

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

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

一円玉で馴染みのあるアルミニウムは軽くて加工が容易で、私たちの生活には欠かせない金属です。その灰色の表面は薄い酸化膜で覆われているため、耐食性に優れます。アルミニウムは原子番号が 13 で、地球上で 3 番目に存在量が多い元素 (7.56%) です。密度は 2.70g/cm^3 で鉄の 35%、融点は 660°C で鉄よりも 875°C も低温です。また、熱伝導性や電気抵抗率は、それぞれ $237\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 、 $28.2\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ と高く、銅ほどではありませんが (それぞれ銅の約 60% の値)、鉄の 2.8 倍、3.6 倍の値を示します。

アルミニウムの語源は、ナスの漬物の色の安定化やウニの加工時の型崩れ防止に使用するミョウバン ($\text{K}_2\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$) に関係します。ミョウバンは “alumen” と記載されますが、その製法は天然石 “alunite” (アルナイト、 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) を仮焼後に、大気中に放置して硫酸か熱水で浸出し結晶化させて製造します。1761 年にフランスの化学者モルボー (L. B. G de Morveau, 1737-1816) が “alumen” の基本物質を “alumine” (アリュミーヌ) と命名し、1787 年フランスの化学者ラボアジエ (Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743-1794) が、この “alumine” が未知の金属の酸化物と考案しました。そして 1807 年にイギリスの化学者デーヴィー (Humphry Davy, 1778-1829) が、“alumen” からアルミニウム酸化物を分離して “aluminium” (アルミアム) と命名しましたが、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) と命名されました。また、デンマークの物理学者エルステット (Hans-Christian Ørsted, 1777-1851) は、アルミニウム酸化物から合成した塩化物にカリウムを加え、少しずつ熱を加えることで、少量ですが純度の低いアルミニウムを発見しました。米国化学会はアルミニウムの表記に “aluminium” を使用しています。しかしフランスの化学者ドービルは元の言語 “alumen” に近い “aluminium” (アルミニウム) を提唱し、米国以外ではこの用語が使用されています。

アルミニウムはボーキサイト鉱石から製錬されます。ボーキサイトとは Al_2O_3 を 40~60% 含有し、残りは SiO_2 、 TiO_2 、Fe の酸化物から成っています。フランスの鉱物学者ピエール・ベルチェ (Pierre Berthier, 1782-1861) が 1821 年にフランス南部のレ・ボー・ド・プロヴァンス (Les Baux-de-Provence) で発見したことに因み、ボーキサイトと名づけられました。ベルチェはリン鉱石の研究でも業績を上げ、エッフェル塔に名前を

刻まれた 72 人のフランスの科学者の一人です。このボーキサイトは粉碎後に、NaOH を加えて 175°C に加熱して NaAl(OH)_4 とし、冷却後に Al(OH)_3 を析出させます。その後 Al(OH)_3 を 980°C で脱水し Al_2O_3 に精錬します。このプロセスを発明者のオーストリア化学者のバイヤー (Karl Josef Bayer, 1847-1904) に因んで、バイヤー法と称します。このようにして製錬した Al_2O_3 から Al を精錬します。まず氷晶石とフッ化ナトリウムを 1000°C で融解後、バイヤー法で製造した Al_2O_3 を添加して炭素電極で電気分解します。その結果、Al は融けて陰極に溜まり、O は最終的に CO となります。この方法は 1886 年に発明され、発明者のホール (Charles Martin Hall, 1863-1914) とエルー (Paul-Louis-Toussaint Heroult, 1863-1914) に因んで、ホールエルー法と称します。



ルイベルナル・モルボー
(1737-1816)
ミョウバンの基本物質を
アルメンと命名



アントワヌ・ラボアジェ
(1743-1794)
アルメンが未知の物質
の酸化物と提案



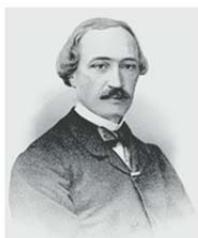
ハンス・エルステッド
(1777-1851)
アルミナからアルミ分離



ハンフリー・デーヴィー
(1778-1829)
アルミナからアルミ分離



ピエール・ベルチェ
(1782-1861)
ボーキサイトの発見



カール・バイヤー
(1847-1904)
アルミナ精錬の確立



チャールズ・ホール
(1863-1914)
アルミ精錬の確立



ポール・ルイス・エルー
(1863-1914)
アルミ精錬の確立

図1 アルミニウムに関する科学者たち

ホールエルー法は電気を大量に消費するため、しばしばアルミニウムは「電気の缶詰」と揶揄されます。しかしリサイクリングをした場合、軽金属協会の試算によると、その生産に必要なエネルギー量は地金生産の際の 3.7% に過ぎないそうです。ここにアルミニウムの回収、すなわち資源の有効活用の大義名分が成り立ちます。

