ロータス型ポーラスマグネシウムおよび その合金の作製と機械的性質

池田 輝之*・星山 英男**・中嶋 英雄*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 9 (2004), pp. 388-393

Fabrication and mechanical properties of lotus-type porous magnesium and its alloys

Teruyuki IKEDA*, Hideo HOSHIYAMA** and Hideo NAKAJIMA*

1. はじめに

最近、マグネシウムやその合金は軽量材料として種々の家電製品、コンピュータや携帯電話の筐体、自動車部材などに使用されつつあり、益々その素材としての重要性が認識されつつある。マグネシウムを多孔質化することができれば、さらなる軽量化により超軽量金属材料となりうるとともに、孔の存在による大きな表面積などを利用した新機能材料としても期待できる。

従来の多くの多孔質金属は、発泡金属や焼結金属に代表されるように球状ポアを有するが、本稿で紹介するのは、一方方向の微細孔を有するポーラス金属であり、球状ポアを有するポーラス金属と比較して際だった特徴を有している。一方方向凝固によって長尺ポアのポーラス金属を作製する試みは、Svensson と Fredriksson¹⁾, Knacke ら²⁾, Boiko ら³⁾, 中嶋ら^{4)~8)}によって行われてきた。我々のグループでは、一方方向凝固を利用した新しいポーラス金属の製造方法を開発している。

本稿では、まず一方方向に揃った多数の微細孔を有するポーラス金属の製造方法を解説し、その後、ポーラスマグネシウムおよびマグネシウム合金の作製の現状とポーラスマグネシウムの機械的性質を紹介する。

2. ロータス型ポーラス金属の作製方法

我々のグループでは、金属を熔融状態から一方方向凝固させ、その際に過飽和ガス原子を金属内に一方方向にポアとして放出させることによりポーラス金属を作製している。すなわち、熔融金属におけるガス原子の溶解度が大きく、その固体金属中での固溶度が小さい場合、凝固時に固溶しきれないガス原子がポアを形成することを利用している^{4)~8)}。図1に、例として水素標準気圧中のマグネシウムの水素溶解度を示す⁹⁾。水素溶解度は温度上昇とともに増加しているが、融点では溶解度の増加が不連続である。マグネシウム以外にも、ニッケル、鉄、銅などの金属およびそれらの合金において、

融点で水素溶解度が不連続に増加する。このことは、凝固の際に多量の水素がガスとして放出されることを意味しており、ポアの生成原因となる。このような水素溶解度差を利用して、さらに図2のように一方方向凝固を行わせることによりポアに方向性をもたせることができる。このようにして、一方方向に揃った長い微細孔を有するポーラスマグネシウムを作製することができる。

図3のように、ハース（鋳型）に水冷部を設けて流し込んだ熔融金属を下方から、あるいは側面から方向性凝固させるとポアの成長方向は、それぞれ下から上へ向かう一方方向性多芯状構造に、あるいは円周から中心に向かって放射状構造になる。特に（a）のように下から冷却凝固させると連根（lotus root）に似た孔の形状をもつポーラス金属が得られるので、我々はそのような金属をロータス型ポーラス金属と呼んでいる。本製造方法によるポーラス金属は、方向、ポアサイズ、ポロシティ（空隙率）を制御することができることや、強度の極端な劣化を生じないことなど、従来の発泡金属、焼結金属などとは異なる特徴を有している。ポア形態制御のためのパラメータには、熔融温度、凝固冷却速度、溶解時の雰囲気

図1 マグネシウムにおける水素溶解度の温度依存性

* 大阪大学産業科学研究所 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1)。The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University (8-1 Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567-0047).

** 大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 (吹田市) [現在: (株)本田技術研究所]。Department of Materials Science and Engineering, Osaka University (Suita-shi Osaka) [Present: Honda R&D Co., Ltd.].

