

論 文

7475アルミニウム合金の結晶粒微細化に及ぼす  
第二相粒子と溶質原子の役割\*

吉 田 英 雄\*\*

Role of Second Particles and Solute Atoms  
in the Grain Refinement  
of a 7475 Alloy Sheet

Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 7475アルミニウム合金の結晶粒微細化に及ぼす 第二相粒子と溶質原子の役割\*

吉田英雄\*\*

## Role of Second Particles and Solute Atoms in the Grain Refinement of a 7475 Alloy Sheet

Hideo Yoshida

It has been known that fine grains in a 7475 alloy were obtained by the precipitation of large second phase particles in the intermediate annealing, then warm-rolling and finally rapid heating. In this study, the roles of these large particles and solute atoms (Zn, Mg, and Cu) in refining the recrystallized grains were investigated. Cold-rolling was carried out instead of warm-rolling. The results show that the large particles, which are  $Mg_3(Al, Cu, Zn)_5$  phase, contributed to homogeneous deformation during cold rolling, and the solute atoms precipitated on dislocations and retarded the restoration of substructures during cold-rolling and heating. At higher temperatures like solution temperature, the growth of recrystallized grains were inhibited by the precipitation of Cr on grain boundaries during rapid heating. While without large particles, heterogeneous deformation with shear bands occurred during cold-rolling. Large recrystallized grains were formed on these bands during heating.

### 1. 緒 言

アルミニウム合金の場合、結晶粒を20  $\mu\text{m}$  以下に微細化すると高温で超塑性の得られることはよく知られている。Rockwell International (RI) 社はこの観点から、代表的な航空機用アルミニウム合金7075, 7475に加工熱処理を施して、その結晶粒を微細化し、超塑性の得られることを明らかにした。RI社の結晶粒微細化は、まず厚板を溶体化処理した後、673Kで8hの過時効処理で析出相を0.75  $\mu\text{m}$  以上に粗大化させ水焼入れする。その後493Kで90%の温間圧延をするプロセスである<sup>1)~4)</sup>。Wert等は再結晶粒の微細化を、粗大な析出相が再結晶の核生成を促進し、Cr系化合物の微細分散で再結晶成長を抑制する機構で説明している<sup>1)2)</sup>。

本研究の主目的は、7475合金熱間圧延材を用いて高温

で中間熱処理（一定時間加熱後水冷あるいは炉冷）を行って、溶質原子の析出量と固溶量を調整し、再結晶粒微細化における上記の粗大な第二相粒子とさらに固溶している溶質原子の役割を明確にすることである。高温での中間熱処理後には、50~90%の冷間圧延を施して最終急速加熱で再結晶させた。なお本研究において、RI社の温間圧延と異なって冷間圧延を行ったのは、現在の工業的な量産設備では温間圧延が容易にできないためである。

### 2. 実験方法

本研究に用いた7475合金の化学成分をTable 1に示す。本合金は7075合金よりも、不純物元素である鉄、ケイ素を規制し、鋳造時に晶出する共晶系化合物 ( $Al_2Cu_2Fe$ ,  $Al_2CuMg$ ,  $Mg_2Si$ など) を減らして韌性を高めた合金である。99.9%の地金のアルミニウムを用いて連続鋳造法で300mm厚の鋳塊とした。鋳塊には753Kで30hの均質

\* 軽金属, 41 (1991), 331に主要部を掲載

\*\* 技術研究所金属材料研究部

Table 1 Chemical composition of a 7475 alloy sheet.(mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.04	0.04	1.57	<0.01	2.37	0.20	5.58	0.05	bal.

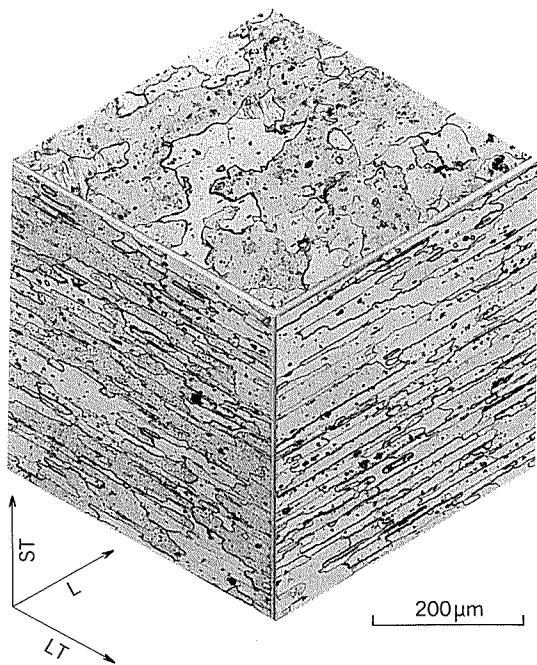


Fig. 1 Microstructure of a 7475 alloy plate heat-treated in a salt bath at 753K for 0.3ks.

化処理が施された。均質化処理後、表面の偏析層を除去するため片面15mmの面削を行った。その後加熱し熱間圧延により板厚6mmの熱間圧延板を製造した。この熱間圧延板のミクロ組織をFig. 1に示す。本研究ではすべてこの熱間圧延板を用いて実験を行った。

結晶粒の微細化は熱間圧延板に加工熱処理を施すことにより実施した。加工熱処理工程をFig. 2に示す。(a)の工程は、熱間圧延組織の影響を少なくするために、まず予備的に冷間圧延した後、ソルトバスにて753Kまで加熱し、この温度で1.5ks保持して水焼入れをした。この急速加熱・焼入れ後、空気炉にて633~793Kの高温度領域で20K毎に1~16h保持の熱処理を施し、その高温での中間熱処理の効果を調べた。当然のことながら、753K以上では溶体化温度領域となっている。さらに、中間熱処理における加熱後の冷却条件によっては冷却中にも平衡相が析出していくために、水冷(WQ)あるいは炉冷(FC, 冷却速度25K/h)を行って、固溶した溶質原子の役割を検討した。冷却後は水冷材では焼入れ直後に、炉冷材では室温で一定時間後に、加工度50~90%の冷間圧延を行った。冷間圧延後の再結晶化の熱処理はすべてソルトバスにて753Kで0.3ks加熱後水冷を行った。(b)

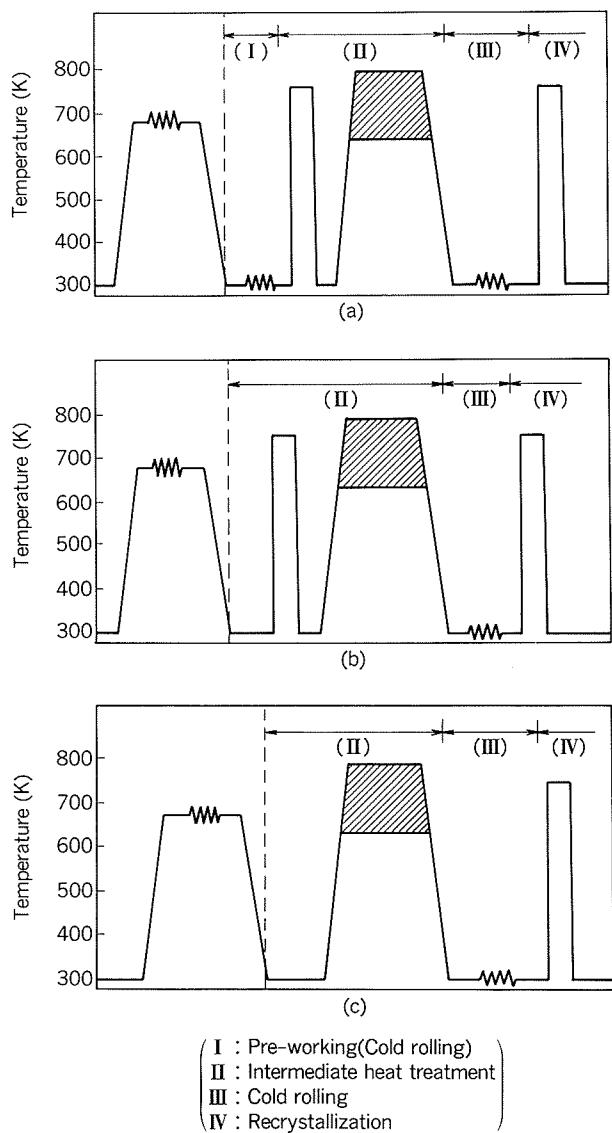


Fig. 2 Thermomechanical treatment carried out in this study.

は、最初の予備圧延を省いた工程であり、(c)は、最初の予備圧延と急速加熱を省いた工程である。以上の各熱処理における工程の区分と、その工程の内容と結晶粒微細化に及ぼす要因を、Table 2にまとめる。

なお、本研究では最終の再結晶化はすべてソルトバスにて急速加熱し、753Kで0.3ks保持する条件とした。

最終熱処理板の結晶粒は主に板厚の中央面で調べた。測定法は比較法と切断法を併用した。なお切断法では画像処理装置を用いた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 予備圧延の影響

Table 3に、最終板の結晶粒径に及ぼす予備圧延の影響を示す。この時の加工熱処理は、Fig. 2の(a)工程である。6mm厚の熱間圧延板を、4mm(圧下率: 33%)

Table 2 Processes in thermomechanical treatment and factors contributing to grain refinement.

	Process	Factor
I	Pre-working (cold rolling) before intermediate heat treatment	• Reduction of thickness (0~50%)
II	Intermediate heat treatment • Solution heat treatment • Precipitation treatment	• Rapid heating and Water Quenching (753K – 1.5ks WQ) • Temperature (higher than 633K) • Time (1~16h) • Cooling rate (WQ or FC)
III	Cold rolling after heat treatment	• Reduction of thickness (50~90%)
IV	Recrystallization (solution heat treatment)	• Heating rate (heated in salt bath) <sup>(1)</sup> • Temperature (753K – 0.3ks WQ) <sup>(1)</sup>

(1) : Constant condition in this study

Table 3 Effect of cold rolling (pre-working) before intermediate heat treatment on the grain size in L-LT plane of recrystallized sheets.

Grain size (μm) in L-LT plane after recrystallization						
Intermediate Heat treatment	Solution Treatment Precipitation treatment	753K – 1.5ks WQ				
		Without treatment	673K – 8h WQ	673K – 8h FC	753K – 2h WQ	753K – 2h FC
Reduction of pre-working (cold rolling)	0% (t6)	26	16	19	30	19
	33% (t6→t4)	26	16	19	26	19
	50% (t6→t3)	22	16	19	26	16

Process (a) : Pre-working (cold rolling) → Intermediate heat treatment → Cold rolling <70%>  
→ Recrystallization <753K – 0.3ks WQ>

と3mm(圧下率: 50%)にまで冷間圧延した後、各種の中間熱処理を行い、さらに加工度70%の冷間圧延をして、最後にソルトバスで753K – 0.3ks 加熱し再結晶させた後水冷した。

この結果から判断する限り、50%までの予備圧延では、その影響は小さいことが分かった。

### 3.2 中間熱処理の効果

7475合金のような高力のアルミニウム合金の場合、工業的には通常50%以上の冷間圧延は困難であり、強加工を施す場合には何らかの特殊な熱処理が必要になっている。この熱処理法として考えられるのは、Wertらが行ったように高温で平衡相を十分に析出させ、母相を変形しやすい状態にすることである。このため、633~793Kの高温度領域で、20K毎に1~16hの中間熱処理を施し、その影響を調べた。加工熱処理は、Fig. 2 (b), (c) の工程で行った。Table 4には冷間加工度が90%の場合の結晶粒径を示す。冷間加工度が50~80%の場合も90%の場合と同じ傾向を示した。

Table 4から分かるように、中間熱処理が水冷の場合には、673~693Kで8~16hの場合が最も結晶粒径は小さくなつた。一方、炉冷の場合には、673Kで4h以上あ

るいは693K以上であればいずれも同程度の微細な結晶粒径となつた。また、以上のような傾向は、中間熱処理の前に溶体化処理を行った場合((b)工程)も行わない場合((c)工程)も同様な結果であった。753Kより高い温度では753Kと同じ結果であったのでTable 4では省略した<sup>5)</sup>。

### 3.3 中間熱処理時の冷却速度の影響

前述したように結晶粒径は中間熱処理時の冷却方法でも変化することが明らかになった。このため、前節での代表的な条件である673K – 8hと753K – 2hの中間熱処理の場合について、その冷却速度が最終再結晶後の結晶粒径に及ぼす影響を調べた。

中間熱処理後の冷間加工度を50%, 90%とし、最終ソルトバスで再結晶化させた時の結晶粒径をFig. 3に示す。この図から673K – 8hでは冷却速度が大きいほど微細になり、753K – 2hでは冷却速度が小さいほど微細になることが分かる。なお、いずれの場合にも冷間加工度の高い方が微細となる。

673K – 8hと753K – 2hの水冷と炉冷の場合について、90%の冷間圧延を施し再結晶化させた時の板面の結晶粒をFig. 4に示す。この4条件で結晶粒径を比較すると、

Table 4 Effect of intermediate heat treatment on the grain size in L-LT plane of recrystallized sheets.

Solution treatment	Grain size ( $\mu\text{m}$ ) in L-LT plane after recrystallization												
	Temper-ature	Cooling rate	Precipitation treatment					Cooling rate	Holding time				
753K-1.5ks WQ			1h	2h	4h	8h	16h		1h	2h	4h	8h	16h
633K	WQ	—	—	11	9.5	9.5	FC	—	—	19	19	16	
653K	WQ	—	—	8	8	8	FC	—	—	16	16	13	
673K	WQ	—	8	8	6.5	6.5	FC	—	13	11	11	11	
693K	WQ	—	9.5	9.5	8	6.5	FC	—	11	11	11	11	
713K	WQ	—	9.5	9.5	9.5	11	FC	—	11	11	11	11	
733K	WQ	—	11	11	—	—	FC	—	11	11	—	—	
Without treatment	673K	WQ	15	15	—	—	—	FC	11	11	—	—	—
	753K	WQ	—	—	—	—	—	FC	—	11	—	—	—

Process (b), (c) : (Intermediate heat treatment → Cold rolling <90%> → Recrystallization <753K-0.3ks WQ> )

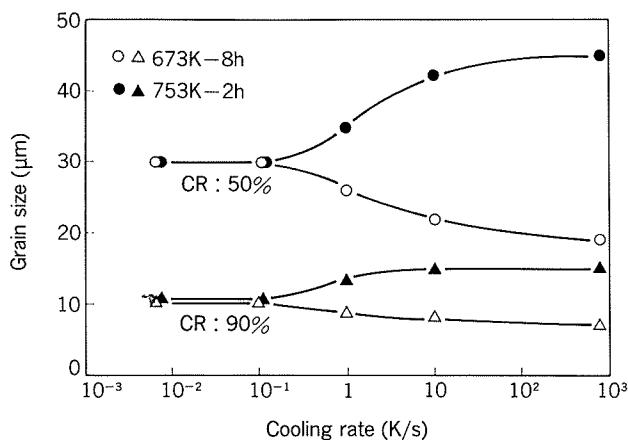


Fig. 3 Effect of cooling rate from 673 or 753K to 473K in intermediate heat treatment on the size (L-LT plane) of recrystallized grains.

673K-8h 水冷の場合が最も小さく、753K-2h 水冷の場合が最も大きくなる。炉冷の場合はいずれの条件でも同じで673K-8h 水冷の場合より大きく 753K-2h 水冷の場合よりも小さくなる。

#### 4. 考 察

前節の結果から中間熱処理が673K-8h 水冷の場合に結晶粒は最も微細になった。これに対し753K-2h 水冷の場合には結晶粒が最も大きくなつた。ここではこの代表的な熱処理条件673K-8h と753K-2h の水冷と炉冷の場合について、その結晶粒微細化の機構を検討する。

##### 4.1 中間熱処理時の固溶・析出状況

上記の4条件の中間熱処理後の板平行断面のミクロ組

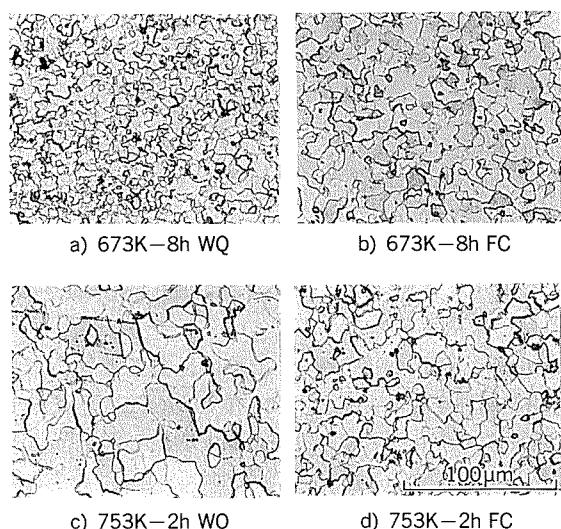


Fig. 4 Effect of intermediate heat treatment on the size (L-LT plane) of recrystallized grains.  
(The reduction of CR : 90%)

織を Fig. 5 に示す。673K-8h の水冷及び炉冷と753K-2h の炉冷の場合には、粒内及び粒界に析出物が観察される。特に753K-2h の炉冷の場合に粒界析出物は10 μm 以上に成長する。Fig. 6 は同一条件のTEM組織である。673K-8h の水冷と炉冷のミクロ組織で粒内に観察された析出物は、約0.5~1 μm の径で Wert 等の観察結果<sup>1,2)</sup> とほぼ一致する。753K-2h の炉冷の場合に1~3 μm の粗大な析出物となる。炉冷材の場合にはさらに0.5 μm 以下の微細な板状の析出物も析出していることがわかる。673K-8h の炉冷材について粗大な化合物のEDS分析と電子線回折した結果を Fig. 7 に示す。この粗大な化合

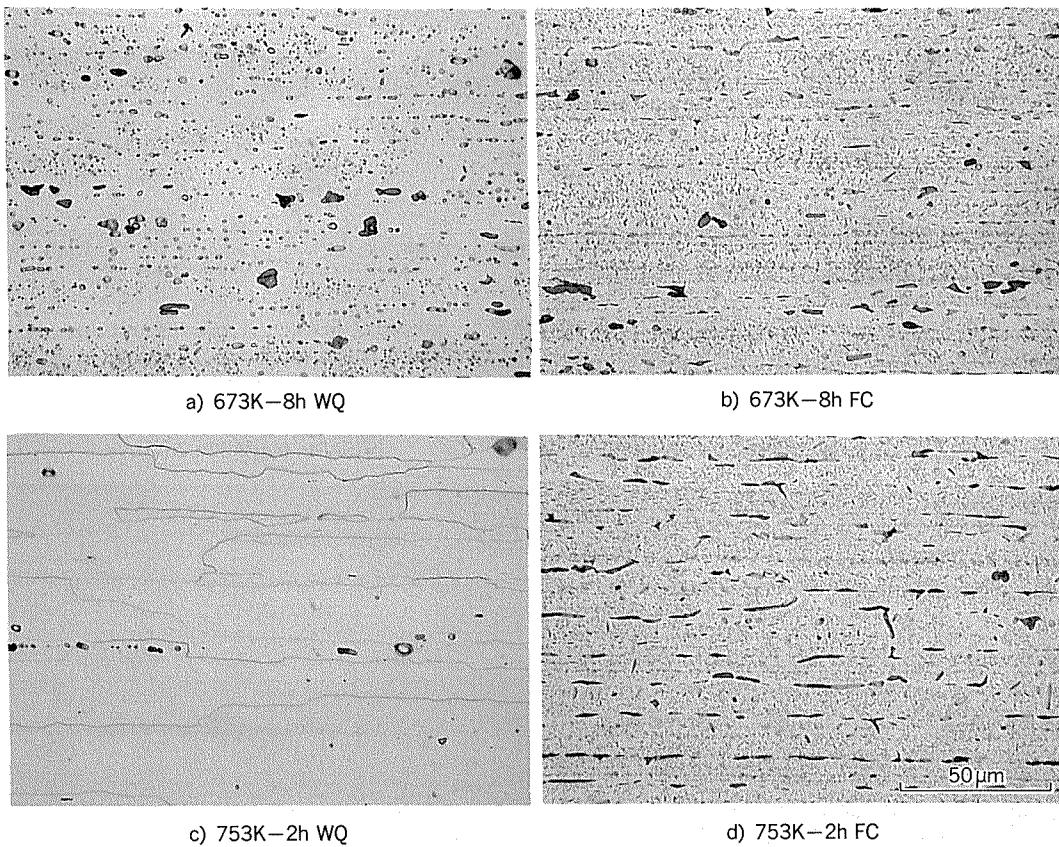


Fig. 5 Microstructures in L-ST plane after intermediate heat treatment.

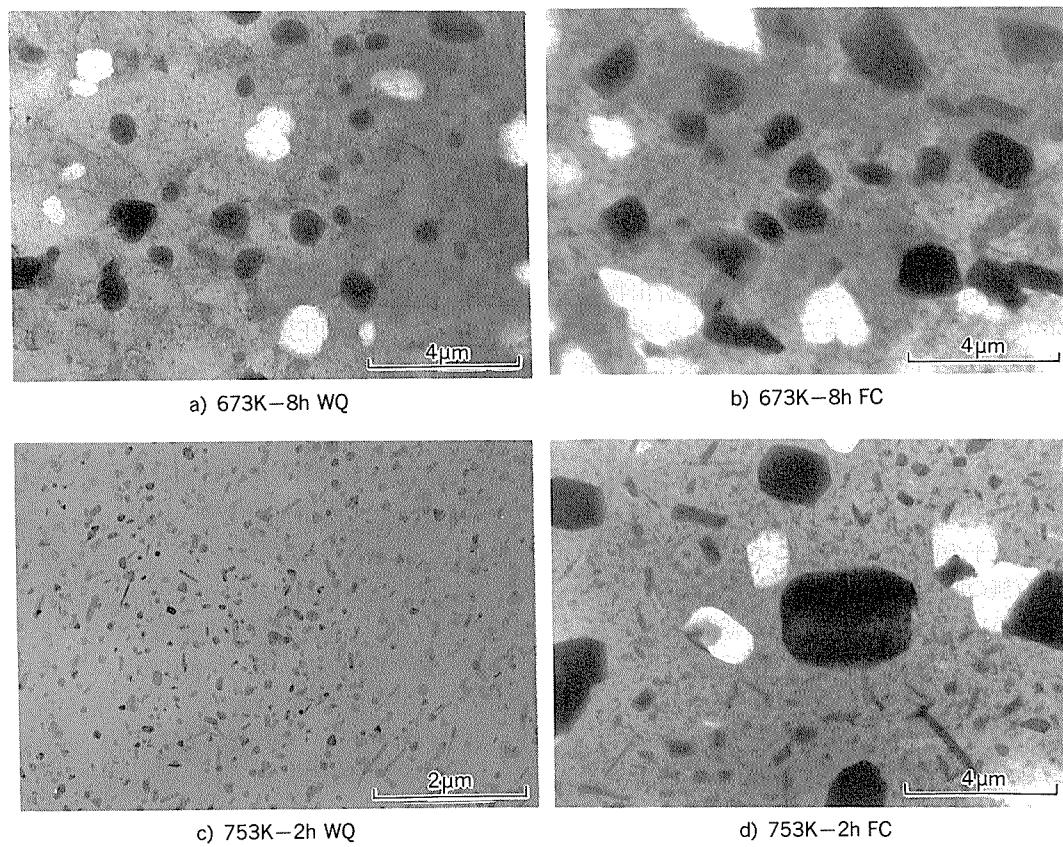


Fig. 6 TEM structures after intermediate heat treatment.

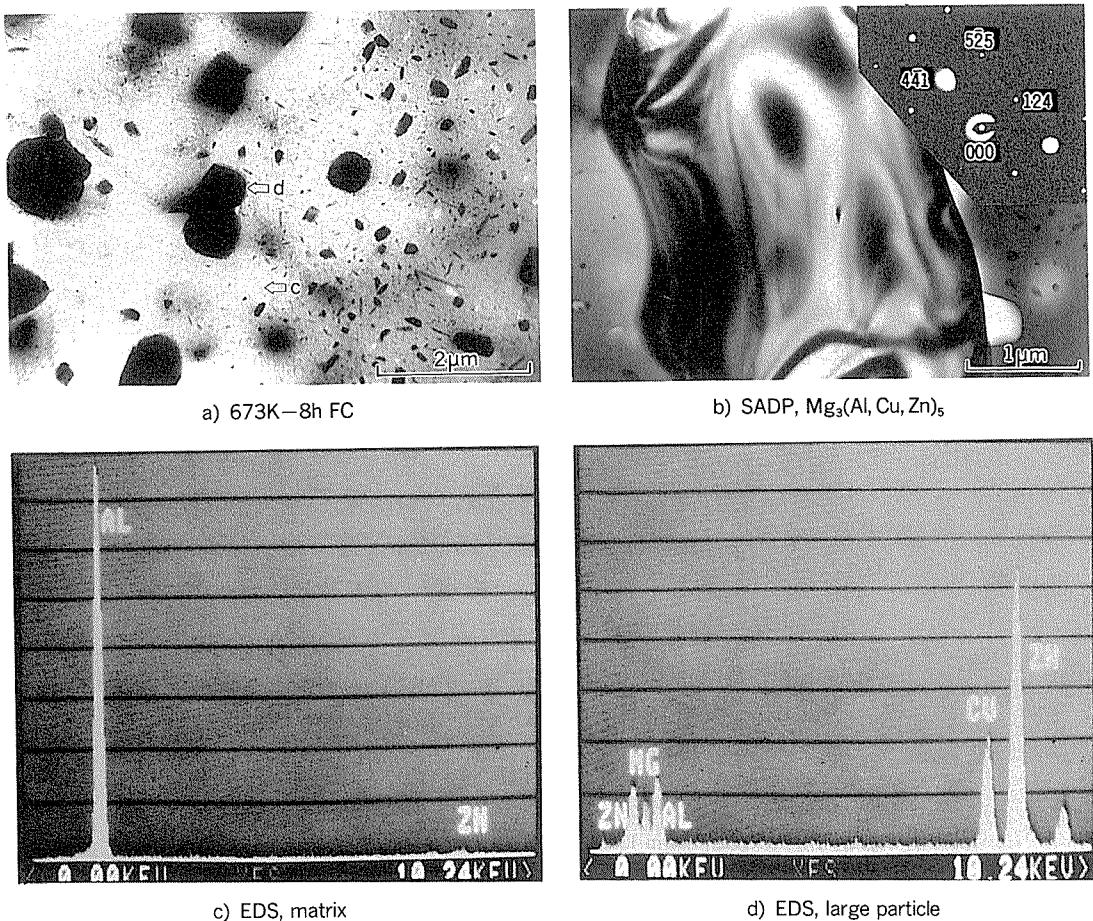


Fig. 7 EDS and SADP analyses of large second-phase particle.

物は  $(Al_2Mg_3Zn_3)$ 、〔または  $(AlZn)_{49}Mg_{32}$  と表記〕(cubic, Im3,  $a = 1.415 - 1.471\text{nm}$ ) と  $(Al_6CuMg_4)$  の全率固溶でできた化合物  $Mg_3(Al, Cu, Zn)_5$  と推定される<sup>⑦</sup>。一方、炉冷材に見られた微細な板状の析出物は  $\eta$  相 ( $MgZn_2$ ) と推定される。また 753K-2h の水冷材に観察された  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  以下の析出物はクロム系化合物 E 相- $Al_{18}Mg_3Cr_2$  (あるいは  $Al_{12}Mg_2Cr$ ) である<sup>⑧</sup>。この析出相は均質化処理等の熱処理で生成するもので、どの中間熱処理でも同程度のサイズ及び分布で観察された。

#### 4.2 第二相粒子の役割

粗大な第二相粒子の役割を明らかにするために、この第二相粒子の有無の明確な 753K-2h の水冷と炉冷の場合の金属組織について検討した。Fig. 8 は 90% 冷間圧延後のミクロ及び電顕(TEM)組織である。第二相粒子を含まない 753K-2h の水冷材では、冷間圧延するとせん断帶(変形帯)を形成し、変形の不均一化が生じやすい。このようなせん断帶の形成は冷間圧延時の割れの発生の原因となるものと考えられる。電顕組織からは圧延と直角な方向にマイクロバンドが発達していて、ミクロ組織で観察されたせん断帶に対応しているものと考えら

れる。一方、炉冷材の場合にはこのようなせん断帶は観察されず変形が均一化している。電顕組織では転位セル組織や亜結晶粒の形成が観察された。以上の観察から粗大な第二相粒子は加工組織の均一化に寄与する。すなわち、強加工の冷間圧延で第二相粒子近傍に多重すべりにより転位組織が形成されて<sup>⑨</sup>変形は均一化すると考えられる。

#### 4.3 固溶した溶質原子の役割

固溶した溶質原子の役割を明確にするために、673K-8h の水冷と炉冷の場合の金属組織について検討する。

Fig. 9 は 673K-8h 水冷材の 90% 冷間圧延後のミクロ及び電顕組織である。673K-8h 水冷材では断面のミクロ組織から若干のせん断帶が発達していることが分かる。電顕組織から、753K-2h 水冷材と異なり、特に粗大な第二相粒子近傍でマイクロバンドの方向が複雑に変化していく、加工で導入された転位組織が均一化しようとしている様子が分かる。

なお、673K-8h 炉冷材は 753K-2h 炉冷材とほぼ同等で、粗大な第二相粒子近傍で水冷材に比べ回復した組織となり、転位セル組織や亜結晶粒の形成が観察された。

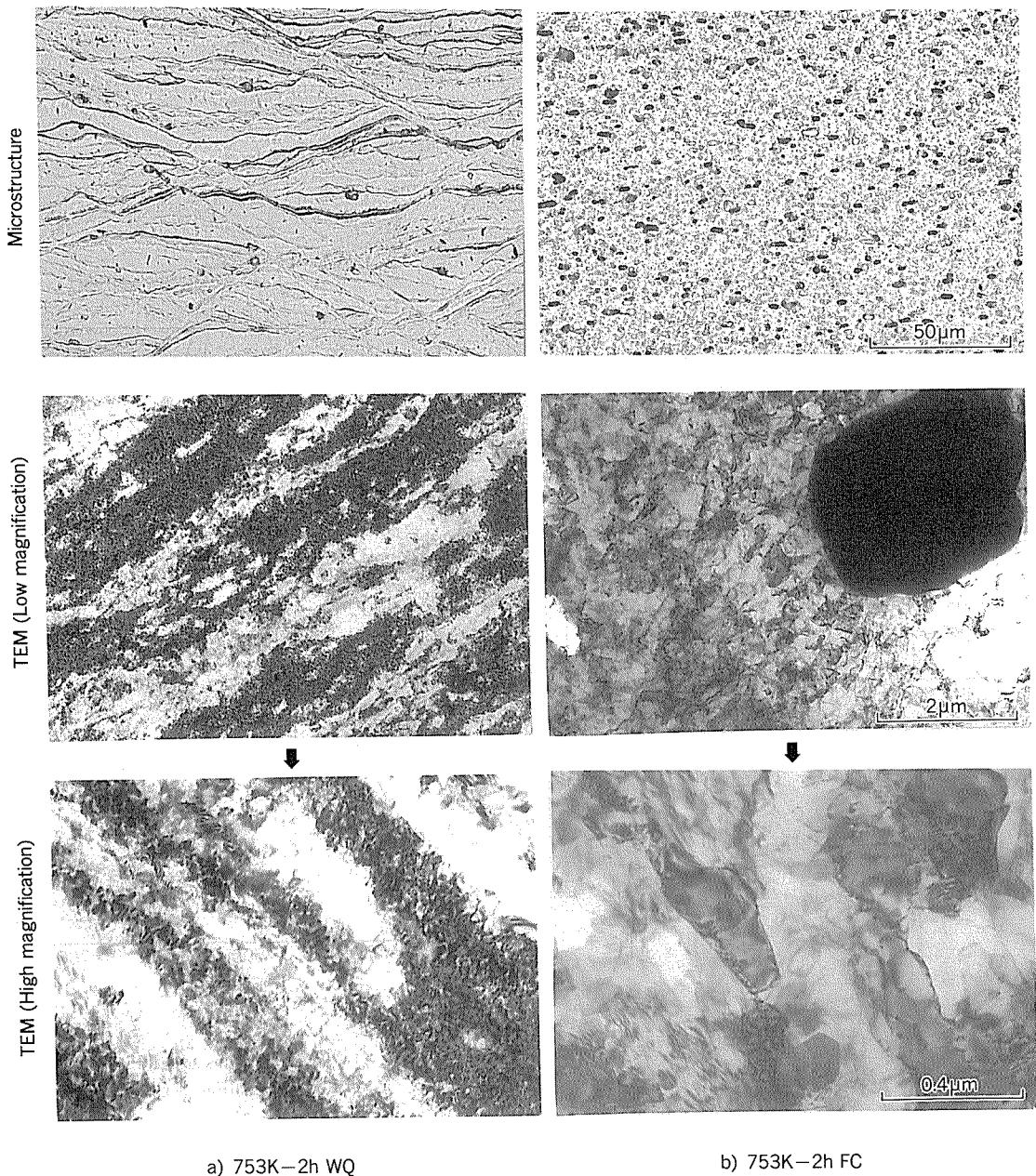


Fig. 8 Effect of large second-phase particles on micro- and TEM structures after cold-rolling.  
(The reduction of CR : 90%, Microstructures : L-ST plane)

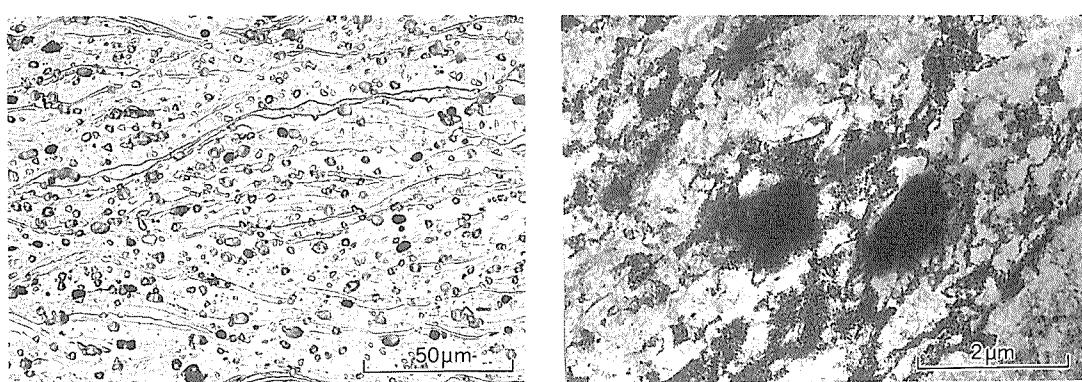


Fig. 9 Micro- and TEM structures of 673k-8h WQ followed by cold-rolling.  
(The reduction of CR : 90%, Microstructure : L-ST plane)

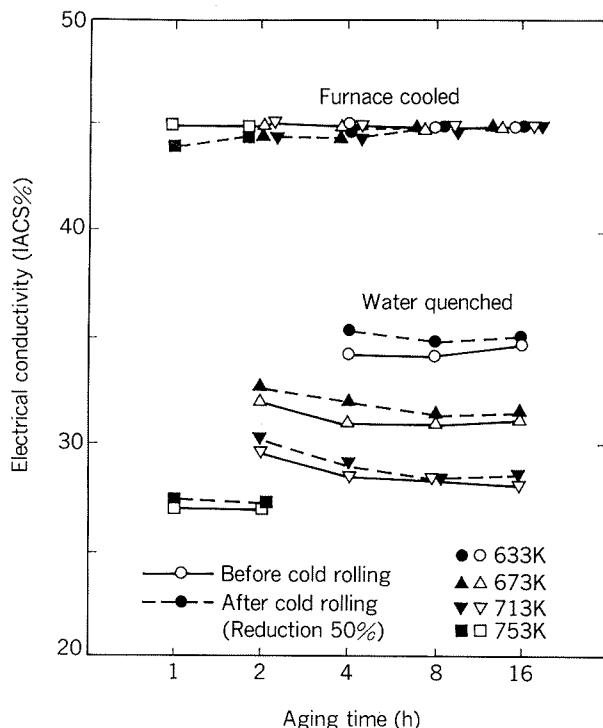


Fig. 10 Effect of intermediate heat treatment on electrical conductivity before and after cold-rolling.  
(The reduction of CR : 50%)

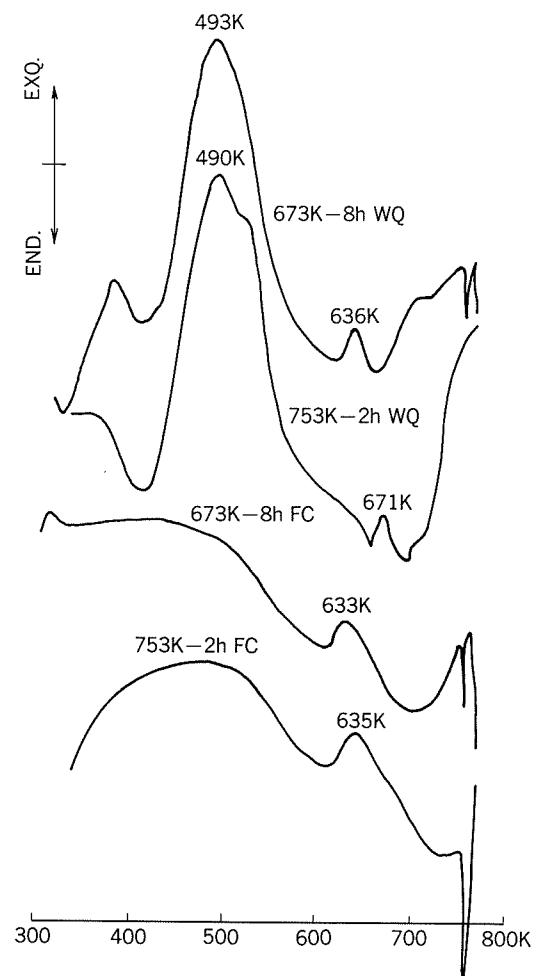


Fig. 11 DTA analyses of cold-rolled sheets.  
(The reduction of CR : 90%)

冷間圧延前後の電気伝導度の測定結果を Fig. 10 に示す。冷間圧延により水冷材では電気伝導度が増加し、炉冷材では減少している。一般には冷間加工による転位密度の増加と共に電気伝導度は減少するが、水冷材で増加したのは固溶していた溶質原子が転位上に析出したことにに対応するものと考えられる。水冷材の電顕組織でマイクロバンドのような高密度の転位が観察されたことは、溶質原子の転位上の析出が転位の移動あるいは回復を妨げていることを裏付けているものと考えられる。

以上のように固溶した溶質原子は加工組織の回復を阻らせる役割を果たしていると考えられる。

#### 4.4 再結晶に及ぼす固溶・析出の影響

再結晶化過程について示差熱分析 DTA で測定した結果を Fig. 11 に示す。この図は昇温速度が 50K/min の場合であるが、さらに昇温速度が大きくなればピークを示す温度は高温側にシフトする。水冷材では低温側（490～493K）に析出に対応する発熱ピークがみられるが、炉冷材ではこの発熱ピークは観察されない。また水冷材、炉冷材いずれにも高温側（633～671K）に発熱ピークが

観察されるが、このピークは再結晶に対応するものである。DTA 曲線での再結晶温度は 673K-8h 炉冷材、753K-2h 炉冷材、673K-8h 水冷材の場合、それぞれ 633K, 635K, 636K であるのに対し、753K-2h 水冷材ではこの温度は 671K となり他の条件に比べて高い。この再結晶ピーク温度の 671K 前後の組織の変化を Fig. 12 に示す。いずれも昇温速度は 50K/min で、昇温直後に水焼入れしている。653K では、冷間圧延で形成されたせん断帶がまだ明瞭に観察され、671K では再結晶の形状から再結晶がせん断帶に沿って進行していることが分かる。698K ではほぼ再結晶が完了している。Fig. 13 は再結晶の初期の TEM 組織変化である。この場合もマイクロバンドに沿って再結晶が進行し、バンド部分の回復の遅いことが分かる。

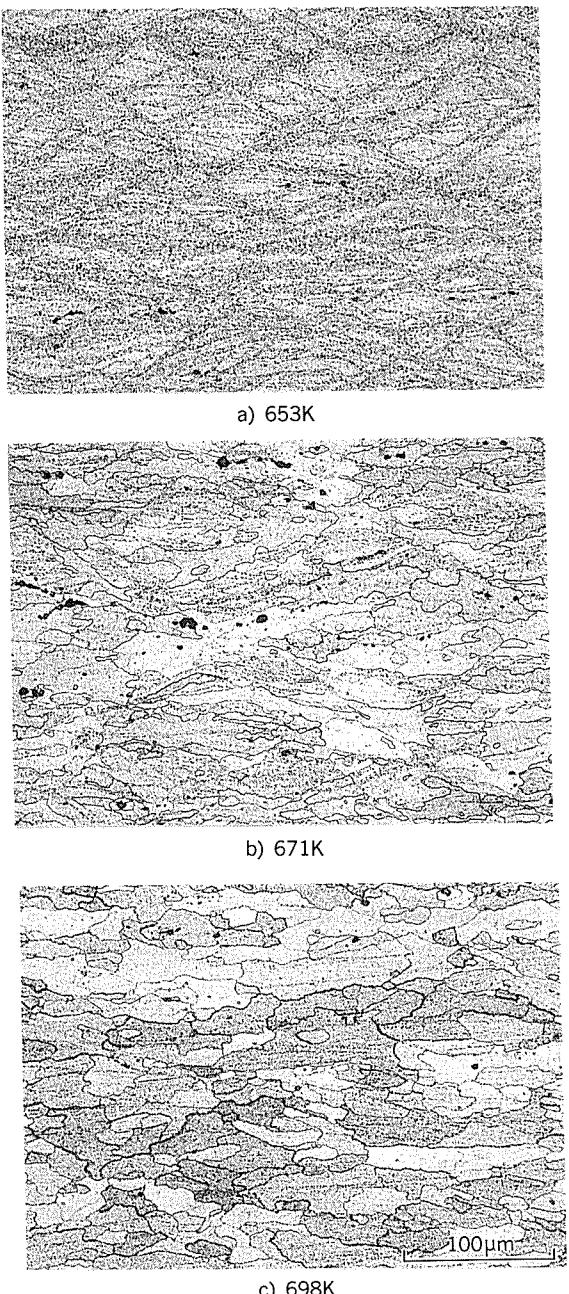


Fig. 12 Microstructural changes during heating near the temperature of recrystallization.

Fig. 14 は90%冷間圧延材と再結晶過程初期の集合組織に及ぼす中間熱処理の影響を示している。昇温の途中の(111)極点図で比較すると753K-2h水冷材の場合が最も圧延集合組織が残存しやすい。これに対し炉冷材では立方体方位が比較的低温で生成しやすいことが分かる。

以上のような再結晶の違いは粗大な第二相粒子の存在と関係があるものと考えられる。すなわち、粗大な第二

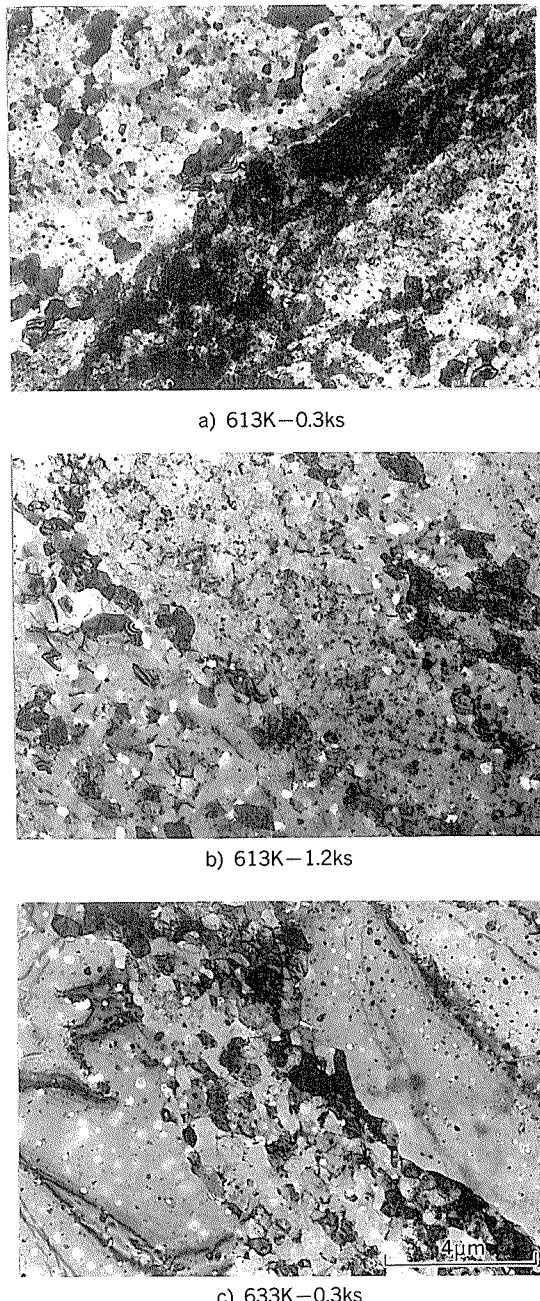


Fig. 13 TEM structures at the early stage of recrystallization.

