非鉄材料

前 義 治*

非鉄材料に包括される金属としては、銅、鉛、亜鉛、貴金属など古典的なものと、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ニッケル、コバルト、ジルコニウムなど近世以降に開発されたものがある。またその特性も金属の種類によって著しく異なり極めて広範囲にわたっているのが現状である。ここではその中でも生産量の多い銅およびアルミニウムを中心にその最近の状況を、その他の金属については著者の知る範囲で特異な進展の見られた分野について述べることにする。

1. 鋳 造

Al および Cu 産業ではスラブ、ケーキおよびビレットといわれる加工用素材の連続鋳造および半連続鋳造が行われている。純銅のように同一材種を連続溶解できるものは、鋳造が完全に連続し、鋳造材は間歇的に切断されるいわゆる連続鋳造が行われているが、Cu 合金および Al および Al 合金では成分調整が必要なため、連続ではあるが溶解バッチ毎に鋳造が断続するいわゆる半連続鋳造が行われている。このとき鋳造の要件として特に Al 合金では次のようなことがいわれている。①成分調整、②組織制御(結晶粒微細化、羽毛状晶の抑制)、③脱ガス、④介在物の除去。この中で成分調整はいうまでもないことであるが、組織制御が極めて重要である。まず溶湯を取り扱うにはその流体としての特性を把握していなければならない。実用面では湯流れの問題があるが、それには融液の比重、粘性、表面張力などが影響を及ぼすと考えられる。流体の特性を表す指標にレイノルズ数といわれているものがあるが、それは $Re = (\text{流速 } v) \times (\text{代表長さ } l) / (\text{粘度 } \mu) / (\text{密度 } \rho)$ と定義されているが、分子は慣性力を分

母は粘性力を表わしており、 Re が大きい場合は粘性力は無視できるので慣性力だけを考え、 Re が小さいときは粘性力だけを考えればよい。ここで例えば流速 1 m/s (時速 3.6 km)、代表長さを 1 m にとると Re は Al で 1.741×10^6 、Cu で 2.23×10^6 となる。この場合はいずれも十分大きいので湯の粘性は無視できることになる。また両者は流体としては全く差がないことがわかる。また水のレイノルズ数は常温の同一条件で 0.991×10^6 であるのでこれとも大差ない。これが連鑄のシミュレーションに水モデルが使われる理由である。ちなみにこのオーダーのレイノルズ数はペリカンの飛行やまぐろの遊泳状態と同様であり⁽¹⁾理解しやすい。

これらの溶湯を鋳型(モールド)に導いて鋳造する訳けであるが溶湯は鋳型に接触した部位から冷却され凝固しその内部に未凝固の溶湯プール(ズンプ)を形成する。“鋳造はズンプにあり”と思えるほどズンプ形状は鋳塊の品質に影響をもっている。一般的にはビレット中心で潜熱の抽出が最大となり鋳型壁近傍で最小となる条件が必要とされている⁽²⁾がそのためにいくつかの工夫が行われている。鉄鋼の連続鋳造では特許事例ではあるが連続鋳造の制御のため鋳型の温度測定や抜熱制御が行われている。銅合金では電磁鋳造を適用することによってこのことに言及している⁽³⁾。図1は Al や Cu で広く行われている通常の DC 鋳造(Direct Chill: 鋳型からでた鋳塊を直接水冷するためこう呼ぶ)と無鋳型の EM 鋳造(電磁鋳造)のズンプ形状と抜熱の状態を模式的に示したものである。DC 鋳造では溶湯は鋳型に接触すると急冷凝固しその結果収縮しその直下にエアギャップを生じる。そこでは熱伝達が悪くなり内部の溶湯により凝固殻(シェル)が再加熱されはなはだしいときは再熔融する。これが連鑄欠陥の大きな

* 三菱伸銅株式会社開発センター所長(〒965 会津若松市扇町128-7)
Review on Non-ferrous Metals; Yoshiharu Mae(Mitsubishi Shindoh Co., Ltd., Aizuwakamatsu)
Keywords: non-ferrous metals, casting, grain refining, spring, bend, wear, corrosion
1997年4月22日受理

