鑄造プリカーサ法によるポーラスアルミニウムの作製

鈴木良祐 西本拓真* 半谷禎彦 荘司郁夫 松原雅紹

群馬大学大学院理工学府

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 9 (2018), pp. 349–357
© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Fabrication of Aluminum Foam by Casting Precursor Method

Ryosuke Suzuki, Takuma Nishimoto*, Yoshihiko Hangai, Ikuo Shoji and Masaaki Matsubara

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Kiryu 376–8515

This study proposes a casting precursor method for low-cost manufacture of large aluminum foams with complex shapes. We experimentally investigated whether a precursor with low porosity can be used to fabricate an aluminum foam with high porosity. Pure aluminum powder and alumina powder as a thickening agent were added to a molten ADC12 aluminum alloy, and the melt was mixed. Then, titanium hydride powder as a foaming agent was added to the melt, and it was mixed again. The melt was poured into a copper mold and a columnar foamable precursor was obtained. An aluminum foam with maximum porosity of 80% was obtained by heating the precursor (1 mass% pure aluminum powder, 1 mass% alumina powder, 1.5 mass% titanium hydride powder and 96.5 mass% ADC12 aluminum alloy) at 948 K for 7 min. The compressive behavior of the produced aluminum foam was close to that of an ADC12 aluminum foam made in previous research, indicating that the new approach has promise. However, the precursor had about 40% porosity because the titanium hydride decomposed during casting. Thus, we attempted to prevent decomposition of the foaming agent during the casting process. The porosity was increased by increasing the amount of pure aluminum powder added. In contrast, increasing the amount of alumina powder added had almost no effect on porosity because the alumina particles did not disperse fully in the melt due to their low wettability with alumina. The titanium hydride powder was heat treated to prevent its decomposition during the casting process. The heat-treated powder decreased the porosity of the precursor, but the porosity of the aluminum foam also decreased. A low-cost foaming agent with a decomposition temperature higher than that of titanium hydride is needed for low-cost manufacture of aluminum foam by the casting precursor method. [doi:10.2320/jinstmet.J2018016]

(Received March 13, 2018; Accepted May 21, 2018; Published June 29, 2018)

Keywords: aluminum foam, porous metal, casting, precursor, aluminum alloy

1. 緒 言

環境負荷低減や燃費向上の観点から輸送機器の軽量化が重要となっており、軽量構造材料としてアルミニウム合金が広く用いられている。特に、鉄道、船舶、航空機および宇宙機といった大型輸送機に関しては、アルミニウムハニカムコアサンドイッチ (Aluminum Honeycomb Core Sandwich, AHCS) 材料¹⁾が広く利用されている。コア材となるアルミニウムハニカムが薄肉構造体であり、コア材とスキン材の接合部の有効接合面積が小さくなるため、コアとスキン材の接合が難しい。アルミニウムハニカムコアと板材を所定の形状に成形してから接合させる必要があるため、複雑形状の AHCS を作製することは特に難しい。

作製の難しい AHCS の代替材料となる軽量材料として、ポーラスアルミニウムをコア材料としたポーラスアルミニウムコアサンドイッチ (Aluminum Foam Core Sandwich, AFCS) 材料²⁻⁵⁾の利用が提案されている。ポーラスアルミニウムは多数の気孔を内包したアルミニウム基複合材料である。高気孔率のポーラスアルミニウムは密度が 0.2 g/cm³以下にもなる超軽量材料である。ポーラスアルミニウムの作製方法の一つ

にプリカーサ法がある。プリカーサ法では高温でガスを放出する発泡剤粒子と発泡過程で気孔を安定化させる増粘剤粒子を均一に分散させた前駆体であるプリカーサを作製し、そのプリカーサを高温に加熱して金属相の軟化・熔融および発泡剤の分解に伴うガス放出を利用してポーラスアルミニウムを得る^{2,6)}。ポーラスアルミニウム作製過程において、緻密なプリカーサを得ることができるため、プリカーサにスキン材を接合圧延などにより接合した後に加熱・発泡させることができるので、AHCS よりも簡単に AFCS を作製することが可能である。

一般的なプリカーサ法である粉末法ではアルミニウム合金粉末を素材として用いるため、素材コストが高価である。安価な板材を素材として用いるプリカーサ法として圧延接合 (Accumulate Roll Bonding, ARB) 法^{7,8)}や摩擦攪拌 (Friction Stir Processing, FSP) 法^{9,10)}が提案されている。これらの方法では複数枚の板材の間に発泡剤粉末および増粘剤粉末を挟んで圧延接合または摩擦攪拌を繰り返し施すことで、発泡剤粒子および増粘剤粒子が均一に分散したプリカーサを得る。しかしながら、ARB 法では板材の接合界面に粉末を添加しての接合が困難であり、FSP 法ではツールサイズが小さいため 1 パスでの接合範囲が狭く数パスの摩擦攪拌を要するため生産性に劣る。切削屑のような廃材を素材として圧縮ねじり^{11,12)}のような強ひずみ加工を利用してプリカーサを作製する方法も提

* 群馬大学大学院生 (Graduate Student, Gunma University)

案されているが、得られるプリカーサのサイズや生産性に問題がある。

大型のポーラスアルミニウムを比較的安価に作製することが可能な方法として鑄造を利用する方法がある^{6,13,14}。鑄造を利用する方法にはアルミニウム溶湯に発泡剤粉末を投入して直接発泡させ、凝固することによってポーラスアルミニウムを得る溶湯発泡法^{6,14}や、溶湯内に注入管を介してガスを吹き込み、気孔を導入した後、凝固させてポーラスアルミニウムを製造する直接ガス吹込法^{6,13}がある。しかしながら、鑄造を利用する方法では複雑形状のポーラスアルミニウムを作製することが困難である。

