溶湯発泡法で作製されたポーラス Zn-22Al 超塑性合金のセル形態に及ぼす発泡条件の影響

関 戸 健 治* 北 菌 幸 一

首都大学東京大学院システムデザイン研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 11 (2013), pp. 497–502
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Foaming Condition on Cell Morphology of Superplastic Zn-22Al Alloy Foams Manufactured through Melt Foaming Process

Kenji Sekido* and Koichi Kitazono

Graduate School of System Design, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 191-0065

Closed-cell superplastic Zn-22Al eutectoid alloy foams were manufactured through the melt foaming process using titanium hydride powder as a foaming agent. Foaming tests were carried out under different foaming temperatures, times and additive amounts of foaming agent. Maximum porosity of 75% and small pore diameter were obtained during the temperature range of semi-solid condition from 738–753 K. This is because of increased melt viscosity. Though the small amount of the foaming agent is effective to decrease the pore diameter, the porosity becomes low. Cell morphology of the present Zn-22Al alloy foam is identical to conventional aluminum foams. Semi-solid condition of Zn-22Al foam has an advantage over increasing melt viscosity on manufacturing of metal foam. [doi:10.2320/jinstmet.J2013034]

(Received May 29, 2013; Accepted July 16, 2013; Published November 1, 2013)

Keywords: foam, melt foaming process, Zn-22Al alloy, superplasticity, cell morphology, semi-solid

1. 緒 言

内部に多数の気孔を有するポーラス金属は、軽量かつ衝撃吸収特性に優れるため、自動車^{1,2)}、航空宇宙機^{2,3)}などの衝撃吸収部材として注目されている。近年、我々は発泡剤と合金粉末を固化、加熱し発泡させる粉末法⁴⁾および合金溶湯中に発泡剤を投入、攪拌し発泡させる溶湯発泡法⁵⁾によりポーラス Zn-22Al 合金の作製に成功しており、その優れたエネルギー吸収特性を明らかにした。これは Zn-22Al 合金が超塑性変形に起因する高いひずみ速度感受性を有するためである。ポーラス Zn-22Al 合金に関するいくつかの研究では⁶⁻⁸⁾、室温における気孔率と圧縮特性に関して報告されているが、発泡プロセスに関する研究はほとんど行われていない。

Zn-22Al 共析合金は、熱処理のみで超塑性に必要な微細な結晶粒が簡単に得られる優れた超塑性材料として知られている⁹⁻¹²⁾。金属材料において変形応力 σ とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係は式(1)で表される。

$$\sigma = K\dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

ここで、 m はひずみ速度感受性指数 (m 値)、 K は定数である。超塑性材料は高い伸びの他に m 値が高いという特性を

有しており、Zn-22Al 合金の超塑性特性は 473～573 K で最も高くなる。ポーラス Zn-22Al 合金はこの超塑性変形を利用することで発泡後の塑性加工が可能であるという利点がある。それに加えて、Zn-22Al 合金の液相線温度が 753 K と低いことにより、ALPORAS¹³⁾ に代表されるようなアルミニウムを母材とするポーラスアルミニウムより安価で作製することができる。

ポーラス金属の機械的特性は、気孔の大きさ、均一性、形状などに大きく依存することが知られており¹⁴⁾、一般的に小さく均一な気孔であると高強度となる^{15,16)}。溶湯発泡法によりポーラス金属を作製する場合、発泡させた後凝固終了まで気泡が合体、消滅させないようにする必要がある。気泡を安定させるためには溶湯の増粘が不可欠である。ポーラスアルミニウムでは増粘剤として Ca といった酸素親和性の高い元素を添加し、その酸化物を分散させることで溶湯の粘度を増加させるという手法が実用化されているが¹⁷⁻¹⁹⁾、この手法をポーラス Zn-22Al 合金に適用する場合、溶湯中の酸化物が微細組織に影響を及ぼす恐れがある。我々はポーラス Zn-22Al 合金の作製において、増粘剤を添加せずに半凝固温度域を利用するプロセスを考案した⁵⁾。これは金属の凝固中に攪拌を行い、固相と液相が混在したスラリー状にすることで増粘するため、微細組織にほとんど影響を及ぼさない。しかしながら、半凝固による増粘を用いる場合、溶湯温度によって大きく粘度が異なるため、最適なセル形態を得るためには、発泡温度と粘度が発泡プロセスに及ぼす影響を明らか

