

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した自動車熱交換器用Al-Mn/Al-Si合金クラッド材の凝固組織とろう付特性
Title(English)	
著者(和文)	高山雄介
Author(English)	Yusuke Takayama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10763号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:熊井 真次,中村 吉男,小林 能直,小林 郁夫,村石 信二
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10763号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 29 年度 博士論文

タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した
自動車熱交換器用 Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の
凝固組織とろう付特性

指導教員 熊井 真次 教授
村石 信二 准教授

材料工学専攻 高山 雄介

目次

第1章 緒論

1.1	アルミニウム合金クラッド材.....	1
1.2	自動車熱交換器用ブレイジングシート.....	3
1.3	アルミニウム合金クラッド材の製造プロセス省工程化.....	5
1.4	ロールキャスト法によるクラッド材製造プロセス.....	6
1.5	縦型高速双ロールキャスト法を応用した省工程クラッド材製造プロセス.....	8
1.6	タンデム式双ロール法による熱交換器用ブレイジングシート製造.....	13
1.7	本研究の目的および本論文の構成.....	16

第2章 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の試作

2.1	緒言.....	22
2.2	実験方法.....	22
2.2.1	供試材ならびにクラッド材の作製.....	22
2.2.2	組織観察.....	24
2.2.3	ブレイジングシートへの加工試験.....	24
2.3	実験結果.....	25
2.3.1	皮材の断面組織.....	25
2.3.2	界面組織の比較.....	32
2.3.3	圧延材の断面組織.....	34
2.4	考察.....	36
2.4.1	皮材凝固組織の形成に及ぼす Si 組成の影響.....	36
2.4.2	界面組織に及ぼす皮材 Si 組成の影響.....	40
2.4.3	タンデム式双ロール法における皮材の凝固挙動.....	44
2.5	小括.....	46

第3章 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した A3003/A4045 クラッド材界面の接合状態

3.1	緒言.....	49
3.2	実験方法.....	50

3.2.1	供試材	50
3.2.2	A3003 板/A4045 溶湯接触試験	51
3.2.3	組織観察方法	53
3.2.4	硬さ測定	53
3.3	実験結果	54
3.3.1	溶湯接触試験における断面組織観察	54
3.3.2	溶湯からの入熱が界面接合状態に及ぼす影響	58
3.3.3	溶湯からの入熱による A3003 への影響	62
3.4	考察	65
3.4.1	タンデム式双ロール法における皮材溶湯からの入熱の影響	65
3.4.2	芯材最表面の熔融による酸化皮膜除去	70
3.5	小括	72
第 4 章	タンデム式縦型高速双ロールキャスト法における Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の界面接合状態に及ぼす皮材 Si 組成の影響	
4.1	緒言	74
4.2	実験方法	74
4.2.1	供試材	74
4.2.2	溶湯接触試験	75
4.2.3	組織観察	76
4.3	結果および考察	76
4.3.1	溶湯接触試験における断面組織観察	76
4.3.2	2 段目ロールギャップにおける冷却が界面付近の凝固組織に及ぼす影響	81
4.3.3	共晶組成以上の皮材 Si 組成における界面付近の凝固形態	85
4.4	小括	88
第 5 章	タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した自動車熱交換器用ブレイジングシートの組織とろう付特性	
5.1	緒言	90
5.2	実験方法	91
5.2.1	供試材ならびにクラッド材の作製	91
5.2.2	ブレイジングシートの加工手順	93

5.2.3	組織観察	94
5.2.4	引張試験	95
5.2.5	ろう付特性評価	95
5.3	実験結果.....	96
5.3.1	中間焼鈍前後のミクロ組織および力学的特性の違い	96
5.3.2	ろう付加熱前のミクロ組織の違い	98
5.3.3	ろう付加熱後のミクロ組織	102
5.3.4	引張試験結果ならびにろう付特性評価	103
5.4	考察	105
5.4.1	熱延材のろう付加熱中の再結晶挙動	107
5.4.2	タンデム式双ロール材のろう付加熱中の再結晶挙動	108
5.4.3	ろう付加熱後にタンデム式双ロール材が圧延方向に伸長した再結晶粒となる要因 109	
5.5	小括	111
第 6 章	タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した自動車熱交換 器用ブレイジングシートのろう付特性	
6.1	緒言	113
6.2	実験方法.....	114
6.2.1	供試材ならびにクラッド材の作製	114
6.2.2	ブレイジングシートの作製	115
6.2.3	組織観察	116
6.2.4	サグ試験およびドロップ試験	117
6.3	実験結果ならびに考察.....	118
6.3.1	5 %NaOH 水溶液による板厚調整	118
6.3.2	中間焼鈍後の芯材再結晶挙動	119
6.3.3	ろう付特性およびろう付加熱後の断面組織	121
6.3.4	17 %Si においてろう侵食量が増加した要因	126
6.4	小括	129
第 7 章	結論.....	131

第1章 緒論

1.1 アルミニウム合金クラッド材

異種金属や異種合金の板材を積層させ層状に接合したクラッド材は，単一の素材では実現し得ない特性や付加価値を有していることから，多機能材料や異種金属の継ぎ手などとして幅広い分野で応用されている¹⁻⁶⁾．アルミニウム合金から構成されるクラッド材の最も代表的な使用例としては，航空機用の外板⁷⁻⁹⁾や自動車熱交換器用ブレイジングシート¹⁰⁻¹³⁾が挙げられる．航空機用の外板としては高強度アルミニウム合金として知られる 2000 系合金や 7000 系合金などに，耐食性を付与する目的で純アルミニウムや少量の Zn を含有した A7072 などをクラッドしたものが，軽量かつ高強度・高耐食性を有した板材として利用されている．ラジエータやコンデンサなど，自動車に搭載される熱交換器用材料には，かつて熱伝導率が高い銅が用いられていた．しかし近年では部材軽量化への要求の高まりから，アルミニウム合金クラッド材を用いて，放熱フィンと冷媒チューブをろう付によって接合する熱交換器用ブレイジングシートへの置換えが進められている．本研究ではこの自動車熱交換器用ブレイジングシートに着目しており，これについては後ほど詳しく説明する．また 3000 系合金や 1000 系合金からなるハニカムコアの両面に，5000 系合金や 6000 系合金などの高強度外板を貼り合せたサンドイッチパネルは，新幹線のような高速鉄道車両や建築物などに利用されている(**Fig. 1-1**)¹⁴⁻¹⁶⁾．これは内部が中空であるため，パネル全体の相対密度を小さくし，曲げ変形の際に最大応力がかかる最表面に高強度外板を貼り合せたことで，極めて高い比曲げ剛性を実現した材料である．こうしたサンドイッチパネルにおいても外板の片側，もしくはコアにろう材を貼り付けたクラッド材を用い，ろう付によって外板とコアを接合するものがある．

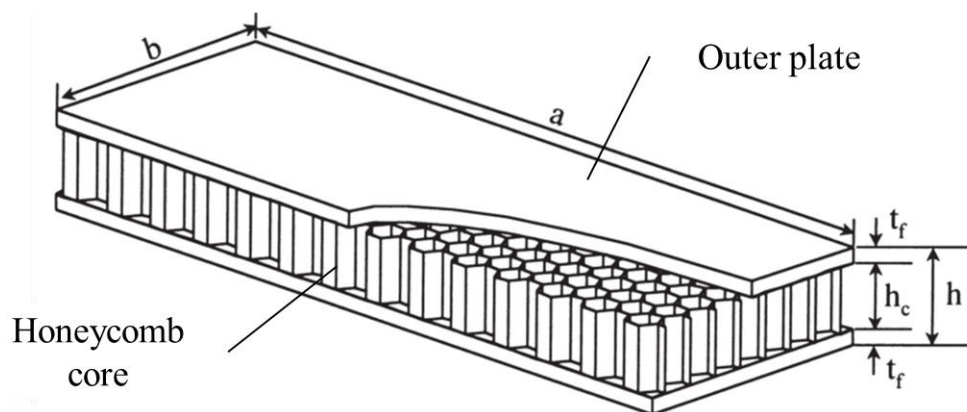


Fig. 1-1 Example of honeycomb structure¹⁴⁾.

(J. Paik, A. Thayamballi, G. Kim (1999))

以上のような代表的な使用例以外にも、近年では純アルミニウムに体積率で 50 %前後の中性子吸収材料(B_4C)を含む複合材の両面に、強度や耐食性を付与する目的で 5000 系合金を貼り合せた板材(**Fig. 1-2**)が、従来のコンクリートや鉛板に比べて軽量かつ、組み立てや分解が容易な放射線遮へい板として販売されている^{17,18)}。このように様々な分野においてアルミニウム合金クラッド材の用途は年々拡大している。

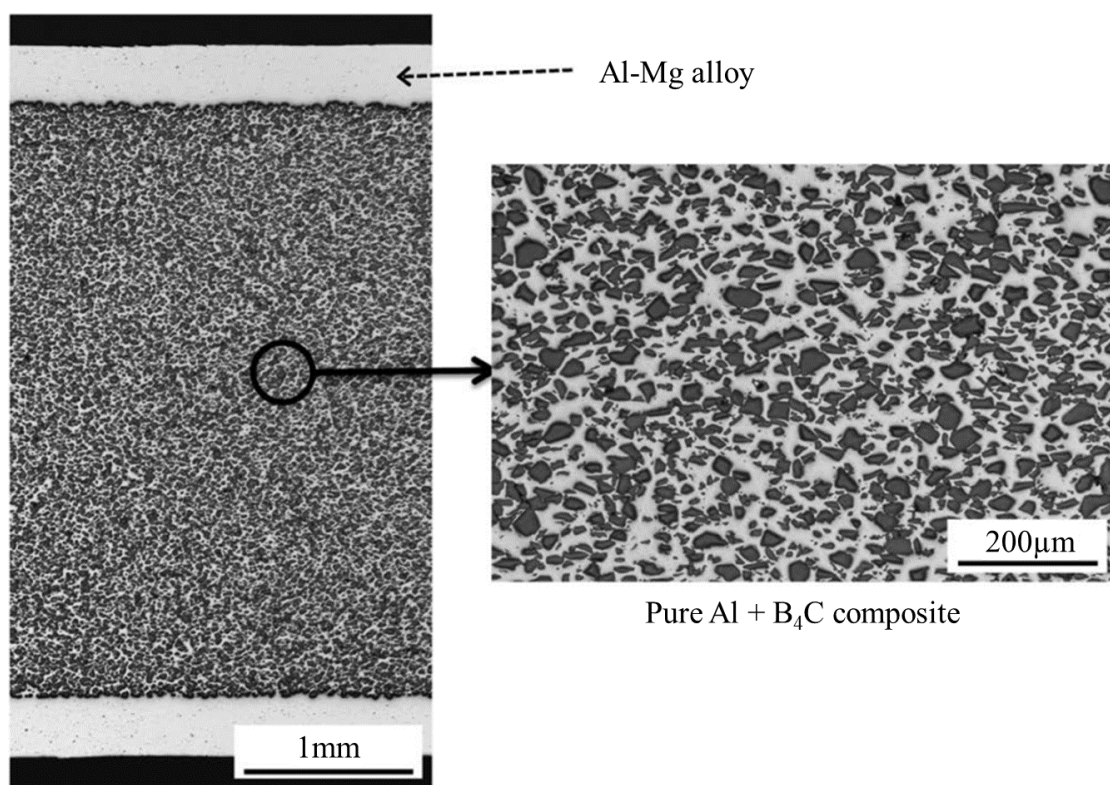


Fig. 1-2 Cross section image of neutron absorber clad material¹⁸⁾.

(MAXUS[®], Nippon Light Metal Company, Ltd.).

(近藤啄年，クロースザヴィエ，山崎俊明，本望秀樹，田中昭衛，上村雄介，長澤大介 (2016))

1.2 自動車熱交換器用ブレイジングシート

アルミニウム合金クラッド材の代表的な使用例として、自動車や空調機器などに搭載される熱交換器を製造する際に用いられるブレイジングシートがある。熱交換器はエンジンなどの高温部の熱を吸収した冷媒流体が、冷却管内を通過する際にフィンなどの伝熱面を介して冷却された後、再度高温部材を冷却するサイクルを行う装置である(**Fig. 1-3(a)**)。冷却効率を上げるためには1台の熱交換器における放熱フィンの表面積を大きくすることが有効であるため、フィン材は波形の成形加工(コルゲート加工)が施された後、ごく狭い範囲において非常に多くの接点数で、冷媒が通過する母材チューブと接合される(**Fig. 1-3(b)**)。

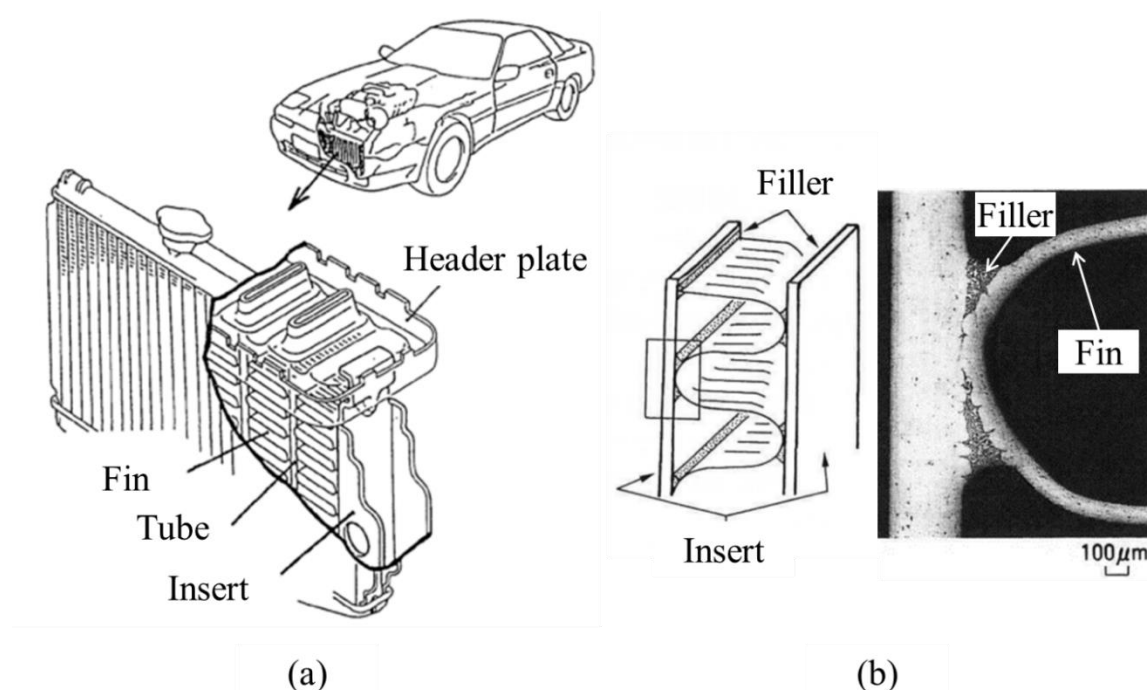


Fig. 1-3 Example of heat exchanger (a) and detail of brazing area (b)¹¹⁾.

(伊東章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 瀧川淳 (1994))

この多点同時接合を行う際に有効なのがブレイジングシートを用いたろう付である(**Fig. 1-4**)。一般的に熱交換器用ブレイジングシートは、フィン材となる芯材にろう材となる皮材を、両側あるいは片側に貼り合せたクラッド材であり、芯材部分は A3003 などの Al-Mn 系合金、皮材部分は A4045 などの Al-Si 系合金のように熔融温度が大きく異なる合金で構成されている。こうしたクラッド材に、ろう付加熱と呼ばれる比較的高温の熱処理を施すとろう材のみが優先的に熔融する。コルゲート加工を施したブレイジングシートを母材チューブと固定した状態でろう付加熱を施すと、熔融したろう材はフィン材と母材チューブとの接点部分へ毛細管現象により流動する。そして冷却後に凝固したろう材が継ぎ手を形成することで、1 度の加熱によりフィ

ン材と母材の接合点全ての接合が得られる。ブレイジングシートには様々な種類があり、片側にろう材を、もう片側には犠牲陽極材として Al-Zn 系合金を貼り付けたものや、ろう材を母材チューブ側に貼り付け、ろう材のついていないフィン材(ベア材)とで接合を行うものなどがある¹⁹⁾。

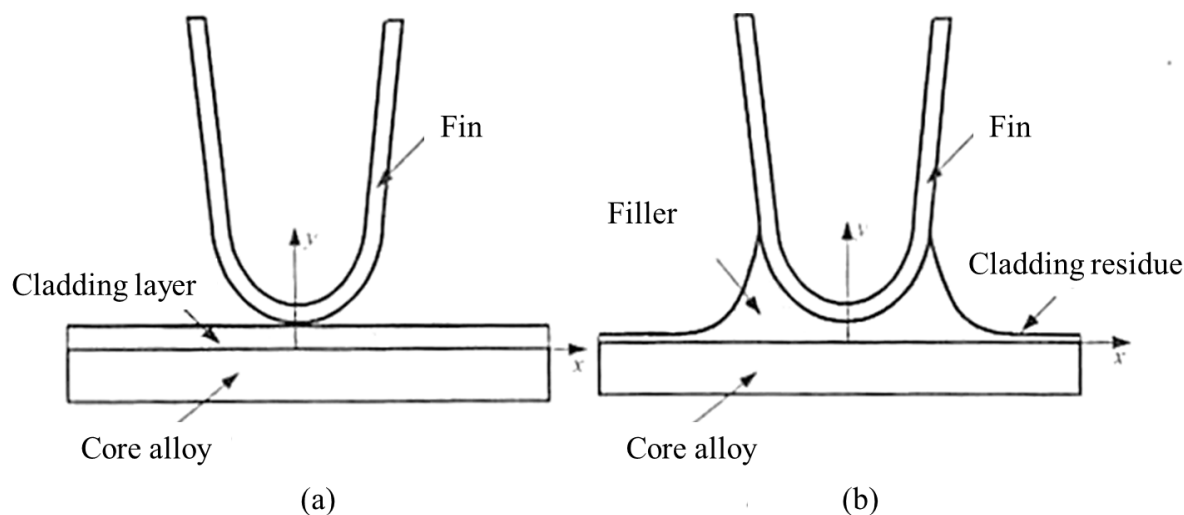


Fig. 1-4 Schematic image of brazing process¹³⁾.

(a) Before brazing, (b) after brazing.

(D.P. Sekulic, F. Gao, H. Zhao, B. Zelmer, Y. Qian (2004))

熱交換器用ブレイジングシートには様々な要求特性があり、これらを達成するために数多くの研究が行われている。フィン材には一般に強度と耐食性のバランス、さらには熔融温度の高さなどから A3003 をベースとした Al-Mn 系合金が広く用いられ、高強度であることはもちろんのこと^{20,21)}、コルゲート加工時に破断しない高い延性^{22,23)}、冷媒との接触や風雨に曝される使用環境下における耐腐食性^{24,25)}、さらにはろう材を熔融させ接合する際のろう付性^{26,27)}など多岐にわたる性能が求められる。ろう材には Al-Si 亜共晶合金をベースとし、不純物の Fe を 0.2 % 程度に抑えた A4045(Al-10 %Si)や A4343(Al-7 %Si)などが用いられ、Cu や Mg などが用途に応じて添加される¹⁰⁾。ろう材はろう付加熱時に低温で熔融し良好な流動性を示すこと、また熔融ろうと母材との接合を阻害する酸化皮膜を破壊するために、ろう付加熱時に塗布されるフラックスと過剰に反応しないこと、接合後の使用環境下における疲労特性・クリープ特性を備えていることなどが求められる。流動開始温度の低下を目的として主要添加元素である Si や、Cu 組成を調整した研究例^{28,29)}などもある。またこれらに加え、環境負荷低減のために自動車熱交換器にはさらなる軽量化が要求されており、高性能化と薄肉化の両立が必須となっている。

1.3 アルミニウム合金クラッド材の製造プロセス省工程化

自動車熱交換器用ブレージングシートをはじめとするアルミニウム合金クラッド材は、一般に熱間圧延接合法³⁰⁻³³⁾(Hot-Roll Bonding, 以下熱延法, HRB と略記)により製造される。熱延法の概略図を **Fig. 1-5** に示す。熱延法では、クラッド材を構成する各層のスラブを DC 鋳造^{34,35)}により別々に作製し、表面付近の溶質偏析層などを除去するための面削を行い、熱間圧延や冷間圧延によって各スラブを所定の板厚に整える。続いて板厚調整したスラブ表面の潤滑剤を洗浄し、各スラブを重ね合わせた状態で仮付け溶接する。その後仮付け溶接したスラブを熱間圧延すると面同士の摩擦やスラブ表面の塑性変形により、重ね合わせ面の酸化皮膜が破壊され、露出した新生面同士が接触することによりスラブ同士が接合される³¹⁻³³⁾。最終的に接合したクラッドスラブを所定の製品板厚まで冷間圧延することでアルミニウム合金クラッド材が製造される。熱延法はアルミニウム合金同士をクラッドする手法としては広く一般に用いられている。しかし前述のように工程数が非常に多いため消費エネルギーが大きく、歩留まりも低い。環境意識の高まりから、自動車や航空機など輸送機器における燃費向上のような直接的な CO₂ 排出量削減のみならず、製品の製造から廃棄する段階までを考慮した工程の効率化・低エネルギー化による環境負荷の低減、いわゆるライフサイクルアセスメントが重要視されている。このような背景からアルミニウム合金クラッド材の製造プロセスを省工程・省エネルギー化する試みがこれまで数多くなされてきた。

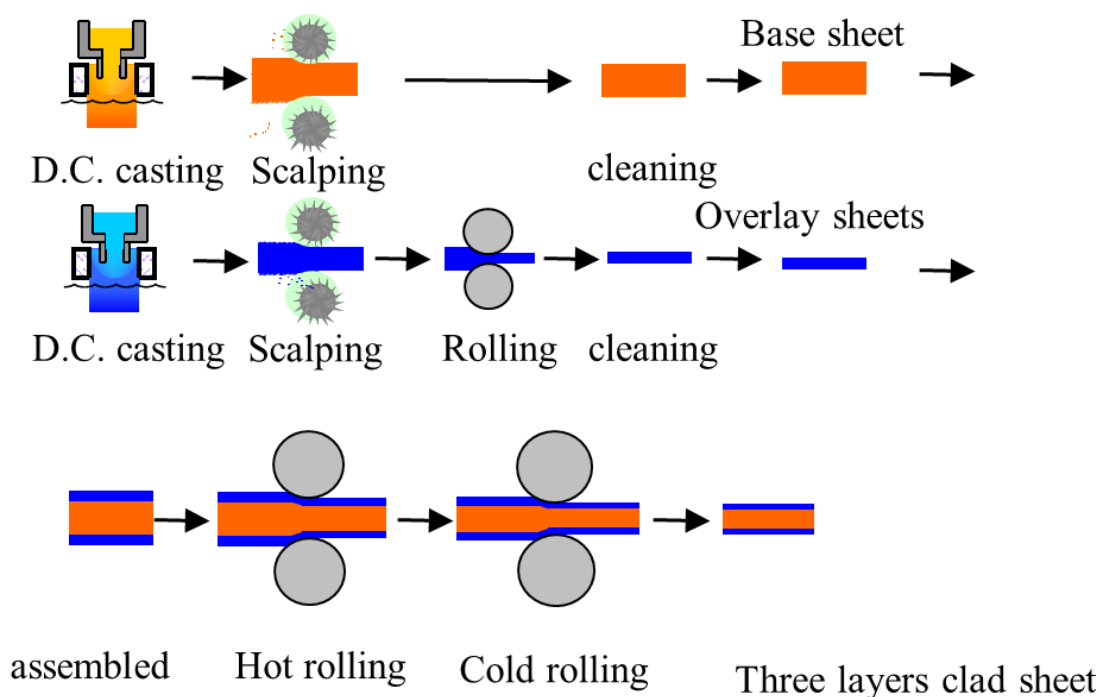


Fig. 1-5 Schematic image of hot-roll bonding process³⁶⁾.

(中村亮司 (2013))

例えば Novelis Fusion 社が開発した Fusion 法³⁷⁻³⁹⁾は DC 鑄造を応用した手法で、異なる合金の溶湯を同時に鑄型に流し込み、内側スラブの表面を仮の鑄壁のように用いることで溶湯から直接クラッドスラブを鑄造することができる(**Fig. 1-6**)。この手法は熱延法と比較すると、接合のための熱間圧延を省略できる一方で、鑄造速度は一般的な DC 鑄造と同程度の数 mm/s のため、高温の状態で長時間接触する両スラブの界面において厚い合金化領域が形成されるという問題がある。さらに最終的に製品を製造するためには、出来上がった板厚数百 mm のクラッドスラブを繰り返し圧延する必要がある。

ベルトキャスト法^{40,41)}や横型双ロールキャスト法^{42,43)}によって作製した薄板を出発材とすることで、総圧延量を削減する方法も考えられる。これらの手法によって作製した薄板は急冷凝固による特性の向上などが期待されるが、生産速度が数 m/min と遅いことが欠点である。また急冷凝固で作製した板材も、板材同士を接合するために熱間圧延を行う必要があるため組織の粗大化などが懸念される。

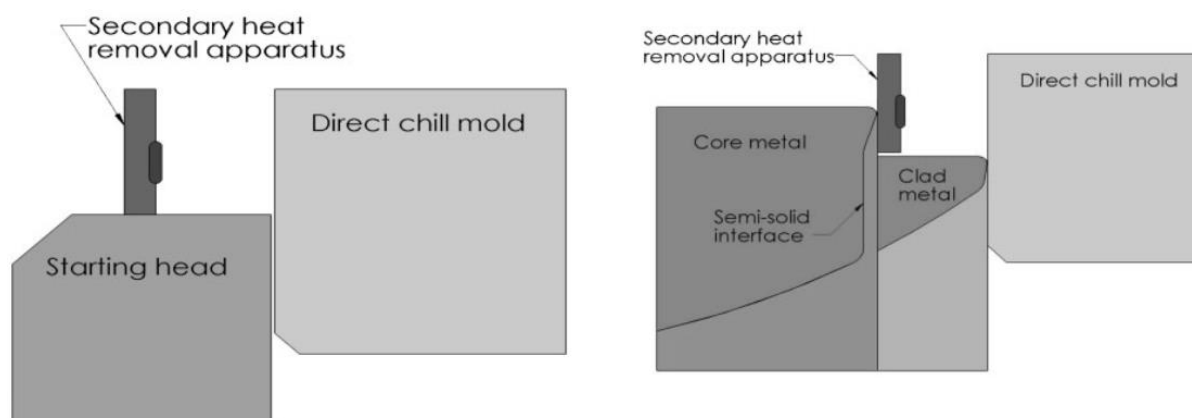


Fig. 1-6 Novelis Fusion Technology³⁸⁾.

(A. Gupta, S. T. Lee, R. B. Wagstaff (2013))

1.4 ロールキャスト法によるクラッド材製造プロセス

1.3 にて紹介したプロセスは、どれも繰り返し圧延を施す必要があるという点で、工程数や消費エネルギーの多さという熱延法の問題の根本的な解決には至っていなかった。これに対し、溶湯から直接薄板のクラッド材を作製出来ることから、ロールキャスト法によりクラッド材を作製する手法がこうした問題の解決策として注目されてきた。**Fig. 1-7** に単ロールによるメルトドラッグ法⁴⁴⁻⁴⁶⁾を用いた合金板作製プロセスを示す。メルトドラッグ法とは回転する冷却ロールにノズルを接触させた状態で溶湯を流し込み、溶湯とロールが接触することで凝固殻が形成され、この凝固殻がロール回転方向に引きずられていくことにより合金の薄板を作製する

手法である(Fig. 1-7(a)). そして Fig. 1-7(b)のようにノズルを 2 つ使用することにより, 1 層目の凝固殻の上に 2 層目の凝固殻を成長させることで, 溶湯から薄板のクラッド材を直接作製することが可能である⁴⁷⁾. ただし本手法の生産速度はおよそ数 m/min 程度であり 1 層目の凝固殻と 2 層目の溶湯が接触する間に, 合金の組み合わせによっては 1 層目が再溶解する恐れがある. また 2 層目は 1 層目の凝固殻を介した凝固となるため, 冷却速度が遅く粗大な凝固組織となる.

このような単ロールにおける課題を解決するために検討された, 双ロールによるクラッド材製造方法の例⁴⁸⁾を **Fig. 1-8** に示す. 単ロールによるメルトドラッグ法との相違点は, クラッドする合金を両ロールで急冷することから, ロールに接する側は微細な凝固組織を呈していることである. 一方で両合金が接触する界面においては液相同士の接触となるため, この場合でも合金化領域の形成や界面での再溶解などが懸念される⁴⁹⁾.

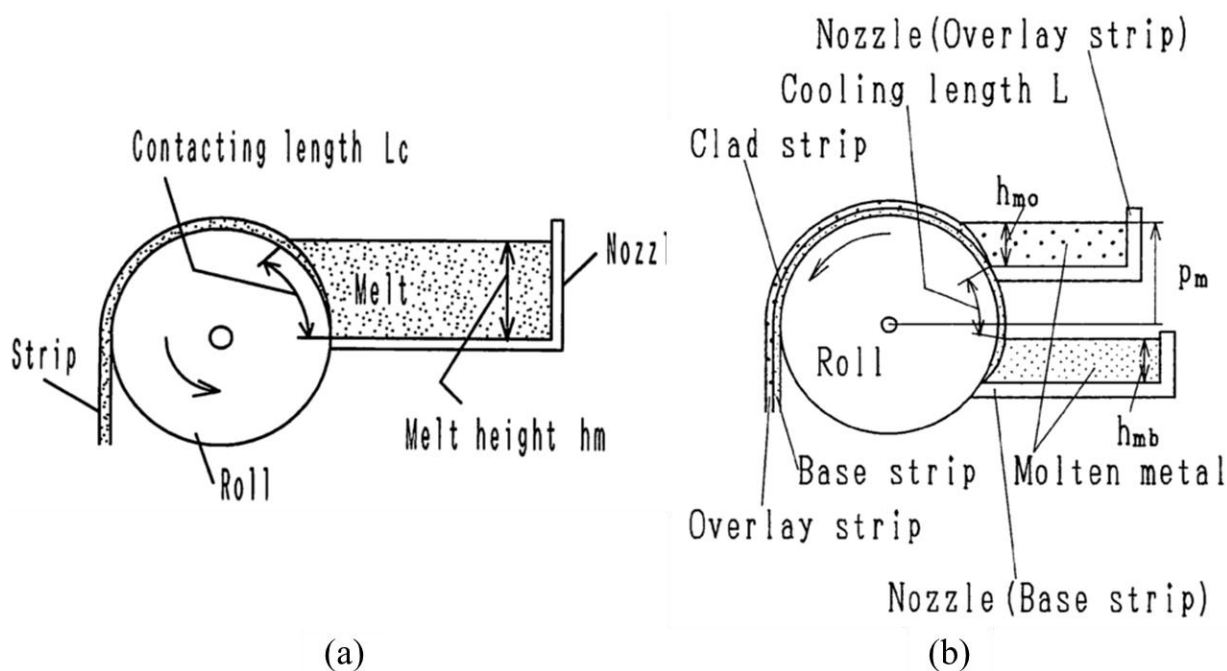


Fig. 1-7 Melt drag process by single roll caster.

(a) Single layer type⁴⁴⁾, (b) clad type⁴⁷⁾.

(羽賀俊雄, 石原勝之, 片山剛, 西山丈司(1998), 鈴木進補, 羽賀俊雄, 本村貢(1995))

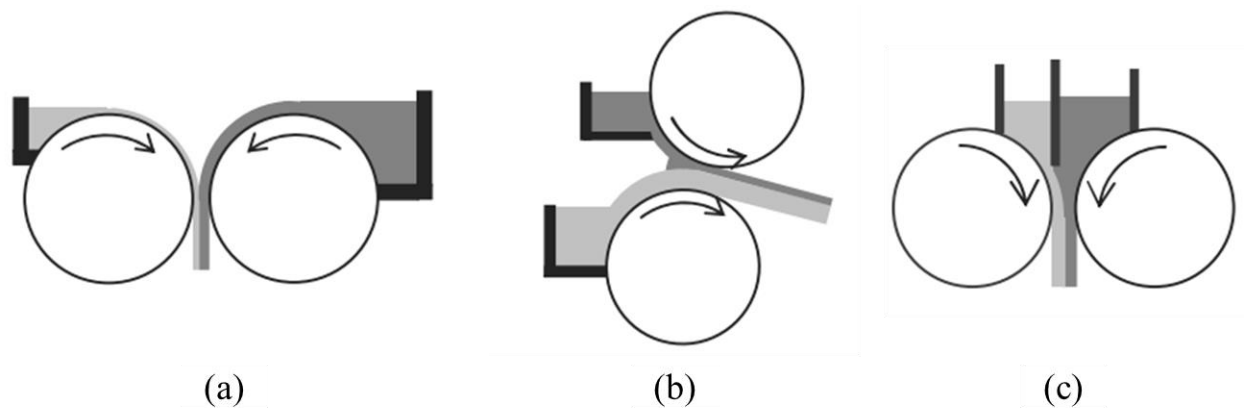


Fig. 1-8 Clad strip fabrication process by twin-roll casting⁴⁸⁾.

(a) Melt drag type, (b) horizontal type, (c) vertical type.

(R Nakamura, T Yamabayashi, T Haga, S Kumai, H Watari (2010))

1.5 縦型高速双ロールキャスト法を応用した省工程クラッド材製造プロセス

このような背景から，羽賀らは溶湯から直接薄板のアルミニウム合金クラッド材を，高速で製造できるタンデム式縦型高速双ロールキャスト法^{48,49)}(Vertical-type Tandem Twin-Roll Casting, 以下タンデム式双ロール法，VT-TRC)という手法を開発した．これは同じく羽賀らが開発した縦型高速双ロールキャスト法^{50,51)}(Vertical-type high-speed Twin-Roll Casting, 以下縦型双ロール法，V-TRC と略記)を応用し，従来の手法では固相/固相間や液相/液相間で行っていたクラッド材の接合を固相/液相間で実現した手法である．縦型双ロール法では従来の横型双ロールキャスト法において，熱間圧延にも利用していた一対の冷却ロールの片側をバネ固定とし，さらにロール上部に溶湯プールが一定量維持されるようノズルと押え板を設置することで，生産速度を数十 m/min にまで飛躍的に増加させた手法である．そしてタンデム式双ロール法では縦型高速双ロールキャストを垂直方向に多段配置することにより，わずか 1 工程で溶湯から板厚数 mm のクラッド材を作製可能である．本手法の模式図を **Fig. 1-9** に，装置の外観写真を **Fig. 1-10** 示す．また本装置におけるロール材質などの基本諸元を **Table 1-1** に示す．

タンデム式双ロール法では下記のような手順でクラッド材を作製する．

- ① 1 段目双ロールに芯材溶湯を流し込むと，溶湯がロールによって急冷され，ロール表面から凝固殻が成長する．
- ② 凝固殻はロールの回転に伴い，成長しながら 1 段目ロール間隙へと移動し，両側のロールから成長してきた凝固殻同士が接触し(キスポイント)，合体することで板となり芯材が 1 段目ロール間隙から排出される．

③ 1 段目で作製された芯材を 2 段目ロール間隙へ誘導し、芯材が通過するのと同時に皮材溶湯を 2 段目ロール間隙に流し込む。

④ 2 段目ロール表面から皮材凝固殻が成長し、ロール間隙付近で芯材と皮材凝固殻が接合することでクラッド材となり 2 段目ロール間隙から排出される

なお Fig. 1-9 では双ロールが 2 段の模式図を示しているが、実験で使用している装置では Fig. 1-10 に示すよう双ロールは 3 段設置してある。前述の工程を再度 2 段目~3 段目においても繰り返すことで、各段に異なる合金溶湯を流し込むことにより 5 層クラッド材を作製したり、1 段目、2 段目に同種の溶湯を流し込むことで芯材を厚くするなどの応用が可能である³⁶⁾。本論文の中では基本的に 1 段目に芯材、2 段目に皮材溶湯を流し込んで鑄造を行っている。また Fig. 1-9 に示す CD, TD, ND はそれぞれ鑄造した板材の長手方向(鑄造方向と平行)、短手方向(板幅方向)、面方向(板厚方向)を表しており、組織写真や模式図などもこれに対応した方向を図示する。

1 段目で作製された芯材は、凝固が完了した固相状態で 2 段目溶湯プールにおいて皮材溶湯と接触するが、芯材の移動速度が極めて速いため皮材溶湯との接触時間も短時間であり、従来法と比較して溶融や合金化領域の形成は低減できると考えられている。また本手法は高効率に薄板のクラッド材を製造できるだけではなく、抜熱能に優れた双ロールにより金属溶湯を急冷凝固させ薄板を作製するプロセスであることから、不純物元素の無害化^{52,53)}、晶出物の微細化⁵⁴⁻⁵⁶⁾、さらには溶質固溶限の拡大などが期待されている⁵⁷⁻⁵⁹⁾。

本手法ではクラッド材を鑄造するにあたり、使用する合金組成に応じて Fig. 1-9 に示す各条件を設定する。

ロール周速： クラッド材の生産速度を決定するロール周速は代表値を鑄造条件として明記するが、実際は 1 段目に比べて 2 段目を若干速く設定している。周速差がない状態では 1 段目で作製した芯材が 2 段目で詰まる恐れがあるため、2 段目をやや速くし芯材にテンションがかかった状態を維持する必要がある。例えば A3003/A4045 クラッドではロール周速の代表値が 40 m/min であれば、1 段目を 39.5 m/min、2 段目を 40.5 m/min と設定している。他にも皮材凝固殻が厚く成長しやすい合金では、1 段目・2 段目の周速差をより大きくする必要がある。

注湯温度： 溶湯は黒鉛るつぼにて溶解し、断熱材で覆われた樋を通してロール間隙に流し込む。この間の温度低下を考慮して、注湯温度は各合金の液相線温度+15 °C を基準としている。

初期ロールギャップ：一対のロール軸と同じ平面上における両側ロールの間隔を初期(最小)ロールギャップと呼ぶ。後述の理由から鋳造される板の想定板厚よりも狭くする必要がある。

凝固距離：溶湯がロールと接触してからロールギャップに至るまでのロール周長である。セラミックファイバー製の断熱材で覆ったノズルの先端がロールと接触する位置によって調整する。溶湯とロールが接触してからロールギャップに至るまでの凝固殻の成長量は、周速と凝固距離の比で決まる凝固時間に依存し、周速が速く凝固距離が短くなれば薄く、周速が遅く凝固距離が長くなれば厚くなる。

初期バネ荷重：両側のロールから成長してきた凝固殻はロールギャップを押し広げ、初期バネ荷重とのバランスによってロールと凝固殻の密着性が担保される。また初期バネ荷重、ロールギャップ、凝固殻の成長量、内部の凝固組織が相互に影響し合い、鋳造材の板厚が決定される。

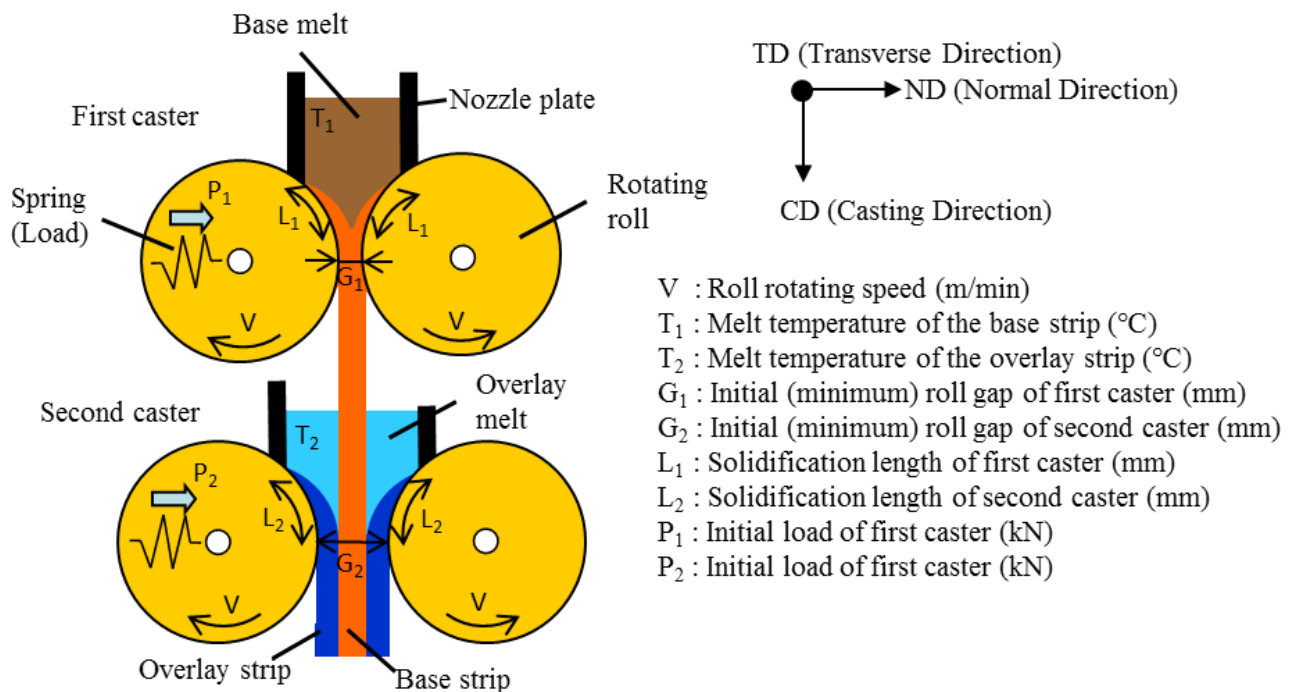


Fig. 1-9 Schematic image of vertical-type tandem twin-roll caster³⁶⁾.

(中村亮司 (2013))



Fig. 1-10 Appearance of vertical-type tandem twin-roll caster.

Table 1-1 Specification data of vertical-type tandem twin-roll caster.

Roll material	CCM-B (Cu-Cr-Zr alloy, CHUETSU METAL WORKS CO., LTD)
Roll diameter (mm)	200
Roll width (mm)	40 (First roll) 45 (Second roll) 50 (Third roll)
Water cooling system	Internal water cooling passage JD/65 × 50C-E57.5 (HITACHI)
Distance of roll shaft (mm)	400 (First to second, second to third)
Maximum melt pool height (mm)	150 (First roll) 100 (Second roll) 100 (Third roll)

作製したクラッド材の一例として，A3003/A4045 クラッド材の外観写真および板先端からの各位置における板厚を **Fig. 1-11** に示す．縦型双ロール法によって作製した板の板厚は溶湯プールに溜まる溶湯量に応じて，Fig. 1-11(b)に示すように変化する⁶⁰⁾．すなわち注湯初期の溶湯プールが増加する段階では板厚が増加し，溶湯量が一定の間は板厚も一定となるが，溶湯量が減少するのに伴い板厚が減少する．こうした板厚が一定の区間を板厚定常部と呼称し，組織観察や圧延用の試料などは，板厚定常部から採取したものを使用する．合金組成や溶湯量，各種鑄造

条件に依存するが、一度の注湯で長さ 3~4.5 m、定常部における厚さが 3~6 mm のクラッド材が
 鑄造される。各段でロール幅が異なるため板幅は使用する段数に応じ、2 段目までならば 45 mm、
 3 段目を使用すれば 50 mm となる。このため例えば 1 段目で芯材、2 段目で皮材を注湯して作
 製した場合、芯材は **Fig. 1-12(a)**に示すように全周を皮材で覆われており、エッジ部には芯材が
 存在しない領域が含まれている。特別に記述しない限り、本研究の組織観察はこうしたエッジ
 部を避け、Fig. 1-12(b)に示すように板幅方向が法線方向となる面(CD-ND 面)にて行っている。

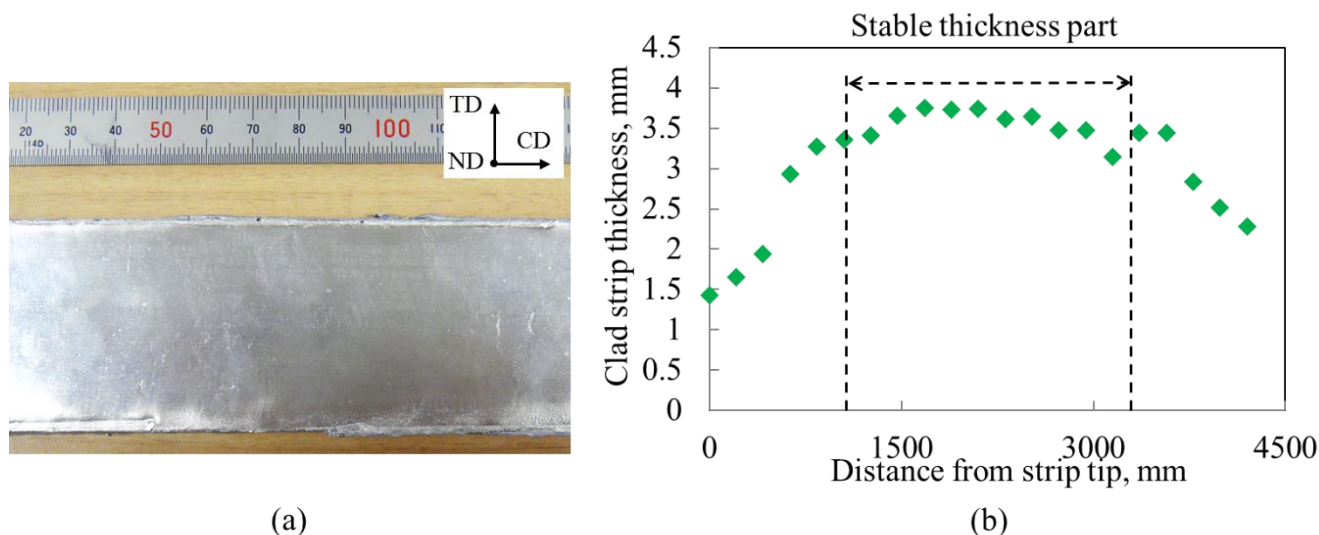


Fig. 1-11 (a) Appearance of A3003/A4045 clad strip fabricated by VT-TRC,
(b) clad strip thickness profile.

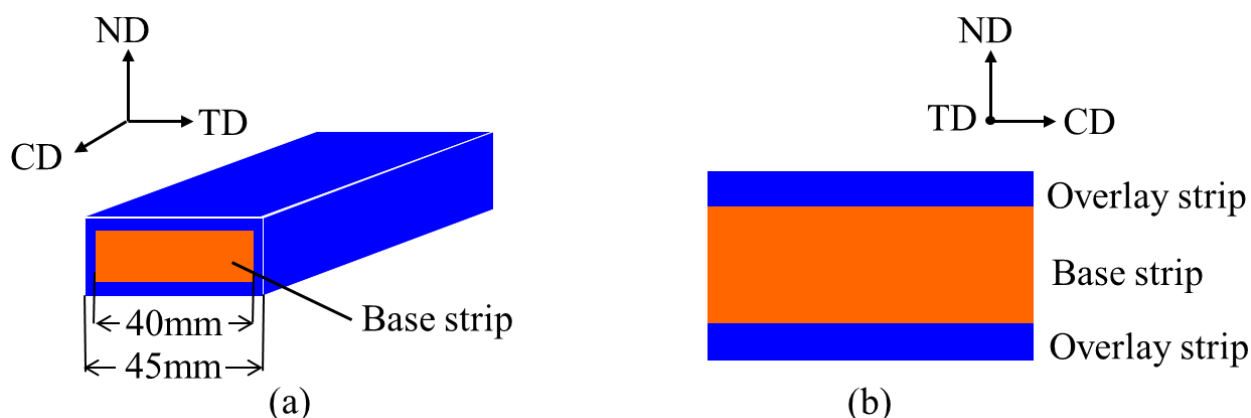


Fig. 1-12 Schematic image of clad strip.

(a) Overall view (TD-ND plane), (b) observation plane (CD-ND plane)

1.6 タンデム式双ロール法による熱交換器用ブレイジングシート製造

中村らの研究^{36,61)}において、タンデム式双ロール法と従来法である熱延法の両手法で、一般的な熱交換器用ブレイジングシートに用いられる A3003/A4045 クラッド材を作製し、これらを出発材として冷間圧延, 400 °C×2 h の中間焼鈍, ろう付加熱を行った後に引張特性を比較した。その結果タンデム式双ロール法によって大幅な省工程化を実現しつつ, 従来材と同等の機械的特性を得ることがわかった(**Fig. 1-13**)。ただしブレイジングシートの要求特性は前述の通り多岐にわたる上に, ブレイジングシートの薄肉化を達成するためにはさらなる高性能化を実現する必要がある。またタンデム式双ロール法は急冷凝固により薄板を作製するプロセスであるため, このような双ロール法の特徴を最大限活かすことにより, 工程数を大幅に削減した上で, 熱延法よりも優れた特性を有するブレイジングシートの作製が期待される。

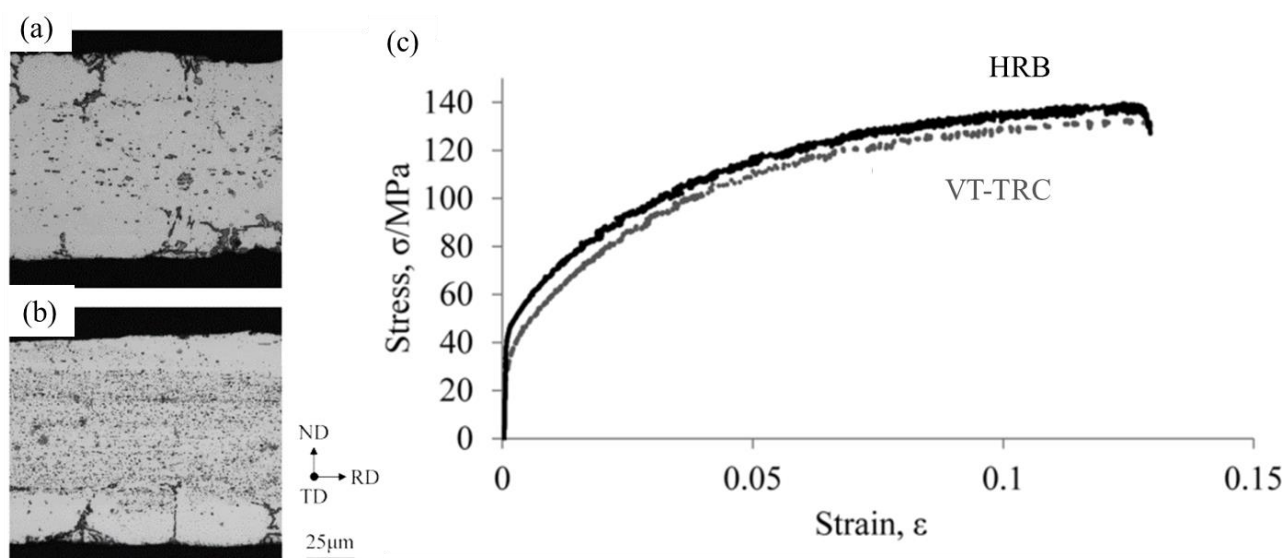


Fig. 1-13 Comparison of brazed samples fabricated by HRB and VT-TRC⁶¹⁾.

Microstructure of HRB (a), VT-TRC (b) and tensile test result (c).

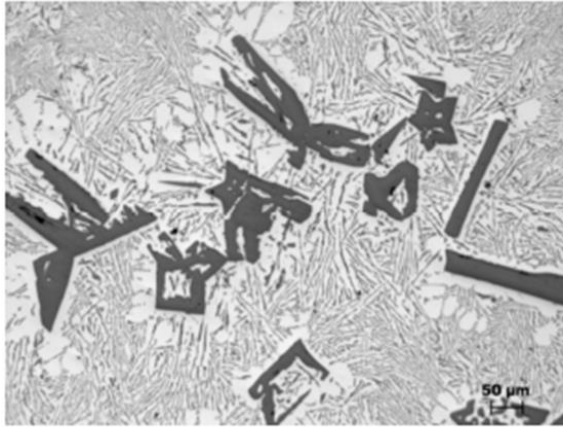
(中村亮司, 筒井あかり, 羽賀俊雄, 原田陽平, 熊井真次, 寺山和子, 新倉昭男 (2014))

そこで著者が着目したのが熱交換器用ブレイジングシートのろう材 Si 組成である。先述のように, 熱交換器用ブレイジングシートの特性向上を目的とした合金成分の調整に関する研究はフィン材, ろう材共に数多く報告されている。例えばフィン材に関する研究としては, 安藤ら, Ryu らがフィン材中の Si 濃度が再結晶に及ぼす影響を調査し, Si 濃度が固溶 Mn 量を変化させ再結晶挙動が変化することを明らかにした^{62,63)}。また吉野らはフィン材中の Si, Fe, Cu, Zn などの溶質濃度がろう付け加熱後の強度や耐食性のバランスに及ぼす影響について報告している⁶⁴⁻⁶⁶⁾。ろう材に関する研究例では, 大橋らがろう材の最表面に薄く純 Al をクラッドしたブレイ

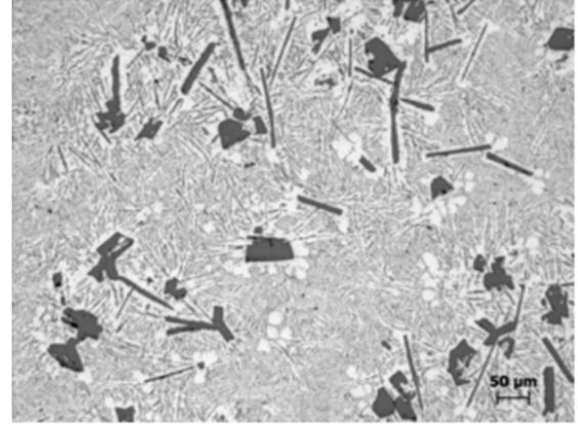
ジングシートをフラックスレスでろう付したところ，ろう材の酸化が純 Al 層によって抑制されろう付性が向上したと報告している⁶⁷⁾．また三宅らがろう材中の Mg 量を変化させ，フラックスレスろう付を行った際の酸化皮膜分解能におよぼす Mg 量の影響を調査している⁶⁸⁾．

こうした報告例がある一方で，ろう材の Si 組成として従来の亜共晶組成から増量した，共晶，過共晶組成の Al-Si 系合金が選択されることは少ない．その理由のひとつは Al-Si 系の共晶・過共晶合金の DC 铸塊には 100 μm 程度の粗大な初晶 Si 粒子が含まれ，これが熱延法においては，圧延中にマクロ的な破断の起点となったり，芯材に食い込む可能性があるためである．つまり従来の研究は，現在生産が行われている熱延法による製造を想定した研究であることから，大幅な組成の変更を行ってしまうと製造が出来なくなる恐れがあるため，自然と行われてこなかったと考えられる．しかし Al-Si 系合金では，Si を増加させると強度や熔融時の流動性が向上するという報告がある^{69,70)}．また亜共晶組成の範囲内で Si を変量して作製したブレージングシートのろう付実験において，ろう材の液相率は平均 Si 組成が高いほど増加すること，およびろうの熔融が Si 粒子の周囲から起こることなどから，Si 組成が高く共晶相の面積率が高い試料において，フィレット面積の増加や流動開始温度の低下などが報告されている^{28,71,72)}．

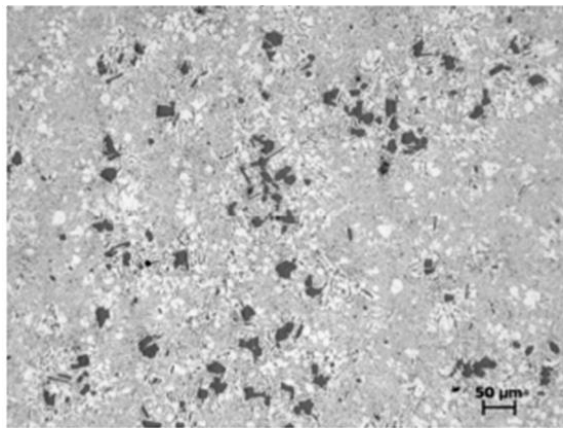
一般的に冷却速度が上がるほど凝固組織は微細になるが，これは **Fig. 1-14** に一例を示すように Al-Si 系過共晶合金における初晶 Si 粒子においても同様である⁷³⁻⁷⁶⁾．また共晶温度以下まで溶湯を急冷凝固させると，共晶組成でなくとも初晶が晶出せず，共晶組織のみとなるカップルドゾーンがあることが知られている．ただし Al-Si 系合金は共晶組織のみとなる温度-組成範囲が過共晶側に片寄ったスキュードカップルドゾーン⁷⁷⁾となっており，この範囲では温度勾配や成長速度，液相の溶質濃度によって $\alpha\text{-Al}$ 相や Si の晶出，共晶組織の形態変化があると報告されている(**Fig. 1-15**)^{78,79)}．すなわちタンデム式双ロール法の急冷凝固により，初晶 Si の晶出を抑制したり，微細化することで皮材 Si 組成の適用範囲を拡大できれば，流動性の向上や熔融温度の低下による皮材量の削減につながり，ブレージングシートの薄肉化に貢献出来ると考えた．また，皮材中の Si はろう付加熱の昇温中に芯材へ拡散するため，熔融段階における皮材 Si 組成は出発材作製時よりも低くなり，流動性が低下する恐れがあると言われている^{10,72)}ことから Si 組成の増加には意義があると考えた．



(a)



(b)

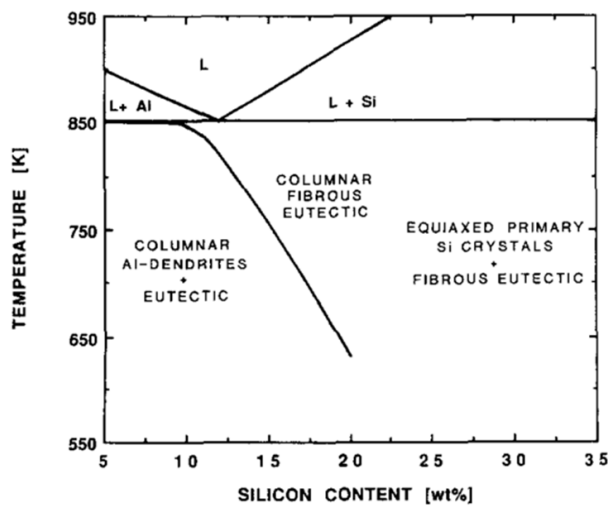


(c)

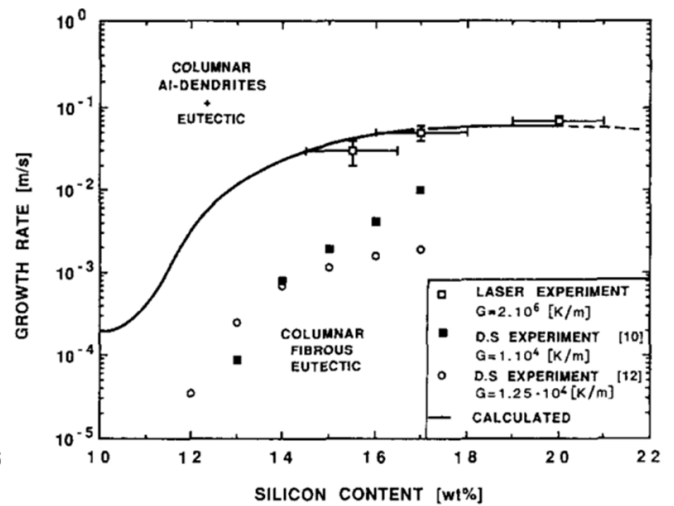
Fig. 1-14 Primary Si particle refinement in Al-15 %Si with different cooling rates⁷³⁾.

(a) $\sim 3.5 \text{ Ks}^{-1}$, (b) $\sim 10 \text{ Ks}^{-1}$, (c) $> 100 \text{ Ks}^{-1}$.

(Z. Zhang, H-T. Li, I-C. Stone, Z. Fan (2012))



(a)



(b)

Fig. 1-15 (a) Example of skewed coupled zone.

(b) Solidification morphology dependence on growth rate and Si content⁷⁸⁾.