AFCSを広い工業分野で利用するためには、複雑形状かつ大型のポーラスアルミニウムを安価に作製する方法が必要である。しかしながら、プリカーサ法は複雑形状部材の作製は容易であるが素材が高価で生産性も低い、鑄造を利用する方法では比較的安価にポーラスアルミニウムを得られるが複雑形状部材の作製が困難である。

そこで、プリカーサ法と鑄造を利用する方法の利点を併せ持つ鑄造プリカーサ法を提案する。鑄造プリカーサ法では、アルミニウム溶湯に増粘剤および発泡剤を添加後攪拌して冷却することで緻密なプリカーサを作製する。鑄造プリカーサ法は、ポーラスアルミニウムの作製過程において緻密なプリカーサを得ることができるため複雑形状部材の作製が容易であり、プリカーサの作製に鑄造を用いるので素材は安価なアルミニウム合金のバルク材料を用いることが可能であり生産性もよい。本研究では、鑄造プリカーサ法を用いて緻密なプリカーサおよび高気孔率ポーラスアルミニウムを作製できるか実験的に調べる。鑄造によるプリカーサ作製過程において発泡剤が分解しにくい低融点Al-Siアルミニウム合金(ADC12)をマトリックスのモデル材料として、一般的に用いられている発泡剤である水素化チタン(TiH_2)粉末を利用した。高気孔率ポーラスアルミニウムを得るためにはマトリックスの粘度が重要となるので、鑄造プリカーサ法により作製されるポーラスアルミニウムの気孔率におよぼす増粘剤添加の影響についても調べた。プリカーサ作製過程における TiH_2 の分解を抑制するための方法として、 TiH_2 に熱処理を行う方法¹⁵⁻¹⁷がある。本研究では、 TiH_2 の熱処理が鑄造プリカーサ法により作製されるポーラスアルミニウムの気孔率におよぼす影響についても調べた。

2. 実験方法

本研究ではプリカーサ作製中に発泡剤が分解しにくい低融点のADC12アルミニウム合金をポーラスアルミニウムのマトリックスとして選択した。実験装置の模式図をFig. 1に示す。加熱には自作の坩堝炉を用いた。ADC12アルミニウム合金を溶解する坩堝として、日本ルツボ株式会社製2号の黒鉛坩堝(口径 ϕ 85 mm, 底径 ϕ 60 mmおよび高さ 106 mm)を用いた。ADC12アルミニウム合金溶湯に増粘剤および発泡剤を分散させるため、攪拌装置として東京理化器械株式会社製攪拌機MAZELA ZZ-2121を用いた。攪拌にはスリーワンモータ社製汎用攪拌翼 ϕ 38 mm ファンを先端に、 ϕ 50 mm ボス付きプロ

ペラRを先端から20 mmの位置に取り付けた ϕ 8 mm 長さ500 mmのステンレス攪拌軸を用い攪拌した。攪拌前に攪拌軸および攪拌翼にはBNスプレーを塗布した。

プリカーサ作製方法をFig. 2に示す。ADC12アルミニウム合金約80 gを坩堝に入れ、坩堝ごと坩堝炉に挿入し溶湯温度が873 Kになるまで大気雰囲気中で加熱し、ADC12アルミニウム合金を熔融した。ADC12アルミニウム合金溶湯に増粘剤として、作製されるプリカーサの質量に対して純アルミニウム粉末(粒子径 $d_{\text{Al}} \approx 3 \mu\text{m}$)1.0 mass%および Al_2O_3 粉末(粒子径 $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 1 \mu\text{m}$)1.0 mass%を添加して500 rpmで20 min攪拌した。熔融したマトリックス中に微細な粒子があると熔融マトリックスの粘度が高くなり、気孔が安定することが知られている¹⁸⁻²¹。純アルミニウム粉末は粉体表面に存在する酸化物の破壊と分散により溶湯の粘性を増加させる目的で鑄造法によるポーラスアルミニウム作製において増粘剤として利用さ

Fig. 1 Experimental setup.

Fig. 2 Manufacturing process of the foamable precursor.

れており²²⁻²⁴⁾, Al_2O_3 粉末は鑄造法のみではなくプリカーサ法に関するポーラスアルミニウムの研究においてもよく増粘剤として利用されている^{11,20,25)}.

増粘した溶湯に発泡剤として TiH_2 粉末 (粒子径 $45\ \mu\text{m}$ 以下) を $1.5\ \text{mass}\%$ 添加し $1200\ \text{rpm}$ で $1\ \text{min}$ 攪拌した. 増粘剤および発泡剤の粒子を分散させた溶湯を内径 $\phi\ 15\ \text{mm}$ 高さ $200\ \text{mm}$ の銅製金型に注湯した. これを空冷したのち, 金型より取り出すことでプリカーサを得た. このプリカーサに関する試験片を以後 Normal と呼ぶこととする. 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて Normal プリカーサの断面の反射電子像 (BEI) を観察した.

