

ケミカルミリング法による6101アルミニウム合金フォームの密度傾斜化

松本 佳久¹・川野 靖子²・大森 清志³

¹機械工学科, ²機械工学科 (現 (株) デンケン), ³機械工学科学生

6101アルミニウム合金フォームの密度勾配をつけるためのプロセッシングについての斬新な方法を検討した。pHや温度の浸漬条件と、溶液内のハンガーに吊したフォームに対する溶液の滴下速度を制御することによって、フォームの相対密度を10%から5%に連続的に変化させる方法を見出した。溶体化処理あるいはT6処理した6101アルミニウム合金フォームの均一腐食解析を行うとともに、ストラット表面の腐食ピットの幾何学的形状の変化を調べて、腐食ダメージの大きさも解析した。

これらの腐食解析を応用して、ケミカルミリング法によるノード及びストラット表面の減肉を試み、二次創製プロセスとしての浸漬法による密度傾斜化法を提案した。

キーワード：発泡金属，オープンセル，腐食，プロセッシング，密度勾配

1. 緒言

セル構造を有する金属フォームは超軽量材料として特異な性質を示すことから、構造部品としてサンドイッチパネルや外部からの衝撃を防御するためのエネルギー吸収装置、電子デバイスや防音材などのヒートシンクとしての幅広い適用が期待されている¹⁻³⁾。特に発泡アルミニウム合金については、単体およびその複合材料のエネルギー吸収特性や疲労特性などの機械的特性の研究が、欧州および北米を中心に活発に行われており、その製造企業も国内外を問わず増加している。現在、発泡アルミニウムは、主として吸音材やアルミハニカムの代替材料として利用されているが、これらの用途に加えて、自動車軽量化に向けたさらなる適用も検討されている。

これまで、金属フォームの創製プロセスにおいて、気孔率や気孔サイズのばらつきやセル構造の変化は、一般的には好ましくないと考えられ、避けられてきた²⁾。しかしながら、密度勾配を制御出来れば、軽量構造物や運動量移動デバイス、流体フィルター、断熱材などの特定の要求性能を満たすフォーム性能の最適化が可能になると考えられる。すなわち、密度を傾斜化させたフォームは、設計を簡素化させ、コストや重量の削減に繋がり、剛性や全体的な強度を増加させるといった特性を兼ね備えた重要なシステムとして有効的であることが期待される。

そこで本研究では、オープンセル構造を有する6101アルミニウム合金フォームの制御可能な密度傾斜化のための斬新な二次的創製プロセスについて検討した。ケミカルミリング法によるフォームの連続的な密度変化とストラット表面の組織変化や損傷量に着目し、従来の均一密度フォームのそれらと比較した。また、本密度低減法を用いた

フォームの密度傾斜化に対する有効性についても調べた。

2. 実験方法

(1) 腐食試験試料

本研究で用いた試料の相対密度は、通常の6101アルミニウム合金の約10%として設計されている。製造受入れ後のフォームに、527°C×8時間の溶体化処理(ST処理)を施した後、さらに177°C×8時間の熱時効処理(T6処理)を施したT6材と、このT6処理によって析出するMg₂Siが、腐食特性に及ぼす影響を検討するために、フォームについては530°C×30分間、バルク板材については、密度および総質量の関係から、同温度で1時間の再溶体化処理を施したST材を用意した。腐食試験用の試料はワイヤーカット放電加工機を用いて、10×10×5mm³のフォーム試料と6×25×1.5mm³のバルク試料をそれぞれ切断して得た。尚、バルク試料は腐食試験前、SiC耐水研磨紙を用いて#1200までの湿式研磨を施した。

(2) 均一腐食解析

フォームの密度低減に効果的な腐食環境を検討するため、NaOH、KOH、Na₂CO₃、Ca(OH)₂を用いて、1000mLの各アルカリ水溶液中に試験片を浸漬させる方法により、腐食試験を行った。初めにNaOH溶液を用いて、種々のpH値(10~13)で溶液温度が室温の場合、および70°Cの場合の浸漬試験を行い、数時間あるいは数分間の浸漬毎に、試験前後の質量変化を測定し、各試料の腐食減量を求めた。また、マイクロメータを用いて各フォームの寸法変化を随時計測し、比表面を求め、次式(1)、(2)に示す相対密度変化および腐食浸透速度を算出した。

$$\text{相対密度} = \frac{\text{Al 合金フォームの密度}}{\text{バルク Al 合金の密度}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{腐食浸透速度 (CPR)} = \frac{K \cdot W}{\rho \cdot A \cdot t} [mm / y] \quad (2)$$