(M. Pierantoni, M. Gremaud, P. Magnin, D. Stoll, W. Kurz (1992))

1.7 本研究の目的および本論文の構成

以上示したように、タンデム式双ロール法では溶湯の急凝固により板厚数 mm のアルミニウム合金クラッド材が高効率に生産でき、急凝固によって熱交換器用ブレージングシートの特性が向上すると期待されている。またろう材の Si 組成を増加することでろう材の流動性向上や、熔融温度低下によるろう付サイクルの効率化などが実現すれば、ブレージングシートの高性能化に寄与できるものの、従来法ではそのようなブレージングシートは作製が困難である。このような背景から、タンデム式双ロール法の急凝固によって初晶 Si 粒子を微細化することで従来よりも Si 組成の多い合金を熱交換器用ブレージングシートの皮材に適用可能と考えた。

ただし縦型双ロール法における晶出物の微細化に関する報告⁵²⁻⁵⁶⁾はいくつかあるものの、タンデム式双ロール法においてそういった研究は現在までに報告されていない。また先述のように皮材 Si 組成を変更した場合に、従来と同じようにクラッド材を鑄造できるのか、具体的に Si 組成の拡張がどこまで可能であるか不明である。さらにはタンデム式双ロール法によって作製することにより、従来法で作製した場合と比べてどのようなろう付特性が得られ、それが Si 組成を変更することでどう変化するかを検討しなければならない。

そこで本研究では、従来法では作製が困難とされていた組成まで皮材の Si 組成を増量し、Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の製造が可能であるかを試作した。さらにその皮材全域と、芯材/皮材界面付近の凝固組織を観察し、本手法におけるクラッド材の製造プロセスを詳細に検討した。続いてタンデム式双ロール法と熱延法によって作製したブレージングシートのろう付特性を比較し、タンデム式双ロール法によるろう付特性向上の可能性を調査した後、試作した高 Si 組成のブレージングシートのろう付特性を検証することを目的とした。

以下、本論文の構成を示す。

第 1 章「緒論」では、アルミニウム合金クラッド材の代表的な使用例と、製造方法の問題点や省工程・省エネルギー化のために行われてきたこれまでの試みなどを解説した。そしてこれらを踏まえて高効率にクラッド材を製造可能なタンデム式縦型高速双ロールキャスト法と、本手法による熱交換器用ブレージングシートの皮材 Si 組成拡張によるろう付特性向上の可能性について検討し、本研究の目的を述べた。

第 2 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の試作」では、タンデム式双ロール法による熱交換器用ブレージングシートの皮材 Si 組成拡張を図るために、芯材が A3003、皮材が Al-10%Si, 12.6%Si, 14%Si, 17%Si の 4 種類の Al-Si 合金からなるクラッド材を作製し、皮材凝固組織と界面の接合状態に Si 組成が

及ぼす影響について検討した。また作製したクラッド材を圧延加工などに供することで、通常よりも Si 組成の多い熱交換器用ブレイジングシートの作製が可能であるか調査した。その結果 Al-17%Si においても圧延加工は可能であり、本手法によって皮材 Si 組成は 17 %まで拡張可能であることがわかった。

第 3 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した A3003/A4045 クラッド材界面の接合状態」では、タンデム式双ロール法における芯材と皮材の接合挙動について明らかにするために、クラッド材製造プロセスにおける芯材と皮材溶湯との接触状態を模擬する実験を行った。種々の表面状態の A3003 板を準備し、そこに A4045 溶湯を接触させ皮材の凝固組織や界面における接合状態を比較した。

第 4 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法における Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の界面接合状態に及ぼす皮材 Si 組成の影響」では皮材 Si 組成が亜共晶組成から共晶組成以上へと変化した際の界面における凝固挙動が、接合状態に及ぼす影響について調査した。

第 5 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した自動車熱交換器用ブレイジングシートの組織とろう付特性」では、従来法である熱延法と、タンデム式双ロール法の両手法により作製した A3003/A4045 クラッド材を出発材とし、一般的な熱交換器用ブレイジングシートの製造プロセスに供した後、それぞれのろう付特性を比較した。

第 6 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した自動車熱交換器用ブレイジングシートのろう付特性」では、第 2 章~第 4 章で検討した熱交換器用ブレイジングシートにおける皮材 Si 組成の拡張によって、熱交換器用ブレイジングシートのろう付特性がどのように変化するかを調査し、Si 組成拡張の可能性について検討した。

第 7 章「結論」では、各章で得られた成果を総括し、結論を述べた。

参考文献

- 1) M. Jafarian, M. S. Rizi, M. Jafarian, M. Honarmand, H. R. Javadinejad, A. Ghaheeri, M. T. Bahramipour, and M. Ebrahimian: *Mater. Sci. Eng. A*, **666** (2016) 372–379.
- 2) 山口富子: スマートプロセス学会誌, **4** (2015) 79–82.
- 3) 西脇淳人, 相澤祐輔, 原田陽平, 熊井真次: スマートプロセス学会誌, **4** (2015) 95–101.
- 4) Y. Aizawa, J. Nishiwaki, Y. Harada, S. Muraishi, and S. Kumai: *J. Manuf. Process.*, **24** (2016) 100–106.
- 5) B. Li, Y. Shen, L. Luo, and W. Hu: *J. Alloys Compd.*, **658** (2016) 904–13.
- 6) K. S. Lee, D. H. Yoon, H. K. Kim, Y.-N. Kwon, and Y.-S. Lee: *Mater. Sci. Eng. A*, **556** (2012) 319–330.
- 7) E. A. Starke and J. T. Staley: *Prog. Aerosp. Sci.*, **32** (1996) 131–172.
- 8) S. G. Pantelakis, A. N. Chamos, and A. T. Kermanidis: *Theor. Appl. Fract. Mech.*, **57** (2012) 36–42.
- 9) T. Dursun and C. Soutis: *Mater. Des.*, **56** (2014) 862–871.
- 10) 今泉重威: 軽金属, **29** (1979) 115–127.
- 11) 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.
- 12) W. . Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. . Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vieregge: *Mater. Sci. Eng. A*, **280** (2000) 37–49.
- 13) D. P. Sekulic, F. Gao, H. Zhao, B. Zellmer, and Y. Y. Qian: *Weld. J.*, **83** (2004) 102s–110s.
- 14) J. Kee Paik, A. K. Thayamballi, and G. Sung Kim: *Thin-Walled Struct.*, **35** (1999) 205–231.
- 15) G. W. Kooistra, D. T. Queheillalt, and H. N. G. Wadley: *Mater. Sci. Eng. A*, **472** (2008) 242–250.
- 16) C. Kiliçaslan, M. Güden, I. K. Odaci, and A. Taşdemirci: *Mater. Des.*, **46** (2013) 121–133.
- 17) 上村雄介, 園田雅之: 軽金属, **60** (2010) 619–621.
- 18) 近藤琢年, クロースザヴィエ, 山崎俊明, 本望秀樹, 田中昭衛, 上村雄介, 長澤大介: 軽金属, **66** (2016) 130–135.
- 19) 吉野路英: 博士論文(東京工業大学), (2017).
- 20) 吉野路英, 岩尾祥平, 江戸正和, 村石信二, 熊井真次: 軽金属, **66** (2016) 652–659.
- 21) 鈴木健太, 佐々木智浩, 大和田安志: 軽金属, **65** (2015) 263–268.
- 22) 吉野路英, 岩尾祥平, 黒田周: 軽金属, **63** (2013) 111–117.
- 23) S.-C. Yun, K.-S. Kim, K. J. Euh, H. W. Kim, and K.-A. Lee: *Mater. Trans.*, **56** (2015) 242–248.
- 24) S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, C. Casenave, G. Mankowski, and H. Robidou: *Corros. Sci.*, **49**

- (2007) 4581–4593.
- 25) F. Norouzi Afshar, J. H. W. de Wit, H. Terryn, and J. M. C. Mol: *Corros. Sci.*, **58** (2012) 242–250.
 - 26) D. P. Sekulic, P. K. Galenko, M. D. Krivilyov, L. Walker, and F. Gao: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **48** (2005) 2372–2384.
 - 27) D. P. Sekulic, P. K. Galenko, M. D. Krivilyov, L. Walker, and F. Gao: *Int. J. Heat Mass Transf.*, **48** (2005) 2385–2396.
 - 28) 岡本郁男, 竹本正: 軽金属, **31** (1981) 539–544.
 - 29) T. H. Chuang, L. C. Tsao, T. C. Tsai, M. S. Yeh, and C. S. Wu: *Metall. Mater. Trans. A*, **31** (2000) 2239–2245.
 - 30) D. M. Turriff, S. F. Corbin, and M. Kozdras: *Acta Mater.*, **58** (2010) 1332–1341.
 - 31) J. Liu, M. Li, S. Sheu, M. E. Karabin, and R. W. Schultz: *Mater. Sci. Eng. A*, **479** (2008) 45–57.
 - 32) R. Jamaati and M. R. Toroghinejad: *Mater. Des.*, **31** (2010) 4508–4513.
 - 33) H. Xiao, Z. Qi, C. Yu, and C. Xu: *J. Mater. Process. Technol.*, **249** (2017) 285–290.
 - 34) Y. . Li and L. Arnberg: *Mater. Sci. Eng. A*, **347** (2003) 130–135.
 - 35) V. Hansen, B. Andersson, J. E. Tibballs, and J. Gjønnes: *Metall. Mater. Trans. B*, **26** (1995) 839–849.
 - 36) 中村亮司: 博士論文(東京工業大学), (2013).
 - 37) T. L. Davisson, L. G. Hudson, and R. B. Wagstaff: *Light Met.*, **2007** (2007) 739–743.
 - 38) A. Gupta, S. T. Lee, and R. B. Wagstaff: *Mater. Technol.*, **22** (2013) 71–75.
 - 39) L. H. Liao, H. Jin, M. Gallerneault, and S. Esmaili: *Mater. Charact.*, **94** (2014) 215–226.
 - 40) R. I. L. Guthrie and R. P. Tavares: *Appl. Math. Model.*, **22** (1998) 851–872.
 - 41) H. N. Azari, D. S. Wilkinson, S. X. Girard, and D. J. Lloyd: *Metall. Mater. Trans. A*, **35** (2004) 1839–1851.
 - 42) R. Cook, P. G. Grocock, P. M. Thomas, D. V. Edmonds, and J. D. Hunt: *J. Mater. Process. Technol.*, **55** (1995) 76–84.
 - 43) C. Gras, M. Meredith, and J. D. Hunt: *J. Mater. Process. Technol.*, **169** (2005) 156–163.
 - 44) 羽賀俊雄, 石原勝之, 片山剛, 西山丈司: 軽金属, **48** (1998) 613–617.
 - 45) 西田進一, 本村貢: 軽金属, **57** (2007) 439–443.
 - 46) T. Haga, K. Takahashi, H. Watari, and S. Kumai: *J. Mater. Process. Technol.*, **192** (2007) 108–13.
 - 47) 鈴木進補, 羽賀俊雄, 本村貢: 軽金属, **45** (1995) 685–690.

- 48) R. Nakamura, T. Yamabayashi, T. Haga, S. Kumai, and H. Watari: Arch. Mater. Sci. Eng., **41** (2010) 112–120.
- 49) T. Haga, R. Nakamura, S. Kumai, and H. Watari: Proc. 33rd Int. MATADOR Conf., **37** (2009) 117–124.
- 50) T. Haga, K. Tkahashi, M. Ikawaand, and H. Watari: J. Mater. Process. Technol., **153–154** (2004) 42–47.
- 51) T. Haga, M. Ikawa, H. Watari, K. Suzuki, and S. Kumai: Mater. Trans., **46** (2005) 2596–2601.
- 52) K. Suzuki, S. Kumai, Y. Saito, and T. Haga: Mater. Trans., **46** (2005) 2602–2608.
- 53) 原田陽平, 山本裕晃, 長野新介, 金民錫, 熊井真次: 鑄造工学, **87** (2015) 772–781.
- 54) K. Suzuki, S. Kumai, Y. Saito, A. Sato, and T. Haga: Mater. Trans., **45** (2004) 403–406.
- 55) 熊井真次, 小林慶, 朱洪: 軽金属, **55** (2005) 500–506.
- 56) D. Shimosaka, S. Kumai, F. Casarotto, and S. Watanabe: Mater. Trans., **52** (2011) 920–927.
- 57) H. Liao, M. Zhang, Q. Wu, H. Wang, and G. Sun: Scr. Mater., **57** (2007) 1121–1124.
- 58) 徳田健二, 熊井真次, 鈴木健太, 石原暁子, 羽賀俊雄: 軽金属, **57** (2007) 444–449.
- 59) Y. Birol: J. Alloys Compd., **471** (2009) 122–127.
- 60) M.-S. Kim and S. Kumai: Mater. Trans., **54** (2013) 1930–1937.
- 61) 中村亮司, 筒井あかり, 羽賀俊雄, 原田陽平, 熊井真次, 寺山和子, 新倉昭男: 軽金属, **64** (2014) 399–406.
- 62) 安藤誠, 福元敦志, 田中宏和: 軽金属, **66** (2016) 180–184.
- 63) J.-S. Ryu, M.-S. Kim, and D. Jung: J. Mater. Process. Technol., **130** (2002) 240–244.
- 64) 吉野路英, 江戸正和, 麻野雅三: 軽金属, **58** (2008) 279–284.
- 65) 吉野路英, 江戸正和, 黒田周, 麻野雅三, 当摩建: 軽金属, **59** (2009) 229–235.
- 66) M. Yoshino, S. Iwao, M. Edo, and H. Chiba: Mater. Trans., **58** (2017) 768–775.
- 67) 大橋裕介, 後藤章仁, 鈴木義和: 軽金属, **64** (2014) 137–141.
- 68) 三宅秀幸, 江戸正和: 軽金属, **65** (2015) 396–402.
- 69) S. P. Nikanorov, M. P. Volkov, V. N. Gurin, Y. A. Burenkov, L. I. Derkachenko, B. K. Kardashev, L. L. Regel, and W. R. Wilcox: Mater. Sci. Eng. A, **390** (2005) 63–69.
- 70) K. R. Ravi, R. M. Pillai, K. R. Amaranathan, B. C. Pai, and M. Chakraborty: J. Alloys Compd., **456** (2008) 201–210.
- 71) 土公武宜, 柳川裕, 田中哲: Furukawa-Sky Rev., (2005) 27–232.

- 72) 久富裕二, 正路美房: 軽金属, **52** (2002) 256–261.
- 73) Z. Zhang, H.-T. Li, I. C. Stone, and Z. Fan: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., **27** (2012) 12042.
- 74) S. A. Moir and H. Jones: J. Cryst. Growth, **113** (1991) 77–82.
- 75) L. Arnberg, H. Fredriksson, U. W. Gedde, G. Kostorz, L. Magnusson, and H. Jones: Mater. Sci. Eng. A, **413** (2005) 165–173.
- 76) M. Okayasu, S. Takeuchi, and T. Shiraishi: Int. J. Cast Met. Res., **26** (2013) 105–113.
- 77) W. Kurz and D. J. Fisher: *FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION*, TRANS TECH PUBLICATIONS, (1998).
- 78) M. Pierantoni, M. Gremaud, P. Magnin, D. Stoll, and W. Kurz: Acta Metall. Mater., **40** (1992) 1637–1644.
- 79) E. Talaat and F. Hasse: Mater. Trans., **41** (2000) 507–515.

第2章 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の試作*

2.1 緒言

熱交換器用ブレイジングシートのろう付特性向上のために、タンデム式双ロール法の活用が有効であることを第1章にて述べた。一般的な熱交換器用ブレイジングシートにおいて、ろう材には A4045(Al-10 %Si)や A4343(Al-7 %Si)などの Al-Si 亜共晶合金が用いられ、共晶、過共晶組成の Al-Si 系合金が選択されることは少ない。これは共晶・過共晶合金の DC 铸造材では粗大な初晶 Si 粒子が晶出し、こうした粗大 Si 粒子がクラッド材製造時の熱間圧延工程において不具合を生じる要因となるためである。しかしタンデム式双ロール法では急冷凝固による初晶 Si 粒子の微細化により、従来よりも Si 組成の多い合金を熱交換器用ブレイジングシートの皮材に適用出来ると考えた。Si 組成の増加によって熔融ろうの流動性向上などが期待される^{2,3)}ため、従来よりもろう材量が削減されブレイジングシートの薄肉化を図れる可能性がある。

そこで本章では、タンデム式双ロール法により芯材が A3003、皮材が Al-10, 12.6, 14, 17 %Si からなる 3 層クラッド材を試作し、これらのクラッド材製造中における皮材凝固過程や界面の接合状態に、皮材の Si 組成が及ぼす影響について検討した。さらに熱交換器用ブレイジングシートの製造工程を模した加工を施し、従来よりも皮材 Si 組成の多い熱交換器用ブレイジングシートが作製可能性であるか調査した。

*铸造工学, 89(2017), 553-562 に主要部分を発表

2.2 実験方法

2.2.1 供試材ならびにクラッド材の作製

芯材に A3003、皮材に Al-10 %Si(A4045 相当)、12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si の 4 種類のアルミニウム合金を用い、Fig. 1-9 に示すように 1 段目に芯材溶湯を、2 段目に皮材溶湯を流し込み、3 層クラッド材を作製した。A3003 および A4045 の合金組成を **Table 2-1** に示す。なお本論文の中では組成は全て質量分率で表現し、%と略記する。Al-12.6 %, 14 %Si, 17 %Si の皮材は A4045 インゴットを 800 °C の電気炉で溶解したのち、**Table 2-2** に示す Al-25.3 %Si 母合金を所定の量添加し溶製した。各合金の液相線温度および固相線温度を **Table 2-3** に示す。タンデム式双ロール法において、皮材の注湯温度が芯材の液相線温度を大幅に上回ると芯材/皮材界面や芯材内部

に溶融が生じ、クラッド材の作製が困難になると報告されている⁴⁻⁶⁾。このため本実験では皮材 Si 組成の上限を芯材の液相線温度(654 °C)を僅かに上回る、17 %(注湯温度：660 °C，液相線温度 645 °C)とした。この他に従来広く用いられている A4045 相当の Al-10 %Si を基準とし、液相線温度が 10 %Si とほぼ等しい過共晶組成の 14 %Si，そして平衡状態図における共晶組成の 12.6 %Si を選択した。

Table 2-1 Chemical composition of A3003 and A4045.

	(%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A3003	0.25	0.61	0.16	1.13	0.01	0.01	0.02	0.03	Bal.
A4045	9.78	0.16	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	Bal.

Table 2-2 Chemical composition of master alloy.

	(%)					
	Si	Fe	Cu	Mn	Ti	Al
Al-25.3%Si	25.3	0.15	0.01	0.01	0.01	Bal.

Table 2-3 Liquidus and solidus temperature of each alloy.

	Liquidus temperature (°C)		Solidus temperature (°C)
Base	A3003	654	643
Overlay	Al-10%Si	595	577 (Eutectic temperature)
	Al-12.6%Si	577	
	Al-14%Si	600	
	Al-17%Si	645	

Table 2-4 に示す鑄造条件でタンデム式双ロール法により 3 層クラッド材を作製した。黒鉛るつぼにて各合金を 800 °C の電気炉で溶解し、Ar による脱ガス処理を芯材，皮材溶湯のそれぞれで 10 min ずつ行った。注湯温度は各合金の液相線温度+15 °C とした。1 回の注湯で芯材は約 1000 g，皮材は約 1400 g 使用し，幅 45 mm，長さ約 3.5 m，厚さ 3~3.5 mm の 3 層クラッド材を鑄造した。以後，各クラッド材を皮材 Si 組成ごとに 10 %Si，12.6 %Si，14 %Si，17 %Si と呼称する。

Table 2-4 Casting conditions of VT-TRC.

Roll rotating speed (m/min)		40
First caster	Pouring temperature (°C)	670
	Initial roll gap (mm)	0.7
	Solidification length (mm)	60
	Initial load (kN)	2.2
Second caster	Pouring temperature (°C)	Liquidus temp. +15°C
	Initial roll gap (mm)	2.0
	Solidification length (mm)	80
	Initial load (kN)	4.4

2.2.2 組織観察

as cast 材の試料の組織観察は光学顕微鏡(OM, OLYMPUS 製, BX51M), 走査型電子顕微鏡(SEM, KEYENCE 製, VE-9800)を用いて行った. 試料をエポキシ樹脂に埋め込み, エメリー研磨紙で#120~#4000 番まで機械研磨したのち, 粒径 3 μm , 1 μm のダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨し, コロイダルシリカ懸濁液(OPS)により鏡面に仕上げた. 光顕観察用の試料はケラー氏液(HF:1.0 %, HCl:1.5 %, HNO₃:2.5 %, H₂O:95 %)により 30 s 腐食し, 組織観察を行った. SEM 観察は鏡面仕上げままの試料を用いて, 加速電圧 5 kV で二次電子像観察を行った. また芯材/皮材界面付近の結晶方位関係を調べるために, 電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL 製, JSM-7000F)に搭載された電子線後方散乱回折装置(EBSD, TSL 社製, MSC-2200)を用い, 加速電圧 20 kV, ステップサイズ 0.2 μm で解析を行った. EBSD では機械研磨時の加工ひずみが試料表面に残存していると解析の精度が低下する. この加工層を取り除くために, 鏡面仕上げした試料をケラー氏液により 30 s 腐食したものを EBSD 解析に供した.

2.2.3 ブレージングシートへの加工試験

本実験で作製した皮材 Si 組成の多いクラッド材を, 熱交換器用ブレージングシートとして利用できるか検証するために, ブレージングシートの製造工程を模擬した加工試験を行った. 加工試験の手順を **Fig. 2-1** に示す. 板幅両端の芯材が含まれていない部分を切り落とした as cast 材を, 鑄造方向と平行な方向が長手方向になるように 0.17 mm まで冷間圧延し, 400 °C×2 h の中間焼鈍を行い, 最後に 0.10 mm まで冷間圧延した. 0.10 mm まで冷間圧延した試料について, as cast 材と同様に光学顕微鏡による組織観察を行った.

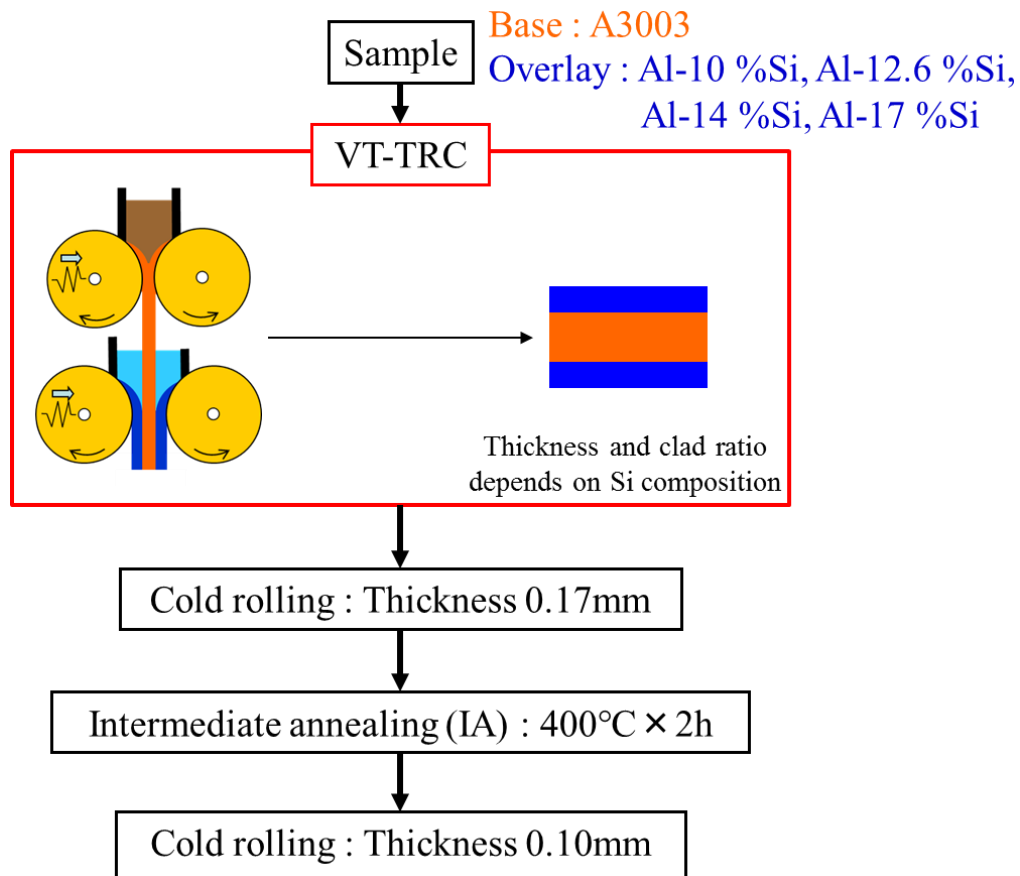


Fig. 2-1 Brazing sheet fabrication process.

2.3 実験結果

2.3.1 皮材の断面組織

Fig. 2-2 に、各 Si 組成のクラッド材皮材のマイクロ組織を示す。写真はクラッド材の片側のみを示している。図中(a)~(d)の下側が芯材/皮材界面、上側が皮材表面である。全ての Si 組成で芯材/皮材界面は明瞭かつ平滑であった。皮材の片側板厚はクラッド材の板厚定常部において平均で 10 %Si : 0.81 mm, 12.6 %Si : 0.56 mm, 14 %Si : 0.46 mm, 17 %Si : 0.53 mm であった。芯材の板厚は 2 mm 程度でほぼ一定であった。

Fig. 2-2 で示した各 Si 組成における皮材内部の拡大写真を **Fig. 2-3**, **Fig. 2-4**, **Fig. 2-5**, **Fig. 2-6** に示す。皮材組織中の白い部分が初晶 α -Al 相、黒い点は共晶 Si 粒子である。皮材表面付近の Fig. 2-3(a-1), Fig. 2-4(b-1), Fig. 2-5(c-1), Fig. 2-6(d-1)に着目すると、全ての組成において最表面から 50 μm 程度の範囲では、ランダムな方向に成長するセル状の α -Al 相と微細粒状の Si 粒子を含む共晶相が混在する組織となっていた。皮材表面付近は溶湯が急冷されたため、スキュードカップルドゾーン⁷⁾まで急冷され過共晶組成の 14 %Si や 17 %Si でも初晶 Si 粒子が存在しない組織になったと考えられる。皮材最表面から 50~100 μm 程度の範囲では、全ての組成

で α -Al 相がセル状からセルラードエンドライト状へと変化し、デンドライト間隙に微細な共晶相が存在していた。最表面の組織と比べると、 α -Al 相がやや成長しているが、この範囲の組織も α -Al 相+微細な共晶相となっており、スキュードカップルドゾーンまで冷却された急冷組織である。ただし最表面ではセル状 α -Al 相がランダムな方向に成長していたが、セルラードエンドライトは皮材表面に対し垂直方向へ成長している。このような組織に加え、10 %Si では周囲の α -Al 相に比べ粗大な粒状晶(Fig. 2-3(a-1))が、14 %Si, 17 %Si では Fig. 2-5(c-1), Fig. 2-6(d-1)の矢印で示すような初晶 Si 粒子が一部に観察された。

Fig. 2-3(a-2), Fig. 2-4(b-2), Fig. 2-5(c-2), Fig. 2-6(d-2)に示す皮材表面と芯材/皮材界面の中間付近の範囲では、最表面に比べ α -Al 相がより成長し、その形態もデンドライトへと変化している。この範囲では 10 %Si, 12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si の順に Si 組成が増えるほど共晶相が占める面積が増加していた。以上のように皮材表面から皮材板厚の 7~8 割程度の範囲まで、芯材/皮材界面に向かい凝固組織は徐々に粗大になっていた。交線法により測定した 10 %Si における表面から 50~100 μm 程度の範囲と皮材の中間付近での、デンドライト 2 次アーム間隔(DAS)は、それぞれ約 2.7 μm , 約 4.0 μm であった。このような板表面から板中心に向かって粗大になっている組織は、ロールの表面から凝固して成長してきた皮材凝固殻の組織であると考えられる。

一方で芯材/皮材界面付近の組織は、皮材凝固殻とは大きく形態が異なり、密に集合した α -Al 相とその間を埋める共晶相からなる組織(Fig. 2-3(a-3), Fig. 2-4(b-3), Fig. 2-5(c-3), Fig. 2-6(d-3))と、 α -Al 相がほとんど存在せず大部分が共晶相で構成される組織(Fig. 2-3(a-4), Fig. 2-4(b-4), Fig. 2-5(c-4), Fig. 2-6(d-4))の 2 種類から成っていた。以後、界面付近に α -Al 相が多く存在する領域を α -rich 領域、主として共晶相からなる領域を共晶-rich 領域と呼ぶ。 α -rich 領域における α -Al 相の形態は皮材 Si 組成によって異なり、10 %Si では直径が最大で 50 μm 程度の粒状晶、12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si では等軸やセル状のデンドライトであった。また 14 %Si や 17 %Si では、 α -Al 相に取り囲まれた直径 10~30 μm 程度の初晶 Si 粒子が存在していた。17 %Si において初晶 Si 粒子の数は多く、サイズも粗大であった。Fig. 2-2 はそれぞれ左側に共晶-rich 領域、右側に α -rich 領域となっている箇所の組織写真であるが、両領域には明瞭な境目がなく、 α -Al 相と共晶相の量比が徐々に変化しながら鑄造方向に分布していた。10 %Si ではほとんどが α -rich 領域であるのに対して 12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si では両者の割合はほぼ半々であった。

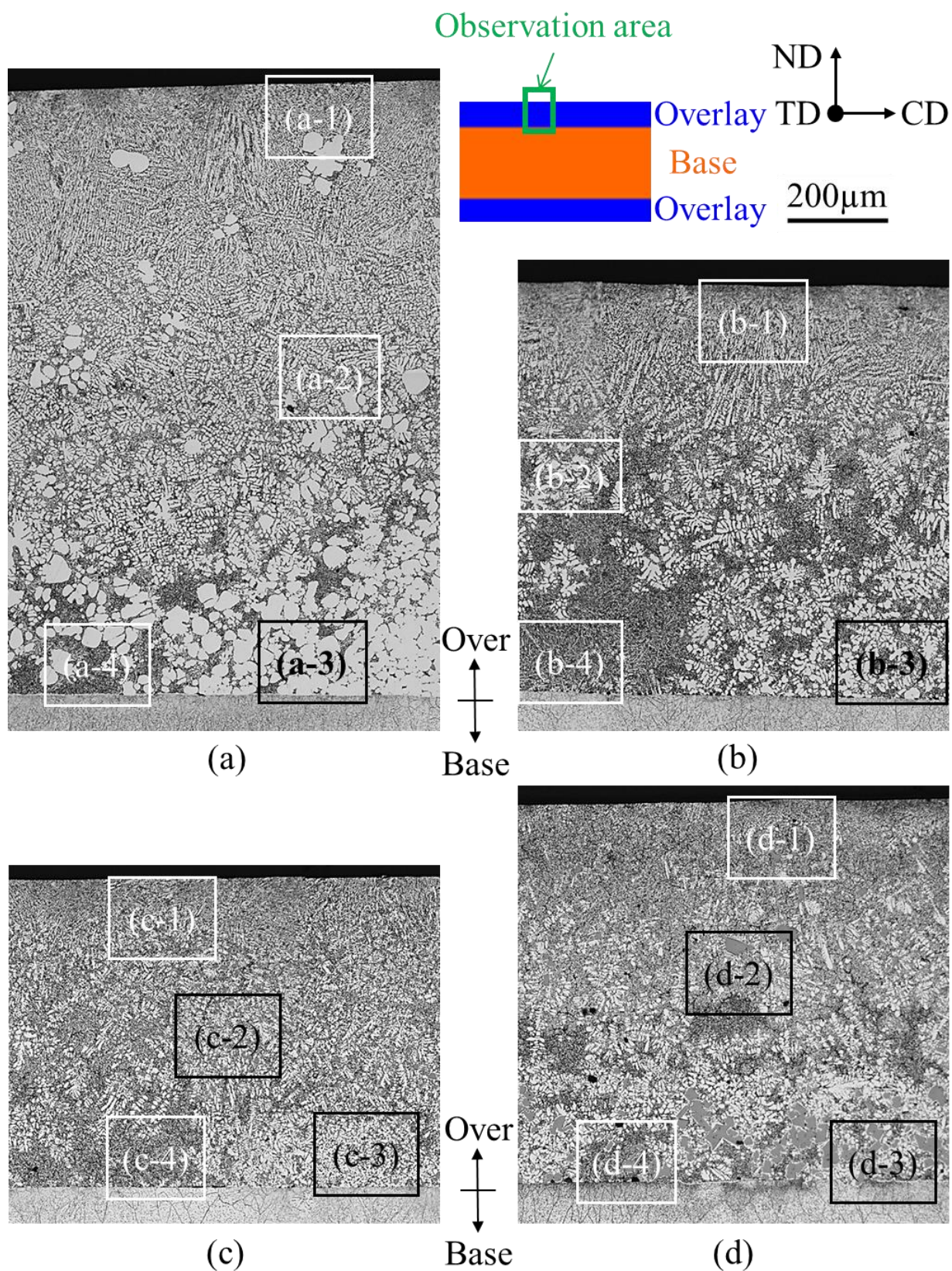


Fig. 2-2 Cross section image of each clad strips.

(a) 10 %Si, (b) 12.6 %Si, (c) 14 %Si, (d) 17 %Si.

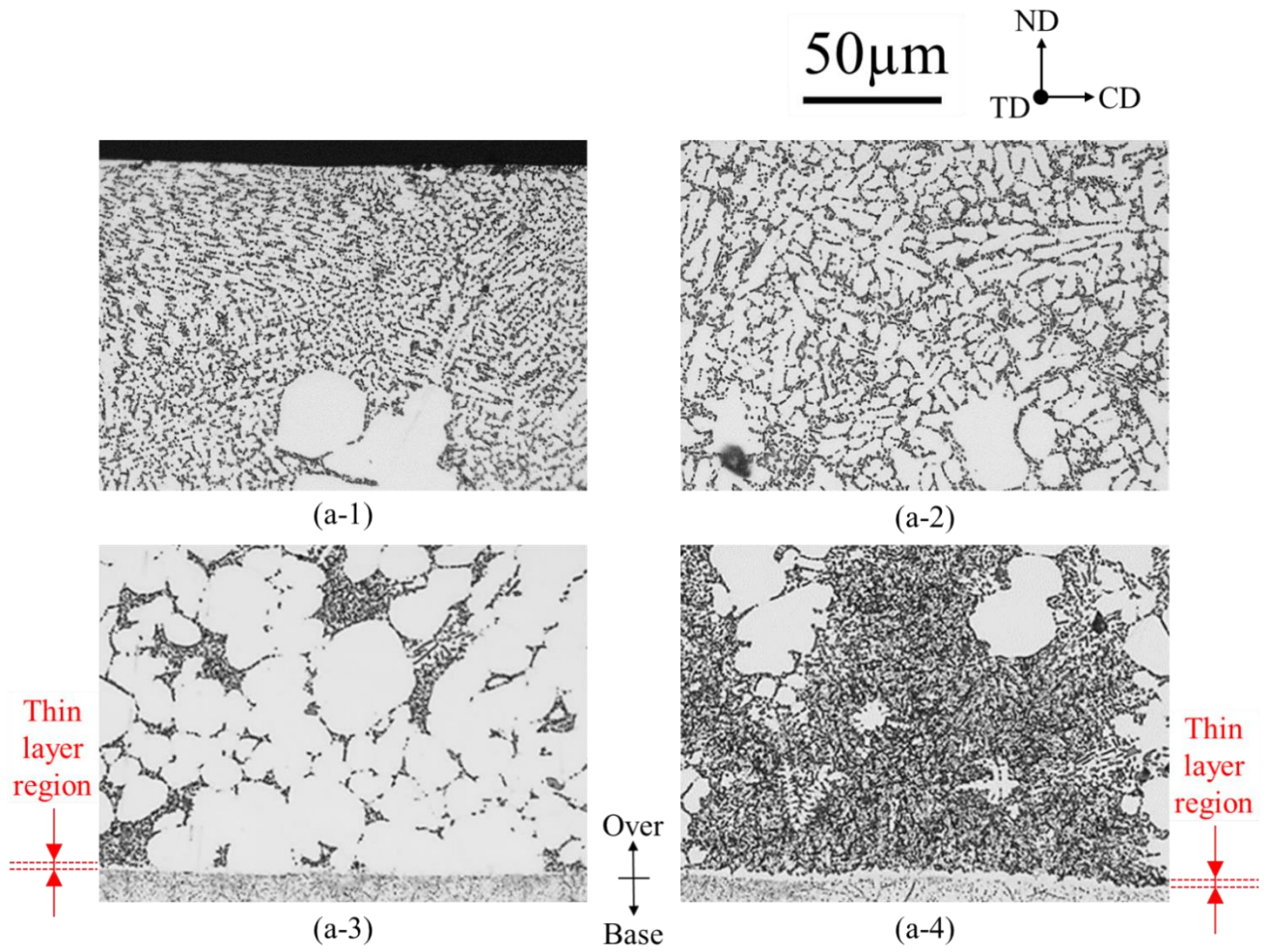


Fig. 2-3 Microstructure of overlay strip in Fig. 2-2 (a).

(a-1) Near surface area, (a-2) middle area of surface and interface, interface area for (a-3) α -rich region and (a-4) eutectic-rich region.

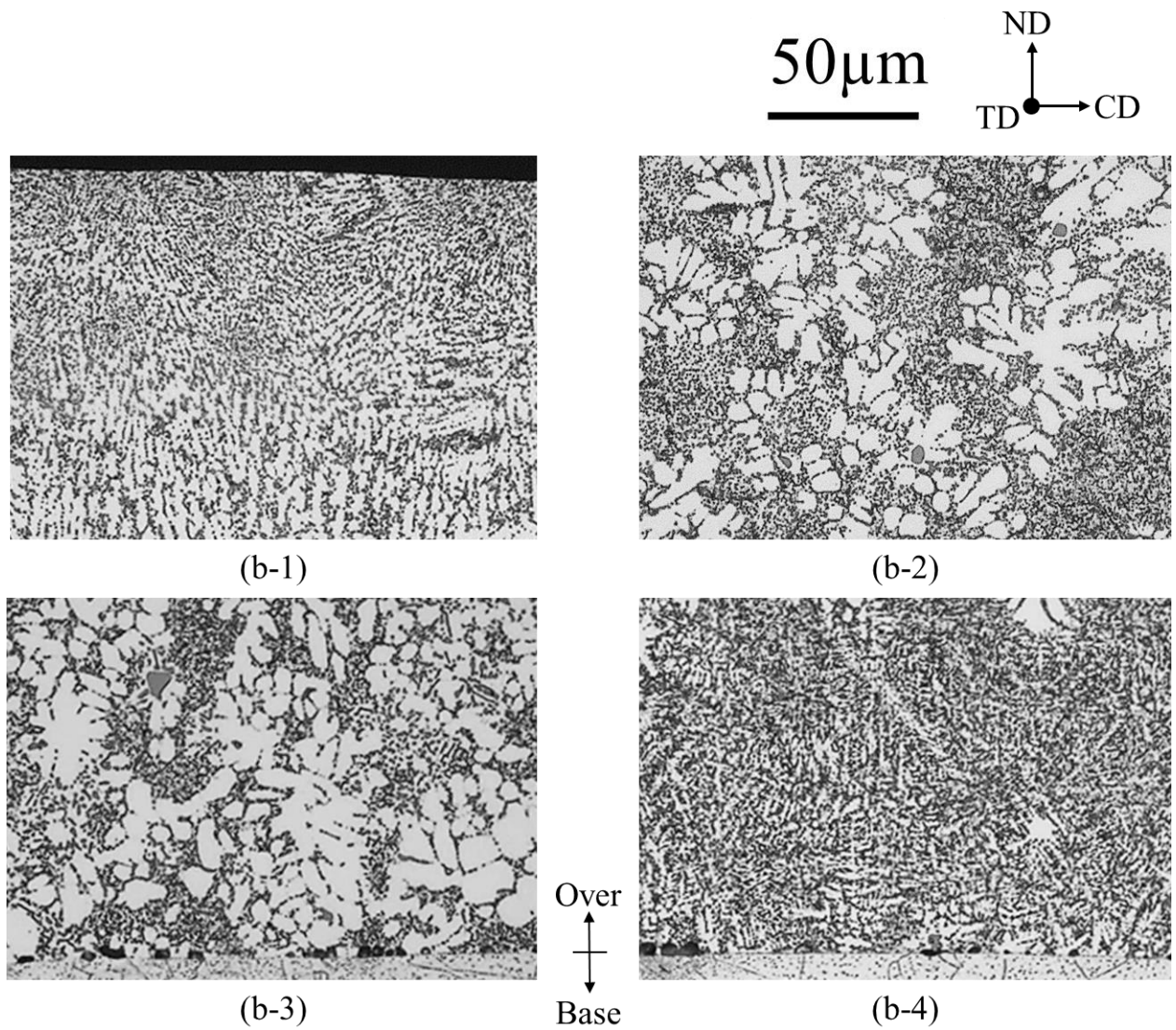


Fig. 2-4 Microstructure of overlay strip in Fig. 2-2 (b).

(b-1) Near surface area, (b-2) middle area of surface and interface, interface area for (b-3) α -rich region and (b-4) eutectic-rich region.

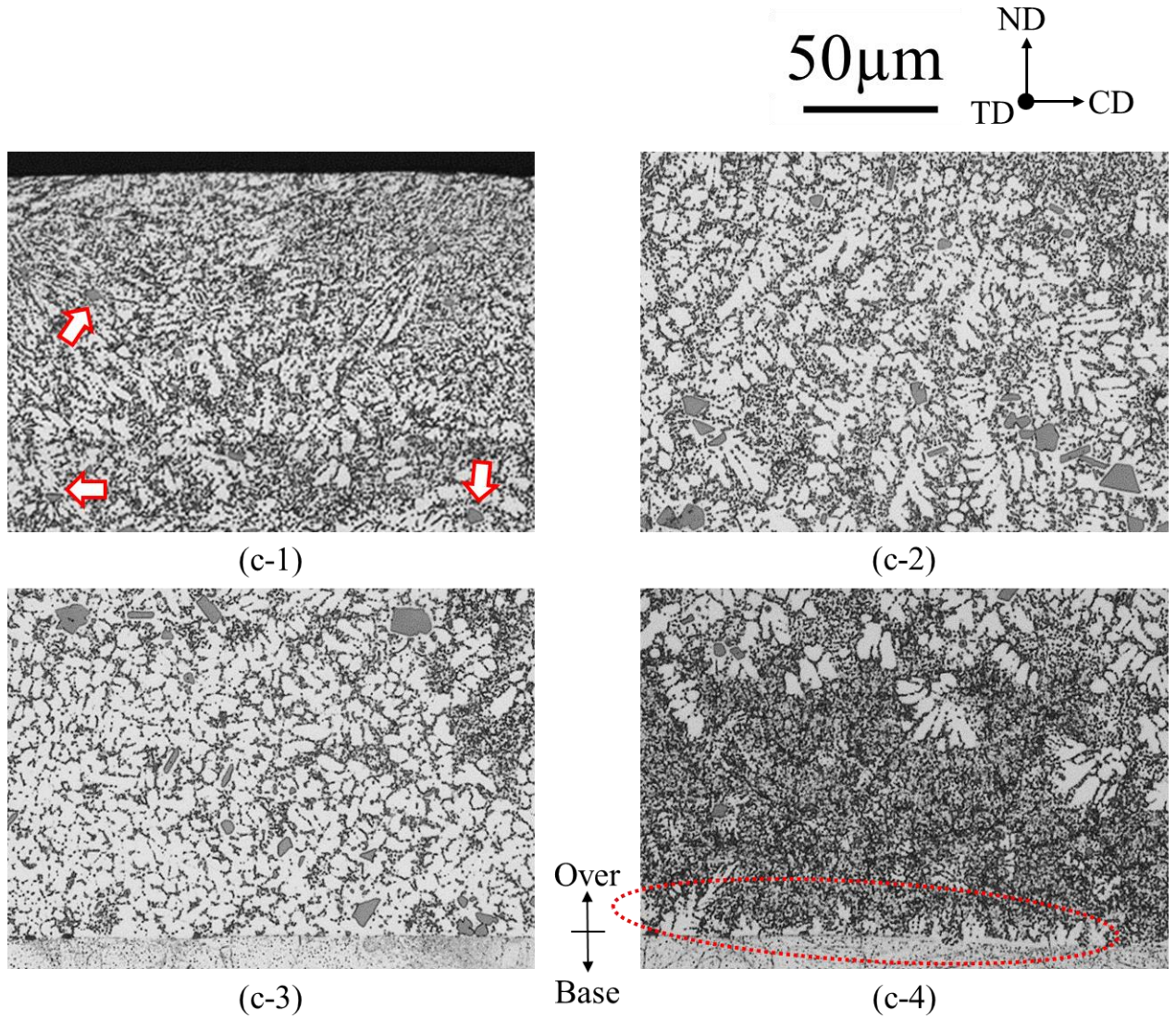


Fig. 2-5 Microstructure of overlay strip in Fig. 2-2 (c).

(c-1) Near surface area, (c-2) middle area of surface and interface, interface area for (c-3) α -rich region and (c-4) eutectic-rich region.

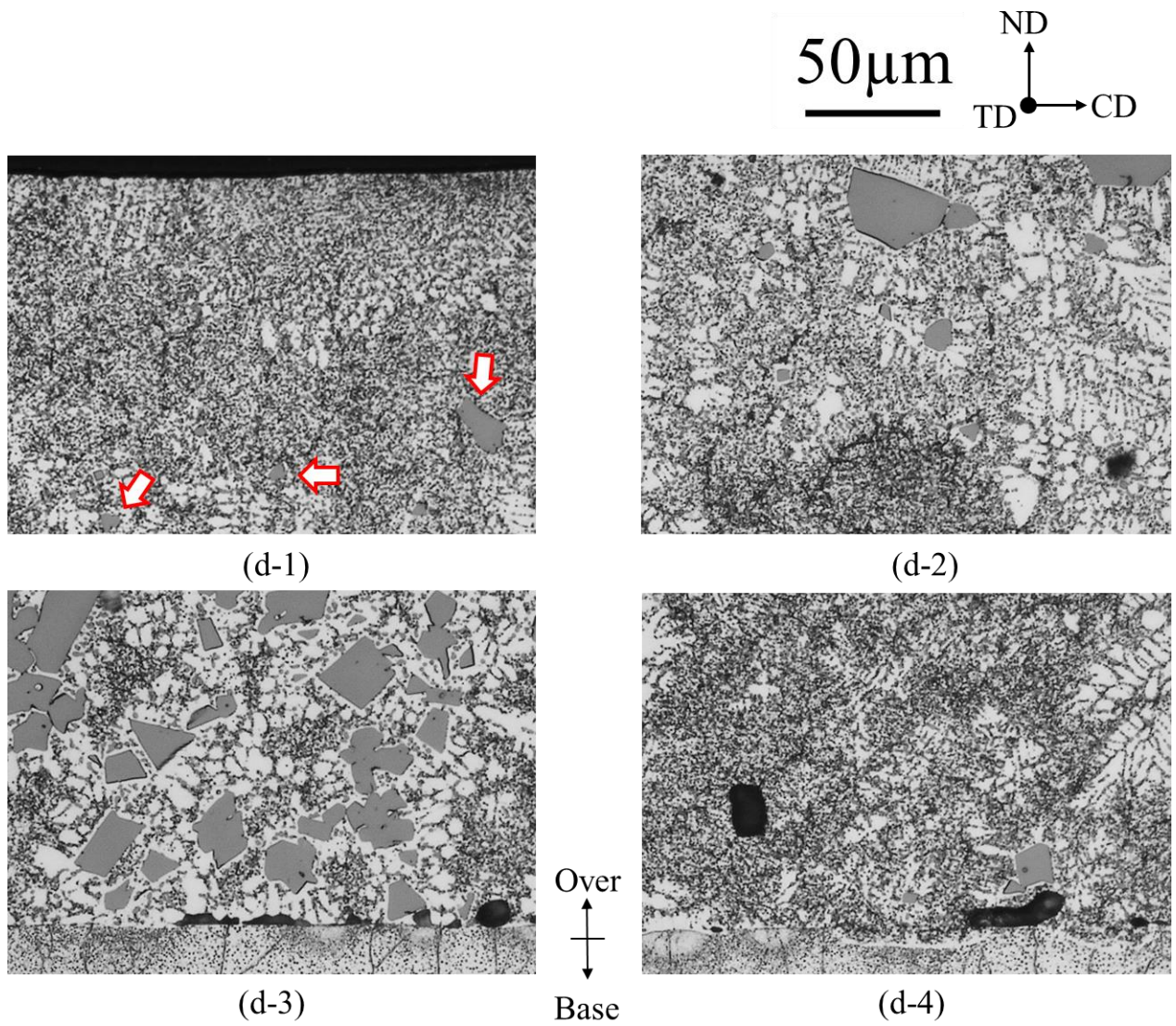


Fig. 2-6 Microstructure of overlay strip in Fig. 2-2 (d).

(d-1) Near surface area, (d-2) middle of surface and interface, interface area for (d-3) α -rich region, (d-4) eutectic-rich region.

2.3.2 界面組織の比較

2.3.1 で示したように界面付近では、皮材凝固殻と凝固形態が異なっていた。次に芯材/皮材界面の皮材凝固組織について述べる。Fig. 2-3(a-3), (a-4)に示すように、10 %Si では空隙やボイドなどはなく芯材/皮材界面のほぼ全域が接合していた。また接合している界面には、Al-Mn 系第二相粒子や共晶 Si 粒子が観察されない厚さ 1~2 μm 程度の連続した層状領域が観察された。層状領域は α -rich 領域、共晶-rich 領域のどちらの界面にも観察された。層状領域の拡大図を Fig. 2-7 に示す。一方 12.6 %Si, 14 %Si および 17 %Si の芯材/皮材界面の一部には未接合部が観察された。未接合部の一例を Fig. 2-8 に示す。未接合部の形態は Fig. 2-8 に示すような直径が数 μm ~数十 μm 程度の穴や、界面にわずかな隙間が存在するものなど様々であった。12.6 %Si~17 %Si であれば未接合部は α -rich 領域、共晶-rich 領域のどちらにも観察されたが、共晶-rich 領域により多く観察され、また個々の未接合範囲も大きくなっていた。また皮材 Si 組成と未接合部の量には明確な相関はなかった。12.6 %~17 %Si の接合部の界面組織には 10 %Si のような層状領域はほとんど観察されず、Fig. 2-8(a)に示すようなセル状の α -Al 相や、Fig. 2-5(c-4)の丸で囲った位置に見られるような細かなデンドライト、Fig. 2-8(b)に示すような微細な共晶相が観察された。Fig. 2-8(b)の点線の四角で囲った未接合部内表面の SEM-SEI 像を Fig. 2-8(c)に示す。未接合部内表面には、周囲の皮材組織中に見られるものと同程度の大きさの共晶 Si 粒子を含む、平坦な面が観察された。また皮材 Si 組成を問わず芯材/皮材界面は平坦であったが、Fig. 2-9 に示すように 17 %Si においては、一部で凹凸状の荒れた組織が観察された。

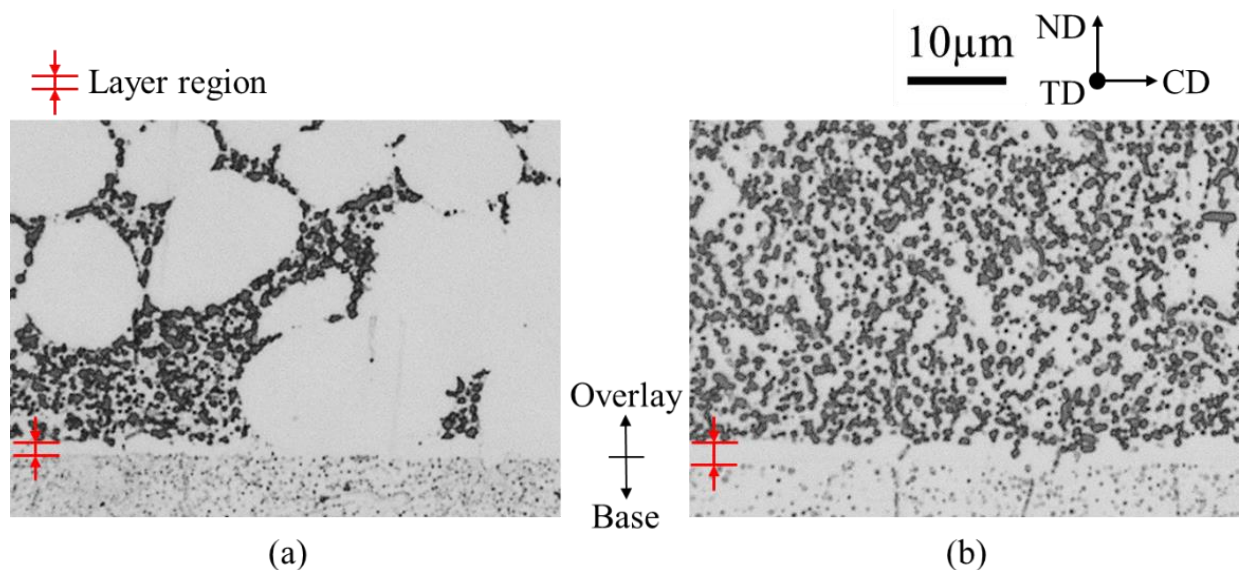


Fig. 2-7 Interface microstructure for 10 %Si.

(a) α -rich region, (b) eutectic-rich region.

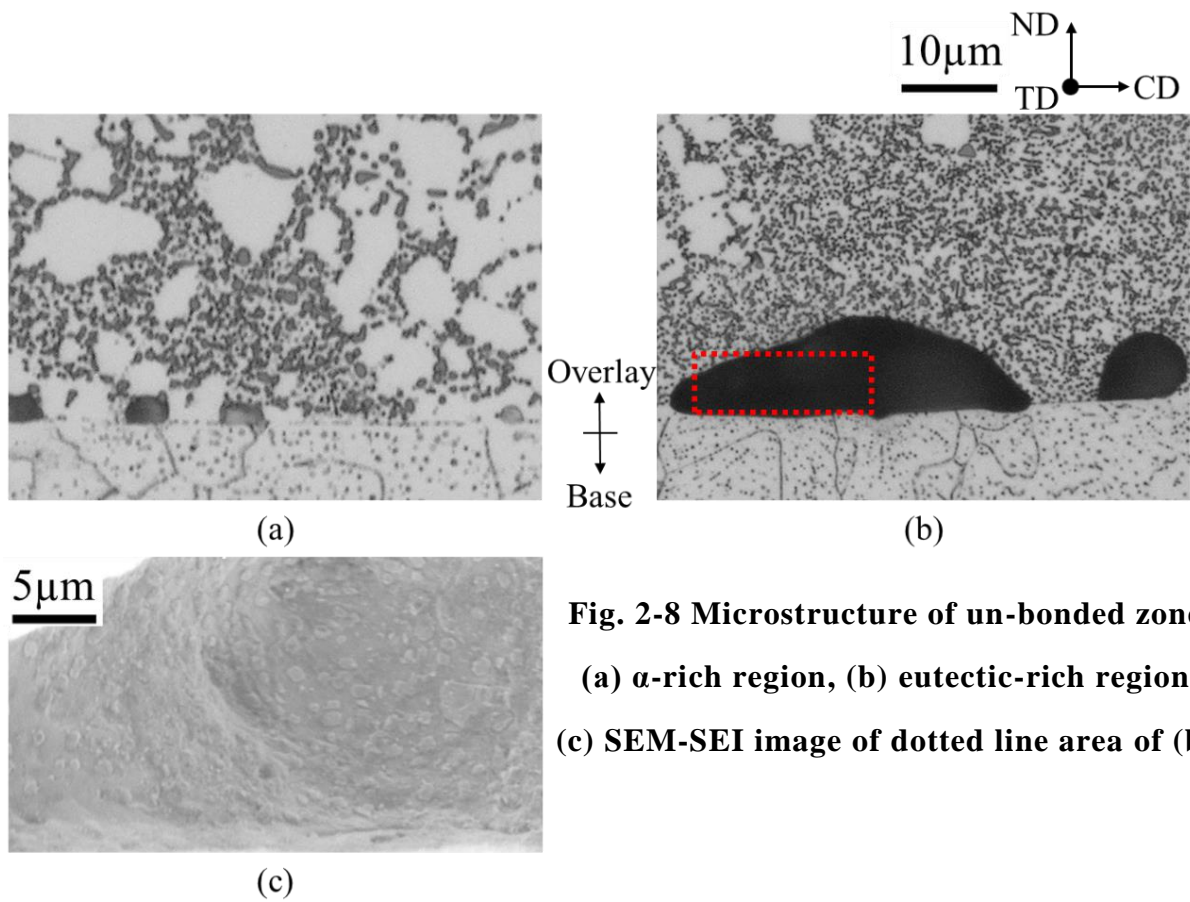


Fig. 2-8 Microstructure of un-bonded zone.
(a) α -rich region, (b) eutectic-rich region,
(c) SEM-SEI image of dotted line area of (b).

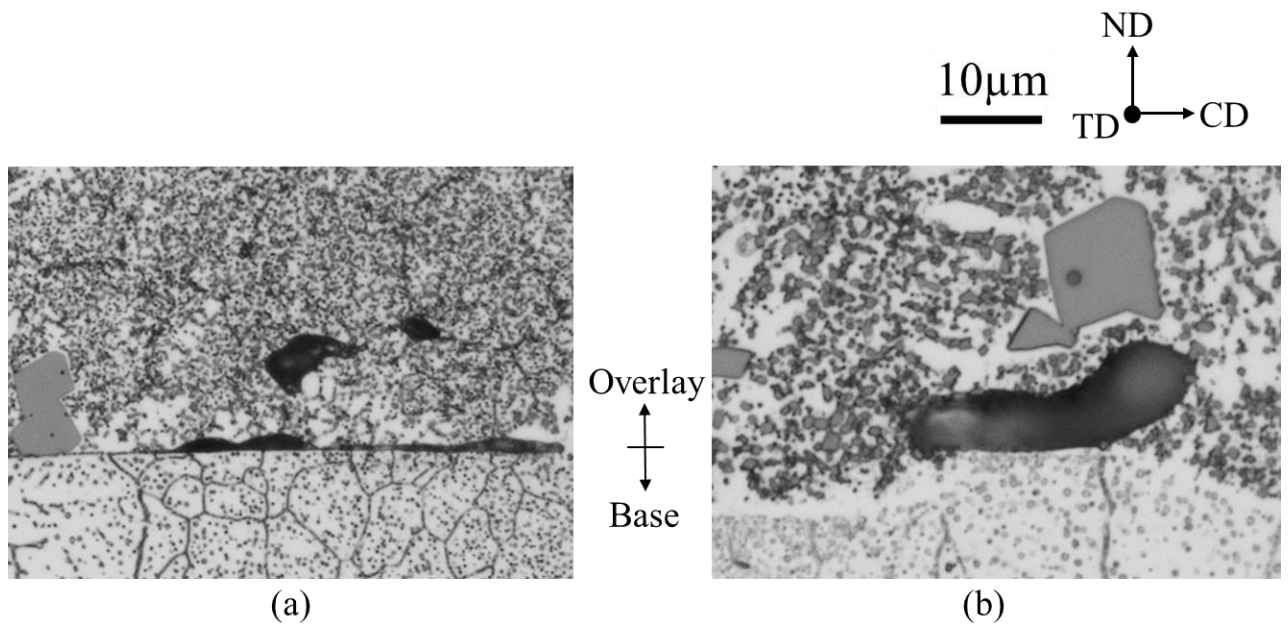


Fig. 2-9 Interface microstructure for 17 %Si. (a) Flat interface, (b) rough interface.

2.3.3 圧延材の断面組織

10 %Si, 12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si のクラッド材を 0.17 mm までの冷間圧延, 400 °C× 2 h の中間焼鈍を経て, 0.10 mm までの冷間圧延に供した. 12.6 %Si~17 %Si の 0.10 mm 冷間圧延材の断面組織を **Fig. 2-10** に示す. RD は圧延方向を示している. as cast 材の 12.6 %Si~17 %Si には, 2.3.1, 2.3.2 で示したように初晶 Si 粒子や未接合部が観察されていたものの, これらが圧延中にクラッド材全体に至る割れや界面はく離などを引き起こすことなく, 全ての組成の合金でブレイジングシートの製品板厚を想定した 0.10 mm までの加工が可能であった. **Fig. 2-10(b), (c)** に示すように 14 %Si, 17 %Si の皮材組織中には, 最大で直径 5~15 μm 程度の初晶 Si 粒子が観察されるが, これはそれぞれの as cast 材に観察されるものと比べると小さくなっている. また **Fig. 2-10(e), (f)** の拡大図に示すように, これらの Si 粒子は部分的に割れていたり, 母相との間にはく離が生じたりしていた. すなわち圧延中に初晶 Si 粒子の破壊は生じているものの, as cast 材における初晶 Si 粒子が十分に微細であったため, 圧延中にこうした Si を起点としたクラッド材全体の破断には至らなかったと考えられる. また鑄造材や圧延材を熱処理した際に, 内部に欠陥が存在すると, ガスの膨張による膨れ(ブリストア)が試料表面に観察されるが, 本実験における中間焼鈍後には観察されなかった.

