

アルミニウムの基礎

ものづくり基礎講座（第30回技術セミナー）

『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』

東北大学金属材料研究所

正橋直哉

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

2012. July 26 14:00~16:00

クリエイション・コア東大阪 南館3階 技術交流室A



1
東北大学

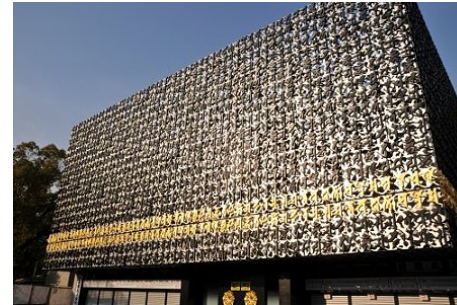
アルミニウムとは

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



成田山深川不動
新本堂

パリアラブ世界研究所
(パリ)



JR熊本駅



MacBook Pro



「レゴ」のキーチェーン



水筒



アウディグランドピアノ



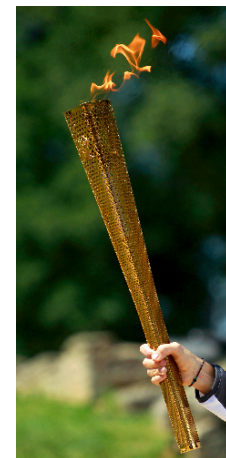
アルミボトル



iphoneアルミジャケット



アイスクリーム用スプーン



ロンドン五輪トーチ



アルミニウム繊維

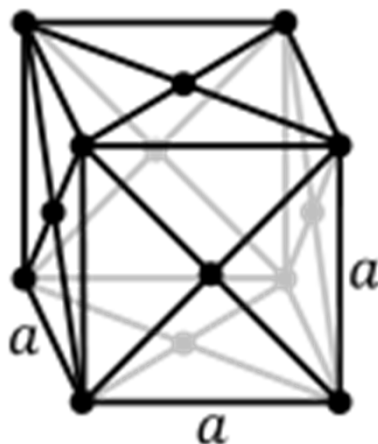


東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

アルミニウムの特徴

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



原子量:26.98

密度:2.70g/cm³ → 鉄の35%

融点:660.3°C → 鉄より875°C 低い

クラーク数:3 (7.56%) → 鉄の1.6倍

結晶構造:面心立方格子 (FCC)

熱伝導率:237 W·(m·K)⁻¹ → 鉄の2.8倍、銅の0.6倍

電気抵抗率:28.2 nΩ·m → 鉄の3.6倍、銅の0.6倍

ヤング率:70GPa → 鉄の1/3

特徴:

① 酸やアルカリに侵されやすいが、空気中では表面 Al₂O₃膜により、内部は保護される。

② 金属の中でも軽量物質で、加工性に優れる。

アルミニウムの名前の由来

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



ミョウバン($K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$)は“alumen”と称するが、その製法は天然石“alunite”(アルナイト、 $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$)を仮焼後、大気中に放置し硫酸か熱水で浸出して結晶化させて製造する。



アルナイト
 $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$



アルメン
 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



Louis-Bernard
Guyton de Morveau
(1737-1816)



Humphry Davy
(1778-1829)

1761年モルボーが“alumen”の基本物質を“alumine”(アリュミーヌ)と命名し、1787年ラボアジエが“alumine”は未知の金属の酸化物と提唱。1807年にデーヴィーが、“alumen”からアルミニウム酸化物を分離し“aluminium”(アルミアム)と命名。この物質は光沢があり、ラテン語の「光るもの」“a lumine”(アルミン)に因み“aluminum”(アルミナム)と命名。米国化学会はこの名称を使用するが、ドービルは元の言語“alumen”に近い“aluminium”(アルミニウム)と命名しこの用語が米国以外で使用される。



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

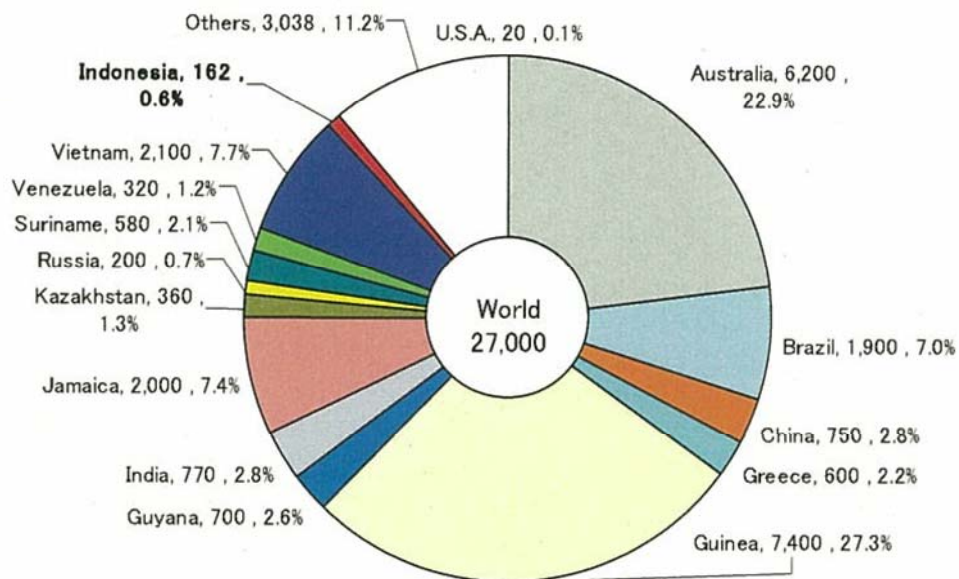
KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

ボーキサイト埋蔵量・生産量

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉

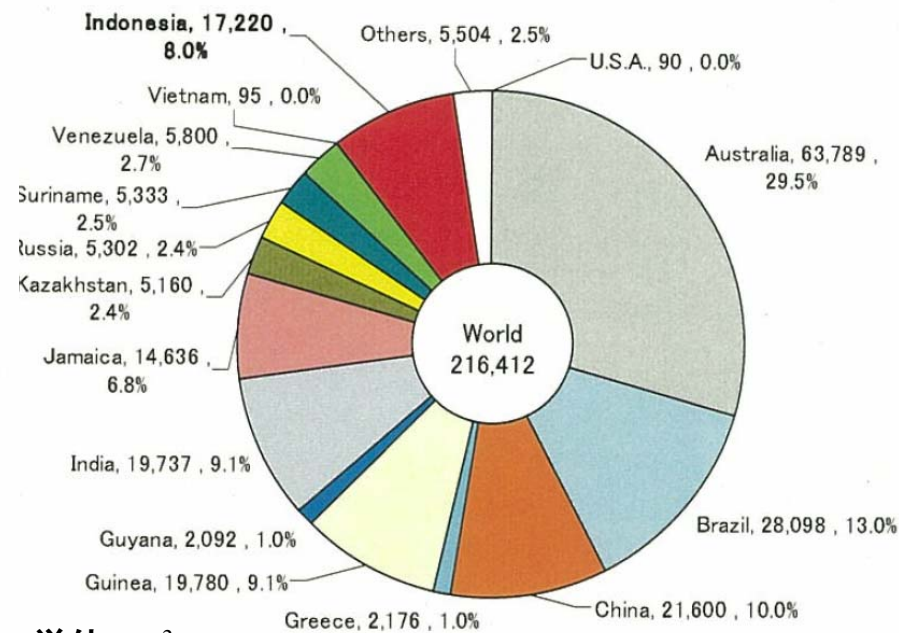


Bauxite Reserves (2009)



