研 究

マグネシウム蒸気中での焼結によるオープンセル高空隙率アルミニウム
多孔質体の製造方法の検討

伊達 賢治

日立金属(株)安来工場冶金研究所, 〒692-8601 安来市安来町 2107-2.

Open-Cell High-Porosity Porous Aluminum Material Sintered in the Magnesium Vapor

Kenji Date

Metallurgical Research Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals, Ltd., 2107-2 Yasugi-cho, Yasugi 692-8601, Japan.

Received April 14, 2011

SYNOPSIS

The effect of Mg vapor on Al sintering process has been investigated to manufacture open-cell high porosity porous Al material by Space Holder Method. It was found that Al-Mg oxide particles of 50–100 nm in size and exposed Al matrix were formed on the surface of Al sintered in Mg vapor. When the sintering temperature was higher than 915 K, droplets were formed below the melting point of Al, 933 K. It was supposed that Mg in sintering atmosphere could diffuse into Al powder surface and transform Al oxide film into Al-Mg oxide particles and exposed Al matrix by reduction, furthermore Mg diffusing into exposed Al matrix could lower the solidus and liquidus temperature of Al powder surface area and form liquid regions. These phenomena are effective for Al sintering process without forming excessive amounts of liquid. A temperature range of 905–910 K was suitable for sintering porous Al material in Mg vapor conditions of this work. Open-cell porous Al sheet with 88% porosity and no inclusions in the neck boundary was obtained.

KEY WORDS

Aluminum, porous, space holder, Magnesium vapor, sinter

1 緒 言

近年、キャパシタや二次電池のエネルギー密度向上のために、集電体として多孔質体の適用が検討されている。空孔内に活物質を塗り込むためにオープンセル構造であり、85%以上の高空隙率で、数100 μm の空孔を均一に分布させる必要がある。特に正極用としては、その化学的安定性からアルミニウム多孔質体の適用が有効とされている¹⁾。

アルミニウム多孔質体の製造方法として代表的なものは、溶湯中にCaO、CaAl₂O₄等を析出させて粘性を高めたアルミニウム合金溶湯に鋳型内で発泡剤として水素化チタンを添加し、解離した水素ガスを発泡させて凝固させる溶融法²⁾があり、吸音性、衝撃吸収や制振性に優れた構造材料として、建材用や車体用として実用化されている。また、粉末を高压で圧縮して作製した緻密な成形体(プリカーサ)を固相線以上に加熱して発泡させるプリカーサ法³⁾の報告がある。いずれも粘度の高い溶融状態で発泡させるが、空孔は気泡に由来するため、空孔径の分布の制御が難しく、また、基本的にクローズドセ

ル構造である。そこで、成形後の工程で消失して空孔を形成するスペースホルダー(SH)として、粒子状の物質をアルミニウム粉末に混合して成形し、そのSHを除去して焼結、または焼結後除去するスペースホルダー法⁴⁾が有効と考えた。この製法のメリットは、SHの粒度分布とアルミニウム粉末への混合割合を制御することにより、空孔径分布と空隙率の制御が比較的容易なことにある。

さらに、アルミニウム粉末は表面に緻密な酸化被膜があるために、それを除去しなければ焼結を進めることはできない。これを解決するために、放電プラズマ法を使い加圧して物理的に酸化被膜を破壊しながら焼結する報告⁵⁾がある。この場合、焼結時の高压、高温に耐えるSHが必要であるため塩化ナトリウムを使用しているが、SHが硬く変形し難いため、高い空隙率は得られるが、空孔間の十分な連通を確保することは難しい。そこで、変形しやすいパラフィンワックス(PW)粒子をSHに使用し、SH間の接触頻度、接触面積を十分確保した成形体を作製し、さらに溶剤でPWを抽出した多孔質成形

体⁶⁾を製作して焼結条件の検討をすることにした。そのためには加圧することなく焼結する方法を検討する必要があった。ニッケル、コバルト、チタン等を焼結助剤として添加し、アルミニウムと金属間化合物を生成する時に発生する大きな発熱を利用した反応焼結法⁷⁾が有効と考えられるが、母材のアルミニウムへの助剤の固溶および金属間化合物の生成は化学的安定性や導電性を劣化させる可能性がある。そこで、Al-Mg合金のバルク材の拡散接合においては、バルク材中のマグネシウムが接合界面に存在する緻密な酸化被膜に固溶し、還元反応によって酸化物の形態が粒子状の結晶に変化し、その周囲にバルク金属表面が露出するため、拡散接合が促進されるという報告⁸⁾に着目した。