発泡体の気孔率におよぼす増粘効果の影響を調べるため, Al_2O_3 粉末 $0\ \text{mass}\%$ TiH_2 粉末 $1.5\ \text{mass}\%$ および純アルミニウム粉末添加量が $n_{\text{Al}} = 0, 1, 1.5, 2$ および $3\ \text{mass}\%$ と異なるプリカーサを作製した. このプリカーサに関する試験片を以後 PAIC と呼ぶこととする. 同様に純アルミニウム粉末 $1\ \text{mass}\%$ TiH_2 粉末 $1.5\ \text{mass}\%$ および Al_2O_3 粉末添加量が $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0, 1, 2$ および $4\ \text{mass}\%$ と異なるプリカーサを作製した. このプリカーサに関する試験片を以後 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ と呼ぶこととする.

プリカーサ作製過程における TiH_2 の分解を抑制するために TiH_2 粉末を熱処理温度 $T = 773\ \text{K}^{15)}$ または $823\ \text{K}^{15)}$ で $2\ \text{h}$ の間, 大気雰囲気中で保持する熱処理を行った. 気孔率におよぼす TiH_2 粉末への熱処理の影響を検討するために, 純アルミニウム粉末 $1\ \text{mass}\%$, Al_2O_3 粉末 $1\ \text{mass}\%$ および熱処理した TiH_2 粉末 $1.5\ \text{mass}\%$ を溶湯に添加したプリカーサを作製した. このプリカーサに関する試験片を以後 TiH_2C と呼ぶこととする. PAIC, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ および TiH_2C プリカーサの作製には Normal プリカーサを作製したものと同じ実験装置を用い, 作製時の炉温, 雰囲気および攪拌時間も Normal プリカーサ作製時と同様とした. Normal, PAIC, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ および TiH_2C プリカーサの作製条件について Table 1 にまとめる. TiH_2 の熱処理をしなかった試験片に関しては, TiH_2 の熱処理温度 T の欄には $300\ \text{K}$ (室温) と表記する.

Normal, PAIC, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ および TiH_2C プリカーサを $\phi\ 15\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ の円柱状の試験片に切り出した. 金型の底部からプリカーサの中心位置までの距離を x として定義した (Fig. 3). 切り出した試験片の密度 ρ_f をアルキメデス法で測定し次式を用いて気孔率 $p(\%)$ を算出した.

$$p = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_i}\right) \times 100 \quad (1)$$

ここで, ρ_i は試験片の理論密度である. 試験片をセラミック

スセッターの上に乗せて $948\ \text{K}$ に加熱した電気炉内に挿入し, 大気雰囲気中で $7\ \text{min}$ 保持したのち, 取り出して空冷する発泡試験を行った. その後, アルキメデス法で密度測定を行い, 式 (1) を用いて試験片の気孔率を求めた. 試験片を半分に切断しセル形態を観察した. 試験片の断面を写真撮影し画像解析ソフト image J (ver. 1.45l) を用いて気孔の面積を求め, 最大気孔径 d_{max} および平均気孔径 d_m を相当円直径として算出した.

$$d_{\text{max}} = \sqrt{\frac{4A_{\text{max}}}{\pi}} \quad (2)$$

$$d_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{4A_i}{\pi}} \quad (3)$$

ここで, A_{max} は気孔面積の最大値, A_i は気孔一つの面積および n は気孔の総数である. 気孔径のばらつきを確認するために標準偏差 σ_p も求めた.

鑄造プリカーサ法で作製されるポーラスアルミニウムの機械的特性を調べるため, Normal プリカーサを内径 $\phi\ 16\ \text{mm}$ のステンレス製薄肉円管に挿入し, $948\ \text{K}$ に加熱した電気炉内で $7\ \text{min}$ 発泡させ, $\phi\ 15\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ の試験片に切り出した. 油圧万能試験機を用いてクロスヘッド速度 $1\ \text{mm/min}$ で Normal ポーラスアルミニウムの圧縮試験を行った. 比較のために神鋼鋼線工業製のポーラスアルミニウム ALPORAS¹⁴⁾ から一辺 $17\ \text{mm}$ の立方体試験片を切り出して同様の圧縮試験を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 プリカーサ

Normal プリカーサの気孔率を試験片位置の関数として Fig. 4 に示す. 底部から $20\ \text{mm}$ までの気孔率は 10% 未満であった. 一方, $20\ \text{mm}$ 以降は気孔率が約 40% と比較的高くなった. PAIC, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ および TiH_2C プリカーサの気孔率も Normal プリカーサの気孔率と同様に底部近傍で低く, それ以外で高くなった.

$x = 5\ \text{mm}$ および $x = 55\ \text{mm}$ の Normal プリカーサの断面の SEM 観察結果を Fig. 5 に示す. 反射電子像は原子番号が大き

Fig. 3 Coordinate of the precursor.

Table 1 Kinds of the specimens fabricated in the study.

	n_{Al} mass%	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ mass%	n_{TiH_2} mass%	T K
Normal	1	1	1.5	300
PAIC	0, 1, 1.5, 2	0	1.5	300
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$	1	0, 1, 2, 4	1.5	300
TiH_2C	1	1	1.5	773, 823

Fig. 4 Porosity plotted as a function of position.

Fig. 5 SEM (BEI) micrographs of the cross section area of the Normal foams. (a) corresponds to $x=5$ mm and (b) corresponds to $x=55$ mm.

