

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成19年7月12日(2007.7.12)

【公表番号】特表2003-500543(P2003-500543A)

【公表日】平成15年1月7日(2003.1.7)

【出願番号】特願2001-500009(P2001-500009)

【国際特許分類】

C 2 2 C 21/00 (2006.01)

B 2 2 D 11/00 (2006.01)

B 2 2 D 11/049 (2006.01)

B 2 2 D 11/20 (2006.01)

B 4 1 N 1/08 (2006.01)

B 4 1 N 3/03 (2006.01)

C 2 5 F 3/04 (2006.01)

【F I】

C 2 2 C 21/00 M

B 2 2 D 11/00 E

B 2 2 D 11/049

B 2 2 D 11/20 A

B 4 1 N 1/08

B 4 1 N 3/03

C 2 5 F 3/04 A

【誤訳訂正書】

【提出日】平成19年5月17日(2007.5.17)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】アルミニウム合金板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平版印刷板用の支持体として使用されるアルミニウム合金板に圧延するのに適した、アルミニウム合金インゴットであって、

アルミニウム合金の成分が、

Si 0.05～0.20重量%、好適には0.06～0.14重量%

Fe 0.15～0.40重量%、好適には少なくとも0.2重量%

他の成分 各成分それぞれが0.05重量%以下で、かつ、合計が0.15重量%以下

Al 残部

であり、

アルミニウム合金インゴットは、結晶粒微細化されていないことを特徴とする。

【請求項2】 Fe/Siの重量比は、2.5～5.5である請求項1記載のアルミニウム合金インゴット。

【請求項3】 Fe含有量は、0.25～0.4重量%である請求項1または2記載のアルミニウム合金インゴット。

【請求項4】 水素含有量は、0.25 ml/100 g以下である請求項1～3のいずれかに記載のアルミニウム合金インゴット。

【請求項5】 羽毛状結晶粒および／または柱状結晶粒を含んでなる請求項1～4のい

ずれかに記載のアルミニウム合金インゴット。

【請求項6】 500 μ m以上の長さの粒子を含んでなる請求項1～5のいずれかに記載のアルミニウム合金インゴット。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のアルミニウム合金インゴットを製造する方法であって、

アルミニウム合金の溶融体を準備する工程と、所望により溶融体を脱ガスする工程と、溶融体を鋳造する工程とを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項8】 溶融体を、少なくとも60 mm/分の鋳造速度でDC鋳造する請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 平版印刷板用の支持体として使用される、アルミニウム合金板であって、

アルミニウム合金の成分が

Si 0.05～0.20重量%、好適には0.06～0.14重量%

Fe 0.15～0.40重量%、好適には少なくとも0.2重量%

他の成分 各成分それぞれが0.05重量%以下で、かつ、合計が0.15重量%以下

Al 残部

であることを特徴とするアルミニウム合金板。

【請求項10】 Fe/Siの重量比は、2.5～5.5である請求項9記載のアルミニウム合金板。

【請求項11】 Fe含有量は、0.25～0.4重量%である請求項9または10記載のアルミニウム合金板。

【請求項12】 固溶体中の鉄は、0.0018～0.0051 重量%である請求項9～11のいずれかに記載のアルミニウム合金板。

【請求項13】 請求項9～12のいずれかに記載のアルミニウム合金板を製造する方法であって、

アルミニウム合金の溶融体を準備する工程と、所望により溶融体を脱ガスする固定と、溶融体を鋳造してインゴットを形成する工程と、インゴットを圧延してアルミニウム合金板を形成する工程とを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項14】 溶融体を、少なくとも60 mm/分の鋳造速度でDC鋳造する請求項13記載の製造方法。

【請求項15】 請求項9～12のいずれかに記載のアルミニウム合金板を含んでなる、平版印刷板用の支持体であって、

支持体表面が、電解グレイニングされていることを特徴とする支持体。

【請求項16】 電解グレイニング用の電解液として、硝酸を使用する請求項15記載の支持体。

【請求項17】 請求項15または16記載の支持体と、その表面のフォトリソミック層とを含んでなる平版印刷板。

【請求項18】 平版印刷板用の支持体として使用される、アルミニウム合金を含むDC鋳造材料であって、

アルミニウム合金の成分が、

Si 0.05～0.20重量%、好適には0.06～0.14重量%

Fe 0.15～0.40重量%、好適には少なくとも0.2重量%

他の成分 各成分それぞれが0.05重量%以下で、かつ、合計が0.15重量%以下

Al 残部

であり、

アルミニウム合金インゴットは、結晶粒微細化されていないことを特徴とする。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、電解グレイニング（または、電解砂目付け、electrograining）を行い平版

