

論 文

Al-Mn-Mg-Si-Cu 系合金の耐食性に及ぼす Ti 添加の影響*

正 路 美 房** 山 内 重 徳***

Effect of Ti Addition on Corrosion Resistance
of Al-Mn-Mg-Si-Cu Alloys

Yoshifusa Shoji and Shigenori Yamauchi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Al-Mn-Mg-Si-Cu 系合金の耐食性に及ぼす Ti 添加の影響*

正 路 美 房** 山 内 重 徳***

Effect of Ti Addition on Corrosion Resistance
of Al-Mn-Mg-Si-Cu Alloys

Yoshifusa Shoji and Shigenori Yamauchi

The effect of titanium, chromium, and zirconium additions on the corrosion resistance of Al-1.1%Mn-1.0%Mg-0.6%Si-0.5%Cu alloys for automotive heat exchangers was studied by the accelerated corrosion tests of SWAAT, cyclic alternate immersion, CASS, and AASS. Addition of 0.16% titanium reduced the maximum corrosion depth nearly by half, and changed the corrosion morphology from pitting accompanied by intergranular corrosion to lamellar corrosion. On the other hand, addition of chromium and zirconium did not show the significant effects. In the specimen with titanium, the corrosion morphology related directly to the lamellar distribution of titanium in the solid solution, namely the layers of low concentration of titanium corroded preferentially to the layers of high concentration. This was attributed to the galvanic action between the low concentration layers and high concentration layers, because higher concentration of titanium exhibited more noble pitting potential. The change of corrosion morphology was related to the decrease of maximum corrosion depth.

1. 緒 言

カーエアコンのコンデンサ、エバボレータ並びにラジエータ等の自動車用熱交換器には、耐食性及び加工性が良好な Al-Mn 系合金（3003, 3203 合金等）が用いられている。近年、これら熱交換器の軽量化の要請が強く、使用材料の薄肉化が必要となっている。このためには、材料の強度並びに耐食性の向上が必要である。

Al-Mn 系合金の強度向上には、合金に Mg, Si, Cu 等を添加することが有効である。しかし、Si や Cu の添加は、耐食性を低下させる可能性も有しており、耐食性の向上策も合わせて検討しなければならない。

一方、耐食性向上のためには、犠牲陽極フィン材の使用¹⁾、亜鉛拡散法の利用^{2)~4)}、Al-Zn クラッド層の利用^{5)~6)}、表面処理等が有効であり、既に広く実施されてい

る。また、ブレージングシートの芯材に約 0.5% の Cu を添加し、ろう付け中に、表層にできる Cu の拡散濃度勾配を利用する方法⁷⁾もある。Al-Mn 系合金そのものの耐食性を向上させる方法としては、Mn/Fe 比を大きくして Al-Mn-Fe 系金属間化合物のカソード反応を小さくする方法^{8)~9)}がよく知られている。また、3003 合金に微量の Ti 及び Cu を添加すれば耐食性が良好になるとの報告¹⁰⁾もあるが、Ti の役割については明確にされていない。

本報では、Al-Mn 合金に Mg, Si 及び Cu を添加して強度を向上させた材料の耐食性を、微量の Ti 添加により改良することを検討した。さらに、Ti の防食効果に関する機構も併せて検討した。

2. 供試材及び実験方法

Table 1 に、本研究で用いた試料の化学組成を示す。試料 No.1 は、3003 合金の強度を向上させるために Mg 含有量を 1 wt%, Si 含有量を 0.6 wt%, Cu 含有量を 0.5 wt% にした合金である。試料 No.2 は試料 No.1 に Ti

* 軽金属学会第 76 回春季大会で発表（1989年 5月10日、於・大阪市）

** 軽金属第二部自動車室兼技術研究所金属材料研究部、工学博士

* 技術研究所金属材料研究部

Table 1 Chemical composition of alloys.

No.	Chemical composition (wt%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
1	0.56	0.14	0.48	1.14	0.96	0.01	0.00	0.01	0.00	Bal.
2	0.56	0.15	0.49	1.12	0.97	0.01	0.00	0.18	0.00	"
3	0.54	0.15	0.48	1.14	0.91	0.11	0.00	0.01	0.10	"

を添加した合金、試料 No.3 は試料 No.1 に Cr, Zr を添加した合金である。Cr と Zr は Ti と同様の遷移元素であり、熱交換器材料に微量添加されることが多いので、比較のために添加した。

試料は溶解・鋳造後、均質化処理、熱間圧延、冷間圧延及び焼なまし処理 ($360^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$) の工程を経て、厚さ 1.0mm の板とした。さらに、試料はろう付けを想定して窒素ガス雰囲気炉で $600^{\circ}\text{C} \times 5\text{ min}$ の熱処理を行い、腐食試験に供した。

腐食試験としては、SWAAT 試験、乾湿交互浸漬試験、CASS 試験及び酸性塩水噴霧試験を実施し、試料の腐食深さの測定及び腐食部断面の組織観察を行った。Table 2 に、各腐食試験の条件を示す。腐食試験後の試料については、EPMA 面分析及び線分析により腐食部断面における Mn, Mg, Si, Cu, Fe, Ti などの分布状態を求め、腐食形態との対応を調べた。

3. 実験結果

Fig. 1 に SWAAT 試験、CASS 試験、及び酸性塩水噴霧試験後における最大腐食深さを示す。Fig. 2 には、乾湿交互浸漬試験を 2, 4 及び 6 週間実施した後の最大腐食深さを示す。Ti を添加した試料 No.2 の最大腐食深さは、Ti を添加していない試料 No.1 及び No.3 に比べて浅く、 $\frac{1}{2}$ 程度である。また、試料 No.2 の最大腐食深さは試験期間が経過してもそれほど深くなっているが、試料 No.1 と No.3 の場合は試験期間とともに深くなっている。なお、試料 No.1 と No.3 の最大腐食深さに、大きな差はみられない。

Fig. 3 に、乾湿交互浸漬試験後における腐食部断面の

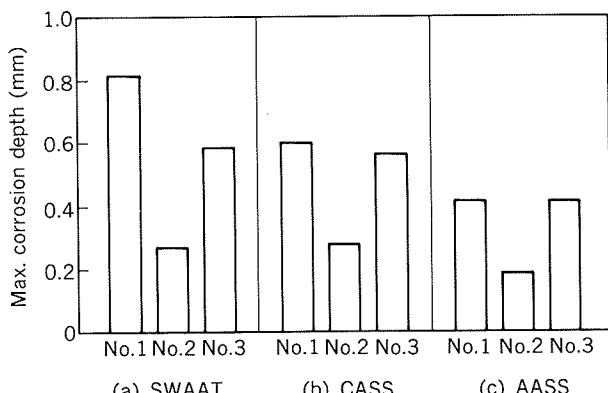


Fig. 1 Maximum corrosion depth after corrosion test for 2 weeks.

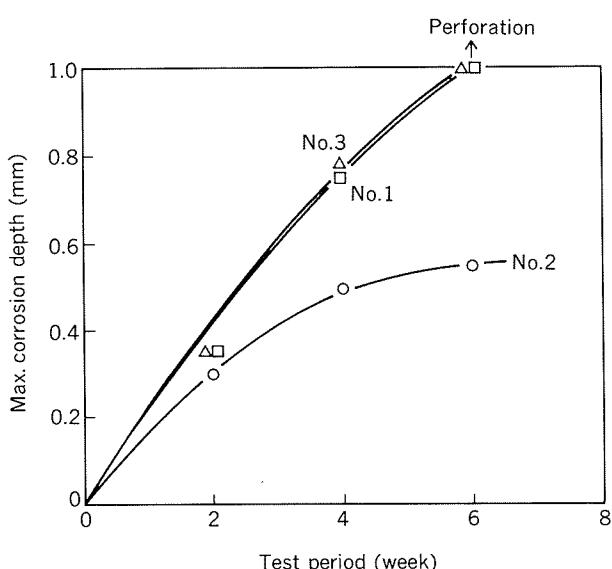
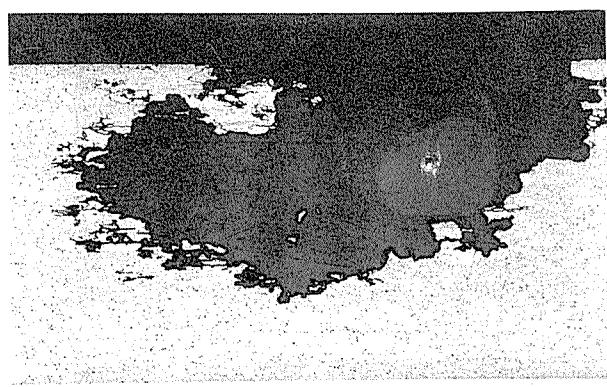


Fig. 2 Maximum corrosion depth after alternate immersion test.

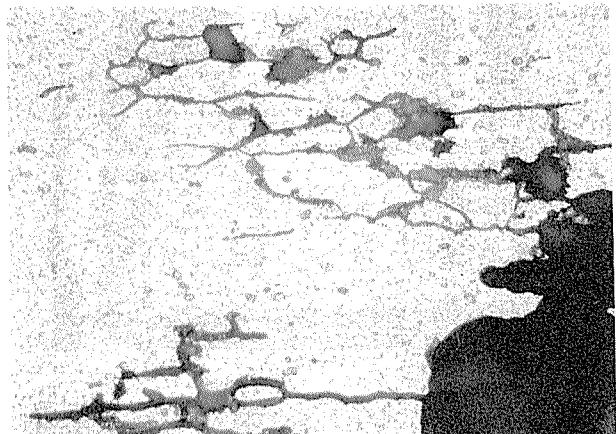
顕微鏡組織を示す。腐食形態は、Ti 添加の有無によって異なっている。Ti を添加した試料 No.2 には、横広がりの層状腐食が生じ、Ti を添加していない試料 No.1 及び Cr, Zr を添加した試料 No.3 には、粒界腐食を伴った孔食が生じている。なお、各試料の腐食形態は、他の腐食試験においても Fig. 3 とほぼ同様である。

Table 2 Corrosion test methods.

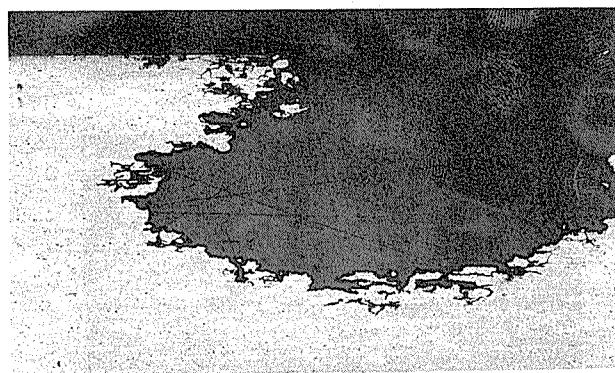
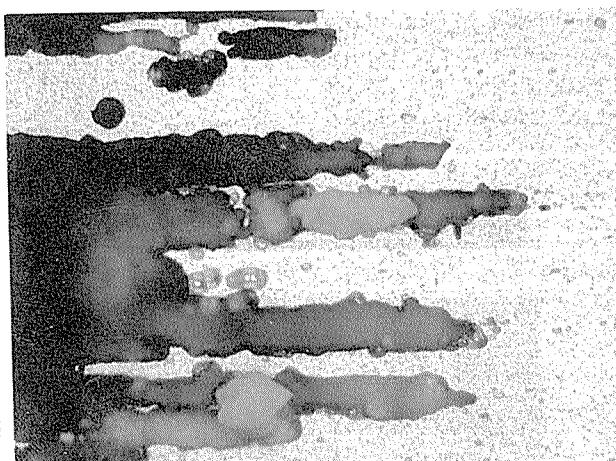
Test	Solution	Condition
SWAAT (ASTM, G43-75)	Synthetic sea water, pH3	Cycle Spray 30min 49°C Soak 90min 49°C, 98%
Alternate immersion	3% NaCl, pH3	Cycle Immersion 30min 40°C Dry 30min 50°C
CASS (JIS, D0201)	5% NaCl + 0.26g/l CuCl ₂ , pH3	Spray 49°C
AASS (ASTM, B287-74)	5% NaCl, pH3	Spray 35°C



(a) No. 1



(b) No. 2



(c) No. 3

400 μ m50 μ m

Fig. 3 Cross section after alternate immersion test for 4 weeks.

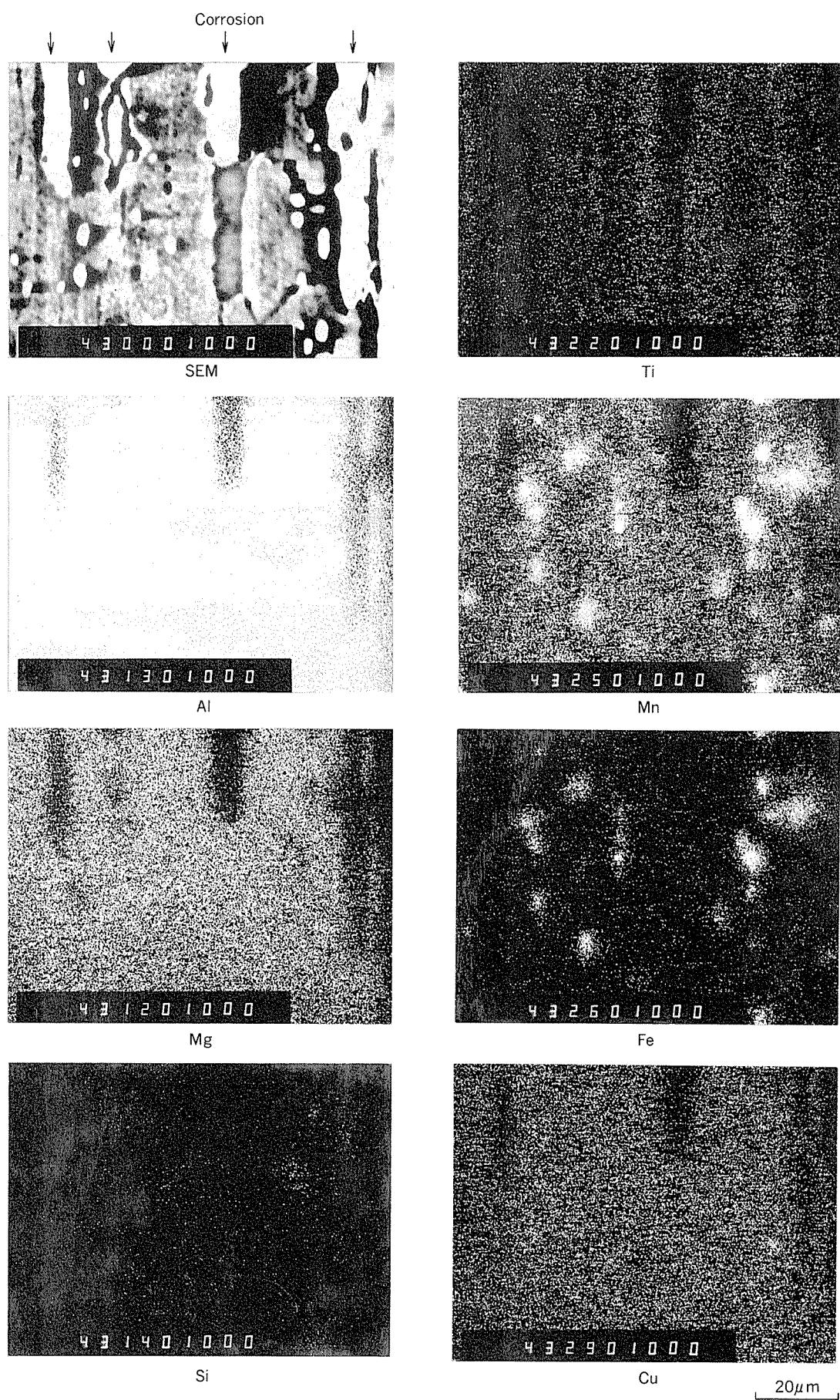


Fig. 4 EPMA analysis of cross section of specimen No. 2 after alternate immersion test for 4 weeks.

Fig. 4 (前ページ) には、乾湿交互浸漬試験 4 週間後の試料No. 2について、腐食部断面における EPMA 面分析の結果を示す。SEM 像に示した腐食部（矢印で示した白色部）の形態は、Ti 元素の分布状態と対応しており、層状の腐食部及びその延長線上の部分では Ti 濃度が他に比べて低くなっている。このことより、Ti 濃度の低い領域は、高い領域に比べて優先的に層状に腐食したものとみられる。Ti 以外の元素、すなわち、Mg, Si, Mn, Fe, Cu の分布状態と腐食の間には対応がみられず、また、Al-Mn-Fe 系金属間化合物の分布状態と腐食との対応もみられない。

Fig. 5 は試料No. 2 における Ti の EPMA 線分析（多重分析）の結果を示す。Fig. 5 では、腐食部と Ti の濃度分布との対応が Fig. 4 の面分析結果よりもさらに明確に現れており、Ti 濃度の高い領域と低い領域が層状に分布し、低い領域が腐食していることが分かる。

Fig. 6 は、試料No. 2 の Ti の EPMA 線分析をさらに定量的に行った結果である。Ti の多い領域では約 0.4wt %も存在しているが、一方では、0.02~0.03wt %のこと

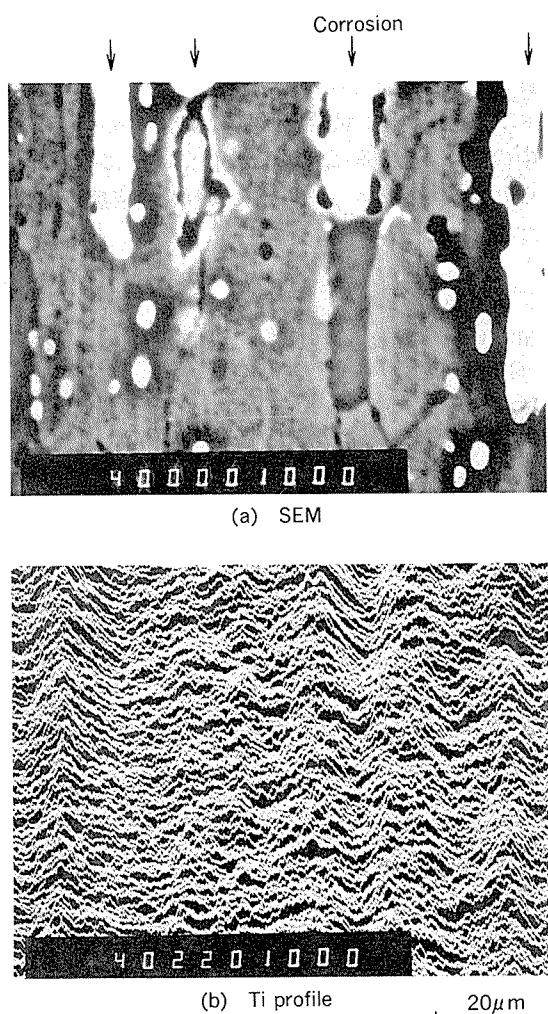


Fig. 5 EPMA line analysis of cross section of specimen No. 2 after alternate immersion test for 4 weeks.

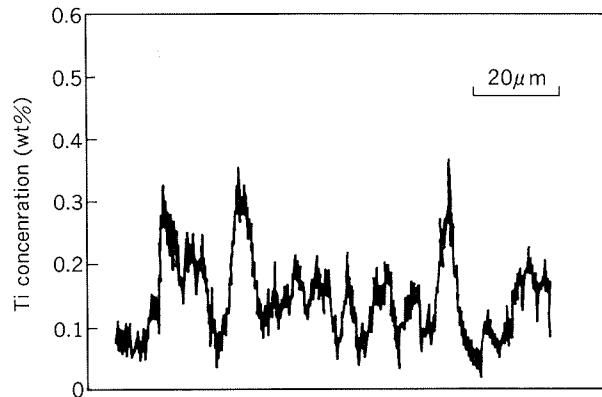


Fig. 6 Titanium concentration profile of specimen No. 2.

もある。別途、試料の TEM 観察も行ったが、Al-Ti 系の化合物は見受けられず、添加した Ti はほとんど固溶しているものと考えられる。以上のことより、Ti は固溶度の高い領域と低い領域に分かれ、それぞれ 10~40 μm 間隔で層状に分布しているといえる。Al 中の Ti の拡散係数は著しく小さい¹¹⁾ために、均質化処理、焼なましやろう付け相当の熱処理を行っても鋳塊での濃度の不均一さ（偏析）が解消されず、圧延方向に伸ばされたまま残存していると考えられる。

4. 考 察

Wade らは、先に、3003 合金に Ti と Cu を添加すると耐食性が向上することを報告している¹⁰⁾。その中で、Ti 添加により孔食電位は変化しないが、不働態保持電流がわずかに小さくなること、金属間化合物の分布状態が変わることを報告し、これらと耐食性向上とを関連づけようとしている。しかし、不働態保持電流がわずかに小さくなることと腐食の深さを関連づけるのは、無理があるとみられ、また、金属間化合物の分布と腐食との間に直接的な対応も見出していない。

一方、本研究によって、Ti 添加合金の腐食は層状に横広がりとなること、この腐食と Ti の濃度分布との間に直接的な関係があることが明らかになった。また、Ti 濃度の低い領域が優先的に腐食していることから、Ti 濃度の高い領域と低い領域の間にガルバニック作用が働いた可能性が考えられる。このことを確認するためには、Ti 濃度の著しい不均一を内在する試料で孔食電位を測定しても意味はない、含有 Ti のほとんどが固溶した試料を作成して孔食電位を測定する必要がある。

そこで、純 Al 及び Al-Mn-Mg-Si-Cu に 0.02~0.40wt %の Ti を添加した合金を溶解後、銅製の水冷鋳型に鋳造した厚さ 5 mm の鋳塊試料を作成し、孔食電位を測定した。鋳塊の冷却速度は表層部のデンドライトアームスペーシングより求め、 $10^2 \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ と推定された。この場合、添加した Ti のすべてが固溶されているかど

うかは確認していないが、冷却速度と凝固組織の関係に関する堀らのデータ¹²⁾から、添加Tiのほとんどは固溶しているものと推定される。孔食電位は、酢酸でpH3に調整した3%NaCl水溶液中にArガスを吹込み、充分脱気した後、試料を浸漬して20mV/minの電位掃引速度でアノード分極させて求めた。

純AlにTiを添加した場合の、Ti含有量と孔食電位の関係をFig.7に、また、Al-1.1wt%Mn-1.0wt%Mg-0.6wt%Si-0.3wt%Cu合金にTiを添加したときのTi含有量と孔食電位の関係をFig.8に示す。孔食電位は、Ti含有量とともに貴になっており、Ti含有量の少ない合金(0.01または0.02wt%)と多い合金(0.40または0.51wt%)では約30mVの電位差が存在する。

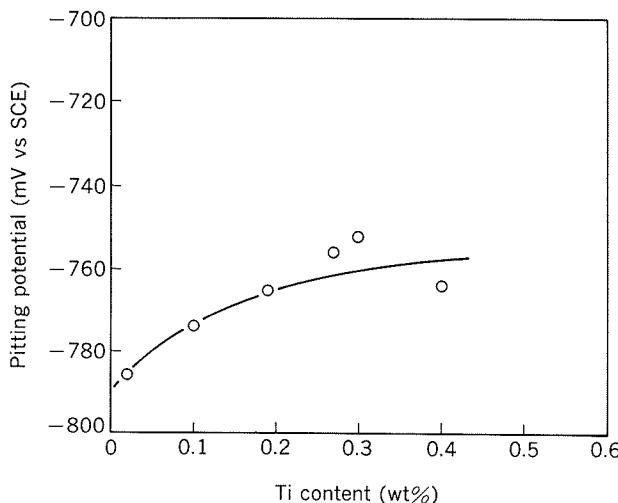


Fig. 7 Effect of titanium content on pitting potential of 99.75% Al.

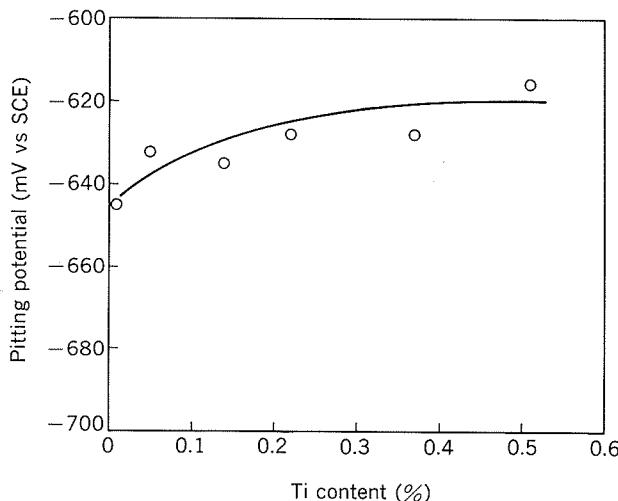


Fig. 8 Effect of titanium content on pitting potential of Al-1.1% Mn-1% Mg-0.6% Si-0.3% Cu alloy.

Fig.7と8の結果より、合金中にTi濃度の高い領域と低い領域が存在する場合には、低濃度部が高濃度部に比べて卑な孔食電位を示すことになり、両者の間にガルバニック電流が流れ、低濃度部が高濃度部より優先的に腐食することになる。本研究で、試料No.2が他に比べて優れた耐食性を示したのは、合金中のTiの濃度差に起因するガルバニック作用により腐食形態が層状となり、板厚方向への腐食の進行を遅くしたためと考えられる。

5. 結 言

Al-Mn-Mg-Si-Cu系合金にTiおよびCr, Zrを添加した場合の腐食挙動について研究し、以下の知見を得た。

- (1) Tiを添加した試料は、Tiを添加していないもの及びCr, Zrを添加したものに比べて、耐食性が著しく向上する。
- (2) 試料の腐食形態はTiの有無によって異なり、Tiを添加したものには横広がりの層状腐食が生じ、Tiを添加していないものは粒界腐食を伴った孔食が生ずる。
- (3) Tiを添加した試料では、Tiが濃度の高い領域と低い領域に層状に分布し、Ti濃度の低い領域が優先的に腐食して層状腐食となる。
- (4) Tiを添加した試料が優れた耐食性を示すのは、合金中のTiの濃度差に起因して孔食電位に差が生じ、それらの間のガルバニック作用により腐食形態が層状になるためである。

参 考 文 献

- 1) 田部善一、馬場義雄、宇野照生、萩原理樹：本誌、27(1986), 1.
- 2) M. R. Bothwell : Metal Progress, 87-3 (1965), 81.
- 3) 田部善一、萩原理樹、重永光治：防食技術, 23 (1974), 485.
- 4) 池田洋：本誌, 21 (1980), 101.
- 5) H. P. Godard : *The Corrosion of Light Metals*, John Wiley & Sons Inc., (1967), 186.
- 6) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai and T. Fujiyoshi : SAE Technical Paper, No.870180, (1987).
- 7) 正路美房、田部善一：本誌, 30 (1989), 8.
- 8) 福塚敏夫、下郡一利、藤原和雄：防食技術, 28 (1979), 323.
- 9) M. Zamin : Corrosion, 37 (1981), 627.
- 10) K. D. Wade and D. H. Scott : *Aluminum Alloys-Physical and Mechanical Properties Vol. II*, Engineering Materials Advisory Services Ltd., (1986), 1141.
- 11) 平野賢一：軽金属, 29 (1979), 249.
- 12) 堀茂徳、田井英男、成田幸郎：軽金属, 32 (1982), 596.

論 文

Development of a Rapidly Solidified
Al-Fe-Si-Cu-Mg Alloy *

Yoshimasa Ohkubo **, Kazuhisa Shibue***, Hideo Mizukoshi****
Shigenori Yamauchi*** and Susumu Inumaru**

住友軽金属工業株式会社技術研究所

Development of a Rapidly Solidified Al-Fe-Si-Cu-Mg Alloy*

Yoshimasa Ohkubo**, Kazuhisa Shibue***, Hideo Mizukoshi****
Shigenori Yamauchi*** and Susumu Inumaru**

A new Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg-3Si alloy (PA107) has been developed for the elevated temperature application by means of rapid solidification and powder metallurgy processing. It contains a large volume fraction of fine globular dispersoids which are determined as the cubic-AlFeSi phase ($\text{Al}_{20}\text{Fe}_5\text{Si}_2$). The alloy has high fatigue and tensile strengths at room- and elevated temperatures, due to the effect of solid solution hardening of Cu and Mg. Furthermore the alloy has high Young's modulus, low coefficient of thermal expansion and good formability of forging.

1. Introduction

Aluminium alloys containing \sim 8wt% Fe and a few elements such as Ce, Mo, V, or Zr obtained by rapid solidification and powder metallurgy processing are currently a focus of attention for elevated temperature applications. A number of P/M Al-Fe system alloys have been developed. For example, Al-8Fe-2Mo-1V (by Pratt & Whitney Aircraft)¹⁾, Al-7.1Fe-6.0Ce (designated as CZ42 by Alcoa)¹⁾, Al-8Fe-1V-2Si (designated as FVS0812 by Allied-Signal)²⁾ and Al-8Fe-2V-1Zr (designated as PA104 by Sumitomo Light Metal)³⁾. Those alloys had considerably high tensile strength and creep resistance at elevated temperatures and desired to replace heavier or expensive materials such as steel or titanium alloys for airframe structure and engine part applications.

In our investigation⁴⁾, however, it has been found that the replacement is difficult because of their low notched fatigue strength.

We found that the Cu and Mg additions to a P/M Al-high Si alloy was effective to improve the fatigue strength at room- and elevated temperatures⁵⁾. On the other hand, Skinner and

co-workers reported²⁾ that the Si addition to the Al-8Fe-V alloys improved the fracture toughness.

The objective of this paper is to develop an aluminium alloy for elevated temperature. Firstly, as mentioned above in the case of a P/M Al-Si alloy, the Cu and Mg addition to the Al-8Fe alloy were conducted to improve the fatigue strength. Secondly, the effect of Si addition was investigated in order to improve the ductility of the Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg alloy.

Consequently a new aluminium alloy, named as PA107, was developed.

2. Experimental Procedure

The composition of the alloys used in this study are listed in Table 1. Alloys A to D are to make clear the effect of the Cu and Mg additions. Alloys D, E and F contained 0%, 2% and 4%Si, respectively, are to study the effect of the Si addition.

The alloy powder were produced by helium

Table 1 Composition of specimens. (wt%)

No.	Fe	V	Zr	Cu	Mg	Si	Al
A	8	—	—	—	—	—	bal.
B	8	—	—	2	1	—	bal.
C	8	2	1	—	—	—	bal.
D	8	2	1	2	1	—	bal.
E	8	2	1	2	1	2	bal.
F	8	2	1	2	1	4	bal.

* Presented at Proceeding of the First Japan International SAMPE Symposium and Exhibition, Nippon Convention Center, Chiba, Japan, Nov. 28-Dec. 1, 1989.

** P/M Alloys Products Development Dept.

*** Metallurgical Technology Dept.

**** Applied Technology Dept.

gas atomization and sieved to under $149\text{ }\mu\text{m}$. They were cold pressed into green compacts (about 75% density of the fully dense material) with 63mm in diameter and 150mm in length. The green compacts were canned into 6063 aluminium alloy cans and degassed in vacuum at 450°C for 1h. After the cans were sealed, the canned compacts were extruded to the round bars (18mm in diameter) by an indirect extrusion method at 400°C , and the extrusion ratio was 15 : 1. The extruded bars were heat treated to T4 temper : solution heat treatment at 480°C for 1h, water quenching and room temperature aging for more than 200h.

Tensile test was carried out at temperatures up to 200°C , using the specimens with the 35mm gage length and 8mm in diameter. Notched tensile test was carried out according to ASTM E602-81 to estimate the toughness. Rotating-beam fatigue test was performed with notched specimens at the temperatures up to 150°C . The stress concentration factor⁶⁾ of the specimens was $K_t=3.1$. The specimens of elevated temperature tensile and fatigue tests were supplied after exposure to test temperatures for 100h.

The microstructure of the extruded bars was characterized by transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffractometer. Thin foils for TEM were prepared by twin jet electropolishing in 1 : 2 HNO_3 : methanol solution at -20°C .

3. Result and Discussion

3.1 Effect of the Cu and Mg additions

Fig. 1 shows the tensile properties of alloys A and B as a function of test temperatures. Tensile strength of alloy B is higher than that of alloy A in the test temperatures owing to the Cu and Mg additions. The elongation of alloy A is not influenced by test temperatures, while that of alloy B increases above 150°C rapidly. This phenomenon is distinctive feature on the Cu and Mg added alloys. Even the case of alloy D, the similar tendency of the tensile properties appears in Fig. 2.

Alloy D has superior tensile strength compared with alloy C. However the elongation of alloy D is only 0.3% at room temperature.

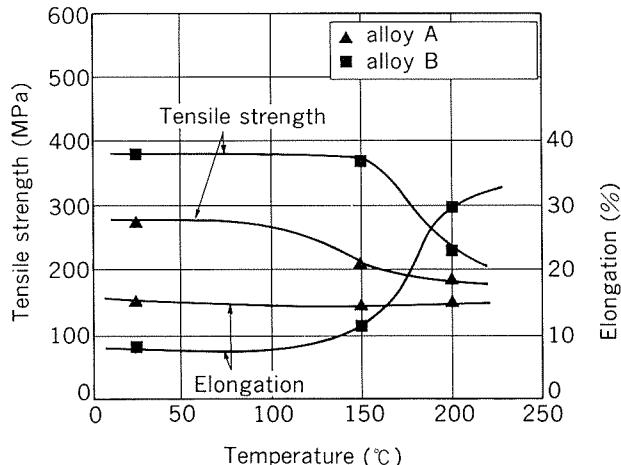


Fig. 1 Comparison of tensile properties of Al-8Fe (alloy A) and Al-8Fe-2Cu-1Mg (alloy B).

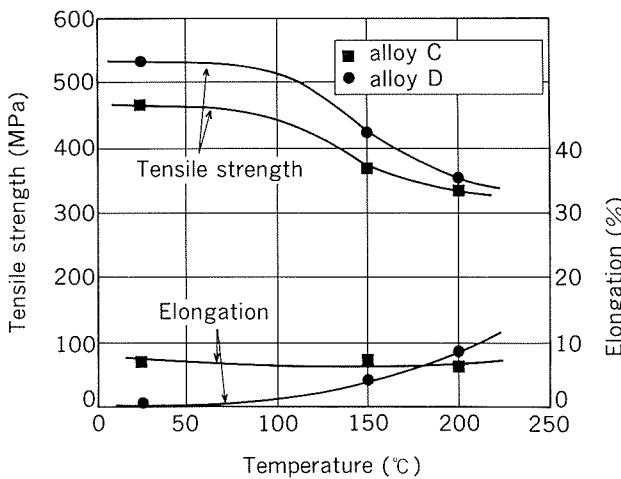


Fig. 2 Comparison of tensile properties of Al-8Fe-2V-1Zr (alloy C) and Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg (alloy D).

The notched fatigue properties of specimens at room temperature and 150°C are shown in Figs. 3 (a) and 3 (b), respectively. Notched fatigue strength of alloy B exhibits much higher than those of alloys A and C at room temperature and 150°C . Although alloy C has high tensile strength compared with alloy A, it has low notched fatigue strength like alloy A. It is evident that the 2Cu-1Mg addition significantly increases the notched fatigue strengths at room- and elevated temperatures as well as the tensile strength.

Fig. 4 are TEM micrographs of alloys A and B in T4 tempered condition. In alloy A, the subgrain structure is shown clearly. It is considered that the recovery of the extruded structure occurs while a cooling period after the extrusion and a solution treatment in T4 temper.

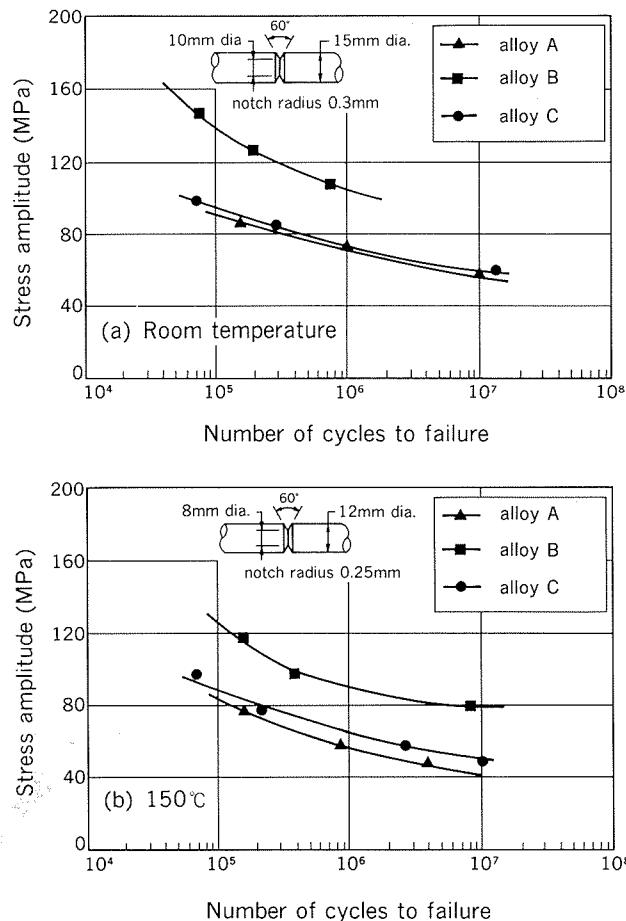


Fig. 3 Rotating-beam fatigue behavior for notched specimens at room temperature and 150°C. (stress concentration factor $k_t=3.1$, 1750rpm)

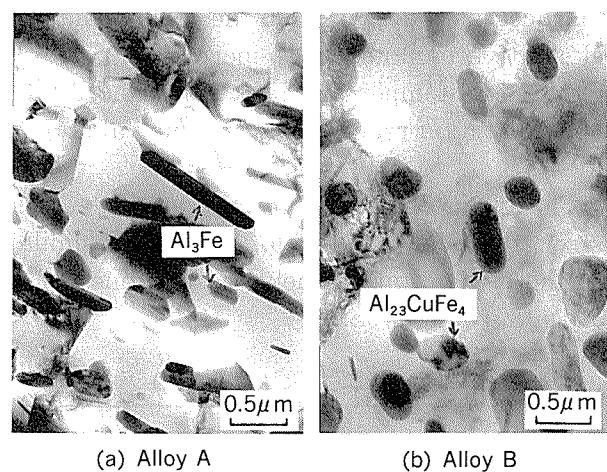


Fig. 4 TEM micrographs.

