03-3249-1189 FAX:03-6855-5886

UACJ Foil Corporation, Marketing & Salles Division, Dailly Necessaries Sales Section 6-5 Nihonbashi Kabutocho, Chuo-ku, Tokyo 103-0026, Japan TEL: +81-3-3249-1189 FAX: +81-3-6855-5886



Fig. 3 Appearance of the face shield.



小石川 敦史 (Atsushi Koishikawa) (株) UACJ R&D センター 第五開発部, 現 第三開発部



299499709 - 299 - (MIC) 0

細見 和弘*

Introduction of UACJ Mobility Technology Center (MTC)

Yasuhiro Hosomi*

1. はじめに

2020年10月,自動車部品事業のグローバル開発拠点 として,モビリティテクノロジーセンター(以下MTC と称す)を新設しました(Fig.1)。近い将来予想される 自動車からモビリティ(移動体)への変革に対応できる 技術開発の中枢となるとの思いを込めて,命名してい ます(Fig.2)。



Fig. 1 Entrance sign of Mobility Technology Center.

自動車産業では、100年に一度の大変革と言われるように、CASE (Connected, Autonomous, Shared and Service, Electric) や MaaS (Mobility as a Service) と称されるような技術革新・ビジネスモデルの転換が急速に進んでおり、中でも地球環境保護の観点から電気自動車などのモビリティ製品の開発が不可欠となっています。自動車の素材については、長年軽量化の観点からアルミニウムが注目されてきましたが、昨今、軽さのみならず、伝熱性、電気伝導性、加工性等々のアルミニウムの多用な長所を活かすことが求められつつあります (Fig. 3)。



Fig. 2 From "automobile" to "mobility".





* (株) UACJ 自動車部品事業本部 副本部長 兼 モビリティテクノロジーセンター長
 Vice Chief Executive, Automotive Parts Business Division and
 Senior General Manager, Mobility Technology Center (MTC), UACJ Corporation

この動向は北米,中国をはじめ世界共通であり,各地 域環境に適したモビリティの実現にアルミニウムが活 躍する時代が来ようとしています。これに対応するた めMTCでは、アルミニウムの特性を最大限に引き出し て、高機能で低コスト,さらには信頼性の高い技術・ 製品を提案する他、各グローバル製造拠点と連携し, 迅速な提案型開発をめざしています(Fig.4)。



Fig. 4 UACJ's global structure for the automotive parts development.

2. MTCの機能

MTCの組織は、技術ニーズの探索から技術戦略の立 案、事業化にともなう仕組み作りを担う技術企画部門 を中心に、材料開発、製品開発、先行開発、先進生産 技術および品質保証技術開発、技術サービスなどの多 様な機能を担う一貫体制としています。そのベースと なる基盤技術や要素技術を有するR&Dセンターと緊密 に連携することで、UACJの技術開発の総合力を最大 限に発揮できることも特長です。

3. MTCのルーツ

MTCの材料開発のルーツは1936年の高強度7000系 アルミニウム合金(超々ジュラルミン)開発にさかのぼ り,当時の航空機に適用されたその成果は,現在の自 動車部品の素材にも受け継がれています。以来,多岐 に渡る分野で世界初のアルミニウム展伸材を創出し続 けてきました。成分設計に加え,押出・圧延加工技術を 活用して素材を自由にコントロールできる組織制御技 術を,差別化の武器としています。また,長い歴史で 培った接着接合,成型,腐食防食,データ活用といっ た様々な要素技術の他,開発失敗や中止などで棚上げ になった技術が豊富にあることも大きな財産と言えま す(Fig.5)。



Fig. 5 Various resources to support MTC's functions.

6xxx series

UACJ ZK80-T6

7075-T6

7xxx series

550

600

500

7xxx series

4. MTCの開発例

MTCの活動の両輪は,現在の自動車用構造部品の開 発と,将来のモビリティに関する調査・研究・開発で す。国内外の自動車メーカ様との共同開発によりアル ミバンパーや骨格部品などの量産化を実現する一方, 近い将来の主役と目される電動車の心臓となる電池関 連の部品開発を精力的に進めています(Fig.6)。

その中で**Fig.7**に示すように部品部位に適した数多 くの材料を開発し、リサイクル材の開発に力を入れる と共に、今後ますます多様化が予想される構造体への 特性要求に応えるべく、異種素材とのハイブリッド構 造や複合材料の開発にも着手しつつあります。これら の先進的な開発は自社だけでは困難であることから、異 業種企業や大学・公的機関とのイノベーション活動に 積極的に取り組んでいます。また、高品質と低コストを 両立する手段としてデータサイエンスの活用に注目し、 センシング技術や自動化技術開発を急ピッチで進めて います。

JIS standard alloy

Developed alloy

UAC

400

7046-T5

UAC.I

450

7046-T6



Fig. 6 Products under development in MTC.

Yield strength / MPa Fig. 7 Property map of aluminum alloys and their applications.

350

UACJ

UACJ 7003-T6

7204-T5

UACJ

6082-T6:

300

6110-T6

Structura Parts 'ex. Side

UACJ

6061-T6

Memh

5. おわりに

上述のように、UACJグループの総合力を結集し、 自動車部品事業における迅速な提案型開発をグローバ ルに展開できる拠点として、MTCを設立しました。将 来さらに多様化が予想されるモビリティ関連部品の開 発を通じ、環境負荷を減らし持続可能な豊かな社会に 貢献していきます。



250

細見和弘 (Yasuhiro Hosomi) (株)UACJ 自動車部品事業本部 副本部長 兼モビリティテクノロジーセンター長 現(株)UACJ 常務執行役員 自動車部品事業本部長



"U-AI Lab.[®] (ユーアイラボ)" のご紹介

上田 薫*, 江崎 宏樹**

Introduction of "U-AI Lab."

Kaoru Ueda* and Hiroki Esaki**

1. はじめに

近年、グローバル化を始めとする産業構造の激しい変 化の中で企業が社会に貢献し続けるためには、既存事 業の継続のみならず社外との共創活動を通じて社会生 活に必要な新たな課題を創成し、事業展開する活動が ますます重要になっていると言えます。そこで、UACJ ではビジネスパートナーに対して自らが有するコア技 術を紹介し、一緒に課題創成する活動の推進の場とし て2019年2月、R&Dセンターに"U-Al Lab.[®] (ユーアイ ラボ)"¹⁾を設置しました (Fig. 1)。このU-Al Lab.とい う命名には、次の3つの意味があります。すなわち 「UACJ (U) のアルミニウム (Al)」、ビジネスパートナー とUACJの関係を示す「あなた (You) と私 (I)」、そして 「友愛 (fraternity) Lab.」です。そこで、本稿ではこの U-Al Lab.の施設と、これまでの活用状況について紹介 します。



Fig. 1 U-Al Lab. in R&D Division.

2. 主な施設のご紹介

2.1 イノベーションルーム

イノベーションルームは、東西24 m×南北6 mのエ リア内に設置した7つの展示テーブルにより構成して います。展示テーブルはFig. 2に示すように、アルミ ニウム材料が有するいろいろな特性をご紹介する「アル ミニウムの基礎」のほか、「材料技術」、「表面技術」、 「プロセス技術(鋳造・圧延)」、「プロセス技術(押出・ 接合)」、「複合技術」、「自動車技術」の各分野における UACJのコア技術について紹介しています。各テーブ ルでは、若手社員が中心となって考案した展示物やモ ニターに映し出される映像により、来場者がUACJの 技術を実際に「見て、触れて、感じて頂く」ことができ るようになっています。

「アルミニウムの基礎」テーブルでは、アルミニウム やその合金が有する強さ、熱や電気の伝わりやすさ、 軽さ、磁気を帯びない、錆びないなどといった基本的 な性質について、実際に鉄や銅といった他の金属との 違いを手に取って比べられるようになっています。

「材料技術」テーブルでは、アルミニウムに様々な元 素の添加,あるいは加工熱処理を施すことによって、 強度や延性など、製品の用途に応じて様々な性質を与 えられることについて紹介しています。例えば、添加 元素や調質条件、再結晶組織と繊維状組織といった金 属組織の違いと材料強度の関係について、Fig. 3のよ うに実際に丸棒を曲げる展示物により体感できるよう になっています。

「表面技術」テーブルでは、アルミニウム材料に様々 な機能を付与するUACJ独自のアルミニウム表面処理 技術や腐食防食処理技術について紹介しています。例 えばFig.4は、放熱性塗装アルミニウム²⁾を紹介する展

 * (株) UACJ R&Dセンター 研究企画部 Research Planning Department, Research & Development Division, UACJ Corporation
 ** (株) UACJ R&Dセンター 研究企画部,博士(工学) Research Planning Department, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr.Eng.















Fig. 2 Exhibition tables in the Innovation room.

- (a) Introduction, (b) Metallurgy, (c) Surface Technology,
- (d) Process Technology (Casting & Rolling),
- (e) Process Technology (Extrusion & Joining),
- (f) Combination Technology, (g) Automotive Technology.

示物です。白熱球によって約50℃で等温保持した保温 庫の表面に,塗装板と未塗装板を置いています。これ らはわずか数℃の差ですが,実際に板の表面を触れて 頂くと,放熱性の違いによる温度の違いが感じられま す。

2ヵ所ある「プロセス技術」テーブルでは、アルミニ ウム材料の製造方法や各種接合技術について、展示物 や映像により紹介しています。日頃、あまりアルミニ ウム材料の製造方法に馴染みがない来場者の方にも、 アルミニウムの鋳造や圧延、押出プロセスを理解しや すいようにしています。例えばFig.5は、アルミニウ ム材料と樹脂材料とを強固に接着するため、UACJが 独自に開発した高接着性アルミニウム表面処理技術



Fig. 3 Exhibition showing relationships between the aluminum alloy composition, the heat treatment, the metal structure and the strength.



Fig. 4 Exhibition showing the high thermal radiation precoating.

"KO処理[®]"³⁾を説明する展示物です。表面処理してい ないアルミニウム管の場合,樹脂材料は全く接着され ず,アルミニウム管から簡単に外れてしまいます。こ れに対してKO処理したアルミニウム管の場合は,樹 脂材料が強固に接着されていることが体感できます。

「複合技術」テーブルでは、UACJが保有する材料技 術や製造技術、表面処理技術を組み合わせて開発した エアコン用オールアルミニウム熱交換器やハニカムコ ア、各種箔製品などの製品を紹介しています。例えば、 エアコン用フィン材の熱交換性能を向上させるために 開発された親水性や撥水性表面処理の効果について、 実際にこれらの表面処理を施したフィン材に垂らした 水滴の挙動より確認できるようになっています。

「自動車技術」テーブルでは、当社のアルミニウム材 料が適用されている市販車のバンパーやドア、フード などの実体部品の展示とともに、自動車部品の主な製 造技術を映像で紹介しています。例えば、Fig. 6は当 社の7000系アルミニウム合金が採用されている市販車 用バンパーですが、実際に手に取り、従来の鋼製バン パーに比べて軽量であることが体感ができます。



Fig. 5 Exhibition showing the effect of KO treatment[®] (High adhesive treatment).



Fig. 6 Exhibition showing the bumper system.

2.2 歴史·未来館

Fig.7に示す歴史・未来館では、UACJの母体である 古河スカイと住友軽金属工業が、それぞれ創業当時の 時代から2013年10月の経営統合を経て今日に至る長い 技術開発の歴史について、文化財とも言える貴重な展 示物と映像により紹介しています。またこの歴史の先 には、UACJが思い描く「アルミニウムが関わる未来」 について示しています。

3. これまでの活用実績

U-Al Lab.は2019年2月のオープン後、まずは社外お よびR&Dセンター以外の社員向けに紹介し、認知して もらうところから始まりました。その後4月からは徐々 に来場者が増加し、2019年3月から2020年2月の1年間 ではFig.8に示すように、来場件数が1か月あたり平 均10組以上全体で137組に達し、各ビジネスパートナ ー企業の皆様と、新しい課題に対する活発なディスカ ッションの機会を得ることができました。そして、こ れらの中からいくつかの共創テーマが生まれ、これら を発展させる活動は現在も継続しています。

なお2020年3月から2021年2月現在,コロナウィル ス感染拡大防止の観点より,来場者を迎えた活発な共 創活動は自粛せざるをえず,大変残念な状況になって います。





Fig. 7 UACJ Technology Museum to understand the histories of the developments (a) and for envisioning the future with us (b).

一方, U-AI Lab.はUACJ社員の教育の場としても活 用しています。例えば、2019年度は新入社員教育の一 環として自社のコア技術を知り、そこから新たな製品 アイデアを創出するといったワークショップを開催し ました(Fig. 9)。

ワークショップの場で提案されたアイデアはすぐに 実用化に繋がるものではありませんが,性別,国籍, 専門性が異なる新入社員が,客観的な目で現状のUACJ の技術を眺め,フレッシュで豊かな感性により提案さ れた数々の発想には,目を見張るものがありました。 これからの企業活動の中で,様々な価値観や考え方を 持つ多様な人材を活用するダイバーシティ推進の重要 性が,改めて感じられました。

若い社員がこのような活動を通じ,これからの社会 に様々な形で貢献できる技術者として成長していって もらいたいと思います。



Fig. 8 Monthly variation for the number of visitors to U-Al Lab. (2019/3-2020/2).



Fig. 9 Workshop for the new employees by using U-AI Lab.

4. おわりに

社外との共創活動を進める場としてR&Dセンターに U-AI Lab.を設置してから, 2021年2月で2年になります。

まだコロナウィルスの感染状況は好転しておらず, この場での活発な共創活動は困難な状況です。しかし ながら、今後はWebを活用したオンライン活動やバー チャルU-AI Lab.の立ち上げなど、社会状況の変化に合 わせた新しい活動方法を模索し、挑戦していきたいと 考えています。そして、海外のR&Dセンター拠点と連 携し、よりグローバルな共創活動が実現できるように したいと夢を膨らませています。

社会が激しく動いている中で,新たな課題を創出し て活動することは、今後ますます重要になってくると 考えられます。これからもR&Dセンターは、激動する 社会に貢献するため、UACJグループ並びにビジネス パートナー企業の皆様と連携して、一緒に共創活動を 推進して参ります。

参考文献

- 1) 商標登録第06246439号.
- 2) Furukawa-Sky Review, 1 (2005), 46.
- 3) Furukawa-Sky Review, 1 (2005), 44.