本研究では、上記のスペースホルダー法で製作した多孔質成形体を使って、特に、焼結時にマグネシウムを蒸気として雰囲気へ供給して粉末表面の酸化被膜へ拡散、固溶させることとし、オープンセル高空隙率アルミニウム多孔質体を製作するための焼結条件の検討をおこなった。

2 実験方法

2.1 試験片の製作条件

製作工程のフローチャートをFig.1に示す。使用したアルミニウム粉末は、平均粒径 $54\mu\text{m}$ 、純度 99.9 mass% のガスアトマイズ粉末を使用した。Table 1 にアルミニウム粉末の成分と粒度分布の詳細をしめす。SH には、 $500\mu\text{m}$ 以下と $710\mu\text{m}$ 以上をカットしたパラフィンワックス(PW)粉末を使用した。アルミニウム粉末と PW 粉末は、体積比で 1 対 9 の割合で混合した。Fig.2 にアルミニウム粉末および PW 粉末の外観を示す。バインダーは 3 mass% ポリビニルアルコール水溶液にゲル化剤として 4 mass% 硼砂水溶液を混合したものを使用し、アルミニウム粉末と PW の混合粉末に加えて混練し、成形材料を作製した。次に成形材料を厚さ約 1.2 mm のシート状に成形した。比較的小さい成形圧力で隣接する PW 粒子間の接触頻度

および接触面積が増すため、焼結後の多孔質体の空孔の連通度を上げることができる。次に、シート状の成形体を自然乾燥後、約 45 mm 角の成形体を切り出して、333 K に加熱した n-プロピルプロマイド中に 1 h 保持して PW 粉末を溶解して抽出後、自然乾燥させ、多孔質成形体を作製した。これをアルゴンフロー中で 50 K/h で昇温し、脱脂温度 773 K で 2 h 保持して脱脂し、残留した PW とバインダーを分解気散させて脱脂体とした。

焼結は、Fig.3 に示すように、脱脂体をのせたセラミックストレートの端にマグネシウム蒸気の発生源としてコイル状に丸めたマグネシウムリボン 0.37 g を載せ、モリブデン製の箱でおおった状態で焼結炉内にセットしておく。100 K/h の昇温速度で加熱し、焼結炉内の圧力は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa で 900 ~ 920 K の範囲の温度で 0.5 h 保持して焼結をおこなった。焼結温度 905 K については保持時間を 1 h, 4 h に変化させた試験片も作製した。また、比較のためにマグネシウムリボンを箱内に設置せずに 915 K で焼結した試験片を作製した。Table 2 に

Table 1 Properties of Aluminum powder.

Chemical composition							(mass%)
Fe	Cu	Si	Zn	Mn	Mg	Ti	Al
0.054	0.001	0.03	0.006	0.002	0.0002	0.004	Bal.
C	O	N					
0.0008	0.0293	0.0044					

Particle size distribution

d10	d50	d90
44 μm	54 μm	70 μm

Al powder (FE-SEM)

50 μm

PW powder (Optical)

500 μm

Fig.2 Aluminum powder (FE-SEM image) and paraffin wax powder (Optical structure).

Fig.1 Process of sintered porous Aluminum.

Fig.3 A set for sintering.

Table 2 Sintering conditions for samples.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature (K)	900	905	910	915	920	905	905	915
Time (h)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	4	0.5
Amount of Mg (g)	0.37							0

各試験片の焼結条件を示す。なお、加熱時に箱内でマグネシウムリボン昇華させるためには、箱内も減圧する必要があるため、箱は蓋の上に載せただけで密閉はしていない。

2.2 焼結雰囲気の確認および試験片の観察方法

焼結時のマグネシウムの昇華の状況を確認するために、焼結炉内の圧力変化を電離真空計で測定した。Table 2の各焼結条件で製作した試験片No.1～8については、表面性状も確認できるように電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を使って加速電圧5kVで多孔質体の構造および表面を観察した。特に試験片No.2については、さらに表面やネック付近から収束イオンビーム(FIB)加工により試料を切り出して、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察をおこない、必要に応じてエネルギー分散X線分光法(EDX)による組成分析をおこなった。また、FE-SEMによるネック破断面の観察もおこなった。

