溶湯法ポーラスアルミニウムの気孔形態と圧縮強度に及ぼす発泡条件の影響

濱田 猛¹ 西 誠治¹ 三好鉄二² 金武直幸³

¹株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所

²神鋼鋼線工業株式会社泉佐野事業所

³名古屋大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 10 (2008), pp. 825-831

© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Foaming Condition in the Melt on Cell Structure and Compression Strength of Porous Aluminum

Takeshi Hamada¹, Seiji Nishi¹, Tetsuji Miyoshi² and Naoyuki Kanetake³

¹Kobe Corporate Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe 651-2271

²Shinko Wire Company, Izumisano 598-0071

³Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

Recently, aluminum foams with more homogeneous pores are expected from the improvement of compression strength reliability. In this research, for the closed cell Al foams which are fabricated by adding foaming agent to molten aluminum (direct aluminum foaming in melt), the effect of pore control regarding viscosity, cooling rate and foaming agent size on the uniaxial static compression strength was examined.

As a result, it is possible to make small and homogeneous pores by increase in viscosity, improvement in cooling rate and using a smaller foaming agent. However, Al foam with smaller a foaming agent became higher density as well as decreasing the pore size.

The increment in the density of Al foam depends on the cell structure (thick cell walls and small pores). This is, the density increases with decreasing average pore diameter.

Compression strength (plateau stress) of Al foams with small and homogeneous pores was improved. When the compression strength of Al foams is shown in relation to density and plateau stress, plateau stress was about the square of the increase in density.

(Received May 27, 2008; Accepted July 10, 2008)

Keywords: foam, density, pore size, cell structure, static compression stress, plateau region, plateau stress

1. 緒 言

内部に無数の独立気泡が分散したクローズドセル構造のポーラスアルミニウムは、超軽量でありながら高い比剛性を有し¹⁾、さらに遮音・吸音性、制振性、断熱性や切削加工性などにも優れていることから、防(吸)音建材や防護壁、工作機械部材²⁾などの充填補剛材などに使われている。最近では、アルミニウムハニカムと比べて強度に等方性があり、高エネルギー吸収性¹⁾を示すことが知られ、自動車などの車両^{1,3)}、航空機³⁾などの軽量化材料としての適用が期待されている。このポーラスアルミニウムを機械的特性が要求される構造部材として工業利用を展開するためには、気孔形態の均質・微細化やこれらの制御による強度の安定化が望まれている。

一方、クローズドセル構造のポーラスアルミニウムの製造方法には、アルミニウム溶湯に発泡助剤を添加した後に凝固する方法⁴⁾(以下、溶湯発泡法と呼ぶ)やアルミニウム粉末に

発泡助剤を混合して固化したプリカーサを加熱して発泡する方法、アルミニウム溶湯中にガスを吹込み、そのまま凝固する方法、粉末を原料として作製した中空金属球を充填成形する方法など¹⁾がある。その中で、溶湯発泡法は気孔形態が比較的均質で大型サイズのブロックを短時間に低コストで得られる方法として、工業利用の更なる展開が期待される。溶湯発泡法では、アルミニウム溶湯の粘性を増加させることが気孔の生成には重要⁵⁾である。そして、急速増粘剤として金属カルシウム(Ca)を添加すると粘性が増加して気孔径が小さくなることが確認され⁶⁻⁸⁾気孔径や比重と圧縮強度との関係についても報告⁹⁻¹¹⁾されている。しかし、広範囲のCa添加量に対する粘性の変化や気孔形態および圧縮変形特性への影響を定量的に検討した報告はされていない。さらに、冷却速度や発泡助剤の粒径など粘性以外のプロセス因子と気孔形態および圧縮特性との関係を検討した報告も見当たらない。そこで、本研究では溶湯発泡法において、従来より広範囲のCa添加量による粘性の変化を始め、発泡後の冷却速度、発泡助剤粒径などのプロセス因子と気孔形態の変化について検