受理日: 平成 16 年 5 月 20 日

図2 ロータス型ポーラス金属の作製原理

図3 ロータス型ポーラス金属のポアの成長方向

ガス圧力、不活性ガスとの混合体積比、凝固時のガス圧力などが挙げられる^{10)~13)}。

これまでに、水素雰囲気下で銅¹⁴⁾や鉄¹⁵⁾、ニッケル¹⁶⁾、ステンレス鋼¹⁷⁾など、酸素雰囲気下で銀¹⁸⁾や金、安全性の高い窒素雰囲気下で鉄¹⁹⁾、炭素鋼²⁰⁾、鋳鉄などをポーラス化することに成功している。なお、マグネシウム、マグネシウム合金のポーラス化については、一部を文献21や文献22でも報告しているので、参照して頂きたい。最近では、連続帯溶融法により丸棒状ポーラス金属を作製することも可能となった²³⁾。さらに、連続鋳造方式を採用すれば、長尺の棒状、板状のポーラス金属も作製できると考えられる。

3. ロータス型ポーラスマグネシウムおよびマグネシウム合金の作製

3.1 実験方法

純度 99.9% のマグネシウムあるいはマグネシウム合金 AZ31B, AZ91D あるいは AZ91D をマグネシウムで 3 倍に希釈した合金（以下 (1/3) AZ91D と略す）約 1kg をグラファイトるつぼ中に入れ、さまざまな圧力 (0.15~2.52 MPa) の

図4 ロータス型ポーラスマグネシウム作製のための溶解るつぼ、漏斗および一方凝固させるための鋳型

水素雰囲気の下で高周波加熱を行い溶解させた。図4に示すように、グラファイトるつぼには、底部に直径 20 mm の穴があり、溶湯が漏れないように先端が球型のグラファイト製の棒で栓をしている。溶解後、水素を十分に溶湯中に溶解させるため、溶湯を 1.2 ks の間各々の合金の融点よりも 130 K 高い温度に保持した。その後、グラファイト製の栓を上昇させ、アルミナセメントで被覆したステンレス鋼製の漏斗を介して溶湯を下部の鋳型中に流し込み一方凝固させた。鋳型は直径 100 mm、高さ 140 mm の円柱状とした。鋳型底面には、水冷した銅板の上に銀ペーストを用いて厚さ 5 mm、直径 100 mm の円板を貼付けた。側面は、厚さ 0.1 mm のステンレス鋼板を円筒状に成型したものであり、これを底面の銅円板に巻付けて固定している。厚さ 0.1 mm の薄板を用いることにより、鋳型側面の熱容量を小さくし、側面への熱の逃げを抑え、凝固が底面から上方へ方向に起こるようにしている。なお、ノンポーラス試料を作製する際には、溶解および鋳込み時の雰囲気圧を 0.3 MPa の圧力のアルゴンガスとした。

ワイヤーカット放電加工機を用いて、作製された鋳塊を凝固方向に垂直あるいは平行に切断し、断面を観察した。ポアの伸び方向に垂直な断面の写真を計算機上に取込み、画像解析ソフトウェア（三谷商事株式会社製 Macscope ver. 2.54）を用いて解析し、ポロシティおよび平均ポア直径を求めた。

3.2 結果と考察

図5に、0.3 MPa の水素雰囲気下で作製したロータス型

図5 水素 0.3 MPa の雰囲気下で作製したロータス型ポーラスマグネシウムの凝固方向に平行な断面 (a) と垂直な断面 (b)

図6 さまざまな圧力の水素雰囲気下で作製したロータス型ポーラスマグネシウムのポロシティおよび平均ポア直径と冷却面からの距離との関係

ポーラスマグネシウムの鋳塊中の凝固方向に垂直な面と平行な面を示す。凝固方向に平行に伸びた円柱状のポアが、多数分散している。

ポロシティ (ポアの体積分率) は、水素ガスの圧力を変化させることにより制御が可能である。図6は、様々な水素ガス圧力下で作製したロータス型ポーラスマグネシウムのポロシティおよびポア径を冷却面からの距離に対してプロットしたものである。ポロシティおよびポア径は水素ガスの圧力が大きいほど小さくなる傾向が見られた。熔融金属中に溶解する水素のモル数は、Sieverts 則により水素圧力の平方根に比例することが知られている。一方、ポア内のガスの圧力は雰囲気圧力とほぼ釣り合わなければならないため、ポアの体積はBoyleの法則により雰囲気圧力と反比例の関係となると考えられる。ポロシティが水素の圧力の増加に伴い減少するのは、圧力の増加によるポア体積の減少の効果が支配的である

