解説

機能的アルミニウム材料*

堀 茂徳**・多々 静夫***

Functional aluminum materials*

Shigenori HORI** and Shizuo TADA***

1. はじめに

時効硬化現象が発見されて以来、アルミニウムはその軽量とすぐれた強度特性のために、近々数十年のうちに重要な工業材料としての基盤を築き、近代物質文明のかけがえのない担い手となるにいたった。工業材料としてのアルミニウム合金のこの大きな伸び率は他に比類がない位で、1940年前後の航空機用材料としての不動の地歩を確立したのに続いて、機械・電気・交通機関・建築に重用され、今日では民生用として広くわれわれの家庭にまで深く浸透してきている。

短時日における工業用材料としてのアルミニウム合金の進歩発達、熱処理による降伏強度、引張強さの顕著な増大と、本来軽量であることが相乗して比強度を高めたことはもとよりであるが、アルミニウムは強度特性以外にも幾多のすぐれた特質を備えていたからにほかならないのである。

ところがアルミニウム合金発展の歴史をふり返るまでもなく、時効析出や加工熱処理による強度向上のための研究開発はなされてきたが、他方アルミニウムのもっている強度特性以外の諸機能についての開発努力は少なかつたといわざるを得ない。もとより、高力アルミニウム合金の特性はもつともつと改善されねばならないし、研究すべき課題は多く残されているけれども、同時に機能材料としてのアルミニウムの開発努力はさらに多く必要と思われ、またそれに値する多くの魅力をアルミニウムは秘めているといえる。

以上の観点から、アルミニウムの機能材料としての可能性をさぐるとともに、アルミニウムと他の金属、非金属、セラミックスとの複合化による新しい材料開発を求めて、シンポジウムを富山大学工学部で催した。プログラムは次のとおりであった。

- 1) 高弾性アルミニウム合金 (堀 茂徳)
- 2) 超塑性アルミニウム合金の特性と利用技術 (松木賢司)
- 3) アルミニウム表面の機能化処理 (新井浩三, 礪山永三)
- 4) 最近の半導体分野におけるアルミニウムの活用と展開 (大塚 昭)
- 5) 高強度・高靱性アルミニウム合金 (馬場義雄, 宇野照生)
- 6) せんい強化アルミニウム複合材料の製造法・特性 (渡辺 治)
- 7) クラッド系アルミニウム複合材料の製造法・特性 (参木貞彦, 三宅保彦)
- 8) アルミニウム合金の粉末冶金 (坂本敏正, 吉川克之, 井上秀敏)

取り上げた項目は多少まとまりに欠ける面もあつたが多数の参加を得て活発に討論された。なお多くの会員諸賢がこの方面に関心をもたれることを願つて内容を簡単に述べることにする。

2. アルミニウムのヤング率の向上

アルミニウムのヤング率は鉄や銅・チタンなどに比べるとかなり低い。純金属同士で比較してみると、それぞれの金属の融点とヤング率とはかなりの相関がある¹⁾。ヤング率は構造敏感性でなくて格子欠陥とは関係なく金属が決まれば決まってしまうことになる。したがって、タングステンやモリブデンは融点が高くヤング率が大で、鉛やリチウムは融点が低くヤング率も低い。

こうした各金属それぞれのヤング率も温度がわかると変化する。この場合、ヤング率がどんな方法で測定されたかによつて温度依存性の傾向が大きく変わる。多くの場合、引張試験の応力-ひずみ曲線のたち上りからヤン

* 昭和57年10月13日富山大学工学部で開催された軽金属学会第21回シンポジウムをまとめたものである。

** 大阪大学工学部

*** 富山大学工学部

グ率は求められるが、こうして求めたヤング率はホモログ温度 (T/T_m) = 0.5 付近から高温になると急に低い値となる。これはヤング率の測定中にクリープや結晶粒界の緩和など応力の時間に対する性質がきいてくるからである。ヤング率の動的測定法として横振動の共振周波数の測定あるいは物質中の音速の測定から求める方法があるが、これらでは応力をかける時間が極めて短いので、温度係数は融点までなだらかに変化する。

アルミニウムに合金元素を添加していくとヤング率は次第に変化する。アルミニウム地質に完全に固溶する範囲で混合則にありといわれる。固溶限を超えると第二相を析出するが、このときも地質、第二相両相について混合則が適用できる。すなわち、地質および第二相のヤング率をそれぞれ E_m および E_p とし、合金中の地質、第二相の容積率がそれぞれ V_m および V_p とすると合金のヤング率は、

$$E = E_m V_m + E_p V_p = E_m (1 - V_p) + E_p V_p$$

この関係は第二相がせんに状であつても球状分散粒子であつても適用できる。ただし、それぞれの第二相がよく分散しており、かつ地質との界面でよく接着していることが必要である。事実 Al-Cu 系についてみると、銅が増すと次第にアルミニウムのヤング率は増加してゆき、33 at% Cu になると CuAl_2 のヤング率 10000 kg/mm^2 となる。さらに銅を増すと $\theta + \eta$ となり、 η 相の量が増えるとともに増大し 50 at% Cu の η ($E = 16000 \text{ kg/mm}^2$) まで直線的に増し γ 組成で 20000 kg/mm^2 となる。Al-Ca 合金でみるとカルシウムを添加するとヤング率が下がる。これはヤング率の低い CaAl_4 化合物の体積率が増すからである。 CaAl_2 はヤング率がやや高いが、さらにカルシウムを増すと次第に下がり、ついにカルシウムの値の 2500 kg/mm^2 にいたることになる。Dudzinski²⁾ はアルミニウムに各元素を 1 wt% 添加することによるヤング率の変化量を与えた。それによると融点の高いクロムやチタンの添加はアルミニウムのヤング率を高め、アルミニウムより融点の低いマグネシウムやカルシウムの添加はヤング率を下げる。しかし、リチウムは融点が高いにもかかわらずアルミニウムに添加してむしろヤング率を高めている³⁾。リチウムの比重は 0.53 であつてリチウム 1 at% 添加によつてアルミニウムの比重はほぼ 1% 下がる。マグネシウムも比重を下げるが 1 at% Mg 添加でも約 0.5% のヤング率を下げることになるので、結局のところ比弾性率へのマグネシウムの影響は消されることになる。