単位: 10⁶ton

Bauxite Production (2008)



単位: 10³ton

国別のボーキサイトの埋蔵量(左)と生産割合(右)
(経済産業省製造産業局非鉄金属課委託調査より)

- ① 埋蔵量はギニア、豪州、ベトナム、ジャマイカ、ブラジルの5ヶ国72.6%を占有。
- ② 生産量は豪州、ブラジル、中国、ギニア、インドの順で5ヶ国70.8%を占有。



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

アルミニウムの精錬

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



東北大学

ボーキサイト:

成分: $40\sim 60\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Fe oxide}$

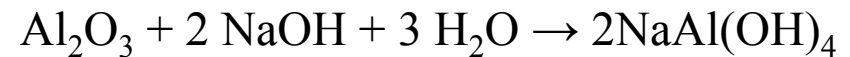
発見: ピエール・ベルチェが1821年にレ・ボー

(Baux)・ド・プロヴァンスで発見。



① Al_2O_3 を精錬する(バイヤー法)

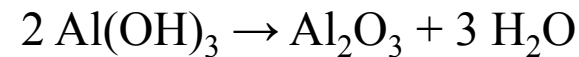
(a) 175°C で NaOH を加え $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ とする



(b) 冷却後に $\text{Al}(\text{OH})_3$ を析出させる



(c) 980°C 加熱により脱水させる

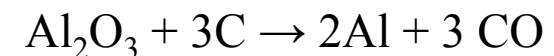


② Al を精錬する(ホールエルー法)

(a) 氷晶石とフッ化ナトリウムを 1000°C で融解

(b) 上記の Al_2O_3 を添加し、炭素電極で電気分解

(c) Al は融けて陰極に溜まり、O は最終的に CO となる



アルミニウム缶の回収

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



Al缶の引き取り価格:95円/kg(スチール缶は10円/kg)

15g/350ml・本より、1kgは67缶で95円。家庭用ポリ袋45lにはAl缶が2kg入るので190円。それを荷台に2袋、左右に1袋、前に1袋の合計5袋(333缶、10kg)を運んで、950円になる。これはプレスの場合でバラは81円/kgで810円にととまる。

2011年のAL缶188億本のうち173億本が回収され、リサイクル率は92.5%



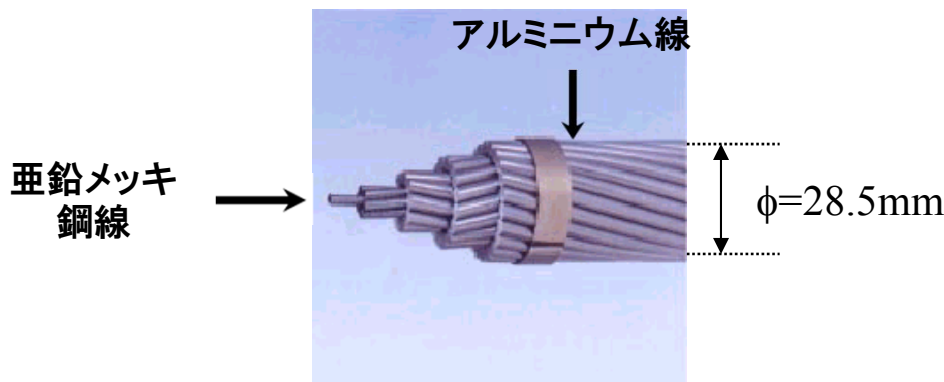
東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

アルミニウムの導電性



- ① CuはAlの61%の電気伝導率だが、密度が3.3倍のため、同じ重さの線材ではAlが約1.8倍太くできる。**電気抵抗は断面積に反比例するので1/2となる。**
- ② 軽くて電気抵抗の低いAl電線を使用することで、高圧送電線の場合、**鉄塔の負担と敷設費用を減らす**ことができる。(強度を保つのに必要な程度の鋼ワイヤーを芯とする)
- ③ 電流を流すと抵抗熱が発生するが、熱放散を良くして温度上昇を抑制するために、裸線を使用する。**Alは薄い酸化層で覆われるが、電圧印加で絶縁破壊する。**



鋼心アルミより線

	Cu	1000系 耐熱Al-Zr系	6000系 Al-Mg-Si系	8000系 Al-Fe-Mg系	当社開発品 MS2AL
導電率	◎	○	△	○	○
接納性	◎	○	×	×	○
強度	◎	△	○	○	○
柔軟性	◎	○	×	△	○
屈曲特性	◎	×	○	○	○
評価	-	△	×	×	○

自動車用Al合金線材における特性比較

<http://www.furukawa.co.jp/museum/floor3/03/23.htm>

アルミニウム合金展伸材

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



JIS規格	合金	特徴	材料科学的な意味
1000系	Al	展延性、溶接性、耐食性	低強度用
2000系	Al-Cu(-Mg)	強度、切削性	Cu:析出硬化(ジュラルミン)
3000系	Al-Mn(-Mg)	高強度、耐食性、成形性	Mn:再結晶温度を増加
4000系	Al-Si(-Cu-Mg-Ni)	耐摩耗性、耐熱性	Si:熱膨張率低減、耐熱性向上
5000系	Al-Mg	成形性、溶接性、耐塩性	Mg:固溶強化
6000系	Al-Mg-Si	強度、耐食性	Mg ₂ Si:析出硬化
7000系	Al-Zn-Mg(-Cu)	強度	MgZn ₂ , Mg ₃ Zn ₂ (Al,Zn) ₄₉ :析出硬化

A B C D - X Y ← X=Hの時、Y=1n:加工硬化のみ、2n:加工硬化後軟化熱処理、3n:加工硬化後安定化処理
 X=Tの時、Y=2:寸法安定化熱処理、3:溶体化後冷間加工、4:溶体化後自然時効、
 5:急冷後時効、6:溶体化後時効、7:溶体化後安定化、8:溶体化後冷間加工・時効
 F:製造まま、O:焼鈍し材、H:加工硬化材、T:熱処理材(時効)

