

論文

ロールバランス力を用いた圧延機の板厚制御*

星野 郁弥** 木村 紘**
国保 俊二*** 阿部 祥一***
中川 静****

Thickness Control of Rolling Mills
using the Roll Balancing Force

Ikuya Hoshino, Hiroshi Kimura, Syunji Kokubo,
Teiichi Abe and Kiyoshi Nakagawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

ロールバランス力を用いた圧延機の板厚制御*

星野 郁弥** 木村 紘**
 国保 俊二*** 阿部 祐一***
 中川 静****

Thickness Control of Rolling Mills
using the Roll Balancing Force

Ikuya Hoshino, Hiroshi Kimura, Syunji Kokubo,
Teiichi Abe and Kiyoshi Nakagawa

A new thickness control method of rolling mills using the roll balancing force (Roll Balancing Force AGC) has been developed. The features of Roll Balancing Force AGC are as follows.

- 1) The delay of measurement is minimized by using the roll force feedback.
- 2) The advanced thickness control can be obtained without using an expensive hydraulic roll positioning device.
- 3) Roll Balancing Force AGC is useful for the improvement of thickness control in the rolling mill with an electrical roll positioning device.

1. はじめに

圧延機における板厚制御は、圧延機制御の主要技術として種々の方面からその高性能化が進められてきた。例えば、電動圧下装置に代わる油圧圧下装置の開発¹⁾などは、ハード面からの板厚制御高性能化の代表例であり、BISRA 方式の AGC(Automatic Gauge Control)の開発はソフト面での主要な進歩であろう。

アルミニウム圧延各社とも、主要な圧延機は油圧圧下装置と BISRA 方式の AGC を備えているが、旧式の圧延機では油圧圧下装置が高価なため、現在も電動圧下装置が用いられている²⁾。

一方、板厚精度向上に対する要求はますます厳しくなってきており、すべての圧延機において油圧圧下装置を備えた圧延機並みの板厚精度が不可欠なものとなりつつある。そこで、本報では高価な油圧圧下装置の代りに、バックアップロールバランス力(バックアップロールの荷重を支える力。以下、ロールバランス力と呼ぶ。)を調

整して板厚制御を行う方法を検討したので報告する。

2. ロールバランス力を用いた AGC の設計

2.1 原理

通常のロールバランス力は Fig. 1 に示したように、バックアップロールチョック間の油圧シリンダによって与えられている。ロールバランス力を含めた圧延機モデルを Fig. 2 及び Fig. 3 に示したようなバネモデルとロールの力の釣合で考えると、次のようにある。

$$\Delta P_{LC} = \Delta P_{BW}^U + \Delta P_B \quad (1)$$

$$\Delta P = \Delta P_{BW}^U \quad (2)$$

$$\Delta P = \Delta P_{BW}^L \quad (3)$$

$$\Delta l_{BB} = \Delta l_{BW}^U + \Delta l_{WW} + \Delta l_{BW}^L \quad (4)$$

$$\Delta l_{BB} = \Delta P_{LC} / k_H \quad (5)$$

$$\Delta l_{BW}^U = -\Delta P_{BW}^U / k_{BW}^U \quad (6)$$

$$\Delta l_{WW} = -\Delta P / k_{WW} + \Delta H \quad (7)$$

$$\Delta l_{BW}^L = -\Delta P_{BW}^L / k_{BW}^L \quad (8)$$

ただし、各記号の意味は次の通りである。

ΔP_{LC} : 上バックアップロールとハウジング間の力の変化(ロードセルで検出)
 ΔP : 下ロール(ロール)と上ロール(ロール)間の力の変化(ロードセルで検出)
 ΔP_{BW}^U : 上ロール(ロール)と上ロール(ロール)間の力の変化(ロードセルで検出)
 ΔP_{BW}^L : 下ロール(ロール)と下ロール(ロール)間の力の変化(ロードセルで検出)
 ΔP : 下ロール(ロール)と上ロール(ロール)間の力の変化(ロードセルで検出)
 Δl_{BW}^U : 上ロール(ロール)と上ロール(ロール)間の位変
 Δl_{BW}^L : 下ロール(ロール)と下ロール(ロール)間の位変
 Δl_{WW} : 上ロール(ロール)と下ロール(ロール)間の位変
 ΔH : 上ロール(ロール)と下ロール(ロール)間の位変
 k_H : 上ロール(ロール)と上ロール(ロール)間の剛性
 k_{BW}^U : 上ロール(ロール)と上ロール(ロール)間の剛性
 k_{BW}^L : 下ロール(ロール)と下ロール(ロール)間の剛性
 k_{WW} : 上ロール(ロール)と下ロール(ロール)間の剛性

* 昭和61年度塑性加工春季講演会(1986年5月20~22日、於・東京)で一部発表

** 技術研究所プロセス研究部

*** 名古屋製造所設備部

**** 名古屋製造所板製造部

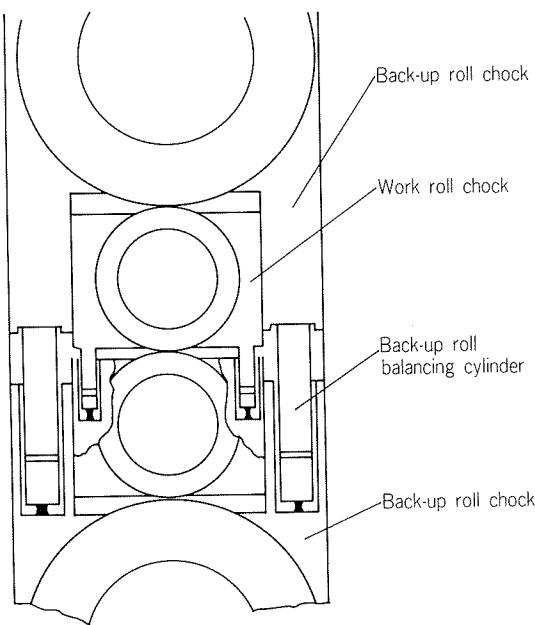


Fig. 1 Back-up roll balancing mechanism.

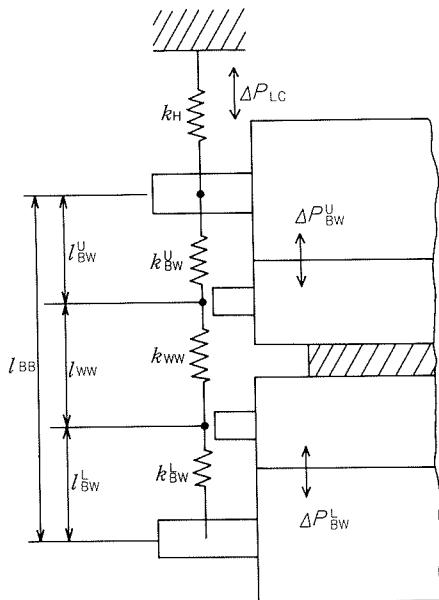


Fig. 2 Spring model of rolling mills.

ΔP_{BW}^U : 上バックアップロールと上ワーカーロール間の力の変化

ΔP_{BW}^L : 下バックアップロールと下ワーカーロール間の力の変化

ΔP_B : ロールバランス力の変化

ΔP : 圧延力の変化

k_H : ハウジング・圧下装置のバネ定数

k_{BW}^U : 上バックアップロールと上ワーカーロール間のバネ定数

k_{WW} : 圧延材も含めたワーカーロール間のバネ定数
(圧延材塑性係数に相当)

k_{BW}^L : 下バックアップロールと下ワーカーロール間

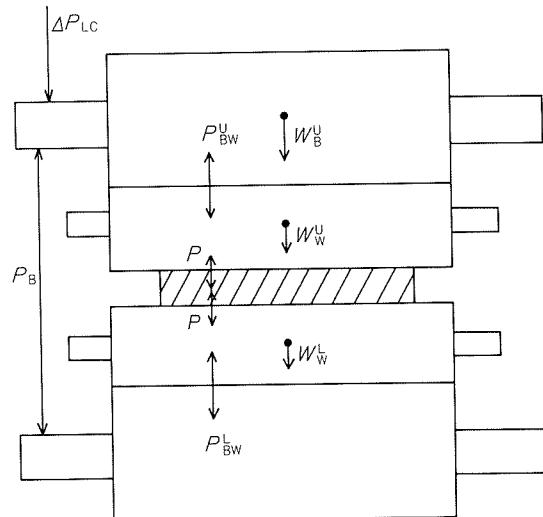


Fig. 3 Roll force balance.

のバネ定数

Δl_{BB} : バックアップロール軸心間距離(l_{BB})の変化

Δl_{BW}^U : 上バックアップロールと上ワーカーロールの軸心間距離(l_{BW}^U)の変化

Δl_{WW} : ワーカーロール軸心間距離(l_{WW})の変化

Δl_{BW}^L : 下バックアップロールと下ワーカーロールの軸心間距離(l_{BW}^L)の変化

ΔH : 入側板厚変化

式(4)～(8)より、 Δl_{WW} が出側板厚変化 Δh に相当すると考えると、

$$\Delta h = -\frac{\Delta P}{k_{WW}} + \Delta H = \frac{\Delta P_{LC}}{k_H} + \frac{\Delta P_{BW}^U}{k_{BW}^U} + \frac{\Delta P_{BW}^L}{k_{BW}^L} \quad (9)$$

となる。式(1)～(3)より次式が成立つ。

$$\left. \begin{aligned} \Delta P_{BW}^U &= \Delta P_{LC} - \Delta P_B \\ \Delta P_{BW}^L &= \Delta P_{LC} - \Delta P_B \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

式(9)、(10)より次式が導かれる。

$$\Delta h = -\frac{\Delta P}{k_{WW}} + \Delta H = \frac{\Delta P_{LC}}{M} - \frac{\Delta P_B}{M'} \quad (11)$$

ただし、 $\frac{1}{M} = \frac{1}{k_H} + \frac{1}{k_{BW}^U} + \frac{1}{k_{BW}^L}$

$$\frac{1}{M'} = \frac{1}{k_{BW}^U} + \frac{1}{k_{BW}^L}$$

である。

式(11)から、式(12)が成立つようにロールバランス力を調整してやれば、 ΔH や材料の変形抵抗変化等(k_{WW} の変化)があっても Δh は変化しないことがわかる。

$$\Delta P_B = \frac{M'}{M} \Delta P_{LC} \quad (12)$$

2.2 補償器の設計

前節では、式(12)が成立するようにロールバランス力を調整すれば出側板厚が変化しないことを明らかにした。そこで、本節では、実際に式(12)を成立させるための補償

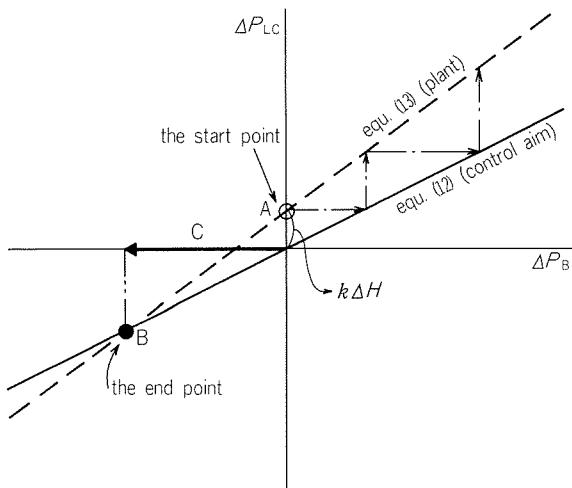


Fig. 4 Control objects.

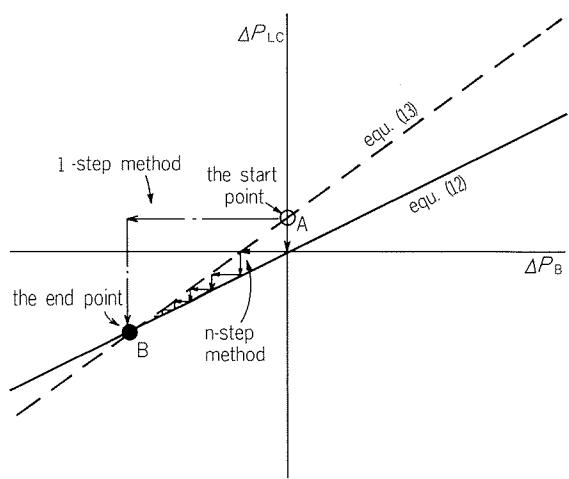


Fig. 5 The convergence process.

器の設計について検討した。

ΔH 及び ΔP_B と ΔP_{LC} の関係は次式で表わされる。

$$\Delta P_{LC} = \left(1 - \frac{k}{k_H}\right) \Delta P_B + k \Delta H \quad (13)$$

ただし, $\frac{1}{k} = \frac{1}{k_H} + \frac{1}{k_{BW}} + \frac{1}{k_{BW}} + \frac{1}{k_{WW}}$

式(13)の導出は Appendix I に示した。

式(12)及び式(13)を ΔP_{LC} – ΔP_B 図に示すと Fig. 4 のようになる。制御の目標は式(12)が成立つよう (図中の実線上) ΔP_B を調整することである。例えば、 ΔH が生じた場合、A 点 (始点) から B 点 (終点) となるように、 ΔP_B を矢印 C のように調整すればよい。

具体的な補償器の制御式は次のようになる。

$$\Delta P_B^{\text{ref}} = \Delta P_B + K_I \left(\Delta P_B - C \frac{M'}{M} \Delta P_{LC} \right) \quad (14)$$

ただし, ΔP_B^{ref} : ロールバランス力調整器への指令値
 K_I : 制御ゲイン
 C : M'/M 設定値の補正係数

なお、制御目標である式(12)をそのまま制御式として次式のようにすると、Fig. 4 における階段状の一点鎖線矢印で示したように、発散してしまう。

$$\Delta P_B^{\text{ref}} = \frac{M'}{M} \Delta P_{LC} \quad (15)$$

また、式(14)の K_I の設定値によって、Fig. 4 における始点から終点への収束の仕方を調整できる。例えば、Fig. 5において、実線矢印で示した n ステップ法の場合は、

$$K_I = \frac{k_H}{k_H - k} \frac{M}{k_{WW}} \quad (16)$$

であり、また、一点鎖線矢印で示した 1 ステップ法の場合は、

$$K_I = \frac{k_H k_{WW}}{k M'} \quad (17)$$

のように設定すればよい。式(16), (17)の導出は Appendix II に示した。

3. 制御系の構成と安定性の考察

3.1 制御系の構成

圧延機のモデルは式(1)~(8)を整理することにより次のようにになる。

$$\Delta h = -\frac{1}{k_{WW}} \Delta P + \Delta H \quad (18)$$

$$\Delta P = -\frac{k}{k_H} \Delta P_B + k \Delta H \quad (19)$$

$$\Delta P_{LC} = \Delta P + \Delta P_B \quad (20)$$

ロールバランス力調整器は一次遅れで近似すると、次式となる。

$$\Delta P_B = \frac{K_B}{T_B S + 1} \Delta P_B^{\text{ref}} \quad (21)$$

ただし、S はラプラス演算子である。

補償器は式(14)に示した通りであり、式(14), 式(18)~(21)に基づいて制御系の構成をブロック図として Fig. 6 に示す。

ただし、 K_B , T_B はロールバランス力調整器のゲインと時定数である。

3.2 安定性の考察

Fig. 6 より ΔH から Δh への伝達特性を求めるとき、次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta h &= \left\{ \frac{1}{k_{WW}} \frac{k}{k_H} \frac{1}{F(S)} \left(-K_B K_I C \frac{M'}{M} k \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{k}{k_{WW}} \right) \right\} \Delta H \end{aligned} \quad (22)$$

ただし、

$$F(S) = T_B S + 1 - K_B - K_B K_I + K_B K_I C \frac{M'}{M} \left(1 - \frac{k}{k_H} \right) \quad (23)$$

である。 $F(S)$ は特性多項式であり、これより制御系が安定となる条件は次のようである。

$$1 - K_B - K_B K_I + K_B K_I C \frac{M'}{M} \left(1 - \frac{k}{k_H} \right) > 0 \quad (24)$$

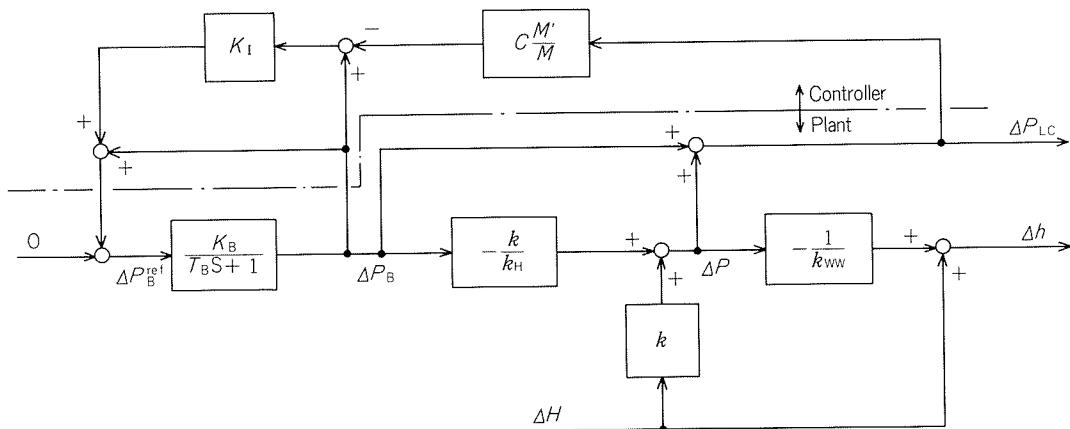


Fig. 6 Block diagram of roll balancing force AGC.

$$\therefore K_1 \left\{ 1 - C \frac{M'}{M} \left(1 - \frac{k}{k_H} \right) \right\} < \frac{1}{K_B} - 1$$

$C = 1, K_B = 1$ とすると,

$$K_1 \left\{ 1 - \frac{M'}{M} + \frac{M'}{M} \frac{k}{k_H} \right\} < 0$$

ここで,

$$1 - \frac{M'}{M} + \frac{M'}{M} \frac{k}{k_H} = - \frac{k M'}{k_{ww} k_H} < 0$$

であるから、 $K_1 > 0$ でなければならぬ。

なお、本節での安定性に対する考察では、ロールバランス力調整器を一次遅れとしていることや、圧延機モデルにダイナミクスを考慮していないことから、非常に緩い条件になっている。実際は K_1 の上限も存在すると考えられる。

4. BISRA 方式 AGC との比較

始めにも述べたように、現在もっとも一般的なAGCはBISRA 方式である。この最大の特徴は、圧延荷重の実測値を用いるため、非常に小さい検出遅れで板厚制御が行えることにある。ロールバランス力を用いたAGCは、BISRA 方式 AGC と同様に圧延荷重の実測値を用いるため検出遅れが小さいという利点があり、高価な油圧圧下装置に代えてバックアップロールバランス力調整のための小改造で済むため、旧式の電動圧下装置を用いた圧延機の改造に適している。なお、ロールバランス力 AGC は BISRA 方式 AGC に比べ制御式がやや複雑となるが、実用上問題となることはない。BISRA 方式 AGC と本報で設計したロールバランス力 AGC の比較結果をまとめると Table 1 のようになる。

Table 1 Comparison of BISRA AGC and Roll Balancing Force AGC.

	BISRA AGC	Roll balancing force AGC
Basic equation	$\Delta h = \Delta S + \frac{1}{M} \Delta P_{LC}$	$\Delta h = \frac{1}{M} \Delta P_{LC} - \frac{1}{M'} \Delta P_B$
Control object	$\Delta h = 0 \rightarrow \Delta S = -\frac{1}{M} \Delta P_{LC}$	$\Delta h = 0 \rightarrow \Delta P_B = \frac{M'}{M} \Delta P_{LC}$
Control equation	$\Delta S^{ref} = -C \cdot \frac{1}{M} \Delta P_{LC}$	$\Delta P_B^{ref} = \Delta P_B + K_1 \left(\Delta P_B - C \frac{M'}{M} \Delta P_{LC} \right)$
Configuration		

5. シミュレーションによる検討

5.1 シミュレーション条件

シミュレーションに用いた定数は、ロールバランス力を変化させたときの板厚変化と荷重変化を実機によって確認したデータを用いて計算した。対象圧延機は Table 2、圧延対象材は Table 3 の通りである。Fig. 7 に実験結果を示す。これにより、ロールバランス力を +58.4 t 变化させると板厚が +15 μm 程度変化し、ロードセル荷重も +36 t 程度変化することが分かる。Fig. 7 で得られた結果とロール締込み法で求めたバネ定数 ($M = 300\text{t/mm}$) を基にして各部のバネ定数を計算し、さらに、バランス力調整器のゲイン、時定数等も併せて Table 4 に示した。

シミュレーションは、これらの定数を用い、Table 5 に示したような 3 ケースについて行った。なお、シミュレーションでは入側板厚変動に $10\mu\text{m}$ のステップ変化を外

Table 2 Rolling mill specification.

Type	4-high cold rolling mill
Balancing force (t)	58.4
Roll diameter (mm)	WR : 390 BUR : 1110

Table 3 Rolled material specification.

Material	3004 alloy
Inlet thickness (mm)	0.77
Outlet thickness (mm)	0.58
Strip width (mm)	1050

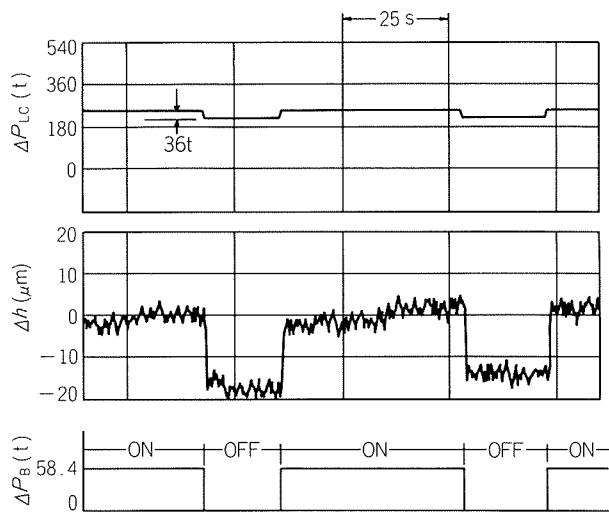


Fig. 7 The experimental results.

Table 5 Simulation conditions.

Case No.	Gain setting method	K_1	M'
1	Gain setting by n-step method	0.326	557
2	Gain setting by 1-step method	6.97	557
3	M' setting with 10% error	6.97	557×1.1

乱として与えた。

5.2 シミュレーション結果

シミュレーション結果を Fig. 8~10 に示す。結果をまとめると次のようになる。

- (1) 入側板厚がステップ状に変化しても、出側板厚は安定して目標値（偏差零）に収束する。
- (2) その収束する速度は制御ゲインにより調整できる。
- (3) モデルに誤差があると、出側板厚には定常偏差が生じる。
- (3) 項は BISRA 方式 AGC と同様であり、定常偏差をな

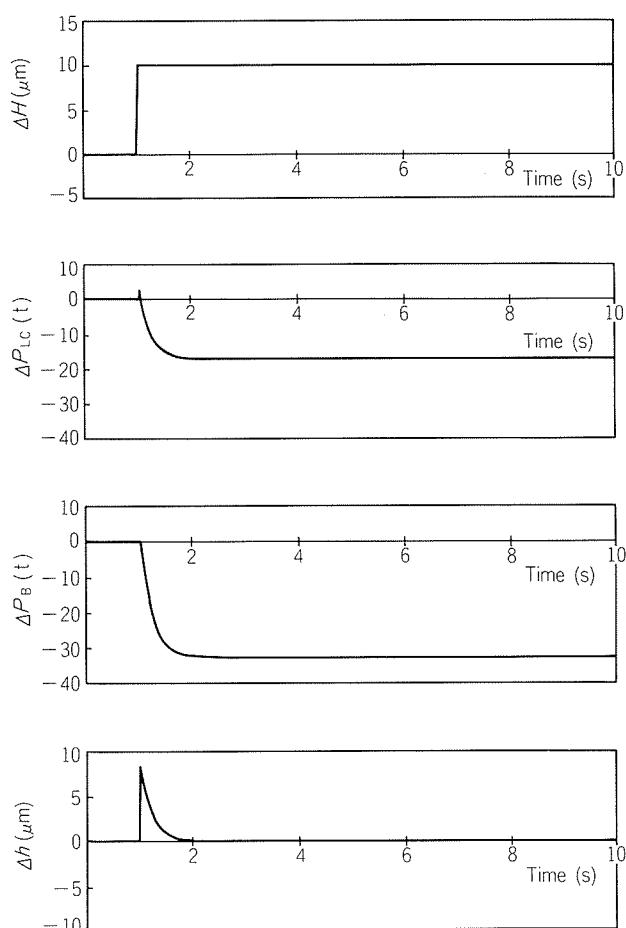
Fig. 8 Simulation results. (Case 1)
(K_1 : n-step method)

Table 4 Constants.

k (t/mm)	k_H (t/mm)	k_{WW} (t/mm)	K_B (-)	T_B (s)	M (t/mm)	M' (t/mm)	C (-)
250	650	1495	1	0.01	300	557	1

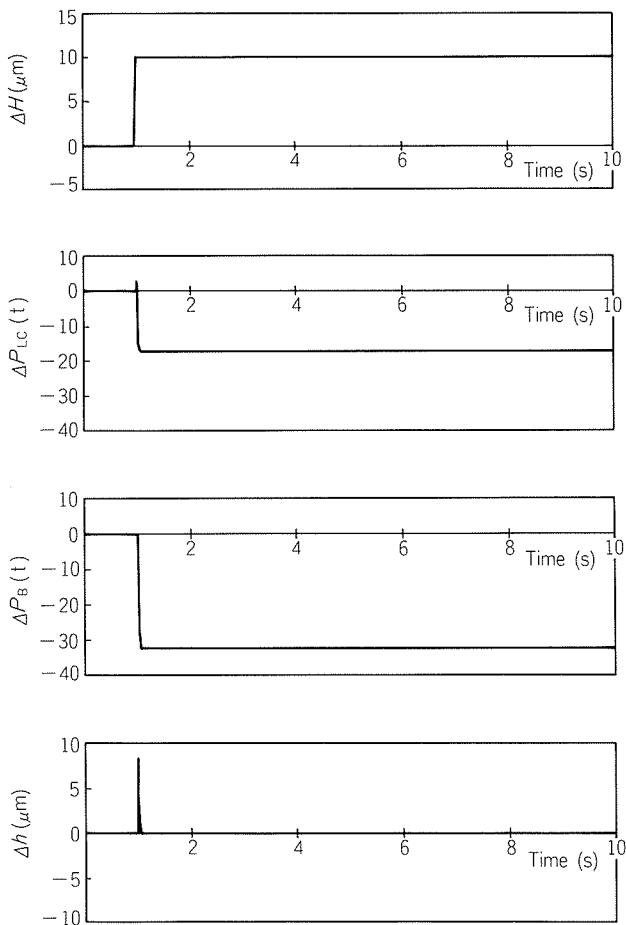


Fig. 9 Simulation results. (Case 2)
(K_t : 1-step method)

くすためには板厚実測値を用いたフィードバック制御との併用を検討する必要がある。

6. まとめ

本報では、油圧圧下装置を備えていない旧式圧延機における板厚精度向上策として、バックアップロールバランス力を用いる板厚制御方法について検討した。得られた結果をまとめると次のようである。

- (1) 圧延荷重の実測値を用いるため、非常に小さな検出遅れで板厚制御が可能である。
 - (2) 高価な油圧圧下装置なしで、高性能板厚制御が実現できる。
 - (3) 電動圧下装置を用いた圧延機における板厚制御の高性能化に適している。
- 今後は板厚実測値を用いたフィードバック制御やローラ偏心制御との併用について検討する。

文 献

- 1) 福井嘉吉、他3名：日立評論、56(1974), 21.
- 2) 軽金属学会：研究部会報告書No.11「アルミニウム圧延設備の現状」、(1984).

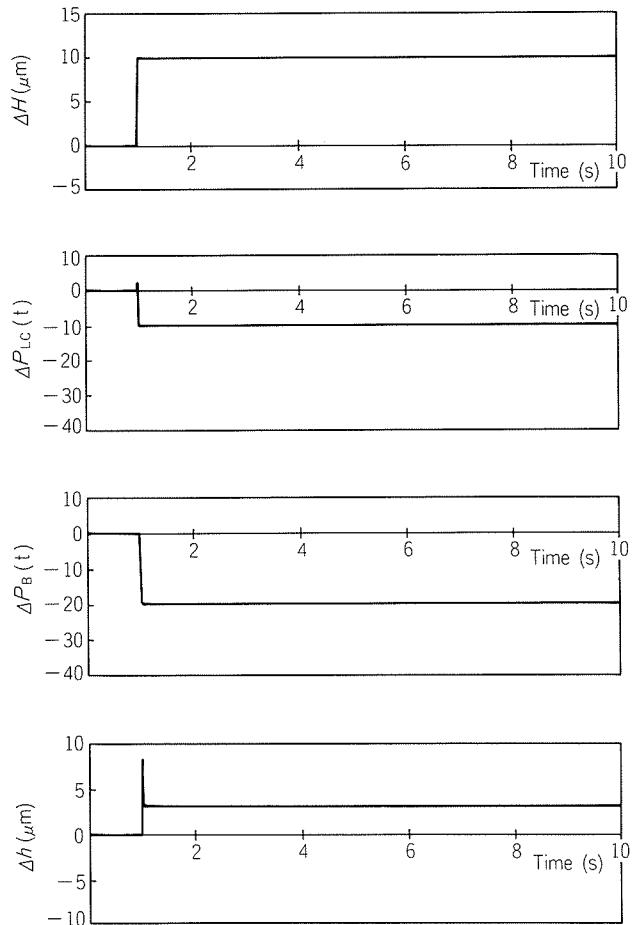


Fig. 10 Simulation results. (Case 3)
(M' setting with 10% error)

Appendix

I. 式(13)の導出

式(1)～(3)より次式が得られる。

$$\Delta P = \Delta P_{LC} - \Delta P_B$$

上式を式(11)右辺に代入し、以下のように変形すると式(13)が得られる。

$$\begin{aligned}
 -\frac{\Delta P_{LC}}{k_{WW}} + \frac{\Delta P_B}{k_{WW}} + \Delta H &= \frac{\Delta P_{LC}}{M} - \frac{\Delta P_B}{M'} \\
 \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{k_{WW}}\right)\Delta P_{LC} &= \left(\frac{1}{M'} + \frac{1}{k_{WW}}\right)\Delta P_B + \Delta H \\
 \left(\frac{1}{k_H} + \frac{1}{k_{BW}} + \frac{1}{k_{BW}} + \frac{1}{k_{WW}}\right)\Delta P_{LC} &= \left(\frac{1}{k_{BW}} + \frac{1}{k_{BW}} + \frac{1}{k_{WW}}\right)\Delta P_B + \Delta H \\
 \frac{\Delta P_{LC}}{k} &= \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k_H}\right)\Delta P_B + \Delta H \\
 \Delta P_{LC} &= \left(1 - \frac{k}{k_H}\right)\Delta P_B + k\Delta H
 \end{aligned} \tag{13}$$

II. 制御ゲイン K_I の設定方法一例

Fig. 11 において

$$y = \Delta P_{LC} - \frac{M}{M'} \Delta P_B = -\frac{M}{M'} \left(\Delta P_B - \frac{M'}{M} \Delta P_{LC} \right)$$

$$x = \frac{y}{(1 - k/k_H)}$$

$$= -\frac{k_H}{(k_H - k)} \frac{M}{M'} \left(\Delta P_B - \frac{M'}{M} \Delta P_{LC} \right)$$

となる。したがって、 n ステップ法の制御ゲインは、

$$K_I = \frac{k_H}{k_H - k} \frac{M}{M'}$$

となる。また、

$$\frac{z}{x'} = \frac{M}{M'}, \quad \frac{y+z}{x'} = 1 - \frac{k}{k_H}$$

であるから、 x' は次のようになる。

$$x' = -\frac{y}{1 - \frac{k}{k_H} - \frac{M}{M'}}$$

ここで、上式の分母は、

$$1 - \frac{k}{k_H} - \frac{M}{M'} = M \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M'} \right) - \frac{k}{k_H} = \frac{M}{k_H} - \frac{k}{k_H}$$

$$= \frac{Mk}{k_H} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{M} \right) = \frac{Mk}{k_H k_{WW}}$$

と表わされるので次式が得られる。

$$x' = \frac{k_H k_{WW}}{Mk} y = -\frac{k_H k_{WW}}{kM'} \left(\Delta P_B - \frac{M'}{M} \Delta P_{LC} \right)$$

となる。したがって、1 ステップ法の制御ゲインは、

$$K_I = \frac{k_H k_{WW}}{kM'}$$

となる。

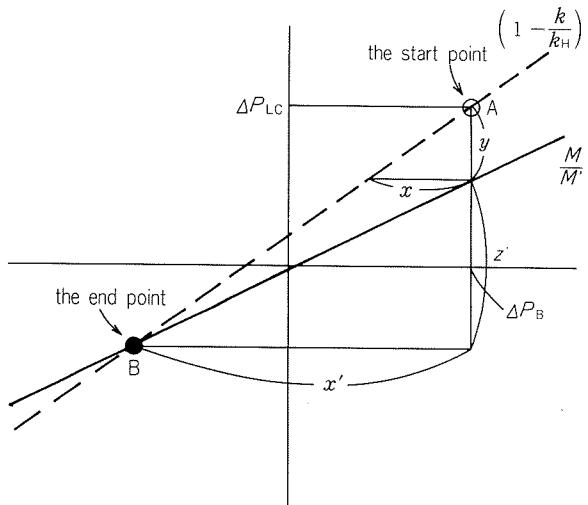


Fig. 11 The gain setting method.

論文

Paint Durability with High Speed Phosphoric Acid Anodic Oxide Film*

Tsutomu Usami** and Yoshifumi Hasegawa**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Paint Durability with High Speed Phosphoric Acid Anodic Oxide Film*

Tsutomu Usami** and Yoshifumi Hasegawa**

Phosphoric acid anodic oxide films, generated in a high temperature bath with high current densities, have been studied. The durability of adhesion were evaluated by measuring the change of T-peel strength before and after hot water soaking. Scanning and transmission electron microscope were used for the surface morphology examination. The fracture surfaces of specimens were also investigated by electron probe microanalyzer and Fourier transform infra-red spectroscopy.

The results obtained are as follows :

- (1) Excellent durability of paint adhesion was obtained under the following conditions.
 Bath concentration : 270 g/l
 Bath temperature : 70 °C
 Direct current density : 10~20 A/dm²
 Process time : 10~14 s
- (2) The retention of T-peel bond strength was 60~70 % of the initial value after 7 days water soaking at 90 °C.
- (3) The morphology of the anodic oxide film has an effect on the initial bond strength of the oxide/primer interface, but not on its retention in hot water soaking.
- (4) The fracture of the bond mainly occurred cohesively in the paint film.

1. Introduction

The adhesion between aluminium and organic coating has been the subject of extensive investigation and many surface treatments of aluminium have been devised to improve the durability of paint adhesion.

It is well known in the aircraft industry that the long-term durability of adhesively bonded aircraft structures can be considerably improved by using the phosphoric acid anodizing (PAA) process as the pretreatment of aluminium sheets or extrusions.

Recent studies indicated that the initial bond strength of joints using the Boeing PAA process¹⁾ is determined principally by physical interlocking

of the anodic oxide with the adhesive²⁾.

On the other hand, the long-term durability of the adhesive bond depends on the resistance of the original oxide film to conversion to hydroxide in moist environments³⁾. But operating time of typical Boeing PAA process takes 20~25 min and this is too long for the continuous or mass productive operation for sheet form aluminium and, therefore, the effort to shorten the anodization time is needed to apply this excellent pretreatment in various fields of aluminium industry.

The work reported herein describes the effects of anodization time and current density in high temperature phosphoric acid bath on the oxide morphology and the durability of paint adhesion.

2. Experimental Procedure

2.1 Material

A5052-H38 alloy sheets (0.25 mm thick × 200 mm width × 300 mm length) were used in the

* A part of the present investigation has already been reported in the 73rd Conference of the Japan Institute of Light Metals (November 11~12, 1987, Tokyo).

** Technical Research Laboratories, Chemical Technology Department.

experiment.

2.2 Pretreatment

Test sheets were etched for 30 s in 5 wt% NaOH solution at 50 °C and rinsed by tap water, followed by dipping in 25 wt% nitric acid solution for 1 min at room temperature, rinsed and dried with an air blower.

Then the next two treatments were applied to the test sheets.

To compare the effect of PAA with conventional finishing, chromate phosphate (CP) conversion coating was also estimated.

(1) Phosphoric acid anodizing

The sheets were anodized in a 270 g/l phosphoric acid solution at (DC) 10 to 20 A/dm² for 6 to 14 s at 70 °C, followed by rinsing in running tap water and air drying.

(2) Chromate phosphate conversion coating

The sheets were immersed in Alodine 401/45 solution (Nippon Paint Inc.) for 25 s at 45 °C. The coating weight was adjusted to 25 mg/m² as Cr.

After the surface preparation, test sheets were coated with epoxy phenolic resin (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.) by a wire wound draw bar and cured at 260 °C for 1 min. The coating weight was adjusted to 50 mg/dm².

2.3 Durability test

Primed sheets were cut into 5mm width × 100 mm length test pieces. Primed pieces were coupled with polyamide films (Daicel diamide film, #7,000, 40 μm thick) cured at 200 °C and 3 kgf/cm² for 1 min as shown in **Fig. 1**. The specimens were immersed in deionized water at 90 °C for 1 to 7 days. They were dried for 24 h at room temperature after soaking. Then the T-peel strength was measured by tension testing machine (Toyo Seiki, Strograph M50) at 20~25 °C. Testing was done at a crosshead speed of 200 mm/min.

2.4 Surface Analysis

(1) Scanning electron microscopy (SEM)

Morphology of oxide surface was examined by SEM (JEOL JSM-50A). A thin gold coating was deposited on the surfaces of the samples by secondary ion deposition to suppress charging of the surface by the electron beam.

(2) Transmission electron microscopy (TEM)

Structure of oxide film was examined by TEM

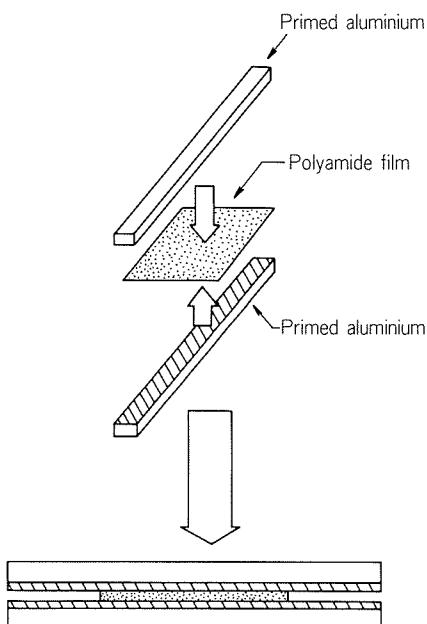


Fig. 1 Preparation of T-peel specimen.

(JEOL JEM-200CX). The oxide film was stripped from the aluminium substrate by dissolving the substrate in an aqueous HgCl₂ solution.

Ultramicrotome (LKB 2088 Ultratome V) was used for the examination of section of the primed oxide film attached to the substrate.

(3) Electron probe microanalyzer (EPMA)

The aluminium side of fracture surfaces were examined by EPMA (SHIMAZU EMX-SM7) to determine the locus of failure. Carbon levels remaining on the PAA oxide film or CP conversion coating were detected by carbon K emission.

(4) Fourier transform infra-red spectroscopy (FT-IR)

The aluminium side of fracture surfaces were also examined by FT-IR analysis. The instrument used was JEOL JIR-40X with a diffuse reflection accessory. All spectra were measured with a resolution of 4cm⁻¹ and scanned 100 times. The angle of incidence was about 75°.

3. Results

3.1 Durability test

The results of durability tests are shown in **Figs. 2~4**. Each result given is the average of five test specimens.

