

## 塩をスペーサーに用いて作製したポーラスアルミニウムとその傾斜機能化

半谷 禎彦, 小山 真司

群馬大学大学院理工学府

**概要** 複数の異なるポーラスアルミニウムから構成される傾斜機能ポーラスアルミニウムは、通常のポーラスアルミニウムよりも、高機能化できることが期待される。本研究では、単一のポーラスアルミニウムや異種合金からなる2層構造の傾斜機能ポーラスアルミニウムを、摩擦粉末焼結法や放電プラズマ焼結法を使った *sintering and dissolution process* により作製した。X線CTによる作製した試料の非破壊観察より、NaClは完全に溶解し、試料中に残存しないことを確認した。加えて、作製した試料のそれぞれの層は、ほぼ一定の気孔率を有するとともに、それぞれの層はシームレスに接合していることが分かった。様々な合金から作製した単一のポーラスアルミニウムの圧縮試験より、合金種を変化させることで、それぞれの緻密合金の機械特性と同様の傾向を示し、圧縮特性を変化させられることが分かった。更に、合金種にかかわらず、気孔率を変化させることで圧縮特性も変化させられることが分かった。異種合金からなる傾斜機能ポーラスアルミニウムの圧縮試験により、弱いアルミニウムからなるポーラスアルミニウム層から変形が開始し、次に強いアルミニウム合金からなるポーラスアルミニウム層が変形することが分かった。また、それぞれの層の変形に対応する圧縮応力が得られることが分かり、傾斜機能ポーラスアルミニウムは、複合的な特性を一つのポーラスアルミニウムで実現できることが分かった。合金種を変化させたポーラスアルミニウムの特長は、気孔形態を変化させることなく、ポーラスアルミニウムのそれぞれの層で最適な圧縮特性を実現できることにある。

### 1. はじめに

ポーラスアルミニウムは、アルミニウム内部に多くの気孔を含む素材である。そのため、緻密材における軽量化の限界を超える、大幅な軽量化が可能となる。加えてポーラス化を行うことで、衝撃吸収能や吸音性、断熱性といった優れた機能を持たせることができる。このような機能を生かし、自動車のバンパー等にポーラスアルミニウムを適用することで、衝突時の衝撃緩和などの効果が期待される<sup>(1, 2)</sup>。例えば、自動車の衝撃吸収部材では、対歩行者対策と対物・対自動車対策の両立をはかるため、低強度部と高強度部を両立させたポーラスアルミニウムが待望されている。1つのポーラスアルミニウム中で気孔形態が異なるポーラスアルミニウムの作製は、鑄造スペーサー法<sup>(3)</sup>、レプリカ法<sup>(4)</sup>、粉末焼結スペーサー法<sup>(5)</sup>、溶湯発泡法<sup>(6)</sup>、プリカーサ法<sup>(7, 8)</sup>などで試みられているが、低強度部と高強度部を明確に有するポーラスアルミニウムの検討はほとんどな

れていない。ポーラスアルミニウムにおける特性は主に、気孔形態(気孔率やサイズ、形状、分布など)や出発材の特性により大きく変化する。このことから、気孔形態の制御が重要となる。著者らはプリカーサ法により、気孔率<sup>(9, 10)</sup>や合金組成<sup>(11, 12)</sup>を変化させることで、低強度部と高強度部を有するポーラスアルミニウムの作製を試みている。しかしながら、プリカーサ法では気孔を形成させるために発泡過程を経るため、気孔形態(気孔率や気孔径)がばらつくといった課題がある。

一方、スペーサー法では、アルミニウム粉末とスペーサー粉末(アルミニウムの場合、塩化ナトリウム(NaCl)が良く用いられている)の混合粉末を出発材として用いる。アルミニウム粉末とNaCl粉末を混合・焼結し、その後、NaClを水洗除去する *Sintering and Dissolution Process*<sup>(13-15)</sup>は、NaClの割合により気孔率を、また粉末の粒径をそろえることで気孔径を精度良く制御できる手法である。アルミニウ

