研究論文

熔融アルミニウムの発泡性に及ぼす カルシウム添加効果

上野 英俊*・秋山 茂*

Effects of calcium addition on the
foamability of molten aluminum

Hidetoshi UENO* and Shigeru AKIYAMA*

A new process for producing porous aluminum by the foaming technique was developed. In the process, molten aluminum into which Ca has been added before the stage of viscosity rise is stirred to disperse oxide films into the melt. Adding Ca results in considerable shortening of the time for viscosity rise because of promoting oxidation of the melt. Another advantage of Ca addition includes that the foaming agent is mixed easily and quickly in the melt by the vortex method. This also allows to diminish a required amount of expensive foaming agents such as TiH_2 and ZrH_2 and to utilize economical foaming agents such as volcano ash (Shirasu). Only about 0.4% Ca is required both for viscosity rise of the melt and mixing of foaming agents. The optimum viscosity of the melt for foaming is about 8.6cP.

Keywords: porous aluminum, foamed aluminum, calcium, viscosity, foaming

(Received April 28, 1986)

1. 緒 言

気泡を内包する細胞状組織の発泡アルミニウムは、多孔質体という構造から軽量性はもちろん吸音性、断熱性、衝撃吸収性などの機能性が期待される素材である。この発泡アルミニウムは、粘度を上げたアルミニウム溶湯に、熱分解でガスを発生する発泡剤を攪拌混合し発泡させることによって得られる。これまでいろいろな溶湯の増粘法^{1), 2), 3)}や発泡剤^{4), 5)}が提案されているが実用化されていない⁶⁾。この主な原因は、高価な発泡剤および煩雑な製法による高価格が、発泡アルミニウムの市場競争力を弱くし、用途開発ができなかつたことにあると考えられる。そこで、著者らはより安価で簡便な発泡アルミニウムの製造方法の開発を図ってきたが、アルミニウム溶湯中のカルシウムの添加により溶湯の粘度を比較的短時間に増加でき、しかも発泡剤の溶湯への均一混合も容易となり、均質な発泡アルミニウムが得られることを見いだした。また天然鉱物のシラス*およびその発泡体で

あるシラスパルーン** (以降 S.B. と略記する) が含有する結晶水を溶湯温度で放出し発泡ガスとして有効であり、安価な発泡剤として利用しうることを見いだした。

本報告では、カルシウムを添加したアルミニウム溶湯の増粘特性およびその増粘溶湯の TiH_2 、シラスおよび S.B. 発泡剤による発泡特性について検討した。

2. 実験方法

アルミニウム溶湯には市販の工業用純アルミニウム (純度99.9%) を、カルシウムは純度95%で平均粒径3mmのものをを用いた。また発泡剤には純度99%で最大粒径46 μm の TiH_2 、平均粒径200 μm のシラスおよび S.B. をを用いた。

Fig. 1 は実験装置の模式図である。また Fig. 2 は溶湯の攪拌に用いたスクリー状羽根の詳細図である。このスクリー状羽根を3段に組合わせた攪拌羽根③を時計方向に回転させ溶湯に中心を下向きにした渦流を生じさせ、カルシウム粒子および発泡剤粒子はこの渦流の中心に投入し溶湯に混入される。溶湯の粘性変化は、攪拌羽根に加わる溶湯の粘性抵抗 (攪拌抵抗) を攪拌軸に付けたトルクメーター④で検出し、温度とともにペンレコーダー⑦で記録した。

* 南九州地方に広く堆積している火山灰で、本研究では鹿児島県古江産のものをを用いた。

** シラスを約1000°Cに急速加熱して得られる見掛け比重0.3~0.5の微細中空ガラス球である⁷⁾。

* 九州工業技術試験所 (佐賀県鳥栖市)。Government Industrial Research Institute, Kyushu (Tosu)。

Fig. 1 Schematic drawing of experiment apparatus.

Fig. 2 Detail drawing of impeller.