The initial peel strengths of PAA-specimens increased with the anodization time and finally reached

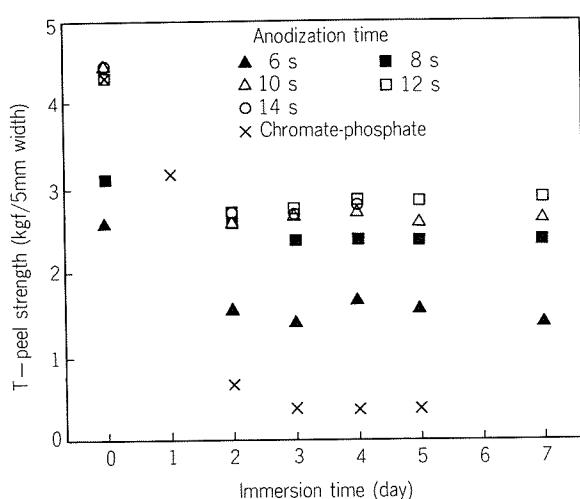


Fig. 2 T-peel strength of primed aluminium/polyamide joints after immersion in water at 90 °C. (Current density 10 A/dm²)

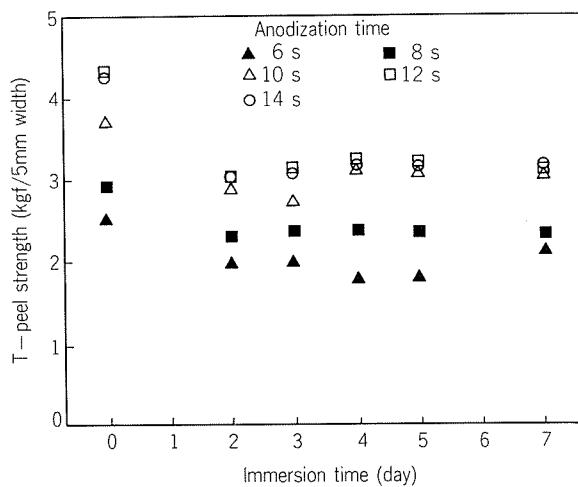


Fig. 3 T-peel strength of primed aluminium/polyamide joints after immersion in water at 90 °C. (Current density 15 A/dm²)

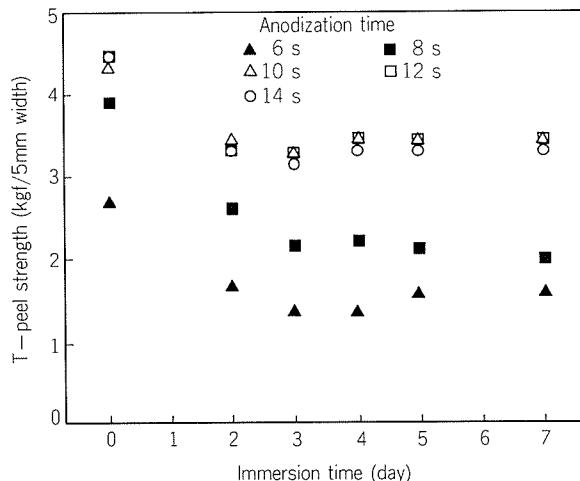


Fig. 4 T-peel strength of primed aluminium/polyamide joints after immersion in water at 90 °C. (Current density 20 A/dm²)

about 4.5 kgf/5mm width for 10~14 s anodizing specimens. PAA-specimens have 60~70 % of the initial peel strength after 90 °C water soaking for 2 days and remained stable up to 7 days.

The anodic current density also had an effect on the bond strength after immersion. The soaked specimens anodized at 20 A/dm² is superior to those of 10 A/dm² in the range of anodizing period for 10 to 14 s.

On the other hand, CP-specimens lose drastically their peel strength retentions and only 10 % of the initial peel strength remains after 2 days soaking.

3.2 Surface characterization of anodic oxide films

The SEM photographs shown in Fig. 5 illustrate the change of the oxide morphology on PAA-treated aluminium surface. They reveal that dissolution

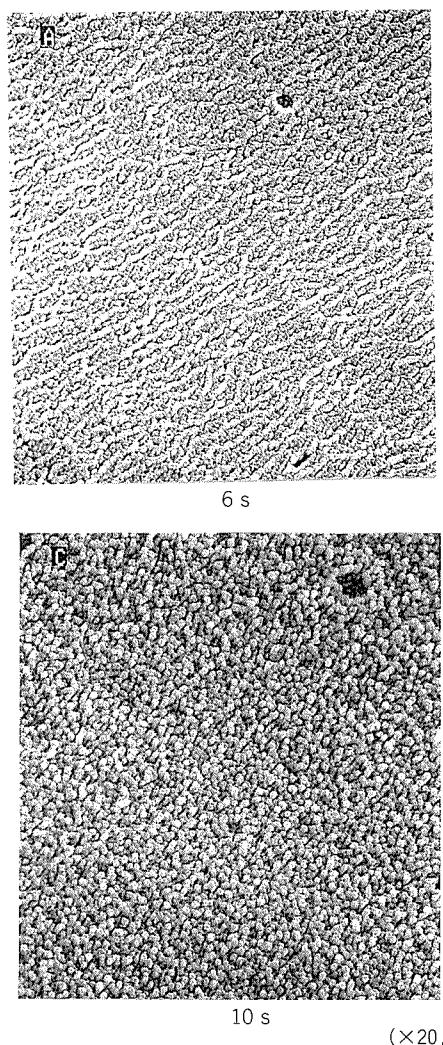


Fig. 5 SEM of aluminium anodized at 10 A/dm².
(The spherical gold particles on the sputtered surfaces mask fine structures of the oxide.)

of the cell walls at the outer surface proceeds and leaves a protrusion at the triple point between three neighbouring cells⁴⁾.

But the spherical gold particles are deposited and mask fine structures of the oxide as shown in **Figs. 5 and 6**. So platinum coating is recommended⁵⁾.

Fig. 7 and **Fig. 8** are TEM micrographs of a stripped film and an ultramicrotomed section of a primed anodic oxide film. The pores of a stripped film are irregular and have a wide range of diameters (40~100 nm). The figure of cross-section shows that the total film thickness is ca. 400 nm and a film consists of an outer layer of pores perpendicular to the original surface and a thin inner, non-porous, barrier layer. **Fig. 8** shows that the primer has penetrated into the porous oxide layer and, because of this "composite interface", the PAA-surfaces might be expected to provide mechanical interlocking with polymeric coatings.

3.3 Analysis of fracture surfaces

Fig. 9 and **Fig. 10** show the results of EPMA and FT-IR analysis of the fracture surfaces on oxide film respectively.

Visual inspection of all the anodized specimens after 3 and 4 days soaking indicated that failure

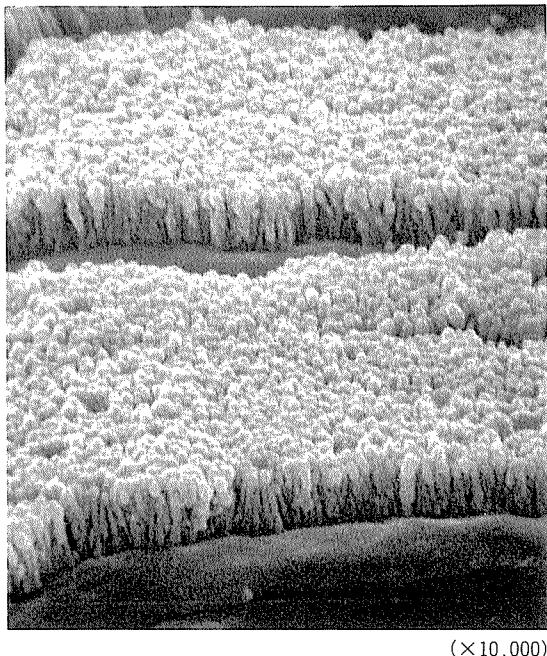


Fig. 6 SEM of aluminium anodized for 14 s at 20 A/dm².

The spherical gold particles are seen on the outer surface of the oxide.
The specimens were bent sharply through 180° to fracture the anodic oxide and enable direct observation of the cross-section of the oxide.

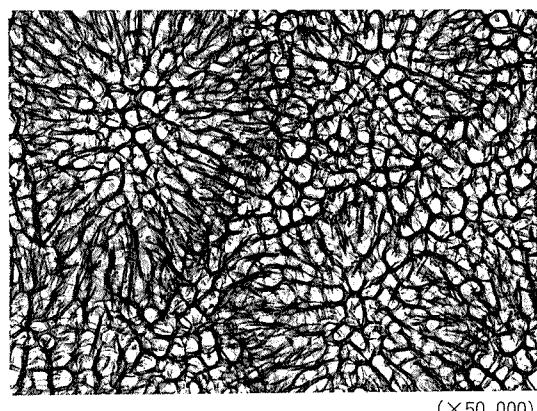


Fig. 7 TEM of stripped film formed on aluminium by anodizing for 10 s at 20 A/dm².

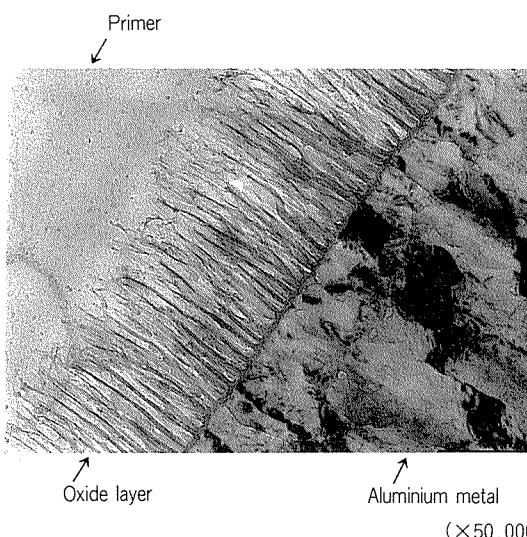


Fig. 8 TEM of ultramicrotomed section of film formed on aluminium by anodizing for 10 s at 20 A/dm². (after 3 days soaking)

occurred at oxide/primer interface. But these analytical results show the locus of failure changes according to the anodizing conditions. The fracture surfaces of 6~8 s anodized specimens are, though cohesively fractured in the primer layer, very close to the oxide/primer interface.

But fractured surface comes apart from primer/oxide interface as the anodizing time increased and finally the specimen, which was anodized for 12 s, fractured fully cohesively through the primer layer.

4. Discussion

The performance of adhesively bonded specimens is largely determined by two factors :

- (1) the initial bond strength
- (2) the durability of the bond strength

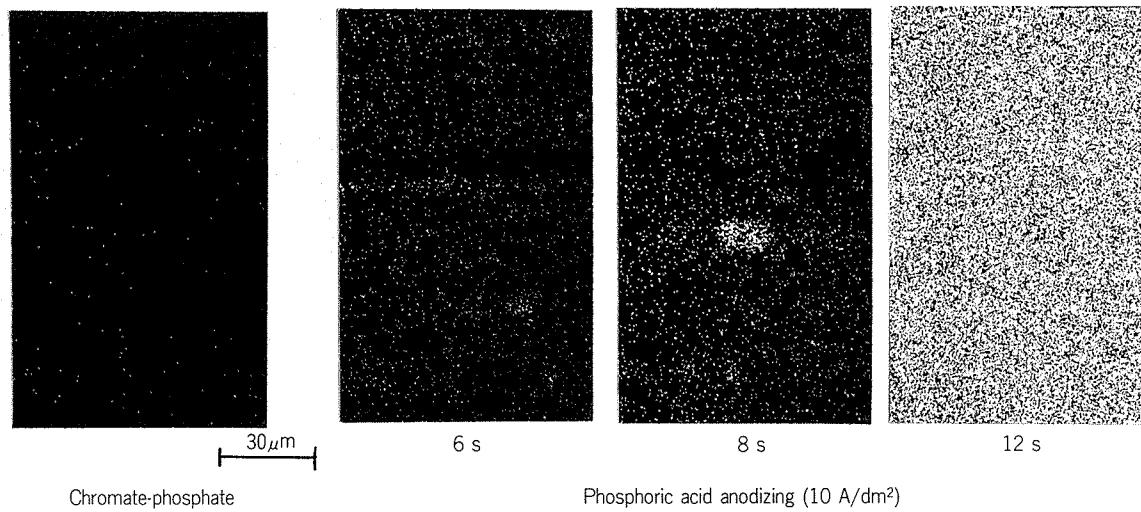


Fig. 9 EPMA analysis on the aluminium side of a fracture surface.
(after 4 days soaking)

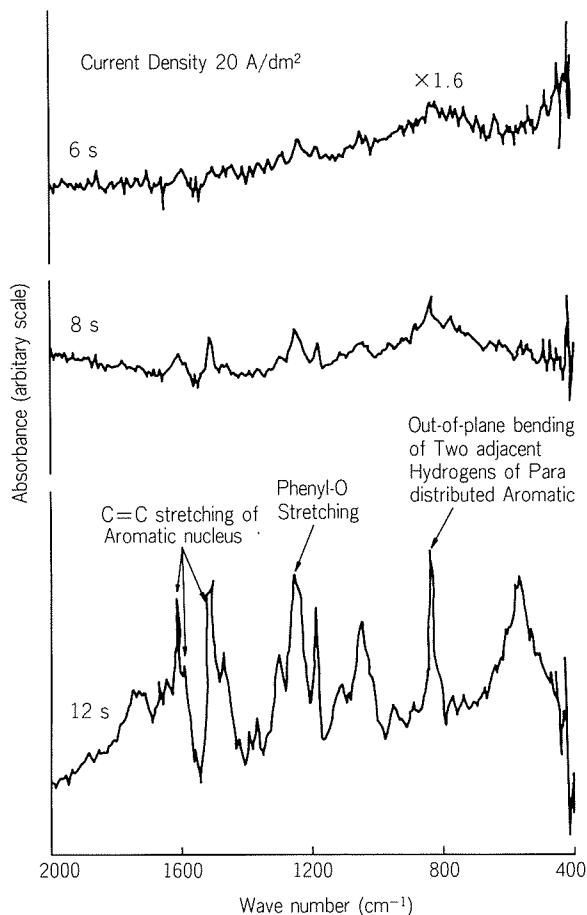


Fig. 10 Reflection spectra of epoxy phenolic resin on the aluminium side of a fracture surface.
(after 3 days soaking)

J.D.Venables et al²⁾ indicated that the initial bond strength is determined principally by physical interlocking of the oxide on the aluminium with the adhesive.

On the other hand, the durability of the aluminium

oxide/adhesive bond in the moist environments depends on the resistance of the original oxide to conversion to a hydroxide (pseudo-boehmite form, AlOOH) which adheres poorly to the aluminium substrate³⁾.

The protective aluminium phosphate (AlPO₄) layer on the PAA oxide surface retards hydration rates and is responsible for the great stability of PAA relative to other kinds of oxides⁶⁾.

In this report we have demonstrated that the initial bond strength depends on the morphology of the oxide film in the high speed phosphoric acid anodizing. The development of fine protrusions enhances mechanical interlocking with polymeric coatings and increases an intial bond strength. But regardless of anodizing conditions, there are no remarkable differences in the degree of adhesion loss for all anodized specimens after hot water soaking. Authors conclude that anodizing conditions mainly affect the morphology of the anodic oxide, not chemical properties.

So, high speed PAA process can be achieved by using a high temperature bath, which has the strong dissolving capacity towards aluminium oxide and prompt the development of protrusions on the PAA oxide.

5. Conclusions

Phosphoric acid anodic oxide film, generated in a high temperature bath was investigated as pretreatment for paint coating. T-peel specimens were used to evaluate the durability of paint adhesion

in hot water.

The conclusions obtained in this investigation are as follows :

(1) Excellent durability of paint adhesion was obtained under the following conditions.

Bath concentration : 270 g/l

Bath temperature : 70 °C

Direct current density : 10~20 A/dm²

Process time : 10~14 s

(2) The initial peel strengths of PAA-specimens increased with the anodization time and finally reached about 4.5 kgf/5mm width for 10~14 s anodizing specimens, which were fractured cohesively through the primer layer.

(3) A small reduction (30~40 %) for the PAA-specimens were observed after soaking for 2 days but the PAA-specimens remained stable up to 7 days.

This study indicates that a high bath temperature

and high current densities enable to shorten the anodization time of the Boeing PAA process.

High speed PAA process could be applied to various uses and could improve durability of the coated aluminium against a humid environment.

References

- 1) Boeing Specifacaton BAC5555
- 2) J.D.Venables, D.K.McNamara, J.M.Chen, T.S.Sun and R.L. Hopping : Appl. Surf. Sci., 3 (1979), 88.
- 3) J.D.Venables, D.K.McNamara, J.M.Chen, B.M.Ditchenk, T.I. Morgenthaler, T.S.Sun and R.L.Hopping : Proc. of 12th National SAMPE Sympo., Seattle, Washington, Oct. (1980), 909.
- 4) D.J.Arrowsmith, A.W.Clifford and D.A.Moth : Trans IMF, 63 (1985), 41.
- 5) J.D.Venables : J.Mater. Sci., 19 (1984), 2431.
- 6) G.D.Davis, T.S.Sun, J.S.Ahearn and J.D.Venables : ibid., 17 (1982), 1807.

論 文

Al-Fe 粉末合金の組織と機械的性質の関係*

渋江和久** 佐野秀男***
山内重徳**

Relationship between microstructure and mechanical
properties of Al-Fe powder metallurgy alloys

Kazuhisa Shibue, Hideo Sano and Shigenori Yamauchi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

Al-Fe 粉末合金の組織と機械的性質の関係*

渋江和久** 佐野秀男***
山内重徳**

Relationship between microstructure and mechanical properties of Al-Fe powder metallurgy alloys

Kazuhisa Shibue, Hideo Sano and Shigenori Yamauchi

The relationship between microstructure and mechanical properties of extruded Al-2~10%Fe P/M alloys was investigated.

The results obtained were as follows;

- (1) Yield strength ($\sigma_{0.2}$) is related to volume fraction of dispersoids (V_f) and average dispersoid radius (r) : $\sigma_{0.2} \propto V_f^{3/2} \cdot r^{-1}$. This relationship suggests that higher V_f or smaller r results in higher strength.
- (2) Increase of Fe content raises the strength of Al-Fe alloy because of the increase of volume fraction of dispersoids.
- (3) Annealing at the temperature above 400°C lowers the strength of Al-8%Fe alloy according to coarsening of dispersoids.

1. 緒 言

急冷凝固法と粉末冶金法を結びつけて、強度、耐熱性、耐応力腐食割れ性、耐摩耗性あるいは切削性などの特性にすぐれたアルミニウム合金が開発されている。耐熱性合金に関しては、Al-Fe系合金を中心に研究されており、Al-Fe-Ce合金¹⁾、Al-Fe-Mo合金²⁾、Al-Fe-V-Si合金³⁾及びAl-Fe-V-Mo-Zr合金⁴⁾などが報告されている。これらの合金の強度は、高温まで安定な化合物が微細に分散していることによるとされている。神尾ら^{5,6)}はAl-Fe系合金のas-splat材について急冷凝固組織と相分解及び機械的性質との関係を検討している。しかし、粉末成形材の組織と機械的性質の関係について詳しく検討した報告は見当らない。

著者らは前報⁷⁾において、Al-Fe系粉末合金押出材の機械的性質に及ぼすFe添加量と製造条件の影響を検討し高強度を得るにはFe添加量を8~10%として凝固時の冷却速度を大きくするあるいは押出温度を低くする必要があることを示した。また、本合金の強度には分散

粒子が寄与していることを示したが、強化機構について十分解明するに至らなかった。そこで、本研究では、アルゴンガストマイズ法により急冷凝固したAl-2~10%Fe合金を押出成形し、分散粒子の体積率の異なる合金を作り、また、Al-8%Fe合金押出材を熱処理し、粒子径を変化させた試料を作成した。これらの試料を用いて粉末成形材の組織、特に分散粒子の体積率と粒子径、及び機械的性質の関係を検討した。

2. 実 験 方 法

純度99.99%Al及び99.9%FeによりAl-2, 4, 6, 8ないし10%Fe合金を大気中で溶製した。これらの溶製材をアルゴンガス雰囲気にて黒鉛るつぼ中で高周波誘導溶解した。その後、黒鉛るつぼ下部に取付けられたノズルから溶湯を流出させ、直ちにアルゴンガスによって噴霧した。得られた粉末を145メッシュ以下に振動式ふるい器で分級した後、金型圧縮により外径63mm、高さ120mmの圧縮体とした。このとき、圧縮密度を80%とした。この圧縮体を外径68mm、内径64mmのアルミニウム円筒容器に封入し、加熱しながら真空脱気した。真空脱気

* 軽金属, 37 (1987), 698に主要部を掲載

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所プロセス研究部

は昇温と共に開始し、400°Cに到達後1h行った。このとき、真空度は 10^{-5} mmHg以下であった。円筒容器内を真空保持し、熱間押出を行った。押出比は15、押出温度は400°Cとした。Al-8%Fe合金については押出後、300、400あるいは500°Cにおいて100h加熱して焼鈍材とした。

押出材及び焼鈍材について引張性質を測定し、また、透過型電子顕微鏡（以下、TEMと称す）及び走査型電子顕微鏡（以下、SEMと称す）により組織観察を行った。Al-8%Fe合金については、粉末、押出材及び焼鈍材のX線回折を行い、分散化合物を同定した。

引張試験片の平行部直径は10mm、標点間距離は35mmとし、試験はインストロン型引張試験機を用いて室温で行った。

TEM用試料はジェットポリッシュ法にて、電解液（硝酸：メタノール=1:2、液温-20°C）を用いて作成した。

X線回折はCu-K α を用いて、加速電圧40kV、電流30mAで行った。

分散粒子の平均粒子径と体積率は画像解析装置（LUZEX 500）を用いてSEMによる組織写真から求めた。すなわち、粒子の面積を求め、それと同面積の円の直径を平均粒子径とみなした。画像から全粒子の面積率を測定し、これを体積率とした。

3. 実験結果

3.1 機械的性質

Al-Fe合金の引張強さ、耐力及び伸びに及ぼすFe量の影響をFig. 1に示した。引張強さと耐力はFe量と共に上昇するが、8%以上ではほとんど上昇しなかった。一方、伸びはFe量と共に減少した。

Al-8%Fe合金の引張強さ、耐力及び伸びに及ぼす焼

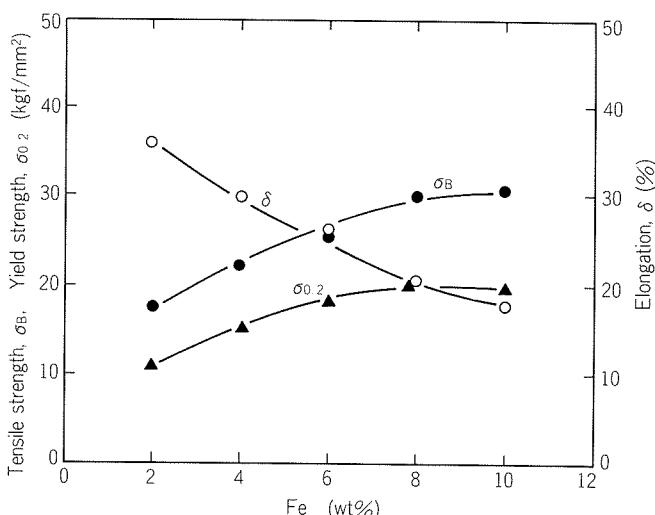


Fig. 1 Relationship between Fe content and Mechanical properties of Al-Fe alloys.

鈍温度の影響をFig. 2に示した。引張強さと耐力は300°C以下では低下しなかったが、400°C以上では温度の上昇と共に低下した。伸びは400°C以上において増加した。

3.2 TEM観察

Al-Fe合金の代表的なTEM写真をFig. 3に示した。いずれの場合にも分散粒子がみられ、その数はFe量と共に増加していた。

Al-8%Fe合金に見られた代表的な分散粒子の電子線回折結果をFig. 4及びFig. 5に示した。Fig. 4における比較的大な粒子はAl₃Feであった。一方、0.1~0.3μm程度の微細な粒子は、Fig. 5に示したようにAl₆Feであることが多かったが、Al₃Feも認められた。

Al-8%Fe合金の焼鈍材の代表的なTEM写真をFig. 6に示した。300°C以下で焼鈍した場合、分散粒子の成長は認められなかつたが、400°C以上では温度と共に分散粒子が粗大になっていた。このような分散粒子の成長は、前述の強度の低下と対応しているようであった。

3.3 X線回折

Al-8%Fe合金の粉末及び押出材のX線回折結果をFig. 7に示した。粉末の場合、Al₃FeとAl₆Feのピークがみられ、また2θ=25.7°付近にどちらにも該当しない不明なピーク（以下、この相をX相と呼ぶ）がみられた。押出材においても粉末と同様に、Al₃Fe、Al₆Fe及びX相がみられた。この場合、粉末と比較するとAl₃Fe及びAl₆Feのピークが鋭くなつておらず、特にAl₆Feのピークにその傾向が著しかつた。

焼鈍材のX線回折結果をFig. 8に示した。300°C焼鈍ではAl₃FeとAl₆Feがみられた。400及び500°C焼鈍においては、Al₃Feのみが検出された。いずれの焼鈍材においても、X相は消失していた。以上の結果をまとめてTable 1に示した。

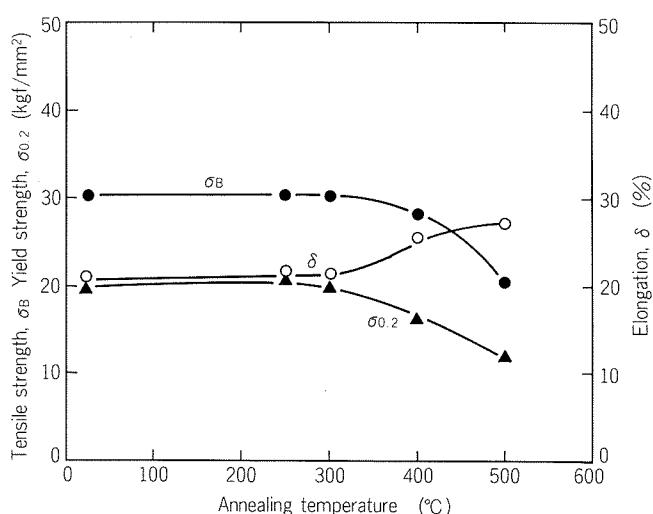


Fig. 2 Relationship between annealing temperature and mechanical properties of Al-Fe alloys. (soaking time: 100h)

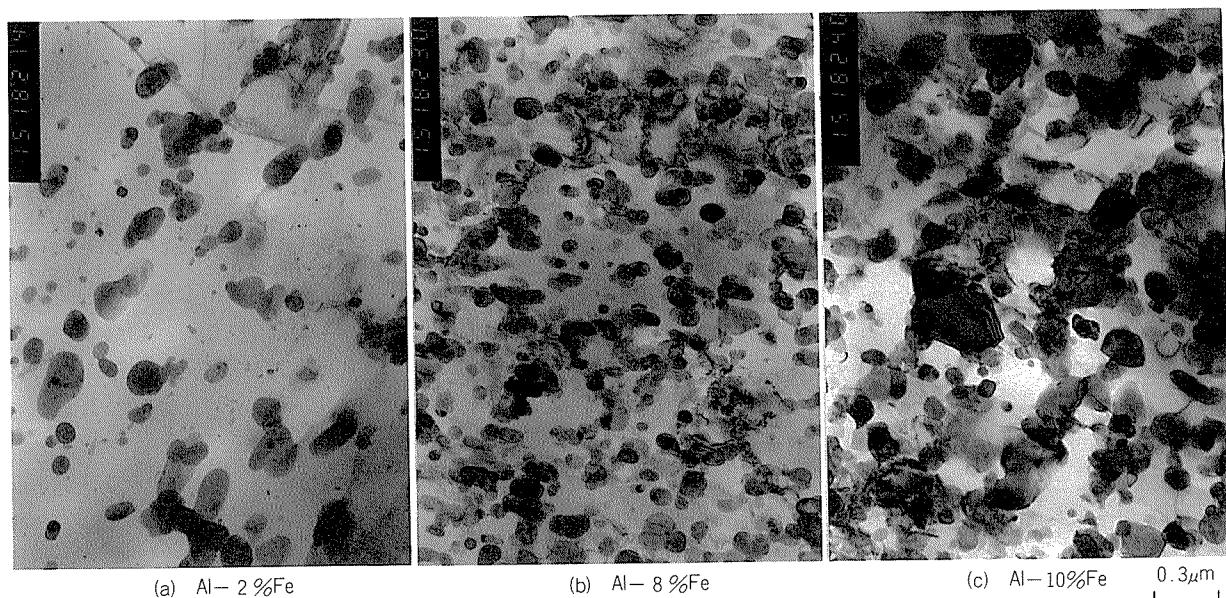


Fig. 3 Transmission electron micrographs of as-extruded Al-Fe alloys.

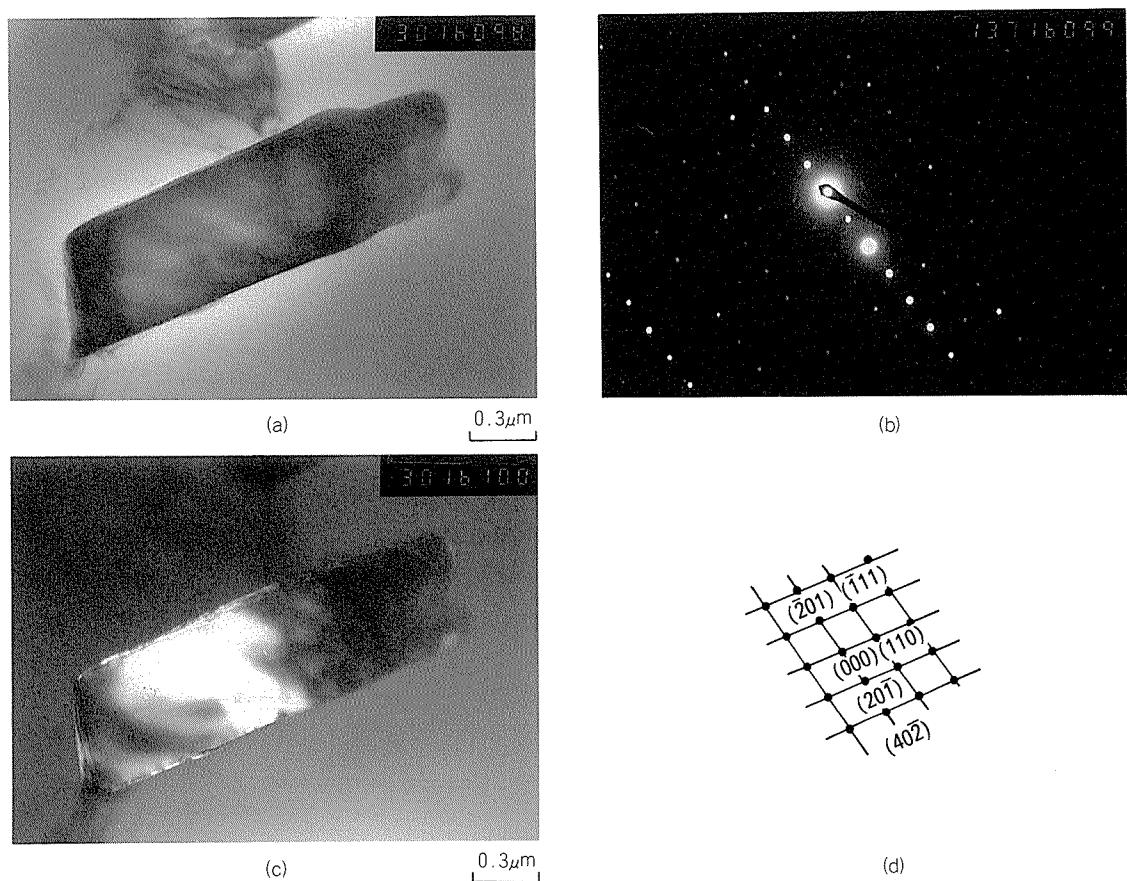


Fig. 4 Transmission electron micrographs of as-extruded Al-8%Fe alloys showing Al_3Fe compound : (a) Bright field micrograph (b) Diffraction pattern (c) Dark field micrograph taken from (402) diffraction and (d) Analysis of diffraction pattern (b).

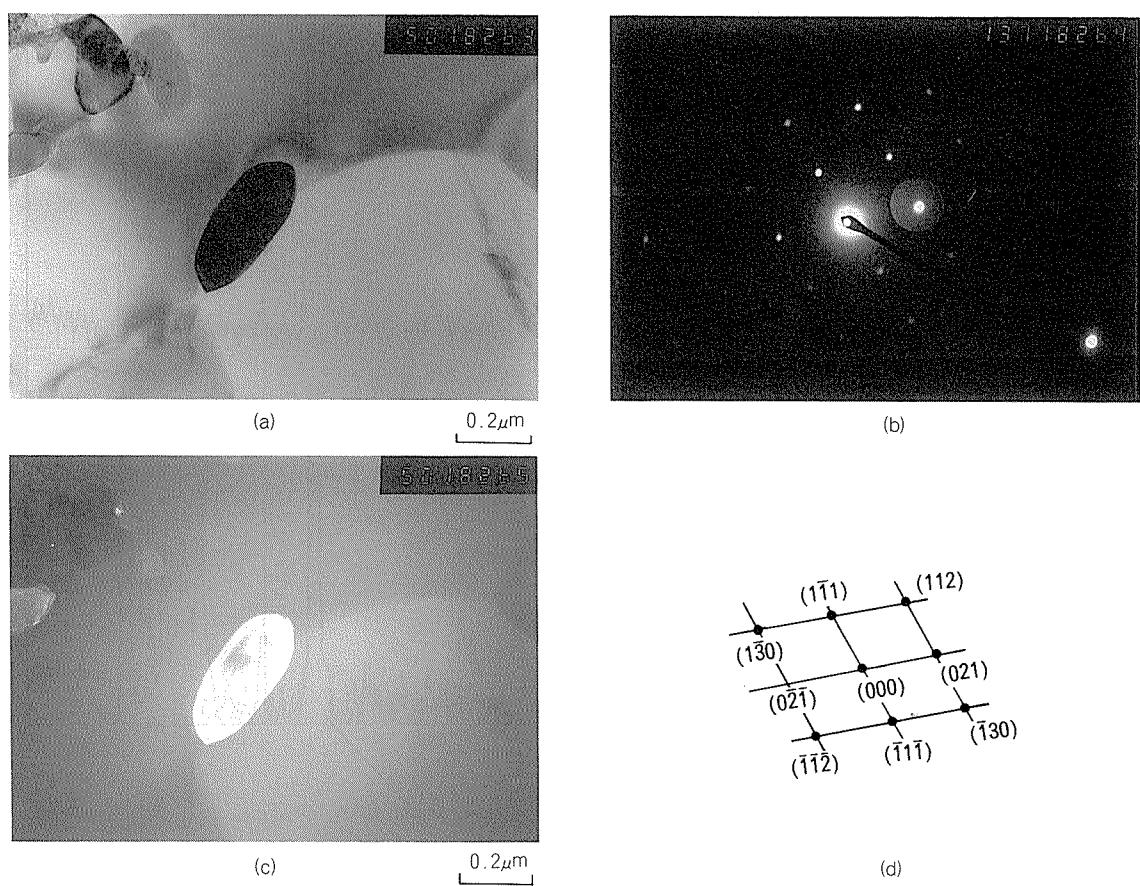


Fig. 5 Transmission electron micrographs of as-extruded Al-8%Fe alloys showing Al₆Fe compound :
 (a) Bright field micrograph (b) Diffraction pattern (c) Dark field micrograph taken from (021) dif-
 fraction and (d) Analysis of diffraction pattern (b).

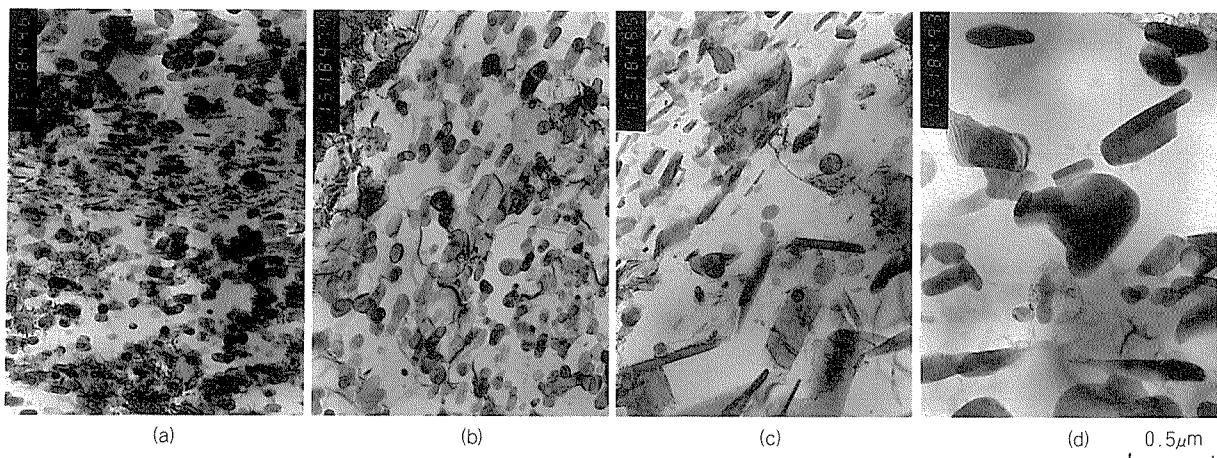


Fig. 6 Transmission electron micrographs of Al-8%Fe alloys :
 (a) as-extruded, (b) annealed for 100h at 300°C,
 (c) annealed for 100h at 400°C, (d) annealed for 100h at 500°C.

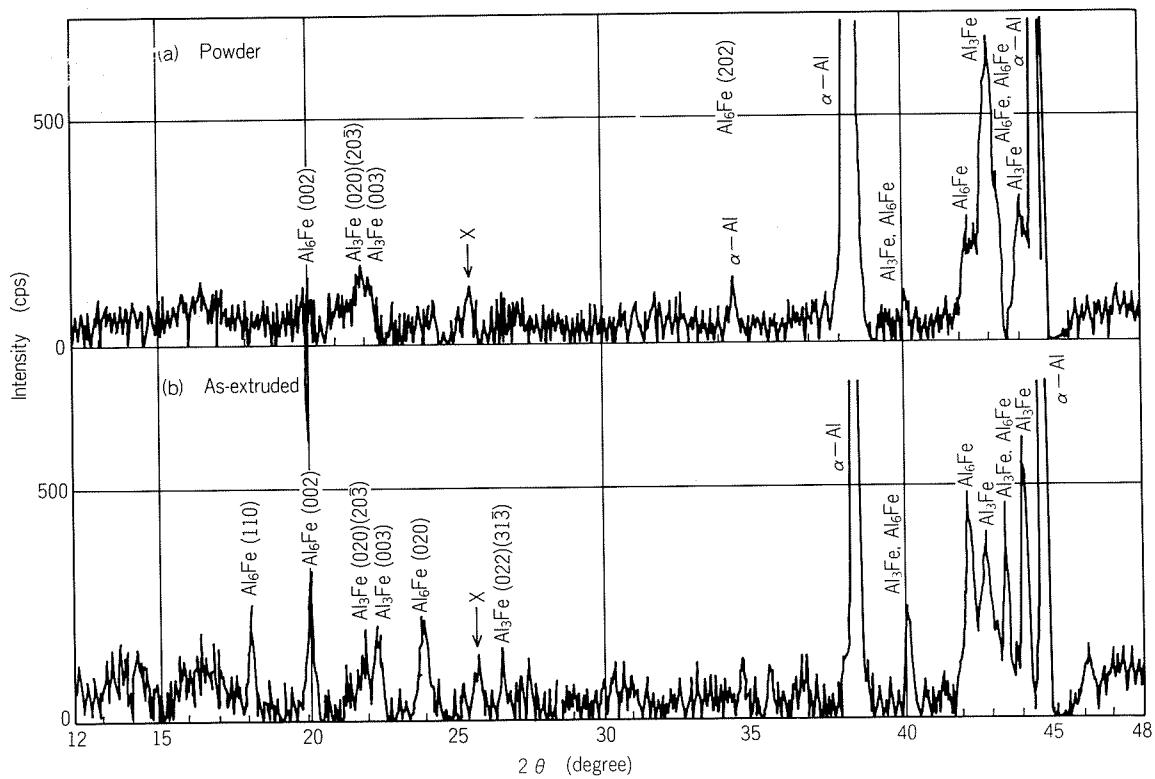


Fig. 7 X-ray diffraction results of powder and extruded alloy of Al- 8 %Fe.

