

セミソリッド発泡法による発泡アルミニウム合金のセル壁安定化メカニズム

高 松 聖 美*

1. は じ め に

近年、環境負荷低減のため軽量でありながら機能的、かつ耐久性のある材料が強く求められている。発泡アルミニウム合金は、内部に多数の気孔を持つ金属材料である。熱制御機能や高い衝撃吸収性を持ち、また、非常に軽量でありながら高い剛性を持つ⁽¹⁾。そのため、上記に述べた近年の需要に合致し、現在は建材や自動車の衝撃吸収部材などとしての工業利用が進められている⁽²⁾。

溶湯に熱分解で H_2 ガスを発生させる TiH_2 を添加すると内部で気泡が発生し、そのまま凝固させることで発泡アルミニウム合金(以降、発泡体と呼称)を作製することができる。しかし、発泡中、泡と泡の間(セル壁)から重力によって下方へ溶湯が流出してしまう。これを排液現象と呼ぶ。排液が進行するとセル壁が破膜して泡が結合し、作製される発泡体内部の気孔は粗大で不均一になる。このような不安定な発泡体は前述の特性が低く、工業利用に向かないばかりか、再現性も低下する。微細で均一な気孔を持つ安定な発泡体を作製することは、製品の信頼性を向上させることに繋がる。

従来法である溶湯発泡法は、増粘剤を添加することで排液現象を抑制する⁽³⁾。増粘剤は溶湯の見かけ粘度を増大し、排液を抑制することが明らかにされている⁽⁴⁾。しかし、増粘剤として通常添加するカルシウムやアルミナは、もとの合金においては不純物である。そのため、合金組成を変化させてしまい、合金強度を低下させるなどの課題がある。

ここで、固液が共存する平衡状態(セミソリッド状態)において発泡させ、保持後に凝固させるセミソリッド発泡法の開

発が進められている⁽⁵⁾。セミソリッド発泡法においては、添加物ではなく、本来合金に存在する組成で構成される初晶粒子を増粘剤として利用する。本方法の産業利用には、気孔を安定化させるメカニズムや最適な初晶分率を明らかにする必要がある。溶湯発泡法における気孔の安定化メカニズムや最適な分率はすでに明らかにされている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾。セミソリッド発泡法においても同様のメカニズムが働くと考えられたが、初晶粒子の平均粒径は溶湯発泡法における増粘剤の最適な粒径より10倍程度大きい。そのため、溶湯発泡法とは異なる安定化メカニズムによって排液が抑制されると考えられる。同様の理由から、最適な初晶分率も異なると考えられる。

セル壁を模擬した合金膜を用いた先行研究によると、排液現象に伴って初晶粒子が合金膜内で集まり、初晶分率が45%を超えると、排液を物理的に抑制するせき止め効果が発現することが実験的に明らかにされた⁽⁷⁾。しかしながら、本効果の発泡体全体への適用可否、排液抑制に必要な初晶分率は不明である。

よって、本稿で紹介する研究ではセミソリッド発泡法の安定化メカニズムを明らかにすることを目的とした。これを解決するため、浸透理論に基づいた発泡体におけるせき止め効果の発現可否、最適な初晶分率の解明に取り組んだ⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

2. 浸透理論に基づいた発泡体の安定性評価

セミソリッド発泡法の安定化メカニズムと考えられるせき止め効果をセル壁を模した合金膜から発泡体全体に拡張し、浸透理論に基づいて発泡体の安定性を評価することを目的とした。

* 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科材料科学専攻; 助教(現: 千葉工業大学工学部先端材料工学科; 助教)(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 59号館305室)

Stabilization Mechanism of Cell Walls in Aluminum Alloy Foam through Semi-Solid Route; Satomi Takamatsu (Department of Materials Science, Graduate School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University, Tokyo) (currently Department of Advanced Materials Science and Engineering, Chiba Institute of Technology, Narashino)

Keywords: aluminum silicon, aluminum alloy foam, semi-solid, porous metal, stabilization, percolation, fabrication method

2025年1月6日受理[doi:10.2320/materia.64.331]