溶質 1 at% に対する弾性率の変化を溶質原子が固溶体中で占める有効体積について整理したものが第 1 図³⁾ である。横軸は溶質原子の真の原子体積 Ω_s^* とアルミニウムの原子体積との差の比で示している。両者はよい相

第 1 図 原子寸法因子を関数とした溶質元素によるアルミニウムの弾性率の変化
 Ω^* は格子定数から計算した溶質原子の有効体積

関をもっており、リチウム原子のアルミニウム中での電子構造と関係していることが推察される。固溶限を超えて第二相を生ずる場合、ヤング率の高い化合物を晶出させると合金のヤング率を高める。すなわち Al-Cr 系でみれば鋳造時 $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ を生じたとする。鋳造材を焼鈍すると $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2 + \text{L} \rightarrow \text{Al}_7\text{Cr}$ の反応が進む。 $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ は Al_7Cr 結晶よりも対称性がよくヤング率が低い。それゆえ凝固時に急冷するよりも徐冷して包晶反応を進行させて Al_7Cr を生成させる方が合金の弾性率を上げることになる。

なお、Dudzinski が与えた結果は添加原子がアルミニウムに固溶していないもの、第二相として晶出しているものなど元素の種類によつてまちまちであるので添加する元素の種類によるアルミニウムのヤング率増大のための設計資料は十分に提供されているとはいえない。金属間化合物についてのより正確なデータが待たれるところである。また、アルミニウムのヤング率を高くするためにヤング率の高いせんにアルミニウムに複合化する技術は極めて効果的である。これについては § 8 に述べる。

3. 超塑性アルミニウム合金

非熱処理型アルミニウム合金の室温における伸び値はせいぜい 20~30% 程度であり、熱処理合金になるともつと低い値になる。ところがアルミニウム合金でも、ある好都合条件で引張試験すると数百% から千% を超える伸びを呈することがある。超塑性を発現したときがそれである。平均結晶粒径が数 μm 以下で、等軸粒からなり、

高温においても粒成長し難く微細結晶粒が長く維持されていることが必要であつて、このような合金をホモログス温度0.5以上で変形したとき、変形応力 σ が $\sigma = K\dot{\epsilon}^m$ で示され、この m の値は $m = \delta \ln \sigma / \delta \ln \dot{\epsilon}$ で第2図の $\sigma - \dot{\epsilon}$ 曲線の傾斜から求められる。 m の値の大きさにより領域I, II, IIIの3つに分け、 $m = 0.3 \sim 0.5$ 以上で超塑性変形としてよい。領域IIがそれである。通常 m の値と引張試験における伸びとは対応している。第3図⁶⁾はアルミニウム合金について両者の関係を示している。

超塑性では粒界すべりが容易におこり、その大きな伸びは粒界すべりがかせいでいる。同時に粒界の三重点などでキャビテーションを生じないための調整機構が働いていることが必要といえる。

超塑性合金としてAl-6%Cu-0.5%ZrのSupral 100, 150が市販されている。この合金では熱処理によって微細な Al_3Zr 析出粒子が地質中に分散し、これが結晶粒の成長を阻止している。Al-5%Ca-5%Zn合金は共晶系で $CaZnAl_3$ 化合物は棒状に晶出するが、冷間または熱間圧延により0.2~0.5 μm に球状化させると地質結晶粒は1~2 μm と細くなる。化合物の容積分率 V_f は0.2程度で高温で安定で、500℃で $m \approx 0.5$ 、600%近い伸びを現す⁶⁾。Al-7.6%Caの単純二元合金では $CaAl_4$ の

第2図 Al-Cu 共晶合金の520℃における変形応力とひずみ速度の関係

第3図 各種超塑性アルミニウム合金の破断伸びと m の関係

第1表 超塑性変形後の機械的性質

合金	変形後			熱処理後 (T6)		
	0.2%耐力 kg/mm²	引張応力 kg/mm²	伸び %	0.2%耐力 kg/mm²	引張強さ kg/mm²	伸び %
Al-6Cu-0.4Zr	11	16	8	27	39	6
AA-7575	—	—	—	47	55	15
Al-5Ca-5Zn	15.8	18	12	非熱処理型		

V_f は高く約0.3で、550℃引張りで $m = 0.78$ 、850%まで伸びたとされる。Al-Mg-Si系で合金組成の高いAl-8%Mg-4%Si合金やAl-10%Si合金、Al-Cu共晶合金などでも、加工と再結晶の組合わせによつて結晶粒径を数 μm 以下として、500℃前後の引張により数百%の伸びが得られている。ただし、これらの合金では室温における問題がある。Zn-22%Al共析合金は($\epsilon + \alpha$)の二相組織となり、微細でかつ高温でも粒成長し難いので、適当な変形条件を選べば極めて高い超塑性伸びを得ることができる。現在実用されているAl基超塑性合金の機械的性質は第1表⁶⁾に示すとおりである。超塑性アルミニウム合金は上の3種に限られておらず、微細結晶粒をもち、かつ高温で粒成長を阻害するように工夫すれば超塑性を発現する可能性をもっている。そのような超塑性合金としての組織的要諦は

- 1) 微細粒子で安定化された固溶体合金
- 2) 粗粒で安定化された二元および擬二元共晶合金
- 3) Dual-phase 安定化共晶または共析合金

であろう。両相の容積分率がほぼ同じく、わけても両相の強さの類似した合金では大きな伸びを得やすい。超塑性合金設計の金属組織的特徴については他の解説^{7), 8)}を参照されたい。