討した．そして，これらの因子による比重や気孔形態の変化が圧縮強度および圧縮応力-ひずみ曲線に及ぼす影響を系統的に解明した．

2. 実 験 方 法

Fig. 1 に溶湯発泡法によるポーラスアルミニウムの製造方法を示す．約 33 kg の 99%工業用純アルミニウム溶湯を幅 310×長さ 630×高さ 630 mm の鋳型内で溶解(953 K)し，アルミニウムより酸素との親和力の強い金属カルシウム(純度 99%)を添加し，攪拌(750 rpm)することで増粘^{6,7)}する．増粘は，発泡助剤より発生した気泡の結合やガスの消出を抑制するため行わなければならない処理である．従来，この粘性を増すために合金(Ca, Mg など高酸素親和性元素)添加法⁵⁾，微粒子(SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ など)混合法¹²⁾などが行われているが，いずれも溶湯を酸化させ，酸化物を均一分解させることによって溶湯の粘性を増加させる方法である．次に，アルミニウム増粘溶湯中(943 K)に発泡助剤(TiH₂)を添加・攪拌(100 秒)することで発泡膨張させ，強制空冷してポーラスアルミニウムを作製する．

増粘剤(Ca)の添加量を 1.5 mass%，増粘攪拌時間を 5 分，発泡助剤(TiH₂)の粒子径を 45 μm 以下，添加量を 1.5 mass%の条件で作製したポーラスアルミニウムを標準供試材として，比重の異なる複数の供試材を作製した．この標準供試材に対して，気孔形態や圧縮特性への各条件の影響を検討するために，増粘剤添加量を 0.5~5.0 mass%，増粘攪拌時間を 1~20 分，発泡助剤(TiH₂)の粒子径を 20 μm 以下と個別に条件を変化した供試材，および発泡膨張後に強制水冷で凝固させた供試材を作製した．これら個別の条件を変える場合，他の条件は標準供試材と同じ条件とした．

鋳型内で凝固後のポーラスアルミニウムの中央の高さ方向に，上，中，下部の各場合から 50 mm 角の立方体試験片を採取して，比重の計測，気孔分布の計測，圧縮試験を行った．比重の計測は，電子天秤(精度 0.1 mg)による試験片重量測定とノギスによる試験片寸法測定から求めた．また，気孔分布の計測には，試験片の試料観察断面(50×50 mm²)を #1,500 まで研磨して印画転写した．転写画像データを二値化処理して画像解析し，気孔径(面積相当円直径)の分布と平均気孔径を求めた．画像処理上の解析精度の観点から気孔径 1 mm 未満を除外した．なお，二次元観察であるため実際よりも平均気孔径は小さく，分布の範囲が広くなると思われる

Fig. 1 Manufacturing process of an experimental Al foam. (Experimental block size: 310 W × 630 L × 630 t mm)

が，本論文ではこれらの気孔形態で考察した．圧縮試験には気孔分布計測後の試験片を用い，インストロン社製万能試験機，圧縮速度 5 mm/min で行い，ロードセルおよびクロスヘッド変位量から荷重-変位曲線を求めた．この荷重-変位曲線から，荷重を初期の試験片断面積，変位を初期の試験片高さで除して圧縮応力-ひずみ曲線にした．

3. 実 験 結 果

3.1 標準供試材の圧縮特性

Fig. 2 にいくつかの標準供試材の圧縮応力-ひずみ曲線と各試料の比重を示す．本論文では，降伏以降のひずみの増加に対して応力の変化が少なく，ほぼ一定の勾配で応力が変化する部分をプラトー領域とし，全試料の圧縮試験結果を統一的に比較するために，20~30%変形時の圧縮応力の平均値をプラトー応力と定義した．Fig. 2 より，広く知られている¹⁾ように，比重の増加に伴ってプラトー領域は短くなり，プラトー応力が上昇することがわかる．また，低比重試料のプラトー応力はほとんど一定であるが，高比重試料ではプラトー領域でも圧縮応力が徐々に増加する傾向となる．Fig. 3 に 15 個の標準供試材の比重と圧縮試験のプラトー応力および平均気孔径，気孔分布の標準偏差との関係を示す．同図より，比重の増加に伴って平均気孔径が小さくなり，気孔分布の標準偏差も同様な傾向で変化をしている．一方，プラトー応力は比重の増加に伴って単調に上昇することがわかる．

Fig. 2 Compressive stress-strain curves of several standard Al foams.