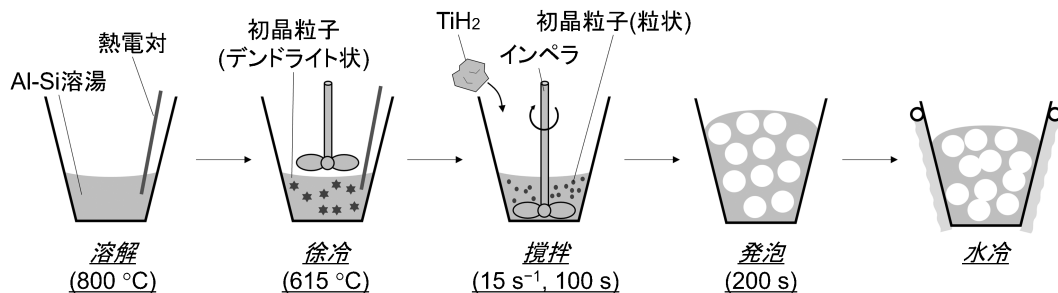


図1 セミソリッド発泡法による発泡アルミニウム合金の作製方法.

表1 使用した各合金の成分表(mass%).

成分	Si	Fe	Cu	Al
Al-25.3 Si	25.3	0.15	0.00	Bal.
純Al	0.004	0.003	0.0001	Bal.

(1) 実験方法

(a) 発泡アルミニウム合金の作製方法

図1にセミソリッド発泡法による発泡体の作製方法を示す. まず, Al-25.5 mass% Si 合金ならびに純 Al を用いて, Si 濃度が 6.4 mass% となるように母合金を溶製した. 用いた各合金の組成を表1に示す. 母合金を 70 g 計量し, 内側を主成分がアルミナであるアロンセラミック D(東亜合成株式会社)でコーティングしたステンレスのつぼ($\phi 73 \text{ mm} \times 65.5 \text{ mm}$)に設置後, 完全に溶解するまで電気炉内で加熱した. 状態図から計算した固相率 f_s が12%となるように初晶粒子を晶出させるため, 溶湯温度 T_m が615°Cとなるまで徐冷した⁽¹⁰⁾. ここで, 溶湯に浸けた熱電対は発泡中の気孔形成を阻害する恐れがある. そのため, 溶湯温度 T_m が $615 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の範囲で5 min 維持されたことを確認後, 熱電対を取り除いた. 以降は熱電対を取り除いた時点での炉内温度が一定となるようにヒーターを制御した. その後, 純 Al 箔($100 \times 100 \text{ mm}^2$)に包んだ0.7 gの TiH_2 をセミソリッドスラリーに添加した. TiH_2 を分散させるため, インペラを用いて 15 s^{-1} で100 s, セミソリッドスラリーを攪拌した. その後, 発泡のため200 s 保持し, 炉内から取り出して水冷凝固により発泡体を得た.

(b) 気孔構造の測定

As-cast 材の Al-6.4 mass% Si 合金の密度 ρ_{np} と, 得られた発泡体の密度 ρ_p をアルキメデス法で測定した. 気孔率 p を式(1)から算出した.

$$p = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_{np}}\right) \times 100 \quad (1)$$

気孔率 p の算出後, 発泡体の中央を通る面で切断した. 断面を観察し, 画像解析ソフトを用いて気孔の面積 A_p , 円相当径 d_p を測定した. また, ポロノイ解析を用いて各気孔に

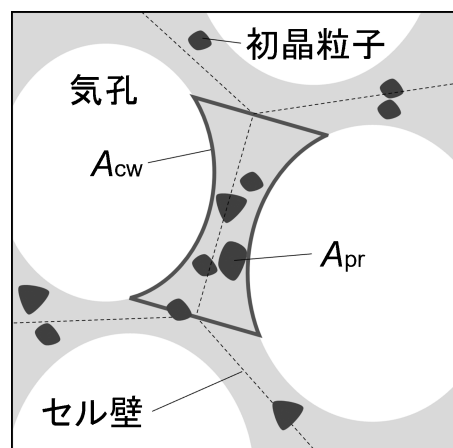


図2 セル壁と初晶粒子の面積.

ついてどの部分がセル壁であるかの判定を行った.