On the other hand in alloy B, the subgrain structure is not observed. The deformed structure is remained, and Cu and Mg, which affect solid solution hardening, are detected in the non-particle region (matrix) by the EDX analysis. It is estimated that Cu and Mg in the matrix disturb the recovery and a recrystallization. As a result of the change of this matrix property, the tensile and fatigue strengths are improved⁷⁾.

3.2 Effect of an Si addition

The tensile properties of alloys D, E and F are shown in Fig. 5 as a function of Si content. The tensile strength increases with the increase of Si amount at room temperature and 150°C,

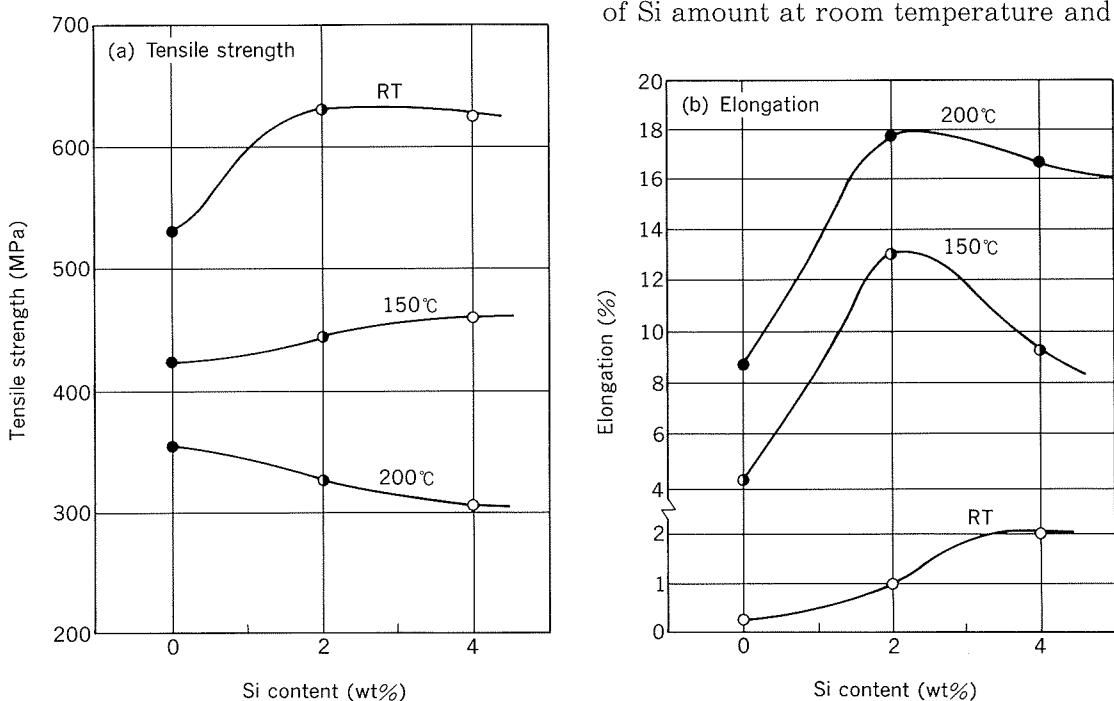


Fig. 5 The effect of Si content on tensile properties of Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg-Si alloy.

but decreases at 200°C. On the other hand, the elongation monotonously increases up to 4% Si at room temperature. At 150°C and 200°C, the elongation reaches a maximum value on 2%Si.

The effect of Si content on the notched tensile strength is shown in Fig. 6. This trend is similar to the elongation. Namely the toughness has a peak around 2%Si.

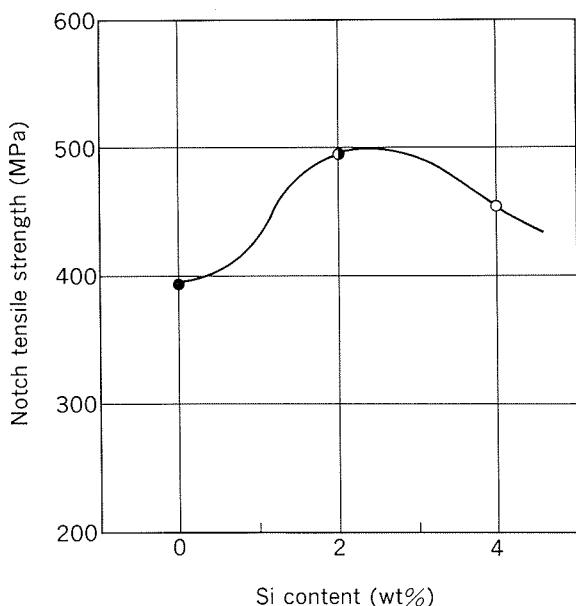


Fig. 6 Notch tensile strength of Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg-Si alloy at 200°C.
(Notch shape is defined in ASTM E602-81.)

TEM micrographs of alloys D, E and F containing 0%, 2% and 4%Si respectively, are shown in Fig. 7. In alloy D, the irregular dispersoids are observed. According to the X-ray diffraction and the EDX analysis, they are mainly $\text{Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu}$ phase, and Al_3Fe phase with a small amount of V is also observed. While in alloys E and F, the small globular dispersoids are densely observed. They are determined as cubic-AlFeSi phase with the lattice parameter of 1.253nm. Although it is not introduced in JPCDS cards, it is usually designated as $\text{Al}_{20}\text{Fe}_5\text{Si}_2$ phase^{8,9}. There are also a little rod-like particles identified as β -AlFeSi phase (Al_5FeSi), lumps as Mg_2Si phase and Si lump in alloy F. Moreover, Cu and Mg are detected in the matrix of all alloys by the EDX analysis. Schematic diagram of the construction of dispersoids which is estimated by above observation

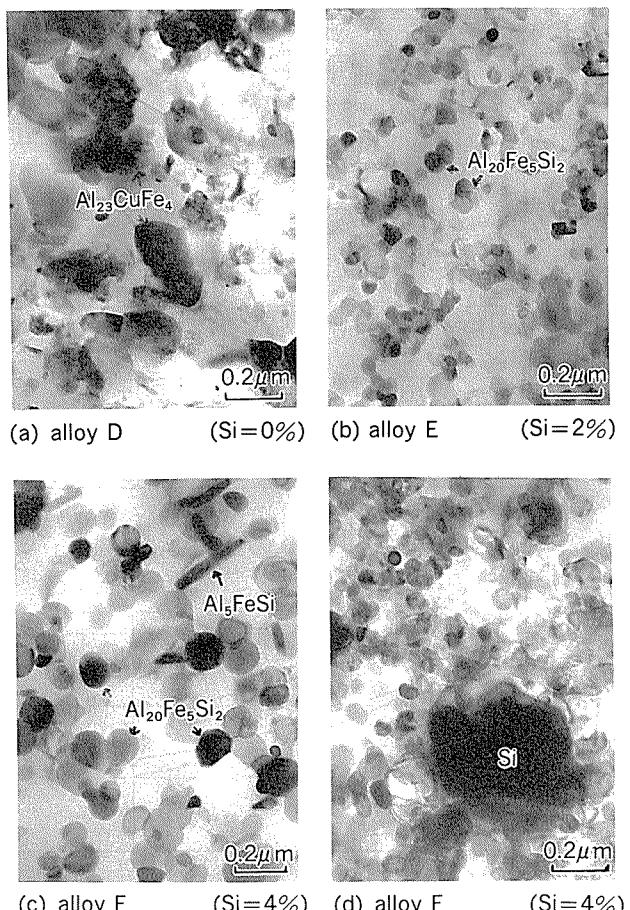


Fig. 7 TEM micrographs.

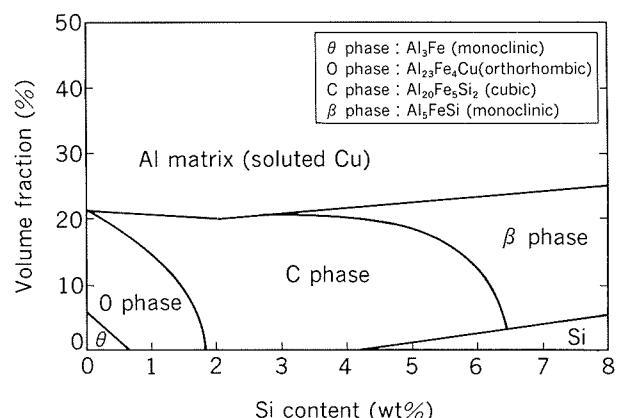


Fig. 8 Schematic diagram of the construction of dispersoids in Al-8Fe-2Cu-Si alloy.

and the stoichiometric calculations of dispersoids is shown in Fig. 8, where V, Zr and Mg are taken no thought of the calculations. It is considered that the improvement of the ductility would be related to the formation of cubic-AlFeSi phase and the disappearance of $\text{Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu}$ phase, Al_3Fe phase and β -AlSiFe phase (Al_5FeSi).

3.3 Properties of Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg-3Si alloy

Based upon the foregoing results, the optimum Si content in Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg alloy was determined to be 3%.

The alloy was named as PA107. The bars of PA107 were extruded from billets of air atomized powder with 145mm in diameter (extrusion ratio of 12 : 1). The physical and mechanical properties are summarized in Table 2 as compared with conventional heat resistant aluminium alloy 2618. The tensile and fatigue strengths of PA107 are higher than that of 2618 aluminium alloy. And PA107 has higher Young's modulus and lower coefficient of thermal expansion compared with 2618 alloy. Furthermore, PA107 has good formability of forging. The alloy could be forged to a connecting rod shape by two steps impressions (a blocker and a finisher impression) at 430 °C as shown in Fig. 9.

Table 2 Comparison of properties of P/M "PA107" and I/M "2618".

		PA107-T4	2618-T6
Density	(kg/m ³)	2910	2730
Modulus of elasticity	(GPa)	93	74
Coefficient of thermal expansion	(×10 ⁻⁶ /°C)	19.5	23.2
Tensile properties	RT	YS(MPa)	510
		TS(MPa)	627
		El. (%)	2.0
	150°C *	YS	353
		TS	456
		El.	12.3
	200°C *	YS	255
		TS	312
		El.	20.3
Fatigue strength at 10 ⁷ cycles (MPa)	RT	smooth	265
		notched ⁽²⁾	127
	150°C ⁽¹⁾	smooth	180
		notched ⁽²⁾	75
	200°C ⁽¹⁾	smooth	155
		notched ⁽²⁾	65
			100
			50

(1) exposed for 100h

(2) $K_t = 3.1$ on PA107 and $K_t = 2.4$ on 2618

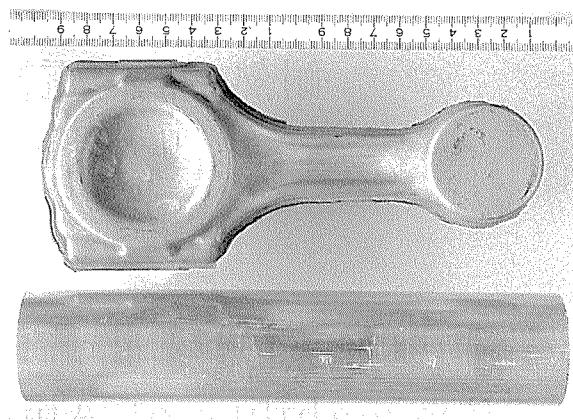


Fig. 9 PA107 forged connecting rod and the preform (extruded bar).

4. Conclusion

- 1) The Cu and Mg addition to Al-Fe base alloys improved fatigue and tensile strengths.
- 2) The Si addition to Al-Fe-Cu-Mg base alloys improved ductility. The optimum Si content was within the range from 2% to 4%.
- 3) The Al-8Fe-Cu-Mg-(2-4) Si alloys had the globular dispersoids of the cubic-Al₂₀Si₅Fe₂ phase (Al₂₀Si₅Fe₂).
- 4) The Al-8Fe-2V-1Zr-2Cu-1Mg-3Si alloy (PA107) was developed, which has a good combination of tensile and fatigue strength.

References

- 1) After, S. L. Langenbeck, R. A. Rainen, et al : "Elevated Temperature Aluminium Alloys" Air Force Wright Aeron. Lab. Techn. Rep. AFWAL-TR-86-4027, May (1986).
- 2) D. J. Skinner, R. L. Bye, D. Raybould and A. M. Brown: Scripta Metall., 20 (1986), 867.
- 3) S. Yamauchi, K. Shibue, H. Sano, K. Ito and S. Inumaru : SINTERING'87, Vol.1, Ed. by S. Somiya et al., Elsevier Science Publishers Ltd., England (1988), 200.
- 4) Y. Ohkubo K. Shibue and H. Mizukoshi : unpublished.
- 5) Y. Ohkubo and K. Shibue : unpublished.
- 6) H. Neuber : Kerbspannungslehre, Verlag v Julius Springer, Berlin, (1937).
- 7) Y. Ohkubo, K. Shibue, H. Yoshida and H. Mizukoshi : Proc. of the 1989 Spring Meet. of Japan Inst. of Light Metals, (May 1989), 159.
- 8) M. Cooper and K. Robinson : Acta Cryst., 20 (1966), 614.
- 9) L. A. Bondersky, A. J. Mcalister and F. S. Biancaniello : Metall. Trans. A, 19 (1988), 2893.

論 文

耐熱・高導電性アルミナ分散強化銅
リード線のろう付け性*

熊谷正樹** 永田公二***
渡辺俊彦****

Brazeability of Aluminium Oxide Dispersion
Strengthened Copper Lead Wire

Masaki Kumagai, Koji Ngata and Toshihiko Watanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

耐熱・高導電性アルミナ分散強化銅 リード線のろう付け性*

熊谷正樹** 永田公二***
渡辺俊彦****

Brazeability of Aluminium Oxide Dispersion Strengthened Copper Lead Wire

Masaki Kumagai, Koji Ngata and Toshihiko Watanabe

The application of aluminium oxide dispersion strengthened copper (ODSC) alloy to high performance silicon diode lead wire seems to be very promising, because ODSC has both excellent softening resistance at elevated temperature due to fine dispersoids of a stable aluminium oxide and high electrical conductivity.

The object of this work is to investigate the brazing failure between the lead wire and the Mo heat sink of silicon diode using a copper phosphorous brazing filler metal (Cu-15Ag-5P), and to propose the countermeasures.

The following results were obtained.

- (1) The optimum range of brazing temperature and time for ODSC wire is narrow as compared with that for oxygen free copper wire. Namely, ODSC wire must be brazed at higher temperature and for longer time.
- (2) In the brazing of ODSC, the melting point of the brazing filler metal increase because Ag and P in the brazing filler metal is apt to diffuse readily into ODSC wire.
- (3) The optimization of the area ratio of ODSC to OFC (sheath and core) leads to get the sound brazing joints without decreasing of strength and electrical conductivity.

1. 緒 言

アルミナ分散強化銅は、微細で安定な Al_2O_3 粒子の存在により融点近くの高温においても軟化し難く、かつ、純銅並みの電気伝導性を有しており、耐熱導電材料として抵抗溶接用電極等に実用化されている^{1)~5)}。

このような耐軟化性と高導電性が要求される新しい用途として、ダイオードのリード線がある。ダイオードは

最近の高品質化に伴い、主要部がガラスに覆われているものが増えつつある。この種のダイオードは、半導体の両面にヒートシンクが接合され、さらに、その両面にピン型のリード線がろう付けされている。この場合、ガラス封着温度が高いため、その前工程であるろう付けは、さらに高温で行われる。従来の無酸素銅リード線では軟化し、その結果、後工程のハンドリング時に変形し、整直作業に著しく人手を要するという問題がある。アルミナ分散強化銅のリード線への適用により、このような製造工程上の問題が解決できるものと考えられた。

しかし、アルミナ分散強化銅をダイオード用リード線に適用したところ、従来の純銅と異なりモリブデン製ヒートシンクとろう (Cu-15Ag-5P) の界面で接合不良を

* 伸銅技術研究会誌第28回講演集
(1989年9月10日発行) に一部発表

** 技術研究所金属材料研究部

*** 技術研究所金属材料研究部、工学博士

**** 伸銅所製造部

生じた。このろう付け不良の原因として、ろう材の主成分である Ag 及び P がアルミナ分散強化銅中へ優先的に拡散し、ろう材の組成が変動して從来から使用されている無酸素銅の場合より最適ろう付け温度及び時間が異なったことが有力であると考えられた。

本報では、アルミナ分散強化銅の最適ろう付け条件を明らかにするとともに、ろう付け可能なアルミナ分散強化銅リード線を開発することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

(1) 粉末を用いたアルミナ分散強化銅リード線

Ar ガスアトマイズ法により Cu-0.1wt%Al 合金粉末を作製し、 $105\text{ }\mu\text{m}$ 以下に分級したものを原料粉末として使用した。この粉末の一部を大気中で 300°C で表面酸化させた。酸素分析の結果、アトマイズのままの粉末に含まれる酸素量は 0.03wt\% 、表面酸化後の粉末に含まれる酸素量は 1.23wt\% であった。表面酸化した粉末を未酸化の粉末に 5 wt\% 混合した。この混合粉を外径 254 mm の無酸素銅製缶に封入し 900°C で内部酸化処理後、直ちに外径 60mm に熱間押出し、外径 25mm に冷間圧延した後、冷間抽伸により直径 0.78mm の線材とした。

アルミナ分散強化銅リード線のろう付け性を安定させるためにアルミナ分散強化銅の割合を減少させることができると考え、無酸素銅外皮を厚くしたリード線を作製した。さらに、アルミナ分散強化銅部の割合を減少させるにあたり、曲げ強度の低下を抑えるためリード線中央に無酸素銅の芯を設けたものも作製した。線材の垂直断面に占めるアルミナ分散強化銅の面積率(area fraction of ODSC ; A_f) は、無酸素銅製缶の肉厚を変えることによって $28\sim82\%$ に変化させ、これを ODSC I とした。さらに、無酸素銅製缶中央に無酸素銅の芯を封入したものを作製した。ODSC II の無酸素銅外皮の面積率は 32% で一定とした。これらの線材を切断し、ヘッダー加工により頭部直径 1 mm のピン型リード線にしたものをろう付け試験に供した。比較材として、従来よりダイオード用リード線に用いられている無酸素銅の同形リード線(OFC)を準備した。ODSC I の代表例としてアルミナ分散強化銅の面積率が 45% の線材の $740^\circ\text{C}\times5\text{ min}$ 焼なまし後の硬さ及び電気伝導度を Table 1 に示す。

Table 1 Properties of ODSC I ($A_f=45\%$).

Material of lead wire	Hardness after annealing ⁽¹⁾ (Hv)	Electrical conductivity (%IACS)
OFC	45	102
ODSC I	115	94

(1) Center of wire. Annealing condition : $740^\circ\text{C}\times5\text{min}$.

ODSC I のアルミナ分散強化銅部は無酸素銅に比べて焼なまし後も硬く、ダイオード用リード線として要求される 90% IACS 以上の電気伝導度を有していた。

(2) 鋳塊を用いたアルミナ分散強化銅リード線

Cu-0.1wt%Al 合金の鋳塊から熱間押出、冷間抽伸、ヘッダー加工により同形のリード線を作製した。これを 10^{-3} Torr の真空中で 700°C に加熱し、結晶粒径 ASTM No.4 の再結晶組織とした後、酸素分圧を 10^{-4} atm とした窒素ガス中で 900°C に加熱し、リード線の外周約 0.1 mm を内部酸化させたものを作製した。

2.2 試験方法

(1) ろう付け試験

実用ダイオードを想定し、試料頭部に径 1 mm 、厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ のりん銅ろう BCuP 5 (Cu-15wt%Ag-5wt%P) を置き、その上にヒートシンクとして径 1 mm 、厚さ 1 mm の Mo を置き、治具で拘束して炉中ろう付けを行った。

ろう付け条件は炉内を 10^{-2} Torr に減圧した後、Ar ガス雰囲気に置換して行った。昇降温時間を 60min (降温は 200°C まで) とし、保持温度を $690^\circ\text{C}\sim815^\circ\text{C}$ 、保持時間 $0.5\text{min}\sim50\text{min}$ に変化させてろう付け試験を行った。

ろう付け性は Fig. 1 に示す 90° 繰り返し曲げ試験にて評価した。試験片のリード線側に 457g (1 ポンド) の重りを吊るし、ろう付け部を 90° まで 3 回曲げてろう付け部が剥離したものを不良とした。1 条件につき 20 個の試料を曲げ試験に供し、全数に対する不良の百分率を曲げ試験不良率とした。後述の Fig. 4, 5 及び 15 では、曲げ試験不良率が 0% の点を○、 $0\sim25\%$ の点を△、 25% 以上の点を×として表示した。

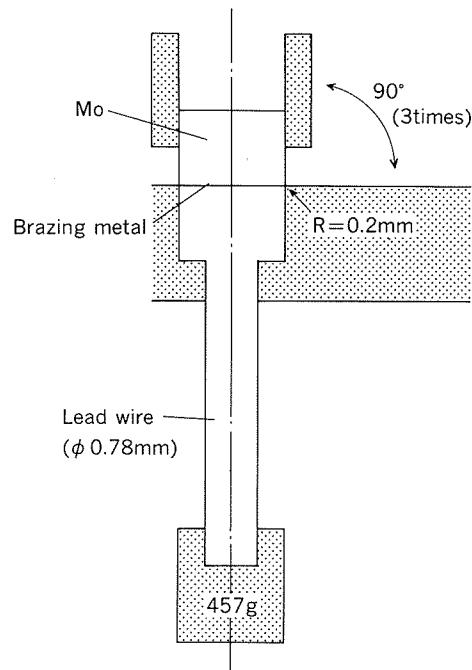


Fig. 1 Bend test method.

(2) スティフネス試験

ろう付け後の線材の強度は、Fig. 2 に示す ASTM - F113 に定めたスティフネス試験方法にて測定した。適用を検討したダイオード用リード線に要求される値は、荷重20g、アーム長10cm の条件で曲げ角度50度以下である。

(3) 電気伝導度測定

ろう付け後の線材の電気伝導度は、JIS - H0505 に定めたダブルブリッヂ法により測定した。リード線に要求される値は、90%IACS 以上である。

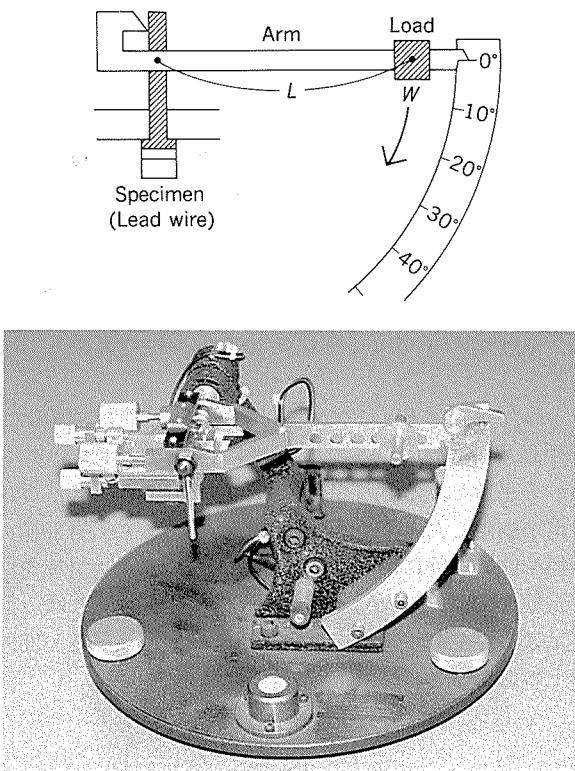


Fig. 2 Stiffness test method.

3. 実験結果及び考察

3.1 ろう付け温度と時間の影響

アルミナ分散強化銅の面積率45%のODSC I 及びOFCについて、ろう付け時間0.5minにおけるろう付け温度と曲げ試験不良率の関係を Fig. 3 に示す。温度が上昇するに従って不良率は減少し、790°C以上で0になった。ODSC I の不良率は各温度においてOFCのそれより大きく、適性ろう付け温度の下限が約25°C高温側に移行する傾向を示した。

ODSC I (ODSC 面積率45%) 及び OFC についてろう付け性に及ぼす温度及び時間の影響を調べた。OFC の試験結果を Fig. 4 に示す。図中の斜線領域ではOFCは問題なくろう付けできた。ODSC I の試験結果を Fig. 5 に示す。図中の斜線領域では ODSC I は問題なくろう付けできた。OFC に比べて、ODSC I のろう付け不良の発生しない領域はかなり限定されたものになっていた。

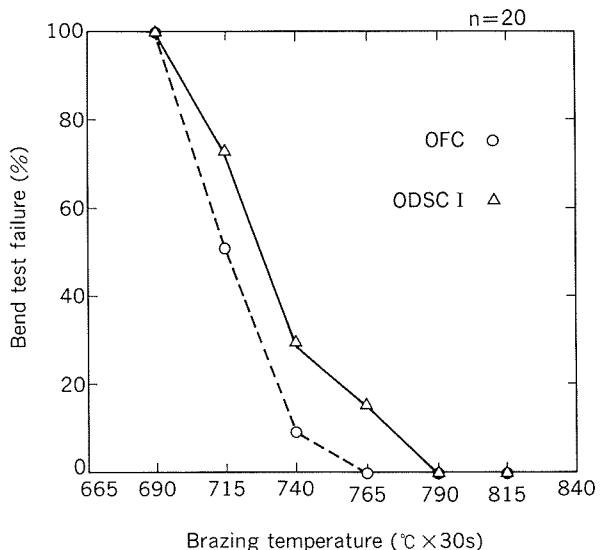


Fig. 3 Relation between brazing temperature and bend test failure.

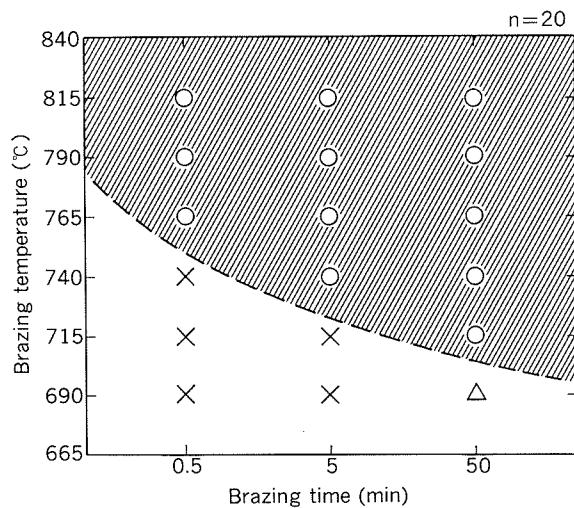


Fig. 4 Relation between brazing condition and bend test failure in OFC.

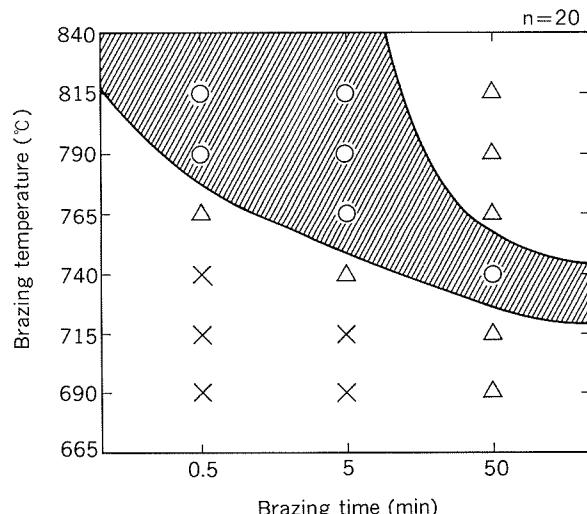


Fig. 5 Relation between brazing condition and bend test failure in ODSC I.

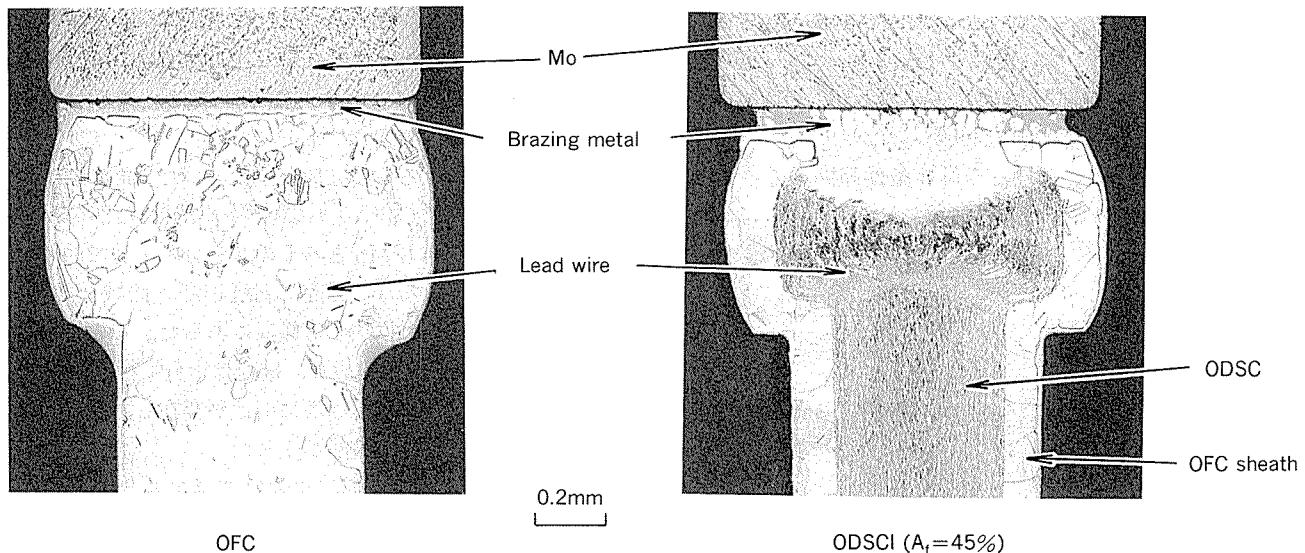


Fig. 6 Microstructures near brazing interface.

3.2 ろうの拡散現象

740°C×5minでろう付けした後の、ODSC I 及びOFCのろう付け部近傍の断面ミクロ組織をFig. 6に示す。ODSC I とOFCのろう付け部の形態は大きく異なっていた。ODSC I リード線先端の金属組織は凹型に変化しており、Mo側ではOFCに比べろうの初晶の割合が多くなっていた。また、OFCではMoとリード線の間にろ

うが十分に充填されているのに対し、ODSC I ではろう付け部の外周に引けがみられた。ODSC I の凹型部のSEM像及びEDX分析結果をFig. 7に示す。凹型部にはりん銅ろうの成分であるAg及びPが多量に存在する部分があった。

740°C×5minでろう付けしたOFCのMo界面側のろう付け部断面ミクロ組織をFig. 8に示す。ろう付け部のEDX分析結果によると、初晶（1の部分）はCuリッチの組成であり、初晶間の共晶部（2の部分）ではAg及びPが多くみられた。

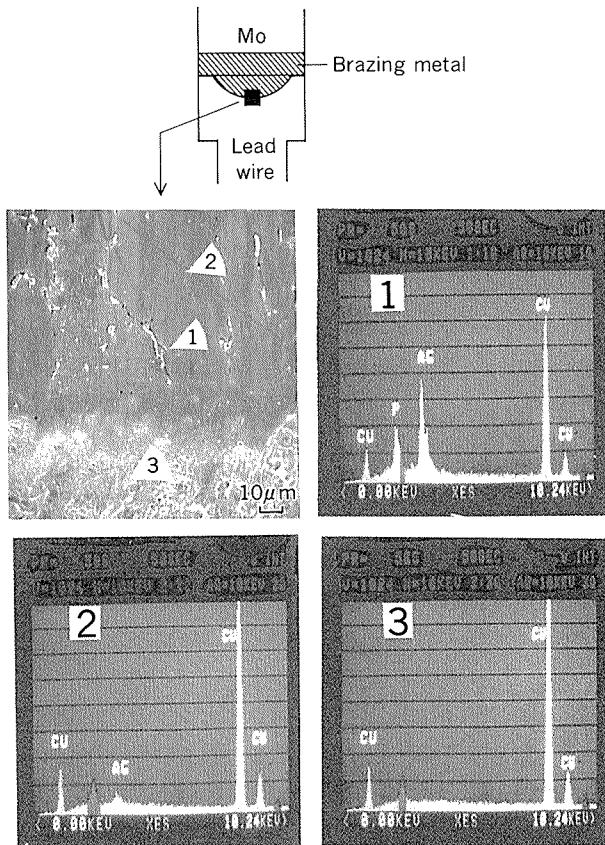


Fig. 7 SEM image and EDX results in the front of brazing area of ODSC.

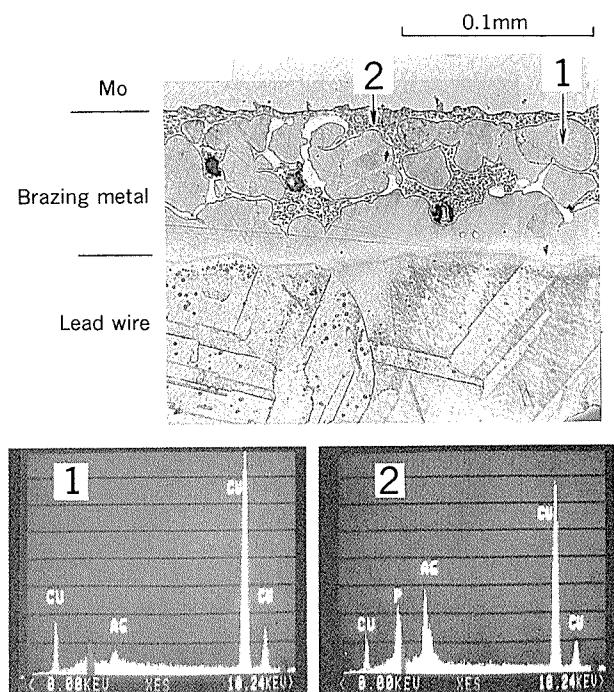


Fig. 8 Cross section near brazing interface under the brazing condition of 740°C×5min in OFC.

740°C × 5 min でろう付けした ODSC I の Mo 界面側のろう付け部断面ミクロ組織を Fig. 9 に示す。OFC では初晶と共晶がほぼ同じ割合でみられたが、ODSC I では初晶に対して共晶の割合が低かった。

ODSC I と OFC の適性ろう付け条件範囲の差を Fig. 10 に示す。図中の a ~ d の各領域では、ろう付け温度、保持時間に関係なく、試料の状況は同等であった。図中

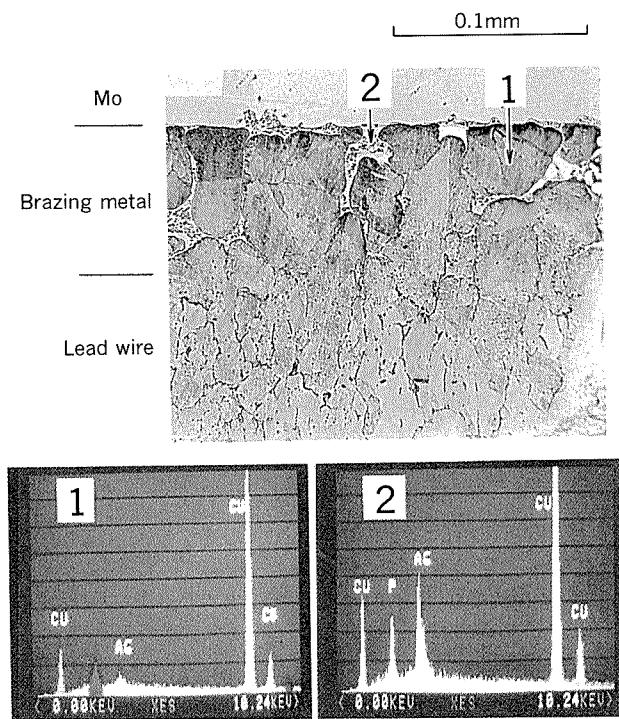


Fig. 9 Cross section near brazing interface under the brazing condition of 740°C × 5min in ODSC I.