印刷板用の支持体を提供するのに適合したアルミニウム合金板に関する。この目的に実際に使用されている合金は、AA 1050A系アルミニウム合金である。アルミニウム合金板に、グレイニング、特に硝酸電解液を用いた電解グレイニングを実施した場合に、種々の表面欠陥を示さないような満足のゆくグレイニング性（または、グレイニング応答性、grain ing response）を達成すべく、溶融金属から圧延金属板までの多数の変形工程に対し、注意を払うべきである。本発明は、良好なグレイニング性を示すアルミニウム合金板およびその経済的な製法に関する。

【0002】

（従来の技術）

EP-A-0581321は、平版印刷板用の支持体の製造法を開示しており、この製法によれば、溶融アルミニウムから直接、アルミニウムを連続鋳造して、薄板を形成し、得られた薄板を冷間圧延し、熱処理し、平滑矯正処理し、次いでラフニング（または粗面加工、roughening）している。このアルミニウム支持体の成分は、0.4%～0.2%のFe、0.20%～0.05%のSi、0.02%以下のCuおよびAl（99.5%以上の純度）である。鋳造品の粒径は、2～500 μmである。

【0003】

EP-A-0672759の開示によれば、平版印刷板用の支持体は、 $0 < \text{Fe} \leq 0.2$ 重量%、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.13\%$ 、 $99.7\% \leq \text{Al}$ 、および不可避免的不純物（残部）を含んでなる。

【0004】

先行文献〔S Brusethaug: special print of the documentation of 8th ILMT, 1987, Loeben - Vienna〕は、DC（またはダイレクトチル、direct chill）鋳造し圧延するインゴットにおけるもみの木（fir-tree）構造に対するプロセスパラメーターの作用を開示する。この文献は、90 mm/分の鋳造速度およびFe/Si比率=2のインゴット組成を開示する。

【0005】

先行文献〔Light Metals: 1999, p. 749～754（Furu）〕は、アルミニウム圧延板のバンディング（banding）に対する、鋳造材の微細構造およびその後の処理についての作用を開示する。また、この文献は、もみの木構造の問題および使用した種々の結晶粒微細化（refining）粒子に関し、B:Tiの比率を変化させて検討している。

【0006】

（発明の開示）

本発明の1つの要旨によれば、本発明は、平版印刷板用の支持体として使用されるアルミニウム合金板に圧延するのに適合した、アルミニウム合金インゴットであって、

アルミニウム合金の成分が、

Si 0.05～0.20重量%、好適には0.06～0.14重量%

Fe 0.15～0.40重量%、好適には少なくとも0.2重量%

他の成分 各成分それぞれが0.05重量%以下で、かつ、合計が0.15重量%以下

Al 残部

であり、

当該アルミニウム合金インゴットは、結晶粒微細化されていないことを特徴とするインゴットを提供する。

【0007】

Fe/Siの重量比は、2.5～5.5、好適には2.5～4.9とすることができる。Fe/Siの重量比の上限値は、より好適には、4.5である。

【0008】

Si含有量は、より好適には0.08～0.10である。

【0009】

Fe含有量は、より好適には0.25～0.4、より好適には0.25～0.35である。

【0010】

好適には、本発明の合金に使用される一次アルミニウムの純度は、99.5 %である。このグレードのアルミニウムは、容易に市場から入手でき、99.7%純度のような、より高いグ