3 実験結果および考察

3.1 焼結雰囲気

マグネシウムリボン0.37gを箱内に設置して915Kで0.5h保持して焼結した試験片No.4とマグネシウムリボンを設置せずに同条件で焼結した試験片No.8の焼結時における焼結炉内の圧力変化をFig.4に示す。マグネシウムリボンを設置した試験片No.4は890K、 4×10^{-3} Pa付近から圧力が大きく下がり始め、約1hにわたって低い状態が続いていることがわかる。また、焼結後は箱内のマグネシウムリボンが消失していることがわかった。一方、マグネシウムリボンを設置しない試験片No.8は890Kに到達後も大きな圧力の低下は見られなかった。915Kにおけるマグネシウムの平衡蒸気圧⁹⁾は約300Paであり、昇温途中に箱内の圧力よりもマグネシウムの平衡蒸気圧が高くなったために、マグネシウムリボンが昇華を始め、0.5hの保持が終わるころに消失したと考えられる。また、焼結炉内の圧力の大きな低下は、箱内のマグネシウム蒸気圧が昇温とともに上昇し、箱と蓋の隙間から箱の外に流出した蒸気が焼結炉内においてゲッターとして作用したために発生したと考えられる。また、Fig.5にマグネシウムリボン0.37gを箱内に設置して905Kで0.5h保持して焼結した試験片No.2と、同条件で4h焼結した試験片No.7の焼結炉内の圧力変化を示す。880K、 4×10^{-3} Pa付近から炉内圧力の低下が始まり、焼結時

Pressure in the sintering furnace

Fig.4 Influence of Mg on pressure in the sintering furnace.

Pressure in the sintering furnace

Fig.5 Influence of sintering time on pressure in the sintering furnace.

間に関係なく圧力の低い状態が約1h続いており、焼結後にNo.2, No.7ともにマグネシウムが消失していることが確認された。このことから、箱内がマグネシウム雰囲気に保持される時間は、昇温パターンおよび箱内の排気条件が同じであれば、箱内に設置されたマグネシウムリボンの質量によって決まると考えられる。

3.2 焼結条件の影響

各焼結条件で製作された試験片No.1~8のFE-SEM像をFig.6に示す。焼結時間が0.5hである試験片No.1~5について焼結温度の影響を比較した場合、焼結温度900Kに比べて905Kの方が焼結ネックがよく成長しており、さらに910Kでは隣接する旧粉末どうしが溶着したと考えられる構造も見られる。焼結温度が915K以上になると熔融が顕著になり、粉末が熔融して、融液が瘤状に凝集して凝固したと考えられる構造が見られ、アルミニウムの融点である933K以下であるが、Fig.7に示すような粉末の熔融によって生成したと考えられる直径が数mmの球状の溶滴が焼結体表面に見られた。一

方、マグネシウムを使用しないで915Kで焼結した試験片No.8には、試験片No.4のような瘤状の凝固は確認されず、むしろ粉末間にはネックが形成されていないために焼結体が壊れやすく、ハンドリングが困難であった。このことから、マグネシウム蒸気が焼結に大きく寄与していることがわかる。

Fig.7 Sample No. 2 and No. 5 (Optical structure).

Fig.6 Porous structures of samples (FE-SEM image).

Fig.8の状態図¹⁰⁾の略図に示すように、マグネシウム蒸気のア
ルミニウム粉末表面への拡散、固溶が進むにつれて、粉末表
面付近の固相線温度、さらには液相線温度が焼結温度以下ま
で下がることにより、粉末表面から液相が形成されたと考え
られる。また、Fig.8について焼結温度915 Kと900 Kを比較
した場合、焼結温度が高いほど、相対的に少ないマグネシウム
の固溶量で、固相線および液相線温度が焼結温度よりも低
くなることから、焼結温度が高いほど液相が生成しやすいこ
とがわかる。液相は少量のうちは表面張力によりネックに凝
集するが、量が増えると瘤状の塊を形成し、大きなものは数
mm オーダーまで成長すると考えられる。

次に焼結温度が905 Kである試験片No.2, 6, 7について焼結
時間の影響を比較した場合、Fig.6からもわかるように、焼結
時間0.5 h, 1 h, 4 hで焼結ネックの成長の度合いは変わらず、い
ずれの空隙率も約88%であった。この3条件の試験片に使用
したマグネシウムリボンの質量は0.37 gであり、マグネシウム
蒸気が焼結雰囲気中存在した時間は、3.1節で示したように
焼結時間に関係なくほぼ同じである。したがって、焼結時間

Fig.8 Schematic phase diagram of Al-Mg binary system.