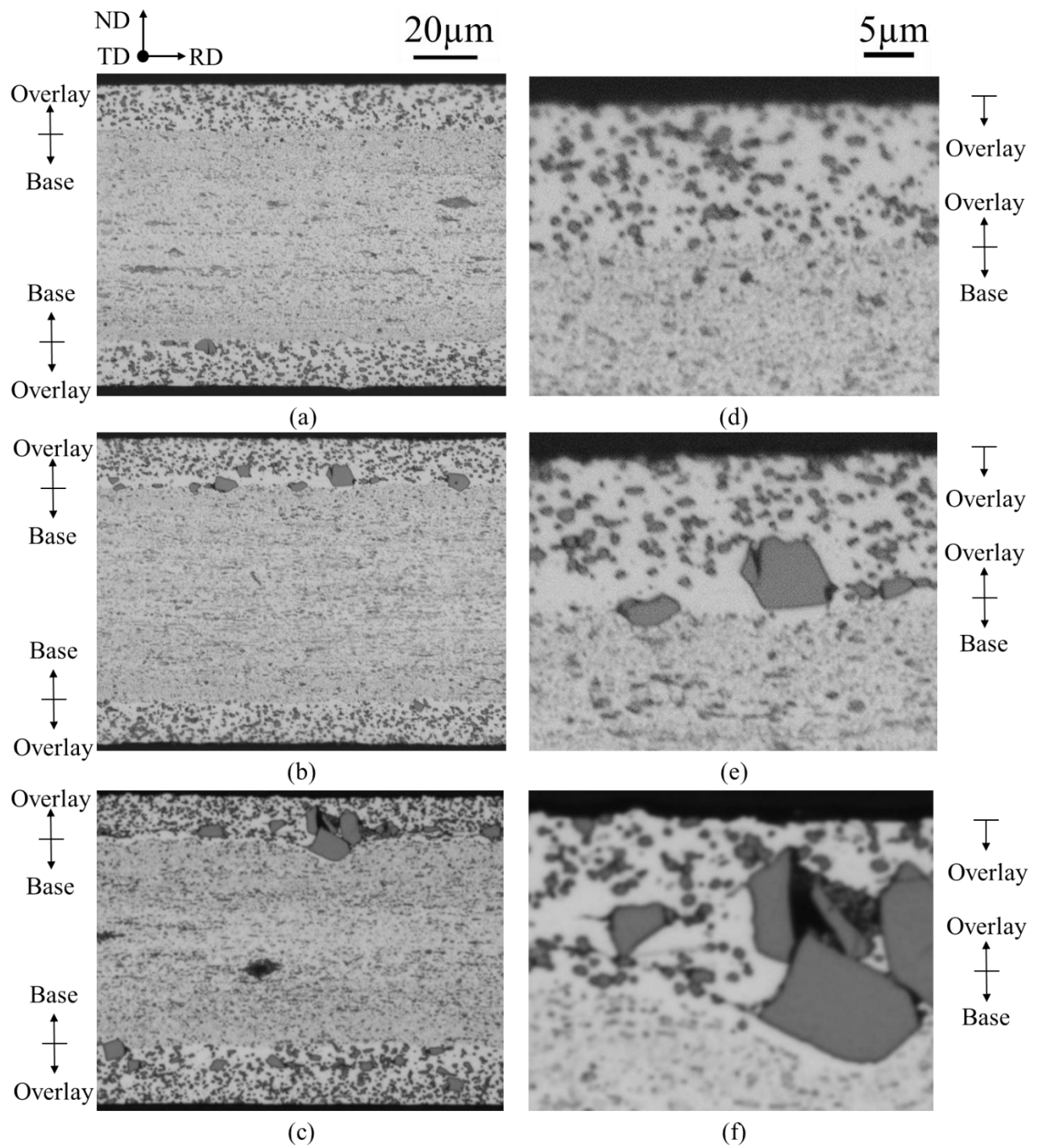


Fig. 2-10 Microstructure of 0.10 mm cold rolled sheet.
Low-magnification: (a) 12.6 %Si, (b) 14 %Si, (c) 17 %Si.
High-magnification: (d) 12.6 %Si, (e) 14 %Si, (f) 17 %Si.

2.4 考察

2.4.1 皮材凝固組織の形成に及ぼす Si 組成の影響

2.3 の実験結果に示したように、皮材凝固組織は Si 組成に応じて様々な様相を呈していた。本節ではこうした組織がどのように形成されるかを考察していく。まず 10 %Si において芯材/皮材界面付近に粒状晶が集合した α -rich 領域が形成される理由について検討する。

マッシー凝固状態の凝固殻先端において、液相の流動や凝固の進行に伴う溶質の濃化、外力の作用などの要因によりデンドライトが遊離し、それらの浮遊晶が粒状晶の核になる現象が報告されている⁸⁻¹¹⁾。これに基づき、縦型双ロール法によって作製した亜共晶組成の Al-Si 系合金板材の中心部に見られる粒状晶帯の形成過程は以下のように考えられている¹²⁾。すなわち凝固殻はロール表面と垂直方向に成長しながらロールの回転とともに移動しているが、前述のような溶湯の流動や外力といった要因によって凝固殻先端からデンドライトが遊離する。また両側のロールから成長する凝固殻同士の接触点をキスポイントと呼ぶが、このキスポイントにおいても接触した凝固殻の先端同士がお互いに干渉し合い、デンドライトの遊離が促進されることも考えられる。こうして遊離したデンドライトの枝がロール上部の溶湯プール内において粒状晶へ成長し、ロールに沿う方向の溶湯の流動によってロールギャップに集合し、ロールギャップにおいて両ロール表面から成長してきた凝固殻に挟み込まれることによって、板厚中心部に連続的に粒状晶帯が形成される(**Fig. 2-11**)。Al 合金や Mg 合金の縦型双ロールキャストにおける溶湯プール内の対流を模擬した数値解析では、ロールから成長する凝固殻近傍ではロールの回転方向の流れがある一方で、ロールから離れた箇所では渦や溶湯プール上部へ向かう溶湯の逆流が確認されている¹³⁻¹⁵⁾。このような粒状晶の成長は、タンデム式双ロール法の 2 段目溶湯プール内でも同様に起こると考えられる。ただしタンデム式双ロール法の 2 段目溶湯プール内では縦型双ロール法と異なり、内部に芯材が存在する状態で凝固が進行する。

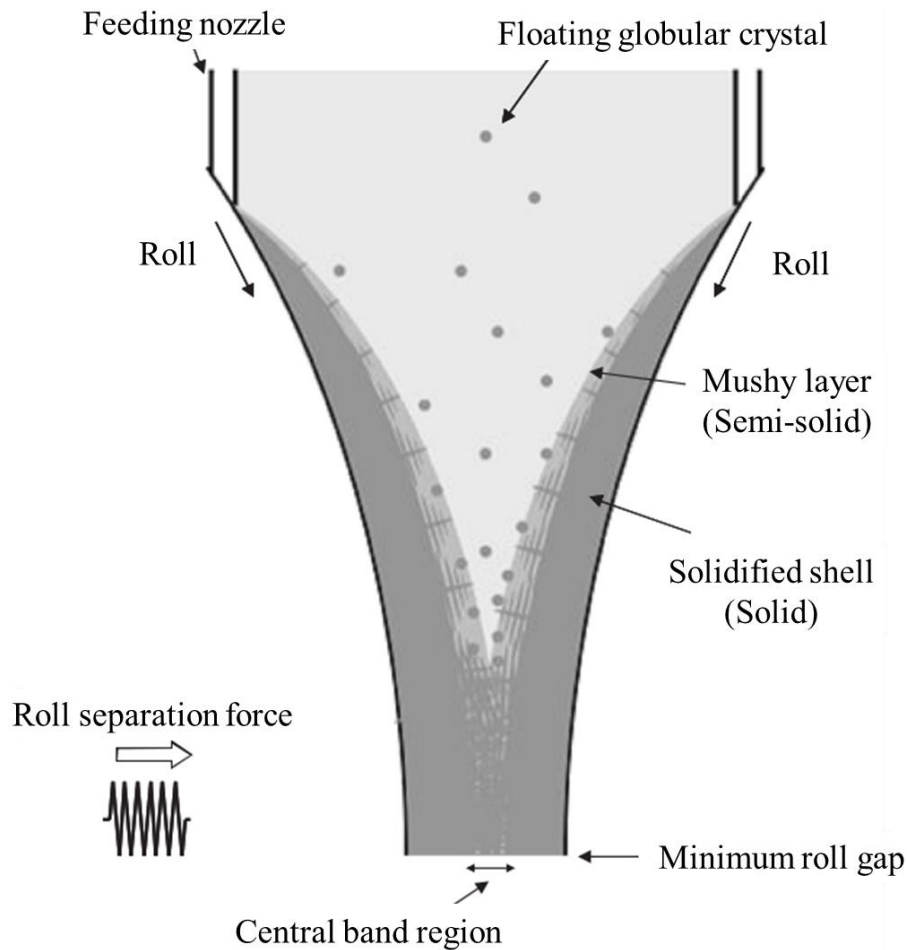


Fig. 2-11 Assumption of solidification process of V-TRC¹²⁾.

(M. Kim, Y. Arai, Y. Hori, S. Kumai (2010))

10%Siにおける α -rich領域、共晶-rich領域の形成過程の模式図を**Fig. 2-12**に示す。Fig. 2-12は左上に示す2段目ロールの模式図において、A-Aのように示した箇所におけるTD-ND断面を表している。まずA-A断面においては芯材と皮材凝固殻の間が空いているため、溶湯プール内で成長した粒状晶はランダムに流動している状態である。ここから徐々にロールギャップに近付いていくにつれて、粒状晶は芯材とロール側から成長してくる皮材凝固殻の間に挟み込まれる。そして皮材凝固殻と芯材との間が狭まるにつれて、マッシー凝固状態の凝固殻先端、集合した粒状晶同士、そして芯材表面が相互に接触する。Gourlayら^{16,17)}は半凝固状態のアルミニウム合金中にセラミック製の板を挿入する様子をX線トモグラフィにより観察し、挿入した板の前方では初晶 α -Al相が変形や破壊を伴いながら周囲の α -Al相と接触し固相率が上昇するのに対し、板先端から離れた場所では部分的に液相率が上昇すると報告している。またCaiら^{18,19)}はアルミニウム合金の半凝固押出を同じくX線トモグラフィによって観察したところ、押出量の増加に伴いダイス孔周辺で固相率が増加し、押出材先端の液相率が上昇すると報告して

いる．これらの報告に共通していることは，半凝固状態で圧縮やせん断などの外力が作用した際に，液相が優先的に流動し，液相率のばらつきが生じるということである．本研究における芯材と皮材凝固殻の間の粒状晶と液相が混在した領域にも，バネ荷重による圧縮やロールの回転に伴うせん断が作用するため，こうした外力によって固相と液相の分離が生じると考えられる(Fig. 2-12, B-B 断面)．こうして固相が多い箇所，液相が多い箇所の差が生じた状態でロールギャップを通過する際に凝固することで， α -rich，共晶-rich 領域がそれぞれ形成されることが考えられる．

共晶-rich 領域ではほぼ全域が共晶相であり， α -Al 相の晶出は見られない．このような凝固は以下のような理由で生じると考えられる．Kim らは，縦型双ロール鋳造時に熱電対を挿入して，溶湯の温度変化を直接測定したところ，熱電対がロールギャップを通過する瞬間に温度の時間変化が極大値となることを見出し，これはバネ荷重によりロールと板との密着性が向上するためであると述べている¹²⁾．よって本研究において，2 段目ロールギャップ通過前に芯材と皮材凝固殻の間で，外力によって α -rich 領域と分離された液相は，ギャップ通過時にロールと板との密着性が向上した際に凝固したと考えられる．この時共晶-rich 領域となる液相は最終凝固部となるため溶質が濃化しており，さらに高温の芯材に近い部分では皮材表面のように急冷されない．このためスキュードカップルドゾーンまで冷却される皮材表面のように α -Al 相+共晶相のような凝固とならず，全面が共晶相となったと考えられる．

次に皮材 Si 組成が 12.6 % の場合について述べる．12.6 %Si では 10 %Si と比べ，皮材の板厚が減少しているが，これは以下のような理由によると考えられる．本手法において凝固殻は急冷凝固されるため，共晶組成の合金溶湯であっても α -Al 相+共晶相の凝固が進行する．ただしスキュードカップルドゾーンにおける凝固の形態や成長量は液相組成や冷却速度などに依存する．このため 10 %Si と比べ Si リッチな 12.6 %Si では初晶 α -Al 相の晶出が減り，凝固殻から遊離するデンドライトも少なくなるだろう．このため凝固殻全体の成長量が少なくなり板厚が薄くなると考えられる．Kim らは，縦型双ロール法によって種々の Si 組成の Al-Si 系合金板材を作製したところ，板厚と各 Si 組成の固液共存温度範囲との間によい一致がみられたと報告している²⁰⁾．これは固液共存温度範囲が広いほど，成長するマッシー型の凝固殻の正味の板厚が増すためだとしている．カップルドゾーンまで急冷された凝固に関してはこの固液共存温度範囲のみでは議論できないが，12.6 %Si では固液共存温度範囲がないため，定性的な傾向としては対応している．また初晶 α -Al 相の晶出や成長が少ないために，Fig. 2-4 (b-3)に示すように 12.6 %Si では 10 %Si に存在するような粒状晶が観察されなくなると考えられる．

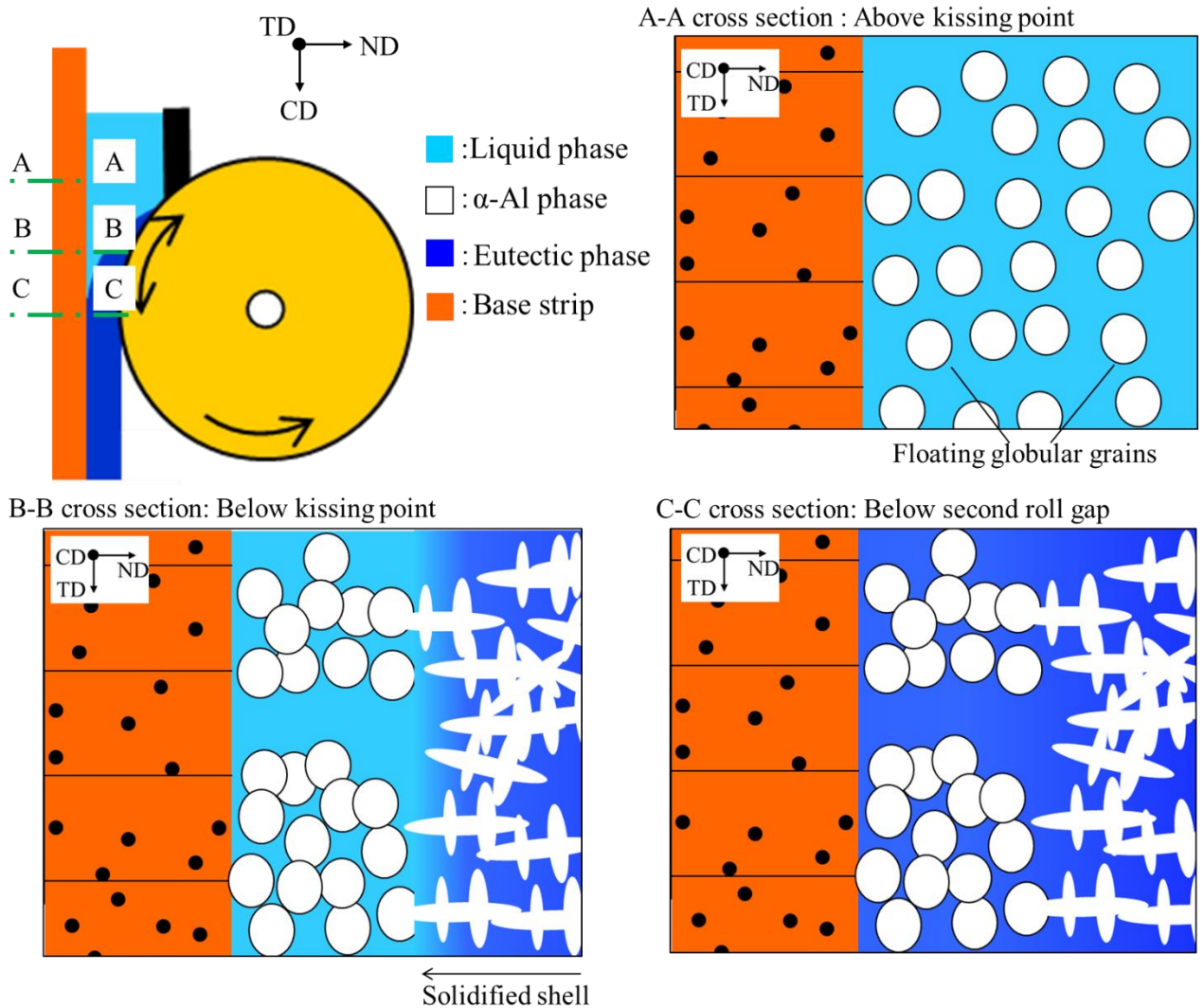


Fig. 2-12 Formation manner of α -rich and eutectic-rich region for 10 %Si.

Schematic image of second roll caster and TD-ND plane in each section.

皮材 Si 組成 14 %, 17 %Si においては, 多くの初晶 Si 粒子は周囲を α -Al 相に取り囲まれるように存在していた. またそのほとんどは α -rich 領域において観察された. このような α -Al 相に取り囲まれた初晶 Si 粒子は, 先行して晶出した初晶 Si 粒子の表面を異質核として α -Al 相が凝固し形成されたものであると考えられる²¹⁻²³⁾. 過共晶組成の皮材でも 10, 12.6 %Si と同様, ロール表面から成長する皮材凝固殻は急冷のため α -Al 相+共晶相の凝固形態となり, 過共晶組成であっても初晶 Si はほとんど晶出しない. 一方溶湯プール内は, 前述のように溶湯の対流などはあるものの, ロールによる急冷効果は及ばず高温のまま比較的安定している. Table 2-4 の実験条件に示すように注湯温度は各合金の液相線温度+15 °Cとしているが, 注湯時に溶湯が極を流動する間に若干の温度低下があると予想される. 加えて本研究では初晶 Si の異質核凝固の要因となる $P^{24-26)}$ を取り除くフラックス処理などは行っていないため, 溶湯プール内において

初晶 Si は不可避免的に晶出すると考えられる． よって初晶 Si 粒子の表面を異質核として α -Al 相が成長し、これらの α -Al 相に取り囲まれた初晶 Si 粒子が、10 %Si における粒状晶のようにロールギャップへと集合することで α -rich 領域が形成され则认为られる． ただし本実験におけるロール周速は 40 m/min であり、注湯開始から終了までの時間はおおよそ 10 s 程度である． このため DC 鑄造などと比較して初晶 Si 粒子が成長する時間は非常に短く、また絶えず流動しているため、晶出した Si 粒子は線成長したり粗大化する前にロールギャップを通過したと认为られる． またクラッド材表面付近の皮材凝固殻内においても部分的に初晶 Si 粒子が観察されているが、これらは 10 %Si の粒状晶同様、溶湯プール内で成長した初晶 Si 粒子が、ロール表面から成長する凝固殻に取り込まれたものであると认为られる． 以上のように本手法において皮材 Si 組成を変えた場合に、成長量や成長形態などに差はあるものの、おおむね皮材の凝固はロール表面からの凝固殻の成長と、芯材-皮材凝固殻間における固相、液相の分離により生じた α -rich 領域、共晶-rich 領域の形成により完了する．

2.4.2 界面組織に及ぼす皮材 Si 組成の影響

芯材/皮材界面において 10 %Si では界面のほぼ全域が接合しており、さらに層状領域が観察された． これに対し 12.6 %Si 以上の Si 組成では一部に未接合部が観察され、接合界面にはセル状 α -Al 相や共晶相が観察された． 皮材 Si 組成によって界面組織の違いが生じる理由について考察する． 界面の TEM 観察の結果から、10 %Si における層状領域は溶湯と接触した芯材が異質核として作用し、皮材合金が核生成、凝固することで形成されると報告されている²⁷⁾． そこで各皮材 Si 組成の芯材/皮材界面付近の EBSD 観察を行い、芯材表面と皮材との結晶方位関係を調べた． **Fig. 2-13** に 10 %Si の α -rich 領域における結果を示す． **Fig. 2-13(a)**の光顕組織写真と比較すると、層状領域は隣接する芯材表面の結晶粒と同一の結晶方位を有していることがわかる． 層状領域以外の皮材組織、すなわち α -rich 領域に観察される粒状晶やその周囲の共晶相、共晶-rich 領域に観察される共晶相と層状領域の間に結晶方位の連続性はなかった． 以上のことから芯材が 10 %Si の皮材溶湯と接触した際に、芯材表面を核生成サイトとして皮材が凝固するが、芯材表面からの連続した皮材成長は層状領域のみであり、それ以外の皮材の凝固は芯材表面からの凝固とは異なることがわかった． これは「粒状晶は個別に成長してロールギャップへ集合し α -rich 領域を形成する」、「共晶-rich 領域はロールギャップにおける残留液相の凝固により形成された」という 2.4.1 の考察とも合致している．

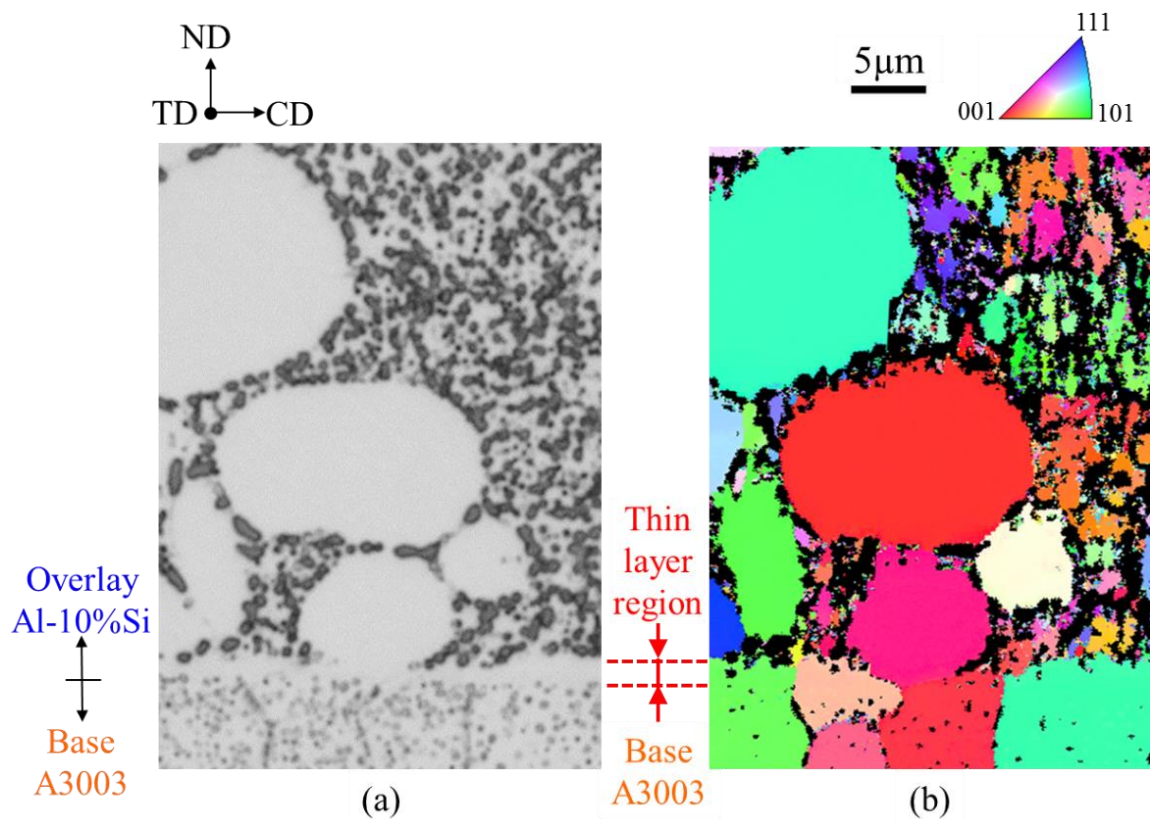


Fig. 2-13 EBSD result of interface region for 10 %Si.

(a) OM image, (b) inverse pole figure map.

これに対し皮材 Si 組成が 12.6 %, 14 %, 17 %Si のときは未接合部が一部に観察され, また接合部の界面組織も 10 %Si のように均一に層状領域が観察されることは少なく, セル状の α -Al 相や共晶相となっていた. 未接合部の代表例として 12.6 %Si の界面組織を, 界面に観察されたセル状 α -Al 相の代表例として 14 %Si の界面組織を EBSD 観察した結果をそれぞれ **Fig. 2-14**, **Fig. 2-15** に示す. 未接合部近辺の接合箇所では芯材と皮材の結晶方位は連続していた. またセル状 α -Al 相は芯材と連続した結晶方位になっていることから, 層状領域と同様に芯材表面で核生成し, 成長した組織であると考えられる. このような芯材と皮材の結晶方位の関係性から, 皮材 Si 組成によらず芯材表面を異質核として皮材の凝固が起こる場合に良好な接合が得られるということがわかった. また 17 %Si では Fig. 2-9 に示したように一部に凹凸状の荒れた界面が観察された. これは 17 %Si は他の Si 組成と比べると比較的注湯温度が高く, 芯材と皮材溶湯が接触した際に一部が熔融してしまったためであると考えられる.

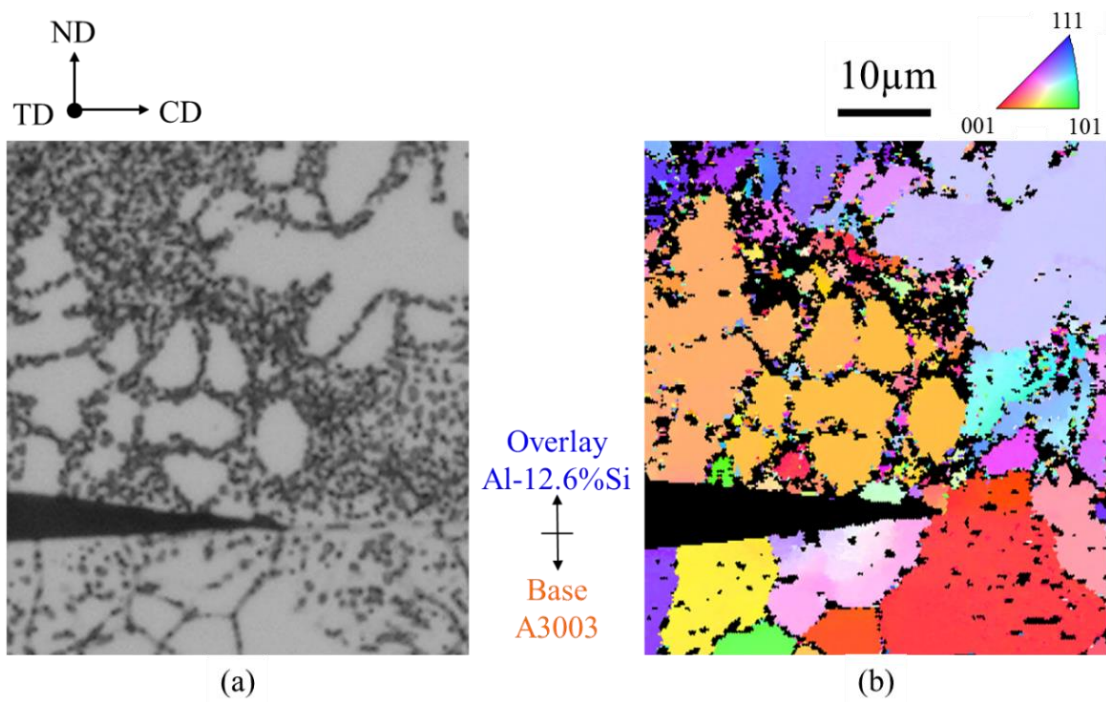


Fig. 2-14 EBSD result of interface region for 12.6 %Si.

(a) OM image, (b) inverse pole figure map.

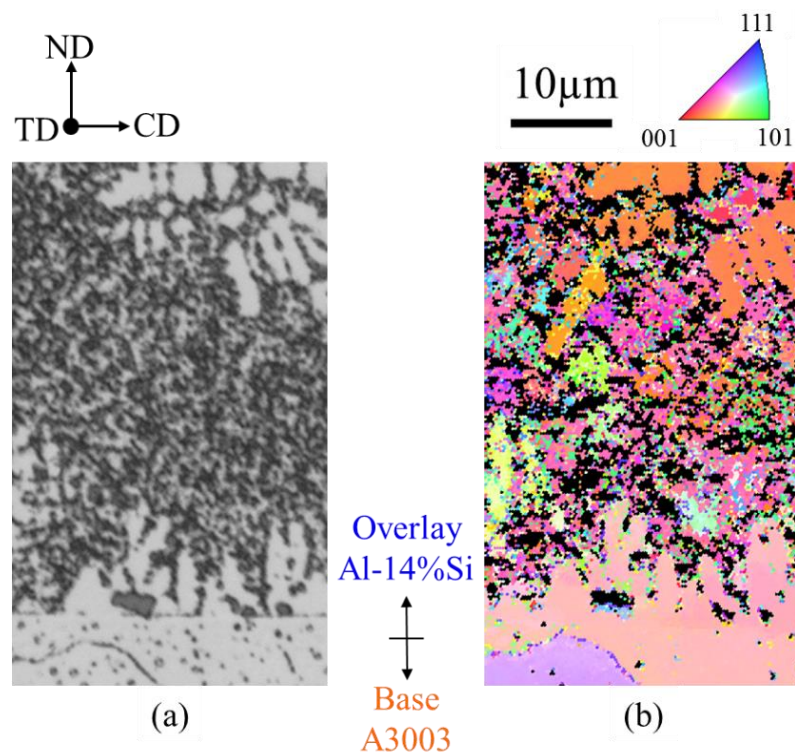


Fig. 2-15 EBSD result of interface region for 14 %Si.

(a) OM image, (b) inverse pole figure map.

Si 組成が共晶以上であり，芯材表面を異質核とした凝固が生じていない場合，芯材と残留液相が直接接触しており，芯材/皮材界面直上が 2 段目ロールギャップ通過時における皮材の最終凝固位置になるだろう．この最終凝固位置における凝固収縮によって界面の未接合部が形成されることが考えられる．未接合部の内表面は Fig. 2-8 に示すように，比較的平坦な場合と，**Fig. 2-16** に示すような凹凸のある場合の両方が観察された．亜共晶組成の Al-Si 系合金においては，欠陥の内表面にデンドライト枝の凹凸が観察された場合，そこが最終凝固部であり凝固収縮によって発生した欠陥であると判断される^{20,28)}．ただし共晶や過共晶組成の場合は最終凝固部が共晶組織となることが多いため，このような判別が難しく，平滑な内表面が観察されたため溶湯に固溶していたガスが排出されたガス欠陥であるとする報告²⁹⁾と，亜共晶組成のようにデンドライト先端が観察されたためひけ欠陥だとする報告³⁰⁾の両方がある．本研究においてはどちらの内表面形態も観察されたものの，圧延，焼鈍を経た板材においてブリスターが発生しなかった．よってガスの巻き込みではなく，界面における未接合部は凝固収縮によって形成されたひけ欠陥であり，共晶や過共晶組成の場合は界面付近が最終凝固部であると考えられる．

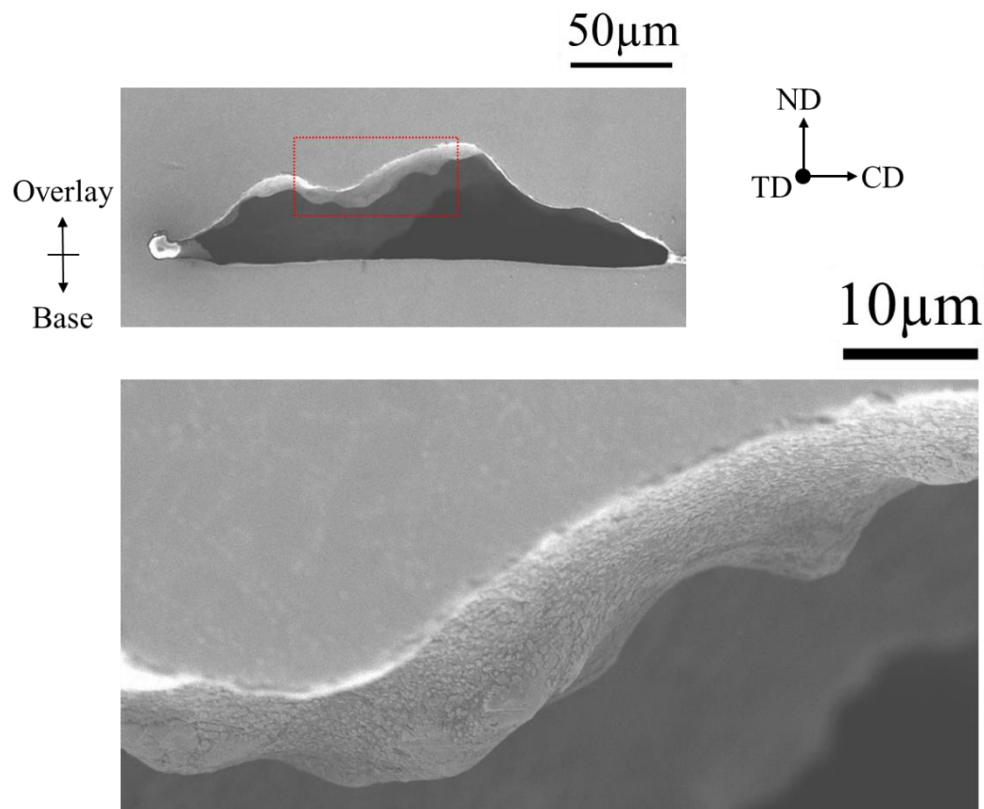


Fig. 2-16 SEM-SEI image of internal surface for un-bonded zone.

2.4.3 タンデム式双ロール法における皮材の凝固挙動

4 種類の Si 組成の合金を皮材として作製したクラッド材の、凝固組織観察に基づいて考案したタンデム式双ロールキャストした亜共晶組成、共晶・過共晶組成の皮材凝固モデルを **Fig. 2-17(a), (b)**に示す。図は、赤い矢印で示す位置を 2 段目ロールギャップとし、その周囲の芯材/皮材界面付近の凝固形態を模式的に表している。左側のオレンジ色の部分が芯材、白い部分が様々な形態の α -Al 相、水色の部分が液相を表している。2.4.1 で考察したように、2 段目溶湯プールにおいて成長した α -Al 相(10 %Si であれば粒状晶、共晶組成以上であればデンドライト)がロールギャップへと集合し、2 段目ロール表面から成長してくる皮材凝固殻と芯材の間に挟み込まれる(Kissing point)。これらの α -Al 相は凝固殻を介してバネ荷重による圧縮や、ロールの回転によるせん断を受け、変形や破壊を起こし、固相と液相の分離が生じることで部分的に液相率が高い箇所が形成される(Remaining liquid)。そして 10 %Si であれば **Fig. 2-17(a)**に示す α -rich 領域①のように、 α -Al 相を介して芯材と皮材凝固殻が連結する。これにより皮材の板厚が決まる。この時点では α -Al 相の周辺に液相は残存しているものの、2 段目ロールギャップを通過する時点で α -Al 相の周囲の残留液相が凝固し α -rich 領域が形成される。一方、液相が凝集した箇所(**Fig. 2-17(a)**の α -rich 領域①, ②間)が 2 段目ロールギャップを通過した場合には共晶-rich 領域となる。また Si 組成が共晶以上の場合には、2 段目ロールギャップ通過時の最終凝固位置において凝固収縮による未接合部が生じる。

過共晶組成において、初晶 Si はロールによる冷却が及ばない溶湯プール内にて晶出するが、凝固プロセス自体が短時間であるためそれらが成長する前に鑄造が完了し粗大化しない。ただし 17 %Si において初晶 Si 粒子は 14 %Si より大きく成長しており数も多い。Al-Mn 二元系の過共晶合金の縦型双ロール法において、注湯温度を液相線温度+15 °Cから+100 °Cへ上げることで、粗大な第二相粒子の晶出量を低減出来た³¹⁾という報告がある。これに基づけば、現状よりも注湯温度を上昇させることにより、17 %Si 以上の皮材 Si 組成において初晶 Si の晶出や粗大化を抑制出来る可能性はある。ただし液相線温度+15 °Cでわずかに芯材の液相線温度を上回っている 17 %Si においては、一部で熔融したような芯材/皮材界面が観察された。従って注湯温度の上昇はさらなる芯材熔融につながる恐れがある。これらのことを考慮すると現行の鑄造プロセスでは、タンデム式双ロール法による皮材 Si 組成の拡張は 17 %が上限であると考えられる。14 %Si や 17 %Si において初晶 Si 粒子をさらに微細化したり、17 %以上の Si 組成の皮材を利用したりするのであれば、注湯温度を上げつつ界面の熔融を抑制するなどの別途の改良が必要である。

10 %Si では層状領域が芯材表面に成長し、共晶組成以上では一部でセル状 α -Al 相が成長するのみである。また 10 %Si に比べて芯材表面からの皮材成長量が少ない。Fig. 2-17 ではロールギャップに到達する時点で、既に層状領域やセル状 α -Al 相が成長した模式図としているが、これらの芯材表面を異質核とした凝固が芯材と溶湯が接触してから、2 段目ロールギャップを通過するまでのどの段階で生じているか定かではない。また Si 組成によって α -Al 相の成長形態が層状からセル状へと変化する理由についても不明でありさらなる検討が必要である。

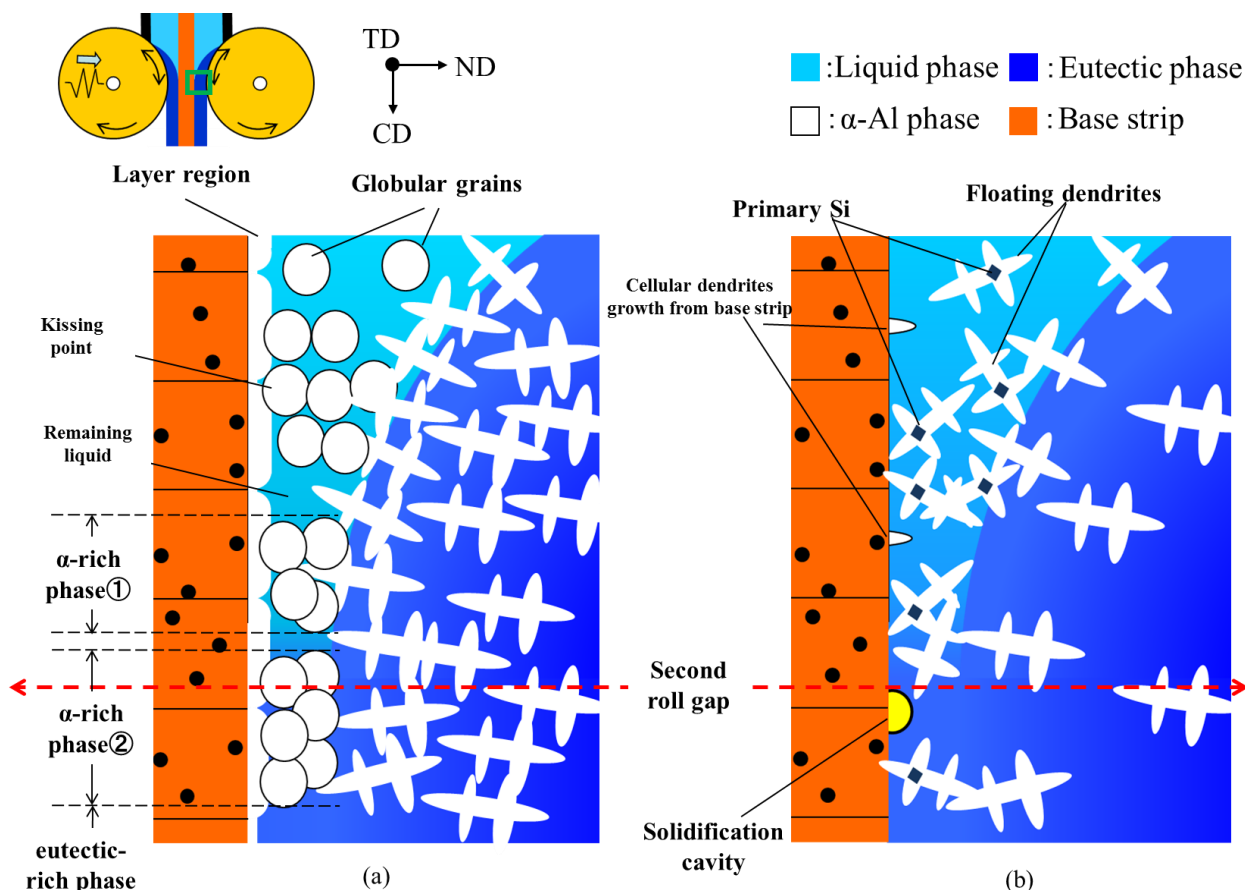


Fig. 2-17 Schematic image of solidification manner of overlay at second roll gap.

Example of hypoeutectic (a) and eutectic-hypereutectic (b).

2.5 小括

タンデム式双ロール法によって皮材の組成が Al-10 %Si, 12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si の Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材を作製し、皮材の Si 組成が皮材の凝固挙動と界面の接合状態に及ぼす影響を調査するとともに、その後の圧延により高皮材 Si 組成のブレージングシートが作製可能かについて検討した。

全ての皮材 Si 組成において連続した 3 層クラッド材の casting が可能であった。皮材の板厚は Si 組成に伴い変化した。全ての皮材 Si 組成で皮材表面から板厚方向に α -Al 相と共晶相が混在した急冷凝固組織を呈しており、この範囲では過共晶組成においても初晶 Si の晶出はないと考えられる。芯材/皮材界面付近の組織は均一ではなく、 α -Al 相が集合した α -rich 領域や、共晶相からなる共晶-rich 領域が観察された。これは芯材と皮材凝固殻の間に挟み込まれた α -Al 相が、バネ荷重による圧縮やロールの回転によるせん断を受けることで、 α -Al 相の局所的な量比の変化が生じることで形成されることが考えられる。 α -rich 領域において、10 %Si では主として粒状晶、共晶組成以上ではデンドライトがそれぞれ観察され、14 %Si, 17 %Si では初晶 Si 粒子がデンドライトに取り囲まれるように存在していた。これらの初晶 Si 粒子は液相中で晶出したものと考えられるが、短時間の casting プロセスであることから粗大化する前に凝固が完了し、後の圧延には影響しなかったと考えられる。

芯材/皮材界面は、10 %Si では全域が接合しており、界面には層状領域が観察された。これに対し、共晶組成以上では部分的に未接合部が観察され、接合部の界面組織はセル状の α -Al 相や微細なデンドライト、共晶相であった。EBSD 観察の結果より、皮材 Si 組成や界面組織の形態に寄らず、接合箇所では芯材と皮材の結晶方位が同一となっていることがわかった。これより芯材表面を異質核とした皮材の凝固が、芯材と皮材の強固な接合をもたらす要因のひとつであると考えられる。また共晶組成以上の皮材 Si 組成においても界面に未接合部が存在し、皮材中には初晶 Si 粒子が分散していたにもかかわらず、クラッド材全体の破断などを生じることなく 10 %Si と同様圧延が可能であった。圧延・熱処理後にもブリスターが発生しなかったことから、as cast 材において界面に観察された未接合部はひけ欠陥であると考えられる。以上のようにタンデム式双ロール法によって作製した、皮材 Si 組成が従来よりも多い Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の圧延や熱処理が可能であったことから、本手法により熱交換器用ブレージングシートの皮材 Si 組成の適用範囲を拡張できることが示唆された。ただし as cast の 17 %Si において界面の一部が溶融した様な組織が観察されたことから、皮材 Si 組成の拡張は 17 %が上限であると考えられる。

参考文献

- 1) D. M. Turriff, S. F. Corbin, and M. Kozdras: *Acta Mater.*, **58** (2010) 1332–1341.
- 2) S. P. Nikanorov, M. P. Volkov, V. N. Gurin, Y. A. Burenkov, L. I. Derkachenko, B. K. Kardashev, L. L. Regel, and W. R. Wilcox: *Mater. Sci. Eng. A*, **390** (2005) 63–69.
- 3) K. R. Ravi, R. M. Pillai, K. R. Amaranathan, B. C. Pai, and M. Chakraborty: *J. Alloys Compd.*, **456** (2008) 201–210.
- 4) 中村亮司: 博士論文(東京工業大学), (2013).
- 5) 杉山智美, 高山雄介, 原田陽平, 熊井真次: 鑄造工学全国講演大会講演概要集, 室蘭, (2015), 38.
- 6) 杉山智美, 原田陽平, 村石信二, 熊井真次: 鑄造工学全国講演大会講演概要集, 高知, (2016), 19.
- 7) W. Kurz and D. J. Fisher: *FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION*, TRANS TECH PUBLICATIONS, (1998).
- 8) C. J. Paradies, R. N. Smith, and M. E. Glicksman: *Metall. Mater. Trans. A*, **28** (1997) 875–883.
- 9) R. G. Guan, F. R. Cao, L. Q. Chen, J. P. Li, and C. Wang: *J. Mater. Process. Technol.*, **209** (2009) 2592–2601.
- 10) M. C. Flemings: *Metall. Trans. A*, **22** (1991) 957–981.
- 11) D. Ruvalcaba, R. H. Mathiesen, D. G. Eskin, L. Arnberg, and L. Katgerman: *Acta Mater.*, **55** (2007) 4287–4292.
- 12) M.-S. Kim, Y. Arai, Y. Hori, and S. KUMAI: *Mater. Trans.*, **51** (2010) 1854–1860.
- 13) S. Sahoo, A. Kumar, B. K. Dhindaw, and S. Ghosh: *Metall. Mater. Trans. B*, **43** (2012) 915–924.
- 14) J. W. Bae, C. G. Kang, and S. B. Kang: *J. Mater. Process. Technol.*, **191** (2007) 251–255.
- 15) J.-J. Park: *Met. Mater. Int.*, **20** (2014) 317–322.
- 16) C. M. Gourlay, A. K. Dahle, T. Nagira, N. Nakatsuka, K. Nogita, K. Uesugi, and H. Yasuda: *Acta Mater.*, **59** (2011) 4933–4943.
- 17) S. Karagadde, P. D. Lee, B. Cai, J. L. Fife, M. A. Azeem, K. M. Kareh, C. Puncreobutr, D. Tsivoulas, T. Connolley, and R. C. Atwood: *Nat. Commun.*, **6** (2015) 8300.
- 18) B. Cai, S. Karagadde, D. Rowley, T. J. Marrow, T. Connolley, and P. D. Lee: *Scr. Mater.*, **103** (2015) 69–72.
- 19) K. M. Kareh, P. D. Lee, and C. M. Gourlay: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **33** (2012) 12037.

- 20) M.-S. Kim and S. Kumai: Mater. Trans., **52** (2011) 856–861.
- 21) K. Nogita, S. McDonald, and A. Dahle: Philos. Mag., **84** (2004) 1683–1696.
- 22) H. C. Liao, M. Zhang, J. J. Bi, K. Ding, X. Xi, and S. Q. Wu: J. Mater. Sci. Technol., **26** (2010) 1089–1097.
- 23) 森中真行, 豊田充潤: 鑄造工学, **87** (2015) 117–123.
- 24) K. Nogita, S. D. McDonald, K. Tsujimoto, K. Yasuda, and A. K. Dahle: J. Electron Microsc. (Tokyo)., **53** (2004) 361–369.
- 25) L. Arnberg, H. Fredriksson, U. W. Gedde, G. Kostorz, L. Magnusson, A. K. Dahle, K. Nogita, S. D. McDonald, C. Dinnis, and L. Lu: Mater. Sci. Eng. A, **413** (2005) 243–248.
- 26) 野北和宏, アーニ・K ダール: 軽金属, **54** (2004) 440–446.
- 27) 中村亮司, 田中裕一, 羽賀俊雄, 原田陽平, 熊井真次: 鑄造工学, **86** (2014) 223–228.
- 28) 徳田健二, 熊井真次, 鈴木健太, 宮崎武, 石原暁子, 永田雄介, 羽賀俊雄: 軽金属, **57** (2007) 119–124.
- 29) C. Lee, J. Youn, Y. Lee, and Y. Kim: Mater. Sci. Eng. A, **678** (2016) 227–234.
- 30) H. R. Ammar, A. M. Samuel, and F. H. Samuel: Int. J. Fatigue, **30** (2008) 1024–1035.
- 31) 大塚一帆, 原田陽平, 村石信二, 熊井真次: 鑄造工学全国講演大会講演概要集, 高知, (2016), 21.

第3章 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した A3003/A4045 クラッド材界面の接合状態

3.1 緒言

第2章にてタンデム式双ロール法によるブレージングシートの皮材 Si 組成拡張を検討するために、10~17%の Si 組成でクラッド材を試作した。その結果全ての組成でクラッド材を铸造可能であり、これらに対し熱交換器用ブレージングシート製造を想定した加工を施すことが可能であった。ただし共晶組成以上では芯材/皮材界面に部分的に未接合部が存在しており、また界面組織は 10%Si では層状の α -Al 相が主に観察されたのに対し、共晶組成以上ではセル状の α -Al 相や共晶相が観察された。このように界面組織は皮材 Si 組成によって変化した但其理由や、芯材と皮材がどのようにして接合しているかよくわかっていない。

タンデム式双ロール法では、1 段目で作製された固相の芯材が、溶湯プールにおいて皮材溶湯と接触し、2 段目ロール間隙を通過するまでの間に、皮材が凝固して芯材と皮材が接合する。このように固相と液相の金属を接触させて接合する手法には、鑄ぐるみ、コンパウンドキャスティングなどの手法がある¹⁻³⁾。また双ロールキャスト法を応用した異種金属の固相/液相接合の例としては Grydin ら、Chen らの steel/Al⁴⁻⁶⁾、Huang らの Ti/Al⁷⁾、Bae らの Al/Mg⁸⁾等がある。これらにおいては、液相側が凝固した後の界面に溶解や拡散によって異種金属間の中間相が形成し、中間相を介して両合金が接合すると述べられている。また固相のアルミニウム合金に液相のアルミニウム合金を接触させ接合する例としては、Papis ら⁹⁻¹³⁾の報告例があり、接合を阻害するアルミ表面に存在する酸化皮膜をあらかじめ除去した上で、亜鉛メッキなどの表面処理を施し、固相と液相を接触させ接合を行っている。一方本手法では、1 段目で作製した芯材を、そのまま 2 段目ロールギャップへ誘導し皮材溶湯と接触させる。また本手法で作製した A3003/A4045 クラッド材の接合界面は平滑であり、界面に沿って成長した中間相などは存在していない¹⁴⁾。すなわち本手法における芯材/皮材界面の接合状態は、従来報告されている固相/液相接合と異なる点が多く、本手法特有のメカニズムで接合されていると考えられる。よって本手法における接合状態について詳しく調べることは、先述のような Si 組成による界面組織の変化を検討する上でも不可欠であると考えられる。また本手法によって作製したクラッド材を最終的にブレージングシートに加工し、ろう付特性を評価するには、まず as cast 材の組織を正確に把握しておく必要がある。

本実験で使用するタンデム式縦型高速双ロールキャストでは、Table 1-1 に示すように 1 段目、

2 段目ロール軸間距離が 400 mm, 2 段目の溶湯プール高さが最大で 100 mm となっている. よってロール周速 40 m/min でクラッド材を製造する場合, 1 段目ロールギャップを通過した芯材はおよそ 0.5 s 後に 2 段目ロール上方の溶湯プールに侵入し皮材溶湯と接触する. 1 段目ロール通過直後の芯材表面温度は, 鑄造直後の温度測定の結果や岡村らの報告^{15,16)}から 400~500 °C 程度と推定されている. そして皮材溶湯と接触する前に, 芯材表面には自然酸化皮膜が数 nm~十数 nm 程度成長することが予想される¹⁷⁻¹⁹⁾. 芯材は皮材溶湯と接触したのち, 2 段目ロール表面から成長してきた皮材凝固殻に挟み込まれた状態で 2 段目ロールギャップを通過し, バネ荷重を受け冷却される. 芯材が皮材溶湯と接触してから 2 段目ロールギャップを通過するまでの時間はおよそ 0.2 s である. こうした一連の鑄造過程の中で, 芯材表面に成長する自然酸化皮膜, 芯材温度, ロールによる冷却が芯材/皮材界面の接合にどのような影響を及ぼすかはわかっていない. そこで本章ではタンデム式双ロール法における芯材/皮材界面の接合に及ぼすこれらの因子の影響を明らかにするために, A3003/A4045 クラッド材を例にとり, 芯材の A3003 板表面に, 種々の条件で A4045 溶湯を接触させ, 芯材の表面状態が界面の凝固組織や接合状態に及ぼす影響について検討を行った.

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

タンデム式双ロール法により A3003/A4045 クラッド材を製造する際の芯材と皮材の接触状態について検討するためには, 種々の接触状態と比較する必要がある. それらを模擬するため, 本章では縦型双ロール法により作製した A3003 板, ならびに A4045 溶湯を使用した. A3003 および A4045 の合金組成を **Table 3-1** に示す. A3003 板は約 1000 g のインゴットを 800 °C の電気炉にて溶解し Ar ガスによる脱ガスを 10 min 行った後, **Table 3-2** に示す条件で縦型双ロール法により作製した. 1 回の注湯により幅 40 mm, 長さ約 3.5 m, 厚さ約 2 mm の板材を鑄造した. この板から長さ 200 mm に切り出した板を, 後述する溶湯接触試験に供した. A4045 溶湯は約 30 g を電気炉にて 800 °C で溶解した後, Ar ガスによる脱ガスを 2 min 行った.

Table 3-1 Chemical composition of A3003 and A4045.

	(%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A3003	0.25	0.61	0.16	1.13	0.01	0.01	0.02	0.03	Bal.
A4045	9.78	0.16	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	Bal.

Table 3-2 Casting conditions of V-TRC.

Roll rotating speed (m/min)		40
First caster	Pouring temperature (°C)	670
	Initial roll gap (mm)	0.7
	Solidification length (mm)	60
	Initial load (kN)	2.2

3.2.2 A3003 板/A4045 溶湯接触試験

タンデム式双ロール法によって作製したクラッド材の芯材/皮材界面の接合に及ぼす芯材温度，皮材溶湯と接触するまでの時間(芯材表面に成長した酸化皮膜の厚さ)，および芯材と皮材溶湯との接触後に受けるロールによる冷却の影響について検討するため，以下に示す各条件の A3003 板を準備し，この板材に A4045 溶湯を接触させる溶湯接触試験を行った．

条件①：縦型双ロール法により鑄造し，十分時間が経過した室温の A3003 板に A4045 溶湯を滴下する

条件②：縦型双ロール法により鑄造し，十分時間が経過した後，大気炉で 500 °Cまで加熱した A3003 板に A4045 溶湯を滴下する

条件③：Table 3-2 に示す条件で，縦型双ロール法により鑄造した A3003 板に，鑄造完了から 20 s 以内に A4045 溶湯を滴下する

条件④：条件③と同様に A3003 板を鑄造し A4045 溶湯を滴下後，3 s 以内に $\phi 200 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の純銅製ロールによって溶湯を押しつぶして急冷する

条件⑤：Table 3-2 に示す条件で 1 段目ロールにて作製した A3003 板を，3 段目ロール上方に溜めた A4045 溶湯プール内を通過させる(**Fig. 3-1**)．ここでは 3 段目ロールは回転させず，断熱材で覆い凝固殻の成長とロールギャップにおける冷却を抑制している．また 3 段目ロールを使うのは，2 段目ロールで同様に溶湯内を通過させた場合，板材は装置の設計上，必然的に 3 段目を通過するため，3 段目ロールとの接触による凝固を避けるためである．2 段目ロールは板材と接触しない程度にロールギャップを広げ，また安定して板材を 3 段目に誘導するために回転させる．3 段目の両ロールにおける断熱材間の隙間(正味のロールギャップ)は，A4045 溶湯の溶湯プールが溜まるよう過剰に漏れがなく，なおかつ A3003 板が通過できるよう A3003 板厚に等しい 2 mm 程度とした

各条件における A3003 板温度，鑄造が完了してから溶湯と接触するまでの経過時間および推定される酸化皮膜の相対的な成長量，ロールによる急冷の有無，接触する A4045 溶湯の量の関係をまとめたものを **Table 3-3** に示す．各実験において A3003 板に接触させる A4045 溶湯の温度は，タンデム式双ロール法におけるクラッド材製造時の注湯温度である液相線温度+15 °C の 610 °C とした．A3003 板上で凝固した A4045 を，界面を含む位置で切り出し組織観察に供した．

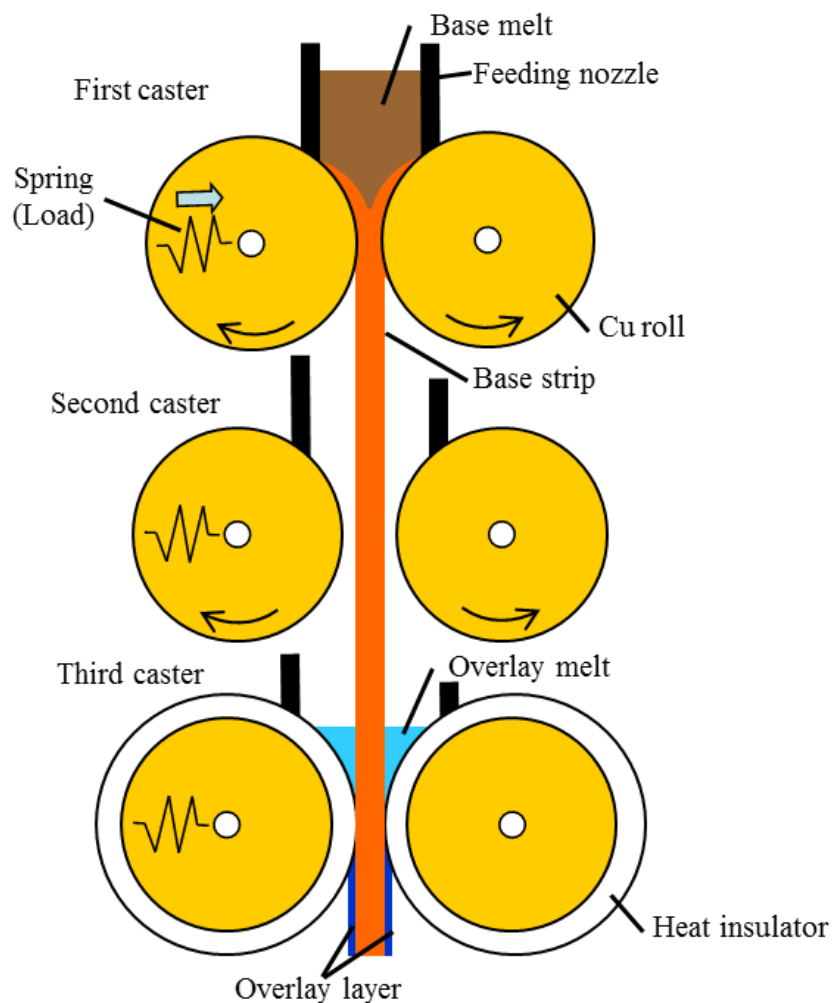


Fig. 3-1 Schematic image of condition ⑤.

Table 3-3 Summary of experimental conditions for melt contact test.