レードのものよりも、安価である。一次アルミニウムは、不可避免的に鉄を含んでおり、この鉄は、精錬工程において除去しきれない不純物(natural impurity)として混入する。鉄は、固体アルミニウム中への不溶性が非常に高いため、鑄造構造(鑄造組織)において、主に、第二相である金属間化合物粒子として存在する。合金において、鉄含有量がより多いほど、これら金属間化合物相の容積分率および数密度(number density)は、より大きくなる。0.15~0.40重量%、好適には0.25~0.35重量%の鉄含有量を得るには、一般に、基金属スメルター(または、精錬材、smelter)へ少量の鉄を添加する必要がある。上記含有量の鉄は、3つの理由から望ましい。第1に、その後のサーモメカニカル処理による再結晶化において、核生成サイトの形成に充分なほどの粗大粒子(coarse particle)を提供することができ、組織の方位がランダムになること(random texture component)を促進する。第2に、多量の鉄が粗大粒子として存在するものの、各デンドライト(または、樹脂状組織)の中央の固溶体に充分な濃度の鉄が存在することが保証される結果、中間焼鈍温度において、実質的に過飽和となり、これにより、当該組織は、中間焼鈍の間に、構造内の多くの部分での、核の析出および成長によって、固溶体中、一定の鉄濃度を達成することができる。よく知られているように、電解グレイニング性を制御する一次ファクターは、固溶体中の種々の元素による作用の組み合わせである。このため、この組み合わせによって、結晶粒を横断する全ての位置において、一定の電解グレイニング性を保証することを促進することができる。第3に、中間焼鈍による固溶体中の均一な鉄濃度によって、微細構造は、最終厚さ(または、ゲージ、gauge)の製品が、その後にプレートベーキング工程(plate baking process)に付される際に、局所的な再結晶化(したがって、軟化および歪(distortion))が少なくなるようである。

【0011】

また、ケイ素も、精錬工程において、除去されない不純物として、代表的には約0.05重量%またはそれ以下の濃度で存在する。0.05~0.20重量%、好適には0.06~0.14重量%のケイ素濃度を得るには、ケイ素をスメルター金属に慎重に添加することができる。鉄の場合と異なり、ケイ素は、固体アルミニウムへの溶解度が適度であるため、急速に拡散することができる。凝固の終了時点で、合金中ケイ素の大半が固溶体内に存在する。ケイ素および鉄の濃度は、最終厚さ(またはサイズ、gauge)において、電解グレイニング性が最適となるように選択することができる。しかしながら、この選択は、結晶粒微細化および鑄造手順(practice)の両者と密接に関係する。

【0012】

合金のFe/Siの重量比は、2.5~5.5、好適には2.5~4.9、例えば最大で4.5である。なぜなら、この範囲外では、グレイニング性が劣りうるからである。

【0013】

水素は、固体アルミニウム中に実質的に不溶性である。合金中の水素ガス含有量は、凝固の間に、残留液体に強力に分配し、そこで、水素ガスは、泡沫(bubble)を核生成し、鑄造品においてポロシティーを形成する。工業的方法で通常達成される水素ガス濃度では、かかるポロシティーは、一般に、各結晶粒または各セルまたは各デンドライトの間の境界にそって、存在するマイクロポロシティーとして存在するようである。マイクロポロシティーは、鑄造後、再加熱の間に成長し得る。本発明者らによれば、過剰のマイクロポロシティーは、許容できないほどの筋を電解グレイニングした表面上に形成するであろうことを、見出した。溶融体中に含まれうる水素ガスの最大濃度は、以下に説明するように、鑄造品中の結晶粒の構造に依存する。溶融金属中の水素ガス含有量が多過ぎると、結晶粒界において、マイクロポロシティーを形成する傾向を示す。結晶粒微細化されていないインゴットの場合のように、結晶粒が粗大であると、ポロシティーの分布は、電解グレイニングに欠陥を引き起こすのに充分な粗さとなる。溶融体中の水素ガス含有量は、鑄造の少し前に、溶融体を脱ガスすることによって減少させることができる。

【0014】

平版印刷板用の支持体として使用されるアルミニウム板は、結晶粒微細化されており、これには、2つの重大な理由が存在する。結晶粒微細化剤(refiner)を平版印刷板用の

インゴットに添加する、主要な理由は、皮ムキ深さにおいて、等軸状に小さく（約100 μm ）不規則に配向する結晶粒を、均一に分布させることである。

【0015】

結晶粒微細化剤の使用に関連する付加的な理由も、またポロシティーに関係する。結晶粒の微細で不規則な分布を確保することに加え、鑄造品単位容積当たりの粒界の表面積増加（これは、結晶粒微細化剤の使用に起因する）は、また、同じ水素ガス濃度で、結晶粒微細化をしていない鑄造品と比較して、鑄造品中のマイクロポロシティーの微細化という、利点を有する。前記したように、過剰のマイクロポロシティーは、許容できないほどの筋を最終厚さの電解グレイニング生成物にもたらす。その結果、結晶粒を微細化した微細構造は、結晶粒を微細化していない構造よりも高い濃度の水素ガスに対し、耐性を示すことができる。

