

UACJ Technical Reports

Vol. **8**
2021 No.1





この星の 未来は、かるい。

かるい未来は、あかるい未来だ。
めまぐるしい気候変動。増えつづける廃棄物。
地球の問題は、ますます大きくなっている。
あらゆるものを軽量化することで、
資源の再利用を加速させることで、
エネルギーのムダを最小限にすることで、
この星を、軽やかに変えていく。
アルミニウム。それは、未来を照らす金属だ。

UACJ

Aluminum lightens the world
アルミでかなえる、軽やかな世界

UACJ Technical Reports

Vol.8 No.1 (2021)

UACJ Technical Reports

Vol.8 No.1 (2021)

目次

巻頭言

時代の転換点に階層構造で挑む

児島 洋一

論文

Al-Fe合金における加工軟化現象の起源： θ -Al₁₃Fe₄相による不純物スカベンジング効果

原 聡 宏 2
江 草 大 佑
成田(三原) 麻未
田 中 宏 樹
大 沼 郁 雄
阿 部 英 司

時効条件が異なるAl-Mg-Si合金における軟X線XAFS測定

足 立 大 樹 10
中 西 英 貴
浅 野 峰 生

Impact of TiB₂ Particle Size Distribution on Grain Refining Effectiveness

Akihiro Minagawa 16

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 22
池 田 洋

Influence of the Mg and Bi Content on Brazeability of MONOBRAZE™ Material under Flux-Free Brazing Conditions

Dai Yamamoto 31
Kanokploy Phumprasop
Noriyuki Yamada
Hirokazu Tanaka

技術展望・技術解説

アルミニウム溶接構造体の強度予測モデル構築

荒 木 俊 雄 37
岩 村 信 吾
蓬 田 翔 平
井 上 純 哉
源 邊 聡 誠
渡 邊 誠

超音波鋳造における溶質移動の影響

蓬 田 翔 平 42
宮 野 平 学
久 保 貴 司

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 47
山 吉 知 樹
柳 川 裕

冷房専用エアコン用オールアルミ熱交換器に関する技術開発

榎 田 晃 53
外 山 智 章
深 田 紗 代
片 平 史 郎
水 田 貴 彦

Products

日本アルミニウム協会賞 令和2年度開発賞受賞 低CO ₂ リサイクルアルミ材の開発	西川直樹 増田勇也 大竹和実 蔵本遼 山崎裕貴 永井健史	62
Unique Anodized Film for Bonding Aluminum and Resin	Akihiro Fukatsu Yoshiyuki Oya Yoichi Kojima	66

TOPICS

先行技術調査のススメ	鈴木祐治	69
------------	------	----

Technical Column

アルミニウムと亜鉛めっき鋼板との隙間部における 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 大谷良行	75
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	79
高接着性アルミニウム材の接着メカニズムを求めて	長谷川真一	81

公表資料一覧

2021年1月から2021年12月までに公表した資料	84
----------------------------	----

UACJ Technical Reports

Vol.8 No.1 (2021)

Contents

Foreword		
Challenge the Transformation Stage of Times with Layered Structure	Yoichi Kojima	
Papers		
Work Softening Phenomena in Al-Fe Alloys: the Impurity-Scavenging Effect of the θ -Al ₁₃ Fe ₄ Phase	Toshihiro Hara Daisuke Egusa Mami Mihara-Narita Hiroki Tanaka Ikuo Ohnuma Eiji Abe	2
Soft X-ray XAFS Studies on Al-Mg-Si Alloys with Different Aging Conditions	Hiroki Adachi Hidetaka Nakanishi Mineo Asano	10
Impact of TiB ₂ Particle Size Distribution on Grain Refining Effectiveness	Akihiro Minagawa	16
Influence of Fe and Ni Addition on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy-Clad Sheet for Automotive Radiators in Weakly Alkaline LLC Solution	Hirokazu Tanaka Hiroshi Ikeda	22
Influence of the Mg and Bi Content on Brazeability of MONOBRAZE™ Material under Flux-Free Brazing Conditions	Dai Yamamoto Kanokploy Phumprasop Noriyuki Yamada Hirokazu Tanaka	31
Reviews		
Development of Strength Prediction Model for Welded Aluminum Structures	Toshio Araki Shingo Iwamura Shohei Yomogida Junya Inoue Satoshi Minamoto Makoto Watanabe	37
Influence of Solute Advection on Ultrasonic Solidification	Shohei Yomogida Gaku Miyano Takashi Kubo	42
In-Situ Observation of Removal Behavior of Surface Oxide Film from Al-Si Filler and Brazed Material by Brazing Flux	Taichi Suzuki Tomoki Yamayoshi Yutaka Yanagawa	47
Technological Development of All-Aluminum Heat Exchangers for Cooling-Only Air Conditioners	Hikaru Eda Tomoaki Toyama Sayo Fukada Shiro Katahira Yoshihiko Mizuta	53

 **Products**

Development Award of Japan Aluminum Association in 2020 Development of Low-CO ₂ Recycled Aluminum Alloy	Naoki Nishikawa Yuya Masuda Kazumi Otake Ryo Kuramoto Yuki Yamazaki Takeshi Nagai	62
Unique Anodized Film for Bonding Aluminum and Resin	Akihiro Fukatsu Yoshiyuki Oya Yoichi Kojima	66

 **TOPICS**

Recommendation of Prior Literature Search	Yuji Suzuki	69
---	-------------	----

**Technical Column**

Electrochemical Study of Galvanic Corrosion Mechanism between Aluminum and Galvanized Steel	Takuya Murata Yoshiyuki Oya	75
Evaluation Method for Corrosion Resistance of Aluminum and Its Standardization	Yoshiyuki Oya	79
In Search of the Adhesion Mechanism of Highly-Adhesive Aluminum	Shinichi Hasegawa	81

 **Published Papers**

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2021 to Dec. 2021	84
---	----

時代の転換点に階層構造で挑む



R&Dセンター 副所長
博士(工学)
兒島 洋一

「UACJ Technical Reports Vol. 8」を手にとっていただき、ありがとうございます。発刊にあたり、ご挨拶申し上げます。

人類の活動の地球環境への負荷が自然の自浄作用を超えたと認識され、2015年の国連サミットでのSDGs、およびCOP21でのパリ協定を機とした時代の転換点を迎えました。企業活動においてもサプライチェーン全体での環境負荷低減が強く求められています。アルミニウムはそもそもの化学的性質に起因して、鉱石からの製錬工程のホール・エルー法（トータルの反応式 $1/2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{固}) + 3/4\text{C}(\text{固}) = \text{Al}(\text{液}) + 3/4\text{CO}_2(\text{気})$, $\Delta G = 19.6 \text{ J/mol}$, $1250 \text{ K}^{1)}$ において、みかけは鉄と同様に炭素を利用して酸化物から金属に還元されて CO_2 を生成します。さらに $\Delta G > 0$ は、反応が自発的には進行せず駆動エネルギーを別途要することを示しており、電力を消費します。しかし、物理的性質としての原子量(26.98)、モル体積($10 \text{ cm}^3/\text{mol}$)、格子エネルギー(324 kJ/mol)等により、比重が小さく融点が低いことが、材料としての利用時、さらにリサイクル過程における消費エネルギーを大きく抑制できます。こうした原理原則から、製錬工程における CO_2 発生を抑制する技術(炭素以外の還元剤を使用し ΔG の小さな反応プロセス)、およびリサイクルを促進する技術の開発が大きな社会的価値を生み、アルミニウム産業に変革をもたらすとの考えが自然に導かれ、弊社におきましても、これらの技術開発を国家プロジェクトにも参画して鋭意推進しております。

環境問題と並んで、時代の転換点の基本にデジタル化があります。デジタル化が大きな価値を生むために不可欠なのは、その最上位にフィロソフィーがあること、さらにそのプロセスにおいて、具体的な課題を一度抽象化して捉えてから再度具体化すること、との考察があります²⁾。個々の具体的課題を一度に解決できる方策・概念はないかとまず考え、その方策・概念を具象と抽象との間にレイヤーのように積み重ねた階層構造とすることで、複雑問題への解を即座に得やすくなります。研究開発活動も同様です。立脚する原理原則がしっかりした技術は、横展開が容易³⁾です。即ち、ある目的のために開発された技術について、その科学的根拠が明瞭に把握されていれば、その技術の他分野・他製品・他目的への転用が、精度よく短時間にでき、

イノベーションにも繋げられます。研究とは、個別の具体的事象から一般化された傾向・法則を上位概念として導き、その傾向・法則をさらに上位の概念に照らして考察するプロセスと表現しますと、開発とはその逆で、一般化された概念を社会的価値として具体化するプロセスと表現できます。こうしたプロセスにおける具体的事象、傾向・法則、上位概念が、それぞれがレイヤーとなった階層構造として整理・理解されており、研究者がこれらの各レイヤーを、自由度をもって上がって下がることできれば、研究開発活動をダイナミズムをもってスピーディに営むことができます。研究部および開発部を有する弊社R&Dセンターの研究開発活動もこのような姿を指向し、さらにこうした姿をデジタル化によって異次元までパワーアップする活動も始めております。

これまで工業的に社会実装された新素材のほとんどがニーズから生まれ、シーズからの成功例は稀と歴史は語っています。素材はそれ単独ではなく、機能の備わった構造体として社会的価値となるため、まず具体的ニーズというレイヤーを捉え、次に多くのニーズに応える素材の特性として抽象化してから素材に再度具体化するという、上がってから下がるプロセスが成功に繋がってきました。従いまして、私共素材産業には、社会的価値から素材を見ていただいているお客様との緊密な関係が大切であることは言を俟たず、時代の転換点に当たり従前以上に大切にしていきたいと思います。一方で、大学、国立研究開発法人等との共同研究は、原理原則へ遡及することで、具体的課題を抽象化して解決する、適用範囲の広いレイヤーの構築として推進します。その成果の一部は本誌にも掲載しております。産業技術総合研究所と連携した「UACJ-産総研 アルミニウム先端技術連携研究ラボ」、ならびに北海道大学との「次世代アルミニウムイノベーション推進部門講座」も継続しております。こうして、社会的価値と原理原則との間に、具象と抽象との間にレイヤーを増やし、階層構造とすることで両者の距離を縮め、時代の転換点に即応していきます。

本誌に収録された各記事が、持続可能で豊かな社会と原理原則との間の距離を縮めるレイヤーを担い、本誌がお客様と弊社の研究開発とを結ぶメディアとしての責を果たし、皆様とともに時代の転換点に挑む一助となることを願いながら、大方のご批判をお待ちしております。

- 1) 高橋正雄, 太田健一郎: 軽金属, 31 (1981), 805-819.
- 2) 西山圭太: DXの思考法, 文藝春秋, (2021).
- 3) 佐藤廣士: 第56回材料と環境討論会, 特別講演, 腐食防食学会, (2009).

Challenge the Transformation Stage of Times with Layered Structure



Vice Chief Executive,
Research & Development Division,
Ph. D.

Yoichi Kojima

I appreciate your access to “UACJ Technical Reports Vol.8, No.1”. Upon the publication, I would like to draw your attention to the following.

Recognizing that the impact of human activities on the global environment has exceeded the self-purification of nature, we have reached a transformation stage of times when the Paris agreement was adopted at COP21 and SDGs at UN Summit in 2015. And there is a strong demand for reducing the environmental burden of the entire supply chain in corporate activities as well. Aluminum generates CO₂ in the Hole-Elu process of smelting from its ore (total equation $1/2\text{Al}_2\text{O}_3$ (solid) + $3/4\text{C}$ (solid) = Al (liquid) + $3/4\text{CO}_2$ (gas), $\Delta G=19.6$ J/mol, 1250 K¹⁾), due to its chemical properties. The reduction process seems to be same as iron’s one, which generates CO₂ in the reduction process of metal oxide. Furthermore, $\Delta G>0$ means that the reaction does not proceed spontaneously and requires external electric energy to drive the reaction. However, as the specific gravity is small and the melting point is low, due to the physical properties such as atomic weight (26.98), the molar volume (10 cm³/mol) and the lattice energy (324 kJ/mol), aluminum is favorable for reducing the total energy consumption during the product life time and recycling process. These principles allow us to have the idea that technological developments for promoting recycle and carbon emission curbing in the smelting process (reactive process with smaller ΔG using reductants other than carbon) will create great value and bring an upheaval to the aluminum industry. We are enthusiastically promoting these technological developments by participating in the national projects.

Along with environmental issues, digitization lies on the transformation stage. Experts say that the indispensable thing for the digitization to create values is to have a philosophy at the top and to re-materialize after abstracting the concrete themes in the process²⁾. First of all, you consider to develop methods and concepts to solve each issue concurrently, then build layered structure which piles them between concrete and abstract. Such layer can make it easier to solve complex problems. Research and development activities can be considered in the same way. The technologies which are firmly confirmed based upon fundamental principles allow us to apply them to other products and fields³⁾. That is to say, clear understanding of the scientific basis on the

technologies developed for a certain purpose allows us to apply them immediately to other products, purposes and fields with high accuracy and bring innovation. If research can be expressed as a process which connects generalized trends and laws derived from individually concrete events to upper concepts and consider penchant and discipline with more superordinate concepts, development process can be represented a process which embodies generalized concepts in social values. When researchers can freely go through the layers up and down where such concrete events, trends laws and superordinate concept are well-organized, R&D activities will be able to run with dynamism and high speed. Aiming to realize such process, our R&D Center has begun to beef up our performance to unprecedented level by digitization.

According to the history, most of new materials commercially implemented in society was derived from needs, but few from seeds. Since materials have social values only when they are used in structures with functions, as mentioned above, successful stories have required to re-embody to materials after abstracting materials' characteristics from the concrete needs. Needless to say, material industry must build a close relationship with customers who look at materials from the viewpoints of social values. On the transformation stage, we will be more aware of it than ever before. We have promoted, on the other hand, joint research activities with universities, national research and development agencies, which enhance "the layer structures as wide-range solutions for retroacting to principles and abstracting from concrete themes. And some of the results are published in this volume. We are also continuing "UACJ-AIST Cooperative Research Laboratory for Aluminum Advanced Technology" in cooperation with the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), and "Division of Upcoming Aluminum Innovation Laboratory" with Hokkaido University respectively. Thus, we are trying to increase the number of layers of methods and concepts between principle and social value, namely abstract and concrete, shortening the distance between them and responding immediately to the transformation stage.

I hope that each article included in this journal will play a key role of the layer between "the sustainable and prosperous society" and principals to shorten the distance, and that this journal will fulfill its responsibilities as a media connecting our customers with us, and will be tools to confront challenging the transformation stage of times, looking forward to having discussions upon your opinion in the future.

1) Masao Takahashi, Kenichiro Ota: Journal of The Japan Institute of Light Metals, **31** (1981), 805-819.

2) Keita Nishiyama: DX no Shikoho, Bungeishunju, (2021).

3) Hiroshi Sato: 56th Japan Conference on Materials and Environments, Keynote Lecture, Japan Society of Corrosion Engineering, (2009).

Al-Fe合金における加工軟化現象の起源： θ -Al₁₃Fe₄相による不純物スカベンジング効果*

原 聡宏**, 江草 大佑***, 成田(三原) 麻未****, 田中 宏樹*****
大沼 郁雄*****, 阿部 英司*****

Work Softening Phenomena in Al-Fe Alloys: the Impurity-Scavenging Effect of the θ -Al₁₃Fe₄ Phase*

Toshihiro Hara**, Daisuke Egusa***, Mami Mihara-Narita****, Hiroki Tanaka*****
Ikuo Ohnuma*****, and Eiji Abe*****

We have investigated the work softening (WS) phenomena during a cold-roll process of an Al-Fe alloy, based on hardness measurements, electron microscopy observations, and thermodynamic calculations. The WS behavior was confirmed in the Al-Fe alloy when the rolling rate was larger than 80%, which contained fine grains with severe deformation. In contrast, the behavior and microstructural features were hardly observed in the 1050 alloy. Composition analyses showed that almost all Fe in the present Al-Fe alloy form the θ -Al₁₃Fe₄ phase, in which a trace impurity element, Si, is found to be significantly segregated. This Si partitioning behavior is confirmed by the thermodynamic calculations and consequently leads to a higher purification of the relevant Al matrix as being almost close to the 4N (99.99mol%) level, known as a “scavenging effect” of the impurities. It can be concluded that the highly purified aluminum matrix provides an intrinsic origin of the WS of the present Al-Fe alloy. Significant reductions of the impurities may lead to an extended mean-free path of dislocation motions and related grain boundary effects, which promote the occurrence of dynamic recovery and/or recrystallizations at severe deformation ranges even during the cold-roll process.

Keywords: aluminum-iron alloy, work softening phenomena, dynamic recovery, trace impurities, scavenging effect

1. 緒言

近年、エネルギー利用の効率化に対する社会的要請は高まっており、アルミニウム合金を始めとする軽金属材料活用への取り組みが世界的に行われている。工業用純アルミニウム合金(1000系合金)は成形性、耐食

性、電気・熱伝導性などに優れており、実用合金として広く用いられている。1000系アルミニウム合金は非熱処理型であり、一般に加工硬化・固溶強化に基づいて材料設計されるため、その強度は冷間加工により増大し、焼鈍によって低下する。しかしながら、高純度アルミニウム^{1)~3)}や一部のアルミニウム合金^{4)~6)}にお

* 本稿の主要部分は、日本金属学会誌 84(2020), 406-412 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 84(2020), 406-412.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, Reserch & Development Division, UACJ Corporation

*** 東京大学大学院 工学系研究科, 博士(工学)

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Ph. D. (Eng.)

**** 名古屋工業大学 大学院工学研究科, 博士(工学)

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Dr. Eng.

***** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

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

***** 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点, 博士(工学)

Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Ph. D. (Eng.)

***** 東京大学大学院 工学系研究科 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点, 博士(工学)

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, and Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science Ph. D. (Eng.)

いては、加工により強度が低下する加工軟化現象が発現することが知られている。こうした軟化現象は相当塑性ひずみが2.66 (圧延率90%に相当) を超えるような強加工条件においてしばしば確認されており、定性的には変形組織の動的回復に由来する現象として理解されている^{1), 6)~8)}。また、アルミニウムの工業的製造において不可避な不純物元素であるFeおよびSiが軟化挙動に影響することが示唆されている^{9)~11)}。

加工軟化現象は、強加工プロセス中に焼鈍処理を必要としない自発的な軟化を促すことから、工業用箔材料などのより効率的な製造プロセス設計への応用が期待される¹²⁾。しかしながら、溶質元素の影響を含めた加工軟化現象の詳細なメカニズムについては未だ十分に明らかとなっていない。本研究では、加工軟化現象におよぼす微量溶質元素の影響を明らかにすることを目的とし、Fe含有量の異なる2種類のAl合金について、冷間圧延に伴う機械的特性および材料組織の変化を調査した。

2. 実験方法

Al-0.31mass%Fe-0.06mass%Si合金 (Al-0.15mol%Fe-0.06mol%Si合金、以後1050材) および Al-1.42mass%Fe-0.04mass%Si合金 (Al-0.69mol%Fe-0.04mol%Si合金、以後Al-Fe材) を試料として用いた。面削、均質化後に熱間圧延により1050材は厚さ2.6 mm、Al-Fe材は厚さ2.0 mmの板材とした。それぞれの板材に330℃、2 hの中間焼鈍を施した後、圧延率40-95%として冷間圧延を行った。冷間圧延の際には、潤滑剤を用いた。冷間圧延前後の板材について、硬さを測定するとともに、材料組織を調査した。硬さ測定については、マイクロビッカース試験機により荷重0.294 N (0.030 kgf) として板厚法線方向面 (ND面) より測定した。材料組織調査については、ND面をクロスセクションポリッシャにより鏡面研磨した試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察に供するとともに、機械研磨およびArイオンミリングにより薄膜化した試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察に供した。SEM観察では、エネルギー分散型X線分析検出器 (EDS) および後方散乱電子回折 (EBSD) 検出器を備えたJIB-4700Fを用いて、加速電圧15 kVにて実施した。EBSD測定時のステップサイズは0.5 μm とした。TEM観察にはJEM-2010HCを利用するとともに、STEM観察は高角環状暗視野 (HAADF) 検出器およびEDS検出器を備えたJEM-ARM200CFを利用し、それぞれ加速電圧200 kVにて実施した。

3. 実験結果

3.1 加工に伴うビッカース硬度変化

Fig. 1 (a) に冷間圧延前後試料のビッカース硬度を示す。いずれにおいても、圧延率60%以下の条件では圧延率の増大に伴って硬度が増加しており、加工硬化の挙動を示した。1050材については圧延率80%で硬度の極大を示し、それ以上の圧延率ではやや硬度が減少するものの、ほぼ43 HV程度に収束している。一方、Al-Fe材の硬度は圧延率60%で極大を示した後に、圧延率80%でやや減少した後、圧延率90%以上で顕著に減少する加工軟化挙動を示す。

各圧延率におけるAl-Fe材と1050材のビッカース硬度差をFig. 1 (b) に示す。圧延率0-60%においては、Al-Fe材の硬度が1050材より常に3 HV程度高い。この差は、後ほどSEM観察結果で述べるように、硬質なAl-Fe化合物¹³⁾の体積率がAl-Fe材において高いためであると考えられる。その後、圧延率80%で硬度差は減少し、90%以上では逆転する。このことは、圧延率80%を超

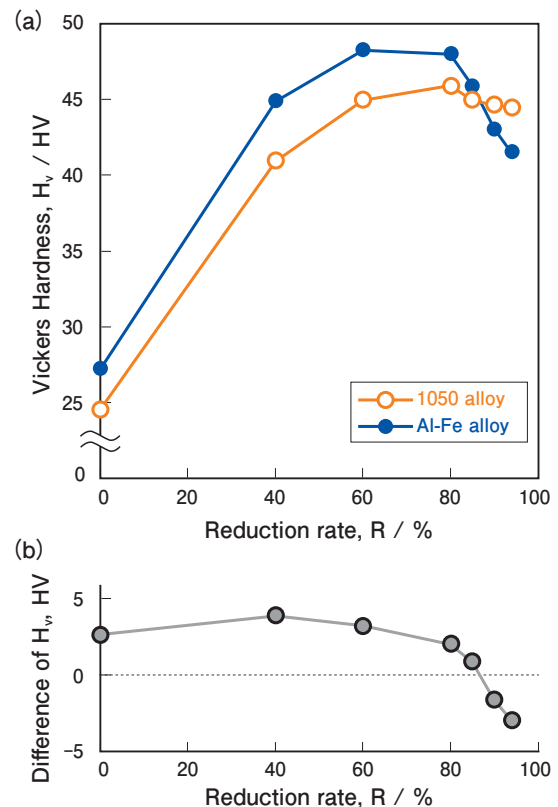


Fig. 1 (a) Vickers hardness of cold rolled sheets of 1050 and Al-Fe alloys with reduction rates (R) of 0%, 40%, 60%, 80%, 85%, 90% and 95%, respectively. The applied load for Vickers tests is 0.294 N (0.030 kgf). (b) Differences of Vickers hardness between cold rolled sheets of Al-Fe alloy and 1050 alloy.

える強加工領域において、冷間加工の効果が1050材とAl-Fe材とで顕著に異なることを示している。

3.2 加工に伴うマイクロ組織変化

Fig. 2 (a)～(f)に冷間圧延前後の1050材およびAl-Fe材より得た典型的なSEM-EBSD像逆極点図方位(IPF)マップを示す。図中のIPFマップ配色は、試料ND方向の結晶方位に対応している。また、隣接点との方位差が15度以上の傾角界面を黒線で示している。Fig. 2 (a), (d)に示す圧延率0%の1050材およびAl-Fe材は、いずれも中間焼鈍中の再結晶により形成されたランダム等軸粒組織を呈する。1050材の圧延に伴い、圧延率60%の状態(Fig. 2 (b))では数度程度の方位差を有するサブグレインが多数確認されるようになる。圧延(RD)方向と併せた複数IPFマップに基づく結晶方位解析から、これらはCu方位を主体とする典型的な圧延集合組織であることが分かった。圧延率95%(Fig. 2 (c))の状態においてもサブグレインは多数残存しており、一部に黒線で示される高角度方位差を有する界面(以降HAGBと呼称)が確認された。これらは主に、Cu方位およびBrass方位から構成される圧延集合組織であった。一方、Al-Fe材の圧延に伴い、圧延率60%の状態(Fig. 2 (e))でサブグレインが確認されるとともに、一部矢印で示す箇所にてHAGBが確認された。HAGBの生成頻度は、IPFマップ中に黒色で表される第二相粒子の近傍で顕著に高く、Al母相と第二相粒子の界面に起因して形成される傾向にある。この第二相粒子とHAGBの関係については考察にて述べる。結晶方位については、Cu方位、Brass方位に加えて、通常の圧延

集合組織では見られないCube方位が一部確認された。Fig. 2 (f)に示す圧延率95%の状態においては、HAGBがほぼ試料全面に渡って形成されており、数 μm 程度の粒径を有する微細粒が高密度に生成している。同じ圧延率の1050材圧延集合組織(Fig. 2 (c))とは大きく異なる組織となっていることが一目でわかる。

Fig. 2 (g), (h)に圧延率95%の1050材およびAl-Fe材より取得したTEM明視野像を示す。これらはほぼ[110]晶帯軸入射にて撮影されており、この方位を満たす結晶粒が黒いコントラストを呈している。1050材では、結晶粒内にさらに少しずつコントラストが異なる領域が多数観察されるが、これらは結晶方位がわずかに異なるサブグレインに対応しており、強加工中の転位再配列過程による亜粒界形成に起因している。また、多くのサブグレイン内には転位コントラストも認められる。一方、圧延率95%のAl-Fe材における微細粒内においては、亜粒界の密度が低下するとともに、サブグレイン内には転位に相当するコントラストが殆ど観察されない。これら転位密度が極小化された状態は、回復^{14), 15)}や再結晶による結晶粒組織の特徴と一致しており、今回の冷間圧延プロセスにおいても回復・再結晶に類似の現象が進行したことが直接示唆される。

3.3 ミクロ組織中のFeおよびSiの分布

Fig. 3 (a)～(d)に、冷間圧延前の1050材、Al-Fe材から取得したSEM後方散乱電子像(BSE像)およびSEM-EDSによるFe分布マップを示す。Al-Fe材のSEM-BSE像(Fig. 3 (c))には、1 μm 程度の化合物が高密度に観察され、Fe分布マップ(Fig. 3 (d))との対応からこれら

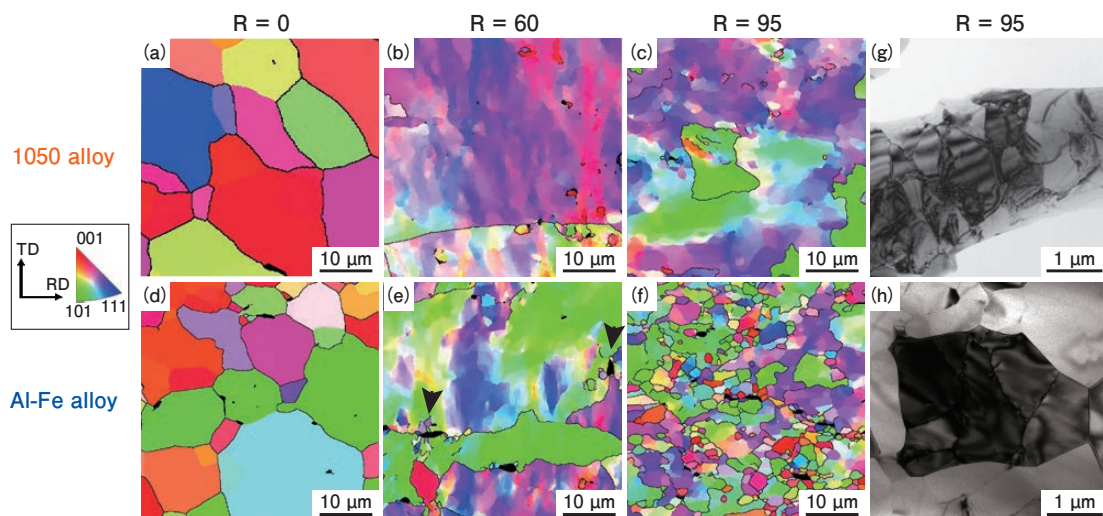


Fig. 2 (a)-(f) Inversed pole figure maps of 1050 alloy and Al-Fe alloy with R of 0%, 60% and 95%, taken by SEM-EBSD along the ND direction. Colors in map correspond to crystallographic orientations along the ND direction. (g), (h) TEM bright field images of 1050 alloy and Al-Fe alloy with R of 95%, respectively. An incident beam is parallel to the [110] direction of the fcc Al.

がFeを含む化合物であることがわかる。この化合物は、1050材においても形成されている (Fig. 3 (a), (b))。Fig. 3 (e) に示すTEM明視野像と制限視野電子回折パターンから、この化合物は θ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相 (以降 θ 相と略する) と同定された^{16), 17)}。1050材, Al-Fe材それぞれに含まれる θ 相の体積率 V_θ を、複数のSEM-BSE像の二値化処理により見積もったところ、1050材では $V_\theta = 0.49 \pm 0.24\%$ 、Al-Fe材では $V_\theta = 2.87 \pm 0.37\%$ を得た。これらの値は、各試料に含まれるFe元素が全て θ 相として晶出した場合の体積率 (1050材： $V_\theta = 0.56\%$ 、Al-Fe材： $V_\theta = 2.57\%$) とほぼ一致することから、試料中Fe元素のほぼ全てが θ 相に含まれると言える。

Fig. 3 (f) に、SEM-EDSの点分析により測定した θ 相のFeおよびSi組成を示す。各点の組成は、粒子径1 μm 程度の θ 相に電子ビームを照射して得たEDSスペクトルから算出している。この測定中、試料照射した電子ビームは試料表面から内部へと拡がりながら伝播するため (Fig. 3 (f) 中の模式図)、求められた組成は微細 θ

相だけではなくAl母相の組成も併せて含んでおり、結果として (θ 相のサイズやビーム照射状態に応じて) FeおよびSi組成値は幅を持った分布を示す。Fig. 3 (f) をよく見ると、測定されたSi/Fe比は黒線で示すようにほぼ一定となる傾向があることから、 θ 相に含まれるSi濃度が一定値となっていると考えられる。すなわち、 θ 相がほぼ常に化学量論組成 (Al-23.5mol% Fe) で形成される定比化合物であるとする、Al母相中のFeおよびSi濃度は十分に低いと仮定することで、SEM-EDSで測定されたSi組成値を θ 相中に一定に含まれるFe量と直接相関付けることができる。この考え方から、 θ 相中のSi量を $0.79 \pm 0.12\text{mol}\%$ と見積もった。この値は既報¹⁸⁾での θ 相中固溶Si濃度におおよそ一致する。

θ 相へのSi濃化は、HAADF-STEM法による局所EDS測定により直接確認できる。Fig. 3 (g) に示すAl母相/ θ 相界面を挟んだEDSライン分析から、界面を境にSi-K端のEDSカウントが急峻に増加しており、 θ 相へのSi濃化挙動が明瞭である。このことは、相対的にAl母

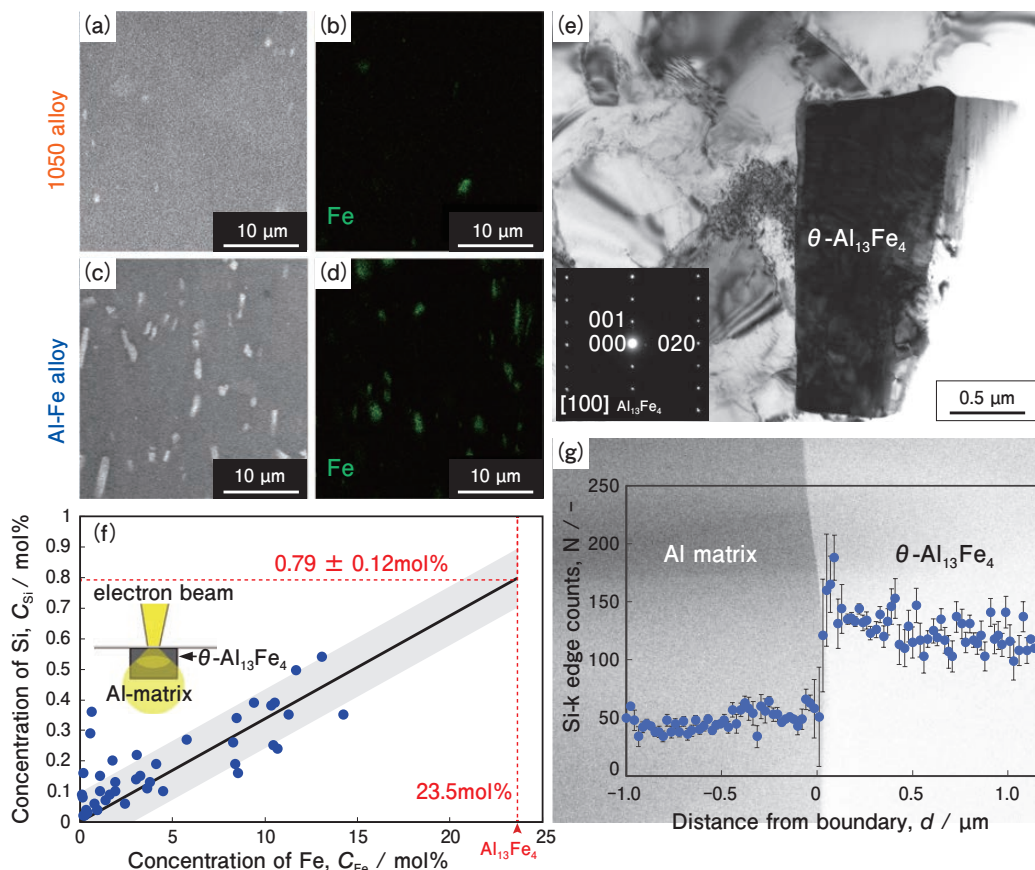


Fig. 3 (a)-(d) SEM-BSE images and Fe-EDS maps of 1050 alloy and Al-Fe alloy, respectively, each of which was independently obtained from representative areas of the samples. (e) TEM bright field image and selected area diffraction pattern obtained from the Al-Fe compound in Al-Fe alloy. (f) Fe and Si compositions of the θ phase in Al-Fe alloy obtained by SEM-EDS point analyses. A black line represents a regression line of the Si/Fe ratio estimated by the least-squares method. A gray region represents a prediction interval of the regression line with one sigma. (g) HAADF-STEM image of the θ phase in Al-Fe alloy and a line profile of Si k-edge photon counts of the relevant EDS spectra taken across the Al matrix to the θ phase.

相から不純物Siを取り除く（固相間での）精錬効果に相当しており、第二相によるスカベンジング(scavenging)効果と呼ばれる^{19),20)}。先に求めた V_θ と θ 相中Si濃度(0.79mol%)から、それぞれの試料中で θ 相が担う総Si量を見積もり、仕込みSi組成から差し引くことでAl母相のSi濃度を見積もることができる。算出の結果、1050材ではAl-0.055mol%Si, Al-Fe材ではAl-0.020mol%Siを得た。

3.4 Al-Fe-Si三元系の熱力学計算

θ 相へのSi元素の分配傾向を、熱力学データベース(Thermo-Calc TCAL6)を用いた平衡計算により検討した。Fig. 4 (a)に中間焼鈍温度330℃におけるAl-Fe-Si 3元系平衡計算状態図を示す。1050材, Al-Fe材ともに仕込組成は灰色で示す三相三角形内に含まれる。三相平衡状態では、構成相の組成は合金仕込み組成によらず、相律により一意に定まる。Fig. 4(a)より, Al母相: Al-0.0001mol%Fe-0.0008mol%Si, θ 相: Al-23.55mol%Fe-0.034mol%Si, β -Al₉Fe₂Si₂相: Al-15.20mol%Fe-10.00mol%Siとなる。しかしながら、今回の試料に関しては3元系化合物である β -Al₉Fe₂Si₂相は殆ど観察されず, Al母相と θ 相の二相組織であった。このことは、 θ 相が製造時もしくは均質化処理の高温下で形成され、その後の(比較的低温での)熱処理では β -Al₉Fe₂Si₂相への変態が十分に進行しなかったためであると考えられる²¹⁾。そこで準安定の二相平衡を仮定し, Fig. 4 (b)に示すように各試料の仕込み組成を通るタイラインからAl母相の固溶Si濃度を見積もったところ, 1050材, Al-Fe材のAl母相組成はそれぞれAl-0.049mol%Si, Al-0.019mol%Siの値を得た。これらは前述の実験により求めたAl母相中Si濃度とおおよそ一致しており, Al-Fe材におけるAl母相の純度が, 1050材のそれよりも高まることが熱力学計算によっても確認された。

4. 考察

前章での組織解析と元素分析により, Al-Fe合金における加工軟化現象の発現は, 添加したFeが形成する θ -Al₁₃Fe₄相が不純物Siを引き寄せるスカベンジング効果により, Al母相が高純度化されることに起因することが強く示唆された。本節では, この仮説を検証・考察する。

4.1 高純度アルミニウムにおける加工軟化発現

Al母相の高純度化による加工軟化発現を実験的に検証するため, 今回のAl-Fe合金材で見積もられたAl母

相の純度に相当する99.98%純度の高純度アルミニウム(以下99.98%材)を作製し, 冷間圧延に伴うビッカース硬度の変化を調べた。均質化・熱間圧延・中間焼鈍条件はすべてAl-Fe材と同一とした。Fig. 5に高純度アルミニウムにおける冷間圧延率とビッカース硬度の関係を示す。99.99%(4N材)および99.999%(5N材)の高純度アルミニウムの硬度については先行研究を参照した²⁾。いずれの高純度アルミニウムにおいても明瞭な加工軟化現象が観察されており, 圧延の進展に伴う硬度の低下が, 99.98%材および4N材は圧下率90%以降で, 5N材ではより小さな圧下率40%以降において確認される。ここで注目したいのは, 99.98%材の硬度変化挙動がAl-Fe材のそれと非常に類似している点である。この事実, Al-Fe合金における加工軟化現象の発現が, θ 相のスカベンジング効果によるAl母相高純度化に起

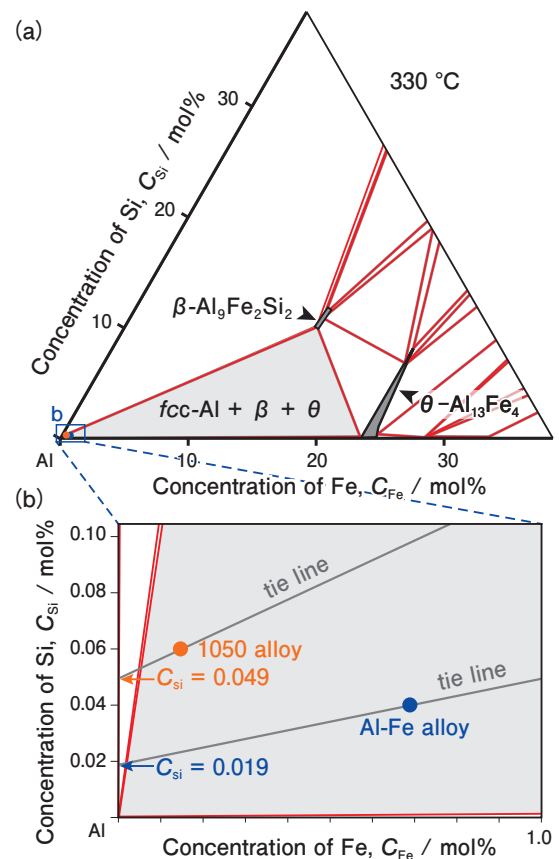


Fig. 4 (a) Calculated equilibrium phase diagram of an Al-Fe-Si ternary system around Al corner at 330°C. A gray triangle corresponds to a three-phase region with fcc Al, β and θ phases. Nominal compositions of 1050 alloy and Al-Fe alloy are shown by orange and blue dots, respectively. (b) Enlargement of a dilute Al corner, corresponding to the blue-rectangle region in (a). Gray lines indicate tie lines of meta-stable equilibrium between fcc Al and θ phase crossing nominal compositions of 1050 alloy and Al-Fe alloy, respectively.

因していることを強く支持する。

本研究のAl-Fe合金のように、加工度の増加に伴って材料強度が低下する現象は、Ca, Ni, Coなどの合金元素においても観察されてきた^{7), 22)}。これらの添加元素に共通することは、1) Alに対する固溶限が低く、2) 化合物を容易に形成する、の2点である。また、これらの合金系でも組成や焼鈍条件に依存して加工軟化の程度が変化することが知られている。本研究のAl-Fe系合金と同様に、これら他元素との合金系における加工軟化現象の発現も、化合物相による不純物Siのスカベンジング効果もたらすAl母相の高純度化に起因している可能性がある。すなわち、強加工域における加工軟化挙動は、高純度アルミニウムに本質的な現象と考えられる。

山本らは、Al-1.0mass% Fe合金における加工軟化挙動の焼鈍温度依存性を調査し²⁾、400℃で観察される硬度低下が600℃焼鈍処理により消失することを示している。我々はAl-Fe-Si系の600℃における熱力学計算を行い、Al母相へのSi固溶度がおよそ0.04mol%まで増加(330℃での固溶度は0.019mol% (Fig. 4 (b)))するとともに、Feの固溶度が顕著に増大すること(330℃で0.0001mol%, 600℃では0.0117mol%)を確認した。すなわち、600℃の焼鈍では θ 相へのSi分配が減少しそのスカベンジング効果が薄れるとともに、新たに相当量のFeがAl母相へと固溶してその純度を著しく低下して

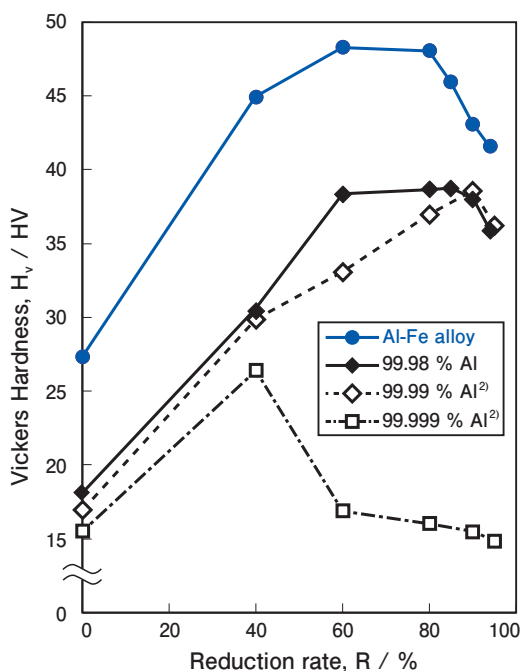


Fig. 5 Vickers hardness of cold rolled sheets of Al-Fe alloy and pure aluminums with a purity of 99.98%, 99.99% and 99.999%, respectively, for which the latter two is referred from the paper (2).

しまったため、加工軟化が発現しなくなったと考えられる。

4.2 不純物Siの除去がなぜ加工軟化を引き起こすのか?

一般にアルミニウム合金における加工軟化現象は、強加工中における動的回復・再結晶に起因するとされる。実際、加工軟化挙動を示した今回のAl-Fe合金のミクロ組織においても、これら回復・再結晶に相当する特徴が高圧延率域で実際に観察されており (Fig. 2)、動的な組織再構築プロセスによって軟化挙動が引き起こされた痕跡が直接伺える。しかしながら、熱活性化を伴う回復・再結晶は、一般に1000系合金では150℃～300℃程度の温度域にて進行すると考えられており¹⁰⁾、室温における今回の圧延プロセス中に動的再構築が行われたとは考え難い、とする向きもある(圧延中の発熱を考慮しても、せいぜい100℃以下に抑えられていると考えられる)。一方、最近の報告では室温で強加工プロセスを施した金属材料においても加工軟化現象はしばしば観察されており²³⁾、その起源を室温変形下での動的回復現象とみなす傾向も高まっている。この時、強加工プロセス中における粒界近傍への転位堆積、欠陥高密度領域の生成や、それに伴う見かけ上の積層欠陥エネルギーの変化など、動的回復に寄与する種々のミクロ因子が挙げられている。現時点では未だ決定的なモデルはないが、室温下での強加工プロセス中におそらく何らかのメカニズムが働き、動的な回復・再結晶現象が起こっていることは確かであろう。

Al合金における転位は、パイエルスポテンシャルが十分に小さく、その運動は転位間や溶質元素との相互作用によって律速される。本稿で述べてきたような、高純度アルミニウムにおける室温変形下での動的回復メカニズムを、溶質濃度低下に伴う転位平均自由行程の増大の結果であるとして定性的解釈を試みる。ここでは、不純物Siは転位との相互作用が強く、転位の平均自由行程を律速する主因子であると仮定しよう。fccアルミニウムにおける溶質濃度 C_s と平均溶質原子間距離 d_s は、以下の式(1)にて近似できる。

$$d_s = \frac{a}{\sqrt[3]{C_s}} \quad (1)$$

ここで a は係数であり、 C_s が1の時に d_s がfccアルミニウムの原子間最近接距離(0.286 nm)に相当することから $a=0.286$ とした。Fig. 6にそのプロットを示す。 d_s は溶質濃度の3乗根に反比例し、アルミニウム中の C_s が減少する(純度が上がる)に従って顕著に増大する挙動を示すことがわかる。その結果、高純度アルミニウムにおいては転位の平均自由行程が飛躍的に増加し、

それらの交切頻度、および粒界へ堆積や吸収の機会も顕著に増すであろう。これら転位プロセスの結果として、特に粒界近傍への歪み蓄積や、粒界における構造乱れが顕著に促進され、これらを起点として微細結晶粒が生成 (Fig. 2 (f), (h)) されたと考えられる。これら新生結晶粒は、一般の再結晶粒と同様に欠陥密度が低いいため、硬度や強度の低下をもたらす。

ここで述べた動的プロセスによる微細結晶粒生成は、今回のAl-Fe合金においては θ 相の存在によって促進されている可能性が高い。すなわち、Al母相と硬質 θ 相の界面では転位堆積がより顕著であるため、効果的な歪み蓄積が実現されやすいと思われる。実際、Fig. 2 (e)にて示したように、 θ 相近傍におけるHAGB微細粒の不均一生成が確認されている。また、Fig. 5のビッカース硬度変化に目を戻すと、Al-Fe材の軟化は99.98%材よりもやや低い圧延率で開始されている。これらの事実は、 θ 相による動的微細粒生成の促進効果を支持している。

ここで、高純度Al母相粒内における転位運動についても言及したい。合金の積層欠陥エネルギー (SFE) は、構成原子がもたらす電子状態によって決まる非局所的因子であり、その値は添加元素に依存して変化する。

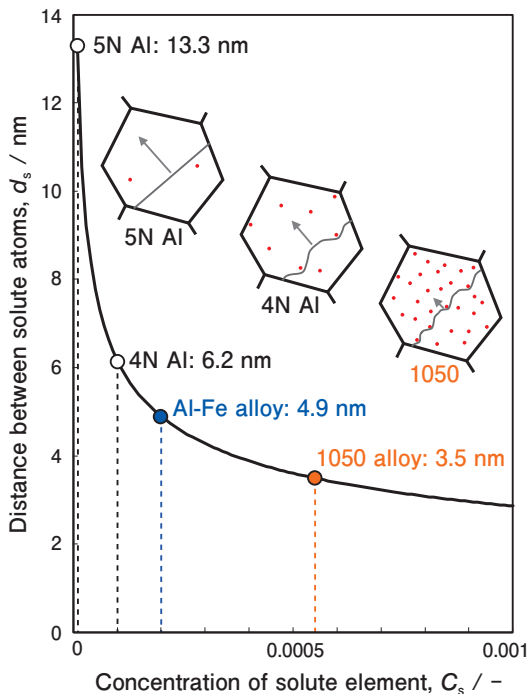


Fig. 6 Averaged solute interatomic distances in fcc Al with respect to a solute concentration of C_s , based on the equation (1) described in the text. Dots on the curve correspond to C_s of 5N, 4N, 99.98% (Al-Fe alloy) and 99.95% (1050 alloy), respectively. Schematic illustrations for solute-dislocation interactions are inserted.