ム粉末の焼結は、従来、電気炉や放電プラズマ焼結により行われている。著者らは、摩擦攪拌接合(FSW)<sup>(16)</sup>のように、回転ツールと板材との摩擦熱、および回転ツールの押込圧力により金属粉末の焼結を行う”摩擦粉末焼結法”<sup>(17-19)</sup>を試みている。本手法は、通常の焼結プロセスと比較して、雰囲気全体の加熱が不要、かつ数分程度で焼結できるため、生産性および省エネルギー性に優れることが期待される。著者らは、今までに摩擦粉末焼結法により気孔率の異なる傾斜機能ポーラスアルミニウムを作製している<sup>(20, 21)</sup>。その中の一つは、アルミニウム粉末と NaCl 粉末の体積割合が 60%と 80%の 2 種類の混合粉末を層状に重ね、摩擦粉末焼結法により焼結し、その後 NaCl を水洗除去する。これにより、低密度層(高強度層)と、高密度層(低強度層)の 2 層構造を有するポーラスアルミニウムの作製するものである<sup>(20)</sup>。それにより、Fig. 1 に示すように、上層と下層で気孔率の差が明瞭に観察できる傾斜機能ポーラスアルミニウムを作製できることが分かっている。

それに対し、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering, SPS)を用いた方法<sup>(14, 22)</sup>も、強固な粉末同士の焼結が実現できるとともに、摩擦粉末焼結方よりも高さ方向に高い試験片を作製できる。著者らは、SPS により作製したアルミ

ニウムと NaCl が混合した焼結体に対して、部分的に NaCl を溶解することで、高強度層と低強度層を有するポーラスアルミニウムの作製することも見出している<sup>(23)</sup>。Fig. 2 は、NaCl の溶解過程を X 線 CT により NaCl を可視化したものであるが、試験片の周囲の水が容易に到達できることから NaCl は溶解し、内部中心が最後に溶解することが分かる。

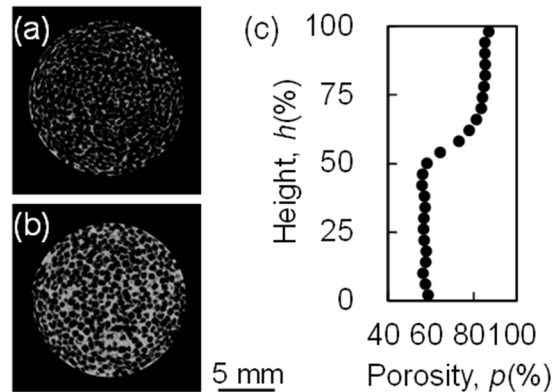


Fig. 1. Cross-sectional two-dimensional X-ray CT images perpendicular to compression direction of (a) upper layer ( $\phi = 80\%$ ), (b) lower layer ( $\phi = 60\%$ ), and (c) distribution of porosity, of 80/60 porous Al compression test specimen<sup>(20)</sup>