相粒子の存在は冷間加工で導入された転位の消滅を促進させているが、753K-2h水冷材ではこの粗大な第二相粒子が存在せず、むしろ溶質原子と転位の固着が強固で再結晶温度が他の条件に比べて高くなるものと考えられる。753K-2h水冷材の再結晶はFig. 15で示すようにせん断帶から生成し、せん断帶の間隔で結晶粒径が決まってくる。このせん断帶の間隔を決めている因子の解明に関しては今後の課題としたい。

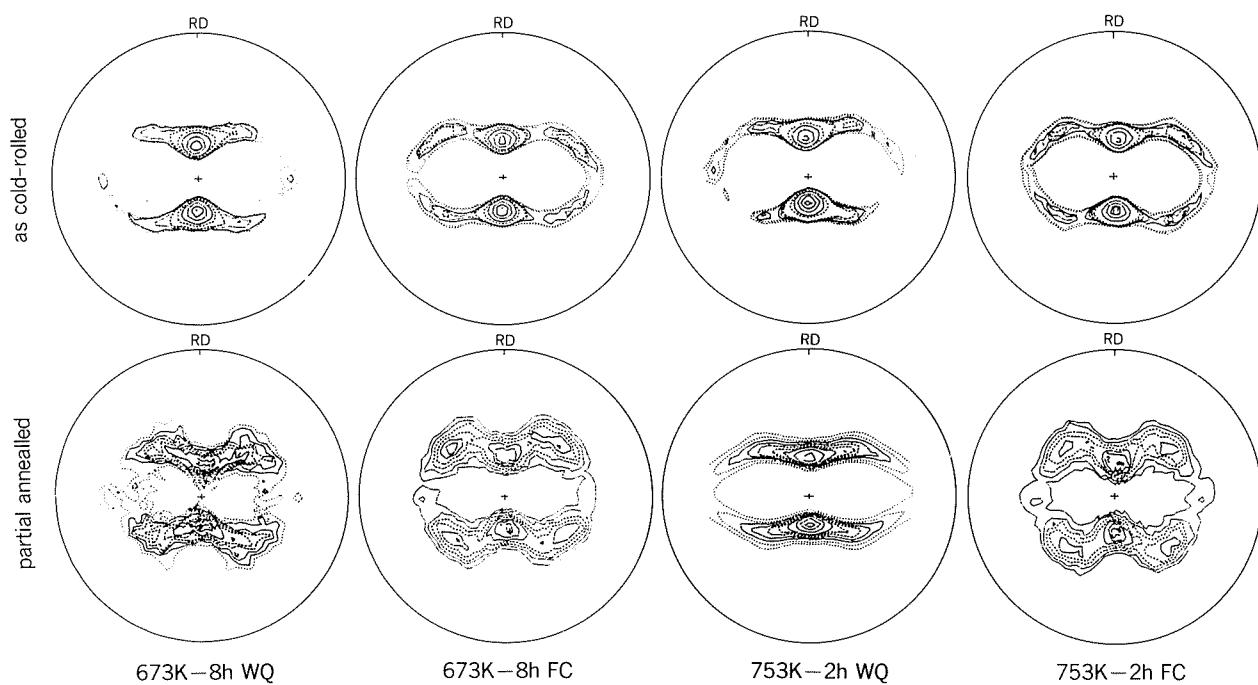


Fig. 14 (111) pole figures of as cold-rolled and partial annealed sheets. (The reduction of CR : 90%, Partial annealing condition : 613K-0.3ks in a salt bath)

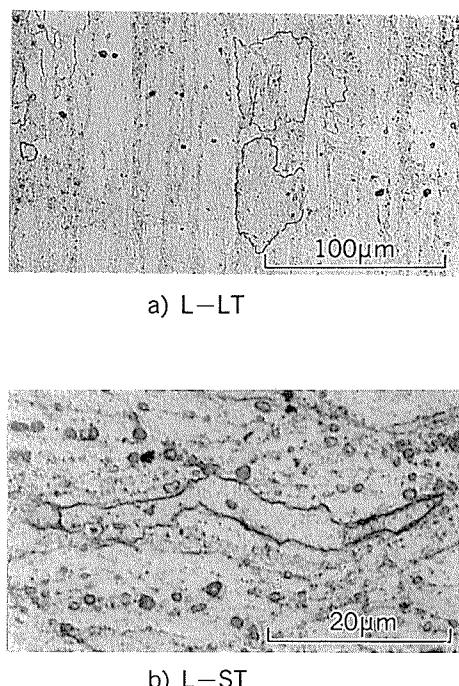


Fig. 15 Recrystallization at shear bands in the partial annealed sheet (753K-2h WQ). (Partial annealing condition : 633K-90s in a salt bath)

#### 4.5 結晶粒微細化の機構

中間熱処理条件と第二相粒子、溶質原子、冷間加工ならびに再結晶との関係を Table 5 にまとめる。

673K-8h 水冷材で再結晶粒が最も微細化したのは、中間熱処理で溶質原子の一部が粗大な化合物として析出し、その後の強加工の冷間圧延によりミクロ的には第二相粒子近傍に多重すべりによる転位組織が形成され、マクロ的には変形が板断面内でほぼ均一化し、さらに残りの固溶した溶質原子は強加工で導入された転位と相互作用してセルの安定化が生じ再結晶粒の成長が抑制されたためと考えられる。

これに対し炉冷材では、冷間圧延で均一に加工されるが、固溶した溶質原子が少ないために、この冷間圧延ですでに転位組織の一部が回復している。再結晶のための昇温の比較的低温の段階で、回復により亜結晶粒の成長が進行するため、高温での再結晶粒は固溶した溶質原子を含む673K-8h 水冷材の場合より大きくなる。

一方、粗大な第二相粒子を含まず、溶質原子のほとんどが固溶したままである753K-2h 水冷材では、冷間圧延でせん断帯が形成され不均一変形が生じる。昇温過程ではせん断帯から再結晶が進行するが、再結晶粒径が他の条件より大きくなるのは、ミクロ組織で観察されるせん断帯の間隔が粗大な第二相粒子同士の分散間隔よりも大きいためと考えられる。

Table 5 Relationships between the conditions of intermediate heat treatment and features of microstructures during precipitation, deformation and recrystallization.

Intermediate heat treatment		Precipitation		Deformation, Recrystallization			Grain size of recrystallized sheet	
		Particles		Solute atoms	Cold rolled structure	Precipitation during cold rolling		
		Large	Fine <sup>(1)</sup>					
673K	WQ	many	non	many	almost homogeneous	precipitate	low	fine
	FC	many	many	few	homogeneous	non or few	low	medium
775K	WQ	few	non	almost all <sup>(2)</sup>	heterogeneous	precipitate	high	large
	FC	many	many	few	homogeneous	non or few	low	medium

(1) : Ress than 0.5 μm, except E-phase

(2) : Supersaturated solid solution or GP zone

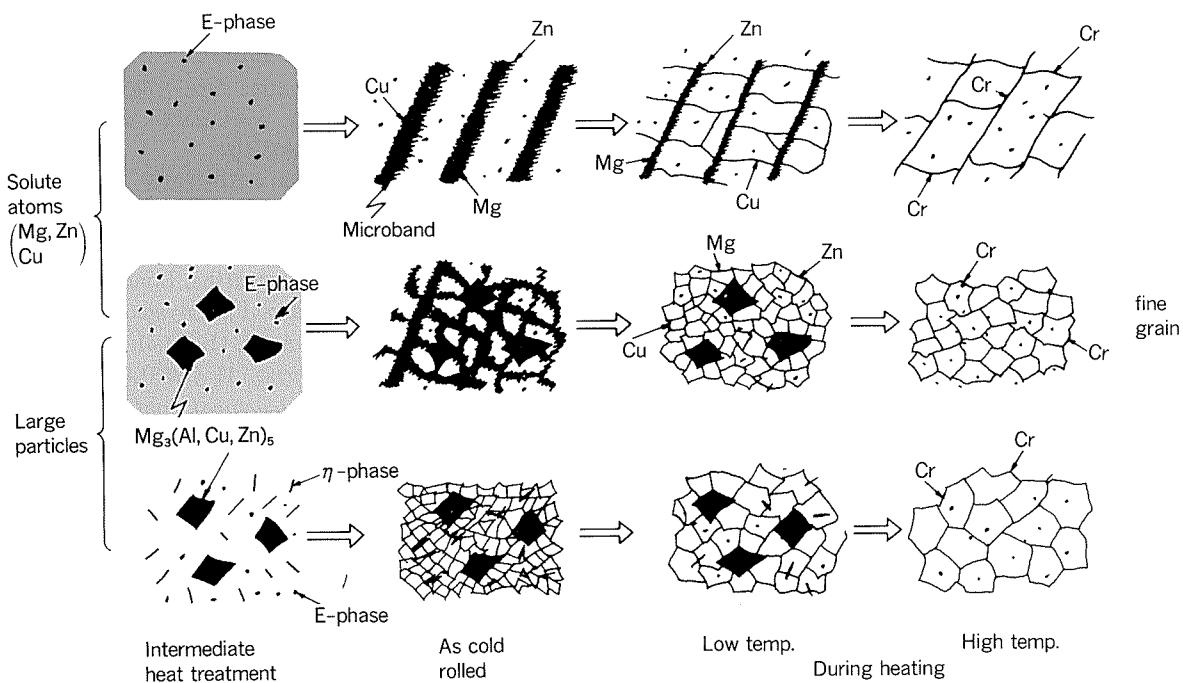


Fig. 16 Schematic model of grain refinement

以上、主に昇温過程の比較的低温域での亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子に着目して考察してきたが、753K近傍での高温域では亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子は再固溶し再結晶粒成長抑制の効果はなく、クロムの役割が重要である。クロムは均質化処理で既にE相として析出し、従来から結晶粒微細化に寄与していると言わわれている<sup>2)</sup>が、ここではさらに固溶しているクロムも上記に検討したように亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子と同様な機構で結晶粒の成長を抑制していると考えられる。特にクロムは亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子と異なり高温で析出しやすいため、急速加熱してクロムの

析出を促進することで結晶粒微細化が図れるものと考えられる。また昇温速度が小さいと、比較的低温で転位組織の回復が速く、クロムの析出が遅くなるために結晶粒が粗大化しやすいものと考えられる。

以上の考察に基づく結晶粒微細化のモデルをFig. 16に示す。上段のプロセスは粗大な第二相粒子を含まず、大半の溶質原子が固溶している場合で、中段は粗大な第二相粒子と相当の固溶した溶質原子を含む場合、下段は大半の溶質原子は析出し、平衡濃度程度しか溶質原子が残っていない場合について示している。中段のプロセスが一番微細な結晶粒となる。

## 5. 結 言

本研究の主目的は、7475合金の結晶粒微細化に寄与する因子として粗大な第二相粒子と固溶した溶質原子の役割を明確にすることにある。このために、熱間圧延材を用いて高温で中間熱処理後水冷あるいは炉冷を行い、粗大な第二相粒子と固溶した溶質原子の量を変化させ、その後強加工の冷間圧延をし、最終急速加熱で再結晶させた。この結果、次のことが明らかになった。

(1) 中間熱処理が673~693Kで8~16h加熱後水冷の場合に結晶粒は最も微細化された。次いで673Kで4h以上あるいは693K以上の温度から炉冷した場合に微細化した。これに対し、753Kから水冷した場合には上記の条件に比べ結晶粒が大きくなかった。

(2) 中間熱処理の前に予備圧延として、加工度50%までの冷間圧延を試みたが、最終の結晶粒径に及ぼす影響は小さかった。また、中間熱処理前の溶体化処理についても最終の結晶粒径には及ぼす影響は小さかった。

(3) いずれの中間熱処理条件の場合でも、その後の冷間加工度が高いほど最終の結晶粒径は微細になった。

(4) 粗大な第二相粒子は、中間熱処理が673~693Kで8~16h水冷あるいは673K以上の温度からの炉冷によって析出した。この粗大な第二相粒子が存在することで、冷間加工において均一な変形が可能となることが分かった。

(5) 水冷によって固溶した溶質原子は冷間加工中に転位上に析出して、より微細で安定な下部組織を形成し、さらに昇温中に亜結晶粒界などに析出することにより結晶粒成長を抑制するものと考えられる。673~693Kで8~16h加熱後水冷した場合の結晶粒が、炉冷した場合よ

りも微細になったのは、固溶した溶質原子の役割によると考えられる。

(6) 粗大な第二相粒子がなく、ほとんどの溶質原子が固溶した状態で冷間加工すると、せん断帯を形成し、不均一な加工組織となって結晶粒径が大きくなることが分かった。

(7) いずれの中間熱処理の場合も、最終の急速熱処理時における結晶粒成長の抑制には、クロムの析出が関係しているものと考えられる。

本研究は昭和58~60年度の日本航空宇宙工業会の委託研究として実施したことと付記し、謝意を表する。

### 参考文献

- 1) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., 12A (1981), 1267.
- 2) J. A. Wert : *Superplastic Forming of Structural Alloy*, ed. by N. E. Paton and C. H. Hamilton, TMS-AIME, (1982), 69., J. Metals, Sep. (1982), 35.
- 3) N. E. Paton, C. H. Hamilton, J. Wert and M. Mahoney : J. Metals, Aug. (1982), 21.
- 4) C. C. Bampton, J. A. Wert and M. W. Mahoney : Met. Trans., 13A (1982), 193.
- 5) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.802 (1984), No.901 (1985).
- 6) L. F. Mondolfo : *Aluminum Alloys, Structures and Properties*, Butterworths, London, (1976), 652.
- 7) *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy* : ed. by J. E. Hatch, ASM, (1984), 51.
- 8) S. Samson : Acta Cryst., 11 (1958), 851.
- 9) D. J. Lloyd : *Microstructural Control in Aluminum Alloys*, ed. By E. H. Chia and H. J. McQueen, TES, (1986), 45.

論文

ブレージングシート低加工材のろうの侵食に及ぼす  
析出物分散状態の影響\*

山内重徳\*\* 加藤健志\*\*

Influence of Precipitate Dispersion on  
the Erosion of Lightly Deformed  
Brazing-sheets

Shigenori Yamauchi and Kenji Kato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# ブレージングシート低加工材のろうの侵食に及ぼす析出物分散状態の影響\*

山内重徳\*\* 加藤健志\*\*

## Influence of Precipitate Dispersion on the Erosion of Lightly Deformed Brazing-sheets

Shigenori Yamauchi and Kenji Kato

The influence of precipitate dispersion in the core alloy on the erosion of brazing-sheets was investigated. Brazing-sheets with various size distributions of precipitates were prepared using 3003 or 3003+Cu alloy cores and 4104 alloy claddings. These brazing-sheets were subjected to a vacuum brazing cycle after 0 to 20% cold rolling. The erosion behavior was discussed in terms of the recrystallization of the cores during brazing. The unrecrystallized cores with subgrain structures were found to suffer the erosion. The number density of fine precipitates with sizes up to about 0.1  $\mu\text{m}$  affected the recrystallization behavior and resultingly the erosion. The cores with a large number of fine precipitates could not recrystallize even at the brazing temperature and suffered the erosion at the reduction up to 10 to 15% because the fine precipitates strongly retarded the recrystallization. The cores with a small number of fine precipitates, however, recrystallized at the reduction higher than 5 to 7%, and suffered the erosion only at the limited reduction from 2 to 5 %.

### 1. 緒 言

ろう付によって組立てられる熱交換器のフィン材やプレート材に、アルミニウム合金ブレージングシートが用いられている。その代表的な材料構成は、Al-Mn系合金を芯材とし、Al-Si系ろう合金を皮材とするものである。ブレージングシートを用いてろう付を行うとき、ろうが芯材を侵食することがある。侵食が生ずると継手(フィレット形成部)においてろうが不足し、接合不良を生じたり、フィン材の場合はフィンの形状が保てなくなってしまいわゆる“変形<sup>1,2)</sup>”又は“座屈<sup>3)</sup>”が生じたり、あるいは通路材(チューブ材)の場合は侵食部で耐食性が劣化するなどの問題となる。

ろうの侵食は、加工組織を有する芯材がろう付中に再結晶できず、亜結晶粒が残存する場合、あるいは芯材の再結晶粒が小さい場合に生ずる<sup>1,2)</sup>。ドロンカップ型熱交換器のプレート材のように、ろう付前に与える加工度が低い場合には前者が生じやすく、一方、加工度の高いフィン材などにおいては、後者も生ずることがある。

ろうの侵食は芯材の再結晶挙動に影響されるものであり、従って加工度、芯材中の不純物や添加元素の種類と量、芯材中の晶出物や析出物の分散状態及びMn固溶量などの影響を受けると考えられる。このうち、加工度の影響は薄肉のフィン材の場合<sup>1)~3)</sup>、及びやや厚肉の材料の場合<sup>4)</sup>について検討され、また芯材中の含有元素の影響はフィン材の場合<sup>1,2)</sup>について調べられている。しかしながら、晶出物の分散状態、析出物の分散状態あるいはMn固溶量の影響について検討を加えた報告は見受け

\* 軽金属, 41 (1991), 238に掲載

\*\* 技術研究所金属材料研究部

られない。そして、これらのうち何が最も支配的であるか明確でなく、実用面においてブレージングシートを製造する際の混乱の一因となっている。

本研究では、芯材の析出物分散状態を変えたブレージングシートの侵食について検討し、侵食の生じやすさを支配する因子について考察を加えた。

## 2. 実験方法

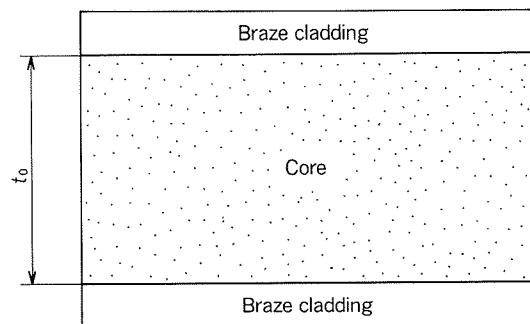
芯材合金として3003及び3003+Cu、ろう材合金として4104の連続鋳造を行った。各合金の化学成分をTable 1に示した。芯材合金の鋳塊に均質化処理を施し、予め熱間圧延しておいたろう材と組合わせて熱間合わせ圧延を行い、冷間圧延及び焼鈍の工程を経て、厚さ0.6mmのブレージングシート（クラッド率：両面15%）を作成した。この際、芯材の均質化処理、熱間合わせ圧延及び焼鈍の条件を変えることにより、析出物の分散状態をTable 2

Table 1 Chemical composition of the core alloys and the cladding alloy. (mass%)

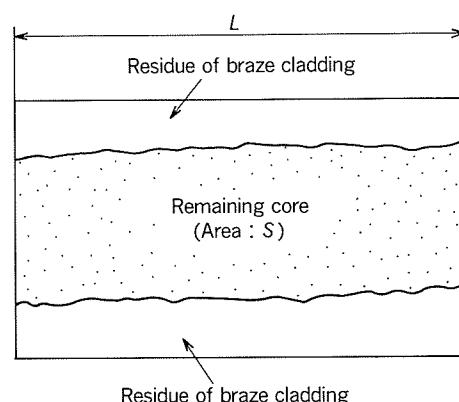
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Bi	Al
Core	0.25	0.60	0.15	1.2	0.01	—	R
	0.15	0.18	0.46	1.2	0.01	—	R
Cladding 4104	10.1	0.21	0.02	0.03	1.2	0.10	R

Table 2 Type of precipitate size distribution in the cores.

Specimen	Core alloy	Precipitate size
A	3003	fine
B	"	medium
C	"	coarse
D	"	coarse+fine
E	3003+Cu	coarse
F	"	coarse+fine



(a) Before brazing



(b) After brazing

Fig. 1 Schema of the specimen cross section before and after brazing.

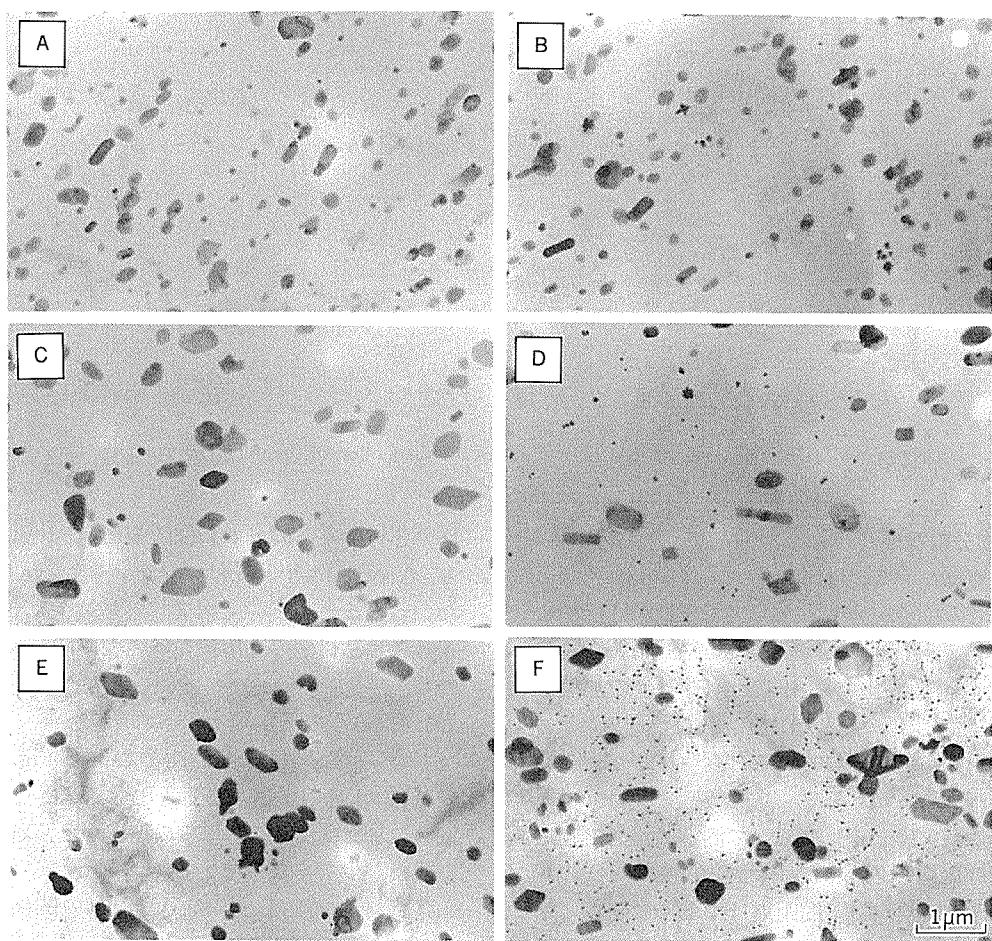


Fig. 2 TEM micrographs of the cores showing the precipitate dispersion.

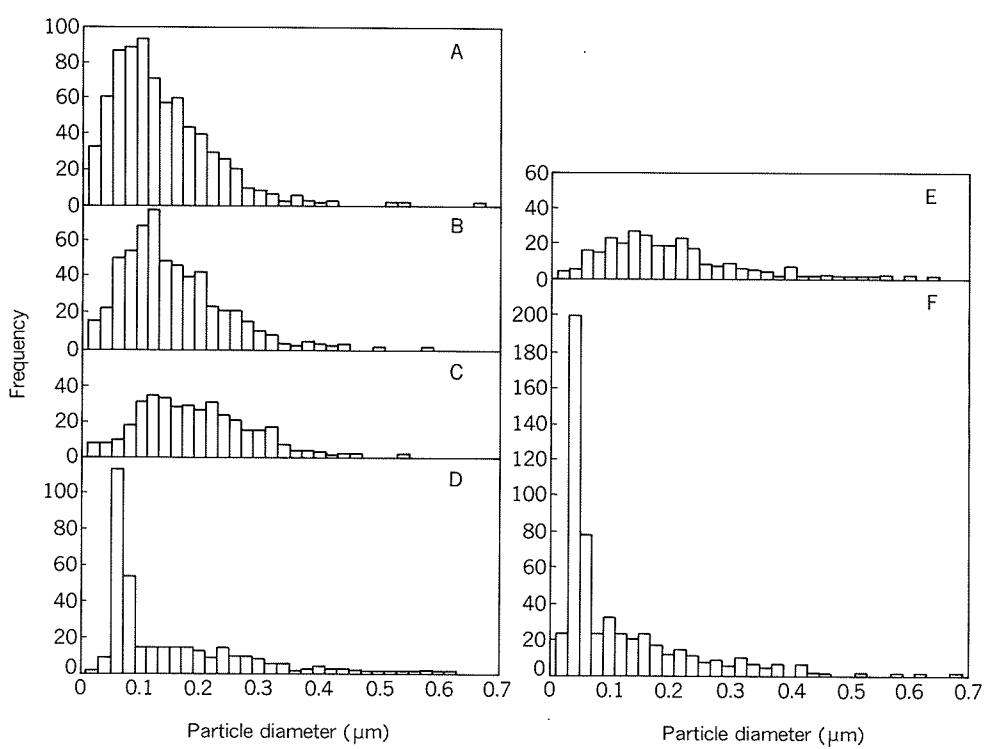


Fig. 3 Precipitate size distribution in the cores.

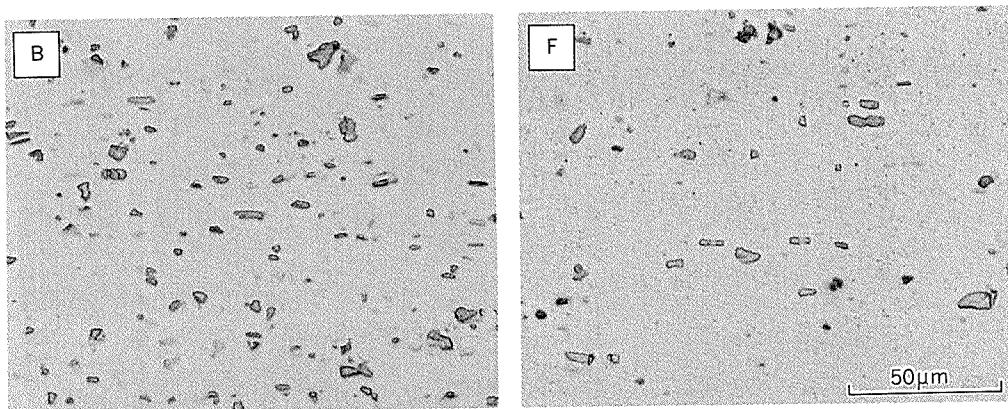


Fig. 4 Microstructures of the cores showing the dispersion of the eutectic products.

### 3.2 晶出物分散状態

芯材の光顕組織の例を Fig. 4 に示す。1 μm 前後から 10 μm 前後までの粒子が分散している。EDX 分析によれば、これらのはほとんどは Al-Mn-Fe-Si 系化合物である。この化合物は晶出物に由来し、その後の熱処理(均質化処理、熱間圧延のための加熱、及び焼純)によって組成、形状や寸法が変化しているとみられるが、ここでは晶出物と呼ぶことにする。

光顕組織(面積 0.10 mm<sup>2</sup>)において測定した晶出物の粒子径と粒子間距離を Table 3 に示す。試料 A～D の場合、平均粒子径及び平均粒子間距離はほとんど同等である。試料 E 及び F は、試料 A～D と比較すると平均粒子径が小さく、平均粒子間距離が大きい。これは芯材中に含まれる Si 及び Fe が少ないためと考えられる。試料 E と F を比較すると、E の方が平均粒子径が大きく、平均粒子間距離が大きい。

Table 3 Diameter and interparticle spacing of eutectic products in the core.

Specimen	Particle diameter (μm)		Interparticle spacing (μm)	
	Range	Average	Range	Average
A	0.5～12.0	2.5	0.5～89.5	27.2
B	0.5～16.5	2.5	0.5～82.5	26.6
C	0.5～14.0	2.7	0.5～93.0	26.8
D	0.5～12.0	2.6	0.5～82.5	27.2
E	0.5～12.0	1.9	0.5～93.0	35.8
F	0.5～11.5	1.7	0.5～96.5	30.3

### 3.3 比抵抗

試料 A～F のブレーディングシートの 26°C における比抵抗 ( $n\Omega m$ ) は 35.1, 36.1, 36.8, 38.2, 38.5 及び 38.6 であった。A～D の中では A の比抵抗が最も小さく、B, C 及び D と順次大きくなっている。試料 E, F の比抵抗は D よりやや大きい。

上記の比抵抗はクラッド材としての値であるが、A～

D の芯材のみを同一の条件で製造し、比抵抗を測定しても、A～D の大小関係はブレーディングシートと同様であった。このことから、上記ブレーディングシートの比抵抗の大きさは芯材中の固溶量の多さの傾向を示すものとみられる。

### 3.4 ろうの侵食

ドロップ試験後の断面組織の例を Fig. 5 に示す。この試料 (F) の場合、加工度 0% では侵食はほとんどなく、7% 及び 10% でかなりの侵食がみられ、20% では再び侵食が少なくなっている。

各試料の加工度と平均侵食深さの関係を Fig. 6 に示す。いずれの場合も加工度 0% では侵食深さが小さく、低い加工度の部分で侵食深さが大きくなっている。ただし、侵食深さが大きい領域は試料によって異なり、試料 B, C, D 及び E は加工度 2～5% の狭い範囲で侵食深さが大きいのみであるのに対し、試料 A は 3～15%，試料 F は 3～10% と広い範囲にわたって侵食深さが大きい。試料 A や F のような場合、広い領域で侵食が生じ、継手においてろうが不足しやすくなる。試料 B～E はいずれも加工度 3% 又は 5% で侵食深さのピークを示しているが、ピークの高さは試料 C が最も低い。

ドロップ試験後の芯材の板面偏光組織及び TEM 組織の例(試料 B)を Fig. 7 に示す。加工度 0% では亜結晶粒はみられない。5% の場合再結晶が生じず、亜結晶粒が残存している。加工度 7% では粗大な再結晶粒がみられ、亜結晶粒は残存していない。Fig. 7 と Fig. 6 を見比べると、亜結晶粒が残存する低加工度側でろうの侵食深さが大きく、他方、加工を受けていないために亜結晶粒が存在しない場合(加工度 0%) あるいは再結晶が生じて亜結晶粒が残存しない場合(高加工度側)には侵食深さが小さいことが分かる。このような対応は、試料 B のみでなくすべての試料でみられた。ただし、一部の試料では侵食深さが大きいにも拘らず、残存する芯材は再結晶しているものがあった。これは、芯材に再結晶部と未再結晶部が混在し、そのうちの未再結晶部にろうが侵食

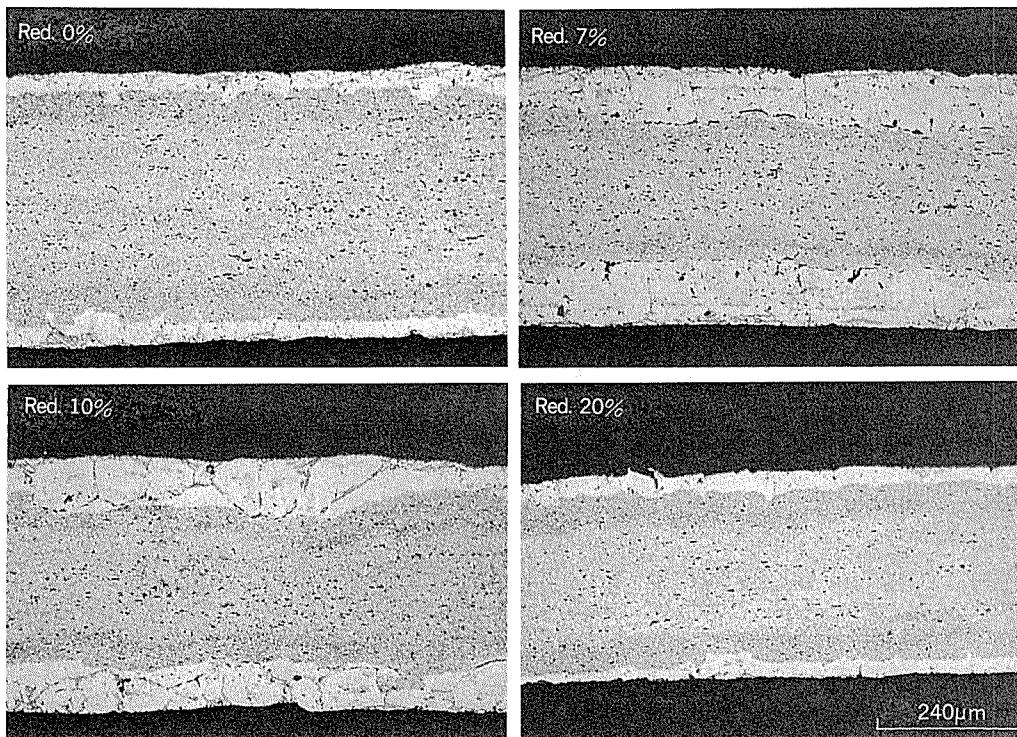


Fig. 5 Cross sections of specimen F after brazing.

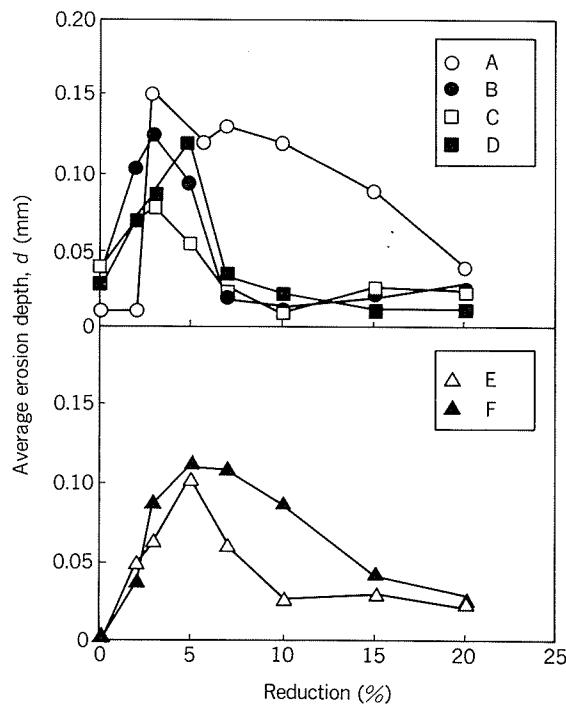


Fig. 6 Relation between the reduction before brazing and average erosion depth.

したものか、あるいは再結晶と侵食が競合関係にあり、ろうが溶融した時点では再結晶していなかったために侵食が生じ、その後芯材の健全部で再結晶が進んだもののいずれかであろう。

#### 4. 考 察

本研究では、プレージングシート低加工材のろう付を行ったとき、芯材が再結晶しない場合にろうの侵食が大きく、芯材が再結晶する場合にはろうの侵食がほとんど生じなかった。この結果は鈴木ら<sup>1)</sup>及び当摩ら<sup>2)</sup>の観察と一致している。他方、これらの事実はろうの侵食が芯材の再結晶挙動に左右されることを示しており、ろうの侵食を抑制するためには芯材を再結晶しやすい材料とするのがよいことを示唆している。

一般に、加工を受けた Al-Mn 系合金の再結晶のしやすさには次の因子が影響を及ぼす。

(1) 加工度：加工度が高いほど再結晶が生じやすいことはよく知られている。

(2) Mn 固溶量：過飽和に固溶した Mn は加熱中に転位やセル組織あるいは移動する粒界上に析出し、これらをピン止めして、いわゆる ドラッグ効果により再結晶を遅延させる<sup>6,7)</sup>。

(3) 比較的大きい粒子：比較的大きい粒子の近傍では冷間加工時にいわゆる “deformation zone” が形成され、その後の焼純時に優先的な再結晶の核となる<sup>8)</sup>。有効な粒子の半径は 1 μm 以上と見積られ<sup>9,10)</sup>、粒子間距離は 4 μm 程度が最も好ましいとされている<sup>11)</sup>。

(4) 微細粒子：元々存在する微細粒子も上記(2)の析出粒子と同様な ドラッグ効果により再結晶を遅延させる<sup>11)</sup>。

本研究においても、上記因子の幾つかが芯材の再結晶挙動に影響し、その結果ろうの侵食の大きさを左右して

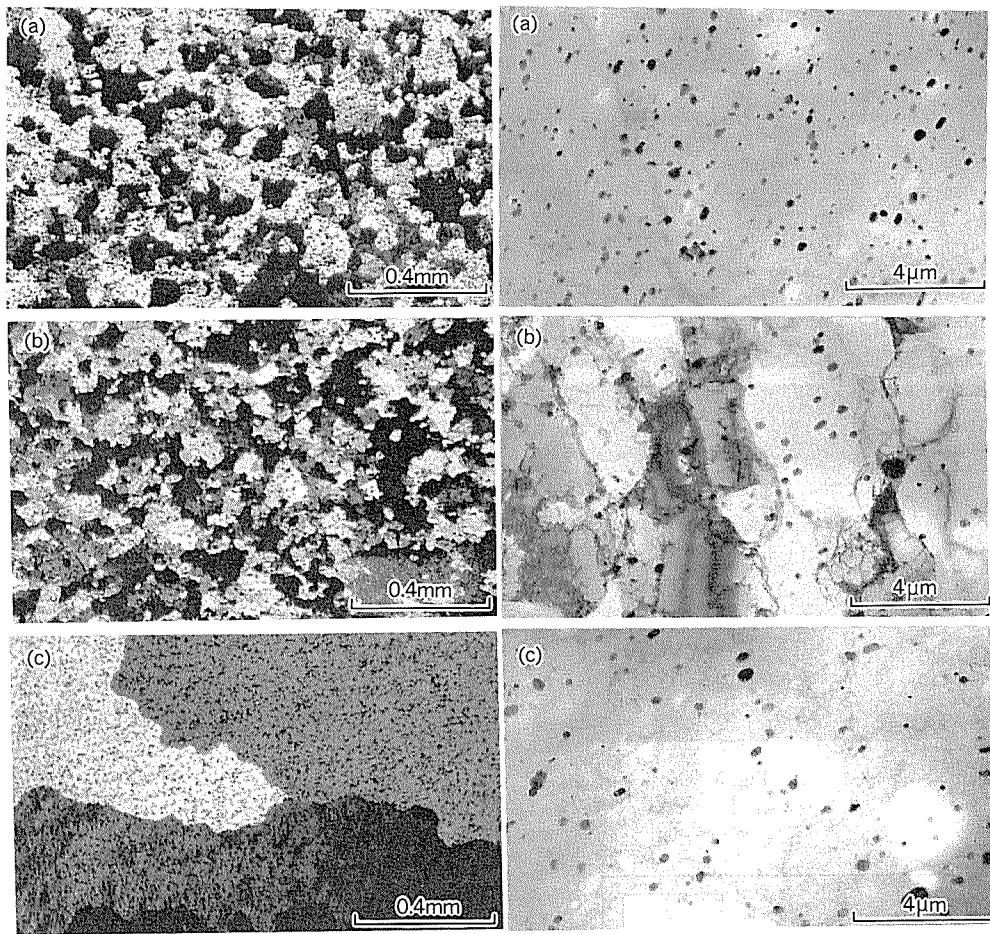


Fig. 7 Microstructures of the core of the specimen B after brazing.  
(Reduction : (a) 0%, (b) 5%, (c) 7%)

いるはずである。各因子の影響の有無について検証すると、以下のようなである。

(1) 加工度 : Fig. 6 にみられるように、加工度が低い領域でろうの侵食が生じ、加工度が高くなるとろうの侵食が少なくなっている。加工度が高くなると再結晶が生じやすくなり、その結果ろうの侵食が少なくなったものとみられる。

(2) Mn 固溶量 : Fig. 6 によれば、試料 A と F の場合比較的高加工度でろうの侵食が大きい。この 2 試料の芯材は、試料 B~E と比較して、高加工度まで再結晶しにくい材料であるとみられる。このような傾向と比抵抗すなわち固溶量（主として Mn 固溶量）との間に対応関係はなさそうである。すなわち、試料 A~D の中では比抵抗が最も小さい（固溶量が最も少ない）A が最も再結晶にくく、また試料 E と F の比抵抗はほぼ同等であるが、再結晶のしやすさには差がみられている。従って、芯材の再結晶挙動の差の原因を固溶量（主として Mn 固溶量）に見いだすことはできない。

(3) 比較的大きい粒子 : 芯材の再結晶のしやすさと比較的大きい粒子すなわち晶出物の分散状況 (Table 3) とを見比べると、やはり両者に対応関係はないようであ

る。すなわち、晶出物の粒子径と粒子間距離については試料 A~D の間に差はないが、再結晶のしやすさに関して A と B~D との間に差がみられており、再結晶挙動の差を晶出物の分散状態に帰することはできない。

(4) 微細粒子 : 芯材の再結晶のしやすさと析出物の分散状態 (Fig. 2, Fig. 3) との対応関係をみると、約 0.1 μm 以下の微細析出物が多い試料 A と F が再結晶しにくいことがわかる。約 0.1 μm 以下の微細析出物がドラッギング効果により再結晶を抑制したものとみなされる。なお、試料 B 及び D にも約 0.1 μm 以下の微細析出物がかなりみられるが、この程度では再結晶抑制効果が小さいものと解釈される。

以上のことから、芯材の再結晶挙動及びろうの侵食挙動に影響する支配的な因子として、約 0.1 μm 以下の微細析出物と加工度を挙げることができる。そして、微細析出物が多い場合再結晶抑制作用が強いので、10~15% の比較的高加工度まで再結晶できず、そのためにろうの侵食が生じ、一方、微細析出物が少ない場合再結晶抑制作用が弱いので、高加工度側では再結晶が生じてろうの侵食を招かず、2~5% の低加工度側のみで再結晶駆動力が不足してろうの侵食が生ずるものと考えられる。

## 5. 結 言

芯材の析出物分散状態を変化させたプレージングシートを作成し、弱加工を与えてろう付を行ったときのろうの侵食について検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) ろう付中に芯材が再結晶できず、亜結晶粒が残存すると、侵食が生ずる。
- (2) 芯材の再結晶のしやすさ及びろうの侵食に影響する支配的因素は、晶出物の分散状態や Mn 固溶量ではなく、約 0.1 μm 以下の微細析出物の量と加工度である。すなわち、微細析出物が多いと再結晶妨害作用が強く、比較的高加工度（10～15%）まで再結晶できないため、広範囲の加工度にわたってろうの侵食が生ずる。一方、微細析出物が少ないと、再結晶妨害作用が弱いために高加工度側で再結晶しやすくなり、ろうの侵食が生ずるのは 2～5 %程度の低加工度領域のみとなる。

## 参 考 文 献

- 1) 鈴木 寿, 伊藤吾朗, 小山克己: 軽金属, 34 (1984), 708.
- 2) 当摩 建, 麻野雅三, 竹内 庸: 軽金属, 37 (1987), 119.
- 3) 田部善一, 馬場義雄, 宇野照生, 萩原理樹: 本誌, 27 (1986), 1.
- 4) 豊瀬喜久郎, 龍川 淳, 竹本政男: 軽金属学会第69回秋期大会講演概要 (1985), 149.
- 5) R. A. Woods and I. B. Robinson: Weld. J., 53 (1974), 440s.
- 6) 長浜勝介, 高橋正弘, 三木 功: 軽金属, 21 (1971), 444.
- 7) D. B. Goel, P. Furrer und H. Warlimont: Aluminium, 50 (1974), 641.
- 8) F. J. Humphreys: Metal Science, 13 (1979), 136.
- 9) F. J. Humphreys: Acta Met., 27 (1979), 1801.
- 10) B. Bay and N. Hansen: Met. Trans. A, 10 (1979), 279.
- 11) P. Furrer and H. Warlimont (村上陽太郎・訳): 軽金属, 27 (1977), 512.

論文

Microstructure and Mechanical Properties of  
Reactively Sintered  $\text{TiB}_2/\text{Ti-Al-Mn}$   
Composites\*

Mok-Soon Kim\*\*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# Microstructure and Mechanical Properties of Reactively Sintered $\text{TiB}_2/\text{Ti-Al-Mn}$ Composites\*

Mok-Soon Kim \*\*

$\text{TiB}_2$  particulate reinforced  $\text{Ti-Al-Mn}$  matrix composites were produced to full density via reactive sintering route. The desired matrix microstructure could be obtained by controlling sintering conditions. For each microstructure, grains were refined with increasing  $\text{TiB}_2$  content. Compressive yield stress at room temperature was found to increase with increasing  $\text{TiB}_2$  content. Plastic deformation at elevated temperature was related to grain boundary sliding, dynamic recrystallization as well as slip and twin.

## 1. Introduction

TiAl-based intermetallic compounds are receiving much attention because of their light weight, high melting temperature and high strength at elevated temperatures<sup>1)</sup>. The reinforced titanium aluminides with rigid particles can provide advanced materials with higher stiffness, strength and wear resistance which are suitable for aerospace and automobile engineering applications. In structural applications intended for these composite materials, a cost-effective fabrication method is of significant importance. A molten metal route results in inhomogeneous particulate distribution and alloying element segregation in a  $\text{TiB}_2$  reinforced aluminide composite<sup>2)</sup>. In contrast, powder metallurgy routes allow flexibility in alloy chemistry, size and volume fraction of reinforcement. Among them, a reactive sintering method is a potential approach to achieve near net shaped components. In this technique, elemental metal powders, which are less expensive and more ductile than their

prealloyed counterparts, are mixed with reinforcements, and consolidated into the desired finished shape using conventional fabrication procedures. The intermetallic composite is then formed by a self-sustaining, exothermic reaction between metal powders. The reactive sintering technique has been used to produce various intermetallic compounds and composites<sup>3)~5)</sup>.

Another advantage of the reactive sintering is the considerable freedom in controlling microstructure, especially in the  $\text{Ti-Al}$  system. According to a recently revised  $\text{Ti-Al}$  phase diagram<sup>6)</sup> as shown in Fig. 1, an eutectoid reaction,  $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + \gamma(\text{TiAl})$ , takes place at 1398K in the region of 38–48mol% Al. When alloys with 38–48mol% Al are cooled from above the eutectoid reaction temperature ( $T_e$ ), a lamellar structure consisting of layers of  $\alpha_2$  and  $\gamma$  is formed by the growth of  $\gamma$  plates in a  $\alpha$ -phase according to the eutectoid reaction<sup>6)~8)</sup>. In conventional casting route, the lamellar structure is inevitably developed due to the solid state decomposition with decreasing temperature. Therefore, thermomechanical processing is a necessary step to obtaining desired microstructures which do not contain a solidification structure. The processing of TiAl-based materials, however, is difficult and expensive since they have limit-

\* The main part of this paper was originally presented in Proceedings of Sixth JIM International Symposium on Intermetallic Compounds, Ed. by O. Izumi, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1991, PP. 959–965.