上田 薫 (Kaoru Ueda) (株) UACJ R&D センター 研究企画部



江崎 宏樹 (Hiroki Esaki)
 (株) UACJ R&D センター 研究企画部,
 現 研究業務部
 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- (第六回) アルミニウム産業の発展 - 第一次世界大戦から第二次世界大戦まで-*

吉田 英雄**

History of the Aluminum Technology from Duralumin to Extra Super Duralumin (Part 6) Development of Aluminum Industry from World War I to World War II*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

これまでWilmのジュラルミンの発明から五十嵐博 士らの超々ジュラルミンの発明までのアルミニウムの 技術史を述べてきた。アルミニウムの技術史では,地 金を製造するアルミニウム製錬の技術についても,多 くの日本人技術者が戦前から関わってきたので,この 製錬についても少々その歴史を振り返ってみることは, ボーキサイトなどの資源に乏しい日本の今後を考える 意味で重要なことだと考える。さらに,第二次世界大 戦での日米間の圧倒的な技術差は,航空機の生産量や アルミニウム地金の生産量だけでなくその板材の生産 性,特に連続鋳造技術,圧延加工技術にも現れていた ので,これについても述べる。

2. 製錬技術

2.1 世界のアルミニウム製錬¹⁾

1918年から1943年までの各国のアルミニウム地金の 生産量の推移をTable 1に示す¹⁾。1934年から1950年 までの世界のアルミニウム地金の生産量と消費量の推 移をFig.1に示す²⁾。第二次世界大戦の1943年の200万 トン弱がピークであることが分かる。その需要の大半 が航空機用であった。参考までに2016年時点での世界 のアルミニウム地金の生産量は5,755万トンに及び, 1943年の30倍の生産量である。その内訳は、中国が約 55%を生産し、これにロシア、カナダを加えた3か国 で生産量の約2/3を占める³⁾。

第一次世界大戦はアメリカに膨大な軍需市場を提供 し、アメリカのアルミニウム地金の生産量は1915年の 4万1,100トンから、19年には5万8,300トンに急増し た。大戦終了後,各国は余剰在庫を抱えたため,欧州 からアメリカへの輸出が活発となり、アメリカは国内 市場の防衛のため関税障壁を設けてAlcoaの独占を強 化することとなった。またAlcoaは1920年代に入ると 欧州への進出を図り、ノルウェーの会社に資本参加し、 フランス、イタリアの会社を買収した。さらには欧州 諸国のボーキサイト資源や水力発電の買収も行い,各地 にアルミニウム加工および製品工場を建設した。この ようにして、ボーキサイト鉱山、水力発電所、アルミ ナ製造工場, 電解工場, 圧延・鋳物などの加工工場を 展開し、アメリカのみならず北米大陸さらには第一次 世界大戦後も海外の鉱山や製錬工場を系列下におき,世 界最大のアルミニウム企業へと成長した。このような 海外活動の多角化に伴って,国内事業と海外事業を分 離して管理することとなった。1928年カナダに Aluminium Limited (1966年Alcan Aluminium Limited と改称)を設立し海外事業をこの会社に移管した。形式 的には別会社として分離したが、大株主は共通なので、 事実上 Alcoaの支配下にあった。その後トラスト法に より1950年完全に分離独立した。1931年世界恐慌に見 舞われアメリカ、カナダの生産量は半減したが、国際 カルテルと軍備拡張により、1936年以降急速に拡大し、 北米の生産は39年22万3,000トンに達し、世界全体の

This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **66** (2016), 136-149. ** 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)

^{*} 軽金属, 66 (2016), 136-149より転載, 加筆補正。

Country	Number of **	Number of **	Amount of production (× 1,000 t)					
	companies	factories	1918	1925	1935	1943		
France	2	5	12.0	20.0	21.8	46.5		
Germany	2	5	14.1	27.2	70.7	203.1		
UK	2	4	8.3	9.7	15.1	56.6		
Switzerland	2	6	19.9	21.0	11.7	18.5		
Norway	5	6	6.9	21.3	16.0	23.5		
Sweden	1	1	_	_	1.7	3.6		
Spain	1	1	_	_	1.2	0.8		
Hungary	1	1	_	_	0.3	9.5		
Yugoslavia	1	1	_	_	_	2.0		
Austria	2	3	_	_	2.4	44.2		
Italy	3	5	1.7	1.9	14.0	46.2		
Europe total	22	38	62.9	104.1	154.9	454.5		
USSR	government	6	_	-	24.5	62.3		
USA	3	16	56.6	63.5	54.1	834.8		
Canada	1	4	15.0	15.0	20.6	449.7		
India	1	1	_	_	_	1.3		
Japan	6	8	_	_	2.7	114.1		
Others*	5	6	_	_	_	35.6		
World total	38	79	134.5	182.6	256.8	1952.3		

 Table 1
 Production amount of the aluminum ingot in the world (1918-1943)¹⁾.

* Others include Taiwan, Choson and Manchuria

** The numbers of companies and factories were shown as of 1943. From "20 years history of Nippon Light Metal"



From "20 years history of Nippon Light Metal"

Fig. 1 Changes in the production and consumption of the global aluminum ingot²).

三分の一を占めた。

第二次世界大戦による軍需の増大は、アルミニウム産業の飛躍的な発展をもたらした。アメリカ政府は一層の設備拡張をするため、1926年以来タバコ包装用アルミニウム箔の生産を行っていたReynolds Metals Corp.

に融資を行ってアルミニウム製錬事業に進出させ, Alcoaの独占が事実上崩壊した。この結果, 1943年 Alcoaが年産44万トン, Reynolds Metals Corp.が年産 8万5,000トンの能力となった。

また政府は国防工場公社(Defense Plant Corporation) が新施設を自ら建設しそれを航空機メーカーやアルミ ニウムメーカーに貸与する制度をつくり、アルミニウ ム関係ではDPCが7億ドルの資金を投じて、アルミナ 工場を2工場、電解工場を9工場、加工工場を25工場 建設し民間業者に委託した。これらの大部分をAlcoa が設計・建設・運営した。1943年には83万4,800トン の生産をあげた。

カナダにおいては Aluminium Limitedが海外事業を 展開し、その直系の Alcanがカナダ唯一のアルミニウ ム企業として発展した。その原動力はカナダ国内の豊 富で低廉な水力電源である。1925年 Saguenay River に 20万 kwの水力発電所を建設し、4マイル先の Arvida (創立者の Arthur Vining Davisの頭文字をとって命 名)に新工場を建設した。その後も発電所の建設や設備 の拡張を行い、1943年には45万トンの生産をあげ、世 界第2位を占め、カナダはアルミニウムの世界最大の 輸出国となった。同国の第二次世界大戦下1940~44年 間の生産量のうち、55%はイギリス、32%はアメリカ、 7%はそのほか各国に輸出され、自国内の消費は6%に 過ぎなかった。 ドイツの地金生産は第一次世界大戦前までは、スイ ス系のRheinfelden製錬所が生産する年間800トンに過 ぎず、14,000トンにも達していた当時の国内消費は輸 入に頼っていた。第一次世界大戦の勃発とともに3製 錬工場を建設し、1917年国営のVAW (Vereinigte Aluminium Werke)を設立し、3製錬所と新たに建設し た3工場を国営及び半国営とした⁵⁾。軍備拡張を背景と して、1918年には14,100トンであったが、1925年27,200 トン、1936年70,700トン、1943年203,100トンと増大し 第二次世界大戦では、アメリカ、カナダに次ぐ世界第3 位の生産国になった。日本は1943年では世界第4位で あるが、アメリカの1/8でドイツの約半分の生産量で あった。

ドイツは日本と同じくボーキサイトの資源を持って いないので、海外、主として欧州各国にボーキサイト 原料を求めた⁴⁾。第二次世界大戦前、欧州では主とし てフランス、ハンガリー、イタリア、ユーゴスラビア、 ギリシアがボーキサイトを生産していた。第二次世界 大戦の始まる1939年以前では、ドイツのボーキサイト はハンガリー、ユーゴスラビアからの輸入が多かった が、第二次世界大戦開始後は、ハンガリー以外にヴィ シー政権下のフランス、枢軸国であったイタリアから の輸入が増えた。ドイツの輸入量は第二次世界大戦前 までは欧州の生産量の半分を占めていたが、大戦中は 欧州のボーキサイト生産量の7割にまで増加した⁴。

2.2 日本のアルミニウム製錬^{1)~5),12)}

2.2.1 地金の輸入¹⁾

わが国におけるアルミニウム市場の形成は軍需品に 始まったことはすでに述べたが,輸入地金は1887年安 治川に開設された住友伸銅場にて圧延され,アルミニ ウム板として砲兵工廠に納入された。その後民間でも アルミニウム什器が製造されるようになり,1900年に 約100トンに達した輸入地金は1912年には約1,000トン へと増大した。第一次世界大戦の開始によって,フラン ス,スイス,イギリスからの地金輸入は中断したが,そ の間隙を縫って,Alcoaの子会社のNorthern Aluminium Co.(Alcanの前身)が日本に進出し,以来わが国のアル ミニウム市場はAlcanの支配下に入った。1920年には 地金消費量は約2,000トンに拡大した¹⁾。

2.2.2 古河の地金戦略5)

古河電工は1908年の日光電気精銅所の完成と同時に 製線も開始し,アルミニウム線にも関心を示し,1911 年,高橋本枝(*1)を欧州に派遣してアルミニウム送 電線の調査に当たらせた。1919年,古河合名はBritish Aluminium Ltdとアルミニウム・ワイヤー・バーの独 占販売権と技術導入契約を結び、鋼芯アルミニウムの 製造を始めた。これに対抗して住友電線もAlcoaから の技術導入により1925年生産を開始した。住友は Alcoaからの原料であったが、古河は競争上、原料を 廉価に入手する必要があった。また古河は住友のジュ ラルミン製造に刺激されて、鳥羽安行技師を東大の航 空研究所に派遣し研究させた。1926年陸軍航空本部か らジュラルミンの試作命令を受け、1928年には陸軍は 日光電気精銅所をジュラルミン板の製造指定工場とす る決定を行った⁵。

古河は地金確保のため,古河電工の主催する「三社ア ルミニウム協議会」(古河電気工業,東海電極,大成化学) が中心となって政府にアルミニウム事業への支援を要 請した。委員会と並行して3社が中心になった日本ア ルミニウム・シンジケートが設立された。

古河の高橋本枝は欧米からの帰国後も朝鮮,中国, 東南アジアのアルミニウム鉱石の調査を続け,中国や 朝鮮の有力な明礬石鉱床を確認したが,アルミナの経 済的な生産には欧米と同様ボーキサイトを原料とする ことが不可欠であると確信し,Malay半島Johor一帯, Rio群島Batam,Bintan島の調査結果に基づき,採掘 願を提出した。しかし採掘権はすでにBilliton社などが 有していて蘭印当局によって却下された。1928年 Billiton社と交渉して開発に際しては古河に優先権を与 えることを確認させ,1934年日本向けに一手販売契約 が日本アルミニウム・シンジケートと締結された。

2.2.3 Bintan島ボーキサイトからの製錬

日本アルミニウム・シンジケートは台湾電力などと 電力を契約し、1935年Bintan島ボーキサイトによる Bayer法でのアルミナ生産のための日本アルミニウム を設立し、台湾高雄にアルミナ工場、電解工場を建設 した。新会社には三井、三菱、古河、台湾電力などが 出資した。年産6,000トン規模で生産を開始した。1938

脚注*1

高橋本枝(1877-1955)⁵⁾:1877年伊達藩の儒者であった岡千仭の 次男として生まれ、裁判官であった高橋易直の長女淑子と結婚 して高橋家を継いだ。東京府立一中,一高を経て、1901年京都 帝国大学電気工学科を卒業,古河鉱業会社に入社。1910年まで 足尾銅山に勤め、1910年アルミニウム線の調査のため欧米に出 張、1911年帰国し、古河合名会社本店技師を経て、1918年古河 商事技術課長、1921年古河電工技術課長、古河電工取締役。 1931年古河電工取締役辞任、同社嘱託を経て顧問。1939年日本 軽金属株式会社取締役就任し、1943年辞任。30年以上にわたっ てアルミニウム線とアルミニウム地金関連の仕事に携わった。 高橋は学究的な性格から日本におけるアルミニウム産業の先覚 者として製錬や加工の創業に指導的な役割を果たした。

年 Billiton との契約は日蘭商事が窓口になり,Bintan島 ボーキサイト (Al₂O₃:55~56%,SiO₂:3~4%, Fe₂O₃:9~11%)⁵⁾は日本アルミニウム以外に日本曹達 や住友アルミニウム製錬にも販売された。1941年の太 平洋戦争とともに古河鉱業が軍から委託され鉱山運営 に当たった。日本電工,住友化学も1937年頃からコス ト的に有利なボーキサイト原料に転換した。1936年に は日本曹達,満州軽金属の2社が,1937年には東北振 興アルミニウムがアルミニウム製錬に進出した。アル ミニウム製錬工業創始期における各社の状況を**Table 2** にまとめる^{2).6)}。

1939年古河電工と東京電灯との共同出資で日本軽金 属(株)が設立され、地金年産能力5.4万トンを有する わが国最大のアルミニム製錬会社ができた。1933年か ら1945年までの日本のアルミニウム生産量を**Table 3** にまとめる^{2).6)}。終戦時にはわが国の地金生産能力は年 間、内地13万トン、外地(朝鮮、台湾)5.4万トンの規 模に達し、アメリカ、カナダ、ドイツに次いで世界第4 位を占めた¹⁾。その需要は軍需に極めて偏っていた。

2.3 国産原料からの製錬技術

2.3.1 アルミナの製造法,アルカリ法と酸法⁷⁾

アルミナは両性化合物でアルカリにも酸にも溶ける ので,アルミナ製法には大別してアルカリ法(湿式,乾 式)と酸法がある。

(1) アルカリ法(湿式法)

水に溶解しているアルミン酸ソーダにアルミナを結

合させるためにアルカリ(苛性ソーダ,炭酸ソーダ)で 原鉱石を処理する。この処理によって鉄,ケイ素,チ タンなどの不純物は赤泥となって分離され,アルミン 酸ソーダから水酸化アルミニウムを分離する。アルカ リ法では鉄やチタンの分離は比較的容易であるが,ケ イ素はアルカリに容易に溶解するからアルカリ法にお いてはできるだけケイ素の少ない原鉱石を使用するこ とが望ましい。アルカリ法の基になっているのは Bayer法で現在も広く利用されている。Bayer法の製 造工程をFig.2に示す。

(2) アルカリ法(乾式法)

原鉱石をアルカリ土類金属塩またはアルカリ金属塩 (炭酸ソーダ、炭酸カルシウムなど炭酸塩)とともに回 転炉で加熱乾燥するか、アーク炉で固体アルミン酸塩 を得るために溶融させる。アルミン酸塩は水またはソ ーダ溶液によって抽出するとアルミン酸ソーダ溶液が 得られ、これを分解させて水酸化アルミニウムを得る。

(3)酸法

原鉱石を無機酸(硫酸,塩酸,硝酸)で処理すると硫 酸アルミニウムまたは3塩化アルミニウムなどになり, それを分解して水酸化アルミニウムを得る。酸法では 鉄及びチタンの酸化物は多少溶解するが,ケイ素はほ とんど溶解しない。酸溶液からの鉄の除去はかなり難 しいので鉄の含有量の少ない原鉱石を使用することが 望ましい。また装置が耐酸性のものであることが必要 である。

 Table 2
 Japanese smelting companies in the beginning of the aluminum smelting industry^{2), 6)}.