基本合金は0、改良合金の順に1~9(日本で開発され国際規格にないものはN)

【強化の基本】 純Alは冷間加工で強化。Al合金は広い他の元素と固溶体を形成しないので、「固溶強化」は用いることができない。狭い固溶体の溶解度変化を利用し少量の第二相を微細析出し、「析出強化」により強化させる。

析出強化の基本

$$\tau_f = \tau_0 + \alpha \cdot G \cdot b / \lambda \dots\dots\dots (\text{Orowanの式})$$

λ : 粒子間距離、 G : 剛性率、 α : 結晶構造に依存する係数

b : バーガースベクトル、 τ_0 : 摩擦応力

☞ 析出物の体積分率が小さくても、微細に分散させると材料は強くなる

軟らかい状態で機械加工を施し、完成品の形状としてから熱処理によって硬化

析出における核生成と成長

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



過飽和固溶体中に半径 r の相が析出すると
系の自由エネルギー ΔF は、

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta F_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma$$

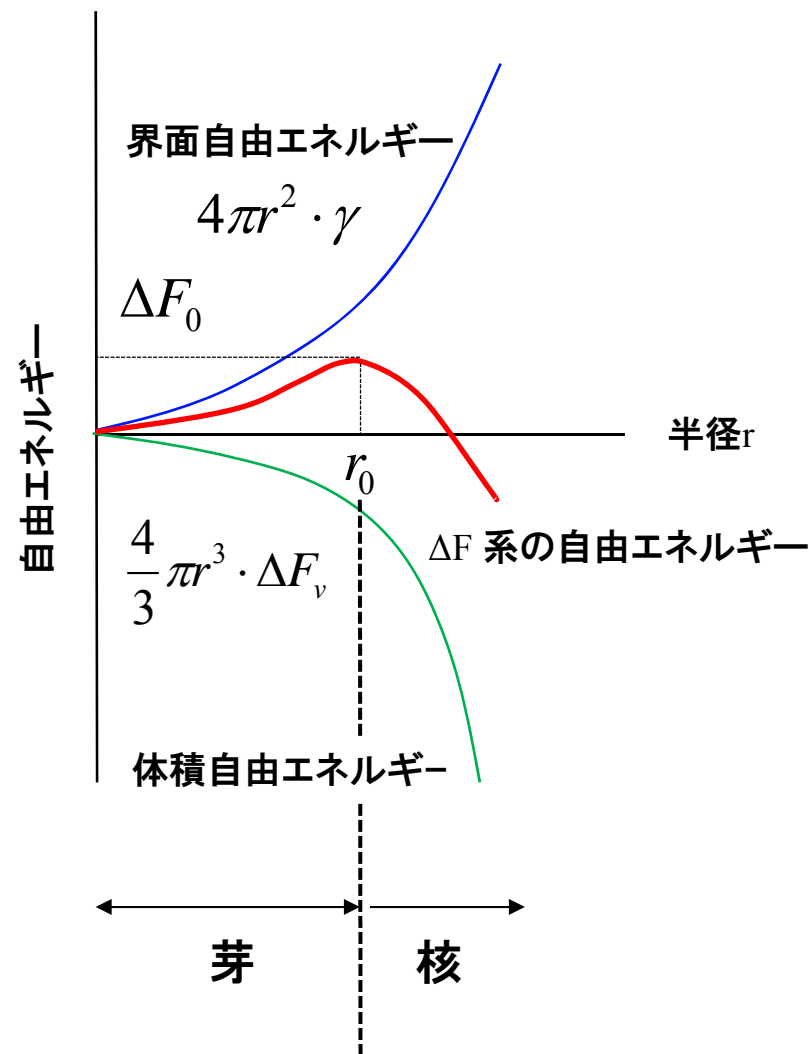
$$\frac{d(\Delta F)}{dr} = 0 \quad r_0 = \frac{-2\gamma}{\Delta F_v} \text{ で極大を示す}$$