ここで、 K は換算定数 87.6、 W は浸漬後の腐食減量 [mg]、 ρ はアルミニウム合金の密度 $2.7 [g/cm^3]$ 、 A は表面積 $[cm^2]$ 、 t は浸漬時間 [hours] である。尚、浸漬の都度、試験片を脱イオン水にて洗浄し、アセトン中で超音波洗浄することで腐食生成物を除去し、十分に乾燥させた。また、腐食試験はフォームの強度がマイクロメータの測定力 8.2N に耐え得るまで続行した。また、溶液の pH 値は複合型ガラス電極を備えた pH 計を用いて、数時間ごとに計測し、その pH 値が初期 pH 値の最大 15% 変化する前に、溶液をリフレッシュした。加えて、腐食後のフォーム試料のストラット表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、腐食によるストラット (リガメント) やノードの損傷量や、腐食生成物の有無などを評価した。

NaOH 溶液を用いた試験で得られた結果をもとにして、他の溶液については、pH 値を 12 または 13 に固定して同様の腐食試験を行った。ここで Na_2CO_3 については、電離度 $\alpha=0.1$ である為、pH 値を 11 または 12 に固定して同浸漬試験を実施した。

(3) 密度傾斜化試験

(2) で検討した密度低減に効果的な腐食環境下において、6101 アルミニウム合金フォームの密度傾斜化を試みた。本研究では、均一腐食試験の結果から、NaOH 溶液を密度傾斜化腐食液として使用した。また、試料はワイヤーカット放電加工機を用いて、サイズ $19 \times 5 \times 50 mm^3$ に切断した T6 材を用いた。均一腐食による試験結果から、NaOH 溶液の pH13、室温中での 6101 フォームの相対密度減少速度は、T6 フォーム試料に対して、1.1%/h であったことから、最終相対密度が初期相対密度の半分の値となるように、溶液排出口を備えたベルジャー型容器を使用して、溶液滴下速度を制御することとした。すなわち、6mm/h の液面低下速度にて腐食液を排出させ、密度傾斜化実験を行った。また、密度傾斜後のフォーム試料のストラットとノード断面の面積率の変化を Scion Image 画像解析ソフトにより推定し、相対密度の傾斜化評価を実施した。次いで、試料サイズ $9.5 \times 5 \times 50 mm^3$ の T6 材および ST 材を用いて、溶液温度 $70^\circ C$ 、滴下速度 60mm/h にて同様の傾斜化を試みた。

(4) 圧縮試験

人工的に密度を変化させた 6101 アルミニウム合金フォームの強度や変形特性などの機械的性質を調べるために、インストロン型万能試験機を用いて圧縮試験を行った。試料には T6 材と ST 材を使用し、ワイヤーカット放電加工機を用いて、 $12 \times 12 \times 19 mm^3$ の圧縮試験片を得た。初期相対密度 10% を有するこれらフォーム試料を、(2) で検討した NaOH 溶液、pH13、室温の腐食条件で、7.5% あるいは 5.0% に密度減少させた T6 試料と ST 試料を作製して、試験に供した。万能試験機を用いて、クロスヘッド移動速度 0.0083

Table 1 Physical parameters for 6101 aluminum foams before and after the corrosion using pH13, NaOH solution at room temperature.