	A3003 strip temp.	Elapsed time (Oxide layer)	Roll quenching	Melt weight amount
Condition ①	Room temperature	Long (Thick)	×	30g
Condition ②	500°C	Long + heating (Thickest)	×	30g
Condition ③	500°C	~20 s (Thin)	×	30g
Condition ④	500°C	~20 s (Thin)	○	30g
Condition ⑤	500°C	~1 s (Thinnest)	×	>>30g
VT-TRC	500°C	~1 s (Thinnest)	○	>>30g

3.2.3 組織観察方法

組織観察は光学顕微鏡(OM, OLYMPUS 製, BX51M)を用いて行った。試料をエポキシ樹脂に埋め込み、エメリー研磨紙で#120~#2000 番まで機械研磨したのち、粒径 6 μm , 3 μm , 1 μm のダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨し、コロイダルシリカ懸濁液(OPS)により鏡面に仕上げた。その後ケラー氏液(HF:1.0 %, HCl:1.5 %, HNO₃:2.5 %, H₂O:95 %)により 30 s 腐食し、組織観察を行った。また A3003/A4045 界面付近の結晶方位、組成分布を調べるために、電子線後方散乱回折法(EBSD, TSL 社製, MSC-2200)および電子プローブマイクロアナライザー(EPMA, JEOL 製, JXA-8200), 電界放出型電子銃オージェ分光装置(AES, JEOL 製, JAMP-9500F)を用いた解析を行った。EBSD 観察は 2.2.2 と同様に、鏡面仕上げ後にケラー氏液により 30 s 腐食した試料を用い、加速電圧 20 kV, ステップサイズ 0.2 μm で解析を行った。EPMA, AES 用の試料は鏡面仕上げままのものをを用いた。また収束イオンビーム装置(FIB, JEOL 製, JEM-9310FIB)によって薄膜を作製した後、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL 製, JEM-3010)による微細組織観察、および走査型透過電子顕微鏡(STEM, JEOL 製, JEM-2010F)に搭載された EDS 分析を行った。加速電圧は TEM で 300 kV, STEM は 200 kV で観察を行った。

3.2.4 硬さ測定

界面付近の微小領域における硬さ分布をビッカース硬度計(MATSUZAWA 製, MMT-X3A), ナノインデンテーション(エリオニクス製, ENT-1100a)により測定した。ビッカース硬さは室温にて荷重 10 gf, 負荷時間は 15 s で測定し、ナノインデンテーションはダイヤモンド製バーコビッチ圧子(稜間隔 115 °)を用い、室温にて試験荷重 200 mgf で測定を行った。ナノインデンテーションの測定に先立ち、試験荷重 50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 5000, 7000 mfg にて A3003 母相のヤング率を 9 点ずつ測定した。この値を用いて A3003 のヤング率の文献値 (68.6 GPa)との比から各試験荷重における補正係数を計算し、最大押し込み深さと対応する補正係数から実測値の補正を行った。

3.3 実験結果

3.3.1 溶湯接触試験における断面組織観察

条件①~③において溶湯を滴下後，空冷した試料外観の例を **Fig. 3-2** に示す．条件①~③において外観上の違いは観察されなかったが，条件①のみ A3003 板と滴下した A4045 は接合しなかった．条件①における凝固した A4045 および溶湯と接触した A3003 板の断面組織を **Fig. 3-3** に示す．観察箇所は滴下した溶湯の中央部分である(Fig. 3-3(a))．Fig. 3-3(c)に示すように滴下・凝固した A4045 はほぼ全域で初晶 α -Al 相と板状の Si を含む共晶相から構成されており，空冷により凝固した粗大な組織となっていた．室温の A3003 板と接触し冷却された，底部から 200 μm 程度の範囲(Fig. 3-3(d))では，セル状 α -Al 相と微細粒状の Si を含む共晶相からなる急冷組織となっていた．固相/液相間で良好な接合を得るためには，固体と液体がよく濡れた状態になる必要がある²⁰⁾．また固相/液相間に大きな温度差があり，さらに酸化皮膜が存在している場合，界面における濡れが著しく阻害されるという報告がある²¹⁾．このことから室温かつ自然酸化皮膜が十分成長していると考えられる状態の A3003 板に，A4045 溶湯を滴下する条件①においては接合しなかったと考えられる．また Fig. 3-3(e)に条件①において溶湯と接触した後の A3003 板の表面付近の断面組織を示す．これは as cast，すなわち A4045 溶湯と接触していない A3003 とほぼ同様の組織であった．

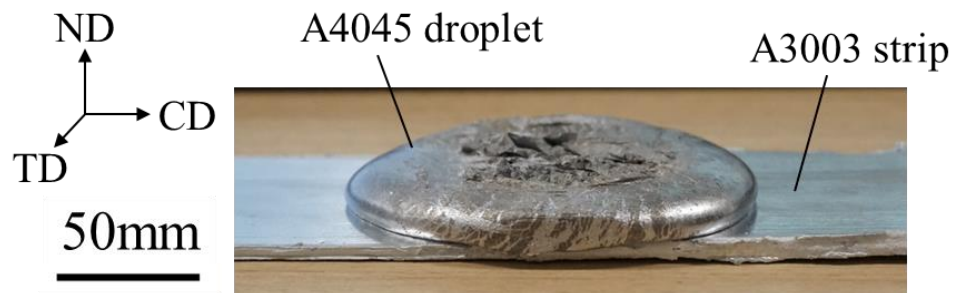


Fig. 3-2 Appearance of solidified A4045 droplet and A3003 strip.

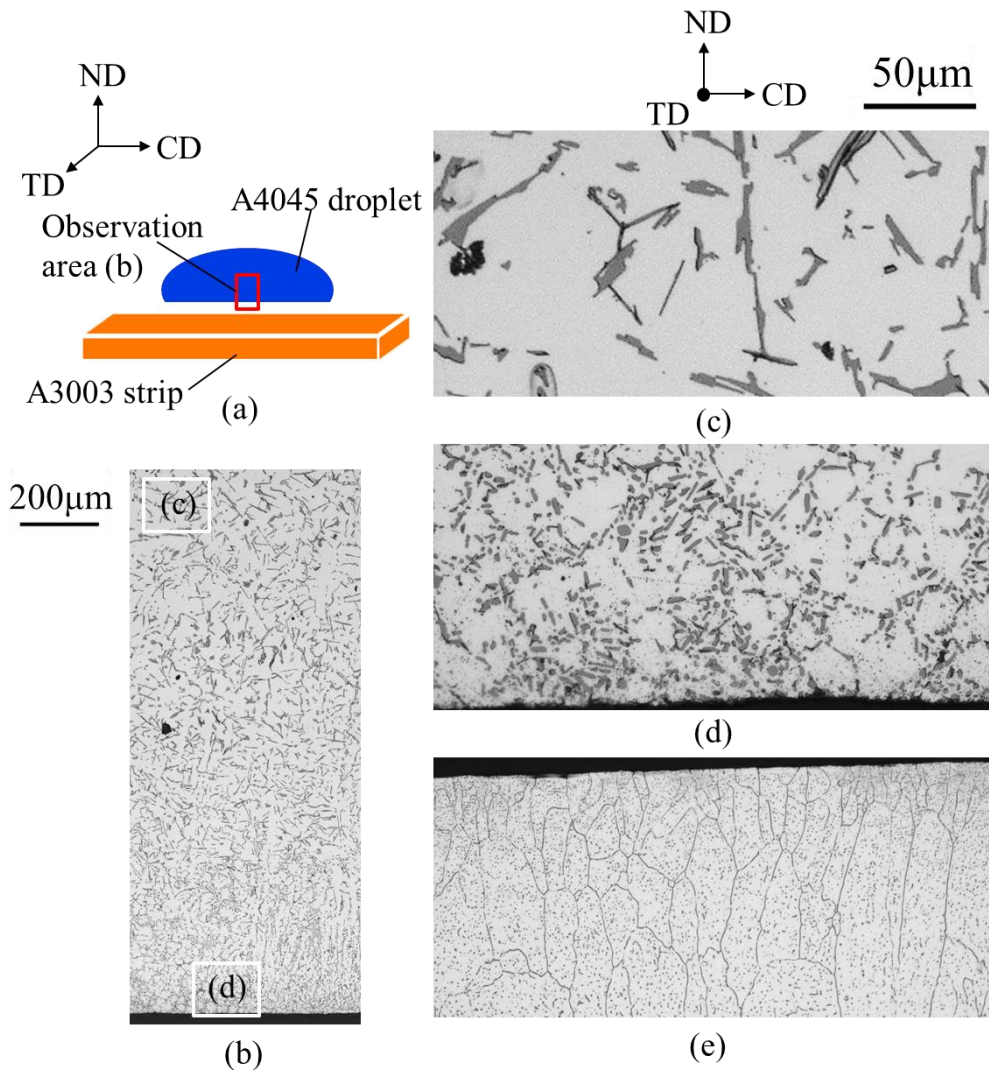


Fig. 3-3 Microstructure of condition ①.

(a) Schematic image of observation area, (b) microstructure of low-magnification, and high-magnification of (c) air cooled area, (d) chill area, (e) surface of A3003.

Fig. 3-4 に条件②，③における A3003/A4045 界面付近の断面組織を示す．条件②，③ではほぼ同様の組織が観察され，A4045 側は全域に渡って粗大な等軸 α -Al 相と板状 Si から構成されていた．また Fig. 3-4(b)に示すように，これらの条件における界面付近の A4045 には，100 μm を越える穴が観察された．この穴の内表面観察では内部にデンドライトの先端が多数観察された．よって，これらは凝固収縮に伴うひけ欠陥であると考えられる．A3003/A4045 の界面はほぼ全域に渡って接合していたものの，A4045 側の粗大な α -Al 相が A3003 板に食い込むように存在しており (Fig. 3-4(c), (d))，凹凸状の荒れた界面を呈していた．また A3003 側の組織を Fig. 3-3(e)に示す条件①の A3003 と比べると，結晶粒界が不明瞭となり非常に微細な第二相粒子が密に分布していた．

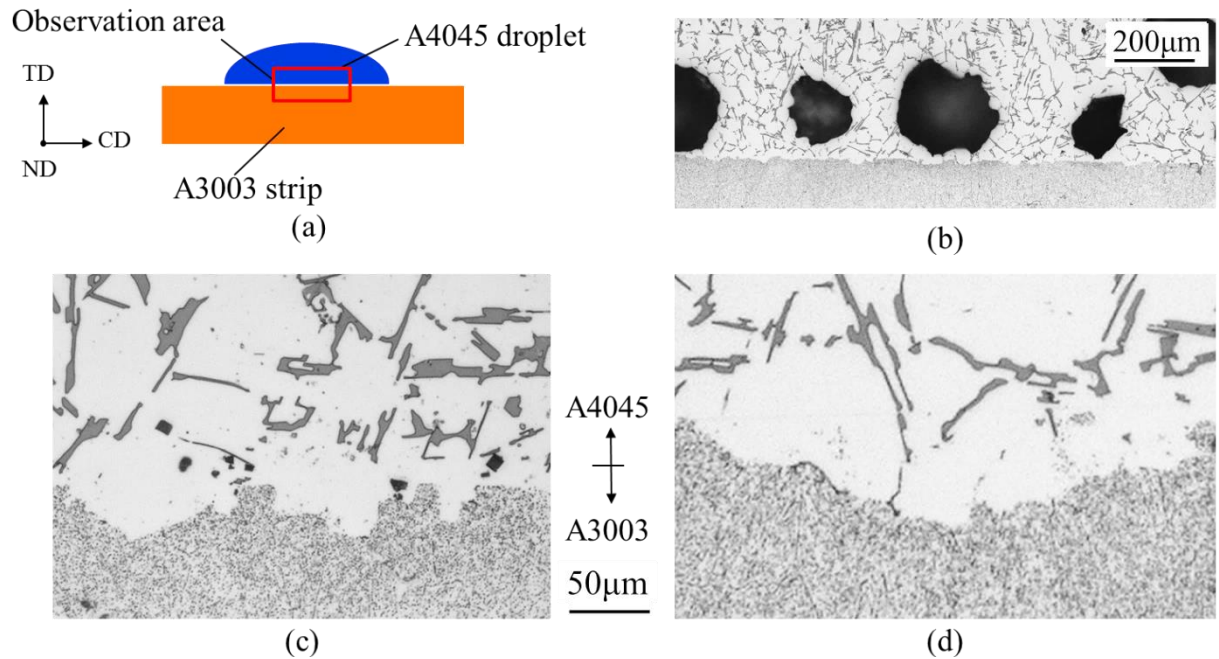


Fig. 3-4 A3003/A4045 interface microstructure of condition ② and ③

(a) Schematic image of observation area, (b) microstructure of low-magnification, and high-magnification of (c) condition ② and (d) condition ③.

このような界面組織における溶質分布や、結晶方位の関係を調べるために条件②(Fig. 3-4(c))において行った EBSD, EPMA 分析の結果を **Fig. 3-5**, **Fig. 3-6** にそれぞれ示す。EBSD の結果より、Fig. 3-5(a), (b)の黒い点線で囲った箇所のように、界面付近の A4045 の α -Al 相と隣接する A3003 の結晶方位が同一となっているものが一部で観察された。しかし全体としては明確な結晶方位の関係性は確認されなかった。次に EPMA による組成分析では、Fig. 3-6(b)の赤丸で囲った箇所に示すように A4045 内部に Mn が検出された。一方 Si は主として光顕組織において板状 Si が観察される位置と対応して検出されているが、赤丸で囲った Mn が検出された箇所では他と比べて Si 濃度が低くなっている(Fig. 3-6(b), (d))。すなわちこの部分は Al-Mn-Si 系の化合物であると考えられる。この化合物は界面から数十 μm 離れた位置に島状に存在しており、凝固後の固相拡散によって析出したとは考えにくい。加えて Fig. 3-6(c)に示すように低濃度側の Si の分布に着目すると、A4045 側から A3003 側に向かって徐々に Al 母相の Si 濃度が低下しており、また A3003 内にも Si が濃化した箇所が確認される。以上の結果から、条件②, ③では A4045 溶湯と接触したことによる過剰な入熱の影響で A3003 の表面が一部溶融したと考えられる。Al の表面に成長する酸化皮膜は熱的には安定であるものの、Al 母相の熱膨張程度でもき裂が生じるなど機械的にはあまり強固ではない。このため溶湯からの入熱によって A3003 板の表

面が溶融した場合には、酸化皮膜も取り去られ、その後 A4045 が凝固したために条件②、③において接合したと考えられる。また条件②では縦型双ロール法による casting 後、再度大気炉にて 500 °C まで加熱していることから、 casting 直後の条件③よりも A3003 板表面の酸化皮膜も厚く成長していると考えられる。しかし両条件ではほぼ同様の組織が観察された。条件①~③の結果より、A3003 板の温度が高く A4045 溶湯との温度差が小さい場合には板と溶湯との濡れ性がよくなり、さらに溶湯からの入熱によって A3003 板表面が溶融し酸化皮膜が除去されるため、酸化皮膜の状態は接合に影響しないことがわかった。

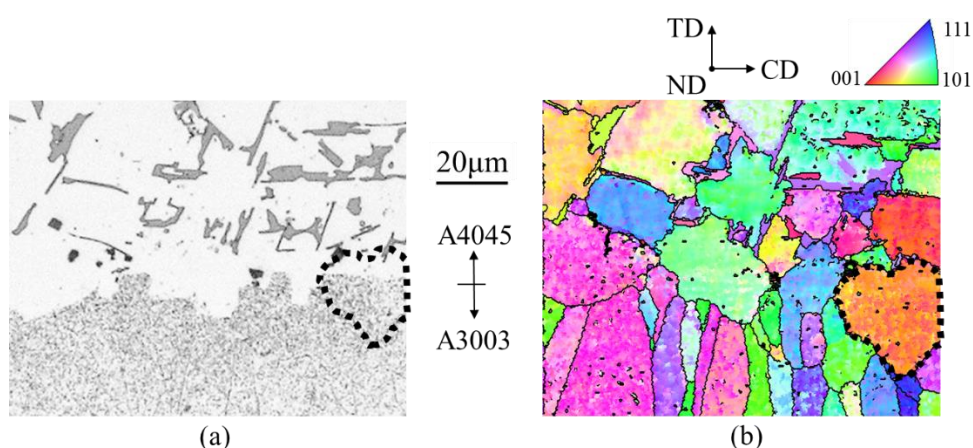


Fig. 3-5 EBSD result of condition ②.

(a) OM image, (b) inverse pole figure map.

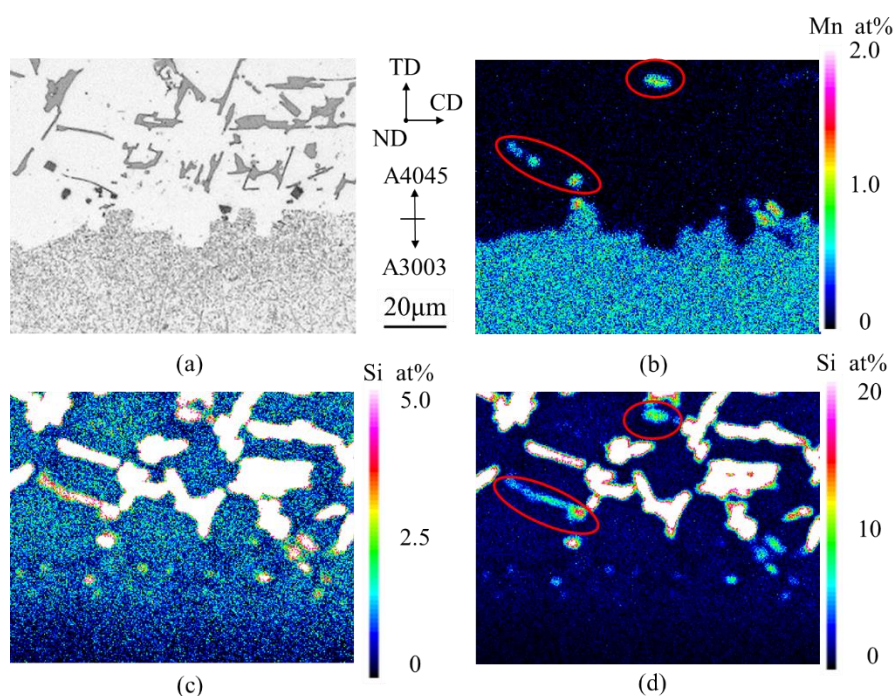


Fig. 3-6 EPMA result of condition ②. (a) OM image, (b) Mn mapping, Si mapping for (c) narrow range and (d) wide range.

3.3.2 溶湯からの入熱量が界面接合状態に及ぼす影響

溶湯からの入熱量が A3003 板表面の溶融に及ぼす影響を比較するために条件④, ⑤の結果を検討する. 条件④における組織観察結果を **Fig. 3-7** に示す. A4045 溶湯の滴下後から 3 s 以内に銅ロールで押しつぶし急冷した条件④においても, 滴下した A4045 は A3003 板と接合していた. 観察箇所は Fig. 3-7(a)に示すように, ロールによって押しつぶされ最も薄くなっている箇所である. 溶湯を滴下後急冷した試料では, Fig. 3-7(d)に示すように銅ロールと接触した A4045 の表面側は, Fig. 2-3 などに示したような微細な共晶相と α -Al 相からなっていた. 表面と界面の中間付近では等軸のデンドライトと, 板状 Si や粒状 Si が入り交じった比較的微細な共晶相から構成されていた. A3003 板との界面から A4045 側の板厚の半分程度までは, おおよそ界面に対して垂直な方向に成長するデンドライト, やや粗大な Si と針状の Al-Si-Fe 系化合物から構成されていた(Fig. 3-7(f)). Fig. 3-7(b)における, 中間付近の黒いコントラストの比較的微細な共晶相が最終凝固部であるとする, 表面側はロール側への抜熱によって, 界面側は A3003 板側への抜熱によって凝固したものと考えられる.

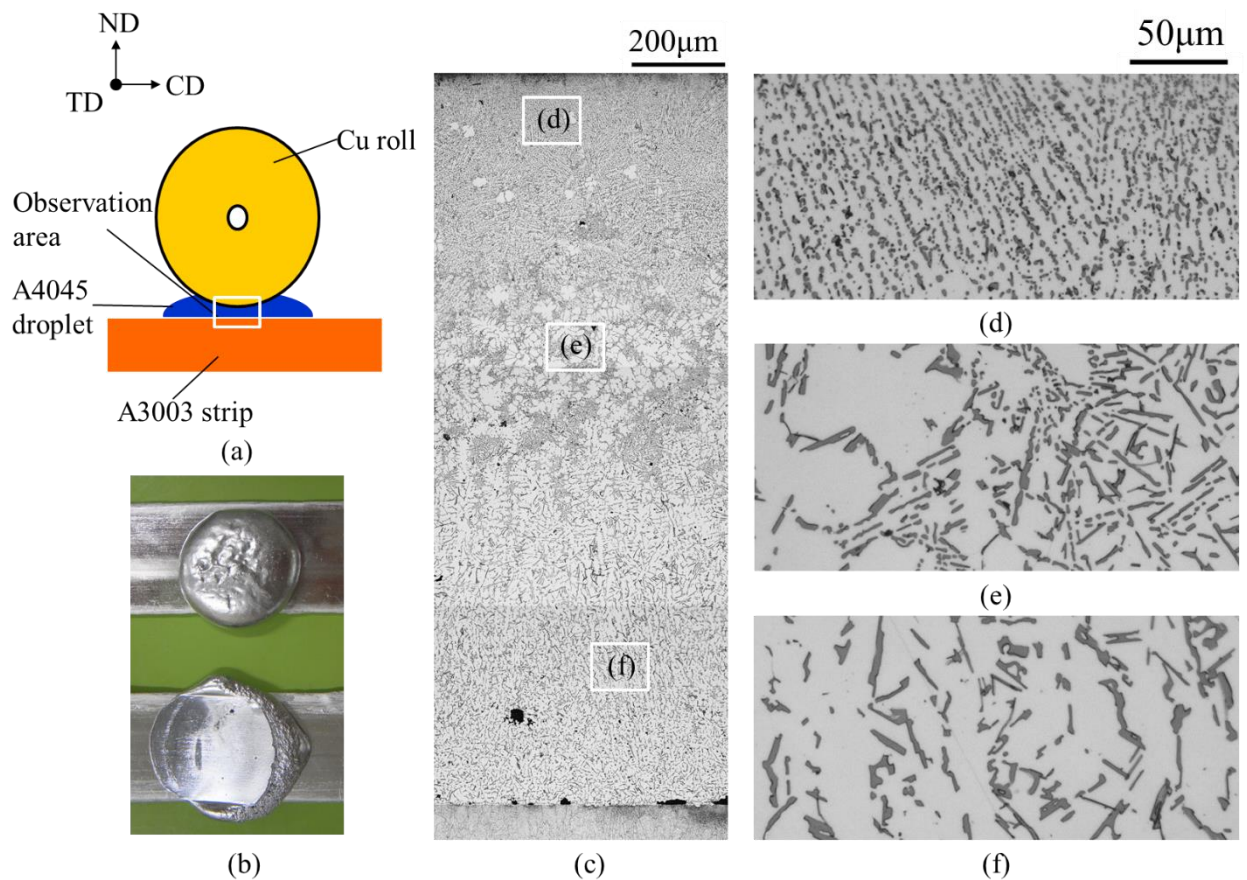


Fig. 3-7 (a) Schematic image of condition ④, (b) appearance comparison for condition ③(upper) and ④(lower), microstructure of low-magnification(c), and high-magnification of (d) chill area, (e) mixed area, (f) coarse area.

条件④における界面組織および、EBSD 観察結果を Fig. 3-8 に示す．界面組織は小さな凹凸状を呈している箇所(Fig. 3-8(a), (b))，および界面が平坦であり層状の α -Al 相が存在する箇所(Fig. 3-8(c), (d))の 2 種類が混在し，条件②，③と比べて界面の凹凸は少なかった．条件④は条件②，③と比べて高温の溶湯と接触する時間が短く，A3003 板への入熱量が小さかったことで，板表面の溶融が低減され凹凸が小さくなったと考えられる．Fig. 3-8(a), (b)に示すように，凹凸状の界面では結晶方位に特定の関係性は確認されず，Fig. 3-5 に示すような条件②と同様の結果となっていた．一方平坦な界面において観察された A4045 側の層状 α -Al 相は，それぞれ隣接する A3003 板表面の結晶粒と同一の結晶方位を示していた(Fig. 3-8(c), (d))．以上の結果から凹凸状の界面を呈している場合には A4045 の凝固はランダムであるが，界面が平滑な場合には A3003 板表面を異質核として一部が凝固することがわかった．またこのように，界面付近において A4045 に層状の α -Al 相が観察され，その結晶方位が隣接する A3003 が同一となる組織は，Fig. 2-13 に示すようにタンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッド材の界面における層状領域と類似している．ただし同一方位となった組織の厚さは層状領域が 1~2 μm 程度であったのに対し，こちらは数 μm から最大で 10 μm 程度と厚く成長している．また界面付近の A4045 の組織はタンデム式双ロール法では微細な共晶相や浮遊晶が集合した組織だったのに対し，本実験では板状 Si を含む共晶相であり大きく異なっていた．

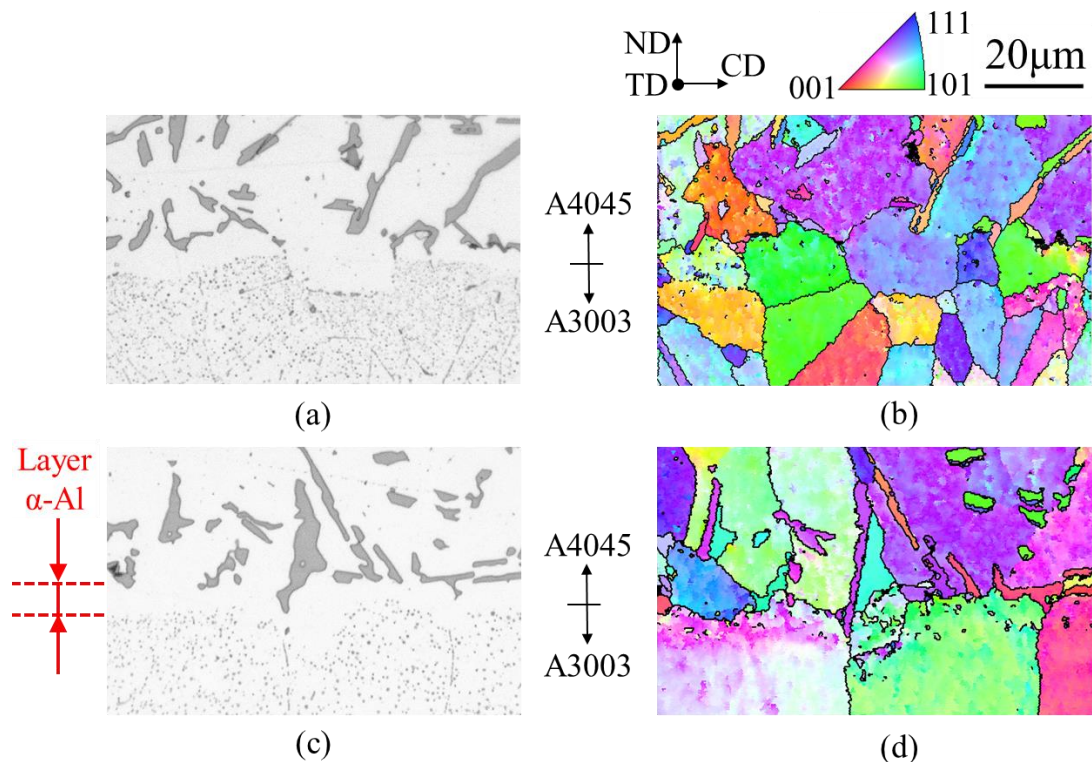


Fig. 3-8 EBSD result of condition ④.

(a), (b): Rough interface area, (c), (d): flat interface area.

条件②~④の結果より，A4045 溶湯との接触による入熱で A3003 板の表面が熔融すること，また溶湯との接触後の入熱量によって界面組織が異なることが示された．これらの条件においては A3003 と接触させた溶湯量は 30 g であり，実際のタンデム式双ロール法における皮材溶湯量と比べて非常に少ない．そこでタンデム式双ロール法の鑄造過程において，2 段目溶湯プールで芯材と皮材溶湯が接触する状況を再現し，ロールによる冷却がない場合に，どのような界面組織となるか検証するために条件⑤の実験を行った．本実験では，タンデム式双ロール法における鑄造過程と同等量の溶湯と接触する状況を再現したため，条件①~④と比べて接触する溶湯の量，すなわち入熱量は非常に大きくなっている．条件⑤において作製した試料，および縦型双ロール法によって作製した A3003 板の外観図を **Fig. 3-9** に示す．A3003 板の表面は平滑であるが溶湯を通過させた試料の表面は凝固した A4045 に覆われていた．作製した試料の表面様相は比較的平坦な箇所，粗い箇所，A4045 が厚く堆積した箇所の 3 種類におおまかに分けられ，一部には A3003 板表面が露出していた．

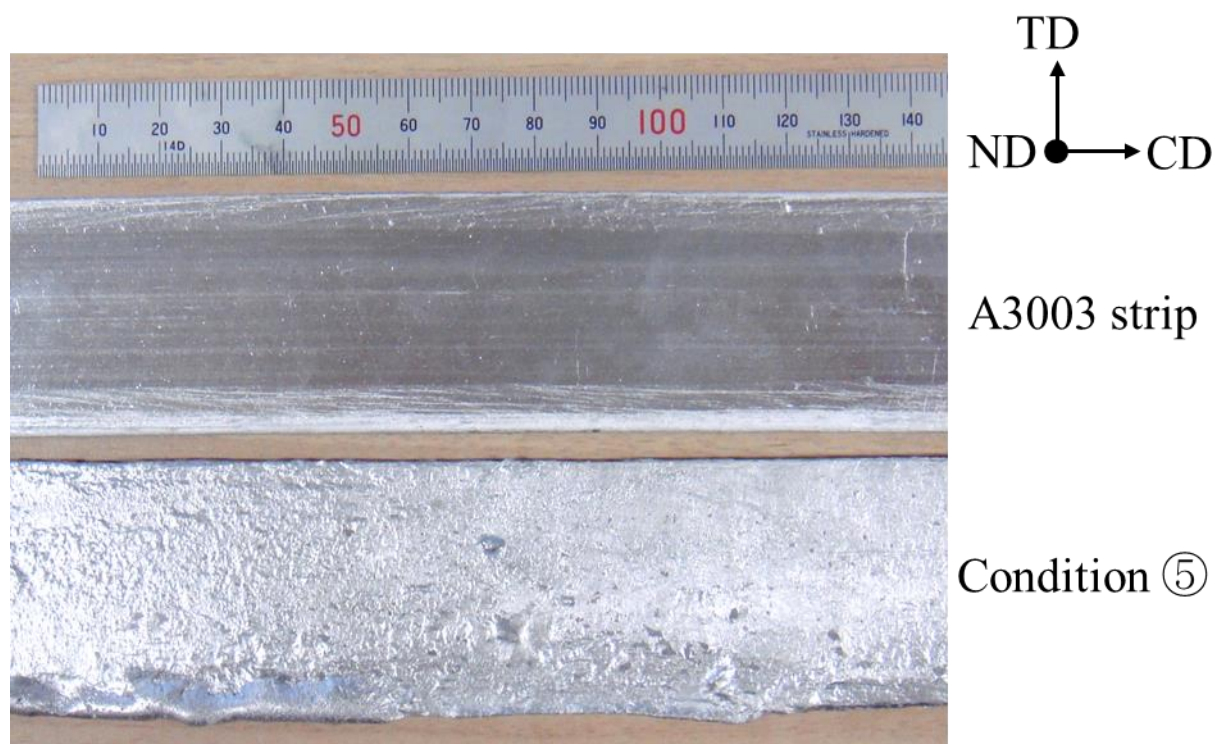


Fig. 3-9 Appearance of A3003 strip and condition ⑤.

Fig. 3-10 に条件⑤における断面組織を示す。Fig. 3-10(a)の上側が A4045 が厚く堆積している箇所の例，下側が比較的平坦な箇所の例である。条件⑤における A4045 の凝固組織は 100 μm 程度のやや粗大なセル状 $\alpha\text{-Al}$ 相と，板状の Si からなる共晶相で構成されていた。Fig. 3-10(b) は A4045 が厚く堆積していた箇所と，A3003 が露出している箇所の境界の拡大図であるが，A4045 が付着している部分から，A3003 板の表面が深くえぐれている様子が確認できる。このような界面は Fig. 3-10(a)の上側に示すように広範囲にわたって観察された。一方で Fig. 3-10(a)の下側の界面はマクロ的には上側と比べて平坦であるものの，Fig. 3-10(c)の拡大図に示すように界面から垂直方向に成長するセル状 $\alpha\text{-Al}$ 相の根元の部分では $\alpha\text{-Al}$ 相が結晶粒界に沿って A3003 内部に一部侵食している様子が確認された。A4045 が厚く堆積している部分は，注湯中に撮影した動画より，ロールギャップから漏れ出た A4045 溶湯が A3003 板表面に付着した部分と対応していた。Fig. 3-10 の板両面において，溶湯プール通過中の溶湯から板への入熱はおおむね一定と考えられるが，ロールギャップ通過後に多量の溶湯が付着した箇所では溶融範囲が広く，少ない場合には狭くなっていた。すなわち条件⑤において，ロールギャップ通過中には A3003 板はほとんど溶融せず，A3003 板に付着した A4045 溶湯からの入熱によってロールギャップ通過後の空冷時に溶融しており，その溶融範囲は付着した溶湯量によって変化すると考えられる。条件②~⑤においては何らかの形で A3003 板表面の溶融が見られたが，タンデム式双ロール法により作製した A3003/A4045 クラッド材の界面においては，このような A3003 板表面の溶融はほとんど観察されない(Fig. 2-3, Fig. 2-7 など)。これはタンデム式双ロール法では，2 段目溶湯プールにおいて芯材が皮材溶湯と接触してから，ロールによる冷却が作用し始めるキスポイントに至るまでの間に，溶湯からの入熱によって芯材表面の平滑性が失われるほどの溶融は生じていないことを表している。

ただし Fig. 2-6, Fig. 2-9 に示すように，17%Si においては芯材の明瞭な溶融が観察された。これは他の組成に比べて 17%Si では注湯温度が高いため，芯材が皮材溶湯と接触し，キスポイントに至るまでの間に溶融が進行したためと考えられる。また条件⑤において前述のようにロールギャップ通過後の空冷時に A3003 板表面の溶融が生じるのであれば，A4045 に観察されるセル状 $\alpha\text{-Al}$ 相は板表面が溶融した後に成長すると考えられるが，こうした組織はタンデム式双ロール法によって作製したクラッド材においては観察されない。一方条件④に示すようにロールによって急冷した場合には板表面を異質核とした凝固が見られたことから，タンデム式双ロール法のクラッド材製造時に，溶湯プール通過中に芯材表面からの皮材凝固は生じず，ロールギャップ通過時のロールによる急冷時に生じることがわかった。

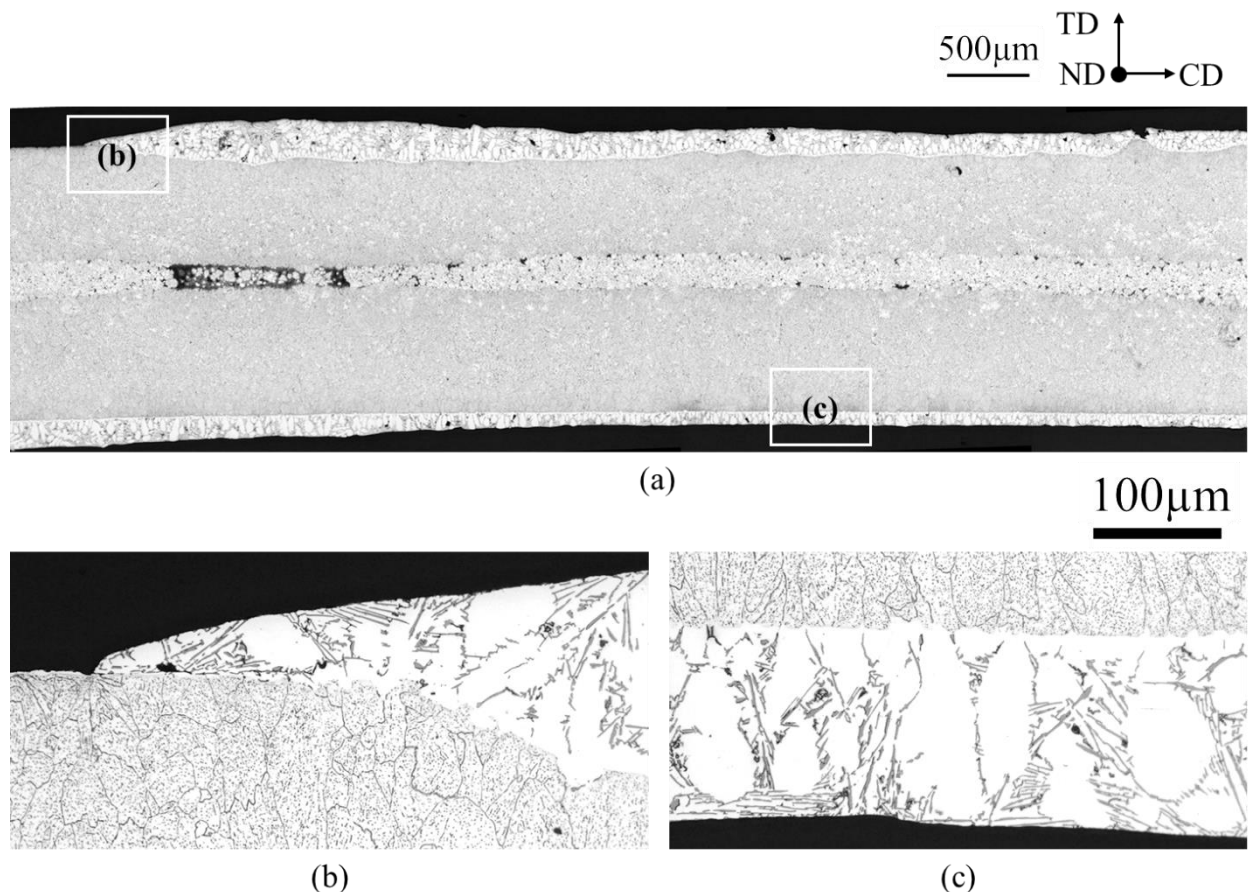


Fig. 3-10 Microstructure of condition ⑤. (a) Low-magnification, high-magnification for (b) molten area, (c) flat area.

3.3.3 溶湯からの入熱による A3003 への影響

条件②~⑤の実験より A4045 溶湯からの入熱により，溶湯と接触した A3003 の最表面における溶融が確認された．こうした入熱が内部の組織にどの程度影響を及ぼしているかを検証するためにナノインデンテーションによる硬さ測定を行った．タンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッド材と条件②~⑤における A3003 と A4045 の界面を原点として，5 μm 間隔で A3003，A4045 側にそれぞれ 20 点ずつ一列に圧痕をうち，同様の測定を計 7 箇所で行い界面からの同じ距離における平均値を算出した．タンデム式双ロール法における測定箇所の一例を **Fig. 3-11** に，測定結果を **Fig. 3-12** に示す．なお A4045 側では共晶 Si 相や Si 粒子を避けて圧痕を打ち，測定した場合は平均値から除外している．またタンデム式双ロール法の試料については 2.3.1 で示すような α -rich 領域において測定を行った．比較のために，同様の測定を縦型双ロール法によって作製した A3003 板においても実施し，A3003 の表面から約 5 μm の位置を 1 点目として測定した結果を **Fig. 3-12(b)**に合わせて示している．まず A4045 側の測定結果に着目すると条件ごとに値の大小はあるものの，それらに明確な相関関係は確認されなかった．

次に A3003 側では，全体として原点に向かうにつれて徐々に硬さが増加していた．これはロールと直接接触する最表面に近いほど，急冷凝固による Mn 固溶量の増加・晶出物の微細分散，さらには残留応力の影響が顕著になるためであると考えられる．また V-TRC と比べると，溶湯と接触しているタンデム式双ロール法，条件②~⑤の全ての条件で A3003 側の硬さは低下していた．これは溶湯との接触による入熱の影響で，固溶 Mn 量の低下，分散粒子の形態変化，残留応力の解放などが要因と考えられる．一方で A3003 における条件ごとの硬さの大小には明確な相関は見られなかった．例えば条件③，④ではロールによる急冷の有無により，条件④の方が入熱量が少ないため硬さの低下も抑えられると予想されたが，実際には条件④が最も小さい値を示していた．

こうした溶湯からの入熱による硬さの変化が，A3003 内のどの程度の範囲まで及んでいるか調べるため A3003 の板厚全域に渡ってビッカース硬さを測定した．縦型双ロール法によって作製した A3003 板の表面，およびタンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッド材の界面を原点として，50 μm 間隔で 20 点ずつ圧痕を一行に打ち，同様の測定を計 5 箇所で行い平均値を算出した (Fig. 3-13)．ビッカース硬さは場所によるばらつきが大きかったが，原点から 200 μm までの領域では総じてタンデム式双ロール法の方が小さい値を示しており，この傾向はナノインデンテーションの結果と一致していた．すなわち溶湯と接触した事による入熱の影響は最大で 200 μm 程度まで及んでいると予想される．

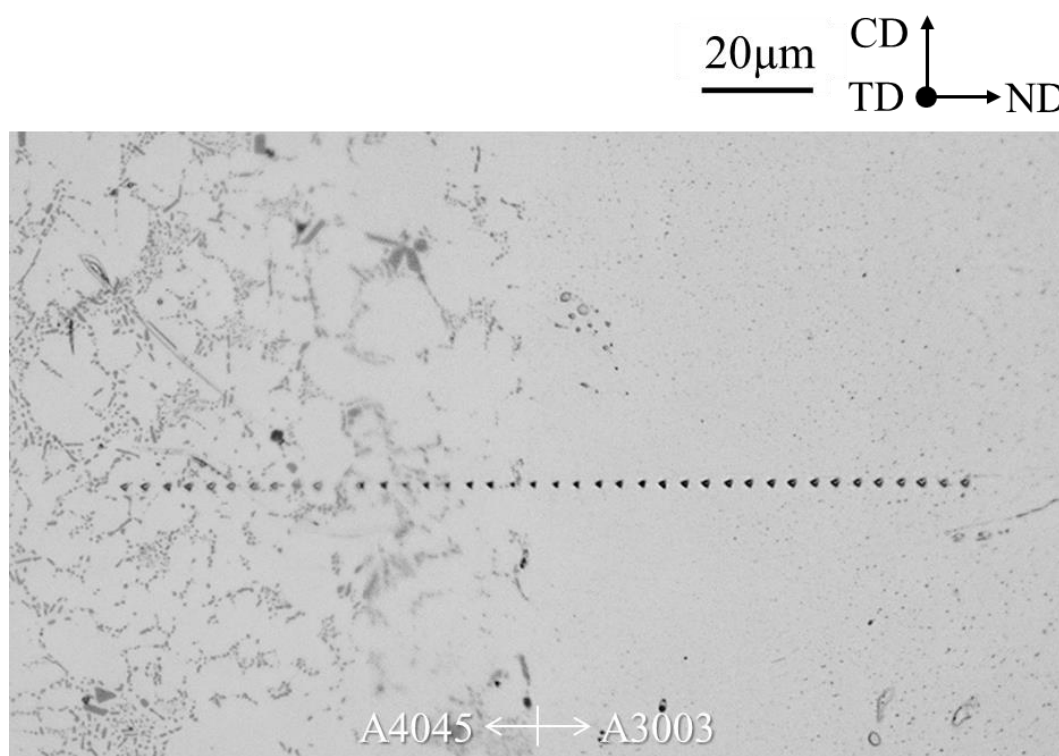


Fig. 3-11 Measurement point of A3003/A4045 interface fabricated by VT-TRC

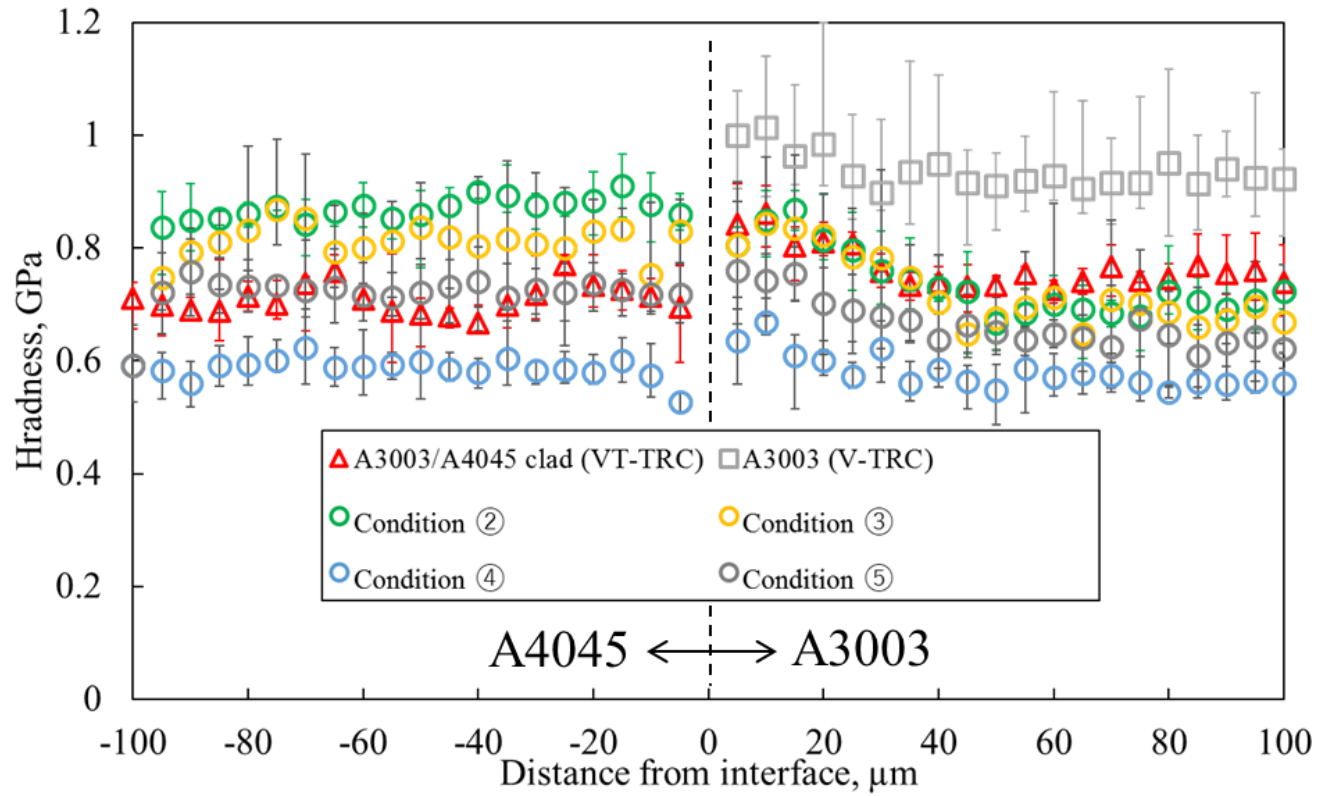


Fig. 3-12 Result of nano-indentation test.

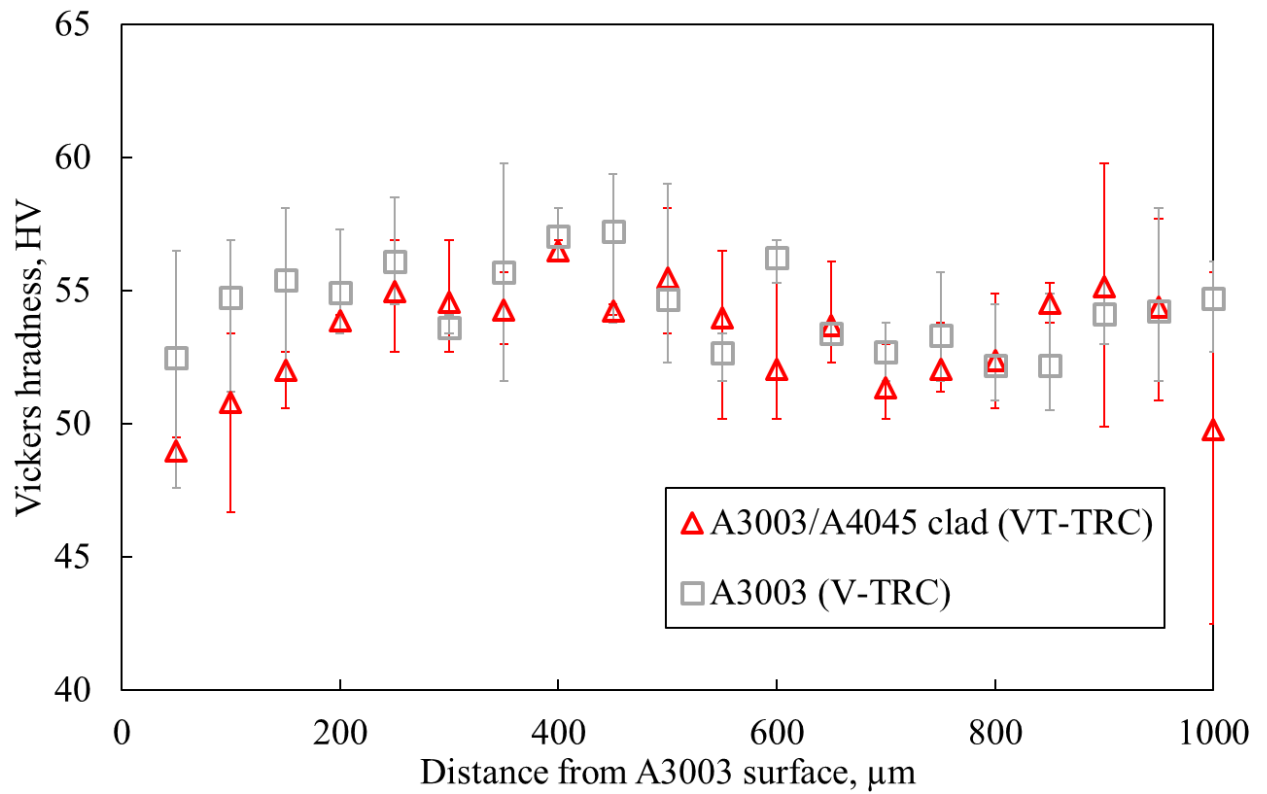


Fig. 3-13 Result of vickers hardness test.

3.4 考察

3.4.1 タンデム式双ロール法における皮材溶湯からの入熱の影響

3.3.1 より，高温の A3003 板と A4045 溶湯が接触した際には板表面が溶融するため，酸化皮膜が厚く存在する場合でも接合が得られることがわかった．また 3.3.2 より溶湯と接触した際の板表面の溶融深さは，溶湯からの入熱量によって変化していることがわかった．すなわちタンデム式双ロール法によるクラッド材作製は高速のプロセスであるために，2 段目溶湯プールにおける皮材溶湯との接触時間が短く，さらに溶融が広範囲に広がる前にロールの冷却を受けるために，芯材の表面はほとんど溶融していないと考えられる．これらの結果からタンデム式双ロール法では，以下のように芯材/皮材界面が接合すると考えられる．

1 段目で鑄造された A3003 芯材の表面には数 nm~数十 nm 程度の厚さの自然酸化皮膜が成長すると推定される^{18,22)}．そして芯材は皮材溶湯と接触するが，前述の通り接触時間は短く，また溶湯と接触直後にロールによる冷却を受けるため，芯材の溶融は広範囲に及ばず平滑な界面が保たれるが，芯材のごく表面において溶融が生じ，酸化皮膜が除去されることで接合が得られると考えられる．そこでこれらの推定を検証するために以下の実験を行った．

まずタンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッド材の α -rich 領域における溶質分布を EPMA によって分析した結果を **Fig. 3-14** に示す．溶融が広範囲に広がっていると考えられる条件②においては，**Fig. 3-6** に示すように A4045 側から A3003 側に向かって Si 濃度がなだらかに変化していた．これに対し **Fig. 3-14** においては Mn, Si とともに界面を境に明瞭なコントラストの差が確認される．すなわち条件②~⑤において観察されたような，広範囲な溶融はタンデム式双ロール法のクラッド材鑄造時には生じていないと考えられる．なお **Fig. 3-14(c)** の低濃度側の Si のマッピングでは A3003 において若干の Si が検出されているが，これは元々 A3003 に含まれている Si を検出したものである(**Table 3-1**)．

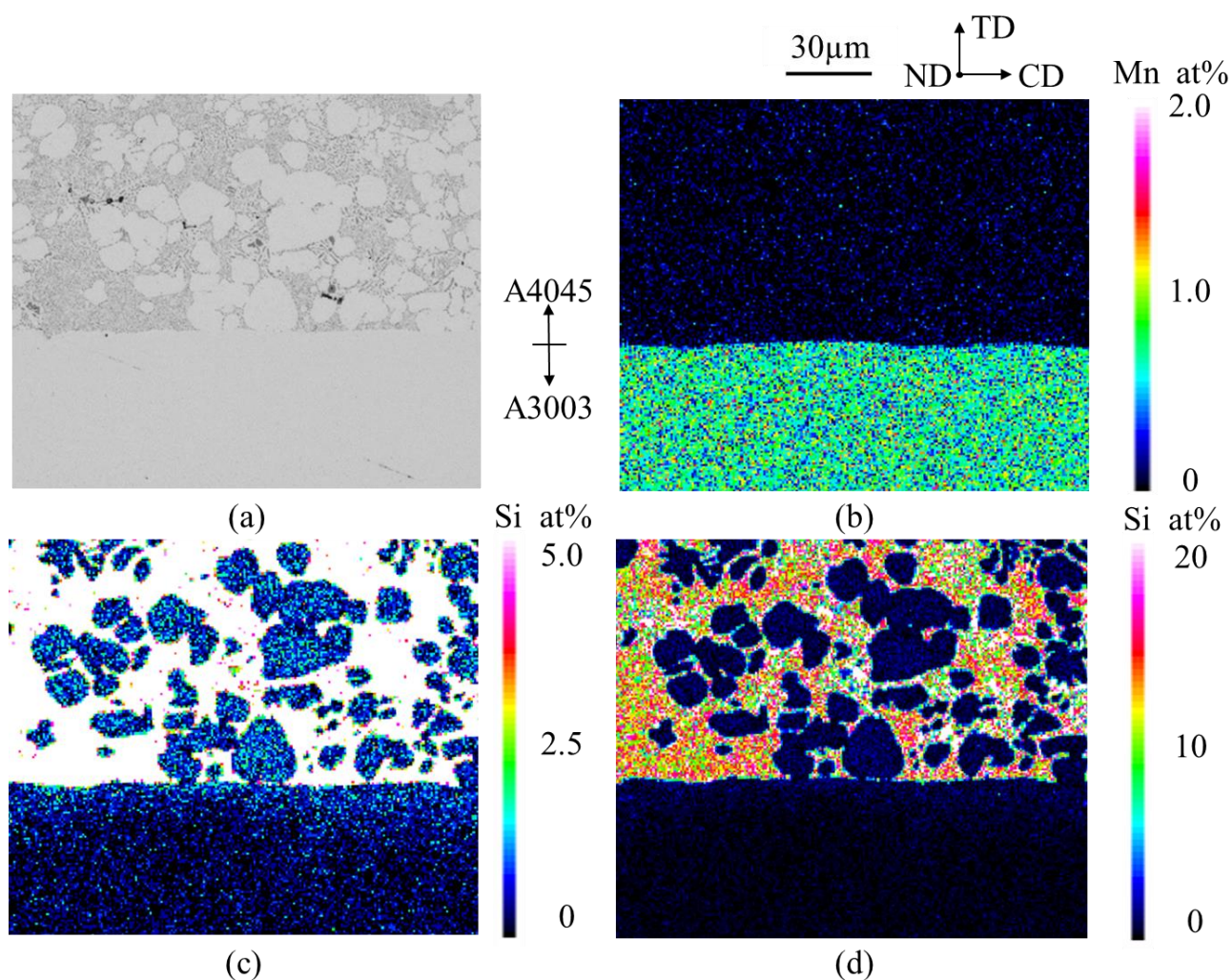


Fig. 3-14 EPMA result of A3003/A4045 clad fabricated by VT-TRC.

(a) OM image, (b) Mn mapping, Si mapping for (c) narrow range and (d) wide range.

続いて界面付近のごく近傍における，溶湯からの入熱の影響を検討するために，タンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッド材の界面から，FIB により薄膜を作製し STEM，TEM 観察を行った．**Fig. 3-15** に A3003 と層状領域との界面における STEM 像を示す．A3003 内部には微少な第二相粒子が密に分布している様子が観察されるが，層状領域内部では僅かに同様の粒子が分布しているのみである．こうした粒子の拡大図を **Fig. 3-16(a)**に，また(b)には比較として縦型双ロール法によって作製した，A4045 溶湯と接触していない A3003 の表面付近の分散相の様子を示す²³⁾．溶湯と接触していない A3003 では数十 nm 程度の微細な粒子が集合したような，直径 300 nm 程度の胞子状の粒子が観察されていた．これに対し，タンデム式双ロール法によって作製したクラッド材の A3003 にはこういった粒子は観察されず，直径が 100~150 nm 程度の円形の粒子や，同程度の大きさの矩形の粒子が観察された．これらの粒子は

A4045 溶湯からの入熱により，元々 A3003 に存在していた粒子の形態が変化した，もしくは新たに析出した粒子であると考えられる．

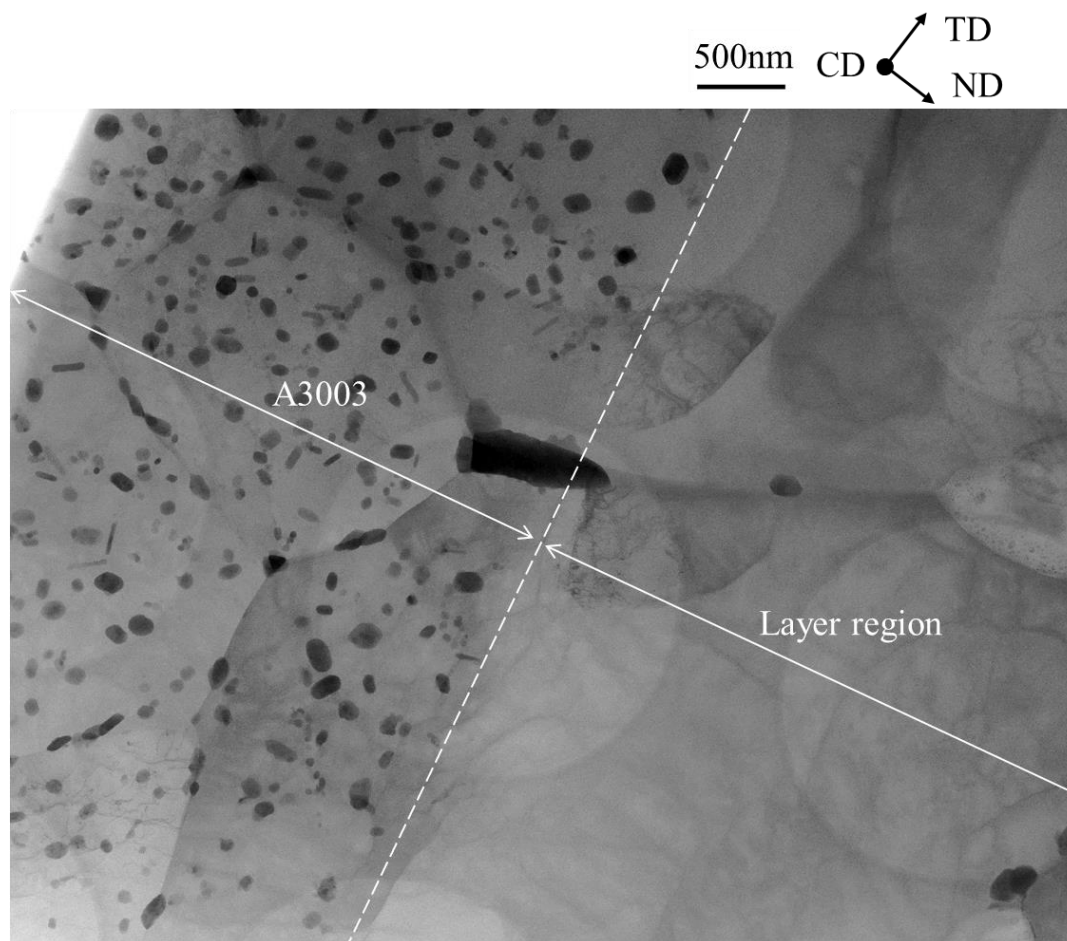


Fig. 3-15 STEM result of A3003/layer region interface of VT-TRC clad strip.

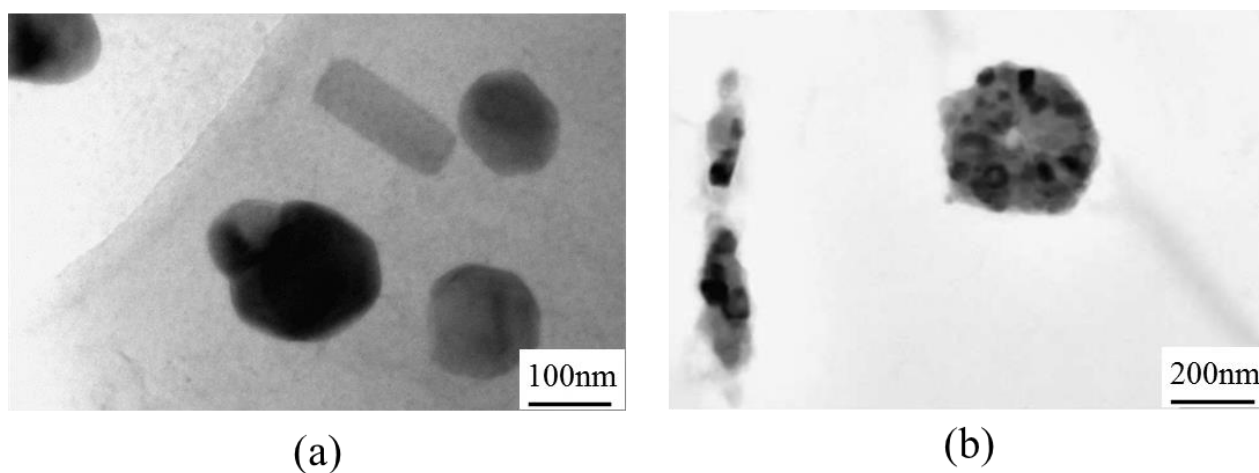


Fig. 3-16 Comparison of fine secondary particles in A3003.