4. 超塑性の加工技術

超塑性変形は $1/2 T_m$ 以上の温度で行われる一種の高温加工であり、変形は結晶粒内のすべりでなくて粒界すべりによりもたらされるので、変形応力中に占める内部応力は極めて小さく、低い応力で変形する特長をもっている。したがって低応力大変形能を利用した塑性加工ができるわけで、熱可塑性プラスチックの成形法に似た薄板のブロー成形が主流となっている⁶⁾。例えばsupralでは10気圧以下の空気圧で肉厚4mmの板まで加工でき、しかも複雑な形状をもつものを少ない工程で成形できるのが特長とされる。成形後も超塑性の特徴として集合組織をとらず、結晶粒も等軸性を保っており、したがって成形材は等方性をもつ。また成形に必要な圧力が低いために、成形用金型も高温強度を必要とせず金型材料費加工費ともに安価となる。ただ超塑性加工を利用する場

合、ひずみ速度が低いので変形に長時間を要し、従って生産性が低いとされる。これを克服するひとつの方策としてつぎのように考える。mの最大値を示すひずみ速度は一般に微細結晶粒試料の方がやや大きい側にずれることが知られている。また、結晶粒界すべりを起こりやすく粒内すべりを起こし難くし、巨大に発現する伸びのうちのいくらかを犠牲にして超塑性変形速度を高める工夫をすることも考えるべきであろう。

原子の拡散は結晶粒界で速い。移動する界面での拡散係数は静止している粒界よりも著しく大きいことが知られている⁹⁾。それゆえ微細結晶粒超塑性合金では拡散接合が有利で、接合に必要な負荷応力も低くてすむので成形加工とともに超塑性の拡散接合への利用が望まれる。

5. アルミニウム表面の機能化賦与

アルミニウムの表面処理技術の発展への関心として、従来アルミニウムの耐食性改良をねらったものが主流であった。最近パルク材としてのアルミニウムの特性改善に加えて、表面に形成される酸化膜に特長ある機能を賦与しようとする試みが注目されるに至った。アルミニウム表面に様々な機能を賦与する代表的技術例として大別つぎの3つがある¹⁰⁾。

- 1) アルミニウムの製造工程において自然に形成される表面層
- 2) 陽極酸化あるいは化成処理など積極的に表面層を形成する処理技術
- 3) 塗装、ラミネート、メッキなどによる複合化表面層の形成

次にこれらについての具体的例を示そう。

5.1 製造工程において形成される表面層の機能

アルミニウム表面に印刷や塗装などを施す場合に、高分子物質との接着性が箔表面機能として重要である。高温焼鈍時に生成する酸化膜は膜厚がある程度厚くなると接着性が低下することが認められており、湿度の高い環境下で生長するとされている水和酸化膜の接着性は、水和初期に低下することがある。これらの酸化膜は成長過程で弱境界層が形成されるため、その制御技術の確立が大切である。

アルミニウムは熱伝導性が良く軽量、加工性良好、誘導放射能の減衰が極めて速いなどに加えて、高真空材料としての魅力ある特性が注目された。一例としてアルミニウム押出型材が高エネルギー物理学研究所の超大型粒子加速器の超真空システムに使用された¹⁰⁾。すなわち、通常押出工程で作成したパイプ材では水素ガス中で放電洗浄を行い長時間の加熱によつて脱ガスしてはじめて 4×10^{-12} Torr·l/s·cm² のガス放出率が得られるが、押出時に大気を遮断する特殊押出法によつて製造すると、

簡単な加熱脱ガス処理のみで 10^{-13} Torr·l/s·cm² の超高真空特性が得られている。また、この特殊押出材では第4図¹⁰⁾のオリフィス両側での圧力変化からわかるように、130°C加熱脱ガス処理することにより、排気ポンプ側よりチャンパー側の方が高真空になるという興味ある現象も見いだされている。チャンパー内の放出ガス種も通常押出材のガススペクトルと異なつた結果が示されており、押出法のちがひによつてパイプ内の表面構造が異なるのではないかと推察されている。最近表面解析手法の進歩が著しいので、このようなアルミニウム表面のミクロ構造が明らかにされるのも近いであろう。

5.2 表面処理により得られる表面層の機能

アルミニウム表面に機能を賦与する最も大きな役割を果たしているのが、陽極酸化および化成処理などの表面処理技術であろう。中でも陽極酸化は防食、装飾機能だけでなく潤滑性、磁性、発光特性、選択吸収特性あるいは調湿機能など開発されつつあり、なおまだ新しい機能を賦与できる可能性が残されている。これについては本誌の馬場¹¹⁾の解説を参照されたい。耐食性の向上に陽極酸化膜の封孔処理法が研究されたし、また長年にわたつて皮膜中に沈漬した不純物元素による表面模様の防止技術の確立に多くの努力が注がれてきたが、最近アルミニウム表面の多孔質陽極酸化皮膜の孔の中に種々の機能性物質を積極的に封入する立場がとられるようになってきた。発色アルマイトをさきがけとして孔の中に塩化銀のような感光剤を入れたものは写真板として利用でき、これは最近機械のネームプレートや文字板として利用された¹¹⁾。黒鉛や二硫化モリブデンのような潤滑剤を封入し

第4図 加熱脱ガス処理した場合のチャンパー内の圧力変化

て潤滑性が賦与される。また、川合¹²⁾は磁性を示す鉄、コバルトおよびニッケルを析出させ本誌にはじめてその成果を発表している。すなわち高純度のアルミニウムに硫酸、リン酸、しゅう酸、クロム酸、水酸化ナトリウムなどの水溶液を電解浴とし、アノード皮膜を作成し、この微細孔中に磁性金属を電解析出して作成される。皮膜中の細孔の径は極めて小さいので微細孔中のこれら金属粒の直径もまた小さく、細長い微粒子が形成されて磁性皮膜は高い保磁力をもつとされている。近い将来、磁気特性のすぐれた組成の単磁区合金を任意に析出させる技術が確立されて、アルミニウムにも磁性を、の夢が実現されるであろう。