【0016】

結晶粒微細化剤を使用しない場合、または結晶粒微細化剤が有効に作用しない場合（例えば、不十分な結晶粒微細化剤を添加した場合、温度があまりにも高いためや、接触時間があまりにも長いためや、Zrのような結晶粒微細化剤にとって有害な元素が存在するため結晶粒微細化剤が有効ではない場合など）、羽毛状の双晶を有する、または柱状晶の非常に粗大な結晶粒が形成される。このような結晶粒の存在は、従来技術では、最終厚さの合金板の電解グレイニングの間に、欠陥（筋）の形成につながるものと、考えられていた。しかしながら、本発明者らによれば、粗大結晶粒の構造は、それ自体、最終厚さの電解グレイニング性に対し、悪影響を及ぼさないことが、判明した。

【0017】

DC鑄造アルミニウムインゴットにおいて、3つの成長形態が観察され、これらは、一般に、等軸形態、柱状形態および羽毛状形態と呼ばれている。微細な等軸結晶粒は、十分に結晶粒微細化した材料で多く認められる。インゴットを結晶粒微細化しない場合、柱状成長形態および羽毛状成長形態は、相互に競合し存在する。いずれが優位であるか、したがって、いずれが鑄造インゴットにおいて観察されるかは、温度勾配および合金組成を含め、種々のファクターに依存し、羽毛状形態は、高い温度勾配および合金元素の濃度で観察される傾向を示す。両方の成長形態は、鑄造インゴットにおいて比較的粗大な結晶粒構造を形成する。

【0018】

本発明のアルミニウムインゴットは、好適には、羽毛状結晶粒または柱状結晶粒、またはこれらの組み合わせを含み、粒径は、最も長い方向で測定して、500 μm を超える粒径とすることができる。

【0019】

柱状型の成長については、現れる結晶粒は、デンドライトの配列を含み、これは、局所的な熱流の方向に成長し、デンドライトの軸は、アルミニウムの結晶軸方向 $\langle 100 \rangle$ と平行である。他方、羽毛状晶（すなわち、羽毛状結晶粒）は、その特異的な形態のため、相互に整合（コヒーレント、coherent）境界と非整合（インコヒーレント、incoherent）境界とを一般に約100 μm の間隔をおいて含む、平行で双晶ラメラを含んでなる。このタイプの双晶は、非常に特異的であって、DC鑄造材料の他のタイプの結晶粒では、存在しない。（この双晶が存在するため、羽毛状結晶／結晶粒／成長なる用語は、しばしば、双晶結晶／結晶粒／成長と、同義に用いている）。

【0020】

羽毛状の「結晶粒」は、数センチメートルの寸法を有することができる（本明細書に用いられる「粒径」なる用語は、一般に、鑄造方向を横断するインゴット断面で測定したものである）。合金板インゴットについては、皮ムキを行う帯状（zone）領域において、最小の粒径は、約3または4 cmである。極端な場合には、羽毛状結晶粒は、シェル区域の境界から、インゴット全幅を横断するインゴット中心まで成長することができる。柱状結晶粒については、粒径は横断面内で、100 μm のオーダーから、数ミリメートル（例えば、約5 mm）までの範囲とすることができる。長さに関しては、いずれの場所でも、約0.5 mm～数

センチメートルである。柱状結晶粒は、代表的には、長さ／幅のアスペクト比が、少なくとも2で、しばしば5を超える。結晶粒微細化されていないインゴットでは、柱状結晶粒は、シェル区域内において、長さ約1~1.5 cmまでで存在でき、また恐らくはシェル区域を超えて存在することができる。