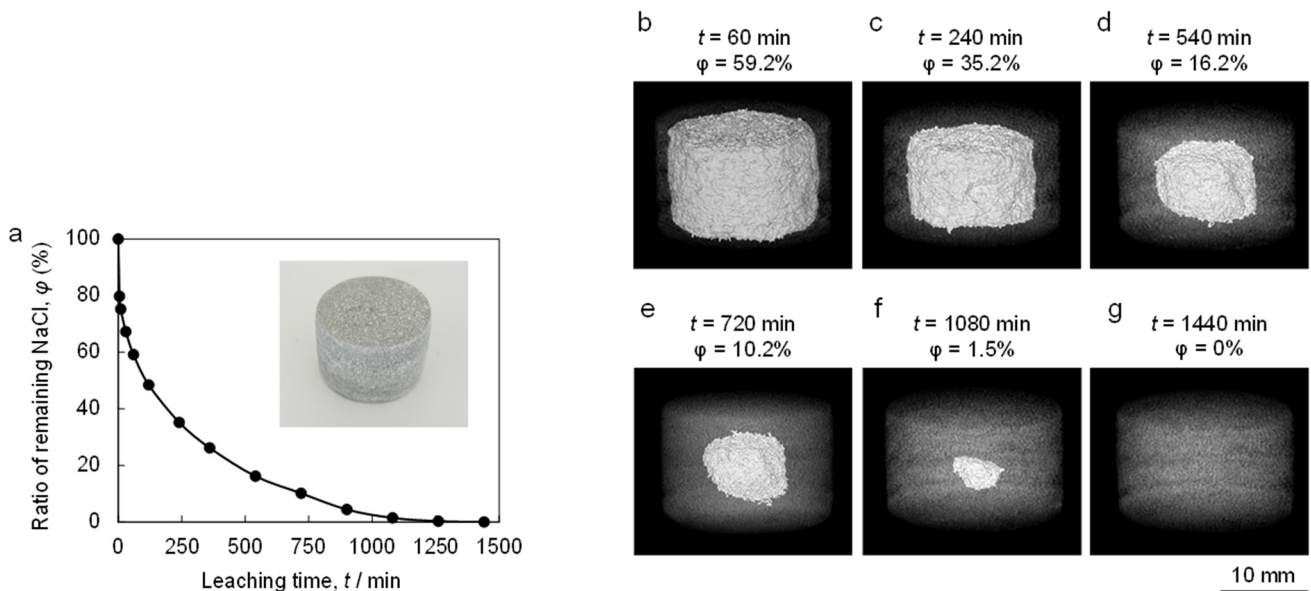


Fig. 2. (a) Relationship between ratio of remaining NaCl and leaching time along with appearance of as-sintered Al/NaCl composite before removal process. (b)-(g) NaCl region in the specimen with (b)  $\phi = 59.2\%$ , (c)  $\phi = 35.2\%$ , (d)  $\phi = 16.2\%$ , (e)  $\phi = 10.2\%$ , (f)  $\phi = 1.5\%$ , and (g)  $\phi = 0\%$ <sup>(23)</sup>

Fig. 3 のように、途中で NaCl の溶解過程を止めたものに対して圧縮試験を行った場合、NaCl が除去されてポーラスアルミニウムのみ部分が、まず圧縮変形し、その時 NaCl が存在する層は変形していない。

本研究では、異種合金からなる傾斜機能ポーラスアルミニウムの作製を検討した。まず摩擦粉末焼結法により、アルミニウム合金粉末を焼結できるか検討した。次に、異種合金からなるポーラスアルミニウムの傾斜化にあたって、高さ方向に高い試料を作製するために SPS により実際に傾斜機能ポーラスアルミニウムを作製したので、報告する。

## 2. 摩擦粉末焼結法によるアルミニウム合金粉末の焼結

### 2.1 はじめに

本研究では、ポーラス Al の高強度化を目指し、金属粉

末に純 Al より強度の高い A6061 Al-Mg-Si Al 合金を用いた。作製時使用する摩擦攪拌接合装置には荷重制御のものを使用した。過去に行った実験では変位制御の装置で作製を行っていたが、装置の負荷容量の制限により作製条件に制限があった。そのため本研究では荷重制御の装置を用いて作製を行った。作製したポーラス Al は X 線 CT による非破壊観察を行った後、圧縮試験を行い、気孔形態の調査および異なる作製条件による圧縮特性の差の調査を試みた。

### 2.2 実験方法

Fig. 4 に摩擦粉末焼結法の作製手順の概略図を示す。出発材には、Al 合金である A6061 粉末 (約 20  $\mu\text{m}$ ) と NaCl 粉末 (425-500  $\mu\text{m}$ ) を用いた。この2つの粉末を、気孔率  $p$  が 60, 70, 80% となるように混合した。混合粉末は中心に  $\Phi 13 \text{ mm}$  の穴を開けた、厚さ 10 mm の無酸素銅の型に入

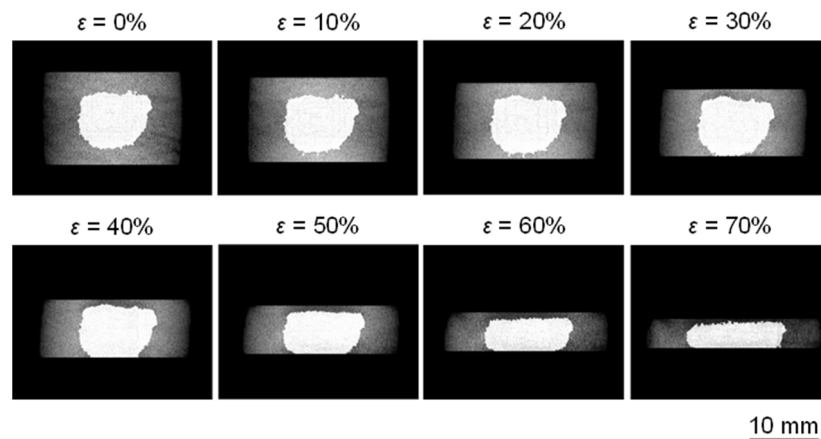


Fig. 3. Deformation images during compression tests of Al/NaCl composite ( $\phi = 11.1\%$ )<sup>(23)</sup>