5.3 異種物質との複合化表面の機能

上述したように陽極酸化およびその応用技術によってアルミニウムの表面に様々な機能を賦与できるが、食品包材におけるレトルト適性とかヒートシール適性、あるいはデザイン上より豊かな色彩を望む市場など、新用途開発に伴って陽極酸化皮膜だけでは賦与し難い機能もある。このような場合には塗装、ラミネート、メッキなどによって異種物質との複合表面をつくり機能の向上にこたえている。最近では真空蒸着、スパッタリングメッキ、イオンプレーティングなどの物理プロセスも著しく進歩し利用の範囲を広めている。

6. 半導体分野におけるアルミニウムの活用

目覚ましい発展を続けるエレクトロニクス産業の根幹をなす半導体工業における材料関係の研究・開発の速度は極めて早い。半導体素子をつなぐ金属材料の役割は大きく、これが IC や LSI の信頼性や寿命に直接かかわっている。

6.1 集積回路 (IC) におけるアルミニウム

IC におけるアルミニウムの利用としては半導体素子内の電極回路、リードフレームおよびこの両者を接続するボンディングワイヤをあげることができよう¹³⁾ (第 5 図)。まずはじめに電極回路用アルミニウムをみると、Si や絶縁材料である SiO_2 との接着性、耐食性、微細回路を形成しやすいなど数々の利点をもつので真空蒸着などの気相メッキ法によってアルミニウム配線がなされている。電極として用いるアルミニウム薄膜における当面の課題は、経時劣化としてあらわれる腐食によるアルミニウムの断線であろう。これは Cl, Na, K イオンと水分による腐食現象で、経済性の面から全 IC の約 80% で用いられているプラスチックパッケージの泣きどころとなっている。このためアルミニウム薄膜そのものの耐食性向上の試みや腐食性イオンを削減する工夫、素子表面を保護するためのパッシベーション技術の改善など種々対策が考えられており、効果の上がるものが待たれて

第 5 図 Cer DIP 型 IC パッケージの断面構造

いる。

以上要するに半導体素子上の電極用金属としては、オーミック接合を示し接触抵抗の小さく、半導体と接着しやすく、ワイヤボンディングの容易で写真食刻もしやすい上に良好な電気伝導性をもつアルミニウムと金薄膜が有利である¹⁴⁾。その中で金は SiO_2 膜との接着性が悪いのに対してアルミニウムが接着性よく優位を保っており、耐食性への信頼性改善が急務なわけである。

IC 用リードフレームとしてはプラスチックモールド用として貴金属スポットメッキリードフレームが広く用いられているが、信頼性が要求される用途に用いられるリードフレームとしては鉄—ニッケル封着合金上にアルミニウムを被覆したストライプテープが用いられている。これは冷間圧接法および真空蒸着法で製造されており、テープはその後プレスで打抜成形される。要求される材料特性としてはガラス封着性のよいこと、ワイヤボンディング性のよいことが基本で、アルミニウムの純度、硬度、表面の清浄化などが大切な因子である。

ボンディング用ワイヤは IC チップ上の電極とリードフレームを接続するもので、20~50 μm の金またはアルミニウム細線が用いられている。金線は熱圧着ボンディング用に用いられるが、ボンディング時に加熱を必要とし、このときチップ電極のアルミニウムの間で Au_4Al , Au_5Al_2 , Au_2Al などの金属間化合物が形成されて接合部での電気抵抗が急増することになり、しかもこれらの化合物により接合部は脆化するので欠点となる。これに対してアルミニウム線は超音波接合ができる特徴をもっている。現在、超音波出力、圧下力や時間など適正な接合条件が確立されようとしている。この超音波による高速接合を適用するためのアルミニウムとして表面性状、品質の一様性が要求され、鉄、銅などの不純物を極度に低くしておかねばならない。一方、アルミニウムの高純度化は細線の製造および使用上機械的性質に問題を生じるが、1%程度の Si を添加すると効果的といわれる。第 2 表は細線の性質である。

第 2 表 アルミニウム細線の性質

	直径 (ミル)	平均最小伸(%)		破断強さ (g)		抵抗値 (Ω /m)
		硬材	軟材	硬材	軟材	
AC	5	1.5	15	400	200	2.23
"	3	1.5	15	140	70	6.12
"	2	1.3	12	65	32	13.9
"	1	1.2	4	15	8	55.7
Al-%Si	1	1	3	18	2.8	

6.2 ヒートシンク材料

半導体デバイス技術が発達して高速化、高集積化、高出力化がはかられてくる中で、半導体素子で発生する熱を効果的に放熱させることが重要となるに至った。このことはデバイスの特性、寿命の両面にかかわる課題となるわけで、ヒートシンクと呼ばれる放熱材を半導体パッケージに取り付けている。ヒートシンク材としては熱伝導率と表面での放射率が大切で、アルミニウムはすぐれたヒートシンク材として現在広く用いられている。半導体素子を直接ヒートシンク材料上に搭載する場合に両方で熱膨張特性に不整合があつたり、あるいは表面処理法の不適合による接着性の不良など克服しておかねばならない技術的課題が挙げられる。

6.3 半導体材料

半導体材料そのものとしてのアルミニウムの応用例としては、最近注目をあつめている超高速 GaAs・ICや半導体レーザーにおける動作層として形成される AlGaAs がある¹³⁾。これは GaAs 単結晶上に AlGaAs 層を液相エピタキシャル成長させている。AlGaAs を用いた半導体レーザーは光ファイバーとあわせた光情報システム関連材料として今後の成長が期待されるものである。それにつけてもアルミニウムの高純度化、高精度、微細加工技術を確立しておくことが強く望まれる。