(a) Interface of VT-TRC A3003/A4045 clad, (b) surface of V-TRC A3003 strip²³⁾.

(R. Song, Y. Harada, S. Muraishi, S. Kumai (2017))

次に FIB によって作製した薄膜を用いて STEM-EDS 分析を行い、こうした入熱により界面付近の微細な領域で溶融が生じているかを検証した。A3003 と層状領域、層状領域と A4045 との界面における STEM-EDS 観察結果を Fig. 3-17, Fig. 3-18 に示す。Fig. 3-15 に示すような微細な第二相粒子と対応する箇所に Mn, Fe, Si が検出されることが Fig. 3-17 に確認でき、これらは Al-Mn-Si 系の分散粒子であると考えられる。一方でこうした微細な粒子は Fig. 3-18 に示すように、A4045 と層状領域との界面付近においても観察され、それと対応した位置で僅かではあるが Mn が検出されている。これは溶湯からの入熱によって芯材の表面がごく狭い範囲で溶融した後、芯材表面から層状領域が凝固したためであると考えられる。

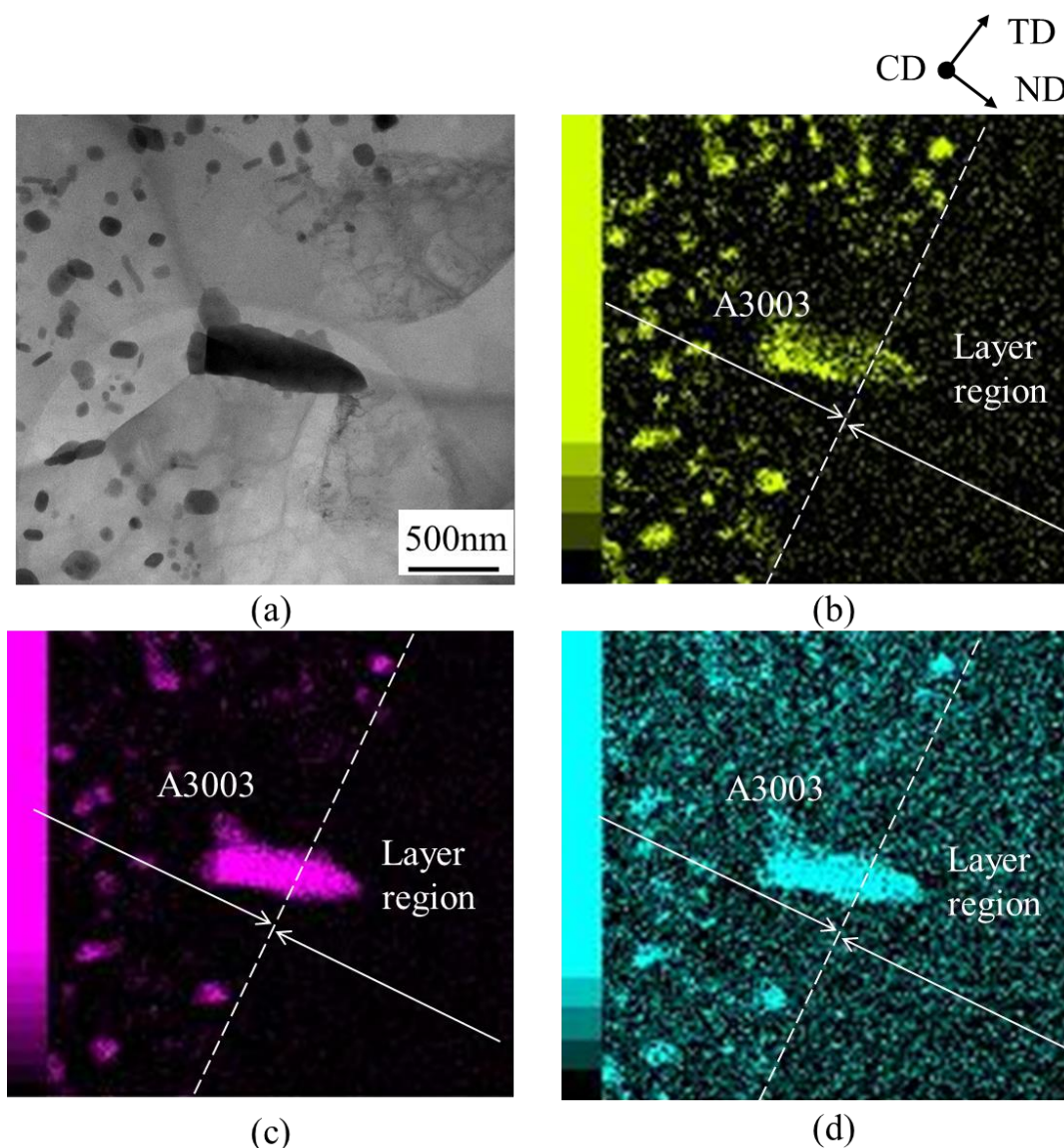


Fig. 3-17 STEM-EDS result of A3003/layer region interface of VT-TRC clad strip.

(a) STEM image, (b) Mn mapping, (c) Fe mapping, (d) Si mapping.

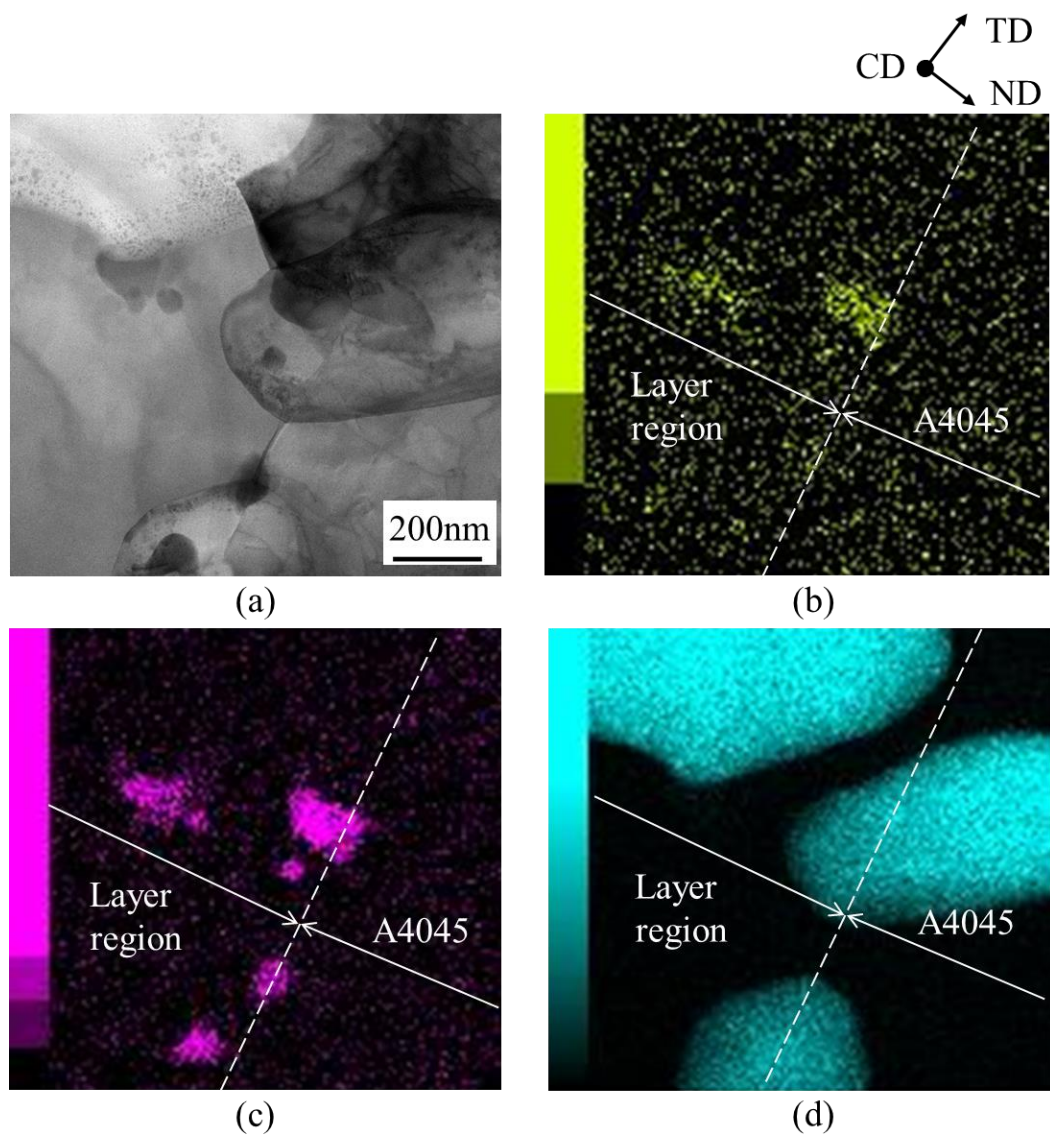


Fig. 3-18 STEM-EDS result of A4045/layer region interface of VT-TRC clad strip.

(a) STEM image, (b) Mn mapping, (c) Fe mapping, (d) Si mapping.

3.4.2 芯材最表面の溶融による酸化皮膜除去

前節において、タンデム式双ロール法において溶湯と接触したことにより、芯材の最表面がごく狭い範囲において溶融していることを示した。そこで芯材の最表面における溶融によって実際に酸化皮膜が除去されているかを調査した。アルミニウム表面に成長する酸化皮膜の厚さは種々の方法で測定されているが、どれも室温や一定の温度で数時間保持した場合であり、タンデム式双ロール法の casting 時のような高温のアルミニウム表面で短時間に成長する酸化皮膜厚さに関する報告は見つからなかった。室温ではおよそ数 nm の自然酸化皮膜が存在し、500 °C 程度で数時間保持した場合には数十 nm まで成長するという阿部らの報告¹⁷⁻¹⁹⁾から、皮材溶湯と接触するまでに芯材表面にはこの範囲で酸化皮膜が存在していると考えられる。前述のように STEM 観察の結果、界面において連続的に酸化皮膜層は観察されなかった。また EDS の面分析でも酸素は検出されなかった。次に広範囲における元素の分布を調べるため AES 分析を行った結果を **Fig. 3-19** に示す。Fig. 3-19(a)が酸素、(b)が Al のマッピングを示しており、黒い部分は A4045 中の共晶 Si 粒子を表している。Fig. 3-19(a)において白い点で示される箇所において、酸素が検出された。これらはいずれも大きさが数十 nm オーダーで、観察試料表面に付着している異物か、casting 時にクラッド材内部に介在していた微小な酸化物であると考えられる。田中らは摩擦攪拌点接合(FSSW)によって 6000 系合金と軟鋼板を接合した界面の EPMA 分析で酸素が検出されたと報告している²⁴⁾(**Fig. 3-20**)。ここで検出されている酸素は、各母材表面の酸化皮膜が、FSSW 時の激しい塑性流動によってアルミニウム合金の攪拌内部に取込まれたと推察されている。この報告のように、タンデム式双ロール法によって作製したクラッド材の芯材/皮材界面に、数十 nm オーダーの酸化皮膜が残存していれば、A3003/A4045 界面には層状に酸素の存在を示すコントラストが検出されるだろうが、そのような酸素の存在は Fig. 3-19 では確認されていない。すなわちこれらの結果から、少なくともタンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッド材の界面に数十 nm オーダーの酸化皮膜は存在しないと考えられる。しかし数 Å 以下まで固相-液相間の両原子を近付けば原子間力によって接合が得られる²⁵⁾、一部に酸化皮膜が残存していても新生面が露出していれば接合する^{26,27)}という報告があるように、本結果から酸化皮膜が全く存在しない、もしくは AES による検出限界である数十 nm よりも小さいオーダーの酸化皮膜が存在しないとは断定できない。

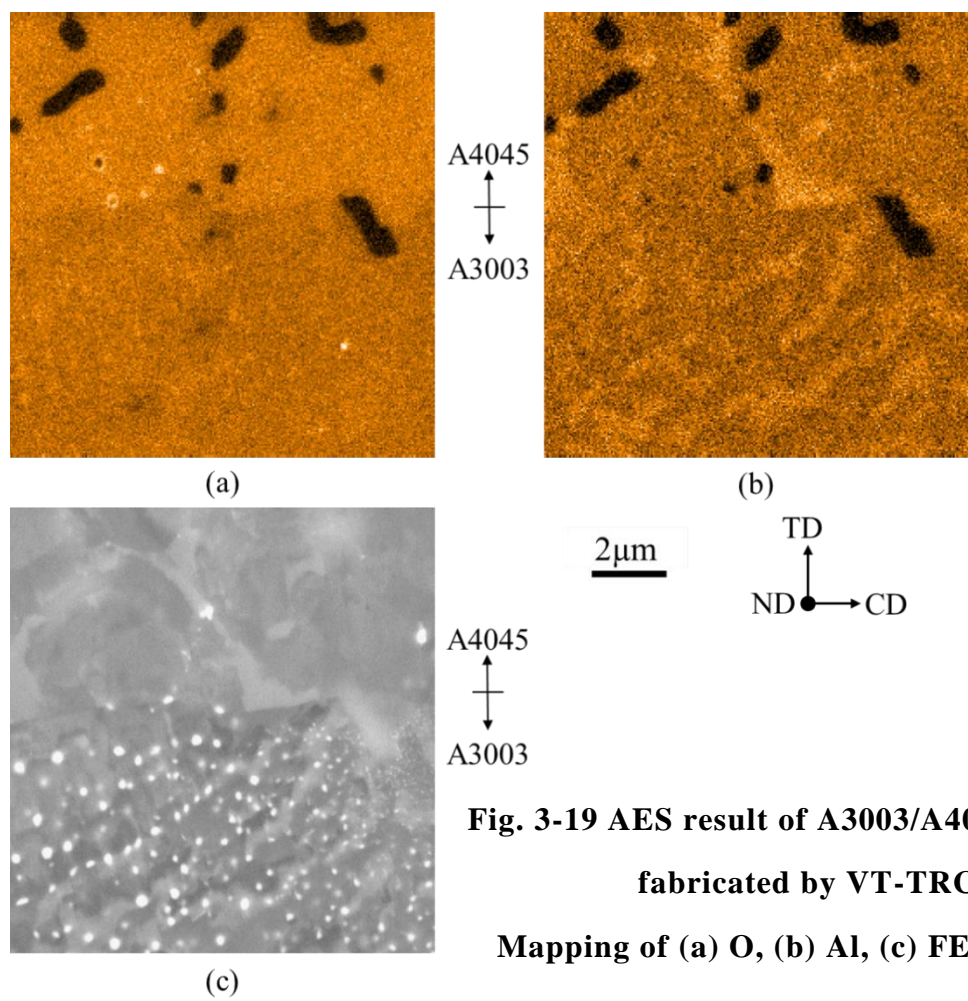


Fig. 3-19 AES result of A3003/A4045 interface fabricated by VT-TRC.

Mapping of (a) O, (b) Al, (c) FE-SEM-BEI

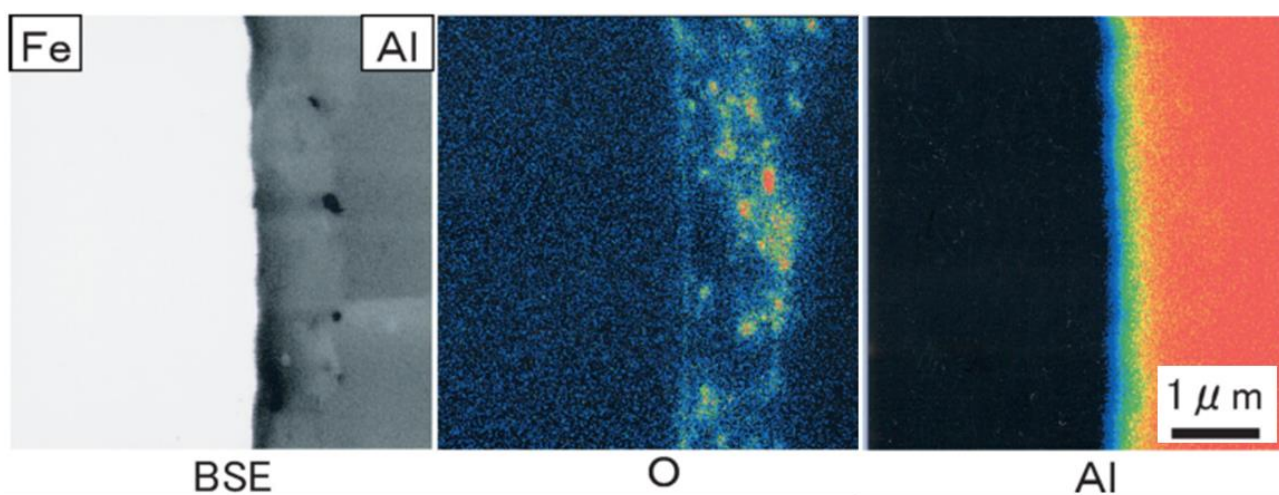


Fig. 3-20 Example of oxide film detection by EMPA of FSSW welded interface²⁴.

(田中晃二，熊谷正樹，吉田英雄(2006))

3.5 小括

タンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッドをモデルとして、種々の表面状態の A3003 板に A4045 溶湯を接触させ、その組織観察から界面接合状態を検討した。

常温の A3003 板に溶湯を接触させた場合には、接合が得られなかった。これは板と溶湯の温度差および板表面に存在する酸化皮膜により溶湯が濡れなかったためであると考えられる。A3003 板の温度を 500 °C にした状態で溶湯を接触させた場合には接合しており、これは板表面が溶融したためであると考えられる。500 °C の板に溶湯を接触させた直後に銅ロールを用いて急冷した場合には、空冷したときよりも溶融が抑制され界面の凹凸が小さくなっていた。タンデム式双ロール法でクラッド材を铸造するときと同程度の比較的多量の溶湯を板に接触させた場合には、板の表面が深くえぐれるほどの溶融が観察された。これらの実験結果と A3003/A4045 クラッド材の界面組織の比較から、タンデム式双ロール法では 2 段目溶湯プールにおいて芯材が皮材溶湯と接触してから、ロールによる冷却が作用し始めるキスポイントに至るまでの時間が極めて短いため、芯材表面の平滑性が失われるほどの溶融は生じないことがわかった。しかし A4045 と層状領域との界面付近にも微量の Mn を含む化合物が存在していたことから、ごく狭い範囲における溶融は生じていることが考えられる。すなわち、タンデム式双ロール法では 1 段目で作製された芯材が 2 段目ロールで短時間皮材溶湯と接触し、入熱を受けることで芯材表面が僅かに溶融し、表面の酸化皮膜が除去されることで芯材と皮材の接合が得られるものと考えられる。

参考文献

- 1) J. . Viala, M. Peronnet, F. Barbeau, F. Bosselet, and J. Bouix: Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., **33** (2002) 1417–1420.
- 2) J. Ichikawa, S. Suzuki, T. Hayashida, R. Yahara, and H. Nakae: Mater. Trans., **53** (2012) 1790–1794.
- 3) T. Hayashida, S. Suzuki, J. Ichikawa, and R. Toyoyama: Mater. Trans., **54** (2013) 2102–2108.
- 4) O. Grydin, G. Gerstein, F. Nürnberger, M. Schaper, and V. Danchenko: J. Manuf. Process., **15** (2013) 501–507.
- 5) G. Chen, J. T. Li, H. L. Yu, L. H. Su, G. M. Xu, J. S. Pan, T. You, G. Zhang, K. M. Sun, and L. Z. He: Mater. Des., **112** (2016) 263–274.
- 6) G. Chen, J. Li, and G. Xu: J. Mater. Process. Technol., **246** (2017) 1–12.

- 7) H. G. Huang, P. Chen, and C. Ji: *Mater. Des.*, **118** (2017) 233–244.
- 8) J. H. Bae, A. K. Prasada Rao, K. H. Kim, and N. J. Kim: *Scr. Mater.*, **64** (2011) 836–839.
- 9) K. J. M. Papis, B. Hallstedt, J. F. Löffler, and P. J. Uggowitzer: *Acta Mater.*, **56** (2008) 3036–3043.
- 10) M. Rübner, M. Günzl, C. Körner, and R. F. Singer: *Mater. Sci. Eng. A*, **528** (2011) 7024–7029.
- 11) C. Koerner, M. Schwankl, and D. Himmler: *J. Mater. Process. Technol.*, **214** (2014) 1094–1101.
- 12) T. Liu, Q. Wang, Y. Sui, Q. Wang, and W. Ding: *Mater. Des.*, **68** (2015) 8–17.
- 13) G. Liu, Q. Wang, T. Liu, B. Ye, H. Jiang, and W. Ding: *Mater. Sci. Eng. A*, **696** (2017) 208–215.
- 14) 中村亮司, 田中裕一, 羽賀俊雄, 原田陽平, 熊井真次: *鑄造工学*, **86** (2014) 223–228.
- 15) 岡村健太朗, 水野頌, 羽賀俊雄: *鑄造工学全国講演大会講演概要集*, 東京, (2017), 107.
- 16) 岡村健太朗, 水野頌, 羽賀俊雄: *軽金属学会春季大会講演概要*, 名古屋, (2017), 105–106.
- 17) 森岡進: *防蝕技術*, **15** (1966) 481–485.
- 18) 阿部隆, 内山利光, 礪山永三, 田端康三, 村川享男: *金属表面技術*, **25** (1974) 386–391.
- 19) 小泉宋栄, 高木進二, 梅原誠一郎: *金属表面技術*, **37** (1986) 503–509.
- 20) 野口徹, 鴨田秀一: *鑄造工学*, **70** (1998) 920–927.
- 21) 中江秀雄: *鑄物*, **65** (1993) 646–654.
- 22) 世利修美: *真空*, **44** (2001) 890–896.
- 23) R. Song, Y. Harada, S. Muraishi, and S. Kumai: *Mater. Sci. Forum*, **877** (2017) 51–55.
- 24) 田中晃二, 熊谷正樹, 吉田英雄: *軽金属*, **56** (2006) 317–322.
- 25) 今泉重威: *軽金属*, **29** (1979) 115–127.
- 26) J. Liu, M. Li, S. Sheu, M. E. Karabin, and R. W. Schultz: *Mater. Sci. Eng. A*, **479** (2008) 45–57.
- 27) H. Xiao, Z. Qi, C. Yu, and C. Xu: *J. Mater. Process. Technol.*, **249** (2017) 285–290.

第4章 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法における Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の界面 接合状態に及ぼす皮材 Si 組成の影響

4.1 緒言

タンデム式双ロール法による A3003/A4045 クラッド材の鋳造過程において、1 段目で作製された芯材は皮材溶湯と接触することで熔融するが、接触時間が短いために熔融範囲は表面に限られること、また芯材表面からの皮材の成長は、2 段目溶湯プール通過中にはほとんど起こらず、2 段目ロールギャップ通過時に急冷を受けた際に起こっていることを第 3 章にて示した。

一方でタンデム式双ロール法によって作製した皮材 Si 組成が共晶組成以上のクラッド材においては、芯材/皮材界面の一部に未接合部が存在していることを第 2 章にて示した。また接合箇所における界面の皮材組織は、10%Si では芯材表面から成長した層状の α -Al 相が主に観察されたのに対し、共晶組成以上ではセル状の α -Al 相や共晶相が観察されていた。注湯温度は 12.6%Si や 14%Si でも 10%Si(A4045)と大きく変わらないことから、皮材 Si 組成が変わっても皮材溶湯と接触した芯材表面は、10%Si の場合と同様に熔融していると考えられる。17%Si は 10~14%Si に比べて界面が凹凸状になっていたが、これは他の組成よりも注湯温度が高かったために、短時間の接触であっても界面の熔融範囲が広がったためであると考えられる。そして 2.4.2 の考察より、皮材 Si 組成が共晶組成以上の場合に観察される界面組織は、2 段目ロールギャップ通過時の急冷によって芯材と皮材凝固殻の間の液相が凝固する際に形成されることが考えられる。そこで本章ではタンデム式双ロール法において皮材 Si 組成が共晶組成以上の場合に、10%Si とは異なる界面組織が形成される要因を明らかにするために、第 3 章と同様に A3003 板と、各 Si 組成の Al-Si 合金溶湯の接触状態を再現する実験を行い、2 段目ロールギャップ通過時の急冷と界面組織形成の関係について検討する。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

芯材が A3003、皮材が Al-12.6%、14%、17%Si からなるクラッド材のタンデム式双ロール法による製造工程を模擬するために、A3003 板と各 Si 組成の Al-Si 合金の溶湯を準備した。A3003 板は **Table 4-1** に示す条件で縦型双ロール法により作製した。また 2.2.1 と同様に A4045 と Al-25.3%Si 母合金から溶製した Al-12.6%Si~17%Si 合金溶湯を、銅鑄型に鑄込み 100×100×10 mm の平板を作製した。後述する溶湯接触試験には、この平板から約 30 g ずつに切り出した小型イ

ンゴットを 800 °C の電気炉にて再溶解し, Ar ガスによる脱ガスを 2 min 行った溶湯を使用した.
A3003, A4045 および Al-25.3 %Si 母合金の合金組成をそれぞれ **Table 4-2**, **Table 4-3** に示す.

Table 4-1 Casting conditions of V-TRC.

Roll rotating speed (m/min)		40
First caster	Pouring temperature (°C)	670
	Initial roll gap (mm)	0.7
	Solidification length (mm)	60
	Initial load (kN)	2.2

Table 4-2 Chemical composition of A3003 and A4045.

	(%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A3003	0.25	0.61	0.16	1.13	0.01	0.01	0.02	0.03	Bal.
A4045	9.78	0.16	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	Bal.

Table 4-3 Chemical composition of master alloy.

	(%)					
	Si	Fe	Cu	Mn	Ti	Al
Al-25.3%Si	25.3	0.15	0.01	0.01	0.01	Bal.

4.2.2 溶湯接触試験

3.2.2 と同様に A3003 板と Al-12.6 %, 14 %, 17 %Si 溶湯を接触させる試験を行った. ただし, 第 3 章の結果より A3003 板が室温の場合には滴下した溶湯が接合しないこと, また A3003 板が高温であれば, 室温から再度加熱しても, 鋳造直後でも, 滴下した溶湯は接合していたので, 3.2.2 における条件①, ②に相当する実験は行わなかった. 本章にて行った溶湯接触試験を条件③'~⑤'と称する. なおタンデム式双ロール法によって作製した A3003/Al-17 %Si クラッド材では芯材が溶融していたことから, 条件⑤'の実験は 17 %Si においては実施しなかった. 以下に実験の詳細を示す.

条件③': 縦型双ロール法により鋳造した A3003 板に, 鋳造完了から 20 s 以内に Al-12.6 %, 14 %, 17 %Si 溶湯を滴下する

条件④': 条件③'と同様に A3003 板の鋳造完了から 20 s 以内に各 Si 組成の溶湯を滴下後, 3 s 以内に ϕ 200 mm \times 40 mm の純銅製ロールによって溶湯を押しつぶして急冷する

条件⑤': 1 段目ロールにて作製した A3003 板を, 3 段目ロール上方に溜めた各 Si 組成の溶湯プール内を通過させる(Fig. 3-1).

各実験において A3003 板に接触させる各 Si 組成の溶湯の滴下温度は、タンデム式双ロール法におけるクラッド材製造時の注湯温度である各液相線温度+15 °Cとした。各合金の液相線温度および固相線温度を **Table 4-4** に示す。

Table 4-4 Liquidus and solidus temperature of each alloy.

		Liquidus temperature (°C)	Solidus temperature (°C)
Base	A3003	654	643
Overlay	Al-10%Si	595	577 (Eutectic temperature)
	Al-12.6%Si	577	
	Al-14%Si	600	
	Al-17%Si	645	

4.2.3 組織観察

組織観察は光学顕微鏡(OM, OLYMPUS 製, BX51M)を用いて行った。試料をエポキシ樹脂に埋め込み、エメリー研磨紙で#120~#2000 番まで機械研磨したのち、粒径 6 μm, 3 μm, 1 μm のダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨し、コロイダルシリカ懸濁液(OPS)により鏡面に仕上げた。その後ケラー氏液(HF:1.0 %, HCl:1.5 %, HNO₃:2.5 %, H₂O:95 %)により 30 s 腐食し、組織観察を行った。また収束イオンビーム装置(FIB, JEOL 製, JEM-9310FIB)によって薄膜を作製した後、走査型透過電子顕微鏡(STEM, JEOL 製, JEM-2010F)に搭載された EDS 分析を加速電圧 200 kV で観察を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 溶湯接触試験における断面組織観察

条件③'において、溶湯を滴下後に空冷した試料では Si 組成が異なっても外観上の違いはなく、全ての組成で滴下した溶湯と A3003 板は接合した。凝固した各 Al-Si 合金は、粗大な等軸 α-Al 相と板状や塊状の Si からなる共晶相から構成されており、また Si 組成が増えるほど初晶 Si 粒子の数が増え、個々の粒子も大きくなっていた。**Fig. 4-1** に A3003/Al-Si 合金界面の断面組織を示す。Fig. 4-1(b), (d)に示すように界面付近の Al-Si 合金の組織は、他の箇所と同様に粗大な α-Al 相と板状 Si から構成されていたが、一部では(c)に示すように粒状の Si が分散した組織も観察された。Si 組成によらず界面は接合していたが、凹凸状を呈しており A3003 側に食い込んだ α-Al 相の先端には未接合の箇所も観察された。このような凹凸状の界面は A3003/A4045 における条件③でも観察されており(Fig. 3-4), 皮材 Si 組成を変えた場合でも溶湯との接触時間が長い場合には同様に A3003 板の表面が溶融することが確認された。

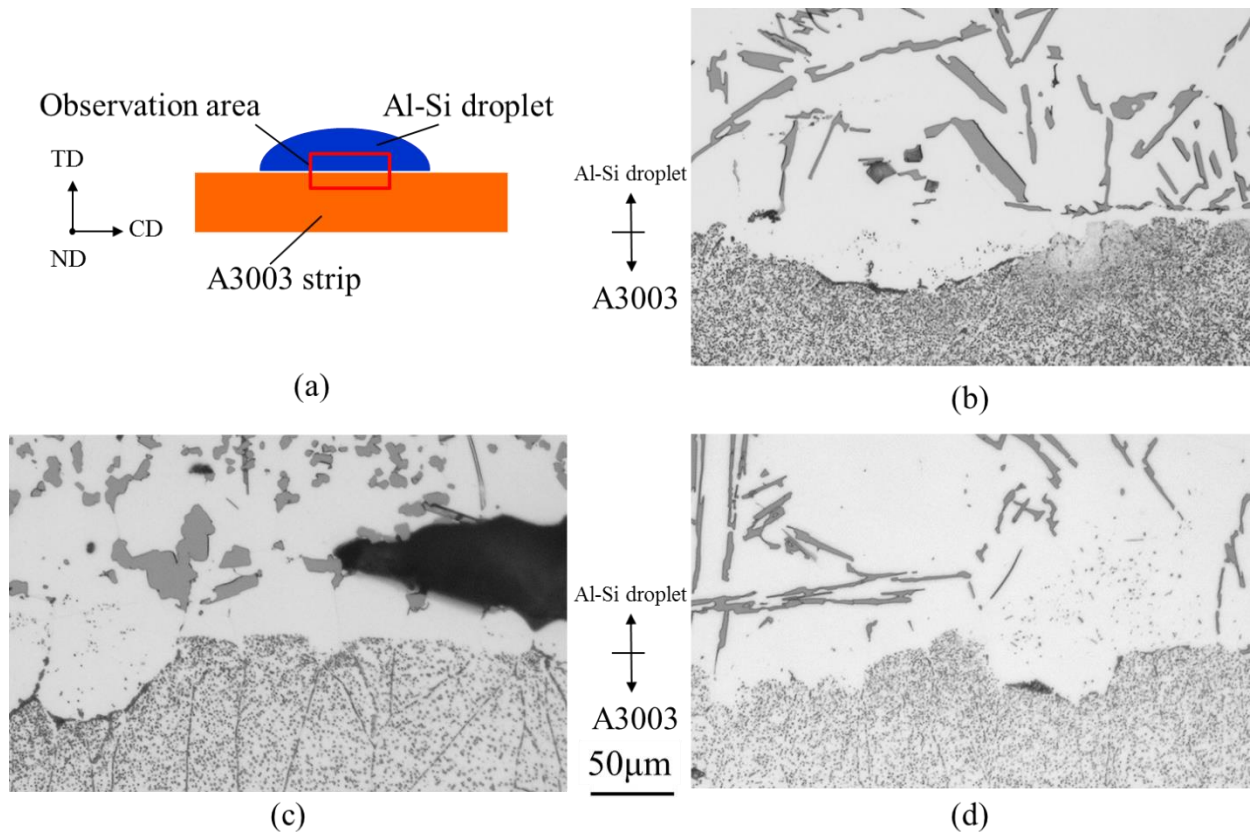


Fig. 4-1 Microstructure of A3003 strip and Al-Si alloy droplet in condition ③'.

(a) Schematic image of observation area, (b) 12.6 %Si, (c) 14 %Si, (d) 17 %Si.

続いて各皮材 Si 組成における条件④'の結果を **Fig. 4-2~Fig. 4-4** に示す. 条件④'においても, 全ての Si 組成で滴下後に急冷した Al-Si 合金溶湯と A3003 板は接合した. Fig. 4-2(b), Fig. 4-3(b), Fig. 4-4(b)に示すように銅ロールと接触した液滴の表面側では, タンデム式双ロール法によって作製したクラッド材の皮材表面と同様に, 微細な共晶相とセル状 α -Al 相が観察された. ただし Si 組成によって各組織が占める割合やセル状 α -Al 相の大きさは異なっていた. 液滴表面と A3003 との界面の中間付近(Fig. 4-2(c), Fig. 4-3(c), Fig. 4-4(c))では, 等軸晶と板状 Si や粒状 Si が入り交じった比較的微細な共晶相が観察された. こうした周囲に比べて局所的に微細な共晶相は, 固相に取り囲まれた残留液相が全方向に抜熱され, 正味の冷却速度が上がることで形成されると報告されている¹⁾. したがってこの部分が最終凝固部であると考えられる. また 14 %Si, 17 %Si では全域に渡って 20~30 μm 程度の初晶 Si 粒子も観察された. 12.6 %Si においては界面から 100~200 μm 程度の範囲において, 微細な共晶セルが界面に対しておおよそ垂直な方向に成長していた(Fig. 4-2(d)). 以上のような 12.6 %Si において観察された共晶セルや, Al-Si 合金の中央部などに観察される微細な共晶相は, 溶湯を滴下後に空冷した条件③'では観察されなかったことから, ロールによって急冷したことで形成された組織であると考えられる.

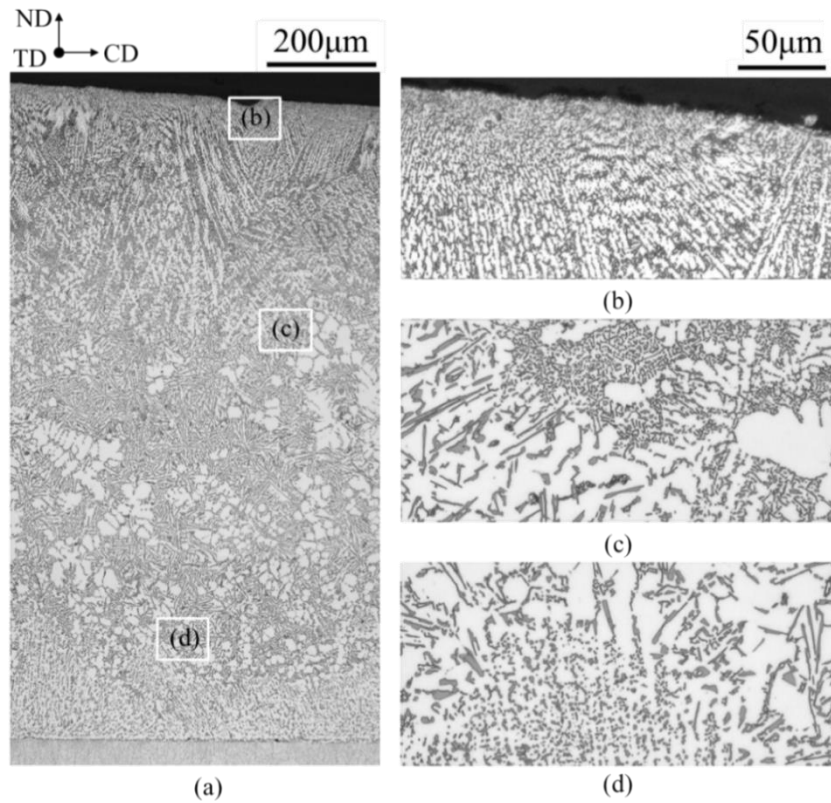


Fig. 4-2 Microstructure of 12.6 %Si in condition ④'. (a) Low-magnification, and high-magnification of (b) chill area, (c) center area, (d) near interface area.

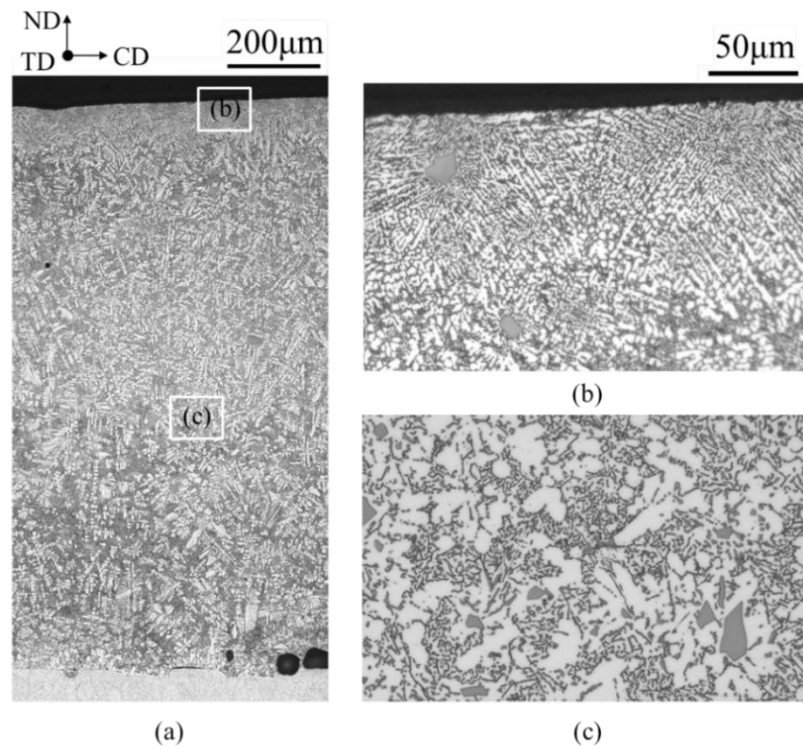


Fig. 4-3 Microstructure of 14 %Si in condition ④'. (a) Low-magnification, and high-magnification of (b) chill area, (c) center area.

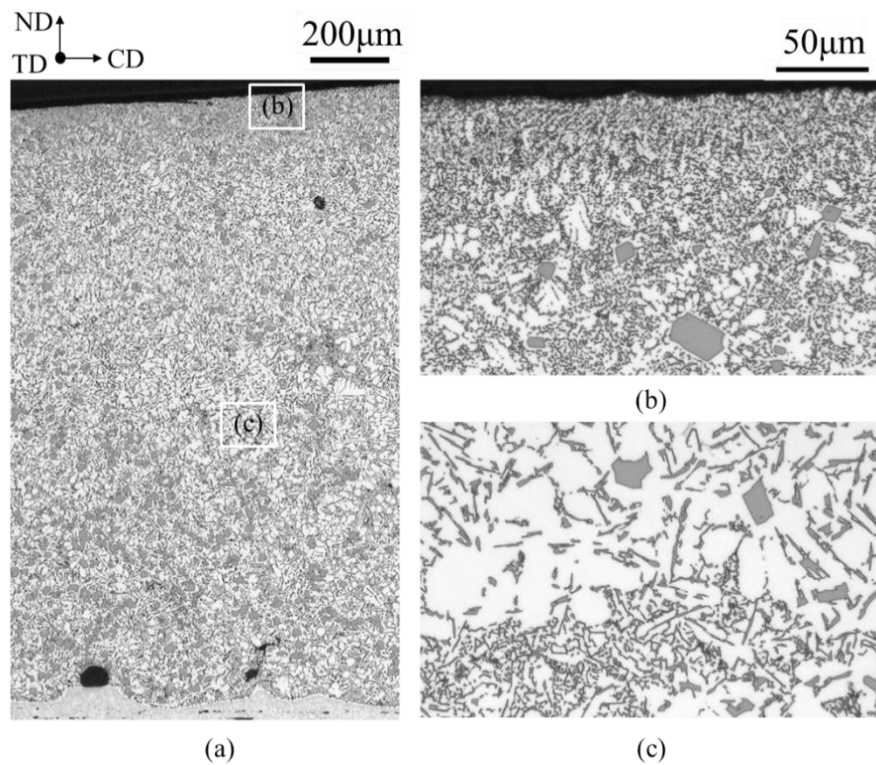


Fig. 4-4 Microstructure of 14 %Si in condition ④'. (a) Low-magnification, and high-magnification of (b) chill area, (c) center area.

条件④'における代表的な界面組織を **Fig. 4-5** に示す. 界面付近の Al-Si 合金組織は **Fig. 4-5(a)** のような微細粒状の Si を含む共晶相, **Fig. 4-5(b)~(d)** のような板状の Si からなる共晶相+ α -Al 相であり, 界面の状態としては未接合部(**Fig. 4-5(b)**), 溶融部(**Fig. 4-5(c), (d)**)となっていた. そして各 Si 組成において, これらが混在した組織が観察された. 12.6 %Si の組織は微細な共晶相が主に観察され, 板状 Si からなる共晶相+ α -Al 相も一部に観察された. 界面は未接合部が部分的に存在していたものの, 溶融部はほとんど観察されなかった. 14 %Si では 12.6 %Si よりも微細な共晶相が観察される範囲は少なかった. また未接合部, 溶融部共に存在していた. 17 %Si では他の組成に比べて溶融部が多く観察された一方で, 未接合部はほとんど観察されなかった. 溶融部を除く接合箇所では, **Fig. 4-5(a)**や(c), (d)の平坦な部分のように, 1 μ m 未満の非常に微細な Si 粒子が界面に沿って存在していた. 一方溶融部においてはこうした Si は存在しておらず, 厚さ数 μ m 程度の α -Al 相のみが存在する領域が観察された.

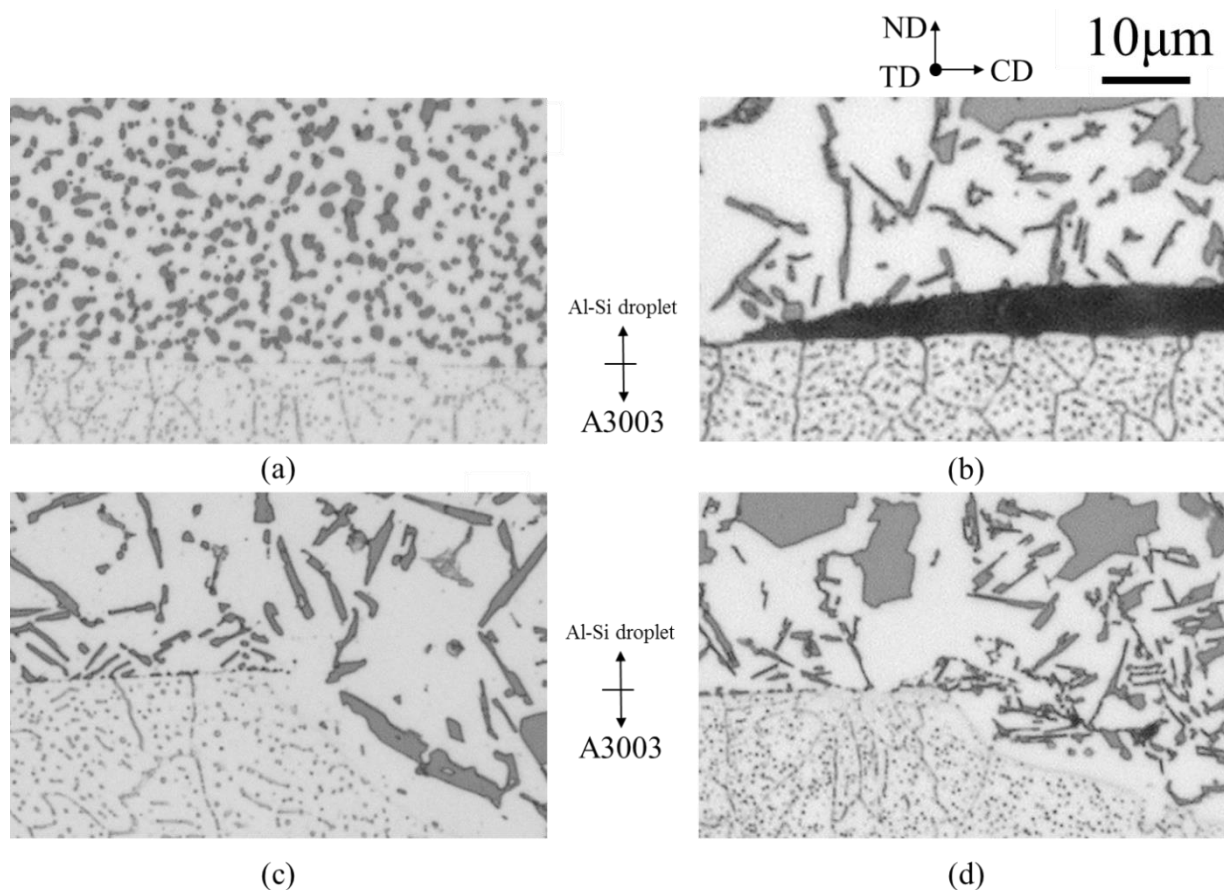


Fig. 4-5 Interface microstructure for condition ④'. (a) 12.6 %Si, (b) 14 %Si-unbonded area, (c) 14 %Si-bonded area, (d) 17 %Si-bonded area.

条件⑤'において外観は 10 %Si の条件⑤と同様であり，A3003 板が凝固した Al-12.6 %Si や 14 %Si に覆われていた．**Fig. 4-6** に条件⑤'の断面組織を示す．**Fig. 3-10** に示す 10 %Si の条件⑤と比べると，100 μm を越える粗大なセル状 $\alpha\text{-Al}$ 相は観察されなかったものの，板状の Si からなる共晶相で構成されている点や A3003 板の表面が深く侵食され凹凸状を呈していたり，平坦な箇所においても粒界に沿って $\alpha\text{-Al}$ 相が侵食している点は共通していた．こうした組織は 10 %Si の場合と同様，ロールギャップ通過後の空冷時に溶湯からの入熱によって A3003 が溶融したと考えられる，またこのような溶融部では **Fig. 4-5(c), (d)**のように Si が存在しない $\alpha\text{-Al}$ 相のみが存在する領域が A3003 との界面に観察された．ただし条件⑤'では $\alpha\text{-Al}$ 相の厚さは 30 μm 程度と条件④'と比べて厚くなっていた．

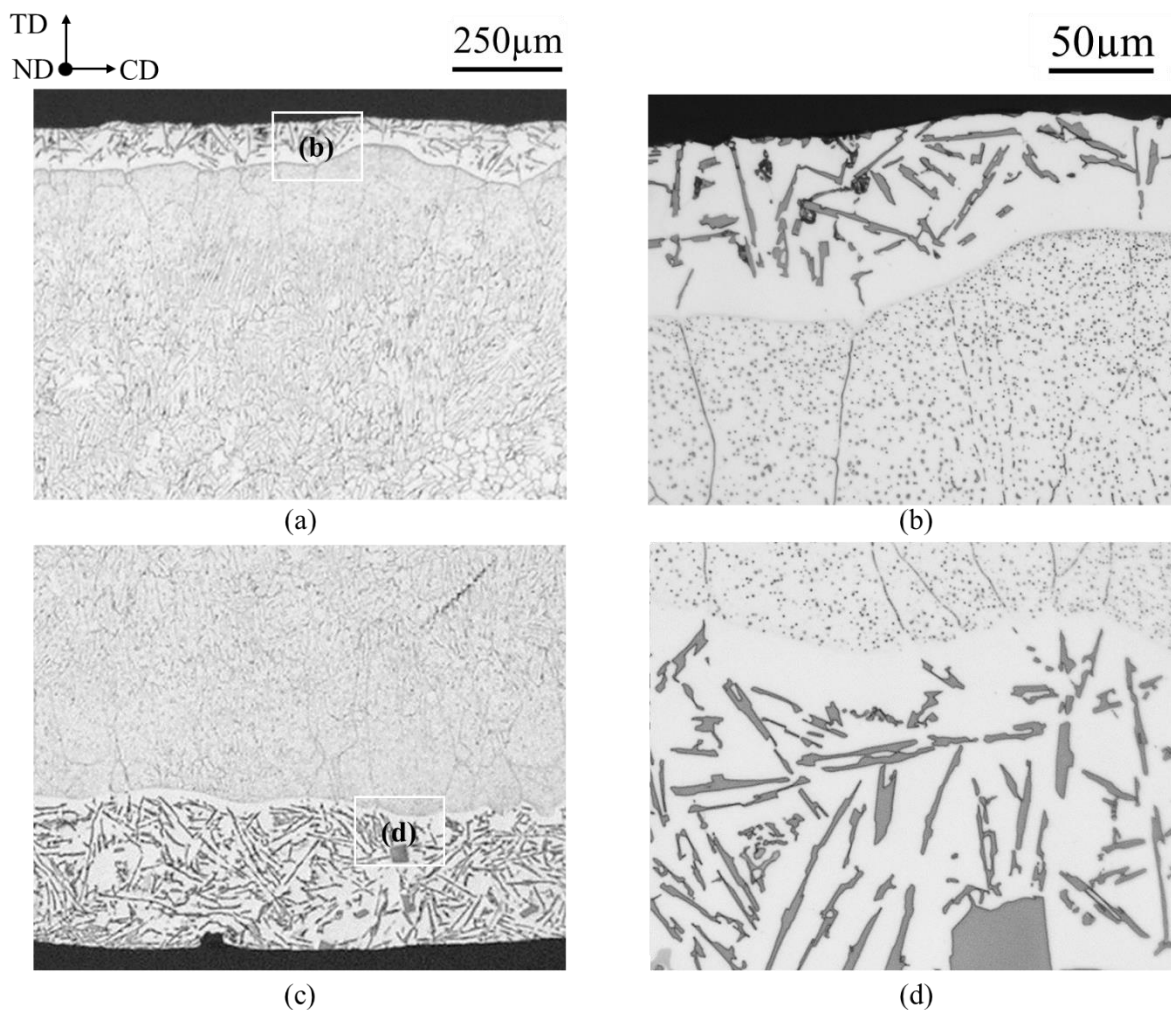


Fig. 4-6 Microstructure for condition ⑤'. Low-magnification: (a) 12.6 %Si, (c) 14 %Si, High-magnification: (b) 12.6 %Si, (d) 14 %Si.

4.3.2 2 段目ロールギャップにおける冷却が界面付近の凝固組織に及ぼす影響

条件⑤'では A3003 板と共晶組成以上の Al-Si 合金溶湯を接触させ、空冷で凝固したにもかかわらず界面には α -Al 相が成長していた。またロールによって急冷している条件④'においても、A3003 の表面が溶融し凹凸状を呈している箇所では、条件⑤'のような α -Al 相のみが存在する領域が観察された。一方で 2.3.1 に示すようにタンデム式双ロール法によって作製した 12.6 %Si, 14 %Si では芯材は溶融しておらず、こうした α -Al 相のみが存在する領域も観察されなかった。

溶融している箇所において特徴的な α -Al 相が観察されたことから、タンデム式双ロール法においても芯材の溶融が生じるような条件を選定し、同様の組織が観察されるか検証することとした。Kim らは Al-Si 合金板の縦型高速双ロールキャストにおいて、ロール周速が速い場合やバネ荷重が低い場合に、ロールギャップ通過時に凝固が完了せず液相が板中心部に残存することで内部割れが生じると報告している²⁾。そこでタンデム式双ロール法による A3003/Al-14 %Si

クラッド材の鋳造において、2 段目バネ荷重を従来よりも低く設定することで、ロールギャップ通過時の冷却を緩和し、芯材と皮材凝固殻の間に液相を残存させる実験を試みた。他の鋳造条件は Table 2-4 と同様とし、2 段目バネ荷重を 4.4 kN から 1.1 kN に下げて鋳造し、クラッド材を作製した。皮材表面付近や皮材凝固殻の組織、界面付近における α -rich 領域、共晶-rich 領域などは 4.4 kN の場合とほとんど同様であった。ただし Fig. 4-7(a)に示すように一部において皮材組織の半分ほどが、Fig. 4-1 や Fig. 4-6 のような板状の Si から構成される粗大な共晶相となっており、このような箇所では非常に大きなひけ欠陥も観察された。こうした組織は 2.4.3 に述べたように、 α -rich 領域を形成するデンドライトなどが皮材凝固殻と芯材との間に挟み込まれ、その周囲に絞り出された液相がロールギャップ通過後も残存し、空冷時に凝固したものと考えられる。このような空冷凝固部の界面は Fig. 4-7(c)に示すように、僅かではあるが芯材が溶融しており Si が存在しない α -Al 相のみが存在する領域が観察された。

タンデム式双ロール法において低荷重の条件でロールギャップ通過後に液相を残存させた場合でも、条件③'~⑤'と同様に芯材が溶融し α -Al 相のみが存在する領域が観察された。A3003 と溶湯が接触した界面に観察される α -Al 相のみが存在する領域は、溶湯からの入熱により A3003 の表面が溶融したことで Al リッチとなった周囲の液相が、その場で凝固することで形成されと考えられる。第 3 章で示したように、タンデム式双ロール法によるクラッド材製造時には、芯材と皮材溶湯とが接触する時間が短いために芯材の溶融範囲は小さい。また芯材が表面部において溶融し周囲の液相で多少 Al 組成が高くなったとしても、芯材や皮材溶湯は常に移動しているために、凝固する段階では実質の液相組成変化の影響を受けにくい。このためタンデム式双ロール法において 2 段目ロールギャップ通過時に皮材が完全に凝固し、芯材と皮材凝固殻の間に液相が残存しなかった場合には、クラッド材の界面に α -Al 相のみの領域が形成されなかったと考えられる。一方でロールによって滴下した溶湯を急冷した条件④'において、Fig. 4-5 に示すように溶融範囲が狭く平滑な箇所では、界面に沿って 1 μ m 未満の微細な Si が存在していた。こうした箇所では A3003 の溶融範囲が狭いために、周囲の液相が Al リッチにならず元々の組成に近い状態で凝固したと考えられる。

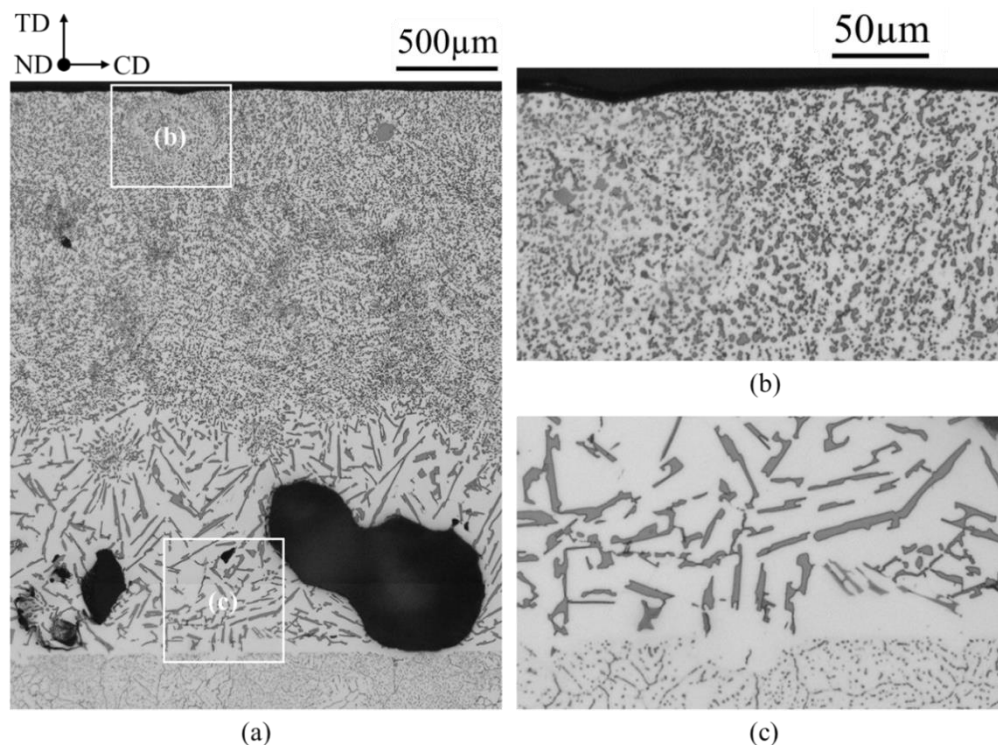


Fig. 4-7 Microstructure of A3003/Al-14 %Si clad in low 2nd roll force condition.
(a) Low magnification and high magnification for surface(b) and interface(c) region.

また条件⑤'と 2 段目バネ荷重を 1.1 kN とした場合に同様の組織が観察されたことから、皮材 Si 組成が共晶組成以上の場合でも、2 段目溶湯プールを通過中に芯材表面からの皮材の凝固は起こっていないと考えられる。すなわち第 2 章で示したような、界面に未接合部が存在し、大部分が微細な共晶相からなる皮材組織は、芯材と皮材凝固殻の間の液相が 2 段目ロールギャップ通過時に急冷されることによって形成され则认为られる。ただし具体的にどの程度の冷却速度、鑄造条件であればロールギャップ通過時に、芯材と皮材凝固殻の間に液相が残存せず凝固が完了するかについては、個々の合金系や鑄造条件に対して検討が必要である。Al-Si 系合金の凝固組織と鑄造条件との関係はこれまで多くの研究が行われており³⁻⁵⁾、こうした報告によれば合金組成や鑄造条件がわずかに変化するだけでも凝固組織は大幅に変わる。例えば Bayraktar らは Al-18.3wt%Si の一方向凝固において、温度勾配を一定とし成長速度を 270 $\mu\text{m/s}$ から 400 $\mu\text{m/s}$ に変更したことで **Fig. 4-7(a)**から**(b)**のような組織変化があったと報告している。Fig. 4-7 に示す組織は、本研究における 2 段目バネ荷重を 4.4 kN から 1.1 kN へ変更した場合と類似しているが、タンデム式双ロール法で作製したクラッド材内部の冷却速度は必ずしもこれと一致してはおらず、直接測定する必要がある。

一例であるが先行研究において、タンデム式双ロール法による A3003/A4045 クラッド材鑄造

時に、芯材と皮材凝固殻の間に熱電対を挿入し、2 段目ロールギャップ通過時の冷却速度を見積もったところ、300~400 °C/s 程度であった(**Fig. 4-9**)⁶⁾。なおこの時の2 段目バネ荷重は4.4 kN であった。タンデム式双ロール法における2 段目ロールギャップ通過時の冷却速度は、縦型双ロール法による鋳造時に実測された 10^3 °C/s オーダー^{2,7)}に比べて小さい。これはタンデム式双ロール法の芯材/皮材界面は内部に高温の芯材が存在する状態で冷却する分、縦型双ロール法に比べて温度が低下しにくいためであると考えられる。タンデム式双ロール法においては従来の縦型双ロール法よりも冷却が効きにくいことを考慮した上で、2 段目ロールギャップ通過時に液相を残存させることなく凝固が完了する鋳造条件の選定が必要である。

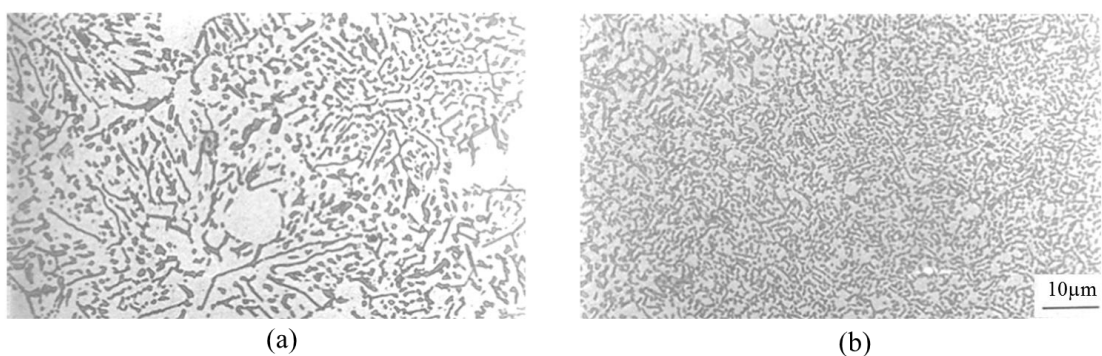


Fig. 4-8 Growth velocity dependence of eutectic Si in Al-18.3wt%Si Bridgman growth at 10 K/mm. (a) 270 μm/s, (b) 400 μm/s⁴⁾.