(c) ミクロ組織観察

切断した発泡体の片方のみをさらに6つに分割した. 試験片を樹脂埋め, 研磨し, 水冷凝固中に発生する凝固偏析を可視化するため Weck 試液でエッチングした. Weck 試液は100 gの純水に, 4 gの KMnO_4 , 1 gの NaOH を添加して作製した⁽¹¹⁾. エッチングで黒く変色した部分を凝固偏析部とし, その部分を除いた範囲を発泡中に初晶粒子だった部分と判断した. 光学顕微鏡で初晶粒子を観察し, 画像解析ソフトを用いてすべての初晶粒子について面積を測定した. また図2に示すように, 各セル壁中の初晶粒子の面積割合 p_{cw} を式(2)から算出した. ここで, A_{pr} はセル壁中に含まれる各初晶粒子の面積, A_{cw} はセル壁の面積である.

$$p_{cw} = \frac{\sum A_{pr}}{A_{cw}} \quad (2)$$

(2) 結果

(a) 気孔の分布

図3(a)に示すのは作製された発泡体の断面写真である. 気孔率 p は30.2%であった. 図3(b, c)に示すのは, 高さ0.5 mm ごとにおける発泡体断面を占める気孔の割合を示した気孔面積率 A_p/A および気孔径 d_p の分布図である. 気孔面積率は, 発泡体の面積 A に対する気孔面積 A_p の割合とし

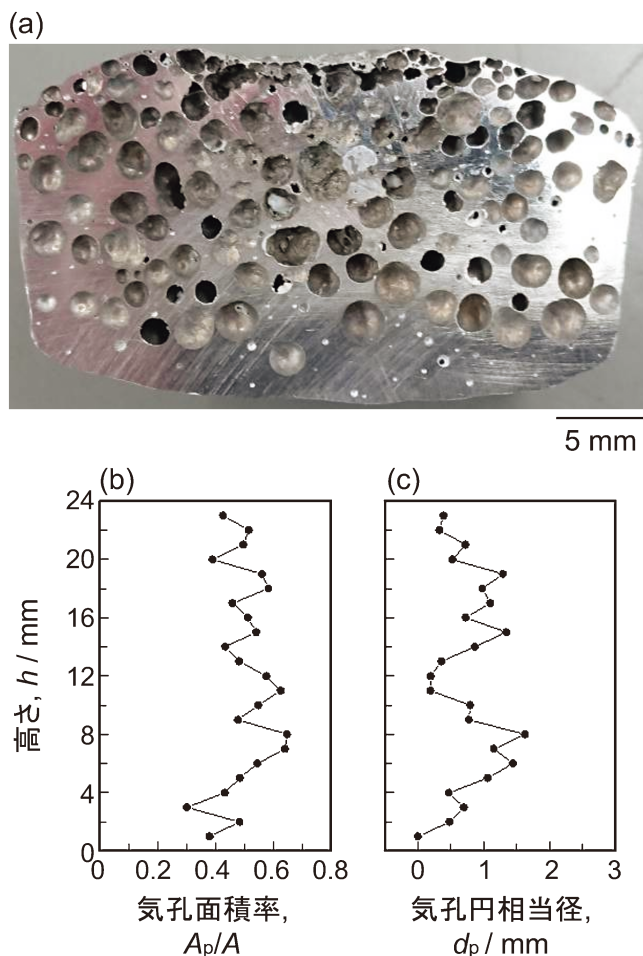


図3 セミソリッド発泡法で作製した発泡アルミニウム合金.
(a) 断面写真. (b) 断面写真から算出した高さ 0.5 mm
ごとの気孔面積率, および (c) 気孔径の分布図⁽⁸⁾.

て算出した. これより, 発泡体の気孔性状は微小かつおおむね均一であり, 安定な発泡体を得たと評価できる.

(b) 初晶粒子の分布

図4(a)に示すのは光学顕微鏡で観察した, Weck 液によるエッチング前の発泡体の断面写真である. 図4(b)に示すのは簡単のため, 初晶粒子のみを赤く塗りつぶした光学顕微鏡写真の一部である. おおむね発泡体全体で均一に初晶粒子が存在していることが明らかになった.

(3) 考察

(a) 安定化メカニズムにおける浸透理論の利用

浸透理論とは, 障害物によって完全に流路が塞がれていないに関わらず, 流れが抑制される現象を示すものである. この理論では, 浸透確率は流れの中の障害物の割合として定義される. 浸透確率が浸透閾値を超えると, 流れが抑制される. また, 浸透閾値は流れの構造によって変化する.