には関係なく雰囲気中にマグネシウム蒸気が存在した間だけ焼
結が進行したと考えられる。

各焼結条件の試験片の強度については、焼結温度が905 K
以上では90°に折り曲げても粉末の脱落や割れは見られず、
塑性変形が可能であった。また、915 Kを超えると数mmオー
ダーの液滴が生成するため、本実験におけるマグネシウム雰
囲気条件では、焼結温度は905~910 Kが適当であり、保持時
間も0.5 hで十分と考えられる。なお、得られた多孔質体の構
造はFig.6より空孔径約300~400 μm のオープンセル構造に
なっていることがわかる。

3.3 焼結体表面とネック内部の観察

Fig.9に905 Kで0.5 h焼結した試験片No.2について、表面
のFE-SEM像と表面付近の断面のTEM像およびEDXによる
成分分析結果を示す。表面には約50~100 nmの粒状の析出物
が点在していることがわかる。析出物はEDX分析でAl, O以
外にMgが含まれることが確認されており、Al-Mg系酸化物
の結晶であることがわかった。酸化物結晶のない平坦な部分
はEDXの分析結果から、Alと1 mass%未満のOが検出され
るのみで、断面のTEM像から内部のアルミニウム母材が表面
に露出していることがわかった。これは、アルミニウムの緻
密な酸化被膜が、マグネシウム雰囲気において表面からのマ
グネシウムの拡散、固溶により還元されて、 MgAl_2O_4 と推定
される粒状の酸化物に形態が変化し、その周囲に母材のアル
ミニウム表面が露出したためと考えられる⁸⁾。Fig.10にエリン
ガム線図^{11,12)}の略図を示すが、 Al_2O_3 はマグネシウムの存在下
では MgAl_2O_3 に変化した方がエネルギー的に有利であること
がわかる。ただし、観察の時点では試験片表面に露出したア
ルミニウム母材表面には数nmオーダーの酸化被膜が形成さ
れていると考えられる。Fig.10より焼結時の雰囲気中にマ
グネシウム蒸気が存在する間は、雰囲気中の酸素はアルミニ
ウムよりもマグネシウムと結びついて酸化物を生成する方が
生成エネルギーが低く有利なため、アルミニウム母材の露出部
はそのまま酸化被膜に覆われることなく維持されると考えら
れる。

*covered with thin oxide film in a few nm.

Fig.9 Surface structure of sample No. 2.

Fig. 10 Schematic Ellingham diagram of oxide formation.

高温で焼結した試験片で顕著に起こっている熔融については、このアルミニウム母材表面から内部へのマグネシウムの拡散、固溶によると考えられる。また、Fig. 11 に原料のアルミニウム粉末、試験片 No. 2、および試験片 No. 8 の FE-SEM 像を示す。試験片 No. 2 の表面には窪みが多数見られ、窪みの位置は原料粉末の表面と比較すると、粒界に沿った部分に対応すると考えられる。マグネシウムを使用しないで焼結した試験片 No. 8 にはこのような窪みが存在しないことから、焼結温

度が 905 K でも粒界付近では粒界拡散によりマグネシウムの拡散が促進され、熔融が発生して窪みが形成されたと推定される。

マグネシウムの固溶による粉末表層の融点の低下、さらには液相の形成は、ネック成長のための物質移動を促進するため、焼結には有効と考えられる。しかし、窪みを含む表面の母材露出部には、EDX による組成分析では、マグネシウムは検出されなかった。これは、固溶していたマグネシウムが、雰囲気中のマグネシウム蒸気圧の減少とともに母材表面から蒸発¹³⁾して消失、または EDX で検出できないレベルまで減少したためと考えられる。

Fig. 12 に試験片 No. 2 のネック部表面の FE-SEM 像とネック表面付近およびネック内部の断面の TEM 像を示す。ネック付近の表面には Al-Mg 系の酸化物結晶が点在し、溝状の境界がみられる。しかし、断面の TEM 像よりネックの界面には表面付近および内部においても酸化物等の析出物は確認されず、界面は回折コントラストにより直線的に観察される。また、内部の界面を EDX で組成分析したが、表面と同様にマグネシウムは検出されず、酸素量は母材と同レベルであった。Fig. 13 にネックの破断面の FE-SEM 像を示す。破断面からも破断の起点となるような析出物は見られないことがわかった。

3.4 焼結過程の推定

熔融の少ない 905 K 付近で焼結した場合の焼結過程を以下に推定した。

Fig. 11 Traces of melting on surface of sample No. 2.

5 μm

Fig. 12 Neck boundary structure of sample No. 2.

Fig.13 Fracture surface of neck of sample No. 2 (FE-SEM image).