資源としてのボーキサイトの埋蔵量は、ギニア、豪州、ベトナム、ジャマイカ、ブラジルの上位 5 ヶ国で 72.6% を占有していますが、ボーキサイトの生産量は豪州、ブラジル、中国、ギニア、インドの順で 5 ヶ国で 70.8% を占有しています。そしてアルミニウム地金の生産量は、中国、ロシア、カナダ、米国、豪州の順で、とりわけ中国の生産量は年々増加し、2011 年統計では世界生産量 (44,624 千トン) の 40% を占有します。

2. アルミニウム合金

純 Al は展延性や耐食性に優れることから、電気用品や日用品などに広く使用されます。Al の低強度を補うためには、冷間加工を施して強化しますが、それでも強度が不足な場合、合金化が施されます。Al は Mg を除き他の元素との間で広い固溶体を形成しませんので、「固溶強化」は期待できません。そこで、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することで強化を施す、「析出強化」が利用されます。このような合金元素として、Cu、Si、Mg、Zn が有効で、多様な合金が使用されています。

Al 合金は、板や押し出し材など向けの「展伸用合金」と鋳物やダイカスト向けの「鋳造用合金」に分けられ、さらに熱処理により析出強化する「熱処理型合金」と「非熱処理型合金」に分けられます。表 1 は JIS 規格による展伸用 Al 合金の分類ですが、国際アルミニウム合金目に倣い 4 ケタの数字で表記します。記号の意味の詳細な説明は割愛しますが、加工と時効による強化は合金元素の種類と添加量に強く依存し、細かく分類されています。表中の 1000 系、3000 系、4000 系、5000 系が非熱処理型合金で、2000 系、6000 系、7000 系が熱処理型合金です。

表 1 JIS 規格の各種 Al 合金の特徴

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 ₃₂ (Al,Zn) ₄₉ :析出硬化

Al 合金は一般に耐食性と強度の両立が難しく、用途により合金が大きく異なります。飛行機の機体材料などに使用される「ジュラルミン」(JIS 記号 2014, 2017) は Al-Cu 系を基本とし、後述する析出相により高強度化をはかった合金ですが、Mg, Si 添加により Mg₂Si 金属間化合物を析出させた「超ジュラルミン」(JIS 記号 2024) や、Al-Zn 系を基本とした「超々ジュラルミン」(JIS 記号 7075, 7N01) は更なる高強度を得ています。一方、耐食合金として有名な Al-5Mg 合金「ヒドロナリウム」(JIS 記号 5056) は、耐海水性に優れ、船用部品やカメラフレームに使用されています。

3. 析出強化

Al は他の元素を固溶し難いことに起因して固溶強化が有効でないため、析出強化を利用して低い強度を改善しています。析出強化は、下の Orowan の式で説明されるように、析出粒子を微細に分散させることで強度が増加します。これは、析出粒子間の平均距離が小さいほど、強度を支配する転位の運動を抑制することが原因です。転位が運動しにくくなると、原子の移動が妨げられる強度は増加します。

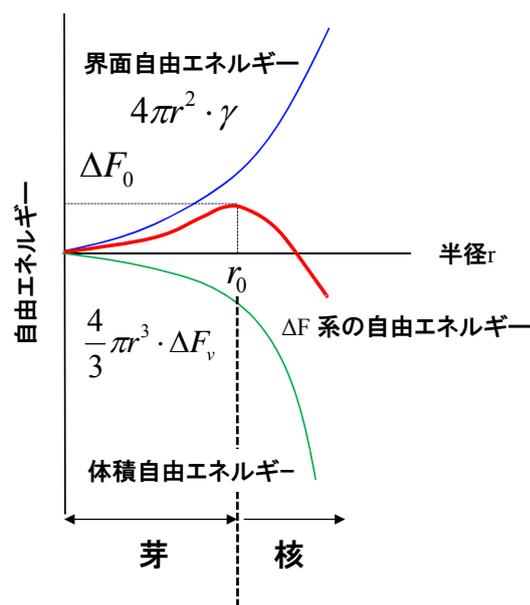
$$\tau_f = \tau_0 + \alpha \cdot G \cdot b / \lambda \dots \dots \dots (1) \text{Orowanの式}$$