本研究では, 浸透理論を発泡体の安定化メカニズムに適用した. まず, セル壁を排液という流れの通り道であるチューブだと考えた. ここで, 初晶粒子は排液を抑制する障害物で

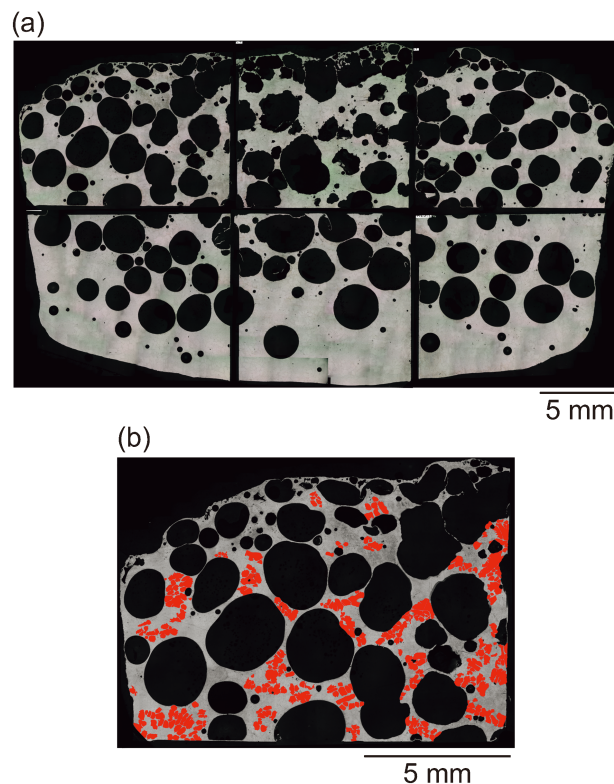


図4 セミソリッド発泡法で作製した発泡アルミニウム合金の光学顕微鏡写真. (a) 断面全体. (b) 初晶粒子のみを赤く塗りつぶした, 光学顕微鏡写真の一部⁽⁸⁾.

あり, チューブ固有の浸透閾値 p_{cw}' を超える初晶粒子が存在するセル壁は, 排液が抑制されていると見なした. 次に, 発泡体をセル壁を辺とした格子構造であると考えた.

さらに, 初晶粒子により排液が抑制されたセル壁そのものを発泡過程における排液の障害物であると考えた. 加えて, 排液が抑制されたセル壁の割合が格子構造固有の浸透閾値 p_f' を超えるとき, 発泡体の排液が抑制されていると見なした.

(b) セル壁と発泡体全体への浸透理論の適用

すべてのセル壁について, 含まれる初晶粒子の面積率を測定し, セル壁における浸透確率 p_{cw} とした. チューブ状の流れが持つ固有の浸透閾値 p_{cw}' は先行研究より 0.58 である⁽¹²⁾. すべての浸透確率 p_{cw} を浸透閾値 $p_{cw}' = 0.58$ と比較し, $p_{cw} \geq p_{cw}'$ となったセル壁を排液が抑制されたセル壁と判定した. 図5に, 各セル壁の浸透確率 p_{cw} に対する個数のヒストグラムならびに累積割合のグラフを示す. グラフ中にて灰色で示される領域は, 排液が抑制されたセル壁を示している. 排液が抑制されたセル壁の割合は, すべてのセル壁のうち 0.34 と計算され, この値を格子構造における浸透確率 p_f とした. ここで, 格子構造の流れが持つ固有の浸透閾値 p_f' は先行研究より 0.33 である⁽¹³⁾. よって, 浸透確率 $p_f = 0.34$ を浸透閾値 $p_f' = 0.33$ と比較し, $p_f \geq p_f'$ となったため, 発泡体全体の排液が抑制されたと明らかにした. 以上から, 初晶粒