6101 foam samples		Mass (g)	Volume (cm ³)	Average strut size (mm)
7.5 vol%	T6	0.683 (before) ↓ 0.550 (after)	2.768 ↓ 2.709	2.24
	ST	0.676 ↓ 0.531	2.696 ↓ 2.611	
5.0 vol%	T6	0.692 ↓ 0.373	2.806 ↓ 2.296	1.23
	ST	0.658 ↓ 0.343	2.576 ↓ 2.374	1.05

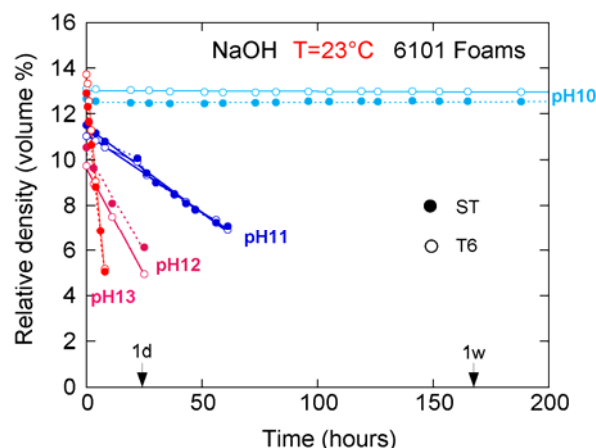


Fig. 1 Relative density changes of foams in the pH range of 10 to 13 using NaOH solutions.

mm/s にて室温大気中で圧縮試験を実施し、荷重-クロスヘッド移動量曲線を求めた。尚、試験実施前に、各フォーム試料寸法、質量を測定し、実体顕微鏡を用いてストラットサイズも計測した。得られた結果を Table1 に示す。

3. 結果および考察

(1) 相対密度と腐食減量

異なる濃度の NaOH, KOH, Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$ の各アルカリ溶液を用いて、オープンセル構造を有する 6101 アルミニウム合金フォームの浸漬試験を行い、浸漬時間に対する相対密度の変化を求めた。

a) NaOH 溶液

Fig. 1 は NaOH 溶液中における室温での pH10 から pH13 の相対密度減少量と浸漬時間の関係を示している。弱アルカリの pH10 の浸漬では、220 時間経過後も相対密度には

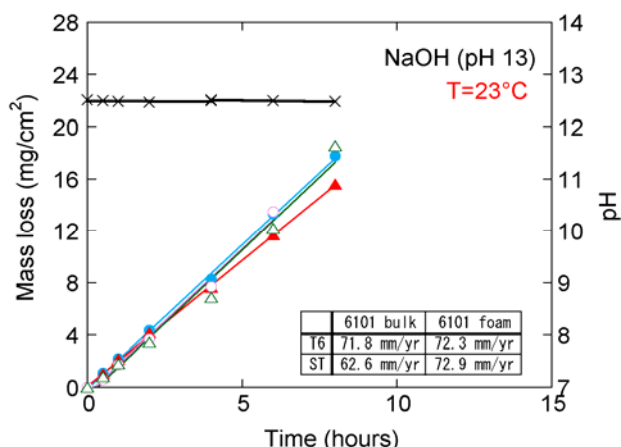


Fig. 2 Changes in mass loss with immersion time of 6101 foams and bulk specimens.

変化が無く、腐食によるストラットサイズの変化は殆どないことが予測される。一方、pH 値が 10 から 13 へと上昇するに伴い、相対密度減少速度は明らかに増加した。また、これらの密度変化は T6 処理および ST 処理に依らず、いずれもほぼ同じ割合で減少しており、高アルカリの NaOH 溶液を用いた腐食がストラットやノードの減耗に効果的であり、また、Mg₂Si 析出物や粒界腐食によるストラットの破断によるダメージも無いことが予測可能である。

6101 アルミニウム合金フォームの腐食減量と浸漬時間の関係を Fig. 2 に示す。腐食速度の比較のため、ほぼ同じ化学組成の圧延板から切断されたバルク試験片についても同様の試験を行った。複合型ガラス電極のアルカリエラーが原因で、実測の pH 値は、概ね 12.5 を示したが、校正表を用いて、この pH 値が実際は 13 であることを確認し、また、この値が浸漬時間とともに僅かに低下することを確認した。この pH 値は常にモニタリングされ、pH13 の場合には、その値が初期の pH 値の 0.5% 以上変化する前に、溶液をリフレッシュして腐食環境を保持した。