λ : 粒子間距離、 G : 剛性率、 α : 結晶構造に依存する係数

b : バーガスベクトル、 τ_0 : 摩擦応力

Al は他の元素が固溶し難いため、高温から急冷して過飽和に固溶させ析出物の原料とします。この処理を「溶体化処理」と称し、溶体化処理後に溶解度曲線以下の温度で保持することを「時効」と言います。時効は核生成を促進させるとともに、低温熱処理のため析出物の成長が抑えられ、微細分散が可能です。この析出物が転位の運動に障害となり強度をもたらします。

過飽和固溶体中に半径 r の新相が析出すると、その時の自由エネルギー ΔF は、新相析出に伴い形成される界面のエネルギー増加分 ($4\pi r^2 \cdot \gamma$) と、析出粒子の体積分だけ減少する自由エネルギー変化分 ($4/3 \cdot \pi r^3 \cdot \Delta F_v$) の和となります。ここで γ は単位面積あたりの新相の界面張力、 ΔF_v は新相析出に伴う単位体積あたりの自由エネルギー減少です。 ΔF は r の関数ですから、 r で微分すると ΔF 最大ときの r が計算できます (図 2)。この時の r を「臨界核半径」と言い、この値より低いと ΔF は増加する方向なので、析出相は形成されません。しかしこの値より大きいと、成長に伴い ΔF は減少しますので、析出相が生成します。前者は「芽 (embryo)」、後者は「核 (Nucleus)」と称します。



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

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

図2 自由エネルギーと析出物半径の関係

図3はAl-Cu二元系のAl側状態図ですが、赤線の組成の合金を α 単相域から溶体化処理後に時効を施すと、時効時間に応じて図4のように硬さが変化します(図4は130°Cで時効)。硬さの変化は、微細析出物の形態変化に対応します。硬度増加の初期は、過飽和固溶のCu原子は、厚さ1原子層、直径1nm程度に集合し、これを「GP帯」と称します。時効時間の増加と共にGP帯の厚みは増加し、原子の格子並びはAlの格子並びと連続します。これを「整合」と称します。AlとCuの原子サイズ(Alは0.118nm、Cuは0.117nm)はわずかですが異なりますから、集合体の周りに格子歪みが発生し、転位が運動する際の抵抗となります。更に時効時間が増加すると、集合体の厚みは10nm、幅が100nm程度にまで成長します。この時、原子の格子並びは元のAlの格子並びとは部分的にしか連続しないため、転位の運動への抵抗はさらに大きくなります。このような集合体を θ' 相、原子の並びの部分的な連続性を「部分整合」と称し、硬さは最高値に達します。そしてさらに時効時間が長くなると、 θ' 相は安定相である θ 相(CuAl_2)に変わり、厚さや幅は1 μm になり、原子の格子並びに連続性は見いだされません。この状態を「不整合」と称します。粒子サイズが大きくなり粒子間隔が増加するため、上述のOrowanの式から強度増加は望めなくなり、硬度が低下します。最高硬度までの時効を「亜時効」、硬度が低下する時効を「過時効」と称します。