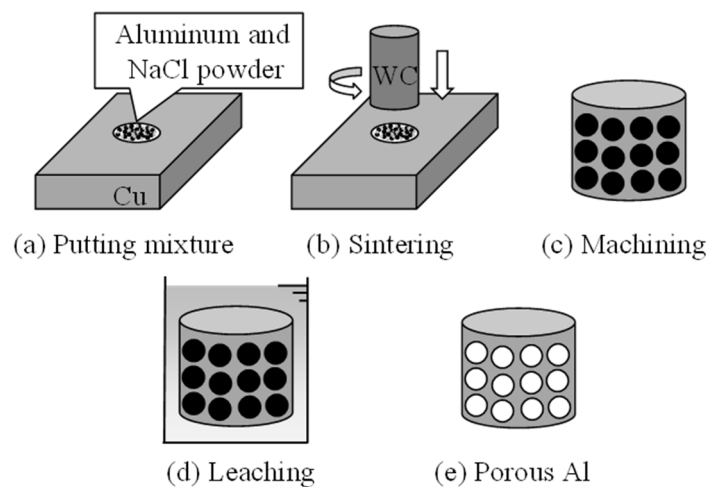


Fig. 4. Schematic illustration of friction powder sintering process for fabricating porous Al

れ(Fig. 4(a)), 先端部が平坦な超硬合金(WC)ツールを高速回転させながら, 3,500 kg で 60 s 押し込んだ(Fig. 4(b)). 粉末はツール押し込み時の荷重および摩擦熱によって, 圧粉, 焼結が行われる。焼結後は機械加工によりポラス Al 部を切り出し(Fig. 4(c)), 水洗することで NaCl の除去を行った(Fig. 4(d))。以上の工程より, ポラス Al を得ることができる(Fig. 4(e))。得られたポラス Al は X 線 CT による気孔形態の非破壊観察を行った後, 圧縮試験により圧縮特性を評価した。また, 過去変位制御(押し込み速度 1 mm/min, 押し込み量 3 mm, および 3.5 mm)で作製したポラス Al との比較を行った。

### 2.3 実験結果

Fig. 5 に荷重制御および変位制御で作製した, 気孔率 70%の各ポラス Al を示す。気孔率 60, 70%では水洗時ほぼ崩れは見られなかったが, 80%では若干の崩れを生じた。変位制御では 3 min 以上押し込んでいるのに対し, 荷重制御では約 1/3 の 1 min の押し込みとなるため加熱される時間が短い。しかし, 荷重制御で作製したポラス Al は変位制御と同程度の焼結状態とみられた。これは変位制御において長時間加熱が行われるため, Cu 型に開けた穴が直径方向に変形し, 圧粉が十分になされないことが要因と考えられる。

Fig. 6 に NaCl の SEM 画像, Fig. 7 に各ポラス Al の X 線 CT 画像を示す。本作製法ではスペーサーに立方体形状の結晶である NaCl を用いているため, X 線 CT 画像でも結晶形状を転写した気孔を確認することができる。また水洗時には, 水は試験片表面部から中心部へと浸透し, NaCl を溶解させる。X 線 CT 画像では NaCl が残留している場合, 中心部に白く気孔が確認できない領域が現れるが, 本実験では見られなかった。このことから, どの作製条件でもオープンセル構造であり NaCl が残留していないことがわかる。

Fig. 8 に荷重制御および変位制御で作製した, 各ポラス Al ( $p = 70\%$ ) の圧縮ひずみ 30%時の圧縮試験時の様子を示す。荷重制御および変位制御 3 mm では, 崩れを伴いながら破壊が進行していることがわかる。それに対し変位制御 3.5 mm では崩れを生じず, 延性的な圧縮変形となった。これは, 前者の押し込み量や加熱時間の不足が関係していると考えられる。