7. 高強度高靱性アルミニウム合金

アルミニウム開発の歴史はジュラルミンの発見以来、高強度化への道のりが主流であつたし、現在もなおそうである。軽量で高強度材料としては航空機材料がもつとも苛酷な使用環境といえることができる。近年、航空機の性能が高度化されるにともなつて高強度アルミニウム合金の破壊靱性、疲労き裂伝播特性、応力腐食割れに関して一段と信頼性向上が望まれるようになり、これに関する研究の必要性が叫ばれている。この要請に応える新合金はやはり2000系と7000系合金¹⁵⁾とであろう。

2000系の合金では靱性や疲労特性の向上の改善が指向されている。特に破壊靱性値 K_{IC} を高めるために不純物として Fe, Si 等を規制して不溶性化合物の量を減少

することに主眼がおかれた。すなわち、2024の Fe, Si の各0.5%から Fe を0.1~0.2, Si も0.1~0.15%程度に減らした2048, 2224, 2324は改良合金である。コンコルドに使用された2124もこの系統の合金に属する。2000系合金では7000系合金に比べて疲労き裂伝播速度が小さいことも靱性改善とともに利点といえる。耐熱強度に対する要求も近時苛酷になつてきたが、2618合金や2219合金は高温構造用にすぐれた特性を有している。第6図¹⁶⁾は A-U²GN (2618合金) の高温強度比較結果である。

7000系合金の静的強度は超々ジュラルミンで代表されるように2000系合金に比較して一段と高いけれども、厚肉材では ST 方向の耐応力腐食割れ性が劣っており、これらの対策として T73処理がとられる。この T73処理は 7075合金厚肉材 ST 方向の応力腐食割れ防止に効果的であり民間航空機の垂直尾翼の桁などに用いられているが、T6材よりも過時効させているため強度が10~15%低くなるのが欠点である。そこでつと強度を高める必要があり、新たに7049, 7050, 7150合金が開発された。7049合金は7001合金より Cu および Cr 量を減量させて Zn/Mg 比を高めており、T73処理で耐応力腐食割れ性と高強度を達成している。7050, 7150合金も Cr を減らして焼入性を改良し、代つて Zr を添加している。

7000系合金で応力腐食割れ性改良は組成の制御や熱処理によつて克服されるようになったが、同時に靱性の向上についても Fe, Si 等の不純物による不溶性第二相の量を少なくすることにより破壊靱性値 K_{IC} を改良するようになった。そのような合金には7149, 7050, 7150, 7115および7475などがある。

以上は溶解・鋳造によつた合金 (I/M 法) についてであるが、最近粉末冶金法 (P/M 法) による合金の性能

(1) 150°C での保持時間 (Ks)

(2) 130°C での保持時間 (Ks)

第 6 図 A-U²GN 合金と他の合金の高温強度比較

に関心がよせられてきた。P/M 法による製品は I/M 法によるものに比べて組織が均一微細であつて性能がすぐれているとされる。たとえば P/M 法による 2024 合金は I/M 法によるものよりも耐力、引張強さが 10 数 % 改善された¹⁷⁾。疲労特性も勝る。7075 合金についても同様な結果が示された。しかしながら P/M 法による合金の研究はまだ緒についたばかりで、その性質は製造技術に強く左右される。今後の発展が期待されるところである。P/M 合金については本誌に鈴木らの解説¹⁸⁾がある。

高力アルミニウム合金の強靱化法として注目される加工熱処理法に Intermediate Thermo-Mechanical Treatment (ITMT) 法と Final Thermo-Mechanical Treatment (FTMT) 法がある。前者は特殊な鋳塊処理によって微細な等軸結晶粒として転位の平均自由工程を短くして転位の粒界で堆積するのを減らし延性と靱性の向上をはかろうとするものである。FTMT は焼入後に適度な加工と時効を行つて中間相を微細に均一に分布させ、かつ均一な転位組織を導入して強度を上げようとするものである。FTMT は 2000 系合金の強化法として使用されているが、7000 系合金ではまだ実用されていない。今後より効果的な加工熱処理条件を確定することにより性能の向上と製造コストの軽減の課題を克服しなければならぬ。

8. せんい強化アルミニウム基複合材料

2 種類以上の素材料を組合せてつくる複合材料の中でせんい強化材料は特に期待が大きい。GFRP (ガラスせんい強化プラスチック) の工業材料としての普及は驚異的である。アルミニウム基複合材料のせんいとしてガラスせんいよりも優れたものが開発され、現在ではボロンせんい、炭素せんい、アルミナせんい、炭化珪素せんいが市販され、これに金属細線の活用もある。これらのせんいの径は 10 μm 程度のせんいと 100 μm 以上の太せんいの 2 つのグループに分けられる。第 3 表¹⁹⁾に強化せんいの特性を示している。これらのせんい材はいずれも強度、弾性率が高く、しかも比重の小さいものが多く、ア

ルミニウムに複合して比強度、比弾性率を高めることを目指している。そのためには複合則を満足するように成型されることが極めて大切である。FRM (せんい強化金属) は FRP に比べて融点が高く、加工の難易性や活性度に広い幅があることから製法上に多くの問題点をかかえることになる。成型の際に留意すべき基本的事項¹⁹⁾としては、

- 1) せんい材の成型過程での損傷
- 2) せんい材の分布状態
- 3) せんい材とアルミニウム基質との間の界面の安定性、結合性
- 4) 稠密で欠陥の少ない成型体の作製