ストラット (リガメント) とノードによる結合構造を有するフォームと、バルクのいずれもが同じ腐食浸透速度 (Corrosion Penetration Rate: CPR) を示しており、腐食速度の線径依存性は見つからなかった。つまり、ストラットサイズ (線径) の減少に伴ってフォームの腐食速度が増大する⁴⁾ことはなかった。

b) KOH 溶液および Na₂CO₃ 溶液

各溶液とも相対密度は 2~3% しか減少していないにもかかわらず、フォームの強度は失われた。いずれの浸漬試験においても、浸漬腐食後の強度が先に低下した試料は、ST 処理フォームであったため、T6 材の強度は ST 材に比べ、常に大きいことが予測可能である。

c) Ca(OH)₂ 溶液

Ca(OH)₂ 溶液を用いた浸漬試験では、興味深いことに、溶液温度、pH 値に関係なく全てのフォームで、実験後の相対密度は初期の相対密度よりも増加した。全てのフォーム試料において、質量は増加傾向を示しており、この結果から、Ca(OH)₂ 溶液を用いた浸漬試験では、アルミニウム合金と Ca(OH)₂ の化学反応によって生じた腐食生成物が、フ

フォームのストラットやノードの表面に付着し、腐食後の質量を増加させている可能性がある。

(2) ストラット表面

ケミカルミリング法によって、その相対密度が引き下げられたアルミニウムフォームのストラットやノードの表面特性は、機械的性質に多大な影響を及ぼすと予期される。近年、幾つかのアルミニウムフォームに関する機械的性質を扱った報告がなされているが、これらはいずれもセル構造や気孔性状、内部欠陥を対象にしたものであり、表面性状に関する議論は殆ど無い。しかしながら、フォームの強度に関して最高の性能を得るためには、ストラットやノードの表面に損傷の少ない密度低下プロセッシングが要求される

a) NaOH 溶液

相対密度が 10% から 7.5% に減少した場合、腐食によりストラットとノード表面には浅く曲率の大きな半球状の腐食ピットが全体に均一に発生した。相対密度が 7.5% に減少したにも関わらず、鋭いエッジを保ったストラットが得られ、ストラットの厚さや幅が約 3/4 減少したことが確かめられた。加えて、ストラット表面の粒界が顕著に現れている。相対密度が初期値の半分の 5% にまで到達したストラットでは、鋭いエッジは失われ、粒界上の半球状腐食ピットが深くなった。一部のストラットの中心付近は大きく腐食し、破断し易い状態になった。

同様の観察を ST 処理された 6101 アルミニウムフォームについても行った。興味深いことに、半球状腐食ピットの密度はこれらのフォームで低下し、そのピットの深さも浅く、損傷の少ないストラット及びノードが得られた。また、相対密度が 5% に低下したフォームでさえもストラットの鋭いエッジは保たれており、ストラットの厚さや幅が約 3/4 減少しても、粒界の露出は見られなかった。溶体化処理を行って、Mg₂Si 析出物を再固溶させることで、均一に腐食が行われ、また、機械的な強度を犠牲にしないストラットサイズの減耗が可能であることが分かった。

b) KOH 溶液および Na₂CO₃ 溶液

pH13, KOH 溶液を用いて室温で実験した T6 材と ST 材のストラット表面の SEM 観察を行った結果、どちらのフォームにも腐食生成物が付着しており、T6 材に関しては、ストラットの地肌は僅かにしか観察されなかった。また、ST 材では、腐食生成物の付着も見られるが、地肌の露出している部分が、T6 フォームに比べて多いことが明らかとなった。同様に、pH13, Ca(OH)₂ 溶液を用いた室温での実験後の T6 材と ST 材のストラットとノードについては、ストラットの地肌は確認できず、腐食生成物によりフォーム全体が被覆されていることが判明した。

すなわち、KOH, Ca(OH)₂ 溶液を用いた腐食法では、腐食生成物がフォーム全体に付着し、フォームが初期に有していた金属光沢は保たれていないことが明らかとなった。尚、Na₂CO₃ 溶液に関しては、前で述べたように浸漬試験による相対密度変化と腐食減量の結果が目指した方向と異なっており、SEM によるストラットおよびノード表面の観察は実施しなかった。