Fig. 9 に荷重制御および変位制御で作製した, 各ポー

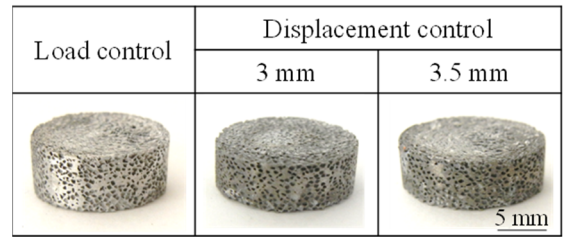


Fig. 5. Images of porous Al ( $p = 70\%$ )

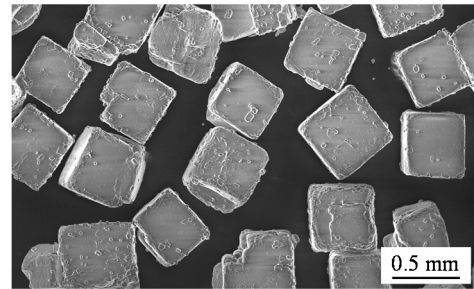


Fig. 6. SEM image of NaCl

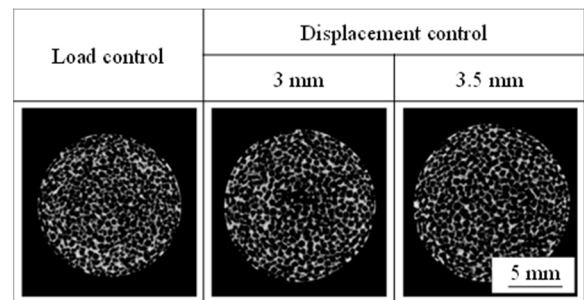


Fig. 7. Images of cross-sectional X-ray CT

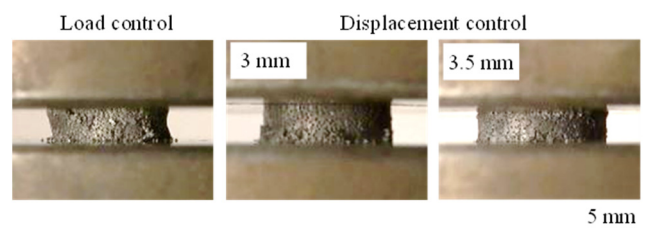


Fig. 8. Compressive deformation behavior of porous aluminum

ラス Al ( $p = 70\%$ ) の応力-ひずみ線図を示す。加えて変位制御(押し込み 3 mm)で作製した純 Al の結果も重ねて示している。Fig. 9 では荷重制御と変位制御 3 mm ではほぼ等しい曲線となった。この曲線ではまず初期最大応力を示し, その後崩れが生じるため, 一定の応力が長く続いてい

ることが確認できる。両者では加熱時間に3倍の差があるが、影響はあまり見られなかった。また変位制御 3.5 mm では応力は下がることなく、なめらかに少しずつ上昇を続けている。これは、崩れを伴わず気孔が潰れ緻密化が進行したため応力が増加し続けたと考えられる。今回作製した A6061 ポーラス Al は低ひずみでは、ある程度純 Al よりも高い値を示した。このことから A6061 を用いることで高強度化の可能性が示唆された。

また、本実験では荷重制御装置を用い高圧力を加えることで、焼結状態が良好となり、高い応力を発揮することを期待していたが、大きな差は見られなかった。しかし短時間の加熱で一定の応力を発揮できたことから、今後作製時の加熱時間や荷重といった条件の検討をすることで改善できると推測される。

#### 2.4 まとめ

荷重制御と変位制御の装置で作製した A6061 ポーラス Al ではあまり差は見られなかったが、加熱時間等を増加させることでさらに焼結状態が改善され、高強度化が行われることが示唆された。

### 3. SPSによる異種合金からなる傾斜機能ポーラスアルミニウム

#### 3.1 はじめに

本研究では、気孔形態の制御が容易な作製方法であ

る SPS プロセスを用いて Pure Al と鋳造用 Al 合金からなる 2 層傾斜機能ポーラス Al の作製を試みた。作製した傾斜機能ポーラス Al は、静的圧縮試験によって圧縮特性の評価を行った。