Fig. 3 Relation between density and plateau stress of standard Al foams.

3.2 増粘時間および増粘剤添加量の影響

Fig. 4 に、異なる増粘剤 (Ca) 添加量による増粘攪拌時間と増粘攪拌トルクとの関係を示す。増粘攪拌トルクは攪拌翼の軸に取り付けたトルク計での測定値である。Ca 添加量が多く、増粘攪拌時間が長いほど増粘攪拌トルクが大きくなり、見掛け上の溶湯粘性が高くなることがわかる⁸⁻¹⁰⁾。Fig. 5 に 1.5 mass%Ca 添加における増粘攪拌時間を変えた供試材の鋳型上、中、下 (TOP, CEN, BOT) における平均気孔径および気孔分布の標準偏差を示す。同図より、鋳型下部で気孔径が多少小さく、いずれの場所も増粘攪拌の初期には攪拌時間が長いとわずかではあるが、平均気孔径および気孔分布の標準偏差は小さくなり 5 分程度ではほぼ一定となることがわかる。Fig. 4 では、溶湯粘性は攪拌時間 15 分程度まで上昇するが、粘性上昇の気孔径への影響はそれほど顕著ではないと思われる。Fig. 6 に Fig. 5 の増粘攪拌時間を変更した供試材の鋳型中央部試験片の圧縮応力-ひずみ曲線を、同程度の比重の標準供試材と共に示す。増粘攪拌時間によってプラトー応力が異なるが、これは各試料の比重の差によるもので、同比重の標準供試材との差は少ないことから、増粘攪拌時間の影響は小さいことがわかる。

Fig. 7 に増粘剤 (Ca) の添加量を 0.5~5.0 mass% と変化した供試材の鋳型上、中、下部 (TOP, CEN, BOT) における平均気孔径および気孔分布の標準偏差を示す。同図の 0.5~1.5 mass%Ca では少量の増粘剤添加の効果を確実にするため増粘攪拌時間を 20 分とし、2.5~5.0 mass%Ca では攪拌機の

Fig. 4 Relationship between stirring time and torque.

Fig. 5 Relationship between stirring time and pore size under 1.5 mass%Ca content.

負担減のため増粘攪拌時間を 5 分とした。同図より、Ca 添加量が多いほど、平均気孔径および気孔分布の標準偏差は小さくなり、2.5 mass%以上でこれらはほぼ一定となることがわかる。また、Ca 添加量が少ないと鋳型内の場所による気孔径の差が大きいが、1.5 mass%以上の供試材で上、中、下部の平均気孔径のばらつきは 20%以内となる。Fig. 8 は 1.0 と 2.5 mass%添加の供試材断面の気孔径分布を示す画像であり、紙面下方が重力作用方向である。1.0%と 2.5%の気孔径の差や 1.0%における上、中、下部の気孔径の差が明確である。1.0%の気孔径分布を示す画像では、上・中部で気孔

Fig. 6 Effect of stirring time on compressive stress-strain curves under 1.5 mass%Ca content.

Fig. 7 Relationship between Calcium content and pore size.

Fig. 8 Effect of Ca content on cell structure of several Al foams.

の合体やセル壁の崩壊による不規則形状の大きな気孔が観察され、そのために平均気孔径が大きく、気孔径分布の標準偏差も大きくなったことがわかる。粘性が低い(増粘攪拌時間が短く、増粘剤添加量が少ない)他の供試材でも同様の気孔形態が観察され、粘性の低い供試材の上部ほど発泡助剤のガス圧を気孔内に保持しておくことができないためと考えられる。また、発泡助剤(TiH_2)の水素ガス解離はアルミニウム溶湯への投入直後に急速に進み、その後は少ない解離ガス量が長時間続くことが報告されている^{11,13}。従って供試材下部(BOT)では、上・中部である程度水素ガスを解離した発泡助剤が下部に降下して、発泡ガスの逃げられない静水圧状態でゆっくりと発泡することから、気孔の合体なども少なく平均気孔径が小さく均質な気孔となり、粘性(増粘攪拌時間や増粘剤添加量)の影響が少なかったものと思われる。