図1 Cu合金のDC castingとEM castingでの抜熱とズンプ形状の違い。

部分を占めるが、DC castingの本来の弱点と考えられるものである。これに対してこの例のEM casting(電磁铸造)では、铸型による冷却がないため、溶湯は水冷および下方の铸造体自身からの伝導によって冷却される。この場合はエアギャップが存在しないため再溶融などの問題が生じずかつズンプが浅くなるため文献(2)に指摘されているように偏析も生じにくくなる。実際に電磁铸造を広く適用する段階に至っていないが、通常のDC castingでEM castingに近いズンプ形状を得るため種々の工夫がなされている。Alでは表面処理性の要求からエアギャップによる再溶融を嫌っておりそのためカモールド長さは150 mm前後と極めて短くなっており早期に水冷が効くようになっている。铸型が短いため铸造速度は毎分 50×10^{-3} m前後と銅よりも小さいが、その分铸造ストランドを多くして生産性を確保している。

組織制御で重要なことに結晶粒微細化がある。Al合金の場合は表面特性などから铸造段階での結晶粒微細化が必要である。Al合金の場合は工業的に確立し学問的な解明も進んでいる⁽⁴⁾。いずれもTiが用いられるのが特徴であるが、Al-Ti二元系状態図は0.15%Tiで包晶開始点を有しておりしたがって0.15%Ti以上の添加の場合では初晶の Al_3Ti が不均一核生成粒子として働くと考えられている。しかし0.15%Ti以下の場合、 TiC や TiB_2 が不均一核生成粒子として働くという説、母合金中の Al_3Ti 粒子が未溶解のまま不均一核生成粒子として働く説、あるいは TiB_2 などが包晶反応の範囲をTiの低濃度側まで拡げるといふ説などがあり確定していない⁽⁵⁾。しかしいずれにせよAl合金ではAl-Ti母合金あるいはAl-Ti-B母合金の添加によって铸造組織の微細化が達成されている。銅合金ではどうか。純銅では高い伝導度が特徴であるため微量不純物の添加が行えず铸造組織は粗大なままとなっている、むしろ“銅紋”などと称して銅の特徴としているほどである。しかしこれは純銅にとってもかなりの工業的問題を惹起していると想像される。酸素量が数ppmの無酸素銅、酸素を350 ppm程度含むタフピッチ銅および200 ppm程度のPと35 ppm程度の残留酸素を含むリン脱酸素銅の铸塊において、ズンプ形状の不適正、再溶融の発生などを原因として铸塊割れが発生するからである。特に無酸素銅铸塊の圧延前の加熱割れは長い間不可解な現象と考え

図2 アルミニウム、銅、ニッケル、銀、黄銅のそれぞれの融点 T_M に対する予融解温度 T_m の比 T_m/T_M および剛性率 G の異方性 $G_{\langle 111 \rangle}/G_{\langle 100 \rangle}$ 。

図3 194銅合金の铸塊組織(粗大晶(a), 微細晶(b))。

られてきた。粒界へのSの偏析、HとOとの反応による水蒸気の発生などが考えられてきたが、最近新しい指摘がなされている。それは特異な粒界予融解の現象である⁽⁶⁾。予融解とは表面や転位近傍などの結晶の不規則な部分が規則的な本体部分よりも低い温度で融解する現象をいうが、粒界は粒内に較べて構造は不規則であるためより低温で融解すると想像される。図2に予融解温度 T_m と剛性率の異方性 $G_{\langle 111 \rangle}/G_{\langle 100 \rangle}$ の関係を示した。これによれば剛性率の異方性の大きいCu, Ni, Agなどの金属は驚くほど低温で予融解すること