第一原理計算により、Al合金のSFEはSi添加によって低下することが報告されているが²⁴⁾、このことは、Si濃度の低下に伴う高純度化によってAl母相のSFEが増加することを意味する。すなわち、高純度Al母相の強加工プロセス中、運動転位の拡張がより抑制される状態となるため、転位が不純物Si原子に近づいた際や、転位同士の交接頻度が増した状態でも交差すべりが容易となり、(増大した)平均自由行程を損なうことなく容易に粒界へ到達することができると考えられる。これにより、上述の粒界を起源とする動的回復現象は十分に促進されるであろう。

以上のように、転位の平均自由行程増大による動的回復現象の促進効果は、転位が容易に粒界に達することが可能となったことに起因している。言い換えれば、粒内転位運動の容易化によって、相対的に粒界の影響が(見かけ上)顕著に増加していることを意味しており、この点においていわゆるナノ結晶と類似の状態になっているとも言えよう。ナノ結晶材料においては、粒内転位源の枯渇モデル²⁵⁾ (i.e., 粒界転位源の活性化) 等々、粒界効果の顕在化による種々の興味深いアイデアが提案されている。そのいくつかの基本物理は、高純化された粗大結晶粒材料にも適用可能であると考えられる。今後、加工軟化現象の定量的理解をより深めていく予定である。

5. 結言

Fe量の異なる1050材およびAl-Fe材に冷間圧延を施した強加工材料を対象に、ビッカース硬さ測定により加工軟化現象を評価するとともに、SEM-EBSD/EDS, TEMおよびSTEM観察により微細組織を調査し、加工軟化現象発現に関する以下の知見を得た。

- (1) Al-Fe材では圧延率60%でビッカース硬さの極大を示した後、圧延率80%以上において圧延率の増加に伴って顕著に硬さが低下する加工軟化現象が明瞭に観察された。この軟化挙動は、Fe量の異なる1050材では観察されなかった。
- (2) SEM-EBSD観察から、冷間加工後の1050材では一般的な圧延集合組織が形成されていることを確認した。一方、Al-Fe材では、大角粒界を有する微細粒により組織が構成されており、冷間加工中の動的回復・再結晶の発現が強く示唆された。
- (3) SEM/STEMによる組成分析により、Al-Fe材はAl母相と θ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相による二相組織を示すこと、さらには典型的な不純物元素であるSiが θ 相へ顕著に偏析していることが判明した。このSiの分配挙

動は計算状態図によっても確認され、 θ 相のスカベンジング効果によってAl-Fe合金中のAl母相の純度が99.98mol%程度まで向上していることが分かった。高純度アルミニウムにおける加工軟化現象は以前から知られており、今回のAl-Fe材における加工軟化発現は、Al母相の高純度化によって引き起こされた結論づけた。99.98mol%アルミニウムが、Al-Fe合金のそれと極めて類似した加工軟化挙動を示すことを実験的に確認した。

- (4) 高純度アルミニウムでは、なぜ室温においても動的回復（および再結晶）現象が強加工域で顕著に進行するのかについての考察を行った。不純物元素濃度の低下により運動転位の平均自由行程が著しく増大し、粗大粒材料においても転位が容易に粒界まで達することが可能となり、結果として粒界効果が顕在化されるためであろうと推察された。この状況は、強加工域での動的回復現象がしばしば観察されるナノ結晶材料でも議論されている。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施した。また本研究の遂行に際しては下記研究助成金の支援を受けた：JSPS 科研費 新学術領域研究「ミルフィーユ構造の材料科学」JP18H05475・JP18H05479, 若手研究JP18K13983, 公益財団法人軽金属奨学会 平成30年度研究補助金, 一般財団法人アルミニウム協会 平成30年度アルミニウム研究助成事業。

参考文献

- R. J. Stokes and A. H. Cottrell: Acta Metal., **2** (1954), 341-342.
- 山本悟, 水野正隆, 切畑敦詞: 日本金属学会誌, **56** (1992), 142-147.
- Y. Ito and Z. Horita: Mater. Sci. Eng. A, **503** (2009), 32-36.
- J. Howard: Scr. Mater., **7** (1973), 295-300.
- 武井広見, 佐藤謙一, 横田稔: 軽金属, **30** (1980), 626-633.
- A. Seeger, J. Diehl, S. Mader and H. Rebstock: Philo. Mag., **2** (1957), 323-350.
- 当摩健, 竹内庸: 軽金属, **26** (1976), 510-518.
- A. Kelly: Philo. Mag., **1** (1956), 835-845.
- K. Holm and E. Hornbogen: J. Mater. Sci., **5** (1970), 655-662.
- 小菅張弓: 軽金属, **38** (1988), 292-308.
- 吉田英雄: 軽金属, **69** (2019), 500-511.
- 鈴木貴史, 倉本繁, 伊藤吾朗, 崔祺: 軽金属, **69** (2019), 493-499.
- 塚原齊史, 高田尚記, 小林寛, 竹山雅夫: 鉄と鋼, **102** (2016), 29-35.
- F. Z. Li, Z. J. Liu, Q. Jin, Z. M. Yu and E. Liu: J. Mater. Eng. Perform., **6** (1997), 172-176.
- Y. Pan, Y. Shen and P. Zhao: Metals, **8** (2018), 753.
- P. J. Black, Acta Crystallogr., **8** (1955), 175-182.
- J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters: Z. Kristallogr., **209** (1994), 479.
- V. Stefaniay, Á. Griger and T. Turmezey: J. Mater. Sci., **22** (1987), 539-546.
- V. K. Vasudevan, M. A. Stucke, S. A. Court and H. L. Fraser: Phil. Mag. Lett. **59** (1989), 299-307.
- E. Abe, K. W. Gao and M. Nakamura: Scripta Mater., **42** (2000), 1113-1118.
- Z. K. Liu and Y. A. Chang: Met. Mater. Trans., **30** (1999), 1081-1095.
- S. Maeda: Trans. Jpn. Inst. Met., **2** (1961), 44-52.
- H. W. Kim, S. B. Kang, N. Tsuji and Y. Minamino: Acta Mater., **53** (2005), 1737-1749.
- Y. Qi and R. K. Mishra: Phys. Rev. B, **75** (2007), 224105.
- X. Huang, N. Hansen and N. Tsuji: Science, **312** (2006), 249-251.



原 聡宏 (Toshihiro Hara)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部



江草 大佑 (Daisuke Egusa)
東京大学大学院 工学系研究科
博士(工学)



成田(三原) 麻未 (Mami Mihara-Narita)
名古屋工業大学 大学院工学研究科
博士(工学)



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



大沼 郁雄 (Ikuo Ohnuma)
物質・材料研究機構 構造材料研究拠点
博士(工学)



阿部 英司 (Eiji Abe)
東京大学大学院 工学系研究科
物質・材料研究機構 構造材料研究拠点
博士(工学)

時効条件が異なる Al-Mg-Si 合金における軟 X 線 XAFS 測定*

足立 大樹**, 中西 英貴***, 浅野 峰生****

Soft X-ray XAFS Studies on Al-Mg-Si Alloys with Different Aging Conditions*

Hiroki Adachi**, Hidetaka Nakanishi*** and Mineo Asano****

In Al-Mg-Si alloys, the negative effect for the artificial age-hardenability occurs by the cluster (1) formation during natural aging following solution treatment and the positive effect occurs by the cluster (2) formation. For the purpose of obtaining information on the constituent elements of these clusters, soft X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements of Mg-K edge and Si-K edge were carried out with the liquid nitrogen cooling. From radial structure function calculated from the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra, since average nearest neighbor distance from Mg atom or Si atom decreases by the formation of cluster (1), it is considered that cluster (1) contains both Mg and Si atoms. The absorption edge energy of Si-K shifted to higher energy by the formation of cluster (1). This indicates that the Si valence increased and ion binding property is high for the bonding with neighbor atoms of Si atom in cluster (1). Since the binding force of ionic bond is stronger than that of a metallic bond, cluster (1) is difficult to be decomposed in the artificial aging and the negative effect is shown.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, cluster, XAFS, soft X-ray

1. 緒言

近年、CO₂排出量削減に伴う燃費向上のため、車体重量軽量化への要求が強い。そのための一つの方策として現在、自動車用ボディーシート材料として使用されている鉄鋼材料の代替として Al-Mg-Si 合金を適用することが検討されている。Al-Mg-Si 合金は析出強化型合金であり、溶体化処理後に約 443 K の人工時効を施すことによって析出した β' 相により最も硬化することから、成形後の塗装焼付けの際に時効硬化するバークハード性を有する。しかしながら、溶体化処理後から 443 K で人工時効するまでの間に室温にさらされる（自然時効）ことによって、時効硬化量が大きく減少するという二段時効の負の効果が生じることが実用上の大きな問題となっている^{1)~3)}。これは、室温保持時にクラスタ (1) が形成され、443 K 時効時に β' 相の析出を阻

害するためであると考えられている。一方、溶体化処理後に直ちに 343 ~ 373 K 程度の時効を施すと、前駆体としてクラスタ (2) が形成され、それが核生成サイトとなり β'' 相が析出しやすと考えられている^{2), 4), 5)}。これら二種類のクラスタについての研究は電気抵抗測定^{2), 3), 6), 7)}や示差熱量測定 (DSC)^{2), 3), 5), 7)~9)}、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 観察^{8), 10)~12)}や、アトムプローブ (AP-FIM)^{5), 11)~15)}、陽電子消滅法¹⁶⁾などの様々な手法を用いて精力的に行われており、時効条件の違いによるクラスタの種類や量、組成の変化や焼き入れ過剰空孔との関連については多くの知見が報告されたが、クラスタ (1), (2) の構造の違いや、クラスタ (1) が β' 相の析出を何故、阻害するのかについては十分に明らかにされていない。

これらのクラスタはサイズが非常に小さく、かつ、準安定相とは違い、長範囲規則度を有していないと予

* 本稿は軽金属, 65 (2015) 411-415 に掲載。

This paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 65 (2015), 411-415.

** 兵庫県立大学 工学研究科 博士 (工学)

Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Ph. D. (Eng.)

*** (株)UACJ R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

**** (株)UACJ 福井製造所 製品技術部

Product Design & Technology Department, Fukui Works, UACJ Corporation

想されるため、通常の X 線回折法では検出が困難である。さらに、X 線小角散乱法は Al-Zn 合金、Al-Zn-Mg 合金などの析出強化型合金の研究に多く用いられ、ナノサイズ析出物について多くの知見が得られる手法であるが、Al-Mg-Si 合金においては構成元素である Al, Mg, Si の原子番号が近いことから、強い散乱強度が得られず、有用な手法ではない^{17)~20)}。そこで本研究では、特定の原子周りの局所構造や、電子状態に関する情報を得ることが出来る X 線吸収微細構造 (XAFS) 法^{21), 22)}に注目し、Al-Mg-Si 合金中に形成したクラスタ (1)、クラスタ (2) の構成元素に関する情報を得ることを試みた。

2. 実験方法

99.999% Al, 99.5% Mg, 99.0% Si 地金を使用し、Al-0.54Mg-0.97Si (mass%) を鋳造した。発光分光分析により測定した合金組成を Table 1 に示す。この鋳塊に 863 K, 86.4 ks の均質化処理を施した後、厚さ 4 mm まで熱間圧延し、さらに冷間圧延を行うことにより厚さ 1 mm の板を得た。この板に大気炉で 823 K, 0.6 ks 溶体化処理を行い、水中に急冷した。これを以後、as-Q 材と呼ぶ。その後、室温および、343 K, 443 K のオイルバスで時効を行い、その硬度変化をマイクロビッカース硬度計により荷重 1.961 N で測定した。硬度測定結果および、過去の報告^{2), 3), 7), 12), 15), 29)}を参考に、クラスタ (1)、クラスタ (2) が形成された試料、 β'' 相が析出した試料を得るため、それぞれ、室温で 1728 ks 時効 (RT 材)、343 K で 3.6 ks 時効 (343 K 材)、443 K で 1.2 ks 時効 (443 K 材) を行った。これらの試料について狙い通

りのクラスタ形成状態や β'' 相析出状態になっているかどうか調べるため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、Ar フロー雰囲気下、昇温速度 40 K/min で昇温を行いながら標準試料との間の流入流出熱量差を測定した。

また、DSC 測定を行った試料と同じ熱処理条件の試料について、Si-K 吸収端と Mg-K 吸収端近傍の XAFS 測定を大型放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL-27SU にて行った。XAFS は X 線吸収スペクトル上で吸収端近傍に現れる固有の構造であり、情報を知りたい元素の吸収端近傍のエネルギーを持つ X 線を試料に入射し、透過率の入射エネルギー変化を測定することにより得られる。しかしながら、Mg-K 吸収端と Si-K 吸収端のエネルギーはそれぞれ 1.303 keV と 1.838 keV と非常に低く、これらのエネルギーを有する軟 X 線は金属試料の透過能がほとんどないため、通常の透過法では測定が不可能である。入射した X 線の吸収時に内殻に空孔が生じると、外殻電子が空孔に落ちてくるのに伴い、蛍光 X 線が放出される。よって、本研究では、透過率と密接な関係がある蛍光 X 線強度を測定することにより XAFS を測定する蛍光法を採用した。特に、蛍光法の中でも完全な元素選択的分光解析が可能な部分蛍光収量法^{23), 24)}をシリコンドリフト検出器 (SDD) により行った。測定系の模式図を Fig. 1 に示す。全ての試料について測定中にクラスタリングや構造変化が進行しないように液体窒素により 103 K 付近まで冷却しながら ϕ 1 mm の X 線を入射した。試料の冷却は測定中における原子の熱振動を抑制し、原子間距離の揺らぎが小さくなるため、それに伴い発生する XAFS 振動が鮮明に得られる効果もある。典型的な冷却曲線を Fig. 2 に示す。試料設置後、100 s で 273 K 以下となり、

Table 1 Chemical composition of specimens.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
mass%	0.97	<0.01	<0.01	<0.01	0.54	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

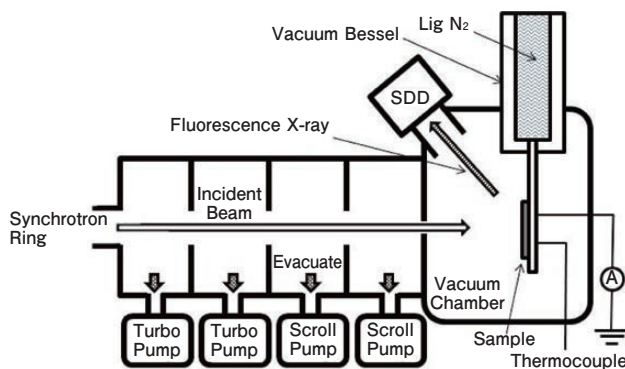


Fig. 1 Schematic drawing of the XAFS apparatus at BL27SU in SPring-8.

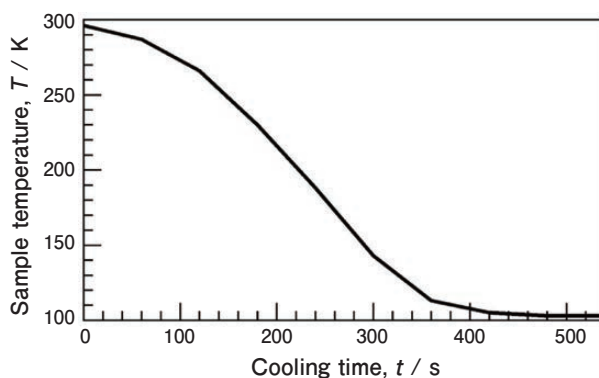


Fig. 2 Change in sample temperature by liquid nitrogen cooling.

420 s で 105 K に到達した。測定中は 110 K 以下に保持した。また、比較用試料として純 Si, SiO₂, 純 Mg, MgO の測定を行った。

3. 結果および考察

溶体化処理後、各温度にて時効を施した際のビッカース硬度変化曲線を Fig. 3 に示す。室温時効材では 100 ks 付近まで硬度が徐々に増加し、その後の変化は緩やかになった。343 K 時効材では時効時間の経過とともに非常に緩やかに硬度が上昇した。433 K 時効材では 36 ks 付近まで硬度は急激に増加したが、1000 ks 以後では過時効となり、硬度は低下した。

急冷直後の試料 (as-Q 材)、その後、室温時効を 1728 ks 行った試料 (RT 材)、343 K で 3.6 ks 時効した試料 (343 K 材)、443 K で 1.2 ks 時効した試料 (443 K 材) について DSC 測定を行った結果を Fig. 4 に示す。as-Q 材では 350 K 前後において発熱ピークが観察された。これは過去の報告からクラスタの形成に伴うピークであると考えられ^{2), 3), 5), 7)~9)}, as-Q 材では昇温前にはクラスタ

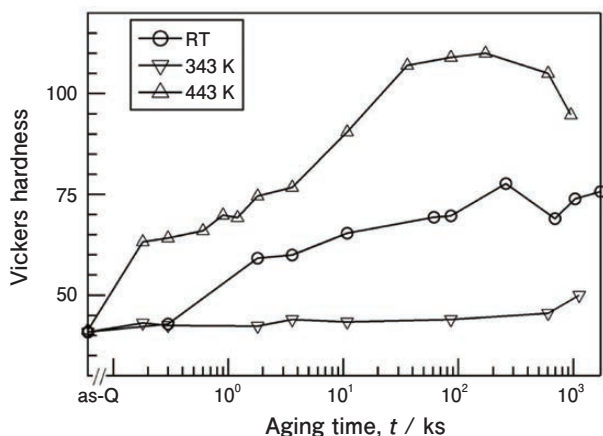


Fig. 3 Vickers hardness changes by aging at room temperature, 343 K and 443 K.

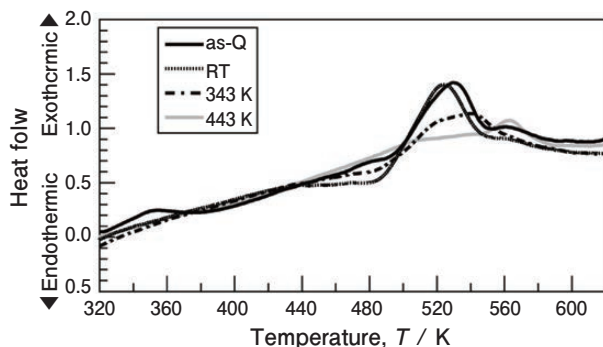


Fig. 4 DSC curves of Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

はほとんど形成されておらず、Si, Mg 原子は固溶状態にあったと考えられる。一方、RT 材、343 K 材、443 K 材ではクラスタの形成に伴うピークは観察されず、これらの試料ではクラスタや準安定相が既に形成された状態であったと考えられる。RT 材や 343 K 材では 430 K から吸熱ピークが観察されたが、443 K 材ではこのピークは観察されなかった。過去の報告から、このピークはクラスタの溶解に伴うピークと考えられるため^{3), 7), 9)}, クラスタが形成されている RT 材と 343 K 材では観察されたが、443 K 材では観察されなかった。この吸熱ピークが 443 K 材で観察されなかったのは、時効後期の析出物である β'' 相が析出していたためであると考えられる。

Fig. 5 に Si-K, Mg-K 吸収端近傍における規格化した吸収スペクトルをそれぞれ示す。入射エネルギーが吸収端を超えると吸収が大きくなっていることが分かる。吸収端から高エネルギー側に約 50 eV 範囲のスペクトルを X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES), XANES よりも高エネルギー側で、吸収端より約 1000 eV までの範囲を広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) と呼ぶ。Si 吸収端近傍や Mg 吸収端近傍において時効による大きなスペクトルの変化は

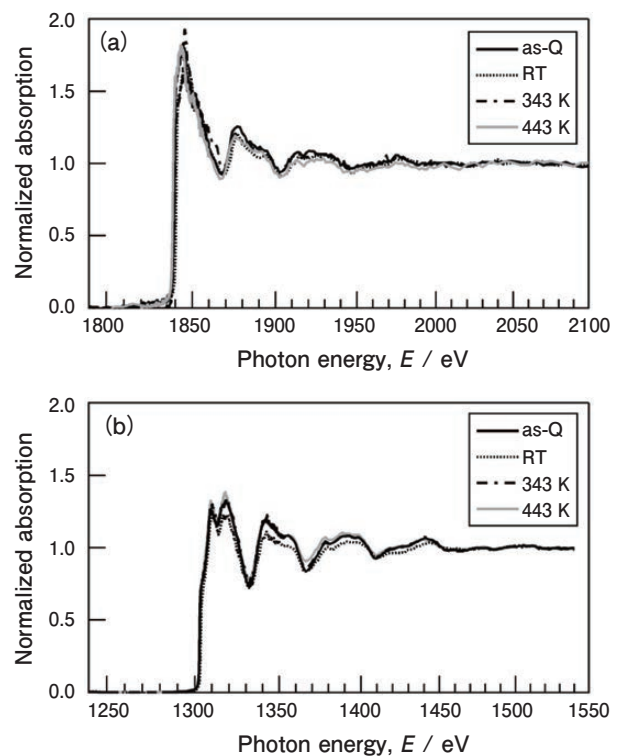


Fig. 5 Normalized absorption spectra near (a) Si-K edge and (b) Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

見られなかった。EXAFS 領域においてみられる振動は Si 原子周りの局所構造を反映したものであるため、このバックグラウンドを差し引いて抽出した EXAFS 振動、 $\chi(k)$ をフーリエ変換することで Si 原子周りの動径構造関数 (Radial Structure Function, RSF) が得られる^{21), 22), 25)}。 k は光電子の波数であり、吸収端エネルギー E_0 と入射エネルギー E から以下の式より求めることが出来る。

$$k = [8\pi^2 m(E - E_0) / h^2]^{1/2}$$

m は電子質量、 h はプランク定数である。 k の高いところでは $\chi(k)$ の振動が弱くなることから強調するため、 $\chi(k)$ に k^3 を乗じてからフーリエ変換して得られた RSF を Fig. 6 に示す^{21), 22), 25)}。as-Q 材ではクラスタや準安定相の形成がなく、ほぼ全ての Si 原子や Mg 原子は固溶状態にあると考えられるため、Si や Mg 原子と Al 原子の原子半径の違いによる格子のゆがみが原子周囲に発生するにせよ、Si や Mg 原子周りは fcc 構造の原子配置をしていると予想される。RT 材、343 K 材、443 K 材においても RSF の形状は as-Q 材と大きな違いはないことから、クラスタ (1)、クラスタ (2)、 β'' 相中の原子配置も平均的には fcc 構造の原子配置と大きな差はないと予想され、HRTEM 観察でクラスタ (1) とクラスタ (2)

が母相と区別しづらい理由の一つはこれであろうと考えられる。一方、 β'' 相は準安定相であるため HRTEM 観察例は多いが、443 K 材では輝点配列に規則性がないランダムタイプとよばれる β'' 相が析出することにより、X 線を用いた平均構造解析では fcc 構造の原子配置と大差ない結果となったのではないかと予想される^{12), 26)~28)}。しかしながら、本研究では β'' 相の HRTEM 観察を行っていないため明らかではない。

Si 原子の RSF では $r=1.1$ Å 付近に小さなピークは見られたが、これは第一近接原子の配位距離としては近すぎるため、フーリエ変換によるゴーストピークであると考えられる。よって、 $r=2.3$ Å 付近の大きなピークが第一近接原子を示すと考えられる。このピークはすべての試料においてみられ、as-Q 材、343 K 材、443 K 材のピーク位置はほぼ同じであったが、RT 材のみ、やや低 r 側にシフトしていた。これは RT 材のみ、Si 原子周りの第一近接原子の平均配位距離がやや短いことを示唆している。また同様に、Mg 原子の RSF において $r=2.33$ Å 付近に第一近接原子を示す大きなピークが見られ、RT 材のみやや低 r 側にシフトしていた。このことは、Si 原子と同様に、Mg 原子周りの第一近接原子の平均配位距離が固溶状態の時よりもやや短く、クラスタ (1) 内に Si と Mg 原子が両方含まれていたことを示唆している。また、RT 材や 343 K 材では as-Q 材と比べてピーク高さが低く、第一近接原子の配位数が as-Q 材に比べて低下したことが示唆される。過去の研究から、クラスタ内には空孔が存在していることが示唆されており²⁾、そのために配位数が減少した可能性も考えられる。

ただし、フーリエ変換によって求めた RSF は真の RSF ではなく、位相シフトの分だけ低 r 方向にずれている^{21), 22), 29)}。アルミニウムの格子定数は 4.04 Å 程度であり、第一近接原子の配位距離は約 2.86 Å であるが、第一ピークの位置が $r=2.3$ Å と非常に小さくなったのは位相シフトのためである。よって、本研究では位相シフトを考慮した計算が可能な FEFF プログラムの一つである Athena/Artemis ソフトウェアを用いて解析を行い、第一近接原子の平均配位距離を求めた^{29)~31)}。RSF 形状に大きな違いがないことから Si、もしくは Mg 原子周りの原子配置は fcc 構造と同様とした。その結果を Table 2 に示す。as-Q 材における Si 原子の平均配位距離は 2.825 Å、Mg 原子周りの平均配位距離は 2.858 Å であり、Mg 原子周りの方がやや長くなった。これは、Si 原子よりも Mg 原子の方が Al よりも原子番号が小さく、原子半径も大きいためである。343 K 材と 443 K 材では平均配位距離は as-Q 材と同程度であった。一方、

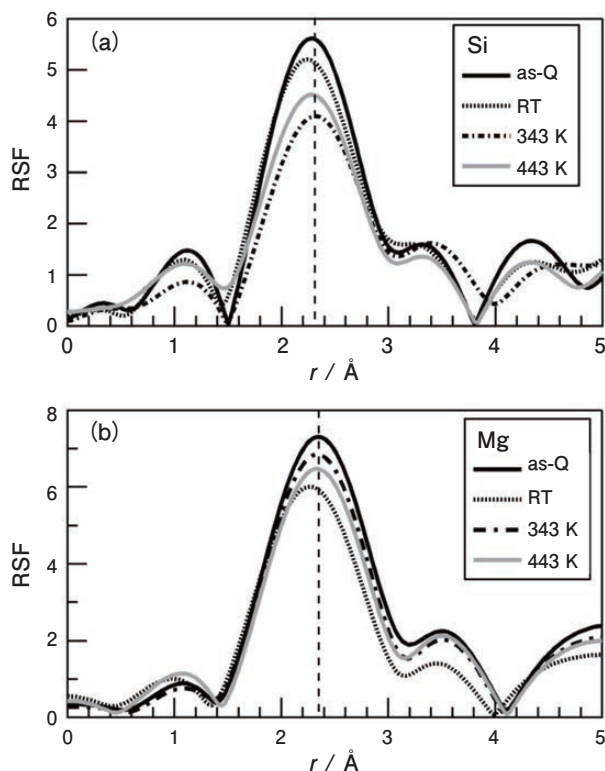


Fig. 6 Radial structure function of (a) Si atom and (b) Mg atom in Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

RT材ではSi, Mg原子周りともに平均配位距離が短くなった。このことから、クラスタ(1)内にはSiとMg原子が両方存在しており、as-Q材の時よりも強い引力相互作用がSi原子やMg原子に働いていることによって、平均配位距離が固溶状態よりも短くなったと考えられる。

次にSi, Mg-K吸収端近傍のXANESスペクトルをFig. 7に示す。Mgの吸収端エネルギー E_0^{Mg} がRT材においてわずかに高エネルギー側にシフトしたものの、全ての試料において純Mgの E_0^{Mg} から ± 0.5 eV以内であり、Siの吸収端エネルギー E_0^{Si} の変化と比べて変化は小さかった。一方、as-Q材のSi吸収端エネルギー E_0^{Si} と比べ、343 K材の E_0^{Si} は同程度であったのに対し、RT材における E_0^{Si} は1 eV程度高かった。比較試料である SiO_2 を見てもわかるように、 E_0 は原子の価数が大

Table 2 Average first coordination distance from Si or Mg atom in Al-Mg-Si alloys, as-quenched, aged at room temperature for 1728 ks, aged at 343 K for 3.6 ks and aged at 443 K for 1.2 ks.

(Å)	as-Q	RT	343 K	443 K
Si	2.825	2.791	2.828	2.823
Mg	2.858	2.802	2.857	2.852

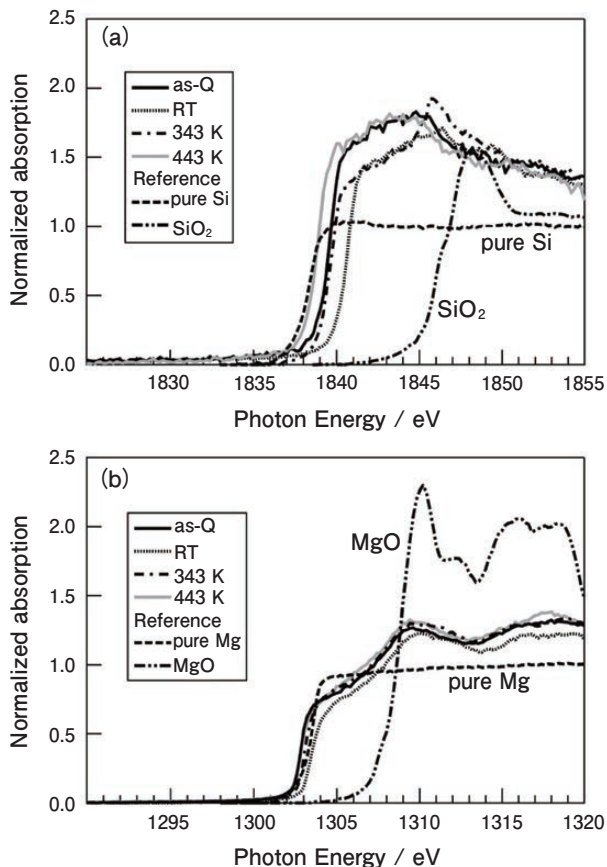


Fig. 7 XANES spectra near (a) Si-K edge and (b) Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys and the reference samples.

きくなると高エネルギー側へシフトすることが知られている^{32), 33)}。Siの価数が+4価である SiO_2 では高エネルギー側に4 eV程度シフトすることから³⁴⁾、粗く見積もるとRT材ではSiの価数は平均+1程度となる。但し、クラスタを形成していないSi原子も存在すると予想されるため、クラスタ(1)内のSi原子の価数は+1以上であると考えられる。一方、RT材において E_0^{Mg} が低エネルギー側に移行していないことから、Si原子の電荷はMg原子に移動したのではなく、クラスタ内の空孔もしくはAl原子に移動したと考えられる。また、Si原子が隣接Si原子と共有結合している純Siにおける E_0 はRT材の E_0^{Si} よりも2 eV弱低かったことから、クラスタ(1)内のSi原子は近接原子との共有結合性は高くなく、イオン結合性が高い結合をしていると予想される。一般的に金属結合よりもイオン結合の方が結合力は強く、その強い引力相互作用によりクラスタ(1)内におけるSi原子の平均配位距離は、金属結合性が高いと予想されるas-Q材よりも短くなったと考えられる。そのため、二段階時効時にクラスタ(1)が分解しづらく、 β'' 相に移行しづらいのではないかと推察される。一方、343 K材の E_0^{Si} はas-Q材と同程度であることからクラスタ(2)中のSi原子のイオン結合性は高くないと予想される。また、443 K材の E_0 とも近く、クラスタ(2)内のSi原子とMg原子の電子状態はクラスタ(1)におけるそれよりも β'' 相における電子状態と近いと予想されることから、クラスタ(2)から β'' 相への移行は容易であると推察される。

4. 結 言

Si, Mg原子が固溶状態、また、時効によりクラスタが形成、もしくは準安定相が析出した状態のAl-0.54Mg-0.97Si合金中において放射光を用いた軟X線XAFS測定を行った結果、以下のことが分かった。

- (1) クラスタ(1)が形成した状態では、Si, Mg原子の第一近接平均配位距離は固溶状態よりも短くなったことから、クラスタ(1)中にはSi原子とMg原子がともに含まれていると考えられる。一方、クラスタ(2)が形成された状態や β'' 相が析出した状態では、Si, Mg原子の第一近接平均配位距離は固溶状態とほぼ同程度であった。
- (2) クラスタ(1)が形成された状態ではSi-K吸収端エネルギーが高エネルギー側にシフトした。このことからクラスタ(1)中のSi原子はやや正イオン化していると予想される。一方、Mg-K吸収端エネルギーの変化は総じて小さかった。

- (3) クラスタ (1) 中の Si 原子はやや正イオン化しており、イオン結合性が高く、引力相互作用が強い結合によりクラスタ (1) が成り立っていると推察された。そのため、二段階時効により分解しづらく、 β'' 相に移行しづらいと考えられる。

謝 辞

本研究の放射光実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU で、高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認により実施されました。(実験課題番号: 2012A1137, 2012B1164, 2013B1570, 2014B1581)

参考文献

- 1) G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1009-1013.
- 2) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: *軽金属*, **51** (2001), 215-221.
- 3) 八太秀周, 田中宏樹, 松田眞一, 吉田英雄: *軽金属*, **54** (2004), 412-417.
- 4) 前口貴治, 山田健太郎, 里達雄: *日本金属学会誌*, **66** (2002), 127-130.
- 5) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: *Met. Mater. Trans.*, **39A** (2008), 243-251.
- 6) J. H. Kim, S. N. Kim, E. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, **55** (2014), 768-773.
- 7) S. N. Kim, J. H. Kim, H. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, **54** (2014), 297-303.
- 8) I. Dutta and S. M. Allen: *J. Mater. Sci. Letter*, **10** (1991), 323-326.
- 9) C. S. T. Chang, Z. Liang, E. Schmidt and J. Banhart: *Int. Mat. Res.*, **103** (2012), 1-7.
- 10) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3893-3904.
- 11) M. Murayama and K. Hono: *Acta Mater.*, **47** (1999), 1537-1548.
- 12) 松田健二, 吉田朋夫, 蒲田裕志, 藤井要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野進: *日本金属学会誌*, **62** (1998), 133-139.
- 13) M. J. Starink, L.F. Cao and P. A. Rometsch: *Acta Mater.*, **60** (2012), 4194-4207.
- 14) M. Murayama, K. Hono, M. Saga and M. Kikuchi: *Mater. Sci. Eng. A*, **250** (1988), 127-132.
- 15) Y. Aruga, M. Kozuka, Y. Takaki and T. Sato: *Met. Mater. Trans.*, **45A** (2014), 5906-5913.
- 16) Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono and M. Hasegawa: *Acta Mater.*, **49** (2001), 913-920.
- 17) 長村光造, 落合庄治郎, 上原利弘: *軽金属*, **34** (1984), 517-524.
- 18) 山本哲也, 足立大樹, 奥田浩司, 長村光造, 横江一彦, 楠井潤, 横手隆昌: *軽金属*, **48** (1998), 242-247.
- 19) C. S. Tsao, U. S. Jeng, C. Y. Chen and T. Y. Kuo: *Scripta Mater.*, **53** (2005), 1241-1245.
- 20) C. S. Tsao, C. Y. Chen, U.S. Jeng and T. Y. Kuo: *Acta Mater.*, **54** (2006), 4621-4631.
- 21) D. Sayer, F. Lytle and E. Sten: *Adv. X-ray Anal.*, **13** (1970), 248-270.
- 22) F. W. Lytle: *J. Synchrotron Rad.*, **6** (1999), 123-134.
- 23) Y. Tamenori, M. Morita and T. Nakamura: *J. Synchrotron Rad.*, **18** (2011), 747-752.
- 24) Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.*, **20** (2013), 419-425.
- 25) 大柳宏之, 細谷資明: *日本結晶学会誌*, **22** (1980), 57-75.
- 26) 松田健二, 蒲田裕志, 吉田朋夫, 藤井要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野進: *軽金属*, **47** (1997), 493-499.
- 27) K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: *Met. Mat. Trans.*, **29A** (1998), 1161-1167.
- 28) J. J. Rehr, J. M. Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers: *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 5135-5140.
- 29) 松田健二, 川畑常真, 直井勉, 上谷保裕, 蓮覚寺聖一, 里達雄, 神尾彰彦, 池野進: *日本金属学会誌*, **62** (1998), 827-833.
- 30) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers and M.J. Eller: *Phys. Rev.*, **B52** (1995), 2995-3009.
- 31) J. J. Rehr and R. C. Albers: *Rev. Mod. Phys.*, **72** (2001), 621-654.
- 32) U. Bergmann, C. R. Home, T. J. Collins, J. M. Workman and S. P. Cramer: *Chem. Phys. Lett.*, **302** (1999), 119-124.
- 33) J. Garcia, G. Subias, V. Cuartero and J. H-Martin: *J. Synchrotron Rad.*, **17** (2010), 386-392.
- 34) D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet and X. H. Feng: *Phys. Chem. Minerals*, **22** (1995), 115-122.



足立 大樹 (Hiroki Adachi)
兵庫県立大学 工学研究科 博士(工学)



中西 英貴 (Hidetaka Nakanishi)
(株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



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

Impact of TiB₂ Particle Size Distribution on Grain Refining Effectiveness*

Akihiro Minagawa**

Grain refiners of the Al-Ti-B system, including TiB₂ particles, are added to molten aluminum to produce the fine grains. The effect of grain refinement effectiveness varies among grain refiner manufacturers and the lots despite the same chemical content. It is unclear which parameters vary the grain refinement effectiveness. Many studies suggest that the fine grains are achieved by grain refiner due to the TiB₂ particles act as heterogeneous nuclei. The free growth model is a famous model for the grain refinement. This model assumes that the TiB₂ particle size distribution influences the inoculation efficiency. However, there are few examples that verified the inoculation efficiency using grain refiners with different TiB₂ particle size distributions. In this study, the effect of TiB₂ particle size distribution and chemical content for grain refinement effectiveness was investigated by using several grain refiners. The TiB₂ particle size distribution in the grain refiner was measured by image analysis and applied to the grain size prediction model which was developed based on the free growth model. The experimental and calculated results were compared and discussed in order to clarify whether the new model can predict the grain size of cast sample with each grain refiner.

Keywords: grain refiner, grain refinement, boride, agglomeration

1. Introduction

For the aluminum DC casting, the Al-Ti-B system grain refiner is generally used to achieve a fine grain structure. The grain refiner is an important material because it determines the ingot quality. However, the mechanism of grain refinement by grain refiner is not understood completely. Many studies have proposed that the TiB₂ particles in the grain refiner act as heterogeneous nuclei. However, the actual inoculation efficiency is very low (approximately 1%). Moreover, the inoculation efficiency significantly varies with the grain refiner manufacturers and the lots despite the same chemical content.

Many studies have tried to clarify these phenomena^{1)~7)}. Greer et al.¹⁾ proposed a free growth model in which all grains grow through inoculated TiB₂ particles. This model explains that nucleation will preferentially occur from large TiB₂ particles. The TiB₂ particle size distribution is an important factor in predicting the inoculation efficiency.

However, there are few experimental results using several grain refiners with different TiB₂ particle size distributions. In addition, this model cannot use multiple values of the liquidus slope m and the equilibrium partition k . It should be modified to apply various alloys. Vainik et al.⁸⁾ found that the dispersion state of the TiB₂ particles in the molten aluminum also affects the inoculation efficiency. These reports used only Al-5Ti-1B (mass%, following is same) refiners, but it is still unclear whether other kind of grain refiner show the same trend.

In this study, the grain refinement effectiveness of several grain refiners with different manufacturers and chemical contents was investigated. The main part of TiB₂ particles in the grain refiner are agglomerates. Therefore, the TiB₂ particle size distributions of each grain refiner were measured as individual particle and agglomerates to verify the effect of agglomeration. A new grain size prediction model, which is a modified free growth model, was developed due to apply various alloy parameters.

* The main part of this paper has been published in Light Metals 2020, ed. by T. Alan, (2020), 988-993.

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

Finally, the effect of the TiB₂ particle size distribution and agglomeration on the inoculation efficiency was discussed by experiment and calculation results.

2. Experimental Method

In this study, Al-5Ti-1B and Al-5Ti-0.2B (mass%, following is same) from manufacturers A and B were used in the grain refinement test. **Table 1** shows the chemical content of the pure aluminum before adding each refiner. These data are the results of an emission spectroscopic analysis. About 5 kg of pure aluminum was melted in an electric furnace and maintained in the range of 988-998 K. The grain refiner was added to the melt at 0.2, 0.1, and 0.05% and melt was stirred for 30 seconds. After stirring, the melt was held for 90 seconds, and then cast. The casting equipment is the same as used in the TP1 test⁹. The cross section at a position 38 mm from the lower end of the ingot was observed using a microscope. The average grain size was measured by the planimetric method.

3. Grain Size Prediction Model

The modified grain size prediction model is based on the free growth model¹¹. The free growth model assumes that free growth of a grain begins on a TiB₂ particle with undercooling inversely proportional to the diameter of the TiB₂ particle. The nucleation undercooling is not considered because they are very small with TiB₂ particle¹⁰. The minimum undercooling ΔT_{\min} required to start the free growth is given by

$$\Delta T_{\min} = \frac{2\sigma}{\Delta S_V r^*} \quad (1)$$

where ΔS_V is the entropy of fusion per unit, σ is the solid-liquid interfacial energy, and r^* is the critical embryo radius. According to the invariant-size

approximation model¹¹, which was proposed for the diffusion controlled growth of a spherical precipitate of radius in a solid matrix, the radius of a spherical particle r is given by

$$r = \lambda(D \cdot t)^{1/2} \quad (2)$$

and differentiating equation (2) with respect to time gives the growth rate of the spherical crystals as

$$V = \frac{dr}{dt} = \frac{\lambda^2 D}{2r} \quad (3)$$

where V is the growth rate, D is the solute diffusion coefficient in the liquid and t is the time. λ is an interfacial parameter and obtained from the interface content profiles¹¹

$$\lambda = \left(\frac{-S}{2\pi^{1/2}} \right) + \left(\frac{S^2}{4\pi} - S \right)^{1/2} \quad (4)$$

in which

$$S = \frac{2(C_{IL} - C_0)}{(C_{IS} - C_{IL})} \quad (5)$$

where C_{IL} and C_{IS} are the solute content in the liquid and the solid, respectively, at the solid-liquid interface. C_0 is the solute content in the melt alloy. S can vary between -2 and 0³. The solute undercooling ΔT_s is given by

$$\Delta T_s = m(C_0 - C_{IL}) \quad (6)$$

where m is the liquidus slope. Substituting Eq. (6) and the equilibrium partition coefficient $k = C_{IS} / C_{IL}$, Eq. (5) becomes

$$S = -2 \cdot \frac{\Delta T_s}{m(k-1)(C_0 - \Delta T_s / m)} \quad (7)$$

when using Eq. (7), only one solute parameter can be

Table 1 Chemical content of each condition before adding the grain refiner.

Grain refiner		Chemical composition / %			
Manufacturer	Composition Ti / B	Fe	Si	V	Ti
A	5/1	0.07	0.03	0.02	0.0049
	5/0.2	0.08	0.03	0.01	0.0045
B	5/1	0.09	0.03	0.01	0.0045
	5/0.2	0.08	0.03	0.01	0.0045

used. Thus, the approximation proposed by Qian et al.⁶⁾ was applied. When spherical crystal is small, in addition to ΔT_s , it is necessary to consider the curvature undercooling ΔT_c . Qian et al assumed that ΔT_s will be large enough to ignore ΔT_c when the nucleation occurs. Therefore, when $\Delta T_s = \Delta T$, Eq. (7) gives

$$S = -2 \cdot \frac{\Delta T}{m(k-1)(C_0 - \Delta T/m)} \quad (8)$$

ΔT is the overall melt undercooling. In most cases, ΔT is very small with TiB₂ particle and $\Delta T/m$ can be ignored. Consequently, Eq. (8) becomes

$$S \approx -2 \frac{\Delta T}{Q} \quad (9)$$

in which

$$Q = m(k-1)C_0 \quad (10)$$

where Q is termed the growth-restriction parameter. By using parameter Q , it is possible to consider m and k of all solute content. Furthermore, where ΔT is very small (< 1 K) and Q values are an order of magnitude larger than ΔT . That means $|S| \ll 1$ and Eq. (4) simplified to

$$\lambda \approx (-S)^{1/2} = \left(\frac{2\Delta T}{Q} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Therefore, the growth rate of the spherical crystals becomes

$$V = \frac{\Delta T D}{r Q} \quad (12)$$

The calculation process is the same as Greer's free growth model. The temperature decreases at each time step according to the set cooling rate. Each particle will grow with the rate calculated by Eq. (12) if the melt temperature reaches or exceeds the minimum undercooling. Latent heat will be calculated depending on the increase of solid volume. The rising temperature on each time step is the latent heat divided by the specific heat. **Table 2** and **Table 3** show the physical property values and the solute element parameters used in calculations respectively. The cooling rate is 6.4 K/s, which is the average value obtained from four experiments. The TiB₂ particle size distributions were measured from SEM image of each grain refiner by image analysis. In order to investigate the relationship between the inoculation efficiency and the aggregation state of the TiB₂ particles in the grain refiner, TiB₂ particle size distributions were measured by two methods. Prior to the particle analysis, one TiB₂ particles were not treated and the other was manually divided into individual TiB₂ particles. Four SEM images of each refiner were used for the image analysis. In order to avoid confusion with polished scratches, particles smaller than 0.3 μm were excluded from the measurement. **Fig. 1** shows SEM images and result of particle measurement analysis. **Fig. 2** shows particle size distributions of each grain refiner. From these results, it was confirmed that the particle size distributions in each grain refiner was different.

Table 2 The material parameters used in the calculation¹⁾.

Physical property value	Symbol	Units	Value
Solid-liquid interfacial energy	σ	mJ/m ²	158
Entropy of fusion per unit volume	ΔS_V	J/K m ³	1.112×10^6
Enthalpy of fusion per unit volume	ΔH_V	J/m ³	9.5×10^8
Heat capacity of melt per unit volume	C_{PV}	J/K m ³	2.58×10^6
Diffusivity in melt (Ti in Al)	D_S	m ² /s	2.52×10^{-9}

Table 3 The solute element parameters used in the calculation¹⁾.

Solute element	$m/\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$	$k/-$
Fe	-2.93	0.03
Si	-6.62	0.12
V	9.71	3.33
Ti	25.63	7.00

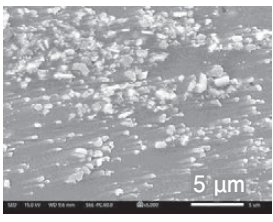
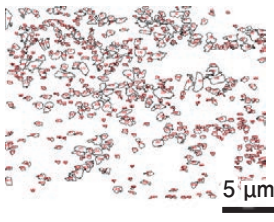
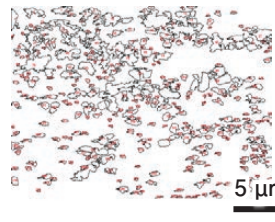
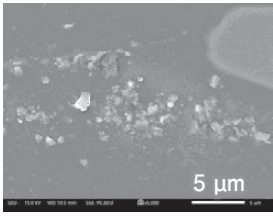
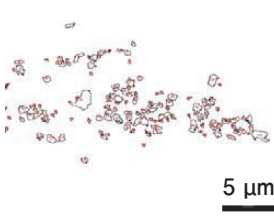
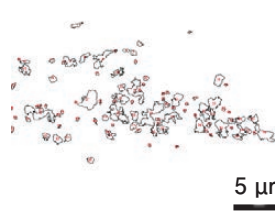
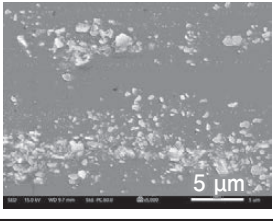
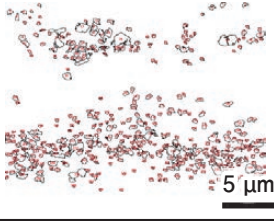
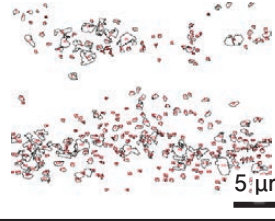
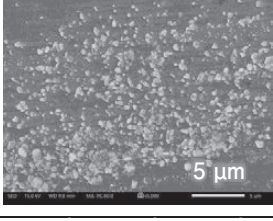
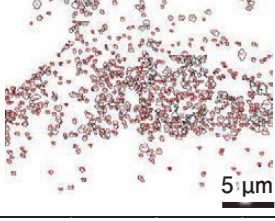
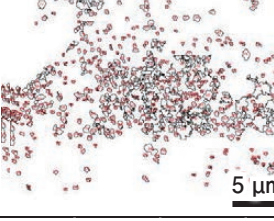
Grain refiner		SEM image	Particle analysis	
Manufacturer	Composition Ti/B		Divided	Not divided
A	5/1			
A	5/0.2			
B	5/1			
B	5/0.2			

Fig. 1 SEM images and results of particle analysis.

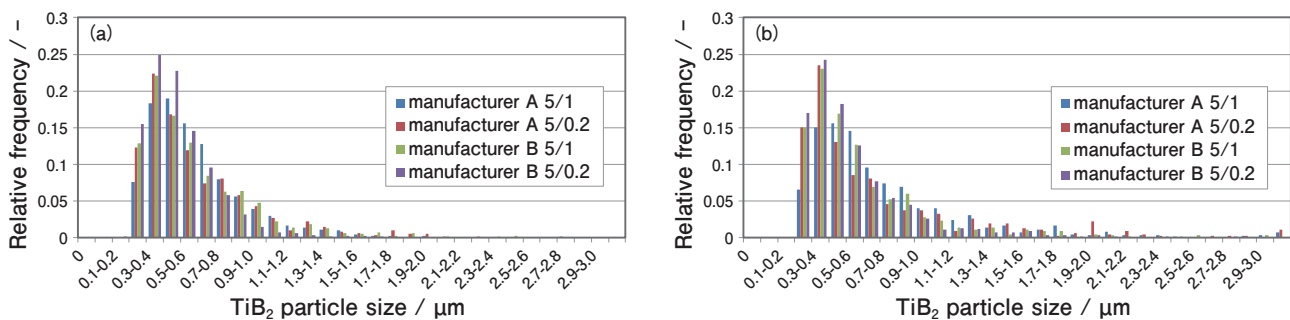


Fig. 2 TiB₂ particle size distribution (a: divided particle, b: not divided particle).