#### 3.2 実験方法

出発材として、Pure Al 粉末 (粒径 20  $\mu\text{m}$  以下)、ADC12Al 合金粉末 (粒径 26  $\mu\text{m}$  以下) およびスペーサー粉末として塩化ナトリウム (NaCl) 粉末 (425–500  $\mu\text{m}$ ) を用いた。これらの粉末から、NaCl 体積割合が 70% となるようにそれぞれの Al 粉末と NaCl 粉末を混合し、2 種類の混合粉末を作製した。これらの混合粉末を Pure Al 層と ADC12 層の 2 層を形成するように直径 20 mm、高さ 40 mm の黒鉛型に充填した。上下から黒鉛パンチによって圧力を加え、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS) 装置 (住友石炭鋳業株式会社製 SPS-1050) で焼結を行った。焼結条件は、室温から 673 K まで 8 min で昇温させた後、753 K まで 2 min で昇温させた。その後、753 K を 10 min 保持し、焼結体を作製した。加圧力は 50 MPa を保持した。得られた焼結体を静水中で水洗することで NaCl を除去し、ポーラス Al を作製した。作製したポーラス Al は、X 線 CT 画像によりポーラス Al の非破壊観察を行った後、クロスヘッド速度 2 mm/min で静的圧縮試験を行った。

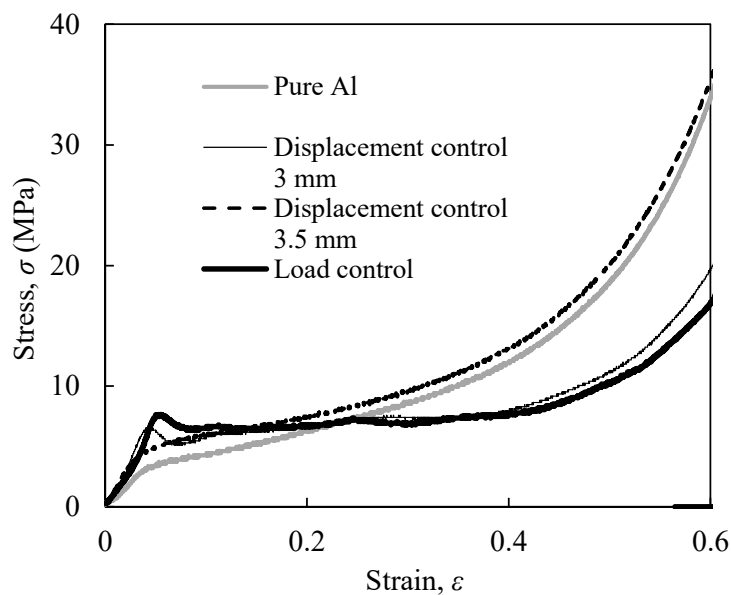


Fig. 9. Relationship between strain and stress



### 3.3 実験結果

Fig. 10 (a)に作製したポーラス Al の外観図を示す。Pure Al 層および ADC12 層は、水洗時に焼結不足による崩れは見られなかった。Fig. 10 (b)に Pure Al 層、Fig. 10 (c)に ADC12 層の X 線 CT 画像を示す。作製したポーラス Al は、NaCl の形状が転写された気孔形状、およびほぼ均一な気孔分布を有していた。X 線 CT 画像より NaCl の残留が見られないことを確認した。質量から算出した除塩率からも完全に除塩が行われていると考えられる。

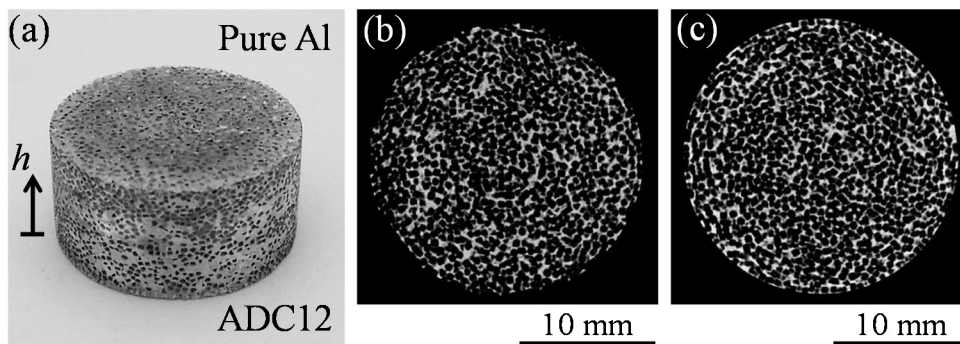


Fig. 10. Pure Al / ADC12 FG foam with  $p = 70\%$  : (a) compression test specimen (the compression direction was parallel to  $h$ ), (b) X-ray CT image of pure Al foam layer perpendicular to  $h$  direction, (c) X-ray CT image of ADC12 foam layer perpendicular to  $h$  direction<sup>(24)</sup>