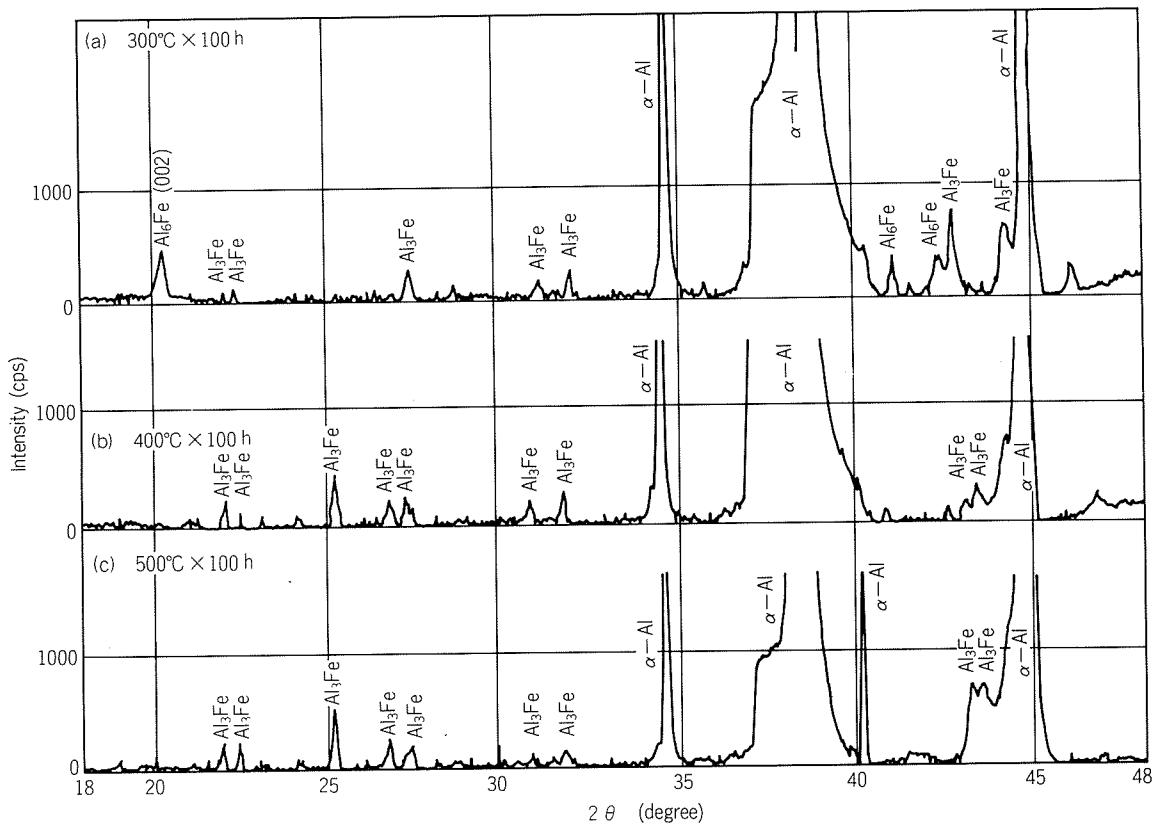


Fig. 8 X-ray diffraction results of Al-8%Fe alloy annealed at 300, 400 and 500°C. (Soaking time: 100h)

Table 1 The list of compounds in Al-8%Fe alloy by X-ray diffraction.

No.	Condition	Detected compound
1	Powder	Al ₃ Fe, Al ₆ Fe, X
2	As-Extruded	Al ₃ Fe, Al ₆ Fe, X
3	Annealed at 300°C	Al ₃ Fe, Al ₆ Fe
4	Annealed at 400°C	Al ₃ Fe
5	Annealed at 500°C	Al ₃ Fe

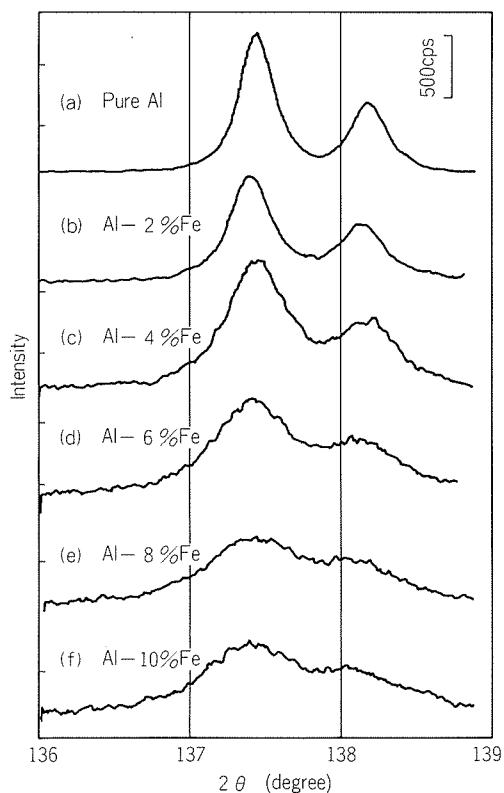


Fig. 9 Change of X-ray diffraction intensity from α -Al (422) of (a) pure Al, (b) Al-2%Fe, (c) Al-4%Fe, (d) Al-6%Fe, (e) Al-8%Fe and (f) Al-10%Fe alloy powders.

α -Al の (422) の回折ピークと Fe 量の関係を Fig. 9 に示した。回折ピークは Fe 量と共に高さが低くなり、かつ、広がる傾向を示した。しかし、 α -Al の格子定数は Fe 量によらずほぼ一定であった。これらのことから、急冷凝固による Fe の強制固溶は生じているものの、その量はわずかであるとみられた。

3.4 分散粒子の平均粒子径と体積率

Al-Fe 合金の Fe 量と平均粒子径 d の関係を Fig. 10 に示した。 d は Fe 量と共に大きくなる傾向をもつが、いずれも $0.12 \sim 0.21 \mu\text{m}$ の範囲にあった。

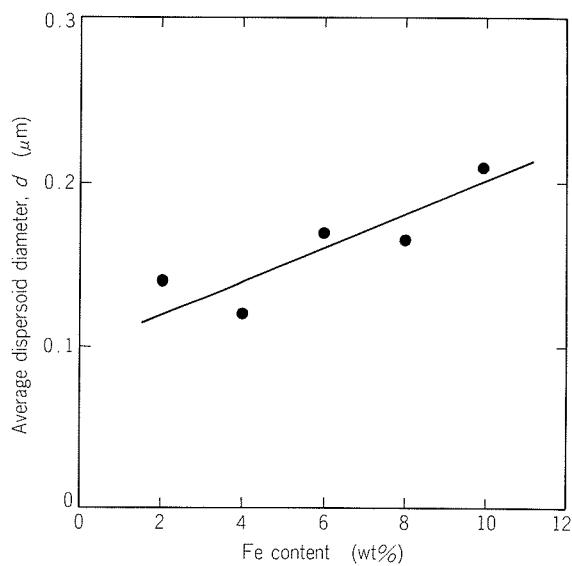


Fig. 10 Relationship between Fe content and average dispersoid diameter in Al-Fe alloys.

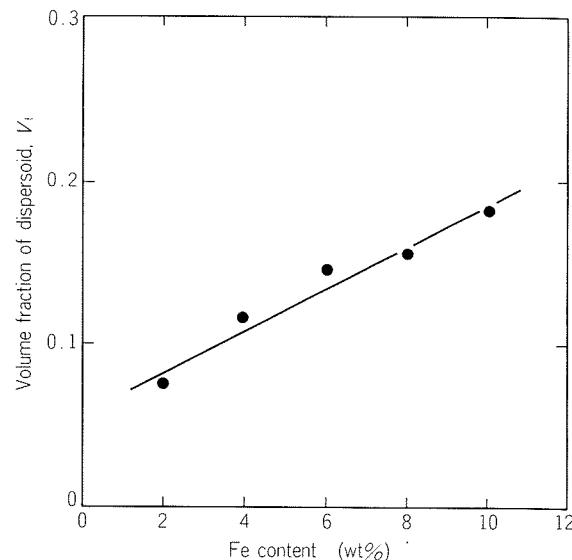


Fig. 11 Relationship between Fe content and volume fraction of dispersoid in Al-Fe alloys.

Al-Fe 合金の Fe 量と粒子の体積率 V_f との関係を Fig. 11 に示した。Fe 量が増加するにつれて、 V_f は増大していた。

Al-8%Fe 合金の焼鈍温度と d の関係を Fig. 12 に示した。焼鈍温度が 300°C の場合、 d は押出のままに比べてほとんど変化していないが、400°C 以上では大きくなっていた。

Al-8%Fe 合金の焼鈍温度と V_f の関係を Fig. 13 に示した。 V_f はほとんど変化しなかった。これは、前述の強制固溶量がわずかであることに対応していた。

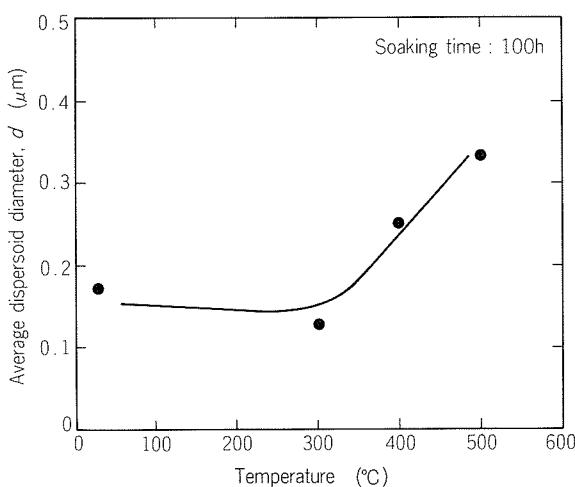


Fig. 12 Relationship between annealing temperature and average dispersoid diameter in Al-Fe alloys.

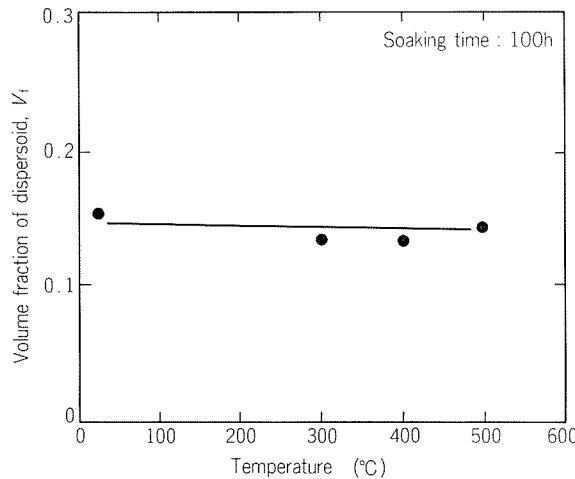


Fig. 13 Relationship between annealing temperature and volume fraction of dispersoid in Al-Fe alloys.

4. 考察

本実験のX線回折結果によれば、 α -Alの格子定数はFe量によらずほぼ一定であり、急冷凝固によるFeの強制固溶は生じているものの、その量はわずかであると解釈された。なお、Furrerらは $^{8)} 10^3\text{ °C/s}$ 程度の急冷凝固の場合、Feの固溶量として0.08at%を示した。このことから、Al-Fe合金の強度においてFeの強制固溶に基づく固溶体強化の寄与は大きないと推測された。一方、電子線回折では Al_3Fe と Al_6Fe の両方の化合物粒子が検出されたことから、本合金の強度について検討する場合、これらの化合物を考慮して二相合金として扱うことが必要であると考えられる。

二相合金の強化機構として、代表的なものにOrowan⁹⁾、Ansell-Lenell¹⁰⁾及びFisher-Hart-Pry¹¹⁾によるものがある。

Orowanは析出粒子と転位の直接的な相互作用により

合金の強化を説明した⁹⁾。この場合、転位が粒子間を通過するのに必要なせん断応力 τ は次式で表わされる。

$$\tau \propto \lambda^{-1} \quad (1)$$

ここで、 λ は粒子間距離である。

また、Ansellらは析出粒子に集積した転位が、その粒子を破壊するか、または塑性変形させるときに、合金の塑性変形が生じると考えて、降伏強度を求めた¹⁰⁾。この場合、降伏応力 σ_y は式(2)で示される。

$$\sigma_y \propto \lambda^{-1/2} \quad (2)$$

Ansellらは式(2)が、 Al_2O_3 粒子を分散させたアルミニウム合金や θ 相析出物を含むAl-Cu合金の降伏強度をよく説明するとしている。

一方、Fisherらは、転位は析出粒子のまわりに転位ループを残すが、析出粒子はある数までの転位ループしか支えることができない場合を考え、それ以上の数の転位ループになると、粒子がすべるか、あるいは破壊して、転位が通過すると考えた¹¹⁾。ここで、各析出粒子に N 個の転位ループが集積できるとして、この抵抗力 τ_1 を式(3)で表わした。

$$\tau_1 \propto N \cdot V_f^{3/2} \cdot r^{-1} \quad (3)$$

ここで、 V_f は析出粒子の体積率 r は析出粒子の平均半径である。

以上の三つの式に本実験結果をあてはめ、 $\sigma_{0.2}$ と λ^{-1} 、 $\lambda^{-1/2}$ あるいは $V_f^{3/2} \cdot r^{-1}$ との関係をプロットし、Fig. 14、15及び16にそれぞれ示した。ここで λ については次式の関係¹²⁾を用いて、 V_f と d から求めた。

$$\lambda = d(\pi/6 \cdot V_f)^{1/3} \quad (4)$$

また、 r には $d/2$ を用いた。Fig. 14及びFig. 15においては直線関係はみられず、したがって、式(1)及び式(2)は本実験に適合しないものとみられた。一方、Fig. 16においては、ほぼ直線関係が得られ、本実験には式(3)が最もよく適合するものとみられた。

Fig. 16の結果は、Al-Fe合金の強化機構がFisherらの理論で説明できることを直接的に示すものではない。しかし、Al-Fe合金の強度について、Fig. 16に基づいて考察できる。すなわち、本合金の強度向上させるためには、粒子の体積率をできるだけ高くすることと、粒子径を小さくすることが重要である。前者には、添加量を多くすればよいが、この場合粒子径が大きくなる傾向がみられたので、粗大化が生じにくい元素を選択することが大切である。また、後者には、急冷凝固時の冷却速度を大きくすることが望ましい。さらに、押出や鍛造中あるいは高温で使用されている時に、粒子が成長しにくい合金を選ぶこと、及び押出あるいは鍛造温度を粒子があまり成長しない温度以下にすることが重要である。

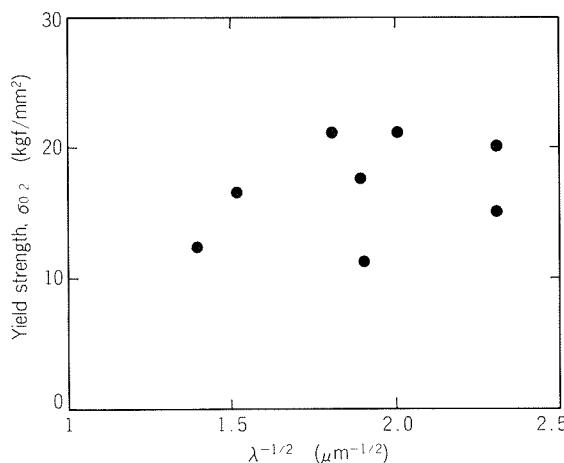


Fig. 14 Relationship between λ^{-1} and Yield strength of Al-Fe alloys.

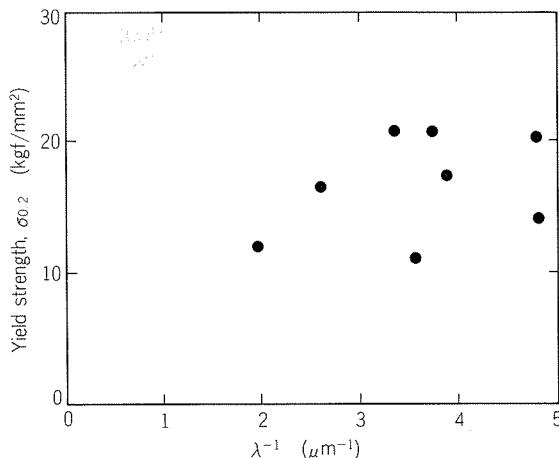


Fig. 15 Relationship between $\lambda^{-1/2}$ and Yield strength of Al-Fe alloys.

5. 結 言

アルゴンガスアトマイズ粉末を押出成形して得たAl-2, 4, 6, 8ないし10%Fe合金の組織と機械的性質の関係について検討し、次の結果を得た。

- (1) Al-Fe合金の耐力 $\sigma_{0.2}$ と分散粒子の体積率 V_f 、粒子半径 r との間には、 $\sigma_{0.2} \propto V_f^{3/2} \cdot r^{-1}$ の関係がある。このことから、本合金の強度を高めるためには、分散粒子の体積率を高くすること、及び粒子半径を小さくすることが重要である。
- (2) Al-Fe合金のFe量が増えると、分散粒子の体積

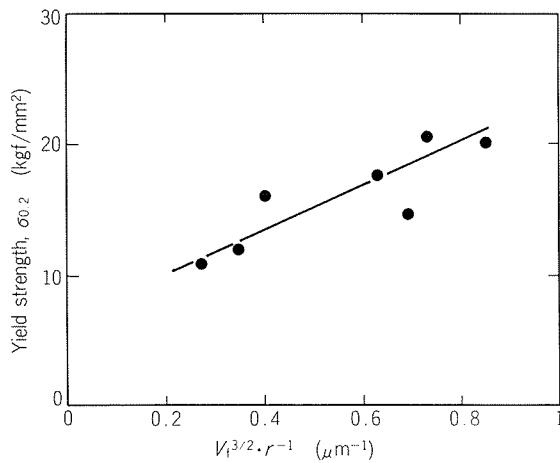


Fig. 16 Relationship between $V_f^{3/2} \cdot r^{-1}$ and Yield strength of Al-Fe alloys.

率が向上し、強度が上昇する。

- (3) Al-8%Fe合金を400°C以上で加熱すると、分散粒子が粗大化し、強度が低下する。

参 考 文 献

- 1) W.H.Griffith, R.E.Sanders, Jr. and G.J.Hildeman : *High-Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys*, The Metallur. Soc. of AIME, (1986) 209.
- 2) R.G.Bourdeau, C.Adam and E.V.Reuth : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, JIM, Sendai (1982), 155.
- 3) D.J.Skinner, R.L.Bye, D.Raybould and A.W.Brown : *Scripta Metallurgica*, **20** (1986), 867.
- 4) 山内重徳, 渋江和久, 佐野秀男, 伊藤清文, 大丸晋 : 軽金属, **37** (1987), 704.
- 5) 神尾彰彦, 手塚裕康, 里達雄, T.T.Long, 高橋恒夫 : 軽金属, **37** (1986), 72.
- 6) 神尾彰彦, 手塚裕康, 鈴木聰, T.T.Long, 高橋恒夫 : 軽金属, **37** (1987), 109.
- 7) 渋江和久, 佐野秀男, 山内重徳, 大丸晋 : 本誌, **26** (1985), 75.
- 8) P.Furrer and H.Worliment : *Z.Metallk.*, **62** (1971), 307.
- 9) E.Orowan : *Symp. on Internal Stress in Metals and Alloys*, London, The Inst. of Metals, London (1948), 451.
- 10) G.S.Ansell and F.V.Lenel : *Trans. AIME*, **221** (1961), 452.
- 11) J.C.Fisher, E.W.Hart and R.H.Pry : *Acta Metall.*, **1** (1952) 336.
- 12) R.W.Cahn and P.Hasen : *Physical Metallurgy*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1983), 1,470.

論 文

アルミニウム DI 缶底の耐内圧強度に及ぼす
材料強度及び厚さの影響*

伊藤清文** 竹島義雄**

Influence of the Sheet Strength and Thickness on
Internal Buckling Pressure of Aluminium D & I
Can Bottom

Kiyofumi Ito and Yoshio Takeshima

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

アルミニウム DI 缶底の耐内圧強度に及ぼす 材料強度及び厚さの影響*

伊 藤 清 文** 竹 島 義 雄**

Influence of the Sheet Strength and Thickness on Internal Buckling Pressure of Aluminium D & I Can Bottom

Kiyofumi Ito and Yoshio Takeshima

Internal buckling pressure of D&I can bottom is dependent on bottom profile, sheet thickness and strength. In this paper, it is determined the influence of sheet thickness and strengths on internal buckling pressure of 211 type having fit stackable can bottom. The results obtained are as follows:

Yield pressure P_y and internal buckling pressure P_{cr} could be expressed by following equations.

$$P_y(\text{kgf/cm}^2) = 0.63 \sigma_{0.2} \cdot t_0^{1.39}$$

$$P_{cr}(\text{kgf/cm}^2) = 0.94 \sigma_{fm} \cdot t_0^{1.27}$$

where, $\sigma_{0.2}$: Yield strength (kgf/mm^2)

σ_{fm} : Mean flow stress $\equiv \frac{\sigma_{0.2} + \sigma_B}{2}$ (kgf/mm^2)

t_0 : Sheet thickness (mm)

And both P_y and P_{cr} were improved with increase of sheet strength and/or thickness.

1. はじめに

アルミニウム DI 缶（以下、DI 缶と略す）はビール、炭酸飲料等の容器として広く利用されている。この DI 缶素材のゲージダウンは、DI 缶の製造コストを低減するための有効な手段の一つであるが、缶底の耐内圧強度の低下を招くこととなる。そこで、耐内圧強度向上策として缶底形状の工夫及び高強度の素材が必要となる。後者の場合、素材の高強度化に伴って一般に成形性が劣化するため、その面からの限界があるようと考えられる。しかしながら、現在、DI 缶素材として用いられている 3004 合金硬質材よりも、さらに、高強度な素材の適用も検討されている¹⁾。一般的には、素材強度を向上させれば

耐内圧強度も向上するといわれているが、この両者の関係を定量的に把握したデータはほとんど見受けられない。缶底の耐内圧強度に対する素材強度の効果を予測することは重要であり、本報はその影響を定量化することを目的とした。

2. 供試缶及び実験方法

2.1 供試缶

供試缶は厚さ 0.26, 0.29, 0.32 及び 0.35mm の A3004P-H39 材を絞り比 1.68 でカッピング後、ボディメーカーで成形した 211 サイズの DI 缶である。缶底形状は Fig. 1 に示すような外径 $\phi 66.2$ mm の、いわゆる、フィットスタッカブルと呼ばれるものである。これらに軟化処理を施して機械的性質を調整したものを耐圧試験に供した。その軟化温度及び側壁部から採取した試験片で測定した機械的性質を Table 1 に示す。

* 軽金属学会第73回秋期大会（昭和62年11月、於・東京）で「アルミニウム DI 缶底の耐内圧強度と材料強度の関係」と題して一部発表

** 技術研究所応用研究部

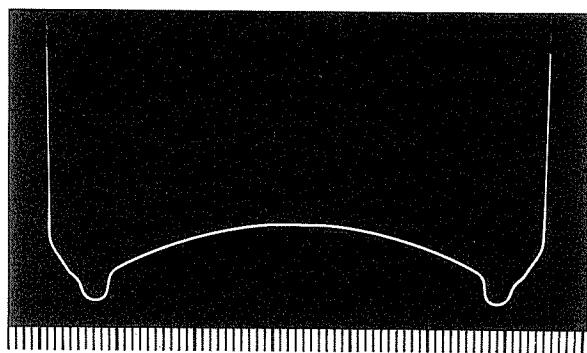


Fig. 1 Cross section and dimensions of test D & I can bottom.

Table 1 Material strength of the side wall.

Mark	Annealing condition	0.26 mm ⁽¹⁾			0.29 mm ⁽¹⁾			0.32 mm ⁽¹⁾			0.35 mm ⁽¹⁾		
		$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	Hv (50g)	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	Hv (50g)	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	Hv (50g)	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	Hv (50g)
A	As fabricated	35.7	36.8	106	35.8	36.8	104	36.8	37.5	108	36.6	37.4	108
B	205°C×1h	28.6	30.8	90	28.6	31.0	92	28.9	31.7	93	29.0	31.2	94
C	215°C×1h	27.2	29.6	85	26.8	29.2	88	27.7	30.1	91	27.7	29.6	89
D	240°C×1h	25.0	27.7	81	24.9	27.8	82	25.3	27.4	82	24.8	27.2	83
E	265°C×1h	22.4	25.6	73	21.9	25.2	75	22.1	24.8	76	21.9	24.7	76
F	280°C×1h	9.4	19.4	49	11.2	19.7	50	13.1	21.4	49	12.3	20.2	52

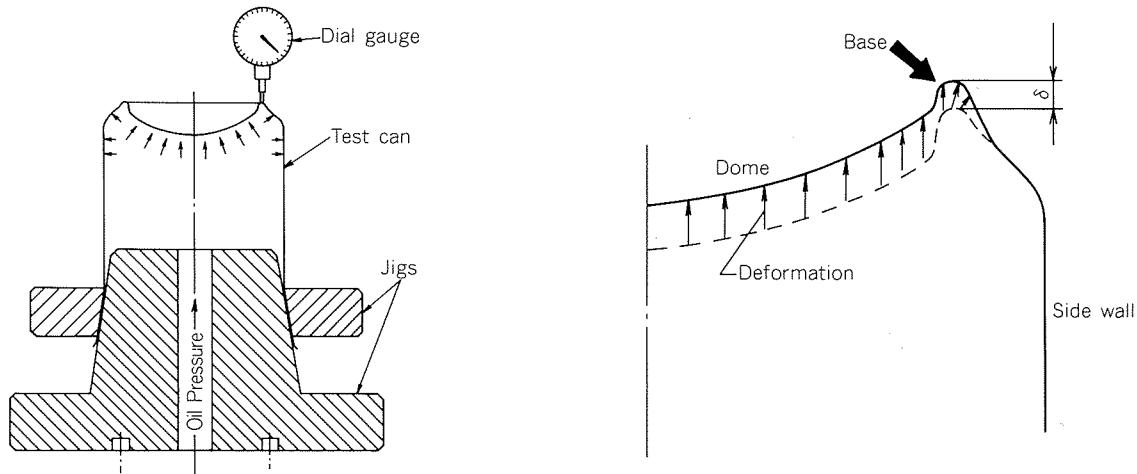
(1) Thickness of base material, t_0 (Table 2 and 3, ditto)

Fig. 2 Internal pressure buckling test method.

2.2 実験方法

耐圧試験は手動油圧バルジ試験機に取付けた Fig. 2 に示す治具に、DI 缶を倒立セットして行った。内圧は 15 kgf/cm² 容量の圧力計で確認しながら、音を伴った缶底の座屈（以下、この現象を飛び移り座屈と称す）が生じるまで負荷した。試験個数は各条件 $n = 3$ である。

負荷内圧と変形の関係は、Fig. 3 に δ で表示したベース部変形量を 1/100 mm 目盛のダイヤルゲージで測定した。また、内圧を増加させた場合の缶底の変形挙動を高速ビデオ（ナック HSV-200, 200 駒/s）で観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 内圧負荷時の DI 缶の変形挙動

負荷内圧を増加させた場合における缶底の変形例を Fig. 4 に示す。

飛び移り座屈が発生する直前になると (Fig. 4 (b) 参照)，無負荷時と比較してドーム部及びベース部が浮上したような変形を生じた。この変形は、Fig. 5 に示す缶底ベース部の FEM による弾性応力解析例²⁾によって説明できる。すなわち、ベース頂点近傍の内側寄りの部分において

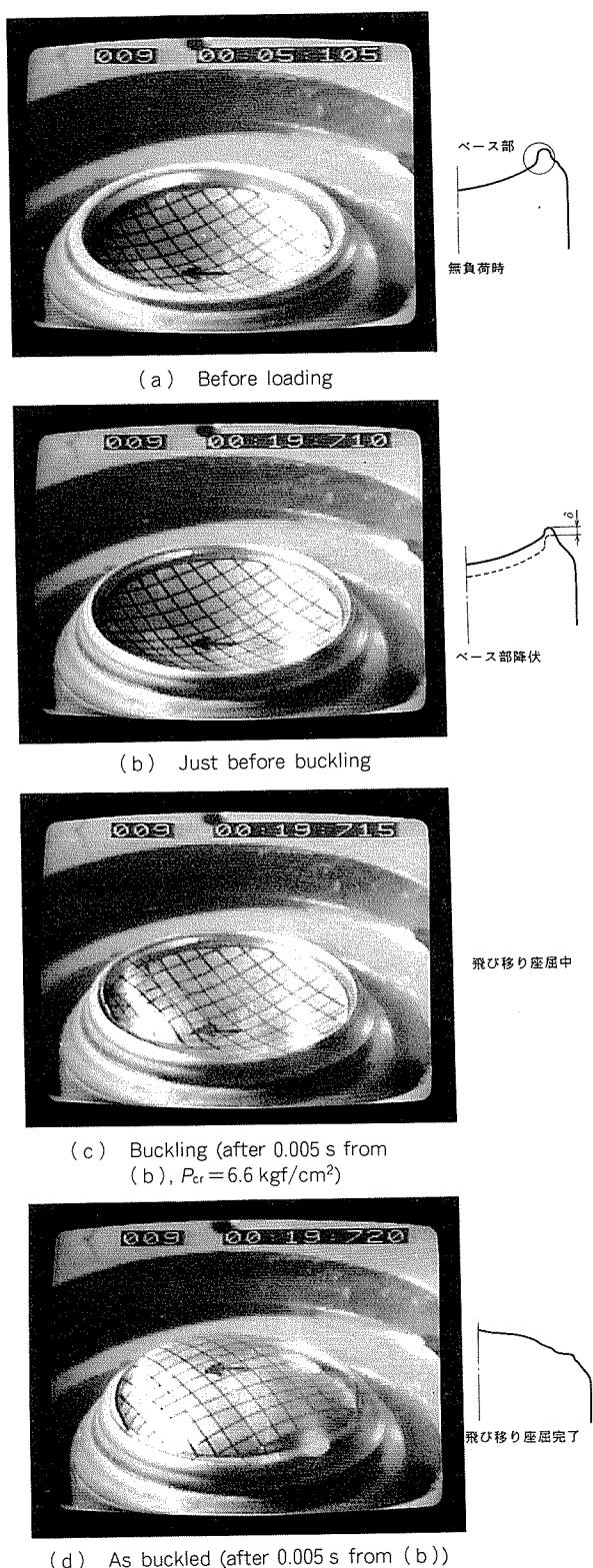


Fig. 4 Buckling behaviour of can bottom.
($t_0 = 0.32 \text{ mm}$ Annealing condition B)

ては表面応力の曲げ成分が最も大きく、最初にこの部分で降伏を生じるものと推定された。そして、この曲げ応力によって塑性変形が生じ、浮上するような変形挙動をするものと考えられた。

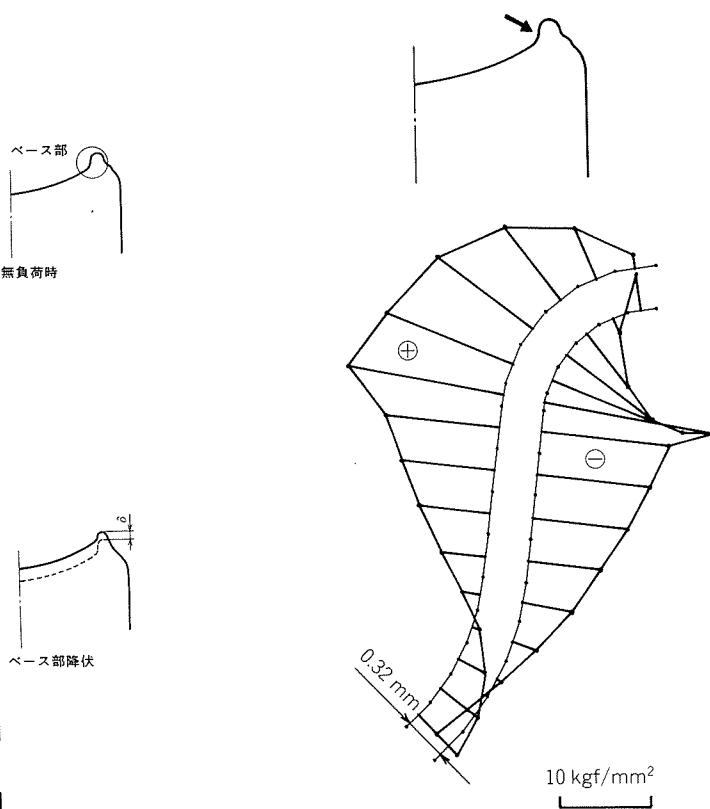


Fig. 5 Stress distribution of the base by FEM under internal pressure of 2.5 kgf/cm^2 .

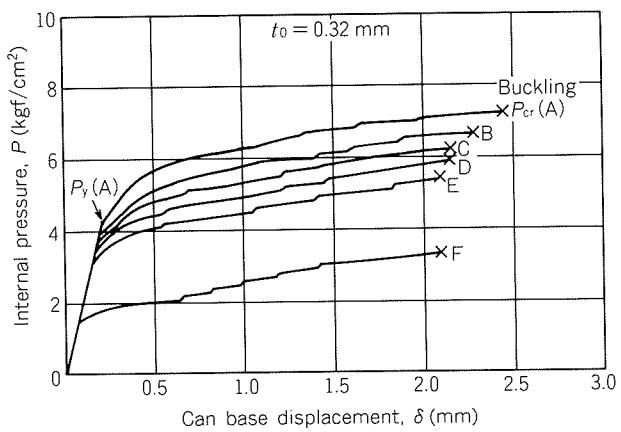


Fig. 6 Relation between internal pressure and can base displacement.

この変形挙動を定量化するために、負荷内圧 P と δ の関係を Fig. 6 に示す。 P が小さい段階では、 P と δ は比例関係をもつので、弾性変形とみなされる。 P が増加し、内圧 P_y になると前述のようにベース部において降伏を生じ、 P の増加につれて塑性変形が進行する。そして、内圧が P_{cr} になると音を伴った瞬間的な飛び移り座屈を生じた。これら一連の現象は、Table 1 に示すように缶壁強度及び素材厚さが異なる場合であっても同様であった。ここで、 P_y を降伏圧力、 P_{cr} を座屈発生圧力と定義し、それらの測定結果を Table 2 に示す。

Table 2 Yield pressure P_y and internal buckling pressure P_{cr} .
(kgf/cm²)

Annealing condition	0.26 mm ⁽¹⁾		0.29 mm ⁽¹⁾		0.32 mm ⁽¹⁾		0.35 mm ⁽¹⁾	
	P_y	P_{cr}	P_y	P_{cr}	P_y	P_{cr}	P_y	P_{cr}
A	3.1	5.5	3.6	6.2	4.1	7.2	4.5	8.0
B	2.8	5.2	3.4	5.8	3.8	6.6	4.1	7.4
C	2.7	5.0	3.1	5.6	3.6	6.3	3.9	7.1
D	2.6	4.8	2.9	5.5	3.4	5.9	3.6	6.7
E	2.2	4.3	2.7	5.1	3.0	5.4	3.3	6.1
F	1.1	2.7	1.3	3.0	1.5	3.4	1.6	3.9

3.2 耐内圧強度に及ぼす素材強度の影響

Fig. 7 はベース部のビッカース硬さと P_y 及び P_{cr} の関係を示す。ベース部の硬さが高い程、 P_y 及び P_{cr} は大きな値をもつことが分かる。

一方、ベース部の耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ σ_B を直接測定することは困難であったため、以下に示す方法で $\sigma_{0.2}$ 及び σ_B を推定することとした。すなわち、同一厚さの素材から成形された DI 缶を一つのグループとして、Table 1 から側壁部の $\sigma_{0.2}$ 及び σ_B とビッカース硬さの関係を Fig. 8 のように求め、これによってベース部のビッカース硬さから $\sigma_{0.2}$ 及び σ_B を推定した。Table 3 にはベース部のビッカース硬さ並びに推定した $\sigma_{0.2}$ 及び σ_B を示す。Table 3 に併せて示した平均変形抵抗 σ_{fm} は式(1)による。

$$\sigma_{fm} = \frac{\sigma_{0.2} + \sigma_B}{2} \quad (1)$$

Fig. 9 は Fig. 8 より求めたベース部の $\sigma_{0.2}$, σ_B , σ_{fm} 各推定値と P_y 及び P_{cr} の関係をそれぞれ示す。ベース部の素材強度の向上に伴って P_y , P_{cr} はともに高くなることが分かる。 P_y は $\sigma_{0.2}$ と、また、 P_{cr} は σ_{fm} とそれぞれ直線的な相関がある。このことは、飛び移り座屈がベース部にある程度の塑性変形を生じた後に起る現象であるため、 $\sigma_{0.2}$ と σ_B の平均値である σ_{fm} と関連が深いのであろう。以上に述べた傾向は、素材厚さが異なる場合でも全て同様であった。

Table 3 Vickers hardness number and estimated tensile strengths of the base.

Annealing condition	0.26 mm ⁽¹⁾				0.29 mm ⁽¹⁾				0.32 mm ⁽¹⁾				0.35 mm ⁽¹⁾			
	Hv (50g)	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	$\sigma_{fm}^{(2)}$ (kgf/mm ²)	Hv (50g)	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	$\sigma_{fm}^{(2)}$ (kgf/mm ²)	Hv (50g)	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	$\sigma_{fm}^{(2)}$ (kgf/mm ²)	Hv (50g)	$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	$\sigma_{fm}^{(2)}$ (kgf/mm ²)
A	99	32.6	34.0	33.3	96	31.0	33.0	32.0	100	32.2	33.8	33.0	100	32.1	33.9	33.0
B	90	28.6	30.8	29.7	90	28.0	30.1	29.1	93	28.9	31.7	30.4	90	28.0	29.9	29.0
C	87	27.6	29.8	28.7	86	26.3	28.5	27.4	88	27.0	29.1	28.1	87	26.5	28.7	27.6
D	84	26.4	28.3	27.4	83	25.2	27.9	26.6	82	25.3	27.6	26.4	83	24.8	27.2	26.0
E	78	24.0	26.8	25.4	75	21.9	25.2	23.6	78	23.2	25.6	24.4	77	22.4	25.2	23.8
F	53	12.0	20.2	16.1	52	12.0	20.0	16.0	50	13.2	21.4	17.3	55	13.0	20.8	16.9

(2) σ_{fm} : Mean flow stress $\equiv \frac{\sigma_{0.2} + \sigma_B}{2}$

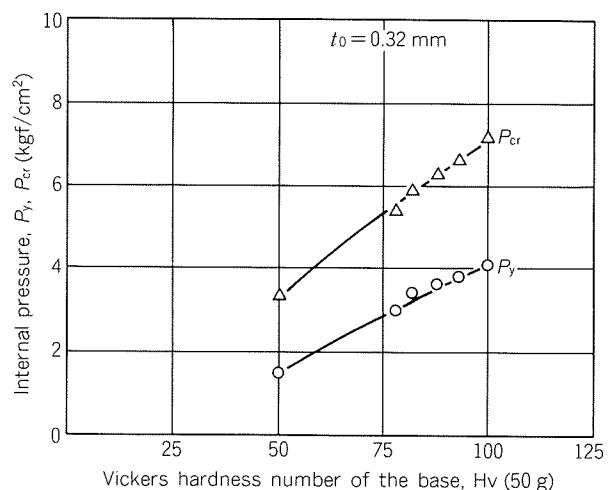


Fig. 7 Relation between internal pressures P_y , P_{cr} and Vickers hardness number of the base.

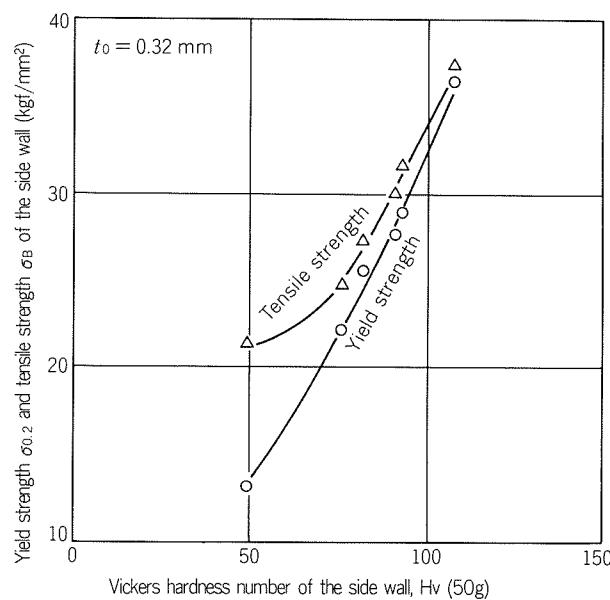


Fig. 8 Relation between tensile strengths and Vickers hardness number of the side wall.