(Y. Bayraktar, D. Liang, H. Jones (1995))

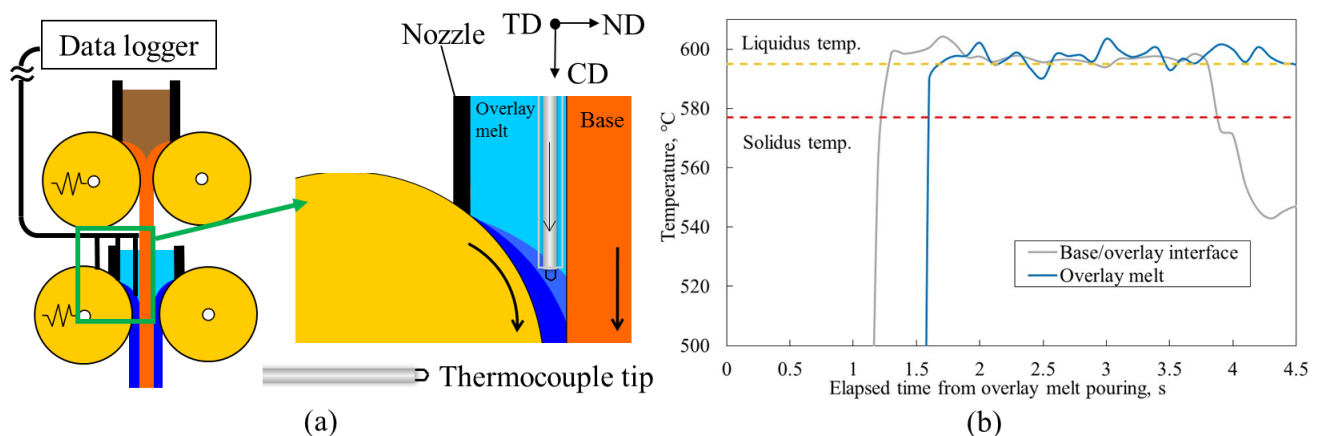


Fig. 4-9 Temperature measurement during A3003/A4045 clad strip fabrication by VT-TRC. (a) Schematic image of measurement (b) temperature history⁶⁾.

(Y. Takayama, Y. Harada, S. Muraishi, S. Kumai (2016))

4.3.3 共晶組成以上の皮材 Si 組成における界面付近の凝固形態

共晶組成以上の皮材 Si 組成の合金が、2 段目ロールギャップを通過する際に急冷を受けた場合の界面付近の凝固挙動について考察する。タンデム式双ロール法によって作製した A3003/Al-14 %Si クラッド材において、FIB により薄膜を作製し STEM 観察を行った。なお薄膜は芯材と皮材が接合し、なおかつ芯材から α -Al 相が成長していない箇所から採取した。STEM 観察の結果を Fig. 4-10、Fig. 4-11 に示す。Fig. 4-10 に示すように、Mn、Fe、Si が A3003/Al-14 %Si の界面を挟んでどちらにも存在して混ざり合った箇所と、Fig. 4-11 のように界面を挟んで溶質の分布が明瞭な箇所が観察された。これは 3.4.1 で述べたように 14 %Si においても芯材は皮材溶湯との接触により溶融すると考えられ、溶融範囲が場所により異なり溶質分布に差が生じたためと考えられる。A3003 側では、界面や A3003 内部に 100~300 nm 程度の微細な粒子が観察されるが、Mn、Fe、および Si がわずかに検出されていることから Al-Mn 系の第二相粒子と考えられる。Al-14 %Si 側では界面に沿って数百 nm ほどの範囲で Si が検出されている (Fig. 4-11)。これらの Si 成分は光学顕微鏡で観察された界面に沿って存在する微細 Si 相粒子によるものと考えられる。

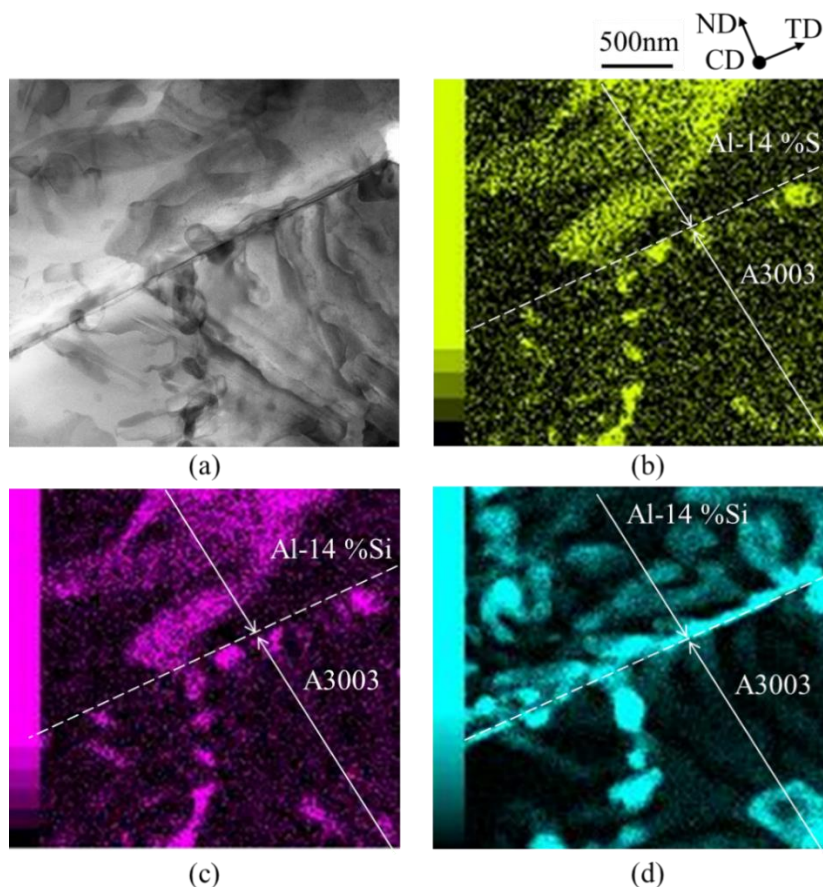


Fig. 4-10 STEM-EDS result of A3003/Al-14 %Si interface for mixed region.

(a) STEM image, (b) Mn mapping, (c) Fe mapping, (d) Si mapping.

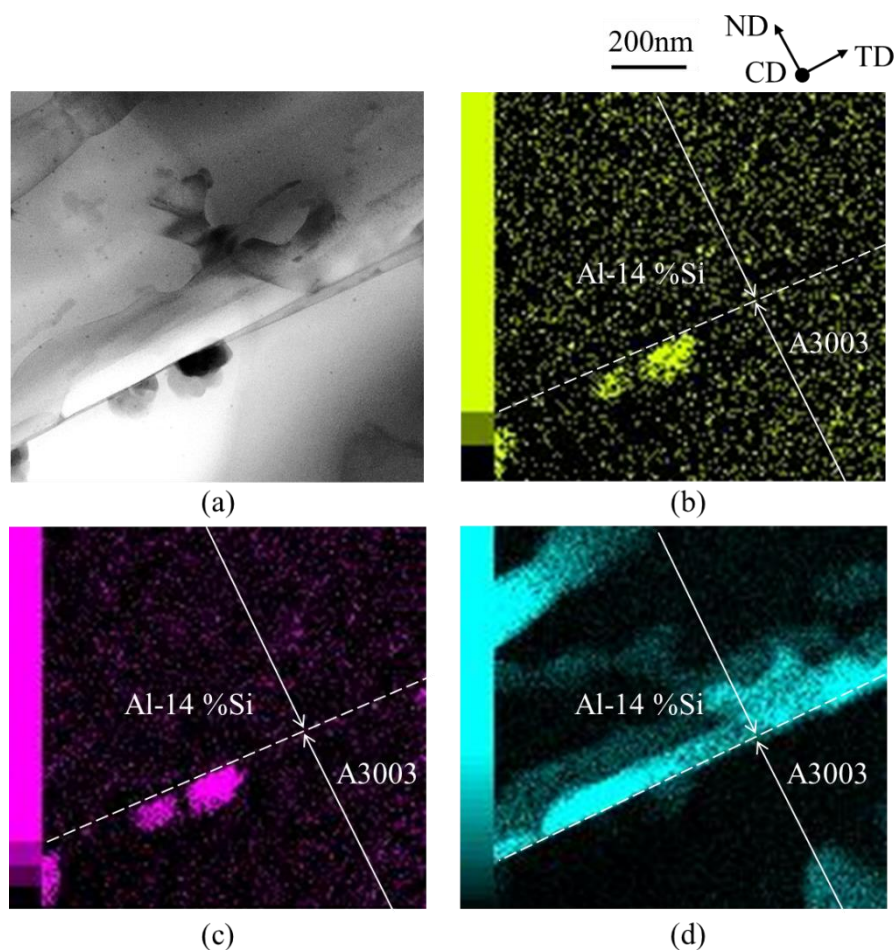


Fig. 4-11 STEM-EDS result of A3003/Al-14 %Si interface for separated region.

(a) STEM image, (b) Mn mapping, (c) Fe mapping, (d) Si mapping.

2 段目ロールギャップ通過時に急冷を受けた場合、10 %Si であれば層状領域のように α -Al 相が芯材表面から均一に成長するのに対し、共晶組成以上ではそういった組織が観察されなかった理由について考察する。Cong らは表面エネルギーの大小関係により Al 液相中に存在する Si や Mg などの溶質元素は、液相表面や固相と接触している場合には固液界面に偏析すると報告している^{8,9)}。すなわち急冷を受ける前の芯材と皮材溶湯の界面では溶湯側で Si 原子が濃化している状態であると考えられる。また単結晶の α -Al₂O₃ を基材として Al の液滴を異質核凝固させ、界面を高倍で観察した研究^{10,11)}によれば、基材と Al の界面において両者の格子ひずみを徐々に低減するように結晶構造が変化する遷移領域が存在すると報告されている。この遷移領域中では、転位や双晶が導入されることで基材とのミスフィットが緩和され、エネルギー的に最も安定な状態となるよう徐々に変化している。またこうした遷移領域の形成に対し、中間相を形成したり基材に固溶したりすることで格子定数を変化させる場合には溶質元素の存在は有効であるが、格子ひずみを増加させたりする場合には遷移領域の成長を阻害すると言われている。

る¹²⁾。タンデム式双ロール法によって作製した皮材 Si 組成 10%Si の界面に観察される層状領域は、隣接する芯材と同一の結晶方位を有している。これは先の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を基材とする例に当てはめると、芯材を基材とした皮材の凝固が起こっているが、この時のミスフィットは A3003 上で $\alpha\text{-Al}$ 相が凝固するのであるからほとんど 0 となる。これに対し皮材 Si 組成が増加し芯材と液相の界面において Si が濃化している状態では、皮材溶湯中の Al 原子の芯材表面への付着を妨げるような Si 原子が存在している。共晶組成以上では $\alpha\text{-Al}$ 相のみではなく Si の凝固も生じるために、 $\alpha\text{-Al}$ 相の成長が起りにくかったと考えられる。そして界面で凝固した Si が Fig. 4-10, Fig. 4-11 に示したような界面に沿って存在する Si となると考えられる。

ただし前述のように固液界面に濃化した Si は、一方で固液界面エネルギーを減少させることから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの基材に滴下した Al-Si 合金溶湯の濡れ性を向上させるとも報告されている^{8,9,13)}。また不均質核生成した異質核が成長を続けるのに必要な過冷度の推定として式(4.1)の”Free growth model”が提唱されている^{12,14,15)}。

$$\Delta T_{fg} = \frac{4\sigma}{\Delta S_v d} \quad (4.1)$$

ここで ΔT_{fg} は不均質核生成した異質核が成長を続けるための閾値となる過冷度、 σ は固液界面エネルギー、 ΔS_v は溶融のエントロピー、 d は異質核サイズである。この式から芯材と Si 組成を増やした皮材溶湯との間で、固液界面エネルギーが小さくなっていれば過冷度が小さくなると考えられる。よって芯材と皮材溶湯との界面に Si が濃化することで $\alpha\text{-Al}$ 相の成長が抑制される効果と、核生成が促進される効果の両者が同時に存在すると考えられる。どちらが組織形成に対して支配的かは実質的な溶質濃度などに左右されるだろうが、皮材 Si 組成が共晶組成以上ではこのような状態で急冷を受けたことで、共晶相やセル状の $\alpha\text{-Al}$ 相、未接合部などが混在した界面組織が形成されたと考えられる。

4.4 小括

タンデム式双ロール法によって作製した芯材が A3003, 皮材が Al-12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si のクラッド材をモデルとして, 種々の表面状態の A3003 板に少量の溶湯を接触させ, その組織観察から皮材 Si 組成が共晶組成以上の場合における, 界面組織形成と 2 段目ロールギャップ通過時の急冷との関係について考察した.

高温の A3003 板と溶湯を接触させた場合には板材と溶湯が接合した. これは Al-10 %Si の溶湯を滴下した場合と同様に, A3003 板表面が溶融したためであると考えられる. 溶湯を滴下した直後に銅ロールを用いて溶湯を急冷した場合には, 凝固した Al-Si 合金中に微細粒状や板状の Si からなる共晶相が観察され, A3003 板との界面には未接合部や溶融によると思われる条件④'のような組織が観察された. タンデム式双ロール法でクラッド材を铸造するときと同程度の比較的多量の溶湯を板に接触させた場合には, Si 組成によらず界面は溶融し, 凹凸状を呈していた. こうした箇所では厚さ 30 μm 程度の $\alpha\text{-Al}$ 相が成長していた. このような組織は 2 段目バネ荷重を低く設定し, ロールギャップ通過後にも芯材と皮材凝固殻の間に液相が残存するようにして行った A3003/Al-14 %Si の界面にも観察された. 溶融部に観察された $\alpha\text{-Al}$ 相のみの領域は, A3003 の表面が溶融し Al リッチとなった周囲の液相が, その場で凝固することで形成されることが考えられる. 以上の結果からタンデム式双ロール法において, 皮材溶湯が共晶組成以上の場合でも, 2 段目溶湯プールを通過中に芯材表面からの凝固は起こらず, 界面付近の組織はロールギャップ通過時の急冷によって形成されることがわかった. また界面組織が 10 %Si と異なっているのは, 皮材 Si 組成が共晶組成以上の場合には芯材と皮材溶湯との界面において溶質である Si が濃化することで, $\alpha\text{-Al}$ 相の成長が抑制される効果と, 核生成が促進される効果の両者が同時に影響することで, 共晶相やセル状の $\alpha\text{-Al}$ 相, 未接合部などが混在した界面組織が形成されるためであると考えられる.

参考文献

- 1) N. S. Tiedje, J. A. Taylor, and M. A. Easton: *Acta Mater.*, **61** (2013) 3037–3049.
- 2) M.-S. Kim, Y. Arai, Y. Hori, and S. KUMAI: *Mater. Trans.*, **51** (2010) 1854–1860.
- 3) E. Talaat and F. Hasse: *Mater. Trans.*, **41** (2000) 507–515.
- 4) Y. Bayraktar, D. Liang, and H. Jones: *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 5939–5943.
- 5) M. M. Makhoulouf and H. V. Guthy: *J. Light Met.*, **1** (2001) 199–218.
- 6) Y. Takayama, Y. Harada, S. Muraishi, and S. Kumai: *Proc. YFE6*, (2016) 90–93.
- 7) R. Song, Y. Harada, and S. Kumai: *Mater. Trans.*, **59** (2018).
- 8) X. S. Cong, P. Shen, Y. Wang, and Q. Jiang: *Appl. Surf. Sci.*, **317** (2014) 140–146.
- 9) L. Shi, P. Shen, D. Zhang, and Q. Jiang: *Appl. Surf. Sci.*, **377** (2016) 340–348.
- 10) L. Yang, M. Xia, and J. G. Li: *Mater. Lett.*, **132** (2014) 52–54.
- 11) L. Wang, L. Yang, D. Zhang, M. Xia, Y. Wang, and J. G. Li: *Metall. Mater. Trans. A*, **47** (2016) 5012–5022.
- 12) Z. Fan: *Metall. Mater. Trans. A*, **44** (2013) 1409–1418.
- 13) 朴相俊, 藤井英俊, 中江秀雄: *日本金属学会誌*, **58** (1994) 208–214.
- 14) H. Men and Z. Fan: *Acta Mater.*, **59** (2011) 2704–2712.
- 15) H.-T. Li, Y. Wang, and Z. Fan: *Acta Mater.*, **60** (2012) 1528–1537.

第5章 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した自動車熱交換器用ブレイジングシートの組織とろう付特性*

5.1 緒言

第3章で述べたようにタンデム式双ロール法によって A3003/A4045 クラッド材を鋳造する際に、芯材は皮材溶湯から入熱を受けている。ビッカース硬さでは皮材溶湯との接触の有無により生じる A3003 の硬さに変化はほとんどなかったものの、本手法のクラッド材製造工程において芯材は必ず皮材溶湯と接触する。よってこの時の皮材溶湯からの入熱が芯材組織および、圧延や熱処理を経た後の特性に及ぼす影響を検討する必要がある。こうした芯材への入熱の影響も踏まえ、タンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッド材を出発材とするブレイジングシートが、従来法と比べてどのようなろう付特性を有しているか把握することは、皮材 Si 組成を拡張したブレイジングシートのろう付特性を検討する上で重要である。

中村ら¹⁾は、タンデム式双ロール法と熱延法で製造した A3003/A4045 クラッド材を出発材として、一般的なブレイジングシート製造プロセスを模した加工を施し、ろう付加熱後に引張特性を比較している。その結果、タンデム式双ロール法によって大幅に省工程化を実現しつつ、熱延材と同等の機械的特性が得られたと報告している。しかし、ろう侵食量や耐サグ性といったろう付特性については検討されていない。ブレイジングシートの重要な要求特性の1つとして耐ろう侵食性が挙げられる。ろう付加熱を施した際に、熔融ろうがフィン材とチューブとの接点部分に毛細管現象によって流動するが、一部のろうが芯材内部に侵食する現象が起こる。このろう侵食が過剰に発生すると接点部においてろう材が不足することで接合が不十分になったり、使用環境における振動や冷媒通過時の温度変化による熱応力を受けた際に、芯材の強度低下によって座屈を生じたりするなどの不具合を生じてしまう^{2,3)}。こうした不具合を低減するために、通常ブレイジングシートの製造プロセスでは最終圧延前に調質のための中間焼鈍が行われる⁴⁻⁶⁾。これによって熔融ろうの侵食サイトとなるろう付加熱時の芯材結晶粒界を減少させ、加えて冷間圧延で導入された加工ひずみを取り除き、コルゲート加工を行うための成形性も回復させる²⁾。

そこで本章では、タンデム式双ロール法によって作製したクラッド材を出発材とする熱交換器用ブレイジングシートが、従来法である熱延法と比べてどのようなろう付特性を有しているか検証するために、両手法により作製したクラッド材に、種々の温度で中間焼鈍を施して作製したブレイジングシートについて、ろう付加熱後の力学的特性やマイクロ組織、ろう付特性につ

いて比較検討した．これにより異なる皮材 Si 組成を有するブレージングシートのろう付特性について検討する前に，タンデム式双ロール法で製造したクラッド材を出発材とするブレージングシートの特徴について明らかにした．

* casting engineering, 88(2016), 615-623 に主要部分を発表

5.2 実験方法

5.2.1 供試材ならびにクラッド材の作製

A3003 を芯材に，A4045 を皮材とし，熱延法とタンデム式双ロール法の 2 種類の手法により，クラッド率約 12 % のクラッド材を作製した．A3003 および A4045 の合金組成を **Table 5-1** に示す．クラッド率とは全板厚に対する片側の皮材板厚の比率である．本研究では両側クラッドを対象としているので，クラッド率 12 % では全板厚を 100 とすると，皮材：芯材：皮材の板厚比率が 12:76:12 となる．両手法を出発材とする試料をそれぞれ熱延材(HRB)，タンデム式双ロール材(VT-TRC)と呼称する．熱延法では，ラボスケールで鑄造した DC 鑄塊の A3003 を，同じく DC 鑄造により作製した A4045 板 2 枚で挟み，総板厚 57 mm の板を 460 °C で加熱後，熱間圧延を 10~20 パス繰返すことにより接合させ，板厚 6.0 mm のクラッド材を作製した．板厚を 6.0 mm としたのは，後述する as cast のタンデム式双ロール材の板厚と熱延材の出発材板厚を同じにし，直接比較をするためである．**Table 5-2** に示す鑄造条件により幅 50 mm，長さ約 4 m，厚さ約 6.0 mm の 3 層クラッド材を鑄造した．本実験では **Fig. 5-1** に示すように 3 段あるロールキャストのうち，A3003 を 1, 2 段目に注湯することで芯材板厚を増加させ，クラッド率が熱延法で作製したクラッド材と同じ約 12 % になるようにした．

Table 5-1 Chemical composition of A3003 and A4045.

	(%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A3003	0.25	0.61	0.16	1.13	0.01	0.01	0.02	0.03	Bal.
A4045	9.78	0.16	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	Bal.

Table 5-2 Casting condition of VT-TRC.

Roll rotating speed (m/min)		40
First caster	Pouring temperature (°C)	670
	Initial roll gap (mm)	0.7
	Solidification length (mm)	60
	Initial load (kN)	2.2
Second caster	Pouring temperature (°C)	670
	Initial roll gap (mm)	2.0
	Solidification length (mm)	80
	Initial load (kN)	4.4
Third caster	Pouring temperature (°C)	610
	Initial roll gap (mm)	3.5
	Solidification length (mm)	80
	Initial load (kN)	4.4

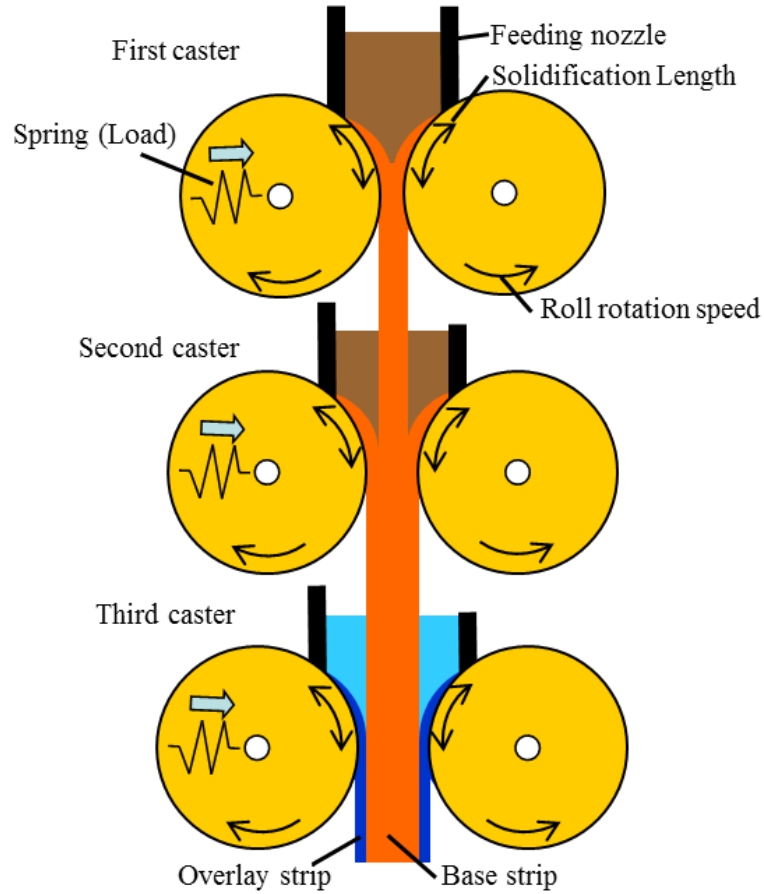


Fig. 5-1 Schematic image of the vertical-type tandem twin-roll caster.

5.2.2 ブレージングシートの加工手順

5.2.1 にて作製したクラッド材を出発材として、一般的な熱交換器用ブレージングシートの製造プロセスを模擬した手順により試料を加工した(**Fig. 5-2**)。熱延法とタンデム式双ロール法で作製した板厚 6.0 mm のクラッド材を板厚 0.17 mm まで冷間圧延した(圧下率 97 %)。ここで冷間圧延は、それぞれ熱延法における熱間圧延方向、タンデム式双ロール法の鋳造方向と平行に行った。またタンデム式双ロール法によって作製した出発材は板幅両端の芯材が含まれていない部分を切り落としてから圧延した。そして 250 °C~500 °C×2 h の中間焼鈍を施した後、最終圧延として板厚 0.10 mm まで冷間圧延(圧下率 41 %)した。中間焼鈍における昇温速度は 40 °C/h とし、2 h 保持後に空冷した。また比較のために中間焼鈍を行わない試料(No intermediate annealing, N/IA)も作製した。最後に 0.10 mm まで冷間圧延した試料に対し、**Fig. 5-3** に示すバッチ炉を用いた標準的なろう付を模擬した熱処理を施した。加熱プロファイルは、保持I(80 °C×10 min)→昇温 I (80 °C~280 °C)→保持 II (280 °C×8 min)→昇温 II (280 °C~550 °C)→昇温 III (550 °C~600 °C)→ろう付加熱(600 °C×3 min)→空冷となっている。以後、この加熱をろう付加熱と称する。

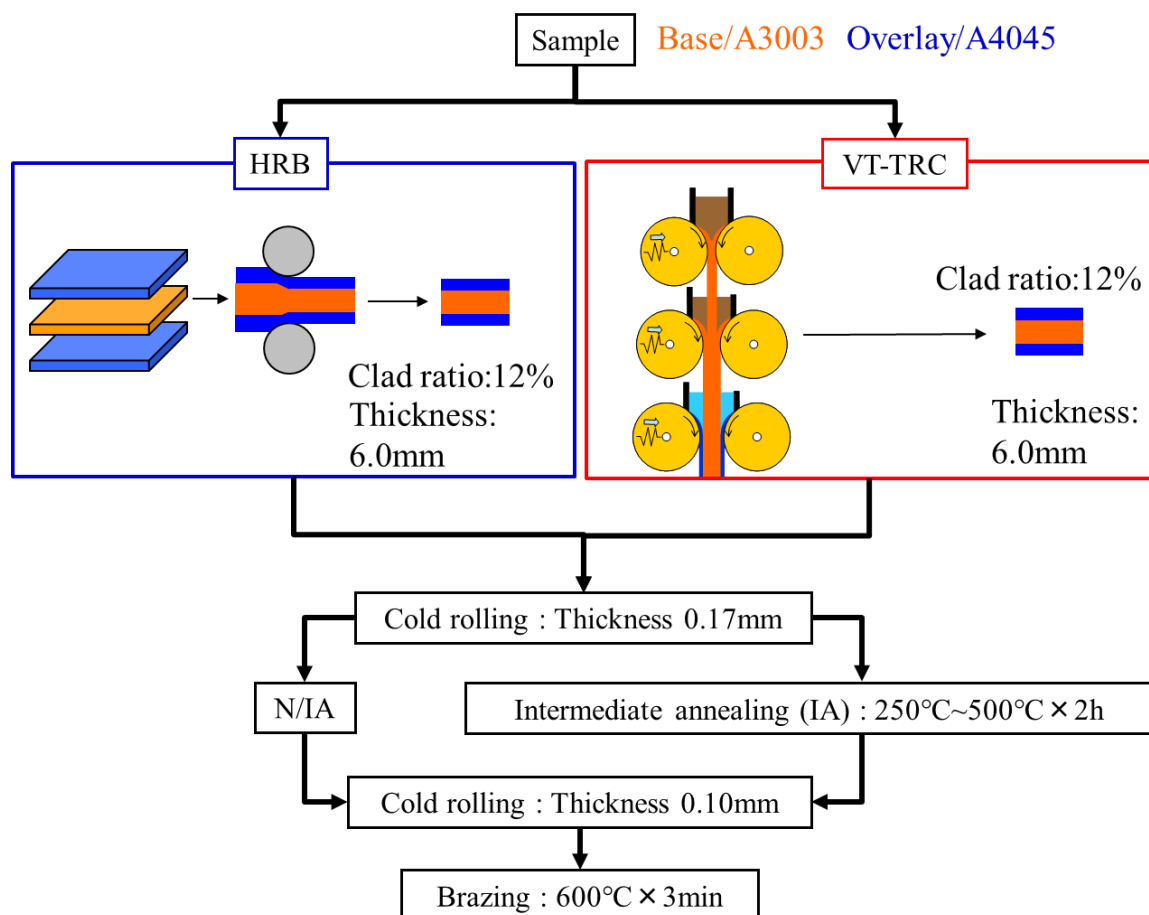


Fig. 5-2 Brazing sheet fabrication process.

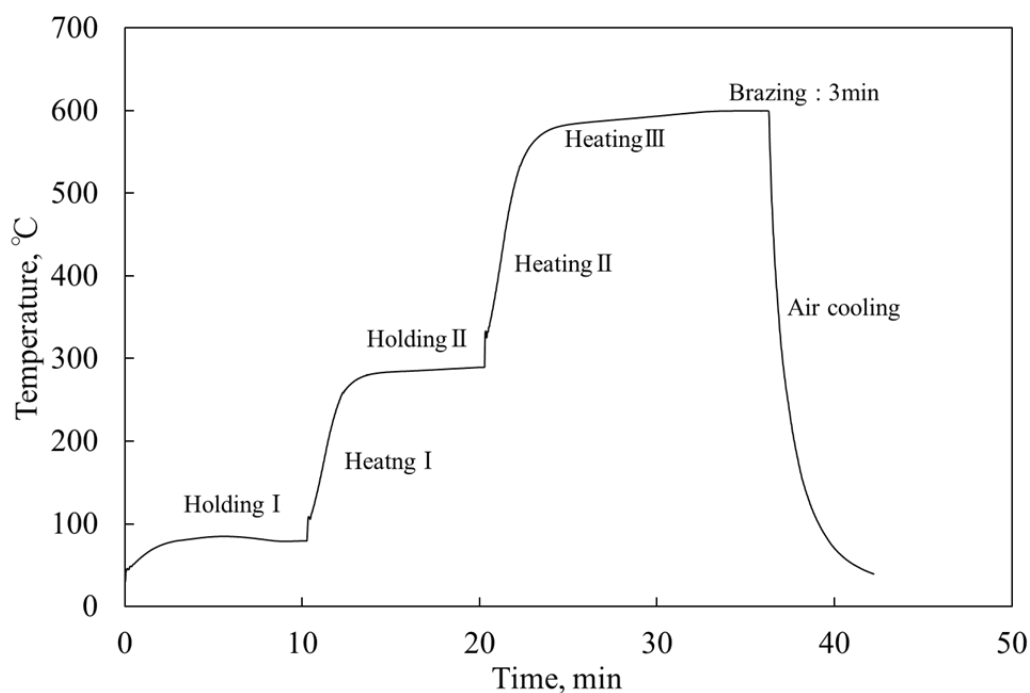


Fig. 5-3 Brazing heat treatment profile.

5.2.3 組織観察

熱延材とタンデム式双ロール材の 0.17 mm 冷間圧延材の中間焼鈍前後、0.10 mm 冷間圧延材のろう付加熱前後の各段階について断面組織観察を行った。試料をエポキシ樹脂に埋め込み、エメリー研磨紙で#120~#4000 番まで機械研磨したのち、粒径 3 μm 、1 μm のダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨し、コロイダルシリカ懸濁液(OPS)により鏡面仕上げし、観察方法に合わせた腐食を行った。マクロ的な断面組織観察には 2 %NaOH 水溶液を用いて常温(約 20 °C)で 90 s 腐食した試料を用い、光学顕微鏡(OM, OLYMPUS 製, BX51M)によって行った。中間焼鈍後の結晶粒組織は 3.3 %HBF₄ 水溶液中で陽極酸化(15 V, 180 s)して光学顕微鏡により観察した。また晶出物および分散粒子の状態を定量的に評価するために、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL 製, JSM-7000F)を用いて加速電圧 5 kV にて反射電子像を撮影し、画像解析ソフト(ImageJ)による粒子解析を行った。粒子解析用の試料の観察は鏡面仕上げのまま行った。

また Mn 固容量の変化を調べるため、室温での導電率を測定した。用いた導電率計は、周波数 500 kHz, プローブ径 12.7 mm の AutoSigma3000 である。なお渦電流式の導電率測定では試料厚さが測定値に大きく影響すると言われているが、同じ板厚の試料を用いれば導電率の大小についての比較は可能であると考え、導電率を用いて固容量の相対的な比較を行った。

5.2.4 引張試験

中間焼鈍を行った試料，およびろう付加熱を行った試料について引張試験により力学的特性を評価した．標点間距離 10 mm，幅 5 mm，全長 50 mm で掴み部の幅 14 mm，フィレット半径 15 mm の引張試験片を荷重軸方向が圧延方向と平行となるように放電加工機で切出した．引張試験はインストロン型試験機(SHIMADZU 製，AG-X10kN)を用いて行い，室温，クロスヘッド速度 0.5 mm/min で行った．

5.2.5 ろう付特性評価

各試料のろう付特性を検証するために厚さ 0.10 mm の冷間圧延材の，サグ試験および相手材とのろう付接合試験を行った．サグ試験とはろう付加熱時における耐高温座屈性を評価するために広く用いられる試験方法である⁵⁻⁷⁾．幅 15 mm，長さ 50 mm に切り出した短冊状試験片を，**Fig. 5-4** に示すように片持ち梁の要領で固定した状態でろう付加熱し，自由端の垂下量を測定した．ろう付接合試験ではコルゲート加工した 0.10 mm 冷間圧延材を，10 g/m² のフラックスを塗布した厚さ 1.0 mm の A3003 で挟みこんだ状態でろう付加熱を施し，相手材との接合を行った．サグ試験ならびにろう付接合試験にはアセトンで脱脂した試料を用い，窒素雰囲気下においてろう付加熱を行った．

ろう付加熱後の結晶粒サイズの定量分析として，2.2.2 と同様に，鏡面仕上げ後にケラー氏液により 30 s 腐食した試料を用いて，加速電圧 20 kV，ステップサイズ 3 μm で EBSD 解析を行った．またろう付加熱中の芯材再結晶挙動を調査するために，**Fig. 5-3** に示す昇温過程において所定の温度から水冷した試料の芯材における硬さ測定を行った．測定にはビッカース硬度計(MATSUZAWA 製，MMT-X3A)を用い，荷重は 50 gf，負荷時間は 15 s とした．

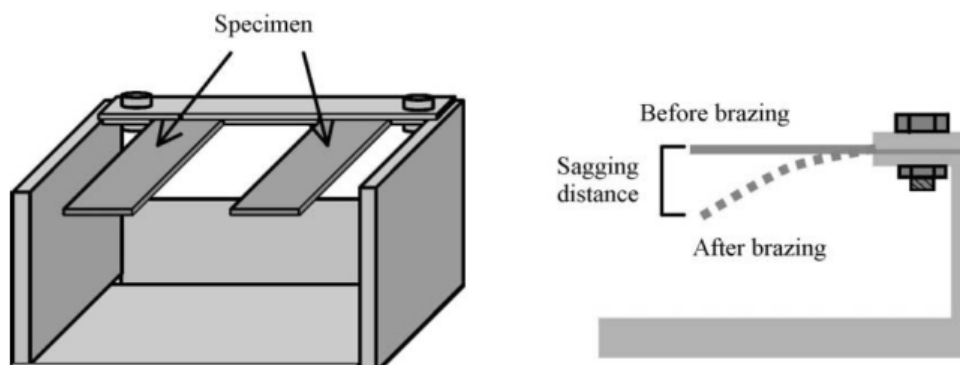


Fig. 5-4 Testing method of sagging test⁵⁾.

(J. Yoon, S. Lee, M. Kim (2001))

5.3 実験結果

5.3.1 中間焼鈍前後のミクロ組織および力学的特性の違い

板厚 0.17 mm まで冷間圧延した熱延材とタンデム式双ロール材の断面組織を **Fig. 5-5** に示す。図において芯材と皮材の界面を実線の矢印で示している。芯材に含まれる Al-Mn 系分散粒子や皮材に含まれる共晶 Si 粒子は、タンデム式双ロール材の方が熱延材よりもはるかに微細かつ密に分散している様子が確認できる。タンデム式双ロール材の芯材組織中には、点線の矢印で示すような晶出物サイズの分布が異なる箇所が観察された。これはクラッド率を調整するために、1, 2 段目に芯材を注湯してクラッド材を作製したためである。第 2 章にて述べたように双ロールキャスト法では両側のロール表面から成長してくる凝固殻が合体して板材となる製造プロセス上、板厚方向に凝固組織や晶出物サイズが変化する。また同様の手順で 1, 2 段目に A3003 を注湯し 6 mm の A3003/A4045 クラッド材を作製した中村らの研究¹⁾では、タンデム式双ロール材の as cast 材において腐食後に A3003 同士の接合界面が観察されていた。しかし **Fig. 5-5(b)** に示すように 0.17 mm 冷間圧延材に界面は観察されず、晶出物サイズの差のみが確認された。

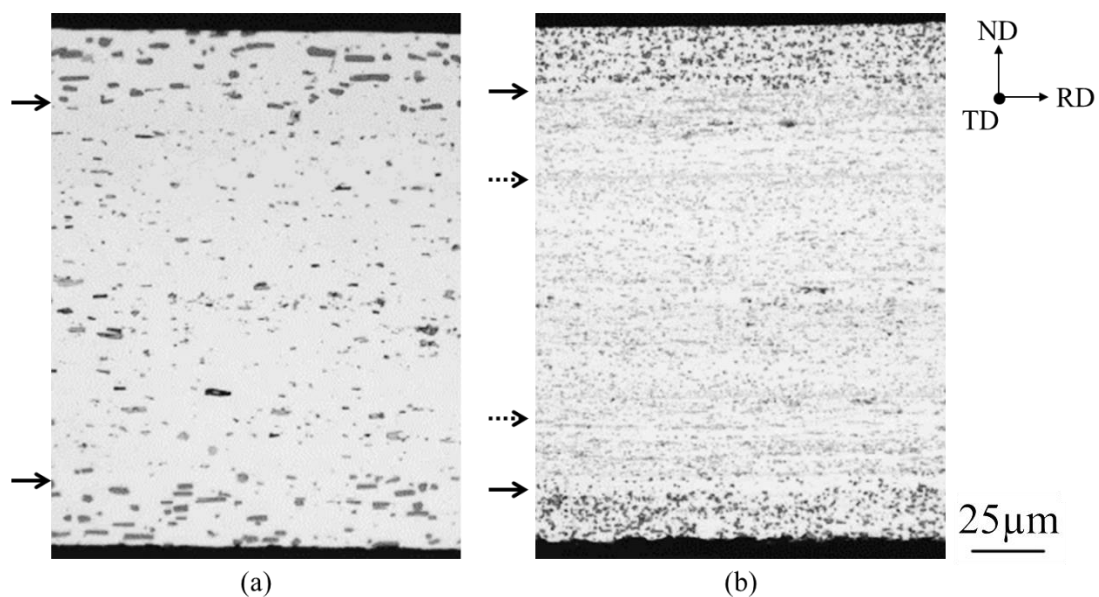


Fig. 5-5 Microstructure of 0.17 mm cold rolled sheets. (a) HRB, (b) VT-TRC.

中間焼鈍後の熱延材とタンデム式双ロール材において、陽極酸化によって現出した結晶粒組織を **Fig. 5-6** に示す。350 °C の中間焼鈍で熱延材の芯材は再結晶組織となったのに対し、タンデム式双ロール材は加工組織のままであった (**Fig. 5-6(c), (h)**)。400 °C の中間焼鈍においても、タンデム式双ロール材では接合界面付近に繊維状の加工組織が残存していた (**Fig. 5-6(i)**)。なおこの加工組織は 500 °C 以上の中間焼鈍では観察されなかった (**Fig. 5-6(j)**)。このような熱延材とタ

ンデム式双ロール材における中間焼鈍時の再結晶挙動の違いは、冷間圧延前の芯材組織中における Mn 固溶量や晶出物の分布状態の違いによると考えられる。

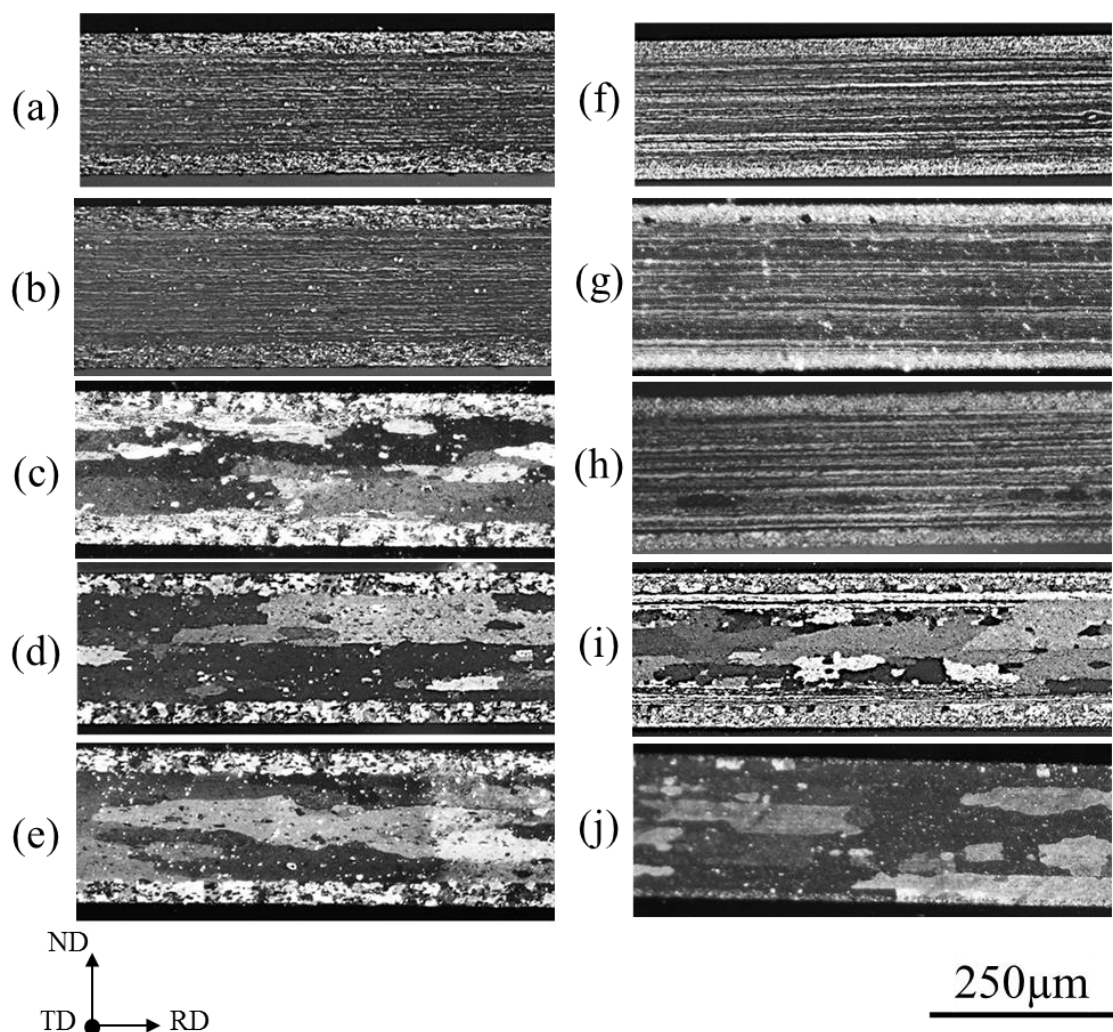


Fig. 5-6 Recrystallization microstructure after intermediate annealing.

HRB:(a) N/IA (0.17 mm as rolled), (b) 250 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C.

VT-TRC:(f) N/IA (0.17 mm as rolled), (g) 250 °C, (h) 350 °C, (i) 400 °C, (j) 500 °C.

熱延材とタンデム式双ロール材の中間焼鈍温度と最大引張応力(UTS), 破断ひずみ(FS)の関係を **Fig. 5-7** に示す. なお中間焼鈍なし材(0.17 mm as rolled)の値をグラフの縦軸上に示している. 中間焼鈍なし材の最大引張応力ならびに破断ひずみは、熱延材およびタンデム式双ロール材で同程度であった. 最大引張応力は中間焼鈍温度の増加とともにゆるやかに減少し、120 MPa 程度で一定となった. 熱延材の軟化終了温度は 350 °C 程度であったが、タンデム式双ロール材はこれよりも 100 °C 程度高かった. この違いは Fig. 5-6 に示すような中間焼鈍による再結晶挙動によると考えられる. 破断ひずみは中間焼鈍温度の上昇と共にゆるやかに増加した.

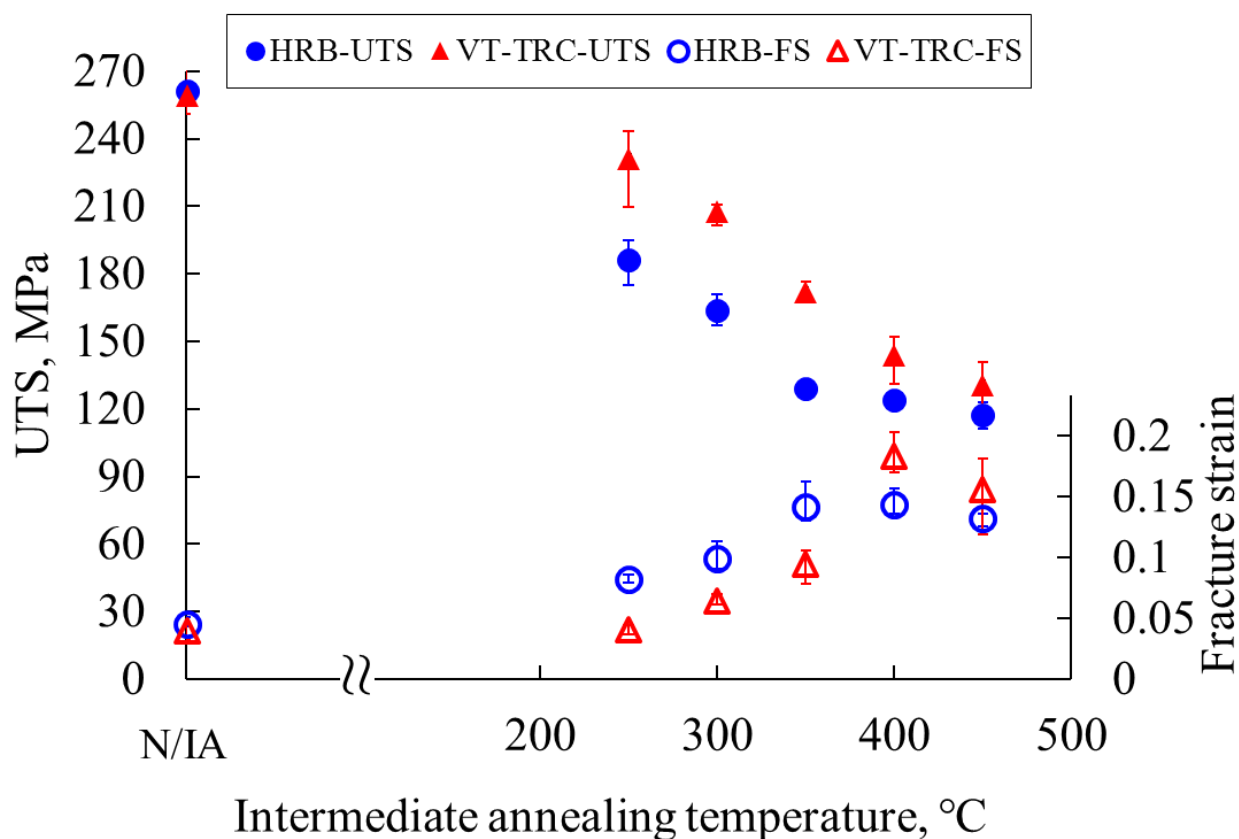


Fig. 5-7 Relation of intermediate annealing temperature and tensile property of HRB and VT-TRC sheet.

5.3.2 ろう付加熱前のミクロ組織の違い

各温度で 2 h 中間焼鈍を行った後、板厚 0.10 mm まで冷間圧延した熱延材とタンデム式双ロール材の芯材中心部付近を、FE-SEM によって観察した結果を **Fig. 5-8** に示す。以後、両出発材作製方法と、中間焼鈍条件を区別するために熱延材を B 材、タンデム式双ロール材を C 材と称し、それぞれの中間焼鈍条件を N/IA : N, 250 °C : 2, 400 °C : 4, 500 °C : 5 と略記する。例えば熱延材の中間焼鈍なし材は BN 材、タンデム式双ロール材の 400 °C 焼鈍材は C4 材のように呼ぶ。熱延材では晶出物と考えられる数 μm 程度の粗大な粒子と、0.1 μm 以下の微細な分散相が Fig. 5-8(a)~(d) に示すように全ての焼鈍条件で観察された。タンデム式双ロール材では 1 μm 程度の粒子が全ての焼鈍条件で観察され、これらは鑄造時の晶出物であると考えられる。さらに C4, C5 材では 0.1 μm 以下の微細な分散相が観察されたが、CN, C2 材では観察されなかった。またタンデム式双ロール材においては 1 μm 以上の比較的大きな粒子と、それ以下の微細な粒子、さらに第二相粒子が存在しない領域などが板厚方向に層状に分布していた。

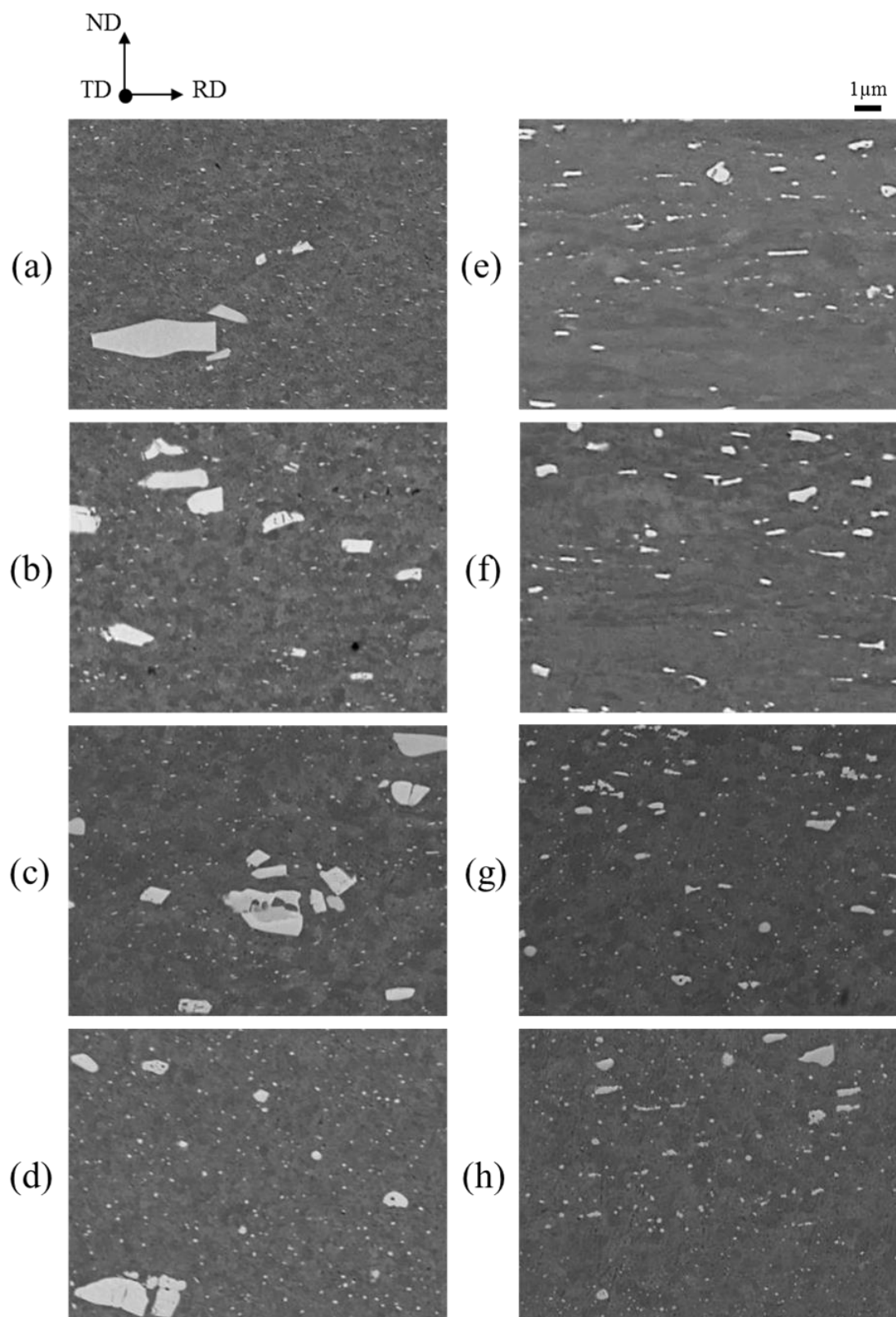


Fig. 5-8 Secondary particle distribution before brazing heat treatment.

(a) BN, (b) B2, (c) B4, (d) B5, (e) CN, (f) C2, (g) C4, (h) C5.

ろう付加熱前の各試料の導電率測定結果を **Fig. 5-9** に示す。BN 材，CN 材の導電率を比べると CN 材の方が低く，これは中間焼鈍前にタンデム式双ロール材の Mn 固容量が熱延材よりも多いことを示している^{8,9)}。熱延材では芯材と皮材を接合するために，460 °Cに加熱したスラブに対し熱間圧延を繰り返し行う。そしてこの熱間圧延の間に部分的に析出が進行したために，溶湯を急冷凝固しているタンデム式双ロール法よりも導電率の値が高くなったと考えられる。また Fig. 5-8(a)~(d)に観察される 0.1 μm 以下の微細な分散相は，熱間圧延時の析出物であると考えられる。両試料の中間焼鈍なし材からの導電率の増加分は各温度の中間焼鈍後の析出量と対応していると考ええると，熱延材では 400 °Cまで導電率は増加し，そこから 500 °Cで漸減していることから，中間焼鈍後に 400 °Cで最も多く析出が生じていると予想される。そこで Fig. 5-8 に示す画像を用いた画像解析によって B4，B5 材の微細析出物量を比較した結果を **Fig. 5-10** に示す。B4 材の方が 0.15 μm 以下の微細な粒子が多く分散しており，これは Al-Mn 系合金の析出ピークが 400~450 °C前後であるとする過去の研究結果^{10,11)}と一致している。タンデム式双ロール材では中間焼鈍温度が高くなるほど導電率は上昇していた。これは中間焼鈍前にタンデム式双ロール材の Mn 固容量が多く，400 °Cでは析出が終わらなかったためであると考えられる。タンデム式双ロール材では急冷によって Mn が過飽和に固溶しており，冷間圧延時にはほとんど微細な分散相が存在しておらず，中間焼鈍において析出が進行したため Fig. 5-8(e)~(h)に示すように 400 °C以上の場合に微細分散相が観察されたと考えられる。なお第 3 章で述べたように，タンデム式双ロール法の芯材は皮材溶湯から入熱を受けていると考えられるが，BN 材よりも CN 材の方が Mn 固容量は高く，その後の析出挙動も中間焼鈍温度に大きく依存している。すなわち出発材作製方法や中間焼鈍条件の方が Mn 固容量や析出挙動に対しては支配的であり，タンデム式双ロール法の鑄造過程における皮材溶湯から芯材への入熱の影響は小さいと考えられる。

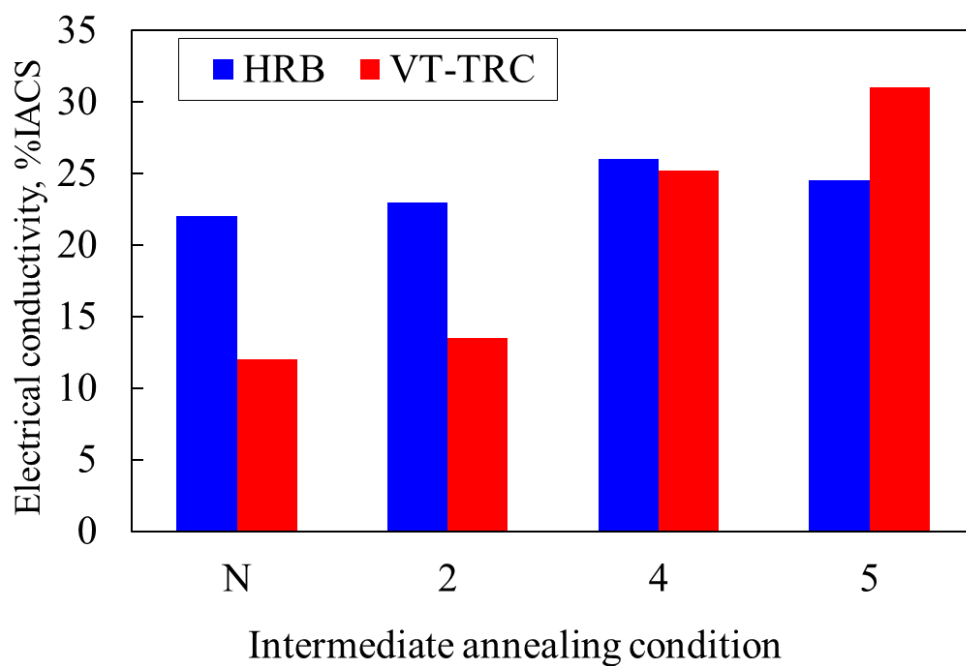


Fig. 5-9 Electrical conductivity of 0.10 mm sheet before brazing heat treatment.

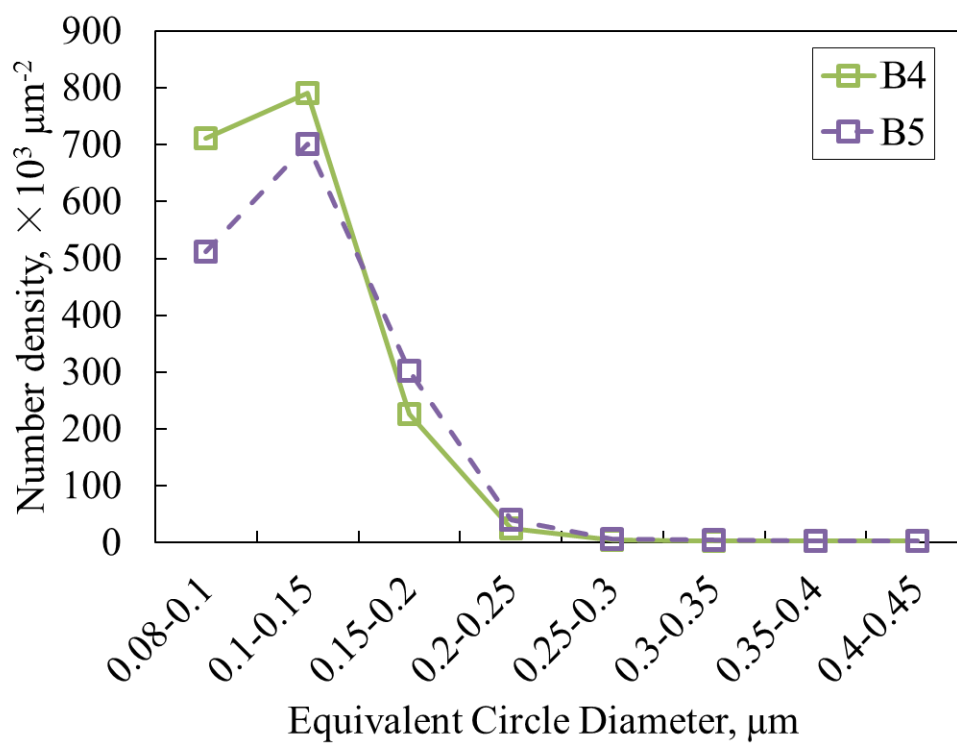


Fig. 5-10 Secondary particle distribution in HRB sheet.