Company	Sumitomo Aluminum	Nippon Denko	Nichiman Aluminum	Nippon Aluminum	Nippon Soda	Chosen Chisso	Manshu Light Metal	Tohoku Sinko Aluminum
Capital (M ¥)	10	50	10	10	16	8	25	10
Foundation Date	1934.6	1938	1933.11	1935.6.21	-	-	1936.11.10	1937.12.23
Production Capacity (ton)	3,000	7,000	5,000	6,000	3,000	4,000	4,000	4,000
initial (ton)	1,500	5,000	3,000	6,000	2,000	4,000	4,000	
future (ton)	3,000	10,000	-	14,000	6,000	-	10,000	
Year of Operation	1936	1934.1	1936.1	1936.11.29	1937.5.1	-	1938.6	
Alumina Production Factory	Sumitomo Chemical, Shicama Chemical	Yokohama Works	Iwase Works	Takao Works	Takaoka Works	Kounan Works	Fushun Works	-
Kind of Ore	Alunite	Alunite	Alum Shale	Bauxite	Bauxite	Alunite	Alum Shale	-
Mine of Ore	Korea, Okumesan	Korea, Seizan	Manchuria (PRC, Northeast China) , Yantai	Dutch East Indies	Dutch East Indies	Korea, Kasari	Manchuria (PRC, Northeast China), Yantai, Benxi	-
Production Process of Alumina	Sumitomo Process, Asada/Taniguchi Process	Okazawa/Tanaka Process (Koshi Process)	Suzuku/Tanaka Process (Riken Process)	Bayer Process	Own Technology	Dry Process (Soda Lime Proces)	Ammonium Sulfate Process (Dry and Wet Combined Process)	-
Electrolysis Factory	Niihama Works	Oomachi Works	Iwase Works	Takao Works	Takaoka Works	Kounan Works	Fushun Works	-
Electrode Production	self-supply	self-supply	self-supply	self-supply	self-supply	self-supply	self-supply	-
Cryolite	purchase	purchase	purchase	purchase/self- supply	self-supply	self-supply	self-supply	-
Electric Power	Shikoku Chuou Power	private power, Toshin Electric	Nihonkai Power, Prefecture Power	Taiwan Power	Nippon Power	private power	Tankou Power	_

Added to Table 2.2 in "Aluminum Industries" by Takayuki Nakajima and Sumio Muratsu

Table 3	Trend of the aluminum production up to 1945	".
	(1) Japan	

Company	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945*
Nippon Light Metal (Kanbara)	_	_	_	_	-	_	_	2,024	10,219	16,524	34,604	24,793	1,709
Nippon Light Metal (Niigata)	_	_	_	_	_	_	-	217	6,880	14,739	19,284	12,833	200
Nippon Soda	-	-	-	-	953	2,753	4,413	5,090	5,418	9,119	10,390	8,723	349
Showa Denko (Kitagata)	-	-	-	-							166	5,061	765
Showa Denko (Oomachi)	19	1,002	2,997	3,533	6,168	8,995	9,464	10,233	16,276	19,685	21,655	13,740	439
Showa Denko (Toyama)**	-	-	214	1,187	3,471	3,517	3,289	3,713	3,829	5,531	5,834	5,304	987
Sumitomo Aluminum	-	_	_	872	1,066	2,494	3,113	6,971	11,453	16,443	18,668	15,421	955
Tohoku Sinko Aluminum	-	_	_	-	_	_	1,379	2,372	2,008	3,170	3,456	2,368	0
Total	19	1,002	3,211	5,592	11,658	17,759	21,658	30,620	56,083	85,211	114,057	88,254	5,404

* From April 1 to June 30.

** The production data of Nichiman Aluminum from 1935 to 1942, this company was merged with Showa Denko in 1943.

			. ,							
Company	1936	1937	1938	1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945*
Chosen Light Metal**	-	-	-	-	-	582	2266	3579	2838	382
Mitsui Light Metal ***	-	-	-	-	-	-	-	5690	6009	328
Nipon Chisso	-	-	-	240	1481	2538	2100	3260	4096	533
Total	-	_	-	240	1481	3120	4366	12529	12943	1243
Nippon Aluminum (Karenkou)	-	_	-	-	-	329	1415	3813	1638	0
Nippon Aluminum (Takao)	210	2776	4608	7661	8762	12218	12083	10685	7563	0
Total	210	2776	4608	7661	8762	12547	13498	14498	9201	0

(2) Korea and Taiwan

* From April 1 to June 30.

** The production data of Chosen Riken from 1941 to 1943, this company was renamed to Chosen Light Metal in 1944.

*** Toyo Light Metal became Mitsui Light Metal in 1943.

From "Aluminum Industries" by Takayuki Nakajima and Sumio Muratsu.



Fig. 2 Diagram of Bayer process.

2.3.2 白粘土からの製錬-日本軽銀¹⁾

国産地金に関しては、1916年日本軽銀(株)が年産 200トンの電解工場を名古屋に建設したのがわが国最 初のアルミニウム製錬企業である。この計画は知多半 島の白粘土を原料として苛性ソーダで処理してアルミ ナを製造し電解するという方式であった。しかし原料 が不適でコスト的に合わず一年で閉鎖された。その後, 同社の経営は藤田組(同和鉱業)に委ねられ,名古屋工 場で研究を続け,1918年長野県大町に電解工場を建設 した。この工場は藤田組系列の明治水力電気の3万kw の電源開発に対応したものであったが,第一次世界大 戦後の不況で挫折した。

2.3.3 明礬からの製錬-昭和電工,住友化学^{11,51,7)~9)} 1931年9月の国際連盟脱退以降,アルミニウム地金 の輸入に不安があり,当時,日本の統治下にあった朝 鮮の明礬石や満州の礬土質岩を用いて地金を国産化す る機運が急速に高まった。浅田明礬製造所の浅田平蔵 は日本沃度(その後1934年日本電工,1939年昭和電工) で朝鮮の玉型山明礬石(*2)を用いて,自分の発明し た浅田法(*3, Fig. 3 (a))で試験をした。しかし,日 本沃度はその後,浅田法ではなく東京工業試験所の田 中弘博士の田中法(*4, Fig. 3 (b))を採用し¹⁾,1934 年日本電工は横浜にアルミナ工場,大町に電解工場を 建設し,アルミニウム製錬の企業化に成功した¹⁰⁾。し かし,その後ボーキサイトのほうが回収率のよいこと が分かったため1937年ボーキサイトに切り替わった。

浅田は日本沃度を諦め住友化学で製造を試みたが, 浅田法では装置が硫酸で腐食され,耐酸性の装置にす る適当な材料もなくて順調に操業できなかった。住友 化学は同社で開発した住友法(*5, Fig. 3 (c))によっ て明礬石からアルミナ製造を行い,1934年,年産1,500 トンの製錬能力を有する住友アルミニウム製錬(株)を 発足させた。結局,住友化学も明礬からのアルミナの 回収は技術面でもコスト面でもうまくいかず,また不 純物が多くジュラルミンには使えないとのことで,住 友も1938年ボーキサイトに切替えた。

2.3.4 礬土頁岩からの製錬

ー 日満アルミ,満洲軽金属^{13)~16)}

礬土頁岩(*6)にはアルミナ分が多いため、ボーキ サイトの供給が途絶えた場合のことを考えて礬土頁岩 をアルミニウムの原料にすることが国策として検討さ れた。礬土頁岩はボーキサイトに比べ風化の度合いが 小さいためか珪石が多い。ボーキサイトはケイ酸分が 少なく5%以下であるが、礬土頁岩は少なくても10%、

脚注*2

 玉埋山の明礬石の成分¹¹⁾: $Al_2O_3: 24 \sim 33\%$, $SiO_2: 14 \sim 15\%$, $SO_2: 22 \sim 33\%$, $Fe_2O_3: 0.5 \sim 15\%$, $K_2O: 6 \sim 8\%$, $H_2O: 9 \sim 10\%$.

脚注*3

浅田法:酸法の一つで、明礬石を焙焼し、硫酸を添加すると溶液は硫酸礬土(硫酸アルミニウム)となって、ケイ酸および鉄は 残渣中に残り、分離ろ過すると粗明礬が得られる。さらに加圧 分解して硫酸カリと硫酸礬土が得られ、焙焼後に水で抽出して 水酸化アルミニウムが得られる方法。

脚注*4

田中法:明礬石を焙焼分解し、アンモニア水で処理してその含 有する硫酸分を硫安、カリウム分を硫酸カリウムとし抽出液を 蒸発させ、硫酸カリウム硫安の混合物をつくる。抽出残渣は苛 性ソーダで処理してアルミン酸ナトリウム液をつくり、これを 炭酸ガスで分解して水酸化アルミニウムを析出させ、焼成して アルミナとする。母液の炭酸ナトリウム液は苛性化して工程に 循環させる方法。

脚注*5

住友法:明礬石を粉砕して焙焼しさらに粉砕し硫酸を添加して 粗明礬と硫酸礬土に分離する。硫酸礬土をアンモニアで中和す ると水酸化アルミニウムが得られ,これを苛性ソーダに溶解し てアルミン酸ソーダにする。沈殿槽で水酸化アルミニウムを析 出させると,ケイ酸および鉄は残渣中に残る。アンモニアで中 和して水酸化アルミニウムをろ過した後のろ液から硫安カリお よび硫安を得る方法。

脚注*6

礬土頁岩:1924年煙台(中国東北地方の鞍山と瀋陽の中間に位置 する)にある煙台炭鉱で耐火粘土の調査中に発見された。粘土の 中には微細なダイアスポア結晶を極めて多く含むことが確認さ れ、当時の地質調査所長村上数蔵博士によって「礬土頁岩」と命 名された¹²。





多いものは40%もあり,苛性ソーダで処理してもケイ 酸分が溶け出してしまう難点があり,ボーキサイトか ら製造するBayer法に比べてこれらの不純物を取り除 く工程が増え採算がとれるかどうかが課題であった。

(1) 日満アルミニウム

理化学研究所の鈴木庸生博士は満洲の礬土頁岩を用 いて、「鈴木式乾式法(鈴木法)」(*7)と呼ばれる製造 法(Fig. 4 (a))^{7)~9)}。を開発した。1933年この方式を採 用した日満アルミニウム(株)が設立され、富山県東岩瀬 町に工場を建設した。同工場は年産3,000トンの規模で 1935年操業を開始した。日満アルミニウムは1942年昭 和電工に買収され、同社の富山工場となった。

(2) 満鉄中央研究所, 満洲軽金属

満鉄中央研究所にても礬土頁岩からアルミナを抽出 する研究開発がなされ、彼らの研究では礬土頁岩の高 品位鉱と低品位鉱では製造方法が異なり、高品位鉱 (Al₂O₃:50%, SiO₂:20%, Fe₂O₃:10%)ではケイ酸



(a) Suzuki process (Riken process)



(b) Manshu keikinzoku Process



が少ないのでアルカリ法でかつ乾式が、低品位鉱 (Al₂O₃: 20 ~ 40%, SiO₂: 40%, Fe₂O₃: 3%) ではケ イ酸が多いので酸法がよいと判断された。

満鉄ではすでに量の多い低品位鉱から硫酸にてアル ミナを製造する小規模実験がなされていたが、満鉄は 関東軍からの強い要請で理研の鈴木法で取り組み始め た。満鉄は日満アルミニウムから鈴木法の特許の使用 権を得て、日満アルミニウムには礬土頁岩を供給する 契約を結んだ。1934年には奉天(現在の瀋陽)に近い撫 順に試験工場ができた。電力は撫順炭鉱発電所から供 給を受けた。満鉄中央研究所の内野正夫技師(*8)は, 高温塩素ガスの取扱い,溶融させたアルミナの粉砕, アルミナの電解の困難さに悩まされた。最後のアルミ ナの電解問題は酸法でつくったアルミナを加えると反 応が進みうまくいくことが分かり, 礬土頁岩からアル ミナができることが実証された。内野らは「満州軽金属 法」((*8,9) Fig. 4 (b)) を完成させ、1936年11月満洲 軽金属製造株式会社を設立させ、年産4,000トンの工場 を撫順に建設し、1938年操業を開始した。その工業化 を満洲軽金属が行い、日本独自開発の技術としてアル ミニウムの製錬に成功した。

脚注*7

鈴木式乾式法:礬土頁岩を電気炉でコークスと一緒に高温で溶 融させ、ケイ酸、酸化鉄、酸化チタンを還元させて、溶融した「ケ イ素チタン鉄」と「アルミナ」を比重差で分離させ、分離したア ルミナに塩素ガスを通じて不純物を除去する方法。

脚注*8

内野正夫(1892-1973)^{5),13)}:熊本県生まれ,熊本中学,五高を経て, 1916年東京帝国大学工学部応用化学科を卒業。古河鉱業に入社 し、足尾や大阪で銅の製錬法の開発に携わった。後に大阪工業 試験所を経て、1932年満鉄に入社して、大連の満鉄中央試験所 無機研究部に属し、アルミニウム製錬法の開発を担当した。そ のときの成果をもとに、1934年から撫順で満洲軽金属の立ち上 げに従事した。1941年満洲軽金属第二期工事完成後、健康上の 理由もあって内野は会社を辞めて、郷里の熊本に戻った。アル ミニウム製錬以外に満州に豊富に存在するマグサイトの資源を 利用したマグネシウムの製錬にも携わった。