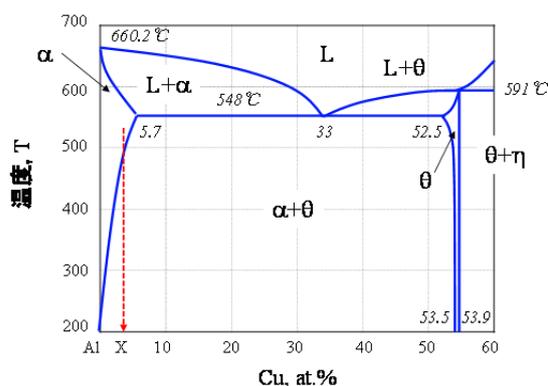


図3 Al-Cu二元系のAl側状態図

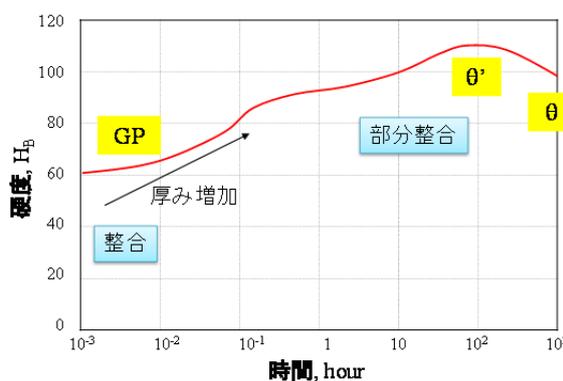


図4 Al-4%Cu合金の130°C時効硬化曲線

Al合金の時効による析出強化で注意しなくてはならない点が二点あります。その一つは、時効温度を誤ると析出相消失に伴う軟化がおこることです。この現象を、「復元」と称しますが、復元の原因は、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、が挙げられます。もう一点は、微細析出物が粒界に優先的に析出するために粒界脆化を促進する点です。析出に伴う界面エネルギー変化は、粒界ではマトリクスに比べ粒界のエネルギー分だけ少なくてすみますから、粒界が「優先析出」の場所になります。その結果、粒界近傍の固溶原子は粒界析出物に消費されて溶質原子が枯渇し、無析出帯 (precipitation free zone の略で PFZ) が形成されます。

4. アルミニウムの腐食

Al は表層に耐食性に優れる自然酸化膜が形成され、結果として耐食性が良いとされています。耐食性とは、大気中で錆びないとか腐食しないということですが、ここで重要なのは大気中の水分（湿気）と金属の反応です。

図 5 は Al のアノード反応とカソード反応を電極電位と反応速度の関係として模式的に描いたものです。金属が腐食することは、金属イオンが生成する、すなわち陽イオン（プラスイオン）

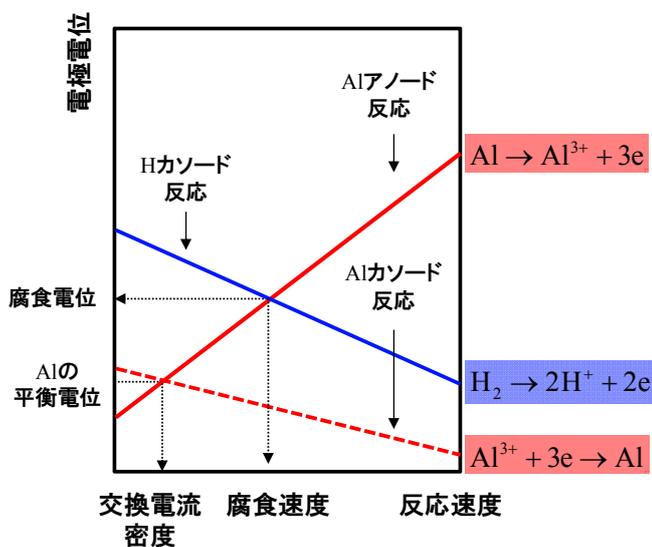
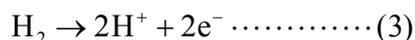
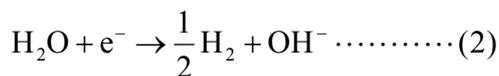


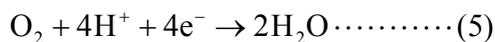
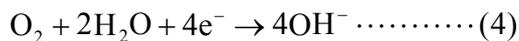
図5 AlとHのアノードおよびカソード反応

を生成するということから、Al は酸化反応（これをアノード反応と称します）によりイオン化（溶解）し、電子を生成することになります（図中赤線）。一方、反応には必ず逆の反応があり、電子を受け取る還元反応（これをカソード反応と称します）が存在します。Al の場合には陽イオンが還元されて元の Al に戻る（析出）こととなります（図中赤点線）。アノードとカソードの両反応が、同じ速度で進行して見かけ上、Al が溶解も析出もおこっていない時、その時の電位を、「Al の平衡電位」と称しますが、正確な実測が難しいほど極めて低い値です。またこの時の電流密度を「交換電流密度」と称します。

一方、水に目を向けると、水の酸化は酸素発生、還元は水素発生ですから、水素イオン濃度、すなわち pH によって平衡電位が変化します。水の還元反応（電子を受取）は(2)式ですが、水素からみると酸化反応（電子を放出）で(3)式となり、この時の電位は水素の平衡電位となります。図 5 の青線が(3)式に相当します。