ΔF_v : 単位体積あたりの自由エネルギー減少量

γ : 単位面積あたりの析出物の界面張力

r_0 : 臨界核半径

☞ 核は r が大きくなるほど ΔF が減少する
ので、安定に成長する

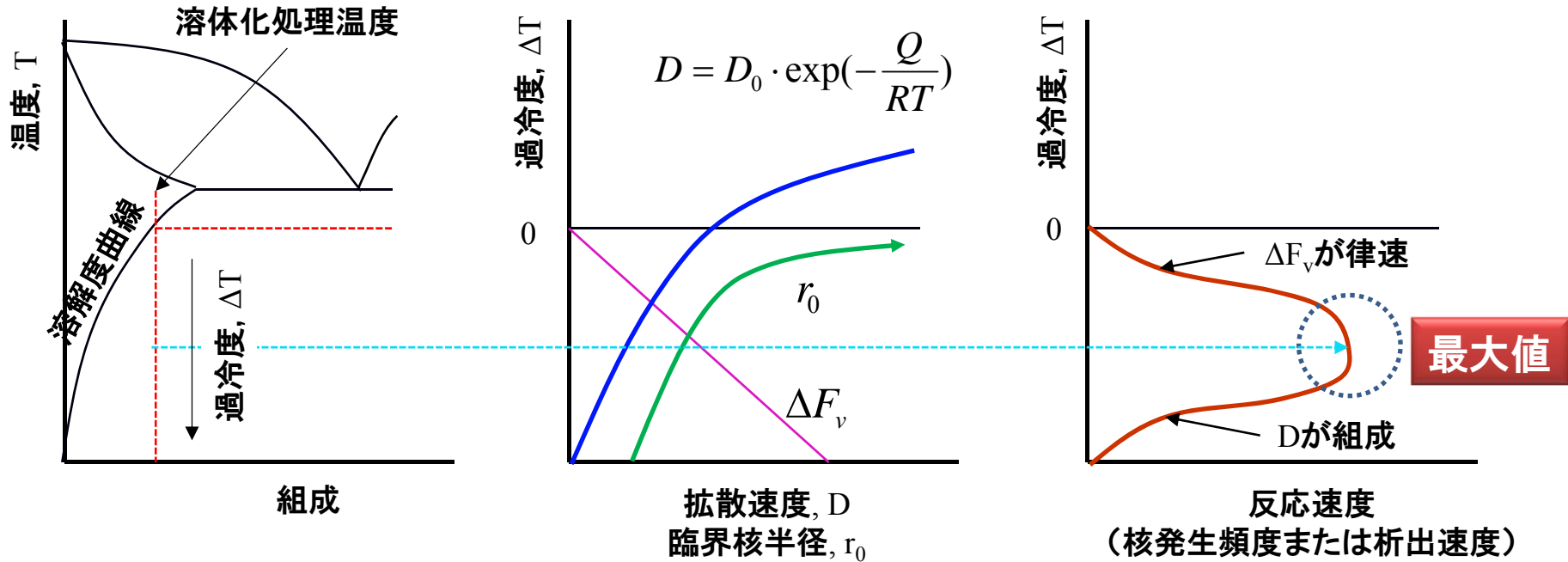


東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

アルミニウム合金

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉

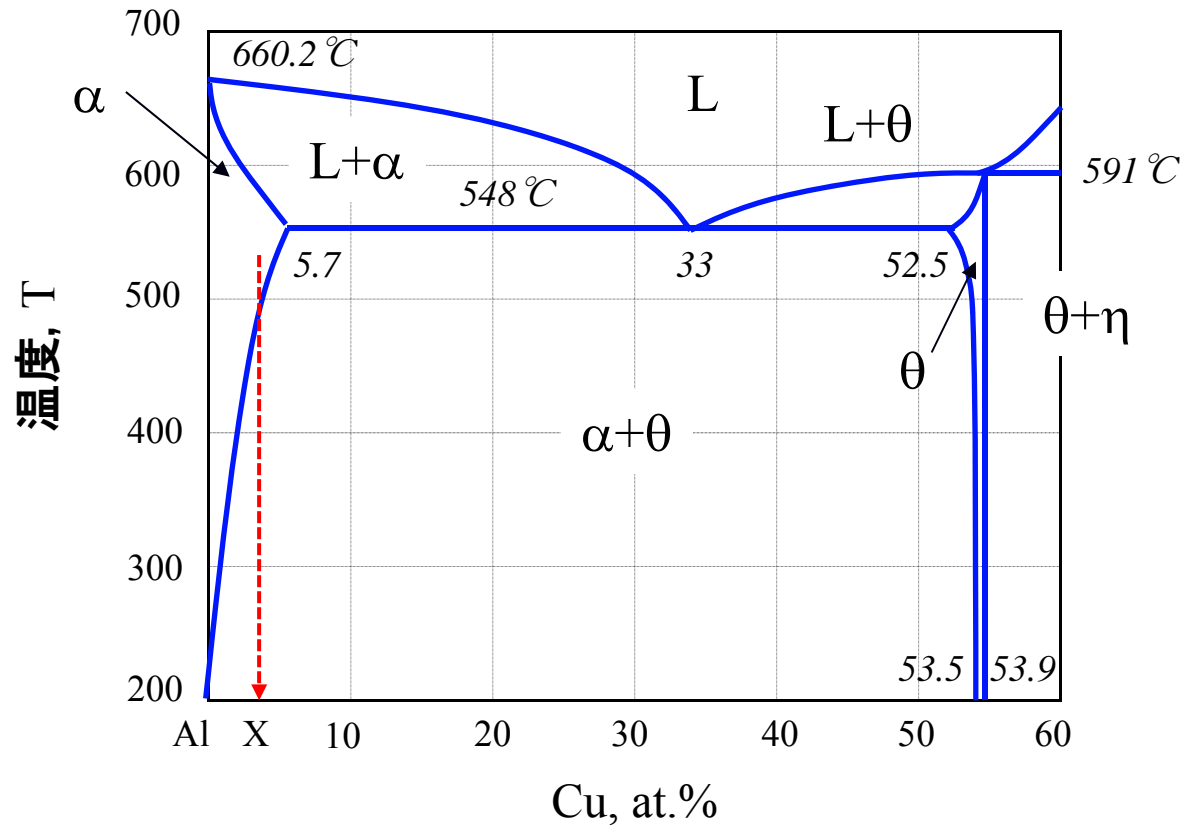


- ① γ の温度依存性は小さく、 ΔF_v は過冷度 ΔT に比例し $\Delta T=0$ で r_0 は ∞ となり核生成はない。
- ② 核の形成には原子拡散が必要で、温度の増加と共に指数関数的に増加する。

核の発生頻度や成長速度はある過冷度で極大となる

時効熱処理

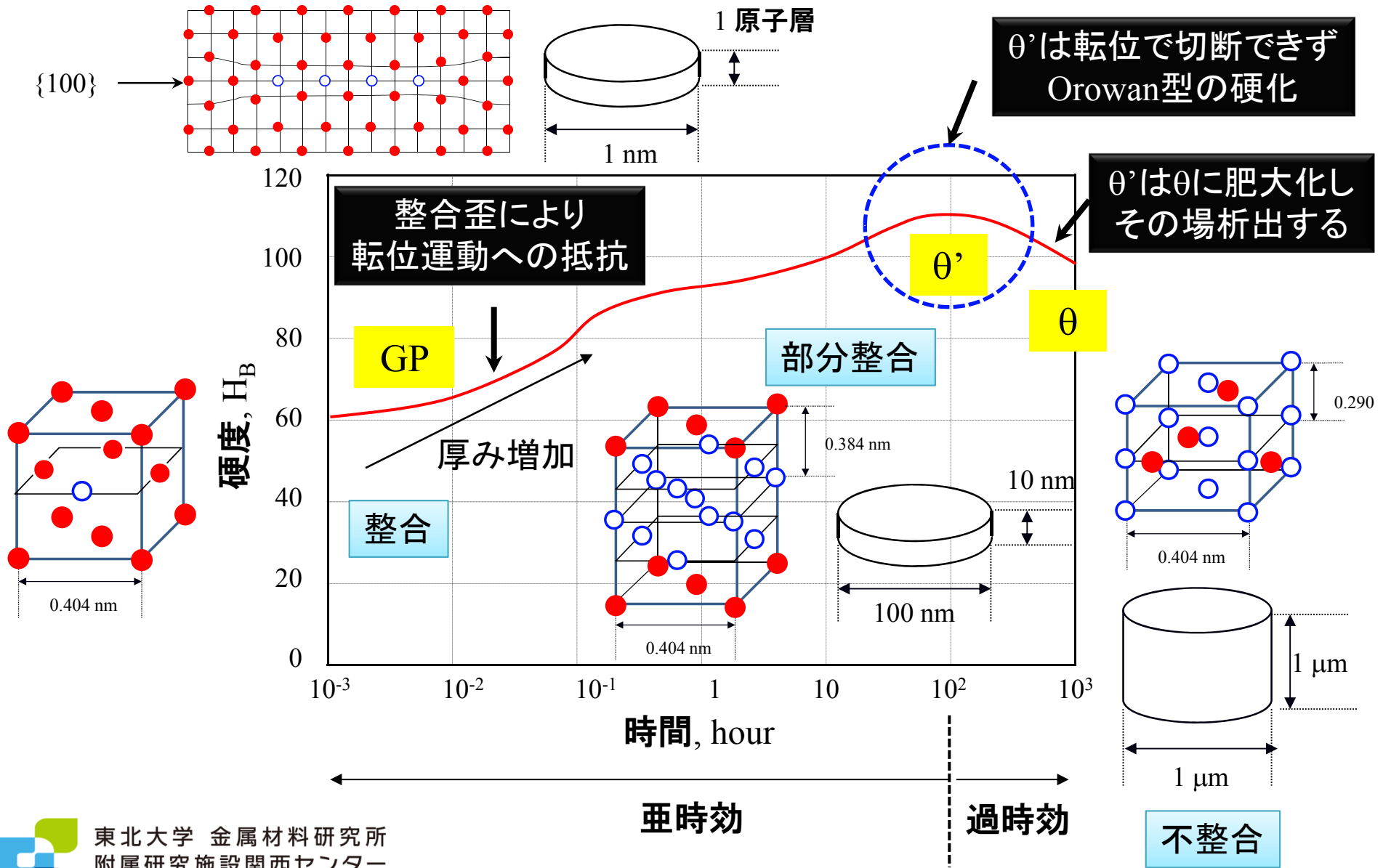
ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