脚注*9

満州軽金属法:3段階からなり,第1段階が鉱石から礬酸石灰(ア ルミン酸カルシウム)を製造する工程で,焙焼炉で礬土頁岩と石 灰石を焼いて,水分や有機物を除去し,アーク炉で溶融させ, コークスと鉄を添加する。還元反応でケイ素鉄が形成され沈殿 する。上澄み液から礬酸石灰を取り出す。第2段階は礬酸石灰 から精製アルミナを製造する工程である。溶解槽で礬酸石灰に 炭酸ソーダを加えるとアルミン酸ソーダが生成し,これを洗浄 シックナーでろ過し,その後,脱ケイ酸処理を行う。上澄み液 は精製槽を通して沈殿槽に導かれ,炭酸ガスを吹き込むと水酸 化アルミニウムが沈殿する。脱水処理後ロータリーキルンで焙 焼するとさらさらのアルミナができる。第3段階は精製アルミ ナから金属アルミニウムを取り出す電解工程である。 2.3.5 森永卓一「火鍋子」より¹⁵⁾

森永卓一(*10, Fig. 5左)は当時旅順工科大学にい た大日方一司教授(*11, Fig. 5右)の世話で1935年満 鉄中央研究所に入所した。アルミニウムの応用方面を 調べろとのことで無機化学科の中に入れられた。その 時の科長が内野正夫であった。そこは化学屋の世界で 金属屋は森永だけで金属屋の使用するような装置は一 つもなかったとのことである。その後満洲軽金属に移

脚注*10

森永卓一(1905-1986)17): 1905年山口県に生まれ, 1931年旅順工 科大学冶金学科を卒業し、大阪帝国大学工学部研究生となる。 1935年南満州鉄道株式会社中央研究所に奉職, 1937年満洲軽金 属製造株式会社に転出。1944年満洲軽合金工業株式会社技術部 長になり、新京工業大学、旅順工科大学の講師も兼務。この間、 礬土頁岩からのアルミニウムの生産体制の確立、ジュラルミン の研究、健全なアルミニウム鋳塊製造の研究に没頭した。敗戦 とともにソ連による満洲軽金属の解体を見届け引き上げた。戦 後, 1949年高岡工業専門学校, 1950年富山大学を経て, 1951年 東京工業大学教授となり、1965年同大学を定年退官、1979年東 京工業大学名誉教授となる。1973年から1977年まで千葉工業大 学非常勤教授として勤務。また1965年より社団法人軽金属協会 の顧問として業界の指導に携わり、1969年から二年間軽金属学 会の副会長に就任し学会と業界の連携強化に努めた。研究では アルミニウムダイカスト技術の確立,低圧鋳造技術の基礎研究, 溶湯鍛造技術の基礎研究を行った。著書も数多く,「ヂュラルミ ン」(1943年)(Fig.6左¹⁸⁾),「鋳物用アルミ合金」(1955年),「非 鉄冶金学」(1958年),「アルミニウム製錬」(1968年),「アルミニ ウム合金鋳造学」(1969年),「アルミニウムおよびその合金の押 出加工」(1970年),「非鉄金属顕微鏡写真集」(1972年),「軽合金 の鍛造」(1982年)など実践的な内容が多く、現場技術者に役立つ テキストとなっている。なお池野進富山大学名誉教授が、高岡 アルミニウム懇話会の「アルミ情報」19)などに、森永先生が満洲 から引き上げてきた池野名誉教授の父を旧北陸軽金属に呼んだ 経緯とその後の話を書かれている。

脚注*11

大日方一司 (1902-1969)²⁰⁾: 1902年長野県に生まれ,四高を経て 1926年東京帝国大学工学部採鉱冶金学科卒業とともに旅順工科 大学に赴任。在任中にドイツ留学しX線金属組織学を学び、「X 線金相学」を著した。1936年工学博士(東大)が授与され、旅順 工科大学教授に昇任。1940年東北帝国大学金属材料研究所教授 に転任し、軽合金部を担当。1942年から1950年まで東京帝国大 学第二工学部の併任講師、教授として研究、教育に携わった。 1943年, 啓蒙書「朝日科学新輯9 ヂュラルミン」(Fig. 6右²¹⁾)を 出版。1952年から1954年まで東京大学生産技術研究所の併任講 師として研究所の発展に尽力した。1958年東北大学金属材料研 究所所長、日本金属学会会長の要職に就任。1967年より2年間 軽金属学会副会長として学会の発展に尽力した。研究に関して, |旅順時代,金研時代(戦前戦中),金研(戦後)ではかなり違って, 旅順時代はアルミ青銅のマルテンサイト変態をX線で調査、そ の後ベルリンへ留学, Wassermannと共同研究, 満州でのアル ミニウム工業勃興とともにアルミニウムやマグネシウムに関す る研究を開始した。金研時代の戦前はアルミニウムやジュラル ミンに対する不純物の影響、Al-Snの状態図、Al-Mn系の強制固 溶体の研究、ジュラルミンの高温加工と再結晶、ジュラルミン のS相の組成決定, 戦中はHD (Honda Duralumin) 合金やND (Nippon Duralumin) 合金の開発, アルミニウム地金の再生技術 確立を、戦後はチタンの研究を行ったと述べている。

るが、1936年の満洲軽金属の設立から1945年のソ連に よる設備の解体撤去までの約10年間の「舊滿洲國に於 ける輕金屬工業の實相」(「軽金属時代」に連載執筆した 時のタイトル)をまとめて「火鍋子」という小冊子にし た。当時の満州における関東軍や国策会社の人間関係 の実態が分かる内容である。満洲軽金属が設立された 撫順には精油、石炭液化、軽金属、特殊鋼などの先端 的な総合コンビナートが形成された。この工業化のた めの先端研究を行っていたのが大連にあった満鉄中央 研究所であった。この撫順の先端コンビナート都市に ついては未里周平の「消えた理想郷」¹⁶が詳しい。また 満洲軽金属の社友しろがね会がまとめた「彼方の礬土」 (木村仁信編著)¹³にも満洲軽金属の誕生から終焉まで が詳細にまとめられている。



Fig. 5 Prof. Morinaga^{*)} and Prof. Obinata^{**)} from ^{*)} Japan Institute of Light Metals, 13 (1963), 379. ^{**)} ibid., 19 (1969), No.6, 12.



Fig. 6 Textbook and the primer on duralumin by Prof. Morinaga and Prof. Obinata^{18), 21)}.

3. 圧延技術

3.1 Alcoaの新技術による生産力増強

3.1.1 アメリカの航空機の需要²²⁾

第一次世界大戦で航空機が戦争遂行にとり,はるか に重要であることが認められたが,欧州で戦争が勃発 した1939年における軍用機の生産数を比較すると,ア メリカでは2,141機で,日本の4,467機,ドイツの8,295 機よりはるかに少なかった。1940年春のドイツの奇襲 攻撃でドイツ空軍の優れていることが分かり,ルーズ ベルト大統領は年間5万機の航空機を生産する声明を 発表した。生産を推進するために国防助言委員会 (National Defense Advisory Commission)に自動車メ ーカーGMの社長W.S.Kundsenを任命し,生産を指揮 させた。

この計画には巨額の生産設備を要するが,航空機各 社の資金では不足するために,復興金融公社RFC (Reconstruction Finance Corporation)の子会社として 国防工場公社DPC (Defense Plant Corporation)設置の 制度がつくられた。この制度により軍が自ら工場施設 を建設しそれを航空機会社に運営させるようになり, 資金問題は一応解決した。新工場の建設,航空機の生 産が急増したのは1941年真珠湾攻撃以後であった。大 統領は1942年6万機,1943年には12万5,000機の生産 目標を掲げた。当初,自動車メーカーの量産体制を利 用すれば短期間に大量の航空機が生産可能であると考 えられていたが,航空機と自動車では部品数も大きく 違うことに加え航空機では絶えず設計変更があり,こ れに対応するには従来の自動車メーカーのシステムを そのまま持ち込むことは困難であることが分かった。

その後、流れ作業が容易な生産組織の整備、組立の大 部分の下請化、労働者訓練、権限の分散などによる生 産能力の大幅増加がなされ、このような技術進歩には 自動車量産方式を航空機の生産に導入しようとした Ford社との提携に負うところが少なくなかった。実 際、爆撃機B-24の生産では、他の航空機メーカーが1 日1機の生産能力に対し、Ford社は24時間体制によっ て1時間1機でB-24を生産したと言われている²³⁾。また 自動車メーカーは主として航空機の部品やエンジンの 製造にあたっていた。Table 4は第二次世界大戦中に 製造された参戦諸国の航空機生産数の推移を示す²⁴⁾。 1944年で比較するとアメリカは日本の約4倍である。 日米間の比較を軍用機のカテゴリーごとに分けたのが Table 5である²⁵⁾。単発の小型機ではアメリカは日本 の約3倍の生産力を持ち,輸送機や大型(四発)爆撃機 にいたっては、日本は圧倒的に少なかったというのが 航空機生産数からみた太平洋戦争であった。

3.1.2 Aluminum Research Laboratories (ARL)の 役割^{5), 26)}

Alcoaは1927年頃から,航空機メーカーのCurtiss社, Boeing社, Douglas社などと直接,全金属航空機をデ ザインの段階から共同して行うなどほとんど独占的な アルミニウム材料供給者となっていた。Alcoaはアル ミニウムの構造材の設計まで助言できる専門家を揃え ていて, Aluminum Research Laboratories (ARL)がそ のための大きな役割を担っていた。1940年には220名 の学卒の研究者を抱え,17の化学研究所,11の物理試 験センターと1つのモーター試験所を持ち,554名のス タッフが研究開発に従事していた⁵⁾。フランスで墜落

Year	Japan	Germany	Italy	UK*	USA	USSR
1939	4,467	8,295	1,750	7,940	2,141	10,400
1940	4,768	10,826	2,723	15,049	6,019	10,600
1941	5,088	11,776	3,487	20,094	19,433	11,500
1942	8,861	15,556	2,818	23,672	47,836	25,400
1943	16,693	25,527	2,741	26,263	85,898	34,900
1944	28,180	39,807	1,043	26,461	96,318	40,200
1945	11,066	7,540		12,070	47,714	20,900
Total	79,123	119,327	14,562	131,549	305,359	153,900

Table 4Aircraft production in World War II participating countries

The number in 1945 is the value until September

from Central Statistical Office, "History of the Second World War United Kingdom Civil Series- Statistical Digest of the War" (London: His Majesty's Stationary Office, 1951), 152; Irving Briton Holly, Jr. "United States Army in World War II Special Studies – Buying Aircrafts: Material Procurement for the Army Air Forces" (Washington D.C.: United States Government Printing Office, 1964), 548-555; Grigori F. Krivosheev ed, "Soviet Casualties and Combat Losses in the Twentieth Century", Christine Barnard tr., (London: GreenhillBooks, 1993), 244; Hans Werner Neulen, "In the Skies of Europe – Air Forces Allied to the Luftwaffe" 1939-1945, Alex Vanags-Baginskies tr., (Wiltshire, U.K.: Crowood Press, 2000), 329-331; United States Strategic Bombing Survey, "The Japanese Aircraft Industry" (n.p.: United State Government Printing Office, 1947), 155; "Aircraft Production during World War II" MSN Encarta

chttp://encarta.msn.com/media_701500594_761563737_1_1/Aircraft_Production_During_World_War_II.html>, accessed on Aug. 30, 2005, now closed. ref. https://en.m.wikipedia.org/wiki/World_War_II_aircraft_production

 $http://www.nids.mod.go.jp/event/proceedings/forum/pdf/2005/forum_j2005_06.pdf$

Type of Aircraft	Japan	Number produced	USA	Number produced
	Navy Type Zero Carrier Fighter	10,425	Navy F4F Wildcat	8,061
	Army Type 1 Fighter Hayabusa	5,751	Navy F4U Corsair	12,571
Fighter (Number produced: 5000 or more)			Navy F6F Hellcat	5,200
			Army P-38 Lightning	9,924
			Army P-39 Airacobra	9,558
			Army P-40 Warhawk	16,802
			Army P-47 Thunderbolt	15,634
			Army P-51 Mustang	15,586
	Others	15,091	Others	4,045
	Total	31,267	Total	97,381
	Navy Carrier Bomber Suisei	2,157	Navy SBC Helldiver	7,140
Attack, Bomber (Single eigine) (Number produced: 2000 or over)			Navy SBD Dauntless	5,936
			Navy TBF Avenger	9,837
	Others	7,669	Others	2,181
	Total	9,826	Total	25,094
	Army Type 97 Heavy-Bomber	2,064	Army A-20 Havov	7,385
	Navy Type 1 Attack-Bomber	2,416	Army B-25 Mitchell	10,000
Attack, Bomber (Twin eigines)			Army B-26 Marauder	5,157
(Number produced: 2000 or over)			Army A-28 Invader	2,466
	Others	7,235	Others	1,865
	Total	11,715	Total	26,873
			Army B-17 Flying Fortress	12,731
			Army B-24 Liberator	19,203
(Number produced: 2000 or over)			Army B-29 Superfortress	3,970
	Others	384	Others	
	Total	384	Total	35,904
			Army C-45 Expeditor	4,500
Commentation			Army C-46 Commando	3,140
(Number produced: 2000 or over)			Army C-47 Skytrain	10,048
	Others	1,466	Others	1,789
	Total	1,466	Total	19,477
Total		54,658		204,729

Table 5 Comparison of the number of the military aircraft production by category between Japan and USA during World War II²⁵⁾.

The names and producted numbers of the typical military aircraft with a certain production volume or more are shown. Any other aircrafts with low production is included in the others. Production of the military aircraft such as reconnaissance aircraft, seaplanes, and training aircraft were omitted.