【0021】

合金の鑄造は、しばしばDC鑄造法で行なうことができる。鑄造速度は、局所的な凝固速度および冷却速度に影響を与える。このパラメーターは、（実際に達成可能なDC鑄造速度の範囲において）、鑄造によって達成される固溶体レベルに対し、殆ど影響を与えないが、金属間化合物相に対し、著しい作用を与えうる。この合金系では、平衡相は、通常、単斜晶 $Al_{13}Fe_4$ （正確な組成に依存）である。しかしながら、穏やかな凝固速度では、上記物質は、種々の準安定相、例えば斜方晶 Al_6Fe および正方晶 Al_mFe （ m の正確な数値は、不明であるが、恐らくは約4.5である。）によって置換される。凝固速度がインゴット内の距離によって減衰するにつれて、ある準安定相から別の準安定相への立体転移(spatial transition)を達成することができる。 Al_6Fe から $Al_{13}Fe_4$ への転移は、非常になだらかであるため、一般に問題は、起こらない。これとは対照的に、 Al_6Fe から Al_mFe への転移は、非常に急激であるため、1つの相を優先的に含有する各領域間において、非平面形で、非常に可変的で巨視的な境界を形成する。皮ムキ処理が、異なる種類の相が隣接する領域を表面に露出すれば、最終厚さの電解グレイニングの欠陥がまた見られる。 Al_mFe を含む領域は、しばしば「もみの木区域」と呼ばれている（これは、インゴットの垂直断面において見られる特徴的なエッチングパターンに起因する）。その結果、鑄造手順は、インゴットの皮ムキ深さにおいて、 Al_mFe 形成の危険を回避するように、選択される。本発明によれば、所定の鉄組成およびケイ素組成についておよび結晶粒微細化合金において、これを超えると Al_mFe が形成する臨界鑄造速度が存在することが、判明した。ケイ素濃度が増加するにつれて、この臨界速度は、減少する。臨界速度よりも遅い速度で鑄造することによって、有害なもみの木区域の形成を回避することができる。このため、本発明の組成は、好適には、 Al_mFe を含まない。

【0022】

しかしながら、 Al_mFe 相の形成の有無は、鑄造速度のみでは決まらない。また、インゴットは、この相の形成のために結晶粒を微細化する必要があることが知られている（その理由は、充分には理解されていない）。結晶粒微細化アルミニウム合金において、（皮ムキ深さでの、もみの木構造の形成を回避するための）最大可能な鑄造速度は、不都合なほどにゆっくりである。本発明の目的は、平版印刷板用の支持体として使用されるアルミニウム合金板に圧延するのに適合した、アルミニウム合金インゴットであって、一般に従来技術で可能であったものよりもより速い鑄造速度で鑄造されるアルミニウム合金インゴットを提供することである。

【0023】

本発明の目的を達成する工程は、結晶粒微細化されていないアルミニウム合金を使用することによってなされる。結晶粒微細化は、その程度が問題となり、 Al_mFe 相形成を引き起こすのに必要な量の結晶粒微細化剤は、実質的な結晶粒微細化作用を達成するのに必要な量と、等しいかそれよりも多い。その理由は、充分には理解されていないが、 Al_mFe 相の形成は、微細で実質的に等軸結晶粒の存在によって、促進されるようである。羽毛状または柱状結晶粒またはこれらの組み合わせは、上記相の形成にとって好ましくはない。 TiB_2 のような結晶粒微細化剤物質の単なる存在は、 Al_mFe 相の形成を促進するのに充分ではないようである。結晶粒微細化剤物質は、DC鑄造によって代表的に達成される鑄造速度において上記相が見られるように、実質的に結晶粒微細化が得られるのに十分な量および条件下に、存在する必要がある。本発明において用いられる「結晶粒微細化されない（非-結晶粒微細化）」なる用語は、インゴットが、結晶粒微細化剤によって処理されないことおよび／または実質的に全ての結晶粒が羽毛状または柱状結晶粒またはそれらの組み合わせである結晶粒構造を有することを、意味する。（場合により、等軸結晶粒は、非-結晶粒微細化インゴットの中央において見られるが、この等軸結晶粒は、合金圧延板の表面特

性に対し、何ら作用を及ぼさない。

【0024】

スメルター金属は、代表的には、約2 ppmのホウ素を含有することができる。非-結晶粒微細化合金は、一般に約5 ppm未満のホウ素しか含有していないか、または実質的に何ら、結晶粒微細化剤（例えば、二ホウ素チタン、炭化チタンなど）の粒子を含んでないか、または実質的に結晶粒微細化剤の添加がなされていない。平版印刷板用の支持体として使用される、非-結晶粒微細化インゴットは、0.004%未満のTi、好適には0.0030%未満のTi、恐らくは0.0025%未満のTiしか、含んでいない。これとは対照的に、結晶粒微細化を実施したインゴットは、通常0.005%またはそれ以上のTiを含んでいる。