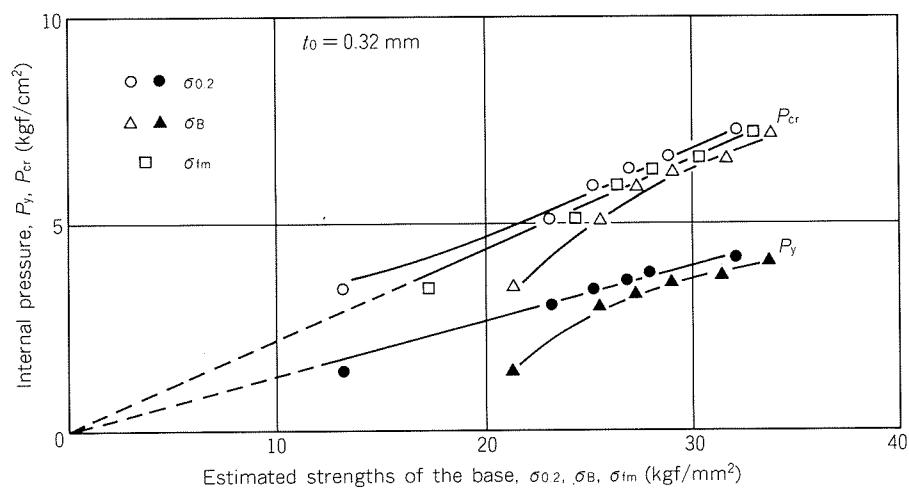


Fig. 9 Relation between internal pressures P_y, P_{cr} and strengths of the base.

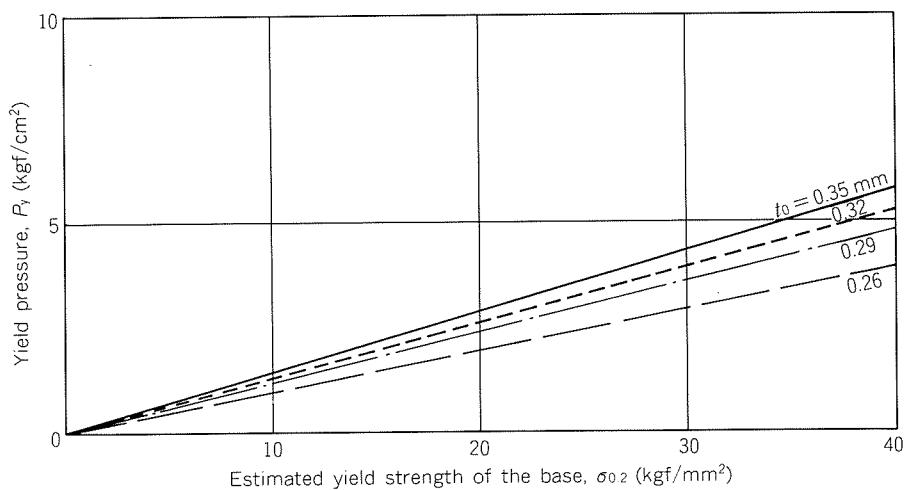


Fig. 10 Relation between yield pressure and estimated yield strength of the base.

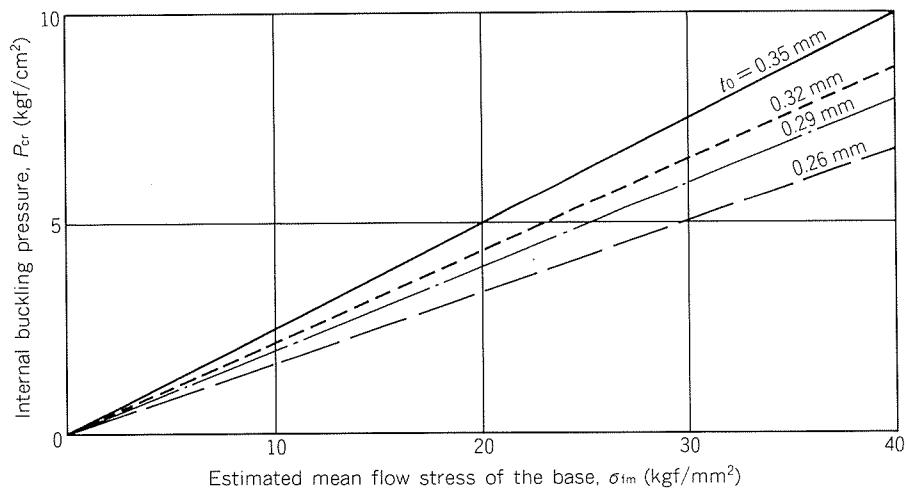


Fig. 11 Relation between internal buckling pressure and estimated mean flow stress of the base.

3.3 耐内圧強度に及ぼす素材厚さの影響

Fig. 10 は、 P_y と $\sigma_{0.2}$ の関係を素材厚さ t_0 をパラメータとして示す。当然のことながら、 $\sigma_{0.2}$ が同一であれば t_0 が大きい程 P_y が大きな値をもつ結果となっている。また、**Fig. 11** は P_{cr} と σ_{fm} の関係であり、同様な傾向が見られる。

t_0 が P_y 及び P_{cr} に及ぼす影響を明らかにするため、**Fig. 10** 及び **11** における各線の傾斜との関係を求め、**Fig. 12** に示す。この図から式(2), (3)が成立する。

$$\frac{P_y}{\sigma_{0.2}} = 0.63 t_0^{1.39} \quad (2)$$

$$\frac{P_{cr}}{\sigma_{fm}} = 0.94 t_0^{1.27} \quad (3)$$

3.4 考 察

式(2)及び(3)はそれぞれ式(2)'及び(3)'のようになる。

$$P_y(\text{kgf/cm}^2) = 0.63 \sigma_{0.2} \cdot t_0^{1.39} \quad (2)'$$

$$P_{cr}(\text{kgf/cm}^2) = 0.94 \sigma_{fm} \cdot t_0^{1.27} \quad (3)'$$

ただし、 $\sigma_{0.2}$ ：ベース部耐力(kgf/mm^2)

σ_{fm} ：ベース部平均変形抵抗(kgf/mm^2)

t_0 ：素材厚さ(mm)

そこで、**Table 3** の $\sigma_{0.2}$ 及び σ_{fm} を用いて P_y と $\sigma_{0.2} \cdot t_0^{1.39}$

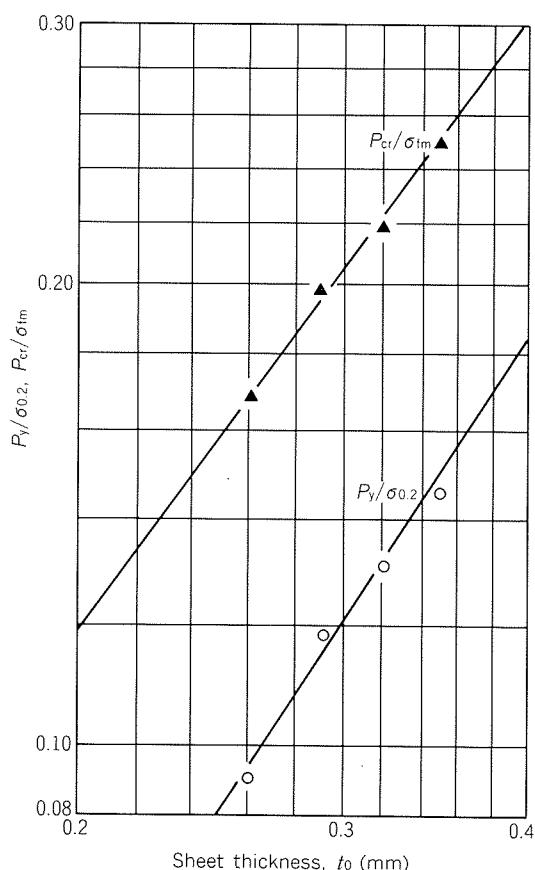


Fig. 12 Relation between $P_y/\sigma_{0.2}$, P_{cr}/σ_{fm} and sheet thickness.

の関係を整理したものが **Fig. 13** であり、図中の実線は式(2)'を示す。同様に、 P_{cr} と $\sigma_{fm} \cdot t_0^{1.27}$ の関係を整理したものが **Fig. 14** である。

これまでの検討における $\sigma_{0.2}$ 及び σ_{fm} はいずれもベース部の強度である。しかしながら、DI 缶は通常 H19 (または H39) というかなり加工硬化した素材から製造されるため、ベース部の $\sigma_{0.2}$ 及び σ_{fm} を素材強度に置き換えても差はほとんどないとみなして差支えない。そこで、**Fig. 15** は P_y を一定とした場合の素材の t_0 と $\sigma_{0.2}$ の関係を推定したものである。

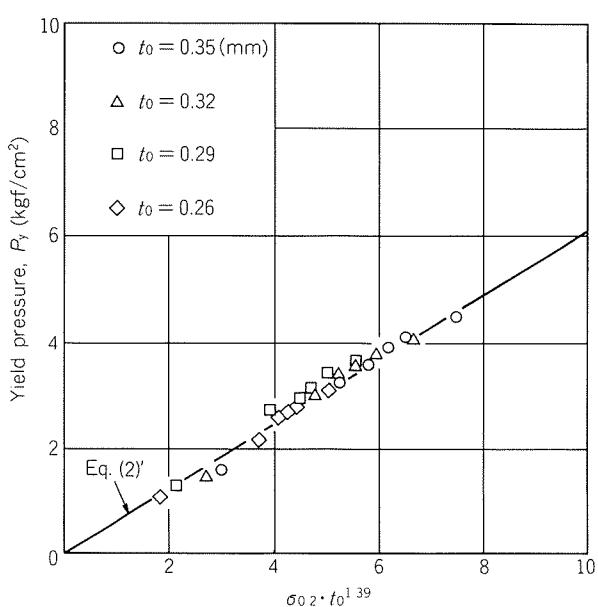


Fig. 13 Relation between yield pressure P_y and $\sigma_{0.2} \cdot t_0^{1.39}$.

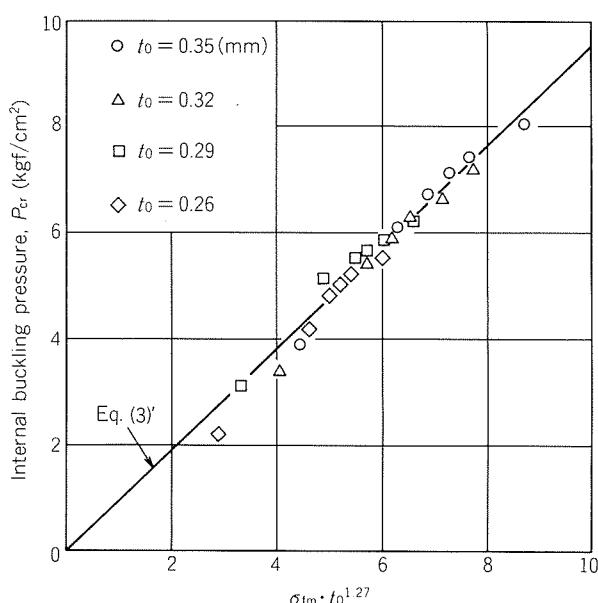


Fig. 14 Relation between internal buckling pressure P_{cr} and $\sigma_{fm} \cdot t_0^{1.27}$.

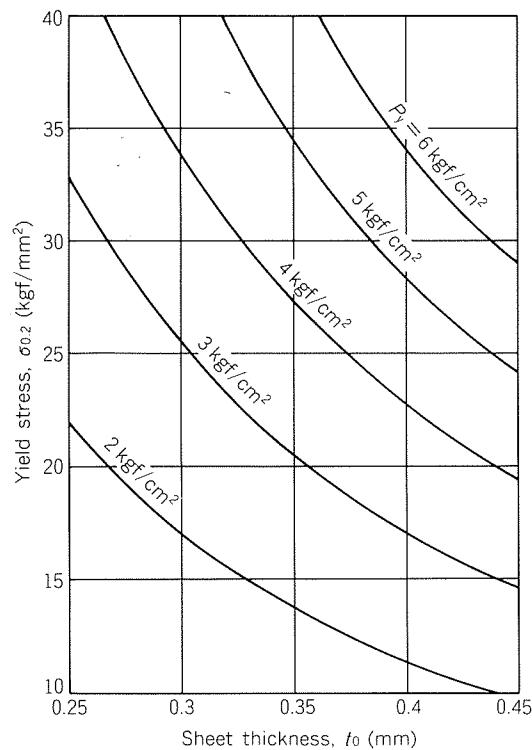


Fig. 15 Relation between yield strength and sheet thickness.

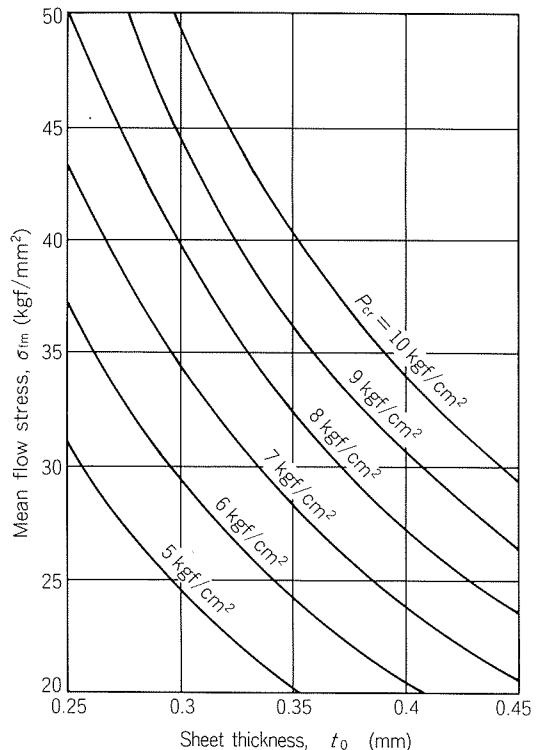


Fig. 16 Relation between mean flow stress and sheet thickness.

通常市販されているビール缶には 2.8 kgf/cm^2 程度のガス圧が負荷されている。現在、DI 缶用素材として広く利用されている 3004 合金の硬質材で検討すると、塗装焼付け後、約 29 kgf/mm^2 の $\sigma_{0.2}$ をもつ素材であるため、厚さを 0.27 mm 程度までゲージダウンしても降伏しないものと考えられる。しかしながら、 60°C 前後で殺菌されるラガービール缶においては内圧が 6 kgf/cm^2 程度にまで達するといわれているため、この場合には 0.45 mm 程度の素材厚さがないと降伏することになる。

次に、Fig. 16 は P_{cr} を一定とした場合の t_0 と σ_{fm} の関係である。例えば、 t_0 が 0.35 mm で P_{cr} が 7 kgf/cm^2 の DI 缶(この場合 $\sigma_{fm}=28.2 \text{ kgf/mm}^2$ である)の素材のゲージダウンを検討してみる。 P_{cr} を低下させずに t_0 を 0.30 mm までゲージダウンしようとするすれば、 σ_{fm} は $\approx 35 \text{ kgf/mm}^2$ を有する高強度材が必要となる。一方、同一強度の材料で t_0 のみを 0.30 mm まで減じる場合には、 P_{cr} は 5.8 kgf/cm^2 程度にまで低下することとなる。

4. 結び

素材厚さの異なる A3004P-H39 材より DI 缶を成形し、静的強度を調節して缶底の耐圧試験を行い、以下の結果を得た。

- (1) DI 缶底に負荷する内圧を増加させると、全ての缶が缶底ベース部で降伏して塑性変形を生じた後、瞬間的な音を伴う飛び移り座屈を生じた。
- (2) ベース部の降伏圧力 P_y 及び座屈発生圧力 P_{cr} は、ともに素材強度及び素材厚さの増加に伴って高くなる。本供試缶の場合には、 P_y 及び P_{cr} は次式で整理できた。

$$P_y(\text{kgf/cm}^2) = 0.63 \sigma_{0.2} \cdot t_0^{1.39}$$

$$P_{cr}(\text{kgf/cm}) = 0.94 \sigma_{fm} \cdot t_0^{1.27}$$

ただし、 $\sigma_{0.2}$: 耐力 (kgf/mm^2)

σ_{fm} : 平均変形抵抗 $\equiv \frac{\sigma_{0.2} + \sigma_B}{2} (\text{kgf/mm}^2)$

t_0 : 素材厚さ (mm)

なお、本報においては、DI 缶底の耐内圧強度に影響を及ぼす因子の内、素材要因のみを検討したが、缶底形状の影響は追って報告したい。

参考文献

- 1) 斎藤莞爾、福田康廣、平田勝彦：本誌、25 (1984), 184.
- 2) 伊藤清文、平田勝彦：未公表

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-337)

技術資料

希土類金属の製造方法について

伊藤勝久* 中村英次*
佐々木茂明*

Preparation Methods of Rare Earth
Metals and their Alloys

Katsuhisa Itoh, Eiji Nakamura
and Sigeaki Sasaki

住友軽金属工業株式会社技術研究所

希土類金属の製造方法について

伊藤勝久* 中村英次*
佐々木茂明*

Preparation Methods of Rare Earth Metals and their Alloys

Katsuhisa Itoh, Eiji Nakamura
and Sigeaki Sasaki

This review describes the main applications, a short history of the past preparation methods and applications, and today's major preparation methods which include molten salt electrolysis and metallothermic reduction of rare earth salts.

Special attention is devoted to the recent developments of the production processes for obtaining the metals and precursor alloys which are used as raw materials to produce high-performance rare earth-transition metal permanent magnets.

Production processes for neodymium metal, however, will be described separately in the issue appeared in the near future.

1. はじめに

表1^{1)~4)}に示すように、希土類金属(REM)の用途は多岐にわたっており、近年、その特殊な機能が注目されている。特に、サマリウム、ネオジム等の、一部の金属は急速に使用量を増している。

前報⁵⁾では、希土類(RE)の特徴、鉱石、国内の原料事情、製造方法、用途の全般について概説し、希土類金属の製法についても簡単に触れた。本稿では、金属と合金の製法についてさらに詳細に紹介したい*1。

2. 希土類金属の製法と用途の歴史

REMの製法と用途についての主だった発見と出来事を、二、三の関連事項と共に表2にまとめた。希土類の発見と共に各種の製法が試みられ、工業純度の金属や合金、あるいは純粋な金属が得られることにより新用途に道を開き、またそれに応じて新製法が開発してきたことが、この小史からもうかがわれる。マンハッタン計画に関連して実施された希土類製法の総合研究は、特に目覚ましい成果を生んでいる。また、サマリウム-コバルト磁石(1967年)、ネオジム磁石(1983年)の開発後は、こ

表1 希土類金属(REM)の用途^{1)~4)}

金属・合金	用途
ミッショメタル(MM) ⁽¹⁾	鉄鉱物黒鉛球状化剤、鉄鋼の脱酸脱硫剤、非鉄金属の添加剤、発火合金、水素吸蔵合金、永久磁石、電子材料
イットリウム	鋼・スーパーアロイ添加剤、電子材料、原子炉構造材料、Mg鉄物の添加剤
ランタン	水素吸蔵合金(水素貯蔵、熱交換器、触媒、電極等)、LaB ₆ 原料、接点材料、ゲッター、蛍光灯点灯起動用
セリウム	永久磁石
プラセオジム	永久磁石添加剤、Mg鉄物添加剤、磁気冷凍素子
ネオジム	永久磁石、Mg鉄物添加剤
サマリウム	永久磁石
ガドリニウム	原子力用(中性子のシールディング、フィルタリング、コリメーティング)、光磁気ディスク媒体
テルビウム	光磁気ディスク媒体、超磁歪材料
ジスプロシウム	永久磁石添加剤、超磁歪材料
ホルミウム	超磁歪材料
イッテルビウム	Al合金(航空機用)の添加剤

注⁽¹⁾ ほぼ鉱石中の比率のままの混合REM(Ce系のCeMMとY系のYMMがあるが、一般的には前者を指す)。

*1 最近話題の多いネオジムの製法に関しては、別途詳述の予定である。

表2 REM の製法と用途開発の歴史⁽¹⁾

年	出来事
1787	RE 鉱物 ytterbite の発見 (RE 元年)
1794	新元素 Y の酸化物(yttria)初分離
1803	新元素 Ce の酸化物(ceria)初分離
1807~'25	新元素 K, Na, Ca, Mg, Li, Al 発見・命名
1827	REM(Ce)初調製(K 還元法)
1852~'54	Mg, Al 調製への塩化物溶融塩電解法初適用
1875	REM(Ce 他)調製への塩化物溶融塩電解法初適用
1907	REM(Ce)調製へのフッ化物溶融塩 - 酸化物電解法初適用
1908	MM の工業生産とライター発火石への応用 (RE の初の主用途)
1931	かなり純粋な REM 初調製
1935	REM(Gd)の強磁性発見
1937	かなり純粋なほぼ全ての REM の初調製
1942	マンハッタン計画に基づき、塩化物の Ca 還元により米 Ames 研究所で REM 初調製
1945	独、壇の MM 製造工業電解炉初公表
1947	イオン交換法による RE 分離成功(Ames 研究所他)
1948	MM の鋳鉄への添加(ノジュラー鋳鉄製造)開始
1951~'52	雰囲気調整下でのフッ化物溶融塩 - 酸化物電解法の成功
1953	酸化物の La 還元による Sm 等の調製法開発
1956	合衆国鉱山局 Reno 研究所で REM 製造法の研究開始
1966	固相エレクトロトランスポーティングによる REM (Y) 精製初成功
1967	SmCo ₅ 永久磁石開発(初の RE 系磁石)
1970	LaNi ₅ の水素吸蔵特性発見
1970	初の REM 含有アモルファス合金の調製
1971	REFe ₂ (TbFe ₂ 他)の超磁歪特性発見
1973	REM 含有アモルファス (GdCo) 薄膜の垂直磁化膜の観察
1971~'74	SmCo ₅ 粉末の直接製造法(R-D 法、共還元法)開発
1976	Gd を用いた磁気冷凍初成功
1980	PrNi ₅ の極低温磁気冷凍への応用成功
1983	Nd-Fe-B 永久磁石(焼結法、超急冷法)の開発公表
1984~	Nd-Fe-B 磁石用原料の各種製法開発

注) (1) 文献 6)その他によりまとめた。

これらの原料金属や合金の製法について、多くの文献や特許が現われている。

3. 過去の製法についての概観

3.1 製法の分類

一般的の金属と同様に、金属の抽出・分離の手段により、電解法と化学的な還元法とに分かれる。電解法は、高温の溶融塩電解と、低温の非水溶液の電解^{*2}に分けられる。

化学的な還元は用いる還元剤により、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウムのような活性金属によるもの(金属熱還元)、ケイ素等その他の金属や炭素によるもの(多くはアーク炉等を用いる)、水素によるもの等に分けられる。炭素、水素による還元では、REM の場合、純金属は得られず¹¹⁾¹²⁾、今日、工業的には非水溶液の電解も用いられないで、専ら溶融塩電解と金属熱還元によって各種純度の金属、合金が製造されている。

製法は、また、原料別に細分することもでき、溶融塩電解は塩化物の溶融塩電解、酸化物の溶融塩電解等に、金属熱還元はフッ化物のカルシウム還元、塩化物のリチウム還元等に分けられる。

溶融塩電解では、さらに、金属を液体で得るか固体で得るか、カソードは液体か固体か、固体カソードは消耗(生産される金属と合金化して消耗)か非消耗か等でも分けることができる。熱還元法でも、他の金属あるいはその金属の原料塩(酸化物を含む)を共存させて還元する場合があり、純金属の代りに合金を直接得るか、合金を経て純金属を得る時には、電解法の場合も含め合金法と呼ぶこともできる。

文献^{10)~16)}には、多くの方法が紹介されているが、実際に用いることができるるのは、次項に示すようなところであろう。

3.2 古典的製法

3.2.1 非水溶液の電解

エチルアルコールには、希土類の塩化物はかなり溶解するため、水銀を電極とした電解が可能であり、ごく小電流密度で 0.5~3% の希土類金属(La, Ce, Nd, Sm, Y)を含むアマルガムが得られている¹⁷⁾。ただし、電流効率は 12.5% 以下¹⁶⁾と悪く、電圧も極めて高い⁸⁾。

少量の純金属の調製には、かつてはアマルガム法が、かなり用いられた¹³⁾。

3.2.2 塩化物のアルカリ金属還元

1827 年、Mosander によって、初めて希土類金属の調製に用いられた方法であり、CeCl₃ の K 還元によって、汚染の多い粉末 Ce が 26% の低収率で得られた^{6)11)18)~20)}。1800 年代の Wohler^{*3}, Popp, Marignac ら、20 世紀初頭の Matignon, Hicks, Zintl らの各追試^{13)21)~23)}を始め、この方法に関する試みは多数あったが、かなり純粋な金属が得られたのは、Klemm ら²⁴⁾による真空溶封石英アンプル中での比較的低温における K 還元が最初とされている⁶⁾¹³⁾¹⁸⁾。この実験では、Zintl らと異なり、アルカリ

*2 水溶液の電解では、希土類金属は得られないとされている⁷⁾が、Eu と Yb については、McCoy⁸⁾は水銀とのアマルガムなら得られたとしており、改良法もあるようである⁹⁾¹⁰⁾。

*3 Hirsch²²⁾によれば、Na による還元は困難であり、Wohler も 12g の Na により、わずかに 50~60mg の Ce を得ただけという。

金属は蒸気ではなく、液体状で還元がなされ、アルカリ塩化物との混合物ではあるが、かなり純度の高い金属粉末を得た。この方法では、Sm, Eu, Yb の得られないことが、この時点できらかになっていたことも注目される。

3.2.3 還元法のバリエーション

塩化物のカルシウムやマグネシウムによる還元も、今世紀初頭から試みられており、 YCl_3 , CeCl_3 の Ca 還元²¹⁾ や CeCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , YCl_3 の Mg 還元²³⁾ 等が報告されている。Mg 還元では、REM は Mg との間で合金を作る²³⁾ため、純金属を得るには蒸留する必要がある。Trombe らは RE 合金を 50% の収率で得た後、蒸留により 99% 純度の REM を得ている²³⁾。

フッ化物のカルシウム還元も、古くから試みられており、Moldenhauer の CeF_3 の Ca, Al 還元が知られている²⁰⁾²³⁾。これはフッ化物の Ca 還元の初研究であり、 CeF_3 と Fe_2O_3 の同時(共)還元によって、 CeFe_2 合金の調製も試みているという²⁰⁾。

酸化物の還元も、古くから試みられたと推定されるが、Hirsch²²⁾は、1892 年の Winckler の CeO_2 の Mg 還元をあげている。Hirsch の CeO_2 の Mg, Ca, Al, C + Si による還元²²⁾は純金属を採取するには至らず、金属、化合物、RE の低級酸化物等の混合物が得られただけである。彼は混合酸化物の Al 還元についても試験したが、良好な結果を得ていない。

3.2.4 塩化物の溶融塩電解

Hillebrand らが、1875 年、La, Ce, ジジム^{*4}を得たのが初例⁶⁾¹⁰⁾¹³⁾とされており、表 1 にも示した。しかし、Frey の報告が前年にあったとする文献²²⁾もある。

Hillebrand らは、磁器のルツボ中で、Fe または Pt を電極にして、無水の塩化物に $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 等を加えて電解したようである^{10)~13)22)}。電圧は 6 ~ 8 V, 得られた金属は 1 回に数 g 程度である¹²⁾²²⁾。

この後、同様の研究は数が極めて多く、代表的なものだけでも、Muthmann ら、Hirsch, Kremers ら、Trombe ら、Drossbach 等の報告がある⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹³⁾²²⁾²⁵⁾。この中では、Trombe らの研究が、今日、かなりの純度を達成したとして評価されている⁶⁾⁷⁾。彼の実験上の特徴は電解槽の工夫にあり、図 1²⁶⁾には、そのミニチュア槽を示す。REM と反応し難いカソード材料(Mo)を初めて用いたこと、電極の回転を行ったこと、浴の容器に黒鉛を利用したこと、RE を受ける受器を工夫したこと等があげられる。槽はミニチュアではあるが、これとほぼ同じような槽で実験した例は、最近のものまで、数多い。Ce の電解例をあげれば、 $\text{CeCl}_3-\text{KCl}-\text{CaF}_2$ の溶融塩浴を数 10g 用いて、850°C, 10A で 1.5h, カソード電流密度 4 A/cm², 12V で電解し、電流効率約 70%, 収率 50% で 9g の Ce を得ている。石英を受器にすると、Si が 0.08%

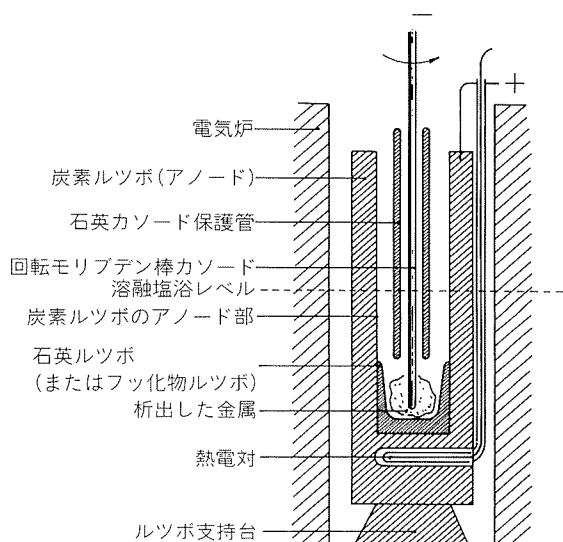


図 1 Trombe のミニチュア電解槽²⁶⁾

混入する。 CaF_2 の受器も試験しているが、浴に溶解して良好な結果は得ていない。しかし、Ce の他、La, Nd の電解に成功し、それぞれ少量の Si, Fe しか含まない REM を得ている²⁷⁾。

3.2.5 酸化物の溶融塩電解⁵⁾

真の“酸化物溶融塩”的電解も、古くには恐らく試みられたと思われるが^{*6}、困難が予想され、現実には、酸化物の電解はフッ化物溶融塩浴中での電解に、ほぼ限定される。

アルミニウムの電解で成功を収めたフッ化物溶融塩中の酸化物の電解は、1907 年、Muthmann ら²⁸⁾によつて、REM に初めて適用された。電解としては成功と評価した例²⁹⁾もあるが、 $\text{CeF}_3-\text{CeO}_2$ の電解で得られた Ce は、 SiO_2 を多く含み、失敗例とされている。この後も Hirsch²²⁾, Hicks 等の試みがあるが^{10)~12)25)}、不純な金属や粉末を得たにとどまる。

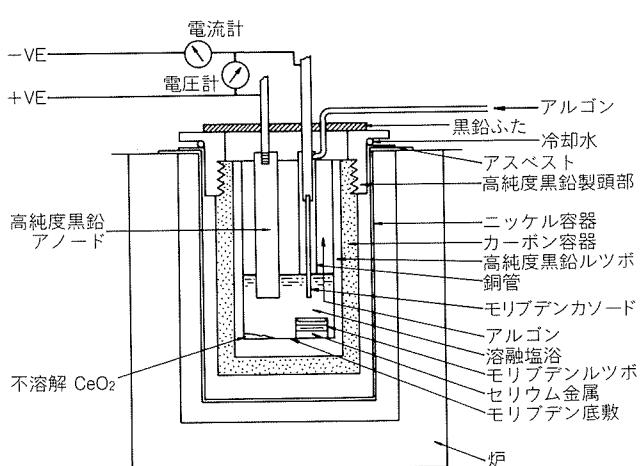
Muthmann らの方法を再吟味⁷⁾したのが、1951~52 年発表の Gray の研究¹⁴⁾である。彼は先人の方法の追試と共に、図 2 に示す電解槽を考案して、 $\text{CeF}_3-\text{LiF}-\text{BaF}_2$ 浴に電解した CeO_2 の電解に成功を収めた。

この電解は、初めて Ar 雰囲気中で行われて、Trombe も用いた Mo カソードと黒鉛アノードが採用された。溶融塩系の違いを別にして、Trombe と最も違うのは、独立したアノードの採用であろう。浴容器黒鉛の内壁をアノードとする Trombe 型の方法では良い成績は得られ

*5 厳密には、“フッ化物溶融塩浴(フッ化物電解浴、フッ化物浴)における酸化物の電解”，あるいは“フッ化物(溶融塩)浴-酸化物(原料)電解”等と呼ぶべきであろう。文献 22)では、これを“フッ化物電解”と誤って呼んでおり、最近の例でも混乱が見られる。

*6 Hirsch²²⁾の引用する Pettersson の文献は、真の“酸化物電解”的例かもしれない。電解の結果、炭化物しか得ていないうといふ。

*4 当時、まだ未分離の Pr, Nd 等の合金¹⁵⁾。Di と表示されることもあり、以下でも使う。

図2 Gray¹⁴⁾の電解槽（文献7）より一部修正して引用）

ていな。黒鉛ルツボの内径は、約6.4cmあり、Trombeよりかなり大きく、また、REMの受器としてMoを用いたのが新工夫である。原料のCeO₂は850°Cの浴に3~5%溶解し、880~900°C、アノード電流密度5~7A/cm²の电解で77%までの收率でCeを得ている。Ce中の不純物は、Caが0.1~0.6%で、Mgも0.3%までと、当時としてかなりの純度のCeが得られたが、Grayは、熱還元法の方がCeの大量生産に適するとしている。図2で酸化物の不溶解残渣を描いている点は、注目に値する。

以上と異なり、塩化物溶融塩に溶解した酸化物の电解例も、Kremers³⁰⁾等、恐らく幾つかあろうが、Kremersの場合、電流効率が劣悪で、粉末を得たにとどまっている。

3.2.6 フッ化物の溶融塩电解

溶融ハロゲン化物の电解として一般的に言及されることはあるが、この电解については古典的研究の中では知られておらず、REMの製法に関する総説^{10)~16)19)20)29)31)32)~39)}の中でもほとんど触れられていない。比較的最近になって、例えば、Eastmanら⁴⁰⁾や黒田⁴¹⁾、Morriceら⁴²⁾の言及があるが、いずれも他の方法に比して満足な結果は得られていない。

3.2.7 溶融塩电解法のバリエーション

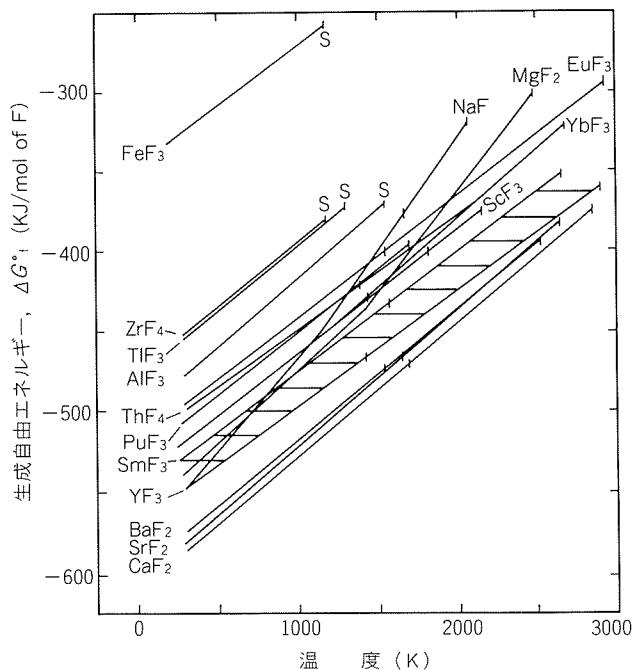
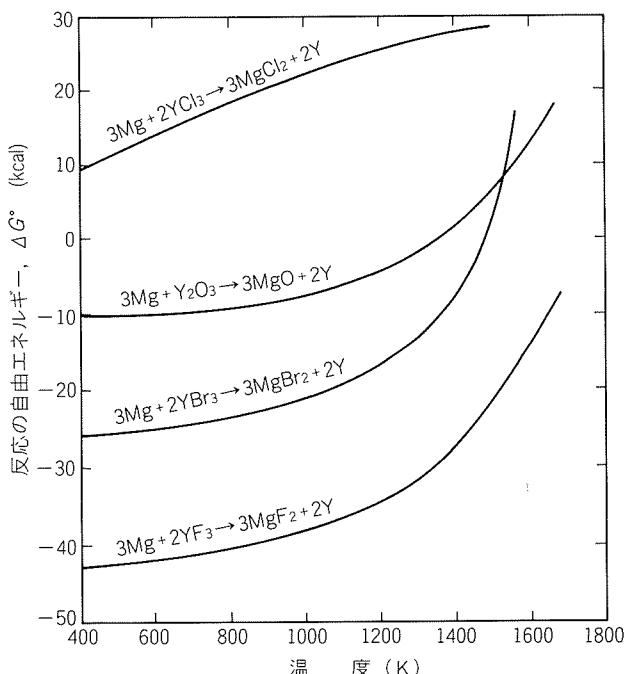
Trombeは液体金属をカソードとする塩化物电解を1935年に試みている⁴³⁾。Cd、Mg、Zn、Cd-Mg合金カソード等幾つかの方法があるが¹⁰⁾¹²⁾⁴⁴⁾、Gdの电解の場合、GdCl₃-KCl-LiCl浴で、6%のGdを含むCd合金を得ている⁴³⁾。Cdは真空蒸留により除去し、98.4%の純度のGdが得られた。高融点のREMに対しては、电解温度を下げる有力な方法である。

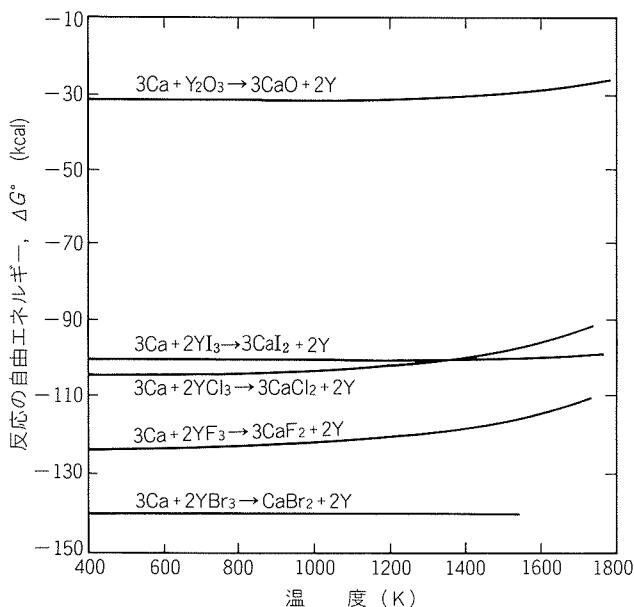
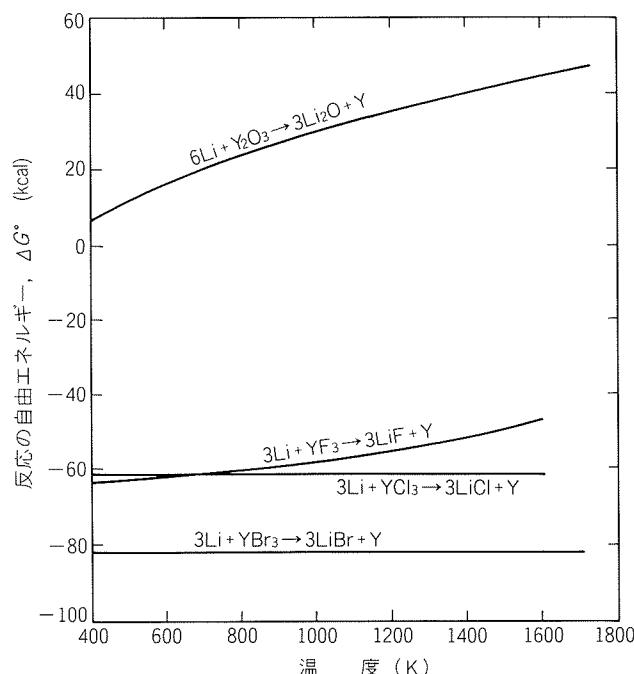
同様のことは、他の溶融塩浴でも実施可能なはずであるが、古典的な実験について明瞭ではない。

