

Graduate School of Fundamental Science and Engineering
Waseda University

博士論文審査報告書
Doctoral Dissertation Review Report

論文題目
Dissertation Title

Stabilization mechanism of pores in aluminum alloy foam during semi-solid
route

セミソリッド発泡法で作製する際の発泡アルミニウム合金における気孔
安定化メカニズム

申請者
(Applicant Name)
Satomi TAKAMATSU
高松 聖美

Department of Materials Science Research on Materials Process Engineering

February, 2024

近年、環境負荷低減のため軽量でより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、内部にあるセル構造のため非常に軽量であり衝撃吸収性や断熱・放熱性をはじめとする熱制御機能を持つことから、上記に述べた近年の需要に合致する。従来法である溶湯発泡法では、 TiH_2 のような熱分解で H_2 ガスを発生する発泡剤を合金溶湯に添加し、気孔を内部に保ったまま凝固させることで発泡アルミニウム合金を作製することができる。将来の工業利用のため、発泡体の均一性と製造の再現性向上が求められる。このため、発泡保持中にセル壁から溶湯が下部へ流出する排液現象によるセル壁の破膜を抑制する必要がある。溶湯発泡法は、増粘剤を用いることで溶湯のみかけ粘度を高め、排液を抑制し、気孔を安定化させる。しかしながら、増粘剤として通常添加するカルシウムやアルミナは、アルミニウム合金においては不純物であり、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において発泡させ、保持後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。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初晶粒子を増粘剤として利用するため、合金組成を変化させる必要はない。本方法を産業利用する際に、気孔を安定化させるための初晶分率や初晶径の最適範囲を明らかにする必要がある。溶湯発泡法では、気孔の安定化メカニズムがすでに明らかであり、増粘剤の最適な分率と粒径範囲が示されている。一方で、初晶粒子の平均粒径は増粘剤の最適な粒径より 10 倍程度大きいため、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。セル壁を模擬した合金膜を用いた先行研究によると、排液過程で初晶粒子が合金膜内で集まり、排液を物理的に抑制する堰止め効果が明らかにされ、この効果が発現する初晶分率が 45% と実験的に明らかにされている。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粒子の量は不明である。

本学位論文では、これらの解決のために、1) 浸透理論の発泡体安定性評価への適用、2) 高い再現性で作製可能な温度変動範囲、最適な初晶粒子の分率、および酸素が気孔安定性に与える影響、3) 安定な発泡アルミニウム合金における内部セル壁構造の定量的評価の課題に取り組んだ。

本研究は安定な発泡アルミニウム合金を作製するため、セミソリッド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。

本論文は、全 5 章により構成されている。第 1 章は緒言であり、本論文の背景と研究目的を明らかにするとともに、その概要が示されている。

第 2 章では、安定化メカニズムと考えられる堰止め効果をセル壁から発泡アルミニウム合金全体に拡張し、浸透理論適用可能性を検討することを目的とした。 $Al-6.4\text{ mass}\%Si$ 合金を用いセミソリッド発泡法で作製された発泡アルミニウム合金中のセル壁に占める初晶粒子の面積率が測定された。本発泡体は、固相率が 12% になるように 615°C で発泡保持された。初晶粒子

の観察は、凝固後に室温で行われるため、発泡保持中の固液共存温度における初晶粒子と、その後の凝固過程での成長・生成した初晶粒子を区別する必要があった。初晶 α における Si 固容量が、発泡保持中よりも凝固過程において増加するため、本研究ではミクロ観察時に Weck 液で断面を腐食し、固容量の増加により、光学顕微鏡で濃く観察されるようにした。この結果、セル壁における初晶の面積率は、平均 27%であった。断面観察から気孔が均一に分散して発泡体下部に未発泡部分が無いことを確認し、排液を抑制した安定な発泡条件であったと判断した。形状が保たれ排液が抑制されたと考えられる安定なセル壁の初晶分率は、広い範囲にわたることが観察された。ここで、初晶による堰止め効果の働いたセル壁を定量的に決定するため、浸透理論を適用した。平面流れを模擬した浸透理論に基づき、初晶面積率が 58%を超えるセル壁を、堰止められて排液の抑制されたセル壁と定義した。全セル壁数に対する堰止められたセル壁数の割合は 34%と実測された。この値は発泡体を模擬する、単一の流路が格子構造の各辺として組み合わさった流れ（格子構造流れ）の浸透理論の閾値 33%を超えているため、発泡体全体の排液が抑制されたことを示している。よって、浸透理論を適用したことで作製された発泡体の安定性が定量的に示された。