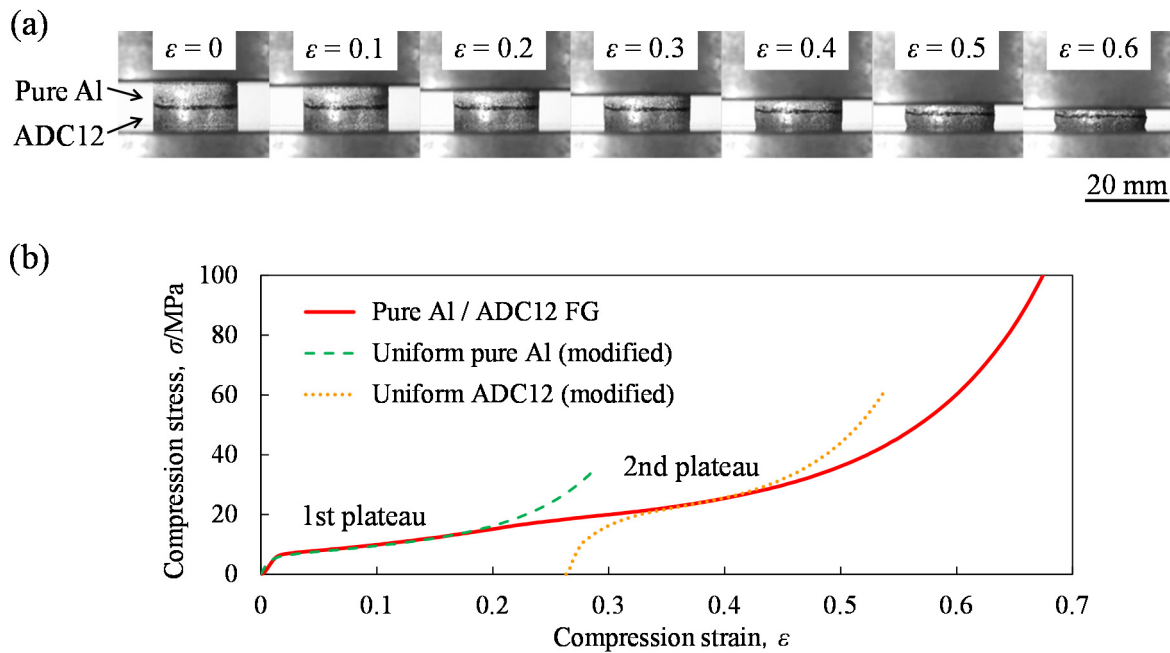


Fig. 11. (a) Deformation behavior and (b)  $\sigma$ - $\epsilon$  and (c)  $\sigma$ - $E_V$  curves of pure Al / ADC12 FG foam with  $V_f = 70\%$ <sup>(24)</sup>

### 3. 4 まとめ

焼結スペーサー法による気孔率 70%の Pure Al/鋳造用 Al 合金からなる 2 層傾斜機能ポーラス Al の作製を試みた。X 線 CT 画像から、ほぼ均一な気孔形態を有する傾斜機能ポーラス Al の作製の可能性が示唆された。応力-ひずみ線図から、初期段階では Pure Al 領域が圧潰するため低強度なプラトー領域が現れ、 $\epsilon = 0.26$  を境に ADC12 領域の圧潰が開始し、高強度なプラトー領域が現れた。したがって、同一の気孔率 70%で Pure Al と ADC12 による傾斜機能化の可能性が示唆された。

### 4. おわりに

以上の知見より、異種合金を用いることで気孔率一定(気孔形態一定)を維持しながら、傾斜機能ポーラスアルミニウムとすることができる事が分かる。

最後に、本研究は、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の平成 28 年度の研究助成のもと行われました。ここに記して同財団に心より御礼申し上げます。