図7 水中に浮かぶロータス型ポーラスマグネシウムの鋳塊。水素 0.2 MPa の雰囲気下で作製

ことによると推察される。また、どの圧力においても、ポロシティは冷却面からの距離によらずほぼ一定である。水素ガス 0.2 MPa の雰囲気下で作製した場合はポロシティは50%を越え、密度は 0.8 g/cm^3 程度となり、図7のように水に浮かぶ鋳塊が得られた。

次に、水素圧 0.4 MPa の下で作製した3種類のポーラスマグネシウム合金の凝固方向に平行な断面の写真を図8に示す。(1/3) AZ91D と AZ31B では冷却面に近い領域でポアが一方方向に伸びているのが観察される。AZ91D においては、観察されるのはほとんど球状のポアである。(1/3) AZ91D と AZ31B を比べると、添加元素濃度の少ない (1/3) AZ91D の方が、よりポアが伸びている。また、図9には、鋳塊の底面から高さ約 10 mm の凝固方向に垂直な断面の写真を示す。同写真からもわかるように、合金元素 (Al, Zn, Mn) の濃度が高くなるにつれ、ポアの数が減少している。ポロシティも、39, 39, 32% と減少する傾向にある。マグネシウム中に Al や Zn 等の元素を添加すると、同じ温度で比較すると水素溶解度が減少する²⁴⁾ことが知られている。また、マグネシウム中の水素溶解度は、温度が低下すると減少する⁹⁾。いずれにしても、合金元素濃度が高くなり融点が低下すると融点における水素

図8 水素 0.4 MPa の雰囲気下で作製したポーラスマグネシウム合金 (1/3) AZ91D (a), AZ31B (b) および AZ91D (c) の凝固方向に平行な断面

図9 水素 0.4 MPa の雰囲気下で作製したポーラスマグネシウム合金 (1/3) AZ91D (a), AZ31B (b) および AZ91D (c) の冷却面から 10 mm の高さにおける凝固方向に垂直な断面

図10 マグネシウムが高濃度の領域の Mg-Al 系平衡状態図

溶解度は減少すると考えられる。このことより、マグネシウム合金中で合金元素 (Al, Zn, Mn) の濃度が高くなるとポロシティが減少するのは、水素溶解度の減少によりポアの形成に関わる水素量が減少するためと考えられる。

図8より (1/3) AZ91D と AZ31B は高さ約 10 mm では、多くのポアが一方に伸びているが、高さ約 60 mm では一方に伸びていないポアが大半を占めている。また、AZ91D においては、鋳塊の全体にわたりポアは一方に伸びていない。通常、冷却面に近い領域の冷却速度は大きいことから、ポアが一方に伸びている領域では、冷却速度が大きいと考えられる。定常状態では、冷却速度は温度勾配と凝固速度の積で表わされるが、この結果からのみでは、ポアが一方に伸びる条件として、凝固速度が大きいことが影響しているのか、

図11 ポアの成長に対する固液二相領域の影響。固液二相領域が広い場合 (a) と狭い場合 (b)

温度勾配が大きいことが影響しているのか、あるいはその両方が影響するのかを断定することはできない。

そこで以下に、条件により円柱状あるいは球状のポアが生成する原因を考察してみる。図10に Mg-Al (Zn 0.9% 添加) 系状態図²⁵⁾を示す。液相線と固相線の間隔 ΔT は、Mg-3Al ((1/3) AZ91D に近い) が 43.5 K, AZ31B が 52.5 K, AZ91D が 150 K と、合金元素濃度が高いほど大きい。それぞれの合金の熱伝導率は、AZ31B が 75 W/(m·K)²⁶⁾, AZ91D が 75 W/(m·K)²⁶⁾ と変わらない。また (1/3) AZ91D と AZ31B の組成はあまり変わらないので、熱伝導率に関しては、3つの合金ではほぼ同じであると考えられる。よってすべての試料で凝固時の温度勾配はあまり違いはないと考えられる。つまり、凝固時の固液共存域の幅は、ほぼ ΔT のみに依存すると考えられる。したがって、合金元素濃度が高いほど、凝固時の固液共存域の幅は広いと考えられる。

次に、固液共存域の温度幅が、ポアの伸びに対し、どのように影響するかを考察してみる。温度の低下に伴い、固液共存状態を経て凝固する場合、固液共存域中において、固相率の増加に伴い、固相から排出された水素ガスが、液相中に濃化し、ポアが生成される。固液共存域が広い場合を図11の (a) に模式的に示すように、ポアが生成してもすでに前方に固相が晶出しており、ポアが固相に阻まれ、成長して伸