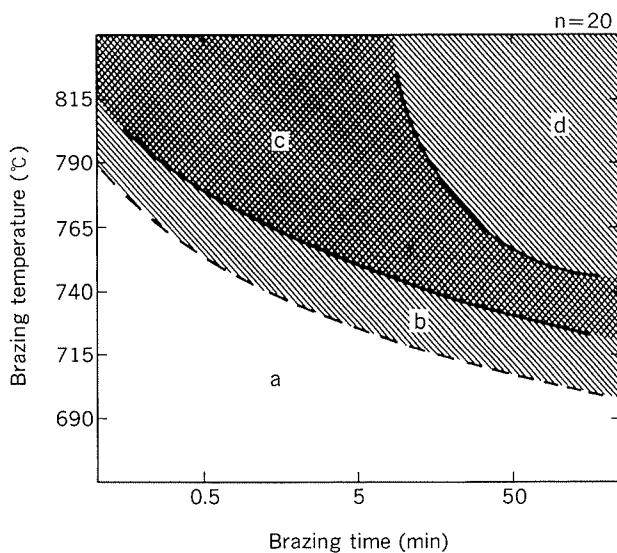


Fig. 10 Comparison of the range of suitable brazing condition between ODSC I and OFC.

a : the region that both OFC and ODSC I failed,
b and d : OFC was no failure but ODSC I partly failed,
c : both OFC and ODSC I were no failure.

の領域 b 及び d は、ODSC I のみ曲げ試験不良を生じた部分である。Fig. 10 に示した a ~ d の各領域のろう付け部断面組織を Fig. 11 に示す。領域 a では、ろうは溶融しているが Mo との濡れは十分でなく、一方、アルミナ分散強化銅内へのろうの拡散が生じていた。領域 b では、ろう付け部中央に Cu リッチな初晶の増加した部分がみられた。この場合も Mo とろうの界面で剥離した。領域 c では、初晶の割合がさらに増加する傾向にあった。この場合は Mo とろうはよく濡れており、接合は十分に行われていた。領域 d では、ろう付け部に引けが存在し、曲げ試験において引けに沿って破断が生じた。

以上の結果から、ODSC においてはアルミナ分散強化銅に共晶成分である Ag 及び P が拡散したため、ろう付け部に引けが生じ、また共晶成分の減少に伴うろうの融点が上昇したものと考えられる。OFC に比べ最適ろう付け温度が高温側に移行する現象を生じたのは共晶成分の減少に伴うろうの融点の上昇によるものと考えられる。

3.3 鋳造材との比較

鋳造法にて製造した Cu-Al 合金リード線の外周部を内部酸化させた試料についてろう付け試験を行った。ろう付け前後のろう付け部断面状況を Fig. 12 に示す。ろう付け前の試料には、表面に約 0.1mm の厚さの内部酸化層が均一に形成されていた。ろうは外周部の内部酸化層にのみ拡散し、Cu-Al 合金部には拡散していなかった。この結果から、ろうの拡散は Al₂O₃ の存在に起因するものであり、原料として粉末を用いたことに起因する現象ではないことが明らかになった。

3.4 アルミナ分散強化銅面積率の影響

ODSC I および ODSC II について、アルミナ分散強化銅の面積率を 28~82% とし、740°C × 5 min の条件で曲げ試験不良率を求め Fig. 13 にまとめた。アルミナ分散強化銅の面積率と曲げ試験不良率の間には図のように相関があり、アルミナ分散強化銅の面積率が 38% 未満では不良が生じていない。しかし、アルミナ分散強化銅の面積率を減少させると、ろう付け後のリード線の強度が低下する。740°C × 5 min の条件でろう付けを行った場合の面積率とろう付け後のスティフネス及び電気伝導度の関係を Fig. 14 に示す。なお、図中には OFC 及び耐熱銅合金として知られている Cu-0.2wt%Zr 合金の値も併記した。アルミナ分散強化銅リード線は、ろう付け性を満足にする面積率 38% 未満においてもダイオード用リードに要求される強度を満足しており、Cu-Zr 合金より優れた特性を示している。ODSC I と ODSC II を比較した場合、同じ面積率では無酸素銅の芯を有する ODSC II の方が強度が高く有利であった。電気伝導度は、ろう付け性に支障のない面積率においても 95% IACS 以上の高

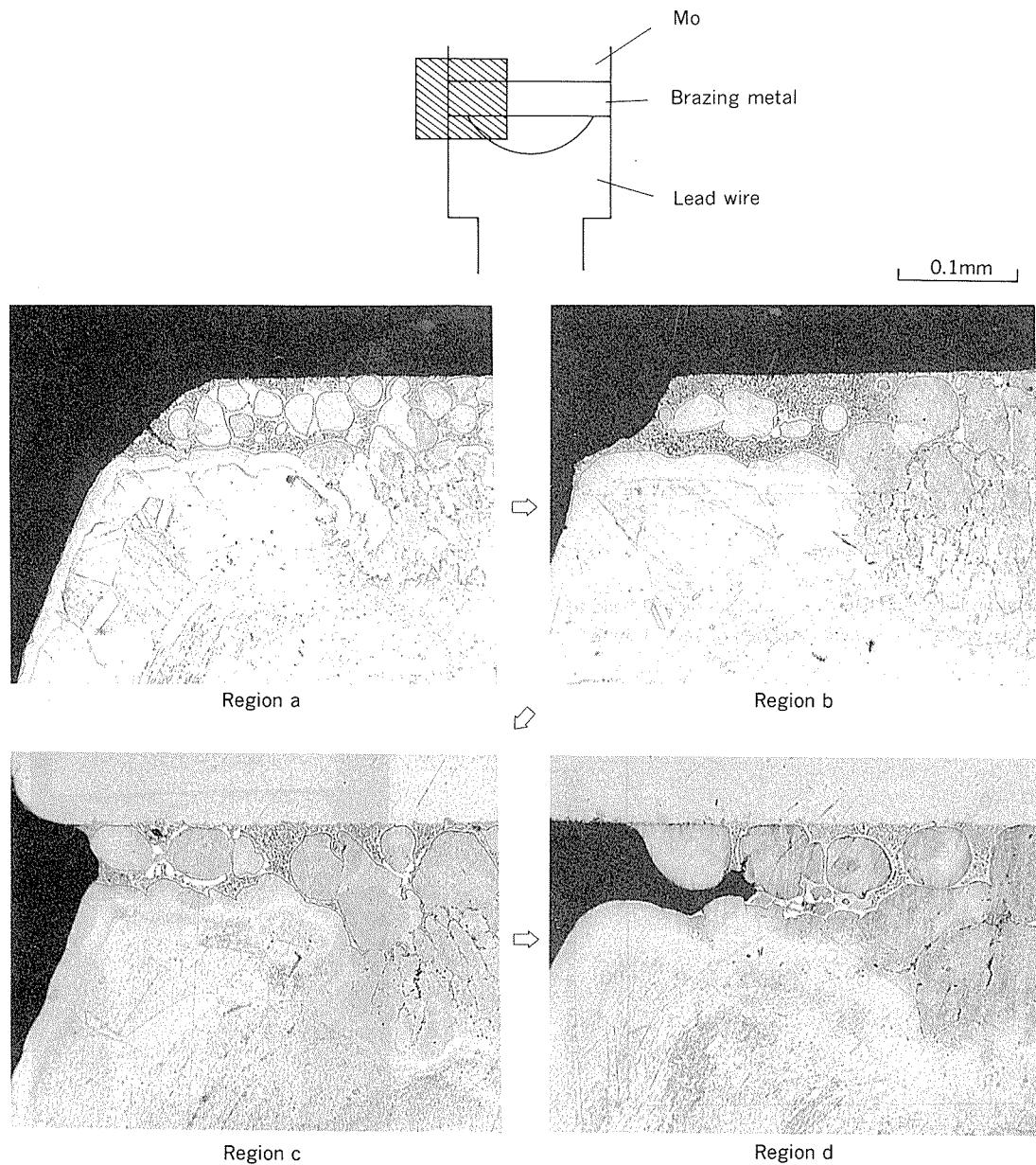


Fig. 11 Cross section near interface between Mo and brazing metal in ODSC brazing.

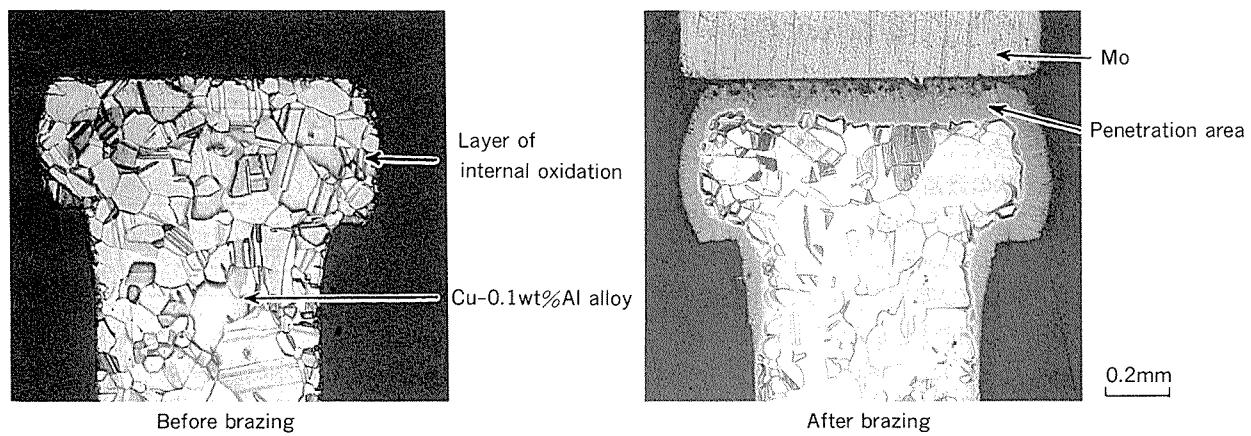


Fig. 12 Result of brazing of ODSC lead wire by I/M process under the condition of $740^{\circ}\text{C} \times 5\text{min}$.

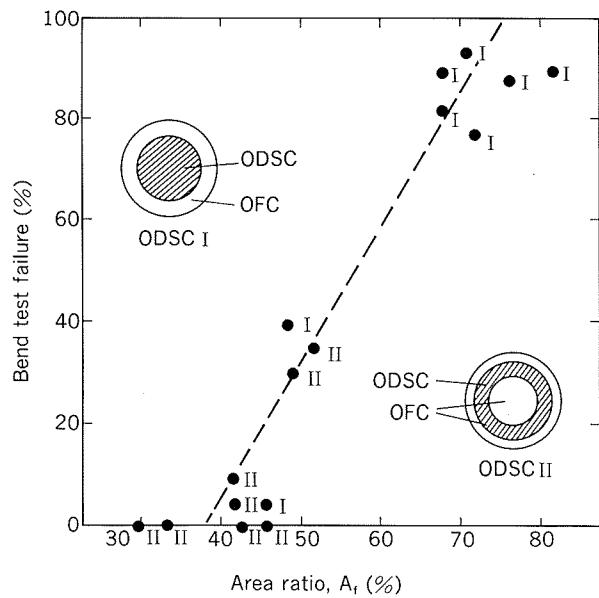


Fig. 13 Relation between ODSC volume fraction and bend test failure under the brazing condition of 740°C × 5min.

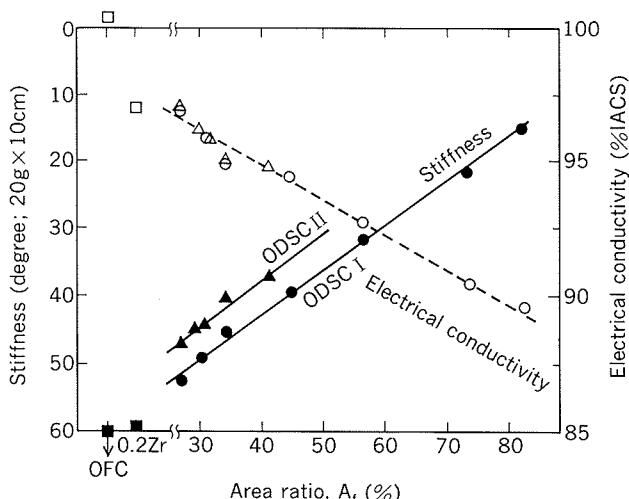


Fig. 14 Relation between ODSC volume fraction and stiffness, and electrical conductivity.

い値であった。このことから電気伝導度の許す範囲でアルミナ量を増加させることにより、ろう付け性を満足し、かつ、さらに強度の高いアルミナ分散強化銅リード線が得られる可能性が考えられた。

3.5 リード線断面形状の最適化

リード線中央に無酸素銅の芯を入れてアルミナ分散強化銅の面積率を30%としたODSC IIにつき、ろう付け試験を行った。ろう付け温度及び時間と曲げ試験不良率の関係をFig.15に示す。ろう付け適正範囲（斜線領域）は、OFCのそれと同一になった。740°C × 5 min の条件におけるろう付け部断面組織をFig.16に示す。無酸素銅外皮と芯によるアルミナ分散強化銅面積率の適正化により、ろう付け不良を生じることなく、強度及び電気伝導性を満足しており、ガラス封着型ダイオード用リード線として十分実用可能であると考えられた。

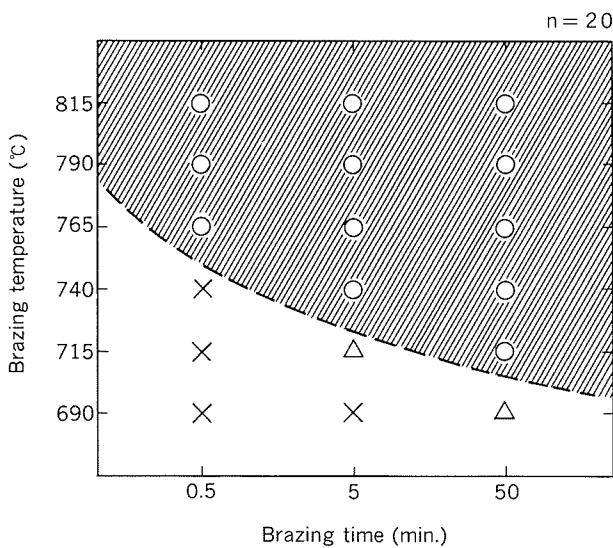


Fig. 15 Relation between brazing temperature and bend test failure in ODSC II.

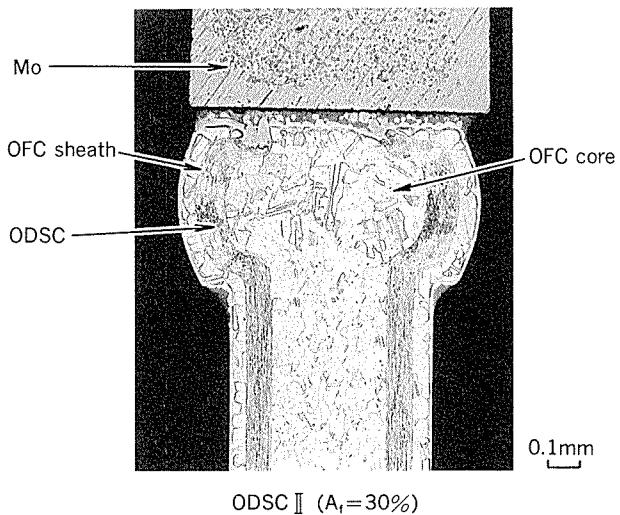


Fig. 16 Cross section near brazing interface in ODSC II.

Table 2 Properties of ODSC II ($A_f=30\%$).

Material of lead wire	Brazing failure 740°C × 5min. (%)	Stiffness 20g×10cm (deg.)	Electrical conductivity (%IACS)
OFC	0	>60	102
ODSC	0	44	96

ODSC IIの試験結果をTable 2にまとめた。このリード線はろう付け不良を生じることなく、強度及び電気伝導性を満足しており、ガラス封着型ダイオード用リード線として十分実用可能であると考えられた。

4. 結 言

アルミナ分散強化銅製リード線とヒートシンクに用いられる Mo とを Cu-Ag-P ろうにてろう付けする場合に関して、次のことが明らかになった。

- (1) アルミナ分散強化銅のろう付け温度と保持時間の適性条件は無酸素銅に比べて狭い範囲にある。これは、ろうの共晶成分である Ag 及び P がアルミナ分散強化銅へ拡散し易く、ろうの組成が変動することが原因である。
- (2) アルミナ分散強化銅線が無酸素銅線に比べろう付け不良率が高かった理由として、上述の Ag 及び P のアルミナ分散強化銅への拡散に伴う引けの発生や、ろうの融点の上昇に起因する Mo 界面でのろうの濡れの減少によるろう付け部の強度低下があげられる。
- (3) ろう材中の Ag 及び P のアルミナ分散強化銅中への急速な拡散現象は、粉末法、鋳造法いずれの製造法による場合にもみられ、微細な Al_2O_3 の存在に関係した現象であることが明らかになった。

(4) アルミナ分散強化銅と無酸素銅を複合化し、アルミナ分散強化銅の面積率を適正化することにより、ろうの拡散を抑制し、無酸素銅と同等のろう付け適性温度範囲とすることが可能である。具体的には、無酸素銅外皮、アルミナ分散強化銅、無酸素銅芯の断面積の比を、32:30:38とした時、ろう付けに適する温度及び時間は無酸素銅と同等になる。この場合、ろう付け後の強度の低下は少なく、無酸素銅にほぼ等しい電気伝導率を有している。

参 考 文 献

- 1) O: Preston and N. J. Grant : Trans. AIME, 221 (1961), 164.
- 2) N. Komatsu and N. J. Grant : Trans, AIME, 224 (1962), 705.
- 3) A. V. Nadkarni and E. P. Weber : Welding Research Supplement, (1977), 331-s.
- 4) 坂本光雄：電子金属材料デザインガイド，総合電子出版社，(1981)，138.
- 5) 熊谷正樹、永田公二：伸銅技術研究会講演会講演概要集，28 (1989), 78.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-451)

論 文

内面フィン付き管の引抜き時の形状予測^{*} 非軸対称押し出し・引抜きに関する数値シミュレーション（第4報）

木 内 学^{**} 飯 島 茂 男^{***}

Prediction of Geometry of Drawn Inner Finned Tubes

Numerical Simulation of Geometry of Products
in Non-Axisymmetric Extrusion and Drawing Processes (Rep. 4)

Manabu Kiuchi and Shigeo Iijima

住友軽金属工業株式会社技術研究所

内面フィン付き管の引抜き時の形状予測*

非軸対称押出し・引抜きに関する数値シミュレーション（第4報）

木 内 学** 飯 島 茂 男***

Prediction of Geometry of Drawn Inner Finned Tubes

Numerical Simulation of Geometry of Products
in Non-Axisymmetric Extrusion and Drawing Processes (Rep. 4)

Manabu Kiuchi and Shigeo Iijima

An analytical method based on the upper bound theory is developed for extrusion and/or drawing of finned tubes which have straight radial fins on inside surfaces. In order to confirm the usefulness of this method, a series of experiments are carried out with respect to the drawing of inner finned tubes by using dies with varied die angle and raw tubes with varied diameter and thickness. The measurements concerning drawing force and fin height of drawn tubes are compared with the calculated values.

The calculated drawing force and geometry of drawn inner finned tubes show good agreement with the experimental measurements, and the effectiveness of this method is confirmed.

Through the analysis, effects of working conditions and geometry of die and plug on the geometry of drawn inner finned tubes are systematically clarified, and knowledges which are helpful for the design of die and plug are obtained.

1. はじめに

異形材を押し出し・引抜き加工する場合、ダイス孔形内へ被加工材が充满し、所定の寸法及び形状を有する製品が得られるという保証は必ずしもなく、ダイス設計及び工程設計の際の大きな問題の一つとなっている。また、この被加工材の充满に及ぼす工具の形状因子及び原管の寸法等の影響に関しては、不明な点が多く、もっぱら経験的知識に頼っているのが現状である。

筆者らは、既報¹⁾²⁾で、いわゆる、上界法を直接的あるいは間接的に応用し、種々の三次元押し出し・引抜き加工を広範囲に解析し得る汎用的手法を提案した。さらに、任意断面を有する棒材・線材・形材・管材の押し出し・引

抜き加工時のダイス内の被加工材の流れを表示する一般的三次元動的可容速度場の数式化に成功した。この速度場をダイス孔形への被加工材の充满問題に適用することを試み、被加工材の充满限界を予測する理論的手法について検討を進め、各種の解析モデルの開発と応用を行ってきた。

前報^{3)~5)}では、丸棒から矩形棒・フィン付き棒を、あるいは、円管から外面フィン付き管及び内面フィン付き管を押出す、あるいは引抜く場合の、ダイス・プラグの形状・寸法や断面減少率その他の各条件因子が被加工材の充满限界に及ぼす影響について、一連の解析を行い、その結果を報告した。

本報では、純銅の円管を原管とし、ダイス角度及び断面減少率等を種々組合せた場合の内面フィン付き管の引抜き実験を行い、それらの要因が被加工材のダイス孔形への充满限界に及ぼす影響について検討した。そして、

* 塑性と加工 31 (1990), 90. に掲載

** 東京大学生産技術研究所、工学博士

*** 伸銅所製造部

実験結果と解析結果の比較検討を通して、解析手法並びに解析モデルの有用性の確認を行ったので、その結果を報告する。

2. 解析手法

解析に用いた管材の押出し・引抜き加工を対象とする一般的三次元動的可容速度場の導出に関する考え方及び定式化の手順の詳細については、既報²⁾に詳しく述べたので、ここでは省略し、ダイス内の被加工材の流れを表わす各方向速度成分の一般式のみを式(1)～(3)に示す(Fig. 1 参照)。

<軸方向速度>

$$V_y(r, \phi, y) = V_y(y) \\ = \frac{V_0 \int_{\phi_f(y)}^{\phi_f(y)} \{RSO^2(\phi, 0) - RSI^2(\phi, 0)\} d\phi}{\int_{\phi_f(y)}^{\phi_f(y)} \{RSO^2(\phi, y) - RSI^2(\phi, y)\} d\phi} \quad (1)$$

<円周方向速度>

$$V_\phi(r, \phi, y) = r \cdot \omega(\phi, y) \\ = \frac{r}{RSO^2(\phi, y) - RSI^2(\phi, y)} \int_0^\phi \frac{\partial}{\partial y} \times \{(RSI(\phi, y) - RSO(\phi, y)) \cdot V_y(y)\} d\phi \quad (2)$$

<半径方向速度>

$$V_r(r, \phi, y) = -\frac{r}{2} \left\{ \frac{\partial V_y(y)}{\partial y} + \frac{\partial \omega(\phi, y)}{\partial \phi} \right\} \\ + \frac{1}{r} \left[\frac{RSO(\phi, y)}{2} \times \left\{ \frac{\partial V_y(y)}{\partial y} + \frac{\partial \omega(\phi, y)}{\partial \phi} \right\} \right. \\ \left. + RSO(\phi, y) \cdot \omega(\phi, y) \cdot \frac{\partial RSO(\phi, y)}{\partial \phi} \right. \\ \left. + RSO(\phi, y) \cdot V_y(y) \cdot \frac{\partial RSO(\phi, y)}{\partial y} \right] \quad (3)$$

ただし、 V_0 はダイス入口からの被加工材流入速度、 $\phi_{f(y)}$ 及び $\phi_{f(y)}$ は ϕ 方向（回転方向）に見た被加工材の解析対象範囲であり、 $RSO(\phi, y)$ はダイス面形状を表わす関数であり、 $RSI(\phi, y)$ はプラグ面形状を表わす関数である。

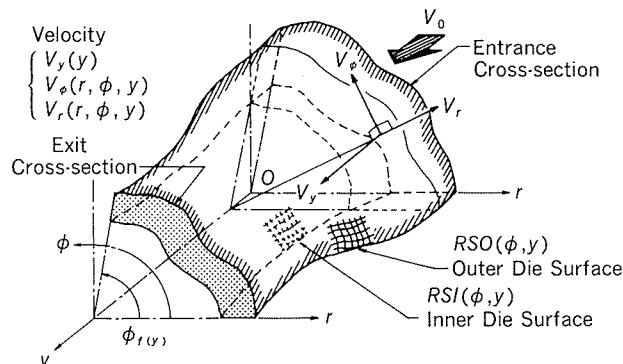


Fig. 1 Schematic illustration of co-ordinate systems and generalized geometry of workpieces in dies.

なお、この速度場の特徴は、各方向速度がいずれも $RSO(\phi, y)$ 並びに $RSI(\phi, y)$ の関数となっており、 $RSO(\phi, y)$ 、 $RSI(\phi, y)$ が与えられると、直ちに全ての速度成分を計算することが可能となり、続いて、全仕事率が計算できる形となっている点にある。

ダイス孔形あるいはプラグ溝内への被加工材の充満限界を予測する考え方及び手法も既報^{3)～5)}で詳細に述べたので、細かい説明は省略するが、以下に内面フィン付き管の場合の基本的な考え方のみを示す。すなわち、Fig. 2 に示すように、一点鎖線で示す実際のプラグ面に対し、フィン高さ B_i を変数としてダイス・プラグ間での被加工材の変形形状（内面形状）を仮定し、式(1)～(3)で表わされる速度場を当てはめて被加工材の流れを数式表示し、被加工材の変形形状を変化させつつ全仕事率を求める操作を繰返し、仕事率が最小となるフィン高さ B_i を充満限界あるいは限界フィン高さと考えることとする。

本研究で用いた内面フィン付き管の解析モデルを Fig. 3 に示す。解析に際しては、ダイス・プラグ及び被加工

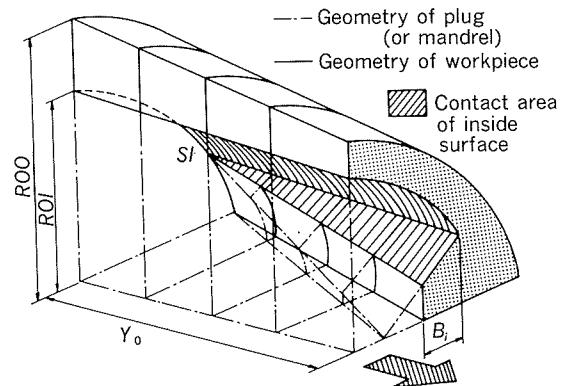


Fig. 2 Schematic illustration of a workpiece in the drawing (or extrusion) of an inner finned tube which has two straight fins.

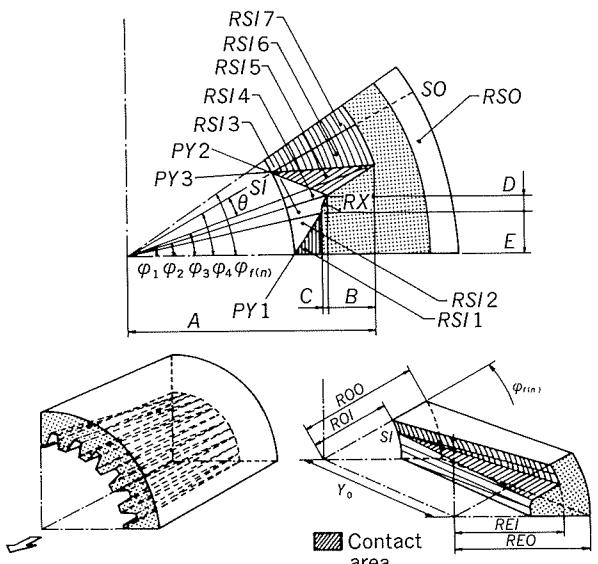


Fig. 3 Analytical model of drawing of inner finned tubes which have radial straight fins.

材は y (長手)方向に直線的に変化する形状を有するものと仮定する。さらに、ダイス内の被加工材を複数の領域に分割し、分割面上での速度の連続条件を考慮しつつ各領域毎に式(1)～(3)の速度場を適用する。図中、 $RSO(\phi, y)$ 及び $RSI1(\phi, y) \sim RSI7(\phi, y)$ がそれぞれの領域の外面及び内面形状を表す関数であり、ダイス・プラグあるいは被加工材の入口・出口断面の形状を表す寸法、プラグ長さ、並びにプラグ面形状を指定する角度 θ などがこれらの関数を規定するパラメータとなる。また、被加工材の内面側の摩擦面(プラグとの接触面)は、実際に被加工材とプラグとの接触が予想される図中斜線部であると仮定する。被加工材の各領域への分割、上記関数の定式化、各領域への速度場式(1)～(3)の適用、全仕事率の算出手順及び最小化の手法等についても、詳細は既報²⁾を参照されたい。

3. 実験方法

3.1 実験装置

実験は、Fig. 4 に示す油圧式堅型 30Tonf 秤量試験機に、Fig. 5 に示すように工具・治具と被加工材とを取り付けて行った。図中、①被加工材、②溝プラグ、③ダイス、

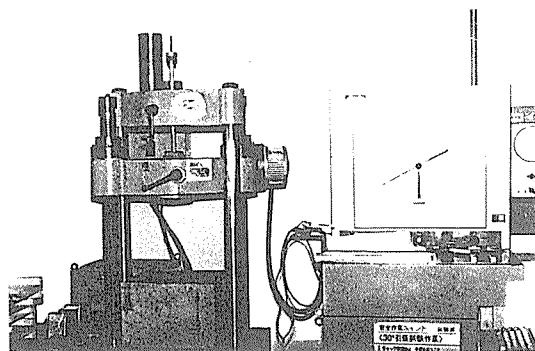


Fig. 4 Experimental apparatus used for drawing test.

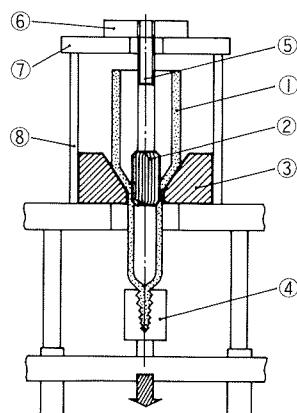


Fig. 5 Schematic illustration of experimental apparatus.

①Material ②Grooved plug ③Die
④Gripper jaw ⑤Supporting bar

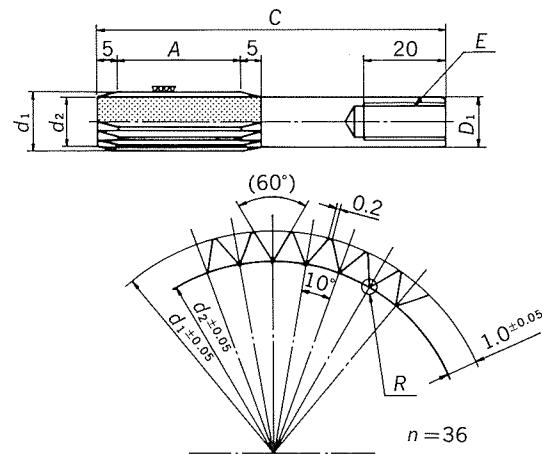


Fig. 6 Geometry of employed grooved plug.

④チャック、⑤芯金、⑥溝プラグ固定板、⑦ダイス固定用円筒上蓋、⑧ダイス固定用円筒である。溝プラグは、芯金⑤で支えられ、ダイスとの相対位置が固定される。なお、実験に用いた溝プラグは、フィン数 $n = 36$ のストレートフィン用の、いわゆる、ストレートプラグであり、形状・寸法の詳細を Fig. 6 に示す。

3.2 実験条件

実験は、加工速度 1.0mm/s、室温での冷間引抜きであり、用いた被加工材は、純銅焼なまし材である。また、内外面の潤滑油としては、高粘度鉛物油(500cSt, 40°C)を用いた。実験を行った条件因子の種類は、

- (1) ダイス角 $2\beta = 8, 12, 16, 25^\circ$ の 4 種類
 - (2) 原管肉厚 $1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50$ mm の 5 種類
 - (3) 原管外・内径 外径 $\phi 20$ mm、内径 $\phi 15$ mm、一定
 - (4) 製品外径 $\phi 17.5$ mm と $\phi 16.5$ mm の 2 種類
- であり、各条件因子の詳細な組合せは、Table 1～Table 3 に示す合計 41 種類である。

3.3 フィン高さの実測値

フィン高さ B は、Fig. 7(a) に示すようにフィン根元部の 2 点間の長さに対する垂直二等分線上の高さである。なお、測定には、実験により得られた製品断面の拡大写真(15倍)を用いた。また、測定は、Fig. 7(b) に示すように、一断面に関し、任意の直交する 4 カ所において行い、その平均値をフィン高さの実測値とした。

4. 計算条件

4.1 被加工材の塑性域の近似

実験には、軸方向に傾斜のないストレートプラグを用いたために、被加工材の実際の塑性域は、Fig. 8 左に示すような形状が想定されるが、採用した原管内径と製品内径の差は小さく、図中の角度 β' はそれほど大きな値にはならない($\beta' = 1^\circ \sim 11^\circ$)。そこで、解析の簡略化

Table 1 Tested conditions for experiments and the obtained results. (Case-1)

Symbol	Tested condition			Result (B/H_c)			
	Raw tube size (mm)	Die angle (deg.)	Product tube size (mm)	Experiment	Calculation $m=0.10$		
					$m'=0.01$	$m'=0.03$	$m'=0.05$
A	A-25	OD ID $20^\circ \times 17.0^\circ$ (t1.50)	25		0.01	0	0
	A-16		16		0.01	0	0
	A-12		12		0.01	0.020	0
	A-8		8		0.02	0.024	0
B	B-25	20×16.5 (1.75)	25		0.09	0.15	0.14
	B-16		16		0.14	0.16	0.15
	B-12		12		0.14	0.17	0.15
	B-8		8		0.17	0.18	0.15
C	C-25	20×16.5 (2.00)	25		0.20	0.33	0.31
	C-16		16		0.30	0.34	0.32
	C-12		12		0.30	0.35	0.32
	C-8		8		0.28	0.36	0.32
D	D-25	20×15.5 (2.25)	25		0.40	0.49	0.45
	D-16		16		0.40	0.50	0.45
	D-12		12		0.40	0.51	0.44
	D-8		8		0.37	0.52	0.42
E	E-25	20×15.0 (2.50)	25		0.50	0.54	0.49
	E-16		16		0.47	0.55	0.49
	E-12		12		0.42	0.56	0.50
	E-8		8		0.42	0.57	0.47

*: (Top dia. of plug × Bottom dia. of plug)

Table 2 Tested conditions for experiments and the obtained results. (Case-2)

Symbol	Tested condition			Result (B/H_c)			
	Raw tube size (mm)	Die angle (deg.)	Product tube size (mm)	Experiment	Calculation $m=0.10$		
					$m'=0.01$	$m'=0.03$	$m'=0.05$
F	F-25	OD ID $18.0^\circ \times 15.0^\circ$ (t1.50)	25		0	0	0
	F-16		16		0	0	0
	F-12		12		0.01	0	0
	F-8		8		0.04	0.002	0
G	G-25	18.5×15.0 (1.75)	25		0.07	0.10	0.10
	G-16		16		0.11	0.12	0.10
	G-12		12		0.13	0.14	0.11
	G-8		8		0.15	0.15	0.12
H	H-25	19.0×15.0 (2.00)	25		0.26	0.33	0.32
	H-16		16		0.30	0.34	0.33
	H-12		12		0.34	0.35	0.33
	H-8		8		0.25	0.36	0.33
I	I-25	19.5×15.0 (2.25)	25		0.36	0.49	0.45
	I-16		16		0.42	0.50	0.46
	I-12		12		0.46	0.51	0.46
	I-8		8		0.41	0.52	0.44

*: (Top dia. of plug × Bottom dia. of plug)

Table 3 Tested conditions for experiments and the obtained results. (Case-3)

Symbol	Tested condition			Result (B/H_c)			
	Raw tube size (mm)	Die angle (deg.)	Product tube size (mm)	Experiment	Calculation $m=0.10$		
					$m'=0.01$	$m'=0.03$	$m'=0.05$
A'	A'-25	OD ID $20^\circ \times 17.0^\circ$	25		0.32	0.34	0.33
	B'-25		20×16.5		0.40	0.47	0.43
	C'-25		20×16.0		0.48	0.58	0.52
	D'-25		20×15.5		0.52	0.69	0.60
	E'-25		20×15.0		0.46	0.73	0.64

*: (Top dia. of plug × Bottom dia. of plug)

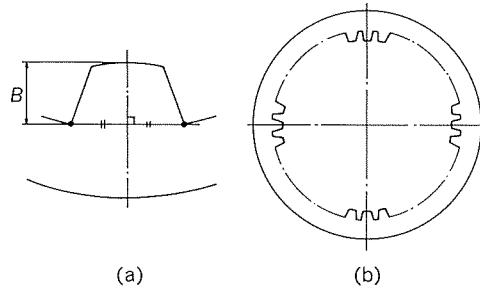


Fig. 7 Description of fin height and measuring points.

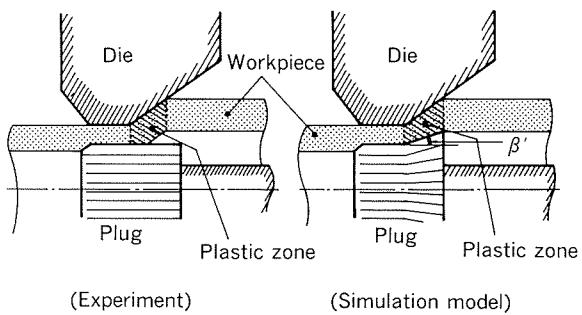


Fig. 8 Modified plastic zone for analysis.

のために、プラグに若干のテープを想定して、Fig. 8 右に示すような塑性域の近似を行った。もちろん、実際の塑性域をできるだけ忠実に表現するために、軸方向にみて空引き部領域と芯引き部領域の二つの塑性域に分割した解析モデルの構成も可能であるが、今回は上述の近似のまま計算を行った。

4.2 被加工材内面の形状

本研究で用いたダイス・プラグ共に軸方向に線形形状を有すると同様に、フィン先端部形状も軸方向に線形に変化する形状を持つものと仮定する。フィン横断面形状については、Fig. 9 に示すようにフィン先端のバルジ変形を考慮しない (a) 直線形状と、バルジ変形を考慮して近似的に (b) 円・楕円形状、あるいは、(c) 放物線形状などについての解析が可能である。しかし、実験により得られたフィン形状は、フィン先端のバルジ変形が、小さいものであったので、以降の計算はすべて (a) 直線形

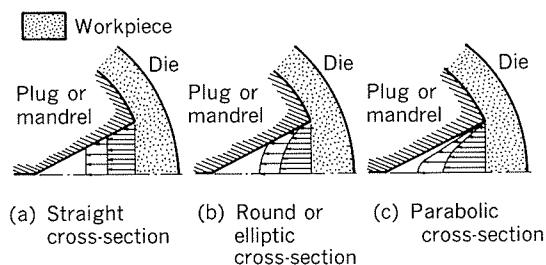


Fig. 9 Modified geometry of fin for analysis.