4. 热還元法についての最近のラボ研究

4.1 热還元法の基礎

還元法の基礎となるのは化学熱力学であり、生成自由エネルギーと温度の関係図は、多くの専門書等にも示されている。フッ化物については、図3⁴⁵⁾を例として掲げる。また、熱還元法の基礎となる置換反応の起き易さの比較としては、図4~6²¹⁾が示される。これらより、酸化物に比較した場合のハロゲン化物の還元の容易さ、特にフッ化物の優秀さが明らかである。また、Caの還元

図3 各種フッ化物の生成自由エネルギーの比較⁴⁵⁾図4 還元剤としてMgを用いたときの自由エネルギー計算値²¹⁾

図5 還元剤として Ca を用いたときの自由エネルギー計算値²¹⁾図6 還元剤として Li を用いたときの自由エネルギー計算値²¹⁾

剤としての適性がよく分かる。Li が、後述のように、近年、塩化物の還元の場合に多用される理由も、図6 より明らかである。

古典的製法の、還元剤と原料の組合せの不適切や多くの困難、例えば、反応の不完全、還元剤の多量の混入等も、以上の図よりその原因がうかがわれる。

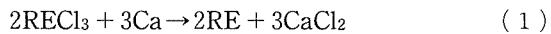
なお、酸化物の Ca 還元に関しては、最近、小野ら⁴⁶⁾が、後述の共還元も含めて、熱力学的考察を行っている。

4.2 Ames 研究所での研究

4.2.1 塩化物のカルシウム還元²³⁾⁴⁷⁾

アメリカ原子力委員会（当時）の Ames 研究所での

REM 製造研究は、まず、塩化物の還元から始められ、1952 年に公表された。Ta のルツボや鋼製の密閉容器中で、次の反応が行われ、数 10g ~ 百数 10g 程度のREM を得た。



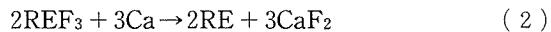
還元後、精製のため金属は真空溶解された。

この方法は、古典的な研究と見掛けは同様のようであるが、原料の無水塩化物の製法や原料に対する還元剤の Ca 量の検討、反応促進剤（ブースタ）の使用等に注意が払われており、軽希土の La, Ce, Pr, Nd 等の製造に成功した。Sm, Eu 等は 2 倍までしか還元されず、この方法では成功していない。

塩化物は吸湿性があり、原料の高純度化がむずかしく、また、高融点の REM では、塩化物は蒸発したりするため、収率が落ちる。このため、Ames での研究は、主としてフッ化物の Ca 還元へ移行した。

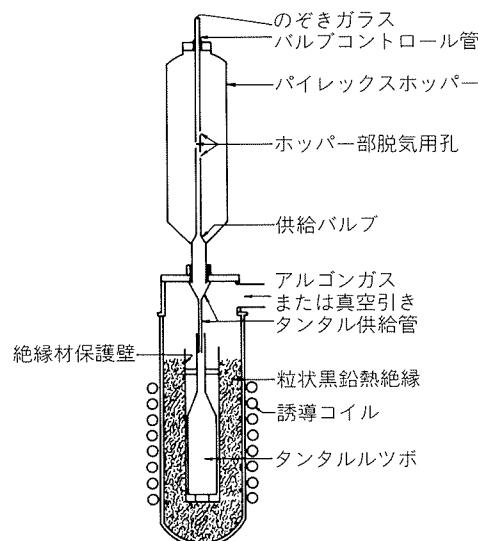
4.2.2 フッ化物のカルシウム還元¹⁸⁾²¹⁾³³⁾³⁹⁾

フッ化物のカルシウム還元法の公表は、1953 年に行われた⁴⁸⁾。原料をフッ化物にすることにより、Gd, Y 等の製造も可能となり、現在、同所では Sm, Eu, Tb, Yb 以外の全希土類の高純度金属がこの方法で得られている²³⁾。反応は、次式で示される。



ルツボ材料としては、汚染をできる限り避けるため、やはり、Ta が使われた。反応温度は、金属により変わるが、大体、1,000~1,500°C 程度⁴⁹⁾⁵⁰⁾である。

図7¹⁸⁾には、やや大量の還元の行えるホッパー付きの還元装置を示す。バルブのコントロールにより、ルツボへ加える原料を増やすことができ、1 回当たりの調製量が増加する。ルツボの底に穴を開けて、半連続的に還元を行うようにした装置を図8²¹⁾³³⁾に示す。穴の部分の加熱調整により、下の鋳型に数 10kg の REM を集めること

図7 フッ化物の Ca 還元装置¹⁸⁾

ができる。

高純度のREMを作る場合には、フッ化物、Caの調製に、細心の注意を払う必要がある。式(2)の反応はCaの過剰下で行われるため、この除去の他、混入するTa, CaF₂, H等の除去が必要である。極めて高純度のREM

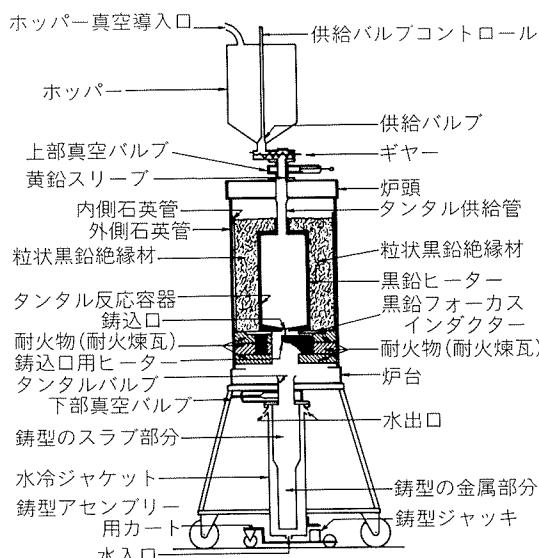


図8 Y金属の半連続調製用還元・鋳込炉²¹⁾³³⁾

を得るには、各金属の物性を考慮する必要がある³³⁾⁴⁹⁾。

表3^{3)45)51)~55)}には、REMと還元剤について、還元法に関係する物性値をまとめた。Gschneidner⁵⁰⁾によれば、反応温度では、REM, CaF₂とも液体で相互に溶解せず、また、比重の差により、うまくREMとCaF₂が分かれ、冷却時には容易に分離できる。

Beaudryら³³⁾によれば、REMの融点(mp)と沸点(bp)は、次の4グループに分けられる。

(i) 低mp, 高bp : La, Ce, Pr, Nd

(ii) 中~高mp, 高bp : Y, Gd, Tb, Lu

(iii) 高mp, 中bp : Sc, Dy, Ho, Er

(iv) 低bp : Sm, Eu, Tm, Yb

これより、次に述べる酸化物還元も含めると、図9のように製法と精製法をまとめることができる。すなわち、フッ化物の還元法では、Y, Gd等の高純度品を得ることが製法的には一番複雑である。なお、高温での蒸留には、Taよりさらに反応しにくいWが用いられる。

高純度のREMを得るには、REF₃の調製に各種の工夫が必要であるが²¹⁾³³⁾、最近の発表⁵⁷⁾によると、軽REの場合、REF₃の調製には従来行われていた溶融は不要であり、それでもREM中の酸素は減少することが分かっている。

表3 希土類金属とその熱還元に用いられる活性金属の物性値^{3)45)51)~55)}

元素名	元素記号	融点 (°C)	融点での蒸気圧 (Torr)	沸点 (°C)	フッ化物の融点 (°C)	フッ化物の沸点 (°C)	塩化物の融点 (°C)	塩化物の沸点 (°C)	酸化物 ⁽³⁾ の融点 (°C)
スカンジウム	Sc	1,541	8×10^{-2}	2,836	1,552	1,879	960	(1,077)	2,403
イットリウム	Y	1,522	2×10^{-3}	3,338	1,152	2,635	709	1,510	2,432
ランタン	La	918	3×10^{-10}	3,464	1,504	2,359	862	1,750	2,256
セリウム	Ce	798	8×10^{-13}	3,433	1,432	2,161	817	1,730	2,210
プラセオジム	Pr	931	1×10^{-7}	3,520	1,399	2,222	786	1,710	2,183
ネオジム	Nd	1,021	2×10^{-5}	3,074	1,373	2,282	758	1,690	2,233
プロメチウム	Pm	1,042	—	3,000	—	—	—	1,670	2,320
サマリウム	Sm	1,074	6	1,794	1,304	2,397 ⁽¹⁾	682	SmCl ₃ ⁽²⁾ 2,030	2,269
ユロピウム	Eu	822	0.9	1,527	1,276	2,682 ⁽¹⁾	EuCl ₂ 731	EuCl ₂ ⁽²⁾ 2,030	2,291
ガドリニウム	Gd	1,313	1×10^{-4}	3,273	1,229	2,427	602	1,580	2,339
テルビウム	Tb	1,356	8×10^{-4}	3,230	1,172	2,546	582	1,550	2,303
ジスプロシウム	Dy	1,412	0.7	2,567	1,153	2,593	647	1,530	2,228
ホルミウム	Ho	1,474	0.5	2,700	1,142	2,255	720	1,510	2,330
エルビウム	Er	1,529	0.4	2,868	1,141	2,532	776	1,500	2,344
ツリウム	Tm	1,545	185	1,950	1,158	2,294	824	1,490	2,341
イッテルビウム	Yb	819	19	1,196	1,158	2,427	YbCl ₂ 702	YbCl ₂ ⁽²⁾ 1,930	2,355
ルテチウム	Lu	1,663	1×10^{-4}	3,402	1,182	2,309	925	1,480	2,427
リチウム	Li	180.5	5×10^{-10}	1,327	845	1,681	610	1,382	1,727
ナトリウム	Na	97.8	8×10^{-8}	883	995	1,704	808	1,465	920
カリウム	K	63.2	—	758	856	1,502	772	1,407	707
カルシウム	Ca	843	2	1,492	1,418	(2,509)	782	(1,627)	2,600
マグネシウム	Mg	659	3	1,103	1,263	2,227	714	1,418	2,800

注) (1)仮想的(hypothetical)沸点。

(2) RECl₃型の塩化物は分解。

(3) RE₂O₃の融点。

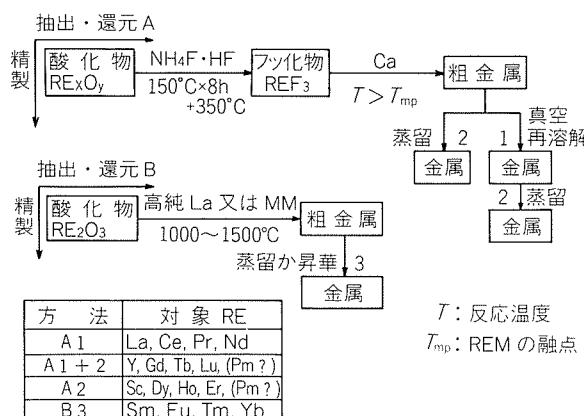


図9 希土類金属の還元・精製法の分類
(文献 33)49)56)に基づき作成)

4.2.3 フッ化物のMg共存下でのCa還元²¹⁾⁵⁸⁾

Yは前項に示したように、mpが高く、調製が困難であるため、反応温度を下げる目的で合金法が試みられた。

Mgの存在下で、YF₃をCa還元すると、mpの低いY-Mg合金が得られる。副生するCaF₂のmpも高いので、フランクスのmpを下げるため、CaCl₂も還元時に加えられる。反応はZrルツボ中で、1,000°Cで行われる。Y-Mg合金は、1,200°Cに加熱して、Mg, Caが除かれ、得られたスポンジは、アーク溶解してインゴットにされる。反応装置は図8と同じである。原子力用のYが、この方法で大量につくられた³³⁾。

Mgを共存させる代りにZnF₂を使い、YとZnを共還元してY-Zn合金を得る方法も研究されたが、Znの除去がむずかしいこと等から、それ以上は追求されていない²¹⁾。しかし、最近、NdF₃とFeF₃を共還元してNd-Fe合金を得る方法が開発されている⁵⁹⁾。

4.2.4 酸化物のランタン還元¹⁸⁾³³⁾⁶⁰⁾

すでに述べたように、Sm, Eu, Tm, Ybは、安定な2価の化合物が存在するため、金属まで還元することがむずかしい。REについての基礎研究が進み、表3に示したように、これらの金属とLaでは、蒸気圧に10¹⁰倍以上の大きな差があることが明らかになった。これに注目して開発されたのが、Laによる酸化物の直接還元法(還元-蒸留法)である。

反応は式(3)で表わされる。



ここで、RE: Sm, Eu, Tm, Yb

Smの場合、反応は1,450°Cの真空中で行われた。還元で得られたSmの蒸気圧が大きいため、Smは反応容器の上部の凝縮部で回収される。約5cm径の反応容器での還元で、数100gのSmが、98%以上の収率で得られている。

この反応は、後に、より安価なMMでも行えることが明らかになり、磁石原料としてのSmの工業的製法の道を開いた¹⁸⁾³³⁾。

4.3 その他の機関における熱還元法の研究¹⁸⁾²¹⁾

Kellerらも、塩化物のCa還元によってCeを得ているし、Schulzら、Hikidoらは、フッ化物のLi還元でYを得ている。Hikidoらの場合は、YF₃-MgF₂-LiFのLi還元であり、Y-Mg合金が得られている。

塩化物のLi還元も種々試みられた。Noltingら⁴⁴⁾は、酸化物より調製した無水のYCl₃の、Li蒸気による還元法を開発した。少量高純度品向きではあるが、Mg共存下のCa還元法²¹⁾で得られる程度の品位(純度99.8%, 酸素0.16%)のYがステンレス鋼容器とTaルツボを用いた実験で得られている。

Campbellら¹⁹⁾も各種の製法について検討し、塩化物のLi還元が有力であることを指摘した。この実験でも、高純度YがYCl₃のLi蒸気の還元で得られた。

Caro⁶¹⁾は、Yのハロゲン化物のMg還元について調べ、Yを3.5%まで含むMg-Y合金を得ており、フッ化物の場合は、塩化物より反応が複雑になるとしている。

Moriarty⁵⁶⁾は、1960年頃まではフッ化物の還元でREMが工業的に生産されていたが、1950年代以降、塩化物法の重要性が認識され、1968年当時では塩化物の還元に移行したとして、当時の製法について解説している^{*7}。酸化物のLaまたはMMによる直接還元については既に述べたので省略し、フッ化物法と塩化物法の比較のみを紹介する。

フッ化物が原料として好まれた理由は、大気中の安定性と酸化物からの調製の容易さ、また、金属への定量的な還元にあるといふ⁵⁶⁾。酸化物からのフッ化物の調製法には、無水HFガスによる乾式法(700°C)やNH₄F-HFによる乾式法(300°C)、塩化物を経て生成した含水フッ化物の脱水法(真空中300°C、次にHFガス中で600°C)、溶融塩中でのHFガス処理による含水フッ化物の脱水法(LiF共存下で1,000°C)の主要4方法⁶²⁾があり、REM、特にYの製造にはどの方法も用いられた。1960年までに、後の2方法を組合せた方法により数100ポンドのREF₃がつくられ、Y, Nd, Pr, Gd, Dyへの金属化収率は95~97%が得られている⁵⁶⁾。しかし、工業スケールでは脱水が不完全で加水分解生成物を生成し、これや酸化物がREM中に介在物として残った。これに対し、塩化物法では、原料の塩化物は酸化物とNH₄Clとの反応(350°C)によって調製でき、最終REMの品位が優れるといふ⁵⁶⁾。この方法による当時の代表的なREM中のガス成分の分析値を表4⁵⁶⁾に示すが、Oの値は、現時点では見ればかなり高いことが分かる。

その他、山本⁶³⁾は、Scの高純度品がZn共存下のフッ化物のCa還元と真空蒸留で得されることを述べている。Sc-Zn合金を経る還元としたことで、反応温度は、Ames

*7 国内の解説では、最近のものも含めてこの報告の引用が多く、工業的製法の主流が現在も塩化物の還元法であるように読めるものが多いが問題であろう。

表4 1960年～1968年の希土類金属中のガス分析値(代表例)⁵⁶⁾

	酸素 (ppm) ⁽¹⁾	窒素 (ppm) ⁽²⁾
Y スポンジ	480	8
インゴット	782	20
La インゴット	588	8
Ce インゴット ⁽³⁾	<500	<1
Pr インゴット	508	12
Nd インゴット ⁽³⁾	537	14
Sm インゴット	300	20
Eu インゴット	~1,200	23
Gd スポンジ	409	3
インゴット	570	12
Tb インゴット ⁽³⁾	~1,600	21
Dy スポンジ	503	7
インゴット	597	14
Ho スポンジ	225	3
インゴット	566	4
Er スポンジ	413	3
インゴット	623	7
Tm インゴット ⁽³⁾	400	19
Yb インゴット ⁽³⁾	<500	<1
Lu インゴット ⁽³⁾	>2,000	38

注) (1) 不活性ガス溶融法 (LECO 法)。

(2) マイクロ Kjeldahl - 比色分析法。

(3) 1 インゴットのみ。

では 1,600°C なのに對し、1,100°C まで下げられる⁶³⁾。ただし、Ames でも、Mg 共存下での塩化物の Ca 還元は研究されている³³⁾。

Campbellら¹⁹⁾は、工業的応用を含みにして、Mg の工業的製法に使われている Pidgeon 法と同様の装置で、Sm, Eu の酸化物の真空中での La 還元と蒸留を行った。反応そのものは、Ames と同様で、式(3)で示される。この装置を図10に示すが、横型を特徴としている。Sm ではあまり高純度のものは得られていないが、Eu は 900°C でも好結果を得ている。

直接還元の研究は、他にも、二、三行わたる³³⁾。

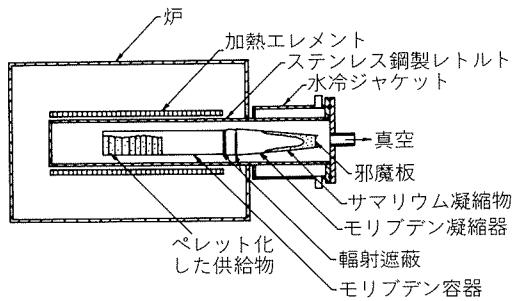
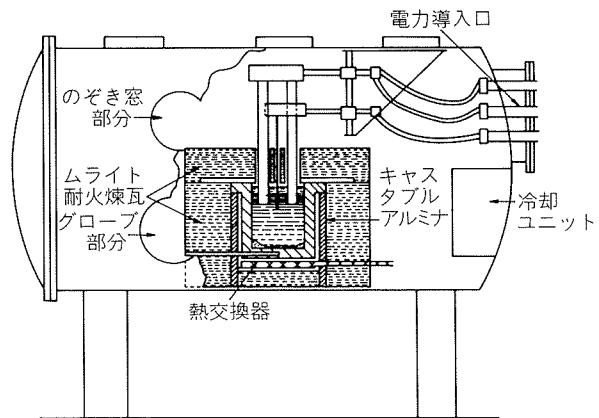
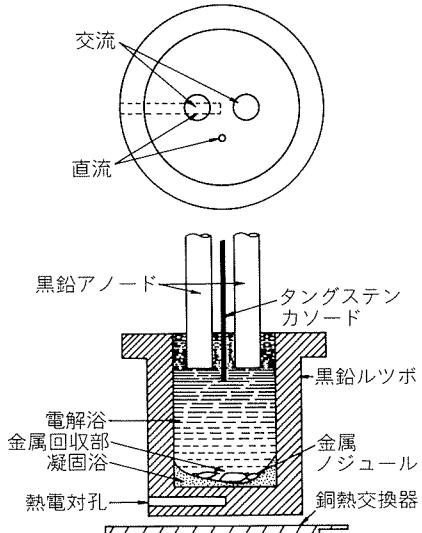
5. 溶融塩電解法についての最近のラボ研究

5.1 合衆国鉱山局 Reno 研究センターでの研究

5.1.1 “純” 金属の電解採取

酸化物の溶融塩電解についての Gray の研究¹⁴⁾を発展させる形で、Morrice らにより一連の研究が精力的に行われた^{10)16)31)64)~72)}。

図11⁶⁹⁾に示すように、この電解の特徴は電解槽が He 等の不活性ガス雰囲気中に置かれて全体の操作が行われることにある。用いられた電解槽も各種のものがあるが、数 g から数 100g 程度の金属を得る小規模電解の代表的なものを図12⁶⁹⁾に示した。溶融塩浴の容器のルツ

図10 大規模還元-蒸留設備¹⁹⁾図11 電解槽用の保護ガス雰囲気容器⁶⁹⁾図12 合衆国鉱山局のREM電解槽の一例⁶⁹⁾

ボは黒鉛製であり、アノードとしても黒鉛が使われ、また、カソードとしては REM と反応しにくい Mo や W が使われている。溶融塩浴には、やはり REF_3-LiF , $\text{REF}_3-\text{LiF}-\text{BaF}_2$ 浴が用いられた。原料の酸化物は、粉末の形で浴に連続供給される。図12のように、ラボ電解では、金属の回収率を上げるには、生成された REM を冷却した槽の底部で、固体の塊（ノジュール）で集める必要があり、これも一連の実験の特徴となっている。電解後、REM は凝固した浴を割って回収される。低 mp

の REM (La, Ce, Pr, Nd 等) については、電解温度が 1,100°C 以下とそれ程高温ではないため、99.8% 程度の純度のものが得られたが、1,300°C 以上の高 mp の REM (Gd, Dy, Y) では、これらを液体で電解採取（ただし、回収形はノジュール）するには、電解温度も 1,370~1,700 °C と高くする必要があり、REM 中の C, O が増加し、適当な炉材を得ることも難しい。このため、次に述べる低温操業可能な合金電解採取法に移行している。

多くの電解例が知られているが、Pr を例に上げれば、電解浴として PrF_3 60% - LiF 40% 溶液を用い、アノードは黒鉛（表面積増加のため溝付き）、カソード W, アノード電流密度 0.3A/cm², カソード電流密度 6.0A/cm², 浴温 1,030°C, 電圧 19V, 酸化プラセオジムを原料とした 1.1h の電解で、99.9% 純度の Pr を、電流効率 83%, 原料収率（利用率）50.7% で得ている⁶⁹⁾

ラボのバッチ操業は拡大され、連続操業化が試みられた⁶⁵⁾⁶⁸⁾⁷⁰⁾⁷²⁾。Ce, La, MM について、中型の電解槽が開発され、得られた REM を液体のまま槽外に間欠的に取り出し、長時間の電解が行えるように工夫された。図13⁷²⁾には、MM の電解槽の例を示す。小規模電解と同様に、全体が真空引き可能な不活性ガス容器内に置かれ、電極には Mo, 黒鉛が使用される。小型槽と異なり、電解槽の下部は冷却されず、Mo の受器を置いて、この受器からタッピング管を経て鋳型に鋳込るようにされている。通常、この管は凝固した MM で塞がっており、タッピング時にのみ交流加熱して液体 MM が通るようにされる。

この槽での操業の一例では、最良の電解浴として REF_3 50% - LiF 30% - BaF_2 20% 溶液を用い、950°C の浴温、8.5V の電圧、980A の電流で 3 日間（通算 10h），混合希土酸化物原料（バストネサイト精鉱を処理したもの）を連続供給して電解を行い、37% の電流効率、98%

の原料利用率で 6 kg 強の MM が得られている。

その他、Ce, La についても、99.8% 級の純度の金属が得られている⁶⁵⁾⁶⁸⁾。

Reno での研究にも幾つかの困難があるが、最大のものは使用されたフッ化物溶融塩への、原料の RE 酸化物の溶解度^{*8}がアルミニウムの電解等の場合に較べ 2% 程度と小さく⁶⁶⁾、溶解速度も遅いことであろう。この問題は、すでに述べたように、Gray¹⁴⁾の場合にも予見されていた。過剰の酸化物やスラッジが浴中に存在すると、生成される金属表面を汚し、液体の合一化を妨げる⁶⁷⁾ので、Reno での電解では、電解浴中の酸化物濃度を 1~2% に保つことが試みられている^{65)~68)}。一方、フッ化物溶融塩の酸化物電解には、“陽極効果 (AE)”と呼ばれる電圧の異常に増加する特異現象が古くから知られている。Reno の実験例⁶⁶⁾では、溶融塩浴中で酸化物の濃度が、0.3~0.5% まで低下した時に発生することが確かめられている。したがって、採り得る範囲が狭いために、連続電解に必要な原料供給のコントロールは極めて難しい。

5.1.2 消耗カソード法による合金採取

Sm のように電解での回収が難しい REM の電解採取を目指し、また、高 mp の REM について電解温度を下げるために考案されたのが、消耗金属カソードを用いる合金電解法⁷⁰⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾である。

電解槽は図12 と同様であり、カソードのみが、合金化させる金属に代えられる。原理は古くから知っていた⁷⁶⁾。すなわち、カソードに析出する金属がカソードの金属と浴温より低い融点を有する合金を生成するとき、カソードの表面で液滴状の合金を直接生成しうる。この合金と電解浴の比重の差より、液滴は下に沈み、受器を置いたときはその中にためられる。

Reno では、多くの REM (MM, Di を含む) について、Fe, Co, Ni 等の遷移金属との合金の調製が試みられた。表 5⁷⁴⁾⁷⁵⁾には、永久磁石用等を目的に行われた Co との合金電解例をまとめて示す。Sm の場合、合金回収部の温度と回収率の関係は図14⁷⁵⁾に示すとおりであり、通常の電解方法では電流効率が低く品位も不満足である。先に示した原料補給の問題もあわせて、電解部（カソード部）と原料補給部を高温に、合金回収部をできるだけ低温にコントロールした特殊な温度勾配電解槽⁷⁵⁾が必要になる。

表 6⁷⁰⁾⁷¹⁾には、Reno での電解により得られた合金組成をまとめて示した。ほぼ合金の状態図より予想される“理論”組成に近いものが得られている。

5.1.3 共電解による合金電解採取³¹⁾⁷⁷⁾

$\text{LiF}-\text{YF}_3$ 溶融塩浴に、原料として Y_2O_3 , Al_2O_3 を同時に添加して電解する共析法（共電解法）も試みられた。

*8 飽和溶解度は別途測定され⁷³⁾、 CeO_2 , La_2O_3 の場合、それぞれ、800~850°C, 950°C で 1.7~2.1%, 2.3~2.6% の値が得られている。

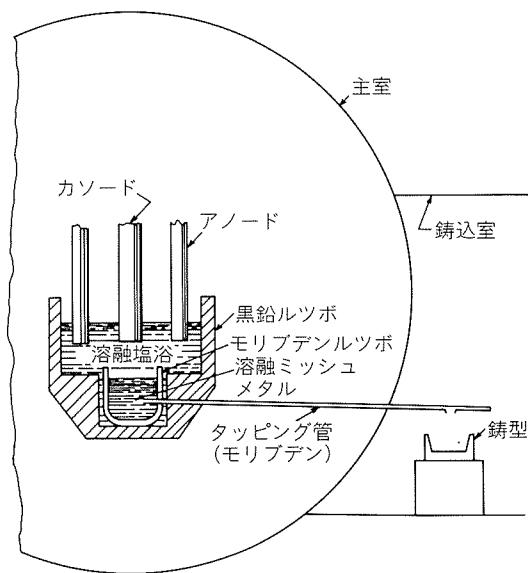
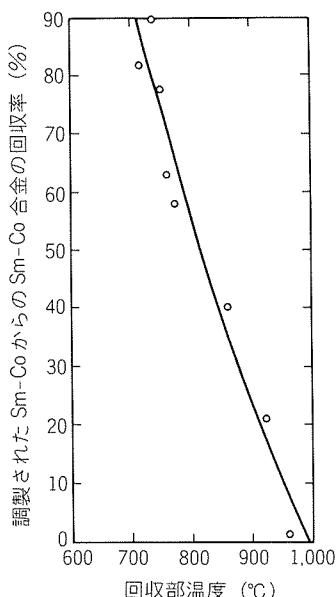


図13 タッピング設備付き MM 連続炉⁷²⁾

表5 希土類—コバルト合金製造の電解データ⁷⁴⁾⁷⁵⁾

	La-Co	Ce-Co	Pr-Co	Nd-Co	Sm-Co	Gd-Co	Dy-Co	Y-Co	Di-Co	CeMM-Co	YMM-Co
電解電流 (A)	31	50	39	40	53 (40) ⁽¹⁾	61	58	59	40	40	58
電解電圧 (V)	8	6	7.5	8	31 (36)	24	22	26	5	5	31
初期アノード電流密度(A/cm ²)	0.4	0.6	0.5	0.5	0.7(0.6)	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5	0.8
初期カソード電流密度(A/cm ²)	3.2	5.1	4.0	4.0	10 (5.2)	11	11	11	4.0	4.0	11
浴温 (°C)	905	775	875	910	945 (953)	930	1090	910	985	855	935
合金回収部温度 (°C)	850	685	835	820	660 (720)	685	690	715	820	750	665
電解時間 (h)	2.7	3.2	2.0	3.0	1.4(0.8)	1.2	1.3	1.6	3.5	4.0	1.1
合金回収量 (g)	215	174	175	223	50 (42)	125	131	135	105	242	61
合金中RE濃度 (%)	64	89	69	70	74 (79)	80	74	67	66	70	80
電流効率 (%)	95	74	88	73	27 (53)	70	64	87	—	—	—

注) (1) カッコ内の数値は文献75)のデータ。他は文献74)のデータ。

図14 回収部温度の Sm-Co 合金回収率への影響⁷⁵⁾表6 希土類—遷移金属合金の電解で得られた合金組成⁷⁰⁾⁷¹⁾

合 金	操業温度(°C)	合金中の RE 濃度 (%)	
		実 驗	理 論
L a - F e	964	96	90
N d - F e	985	72	80
S m - F e	887	77, 87	72
S m - N i	876	81	92.5
D y - F e	1,064	88	70
	1,056	84	—
D y - C o	1,020	82	70
G d - M n	964	66	—
G d - F e	935	85	82
G d - C r	1,291	96	94
	1,339	94	—
Y - M n	1,048	63	—
Y - F e	984	76	70
Y - C r	1,376	85	80

Al-Y 液体合金をカソードとして、1,000°C で電解し、最高 68% の電流効率が得られているが、カソードの組成が変化すると、底部に沈めたカソードの比重と浴の比重が逆転することがあり、操業のコントロールが難しいように思われる。

5.2 Bratland らと Zwilling の研究^{78)~83)}

以上に述べた“純”金属の溶融塩電解は、いずれも液体での採取例であるが、高融点の Gd については、Ames 系の研究者によって、高純度品を得る目的で固体の形で採取する電解についてラボ実験での細かな検討が加えられている。

Bratland ら⁷⁸⁾は、LiF-GdF₃ 浴に Gd₂O₃ を溶解し、Ta をカソード、Pt や Cu 等をアノードとして、850~900 °C で小電解を行い、デンドライト状 Gd を得た。Gd 中の N や H は低いが、浴中の酸化物濃度に応じて O が 100~500 ppm 含まれ、また、黒鉛をアノードにすると約 0.14% も C が含まれるため好ましくなかった。

Zwilling も、フッ化物浴での Gd₂O₃ 電解の場合の浴組成⁷⁹⁾や析出した固体 Gd の形態⁸⁰⁾⁸¹⁾を検討した。

Bratland ら⁷⁸⁾⁸³⁾、Zwilling⁸²⁾は、フッ化物電解にも言及しており、Zwilling は、実際に、GdF₃ を原料として、Ta ルツボ中で簡単なミニチュア電解も行った⁸²⁾。840°C の LiF-GdF₃ 浴では、黒鉛、Pt をアノードとして行う電解は高分極のため不適当で、Ca を含浸させた特殊な Ta アノードが良いようであった。得られたデンドライト状の Gd は、侵入型不純物の O, N, C, H とも、100 ppm 以下であり、99.95% の純度のものが得られている⁸²⁾。しかし、デンドライトから、水に不溶のフッ化物凝固塩を除去することには問題が多いと思われるし、Spedding⁸⁴⁾も、粉末状の固体 REM から、不純物を持ち込むことなく浴成分を除去することは困難としている。

Bratland らは、その外に、Morrice ら⁷⁷⁾と同様の Mg や Al の液体カソードを用いる Y-Mg, Y-Al 合金のフッ化物溶融塩浴一酸化物電解も研究しているようである³¹⁾³³⁾。

5.3 その他の機関における溶融塩電解法の研究

Trombe の後も, Gray¹⁴⁾, 黒田⁸⁵⁾, 石野ら⁸⁶⁾, Morrice ら¹⁶⁾, 塩川ら⁸⁷⁾⁸⁸⁾を始めとして, ラボでの塩化物溶融塩電解による“純”希土類金属の調製法の報告は多くあり, 溶融塩浴の組成や電解条件が種々検討されているが, Sm が得られていない。また, 電解容易とされている軽希土の中では, Nd の電解成績が不良である⁸⁶⁾⁸⁸⁾。Sm の問題については, 最近, Tang ら⁸⁹⁾の研究がある。MM の電解の場合, Sm²⁺ イオンの電流効率への悪影響が確認されている。また, Nd についても, 最近, Khasgiwale ら⁹⁰⁾が LiCl-KCl 溶融塩浴への Nd の溶解や Nd²⁺ に起因するカソード反応の複雑さを論じている。

液体金属カソード法についても, Bayanov⁹¹⁾の基礎研究を始め多くの研究があるようであるが, 最近, 中国の発表が特に多い。例えば, 液体 Al カソードを用いた 800°C 前後の RECl₃-NaCl-KCl 浴の電解による RE-Al 合金調製法の研究⁹²⁾, 液体 Mg カソードを用いた 850 °C の NdCl₃-KCl 浴の電解による Nd-Mg 合金の採取と, それに続く真空蒸留による純 Nd の調製法に関する研究⁹³⁾等があげられ, また, 遷移金属消耗カソードを用いた合金電解も研究されている⁹⁴⁾ようである。消耗電極法については, Singh ら⁹⁵⁾も, 最近, 研究しており, Co 消耗カソードを用いて, Ce-Co 合金を得ている。これらは, Reno の方式の塩化物版ともいべきものであろう。

フッ化物溶融塩中での酸化物の電解についても, 趙ら⁹⁶⁾の LaF₃-LiF-BaF₂ 浴での La₂O₃ (あるいは LaOF) を原料とした研究等がある。趙ら⁹⁶⁾によれば, 酸化物以外に, LaOF でも電解は可能である。また, 関口⁹⁷⁾は, La₂O₃ が CaCl₂ に溶解し, 低電流効率ではあるが, La の電解が可能としている。

その他にも研究は多いが, 工業的製法との関係が薄いのでここでは割愛する。

6. 希土類金属の工業的製法

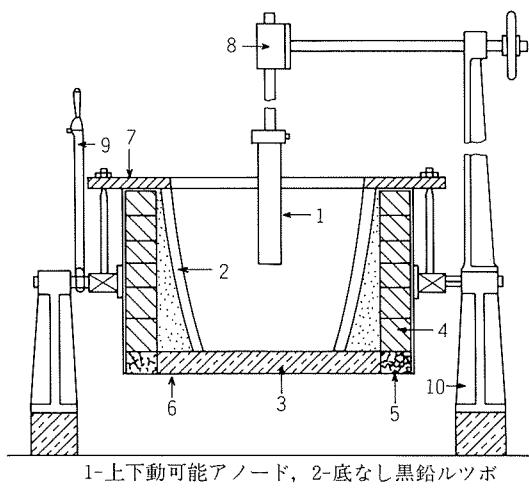
6.1 塩化物の溶融塩電解

塩化物の溶融塩電解は, MM 生産の主要な方法として古くより知られている。しかし, その技術の詳細は企業秘密とされ⁹⁸⁾⁹⁹⁾, REM の製法についての総説³¹⁾や解説^{98)~101)}に引用される MM 電解炉も, ほとんどが 1945 年以前のもの (第二次大戦後に初めて公表) である。これらの炉は, 耐火煉瓦やシリマナイト, または黒鉛を内張りし, 炭素または黒鉛をアノード, 鉄または黒鉛をカソード (電解時は, 実質的には, これを覆う MM がカソードとして働く) として, 800~900°Cで, RECl₃-NaCl や RECl₃-CaCl₂, RECl₃-NaCl-KCl 浴等の電解を, 2,000 A 前後の電流で行うことができる^{99)~101)}。電圧は 10 数 V, 電流効率は 50% 以下と低い。一例¹⁰²⁾では, 操

業は 24 h 後に中断され, 炉を傾斜させて溶解した MM と浴を炉外に取り出し, 浴だけが炉に戻される。また, 100 h 後, 週末に炉は止められる。図 15⁹⁸⁾には, これの一例として黒鉛製の傾斜炉を示す。Fölsch¹⁰³⁾も 90° 傾斜できる鉄鉱ルツボ (カソードを兼ねる) での電解を紹介している。浴温 900°C, 黒鉛をアノードとし, 電流 1,500 A, 電圧 12~15 V の電解という。

前報⁵⁾には, 近年まで MM の生産を行っていた会社の炉の公表図¹⁰⁴⁾を紹介したが, 基本的には戦前の炉と変わらない。この炉では, シャモット煉瓦が内張りされており, 黒鉛をアノード, SUS304 上の液体 MM をカソードとして, RECl₃-CaCl₂ 浴の電解を 3,000 A で行っている。電圧は 12~25 V である。また, 塩化物電解で得られる MM は, 一般に Fe, Si の含有量が 5% 以内が多いという¹⁰⁴⁾。

図 16¹⁰⁵⁾には, 最近の中国における 10,000 A 電解炉の写真を示した。外観より, 文献に見られる炉と同様の構



1-上下動可能アノード, 2-底なし黒鉛ルツボ
3-黒鉛底板, 4-熱絶縁材, 5-コークス, 6-鋼殻
7-上蓋, 8-アノードの高さ調整
9-ルツボ傾動調整, 10-ルツボ架台

図 15 塩化物電解による MM 製造工業電解槽⁹⁸⁾

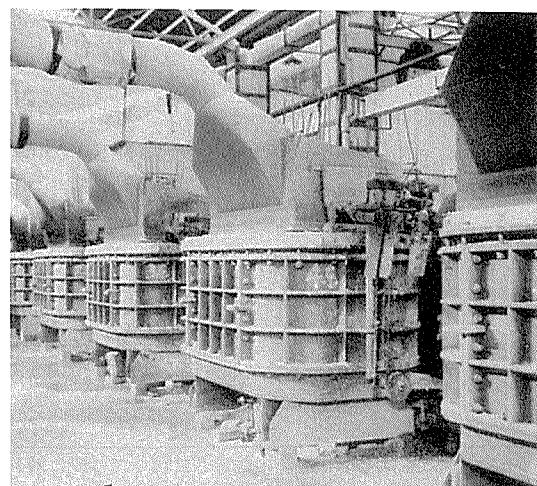


図 16 上海躍龍化工廠の MM 電解槽の外観¹⁰⁵⁾

造と推定される。別の文献¹⁰⁶⁾には最近まで生産が行われていた西独の50,000 A電解炉の操業中の写真も掲載されており、やはり、上部より炭素質の電極らしきものが炉中に挿入されており、生産されたMMは大気中で炉外へ流し出されている。この50,000 A炉の電流効率は70%に近いが、中国の炉では、一般に40%以下といわれている¹⁰⁷⁾。

MM工業電解炉の電流効率を65%としている最近の日本の文献³²⁾もある。また、1968年当時には、今まで述べてきた下部カソード法の他に、上部カソード法MM電解炉もあったらしい¹⁰⁸⁾。

なお、塩化物電解の反応は、一般に次式で表わされる。



MMに適用された炉と同様の炉は、Ce, La, Di製造にも、使用できる^{99)101)*9}。

最近の一部のメーカーによるNd-Fe母合金の製造は、MMの製造と同様にNdを電解により得た^{*9}後に、Feを二次的に加えるか、Singhら⁹⁵⁾のようなFe消耗カソードを用いているものと推定される。Seonら¹⁰⁹⁾の特許には、Feやあらかじめ作製しておいたNd-Feのカソードを用いて、LiFを含有するNdCl₃-LiCl浴等を電解している例があげられている。