\*\* Technical Research Laboratories, Metallurgical Technology Department, Dr. of Eng.

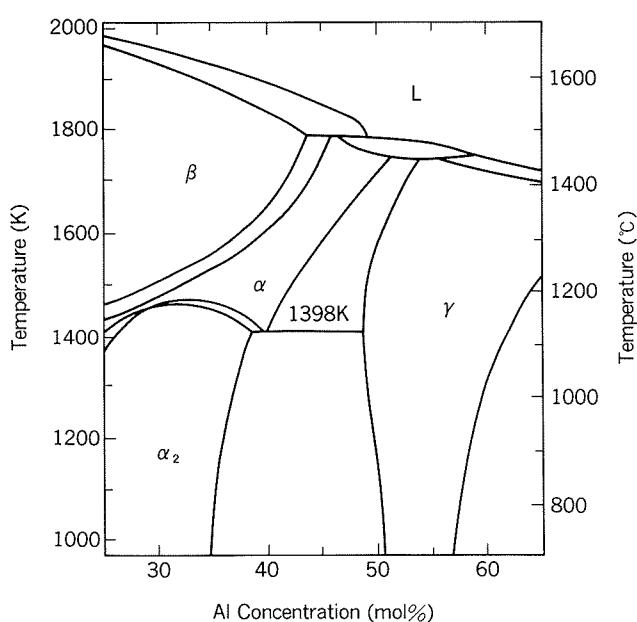


Fig. 1 Section of Ti-Al phase diagram.

ed ductility and toughness in the lower temperature range<sup>10</sup> and, as a result, require very high process temperatures<sup>9</sup>. In the case of the reactive sintering method, it is anticipated that microstructure can be controlled by sintering conditions. If elemental powders of Ti and Al, which are mixed in the range of 38–48 mol% Al, are sintered at temperatures below the  $T_e$  (of course, above the reaction temperature of about 900 K<sup>5</sup>), a two-phased microstructure with  $\gamma$  and  $\alpha_2$  grains will be produced without the lamellar structure. A duplex microstructure consisting of lamellar and  $\gamma$  grains is also expected to form by sintering the mixtures above the  $T_e$  as a result of the solid state decomposition when cooled.

In the present study, TiB<sub>2</sub> particulate reinforced titanium aluminide matrix composites were achieved by the reactive sintering under hot isostatic pressure (HIP) using two different heating conditions. Thus, in this paper, the author reports the effects of heating condition and TiB<sub>2</sub> content on the microstructure and mechanical properties of these composites. In comparison, the corresponding monolithic aluminides are also investigated.

## 2. Experimental Procedure

Compositions of Ti–47.3 mol% Al–1.7 mol% Mn along with 0, 2 and 5 mass% additions of

TiB<sub>2</sub> were used in this study. Mn is added because it improves not only the sintering characteristics<sup>9</sup> but also ductility of TiAl<sup>10,11</sup>. Thermal stability between TiB<sub>2</sub> and TiAl<sup>12</sup> is the prime reason for choosing TiB<sub>2</sub> as a reinforcing particulate. The starting materials were a commercially pure Ti (–100 mesh), a helium gas atomized Al–Mn (–100 mesh) and a fine TiB<sub>2</sub> (1.5  $\mu$ m) powder. The powders were mixed in the necessary ratios using a V-type blender. These powders were canned in an aluminum container, degassed and sealed. Consolidation of the canned mixtures was carried out by extrusion followed by swaging, giving fully dense rods with a total area reduction of 98%. It is expected that such a large reduction ratio is sufficient to both introduce a large number of dislocation and break up the oxide layer along prior particle boundaries, which allows greater diffusion to a point which enhances sintering characteristics. The aluminum can was removed by machining after consolidation.

Reactive sintering of the consolidated rods were conducted using two heat treatment trials:

- Trial A : HIP'ed at 1573K/2h/150MPa, followed by heating at 1273K/24h/ $10^{-3}$ Pa
- Trial B : HIP'ed at 1373K/2h/150MPa, followed by heating at 1273K/24h/ $10^{-3}$ Pa

Trials A and B were planned in an attempt to achieve the microstructure of ( $\gamma$  + Lamellar) and ( $\gamma$  +  $\alpha_2$ ), respectively, on the basis of the previously mentioned Ti-Al phase diagram. Following each heat treatment, resulting crystal phases were characterized by X-ray diffraction and electron probe micro analysis (EPMA).

Compression specimens having a 4 mm diameter and 10 mm length were machined from the heat treated rods and subsequently electrolytically polished to remove surface damage. Compression tests were performed on an Instron-type testing machine both at room temperature (initial strain rate,  $\dot{\varepsilon} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) and at 1073K ( $\dot{\varepsilon} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Tests at the elevated temperature were carried out in a vacuum of  $2 \times 10^{-3}$  Pa.

The microstructures of the samples were ex-

amined before and after deformation using an optical microscope with a Nomarski interference contrast attachment, and a scanning electron microscope (SEM).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Microstructural observations

Reactive sintering through two trials of heat treatment yielded the X-ray diffraction lines of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al, or TiAl, Ti<sub>3</sub>Al and TiB<sub>2</sub> for monolithic, or composite samples, respectively. No sign of incomplete reaction, such as Ti, Al or Al<sub>2</sub>Ti, was found in all samples.

Metallographic observations revealed that all samples were produced to full density. Moreover, as expected, the microstructure varied with heat treatment condition and TiB<sub>2</sub> content. Representative optical micrographs are shown in Fig. 2. For samples produced by

Trial A (Fig. 2. a–c), the structure consists of grains of single phase  $\gamma$  (TiAl) and grains of  $\gamma + \alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) lamellar, which were verified by EPMA. Note the decrease in grain size of both  $\gamma$  and lamellar grains with increasing TiB<sub>2</sub> content. The linear intercept method gives the average grain size of 28, 19 and 15  $\mu\text{m}$ , for 0, 2 and 5mass% TiB<sub>2</sub> reinforced samples, respectively. The lamellar volume fraction is under 0.4 for both unreinforced and reinforced samples.

For samples produced by Trial B (Fig. 2. d–f), fine grains are equiaxed and never contain the lamellar structure. Microchemical analysis by EPMA showed that the grains are made up of single phase  $\gamma$  and  $\alpha_2$  grains with a volume fraction of  $\alpha_2 < 0.4$ , irrespective of TiB<sub>2</sub> content. The grain refinement effect with the addition of TiB<sub>2</sub> particulates is again found in this trial. The avarage grain size of mono-

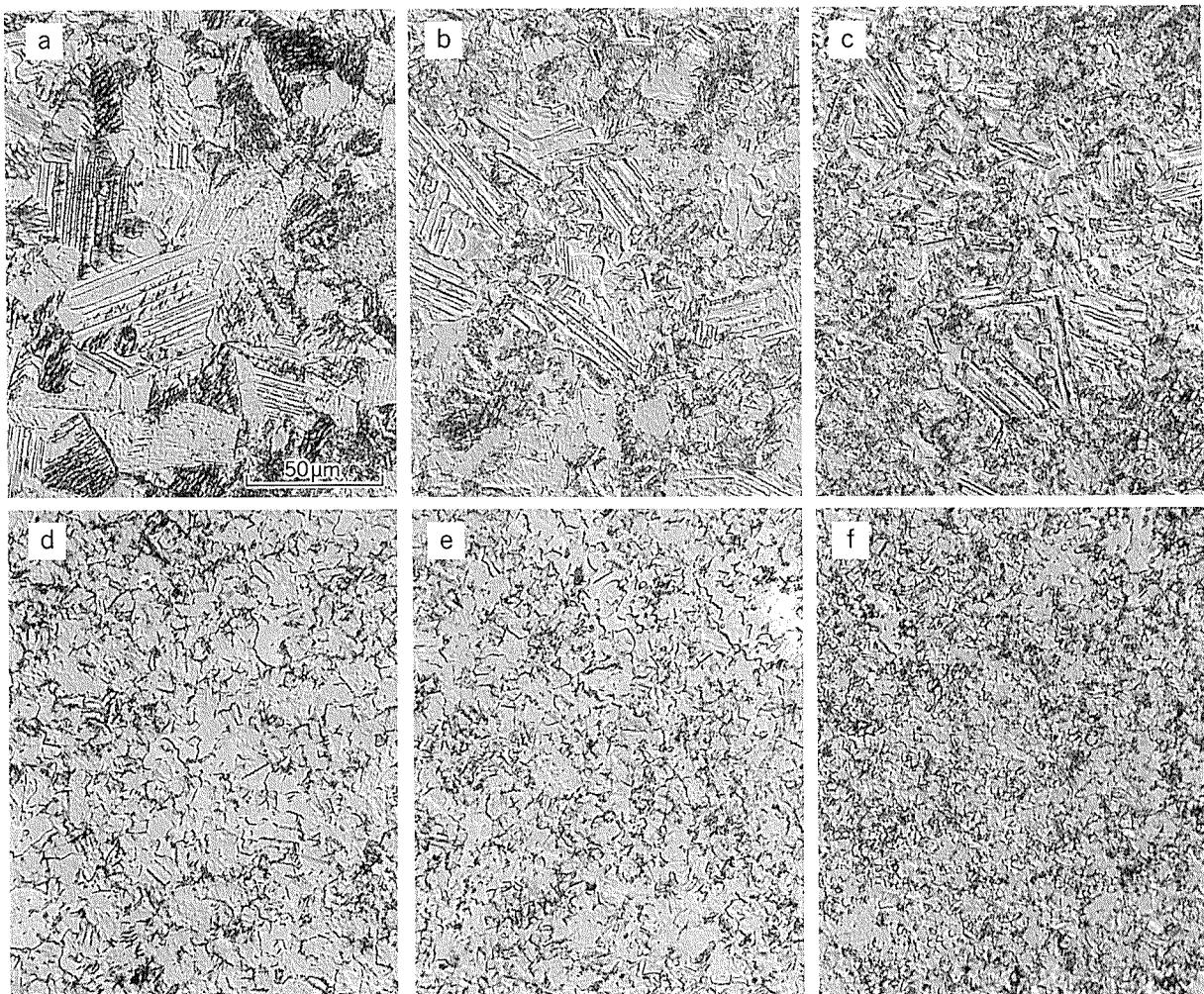


Fig. 2 Optical micrographs of reactively sintered samples containing 0 (a, d), 2 (b, e) and 5mass% TiB<sub>2</sub> (c, f), produced by Trial A (a–c) and B (d–f).

lithic aluminide is  $10 \mu\text{m}$ . Finer grain sizes of  $9$  and  $6 \mu\text{m}$  are achieved, respectively, for  $2$  and  $5\%$   $\text{TiB}_2$  reinforced composites.

SEM observations showed uniformly distributed  $\text{TiB}_2$  particulates in the matrix of each composite. Two examples are shown in Fig. 3. The  $\text{TiB}_2$  reinforcements are light grey particles whose size distribution is centered around  $1.5 \mu\text{m}$ . In the case of the composites produced by Trial A (Fig. 3. a),  $\text{TiB}_2$  particulates are dispersed in the lamellar region as well as  $\gamma$  grains. When composites are produced by Trial B (Fig. 3. b), both intergranular and intra-granular  $\text{TiB}_2$  particulates are present.

From the foregoing observations, it becomes clear that the microstructure of titanium aluminide compounds and composites can be controlled by the reactive sintering procedure through selective sintering conditions. More-

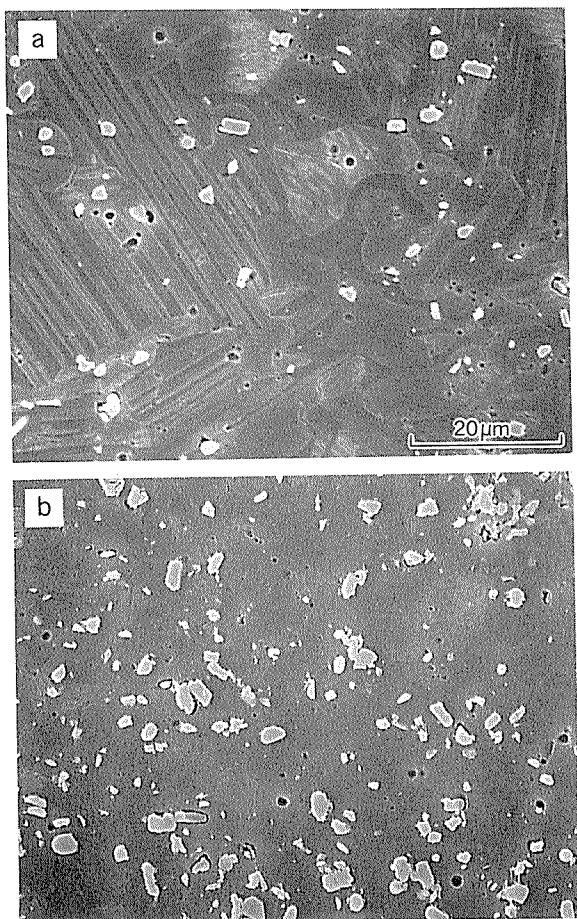


Fig. 3 SEM micrographs illustrating the uniform distribution of  $\text{TiB}_2$  particulates (light grey particles) in composite with  $2\%$ (a) and  $5\%$  $\text{TiB}_2$ (b). a and b was produced by Trial A and B, respectively.

over, each microstructure is refined by the addition of  $\text{TiB}_2$  particulates.

### 3.2 Mechanical properties at room temperature

Fig. 4. a shows the compressive yield stress ( $0.2\%$  offset stress) at room temperature as a function of  $\text{TiB}_2$  content for two different microstructures. The yield stresses of monolithic and composite specimens with a  $(\gamma + \alpha_2)$  structure are significantly higher than those of the  $(\gamma + \text{Lamellar})$  specimens. The increased strength exhibited by the  $(\gamma + \alpha_2)$  specimens may be attributable to a fine grain size. For each microstructure, the yield stress rises with increasing  $\text{TiB}_2$  content. The contribution of  $\text{TiB}_2$  particulates through dispersion strengthening could be excluded because the mean interparticle spacing between  $\text{TiB}_2$  particulates ( $7$  and  $4 \mu\text{m}$ , for  $2$  and  $5\%$   $\text{TiB}_2$  composites, respectively) is too large to obstruct moving dislocations. Therefore, it seems likely that the increment in strength with  $\text{TiB}_2$  additions primarily results from the effect of grain refinement. A detailed investigation concerning the relationship between yield stress and a Hall-Petch type equation is currently underway using a wide range of grain sizes.

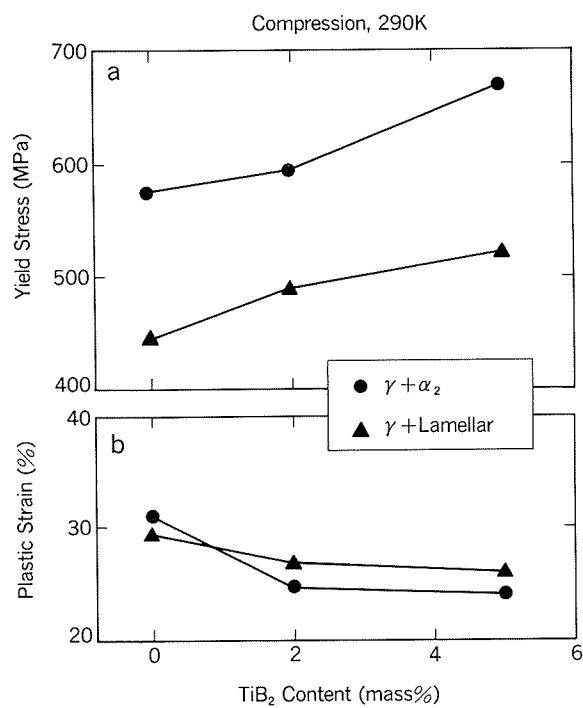


Fig. 4 Compressive yield stress(a) and plastic strain(b) of specimens at room temperature.

Variation of compressive plastic strain (strain to failure) at room temperature with  $TiB_2$  content and microstructure is presented in Fig. 4. b. Although the plastic strain appears to decrease slightly with  $TiB_2$  addition, a large plastic strain above 20% is retained by all specimens.

### 3.3 Deformation behavior at 1073K

Fig. 5 shows the true stress-strain curves for compression-tested specimens at 1073K having different microstructures and  $TiB_2$  contents. The compression tests at this temperature were conducted to 0.25–0.5 strain. Interestingly, the stress-strain curves show single or multiple peaks. The values of peak stress and peak strain (strain at peak stress) are correlated with initial grain size in Fig. 6. As can be seen from this figure, the peak stresses are divided into two distinct groups having different stress-grain size relations. In the case of the specimens with a grain size of 10  $\mu m$  and above, the peak stress is almost independent of grain size. In contrast, for specimens whose grain size is below 10  $\mu m$ , the peak stress drops rapidly with decreasing grain size. Similar to the peak stress, peak strain de-

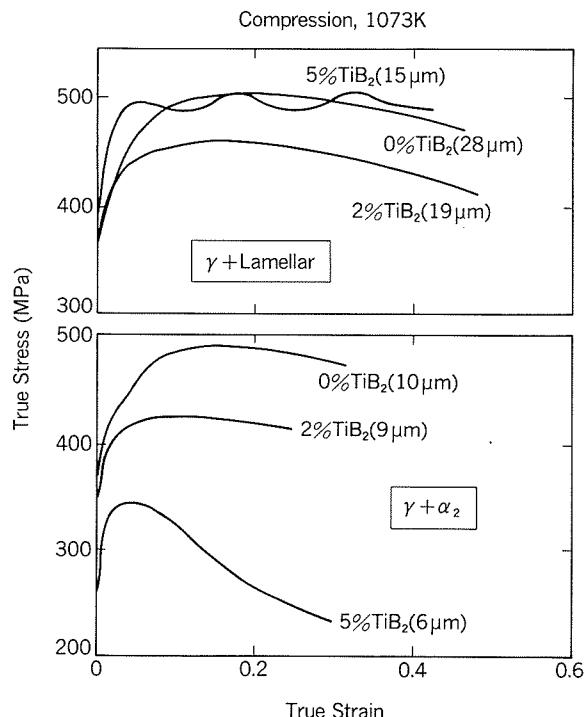


Fig. 5 True stress-strain curves for specimens under compression at 1073K. Parentheses denote initial grain size.

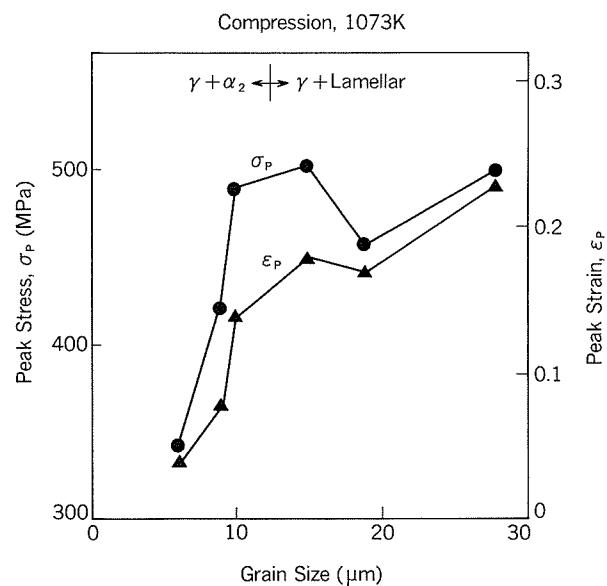


Fig. 6 Variation of peak stress and peak strain with initial grain size at 1073K.

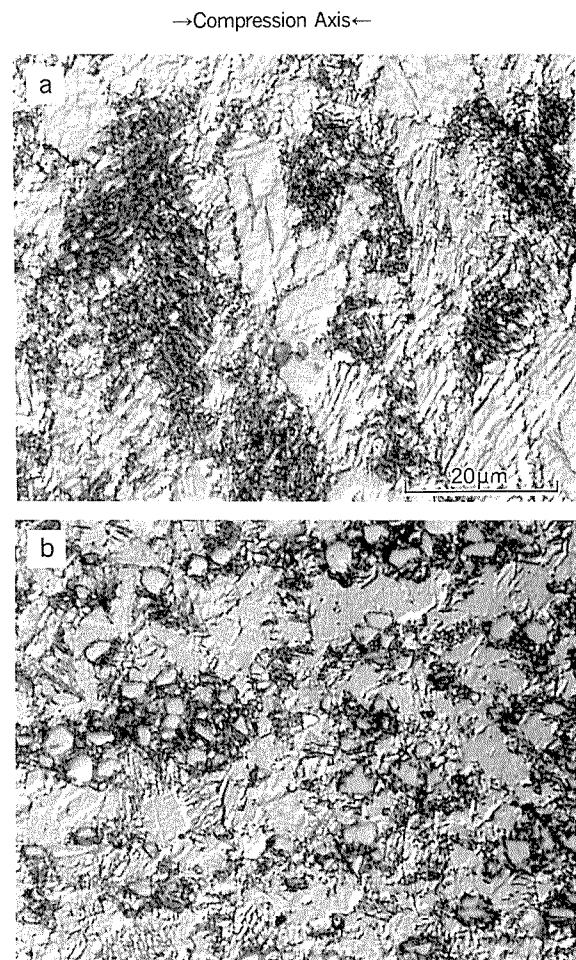


Fig. 7 Optical micrographs showing longitudinal section of the specimen with 0(a) and 5%  $TiB_2$  (b), deformed compressively to 0.3 true strain at 1073K. Both specimens were produced by Trial B.

creases promptly with decreasing grain size when a specimen has a grain size smaller than 10  $\mu\text{m}$ .

Optical micrographs of the longitudinal section for selected specimens after compression test are illustrated in Fig. 7. Note the grain morphology after deformation. While most grains are elongated perpendicular to the compression axis for specimens having a grain size of 10  $\mu\text{m}$  and above (see Fig. 7. a), equiaxed

grains are predominant for fine grained specimens with a grain size below 10  $\mu\text{m}$  (see Fig. 7. b). A higher magnification view of the same specimen as Fig. 7. b is presented in Fig. 8, in which wedge-shaped cracks at or along the grain boundaries are clearly visible. It is well established that wedge-cracks and non-elongated grains are direct evidences of grain boundary sliding (GBS). The occurrence of GBS is also supported by the decreased peak stress for fine grained specimens in Figs. 5 and 6.

Another feature noted in Fig. 7 is the existence of ultra fine grains having a grain size below 2  $\mu\text{m}$  on grain boundaries and within the grain interior. To depict the internal structure of the ultra fine grains, TEM observations were made on both monolithic (the same specimen as Fig. 7. a) and composite specimens (2 %  $\text{TiB}_2$  addition,  $\gamma + \alpha_2$  structure). The results are shown in Figs. 9 and 10, for monolithic and composite specimen, respectively. For the monolithic specimen, recrystallized grains are well developed at and in the vicinity of an original grain boundary (Fig. 9. a) and on twin boundaries (Fig. 9. b). In the case of the composite specimen (Fig. 10), the recrystallized grains are also visible near a  $\text{TiB}_2$  particulate. Note a high density of dislocations within the

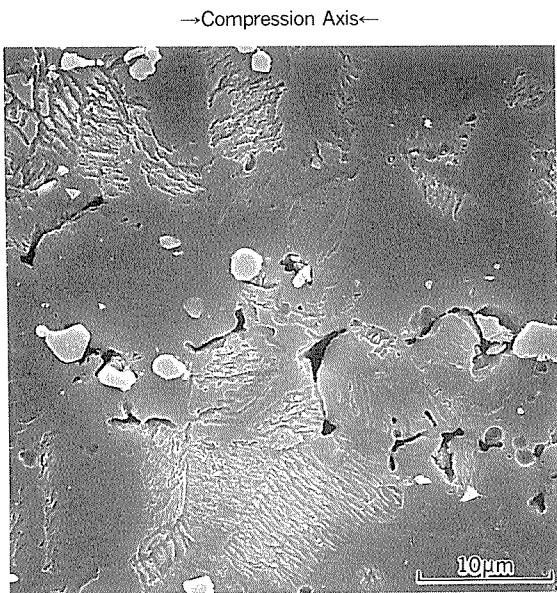


Fig. 8 Higher magnification view of the same specimen as Fig. 7. b.

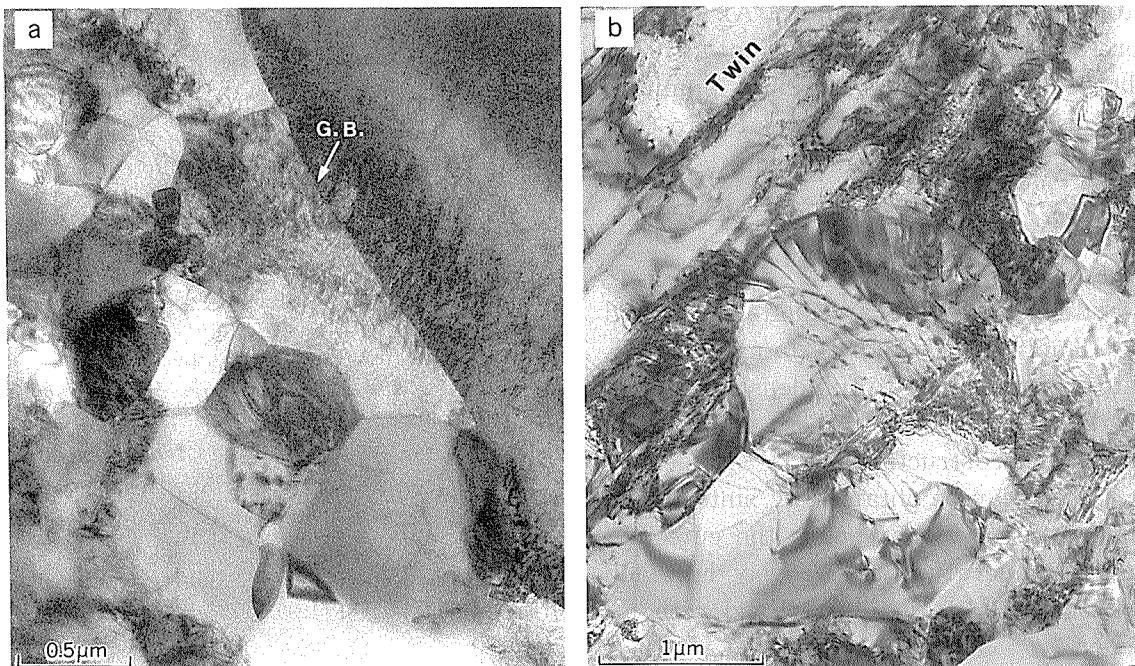


Fig. 9 TEM micrographs illustrating the internal structure of Fig. 7. a.

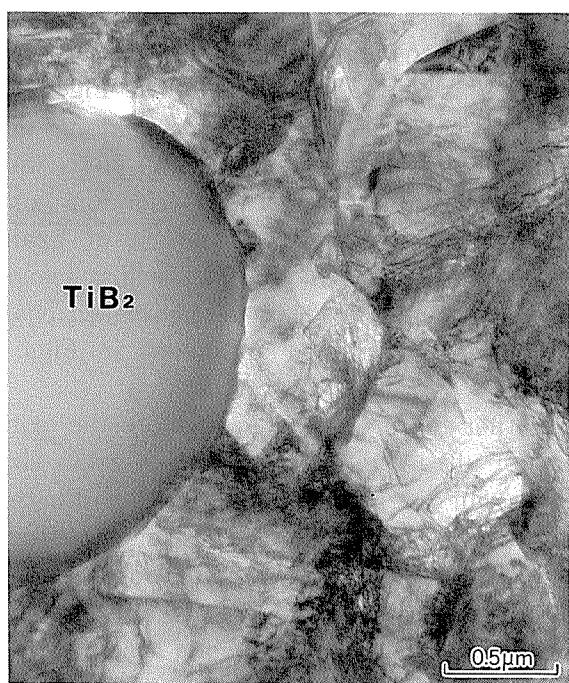


Fig. 10 TEM micrograph of the 2% $\text{TiB}_2$  reinforced composite produced by Trial B, deformed compressively to 0.25 true strain at 1073K.

recrystallized grains, indicating that dynamic recrystallization (DR) occurs as a restoration process. The operation of DR is again supported by the existence of a peak during deformation in Fig. 6. The occurrence of DR at 1073K and above has also been reported by Mitao et al.<sup>13)</sup> for Ti-49mol% Al, and by Fukutomi et al.<sup>14)</sup> for Ti-50mol% Al.

Therefore, it can be concluded that at 1073K the plastic deformation of titanium aluminide compounds and composites is related to GBS and DR in addition to slip and twin.

#### 4. Conclusions

- (1) 0, 2 and 5mass%  $\text{TiB}_2$  particulate reinforced Ti-47.3mol% Al-1.7mol% Mn matrix composites are produced to full density via a reactive sintering route.
- (2) A matrix microstructure of ( $\gamma$  + Lamellar) or ( $\gamma$  +  $\alpha_2$ ) can be obtained by sintering at temperatures above or below the eutectoid reaction temperature, respectively. For each microstructure, grains are refined with in-

creasing  $\text{TiB}_2$  content.

- (3) At room temperature, compressive yield stress increases with  $\text{TiB}_2$  content for both types of microstructure.
- (4) At 1073K, grain boundary sliding and dynamic recrystallization as well as slip and twin are operative during plastic deformation.

#### References

- 1) H. A. Lipsitt : *Proc. of High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, Ed. by C. C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 39 (1985), 351.
- 2) J. D. Bryant, J. R. Maisano, D. T. Winter and A. R. H. Barrett : *Scripta Metall. et Mater.*, 24 (1990), 2209.
- 3) R. M. German, A. Bose and N. S. Stoloff : *Proc. of High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, MRS, Pittsburgh, PA, 133 (1989), 403.
- 4) W. R. Wrzesinski and J. C. Rawers : *J. Mater. Sci. Lett.*, 9 (1990), 432.
- 5) K. Shibue, M. S. Kim and M. Kumagai : *Proc. of Sixth JIM International Symposium on Intermetallic Compounds*, Ed. by O. Izumi, the Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, (1991), p. 833.
- 6) J. J. Valencia, C. McCullough, C. G. Levi and R. Mehrabian : *Scripta Metall.*, 21 (1987), 1341.
- 7) J. A. Graves, L. A. Bendersky, F. S. Biancaniello, J. H. Perepezko and W. J. Boettinger : *Mater. Sci. Eng.*, 98 (1988), 265.
- 8) S. A. Jones, R. D. Shull, A. J. McAlister and M. J. Kaufman : *Scripta Metall.*, 22 (1988), 1235.
- 9) M. Nobuki, E. Furabayashi and T. Tsujimoto : *Proc. of First Japan International SAMPE Symposium*, Ed. by N. Igata, I. Kimpara, T. Kishi, E. Nakata, A. Okura and T. Uryu, (1989), p. 163.
- 10) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : same as the ref. 3, p. 391.
- 11) T. Hanamura, R. Uemori and M. Tanino : *J. Mater. Res.*, 3 (1988), 656.
- 12) L. Christodoulou, P. A. Parrish and C. R. Crowe : *Proc. of High Temperature / High Performance Composites*, Ed. by F. D. Lemkey, S. G. Fishman, A. G. Evans and J. R. Strife, MRS, Pittsburgh, PA, 120 (1988), 29.
- 13) S. Mitao, Y. Kohsaka and C. Ouchi : *Proc. of Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals*, Ed. by I. Tamura, ISIJ Publ., (1988), p. 620.
- 14) H. Fukutomi, C. Hartig and H. Mecking : *Z. Metallk.*, 81 (1990), 272.

論 文

アルミニウム DI 缶の表面性状に及ぼす  
再絞り加工条件の影響\*

伊 藤 清 文\*\* 土 田 信\*\*  
竹 島 義 雄\*\*\*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# アルミニウム DI 缶の表面性状に及ぼす 再絞り加工条件の影響\*

伊藤清文\*\* 土田信\*\*  
竹島義雄\*\*\*

## Influence of Redrawing on Surface Properties of Aluminium D&I Cans

Kiyofumi Ito, Shin Tsuchida and Yoshio Takeshima

The purpose of this study is to clarify the effect of redrawing tool conditions on occurrence of the surface defect called "bleed-through" of the side wall of aluminium D&I cans. The morphology of surface defects were closely dependent on the redrawing conditions. Namely, when both clearance and die radius were relatively small, the defect appeared linearly in the middle part of the side wall. While, increasing with clearance and/or die radius, the defect appeared widely in the upper part of the side wall. Both of them were microscopically observed as microfissures like pits and they were caused by micro-galling in the simultaneously ironed area during redrawing. The defect could be prevented by improving the lubrication of post-lub. and cupping lubricant.

### 1. はじめに

アルミニウム DI 缶（以下 DI 缶と称す）は、通常、A3004合金、A3104合金あるいはそれらの改良合金の硬質材を打抜き一絞り加工（以下カッピングと称す）して製造された比較的浅いカップを、ボディメーカーと呼ばれる専用プレスで再絞り及び3段のしごき加工を1工程でタンデム加工することによって成形されている。しごき加工された DI 缶表面は、一般的に美麗な光沢面となっている。しかしながら、肉眼では美麗な光沢面として見えていても、白色系、ベージュ色系等の薄い色の塗装を行うと、筋状あるいは縞状に黒っぽく見える表面欠陥が生じることがある。この表面欠陥は「bleed-through」、「黒筋」等と呼ばれており、DI 缶の外観を損ねるために、防止方法が検討されている<sup>1)</sup>。また、この表面欠陥に対して、カッピング条件や潤滑条件が影響を及ぼすことが報告されており<sup>2)3)</sup>、その発生機構の検討もなされてい

る<sup>4)</sup>。ボディメーカーにおける再絞り加工条件もこの表面欠陥に対する重要な影響因子と考えられるが、このことに関する報告はほとんど見受けられない。本報は、再絞り加工条件が DI 缶の表面性状に及ぼす影響を調査し、それに基づきその発生機構を検討した結果である。

### 2. 供試材及び実験方法

供試材は厚さ 0.35mm の A3004P-H39 材であり、その化学成分を Table 1 に、機械的性質を Table 2 に示す。

Table 1 Chemical composition of the material. (wt%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
0.17	0.41	0.21	1.1	1.2	0.03	Bal.

Table 2 Mechanical properties of the material.

0.2% offset stress (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Earing ratio (%)
284	315	6	3.3

\* 日本国潤滑学会第34期全国大会（1989年10月、於 富山市）において主要部を発表

\*\* 技術研究所金属材料研究部

\*\*\* 技術研究所応用研究部

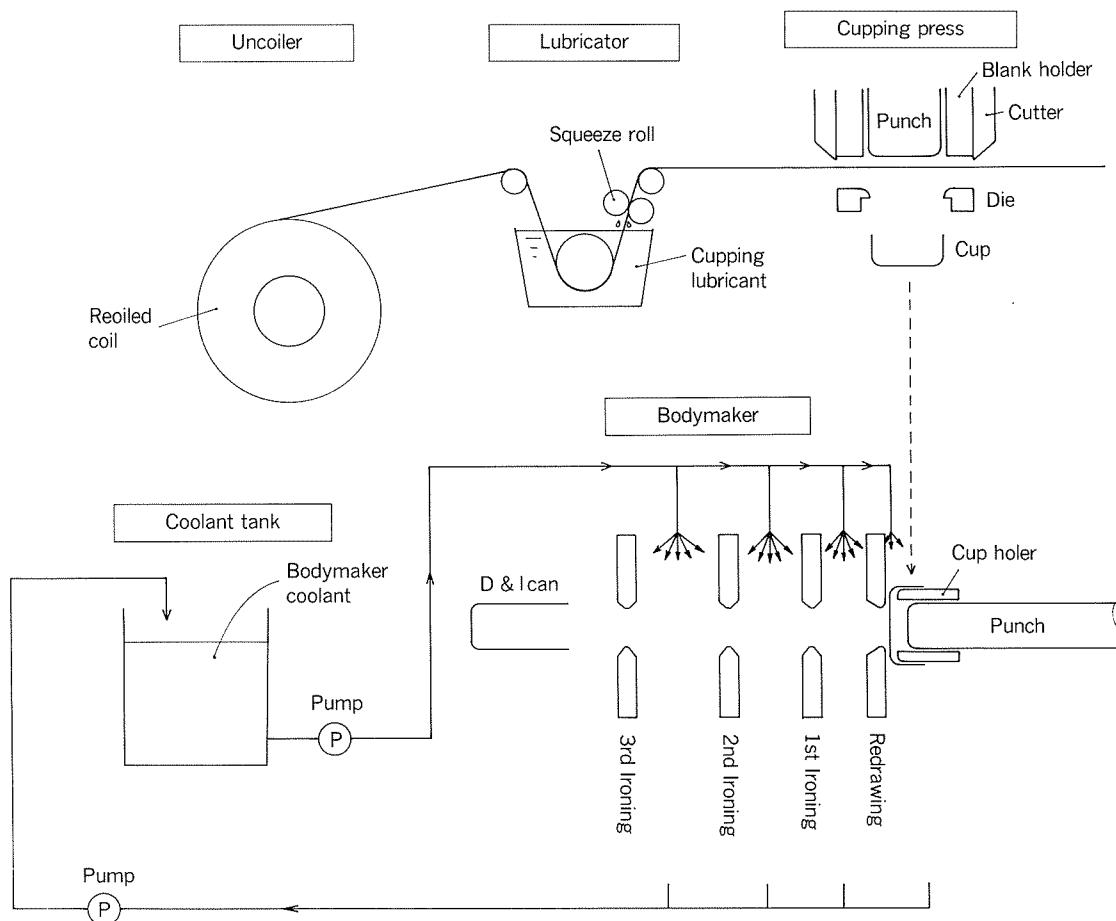


Fig. 1 Flow chart of D &amp; I can forming.

DI缶の成形加工のフローチャートをFig. 1に示す。事前に $300 \pm 50 \text{mg/m}^2$ の量のリオイル油を静電塗油した供試材(コイル)に、25vol%にしたカッピングルブリカント(カッピング用の潤滑剤のこと)で、以下単にルブリカントと称す)をディップ・スクイズ方式のルブリケータで塗布した後、カッピングを行った。ボディメーカーに運ばれたカップを500缶連続製缶し、最後の16缶をサンプリングした。加工条件をTable 3に示す。サンプリングされた缶は、市販の酸性クリーナーでスプレー洗浄後、水洗、乾燥され、それらの加工表面の評価を行った。再絞り加工の断面モデルをFig. 2に示す。ボディメーカーにおける再絞り加工条件を変更するため、Table 4に示すクリアランス及びダイラジアンスを有する再絞りダイ

6種類を用意して、その影響を調査した。

本実験においては、リオイル油とルブリカントは同一の潤滑油とし、2種類(油1及び油2と称す)を用いた。ボディメーカークーラント(ボディメーカーで用いる加工油)には、全条件とともに市販のエマルジョンタイプのものを10vol%濃度で用い、ポンプで50l/minの量をボディメーカーに供給した。用いた潤滑油の性状をTable 5に示す。

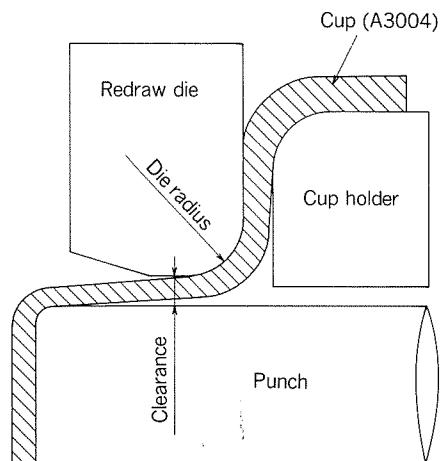


Fig. 2 Cross section of schematic model of redrawing.

Table 3 Forming conditions.

Cupping		Body making	
Blank dia.	$\phi 146\text{mm}$	Punch dia.	$\phi 65.95\text{mm}$
Punch dia.	$\phi 87\text{mm}$	Redrawing ratio	1.33
Drawing ratio	1.68	Ironing ratio:1st	22.9%
Clearance	0.49mm	Ironing ratio:2nd	29.6%
Blank holding Force	24.5kN	Ironing ratio:3rd	35.8%
Forming rate	40spm <sup>(1)</sup>	Forming rate	120spm <sup>(1)</sup>

(1) : Stroke per minute

Table 4 Dimensions of redraw dies.

No.	Die radius (mm)	Clearance (mm)
1	1.3	0.305
2	1.3	0.335
3	1.3	0.365
4	2.4	0.335
5	2.4	0.365
6	2.4	0.395

Table 5 Characters of oils.

Oil	Viscosity (cSt, 40°C)	Acid value (mgKOH/g)	Saponification value (mgKOH/g)
Reoil/ Lubricant	Oil 1	49	21
	Oil 2	44	14
Coolant oil	178	13	23

### 3. 実験結果

#### 3.1 表面欠陥の観察

Fig. 3 にリオイル及びルブリカントに油 1 を用いて成形した DI 缶の表面をトレーシングペーパーを介して目視観察した例を示す。図中黒く塗った部分が表面欠陥と判定された部分である。ここで、(a) のような筋状の表

面欠陥をタイプ A、(b) のように口辺部に広がった状態の欠陥をタイプ B と呼称する。この表面欠陥は光学顕微鏡で観察すると暗く映る部分が正常部に比べて多く、SEM で観察するとむしれ状になっている<sup>5)</sup>。本実験において得られた欠陥部を SEM で観察した結果を Fig. 4 に示す。筋状に見えたタイプ A の欠陥も、口辺部に広く出現したタイプ B の欠陥も SEM で観察すると、微少なピット状に見える部分が多く存在し、そのピット状の部分を拡大するとむしれたように見えた。従って、この表面欠陥は微少なむしれ状の部分が多く存在するために、光の反射の乱れが多くなり、薄い色の塗装等を通して見ると黒っぽく見えるものであり、その外観は異なっていても同様のものであると考えられた。

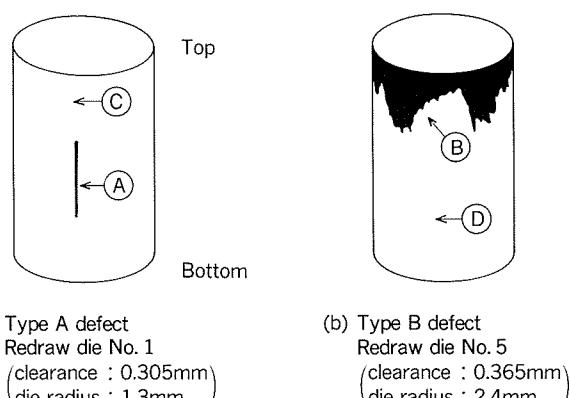


Fig. 3 Examples of the surface defects.

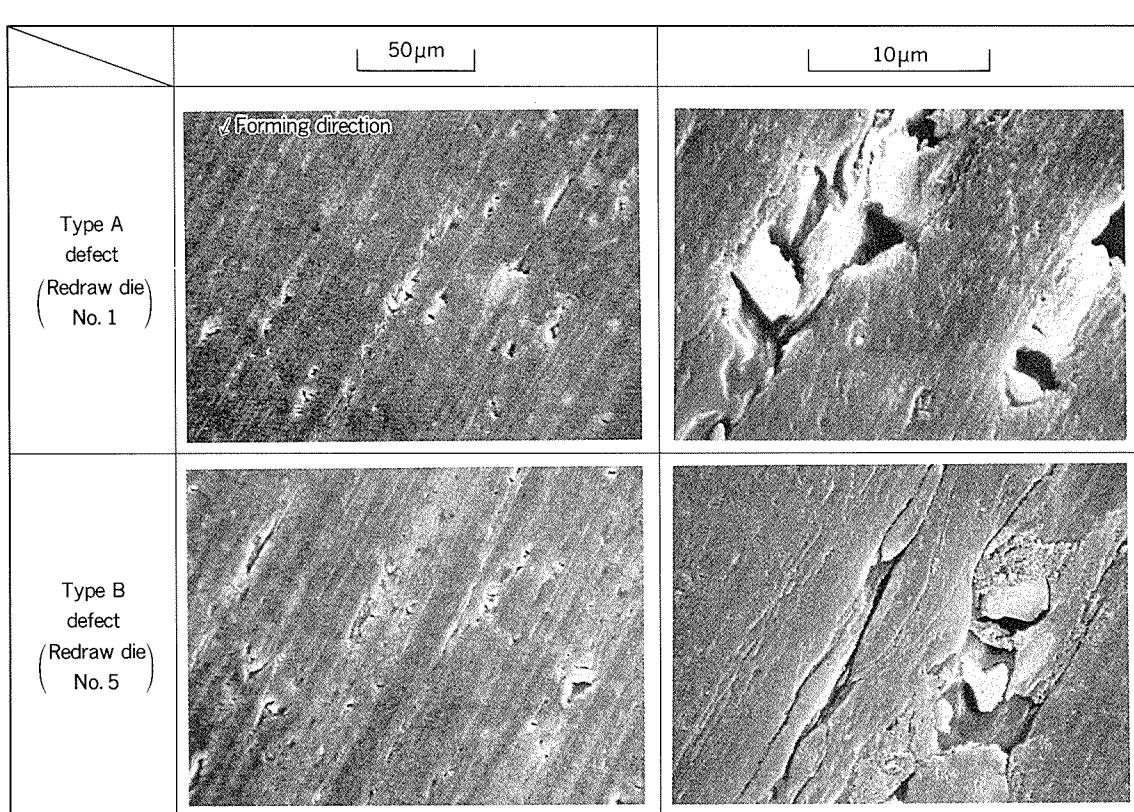


Fig. 4 SEM images of the surface defects.