いほど白く見える。濃い灰色の領域はADC12アルミニウム合金、黒い円形の領域は気孔および気孔の縁に白く見える粒子が発泡剤粒子である。 $x=5$ mmのNormalプリカーサは $x=55$ mmのNormalプリカーサと比較して気孔が少なかった $x=5$ mmおよび $x=55$ mmのNormalプリカーサのどちらも、発泡剤粒子は気泡の内壁に存在しており、セル壁内部にはほとんど存在しなかった。

PALC試験片に関しては、 $n_{Al} \geq 1.5$ mass%では粘性が高

くて金型に注湯することができず、本研究の実験条件においてはプリカーサを作製できなかった。

3.2 発泡体

Normal発泡体の気孔率をFig. 4に示す。底部から20 mmまでの気孔率は10%未満と低いが、20 mm以降はおおむね60%以上の気孔率となった。Normal試験片の気孔率が低い領域と高い領域は発泡試験前後で一致した。

アルミニウム溶湯中の TiH_2 の熱分解に関しては、Yangら²⁶⁾により熱分解反応速度式を用いた解析が行われており、温度が高いほど早く分解することが報告されている。Yangらの解析によれば933 Kのアルミニウム溶湯中であっても、60 s保持して分解する TiH_2 は約55%である。本研究におけるプリカーサ作製過程の溶湯温度は873 Kであり、Yangらにより解析された溶湯温度と比較してさらに低く、 TiH_2 が添加量の55%を超えて分解したとは考えにくい。55%の TiH_2 が分解済みであったとしても、単純計算で0.68 mass%の未分解 TiH_2 がプリカーサ内部に残留していることになる。プリカーサは TiH_2 が0.6 mass%含有していれば十分に発泡することが知られている^{27,28)}。また、Saitoら²⁹⁾は、本研究の溶湯温度より高い908 Kに加熱した固液共存状態のA2024アルミニウム合金に、 TiH_2 粉末を1 mass%添加して100 s攪拌後冷却することで作製したプリカーサを943 Kに加熱することで、投影面積で3倍に膨張することを報告している。金型底部から20 mmまでの試験片が発泡しなかった原因が TiH_2 の消耗とは考えにくい。

液相線温度に近い873 Kの溶湯を室温の銅製金型に注湯しているので、溶湯は注湯後すぐに凝固すると考えられる。注湯後に TiH_2 が上部に移動することは困難である。また、Normal, PALC, Al_2O_3C および TiH_2C プリカーサを作製過程において、溶湯を坩堝から金型に注湯する際、流動性の高い溶湯が金型に流れ込んだ後、遅れて流動性の低い溶湯が金型に流れ込む様子が観察されている。

したがって、金型底部から20 mmまでの試験片がほとんど発泡しなかった原因は、発泡剤添加後の溶湯の攪拌が不十分であり、 TiH_2 粒子が金型底部近傍のプリカーサにほとんど含まれていなかったためと考えられる。

ADC12のように TiH_2 の分解温度に対して液相線温度が低い合金であれば、933 K以下の温度の液相または固液共存状態で、 TiH_2 粉末を添加して60 s程度の短い時間の攪拌を行うことで、铸造プリカーサ法により気孔率60%以上の発泡体を得ることは可能である。純アルミニウムに近い化学組成を有する液相線温度が高い合金の場合には、プリカーサ作製過程における TiH_2 粉末の消耗が大になるので、高気孔率発泡体を作製するためには分解温度の高い発泡剤の利用を検討する必要がある。

Normal発泡体のセル形態観察結果をFig. 6に示す。Fig. 6に対応するNormal発泡体の平均気孔径、最大気孔径および気孔径の標準偏差をTable 2にまとめる。低気孔率であった $x=5$ mmのNormal発泡体では、小さな気孔がわずかに上部だけに存在しており、 $x=25$ mm, 65 mm および 95 mmのNormal発泡体では、気孔は比較的均一に分布していた。 x の

Fig. 6 Cross section area of the Normal foams with different positions.

Table 2 Mean pore diameter, maximum pore diameter and a standard deviation of the Normal foams in Fig. 6.

x mm	d_m mm	d_{max} mm	σ_p
5	1.3	2.1	0.47
25	2.5	6.7	1.8
65	2.2	12	2.3
95	2.9	11	3.1

増加に伴い気孔率は増加したが平均気孔径はほとんど変わらなかった。 $x=65$ mm および 95 mm の Normal 発泡体に関しては最大気孔径が平均気孔径の5.4倍および3.7倍であり、一部の気孔が粗大化していた。気孔径の標準偏差 σ_p は x の増加に伴い単調増加しており、気孔率の高い Normal 発泡体では気孔径のばらつきが大きかった。高気孔率かつ気孔径の均一な気孔が一樣に分布する発泡体を得るためには、増粘剤の増加や変更または半凝固状態³⁰⁾の利用などにより発泡過程のマトリックスの粘度を増加させる必要がある。

PAIC 発泡体の最大気孔率および平均気孔率を純アルミニウム添加量 n_{Al} に対して Fig. 7 に示す。 $n_{Al}=1.0$ mass% の平均気孔率および最大気孔率はそれぞれ61%および78%であった。

楊ら^{22,23)}は平均粒子径 $d_{Al}=60$ μ m の純アルミニウム粉末 5 mass% を 903 K で AC4C 合金溶湯に添加して、大気中で 600 rpm で 20 min 攪拌することで、純アルミニウム粉末表面の酸化物の破壊と分散および溶湯の酸化により溶湯の増粘を行い、攪拌トルクが同攪拌条件の純アルミニウム粉末無添加の溶湯の約1.2倍、攪拌前の約1.7倍になることを確認している。粒子が分散した溶湯をニュートン流体と仮定した場合、見かけの粘度 η' と攪拌トルク N には次式の関係があることが実験的に知られており³¹⁾、攪拌トルクの増加は見かけ粘度の増加に対応している。

$$\eta' = \frac{\alpha N (1 - \beta^2)}{4\pi r^2 L \Omega} \quad (4)$$

Fig. 7 Porosity plotted as a function of additive amount of Al powder.