6.2 ハロゲン化物の還元

既に述べたように、Morarity⁵⁶⁾は、工業的製法として、塩化物のLi(あるいはCa-Mg, Li-Mg)還元を示したが、同時に、高純度品を大規模に生産することの問題点も指摘しており、市場性と経済性のバランス等よりこの方法が最良というわけでもない。フッ化物の工業的なCa還元法については、Murphyら³⁾が、最近、詳しい報告を行っている。Sm, Eu, Tm, Ybを除く全REMがフッ化物のCa還元によってつくられている。反応は、10⁻⁴ Torrに真空引き後、Arガス雰囲気下、WルツボやWをライニングしたTaルツボ中で行われ、やはり過剰のCaが還元剤として使われる。図17には、この還元製造法の系統図³⁾を示した。還元後、REMとスラグは分離され、REMは2回真空溶解して精製された後、鋳型に鋳込まれる。

Nd-FeあるいはNd-Fe-B系については、住友特殊金属㈱から、FeやB源を共存下でのNdF₃のCa還元等の特許¹¹¹⁾が出願されている他、二、三の会社からも同種の出願があるが、詳細はここでは省略する。

6.3 純金属酸化物の還元

酸化物の直接還元によるSm等の製法についても、Murphyら³⁾が報告している。現在用いられている実際の炉の概念図は、前報⁵⁾に示したが、基本部は、還元を行う部分と昇華してきたSm蒸気を凝縮させて回収する冷

^{*9} ラボ研究におけるNd電解の難しさについては既に触れたが、工業的にも、mpの点からNdが塩化物電解の限界といわれている⁸⁴⁾¹¹⁰⁾。

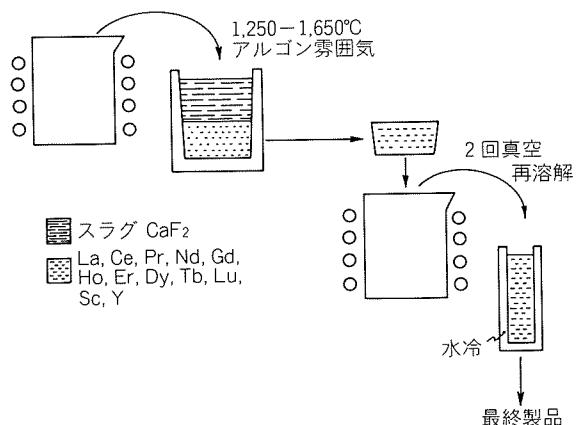


図17 フッ化物のCa還元製造法³⁾

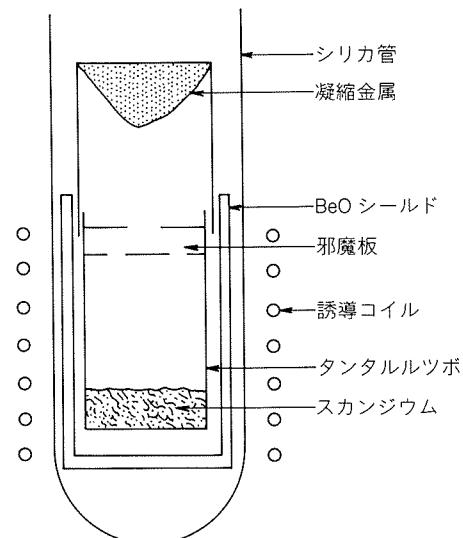


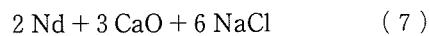
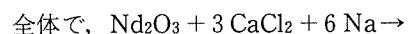
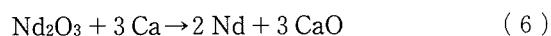
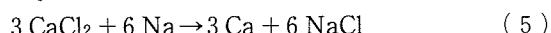
図18 蒸留によるREM精製装置¹⁸⁾

却部よりなる。この縦型装置は、基本的には、AmesでREMの蒸留に用いられた図18¹⁸⁾等と変わらない。

Pidgeon法型の横型炉は、図11に示しているが、工業的に使用されているか否かは明らかでない。

他に裕川ら¹¹²⁾は、Sm₂O₃等のMM還元の際、MMをあらかじめ水素化しておく特許を出願している。

Ndの製法に関し、まだラボ規模ではあるが、最近、溶融塩中で酸化物のCa還元を次のようにNaを介して間接的に行う方法³⁵⁾¹¹³⁾¹¹⁴⁾が開発されており、現在、工業化の検討が進められている。750°Cが最適反応温度という³⁵⁾。



なお、この方法は、液体状のNd-Fe層(プール)によつて、生成したNdを回収することが考えられている³⁵⁾。

Ghandehari¹¹⁵⁾は、Nd-Fe-B磁石合金粉末と共に

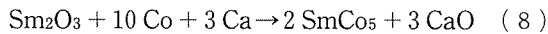
Dy₂O₃, Tb₄O₇を混ぜて焼結すると、これらの酸化物は金属へ還元されることを見出している。

6.4 酸化物の還元による合金の製造

6.4.1 還元 - 拡散法 (R-D 法)^{20)34)~36) 116)~123)}

この方法は、SmCo₅磁石の原料製造法としてG.E.社(米)によって開発された合金の還元法である。同社の方法も変遷があるが、これを図19に一括して示した^{35)118) 121)~123)}。すなわち、当初のCa還元からCaH₂還元へ、そして近年、再びCa還元へと戻っているようである。

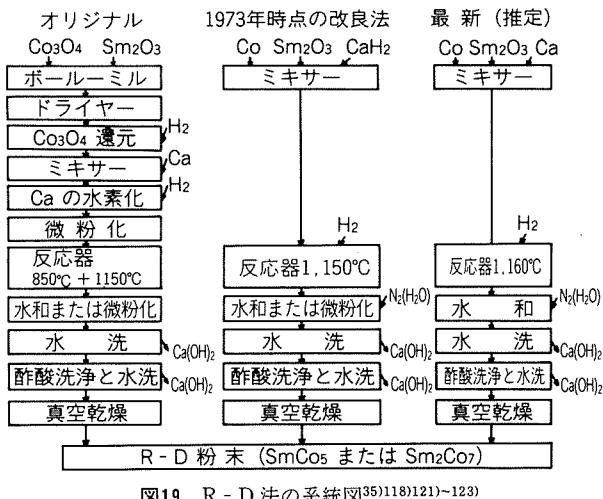
この方法では、Sm₂O₃とCoの粉末を混ぜて、H₂ガス中でCa(またはCaH₂)によりSm₂O₃を還元するとともに、生成されたSmをCoの微粉末中に拡散させて、直接、SmCo₅金属間化合物の粉末を得ることから、この名がある¹¹⁹⁾。反応は、Ca還元のとき^{*10}、次のように表わすことができる。



CaH₂還元の場合、還元剤のCaH₂は、当初は反応器内でCaとH₂の反応によって直接生成を行っていたが、1973年の改良法では粒状のCaH₂を用いるように改められている¹¹⁸⁾。また、Coも当初は酸化物のH₂還元により還元一拡散反応の直前に作られたのに対し、後には、直接、金属のCo粉末を用いるように改められている。反応温度も当初の二段階法から、後では図のように、より簡単になっている。

Sm₂O₃のCa還元には、過剰のCaが必要であり¹¹⁹⁾、反応後の生成物中にはCaが残る。また、この反応では生成物の凝集性が悪く、粉末しか得られない。よって、Caと反応副生物のCaOを、生成物より除去するための処理が必要である。図19の後段はこの処理のためのものである。得られた粉末の品位は、水を使うこの処理のため悪化する。一般には、0.X%オーダーよりCa, Oの量を大幅に少なくすることは、困難なようである。

この方法は、SmCo₅の焼結時のバインダーとなる



*10 前報⁵⁾には、CaH₂還元時の反応を示してある。

Sm₂Co₇の調製¹²¹⁾、Gd₂O₃を混ぜた原料の還元(SmGdCo₅の製造)¹²²⁾等にも有効であった。

この方法と次項に示す共還元法は、見方によつては方法的に極めて近く^{*11}、CechのR-D法の元特許¹¹⁶⁾¹¹⁷⁾には、Coだけでなく酸化コバルトも用いうことが記されているし、また、Nd-Feに適用可能であること等もすでに記されている。

R-D法についての追試、改良例は多い。Liら¹²⁴⁾は、Sm₂Co₁₇にも応用できたとしているが、高性能磁石を得る場合には問題があるよう、現在でも、Sm₂Co₁₇はSmとCoの溶解で作るほうが一般的なようである¹²⁵⁾。

田辺¹²⁶⁾の特許は、Cechらと異なり反応は1,000°C未満でも進行している。

住友特殊金属㈱からは、最近、Nd-Fe-B系への応用特許が多数出願されている¹²⁷⁾。また、遠藤ら¹²⁸⁾は反応後の粉末の処理法について、特許を出願している。さらに、Zhouら¹²⁹⁾も、Nd-Fe-B系の反応条件を検討しているが、これらの詳細は省略する。

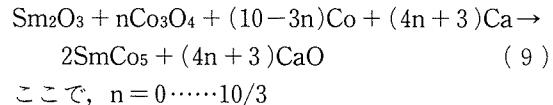
6.4.2 共還元法 (同時還元法、co-reduction法^{*12)}

R-D法とほぼ同じ頃、Th. Goldschmidt社(西独)により開発されたCa熱還元による合金粉末の製造法^{20) 130)~133)}である。1976年当時、“KOR”法¹³²⁾と呼ばれたこともあるが、最近は、共還元法と呼ぶ習わしである。

この方法の特徴は、合金化すべき金属を一部は酸化物の形で加え、この還元をSm₂O₃の還元と一緒に行っている点にあり、この名がある。酸化物が加えられる理由は、この還元により反応を発熱的に行うようにして、従来困難であった大量のRE酸化物のCa還元(吸熱反応)が行えるように改良するため¹³⁰⁾とされている。

図20には、この方法の概要をまとめた²⁰⁾³⁵⁾¹³²⁾¹³³⁾。原料粉末は混合され、プレスしてペレットにされて反応器に入れられる。Caは反応器の下部で、CaOのAl還元によってつくられ、Ca蒸気が上の反応器へ導かれる。反応は、真空下、1,000~1,400°Cで進む¹³⁰⁾。

次式は共還元の反応を示したものであり、実際の操業温度は、1,000~1,100°Cといわれている¹³³⁾。

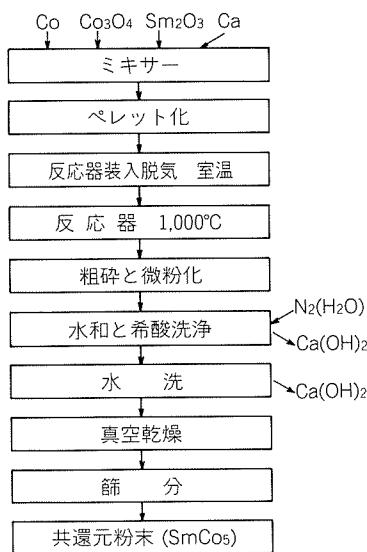


R-D法同様に、Ca還元であるためこの方法でも生成物には0.X%程度のCa, Oが混入する。

共還元はSm以外のREの酸化物でも可能であり、SmのNd等での置換¹³²⁾や、別の添加剤を加えた各種Sm₂Co₁₇系の合金¹³³⁾にも適用されている。また、最近では、Nd-

*11 文献110)では、事項に述べる方法にR-D法も含めて共還元(Co-reduction)法と呼んでいる。

*12 Goldschmidt社では、“Co-reduction法”²⁰⁾を用いているが、コバルト(Co)との区別ができずまぎらわしいので、ここではco-reductionと表示した。

図20 共還元法の系統図^{[20][35][132][133]}

Fe-B系にも適用が試みられている^{[34][134]}。

Poirier^[110]は、この方法(またはR-D法)がLaNi₅にも適用可能としている。

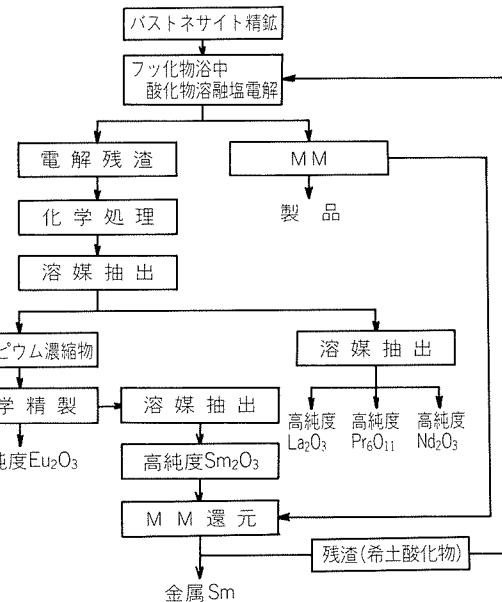
6.5 酸化物の電解

合衆国鉱山局によって開発されたフッ化物溶融塩浴における酸化物の電解法は、世界の各所で工業化が試みられ^{[32][98][135]}、アルミニウム製錬会社(米国ALCOA社)との共同研究により20,000A級のMM電解炉が試験されたこと^[135]等が知られている。しかし、多くの困難があったようで、Beaudryら^[33]は、この方法では長期(6ヶ月以上)にわたる操業に成功した会社はないと言ったことがある。また最近、Herget^[34]は、アメリカにおける試験時のこの方法の連続操業上の困難は、原料よりの不純物の蓄積の影響にあると指摘している。

MMに関しては、現在、共産圏を除くと、日本の1社のみが成功したと言われている^{[32][136]*[13]}。この会社のMM電解全体の系統図を図21^{[136][137]}示した。バストネサイト精鉱等を酸化物の電解原料とし、電解残渣(スラッジ)からの有価物の回収や得られたMMのSm還元への利用、また、この反応副産物の希土酸化物の電解への再利用等を特徴としている。詳細は明らかにされていないが電解炉は20,000A級で、電流効率80~85%、物質収率(原料利用率)93%、電力原単位11.0kWh/kgの値が報告されている^[32]。これによれば、塩化物電解よりかなり高成績である。

最近、中国でも同じくバストネサイト精鉱を原料とする電解法が開発され、電流効率51%、金属回収率(原料利用率)92%の値が報じられている^[138]。この他、田中ら^[139]は、REF₃-LiF-BaF₂-CaF₂4元系浴での、O、Fを含有したRE化合物の電解によるMMの製法につ

*13 Herget^[34]は、Ndの製法に関し、現在、日本の2社でこの型の電解が行われているとしている。

図21 MMと高純度酸化物製造のフローシート^{[136][137]}

いて特許を出願している。この実施例の電流効率も46%と低く、一方、歩留(原料利用率)は97%と高い。これらは、鉱山局の電解で知られていたやや異常とも思える低電流効率、高原料利用率^[72]の特徴を示している。

東馬ら^[140]は、水素吸蔵合金の特許出願の中で、La-Ce-Sm等の合金の酸化物原料電解が可能であることを述べている。

Ghandehari^[141]の特許は、Pr酸化物の電解によるPr製造の際、浴中のLiF/PrF₃比が電流効率に大きく影響することを示している。また、920~980°Cの高温での電解の問題点として、PrやPrの酸化物が浴と反応してオキシフッ化物含有スラッジを生成することをあげている。

合金の電解製造についても、多くの特許が出願されているが、すでに述べてきた文献情報と同様のものが多いようである。Morriceら^[142]のSm合金製造特許は、鉱山局の研究そのものであるし、Goldsmithら^[143]の液体Mgをカソードとして浴の上部に浮遊させ、Mg-Y合金等を得ている特許は、Morriceら^[31]の紹介しているBratlandらの研究と原理は同一である。この特許でも、酸化物の浴への溶解度が小さく、過剰供給(オーバーフィード)になり易いことが示されている。同様の特許を山中ら^[144]も出願している。また、RE₂O₃と、MgOやAl₂O₃を原料とした共電解法の特許も、山中ら^{[145][146]}が出願している。さらに、鉱山局と同一原理の消耗カソード法の改良特許^[147]もある。

最近出願されたNd-Fe等の製法特許にも鉱山局の方針を踏襲したものは多く、中でも立岩^[148]、河内ら^[149]によるものは、ほぼ同一ともいえるが、詳細は省略する。

大町^[150]も、電解法でAl-YMM合金が大規模に生産されていることを、かつて述べたことがある。

溶融塩系は異なるが、唐ら^[151]は、Al電解浴へAl₂O₃

の他に RE の酸化物も原料として添加し電解する Al—RE 合金の製法が、中国で研究あるいは実操業試験されているとしている。この方法は、Al—Ce 合金等については、かつて、日本のアルミニウム製錬会社でも恐らく検討されたはずである（最近、アルミニウム製錬会社では、セラミックス非消耗アノードの開発が進んでいる。製品の Al に、このアノードよりはいり込む Ce を、むしろ除去しようとする試みがあることからも、逆に Al—Ce 合金の得やすいことが分かる）。鉱山局の用いた REF_3 を含むフッ化物浴に比べると、水晶石 (Na_3AlF_6) 系浴に RE の酸化物が溶解しやすいことは、例えば Belov ら¹⁵²⁾ の研究などからも知られている。

6.6 フッ化物の電解

筆者らは、Nd—Fe—B 磁石用の原料として用いることのできる Nd—Fe 母合金の製造法検討の中で、鉱山局とは異なり、原料として NdF_3 を用いると、従来の多くの困難を回避して電解が行える条件が存在することを見出した^{153)~156)}。工業純度の原料^{*14)}を用いているにもかかわらず、RE 成分を除くと、得られる品位は他のどの現行工業製造法によるものよりも優れており、特に O, N 等 REM からの除去の困難⁸⁴⁾な不純物元素や Ca 等の含有率が低く、しかも、大量生産に適した連続的製法である特徴を有している。本法によれば、Ca 還元法等で概ね必要な精製工程は不要である。

その後、本法は Pr—Fe, La—Ni, Dy—Fe, Tb—Fe, Tb—Co, Gd—Fe, Gd—Co, Y—Ni, Y—Fe, Pr—Ni 等のその他の RE 含有母合金にも応用可能であることが確認された¹⁵⁷⁾。また、混合原料を用いて、Nd—Pr—Fe, Nd—Dy—Fe, Tb—Gd—Fe, Tb—Gd—Co 等の 2 種の RE 含有母合金の共電解製造も可能であることを確認した¹⁵⁸⁾。中でも Tb—Fe 母合金等は光磁気ディスクのターゲット材製造用の原料としては、従来、酸素 (O) 含有量の少ないものを製造する工業的な方法が存在しなかつたために、注目されている。

6.7 希土類シリサイドの製造

1960 年代の始めから、主として MM に代わる鉄鋼用の添加剤として、混合 REM と Si, Fe を主体とする合金（混合 RE シリサイド、RES）が、別の方でつくられている¹⁵⁹⁾。RES の組成は、混合 REM が $1/3$, Si が $1/3$, Fe が $1/3$ 程度¹⁵⁹⁾であり、精製したバストネサイト鉱石、石英を、鉄鉱石やスクラップ、炭素質の還元剤の存在下、サブマージド・アーク炉中で還元して製造される¹⁵⁹⁾¹⁶⁰⁾。

Sohn¹⁶⁰⁾の特許によれば、反応は炭素熱還元であり、約 $1,930^\circ\text{C}$ を越える温度が必要なために、炭素を電極としたサブマージド・アーク炉が使われるという。

RES の製法にも各種の改良があり、サンプ¹⁶¹⁾は SiO_2

の存在下、RE 化合物を、黒鉛を電極としたアーク炉中で、 $\text{Ca}30\%-\text{Si}$ 合金で溶融還元して製造する特許を出願している。ミッチャエル¹⁶²⁾は、 $1,400^\circ\text{C}$ 以下の温度で、フラックス中での Al 還元で Al—Si—Ca—RE 合金を製造する方法を特許出願している。その他、Morrice ら¹⁶³⁾, Bose¹⁶⁴⁾等にも、フラックスを利用して RES 中の RE 含有量を増やす提案がある。

これらの方法で得られる製品は、不純物的には、前項まで述べてきた REM の製法によるものに比べると、はあるかに不純であり、その用途も MM の一部の代替に限られる。

6.8 その他の製法

パリ ら¹⁶⁵⁾は、シアン化物錯体の水素還元による SmCo_5 等の製造特許を出願しているが、工業的に利用されているか否かは明らかでない。

7. 磁石原料用の希土類金属及び合金

既に述べたように、多くの製法が希土類系永久磁石の原料の製造に利用されている。表 7 には、Herget³⁶⁾ のまとめた各種製法の適用性を、筆者らの方法等の一部加筆修正を加えて示した。各方法には、それぞれ長所、短所があり、今のところ使い分けられているのが実情である。磁石そのものに関係する議論は割愛したい。

SmCo 系磁石用の原料も含めた製造系路は、最近の総説^{20)34)~36)123)133)166)}の中でも論じられている。各製造系路の比較は、その製法の工業規模への拡大や品質等の技術面と、原料の入手性、コスト等の経済面の両方から行う必要があろう。先の総説の中で、二、三の著者は、どの方法が将来の主流となるかを判断するには、なお時間を要するとみている³⁶⁾¹²³⁾。

電解法の将来的にみた有力性は、既に各資料で触れられているが、本稿執筆中に接したものでも、バッチ法に比較した連続法として電解法の潜在的なコスト有効性が指摘されている¹⁶⁷⁾。

8. おわりに

REM は、元素の周期表の中で、数のうえでは全金属元素の約 $1/4$ を占める大きな一群の金属である。冶金学的にも興味深く、用途的にも極めて注目されるこれらの金属の製造法について、金属を採取する段階に限定して紹介を行った。紙面の都合で、割愛せざるをえなかった文献もあり、ソ連、中国の状況もカバーできなかつたが、REM の還元法、電解法については、別に総説¹⁾²⁰⁾³¹⁾³⁵⁾³⁶⁾¹⁶⁸⁾¹⁶⁹⁾もあるので、本文中に引用した文献と合わせて参照いただきたい。

最後に、故 E. Morrice 氏を始め、多くの方に、本稿の執筆に利用した文献・資料のお世話をいただいたこと

*14) 鉱山局の電解に用いられたフッ化物はこれと異なり、いずれも、特殊な処理を行った高純度品である。

表7 永久磁石材料とその原料製造への現存冶金法の適用性⁽¹⁾

方 法	Ce	Nd	Sm	Gd 又は Dy	Ce-Fe, Ce-Co 母合金	Nd-Fe 母合金	Dy-Fe ⁽²⁾ 母合金	Sm-Co 母合金	SmCo ₅ Sm ₂ Co ₇	Sm(Co,M) _{7+x} 磁石合金	Nd-Fe-B 磁石合金
原料金属、母合金の製造方法											
RECl ₃ の Na 還元	+	(-)	-	-	(?)	(?)	(?)	-	-	-	(?)
CaCl ₂ 中の RE ₂ O ₃ の Ca 還元	+	+	-	-	+	+	(?)	-	-	-	(?)
REF ₃ の Ca 還元	+	+	-	+	+	+	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)
RE ₂ O ₃ の MM 還元	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
REF ₃ 中の RE ₂ O ₃ の電解	+	+	-	(+)	+	+	+	-	-	-	-
RECl ₃ の電解	+	(-)	-	-	+	+	(?)	-	-	-	-
REF ₃ の電解(消耗カソード法) ⁽²⁾	-	-	-	-	+	+	(+)	-	-	-	-
磁石合金の製造方法											
カルシウム熱 R-D 法	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	(+)
カルシウム熱共還元法	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
合金溶解法 ⁽¹⁾	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

注) (1) 文献 36)に基づくが、表示を一部改めた。

(2) 筆者らによる。

を付記して、感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) F. H. Spedding and A. H. Daane (Eds.): *The Rare Earths*, Robert E. Krieger Publishing Co Inc., Huntington (1971, Original Ed. 1961).
- 2) K. A. Gschneidner, Jr. (Ed.): *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, Amer. Chem. Soc., Washington D. C. (1981).
- 3) D. W. A. Murphy and J. E. Moore: *Electroheat for Metals* (Proc. Conf.), British Committee for Electroheat, London, Paper 2.1 (1982), 21 pp.
- 4) 大町良治: '88新金属データブック, 関元豊(編), ホーマット・アッド, 東京 (1988), 189.
- 5) 伊藤勝久, 中村英次: 本誌, 28 (1987), 109.
- 6) K. A. Gschneidner, Jr.: J. Less-Common Met., 100 (1984), 1.
- 7) N. E. Topp(著), 塩川二郎, 足立吟也(共訳): *希土類元素の化学*, 化学同人, 京都 (1974, 原著 1965), 149.
- 8) H. N. McCoy: J. Am. Chem. Soc., 63 (1941), 1622.
- 9) 例えは, S. J. Jyle and W. A. Westall: J. Less-Common Met., 99 (1984), 265.
- 10) E. W. Morrice and R. G. Knickerbocker: 文献 1) の p. 126.
- 11) F. Trombe: Rev. Mét., 53 (1956), 1.
- 12) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8 Auflage, Seltenerdenelemente Teil B (1973), 200.
- 13) 柴田雄次(監), 木村健二郎(編), *無機化學全書 IX-1, 稀土類元素*, 丸善, 東京 (1948), 411.
- 14) P. M. J. Gray: Trans. Inst. Min. Met., 61 (1951-52), 141.
- 15) H. E. Kremers: *Rare Metals Handbook*, C. A. Hampel (Ed.), Reinhold Publishing Co., New York (1954), 329.
- 16) E. Morrice, B. Porter, E. A. Brown, C. Wyche and R. G. Knickerbocker: U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 5868 (1961), 39 pp.
- 17) B. S. Hopkins and L. F. Audrieth: Trans. Am. Electrochem. Soc., 66 (1934), 135.
- 18) A. H. Daane: 文献 1) の p. 102.
- 19) T. T. Campbell, F. E. Block, R. E. Mussler and G. B. Robidart: U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 5880 (1961), 29 pp.
- 20) C. Herget and H. G. Domazer: GOLDSCHMIDT informiert..., 4/75, Nr. 35 (1975), 3.
- 21) O. N. Carlson and F. A. Schmidt: 文献 1) の p. 113.
- 22) A. Hirsch: Trans. Am. Electrochem. Soc., 20 (1911), 57.
- 23) F. H. Spedding, H. A. Wilhelm, W. H. Keller, D. H. Ahmann, A. H. Daane, C. C. Hach and R. P. Ericson: Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 553.
- 24) W. Klemm and H. Bommer: Z. Anorg. Allgem. Chem., 231 (1937), 138.
- 25) H. C. Kremers and H. Beuker: Trans. Am. Electrochem. Soc., 47 (1925), 353.
- 26) F. Trombe: Compt. Rend., 193 (1931), 421.
- 27) F. Trombe: Trans. Am. Electrochem. Soc., 66 (1934), 57.
- 28) W. Muthmann and J. Scheidemandel: Liebigs Annal. Chem., 355 (1907), 116.
- 29) 亀山直人(著): *電気化學の理論及應用*, 下巻 I, 丸善, 東京 (1955), 246.
- 30) H. C. Kremers: Trans. Am. Electrochem. Soc., 47 (1925), 365.
- 31) E. Morrice and M. M. Wong: Miner. Sci. Eng., 11-3 (1977), 125.
- 32) 大町良治: 第15回金属の電解精錬に関する談話会資料, 電気化学会関東支部 (1983), 29.
- 33) B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1, K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), North Holland Publishing Co., Amsterdam (1978), 173.
- 34) C. Herget: Proc. 8th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Univ. of Dayton, Dayton, U. S. A. (1985), 407.
- 35) R. A. Sharma: J. Met., 39-2 (1987), 33.
- 36) C. S. Herget: Metal Powder Report, 42 (1987), 438.

- 37) レア・アースの製錬と物性に関する調査研究報告書, 金属材料技術研究所 (1984), 59 pp.
- 38) レア・アースの総合利用に関する調査研究報告書, 名古屋工業技術試験所 (1986), 249 pp.
- 39) F. H. Spedding and A. H. Daane : Metallurgical Rev., 5 (1960), 297.
- 40) E. D. Eastman, B. J. Fontana, C. D. Thurmond and W. K. Willmarth : U. S. Atomic Energy Commission, Report TID-5212 (1955), 14.
- 41) 黒田 正 : 実験化学講座, 10, 日本化学会(編), 丸善, 東京 (1957), 485.
- 42) E. Morrice, J. Darrah, E. Brown, C. Wyche, W. Hedrick, R. Williams and R. G. Kickerbocker : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 5549 (1960), 36 pp.
- 43) F. Trombe : Comp. Rend., (1935), 459.
- 44) H. J. Nolting, C. R. Simmons and J. J. Klingenberg : Inorg. Nucl. Chem., 14 (1960), 208.
- 45) O. Greis and J. M. Haschke : 文献 33) の 5 (1982) の p. 387.
- 46) 小野勝敏, 大石敏雄 : 全国地下資源関係学会合同秋季大会分科研究会資料〔1〕, (1984), 1.
- 47) F. H. Spedding and A. H. Daane : J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), 2783.
- 48) A. H. Daane and F. H. Spedding : J. Electrochem. Soc., 100 (1953), 442.
- 49) イエ・エム・サヴィッキー, ヴェ・エフ・テレホワ(著), 日・ソ通信社翻訳部(訳) : 希土類金属, 日・ソ通信社, 和歌山市, (1977, 原著 1975), 11.
- 50) K. A. Gschneidner, Jr. : *Rare Earths The Fraternal Fifteen, A World of the Atom Series Booklet*, U. S. Atomic Energy Commission, (1966), 46 pp.
- 51) North Holland Physics Publishing : *Rare Earth Data Cards*, Amsterdam, (1985).
- 52) 加納 剛, 柳田博明(編) : レア・アース その物性と応用, 技報堂出版, 東京, (1980), 64, 65.
- 53) F. E. Block and T. T. Campbell : 文献 1) の p. 98.
- 54) G. J. Janz : *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York, (1967), 2, 5.
- 55) 日本金属学会(編) : 改訂 2 版 金属データブック, 丸善, 東京 (1984), 10.
- 56) J. L. Moriarty, Jr. : Met., 20-11 (1984), 41.
- 57) B. J. Beaudry, P. E. Palmer and K. A. Gschneidner, Jr. : J. Less-Common Met., 93 (1983), 277.
- 58) O. N. Carlson, J. A. Haefling, F. A. Schmidt and F. H. Spedding : J. Electrochem. Soc., 107 (1960), 540.
- 59) F. A. Schmidt, D. T. Peterson and J. T. Wheelock : U. S. Pat., No. 4, 612, 047 (1986).
- 60) F. H. Spedding, J. J. Hanak and A. H. Daane : Trans. ALME, 212 (1958), 379.
- 61) P. Caro : J. Less-Common Met., 8 (1965), 235.
- 62) O. N. Carlson and F. A. Schmidt : 文献 1) の p. 77.
- 63) 山本和弘 : 文献 4) の p. 203.
- 64) B. Porter, E. S. Shedd, C. Wyche, J. D. Marchant and R. G. Knickerbocker : J. Met., 12 (1960), 798.
- 65) E. S. Shedd, J. D. Marchant and T. A. Henrie : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 6362 (1964), 12 pp.
- 66) T. A. Henrie : J. Met., 16 (1964), 978.
- 67) T. A. Henrie and E. Morrice : J. Met., 18 (1966), 1207.
- 68) E. S. Shedd, J. D. Marchant and T. A. Henrie : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 6882 (1966), 10 pp.
- 69) E. Morrice and T. A. Henrie : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 6957 (1967), 11 pp.
- 70) E. Morrice, E. S. Shedd and T. A. Henrie : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 7146 (1968), 12 pp.
- 71) E. Morrice, J. E. Murphy and M. M. Wong : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 7308 (1969), 11 pp.
- 72) E. S. Shedd, J. D. Marchant and M. M. Wong : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 7398 (1970), 11 pp.
- 73) B. Porter and E. A. Brown : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 5878 (1961), 8 pp.
- 74) E. Morrice, E. S. Shedd, M. M. Wong and T. A. Henrie : J. Met., 21-1 (1969), 34.
- 75) E. Morrice and M. M. Wong : U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. 7556, (1971), 11 pp.
- 76) 例えば, J. L. Andrieux : U. S. Pat., No. 2, 033, 172 (1936).
- 77) E. Morrice, N. Whisler and M. M. Wong : *Proc. 10th Rare Earth Research Conf.*, 2, U. S. Atomic Energy Commission, Techn. Inform. Center, Oak Ridge, (1973), 682.
- 78) D. Bratland and K. A. Gschneidner, Jr. : Electrochim. Acta, 25 (1980), 145.
- 79) G. Zwilling : Metallkunde, 11 (1980), 752.
- 80) G. Zwilling : ibid., 809.
- 81) G. Zwilling : Monatsh. Chem., 112 (1981), 33.
- 82) G. Zwilling : ibid., 157.
- 83) D. Bratland and K. A. Gschneidner, Jr. : Electrochim. Acta, 27 (1982), 1233.
- 84) F. H. Spedding : *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., 19, John Wiley & Sons, Inc., (1982), 846.
- 85) 黒田 正, 電気試験所研究報告, No. 561, (1957), 103 pp.
- 86) 石野俊夫, 塩川二郎 : 溶融塩, 2, (1959), 537.
- 87) 塩川二郎, 石野俊夫 : 電化, 32 (1964), 116.
- 88) 塩川二郎, 栗田隆夫, 石野俊夫 : 電化, 35 (1967), 496.
- 89) D. Tang, R. Song, S. Du, M. Zao and W. Yu : *Proc. 1st Intern. Symp. on Molten Salt Chemistry and Technology*, Kyoto (1983), 103.
- 90) K. A. Khasgiwale, M. M. Mehta, A. L. Pappachan and M. Sundaresan : J. Electrochem. Soc. India, 31-2 (1982), 13.
- 91) A. P. Bayanov : Izv. VUZ Tsvet. Met., No. 2 (1969), 98 (in Russian).
- 92) D. Tang, R. Song, M. Zhao, H. Lu, P. Li and S. Yin : *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*, 2, Science, Press, Beijing, (1985), 1141.
- 93) Z. Li, G. Yang and Z. Li : *Proc. 9th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, DPG-GmbH, Bad Honnef, FRG (1987), 325.
- 94) Q. Lu, Z. Yu, X. He, S. Xiong and S. Chen : 溶融塩, 29-2 (1986), 129.
- 95) S. Singh, A. L. Pappachan and H. S. Gadiyar : J. Less-Common Met., 120, (1986), 307.
- 96) 趙 義堯, 王 玲, 劉 耀垣 : 希土類, No. 8 (1986), 28.
- 97) 関口義夫 : 溶融塩, 3-2 (1960), 405.
- 98) K. Reinhardt and C. Herget : *Ullmanns Encyklopädie des technischen Chemie*, 4th Ed., 9, Verlag Chemie, Weinheim (1975), 254.

- 99) I. S. Hirschhorn : *The Encyclopedia of Electrochemistry*, C. A. Hampel (Ed.), Reinhold Book Corp., N. Y. (1964), 1000.
- 100) A. T. Kuhn : *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, Amsterdam (1971), 205.
- 101) I. S. Hirschhorn : J. Met., 20-3 (1968), 19.
- 102) J. A. Livingston and H. Kent : Office of Military Government for Germany (US), F.I.A.T. Final Report No. 909 (1946), 18 pp.
- 103) H. Fölsch : Metall, 24 (1970), 755.
- 104) 西村新一 : エネルギー・資源, 6 (1985), 502.
- 105) 中国有色金属工业总公司 : 稀土, カタログ (1985).
- 106) Industrial Minerals, March (1979), 21.
- 107) 刘余九 : 中国稀土学報, 4-2 (1986), 61.
- 108) 大町良治, 今原堅次 : 日鉱会誌, 84-963 (1968), 1012.
- 109) F. Seon and G. Barthole : European Pat., EPO 184515 (1985).
- 110) 例えば, P. Poirier : J. Physique, 40 (1979), C5-269.
- 111) 例えば, 戸川雅夫, 佐川真人, 藤村節夫, 松浦裕, 山本日登志 : 特開昭 59-177 346.
- 112) 裕川典雄, 藤野恒雄 : 特開昭 61-9533 (1986).
- 113) R. A. Sharma : U. S. Pat., No. 4, 578, 242 (1984).
- 114) ラムエーシャーマ : 特開昭 62-227048 (1987).
- 115) M. H. Ghandehari : Appl. Phys. Lett., 48 (1986), 548.
- 116) R. E. Cech : U. S. Pat., No. 3, 748, 193 (1973).
- 117) R. E. Cech : U. S. Pat., No. 3, 826, 696 (1974).
- 118) C. M. McFarland : 文献 77) の p. 692.
- 119) R. E. Cech : J. Met., 26-2 (1974), 32.
- 120) D. L. Martin, J. T. Geertsen, R. P. Laforce and A. C. Rockwood : Proc. 11 th Rare Earth Research Conf., Traverse City, U.S.A., (1974), 342.
- 121) F. G. Jones, J. H. Thoe, H. E. Lehman and R. B. Downs : Paper Presented at the 12 th Rare Earth Research Conf., Vail, U.S.A., July 22 (1976), 10 pp.
- 122) F. G. Jones and M. Tokunaga : IEEE Trans. MAG-12 (1976), 968.
- 123) F. G. Jones : 文献 93) の p. 737.
- 124) D. Li, J. Liu, E. Xu, G. Hua and X. Su : Proc. 5 th Intern. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Applications, Roanoke, U.S.A., (1981), 571.
- 125) 例えば, 内田正 : 一水會會報 1986, 29-4 (1987), 131.
- 126) 田辺芳雄 : 日本特許, 第1362078号 (1987).
- 127) 例えば, 山本日登志, 佐川真人, 藤村節夫 : 特開昭 59-219404 (1984).
- 128) 遠藤実, 内田公穂, 徳永雅亮 : 特開昭 62-260008 (1987).
- 129) S. X. Zhou, D. Li and R. J. Shuai : 文献 93) の p. 339.
- 130) H. G. Domazer : German Pat., No. 2, 303, 697 (1973).
- 131) H. G. Domazer : Proc. 3 rd Europ. Conf. on Hard Magnetic Materials, Amsterdam, (1974), 140.
- 132) H. G. Domazer and K. J. Strnat : Proc. 2 nd Intern. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Applications, Dayton, U.S.A., (1976), 348.
- 133) C. Herget : Metal Powder Report, 37 (1982), 34.
- 134) M. Edeling and C. Herget : Paper No. WP8. 2 at the 9 th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Bad Soden, FRG (1987), 13 pp.
- 135) J. G. Cannon : Eng. Min. J., No. 3 (1975), 201.
- 136) 大町良治, 山本和弘 : 溶融塩, 22-1 (1979), 24.
- 137) 大町良治 : 日鉱会誌, 97-1122 (1981), 868.
- 138) China Rare Earth Information, Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou, PRC, No. 3 (1986), 4.
- 139) 田中久元, 山中義雄, 戸出孝, 大久保幸彦 : 特開昭 50-17320 (1975).
- 140) 東馬秀夫, 北瓜伸幸, 里村弘幸 : 特開昭 60-197835 (1985).
- 141) M. H. Ghandehari : U. S. Pat., No. 4, 627, 898 (1986).
- 142) E. Morrice, Jr. and T. A. Henrie : U. S. Pat., No. 3, 524, 800 (1970).
- 143) J. R. Goldsmith, P. R. Kruesi and N. H. Masarky : U. S. Pat., No. 3, 729, 397 (1973).
- 144) 山中義雄, 戸出孝 : 特開昭 49-79314 (1974).
- 145) 山中義雄, 大久保幸彦, 戸出孝 : 特開昭 52-111406 (1977).
- 146) 山中義雄, 戸出孝, 山本博美 : 日本特許 第 977796 (1979).
- 147) 山中義雄, 山本博美 : 日本特許 第 967389 (1979).
- 148) 立岩朗 : 特開昭 62-20892 (1987).
- 149) 河内恒夫, 田中光信 : 特開昭 62-139891 (1987).
- 150) R. Ohmachi : Paper presented at the 11 th Rare Earth Research Conference, Traverse City, U.S.A., (1974), 15 pp.
- 151) 唐定驥, 趙敏寿 : 有色金属, 38-2 (1986), 57.
- 152) S. F. Belov, A. F. Gladneva, Yu. D. Chubar and M. S. Igumnov : Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 7 (1971), 2001 (in Russian).
- 153) 伊藤勝久, 渡辺吉章, 中村英次, 豊嶋雅康 : 特公昭 63-12947 (1988).
- 154) 伊藤勝久, 渡辺吉章, 中村英次, 豊嶋雅康 : 特公昭 63-12949 (1988).
- 155) 伊藤勝久, 渡辺吉章, 中村英次, 豊嶋雅康 : 特開昭 61-291988 (1986).
- 156) K. Itoh, Y. Watanabe, E. Nakamura, M. Toyoshima, U. S. Pat., No. 4, 684, 448 (1987).
- 157) 例えば, 伊藤勝久, 中村英次 : 特開昭 61-270384 (1986).
- 158) 例えば, 伊藤勝久, 渡辺吉章, 中村英次, 豊嶋雅康 : 特開昭 61-253391 (1986).
- 159) L. A. Luyckx : 文献 2) の p. 43.
- 160) O. S. Sohn : U. S. Pat., No. 4, 018, 597 (1977).
- 161) ゴード・エイチ・サンブ : 特公昭 44-28791 (1969).
- 162) アレックス・ミッチャエル : 特開昭 53-1112218 (1978).
- 163) E. Morrice and J. D. Marchant : U. S. Pat., No. 4, 135, 921 (1979).
- 164) D. K. Bose : J. Less-Common Met., 110 (1985), 239.
- 165) ルネ・アントワヌ・パリ, ポール・アレキス・アンブル, アベル・クロード・ルーゼ : 特開昭 47-42306 (1972).
- 166) F. G. Jones : 文献 34) の p. 355.
- 167) M. Ballard : Magnet, 3-1 (1988), 16.
- 168) D. Kennedy : Nd-Fe Permanent Magnets Their Present and Future Applications, I. V. Mitchell (Ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, (1985), 41.
- 169) E. Morrice : 文献 92) の p. 1099.