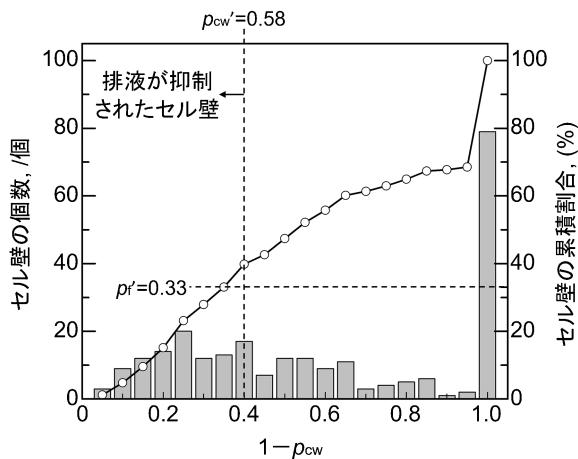


図5 浸透確率 p_{cw} におけるセル壁のヒストグラムおよび累積割合のグラフ。灰色の領域はセル壁の排液が抑制されたことを示す⁽⁸⁾。

子によるせき止め効果は発泡体でも発現することが明らかになった。

3. 比較実験による作製に最適な固相率の解明

前節にて、せき止め効果が発泡体でも発現し排液を抑制することを明らかにしたが、せき止め効果の発現に最適な固相率はいまだ不明である。よって、最適な固相率の範囲を明らかにすることを目的とした。

(1) 実験方法：発泡アルミニウム合金の作製と解析

図1で示した手順で、セミソリッド発泡法により発泡体を作製した。加えて、るつぼ底面の温度 T_c を溶湯温度 T_m と同時に測定し、ヒーターは T_c をフィードバック値としてPID制御した。2.(1)(a)でも記載の通り、発泡中の溶湯温度は直接測定をしなかった。しかし、間接的に測定するため、発泡中の溶湯温度を T_m' として、るつぼの底面温度 T_c から逆算した。また、発泡中の固相率 f_s が15%となるように、熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc から算出した温度

613℃まで溶湯を徐冷し、発泡、保持中も溶湯温度 T_m を維持した。以上の設定条件を同一にし、3つの発泡体を作製した。

また、2.(1)(b, c)で示したように、気孔率 p を計測し、ミクロ組織観察を行った。各セル壁に対して浸透理論を適用し、排液が抑制されたセル壁の判定を行った。

(2) 結果

図6に示すのは、作製された3つの発泡体の断面写真および気孔率 p である。同一設定条件で作製したにも関わらず、発泡体Cは気孔率、気孔径ともに、発泡体AおよびBと比較し大きくなった。さらに、発泡体Cでは各気孔径のばらつきが大きく、発泡体中央下部では気孔の結合による粗大化が観察された。このことから、発泡体AおよびBは気孔が微細かつ均一である安定な発泡体となったが、発泡体Cは安定化しなかったと考えられる。

図7に示すのは、各発泡体の作製中における溶湯温度 T_m の履歴を示したグラフである。発泡中とその直前の温度履歴のみを表示した。熱電対で直接測定した溶湯温度 T_m を細線、るつぼ底面の温度 T_c から逆算した発泡中の溶湯温度 T_m' を太線で示した。各発泡体は同一設定条件下で作製されたにも関わらず発泡中の溶湯温度 T_m' が異なった。この原因は本実験で使用した設備上、必ず発生する温度のばらつきによると考えられ、凝固直前における発泡中の溶湯温度 T_m' はそれぞれ613.8℃、611.5℃、616.3℃であった。Thermo-Calcを用いて T_m' から計算した各発泡体の凝固直前における固相率 f_s を、図6にあわせて示す。図6および図7より、発泡中の溶湯温度 T_m' が高い、つまり固相率 f_s が低いほど、気孔率、気孔径が大きくなり、安定でなくなることが明らかになった。

(3) 考察

前節において、発泡体Cは気孔の粗大化が観察されたため安定でないと評価したが、定量的な評価のため、各発泡体に対して浸透理論を適用した。各発泡体のセル壁について、セル壁の面積 A_{cw} と初晶粒子の面積 A_{pr} から、各セル壁中の

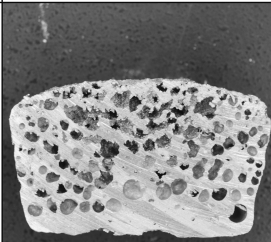
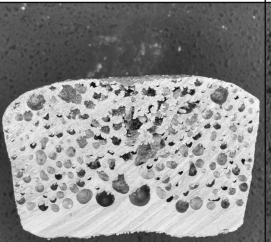
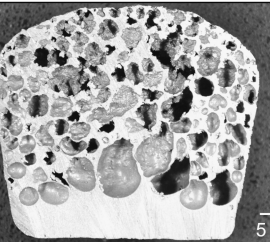
発泡体	A	B	C
断面			
p (%)	40.6	43.5	65.1
f_s (%)	14	19	9.2