【0025】

平版印刷板用のインゴットは、金属鑄造品1トン当たり、約0.5～2 kgのTi:B比が3:1のロッドの鑄造機ロンダー（または、樋、launder）への添加によって、結晶粒微細化することができる。種々の他の添加も実施することができる。例えば、Tiワッフル（waffle）を、炉に添加するか、またはAlTi5B1ロッドをロンダーに添加することができる。他の結晶粒微細化剤、例えばAl6Ti、およびTiC含有結晶粒微細化剤を使用することができる。結晶粒微細化剤の添加は、この結晶粒微細化剤が活性化するような条件下に、結晶粒微細化を引き起こすのに十分な量で実施する必要がある。

【0026】

本発明によれば、鑄造速度の増加を可能とさせる一方、非-結晶粒微細化合金は、その金属中の水素含有量に注意を払うべきである。本発明によれば、アルミニウム合金インゴットは、一般に0.25 ml/金属100 g以下、例えば0.20 ml/100g未満、好適には0.18 ml/100 g以下、理想的には0.15 ml/100 g未満の水素含有量を有することができる。インライン脱ガス処理前、炉から出た状態の金属中の水素含有量は、代表的には、0.25～0.35 ml/100 gである。

【0027】

炉内チャージの溶存水素量を減少させる、1つの方法は、炉へのフラックスの吹き込み（furnace fluxing）を用いる方法である。例えば、キャリアガス（一般に、窒素-塩素混合物）を、ランスに沿って、液体金属中にバブリングさせる。水素は、キャリアガスが液体金属中を通過するにつれて、この液体金属からキャリアガス中に移動することができる。しかしながら、炉へのフラックスの吹き込みによって、低くかつ一定の水素濃度は、達成することができない。なぜなら、ガスの注入を停止すると、水素の再吸収が急速に起こるからである。したがって、鑄造前に、低濃度の溶融金属中水素を達成するには、インライン脱ガス法を使用することができる。

【0028】

インライン脱ガス処理は、溶融金属がラウンダーを介し炉から鑄造ヘッドに移動する際に、溶融金属に対し実施することができる。脱ガス機を通過したのち、溶融金属は、周囲の雰囲気に対し比較的短い時間だけしか暴露されないため、水素ガスの再吸収は、小さい。前記と同様に、水素の除去は、溶融金属中に注入したキャリアガス（アルゴン-塩素混合物）への移動を介してなされ、この際に、ローターシステムを用い、激しく攪拌して微粒子形態の泡沫を形成し、これにより、充分な水素除去を確実に行うことができる。

【0029】

市販のインライン脱ガスシステムは、多数存在する〔例えば、Alpur, SNIF, Hycast and ACD（Alcan Compact Degasser）〕。達成可能な出口水素濃度は、各事例の入口水素含有量に依存する一方、効率的には50～60%であり、出口水素ガス濃度0.10～0.15 ml/100gが一般的である。

【0030】

鑄造前に溶融金属中の水素含有量を測定する方法は、実質的に2つ存在する。第1に、試料を採取し、凝固し、次いで、LECO（登録商標）などの実験機器を用いて測定することができる。しかしながら、鑄造工程段取り中（cast shop setting）に、オンライン情報を得るため、プローブを溶融金属中に浸漬する。不活性キャリアガス（窒素）を、プロ

ープ内部に再循環させる。水素は、液体金属から、プローブ内部のキャリアーガスに移動することができる。平衡状態が達成されると、キャリアーガスの水素含有量は、導電率の測定によって決定する。この測定値から、合金組成および温度に関して適切に補正すると、溶融金属の水素含有量を求めることができる。

【0031】

固体試料中、水素濃度の測定は、通常、LECO装置を用いて実施することができる。標準寸法および標準形態の固体試験片を、窒素ガスの流動下で溶融させる。溶融した金属から、水素は、ガス流に移動する。前記したように、試料の水素含有量は、キャリアーガスの導電率の測定によって求めることができる。標準寸法および標準形態の使用は、重要である。なぜなら、当該方法は、試料表面上に存在する湿分の寄与によって、表面積／容積の比率の影響を受けやすいからである。