4. Results

Fig. 3 shows the results of the grain refinement tests. The horizontal axis is the target content of the titanium and the vertical axis is the grain size. When Al-5Ti-0.2B was added, there was no difference in the grain size between manufacturers. On the other hand, manufacturer B's Al-5Ti-1B refiner showed poor grain refinement efficiency compared with manufacturer

A's refiner. The grain sizes of cast sample with Al-5Ti-0.2B were larger than it with Al-5Ti-1B. Fig. 4 shows the relationship between the grain size and titanium content. The titanium content is the increments before and after adding the grain refiner obtained by spark optical emission spectroscopic analysis. When manufacturer A's refiner was added, there was a difference in the relationship between the titanium content and grain size due to the difference

in the chemical content. On the other hand, when manufacturer B's refiner was added, the grain size decreased with the increasing titanium amount regardless of the chemical content. Fig. 5 shows the relationship between the grain size and boron

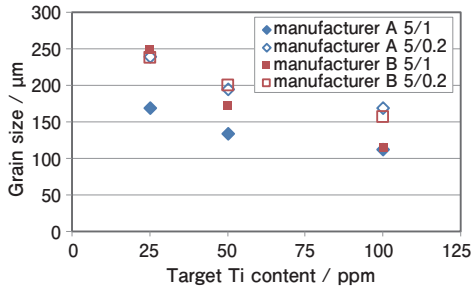


Fig. 3 Grain refinement test results.

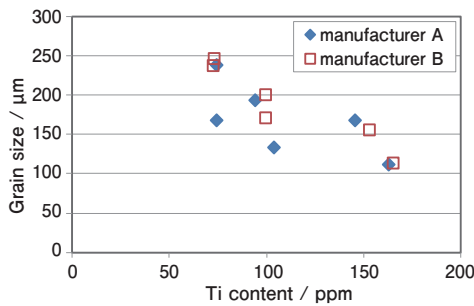


Fig. 4 Relationship between grain size and titanium content.

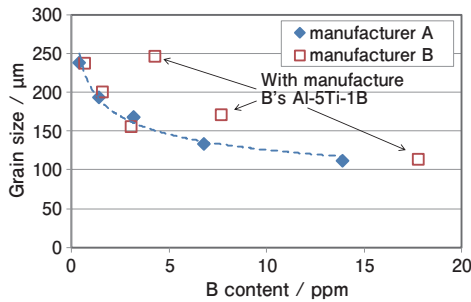


Fig. 5 Relationship between grain size and boron content.

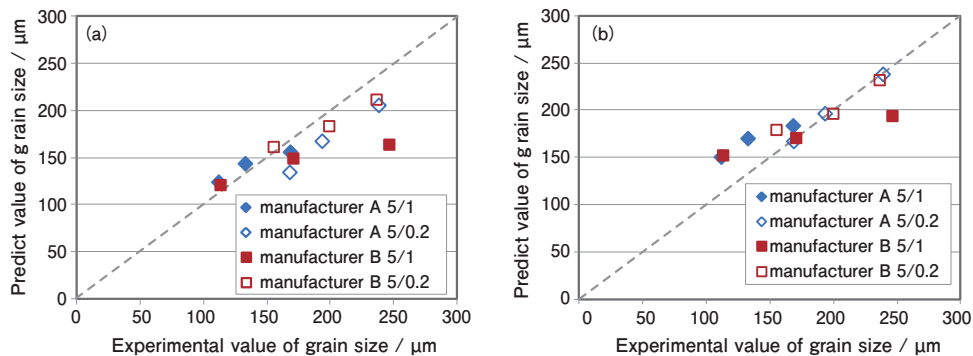


Fig. 6 Comparison of grain size between experiment and calculations (a: divided particle, b: not divided particle).

content. The boron content is the increments before and after adding the grain refiner. Regardless of the chemical content and manufacturer, the grain size was refined with the increasing boron content, except for manufacturer B's Al-5Ti-1B.

Fig. 6 compares the grain size between the grain refinement test and calculations. The horizontal axis is the grain size obtained by the experiment and the vertical axis is the grain size obtained by the calculations. Regardless of the particle size distribution measurement method, the results of the experiments using manufacturer B's Al-5Ti-1B deviated from the calculation results. When Al-5Ti-0.2B was added, the experimental results well agreed with the calculation results using the undivided TiB₂ particle size distribution. When manufacturer A's Al-5Ti-1B was added, the experimental results well agreed with the results calculated using the divided TiB₂ particle size distribution.

5. Discussion

The grain size of the samples with Al-5Ti-0.2B was larger than that of the sample with Al-5Ti-1B. In addition, the grain size will be fined with the increasing boron except for manufacturer B's Al-5Ti-1B. Therefore, even if the chemical content of grain refiner is different, the amount of TiB₂ is considered to be main factor affecting on grain refinement effectiveness.

Even when the agglomerated TiB₂ particle size distribution was used in the prediction model, the experimental and calculated results almost agreed. Especially, it showed good agreement when Al-5Ti-0.2B was used. Therefore, the TiB₂ agglomerates in

the grain refiner were estimated that it will not be broke-up in the molten aluminum. Furthermore, it was suggested that the break up behavior is different depending on the chemical content of grain refiner. For that reason, it was estimated that the accuracy of the prediction model will improve if the break up behavior is clarified.

The reason why manufacturer B's refiner showed poor grain refinement effectiveness was not explained by the TiB₂ particle size distribution. Therefore, it is suggested that the affecting factor of the grain refinement effectiveness is not only the TiB₂ particle size distribution. When the addition rate of manufacturer B's refiner was low, predicted value was smaller than experimental value. It indicates that the TiB₂ particle sizes, which act as heterogeneous nuclei in the calculation, were smaller than in the experiment. In this model, the growth restriction effect by solute content was overestimated by applying various approximations. Furthermore, the undercooling¹²⁾ depending on the curvature of nucleated grain on TiB₂ particle was ignored. Therefore, the predicted value tends to show lower value. In the future, the effect of curvature should be added to this model to improve accuracy.

6. Conclusion

1. Regardless of the grain refiner component, the grain size was changed based on the amount of TiB₂.
2. The difference in the TiB₂ particle size distribution couldn't explain the significant difference in the grain refinement effect.
3. The calculated and experimental results were in good agreement except for the condition using the grain refiner with low refinement efficiency.
4. When the agglomerated TiB₂ particle distribution was used in the prediction model, the experimental results with Al-5Ti-0.2B grain refiner and the calculated results showed good agreement. Therefore, it was suggested that the TiB₂ agglomerates in the grain refiner will not be broke up in the molten aluminum.

Acknowledgment

This is a revised prepublication version of an article published in *Light Metals* 2020. The final authenticated version is available online at https://doi.org/10.1007/978-3-030-36408-3_133.

REFERENCES

- 1) A.L. Greer, A.M. Bunn, A. Tronche, P.V. Evans and D.J. Bristow: *Acta Mater.*, **48** (2000), 2823-2835.
- 2) A.M. Bunn, P.V. Evans, D.J. Bristow and A.L. Greer: *Light Metals* 1998 ed. by B. Welch. (1998), 963-968.
- 3) I. Maxwell and A. Hellawell: *Acta Metall.*, **23** (1975), 229-237.
- 4) D.H. StJohn, M. Qian, M.A. Easton and P. Cao: *Acta Mater.*, **59** (2011), 4907-4921.
- 5) M.A. Easton and D.H. StJohn: *Mater. Sci. Eng. A*, **486** (2008), 8-13.
- 6) M. Qian, P. Cao, M.A. Easton, S.D. McDonald and D.H. StJohn: *Acta Mater.*, **58** (2010), 3262-3270.
- 7) W. Dai, X. Wang, W. Zhao and Q. Han: *Light Metals* 2014 ed. by J. Grandfield, (2014), 945-949.
- 8) R. Vainik, L. Backerud and J. Courtenay: *Light Metals* 2006 ed. by T.J. Galloway, (2006), 789-791.
- 9) *Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners* 2012, The Aluminum Association, (2012).
- 10) A. Prasad, S.D. McDonald, H. Yasuda, K. Nogita and D.H. StJohn: *J. Cryst. Growth*, **430** (2015), 122-137.
- 11) H.B. Aaron, D. Fainstein and G.R. Kotler: *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 4404-4410.
- 12) J.A. Dantzig and M. Rappaz: EPFL Press, Switzerland (2016).



Akihiro Minagawa

Research Department II,
Research & Development Division,
UACJ Corporation

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***

Influence of Fe and Ni Addition on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy-Clad Sheet for Automotive Radiators in Weakly Alkaline LLC Solution*

Hirokazu Tanaka** and Hiroshi Ikeda***

The corrosion behavior of various clad sheets of aluminum alloys for the automotive radiator in a weakly acidic solution called OY water and a long-life coolant solution at pH10.0 was studied. The materials were Al-1.0Zn, Al-1.0Zn-1.0Fe, Al-1.0Zn-1.0Ni and Al-1.0Zn-1.0Fe-0.5Ni alloys clad on 3003 core alloy. These materials were subjected to elevating-temperature immersion tests and polarization measurements in test solutions. These clad sheets showed good corrosion resistance in OY water because of the cathodic protection of cladding alloys. In the long-life coolant solution at pH10.0, a severe pitting corrosion occurred with the formation of a black-colored oxide film on Al-1.0%Zn clad sheet. On the other hand, the pitting corrosion on Al-1.0%Zn-1.0%Fe clad sheet was significantly reduced compared to that on Al-1.0%Zn clad sheet. There was no difference in polarization behavior between Al-1.0%Zn and Al-1.0%Zn-1.0%Fe clad sheets. The good corrosion resistance of Al-1.0%Zn-1.0%Fe clad sheet in the long-life coolant solution at pH10.0 was discussed in terms of the dispersion of intermetallic compounds such as Al_3Fe and Al_3Ni , and oxide film formation.

Keywords: automotive radiator, corrosion, long life coolant, alkaline solution, clad sheet

1. 緒言

自動車用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 ~ 50vol% 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等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、冷却水として市水だけを使用する場合があります、ラジエータの冷却水側は多様な環境にさらされる。

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、心材には構造部材としての 3003

(Al-0.15mass%Cu-1.2mass%Mn)、空気側層にはフィンやヘッドプレートとの接合のためのろう合金である 4045 (Al-10mass%Si)、冷却水側層には冷却水に対して心材を防食するための犠牲陽極合金である 7072 (Al-1.0mass%Zn) が一般的に使用されている(以下 mass% を % と略す)。

弱酸性の OY 水¹⁾中の防食として、冷却水側層の犠牲陽極合金である 7072 による陰極防食の有効性が広く知られている^{2)~6)}。一方、ラジエータの腐食促進試験液の一つである ASTM 合成水⁷⁾や低塩化物イオン濃度水溶液中で、7072 による陰極防食が作用しないと報告されている^{8)~12)}。さらに、弱アルカリ性の LLC を使用した場合に、7072 表面が黒変化するるとともに、陰極防食が作用しないままに早期の貫通孔食を生じるとの報告

* 本文の主要部分は、軽金属, **70** (2020), 451-458 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **70** (2020), 451-458.

** (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

もある¹³⁾。筆者は、高温の中性から弱アルカリ性のLLC水溶液中では、擬似ペーマイト皮膜生成により腐食が局在化することと、7072と3003の分極挙動から陰極防食が作用しないことを示した¹⁴⁾。また、江戸らは、pH10.5に調整した希薄LLC中では、冷却水側合金で局部腐食が発生すると心材露出部分がカソードになり、近傍溶液が強アルカリ化して孔食が成長すると述べている¹⁵⁾。このように中性から弱アルカリ水溶液中においては、7072の陰極防食が必ずしも有効でない場合があり、耐食性の向上が求められている。

そこで、本研究では、弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境におけるアルミニウム合金製クラッド材の耐食性の向上を目的として、腐食挙動におよぼすクラッド材の冷却水側合金の化学成分の影響を7072と比較評価する。特に、高压の熱水環境での耐食性向上に有効^{16)~18)}とされるFeとNi添加の影響について検討する。

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7072、さらに、7072にFeやNiを添加したAl-1.0%Zn-1.0%Fe、Al-1.0%Zn-1.0%NiとAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Niを用いた。なお、空気側層には一般的な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合金を、他の片面に空気側合金を

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のクラッド材を作製した。なお、3003単層材の板材も同様の条件で作製した。不活性雰囲気ろう付け炉を用いて、これらの板材を868Kで180s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、OY水、ならびに、LLCを純水で30vol%に希釈しさらにNaOHを添加することでpHを7.5と10.0に調整した水溶液を用いた。OY水は、ラジエータチューブ用クラッド材の冷却水側の腐食試験に広く用いられる水溶液である。Table 2にOY水の組成を示す。LLCには、エチレングリコール濃度が90vol%以上で、防錆剤の主成分がリン酸塩である市販品のAutoin80を用いた。

2.3 浸せき試験

供試材を幅50 mm、長さ80 mmで切り出し、冷却水側層面に幅40 mm、長さ70 mmの露出面を残し、切断端面と空気側層面を絶縁テープとシリコン樹脂でマスキングしたものを試験片とした。OY水、ならびに、30vol%LLCをpH7.5とpH10.0に調整した水溶液に試験片を全浸せきし、361 Kで 288×10^2 s、室温で 576×10^2 s保持するサイクルを最大112回繰り返した。Fig. 1に試験片と腐食試験セルの模式図を示す。外観観察後、

Table 1 Compositions of the specimens.

Specimen	Water side alloy					Clad ratio (%)	Core alloy				Air side alloy			Thickness (mm)
	Chemical composition (mass%)				Si		Chemical composition (mass%)			Chemical composition (mass%)		Clad ratio (%)		
	Si	Fe	Ni	Zn			Fe	Cu	Mn	Si	Fe			
7072/3003	0.15	0.35	-	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003	0.15	1.0	-	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003	0.15	0.15	1.0	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003	0.15	1.0	0.5	1.0	16	0.2	0.5	0.15	1.2	10.2	0.35	10	0.25	
3003	-	-	-	-	-	0.2	0.5	0.15	1.2	-	-	-	0.30	

Table 2 Composition of OY water (ppm).

Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cu ²⁺	Fe ³⁺	pH
195	60	1	30	3.0

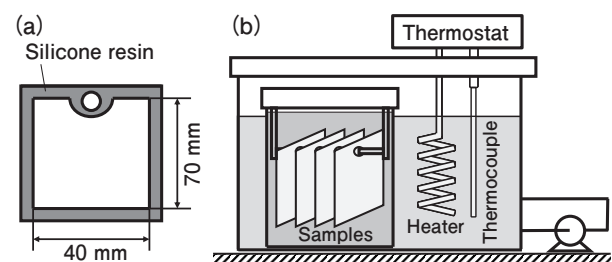


Fig. 1 Schematics of (a) sample and (b) temperature cycle immersion testing cell.

試験片をリン酸クロム酸中で煮沸して生成物を除去し、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。さらに、表面からSEM観察するとともに、腐食孔とその周辺をEPMA面分析した。

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ン樹脂でマスキングしたものを試験片とした。室温と361 Kの水溶液中において、アノード分極曲線はアルゴンガスで脱気しながら、また、カソード分極曲線は空気通気しながら、操引速度50 mV/minの動電位法により測定した。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、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 OY水中の浸せき試験

Fig. 2に、OY水中の温度サイクル浸せき試験におけるサイクル数にともなう最大腐食深さの変化を示す。Fig. 3は、112サイクル後の各供試材の最大腐食部断面を光学顕微鏡観察した結果である。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材の腐食深さは、7072/3003クラッド材と同等であり、冷却水側合金の厚さ以下であった。また、クラッド材の腐食形態はいずれも全面腐食であり、冷却水側合金が優先的に腐食していた。

3.2 30vol%LLC水溶液中の浸せき試験

pH7.5の場合、いずれの材料も表面は金属光沢を呈しており、腐食痕は生じていなかった。XRD分析により、表面にはペーマイトが生成していることを確認した。Fig. 4にpH10.0の温度サイクル浸せき試験56サイクル後の外観を示す。いずれの材料も表面は黒変化を生じており、多数の孔食が生じていた。黒変皮膜をXRD分析したが、非晶質であった。山崎らにより、弱アルカリ高温水溶液中で生成する黒変皮膜は非晶質の擬似ペーマイトであるとされていることから¹⁹⁾、pH10.0のLLC水溶液中で生成した黒変皮膜も擬似ペーマイトである可能性が高い。

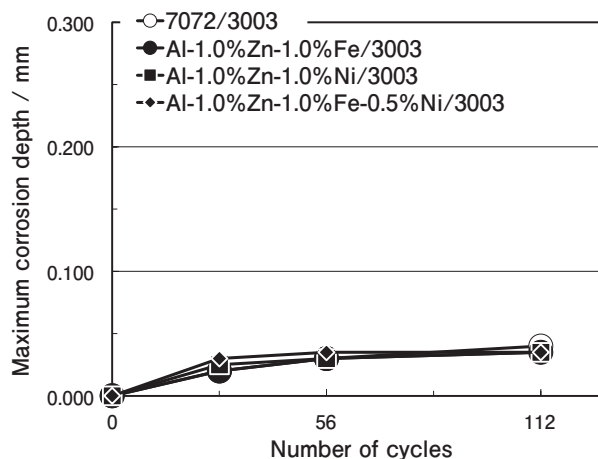


Fig. 2 Maximum corrosion depths of samples after the temperature cycle immersion tests in OY water.

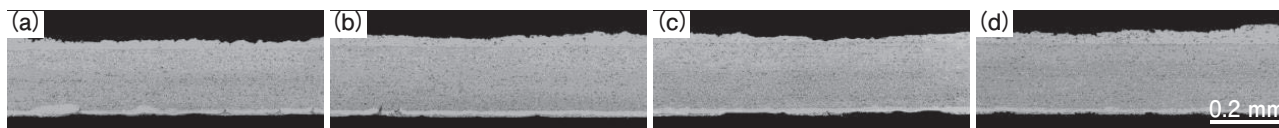


Fig. 3 Optical micrographs of cross-section of the samples after conducting temperature cycle immersion test in OY water for 112 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

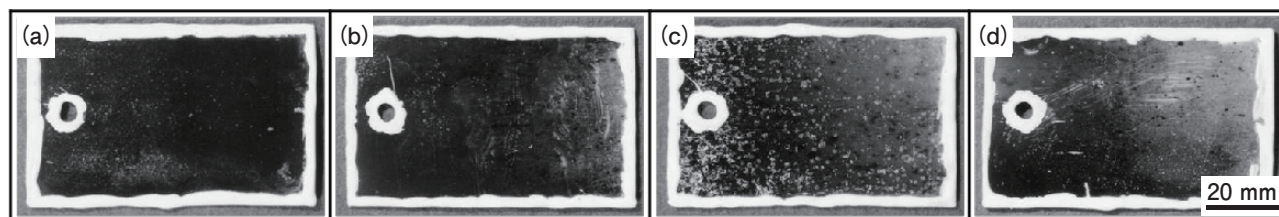


Fig. 4 Appearances of the samples after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 56 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

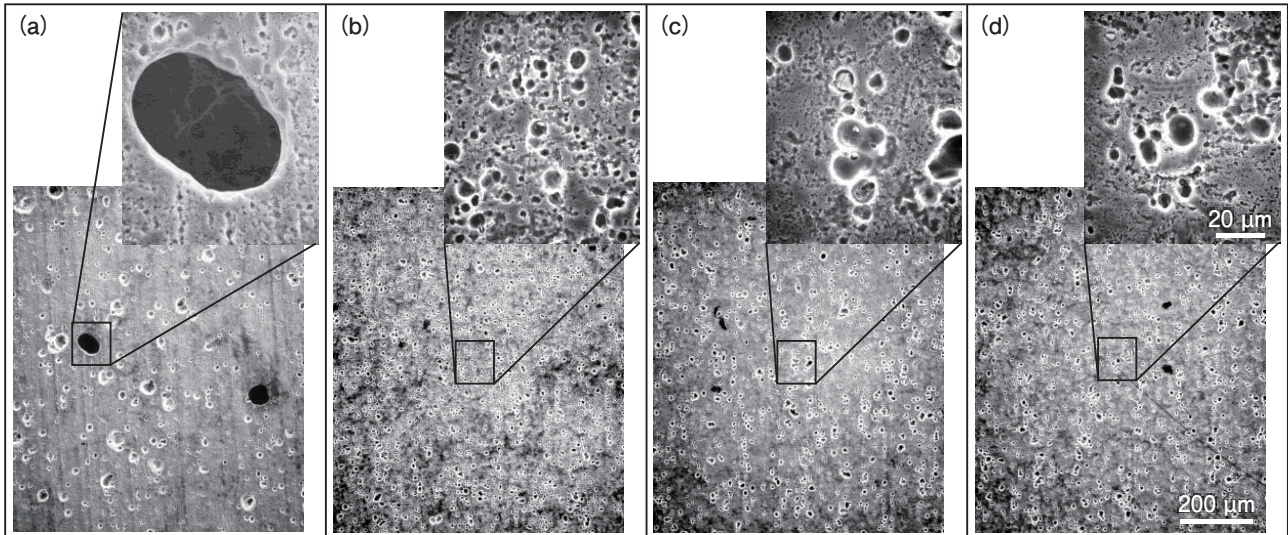


Fig. 5 SEM images of the sample surface after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 56 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

Fig. 5に pH10.0 の温度サイクル浸せき試験 56 サイクル後の表面の SEM 像を示す。7072/3003 クラッド材の表面には、直径が数十 μm の孔食が点在していた。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材の表面には、直径数 μm の孔食が 7072/3003 クラッド材に比べて多数発生していた。

Fig. 6に、pH10.0 の温度サイクル浸せき試験におけるサイクル数にともなう最大腐食深さの変化を示す。

Fig. 7は、112 サイクル後の各供試材の最大腐食部断面を光学顕微鏡観察した結果である。7072/3003 クラッド材には貫通孔食が生じていた。冷却水側合金である 7072 の優先腐食は生じておらず、犠牲陽極である冷却水側合金の陰極防食は作用していなかった。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材の腐食深さは、冷却水側合金の厚さと同様かそれ以下であり、7072/3003 クラッド材に対して腐食の進行が抑制されていた。腐食形態は、Fig. 3 のような全面腐食ではなく孔食状であった。

Fig. 8に pH10.0 の温度サイクル浸せき試験 56 サイクル後の表面の EPMA 面分析像を示す。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003, Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材の腐食孔から、Al-Fe 系や Al-Ni 系の金属間化合物が検出された。一方、7072/3003 クラッド材の腐食孔から金属間化合物は検出されなかった。

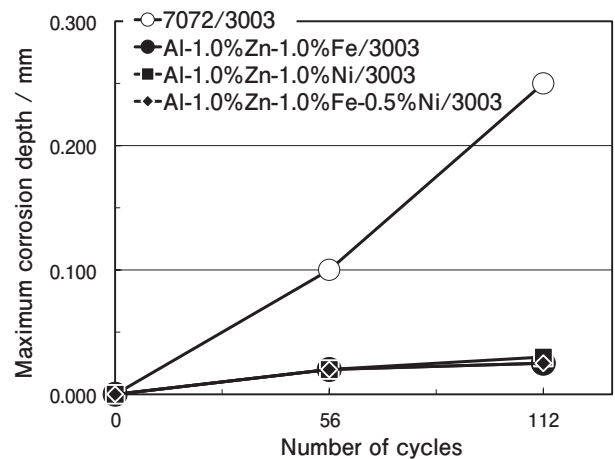


Fig. 6 Maximum corrosion depths of the samples after the temperature cycle immersion tests in 30 vol% LLC solution of pH 10.0.

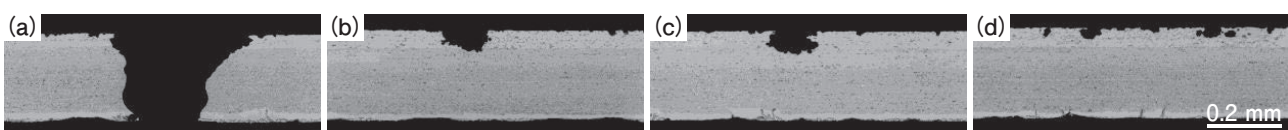


Fig. 7 Optical micrographs of cross-section of the samples after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 112 cycles.

(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

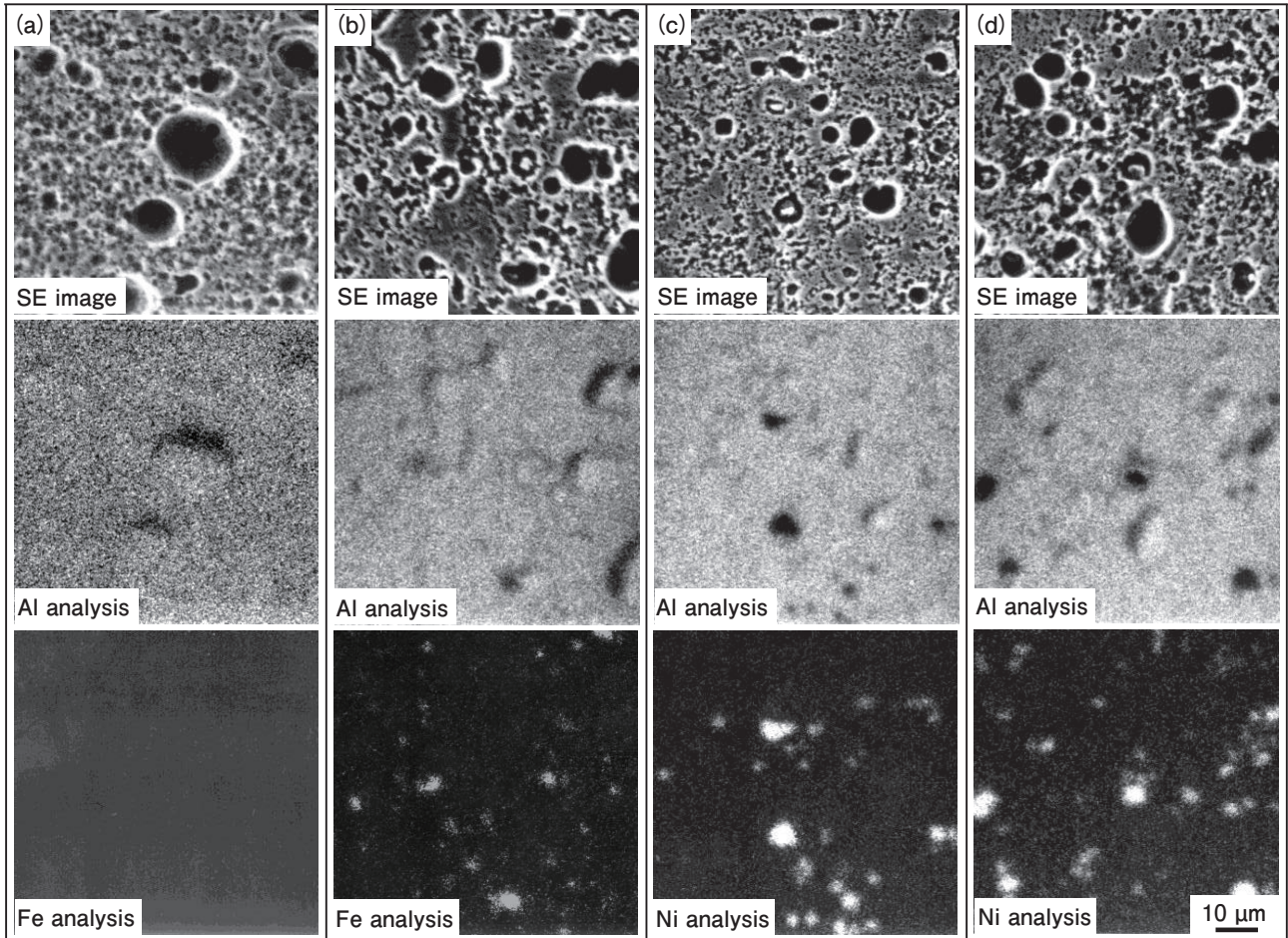


Fig. 8 EPMA analyses of the sample surface after conducting temperature cycle immersion test in 30 vol% LLC solution of pH 10.0 for 56 cycles.
 (a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 (d) Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003

3.3 30vol%LLC水溶液中の分極曲線

Fig. 9に7072/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材、ならびに、3003単層材の分極曲線を示す。測定条件は、pH7.5とpH10.0それぞれの水溶液中で、温度を室温と361 Kとした。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。

7072/3003クラッド材のアノード分極曲線において、電流密度は、自然浸せき電位から電位の変化にともなって増加した後、電位の変化に対して概ね一定となる定常電流に達した。定常電流密度は、pH7.5の室温と361 Kがそれぞれ数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と数十 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、pH10.0の室温と361 Kがそれぞれ数十 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と数百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、温度とpHの上昇にともない増大していた。361 KのpH10.0のLLC水溶液中で測定された数百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定常電流密度は、中性の塩化物イオンを含む水溶液中で測定された腐食電流密度の数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対し²⁰⁾、相当大きい値であった。孔食電位は、いずれの水溶液中においても2000 mV以上と極めて貴であった。カソード分極曲線については、pH10.0で温度が361 KのLLC

水溶液中で測定した結果である。-1500 mV vs SCE以下で直線関係が認められることからカソード反応は H_2O の H_2 への還元反応と考えられる。Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材と3003単層材の分極挙動も、7072/3003クラッド材と同様であった。

一方、室温～373 Kで測定された自然浸せき電位は、いずれの材料においても-500～-1500 mVであり¹⁴⁾、孔食電位よりも1000 mV以上低いことから孔食が生じる可能性は低い。しかし、pH10.0のLLC水溶液中の温度サイクル浸せき試験において、7072/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材の腐食は、Fig. 7に示す通り深さの大小はあるものの孔食状に進行していた。

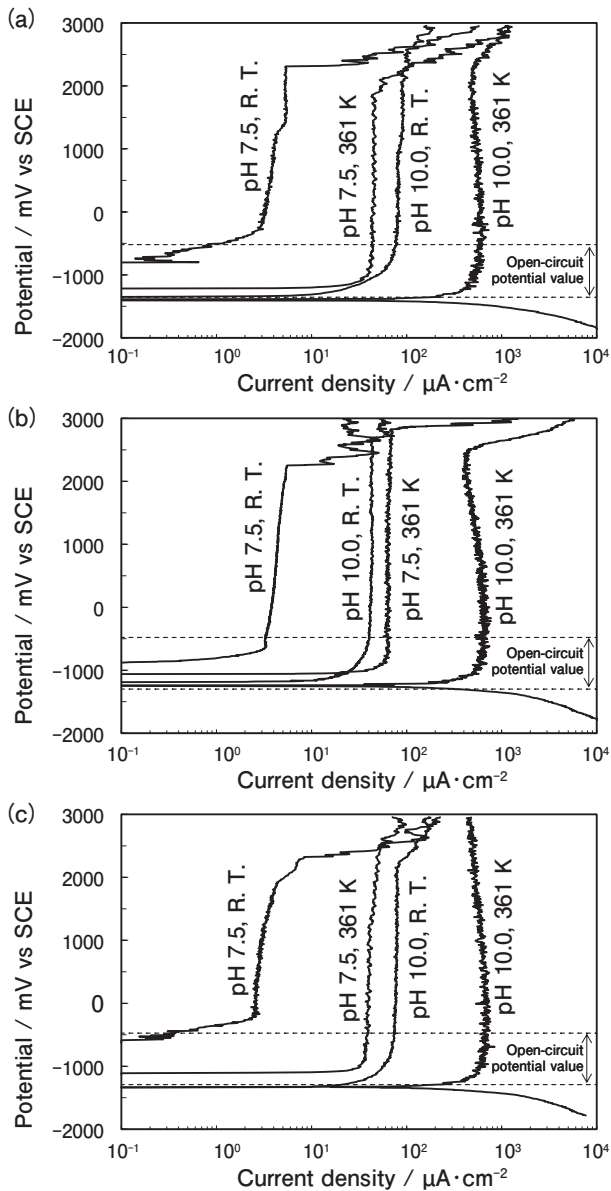


Fig. 9 Polarization curves of the samples in 30 vol% LLC solutions at various pH and temperatures.
(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003 (c) 3003

4. 考察

4.1 OY水中の腐食挙動

7072/3003クラッド材の場合、腐食深さは冷却水側合金の厚さの0.04 mm以下であった。腐食形態は全面腐食であり、冷却水側合金が優先的に腐食していた。3003単層材の場合、安藤らにより、本研究と同等期間の浸せき試験後の腐食深さは0.60 mmを超えるとの結果が示されている¹⁾。これらの結果の比較から、OY水中における7072/3003クラッド材の7072による陰極防食の有効性^{1)~5)}が改めて確認された。また、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材においても、腐食形態

は7072/3003クラッド材と同様であった。従って、OY水のような弱酸性水溶液中においては、7072にFeやNiを添加した場合も陰極防食は有効に作用すると考えられる。

4.2 30vol%LLC水溶液中の腐食挙動

30vol%LLC水溶液中の浸せき試験において、pH7.5の場合にはいずれのクラッド材においても孔食は発生しなかった。これは、浸せき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と考えられる。従って、中性水溶液中においては、7072/3003クラッド材、並びに、7072にFeやNiを添加したAl-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003とAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材ともに、十分な耐食性を有していると考えられる。

一方、pH10.0の場合には、材料ごとに腐食深さの大小はあるものの孔食が発生していた。筆者は、弱アルカリLLC水溶液中では、黒色の擬似ベーマイト皮膜の生成をともなった孔食が進行することをすでに示しており¹⁴⁾、その腐食進行過程を改めて整理する。腐食初期には自然酸化皮膜が溶解しつつ冷却水側合金表面が全面的に溶解し、同時に擬似ベーマイト皮膜の成長が進行する。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²¹⁾、冷却水側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て皮膜欠陥となる。この皮膜欠陥に腐食が局在化することにより腐食形態が孔食になったと考えられる。

さらに、7072/3003クラッド材においては、腐食が心材に達した後も冷却水側合金が心材に対して優先的に腐食した形跡が認められず、犠牲陽極である7072の陰極防食が作用しないまま貫通孔食を生じていた。この要因について、一般にアルミニウムの陰極防食が作用するとされ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. 10に塩化物イオンを含む弱酸性水溶液中の分極挙動²⁰⁾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カソード分極曲線の交点の腐食電位 $E_{\text{acidic},1}$ における腐食電流密度を $i_{\text{acidic},1}$ とする。7072/3003クラッド材の場合、腐食進行過程において3003が露出した際のクラッド材の電位は、孔食底部の3003の露出面積が7072の面積に対して極端に小さいことから7072の腐食電位 $E_{\text{acidic},2}$ と同等になると考えられる。この $E_{\text{acidic},2}$ における3003の腐食電流密度 $i_{\text{acidic},2}$ は、 $i_{\text{acidic},1}$ に対して大幅に低減される。この場合、7072の腐食電流密度は $i_{\text{acidic},1}$ 程度と大きままで、7072が3003に対して優先的に腐食する^{1)~5)}。上述が、OY水中の温度サイクル浸せき試験の腐食挙動に相当す

る。なお、3003の腐食電流密度がゼロにならないのは、7072による陰極防食が完全ではなく、3003表面の局部電池が解消されずに微弱な電流が流れるためと考えられる。

一方、pH10.0の弱アルカリ LLC 水溶液中の分極挙動は、Fig. 9 (a) ~ (c) に示した通り、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. 10 に Fig. 9 (a) と (c) の分極測定結果をもとにした分極曲線の模式図をあわせて示す。弱酸性水溶液中と同様に、3003のアノード分極曲線とカソード分極曲線の交点の腐食電位 $E_{alkaline,1}$ における腐食電流密度を $i_{alkaline,1}$ とする。3003と7072のアノード分極曲線は互いに重なっている部分が多く、Fig. 10では7072と3003のアノード分極曲線を一つの線で示してある。7072/3003クラッド材の場合、弱アルカリ LLC 水溶液においても、腐食進行過程において3003が露出した際のクラッド材の電位は、腐食形態から7072の面積に対し孔食底部の3003の露出面積が極端に小さいことから7072の腐食電位 $E_{alkaline,2}$ と同等になると考えられる。 $E_{alkaline,2}$ における3003の腐食電流密度 $i_{alkaline,2}$ は弱酸性水溶液中の場合と異なり $i_{alkaline,1}$ に対して低減しない。これは、7072と3003がアノードとカソードに分離することがなく、孔食底部の3003表面では、3003単体表面と同等の局部電池が形成されているためと考えられる。上述の通り、弱アルカリ LLC 水溶液中において陰極防食は作用しないと考えられる。また、7072と Al-1.0%Zn-1.0%Fe の分極挙動が同等であることから、Al-1.0%Zn-1.0%Fe をクラッドした場合にも、陰極防食は作用しないと考えられる。

しかしながら、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材の腐食深さは7072/3003クラッド材に対して著しく小さくなっていった。Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003と Al-1.0%Zn-

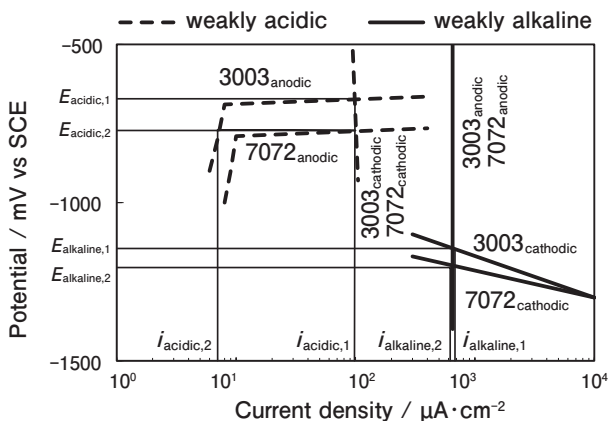


Fig. 10 Schematic of the polarization curves in a weakly acidic solution containing chloride ions at 298 K and in a weakly alkaline LLC solution at 361 K.

1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材についても、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003クラッド材と同様に、7072/3003クラッド材に対して腐食深さが著しく小さくなっていった。

4.3 弱アルカリ LLC 水溶液中における Fe と Ni の効果

pH10.0の30vol%LLC水溶液中の浸せき試験において、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003クラッド材の板厚方向への腐食の進行速度が7072/3003クラッド材に対して著しく低下した要因についてさらに考察を進める。

Fig. 11 に 373 K と 573 K の電位-pH 図²²⁾を示す。373 K の $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の安定域は、中性から弱酸性にあるが、573 K の $Al_2O_3 \cdot H_2O$ の安定域は酸性側にシフトする。従って、373 K での弱アルカリ LLC 水溶液中は、573 K の中性水溶液中と同等と言える。573 K を超える高圧・高温環境における純アルミニウムの耐食性向上には、Fe や Ni の添加が有効との報告がある^{16)~18)}。これらの報告の中で、Fe や Ni の添加が粒界腐食を抑制したと記されており、Fe や Ni には局部腐食を抑制する効果があると推定される。

Fig. 8 の EPMA 分析において、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材の孔食底部から Al-Fe 系や Al-Ni 系の金属間化合物が検出された。N. Birbilis らの金属間化合物の電気化学的測定によれば、弱アルカリ水溶液中における Al_3Fe 金属間化合物の腐食電位は 7075 に対して数百 mV 以上貴であり²³⁾、弱アルカリ水溶液中において Al_3Fe 金属間化合物はアルミニウムマトリックスに対してカソードとして作用する。従って、冷却水側合金に多量に分散している Al_3Fe や Al_3Ni 金属間化合物の周囲のアルミニウムマトリックスがアノードとして優先溶解することにより孔食が分散化し、板厚方向への腐食の進行速度が低減したと考えられる。一方、7072/3003クラッド材の場合、孔食分散効果

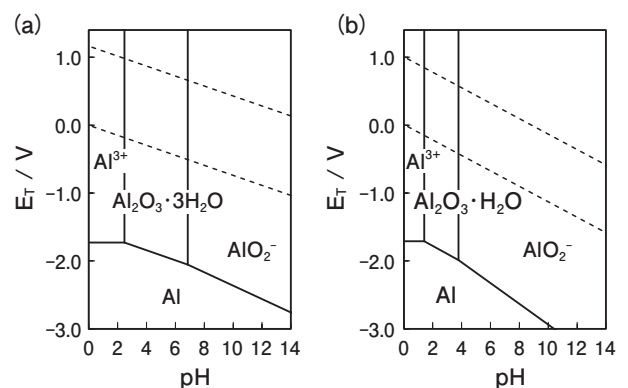


Fig. 11 Potential-pH diagrams at (a) 373 K and (b) 573 K⁽¹⁰⁾.

のある金属間化合物の数密度が著しく小さいために孔食が局在化し、早期の貫通につながったと考えられる。

上述の通り、pH10.0のLLC水溶液中では、7072/3003クラッド材の耐食性は十分ではないが、7072にFeやNiを添加することにより耐食性が向上したと考えられる。

4.4 弱アルカリ LLC 水溶液中の腐食・防食機構

Fig. 12に弱アルカリ LLC 水溶液中におけるクラッド材の腐食進行過程を示す。冷却水側合金が7072の場合、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 AlO_2^- が(1)式の通り水和することにより擬似ペーマイト $\gamma\text{-AlOOH}$ が生成し、表面に沈着することで皮膜が形成される。



擬似ペ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²⁴⁾。擬似ペーマイト皮膜の成長とともに全面腐食は抑制されるが、擬似ペーマイト皮膜の成長は冷却水側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、3003が露出した際のクラッド材の電位が7072の腐食電位と同等の卑な値になったとしても、孔食底部の3003の腐食電流密度は低減しないため、すなわち、7072による陰極防食が作用しないため、孔食は引き続き厚さ方向に進行する。

一方、冷却水側合金がAl-1.0%Zn-1.0%Fe、Al-1.0%Zn-1.0%NiとAl-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Niの場合、 Al_3Fe や Al_3Ni 等の金属間化合物が表面に露出している部分で擬似ペーマイト皮膜の成長が阻害され、7072と同様に孔食が発生する。しかし、表面に露出している金属間化合物の数密度が7072に対して相当に多いため、孔食が分散化して厚さ方向への腐食進行速度は低下する。

弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境を想定した場合、ラジエータチューブとして広く利用されている7072/3003クラッド材には、弱アルカリ LLC 水溶液中で短期の貫通孔食を生じる可能性がある。7072と同様に弱酸性から中性での耐食性を維持しつつ弱アルカリ LLC 水溶液中の耐食性の向上を図るには、7072へのFeやNiの添加が有効と考えられる。

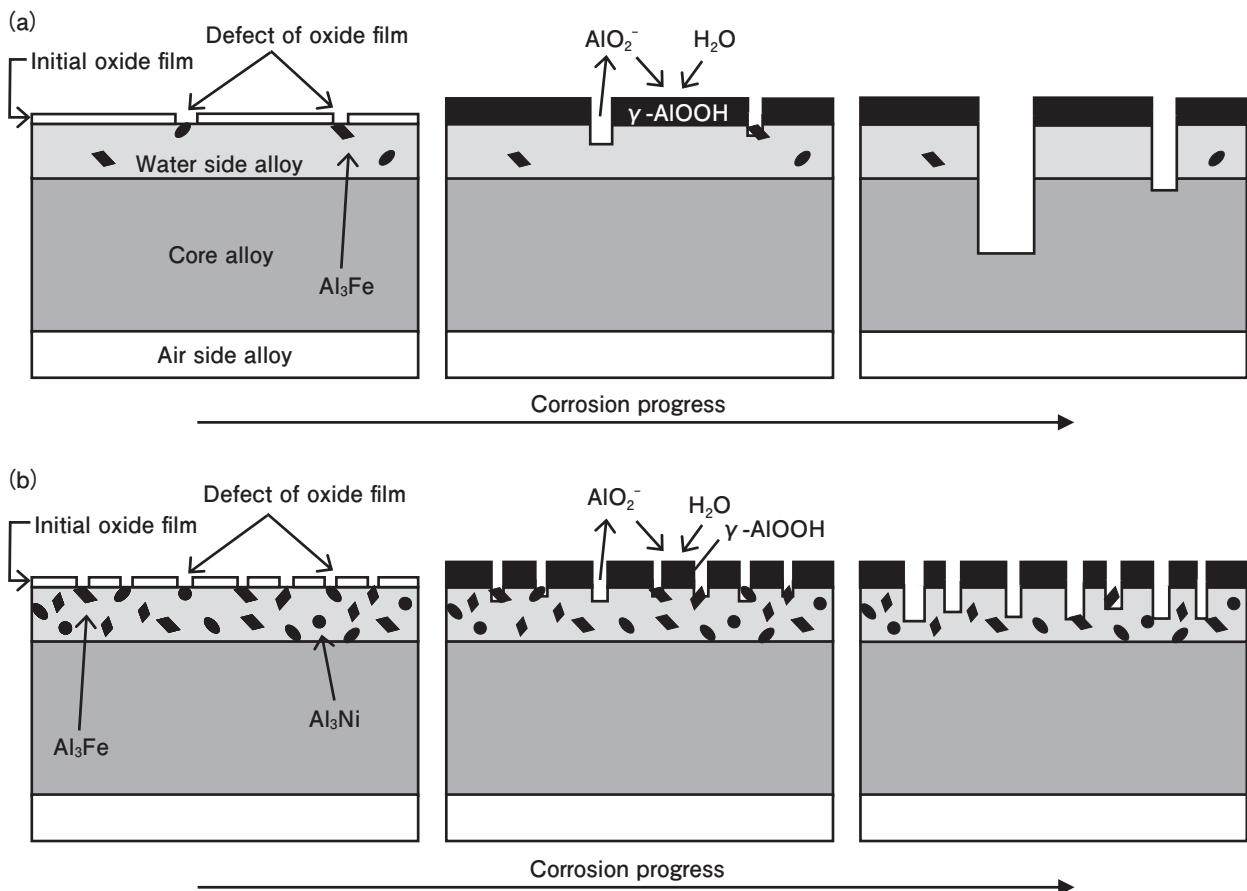


Fig. 12 Schematics of the corrosion processes of the clad sheets in a weakly alkaline solution.
(a) 7072/3003 (b) Al-1.0%Zn added Fe and/or Ni/3003

5. 結 言

弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境において、一般的なアルミニウム合金製クラッド材である 7072/3003、並びに、7072 に Fe や Ni を添加した Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材の腐食挙動を比較評価した。

- (1) OY 水の弱酸性水溶液中の場合、7072/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材のいずれにおいても、冷却水側合金による陰極防食が有効であった。
- (2) pH7.5 の 30vol%LLC 水溶液中の場合、7072/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材のいずれにおいても、冷却水側合金表面に生成したバリア性の高いベーマイト皮膜が腐食の発生を抑制した。
- (3) pH10.0 の 30vol%LLC 水溶液中の場合、7072/3003 クラッド材に早期の貫通孔食が生じた。一方、7072 に Fe や Ni を添加した Al-1.0%Zn-1.0%Fe/3003、Al-1.0%Zn-1.0%Ni/3003 と Al-1.0%Zn-1.0%Fe-0.5%Ni/3003 クラッド材においては、腐食深さが 7072/3003 クラッド材に対して大幅に低減した。これは、冷却水側合金に多量に分散している Al_3Fe や Al_3Ni 金属間化合物の周囲のアルミニウムマトリックスがアノードとして優先的に溶解することにより孔食が分散化し、板厚方向への腐食進行速度が低下したためと考えられる。
- (4) 弱酸性から弱アルカリ性までの幅広い環境を想定した場合、ラジエータチューブとして広く利用されている 7072/3003 クラッド材では、弱アルカリ LLC 水溶液中で短期の貫通孔食を生じる可能性がある。7072 と同様に弱酸性から中性での耐食性を維持しつつ、弱アルカリ LLC 水溶液中の耐食性の向上を図るには、7072 への Fe や Ni の添加が有効と考えられる。

参考文献

- 1) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai, T. Fujiyoshi: SAE870180 (1987).
- 2) 磯部保明, 竹内桂三: デンソーテクニカルレビュー, **2** (1999), 64-71.
- 3) R. Shi, F. Liang, E. Lazo, M. Kozdras: Journal of Materials and Manufacturing, **114** (2005), 859-867.
- 4) F. Liang, R. Shi, E. Lazo, M. Kozdras: SAE VTMS, 2005-01-2035 (2005).
- 5) 加藤建志, 池田洋: 住友軽金属技報, **37** (1996), 112-119.
- 6) L. Peguet, V. Lair, E. Mendez, H. Noui: EUROCORR conference, 11-15 September, Montpellier (2016).
- 7) ASTM D1384-1387.
- 8) 池田洋: 住友軽金属技報, **21** (1980), 101-108.
- 9) R. C. Dorward: SAE780302 (1978).
- 10) A. Gray, A. Howells: SAE940499 (1994).
- 11) 川瀬寛: 古河電工時報, **75** (1985), 215-222.
- 12) 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.
- 13) 池田洋: 住友軽金属技報, **41** (2000), 134-146.
- 14) 田中宏和, 池田洋: 軽金属, **70** (2020), 268-273.
- 15) 江戸正和, 黒田周, 渡辺晶, 当摩健: 軽金属, **53** (2003), 55-60.
- 16) Cornelius Groot, R. E. Wilson: Industrial and Engineering Chemistry, **49** (1957), 1251-1254.
- 17) N. J. M. Wilkins, J. N. Wanklyn: Journal of The Institute of Metals, **88** (1959), 134-140.
- 18) J. N. Wanklyn, N. J. M. Wilkins: Journal of The Institute of Metals, **89** (1959), 289-291.
- 19) 山崎良夫, 播本寛光: 金属表面技術, **16** (1965), 250-254.
- 20) 大谷良行, 兒島洋一: 軽金属, **62** (2012), 244-248.
- 21) 池野尚志, 横山靖正: 軽金属, **12** (1962), 236-242.
- 22) Digby D. Macdonald, P. Butler: Corrosion Science, **13** (1973), 259-274.
- 23) N. Birbilis, R. G. Buchheit: Journal of The Electrochemical Society, **155** (2008), C117-126.
- 24) 阿部隆, 相沢浩司, 内山利光, 磯山永三: 軽金属, **24** (1974), 254-262.