ここで、 α は補正係数、 β は坩堝径と攪拌プロペラ径の比、 r は攪拌プロペラの半径および L は攪拌プロペラの浸漬深さである。本研究では攪拌トルクを計測していないため、純アルミニウム粉末添加による溶湯粘度の上昇を定量的に議論することはできないが、純アルミニウム粉末添加による気孔率の増加および純アルミニウム粉末を 1.5 mass% 以上添加すると溶湯の粘性が高すぎて溶湯を金型に注湯することができなかったことから、本研究でも純アルミニウム粉末の添加により溶湯の粘度は上昇したと考えられる。

本研究で用いた純アルミニウム粉末の粒子径は約 3 μ m であり、楊らの用いた平均粒子径 60 μ m の粉末と比べて約20分の1である。実際には、粉末粒子表面の酸化物厚さは粉末製造方法や前処理などにより異なるが、両粉末を粒子表面が厚さ 100 $\text{\AA}$ ³²⁾ の酸化物 (Al_2O_3) に覆われた球状粒子と仮定し、粒子表面の酸化物が全て溶湯に分散したと考えた場合の酸化物体積率の増加を計算した結果を純アルミニウム粉末の添加量の関数として Fig. 8 に示す。3 μ m の純アルミニウム粉末を 1 mass% 添加した場合の酸化物の増加は、60 μ m の純アルミニウム粉末を 5 mass% 添加した場合と比べ約3.4倍である。楊ら²²⁾の研究では純アルミニウム粉末を AC4C 溶湯に添加してから 20 min 大気中で攪拌することで、溶湯中の酸化物の量が 4.6 vol.% になることが確認されている。純アルミニウム表面の酸化物量と攪拌後の酸化物量が比例するのであれば、式 (6) に示す Elinstein²²⁾ の式より、本研究の溶湯粘度は、純アルミニウム粉末添加および攪拌前の1.4倍程度増加したことになる。

$$\eta' = \eta_0 (1 + 2.5 V_c) \quad (5)$$

しかしながら、1 mass% 純アルミニウム粉末を添加した場合に粒子表面の酸化物の破壊・分散による溶湯内部の酸化物の増加は約 2.0 vol. ppm と小さく、粒子表面の酸化物の破壊・分散のみによる増粘効果は大きくないと考えられる。

楊ら²²⁾は、溶湯の見かけ密度の増加は溶湯中の酸化物粒子

Fig. 8 Increase of oxide volume fraction by pure Al powder addition.

Fig. 9 Cross section area of the PAIC foams with different pure Al powder amount.

の体積増加だけでは説明できず、Zettlemoyer と Lower が提案した次式のように粒子表面積を考慮すべきとしている。

$$\eta' = \eta_0 [K_1 + (1 + K_2 A) V_c] \quad (6)$$

ここで、 η_0 は元の粘度、 V_c は粒子体積率、 A は粒子の表面積、 K_1 および K_2 は物質定数である。溶湯の粘性におよぼす酸化物粒子の表面積の影響や攪拌による溶湯の酸化の影響についても今後実験的に検討する必要がある。

ADC12アルミニウムに含有されるSiを10.8 mass%と考えれば、純アルミニウム粉末を3 mass%添加しても液相線温度は868 Kであり、攪拌温度873 Kおよび発泡温度948 Kでは液相状態のため半凝固による粘度上昇は生じない。また、純アルミニウム粉末を3 mass%添加しても、液相線温度の上昇は約3 Kであり、液相線温度上昇による粘度の上昇もほとんど生じないと考えられる。

PAIC発泡体のセル形態観察結果をFig. 9に示す。Fig. 9に対応するPAIC発泡体の平均気孔径、最大気孔径および気孔径の標準偏差をTable 3にまとめる。純アルミニウム粉末を一番多く添加した $n_{Al} = 1$ mass%のPAIC発泡体は、 $d_{max} = 11$ mmとPAIC発泡体の中で最大気孔径が最も大きく、平均気

Table 3 Mean pore diameter, maximum pore diameter and a standard deviation of the PAIC foams in Fig. 9.

n_{Al} mass%	d_m mm	d_{max} mm	σ_p
0	3.4	8.9	2.9
0.5	2.4	8.6	2.1
1	3.2	11	2.9

Fig. 10 Porosity plotted as a function of additive amount of Al_2O_3 powder.

孔径も $n_{Al} = 0.5$ mass%のPAIC発泡体より大きかった。気孔径の標準偏差に関して、 $n_{Al} = 0.5$ mass%のPAIC発泡体は $n_{Al} = 0$ mass%および1 mass%のPAIC発泡体と比較して小さいが、 $n_{Al} = 0$ mass%と1 mass%のPAIC発泡体の気孔径の標準偏差は同じであった。純アルミニウムを増粘剤として添加することにより最大気孔率は増加したが、気孔は一部が粗大化し、気孔径のばらつきも小さくならなかった。画像解析で検出された $n_{Al} = 0.5$ mass%および1 mass%のPAIC発泡体の気孔の数は $n_{Al} = 0$ mass%のPAIC発泡体の2倍以上であった。純アルミニウムの添加によりマトリックス粘度が上昇し、発泡過程において溶融したマトリックスが水素ガスを保持することが可能になり、マトリックス外部への水素ガス流出が抑制されたためと考えられる。

Al_2O_3 発泡体の最大気孔率および平均気孔率を Al_2O_3 粉末添加量 n_{Al2O3} に対してFig. 10に示す。 Al_2O_3 粉末を添加しても平均気孔率および最大気孔率はほとんど変化しなかった。