内径 80 mm, 深さ 200 mm の黒鉛るつぼで溶解し, 大気中で 720°C に保持した 380 g (160 cm³) のアルミニウム溶湯を回転数 600 rpm の搅拌羽根で搅拌しつつ, 0~2 wt% のカルシウムを添加溶解する。このカルシウム添加溶湯をさらに搅拌しつつけると, 酸化により溶湯の粘度はしだいに増加する。10 分間搅拌し増粘させた溶湯に TiH₂, シラス, S.B. の発泡剤をそれぞれ 2, 10, 12 wt%*** 添加し均一混合させた後, 速やかに搅拌羽根を引き上げると, 溶湯は発泡剤から分解したガスでもつて

発泡してくる。これを 2 分間炉中で発泡させた後, 炉外に取り出し冷却することにより発泡アルミニウムが得られる。なお得られた発泡体の気泡率 (ε) はカルシウムの添加量や溶湯の酸化などによる比重変化を考慮しなければならないが, 便宜上発泡アルミニウムの比重 (ρ_F), 純アルミニウムの比重 ($\rho_{Al}=2.7$) および発泡剤の比重 (ρ_A , TiH₂: 4.5, シラス: 2.2, S.B.: 0.45) と添加量 (C) から (1) 式により算出した。

$$\varepsilon = (\rho_{Al}(1-C) + \rho_A C - \rho_F) / (\rho_{Al}(1-C) + \rho_A C) \quad (1)$$

3. 実験結果と考察

3.1 カルシウム添加アルミニウム溶湯の増粘特性

Fig. 3 にカルシウムを 0~2.0 wt% 添加したアルミニウム溶湯の搅拌抵抗の時間変化を示す。純アルミニウムの搅拌抵抗は約 0.14 kg·cm を示す。純アルミニウムの粘度が約 3 cP⁸⁾ であることから, 本実験での搅拌抵抗 1 kg·cm は粘度 21 cP に相当することになる。アルミニウム溶湯中にカルシウムを添加すると, 添加量にともない搅拌抵抗がわずかず増加する。溶湯の搅拌抵抗は時間とともに増加するが, その上昇速度は純アルミニウムでは非常に遅く, カルシウム添加量が多くなるほど速くなる。10 分後の搅拌抵抗は Al-0.2Ca で純アルミニウム溶湯の約 2 倍, Al-2.0Ca では約 4 倍に達し, 大気中での搅拌によるアルミニウム溶湯の増粘にカルシウムの添加が著しく効果があることがわかる。Al-1.4Ca および Al-2.0Ca の場合搅拌抵抗が約 0.6 kg·cm で飽和している。これは溶湯の粘性増とともに溶湯の流動性が悪くなり, 約 0.6 kg·cm の搅拌抵抗でついに溶湯全体の流動ができなくなり, るつぼ壁にそつて筒状の不流動層が生

Fig. 3 Variation of stirring resistance (torque) according to the impeller rotating at 600 rpm in the melt at 720°C with stirring time.

*** 発泡剤の種類により発泡効率が異なるので, 発泡の量は 1 wt% カルシウム添加溶湯で気泡率が飽和する量を予備実験で定めた。

Fig. 4 X-ray (Cu-K α) diffraction pattern of Al-2.0Ca alloy stirred for 20 mm at 720°C.

Fig. 5 Relationship between stirring resistance (torque) acting to the impeller rotating at 600 rpm in the melt containing Ca stirred for 10 mm at 720°C.

じ、それが次第に上部へと押し上げられていき、搅拌羽根と接触する溶湯の量が少なくなっていくためである。

アルミニウム溶湯が搅拌により粘度が増加するのは、溶湯表面に生成した酸化物が搅拌により溶湯内に巻き込まれ分散するためである⁹⁾。純アルミニウムでは、溶湯表面に緻密な酸化膜 (γ - Al_2O_3) が生成し、酸化膜の反応生成速度は遅い⁹⁾。

Fig. 4 は Al-2.0Ca 合金溶湯を20分間搅拌した試料の粉末 X 線回折結果で、Al, Al_2Ca とともに $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ のピークが検出された。またカルシウム添加量が異なるいずれの合金系においても、 CaO と Al_2O_3 の複酸化物が検出された。これらの CaO と Al_2O_3 系の複酸化物は割れ目が多く、酸化膜の生成を助長する⁹⁾ ので、アルミニウム溶湯へのカルシウムの添加は粘性増加速度を速くすると考えられる。

Fig. 5 はカルシウム添加10分後の搅拌抵抗とカルシウム添加量の関係を示す。カルシウム添加量が 0.4 wt% までは搅拌抵抗が急激に増加するが、それ以上では増加の割合はわずかで、カルシウム添加の効果がほぼ飽和している。このように少量のカルシウム添加で、短時間に増粘できることから、高価なカルシウムの添加も経済的な不利益はほとんどない。

Fig. 6 Weight loss of TiH_2 in He, Shirasu and S.B. in air by heating at rate of 10°C/mn.

Fig. 7 Variation of porosity of foamed aluminum with the stirring resistance (torque) of the melt.