が分かる。鋳塊の粒界が実際に予融解するかは即断できないが、Cu 合金は剛性率の異方性が大きいという指摘は重要である。隣り合う粒の粒界に熱勾配などによって弾性ひずみが発生すれば予想外に大きな応力が生じることが定性的には想像される。銅および銅合金の鋳塊割れに力学的観点が入導されたことは有意義であり今後の進展が期待される。弾性異方性の小さい Al で鋳造組織の微細化技術が進展し、反対に大きい Cu でそれ程でもないのは不思議なことになるが、最近銅合金の一部で鋳造組織の微細化が試みられている。図 3 は 194 銅合金の実験室段階の粗大晶鋳塊と微細化処理を施した微細晶鋳塊のマクロ組織である。194 合金は 2. 数%の Fe を含む Cu-Fe-Zn-P 合金であるが、2%前半での Fe 量の差異によって製品性能が異なり 2.1~2.2%の Fe の製品が求められている。元々 Cu-Fe 合金は 2.4Fe 以上で包晶微細化反応を起こし鋳造組織が微細化することが知られているが、性能面からはそれ以下の Fe 量で微細化する必要がある。図 3(b)は 2.2%Fe で微細化している例であるが銅合金でも遅ればせながら微細化技術が進展している例である。鋳造組織の微細化は鉄鋼では古くから検討されているが、その利点として、板厚方向延性の改善、異方性の改善、耐水素誘起割れの防止など広範囲な利点を認めている⁽⁷⁾。銅合金も単なる割れの防止だけではなく最終製品の品質の向上が期待できる。要するに“微細組織は七難をかくす”のである。

2. 強度と電気伝導度

銅合金は先の 194 合金に代表されるようにリードフレームや接続端子などに多用されている。このとき問題となるのはより強くより電導度の高い合金の開発である。本来金属中に添加元素を加えていくと格子のひずみは増大するため電気抵抗は増大する。この点のある程度軽減できるものに析出硬化と規則格子がある。銅合金についても析出硬化型合金が条材

図 4 Cu-Ni₂Si 擬二元系状態図。

で使用され始めている。中でも Cu マトリックス中に Ni₂Si 粒子を析出分散させたコルソン系合金が主流となっている。図 4 に Cu-Ni₂Si 擬二元系状態図を示したが典型的な析出硬化型の固溶曲線を呈している。この二元系状態図を基に数多くの合金が開発されている。図 5 に Ni 質量%を横軸にとり Si 重量%を縦軸にとり各種合金の位置と(引張強さ/IACS%)を示した。添加元素や調質が異なるため直接比較はできないが、コルソン系合金の特性の範囲は概観できる。そもそもコルソン合金は 1927 年のアメリカ人コルソンの発明に端を発したものであり⁽⁸⁾、まさに“日の元に新しいものはない”⁽⁹⁾である。

3. バネ性

前述のように銅合金の主用途に端子コネクタがある。これは条材を複雑に曲げ加工し圧力を加えて挿入するためバネ性が要求される。バネ性の評価には一般にバネ限界値が使用されている。バネ限界値というとは何か特別な値と思われるが、定義から 0.00375%の永久ひずみを生じる応力と理解される。通常の 0.2%耐力との関係を図示したのが図 6 であるが、微小塑性領域での加工硬化率によってバネ限界値は耐力と必ずしも相関しないことがわかる。またバネ性の特殊性と

図 5 各種コルソン合金の Ni, Si 量と強度/電導度。

図 6 応力ひずみ線図上でのバネ限界値と耐力の関係。

しては曲げであるため単軸応力よりもむしろ平面ひずみ二軸応力に近いと想像されることである。微小塑性ひずみについてはバネ以外では内部摩擦の振幅依存性の問題として調査されている⁽¹⁰⁾。このような基礎研究の成果が実用材料に生かされることを期待したい。そのためには“技術用語を本質的な言葉にいいかえる”ことも必要であろう。