酸の中に Al を置くと Al が溶けだすのは、Al のアノード反応（酸化）と H のカソード反応（還元）が平衡したことで、図 5 ではそれぞれ赤線と青線で頭わされ、交点の電位が腐食電位、反応速度が腐食速度となります。同様に、水の酸化反応は(4)式ですが、酸素から見ると還元反応で(5)式のように書くことができます。



(3)式と(5)式の反応の平衡電位はネルンストの式で計算できますが、水素イオン濃度、すなわち pH の関数としてプロットすることができます。

さて、Al の腐食に話を戻しましょう。Al の電極電位と pH の関係は、図 6 の様に 4 つの領域に分割できます。この図から明らかなように、金属 Al が安定に存在できるのは電極電位が卑（マイナス方向に大きい）な時で、それ以外は、中性域では水和酸化物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、酸性域では Al^{3+} 、アルカリ性域では AlO_2^- がそれぞれ安定です。即ち、中性域では Al は腐食しないで水和酸化物を形成しますが、酸性域とアルカリ性域では腐食が occurs。図 6 に、(3)式と(5)式の平衡電位を書き加えてありますが、(3)式で導き出される平衡電位よりかなり還元方向に電位を変化させないと、金属 Al は存在できません。即ち、水との共存下では Al は酸化され、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ となります。この $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が Al の不動態膜で腐食しにくいために、Al は耐食性を示します。

Al の耐食性を掘り下げると、不動態膜の絶縁性が高いために電子が流れず、水分と接しても不動態膜が還元され難いということです。しかし、不純物や合金元素が存在すると、絶縁性が損なわれ、カソード反応（Al の還元）がおこってしまいます。したがって、Al は不純物の少ない高純度ほど耐食性が良いこととなります。

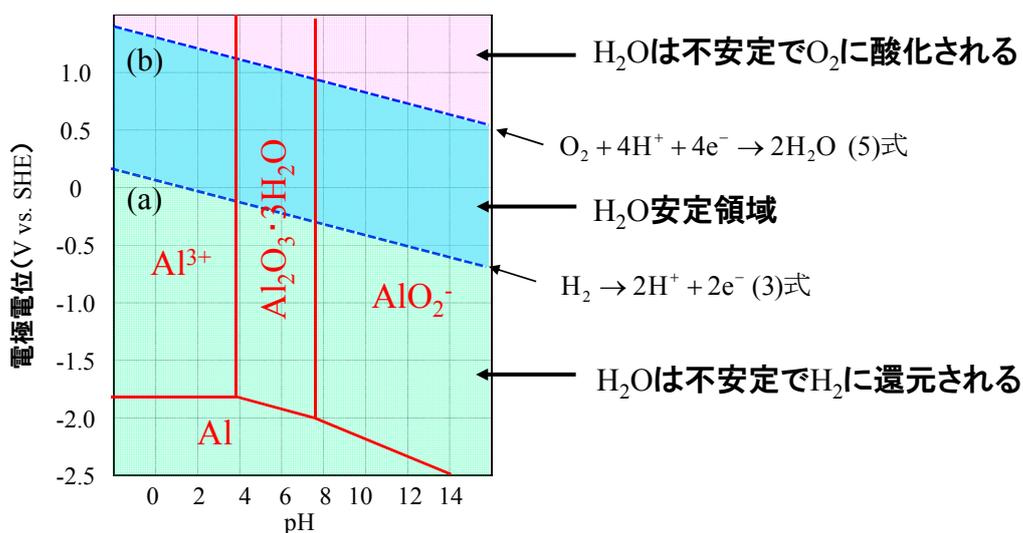


図6 AlのpH-電位平衡図(本文中の(3)と(5)式の平衡電位を青点線で加筆)

5. 陽極酸化

硫酸などの酸の水溶液中で Al を陽極にして通電すると、Al は酸化されて Al^{3+} となって溶液に溶解し、陰極では H^+ が還元されて H_2 ガスが発生します。通常、酸の水溶液を電気分解すると、陽極からは O_2 が発生しますが、Al の場合は、陽極表面近傍の Al^{3+} が O と結合して Al_2O_3 を形成します。このように金属を陽極として、電気分解により酸化物を生成させることを、「陽極酸化」と称します。