- ① 組成Xの合金を赤線のように急冷すると α 相の過飽和固溶体ができる(溶体化処理)。
- ② これを溶解度曲線以下の温度で保持すると安定状態になり θ 相が析出する(時効)

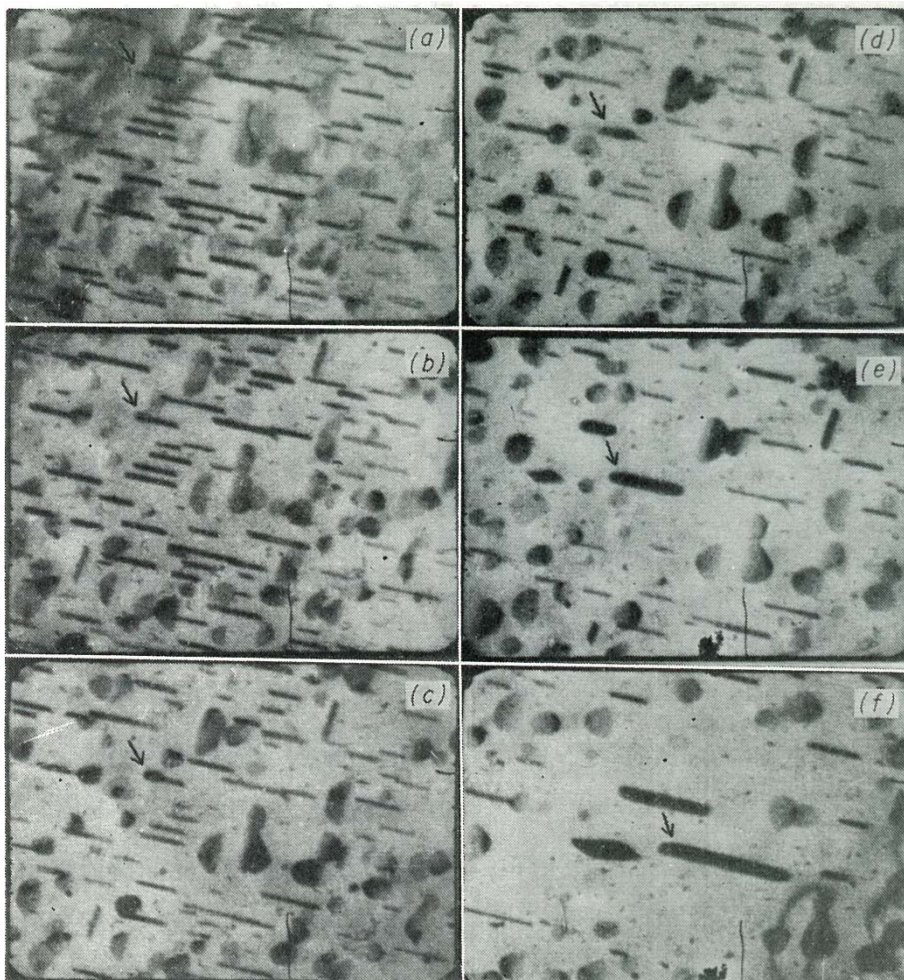
Al-4Cu合金の微細析出物

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



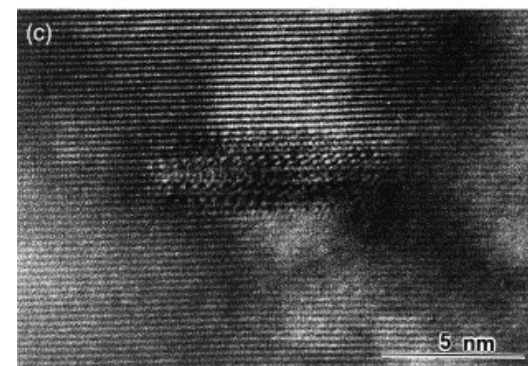
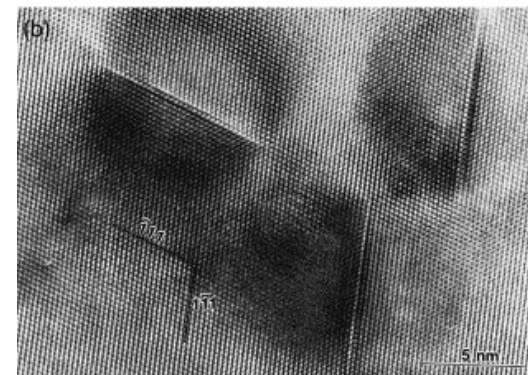
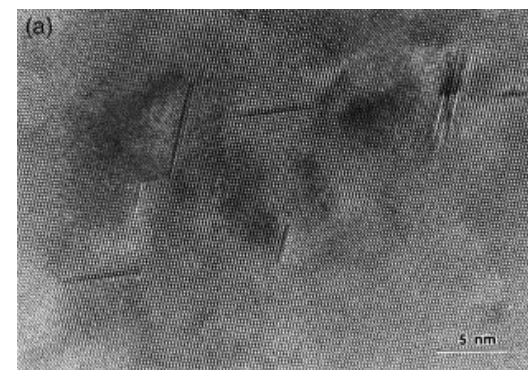
微細析出物の組織