### 3.2 表面欠陥の発生状況

Fig. 5に、油1をリオイル及びルブリカントに用いて前掲のTable 4に示す各再絞りダイで製缶した場合に発生した代表的な表面欠陥のスケッチを示す。表面欠陥の発生形態は再絞り加工条件によって大きく変化した。すなわち、クリアランス及びダイラジアスの両方が小さい場合には缶胴中央部に筋状の欠陥（タイプA）として出現し、クリアランスが大きくなると次第に口辺部に広がった状態（タイプB）となった。一方、ダイラジアスが大

きい場合も口辺部に広がった状態となつた。

Fig. 5に示した角度は、素材の圧延方向に対する角度であるが、表面欠陥との関連は少ないようと思えた。

これらの表面欠陥を量量化するために、全加工表面に対する欠陥部の面積率を求めた。結果をFig. 6に示す。欠陥の面積率が最大となるようなクリアランス及びダイラジアスの組合せが存在し、クリアランスが約0.36mm、ダイラジアスが2 mm程度で最大になると推定された。

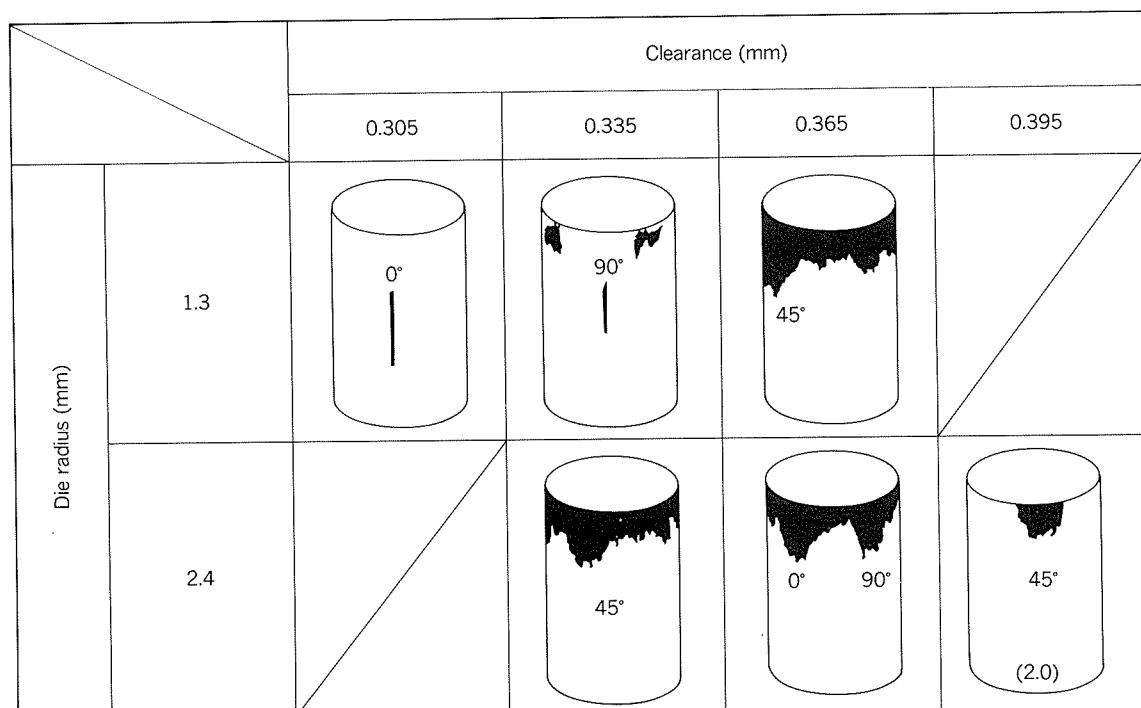


Fig. 5 Effect on the surface defects of redrawing conditions.

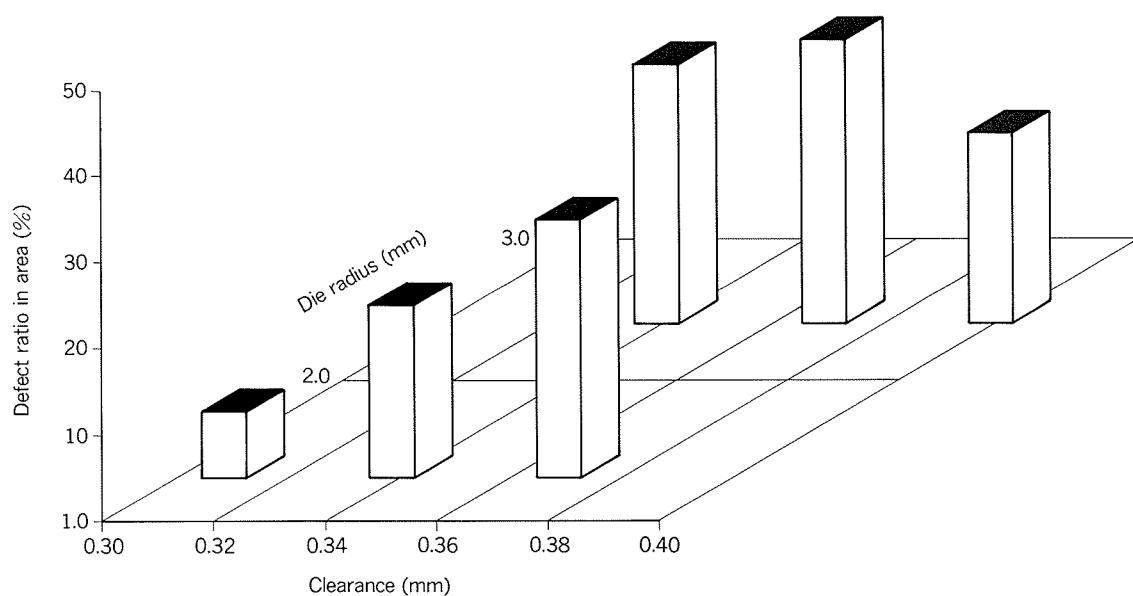


Fig. 6 Relationship between the ratio of the defect area of side wall to the whole area and the redrawing conditions.

## 4. 考察

### 4.1 表面欠陥の発生原因の推定

表面欠陥の発生工程を調べるために、DI成形の各段階で加工を中止し、1缶毎にボディメーカーを停止する単発成形のサンプル（以降ステージサンプルと称する）を作成してその表面を評価した。カッピングの段階では表面欠陥の発生は認められなかったが、再絞り加工まで終了したサンプル（再絞りカップ）では、Fig. 5と同等の位置に表面欠陥の発生が認められた。これらの表面欠陥はいずれも再絞り加工中に同時しごき加工<sup>\*1</sup>を受ける領域に発生した。また、第1しごき完了缶及び第2しごき完了缶にも再絞りカップと同様に表面欠陥の発生が認められた。ただし、各ステージサンプルに発生した表面欠陥はいずれも製品缶のそれよりも軽微であった。このことは、ステージサンプルの成形が単発であるために連続製缶した製品缶の場合とは工具条件等に若干の差が生じたからであると考えられた。

\*1 再絞り加工における同時しごき加工とは、側壁厚さがクリアランスよりも大きいために、再絞りダイとポンチの間で実質的に壁厚が薄くなるようにしごかれることをいう。

タイプAの表面欠陥が発生した、再絞りダイNo.1（クリアランス0.305mm、ダイラジアス1.3mm）を使用して作成したステージサンプルの欠陥部のSEM像をFig. 7に示す。また、Fig. 8にはタイプBの表面欠陥が発生した、再絞りダイNo.5（クリアランス0.365mm、ダイラジアス2.4mm）を使用して作成したステージサ

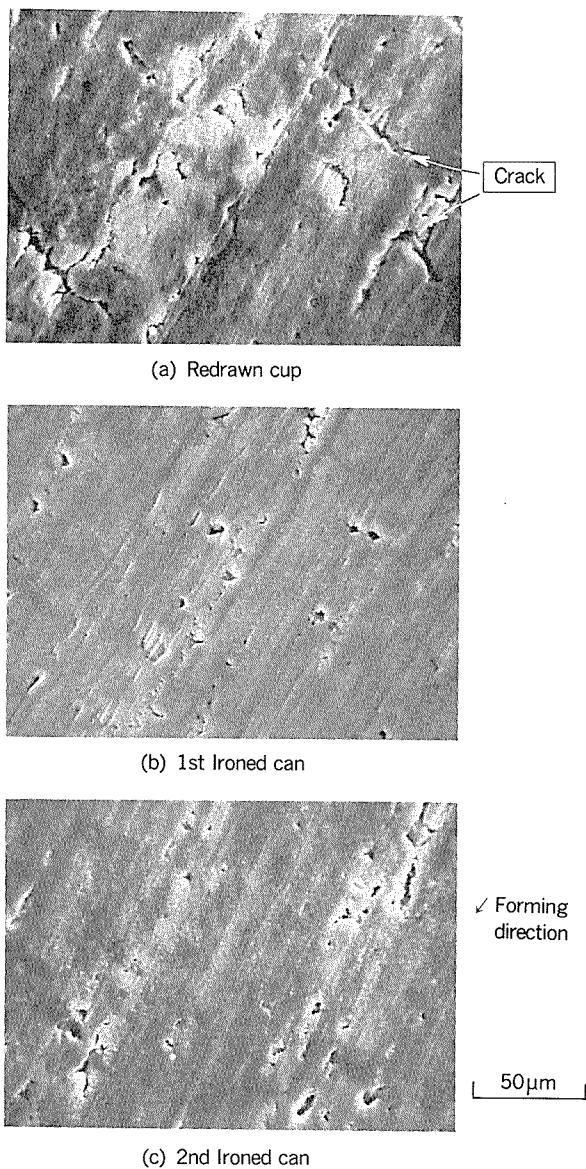


Fig. 7 SEM image of the middle part of samples at each stage during body making, in the case of the redraw die No. 1, which was likely to occur the defect of type A.

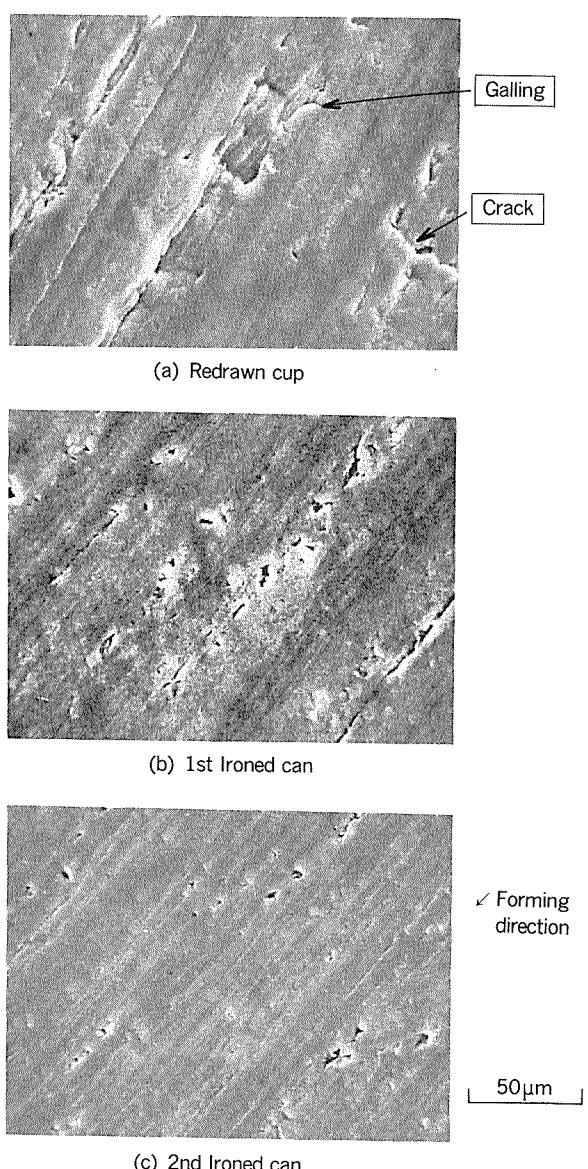
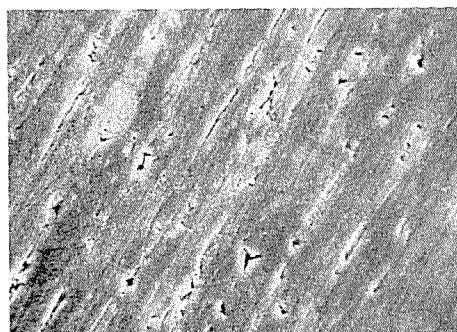


Fig. 8 SEM image of the upper part of samples at each stage during body making, in the case of the redraw die No. 5, which was likely to occur the defect of type B.

ンブルのSEM像を示す。両者ともに再絞り加工における同時しごき加工領域であるが、再絞りカップにおいては、割れ状あるいはむしれ状の肌荒れが生じていた。この肌荒れは、第1しごき、第2しごきと加工が進むにつれてピット状になってゆき、最終的に第3しごきの終了した製品缶 (Fig. 4 参照) のようになったと考えられた。

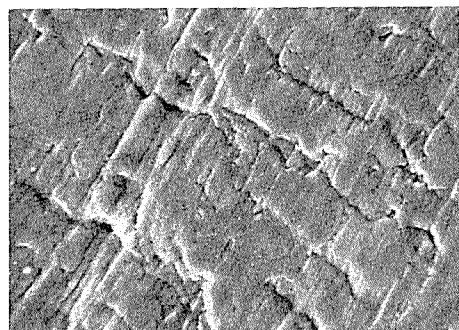
再絞りカップにおいて表面欠陥が生じなかった位置のSEM像を Fig. 9 に示す。(a) は再絞りダイ No. 1 を用いたカップの口辺部であり、同時しごき加工を受けていたが、割れ状あるいはむしれ状の肌荒れは認められなかつた。また、(b) は再絞りダイ No. 5 を用いたカップの中央部であり、同時しごき加工を受けていない部分である。この部分はしわ状となっているが、やはり、割れ状あるいはむしれ状の肌荒れは認められなかつた。以上のことより、この表面欠陥は再絞り加工における同時しごき加工領域内において局部的な潤滑不良が起こり、微少な焼付きが生じて割れ状あるいはむしれ状の肌荒れとなることに起因するものと考えられた。



(a) Upper part ④ of the redrawn cup, shown in Fig. 3 when the cup was ironed.  
(in the case of using redraw die No. 1)

一方、カッピングの段階において上記の表面欠陥が生じるという報告もあるが<sup>1)4)</sup>、このような事例の場合には、カップにサイジング<sup>\*2</sup>が施されているために、このサイジング領域内において微少な焼付きが生じたものと考えられる。本実験では、カップにサイジングが施されていないため、カッピングの段階では微少な焼付きが発生せず、割れ状あるいはむしれ状の表面欠陥が出現しなかつたものと推定された。カップにサイジングを施すことは、工具条件によってはこの表面欠陥の防止に有効に作用することもある<sup>6)</sup>。その理由として、サイジングを施すことによってカップ上端部近傍の厚みがサイジングを施していないカップのそれよりも薄くなるために、再絞り加工における同時しごき率が小さくなり、その結果面圧が下がり、局部的な潤滑不良が起こりにくくなるからであると考えられる。

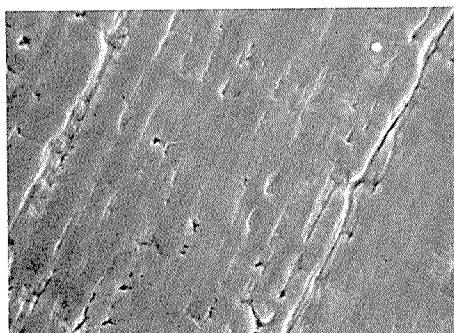
\*2 カップのサイジングとは特に、カップの耳を小さくしたり、カップ上端部の厚み増加を制限する等の目的で実施するカップ上端部の同時しごき加工のことをいう。



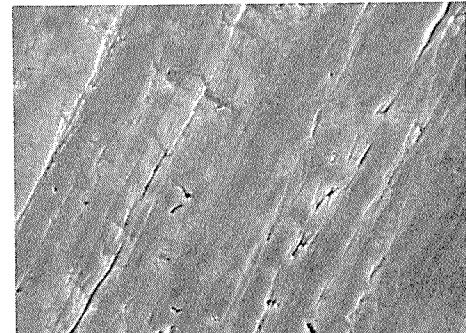
(b) Middle part ④ of the redrawn cup, shown in Fig. 3, where the cup was not ironed.  
(in the case of using redraw die No. 5)

50μm (✓ Forming direction)

Fig. 9 Surface morphology of the sound portions of the redrawn cup.



(a) Middle part of the redrawn cup corresponding to the part Ⓐ shown in Fig. 3, in the case of using redraw die No. 1.



(b) Upper part of the redrawn cup corresponding to the part Ⓑ shown in Fig. 3, in the case of using redraw die No. 5.

50μm (✓ Forming direction)

Fig. 10 Surface morphology of the redrawn cup using newly developed oil of No. 2.

#### 4.2 表面欠陥の防止方法の検討

本実験条件下においては、この表面欠陥は再絞り加工における同時しごき加工領域の局部的な潤滑不良による微少な焼付きによって発生するので、再絞り加工時の潤滑を改善すれば、その発生を抑制し得るものと考えられた。そこで、カップに付着する潤滑油に着目し、Table 5 に示す油 2 を用いて、油 1 の場合と同条件で製缶試験を実施するとともに、ステージサンプルを作成してその加工表面を評価した。Table 3 に示すどの再絞りダイを用いた場合であっても、製品缶にも、ステージサンプルにも表面欠陥の発生は全く認められなかった。また、再絞りカップの表面についても油 1 を用いた場合には微少な焼付きが生じた場所であっても、Fig. 10 に示すように、このような焼付きは認められなかった。このように、カップに付着する潤滑油、すなわち、リオイル油及びルブリカントの潤滑性を改善することは、この表面欠陥の発生防止に大きな効果がある。

### 5. 結 び

DI 缶の白色あるいはベージュ系の印刷表面で黒く見える欠陥について、再絞り加工条件の影響を調査した結果は以下に示す通りであった。

- 1) 再絞り加工時のクリアランス及びダイラジアスが変化すると表面欠陥の発生形態も変化した。すなわち、

クリアランス及びダイラジアスの両方が小さいと缶胴高さ中央付近で筋状の欠陥となり、クリアランスが大きくなるに従って口辺部に広く出現した。また、ダイラジアスが大きい場合も口辺部に広がった欠陥となつた。

- 2) 欠陥の発生形態は異なっていても、ミクロ的には微小な肌荒れであるという点では共通しており、この肌荒れは再絞り加工における同時しごき加工領域での局部的な潤滑不良による微少な焼付きに起因するものと考えられた。
- 3) 再絞り加工における潤滑性を向上させること、すなわち、カップに付着する潤滑油であるリオイル油及びルブリカントの潤滑性を向上させることができ、この表面欠陥の発生防止に有効である。

### 参 考 文 献

- 1) 岡本好雄、稻葉 隆、碓井栄喜：軽金属学会第75回大会概要、(1988.1), 97.
- 2) 横田秀雄、遠藤和彦、大裕 進、小倉茂穂：日本潤滑学会第33期春期研究発表会予稿集 (1989), 89.
- 3) 遠藤和彦、横田秀雄、小倉茂穂：日本潤滑学会第34期全国大会予稿集 (1989), 477.
- 4) 小林克己、神林 幹、稻林芳人、藤倉潮三：軽金属、31 (1990), 18.
- 5) 土田 信、田中宏樹：本誌、31 (1990), 268.
- 6) 竹島義雄：未公表

論 文

アルミニウム DI 缶の表面性状に及ぼす  
再絞り加工条件の影響\*

伊藤清文\*\* 土田信\*\*  
竹島義雄\*\*\*

Influence of Redrawing on Surface Properties  
of Aluminium D&I Cans

Kiyofumi Ito, Shin Tsuchida and Yoshio Takeshima

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# アルミニウム DI 缶の表面性状に及ぼす 再絞り加工条件の影響\*

伊藤清文\*\* 土田信\*\*  
竹島義雄\*\*\*

## Influence of Redrawing on Surface Properties of Aluminium D&I Cans

Kiyofumi Ito, Shin Tsuchida and Yoshio Takeshima

The purpose of this study is to clarify the effect of redrawing tool conditions on occurrence of the surface defect called "bleed-through" of the side wall of aluminium D&I cans. The morphology of surface defects were closely dependent on the redrawing conditions. Namely, when both clearance and die radius were relatively small, the defect appeared linearly in the middle part of the side wall. While, increasing with clearance and/or die radius, the defect appeared widely in the upper part of the side wall. Both of them were microscopically observed as microfissures like pits and they were caused by micro-galling in the simultaneously ironed area during redrawing. The defect could be prevented by improving the lubrication of post-lub. and cupping lubricant.

### 1. はじめに

アルミニウム DI 缶（以下 DI 缶と称す）は、通常、A3004合金、A3104合金あるいはそれらの改良合金の硬質材を打抜き一絞り加工（以下カッピングと称す）して製造された比較的浅いカップを、ボディメーカーと呼ばれる専用プレスで再絞り及び3段のしごき加工を1工程でタンデム加工することによって成形されている。しごき加工された DI 缶表面は、一般的に美麗な光沢面となっている。しかしながら、肉眼では美しい光沢面として見えていても、白色系、ベージュ色系等の薄い色の塗装を行うと、筋状あるいは縞状に黒っぽく見える表面欠陥が生じることがある。この表面欠陥は「bleed-through」、「黒筋」等と呼ばれており、DI 缶の外観を損ねるために、防止方法が検討されている<sup>1)</sup>。また、この表面欠陥に対して、カッピング条件や潤滑条件が影響を及ぼすことが報告されており<sup>2)3)</sup>、その発生機構の検討もなされてい

る<sup>4)</sup>。ボディメーカーにおける再絞り加工条件もこの表面欠陥に対する重要な影響因子と考えられるが、このことに関する報告はほとんど見受けられない。本報は、再絞り加工条件が DI 缶の表面性状に及ぼす影響を調査し、それに基づきその発生機構を検討した結果である。

### 2. 供試材及び実験方法

供試材は厚さ0.35mm の A3004P-H39材であり、その化学成分を Table 1 に、機械的性質を Table 2 に示す。

Table 1 Chemical composition of the material. (wt%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
0.17	0.41	0.21	1.1	1.2	0.03	Bal.

Table 2 Mechanical properties of the material.

0.2% offset stress (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Earing ratio (%)
284	315	6	3.3

\* 日本潤滑学会第34期全国大会（1989年10月、於 富山市）において主要部を発表

\*\* 技術研究所金属材料研究部

\*\*\* 技術研究所応用研究部

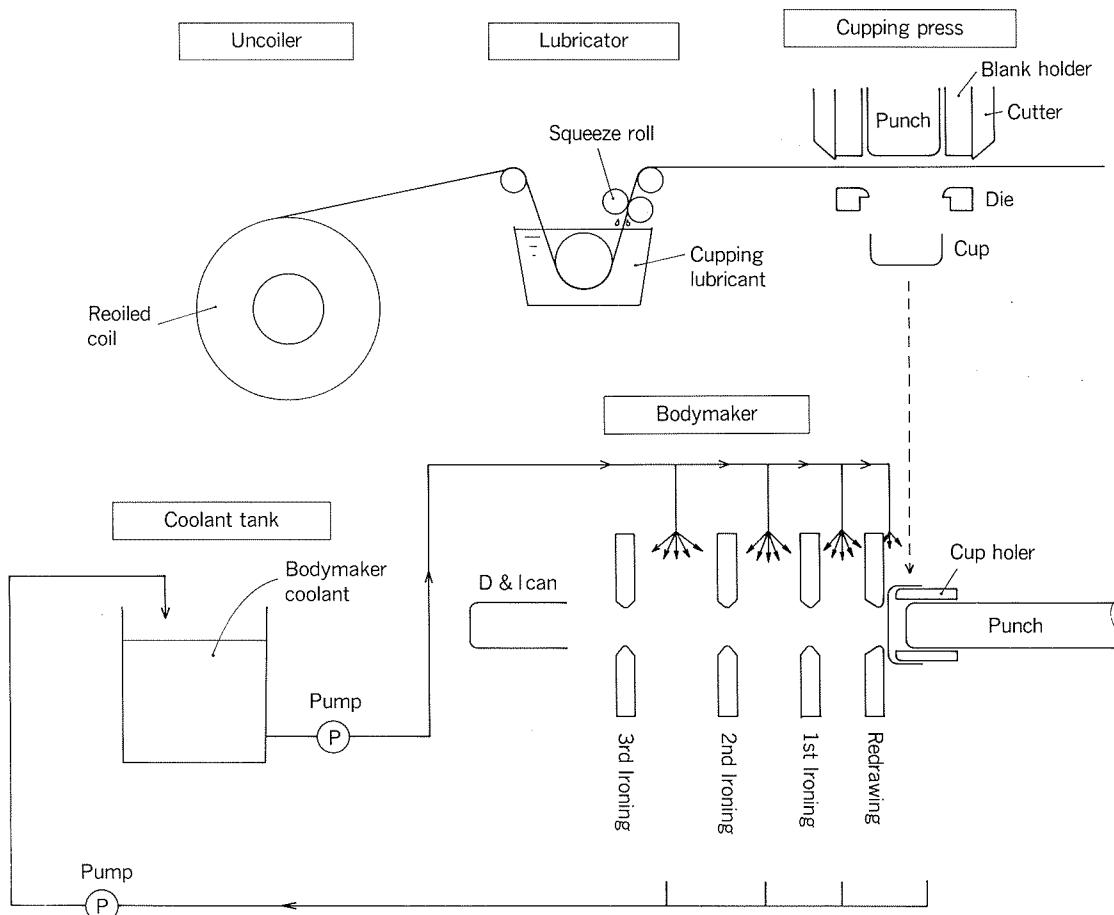


Fig. 1 Flow chart of D &amp; I can forming.

DI缶の成形加工のフロー・チャートをFig. 1に示す。事前に $300 \pm 50 \text{mg/m}^2$ の量のリオイル油を静電塗油した供試材(コイル)に、25vol%にしたカッピングルブリカント(カッピング用の潤滑剤のこと)で、以下単にルブリカントと称す)をディップ・スクイズ方式のルブリケータで塗布した後、カッピングを行った。ボディメーカーに運ばれたカップを500缶連続製缶し、最後の16缶をサンプリングした。加工条件をTable 3に示す。サンプリングされた缶は、市販の酸性クリーナーでスプレー洗浄後、水洗、乾燥され、それらの加工表面の評価を行った。再絞り加工の断面モデルをFig. 2に示す。ボディメーカーにおける再絞り加工条件を変更するため、Table 4に示すクリアランス及びダイラジアンスを有する再絞りダイ

6種類を用意して、その影響を調査した。

本実験においては、リオイル油とルブリカントは同一の潤滑油とし、2種類(油1及び油2と称す)を用いた。ボディメーカークーラント(ボディメーカーで用いる加工油)には、全条件とともに市販のエマルジョンタイプのものを10vol%濃度で用い、ポンプで $50 \text{l/min}$ の量をボディメーカーに供給した。用いた潤滑油の性状をTable 5に示す。

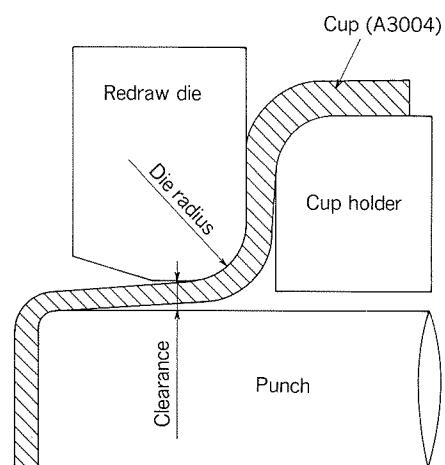


Fig. 2 Cross section of schematic model of redrawing.

Table 3 Forming conditions.

Cupping		Body making	
Blank dia.	$\phi 146 \text{mm}$	Punch dia.	$\phi 65.95 \text{mm}$
Punch dia.	$\phi 87 \text{mm}$	Redrawing ratio	1.33
Drawing ratio	1.68	Ironing ratio:1st	22.9%
Clearance	0.49mm	Ironing ratio:2nd	29.6%
Blank holding Force	24.5kN	Ironing ratio:3rd	35.8%
Forming rate	40spm <sup>(1)</sup>	Forming rate	120spm <sup>(1)</sup>

(1) : Stroke per minute

Table 4 Dimensions of redraw dies.

No.	Die radius (mm)	Clearance (mm)
1	1.3	0.305
2	1.3	0.335
3	1.3	0.365
4	2.4	0.335
5	2.4	0.365
6	2.4	0.395

Table 5 Characters of oils.

Oil	Viscosity (cSt, 40°C)	Acid value (mgKOH/g)	Saponification value (mgKOH/g)
Reoil/ Lubricant	Oil 1	49	21
	Oil 2	44	14
Coolant oil		178	13
			23

### 3. 実験結果

#### 3.1 表面欠陥の観察

Fig. 3 にリオイル及びルブリカントに油1を用いて成形したDI缶の表面をトレーシングペーパーを介して目視観察した例を示す。図中黒く塗った部分が表面欠陥と判定された部分である。ここで、(a) のような筋状の表

面欠陥をタイプA、(b) のように口辺部に広がった状態の欠陥をタイプBと呼称する。この表面欠陥は光学顕微鏡で観察すると暗く映る部分が正常部に比べて多く、SEMで観察するとむしれ状になっている<sup>5)</sup>。本実験において得られた欠陥部をSEMで観察した結果をFig. 4に示す。筋状に見えたタイプAの欠陥も、口辺部に広く出現したタイプBの欠陥もSEMで観察すると、微少なピット状に見える部分が多く存在し、そのピット状の部分を拡大するとむしれしたように見えた。従って、この表面欠陥は微少なむしれ状の部分が多く存在するために、光の反射の乱れが多くなり、薄い色の塗装等を通して見ると黒っぽく見えるものであり、その外観は異なっていても同様のものであると考えられた。

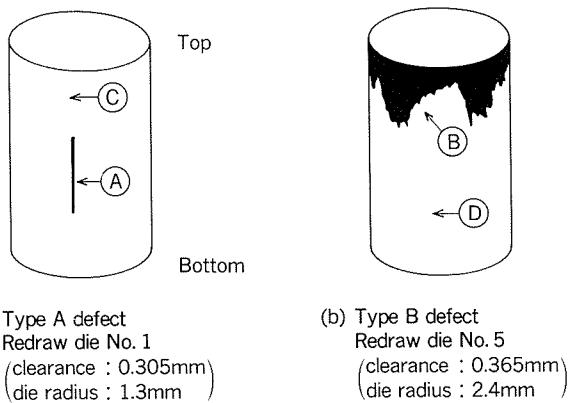


Fig. 3 Examples of the surface defects.

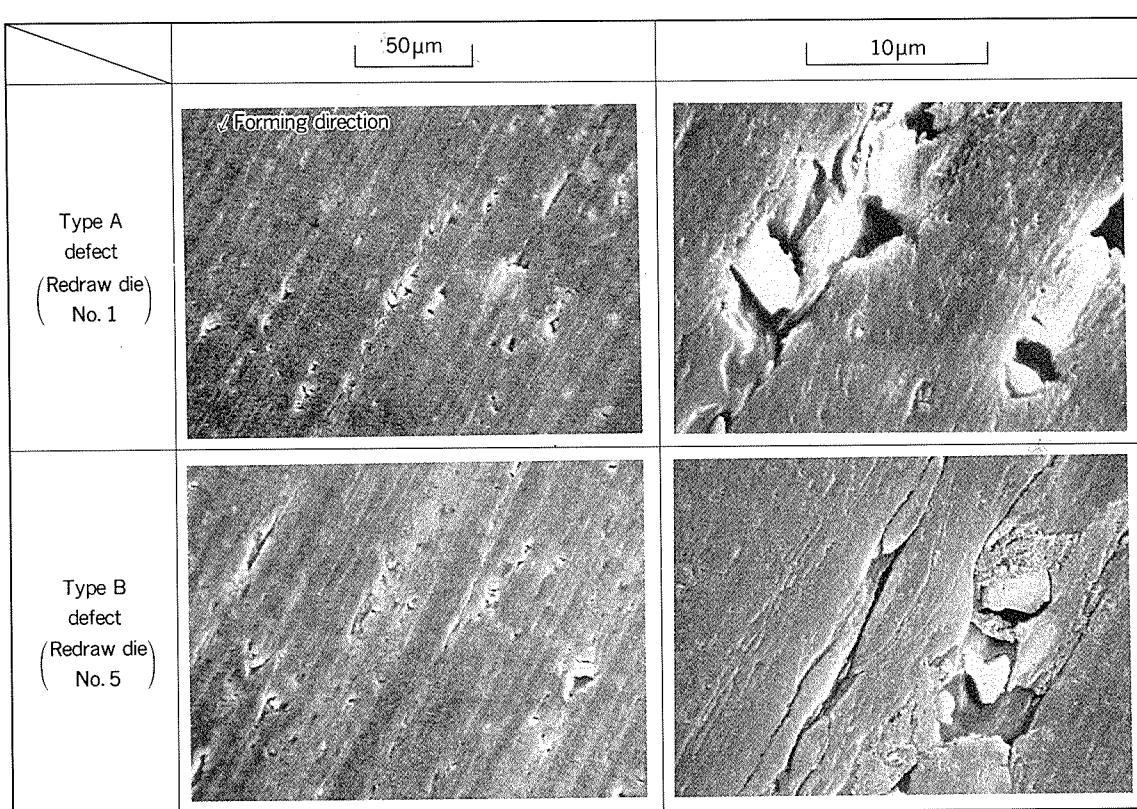


Fig. 4 SEM images of the surface defects.

### 3.2 表面欠陥の発生状況

Fig. 5 に、油 1 をリオイル及びルブリカントに用いて前掲の Table 4 に示す各再絞りダイで製缶した場合に発生した代表的な表面欠陥のスケッチを示す。表面欠陥の発生形態は再絞り加工条件によって大きく変化した。すなわち、クリアランス及びダイラジアスの両方が小さい場合には缶胴中央部に筋状の欠陥（タイプ A）として出現し、クリアランスが大きくなると次第に口辺部に広がった状態（タイプ B）となった。一方、ダイラジアスが大

きい場合も口辺部に広がった状態となった。

Fig. 5 に示した角度は、素材の圧延方向に対する角度であるが、表面欠陥との関連は少ないように思えた。

これらの表面欠陥を定量化するために、全加工表面に対する欠陥部の面積率を求めた。結果を Fig. 6 に示す。欠陥の面積率が最大となるようなクリアランス及びダイラジアスの組合せが存在し、クリアランスが約 0.36mm、ダイラジアスが 2 mm 程度で最大になると推定された。

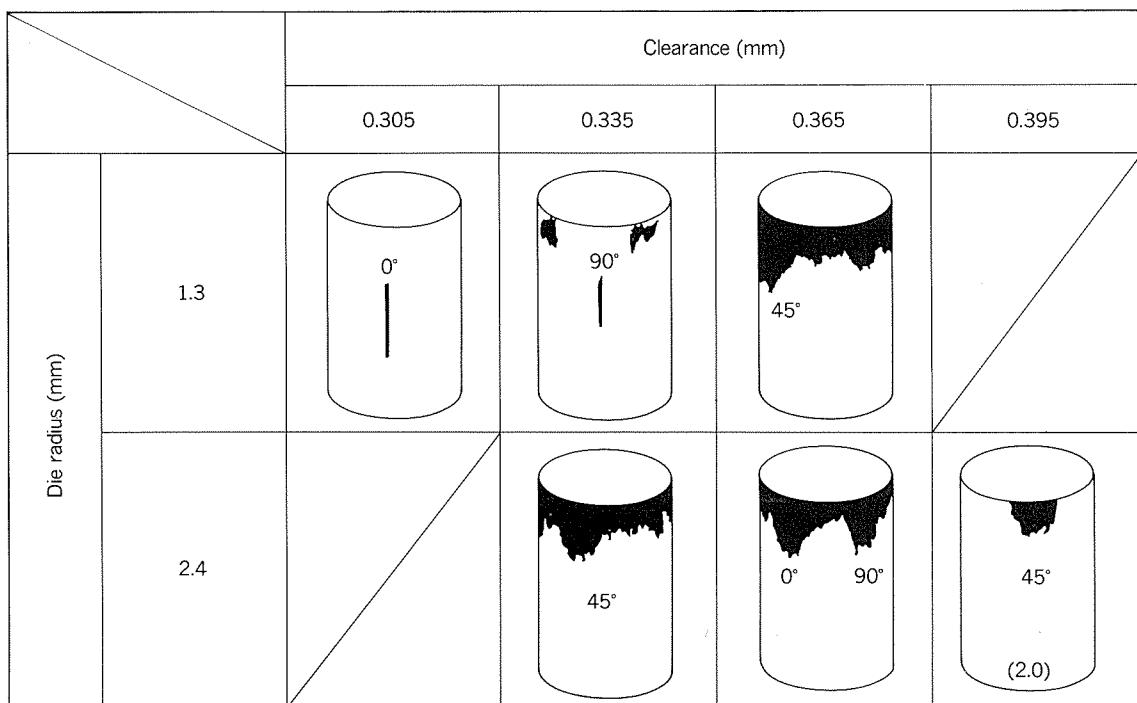


Fig. 5 Effect on the surface defects of redrawing conditions.

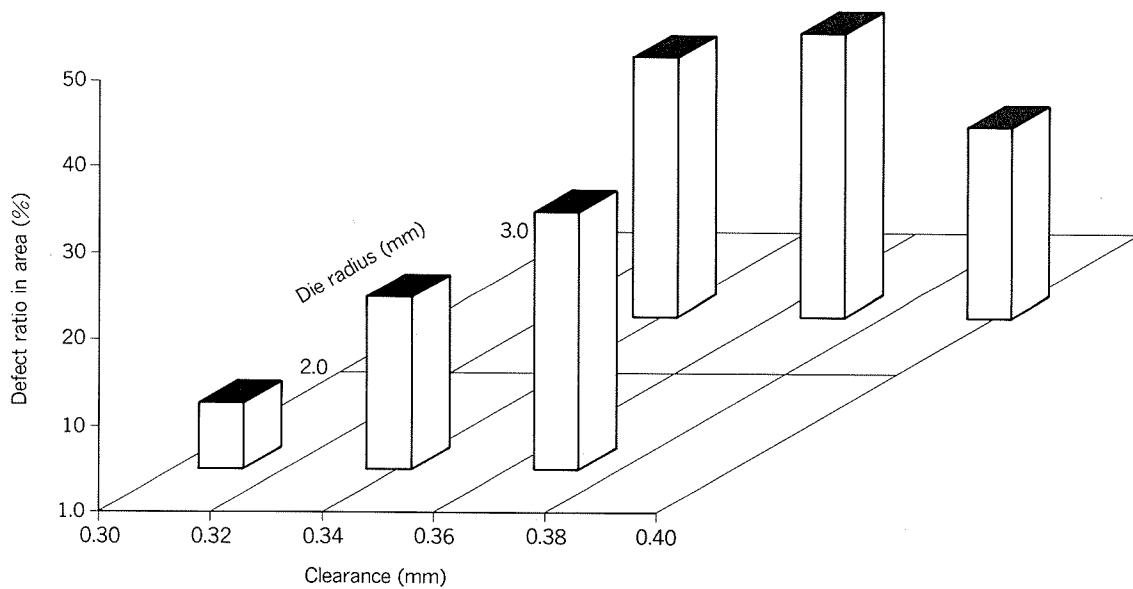


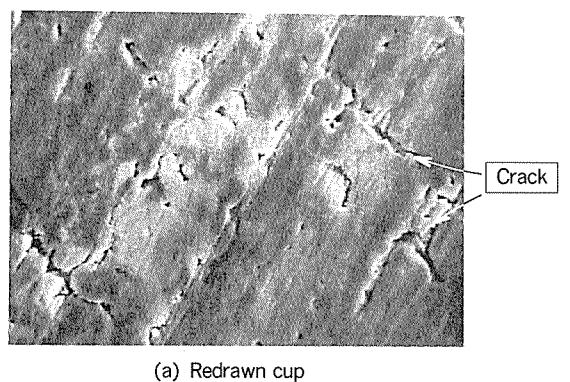
Fig. 6 Relationship between the ratio of the defect area of side wall to the whole area and the redrawing conditions.

## 4. 考察

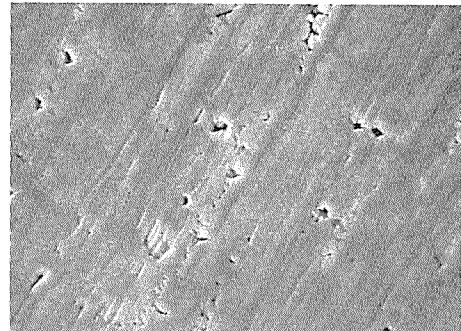
### 4.1 表面欠陥の発生原因の推定

表面欠陥の発生工程を調べるために、DI成形の各段階で加工を中止し、1缶毎にボディメーカーを停止する単発成形のサンプル（以降ステージサンプルと称する）を作成してその表面を評価した。カッピングの段階では表面欠陥の発生は認められなかったが、再絞り加工まで終了したサンプル（再絞りカップ）では、Fig. 5と同等の位置に表面欠陥の発生が認められた。これらの表面欠陥はいずれも再絞り加工中に同時しごき加工<sup>\*1</sup>を受ける領域に発生した。

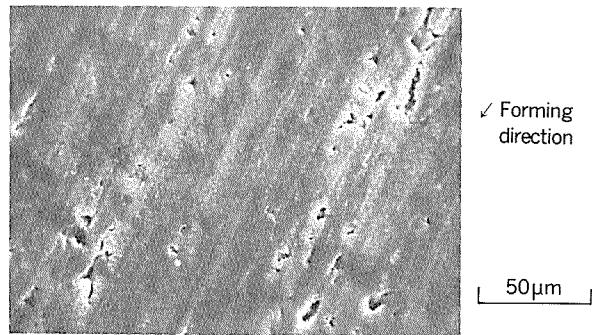
\*1 再絞り加工における同時しごき加工とは、側壁厚さがクリアランスよりも大きいために、再絞りダイとポンチの間で実質的に壁厚が薄くなるようにしごかれることをいう。



(a) Redrawn cup



(b) 1st Ironed can

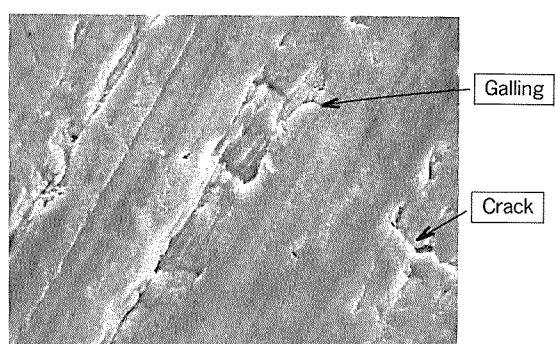


(c) 2nd Ironed can

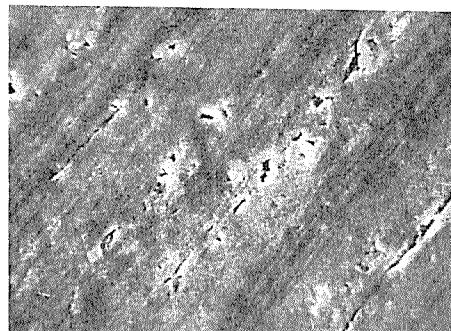
**Fig. 7** SEM image of the middle part of samples at each stage during body making, in the case of the redraw die No. 1, which was likely to occur the defect of type A.

域に発生した。また、第1しごき完了缶及び第2しごき完了缶にも再絞りカップと同様に表面欠陥の発生が認められた。ただし、各ステージサンプルに発生した表面欠陥はいずれも製品缶のそれよりも軽微であった。このことは、ステージサンプルの成形が単発であるために連続製缶した製品缶の場合とは工具条件等に若干の差が生じたからであると考えられた。

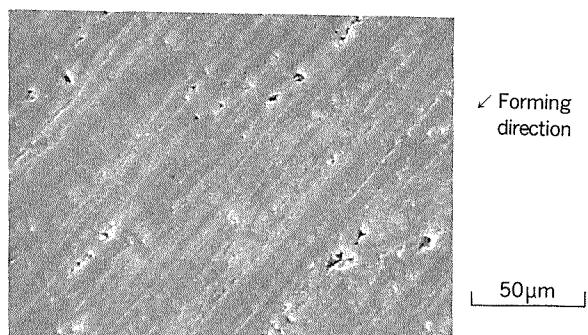
タイプAの表面欠陥が発生した、再絞りダイNo.1（クリアランス0.305mm、ダイラジアス1.3mm）を使用して作成したステージサンプルの欠陥部のSEM像をFig. 7に示す。また、Fig. 8にはタイプBの表面欠陥が発生した、再絞りダイNo.5（クリアランス0.365mm、ダイラジアス2.4mm）を使用して作成したステージサ



(a) Redrawn cup



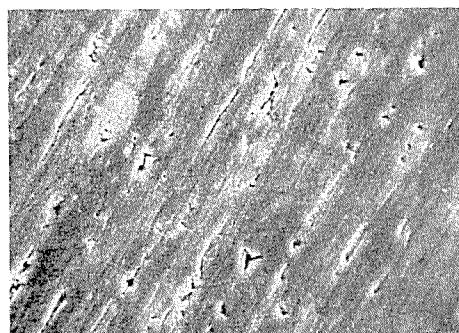
(b) 1st Ironed can



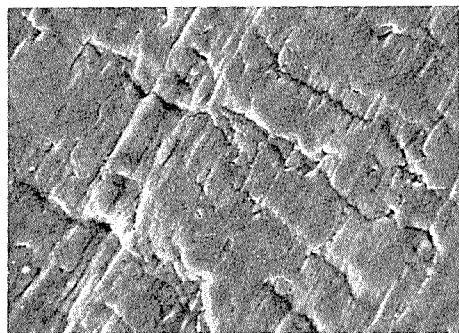
**Fig. 8** SEM image of the upper part of samples at each stage during body making, in the case of the redraw die No. 5, which was likely to occur the defect of type B.