状を用いて行った。

4.3 摩擦定数の推定

まず、実験により得られた引抜き力の実測値と、摩擦定数を変化させた場合の引抜き力の計算値との比較により、以降の満充限界の算出に用いる摩擦定数の推定を行った。被加工材の変形抵抗としては、原管における0.2%耐力と加工後における0.2%耐力の平均値を用い、変形中一定とした。ここで、原管及び加工後の0.2%耐力はFig.10に示した0.2%耐力とリダクションの関係図より求めた。(以後、断面減少率を単にリダクションと呼ぶ)なお、Fig.10はあらかじめ、純銅焼なまし材を原管とした引抜き加工試験によって得た図である。Fig.11に一例として、ダイス角8°の場合(Table 2、条件G-8, H-8, I-8)の引抜き力とリダクションの関係を示す。図中、実測値を●で、また、外面の摩擦定数(m)と内面の摩擦定数(m')をそれぞれ、 $m=0.10, m'=0.01$ とした場合の計算値を○で、 $m=0.10, m'=0.03$ とした場合の計算値を△で、また、 $m=0.10, m'=0.05$ とした場合の計算値を□で示してある。ここで、 m' を m よりも小さく設定したのは、前述の被加工材の塑性域の形状及び被加工材と溝プラグとの接触に関する解析モデルと実験

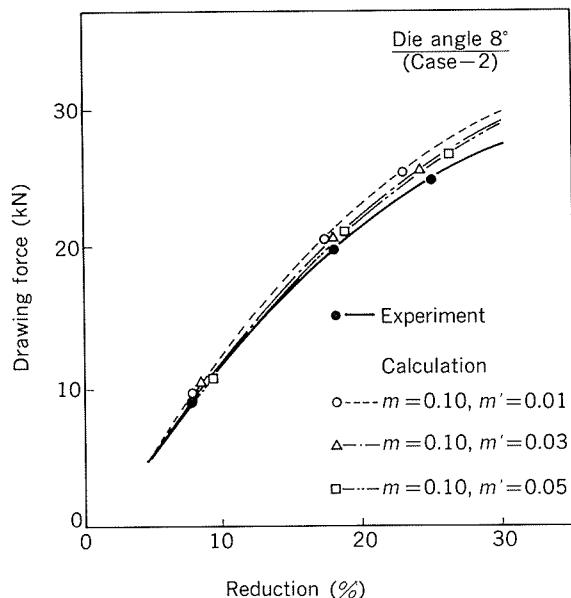


Fig. 11 Comparison of calculated result with experimental measurement with respect to drawing force.

との差を考慮したためである。図に示す実測値と計算値の間には、良い対応が見られるものの、リダクションが高い場合には、 m' が大きな場合のほうが実験結果との差は小さくなっている。これは、上述の解析モデルと実験との差と、リダクションの増加に伴う面圧增加の影響によるものと考えられる。以降の計算では、内面の摩擦定数の満充に及ぼす影響も併せて調べるために、 $m=0.10, m'=0.01$ と $m=0.10, m'=0.03$ 並びに $m=0.10, m'=0.05$ の3条件全てについて行った。

5. 実験結果と計算結果

5.1 満充限界値の算出

満充限界値(限界フィン高さ比(B/H) c)、すなわち、全仕事率または引抜き応力を最小とするフィン高さの算出例として、条件I-8, I-12, I-16, I-25の場合をFig.12に、また、条件I-8, H-8, G-8の場合をFig.13に示す。それぞれの条件で、仕事率が最小となる限界フィン高さ比(B/H) c (●で示す)が得られる。ただし、Fig.12からも明らかなように、引抜き力が最小となる最適ダイス角は、必ずしも最大のフィン高さを与えない。すなわちFig.12に示した場合は、引抜き力は大きくなるが、フィン高さをより大きくするためには、I-8の条件が好ましいことが分かる。

以下、同様の手順により、本解析手法を用いて、各条件下で予測された限界フィン高さ比(B/H) c を実測値と共に前掲のTable 1～Table 3に記す。また、実験及び解析により得られたフィン断面形状の一例として、条件F-12, G-12, H-12, I-12の場合をFig.14に示す。Fig.14より、原管肉厚が増加するほど、あるいはまた、リダクションが高くなるほど、フィン高さが高くなっている。

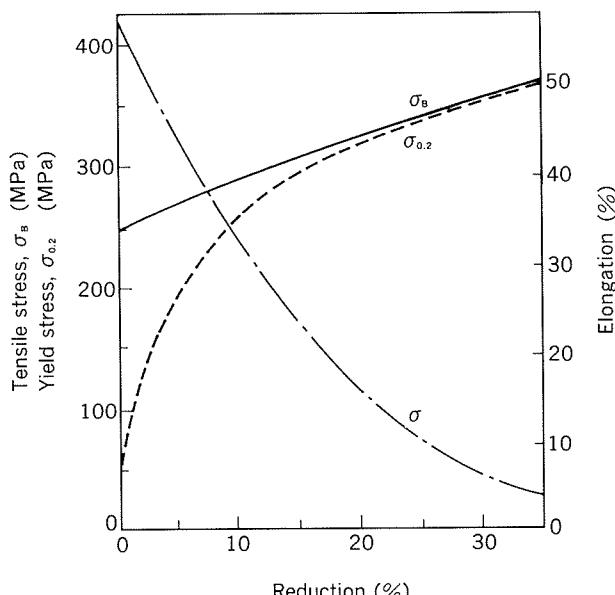


Fig. 10 Mechanical properties of employed copper tubes.

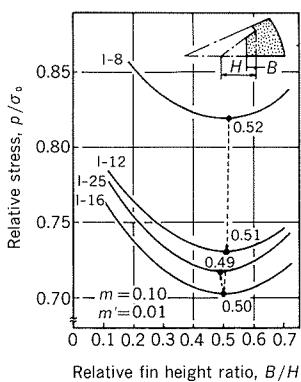


Fig. 12 Relationship between fin height and normalized drawing stress.
(I-8, I-12, I-16, I-25)

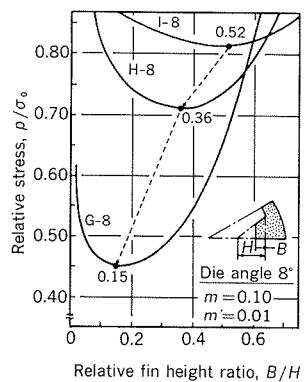


Fig. 13 Relationship between fin height and normalized drawing stress.
(I-8, H-8, G-8)

いくことがよくわかる。また、フィン先端部において、大きなバルジ変形が生じていないことも観察できる。なお、フィン先端部の形状に関しては、一点鎖線で示す $m=0.10$, $m'=0.03$ の場合に計算値と実測値の間に良い対応が見られる。

5.2 原管肉厚（リダクション）の影響

実験結果と計算により得られた充満限界、すなわち、限界フィン高さ比 $(B/H)_c$ を縦軸にとり、横軸に原管肉厚をとって整理すると Fig.15, Fig.16 となる。図中、実線が実測値であり、破線が $m=0.10$, $m'=0.01$ の場合、一点鎖線が $m=0.10$, $m'=0.03$ の場合、二点鎖線が $m=0.10$, $m'=0.05$ の場合の計算結果である。なお、限界フィン高さ比 $(B/H)_c$ は、充満限界のフィン高さ B を完全充満した場合のフィン高さ H で無次元化した値であるが、今回の実験では $H=1.0\text{mm}$ であるので $(B/H)_c$ は、充満限界のフィン高さの絶対値と同値である。実験値と各計算値共に、原管肉厚の増加（リダクションの増加に対応する）に伴って限界フィン高さも増加する、という傾向を示している。しかし、その増加率は、リダクションの増加と共に次第に小さくなる。ただし、Case-1, Case-2ともにダイス角度 25° の場合の実験値に関しては、この傾向が見られない。これは、ダイス

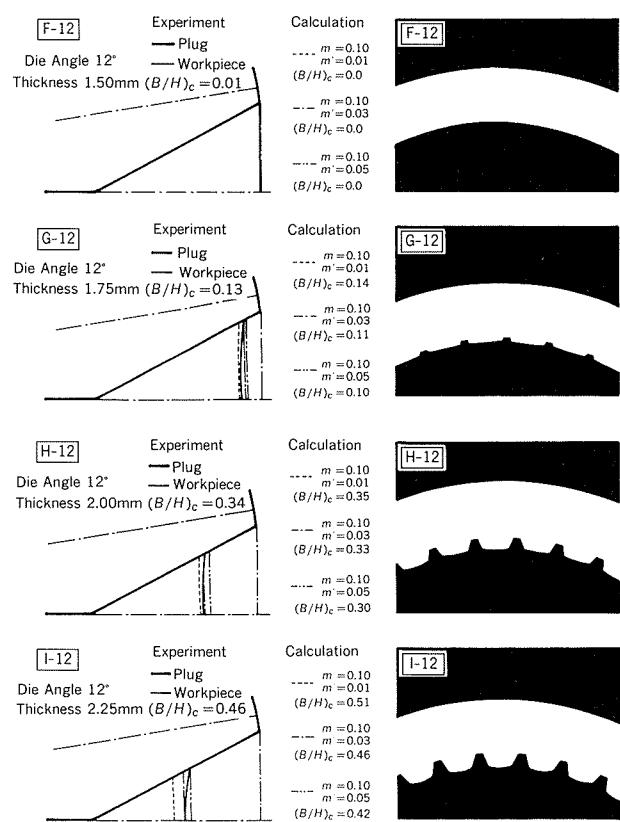


Fig. 14 Geometry of fins obtained by experiments and calculations.

角度が大きく、かつ、リダクションが低い場合、外面と摩擦の影響が小さい（計算では、 m の値が小さくなり、限界フィン高さ比は小さくなる傾向となる）ためと考えられる。

5.3 原管外径と原管内径の影響

Fig.15 は、原管の外径を $\phi 20\text{mm}$ と一定にし、肉厚を変化させた Table 1 (Case-1) の場合の結果であり、Fig. 16 は、原管の内径を $\phi 15\text{mm}$ と一定にし、肉厚を変化させた Table 2 (Case-2) の場合の結果である。ただし、両者の各条件で、肉厚が互いに等しくなるように揃えてある。また、条件 E は、Case-1 及び Case-2 の

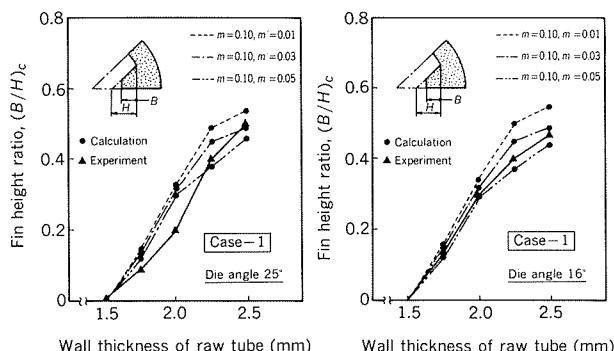
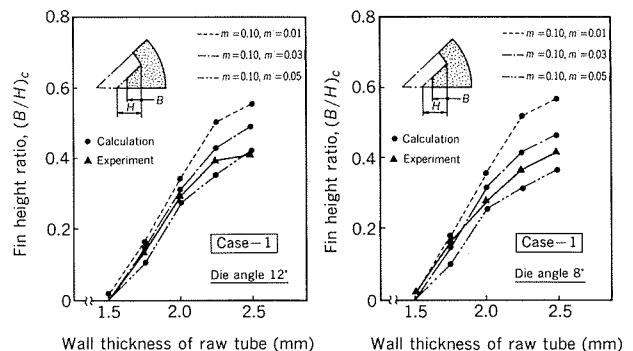


Fig. 15 Effect of wall thickness of raw tube on maximum fin height ratio. (Case-1)



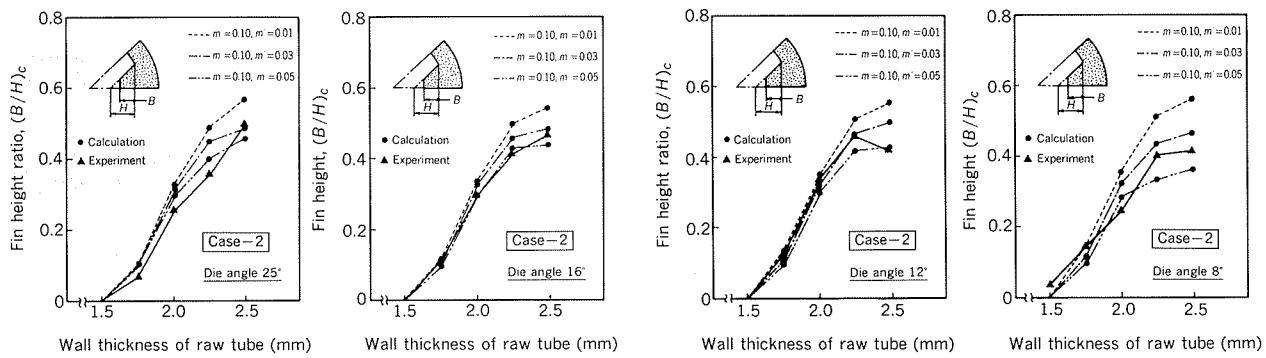


Fig. 16 Effect of wall thickness of raw tube on maximum fin height ratio. (Case-2)

双方に共通な寸法となっている。実験結果では、リダクションの低い場合はCase-1の場合が、また、リダクションの高い場合はCase-2の場合が、より高い限界フィン高さ比を与える結果となっているがその相違は僅かであり、全体的には、Case-1とCase-2の間に顕著な差は見られない。これは、両場合の肉厚を等しくなるように揃えたこと、両場合の原管の外径・肉厚の相違がさほど大きくなく、被加工材の変形挙動に顕著な差が生じなかっただためと考えられる。

5.4 ダイス角度の影響

Table 1及びTable 2の結果を、横軸にダイス角をとって整理すると、Fig.17となる。ただし、原管の肉厚1.75, 2.00, 2.25, 2.50mmがそれぞれ図中に示したB・G, C・H, D・I, Eの場合に対応しており、上側がCase-1の場合、下側がCase-2の場合の結果を示す。図中、実線で示す実測値より、それぞれの条件において、限界フィン高さ比 $(B/H)_c$ が最大となる最適ダイス角が存在することがわかる。さらに、その最適ダイス角は、リダクションが増加するに従って、大きくなる傾向がみられる。これは、すでに指摘したようにリダクションが高い場合は、被加工材とプラグ間における摩擦抵抗が増大することと、加えて、ダイス角度が小さい場合には、被加工材・プラグ溝側面間の接触面積が増大することにより、被加工材は、半径方向にプラグの溝底に向かって流れれるよりも、軸方向に流れやすくなり、フィン形成が抑制されるためと考えられる。また、実験結果と同傾向を示す計算

結果の m' の条件は、B・G では、 $m' = 0.01$, C・H では、 $m' = 0.03$, D・I では、 $m' = 0.03$, E では、 $m' = 0.05$ と原管肉厚が厚くなるほど m' は大きな値となっていく。これは、実際の被加工材・プラグ溝側面間の接触面積の増大に対応している。ただし、ダイス角度によって、実際の被加工材・プラグ溝側面間の接触面積が若干変化すること、及び各条件での実験回数が一回であることより、実測値と計算値の間に差が見られる場合もある。

5.5 製品外径の影響

原管外径を $\phi 20\text{mm}$ 一定、ダイス角度を 25° 一定とし、製品外径を $\phi 17.5\text{mm}$ 及び $\phi 16.5\text{mm}$ とした場合（すなわち、Case-1-A 及び Case-3 の条件）の結果を Fig. 18 に示す。この図より、製品外径を小さくすると（リダクションが高くなると）、原管肉厚が薄くてもフィン形成が促進されることがわかる。しかし、リダクションが高くなりすぎると、被加工材内面とプラグ面との間の摩擦抵抗が増大し、フィン形成が阻害されるようになる。すなわち、限界フィン高さ比 $(B/H)_c$ を最大とする最適リダクション（あるいは最適原管寸法）が存在する。なお、計算結果では、 $(B/H)_c$ が最大となる最適リダクションが表現できていない。これは、計算においては、 m 及び m' 一定の条件としたためであり、実際においてリダクションの増加に伴い摩擦状態が厳しくなることを考慮すると、リダクションの高い場合は、 m 及び m' は大きな値となり、 $(B/H)_c$ は減少し、最適リダクションの予測も可能であると考えられる。

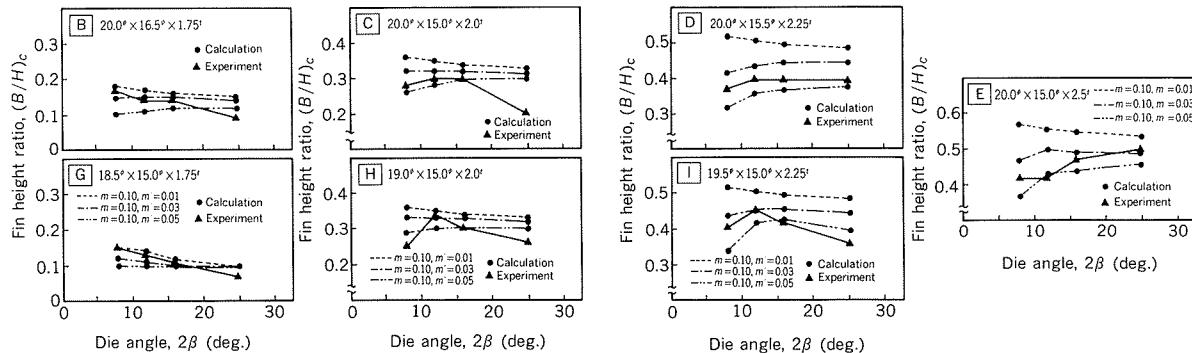


Fig. 17 Effect of die angle on maximum fin height ratio.

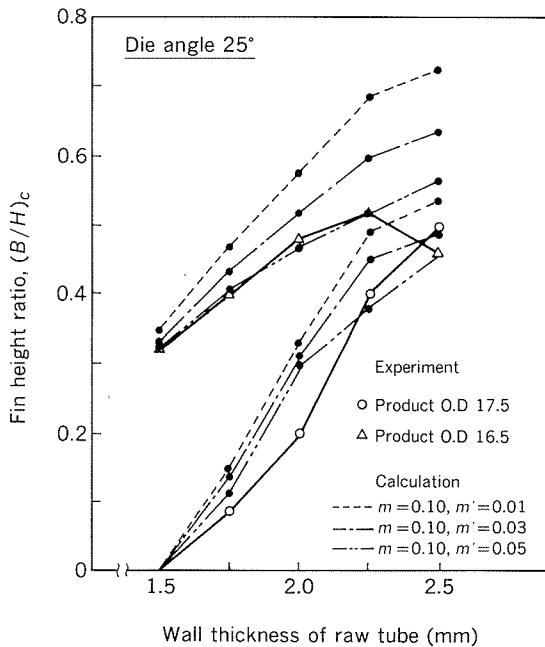


Fig. 18 Effect of diameter of product tube on maximum fin height ratio. (Case-3)

5.6 摩擦定数の影響

前報⁵⁾での摩擦定数の影響に関する一連の解析例では、ダイス面の摩擦定数 m は大きいほど、また、プラグ面の摩擦定数 m' は小さいほど、プラグ溝部への被加工材の充満率は高い傾向にあった。同様に、今回の解析においても、プラグ面の摩擦定数 m' が小さい程大きな限界フィン高さ比 $(B/H)_c$ が得られている。Fig.14～Fig.17 を通して、リダクションの低い場合は、プラグ面の摩擦定数 m' の影響はそれほど大きくないが、リダクションが高くなるにつれてその影響が大きくなっていることがわかる。また、ダイス角度が小さくなるに従って（被加工材とプラグの接触面積が増大するにつれて）、内面の摩擦定数 m' の影響は大きくなっている。これらは一般的に考えられる傾向と一致している。

5.7 計算結果の総合的評価

解析結果と実験結果との比較を通して、本解析モデルは、実際に得られるフィン高さについて、妥当な予測結果を与えることが判明した。計算に際して、諸々の仮定及び近似を用いているが、予備的な検討により摩擦定数を的確に見積ることにより、定量的にも満足できる結果が得られるといえる。

6. まとめ

本報では、筆者らが提案した一般的三次元動的可容速度場に基づいて開発したダイス孔形への被加工材の充満限界を推定する解析手法の妥当性を確認するために、内面フィン付き管の引抜き実験を行い、得られる限界フィン高さについて既に報告した内面フィン付き管解析モデルによる計算結果との比較検討を行った。結果は、定性的にも、定量的にも満足できるものであり、被加工材の充満限界、すなわち、限界フィン高さの推定のために本解析手法が有用であることを確認した。

本研究により、筆者らが開発した解析手法は、三次元引抜き加工の際の被加工材のダイス孔形及びプラグ溝部への充満限界に関し、多くの知見を与え得ることが明らかとなった。今後は、さらに、多くの事例について、被加工材の充満に及ぼす各種条件因子の影響に関して、系統的なデータを蓄積していく予定である。

文 献

- 1) M. Kiuchi, H. Kishi & M. Ishikawa : Proc. 22nd Int. Mach. Tool Des. Res. Conf., (1981), 523.
- 2) 木内 学・石川政和：塑性と加工，25 (1984), 604.
- 3) 木内 学・飯島茂男・星野倫彦：塑性と加工，29 (1988), 151. 及び本誌, 29 (1988), 266.
- 4) 木内 学・飯島茂男・星野倫彦：塑性と加工，29 (1988), 356. 及び本誌, 30 (1989), 18.
- 5) 木内 学・飯島茂男・星野倫彦：塑性と加工，30 (1989), 77. 及び本誌, 30 (1989), 115.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-359)

技術資料

アルミニウムの熱処理 *

土田 信** 吉田 英雄**
平野 清一**

Heat Treatment of Aluminum Alloys

Shin Tsuchida, Hideo Yoshida and Seiichi Hirano

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウムの熱処理*

土田 信** 吉田 英雄**

平野 清一**

Heat Treatment of Aluminum Alloys

Shin Tsuchida, Hideo Yoshida and Seiichi Hirano

Recent research and development about heat treatment of wrought aluminum alloys are reviewed. First, metallurgical studies about heat treatment of ingots, solution heat treatment, quenching, artificial aging and annealing are summarized. The dissolution of segregation, precipitation of transition elements and transformation of metastable phase in ingots are described. In quenching, the effect of cooling rate on the precipitated structures, the estimation of quench sensitivity are noted. The effect of split aging, cold working after quenching and annealing at low temperature on mechanical properties are also described. Further, new temper and thermomechanical treatment are introduced. Secondary, industrial development of heat treatment in practice, the kind of furnace, the control of furnace atmosphere and quenching method are summarised. Finally, further development of heat treatment is predicted.

1. はじめに

アルミニウム合金の熱処理は、合金の組織を調整して、合金が潜在的に持つ特性を材料の性質として利用できるように引出すために行われる。鋳物や鍛造品では、機械的性質の改善または調整のほか、凝固や加工による内部応力の除去、寸法安定化、切削性や耐食性などの改善、また、圧延材や押出材、引抜材などでは最終材料の諸性質を調整、改善するだけでなく、安定した生産を可能にするために、製造工程途中において変形能（加工性）を改善することなどが目的となる。したがって、熱処理型合金の焼入れ、焼戻しに限らず、鋳塊の均質化処理、加熱処理、展伸加工工程の途中で行われる焼なまし、最終製品（材料）の性質をコントロールするための焼入れ、焼戻し、焼なまし、安定化処理など、すべての加熱操作を含むものである。また、最近では、展伸加工の途中で焼入れや焼戻しに相当する熱処理を組合せて、材料の強度や韌性を改善する加工熱処理（TMT）が行われることもある、広く加工と熱処理によって材料の性質を

制御することまでを意味する場合が多い。

展伸用アルミニウム合金の熱処理の基本的な調質記号及び熱処理技術に関しては、既に本誌でも紹介されているので、その解説を参照されたい¹⁾。本報では、最近の研究成果に基づき、実用材料の製造において実施される各種の熱処理の原理と効果を概説し、さらに、工業的熱処理炉の最近の進歩について述べる。

2. 鋳塊の熱処理

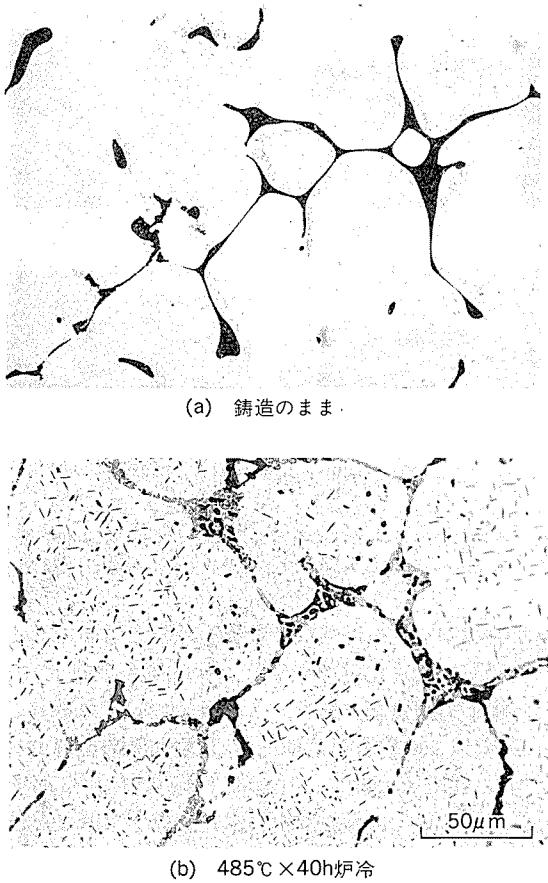
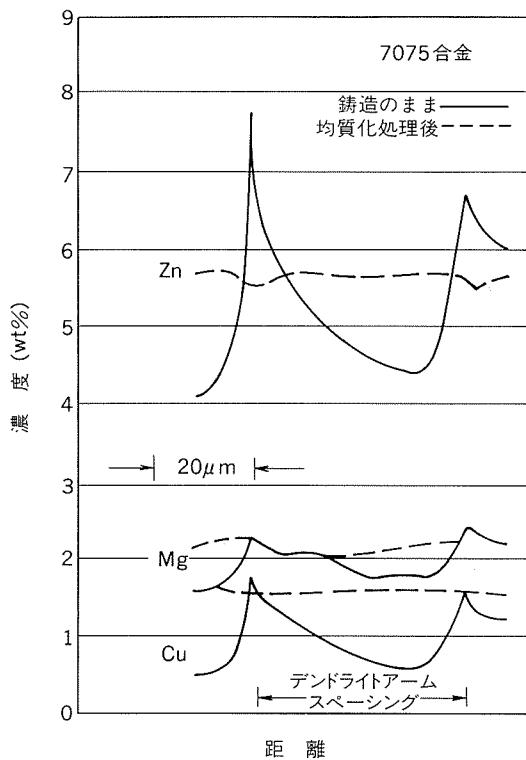
鋳塊の熱処理は均質化処理（homogenizing）とかソーキング（soaking）、あるいは、予備加熱（preheating）と呼ばれている²⁾。この熱処理には、主に三つの役割がある。第1は凝固によって生じたミクロ偏析の均質化、第2は凝固によって生じた過飽和固溶元素の析出、第3は凝固によって形成された準安定相の平衡相への変化である³⁾。

2.1 ミクロ偏析の均質化

7075 (Al-Zn-Mg-Cu-Cr) 合金鋳塊の485°Cでの均質化処理前後のミクロ組織を図1に示す⁴⁾。鋳造のままでは、デンドライトセル境界に共晶成分の溶質原子が濃化している。これをEPMAで分析した結果が図2で

* 軽金属, 39 (1989), 587. に「講座・アルミニウムの製造技術、アルミニウムの熱処理」として一部掲載

** 技術研究所金属材料研究部

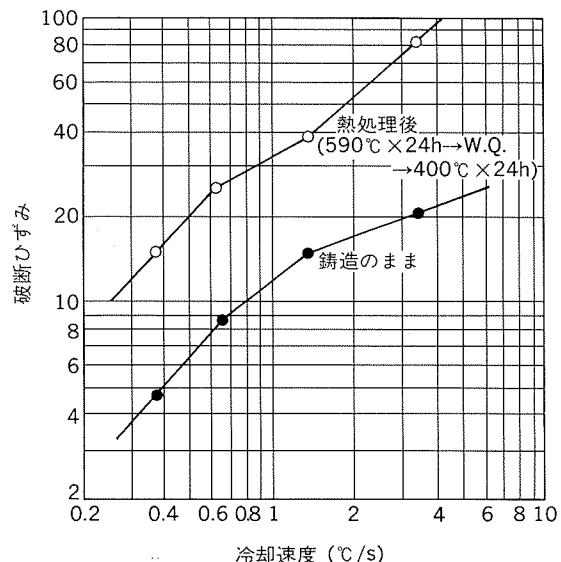
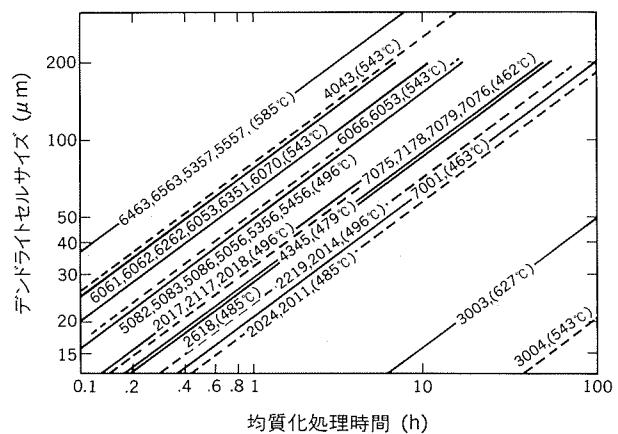
図1 7075合金鋳塊の均質化処理前後のミクロ組織⁴⁾図2 鋳塊のミクロ偏析に及ぼす均質化処理の影響⁵⁾

ある⁶⁾。均質化処理により、マトリックス中の主要成分元素であるZn, Mg, Cuの偏析がなくなる。さらに、均質化処理後の冷却過程で、これらの過飽和溶質原子は析出してくる。

デンドライトセルサイズ（あるいはデンドライトアームスペーシング）やセル境界の厚みは、凝固時の冷却速度で決まってくる。凝固時の冷却速度を大きくし、かつ、均質化処理及び析出処理を行うことにより、図3に示すように、熱間の変形能を向上させることが可能となる⁶⁾。セルサイズが小さくなれば、拡散が容易で均質化に要する時間は短くなる。均質化処理時間は、拡散速度からある程度の予測が可能なため、図4に示すような簡単な線図も提案されている⁷⁾。工業的に短時間で行うことが必要な場合には、温度を上げる。この場合には、式(1)で計算することができる。

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (1)$$

t_1 , t_2 は時間, T_1 , T_2 は絶対温度, Q は成分元素の拡散の活性化エネルギー, R はガス定数である⁷⁾。

図3 6003合金鋳塊の熱間変形能と凝固時の冷却速度との関係⁶⁾図4 各種合金のデンドライトセルサイズと均質化処理時間との関係⁷⁾

2.2 過飽和固溶元素の析出

Fe, Mn, Cr, Zrなどの遷移金属は、凝固速度が大きい場合には平衡濃度以上に固溶される。これらの元素の拡散速度は小さく、通常の均質化温度ではAlと金属間化合物を形成して析出してくる。これらの金属間化合物の分散状態や析出速度は、加工後の金属組織を変化させ、機械的性質に大きな影響を与える。このため、遷移金属の析出挙動を把握することは、工業的に重要である。析出速度を把握する方法として、時間、温度を変えて、電気伝導度などの物性の変化をT-T-T曲線として表現することが行われる。これらの曲線の一例を図5に示す⁸⁾。Al-0.62%Mn, Al-0.31%ZrはC曲線となる。C曲線のノーズの所で潜伏時間が最も短く、析出速度が最も大きくなる。Al-0.41%Scでは、潜伏時間がMnやZr添加合金に比べ3~4桁も短く、温度上昇に伴い析出速度が大きくなる一方である。Al中のScは、その平衡状態での固溶度は非常に小さいが、通常の凝固では0.5%まで過飽和に固溶される。高温での熱処理により、マトリックスとほぼ完全な整合性を有する0.01~0.20μm径の球状のAl₃Sc平衡相が均一に析出し、強度の向上や再結晶組織の制御に利用することが検討されている²⁾。

Zrは、7000系合金では、その再結晶粒微細化や応力腐食割れ向上のために微量添加されることが多い。図6は、Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr合金の引張強さに

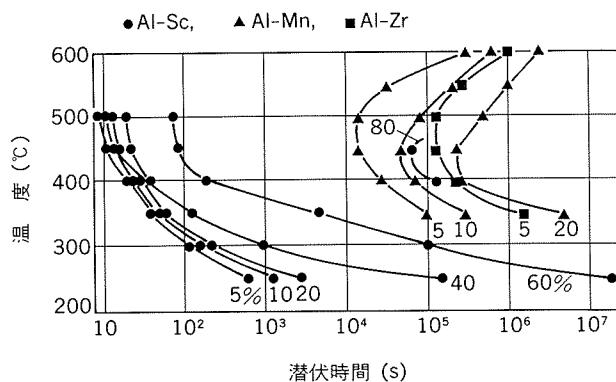


図5 Al-0.41%Sc, Al-0.62%Mn, Al-0.31%Zr合金の過飽和固溶体の分解に関するC曲線⁸⁾

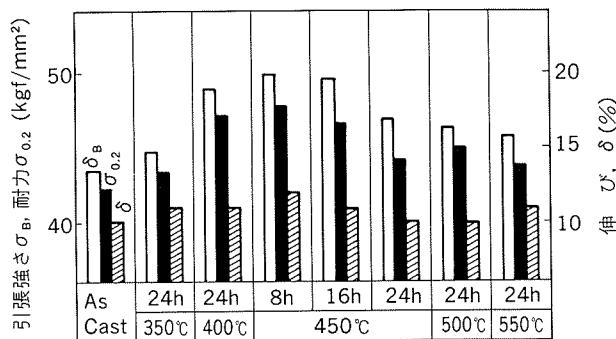


図6 Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr合金の150°Cでのピーク強度に及ぼす鋳塊均質化処理の影響⁹⁾

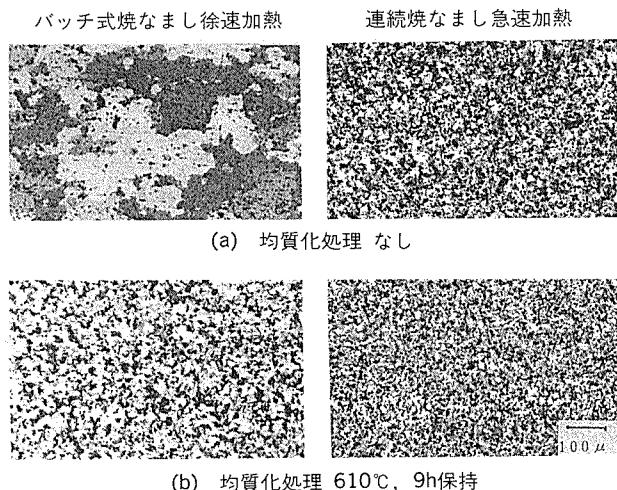


図7 鋳塊均質化処理条件の異なる3004合金冷延板の再結晶粒
(as cast→均質化処理→熱間圧延4.2mm→冷間圧延1.0mm)¹⁰⁾

及ぼす鋳塊均質化処理条件の影響を示したものである⁹⁾。400~450°Cで均質化処理すると、引張強さが向上する。また、耐応力腐食割れ性も、この条件で向上する。これは、500°C以下の均質化処理で、Ll₂規則構造を有する準安定相のAl₃Zrが析出し、圧延加工後、溶体化処理で亜結晶粒、あるいは、微細な再結晶粒組織となることに関連がある。

Al-Mn系合金は、缶ボディや熱交換器のフィン材として利用されている。この系の合金の再結晶粒径は、均質化処理や再結晶時の析出速度に大きく影響される。均質化処理を行はず、かつ、再結晶時にバッチ式の徐加熱焼なましでは、粗大な再結晶粒になることがよく知られている。この一例を図7に示す¹⁰⁾。Al-Mn系のMnの析出は、FeやCuあるいはSiの添加により、Mnの固溶量が減少し、析出速度は大きくなる²⁾。

2.3 準安定相の相変化

凝固時に生じた準安定相は、均質化処理時に相変化する。Al-Fe合金のDC鋳塊では、鋳造時に生成した準安定相のAl₆FeやAl_mFeは、加熱温度が高くなるにつれて分断され、母相へ固溶し、一方、デンドライト境界や結晶粒界に、あるいは、準安定相と母相との界面に、Al₃Feが生成する³⁾。Al₃Feが存在すると陽極酸化処理した時、自然発色により黒くなるが、Al₃Feが存在すると乳白色になる¹¹⁾ため、Al-Fe系合金を建材パネルとして用いるときには、凝固時の冷却速度や鋳塊の均質化処理温度の管理が重要となる。