* 首都大学東京大学院生 (Graduate Student, Tokyo Metropolitan University)

にする必要がある。

本研究ではポラス Zn-22Al 合金を溶湯発泡法により作製し、発泡条件である発泡温度、保持時間、発泡剤添加量を変化させ、セル形態に与える影響について調査することを目的とする。

2. 実験方法

本実験で用いた溶湯発泡法の模式図を Fig. 1 に示す。神戸製鋼所より提供された Zn-22Al 合金丸棒から約 300 g を切り出し、それを黒鉛るつぼ (JIS R2701, 1 種 4 番) に入れ電気るつぼ炉中において溶融させた。電気るつぼ炉の温度を発泡剤を投入するときの溶湯温度 (発泡温度 T_F) に設定し、溶湯温度が発泡温度になるまで SUS316 製のプロペラを取り付けた攪拌機 (新東科学製, BL1200) により 900 rpm で攪拌した。発泡温度に達した後、発泡剤として水素化チタン (TiH_2) 粉末 (高純度化学研究所製, 粒径 45 μm 以下) を 0.2 ~ 1 mass% 添加し、大気中にてさらに 20 s 攪拌した。ここで発泡温度は、溶湯の増粘に必要な固液共存温度域と TiH_2 のガス放出温度域を考慮して設定する必要がある。Fig. 2 に Zn-Al 二元状態図を示す²⁰⁾。Zn-22Al 合金における固液共

Fig. 1 Manufacturing process of Zn-22Al foam through melt foaming process.

Fig. 2 The Zn-Al phase diagram.²⁰⁾ The range of T_F is 738–793 K.

存温度域は 673~753 K である。また、 TiH_2 は約 723 K 以上に加熱すると水素ガスを放出することが知られている^{21,22)}。したがって、本実験では発泡温度の範囲を 738~793 K とした。発泡剤投入後の炉内保持時間 (発泡時間 t_F) が 20~1800 s 経過した後電気るつぼから黒鉛るつぼを取り出し、扇風機により強制空冷を行った。Fig. 3 に発泡試験中の $T_F = 753$ K, $t_F = 600$ s の条件における溶湯温度とその雰囲気温度の時間変化を示す。すべての試験において、溶融後から発泡剤投入までの攪拌時間が 900 s となるように溶湯温度を調節した。また、発泡剤投入後に約 10 K の温度降下が測定され、すべての条件においてこれが確認された。これは、室温の TiH_2 を投入したことによる温度降下および吸熱反応によるものであると考えられる。したがって、発泡温度が 753 K 以下の条件では、半凝固領域下で発泡させたことになる。また、強制空冷過程での溶湯温度は約 0.5 K/s で降下したことがわかる。

得られたポラス Zn-22Al 合金の密度 ρ^* は、アルキメデス法によって測定し、式 (2) より気孔率 p を算出した。

$$p = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (2)$$

ここで、 ρ_s は緻密な Zn-22Al 合金の密度 ($\rho_s = 5.24$ Mg/m³) である。得られた発泡体を精密切断機で重力と平行方向に切断し、観察断面を耐水研磨紙により #1200 まで研磨した後、デジタルカメラを用いて撮影した。

セル形態を定量的に評価するため、断面写真から画像解析ソフトウェア Image J (ver. 1.46) を用いて、断面画像を二値化処理して画像解析することで平均気孔径と気孔径の分布を測定した。個々の気孔径 d_i は気孔部分のピクセル数から算出した面積相当円直径とし、平均気孔径 d_a は式 (3) で求めた。

$$d_i = 2 \sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (3-a)$$

Fig. 3 Temperature profile of the sample during the foaming test for $t_F = 600$ s at $T_F = 753$ K (solid circles) and furnace temperature profile (open circles). After foaming in a furnace, the foamed sample was air cooled down to room temperature.