したツェッペリン飛行船の桁の破片をAlcoaに送って 研究を依頼したJ. Hunsaker海軍中佐は「海軍が革新的 な金属材料を使用して未踏の加工製品を作ろうとした 時に, Alcoaが金属とその加工方法の開発を同じ屋根 の下で行ってくれたことは大変な貢献であった」と語っ ている。アルミニウム構造材に関する基礎研究は1930 年代以降の航空機や鉄道車両のアルミニウム化に役立 った。構造材料の技術者で,のちにAlcoaの技術担当 役員になる E. Hartmannはアルミニウム自動車の原型 デザインと分析のために自動車メーカーのPullman社 に8ヶ月も出向した。AlcoaはHamilton Standard社, Douglas社, Boeing社などの航空機メーカーと緊密に 協力することで25種類もの新合金を開発した。

3.1.3 連続鋳造技術の進歩^{26),27)}

ドイツやアメリカではアルミニウムの生産性を上げ るために, 圧延, 鍛造, 押出用インゴットの大型化が 要求されるようになった。従来の金型に鋳込む鋳造方 法では介在物, 偏析, キャビティ, シュリンケージ・キ ャビティ, 柱状晶, 引け巣等の鋳造欠陥の発生が問題 となったため, 新たな鋳造方法の開発が必要になった。 特に結晶粒微細化と逆偏析を低減させるためには冷却 速度を上げることが必要である。このため, Fig. 7 (a) に示すように厚み1/8 inch (3 mm)の鋼の鋳型に鋳込 み, 一定速度で水冷するBucket Castingが開発された が, 鋳型に接触したアルミニウムが凝固収縮して隙間 があいて熱伝達が低下する問題があった²⁷⁾。これに対 し, ZüblinはFig. 7 (b) に示すような鋳造法を発明し た。鋳型側面の片側を開けて, 移動式の平板で閉じて垂 直に下げていき,先に凝固した層の上に順次1~2 inch 深さごとに溶湯を注いでいく方法である27).28)。その後 これらの方法を改良した方法が開発された。Fig. 7(c) はZunckelの開発した方法で、底台が下方に移動して 長尺のビレットができるようになった²⁹⁾。

Alcoaも1930年頃より従来の鋳鉄の鋳型に鋳込む方 法では、インゴットサイズ121×305×508 mm (4.75× 12×20 inch) が限界で、生産性を上げるためにインゴ ットの大型化が要求された。インゴットを大型化すれ ば粗圧延後で仕上げ圧延前に行う皮むき (Scalping) 工 程での切削量も削減できる効果もあった。1930年, Massena工場のW.T. Ennorによって新しいDC 鋳造法 (竪型半連続鋳造法)が検討された。1934年, Ennorは 底面がない鋳型および移動式の底台を用い、凝固した 殻に直接冷却剤をあてることで凝固速度を上げて組織

を微細化する方法を考案した²⁶⁾。この方法は2Sなどの 軟らかい合金には適したが、17Sや24Sなどの硬い合金 では冷却中に割れが生じることが分かった。工場関係 者だけではこの問題が解決できなくなったため、ARL の物理試験部門が共同で取り組むことになり、工場が 鋳造速度,水温と水量,鋳型に接する金属の温度,合 金成分のデータを集積して, ARLが熱応力解析を進め ることで解決できた。1937年末までに、DC鋳造法は Alcoa圧延工場の半数までに適用され、第二次世界大 戦中にはすべての高強度合金が、まだ多少の割れは含 んでいたが、DC鋳造法で製造されることになった。 Ennorの鋳造法は1937年, Alcoa冶金研究者の会合で 報告され, Ennorは「Daddy of the DC ingot」と呼ばれ た。Fig. 8は1934年に考案したDC鋳造法の概念図と 1938年出願の特許に掲載されたDC鋳造法である³⁰⁾。



(a) Bucket (Bag) Casting







Fig. 8 Invention of the continuous casting process by Ennor in Alcoa. Schematic diagram of the concept (1934)²⁶⁾ (left) and the diagram of the patented equipment (right) (1938)³⁰, the concept diagram is reprinted from reference No.25 with the permission from Alcoa Technical Center.

3.1.4 タンデム圧延技術の導入27)

熱間圧延は生産性を上げるためにできるだけ高速で 行うことが必要である。このためには最適な圧延温度 で製造することが重要であるが、粗圧延時の熱間割れ を防ぐために熱間開始時は速度を遅くする必要があ る。端面割れを防止するためにVertical edging rollが 導入された³¹⁾。通常熱間圧延は、粗圧延機と仕上げ圧 延機の2つの圧延機で行われる。当時のジュラルミンの 圧延条件は、二段熱間粗圧延機で8 inch厚のスラブを用 いて130 ft/minの速度で4 inch厚まで50秒、10パスで 圧延し、その後、三段熱間仕上げ圧延機で450 ft/min の速度で、20パス、0.280 inch厚まで150秒で圧延する 工程であった²⁷⁾。二段、三段、四段圧延機の生産速度 の比較を**Fig. 9**に示す²⁷⁾。四段圧延機の生産性が高い ことが分かる。

Fig. 10左に示すようなTrentwoodに導入された当時 の最新鋭の熱間圧延機³²⁾は、全部で7台の熱間圧延機 (2台の1 stand四段圧延機と1台の5 standタンデム四 段圧延機)で構成されている。まず可逆式で5,000馬力 のDCモーターで130 ~ 450 ft/minの圧延速度が出せ る四段の熱間粗圧延機 (8 inch→3 inch)がある。その 粗圧延機と5 stand タンデムの仕上げ熱間圧延機の間に 同じタイプの四段中間熱間圧延機 (3 inch→1 inch以 下)があり、その中間圧延機の前に再加熱工程がある。 クラッド材などの皮材の貼り付けもこの間に行われた ものと考えられる。最後に5 standタンデム四段仕上げ 圧延機で0.100 ~ 0.120 inchまで圧延する工程になって いる³³⁾。5 standタンデム圧延機のロール速度、厚み、



Fig. 9 Comparison of productivity between 2-high, 3-high and 4-high hot rolling mills²⁷).



Fig. 10 Five stand tandem mills for the hot rolling in Trentwood and their rolling speed^{27), 32}, left figure was reprinted with the permission from Alcoa Technical Center.

圧下率をFig. 10右に示す²⁷⁾。

このTrentwood工場は政府の国防工場公社DPCが建 設し,管理運営をAlcoaに委託したもので,戦後は Kaiser Aluminumに払い下げられた。通常の熱間圧延 は粗圧延と仕上げ圧延の2台(あるいは粗・仕上げ兼用 で1台)であるが,Trentwoodでは7台の熱間圧延機を 用い,最初の粗圧延は鋳造組織を壊すことに専念でき, 残りの圧延機は生産性の高い,非常に合理的な生産設 備となっており,高力系アルミニウム合金の熱間圧延 機より50倍もの速度で生産できると言われた³³⁾。

3.2 住友の超ジュラルミン、超々ジュラルミンの 増産^{34)~37)}

1935年,住友伸銅鋼管(株)は(株)住友製鋼所と合併 し,住友金属工業(株)が設立された。同年におけるア ルミニウム合金の生産高は1,400トンであったが,後半 から国際情勢の緊迫化による航空戦力の大幅増強の必 要から飛行機材料の増産が要求された。1937年2月に はプロペラ需要激増による鍛造工場拡充計画が立案さ れた。さらに,陸・海軍による3回の増産計画により, 陸軍は7,418トン/年,海軍は4,400トン/年の目標が立 てられ,大阪桜島の伸鋼所に航空機材料専門の製板課 第二工場,管棒課第二工場が建設され,1938~1939年 稼動を開始した。1938年末に,海軍航空本部から月産 1,364トンのアルミニウム合金生産の要請があり,既定 の増産計画の3倍もの要求で,伸鋼所には拡張の余裕 がなく,新工場の敷地が検討され名古屋に決定した。

1939年国家総動員法の公布で伸銅所軽合金関係工 場,プロペラ製造所全工場などが陸海軍共同管理工場 となり,管理官が派遣され,生産または修理の業務に 関し,陸海軍大臣の指揮監督を受けることになった。 1941年9月名古屋軽合金製造所が設置され,1942年2 月名古屋軽合金製造所も陸海軍共同管理工場となっ た。この工場は,当時伸銅所で開発中であった連続鋳 造法による大型鋳塊を用いることを前提としたストリ ップ方式圧延の製板工場であった。

1943年に入ってから工場の整備が急速に進み、板、 押出材、鍛造材を製造する総合軽合金工場となり、そ の生産量は最盛期には月産4,000トンであった。

3.2.1 連続鋳造技術

(1) 住友の自主技術開発

製板技術の発展に伴い、ストリップ方式で圧延を行 うためには、高品質でかつ大型鋳塊の必要性が生じて きた。1936年春頃の外国雑誌に、「これからは連続鋳造 法に向かわねばならぬ」という2,3行の記事があり, これに着目したのが佐藤新治氏である。1937年彼は「物 事すべて根本は素質である。素質のないものでも努力 すれば上手の域に達するが,努力だけでは名人になれ ない…、しかして、素質のよい鋳塊を作るには連続鋳 造法以外にない」という趣旨の報告書を当時の製造部長 である丸山五男氏に提出し、許可を得て実験を開始し た。その後、名古屋軽合金製造所はアメリカのUnited Engineering社のストリップ方式圧延設備を導入する こととなり、製板用角型大型鋳塊を必要としたため、 大型鋳塊連続鋳造技術の完成が必須となった。これを 担当した鹿子木立郎氏は1941年6月,長さ1,200 mm, 約400 kgの鋳塊を製造するSKS-V式と呼ぶ鋳造法を 完成させた (Fig. 11)。1942年には,最大1,400 kg,厚 さ220 mm, 幅600及び800 mm, 長さ4,000 mm程度の ものが造塊された。実際の圧延には400 kg, 600kg鋳 塊が用いられたので、一本のスラブから3枚取りまた は2枚取りされた。

当初, Vereinigte Leichtmetallwerke GmbH (VLW 社)の技術導入で製造する予定であったが,古河電工が 先に交渉していたため技術導入はできなくなった。こ のため鹿子木氏は海外の文献や特許を参考に,大型鋳



Fig. 11 Continuous casting mold for a slab and its nozzle^{34, 35}.

塊の製造の実験を行い、1942年名古屋軽合金製造所に て量産化した。この連続鋳造法ではジュラルミン、超 ジュラルミンだけで、超々ジュラルミンは鋳込んで放置 すると割れるといった問題があり、Züblin法(SKS-VI 式, Fig. 12)が適用された。Züblin法によるESD板用 鋳塊は、厚さ120 mm、幅400 mm、長さ600 mm(約 80 kg)程度のものであった。

 (2) 古河電工のVLWからの技術導入 -「ベルリン からの手紙」より-³⁸⁾

古河電工は1937年9月の工場事業管理令に基づいて、 日光と大阪の工場が陸海軍の管理を受けるようになっ た。特に古河は陸軍からの要請で航空機用アルミニウ ム合金の大量生産のための新工場の建設が必要になっ た。新工場建設にあたっては外国の最新の技術導入す ることが不可欠であった。1938年VLWから技術提携 の話があり、鋳塊を作る技術ではVLWが優れていると 判断し、1939年8月古河とVLWは契約を結び、溶解鋳 造, 圧延, 鍛造, 押出, 研究に関して技術導入を行い, 技術習得のために3年で技術者を3回派遣することとな った。派遣されたのは松尾敏彦、川村知、北島正元の 3名で、1941年5月シベリア経由でドイツに向かった。 6月にベルリンに着いたが、12日後、ドイツはソ連に 対し宣戦布告をした。7月にハノーバーに着き、空襲の 最中VLWでの研修、VLWの連続水冷鋳造法などの技 術習得を行った。11月にハノーバーを引き上げたが, 日米開戦の危機ですぐに帰国することは難しくなっ た。購入機械類や技術資料は潜水艦で日本に運ばれ た。1942年9月帰国手続きをとったが、ソ連を通過す るビザが取れず翌年まで持ち越された。1943年の春.

> Hollow mold (water cooling) Gutter (fixing) Hollow baseplate (water cooling)

Fig. 12 Züblin casting process for a billet bar^{34), 35)}.

技術資料や駐在員との連絡で日光では連続水冷鋳造設 備を作り上げた。その結果,24SはできたがESDは良 品ができなかった。1943年10月ようやくソ連通過ビザ がおりたが,1社2名までということで北島にはビザは 発給されなかった。ひとり残された北島はベルリンの 空襲の中,肺をやられて闘病生活となり,陸軍の計ら いでドイツ陸軍傷痍(しょうい)軍人療養所に入った。 戦況が悪化し1945年1月にはスイスの結核療養所に移 ったが,9月18日39歳で客死した。これらの経緯につ いて,北島正元氏の長男である北島正和氏が執筆した 「ベルリンからの手紙,第二次世界大戦,大空襲下の一 技術者」が2005年中央公論事業出版から出版されてい る。(Fig.13。北島の手紙が本の表紙になっている)

3.2.2 圧延技術

(1) 伸銅所 (大阪桜島)

1935年ころから,超ジュラルミンが飛行機の外板材 として量産に入って多忙を極めた。そこで桜島の伸銅 所に大板を専門とする製板課第二工場が建設される。 1938年頃から稼働し,主要設備は圧延機12基であっ た。大板の生産には,熱間圧延機としてアメリカ Mesta社製の三段圧延機((22 inch, 30 inch)×66 inch) 1基,冷間圧延機にはUnited Engineering (U.E.) 社製の 三段圧延機((20 inch, 30 inch)×66 inch) 1基と二段圧 延機(28 inch×60 inch) 4基,日立製作所製二段圧延機 2基(28 inch×61 inch, 28 inch×66 inch),その他 U.E.社製四段帯板圧延機1基を有していた。製板第一 工場で「押え圧延」された熱間圧延板を用いて大板が製 造された。



Fig. 13 Front cover of the book "Letters from Berlin"³⁸⁾.