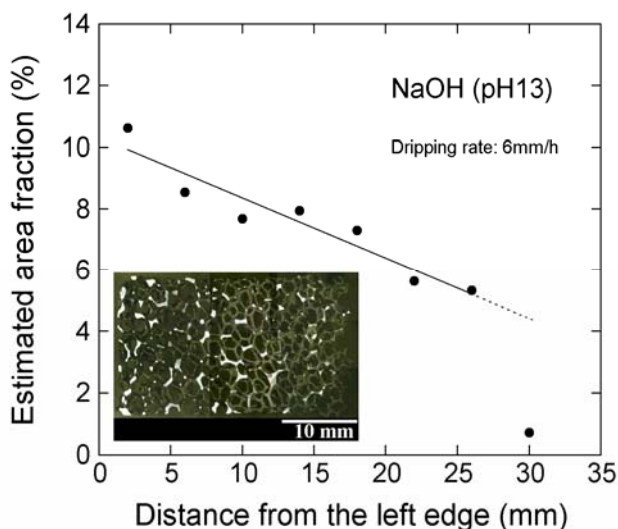


Fig. 3 Relation between strut area fraction and distance from the foam edge.



Fig. 4 External appearance of the density-graded 6101 solution treated foam.

(3) 腐食環境の検討

均一腐食解析の結果から、6101 アルミニウム合金フォームに対して迅速な腐食速度を示し、ストラットの表面性状が良好であった pH13 の NaOH 溶液を、6101 アルミニウム合金フォームの密度傾斜化に有効な腐食環境として提案した。この腐食条件を用いて、フォームの密度傾斜化試験を実施した。また、均一腐食条件にて密度低減を行ったフォームの機械的特性についても調べた。

(4) 密度傾斜化フォーム

約 8 時間で相対密度を初期相対密度の半分まで低下可能であった pH13 の NaOH 溶液を用いて、室温にて、浸漬によるフォームの密度傾斜化を試みた。初期密度 10% の T6 処理フォームの相対密度が 1.1%/h の割合で減少したことから、本研究では、長さ 50mm のフォームを速度 6mm/h の浸漬溶液滴下による液面制御で実施した。Fig. 3 に画像解析で得られた、ストラットおよびノード断面の面積率とフォーム端からの距離との関係を示す。また、この解析で用いたフォーム切断面の画像も加えている。本画像の左が浸漬上部、右が下部である。ストラットやノード断面の面積率は、フォーム端からの距離に伴って 10% から 5% に直線的に変化し、面積率が小さく長時間浸漬を受けた部分では、よりフォーム内部が透過的であった。30mm を超えると急激な面積率の低下が見られるが、これは幾つかのストラットが破断した為である。溶液の滴下速度を最適化することにより、一様な密度変化を示す傾斜化フォームが容易

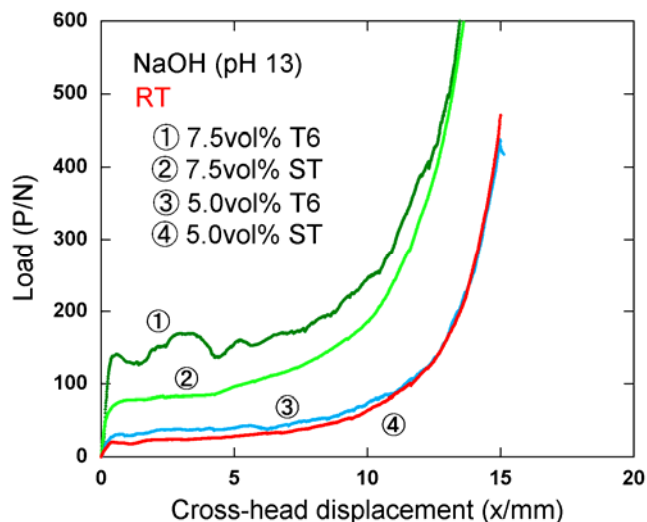


Fig. 5 Compression test data of density-changed foams.