図12 ノンポーラスおよびポーラスマグネシウムの凝固方向に平行および垂直な方向での引張試験で得られた応力-歪み曲線

びるのが困難であると考えられる。一方、(b) に示すように固液共存域が短いと、ポアの前方にポアの成長を妨げる固相が少なく、成長することが可能であると考えられる。したがって、固液共存域が短い方がポアは一方向に伸びやすいと考えられる。固液共存域の温度幅が小さい合金ほど、長いポアが生成するのはそのためであると考えられる。そうすると、(1/3) AZ91D と AZ31B が冷却面近傍でポアの伸びが見られるのは、その領域の凝固の際に温度勾配が大きいことによりやはり固液共存域が短いためと考えられる。これらのことから、固液共存域の温度幅が大きい合金でも温度勾配を大きくすれば、固液共存域は狭くなり、ポアが伸びる可能性があると予想できる。

4. ロータス型ポーラスマグネシウムの引張試験

4.1 実験方法

アルゴン 0.3 MPa の雰囲気で作製したノンポーラスマグネシウムと水素 0.9 MPa の雰囲気で作製したポーラスマグネシウムから、ワイヤーカット放電加工機を用いて、凝固方向に垂直あるいは平行の 2 種類の引張試験片を切出した。試験は、引張試験機 (Instron 社製 Model 4482) を用いて室温にて行った。クロスヘッド速度は 0.5 mm/min とした。

また、鋳塊中の結晶成長方位を調べるために、粉末 X 線回折装置 (理学電機株式会社製 MJ200KE 型) を用いて凝固方向に垂直な面の反射を測定した。

4.2 結果と考察

図 12 に測定された応力-歪み曲線を示す。ノンポーラス試料において、凝固方向に垂直な荷重と平行な荷重の結果を比較すると、平行な場合には引張強さが著しく大きく、伸びが著しく小さい。一方向凝固で得られた鋳塊は凝固方向に伸びた柱状晶からなるが、引張変形挙動の異方性は、そのような結晶の優先成長方位を反映しているものと考えられる。図 13 に、X 線回折実験より得られた反射ピークプロファイルを示す。アルゴンガス 0.3 MPa の雰囲気下で作製したノンポーラス鋳塊では、優先成長方位は $\langle 0002 \rangle$ あるいは $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ である。マグネシウムにおいては、室温で活動するすべり系は $(0002)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ のみであると報告されている²⁷⁾。図 14 に示すように、成長方位が $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ の結晶粒は、 (0002) の法線が

図13 ノンポーラス (a) およびポーラスマグネシウム (b) の凝固方向に垂直な断面で得られた X 線回折プロファイル

図14 ノンポーラスおよびポーラスマグネシウムの凝固方向と優先成長方位、すべり面の関係

凝固方向に垂直なランダムな方向であるため、凝固方向に垂直な引張に対して、 $(0002)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ のすべり系が活動する。一方、凝固方向に平行な引張に対しては、優先成長方位が $\langle 0002 \rangle$ あるいは $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ のどちらの結晶粒にとってもすべり系 $(0002)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ のシュミット因子が 0 に近い。これが、ノンポーラス試料で凝固方向に平行な引張の方が、変形が起こりにくい原因である。これに対し、ポーラス試料の応力-歪み曲線では、それぞれの引張方向において応力値がノンポーラス試料のそれに比べて減少しており、ノンポーラス試料における異方性と同じ異方性が見られる。このことは、図 13 からわかるように、ポーラス試料においても、若干他の方位の成長が見られるものの主な成長方位はノンポーラス試料と変わらず $\langle 0002 \rangle$ あるいは $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ であることから理解できる。このように、引張変形挙動についてはロータス型ポーラスマグネシウムはノンポーラス試料と同様の異方性を有する。

5. ま と め

水素雰囲気下での溶解後、鋳造法により一方向凝固させることにより、凝固方向に伸びた多数のポアが分散したロータ

ス型ポーラスマグネシウムを作製することができた。ポロシティ、平均ポア直径は、水素ガスの圧力を変化させることにより変化させることができる。実験を行った条件下では、ポロシティが0%（アルゴン圧力0.3 MPa）～約50%（水素圧力0.2 MPa）、平均ポア直径が60（水素圧力2.52 MPa）～800 μm （水素圧力0.2 MPa）の鋳塊が得られた。特に、ポロシティが約50%のポーラスマグネシウムは密度が約0.87 g/cm³と非常に軽量であり、水に浮く。このように、本方法によるポーラス化により、実用軽量材料として注目されるマグネシウムをさらに軽量化することができた。