【0032】

合金圧延板中の水素含有量は、直接測定が非常に困難である。しかしながら、水素含有量が好適にも低いインゴットから得られる合金圧延板は、マイクロポロシティが実質的に存在しないことを特徴とし、それにもかかわらず存在しうるマイクロポロシティは、電解グレイニングの間に筋を形成するのに十分な量ではない。

【0033】

平版印刷板用の支持体を製造するには、まず、所要組成の合金を、脱ガスし、次いで、溶融金属が湿分と実質的に反応して水素濃度が上昇する機会が生じる前に、直ちに、鑄造する。鑄造は、好適には、DC法によって行なう。結晶粒微細化剤を用いておらず、鑄造速度はクリティカルな問題(critical)ではない。高い生産量と、低いコストとを達成するには、鑄造速度を可能な限り速くすべきで、その上限値は、冶金学的考慮よりもむしろ振れ(run out)のリスクおよび安全性および実用上の細目によって決定される。好適なDC鑄造速度は、55 mm/分を上回る、例えば60~100 mm/分、特に約80 mm/分である。インゴットは、均質化することができる。得られたインゴットの圧延面は、皮ムキ処理して表面の粗さ、シェル区域および望ましくない結晶粒構造（一般に深さ約10~20 mm）を除去する。次いで、インゴットを、常法に従い、合金板に圧延し（例えば、熱間圧延および冷間圧延による平版印刷板への圧延）、所望により、中間焼鈍処理を行ない、特に、固溶体中の鉄分を制御して、好適な範囲0.0012~0.0060%を得、所望の最終厚み（代表的には、0.1~0.75 mm）に処理することができる〔Thermo Electric Power a Hand for Metallurgists, F R Boutin, S Demarker and B Meyer-Vienna Conference 1981、参照〕。この方法によって測定した鉄含有量は、ケイ素および不純物元素の影響について補正する必要がある。

【0034】

得られた合金板の表面は、例えば機械的なグレイニングによって、より好適には電解グレイニングによって、塩酸、より好適には硝酸電解液を用い、粗面化して、平版印刷板用の支持体を製造することができる。本発明にとって必須ではないが、粗面化表面は、陽極酸化処理し、次いで、フォトリソミック層で被覆処理して、平版印刷板を製造することができる。この処理は、本発明の好適な態様である。

【0035】

したがって、本発明の別の要旨によれば、本発明は、平版印刷板用の支持体として使用される、アルミニウム合金含有DC鑄造材料であって、

上記アルミニウム合金は、その成分として、

Si 0.05~0.20重量%、好適には0.06~0.14重量%

Fe 0.15~0.40重量%、好適には少なくとも0.2重量%

他の成分 各成分それぞれが0.05重量%以下で、かつ、合計が0.15重量%以下

Al 残部

であり、

当該アルミニウム合金材料（インゴット）は、結晶粒微細化されていないことを特徴とする材料を提供する。

【0036】

Fe/Siの重量比は、2.5～5.5、好適には2.5～4.9とすることができる。Fe/Siの重量比の上限値は、より好適には、4.5である。

【0037】

(実施例)

実施例1

2つのインゴット210mm×86mm〔AA 1050A (Al-0.3重量%、Fe-0.1重量% Si)〕を、80 mm/minの速度で、結晶粒微細化剤並びにインライン脱ガス処理を用いずに、DC castingした。インゴットは、そのバルク部分において羽毛状結晶粒構造を有すると共に、インゴット表面付近において柱状結晶粒および等軸結晶粒が混在していた。羽毛状結晶粒は、非常に大きく、そのいくつかは、長さが40 mmを超え、幅が30 mmを超え、圧延前に皮ムキ処理した領域内に十分に延在していた。存在する金属間化合物相は、 Al_6Fe および Al_3Fe であった。 Al_mFe は、検出されず、またもみの木構造も存在しない（これらは、エッチングしたインゴットのスライスの観察および相分析に基づく。）。インゴット中の水素濃度は、0.25 ml/100 gであった。一方のインゴットは、500℃×24時間（最小で500℃×4時間）で均質化し、他方のインゴットは、600℃×24時間（最小で600℃×4時間）で均質化した。次いで、両方のインゴットを、熱間および冷間圧延して、厚み0.3 mmを得（2.2 mmで中間焼鈍）、合金板を、硝酸中で電解グレイニングした。筋が表面に認められた。