3.2 カルシウム添加アルミニウム溶湯の発泡特性

Fig. 6 は本実験で用いた TiH_2 , シラスおよび S.B. の熱天秤による加熱減量曲線と、その曲線から求めた減量速度曲線を示す。なお TiH_2 は He 中、シラスおよび S.B. は大気中で毎分 10°C の昇温速度で測定を行った。 TiH_2 の減量は熱分解による H_2 の放出によるもので、約 380°C から減量を開始し、約 600°C で減量速度が最大となり、約 820°C まで減量が続く、全減量は 3.7% であった。シラスは加熱開始直後から減量を開始する。約 100°C までの減量は表面の吸着水の放出によるものである。吸着水の放出が終わった後、約 170°C から再び減量を開始する。これはシラス中に含まれる結晶水⁷⁾の放出によるもので約 315°C で減量が最高となり、約 620°C まで減量が続く、全減量は 2.2% であった。S.B. の減量は残留結晶水の放出によるもので、約 600°C から開始し、約 830°C までゆつくりと放出が続く、全減量は 0.48% であった。

発泡剤の添加工程では、気泡が搅拌により壊され、発泡ガスが無駄となるので発泡剤の添加時間をできるだけ短くすることが必要である。アルミニウム溶湯へのカル

シウムの添加は、先に述べた増粘における効果だけでなく、微粒子を短時間で溶湯中に分散させる¹⁰⁾のも大きな特長である。たとえば、本実験ではかさ容積が 5 cm^3 の TiH_2 は数秒で、比重が0.45と小さく、かさ容積が 192 cm^3 と大きなS.B. ****でも約90秒で添加できる。添加時間の短縮による発泡剤の低減は、特に TiH_2 のような高価な発泡剤では大きな経済的利益を生みだす。

Fig. 7 に得られた発泡アルミニウムの気泡率と発泡剤添加時の溶湯の攪拌抵抗との関係を示す。ここで、溶湯の攪拌抵抗の調整は、増粘のための攪拌時間を10分と一定にしておいてアルミニウム溶湯へのカルシウムの添加

**** 純アルミニウム溶湯ではシラスやS.B. は混じらず、 Al-12Si 溶湯でも投入速度は 50 ml/mn が限界である¹¹⁾。

Fig. 8 Macrostructures of foamed aluminum made from the melts containing TiH_2 as a foaming agent with different stirring resistances.

Fig. 9 Macrostructures of foamed aluminum made from the melts containing S.B. as a foaming agent with different stirring resistances.

量を変えることによつて行つた。また Fig. 8 および Fig. 9 は攪拌抵抗の異なる 3 種類の溶湯を TiH_2 および S.B. で発泡させた発泡アルミニウムの断面のマクロ写真である。

発泡剤に TiH_2 を使つた場合、溶湯の攪拌抵抗の増加とともに気泡率は高くなり、約 $0.4 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ の攪拌抵抗(約 8.6 cP の溶湯粘度)で最大値を取り、その後気泡率は再び低下する。アルミニウム溶湯中の気泡の上昇速度はストークスの法則により溶湯の粘度に反比例するので、高粘性の溶湯ほど気泡は上昇しにくくなる。また気泡がある大きさに成長し、互いに接触して細胞の隔壁に穴が開き連結したり、表面に出て大気とつながつても、その骨格が壊れないで細胞構造を維持するには、溶湯の粘度がある程度大きくなければならない。したがつて溶湯の粘性増加すなわち攪拌抵抗が増加するにしたがい、発泡アルミニウムの気泡率がしだいに高くなる。Fig. 8(A) は攪拌抵抗が $0.2 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ と低い溶湯から得られた発泡体で、全体で均一に発泡しているにもかかわらず溶湯の粘度不足により、発泡ガスの散逸が多くて十分に発泡されていない典型例である。一方、Fig. 8(B) は溶湯の攪拌抵抗が $0.4 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ で発泡率が最大値をとる発泡アルミニウムのマクロ写真で、全体がほぼ均一に十分発泡していることがわかる。

溶湯の攪拌抵抗が $0.4 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ を超えると気泡率が低下するのは溶湯の粘度があまり高くなりすぎると発泡剤の分散が悪くなり、溶湯内での気泡の発生が Fig. 8(C) のように偏在し、局部的にガスが供給されるため発泡に有効に寄与せずに、外部に放出されるガス量が増加する結果であると考えられる。