$$d_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (3-b)$$

ここで、 n は気孔数、 A_i は画像解析で得られた気孔部分の面積である。このとき、画像解析精度の観点から、面積相当円直径が 0.8 mm 以下に相当するものを測定から除外した。本研究において測定された気孔数は 121~444 個であった。

溶湯の粘度の指標となる溶湯温度による攪拌トルクを計測するため、攪拌機に取り付けた位相差式トルク検出器(小野測器製, SS-005)を用いた。溶湯温度を一定にして 900 rpm で攪拌を開始した後、1 s 毎に計測を行い、30 s の平均値をその温度におけるトルク値とした。

3. 実験結果

3.1 発泡試験結果

本実験におけるポーラス Zn-22Al 合金の発泡試験および画像解析結果を Table 1 に示す。また、作製したすべてのポーラス Zn-22Al 合金の断面写真を Fig. 4(a)~(l) に示す。発泡剤の添加量が減少すると平均気孔径や気孔径のばらつきが小さくなるが、気孔率は大きく減少する。発泡温度が異なる条件で作製された発泡体((a), (d), (h), (j))を比較すると、発泡温度が上昇するとともに底部の緻密な領域が大きくなり、重力方向の気孔径のばらつきが大きくなっていることがわかる。また、発泡時間が異なる条件で作製された発泡体($T_F=753$ K : (b)~(e), $T_F=773$ K : (f)~(i))を比較すると、こちらも同様に発泡時間が大きくなるとともに底部の緻密な領域が大きくなり、下部では粗大で扁平した気孔が見られる。本実験で作製された発泡体は、粉末法で作製されたポーラス Zn-22Al 合金⁴⁾と比較して等方的なセル形態を有していた。

発泡時間を $t_F=600$ s に固定し、発泡温度を変化させたときの気孔率の関係を Fig. 5(a) に示す。発泡温度が低い領域では発泡温度の上昇とともに気孔率が増加しており、発泡温度が高い領域では減少した。最も高い気孔率が得られる発泡温度は $T_F=753\sim773$ K であった。次に $T_F=753, 773$ K 固定の下、発泡時間を変化させたときの気孔率の関係を Fig. 5(b) に示す。どちらの発泡温度の条件も発泡時間の増加とともに気孔率が減少しており、減少量は $T_F=753$ K のほうが小さかった。

Fig. 4 Photographs of the cross section of the foamed Zn-22Al alloy. p is porosity and d_a is average pore diameter. (a) ZA10a, (b) ZA10b, (c) ZA10c, (d) ZA10d, (e) ZA10e, (f) ZA10f, (g) ZA10g, (h) ZA10h, (i) ZA10i, (j) ZA10j, (k) ZA05a, (l) ZA02a.

Table 1 List of porosity, average pore diameter and standard deviation of the Zn-22Al foams manufactured at different foaming temperatures, foaming time and TiH₂ addition.

Sample	Foaming temperature, T_F /K	Foaming time, t_F /s	TiH ₂ addition, c (mass%)	Porosity, p (%)	Average pore diameter, d_a /mm	Standard deviation, s /mm
ZA10a	738	600	1	67.9	2.38	2.27
ZA10b	753	20	1	73.1	2.24	1.78
ZA10c	753	300	1	72.5	2.92	2.81
ZA10d	753	600	1	71.9	2.56	2.42
ZA10e	753	1200	1	70.2	2.25	2.16
ZA10f	773	20	1	75.2	3.18	3.02
ZA10g	773	300	1	73.5	2.80	2.96
ZA10h	773	600	1	72.5	2.39	2.05
ZA10i	773	1200	1	69.0	1.74	1.38
ZA10j	793	600	1	70.6	2.45	2.06
ZA05a	753	20	0.5	48.0	1.14	0.31
ZA02a	753	20	0.2	36.6	1.07	0.28

Fig. 5 (a) Macroscopic porosity is plotted as a function of foaming temperature. Foaming tests were carried out under the condition of $t_F = 600$ s. (b) Macroscopic porosity is plotted as a function of foaming time. Foaming tests were carried out under the condition of $T_F = 753$ (solid circles) and 773 K (open circles).