第 3 章では、高い再現性で作製可能な温度変動範囲、最適な初晶粒子の分率、および酸素が気孔安定性に与える影響を明らかにすることを目的とした。発泡アルミニウム合金は同じ設定条件で酸素濃度のみを変化させて作製された。同じ設定条件下でも発泡中の溶湯温度に違いが発生したが、設定温度から ± 1.3 °C の変動であれば、作製された発泡体における気孔径および円形度の相対標準偏差はそれぞれ 0.65%および 0.43%と小さく、高い再現性があることを確認した。異なる温度条件で作製された 3 つの発泡アルミニウム合金を比較すると、堰止められたセル壁の割合は温度の低下、つまり固相率の増加に伴って増加することが明らかになった。格子構造流れの浸透閾値は 33%であるため、堰止められたセル壁の割合がこの値を上回り、かつ、堰止められたセル壁は 100%を超えて存在できないため、この値を下回るときの固相率が最適範囲であると考えられる。3 つの発泡アルミニウム合金の固相率と堰止められたセル壁の割合のプロットを最小二乗法で近似し、近似直線が堰止められたセル壁の割合 33~100%に重なった範囲より、固相率 15~35%が最適な範囲であることを明らかにした。この範囲以下で発泡体を作製すると、排液が抑制されず発泡体は不安定になると考えられる。また、範囲以上で作製すると初晶がセル壁以外の場所に多く存在し、発泡を阻害することが考えられる。最適範囲内でも固相率が増加し堰止められたセル壁の数が増えるため、より高い固相率の方がより効率的に発泡体を安定にすることができる。雰囲気中の酸素濃度 18%および 10 ppm で作製した結果、それぞれ気孔率 61.5%および 51.0%となり、炉内の酸素が初晶粒子と同様に気孔の安定性を向上させたと考えられる。

第 4 章では、安定な発泡アルミニウム合金の内部セル壁構造を定量的に評価することを目的とした。発泡アルミニウム合金の内部セル壁構造は、X線 CT によって観察された。新たにセル壁構造 δ というパラメーターを、排液に繋がる流入の数から流出の数を引くことで計算し、定義した。各構造の浸透閾値計算のため、多数の同じ δ 値を持つセル壁構造を重力方向に接続し、発泡体内部の流路構造を模擬した。流路構造の上部から下部をつなぐ経路を探索し、その数を計測した。モンテカルロ法により探索毎にセル壁構造をひとつずつランダムに削除することで、そのセル壁構造内で排液が抑制されたことを模擬した。削除されたセル壁構造の割合と探索経路数の関係から、探索経路数が急減する時の削除されたセル壁構造の割合が、その構造 δ の浸透閾値であると計算された。計算結果によると、大きいセル壁構造 δ は小さい浸透閾値を持つ、つまり簡単に排液を抑制可能であることを明らかにした。セル壁構造 δ の配置を明らかにするため、それぞれの中心セル壁構造 δ に対して二体分布関数 $g(r)$ を取得した。二体分布関数 $g(r)$ は、それぞれのセル壁構造 δ に対してもっとも近くに存在する構造を示すことができる。各セル壁構造 δ は、安定な発泡体構造において、お互いの流入出の差を補完し、いずれとも繋がらないセル壁同士が繋がるように配置することが、二体分布関数の結果から明らかになった。

第 5 章では、本研究の結言として発泡アルミニウム合金を安定化させるために、以下の知見がまとめられている。1) 浸透閾値を超えた初晶粒子はセル壁だけでなく、発泡アルミニウム合金全体の排液を抑制することが可能である。そのため、堰止め効果は、セル壁だけでなく発泡アルミニウム合金にも適用可能である。2) 初晶粒子の最適な固相率の範囲は 15%~35% である。最適範囲内でもより高い固相率では、堰止め効果がより効率的に働く。設定温度から ± 1.3 °C の変動であれば、高い再現性を持って発泡アルミニウム合金を作製可能である。炉内の酸素が安定性向上に寄与する。2) これらの効果で安定になった発泡アルミニウム合金は、セル壁構造 δ に基づくと、発泡過程においてお互いに繋がっていないセル壁同士が接続するように配置される。

本研究で得られた知見は、今後広く発泡アルミニウム合金の工業的実用化へ適用可能であると考えられる。発泡アルミニウム合金の均一性と再現性を向上させるためのセミソリッド発泡法における安定化メカニズムが本研究によって明らかにされた。さらに、セミソリッド発泡法による発泡アルミニウム合金の製造では添加される不純物量が少なく、リサイクル性が高い。そのため、さらなる環境負荷低減にも有効である。

本研究は、実施された金属材料の作製手法、分析手法と数理的解析を融合した手法は、新規性が高く、発泡金属の新たなセミソリッドプロセス構築をはじめ産業にも大きく貢献するものである。よって本博士論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2024年1月

審査員

主査 早稲田大学教授 博士（工学）（早稲田大学）

鈴木進補

早稲田大学教授 工学博士（東京大学）

伊藤公久

早稲田大学教授 博士（工学）（東京工業大学）

川岸京子