技術資料

熱交換器管の供用中渦流探傷検査における
データ処理装置*

金森照夫** 鶴田理雄**
勾坂喜代治** 鈴木浩**
中村俊幸**

An Automated Data Processing System on Eddy
Current Testing for Small Bore Heat Exchanger Tubes

Teruo Kanamori, Michio Washida, Kiyoji Sagisaka,
Hiroshi Suzuki and Toshiyuki Nakamura

住友軽金属工業株式会社技術研究所

熱交換器管の供用中渦流探傷検査における データ処理装置*

金森照夫** 鶴田理雄**
匂坂喜代治** 鈴木浩**
中村俊幸**

An Automated Data Processing System on Eddy Current Testing for Small Bore Heat Exchanger Tubes

Teruo Kanamori, Michio Washida, Kiyoji Sagisaka,
Hiroshi Suzuki and Toshiyuki Nakamura

Eddy current testing (ECT) is one of the fastest and most effective nondestructive test methods for the inspection of small bore tubes installed in large scale heat exchangers. However, the operations of reading out the deflections from the strip charts and calculating the depth of defects by human, require much time and may cause miss-evaluation.

Then, authors developed an automated data processing system of ECT. This system consists of several data analyzing subsystems and a data processing subsystem. The major tasks of the data subsystems are A/D conversion of signals, real time evaluation of the depth of defects, and data acquisition of test results. The major tasks of the data processing subsystem are collection of the test data from data analyzing subsystem and outputting the useful statistical results according to user's request, for example, lists of damaged tubes, comparison data with the previous inspection data, tube maps classified by color circles and so on.

This system has been applied to many actual inspection jobs and its effectiveness and reliability have been realized.

1. はじめに

火力あるいは原子力発電所の復水器、化学プラントの熱交換器、多段フラッシュ型造水装置等の比較的大型の熱交換器には、伝熱管として大量の銅合金管が使用されている。多くの場合、これらの伝熱管は定期的な保守検査が実施され、その結果に基づいて保守管理されている。その検査方法としては、内挿式プローブコイルを用いた渦流探傷検査が適用されることが多い。この場合、渦流探傷検査の利点として次の事項があげられる。

- (1) 非接触であるため、検査の前処理作業が比較的小ない。

* 電気化学会海生生物汚損対策懇談会主催「復水器管の防食管理における最近の話題」セミナー（昭和63年2月、於・大阪）にて発表

** 伸銅所 品質保証部

- (2) 欠陥の種類の判定及び欠陥深さの定量が、ある程度可能である。
(3) 検査能率が比較的高い。
(4) 検査費用が安価である。

従来の渦流探傷検査では、探傷器の出力（電圧出力）を記録計のチャート上に記録し、これを作業者が読み、解析してゆく手段がとられていた。検査本数が多くなった場合、この解析に多大の労力を要し、結果の速報性を損うばかりでなく、人為的ミスを誘起して信頼性を低下させ、また、検査費用の上昇を招いていた。

これらの不都合を解消するために、著者等は4年前から渦流探傷検査用信号処理装置の構想に取掛かり、ほぼ初期の目的を達成できる実用的な装置を開発できた。ここでは、本装置の特徴を中心に紹介する。

2. 湧流探傷検査法の原理

2.1 欠陥の種類と湧流探傷信号波形

湧流探傷検査法は、金属の管、棒または線材料に対する製造段階での品質管理の手段として発達してきた。製造段階での湧流探傷検査では、欠陥信号の振幅値に主眼が置かれており、多くの場合、対比欠陥の振幅値との比較で合否判定を行う方法がとられている。管材料の場合には、外表面欠陥は元より内表面欠陥についても検出する必要があることから、その検査周波数は比較的低い値を採用している^{1,2)}。このため、欠陥信号の位相情報は欠陥の種類判別や欠陥深さの定量のための情報ではなく、むしろ、欠陥信号のS/N比を向上させるために応用されているといえる。しかし、位相情報を探傷器のCRT画面上に表示できる探傷器（ベクトル表示型探傷器）が登場して以来、位相情報を欠陥の種類判別や欠陥深さの定量のために応用する技術が、管材料の内挿式湧流探傷法の中で急速に発展してきた^{3,4)}。

管材料の内挿式湧流探傷検査法における、欠陥の種類と湧流探傷信号波形（CRT画面上のインピーダンス軌跡）との関係例を図1に示す^{3,4)}。図1において、湧流探傷信号波形と横軸（x軸）とのなす角度を位相角という。

2.2 内外面欠陥深さと位相角との関係

図1では、プローブコイルの揺動信号をx軸と合致させており、この時、貫通ドリル孔の位相角は、時計回りに測定して約45°となっている。また、内外面欠陥の位相角は貫通ドリル孔を境として、位相角の小さい方は内面欠陥、大きい方は外面欠陥となっている。さらに、内外面欠陥の深さと位相角との間には、一般的に図2に示すような関係があることが知られている³⁾。これを著者等は位相減肉曲線と呼んでいる。

2.3 多重周波数法

1種類以上の周波数からなる交流電流をプローブコイルに印加し、それぞれの周波数による探傷を同時に実施できる方法である。多くの場合、検査後の二つの信号を

混合できるミキサー回路によって、特定の不要信号を消去（無視できる程度まで抑制）することに用いられている⁵⁾。熱交換器の伝熱管の湧流探傷検査では、伝熱管の支持板信号を消去することに利用されることが多い。これによって、支持板直下に存在する欠陥も検出することが可能となる。また、支持板信号の消去は、湧流探傷信号の信号処理に際して必要不可欠な技術であるといえる。

図3に2周波数法による支持板信号の消去原理を示す⁶⁾。

3. 信号処理装置

3.1 装置の構成

著者らが開発した信号処理装置は、図4に示すようにデータ収録装置とデータ解析装置から構成され、それらの外観を図5に示す。

データ収録装置は、湧流探傷器からのアナログ信号を

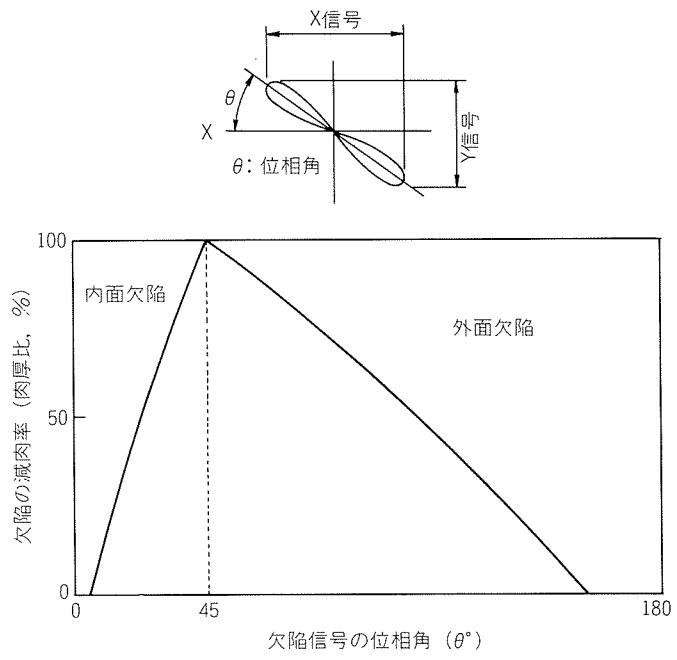


図2 位相減肉曲線の例

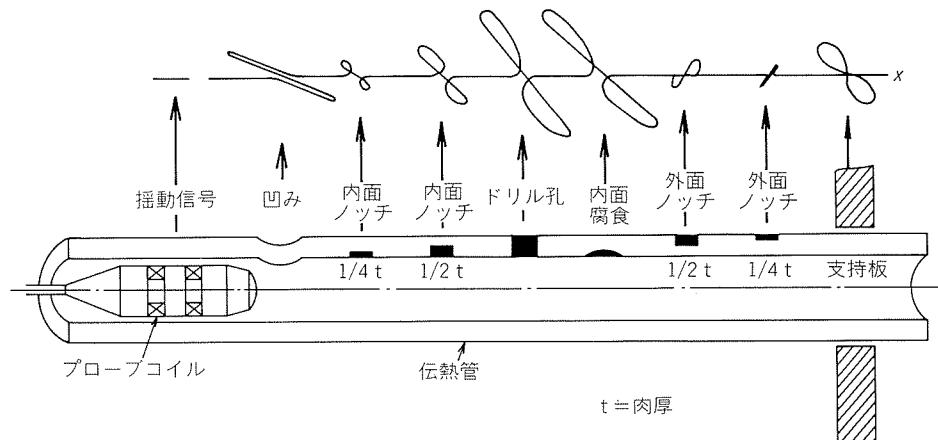


図1 欠陥の種類と湧流探傷信号波形

高速 A/D 変換して収録し、欠陥の種類を判別し、あらかじめ演算して格納してある位相減肉曲線から内外面欠陥の減肉深さをリアルタイムで演算し、そのデータを記憶媒体（ラムパックという）へ格納する装置である。渦流探傷器と一対にして用いる装置であり、記録計を含め探傷検査の現場で操作される。なお、渦流探傷器、記録計及びプローブコイルの打込み引抜き装置は市販のものを用いている。ただし、記録計のリモート操作及びプローブコイルの位置情報の取込みができるように改造している。

一方、データ解析装置は、ラムパックからの情報を大量記憶媒体であるハードディスクへ集積し、そのプラントの検査が終了した段階で、各種の必要情報を出力する装置である。出力例としては、指示管のリスト、検査結果の集計グラフ、検査結果のカラー管巣図等がある。

3.2 データ収録装置

本データ処理装置の中心ともいえるものであり、高速 A/D 変換器、携帯型コンピュータ、ミニプリンタ及び D/A 変換器から構成され、アルミニウムケース内に一体化収納されている。

データ収録装置のすべての機能は、携帯型コンピュータによって制御されている。そのプログラムは ROM 化されており、携帯型コンピュータの電源投入と同時にスタートする（ホットスタート）。

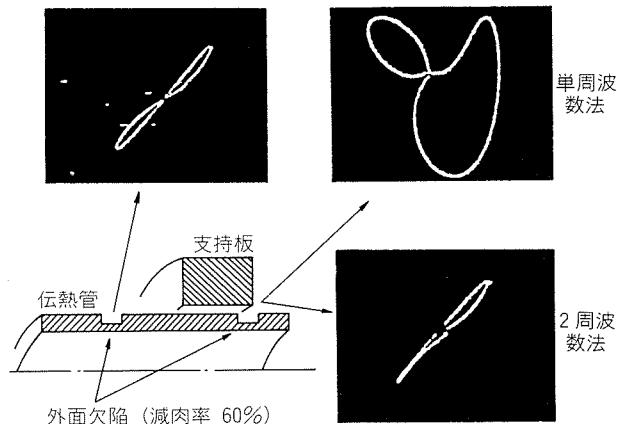
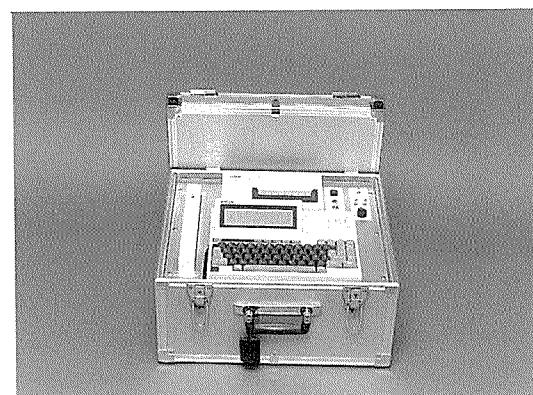


図 3 2 周波数法による支持板信号の消去原理

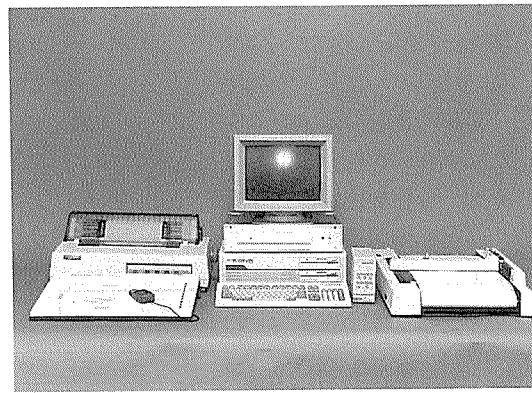
3.2.1 主な機能及びその特徴

(1) 位相減肉曲線の作成

- ① キーボード入力、または自動入力された内外面それぞれ 2 点以上の減肉率一位相情報から、最小二乗法により回帰 2 次曲線を求める。
- ② 減肉率一位相情報は $\phi 3 \text{ mm}$ の内外面平底孔により求められたデータを基本にしているが、検出したい欠陥の形態によっては、他の人工欠陥を採用することもある。
- ③ 貫通ドリル孔の位相角を探傷器の CRT 上で、 45° に調整している。したがって、 $100\% - 45^\circ$ の



(a) データ収録装置（携帯型コンピュータ、ラムパック他）



(b) データ解析装置

図 5 渦流探傷検査用信号処理装置の外観

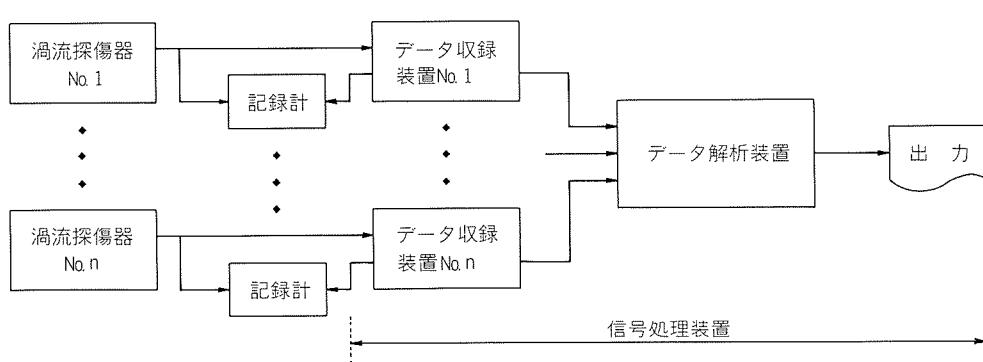


図 4 渦流探傷検査用信号処理装置の構成

データをプログラム上で与えている。

- ④ 100 %以上の演算値に対しては 100 %を、また 0 %以下の演算値に対しては 0 %を与えるようにしている。

(2) A/D 変換

- ① 湍流探傷器の電圧出力（アナログ）を、高速A/D 変換器を介して収録している。
- ② サンプリング周期は最大 $50 \mu\text{s}$ （実測）と充分短い。ただし、サンプリング開始命令は機械語で出力しているので、サンプリング周期は一定ではない。
- ③ 電圧分解能は約 40 mV である。

(3) 欠陥信号ピーク値の探知（探傷信号の演算方法）

- ① フローチャートを図 6 に示す。
- ② 探傷器の Y 信号が単調増加から単調減少に転じた時の Y 信号の値を Y_+ とし、その時の X 信号の値を X_1 とする。ただし、 $(Y_+ - Y)$ の値がノイズレベル (Y_{NL}) 以内のときは無視する。
- ③ 探傷器の Y 信号が単調減少から単調増加に転じた時の Y の値を Y_- とし、その時の X 信号の値を X_2 とする。ただし、 $(Y - Y_-)$ の値がノイズレベル (Y_{NL}) 以内の時は無視する。
- ④ $Y_{PP} = Y_+ - Y_-$ とし、 $X_{PP} = X_1 - X_2$ とする。
- ⑤ Y_{PP} がスレッシュレベル (Y_{TL}) 以上であった場合は、 Y_{PP}/X_{PP} を演算し、内外面欠陥の判別及び減肉率の演算を実施する。
- ⑥ Y_{PP} を演算し、スレッシュレベルと比較することにより、探傷器の信号（Y信号）のドリフトによる不都合を完全に払拭できた。
- ⑦ 位相減肉曲線から演算された減肉率が、それま

での減肉率の最大値より大きければ、今の減肉率を最大値として格納し、小さければ、今の減肉率は捨てる。すなわち、最大減肉率（内外面欠陥別）だけを格納してゆく。

(4) 内外面欠陥の減肉率の演算

- ① Y_{PP} と X_{PP} の符号及び大小関係から内外面欠陥の判別を行い、位相減肉曲線から減肉率を算出する。 Y_{PP} と X_{PP} の符号及び大小関係と CRT 平面との関係を図 7 に示す。
- ② 減肉率の算出も、欠陥信号のピーク値の探知（前出(3)項の内容）と同様、全て機械語で処理している。演算時間の短縮が目的であり、特に高速割算ルーチンの採用は演算時間の短縮に効果的であった。

(5) 内外面欠陥の減肉率の記録計への出力 (DA 出力)

- ① 携帯型コンピュータのポートアドレスに、減肉率に応じたデジタル数を出力する。
- ② D/A 変換器、アナログスイッチ及び单安定マルチバイブルエタにより構成されたデジタル回路

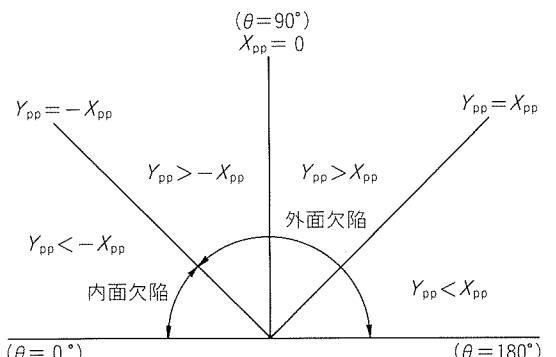


図 7 Y_{pp} と X_{pp} の符号および大小関係と CRT 平面との関係

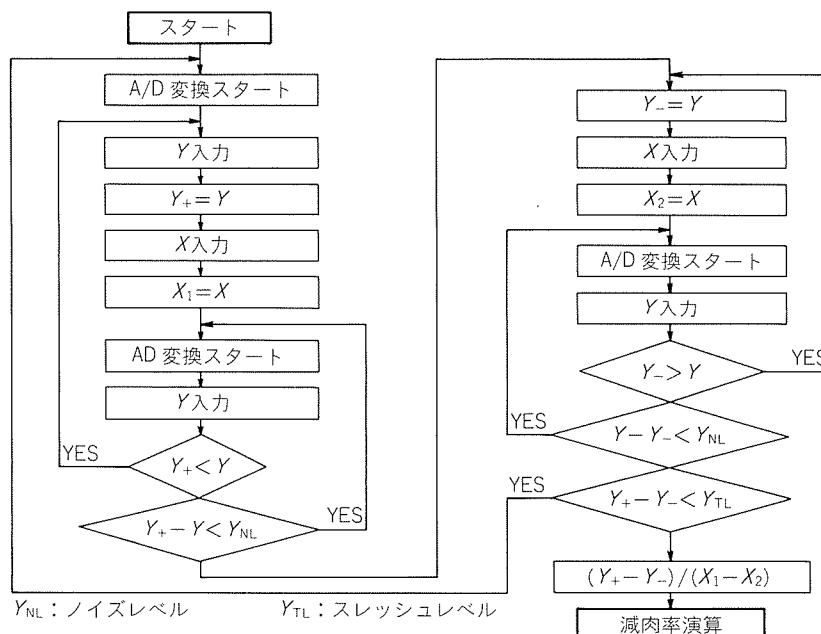


図 6 探傷データの演算方法（欠陥信号のピーク値の探知）

を介して、電圧信号を記録計へ出力する。

- ③ 外面欠陥の減肉率 $0 \sim 100\%$ を $0 \sim +6V$ 、内面欠陥の減肉率 $0 \sim 100\%$ を $0 \sim -6V$ に対応させており、リアルタイムに出力する。

(6) 管端信号のキャンセル

管端信号は、通常の欠陥信号よりもかなり大きい信号となることを利用して、プログラムソフトで両管端信号をキャンセルしている。

(7) 演算結果の表示及び格納

1本の管の検査が終了した時、内外面欠陥毎の最大減肉率とその発生位置をラムパックへ格納し、携帯型コンピュータのディスプレイ上には図8に示すような演算結果を表示する。

(8) 管番号の記録計への出力

現在検査中の管番号をリアルタイムで記録計の印字装置へ出力し、チャートの最下部へ印字する。

3.2.2 基本機能の確認

(1) 減肉率の演算時間

欠陥信号のピーク値の探知、スレッシュレベルと

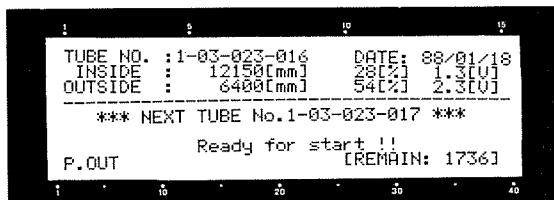


図8 携帯型コンピュータのディスプレイ上の演算結果の表示例（探傷待ち表示）

の比較、減肉率の演算、減肉率の出力という最も長い時間を要するステップの所要時間を実測した。探傷器の代りに発振器を接続し、 $\pm 1V$ の正弦波を発振させた。正弦波の周波数を 1kHz とした時のオシロスコープによる観測結果を図9に示す。図9より、欠陥信号のピーク値の探知から減肉率の出力までの所要時間は、約 $400\mu\text{s}$ と求められ、実用的に充分短いことが判明した。

(2) 探傷信号のドリフトによる影響

正弦波を約 $3V$ ドリフトさせた時のチャート例を図10に示す。DA出力に変化はほとんど認められず、3.2.1 (3)項の⑥の内容が実証できた。

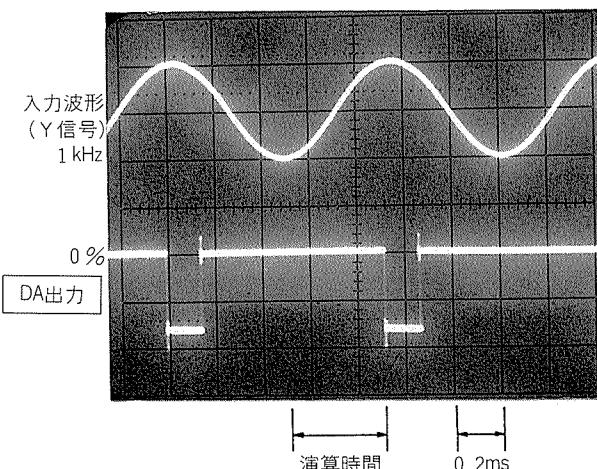


図9 減肉率の演算時間の測定

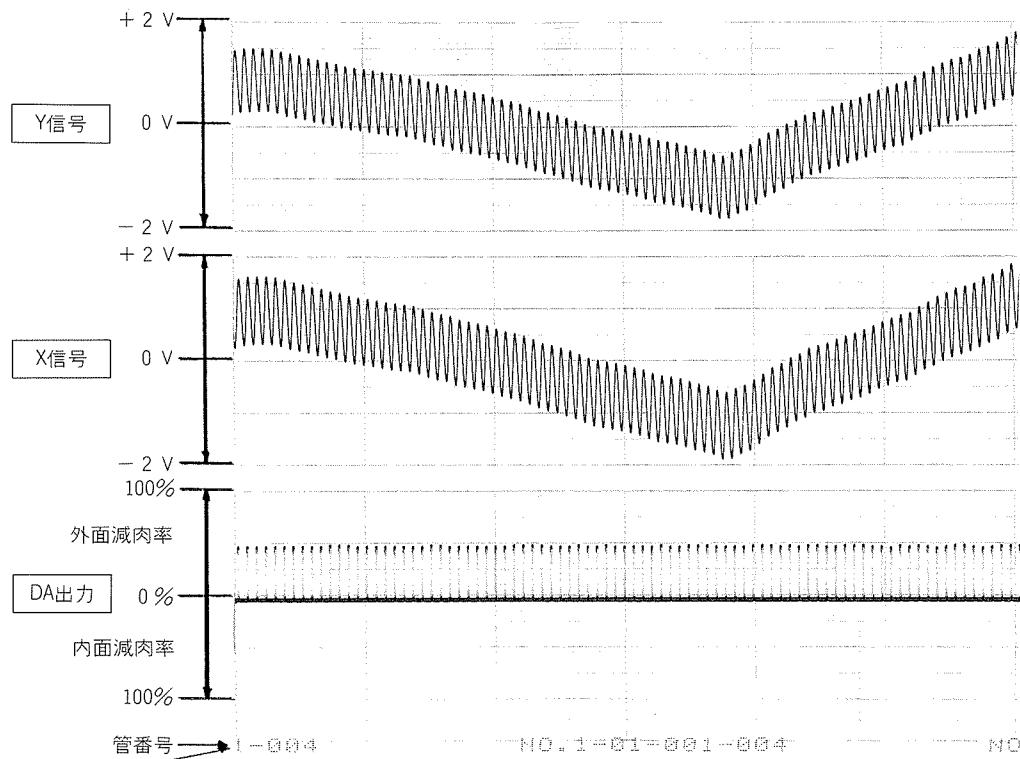


図10 探傷信号のドリフトによる影響の確認

3.2.3 実用結果

本装置が、ここに紹介するような形式となって実用化できてから、ほぼ一年を経過した。本装置を用いて検査した結果の一例を紹介する。

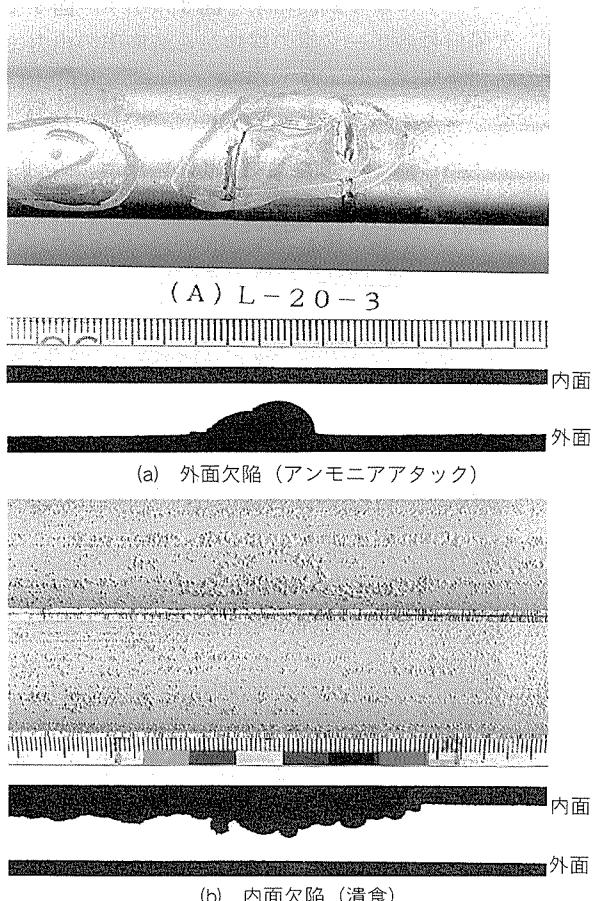


図11 アルミニウム黄銅管の内外面欠陥の例

アルミニウム黄銅管においては、外面欠陥としてはアンモニア・アタック、内面欠陥としては各種の潰食が最も経験の多い腐食形態であり、その一例を図11に示す。

内外面欠陥を有するアルミニウム黄銅管の探傷チャート例を図12(a)及び図12(b)に示す。両図において、最下段のチャンネルがDA出力である。欠陥の推定減肉率と測定減肉率(実測値)との関係の一例を図13に示す。両者は±20%以内で合致しているといえる。ただし、深さ推定の精度は、探傷器及び探傷原理そのものに依存するところが多いと考えており、今後の重要な課題である。

3.3 データ解析装置

PC 9801を中心としたシステムであり、プログラム言語としてC言語を採用した。

3.3.1 処理内容

下記の処理項目が初期メニューで表示される。

- (1) プラント情報・条件 入力/訂正
- (2) 管配列情報 入力/訂正
- (3) 管位置情報 入力/訂正
- (4) 探傷情報 入力/訂正
- (5) 保存ファイル作成
- (6) 出力
- (7) ラムパックの初期化

3.3.2 主な特徴

- (1) 管位置情報の入力/訂正

- ① プラント名、水室名及びゾーン名を入力する。
- ② 管の列番号及び行番号(開始 No.~終了 No.)を入力する。
- ③ デジタイザーのカーソルを使って、管の位置情報を入力する。2本分を入力した場合、開始 No.

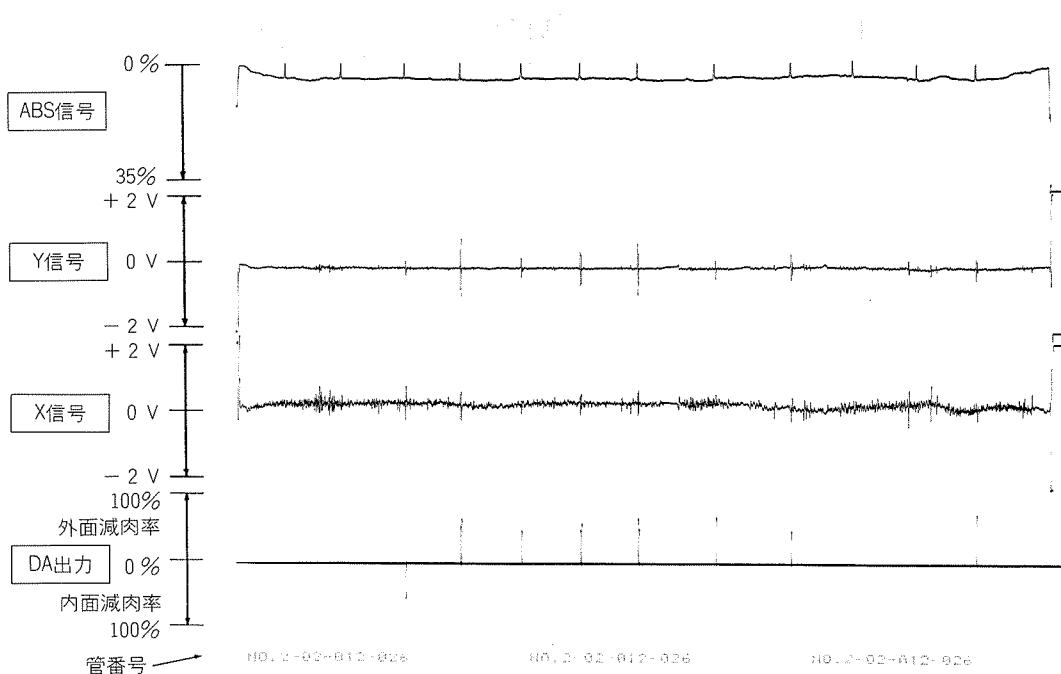


図12(a) 探傷チャート例 (アンモニアアタックを受けたアルミニウム黄銅管の例)

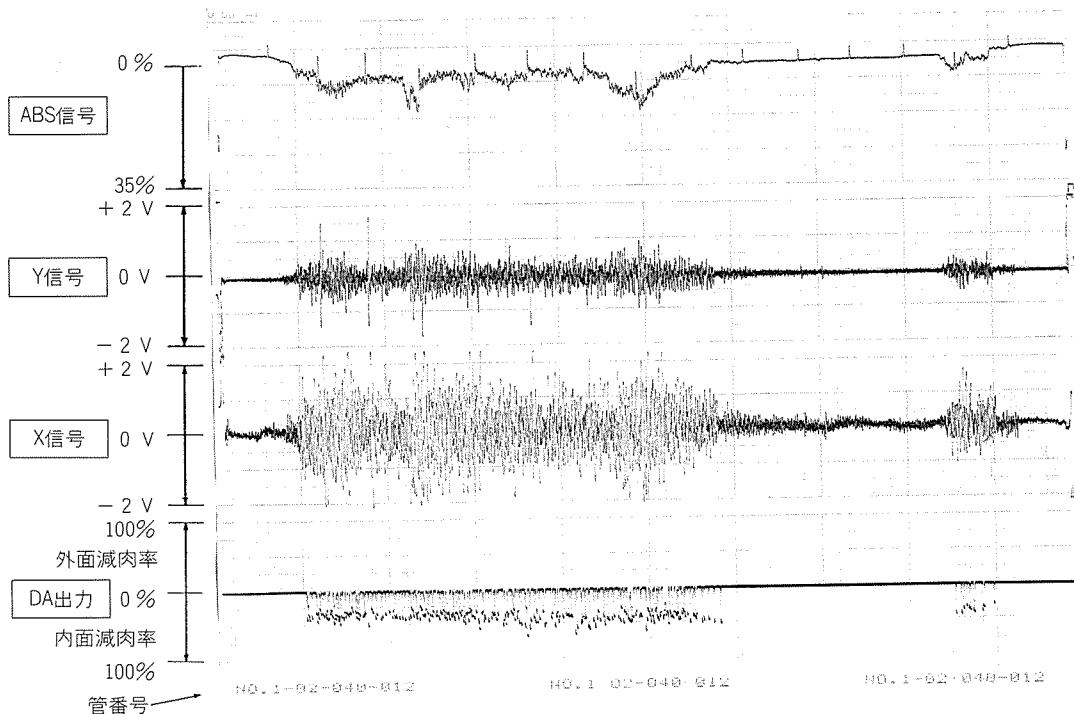


図12(b) 探傷チャート例（連続した内面潰食を受けたアルミニウム黄銅管の例）

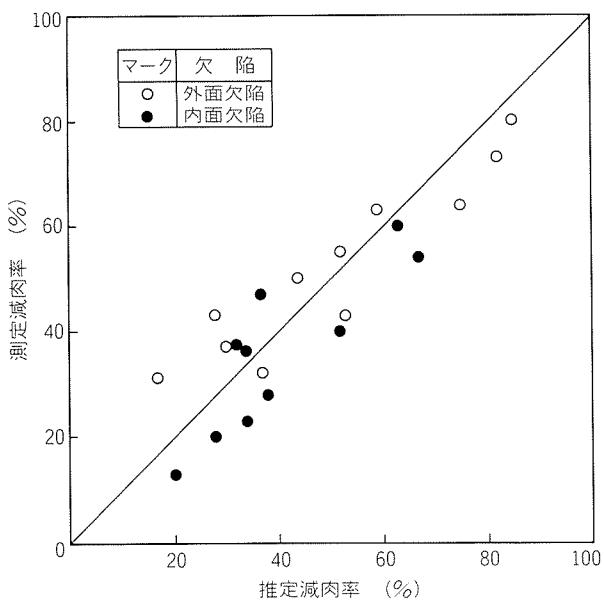


図13 内外面欠陥の減肉率の推定精度

と終了 No. に対応し、その間ににある管数により x 座標、 y 座標とも等配分して入力される。

(4) ①～③を繰返し、プラント全体について全管の位置情報を入力する。なお、管位置の元データは、プラントより入手した管巣図としている。

(2) 探傷情報の入力／訂正

- ① 入力の場合、ラムパッククリーダにラムパックを装着する。
- ② プラント名を入力する（水室、ゾーン情報は個々

の管情報として入っているので入力不要）。

- ③ 入力開始をキーインする。
- ④ 訂正の場合、訂正する管 No. を入力する。
- ⑤ その管の探傷情報が表示されるので、訂正すべき情報のところへカーソルを移動し、訂正する。

(3) 出力

- ① 出力項目メニューは以下の通りである。
 - a. 全指示管リスト
 - b. 欠陥別指示管リスト
 - c. 指示管 MAP (管巣図、カラープロット)
 - d. 減肉率別本数グラフ (ヒストグラム)
 - e. 欠陥発生位置別グラフ (ヒストグラム)
 - f. 経年変化比較リスト
 - g. 経年変化比較 MAP
- ② 各メニュー毎に、プラント名、水室名、必要に応じてゾーン数を入力する。
- ③ リストについては、シリアルプリンタで、グラフ及び MAP については、X-Y プロッタによって出力される。

3.3.3 主な出力例

(1) 指示管リスト

全指示管リストの例を図14に示す。図14は管番号順の例であるが、欠陥深さ順のリストも出力できる。また、リストは内外面欠陥毎に印字される。

(2) 減肉率別本数グラフ

図15に例を示す。CRT ディスプレイ上にも表示でき、減肉率の区分はそのつど入力できる(%単位)。

全指示管リスト 水室 A 内面

管 N o	欠陥位置 (mm)	減肉率 (%)	振幅 (v)	合否
01-008-011	7,000	87	1.2	×
015	4,750	47	1.2	○
016	6,350	60	1.1	○
019	450	25	1.9	○
009-002	5,750	66	1.1	○
005	10,350	65	1.0	○
008	4,500	65	1.2	○
011	10,900	66	1.1	○
012	3,350	60	1.5	○
013	13,800	67	1.0	○
015	7,700	72	1.2	○
017	2,350	42	1.3	○
010-001	3,700	56	1.7	○
003	5,200	41	1.5	○
004	7,300	63	1.2	○
007	11,800	65	1.3	○
011-001	1,500	75	0.9	○
002	6,750	71	1.1	○
003	2,750	54	1.2	○
006	8,950	65	1.7	○
008	750	37	1.5	○
009	9,700	54	1.2	○
011	4,800	47	1.2	○
012	0	63	6.5	○
015	14,300	74	1.2	○
016	9,750	65	1.0	○
012-001	3,300	57	2.2	○
002	4,850	54	1.6	○
004	12,550	61	1.3	○
006	5,100	85	2.6	×
008	15,300	67	1.3	○
009	11,850	56	1.4	○
013-001	1,750	81	1.0	×
002	2,600	66	1.4	○
004	4,150	65	1.0	○

図14 全指示管リストの例

(3) 指示管 MAP

図16に例を示す。減肉率区分毎に色分けしており、減肉率区分はそのつど入力できる(%)単位)。

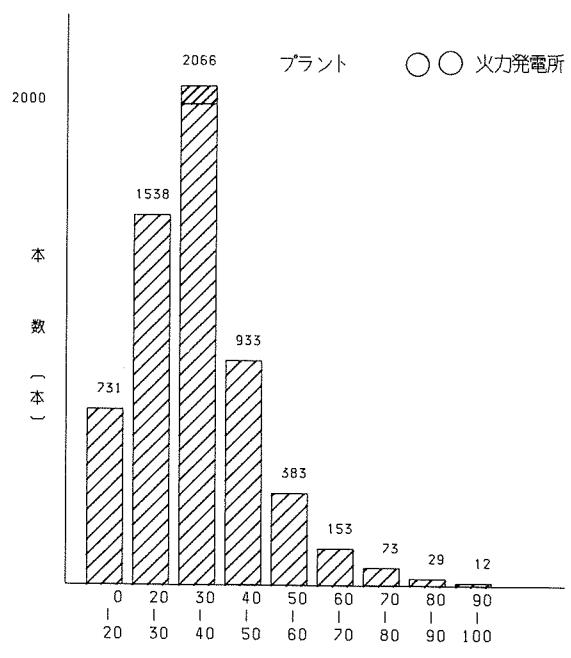


図15 減肉率別本数グラフ

4. おわりに

著者等が開発した渦流探傷検査用信号処理装置について紹介した。本装置は、データ収録装置とデータ解析装置から構成されている。データ収録装置は探傷器と一対で使用する装置であり、データ解析装置は、データ収録装置で得た探傷結果(管1本毎の情報)をハードディスク

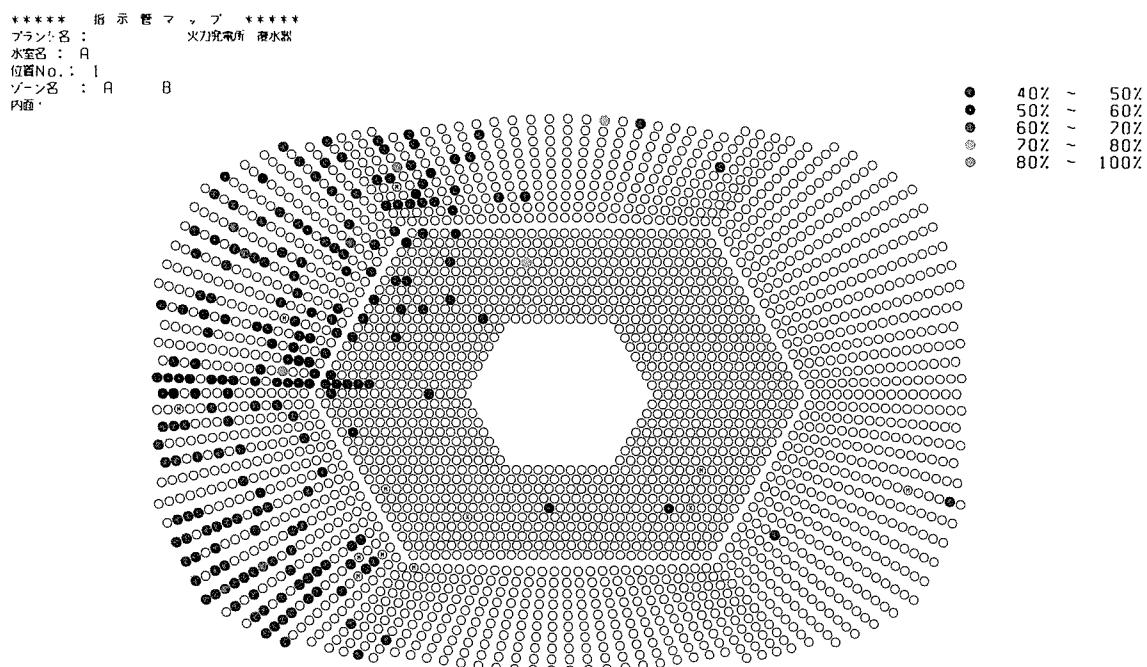


図16 指示管 MAP(カラー管巣図)の例

クへ格納し、必要な情報を出力する装置である。

本装置が実用化されてから、ほぼ1年を経過したが、その間にも細かい改良を加えてきた。本装置の特徴は、渦流探傷器の出力であるアナログ信号（電圧）をA/D変換して取り込み、それ以降はすべてデジタル処理していることである。特にデータ収録装置による内外面欠陥深さ推定のリアルタイム処理は開発のポイントであった。本装置の開発と並行して、アナログ回路による演算装置の試作検討も行ったが、本装置ではデジタル処理を採用した。

現在直面している問題点として、二つ以上の欠陥（例えば、内外面欠陥）が近接して存在する場合、深さ推定を誤演算することがある。しかし、これは探傷原理に係わることであり、今後の重要な検討課題とすべきであると考えている。

最後に、本装置を開発するにあたり、各社のカタログ類を参考にさせていただいた。また、当社技術研究所金属材料研究部及びプロセス研究部の方々から貴重なアドバイス及びデータを頂戴した。ここに改めて感謝の意を表す。

文 献

- 1) 高橋 彰、金森照夫：配管技術，2 (1985), 69.
- 2) (社)日本非破壊検査協会編：渦流探傷試験 B, (1984), 164.
- 3) 金森照夫、野世溪 精：本誌, 19 (1978), 21.
- 4) H. L. Libby : Materials Evaluation, 23 (1965), 181.
- 5) 高橋 彰、直江正久、金森照夫、鷺田理雄：本誌, 25 (1984), 99.
- 6) T. J. Davis : Materials Evaluation, 38 (1980), 62.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-339)

技術資料

Al/PVC 複合板電磁波シールド材
その3. シールド効果の測定と評価法

林 典 史* 田 中 健 二**

Al/PVC Composite EMI Shielding Materials
Part 3. Measurement and Evaluation

Norifumi Hayashi and Kenji Tanaka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al/PVC 複合板電磁波シールド材

その3. シールド効果の測定と評価法

林 典 史* 田 中 健 二**

Al/PVC Composite EMI Shielding Materials

Part 3. Measurement and Evaluation

Norifumi Hayashi and Kenji Tanaka

Measurement of electromagnetic shielding effectiveness(SE) is carried out in far field and/or near field. This report describes the methods of measurement for each field and their results on measuring SE of Al/PVC laminated shielding materials. Consequently, high SE of an aluminium box was recognized by open-field-site method in far field. In ADVANTEST method and KEC method in nearfield, measurement of the absolute value of SE is difficult because of aluminium plate's high SE in high impedance electric field. However measurement of the relative value of low SE in such tested materials as aluminium plates with holes is possible, and these materials are able to be compared. In low impedance magnetic field, measurement of SE in plates without holes is possible too.