などである。

成型法としてはアルミニウムの固体状態での成型加工によるか、液体状態で成型するかに大別される。現在試みられている製造法としてはプレテープあるいはプレワイヤを拡散接合するものと液体鋳造とがある。前者のプレテープあるいはプレワイヤはせんいに溶射、またはイオンプレATINGした状態あるいはアルミニウム基質上にせんいを並べたテープを積層して高温で加圧成形するものである。これらは B-Al, C-Al, SiC-Al などに試みられている。液体鋳造法には溶融浸透法、加圧鋳造法、真空鋳造法などがあつて、主として細いせんいの場合に用いられている。この方法ではせんいと液体アルミニウムとが反応せず、しかも漏れ性の良い組合せでなくてはならない。加圧鋳造法はせんいとアルミニウムとの反応を抑制できる方法として期待できる。

こうした種々の方法でつくられたせんい強化複合アルミニウムで複合則を満足した強度を示した例がいくつか報告されている。しかしながら、せんいとアルミニウム地質間の反応性、密着性あるいは稠密化が十分に達成されなかつたために複合則を満たすに至らなかつた例も多々ある。例えば溶射-ホットプレス法、溶浸法で作製した炭素せんい-アルミニウム複合材で複合則の 60% 程度の強度しか示さなかつた。これは製造の工程でせんいの損傷、配向性、界面で Al_4C_3 が生成したこと、あるいはせんい間へアルミニウムが充填しなかつたことなど種々の原因によるものである。そこでせんいに適当な表面処理を行つて複合則に近づける努力がなされている²⁰⁾。

アルミニウム基複合材料は室温における比強度、比弾性率の向上のみならず 300°C 以上の高温までもその特質を保持するものもある。第 7 図¹⁹⁾ はボロンおよび SiC で被覆したボロンせんいを複合したものの高温強度を示している。500°C までも高いクリープ強度を維持した例も報告²⁰⁾されている。以上のような機械的性質の特色に加えて FRM では耐衝撃特性、熱サイクル特性、耐食性の改善されることが期待される。炭素せんいを複合した

第 3 表 強化せんいの特性

	比重	直径 (μ)	強度 (kg/mm^2)	弾性率 (kg/mm^2)
炭素せんい (H.S)	1.74	8	280	24,000
〃 (H.M)	1.84	〃	210	40,000
ボロンせんい (B/W)	2.6	100	350	40,000
SiC フィラメント (SiC/W)	3.4	100	330	45,000
炭化珪素せんい	2.5	10	250	18,000
アルミナせんい	3.9	19	220	39,000

第7図 B-Al, SiC 被覆 B-Al 複合材の高温強度

ものでは耐摩耗性が飛躍的に増大した例¹⁹⁾がある。FRM はまだ工業材料として実用化が進んでいないけれども各種強化せんいの品質の安定性が図られており、これらのせんいを複合したばらつきの少ない生産性の高いアルミニウム複合材料の製法を確定するとともに強度と新しい機能性を付与する開発研究が待たれている。

9. クラッド系アルミニウム複合材料²¹⁾

金属材料複合化の手法としてクラッド法は必ずしも目新しいものでないが、量産技術が確立しており、アルミニウムを複合化してアルミニウムのもつ導電性、熱伝導性、光学的性質など機能性を賦与し、最近ではエレクトロニクス材料として大きく進出している。クラッド材の製造法は重ね合せ法が主なもので、これには圧延法、押出し法、引抜法、爆接法、拡散法などが含まれる。製品特性は製造法によって助長される。

熱間圧延圧接法は早くから工業化されているもので、変形抵抗の大きな鉄鋼用クラッドに用いられた。アルミニウムとステンレス鋼との組み合わせ、アルミナイズド鋼板との組み合わせがなされ、後者の例では素材はコイル材からスタートし鋼のみを加熱してアルミニウムと圧接する。なお Fe-Al 界面の金属間化合物の生成温度が軟鋼の再結晶温度に近いために、鋼板としても Fe-Al の合金化開始温度を高くする窒素を添加したリムド鋼を使用する。アルミナイズド鋼板とアルミニウムとの圧接温度は圧延率と密接に関係し、圧延温度を低くしようとする

と限界圧延率は高くなっていく。これらのクラッド材はアルミニウムの耐食性、熱反射性、陽極酸化性を持ち、鋼のもつ強度に加えてこれらの広い性能をもつとして用途が広い。

熱間圧延圧接は比較的小さな圧力で接合が達せられるが、高温であると接合界面に脆化層が生成したり、大型になると温度分布の関係で均一なものができにくいなどの欠点もある。冷間圧延圧接法では加熱せず大きな変形を与えて圧接するもので、素材表面は十分に脱脂、清浄化しておかねばならない。圧接面には酸化層、脆化層がなく寸法精度のよいものが得られ、サーモスタットパイメタルをはじめ電気・電子部品材料のような高精度、高品質の用途に適している。IC リードフレームに使用されるインレイクラッド材は、Fe-42% Ni 合金系の中央にアルミニウムをストライプ状に部分クラッドする。この種フレームの板厚は0.13~0.25 mm、アルミニウム層の厚さは3~10 μm と薄く、かつ各部の寸法精度は極めて厳しく要求される。このほかに真空管陽極材用の Al/Fe/Cu 三層または Al/Fe/Cu/Fe/Ni 五層クラッド材、自動車のモールドなどトリム材としての SUS/Al クラッド材、Cu/Al クラッド板をワッシャ状に打抜き成形し銅端子とアルミリードの接続部に電食防止用継手としての使用例など種々のクラッド材がある。

火薬の爆発力を利用して接合する爆接法は前処理した両金属接合面を所定の間隔をあけてセットする。合せ材の上面にバッファ材と呼ぶ表面保護材をおき、その上に一定厚さで爆薬を敷きつめる。一端から起爆すると爆轟波が順々に伝って合せ材は母材にクラッドされることになる。圧接は瞬間的に行われ、金属間化合物を生成するおそれがなく、加工性が悪くともほとんどの金属同士で組み合わせ可能である。この方法で製造した Al 合金/Al/鋼、Al/Ti/鋼、Al/Cu の構造用異材継手、配管継手など重用されている。