粉末法に関しては0.2~0.8 mass%の Al_2O_3 粉末の添加で、プリカーサが最も膨張するという報告がある³³⁾。一方で、半谷ら³⁴⁾はFSP法を用いて作製した試験片に関して、 Al_2O_3 粉末を10 mass%添加することで最大気孔率を得たと報告している。粉末法の場合、素材粉末表面の酸化被膜が多くプリカーサ内部に取り込まれ増粘剤として作用するが、板材を素材として用いるFSP法ではプリカーサに取り込まれる素材表面の酸化被膜が少ないので、気孔安定化のために Al_2O_3 粉末をより多く必要としたと考えられる。ポーラスアルミニウム作製に鑄造を用いる場合、粒子径約1 μm の Al_2O_3 粉末を用い

て増粘効果を得ようとするのであれば、5～10 vol.%程度³⁵⁾溶湯に添加する必要がある。本研究では、 Al_2O_3 粉末添加量が少なかったことが Al_2O_3 粉末添加による気孔率増加がほとんど見られなかった原因の一つと考えられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ 発泡体のセル形態観察結果を Fig. 11 に示す。Fig. 11 に対応する $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ 発泡体の平均気孔径、最大気孔径および気孔径の標準偏差を Table 4 にまとめる。 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 \text{ mass\%}$ の Al_2O_3 発泡体を除き、平均気孔径および最大気孔径は気孔率に対応しており、気孔径の標準偏差は Al_2O_3 粒子を添加した方が小さくなる傾向があった。 Al_2O_3 粒子は発泡過程において気孔の合体成長を抑制し、気孔の安定化に寄与したと考えられる。 Al_2O_3 粉末を添加した発泡体のセル壁の一部に凝集した Al_2O_3 粒子とみられる白い領域が観察された。特に $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4 \text{ mass\%}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ 発泡体ではこの白い領域が多く観察された。 Al_2O_3 粒子が均一に分散しなかったことも、 Al_2O_3 粉末添加による気孔率増加がみられなかった一因と考えられる。微細セラミックス粒子をアルミニウム溶湯に十分に攪拌することは難しいので^{17,20)}、微細セラミックス粒子を増粘剤として利用する場合は攪拌方法について検討を要する。

TiH_2C 発泡体の平均気孔率を TiH_2 粉末の熱処理温度に対して Fig. 12 に示す。熱処理なしの発泡体についても熱処理温度 300 K にプロットした。熱処理温度の上昇に伴い発泡前気孔率は低下したが、発泡後気孔率も低下した。発泡後試験片の断面写真を Fig. 13 に示す。Fig. 13 に対応する TiH_2C 発泡体の平均気孔径、最大気孔径および気孔径の標準偏差を Table 5 にまとめる。熱処理なしおよび 773 K で熱処理を施した

TiH_2 粉末を用いて得られた TiH_2C 発泡体の最大気孔径はどちらも 12 mm であり一部の気孔が粗大化していた。823 K で熱処理した TiH_2 粉末を用いて得られた TiH_2C 発泡体においては、最大気孔率が平均気孔率の2.2倍程度であり、気孔径の標準偏差も1.3と TiH_2C 発泡体中最小となっており、微細な気孔が一様に分布していた。これは、 TiH_2 が熱処理中に分解しており、発泡過程で気孔が十分に膨張するには、水素ガス圧が不足していたためである。適切な熱処理を施した TiH_2 粉末を用いると熱処理を施していない TiH_2 粉末を用いるより気孔率が増加することが知られている¹⁵⁾。本研究で用いた試験条件は

Fig. 12 Average porosity plotted as a function of heat treatment temperature of TiH_2 .

Fig. 11 Cross section area of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ foams with different Al_2O_3 powder amount. Fig. 6 (c) is reprinted as Fig. 11 (b).

Table 4 Mean pore diameter, maximum pore diameter and a standard deviation of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ foams in Fig. 11.

$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ mass%	d_m mm	$d_{\max}$ mm	σ_p
0	3.5	8.8	2.9
1	2.2	12	2.3
2	2.7	8.3	2.1
4	3.7	9.3	2.2

Fig. 13 Cross section area of the foam with different heat treatment temperature of TiH_2 . Fig. 6 (c) is reprinted as Fig. 13 (a).

Table 5 Mean pore diameter, maximum pore diameter and a standard deviation of the TiH_2C foams in Fig. 13.

T K	d_m mm	$d_{\max}$ mm	σ_p
300	2.2	12	2.3
773	3.9	12	3.1
823	2.1	4.7	1.3

熱処理時間が長すぎた可能性がある。TiH₂粉末に適切な熱処理を施せば、発泡前気孔率を低下させ、発泡後気孔率を増加させることができると考えられる。しかしながら、熱処理を施したTiH₂粉末を発泡剤として利用するとポーラスアルミニウム作製コストが増加する。鑄造プリカーサ法は安価にポーラスアルミニウムを作製することをコンセプトとしている。本研究では一般的に用いられている発泡剤であるTiH₂粉末を発泡剤として用いたが、鑄造プリカーサ法に用いる発泡剤としては熱処理を施したTiH₂粉末より、分解温度が高く安価なCaCO₃粉末などの利用を検討すべきである^{36,37)}。