陽極酸化皮膜は、図 7 に示すように直径 10~50 nm で、高さが 100~300 nm の蜂の巣状の多孔質組織です。多孔質組織の底には厚みが 20 nm 程度の「バリアー層」と称する膜が Al の上に形成されます。実用的には孔部は水酸化アルミニウムで塞いで表面を平坦にし、これを「封孔処理」と称します。封孔の際には、有機染料による着色を施すことで、多彩な色に仕上げることができます。着色には有機染料を用いず、Ni、Sn、などの金属を含む水溶液で二次電解を行い、皮膜の微細孔中に金属やその酸化物を電気化学的に析出させて着色する方法もあります。

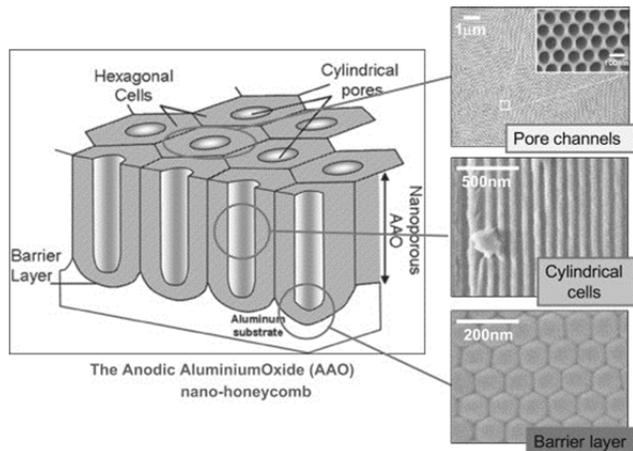


図7 多孔質陽極酸化膜の構造

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

多孔質酸化皮膜が形成される原理は、陽極酸化の時間経過に伴う電流変化から以下のように説明されています。まず、電解直後は、均一なバリアー層が Al 上に生成します (a)。続いてバリアー層は体積膨張により酸化層表面は凹凸になります (b)。そして凹部は電流密度が高く凸部は電流密度が小さいため、凹部は電場の作用と溶解作用により細孔が発生します。一方、細孔の一部は孔の成長を中断し、他の孔は逆に成長します (c)。この結果、孔は深くなり一定孔数の細孔を形成します (d)。

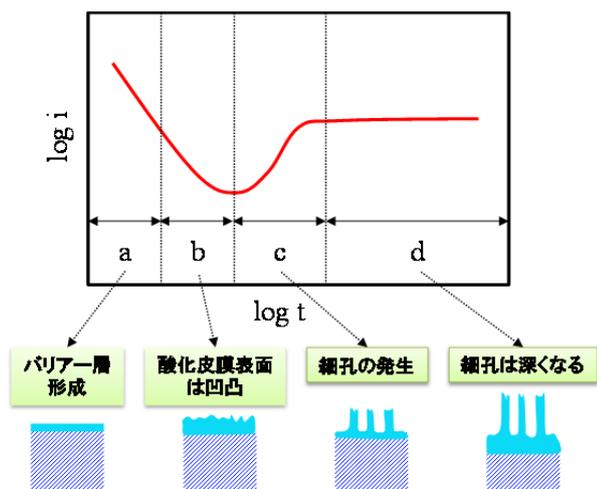


図8 多孔質陽極酸化膜形成の模式図

6. アルミニウムの電気と熱の伝導性

電気を運ぶ送電線にはAlが多用されています。Alの電気伝導率はCuに比べ61%なのに、どうして送電線に使用されるのでしょうか？この理由は、AlがCuに比べ軽いからです。Alの密度は 2.7 g/cm^3 、Cuの密度は 8.9 g/cm^3 ですから、同一体積であればAlはCuの約1/3の重さとなります。つまり同じ重さの線材では、AlがCuと比べると約1.8倍に線径を太くできます。そして、電気が流れる際の抵抗は、断面積に反比例しますので、同じ重さの線材ならばAlの電気抵抗はCuの電気抵抗の1/2になります。軽くて電気抵抗の低いAl線材を使用することで、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ます。電流を流すと抵抗熱が発生しますが、熱放散を良くして温度上昇を抑制するために、電線は裸線で使用します。Alの場合、薄い酸化層で覆われていますが、電圧を印加すると絶縁破壊しますので、熱放散は容易です。ただし、Alは強度が低いために、送電線として使用する場合、鋼ワイヤーを芯とします。