ンブルのSEM像を示す。両者ともに再絞り加工における同時しごき加工領域であるが、再絞りカップにおいては、割れ状あるいはむしれ状の肌荒れが生じていた。この肌荒れは、第1しごき、第2しごきと加工が進むにつれてピット状になってゆき、最終的に第3しごきの終了した製品缶 (Fig. 4 参照) のようになつたと考えられた。

再絞りカップにおいて表面欠陥が生じなかつた位置のSEM像をFig. 9に示す。(a)は再絞りダイNo. 1を用いたカップの口辺部であり、同時しごき加工を受けているが、割れ状あるいはむしれ状の肌荒れは認められなかつた。また、(b)は再絞りダイNo. 5を用いたカップの中央部であり、同時しごき加工を受けていない部分である。この部分はしわ状となっているが、やはり、割れ状あるいはむしれ状の肌荒れは認められなかつた。以上のことより、この表面欠陥は再絞り加工における同時しごき加工領域内において局部的な潤滑不良が起つて、微少な焼付きが生じて割れ状あるいはむしれ状の肌荒れとなることに起因するものと考えられた。



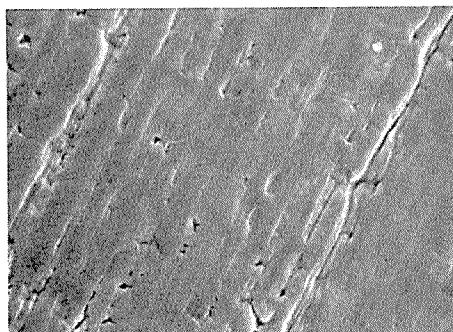
(a) Upper part ④ of the redrawn cup, shown in Fig. 3 when the cup was ironed.  
(in the case of using redraw die No. 1)



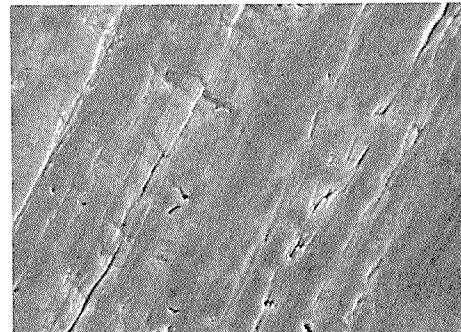
(b) Middle part ⑤ of the redrawn cup, shown in Fig. 3, where the cup was not ironed.  
(in the case of using redraw die No. 5)

50μm (↙ Forming direction)

Fig. 9 Surface morphology of the sound portions of the redrawn cup.



(a) Middle part of the redrawn cup corresponding to the part ④ shown in Fig. 3, in the case of using redraw die No. 1.



(b) Upper part of the redrawn cup corresponding to the part ⑤ shown in Fig. 3, in the case of using redraw die No. 5.

50μm (↙ Forming direction)

Fig. 10 Surface morphology of the redrawn cup using newly developed oil of No. 2.

#### 4.2 表面欠陥の防止方法の検討

本実験条件下においては、この表面欠陥は再絞り加工における同時しごき加工領域の局部的な潤滑不良による微少な焼付きによって発生するので、再絞り加工時の潤滑を改善すれば、その発生を抑制し得るものと考えられた。そこで、カップに付着する潤滑油に着目し、Table 5 に示す油 2 を用いて、油 1 の場合と同条件で製缶試験を実施するとともに、ステージサンプルを作成してその加工表面を評価した。Table 3 に示すどの再絞りダイを用いた場合であっても、製品缶にも、ステージサンプルにも表面欠陥の発生は全く認められなかった。また、再絞りカップの表面についても油 1 を用いた場合には微少な焼付きが生じた場所であっても、Fig. 10 に示すように、このような焼付きは認められなかった。このように、カップに付着する潤滑油、すなわち、リオイル油及びルブリカントの潤滑性を改善することは、この表面欠陥の発生防止に大きな効果がある。

### 5. 結 び

DI 缶の白色あるいはベージュ系の印刷表面で黒く見える欠陥について、再絞り加工条件の影響を調査した結果は以下に示す通りであった。

- 1) 再絞り加工時のクリアランス及びダイラジアスが変化すると表面欠陥の発生形態も変化した。すなわち、

クリアランス及びダイラジアスの両方が小さいと缶胴高さ中央付近で筋状の欠陥となり、クリアランスが大きくなるに従って口辺部に広く出現した。また、ダイラジアスが大きい場合も口辺部に広がった欠陥となった。

- 2) 欠陥の発生形態は異なっていても、ミクロ的には微小な肌荒れであるという点では共通しており、この肌荒れは再絞り加工における同時しごき加工領域での局部的な潤滑不良による微少な焼付きに起因するものと考えられた。
- 3) 再絞り加工における潤滑性を向上させること、すなわち、カップに付着する潤滑油であるリオイル油及びルブリカントの潤滑性を向上させることが、この表面欠陥の発生防止に有効である。

#### 参 考 文 献

- 1) 岡本好雄、稻葉 隆、碓井栄喜：軽金属学会第75回大会概要、(1988.1), 97.
- 2) 横田秀雄、遠藤和彦、大畠 進、小倉茂穂：日本潤滑学会第33期春期研究発表会予稿集 (1989), 89.
- 3) 遠藤和彦、横田秀雄、小倉茂穂：日本潤滑学会第34期全国大会予稿集 (1989), 477.
- 4) 小林克己、神林 幹、稻林芳人、藤倉潮三：軽金属, 31 (1990), 18.
- 5) 土田 信、田中宏樹：本誌, 31 (1990), 268.
- 6) 竹島義雄：未公表

論 文

固形潤滑剤 DL1 による自動車ボディ用アルミニウム  
合金板のプレス成形性向上効果\*

疋田達也\*\* 竹島義雄\*\*  
宇都秀之\*\*

Improvement of Press Formability of Aluminium  
Alloy Sheets for Auto Bodies by Applying  
Dry Lubricant “DL 1”

Tatsuya Hikida, Yoshio Takeshima and Hideyuki Uto

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 固体潤滑剤 DL 1 による自動車ボディ用アルミニウム合金板のプレス成形性向上効果\*

疋田達也\*\* 竹島義雄\*\*  
宇都秀之\*\*

## Improvement of Press Formability of Aluminium Alloy Sheets for Auto Bodies by Applying Dry Lubricant "DL 1"

Tatsuya Hikida, Yoshio Takeshima and Hideyuki Uto

Compared with the steel well-founded, inferior formability of an aluminium alloy sheet for auto bodies must be assisted by the further movement of the blank into the die cavity through the controlled lubrication between a punch and/or a die and the sheet. The lubricity of a dry lubricant DL 1 useful to the press work of the sheet was investigated by sliding lubricity test, conical plateau forming test and door-outer stamping test. The results obtained are as follows;

- (1) The lubricity of the sheet was improved to the level of high viscosity oil ( $92\text{mm}^2/\text{s}$ ) with the amount of DL 1 coated on the surface, resulting in the effective control of fracture.
- (2) The combination of DL 1 and wash oils with low viscosity overlaid on DL 1, when the situation would be encountered when the sheet coated with DL 1, was washed by the low viscosity oil prior to the press, led slightly scattered results depending upon the lubricity of the wash oil. The reason is that as DL 1 is more or less apt to be removed due to the high contact pressure, the wash oil performs an important role instead of DL 1.
- (3) The lubrication condition with which the maximum forming depth was gained in the conical plateau forming test and also the best door-outer was stamped apparently agreed with that in the sliding lubricity test under the high contact pressure rather than the low contact pressure.

### 1. 緒 言

近年、自動車の軽量化に伴って、かなりの車種のボディパネルにアルミニウム合金板が使用され始めようとしている。しかしながら、自動車ボディ用アルミニウム合金板を鋼板と同一の条件でプレス成形すると、製品形状によっては割れを生じることがある。これは、自動車ボディ用アルミニウム合金板の成形性が鋼板に比べて全般的に劣っているためであるが、プレス成形の可否には、潤滑

条件も大きく影響し、割れ防止に関しては、潤滑性に優れた油ほど効果的である。液状潤滑油の場合は、一般に粘度が高いほど潤滑性が優れているため、高粘度油を用いることでプレス成形性をある程度補うことは可能である。しかし、自動車ボディ材に対する要求項目には成形性の他に溶接性、脱脂性、接着性、表面処理性、耐食性、ハンドリング性等があり、高粘度油を使用することは、これらの中で特に脱脂性、ハンドリング性の点において難がある。鋼板に関しても、難成形品をプレス成形する場合には同様の問題が起こっており、その解決策として、潤滑性に富んだ固体潤滑剤をあらかじめ塗布した、いわゆる「潤滑処理鋼板」<sup>1)~4)</sup>が開発されている。成形性の

\* 軽金属学会第80回春期大会（平成3年5月14日、於・名古屋）にて発表

\*\* 技術研究所応用研究部

向上が望まれている自動車ボディ用アルミニウム合金板については、固体潤滑剤が難成形部品に限らず多くの部品のプレス成形に効果を発揮するものと考えられる。

ところで、自動車ボディパネルのプレス成形は、材料メーカーから納入された板がそのままプレス成形される場合と、板表面の付着異物を除去するため、洗浄油と呼ばれる低粘度油で洗浄された後にプレス成形される場合がある。したがって、自動車ボディ材用の固体潤滑剤は、そのままで潤滑性良好であることに加えて、洗浄油が上塗りされた場合にも良好な潤滑性を発揮する必要がある。当社では、このような使用条件を考慮した上で、自動車メーカーの通常のライン条件で十分に脱脂可能なアルミニウム合金板用固体潤滑剤DL1を開発した。本報では、DL1の効果を確認するために実施したすべり潤滑性試験、円錐台成形試験及びドアアウター実プレス試験の結果について述べる。

## 2. 供試材及び潤滑剤

### 2.1 供試材

供試材には、自動車ボディ用5000系アルミニウム合金板GC45-O(Al-4.5Mg-Cu)を用いた。機械的性質をTable 1に、表面の金属顕微鏡像をFig. 1にそれぞれ示す。板厚は1.0mmであり、表面は直径0.13mmの馬蹄形のクレーティを0.245mmピッチで等間隔に配列した、いわゆるレーザーダル加工面である。

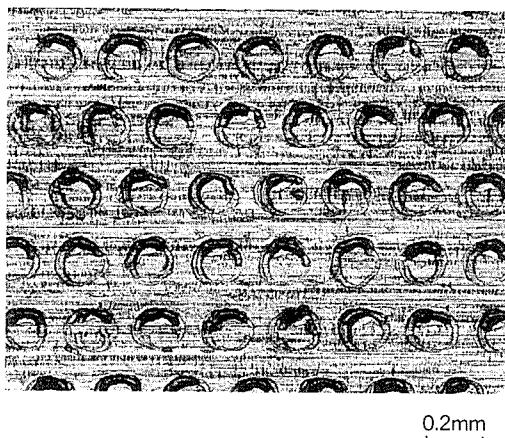


Fig. 1 Surface texture of test material.  
(Laser-textured Dull)

Table 1 Mechanical properties of test material<sup>(1)</sup>.

Yield strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	n-value	r-value	Erichsen value		Bulge height (mm)				
					Vaseline	Johnson Wax	Ellipse		Ellipse		
							Circle φ100	58×94	38×94	0°	90°
125	271	31	0.32	0.70	8.9	10.1	29.8	21.4	20.6	16.4	16.0

(1) : GC45-O(Al-4.5Mg-Cu), 1.0mm

### 2.2 潤滑剤

潤滑性の基礎試験として実施したすべり潤滑性試験には、固体潤滑剤DL1以外に潤滑油メーカ数社の各種潤滑油(粘度2~92mm<sup>2</sup>/s)と当社で試作した数種類の低粘度潤滑油を供試した。円錐台成形試験及びドアアウター実プレス試験には、すべり潤滑性試験の結果からTable 2に示すA, B, Cの3種類の潤滑油をDL1の比較油として選定し、供試した。また、DL1に洗浄油が上塗りされた場合の特性評価には、上塗り油としてTable 2中の低粘度油A及びBを用いた。

## 3. 試験方法

### 3.1 すべり潤滑性試験<sup>(5)</sup>

すべり潤滑性試験方法をFig. 2に示す。すべり潤滑性試験は、潤滑油を塗布した50mm×250mmの試験片の両端を板押え力Hによりダイと板押えとの間で拘束し、半円柱状のパンチに押し込む。試験片は、両端が中程へ引き込まれながらかまぼこ状に成形される。この時パンチに作用する加工力Pを測定する。

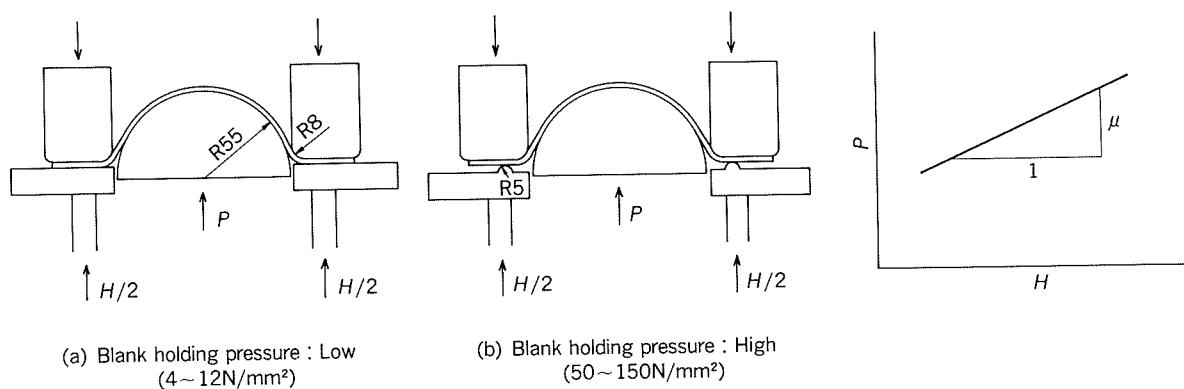
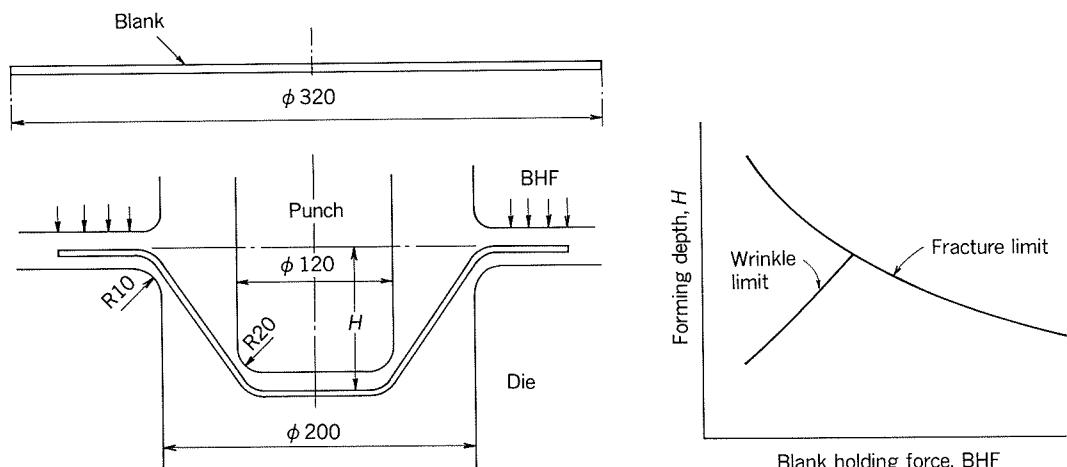
すべり潤滑性の面圧依存性を検討するため、Fig. 2に示したように、試験片を平面と平面とで拘束する場合と平面と5Rの凸ビード面とで拘束する場合の試験を行った。前者を低面圧試験、後者を高面圧試験と呼ぶことにする。両試験ともHを数通り変えて、P-H関係の勾配μを評価値とした。

### 3.2 円錐台成形試験<sup>(5)</sup>

円錐台成形試験方法をFig. 3に示す。円錐台成形試験は、しわ押え力と成形深さを種々に変えて成形し、個々についてポンチR部の割れの有無を目視で、側壁のしわの有無を触感で、それぞれ判定し、割れの発生する限界及びしわの発生する限界を求めた。パンチ外径/ダイ

Table 2 Main lubricants for the tests.

Lubricant	Viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	Note	
DL1	—	Developed dry lubricant	
A	4	Existing wash oil	
B	5	Experimental oil	
C	92	Drawing oil	

Fig. 2 Sliding lubricity test.<sup>5)</sup>Fig. 3 Conical plateau forming test.<sup>5)</sup>

ス内径は0.6とし、潤滑剤はブランクの両面に塗布した。

### 3.3 ドアアウター実プレス試験

ドアアウター実プレス試験は、種々のしわ押え力のもとでプレス成形を行い、くびれまたは割れの発生に及ぼすしわ押え力の影響を調査した。

## 4. 試験結果

### 4.1 すべり潤滑性試験

Table 3 に潤滑油メーカ数社の各種潤滑油及び当社試作油の低面圧試験並びに高面圧試験における $\mu$ 値を示す。潤滑油メーカの各種潤滑油の中では、A油、C油、Z3油などが $\mu$ 値が低く、潤滑性良好であった。ただし、C油については塗布量が多くなると粘度の効果が大きいと考えられる。当社試作油の中では、B油の $\mu$ 値が上記A油よりもさらに低く、良好であった。本結果より、以下の試験におけるDL1の比較潤滑油として、A油、B油及びC油を選定した。また、DL1の上塗り油となるのは原則として低粘度の洗浄油であるため、上塗り油としてはA油及びB油を用いることにした。

Fig. 4 に低面圧試験及び高面圧試験におけるDL1単独及びDL1に潤滑油が上塗りされた場合の $\mu$ 値を比較。潤滑油の $\mu$ 値とともに示す。DL1塗布量は150, 300及び1000mg/m<sup>2</sup>の3通りとし、比較潤滑油は塗布量5000mg/m<sup>2</sup>の $\mu$ 値を用いた。なお、上塗り油の塗布量は300mg/m<sup>2</sup>以上において $\mu$ 値に及ぼす影響は小さかった。

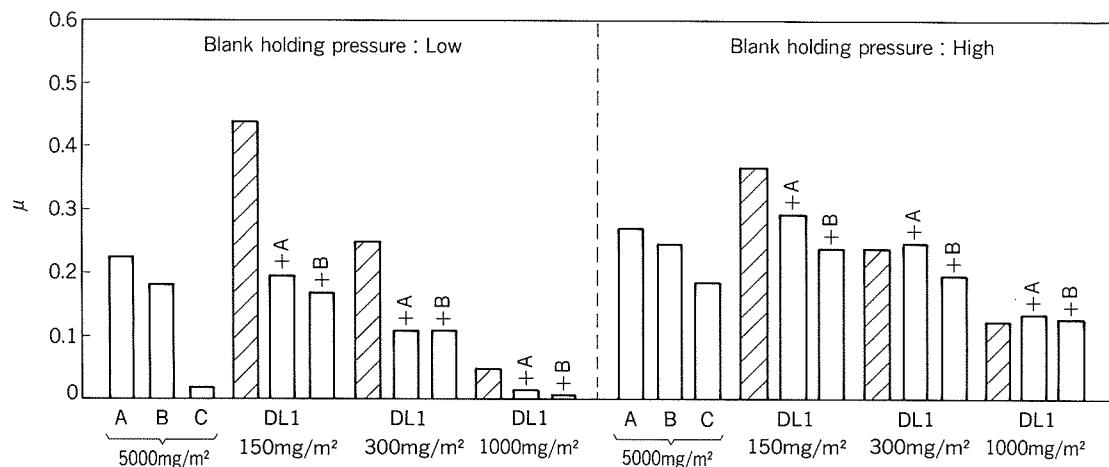
DL1塗布量と $\mu$ 値の関係は面圧及び潤滑油上塗りの有無にかかわらず、DL1塗布量が多いほど $\mu$ 値が低かった。DL1の $\mu$ 値を比較潤滑油の $\mu$ 値と比べると、DL1単独の場合、低面圧試験においては、塗布量300mg/m<sup>2</sup>までは比較潤滑油より高いが、1000mg/m<sup>2</sup>では高粘度のC油よりは高いものの、低粘度のA油及びB油よりはるかに低くなかった。一方、高面圧試験においては、塗布量150mg/m<sup>2</sup>では比較潤滑油より高いが、300mg/m<sup>2</sup>で低粘度のA油及びB油より低くなり、1000mg/m<sup>2</sup>では高粘度のC油よりも低くなかった。

DL1に潤滑油が上塗りされた場合は、低面圧試験においては、DL1塗布量にかかわらずDL1単独の場合より $\mu$ 値が低くなかった。DL1塗布量1000mg/m<sup>2</sup>の上にA油またはB油が上塗りされた場合の $\mu$ 値は、高粘度のC

Table 3  $\mu$ -values of oil lubricants by the sliding lubricity test.

Lubricant	Viscosity mm <sup>2</sup> /s	BHP <sup>(1)</sup> : Low			BHP <sup>(1)</sup> : High		
		150mg/m <sup>2</sup>	300mg/m <sup>2</sup>	5000mg/m <sup>2</sup>	150mg/m <sup>2</sup>	300mg/m <sup>2</sup>	5000mg/m <sup>2</sup>
Maker oil	A	4	0.29	0.27	0.23	0.31	0.28
	C	92	0.26	0.23	0.02	0.28	0.24
	X1	2	0.37	0.36	0.32	0.43	0.38
	X2	4	—	0.32	0.29	—	0.34
	Y1	6	—	0.35	—	—	0.37
	Y2	17	—	0.27	—	—	0.39
	Z1	5	0.29	0.28	—	—	0.32
	Z2	10	0.30	0.26	—	—	0.30
	Z3	17	0.27	0.23	—	—	0.24
	Z4	21	0.36	0.31	—	—	0.41
Experimental oil	B	5	0.25	0.24	0.18	0.28	0.26
	E1	5	0.37	0.35	—	0.39	0.36
	E2	5	0.38	0.37	—	0.48	0.41
	E3	6	0.37	0.36	—	0.45	0.40

(1) : Blank holding pressure

Fig. 4  $\mu$ -values of DL1 and control oils by the sliding lubricity test.

油より低くなった。一方、高面圧試験においては、低面圧試験におけるほどDL1単独の場合に比較して $\mu$ 値は低下せず、DL1塗布量300及び1000mg/m<sup>2</sup>では、A油が上塗りされた場合には、わずかながら $\mu$ 値が高くなつた。上塗り油について比べると、面圧及びDL1塗布量にかかわらず、A油が上塗りされた場合よりB油が上塗りされた場合の方が $\mu$ 値は低かった。

Fig. 5にDL1を塗布したすべり潤滑性試験片の摺動面を、DL1単独の場合及び潤滑油が上塗りされた場合について示す。低面圧試験片においては、DL1単独の場合も潤滑油が上塗りされた場合も、摺動面にはDL1が十分に残存していた。一方、高面圧試験片においては、DL1塗布量150mg/m<sup>2</sup>では、上塗り油の有無にかかわらずDL1は残存していなかった。このような場合は、上

塗り油の効果があるとみられ、DL1単独では摺動面に焼き付きとみられる線状痕が無数に観察されたが、潤滑油が上塗りされた場合はほとんどみられなかつた。DL1塗布量1000mg/m<sup>2</sup>では、DL1単独の場合は十分に残存していたが、潤滑油が上塗りされた場合はわずかしか残存していなかつた。摺動面の様子と $\mu$ 値を対応させるとDL1が効果を発揮するためには摺動面にある程度残存することが必要であると考えられた。潤滑油が上塗りされた場合は高面圧下においてDL1が摺動面に残存しにくくなるため、DL1にとっては不利になるが、上塗りされた潤滑油による潤滑効果が加算されるので、DL1単独の場合と比較して潤滑性が大幅に低下することはない。しかしながら、加算される潤滑効果を考えれば、上塗り油すなわち洗浄油は潤滑性良好なものが望ましい。

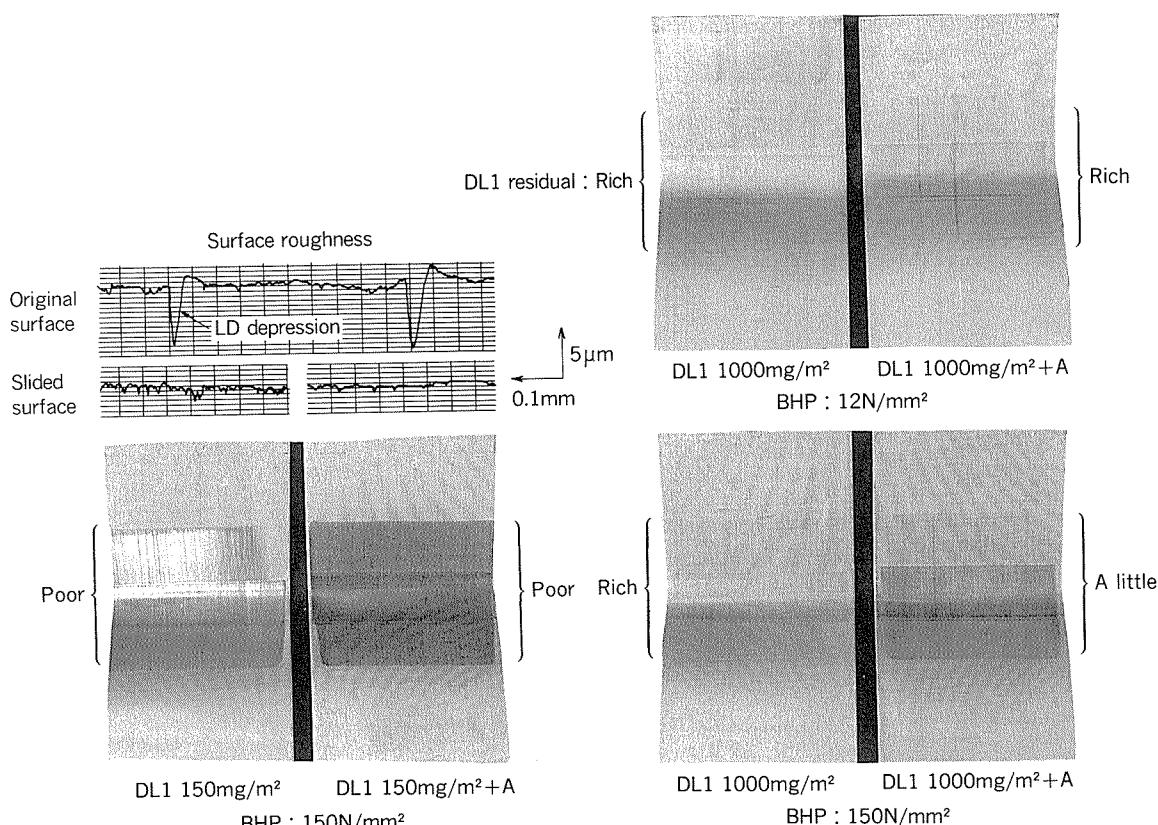


Fig. 5 Appearances of DL1-coated specimens after the sliding lubricity test.

#### 4.2 円錐台成形試験

Fig. 6 に DL<sub>1</sub> 単独の場合の割れ限界及びしわ限界を比較潤滑油のそれらとともに示す。比較潤滑油の割れ限界は、C 油 > B 油 > A 油となり、高粘度の C 油が最も高かった。DL 1 については、塗布量 150mg/m<sup>2</sup> では低粘度の A 油とほぼ同等であったが、300mg/m<sup>2</sup> では高粘度の

C 油よりかなり高くなり、1000mg/m<sup>2</sup> では、A 油を塗布した SPCC と同等以上にまで向上した。一方、しわ限界は割れ限界が高いほど低かった。割れ限界としわ限界の交点の成形深さ、すなわち、割れもしわもなく成形し得る最大成形深さは、DL 1 については 2 ~ 3 mm ずつではあるが塗布量が多いほど大きかった。

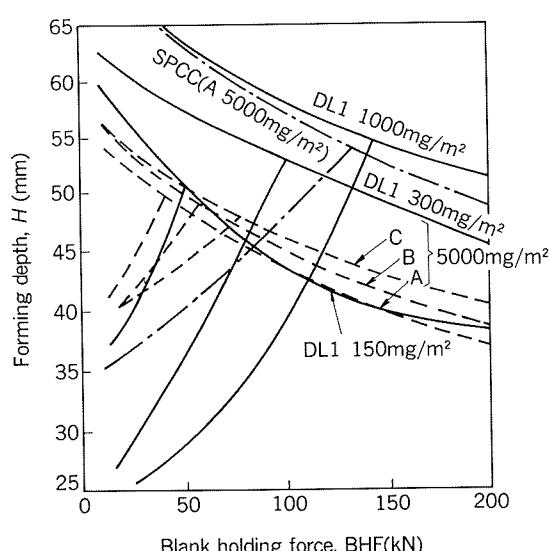


Fig. 6 Fracture and wrinkle limits of DL1 and control oils by the conical plateau forming test.

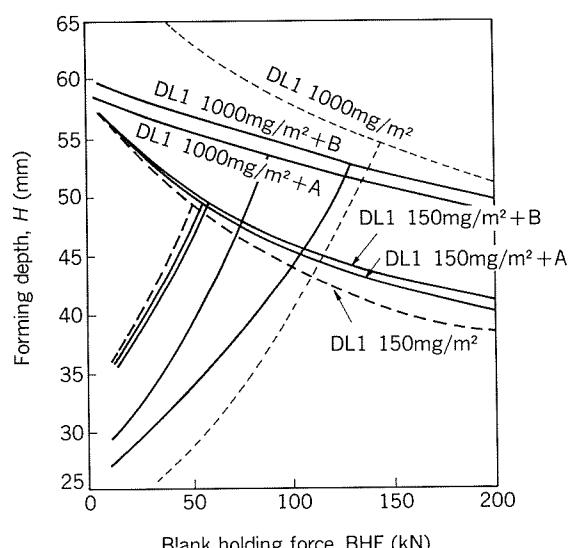


Fig. 7 Fracture and wrinkle limits of DL1 overlaid with oil A or B by the conical plateau forming test.

前掲のFig. 4 に示したように、DL 1 は塗布量が多いほど潤滑性が向上し、ダイフェース上での摩擦係数が小さくなるので、材料のダイキャビティへの流入が容易になり、パンチ肩部の荷重負担を軽減する。したがって、割れ限界は向上したが、ダイ R 部に近い側壁部円周方向の圧縮変形量がより大きくなるためしわを発生しやすくなり、しわ限界は低下したと考えられる。塗布量が多いほど最大成形深さが大きかったのは、パンチ面の潤滑性が向上することによって、張出成形限界が向上したためであろう。

Fig. 7 に DL 1 に潤滑油が上塗りされた場合の割れ限界及びしわ限界を、DL 1 単独の場合と比較して示した。DL 1 に A 油または B 油が上塗りされた場合、DL 1 塗布量 $150\text{mg/m}^2$ では、潤滑油が上塗りされたことによって割れ限界が向上したが、DL 1 塗布量 $1000\text{mg/m}^2$ では低下した。いずれの場合も A 油が上塗りされた場合より B 油が上塗りされた場合の方が、割れ限界は高かった。

なお、円錐台成形試験におけるしわ押え面圧は $1.2\sim4.8\text{N/mm}^2$ であり、すべり潤滑性の低面圧試験と同等もしくはそれ以下であったが、得られた結果はどちらかというと高面圧試験の結果と対応している。

#### 4.3 ドアアウター実プレス試験

Fig. 8 に実プレス試験におけるドアアウターパネル成

形品の外観と割れの例を示す。プレス成形で発生したくびれまたは割れは、立壁のパンチ肩またはダイ肩、あるいはドアノブ部及びキャラクタラインの端部であった。立壁部は、フランジからの流入による絞りを主体とした成形であるのに対して、ドアノブ及びキャラクタライン部は、ダイ側からパンチ側への張出を主体とした成形である。

Fig. 9 にドアアウターパネル割れ発生部近傍の断面形状を示す。パンチ肩半径は、直辺部では $9\text{mm}$ 、コーナー部では $15\text{mm}$ であり、ダイ肩半径は一律 $5\text{mm}$ である。アルミニウム合金板のプレス成形におけるダイ肩半径は、直辺部では $5\sim7t$ 、コーナー部では $6\sim12t$  ( $t$ : 板厚=1 mm) が適当とされている<sup>⑥)</sup>ので、本成型のダイ肩半径が極端に小さいわけではないが、全周にハーフビード<sup>⑥)</sup>が設けられており、流入が抑制されるため割れを発生しやすくなっていると考えられる。一方、ドアノブ及びキャラクタライン部において割れを発生した箇所の肩半径は、それぞれ $2.5$ 及び $1.5\text{mm}$ であり、パネル全体の中でも極めて小さい箇所であった。

Table 4 にくびれまたは割れに及ぼす潤滑条件としわ押え力の影響を示す。

割れを発生せずに成形し得る最大のしわ押え力を割れ発生限界しわ押え力とし、割れもくびれもなく成形し得

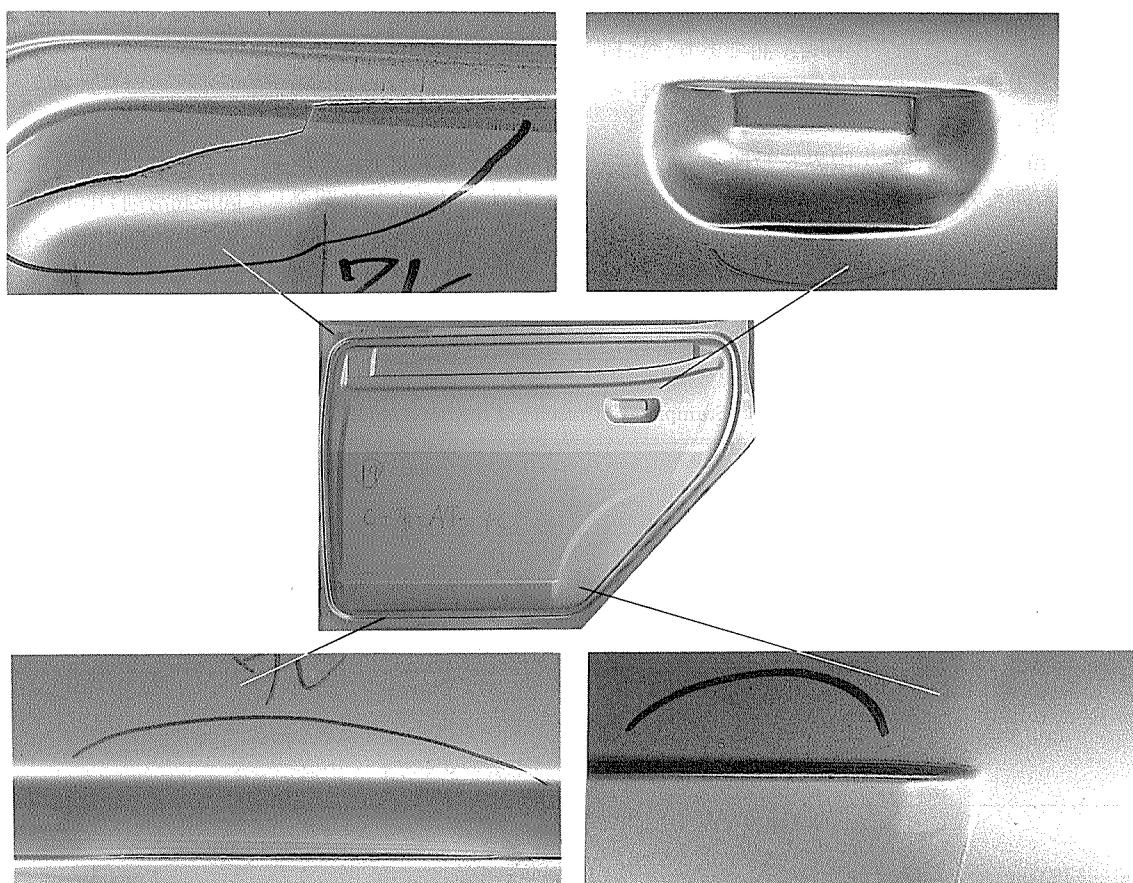


Fig. 8 Appearances of the door-outer panel and the fractured portions.

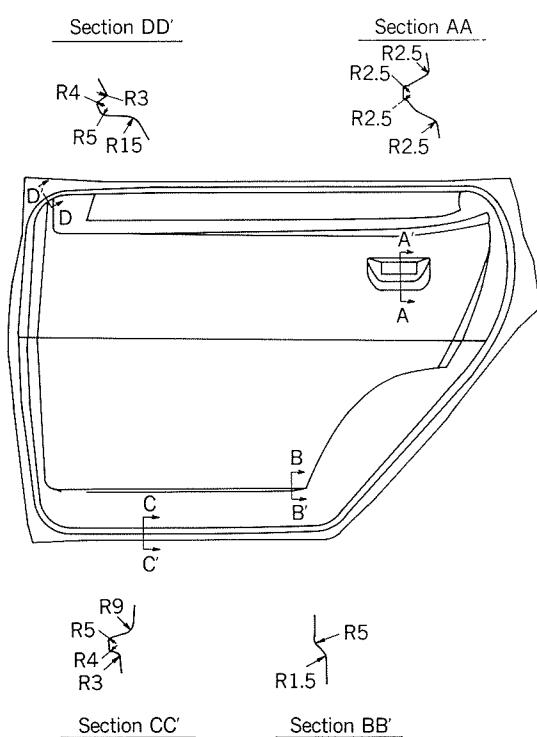


Fig. 9 Sectional forms of the fractured portions in the door-outer panel.

る最大のしわ押え力をくびれ発生限界しわ押え力として評価すると、比較潤滑油 A, B 及び C について、割れ発生限界しわ押え力は、C 油 > B 油 > A 油であり、高粘度の C 油が最も大きかったが、くびれ発生限界しわ押え力は C 油 = B 油 > A 油であった。DL 1 単独の場合は、塗布量 150mg/m<sup>2</sup>では、割れ発生限界しわ押え力とくびれ発生限界しわ押え力に差がなく、いずれも A 油と同等であった。塗布量 1000mg/m<sup>2</sup>では割れ発生限界しわ押え力は C 油と同等であったが、くびれ発生限界しわ押え力は C 油より大きかった。DL 1 に潤滑油が上塗りされた場合は、DL 1 塗布量 150mg/m<sup>2</sup>では割れ発生限界し

わ押え力、くびれ発生限界しわ押え力とも、DL 1 単独の場合より向上した。DL 1 塗布量 1000mg/m<sup>2</sup>では上塗りされる潤滑油が B 油の場合は向上したが、A 油の場合は割れ発生限界しわ押え力が低下した。

Table 4 の結果は、C 油の割れ発生限界しわ押え力が大きいことを除けば、円錐台成形試験における割れ限界の大小とほぼ対応している。円錐台成形試験における割れ限界は、絞り成分の影響が大きいのに対して、ドアアウター実プレス試験では、割れの限界が主としてドアノブ及びキャラクターライン部の割れで決まっているため張出成分の影響が大きいが、いずれの場合も DL 1 を 1000mg/m<sup>2</sup> 塗布することによって、高粘度油と同等以上の割れ防止効果が得られている。

ドアアウター実プレス試験におけるしわ押え面圧は、しわ押え力をフランジ部全体で受けるとすれば平均 3 ~ 7 N/mm<sup>2</sup> であり、ハーフビード面だけを受けるとしても平均 6 ~ 14 N/mm<sup>2</sup> であった。すなわち、いずれにしても、しわ押え面圧はすべり潤滑性の低面圧試験の範囲であったが、結果については、円錐台成形試験と同様に高面圧試験結果とよく対応している。これは、フランジ部が、円錐台成形では円周方向の圧縮変形を受けながら工具面をすべり、ドアアウター実プレス成形ではビード部での曲げ戻し変形を受けながら工具面をすべるため、すべりの機構がすべり潤滑性試験のそれと異なり、極めて厳しい状況にあるためと考えられる。

## 5. まとめ

自動車ボディ用アルミニウム合金板のプレス成形性を向上させるために開発した固体潤滑剤 DL 1 の潤滑性をすべり潤滑性試験で調査し、その効果を円錐台成形試験とドアアウターの実プレス試験によって確認した。得られた結果は以下のようである。

(1) DL 1 の潤滑性は、塗布量が多いほど向上し、そ

Table 4 Stamping test results of the door-outer panel.

Lubricant		Blank holding force (kN)					
DL1	Oil	400	500	600	700	800	900
-	A						Fracture
	B						Non-trouble
	C						Necking
150mg/m <sup>2</sup>	-						Fracture
	A	Non-trouble	Necking				Fracture
	B						Necking
1000mg/m <sup>2</sup>	-						Necking
	A	Non-trouble			Necking		Fracture
	B						Necking

の割れ防止効果は、塗布量 $150\text{mg/m}^2$ では洗浄油として用いられる低粘度油と同程度でしかなかったが、塗布量 $1000\text{mg/m}^2$ では高粘度油より優れていた。

(2) プレス前の板表面の洗浄工程において DL 1 に洗浄油が上塗りされた場合の影響は、DL 1 の塗布量及び上塗りされた洗浄油の種類によって、よい方に働く場合と悪い方に働く場合とがあった。これは、洗浄油を上塗りした場合は、高面圧下において摺動面に DL 1 が残存しにくかったことから、洗浄油の潤滑効果が加わるものDL 1 自体の潤滑効果は減少するためである。したがって、上塗り油すなわち洗浄油は潤滑性良好なものが望ましい。

(3) 円錐台成形試験及びドアアウター実プレス試験のしづ押え面圧は、すべり潤滑性の低面圧試験の範囲であつ

たが、結果は高面圧試験のそれと対応した。これは、変形を受けながらすべり込む円錐台成形試験及びドアアウター実プレス試験の方が、すべり潤滑性試験に比べてより過酷であるためと考えられる。

#### 文 献

- 1) 田中俊章ら：製鉄研究, 276 (1972), 96.
- 2) 泉 総一, 伊藤吉司, 三国 修：製鉄研究, 276 (1972), 99.
- 3) 西原 実, 新井哲三, 須藤忠三, 林 豊：住友金属, 27 (1975), 96.
- 4) 花畑浩喜ら：住友金属, 42-5 (1990), 60.
- 5) 竹島義雄, 斎田達也, 宇都秀之：本誌, 32 (1991) 39.
- 6) 軽金属協会：自動車のアルミニ化技術ガイド—成形編—，軽金属協会, (1981), 27.

論 文

クロム酸クロメート皮膜生成に及ぼす  
pH 及び電位の影響\*

伊藤秀男\*\* 小山高弘\*\*  
清谷明弘\*\* 西尾正浩\*\*

Effect of pH and Potential on  
Chromic Chromate Coating

Hideo Ito, Takahiro Koyama,  
Akihiro Kiyotani and Masahiro Nishio

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# クロム酸クロメート皮膜生成に及ぼす pH 及び電位の影響\*

伊藤秀男\*\* 小山高弘\*\*  
清谷明弘\*\* 西尾正浩\*\*

## Effect of pH and Potential on Chromic Chromate Coating

Hideo Ito, Takahiro Koyama,  
Akihiro Kiyotani and Masahiro Nishio

Chromate conversion coating is commonly used as surface pretreatment for painting of aluminium.

The formation reaction of chromic chromate conversion consists of redox reaction, neutralization by pH rising and film formation by precipitation.

The effects of pH and potential in conversion solution on coating rate and mud-cracked coating film were investigated in accelerated chromic chromate conversion solution.

- (1) Coating rate was accelerated by pH descending and critical potential, which had a maximum coating rate, existed at  $-0.6 \sim -0.7$ V vs. SCE.
- (2) Mud-cracked coating film was increased with the coating rate.
- (3) The amount of flaked off coating film by wiping off was increased with acceleration of the coating rate.
- (4) The coating rate and potential in the conversion solution were affected by coupling of a different metal with aluminium.