(2) 名古屋軽合金製造所

名古屋軽合金製造所の熱間圧延では連続鋳造法によ る大型鋳塊を用いたストリップ方式圧延が行われた。 この方式では幅1,000 mm板用スラブをU.E.社製可逆式 二段圧延機(粗,仕上げ兼用)で厚さ6 mmまで熱間圧 延後,コイルアップする。焼鈍後,冷間粗圧延はU.E.社 製2standタンデム四段冷間圧延機で3パス通板し,中間 焼鈍を入れて,その後シングルのU.E.社製四段冷間圧 延機で圧減率50%の仕上げ圧延を行い,板厚0.5ならび に0.6 mmとした。ストリップ方式で圧延した板はジュ ラルミン(D2),超ジュラルミンとその合せ板(SD,SDC) の3種類で,板厚は0.4 ~ 1.2 mm,幅1,250 mm以下で ある。超々ジュラルミンESDとESDCは従来の圧延方 式であった。可逆式二段熱間圧延での超ジュラルミン 合せ板(SDC)の圧延工程は次のようである。粗圧延も 仕上げ圧延もこの二段熱間圧延機で行われた。

400kgスラブ (厚さ220 mm, 幅600 ~ 800 mm) → 押え圧延 (厚さ135 mm, 幅850 mm) →面削 (片面 10 mm) →洗浄→皮板付け→加熱→熱間圧延 (厚さ 6 mm, 幅1,100 mm) →両耳切断 (幅1,050 mm)

焼入れには硝石炉を使用し、大板はつり下げ方式で あるが、小板の場合には寸法によってコイル(最終単重 40~50 kg)のまま焼入れしたこともあった。

1944年におけるアルミニウム合金板材の生産量は伸 銅所500~600トン/月,名古屋軽合金製造所は最盛期 には2,000トン/月(内,ストリップ方式が1,500トン/月) であった。

4. おわりに

6回にわたって, ジュラルミンから超々ジュラルミン に至るまでのアルミニウムの技術史をまとめてきたが, そこから見えてきたものを次に述べる。

第1に、戦前までのアルミニウム合金開発の歴史は 航空機用それも軍事用と関わってきたことで、国策の 一つとして大きな発展を遂げてきたことである。戦後 は欧米では民間航空機の発展とともに高強度アルミニ ウム合金の使用量も増えてきて、航空機用高強度高靭 性アルミニウム合金開発は現在も引き続いて行われて いる。合金開発から見れば、最近の合金は亜鉛量など の添加量も超々ジュラルミンに近づいていて、超々ジ ュラルミンの先進性は明らかである。しかし残念なこ とに、現在の日本では航空機産業が欧米に比べて小さ く、ボーイング社の機体の製造を請け負っていること

もあり圧倒的に輸入品が多く、国産品は1割程度であ る。我々にとって問題なのは、缶材や自動車材に比べ て市場規模が小さすぎて研究開発ができていないこと である。高強度合金開発およびその製造技術に関して は完全に欧米に遅れていると言わざるを得ない。現状 のままでは、技術も研究者も育たなくなってくること を懸念する。航空機用合金の開発ができるためには、 高度な材料知識のみならず高度な製造技術や品質管理 も要求されることで、逆に、航空機材料ができるかど うかはその会社の実力ひいては国力とも関わってくる ことである。航空機材料の国産化を国は支援推進すべ きである。また我々ももっと積極的にユーザーニーズ を把握し,海外に真似のできない技術でもって対抗し, 市場に受け入れられる材料を開発すべきである。その ことが国産品を増やし、さらには海外にも輸出できる 材料となるであろう。

第2に、材料開発はその製造技術の発展が伴わないと 工業化できないことを歴史は示している。純アルミニ ウムからジュラルミン,ジュラルミンから超ジュラルミ ン、超ジュラルミンから超々ジュラルミンへと移行す る過程で、その生産技術の進歩がなければ工業化はで きなかったであろう。第一次世界大戦ではドイツが世 界をリードし、第二次世界大戦ではアメリカが世界を リードしてきた。特にアメリカでのDC鋳造や5 stand タンデム圧延技術の進歩では目覚ましいものがある。 しかるに戦前の日本の生産設備はほとんどがドイツやア メリカからの輸入で国産設備が少なかった。これでは 生産性でも品質でも勝負にならないことは明らかであ る。Alcoaも1930年代,各工場の製造技術に材料屋も 入れたFabrication Departmentをつくり生産技術を発 展させてきた。材料屋は何をどのように作りたいのか 明確に提示していくことが重要である。そうすれば現 場の製造技術者はきっと応えてくれると思う。もっと もその前提として研究と製造の日頃のコミュニケーシ ョンが重要である。

第3に、自分の頭で考えることのできる研究者が必 要である。24Sがなぜアルコアにできたのか、なぜ住 友ではできなかったのか、75Sがなぜアルコアにでき なくて、住友にできたのか。24Sの開発に当たっては、 AlcoaはJeffriesを招き研究所をつくり、多くの優秀な 研究者を集めたことが開発につながったと考えられ る。Alcoaの場合、研究者がそれぞれの専門家で基礎 研究も重視していたと考えられる。その結果が世界で も標準的なテキストとなって表われている。残念なが ら住友ではそこまでの研究体制はできていなかった。 しかもドイツ、イギリス、アメリカなど諸外国の研究 結果に影響を受けやすい状況であった。イギリスでジ ュラルミンの強度でケイ素が重要だというと皆その方 向に走ってしまい,今一歩,これでいいのかと振り返 ることができなかったことも24Sの開発ができなかっ た原因のひとつだと思う。五十嵐博士はむしろ多くの 経験的事実を現場から多く学ぶことで,よく観察し, なぜかを繰り返し問い,よく考えて実験の方向を定め て,75Sの開発に成功したものと考えられる。しかし, 鋳塊割れや熱間圧延割れが多く,Alcoaのような製造 技術に関する専門家が少なくて,生産性で苦労したと 思う。Alcoaも超々ジュラルミンの発明の直前まで来 ていたのではないかと推察されるが,五十嵐博士の観 察に裏付けられた思考力が勝ったと言えよう。自分の 頭で考える技術者を育成するには、五十嵐博士が言っ たようによく実験事実を観察し、そこから自ら理論(仮 説)を構築することが重要である。研究者には得られた 結果を研究報告書、特許、学会発表、研究論文、技術 資料にしていく作業を義務付けることが必要である。 またこれをサポートしていく研究体制も必要である。 住友金属の戦前の数多くの残された研究報告書、住友 金属工業研究報告、特許、研究論文はこうした研究の あり方を今に示していると言えよう。最後に、元住友 軽金属工業(株)副社長、研究開発センター所長であった 永田公二博士が収録した五十嵐語録をFig.14に示す³⁹⁾。

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

Fig. 14 Sayings by Dr. Igarashi³⁹.

- 1) At first, it is necessary to master the Company's history, persons, technology and so on entirely. It takes 4-5 years to master them. It is insufficient to learn only from lectures in schools.
- 2) Industries develop only by the progress of theories and experimental technologies in everyday. It is not correct to consider that an immature theory as absolute.
- 3) Fact is important! Don't make various quibbles. Progression and development are generated when a new fact inconsistent with expected results is found.
- 4) When questions arise, it is necessary to consider in details and repeatedly why they occur and investigate them thoroughly.
- 5) The theme is important. But the problem is who decides the theme.
参考文献

- 佐藤眞住,藤井清隆:現代の産業アルミニウム工業,東洋 経済新報社,(1968).
- 2) 中島崇行,村津寿美男:産業界シリーズ,アルミ業界,教 育社新書,(1976).
- 日本アルミニウム協会ホームページ:アルミニウムの基礎知 識,世界のアルミ産業より、https://www.aluminum.or.jp/ basic/worldindustry.html
- H.O. Frøland: ALUMINUM ORE, The political Economy of the Global Bauxite Industry, ed. by R.S. Gendron, M. Ingulstad and E. Storli, UBC Press, Vancouver, (2013), 79-106.
- 5) 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,(2004).
- 6)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).
- 7) 森永卓一:アルミニウム製錬,日刊工業新聞社,(1968).
- 8) 森永卓一: 軽金属, 25 (1975), 30-40.
- 9) 置村忠雄編:軽金属史,金属工業調査会,軽金属協議会, (1947).
- 岩崎廣和: Chemistry & Chemical Industry, 67 (2014), 599-601.
- 11) 西村秀雄:アルミニウム及其合金,共立社,(1941),7.
- 12) グループ38:アルミニウム製錬史の断片,カロス出版,(1995).
- 13) 木村仁信編著:彼方の礬土, -満洲軽金属・その誕生から 終焉まで-,満洲軽金属製造株式会社,社友しろかね会, (1996).
- 14) 内野正夫: 軽金属時代, No.372 (1965, 7号), 27-30.
- 15) 森永卓一:火鍋子,カロス出版,(1965),「舊滿洲國に於ける輕金屬工業の實相」,軽金属時代,(其の1)No.186~(其の9)No.194を集め,その他の海外訪問記と合本したもの.(アルミニウム協会に保管)
- 16) 未理周平:消えた理想郷一先端コンビナート都市・撫順の 成長と「終末」,丸善プラネット,(2010).
- 17) 高橋恒夫: 鋳物, 58 (1986), 600.
- 18) 森永卓一: ヂュラルミン,山海堂出版部,(1943).
- 19) 池野進:アルミ情報,第363号(2011),社団法人高岡アルミニウム懇話会,10-11.軽金属学会ホームページ http://www.jilm.or.jp/society/?mode=content&pid=107
- 20) 大日方一司: 軽金属時代, No.408, (1968), 2-7.
- 21) 大日方一司: デュラルミン,朝日科学新輯9,朝日新聞社, (1943).

- 22) 字野博二:http://www.gakushuin.ac.jp/univ/eco/gakkai/ pdf_files/keizai_ronsyuu/contents/1003/1003-25uno.pdf
- B-24 (航空機): https://ja.wikipedia.org/wiki/B-24_%28%E8 %88%AA%E7%A9%BA%E6%A9%9F%29
- 24) 柳澤潤:21世紀のエア・パワー一日本の安全保障を考える、 石津朋之、ウィリアムソン マーレー 共編、芙蓉書房出版、 (2006), 93-130.
- 25) 安藤英彌, 伊吹龍太郎, 嶋田久典, 谷井成章: 軍用機パーフェ クトBook, 第二次大戦までの名機508, コスミック出版, (2009).
- 26) M.B.W. Graham and B.H. Pruitt: R&D for Industry, A Century of Technical Innovation at Alcoa, Cambridge, (1990).
- A. Zeerleder: The Technology of Light Metals, Elsevier Publishing Company, (1949).
- 28) US Patent 1734786, (1929), Züblin.
- 29) DR Patent 678534, (1939), filed 1935, Zunckel.
- 30) US Patent 2301027, (1942), filed 1938, Ennor.
- J. Alden: Nonferrous Rolling Practice, Institute of Metal Division, Symposium Series, Vol.2 edited by D.K. Crampton, (1948), 129-151.
- 32) G.D. Smith: From Monopoly to Competition, The Transformation of Alcoa, 1888-1986, Cambridge University Press, (1988).
- 33) https://news.google.com/newspapers?nid=1314&dat=19450 113&id=h3RWAAAAIBAJ&sjid=k-QDAAAAIBAJ&pg=43 68,2651394&hl=ja
- 34) 竹内勝治:アルミニウム合金展伸材 その誕生から半世紀-, 軽金属溶接構造協会,(1986).
- 35) 竹内勝治:技術の歩み,住友軽金属工業株式会社,(1995).
- 36) 吉田英雄:住友軽金属技報, 54 (2013), 264-326.
- 37) 住友軽金属年表(平成元年版),住友軽金属工業株式会社, (1989).
- 38) 北島正和:ベルリンからの手紙,第二次大戦,大空襲下の 一技術者,中央公論事業出版,(2005).
- 39) 永田公二: 軽金属, 60 (2010), 192-201.



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)



見えない構造体を求めて*

村田 拓哉**

In Search of an Invisible Structure*

Takuya Murata**

ミロのヴィーナスを見て,不思議と魅力を感じたこ とはないだろうか?この不完全な彫像が魅力的である のは,その欠けた両腕がどのようであったかを人々に 自然と想像させているためであるとも言われる。見え ないからこそ探究心と想像力を掻き立てる,それは材 料の世界にも共通していると感じさせる経験について 話させて頂きたい。

家電量販店に行くと、ハードディスクドライブ(HDD) の容量は数TBが当たり前になっていることにお気づ きかと思う。これは、先人たちが多種多様なめっき欠 陥に立ち向かい、メカニズム解明と対策を講じてきた 歴史の結晶である。しかし、直径1 µmに満たない超微 小欠陥 (Fig. 1) については、メカニズムの解明に至っ ていなかった。この超微小欠陥について分析すると 極めて特徴的であることが分かった。その特徴とは, ①表面からAI基板に向かって孔が伸長,②AI基板には 凹みが存在,③孔は途中で途切れている,の3つであ る。超微小欠陥については、基板からのガス発生、め っき中のコンタミ付着が発生原因であるという説が提 唱されていた。しかし前者では、孔が途中で途切れて いることの説明ができず、後者では原因となる異物が 発見されていないなど、どちらの説も不完全であった。 一方で筆者は,「Al基板の溶解で発生したAl³⁺の通り



Fig. 1 SEM image of the ultra-small defect.

道」という上司の説を信じていたが、この仮説について も不完全であった。そして、本格的に超微小欠陥の発 生メカニズムについての決着をつけるべく戦いを挑む こととした。孔とAI基板を繋ぐ見えていない部分を見 る、目的は極めて単純明快である。

しかし,これが簡単ではなかった。SEMではこれま でと同様に観察不可能であったため,STEMでの観察 を検討したがやはり観察には至らなかった。STEM観 察では薄片化したサンプルを用いるが,Ni-Pめっきは 厚さが約10 μm,即ち観察対象部も表面から約10 μm に位置するため,薄片化の際に厚くなってしまい,十 分に観察できないという問題があった。より薄片化す る,表面からめっきを削るなどの案を考えたが,いず れも欠陥を損傷する可能性があり実現しなかった。

そんな時に、協業していた古河電工様より、名古屋 大の超高圧STEM¹⁾での観察を提案頂いた。超高圧 STEMは通常よりも厚い試料でも電子が透過し観察可 能であり、超微小欠陥も観察できる可能性があるとの こと。これを断る理由はない。観察当日、超高圧 STEMの大きさに圧倒されそうであったが、これほど の装置を使わなければ解明できないような欠陥を、材 料組成やめっき溶液の調整などで対策してきた歴史に 改めて思いを馳せた。

超高圧STEMの準備が整い観察を開始した。Ni-Pめ っき表面で超微小欠陥を確認し、Al基板側へ視点を動 かしていく。徐々に欠陥が細くなっていき消失したか に見えたが、微かにコントラストが異なる構造体が続 いていた。そして構造体は、欠陥直下のAl基板凹み部 へ続いていた。超微小欠陥の全容を初めて捉えたと同 時に、Al基板の凹みが超微小欠陥と関連することを決 定づけた瞬間であった。当初の目的は達したが、もっ

* 本稿の主要部分は表面技術協会第140回講演大会にて発表,第21回優秀講演賞受賞。
 The main part of this paper was presented at the 140th meeting of The Surface Finishing Society of Japan. Above presentation received the 21th excellent presentation award of The Surface Finishing Society of Japan.
 ** (株) UACJ R&Dセンター 研究業務部

General Service Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

と鮮明に観察したくなるのが研究者の性,分析の方に も熱意が伝わり,分析を継続することとなった。超高 圧STEMで欠陥の全体像は把握できたので,サンプル を追加工によりさらに薄片化し,東大の高感度EDX付 きSTEMで観察および分析をすることとした。この時 に撮影した超微小欠陥のSTEM写真がFig.2である。 超微小欠陥から連続するコントラストが異なる一定幅 の構造体が観察できる。追加工したことでより鮮明に 超微小欠陥の全容を捉えることができた。

また、超微小欠陥および直下のAl基板についてEDX 分析を行うことで、Al基板の凹みが無電解Ni-Pめっき 中に発生したものであり、超微小欠陥はAl基板の溶解 に伴い発生したAl³⁺の泳動が発生原因であることを突 き止めることに成功した²⁾。得られた結果が、これま で説明していた模式図そのものであるといっても過言 ではなかった。その詳細な結果を論じるには余白が足 りないため、本稿では割愛させて頂く。

これまで成し得ていなかった超微小欠陥の全体像の 観察に成功したことで、その発生メカニズムの解明に 至った。過去より長年探し続けた"両腕"は、我々が想 像していたとおりであった。しかし、それは想像より も遥かに魅力的でかつ新しい知見を授けてくれるもの であった。撮影したSTEM写真を持って上司の元へ走 っていき、二人で感動したことを今でも鮮明に思い出 す。

参考文献

- N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto and S. Arai: "Development of an environmental high-voltage electron microscope for reaction science", Microscopy, 62 (2013), 205-215.
- 2)村田拓哉,兒島洋一,米光誠,西久保英郎,佐々木宏和, 山崎悟志,山本剛久,荒井重勇:表面技術協会第140回講演 大会要旨集,(2019),165.