本研究において、ADC12アルミニウム合金に1 mass%の純アルミニウム粉末、1 mass%のAl₂O₃粉末および1.5 mass%のTiH₂粉末を添加することにより、鑄造プリカーサ法を用いて製作したプリカーサを発泡させることにより、最大気孔率約80%の発泡体を得ることができた。しかしながら、プリカーサ作製過程で発泡剤が分解するためプリカーサの気孔率が高いので、プリカーサ作製過程における発泡剤の分解を抑制する必要がある。

3.3 力学的特性の評価

Normal発泡体より切り出した圧縮試験片の断面観察写真をFig. 14に示す。Fig. 14に対応する圧縮試験片の平均気孔径、最大気孔径および気孔径の標準偏差をTable 6にまとめる。本研究で作製したNormal発泡体の平均気孔径および標準偏差はALPORASとほとんど変わらなかった。最大気孔径はNormal発泡体の方が2.3 mm大きかった。発泡過程におけるマトリックスの粘性が低かったため、本研究で作製した圧縮試験片も一部の気孔が粗大化していた。圧縮試験に用いたALPORASおよびNormal発泡体の気孔率はそれぞれ約80%および55%である。これらのポーラスアルミニウムの圧縮応力-ひずみ線図をFig. 15に示す。Normal発泡体には明確な初期最大圧縮応力⁶⁾が存在し、初期最大圧縮応力は約30 MPaであった。Normal発泡体のプラトー応力⁶⁾は約20 MPaであり、プラトー領域において荷重の上下を繰り返す挙動が確認された。一方、ALPORASには明確な初期圧縮応力は確認できない。ALPORASのプラトー応力は約2 MPaであり、プラトー領域において荷重の上下を繰り返す挙動は確認できなかった。Normal発泡体の初期最大圧縮応力およびプラトー応力はALPORASと比較して大きかった。これは、圧縮試験に用いたNormal発泡体の気孔率がALPORASに比較して低いことおよび、ALPORASのマトリックスが純アルミニウムなのに対し、Normal発泡体のマトリックスがADC12アルミニウム合金であったためである。Normal発泡体の圧縮挙動は延性的なALPORASの挙動ではなく、半谷ら³⁸⁾によるADC12ポーラスアルミニウムおよびALCAN製ポーラスアルミニウム(ALCAN)³⁹⁾の脆性的な挙動とおおむね一致している。半谷ら^{38,40)}が作製した $p=40\%$ および70.8%のADC12ポーラスアルミニウムの初期圧縮応力はそれぞれ約45 MPaおよび26 MPaであった。Normal発泡体の気孔率および初期圧縮応力はどちらも半谷らのADC12ポーラスアルミニウムの中間程度であり、鑄造プリカーサ法を用いて既存の研究と遜色ない強度を有するポーラスアルミニウムを作製できた。

Fig. 14 Specimens of the compressive test.

Table 6 Mean pore diameter, maximum pore diameter and a standard deviation of the TC foams in Fig. 14.

Specimen	d_m mm	d_{max} mm	σ_p
Present	2.3	7.9	1.8
ALPORAS	2.0	5.6	1.1

Fig. 15 Compressive stress strain curve.

鑄造プリカーサ法を用いて市販品と同程度の気孔率を有するポーラスアルミニウムを作製することができ、既存の研究と同様な圧縮挙動を示した。セル形態制御に課題は残るものの、鑄造プリカーサ法を用いてポーラスアルミニウムをより安価に作製できる可能性が示唆された。

4. 結 論

本研究では複雑形状の大型アルミニウムを比較的安価に作製する方法として、プリカーサ作製に鑄造を利用した鑄造プリカーサ法を提案し、その有効性について検討を行った。その結果、次の結論が得られた。

- (1) 鑄造プリカーサ法を用いて本研究で作製したADC12アルミニウム合金に1 mass%の純アルミニウム粉末、1 mass%のAl₂O₃粉末および1.5 mass%のTiH₂粉末を添加したポーラスアルミニウムの最大気孔率は80%であった。鑄造プリカーサ法を用いて市販のポーラスアルミニウムと同等の気孔率を有するポーラスアルミニウムを作製することは可能である。
- (2) 鑄造プリカーサ法を用いて作製したADC12アルミニウ

ム合金に 1 mass% の純アルミニウム粉末, 1 mass% の Al_2O_3 粉末および 1.5 mass% の TiH_2 粉末を添加したブリカーサは約 40% の気孔率を有していた。 TiH_2 粉末の熱処理による分解温度の上昇はブリカーサ気孔率の低下には有効ではなかった。発泡過程で大きく膨張させるために低気孔率ブリカーサを得るためには, TiH_2 粉末より高温で分解する発泡剤の利用について検討する必要がある。

(3) 鑄造ブリカーサ法により得られたブリカーサの発泡過程における気孔安定化の方法として, ブリカーサ製作過程において ADC12 アルミニウム合金溶湯に純アルミニウム粉末を添加することにより, ブリカーサマトリックスの粘度上昇を試みた。純アルミニウム粉末添加量 1 mass% まで添加量増加に伴い, 得られるポーラスアルミニウムの気孔率は 80% まで増加した。純アルミニウム粉末を添加することで水素ガスを溶湯中に多く保持することが可能である。しかしながら, 純アルミニウム粉末を 1 mass% 添加しても一部の気孔は粗大化し, 気孔径のばらつきも純アルミニウム粉末を添加していない発泡体と変わらなかった。