### 1. はじめに

クロム酸クロメート皮膜は、アルミニウム及びアルミニウム合金の耐食性及び塗膜密着性などの向上に優れているので、塗膜下地として広く用いられている<sup>1,2)</sup>。

自動車用材料の塗装下地としても使用されており、Al-Fe複合ボディ表面処理ラインに予め別ラインで処理したものと組合せて使用する例もある<sup>3)</sup>。

この場合、クロム酸クロメート皮膜は、自動車のリン酸亜鉛処理ラインでは溶解・除去されずに次の電着塗装

の下地皮膜として適用される。

クロム酸クロメート皮膜の生成は、酸化還元反応とpH上昇による沈澱皮膜形成反応であり、アルミニウム合金の組成の違い、処理液成分の変動及び異種金属との接触によって皮膜生成量や生成皮膜の皮膜特性などが変化し易い。

一方、クロム酸クロメート皮膜の生成量及び品質特性のコントロールは化成処理液のpH及び濃度によってなされているが、皮膜生成の反応メカニズムに基づく検討は少ない。

ここでは、クロム酸クロメート皮膜生成に及ぼす基材の電位及び処理液のpHの影響を調べ、皮膜生成量及び皮膜特性について考察した。

\* 軽金属学会第78回春期大会（1990年5月15日、於・仙台市）にて一部発表、及び本誌、32(1991) 74に一部掲載

\*\* 技術研究所化学研究部

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材及びクロム酸クロメート処理

#### 2.1.1 供試材

供試材は、自動車ボディパネル用アルミニウム合金で、化学成分をTable 1に示した。

#### 2.1.2 クロム酸クロメート処理

クロム酸クロメート処理工程及び条件は次の通りであった。

- (1) 脱脂：アルカリ性脱脂剤（サーフクリーナー53、日本ペイント(株)製）5 wt%，温度50°Cで4 min 浸漬。
- (2) 水洗：水道水の流水中で洗浄。
- (3) スマット洗浄：硝酸 5 wt%，室温で20s 浸漬。
- (4) 水洗：水道水の流水中で洗浄。
- (5) 化成処理：促進型クロム酸クロメート（アルサーフ1200、日本ペイント(株)製）0.3wt%，Table 2に示す条件で処理。
- (6) 水洗：水道水の流水中で洗浄。
- (7) 乾燥：熱風循環炉中、80°Cで10min 乾燥。

#### 2.1.3 化成処理液のpH調整

pHは、0.1mol/l硝酸及び0.1mol/l水酸化ナトリウム溶液を用いてTable 2に示す条件に調整した。

#### 2.1.4 供試材の電位の測定及び調整

供試材の電位は、北斗電工製ポテンショスタット HA 501によって測定及びTable 2に示す条件にコントロールした。

Table 1 Chemical composition of aluminium alloy. (wt%)

Cu	Mg	Zn	Al
0.34	4.4	0.06	Bal.

Table 2 Conversion coating conditions.

Items	Condition
Immersion time	90
Solution temperature (°C)	40
pH	1.6, 1.8, 2.0, 2.2
Potential (V vs. SCE)	-0.6, -0.7, -0.8, -0.9

Table 3 Chemical properties of conversion coating solutions.

Solution	pH	total Cr (g/l)	Cr <sup>+6</sup> (g/l)	Fe (g/l)	Al (g/l)
A	2.1	0.6	0.6	0.1	ND
B	1.8	0.7	0.4	0.2	0.6

## 2.2 クロム酸クロメート皮膜の調査

### 2.2.1 皮膜生成量

蛍光X線分析により供試材の付着クロム量( $T_{Cr}$  mg/m<sup>2</sup>)を測定した<sup>4)</sup>。

### 2.2.2 皮膜剥離量

キムワイプを用いてクロム酸クロメート皮膜を拭き取り、残存する付着クロム量から皮膜剥離量を求めた。

### 2.2.3 形態観察

クロム酸クロメート皮膜の形態観察は、日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

### 2.2.4 皮膜成分

皮膜成分は、パーキン・エルマー社のオージェ電子分光分析(AES)装置で調べた。

## 3. 実験結果

### 3.1 クロム酸クロメート皮膜の生成量及び皮膜特性

溶液のpH及び供試材の電位をコントロールしない場合の、浸漬時間に対する皮膜生成量の結果をFig. 1に、及び供試材の電位の経時変化をFig. 2に示した。

なお、化成処理液はTable 3に示したA、Bの2種類を用いた。A液はアルサーフ1200、0.3%新液であり、B液はアルサーフ1200を補給しつつ、アルミニウムを連続処理した使用液である。

Fig. 1でみられるように、A液の皮膜生成速度はB液の約1/2であった。またFig. 2のように、A液での自然電極電位は、B液に比べて、初期の電位低下速度が小さく、電位極小値が低くなっている、また一定時間後の安定電位も低かった。

これらは、化成処理液のpH及びCr<sup>+6</sup>、Alなどの液組成の影響によると考えられた。

### 3.2 皮膜特性に及ぼすpH及び電位の影響

B液のpH及び電位をTable 2に示した条件でコント

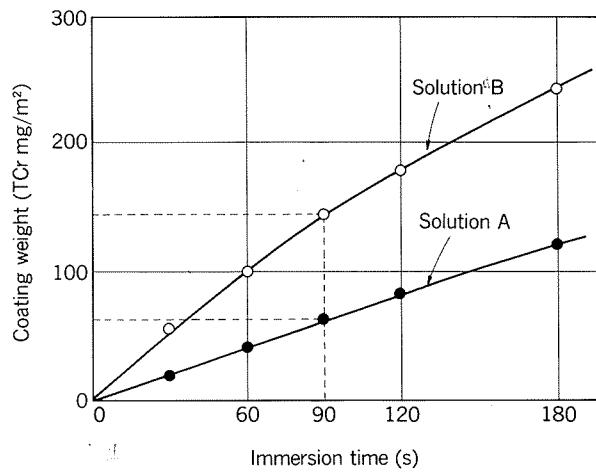


Fig. 1 Coating weight formed in conversion coating solutions.

● : Solution A which is new

○ : Solution B which was used

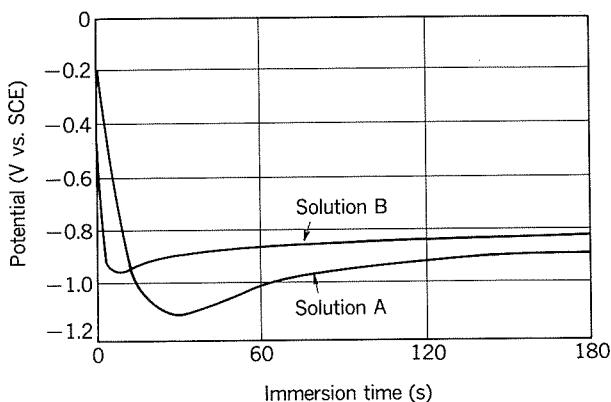


Fig. 2 Potential variation of aluminium during the coating formation in conversion coating solutions.

ロールし、皮膜生成量及び皮膜剥離量を測定した。

皮膜生成量に及ぼすpH及び電位の影響をFig. 3に、皮膜生成量と皮膜剥離量との関係をFig. 4に示した。

化成処理時間が一定で同電位の場合、pHが低いほど皮膜生成量が多く、また電位が-0.6～-0.7V vs. SCEの間に皮膜生成量の極大値があった。

皮膜剥離量は、皮膜生成量が100mg/m<sup>2</sup>まではほとんど認められないが、それ以上では皮膜生成量に比例して増加した。

### 3.3 形態観察

化成処理時間が90sの場合のクロム酸クロメート皮膜のSEM観察結果をFig. 5に示した。皮膜生成量とともに表面のクラックの発生が多くなっており、またFig. 5中で皮膜生成量が最も多い(c)をキムワイプによって皮膜を剥離した(d)の表面はクラックが認められなかった。

次に、クラック発生に及ぼす皮膜生成速度の影響を調査するため、皮膜生成速度の異なる条件で同一の皮膜量250mg/m<sup>2</sup>を得た表面のSEM観察結果をFig. 6に示した。クラック発生は、皮膜生成速度が大きいほど多くなった。

### 3.4 皮膜成分

クロム酸クロメート皮膜(皮膜量76mg/m<sup>2</sup>)の深さ方向のAES分析結果をFig. 7に示した。最表面にはFe, Cが多く、中間層はCr, O及び酸化物のAlが多くなっていた。なお、最表面のCは、皮膜組成に直接関与しない汚染によるものも含まれると考えられた。

## 4. 考 察

### 4.1 皮膜生成反応

クロム酸クロメート皮膜生成反応は、次のように考えられている<sup>1)</sup>。

#### ①クロム酸の解離

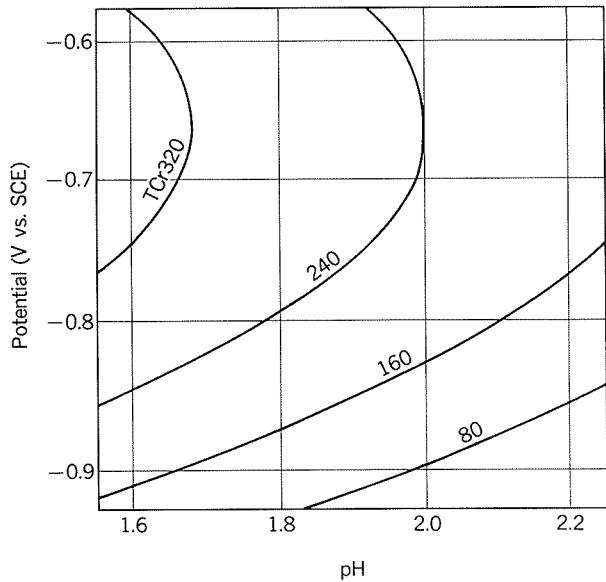
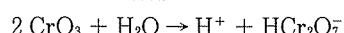


Fig. 3 Effect of pH and potential on coating weight as total Cr content. (TCr mg/m<sup>2</sup>)  
Solution B, Immersion time 90s

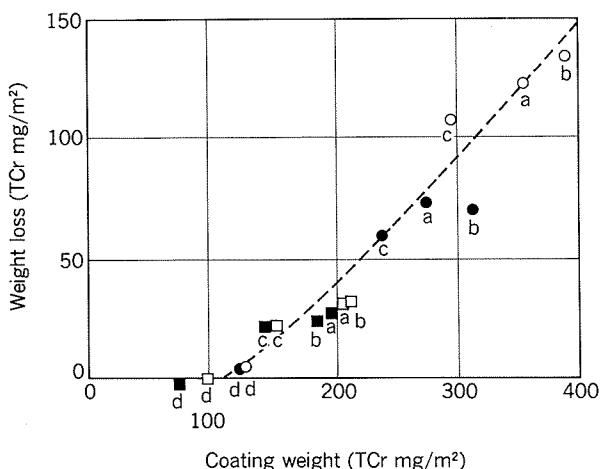
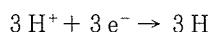


Fig. 4 Relationship between coating weight and weight loss.  
Solution B, Immersion time 90s  
○: pH 1.6, ●: pH 1.8, □: pH 2.0, ■: pH 2.2  
a: -0.6V vs. SCE, b: -0.7V vs. SCE,  
c: -0.8V vs. SCE, d: -0.9V vs. SCE

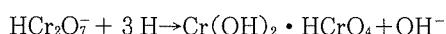
#### ②アルミニウムのアノード溶解反応



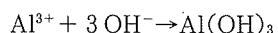
#### ③H<sup>+</sup>イオンの還元反応



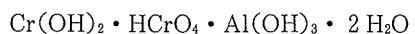
#### ④Cr<sup>6+</sup>の還元反応



#### ⑤水酸化アルミニウムの析出反応



また、皮膜組成物は次のように考えられている。



一方、促進型クロム酸クロメートは①～⑤の他に次の

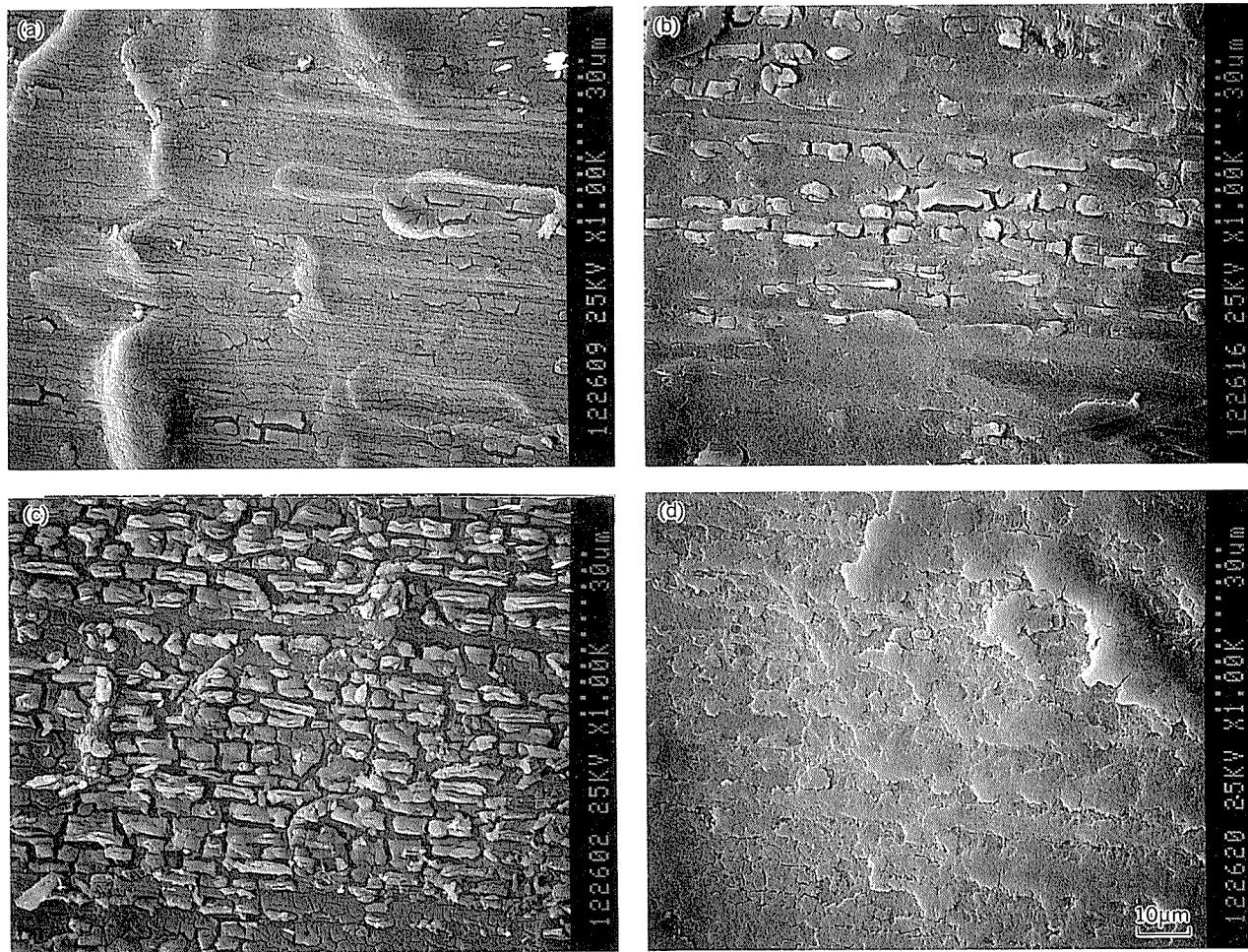


Fig. 5 SEM images of conversion coating formed in solution B.

(a) : pH 16, Potential  $-0.9\text{V}$ , Coating weight  $129\text{mg}/\text{m}^2$

(b) : pH 22, Potential  $-0.8\text{V}$ , Coating weight  $142\text{mg}/\text{m}^2$

(c) : pH 16, Potential  $-0.6\text{V}$ , Coating weight  $353\text{mg}/\text{m}^2$

(d) : (c) wiped off, Weight loss  $121\text{mg}/\text{m}^2$

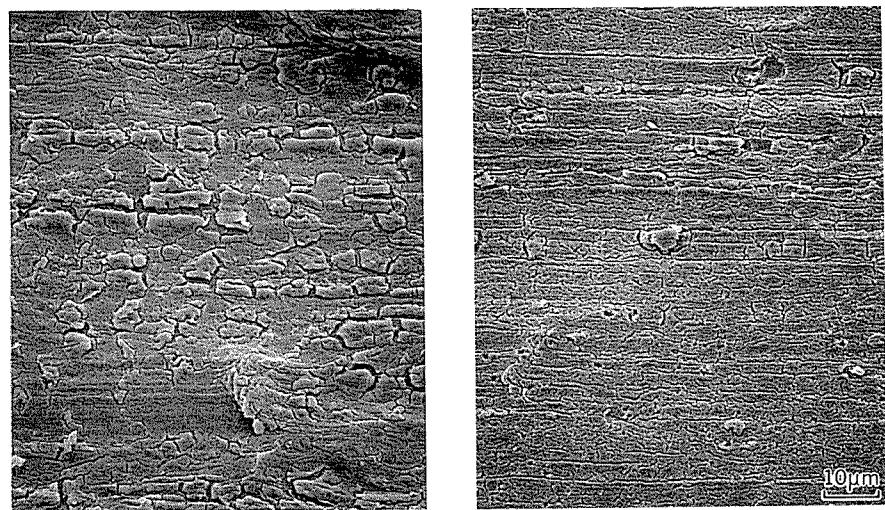


Fig. 6 SEM images of conversion coating formed in solution B at two different coating rates.

(a) :  $2.8\text{mg}/(\text{cm}^2\text{s})$ , (b) :  $1.4\text{mg}/(\text{cm}^2\text{s})$ , Coating weight of (a) and (b) :  $250\text{mg}/\text{m}^2$

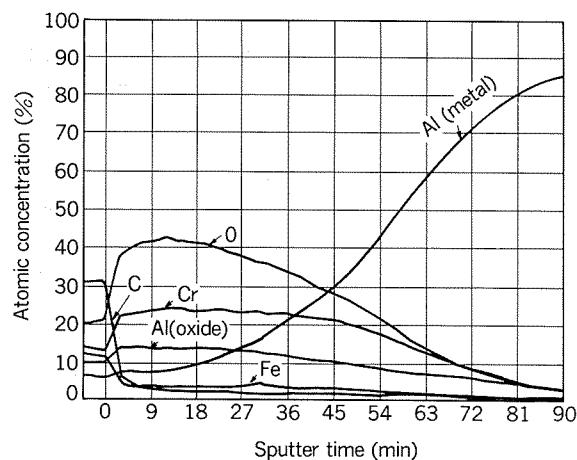
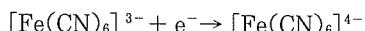


Fig. 7 AES depth profile (C, O, Al, Fe, Cr) of conversion coating.

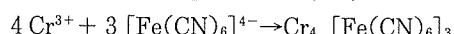
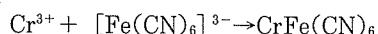
Solution B, pH 2.2, Potential -0.9V vs. SCE, Coating weight 76mg/m<sup>2</sup>

反応も生じると考えられている<sup>5)(6)(7)</sup>。

⑥ [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>の還元反応



⑦ フェロシアン化物及びフェリシアン化物の析出反応



この場合の皮膜組成物は次のように考えられている。

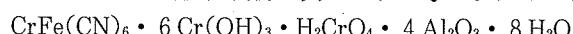


Fig. 3 に示したように、皮膜生成速度は pH が低いほど大きく、また電位が -0.6 ~ -0.7V vs. SCE の間で極大値を示した。

供試材の電位が貴になるほど②のアルミニウムのアノード溶解反応速度は大きくなるが、生成した皮膜がアルミ

ニウム基材の溶解と共に溶液中に消滅するために皮膜生成速度の極大値を示す電位が存在すると考えられる。

Fig. 8<sup>8)</sup>に示すように、アルミニウムの溶解は pH 2 以下で急激に增加するので、生成した皮膜がアルミニウム基材の溶解に伴い溶液中に消滅することが考えられる。また、クロム水酸化物の溶解も pH 1.5 以下で急激に増加するので、生成した皮膜の再溶解が考えられる。従って、電位と同様に皮膜生成速度の極大値を示す pH が 1.6 以下に存在すると思われる。

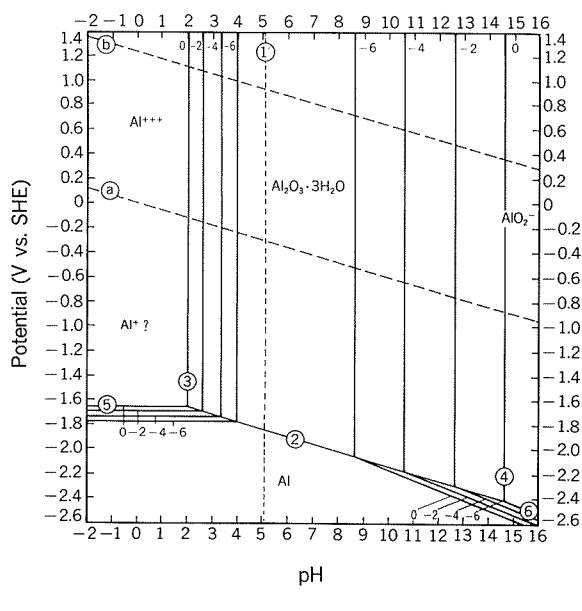
D. J. Arrowsmith らは、皮膜生成速度に及ぼす Al などの基材から溶出する金属イオンの影響を検討し、リン酸クロメート溶液中の Al イオン濃度 0.3 ~ 0.5g/l において皮膜生成速度及び自然電極電位の極大値を示すことを見出している<sup>9)</sup>。なお、Fig. 2 の自然電極電位の経時変化において、初期の急激な電位低下は表面酸化皮膜の破壊及び Al の溶解を示し、自然電極電位が貴に移行して安定する現象はクロメート皮膜がほぼ一定速度で生成していることを示すものと考えられている<sup>9)</sup>。

#### 4.2 異種金属の影響

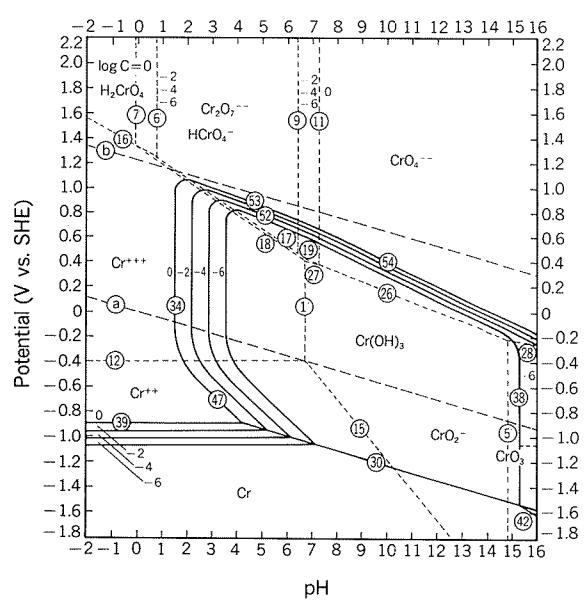
追加実験により、アルミニウムを Zn, Mg 及びステンレスとカップルにした場合の皮膜生成量を Table 4 に、電位の経時変化を Fig. 9 にそれぞれ示す。

皮膜生成量は、アルミニウム単独の場合に比べて、Zn 及び Mg とのカップルでは減少し、ステンレスとのカップルでは増加した。

アルミニウム単独に比べて、カップルにしたアルミニウムの電位は、Zn の場合若干低くなり、Mg の場合極めて低下した。一方、ステンレスの場合はかなり高くなつた。以上から、異種金属とのカップルによるアルミニウムの電位変動が皮膜生成反応に影響すると考える。



(a) Aluminium



(b) Chromium

Fig. 8 Potential-pH equilibrium diagram in water at 25°C.<sup>8)</sup>

Table 4 Coating weight of conversion films.

No.	Coupling metal with Al	Coating weight ( $\text{TCr mg/m}^2$ )
1	none	122
2	Zn	91
3	Mg	31
4	Stainless steel	246

Solution B, 40°C, 90s

Surface ratio ; metal/Al=1.0

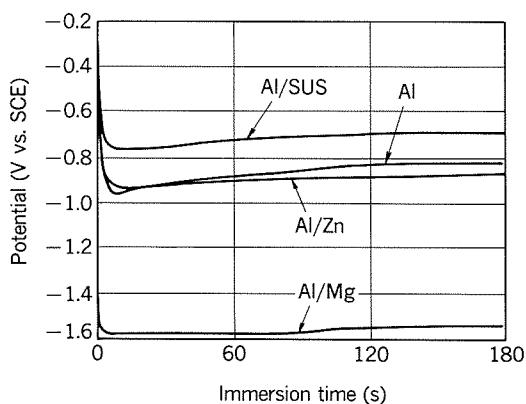


Fig. 9 Effect of coupling metals on potential variations in solution B.

#### 4.3 皮膜の組成及び構造

Fig. 5 及び Fig. 6 に示したように、クラック発生は皮膜生成量、皮膜生成速度と共に増加した。

また、Fig. 7 に示したように、最表面には Fe, C が多く、中間層は Cr, O 及び酸化物の Al が多くなっている。

N. J. Newhard ら<sup>5)</sup>の組成分析の研究、J. A. Treverton ら<sup>6)</sup>の皮膜の XPS 分析の研究から、最表面には  $\text{CrFe}(\text{CN})_6$  及び  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  が、中間層には  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、最下層には  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  及び  $\text{AlOF}$  が存在すると考えられている。

以上のことから、皮膜剥離量の多い皮膜は、Fig. 10 に示すように、クラックの部分が脆く剥離し易い構造を有するものと考えられる。

#### 4.4 皮膜生成量及び品質のコントロール

耐食性及び塗膜密着性の優れたクロム酸クロメート皮膜を生成させるには、皮膜生成速度を過大にしないことが必要である。従って、pH 並びに電位に影響する液組成、温度を適性にコントロールすること、アルミニウム合金の組成及び異種金属の影響に留意することが必要である。

### 5. まとめ

クロム酸クロメート皮膜生成に及ぼす化成処理浴の

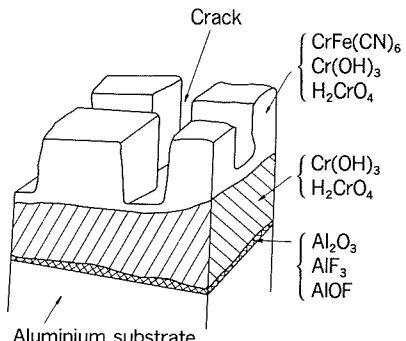


Fig. 10 Model of mud-cracked chromic chromate conversion coatings.

pH 及び電位の影響を実験し、皮膜生成量及び品質のコントロールについて検討し、以下の結論を得た。

- (1) 化成処理時間が一定の場合、pH が低いほど皮膜生成量が多く、また電位は  $-0.6 \sim -0.7 \text{ V}$  vs. SCE の間に皮膜生成量の極大値があった。
- (2) 皮膜剥離量は、皮膜生成量が  $100 \text{ mg/m}^2$  までは僅かであるが、それ以上では皮膜生成量に比例して増加した。
- (3) 皮膜生成量と共に表面のクラックの発生が多くなっていた。キムワイプにより皮膜剥離した表面はクラックが認められなかった。
- (4) 皮膜の AES 分析の結果、最表面には Fe, C が多く、中間層は Cr, O 及び酸化物の Al が多くなっていた。
- (5) アルミニウムを Zn, Mg 及びステンレスとカップルにした場合、皮膜生成量は、アルミニウム単独の場合に比べて、Zn 及び Mg とのカップルでは減少し、ステンレスとのカップルでは増加した。また、アルミニウムの電位は、アルミニウム単独に比べて、Zn とのカップルの場合では若干低く、Mg との場合では極めて低下し、ステンレスとの場合ではかなり高くなかった。これは、アルミニウムの電位変動が皮膜生成反応に影響するためであると考えられる。

以上の結果から、クロム酸クロメート処理においては、pH 並びに電位に影響する要因によりクロム酸クロメート皮膜の皮膜量及び皮膜構造を制御することが可能である。

#### 文 献

- 1) 金子秀昭：実務表面処理技術，35(1), 283.
- 2) 安原清忠：軽金属，40(1990), 753.
- 3) 特開昭61-96074
- 4) 一柳昭成：本誌，12(1971), 181.
- 5) N. J. Newhard : Metal Finishing, 70(1972), 49, 66.
- 6) J. A. Treverton and Davies : Metals Technology, October(1977), 480.
- 7) T. Drozda : Corrosion Week Lectures, Apr. (1988), 117.
- 8) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibrium Aqueous Solution*, Pergamon Press, London, (1966).
- 9) D. J. Arrowsmith, J. K. Dennis and P. R. Sliwinski : Trans. Inst. Metal Finishing, 63(1985), 110.

論文

磁気ディスク基板用無電解 Ni-P めっき皮膜に及ぼす  
合金組成の影響

米光 誠\* 平野 清一\*\*  
池田 洋\*

Influence of Chemical Composition of Aluminium  
Substrates on Electroless Ni-P Alloy Plating  
for Magnetic Hard Disks

Makoto Yonemitsu, Seiichi Hirano and Hiroshi Ikeda

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 磁気ディスク基板用無電解 Ni-P めっき皮膜に及ぼす合金組成の影響

米光 誠\* 平野清一\*\*  
池田洋\*

## Influence of Chemical Composition of Aluminium Substrates on Electroless Ni-P Alloy Plating for Magnetic Hard Disks

Makoto Yonemitsu, Seiichi Hirano and Hiroshi Ikeda

The effect of chemical composition of aluminium substrates on the characteristics of electroless Ni-P deposits for magnetic hard disks were studied. The results obtained were as follows:

- (1) The weight loss and roughness after acid treatment were increased in proportion to Zn content of aluminium substrates.
- (2) The zincate deposits depended on Zn and Cu content of aluminium substrates.
- (3) The saturation magnetic flux density of plating film after heat treatment depended on Zn content of aluminium substrates.

### 1. 緒言

情報処理システムの高度化に伴い、より高速で大容量の磁気ディスク装置が要求されている<sup>1)2)</sup>。磁気ディスク装置において、ディスク媒体は最重要機能部品の一つである。ディスク媒体の基板には、非磁性、強度、超精密加工性、軽量及び低価格等の諸特性が要求される<sup>3)</sup>。これらの観点から、現状ではアルミニウム合金が最適と考えられている。また、高密度な磁気記録が可能なめっき法及びスパッタ法によって成膜される連続薄膜媒体には、アルミニウム板表面に、より硬く超精密加工が可能な無電解 Ni-P めっき処理や陽極酸化処理を施した基板が使用されている<sup>4)</sup>。

連続薄膜媒体の下地層の条件としては、次の諸点が満足されねばならない。

- (a) 十分な強度があり、良好な研磨仕上げ面が得られること。
- (b) 後工程で加えられる熱処理でも磁化されないこと。
- (c) 各種のエラーを生じる表面欠陥がないこと。

(d) 長期使用に耐え得る耐食性及び密着性があること。  
無電解 Ni-P めっきは各方面で幅広く使用されているが、このような用途に際しての技術的な諸問題についての報告は少ない。そこで、磁気ディスク基板への無電解 Ni-P めっきの適用を目的として、基板材質、前処理<sup>5)</sup>、めっき処理条件<sup>6)</sup>等が、めっき皮膜の諸特性に及ぼす影響について調査した。本報は、そのうちアルミニウム基板の合金組成が無電解 Ni-P めっき皮膜の特性に及ぼす影響について調査したものである。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

実験には、磁気ディスク用アルミニウム合金として広く用いられている Al-4.5wt% Mg 系合金を基本とし、亜鉛及び銅の添加量を変化させた合金を使用した。また、比較材として 5086 合金、7075 合金も一部に用いた。Table 1 に実験に使用したアルミニウム合金基板の化学成分を示す。これらの合金は、5 インチのサイズで磁気ディスク無電解 Ni-P めっき用に研削仕上げして供試した。

\* 技術研究所化学研究部

\*\* 技術研究所金属材料研究部

Table 1 Chemical compositions of substrate materials.

No.	Chemical composition (wt%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
1	0.04	0.04	<0.01	0.01	4.48	<0.01	<0.01	0.01	bal.
2	0.04	0.04	<0.01	0.02	4.70	<0.01	0.18	0.01	"
3	0.03	0.05	<0.01	<0.01	4.47	<0.01	0.75	0.01	"
4	0.04	0.05	<0.01	<0.01	4.64	<0.01	1.53	0.01	"
5	0.04	0.05	<0.01	<0.01	4.58	<0.01	1.95	0.01	"
6	0.04	0.05	<0.01	<0.01	4.79	<0.01	2.52	0.01	"
7	0.04	0.05	0.17	<0.01	4.73	<0.01	2.03	0.01	"
8	0.04	0.05	0.39	<0.01	4.78	<0.01	2.02	0.01	"
9	0.05	0.06	<0.01	0.31	4.11	0.06	<0.01	0.01	"
10	0.05	0.07	1.39	0.01	2.84	0.14	5.15	0.02	"

Table 2 Pretreatment conditions.

Process	Solution compositions	Operating conditions
Alkaline degreasing	Commercial weak-etching type	60°C, 3 min
Acid etching	5 vol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 vol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70°C, 3 min
Nitric acid treatment	30 vol% HN <sub>3</sub>	RT, 30 s
Zincate	20 g/l ZnO 120 g/l NaOH 2 g/l FeCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O 50 g/l Rochelle salt	RT, 1 min (1 st) RT, 20 s (2 nd)

## 2.2 前処理方法

めっき前処理には、前報<sup>5)</sup>で報告したように5086合金に対してめっき表面の光沢度、表面粗さ及びNi-Pめっき皮膜の密着性が良好である条件を選択した。アルカリ脱脂処理には、弱エッチングタイプの処理浴を使用し、エッティング処理には硫酸りん酸系の処理浴を使用した。詳細な処理条件をTable 2に示す。

## 2.3 めっき処理条件

めっき浴は、市販の磁気ディスク用無電解Ni-Pめっき浴を用い、浴温度85°C、pH4.5で使用し、3 hのめっき処理を施した。

## 2.4 質量変化測定

供試材は、エッティング後及び第2ジンケート処理後に抜き取り、質量変化を電子天秤で測定した。

## 2.5 表面の粗さ測定

エッティング後、第2ジンケート処理後及びめっき表面の粗さは触針式粗さ計を使用して、中心線平均粗さ(Ra)を測定した。測定条件は針先形状R2 μm、荷重9.8 × 10<sup>-5</sup>N、カットオフ0.8mmである。

## 2.6 析出速度測定

めっき皮膜の厚さは、試験片を樹脂に埋め込み、断面を研磨した後に光学顕微鏡(×400)で測定した。

## 2.7 热処理後の磁気特性測定

試験片は10×10mmに切断後、クリーンオーブンを使用して290°Cで1.5h熱処理した。磁気特性の測定は振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer)を使用して、1.59×10<sup>6</sup>A/mの磁場を印加した場合の磁気モーメントを測定し飽和磁束密度(Bs)を求めた。

## 3. 実験結果

### 3.1 エッティング処理の影響

Fig. 1にエッティング処理後の基板中の亜鉛濃度と質量変化の関係を示す。基板中の亜鉛濃度の増加と共にエッティング処理による質量減少が増大する傾向が認められた。亜鉛濃度が約2 wt%で銅を添加した試料7及び試料8(■)ではさらに質量の減少が大きくなった。Fig. 2に基板中の亜鉛濃度とエッティング後の表面粗さ(Ra)の

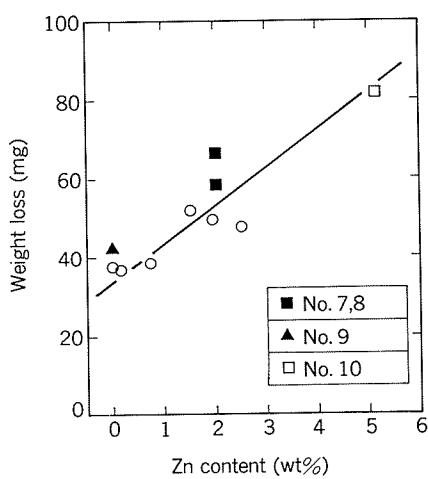


Fig. 1 Effect of Zn content on weight loss in acid etching.

関係を示す。基板中の亜鉛濃度が高いほどエッチング後の表面粗さが大きくなる傾向があった。特に試料10の7075系合金は亜鉛添加量が多いために質量変化が著しく、エッチング後の表面粗さが最も大きくなかった。エッチング後の試料表面をSEMで観察した結果をFig. 3に示す。基板中の亜鉛濃度が高くなるにしたがいエッチングの状態が著しくなっている様子が観察された。亜鉛濃度が0.7 wt%以上では、粒界のみならず粒内もエッチングされ、その程度は亜鉛濃度の増加に関係があった。試料7, 8のように銅を添加した材料は、亜鉛濃度が同一な試料5と類似したエッチング形態であった。

### 3.2 ジンケート処理の影響

基板中の亜鉛濃度とジンケート析出量の関係をFig. 4に示す。亜鉛濃度が高いほど析出するジンケート皮膜が増大する傾向が認められた。亜鉛を含まない試料1及び試料9は、基板中の亜鉛濃度とジンケート析出量の関係に比べ高い析出量になった。また、亜鉛2 wt%に銅を添加した試料7及び試料8でも、同じ亜鉛濃度の試料5に比べジンケート析出量が増大した。Fig. 5に亜鉛濃度とジンケート処理後の表面粗さの関係を示す。Fig. 4に示した亜鉛濃度とジンケート析出量の関係と同様、基板中の亜鉛濃度が高いほど表面粗さが増大する傾向が認められた。ジンケートの析出量が多い銅を添加した試料では、ジンケート処理後の表面粗さは同じ亜鉛濃度の試料と同等であった。ジンケート皮膜表面のSEM観察結果をFig. 6に示す。全ての試料でエッチング後の表面状態を反映しておりエッチャピットがジンケート処理で拡大されているように観察された。

### 3.3 めっき処理の影響

Fig. 7に基板中の亜鉛濃度とNi-Pめっき皮膜厚さの関係を示す。めっき皮膜厚さは、基板中の亜鉛濃度が高いほど厚くなる傾向が認められた。Fig. 8に亜鉛濃度とNi-Pめっき皮膜表面の粗さ( $R_a$ )の関係を示す。めっき表面粗さは、亜鉛を添加していない試料1及び試料9

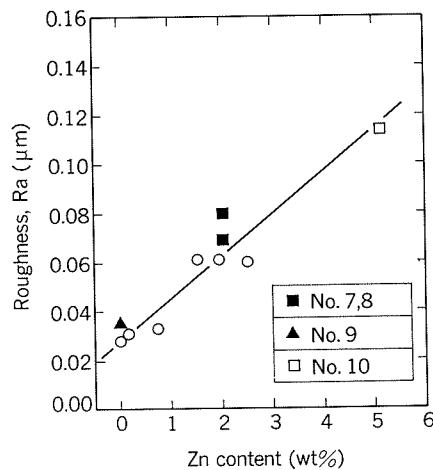


Fig. 2 Effect of Zn content on roughness after acid etching.

で高い値を示した以外は、亜鉛濃度が変化してもほぼ一定の値を示した。Fig. 9に亜鉛濃度と290°C × 1.5h熱処理後の飽和磁束密度の関係を示す。熱処理後の飽和磁束密度は基板中の亜鉛濃度に比例して増大する傾向があった。Fig. 10に試料2, 3及び試料9を90°折曲げ試験によってめっき皮膜の密着力を調査した結果を示す。90°折曲げ試験で外側の面は全ての試料でクラックが均一に入り、試料間の差異は認められなかった。しかし、基板中の亜鉛濃度が低い試料2, 3では折曲げ試験片内面でFig. 10のように密着不良が観察された。

## 4. 考察

磁気ディスク用アルミニウム合金基板としては、当初、無電解Ni-Pめっき皮膜にピンホールが少なく、90°折曲げ時の皮膜の剥離やクラックが認められないとの結果から、7075合金が用いられてきた<sup>7)</sup>。密着性では前報でも述べたように7075合金は5086合金よりも優れている。一方、5086合金は、従来の塗布型ディスク基板に使用してきた実績と合金板製造時に割れにくく耐食性が優ることから無電解Ni-Pめっき処理用の基板にも使用されるようになってきた。

前報<sup>8)</sup>で述べたように磁気ディスク用無電解めっき処理では、基板の材質に適した前処理方法を選定することが重要である。本報告では、磁気ディスク基板用5086合金に対して最適と考えられる前処理方法を採用して、4.5wt%のマグネシウムを含有するアルミニウム合金を基本に亜鉛及び銅を添加して表面状態の変化を調査した。すなわち、前処理条件を固定して基板の材質を変化させたために、亜鉛添加量が多い合金の場合には本来最適な前処理条件が異なっている可能性もあることを注意する必要がある。

磁気ディスクの場合には、鏡面であることが不可欠である。このために、Ni-Pめっき用の基板は予め表面を

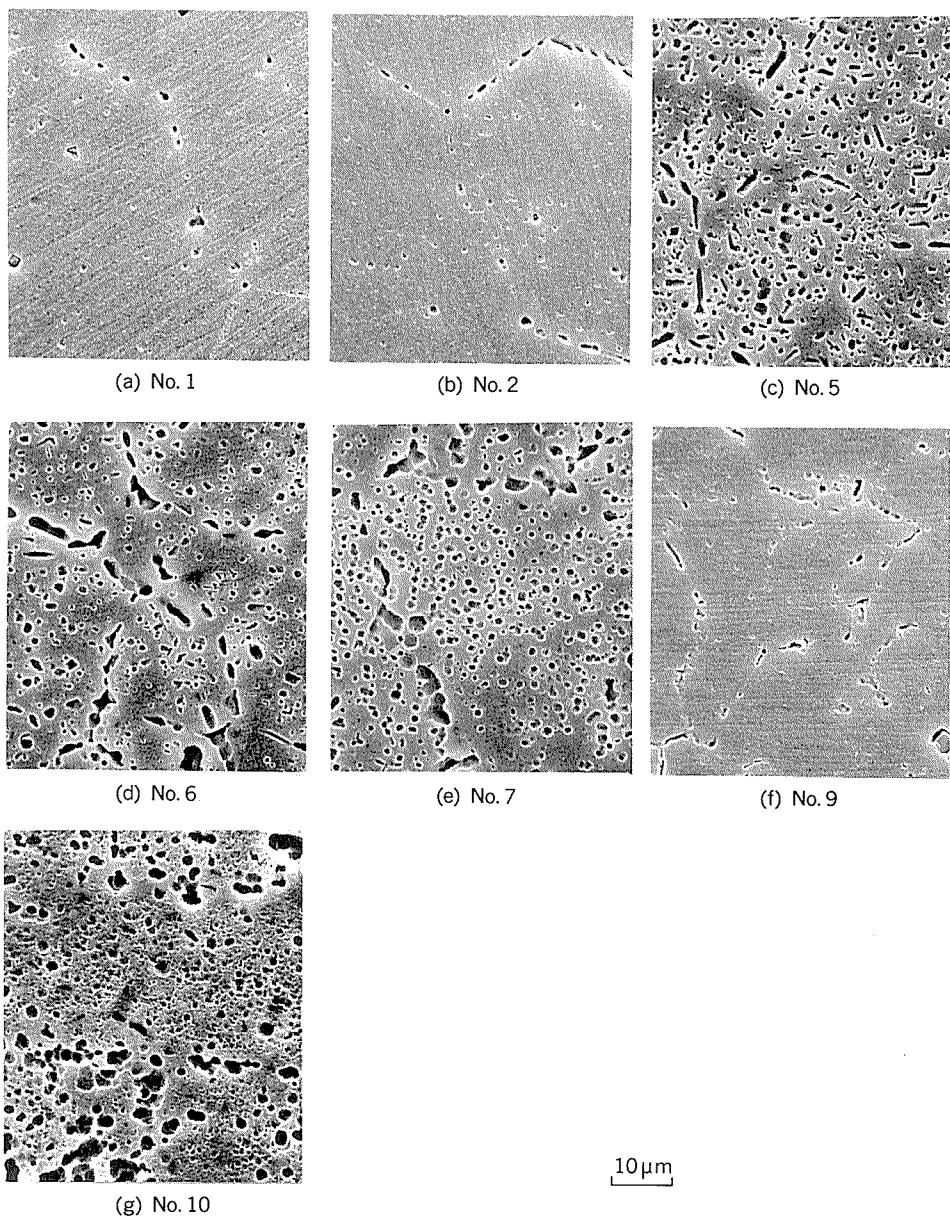
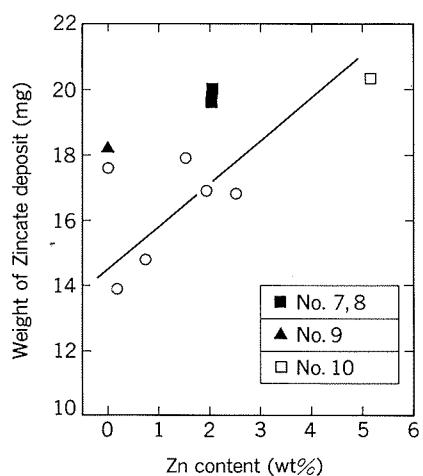
Fig. 3 SEM images of substrates after acid etching. ( $\theta=20^\circ$ )

Fig. 4 Effect of Zn content on weight of 2nd zincate deposit.

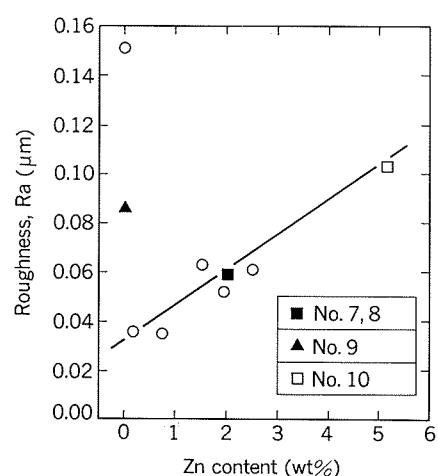


Fig. 5 Effect of Zn content on roughness after 2nd zincate.