田中 宏和 (Hirokazu Tanaka)

(株)UACJ R&D センター 第一開発部

Influence of the Mg and Bi Content on Brazeability of MONOBRAZE™ Material under Flux-Free Brazing Conditions*

Dai Yamamoto**, Kanokploy Phumprasop***, Noriyuki Yamada**** and Hirokazu Tanaka*****

In the conventional brazing, the clad materials with the filler layer and the flux coating have been used to get good brazeability. However, an innovative Al-Si based single-layer brazing material (MONOBRAZE material) has been developed recently which does not need filler layer by supplying molten filler from the inside of the material during brazing. In addition, a new flux-free brazing technique has also been developed. In the flux-free brazing, Mg and Bi are added to break the oxide film and to improve the wettability of molten filler, respectively. However, it is not clarified how these elements work on the brazeability of MONOBRAZE material in flux-free brazing. Therefore, in this study the effect of Mg and Bi content on the brazeability of MONOBRAZE material was investigated. From the result, it was found that MONOBRAZE material was applicable for flux-free brazing by adding Mg. Mg was considered to break the oxide film into fine particles and Bi was considered to assist the destruction of oxide film. From this cause, a new aluminum substrate surface was exposed which allow molten filler to move on the surface and contribute to the formation of the fillet.

Keywords: flux-free brazing, MONOBRAZE, in-situ observation, oxide film

1. Introduction

1.1 Conventional brazing technology

Aluminum brazing has been applied to connect a lot of components of automobile heat exchanger efficiently. Basically, filler alloy (Al-Si alloy; 9-13mass%Si) is clad on core alloy (Al-Mn alloy) and it works as molten filler at temperature over 577°C to connect with other components, while core alloy does not melt¹⁾. In order to achieve the good bonding, flux is sprayed on the filler alloy surface to remove the oxide film during brazing.

There are several methods of aluminum brazing such as vacuum brazing, inert gas brazing, VAW brazing and CAB brazing. Currently, NOCOLOK® brazing is a mainstream of aluminum brazing²⁾ which use non-corrosive flux to remove the oxide film.

1.2 MONOBRAZE material

In recent years, an innovative Al-Si based single

layer brazing material (MONOBRAZE material) has been developed which does not need a filler layer by supplying a molten filler that consists of Si around 2.5mass% from the inside of the material during brazing³⁾. From the thermodynamics calculation by JMatPro® as shown in Fig. 1, it was clear that the fraction of liquid phase of 2.5mass% Si is 17mass% at the temperature 600°C, while that of 10mass% Si

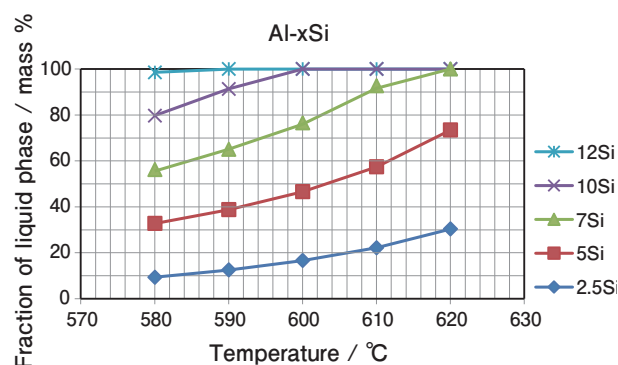


Fig. 1 The fraction of the liquid phase at different Si contents calculated by JMatPro.

* The main part of this paper has been published in MATEC Web of Conferences, **326**, 08003 (2020).

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

*** Business Development, Impact Electronics Siam Co., Ltd.

Formerly, Development Department IV, Research & Development Division, UACJ Corporation

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

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

(4045 aluminum alloy) is 100%. Due to the less amount of liquid phase, the alloy with 2.5mass% Si maintains its structural strength, while the liquid phase, generated at mainly grain boundary and Si particles, works as a connecting molten filler sufficiently.

1.3 Flux-free brazing technology

To minimize the manufacturing cost, a new brazing technique without using flux has been developed. Under a vacuum or inert gas atmosphere, it is known that Mg works to destroy the aluminum oxide film during brazing when using a Mg-containing aluminum alloy^{4,5}. Also, adding Bi is known to improve the brazeability by increasing the wettability of the molten filler⁴. There are reports about brazeability of clad materials using flux-free brazing^{4,5}, but it has not ever surveyed whether flux-free brazing can be applicable to MONOBRAZE material. Therefore, in this study, the effect of the Mg and Bi contents on the brazeability of the MONOBRAZE material during flux-free brazing was investigated.

2. Experiment procedures

2.1 Material

2.1.1 Chemical composition

The chemical composition of the MONOBRAZE material is shown in **Table 1**. In this paper, the concentration of elements means mass concentration (denoted “%” as abbreviation). As the base composition, the MONOBRAZE material contained 2.5% Si.

For No.2, 0.05% Mg was added with no added Bi. For No.3 and No.4, 0.025% and 0.05% Mg was added with 0.02% Bi, respectively.

2.1.2 Manufacturing condition

The manufacturing condition of the MONOBRAZE materials was shown in **Table 2**. Each sample was cast

Table 1 The chemical composition of MONOBRAZE material.

No.	Chemical composition (mass %)					
	Si	Fe	Mn	Zn	Mg	Bi
No.1	2.5	0.2	1.1	1.5	0	0
No.2	2.5	0.2	1.1	1.5	0.05	0
No.3	2.5	0.2	1.1	1.5	0.025	0.02
No.4	2.5	0.2	1.1	1.5	0.05	0.02

by a continuous casting process into a plate with the thickness of 6 mm. The plate was annealed at 420°C for 2 hours, rolled down to the thickness of 0.2 mm, and finally annealed again at 370°C for 2 hours. Grain recrystallization of the entire plate was confirmed. Moreover, in order to remove the oxide film that formed during the manufacturing processes, the material was dipped in 2% nitric acid / 1% hydrofluoric acid at room temperature for 90 sec.

2.2 Brazing process

In this study, the sample temperature was raised to the target temperature of 600°C for 5 min., then cooled to room temperature as shown in **Fig. 2**. Brazing was performed under a nitrogen gas atmosphere.

2.3 Evaluation of brazeability

2.3.1 In situ observation of surface during brazing

In order to investigate how the fillet would be formed during brazing, the T-joint sample was brazed up to 600°C in a chamber, then cooled to room temperature while continuously taking a video of the surface of horizontal plate (No.1 and No.2) from the top side over the vertical plate (3003, t1.0 mm) as

Table 2 The manufacturing condition of MONOBRAZE material under flux-free brazing condition.

Process	Condition
Casting	Continuous casting (CC)
Intermediate annealing	420°C for 2h
Cold rolling	0.20 mm
Final annealing	370°C for 2h
Etching	2% nitric acid and 1% hydrofluoric acid at room temperature for 90 sec

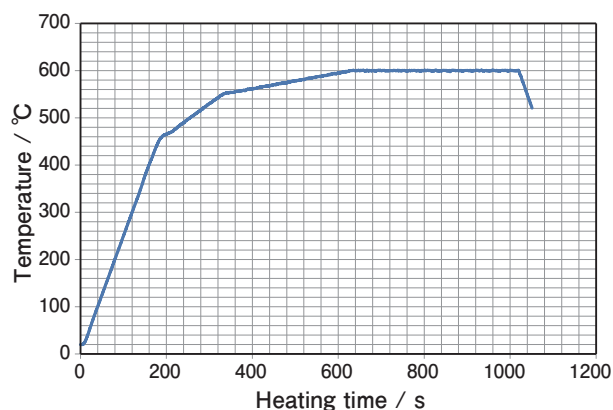


Fig. 2 Brazing heat profile.

shown in **Fig. 3**. Since sample No.1 was used as a reference of conventional brazing, NOCOLOK flux was sprayed on the surface of No.1 before assembling the T-joint specimen. After brazing, the cross section of the bonding part between vertical and horizontal plates was observed using a microscope.

2.3.2 Evaluation of bonding ratio of miniature-core sample

To evaluate the brazeability of the MONOBRAZE material under flux-free brazing condition, the bonding ratio between the fin and plate of a miniature-core sample was measured. **Fig. 4** shows a schematic diagram of the miniature-core sample. Samples No.1 to No.4 were used as plates to sandwich the corrugated fin stock ($t=0.08$ mm, H14 temper). The chemical composition of the fin stock was shown in **Table 3**. The fin pitch was adjusted to 3 mm, and the number of connecting points between fin and plate was 12 per a miniature-core.

After brazing the miniature-core sample, the fin was peeled off and the lengths of the remaining fillets

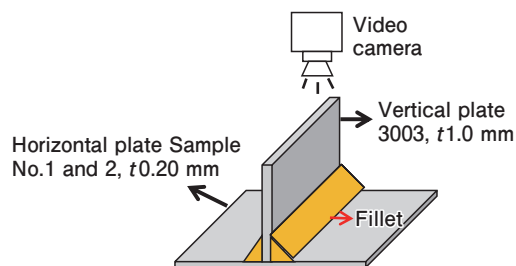


Fig. 3 T-joint sample set up for observation of molten filler alloy.

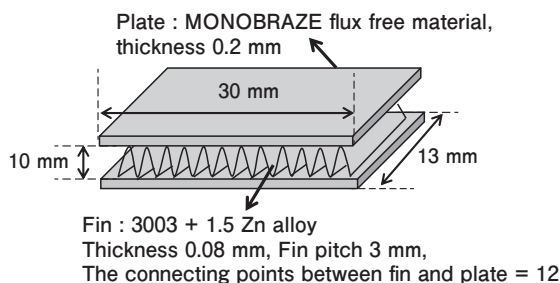


Fig. 4 The schematic diagram of the miniature-core sample.

Table 3 The chemical composition of alloy 3003+1.5Zn.

Alloy name	Chemical composition (mass %)				
	Si	Fe	Mn	Zn	Cu
3003 + 1.5 Zn	0.25	0.3	1.25	1.5	0.1

were measured as shown in **Fig. 5**. The bonding ratio was then calculated by equation (1).

$$\text{Bonding ratio} = \sum_{b=1}^{12} \frac{l_b}{l} \times 100 \quad (1)$$

3. Results

3.1 T-joint sample

Fig. 6 shows images of the surface of T-joint samples that were taken by a video camera. At a temperature $<570^\circ\text{C}$, molten flux was observed on sample No.1 (0Mg-0Bi). Stripe patterns formed by rolling can be seen on the surface of No.2 (0.05Mg-0Bi). At a temperature over 600°C , web-like patterns and small dots, which did not appear at the temperature $<570^\circ\text{C}$, could be seen on the surface of No.2. These patterns were also seen on the surface of No.1 although less visible probably due to coverage of the molten flux. Web-like patterns and small dots were considered to correspond to melt sites of the grain boundary and precipitated Si particles.

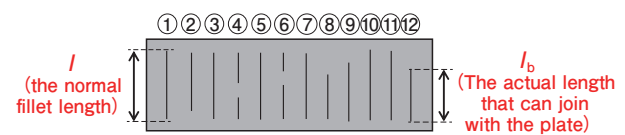


Fig. 5 The schematic of the miniature-core sample.

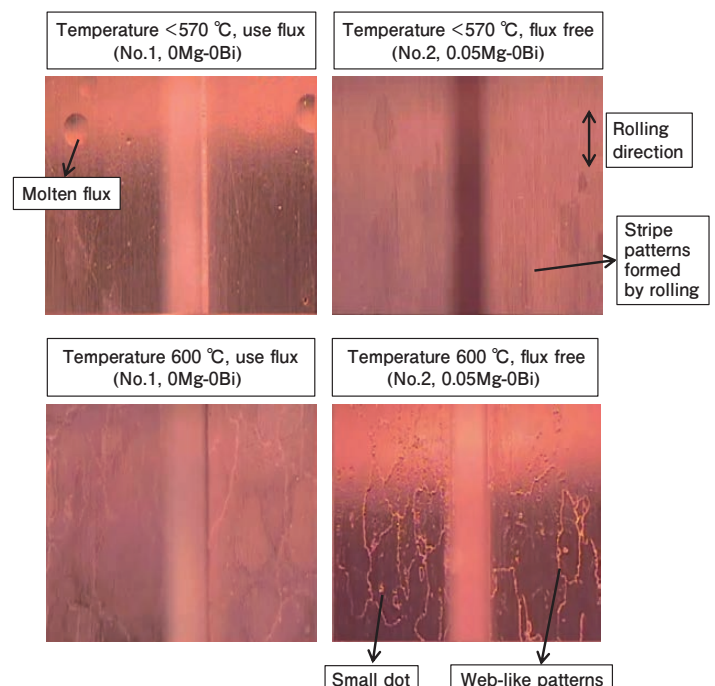


Fig. 6 Surface of T-joint sample during brazing at temperature $<570^\circ\text{C}$ and 600°C .

Fig. 7 shows the cross section of a T-joint specimen. It is clear that the vertical plate and horizontal plate were bonded with filler. From the result, there was no difference in the size of the fillet between the conventional brazing and MONOBRAZE flux free brazing. Moreover, no void was seen for the specimen using MONOBRAZE flux free brazing, while some voids were found in the specimen with conventional brazing using flux.

3.2 Bonding ratio of miniature-core sample

Fig. 8 shows the result of the bonding ratio for different Mg and Bi contents. When Mg was not added, there was no bonding without flux (No.1). However, when 0.05% Mg was added (No.2), the bonding ratio increased from 0% to 86%. From comparing No.2 and No.4, the addition of 0.02% Bi was considered to increase bonding ratio. When comparing No.3 and No.4, it is clear that the increase of Mg content has positive effect on the increase of bonding ratio.

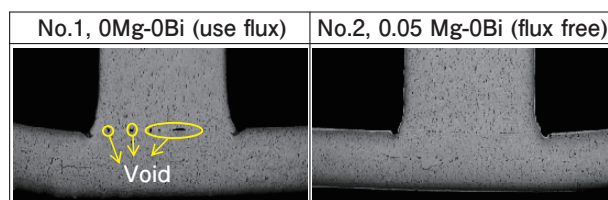


Fig. 7 Cross section photomicrograph at bonding part after brazing.

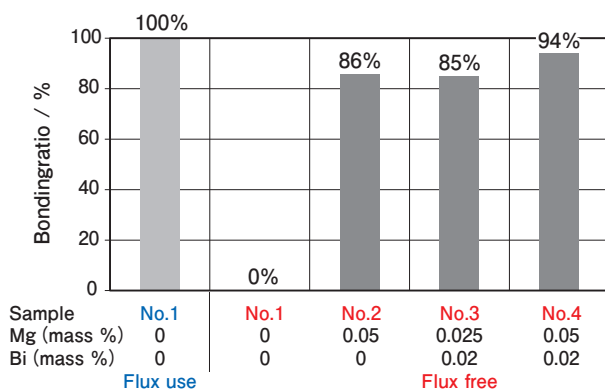


Fig. 8 The result of bonding ratio.

4. Discussion

4.1 The effect of Mg and Bi on the destruction of oxide film of plates (MONOBRAZE material itself)

Since the brazeability of a material during flux-free brazing is considered to be closely related to the condition of the oxide film during brazing, the thickness of the oxide film during brazing was investigated by an XPS analysis. To estimate the thickness of the oxide film, the width at half maximum (WHM) of oxygen from the depth profile was measured. **Fig. 9** shows the WHM of oxygen obtained from samples with different Bi contents which were heated to the target temperature. Based on the result of the XPS analysis, there was a tendency that the thickness of the oxide film gradually increased as the brazing temperature increased, and there was no significant difference in the thickness of the oxide film between 0% Bi and 0.02% Bi at the melting temperature 580°C.

In addition, the transformation of the oxide film on the surface of MONOBRAZE material during brazing was also observed by SEM. **Fig. 10** shows the secondary electron images of surface of samples No.1 (0Mg-0Bi), No.2 (0.05Mg-0Bi) and No.4 (0.05Mg-0.02Bi) which were suddenly cooled at each temperature (550 and 580°C) during heating to 600°C. When focusing on the surface of No.2 at 580°C, fine white particles can be seen on the entire surface, whereas no particles seen on No.1. This tendency became more remarkable with the addition of 0.02%Bi, clearly showing separated areas of fine white particles and black region.

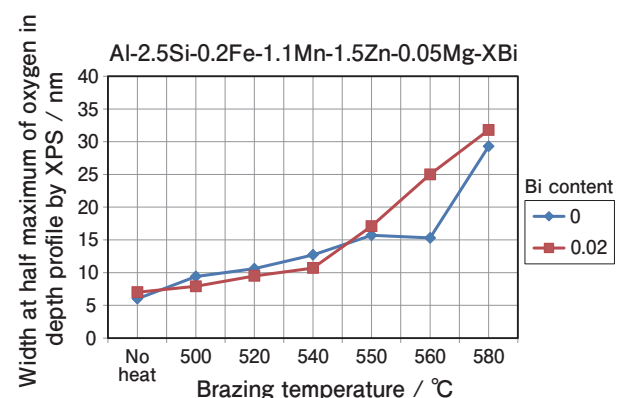


Fig. 9 The relation between the thickness of the oxide film and Bi content during brazing.

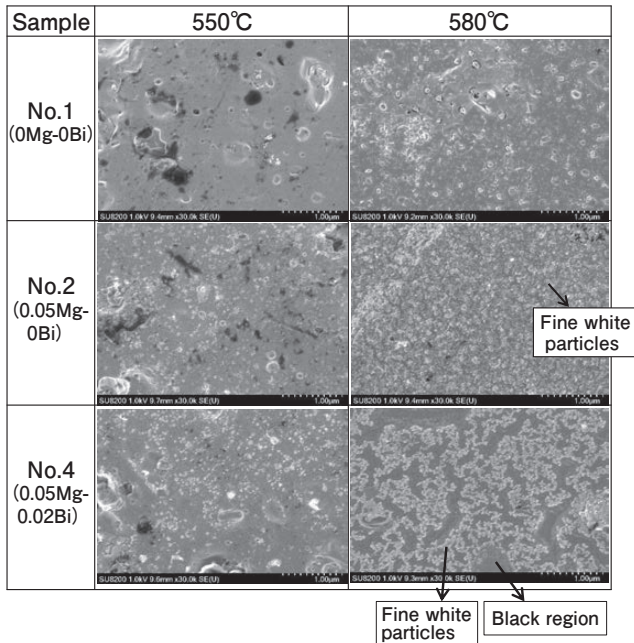
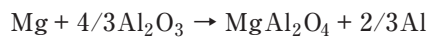


Fig. 10 The secondary electron images of MONOBRAZE material under flux-free brazing condition surface during brazing process.

According to Yamayoshi et al.³⁾, this is the result of the oxide film broken into complex oxide particles by the following reduction reaction;



When this reaction happens, the molten filler was considered to move on the surface of the MONOBRAZE material toward bonding part.

4.2 The effect of Mg condensed in the fillet on the destruction of oxide film of fin stocks

To achieve a good bonding between a plate and a fin stock, the oxide film of fin stock is necessary to be destroyed as well. Therefore, in order to clarify the effect of Mg content on the destruction of the oxide film of fin stock, the concentration of Mg inside the molten filler during brazing was calculated by JMatPro as shown in **Fig. 11**. At the temperature of 590°C, the material was considered to be partially melted and the molten filler was supposed to have a contact with the fin stock. From Fig. 11, the Mg concentration in the molten filler was estimated to be about 0.20%. This is 4 times higher than added Mg content. This highly concentrated Mg was considered to attack the oxide film of fin stock, resulting in formation of the fillet. This theory was in good

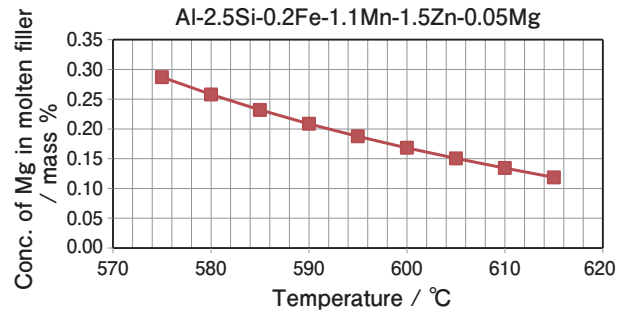


Fig. 11 Concentration of Mg in molten filler of Al-2.5Si-0.2Fe-1.1Mn-1.5Zn-0.05Mg calculated by JMatPro.

accordance with our experiment result that the addition of 0.05% Mg increased the bonding ratio.

However, the result in this study was considered not sufficient to explain the characteristics of the oxide film changes with the Bi content. Therefore, the relation of the oxide film and the characteristics of Bi in terms of the chemical composition and crystal structure will be investigated in a future study.

5. Conclusions

In this research, the influence of the Mg and Bi contents on the brazeability of the MONOBRAZE material under flux-free brazing conditions was investigated. Followings are conclusions in this study.

1. The MONOBRAZE material is applicable for flux-free brazing by adding Mg.
2. Mg is considered to break the oxide film into fine particles.
3. Bi is considered to assist the destruction of oxide film.

Based on the above result, a new aluminium substrate surface was exposed which allows molten filler to move on the surface and contribute to the formation of the fillet.

REFERENCES

- 1) R.S. TIMSIT and B.J. JANEWAY: The Welding Journal, **73** (1994), 119-121.
- 2) A. Witterbrood, A. Burgur, S. Kirkham: VTMS, **10** (2011), 35.
- 3) T. Kurosaki, T. Murase, K. Terayama, M. Seki, Y. Betsuki, J. Ninomiya and A. Niikura: The Journal of Japan Institute of Light Metals, **68** (2018), 125-132.
- 4) T. Yamayoshi, Y. Itoh and A. Fukumoto: UACJ Technical Reports, **4** (2017), 55-57.
- 5) DR. W. SCHULTZE and H. SCHOER: The Welding Journal of International Brazing Conference, **4** (1973), 645.



Dai Yamamoto
Development Department II,
Research & Development Division,
UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)



Noriyuki Yamada
Quality Assurance Department,
UACJ (Thailand) Co.,LTD.



Kanokploy Phumprasop
Business Development,
Impact Electrons Siam Co., Ltd.
Formerly, Development Department IV,
Research & Development Division,
UACJ Corporation



Hirokazu Tanaka
Development Department I,
Research & Development Division,
UACJ Corporation

アルミニウム溶接構造体の強度予測モデル構築*

荒木 俊雄**, 岩村 信吾***, 蓬田 翔平****
井上 純哉*****, 源 聡*****, 渡邊 誠*****

Development of Strength Prediction Model for Welded Aluminum Structures*

Toshio Araki**, Shingo Iwamura***, Shohei Yomogida****
Junya Inoue*****, Satoshi Minamoto***** and Makoto Watanabe*****

1. 背景と目的

溶接部の特性を最適化するためには、合金成分と材料組織（析出物、結晶粒など）の適切な制御が必要である。一方、溶接には、母材の種類や板厚、形状、溶加材の種類、溶接条件など、多くの製造因子が影響するため、実験的な方法のみで最適条件を見出すには、大きなリソース（工数、費用）を要する。対して、近年、様々な分野で応用が進んでいるデータ科学は、多数のパラメータが関与する複雑系現象の表現・理解に向いている。実験データ群を元に製造因子と特性の関係をモデル化すれば、様々な製造条件で仮想的に特性を推測することができ、トライアルアンドエラーの試行回数低減が期待できる。ただし、データ科学によるモデルが適用できるのは、学習データの範囲内に限定される。既存の実験データの範囲外までを推測するには、物理法則に基づく予測モデルが適しているが、物理モデルは開発コストと計算コストが大きいという課題もある（脚注）。以上のように、実験、データ科学、物理法則というアプローチがあるが、いずれも長所と短所を併せ持っている。

本研究では、より低コストで広い条件範囲での溶接条件最適化を目的に、アルミニウムの溶接構造体を例

に、実験、データ科学、物理法則の3つのアプローチを併用した強度予測モデルの開発を試みた。

2. 検討対象と実験データベース整備

アルミニウムの溶接構造体としてメジャーな5000系アルミニウム合金のMIG溶接を予測の対象とした。5000系アルミニウム合金の主要な強化機構は固溶強化であるので、析出強化型の合金に比べてメカニズムはシンプルである。母材を5083と5052の2種類、溶加材を5183とAl-5.8% Mg-0.8% Mn-0.1% Zrの2種類とし、板厚を始めとした形状因子を変更して、計24条件で溶接構造体を作製した。さらに、溶接構造体および各部位（母材、熱影響部、溶接部）の組織および特性を定量的に評価し、データベースとした。以上の実験条件の要約をFig. 1に示す。

脚注

物理モデル開発は、現象のメカニズムを表現する理論式や回帰式の選択・プログラミング・実験データとの比較による計算精度の検証で実施される。計算精度向上には、選択する数式の追加や見直し・再プログラミング・パラメータ調整（数式の係数やフィッティングパラメータ導入）が必要であり、要求される精度に応じて開発コストが大きくなる。また計算精度には計算タイムステップが影響し、ステップ幅を微細にする程精度が向上するが計算コストが大きくなる。

* 本稿の主要部分は、軽金属溶接, 57 (2019), 437-440に掲載。

Main part of this paper has been published in the Journal of Light Metal Welding, 57 (2019), 437-440.

** (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部 博士(工学)

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

*** (株)UACJ 経営戦略部 博士(工学)

Corporate Strategy Department, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

**** (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部

Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

***** 東京大学 生産技術研究所 博士(工学)

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Ph. D.

***** 国立開発研究法人 物質・材料研究機構 博士(理学)

National Institute for Materials Science, Dr. Sc.

***** 国立開発研究法人 物質・材料研究機構 博士(工学)

National Institute for Materials Science, Ph. D.

3. モデルの構造設計

素材と製造条件から特性を予測するという目的に対し、Fig. 2のモデル構造を設定した。全体としては、素材と製造条件のインプット情報を元に、溶接構造体の強度を予測する流れである。ここに、中間情報として、各部位(母材、溶接部、熱影響部)のマイクロ組織およびマイクロ強度特性を設定し、これらを下記の3つのサブモデルでつなぐ構造とした。

- ①各部位のマイクロ組織予測サブモデル
- ②各部位のマイクロ強度特性予測サブモデル
- ③溶接構造体のマクロ強度特性予測サブモデル

個々の予測計算の方法としては、回帰式、経験式、理論式、物理シミュレーションなど、様々な方法があるが、手法の使い分けが重要である。高度なモデルは様々な物理現象を考察できる反面、多くの開発時間と計算時間が必要になるというデメリットもある。特に、複数の予測計算を連結させる場合には、単純なモデルの組合せの方が全体最適を図りやすく、好適である。本研究においては、マイクロ組織計算に回帰式を、マイクロ強度特性計算に経験式を、マクロ強度特性計算にFEMを用いた。

このフレームワークに基づき、製造因子から溶接構造体の強度に到るまでの製造因子、材料組織因子の詳細な繋がりを整理した(Fig. 3)。本研究では、上記因子群より、結果に特に影響を及ぼすMg量と結晶粒径に着目してモデルを構築した。

4. モデル構築

4.1 各部位のマイクロ組織予測サブモデル

マイクロ組織予測計算においては、説明変数として母材と溶加材の合金成分、形状因子(板厚、開先設計)、溶接条件(電圧、電流、溶接速度)を用いた。さらに、材料が受ける熱履歴の情報として、Rosenthalの移動熱源の式により、最高到達温度を計算し、説明変数に加えた。予測する目的変数としては、結晶塑性への影響が大きいMg量と結晶粒径を設定した。

溶接は製造パラメータが多く、材料組織変化を理論的かつ正確に予測することが難しいため、ここではニューラルネットワークによる回帰式を用い、説明変数と目的変数の関係をモデル化した。Fig. 4に示すように、このサブモデルにより、高精度にMg量と結晶粒径を予測できる。ただし、非線形モデルであるニューラルネットワークを採用したことで、データベースの外挿領域に対する予測精度は低下していると考えられ、扱う際には計算条件に注意が必要である。

4.2 各部位のマイクロ強度特性予測サブモデル

各部位における結晶塑性は、経験的に知られている真応力-真歪の指数則を基本に、Mg量と結晶粒径の影響を加味した式(1)にて算出した。

$$\sigma = \left(k_1 C_{Mg} + \frac{k_2}{\sqrt{D}} \right) \epsilon^{(k_3 + k_4 C_{Mg})} \quad (1)$$

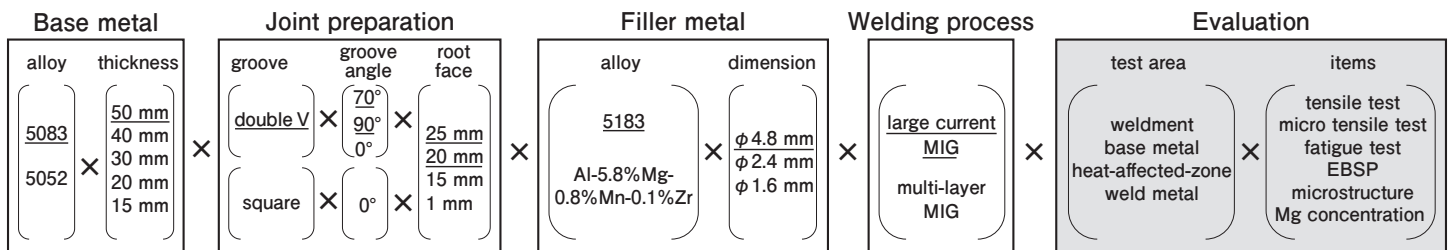


Fig. 1 Experimental conditions. Each item underlined was the control condition.

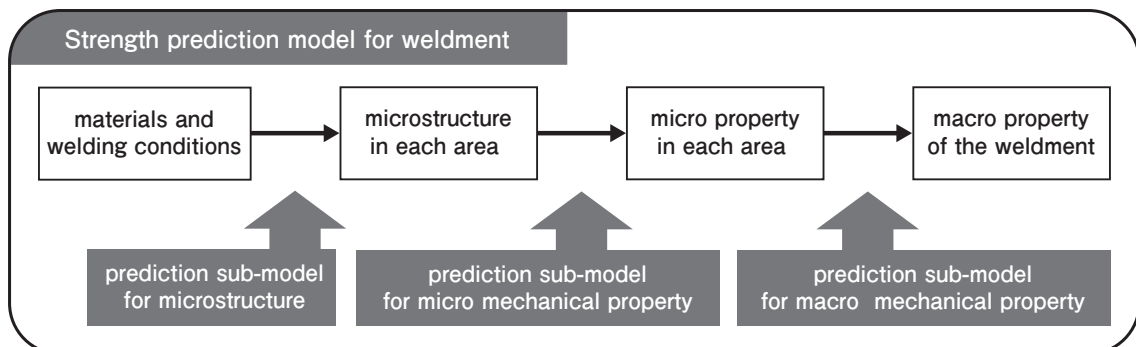


Fig. 2 Framework of property prediction model for aluminum weldment.

ここで、 σ は流動応力、 ε は真歪、 D は結晶粒径、 C_{Mg} はMg量である。定数 k_i については、各部位から切り出した微小試験片の応力歪曲線にデータ同化して決定し、 $k_1=9.4 \times 10^3$, $k_2=0.47$, $k_3=0.08$, $k_4=2.8$ を得た。実験と計算による耐力と引張強さの比較をFig. 5に示す。強度レベルが異なる2つの合金(5083, 5052)について高精度に予測可能である。また、式(1)は金属材料の加工硬化を表現する経験式であることから、実験データ範囲外でもある程度の妥当性が期待できる。

4.3 溶接構造体のマクロ特性予測サブモデル

マクロ強度特性予測においては、実験で実施した引張試験をFEMで模擬することで、溶接構造体全体としての応力-歪曲線を求めた。試験片の形状と、FEMメッシュをFig. 6に示す。メッシュは引張試験片のサイズに合わせて作成し、試験片の断面マクロ観察の結果に基づき、メッシュに母材、熱影響部、溶接部の境界線を設定した。さらに、各部位のそれぞれに、ミクロ強度特性予測サブモデルで計算した結晶塑性の情報(応力歪曲線、式(1))を付与し、FEM計算に供した。

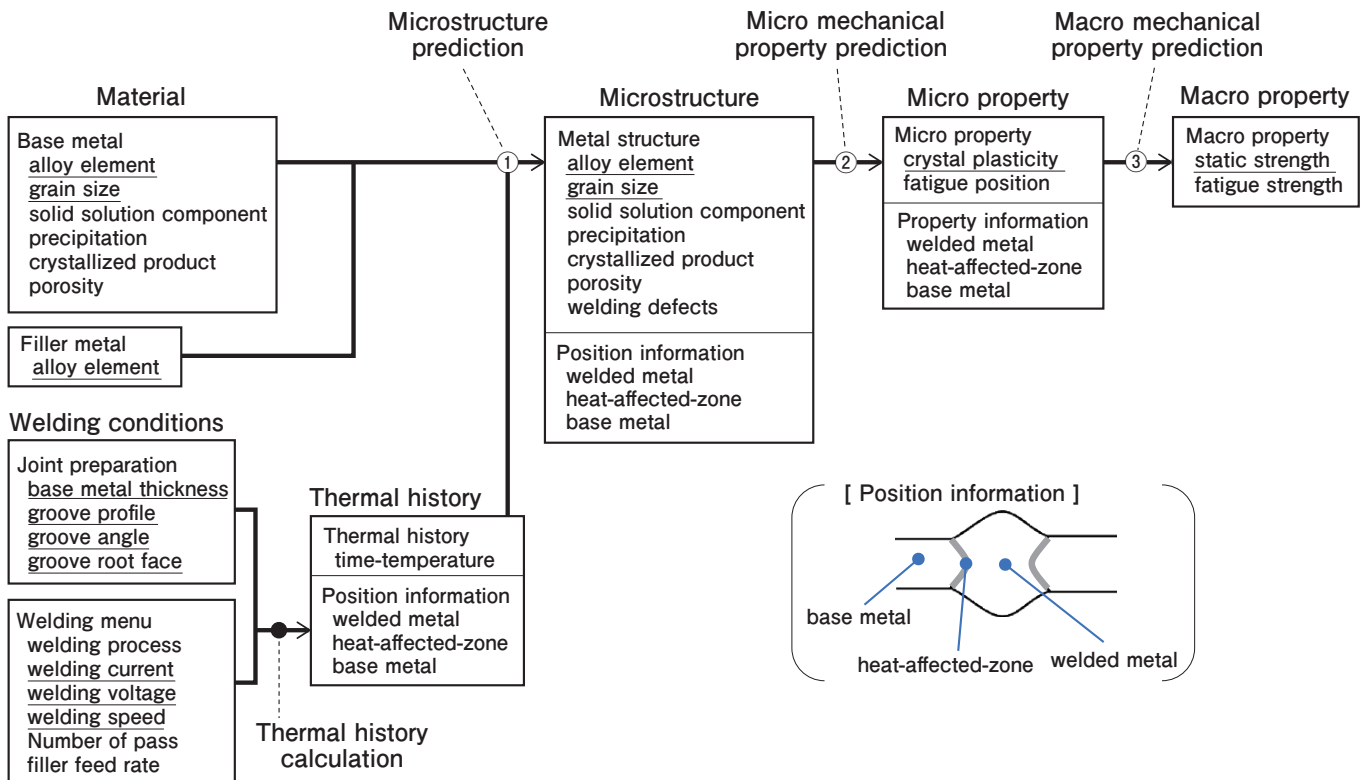


Fig. 3 The relevance of welding procedure and material properties factors in influencing weldment properties. The factors underlined were applied in this model.

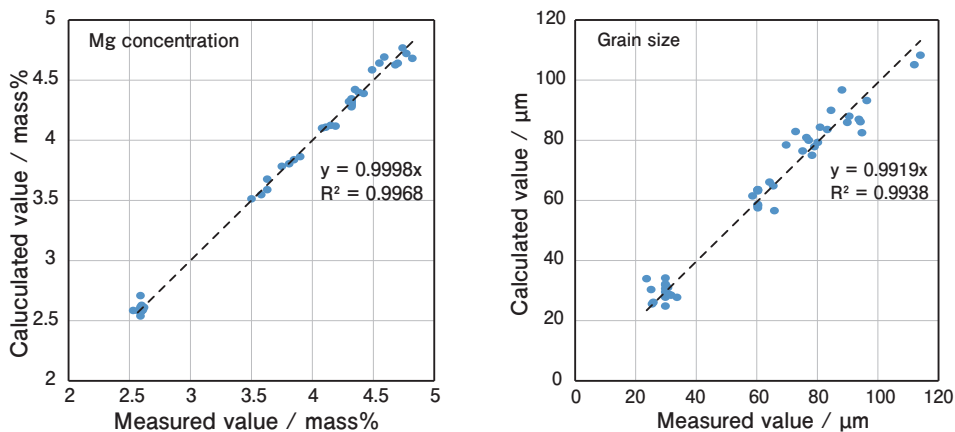


Fig. 4 Accuracy of prediction sub-model for microstructure.

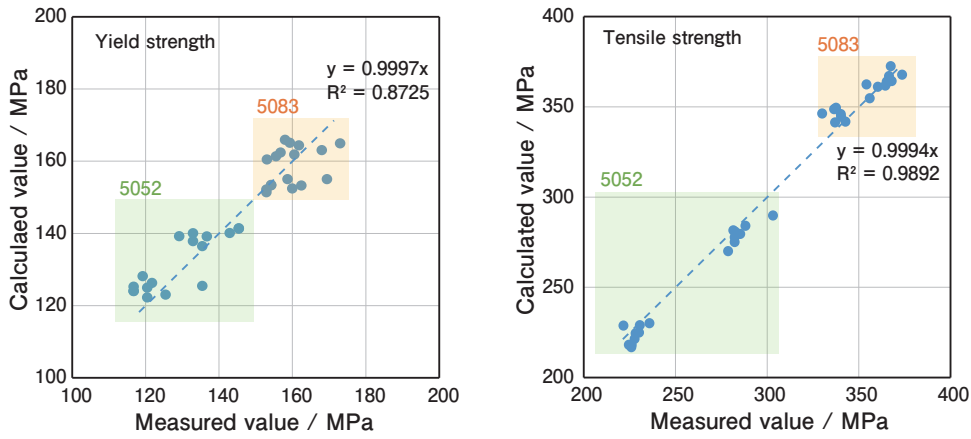


Fig. 5 Accuracy of prediction sub-model for micro mechanical property.

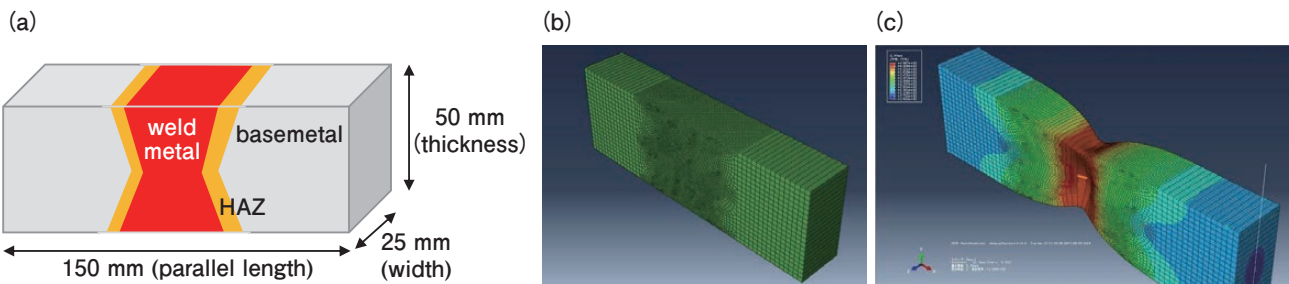


Fig. 6 Simulation of tensile test by FEM. (a)schematic figure of tensile test specimen (b)initial FEM mesh (c)the simulation result after tensile test.

5. モデルの精度検証

モデルの精度検証のため、3つのサブモデルを組み合わせた溶接部強度予測モデル全体による計算結果を、実材料の結果と比較検証した。検証した条件としては、製造条件は基準条件 (Fig. 1 下線の条件) とし、母材 (5052, 5083) と、溶加材 (5183, Al-6% Mg-0.8% Mn-0.2% Zr) を組み合わせた4条件とした。

まず、破断位置について計算と実験を比較した結果を Fig. 7 に示す。実材料の引張試験では、母材が高強度の5083の場合は溶接部で、低強度の5052の場合は母材で破断した。フレームワークによる予測結果でも、同様の位置でくびれが生じており、定性的に傾向が一致した。ただし、母材で破断した5052の計算では溶接部に対して左右対称なFEMメッシュを与えているため、左右均等にくびれが生じた。破断形態を議論する場合は問題になるが、引張強さを予測する場合には影響は小さいと考える。Fig. 8 に応力歪曲線を計算した結果を示す。計算による応力歪曲線での最高強度は、実験における引張強さとよく一致している。検証した4条件において、引張強さの予測誤差は±5 MPa以内であり、実用レベルの予測精度を達成した。

6. まとめと今後の展望

本研究では、アルミニウム溶接構造体の製造条件最適化という目的に対し、実験、データ科学、物理法則の3つのアプローチを組み合わせ、強度予測モデルを構築した。この強度予測モデルは、検証した範囲内で高い予測性能を示し、実検討におけるトライアルアンドエラー回数の低減に資すると期待される。

本検討により、材料特性予測に関する今後の課題と可能性が明確となった。データアプローチは高い予測精度が期待できる反面、モデルの汎化性能が下がり、適用範囲が狭くなる。物理モデルはこの問題を解決するが、複雑な現象を物理モデルで表現する場合、開発コストが大きくなり、実験によるトライアルアンドエラーの方が速いということになりかねない。本検討で提示した方法は、簡単な物理法則 (あるいは経験則) とデータアプローチを併用しており、実用レベルの特性予測モデルを構築する際の、一つの解決策として期待できる。

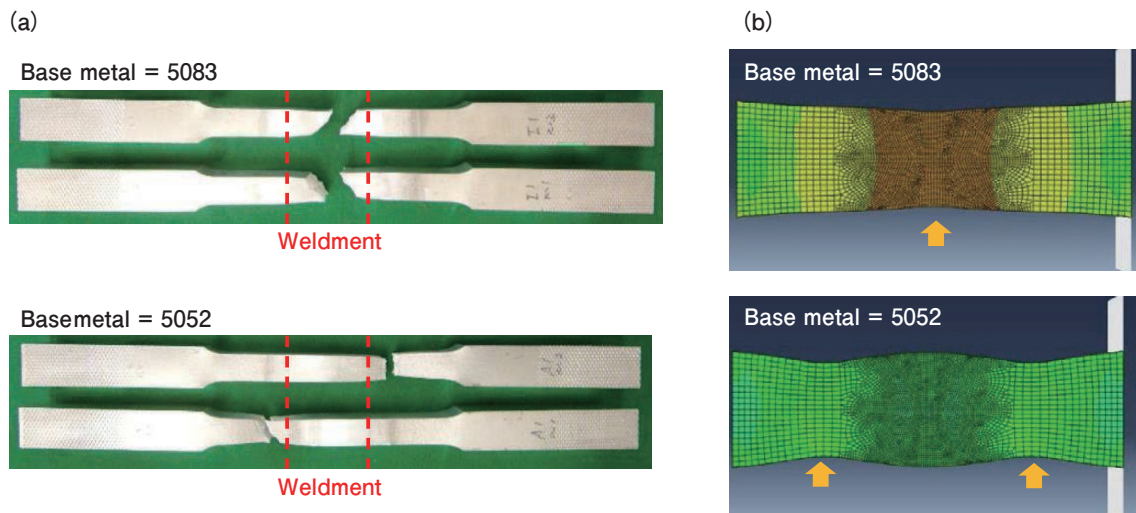


Fig. 7 Simulation result of weldment strength by prediction model for mechanical property, comparison of fracture points. (a) experimental result (b) simulation result

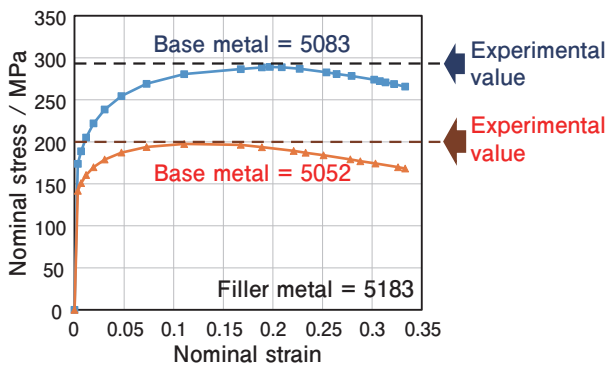


Fig. 8 Simulation result of weldment strength by prediction model for mechanical property, comparison of strength.

謝 辞

本研究は、内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)「革新的構造材料」(管理法人：JST)によって実施された。ここに特記して謝意を表す。



荒木 俊雄 (Toshio Araki)
 (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部
 博士(工学)



岩村 信吾 (Shingo Iwamura)
 (株)UACJ 経営戦略部
 博士(工学)



蓬田 翔平 (Shohei Yomogida)
 (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部



井上 純哉 (Junya Inoue)
 東京大学 生産技術研究所
 博士(工学)



源 聡 (Satoshi Minamoto)
 国立開発研究法人 物質・材料研究機構
 博士(理学)



渡邊 誠 (Makoto Watanabe)
 国立開発研究法人 物質・材料研究機構
 博士(工学)

超音波 casting における溶質移動の影響*

蓬田 翔平**, 宮野 学***, 久保 貴司****

Influence of Solute Advection on Ultrasonic Solidification*

Shohei Yomogida**, Gaku Miyano*** and Takashi Kubo****

1. はじめに

熔融金属の casting 時に超音波を照射することで微細な結晶粒組織を有する casting 材が得られることが知られている。このような超音波照射による結晶粒の微細化効果を利用した超音波 casting は、結晶粒微細化剤の添加量低減や、製品品質の向上等の面で注目を浴びている。超音波照射による結晶粒微細化を実現するためには、超音波を照射する際の溶湯温度が重要であり、液相線温度近傍で超音波を照射することで高い結晶粒の微細化効果が得られる。しかしながら、松田らによる Al-4mass%Si 合金に対する超音波 casting の検討においては、液相線温度近傍のみの超音波照射では casting 材全域における結晶粒微細化は確認されず、 casting 材底部にのみ微細結晶粒が確認された¹⁾。したがって、超音波 casting によって微細かつ均一な結晶粒組織を有する casting 材を得るためには、さらなる検討の余地がある。

本研究では、坩堝を用いたアルミニウム合金の超音波 casting 実験において、坩堝の下部でのみ微細な結晶粒組織が形成される原因について調査を行った。坩堝内の全域で結晶粒の微細化効果が得られなかった原因としては、初晶の沈降、坩堝内溶湯の温度差が大きいこと、超音波の照射時間不足、溶質元素のマクロ偏析の影響等が考えられる。初晶の沈降については、坩堝や溶湯の表面で発生した初晶の密度が液相の密度よりも大きい場合、凝固完了までに沈降が起こることが知られている²⁾。したがって、初晶の沈降によって坩堝下部の結晶粒が微細化することは起こり得ることである。しかしながら、初晶が沈降したとしても坩堝上部で超音

波照射による結晶粒の微細化効果が得られない理由にはならず、他の要因が存在している可能性が高い。そこで、本研究では坩堝内溶湯の温度差や超音波の照射時間、溶質元素のマクロ偏析の影響について調査し、超音波照射下における坩堝内溶湯の凝固過程について考察した。

2. 実験方法

2.1 坩堝内溶湯の温度差

超音波照射実験を行う前に、坩堝内溶湯の温度差の影響を明らかにするため、Fig. 1 に示す装置を用いて坩堝の上部及び下部溶湯の冷却曲線の測定を行った。供試材は Al-2.5mass%Cu (液相線温度: $T_L=655^\circ\text{C}$) とし、 800°C まで加熱した後に Fig. 1 に示す断熱箱の中に設置して冷却曲線を取得した。このとき、上部熱電対は湯面から 20 mm、下部熱電対は坩堝底部から 20 mm の位

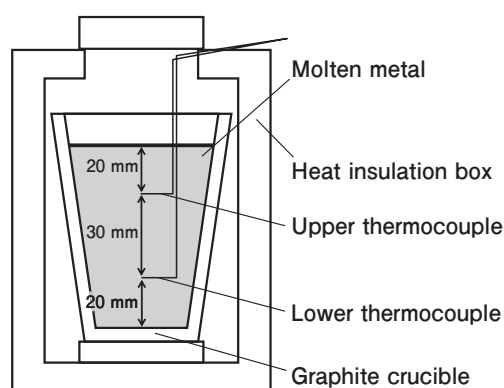


Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment for temperature measurement.