### 文献

- (1) J. Banhart, *Int. J. Veh. Des.* 37 (2005) 114.
- (2) T. Miyoshi, T. Hamada, H. Kanahashi, *KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS* 57 (2007) 95.
- (3) A. Pollien, Y. Conde, L. Pambaguian, A. Mortensen, *Mater. Sci. Eng. A* 404 (2005) 9.
- (4) A. H. Brothers, D. C. Dunand, *Mater. Sci. Eng. A* 489 (2008) 439.
- (5) A. Hassani, A. Habibolahzadeh, H. Bafti, *Mater. Des.* 40 (2012) 510.
- (6) S.-Y. He, Y. Zhang, G. Dai, J.-Q. Jiang, *Mater. Sci. Eng. A* 618 (2014) 496.
- (7) K. Shinagawa, Shape Change and Pore Distribution in Aluminum Powder Compacts by Graded Foaming, in: L. P. Lefebvre, J. Banhart, D. C. Dunand (Eds.), *Porous Metals and Metallic Foams*, DEStech Publications Inc., 2008, pp. 95.
- (8) R. Suzuki, K. Kitazono, *J. Japan Inst. Metals* 72 (2008) 758.
- (9) Y. Hangai, K. Takahashi, T. Utsunomiya, S. Kitahara, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *Mater. Sci. Eng. A* 534 (2012) 716.
- (10) Y. Hangai, K. Takahashi, R. Yamaguchi, T. Utsunomiya, S. Kitahara, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *Mater. Sci. Eng. A* 556 (2012) 678.
- (11) Y. Hangai, K. Saito, T. Utsunomiya, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *Mater. Sci. Eng. A* 613 (2014) 163.
- (12) Y. Hangai, N. Kubota, T. Utsunomiya, H. Kawashima, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *Mater. Sci. Eng. A* 639 (2015) 597.
- (13) Y. Y. Zhao, D. X. Sun, *Scr. Mater.* 44 (2001) 105.
- (14) M. Hakamada, Y. Yamada, T. Nomura, Y. Q. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi, *Mater. Trans.* 46 (2005) 2624.
- (15) M. Hakamada, M. Mabuchi, *J. Japan Inst. Light Metals* 62 (2012) 313.
- (16) R. S. Mishra, Z. Y. Ma, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 50 (2005) 1.
- (17) Y. Hangai, H. Yoshida, N. Yoshikawa, *Metall. Mater. Trans. A* 43 (2012) 802.
- (18) Y. Hangai, K. Zushida, H. Fujii, R. Ueji, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *Mater. Sci. Eng. A* 585 (2013) 468.
- (19) Y. Hangai, K. Zushida, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *J. Mater. Process. Technol.* 214 (2014) 1721.
- (20) Y. Hangai, A. Ishihara, T. Utsunomiya, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.* 80 (2016) 390.
- (21) Y. Hangai, T. Morita, S. Koyama, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 3691.
- (22) M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chino, Y. Yamada, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi, *Mater. Sci. Eng. A* 459 (2007) 286.
- (23) Y. Hangai, K. Zushida, O. Kuwazuru, N. Yoshikawa, *Mater. Trans.* 57 (2016) 748.
- (24) Y. Hangai, T. Morita, T. Utsunomiya, *Materials Science and Engineering: A* 696 (2017) 544.

# Fabrication of Functionally Gradient Porous Aluminum Using NaCl as Space Holder

Yoshihiko Hangai, Shinji Koyama

Faculty of Science and Technology, Gunma University

## Summary

Functionally graded (FG) aluminum (Al) foam, which consists of multilayers of different Al foams, is expected to exhibit higher functionality than ordinary uniform Al foam. In this study, uniform Al foams and a two-layered FG Al foam with different types of Al were fabricated by a friction powder sintering process and a sintering and dissolution process. From X-ray computed tomography (CT) inspection of the obtained foams, it was confirmed that NaCl was completely removed from the foams by dissolution. In addition, the FG Al foams in each layer had almost constant porosity (NaCl volume fraction,  $V_f$ ) with seamless bonding between the layers. From the static compression tests of uniform foams, it was shown that the compression properties can be controlled by varying the type of Al, which is a similar tendency to the mechanical properties of the bulk materials. In addition, the compression properties can be controlled by varying  $V_f$ , regardless of the type of Al. From the static compression tests of FG Al foams, the foams exhibited multiple compression properties corresponding to the deformation of each layer for various  $V_f$  and different types of Al, which were similar to those of the corresponding uniform foams. The advantage of varying the type of Al is that the mechanical properties of foams can be controlled without changing their geometric structures. Therefore, FG Al foams with various  $V_f$  and types of Al are expected to enable the optimum design of foams used for structural materials.