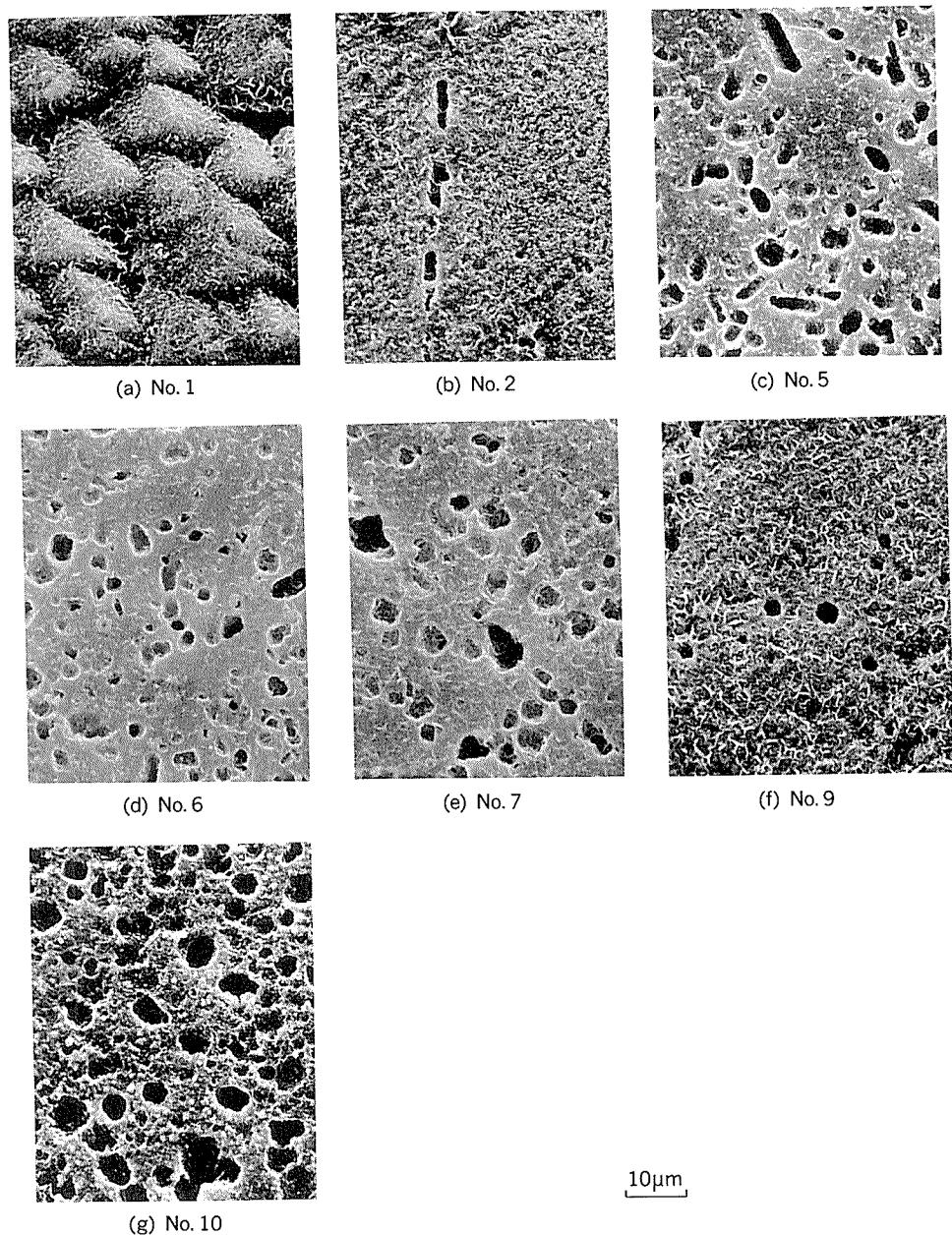
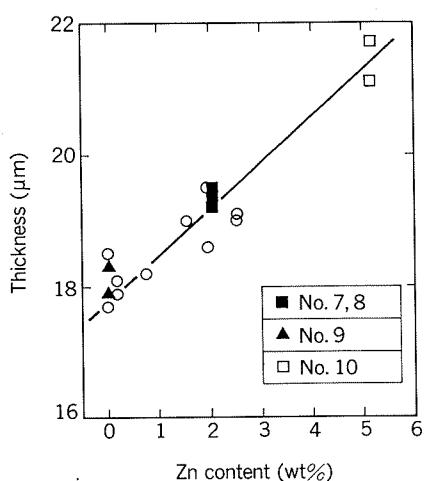
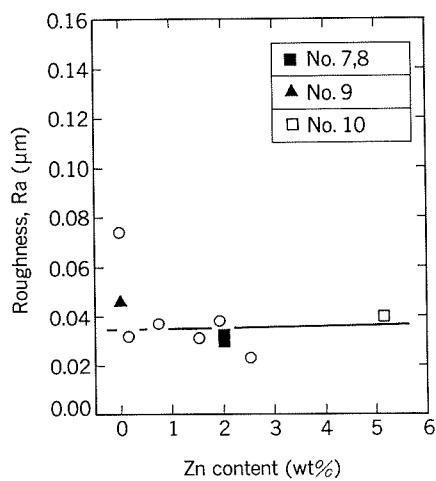


Fig. 6 SEM images of substrates after 2nd zincate treatment. ( $\theta = 20^\circ$ )



**Fig. 7** Effect of Zn content on Ni-P film thickness.



**Fig. 8** Effect of Zn content on roughness after Ni-P plating.

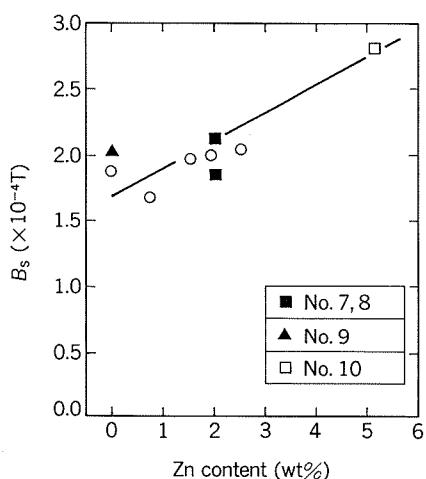


Fig. 9 Effect of Zn content on saturation magnetic flux density.

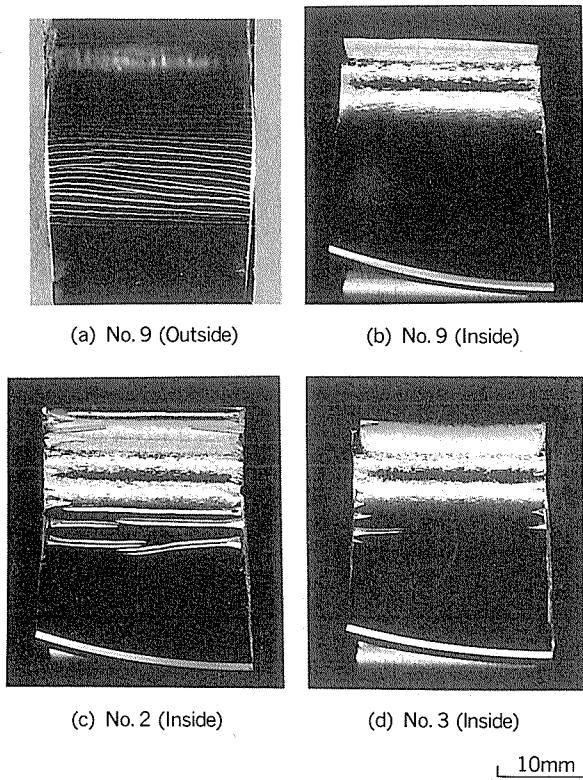
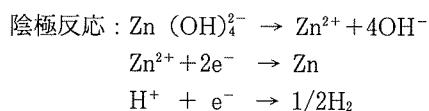
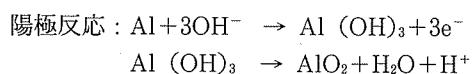


Fig. 10 90° bend adhesion test.

平滑に研削仕上げして使用する。前報で報告したように Ni-P めっき処理後の表面粗さは前処理工程での表面状態を反映する。このため、前処理工程での過度のエッチングは、皮膜の密着性を向上させるが表面粗さが増大して、研磨工程での負担を大きくする。Fig. 1 に示したように基板中の亜鉛濃度に伴いエッチング工程での質量減少が増加する傾向がある。同様に Fig. 2 に示したエッチング後の表面粗さでも基板中の亜鉛濃度と相関がある。Fig. 3 に示したエッチング後の SEM 観察写真から、基板中の亜鉛濃度が増加すると粒界のエッチングに加えて

粒内のエッチングが著しくなることが分かる。合金中の亜鉛は Mg-Zn 系の化合物を形成して粒界に析出するために、合金中の亜鉛濃度を増大すると粒界のエッチングが促進される。さらに、亜鉛の添加量が多いほど、基板の自然電位が卑に移行するためにエッチング浴中の溶解反応が促進され、粒内のエッチングも著しくなると考えられる。亜鉛と銅を添加した試料 7, 試料 8 はエッチング量が、同濃度の亜鉛のみを添加した試料より多くなった。銅は基板の自然電位を貴にする作用があるが、エッチング浴中のカソード反応を促進させる作用があるためにエッチング量が増大する。

ジンケート析出量は、亜鉛を含有しない試料 1, 9 及び銅を添加した試料 7, 8 を除き、基板中の亜鉛濃度が高いほど増大する傾向が認められた。ジンケート処理におけるアルミニウムの亜鉛置換反応は以下のように表される<sup>8)</sup>。



これらの反応式から分かるとおり、ジンケート処理は強アルカリ中でのアルミニウムの溶解を駆動力とする亜鉛めっき反応である。基板中の亜鉛濃度の増加とジンケート析出量の関係は、ジンケート浴中のアルミニウムの溶解速度に起因していると推定される。基板中の亜鉛濃度が増大すると自然電位が卑に変化するので、溶解量が増大するためにジンケート析出量が増加すると考えられる。合金中に銅を添加した試料 7, 8 及び亜鉛を含有しない試料 1, 9 では、ジンケートの析出量がさらに多くなっている。銅を添加した試料 7, 8 については、強アルカリ浴中の反応であるために測定は行っていないが、エッチング処理での質量変化と同様に銅によってカソード反応が促進されるためにアルミニウムの溶解量が多くなったためであると推定する。試料 9 については 0.31 wt% のマンガンを含有しているために銅と同様な効果が得られたと考える。

ジンケート処理後の表面粗さも、基板中の亜鉛濃度と相関が認められる。基板中の亜鉛濃度が高くなるにしたがいジンケート処理後の表面粗さも大きくなっている。亜鉛を添加していない基板については、ジンケート析出量と同様高い表面粗さを示している。試料 9 では基板中のマンガンの影響であると推定できるが、4.5wt% のマグネシウムのみを含有する試料 1 も表面粗さが大きくなつた原因については不明である。

Fig. 4 に示した基板中の亜鉛濃度と無電解 Ni-P めっき皮膜の膜厚の関係は、基板中の亜鉛濃度が増大するに

従い厚くなる傾向が認められている。ジンケートの析出量とは異なり、亜鉛を含有しない試料1, 9及び銅を含有する試料7, 8でもめっき皮膜厚さは基板中の亜鉛濃度と相関が認められるために、単純にジンケートの析出量との関係とは考えることができない。

Ni-Pめっき表面の粗さは、ジンケート処理後の表面粗さが基板中の亜鉛濃度に比例して増大するのに対して、基板中の亜鉛濃度が変化してもほぼ一定の値であった。前報<sup>5), 6)</sup>で述べたが前処理工程での表面粗さは、めっき処理後の表面粗さに影響を及ぼすが、今回の実験のように基板材質を変化させた実験での粗さの変化はめっき処理でのレベルイング効果でNi-Pめっき表面の粗さの差が吸収されてしまう。

基板中の亜鉛濃度と290°C×1.5h熱処理後の飽和磁束密度の関係は、亜鉛濃度が高くなるにしたがい高い磁性を示す傾向にある。めっき皮膜の膜厚と特性の関係を示した前報<sup>6)</sup>で、磁気ディスク用無電解ニッケルめっきでは、ジンケート皮膜とニッケルイオンの置換反応によって形成される層が高い磁性を有していると述べた。このため、めっき皮膜厚さが厚くなると見かけ上飽和磁束密度が低下する。しかし、Fig. 7に示したように基板中の亜鉛濃度が高いほどめっき皮膜厚さが厚くなる傾向があるにもかかわらず、Fig. 9に示した飽和磁束密度は基板中の亜鉛濃度が高いほど増大する傾向が認められる。このことから、磁気ディスク用無電解ニッケルめっき皮膜の磁性は、置換反応によって形成された層が関与していると考えることが可能である。ただし、ジンケート析出量が多いほど高い磁性を示すとは限らず、亜鉛を添加していない合金及び銅を添加した合金はジンケート析出量が多いにもかかわらずあまり高い磁性を示していない。磁気ディスクの記憶容量の増大に伴い基板の磁性もより低い値が要求されている。無電解ニッケルめっき皮膜の磁性のメカニズムを解明することは今後とも重要な課題である。

Fig. 10に示したように、基板中の亜鉛濃度が少ない試料2及び試料3で密着不良が発生した。推定される原因は、ジンケート処理後の表面粗さが小さいためアンカー効果が得られなかったことと、ジンケート析出量が少ないと無電解めっき反応初期の置換反応が十分に行われていないためであると考える。ジンケート等の中間層が厚い場合には、めっき処理後も残留するためにこの層

から凝集破壊が起こることはよく知られている<sup>9)</sup>。逆に無電解ニッケルめっき反応を均一に開始するために必要なジンケート皮膜の下限が存在するのではないか<sup>10)</sup>。置換反応によって均一なニッケル表面を形成した場合には、比較的密着力が高まるが、置換反応によって形成された層が不均一な場合には無電解反応も不均一に開始するために密着不良が発生したと考える。

## 5. 結 言

無電解Ni-Pめっき処理の高密度磁気ディスク基板への応用を目的として、Al-4.5wt%Mg系合金を基本として合金中に亜鉛及び銅を添加した場合の合金組成が無電解Ni-Pめっき皮膜の特性に及ぼす影響について調査し、以下のような知見を得た。

(1) 基板中の亜鉛濃度が増大するとエッチング処理での質量減少が大きくなり、エッチング処理後の表面粗さも大きくなる。

(2) ジンケート処理では、基板中の亜鉛濃度が高いほど析出するジンケート量も多くなる。さらに、合金中に銅及びマンガン等の元素を含有する場合には、ジンケート析出量が多くなる傾向がある。

(3) 無電解Ni-Pめっき皮膜厚さは、合金中の亜鉛濃度に比例する傾向がある。

(4) Ni-Pめっき皮膜の表面粗さは合金組成の影響を受けにくい。

(5) 热処理後の飽和磁束密度は基板中の亜鉛濃度が高いほど増大する傾向がある。

## 参 考 文 献

- 金子礼三、高橋修一：電気通信研究所研究発表論文集, 39 (1982), 1.
- 逢坂哲彌、後藤文男：電気化学, 51 (1983), 565.
- 福井利安：本誌, 26 (1985), 103.
- 平山良夫：金属表面技術, 38 (1987), 378.
- 米光 誠、池田 洋：本誌, 29 (1988), 235.
- 米光 誠、花木和宏、池田 洋：本誌, 31 (1990), 229.
- 吉井 静、石井 修：電気通信研究所研究発表会論文集, 39 (1982), 19.
- 呂 戊辰：アルミと合金のめっき、開発社 (1975), 93.
- G. O. Mallory : Plat. Surf. Finish., 6 (1985), 86.
- 渡辺 徹：表面技術, 41 (1990), 349.

技術資料

アルミニウム圧延における形状検出器及び温度計測装置

若林広行\* 大嶽篤\*  
高橋伸幸\*

Flatness Meter and Temperature Sensor  
for Aluminium Rolling

Hiroyuki Wakabayashi, Atsushi Odake and Nobuyuki Takahashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# アルミニウム圧延における形状検出器及び温度計測装置

若林広行\* 大嶽篤\*  
高橋伸幸\*

## Flatness Meter and Temperature Sensor for Aluminium Rolling

Hiroyuki Wakabayashi, Atsushi Odake and Nobuyuki Takahashi

This report describes the outline of the new type flatness meter and temperature sensor of The Broner Group Ltd. (U. K.).

The new type flatness meter has the features of "high resolution, continuous output, low inertia, measurement of thrusting force", etc..

The new type temperature sensor has the features of "non-contact measurement based on air bearing technology and forced convective heat transfer". Performance tests show the following results : (1) the results of measurement are not affected by emissivity and surface roughness of material, and (2) the sensor is suitable for measuring aluminium sheets in the low temperature range (room temperature to about 200°C).

### 1. はじめに

近年、アルミニウム圧延品に対する品質要求は、年々厳しいものとなっている。その背景としては、アルミニウム圧延品の需要家における板材の薄肉化、加工法の自動化、高速化等新しい加工法の導入による合理化がある。これら需要家のアルミニウム圧延品に対する品質要求は、従来以上の板厚精度、加工性、表面の均一性等を要求するものである。アルミニウム圧延業界においては、この厳しい要求に対して、より速くこの品質要求に到達すると共に、安定した品質の製品を、安定して供給する必要がある。現在では、この品質の安定度の良否が、その製品の評価を定める大きなポイントとなっている。

アルミニウム圧延品に求められる品質のポイントは、

- (1) 機械的及び冶金的性質
- (2) 表面の美しさ及び均一性
- (3) 板厚精度及び形状

の3点が、その代表的なものである<sup>1)</sup>。

これらの品質を実現させる手段としては、機械的・冶

金的性質に対しては、適正な材料の化学成分、加熱・圧延温度、圧下率並びにパススケジュールと熱処理条件、表面の美しさ及び均一性に対しては、ロール面の状態と潤滑条件の最適調整<sup>2)</sup>、板厚精度及び形状に対しては、高性能な圧延機、周辺計測制御機器の導入並びに高度な板厚・形状制御技術の開発等が必要であり、ハード及びソフトの両面において研究、開発が行われている。また、これらの品質保証のため、製造プロセスの各工程毎に、水素ガス含有量測定装置、非接触温度計、板厚計、形状検出器、表面検査装置、塗装膜厚計等の各種計測装置が導入されている。

本報では、近年 Broner 社（英国）で開発された最新の板形状検出器（2 タイプ）並びに新しい測定原理を用いた非接触温度計の概要について紹介すると共に、著者らが行った同非接触温度計の性能確認実験結果について述べる。

なお、Broner 社と当社は、代理店契約を結んで当社エンジニアリング事業本部が同製品の販売を開始する予定である。

\* 技術研究所プロセス研究部

## 2. 形状検出器

### 2.1 形状計測

近年、圧延品の形状といえば平坦度を意味し、特に薄板圧延工程においては形状制御が不可欠なものとなってきている。

熱延板では、板の先端がコイラに到達するまで、張力ではなくひずみは顕在化している。巻取り開始後は張力により顕在ひずみは小さくなり、板厚がごく薄い場合には、完全に潜在化する場合もある。熱延板用の形状検出器は、一般的に顕在状態にあるひずみを測定している。したがって、距離センサや光学的技術等の手段で、板幅方向の波高さ分布を計測し、形状ひずみを定量化する方式が通常使用されている<sup>3)</sup>。一方、冷間圧延では一般的に、形状ひずみが弾性領域で潜在化するため、板幅方向の張力分布を計測し、その張力差により形状との対応をつけていく。

図1<sup>4)</sup>に形状検出器の検出方法を原理的に分類したものを見た。

このうち、アルミニウム冷間圧延における形状検出では、検出ロールを多分割し、各種荷重検出素子を埋込んで板幅方向の張力分布を計測する中空多分割ロール法が多く採用されている。

本報では、中空多分割ロール法形状検出器を仮に、後述する3方式、すなわちロードセル式、ひずみゲージ式、差圧式に分類し、各々、方式別に特徴を述べると共に、Broner社製形状検出器（ひずみゲージ式、差圧式）の持つ特徴を紹介する。

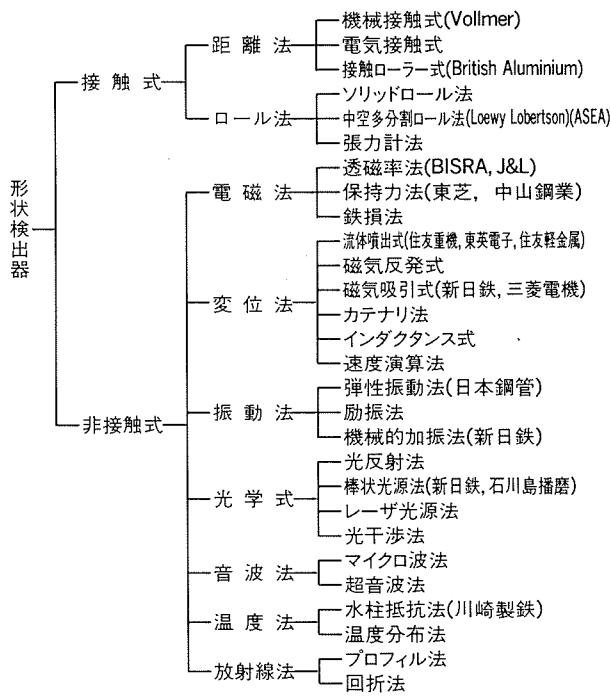


図1 形状検出器の分類(( )内は開発元)<sup>4)</sup>

### 2.2 形状検出器

#### 2.2.1 ロードセル式検出器<sup>5)</sup>

従来型形状検出器としては、荷重検出素子にロードセルを用いたものが一般的であり、例えば、ABB (Asea Brown Boeberi) 社により商品化され、商品名を“Stressometer”と称する形状検出器が代表的なものである。

##### (1) 構造、測定原理

図2に Stressometer の構造を示す<sup>4)</sup>。ロール内部に埋め込んだロードセル（商品名“プレスダクター”）を用いて、弾性領域で潜在化している板材の形状を垂直荷重として測定する。ロードセルは、90°間隔で切られたロール芯の溝の中に組込まれており、ロードセルからの荷重信号はスリップリングを介して信号処理回路に伝達される。形状検出はロール1回転毎に処理されるため、断続的となる。

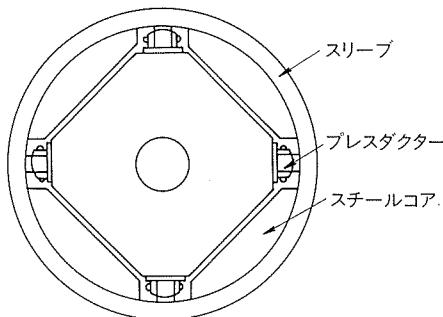


図2 Stressometerの構造<sup>4)</sup>

##### (2) 特徴

ロードセル式検出器は耐荷重が大きく、測定範囲が広いため、各種板厚に適用できる利点を持っている。しかし、信号伝達のためにスリップリングという摺動部があり、定期的な保守が必要である。また、検出ロールを回転させる駆動が必要なため、板疵の原因ともなる板スリップが発生しないように、ロール回転速度と板走行速度とを正確に同期させる必要がある。

#### 2.2.2 ひずみゲージ式検出器<sup>6)7)</sup>

Broner社により、商品化されている形状検出器であり、商品名を“Strainweb Shapemeter”と称する。

##### 表1に Strainweb Shapemeter の主な仕様を示す<sup>6)7)</sup>。

##### (1) 構造、測定原理

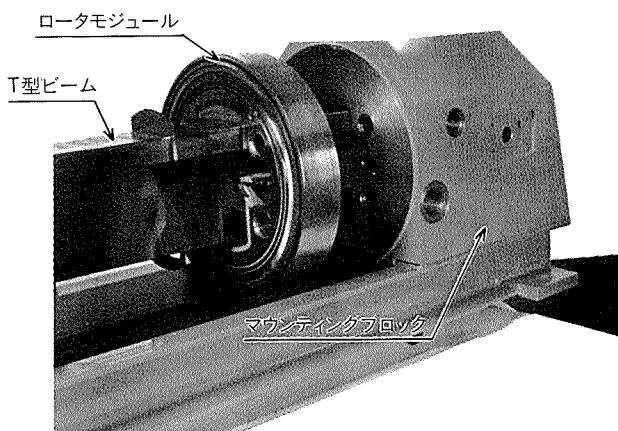
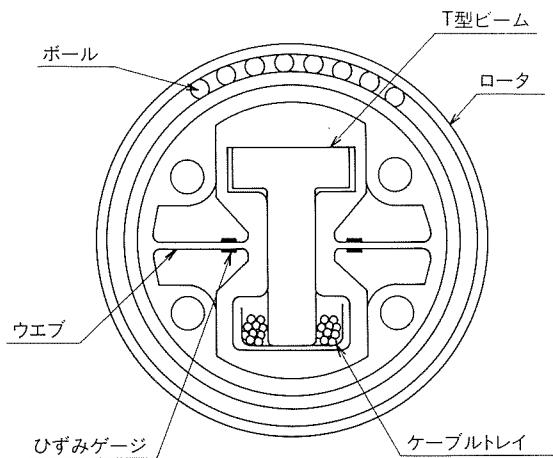
スリップリングを持たず、低慣性モーメントのロータのみ回転する方式でありながら重荷重に対応した新しい構造の形状検出器である。

図3に Strainweb Shapemeter の外観<sup>8)</sup>を、図4にロータモジュールの構造<sup>9)</sup>を示す。

形状検出器は、ロータモジュールをT型ビーム上に並べた分割ロール構造である。ロータモジュールのロータはベアリングの外輪に相当し、内輪の非回転リングは2つのウェブにより支持されている。ウェブ上には4つのひずみゲージが配置され、ウェブに発生するひずみはひ

表1 Broner 社製形状検出器の主な仕様<sup>⑥⑦)</sup>

項目	検出器	
	Strainweb Shapemeter	Air Bearing Shapemeter
ロール直径 (mm)	280	176
ゾーン幅 (mm)	25,50	50,75
ゾーン幅50mmでの最大垂直測定力 (N)	2000	450
耐荷重 (N)	4000	1000
検出分解能 (N)	0.08	0.07
慣性モーメント (Nm <sup>2</sup> )	0.8	0.2
変換出力	連続	連続
ロール駆動	不要	不要
スリッププリング	無	無

図3 Strainweb Shapemeterの構造<sup>⑧)</sup>図4 ロータモジュールの構造<sup>⑨)</sup>

ひずみゲージにて高精度に検出される。

なお、回転するのはロータのみであり、内輪に相当する非回転リングに可動部を持たないところが構造上の特徴である。

ロータ上にかかる垂直荷重は、ボールを介して非回転

リングに伝達され、非回転リングを支持しているウェブにひずみが生じる。そのひずみをひずみゲージにより検出する。4つのひずみゲージはブリッジ回路を形成し、垂直荷重以外を排除する。

## (2) 特徴

形状検出の高精度化、高速化に対応するため、開発された形状検出器であり、従来型形状検出器（ロードセル式検出器）にない特徴として以下のものが上げられる。

- (i) スリップリングがなく保守性に優れる。
- (ii) ロータ慣性モーメントが小さいため、ロール駆動が不要であり、板のスリップも起きにくく。
- (iii) 荷重信号が連続的に出力され、応答性に優れる。
- (iv) 検出分解能が高く、形状を高精度に検出する。
- (v) スラスト荷重検出機能により、検出器の取付位置を検定することができる。
- (vi) 現場にてロータモジュールの交換が可能である。

### 2.2.3 差圧式検出器

この方式を用いた従来型形状検出器としては、Davy McKee 社により商品化され、商品名を“Vidimon”と称するものが、通常、代表的である。また、新たに商品化されたものとしては、Broner 社の差圧式検出器があり、商品名を“Air Bearing Shapemeter”と称する。両者共、基本的な測定原理は同じである。

前掲の表1に、Air Bearing Shapemeter の主な仕様を示す<sup>⑩⑪)</sup>。

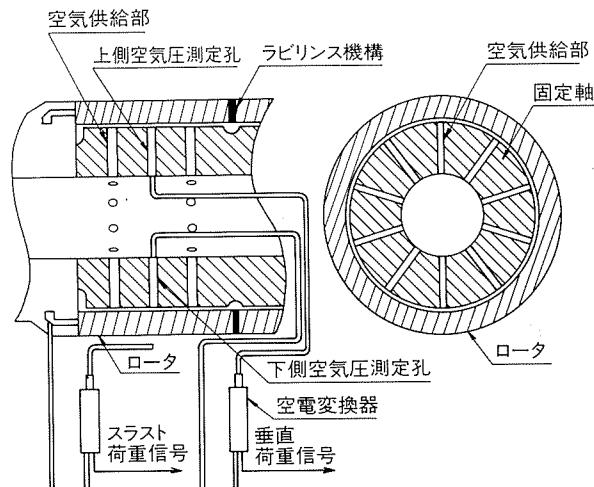
## (1) 構造、測定原理

図5に、Air Bearing Shapemeter の構造を示す<sup>⑫)</sup>。固定軸上に形成されるエアベアリングにより、ロータは支持されている。回転するのはロータのみである。ロータ上にかかる垂直荷重は、上側空気圧測定孔と下側空気圧測定孔の差圧として検出される。

## (2) 特徴

一般的な差圧式検出器の特徴を以下に示す。

- (i) ロータの回転摩擦が微小で、慣性モーメントも

図5 Air Bearing Shapemeterの構造<sup>⑬)</sup>

小さいため、ロール駆動が不要である。その特徴により、低張力で冷間圧延するアルミニウム箔の形状測定に多く適用されている。

- (ii) スリップリングがなく保守性に優れる。
  - (iii) 荷重信号が連続的に出力され、応答性に優れる。
- また、Broner 社の差圧式検出器は、従来からの問題点（ロータと固定軸との焼き付き等）を考慮して開発されており、同じ測定原理の他社製形状検出器にはない特徴を持っている。その特徴を以下に示す<sup>6,7)</sup>。
- (i) ロータ内側には複合材がライニングされ、過負荷によるロータの焼き付けが防止されている。
  - (ii) スラスト荷重検出機能により、検出器の取付位置を検定することができる。
  - (iii) 検出分解能が高く、形状を高精度に検出する。
  - (iv) ロータ間に独自のラビリンス機構があり、検出器内への油の侵入を防止している。

### 3. 温度計測装置

#### 3.1 非接触温度計測の必要性と放射温度計の問題点

熱間圧延並びに熱処理工程における材料温度は、製品の機械的・冶金的性質に大きな影響を及ぼすため、その温度制御はきわめて重要な技術である。その中核をなす非接触温度計測技術は、鉄鋼、非鉄を問わず製造プロセスにおける基本的な計測技術であり、近年、ますます正確な測定が必要となっている。

従来から圧延業界における材料の温度計測（以後、測温と称する。）では、製品表面に疵をつけない、連続的に測定したい等の要求から、典型的な非接触温度計測器である放射温度計が多く用いられている<sup>8)</sup>。放射温度計は被測定物からの放射エネルギーが電磁波として空間を伝搬することを利用し、この電磁波を検出することにより、非接触で測温するものである。表2に市販されている放射温度計の種類を示す<sup>10)</sup>。なお、本報では文献10)を参考にし、放射温度計の形式を測定方式及び波長帯域に注目し、狭帯域放射温度計を単色放射温度計と部分放射温度計とに区別して分類している。

放射温度計を現場に適用する場合、以下の事項を考慮する必要がある<sup>11)</sup>。

##### (1) 分光放射率の変化による補正

分光放射率は、固有放射率と実効放射率に区別される。固有放射率は物質固有の性質で決定され、実効放射率は形状、その表面状態（粗さ、酸化皮膜、塗布膜、汚れ等）及び温度分布、測定する角度等により変化する。

##### (2) 雰囲気、外乱光の影響

実効放射率は、上記の要因の外に測定系の光学中の光学要素の透過率、水蒸気、炭酸ガス等によるエネルギー吸収、さらには、背光雜音によっても変化する。

##### (3) 精度維持の困難さ

放射温度計に用いられている検出素子は、一般に温度

表2 市販されている放射温度計の種類<sup>10)</sup>

形 式	原 理	検 出 器 <sup>(1)</sup>
単色放射温度計	光高温度形 光電形	肉眼、光電子増倍管 Si (PV)
部分放射温度計	光電形	光電管、光電子増倍管 (PE) PbS, Ge(Au), InSb (PC) Si, InAs, InSb, HgCdTe (PV)
全放射温度計	熱電形	サーモバイル (TB) ボロメータ (TC) 集電素子
二色放射温度計 (多色放射温度計)	赤外二色 可視二色	PbS Si, 光電子増倍管
走査形放射温度計	機械式走査 電子式走査	ボロメータ, InSb, Ge(Au), HgCdTe 赤外ビジョン, CCD

注(1) 検出素子形式 TE : 热起電力形、TC : 热導電形、

PV : 光起電力形

PC : 光導電形、PE : 光電効果形

依存性、経時変化等により、検出感度が変化する。

このため、鉄鋼業界においてはこれらの影響を排除するための各種の試み<sup>12)</sup>がなされている。しかし、低放射率、非灰色体物質であるアルミニウムでは、その影響は大きく、既存する放射温度計では、正確な非接触測温が困難な状況にある。特に、常温～200°C程度の低温度領域ではさらにその影響が大きく、測温自体が困難な状態にある。本報では、この様な状況に対処するため、新たに開発された Broner 社製非接触測温装置を紹介する。

#### 3.2 Broner 社製エアーベアリング式測温装置

エアーベアリング式測温装置は、1988年BNF (British Non ferrous Metals Technology Centre) の Hoiles らにより開発され、Broner 社が商品化した新しい非接触温度計である。この温度計は、被測定物の放射率変化による影響が少なく、かつ低放射率物質の低温領域における非接触測温を可能とする画期的な非接触温度計であり、現状困難とされているアルミニウムの低温領域における非接触測温を可能にする性能を持っている。

##### 3.2.1 測定原理<sup>13)</sup>

図6にエアーベアリング式測温センサ（以後、測温センサと称する。）の測定原理図を示す<sup>9)</sup>。測温センサは、エアーベアリング機構を応用した熱対流測温方式の非接触測温センサであり、センサヘッド底面から圧縮空気を噴出してエアーカッショングを形成し、約200 μm のクリアランスで浮上する。そして、被測定物表面からの熱対流により加熱された噴流空気の温度をセンサヘッド底部に設けた K 热電対により計測し、被測定物の表面温度を測定する。

##### 3.2.2 構造<sup>13)</sup>

図7に測温装置の構成図、表3に主な仕様を示す<sup>6)</sup>。

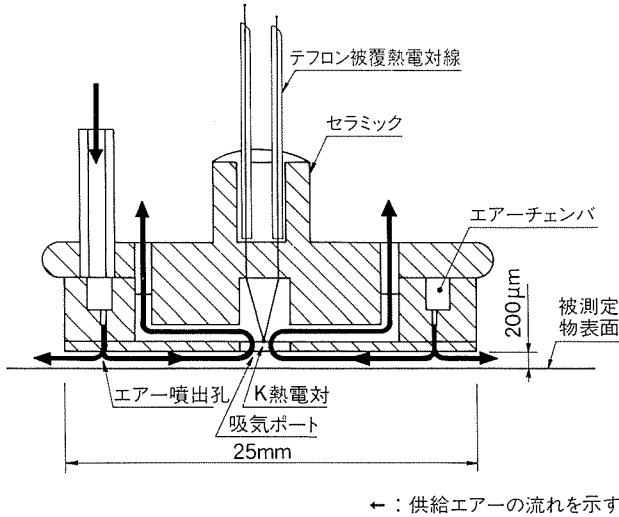
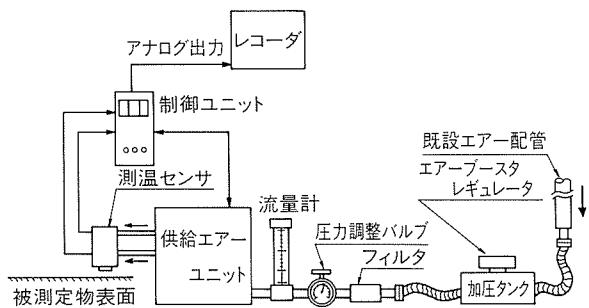
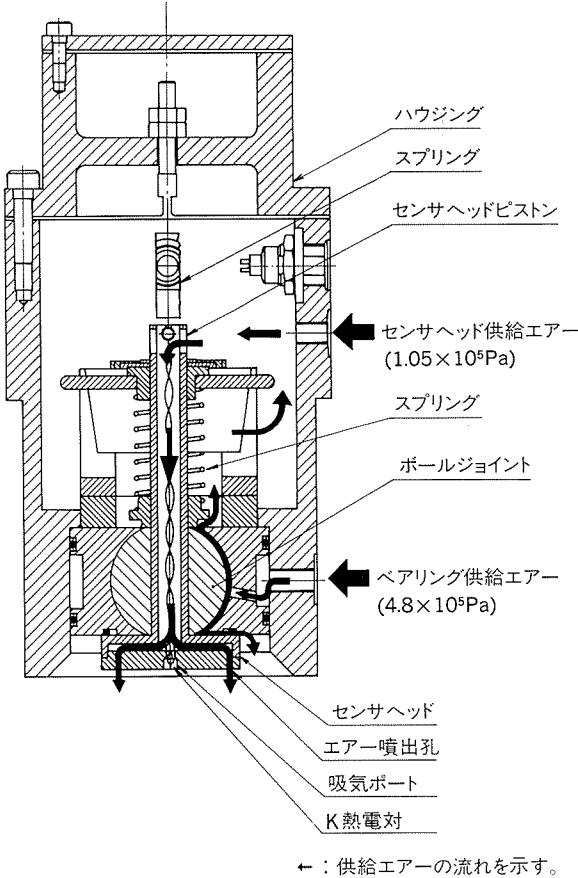
図6 エアーベアリング式測温センサ測定原理図<sup>9)</sup>

図7 Broner社製測温装置構成

表3 Broner社製測温装置仕様<sup>6)</sup>

項目	仕様
測定範囲	0~500°C
精度	計測値の±2.5%
応答速度	2.0s
センサ浮上量	200 μm
適用可能ライン	最大ライン速度: 1000m/min パスライン変動: ±9mm
表示	デジタル表示
出力	アナログ出力; 10mV/°C
使用熱電対	K熱電対
供給エア条件	流量: 最大250l/min 圧力: $4.8 \times 10^5$ Pa
備考	自動トリップアウト機構付帯

本装置は測温センサ及び電源モジュール、信号処理モジュール、制御モジュールから構成される制御ユニット並びに測温センサに供給する2系統のエアを制御する供給エアユニットから構成される。

図8 Broner社製測温センサの構造及び供給エアの流れ<sup>13)</sup>

### (1) 測温センサ

図8に測温センサの構造<sup>13)</sup>並びに供給エアの流れ、図9に測温センサの外観を示す。センサ本体はアルミニウム合金製であり、センサヘッドはマシナブルセラミックで作られている。センサヘッドの直径は25mmであり、その底面には、直径0.6mmの空気噴出孔が8個と、K熱電対（線径0.1mm）が設置された直径3.0mmの吸気ポートがあります。また、その側面には吸気ポートから、エアを排出する8個の排気孔が設けられています。センサヘッドピストンはユニバーサル動作を可能とするボールジョイントを介し、スプリングによりセンサ本体に釣下げられている。

### (2) 供給エアユニット

供給エアユニットは、測温センサに供給するベアリング供給エアとセンサヘッド供給エアの2系統を制御する。前者はボールジョイントのエア潤滑を兼ねており、後者より高圧力になっている。ボールジョイントの隙間を通ったベアリング供給エアはセンサ本体内部に流入し、センサヘッド供給エアと合流して、センサヘッドを押下げます。この力とセンサヘッドピストンに取付けられているスプリングの反力が均衡し、センサヘッドを適当な力で下方方向に押付ける。センサヘッドは、この下方方向の力とエーグッショーンの反力により、一定の



図9 Broner社製測温センサの外観

クリアランスを保持して被測定物表面上に浮上する。

### (3) 制御ユニット

制御ユニットは電源モジュール、信号処理モジュール、制御モジュールから構成される。

信号処理モジュールはセンサヘッドのK熱電対の出力信号を増幅、リニアライズしてデジタル表示及びアナログ出力するものである。制御モジュールは、センサヘッドのアップダウンのための電磁弁制御並びにセンサヘッド破損防止機能としての自動トリップアウト機能を持つ。自動トリップアウト機能とは、走行中の被測定物表面との接触によるセンサヘッドの破損を防止するための非常退避機能であり、測温センサハウジング内のセンサヘッド傾斜角度検出センサ若しくは供給エアーユニット内の供給エアーカーボンセンサからの異常信号により、緊急排出弁を作動させ、センサ内部の加圧エアを開放し、センサヘッドをハウジング内部に引上げ退避させる。

自動トリップアウト機能の作動条件を以下に示す。

- (i) センサヘッドが $8^{\circ}$ 以上傾斜した場合。
- (ii) 設定位置から $\pm 9\text{ mm}$ 以上センサヘッドが上下に移動した場合。
- (iii) 供給エアーカーボンセンサが規定値より低下した場合。

### 3.3 性能確認実験

#### (1) オフライン実験

- (i) 測定精度及び材質(放射率)による影響調査
- (ii) 供試板接触(接触限界条件)に関する調査

#### (2) オンライン実験

##### 3.3.1 オフライン実験

###### (1) 静的測定精度

K熱電対を埋込んだアルミニウム、銅、鋼の3材質の供試板をホットプレートにより加熱し、測定精度及び材質による影響を調査した。図10に実験配置を示す。装置の較正はアルミニウム供試板により行い、他の供試板も同一条件により計測した。表4に、材質毎の真温度(供試板に埋込んだ熱電対による測定値)と測定温度との差の標準偏差( $\sigma$ )と平均値( $\bar{x}$ )を示す。併せて、全材

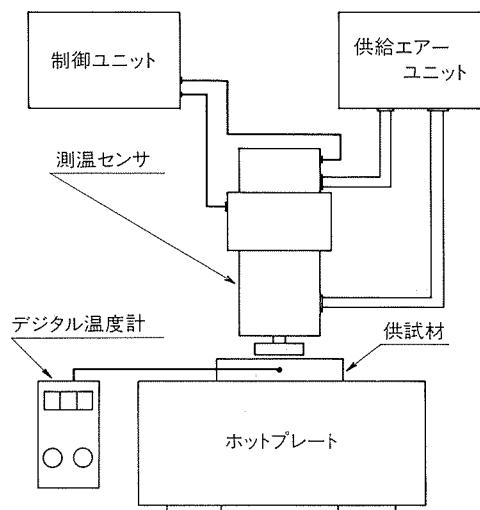


図10 静的測定精度実験配置

表4 Broner社製測温装置静的測定精度  
(調査温度範囲: 10~300°C)

材質	平均値 $\bar{x}^{(1)}$ (°C)	標準偏差 $\sigma^{(2)}$ (°C)	n
アルミニウム	0.19	1.13	86
銅	-1.03	1.73	74
鋼	0.92	2.03	84
全材質	0.07	1.82	254

注(1): 真温度と測定温度との差の平均値

(2): 真温度と測定温度との差の標準偏差

質における真温度と測定値との差の標準偏差( $\sigma$ )と平均値( $\bar{x}$ )を示す。

測定精度は装置の較正を実施したアルミニウムに対しては、 $3\sigma$ で $\pm 3.39^{\circ}\text{C}$ と良好な結果を示した。また、全材質に対する測定精度も $3\sigma$ で $\pm 5.46^{\circ}\text{C}$ であり、本測温センサに対する材質(放射率)の影響は微小なものと考えられる。

###### (2) センサヘッド接触による疵

図11に示すように測温センサと供試板変位測定用レーザ変位センサを回転円盤走行装置上に設置し、走行中の供試板とセンサヘッドの接触に関する限界条件を調査した。この結果、接触ひずみ周波数は、変位1mmにおいて約4Hz、変位3mmにおいては約3Hzである。

###### 3.3.2 オンライン実験

当社の連続塗装ラインにおいて、オンライン実験を実施した。図12に測温センサの取付け状況を示す。測温センサは、パストライス変動の小さいオープン出側のデフレクタロール近傍に取付けた。図13にオンラインにおける本測温装置の計測値と同時に測定した接触式温度計の指示値との関係を示す。測定精度は、 $3\sigma$ で $\pm 3.72^{\circ}\text{C}$ である。

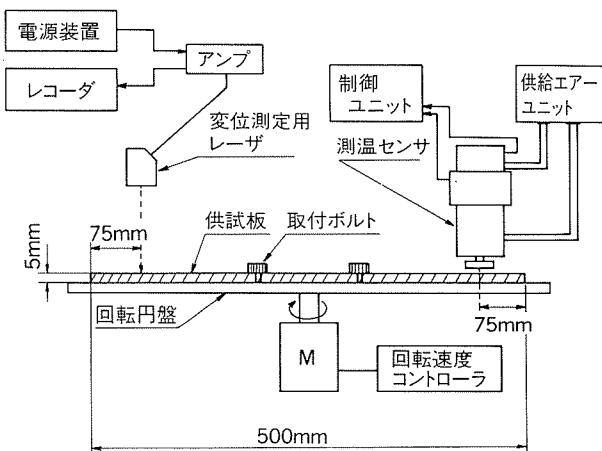


図11 接触実験装置配置

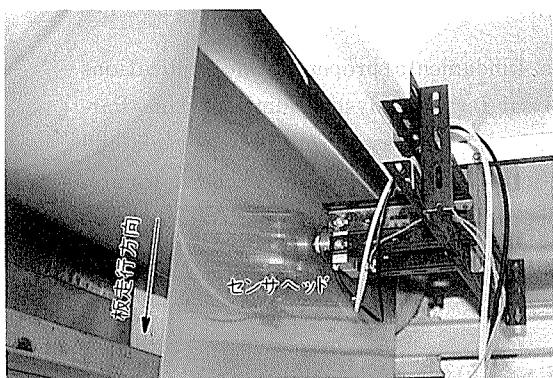


図12 測温センサ取付け状況(デフレクタロール側面)

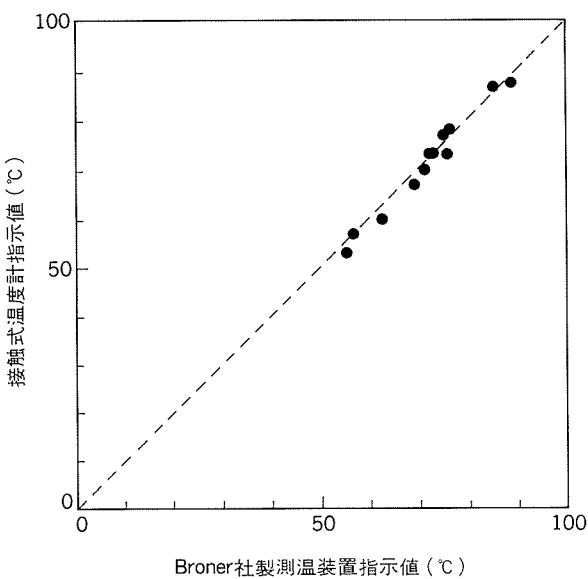


図13 オンライン測温結果

また、同時にライン速度を急加減速し、シートの張力変化によるひずみを発生させ、センサヘッドの接触による板表面疵の発生の有無を調査した。実験終了後に行なった目視検査の結果、測温センサの接触による表面疵の発

生は認められなかった。

これらの調査結果から、本測温センサは計測位置がロール近傍等の板平坦部という制約を伴うが、従来の放射温度計では測温が困難であったアルミニウムの低温領域におけるオンライン非接触測温が可能であることが分かる。

#### 4. おわりに

本報ではアルミニウム圧延における計測装置として、近年開発された Broner 社製の形状検出器並びにエアーベアリング式測温装置の概要並びに性能調査結果を紹介した。

Broner 社製形状検出器は、高分解能、連続出力、低慣性モーメント、スラスト荷重検出等の特徴を持ち、高速に走行する板の形状を高精度に検出することが可能である。今後、ますます高速化、高精度化が要求されるアルミニウム冷間圧延における形状制御に適用されることを期待する。

一方、エアーベアリング式測温装置は被測定物の放射率変化の影響が少なく、かつ低放射率物質の低温領域における非接触測温を可能とする非接触温度計であり、塗装ラインや冷間圧延におけるアルミニウム板温度計測に有効である。さらに、アルミニウム圧延のみならず、他の製造プロセスにおける材料温度計測にも適用できるものと考える。

最後に、アルミニウム圧延品の需要は今後ますます増加し、品質に対する要求もより一層厳しくなるものと予測される。そして、これらに対応するための技術開発の進歩に合わせ、製造プロセスにおける計測装置も、より高性能化が要求され、高速化、高精度化の一途をたどるものと考える。

#### 参考文献

- 田中日出樹：塑性と加工，28 (1987)，898.
- 例えば、鈴木 弘：塑性と加工，20 (1979)，8.
- 後藤桂三：塑性と加工，26 (1985)，801; 795.
- 藤井國一：塑性と加工，20 (1979)，90.
- 小川絢夫：第61回塑性加工シンポジウム (1978)，46.
- The Broner Group Ltd. : BRONER ENGINEERING PRODUCT OVERVIEW, (1990).
- The Broner Group Ltd. : BRONER TECHNICAL SPECIFICATIONS.
- The Broner Group Ltd. : Broner 社製計測機器写真集.
- The Broner Group Ltd. : 製品カタログ.
- 計測自動制御学会温度計測部会編：温度計測，第2版，(1981)，190; 178.
- 中野 盛：センサに関する講演会テキスト「温度および検査用センサとその応用」，2.
- 山田健夫、原田直樹、今井清隆：第2回 SICE 学術講演論 (1983)，185.
- The Broner Group Ltd. : Non-contact Temperature Sensor System Manual.