3004合金では、鋳造まではAl₆(Fe, Mn)と α -Al₁₂(Fe, Mn)₃Si相が存在する。Al₆(Fe, Mn)は準安定相で、均質化処理により α -Al₁₂(Fe, Mn)₃Siに相変化する。この相変化により、缶材の成形時に良好な耐焼付き性が得られるといわれている¹²⁾。また、均質化処理温度が高くなるにつれて、熱間圧延板の焼なまし後の耳率は、図8のように変化する。これには α 相のサイズや

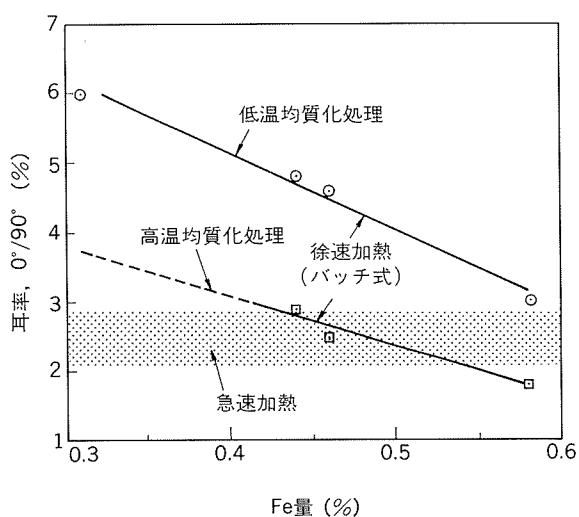


図8 3004合金熱延板の焼なまし後の耳率に及ぼすFe量と均質化処理の影響¹³⁾

Mnの固溶度が関係している¹³⁾。このように材料の成形性、異方性は鋳塊の均質化処理に大きく影響される。

その他、鋳塊の加熱時には、低融点の共晶化合物が存在すると、図9のような共晶融解(eutectic melting)を生じることがある。Al-Zn-Mg-Cu系の7050合金では、480~490°Cで融解する共晶系化合物が存在する。480

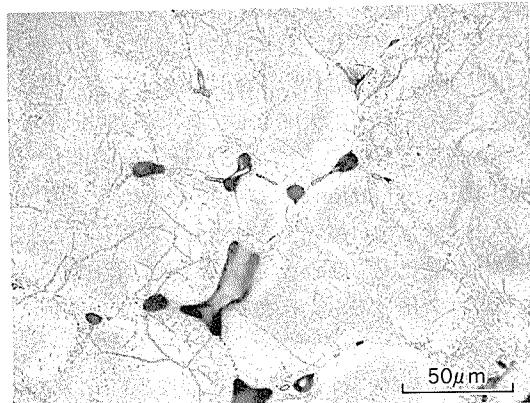


図9 7050合金の共晶融解(495°C × 8h加熱後)

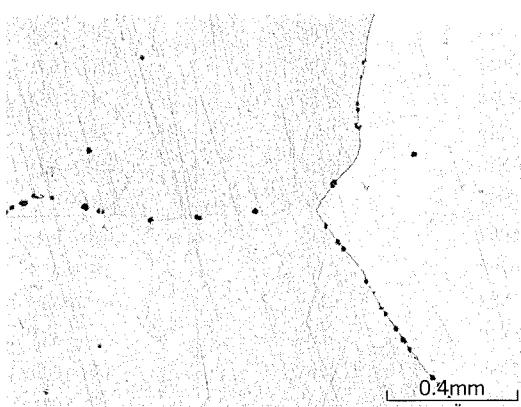


図10 99.99%純度のアルミニウム鋳塊の、高温加熱時のキャビティ生成(600°C × 24h加熱後)

℃を超えて加熱すると、セル境界に存在した化合物の一部が融けてくるので、このようなオーバーヒートには注意する必要がある。

また、高純度アルミニウムの鋳塊を高温加熱すると、鋳塊に固溶していた水素が粒界に拡散してきて、図10に示すようなキャビティを形成することがある。このような欠陥は、その後の熱間圧延での割れや、焼きなましのふくれ(blister)の原因になりやすいので、鋳塊の水素量などのコントロールが必要である。

3. 溶体化、焼入れ処理

熱処理型合金の場合、圧延や押出加工で製造したままの板や押出材、あるいは、一度熱処理を施した材料には、第二相が多く析出していることが多い。強度を高めるためには、これらの析出相を高温に加熱して、十分に固溶させる処理が必要である。この処理を溶体化処理(solution heat treatment)と呼ぶ。さらに、次工程で時効処理(aging)により強度を高めるには、過飽和固溶体を室温まで維持することが必要で、一般には水焼入れする。これを焼入れ処理(quenching)と呼ぶ。また、成形性を向上させるために、第二相を十分に析出させる焼なまし処理、軟化処理(annealing)がある。これらの温度範囲をAl-Cu二元合金を例にとり、図11に示す⁵⁾。

なお、航空機用アルミニウム合金の熱処理に関しては、JIS W 1103-1985にその標準が制定されている。これは、米国軍用規格MIL-H-6088Fに相当するもので、航空機に使用される各種アルミニウム合金の圧延材、押出材、線材、棒材、鍛造品、鋳物に関する熱処理条件と注意事項及び品質、設備の管理方法が詳しく説明されている。

3.1 溶体化処理

溶体化処理温度は、合金系と添加されている溶質原子の量によって変わる。図11を用いて説明すると、(a)のAl-4.5%Cu合金の場合には、固溶限あるいは溶解度曲線(solvus line, solubility curve)より高温で、固相

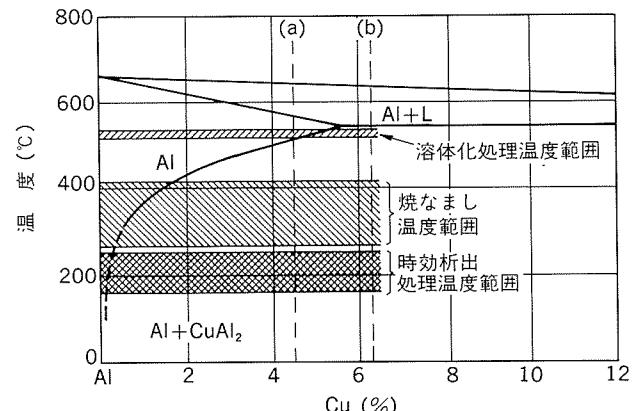


図11 Al-Cu系平衡状態図と熱処理温度範囲⁵⁾

線 (solidus line) より低温で行う。すなわち、515~550°Cの温度範囲である。(b) のAl-6.3%Cu合金の場合には、銅の最大固溶量は5.65%であるため、溶体化処理しても一部の溶質原子は化合物 (CuAl_2) として残存する。こうした合金では、溶体化処理温度を共晶温度 (Al-Cu二元合金では548°C) 以上にすると共晶融解を生じる。

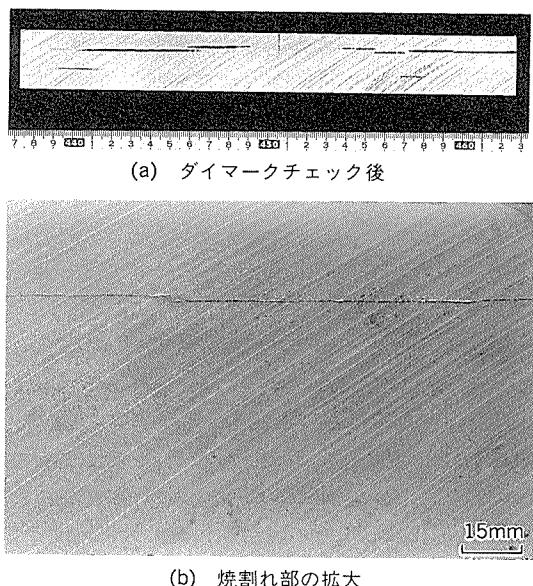


図12 7150合金厚板端面の焼割れ状況

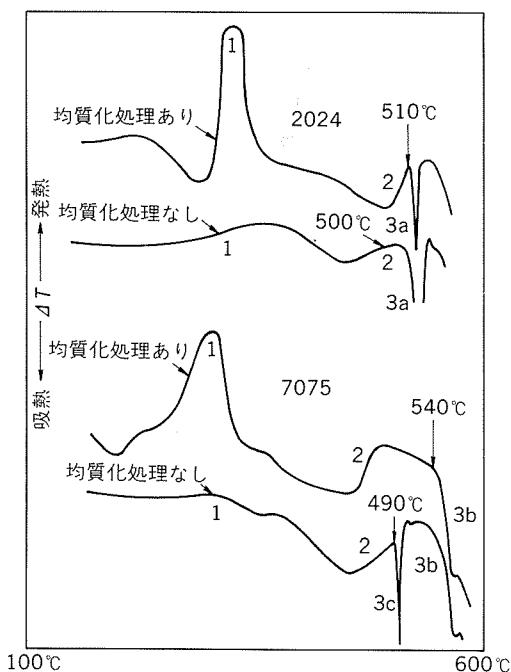


図13 20°C/min(36°F/min)で加熱した時のDTA曲線
矢印が融解開始温度
(3a) 2024合金の共晶融解
(3b) 7075合金の固相線
(3c) 7075合金の非平衡共晶融解
曲線の大きな変化は、(1)過飽和固溶体からの析出、
(2)析出相の再固溶、(3)融解、によって現れている。⁵⁾

共晶融解を生じると、焼入れ中に割れが発生 (図12) したり、焼入れ後の延性・韌性の低下の原因になる。この共晶融解は、銅の最大固溶量より少ない場合にも生じることがある。すなわち、材料が共晶温度以上に急速加熱され、化合物が部分的に溶解したまま焼入れされた場合に共晶融解を生じる。この現象を非平衡融解 (nonequilibrium melting) と呼んで、前述の共晶融解 (あるいは平衡融解) と区別することがある。溶体化処理温度は7075系合金のように、Fe, Si等の不純物量で決まることもある。7075合金では、一般的に480°Cであるが、Fe, Si等の不純物量の少ない7475合金では515°Cとなる。これは、7075合金では不純物元素を含む共晶化合物が多く、図13に示すように、490°C近傍で非平衡融解を生じる可能性があるからである⁵⁾。7050合金では、7075合金よりもZn, Mg, Cuの成分元素が多く添加されているため、共晶融解を生じやすい。このため、溶体化処理は7075合金よりも低く、475°Cとなっている。

代表的な合金の溶体化処理温度と溶融温度範囲を表1に示す³⁾。航空機用アルミニウム合金合わせ板では、均熱保持時間が長くなると芯材の合金成分が皮材へ拡散し、耐食性が劣化する。したがって、合わせ板ではできるだけ均熱保持時間を短くして、皮材への拡散を避けることが必要である。

図14は、押出形材を溶体化処理した時に生じたふくれである。このふくれは、材料中に固溶していた水素が、溶体化処理時に表面近傍の欠陥に集まってふくれになったものと考えられる。欠陥としては、TiやZr系の巨大化合物も検出されている。ふくれは、高温酸化 (high temperature oxidation) によっても生じる。湿度が高く、ガス状硫化物が燃焼生成物として材料に付着すると、表面の自然酸化皮膜を破って、材料中に発生期の水素が侵入し、ガス化してふくれとなるので、炉の選択、炉の

表1 代表的な合金の溶体化処理温度と溶融温度範囲³⁾

合 金	溶体化処理温度 (°C)	溶融温度範囲 ⁽¹⁾ (°C)
2011	525	535~641
2014	500	507~638
2017	500	513~641
2024	495	502~638
2219	535	543~643
6N01	530	615~652
6061	530	582~652
6063	520	616~654
6262	540	582~652
7003	450	615~650
7N01	450	604~643
7050	475	488~635
7075	480	532~635
7475	515	538~635

注 (1) : 均質化処理後伸加工した材料の溶融温度範囲

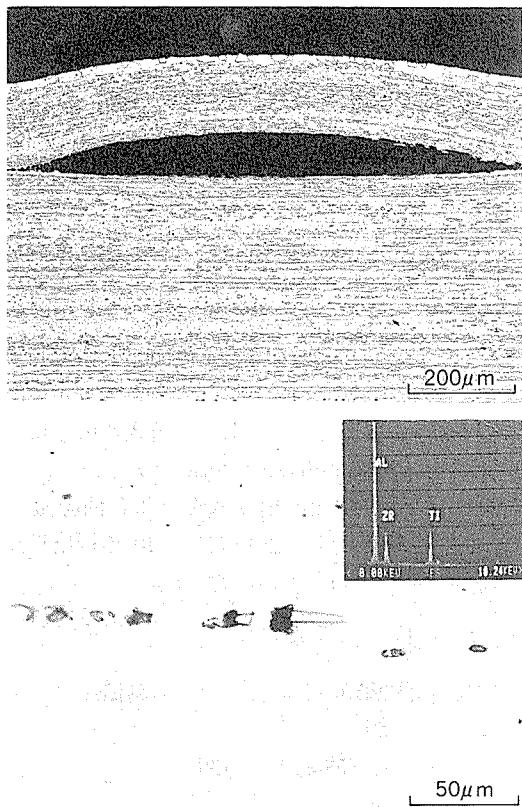


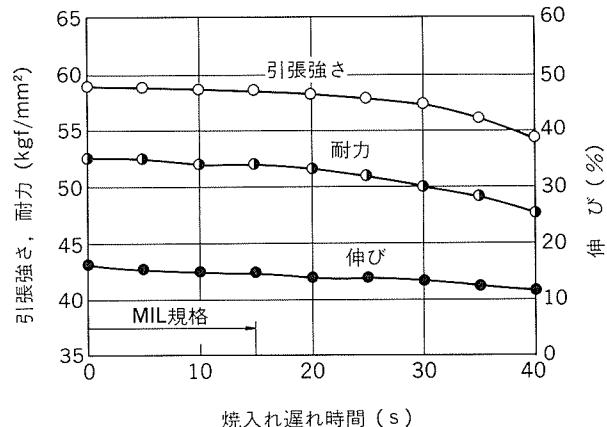
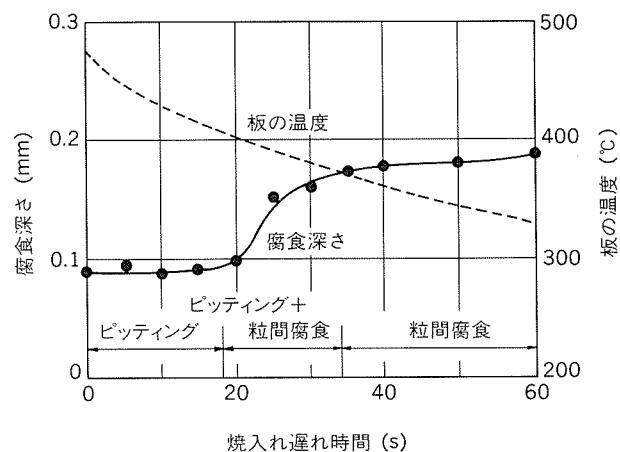
図14 7050合金押出材の溶体化処理時に発生したふくれ

雰囲気の管理が必要である。防止には、ほうふっ化アンモニウムなどを用いて雰囲気を制御することが有効である。

3.2 焼入れ処理

2000系と7000系合金の展伸材（鍛造品を除く）の焼入れ処理には、十分な量の水、もしくは循環水、または、十分な量でしかも循環する水に全体を浸漬して、焼入れ作業が完了し処理品を取出したときの水温が38°C以下となるように、焼入れするのが良いとされている¹⁵⁾。浸漬の場合の焼入れ遅れ時間は、炉の戸が開き始めたときから、または、装入物の最初の端が塩浴から現れたときから始まり、その装入物の最後の端が冷却媒に浸漬されたときに終わる。2.5mmの厚さの板では15s以内に焼入れが終了することが決められている¹⁴⁾。

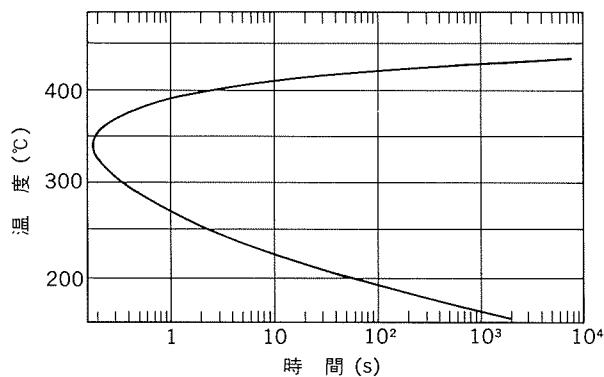
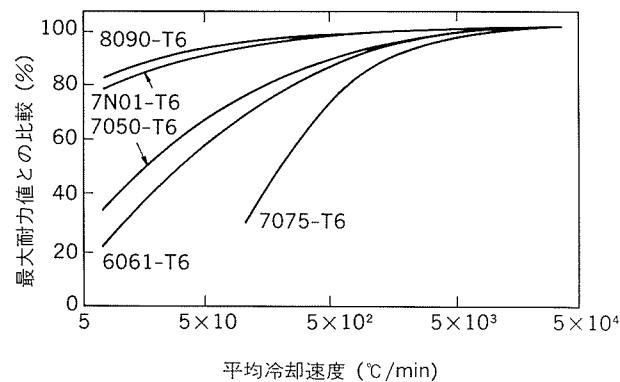
最近は、生産性や品質の観点から、工業的にはバッチ式の炉より連続焼入れ炉が用いられる傾向にある。これは、従来の連続焼鈍炉（CAL）に水焼入れ及び乾燥装置をつけたもので、板厚0.3～3mm程度の薄板コイルの焼入れ処理が可能である。一般に薄板の連続焼入れラインにおいては、溶体化処理時間が短く（2～8min）、必ずしもMIL規格に規定された溶体化処理時間を満たさないが、同規格によれば、熱処理された板の機械的性質と物性値が合格すれば良いとされている¹⁵⁾。図15に、厚さ2.5mmの板を連続焼入れ炉で処理するために行ったシミュレート実験の例を示す¹⁶⁾。塩浴炉で溶体化処理を行う場合、480°C×4min以上の保持で、機械的性質は

図15 7075-T6板の引張性質に及ぼす焼入れ遅れ時間の影響¹⁶⁾図16 7075-T6板の粒間腐食深さに及ぼす
焼入れ遅れ時間の影響¹⁶⁾

安定する。そこで、480°Cで5min間溶体化処理を行い、焼入れ遅れ時間を最大40sまで変化させて水焼入れした後に、120°C×24hの時効処理を行って機械的性質を調査した。焼入れ遅れ時間がMIL規格内（15s）では、機械的性質は低下しないことが分かる。また、同様に図16は焼入れ遅れ時間と粒間腐食との関係である¹⁶⁾。一般に焼入れ遅れ時間が長くなると粒界析出が増加し、粒界析出物とその近傍のマトリックスの電気化学的ポテンシャルの関係から、粒間腐食が生じやすくなる。焼入れ遅れ時間が長くなるにつれて、腐食深さは深くなり、腐食形態は孔食タイプから粒間腐食タイプに変化すること、焼入れ遅れ時間がMIL規格範囲内であれば問題はないことが分かる。

冷却中の第二相の析出速度は、合金系で異なる。図17は、7075-T6材の耐力が最大値の99.5%になる時間を示すC曲線である⁵⁾。350°C近傍にノーズがあり、このノーズが短時間側にあればあるほど焼入れ感受性が敏感なので、急速冷却する必要がある。

合金系で、機械的性質を比較したのが図18である³⁾¹⁷⁾。ここに示した合金では、7075合金が最も敏感で、Al-Li

図17 7075-T6材の耐力のC曲線⁵⁾図18 7075, 6061, 7N01, 7050及び8090合金の焼入れ時の平均冷却速度と得られる強度との関係³⁾¹⁷⁾

系の8090合金や7N01合金が鈍感である。7075合金中の微量元素のCrに代わってZrを添加した7050合金は焼入れ感受性が鈍感なため、厚板や鍛造品に用いられる。また、7N01合金は、強制空冷でも強度が十分得られるので、押出プレスではファン冷却で焼入れ処理を行うこと

が多い。6063合金も7N01合金と同様な方法で製造されるが、6061合金は押出材がダイスから出た直後に水をかける、いわゆる、ダイクエンチ処理しないと十分な強度が得られない。このダイクエンチ処理材は正規の溶体化処理材に比べて、結晶粒径が細かく、より多くの押出繊維状組織を有するので、焼入れ処理さえ十分行われていれば強度的に優れている。

以上のように、平均冷却速度を用いて、機械的性質などの諸特性に対する冷却速度の影響を評価することができる。しかし、冷却速度が冷却過程で著しく変化する場合には、この方法は適用できないため、より定量的な手法が必要である。その一つとして、焼入れ因子による解析(quench factor analysis)が試みられている⁵⁾。この方法は、T-T-T線図の相変態を示すC曲線全体の情報を用いるものである。連続的な冷却中の析出挙動として、焼入れ因子 τ は式(2)で表現される。

$$\tau = \int_{t_f}^{t_0} (1/C_t) dt \quad (2)$$

ここで、 C_t ：図19のC曲線における各温度での臨界時間

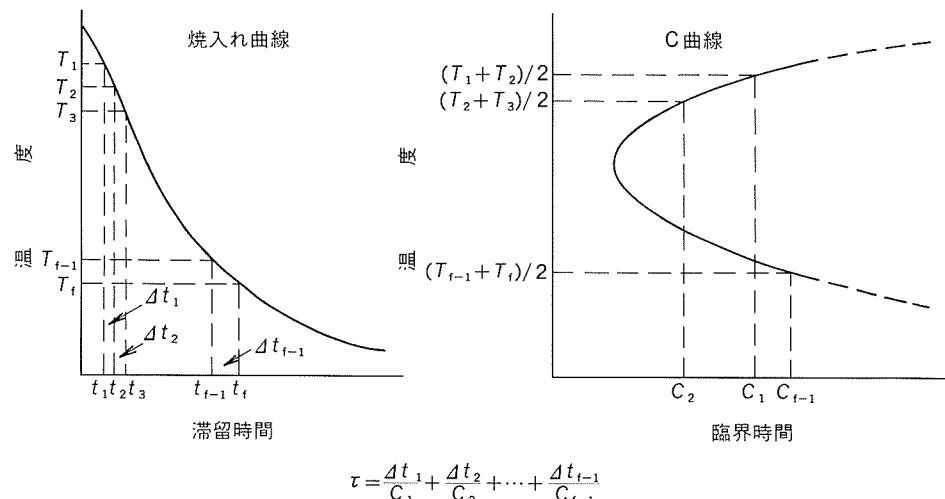
t ：冷却曲線上の時間

t_0 ：焼入れ開始時間

t_f ：焼入れ終了時間

$\tau = 1$ の時、材料の相変態はC曲線で示した相変態と同等となる。この τ を用いると水冷、空冷を組合せた階段状の冷却を行った場合でも、図20の2024-T4材の腐食挙動の例のように評価することができる⁵⁾。 $\tau = 1$ を前後として腐食挙動が大きく変化していることが分かる。

焼入れ時の残留応力は非常に大きく、焼入れ後の切断でき裂が伝播したり、厚板では板端面に板面と平行に応力腐食割れが進行したりすることもあるので、残留応力

図19 C曲線と焼入れ曲線から τ を評価する方法

(冷却曲線において、各温度域を通過する時間(Δt_i)と
その温度域での臨界時間(C_i)との比の和により、焼
入れ因子を算出。)

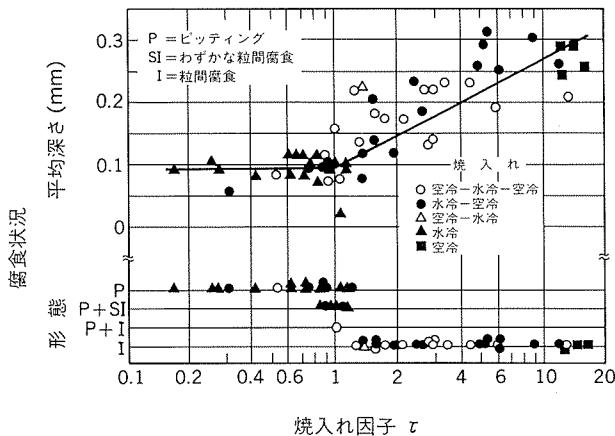
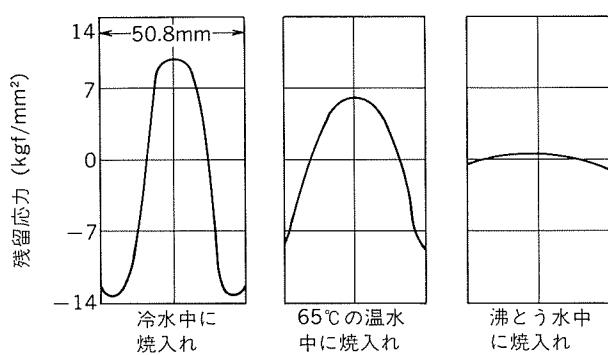


図20 2024-T4材の腐食挙動に及ぼす焼入れ因子の影響

図21 7075-T6厚板(50.8mm)の焼入れ時における冷却水温の残留応力に及ぼす影響¹⁹⁾

の低減及び除去は重要である。焼入れによって生じる残留応力は、厚肉材の冷却速度が表面層で大きく、中心部では小さいために発生するので、図21のように冷却媒の温度によって冷却速度を変えると、発生する応力の大きさや分布を変えることができる¹⁹⁾。型鍛造品のように複雑な断面形状を持つ部材では冷却媒に、温水、油またはPVA（ポバール）、PEG（ポリエチレングリコール）、PAG（ポリアルキレングリコール）などの水溶液を用いて冷却速度を緩めることが行われる。最近では、油に近い冷却能力を持ち、寿命、公害性など性能の優れたポリマー液が開発実用化されている²⁰⁾。

なお、残留応力の除去法に関して、JISではTX51、TX52、TX511など幾つかの細分記号が定義されている。TX51は焼入れ後、板の場合1.5~3%，棒の場合1~3%の永久ひずみを与える引張加工で焼入れによる残留応力を除去したことを意味し、引張矯正だけの時はTX510、矯正後さらに整直など若干の加工を加えたときはTX511と表示される。鍛造品に多く用いられるTX52は、焼入れ後1~5%の永久ひずみを圧縮加工で与えることにより応力を除去したことを意味する。その他、米国規格にあるTX53は、焼入れ後急激な温度変化を与えて熱ひずみを加えることで、焼入れによる残留応力を除去したもので、焼入れ後液体窒素中に投入し、さらに、急熱し

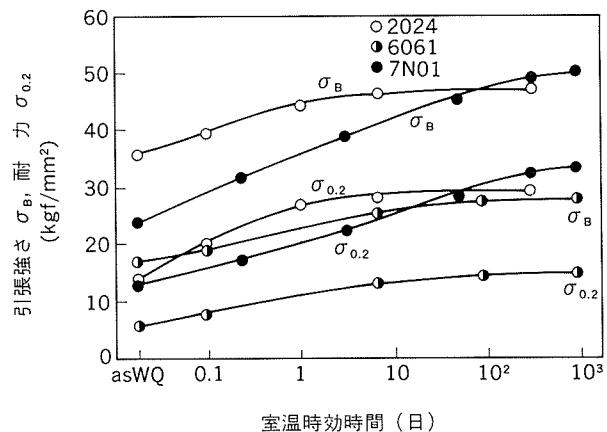
て人工時効するアップヒルクエンチはこれに相当する。ただし、この処理は実用的でないためか、最近の米国規格には見られなくなった。また、TX54は型鍛造品を焼入れ後、冷間仕上げダイで再打ちして応力を除去したことを見ている。

4. 焼戻し処理、時効処理

熱処理型合金は、焼入れ処理により過飽和固溶体ができるが非常に不安定で、室温近傍でGPゾーン形成や分解、あるいは準安定相の析出が生じる。目的に応じて、室温時効（自然時効）のまま用いたり、100~200°Cに加熱して析出を促進させる人工時効（高温時効）処理を行う。

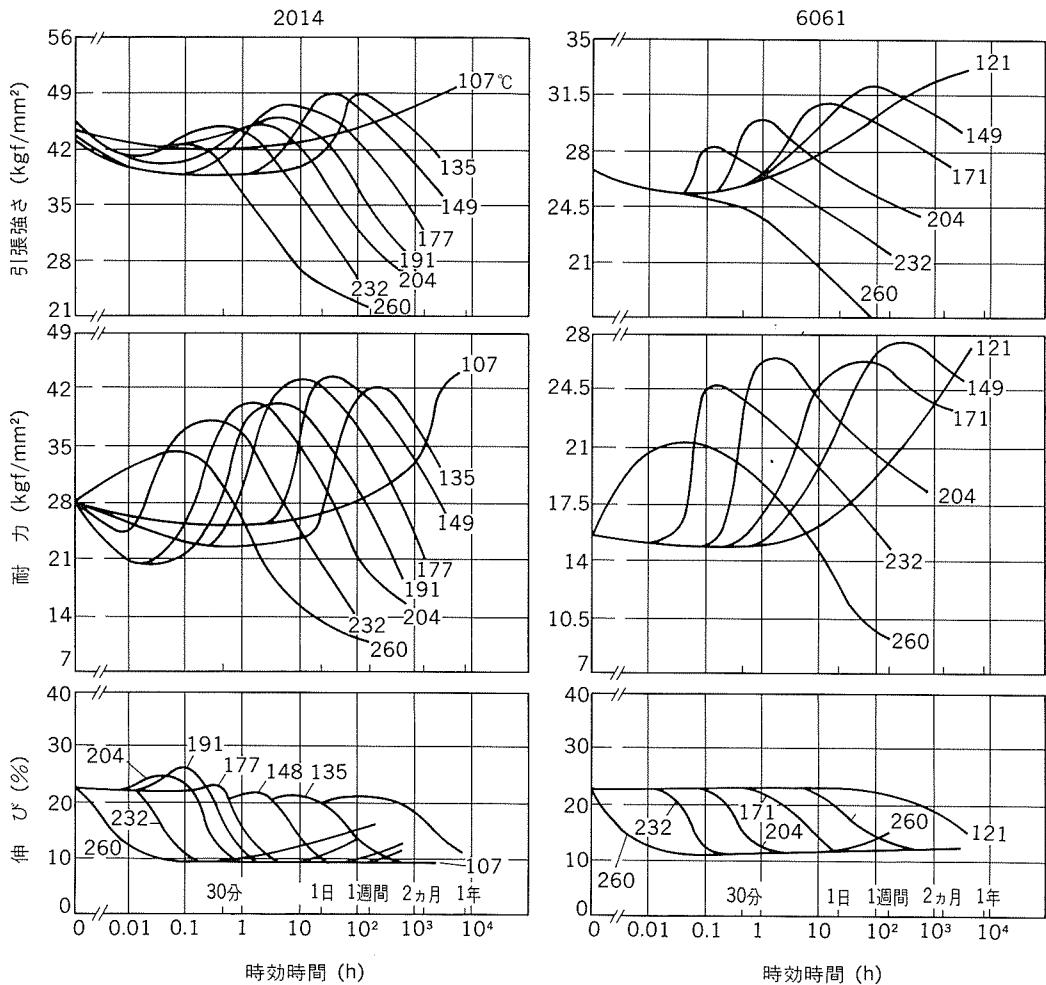
4.1 室温時効

室温時効は、主に2000系のAl-Cu系合金に適用される。この系の合金は、約4~5日でほぼ最高強度に到達して安定化する。これに対し、7000系合金の室温時効では、強度は数年間にわたって変化する。図22は2024、6061、7N01合金の室温時効曲線である³⁾。JIS規格で、T4あるいはT42とは、2000系、6000系合金で96hの室温時効硬化処理を完了し、安定あるいは比較的安定な状態をさしている。

図22 2024, 6061, 7N01合金の室温時効曲線³⁾

4.2 人工時効

図23は2014と6061合金の人工時効曲線である⁵⁾。焼入れ後100~200°Cで時効すると、強度は一度低下した後、上昇して最高強度に到達し、さらに、時効を続けると強度が低下する変化をたどる。時効硬化する前に、短時間で強度が低下する現象は復元（reversion）と呼ばれ、室温時効で形成されたGPゾーンが分解するために生じると考えられている。復元を利用することにより、成形性を高めることもできる。また、最高強度に達した後の強度低下は、過時効（overaging）状態と呼ばれている。質別記号では、最も高い強度の得られる熱処理をT6、過時効の熱処理をT7と表記する。7000系合金の場合、

図23 2014及び6061合金板の人工時効条件と機械的性質との関係(T6材)⁵⁾

T6処理でははく離腐食や応力腐食割れが発生しやすいが、T7処理で防止することができる。十分な過時効により、はく離腐食も応力腐食割れも防止する場合として、JISではT73及びT74（旧T736）処理が規定されている。ASTM-B247では7000系合金の20mm以上の厚さの鍛造材の肉厚方向について、7049や7075合金のT73材では長手方向（L方向）の耐力の75%、7050合金の型鍛造したT74材でL方向の耐力の50%の応力負荷で、それぞれ応力腐食割れの生じないことが規定されている。T73処理では、強度がT6処理に比べて10～15%も低下するために、米国規格では強度をあまり低下させずにはく離腐食防止のみを考慮した中間的なT76処理も行われている。図24は7075と7178合金の160°Cでの人工時効曲線と肉厚方向（ST方向）での応力腐食割れの臨界応力を示す²¹⁾。

また、応力腐食割れを防ぐ目的で、強度の犠牲の少ない復元再時効（retrogression and reaging）も開発されている。この時効はT6処理後、高温（160～240°C）で短時間（0.8～300min）の復元処理を行い、そして、再びT6処理相当の時効処理を施す方法である²⁴⁾。この熱処理方法は、T77処理とも呼ばれている（表2）²⁵⁾。

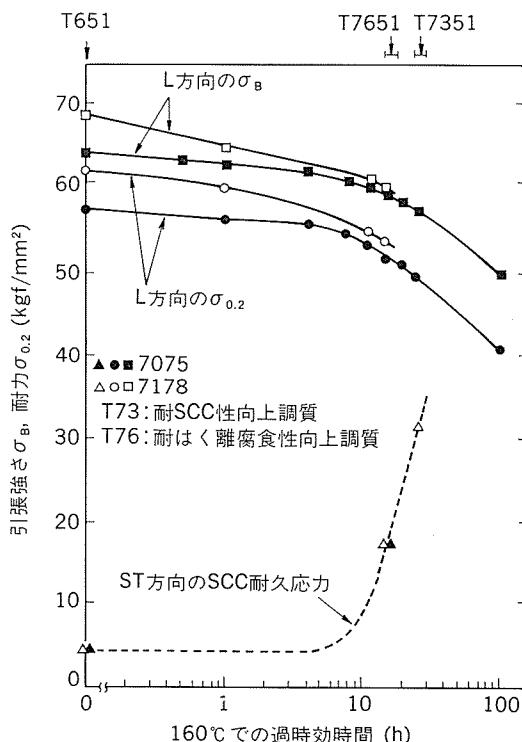
図24 7075及び7178合金の強度及び耐SCC性に及ぼす過時効条件の影響²¹⁾

表2 厚さ25.4mmの板の圧延方向の引張性質の最小値とく離腐食との比較²⁵⁾

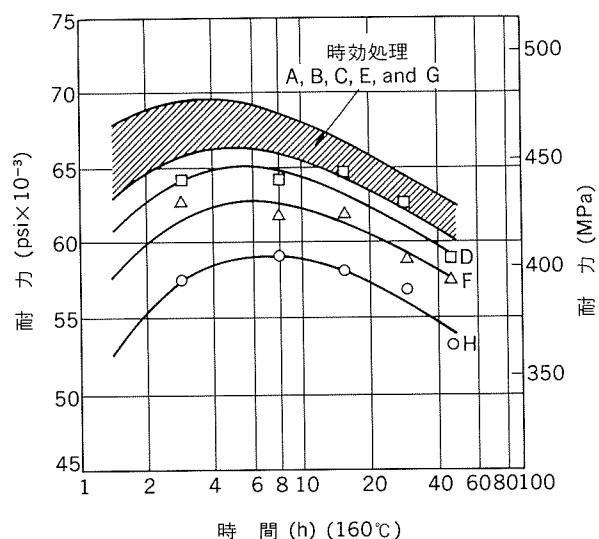
特 性	7150-T7751	7050-T7651	7075-T651	7178-T651	7150-T6151	7150-T651
UTS(MPa)	580	520	520	580	580	580
TYs(MPa)	540	460	480	500	540	540
CYS(MPa)	530	440	460	500	530	530
EXCOレイティング ⁽¹⁾	EB	EB	ED	ED	EC	ED

注(1): ASTM G34-72-レイティングスケール:N(腐食なし), P(ピッティング), EA(わずかなく離腐食), EB, EC, ED(激しいく離腐食)