(4) 本研究において, Al_2O_3 粉末の添加により気孔径のばらつきが小さくなる傾向を示したが気孔径および気孔率はほとんど増加しなかった。微細セラミックス粒子添加によるブリカーサマトリックスの増粘は, 発泡過程の気孔安定化のために, 一般的なブリカーサ法で用いられており気孔率の増加と気孔径の減少に寄与することが知られている。しかしながら, 鑄造ブリカーサ法においては, 添加量が少なくまた作製過程で均一に攪拌することができなかつたため, 発泡過程における気孔安定化における寄与は限定的であった。鑄造ブリカーサ法において, 増粘剤として微細セラミックス粒子を用いる場合, 攪拌方法の検討が必要である。

ブリカーサマトリックスの増粘方法の確立およびブリカーサの気孔率を抑えるといった技術的な課題は残るものの, 鑄造ブリカーサ法を用いて高気孔率のポーラスアルミニウムを作製可能であることが明らかとなった。

本研究は JSPS 科研費 JP17K14819 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) V. Birman and G. A. Kardomateas: *Compos. Part B Eng.* **142** (2018) 221-240.
- 2) J. Banhart: *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 559-632.
- 3) J. Banhart: *Int. J. Vehicle Des.* **37** (2005) 114-123.
- 4) J. Banhart: *Adv. Eng. Mater.* **10** (2008) 793-802.
- 5) K. Kitazono: *Mater. Trans.* **47** (2006) 2223-2228.
- 6) JIS 7902 (2008).
- 7) K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi: *Scr. Mater.* **50** (2004) 495-498.
- 8) K. Kitazono, S. Nishizawa, E. Sato and T. Motegi: *Mater. Trans.* **45** (2004) 2389-2394.
- 9) Y. Hangai and T. Utsunomiya: *Metall. Mater. Trans. A* **40** (2009) 275-277.
- 10) Y. Hangai, T. Utsunomiya and M. Hasegawa: *J. Mater. Proc. Technol.* **210** (2010) 288-292.
- 11) S. Tsuda, M. Kobashi and N. Kanetake: *Mater. Trans.* **47** (2006) 2125-2130.
- 12) N. Kanetake, M. Kobashi and S. Tsuda: *Adv. Eng. Mater.* **10** (2008) 840-844.
- 13) A. E. Simone and L. J. Gibon: *Acta Mater.* **46** (1998) 3109-3123.
- 14) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: *Adv. Eng. Mater.* **4** (2000) 179-183.
- 15) A. R. Kennedy: *Scr. Mater.* **47** (2002) 763-767.
- 16) B. Matijasevic and J. Banhart: *Scr. Mater.* **54** (2006) 503-508.
- 17) K. Kadoi, N. Babcsan and H. Nakae: *Mater. Trans.* **50** (2009) 727-733.
- 18) J. Banhart: *Adv. Eng. Mater.* **8** (2006) 781-794.
- 19) S. Esmazelzadeh, A. Simchi and D. Lehmhus: *Mater. Sci. Eng. A* **424** (2006) 290-299.
- 20) N. Mahmutyazicioglu, O. Albayrak, M. Ipekoglu and S. Altintas: *J. Mater. Res.* **28** (2013) 2509-2519.
- 21) K. Kadoi and H. Nakae: *Mater. Trans.* **52** (2011) 1912-1919.
- 22) C. C. Yang, S. Tsao and K. C. Su: *J. JFS* **67** (1995) 16-19.
- 23) C. C. Yang and H. Nakae: *J. JFS* **72** (2000) 593-598.
- 24) C. C. Yang and H. Nakae: *J. Mat. Pro. Tech.* **141** (2003) 202-206.
- 25) R. Suzuki, Y. Sakurai and M. Matsubara: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **80** (2016) 134-139.
- 26) D. Yang, J. Chen, H. Wang, J. Jiang, A. Ma and Z. P. Lu: *J. Mater. Sci. Technol.* **31** (2015) 361-368.
- 27) I. Duarte and J. Banhart: *Acta Mater.* **48** (2000) 2349-2362.
- 28) S. Asavavisitthai and A. R. Kennedy: *Procedia Eng.* **32** (2012) 714-721.
- 29) M. Saito, S. Suzuki, P. H. Kamm, F. Garcia-Moreno and J. Banhart: *Proc. 9th Int. Conf. on Porous Metals and Metallic Foams, (Barcelona, Spain, 2015) Abstract book*, P-107.
- 30) K. Sekido and K. Kitazono: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **77** (2013) 497-502.
- 31) A. Shibuya, K. Arihara and Y. Nakamura: *Tetsu-to-Hagané* **66** (1980) 1550-1556.
- 32) O. Iwao and Y. Hashizume: *J. JILM* **32** (1982) 622-631.
- 33) J. Banhart: *Adv. Eng. Mater.* **8** (2006) 781-794.
- 34) Y. Hangai, Y. Ozeki and T. Utsunomiya: *Mater. Trans.* **50** (2009) 2154-2159.
- 35) K. Heim, F. G. Moreno and J. Banhart: *Scripta Mater.* **153** (2018) 54-58.
- 36) V. Kevorkian: *MJoM* **16** (2010) 205-219.
- 37) T. Koizumi, K. Kido, K. Kita, K. Mikado, S. Gnyloskurenko and T. Nakamura: *Mater. Trans.* **52** (2011) 728-733.
- 38) Y. Hangai, H. Kato, T. Utsunomiya and S. Kitahara: *J. Japan Inst. Metals* **74** (2010) 697-699.
- 39) E. Andrews, W. Sanders and L. J. Gibson: *Mater. Sci. Eng. A* **270** (1999) 113-124.
- 40) Y. Hangai, H. Kato, T. Utsunomiya, S. Kitahara, O. Kuwazuru and N. Yoshikawa: *Mater. Trans.* **53** (2012) 1515-1520.