押出し法にはあらかじめ製品と相似構成の複合ビレットをつくっておき、これを押出すものと、硬質の心材の周囲に軟質の金属を被覆押出しする方法とがある。後者を静水圧押出した銅被覆アルミ材は配線用導体として使用されている。アルミニウム被覆鋼線は表面を清浄化、活性化した鋼心線をアルミニウム中に引込み、適合した前方張力を加えながら押出すとアルミニウムと鋼線の複合線ができる。この方式は連続作業ができ、しかも被覆厚さ10 mm 以上の厚肉から極薄肉のものまで、さらに円形に限らず異形断面も製造可能で送電線材料として大量に使用されている。本法と類似の製造性をとるものにアルミ安定化超電導線の製造がある。高純度アルミニウムは極低温においては銅よりも電気抵抗が小さく超電導線の安定化材として大変有望である。そこで銅被覆極細多心

超電導線の周りを大量の99.99%純度 Al を圧接被覆したもの、あるいは多本の超電導線を99.999%純度 Al 中に直接埋込んだものでアルミニウム中に多数の超電導線が規則正しく配列されているものである。

以上のほかにクラッド線の製造法としてドイツ Kabel and Metallwerke 社の開発した銅帯溶接被覆法がある。保護ガス中でブラッシングされたアルミニウム線はU字型に成形された銅帯の中に導かれ、銅帯の端部は連続的に溶接される。パイプ状になった銅帯は引抜かれてアルミニウム心材に密着させられ複合母線となり、続いて伸線される。またアルミ被覆鋼線の製造法として Copper Weld 社で開発された粉末焼結圧延法がある。心線用鋼線は整直され、表面外周に電気用アルミニウム粉末を一定厚さ被覆して強い圧力と適当な加熱により圧着して荒引線となる。その後特殊ダイスで冷間伸線される²¹⁾。

10. アルミニウム合金の粉末冶金

アルミニウム粉末のわが国の需要は年間約13,000トンで主な用途は塗料用顔料が1/3を占める。金属工業用の保温用が1/4, 残りは印刷, 冶金, 発泡, 火薬, 還元などが各数%以下となっている。近年米国ではロケット推進剤としての需要増が見込まれているほか、粉末冶金製品の技術開発に関心がもたれてきた。わが国においては以上のように現在粉末冶金の比率は低く軸受部品に一部使用されているのみであるが、航空機等で高力合金を指向する動きが高まるにつれ、急冷凝固アルミニウム合金粉末への期待は高まっている²²⁾。

アルミニウム鑄塊の DC 鑄造に際しては、溶質原子、不溶性不純物元素の偏析、金属間化合物の量、分布状態、大きさのちがいなどの組織的不均質性、不均一分散に加えて地質結晶粒のチル晶、柱状晶、等軸粒の生成があつて、I/M 法による大型鑄塊の組織の均一性には本来的にむずかしい面がある。このような材料組織の不均一性は合金の破壊靱性や疲労、強度を低下させ、応力腐食割れ発生をひきおこしやすくする。そこで合金鑄塊を細分化して粉末をつくるか、溶湯から直接粉末合金をつくり、これを混合して成形すれば第一義的には成分を均質化したことになる。しかし前者の粉末では大きさが数十から数百 μm の程度であるかぎり、依然として不溶性金属間化合物や巨大な初晶化合物偏在の悪影響は本質的に除かれたことにはならない。一方、液体金属を急冷凝固させるとデンドライトアームスペーシング (DAS) は凝固時の冷却速度に関係して小さくなり、同時に含有元素のアルミニウム中への固溶限は拡大される。第8図²³⁾は冷却速度と DAS の関係の一例で両者の関係は試験した合金の種類によつて異なるが、同一合金では冷却速度が大きいほど DAS は小さくなり、このことから逆

に DAS を測定して冷却速度を推定する手段として用いられている。また、第9図²⁴⁾のように冷却速度が高くなると硬度は増加していく。このように急冷凝固させると DAS が小さくなり元素の添加量が多い場合に晶出した金属間化合物は細かいデンドライト枝に細かく分布することになる。また、急冷によつて溶質原子の固溶量が大きくなり、元素によつて異なるが Ti, Cr, Fe, Ni, Zr, Hf などではスプラットクエンチで最大平衡固溶限を10倍以上も拡大することができる。第4表²⁵⁾はアルミニウムに対する主な元素の急冷凝固における固溶限の拡大をまとめている。固溶限が大きく拡大し溶質の固溶量が増し、金属間化合物の分散も細かく一様になれば合金の靱性のみならず応力腐食割れ性などにも顕著な影響をもたらすと考えられる。ただしこのような固溶限の拡大は冷却速度によつて著しくかわるし、第4表でみるように合金元素の種類によつても大きく異なる。第10図²⁶⁾は種々

第8図 数種のアルミニウム合金の凝固中の冷却速度とデンドライトアームスペーシングとの関係

第9図 液体状態からの冷却速度による硬度の変化

第4表 液体急冷によるアルミニウム中への固溶限の拡大

合金元素		平衡固溶限 at%	拡大された固溶限 at%
原子 番号	記号		
12	Mg	18.9 at 450°C	36.8 to 40
13	Si	1.59 at 577°C	10 to 16
22	Ti	0.75 at 665°C	1.9
23	V	0.20 at 660°C	1.4, 1.8, 2, 2.7
24	Cr	0.44 at 661°C	>5, 5.5, 6, 7.1
25	Mn	0.7 at 650°C	6, 7.7, 9
26	Fe	0.026 at 655°C	4, 4.4, 5, 6
28	Ni	0.023 at 640°C	4, 5, 5.2 or 7.7
29	Cu	2.50 at 548°C	17~18
40	Zr	0.083 at 663°C	1.03, 1.15
42	Mo	0.07 at 660°C	>1.0
47	Ag	23.9 at 566°C	25 to 30, 37.5 to 40
50	Sn	0.02 at 640°C	0.26
58	Ca	0.01 at 638°C	1.9
72	Hf	0.182 at 700°C	0.25