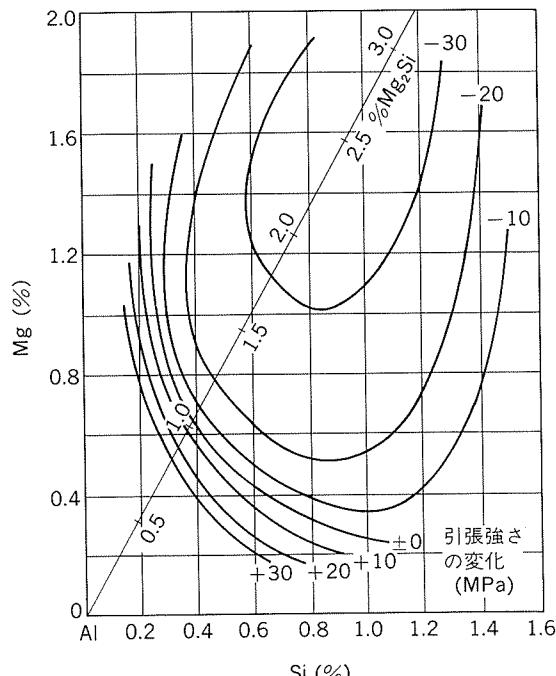
4.3 二段時効

人工時効する場合、室温での放置時間が人工時効後の強度に影響することがある。7000系合金では室温時効時間が長いほど、人工時効後の強度は高くなる。また、応力腐食割れ防止のため、160~175°C時効処理が行われるが、室温放置時間が短かったり、昇温速度が大きくなると復元を生じやすくなり、不均一析出となって高い強度が得られない。図25に7075合金の160°Cでの時効強度に及ぼす二段時効及び昇温速度の影響を示す²²⁾。二段時効は、100~120°Cで1~24hの予備時効後、160°Cで処理する。7050合金の場合には、室温で96h放置してから二段時効を行うことがJIS規格で決められている。

Al-Mg-Si系合金では図26に示すように、Mg₂Siが1%以上になると室温時効が長くなればなるほど、人工時効後の強度は低下する。Mg₂Siの量が増えれば、その傾向は増大する。一方、Mg₂Siが1%以下では室温時効が長いほど、人工時効後の強度は増加する²³⁾。



二段時効	一段時効	加熱方法	昇温速度(°C/min)
A	B	空気炉(プログラム制御)	0.23±0.01
C	D	空気炉(プログラム制御)	0.93±0.03
E	F	160°Cの空気炉	~10
G	H	160°Cのオイルバス	~100

図25 7075合金の時効曲線に及ぼすプロセスの影響²²⁾図26 Al-Mg-Si合金の高温時効後の引張強さに及ぼす室温予備時効の影響²³⁾

4.4 冷間加工の効果(T3, T8, T9)

2000系合金(2024, 2124, 2219)は焼入れ後、冷間加工を行うと高い強度が得られる。通常、冷間加工は引張矯正機(ストレッチャー)で行い、2024-T3材で1~2%, 同-T361材で5~6%の永久ひずみを与える。2324-T39材では約10%の冷間圧延を行い、さらに、引張矯正により応力除去する。2000系合金では冷間加工の有無にかかわらず、人工時効では韌性や疲労強度は低下する。7000系合金では、冷間加工して160°Cで時効するとむしろ強度が低下する。冷間加工で導入された転位が η 相の不均一析出を促進するからと考えている。

冷間圧延により、さらに強加工を加え、強度や韌性、疲労、耐応力腐食割れ性の向上のために、FTMT(final thermomechanical treatment)の試みもなされているが、実用化はされていない。

最近開発されたAl-Li系の2090合金は、T6では高い強度が得られず、強度を上げるためにT8処理が行われている。

5. 焼なまし処理、軟化処理

熱処理型合金の場合は、成形性を向上させるために第二相を析出、粗大化させる。通常、355~410°Cで2~3h加熱したのち、260°Cまで25~40°C/hで炉冷する。7000系合金の場合、冷却速度があまり小さすぎても、板状の析出相が生じ、成形性を低下させるといわれている。2000系合金の場合、軟化後のCuの固溶度は0.4~0.5%になる。7000系合金の場合、炉冷しても、その後、室温時効硬化することがある。この時には、230°Cで2~6hの析出処理を追加する方がよい。

航空機のストリング材では、7075合金板を軟化処理

して、その後のテーパ圧延を容易にしているが、第二相が粗大化したまま弱加工のテーパ圧延すると、その後の溶体化処理で結晶粒が粗大化する。これを防止するためには、適切な軟化処理で、第二相のサイズをコントロールしている²⁶⁾。

非熱処理型合金の場合には、冷間加工後その成形性を高めるために、回復や再結晶を目的とした焼なまし処理が行われる。図27は、1100-H18と5052-H18材の軟化特性を示す²²⁾。図28はAl-4.5%Mg合金板（冷間加工度65%）の焼なまし過程でのミクロ組織の変化を示している。280°Cでは、もとの結晶粒界に再結晶粒が生成している。320~340°Cで再結晶が完了し、380°Cで二次再結晶が生じている。

低温焼なましでは、強度をあまり低下させずに成形性を向上させることが可能である。図29は、1050合金の軟化特性を示す。275°Cで伸びが増加するが、これは図30に示すように不純物元素であるSiのリング状の析出と

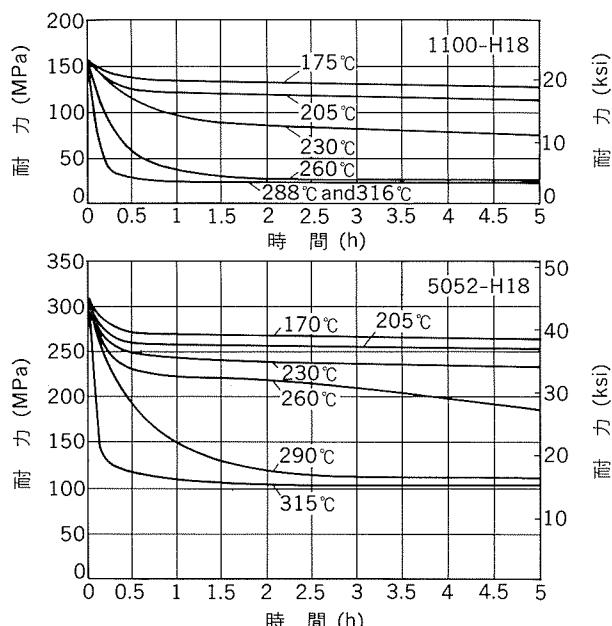


図27 1100-H18材と5052-H18材の等温軟化特性²²⁾

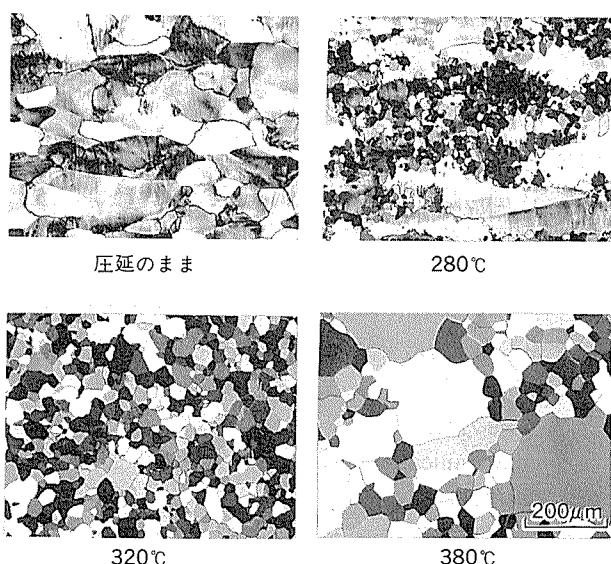


図28 Al-4.5%Mg合金板の焼なまし中の組織変化

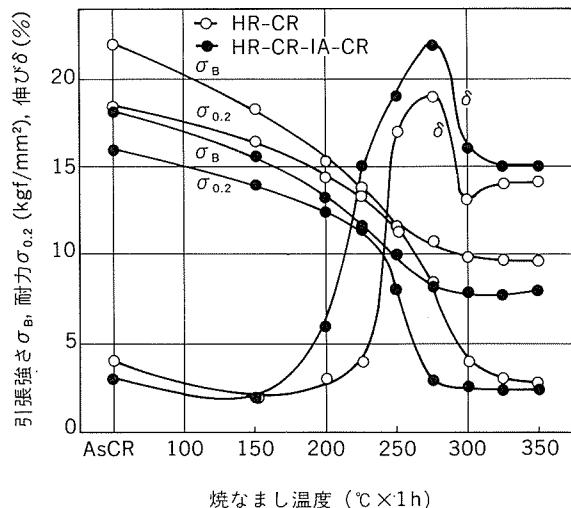


図29 1050-H18板の軟化特性²⁸⁾

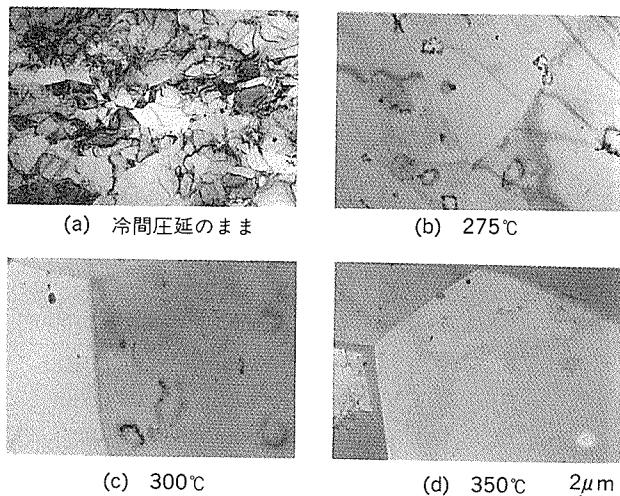


図30 1050合金冷間圧延板の焼なまし中の組織変化²⁸⁾

関連している²⁸⁾。このSiのリング状析出は、冷間加工でできた転位セル上に不純物であるSiが析出し、それが亜結晶粒・結晶粒の成長とともに粒内析出と変わったもので、不純物がマトリックスから排除された結果、延性が向上したものと考えられる。また、引張強さと耐力が接近している200~250°C近傍では、図31に示すように引張変形しても、加工硬化を示さない（加工軟化する）領域がある²⁹⁾。

Al-Mg, 3004合金などのMgを含有する合金の冷間加工材は、室温で時効軟化（age softening）する。この軟化の程度は、Mg量と冷間加工度が増加するほど著しい。このため、120~175°Cで加熱処理することにより延性を向上させ、安定化させる。この処理をH3X処理と呼んでいる。船殻に用いられる冷間加工度の大きい5086及び5456合金では、結晶粒が細長く伸ばされ、粒界析出

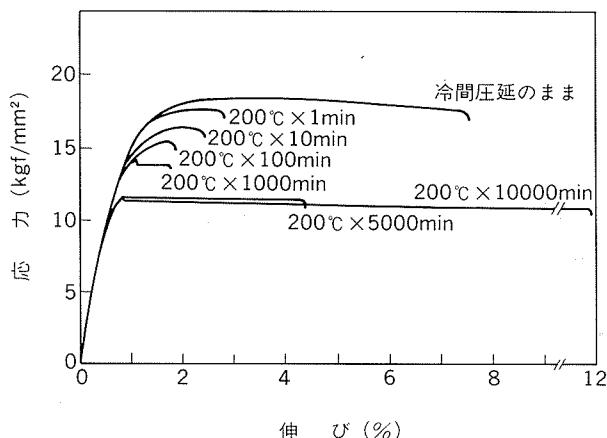


図31 冷間圧延材と200°C焼なまし材の応力-伸び曲線²⁹⁾

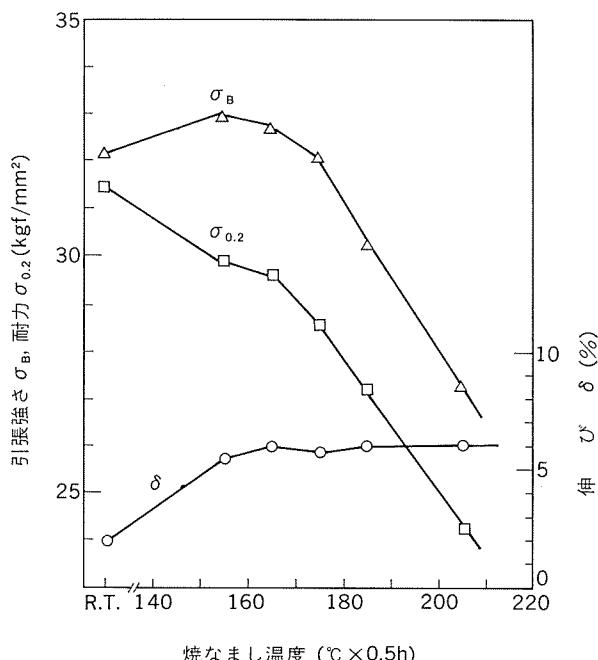


図32 3004合金の軟化特性

が優先的に生じるため、H321材でははく離腐食が発生することがある³⁰⁾。これに対し、H116という、はく離腐食を考慮した特殊な熱処理が推奨されている³⁰⁾。この点については、今後詳細な検討が必要であろう。

中間焼純を高温から急冷処理とした3004合金の場合、H19処理材をH39処理すると図32に示すように、150°C近傍で強度が高くなることがある。これは、転位の再配列と同時に遷移金属の析出も関係があるものと考えられるが、詳細は不明な点が多い。このときのTEM組織を図33に示す。

以上の質別記号をまとめると、図34のようになる。

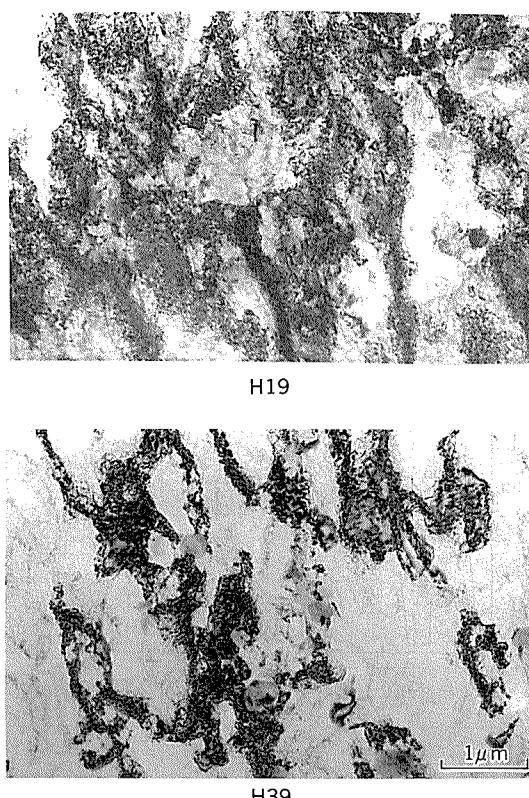
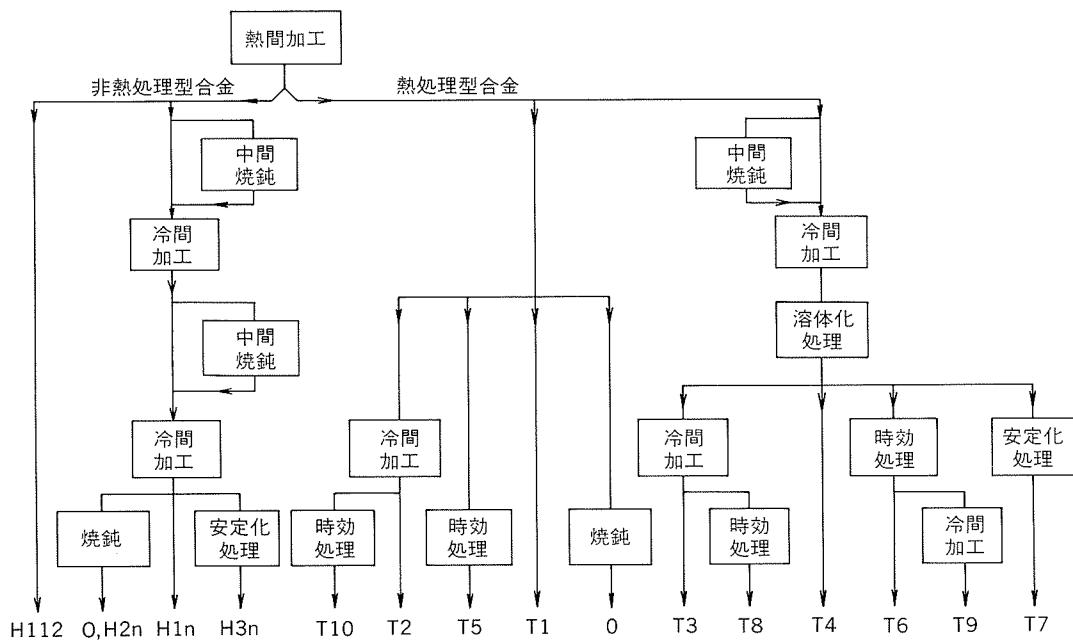
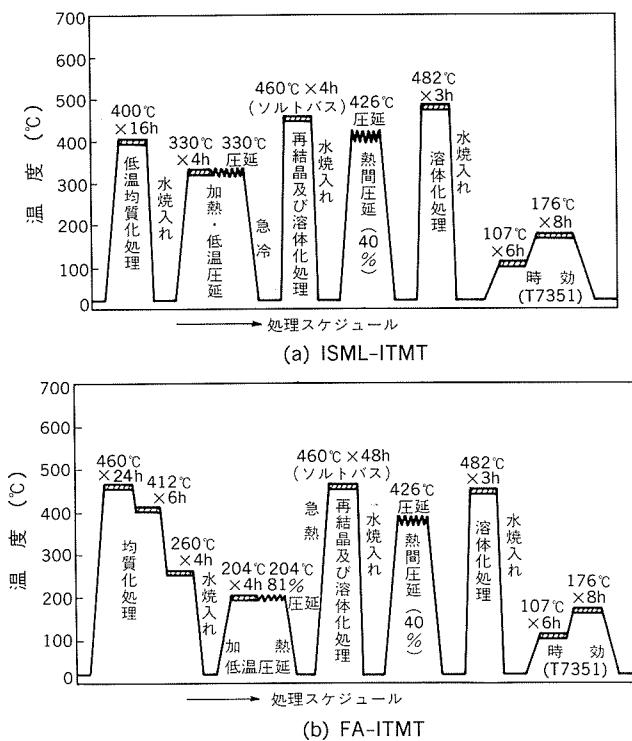


図33 3004合金圧延材の電顕組織

6. 加工熱処理法

航空機の軽量化を図り、かつ、安全性を高める必要から、強度、破壊靭性、疲労特性、耐応力腐食割れ性等を向上させるために、航空機用高力アルミニウム合金の加工熱処理が研究された。特に、厚板材の板厚方向の靭性が低いことが問題であった。

従来の熱間圧延では、圧延温度が比較的高いために、熱間圧延後の熱処理でも再結晶しにくく、鋳造欠陥が結晶粒界に残存しやすい欠点があった。このため、Di Russoらは図35(a)に示すように、鋳塊を低温で均質化処理したのち、330°Cで温間加工を行い、その温度から急冷し、さらに、高温へ急熱して再結晶させる加工法を開発した³¹⁾。この処理により、鋳造組織は完全に消失し、

図34 アルミニウム合金展伸材の調質フロー・チャートと質別記号³⁾図35 7075合金厚板の加工熱処理工程³¹⁾³²⁾

微細な再結晶粒の得られることが明らかになった。このようにして得られた板を従来と同様な方法で熱間・冷間圧延、熱処理すると、従来材より韌性・延性に優れた材料が得られた。また、Waldman らは図35(b)に示すように、鋳塊を高温で熱処理後炉冷し、温間加工→急熱再結晶というプロセスを開発し、同じような微細再結晶粒を得ることに成功した³²⁾。Di Russo や Waldman らの加

工熱処理は中間加工熱処理 (intermediate thermomechanical treatment : ITMT) とも呼ばれているが、彼らの方法を区別するためにそれぞれの研究機関の略称をつけて、前者を ISML-ITMT、後者を FA-ITMT と称している。いずれの方法でも鋳塊の熱処理により、Zn, Mg, Cu などの溶質原子を析出させた後、温間加工により亜結晶組織を形成させて急冷し、さらに、急熱処理により再結晶させている。この考え方を発展すると、10 μm程度の微細結晶粒が得られるため、現在超塑性材料の開発に加工熱処理法が用いられている³³⁾³⁴⁾。

7. 工業用熱処理炉

7.1 鋳塊用熱処理炉

展伸加工用アルミニウム合金鋳塊の熱処理は、組織制御のための均質化と熱間加工のための加熱がある。均質化には普通 500~600°C の高温で 5~10h、合金によっては 20h を超える長時間処理を必要とするが、加工前の加熱はできるだけ短時間に均一加熱できることが望ましい。両者に同一炉を使えるので、均質化と加熱を兼ねた熱処理を行うこともある。

押出用鋳塊 (ビレット) の均質化処理には、灯油、ガス、または電気を熱源とする台車式横型バッチ炉を使用することが多いが、短尺に切断した後のビレットを押出機直前で加熱するには、最近では、もっぱら低周波誘導加熱炉が利用されている。これは、従来用いられたガス直火焚き式トンネル型急速加熱炉に比べて、1 min 前後という短時間で加熱できる、長手方向に温度差をつけるテーパヒートが容易、起動停止、保守が簡単、環境を汚

さない、小型で場所を取らないなどの利点が大きいためである。また、均質化と加熱を兼用する炉として、長さ数mの長尺ビレットをそのまま加熱し、押出のサイクルに合わせて必要な長さをホットシャーで切断して押出し供し、残部は再び炉内に戻して保温する誘導加熱炉の使い方もある。

圧延用鋳塊（スラブ）は単重が5～20トンに及び、高温長時間の熱処理を必要とするので、大型のピット型炉を用いるのが主流である。この形式の炉は深いピット内に設置された箱型の炉体と蓋及びその開閉装置から構成され、スラブは上方からピットクレーンによって炉底のグリッド上に垂直に立てられて処理される。熱源はガス、灯油、または重油であるが、燃焼ガスを直接炉内に送る直下式とラジアントチューブを介して加熱する間接式とがある。平均的大きさのスラブを550°Cまで昇温するのに直火式では約10h、間接式では約20hかかり、直火式が経済的であるが、燃焼ガスに含まれる水分がスラブ表面で結露したり、燃焼生成物が付着して品質トラブルになることがある。結露を防ぐには70°C以下の加熱時に乾燥した熱風を使用することが必要で、図36に示すような煉瓦等による蓄熱室を設けて切り換える機構を備えた炉がある³⁵⁾。

ピット型炉は、放熱器が下方と側面にあって、林立するスラブ間に熱風を循環させて均熱するので、スラブの配置、間隔、大きさなどにより加熱時間や到達温度に差が生じやすい。この構造的欠陥をカバーするために、炉内を区域分けして加熱したり、熱風の循環を均等化するために均流板を設けたりするが、±5～10°Cの温度差を解消できとはいえない。表面切削したスラブの表面は、金属光沢があってふく射熱を吸収しにくく、熱伝達は伝導と対流によっており、特に熱風の循環が重要である。

圧延用鋳塊が大型化されるのに伴い、グリッド上に立てることが困難になり、また、長いスラブの上下間温度

差を解消する時間が長くなるなどの問題が生じる。これに対して、台車型バッチ炉はスラブを等間隔で横型に配置するので均熱がしやすく、設備費も安いことから見直され、装入量200トンを超える大型の台車式バッチ炉も稼動している。

ピット型炉や台車型炉は、均質化処理の他に圧延前の加熱にも兼用されるが、大型のバッチ炉を均熱のために使用するのは生産効率が悪く、加熱専用の連続処理炉が採用されることもある。スラブサイズが小さい場合には、ハンドリング上の制約が少ないので、トレイプッシュ式、ウォーキングビーム式、シェアバック式など種々の搬送機構が可能であるが、サイズ、重量ともに大きいスラブにはシュープッシュ式の連続炉が適している。この方式では、コンベア上を水平に移動してきた大型スラブを炉前でスラブ側面を下にするように立てて装入し、炉内では上下方向から加熱するので熱伝達効率がよく、温度差も生じにくい。複数のスラブを順次装入し反対側から取出す完全連続式だけでなく、バッチ式、セミバッチ式の操業も可能で、国内でも6ゾーン直火式最大装入量640トンの大型炉が稼動している。なお、直火式シュープッシュ炉のトン当たり燃料消費量は、直火式ピット炉の70%、間接式ピット炉の50%以下である³⁶⁾。

7.2 焼なまし炉

装入する材料の形状によって様々な形式の炉が利用されるが、最も一般的なのは台車式のバッチ炉である。図37は小型コイルをラック積みして装入する標準的なバッチ炉である。鋳物、鍛造品、線材、小型コイルなどにはベル型炉が使用されることもあるが、この炉は気密性に優れるので雰囲気を制御して製品の表面品質特性をコントロールするのに都合がよい。焼なまし炉にはこのほかに、材料の装入を下方から行うエレベータ式バッチ炉や、ローラハース、またはチューンコンベアで材料を移動させる半連続または連続式の熱処理炉もある。

焼なまし温度は200～450°Cがほとんどで、温度精度も±5°Cで管理することが多いが、低温での部分焼なまし

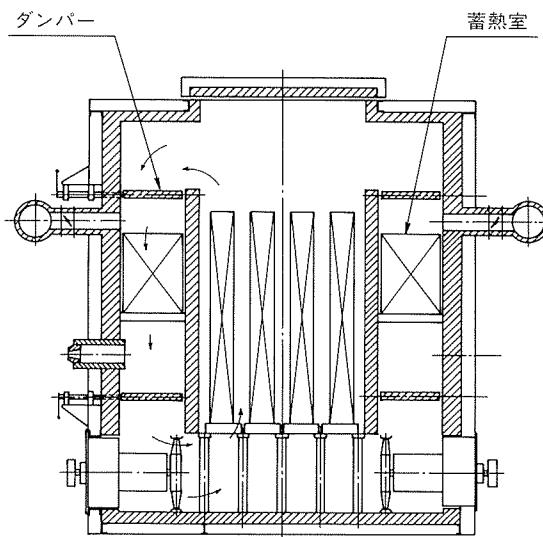


図36 均質化処理用蓄熱式ピット型炉³⁵⁾

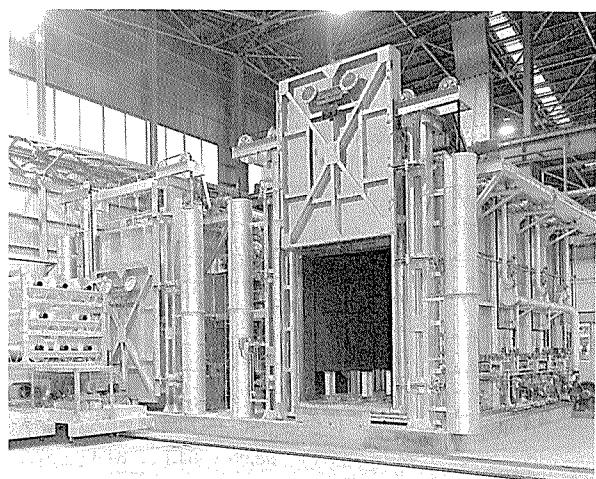


図37 焼なまし用バッチ炉

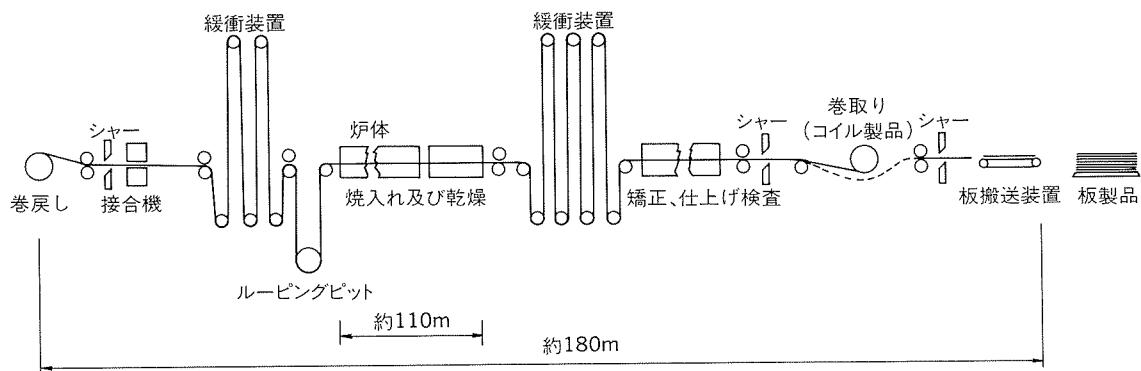


図38 連続熱処理装置

しなどでは±2~3℃の厳しい管理がなされる。台車型バッヂ炉では、強制循環される熱風の流れに留意して材料の積込み方を工夫せねばならない。圧延コイル、積重ねたシート、箔コイルなどでは、端面からの熱吸収が支配的なので、熱風が端面に均一に当たるようにすると良い。また、200℃前後の低温焼なましでは、加熱源の制御と共に熱風の速度をインバータにより連続的に調整すると温度精度が向上する。

熱源には電気、ガス、灯油、重油などが使われるが、ガス、灯油、重油の場合は表面酸化、変色などを防止するために、ラジアントチューブを用いた間接加熱が望ましい。炉内圧は、外気の侵入を防ぐため、大気圧よりやや高く保たれる。表面酸化を防止し金属光沢を得るには、雰囲気焼なましや光輝焼なましが行われるが、これらに適した炉は、雰囲気ガスを置換する機構と気密性に配慮がなされている。雰囲気ガスには、窒素やアルゴンなど不活性ガスを用いることもあるが、高価なので、天然ガスなどを不完全燃焼させてつくる表3のような組成の、還元性ガスを使うことが多い。冷間圧延したままのコイルを短時間で加熱し焼なましすると、圧延油が変質してステインになることがある。ステインの発生は、雰囲気ガス中の水分（露点）よりも残留酸素に左右されるので、酸素濃度は0.2~0.3%以下、Mgを含む合金では0.1%以下にすることが望ましい³⁷⁾。また、表面酸化皮膜が

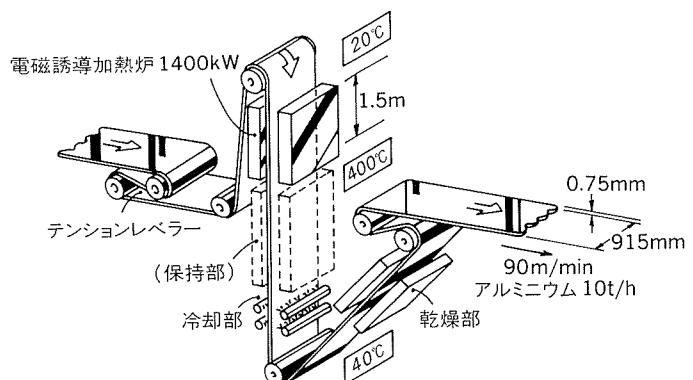
材料特性の重要な要素である高純度箔や真空装置用材料などの焼なましや溶体化処理には、真空焼鈍炉も使用される。

一般用途の箔の焼なましでは、圧延油を除去することが最大の目的なので、コイルの巻きの固さ、圧延面の粗さを管理するほか、コイル幅に応じて処理時間、圧延油の種類に応じて処理温度を選択し、新鮮な空気を送込んで、蒸発した油を炉外に持ち出す処置が必要である。炉内の風速は、薄くて柔らかい箔を傷つけることのない程度に緩やかで、これらの制約のために、1回の焼なましには2~3昼夜かかるのが普通である。

アルミニウム圧延コイルの焼なましを均一化するためには、図38に示すようなフロータ型連続熱処理炉が適している。約110mの炉体は加熱ゾーン、均熱ゾーン、冷却ゾーンに分けられ、数10°C/sで加熱される。アルミニウム帯板は、炉内では上下から吹付けられる熱風で支えられ、ロールなどに接触することなく連続的に移動される。急速加熱効果で微細粒組織が得られるほか³⁸⁾、均一性、表面程度の向上、ひずみ、反りの減少などの利点がある。また、ミスト冷却、シャワー冷却などを併用して冷却能力を高めると、焼入れ処理に使うことも可能である。同じような帯板の連続熱処理炉として、電磁誘導加熱方式を採用した炉が実用化されている³⁹⁾。この炉は、図39⁴⁰⁾に示すような構成で、1.5mの加熱部では数百Hz

表3 標準ガス組成 (vol%)

成分	NX			DX(Lean)		
	ブタン C ₄ H ₁₀	プロパン C ₃ H ₈	天然ガス CH ₄	ブタン C ₄ H ₁₀	プロパン C ₃ H ₈	天然ガス CH ₄
CO ₂	0.1	0.1	0.1	12.8	12.5	11.0
CO	1.8	1.8	0.5	1.5	1.5	0.5
H ₂	0.9	1.0	0.5	0.8	0.8	0.5
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.8	0.8	0.8
N ₂	97.25	97.15	98.95	84.1	84.4	87.2
露点 (℃)	-40	-40	-40	5	5	5

図39 電磁誘導加熱式連続熱処理装置⁴⁰⁾

の電磁誘導加熱によって $20\sim1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の急速加熱がなされ⁴¹⁾、保温のためのマッフルを通してしたあと、スプレーまたは水槽中を通板して急冷される。フロータ型に比べて設置面積は、はるかに狭くてすみ、急熱・急冷が容易であるので、焼なましと焼入れに利用される。最大の難点は、温度制御と急冷によるひずみ発生で、コンピュータを駆使した高度な制御技術により、その実用化が可能になった。

7.3 溶体化処理炉

焼入れのための熱処理は、必要な合金成分をマトリックス中に固溶させるためであり、すばやい加熱と $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内の確実な温度調整が重要である。焼なまし炉と同じ熱風循環式横型バッチ炉は、設備費は安いがトレーごとに焼入れするのでひずみを発生しやすく、単純な断面形状を持つ管、棒などの溶体化処理に利用される。炉の下面を開いて下方の冷却浴に落下させるボトムクエンチ式は、焼入れ遅れを防止できる。さらに、その縦型炉は焼入れひずみを生じにくいので、大型長尺押出材などの焼入れに適する。

塩浴炉（ソルトバス）は、古くから焼入れ用によく使われてきた熱処理炉である。アルミニウム合金用としては、 NaNO_3 と KNO_3 を 4 : 6 ないし 6 : 4 で混合した浴が使用される。塩浴炉は熱伝達性がよく、厚肉材の熱処理に適するが、焼入れの際に塩浴の持ち出しがあり、大気、排水、作業環境などを汚しやすいので、操業コストは高くなる。装入する材料の表面を清浄にして、浴を十分にかく拌すると、熱伝達が改善され温度むらが解消する。なお、金属片、炭素粉、油脂などが混入すると突沸を起こす危険があるので、十分な注意が必要である。

塩浴炉に代わる急速加熱冷却用熱処理炉として注目されているのが流動床炉である⁴²⁾。基本的には図40のような構造で、加熱したアルミナ等の微粉末をガスで流動させて、装入した材料を加熱する。熱伝達は微粉末の流動

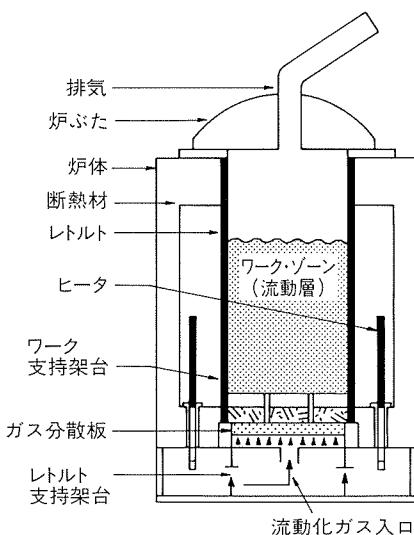


図40 流動床炉(F.B.F.)の構造

接触によるので、図41に示すように、塩浴に近い加熱特性と、冷却に用いたときには油に近い冷却速度が得られる。微粉末の粒径、ガスの流量などによって均一流動を制御するのが難しいが、塩浴炉のような公害性、危険性はほとんどなく、近年採用の例が増えつつある。

焼入れの冷却媒には、冷水、温水、油、ポリマー水溶液などが使い分けられるが、 Al-Zn-Mg (7N01)合金や Al-Mg-Si (6063)合金のように焼入れ速度に鈍感な合金では、強制空冷で十分なこともある。押出機の出口で材料を水冷するプレス焼入れ(ダイクエンチ)は、合金成分が押出時の温度域で固溶することを利用していいるが、溶体化処理効果を十分に得るためには、押出前のビレットの熱処理の管理が重要である。

アルミニウム圧延コイルの焼入れには、連続熱処理炉を使うことができるが、緩く巻いたコイルをバッチ炉で溶体化処理して、コイル状のまま冷却媒に焼入れる方法もある。航空機用材料など厚肉材の焼入れでは、塩浴炉や台車式バッチ炉が利用されている。

7.4 焼戻し炉

焼なまし炉と兼用されることが多く、台車式バッチ炉、ベル型炉、ウォーキングハース機構を持つ連続処理炉などがある。処理温度が低いので、温度管理には細心の注意が必要である。油を浴とする浸漬炉は寸法的制約、ハンドリングのわずらわしさはあるが、温度精度は極めて良い。

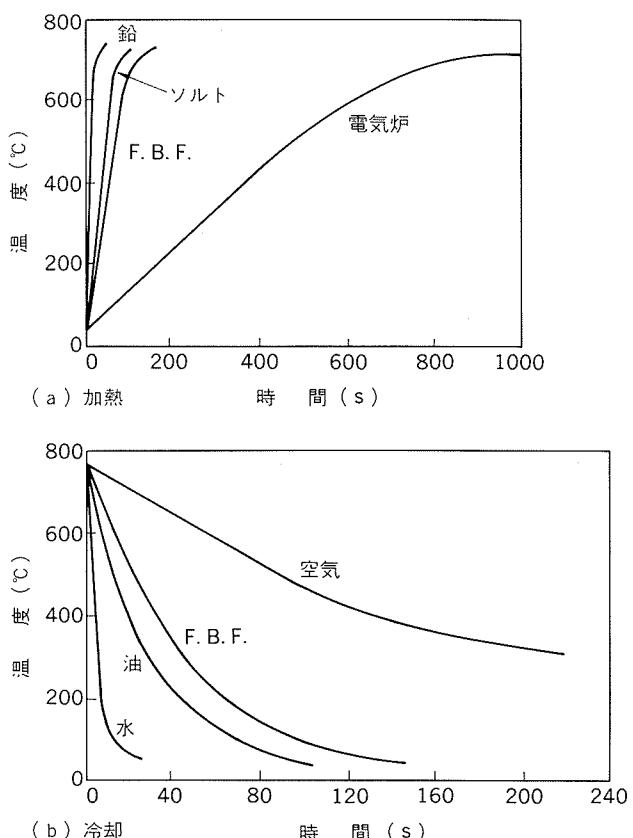


図41 加熱及び冷却曲線(試料：径16mmの中心部)