村田 拓哉 (Takuya Murata) (株) UACJ R&D センター 研究業務部, 現 深谷開発室



Fig. 2 Cross-section STEM image of the ultra-small defect.

◎ 公表資料一覧



2020年1月から2020年12月までに公表した資料 Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2020 to Dec. 2020

■ 論文

No.	題目	著者	掲載誌
1	Direct observation of nucleant TiB ₂ particles in cast aluminum by synchrotron radiation multiscale tomography	(AIST/Toyohashi Univ. of Tech.) Shogo Furuta, (UACJ/AIST) Akihiro Minagawa, (AIST) Isao Matsui, Yuichiro Murakami, Naoki Omura, (JSRRI) Akihisa Takeuchi, Kentaro Uesugi, (Toyohashi Univ. of Tech.) Masakazu Kobayashi	Materialia, 10 (2020) , 100663
2	自動車ラジエータ用クラッド材の冷却水側の腐食挙動	田中宏和,池田洋	軽金属, 70 (2020), 268-273
3	試験機揺動による粗大粒アルミニウムにおける引張 変形中の転位密度変化In-situ XRD測定	(兵庫県立大)足立大樹,溝脇大史,平田雅裕, 岡井大祐 (UACJ)中西英貴	軽金属, 70 (2020), 274-280
4	ギ酸および酢酸環境下で発生する銅の腐食形態の電 気化学的手法による再現	(室蘭工大)境 昌宏,平川拓利 (UACJ)京 良彦,大谷良行,(NJT銅管)河野浩三	銅と銅合金, 59 (2020), 130-135
5	銅管に発生する蟻の巣状腐食の初期挙動	(UACJ)京 良彦,金森康二,大谷良行 (NJT 銅管)河野浩三	銅と銅合金, 59 (2020), 136-142
6	自動車ラジエータ用アルミニウム合金製クラッド材 の弱アルカリLLC水溶液中の耐食性に及ぼすFeと Ni添加の影響	田中宏和,池田洋	軽金属, 70 (2020), 451-458
7	Al-Fe合金における加工軟化現象の起源:θ-Al ₁₃ Fe ₄ 相による不純物スカベンジング効果	(東京大)原 聡宏,江草大佑 (UACJ)三原麻未,田中宏樹 (NIMS)大沼郁雄 (東京大/NIMS)阿部英司	日本金属学会誌, 84 (2020), 406-412
8	Color Metallography of Characteristic Microstructure in High-Speed Twin-Roll Cast Al-Mn-Si Alloy Strip Using Weck's Reagent	(Tokyo Institute of Tech.) Thai Ha Nguyen, Yohei Harada, Shinji Kumai (UACJ) Ram Song	MATERIALS TRANSACTIONS, 61 (2020), 2253-2262

■ 解説 (コラム等含む)

No.	題目	著者	掲載誌
1	アルミニウムブレージングハンドブック 第3版	アルミニウムブレージングハンドブック 改定委員会 委員長:(字都宮大)高山善匡 委員:(元三菱アルミ)麻野雅三,(神鋼)新川勝俊, 鶴 野招弘,(日本ソルベイ)石原麻里,(三菱アルミ)江戸正 和,(関東冶金)神田輝一,(日軽金)小久保貴訓,坂下 大輔,(日本アルミット)澤村 貞,(阪大名誉教授)竹本 正,(住友精密)堂本耕司,(三菱アルミ)三宅秀幸, (UACJ)山吉知樹,(軽金属溶接協会)相浦 直	軽金属溶接協会 アルミニウムブレー ジングハンドブック 第3版 (2020.2.25)
2	アルミニウムの異種材料接合技術	研究委員会 異種材料接合・界面技術研究部会 部会長:(日本大)前田将克,幹事:(三菱アルミ)江戸 正和,(阪大)小椋智,委員:(芝浦工大)青木孝史朗,(千 葉大)糸井貴臣,(日軽金)遠藤正憲,(神鋼)松本剛,海 読一正,(名大)小橋 眞,(UACJ)近野佑太郎,(東工大) 原田陽平,(東北大)藤井啓道,(昭和電工)南和彦	軽金属学会 研究部会報告書 No.73 (2020.3)
3	先行技術調査のススメ	鈴木祐治	軽金属, 70 (2020), 155-159
4	超音波鋳造における溶質移動の影響	(UACJ) 蓬田翔平, 久保貴司 (UACJ 鋳鍛) 宮野 学	日本工業出版 超音波テクノ, 32- 6 (2020), 35-39
5	アルミニウムろう付技術の変遷	伊藤泰永, 柳川 裕	溶接技術, 68-6 (2020), 38-41
6	アルミ連続鋳造への数値シミュレーショ ンの適用	常川雅功	軽金属, 70 (2020), 285-291
7	フラックスによる Al-Si 系ろう材および ろう付相手材のろう付時における酸化皮 膜の破壊挙動その場観察	鈴木太一,山吉知樹,柳川裕	軽金属, 70 (2020), 435-439
8	車体軽量化のための素材開発:アルミニ ウム	竹田博貴, 箕田 正	(株)エヌ・ティー・エス編 空飛ぶクルマ - 空のモビリティ革命に 向けた開発最前線-(2020.10), 201-210
9	アルミニウムの耐食性評価方法の確立と 標準化	大谷良行	青葉工業会(東北大学工学部同窓会) 報 第64号(2020), 19-20

■ 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	亜鉛めっき鋼板とアルミニウムとのガルバニック腐 食メカニズムの電気化学的検討	村田拓哉	腐食防食学会 第190回腐食防食シンポ ジウム 予稿集 (2020), 28-34	
2	Impact of TiB_2 particle size distribution for grain refining effectiveness	Akihiro Minagawa	TMS2020 149th Annual Meeting & Exhibition, Oral Presented Light Metal (2020), 988-993	
3	アルミ冷間圧延板表面に存在する微小凸欠陥の検 出方法	藤森崇起	日本非破壊検査協会 第23回表面探傷 シンポジウム 予稿集 (2020) 講演 No.3-2, 23-26 予稿集発表	
4	アルミニウム合金の腐食挙動	兒島洋一	日本金属学会 2020年春期第166回講演 大会 概要集 (2020), No.S44 概要集発表	
5	Al-Fe 合金表面における孔食発生挙動のin situ観 察	(東北大)柿沼 洋, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義, (UACJ)大谷良行, 籾井隆宏	日本金属学会 2020 年春期第166 回講演 大会 概要集 (2020), No.S4.5 概要集発表	
6	Al-Mg-Si合金 β"相のSTEM 直接観察に基づく微細 構造解析	(東京大)木下亮平,江草大佑,佐々木泰祐, 宝野和博,阿部英司 (UACJ)立山真司,箕田正,田中宏樹	日本金属学会 2020 年春期第166 回講演 大会 概要集 (2020), No.90 概要集発表	
7	Al-Fe 合金の加工軟化現象に及ぼす添加 Fe の影響	(東京大)原 聡宏,江草大佑,阿部英司 (NIMS)大沼郁雄 (UACJ)三原麻未,田中宏樹	日本金属学会 2020年春期第166回講演 大会 概要集 (2020), No.98 概要集発表	
8	NaCl水溶液における AA1050の孔食発生挙動の in situ 観察	(東北大)柿沼 洋, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義, (UACJ)大谷良行, 籾井隆宏	腐食防食学会 材料と環境2020 概要集 (2020), No.A-304 概要集発表	
9	3104アルミニウム合金冷間圧延板の軟化速度に及 ぼす固溶原子の影響	(UACJ)工藤智行,田中宏樹 (ESD Lab.)吉田英雄	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.12 23-24 概要集発表	
10	超高速衝突時のアルミニウム合金クラッド材からの インジェクタおよびクレータ形状	(名工大)西田政弘,新山裕司 (防衛大)山田浩之 (UACJ)田中宏樹,藤村 崇	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.90 179-180 概要集発表	
11	Al-Fe合金の加工軟化現象に及ぼす添加Fe量の影響	(東京大)原聡宏,江草大祐,阿部英司 (NIMS)大沼郁雄 (UACJ)三原麻未,田中宏樹	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.93 185-186 概要集発表	
12	アルミニウム鋳造組織の結晶粒径予測プログラムの 開発	皆川晃広,常川雅功	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.125 249-250 概要集発表	
13	アルミニウムのろう付時共晶溶融過程のその場観 察およびメカニズムの解明	東森 稜,鈴木太一,安藤 誠	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.139 277-278 概要集発表	
14	Al-Mg-Si 合金微細析出物のSTEM/APT解析	(東京大)木下亮平,江草大佑,佐々木泰祐, 阿部英司, (NIMS)宝野和博 (UACJ)立山真司,箕田正,田中宏樹	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.160 319-320 概要集発表	
15	塩化物溶液中の隙間における Al と Zn のガルバニック腐食挙動	籾井隆宏, 大谷良行, 兒島洋一	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.163 325-326 概要集発表	
16	7204合金の時効特性に及ぼすCu添加の影響	愛須優輝, 箕田 正	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.167 333-334 概要集発表	
17	7204アルミニウム合金の曲げ性に及ぼす押出し組 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	軽金属学会 第138回春期大会講演概要 (2020), No.P45 431-432 概要集発表	
18	影像歪法によるデバイス内界面電界二次元分布評 価の試み	(UACJ) 佐々木勝寛 (古河電工) 佐々木宏和	日本顕微鏡学会 第76回学術講演会 要旨集 (2020) No. 2amD_I4-5 紙上開催	
19	電子線ホログラフィーとShadow 法による pn 接合 の精密定量解析	(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 (UACJ) 佐々木勝寛	日本顕微鏡学会 第76回学術講演会 要旨集 (2020) No. 2amD_I4-6 紙上開催	
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(第2報)	(UACJ) 西尾 宏, (UACJ 製箔) 村中勇樹, 石川陽一, 湯崎かやの	日本包装学会 第29回年次大会予稿集 (2020) No. e-04 48-49 予稿集発表	
21	7204アルミニウム合金押出し材の曲げ性に及ぼす 集合組織の影響	(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	軽金属学会関東支部第7回若手研究者 ポスター発表会 (2020) 委員会紙上発表	
22	2D evaluation of potential difference in an InP device by Shadow Image Distortion method	(UACJ) Katsuhiro Sasaki (Furukawa Electric) Hirokazu Sasaki	Microscopy Society of America Microscopy & Microanalysis 2020 (2020) A06.3 762 ONLINE	
23	金属材料開発のための応力ひずみ線図を用いた機 械学習システムの開発	(東京大) 岡村俊秀, 伊藤玲於奈, 仁保隆嘉 (九工大) 長 隆之 (UACJ) 山本佑樹, 戸次洋一郎	2020年度精密工学会 秋季大会学術講 演会 (2020) F0204 ONLINE	
24	ドーピングレスp型酸化アルミニウム半導体の作製 と特性	(UACJ) 芦澤公一,大塚尚孝,佐々木勝寛 (NIMS) 加藤誠一,児子精祐	第81回応用物理学会 秋季学術講演会 (2020) 11p-Z07-13 ONLINE	
25	酸素過剰アモルファス Al ₂ O ₃ の電子状態:第一原理 計算	(大阪大) 籾田浩義,小口多美夫 (UACJ) 芦澤公一,大塚尚孝,佐々木勝寛	第81回応用物理学会 秋季学術講演会 (2020) 11p-Z07-14 ONLINE	