【0038】

実施例2：高速 casting 法（工業的規模）

アルミニウム合金AA1050Aの合金板インゴット〔厚み 約600 mmおよび幅約1,300 mm〕を、DC法により、工業的規模の設備を用い、結晶粒微細化剤をいずれ casting プロセスのいずれの工程でも用いずに、casting した。1つのインゴットを、速度50～55 mm/分で casting し、6つのインゴットを、速度70～75 mm/分で casting した。加えて、対照試料として、インゴットを、速度50～55 mm/分で casting した。

【0039】

結晶粒微細化剤を用いない6つのインゴットおよび結晶粒微細化剤を添加した1つの対照インゴットについて、インライン脱ガス法を用いて、0.15 ml/100 g以下の水素濃度を達成した。結晶粒微細化剤を用いずに高速で casting したインゴットのうち、1つは、慎重に制御すべき水素含有量が0.15 ml/100 gを越えていた。

【0040】

casting ののち、インゴットスライスを、casting 方向に対し垂直に切り取り、エッチングして、非-結晶粒微細化インゴットの結晶粒を顕在化させた。当該 casting 法において、結晶粒微細化剤を用いていないため、インゴットは、粗大結晶粒構造、特に羽毛状型または双晶型の結晶粒構造を有する一方、いくつかの非双晶型柱状結晶粒を含んでいた。粒径は、いくつかの領域では、大きく、約350 μmほどであった。加えて、微細構造の観察を行なって、casting したままの微細構造中に存在する金属間化合物粒子の相の種類を決定した。皮ムキ深さ（約20 mm）において、 $Al_{13}Fe_4$ および Al_6Fe のみを検出する一方、 Al_mFe 相は、全く存在しなかった。

【0041】

インゴットを深さ約20 mmで皮ムキ処理し、均質化処理し、次いで熱間および冷間圧延して、最終厚さ約0.3 mmを得た。冷間圧延コイルを、バッチ方式により、中間厚さ2.2 mmで焼鈍した。

【0042】

最終厚さの合金板を、標準的な商業的手法に従い、硝酸中で電解グレイニングした。 casting 速度が速く、かつ出発インゴットにおいて粗く不均一な結晶粒構造が存在するにも拘らず、最終厚さの合金板は、電解グレイニングが均一であって、かつ表面に筋が存在しなかった。

【0043】

casting インゴット中水素濃度の分析結果を、以下の表1に示す。

【0044】

【表 1】
：水素濃度

種類	鋳造インゴット 上の数	結晶粒微細 化	鋳造速度 mm/分	100 g中の水 素 (ml)	電化 <u>グレイニ ング</u> による筋
1	5	実施セズ	70～75	0.100～0.13	存在セズ
2	1	実施セズ	50～55	0.129	存在セズ
3	1	実施セズ	70～75	0.178	存在セズ
4	1	実施	50～55	0.134	存在セズ

【0045】

非-結晶粒微細化材料は、0.003%のTiおよび0.0002%のBを含む。

この実施例では、示されなかったが、以前の試験では、鋳造速度75 mm/分の結晶粒微細化した鋳造インゴットは、電解グレイニングした平版印刷板において、不可避免的に筋を形成する傾向がより大きいことが明らかになった。

【0046】

実施例3

実施例2の方法に従い、0.3 mm厚さの合金板試料を、非-結晶粒微細化インゴットから製造した。測定値約300×210 mmの試験片を、タッカー腐食液（45% HCl ，15% HNO_3 ，15% HF を含む水溶液）によってエッチングして、結晶粒構造を顕在化した。試験片は、顕微鏡スケールでは正に筋が見られ、試験片全長に沿って存在する数ミリメートル幅のバンドがいくつか認められた。このエッチングによる筋が存在するにも拘らず、従来法に従い、硝酸中で電解グレイニングすると、何ら筋形成の痕跡が見られない、満足のゆく外観を有する合金板試験片を製造することができた。この実験事実は、バンドが認められる結晶粒構造では電解グレイニングにより筋が伴うという、従来からの技術的常識から見ると、驚くべき結果である。