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



Al-4Cu合金の350°Cにおける θ' から θ への遷移

日本金属学会 金属工学シリーズ 構成金属材料とその熱処理より



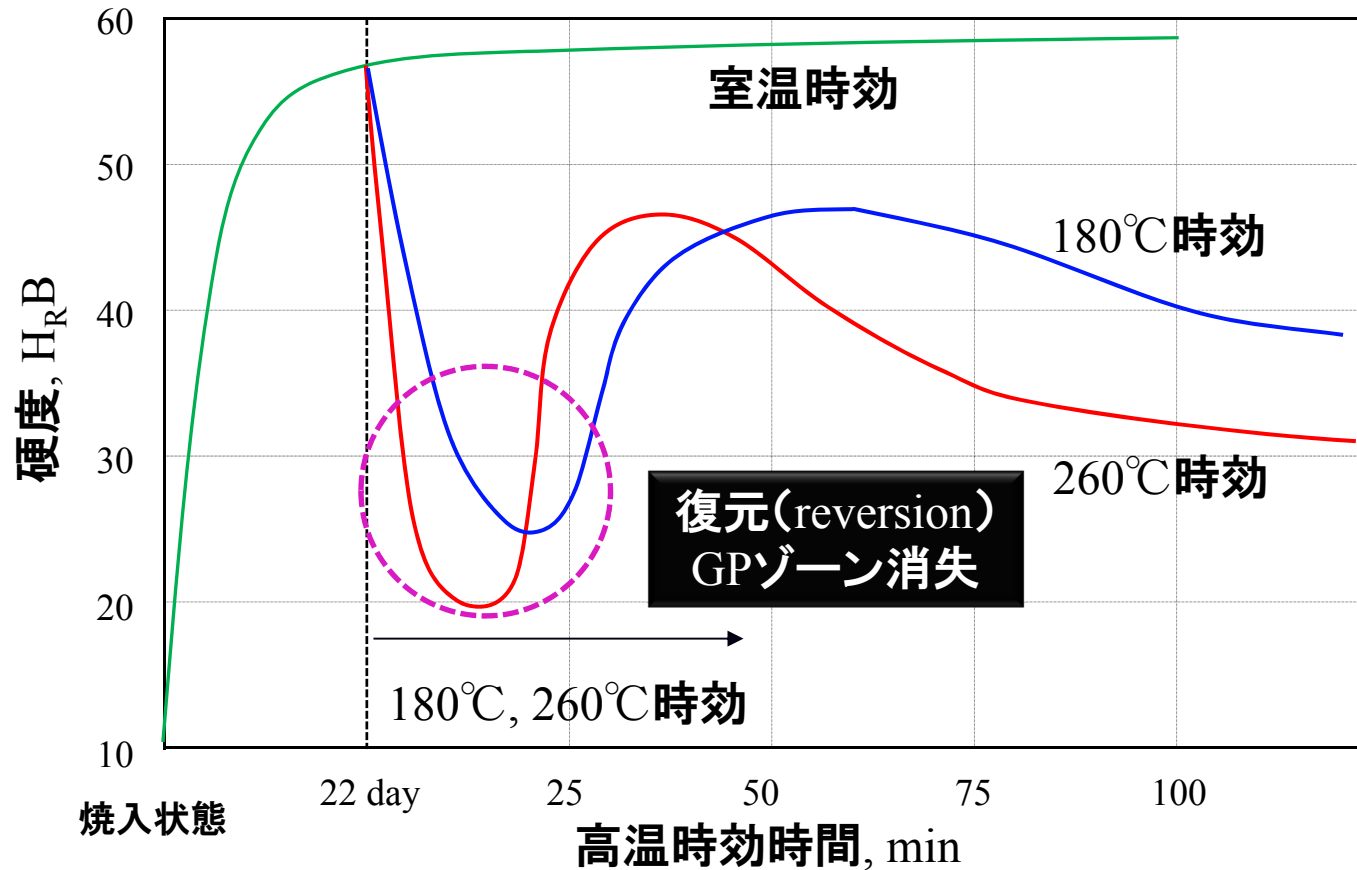
θ' の高分解電子顕微鏡像
Acta Materialia 49(2001)3443



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

復元



- ① 析出粒子の大きさが再時効温度での臨界核の大きさよりも小さいために消滅。
- ② 再時効温度が各析出物の存在する溶解度曲線以上であるために消滅。

ジュラルミンの発見

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



Alfred Wilm (1869–1937)

He knew that steel can be hardened if the right compositions were cooled fast enough. So he mixed a very large number of Al-alloys and quenched them at different rates. To his great frustration many alloys became even softer the more rapidly they were quenched. The saga of his discovery tells that Wilm was a devoted researcher, but a man with other hobbies too. He conducted many quenching experiments with Al–Cu-alloys with small amounts of additional elements on a Saturday morning. *The sun was shining and so he remembered his other hobby, interrupted his work and went out sailing on the Havel-river for the whole weekend.* On Monday morning, first hardness measurements, then tensile tests were resumed of the quenched alloys. *To his greatest astonishment, hardness had increased considerably during the two days and so did the tensile properties.*

from France-METALLURGIE



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.



Duralumin: Dur (able) (f.L.durus hard) + alumin(ium)

- ① ラテン語で「硬い」という語の接頭語のdurとアルミニウムの合成語……「Hard」説
- ② Wilmの勤めるDürenner Metallwerke A.G.の名とアルミニウムに因む……「Düren」説



1902年にドイツ兵器弾薬会社から委託された問題は、真鍮製の薬莢に変わる軽金属薬莢の研究であった。なるほど、思い真鍮の薬莢に代わって、軽い軽合金薬莢が実現したら、兵隊はどれだけ楽になり、弾薬の輸送はどれだけ容易となるか計り知れない。……