5.3.3 ろう付加熱後のマイクロ組織

0.10 mm まで冷間圧延した熱延材とタンデム式双ロール材をろう付加熱した試料の一例として BN 材, CN 材の光学顕微鏡組織を **Fig. 5-11** に示す. 両試験片ともに溶解した皮材が芯材内部に侵食するろう侵食が観察される. 熱延材とタンデム式双ロール材のろう侵食量を比較するために, 残存芯材厚さを測定した. **Fig. 5-11** の破線と矢印で示すように, 溶解したろうが侵食していない芯材の範囲を残存芯材厚さと定義し, この厚さを測定した結果を **Fig. 5-12** に示す. 残存芯材厚さは, 熱延材ではろう付前に芯材が加工組織だった BN, B2 材で 10 μm 程度であり, 芯材の再結晶が完了している B4, B5 材では 30 μm 程度となっていた. 一方, タンデム式双ロール材では残存芯材厚さは中間焼鈍温度に依存せず, 60~70 μm 程度でおよそ一定であった.

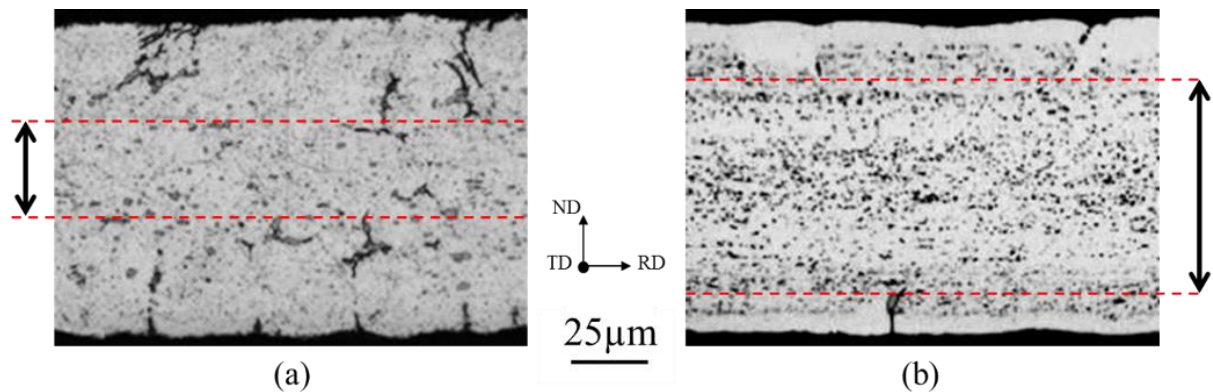


Fig. 5-11 Microstructure of brazing heat-treated sheet. (a) BN, (b) CN.

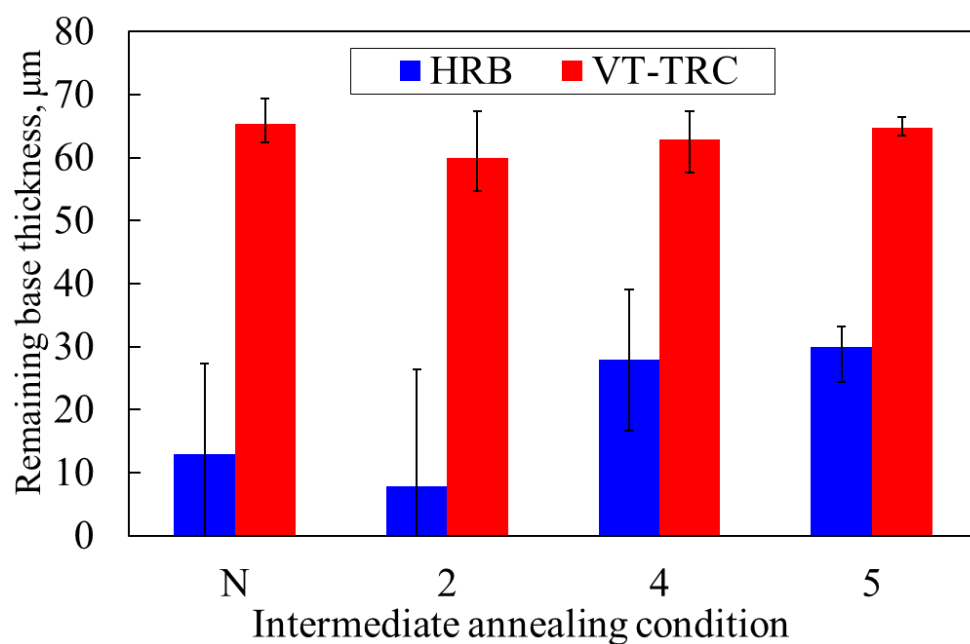


Fig. 5-12 Relation of intermediate annealing condition and remaining base thickness.

5.3.4 引張試験結果ならびにろう付特性評価

熱延材とタンデム式双ロール材のろう付加熱後の最大引張応力と破断ひずみを **Fig. 5-13** に示す。最大引張応力は中間焼鈍温度の上昇とともにゆるやかに低下したがほぼ一定であり、破断ひずみも中間焼鈍温度によらず 0.12 程度でほぼ一定であった。

サグ試験の結果を **Fig. 5-14** に示す。サグ量は全ての中間焼鈍温度でタンデム式双ロール材の方が熱延材よりも小さくなっていた。熱延材においては中間焼鈍なしおよび 250 °C でほぼ一定であったものが、400 °C 以上では低下していた。

ろう付接合試験では熱延材、タンデム式双ロール材ともに、全ての中間焼鈍温度に関してコルゲート加工ならびに相手材への接合は可能であった。相手材とろう付した試料の外観図および B4, C4 材の断面組織を **Fig. 5-15** に示す。タンデム式双ロール材のフィン部分の組織に注目すると、相手材である A3003 に比べ第二相粒子が微細に分散している。ろう付接合試験後も熱延材よりもタンデム式双ロール材の方がろう侵食が抑制できている。Fig. 5-15 は中間焼鈍温度が 400 °C の例である。以上のような熱延材とタンデム式双ロール材における第二相粒子の分散具合の差やろう侵食の抑制は、中間焼鈍温度条件によらず観察された。

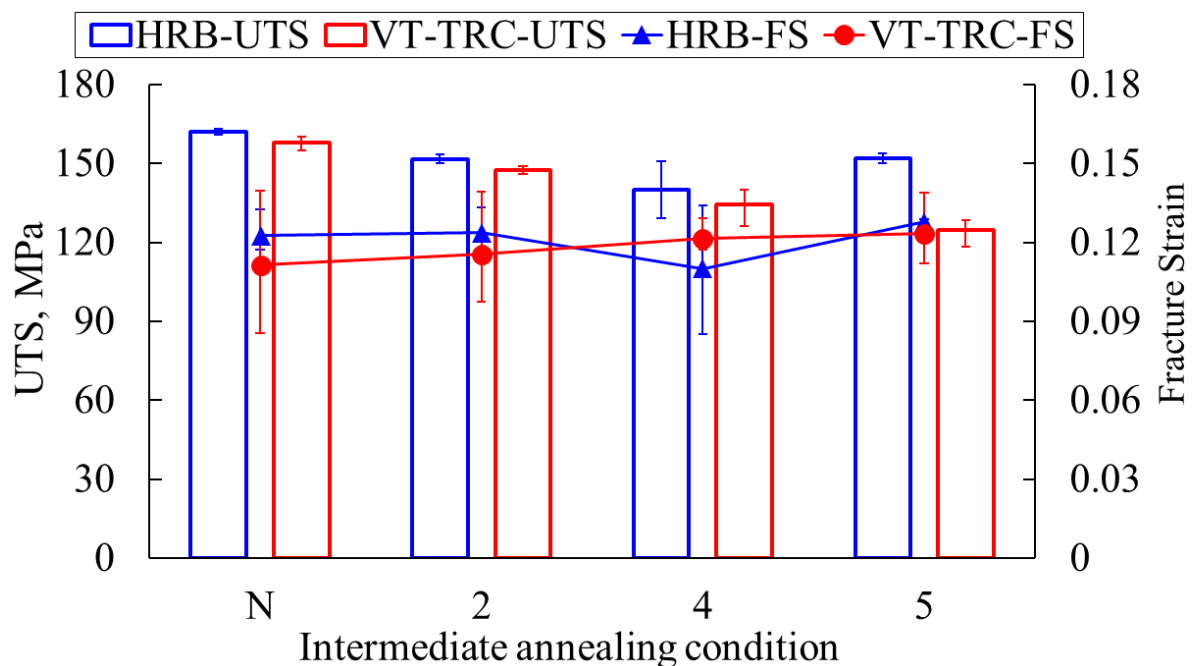


Fig. 5-13 Tensile property of HRB and VT-TRC sheet after brazing heat treatment.

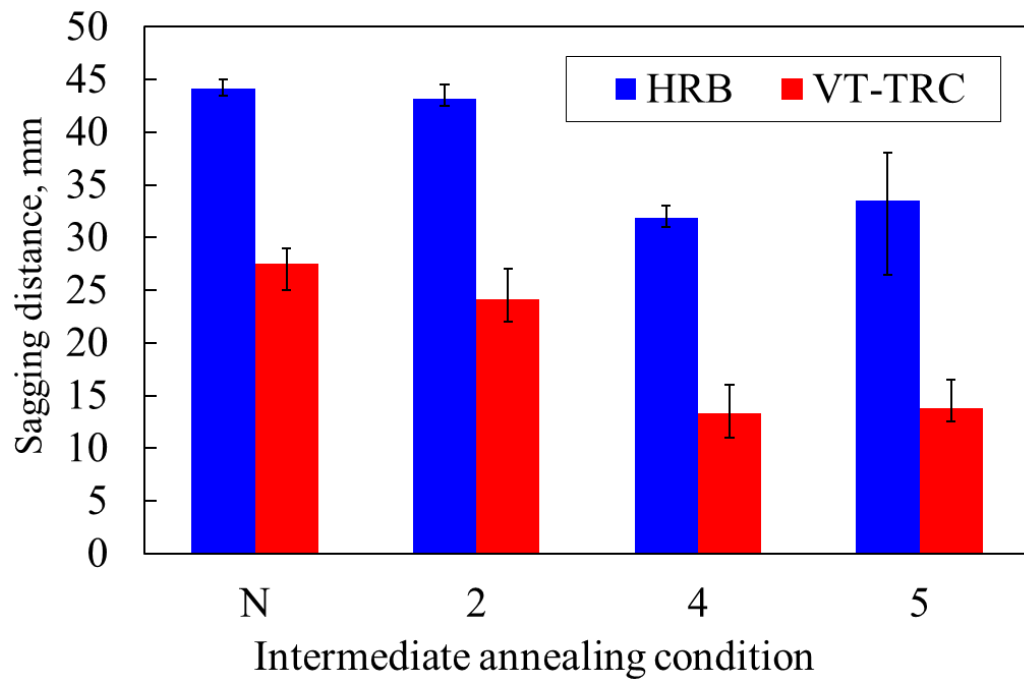


Fig. 5-14 Result of sagging test.

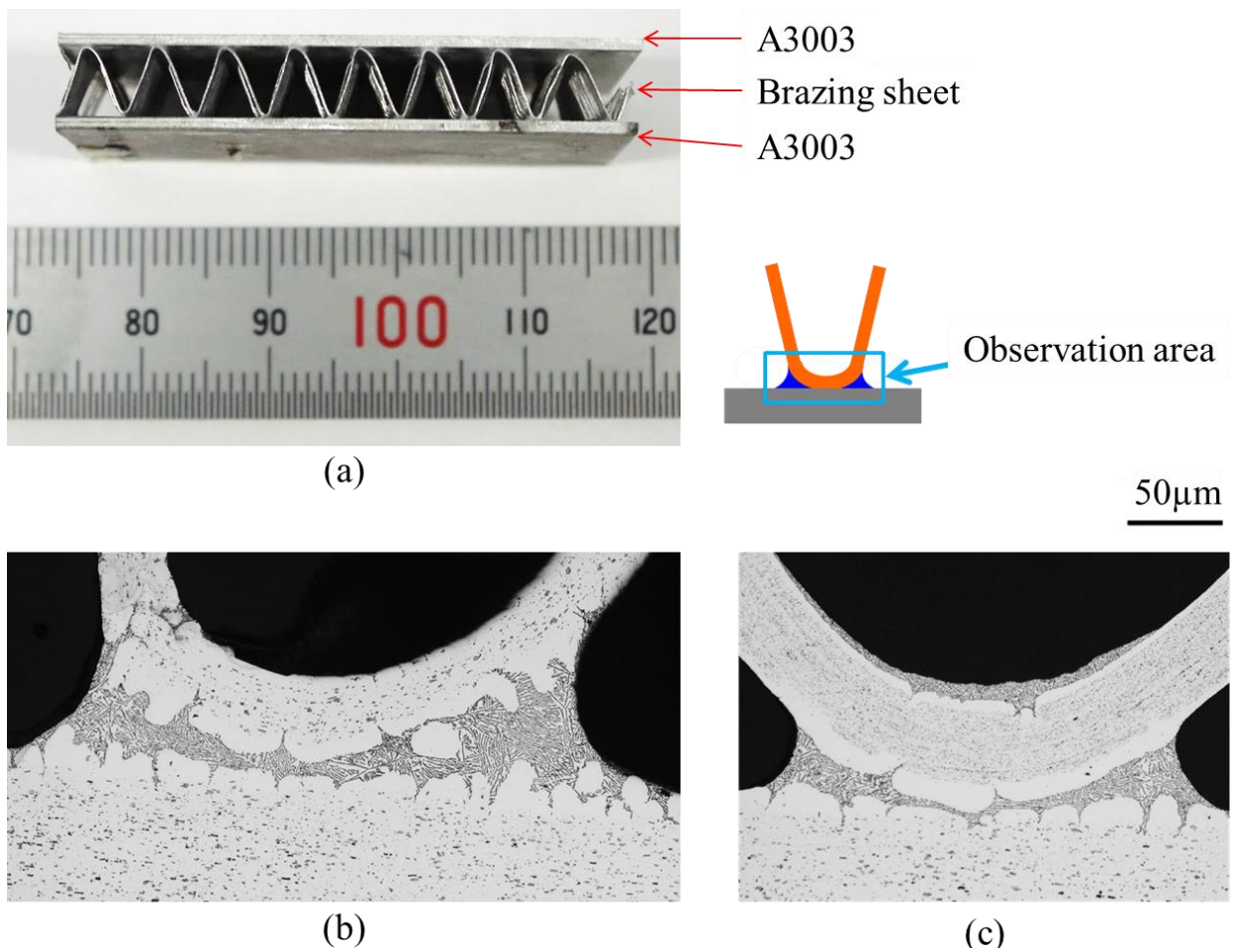


Fig. 5-15 Result of brazing test. (a) Appearance of brazed sample, Brazing area microstructure of (b) B4 and (c) C4.

5.4 考察

一般にろう付加熱後の芯材の再結晶粒が粗大なほど、ろう付加熱時に溶融皮材の侵入サイトとなる芯材/皮材界面に隣接した結晶粒界の面積が減少し、ろう侵食が抑制されると言われており、ろう侵食量が少ないほどサグ量も小さくなると報告されている^{6,7,12)}。そこでEBSDによってろう付加熱後の芯材結晶粒サイズを測定した結果を**Fig. 5-16**に示す。EBSD分析によって得られた結晶方位の情報から、15°以上の大傾角粒界に囲まれ円相当径が5 μmよりも大きな範囲を1つの結晶粒と定義し、結晶粒ごとに色分けしたものが**Fig. 5-16**である。なお色の違いは単に結晶粒を区別するためのものであり、同じ色が同じ結晶方位を持っているわけではない。図には各条件における芯材結晶粒の円相当径および、芯材/皮材界面の全長を結晶粒界の個数で割って測定した圧延方向の平均結晶粒径を合わせて示している。熱延材ではBN、B2材はB4、B5材に比べ、結晶粒が小さかった。また熱延材とタンデム式双ロール材を比較すると、中間焼鈍なしおよび250℃ではタンデム式双ロール材の方が粗大であるが、400℃以上では顕著な差はなかった。一方、圧延方向の平均結晶粒径は中間焼鈍温度によらず、タンデム式双ロール材の方が大きくなっており、ろう付後の芯材結晶粒がタンデム式双ロール材では圧延方向に伸長していた。結晶粒が粗大かつ、圧延方向に伸長している場合に耐ろう侵食性が向上するという報告¹³⁻¹⁵⁾があることから、これが**Fig. 5-12**に示した耐ろう侵食性の向上につながり、タンデム式双ロール材の耐サグ性を向上させたと推察される。

タンデム式双ロール材において圧延方向に伸長した再結晶組織となる原因を明らかにするために、ろう付加熱による芯材の軟化挙動を調査した。ろう付加熱の昇温過程において、所定の温度から水冷した試料の芯材における硬さ測定を行った結果を**Fig. 5-17**、**Fig. 5-18**に示す。**Fig. 5-3**に示すろう付加熱時に、保持時間Ⅱ後の組織は全てろう付加熱前と同様で、新たな再結晶粒は確認されなかった。したがってろう付加熱中の再結晶は**Fig. 5-17**、**Fig. 5-18**において400℃前後で観察される急激な軟化時に起こっていたと考えられる。以下、熱延材、タンデム式双ロール材のろう付加熱中の中間焼鈍条件による再結晶挙動の違いならびに、出発材作製方法がろう付加熱中の芯材再結晶におよぼす影響について検討する。

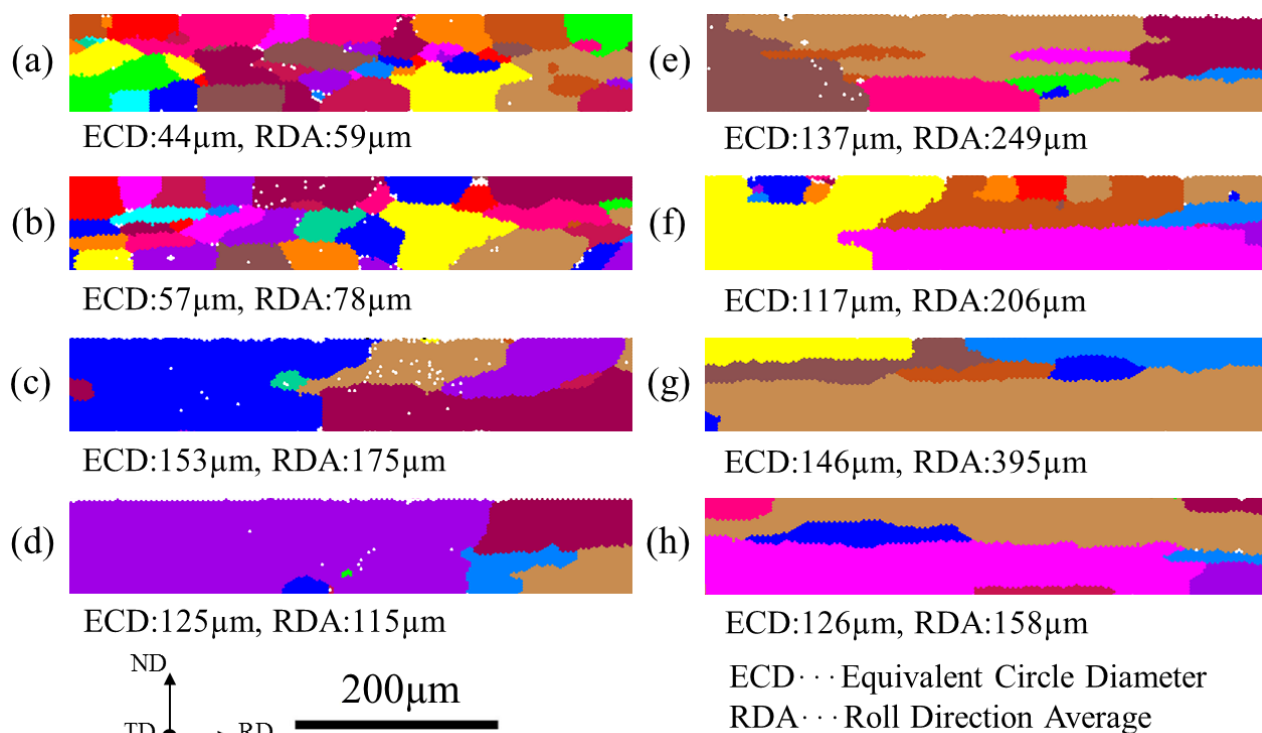


Fig. 5-16 Grain mapping of A3003 after brazing heat treatment by EBSD.

(a) BN, (b) B2, (c) B4, (d) B5, (e) CN, (f) C2, (g) C4, (h) C5.

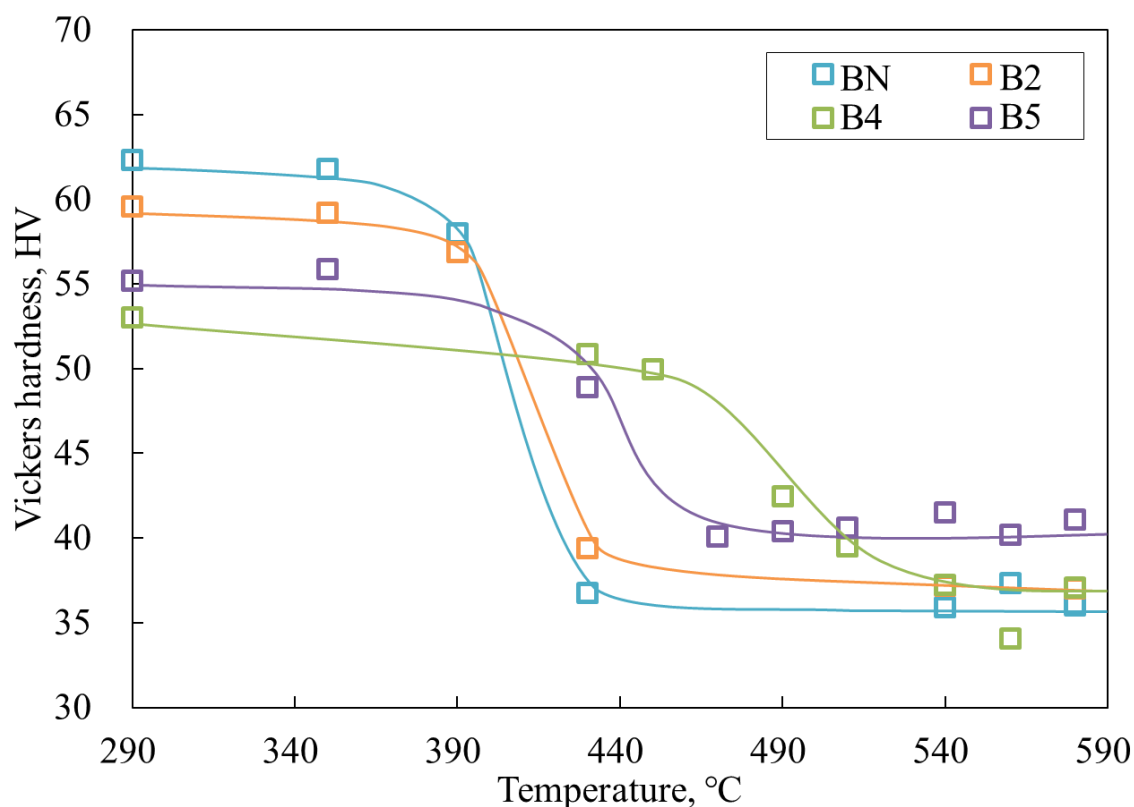


Fig. 5-17 Recrystallization behavior of HRB during brazing heat treatment.

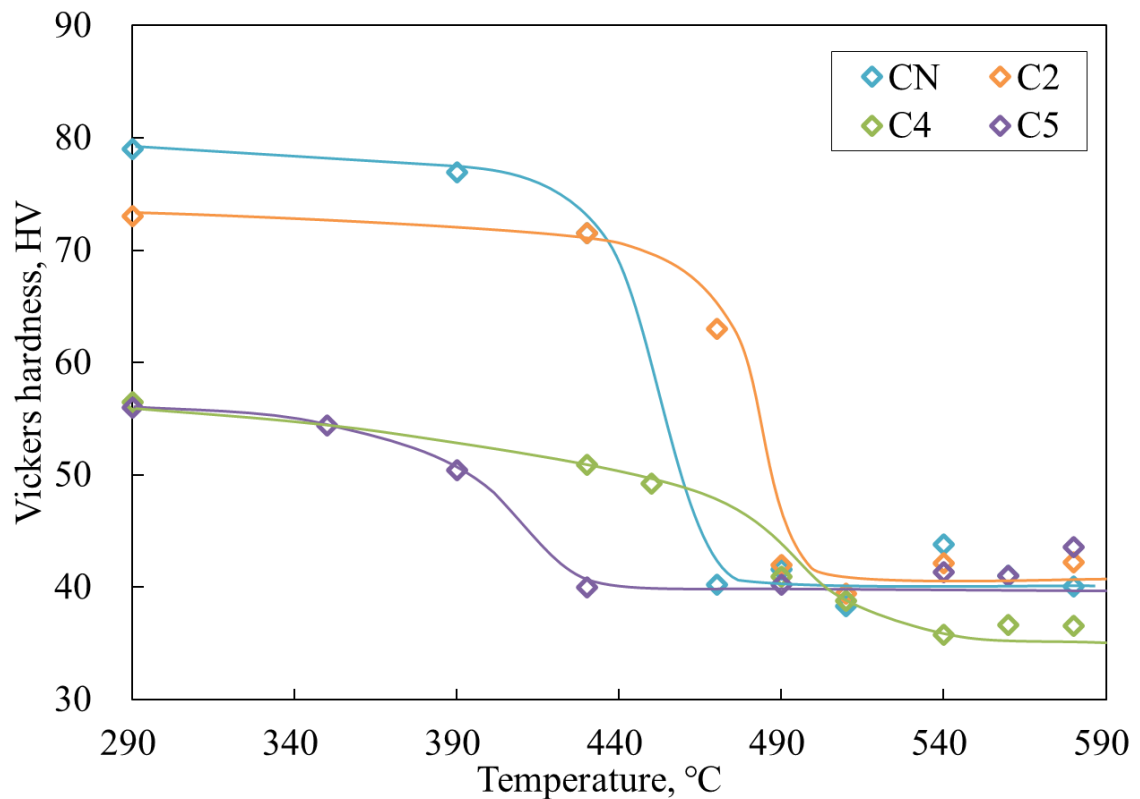


Fig. 5-18 Recrystallization behavior of VT-TRC during brazing heat treatment.

5.4.1 熱延材のろう付加熱中の再結晶挙動

Fig. 5-17 に示すように、熱延材の再結晶は BN, B2 材で速く、B5, B4 材がそれに続いていた。Fig. 5-6(a), (b)に示すように中間焼鈍なし、250 °C中間焼鈍材は全面が加工組織であった。これは蓄積ひずみが多いために速く再結晶が進行し、より微細な再結晶組織になったものと考えられる。B4 材よりも B5 材の方がろう付加熱中の再結晶は速く進行し、ろう付加熱後の芯材再結晶粒サイズは、B4 材で 146 μm , B5 材で 125 μm であった。Fig. 5-10 に示すように、B4 材の方が 0.15 μm 以下の微細な粒子が多く分散していた。よって B4 材のろう付加熱中の再結晶遅滞には微細析出物によるピン止め効果が寄与している可能性がある。この結果は Al-1.3 %Mn-0.05 %Si を溶体化処理後に冷間圧延を行い、種々の温度で焼鈍したところ 400 °C以下の焼鈍では再結晶が始まる前に析出した粒子が、転位をピン止めすることで再結晶を阻害したという長浜らの報告とも合致している¹¹⁾。また B4, B5 材は Fig. 5-6(d), (e)に示すような再結晶組織を 41 %冷間圧延した後にろう付加熱を行っている。加工度が低い場合(50~60 %まで)は旧粒界で核生成が生じ易いとの報告があり¹⁶⁾、低加工度材にあたる B4, B5 材において、ろう付加熱前に B5 材の結晶粒径が小さく、再結晶の核生成サイトとなりうる旧粒界を多く含有していたことは、B5 材の再結晶を速めた要因であると考えられる。熱延材のろう付加熱にともな

う再結晶には、強加工状態の BN, B2 材では蓄積ひずみが、中間焼鈍時に再結晶が進行していた B4, B5 材では、ろう付加熱前から存在している微細析出物と旧粒界が影響していることがわかった。

5.4.2 タンデム式双ロール材のろう付加熱中の再結晶挙動

タンデム式双ロール材では Fig. 5-18 に示すように C5, C4 および CN, C2 材の順に再結晶が開始, C5, CN, C2 材の順で完了し, C4 材は遅滞していた。ろう付加熱前に加工組織を呈していた CN, C2 材は C4, C5 材に比べて蓄積ひずみが大きく、再結晶の駆動力はより大きいにもかかわらず、再結晶は遅滞していた。この原因は Fig. 5-9 の導電率結果より、CN, C2 材ではろう付加熱前に過飽和に固溶していた Mn が、ろう付加熱中に析出することによって回復および再結晶の核生成を遅らせたためと推察される。そこで、ろう付加熱中の 250~550 °C の間の導電率を測定した結果を Fig. 5-19 に示す。CN, C2 材ではろう付加熱に伴い、500 °C までは導電率が単調に増加していた。これは Mn の析出が継続的に起こっていることを示唆している。Fig. 5-17(b) に示した軟化曲線において 290~400 °C のゆるやかな軟化部分においても導電率は増加しているため、Mn の析出によって再結晶開始が遅滞していると考えられる。

次に、C4, C5 材の再結晶挙動について考察する。Fig. 5-9 から C4 材の方が C5 材よりも導電率が低く、ろう付加熱前の固溶量に差があるため、ろう付加熱中の析出挙動に差があると予想される。そこで CN, C2 材と同様にろう付加熱中の導電率を測定した (Fig. 5-19)。約 400 °C までは C4, C5 材とも りう付前から導電率は変化しないが、両試料の軟化挙動には差が見られた。これは中間焼鈍温度によって微細析出物が存在する場所が異なるために、ろう付加熱中の軟化挙動に差が生じたと考えられる。前述の長浜らの報告¹¹⁾によると、400 °C 以下の低温では再結晶終了前に析出の大部分が進行し、析出物は加工組織上に存在する。一方 450 °C 以上では再結晶が完了した後で析出が起こるため、析出物は再結晶粒内に多く存在すると言われている。このことから りう付加熱前に、C4 材では中間焼鈍時に析出した粒子が転位や粒界をピン止めしているのに対し、C5 材では中間焼鈍時に析出した析出物は結晶粒内に存在していると考えられる。このため りう付加熱中の再結晶開始は C4 材の方が遅滞したと推察される。

Fig. 5-19 の 400 °C から 450 °C では C4 材の導電率に僅かな上昇が見られることから、析出が進行していると考えられる。この時 Fig. 5-18 を見ると 400~450 °C では、C4 材の硬さは緩やかに軟化していることから、ろう付加熱中にも同時析出によって再結晶の進行が阻害されていると推察できる。一方 C5 材では、軟化が完了するまでの間、導電率はほぼ不変であり、ろう付加

熱中の再結晶は同時析出による影響を受けていないと考えられる。ろう付加熱後の平均粒径は最も再結晶の遅滞した C4 材で最大となり、最も再結晶が速く進行した C5 材で最小となっていた。

以上示したように、タンデム式双ロール材のろう付加熱にともなう再結晶において、CN、C2 材では過飽和に固溶していた Mn の同時析出が再結晶の開始を遅滞させたと考えられる。C4 材では中間焼鈍時に生じた析出物が再結晶開始を遅滞させ、加えてろう付加熱中の Mn の同時析出により再結晶の完了が最も遅くなり、これに対し C5 材では、上記のような阻害因子がないため再結晶が最も速く進行したと考えられる。

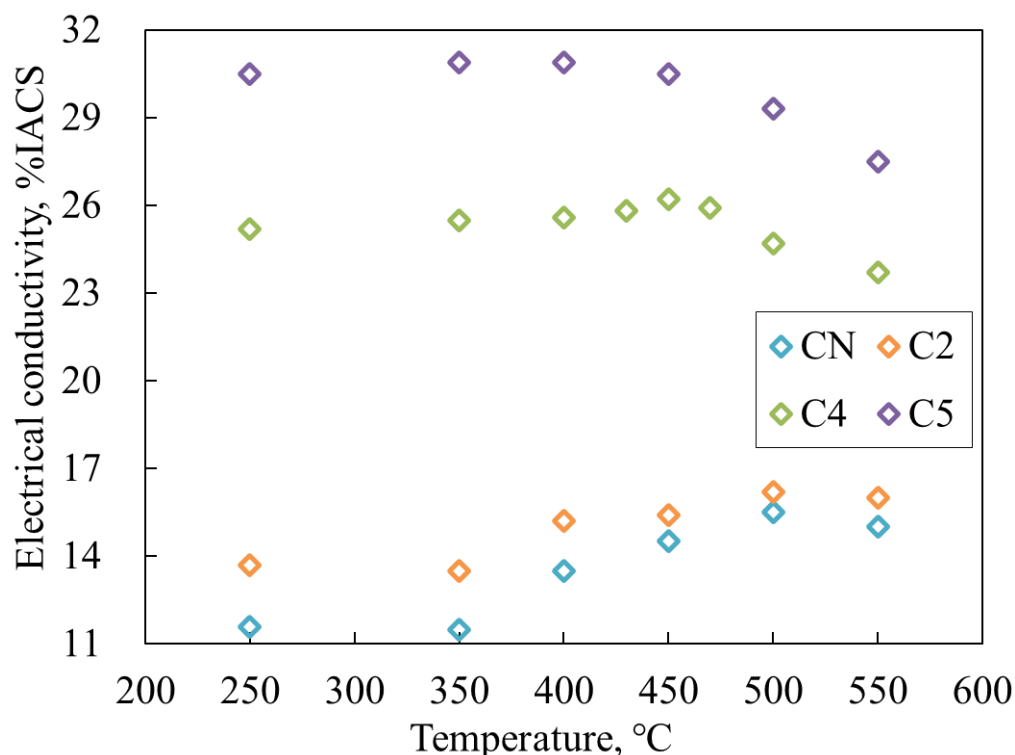


Fig. 5-19 Electrical conductivity of TRC sheets during brazing heat treatment.

5.4.3 ろう付加熱後にタンデム式双ロール材が圧延方向に伸長した再結晶粒となる要因

タンデム式双ロール材では出発材を作製する際の板材の凝固過程に起因して、芯材内部の板厚方向に晶出物の分布や Mn の固溶量に差があり、板厚方向の微細組織の違いは圧延、中間焼鈍後の Fig. 5-5, Fig. 5-8 においても観察される。こうした組織の違いが、タンデム式双ロール材においてろう付加熱後に圧延方向に伸長した再結晶粒の形成に及ぼす影響を考察する。

再結晶粒の核生成促進の要因のひとつとして PSN が挙げられる。強加工された Al 合金において、直径 1 μm 以上の粗大な粒子の近傍では、塑性変形中にひずみが集積し、その後の焼鈍時に優先的な再結晶の核生成サイトとなることが知られている^{17,18)}。Fig. 5-8 に示したように熱

延材では円相当径が数 μm 程度の粗大な晶出物は芯材内にランダムに点在しているが、タンデム式双ロール材では $1\ \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな晶出物の分布は板厚方向で密な箇所と疎な箇所の差が生じている。すなわち熱延材では再結晶の核生成サイトが芯材内部の様々な箇所にランダムに存在しているのに対し、タンデム式双ロール材では板厚方向に偏在していたため、圧延方向に伸長した再結晶組織になったと推察される。Somerday ら¹⁹⁾は Al-Mn 系合金の過飽和固溶体において、再結晶と同時に析出が起こる場合、大傾角の旧粒界に優先的に析出が起こり、ピン止めが起こることによって再結晶粒が一方向に伸長すると述べている。よってタンデム式双ロール材では $0.1\ \text{mm}$ 冷間圧延によって圧延方向へ配列した中間焼鈍時の旧粒界に優先的に析出が起こり、これにより板厚方向への再結晶粒の成長が妨げられたことで、圧延方向へ伸長したと考えられる。また Liu ら^{12,20,21)}は Al-0.5 %Mn-0.5 %Mg-0.4 %Si-0.7 %Fe において、過飽和固溶体の再結晶と析出の相互作用、再結晶集合組織の形成を調べ、再結晶と競合して多量の析出が生じる場合、ある方位の結晶粒のみが他のランダム方位の粒よりも速く核生成・成長することにより、粗大に伸長した再結晶組織となることを報告している。ろう付加熱中に再結晶と同時に析出が起こっていなかったと考えられる C5 材では圧延方向への結晶粒の伸長度合が最も小さいことから、析出挙動により再結晶粒の成長が影響を受けていると考えられる。以上のようにタンデム式双ロール材では、晶出物の分布やろう付加熱前の固溶 Mn 量が熱延材と異なるため圧延方向に伸長した再結晶組織になったと考えられる。

5.5 小括

熱延法とタンデム式双ロール法の両手法により作製したクラッド材を出発材とするブレージングシートについて、種々の温度で中間焼鈍を行い、ろう付加熱後の力学的特性やマイクロ組織、ろう付特性について比較し、タンデム式双ロール法によってブレージングシートのろう付特性がどのように変化するか検討した。

中間焼鈍後のマイクロ組織は、焼鈍なしと 250 °C 焼鈍材では熱延材、タンデム式双ロール材ともに加工組織であった。熱延材では 350 °C 以上で再結晶組織となっていたが、タンデム式双ロール材では 400 °C 焼鈍材は部分的に加工組織が残存し、500 °C 焼鈍材は再結晶組織となっており、タンデム式双ロール材では熱延材と比べ 100 °C 程度軟化終了温度が高かった。

芯材中において、熱延材では数 μm 以上の晶出物が粗く分布していたのに対し、タンデム式双ロール材では 1 μm 程度の微細な晶出物が密に分散していた。0.1 μm 程度の微細な析出物は、熱延材では全ての中間焼鈍条件で観察されたのに対し、タンデム式双ロール材では 400 °C、500 °C 中間焼鈍材で観察された。導電率から推定される Mn 固溶量は、熱延材は全ての中間焼鈍条件でほぼ同様だったが、400 °C が最も低くなっていた。タンデム式双ロール材では中間焼鈍なし材で過飽和に Mn を固溶しており、中間焼鈍温度が上がるほど固溶量は減少した。Mn 固溶量や析出挙動は熱延法とタンデム式双ロール法の違いや中間焼鈍条件の影響が大きかったことから、タンデム式双ロール法の鑄造過程における皮材溶湯から芯材への入熱の影響は無視できると考えられる。

ろう付加熱後のろう侵食量は熱延材よりもタンデム式双ロール材の方が少なく、サグ量もタンデム式双ロール材の方が小さかった。ろう付加熱中の再結晶挙動は、熱延材の中間焼鈍なし材、250 °C 中間焼鈍材では蓄積ひずみ、400 °C、500 °C 中間焼鈍材ではろう付加熱前の析出物の分布や中間焼鈍後の再結晶粒サイズに影響される。タンデム式双ロール材では、中間焼鈍条件によらずろう付加熱時の固溶 Mn の析出挙動が支配的であると考えられる。またタンデム式双ロール材ではろう付加熱後に圧延方向に伸長した再結晶粒となっており、これにより熔融ろう材の侵食サイトとなる芯材/皮材界面の結晶粒界が減少したことで、ろう侵食量が低減され耐サグ性が向上したと考えられる。

以上のようにタンデム式双ロール法によって、熱延法と比べて極めて省工程で、熱延法と同程度の力学的特性を有し、芯材へのろう侵食を軽減した優れたブレージングシートが作製可能であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 中村亮司, 筒井あかり, 羽賀俊雄, 原田陽平, 熊井真次, 寺山和子, 新倉昭男: 軽金属, **64** (2014) 399–406.
- 2) 久富裕二, 正路美房: 軽金属, **52** (2002) 256–261.
- 3) F. Gao, D. P. Sekulic, Y. Y. Qian, and J. G. Morris: Mater. Sci. Technol., **20** (2004) 577–584.
- 4) 鈴木健太, 佐々木智浩, 大和田安志: 軽金属, **65** (2015) 263–268.
- 5) J. S. Yoon, S. H. Lee, and M. S. Kim: J. Mater. Process. Technol., **111** (2001) 85–89.
- 6) J.-S. Ryu, M.-S. Kim, and D. Jung: J. Mater. Process. Technol., **130** (2002) 240–244.
- 7) J. Qin, S.-B. Kang, and J.-H. Cho: Scr. Mater., **68** (2013) 941–944.
- 8) Y. J. Li and L. Arnberg: Acta Mater., **51** (2003) 3415–3428.
- 9) A. M. F. Muggerud, E. A. Mørtzell, Y. Li, and R. Holmestad: Mater. Sci. Eng. A, **567** (2013) 21–28.
- 10) 直江正久, 広沢栄一: 軽金属, **20** (1970) 283–289.
- 11) 長浜勝介, 高橋正弘, 三木功: 軽金属, **21** (1971) 444–455.
- 12) S. Tangen, K. Sjølstad, T. Furu, and E. Nes: Metall. Mater. Trans. A, **41** (2010) 2970–2983.
- 13) 鈴木寿, 伊藤吾朗, 小山克己: 軽金属, **34** (1984) 708–716.
- 14) 当摩建, 麻野雅三, 竹内庸: 軽金属, **37** (1987) 119–126.
- 15) 藤谷渉, 坂本和夫, 堀茂徳, 田井英男, 芝柳敏哉: 軽金属, **42** (1992) 327–332.
- 16) 伊藤邦夫: 軽金属, **30** (1980) 337–348.
- 17) F. J. Humphreys: Acta Metall., **25** (1977) 1323–1344.
- 18) O. Engler, P. Yang, and X. W. Kong: Acta Mater., **44** (1996) 3349–3369.
- 19) M. Somerday and F. J. Humphreys: Mater. Sci. Technol., **19** (2003) 20–29.
- 20) W. C. Liu and J. G. Morris: Metall. Mater. Trans. A, **36** (2005) 2829–2848.
- 21) O. Daaland and E. Nes: Acta Mater., **44** (1996) 1413–1435.

第6章 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した自動車熱交換器用ブレイジングシートのろう付特性

6.1 緒言

第5章ではタンデム式双ロール法によって作製したクラッド材を出発材とした自動車熱交換器用ブレイジングシートは、従来の熱延材を出発材としたものと比べて、耐ろう侵食性が向上し、サグ量が低減されるなど、優れたろう付特性を有していることを示した。また第3章で述べたタンデム式双ロール法の鑄造工程における溶湯からの入熱も、芯材の再結晶挙動やろう付特性に大きな影響を及ぼさず、出発材作製時の晶出物の微細化や中間焼鈍、ろう付加熱時における固溶 Mn 量の変化などの方が、タンデム式双ロール材のろう付特性に及ぼす影響が大きいことが明らかとなった。

そこで本章では、第2章において試作したタンデム式双ロール法によって作製した芯材が A3003、皮材が Al-10%Si, 12.6%Si, 14%Si, 17%Si を出発材とする種々のブレイジングシートのろう付特性を比較し、Si 組成の拡張によりろう付特性を向上させることにより、ブレイジングシートの薄肉化が可能かについて検討する。

ブレイジングシートのろう材 Si 組成を増量することにより期待される効果と、懸念される影響について以下にまとめる。Si 組成を増やすことによるろう材組織の変化は①初晶 Si 粒子の有無や大きさ、②共晶相の面積率の増加およびろう材全体の平均 Si 組成、に分類出来る。

まず①に関しては、第1章にて述べたように熱延法などの従来法の場合には、共晶や過共晶組成では粗大な初晶 Si 粒子が晶出する。こうした Si 粒子が原因で高 Si 組成の皮材では圧延できないことが懸念されたが、第2章に示したようにタンデム式双ロール法の急冷凝固によって Si 粒子を微細化したことで圧延は可能であった。一方で初晶 Si 粒子がろう材中に存在する場合、ろう付加熱中にこれらの粒子が溶け残り、熔融ろうの液相率が低下すると言われている。実際のところ、Fig. 2-10 に示すように、圧延後の 14%Si や 17%Si には周囲の共晶 Si 粒子に比べ粗大な初晶 Si 粒子が存在しており、初晶 Si 粒子が溶け残ることによる液相率の低下が懸念される。

②に関しては、ろう付加熱時のろうの熔融は Si 粒子の周辺から始まることから、共晶相が微細かつ密なほど熔融する面積が多くなり¹⁾、このため Si 組成が高く共晶相の面積率が高い場合に、流動開始温度の低下や継ぎ手部に流入するろう材量の増加などが報告されている^{2,3)}。またろう付加熱の昇温中に、ろう材中の Si は Al 母相を介して芯材へ拡散するため、ろう材の平均

Si 組成は出発材作製時よりも低くなるため、液相率が低下し流動性が低下する^{3,4)}と報告されている。このようなろう材 Si 組成の低下を防ぐために、元々の Si 組成を増加させることはろう付特性の向上に効果があると考えられる。一方で Si 組成を増やすことで流動性が高くなると、ろうが継ぎ手以外の箇所へ流動することによる継ぎ手不良や、継手部におけるろう侵食量の増加、またろう付加熱中に芯材へ拡散する Si 量の増加による、芯材再結晶挙動の変化なども懸念される。以上のようなろう材 Si 組成を変化させたことによる、ろうの流動性やろう侵食などへの影響について考慮しつつ、タンデム式双ロール法によるろう材 Si 組成の拡張が可能か検討した。

6.2 実験方法

6.2.1 供試材ならびにクラッド材の作製

本章では 2.2.1 と同様に、芯材が A3003、皮材が Al-10 %Si(A4045 相当)、Al-12.6 %Si、Al-14 %Si、Al-17 %Si の 4 種類のアルミニウム合金を用いた 3 層クラッド材を、タンデム式双ロール法により作製した。Al-12.6 %、14 %Si、17 %Si の皮材は A4045 インゴットを 800 °C の電気炉で溶解したのち、Al-25.3 %Si 母合金を所定の量添加し溶製した。A3003、A4045 および Al-25.3 %Si 母合金の合金組成を Table 6-1、Table 6-2 に示す。黒鉛るつぼにて各合金を 800 °C の電気炉で溶解し、Ar ガスによる脱ガス処理を芯材、皮材溶湯のそれぞれで 10 min ずつ行った。注湯温度は Table 6-3 に示す、各合金の液相線温度+15 °C であり、Table 6-4 に示す鑄造条件で 3 層クラッド材を作製した。1 回の注湯で芯材は約 1000 g、皮材は約 1400 g 使用し、幅 45 mm、長さ約 3.5 m、厚さ 3~3.5 mm の 3 層クラッド材を鑄造した。各皮材 Si 組成のクラッド材を第 2 章と同様に 10 %Si、12.6 %Si、14 %Si、17 %Si と呼称する。

Table 6-1 Chemical composition of A3003 and A4045.

	(%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A3003	0.25	0.61	0.16	1.13	0.01	0.01	0.02	0.03	Bal.
A4045	9.78	0.16	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	Bal.

Table 6-2 Chemical composition of master alloy.

	(%)					
	Si	Fe	Cu	Mn	Ti	Al
Al-25.3%Si	25.3	0.15	0.01	0.01	0.01	Bal.

Table 6-3 Liquidus and solidus temperature of each alloy.

		Liquidus temperature (°C)	Solidus temperature (°C)
Base	A3003	654	643
Overlay	Al-10%Si	595	577 (Eutectic temperature)
	Al-12.6%Si	577	
	Al-14%Si	600	
	Al-17%Si	645	

Table 6-4 Casting conditions of VT-TRC.

Roll rotating speed (m/min)		40
First caster	Pouring temperature (°C)	670
	Initial roll gap (mm)	0.7
	Solidification length (mm)	60
	Initial load (kN)	2.2
Second caster	Pouring temperature (°C)	Liquidus temp. +15°C
	Initial roll gap (mm)	2.0
	Solidification length (mm)	80
	Initial load (kN)	4.4

6.2.2 ブレージングシートの作製

第 5 章ではタンデム式双ロール法において A3003 を 1, 2 段目で連続して注湯することにより芯材の厚さを増してクラッド率を調整し, 同じクラッド率とした熱延材とタンデム式双ロール材のろう付特性を直接比較した. しかし Fig. 2-2 に示したように Si 組成によって as cast 材の皮材板厚は変化するため, 10 %Si と同様の方法で 12.6 %Si~17 %Si のクラッド率を調整するためには, 皮材の組成に合わせて鑄造条件を変化させる必要がある. しかし皮材 Si 組成ごとに鑄造条件を変化させると, クラッド材の特性の直接比較に支障をきたす恐れがある. よってクラッド材の圧延前後のクラッド率はおおむね一定となることから^{5,6)}, 本章ではあえて同条件で作製した as cast 材を出発材とし, 以下に示す手順で圧延前のクラッド率を調整することで, 5.2.2 と同様, その後のブレージングシート加工プロセスに供することとした.

- ① 6.2.1 で作製した 4 種類のクラッド材を, 板幅両端の芯材が含まれていない部分を切り落とし, 冷間圧延により板厚 0.5 mm まで圧延する. この場合, 皮材 Si 組成ごとに as cast 材の総板厚が異なるため, 皮材が厚い組成ほど冷間圧延材の芯材板厚は薄くなる.

- ② 0.5 mm 冷間圧延材の断面組織を観察し、各 Si 組成における芯材部分の板厚を測定する。
- ③ 式(6.1)により、測定した芯材板厚に対して所定のクラッド率となる総板厚を計算する

$$\text{Target thickness} = \text{Base strip thickness} \times 100 / (100 - 2 \times \text{clad ratio}) \quad (6.1)$$

- ④ 50~60 °Cに保持した 5 %NaOH 水溶液に各皮材 Si 組成の 0.5 mm 冷間圧延材を浸漬させることで、Target thickness になるまで 0.5 mm 冷間圧延材を腐食する。これにより皮材 Si 組成ごとに総板厚は異なるが、クラッド率がおおよそ等しい 4 種類の板材が得られる。

NaOH 水溶液に浸漬することで、およそ 10~20 $\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で板厚は減少した。また腐食後の試料表面には腐食生成物(スマット)が付着しているので、これを取り除くために 30 %HNO₃ 水溶液によるデスマット処理を行う必要があった。このため NaOH 腐食→水洗→デスマット処理→水洗→板厚測定を繰り返し、浸漬時間により腐食量を制御した。

- ⑤ NaOH 腐食を行った試料を 0.17 mm まで冷間圧延する。これにより、クラッド率および芯材の正味の圧下率が等しい 4 種類の板材が得られる。
- ⑥ 0.17 mm 冷間圧延材に 400 °C×2 h の中間焼鈍、0.1 mm までの冷間圧延を施し、ろう付加熱に供した。

6.2.3 組織観察

各皮材 Si 組成のクラッド材における 0.17 mm 冷間圧延材の中間焼鈍後、0.10 mm 冷間圧延材のろう付加熱後の各状態について光学顕微鏡(OM, OLYMPUS 製, BX51M)により断面組織観察を行った。試料をエポキシ樹脂に埋め込み、エメリー研磨紙で#120~#2000 まで機械研磨したのち、粒径 6 μm , 3 μm , 1 μm のダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨し、コロイダルシリカ懸濁液(OPS)により鏡面仕上げした。ミクロ組織観察にはケラー氏液によって腐食した試料を用い、中間焼鈍後の結晶粒観察は 3.3 %HBF₄ 水溶液中で陽極酸化(20 V, 180 s)して、光学顕微鏡により観察した。またろう付加熱後の結晶粒サイズ、組成分布を調べるために、電子線後方散乱回折法(EBSD, TSL 社製, MSC-2200)および電子プローブマイクロアナライザー(EPMA, JEOL 製, JXA-8200)を用いた。両試験には鏡面仕上げ後にケラー氏液により 30 s 腐食した試料を用い、EBSD 観察は 2.2.2 と同様に加速電圧 20 kV, ステップサイズ 3 μm で解析を行った。また Mn 固容量の変化を調べるため、室温での導電率を測定した。用いた導電率計は、周波数 500 kHz, プローブ径 12.7 mm の AutoSigma3000 である。なお 5.2.3 にて述べたように、同じ板厚であれば導電率の測定結果から固容量の推定は可能であると考え、相対的な比較を行った。

6.2.4 サグ試験およびドロップ試験

各試料の耐サグ性を調べるために厚さ 0.10 mm の冷間圧延材について、5.2.5 と同様にサグ試験を行った。サグ試験は幅 15 mm、長さ 50 mm の短冊状試験片をアセトンで脱脂した後、片持ち梁の要領で固定した試験片を窒素雰囲気下でろう付加熱し、自由端の垂下量を測定した。

また各試料の溶融ろうの流動性を比較するために Fig. 6-1 に示すドロップ試験¹⁾を以下の①~④の手順で行った。流動係数は 0~1 の範囲となり、数値が大きいほど溶融したろう材の流動性が高いことを示している。

- ① 幅 25 mm、長さ 120 mm に切り出した 0.10 mm 冷間圧延材の質量を測定する (W_0)。
- ② Fig. 6-1(a)のように、板材を鉛直につるした状態でろう付加熱(595~597 °C×3 min)を施す。
- ③ ろう付加熱後の試料において、Fig. 6-1(b)に示すように全長に対する長さの比が 3:1 となる位置で切り出し、切り出した側(B)の質量を測定する (W_B)。
- ④ 以下の式(6.2)より流動係数を計算する。

$$\text{Flow factor } K = (4W_B - W_0) / (3W_B \times \text{clad ratio}) \quad (6.2)$$

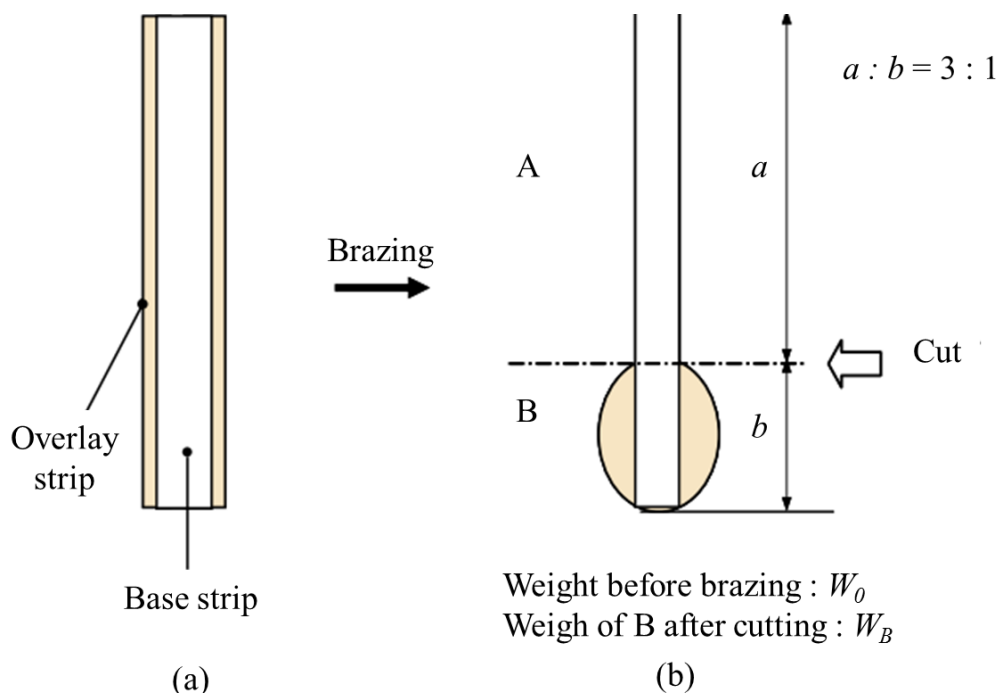


Fig. 6-1 Testing method for flow factor : Drop test¹⁾.

(a) Before brazing, (b) after brazing.

(土公武宜, 柳川裕, 田中哲 (2005))

6.3 実験結果ならびに考察

6.3.1 5 %NaOH 水溶液による板厚調整

目標クラッド率が 13 %となるように式(6.1)により計算したクラッド材の板厚および、NaOH による腐食後の板厚を **Table 6-5** に、腐食前後の断面組織の例を **Fig. 6-2** に示す．若干のばらつきはあるものの、おおむね目標とするクラッド率まで皮材を薄くすることが出来た．ただし腐食した試料の全面で皮材板厚は均一でなく、薄い箇所、厚い箇所の差が生じていた．タンデム式双ロール法によって作製したクラッド材はおおむね芯材、皮材共に板厚は均一であり界面も平滑であるが、数十 μm オーダーのばらつきはある．Fig. 6-2(a)の断面組織において上下で皮材の厚みが若干異なっているが、このような板厚のばらつきは 0.5 mm まで冷間圧延した段階においても残存する．このため NaOH によって板厚方向に腐食後もこうしたばらつきが残り、時にはこれが助長されてしまうため、全域で皮材板厚が均一な試料の作製は困難である．よって本章の実験では、測定箇所の平均値を基準に、この方法で板厚調整した試料を用いて以後の実験に供した．

Table 6-5 Thickness adjustment by NaOH etching.

Overlay Si composition	Initial state (0.5 mm)		After NaOH etching (Target clad ratio 13 %)	
	Base strip thickness (Clad ratio)	Target thickness (Base thickness $\times 100/74$)	Total thickness	Clad ratio
10 %Si	0.27 mm (22%)	0.37 mm	0.37 mm	13.5 %
12.6 %Si	0.29 mm (20.3%)	0.38 mm	0.40 mm	13.4 %
14 %Si	0.31 mm (18.4%)	0.41 mm	0.42 mm	13.1 %
17 %Si	0.33 mm (17.1%)	0.44 mm	0.44 mm	12.4 %

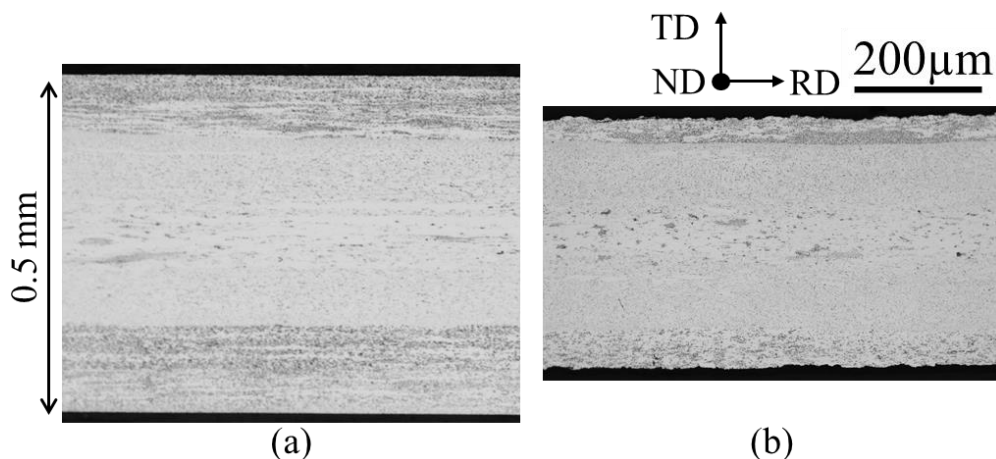


Fig. 6-2 Microstructure of (a) before and (b) after NaOH etching for 10 %Si.