8. 新しい熱処理技術

新しい特性を持つ材料の開発、あるいは材料特性の改善は、合金組成の検討と共に加工と熱処理技術の進歩によって実現する。

強度と韌性を向上させるのに著しい効果のあるTMTにより、航空機用高強度合金板や超微細結晶粒組織を持つ超塑性アルミニウム合金板などが開発されたのは、その良い例で、圧延加工工程の途中で、結晶粒組織や析出状態を制御するための特殊な熱処理が帯板の連続熱処理炉によって可能になった成果である。電磁誘導加熱方式によれば、加熱速度は熱風フロータ型炉に比べて一桁大きくなり、再結晶粒径もさらに微細になるので、圧延材のTMT技術は、さらに発展し高度化するであろう。同様のシステムは押出・引抜材や鍛造品にも応用が可能なはずで、熱処理の連續化、急熱化によって材料性能の向上、品質安定化、コスト低減などが実現するかも知れない。

押出材、鍛造品、鋳物など比較的寸法の小さい材料の熱処理は、流動床炉の活用によって清潔、安全、かつ、能率的に行われるようになろう。また、コンピュータによる熱解析技術と熱管理技術の進歩は、均一等方的な熱処理効果を得るための形状設計、熱処理方法を実現させるに相違ない。

格子変態を利用できる鉄鋼材料に比べると、アルミニウム合金では熱処理による材料特性の開発は相当に範囲が狭い。しかしながら、レーザー、電子ビーム、イオンビーム、プラズマアークなどを利用しての表面層の改質は、PVD、CVDなどと共にアルミニウム合金でも実用化される可能性が大きい。特に、レーザーによる表面層の焼入れまたは合金化は、表面硬さを著しく上昇させ、耐摩耗性や耐食性、疲労特性などを向上させるものとして期待される。7~17%Siを含むアルミニウム合金のレーザーによる表面処理の効果⁴³⁾、合金層形成による表層硬化処理法⁴⁴⁾⁴⁵⁾、第二相溶入化処理技術⁴⁶⁾などが既に報告されている。

急速凝固粉末合金の製造では、HIP(熱間静水圧プレス)による等方圧縮焼結技術が検討されているが、温度-時間-圧力からなる三次元熱処理として展開される可能性もある。一部の超塑性アルミニウム合金では、多段加熱予ひずみ付加変形による動的組織変化が大きな引張伸びをもたらすことが知られており⁴⁷⁾、析出、再結晶を不安定な状態において加工を加える動的な加工熱処理法も、これから材料技術として考えられる。

9. おわりに

展伸加工用アルミニウム合金を中心に、その熱処理技術について最近の情報を加えて概説した。アルミニウム合金の熱処理の基本に関しては、これまでにも多くの解

説があるので、合わせて参照していただきたい^{48)~52)}。

いうまでもなく、熱処理は鋳塊から製品に至る製造工程の中で、材料の性質を決定づける重要な処理技術であるから、材料技術としての熱処理と製造技術としての熱処理とは常にシーズとニーズ、あるいは原理と応用として車の両輪のように進歩して行かなければならない。また、新しい技術を開発するには、加工をも含めて総合的に考える必要がある。複合化された加工熱処理技術は、単に展伸材のTMTだけにとどまらず、半溶融加工である溶湯鍛造、溶湯圧延をはじめ、恒温鍛造、温間加工、熱間加工、HIP処理、さらには、レーザー、プラズマなどを利用した局部改質処理、蒸着、溶射を含むプレーティングやスパッタリングなどをも含めることが必要である。アルミニウム合金の時効析出、再結晶などに関する優れた研究を実用材に反映させるために、あるいは各方面で精力的に進められている新材料の開発と実用化のために、これまで以上に工業的設備、処理技術に関する理解と改良開発が推進されなければならないことを、今後の新たな技術発展を願って、あえて提言したい。

参考文献

- 1) 馬場義雄、高島 章：本誌、11 (1970), 293.
- 2) H. D. Merchant, T. Z. Kattamis and G. Sharf : *Homogenization and Annealing of Aluminum and Copper Alloys*, ed. by H. D. Merchant et al., TMS (1988), 1.
- 3) 軽金属協会編：アルミニウム材料の基礎と工業技術、(1985).
- 4) 日本航空宇宙工業会：革新航空機技術開発に関する研究調査、成果報告書 No. 603 (1982), 77.
- 5) *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, ed. by J. E. Hatch, ASM (1984), 134.
- 6) 堀内 良、金子純一：日本金属学会誌、35 (1971), 156.
- 7) W. G. Frick, Jr : *Homogenization and Annealing of Aluminum and Copper Alloys*, ed. by H. D. Merchant et al., TMS (1988), 89.
- 8) V. I. Elagin, V. V. Zakharov and T. Rostova: Met. Sci. Heat Tr., 25 (7/8) (1983), 546.
- 9) 吉田英雄、馬場義雄：軽金属、31 (1981), 20.
- 10) 梶山 肇、深田和博：軽金属、38 (1988), 362.
- 11) 高橋正弘: Al-ある、(1981.9), 18.
- 12) 渡辺英雄、大堀紘一、竹内 庸：軽金属、33 (1983), 149.
- 13) A. Karlsson, A. Oscarsson, B. Lehtinen and W. B. Hutchinson : *Homogenization and Annealing of Aluminum and Copper Alloys*, ed. by H. D. Merchant et al., TMS (1988), 99.
- 14) JIS W 1103-1985 : 航空機用アルミニウム合金の熱処理.
- 15) MIL-H-6088 F : Heat Treatment of Aluminum Alloys, (1981).
- 16) 宇野照生、吉田英雄、馬場義雄：本誌、25 (1984), 16.
- 17) 平野清一、吉田英雄、宇野照生：本誌、30 (1989), 59.
- 18) J. T. Staley : Mat. Sci. Tech., 3 (1987), 923.

- 19) R. S. Barker and J. G. Sutton : *Aluminum*, Vol. 3, ASM (1967), 355.
- 20) 鳴海孝雄：金属，臨時増刊号（1987.7），79。
- 21) *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, ed. by J. E. Hatch, ASM (1984), 242.
- 22) R. F. Ashton and D. S. Thompson : Met. Trans., A245 (1969), 2101.
- 23) J. Langerweger : *Aluminium Technology '86*, ed. by T. Sheppard, The Institute of Metals (1986), 216.
- 24) 大西忠一, 塩田秀昭：軽金属, 36 (1986), 647.
- 25) P. R. Bridenbaugh : *Aluminum*, 65 (1989), 771.
- 26) T. Uno, H. Yoshida and Y. Baba : *Aluminum Alloys, Their physical and mechanical properties*, ed. by E. A. Starke, Jr. and T. H. Sanders, Jr., EMAS (1986), 371.
- 27) *Metals Handbook*, Vol. 4, ASM (1981), 675.
- 28) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信：軽金属, 39 (1989), 184.
- 29) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信：軽金属学会第73回秋期大会講演概要 (1987), 61.
- 30) C. L. Brooks : Naval Engineers Journal, (1970, Aug), 29.
- 31) E. Di Russo, M. Conserva, M. Buratti and F. Gatto : Met. Sci. Eng., 14 (1974), 23.
- 32) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus: Met. Trans., 5 (1974), 573.
- 33) J. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., 12A (1981), 1267.
- 34) H. Yoshida, T. Uno and Y. Baba: Proc. JIMIS-4, Supplement to Trans. of JIM, (1986), 875.
- 35) 特許公告 : 昭57-56534.
- 36) 阪野 喬, 平尾行正, 中山茂樹, 永田真人 : 中外技録, 77 WAL 1106, (1979).37) 永井元彦 : A 1 - ある, (1974.4), 7.
- 38) 馬場義雄, 金子純一 : 軽金属, 31 (1981), 553.
- 39) D. J. Walker, R. W. Hilditch and J. C. Blade: *Aluminium Technology '86*, (1986), 373.
- 40) R. C. J. Ireson : *Aluminium Technology '86*, (1986), 818.
- 41) 山岸智秀, 池田 寛, 石井秀彦, 長浜勝介, 北島雄一郎 : 軽金属学会第74回春期大会講演概要, (1988), 153.
- 42) 大和久重雄 : 金属, (1987), 26.
- 43) M. Pierantoni and E. Blank: SAR, (1989.1), 9.
- 44) 特許公開 : 昭60-37176.
- 45) 特許公開 : 昭60-110851.
- 46) 特許公開 : 昭59-9158.
- 47) 吉田英雄, 田中宏樹, 土田 信 : 本誌, 29 (1988), 58.
- 48) 軽金属学会第7回シンポジウムテキスト “アルミニウムの熱処理” (1983).
- 49) 馬場義雄, 高島 章 : 軽金属, 20 (1970), 468.
- 50) 馬場義雄 : 軽金属, 30 (1980), 520.
- 51) 軽金属協会編 : アルミニウム技術便覧, (1963).
- 52) 日本金属学会編 : 金属便覧, 改訂4版, (1982).

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-360)

技術資料

希土類金属の機能材料への応用

中村英次* 伊藤勝久*

Applications of Rare Earth Metals
for Functional Materials

Eiji Nakamura and Katsuhisa Itoh

住友軽金属工業株式会社技術研究所

希土類金属の機能材料への応用

中村英次* 伊藤勝久*

Applications of Rare Earth Metals for Functional Materials

Eiji Nakamura and Katsuhisa Itoh

Some novel applications of rare earth metals for functional materials have been reviewed along with the description of unique natures of the rare earths.

Recent developments and improvements have been discussed on the materials such as permanent magnets of samarium-cobalt and neodymium-iron-boron alloys, magnetostrictive materials, working materials for magnetic refrigeration, regenerator materials for cryogenic refrigerator, amorphous films for magneto-optical recording, and hydrogen storage materials.

Special emphasis has been placed on a detailed description of the relations between the fundamental properties and the functions of the materials, and also devoted to the aspects of recent developments.

1. はじめに

希土類の優れた特徴を利用した新しい機能材料の開発が最近急速に進展している。特にエレクトロニクスの分野において、旧来の3d遷移金属（鉄族）主体の材料から、より優れた機能を求めて4f遷移金属（希土類）を用いた材料に移行する分野もみられ、希土類は先端技術産業の質的向上、高度化に大いに貢献していると思われる。

筆者らは、これまでに、希土類及び希土類金属の製造とその応用全般について概説した¹⁾²⁾。その後も材料開発は日々進展しており、新しい用途が開発されたものや、実用化が進んだものもある。希土類の利用は、金属としての応用、あるいは酸化物等の化合物としての応用に大別されるが、本稿では希土類の金属としての新しい応用に注目し、材料機能の発現理由等の原理的なことも含めて、既報よりやや詳しくまとめる。

2. 機能材料としての希土類元素

希土類元素とは、ⅢA族のスカンジウム、イットリウム、及びランタンからルテチウムまでのランタノイドの

* 技術研究所新金属開発室

15元素を合わせた17元素の総称である。これらの元素の原子とイオン状態における外側電子配置を表1³⁾に示す。ランタノイドでは、セリウムから順次一個づつ4f軌道に電子が充填していく。すなわち、ランタノイドは最後のルテチウムを除いて、4f軌道が不完全充填のまま外側の軌道に電子が充填される電子配置になる。

ランタノイドの中性原子の電子配置は、理想状態では、4fⁿ 5s² 5p⁶ 5d¹ 6s²の形をとるが、実際の配置では、5d¹には必ずしも電子は入らず、表1のようになる。金属では、5dと6s電子が伝導電子となり、4f電子は5s² 5p⁶電子雲の内側に、原子に固着された形に局在化する。イオンの場合でも電子配置は同様であり、5s² 5p⁶の内側に4f電子は局在化し、外部からは遮蔽された形で存在する。

表1のように、ランタノイドはスカンジウム、イットリウムも含め、そのイオンの外側電子配置は共通してs² p⁶であり、化学的性質は、一般にこの電子殻が支配するために、類似している。

一方、物理的性質、特に磁気的性質及び光学的性質はこの4f電子に大きく影響され、各希土類元素毎の特徴が生じてくる。すなわち、4f電子は機能特性という点から極めて重要となる。本稿で紹介する、永久磁石材、超磁歪材、磁気冷凍材、蓄冷材及び光磁気ディスク媒体

表1 希土類元素の電子配置³⁾

原子番号	元素名	元素記号	中性原子の電子配置		3価イオンR ³⁺ 外側電子配置
			理想	実測	
21	スカンジウム	Sc	3d ¹ 4s ²	3d ¹ 4s ²	3s ² 3p ⁶
39	イットリウム	Y	4d ¹ 5s ²	4d ¹ 5s ²	4s ² 4p ⁶
57	ランタン	La	5d ¹ 6s ²	5d ¹ 6s ²	5s ² 5p ⁶
58	セリウム	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² 6s ²	4f ¹ 5s ² 5p ⁶
59	プラセオジム	Pr	4f ² 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ² 5s ² 5p ⁶
60	ネオジム	Nd	4f ³ 5d ¹ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ³ 5s ² 5p ⁶
61	プロメチウム	Pm	4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶
62	サマリウム	Sm	4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶
63	ユウロビウム	Eu	4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶
64	カドリニウム	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶
65	テルビウム	Tb	4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶
66	ジスプロシウム	Dy	4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶
67	ホルミウム	Ho	4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
68	エルビウム	Er	4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶
69	ツリウム	Tm	4f ¹² 5d ¹ 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹² 5s ² 5p ⁶
70	イッテルビウム	Yb	4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶
71	ルテチウム	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶

表2 希土類元素の磁性⁴⁾⁶⁾⁷⁾

元素	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
イオン	4f電子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	m_l	3	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	-1	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	-2	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	-3	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+
	S	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
	L	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
	J	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
$M_{\text{eff}}^{(1)}$	Hund値	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0.00	7.94	9.72	10.64	10.60	9.58	7.56	4.53	0
	実測値 ⁽²⁾	0	2.51	2.56	3.3-3.71	—	1.74	8.3	7.98	9.77	10.65	11.2	9.9	7.6	0.0	0
キュリー点(K) ⁽³⁾	—	—	—	—	(98)	—	—	293	220	87	20	32	32	—	—	—
ネル点(K) ⁽³⁾	—	12.5	—	19.2	—	106	90.5	—	230.2	176	133	80	56	—	—	—

(1) M_{eff} : 有効磁気モーメント, Hund値 : $g \sqrt{J(J+1)} (= M_{\text{eff}}/M_B)$, ここで $g = 1 + \{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\}/2J(J+1)$, M_B : Bohr磁子

(2) 金属, 文献(6)による

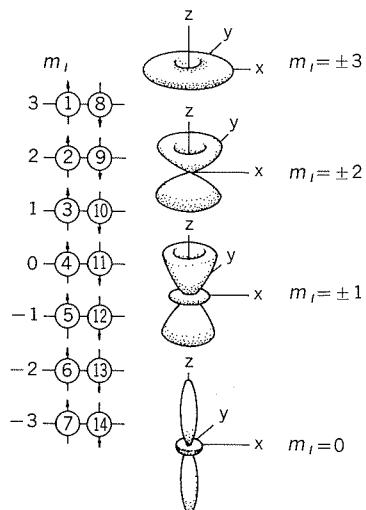
(3) 文献(7)による

は、これら4f電子に由来する磁気的機能を利用したものである。

電子の軌道（電子雲の拡がり）は量子数で表現される。すなわち、エネルギー準位を大まかに示す主量子数 n , 軌道の形を決める軌道量子数 l , l の磁場方向の成分（軌道の向き）を示す磁気量子数 m_l があり、それぞれ整数で軌道を表現することができる。4f軌道では n は 4, l

は 3 であり, m_l は ± 3 , ± 2 , ± 1 , 0 の 7 個の値をもち、各軌道には +, -, スピンの 2 個の電子が収容される。各ランタノイドの m_l を表2⁴⁾ に示す。また 4f電子雲の確率密度の分布を図1⁵⁾ に示す。この図は後述する 3d遷移金属との金属間化合物の磁気異方性等を定性的に考えるのに便利である。

元素の磁気的性質は、全スピン角運動量 S , 全軌道角

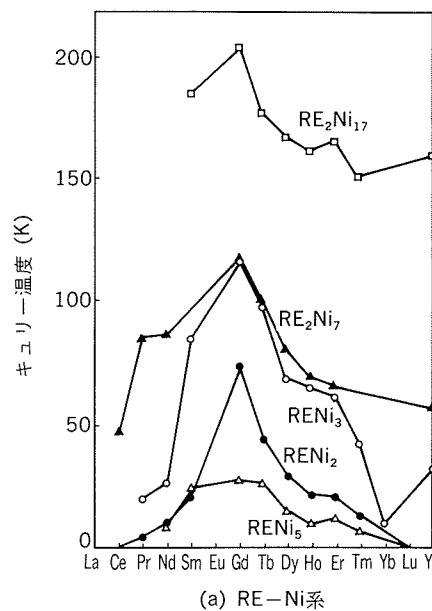
図1 4f電子数による磁気量子数 m_f と4f電子雲の形⁵⁾

運動量 L , 合成全角運動量 $J (= S+L)$ により表される。ここで, $S = \sum s$ (s : スピン, $\pm 1/2$), $L = \sum m_l$ であり, 各元素のこれらの値も表2に示した。有効磁気モーメントはこの J を用いて理論的に計算され, この Hund の法則からの計算値は表2のように, $2+$ イオンを持つユウロピウム, イッテルビウム以外は, 実測値⁶⁾ と良く一致する。すなわち, 4f遷移金属の磁気特性はスピンと軌道によるモーメントの和と考えられ, 比較的大きい磁気モーメントを有するものが多い。またこの L が存在していることから, 結晶場との相互作用も大きく, その結果, 結晶磁気異方性も大きくなる。

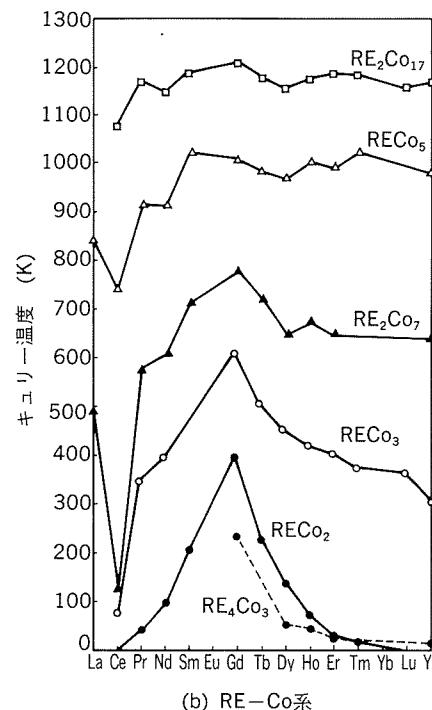
表2にはランタノイドのキュリー温度 (T_c), ネール温度 (T_N) を示す⁷⁾。室温では T_c が 293 K のガドリニウムのみが強磁性体である以外は常磁性体である。低温でも, 重希土のテルビウムからツリウムまでが, T_c 以下の温度で強磁性を示すが, 軽希土では強い磁性を示さず, 一部の元素で反強磁性を示す程度である。なお, 重希土ではスピンの向きが特有な螺旋構造をとるものもある⁶⁾。

以上から希土類 (RE) は単独では室温近傍での実用材料になり難く, T_c の高い3d遷移金属(TM)との合金が実用磁性材料として, 1960年代から注目されることになる。

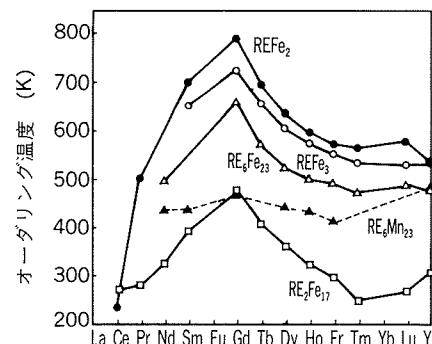
TMとしては, マンガン, 鉄, ニッケル, コバルトが考えられ, REとTMとの間には特定の組成比をもった多くの金属間化合物が存在する。これらのキュリー温度, あるいは, スピンのオーダリング温度を図2⁸⁾に示す。コバルト系, 鉄系の一部の金属間化合物以外はこれらの温度は低い。また, これらのRE-TM合金のうち, REが軽希土ではREとTMの磁気モーメントは互いに平行になり, 飽和磁化が大きく永久磁石として利用され, REが重希土ではこれが反平行でフェリ磁性体となり, 光磁気ディスク媒体合金として利用される。また, これら金属間化合物の一部は, 結晶磁気異方性が非常に大きいこ



(a) RE-Ni系



(b) RE-Co系



(c) RE-Fe系, RE-Mn系

図2 RE-TM金属間化合物のキュリー温度とオーダリング温度⁸⁾

とが特徴となり永久磁石材や磁歪材へ応用される。一方、キュリー温度やスピニのオーダーリング温度が低いものも機能材料としての応用があり、磁気冷凍作業物質として、また蓄冷材として適当な磁気変態温度の物質が使用される。

3. 工業機能材料への応用

3.1 永久磁石への応用

3.1.1 永久磁石として要求される条件と特性

希土類元素の金属としての機能材料への応用の代表例は永久磁石である。今や、電子材料として欠くことのできない役割を担い、市場規模も年々拡大している。

一般に、磁界 H 中の磁性体の磁束密度 B は、磁性体の磁化を I 、真空透磁率を μ_0 とすると、

$$B = I + \mu_0 H$$

の関係になり、 B と H 、 I と H の関係は図 3 のようなヒステリシスを持つ曲線となる。

永久磁石では、残留磁束密度 B_r が大きいこと、固有保磁力 H_{rc} が大きいこと、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が大きいこと、さらに高温でもこれらの特性が維持されること、等が要求される。このためには、

(1) 飽和磁化 (I_s) が大きいこと

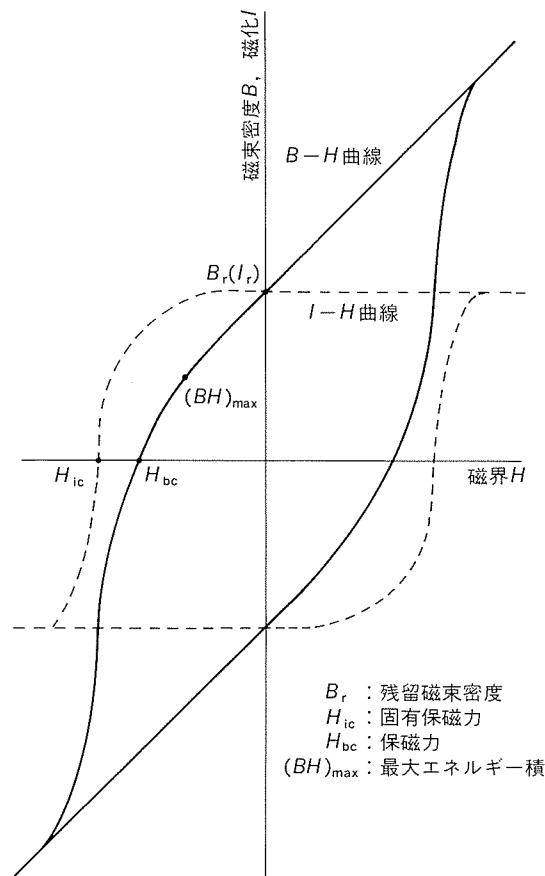


図3 磁化曲線

- (2) 結晶磁気異方性定数 (K_u) が大きいこと
 - (3) キュリー温度 (T_c) が高いこと
- が物理的な条件となる。

この K_u については次のように説明される。磁性体結晶は磁気的には異方性を有しており、磁化容易な方向、磁化困難な方向がある。容易軸から困難軸へ磁気モーメントを向けるのにはエネルギーが必要となり、この結晶磁気異方性エネルギー (E_a) は、六方晶では θ を容易軸となす角とすると、1次近似として、

$$E_a = K_u \sin^2 \theta$$

と表される。この K_u を結晶磁気異方性定数という。六方晶や正方晶では、 K_u が正で大きい方が、一軸異方性を示し、大きい保磁力が期待できる。

また、この異方性の大きさを磁界に換算した

$$H_a = 2K_u/I_s$$

を異方性磁界といふ。これら K_u 、 H_a は永久磁石としての機能の物理的な表現には重要な量となる。

希土類系永久磁石は、サマリウム-コバルト系とネオジム-鉄-ホウ素系に大別されるが、それぞれ、製造法や組成により細分される。表3^{9)~14)} に希土類系永久磁石を分類し、その磁気特性をまとめた。以下これらについて述べる。

3.1.2 サマリウム-コバルト系磁石

前述のように、 RE_xCo_y 系合金のキュリー温度は高い値を示す。また、 $RECo_5$ 及び RE_2Co_{17} の結晶磁気異方性定数、飽和磁化の値を表4^{15) 16)} に示す。このうち $SmCo_5$ は六方晶の結晶で K_u が極めて大きく、 I_s も大きいため、希土類系永久磁石として最初に実用化されて、1-5系と呼ばれている。

Sm_2Co_{17} は $SmCo_5$ よりも飽和磁化が大きいにもかかわらず、保磁力が小さく、そのままでは工業材料にはならなかったが、コバルトの一部を銅、鉄、ジルコニウムで置換し、熱処理を改善することにより、高保磁力が得られ、工業化されて2-17系と呼ばれている。2-17系は磁石特性が表3に示したように1-5系よりも優れ、サマリウム-コバルト系の主流となった。2-17系の組成の例としては、 $Sm(Co_{res}Fe_{0.20}Cu_{0.06}Zr_{0.02})_{7.5}$ が一般的とされている¹⁷⁾。また、サマリウムを置換したセリウム系の磁石も商品化されている。

これらサマリウム-コバルト磁石の1-5系と2-17系ではその保磁力発生機構が異なり、磁石としては別種のものと考えられる。すなわち1-5系では、保磁力が逆磁区の核生成の臨界磁場と考えられる、いわゆる核生成型であり、2-17系は、微細なセル状組織の境界相に磁壁がピン留めされる、いわゆるピンニング型である。

このサマリウム-コバルト焼結磁石は、スピーカー、モーター、アクチュエータ等電子機器に多用されている。

一方、最近、永久磁石として生産量が伸びてきたものにボンド磁石（プラスチック磁石）がある。特性的には焼結磁石よりも劣るが、

表3 希土類磁石の分類と磁気特性^{9)~14)}

分類		永久磁石特性									
種類	合金系	製造方法	配向 ⁽¹⁾	B_r (T)	H_{bc} (kA/m)	H_{ic} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	$-\alpha^{(2)}$ (%/K)	$-\beta^{(3)}$ (%/K)	T_c (K)	文献
SmCo系	SmCo(1-5系)	磁場中成形-焼結	A	0.9	670	1270	150	0.045	0.3	998	9)
		射出成形ボンド	A	0.52-0.68	310-440	480-800	44-84	0.04	—	—	10)
SmCoCuFeZr (2-17系)		磁場中成形-焼結	A	1.05-1.13	640-720	720-1270	207-240	0.03	0.15	1123	9)
		圧縮成形ボンド	A	0.79-0.87	490-530	800	119-135	0.035-0.04	0.2-0.216	—	11)
		射出成形ボンド	A	0.64-0.68	410-490	720-960	68-84	0.035	0.16	—	11)
NdFeB系	Nd(Dy)FeB	磁場中成形-焼結	A	1.12-1.24	850-940	1030-1670	239-295	0.11-0.12	0.58-0.60	583	9)
	NdFeB	射出成形ボンド	I	0.45	310	1110	36	—	0.40	—	11)
	(急冷薄帯)	圧縮成形ボンド ⁽⁴⁾	I	0.61	420	1190	64	0.19	0.42	—	9)
		ホットプレス ⁽⁵⁾	I	0.79	520	1270	111	0.157	0.47	583	9)
		温間加工 ⁽⁶⁾	A	1.18	840	1030	255	0.157	0.60	583	9)
		温間加工-ボンド	A	0.83	570	1510	119-127	0.09	0.55	—	12)
		押出加工	A	0.9-1.07	—	520-660	134-183	—	—	—	13)
	PrFeBCu	鋳造-温間加工	A	1.26	—	800	288	—	—	—	14)

(1) A : 異方性磁石 I : 等方性磁石

(2) B_r の温度係数(3) H_{ic} の温度係数

(4) MQ-I

(5) MQ-II

(6) MQ-III

表4 RECo₅, RE₂Co₁₇, RE₂Fe₁₄Bの磁気特性¹⁵⁾¹⁶⁾

元素	RECo ₅			RE ₂ Co ₁₇			RE ₂ Fe ₁₄ B			
	I_s (T)	K_u (MJ/m ³)	T_c (K)	I_s (T)	K_u (MJ/m ³)	T_c (K)	I_s (T) 300K	K_u (MJ/m ³) 300K	T_c (K)	$\mu_0 H_a$ (T) 300K
	Y	1.061	5.2	977	1.25	-0.34	1167	1.41	1.1	571
La	0.909	5.9	840	—	—	—	1.271	—	530	—
Ce	0.870	5.3	737	1.16	-0.6	1083	1.17	1.44	422	3.0
Pr	1.203	8.1	912	1.38	-0.6	1171	1.56	5.5	569	8.7
Nd	1.228	0.7	910	1.39	-1.1	1150	1.60	4.5	586	6.7
Sm	1.07	11.2	1020	1.20	3.3	1190	1.52	-12	620	—
Gd	0.363	4.6	1008	0.75	-0.5	1209	0.893	0.9	659	2.5
Tb	0.236	—	980	0.65	-3.3	1180	0.664	5.9	620	22.0
Dy	0.437	—	966	0.68	-2.6	1152	0.712	4.0	598	15.0
Ho	0.606	3.6	1000	0.83	-1.0	1173	0.807	4.8	573	7.5
Er	0.727	3.8	986	0.91	0.41	1186	0.899	—	551	—
Tm	0.750	—	1020	1.15	0.50	1182	0.925	—	549	—

(1) 割れ欠けが少ないと

(2) 任意な形状をとり易いこと

(3) ラジアル配向が可能なこと

等の特長を持つ。

希土類のボンド磁石においてもサマリウム-コバルト系と次項で述べるネオジム系の2種類あり、前者では、やはり2-17系が主に用いられている。これらはさらにその製法から、量産性に富んだやや低特性のナイロンボ

ンドの射出成形タイプと、より特性の優れたエポキシボンドの圧縮成形タイプとに分けられる。

またボンド磁石では、サマリウムのネオジムとセリウムによる置換も提案されている¹⁸⁾。

このボンド磁石は、ステッピングモーターのロータ用磁石、直流モーターのステータ用磁石、回転センサー磁石、CDプレーヤーのピックアップ用フォーカシング磁石等として用いられている¹⁹⁾。

3.1.3 ネオジムー鉄ーホウ素系焼結磁石

ネオジムー鉄2元系の合金は T_c が低く、実用の永久磁石にはならない。しかし、3元系のネオジムー鉄ーホウ素系合金が、1983年住友特殊金属の佐川らにより焼結磁石として²⁰⁾、また、GM社のCroatらにより急冷凝固薄帯の粉碎品のボンド磁石として^{21) 22)}、開発された。

この磁石の主相の磁性相は正方晶のNd₂Fe₁₄Bであり、表4に示したように大きな I_s , K_u , H_a を持ち、585Kの T_c を示す。Nd₂Fe₁₄Bの結晶構造は図4²³⁾に示すような正方晶で、ネオジム原子同志はc面内よりもc軸方向の距離が大きく、c面内に電子雲の広がりを持ち、c軸方向に一軸異方性を持つ。

実際のネオジムー鉄ーホウ素系焼結磁石では、主相のNd₂Fe₁₄Bよりもネオジムとホウ素が多いNd₁₅Fe₇₇B₈付近の組成が使われ、主相とNd_{1.1}Fe₁₄Bのホウ素リッチ相、主相を包み込む形のネオジムリッチ相により構成される。この磁石の保磁力発生機構は核生成型である。現在のところ、この磁石の最高の特性は、Nd_{12.8}Fe_{80.7}B_{6.5}の組成で404kJ/m³の(BH)_{max}が得られている¹⁶⁾。

この磁石の欠点として、他の永久磁石との比較から、 T_c が比較的低く、 B_r , H_{ic} の温度係数が大きいことが挙げられる。

この磁石特性上の欠点を改善するために、表4に示した H_a が大きいDy₂Fe₁₄Bの効果を利用した、ジスプロシウムの添加、さらに、アルミニウム、コバルト、ガリウム、ニオブ等の添加が考えられている²⁴⁾。

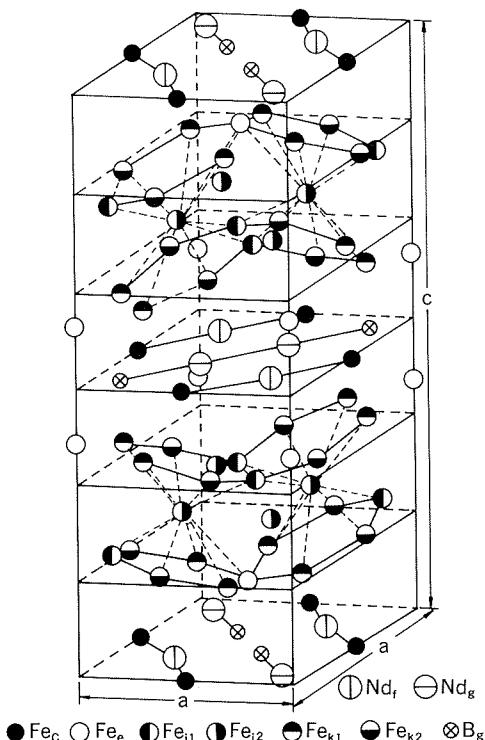


図4 Nd₂Fe₁₄Bの結晶構造²³⁾
P₄2/mnm空間群

ネオジムー鉄ーホウ素焼結磁石の用途としては、磁気ディスク装置のヘッドアクセス用等のボイスコイルモーター、その他各種のモーター、磁気共鳴イメージング装置(MRI)がある。

3.1.4 急冷凝固系ネオジムー鉄ーホウ素磁石

GM社の開発した急冷凝固薄帯は、Nd_{0.135}(Fe_{0.945}B_{0.055})_{0.865}の溶湯をメルトスパンしたものであり、Nd₂Fe₁₄B相の数10nmの粒子がアモルファス相に囲まれて微細に分布し、(BH)_{max} 111kJ/m³を持つ²¹⁾。

この急冷薄帯の粉碎品をボンド磁石化したMQ-Iは等方性で表3に示したような特性を持つ。これの大きな特長として、 H_{ic} の温度係数がネオジムー鉄ーホウ素系焼結磁石のそれより小さいことが挙げられる。

また、この急冷粉をホットプレスして充填密度を高めた等方性のMQ-II、これをさらにダイアップセットにより温間加工した異方性のMQ-IIIがある。後者は温間で塑性加工することにより、c軸がプレス方向に揃い異方性磁石となるもので、358kJ/m³の(BH)_{max}が得られている²⁵⁾。これらの磁石の保磁力発生はピンニング型と考えられる。一方、このMQ-IIIは塑性加工により異方性を生じるが保磁力は低下する。これにはガリウムの添加が有効であり、日立金属では、Nd₁₄Fe_{79.25}B₆Ga_{0.75}の組成の合金粉を、据え込み加工した異方性“バルク”磁石を作り、これを粉碎した粉末を用い、 H_{ic} が1510kA/mの異方性ボンド磁石を開発した¹²⁾。

また、ジルコニウムを添加した急冷粉²⁶⁾、急冷法としてガスアトマイズを利用したもの²⁷⁾等も考えられている。さらに、急冷凝固体の温間押し出し加工による異方性化も試みられており、半径方向に磁化容易軸が向くラジアル異方性磁石が得られる¹³⁾。なお、その他の磁石粉末製造方法としてメカニカルアロイングを用いる方法もSiemens社で試みられている²⁸⁾。

ネオジム系のボンド磁石は、ブラシレスモーター用のロータ磁石として使われているが、スタータモーター等自動車用の各種モーター、アクチュエーター等への応用も大いに期待される。

3.1.5 鋳造磁石

希土類ー鉄ーホウ素系磁石の製造方法として最近注目されているものに、鋳造磁石がある。下田らは、Pr₁₇Fe₇₇B_{5.5}Cu_{1.5}の鋳造合金が熱処理により磁気的に硬化し、さらにこれに据え込み加工をすると最高288kJ/m³の(BH)_{max}が得られることを発表し²⁹⁾、また、大木らは同合金の圧延磁石を発表した³⁰⁾。

鋳造磁石は、鋳造凝固時の柱状晶の成長方向と垂直にc軸が配向するために異方性を示す。さらにホットプレスでは、加工によりプレス方向に平行にc軸が配向することを利用するもので、圧延では板厚方向にc軸が向き異方性化される。これらの磁石の保磁力発生は核生成型である。