3.2 気孔径の分布

Fig. 4(a)~(l)の断面写真から画像解析により解析された気孔径の分布を Fig. 6(a)~(l)に示す。ここで縦軸は、横軸の気孔径の範囲にある気孔数を全体の気孔数で除した値であり、全体の気孔数に対する割合を表す。発泡温度が下がると、ZA10iを除いて2 mm以下の微細な気孔の割合が増加する。発泡時間が増加すると、平均気孔径および標準偏差、すなわち気孔径の分散が小さくなるが、 $T_F = 753$ Kではピークが $t_F = 300$ sにあることがわかる。発泡剤の添加量が減少すると平均気孔率および標準偏差が非常に小さくなる。本実験において、最も高い気孔率が得られたのはZA10fの条件で、最も小さい平均気孔径および最も小さい標準偏差が得られたのはZA02aの条件であった。

4. 考 察

本実験では半凝固状態における溶湯の粘度の指標として、攪拌トルクを用いた。攪拌子の回転トルクから半凝固溶湯の見かけ粘度を求める手法はこれまでの研究でも行われており、見かけ粘度 μ と攪拌トルク T_r の関係は式(4)となることが知られている²³⁻²⁵⁾。

Fig. 6 Distribution of pore diameter in the Zn-22Al foam. d_a is average pore diameter and s is standard deviation of pore diameter. (a) ZA10a, (b) ZA10b, (c) ZA10c, (d) ZA10d, (e) ZA10e, (f) ZA10f, (g) ZA10g, (h) ZA10h, (i) ZA10i, (j) ZA10j, (k) ZA05a, (l) ZA02a.

$$\mu = \frac{\alpha T_r \left(1 - \frac{4r^2}{D^2}\right)}{4\pi r^2 L \Omega} \quad (4)$$

ここで、 α は攪拌子の端面効果などによる補正係数、 r は攪拌子の半径、 D はつぼの内径、 L は攪拌子の長さ、 Ω は攪拌の角速度である。このように、見かけ粘度と攪拌トルクは比例関係にあるため、粘度の指標として攪拌トルクを用いたことは妥当であると考えられる。

異なる溶湯温度における攪拌トルクの変化を Fig. 7に示す。ここで破線は Roscoe によって求められた固体粒子が分散した流体のトルク値を表す理論式である²⁶⁾。これは合金の半凝固などの固液共存流体に比較的よく合うとされ、式(5)で表すことができる。

$$T_r = N(1 - 1.35f_s)^{-2.5} \quad (5)$$

ここで、 N は溶媒液体の攪拌トルク、 f_s は各温度における固

Fig. 7 Relation between torque and temperature of molten Zn-22Al alloy.

相体積分率である． N は液相温度における攪拌トルクである 0.012 Nm を用いた． f_s は平衡状態図(Fig. 2)から各温度における α' 相とL相の質量分率，それぞれ W_s と W_l を求め，式(6)により換算した．