Alの熱伝導率($237 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)はFe($84 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)の約3倍で、Cu($398 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)ほどではありませんが、金属の中では熱をよく伝える物質です。そのため、冷暖房装置、熱交換器、飲料缶などに利用されます。またパソコンのCPU（中央処理装置）の過熱防止のために、放熱フィンやヒートシンク、筐体などにもAlが使用されています。そして前節で紹介した陽極酸化処理を施したアルマイトは、耐食性が高いだけでなく高い熱伝導性を活かし、調理器具として多用されます。これは調理において早く加熱できることで、温度ムラが少なくなるという効果があるからです。

私たちの身の回りでAlとFeが競い合う品物に飲料缶があります。Al缶は0.1 mmの厚みで、350ml缶の重さは約15gです。それに対してスチール缶は0.2 mm厚で、350ml缶の重さは約28gです。Al缶は薄くて軽いですから、スチール缶より持ち運びに便利です。さらに熱伝導性が高いので、冷やすのも、温めるのもスチール缶より有利です。難点は強度がスチール缶に比べて乏しいため、外力で損傷する事故が起こり易い点です。しかし、CO₂が飲料に溶け込んでいる炭酸飲料では、CO₂が缶内の気相部に充満し内側から圧力が缶内壁にかかることで、Al缶の強度を向上させることができました。その結果、我が国の飲料缶の素材はAl缶が53%でスチール缶の使用量を超えました。一方で、スチール缶は熱伝導が悪いぶんだけ冷め難いため、熱い飲み物の保存には適しています。また、Al缶に比べて強度が高いために、飲み物の高温・高圧殺菌時の不測の缶の変形が起こりにくいという特徴があります。第一節で記載したように、Al地金の製造コストが高いことからAl缶のリサイクルの有効性が認識されていますが、選別という点では磁石で選別可能なスチール缶のコストは低く、スチール缶の長所と言えるでしょう。

7. 最後に

Al の健康への影響として一頃賑わったのがアルツハイマー病との関与です。成人の 1 日当たりの Al 摂取量は 12~14 mg ですが、99 %は吸収されず残りも腎臓を通過して排泄されます。体内には常時、35~40 mg の Al が存在し、肺や骨（わずかに血液、脳）にも存在しますが、Al が欠乏したからと言って病気にはならないようです。また、吸収や排泄機能が低下して、たとえ体内の Al 蓄積量が増加しても、透析脳症をおこす量よりはるかに少量だそうです。ではなぜ、Al がアルツハイマー病に関与すると疑われたのでしょうか？図 9 の左の枠内の四項目がその原因です。しかし、現在は図 9 の右側の理由から、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いため、過度に心配する必要はないとされています。

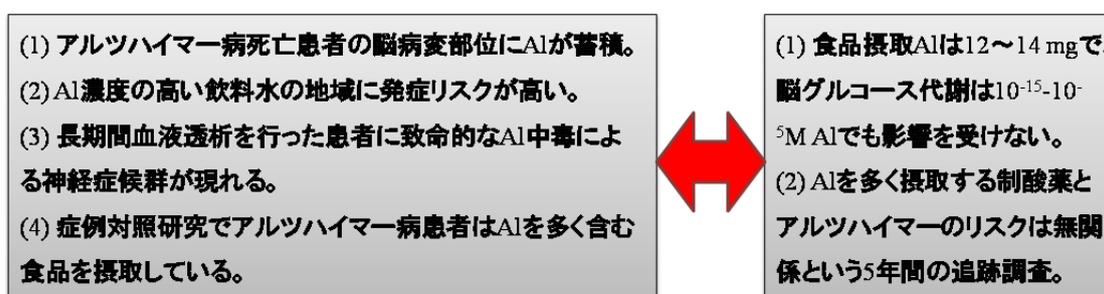


図9 Alとアルツハイマー病を結びつける要因

昨年 7 月 28 日に横浜で日本国際切手展開催が開催されました。発行された 3 種の記念切手のうちの 1 種は、我が国で初めての金箔製切手でした。その絵は、金属に凸凹を付けたエンボス加工で描かれていましたが、薄い金箔では凸凹加工が困難ですので Al 箔が重ねてあります。つまり Au と Al のクラッド箔が使用されています。軽量性と耐食性、そして加工性という Al の特徴を利用した斬新な使い方と言えるでしょう。このように Al はその特徴を活かし、私たちの身の回りで益々用途の拡大が期待される金属と言えるでしょう。



図10 日本国際切手展2011(金箔付)切手