発泡剤に S.B. を用いた場合、攪拌抵抗の変化にともなう気泡率の変化は TiH_2 を使用したときに比べると非常に小さい。これは S.B. が溶湯に溶解しないで、そのままの形状で分散し、しかも、その添加量が容積率で約 42% と大きいことによるものであると考えられる。すなわち、S.B. の添加により溶湯の攪拌抵抗が約 $0.3 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ 増加するので、S.B. 添加前のアルミニウム溶湯の粘度が低くても発泡時の溶湯粘度は高いわけで、発泡体の気泡率も高くなる。一方、S.B. は添加量の容積比が大きいため、溶湯中にほぼ均一分散するので、Fig. 9 に見られるように溶湯の粘性に関係なく発泡が全体で均一に発生し、 TiH_2 の場合のような高粘度の溶湯における発泡剤の分散性の悪さによる発泡率の低下も生じないのであろう。

発泡剤がシラスの場合は、 TiH_2 と同じく攪拌抵抗が $0.4 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ で発泡率が最大値をとる。しかし低粘度側および高粘度側での気泡率の変化は TiH_2 に比べて小さく、全体の変化の傾向は、ほぼ TiH_2 と S.B. との中間

Fig. 10 SEM images of fractured surface of foamed aluminum made with different foaming agents.

的である。これはシラスが S.B. と同様に溶湯中に分散し、溶湯の粘性を増加させるが、添加量の容積率が 11% と S.B. に比べて少なく攪拌抵抗の増加も約 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{cm}$ と小さいので、発泡剤添加前の溶湯の粘性の影響をまだかなり受けることを示している。

S.B. を用いた場合、最高到達気泡率が TiH_2 やシラスの場合に比べ小さい。これは発泡剤の全添加量から発生するガス量を Fig. 6 の結果から計算すると、S.B. では 314 cm^3 で TiH_2 の $3,360 \text{ cm}^3$ やシラスの $1,160 \text{ cm}^3$ に比べると非常に少ないことが主な原因と考えられる。さらに要因の一つに気泡隔壁の構造の違いが考えられる。

Fig. 10 は S.B. および TiH_2 による発泡アルミニウムの気泡隔壁の走査電顕写真である。 TiH_2 による発泡では隔壁が非常に薄いのにに対し、S.B. による発泡では隔壁に S.B. がほぼ密充填に近い状態で分散している。このため、気泡隔壁はあまり薄くなりえず、発泡体の気泡率もあまり高くないのであろう。

4. 結 言

アルミニウム溶湯にカルシウムを添加する方法で、より安価で簡便に発泡アルミニウムを製造する技術を開発した。本研究では、特にカルシウム添加アルミニウム溶湯の大気中での攪拌による増粘特性および増粘溶湯の TiH_2 、シラスおよび S.B. による発泡特性について検討した結果、次のようなことが明らかになった。

(1) アルミニウム溶湯にわずか 0.4% のカルシウムを添加することにより溶湯の酸化が助長され、短時間の攪拌で発泡に必要な粘度が得られる。なお、発泡に最適なアルミニウム溶湯の粘度は約 8.6 cP であつた。

(2) 溶湯の粘度が低すぎると気泡が溶湯から容易に散逸しやすく、また、高すぎると気泡の分布が不均一とな

り、形状も不規則となり気泡率は低下する。溶湯粘度の影響は TiH_2 による発泡の場合に最も顕著に表れ、S.B.の場合ではほとんど影響がなく、シラスはその中間である。

(3) カルシウムの添加は、微粒子の発泡剤を短時間で均一に溶湯内に分散させる効果も有する。このことは、溶湯の均一発泡をもたらすとともに、発泡剤から発生するガスの発泡への有効利用の向上をもたらし、 TiH_2 のように高価な発泡剤では経済的利益を生む。

(4) TiH_2 による発泡アルミニウムが最も気泡率(82%)が高く、気泡の形状および分散性も優れるが、安価な天然鉱物のシラスやその発泡体であるS.B.でも十分実用性のある発泡アルミニウムを作ることができる。

参 考 文 献

- 1) 金子秀夫：特許532965.
- 2) エチル Co.：特公昭50-31082.
- 3) エチル Co.：特開昭47-12753.
- 4) ローア Co.：特公昭39-803.
- 5) ザ・ダウ・ケミカル Co.：特公昭36-19459.
- 6) 藤井清隆：金属，**46** (1976)，2，46.
- 7) 木村邦夫，他：窯業協会誌，**80** (1972)，84.
- 8) 日本金属学会編：金属データブック，丸善，14.
- 9) 日本総合鋳物センター編：軽合金鋳物便覧，丸善，35.
- 10) 秋山 茂，他：軽金属学会第60回春期大会講演概要集，(1981)，77.
- 11) 上野英俊，他：九州工業技術試験所報告，No. 35 (1985)，2281.