* 本稿は、超音波テクノ, 12 (2020), 35-39 に掲載。

This paper has been published in the Ultrasonic Technology, 12 (2020), 35-39.

** (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部

Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 鑄鍛 鑄鍛工場 開発技術部

Research & Engineering Department, Foundry and Forging Works, UACJ Foundry & Forging Corporation

**** (株)UACJ R&Dセンター 第二研究部, 博士(工学)

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

置で固定した。これらの熱電対の位置は、従来研究において粗大な結晶粒組織と微細な結晶粒組織が観察された位置に対応する。これらの位置で測定された冷却曲線を比較することで、坩堝内溶湯の温度差による結晶粒の微細化効果への影響を評価した。

2.2 超音波鋳造実験

装置の模式図を Fig. 2 に、超音波照射条件を Table 1 に示す。前項の実験と同様に供試材を 800℃ まで加熱した後に断熱箱に設置し、熱電対及び窒化ケイ素製超音波ホーンを溶湯内に挿入した。この時、超音波ホーンの表面における核生成を抑制するために、超音波ホーンは液相線温度以上に予熱して挿入した。上部熱電対位置における溶湯温度を基準として、狙いの溶湯温度に達した時点で超音波を所定時間にわたり照射した。超音波照射後はホーンを溶湯から抜き、断熱箱上部に断熱材で蓋をして凝固完了まで静置した。超音波を照射するタイミングは、結晶粒の微細化効果が高いと知られている過冷却域における復熱時 (654℃) とした。

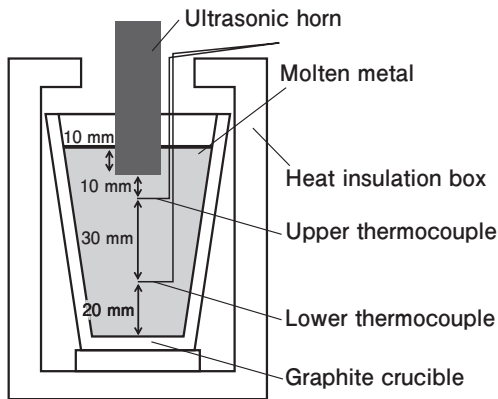
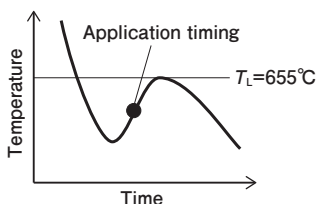


Fig. 2 Schematic diagram of experimental equipment for ultrasonic application.

Table 1 Ultrasonic application conditions.

Alloy	Al-2.5mass%Cu ($T_L=655^\circ\text{C}$)
Start temperature	800℃
Ultrasonic horn	Silicon nitride - $\phi 20$ mm
Ultrasonic frequency	19 kHz
Application timing	
Application time	0s, 1s, 3s, 10s
Preheating method of ultrasonic horn	Preheat in a 900℃ heater

得られたサンプルは鉛直方向の中心断面を切断、研磨後にバーカーエッチング処理を行い、偏光観察によりサンプル内の結晶粒分布を調査した。さらに、サンプル内の成分偏析を確認するために、Fig. 2 の上下の熱電対位置近傍から分析サンプルを採取し、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析により溶質元素である Cu 成分の濃度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 坩堝内溶湯の温度差

上部熱電対、下部熱電対により取得した冷却曲線を Fig. 3 に示す。上部、下部ともに 653℃ 程度までの過冷却進行とほぼ同タイミングにおける復熱の開始が確認された。また、復熱後、再度冷却が進行する際には、若干ではあるが坩堝下部の温度が坩堝上部に比べて低い傾向が認められた。本実験で超音波を照射するタイミングは上部熱電対位置が復熱中の 654℃ に達した時点であり、照射時間は最長でも 10 秒間である。Fig. 3 より、超音波を照射するタイミングにおいて下部熱電対位置は上部熱電対位置と同様に復熱中であり、その温度差は 1℃ 未満であることが確認された。すなわち、本実験において超音波照射のタイミングでは坩堝上部と坩堝下部における溶湯の温度差は非常に小さいと言える。したがって、坩堝内の一部領域でのみ結晶粒微

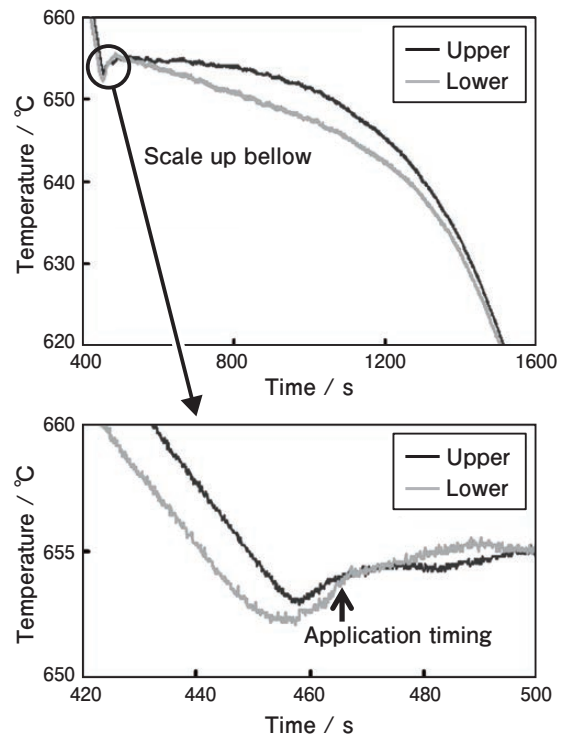


Fig. 3 Cooling curve obtained from upper and lower thermocouple.

細化が生じたとしても、これは坩堝内溶湯の温度差による影響ではないと判断できる。

3.2 超音波照射実験

超音波を所定時間にわたり照射して得られた鋳造材のマクロ組織を Fig. 4 に示す。それぞれの写真の左端は坩堝半径方向の中心部であり、鉛直方向の中心断面の1/2領域を示している。超音波を照射していないサンプルを含めた全てのサンプルにおいて、坩堝上部よりも坩堝下部の結晶粒が微細であった。これは超音波照射の有無に関わらず、初晶の沈降現象が起こったためであると考えられる。また、超音波を1秒間以上照射することで坩堝下部における結晶粒微細化が促進されることが確認され、これは従来研究と同様の結果であった。一方、超音波の照射時間を長くした場合でも結晶粒の微細化効果に大きな変化は見られず、坩堝上部まで結晶粒の微細化効果が発現する超音波の照射条件は本実験範囲内では存在しなかった。

超音波の照射時間の影響を詳細に評価するため、マクロ組織写真から結晶粒の微細化領域がサンプル全体に占める割合を算出した。超音波の照射時間と結晶粒微細領域割合の関係を Fig. 5 に示す。これより、1秒間の超音波照射によって結晶粒の微細領域割合は25%程度まで急激に増加するが、その後10秒間の超音波照射において微細領域割合は10%程度しか増加せず、超音波照射による結晶粒の微細化効果は短時間の照射時間で飽和することが明らかとなった。以上より、結晶粒の微細化領域の占有率に対する超音波の照射時間の影響は線形ではなく、他の要因が絡んだ複雑な現象であることが示唆された。

超音波を照射していないサンプルと超音波を10秒間照射したサンプルのマクロ観察の結果を Fig. 6 に示す。坩堝上部は粗大結晶粒領域、坩堝下部は微細結晶粒領域を観察した結果である。これより、超音波を照射したサンプルの坩堝下部では結晶粒が粒状で均一であり、超音波による微細化効果が発現されていること

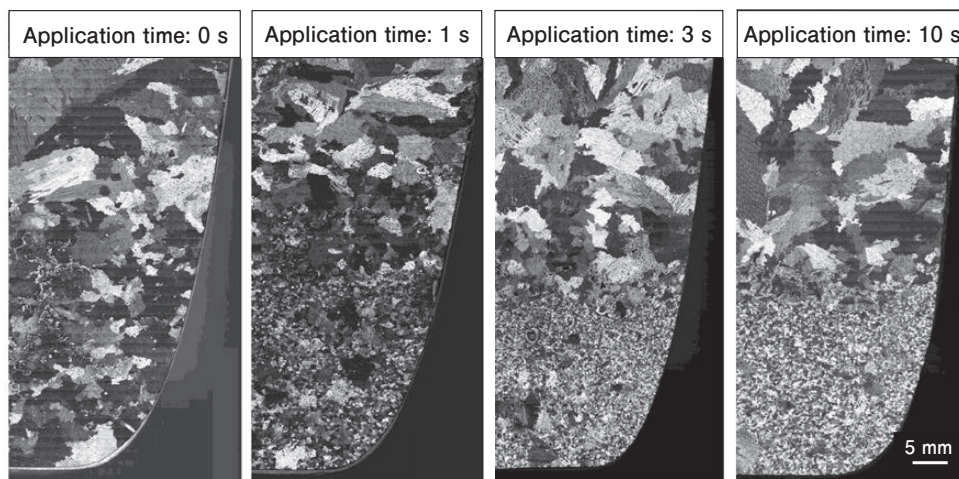


Fig. 4 Macrostructure of solidification samples on each application time.

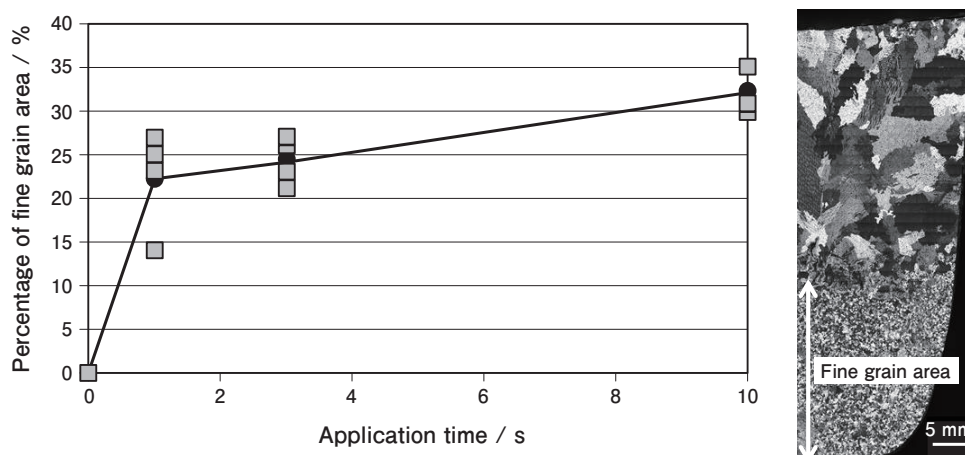


Fig. 5 Relationship between ultrasonic application time and percentage of fine grain area.

が確認された。一方で、超音波を照射していないサンプル及び超音波を照射したサンプルの坩堝上部ではデンドライトが発達した結晶粒であった。したがって、超音波を10秒間照射しても坩堝上部に対して結晶粒の微細化効果は発現されず、超音波照射は結晶粒組織に影響を与えていないものと判断できる。

超音波を照射していないサンプルと超音波を10秒間照射したサンプルに対し、坩堝上部と坩堝下部でCu濃度の測定を行った結果をFig. 7に示す。超音波照射の有無に関わらず坩堝上部ではCu濃度が高く、坩堝下部ではCu濃度が低い、マクロ的な成分偏析が生じていることがわかった。また、超音波の照射によって坩堝上部におけるCu濃化の程度が大きくなる傾向があり、最大で3.4mass%程度まで濃化することが確認された。坩

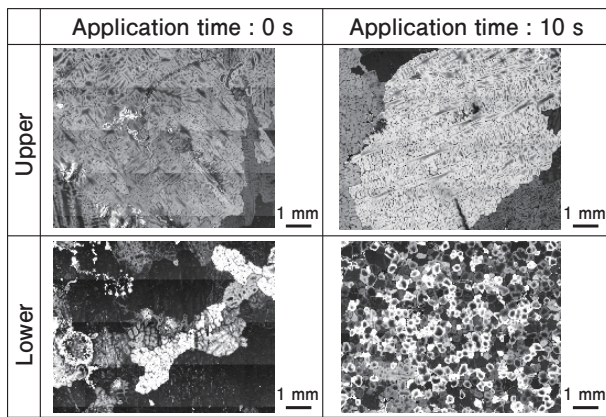


Fig. 6 Microstructure of solidification samples on both area.

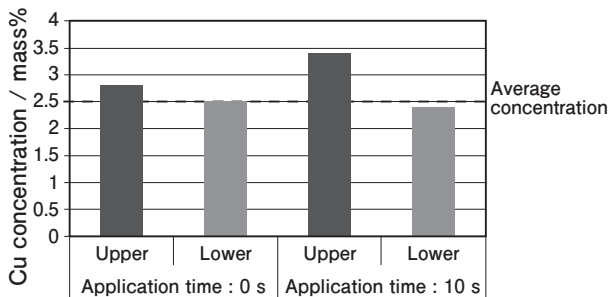


Fig. 7 Result of Cu concentration measurement.

堝下部は、超音波照射の有無に関わらず初晶が沈降していることが考えられるため、初期の溶湯成分から発生する初晶の組成であると考えられる。これに対し、坩堝上部は超音波の照射によって多量の初晶が発生し、これに伴い溶質元素が残存液相部に排出されるため、溶質元素のCu濃化が顕著であったと推察される。

以上の結果から、超音波の照射によって坩堝下部でのみ結晶粒が微細化した理由について考察を行う。坩堝内の超音波照射を伴う凝固過程の模式図をFig. 8に示す。Fig. 8 Aにおいて、所定の溶湯温度に対して超音波照射を行うことで、Fig. 8 Bの通り溶湯中に多量の初晶が生成することとなる。ここで、Al-2.5mass%Cuは共晶系合金、かつ亜共晶組成であるため、超音波照射に伴って生成する初晶は溶質濃度が低い α -Al相である。生成した初晶は溶湯よりも密度が大きいため坩堝下方に沈降することで、坩堝上部には相対的に溶質濃度が高い溶湯が存在することになる (Fig. 8 C)。この時に、坩堝下部では超音波照射で生じた多量の初晶が沈降しているため、結晶粒の微細化が生じるものと推察される (Fig. 8 D)。しかしながら、本考察では超音波の照射時間を長くしても坩堝上部で結晶粒が微細化しない現象を説明できない。そこで、溶質元素のマクロ的な偏析に伴う液相線温度の変化も考慮してさらに考察を行う。

冷却曲線と初期溶湯のCu濃度 (2.5mass%) における液相線温度、Cu濃化部 (3.4mass%) における液相線温度の関係をFig. 9に示す。Fig. 8 Aの状況では溶湯が液相線温度以下の狙い温度に達したタイミングで超音波を照射したため、微細化効果が大きい。これに対し、多量の初晶が生成し、残存溶湯中にCuが濃化した際 (Fig. 8 C) には液相線温度が低下するため、溶湯温度が変化しない場合には結晶粒の微細化効果が小さくなることが考えられる。Cu濃化部の液相線温度は約652℃まで低下すると想定されるが、上部熱電対で測定した冷却曲線において652℃まで溶湯温度が低下するのは超音波照射から約700秒後であった。すなわち、最長で10秒間の超音波照射を行っても、Cuの濃化に伴い残

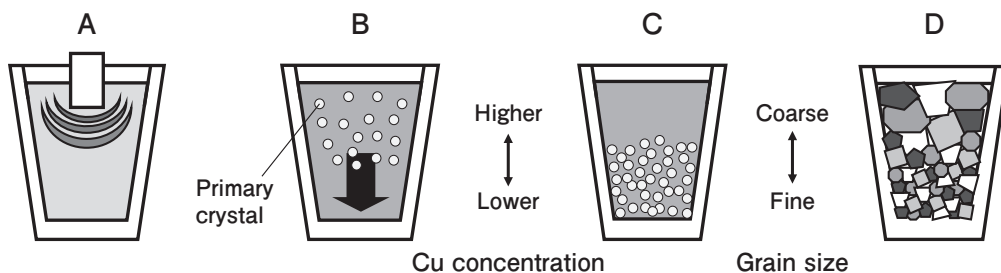


Fig. 8 Schematic diagram of solidification process under ultrasonic application.

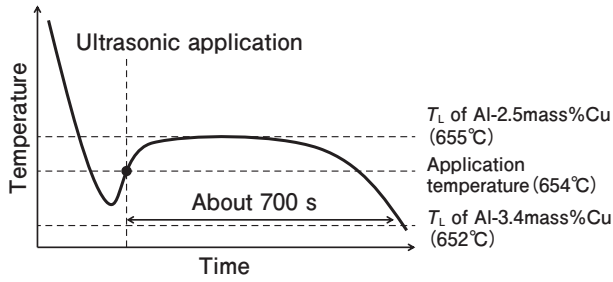


Fig. 9 Relationship between liquidus temperature and ultrasonic application temperature on the cooling curve.

存溶湯の液相線温度が低下するため、液相線温度以上で超音波を照射し続けることになり、結晶粒の微細化効果が小さくなったと推測される。以上より、鋳造材全体で超音波照射による結晶粒微細化を実現するためには、溶質元素のマクロ的な偏析現象に伴う液相線温度の変化を考慮して超音波の照射時間や照射タイミングを設定する必要があると言える。

4. 結論

凝固過程におけるマクロ的な成分偏析に伴う液相線温度の変化が超音波による結晶粒の微細化効果に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。超音波照射による結晶粒の微細化効果は、液相線温度直下で照射することで最も大きくなる。凝固過程において溶湯中の溶質元素濃度が変化する場合には溶湯の液相線温度も変化するため、超音波を照射する時間や照射するタイミングを適宜、最適化する必要がある。

参考文献

- 1) K. Matsuda, T. Takehara, M. Yang, H. Uno, T. Kubo, G. Miyano and M. Yoshida: Metallurgical and Materials Transactions A, 47A (2016), 2509-2516.
- 2) 大野篤美：新訂金属凝固学，他人書館，(1977)，43-65.



蓬田 翔平 (Shohei Yomogida)
(株)UACJ R&Dセンター 第二研究部



宮野 学 (Gaku Miyano)
(株)UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 開発技術部



久保 貴司 (Takashi Kubo)
(株)UACJ R&Dセンター 第二研究部
博士(工学)

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***

In-Situ Observation of Removal Behavior of Surface Oxide Film from Al-Si Filler and Brazed Material by Brazing Flux*

Taichi Suzuki**, Tomoki Yamayoshi** and Yutaka Yanagawa***

1. 緒言

アルミニウム合金製自動車熱交換器を製造する際、多数の継手を一度に接合する必要があるため、炉中ろう付法が多用されている。アルミニウム表面には、耐食性の向上に寄与する緻密な酸化皮膜が存在しているが、その一方で良好なろう付性を得るためには、ろう材表面やろう付相手材との間の接合界面に存在する酸化皮膜を適切に破壊・除去し、新生面を露出させる必要がある。酸化皮膜の破壊・除去には、一般的にフラックスを使用する、あるいはフラックスを使用せずに真空中でろう付することが有効であるが、現在では生産性およびろう付性の観点から、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で非腐食性フラックスを使用してろう付を行うCAB (Controlled Atmosphere Brazing) 法が主流となっている。

CAB法では溶融したフラックスがろう材表面の酸化皮膜を破壊して新生面を露出させるとともに、ろう材表面を覆うことでろう材の再酸化を抑制し、溶融ろうの活性を高め、濡れ性を向上させるとされている。フラックスによる酸化皮膜の破壊・除去の機構としては、以下が提唱されている^{1)~3)}。

- ① 酸化皮膜溶解説…溶融したフラックスが酸化皮膜に直接かつ化学的に作用し、酸化皮膜が溶融フラックス中に溶解する。
- ② 電気化学反応説…フラックスが電解質として作用し、酸化皮膜直下の母材と酸化皮膜の間で局部電

池を形成して皮膜直下の母材を溶解することで、溶融フラックス中に酸化皮膜が剥離除去される。

- ③ 機械的破壊説…フラックス中の塩化物と母材アルミニウムが反応して $AlCl_3$ を生成し、これが昇華して酸化皮膜を剥離除去する。ただしこれは塩化物系フラックスの場合に限る。

フラックスは上記のうちいずれかのメカニズムで酸化皮膜を破壊・除去しているとされるものの、その機構や詳細については未だ統一的な見解がない。また、ろう付の周辺動向として、ろう付用材料の特性や新たなろう付手法についての研究^{4)~6)}は散見されるが、ろう付中の酸化皮膜そのものの挙動やろう材面以外の酸化皮膜の破壊・除去挙動については、そもそもその挙動に関する研究がほとんど見られず、不明な点が多いままである。本研究では、フラックスによるろう材面およびろう付相手材の酸化皮膜の破壊・除去の過程および機構を明らかにすることを目的として、その場観察によりろう付中のろう材酸化皮膜の破壊・除去挙動を調査した。

2. 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示す。本研究では、ろう材にAl-12%Si合金を有する一般的なブレージングシートを供試材とした。心材を3003、また、ろう材を4047とし、心材の片面にろう材を組み合わせて熱間圧延し、引き続き、冷間圧延と焼鈍を経て、ろう材クラ

* 軽金属, 70 (2020), 435-439より転載。

This paper is reprinted from Journal of The Japan Institute of Light Metals, 70 (2020), 435-439.

** (株)UACJ R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 知的財産部

Intellectual Property Department, UACJ Corporation

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Layer	Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Core	3003	0.30	0.64	0.16	1.26	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal.
Filler	4047	12.4	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

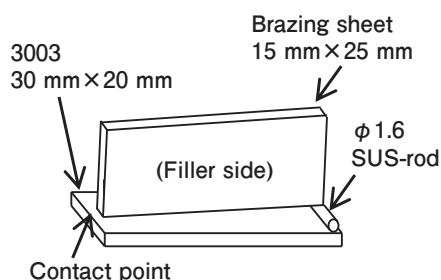


Fig. 1 Schematic image of gap filling test specimen.

ッド率10% (ろう材厚さ100 μm), 厚さ1.0 mmの二層ブレイジングシートとした。調質はO材とした。同様の工程で, 3003単層の1.0 mmの板材も作製した。

上記の供試材を用いて, すき間充填試験を実施した。

Fig. 1に試験片の模式図を示す。ブレイジングシートを垂直板, 3003ベア材を水平板に配置し, 直径1.6 mmのステンレス線を用いてすき間を形成した。なお供試材のろう材面には, 一般的に市販されている非腐食性のフッ化物系フラックス (KAlF_4 と K_3AlF_6 の混合組成) を5 g/m^2 塗布した。

ろう付は窒素ガス雰囲気中で実施した。ろう付時の炉内雰囲気は露点 -70°C 以下, また酸素濃度1 ppm以下である。ろう付加熱は, 実体温度で 577°C 以上の保持時間が4.5 minかつ 600°C での保持時間が3 minとなるように実施した。ろう付中のすき間充填試験片をその場観察し, フラックスによるろう材表面およびろう付相手材の酸化皮膜破壊挙動を調査した。

3. 実験結果

3.1 ろう材表面の酸化皮膜破壊挙動

すき間充填試験片の垂直板のろう材面について, ろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動を水平方向からその場観察した結果をFig. 2に示す。

まず4047ろう材面においては, 加熱前および昇温途中では白色の固体であったフラックスが, その融点である 562°C 以上に達することで溶融して無色透明の液体となり, ろう材表面に濡れ広がった (Fig. 2(a), (b))。さらに昇温しろう材の固相線温度である 577°C 以上に到達すると, 水平板と垂直板の接点付近からろう材が溶融し始め, その後直ちにフィレットが形成され (Fig. 2(b)), 垂直板のろう溶融面積の増加とともにフィレットが伸

展し, フラックスの溶融開始時点から40 s程度でろう材全面が溶融して液相になり, 相手材3003との間に約18 mmのフィレットが形成された (Fig. 2(c)~(g))。その際, フラックスの作用によりろう材表面の酸化皮膜が数十 μm ~数mm程度の小片に分断され, 一部は重力の方向と無関係にろう材表面を漂いながら激しく流動していた。また形成されたフィレット上においても, 酸化皮膜は溶融フラックスまたは溶融ろう上を流動し, さらに細かく分断される様子が観察された。一方で, 分断された皮膜が溶解等により消失する様子は認められず, 皮膜形状を保ちながら前述の通り液相ろう上を流動していた。なお, ここで観察された酸化皮膜の詳細については考察にて後述する。

3.2 ろう付相手材表面の酸化皮膜破壊挙動

すき間充填試験において, 4047/3003ブレイジングシートを垂直板とした場合の水平板の表面酸化皮膜の破壊挙動を, 垂直方向からその場観察した結果をFig. 3に示す。ろう付相手材である水平板3003においては, 溶融した垂直板のフラックスおよびろうが, 垂直板と水平板の接点を經由し, 水平板表面に濡れ広がっていた (Fig. 3(a), (b))。また, 形成された初期のフィレットからも水平板表面にフラックスが濡れ広がる様子が観察された。垂直板のろうがさらに溶融して水平板に到達し, ろう材の量が増加すると, 主に垂直板のろう材面側からフィレットが成長し (Fig. 3(c)~(e)), その後, 溶融ろうが垂直板の下部から回り込む, あるいは接点から回り込む形で, 垂直板の心材面側にもフィレットが形成された (Fig. 3(f), (g))。溶融ろうおよびフィレットの周縁部では, フラックスが溶融ろうに先行して相手材表面に濡れ広がっており, フィレットはフラックスの後を追うように追従して伸展していた。

形成されたフィレットが伸展する際, フィレット上には相手材表面の圧延筋がそのまま残存している様子が確認された (Fig. 3(e), (f))。さらに, フィレット伸展に伴い発生した張力により, 残存した皮膜に亀裂が生じる様子が観察された (Fig. 3(g))。すなわち, 相手材酸化皮膜においても皮膜の消失は認められず, 皮膜形状を保ちながら溶融フラックスまたは溶融ろう上に存在することが確認された。

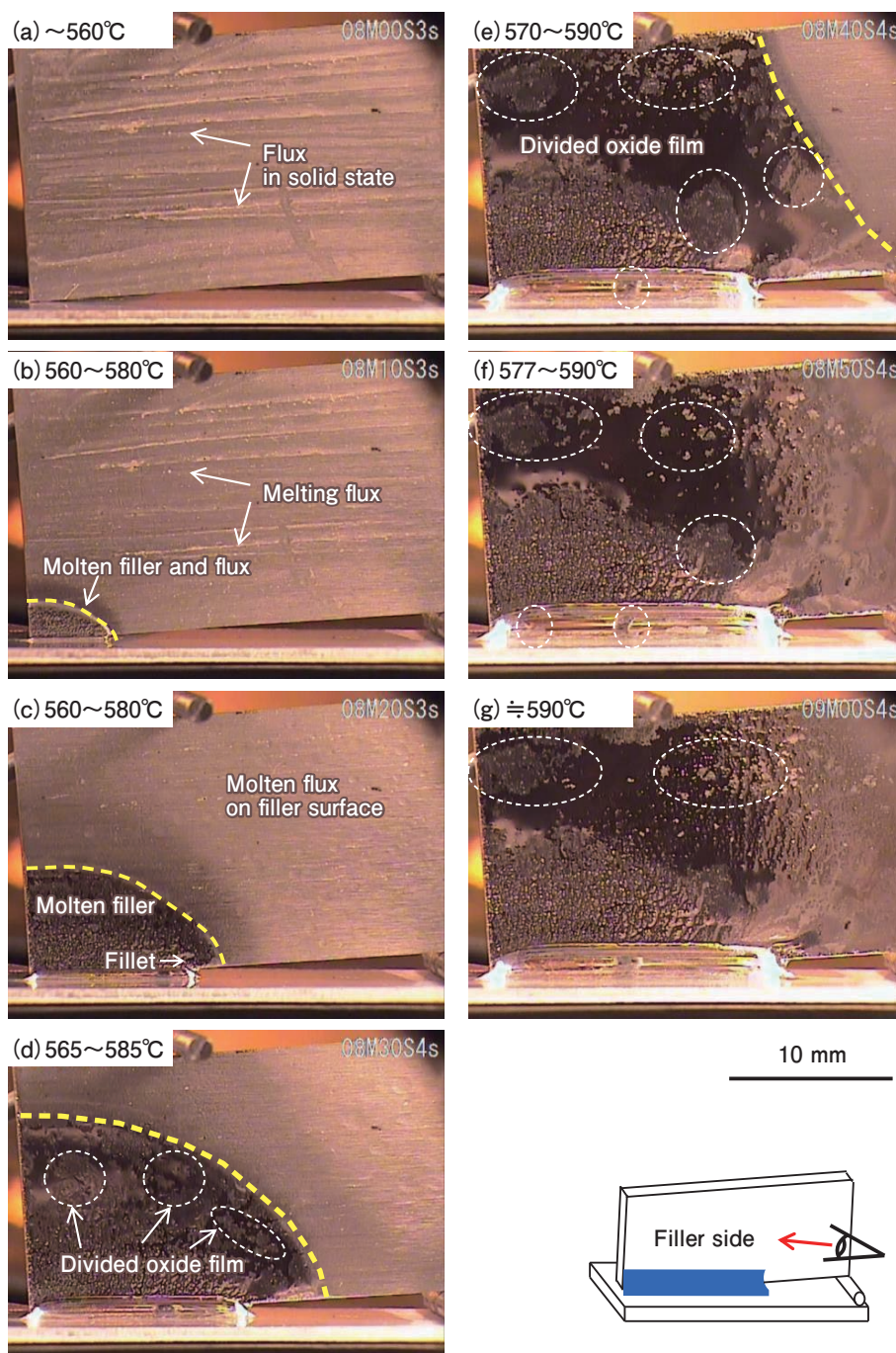


Fig. 2 In-situ observation result of 4047 filler surface during brazing, from horizontal perspective. (a) Just below melting point of flux. Other pictures show (b) 10s, (c) 20s, (d) 30s, (e) 40s, (f) 50s, (g) 60s after. Estimated temperature was also shown in each picture.

4. 考察

4.1 ろう材表面酸化皮膜の破壊・除去挙動

その場観察において、ろう材表面の酸化皮膜がフラックスの作用により破壊・除去された一方で、素地から剥離した皮膜は消失、または熔融フラックス中に溶解することなく、分断されながらも皮膜形状を保持したまま熔融ろうやフラックス上を流動していた。このことから、皮膜の破壊・除去のメカニズムとしては、前

述の機構①～③のうち、②電気化学反応説¹⁾が最も支配的であると考えられる。これは、定説とは言えないまでも従来多く支持されていた通りの、フラックスによる皮膜の破壊・除去のメカニズムである。

以下では、上記のフラックスによる皮膜破壊のメカニズムを踏まえ、Fig. 4に示す模式図のうち上段部分を用いながら、ろう材表面の酸化皮膜の破壊・除去挙動および酸化皮膜周辺でのろう付挙動について考察する。

通常、アルミニウム合金の表面には、製造時に生成

した厚さ数nmの酸化皮膜が存在する⁷⁾。ろう材表面にフラックスを塗布しろう付加熱すると、加熱途中では、素地との熱膨張差や新たな酸化物の形成等により、前述の表面酸化皮膜に微小な亀裂が発生する⁸⁾。なお亀裂の底部では一時的にろう材の新生面が露出するが、フラックス溶融前のため、ただちに再酸化が進行し、亀裂発生と再酸化が競合していると考えられる。その後、一般的なフッ化物系フラックスの溶融温度である562℃以上に到達すると、フラックスの溶融が進行し、

溶融したフラックスは前述の亀裂から皮膜-母相間に侵入して、露出した新生面と接触する。ここでフラックスが電解質として作用し、アルミニウム母相を陽極とした電気化学反応が進行する。その反応は以下の通りである。なお、反応式の表記は初出文献¹⁾ではなくブレージングハンドブック³⁾に準拠した。

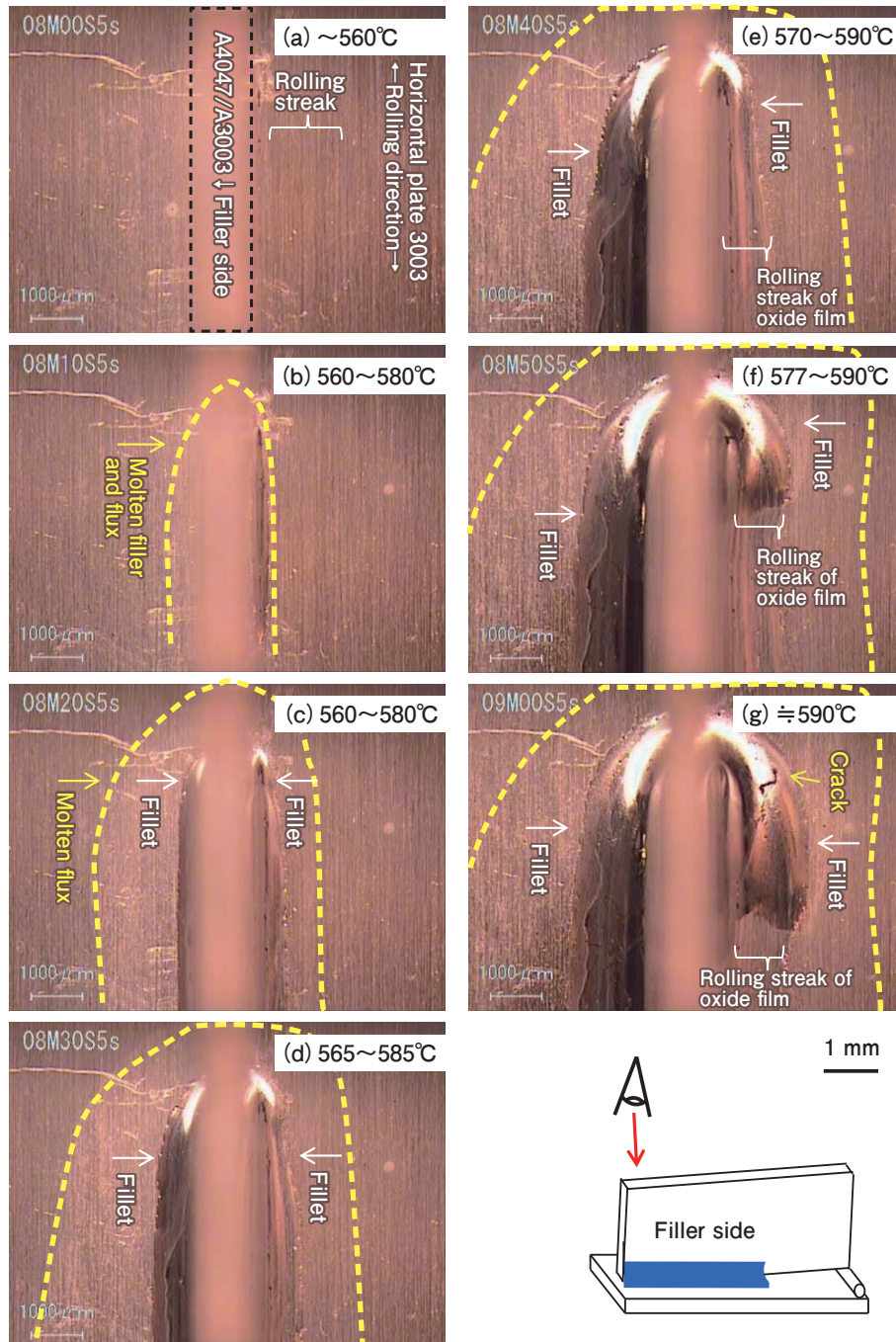
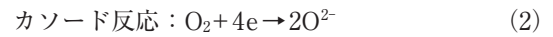
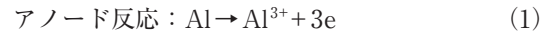


Fig. 3 In-situ observation result of 3003 brazed material surface during brazing from vertical perspective. (a) Just below melting point of flux. Other pictures show (b) 10s, (c) 20s, (d) 30s, (e) 40s, (f) 50s, (g) 60s after (a). Estimated temperature was also shown in each picture.

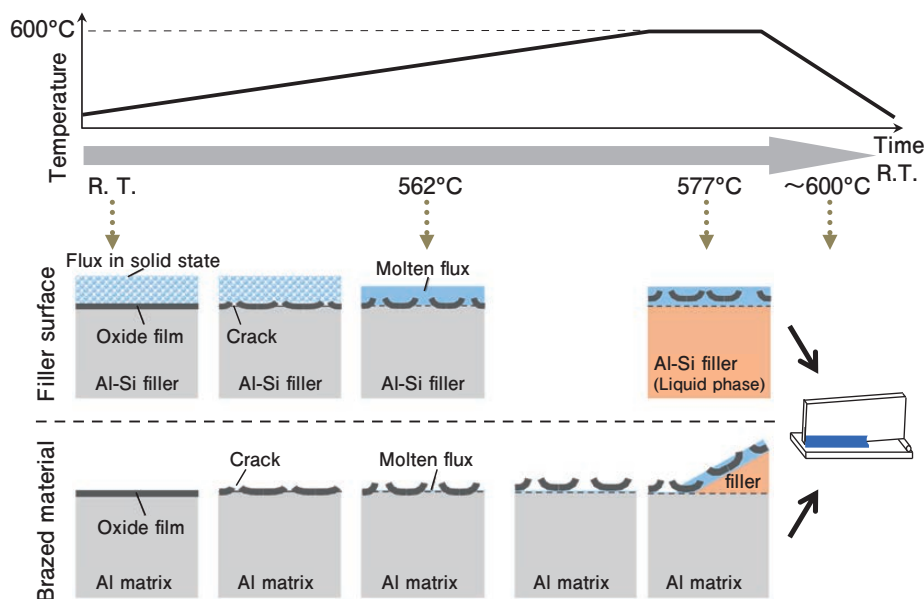


Fig. 4 Schematic image of removal behavior of surface oxide film.

これらの反応により、皮膜直下の母相が溶解して皮膜-母相界面の剥離が進行すると考えられる¹⁾。なおフラックス熔融以降は、露出した新生面はフラックスの作用により炉内雰囲気から保護されるため、ろう材新生面の再酸化が進行しにくいと考えられる。

さらに温度が上昇してろう材の固相線温度である 577°C 以上に到達すると、ろうの熔融とともに皮膜-母相界面にフラックスが侵入しやすくなり、皮膜の剥離がより進行すると考えられる。なお剥離した皮膜は、分断されながらフラックス中または熔融ろう上を激しく流動するが、母相から剥離した後も皮膜の形態を保持していることから、フラックスが酸化皮膜自体を化学的に溶解するような反応は支配的ではないと推定される。

このように、ろう材表面では塗布されたフラックスの電気化学的な作用を主として酸化皮膜が母相から剥離除去され、熔融したろうは垂直板と水平板の間に形成されたすき間に流動し、ろう付が進行する。

4.2 ろう付相手材表面酸化皮膜の破壊・除去挙動

一方、ろう付相手材の酸化皮膜の破壊挙動としては、Fig. 4に示す模式図の下段部分の通り進行すると考えられる。ろう付相手材表面の酸化皮膜においても、ろう付加熱途中では、素地との熱膨張差や新たな酸化物の形成等により、表面酸化皮膜に微小な亀裂が発生する⁸⁾。その後フラックスの熔融温度である 562°C 以上に到達すると、垂直板と水平板の接点を經由して、ブレーシングシートのろう材表面からろう付相手材表面へ熔融フラックスが濡れ広がる。ろう材表面の場合と同

様にフラックスは皮膜の亀裂から皮膜-母相間に侵入し、アルミニウム母相を陽極とした電気化学反応が進行する。これにより、皮膜直下の母相が溶解して皮膜-母相界面の剥離が進行すると考えられる³⁾。ただし、今回の結果のようにあらかじめフラックスが塗布されていないろう付相手材の場合は、表面に存在するフラックスがごく少量であるため、母相からの皮膜剥離の程度は、フラックスを塗布したろう材表面の場合に比べて限定的であると考えられる。

さらに温度が上昇してろう材の固相線温度である 577°C 以上に到達すると、熔融したろうが相手材に濡れ広がり、フィレットを形成し始める。フィレット部分には熔融フラックスが多量に存在すると考えられ、フィレット先端や周縁部が相手材との新たな接点となることで、相手材表面にフラックスがさらに濡れ広がり、皮膜-母相界面に侵入するフラックスが増加し、相手材の皮膜剥離が一気に進行すると考えられる。その後、フィレット形成がさらに進行するが、この時、その場観察の結果から、形成されたフィレット上には相手材表面の圧延筋がそのまま残存している様子が確認された。このことから、熔融ろうが相手材に濡れ広がる際には相手材の表面酸化皮膜の上ではなく、剥離した皮膜と母相の間に熔融ろうが潜り込む形でフィレットが伸展していると考えられる。相手材の皮膜剥離については、フィレットの伸展により皮膜に生じた張力も、剥離の促進に寄与していると考えられる。なお剥離した皮膜は、一部が分断されながらも皮膜の形態を保持し、フィレット上やその先端に残存している。このことから、ろう材表面と同様にフラックスが酸化皮膜自

体を化学的に溶解するような反応は支配的ではないと推定される。

このように、ろう付相手材表面では、濡れ広がってきたフラックスの電気化学的な作用を主として酸化皮膜が母相から剥離され、相手材に濡れ広がってきた溶融ろうが相手材酸化皮膜の上ではなく、皮膜と母相の間に潜り込む形でフィレットが伸展し、ろう付が進行する。

5. 結 言

フラックスの作用により進行する、ろう付中における酸化皮膜の破壊・除去の過程および機構を明らかにすることを目的として、その場観察によりろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動を調査し、以下の結論を得た。

- (1) すき間充填試験片の垂直板ろう材面について、ろう付中のろう材酸化皮膜の破壊挙動をその場観察した結果、昇温とともに562℃近傍でフラックスが溶融し、ろう材表面に濡れ広がる様子が観察された。さらに昇温しろう材の固相線温度近傍の577℃に到達すると、20 s程度でろう材全面が液相になり、フィレットが形成された。その際、フラックスの作用によりろう材表面の酸化皮膜が小片に分断され、一部は重力の方向と無関係にろう材表面を漂いながら激しく流動していた。また形成されたフィレット上においても、酸化皮膜は溶融フラックスまたは溶融ろう上を流動し、さらに分断される様子が観察された。
- (2) すき間充填試験片の水平板について、表面酸化皮膜の破壊挙動をその場観察した結果、溶融した垂直板のフラックスがろう材に先行して水平板表面に濡れ広がっていた。その後、垂直板のろうが溶融し水平板に到達するとフィレットが形成され、溶融ろうが水平板表面の酸化皮膜の下に潜り込みながらフィレットが伸展する様子が観察された。伸展するフィレット先端では溶融フラックスが先行して水平板に濡れ広がり、その後、溶融フラックスの後を追うように水平板酸化皮膜の下を溶融ろうが進む様子が観察された。
- (3) その場観察の結果より、ろう材の酸化皮膜はフラックスの作用で遊離・分断し、溶融ろうの上を流動するが、皮膜自体は残存しているものと考えられる。このことから、フラックスによる

酸化皮膜破壊の機構としては、電気化学反応説が最も支配的であると考えられる。

- (4) ろう付相手材については、溶融ろうに先行してフラックスが濡れ広がることで表面の酸化皮膜が素地から遊離し、その後到達した溶融ろうは、遊離した酸化皮膜と素地の間に濡れ広がりながら伸展していた。フラックスの作用としては、上記と同様に電気化学反応説が最も支配的であると考えられる。

参考文献

- 1) M. F. Jordan and D. R. Milner: J. Inst. Met., **85** (1956), 33-40.
- 2) D. J. Field: SAE Technical Paper Series, 870186 (1987).
- 3) アルミニウムブレージングハンドブック (第3版), 編集 高山善臣, 軽金属溶接協会, (2020), 41-53.
- 4) 大橋裕介, 後藤章仁, 鈴木義和, 柳川裕: 軽金属, **64** (2014), 137-141.
- 5) 三宅秀幸, 江戸正和: 軽金属, **65** (2015), 396-402.
- 6) 内多陽介, 外山猛敏, 鶴野招弘, 泉孝裕: 軽金属, **68** (2018), 299-303.
- 7) 今泉重威: 軽金属, **29** (1979), 115-127.
- 8) 本間禎一: 日本金属学会会報, **24** (1985), 126-131.



鈴木 太一 (Taichi Suzuki)
(株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



山吉 知樹 (Tomoki Yamayoshi)
(株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



柳川 裕 (Yutaka Yanagawa)
(株)UACJ 知的財産部

冷房専用エアコン用オールアルミ熱交換器に関する技術開発*

榎田 晃**, 外山 智章***, 深田 紗代**, 片平 史郎****, 水田 貴彦**

Technological Development of All-Aluminum Heat Exchangers for Cooling-Only Air Conditioners*

Hikaru Eda**, Tomoaki Toyama***, Sayo Fukada**, Shiro Katahira**** and Yoshihiko Mizuta**

1. はじめに

空調機の冷媒に広く用いられているHFC類による地球温暖化防止のため、HFC類の段階的規制が国際的に進められており、空調機の省冷媒化が必須となっている。また、CO₂排出量削減の観点から、空調機の省エネルギー化が課題となっている。空調機の省冷媒化および省エネルギー化において、熱交換器は重要な構成要素であり、空調機用熱交換器の小型・高性能化は強く求められている。熱交換器の小型・高性能化による空調機の省冷媒化および省エネルギー化を目的として、平行フロー型熱交換器（以下PF熱交換器、Fig. 1）が注目を集めている。アルミニウム製プレートフィンおよび銅製円管を拡管により接合した従来の空調機用

熱交換器に対し、PF熱交換器ではアルミニウム製コルゲートフィン（Fig. 2）および扁平多穴管（Fig. 3）を一体化し、熱交換器性能の向上、材料コストの削減および省冷媒化が可能であり、冷房専用エアコンでは室外機凝縮器のPF熱交換器への転換が積極的に進められている。

当社ではPF熱交換器の高性能化のため、伝熱促進技術の開発に取り組んでいる。これまでのコルゲートフィンおよび扁平多穴管の伝熱促進の取り組みに加え、最近ではPF熱交換器におけるパス設計の最適化による性能向上も試みている。本報では、当社におけるPF熱交換器の技術開発の取り組みについて紹介する。



Fig. 1 Parallel flow heat exchanger.

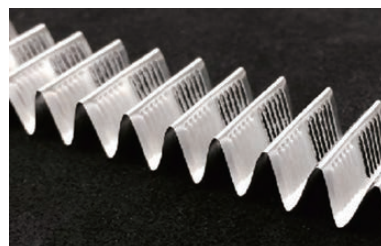


Fig. 2 Corrugated fin.



Fig. 3 Multiport flat tube.

* 本稿は、日本冷凍空調学会2019年度年次大会概要集、A133およびA134に掲載された内容を改定。

This is the revision of the paper published in the Proc. 2019 JSRAE Annual Conference, (2019), A133 and A134

** (株)UACJ R&Dセンター 第三開発部

Development Department III, Research & Development Division, UACJ Corporation

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

**** (株)UACJ ビジネスサポート本部 知的財産部

Intellectual Property Department, Business Support Division, UACJ Corporation

2. コルゲートフィンの高性能化

PF熱交換器における空気側熱伝達率は冷媒側熱伝達率に対し著しく小さく、コルゲートフィンの伝熱面積は扁平多穴管の3倍以上あるものの、空気側の熱抵抗は冷媒側の熱抵抗の10倍程度と考えられる。そのため、PF熱交換器の性能において空気側の熱伝達性能がボトルネックとなっておりコルゲートフィンの高性能化が重要となる。室外機凝縮器のPF熱交換器では、熱伝達率向上のためルーバを設けたコルゲートルーバフィンが主流である。ルーバを設けることでフィンに沿う温度境界層の成長が抑制され、熱伝達が促進されることが知られている¹⁾。

ルーバフィンに関する研究はこれまでに数多く報告されており、熱伝達率の相関式が多数存在する。Davenport²⁾は種々の形状パラメータをもつルーバフィンの実験データから、熱伝達相関式を提案している。Achaichia - Cowell³⁾は、ルーバフィンの熱伝達特性をスタントン数 St により表現している。Chang - Wang⁴⁾はプレートフィンやコルゲートフィンを含む様々な構造のルーバフィンの実験データから、幅広い範囲で適用可能な相関式を提案している。Park - Jacobi⁵⁾は126種ものルーバフィン形状の実験データに基づき、相関式の作成を試みている。しかしながらこれらの相関式は1980年代～2000年代に報告されたものであり、近年の技術進歩にともなう加工技術の向上などによりフィン形状の範囲が現状と異なる部分も多く、これらの相関式が定量的に十分な予測精度を有しているかは不明である。そこで、ルーバフィンの形状パラメータを系統的に変化させて熱交換器を製作し、伝熱性能を測定することで、従来の相関式の予測精度を評価するとともに、独自の相関式を作成してルーバフィン形状の最適化を検討した。

2.1 ルーバフィンの仕様

ルーバフィンの形状パラメータをFig. 4に、試作および伝熱性能を測定したルーバフィンの寸法諸元をTable 1にそれぞれ示す。考慮した形状パラメータはルーバピッチ、ルーバ角度、フィンピッチ、フィン高さ(ルーバ長さ)およびフィン奥行であり、15種のルーバフィン形状について製作、測定した。

2.2 実験方法および実験条件

温水試験により得られた熱交換器全体の熱交換量から、Gnielinskiの式⁶⁾により見積もられる水側熱伝達の寄与分を差し引くことで空気側熱伝達率を算出し、下

式によりコルバーンの j 因子を用いて整理した。

$$j = \frac{Nu}{RePr^{1/3}} = \frac{\alpha_{air}}{\rho_{air} \cdot V_{air} \cdot c_{p,air}} Pr^{2/3} \quad (1)$$

ここで、 Nu はヌセルト数、 Re はレイノルズ数、 Pr はプラントル数、 α_{air} は空気側熱伝達率、 ρ_{air} は空気密度、 V_{air} は前面風速、 $c_{p,air}$ は空気比熱である。温水試験の試験条件をTable 2に示す。空気および温水の温度条件は入口温水温度を50℃、入口空気乾球温度を25℃、入口空気湿球温度を16℃とし、前面風速は1.0～4.0 m/sの範囲で測定した。

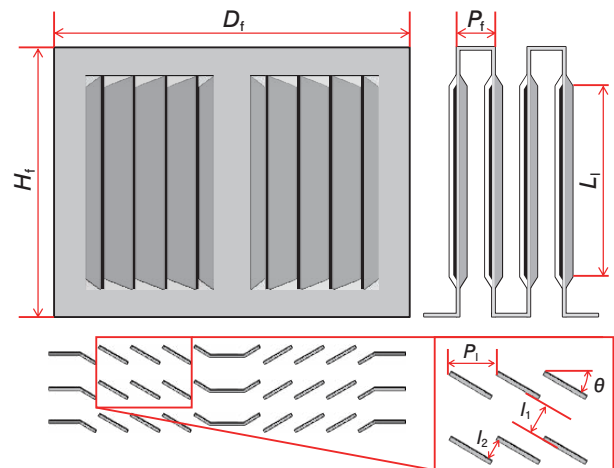


Fig. 4 Definition of various geometric parameters on louvered fin.