図6 セミソリッド発泡法において同一設定条件で作製された発泡アルミニウム合金の断面写真、気孔率 p 、および凝固直前の固相率 f_s ⁽⁹⁾。

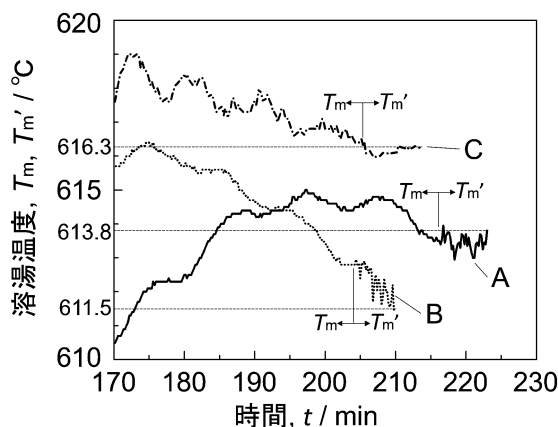


図7 作製中における各発泡体の溶湯温度履歴. 発泡中とその直前を切り出し, 熱電対で直接測定した溶湯温度 T_m ならびに, るつば底面の温度から逆算した発泡中の溶湯温度 T_m' を示した⁽⁹⁾.

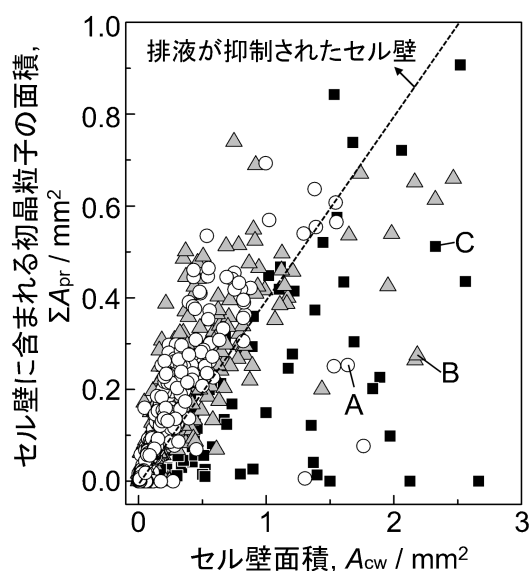


図8 同一設定条件下で作製された発泡体における, セル壁面積 A_{cw} と, セル壁に含まれる初晶粒子の面積 ΣA_{pr} の関係. 破線より左上の領域は, 浸透確率が浸透閾値を超えて, 排液が抑制されたセル壁を示す⁽⁹⁾.

初晶面積率, つまり浸透確率 p_{cw} を算出した. 図8は, 各セル壁について, セル壁面積 A_{cw} とセル壁に含まれる初晶粒子の面積 ΣA_{pr} の関係を表したグラフである. ここで, 破線より左上の領域は, 浸透確率 p_{cw} が浸透閾値 $p_{cw}' = 0.58$ を超えている箇所である. そのため, この領域では排液が抑制されたセル壁のみがプロットされる.

図8より, 各発泡体 A, B, C における排液が抑制されたセル壁の割合は, それぞれ0.34, 0.45, 0.12であった. 浸透理論に基づくと, 排液が抑制されたセル壁の割合は発泡体における浸透確率 p_i であるため, 浸透閾値 $p_i' = 0.33$ を超えていない発泡体 C は排液が抑制されなかったと考えることができる. 以上から, 固相率 f_s が9.2%となる616.3°Cでは, 気孔が微細で均一になる安定な発泡体は作製できないことが,

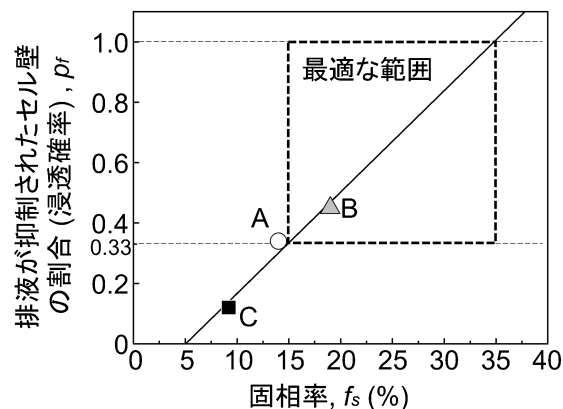


図9 排液が抑制されたセル壁の割合(浸透確率) p_i と発泡中の固相率 f_s の関係. 黒い直線は近似線を示す. 破線で囲んだ領域は最適な固相率の範囲を示す⁽⁹⁾.