第10図 Al-Ti 合金の液体状態よりの冷却速度，チタン量による平衡，非平衡相領域。

な冷却速度のもとで凝固させたときのアルミニウム中へのチタンの固溶限の拡大を示している。固溶限を超えると冷却速度の大きいときには非平衡相として晶出し、ピストン・アンビル法やスプラット冷却では平衡相 Al_3Ti 結晶相が晶出するのは高い添加量るときである。これら強制固溶体合金は硬さ，耐熱性や耐食性の改善などをもたらすことが知られている。

溶融状態から直接アルミニウム粉末をつくる方法は高速のジェット流によるアトマイズ法，回転円筒冷却板上に遠心力により液滴を衝突させる方法，ノッチをつけた水冷ディスクで金属液面をカットする方法，あるいは双ロール間での冷却やこれらを組合せた種々な試みが各所で盛んに進められている。現在のところアルミニウム合金粉末はまだ市販されていないけれども，所望の大きさの合金粉末の生産も時間の問題であろう。これらの製造された粉末を成型する技術は現在種々検討されている。

P/M 法によつたアルミニウム合金材料は組織が細かく，強度や破壊靱性，疲労強度が I/M 法によるものよりもすぐれているとする報告が近年多くなされている¹⁸⁾。ただこれまでに用いられたアルミニウム粉末は $10^3 \sim 10^4$ °C/sec 程度の冷却条件下でつくられたものが多く，固溶限の拡大はそれほど期待できない。アルミニウム中へのチタンの包晶温度での平衡固溶限は $1.32w_t\%$ ²⁷⁾ であるのに対して，これを 10^8 °C/sec 程度の冷却速度下で凝固させたものは第10図でみるようにすでに準安定 Al_3Ti からなる角状組織を現出しているわけである。今後 10^6 あるいは 10^7 °C/sec 以上で急冷凝固させた粉末を用いて P/M 製品をつくれれば新たな特性をあらわす可能性があるように思われる。なおこれらの超急冷粉末を用いた P/M 製品に影響を与えると考えられる粉末の表面，特に酸化の状態や加熱に伴う強制固溶体からの析出，粒界移動など検討しておくべき課題は多い。

11. 結 言

以上，アルミニウムのもつ魅力ある特性の概説と今後の発展への期待について述べた。アルミニウム表面の新しい硬化処理法，複合材料の加工性や Al-Li をはじめ新しい合金の開発などとりあげられなかつたものもある。今後アルミニウムのもつすぐれた天性に新たな機能性を賦与する技術開発がますます盛んに展開されることを期待しながら筆を擱くこととする。

最後に本シンポジウムの各講師の方々に改めて御礼申し上げるとともに，資料の整理に援助された大阪大学工学部田井英男博士に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 堀：軽金属学会第21回シンポジウムテキスト，(1982)，1.
- 2) N. Dudzinski: *J. Inst. Metals*, **81** (1952/53), 49.
- 3) B. Noble, S. J. Harris and K. Dinsdale *J. Mat. Sci.*, **17** (1982), 461.
- 4) 堀，古城：日本金属学会会報**14** (1975)，673.
- 5) 松木：軽金属学会第21回シンポジウムテキスト，(1982)，12.
- 6) D. J. Lloyd and D. M. Moore: "Superplastic

- Forming of Structural Alloys*” Eds. N.E. Paton and C. H. Hamilton., *AIME*, (1982) 147.
- 7) 堀, 高温学会誌, **6** (1981), 246.
 - 8) 宮川編: 超塑性の利用開発に関する研究調査 II, 超塑性研究会 (1982), 7, 10.
 - 9) K. Sminoda, W. Gottschalk and H. Gleiter: *Acta Met.*, **26** (1978), 1833.
 - 10) 新井, 磯山: 軽金属学会第21回シンポジウムテキスト (1982), 20.
 - 11) 馬場: 軽金属, **32** (1982), 254.
 - 12) 川合: 軽金属, **23** (1973), 143, 151.
 - 13) 大塚: 軽金属学会第21回シンポジウムテキスト (1982), 30.
 - 14) 山本, 北田: 日本金属学会会報, **16** (1977), 59.
 - 15) 馬場, 宇野: 軽金属学会第21回シンポジウムテキスト, (1982), 35.
 - 16) J. R. Tschudnowsky: *Rev. de l'Aluminium*, No. **362** (1968) 297.
 - 17) M. Lebo and N. J. Grant: *Met. Trans.*, **5** (1974) 1547.
 - 18) 鈴木, 菅野, 林: 軽金属, **32** (1982), **32**
 - 19) 渡辺: 軽金属学会第21回シンポジウムテキスト, (1982), 41.
 - 20) E. M. Breinan, and K. G. Kreider: *Met. Trans.*, **1** (1970), 93.
 - 21) 参木, 三宅: 軽金属学会第21回シンポジウムテキスト, (1982), 50.
 - 22) 坂本, 吉川, 井上: 軽金属学会第21回シンポジウムテキスト, (1982), 60.
 - 23) 三木, 小菅, 長浜: 軽金属, **25** (1975), 1.
 - 24) P. Furrer: Proc. 3rd Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, *The Metals Soc., London*, **1** (1973), 46.
 - 25) H. Jones: *Aluminium* **54** (1978) 274.
 - 26) 堀, 田井, 成田: 軽金属, **32** (1982), 596.
 - 27) 堀, 田井, 松本, 軽金属学会第63回大会講演概要, (1982), 1.