Table 1 Specifications of tested louvered fins.

	Louver pitch P_1 (mm)	Louver angle θ (deg.)	Fin pitch P_f (mm)	Fin height H_f (mm)	Louver length L_1 (mm)	Fin depth D_f (mm)
1	0.7	27	1.0, 1.3	7.6	6.0	13.9
2		30				
3		33				
4	0.9	27	1.0, 1.3	7.6	6.0	13.9
5		30				
6		33				
7	1.1	27	1.0, 1.3	7.6	6.0	13.9
8		30				
9		33				
10	0.9	30	1.0, 1.3	7.6	5.6	13.9
11				11.1	9.0	
12				17.0	14.6	
13	0.95	28.5	1.0, 1.3	7.6	6.0	8.2
14						10.1
15						13.9

Table 2 Experimental condition.

Water side	Inlet temperature	℃	50
Air side	Dry bulb temperature	℃	25
	Wet bulb temperature	℃	16
	Frontal air velocity	m/s	1.0, 2.0, 4.0

2.3 従来の相関式との比較

実験により得られたコルバーンの j 因子と従来の相関式との比較をFig. 5に示す。いずれの相関式においても実験値を過小に見積もる傾向にあることがわかる。Achaichia - Cowellの式の計算値と実験値との差異が-20%~+10%程度で、比較的良い相関を示しており、今回比較に用いた予測式の中で最も良い相関を示した。

2.4 ルーバフィン形状の最適化検討

これらの検討結果をもとに、当社では独自の相関式を作成しルーバフィン形状の最適化を試みた。作成した相関式で計算した予測値と実験値との比較をFig. 6に示す。実験値を±10%以内で予測できることがわかる。従来のルーバフィンに対する相関式により最適化したルーバフィンの性能向上率をFig. 7に示す。ルーバフィンの最適化により、 j 因子で10~20%程度向上させることができる結果が得られた。

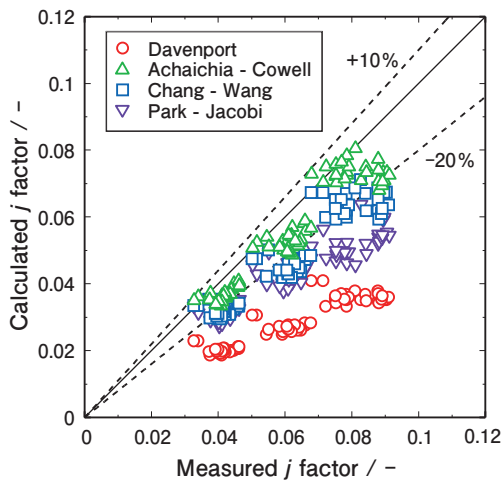


Fig. 5 Comparison of Colburn j factor between measured value and conventional correlations.

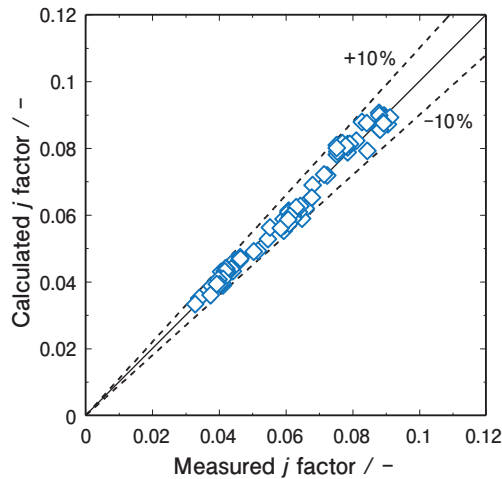


Fig. 6 Comparison of Colburn j factor between measured value and original correlation.

3. 扁平多穴管の高性能化

PF熱交換器における冷媒側熱伝達においては、冷媒の相変化をとまなう潜熱輸送により空気側に比べ高い熱伝達率が得られる。また扁平多穴管では微細な非円形流路を複数有することから、従来の円形伝熱管に対し更に高い熱伝達率を示す。しかしながら、近年のHFC類規制対応として、HFO類やHFCとHFOを混合した新規代替冷媒が提案されており、それらは従来の冷媒に比べ伝熱性能が劣るため、依然としてさらなる高性能化が求められる。

著者らはこれまでにPF熱交換器の性能に及ぼす扁平多穴管が持つ流路形状の影響について報告している。水田・柿山⁷⁾は、円形、矩形および三角形の微細流路を持つ扁平多穴管を使用した熱交換器の凝縮性能を評価し、三角形微細流路が最も高い性能を示したと報告している。熱交換器の性能評価結果の比較および評価した熱交換器に使用した扁平多穴管の流路断面をFig. 8に示す。隅部を有する微細流路における凝縮熱伝達において、隅部での表面張力の作用により流路辺部に伝熱に優れた薄液膜が形成されることで円形流路に対し

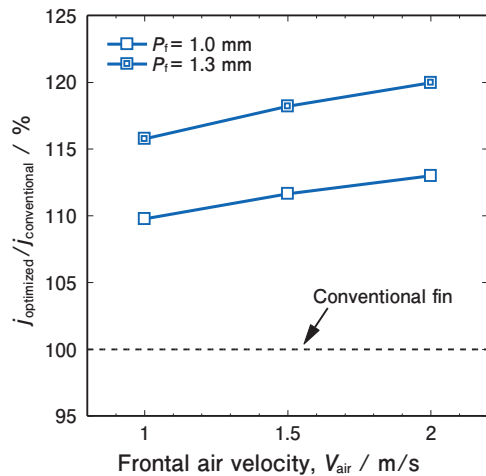


Fig. 7 Performance improvement rate by optimizing louvered fins.

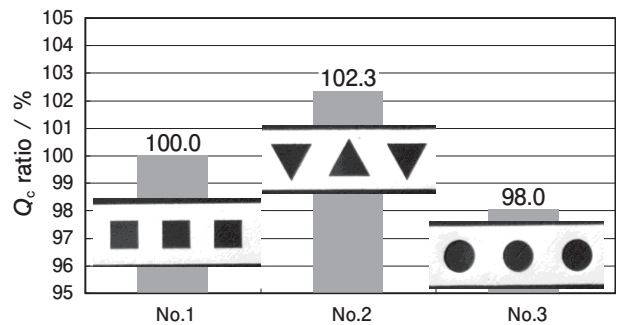


Fig. 8 Effect of channel shape on performance of the heat exchanger.

高い熱伝達率を示すことが一般に知られている。三角形微細流路においては、隅部の角度が小さいため、表面張力による薄液膜化の影響が矩形微細流路に比べて顕著に現れたためと考えられる。外山ら⁸⁾は、三角形微細流路を持つ扁平多穴管が製造上の難易度が高く量産に適さないとして、比較的製造上の難易度を落とした台形微細流路を提案・評価している。評価した台形微細流路の流路断面を Fig. 9 に示す。台形における上底と下底の比率が異なる2種の台形微細流路を評価し、三角形に近い台形微細流路は矩形流路に比べ高い性能を示したものの、矩形に近い台形微細流路では期待される性能向上は得られなかったと報告している。

これらの基本的な流路形状による高性能化に加え、扁平多穴管では流路内にリブとよばれる突起を設置し伝熱面積を増大させることで性能を向上させる方法が一般的に知られている。しかしながら、扁平多穴管の性能に及ぼす流路内のリブの影響に関しては数件^{9), 10)}報告されているものの、熱交換器における評価結果についての報告は見当たらない。そこで、流路内にリブを設けた扁平多穴管を用いてPF熱交換器を製作し、リブの位置が凝縮器および蒸発器性能に及ぼす影響を調査した結果を示す。

3.1 熱交換器の仕様

評価した扁平多穴管の寸法諸元を Table 3 に、流路断面を Fig. 10 にそれぞれ示す。扁平多穴管の流路形状は、矩形 (Rec), 矩形流路の上面もしくは下面に2つのリブを設けた片面リブ (Rib1), および矩形流路の上下面にそれぞれ2つのリブを設けた両面リブ (Rib2) の3種類を製作した。製作した熱交換器の概略図を Fig. 11 に示す。熱交換器は、一般的にカーエアコン用コンデンサ等に使用されているPF熱交換器である。空気と熱

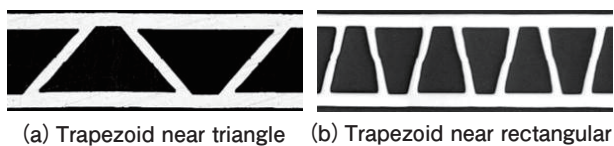


Fig. 9 Cross section view of multi port flat tubes with trapezoid channels.

Table 3 Specification of tested multi port flat tubes.

Channel shape	-	Rec	Rib1	Rib2
Channel width	mm	0.54	0.54	0.54
Channel height	mm	0.84	0.84	0.84
Cross sectional area	mm ²	7.8	7.3	7.2
Wetted perimeter	mm	48.2	55.9	65.7
Hydraulic diameter	mm	0.64	0.52	0.43

交換するフィンには、コルゲートルーバフィンを用いた。扁平多穴管とフィンを交互に積層したコア部の両端には、複数本の多穴管内を流れる冷媒を統合、分配する為のヘッダを用いた。例えば、ヘッダ上端部より流入した冷媒は、1パス目で9本の多穴管内を流れ、ヘッダにて折り返した後の2パス目では7本、3パス目では5本、そして最後の4パス目では3本の多穴管を流れた後にヘッダ下端部より流出する構造である。供試した熱交換器には、前述の扁平多穴管 Rec, Rib1 および Rib2 を用いて、矩形、片面リブ (上面), 片面リブ (下面), および両面リブの4種類をそれぞれろう付け接合により製作した。

3.2 実験条件および実験方法

実験条件を Table 4 に示す。実験装置は、恒温恒湿試験室内に設けられた吸い込み式の風洞装置に熱交換器を設置し、所定の条件に調整した空気および冷媒を供給して、凝縮および蒸発性能を測定するものである。冷媒はR32を使用し、凝縮試験時には多穴管本数の多い熱交換器上段部より、蒸発試験時には多穴管本数の

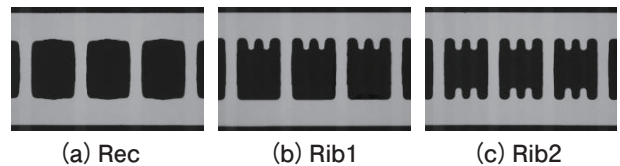


Fig. 10 Cross section view of multi port flat tubes.

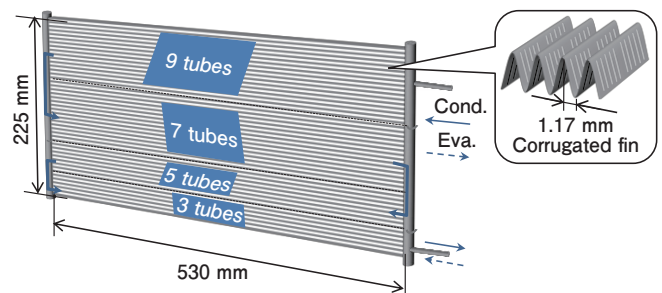


Fig. 11 Schematic diagram of heat exchanger.

Table 4 Experimental condition.

Type of experiment		Condensation	Evaporation	
Air side	Dry bulb temp.	℃	35	27
	Wet bulb temp.	℃	24	19
	Frontal air velocity	m/s	1.5, 2.0, 2.5	1.8, 2.0, 2.5
Refrigerant side	Saturation temp.	℃	45	15.5
	Inlet quality	-	-	0.2
	Superheat	K	20	3
	Subcool	K	5	-

少ない熱交換器下段部より冷媒を流した。また、蒸発試験時には、アルミニウムフィン表面の結露による通風抵抗の増大を抑制するため、結露しない冷媒飽和温度で測定した。熱交換器の冷媒側熱交換量 Q および熱交換器内を流れる冷媒の出入口圧力損失 ΔP は、以下の式により算出した。

$$Q = m_{\text{ref}} \cdot |h_{\text{ref,in}} - h_{\text{ref,out}}| \quad (2)$$

$$\Delta P = P_{\text{ref,in}} - P_{\text{ref,out}} \quad (3)$$

ここで、 m_{ref} は冷媒質量流量、 $h_{\text{ref,in}}$ は入口冷媒比エンタルピー、 $h_{\text{ref,out}}$ は出口冷媒比エンタルピー、 $P_{\text{ref,in}}$ は熱交換器入口冷媒圧力、 $P_{\text{ref,out}}$ は熱交換器出口冷媒圧力である。

3.3 結果および考察

3.3.1 凝縮試験

各供試熱交換器における前面風速と凝縮熱交換量との関係を Fig. 12 に、冷媒質量流量と冷媒側圧力損失との関係を Fig. 13 に示す。前面風速2.0 m/sにおける冷

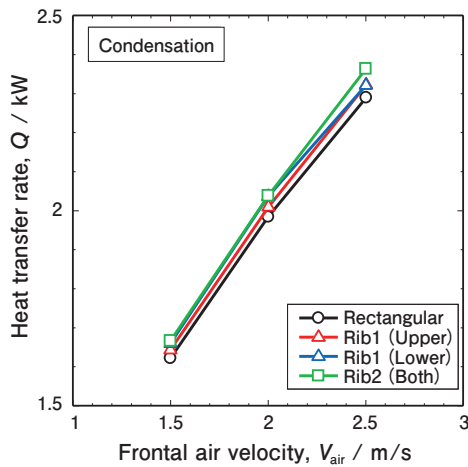


Fig. 12 Heat transfer rate with frontal air velocity during condensation.

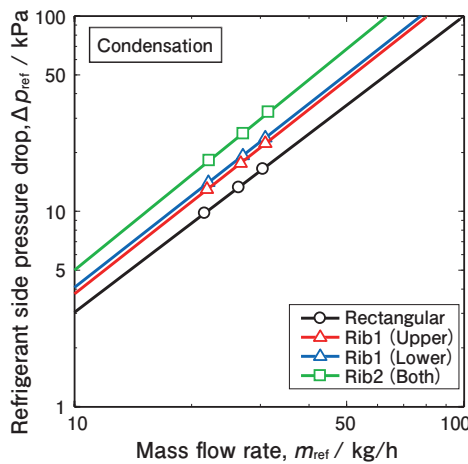


Fig. 13 Refrigerant side pressure drop with mass flow rate during condensation.

媒流路内にリブを設けた扁平多穴管を搭載した熱交換器の熱交換量は、矩形流路の場合より1.3 - 3.2%上回ることが確認された。これは、リブにより冷媒流路断面積が減少した結果、管内冷媒流速が増加し、熱伝達率が増加したためと考えられる。また、冷媒側圧力損失においても、両面リブを有する多穴管を搭載したものが最も高く、次いで片面リブ(上面)、片面リブ(下面)、矩形の順であり、流路断面積の減少が影響を及ぼしていることが考えられる。片面リブ(下面)の熱交換量が片面リブ(上面)よりも高い理由として、流路下面のリブは、上面のリブよりも薄い液膜が形成されやすいため管内熱伝達率が増加し、熱交換量に好影響を及ぼした可能性が考えられる。

3.3.2 蒸発試験

各供試熱交換器における前面風速と蒸発熱交換量との関係を Fig. 14 に、冷媒質量流量と冷媒側圧力損失との関係を Fig. 15 に示す。前面風速2.0 m/sにおける冷

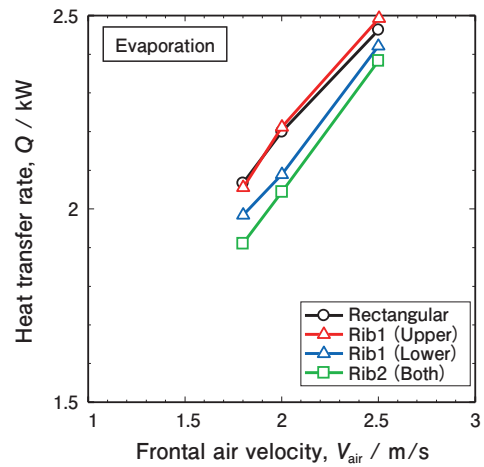


Fig. 14 Heat transfer rate with frontal air velocity during evaporation.

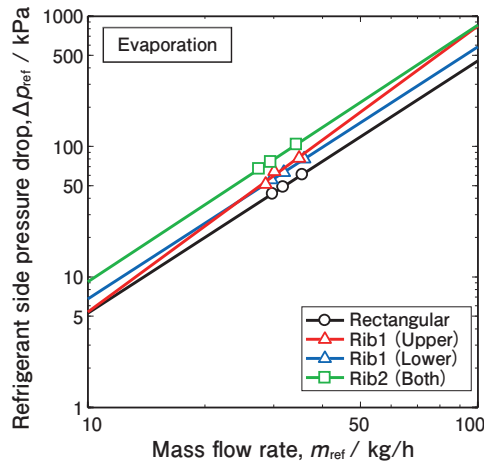


Fig. 15 Refrigerant side pressure drop with mass flow rate during evaporation.

媒流路内にリブを設けた扁平多穴管を搭載した熱交換器の熱交換量は、片面リブ（上面）と矩形流路がほぼ同等であり、次いで片面リブ（下面）、両面リブの順であった。凝縮試験における傾向とは異なる結果が確認され、これは、片面リブ（上面）の流路下面では、薄い液膜により高い熱伝達率を維持しつつ、上面では重力の影響により流下する冷媒がリブの先端を濡らし、熱伝達率の低下が抑制された可能性が考えられる。一方、片面リブ（下面）においては、リブの無い流路上面では、良好な液膜を保持しているが、流路下面のリブ先端でのドライアウト発生や、下面のリブ間に保持されている冷媒の液膜が平面に比べて厚くなることにより、熱伝達率が低下した可能性が考えられる。両面リブにおいては、上述のリブによる熱伝達率の低下が蒸発器性能に悪影響を及ぼした可能性が考えられる。冷媒側圧力損失においては、凝縮試験の結果と同様に、両面リブ、片面リブ（上面）、片面リブ（下面）、矩形の順であった。

4. 冷媒パスの最適化

上述の通り、空気側および冷媒側の伝熱性能向上に取り組んできた。しかしながら、これらのほかにも熱交換器性能に影響を及ぼす要因が存在し、その影響は無視できない。熱交換器性能に影響を及ぼす要因の一つとして、冷媒流路のパス設計が挙げられる。Fig. 11に示したように、PF熱交換器は“パス”と呼ばれる扁平多穴管のまとまりに分割され、パスにおける扁平多穴管の本数は、冷媒の相変化にともなう熱伝達および圧力損失特性の変化にあわせて、適切に設定される。例えば、凝縮時には冷媒の流動方向に凝縮が進行し、気液二相冷媒の液相が増加し気相が減少する。このとき、冷媒の管内流速が減少し熱伝達率が低下するのを防ぐため、冷媒の流動にあわせてパスにおける扁平多穴管本数を減少させる設計が一般的になされている。

空気側や冷媒側の条件およびPF熱交換器の性能特性により最適なパスは複雑に変化する。しかしながら、これまでの当社におけるパス設計では、熱交換器を試作し実験的にパスの扁平多穴管本数を決定していたため、代表的な空気側および冷媒側の運転条件、代表的なPF熱交換器の仕様におけるパス設計の結果を、種々のPF熱交換器に適用しており、必ずしも最適なパス設計とはなっていない。そこで、数値計算によりパス設計のプロセスを効率化し、種々の条件において最適なパスが設計できる手法を検討した。ここでは、凝縮器性能における、出口冷媒過冷却度が変化した際の最適なパス設計について検討した結果を述べる。

4.1 計算モデルおよび計算方法

PF熱交換器全域をパスごとで細かなセルに分割し、各セル内での熱および運動量の収支を繰り返し計算により求めている。セルの概略図および計算モデルをFig. 16およびFig. 17にそれぞれ示す。熱交換器入口条件（入力値）あるいは前セルの出口状態値から、各セルの空気および冷媒の入口状態は既知となるため、セルにおけるエネルギーおよび運動量の保存式を解くことでセルの出口状態値を算出する。以下にセル内のエネルギー保存式を示す。

空気側のエネルギー保存式

$$\alpha_{\text{air}} \cdot \text{LMTD} \cdot A_{\text{o,cell}} = V_{\text{air}} \cdot A_{\text{front,cell}} \cdot \rho_{\text{air}} \cdot c_p (T_{\text{air,out}} - T_{\text{air,in}}) \quad (4)$$

$$\text{LMTD} = \frac{T_{\text{air,out}} - T_{\text{air,in}}}{\ln \left(\frac{T_{\text{air,out}} - T_{\text{wall}}}{T_{\text{air,in}} - T_{\text{wall}}} \right)} \quad (5)$$

冷媒側のエネルギー保存式

$$\alpha_{\text{ref}} \cdot (T_{\text{ref}} - T_{\text{wall}}) \cdot A_{\text{i,cell}} = M_{\text{ref}} \cdot (h_{\text{ref,in}} - h_{\text{ref,out}}) \quad (6)$$

空気側と冷媒側の熱交換量の式

$$V_{\text{air}} \cdot A_{\text{front,cell}} \cdot \rho_{\text{air}} \cdot (h_{\text{air,out}} - h_{\text{air,in}}) = M_{\text{ref}} \cdot (h_{\text{ref,in}} - h_{\text{ref,out}}) \quad (7)$$

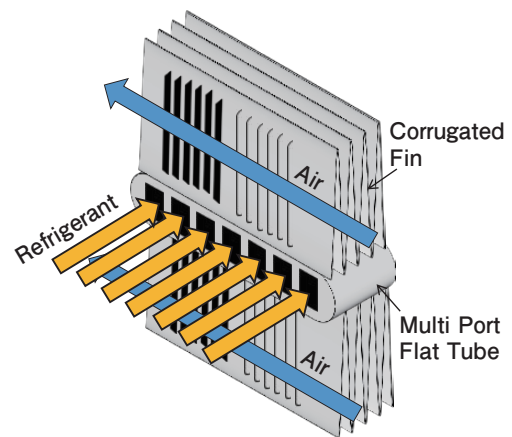


Fig. 16 Schematic view of calculation cell.

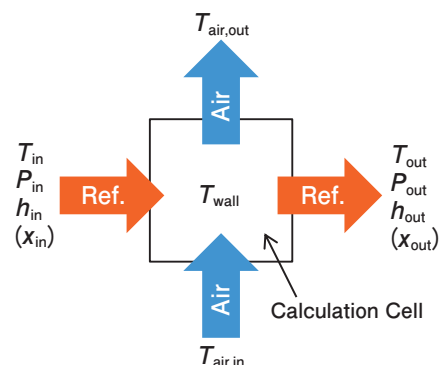


Fig. 17 Model of calculation cell.

ここで、LMTDは冷媒出入口温度と空気出入口温度との対数平均温度差である。また、式中の空気側熱伝達率 α_{air} および冷媒側熱伝達率 α_{ref} は別途計算して与えるため、未知の状態量は、出口空気温度 $T_{air,out}$ 、管壁温度 T_{wall} 、出口冷媒比エンタルピ $h_{ref,out}$ の3つとなる。保存式の数も3つなので、収束計算により解が定まる。なお、空気側熱伝達率は前述の当社独自の予測式より算出し、冷媒側熱伝達率はJigeらの式¹¹⁾を用いて算出した。以下にセル内の運動量保存式を示す。

冷媒の運動量保存式

$$P_{out,cell} = P_{in,cell} - \Delta P_f - \Delta P_m \quad (8)$$

ここで、 ΔP_f および ΔP_m はそれぞれ管内摩擦損失および運動量変化にともなう圧力変化である。管内摩擦損失はJigeら¹¹⁾の式を用いて求めた。上記のセル内での計算を、熱交換器入口から出口まで順に計算する。

本検討においては、実際の熱交換器性能試験と同様に、所定の熱交換器出口における冷媒条件となるよう冷媒質量流量を繰り返し計算により求めた。

4.2 計算条件

本検討に用いたPF熱交換器の概略図をFig. 18に、寸法諸元をTable 5にそれぞれ示す。パス設計の異なる3種のPF熱交換器を設定した。標準的なパス設計をパスパターンAとし、パスパターンAに対して2パス目以降の扁平多穴管本数を減らし、低クオリティ域から過冷却域における冷媒側熱伝達率の低下を抑制するパス設計をパスパターンBおよびパスパターンCとして凝縮器性能を求めた。いずれの熱交換器においても、扁平多穴管およびコルゲートフィンとは同一形状とし、熱交換器コア部寸法諸元は、幅680 mm、高さ466 mm、奥行14 mm、扁平多穴管の総本数は52本、パス数は4パス(折り返し3回)で共通とした。凝縮器性能計算における空気側および冷媒側条件をTable 6およびTable 7にそれぞれ示す。入口空気温度は、乾球温度35℃および湿球温度24℃とし、前面風速を0.8, 1.0 および1.2 m/sとした。冷媒はR32とし、R32の物性値は、REFPROP Ver.9.1⁹⁾により算出した。入口冷媒条件は、飽和温度50℃となる圧力および入口過熱度25 Kとし、熱交換器入口の飽和温度に対する出口冷媒過冷却度が5.0, 8.5および12 Kとなるよう冷媒流量を求めた。

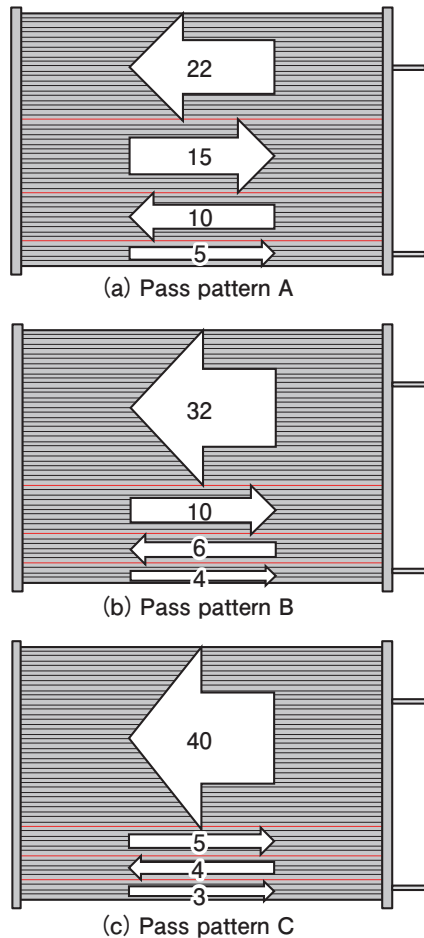


Fig. 18 Schematic of calculated parallel flow heat exchangers.

Table 5 Specification of calculated parallel flow heat exchangers.

		A	B	C
Pass pattern	-	22-15-10-5	32-10-6-4	40-5-4-3
Number of tube	-	52		
Number of pass	-	4		
Core width	mm	680		
Core height	mm	466		
Core depth	mm	14		

Table 6 Air side condition.

Dry bulb temperature	℃	35
Wet bulb temperature	℃	24
Frontal air velocity	m/s	0.8, 1.0, 1.2

Table 7 Refrigerant side condition.

Refrigerant	-	R32
Pressure	MPa	3.14
Saturation Temperature	℃	50
Inlet Superheat	K	25
Outlet Subcool	K	5.0, 8.5, 12

4.3 計算結果

パスパターンAにおける熱交換量の計算結果を出口冷媒過冷却度に対してFig. 19に示す。なお、前面風速 v_{air} ごとに図中のプロットを変えている。図より、前面風速の増大にともなう熱交換量の増大がみられる。これは、前面風速の増大にともないコルゲートフィンの空気側熱伝達率が増大するためである。出口過冷却度の影響に着目すると、いずれの風速条件においても過冷却度の増大にともなう熱交換量の減少がみられる。パスパターンAの計算結果における前面風速1.2 m/sでの冷媒温度分布を過冷却度条件毎にFig. 20に示す。図に示すように、過冷却度の増大にともない、熱交換器出口付近における液単相の領域が拡大するためである。

前面風速1.2 m/sにおけるパスパターンA, BおよびCの熱交換量の計算結果を、出口過冷却度に対してFig. 21に示す。なお、パスパターンごとの熱交換量の差を強調するため、図の縦軸を拡大している。図より、過冷却度5.0 Kおよび8.5 Kにおいて、パスパターンAの熱交換量が最も大きい。一方、過冷却度12 Kでは、パスパターンBの熱交換量が最も大きく、過冷却度が大きい条件においてパスパターンBが凝縮器能力の減少を抑制できることがわかる。これは、過冷却度12 Kの条件では、液単相域が3パス目まで拡大するため、3パス目扁平多穴管本数が10本と比較的多いパスパターンAに対し、3パス目扁平多穴管本数が6本のパスパターンBでは液単相域の熱伝達率が大きく、過冷却度の増大にともなう熱交換量の減少を抑制したためと考えられる。また、いずれの過冷却度条件においてパスパターンCの熱交換量が最も小さいが、これは、1パス目多穴管本数が増大し、1パス目において冷媒流速が減少し冷

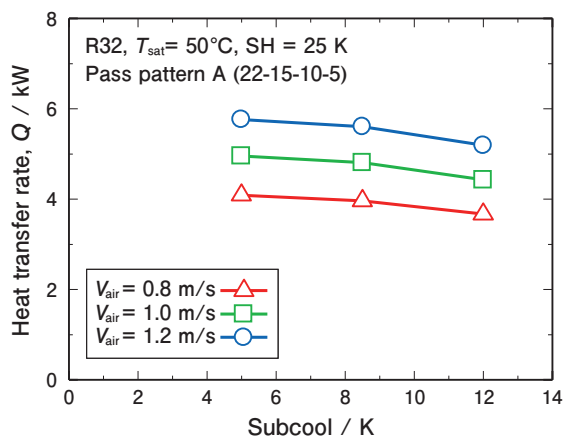


Fig. 19 Calculated results of heat transfer rate on pass pattern A.

媒熱伝達率が減少したことや、2パス目以降の圧力損失が過大となり、冷媒の飽和温度が低下したためと考えられる。

4.4 実験結果との比較

計算条件と同一の仕様をもつPF熱交換器の凝縮器性能を測定、比較することで本検討の妥当性について検証した。空気側および冷媒側の測定条件についても計算条件と同一である。前面風速1.2 m/sにおけるパスパターンA, BおよびCの熱交換量の測定結果をFig. 22に示す。Fig. 19の計算結果に比べて、熱交換量の値が大きいものの、熱交換量に及ぼすパスパターンの影響は概ね計算結果と一致しており、過冷却度12 KにおいてパスパターンBの熱交換量が最も大きくなる結果が得られた。このことから、出口冷媒過冷却度の変化にともなう最適なパスの変化が数値計算により予測できることが確認された。

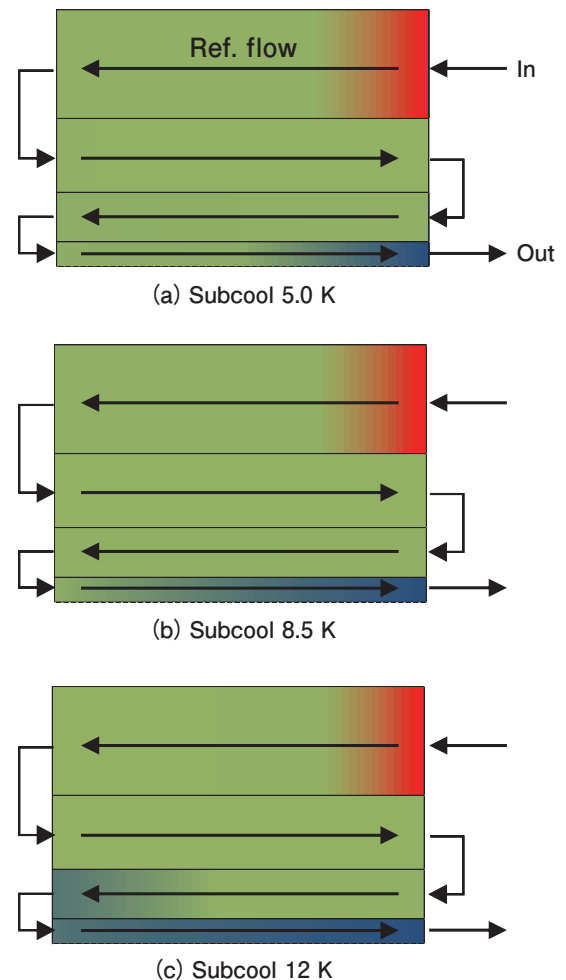


Fig. 20 Refrigerant temperature distribution of pass pattern A on frontal air velocity of 1.2 m/s.

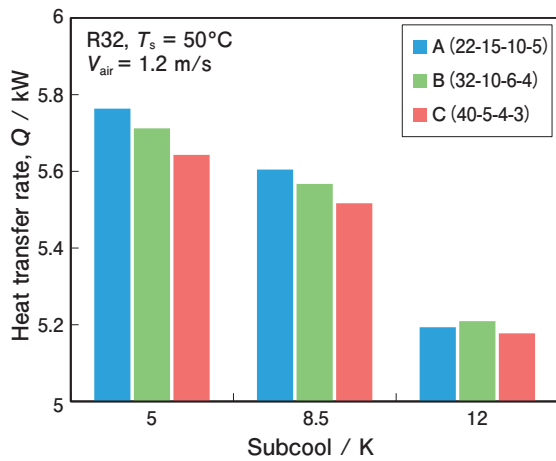


Fig. 21 Calculation result for effect of pass pattern on heat transfer rate.

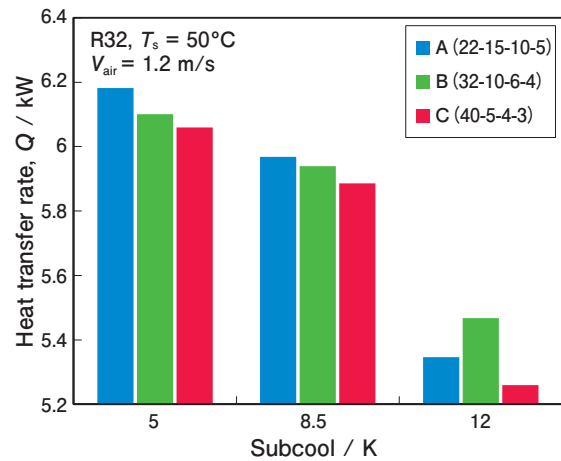


Fig. 22 Experimental result for effect of pass pattern on heat transfer rate.

5. おわりに

本報では、当社におけるPF熱交換器の技術開発の取り組みについて紹介した。PF熱交換器における課題として、伝熱性能の他に、耐食性やリサイクル性なども挙げられるが、環境問題の深刻化にともない、今後さらにこれらの要求が高まると推測される。UACJではお客様のご要望に対応するべく、これからも研究開発に取り組む。

参考文献

- 1) 瀬下裕, 藤井雅雄: コンパクト熱交換器, 日刊工業新聞社, (1992), 125-134.
- 2) C.J.Davenport: AIChE Symp. Ser. **79** (1983), 19-27.
- 3) A.Achaichia and T.A.Cowell: Exp. Therm. Fluid Sci **1** (1988), 147-157.
- 4) Y.J.Chang and C.C.Wang: Int J Heat Mass Transf **40** (1997), 533-544.
- 5) Y.G.Park and A.M.Jacobi: J Heat Transf **131** (2008), 021801-021801-12
- 6) V.Gnielinski: Int. Chem. Eng. **16** (1976), 359-368
- 7) 水田貴彦, 柿山史郎: 2012年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集 (2012), A145.
- 8) 外山智章, 水田貴彦, 渡邊貴道: 2013年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集 (2013), A211.
- 9) 勝田正文, 佐藤遼, 山下暁, 黒岩透: 日本冷凍空調学会論文集 **31** (2014), 257-264.
- 10) M.Mostaqur Rahman, K.Kariya and A.Miyara: Int. J. Refrig. **82** (2017), 119-129.
- 11) D.Jige, N.Inoue and S.Koyama: Int. J. Refrig. **67** (2016), 202-213.



榎田 晃 (Hikaru Eda)
(株)UACJ R&Dセンター 第三開発部



外山 智章 (Tomoaki Toyama)
R&D Center (Thailand), UACJ (Thailand) Co., Ltd.



深田 紗代 (Sayo Fukada)
(株)UACJ R&Dセンター 第三開発部



片平 史郎 (Shiro Katahira)
(株)UACJ ビジネスサポート本部 知的財産部



水田 貴彦 (Yoshihiko Mizuta)
(株)UACJ R&Dセンター 第三開発部

日本アルミニウム協会賞 令和2年度開発賞受賞

低CO₂リサイクルアルミ材の開発*西川 直樹**, 増田 勇也***, 大竹 和実**
蔵本 遼****, 山崎 裕貴*****, 永井 健史*****Development of Low-CO₂ Recycled Aluminum Alloy*Naoki Nishikawa**, Yuya Masuda***, Kazumi Otake**
Ryo Kuramoto****, Yuki Yamazaki***** and Takeshi Nagai*****

1. はじめに

トヨタ自動車では、低燃費・低CO₂・運動性能向上を目的とした車両軽量化のため、自動車部品へのアルミニウム（以下 アルミ）合金の適用に取り組んできた。ボデーパネルのアルミ合金化はSupra（1993年）から始まり、今回発表となった新型MIRAI（Fig. 1）のフードに適用されている。

トヨタ自動車ではSDGs（Sustainable Development Goals）に掲げられた目標・ターゲットの達成に向け、「トヨタ環境チャレンジ2050」を通してライフサイクル



Fig. 1 The second-generation Mirai.

CO₂の低減に取り組んでいる。今回、特に環境性能を重視するMIRAIのフードインナに採用した新規リサイクルアルミ合金材（以下 リサイクル材）は、この取り組みの成果の1つである。このリサイクル材のボデーパネルへの適用は自動車用ボデープレス部品として初であり、アルミ素材製造時のCO₂排出量を約50%削減した。本稿では、リサイクル材の開発経緯やその特性について紹介する。

2. アルミ素材製造時のCO₂排出量

Fig. 2にアルミの原料であるボーキサイトから、自動車製造に使用される圧延コイルになるまでの工程を示す。なお、圧延コイルとは板材をコイル状に巻き取ったもので材料メーカーからカーメーカーにボデーパネル用素材として供給されるものである。アルミは、ボーキサイトを原料として電解製錬により新地金が製造され、その製錬に大量の電気を使用することから、電気の缶詰と呼ばれている。アルミ素材製造時のCO₂発生に対し実に約9割がこの製錬過程で発生している。例えば飲料用アルミ缶のように、アルミ缶のスクラップ

* TOYOTA Technical Review（和文）、66（2021）、92-95を改訂。

This paper is the revision of the paper published in TOYOTA Technical Review, 66（2021）、92-95.

** トヨタ自動車（株）モビリティ材料技術部

Mobility Material Engineering Div., TOYOTA Motor Corporation

*** トヨタ自動車（株）田原工場 エンジン製造部

Tahara Plant Engine Manufacturing Div., TOYOTA Motor Corporation

**** 京都市立京都工学院高等学校

Kyoto Municipal Kyoto Kogakuin High School

（元）（株）UACJ R&Dセンター 第二開発部

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

*****（株）UACJ R&Dセンター 第二開発部

Development Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation

*****（株）UACJ 福井製造所 製品技術部

Product Design & Technology Department, Fukui Works, UACJ Corporation

をそのままアルミ缶へリサイクルすることで製錬が不要となり、アルミ素材製造のCO₂発生量は大きく削減される。一方、自動車は使用期間が長いこと、さらに近年の軽量化ニーズに伴うアルミ合金板材の使用量の増加により、スクラップの回収量でボデーパネル向けアルミ合金板材の生産量を賅うまで至っていない。

3. リサイクル材の原材料

現在までのトヨタ自動車におけるボデーパネル用アルミ合金のリサイクルへの取り組みは、Fig. 3に示す自動車製造時のプレス端材の再利用である。まずボデーパネル製造時に発生するプレス端材を分別回収し、アルミメーカーに送付する。アルミメーカーは受け取ったプレス端材を溶解・鋳造し、同一合金種の製品とすることで使用する新地金量を削減し、数%のCO₂低減に貢献している。

さらなる新地金使用量の削減、すなわちリサイクル材の配合率の向上のため、リサイクル材に使用できる原材料として、アルミメーカー内で発生する各種アルミ合金端材に着目した。この端材はFig. 4に示すように、アルミ製造に伴い日常的に発生するもので、多くはアルミメーカー内で再溶解・鋳造・圧延され製品に戻る。しかし、例えばFig. 5に示す異種合金種を積層したクラッド材と呼ばれるアルミ合金端材は、再溶解後

に各層の成分が混合するため、同じ製品に戻すことができず、アルミメーカー内では活用が困難であるため、不純物許容量の比較的大きい、エンジンプロックなどの鋳造製品に転用される場合があった。今回、これらのクラッド材を含む各種アルミ合金端材をリサイクルして、ボデーパネル用アルミ合金材とすることに着目し、新地金使用量を低減することを検討した。

4. リサイクル材の部品適用検討

4.1 リサイクル材の成分

トヨタ自動車ではボデーパネル用アルミ合金としてマグネシウム(以下Mg)やシリコン(以下Si)を含んだ6000系アルミ(Al-Mg-Si合金)(以下従来材)を使用している。一方、リサイクル材はFig. 6に示すとおり、各種アルミ合金端材由来の、マンガン(以下Mn)、鉄(以下Fe)等の不純物元素が従来材よりも多く含まれる。CO₂低減の観点では、端材の配合率を増加させるほど効果が高い。しかしながら、上記不純物元素を多く含むと、Fig. 7に示すとおり、これらが結びつくことで形成する金属間化合物(Al-Fe-Mn-Si系および共晶Siなど)の量が増加する。この金属間化合物は、亀裂の起点および伝播経路となり延性を低下させるため、従来材と比較してリサイクル材は成形性が劣る懸念があった。

そこで圧延温度を高温にし、さらに圧延時の圧下率

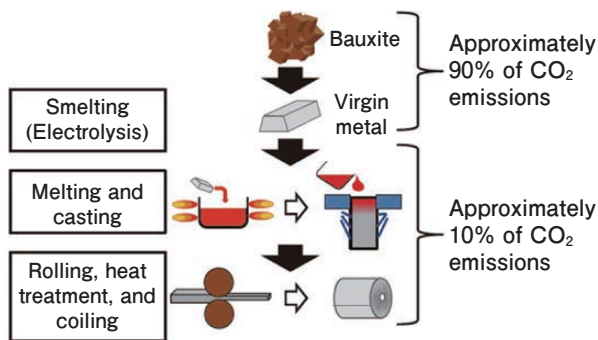


Fig. 2 Outline of aluminum manufacturing process and proportions of CO₂ emissions.

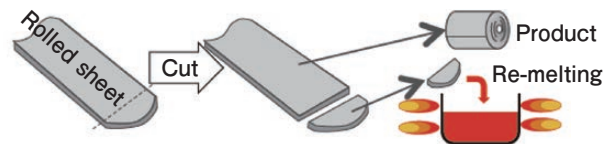


Fig. 4 Generation of aluminum scrap.

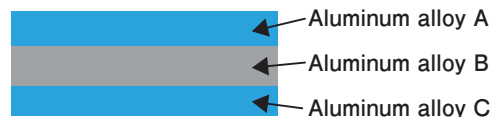


Fig. 5 Illustration of clad sheet.

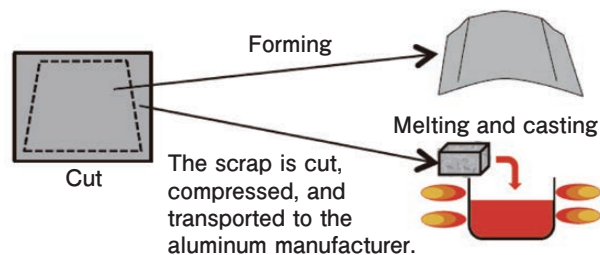


Fig. 3 Recycling of vehicle stamping scrap.

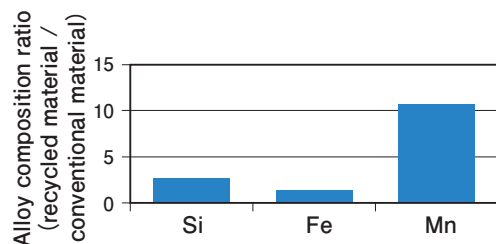


Fig. 6 Example of composition ratio of conventional and recycled materials.

を上げることで、金属間化合物の微細化を図った。改善前後の晶出物状態をFig. 7に示す。

4.2 プレス成形性

4.1節で示す様に材料製造時の工夫により改善させたものの、リサイクル材は従来材と比較して伸びが低下する傾向があるため、伸びの材料要求値の見直しを検討した。そこで成形シミュレーションを用いて、フードインナとしての部品性能を損なわないレベルで伸び低下を補う形状最適化を試みた。その結果、Fig. 8に示す様にRの拡大、成形時の高さを緩和する対策によって、伸びの必要特性を緩和することができ、Fig. 9に示す様にリサイクル材の配合率を50%まで拡大することができた。また、リサイクル材のバイクハード(塗装時の温度を利用した熱処理)後の0.2%耐力は、不純

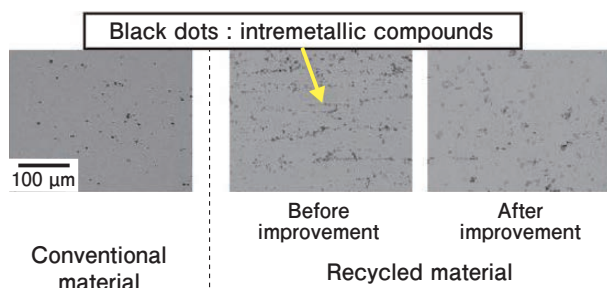


Fig. 7 Images of microstructure of conventional and recycled materials.

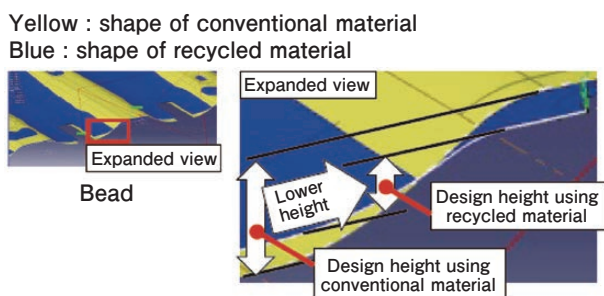


Fig. 8 Optimum design of inner hood.

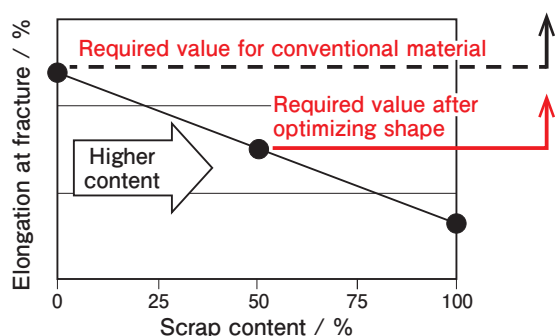


Fig. 9 Relationship between proportion of aluminum scrap content and elongation at fracture.