Fig. 9 に、Fig. 7 で示した増粘剤添加量が標準供試材(1.5%)よりも少ない試験片(0.5%, 1.0%)の圧縮応力-ひずみ曲線を示す。同図中には、比重がほぼ同等の標準供試材の圧縮応力-ひずみ曲線を併記した。同図より、増粘剤添加量が少ない試験片の圧縮強度は同比重の標準供試材よりもわずかながら低いことがわかる。一方、Fig. 10 は増粘剤添加量が標準供試材よりも多い試験片(2.5%, 5.0%)の圧縮応力-ひずみ曲線を、比重がほぼ同等の標準供試材の圧縮応力-

ひずみ曲線と併記した。増粘剤添加量が多い試験片はプラトー領域の圧縮強度が同比重の標準供試材よりもいずれも高いことがわかる。また、5.0%Ca 添加の試験片ではプラトー領域での応力変動が標準供試材に比べて大きく、プラトー領域が長くなっていることがわかる。これは圧縮過程の変形挙動の違いによるもので、2.5%Ca 以下の添加の試験片は、セル壁の延性的な屈曲による圧縮変形であったが、5.0%添加の試験片では試験片外表面でセル壁の脆性的な破壊を伴う圧縮変形をした。Fig. 11 に標準供試材(1.5%Ca)と 2.5%Ca 添加材、5.0%Ca 添加材の SEM 観察結果を示す。EDX 分析から Fig. 11 の薄灰色部は Ca-Ti 化合物であり、Ca 添加量が増すと生成化合物も増え、5.0%Ca 添加材になると化合物が凝集して存在することがわかる。このために Ca 添加量の多い試料ではセル壁の延性が低下したものと思われる。

以上より、増粘剤添加量によって気孔形態を制御して圧縮特性をある程度制御することが可能であるが、添加量が少ないと鋳型内上・下位置での不均質が大きくなり、添加量が多いと変形特性が脆性的になり、さらに粘性の増加に伴う攪拌操作など製造プロセスでの課題が残る。以下の実験結果は、増粘剤添加量 1.5%で、鋳型内の場所による不均質は少ないので、全て中央部の結果を示す。

3.3 冷却速度の影響

Fig. 12 に、ほぼ同比重の標準供試材(空冷)および水冷し

Fig. 9 Effect of low Ca content Al foams on compressive stress-strain curves.

Fig. 10 Effect of high Ca content Al foams on compressive stress-strain curves.

Fig. 11 SEM micrograph of the different Ca content Al foams.

Fig. 12 Cell structure of the Al foam with water cooling.

た供試材の気孔径分布を示す画像を、Fig. 13 に冷却方法の違いによるほぼ同比重の標準供試材の気孔径分布計測結果を示す。Fig. 12 の紙面下方は重力作用方向である。同図には平均気孔径(d_a)と気孔分布の標準偏差(σ)を併記した。なお、鋳塊中心に取付けた熱電対による測定から固液共存域(901~928 K)での冷却速度は、空冷では 0.1 K/s、水冷では 0.5 K/s 程度であった。水冷材は空冷材に比べて平均気孔径が小さく、大きな気孔が少なくなることがわかる。すなわち、発泡攪拌後の冷却速度を上げることによって、気孔の遅延成長が抑制され、気孔径が小さく均質化されたものと思われる。

Fig. 14 に水冷材の圧縮応力-ひずみ曲線をほぼ同比重の標準供試材(空冷材)の曲線と比較して示す。冷却速度の向上によって圧縮応力が上昇することがわかる。また、プラトー領域での応力変動は少なく、プラトー領域長さも標準供試材と変わらず、水冷材も空冷材と同様に、セル壁の延性的な屈曲による圧縮変形をしていた。

Fig. 15 は、Fig. 6, 9, 10, 14 の各試験片の圧縮応力-ひずみ曲線におけるプラトー応力を各試験片の比重に対して整理したものである。各プロット点に添えた数字は Ca 添加量と増粘攪拌時間を示し、WC は水冷材を示している。また、各プロット点は標準供試材(1.5%, 5 min)より粘性の低いものと高いものに記号を分けており、図中の実線は Fig. 3 に示した標準供試材の関係を示している。粘性が高い供試材およ

Fig. 13 Distribution of pore size in Al foams with different cooling rates.