In metallic materials, gaps between metals after assembling have a problem because of electromagnetic wave leaks. This problem should be examined to according the application. Further, it is necessary to consider other factors such as heat radiation, dielectric strength and appearance.

1. はじめに

電磁波シールド対策を考える場合には、発生している電磁波の性質を十分に把握し、その目的に応じた材料及び設置方法を選択することが重要である。例えば、トランジンから発生する磁界には透磁率の高い材料で、コンデンサからの電界には導電率の高い材料でそれぞれ対策することが一般的であるが、周波数が高い場合にはこの限りではない。また、シールド材として用いる金属は厚いほど効果があるが、わずかでも接続部があると、その隙間からの電磁波漏れにより効果が激減する場合がある。

本報では、まず電磁波の性質とそれらに適したシールド効果測定法を紹介し、金属材料を測定する場合の問題点や測定結果の評価方法について述べる。

2. 電磁波について

針金の輪の中で、磁石を移動させると針金に電流が流

れることや、逆に針金に電流を流すとその回りに磁界ができるることはよく知られたことである。1861年にMaxwellは、これらの現象が針金のような導体だけでなく、あらゆる空間に発生するとして次の二式を導いた¹⁾。

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{i} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{E} ：電界の強さ、 \mathbf{B} ：磁束密度

\mathbf{H} ：磁界の強さ、 \mathbf{D} ：電束密度

\mathbf{i} ：電流密度

式(1)は、磁界の時間的変化が起電力を発生するというFaradayの法則の定式化であり、式(2)は導体に流れた電流だけでなく、誘電体にも変位電流($\partial \mathbf{D}/\partial t$)が流れ、磁気的な作用を及ぼすことを示したものである。すなわち、図1のように電流の変化は磁界を変化させ、磁界の変化が電界を変化させるという具合に、次々に界を変化させていく²⁾。これが電磁波である。

この電磁波の存在は、1888年にHertzの実験³⁾により

* 技術研究所プロセス研究部

** 住友スリーエム㈱電気製品事業部技術部

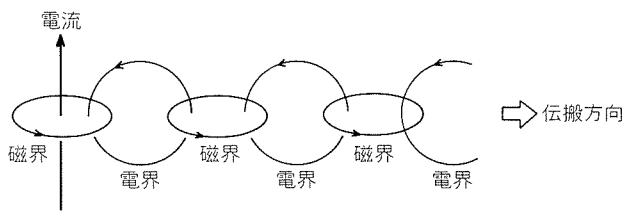
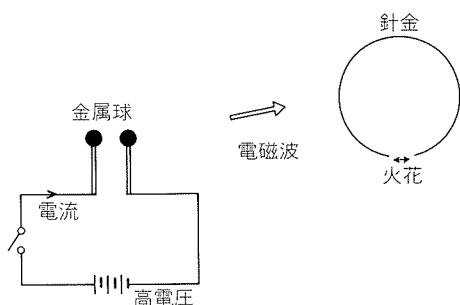
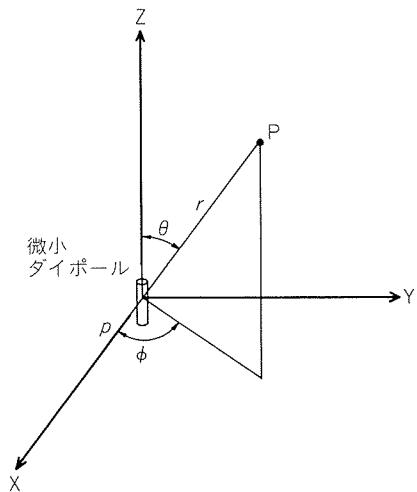
図 1 電磁波の伝搬²⁾図 2 ヘルツの実験³⁾

図 3 微小ダイポールからの電磁波

確認された。実験は、図 2 のような装置で金属球電極間に電流を流し、近接した針金ループのギャップに生じる火花を確認するというものであった。この実験では、電磁波の発生が電界から始まっており、電磁界の放射は、図 3 の微小ダイポールの場合と同様に考えることができる。点 P の r, θ, φ 方向電磁界は、式(3)のように求められる^{2,4)}。

$$\left. \begin{aligned} E_r &= \frac{p}{2\pi\epsilon_0} e^{-jkkr} \left(\frac{1}{r^3} + \frac{jk}{r^2} \right) \cos\theta \\ E_\theta &= \frac{p}{4\pi\epsilon_0} e^{-jkkr} \left(\frac{1}{r^3} + \frac{jk}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \sin\theta \\ E_\phi &= 0 \\ H_r &= H_\theta = 0 \\ H_\phi &= \frac{j\omega p}{4\pi} e^{-jkkr} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{jk}{r} \right) \sin\theta \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで、p : 微小ダイポールの双極子モーメント

k : 伝搬定数 ($= \omega\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$)

ω : 角周波数 ($= 2\pi f$, f : 周波数)

r : 微小ダイポールからの距離

ϵ_0 : 空間の誘電率 ($= 8.855 \times 10^{-12}$)

μ_0 : 空間の透磁率 ($= 1.257 \times 10^{-6}$)

伝搬軸(r方向)に垂直な E_θ と H_ϕ の関係は、電気回路の電圧 V と電流 I の関係式であるオームの法則 (インピーダンス $Z = V/I$) に類似しており、式(4)のような波動インピーダンス Z_w を求めることができる。

$$Z_w = E_\theta / H_\phi$$

$$= \frac{1}{j\omega\epsilon_0} \cdot \frac{1/r^3 + jk/r^2 - k^2/r}{1/r^2 + jk/r} \quad (4)$$

r の小さな近接界では、 Z_w は式(5)となり、電界成分が磁界より大きな高インピーダンス状態となっていることがわかる。

$$Z_w = \frac{1}{j\omega\epsilon_0 r} = -j 1.80 \times 10^{10} \cdot \frac{1}{f \cdot r} \quad (5)$$

また、r の大きな遠方界では、式(6)のように電界と磁界の比率が一定となり、平面波と呼ばれる電磁波となる。

$$Z_w = \frac{k}{\omega\epsilon_0} = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 377 \quad (6)$$

同様にして発生源が磁界である場合には、微小ループからの電磁波放射を考える。この場合の点 P の電磁界を式(7)に示す。

$$E_r = E_\theta = 0$$

$$\left. \begin{aligned} E_\phi &= -\frac{j\omega m}{4\pi} e^{-jkkr} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{jk}{r} \right) \sin\theta \\ H_r &= \frac{m}{2\pi\mu_0} e^{-jkkr} \left(\frac{1}{r^3} + \frac{jk}{r^2} \right) \cos\theta \\ H_\theta &= \frac{m}{4\pi\mu_0} e^{-jkkr} \left(\frac{1}{r^3} + \frac{jk}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \sin\theta \\ H_\phi &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

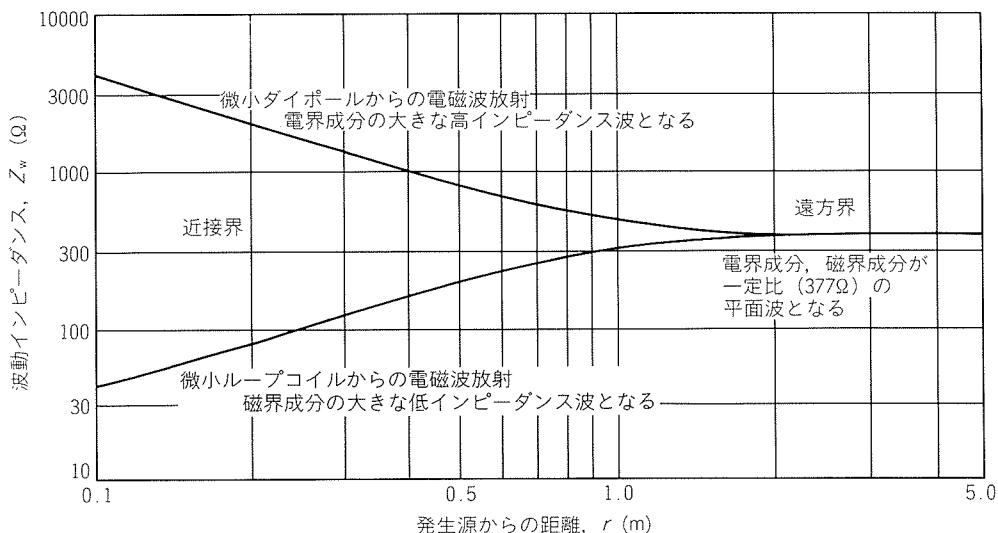
ここで、m : 微小ループの磁気モーメント

このとき、近接界における Z_w は式(8)となり、電界より磁界成分の大きい低インピーダンス状態となる。また、式(9)から、遠方界では発生源が電界の場合と同様平面波となる。

$$Z_w = j\omega\mu_0 r = j 7.90 \times 10^{-6} \cdot f \cdot r \quad (8)$$

$$Z_w = j\omega\mu_0 (-j/k) = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 377 \quad (9)$$

図 4 に発生源からの距離による Z_w の変化を示す⁵⁾。発生源及び距離により、電磁波が三種類の状態に分類できることがわかる。

図4 発生源からの距離による波動インピーダンス変化⁵⁾

3. シールド効果測定

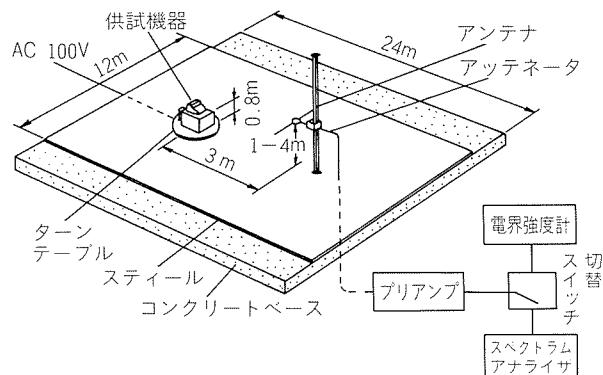
3.1 遠方界での測定

FCC(Federal Communications Commission)やVCCI(Voluntary Control Council for Interference by Data Processing Equipments and Electronic Office Machines)では規制の周波数範囲が30~1000MHzであり、主に遠方界平面波を対象としている。この場合には、図5のようなオープンサイトによる電界強度測定⁶⁾が行われ、1μV/mを基準(0dB)としたdB表示で評価される⁷⁾。しかし、オープンサイト方式では、暗ノイズレベルが低いこと、金属グランドプレーンを備えること、サイトアッテネーションが天候により変化しないこと等、厳しい環境条件が必要であるため、測定は特定機関に依頼する場合が多い。図6にN社製パーソナルコンピュータを接地及びアルミボックスでシールドした場合の測定結果を示す。測定はFCC認定のケミトックス社で行い、バイコニカルアンテナ及び横河・ヒューレット・パッカード社スペクトルアナライザーを使用している。このとき、測定距離は3mとし、コンピュータはプログラムにより“H”文字を連続ディスプレイし、画面をスクロール状態とした。接地線を施して測定した放射ノイズの測定結果(b)は、接地線を施さない(a)と比べてほとんど変わらないが、アルミボックスで覆った(c)では放射ノイズが少なく、シールドの効果が明らかである。

平面波の測定はオープンサイト方式の他に、材料のシールド効果測定に適した同軸伝送線路方式^{5,8)}やTEM(Transverse Electromagnetics)セル法⁵⁾などがあるが、いずれも導電性プラスチック材料用で、金属材料の測定例は少ない。

3.2 近接界での測定

近接界でのシールド効果は、送受信アンテナ間の電磁波の減衰で測定され、式(10)のように示される⁹⁾。

図5 オープンサイトでの測定方法⁶⁾

$$\text{減衰(dB)} = 20 \log \frac{E_1}{E_2} \quad (10)$$

ここで、 E_1 : 送信波の電界強度

E_2 : 受信波の電界強度

アンテナは、高インピーダンス波のときロッドタイプ、低インピーダンスではループタイプを使用する。具体例として図7にアドバンテスト(株)^{5,10)}と(社)関西電子工業振興センター^{4,11)}(以後、KECと呼ぶ)の測定装置を示す。アドバンテスト法は、材料固定部の内側が図8のように金属線を施したガスケット状となっており、この部分とサンプルとの接触抵抗が問題となる。一般に、シールド材は導電率及び透磁率が低いほど電磁波漏れが多い。したがって、導電率の低い導電性プラスチック材料では、固定部よりもサンプルからの電磁波が多く漏れるので評価が可能であるが、金属材料では固定部からの漏れの方が多く、取付け時の固定部接触状況によって測定値が大きく変動する(図9参照)。これらの対策として、サンプルの取付けはアルミ枠に導電性両面テープで接着して行い、固定部とアルミ枠はサンプル交換毎に抜取らないようにすると良い。接着による接触は、金網とアルミ枠と

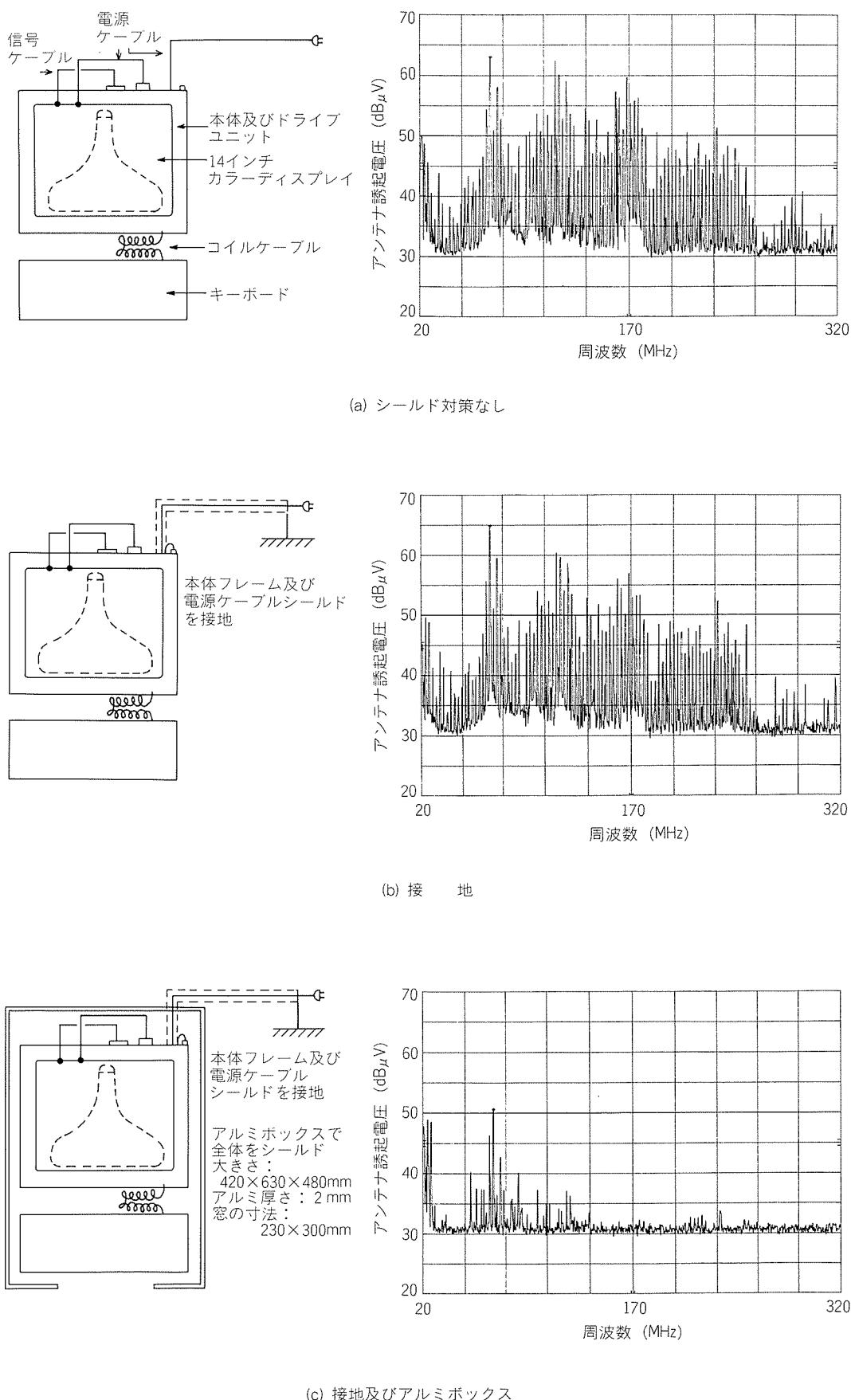


図6 オープンサイトでの測定結果（3 m法）

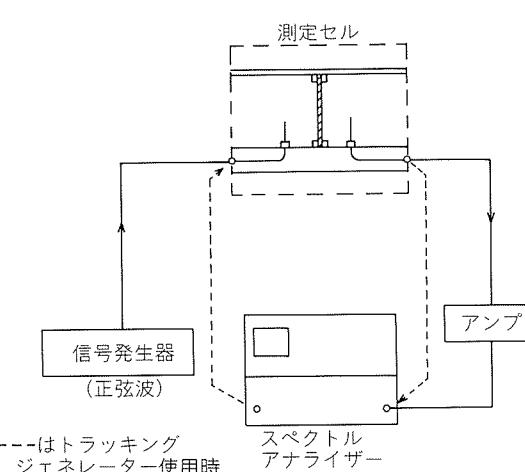
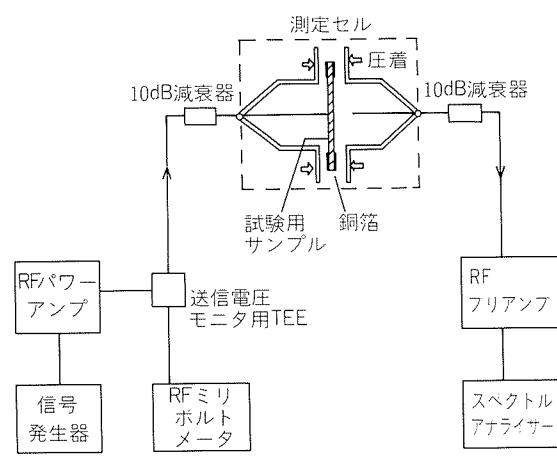
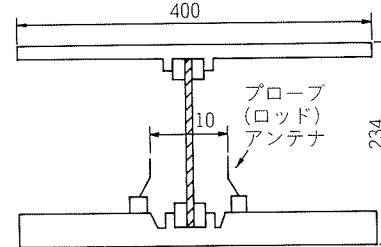
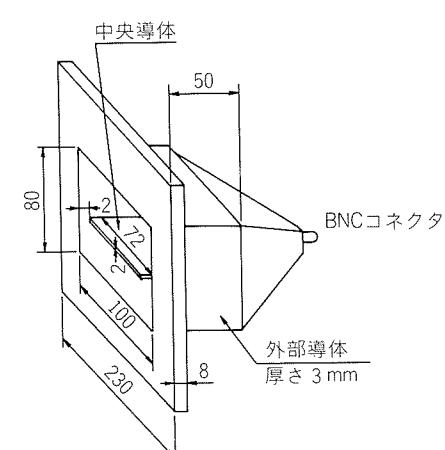
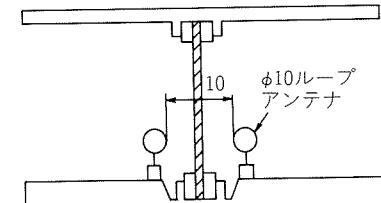
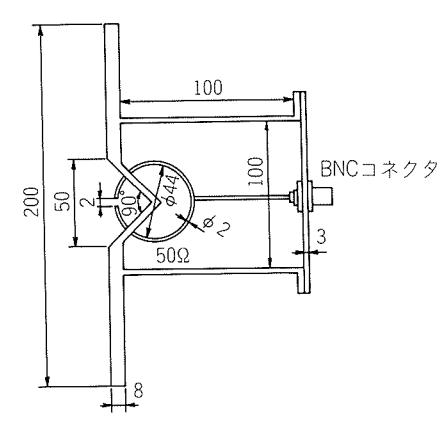
	アドバンテスト法 ^{5,10)}	K E C 法 ^{4,11)}
測定装置	 <p>測定セル 信号発生器 (正弦波) スペクトル アナライザー ---はトラッキング ジェネレーター使用時</p>	 <p>測定セル 10dB減衰器 試験用サンプル 銅箔 10dB減衰器 RFパワー アンプ 信号 発生器 送信電圧 モニタ用TEE RFミリ ボルト メータ RF フリアンプ スペクトル アナライサー</p>
測定用	 <p>高インピーダンス波 400 10 234 (TR17301の例)</p>	 <p>中央導体 50 80 100 230 8 外部導体 厚さ 3 mm BNCコネクタ</p>
セル	 <p>低インピーダンス波 10 100 50 $\phi 10$ループ アンテナ 50Ω</p>	 <p>100 200 50 100 8 50Ω BNCコネクタ</p>

図7 シールド効果測定法

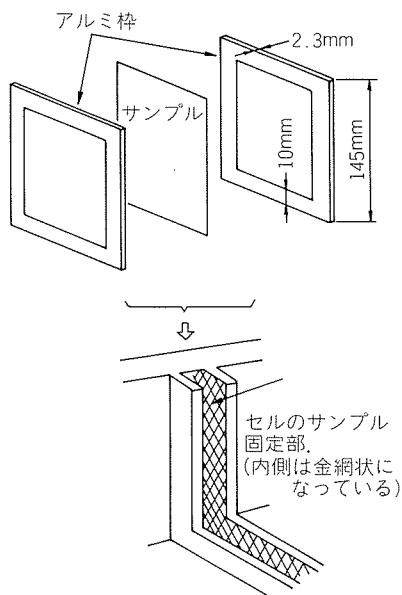


図8 サンプル固定部

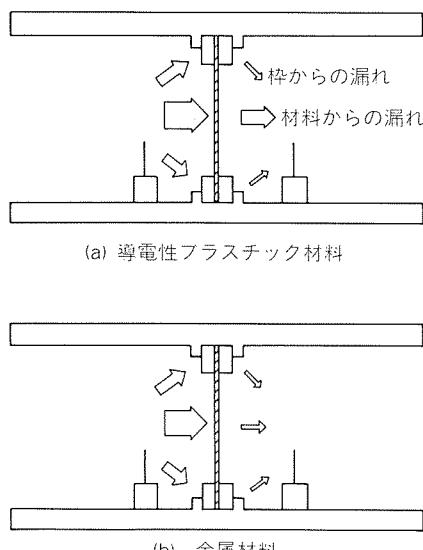


図9 電磁波の漏れ

の接触より安定した接触抵抗が得られる。また、送信にはトラッキングジェネレータよりも、正弦波出力のシグナルジェネレータとアンプを組合せたシステムを使用すると安定した測定が行える¹⁰⁾。一方のKEC法ではサンプル端部を銅箔で包み、さらに固定部で圧着して電磁波漏れを少なくしている。また、セル自身もTEMセルと同比率形状にして、ボックス内の共振現象を防いでいる。

4. 金属のシールド効果

シールド効果の厳密な算出法としてMoserの式⁴⁾や蓑妻の式⁴⁾があるが、実際には計算が困難であるため、これらの近似解である式(11)のSchelkunoffの式¹¹⁾を用いる

場合が多い。

$$\begin{aligned} \text{シールド効果} &= 20 \log |e^{\gamma d}| \\ &+ 20 \log \left| \frac{1}{(1 - \Gamma_{\text{ma}})(1 - \Gamma_{\text{am}})} \right| \\ &+ 20 \log |1 - \Gamma_{\text{ma}} e^{-2\gamma d}| \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、 d : シールド材厚さ

γ : 導体の伝搬定数 $= (1+j)\sqrt{\pi f \mu \sigma}$

μ : 導体の透磁率

σ : 導電率

$$\Gamma_{\text{ma}} = -\Gamma_{\text{am}} = \frac{Z_m - Z_w}{Z_m + Z_w}$$

$$Z_m: \text{材料の表面インピーダンス} \\ (= (1+j)\sqrt{\pi f \mu / \sigma})$$

厚さ15μmの銅箔とアルミ箔のシールド効果計算結果⁴⁾を図10に示す。高インピーダンス波では、効果が120dB以上であり、100dB程度のダイナミックレンジしかない既製のスペクトルアナライザでは測定が不可能である。一方、低インピーダンス波の測定は可能であるが、図11のようにKEC法の測定¹¹⁾でも理論値より約10dB低めに測定されており、絶対値測定が困難であることがわかる。

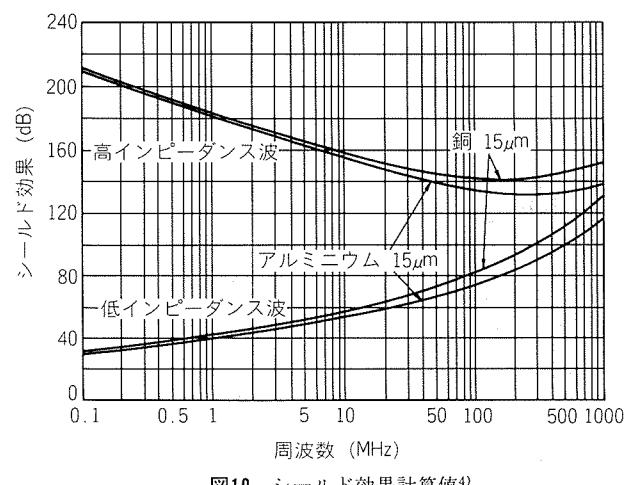
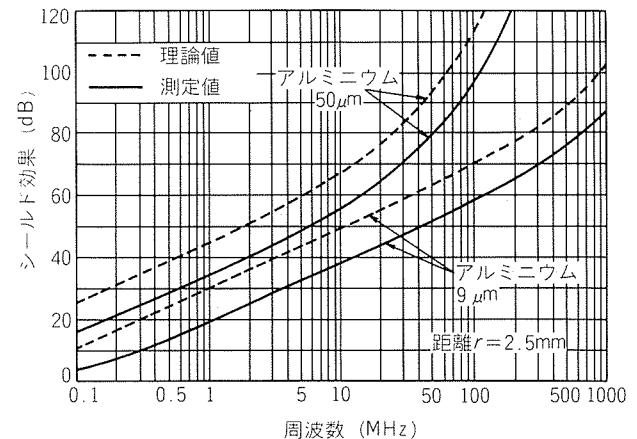
図10 シールド効果計算値⁴⁾図11 低インピーダンス波の測定値と計算値比較¹¹⁾

図12には、開孔した板厚0.25mmのアルミプレートの低インピーダンス波に対するシールド効果を、アドバンテスト法で測定した結果を示す。トラッキングジェネレータを使用したので、シールド効果の大きい無開孔プレートの測定値は不安定である。有限要素法による解析では、周波数が増加するほどアルミプレート内部に生じる渦電流で反作用磁界が強まり、図13のようにシールド効果が大きくなる。しかし、実際には電磁波の波長が短くなるため、わずかな隙間からも電磁波が漏れ、測定が不安定となっている。また、開孔径 ϕ 2 mmと ϕ 4 mmでは開孔率差がほとんどないにもかかわらず、 ϕ 2 mmのほうがシールド効果が高いことがわかり、径のシールド効果に及ぼす影響を比較することができる。

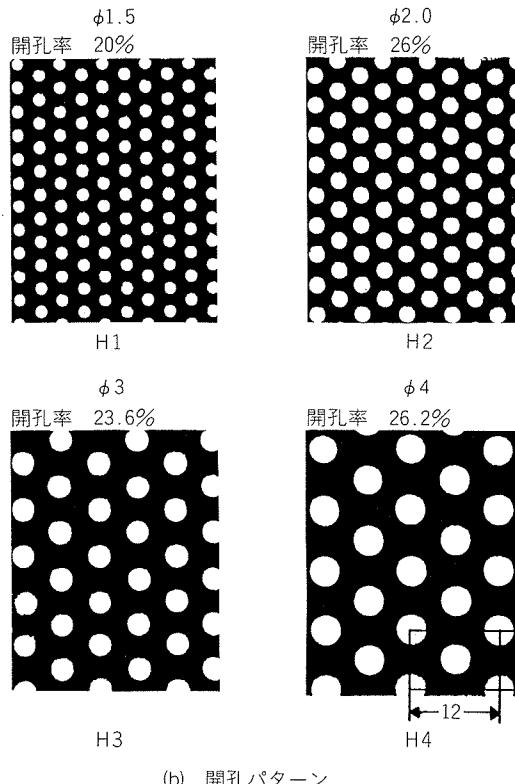
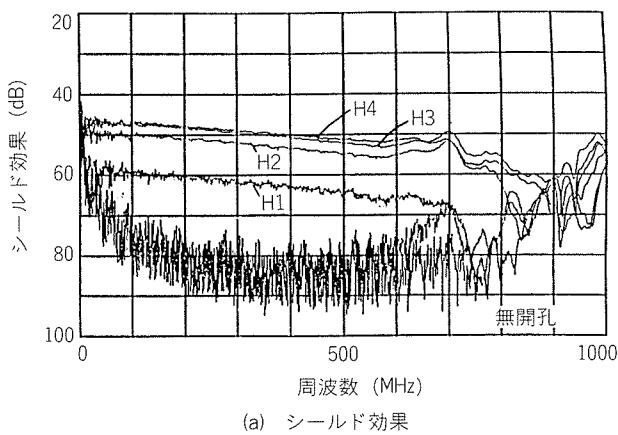


図12 開孔プレートのシールド効果

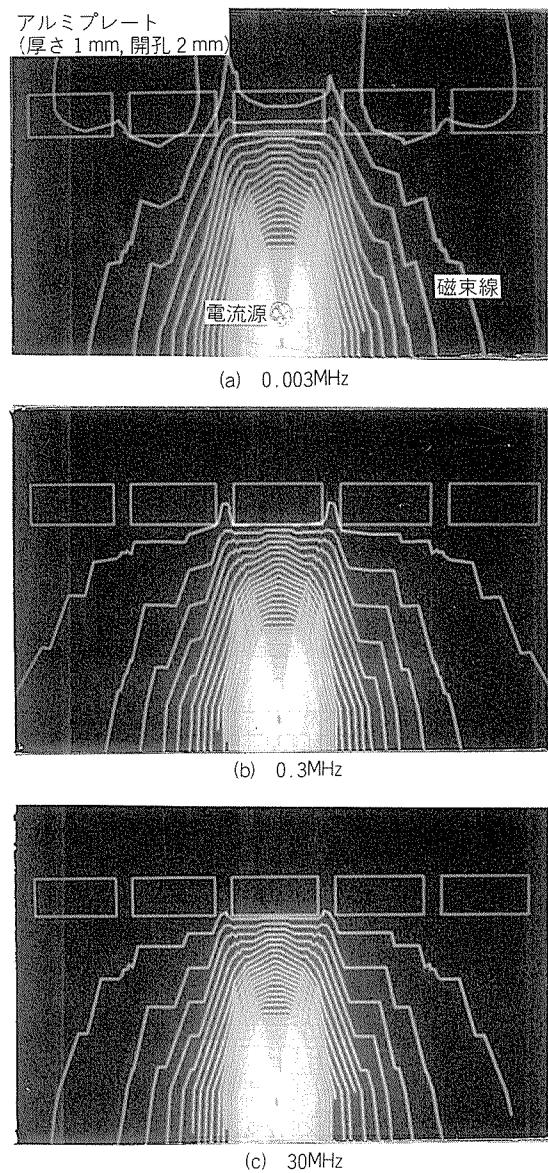


図13 有限要素法による磁束線図

5. Al/PVC シールド材のその他の性能

5.1 放熱性能

Al/PVC シェルのように、電子部品を完全に覆う場合には内部の蓄熱が問題となる。例えば、100mm角+深さ20mmの無開孔シェル¹²⁾では、内部に10Wのヒータを入れた場合、最高90°Cまで温度上昇するが、この温度でも、素子の寿命試験¹³⁾の条件150°C×192hを下回っている。さらに温度上昇がある場合には、シールド性能に合せて上記のような開孔を施したり、また、内部を密閉したまま放熱が可能なヒートシンク、ヒートパイプの採用が有効である。

5.2 耐電圧性能

ICなど素子に静電気が蓄積されている場合、端子部が導電体に触れて素子を破壊する場合がある。これを防止するため、シェル外部にはPVC絶縁が施してある。PVC

の耐電圧は、厚さ0.1mmのとき80.0kV/mm, 0.2mmのとき66.0kV/mm(JIS K 6911により測定)となっており、UL478, UL114の変換器、コンピュータの耐電圧規格3.75kVを大きく上回っている。また、難燃性についてもUL94V-0に合格しており、電子機器の信頼性を向上させている。

6. ま　と　め

住友軽金属工業㈱、住軽アルミ箔㈱、住友スリーエム㈱の三社で共同開発された Al/PVC 複合板電磁波シールド材について連載で報告した。本報はその最終として、主に金属の電磁波シールド効果測定法を紹介し、評価の方法について述べた。

金属材料は低インピーダンス波に対する特性に劣ると言われている¹⁴⁾が、10μm 厚さのアルミ箔でも、30MHz 以上の周波数で50dB 以上のシールド効果を有し、材料自身の特性には問題がない。しかし、放熱のためやプリント板への設置上開孔せざるを得ない場合には、電磁波漏れの程度を調べておくことが必要となる。VCCI などの規制値を満足するためにはオープンサイトによる測定を行わねばならないが、特定機関で行うので頻繁な測定は困難である。したがって相対比較が可能な近接界でのシールド効果を予め測定しておくことが、効率のよいシールド対策検討方法である。

Al/PVC 複合板電磁波シールド材は、導電性プラスチックの場合と比べて薄く、コンパクトである。また、耐

熱接着強度テスト¹²⁾や耐湿接着強度テスト¹²⁾により PVC の剥離のないことが確認されており、美観を損わない。

最後に、本製品の開発に際し、PVCフィルムをご提供頂いた筒中プラスチック工業㈱殿、また接着技術に関してご指導頂いた東洋インキ製造(㈱)殿に厚くお礼申し上げる。

文　献

- 1) 例えば、電気学会編：電磁気学 (1972), 331.
- 2) 阿座上孝、橋本礼治：電波工学、コロナ社 (1986), 55.
- 3) 青野修：電場磁場、共立出版 (1984), 83.
- 4) 友野理平、関康雄：電磁波シールドの基礎、シーエムシー社 (1984), 25.
- 5) 広世雅昭：EMC に関する測定技術解説、タケダ理研工業㈱.
- 6) 鮮良正和、中山紘一：Electronic Pack. Techn., 3-6 (1987), 116.
- 7) 高谷鉄郎、齊藤雄二郎：本誌, 28 (1987), 149.
- 8) Robert M. Simon：“High accuracy in EMI measurement”, Reprinted MODERN PLASTICS, (Aug. 1983).
- 9) MIL-STD-285, (Jun. 1956).
- 10) 山口裕顯、零田治夫：Electronic Pack. Techn., 3-3 (1987), 60.
- 11) 針谷栄蔵、右馬野雅弘、森永規彦、長沢庸二：電子通信学会技術研究報告、EMCJ85-52 (1985).
- 12) 長谷川義文、西野正男：本誌, 28 (1987), 214.
- 13) Product Selector Guide, Maxim Integrated Products Inc., カタログ, 25.
- 14) 大脇泰人、本上満、上田善一：日東技報, 24-2 (1986), 29.