技術資料

超磁歪材料とその応用

中村英次\* 水谷博之\*\*

Giant Magnetostriuctive Materials and  
their Applications

Eiji Nakamura and Hiroyuki Mizutani

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 超磁歪材料とその応用

中村英次\* 水谷博之\*\*

## Giant Magnetostriuctive Materials and their Applications

Eiji Nakamura and Hiroyuki Mizutani

This review describes the history, production processes, fundamental properties and applications of the giant magnetostriuctive materials composed mainly of terbium, dysprosium and iron. Particular attention is paid to the evaluation of typical production processes for the materials and to the newly developed applications to the magnetostriuctive devices in Japan such as sonars, motors, micropositioners, pumps and sensors. In addition, comparisons are made with piezoelectric materials in order to highlight advantages and disadvantages of the giant magnetostriuctive materials.

### 1. はじめに

最近、従来の磁性材料の数10～100倍の大きな磁歪（じわい）を示す“超磁歪材料”と呼ばれる新しい材料が注目されている。

本材料は、振動子、精密バルブ、精密位置決め装置、センサー等への応用が期待され、欧米を中心に材料及び応用開発が進められてきたが、数年前から日本においても急激に研究開発が進められるようになった。しかし、本材料の応用で実用になった例はほとんどなく、今後の応用開発が本材料の発展のための重要な課題となっている。

本稿においては、これら超磁歪材料の歴史、特徴、製法、各種特性及び応用例について概略を述べ、超磁歪材料の応用開発のための素材の紹介としたい。

### 2. 磁歪現象とその応用

磁性体を磁場の中に置いたとき、その磁性体が寸法変化を起こす現象が見られる。この現象を磁歪と呼び、19世紀から Joule 効果として知られている。対象となる磁性体の元の長さを  $l$ 、磁界を印加した時の伸び、あるいは縮みを  $\Delta l$  とすると、磁歪  $\lambda$  は、

$$\lambda = \Delta l / l \quad (1)$$

となる。伸びる場合に正、縮む場合に負の値で表す。

実用材料としては、この効果を利用するもののほかに、これと逆の現象、すなわち、外部から力を加えると材料内の磁化の状態が変わる逆磁歪効果（Villari 効果）を利用するものや、円周方向と長軸方向の二方向に磁界を同時に与えるとねじれる Wiedemann 効果及びその逆効果を利用するもの、さらに、磁化によってヤング率が変わることを利用してヤング率を利用するものが考えられる。

磁歪の表示にはいくつかあり、以下よく用いられる表示について述べる。磁界の方向の伸縮を  $\lambda_{\parallel}$ 、また磁界に垂直な方向の伸縮を  $\lambda_{\perp}$  で表す。また磁界を大きくしていくと磁歪  $|\lambda|$  も大きくなり、ある値に飽和していくが、これを磁歪定数と呼び  $\lambda_s$  で表す。等方性結晶で十分大きな磁界では、

$$\lambda_s = (2/3) (\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \quad (2)$$

の関係となる。なお、磁歪には結晶異方性があり、方位を示す場合は、例えば〈111〉方向の磁歪を  $\lambda_{111}$  で表す。

### 3. 超磁歪材料

#### 3.1 超磁歪材料の歴史と現状

超磁歪材料の歴史を文献や特許等の動向から表 1 にま

\* 技術研究所新金属開発室

\*\* 技術研究所応用研究部

表1 超磁歪材料の歴史

年	出来事
1963	低温での希土類金属の巨大磁歪発見
1972	米国海軍研究所の Clark らが希土類-鉄金属間化合物の室温での大きな磁歪特性を公表 (U.S.Pat.を出願, 1983年成立)
1973	Clark が $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ を公表
1974	日本で1972年出願の特許が公開
1976	Clark らが超磁歪特性発生の Double Tetrahedron モデル提案
1976頃	米国にてソナーの開発開始
1977頃	Iowa 州立大の McMasters らが工業材料としての製造方法の開発を開始
1979	米国にて粉末法の特許成立
1979	Clark らと McMasters が合金応用の基本特許を出願 (1981年成立)
1979	東芝の佐橋らが合金の特許を出願
1984	スウェーデンで超磁歪材料のコンファレンス開催
1985	McMasters が Free Stand Zone Melting 法の特許を出願 欧米で民生品を含めた応用開発活発化
1985頃	第1回超磁歪国際会議開催
1986	スウェーデンの Feredyn 社が単結晶製造法確立
1987	Iowa 州立大が母体となり Edge Technologies, Inc. 設立
1987頃	日本において材料・応用開発活発化
1988	Clark らが $\langle 112 \rangle$ 双晶の "jumping" 現象発表
1988	第2回超磁歪国際会議開催

とめた。1963~65年、ジスプロシウム (Dy) 等の希土類金属の低温での磁歪が 1 % に近い巨大なものであることが発見され、これが超磁歪材料の始まりとなった<sup>1)</sup>。しかし、磁性を示すのは低温に限られており、その後室温で大きな磁歪を有する材料の研究が進められた。

1972年、米海軍の Clark らは、テルビウム (Tb)-鉄金属間化合物の  $TbFe_2$  多結晶体の磁歪定数が室温でも  $1.2 \times 10^{-3}$  よりも大きいことを示した<sup>2)</sup>。なお、この文献中に、超磁歪材料の英名 "giant magnetostrictive materials" に "giant" の語が既に使用されている。これ以後、本材料の各種の研究開発が米国を中心に精力的に進められた。1973年には、現在の超磁歪材料の主な合金組成である、 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$  組成 (Terfenol 組成) が開示されている<sup>3)</sup>。なお、米国内では合金組成と応用の基本特許が1981年に成立している<sup>4)</sup>。

一方、製造方法については、1978年の報告に見られるように<sup>5)</sup>、希土類の研究で有名な Iowa 州立大 Ames Laboratory の McMasters らが中心となり、工業材料を目標にした大きな単結晶の製造方法の開発が1970年代後半には開始されたようである。そして、1987年には現在の商業的製造方法の Zone Melting 法等が確立され、その結晶学的な研究の報告がなされた<sup>6)</sup>。

また本材料の応用では、唯一ともいえるニーズがあつた低周波数域で大出力のソナーへの応用が1970年代後半

から進められた<sup>7)</sup>。そして、1980年代後半に入り高性能で信頼できる磁歪材料が製造されるようになって各種民生品への応用が進められ現在に至っている。

米国以外では、1984年頃から、ヨーロッパ、特にスウェーデンやイギリスでは強い関心が持たれ、材料研究及び応用開発が開始されたようである。なお、超磁歪に関する国際会議もすでに1986年及び1988年の2回開かれている。日本では、1979年に合金特許が出願されるなど一部では注目されていたが、本格的には1987年以後、急速に材料合金、製法及び応用の研究開発が開始された。

商業化の動きについては、超磁歪材料の製造販売を目的として、スウェーデンに Feredyn 社が設立され、1987年に単結晶製造法を確立したとの報道があり、また、同年、米国でも Iowa 州立大学が中心となり Edge Technologies, Inc. が設立されている。また、1989年、国内でも当社が超磁歪材料の販売を開始している。

### 3.2 REFe<sub>2</sub>系超磁歪材料

最近、超電導技術と関連した低温での技術の必要性から、低温域において有効な希土類金属のみからなる合金系の超磁歪材料も注目されているが、本稿では、希土類金属 (RE) と、鉄を主体とした鉄族遷移金属の金属間化合物 REFe<sub>2</sub>系超磁歪材料についてのみ述べる。

この REFe<sub>2</sub> は、立方晶の Laves 相の金属間化合物であり、ダイヤモンド構造の RE 金属の隙間に鉄原子の四面体が入る結晶構造になる。

REFe<sub>2</sub> の磁歪を表2<sup>8)</sup> に示す。TbFe<sub>2</sub> は正の大きな磁歪を示し、SmFe<sub>2</sub> は負の大きな磁歪を示すが、DyFe<sub>2</sub> 及び HoFe<sub>2</sub> は正の、ErFe<sub>2</sub> 及び TmFe<sub>2</sub> は負の小さい磁歪を示す。

これらの差については、これらの Laves 相では、 $\langle 111 \rangle$  が大きい磁歪  $\lambda_{111}$  を持ち、 $\langle 100 \rangle$  では極めて小さい磁

表2 REFe<sub>2</sub>金属間化合物の磁歪  $\lambda$  と磁気異方性定数  $K$  の極性<sup>8)</sup>

RE	$\lambda_{111} \times 10^6$ 理論値 OK	$\lambda_{111} \times 10^6$ 実験値 室温	極性		
			$\lambda$	$-K^4, K_1 + K_2/11^{(1)}$	$K^6, K_2^{(2)}$
Ce	6000				
Pr	5600	+	+		-
Nd	2000				
Pm	-1800				
Sm	-3200	-2100	-	-	0
Eu	0				
Gd	0				
Tb	4400	2460	+	-	+
Dy	4200	1260	+	+	-
Ho	1600	185, 200	+	+	+
Er	-1500	-300	-	-	-
Tm	-3700	-210	-	-	+
Yb	-3600	-	+	-	-

注(1)  $-K^4, K_1 + K_2/11$  は異方性定数における 4 次の項

(2)  $K^6, K_2$  は異方性定数における 6 次の項

歪 $\lambda_{100}$ しか示さないことと、磁化容易軸が $TbFe_2$ ,  $SmFe_2$ ,  $ErFe_2$ 及び $TmFe_2$ では〈111〉であり、 $DyFe_2$ や $HoFe_2$ では〈100〉であること等から説明される。また、これらLaves相における〈111〉と〈100〉の磁歪の差は、Clarkら<sup>9)</sup>による“Double Tetrahedron (DT)”モデルによつて説明されている。図1によると、磁化容易軸が〈111〉の $TbFe_2$ の場合、RE原子Aの扁平な4f電子雲は、原素BよりもB'のほうに近接しているため、静電的相互作用により、A-B結合は伸びた方がエネルギー的に安定であり、〈111〉に正の磁歪を有する。これに対して磁化容易軸が〈100〉の場合には、原子Aの電子雲は最隣接RE原子Bとは全て等距離にあり歪は小さくなる。

しかし、この $TbFe_2$ ,  $SmFe_2$ の磁気異方性は大きく、大きな磁歪を得るために大きな磁界が必要であり実用的でない。そこでこの磁気異方性の低減が考えられた。前掲の表2に各種 $REFe_2$ の磁歪と磁気異方性定数の極性を示す。これらの極性の組合せにより、正の磁歪材として、 $Tb-Dy-Fe$ ,  $Tb-Ho-Fe$ 、負の磁歪材として $Sm-Dy-Fe$ ,  $Sm-Ho-Fe$ 系等が考えられる。

例えば、 $TbFe_2-DyFe_2$ 系のスピンの配列図を図2<sup>10)</sup>に

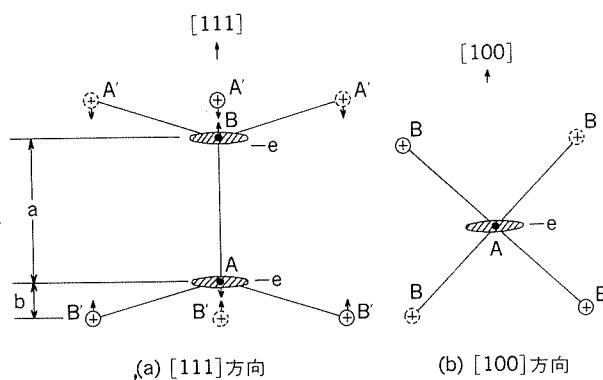


図1 Double Tetrahedron (DT) モデル<sup>9)</sup>  
A, A', B, B' : RE原子  
○紙面の上方 ◎紙面の下方

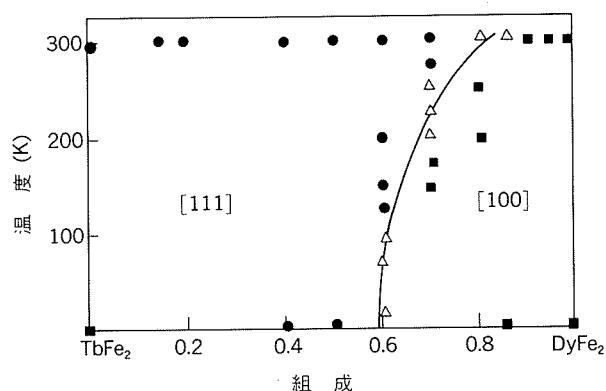


図2  $TbFe_2-DyFe_2$ 系のスピン配列図<sup>10)</sup>  
(● : [111] ■ : [100]  
△ : [111]と[100]の中間型)

示す。[111]と[100]との境界線近傍の[111]側領域の組成が、磁気異方性定数|K|が小さく、目標組成となる。室温でKは、 $TbFe_2$ では $-7.6\text{MJ/m}^3$ ,  $DyFe_2$ では $2.1\text{MJ/m}^3$ であるのに対し、 $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ では $x=0.28$ で、 $|K|<0.05\text{MJ/m}^3$ となり2オーダーは小さくなる<sup>11)</sup>。これによって、 $79.6\text{kA/m}$ 以下の小さい磁界でも $10^{-3}$ 以上の大きい磁歪が得られる。

実用的には、 $REFe_2$ のままでは脆く、機械的強度を改善するためややREリッチ側の組成のものを、また、後述するように室温での温度特性改善も考慮して、 $Tb_{0.27-0.3}Dy_{0.73-0.7}Fe_{1.9-1.95}$ の組成が実際には用いられる。

磁歪( $\lambda_{\parallel}-\lambda_{\perp}$ )の最大値は、 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ では、 $\lambda_{111}$ が $1.64\times 10^{-3}$ であることから、〈111〉材料では $(3/2)\times \lambda_{111}$ の関係から $2.46\times 10^{-3}$ であり、〈112〉材料の場合には、 $(\sqrt{33}/4)\times \lambda_{111}$ から $2.355\times 10^{-3}$ が考えられている<sup>12)</sup>。

なお、 $TbFe_2$ では $\lambda_{111}$ が $2.46\times 10^{-3}$ であることから、約 $3.7\times 10^{-3}$ が最大の値となる。

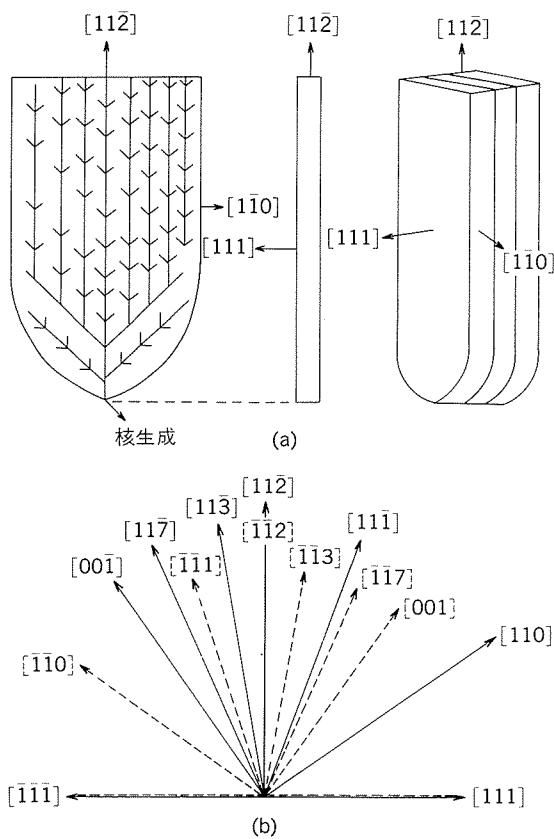
一方、佐橋ら<sup>13)</sup>は、鉄をマンガンで置換した $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_2$ という組成が、Terfenol組成よりも大きな磁歪を示すことを見出した。マンガンの持つ反強磁性の影響による興味ある結果であり、Terfenol組成以外に小さな磁気異方性の組成が存在しうることを示し、今後の材料開発の一つの方向を示唆するものである。

### 3.3 製造方法

超磁歪材料は、〈111〉方向に大きい磁歪を有しているので、〈111〉の単結晶か又はこの方向に結晶方位が揃った多結晶体が望ましいこととなる。従って、本材料の製造方法としては、従来から知られているBridgman(B)法、Czochralski法、Horizontal Zone Melting法及びFree Stand Zone Melting(FSZM)法の単結晶製造法や、一方向凝固法、さらに磁場プレスを用いた粉末焼結法あるいはボンド粉末法が適用される。

しかし、凝固による本材料の結晶成長方向は、工業的な製造を考えた結晶成長速度域では、〈111〉ではなく〈112〉である。現時点では市販されている改良B(MB)法、FSZM法及び一方向凝固法の材料は〈112〉のものである。特にFSZM法のものは図3<sup>14)</sup>に示すように、〈112〉の双晶組織となり、[111]及び[111]は成長方向の[112]及び[112]と $19.5^\circ$ の角度をなし、[111]及び[111]は直角となる。これを通常、双晶組織の単結晶材料と呼んでいる。一方、磁場プレスを用いた粉末法では、磁化容易軸の〈111〉に結晶を揃えることが原理的に可能となる。

以上の方法による磁歪特性の比較について図4<sup>15)~17)</sup>にまとめる。本材料では予め圧縮応力(以後プレストレスと呼ぶ)を与えるとその応力方向の磁歪が大きくなる現象があり、これによる影響も合わせ示す。双晶組織を持つ単結晶材料のFSZM法の材料が最も優れた特性を示し、MB法と一方向凝固法によるものは、これよりも

図3 FSZM法のデンドライト成長と双晶の結晶方向<sup>14)</sup>

やや劣る。一方、粉末法については、Malekzadeh ら<sup>16)</sup>は粉末を交流磁場重畠の直流磁場で配向させ、静水圧プレス、固相焼結を行って、ある程度〈111〉に配向した材料を得ている。しかし、磁歪値はあまり改善されず、一方向凝固材以下の中しか得られていない。

各種製造方法を工業化の観点から比較すると次のようである。結晶成長材料では、材料中の欠陥や結晶方位の角度のずれが磁歪特性に大きなバラツキを与える。実用面からは未だ品質が不安定との評価もあり、特性の安定性が今後の大きな課題であろう。なお、FSZM 法では高々 10mm の小径のものに限定されるという欠点がある。コストは、一方向凝固法<粉末法<単結晶製造法の順に大きくなるものと思われる。

粉末法は、〈111〉にほとんどの結晶が配向する理想的な状態では、大きな磁歪が得られる可能性があること及び永久磁石では工業的の製造方法であることから、有効な方法と思われるが、超磁歪材料は磁気異方性の小さい組成を選んでおり、粉末の磁場配向は難しく、いかに配向させるかが大きな課題である。

各方法はそれぞれ問題点があり、使用目的(応用分野)、特性と価格等からある程度は使い分けがなされるものと思われる。

### 3.4 各種特性

#### 3.4.1 圧縮応力の磁歪への影響

超磁歪材料は本質的に磁気と機械のエネルギーの変換

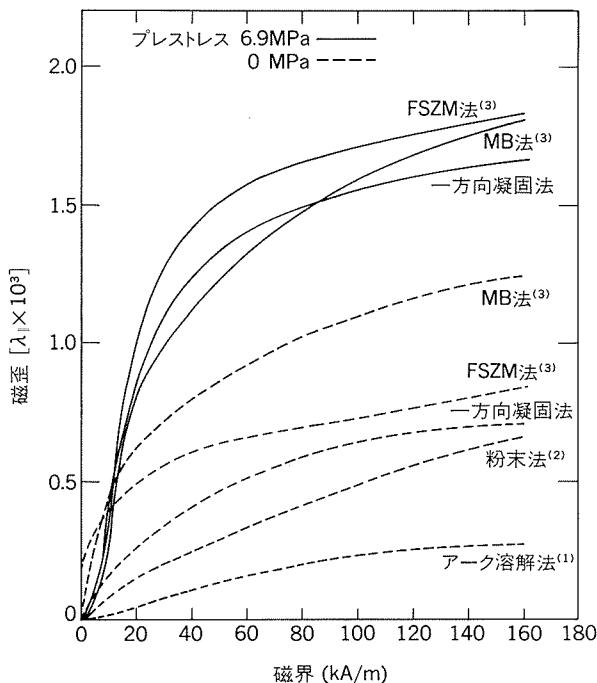


図4 各種製法による  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9-1.95}$  の磁歪特性  
(1): 文献15)による (2): 文献16)による (3): 文献17)による

効率が大きい材料であり、これらのエネルギーが相互に敏感に作用し合う。例えば、プレストレスにより、飽和磁歪が大きくなったり、組成によっては低磁界で磁歪が不連続的に急激に増加する“jumping”現象がみられる。後者の現象の理由については、次のモデル<sup>18)</sup>で説明されている。図3に示したように〈112〉双晶材の結晶方位は、長軸方向から19.5°ずれた方向と直角方向との2方向に〈111〉があり、プレストレスのない状態では〈111〉の全ての方向にスピノンは向いているが、長軸方向にプレストレスを負荷すると、逆磁歪効果によりスピノンは長軸と直角の方向の[111]及び[111]に向くことになる。この状態で外部から磁界を印加していくと、スピノンは長軸と19.5°ずれた[111]及び[111]に“jumping”し、磁歪は急激に増加する。さらに磁界を増加していくと、外部磁界方向への磁化の回転が起こり、ゆるやかに飽和へと向かう。

最近、キュリー温度以上の温度からの冷却過程に長軸と垂直の方向に外部磁場を与える磁場中熱処理を行うと、プレストレスを与えなくても磁歪-磁界曲線に“jumping”が起こることが見出された<sup>19)</sup>。これは磁場中熱処理によりその磁界の方向にスピノンがロックされたと考えられ、上記のプレストレスの効果のモデルをよく説明する。

超磁歪材料の使用中にさらに大きな負荷がかかる場合には、その影響も考慮しなければならない。図5<sup>20)</sup>に一方向凝固材の応力をパラメータとした磁歪-磁界曲線を示す。これによると大きな圧力条件下では、磁界が小さい範囲では磁歪は小さく、 $\lambda/H$  ( $H$ : 磁界の強さ) の立上りは高磁界側にシフトし、飽和の磁歪は大きな値と

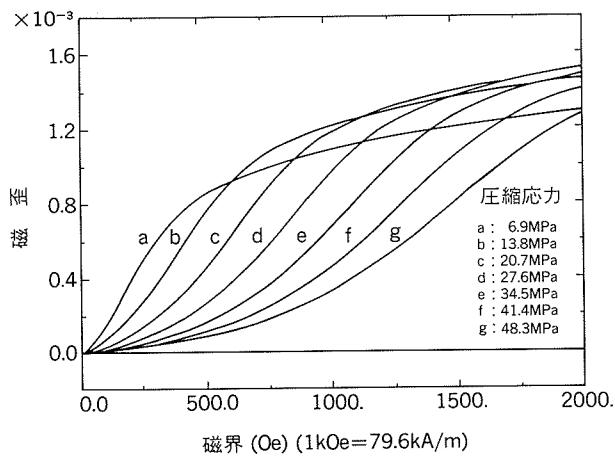


図5 一方向凝固材Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>1.95</sub>における圧縮応力の磁歪への影響<sup>20)</sup>

なる。なお、B-H曲線も変化し透磁率が小さくなるので、磁気回路の設計にはこのことを考慮しておく必要がある。

### 3.4.2 磁歪の温度特性

超磁歪材料の温度特性は応用面で重要な特性の一つである。図6<sup>21)</sup>に磁歪定数の温度依存性を示す。Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub>のキュリー温度は653Kであり、磁歪特性は室温からほぼ直線的に低下していく。一方、低温側では図7<sup>22)</sup>に示すように、Tb/Dy比によって異なるが、室温以下では急激に磁歪は低下していく。この理由は前掲の図2により説明される。すなわち、図の実線を境に磁化容易軸は<111>及び<100>と異なり、DyFe<sub>2</sub>量が0.7付近では室温近傍に境界線が存在する。従って温度が低下して、磁化容易軸が<100>の領域になると、 $\lambda_{111} \gg \lambda_{100}$ であり急激に磁歪が低下する。そこで室温以下の使用のためには、Tbリッチ側の組成の採用や、他の希土類のガドリニウム(Gd)やネオジム(Nd)の添加も提案されている<sup>23)</sup>。

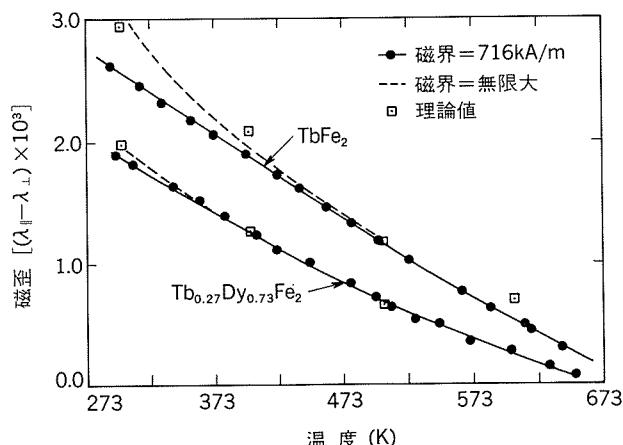


図6 飽和磁歪の温度依存性<sup>21)</sup>

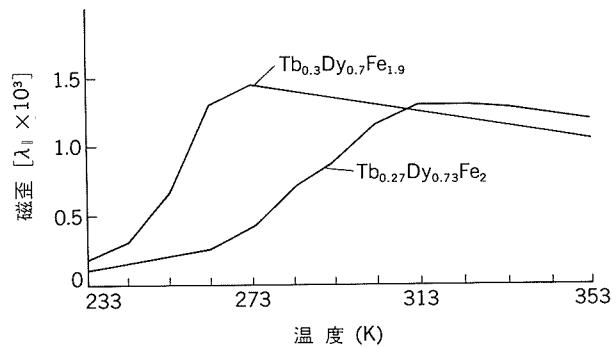


図7 磁界79.6kA/mにおける磁歪の温度変化<sup>22)</sup>

### 3.4.3 機械的特性とその他の特性

超磁歪材料の機械強度特性や熱的特性を表3<sup>24)</sup>にまとめる。引張強度は17MPaと小さく、圧縮強度は620MPa、ヤング率は約30GN/m²の材料である。脆く割れやすい材料であるが、通常は、圧縮応力条件で使用することが多く、機械的強度の小さいことは大きな実用上の問題にはならない。しかし、棒状材料の角のチッピングが起こりやすいことや、ハンドリング等で割れることもあり、材料の強度向上が要望されている。これには、添加材による改善や、REFe<sub>x</sub>基本組成の希土類リッチ側組成<sup>25)</sup>への変更による改善等が考えられる。なお、加工にはダイヤモンドカッター、円筒研磨機及び放電加工機等が用いられる。本材料は使用条件によっては酸化が問題となり、一般に防錆処理が必要である。

表3 超磁歪材料の諸特性

特 性		物 性 値
物理的性質	密度	g/cm³
	透磁率	H/m
	応答速度	μs
	実用周波数	kHz
機械的性質	引張強度	MPa
	圧縮強度	MPa
	綫弾性係数	N/m²
	磁気機械結合係数	
電気的性質	電気抵抗率	μΩm
	比熱	J/(kg·K)
熱的性質	熱伝導度	W/(m·K)
	熱拡散率	m²/s
	線膨張係数	K⁻¹
	注(1) 文献24)による	

#### 4. 超磁歪材料の応用

##### 4.1 応用の基本

磁歪に関する基本式は次の2式で表される。

$$S = s^H T + dH \quad (3)$$

$$B = dT + \mu^H H \quad (4)$$

ここで  $S$  は歪、  $T$  は機械的応力、  $H$  は磁界の強さ、  $B$  は磁束密度、  $s^H$  は磁気回路開状態における応力-歪係数 ( $= 1/Y^H$ ,  $Y^H$  はヤング率)、  $d$  は  $d$  定数であり  $S - H$  曲線の傾きを示し、  $\mu^H$  は自由歪状態における透磁率である。機械エネルギーと磁気エネルギーの変換効率を示す磁気機械結合係数  $k$  は、

$$k^2 = d^2 / \mu^H s^H \quad (5)$$

となる。

超磁歪材料の典型的な使用法を図8に示す。すなわち、超磁歪材料の外側に磁界発生用のコイルを設け、そして大きい  $d$  定数を得るためにプレストレスを加え、さらに  $d$  定数の大きい部分を使用するために磁気バイアスをかけるのが一般的な使用法である。

応用分野で超磁歪材料と部分的に競合している圧電セラミックス等との比較から、超磁歪材料の特徴を表4にまとめる。概して、歪等各種特性は、超磁歪材料の方が圧電セラミックスよりも優れた点が多い。応用範囲からみて、超磁歪材料と圧電セラミックスとの差の重要な点は、超磁歪材料では使用周波数が大きくなると渦電流損

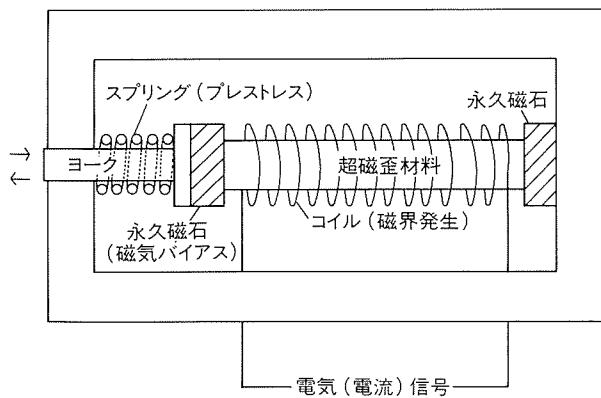


図8 超磁歪材料の使用法

表4 超磁歪材料の特徴

長所	短所
(a) 大きい磁歪	(a) コイル（大きい空間）必要
(b) 大きい発生応力	(b) 磁気回路必要
(c) 低い電圧での電流駆動	(c) 使用は低周波数域に限定
(d) 高い温度で使用可能	(d) 高価格
(e) 小さいヒステリシス	
(f) 大きい応答速度	
(g) 大きい磁気機械結合係数	
(h) リード線と非接触	

が大きく、通常では10kHz以下で使用するのが望ましいことである。渦電流発生を小さくするように工夫したラミネート型の超磁歪材でも使用周波数は高々50kHz以下であり、圧電セラミックスよりも使用周波数は小さい方に限定される。

##### 4.2 最近の応用例

超磁歪材料の応用分野は幅広いものが期待されるが、商業化された実用例はまだない。今後応用開発を進める上でのアイデアの参考になるような最新の例も含めて以下にまとめた。詳細については参考に示す個々の文献や、芥田の総説<sup>26)</sup>等を参照願いたい。

###### 4.2.1 ソナー

超磁歪材料の応用で、古くから開発されているものは、低周波数域での高出力ソナーである。この用途は、米国では1980年代の初めに既に開発されており<sup>27)</sup>、現在もいくつもの特許や文献<sup>28)</sup>が提出されており、実用化ということでは最も間近な応用である。最近、国際的に海水の温度分布や流速分布を調査するなどの目的の音響トモグラフィへの利用が検討されており、今後の実用化の期待が大きい。

###### 4.2.2 リニアモーター

リニアモーターへの応用の試みはいくつか提案されている。SKFモーター<sup>29)</sup>は図9に示すような構造になっており、超磁歪材料が伸びるとセルフロッキング・グリップにより駆動軸は右方向に移動し、磁歪材が縮むときはグリップは軸に対してフリーとなる。この伸縮により一向方向に駆動するモーターとなり、無負荷、400Hzの条件下で50mm/s以上を得ている。

また、ユニークな原理の Kiesewetter モーター<sup>29)</sup>や、超磁歪材料が剪断力を受けない構造のクランプタイプのリニアモーター<sup>30)</sup>も開発されている。

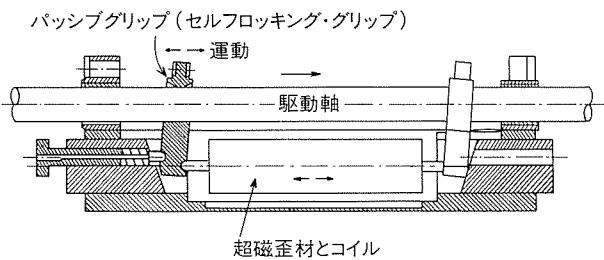
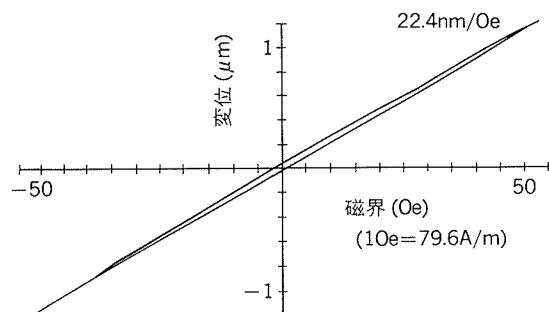


図9 SKFリニアモーター<sup>28)</sup>

###### 4.2.3 精密位置決めデバイス

直流駆動の超磁歪材料の代表例は精密位置決めデバイスであり、半導体関連の加工等のnmオーダーの位置制御用に、図10<sup>31)</sup>に示すようなヒステリシスが小さく線形性に優れ、また負荷特性にも優れた特性のアクチュエーターが開発されている。また、超磁歪材料の大きな変位や力の発生を利用した超精密旋盤への応用の開発<sup>32)</sup>も見られる。

図10 超磁歪アクチュエーターの変位特性<sup>31)</sup>

#### 4.2.4 バルブ

バルブとしての使用法は比較的古くからあり、ディーゼルエンジンの燃料噴射ノズル<sup>33)</sup>がよく知られている。最近、油空圧機器のプログラム制御用に、電気-機械インターフェイスとしての電気-油空圧制御弁への応用の提案があり、変化量が大きく、ソリッドステートドライブに適するなど電磁アクチュエーターとして有望との評価もある<sup>34)</sup>。また、従来のバルブよりも高周波数域でも十分な力を持つ水圧弁の開発も公表されている<sup>35)</sup>。

#### 4.2.5 ポンプ

超磁歪材料のポンプへの応用は、1988年の国際会議での発表<sup>36)</sup>があり、シミュレーションにより実用の可能性を示した。当社は(株)日本計器製作所と共同で、精密な流量制御が可能な超磁歪ポンプを開発した。これは図11に示すようなダイアフラムを用いたもので、周波数、電流、波形の制御により、数 l/min以下の流量域の気体あるいは液体の流量制御に使用できる。

#### 4.2.6 回転モーター

超磁歪材料の回転モーターへの応用は、最近開発例が見られるようになった。芥田<sup>37)</sup>はネガティブクランプ方式による回転駆動の装置を試作した。さらに、超磁歪材料2本を先端が直角に接するように配置し、これに位相を90°ずらした交流磁場を与え、先端を梢円運動させる

ことによりローターを回転駆動させる斬新な方式による回転モーターの報道も見られる。

#### 4.2.7 センサー

超磁歪材料の計測用センサーへの応用は、従来からある磁歪センサーの原理と同様に、Villari効果、逆Wiedemann効果を利用するものが考えられる。

この可能性を示している例として、バイアス磁界をかけた状態の超磁歪材料にセラミックス小球を衝突させて磁化状態の変化を検出する動的な測定例<sup>38)</sup>や、当社と(株)日本計器製作所の共同による試作例の、外力の変化による材料の透磁率の変化を発振器を用いて検出する静的な荷重変換器(超磁歪ロードセル)がある。今後、圧力センサー、歪センサー及びトルクセンサー等への応用も期待される。

#### 4.2.8 その他

超磁歪材料を放電加工機に用い、極間距離の制御の機能の他に、電極に音波振動を与える機能を付加すると、極間の洗浄効果が得られ加工能率が向上したとの実験例がある<sup>39)</sup>。また、6本の超磁歪材料を用いた発生力283N、変位0.9mmの倍変位アクチュエータや、剪断力のかからないクラッチの開発も公表されている<sup>39)</sup>。防振についても、振動体と支持部の間に超磁歪アクチュエーターを置いて物体の強制振動を能動的に制御しようとする試みがあり、いくつかの成功例がある<sup>40)</sup>。

### 5. おわりに

新しい応用の開発を念頭において、超磁歪材料の特徴、特性及び応用例について、歴史や製法も含めて、素材の紹介を行った。これから超磁歪材料の応用を検討しようとする方々の参考になれば幸いである。

今後の超磁歪材料の発展には、材料製造サイドからは、既存材料の単なる代替だけではなく、超磁歪材料の特徴を活かした新しい応用開発が特に望まれる。

### 参考文献

- 1) 例えば、J. J. Rhyne and S. Legvold : Phys. Rev., 138 (1965), A507.
- 2) A. E. Clark and H. S. Belson : Phys. Rev. B, 5 (1972), 3642.
- 3) A. E. Clark, H. S. Belson and N. Tamagawa : AIP Conf. Proc., 10 (1973), 749.
- 4) H. T. Savage, A. E. Clark and O. D. McMasters : U. S. Pat., No. 4,308,474 (1981).
- 5) O. D. McMasters, G. E. Holland and K. A. Gschneidner, Jr. : J. Crystal Growth, 43 (1978), 577.
- 6) J. D. Verhoven, E. D. Gibson, O. D. McMasters and H. H. Baker : Metal. Trans. A, 18 (1987), 223.
- 7) J. L. Butler and S. J. Ciosek : J. Acoust. Soc. Am., 67 (1980), 1809.

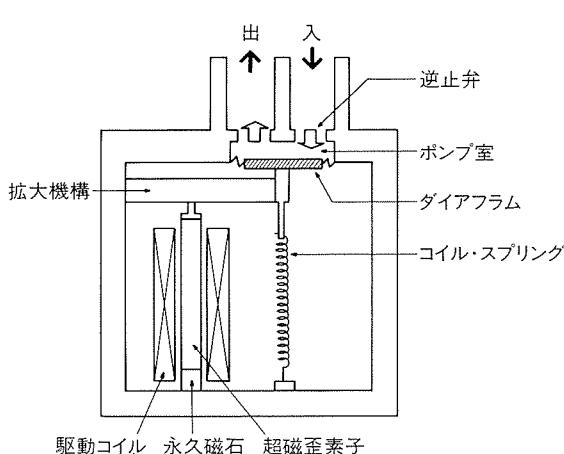


図11 超磁歪ポンプ

- 8) A. E. Clark : *Ferromagnetic Materials*, 1, E. P. Wohlfarth(Ed.), North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1980), 531.
- 9) A. E. Clark, J. R. Cullen, O. D. McMasters and E. R. Callen : AIP Conf. Proc., 29 (1976), 192.
- 10) U. Atzmony, M. P. Dariel, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik and S. Ofer : Phys. Rev. B, 7 (1973), 4220.
- 11) A. E. Clark : AIP Conf. Proc., 18 (1974), 1015.
- 12) J. P. Teter, A. E. Clark and O. D. McMasters : J. Appl. Phys., 61 (1987), 3787.
- 13) M. Sahashi, T. Kobayasi and T. Funayama : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Kyoto, 1 (1989), 347.
- 14) A. E. Clark, J. D. Verhoeven, O. D. McMasters and E. D. Gibson : IEEE Trans. Magn., MAG-22 (1986), 973.
- 15) 森 輝夫 : 超磁歪材料とその応用, (社)未踏科学技術協会・(財)先端加工機械技術振興協会, 東京 (1988), 1.
- 16) M. Malekzadeh and M. R. Pickus : IEEE Trans. Magn., MAG-16 (1980), 536.
- 17) O. D. McMasters : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Supplement, Kyoto, (1989), 51.
- 18) A. E. Clark, J. P. Teter and O. D. McMasters : J. Appl. Phys., 63 (1988), 3910.
- 19) J. D. Verhoeven, J. E. Ostenson, E. D. Gibson and O. D. McMasters : J. Appl. Phys., 66 (1989), 772.
- 20) A. E. Clark, M. L. Spano and H. T. Savage : IEEE Trans. Magn., MAG-19 (1983), 1964.
- 21) A. E. Clark and D. N. Crowder : IEEE Trans. Magn., MAG-21 (1985), 1945.
- 22) M. Induni : 超磁歪材料とその応用, (社)未踏科学技術協会・(財)先端加工機械技術振興協会, 東京 (1988), 55.
- 23) 岡本重夫, 森 輝夫 : センサ技術, 10-2 (1990), 41.
- 24) J. L. Butler : Application Manual for the Design of ETREMA Terfenol-D<sub>TM</sub> Magnetostrictive Transducers, Edge Technologies, Inc., (1988), 67pp.
- 25) D. T. Peterson, J. D. Verhoeven, O. D. McMasters and W. A. Spitzig : J. Appl. Phys., 65 (1989), 3712.
- 26) 芥田友彦 : 超磁歪材料の開発・応用と測定法, (㈱トリケップス, 東京 (1991), 27pp.
- 27) 兵藤孝義 : 海洋音響学会講演論文集, (1990), 59.
- 28) R. Adolfsson : Proc. 2nd Intern. Conf. on Giant Magnetostrictive and Amorphous Alloys for Sensors and Actuators, Marbella, (1988), 41pp.
- 29) L. Kiesewetter : ibid., 15pp.
- 30) T. Akuta : Proc. 10th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Kyoto, 1 (1989), 359.
- 31) 佐橋政司, 小林忠彦 : 日本音響学会誌, 46 (1990), 591.
- 32) 江田 弘 : 超磁歪材料とその応用, (社)未踏科学技術協会・(財)先端加工機械技術振興協会, 東京 (1988), 37.
- 33) J. Dyberg : Proc. 1st Intern. Conf. on Giant Magnetostrictive Alloys and their Impact on Actuator and Sensor Technology, Marbella, (1986), 22pp.
- 34) 田中裕久 : 油圧と空気圧, 22 (1991), 49.
- 35) Edge Technologies, Inc. カタログ : TERFENOL-D NOTES, 4 (1991), 1.
- 36) G. Engdahl : Proc. 2nd Intern. Conf. on Giant Magnetostrictive and Amorphous Alloys for Sensors and Actuators, Marbella, (1988), 39pp.
- 37) 超磁歪デバイスの適用に関する調査研究 : (社)日本機械工業連合会・(財)先端加工機械技術振興協会, (1990).
- 38) 芥田友彦, 毛利尚武, 長島伸幸 : 1990年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1990), 697.
- 39) TDK(㈱カタログ) : TDK 超磁歪材, (1991).
- 40) 例えは, M. W. Hiller, M. D. Bryant and J. Umegaki : J. Sound and Vibration, 134 (1989), 507.