AZ31B, AZ91Dといった実用合金も同様の方法でポーラス化を試みたところ球状のポアが生成した。これは、合金では凝固過程において固液二相領域で生成したポアの凝固方向への成長が周囲の固相により妨げられているためと考えられる。したがって、凝固時の温度勾配をより大きくすることにより固液二相領域を狭くすれば、ポアが伸張する可能性がある。このことは、マグネシウム合金に限らず、他の合金系でも当てはまる場合があると考えられる。この知見をもとに、現在、我々は凝固方向に伸張したポアが均一に生成したポーラスマグネシウム合金を作製するための研究を継続している。今後の展開が期待される。

参 考 文 献

- 1) I. Svensson and H. S. Fredriksson: Proc. Int. Conf. organized by the Applied Metallurgy and Metals Tech. Group of TMS, U. of Warwick, (1980), 376.
- 2) O. Knacke, H. Probst and J. Wernickinck: Z. Metallkde, **70** (1979), 1.
- 3) L. V. Boiko, V. I. Shapovalov, E. A. Chernykh: Metallurgiya, **346** (1991), 78.
- 4) S. K. Hyun, Y. Shiota, K. Murakami and H. Nakajima: Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3), M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki (Eds.), Japan Inst. Metals, Kyoto, 1999, p. 341.
- 5) S. K. Hyun, K. Murakami and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng., **A299** (2001), 241.
- 6) H. Nakajima, S. K. Hyun, K. Ohashi, K. Ota and K. Murakami: Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **179** (2001), 209.
- 7) S. K. Hyun, K. Murakami and H. Nakajima: Cellular Metals and Metal Foaming Technology, ed. J. Banhart, M. F. Ashby and N. A. Fleck, MIT Verlag (2001), 421.
- 8) H. Nakajima, S. K. Hyun and K. Murakami: Advanced Tech. Mater., **4** (2002), 13.
- 9) K. Zeng, T. Klassen, W. Oelerich and R. Bormann: Inter. J. Hydrogen Energy, **24** (1999), 989.
- 10) 中嶋英雄：マテリアルインテグレーション, **12** (1999), 37.
- 11) 中嶋英雄：機能材料, **20** (2000), 27.
- 12) 中嶋英雄：高温学会誌, **26** (2000), 95.
- 13) 中嶋英雄：ふえらむ, **6** (2001), 701.
- 14) S. K. Hyun, K. Murakami and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng., **A299** (2001), 241.
- 15) S. K. Hyun and H. Nakajima: Proc. Int. Conf. on Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and their Joints, M. Naka (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka (2002), 293.
- 16) 山村 聡, 玄丞 均, 中嶋英雄：第126回日本金属学会概要, (2000), 413.
- 17) T. Ikeda, M. Tsukamoto and H. Nakajima: Mater. Trans., **43** (2002), 2678.
- 18) 中畑拓治, 中嶋英雄：第133回日本金属学会概要, (2003), 380.
- 19) S. K. Hyun and H. Nakajima: Mater. Trans., **43** (2002), 526.
- 20) 梶原 一, 米谷 周, 小尾孝宏, 玄丞 均, 中嶋英雄：第134回日本金属学会概要, (2004), 134.
- 21) 池田輝之, 中嶋英雄：鑄造工学, **74** (2002), 812.
- 22) 星山英男, 池田輝之, 村上健児, 中嶋英雄：日本金属学会誌, **67** (2003), 714.
- 23) H. Nakajima, T. Ikeda and S. K. Hyun: Cellular Metals and Metal Foaming Technology, ed. J. Banhart and N. A. Fleck, MIT-Verlag, Berlin, (2003), 191.
- 24) 渡辺哲男, 立原祥弘, 黄燕清, 小松龍造：軽金属, **25** (1976), 167.
- 25) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム技術便覧, カロス出版, (2000), 90.
- 26) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム技術便覧, カロス出版, (2000), 58.
- 27) 麻田 宏, 吉永日出男：日本金属学会誌, **23** (1959), 67.