- (1) 昇温の途中、箱内の圧力がマグネシウムの平衡蒸気圧より低くなりマグネシウム蒸気が発生する。アルミニウム粉末表面の緻密な酸化被膜は、雰囲気中のマグネシウムが拡散、固溶し、還元反応により粒状のAl-Mg系酸化物結晶に形態を変化させる。同時に粒状の酸化物結晶の周囲にはアルミニウムの母材表面が露出する。マグネシウムはアルミニウムよりも雰囲気中の酸素と酸化物を生成しやすいので、雰囲気中にマグネシウムが存在する間は露出したアルミニウム表面はそのまま酸化することなく維持される。
- (2) 隣接するアルミニウム粉末の母材表面どうしの接点を起点にネック成長が始まる。ネックは、粒状のAl-Mg系酸化物結晶を界面に巻き込むことなく成長する。
- (3) 母材表面からさらにマグネシウムが拡散し固溶するため、表層の融点が低下する。さらに、拡散に有利な粉末表面の粒界付近から溶融が始まる。表層における融点の降下や液相の形成は、ネック成長に必要な物質移動を促進する。
- (4) 雰囲気中のマグネシウム蒸気圧の低下にともない母材表面から固溶していたマグネシウムが蒸発し、再びアルミニウムの酸化被膜が形成され、ネックの成長が止まり焼結は終了する。

4 ま と め

スペースホルダー法により製作したアルミニウムの多孔質成形体を用いて、マグネシウム蒸気中での焼結についての基礎検討をおこない、以下の結論を得た。

- (1) 焼結雰囲気中のマグネシウム蒸気はアルミニウムの焼結に有効であることを確認した。905 Kで焼結後の表面には50~100 nmの粒状のAl-Mg系酸化物とその周囲にアルミニウム母材表面の露出が確認された。また、ネック界面には析出物や酸化物は無く、健全であった。焼結温度が915 K以上になると、アルミニウムの融点である933 K以下であるにも関わらず、粉末の溶融による数mmの粒径の液滴の生成が確認された。
- (2) 以下の現象が焼結時に起こったと推定され、ネック成長

に必要な粉末間の物質移動を可能にし、促進したと考えられる。①アルミニウム粉末表面からのマグネシウムの拡散、固溶により、緻密なアルミニウム酸化被膜の形態が還元反応により約50~100 nmの粒状の結晶に変化し、その周囲にアルミニウム母材が露出した。②マグネシウム雰囲気露出したアルミニウム表面の再酸化を防止した。③露出したアルミニウム母材表面へのマグネシウムの拡散、固溶により、粉末表層の融点が降下した。

- (3) 焼結温度については、本実験条件では905~910 Kが適当と考えられる。905 Kで焼結したアルミニウム多孔質焼結体は塑性変形が可能な空隙率88%のオープンセル構造であった。

文 献

- 1) M. Suhara, et. al: "Denkinijyuusoukyapapita, sonoseizouhouhou oyobi sonotameno denkyoku no seizou houhou", Japanese Patent, 3591055.
- 2) T. Miyoshi, et. al: "Porous Aluminum by Melting Method", SOKEIZAI, 47(2006)10-13.
- 3) N. Kanetake: "Fabrication of Porous Metals by Precursor Process", SOKEIZAI, 47(2006)14-17.
- 4) M. Bram, et. al: "CHARACTERISTICS PROPERTIES OF HIGHLY POROUS TITANIUM-, STAINLESS STEEL- AND SUPERALLOYS PARTS", Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, (2000)1131-1134.
- 5) M. Mabuchi: "Fabrication of Porous Metals by Spacer Method", SOKEIZAI, 47(2006)32-36.
- 6) K. Date, et. al: "Development of Highly Porous Sintered Metal", Abstracts of Autumn Meeting of Jpn Soc. Powder Powder Metallurgy, (2003)174.
- 7) R.M. German: Sintering Theory and Practice, A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, New York, (1996)395-403.
- 8) K. Kotani, et. al: "Interfacial Phases in Diffusion-Bonded Joints of Al-Mg Alloys", quarterly journal of the Japan Welding Society, 14(1996)551-562.
- 9) Y. Kojima, et. al (eds.): Handbook of Advanced Magnesium Technology, KALLOS PUBLISHING CO., LTD., Tokyo, (2000) 60.
- 10) T.B. Massalski, et. al (eds.): BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS Vol. 1, American Society for Metals, Ohio, (1986) 129-131.
- 11) N. Sano: "Ellingham Diagram and Chemical Potential Diagram", Ferrum, 1(1996)847-853.
- 12) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, (1989)48,868,869.
- 13) J. Kimura, et. al: "In-Situ Directly Nitrided and Sintered Al-AlN Composite Material", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 49(2002)1042-1052.