物元素を多く含みながらも、強度に寄与する成分を特定・最適添加し、従来の6000系合金と同等とすることができた。

4.3 塗膜密着性

リサイクル材をフードインナとして用いるための要件として耐食性及び見栄えがある。その要件を満たすため、塗膜を従来材の要求値同等に密着させ耐食性を含む性能を確保することを検討した。Fig. 10に塗装下地処理である化成処理皮膜の表面状態をそれぞれ示す。その結果、化成処理の状態は基準値を満足し、表面状態も従来材と同等レベルであることを確認した。

続いて化成処理後の表面に塗装を施し、塗膜の密着性を確認した。Fig. 11に塗膜に基盤目状の亀裂を与え、所定の時間水中に全没させ、テープにより表面を剥がす力を加えた後のサンプル写真を示す。その結果、リサイクル材は剥がれが無く、従来材と同等の塗膜密着性を有していることが確認できた。さらに量産ラインでの実証を経て、耐食性を確認し市場における適合性ありと判断した。

5. まとめ

今回開発したボデーパネル用リサイクルアルミ合金材は、アルミメカ内で発生する各種アルミ合金端材を約50%使用することで、従来のアルミ材と比較して、素材製造時のCO₂排出量を約50%削減することができた。

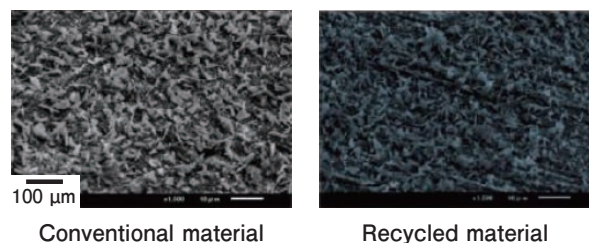


Fig. 10 Surfaces of conventional and recycled materials after pretreatment.

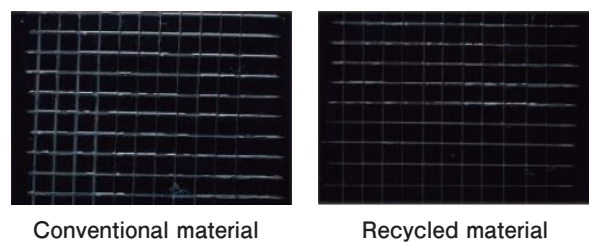


Fig. 11 Surfaces of conventional and recycled materials after adhesion confirmation.

6. おわりに

近年、ライフサイクルCO₂の削減は重要課題であり、今回のリサイクル材の採用は、課題解決の大きな一歩となった。これらの課題解決のためには、今回のアルミメーカーの例のように、会社の枠を超えた協力体制・取り組みが不可欠である。今後も同様の取組みを継続し、さらなるCO₂低減や環境負荷軽減につながる開発を推進してゆく。

お問い合わせ

(株)UACJ 板事業本部 自動車材営業部
〒460-0022 愛知県 名古屋市中区
金山1丁目13番地13号(金山プレイス)
TEL : 052-324-4710 FAX : 052-324-4730

UACJ Corporation,
Automotive Materials Marketing &
Sales Department
Flat Rolled Products Division
Kanayama Place, 1-13-13, Kanayama, Naka-ku,
Nagoya, Aichi Prefecture 460-0022, Japan
TEL: +81-52-324-4710 FAX: +81-52-324-4730



西川 直樹 (Naoki Nishikawa)
トヨタ自動車(株) モビリティ材料技術部



増田 勇也 (Yuya Masuda)
トヨタ自動車(株) 田原工場 エンジン製造部



大竹 和実 (Kazumi Otake)
トヨタ自動車(株) モビリティ材料技術部



蔵本 遼 (Ryo Kuramoto)
京都市立京都工学院高等学校
(元) (株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



山崎 裕貴 (Yuki Yamazaki)
(株)UACJ R&Dセンター 第二開発部



永井 健史 (Takeshi Nagai)
(株)UACJ 福井製造所 製品技術部

Unique Anodized Film for Bonding Aluminum and Resin*

Akihiro Fukatsu**, Yoshiyuki Oya*** and Yoichi Kojima****

1. Introduction

The importance of joining technology for different materials is continually increasing. Mechanical fastening or adhesion bonding is often performed when joining aluminum sheets with resin. Adhesion can join any shape, including large-area bonding, thin-plate bonding, laminates, and honeycomb structures. Moreover, adhesion reduces the stress concentration and improves fatigue characteristics because it involves surface bonding. In contrast, disadvantages of adhesion include insufficient bonding strength and its deterioration after long periods of use. Therefore, aluminum sheets are often subjected to surface treatments to increase the adhesive strength and/or improve durability. Conventionally, various chemical conversion treatments have been used for bonding substrates such as phosphoric acid and chromate, as well as anodizing as a bonding-base-treatment. Recently, significantly demand for the development of such surface treatment technology to deal with a diverse combination of materials to further improve the reliability of composite materials has been generate. In addition, a major goal is to reduce the environmental impact of the treatment process. To meet these technical and social demands, a novel surface treatment for bonding substrates was developed involving alternating current (AC) anodizing in an alkaline solution without heavy metals such as Cr. “KO Processing Sheet”¹⁾ has been developed to meet these demands which has an oxide film with a unique shape and high resin adhesion. In this paper, we describe the oxide film structure and adhesive properties.

2. Method

Herein, 5052-H34 aluminum sheets were used as specimens. AC electrolytic treatment was performed in an alkaline solution and subsequent washing with water and drying yielded an aluminum sheet with an AC anodized film. **Fig. 1** shows a schematic of the treatment process.

3. Results

3.1 Film structure

A top-view FE-SEM image of the AC anodized film and cross-sectional TEM image were provided in **Fig. 2** (a) and (b) respectively. The oxide film exhibited a complex porous-and-dendritic structure with a pore diameter of 10 to 30 nm and thickness 100 to 300 nm.

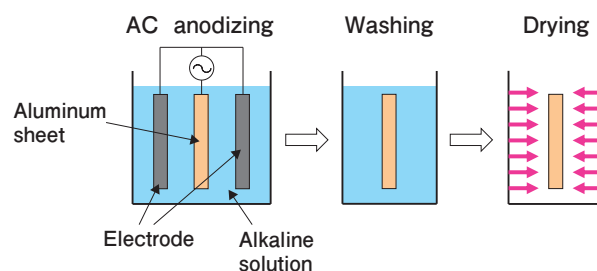


Fig. 1 The AC anodizing process.

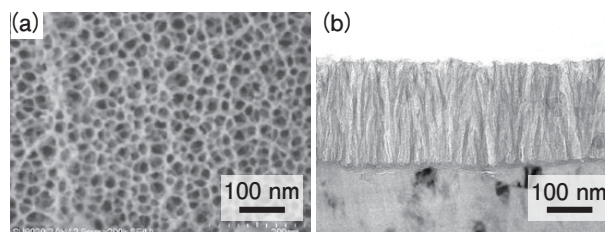


Fig. 2 (a) A top-view FE-SEM image and (b) cross-sectional TEM image of the AC anodized film.

* The main part of this paper has been published in Proceedings of 14th International Aluminum Conference (INALCO 2019) (2019), 44-45.

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

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

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

The pores were much thinner than those produced in conventional anodized films formed by direct current (DC) electrolysis in sulfuric acid solution (thickness of 2000 to 10000 nm). In addition, the prepared oxide film contained a smaller amount of impurities than the DC film.

3.2 Primary adhesion: the tape peeling test

The 90° peeling strength of the samples was measured using polyester tape. For comparison, the peeling strengths of DC anodized, phosphate chromated and bare aluminum were also measured. High tape peel strength was obtained for both AC and DC anodized materials (Fig. 3). A glue mark was observed only on the AC anodized surface (Fig. 4).

3.3 Durability of the primary adhesion: exposure to atmospheric conditions

Fig. 5 shows the time-dependent changes of tape peel strength when the AC anodized aluminum sheet was exposed to air for 6 months. Ordinarily, adhesion strength decreases remarkably due to moisture absorption and surface contamination if it is exposed to air without adhesion or painting. However, this

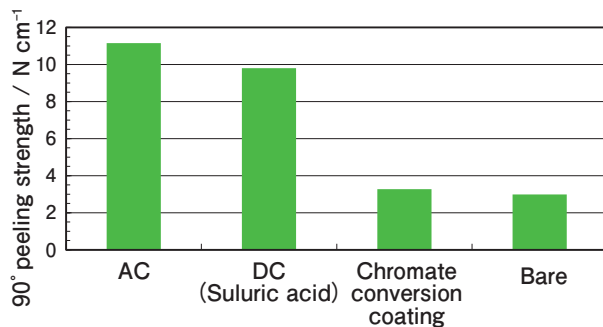


Fig. 3 The 90° peeling strength of various surface treatments for acrylic adhesives.

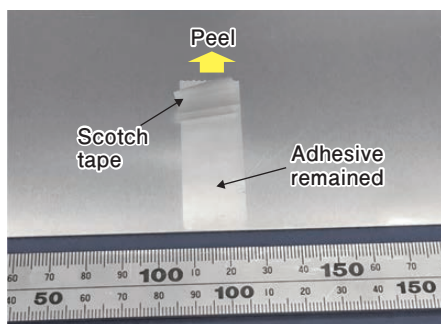


Fig. 4 Picture of the AC anodized film before/after the peeling test.

surface treated specimen exhibited almost no decrease in strength.

3.4 Secondary adhesion: the pressure cooker test

The aluminum sheet and polypropylene resin were directly bonded via thermocompression. The sample was then exposed to 121°C and 100% RH conditions for 32 h. The time-dependent change of the T-peel strength was shown in Fig. 6. The strength of the DC anodized specimen prepared in sulfuric acid solution decreased significantly. In contrast, the AC anodized specimen in the alkaline solution showed negligible decreases in strength.

4. Discussion

The interface of the aluminum and resin was observed by TEM-EDS. At the aluminum/resin interface, Al and O atoms derived from the oxide film and C atom derived from the resin were detected (Fig. 7). The high adhesive strength was likely obtained by the resin penetrating into the complex porous-and-dendritic oxide film and exhibiting a strong anchor effect.

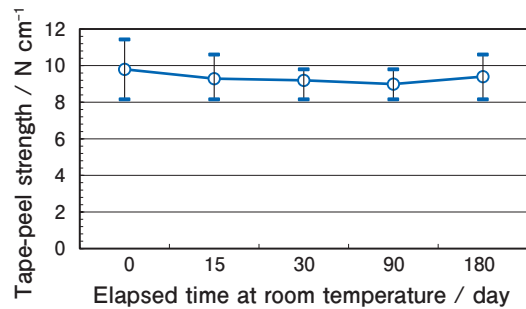


Fig. 5 Change in the 90° peeling strength of the AC anodized film as a function of exposure time to the atmosphere.

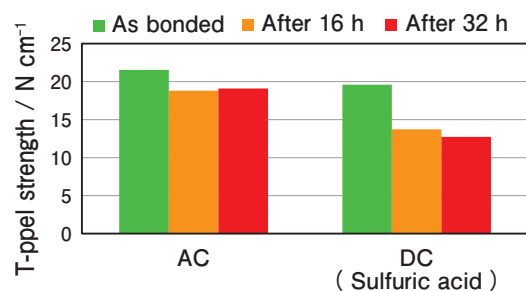


Fig. 6 T-peel strength of the AC and DC anodized films for epoxy bonding.

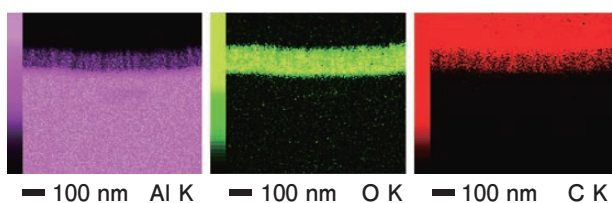


Fig. 7 Composition mapping of the aluminum/resin interface.

5. Conclusions

An anodized film was prepared with complex porous-and-dendritic structures on an aluminum surface by AC electrolysis in an alkaline solution and adhered to resin. High bonding strength was obtained because the resin entered the micropores of the oxide film, developing an anchor effect. The bond strength of the AC anodized film was stable over 6 months of exposure to atmospheric conditions before bonding and when exposed to high-temperature and high-humidity conditions after bonding. The surface treatment technology developed herein is promising for the direct bonding of aluminum and resin without using adhesives.

REFERENCE

- 1) Shinichi Hasegawa et al: "Resin bonding mechanism onto the AC electrolysis aluminum material", *Journal of Light Metal Welding*, **51** (2013), 473-475.

Contact

UACJ corporation, Flat Rolled Products Division,
Industrial Materials Marketing & Sales Department
Tokyo Sankei Bldg., Otemachi 1-7-2 , Chiyoda-ku,
Tokyo 100-0004, Japan
Tel: +81-3-6202-2672 Fax: +81-3-6202-2031



Akihiro Fukatsu
Research Department II,
Research & Development Division,
UACJ Corporation



Yoshiyuki Oya
Research Planning Department,
Research & Development Division,
UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)



Yoichi Kojima
Research & Development Division,
UACJ Corporation, Ph. D.



先行技術調査のススメ*

鈴木 祐治**

Recommendation of Prior Literature Search*

Yuji Suzuki**

1. はじめに

研究開発とは、今までになかった新しい知見を見出したり、特性の良いものを創造したりしようとする活動であり、「新しい」ということを示すためには、「今」を正確に知っておくことが求められる。また、研究開発の成果を特許というかたちで権利を取得し、事業の保護を求めるときも新規性が必要となる。膨大な文献情報から欲しいものを短時間で探し出すために、調査用の検索ツールもいろいろと進化している。本報では研究開発に携わる研究者・技術者にとって、日ごろから欠かせない先行技術調査の一端について知的財産の観点から紹介する。

2. 先行技術調査の目的

研究者にとって、自分の会社、研究所や学校で行っている研究や開発について、他の誰かがすでに行っているにもかかわらず、それを知らずに同じことをやっているということはないだろうか？ 研究開発活動は一人だけに行っているケースは少なく、他の共同研究メンバーの経験・知見もあるため、なかなかそのようなことになることは少ないであろう。しかし、先行技術調査を行えば、手掛けている研究開発の新規性が確認でき、もしも他の誰かが自分の行っている分野と似た技術についての研究開発を先に行っていて、その成果が公表されていれば、その成果を基にしてさらなる高みを目指すことも可能となる。

先に研究あるいは開発を行っていた者が、それを秘密にしているどこにもその成果を発表や公開等をしていなければ、同じ成果を公表さえすれば自分が独自に見出した新しい知見ということが出来る。また、先の

発表がまだ仮説の段階であり、結果が同じように出たことにより仮説の検証となって、意義ある成果と言えなくもない。ただし、先に発表されていたことと同じことを後から発表しても、創造、創作、発見、発明とは言いにくい。したがって、先行技術調査とともに、成果公表が重要となる。

また、新しい創造や発明を特許として出願することで、他社の実施を阻止できるようになるが、特許として認められるかどうかの判定基準の1つは、他のどこにも発表や公開されたものではないものということである。したがって、すでに知られているような発明は特許にはできず、仮にこれを出願しても出願や審査請求の費用が無駄になってしまう。

さらに、自社でこれから製品を製造しようとする計画があったり、実際に製造していたりするものやその製造方法が他社の特許請求の範囲に含まれているのであれば、特許権侵害として訴えられる危険も生じてくる。また、自社の事業に支障がある他社特許に対して、それを無効化したい場合、その特許発明が出願時に知られていた技術であったり、知られていた技術から容易に思いつく技術であったことを異議申立や無効審判等を請求することができる。この場合、無効であることが認められれば自社の事業展開が大きく変わってくることもある。このような特許に関する処置、対応は事業に大きな影響を及ぼすものであるため、日ごろからの先行技術調査は欠かせない。

3. 先行文献とは何か？

先行文献とは一般的には図書、雑誌等の学術文献であり、論文発表や学会発表である。また、特許公報やインターネットで公開されている情報も含まれる。日

* 本稿の主要部は、軽金属, 70 (2020), 155-159に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 70 (2020), 155-159.

** (株)UACJ ビジネスサポート本部 知的財産部

Intellectual Property Department, Business Support Division, UACJ Corporation

本で発表されているものだけでなく、外国で公開されている情報も含まれる。このなかで、図書や雑誌は、図書館等でも検索ツールが提供されており、インターネットでも学术论文は dialog, J-dream III, J-STAGE 等さまざまなデータベースが作成されて検索できるようになっている。収録されている技術分野、情報の範囲や収録期間、検索方法についてはそれぞれのデータベースのホームページ等を参照していただきたい。

4. 特許情報とは

4.1 日本の特許文献

特許文献も重要な先行技術の1つである。特許出願に係る書類は、願書、特許請求の範囲、明細書、要約、図面から構成されている。願書には、出願人、発明者等が記載されている。明細書には、発明の名称、技術分野、発明の概要として発明が解決しようとする課題、課題を解決するための手段、発明の効果、発明を実施するための形態、実施例などが記載されている。特許庁に特許出願されると、出願番号、出願日が付与される。また、優先権主張を伴う出願の場合は優先権主張番号、優先日、優先権主張国が付与され、分割出願の場合は原出願番号および原出願日が付与され、国際出願から移行した出願の場合、国際出願番号および国際出願日が付与される。日本では出願日または最先の優先日から18か月経過すると、公開番号、公開日、分類が付与されて公開される。

このうち、特許請求の範囲と明細書および図面以外の項目は書誌的事項と呼ばれる。あまり気が付かないが、書誌的事項には発行特許庁や公報種別も含まれる。これらの書誌的事項にはINID (Internationally agreed Numbers for the Identification of Data) コードと呼ばれる識別番号が付与されており、異なる出願国で発行された特許公報でも同じ項目には同じINIDコードが付与されているので、見ただけではよくわからない言語の公報でもどの項目であるかはある程度わかるようになっている。よく用いられるINIDコードとその内容を **Table 1** に示す。

4.2 外国の特許文献

日本以外の国や地域に出願された特許も、それぞれの国または地域の法制度に従い、所定の条件により基本的には公報が発行されている。多くの場合、その国の母国語または公用語となっている。多くの国では出願後18か月を経過すると公開されるが、一般に先進国以外で公開情報を取得することは難しい。早期の公開

を希望すれば18か月を経過する前に公開公報が発行される国もある。特に中国では公開されないと審査が開始されない制度になっているため、早期の権利化を希望する出願については早期公開請求され、18か月経過する前に公開公報が発行される。一方、公開期日に関する法規定がないタイでは出願から18か月で公開されることは少なく、数年経ってから公開公報が発行されることがほとんどである。

5. 先行技術調査用特許検索サイト

5.1 特許情報プラットフォーム (J-PlatPat)

日本の特許情報は、特許庁が発行したものを独立行政法人工業所有権・研修館 (National Center for Industrial Property Information and Training, 以下 INPIT) をはじめとして、いろいろな特許情報提供事業者が提供している。INPITでは、特許庁の2階に公報閲覧室を開設し、特許公報等を検索・閲覧できる設備を一般にも開放しており、誰でも自由に無料で閲覧用機器を使用して特許情報を閲覧することができる。

また、インターネット上でも、特許情報プラットフォーム (以下、J-PlatPat) で、特許情報を閲覧できる。以下に、J-PlatPat で検索する手順を紹介する。

まず、J-PlatPat のホームページ (<https://www.j-platpat.inpit.go.jp/>) へアクセスする。特許庁やINPITのホームページにリンクがあり、そこからアクセスすることもできる。

J-PlatPatで調査できるものは、国内外1億件以上の特許・実用新案・意匠・商標の公報や審査経過記録等の情報である。日本特許庁から発行されたデータと、一部の外国 (米国, 欧州, 国際公開, 中国, 韓国, ドイツ, フランスほか) のデータが収録されている。中国,

Table 1 INID codes mainly used and their contents.

INID codes	Contents
(11)	Number of the patent or patent document
(21)	Number (s) assigned to the application (s)
(22)	Date (s) of filing the application (s)
(31)	Number (s) assigned to priority application (s)
(32)	Date (s) of filing of priority application (s)
(43)	Date of making available to the public by printing or similar process of an unexamined patent document, on which no grant has taken place on or before the said date
(51)	International Patent Classification
(54)	Title of the invention
(57)	Abstract or claim
(71)	Name (s) of applicant (s)
(72)	Name (s) of inventor (s)

韓国のそれには機械翻訳された和文のデータもある。機械翻訳については、以前はなかなか理解しにくい和訳であったが、コンピュータの進歩により、だんだんとわかりやすくなってきた。これからはAI等の導入により、より忠実な翻訳が提供されることが期待される。

5.1.1 番号による検索

調べたい特許文献の番号がわかっている場合の検索方法である。番号を入力する形式があてれば、必要な文献が確実にヒットする。画面の上部のバーにカーソルを当てると詳細メニューが開き、その中の番号照会ボタンをクリックし、発行国、番号種類を選択し、番号欄に文献番号を入力して照会ボタンをクリックする。複数の文献をスペースで区切って入力することで、1度に20件まで検索できる。発行国や公報種別が異なる場合は、行を変えて番号を入力できる。照会ボタンをクリックすると、該当する文献があれば番号が表示され、番号をクリックすると公報の内容が表示される。内容の表示はテキストとPDF形式を選択でき、文献単位PDF表示ボタンをクリックして認証コードを入力することで、1つの文献全体を1つのPDFファイルで表示することができる。

拒絶理由通知書や補正書、意見書等の審査情報は、経過情報ボタンをクリックすると書類の一覧が表示され、リンクのある書類はその書面が表示される。OPDボタンをクリックすると、外国のペテントファミリーの審査状況が閲覧できる。OPDとはワン・ポータル・ドシエ(One Portal Dossier)の略で、各国の審査書類(ドシエとはフランス語で、関連書類、事件記録の意)をまとめて閲覧できる場所となっている。

ペテントファミリーとは、複数の国の同じ特許を共通する優先権でつなげているものである。

5.1.2 キーワードによる検索

ホームの画面の上部のバーにカーソルを当てると詳細メニューが表示され、その中の「特許・実用新案検索」をクリックする。選択入力では、テキスト検索対象を選択し、検索キーワード欄の検索項目を選んで、キーワード欄に検索したいキーワードを入力し、必要に応じて除外キーワードや、検索オプションの主テーマ、副テーマ(Fタームの技術分野を示すコード番号：詳細は後述)で絞り込み、検索ボタンをクリックする。複数のキーワードをスペースで区切って入力するとOR検索で和集合となる。各項目はAND検索で積集合となる。J-PlatPatでのキーワード検索は類義語や同義語、表記ゆれ(全角/半角、大文字/小文字、抑音/拗音)に

は対応していないため、検索もれを少なくするためには、類義語や同義語を適切に選定し、表記ゆれも網羅しないと欲しい文献を抽出できないということになりやすいので注意が必要である。任意の1文字に代用できる文字として「?」が使用できる。その場合、キーワードを「」で囲む必要がある。また、出願が電子化される以前の公報のデータは、紙に印刷された文字をOCRで読み取って変換された文字データのため、誤変換も含まれる可能性があることに注意が必要である。

5.1.3 特許分類による検索

J-PlatPatでキーワード検索する場合、類義語や同義語、表記ゆれに気を付けないと検索もれ(必要な文献が抽出されないこと)やノイズ(関係ない文献が抽出されること)が多くなる。それを回避するために、特許分類を用いた検索が有効である。特許分類は数字と記号の組み合わせなので、直感的にわかりにくいですが、キーワードで検索する場合に比べて必要な文献だけを収集でき、ノイズの混入も抑えられるので、ぜひ利用してほしい検索方法である。

特許分類とは特許庁において発明の内容を技術の専門家が判断して付与しているもので、国際特許分類、FI、Fターム、共通特許分類等がある。

(1) 国際特許分類

(IPC: International Patent Classification)

ほぼすべての国で採用されている特許分類である。特許出願されたすべての発明の技術分野を、最初は大きく仕分け(セクション)、それを少し細かく仕分け(クラス)、そこからさらに細かく仕分け(サブクラス)ていくことを繰り返した(メイングループ、サブグループ)ものである。ヒトに例えれば、生物-動物-脊椎動物-ほ乳類-霊長類-ヒトというように順々に細かく仕分けていくように、すべての特許出願について、国際的に統一された技術分野に、統一された分類が付与されている。まず、大きな技術分野(セクション:A~H)を先頭とし、数字2けた(クラス)、英字1文字(サブクラス)、スペース、数字1~2文字(メイングループ)、区切り文字「/」を挟んで数字1~4けた(サブグループ)で記述される。Fig. 1およびFig. 2にIPCの基本的な構造を示す。

(2) FI (File Index)

FIは、国際特許分類をさらに細分化したもので、日本特許独自のものである。FIはIPCの後に付加するように記述される。

(3) Fターム

Fタームは、全技術分野(約2,600)のうち7割程度の

技術分野(約1,800)において、一定の技術範囲ごとに区分されたテーマを作成し、技術的観点で細分化したものである¹⁾。これも日本特許独自の特許分類である。

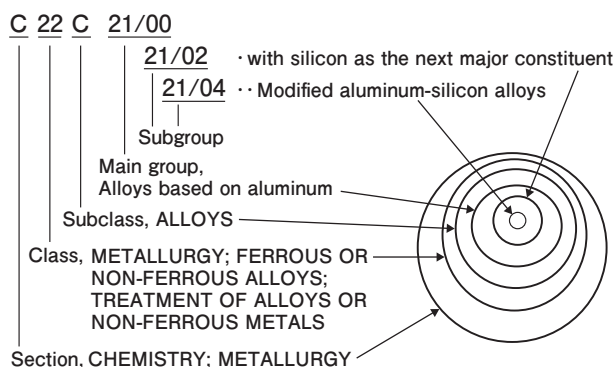
(4) 共通特許分類

(CPC : Cooperative Patent Classification)

2013年に旧・欧州特許分類(ECLA)に旧・米国特許分類(USPC)が統合された特許分類で、旧・欧州特許分類を引き継いだものである。CPCもIPCを細分化したものであるが、FIとは異なった分類体系となっている。中国特許庁と韓国特許庁などいくつかの外国特許庁がCPCプログラムに参加を表明しており、IPCとともにCPCも付与されている。

(5) 特許分類の特徴

特許分類は、広い技術分野を段階的に細かく仕分けしているもので、技術分野が細くなるにつれて分類



IPC	Dot(s)	Subgroup Title
C22C 21/00		alloys based on aluminum
C22C 21/02	·	with silicon as the next major constituent
C22C 21/04	··	modified aluminum-silicon alloys
C22C 21/06	·	with magnesium as the next major constituent
C22C 21/08	··	with silicon
C22C 21/10	·	with zinc as the next major constituent
C22C 21/12	·	with copper as the next major constituent
C22C 21/14	··	with silicon
C22C 21/16	··	with magnesium
C22C 21/18	··	with zinc

Fig. 1 IPC structure for alloys based on aluminum.

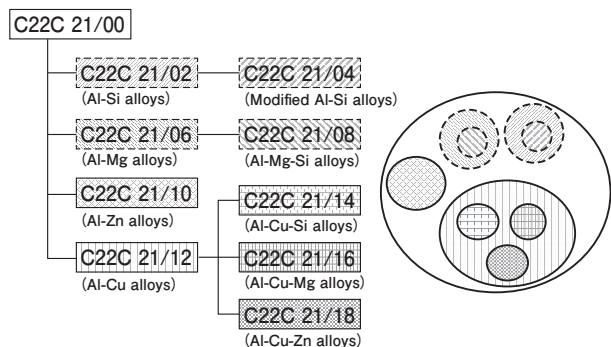


Fig. 2 IPC classification for alloys based on aluminum.

記号の文字数が増える構造になっている。そのため、広い技術分野で検索したい時にはサブクラスやメイングループまでにすればよいし、狭い技術分野で検索したい場合はサブグループまで入力して検索するようにするとよい。

5.2 外国特許検索

5.2.1 Espacenet

Espacenet (https://worldwide.espacenet.com/?locale=jp_EP)は、欧州特許庁が作成したINPADOCというパテントファミリーのデータベースを利用した特許検索のオンライン・サービスで、90以上の国の特許公報を収録している。前記URLで示した検索ページでは、日本語表記にすることも可能であり、検索項目やヘルプの一部が日本語で表示される。「高度の検索」を選択すると、番号検索、タイトルまたは要約、出願人、発明者でのキーワード検索、IPCまたはCPCでの分類検索が可能である。

検索結果からPatent familyボタンにより、当該出願のファミリーの一覧が表示され、その発明が出願されている国が簡単にわかるので便利である。欧州特許出願に関しては、Patent registerとの連携により、欧州特許庁の審査経過情報がわかるようになっている。

5.2.2 PATENT SCOPE

PATENT SCOPE (<https://patentscope.wipo.int/search/ja/>)は、世界知的所有権機関(World Intellectual Property Organization WIPO)が提供する特許データベース検索サービスであり、公開済みのPCT国際出願をはじめ、国内特許文献の検索が可能となっている。

検索のホームページは、日本語表記も可能である。「構造化検索」では、番号検索、全文、タイトル、要約、出願人、発明者でのキーワード検索が可能である。国際出願については、国内段階に移行した国の出願番号と移行日がわかるようになっているが、表示されていない国でも移行している場合があるので、注意が必要である。

5.3 合金成分による検索

合金の研究・開発としては、ベース金属に他の元素を添加して、その量を調整することによって新たな特性を得ることが多いと思われるが、合金中の他の元素の含有量で検索できるツールはまだ多くはない。

その中で、日本特許について合金中の含有量で検索できるツールがINPITの公報閲覧室(特許庁本庁舎2階)と近畿統括本部(大阪市北区大深町 グランフロント大

阪ナレッジキャピタルタワーC9階)において、日本特許庁の審査官が使う機器と同等のサーチ・閲覧機能をもつ「高度検索閲覧用機器」を用いたICIREPAT (合金)検索として提供されている。このICIREPAT検索のデータベースには、ベース合金 (Aターム)、含有成分と含有量の上下限 (Bターム)、性質・用途 (Cターム)、プロセス (Dターム) が独自の検索キーとして収録されている。例えばアルミニウム基合金中に銅が0.5~1.0%含有するという条件で検索すると、同じく0.1質量%~0.6質量%含有する特許A, 同じく0.8mass%を越え1.0mass%未満含有する特許B, 同じく0.7%乃至0.8%含有する特許Cを抽出し、同じく0.10%以下を含有する特許D, 同じく1.2%以上1.5%未満含有する特許Eは抽出しない検索結果が得られる (Fig. 3)。必須として含有する元素, 選択含有元素, 不純物元素の識別も可能となっている。1つの出願中に含有成分範囲の異なる請求項がある場合, クラッド材など心材と皮材といった複数の合金成分が記載されている場合は, データが複数収録されている。なお, ベース合金は金属だけでなく, 金属間化合物, 酸化物や有機化合物でも検索が可能となっている。

合金検索と分類検索やキーワード検索は連携されているので, 合金成分で検索した結果を分類やキーワードで絞り込むことも可能である。利用できる場所と時間が限定され, 検索結果は紙に出力することしかできないなどの利用制限はあるが, 合金の研究開発者は, ぜひ利用してはいかがであろう。

6. 先行文献調査のタイミング

6.1 技術動向調査

特許の出願動向は, その分野における最先端 (正確に言えば1年半前) の技術に関するものであるため, どん

な企業や研究機関がどのような技術分野の開発に注力している, その技術分野にはどのような課題があって, それらの課題をどのようにして解決していこうとしているかが見えてくる。それらを適切に分析し, 他社が権利を取得しようとしているものをうまく避けながら, さらに改良技術の開発を進めるなど, 自らの研究・開発の進め方に反映することができれば, 効率的な研究・開発が進められるようになる。これらの技術情報は, 日々新しい文献が発行されていくため, 定期的な調査を行うことが望まれる。新しく発行された文献を見逃さないようにするためには, 文献の発行日ごとに検索することが望まれるが, キーワードや技術分野といった検索式をあらかじめ検索ツールに設定しておき, データが更新されるごとに検索結果を配信するようにしておくと, 見逃しが防止できる。

6.2 開発開始段階

自社が新規に開発を進めることになった場合, 前項で述べた技術動向調査を十分に行ったとすれば, 他社が特許権を確保しているもの, 他社が特許出願を行っていて権利を確保しようとしているものを十分に把握しておくことが望まれる。もしも, 他社が権利を保有していたことを知らずに, 多くの費用をかけて開発を進めて良好な結果が得られたため量産となることが決まった後に, または量産に移ってしまってから他社が確保している特許請求の範囲に該当するものであることが判明すると, 特許権者との間で問題になるおそれがあるからである。また, 他社の特許権または出願中の他社特許の特許請求の範囲に該当していた場合に, 特許が無効となるべきものであるとか, 審査の過程で範囲が減縮されることが確実視される場合であっても, 無効の判断や範囲の減縮は予想が極めて難しいので, 知財の専門家を含めて十分に検討する必要がある。

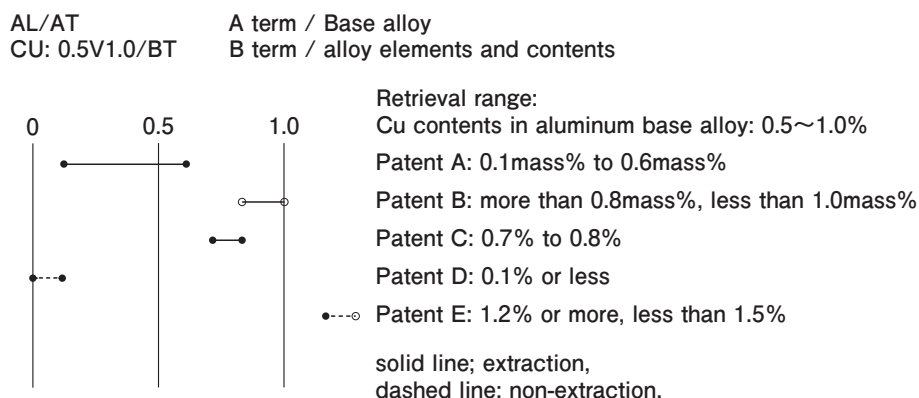


Fig. 3 Range retrieval for the alloy contents by the retrieval system “ICIREPAT”.

6.3 新規特許出願段階

研究・開発の成果を基に発明が完成し、新規に特許出願する場合は、出願しようとする特許請求の範囲に基づいて、新規性および進歩性について先行技術の調査が必要となる。さらに、審査請求を公開後に行うときは、出願時に未公開であったために先行技術調査で見つからなかった他社出願も公開されているため、審査請求を行う時点でもう一度先行技術調査を行って、新規性判断に影響があるようなものが見つければ、新規性があるように補正することを検討することが望ましいと思われる。

7. まとめ

先行技術調査は、企業や研究機関の研究・開発の方向付けの礎になるのみならず、特許査定を受けやすい出願にすることが可能となり、また他社との特許紛争の回避につながるもので、企業活動における無用な費用を抑えることになる。

データベースや検索ツールは今後も一層進化し続け

るとみられ、本報で述べたことを特段に意識しなくても容易に検索できる時代がやってくることも期待されるが、検索の基本を理解していただくと幸いである。

最後に、この原稿を作成するにあたり、監修等いただいた日本アルミニウム協会特許委員会の2019年度委員各位、取りまとめいただいた事務局の見原部長に感謝の意を表す。なお、記事の内容は、2019年11月時点のものを、2021年11月時点で支障なきことを確認したものである。

参考文献

- 1) 独立行政法人工業所有権情報・研修館：国際特許分類，FI，Fタームとそれらを用いた先行技術調査，(2018)，34-45.



鈴木 祐治 (Yuji Suzuki)
(株)UACJ ビジネスサポート本部 知的財産部



アルミニウムと亜鉛めっき鋼板との隙間部における 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**, 大谷 良行***

Electrochemical Study of Galvanic Corrosion Mechanism between Aluminum and Galvanized Steel*

Takuya Murata** and Yoshiyuki Oya***

1. 背景

近年の世界的な環境問題への関心から、産業界においてCO₂の削減に関する活動が活発である。自動車業界では、内燃機関から電動化への変化を始めとした技術革新が進んでいる。それら技術と同時に、燃費の向上により環境負荷を下げるために、車体そのものの軽量化技術も進んでいる。車体の軽量化とは、これまで鉄鋼材が使用されていた部材を例えばアルミニウムや樹脂材に置き換える、マルチマテリアル化である。

車体に異種材料が使用されると、構造形成において異種材料の接合部位が増加することは想像に易い。異種材料の接合について、例えばアルミニウムと鉄鋼材との接合部を考えると、腐食環境に曝された際、鉄鋼材よりも卑な金属であるアルミニウムがガルバニック腐食により早期に腐食し、構造上必要な強度を満たせなくなる等の影響が生じる可能性がある。よって、自動車車体のマルチマテリアル化においては、異種材料の接合部におけるガルバニック腐食を考慮した設計とすることが必須である。しかしながら、接合部には少なからず隙間が生じることがある。つまり、単純なガルバニック腐食ではなく、隙間におけるガルバニック腐食という複雑な環境での腐食挙動を把握しなければならない。特にアルミニウムにおいては、自動車車体への使用量が増えているにもかかわらず腐食挙動は不明確な点が多い。

このような背景から、(公益社団法人)腐食防食学会・

自動車腐食分科会サブWG1の活動として、実車を想定したアルミニウムと亜鉛めっき鋼板との接合部の隙間を形成した試験片を作製し、電気化学測定および腐食試験を実施することで、隙間部におけるガルバニック腐食を評価してきた。アルミニウムと亜鉛めっき鋼板隙間部の腐食挙動として、亜鉛が消失した後は、鉄とのガルバニック腐食によりアルミニウムが激しく腐食することは予測でき、また実車においては塗装やシーラー等の防食処理により亜鉛が消失するまで腐食する可能性は極めて低い。本活動では、未だ不明確であるアルミニウムと亜鉛めっき鋼板が接触した隙間部における最初期の腐食挙動の解明を目的とする。本研究では、電気化学測定により、アルミニウムと亜鉛めっき鋼板が接触した隙間部の最初期の腐食挙動を考察した。

2. 基礎検討^{1),2)}

2.1 アルミニウム/亜鉛接触サンプルの腐食

アルミニウムと亜鉛めっき鋼板の隙間部におけるガルバニック腐食を考察するにあたり、アルミニウムと純亜鉛を用いた基礎実験を実施した。6000系合金板および純亜鉛板を60 mm × 150 mmに切断した。6000系合金同士もしくは6000系合金と純亜鉛とを30 mm重ねて5箇所を接合し腐食試験用サンプルとした。腐食試験用サンプルについてJASO M610 (噴霧: 5%NaCl, 35°C, 2 h → 乾燥: 60°C, 30%RH, 4 h → 湿潤: 50°C, 95%RH, 2h) を90サイクルまで実施した。

* 本稿の主要部分は(公社)腐食防食学会 第190回腐食防食シンポジウムにて発表、同シンポジウム概要集を加筆修正。

The main part of this paper has been presented at the 190th Symposium of the Japan Society of Corrosion Engineering.

This paper was revised from the summary of the symposium.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, 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, Ph. D. (Eng.)

Fig. 1に示す腐食試験後の外観観察より、6000系合金同士の接触部（隙間部）では腐食が認められなかったが、6000系合金と純亜鉛の隙間部における6000系合金では腐食が認められた。その腐食は試験期間とともに深くなっていた。更に、隙間部において発生した腐食は、非接触部で発生した一般的な孔食ではなく、均一腐食のような形態であることが認められた。通常、亜鉛により防食されるはずのアルミニウムの方が腐食したことから、隙間部において一般的なガルバニック腐食とは異なる特異的な現象が起こったと推定される。

2.2 アルミニウムと亜鉛の自然電位

腐食試験の結果を考察するため、6000系合金と純亜鉛の自然電位を測定した。Fig. 2に各pHに調整した5%NaCl溶液中における6000系合金と純亜鉛の自然電位を示す。pH6からpH10までは、6000系合金の自然電位の方が貴であった。しかし、pH11以上では、純亜鉛の自然電位に変化は認められないが、6000系合金の

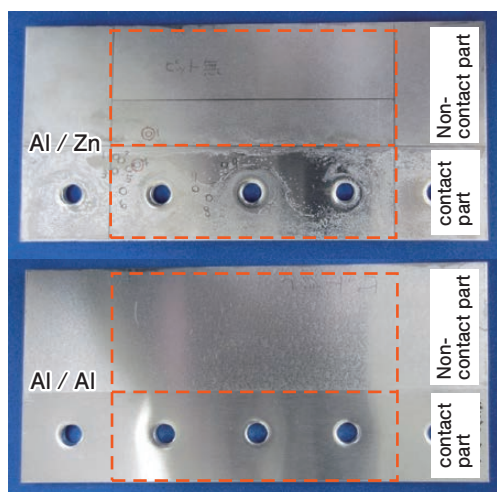


Fig. 1 Al sample image after JASO M610.

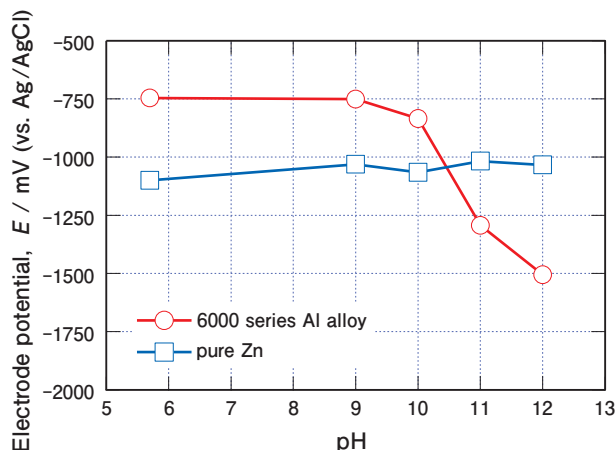


Fig. 2 Open circuit potential of 6000 series Al alloy and pure Zn.

自然電位は純亜鉛よりも卑となった。つまり、6000系合金と純亜鉛が接触している環境において、pHが上昇した場合には、6000系合金が純亜鉛を防食することとなるので、6000系合金の腐食が進行すると推定される。

3. 電気化学測定

3.1 電気化学測定用サンプルの形状

アルミニウムと亜鉛めっき鋼板の隙間部を模擬した条件で電気化学測定を行うために、サンプル形状は重要な因子である。サンプルの前提条件として、実際の構造に近いこと、簡易的に作製できること、これらを満足する必要がある。この前提条件に基づき、サンプル形状は6000系合金と純亜鉛それぞれについて、50 mm × 30 mmの板から露出面が10 mm × 30 mmになるように厚さ0.055 mmのマスキングテープで調整した。サンプルの露出面を向かい合わせて貼り合わせることで、隙間の大きさを0.11 mmとすることができる(Fig. 3)。なお、スペーサーを用いて隙間の大きさは調整可能である。張り合わせた後に、板端面はマスキング剤を用いてマスキングする。このようなサンプルとすることで、露出面の両側から溶液が侵入し、隙間部のみで反応を起こすことが可能となる。

3.2 電気化学測定条件

電気化学測定に際し、6000系合金のみ前処理を施した。前処理は、表面の酸化皮膜を一度除去することで測定バラつきを小さくするためである。前処理方法は、60℃の5%NaOHに30 s浸漬し、次いで室温の30%HNO₃に60 s浸漬する。各工程後には純水による水洗を実施する。測定溶液は5%NaClを用い、溶液温度を25℃に制御して、サンプル間のガルバニック電流と自然浸漬電位を24 h以上測定する。このような条件において、6000系合金と純亜鉛のガルバニック電流に対する隙間の大きさの影響を評価した。

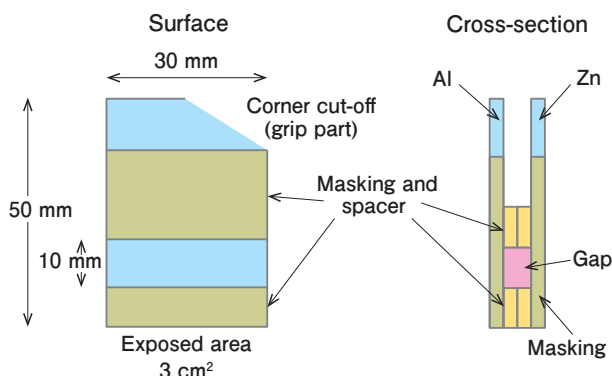


Fig. 3 Sample for electrochemical measurement.

3.3 電気化学測定および表面観察結果

6000系合金と純亜鉛のガルバニック電流測定結果をFig. 4に示す。6000系合金の溶解が起こる場合、正の電流が流れる。6000系合金と純亜鉛を30 mm離れた場合、ガルバニック電流は測定開始からZn溶解の電流が計測され続けた。隙間の大きさを1 mmとした場合、測定開始時は亜鉛が溶解する電流が測定された。電流値は振動しながら6000系合金が溶解する電流へと変化し、約1.5日経過後には亜鉛が溶解する電流となった。その後は再び6000系合金が溶解する電流が測定された。隙間の大きさを0.1 mmとすると、6000系合金が溶解する電流が継続して測定された。隙間の大きさにより、溶解挙動が変化していることが認められた。

隙間内部の環境を把握するため、電気化学測定終了後にサンプルを溶液から引き上げ、解体直後にpH試験紙を評価面に付着させた。pH試験紙の変色からアルカリ環境であることが認められた。更に隙間0.1 mmとした場合において、電気化学測定後のAl表面を観察すると、露出面全体に半球状の溶解痕が発生していた。半球状の溶解は、一般的な孔食ではなく、酸やアルカリ環境で引き起こされる均一腐食の特徴であり³⁾、これは即ち隙間内部がアルカリ環境になっていたことを示す。

4. アルミニウムと亜鉛の接触腐食のメカニズム推定

4.1 腐食環境の変化に関する考察

隙間内部の腐食環境の変化を考察するために、6000系合金と純亜鉛について、それぞれ単板で5%NaCl水溶液中を用いて定電位分極を行い、分極後の溶液pHを測定した。測定結果をFig. 5に示す。6000系合金では、定電位電解での電気量、即ち溶液中に溶出したアルミニウム量が大きくなると溶液pHが上昇し、最大で9~10程度となった。純亜鉛においても傾向は同様であつ

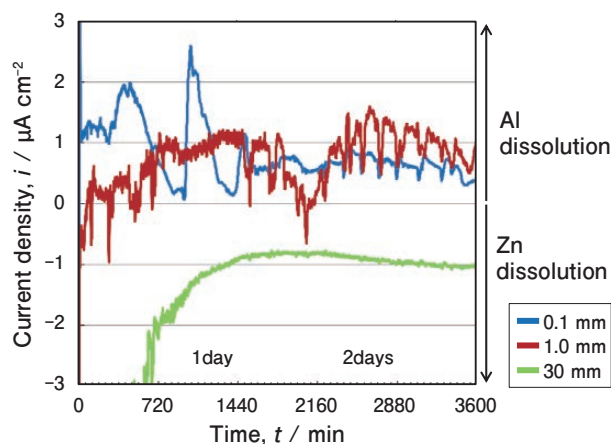
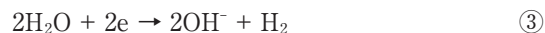


Fig. 4 Galvanic current in the gap sample.

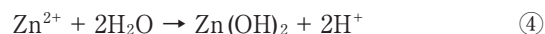
た。しかし、pHは12程度まで上昇することが認められた。この違いは、アルミニウムイオンもしくは亜鉛イオンとOH⁻との安定度定数に起因すると考えられる。この結果とFig. 2から、亜鉛の溶出により、5%NaClにおいては隙間内部で6000系合金と亜鉛の自然電位が逆転する環境になり得る可能性が示唆された。

4.2 腐食メカニズムの推定

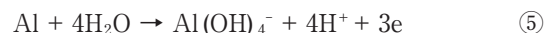
得られた結果から、6000系合金と純亜鉛とが接触した隙間部の腐食進行メカニズムを考察する (Fig. 6)。反応開始時ではpH6程度であり、6000系合金に対し純亜鉛の電位が卑であるため、純亜鉛側では亜鉛の溶解(①式)、6000系合金側では還元反応(②式)が進行し、亜鉛溶解に伴いpHが上昇する。



pHの増加が進行していくと、6000系合金側での還元反応(②式もしくは③式)は継続するが、純亜鉛側では、亜鉛の溶解(①式)に加え溶出したZn²⁺の加水分解反応(④式)が起こり、これによりpHの上昇が抑制される。同時に亜鉛の表面に水酸化亜鉛の皮膜が形成されるため、亜鉛の溶解反応は抑制される。



ここで、亜鉛の溶解反応が抑制されるが、代わって6000系合金側でアルミニウムのアルカリ溶解反応(⑤式)、亜鉛側では還元反応(②式もしくは③式)が開始する。



この反応により今度は環境のpHが低下していくこと

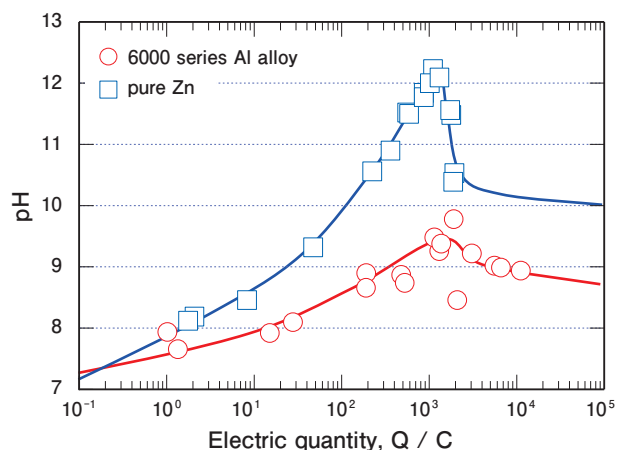


Fig. 5 Solution pH after electrolysis.