4. 曲 げ 性

端子コネクタは製造過程で厳しい曲げ変形を受ける。この曲げによって破断しない良好な曲げ性が要求される。曲げは平面ひずみ二軸応力変形に近い材料の異方性の影響を受けると想像される⁽¹¹⁾。条の長手方向の塑性ひずみ比を R_x 、横方向の塑性ひずみ比を R_y とし、平面ひずみ応力状態を仮定して長手方向の曲げの降伏応力 σ_x を求めると $\sigma_x = \sqrt{1+R_x(1+R_y)}X / \sqrt{R_y(R_y+2)+R_x(R_y+1)+1}$ となる。ここで X は単軸引張での降伏応力。したがって曲げでは単軸の降伏応力と異なる降伏応力で変形することとなる。図7に各 R_y について R_x を変化させたときの σ_x の X に対する倍率の変化を示した。これによれば R_x, R_y の増大とともに σ_x は単調に大きくなるのがわかる。これはあくまで応力の話であるが、変形応力が高いことは延性は小さくなると考えれば R が1よりも大きい場合曲げ性は劣化することになる。事実チタン合金では R が1より大きくなれば曲げ性の劣化が認められている⁽¹²⁾。銅合金についても $R \gg 1$ のとき明瞭な曲げ性の劣化が認められている⁽¹¹⁾。しかしながら問題は R が1より小さい場合である。通常 Cu 合金条の R はおよそ0.5から1.0まで分布している。このとき R の大小は曲げ性にどのような影響を与えるのであろうか。 R が小さい方が板厚は薄くなりやすいので曲げは容易となろうがひずみが集中して加工硬化が過大となり割れを生じるとも考えられる。その点 R が1に近く等方的である方が曲げのひずみが分散し加工硬化が抑えられ割れの発生も遅延すると考えられる。バネ限界値の応力は図7からいえるように R が大きい方がよい訳であるから総合的にはバネ材は等方的である方がよいのか

図7 (曲げの降伏応力)/(単軸引張降伏応力)の係数におよぼす R_x および R_y の影響。

図8 β 黄銅の $\beta' \rightarrow \beta$ 変態温度と耐摩耗性の関係。

もしれない。しかしこれはあくまで定性的な推定である、今後の解明が待たれる。勿論曲げ性には他の材料学的因子が影響するが最終的には割れには転位密度の臨界量が存在するのではないか。

5. 耐 摩 耗 性

耐摩耗性は非鉄合金の重要な特性である。このメカニズムも近年明らかになりつつある。耐摩耗合金の要件としてはおよそ次のことがあげられる。(1)加工硬化が大きい。(2)熱伝導度が大きい。(3)安定した酸化膜を形成しやすい。(4)適当な分散粒子が存在する。(5)分散相の保持力が大きい、粘い、などである。これはステライトのような Co 基合金やリン青銅、砲金に代表される銅合金などに共通して認められる特性である。特に加工硬化が大きくかつ熱伝導度が大きい特徴は金属間化合物に見られる⁽¹³⁾。銅合金での金属間化合物は β 黄銅である⁽¹⁴⁾。Cu-Zn 系に Al などの添加元素を加えかつ適当な分散粒子を分散させた β 黄銅は優れた耐摩耗性を有している。これは β の規則相 β' によって高い強度と熱伝導度を確保していると考えられ事実図8に示したように $\beta' \rightarrow \beta$ の変態温度と耐摩耗性との間に相関関係が認められている。これなどは規則格子の特質を巧みに利用した例として特筆すべきものと考えられる。(1)の加工硬化が大きいという要求に対しては積層欠陥エネルギーが関連する。加工硬化が大きいためには積層欠陥エネルギーが小さく転位が容易に拡張する必要があるがこの点でも Co 合金や Cu 合金は優れている。反対に Al 合金では積層欠陥エネルギーは大きい(積層欠陥エネルギーは Cu で 40 mJ/m^2 , Al で 200 mJ/m^2 である。)⁽⁶⁾。Al 合金の耐摩耗性の向上の難しさはこの辺にあるのかもしれない。(3)の酸化膜の効果も見逃せない。摩耗に限らず剪断など金属と工具が接触する加工法については金属と工具の直接接触を避ける酸化膜の迅速な生成が重要であると思われる。今後この辺を考慮した合金開発が望まれよう。

6. 耐 食 性

非鉄金属はステンレス鋼などに較べて高価であるが Ni,

図9 303 K, 2.2 ppm Li/500 ppm B を含む水溶液中での ZrFe_2 , ZrCr_2 , $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ の分極曲線.