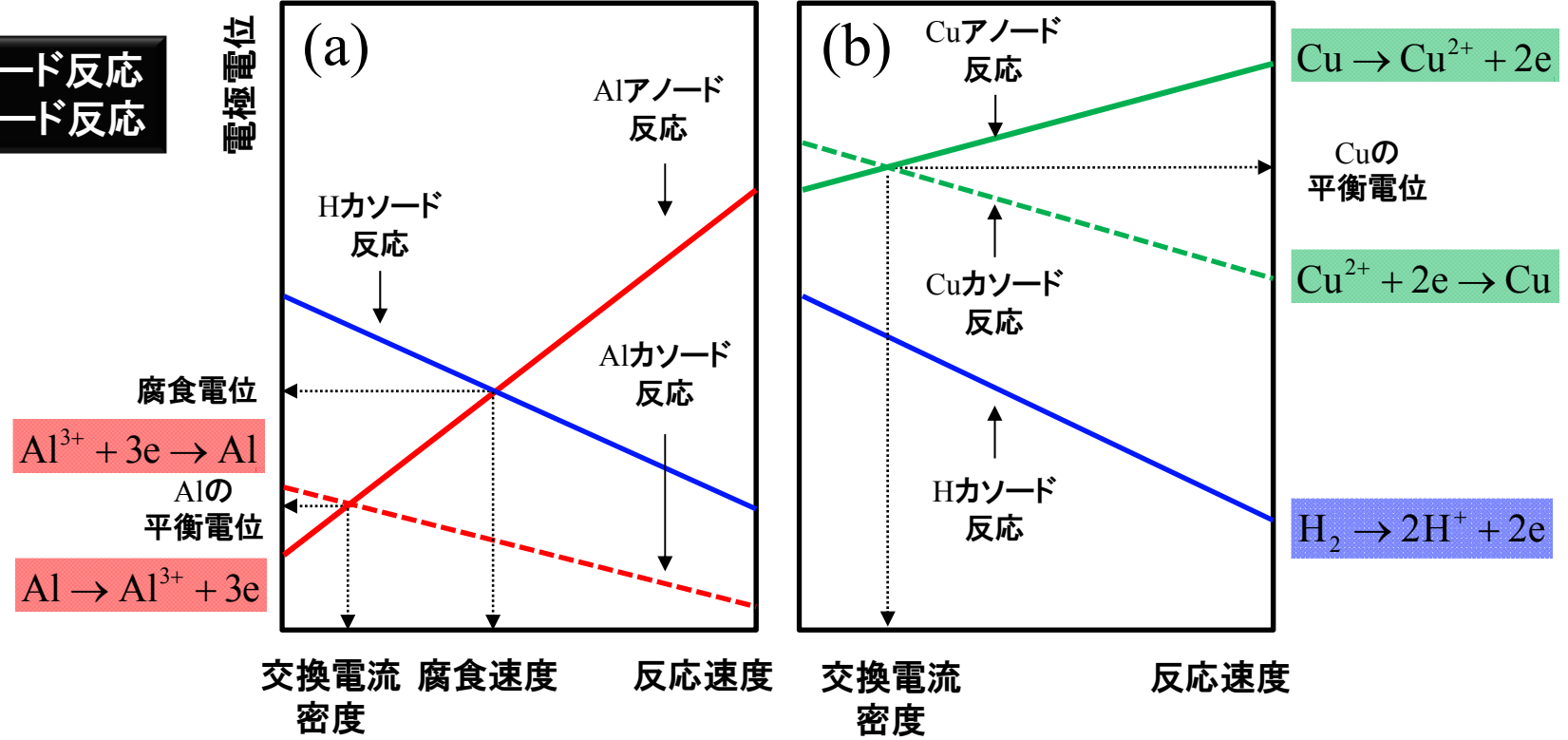
1909年にWilmとDürenner Metallwerkeの間でこの新製品に対する適当な商品名の相談があった。初め硬い(かつ粘り強い)性質に対してハルトアルミニウムの名が考えられた。しかし、国際市場を考慮して、ジュラルミンに落ち着いた。ジュルはフランス語の硬いの意味があるから、ジュラルミンはやはり硬いアルミニウムのことになる。しかもDürenner Metallwerkeというよりもその所在地Dürenが入っている目出度い名となった。

アルミニウムの腐食反応

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



e放出はアノード反応
e受取はカソード反応

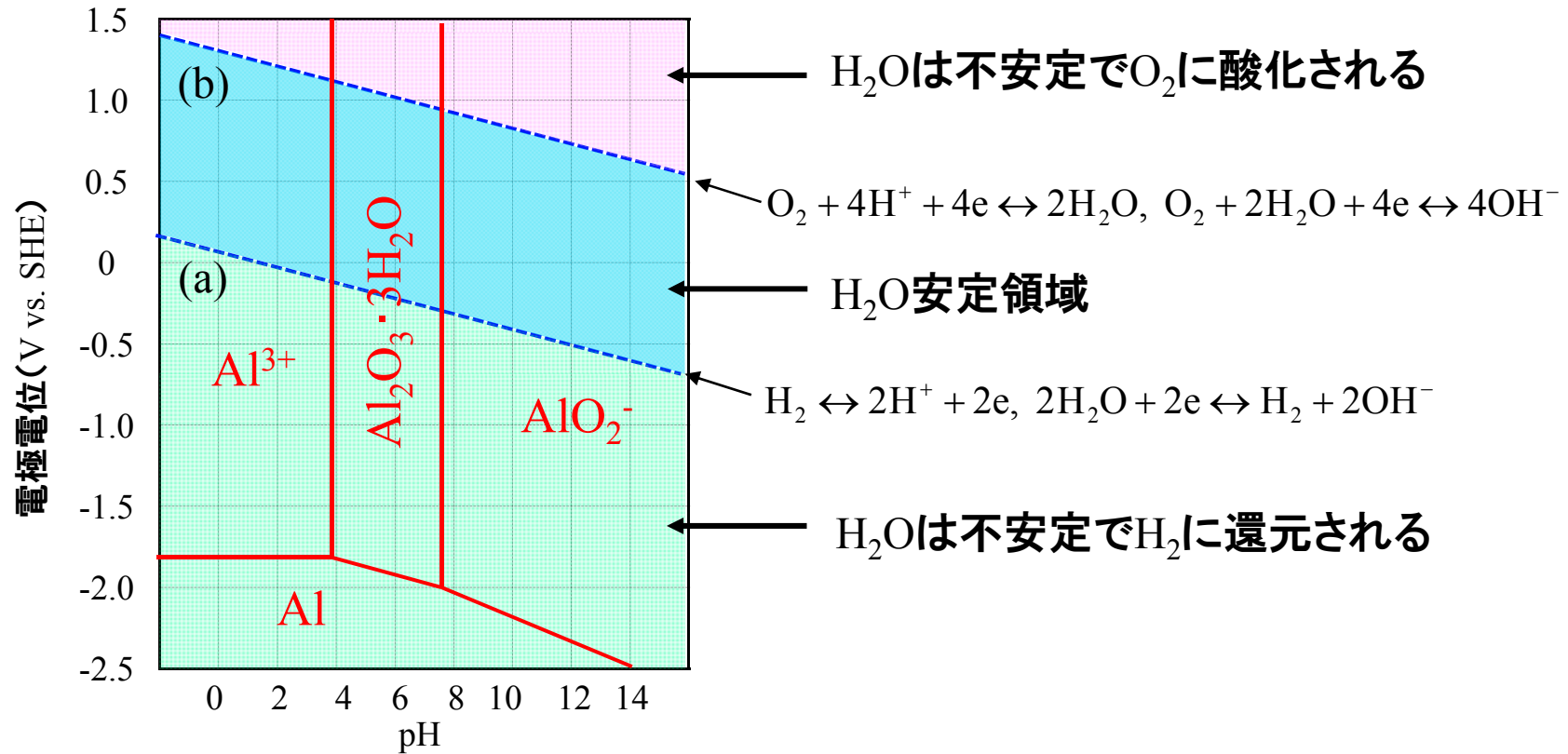


アノード・カソード反応の反応速度と電極電位の関係: AlとH(a)、CuとH(b)