に作製可能であるだろう。

同様の手法を、溶液温度 70℃、液面低下速度 60mm/h で試みた。得られたフォームの外観を Fig.4 に示す。この条件では、より迅速な密度傾斜化が可能であることが分かったが、ストラットの腐食によるダメージが顕著に現れ、この条件下での密度傾斜化はフォームの機械的性質の低下を招くことになるかも知れない。これらの結果から、浸漬溶液の pH の安定化と最適な温度制御が、密度傾斜化したフォームの表面の健全性を保つために必要であると考えられる。

(5) 圧縮試験

均一密度フォームの圧縮特性⁵⁻⁷⁾とケミカルミリング法で密度を低減させたフォームの機械的性質を比較するため、圧縮試験を行った。ここで、pH13 の NaOH 溶液、室温の環境中で均一腐食させて密度制御したフォームの圧縮試験を行った。得られた結果を Fig. 5 に示す。初期相対密度が 10% のフォームを、7.5% に密度を低減させたフォームでは、ST 材よりも T6 材の方が強度が大であることが分かった。また T6 材の強度の増加は、Mg₂Si の時効析出による硬化に因るものと考えられる。一方、ST 材では変形抵抗が低く、荷重変動も少ないことから、Mg₂Si 析出物を再固溶させることにより、強度は低下するもののダメージは抑制され、より均一に腐食が可能であることが明らかとなった。即ち ST 処理後のフォームを、本ケミカルミリング法にて密度変化させ、さらに T6 処理を行って強度を高めることにより、均一なストラットおよびノード表面を有する強靱な密度傾斜化フォームが得られると考えられる。また、相対密度が初期の半分の 5% 程度になると強度は著しく低下した。これは、腐食の進行に伴ってストラットサイズが減耗し、フォーム全体の見かけの降伏応力や強度が低下するためである。加えて、クロスヘッド移動量が約 10mm 以上の変形時に強度が急激に増加しているが、これはフォームの変形特性が失われ、それ以降はバルク材のように変形抵抗が増大することに因るものである。

4. 結言

本研究では、ケミカルミリング法による 6101 アルミニウム合金フォームの密度傾斜化制御を行うため、密度低減に最適な腐食環境の検討を行った。また、この腐食環境を用いて最初の密度傾斜化フォームの作製を試みた。得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1)KOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂ 溶液による腐食では、フォームのストラットやノード表面に腐食生成物が形成され、初期の金属光沢は保たれなかった。

(2)pH13 の NaOH 溶液は、フォームに対して大きな腐食速度を有しているだけでなく、ストラット表面を滑らかに減耗させ、腐食生成物も殆ど確認されなかった。従って、密度傾斜化に有効な腐食溶液である。

(3)室温にて密度傾斜化を試みた結果、長さ方向の相対密度を連続的に初期相対密度の半分以下にまで減少できた。すなわち、本ミリング法により気孔性状の制御が可能である。

(4)本腐食法により密度を低減させたフォームは、ST 材よりも T6 材の方が強度が大であった。一方、ST 材の方が腐食によるダメージは抑制され、T6 材に比べ、より均一に腐食が進行した。

(5)ケミカルミリング法では先ず、ST 処理材を傾斜化させ、その後 T6 処理することで、より均一なストラット表面状態が得られ、強度を維持した密度傾斜化フォームが作製可能である。

参考文献

- 1) Davies G J, Zhen S. J Mater Sci 1983; 18: 1899.
- 2) Ashby M F, Evans A, Fleck N A, Gibson L J, Hutchinson J W, Wadley H N G. Metal foams: a design guide. Boston, MA: Butterworth Heinemann; 2000.
- 3) Park B -K, Yandong G, Hur B -Y. Fabrication and Mechanical Properties of Open-cell Al-Si Foam. In: Program and Abstracts of the 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology (METFOAM 2005); Kyoto, September 2005. JIMIC-4; 2005. p.37-C44.
- 4) Sakashita S, Nakayama T, Ibaraki N, Ochiai K. Kobe Engineering Reports 2000; 50: 64.
- 5) Harte A -M, Fleck N A, Ashby M F. Acta Mater 1999; 47: 2511.
- 6) Bart-Smith H, Bastawros A -F, Mumm D R, Evans A G, Sypeck D J, Wadley H N G. Acta Mater 1998; 46: 3583.
- 7) Dannemann K A, Lankford Jr. J. Mat Sci Eng A 2000; A293: 157.

(2006.9.29受付)