Ti, Zr などのように優れた耐食性を示すものがある. 他の特異な特性と組み合わせて独特の用途に使用される. その典型的な例に軽水炉燃料被覆管に使用されているジルコニウム合金ジルカロイがある. このジルカロイは $\text{Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr}$ を標準組成とし Zr のマトリックス中に $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ の析出物が分散した構造となっている. ジルカロイは誕生以来40年以上経過しているが, その耐食性のメカニズムはわかっていなかった. Sn は強化のため添加され, Fe, Cr はステンレスの肩を入れて耐食性を与えたという笑話が残っている. 近年 Fe, Cr を含む析出物の寸法や分布状態が軽水炉中の耐食性に影響することが認識されてきた. またそれらは製造工程中の積算入熱量に影響されることが明らかとなっている. このような現象の本質を解明するため多くの研究が行われてきたが, 興味深いものに析出物による陽極防食説がある⁽¹⁵⁾. マトリックス組成と析出物組成のバルク材料をカップリングさせ耐食試験を行いカップリングの効果を確認し, またそれぞれの分極特性を測定して析出物がカソードとして作用する可能性を確認している⁽¹⁶⁾. 図9に ZrFe_2 , ZrCr_2 , $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ の3種類の析出物組成について水溶液中の分極曲線測定結果を示した. 当然のことながら分極曲線の形状は組成によって異なる. これによって個々の合金元素の作用を

推定することができ合金の理解と新合金の開発に資することができる. 陽極防食機構は Ti-Pd 合金などに利用されているが, ジルカロイドがもしこの機構で防食されているのであれば材料科学の歴史に新たな一頁を開くものと思われる.

7. ま と め

非鉄材料は広範囲にわたり中身も複雑多岐である. そこには人智を越えた現象も多く発生しているが, 今まで見てきたように段々整理され理解が深まっているものもある. ここではおよそ最近10年の歩みを概観したがとても個人の力で把握できるものではない. 落ちの多いことをお詫びするとともに, これから10年さらに材料科学が進歩しそれが工業的に利用されていくことを期待したい.

文 献

- (1) 本川達雄: ゾウの時間ネズミの時間, 中公新書, (1995), 92.
- (2) B. Chalmers(岡本 平他訳): 金属の凝固, 丸善, (1971), 226.
- (3) P. D. Renschen and B. G. Lewis: *Continuous Casting of Non-Ferrous Metals and Alloys*, Ed. by H. D. Merchant etc., TMS, (1989), 107.
- (4) 松尾 守: 軽金属, **44**(1994), 510.
- (5) 村上陽太郎編: アルミニウム材料の基礎と工業技術, 軽金属協会, (1985), 36.
- (6) 猪子富久治: まてりあ, **33**(1994), 1505.
- (7) 塗 嘉夫, 大橋徹郎, 広本 健, 北本 修: 鉄と鋼, **66**(1980), 618.
- (8) 三島徳七, 三島良績: 合金学(下巻), 共立出版, (1954), 58.
- (9) 旧約聖書, コヘレトの言葉1章9節.
- (10) 浅野 滋: 金属, **67**(1997), 21.
- (11) C. O. Kunz: *Understanding Copper Alloys*, Olin Brass, (1977) 185.
- (12) Y. Mae: *Industrie Anzeiger*, **88**(1974), 1963.
- (13) 小原嗣朗: 金属組織学概論, 朝倉書店, (1966), 48.
- (14) 和泉 修: 日本金属学会会報, **32**(1993), 303.
- (15) T. Isobe, T. Murai and Y. Mae: *Zirconium in the Nuclear Industry, Eleventh International Symposium*, Ed. by E. Bradley, G. Sabol, ASTM, (1996), 203.
- (16) T. Murai, T. Isobe and Y. Mae: *J. of Nuclear Materials*, **226**(1995), 327.