$$f_s = \frac{W_s}{W_s + W_l(\rho_s/\rho_l)} \quad (6)$$

ここで， ρ_s と ρ_l はそれぞれ各温度における α' 相とL相の密度である．本研究では簡略化のため，単純に α' 相とL相の質量分率だけで固相率を算出するとし， ρ_s/ρ_l を1と近似した．Zn-22Al合金において，753 Kのとき $W_s=0$ ， $W_l=1$ ，693 Kのとき $W_s=1$ ， $W_l=0$ となる．溶湯の攪拌トルクは理論式と増加傾向が一致しており，粘度増加の要因の大部分が微細固相によるものであることがわかる．理論式との誤差は溶湯の酸化によるものと考えられる．Fig. 7から，液相線温度である753 Kより上では攪拌トルクは0.012 Nmとほぼ一定値である．Fig. 4(j)に示されるように， $T_F=793$ Kの条件で作製されたZA10jは底部の緻密な領域が大きく，さらに上下で気孔形状が大きく異なる．これは，増粘されていない溶湯では気泡が容易に上昇して溶湯の排水(ドレナージ)が起こったためであると考えられる．それに対して，753 Kを下回ると攪拌トルクが大きく増大している．これは微細固相が晶出しそれが増加していくためであり，それによって溶湯の粘度が増加する．液相線以下の発泡温度で作製した発泡体は，底部の緻密な領域が小さい．これは，増粘されたことにより溶湯のドレナージが抑制されたためであると考えられる．しかしながら，発泡温度が低すぎると溶湯の粘度が非常に大きくなり，Fig. 4(a)のZA10aのように気孔率が低く，気孔径が小さくなる．これは粘度が高すぎたことにより発泡の進行が抑制され，さらに攪拌によって発泡剤が十分に分散されず，凝集したまま発泡したためであると考えられる．このように，高気孔率を得るためには適切な粘度が必要であり，半凝固状態による増粘はポーラス Zn-22Al 合金を作製するにあたり有効であることがわかる．Fig. 5(a)において，最も高い気孔率が得られる発泡温度は $T_F=753$, 773 Kであるが，このとき実際に発泡が進行しているときの温度はFig. 3の温度プロファイルで示されるように発泡温度より約

Fig. 8 Relation between average pore diameter and density of Zn-22Al foams and conventional aluminum foams.

10 K 低いため，高気孔率が得られる温度は743～763 Kとなる．この温度における攪拌トルクは0.012～0.020 Nmである．

Fig. 5(b)に示されるように， $T_F=753$, 773 Kのどちらの条件も発泡時間を増加させると気孔率が下がった．これは炉内保持の初期段階ですでに気泡の合体が各部で生じており，発泡剤からのガス放出より液表面からのガス放出のほうが多かったためと考えられる．また， $T_F=753$ Kのほうが溶湯が十分に増粘されていたためガス放出速度が遅くなり，発泡時間の増加に伴う気孔率の減少は緩やかとなった．

Fig. 8に本実験で作製したポーラス Zn-22Al 合金の密度と平均気孔径の関係を示す．比較として，同じ溶湯発泡法により作製されたポーラスアルミニウム(ALPORAS¹³⁾, ALULIGHT²⁷⁾)の結果も示す．密度の違いはあるが，密度の増加とともに平均気孔径が減少するという同様の関係が示された．また，どちらも最小の平均気孔径が約1 mmであることから，溶湯発泡法ではこれ以下の平均気孔径の発泡体を作製することは困難であると考えられる．Fig. 8で左下にいくほど良好な発泡体の条件である高気孔率で小さな平均気孔径となるため，ZA10bとZA10iが高気孔率かつ微細な気孔を有する発泡体であることがわかる．しかしながら，ZA10iは扁平な気孔が各部で観察されることから，等方的であるとはいえない．本実験でセル形態が等方的で最も良好な発泡体は $T_F=753$ K， $t_F=20$ sの条件で作製されたZA10bである．

5. 結 論

溶湯発泡法の条件である発泡温度，発泡時間，発泡剤添加量を変化させ，ポーラス Zn-22Al 合金を作製した．セル形態に及ぼす発泡条件の影響を調査した結果，以下の結論を得た．

(1) 773～793 K にかけて発泡温度が低くなるとともに気孔率は増加した．これは固相率が増加することで溶湯が増粘され，ドレナージが抑制されたためである．しかしながら，

738~753 K にかけて発泡温度が低くなると溶湯の粘度が非常に大きくなり、発泡が抑制されるため気孔率が減少した。

(2) 発泡時間の増加とともに気孔率は減少した。これは発泡剤からのガス放出より、溶湯表面からのガス放出が多かったためである。ただし、溶湯の粘度が高いほど放出速度は遅くなった。