Fig. 14 Compressive stress-strain curves of Al foams with different cooling rates.

び水冷材は標準供試材と比べて約 20% 向上し、アルミニウム溶湯の粘性が不足すると、プラトー応力は標準供試材と比べて約 15% 低下することがわかる。Fig. 7, 8, 12, 13 から、粘性が低い条件で作製した試料は、気孔径が大きく不均質になるため、圧縮試験時の試料内の変形が局所的に進むことが予想され、試料全体の平均応力(圧縮応力の測定値)が低下する結果となる。逆に、粘性や冷却速度の増大によって気泡の成長を抑えて均質小粒径化された試験では、局所変形が抑制されてプラトー応力が向上したと思われる。

3.4 発泡助剤粒径の影響

Fig. 16 に 45 μm 以下の TiH_2 を用いた標準供試材と 20 μm 以下の TiH_2 を用いた小粒径発泡材の気孔径分布画像とセル壁の拡大写真を示す。小粒径発泡材の気孔サイズは明らかに減少すると共に、セル壁が厚くなり、セル壁内に小さな気孔が存在することがわかる。Fig. 17 に標準供試材と 2 種類の比重の小粒径発泡材の気孔径分布の計測結果を示す。小粒径発泡材は標準供試材とほぼ同量の発泡助剤を添加したにもかかわらず、比重が大きく(気孔率が低く)なり、気孔径と

Fig. 15 Relation between density and plateau stress of Al foams.

(a) Standard Al foam ($\rho=0.297\text{g/cm}^3$) (b) Al foam with smaller foaming agent ($\rho=0.636\text{g/cm}^3$)

Fig. 16 Cell structure of Al foams with different sizes of foaming agent.

Fig. 17 Distribution of pore size in Al foams with different sizes of foaming agent.

Fig. 18 Compressive stress-strain curves of several density Al foams with different sizes of foaming agent.

その分布幅は小さくなっている。発泡剤粒径が小さくなると、個々の解離水素ガス量が少なくなる一方、比表面積が増加するためにアルミニウム溶湯への投入直後の解離が速くなり、短時間に大部分のガスが発生すると考えられる。従って、発泡剤投入直後の溶湯表面からのガスの散逸が増大し、溶湯内部のガス圧が十分に上がらなかったことで比重が大きく（気孔率が低い）、気孔径が小さくなったと思われる。

Fig. 18 に標準供試材と小粒径発泡材の圧縮応力-ひずみ曲線を示す。3.1 で定義したように、ほぼ一定の勾配で応力が変化する部分をプラトー領域とすると、図中に一例（破線）を示したように、一定勾配から外れる付近（各曲線の○印）がプラトー領域の終点となる。すなわち小粒径発泡材では、比重の増加によって圧縮応力は上昇し、プラトー領域は短くなることがわかる。

Fig. 19 は、Fig. 15 に Fig. 18 の小粒径発泡材のプラトー応力を追加したものである。クローズドセル構造のポーラスアルミニウムの塑性変形強度（プラトー応力に相当）を表す式として、セル構造を考慮した弾塑性力学的な考察から、ポーラスアルミニウムの圧縮相対強度（ σ_{ps}/σ_{ys} ）がその相対密度（ ρ/ρ_s ）の $3/2$ 乗に比例するとして次式が提案されている¹⁴⁾。

$$\sigma_{ps}/\sigma_{ys} = C(\rho/\rho_s)^{3/2} \quad (1)$$

Fig. 19 Relation between density and plateau stress of Al foams.