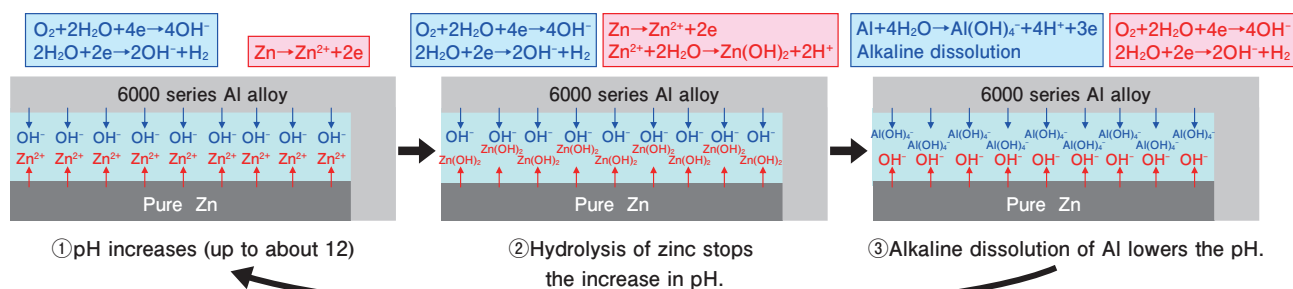


Fig. 6 Corrosion mechanism in the gap between Al and Zn.

となる。pHが低下すると、再び亜鉛の電位が卑になるため、アルミニウムのアルカリ溶解反応は停止し、純亜鉛側では亜鉛の溶解(①式)、6000系合金側では還元反応(②式もしくは③式)が進行することとなる。これは最初期の反応と同じであり、即ち同様の反応が繰り返される。このように、6000系合金と亜鉛が接触した場合には、各々の溶解反応が交互に繰り返されると推定される。

4.3 実環境での腐食メカニズム推定

電気化学測定の結果から、6000系合金と純亜鉛が接触した隙間部の腐食進行メカニズムを推定した。電位から考察すると、本来防食されるはずのアルミニウムが腐食するという特異な腐食が発生することが考えられる。

このメカニズムを基に、実環境におけるアルミニウムと亜鉛めっき鋼板(GA, GI)隙間部の腐食進行モデルを推定した。腐食初期は、亜鉛めっき鋼板表面の亜鉛が腐食し、次いでFig. 6に示した、交互腐食モードに移行する。その後、交互腐食モードの進行に従い、亜鉛の腐食生成物が形成され、隙間部に詰まると考えられる。亜鉛の腐食生成物の保護作用により、腐食速度は極めて遅くなると推定される。しかし、徐々に表面の亜鉛が消耗されていき下地の鉄が露出すると、アルミニウム/鉄のガルバニック腐食によりアルミニウムの腐食が進行する。

電気化学検討により、腐食進行メカニズムを推定したが、別のメカニズムの可能性も含め、これらの検証にはさらに多角的な実験、考察が必要と考えられる。

5. 結論

6000系アルミニウム合金と亜鉛とが接触した場合の腐食挙動について調査した結果、隙間部では単純なガルバニック腐食で亜鉛が消耗するのではなく、閉鎖環境における液性の変化により6000系合金の腐食も発生することが見出された。

ただし、本研究により認められた6000系アルミニウム合金と亜鉛の交互腐食は、腐食最初期に発生する現象であると考えられ、構造体の寿命に影響を与えるような支配的な腐食現象では無いと推定される。

6. 謝辞

本研究を行うにあたりまして、電気化学測定を実施して頂きました自動車腐食分科会会員の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 島田隆登志, 大谷良行, 本川幸翁, 児島洋一: 軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 217-218.
- 2) 島田隆登志, 大谷良行, 本川幸翁, 児島洋一: 材料と環境2013講演集, (2013), 293-296.
- 3) 児島洋一, 本川幸翁, 大谷良行: Furukawa-Sky Review, No.7 (2011), 38-44.



村田 拓哉 (Takuya Murata)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
(株)UACJ R&Dセンター 研究企画部
博士(工学)



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*

Evaluation Method for Corrosion Resistance of Aluminum and Its Standardization

Yoshiyuki Oya*

アルミニウムの数々の優れた特性のうち、特に重要な1つは、耐食性に優れることである。しかしながら、環境中に塩化物イオンが存在すると、アルミニウムの耐食性を担保している酸化皮膜が局部的に破壊され、孔食とよばれる腐食が発生することがある。この孔食の耐食性評価は、その環境として、局部腐食を発生させる塩化物イオンに加え、酢酸が添加される場合が多い。この酢酸の役割に関して、十分な理解が得られていなかった。そこで、アルミニウムの耐食性評価における酢酸の役割を明らかにするために、種々の観点から検討を行った。

その結果、 $pK_a = 4.76$ の酢酸は、腐食促進試験において、塩化物水溶液に1～10 mL L⁻¹添加されpHを2.8～3.0に保つように作用するが、酢酸は、ほとんど(添加量の98%以上)が未解離であり、塩化物イオンと競合し孔食電位に影響するアニオンとしての作用は小さいため孔食電位には影響を与えない。一方で、水素イオンがカソード反応で消費されると、多量の未解離の酢酸が直ちに解離してpH緩衝性を示し、水素イオンを供給し反応を継続させるという酸化剤と同等の作用で孔食を促進させることが分かった。

酸化剤として働く未解離の酢酸の量が、促進腐食試

験の腐食量に影響することから、促進腐食試験における酢酸の添加方法を、「pH」ではなく、「量」で規定することで、促進腐食試験結果の再現性を向上できることが分かった。具体的には、CASS試験液の調整方法について、JIS H 8502 7.3.2 試験液の調整順序 e) に次のように記載されている。「酢酸は、JIS K 8355に規定する特級又は同等以上のものを前項の溶液約1 L当たり1 mL添加し、よくかくはんしてからpHを測定する。25℃でpHが3.1以上であれば更に酢酸を加え、よくかくはんしてからpHを再度測定する。これを繰り返して、25℃でpH 3.0に合わせる。」これに従うと、CASS試験液の酢酸添加量は、液調製ごとに異なる可能性がある。またSWAAT液の作製方法において、ASTM G85-02 A3.1 Salt Solutionに内容が次のように記載されている。「A3.1.1合成海塩溶液1 L当りに水酢酸を10 mL添加する。A3.1.2溶液のpHを2.8から3.0に調整する」。ここではpH調整方法は記載されているが、酢酸で調整すると、酢酸添加量は、液調製ごとに異なってしまう。これら酸性促進腐食試験の結果の再現性向上には、pHよりも酢酸添加量を一定にすることを優先した方がよいと考えられる。

酢酸による自然電位測定の結果をFig. 1に示

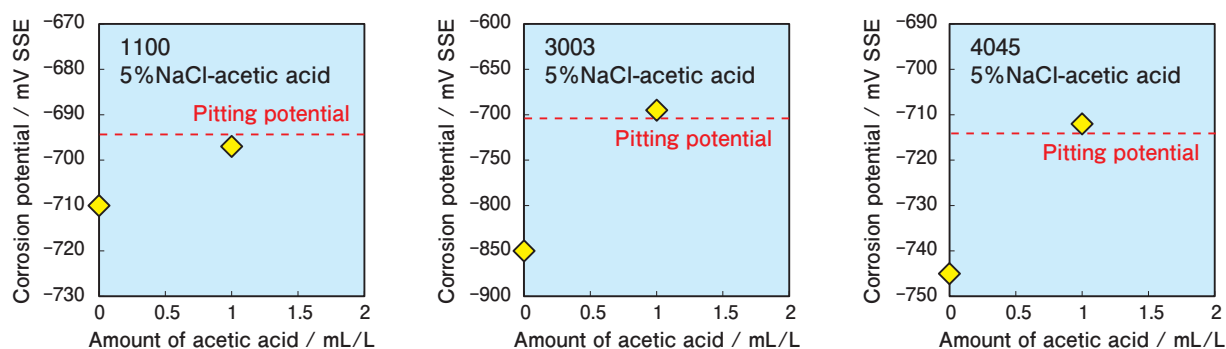


Fig. 1 Effect of amount of acetic acid on corrosion potential.

* (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, Ph. D. (Eng.)

す。酢酸は、孔食電位を変化させずに、カソード反応を活性化することから、自然電位を孔食電位まで容易に上昇させることができ、種々のアルミニウム合金において自然電位として孔食電位を測定できることを見出した。アルミニウム合金の自然電位測定方法として、1997年にASTM G69が制定されている。この規格は、実質的に、アノード分極曲線測定を行うことなく簡便に孔食電位を得ることのできる手法として広く使用されてきた。この方法では過酸化水素を酸化剤として使用する。本方法のように酸化剤として酢酸を利用すると、過酸化水素を酸化剤として使用した場合に比べて、試料へのダメージが小さい、酸化剤の安定性が高い、緩衝作用を有するというメリットがあり、本方法の2022年の国際標準化を目指し、ISO TC156 WG11において活動中である。日本国のアルミニウム業界において、本方法による自然電位測定方法を用いた材料開発

が広く行われている。国内のアルミニウムメーカーが長年行っている方法が、国際標準に則った試験方法となることで、従来のデータを有効に活用でき、他国に対して材料開発の優位性を確保できると考えられる。

本内容で、2019年 青葉工業会奨励賞を受賞いたしました。(青葉工業会：東北大学工学部・工学研究科の教員・学生・卒業生及び仙台工業高等学校卒業生と工業教員養成所卒業生をもって組織する同窓会)



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
(株)UACJ R&Dセンター 研究企画部
博士(工学)



高接着性アルミニウム材の接着メカニズムを求めて*

長谷川 真一**

In Search of the Adhesion Mechanism of Highly-Adhesive Aluminum*

Shinichi Hasegawa**

筆者は、自社製品「KO処理材™」サンプルを初めて手に取った時の衝撃を未だに覚えている。お客様不具合調査のために手元に届いたそれは、何の変哲もない外観でありながら、事務用品のテープを貼り付けて剥がそうとすると、予想もしなかった強い力を要したばかりか、あげくテープがちぎれてしまった。なるほどこれが“高接着性”か、と実体験として納得するとともに、これほどの性能が発現するメカニズムに強い関心を抱いた。

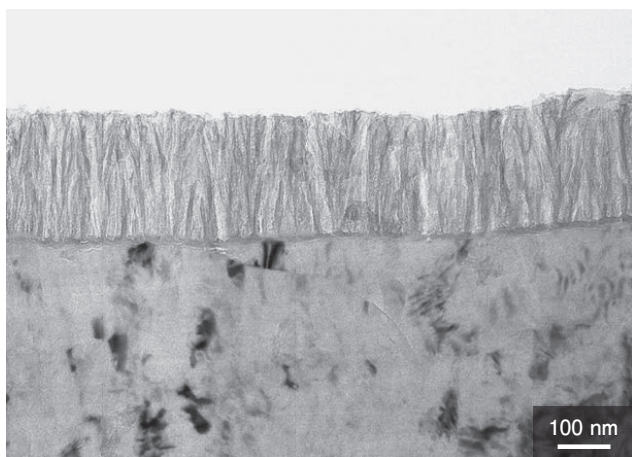
KO処理材とは、表面に特殊な構造の酸化皮膜を有する、高接着性アルミニウム材である。すなわち、アルカリ電解液中でアルミニウム材を交流電解処理することにより、その表面に多孔質酸化皮膜を形成したものである¹⁾。その酸化皮膜構造は、ウルトラマイクロームやFIBにより作製された断面観察用薄片をTEM観察することで考察されており (Fig. 1(a))^{1), 2)}、厚さ約100 ~ 300 nm、かつ微細に枝分かれした樹枝状構造を

有するものであった。ただしこの手法では、厚さ方向の詳細な構造は解明できるものの、材料表面全体における二次元的な広がりに関する知見を得ることはできなかった。

しかし、近年の電界放射型SEM (FE-SEM) の進歩に伴い、表面のさらなる微細構造観察が可能となってきた。この手法を活用すれば、KO処理材の新たな一面が垣間見られるのではないかと考え、トライした結果得られた写真がFig. 1 (b) である。装置倍率20万倍の無蒸着・低加速電圧 (2.0 kV) 観察により、直径約10 ~ 30 nmのマイクロポアが一様かつランダムに形成されている様子が確認できる。また、これまでの断面TEM像から予想された通り、隣接するマイクロポア同士が枝分かれ状の複雑なネットワーク形状を形成していることも、あわせて見て取れる。

KO処理材が各種樹脂に対して発揮する高い接着性は、その多孔質酸化皮膜に樹脂が浸入することで生じ

(a)



(b)

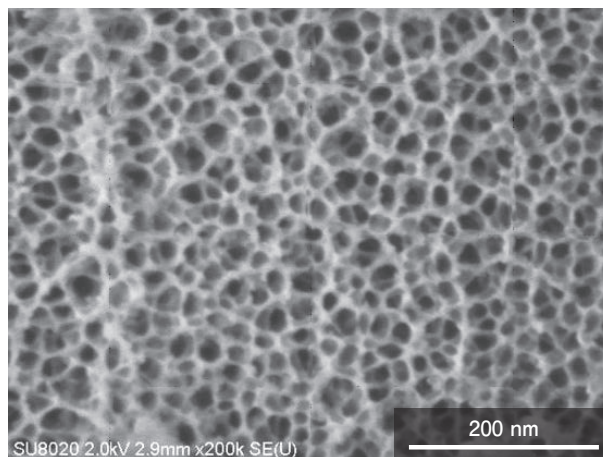


Fig. 1 Cross-sectional TEM image (a) and surface FE-SEM image (b) of electrolytic oxide film in KO-processing sheet.

* 軽金属, 66 (2016), 113より許可を得て転載。

Reprinted with permission from Journal of The Japan Institute of Light Metals, 66 (2016), 113.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一開発部

Development Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation

るアンカー効果によるものと考えられている²⁾。今後、こうしたFE-SEM観察データを蓄積することで、酸化皮膜表面の微細構造とアンカー効果の関係が明らかになり、接着メカニズムに関する理解が深まることが期待される。さらに、各種製造条件を制御することで微細構造を最適化し、より接着性を高めた「改良型KO処理材」の開発につなげたいと考えている。

参考文献

- 1) “高接着性アルミニウム板「KO処理板」”, Furukawa-Sky Review **No.1** (2005), 44.
- 2) 長谷川ら：“KO処理表面と樹脂との密着メカニズム”, Furukawa-Sky Review **No.9** (2013), 64-67.



長谷川 真一 (Shinichi Hasegawa)
(株)UACJ R&Dセンター 第一開発部


 公表資料一覧

2021年1月から2021年12月までに公表した資料

Papers, Reviews and Proceedings Published from Jan. 2021 to Dec. 2021

■ 論文

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	Al-Ti-B系微細化剤添加によるアルミニウム鑄造組織微細化に及ぼすTiB ₂ 粒子サイズの影響	皆川晃広	軽金属, 71 (2021), 16-21
2	Measurement of Dislocation Density Change during Tensile Deformation in Coarse-Grained Aluminum by <i>In-situ</i> XRD Technique with Tester Oscillation	(Univ. of Hyogo) Hiroki Adachi, Hiroshi Mizowaki, Masahiro Hirata, Daisuke Okai (UACJ) Hidetaka Nakanishi	Materials Transactions, 62 (2021), 62-68
3	Mechanism of High Grain Refinement Effectiveness on New Grain Refiner "TiBAl Advance"	(UACJ) Akihiro Minagawa (AMG Aluminum) Matthew Piper	Light Metals, (2021), 844-849
4	促進腐食試験におけるアルミニウム合金/炭素鋼のガルバニック腐食挙動	(UACJ) 大谷良行, 児島洋一 (三菱アルミ) 岩尾祥平 (日軽金) 長澤大介, 南和彦, 小堀一博, (昭和電工) 伊川俊輔, (神鋼) 太田陽介 (東工大) 多田英司	軽金属, 71 (2021), 102-111
5	Numerical Analysis of Fillet Shape and Molten Filler Flow during Brazing in the Al-Si Alloy of Automotive Radiator	Hirokazu Tanaka	Materials Transactions, 62 (2021), 498-504
6	Influence of Operating Conditions on Deposition Rate and Smoothness of Electrolytic Aluminum Foil Using Chloroaluminate Ionic Liquids	(Iwate Univ.) Koichi Ui, Satoshi Kobayashi, Kuniaki Sasaki, Tatsuya Takeguchi (UACJ) Jyunji Nunomura, Yukio Honkawa, Yoichi Kojima	J. Electrochem. Soc., 168 (2021), 051560
7	Local Electrochemical Measurements by 3D Printed Sf-MDC Equipped with Optical Microscope	(Hokkaido Univ.) Kei Sakata, Masatoshi Sakairi (Lehigh Univ.) Muhammad Bilal (UACJ) Takuya Murata	J. Electrochem. Soc., 168 (2021), 061505
8	Improving the Pitting Corrosion Resistance of AA1050 Aluminum by Removing Intermetallic Particles during Conversion Treatments	(Tohoku Univ.) Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara (UACJ) Yoshiyuki Oya, Takahiro Momii	Materials Transactions, 62 (2021), 1160-1167
9	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	銅と銅合金, 60 (2021), 113-118
10	ジルコニア式酸素ポンプを用いた極低酸素雰囲気におけるアルミニウム合金のフラックスフリーろう付	(千葉工大) 篠田智之, 小澤俊平, 川島健太, 栗林一彦 (UACJ) 山吉知樹, 伊藤泰永	日本金属学会誌, 85 (2021), 352-358
11	Al-Ti-B微細化剤におけるTiB ₂ 凝集体サイズと微細化能の関係	(UACJ) 皆川晃広, 常川雅功 (元産総研) 古田将吾 (産総研) 尾村直紀, 村上雄一郎	軽金属, 71 (2021), 409-414
12	Persistent Reduction of Boiling Incipience of Ethanol on Biphilic Porous Textured Surfaces	(Univ. of Tsukuba) Biao Shen (Kyushu Univ.) Takeshi Hamazaki, Kohei Kamiya, Sumitomo Hidaka, Koji Takahashi, Yasuyuki Takata (UACJ) Junji Nunomura, Akihiro Fukatsu, Yoichiro Betsuki	International Journal of Multiphase Flow, 142 (2021), 103739
13	On the Extraordinary Low Quench Sensitivity of an AlZnMg Alloy	(Univ. of Rostock) Christian Rowolt, Benjamin Milkereit, Armin Springer, Kevin Oldenburg, Olaf Kessler (Nagoya Inst. of Tech.) Mami Mihara-Narita (ESD Lab.) Hideo Yoshida (UACJ) Kenya Yamashita	J. Mater. Sci., 56 (2021), 20181-20196
14	Al-1%Mn合金の熱間加工で形成する析出物とその分散状態	田中宏樹, 佐々木勝寛, 立山真司	軽金属, 71 (2021), 549-554
15	Numerical Prediction of Channel-Type Segregation Formation in DC Casting of Al-Mg Billet	(Tohoku Univ.) Takuya Yamamoto, Sergey V. Komarov (UACJ) Keisuke Kamiya, Keita Fukawa, Shohei Yomogida, Takashi Kubo, Masanori Tsunekawa	Metallurgical and Materials Transaction B, 52 (2021), 4046-4060
16	Experiments and Crystal Plasticity Simulations on Plastic Anisotropy of Naturally Aged and Annealed Al-Mg-Si Alloy Sheets	(Shizuoka Univ.) Kengo Yoshida, Yasuhito Yamazaki (UACJ) Hidetaka Nakanishi	Metals, 11 (2021), 1979

■ 解説 (コラム等含む)

No.	題 目	著 者	掲載誌
1	低CO ₂ リサイクルアルミ材の開発	(トヨタ自動車) 西川直樹, 増田勇也, 大竹和実 (UACJ) 蔵本 遼, 山崎裕貴, 永井健史	TOYOTA Technical Review, 66 (2021), 92-95
2	ICAA 国際委員会 (2020) 参加報告	(東工大) 熊井真次, (UACJ) 田中宏樹	軽金属, 71 (2021), 131
3	新エネルギー分野におけるアルミニウムの表面処理技術に関する調査報告書	軽金属学会 新エネルギー分野表面処理技術研究部会 部会長 (神鋼) 服部伸郎, 学側委員9名, 産側委員23名 (UACJ) 布村順司, 兒島洋一, 島田隆登志, 渡邊博紀	軽金属学会 研究部会報告書, No.79 (2021.3.31)
4	アルミニウムDI缶壁の変形集合組織の研究と後加工への応用	工藤智行, 田中宏樹	ぷらすとす, 14-40 (2021), 222-226
5	高強度アルミニウム合金を用いた自動車部品の開発	箕田 正	アルミニウム, 28-111 (2021), 24-28
6	高速鉄道車両への軽金属材料の適用	森 久史, 箕田 正, 高谷 舞, 宮崎 悟, 一谷幸司, 田中宏樹	軽金属, 71 (2021), 258-263
7	PRiME 2020 参加報告	中島大希	軽金属, 71 (2021), 271
8	学会便り 第140回春季大会報告 第40回「若手の会」および「若手育成のための合同会合」	愛須優輝	軽金属, 71 (2021), 306
9	銅のドライコーティングを用いた透明な抗菌フィルム	小石川敦史	機能材料, 41-7 (2021), 48-53
10	低CO ₂ リサイクルアルミ材の開発	(トヨタ自動車) 西川直樹, 増田勇也, 大竹和実 (UACJ) 蔵本 遼, 山崎裕貴, 永井健史	アルミニウム, 28-112 (2021), 7-9
11	マグネシウム合金の破壊特性	(UACJ, 産総研) 森 久史, 田中宏樹 (産総研) 千野靖正 (名工大) 成田麻未	アルトピア, 51-8 (2021), 11-14
12	マグネシウム合金の自動車・航空機への適用状況について	(UACJ, 産総研) 森 久史, 田中宏樹 (産総研) 千野靖正 (名工大) 成田麻未	エネルギー・資源, 42 (2021), 406-410
13	軽金属学会創立70周年記念特集 難局に思う	山内重徳	軽金属, 71 (2021), 484
14	軽金属学会創立70周年記念特集 この10年の軽金属学会の歩み	小山克己	軽金属, 71 (2021), 488
15	軽金属学会創立70周年記念特集 この10年の研究部会の歩み	戸次洋一郎	軽金属, 71 (2021), 495
16	軽金属学会創立70周年記念特集 東海支部におけるこの10年の活動	戸次洋一郎	軽金属, 71 (2021), 506
17	軽金属学会創立70周年記念特集 EPMAとアルミニウムと私	富野麻衣	軽金属, 71 (2021), 523
18	分離・リサイクルのための副資材を必要としない接合技術	池田剛司, 戸次洋一郎	軽金属溶接, 59 (2021), 475-480
19	アルミニウムの腐食試験法	大谷良行	軽金属溶接, 59 (2021), 481-485
20	鉄道車両部品への鍛造加工の適用 - 高速車両向けアルミニウム合金製軸箱体の開発経緯 -	(UACJ) 森 久史, 箕田 正, 加藤勝也, 高谷 舞, 一谷幸司, 田中宏樹 (UACJ 鑄鍛) 大久保喜正	アルトピア, 51-12 (2021), 5-9

■ 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	Texture Evolutions in Aluminum and Al-3%Mg Alloy Subjected to Shear Deformation and Subsequent Annealing	(Utsunomiya Univ.) Yoshimasa Takayama, Yihe Xu, Tsuyoshi Yoshida (UACJ) Hiroki Tanaka (Ibaraki Univ.) Yusuke Onuki, Shigeo Sato	The 19th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM19 2021), Mater. Sci. Eng. 1121 (2021), 012017
2	画像処理を活用したアルミ熱間圧延におけるロールコーティング状態のオンマシン推定	藤森崇起	塑性加工学会 圧延工学分科会 第135回研究会「圧延計測技術の進化」ONLINE
3	アルミニウム合金の腐食挙動	兒島洋一	日本金属学会 春期第168回講演大会 概要集 (2021), S5.13 基調講演 ONLINE
4	工業用純アルミニウムの溶解形態と自然浸漬電位の同時解析	(東北大) 柿沼 洋, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義 (UACJ) 初井隆宏, 大谷良行	日本金属学会春期第168回講演大会 概要集 (2021), S5.7 ONLINE
5	In-situ Brazing Observation of Removal Behaviour of Oxide Film from Al-Si Filler Surface by Brazing Flux	Taichi Suzuki, Tomoki Yamayoshi, Yutaka Yanagawa	1st Digital International Congress on Aluminium Brazing and Aluminium Heat Exchanger Technologies for HVAC&R, DVS, Proceedings (2021), 100-105
6	Al-Cu系アルミニウム合金の粒界腐食発生機構の解析	(東北大) 吉田大輝, 武藤 泉, 菅原 優 (UACJ) 箕田 正, 高谷 舞, 大谷良行	腐食防食学会 材料と環境2021概要集, (2021), A-215 ONLINE
7	6000系アルミニウム合金押し板材の表面状態と微細化合物がVDA曲げ性に及ぼす影響	(長岡技科大) アマリナアイナ, 佐伯 欄, 本間智之, (UACJ) 高谷 舞, 箕田 正	軽金属学会 第140回春期大会講演概要 (2021), No.3, 5-6 ONLINE
8	Al-Mg系合金におけるチャンネル型偏析形成の解析	(UACJ) 布川啓太 (東北大) 山本卓也	軽金属学会 第140回春期大会講演概要 (2021), No.61, 121-122 ONLINE
9	Al-1%Mn合金の熱間加工時に形成される下部組織の熱的安定性に及ぼすFe, Siの影響	立山真司, 田中宏樹	軽金属学会 第140回春期大会講演概要 (2021), No.65, 129-130, ONLINE
10	アルミニウムのろう付時共晶溶解のその場観察とメカニズム	東森 稜, 鈴木太一, 安藤 誠	軽金属学会 第140回春期大会講演概要 (2021), No.90, 179-180 ONLINE
11	7000系アルミニウム合金の機械的特性におよぼすSc, Zr添加の影響	高谷 舞, 一谷幸司, 箕田 正	軽金属学会 第140回春期大会講演概要 (2021), No.129, 257-258 ONLINE
12	アルミニウムの圧延プロセスにおける慢性不良発生要因の解析 - ペイジアンネットワークによる不良発生要因のモデル化 -	(UACJ) 森口隆弘, 大町奈央子, 浅田勝義 (産総研) 本村陽一	人工知能学会 2021年度全国大会 (第35回) 大会論文集 (2021), 2H3-GS-3b-04 ONLINE
13	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	非破壊検査協会 2021年度非破壊検査総合シンポジウム ONLINE
14	Al 鋳物材の塩化物溶融塩へのアノード溶解における表面変化	(北大) 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人 (UACJ) 布村順司, 大谷良行, 兒嶋 洋一	電気化学会 2021 電気化学秋季大会概要 (2021), 1M01, ONLINE
15	Al-Mg合金半連続鋳造プロセス中のチャンネル型偏析形成機構の解明	(東北大) 山本卓也, Komarov Sergey (UACJ) 神谷京佑, 布川啓太, 蓬田翔平, 久保貴司, 常川雅功	日本金属学会秋期第168回講演大会 概要集 (2021), 221 ONLINE
16	マグネシウム合金/アルミニウム合金爆着材の特性に対する焼鈍条件の影響	(工工大) 浅井康之介, 成田麻未, 佐藤 尚, 渡辺義見, (産総研, UACJ) 森 久史 (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正	日本金属学会秋期第168回講演大会 概要集 (2021), P152 ONLINE
17	Interfacial Microstructure and Mechanical Property of Explosively Welded Mg/Al Alloy Plates	(Nagoya Inst. of Tech.) Mami Mihara-Narita, Konosuke Asai, Hisashi Sato, Yoshimi Watanabe, (UACJ, AIST) Hisashi Mori (AIST) Naobumi Saito, Isao Nakatsugawa, Yasumasa Chino	The Federation of European Materials Societies, EUROMAT 2021 (2021), Contribution ID: 1777 ONLINE
18	爆発圧着法によるAZ80マグネシウム合金/A6005Cアルミニウム合金の異種金属接合	(工工大) 成田麻未, 浅井康之介, 佐藤 尚, 渡辺義見, (UACJ, 産総研) 森 久史 (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正	溶接学会2021年度秋季全国大会講演概要 (2021), B-5-1 94-95, ONDEMAND
19	Effect of pH Change on the Electrochemical Behavior of Intermetallic Particles in AA1050 Aluminum	(Tohoku Univ.) Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Nobuyoshi Hara (UACJ) Yoshiyuki Oya, Takahiro Momii	The Electrochemical Society, 240th ECS Meeting (2021), C02-0572, DIGITAL Meeting
20	Effect of Mg on Intergranular Corrosion of Al-Cu Alloy	(Tohoku Univ.) Hiroki Yoshida, Yu Sugawara, (UACJ) Mai Takaya, Yoshihiko Kyo, Tadashi Minoda	The Electrochemical Society, 240th ECS Meeting (2021), Z01-1704, DIGITAL Meeting
21	Cu-Ni-P合金管の耐食性に及ぼす熱処理条件の影響	(NJT銅管) 諸井 努, 小鹿佑樹, 澤 聖健 (UACJ) 山下賢哉, 原 聡宏	日本銅学会第61回大会講演概要 (2021), No.56 111-112 ONLINE
22	水蒸気分圧の制御によるアルミニウムドロスの発生抑制	(東北大) 高島理沙子, 平木岳人, 三木貴博, 長坂徹也, (UACJ) 皆川見広	廃棄物資源循環学会 第32回研究発表会 講演原稿 (2021), A5-1-0, 57-58
23	リアルタイムその場観察によるAl-Cu系合金の局部腐食挙動の解析	(東北大) 吉田大輝, 武藤 泉, 菅原 優 (UACJ) 高谷 舞, 京 良彦, 箕田 正	腐食防食学会 第68回材料と環境討論会 2021 (2021), B-112 ONLINE

No.	題 目	発表者	講演大会・掲載要旨集
24	機械学習を応用したクーラント性状管理法の検討	吹田駿介, 坂下修梧, 山田隆太, 山本佑樹, 浅田勝義	トライボロジー学会トライボロジー会議 2021 概要集 (2021), A26 ONLINE
25	燃焼排ガス分析値を用いた溶解効率予測	蓬田翔平, 久保貴司	日本 casting 学会 第 178 回全国講演大会 (2021), No.16 ONLINE
26	6000 および 7000 系アルミニウム合金押し出し板材の VDA 曲げ角度の組織依存性	(長岡技科大) アマリナアイナ, 本間智之 (UACJ) 高谷 舞, 箕田 正	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.1, 1-2 ONLINE
27	予ひずみを付与した 6000 系アルミニウム合金の曲げ加工性に及ぼす短時間熱処理の影響	上杉翔平, 新野 拓, 中西英貴, 内田秀俊	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.2, 3-4 ONLINE
28	3003 合金ろう付加熱時の再結晶挙動に及ぼす Mg 添加の影響	市田晃大, 井手達也, 黒野裕斗, 山本 大, 安藤 誠	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.4, 7-8 ONLINE
29	アルミニウム材料開発を支援するための応力ひずみ線図に基づく機械学習システムの開発	(東大) 入部兼太郎, 仁保隆嘉, 中尾政之, 長藤圭介, (UACJ) 山本佑樹, 戸次洋一郎	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.17, 33-34 ONLINE
30	Al-Mg 合金押し出し材の Sc, Zr 添加による高強度化	愛須優輝, 箕田 正	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.34 67-68, ONLINE
31	Al-Mg-Sc-Zr 合金押し出し材における溶質クラスタの形成挙動	(東大) 江草大佑, 青木義雄 (UACJ) 愛須優輝, 箕田 正 (東大・物材機構) 阿部英司	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.35, 69-70, ONLINE
32	焼入れ速度を変化させた Al-6%Zn-0.75%Mg 合金の時効挙動における昇温速度の影響	(UACJ) 山下賢哉, (名工大) 成田麻未 (ESD Lab.) 吉田英雄	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.50, 99-100 ONLINE
33	摩擦攪拌点接合した A5082/GFRP の接合部の非破壊検査	(UACJ, 産総研) 森 久史, 田中宏樹 (産総研) 尾村直紀, 遠山暢之, 寺崎 正 (UACJ) 箕田 正, 大塚尚孝, 加藤 治	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.61, 121-122 ONLINE
34	Al-Mg 合金 DC 鋳造時に形成するチャンネル型偏析の 3次元モルフォロジーに対する数値解析	(東北大) 山本卓也, コマロフセルゲイ (UACJ) 神谷京佑, 久保貴司, 常川雅功	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.110, 219-220, ONLINE
35	アルミニウム連続鋳造スラブにおけるチャンネル型偏析の解析	(UACJ) 神谷京佑, 谷山友理, 久保貴司, 常川雅功 (東北大) 山本卓也, コマロフセルゲイ	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.113, 225-226 ONLINE
36	低 CO ₂ リサイクルアルミ材の開発	(UACJ) 山崎裕貴, 中西英貴 (トヨタ自動車) 倉本 剛, 河本 剛	軽金属学会第 141 回秋期大会 企業招待講演 (2021), ONLINE
37	異なる水蒸気分圧における Al-Mg 合金の酸化挙動	(東北大) 高島理沙子, 平木岳人, 三木貴博, 長坂徹也, (UACJ) 皆川晃広	軽金属学会第 141 回秋期大会講演概要 (2021), No.P07, 281-282 ONLINE
38	次元圧縮に用いられる距離関数のパラメータ自動調整法の提案	前野良太, 堂前行宏, 船戸 寧	システム制御情報学会 他 6 学会共催 第 64 回自動制御連合講演会 (2021), ONLINE
39	各種 Al-Si 合金の溶融塩電解精製におけるアノード表面の溶解挙動	(北大) 大宅翔貴, 松島永佳, 上田幹人 (UACJ) 布村順司, 大谷良行, 兒島 洋一	(公社) 溶融塩委員会 第 53 回溶融塩化学討論会予稿集 (2021), 1 B07 ONLINE
40	摩擦攪拌点接合法により接合したアルミニウム合金/GFRP 接合材の破壊挙動	(UACJ, 産総研) 森 久史, 田中宏樹 (産総研) 寺崎 正, 尾村直紀 (UACJ) 大塚尚孝, 加藤 治, 箕田 正	日本機械学会 第 29 回機械材料・材料加工技術講演会 (2021), No.130 ONLINE
41	PLSA とベイジアンネットを用いた社内 HP のアクセスデータによる社員の潜在意識の解析	(UACJ) 磯田祐世, 大町奈央子, 山本佑樹 (産総研) 本村陽一	人工知能学会 合同研究会 2021 知識ベースシステム研究会 SIG-KBS 124-02, 124 回 (2021), 6-10, ONLINE
42	AA7204 合金押し出し板材における VDA 曲げ試験メカニズム	(長岡技科大) アマリナアイナ, 本間智之 (UACJ) 箕田 正, 高谷 舞	軽金属学会関東支部 第 6 回若手研究者講演発表会 (2021), ONLINE
43	Al-6%Zn-0.75%Mg 合金の時効挙動における焼入れ速度と昇温速度の影響	(UACJ) 山下賢哉, (名工大) 成田麻未 (ESD Lab.) 吉田英雄	軽金属学会関東支部 第 6 回若手研究者講演発表会 (2021), ONLINE
44	AZ80 マグネシウム合金/A6005C アルミニウム合金爆発圧着材の接合界面組織及び機械的性質に及ぼす焼鈍処理の影響	(名工大) 成田麻未, 浅井康之介, 佐藤 尚, 渡辺義見, (産総研, UACJ) 森 久史 (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正	溶接学会 JAAA2021 シンポジウム「先進自動車製造技術における接合技術 2021」DJ-5 ONLINE
45	部材軽量化に対するアルミニウム合金と FRP とのマルチマテリアルの接合信頼性	(UACJ, 産総研) 森 久史, 田中宏樹 (産総研) 寺崎 正, 尾村直紀 (UACJ) 大塚尚孝, 加藤 治, 箕田 正	日本機械学会 第 28 回 鉄道技術連合シンポジウム (2021), SS1-2-1 ONLINE
46	焼鈍に伴うマグネシウム合金/アルミニウム合金爆着材の強度と界面組織変化	(名工大) 浅井康之介, 成田麻未, 佐藤 尚, 渡辺義見, (産総研, UACJ) 森 久史 (産総研) 斎藤尚文, 千野靖正	軽金属溶接協会 2021 年度年次講演大会 研究成果発表会 講演概要集 (2021), No.8 ONLINE
47	表面微細構造の均一性に優れたプラズマ電解酸化皮膜の形成	(北大) 佐藤美羽, 岩井 愛, 菊地竜也 (UACJ) 中島大希, 布村順司, 大谷良行 (東北大) 夏井俊吾	表面技術協会 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (ARS) 2021 研究発表会 (2021), O-8, ONLINE
48	Research for Proposing Guidelines for Galvanic Corrosion Evaluation of Multi-Material Automotive Bodies	(Nihon Parkerizing) Takumi Kozaki, Masahiro Umeda, (UACJ) Takahiro Momii, Yoshiyuki Oya, Yoshihiko Kyo (ISMA) Sakae Fujita	The Material Research Society Material Research Meeting (MRM) 2021 (2021), C2-07-01 ORAL

■ 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	アルミニウムのリサイクル動向	戸次洋一郎	自動車技術会 材料部門委員会 公開委員会 (2021.3.5)
2	アルミ/鉄異材接合の現状と課題について	池田剛司	溶接学会東海支部 第98回溶接研究会 (2021.5.18), ONLINE
3	アルミニウムリサイクルの現状と課題	戸次洋一郎	日本冷凍空調学会「地球温暖化に対応するための先進熱交換技術に関する調査研究」第5回委員会 (2021.6.4)
4	UACJの機能性アルミニウムと循環型社会の実現に向けた技術開発	上田 薫	第8回関西西高機能金属展 専門技術セミナー (2021.6.24)
5	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12回製品の信頼性に関わる材料損傷・破壊と高信頼化技術 (2021.6.29), ONLINE
6	電気化学測定の基本	兒島洋一	腐食防食学会 第85回技術セミナー 講義 (2021.7.9), ONLINE
7	新型MIRAIの開発と水素社会実現に向けた想い	(トヨタ自動車) 田中義和 UACJ 連名	自動車技術会 人とくるまのテクノロジー展 2021 オンライン展示会 (2021.7.19-25), ONLINE
8	航空機向け高強度・高靱性アルミニウム合金の開発	箕田 正	先端材料技術協会 (SAMPE) 例会 (2021.7.30), ONLINE
9	熱交換器用素材としてのアルミニウムの可能性	戸次洋一郎	NEDO 第1回革新的伝熱促進技術開発に向けたワークショップ (2021.8.20), ONLINE
10	アルミニウムの溶解・鑄造工程 (2)	鶴飼百一	日本アルミニウム協会 中核人材育成プロジェクト 講義 (2021.8.30), ONLINE
11	熱交換器用素材としてのアルミニウム合金	戸次洋一郎	日本冷凍空調学会 2021年度冷凍空調学会年次大会 (2021.9.9) B222 ONLINE
12	アルミニウムの基礎1 高強度化・高品質化への取り組み	箕田 正	富山大学研究推進機構 産学連携推進センター 次世代スーパーエンジニア育成コース 講義 (2021.9.11)
13	UACJのご紹介	上田 薫	日本金属学会 秋期第169回講演大会オンライン学生キャリアサポートセミナー (2021.9.17), ONLINE
14	アルミ/鉄異材接合の現状と課題について	池田剛司	溶接学会東海支部 秋季全国大会ワークショップ (2021.9.23), ONLINE
15	アルミニウムメーカーが開発したアルミニウム製止水板のご紹介	黒崎友仁	日本住宅リフォーム産業協会 (JERCO) 第78回 Welcome JERCO Salon (2021.9.24), ONLINE
16	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 (2021.10.14)
17	フラックスによるろう付時酸化皮膜破壊挙動のその場観察	鈴木太一, 柳川 裕, 山吉知樹	溶接学会界面接合研究委員会・溶接協会先端材料接合委員会 (2021.10.22), ONLINE
18	アルミニウム合金板の諸特性とその成形事例	八野元信	日本塑性加工学会 第172回塑性加工講座「板材成形の基礎と応用-基礎編-」(2021.11.5), ONLINE
19	展伸用アルミニウム合金とその熱処理	加藤勝也	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」(2021.11.25)
20	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」(2021.11.25)
21	アルミニウムの薄板成形	速水宏晃	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」(2021.11.25)
22	UACJ 福井製造所の歩みと今後	田中宏和	軽金属学会北陸支部 令和3年度秋期講演会・中堅企業支援セミナー 軽金属学会70周年記念講演会 (2021.11.26)
23	摩擦攪拌点接合法により接合したアルミニウム合金/GFRP接合材の破壊挙動	(UACJ) 森 久史, 大塚尚孝, 加藤 治, 箕田 正, 加藤勝也, 田中宏樹 (産総研) 寺崎 正, 尾村直紀	新構造材料研究技術組合 (ISMA) マグネシウム車両委員会 (MI 部会) (2021.11.26)
24	私の考えるワークライフバランス	大町奈央子	軽金属学会 第12回東海支部女性の会-ライフプラン・キャリアプランを考える5- (2021.12.18), ONLINE



当社のコア技術を
“見て、触れて、感じて”
いただく

イノベーションルーム

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

お客様と共に未来を創る

「U-AI Lab.®」

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

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

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



開発の歴史を
ご理解いただき、
共に未来を想い描く

歴史・未来館

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

お客様をお迎える
広く開放的な

エントランス

A large, spacious
entrance greets
customers.



お客様の技術と
当社の技術を融合し、共創する

ディスカッションルーム

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



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

板事業



缶材・クロージャー材



自動車用材料



航空・宇宙機材



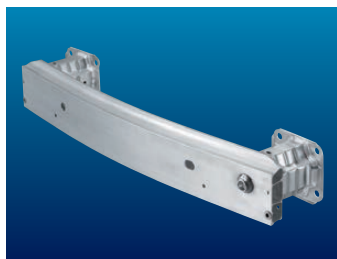
エアコン用フィン材

世界最大級の生産能力を活かして 高品質な板製品を供給

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

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

自動車部品事業



バンパー



バッテリーハウジング

グループ内で連携し グローバルに自動車部品を供給

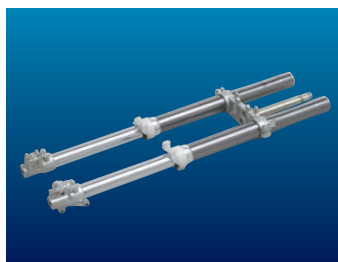
自動車部品事業では、高い品質要求に応えるアルミニウム部品を供給しています。国内トップのアルミニウムメーカーとして培ってきた知見と生産技術を活かして、お客様のニーズに迅速にお応えするとともに、その高品質な製品をグローバルに供給しています。

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

押出事業



自動車熱交換器材・配管材



二輪車フロントフォーク

業界をリードする総合的な技術力を活かして 幅広い分野のニーズに対応

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

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

箔事業



リチウムイオン電池集電体用箔



医薬品・化学品用箔

リチウムイオン電池など電池分野をはじめ 先端ニーズに応える製品開発に注力

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

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

鋳鍛事業



ターボチャージャ用
コンプレッサホイール



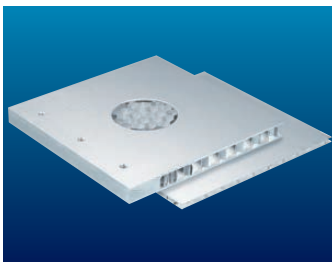
15,000 t大型鍛造プレス機

高度な技術力と生産体制を活かして 高い競争力を持った製品を実現

鋳物分野では、精密鋳造技術を活かした世界シェア1位のターボチャージャ用コンプレッサホイールをグローバルに供給。鍛造分野では、国内最大規模の鍛造プレス機を駆使して、大型鍛造品のニーズに応えています。

- ターボチャージャ用高精度コンプレッサホイール鋳物
- 航空・宇宙機材用鍛造品
- 液晶製造装置用鍛造品
- 鉄道車両用鍛造品

金属加工事業



ハニカムパネル



建材製品

多彩な設備と技術を活かして あらゆる加工ニーズに対応

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

- 構造製品
- 放熱・冷却製品
- 溶接加工製品
- 機能材製品

R&Dセンター

アルミニウムの豊富な知見を融合し、 新たなイノベーションの創出を目指します

アルミニウムの可能性を追求し、新たな価値を創出するため、UACJは、グループの研究開発拠点である「UACJ R&Dセンター」を軸に、お客様とともに次世代の製品や技術の開発を推進しています。



拠点一覧

本社	東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル	中部支社	愛知県名古屋市中区金山1丁目13番13号 金山ブレイス
名古屋製造所	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号	関西支社	大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 中之島三井ビルディング
福井製造所	福井県坂井市三国町黒目21-1番地	九州支店	福岡県福岡市博多区冷泉町2番1号 博多祇園M-SQUARE
深谷製造所	埼玉県深谷市上野台1351番地		
R&Dセンター	愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号		

国内グループ会社

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

海外グループ会社

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

編集後記

Technical Reports Vol.8をご覧いただきありがとうございます。世界を混乱に陥れた新型コロナウイルス感染症は、日常の感染対策に加え、ワクチン接種により一旦は終息に向かうかに思いましたが、感染力の高い変異株の発現により、日本での感染は異常な第6波となり、コロナ禍は3年目を迎えました。我々の働き方も大きく変わり、テレワークやWeb会議、学会・講演会のオンライン開催があたり前となるなか、コミュニケーション手段としての限界も指摘され、対面での会話が貴重であることを再認識させられます。ワクチンの3回目接種や、開発されつつある経口薬により一般的な感染症となるのでしょうか、冷静に恐れて活動することが望めます。

一方、ウクライナ危機が勃発しました。為政者によっては侵略戦争も起こりうるものが改めて認識され、平和への国際世論も高まっています。技術は環境負荷を低減し、人類を豊かにするために使用されるべきものです。人為的な紛争が早期に終息し、平和が取り戻されることを願って止みません。

さて弊社では、2021年、企業理念・目指す姿を表現するコーポレートスローガンを決めました。「アルミでかなえる、軽やかな世界/Aluminum lightens the world」です。このイラストを表紙に加えた本巻 (Vol.8) では、巻頭言、論文5編、解説4編、製品紹介2編、トピックス1編、技術コラム3編と、多岐にわたる内容で構成されています。論文、解説では、これまでと変わらず質の高い9編を採録しました。トピックスでは、知的財産権に関わる内容を掲載しました。本誌を皆様にお役立ていただければ幸いに存じます。

なお、『UACJ Technical Reports』はこれまで冊子での発行を主体としてまいりましたが、情報技術の進化、環境保護の観点から、次巻より冊子での発行・送付を取り止め、弊社ホームページ (<https://www.uacj.co.jp/review/index.htm>) でのデジタル発行を原則とさせていただきます。この変更に加え、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下さい (tech-repo@ml.uacj.co.jp)。

編集委員 渥美 哲郎

UACJ Technical Reports, Vol.8, No.1 (2021)

(2022年3月発行)

禁無断転載

発行所	株式会社UACJ	Publisher Office	UACJ Corporation
	本社		Headquarters
	〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目7番2号		Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2, Otemachi Chiyoda-ku,
	東京サンケイビル		Tokyo 100-0004, Japan
	TEL : (03) 6202-2600 (代表) FAX : (03) 6202-2021		TEL: +81-3-6202-2600 FAX: +81-3-6202-2021
	R&Dセンター		Research & Development Division
	〒455-8670 愛知県名古屋港区千歳3丁目1番12号		Chitose 3-1-12, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi
	TEL : 052-651-2100 (代表) FAX : 052-651-8117		455-8670, Japan
	E-mail : tech-repo@ml.uacj.co.jp		TEL: +81-52-651-2100 FAX: +81-52-651-8117
			E-mail: tech-repo@ml.uacj.co.jp
発行人	平野 清一	Publisher	Seiichi Hirano
編集	株式会社UACJ R&Dセンター	Editorial Board	Research & Development Division, UACJ Corporation
編集委員	委員長: 平野 清一		Editor in Chief: Seiichi Hirano
	兒島 洋一 田中 宏樹 古山 努 田中 宏和		Technical Editor: Yoichi Kojima, Hiroki Tanaka,
	内田 秀俊 磯村 紀寿 上田 薫 田村 雅俊		Tsutomu Furuyama, Hirokazu Tanaka,
	渥美 哲郎 江崎 宏樹		Hidetoshi Uchida, Norihisa Isomura,
			Kaoru Ueda, Masatoshi Tamura,
			Tetsuro Atsumi, Hiroki Esaki
製作監修	株式会社UACJ コーポレートコミュニケーション部	Production Supervisor	Corporate Communication Department, UACJ Corporation
	山崎 幸三 江原 達広		Kozo Yamazaki, Tatsuhiko Ehara
製作	古河テクノロジーサーチ株式会社	Production	Furukawa Research, Inc.
印刷所	株式会社昭栄社印刷所	Printing	Shoehisha Printing Corporation

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

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

株式会社UACJ

UACJ Corporation

本社

〒100-0004

東京都千代田区大手町1丁目7番2号 東京サンケイビル

TEL: (03) 6202-2600 (代表) FAX: (03) 6202-2021

Headquarters

Tokyo Sankei Bldg., 1-7-2 Otemachi

Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, Japan

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

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