(3) 発泡剤添加量が減少すると、気孔率が減少するが平均気孔径が小さくなり、さらに非常に均一なセル形態が得られた。

(4) 気孔率が高く、気孔径が小さく、気孔径が均一となるような良好な発泡体を作製できる条件は、発泡温度 753 K、発泡時間 20 s、発泡剤添加量 1 mass% であることが明らかになり、そのときの気孔率は 73% となった。

本研究の実験用素材である Zn-22Al 合金は榊神戸製鋼所からご提供いただいております。ここに謝意を表す。本研究の一部は JSPS 科研費 25420759 の助成を受けたものである。

文 献

- 1) J. Banhart: Prog. Mater. Sci. **46**(2001) 559-632.
- 2) G. Rausch and K. Stoubener: Proc. 4th Int. Conf. on Porous Metal and Metallic foams, (The Japan Inst. Metals, 2005) pp. 1-4.
- 3) D. Schwingel, H.-W. Seeliger, C. Vecchionacci, D. Alwes and J. Dittrich: Acta Astronaut. **61**(2007) 326-330.
- 4) K. Sekido, T. Seo and K. Kitazono: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 297-301.
- 5) K. Sekido, T. Seo and K. Kitazono: Key Eng. Mater. **433**(2010) 535-536.
- 6) S. R. Casolco, G. Dominguez, D. Sandoval and J. E. Garay: Mater. Sci. Eng. A **471**(2007) 28-33.
- 7) J. Liu, S. Yu, X. Zhu, M. Wei, Y. Luo and Y. Liu: Mater. Let. **62**(2008) 683-685.
- 8) A. Daoud: Mater. Sci. Eng. A **488**(2008) 281-295.
- 9) C. R. D. Biswas and G. S. Murty: Trans. JIM **13**(1972) 8-12.
- 10) F. A. Mohamed, M. M. I. Ahmed and T. G. Langdon: Metall. Mater. Trans. A **8**(1977) 933-938.
- 11) M. Furukawa, Y. Ma, Z. Horita, M. Nemoto, R. Z. Valiev and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A **241**(1998) 122-128.
- 12) T. Tanaka, K. Makii, A. Kushibe and K. Higashi: Mater. Trans. **43**(2002) 2449-2454.
- 13) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: Adv. Eng. Mater. **2**(2000) 179-183.
- 14) M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson and H. N. G. Wadley: *Metal Foams, a design guide*, (Butterworth-Heinemann Ltd., 2000).
- 15) E. W. Andrews, G. Gioux, P. Onck and L. J. Gibson: Int. J. Mech. Sci. **43**(2001) 701-713.
- 16) I. Jeon and T. Asahina: Acta Mater. **53**(2005) 3415-3423.
- 17) H. Ueno and S. Akiyama: J. JILM **37**(1987) 42-47.
- 18) K. Kadoi, N. Babcsan and H. Nakae: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 73-79.
- 19) T. Hamada, S. Nishi, T. Miyoshi and N. Kanetake: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 825-831.
- 20) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed.*, (ASM International, USA, 1990).
- 21) A. R. Kennedy and V. H. Lopez: Mater. Sci. Eng. A **357**(2003) 258-263.
- 22) K. Kadoi, N. Babcsan and H. Nakae: Mater. Trans. **50**(2009) 727-733.
- 23) A. Shibuya, K. Arihara and Y. Nakamura: Tetsu-to-Hagane **66**(1980) 1550-1556.
- 24) N. Mori, K. Ogi and K. Matsuda: J. Japan Inst. Metals **48**(1984) 936-944.
- 25) M. Hirai, K. Takemayashi and Y. Yoshikawa: Tetsu-to-Hagane **78**(1992) 1538-1545.
- 26) R. Roscoe: Br. J. Appl. Phys. **3**(1952) 267-269.
- 27) C. Korner and R. F. Singer: Adv. Eng. Mater. **2**(2000) 159-165.