断面観察および浸透理論を用いた定量評価から明らかになった.

ここで, 3つの発泡体について, 浸透確率 p_i と発泡中の固相率 f_s の関係を明らかにすることで, 安定な発泡体作製に最適な固相率の範囲を算出できると考えた.

図9に示すのは, 排液が抑制されたセル壁の割合(浸透確率) p_i と発泡中の固相率 f_s の関係である. グラフ中に示した黒の直線は, 3つのプロットの近似線である. ここで, 近似線と浸透閾値 $p_i' = 0.33$ の交点から, 固相率の下限は15%程度と判断できる. また, 浸透確率 p_i は1を超えないため, 固相率の上限は35%程度である. よって, 図9に示された破線で囲んだ領域は, せき止め効果によって安定になった発泡体を作製するための最適な範囲であると考えられる.

4. おわりに

本稿では, セミソリッド発泡法で作製された発泡体の安定化メカニズムについて, せき止め効果が発泡体でも発生すること, また作製に最適な固相率が15~35%であることを紹介した. 特に, せき止め効果は先行研究で示された固相率45%よりも低い固相率でも発現することが明らかになった. これは, 浸透理論から示される, 必ずしもすべてのセル壁における排液が抑制される必要はない, という事実と一致する興味深い結果となった.

これまで, 発泡体の安定性は気孔率や気孔径といったマクロ的指標でのみ評価されていた. その中で, 本稿が取り上げた浸透理論による定量的な安定性評価法は, 発泡アルミニウム合金の工業的信頼性を高める足掛かりになることが期待される. 今後は, 最適な発泡時間や最適な初晶粒径を明らかにすることで, より確固たる安定化メカニズムに結び付けたい.

本稿で紹介した内容は, 著者に対する公益社団法人 軽金属奨学会 特別奨学生奨学金ならびに助成金の支援を受けて行われた. また使用した供試材は株式会社 UACJ よりご提

供いただいた. ここに謝意を表す.

文 献

- (1) J. Banhart: Prog. Mater. Sci., **46** (2001), 559–632.
- (2) F. García-Moreno: Metals, **9** (2016), 85–1–27.
- (3) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: Adv. Eng. Mater., **2** (2000), 179–183.
- (4) K. Heim, G. S. Vinod-Kumar, F. García-Moreno and J. Banhart: J. Mater. Sci., **52** (2017), 6401–6414.
- (5) 花房龍男, 大石 郁: 広島権利湯総合技術研究所東部工業技術センター研究報告, **23** (2010), 28–29.
- (6) I. Jin, J. D. Kenny and H. Sang: U. S. Patent 4,973,358, (1990).
- (7) T. Kuwahara, A. Kaya, T. Osaka, S. Takamatsu and S. Suzuki: Metals, **10** (2020), 333–1–13.
- (8) S. Takamatsu, T. Kuwahara, R. Kochi and S. Suzuki: Metals, **10** (2020), 847–1–13.
- (9) S. Takamatsu, T. Arai, A. Savama and S. Suzuki: Metals, **13**

- (2023), 1654–1–16.
- (10) J. L. Murray: Bull. Alloy Phase Diagrams, **5** (1984), 74–84.
- (11) L. Gao, Y. Harada and S. Kumai: J. Mater. Sci., **47** (2012), 6553–6564.
- (12) L. N. Smith and C. J. Lobb: Phys. Rev. B, **20** (1979), 3653–3658.
- (13) D. Stauffer and A. Aharony: Introduction to percolation theory 2nd Ed., Taylor & Francis, (1994), 26–34.



高松聖美

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2024年 早稲田大学大学院基幹理工学研究科材料科学専攻博士課程修了

2024年4月- 早稲田大学大学院基幹理工学研究科材料科学専攻；助教

2025年4月 千葉工業大学工学部先端材料工学科；助教

専門分野：発泡アルミニウム合金の材料プロセス工学
◎セミソリッド発泡法の安定化メカニズム解明を行っている。
ミクロな組織観察からマクロな構造解析を組み合わせた研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★