- ① Alの平衡電位は水素の平衡電位より低い(卑という)ため、酸性溶液中で溶解する。
- ② Cuの平衡電位は水素の平衡電位より高い(貴という)ため、酸性溶液中で溶解しない。

アルミニウムの安定状態

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



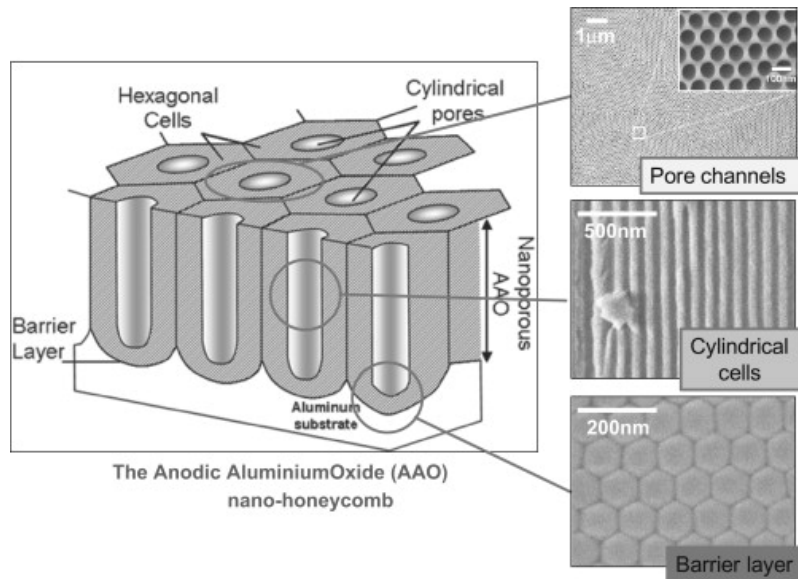
AlのpH-電位平衡図

- ① pH-電位平衡図で (a) 線よりも卑なAlは、水が酸化剤となり金属を腐食し H_2 を発生。
- ② しかし、中性環境下ではAlは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ として安定であり腐食されることはない。

陽極酸化とは

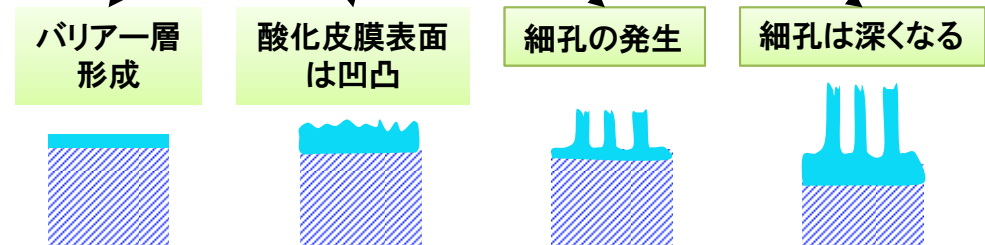
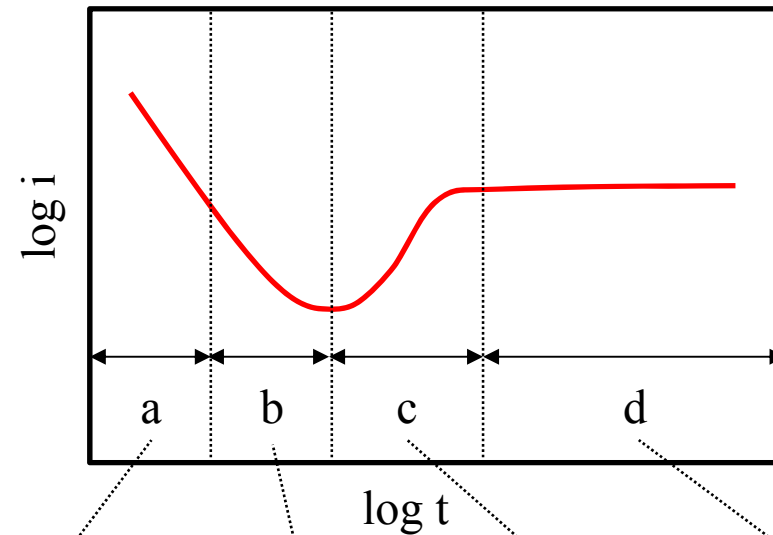


希硫酸中で陽極電解すると、表面にバリアー層とセル状六角柱からなる多孔質酸化皮膜を生成する。均一バリアー層生成後(a)、バリアー層の体積膨張により酸化層表面は凹凸になる(b)。凹部は電流密度が高く凸部は電流密度が小さくなり、凹部は電場の作用と溶解作用により細孔が発生し、細孔の一部分は孔成長を中断し他の孔より成長する(c)。その後、孔は深くなり一定孔数の細孔を形成する(d)。



アルマイト皮膜の構造

J. Mechanics and Physics of Solids, 59 (2011) 251



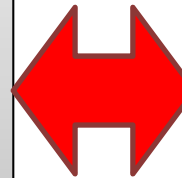
アルミニウムと健康

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第四回 アルミニウム』
2012. July.26 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



1日のAl摂取量は12~14mgで99%は吸収されず、残りも腎臓を通して排泄される。体内には35~40mgのAlが存在し、肺や骨(わずかに血液、脳)に存在する。但し、Al欠乏症はないと考えられている。

- (1) アルツハイマー病死亡患者の脳病変部位にAlが蓄積。
- (2) Al濃度の高い飲料水の地域に発症リスクが高い。
- (3) 長期間血液透析を行った患者に致命的なAl中毒による神経症候群が現れる。
- (4) 症例対照研究でアルツハイマー病患者はAlを多く含む食品を摂取している。



- (1) 食品摂取Alは12~14 mgで、脳グルコース代謝は 10^{-15} - 10^{-5} M Alでも影響を受けない。
- (2) Alを多く摂取する制酸薬とアルツハイマーのリスクは無関係という5年間の追跡調査。

アルツハイマー病の原因は不明な点が多く、Al摂取との関係も分かっていない。少なくともAl製容器から溶出するAlや、日常生活で摂取するAlの量は明らかに少なく、過度に心配する必要はない。

<http://hfnet.nih.gov/jp/contents/detail970.html> より抜粋



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター
KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.



Thank you for attentions.

東北大学 金属材料研究所 関西センター
正橋 直哉

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

072-254-5603 (大阪) 022-215-2117 (仙台)