3.1.6 希土類磁石の生産量

図5³¹⁾ の永久磁石の日本国内生産額推移に示すように、希土類磁石は急激な伸びを示している。生産量も1988年で1070トンであり、生産額では既にアルニコ磁石を大きく上回り、このまま伸びれば数年後にはフェライトをも追い越すという予想もされている。

1988年の希土類系焼結磁石の内訳は、2-17系サマリウム-コバルト磁石が60%, 1-5系が10%, ネオジム-鉄-ホウ素系が30%とされている。ネオジム-鉄-ホウ素系は着実に量を増しており、サマリウム-コバルト系を1~2年で追い越すものと思われる。一方、ボンド磁石は以上の統計には入っていないが、1988年は180トン生産されており、このうち40%がネオジム系とされている³¹⁾。

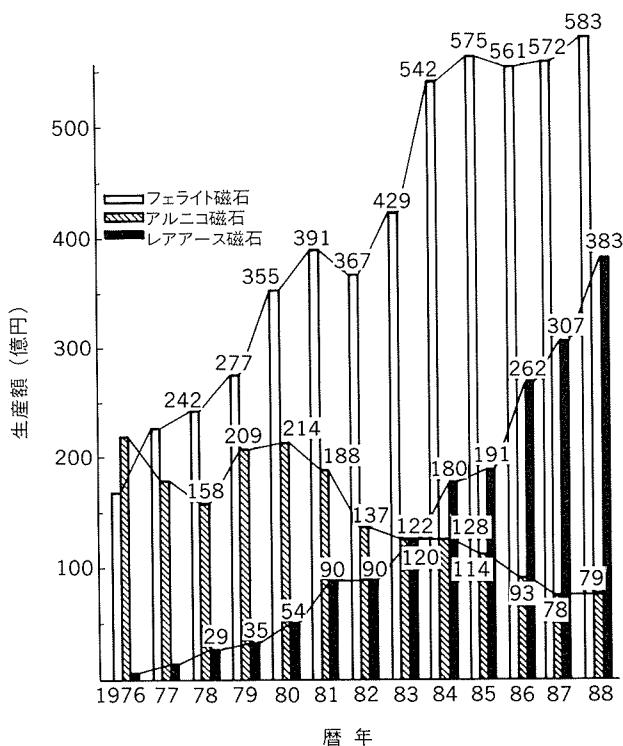


図5 永久磁石の生産推移³¹⁾

3.2 超磁歪材への応用

磁性体材料を磁界中に置くと、材料が伸縮する磁歪現象が起きる。磁界中に置かれた材料の元の長さを l 、長さの変化を Δl とすると、 $\Delta l/l$ を実用的には磁歪といい、伸びる時には正、縮む時は負の値で示す。希土類金属-鉄の金属間化合物の一部には、磁歪が従来の磁歪材料の数10倍の、1500ppm もの値を示すものがあり、超磁歪材として最近注目されている。

希土類金属の磁歪は極めて大きいが、 T_c が前述のようにかなり低く、このままでは実用材料とはなりにくい。米軍の Clark らは、希土類金属と 3d 遷移金属との合金の磁歪を研究し、 REFe_2 が室温でも大きい磁歪を示すことを見出しその後公表した³²⁾。種々の REFe_2 の磁歪を

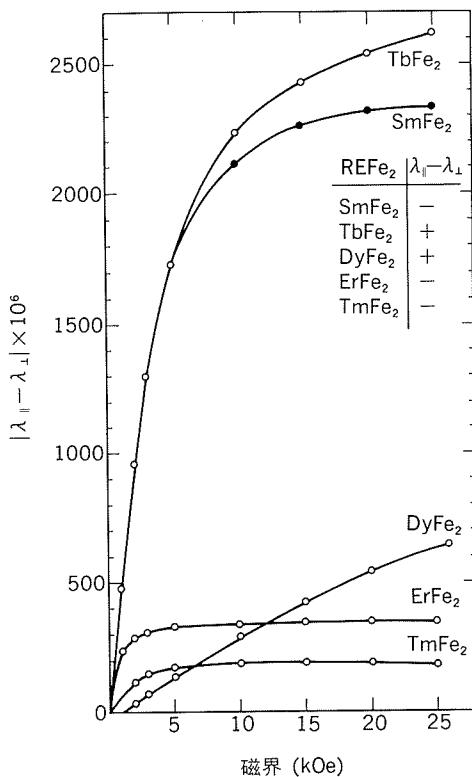


図6 REFe_2 の磁歪³³⁾

λ_{\parallel} : 磁界と平行な向きの磁歪
 λ_{\perp} : 磁界と垂直な向きの磁歪

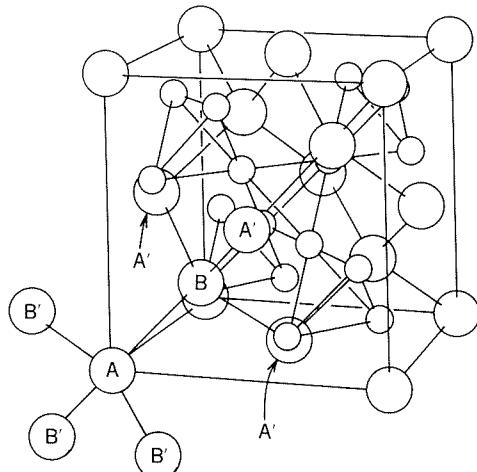
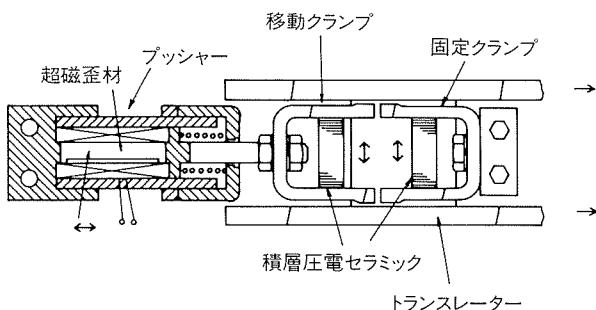


図7 REFe_2 の結晶構造
○RE原子、○Fe原子

図6³³⁾ に示す。 TbFe_2 が最も大きい正の磁歪を示し、 SmFe_2 が最も大きい負の磁歪を示す。

これら REFe_2 の結晶構造は図7に示すようなラーベス相で、 TbFe_2 , SmFe_2 の磁化容易軸は $<111>$ 、磁歪も $<111>$ に大きいことが知られている。この $<111>$ が大きな磁歪を示すことは次のように説明されている³⁴⁾。RE原子の格子位置は $0, 0, 0$ (A) と $1/4, 1/4, 1/4$ (B) の2種類あり、図7のようにダイヤモンド格

図8 超磁歪材使用リニアモーターの例⁴¹⁾

子を形成する。このAの4f電子雲は、BよりもB'の方に近接しているため、TbFe₂のように扁平な電子雲を持つ場合には、A-B結合は伸びた方がエネルギー的に安定であり、<111>方向に正の磁歪を有し、SmFe₂のように扁長な電子雲を持つ場合では、負の磁歪を有する。しかし、TbFe₂では、大きな磁歪を得るために大きな磁界が必要であり、実用上好ましくない。小さい磁界でも大きな磁歪が得られる、Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂の組成の合金が1973年に公表された³⁵⁾。この組成は、Terfenol組成と呼ばれ現在の実用超磁歪材の基本となっている。その他に、テルビウム-ジスプロシウム-鉄系の鉄をマンガン³⁶⁾やクロム等³⁷⁾で置換した系や、サマリウム-ホルミウム-鉄系等の負の磁歪特性を持つ材料も提案されている³⁸⁾。

これら超磁歪材は、その歪量、発生力、応答速度が大きい等の特長を有しており、音波、超音波関連機器、精密位置決め装置、精密バルブ、リニアモーター、センサー等への応用を考えられている。

超磁歪材を用いたリニアモーターが、最近スウェーデン³⁹⁾と西独⁴⁰⁾、日本⁴¹⁾で公表されている。一例として、芥田の超磁歪材と圧電材を用いたハイブリッド型のインチウォームリニアモーターを図8に示す。また、精密位置決めへの応用では、江田⁴²⁾が精密加工旋盤への応用を公表している。今後のさまざまな分野での応用開発を期待したい。

3.3 冷凍技術への応用

希土類金属の冷凍技術への応用は、表5に示すように、磁気冷凍としての利用と蓄冷材としての利用に大別される。

表5 希土類の冷凍技術への応用

方 法	用 途	原 理	物 質	冷凍温度域
磁気冷凍法	作業物質	核スピン系の断熱消磁	PrNi ₅	数10mK以下
		電子スピン系の断熱消磁	GGG,GAG等 DyAl ₂ 等 Gd	液体ヘリウム温度付近 液体窒素温度付近 室温以下
気体冷凍法	蓄冷材	気体の断熱膨脹	Er ₃ Ni Gd ₅ Er ₅ Rh	液体ヘリウム温度付近 液体ヘリウム温度付近

一般に、磁性体のエントロピーは、格子エントロピーと磁気エントロピーの和となるが、磁気冷凍とはこの両者の熱交換を利用するものである。すなわち、磁気冷凍の原理は、外部磁界により等温状態で作業物質の磁気スピンの向きを揃えておき、これを断熱状態で消磁したときの磁気エントロピー変化から、低温を得る断熱消磁の方法である。磁気冷凍とはこの断熱消磁法を利用し、さらにカルノーやエリクソン等の熱サイクルを構成し外部を冷凍する技術である。

核スピン系のエントロピー変化を利用する核断熱消磁法の作業物質として、古くからPrNi₅がよく知られている。最近、1段目にPrNi₅、2段目に銅を用いたカスケード冷却により、48μK以下の温度を得た例が報告されている⁴³⁾。

一方、電子スピン系の磁気冷凍は、NASAのBrownによる金属ガドリニウムを用いた試みが最初である⁴⁴⁾。ガドリニウムは293K以下で強磁性体であり、室温近くでは僅かな磁界でスピンの向きが容易に磁界の方向に向くことを利用し、室温から248Kの低温を作りだした。

一般に、電子スピン系の磁気冷凍作業物質としては、

- (1) 磁気エントロピー変化が大きいこと
- (2) 格子系の熱容量が小さいこと
- (3) 磁性体の伝熱特性が優れていること

が要求される。(1)のためには、2章で示したJの値が大きいことが条件となる。

磁気冷凍の最近の研究では、それぞれ目的の温度域に応じて、各種の作業物質が試みられている。液体ヘリウム付近の低温では常磁性体のGGG(ガドリニウム-ガリウム-ガーネット)⁴⁵⁾が、液体窒素温度付近の高温用ではエルビウム、ジスプロシウム等とアルミニウムの合金の強磁性体が検討されている⁴⁶⁾⁴⁷⁾。

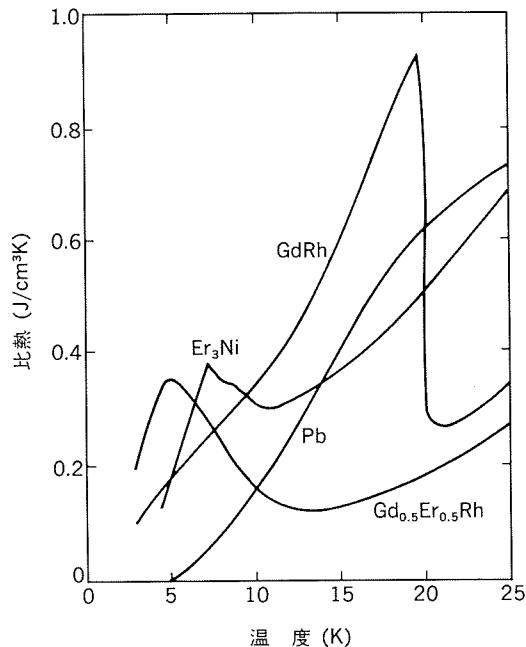
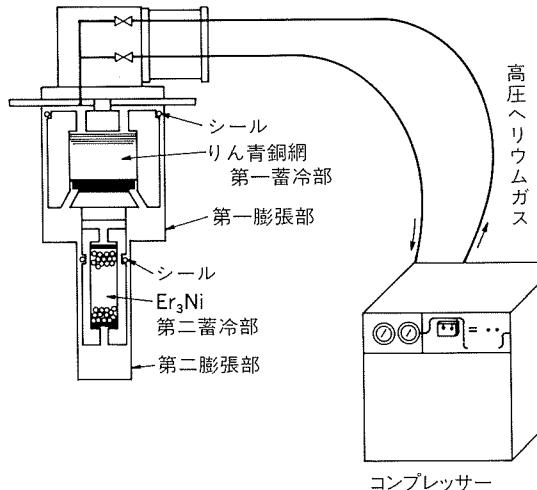
一方、現在用いられているヘリウム冷凍機のエネルギー効率の改善として、新しい蓄冷材を用いた冷却方式が検討されている。従来からの蓄冷材の鉛は、図9に示すように10K付近では比熱が小さくなり蓄冷材としての適用は難しい。

一般に、蓄冷材の特性としては、比熱、密度、熱伝導度が大きいことが要求される。磁気変態時の比熱の増加を利用して、10K以下でも大きな比熱を持つ蓄冷材の研究がおこなわれ、最近、Er₃Ni⁴⁸⁾やGd_{0.5}Er_{0.5}Rh⁵⁰⁾が報告されている。Er₃Niの磁気変態温度は7.1Kであり、その比熱は図9⁴⁹⁾⁵⁰⁾に示すように10K以下でも大きな値を持つ。図10⁴⁹⁾に示すようなEr₃Niを用いたギフォード・マクマホン(GM)冷凍機が開発されており、最低温度4.5Kが達成されている。

今後、この冷凍機の、クライオポンプや超伝導関連設備、装置、素子等の液体ヘリウム温度(4.2K)環境の作製と維持装置への応用が期待される。

3.4 光磁気ディスク媒体への応用

希土類金属の応用のうち、商品化のまさに“夜明け”

図9 希土類合金と鉛の比熱⁴⁹⁾⁵⁰⁾図10 ギフォード・マクマホン冷凍器⁴⁹⁾

にあるものに、光磁気ディスク媒体への応用がある。光ディスクは一般に、再生型、追記型、書き換え型に分類され、光磁気ディスクはこのうちの書き換え型の一種である。光磁気ディスクは他の記録媒体に比較して、高密度であること、非接触型であること、書き換え可能であること、カートリッジ式であること、ランダムアクセスが可能であること、等の特徴を持つ。

光磁気ディスクの原理を図11に示す。媒体への書き込みは、レーザー光により記録媒体の一部分の温度を上昇させ、その部分の保磁力を小さくすると同時に外部磁界を与えることによって、その部分の磁化を外部磁界の方向に向け記録することによる。

一方、読み取りは、直線偏光を磁性体に入射させた時に、反射光の偏光面が磁性体の磁化の向きに応じて回転

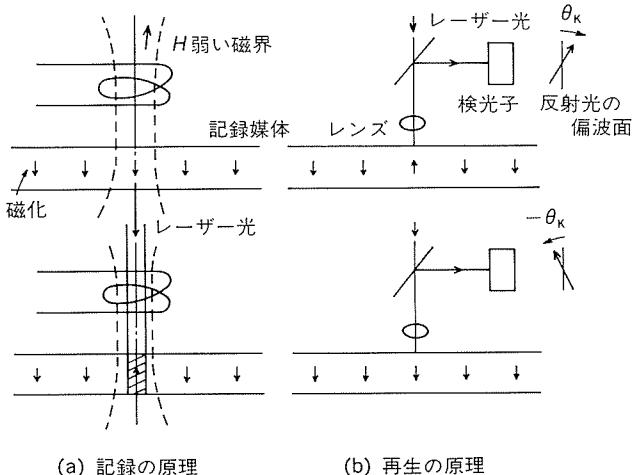
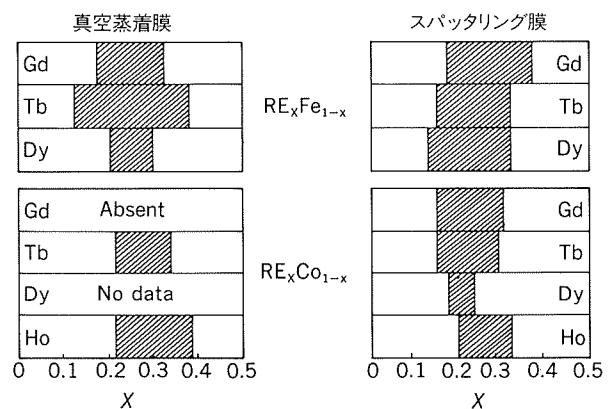


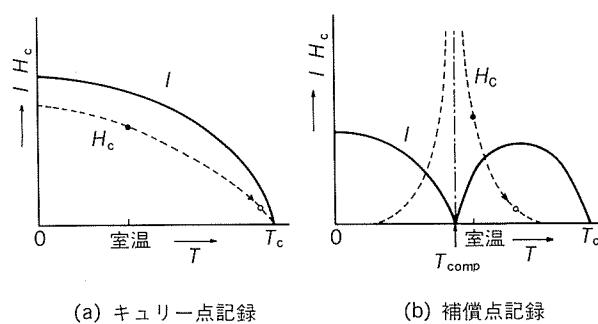
図11 光磁気ディスクの原理

するカーポ効果を利用するものである。すなわち、読み取りは、レーザー光の直線偏光を媒体膜にあて、その磁化の向きに応じた反射光の強弱を検出することによる。

RE-TM系のアモルファス媒体の始まりは、1973年のIBM社のChaudhariらのガドリニウムコバルトのアモルファス膜の研究である⁵¹⁾。1976年、桜井らはテルビウム-鉄膜が光磁気書き込み特性に優れていることを発表し⁵²⁾、現在の媒体組成のベースとなった。さらに1980年、KDDの今村らはテルビウム-ガドリニウム-鉄膜を用いた光磁気ディスクの試作結果を発表し⁵³⁾、以後実用化の研究が精力的に行われた。

光磁気ディスク媒体膜は、垂直磁化膜であることが必須であるが、アモルファス磁性薄膜が垂直磁化膜になる条件は、 $K_{\perp} > I_s^2 / 2 \mu_0$ である。ここで、 K_{\perp} は垂直磁気異方性定数、 I_s は飽和磁化である。重希土類金属と鉄あるいはコバルトのアモルファス膜において、垂直磁化膜が安定に存在する組成範囲を図12⁵⁴⁾に示す。フェリ磁性を示すREとTMの合金の磁化と温度の関係は図13⁵⁵⁾に示すようであり、磁気補償点(T_{comp})付近で I_s が小さくなり垂直磁化膜形成条件を満たし易くなる。

図12 垂直磁化膜が安定に存在する組成範囲⁵⁴⁾

図13 キュリ一点記録と補償点記録⁵⁵⁾

一般に、媒体に要求される性質としては、

- (1) カー回転角 (θ_k) が大きいこと
- (2) T_c が約200°C付近であること
- (3) 保磁力がある程度大きいこと
- (4) 各種物性値の組成依存性が小さいこと

等が挙げられる。

各種の組成合金の物性値を表6^{55)~57)}に示す。これら物性値は、それぞれ合金組成依存性を持つので範囲で示しており、通常 RE の組成は20~40原子%である。図13に示したように媒体への書き込みには、保磁力が小さくなる T_{comp} 付近を利用するものと、 T_c を利用するものがある。Co 系は一般に T_c が高く、通常 T_{comp} を利用することになる。テルビウム-鉄系は、 K_\perp が大きく垂直磁化膜の安定性があり、 T_c は140°C付近であり、組成依存性も小さいことから、書き込み媒体としては最適である。しかし、 θ_k はガドリニウム-鉄系、ガドリニウム-コバルト系に較べるとやや小さく、テルビウム-鉄系の特長を残したままで、 θ_k を大きくする開発が進められ、テルビウム-鉄-コバルト系、テルビウム-ガドリニウム-鉄系が発明された。光磁気ディスクの立ち上がり期の第一世代の媒体はこれらテルビウム含有系主体で進められている。なお、レーザー光の短波長化による高密度化が考えられており、短波長側で大きな θ_k を持つネオジム系も次世代の媒体として注目されている。

また、希土類系媒体の欠点とされていた耐食性、寿命の問題も、チタン、クロム、アルミニウム等の添加や、

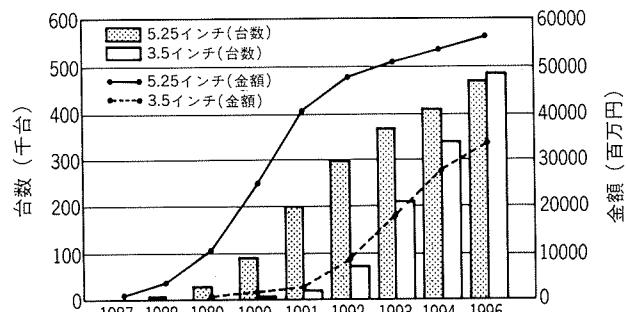
表6 光磁気記録材料の物性^{55)~57)}

材 料	カー回転角 (度)	保磁力 (kA/m)	キュリ一点 (K)	補償点温度 (K)
GdCo	0.28~0.33	0.04~16	~873	~423
TbCo	~0.3	>80	~625	~473
GdFe	0.35	0.8~16	~493	—
TbFe	0.24~0.3	12~440	~413	—
DyFe	0.25	0.8~64	~343	—
GdTbFe	0.3~0.4	64~240	~438	—
TbFeCo	0.3~0.35	40~640	~473	—
NdDyFeCo	~0.4	>240	~433	—

AlN 等保護膜の開発が進み、問題は解決されてきている⁵⁶⁾。

光磁気ディスク媒体は、工業的にはスパッタリングによりプラスチック基板上に成膜される。スパッタリングターゲットの種類としては、純金属チップを別々にスパッタする同時スパッタターゲット、RE と TM をモザイク状にした複合ターゲット、さらに、合金ターゲットがあり、量産には合金ターゲットが有効とされている。希土類金属を含むターゲットの製造は、酸化の問題や合金の脆さに起因する割れの問題があり一般に難しく、原料金属も低酸素含有量のものが要求される。合金ターゲットの製造方法としては、HIP 等により成形する粉末法や、溶解铸造法⁵⁸⁾が知られている。

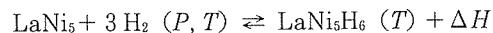
光磁気ディスクの用途としては、その特徴を生かし、各種既存記録媒体の置換、ランダムアクセス画像ファイル、書き換え可能文書ファイル等が考えられている。具体的には現在、5.25"φ、3.5"φのディスクの商品化が進められており、ISO 規格についてもほぼ大筋がまとまり、今後急速に実用化されるものと思われる。今後の伸びの予測については図14にシードプランニング社の調査⁵⁹⁾を示すが、1990年からの伸びが顕著である。

図14 光磁気ディスク装置の市場規模予測⁵⁹⁾

3.5 水素吸蔵合金への応用

希土類系水素吸蔵合金は、1969年オランダの Philips 社で、SmCo₅ 磁石の特性への水素の影響に関する研究中に、偶然発見されている⁶⁰⁾。その後、LaNi₅ の優れた水素吸蔵特性が見い出された⁶¹⁾。

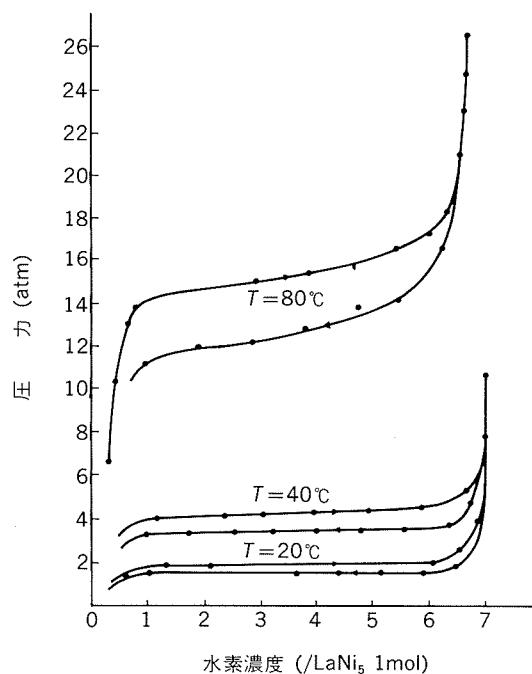
LaNi₅ と水素との反応は次のような可逆反応となる。



すなわち、LaNi₅ は加圧するか又は温度を下げるか、発熱反応によりある組成まで水素を吸蔵し、減圧するか又は加熱すると、吸熱反応によりある組成まで水素を放出する。LaNi₅ の圧力-組成-温度 (PCT) 図を図15⁶²⁾に示す。圧力と組成の関係はプラトー部を有する曲線となる。水素吸蔵合金は以上の性質を利用して、化学エネルギー、機械エネルギー、熱エネルギー、電気エネルギーの相互変換の機能材料となる。

これらの水素吸蔵合金の特性としては、一般に、

- (1) 水素吸蔵量が大きいこと

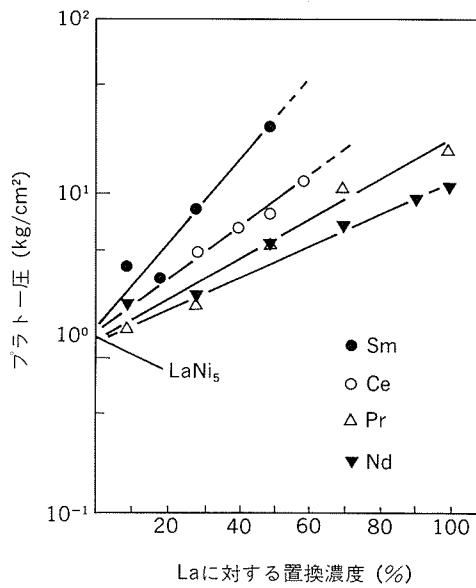
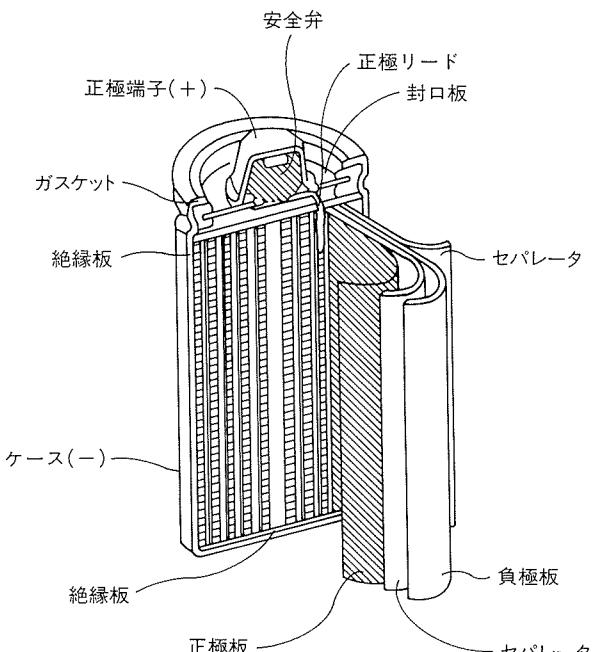
図15 LaNi₅のP-C-T図⁶²⁾。

- (2) 水素吸蔵・放出速度が大きいこと
 - (3) プラトー性がよいこと
 - (4) 初期活性化が容易であること
 - (5) 発熱量が目的に応じて適切であること
 - (6) 解離平衡圧が適切（1～10気圧程度）であること
- 等が要求される。

水素吸蔵合金としては、希土類系の他に TiFe 系、Mg₂Ni 系、TiMn 系等があるが、結晶構造や水素との親和力の優位さから、特性的には LaNi₅ が特に優れていることが知られている。LaNi₅ は SmCo₅ と同じ結晶構造を持ち、水素原子はこの格子間に侵入型に入り、六方晶の LaNi₅H₆ となり、大きな体積膨張を示す。

しかし、LaNi₅ の最大の欠点は高価なことであり、ランタンを安価なミッショメタル (MM) やランタンリッチミッショメタル (LaMM) に置換する研究開発が進んだ。ランタン以外の軽希土類金属は、図16⁶³⁾ に示すように解離圧を上げる等の難点があり、通常さらに、ニッケルをいろいろな元素で置き換える研究開発が行われ、アルミニウム、コバルト、マンガン等で置換した材料⁶⁴⁾ が用いられる。この水素吸蔵合金の具体的な応用としては、水素貯蔵、ヒートポンプ、蓄熱器、水素自動車、水素精製装置及び水素-ニッケル電池の負極等が考えられている。

最近特に注目されているものに、水素-ニッケル 2 次電池への応用がある。これは図17⁶⁵⁾ に示すような水素吸蔵合金を負極に、ニッケルを正極に用いた電池である。水素吸蔵合金は、やはり、MMNi₅、LaMMNi₅ 系でニッケルをマンガン、コバルト、アルミニウム等で置換したもののが報告されている。

図16 希土類のLaNi₅-H系プラトー圧への影響⁶³⁾
(水素放出圧)図17 水素吸蔵合金の水素-ニッケル
2次電池への利用⁶⁵⁾

この電池の負極 (M) における反応は次のようである。

充電



放電

この新しい電池は、現在用いられている、ニッケル-カドミウム 2 次電池よりも容量が大きくかつ充放電特性が優れることから、電池メーカー各社が1990年からの商品化を発表しており、今後、高級な 2 次電池としての市場が急速に拡大する可能性が大きい。

4. おわりに

希土類金属の機能材料への応用について、既に実用化されているもの、また今後実用化が期待されるものを、その機能発現の理由等の原理的なことから応用まで概略をまとめた。詳細については、それぞれ優れた単行本や雑誌のレビューがあり参照願いたい。

4f電子雲の挙動に由来する物理的性質を利用した種々の希土類金属系材料は、現在様々な分野で研究開発が進められており、21世紀に向けての新しい工業材料としての可能性を秘めた機能材料ということができる。今後の希土類関連の研究開発の発展を大いに期待したい。

文 献

- 1) 伊藤勝久、中村英次：本誌、28 (1987), 109.
- 2) 伊藤勝久、中村英次、佐々木茂明：本誌、29 (1988), 127.
- 3) T. Moeller : *The Rare Earths*, F. H. Spedding and A. H. Daane (Eds.), Robert E Krieger Publishing Co. Inc., Huntington (1971, Original Ed. 1961), 10.
- 4) 近角聰信、太田恵造、安達健五、津屋 昇、石川義和：磁性体ハンドブック、朝倉書店、東京 (1975), 29.
- 5) 近角聰信：強磁性体の物理（下）、裳華房、東京 (1984), 34.
- 6) 近角聰信：強磁性体の物理（上）、裳華房、東京 (1984), 193.
- 7) S. K. Sinha : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1, K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), North Holland Publishing Co., Amsterdam (1978), 515.
- 8) H. Kirchmayr and C. A. Poldy : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2, K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), North Holland Publishing Co., Amsterdam (1979), 138.
- 9) 佐川真人：日本応用磁気学会誌、11 (1987), 526.
- 10) 佐々木淳夫：工業レアメタル、97 (1989), 72.
- 11) 下田達也：工業レアメタル、97 (1989), 33.
- 12) 岩崎克典、野沢康人、谷川茂穂、徳永雅亮、原田英樹：第58回研究会資料、日本応用磁気学会、東京 (1989), 35.
- 13) 小嶋 滋、小嶋清司、井端昭彦：第58回研究会資料、日本応用磁気学会、東京 (1989), 43.
- 14) T. Shimoda, K. Akioka, O. Kobayashi, T. Yamagami, T. Ohki, M. Miyagawa and T. Yuri : IEEE Trans. Magn., 25 (1989), 4099.
- 15) 大橋 健：機能材料、8 (1988), 31.
- 16) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Matsuura : Japan. J. Appl. Phys., 26 (1987), 785.
- 17) 新金属協会（編）：レア・アース、新版、新金属協会、東京 (1989), 237.
- 18) 秋岡宏治、桜井 充、下田達也：第10回日本応用磁気学会学術講演概要集、(1986), 395.
- 19) 浜野正昭：第58回研究会資料、日本応用磁気学会、東京 (1989), 67.
- 20) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura : J. Appl. Phys., 55 (1984), 2083.
- 21) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton : J. Appl. Phys., 55 (1984), 2078.
- 22) R. W. Lee, E. G. Brewer and N. A. Schaffel : IEEE Trans. Magn. MAG-21 (1985), 1958.
- 23) J. F. Herbst, J. J. Croat and F. E. Pinkerton : Phys. Rev. B 29 (1984), 4176.
- 24) 大橋 健、美濃輪武久、俵 好夫：第58回研究会資料、日本応用磁気学会、東京 (1989), 59.
- 25) J. J. Croat : IEEE Trans. Magn., 25 (1989), 3550.
- 26) T. Yoneyama, O. Kohmoto and K. Yajima : Proc. 9th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, I, Bad Soden, FRG (1987), 495.
- 27) 大木継秋、神戸章史、小川睦郎、河合伸泰：希土類、10 (1987), 30.
- 28) L. Schultz and J. Wecker : Proc. 9th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, I, Bad Soden, FRG (1987), 301.
- 29) T. Shimoda, K. Akioka, O. Kobayashi and T. Yamagami : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magents and their Applications, I, Kyoto (1989), 389.
- 30) T. Ohki, T. Yuri, M. Miyagawa, Y. Takahashi, C. Yoshida, S. Kambe, M. Higashi and K. Itayama : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, I, Kyoto (1989), 399.
- 31) 工業レアメタル、97 (1989), 14.
- 32) A. E. Clark and H. S. Belson : Phys. Rev. B5 (1972), 3642.
- 33) A. E. Clark : AIP Conf. Proc., 18 (1974), 1015.
- 34) J. R. Cullen and A. E. Clark : Phys. Rev. B15 (1977), 4510.
- 35) A. E. Clark and H. S. Belson, and N. Tamagawa : AIP Conf. Proc., 10 (1973), 749.
- 36) 佐橋政司、小林忠彦、東海陽一：日本金属学会昭和63年度秋季（第103回）大会講演概要、(1988), 430.
- 37) 森 輝夫：超磁歪材料とその応用、未踏科学技術協会・先端加工機械技術振興協会、東京 (1988), 1.
- 38) A. E. Clark : *Ferromagnetic Materials*, 1, Ed. by E. P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1980), 531.
- 39) R. Adolfsson : Proc. 2nd Intern. Conference on Giant Magnetostrictive and Amorphous Alloys for Sensors and Applications, Marbella, Spain (1988), 41pp.
- 40) L. Kiesewetter : Proc. 2nd Intern. Conference on Giant Magnetostrictive and Amorphous Alloys for Sensors and Applications, Marbella, Spain (1988), 15pp.
- 41) T. Akuta : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, I, Kyoto (1989), 359.
- 42) 江田 弘：超磁歪材料とその応用、未踏科学技術協会・先端加工機械技術振興協会、東京 (1988), 37.
- 43) R. M. Mueller, C. Buchal, H. R. Folle, M. Kubota and F. Pobell : Cryogenics, 20 (1980), 395.
- 44) G. V. Brown : J. Appl. Phys., 47 (1976), 3673.
- 45) 橋本巍洲：レア・アースの最新の応用、シーエムシー社、東京 (1985), 94.

- 46) K. Fukamichi, S. Suzuki and H. Komatu : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, II, Kyoto (1988), 185.
- 47) 佐橋政司, 丹生ひろみ, 東海陽一, 猪俣浩一郎, 橋本義洲, 葛原徹, 友清彬矩, 矢山秀樹 : 日本応用磁気学会誌, 11 (1987), 439.
- 48) Y. Tokai, T. Kuriyama, H. Nakagome, M. Sahashi, R. Li, M. Ogawa and T. Hashimoto : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, II, Kyoto (1989), 203.
- 49) T. Kuriyama, R. Hakamada, H. Nakagome, Y. Tokai, M. Sahashi, R. Li, O. Yosida, K. Matsumoto and T. Hashimoto : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, I, Kyoto (1989), 335.
- 50) M. Nagao, H. Yoshimura, T. Inaguchi, T. Yamada and M. Iwamoto : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, I, Kyoto (1989), 325.
- 51) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino : Appl. Phys. Lett., 22 (1973), 337.
- 52) S. Matsushita, K. Sunago and Y. Sakurai: Japan. J. Appl. Phys., 15 (1976), 713.
- 53) N. Imamura and C. Ohta : Japan. J. Appl. Phys., 19 (1980), L731.
- 54) 今村修武 : 機能材料, 7 (1983), 23.
- 55) 今村修武 : 金属学会セミナー磁性材料入門, 日本金属学会, 仙台, (1989), 89.
- 56) 今村修武 : 金属表面技術, 38 (1987), 58.
- 57) 内山晋 : 第42回研究会資料, 日本応用磁気学会, 東京 (1985), 1.
- 58) 出川進, 松井進 : 第53回研究会資料, 日本応用磁気学会, 東京 (1988), 69.
- 59) シードプランニング社 : Semicon NEWS 1989. 8, (1989), 55.
- 60) H. Zijlstra and F. F. Westendorp : Solid State Comm., 7 (1969), 857.
- 61) J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers and H. C. A. M. Bruning : Philips Res. Rep., 25 (1970), 133.
- 62) F. A. Kuijpers and H. H. van Mal : J. Less-Common Met., 23 (1971), 395.
- 63) H. Uchida, M. Tada and Y. C. Huang : J. Less-Common Met., 88 (1982), 81.
- 64) 大角泰章 : 金属水素化物ーその物性と応用ー, 化学工業社, 東京 (1983), 127.
- 65) H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano and I. Matsumoto : Preprint of 16th International Power Sources Symposium, Bournemouth, UK (1988), 17pp.