6.3.2 中間焼鈍後の芯材再結晶挙動

NaOH による腐食後、0.17 mm まで冷間圧延し 400 °C×2 h の中間焼鈍を行った試料の、陽極酸化によって現出した結晶粒組織を **Fig. 6-3(a)~(d)**に示す。また比較としてクラッド材ではない縦型双ロール法により作製した A3003 板を 0.17 mm まで冷間圧延し、400 °C×2 h の中間焼鈍を施した試料の結晶粒組織を **Fig. 6-3(e)**に示す。**Fig. 6-3**において赤い矢印で示した箇所が芯材/皮材界面、青い矢印で示した部分が再結晶組織が観察された範囲である。皮材をクラッドしていない A3003 では全板厚において再結晶が完了していたのに対し、皮材がクラッドされた場合には A3003 の再結晶組織が観察されるのは板厚の中央部のみであり、芯材と皮材の界面付近には圧延時の加工組織の残存が確認された。このようなタンデム式双ロール法によって作製したクラッド材における中間焼鈍時の再結晶の遅延は 5.3.1 においても確認されている。加工組織が残存する要因として、皮材からの Si 拡散による界面付近の析出の促進が報告されている⁷⁾。また皮材 Si 組成が異なる **Fig. 6-3(a)~(d)**において、芯材の再結晶挙動はおおむね同様であり、どの皮材 Si 組成においても界面付近に加工組織が残存していた。また **Fig. 6-4**に各試料の中間焼鈍後の導電率を測定した結果を示す。ここでは第 5 章にて示したタンデム式双ロール法および熱延法によって作製した出発材を 0.17 mm まで冷間圧延し、400 °C×2 h の中間焼鈍を行った試料の導電率の測定結果も合わせて示している。導電率の値は 17 %Si で僅かに高いが、おおむね皮材 Si 組成によらず同じであった。6.1 で述べたように皮材 Si 組成が異なると熱処理中に皮材の Si が拡散して、芯材の組織変化に影響を及ぼす恐れがあるが、芯材再結晶組織は同様であり、導電率の値にも差がなかったため、400 °C×2 h の中間焼鈍においては皮材 Si 組成は大きな影響を及ぼさない事がわかった。

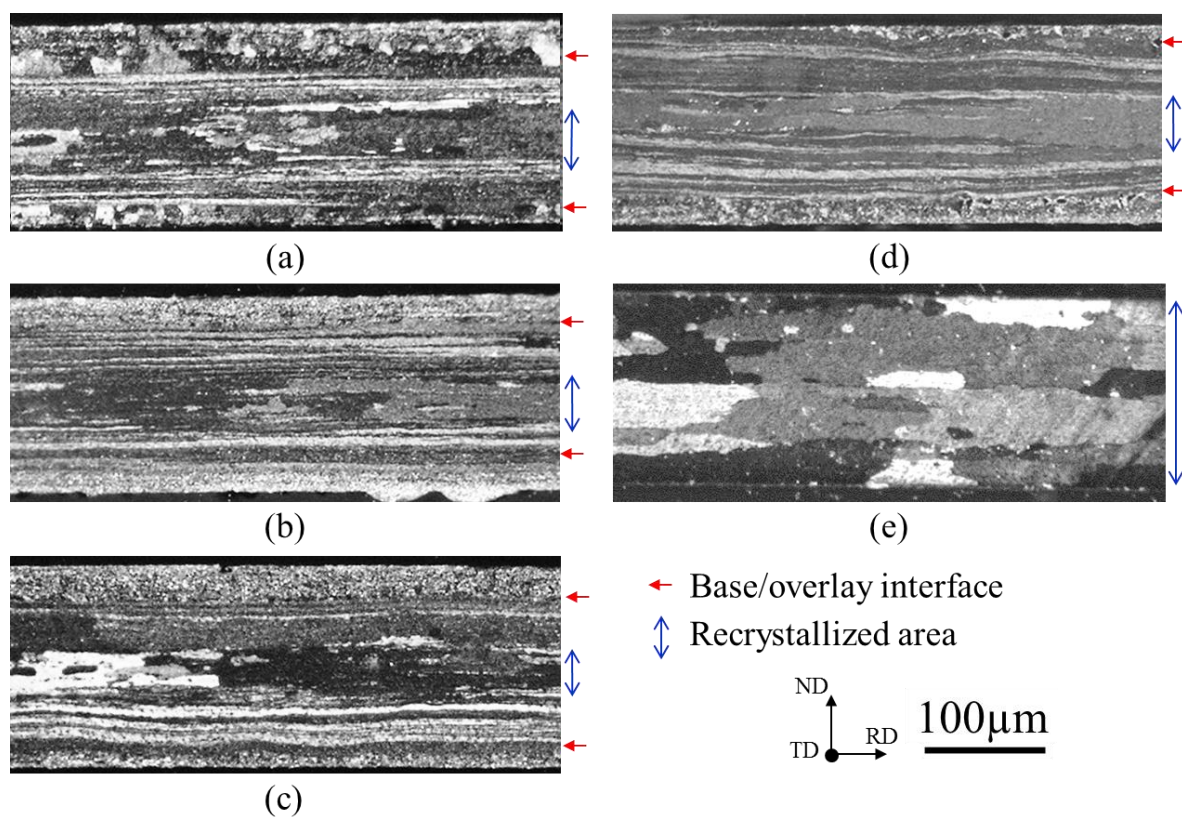


Fig. 6-3 Recrystallization microstructure after intermediate annealing.
(a) 10 %Si, (b) 12.6 %Si, (c) 14 %Si, (d) 17 %Si, (e) without overlay (A3003).

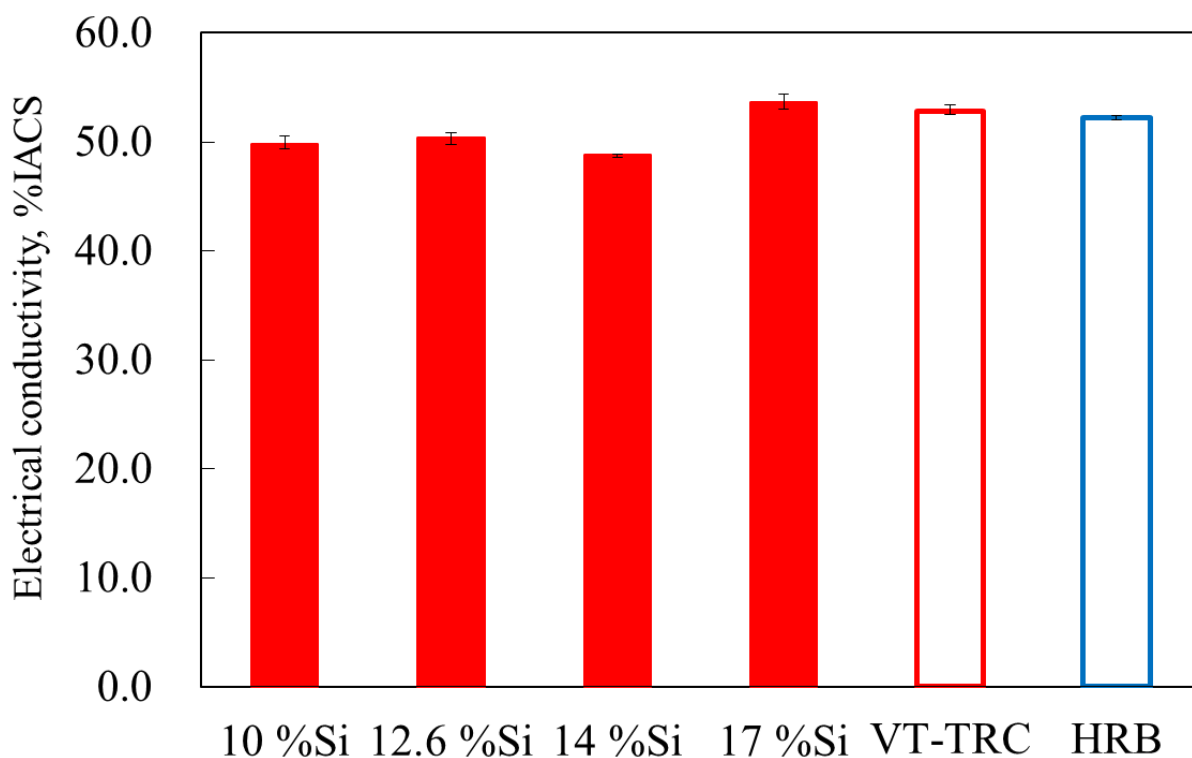


Fig. 6-4 Electrical conductivity of after intermediate annealing.

6.3.3 ろう付特性およびろう付加熱後の断面組織

Fig. 6-5 にサグ試験の結果を示す．比較として Fig. 5-14 に示したタンデム式双ロール法と熱延法の 400 °C 中間焼鈍材のサグ量を合わせて記載している．皮材 Si 組成が増加すると，サグ量が上昇した．また 10 %Si と VT-TRC の値を比較すると，どちらも皮材 Si 組成 10 % のタンデム式双ロール法によって作製した試料にもかかわらず，NaOH によって腐食して出発材を作製した 10 %Si の方が若干サグ量が大きかった．

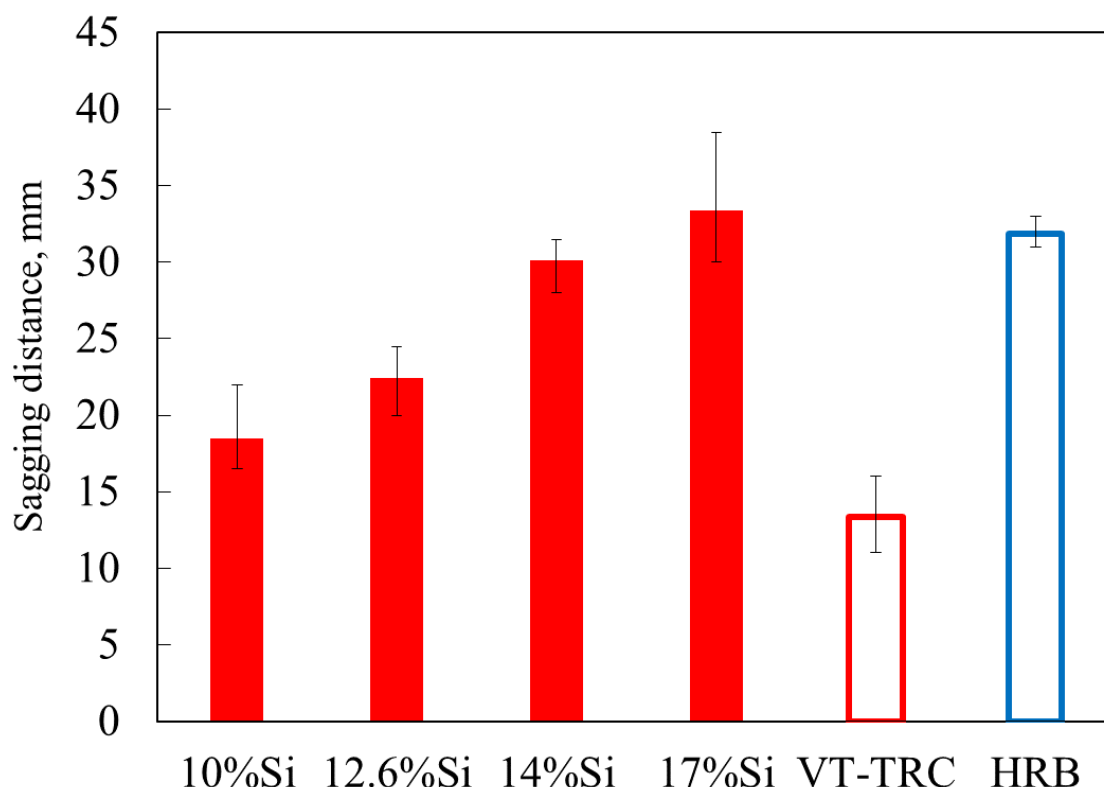


Fig. 6-5 Result of sagging test.

5.4 にて述べたように，ろう侵食量が増加するほどサグ量は大きくなる⁸⁻¹⁰⁾．そこで各皮材 Si 組成におけるサグ試験後の断面組織を観察した結果を Fig. 6-6 に示す．観察箇所は長手方向の中央部である．サグ試験後の試料には，図の左側に示すようなろう侵食がほとんど進んでいない健全部，およびろうの侵食が進んでいるろう侵食部の両者が観察された．10 %Si~14 %Si では，ろう侵食部は一部だったのに対し，17 %Si では観察範囲のほとんどがろう侵食部となっていた (Fig. 6-7)．また 17 %Si では芯材内に観察される第二相粒子がほとんど含まれない α -Al 相や，芯材内部へ侵食したろうが凝固した共晶相が観察された．このように 17 %Si では他の組成と比べてろう侵食が過剰に進行していたため，サグ量が最も高くなったと考えられる．一方 10 %Si~14 %Si における場所によるろう侵食量の差異は，6.3.1 にて述べたような圧延段階にお

ける皮材量のばらつきに起因し、ろう付前に比較的皮材が厚かった箇所においてろう侵食が進行しやすかったものと考えられる． Fig. 5-11 と同様にろう侵食が及んでいない芯材の範囲を残存芯材厚さと定義し、測定した結果を **Fig. 6-8** に示す．なお前述のように場所によって板厚にばらつきがあるため、Fig. 5-12 は残存芯材厚さの値をプロットしていたが、Fig. 6-8 は計測箇所における総板厚に対する残存芯材厚さの比をまとめたグラフとなっている．本実験の結果は全ての皮材 Si 組成で、Fig. 5-12 に示すタンデム式双ロール法の結果よりも残存芯材比が小さく、ろう侵食が進んでいることを示しており、また残存芯材比のばらつきも大きくなっている．こうした NaOH 面削後の皮材板厚の不均一性に起因するろう侵食量のばらつきが、本章における 10 %Si と第 5 章で検討した試料の間でサグ量に差が生じた一因であると考えられる．ただし 10 %Si~14 %Si 間では残存芯材比の値はあまり変化がなく、サグ量のような相関性はない．加えて健全部であれば全ての皮材 Si 組成で熱延材を上回る結果となっていることから、ろう侵食量以外にもサグ量が増加した要因があると考えられる．

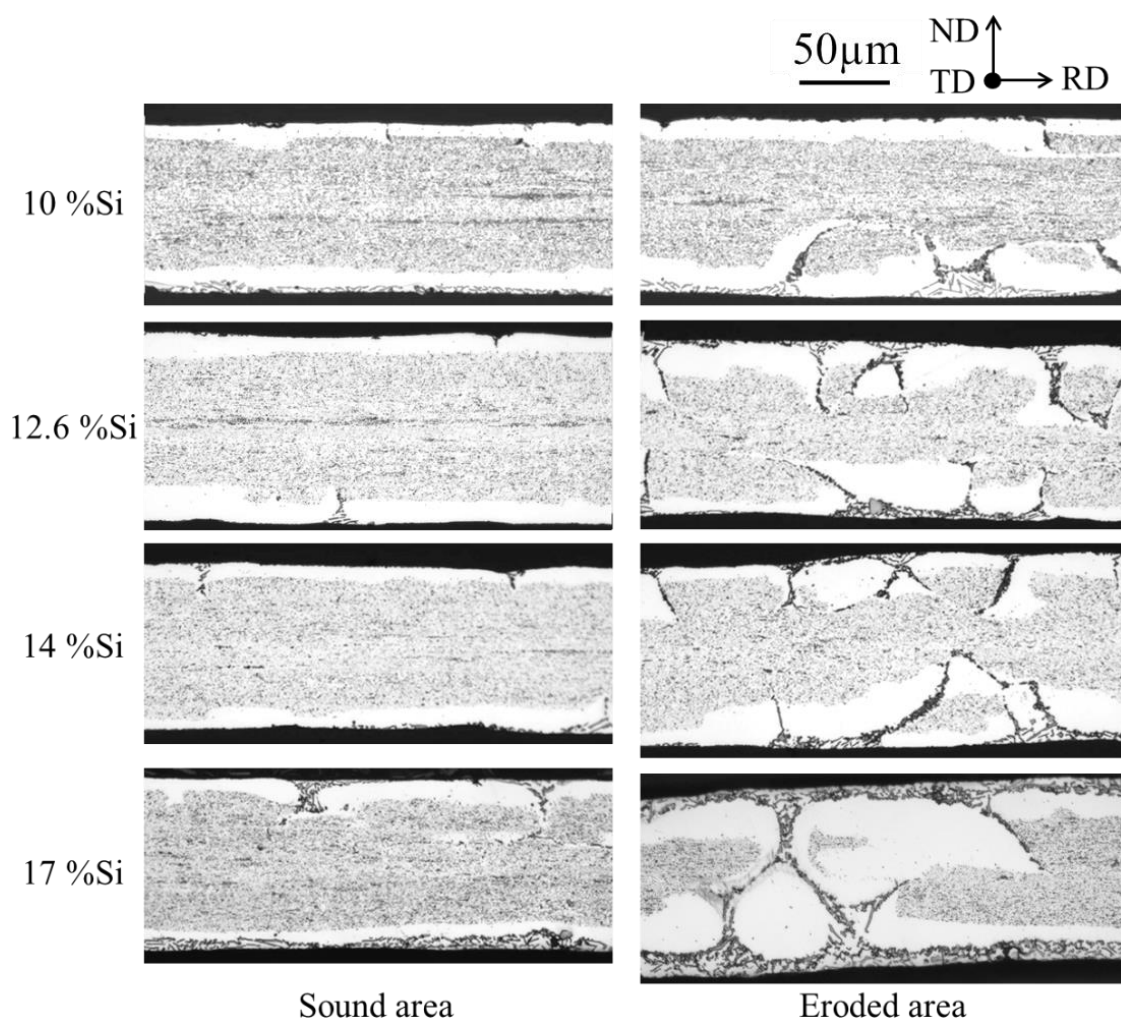


Fig. 6-6 Microstructure of sagging test sample.

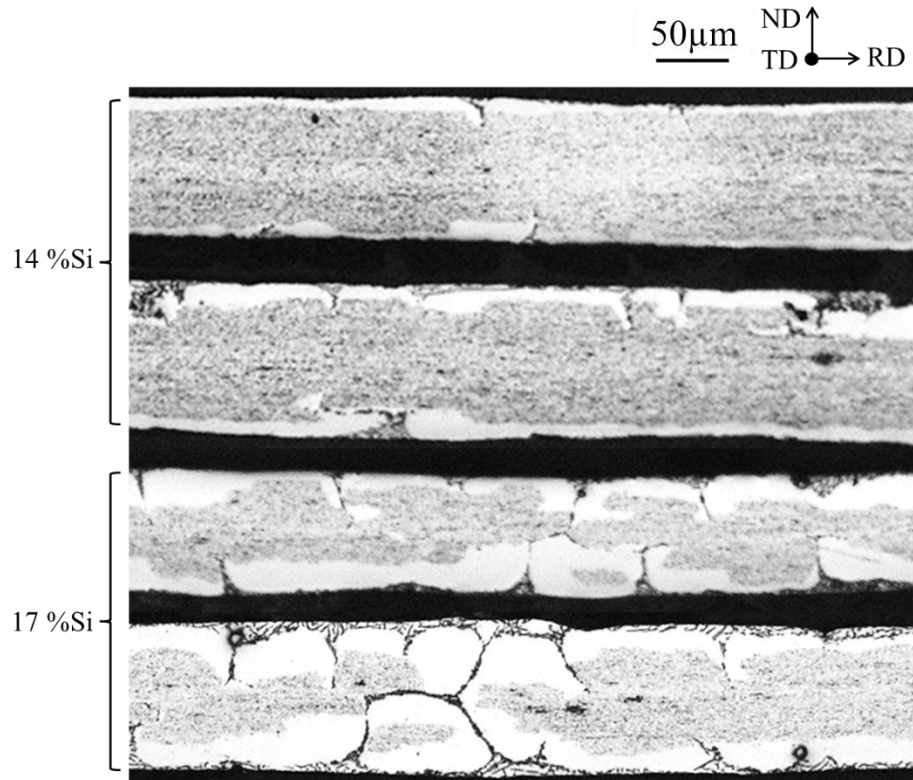


Fig. 6-7 Comparison of 14 %Si and 17 %Si after sagging test.

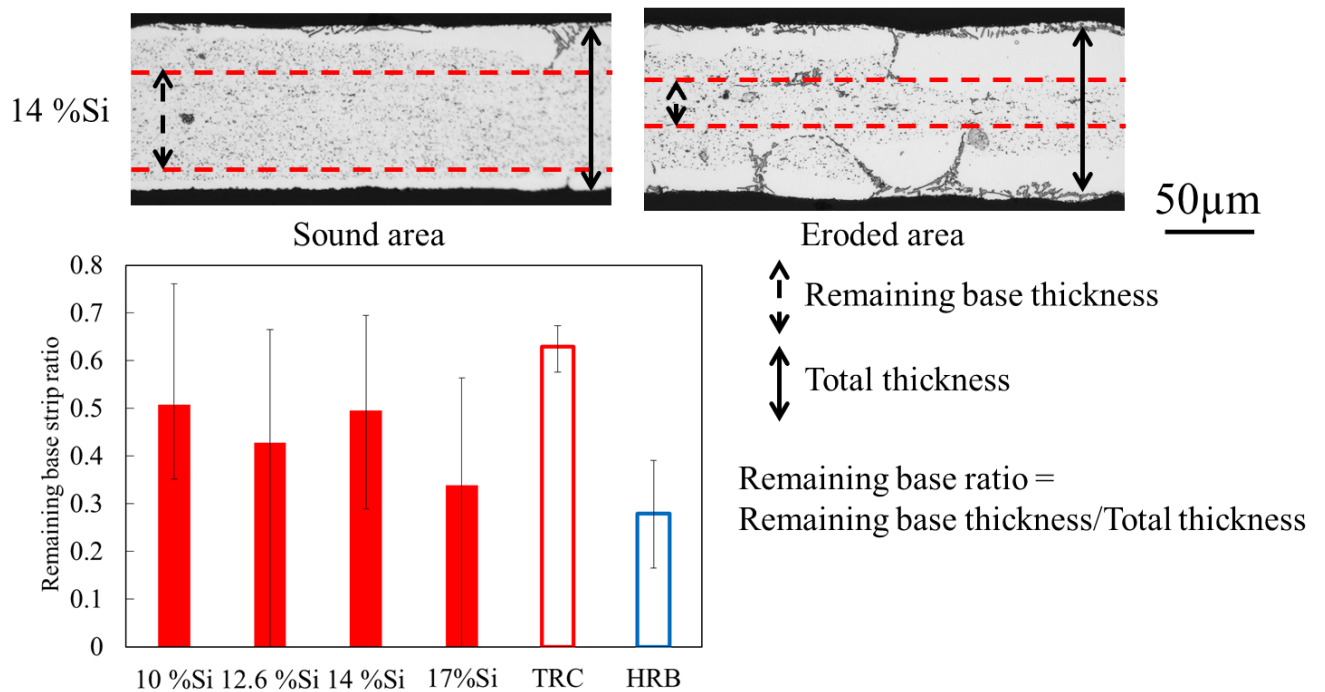


Fig. 6-8 Remaining base ratio.

そこでサグ試験後の 14 %Si, 17 %Si の試料における, 自由端の断面組織を観察した結果を **Fig. 6-9** に, 中央部・自由端のそれぞれで板厚を計測した結果を **Fig. 6-10** に示す. 中央部の断面を観察した Fig. 6-6, Fig. 6-7 と比較すると, 自由端では Fig. 6-9 に示すように流動してきたろうが堆積している様子が確認できる. そして中央部における板厚は全ての皮材 Si 組成でほぼ 0.1 mm であったが, 自由端の板厚は 10 %Si, 12.6 %Si, 14 %Si の順に増加し, 17 %Si で減少しており, これは堆積したろう材量に対応する (Fig. 6-10).

Fig. 6-11 にドロップ試験の結果を示す. 12.6 %Si, 14 %Si では流動係数が他の組成に比べて大きくなっていた. 一方 17 %Si では 10 %Si よりも流動係数は大きいものの, 12.6 %Si, 14 %Si よりも値の上昇は小さかった. 以上のように 10 %Si~14 %Si において流動係数, サグ量, サグ試験後の自由端の板厚はどれも Si 組成が増えるほど増加していた. すなわち 12.6 %Si, 14 %Si におけるサグ量の増加は, 10 %Si に比べて同じ温度でろう付加熱した時, ろうの流動開始温度の低下や液相率の増加によって, 多くのろうが流動し自由端の質量が増加したためであると考えられる. 一方, 17 %Si では他の皮材 Si 組成に比べて芯材内部へ侵食するろうが多く, 自由端へ流動するろうが少なくなったため流動係数の増加は小さかったと考えられる. またろう侵食により芯材の強度自体が大きく低下したために最もサグ量が大きくなったと考えられる.

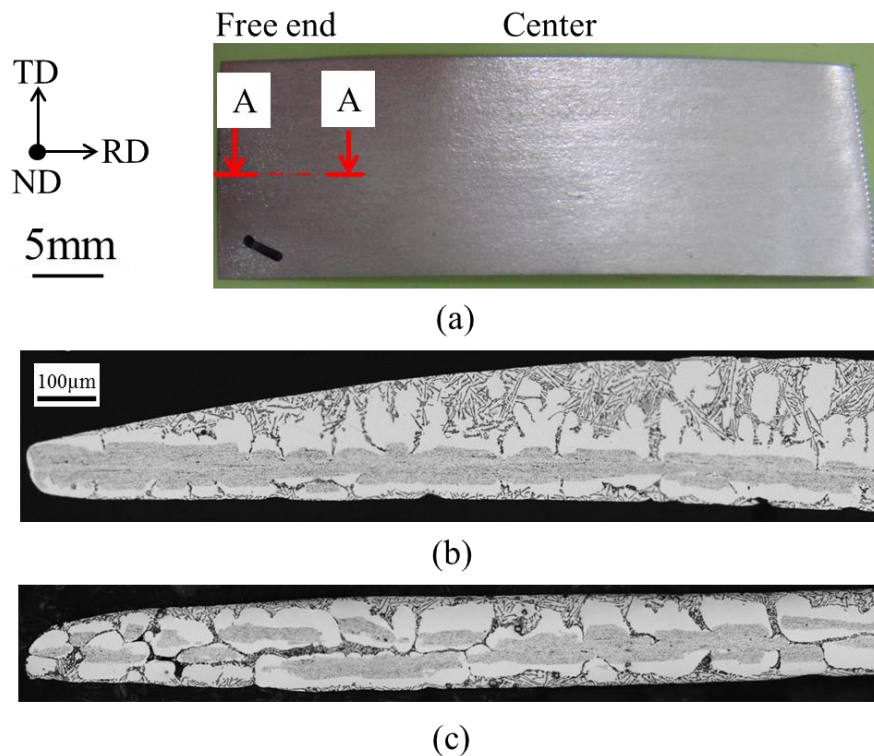


Fig. 6-9 Sagging test sample. (a) surface morphology, cross section image of free end (“A-A”) for (b) 14 %Si and (c) 17 %Si.

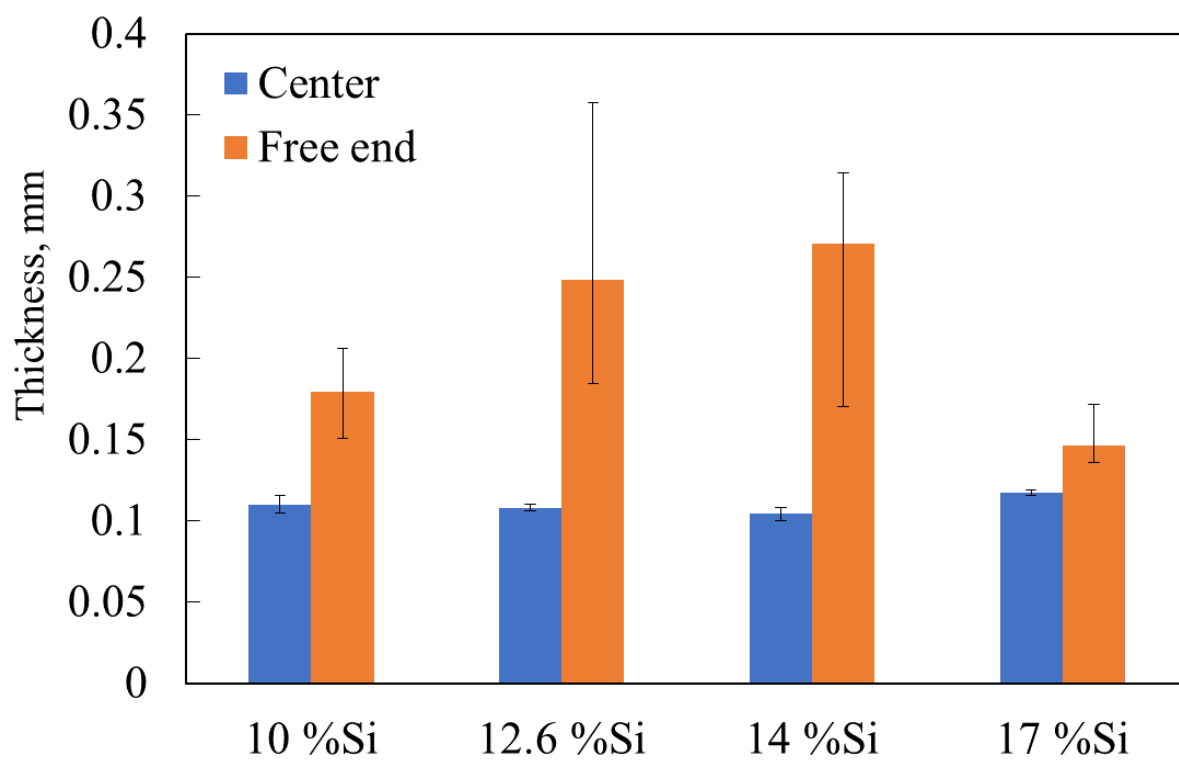


Fig. 6-10 Sagging test sample thickness.

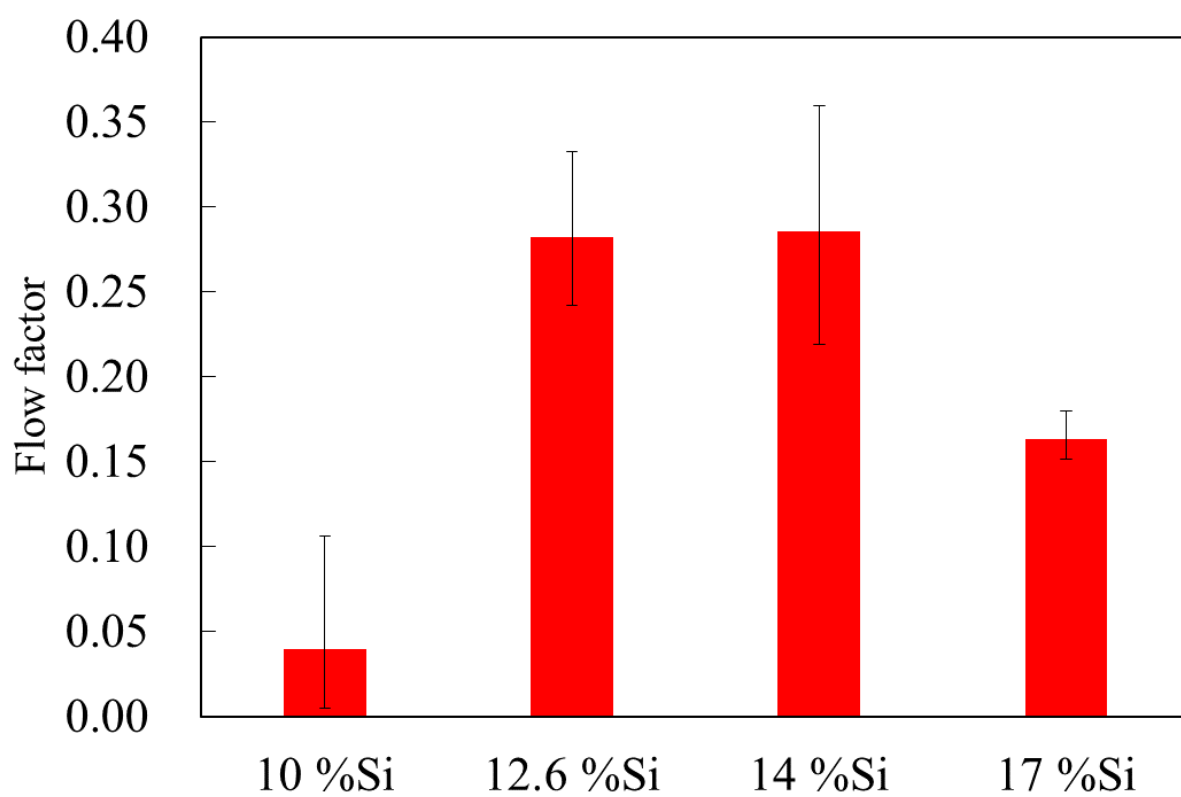


Fig. 6-11 Result of drop test.

6.3.4 17 %Si においてろう侵食量が増加した要因

6.3.3 で示したように 10 %Si~14 %Si においては，従来法と比べてろう侵食量を低い水準に維持しつつ，ろうの流動性が向上した．一方で 17 %Si においては他の組成に比べろう侵食量が多く，サグ量も大きくなっていた．このような差が生じた理由について検討するために EBSD によりろう付加熱後の芯材再結晶組織を観察した．5.4 と同様に EBSD 分析によって得られた結晶方位の情報から，15 °以上の大傾角粒界に囲まれ円相当径が 5 μm よりも大きな範囲を 1 つの結晶粒と定義し，結晶粒ごとに色分けしたものを **Fig. 6-12** に，また **Fig. 6-13** に芯材再結晶粒の円相当径および，芯材/皮材界面の全長を結晶粒界の個数で割って測定した圧延方向の平均結晶粒径を示す．円相当径に比べて，圧延方向の平均結晶粒径が大きくなっているのは，5.4.3 にて考察したようにタンデム式双ロール法における晶出物や，析出物の分布による影響であると考えられる．ただし 10 %Si~14 %Si に比べて 17 %Si では，圧延方向の平均結晶粒径が小さくなっており，**Fig. 6-12** から 17 %Si においてろう付加熱後の結晶粒が比較的微細であることがわかる．こうした結晶粒径の差が，17 %Si においてろう侵食量が増加した一因であると考えられる．

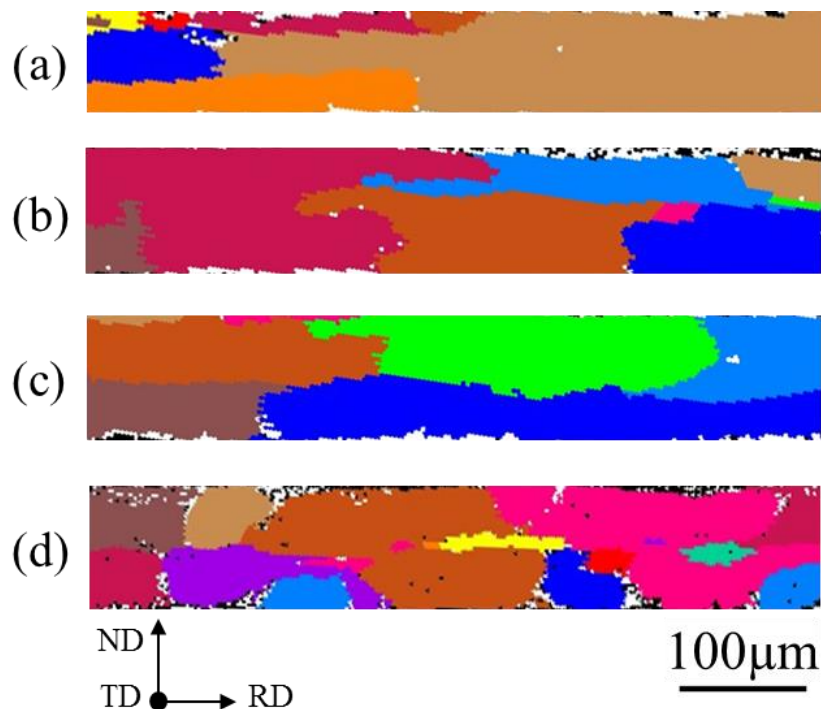


Fig. 6-12 Grain mapping of A3003 after brazing heat treatment by EBSD.

(a) 10 %Si, (b) 12.6 %Si, (c) 14 %Si, (d) 17 %Si.

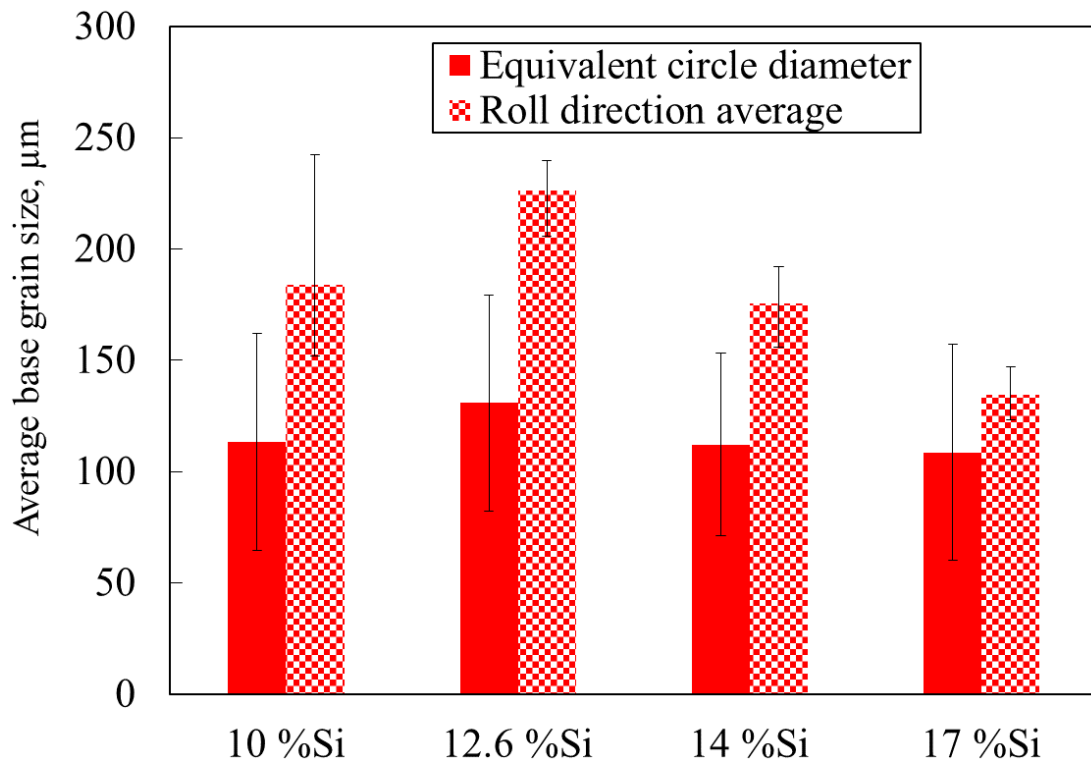


Fig. 6-13 Average base grain size after brazing heat treatment.

5.4などで述べたように、耐ろう侵食性を向上させるためには、ろう付加熱の昇温中に芯材の再結晶が完了し、ろうが熔融し始める段階で粗大な芯材再結晶粒とする必要がある。また芯材の再結晶が不十分であり、微細な結晶粒が存在していると、ろう侵食量が増加するという報告がある。例えば山内らは低加工度の場合、再結晶の駆動力が不十分であり亜結晶粒からなる回復組織が残存し、こうした組織がろうに侵食されやすくなりサグ量が増加したり、ろう侵食量が増加すると報告している¹¹⁻¹³⁾。Fig. 6-3, Fig. 6-4に示すように、中間焼鈍後の再結晶組織や導電率にSi組成ごとの顕著な差は見られなかったことから、ろう付加熱前の芯材の状態には差がないと考えられる。

そこで芯材再結晶挙動に及ぼす、ろう付加熱時の皮材Si拡散の影響を検討するためにEPMAによる組成分析を行った。ろう付加熱後のEPMA分析の例として、17%Siにおける線分析の結果をFig. 6-14に示す。また同様の線分析の結果から、板厚中心にあたる40~60 μmの範囲にてSiの測定値を平均し皮材Si組成ごとにまとめた結果をFig. 6-15に示す。17%Siにおいて、他の皮材Si組成と比べて若干芯材Si組成の増加が見られた。Ryuらは芯材がAl-1.2%Mn-2%Zn-(0.04, 0.41, 0.64, 1.05)%Si、皮材がAl-7.5%Siからなるクラッド材を用いてサグ試験を行ったところ、1.05%Siにおいてサグ値の大幅な上昇と板厚中心部まで至る過剰なろう侵食が確認

され、これは芯材の Si が多いほど中間焼鈍時に析出物が多くなり、これらの析出物が転位の移動を妨げるため、ろう付加熱時の再結晶が未完了なるためと報告している⁸⁾。また安藤ら、Karlíkらの報告によれば Al-Mn 系合金に含まれる Si が多いほど、熱処理を行った際の析出物が、微細かつ密に分布すると報告している^{14,15)}。

すなわち本研究においては、17%Si では他の組成に比べてろう付加熱中に皮材の Si が芯材中へより多く拡散したことで、元々の芯材の組成よりも Si 組成が増加し、ろう付加熱中の析出量が増加したと考えられる。またこうした析出物により芯材の再結晶が不十分となり、過剰なろう侵食が生じたと考えられる。実際 Fig. 6-6, Fig. 6-7 に示すように、ろう付加熱後の 17%Si には芯材内において黒い点で表される第二相粒子がほとんど存在しない α -Al 相のみの部分や、芯材内部へ侵食したろうが凝固した共晶相が観察された。伊藤らは、こうした第二相粒子がほとんど存在しない α -Al 相は、ろうが熔融を開始した段階で未再結晶だった芯材が、熔融ろう材と接触することで溶解した後に、再度凝固し形成されること、および共晶相はろう付加熱終了時に芯材内部に侵食していた液相が凝固したものであると報告している¹⁶⁾。このことも 17%Si で芯材の中央部まで深くろう侵食が進んでいた原因であると考えられる。

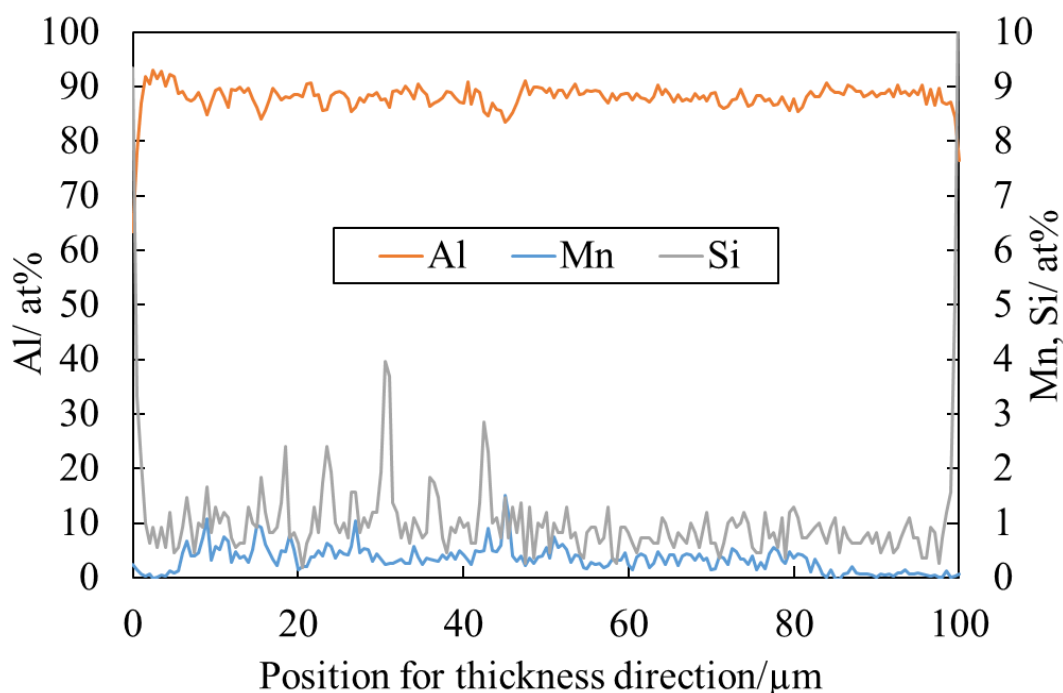


Fig. 6-14 Result of EPMA line analysis for 17%Si.

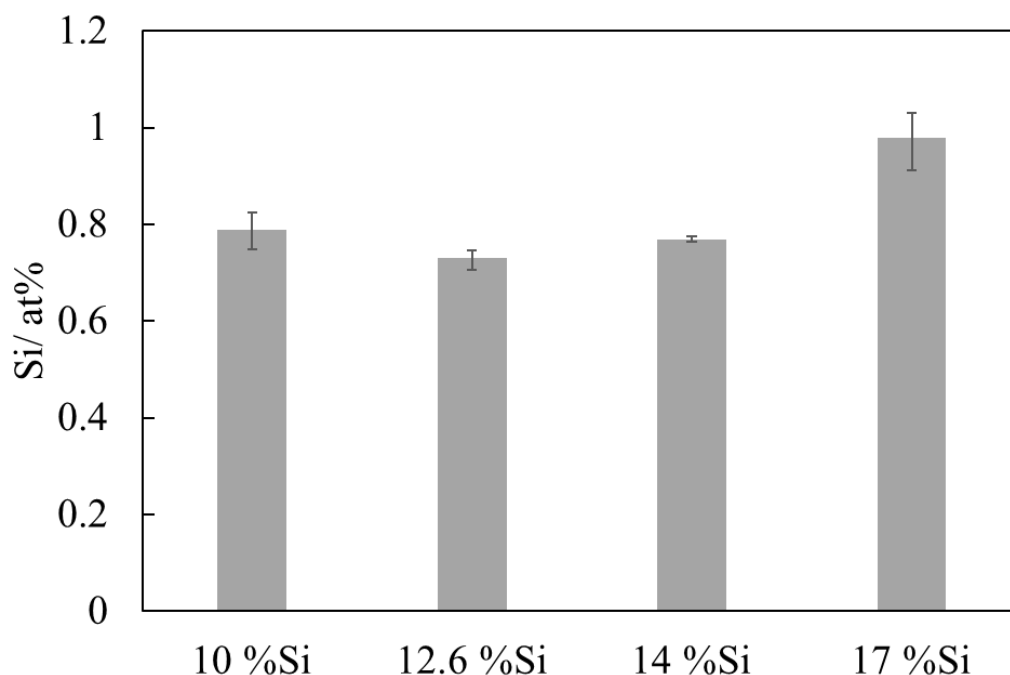


Fig. 6-15 Average Si composition at the brazed sheet center.

6.4 小括

タンデム式双ロール法により作製した芯材が A3003、皮材が Al-10 %Si, 12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si からなるクラッド材を出発材とした自動車熱交換器用ブレイジングシートについて、ろう付加熱後のマイクロ組織、ろう付特性について比較し、タンデム式双ロール法によるブレイジングシートのろう材 Si 組成拡張が可能か検討した。

全ての皮材 Si 組成で同じ鑄造条件でクラッド材を作製し、NaOH 水溶液による腐食によってブレイジングシートへ加工する前段階のクラッド率を調整した。中間焼鈍後のマイクロ組織は、皮材 Si 組成によらず芯材/皮材界面に圧延時の加工組織が残存していた。またどの皮材 Si 組成でも導電率の値はほぼ一定であったことから、皮材 Si 組成の違いは中間焼鈍時には芯材の再結晶挙動に影響を及ぼさない事がわかった。

サグ試験を行ったところ、皮材 Si 組成が増加する程、サグ量が上昇した。17 %S では他の皮材 Si 組成と比べて最もろう侵食が進んでおり、これがサグ量増加の原因であると考えられる。一方 10 %Si, 12.6 %Si, 14 %Si ではろう侵食量に大きな差は見られなかった。ドロップ試験を行ったところ、10 %Si~14 %Si では Si 組成の増加と共に流動係数が増加していた。17 %Si ではろう付加熱中や溶融した皮材からの Si の拡散などの影響により、芯材中の析出が進行したことで未再結晶の組織が残存し、こうした組織がろう侵食サイトとなったために、他の皮材 Si 組成よりもろう侵食が進んだことがわかった。

以上の結果から、タンデム式双ロール法による自動車熱交換器用ブレージングシートのろう材 Si 組成拡張は可能であり、14%Si までは耐ろう侵食性を維持しながら、流動性を向上出来ることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 土公武宜, 柳川裕, 田中哲: Furukawa-Sky Rev., (2005) 27–32.
- 2) 岡本郁男, 竹本正: 軽金属, **31** (1981) 539–544.
- 3) 久富裕二, 正路美房: 軽金属, **52** (2002) 256–261.
- 4) 今泉重威: 軽金属, **29** (1979) 115–127.
- 5) T. Haga, R. Nakamura, S. Kumai, and H. Watari: Proc. 33rd Int. MATADOR Conf., **37** (2009) 117–124.
- 6) H. Harada, S. I. Nishida, M. Suzuki, H. Watari, and T. Haga: Appl. Mech. Mater., **772** (2015) 250–256.
- 7) 筒井あかり: 東京工業大学, (2013).
- 8) J.-S. Ryu, M.-S. Kim, and D. Jung: J. Mater. Process. Technol., **130** (2002) 240–244.
- 9) J. Qin, S.-B. Kang, and J.-H. Cho: Scr. Mater., **68** (2013) 941–944.
- 10) S. Tangen, K. Sjølstad, T. Furu, and E. Nes: Metall. Mater. Trans. A, **41** (2010) 2970–2983.
- 11) 鈴木寿, 伊藤吾朗, 小山克己: 軽金属, **34** (1984) 708–716.
- 12) 山内重徳, 加藤健志: 軽金属, **41** (1991) 238–244.
- 13) 藤谷渉, 坂本和夫, 堀茂徳, 田井英男, 芝柳敏哉: 軽金属, **42** (1992) 327–332.
- 14) M. Karlík, T. Mánik, and H. Lauschmann: J. Alloys Compd., **515** (2012) 108–113.
- 15) 安藤誠, 福元敦志, 田中宏和: 軽金属, **66** (2016) 180–184.
- 16) 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 軽金属, **37** (1987) 754–756.

第7章 結論

異種金属や異種合金を貼り合せたクラッド材は、単一の素材ではなし得ない特性や付加価値を有しており、構造材料、機能性材料として様々な分野で活用されている。アルミニウム合金クラッド材は一般的に熱間圧延接合法(熱延法)によって作製されるが、DC 鋳造によって作製した芯材および皮材スラブを繰り返し圧延して接合する必要がある、これには多くのエネルギーを消費する。そこで本研究では、溶湯を急冷凝固することにより、板厚数 mm のクラッド材を作製出来る「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法」に着目した。本手法を用いると高効率にクラッド材を作製出来るだけでなく、急冷凝固によって組織を微細化し、クラッド材の特性を向上できると考えられる。

アルミニウム合金クラッド材の代表的な使用例として自動車熱交換器用ブレイジングシートが挙げられる。ブレイジングシートには強度や耐食性、ろう付特性など様々な要求特性があるが、軽量化のためにさらなる薄肉化も求められている。ろう付特性の向上に対する要求に応えるための方策としては、ろう材 Si 組成を従来の亜共晶組成から共晶組成以上に拡張することにより、溶融温度の低下や流動性の向上を図ることが考えられる。ただし従来法では粗大な初晶 Si 粒子の晶出などが問題となり、共晶組成以上のろう材 Si 組成を有するブレイジングシートの作製は困難である。そこでタンデム式縦型高速双ロールキャスト法の急冷凝固能を活かし、共晶組成以上の皮材 Si 組成を有するブレイジングシートを作製出来れば、ろう付特性の向上が可能であると考えた。本研究では、皮材の Si 組成を 10, 12.6, 14, 17%とした Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の製造が可能であるか試作し、さらにそのミクロ組織の観察により本手法により作製したクラッド材の芯材/皮材界面の接合状態を詳細に検討した。またタンデム式双ロール法と熱延法によって作製したブレイジングシートのろう付特性を比較した。そして試作したブレイジングシートのろう付特性を評価し、タンデム式双ロール法によってろう材の Si 組成拡張が可能かどうか調査した。

第 1 章「緒論」では、アルミニウム合金クラッド材の代表的な使用例である自動車熱交換器用ブレイジングシートに関する要求特性と、これらを達成するために行われてきた従来の研究について述べた。またブレイジングシートを始めとするクラッド材製造プロセスの省工程化に有効な、タンデム式縦型高速双ロールキャスト法と、本手法によるブレイジングシートの皮材 Si 組成拡張によるろう付特性向上の可能性について検討し、本研究の目的を述べた。

第2章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の試作」では、タンデム式縦型高速双ロールキャスト法による熱交換器用ブレージングシートの皮材 Si 組成拡張を図るために、芯材が A3003、皮材が Al-10 %Si, 12.6 %Si, 14 %Si, 17 %Si の Al-Si 合金からなる4種類のクラッド材を作製し、皮材凝固組織と界面の接合状態に Si 組成が及ぼす影響について検討した。

全ての皮材 Si 組成で3層クラッド材の铸造が可能であり、皮材凝固殻は α -Al 相と共晶相が混在した急冷組織となっていた。芯材/皮材界面付近には、 α -Al 相が集合した α -rich 領域や、共晶相からなる共晶-rich 領域が観察された。 α -rich 領域には 10 %Si では主として粒状晶、共晶組成以上ではデンドライトが観察され、14 %Si, 17 %Si では初晶 Si 粒子がデンドライトに取り囲まれるように存在していた。これらの初晶 Si 粒子は液相中で晶出したものと考えられるが、微細であったため後の圧延には影響しなかった。芯材/皮材界面は、10 %Si では全域が接合しており、界面には芯材表面から成長した層状領域が観察された。一方、共晶組成以上では部分的に未接合部が観察され、接合部の界面組織はセル状の α -Al 相や微細なデンドライト、共晶相であった。皮材 Si 組成や界面組織の形態によらず、接合箇所では芯材と皮材の結晶方位が同一となっており、芯材表面からの皮材の凝固が、界面の強固な接合をもたらす要因のひとつであると考えられる。また共晶組成以上の皮材 Si 組成では、界面に未接合部が存在し、皮材中には初晶 Si 粒子が分散していたにもかかわらず、ブレージングシートへの加工を想定した圧延が可能であった。以上のようにタンデム式双ロール法によって作製した、皮材 Si 組成が従来よりも多い Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の圧延や熱処理が可能であったことから、本手法により熱交換器用ブレージングシートの皮材 Si 組成の適用範囲を拡張できることが明らかとなった。ただし注湯温度が高い 17 %Si において as cast 材の界面で芯材が一部溶融していたことから、皮材 Si 組成の拡張は 17 %が上限であると考えられる。

第3章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した A3003/A4045 クラッド材界面の接合状態」では、タンデム式双ロール法によって作製した A3003/A4045 クラッドをモデルとして、種々の表面状態の A3003 板に A4045 溶湯を接触させ、その組織観察から界面接合状態を検討した。

A3003 板に溶湯を接触させた際、板温度が室温の場合には接合せず、500 °Cでは接合した。室温では板と溶湯の温度差および板表面に存在する酸化皮膜により溶湯が濡れなかったために接合せず、500 °Cでは板表面が溶融し酸化皮膜が除去されたことで接合したと考えられる。

500℃の板に溶湯を接触させた直後に銅ロールを用いて溶湯を急冷した場合には、空冷したときよりも板表面の溶融が抑制され界面の凹凸が小さくなっていた。タンデム式双ロール法でクラッド材を鑄造するときと同程度の量の溶湯を板に接触させた場合には、滴下して空冷した場合よりも芯材の溶融範囲が広がった。これらの実験結果と A3003/A4045 クラッド材の界面組織の比較から、タンデム式双ロール法では 2 段目溶湯プールにおいて芯材が皮材溶湯と接触してから、冷却されるまで時間が極めて短いため、芯材表面の平滑性が失われるほどの溶融は生じないこと、また芯材表面からの皮材の成長は、溶湯プール通過中にはほとんど起こらず、ロールギャップ通過時に急冷された際に起こることがわかった。しかし A4045 と層状領域との界面付近には微量の Mn を含む第二相粒子が存在していたことから、ごく狭い範囲における溶融は生じていると考えられる。すなわち、タンデム式双ロール法では 1 段目で作製された芯材が 2 段目ロールで短時間皮材溶湯と接触することで芯材表面が僅かに溶融し、表面の酸化皮膜が除去され、ロールギャップ通過時に急冷されることで芯材と皮材の接合が得られることが明らかとなった。

第 4 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法における Al-Mn/Al-Si 合金クラッド材の界面接合状態に及ぼす皮材 Si 組成の影響」では皮材 Si 組成を亜共晶組成から共晶組成以上に変えた場合の、界面組織の形成と 2 段目ロールギャップ通過時の急冷の関係について考察した。

10%Si と同様に、高温の A3003 板と Al-12.6%Si, 14%Si, 17%Si の溶湯を接触させた場合、板と溶湯は接合した。溶湯を接触させた直後に銅ロールを用いて溶湯を急冷した場合も接合しており、凝固した Al-Si 合金中には微細粒状や板状の Si からなる共晶相が観察され、界面には未接合部や溶融部が観察された。タンデム式双ロール法でクラッド材を鑄造するときと同程度の量の溶湯を板に接触させた場合には、Si 組成によらず芯材表面は溶融し界面が凹凸状を呈しており、溶融箇所には厚さ 30 μm 程度の α-Al 相が成長していた。このような α-Al 相のみが存在する領域は A3003 の表面が溶融し Al リッチとなった周囲の液相が、その場で凝固することで形成されと考えられる。すなわちタンデム式双ロール法において、皮材溶湯が共晶組成以上の場合でも、2 段目溶湯プールを通過中に芯材表面からの凝固は起こらず、ロールギャップ通過時の急冷によって界面組織が形成されることが明らかとなった。また急冷時に 10%Si と異なる界面組織が形成されるのは、芯材と皮材溶湯との界面において溶質である Si が濃化することが原因と考えられる。

第 5 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により作製した自動車熱交換器用ブレード

ングシートの組織とろう付特性」では、従来法である熱延法と、タンデム式双ロール法の両手法により作製した A3003/A4045 クラッド材を出発材とし、種々の温度で中間焼鈍を行い、ろう付加熱後の力学的特性やマイクロ組織、ろう付特性について比較し、タンデム式双ロール法によってどのようなろう付特性が得られるか検討した。

中間焼鈍後の芯材マイクロ組織は、熱延材では 350℃以上で再結晶組織となっていたが、タンデム式双ロール材では 400℃焼鈍材は皮材との界面に加工組織が残存し、500℃焼鈍材は再結晶組織となっていた。芯材中において、熱延材では数 μm 以上の晶出物が粗く分布していたのに対し、タンデム式双ロール材では 1 μm 程度の微細な晶出物が密に分散していた。析出物は熱延材では全ての中間焼鈍条件で観察されたが、タンデム式双ロール材では 400℃、500℃中間焼鈍材で観察された。これは熱延材では熱間圧延中に析出が進行していたのに対し、タンデム式双ロール材では過飽和に固溶していた Mn が中間焼鈍によって析出したためである。ろう付加熱後のろう侵食量は熱延材よりもタンデム式双ロール材の方が少なく、サグ量もタンデム式双ロール材の方が小さかった。ろう付加熱中の再結晶挙動は、熱延材の中間焼鈍なし材、250℃中間焼鈍材では蓄積ひずみ、400℃、500℃中間焼鈍材ではろう付加熱前の析出物や結晶粒に影響されると考えられる。一方タンデム式双ロール材では、中間焼鈍条件によらずろう付加熱時の固溶 Mn の析出挙動が支配的であると考えられる。またタンデム式双ロール材ではろう付加熱後に圧延方向に伸長した再結晶組織となっており、これがろう侵食量を低減させタンデム式双ロール材の耐サグ性が向上したと考えられる。以上のようにタンデム式双ロール法によって、熱延法と比べて極めて省工程で、熱延法と同程度の力学的特性を有し、芯材へのろう侵食を軽減した優れたブレージングシートが作製可能であることが明らかとなった。

第 6 章「タンデム式縦型高速双ロールキャスト法により皮材 Si 組成を拡張した自動車熱交換器用ブレージングシートのろう付特性」では、タンデム式双ロール法により作製した、芯材が A3003、皮材が Al-10%Si, 12.6%Si, 14%Si, 17%Si からなるクラッド材について、ろう付加熱後のマイクロ組織、ろう付特性について比較し、タンデム式双ロール法によるブレージングシートのろう材 Si 組成拡張が可能か検討した。

NaOH 水溶液による腐食によってクラッド率を調整した出発材を、ブレージングシートの加工プロセスに供した。中間焼鈍後の芯材には、皮材 Si 組成によらず皮材界面との界面付近に未再結晶の加工組織が残存していた。またどの組成でも導電率の値はほぼ一定であったことから、皮材 Si 組成の違いは中間焼鈍時には芯材の再結晶挙動などに影響を及ぼさない事がわかった。

サグ試験を行ったところ、皮材 Si 組成が増加する程サグ量が上昇した。17%Si では他の Si 組成に比べて最もろう侵食が進んでおり、これがサグ量増加の原因と考えられる。一方 10%Si, 12.6%Si, 14%Si ではろう侵食量に大きな差は見られなかった。ドロップ試験を行ったところ、10%Si~14%Si では Si 組成の増加と共に流動係数が増加していたことから、サグ試験時に自由端に溶融ろうが流動したことがサグ量増加の原因であると考えられる。17%Si ではろう付加熱中や溶融した皮材からの Si の拡散により、芯材中で析出が進行し、芯材の再結晶が未完了であったために、他の組成よりもろう侵食が進んだと考えられる。これらの結果よりタンデム式双ロール法によって作製した高 Si 組成の皮材を有するブレージングシートにおいて、14%Si までは耐ろう侵食性を維持しながら、高い流動性を得られることがわかった。

以上を要するに、本研究では溶湯を急冷凝固することにより薄板のクラッド材を製造できるタンデム式縦型高速双ロールキャスト法によって、従来法では粗大な Si の晶出が原因で圧延による製造が困難であった、共晶組成以上まで皮材の Si 組成を拡張した自動車熱交換器用ブレージングシートを製造し、ろう付特性の向上が可能であるか検討を行い、その結果、芯材を A3003 とし 10%~17%の Al-Si 合金を皮材としたクラッド材を試作したところ、全ての皮材 Si 組成でクラッド材の casting, ブレージングシートの製造を想定した圧延が可能であることを明らかにした。さらに皮材組織、界面組織は Si 組成によって差はあるものの、クラッド材 casting 時の急冷凝固が組織形成および、芯材/皮材界面の接合に大きな影響を及ぼしていることがわかった。また作製したブレージングシートのろう付特性について検討を行い、14%Si までは耐ろう侵食性を維持したまま流動性が向上することを見出した。よってタンデム式縦型高速双ロールキャスト法によって自動車熱交換器用ブレージングシートのろう材 Si 組成を拡張し、ろう付特性の向上が可能であると結論した。