ここで、 σ_{ps} および ρ はポーラスアルミニウムの塑性変形強度（プラトー応力に相当）および密度、 σ_{ys} および ρ_s は緻密なセル壁材での降伏応力および密度、 C はセル形態に関連した定数である。

図中の破線は、標準供給試験材を基にプラトー応力が比重の $3/2$ 乗で増加するとして曲線であるが、小粒径発泡材のプラトー応力はこの曲線から大きく外れている。一方実線は、プラトー応力が比重の約 2 乗で増加するとして曲線であり、小粒径発泡材のプラトー応力はこの曲線に近くなっている。Fig. 16 中の四角で示されたセル壁の形状を比較すると、標準供試材は細長い小粒径発泡材のセル壁は丸みを帯びていることがわかる。セル壁が丸みを帯びたことによって、プラトー応力は比重の $3/2$ 乗より大きい約 2 乗で増加したと思われる¹⁵⁾。

4. 結 言

- (1) 増粘剤 (Ca) 添加量が増すと気孔径が小さく均質になるが、2.5 mass% 以上ではほぼ一定となる。
- (2) 増粘剤の添加量が多い試料ではプラトー領域の圧縮応力が高くなり、5.0 mass% では生成化合物の増加と凝集によって変形が脆性的になり、プラトー領域が長くなる。
- (3) 冷却速度の増大は粘性の増加と同様に気孔を均質小粒径化する効果があり、同比重のポーラスアルミニウムでもプラトー応力は向上する。
- (4) 小粒径の発泡剤を用いると気孔径が小さくなるが、同時にセル壁が厚くなり比重が大きくなる。
- (5) 気孔サイズと比重が大きく変化したポーラスアルミニウムのプラトー応力は、比重の約 2 乗で増加することが明らかとなった。

なお、本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究として行われたものである。

文 献

- 1) M. F. Ashby, A. G. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W.

- Hutchinson and H. N. G. Wadley: *Metal Foams, A Design Guide*, (Butterworth-Heinemann, USA, 2000).
- 2) R. Neugebauer and T. Hipke: Porous Metals and Metal foaming Technology, (The Japan Inst. Metals, 2005) pp. 63–68.
 - 3) G. Rausch and K. Stoubener: Porous Metals and Metal foaming Technology, (The Japan Inst. Metals, 2005) pp. 1–4.
 - 4) S. Nishi, K. Makii, Y. Aruga, T. Hamada, J. Naito and T. Miyoshi: *The Manufacturing Process and Mechanical Properties of Porous Aluminum*, (R&D Kobe Steel Eng. Reports, 54, 2004) 1, pp. 89–94.
 - 5) S. Akiyama, H. Ueno, K. Imagawa, A. Kitahara, S. Nagata, K. Morimoto, T. Nishikawa and M. Itoh: European Patent Application EP 0 210803 A1 (1986), *Foamed Metal and Method of Producing Same*, U.S. Patent 4 713 277 (1987).
 - 6) H. Ueno and S. Akiyama: *Foamed aluminum used Shirasu as blowing agent*, (Industrial Research Institute, Kyushu) (Reprinted from the Reports of Government), **37**(1986) pp. 2355–2361.
 - 7) H. Ueno and S. Akiyama: J. J ILM **37**(1987) 42–47.
 - 8) C. C. Yang and H. Nakae: Japan Foundry Eng. Society **72**(2000) 593–598.
 - 9) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: Advanced Engineering Materials **2**(2000) 179–183.
 - 10) T. Miyoshi and T. Hamada: Sokeizai, **47**, No. 6(2006) 10–17.
 - 11) T. Miyoshi: Cyuzokougaku, **74**(2002) 835–839.
 - 12) I. Jin, L. D. Kenny and H. Sang: *Stabilized Metal Foam Body*, U.S. Patent 5 112 679(1992).
 - 13) T. Miyoshi, S. Hara, T. Mukai and K. Higashi: Mater. Trans. JIM **42**(2001) 2118–2123.
 - 14) L. J. Gibson and M. F. Ashby: *Cellular Solids, Structure and Properties*, 2nd ed., (Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1997).
 - 15) A. E. Simone and L. J. Gibson: Acta mater. **46**(1998) 2139–2150.