No.	題目	発表者	講演大会・掲載要旨集
26	空調用熱交換器の伝熱性能に及ぼす腐食の影響	塩見幸平, 榎田晃, 水田貴彦	2020年度日本冷凍空調学会 年次大会 (2020) B131 ONLINE
27	着霜および除霜過程におけるプレコートフィン材の 水濡れ特性が水滴挙動へ及ぼす影響	森下拓耶,藤村涼子,水田貴彦, 小山高弘	2020年度 日本冷凍空調学会 年次大会 (2020) B132 ONLINE
28	四ホウ酸アンモニウムを用いたアルミニウムのア ノード酸化	(北海道大)佐藤美羽, 岩井 愛, 菊地竜也, 鈴木亮輔, (UACJ) 布村順司, 大谷良行	表面技術協会 第142回表面技術講演大会 (2020) B07-22 ONLINE
29	影像歪法によるInPデバイス内界面電界二次元分布 評価の試み	(UACJ) 佐々木勝寛 (古河電工) 佐々木宏和	日本金属学会 2020年秋期 (第167回) 講演大会 概要集 (2020) No.43 ONLINE
30	Al-Mg-Si合金における析出物形成機構のAPT 観察 と第一原理計算による調査	(東京大)木下亮平,江草大佑 (東京大/NIMS)佐々木泰祐,阿部 英司 (NIMS)宝野和博 (UACJ)立山真司,箕田 正,田中宏樹	日本金属学会 2020年秋期 (第167回) 講演大会 概要集(2020) No.120 ONLINE
31	変分自己符号化器を応用した溶解プロセス時系列 の定量評価法の確立	枻川佐保, 蓬田翔平, 山本佑樹	日本鋳造工学会 第176回全国講演大会 概要集 (2020) No.31 66-68 誌上発表
32	機械学習による溶解効率の高精度予測	蓬田翔平, 枻川佐保, Nuttapong Laongtup, 山本佑樹, 久保貴司	日本鋳造工学会 第176回全国講演大会 概要集 (2020) No.32 69-71 誌上発表
33	Adhesive property of aluminum oxide formed by high temperature anodizing	Daiki Nakajima, Sohei Saito, Yoshiyuki Oya, Shinobu Suzuki	The Electrochemical Society PRiME2020 (2020) C04-1237 ONLINE
34	Investigation on Operating Conditions Influencing the Aluminum Electrolysis Using Chloroaluminate Ionic Liquids	(Iwate Univ.) Koichi Ui, Satoshi Kobayashi, Tatsuya Takeguchi (Osaka Univ.) Tetsuya Tsuda, (Hokkaido Univ.) Mikito Ueda, (UACJ) Jyunji Nunomura, Yukio Honkawa, Yoichi Kojima	The Electrochemical Society PRIME2020 (2020) L02-3002 ONLINE
35	In situ observation of pitting corrosion on AA1050 under open circuit conditions	(Tohoku Univ.) Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara (UACJ) Yoshiyuki Oya, Takahiro Momii	The Electrochemical Society PRiME2020 (2020) C04-1247 ONLINE Volume MA2020-02
36	ガス漏れの生じたルームエアコン室内機凝縮水の 調査	(NJT 銅管) 河野浩三 (UACJ) 京 良彦, 金森康二	日本銅学会 第60回記念講演大会 概要集 (2020) 85-86 ONLINE
37	アルミニウム・接着剤間の界面凹凸の側面に作用す るアンカー効果の評価	(東京大)鈴木拓磨,長藤圭介,高橋奈々, 天堵晴斗,中尾 政之 (UACJ)中島大希,斉藤聡平	日本機械学会 第11回マイクロ・ナノ工 学シンポジウム 概要集 (2020) 27P2-MN1-3 ONLINE
38	Influence of the Mg and Bi content on brazeability of MONOBRAZE® material at flux-free brazing	Kanokploy Phumprasop, Dai Yamamoto, Noriyuki Yamada and Hirokazu Tanaka	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE MATEC Web of Conferences (2020) 326, 08003
39	Potential difference determination on Al/Al ₃ Fe interface by transmission electron microscopy	(UACJ) Sasaki Katsuhiro, Tanaka Hiroki, Oya Yoshiyuki (Furukawa Electric) Sasaki Hirokazu	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
40	Impurity effects on work softening of Al-Fe alloys	(Univ. of Tokyo) Daisuke Egusa, Toshihiro Hara, (UACJ) Mami Mihara, Hiroki Tanaka, (NIMS) Ikuo Ohnuma, (Univ. of Tokyo/NIMS) Fujii Abe	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
41	Effects of Manganese content and brazing conditions on brazeability and shape-retainability of Al-Si based alloy brazing sheets	Tomohito Kurosaki, Takashi Murase, Kazuko Terayama, Yoichiro Bekki, Junji Ninomiya and Akio Niikura	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
42	Role of solute atoms on softening behavior of 3104 cold rolled can body sheets under paint baking condition	(UACJ) Tomoyuki Kudo, Hiroki Tanaka (ESD Lab.) Hideo Yoshida	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
43	Effect of precipitation in hot deformation of Al-1%Mn alloys on the formation of thermally stabilized substructures.	Hiroki Tanaka, Katsuhiro Sasaki, Wataru Narita	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
44	Effects of dissolved alloying elements on the hot deformation resistance of aluminum binary alloys	(UACJ) Shinji Tateyama (ESD Lab.) Hideo Yoshida	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
45	In-situ microscopic observation of pit initiation and repassivation of AA1050 aluminum under open circuit conditions	(Tohoku Univ.) Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara (UACJ) Yoshiyuki Oya, Takahiro Momii	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
46	Investigation on the quech sensivity of AlZn6Mg0.75	(Univ. of Rostock) Christian Rowolt, (Nagoya Institute of Tech.) Mami Mihara-Narita, (ESD Lab.) Hideo Yoshida, (UACJ) Kenya Yamashita,	ICAA17 Abstract (2020) ONLINE
47	Texture Evaluation and VDA Bending Tests in Extruded A7204 Alloys	(Nagaoka Univ. of Tech.) Ran Saeki, Amalina Aina, Binti Kaharudin, Tomoyuki Homma (UACJ) Mai Takaya, Tadashi Minoda	Nagaoka Univ. of Tech. 5th STI-Gigaku 2020 (2020) poster

No.	題目	発表者	講演大会・掲載要旨集
48	Cuを添加した7204合金の時効析出挙動に及ぼす自 然時効の影響	愛須優輝,箕田 正	軽金属学会 第139回秋期大会講演概要 (2020) No.5 ONLINE
49	Al-Mg-Si 合金の自然時効中に形成される溶質クラ スタの特徴	(東京大)木下亮平,江草大佑 (NIMS/東京大)佐々木泰祐 (NIMS)宝野和博 (UACJ)立山真司,箕田正,田中宏樹 (東京大/NIMS)阿部英司	軽金属学会 第139回秋期大会講演概要 (2020) No.8 ONLINE
50	7204アルミニウム合金押出材のVDA曲げ角度に及 ぼす集合組織の影響	(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	軽金属学会 第139回秋期大会講演概要 (2020) No.109 ONLINE
51	高速鉄道車両への軽金属材料の適用	森 久史	軽金属学会 第139回秋期大会講演概要 (2020) 企業招待講演2 ONLINE

■ その他 (シンポジウム・研究会・講習会での講演,書籍など)

No.	題目	講演者・著者	講演会・他
1	アルミニウム製錬の現状と課題	布村順司	岩手大学 理工学部附属ソフトパス理工学研究 センター(2020.1.14)
2	輸送機材用アルミニウム材料 -その機械的特性と耐食性の両立-	戸次洋一郎	広島市工業技術センター 広島表面処理技術研究会 令和元年度第8回研 修会 (2020.1.16)
3	ろう材不要の新ろう付技術 "MONOBRAZE®"	黒崎友仁	名古屋国際見本市委員会 Tech Biz Expo 2020 (2020.2.5-6)
4	アルミニウム合金の熱処理	箕田 正	軽金属学会九州支部講演会 中堅企業支援支部セミナー(2020.2.7)
5	アルミニウム合金板の成形加工特性	八野元信	日本塑性加工学会 東海支部 第118回見学会((株)UACJ名古屋製造所) 話題提供(2020.2.26)
6	アルミニウムで電池をつくってみよう	萩原加奈	軽金属ホームページ 軽金属科学実験室 https://www.jilm.or.jp/uploads_content/ 2020/06/battery.pdf
7	非鉄金属材料の腐食と防食技術	村田拓哉	 (株)日立アカデミー第11回製品の信頼性に関わる材料損傷・破壊と高信頼化技術講習 (2020.6.30) ONLINE
8	UACJの次世代製品,革新的技術開発への挑戦	渋江和 久	新経営研究会 異業種・独自企業研究会 (2020.9.16) ONLINE
9	アルミニウム合金の製造技術 / 熱処理	山崎裕貴	富山大学 工学部 外部講師(2020.10.15)
10	熱交換器用材料としてのアルミニウム	戸次洋一郎	モノづくり日本会議,NEDO 第29回新産業技術促進検討会シンポジウム (2020.10.20)ONLINE
11	アルミニウム合金板の諸特性とその成形事例	八野元信	塑性加工学会 第168回塑性加工学講座「板材 成形の基礎と応用〜基礎編〜」(2020.10.22-23) ONLINE
12	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」 (2020.11.19-20)
13	アルミニウムの圧延	前野良太	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」 (2020.11.19-20)
14	アルミニウムの薄板成形	蔵本 遼	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」(2020.11.19-20)
15	地球教室 地球にやさしいアルミニウム	宮崎 悟,荻原加奈	(株)朝日新聞社 かんきょう1日学校 (2020.11.26) ONLINE
16	皮膜構造の制御によるアルミニウムアノード酸化皮膜 の白色化	布村順司	表面技術協会ライトメタル表面技術部会 顕微鏡写真付ダイアリー 2021 年版 (2020) 7-8
17	自動車用アルミニウム材料の成形・表面処理・接合	近藤大雅	富山大学 工学部 外部講師 (2020.12.17)

[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



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 バンパー ●クラッシュボックス ●バッテリーハウジング

押出事業



バンパー

自動車熱交換器材・配管材



バッテリーハウジング

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 ●二輪車フレーム材 ●複写機用感光ドラム材 ●機械部品材

箔事業







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 エニーズに対応できる設備と技術を有しています。多様な サイズ、形状、機能を持った加工品を生産し、幅広い産業 分野のニーズに応えています。

●構造製品 ●放熱・冷却製品 ●溶接加工製品 ●機能材製品

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 金山プレイス
名古屋製造所 福井製造所 深谷製造所 R&Dセンター	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 福井県坂井市三国町黒目21-1番地 埼玉県深谷市上野台1351番地 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号	関 西 支 社 九 州 支 店	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 福岡県福岡市博多区冷泉町2番1号 博多祇園M-SQUARE

国内グループ会社

板	事	業	株式会社UACJ深谷サービス 株式会社UACJ名古屋アルパック	鋳釒	段事	業	株式会社UACJ鋳鍛 東日本鍛造株式会社
			株式会社三泉 株式会社古河UACJメモリーディスク	金属	加工哥	鬊業	株式会社UACJ金属加工 株式会社ナルコ郡山
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	સ્	Ø	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
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				

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	Ø	他	UACJ North America, Inc. (米国) 戴卡優艾希杰渤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(韶関)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)
自動車部品事業 押出事業 箔事業業 鋳鍛工事業 金属加工事業	UACJ Automotive Whitehall Industries, Inc. (米国) 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) UACJ Foil Malaysia Sdn. Bhd. (マレーシア) UACJ Foundry & Forging (Vietnam) Co., Ltd. (ベトナム) UACJ Metal Components North America, Inc. (米国) UACJ Metal Components Mexico, S.A. de C.V. (メキシコ) UACJ Metal Components (Thailand) Co., Ltd. (タイ)				UACJ Trading (Thailand) Co., Ltd. (タイ) 優艾希杰商 (上海) 貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商 (昆山) 金属制品有限公司 (中国) 優艾希杰商 (香港) 貿易有限公司 (中国) 優艾希杰商 (大連保税区) 貿易有限公司 (中国) UACJ Trading Czech s. r. o. (チェコ) UACJ Trading Czech s. r. o. (チェコ) UACJ Trading (America) Co., Ltd. (米国) Siam UACJ Trading Co., Ltd. (タイ) 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)
	P. I. Yan Jin Indonesia (1ントネンア) 日鋁全綜 (無錫) 鋁材加工有限公司 (中国)				

編集後記

Technical Reports Vol.7をご覧いただきありがとうございます。昨年2月に始まった新型コロナウイルス禍は, 我々の働き方や企業そのものの在り方を大きく変えつつあります。学会,国際会議の講演大会は,その殆どがオン ライン開催となり,利便性とともに対面での議論の重要性も改めて認識されました。ワクチン接種もようやく始ま りましたが,本誌がお手元に届く頃には外出制限も緩和され,感染終息に近づくことを願うばかりです。

一方, 我々の目の前には, テレワーク, ジョブ型雇用, 副業解禁, デジタルトランスフォーメイション (DX), 脱炭素, SDGs, AI (人工知能) といった数々のキーワードが飛び交うようになり, 技術革新に向けた取組みが活発 化することで明るくスマートな未来が訪れることを期待させます。当社も, アルミニウムという素材が持つ力を存 分に引き出す技術力を高め, 持続可能で豊かな社会の実現に貢献していかなければなりません。

さて、本巻(Vol.7)は、巻頭言、論文に加え、解説3編、製品紹介1編、トピックス2編、コラム2編と多岐にわたる内容で構成されています。論文は、これまでと変わらず質の高い6編を採録することができました。トピックスには、自動車部品事業のグローバル開発拠点として新設したモビリティテクノロジーセンターと、ビジネスパートナー企業との共創活動推進に向けて設立した"U-AI Lab.®(ユーアイラボ)"の活動を掲載しています。製品紹介では、抗菌、抗ウイルス分野への関心が高まる中、銅の抗菌効果を有した製品を取り上げました。コラムに記載された吉田博士のアルミニウム技術史は、今回で完結となります。皆様に本誌をお役立ていただければ幸いに存じます。

なお、本巻の発行が諸般の事情により遅れましたことをお詫び致します。合わせて、本年4月の改組後、異動と なった執筆者につきましては、現所属も文末に併記致しましたのでご参考として下さい。最後に、この『UACJ Technical Reports』の内容についてのご質問、ご意見、ご要望などがございましたら、ご遠慮なくお問い合わせ、 お申し出下さい(Tech-repo@ml.uacj.co.jp)。

編集委員 日比野 淳

UACJ Technical Reports, Vol.7, No.1 (2020)

(2021年6月発行)

禁無断転載

発 行 所	株式会社UACJ	Publisher Office	UACJ Corporation
	本 社 〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル TEL:(03)6202-2600(代表) FAX:(03)6202-2021 R&Dセンター 〒455-8670 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 TEL:052-651-2100(代表) FAX:052-651-8117 E-mail:tech-repo@ml.uaci.co.jp		Headquarters Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021 Research & Development Division Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670, Japan TEL: +81-52-651-2100 FAX: +81-52-651-8117 E-mail: tech-repo@ml.uaci.co.ip
発 行 人 編 集委員 製作監修	平野 清一 株式会社UACJ R&Dセンター 委員長:平野 清一 見島 洋一 田中 宏樹 古山 努 田中 宏和 内田 秀俊 磯村 紀寿 上田 薫 田村 雅俊 日比野 淳 渥美 哲郎 江崎 宏樹 株式会社UACJ コーポレートコミュニケーション部 山崎 幸三 江原 達広	Publisher Editorial Board	Seiichi Hirano Research & Development Division, UACJ Corporation Editor in Chief: Seiichi Hirano Technical Editor: Yoichi Kojima, Hiroki Tanaka, Tsutomu Furuyama, Hirokazu Tanaka, Hidetoshi Uchida, Norihisa Isomura, Kaoru Ueda, Masatoshi Tamura, Atsushi Hibino, Tetsuro Atsumi, Hiroki Esaki
製 作	古河テクノリサーチ株式会社	Production Supervisor	Corporate Communication Department, UACJ Corporation
印 刷 所	株式会社昭栄社印刷所	Production Printing	Furukawa Research, Inc. Shoeisha Printing Corporation

"UACJ"、 UACL」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 UACL」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/