



M. Mabuchi

# マイクロポーラス金属の開発と特性評価

馬淵 守\*

## 1. 研究背景

ポーラス金属とはスポンジのように内部に気孔を有する金属材料の総称である。高气孔率である分だけ相対密度が低く、かつ一定の応力（プラトー応力）で大変形するという特徴を持つ<sup>1)</sup>。ポーラス金属は、自動車用超軽量衝突エネルギー吸収部材としての適用が期待されており、現在、その製造技術開発や各種特性評価がさかんに行われている<sup>2,3)</sup>。

これまでに開発されてきたポーラス金属は、その孔径がミリメートルオーダーと粗大であり、また気孔の形状・大きさが不均一であるものがほとんどであった。このことが小型化や信頼性向上を難しくしており、実用を考える上での大きな障害となっている。また、ポーラス構造（気孔率、孔径）と衝突エネルギー吸収特性の関係にはいまだに不明な点が多い。これは発泡法等によるポーラス構造の制御が難しく、圧縮試験等のデータの信頼性が低いことが原因である。

以上を鑑み、本研究ではマイクロメートルオーダーの微細かつ均一な孔径を有する「マイクロポーラス金属」を創製し、その特性評価を行った。まず創製技術（焼結スぺーサ法）の最適化を行い、次いでポーラス構造と圧縮特性の関係を明らかにした。さらに吸音特性などポーラス金属ならではの特性評価も行った。

## 2. 焼結スぺーサ法によるポーラス金属の作製

図1に焼結スぺーサ法の模式図を示す。原料として金属微粉末およびスぺーサ粒子を用意し、これらを所与の比率で混合したのち圧粉し、加熱して焼結する。焼結中あるいは焼結後にスぺーサを除去することで、スぺーサと同じ大きさ・形状を有する空間（気孔）が形成される。

マイクロポーラス Al の作製の場合、原料 Al 微粉末は平均粒径約 3, 30 および 200 μm のものを、スぺーサ粒子はふるい分けによって大きさを整えた NaCl 粒子を用いた。また、焼結には放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用い、真空中で行った。焼結温度は 773–843 K、焼結時間（最高温度保持時間）は 180–900 秒で変化させた。焼結後の試料を水洗し、NaCl 粒子を除去した。

マイクロポーラス Cu の場合、原料 Cu 微粉末は平均粒径約 1.5 μm のものを、スぺーサ粒子はふるい分けによって大きさを整えた NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 粒子を用いた。焼結は管状

電気炉を用い、圧粉後の試料を Ar + 5 vol.% H<sub>2</sub> 気流中 1173 K で 2 時間保持することで行った。昇温中に

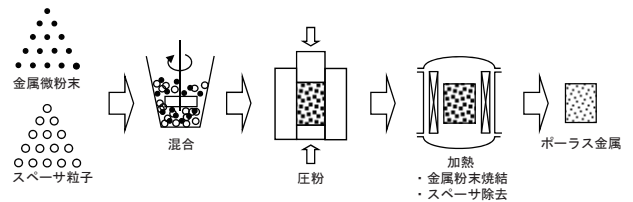


図1 焼結スぺーサ法によるマイクロポーラス金属作製の模式図

NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> → NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> の反応を起こすことによりスぺーサを気化、除去した。

上記により作製したマイクロポーラス金属の円柱状試験片を室温で単純圧縮試験に供し、圧縮特性を評価した。クロスヘッド速度は、マイクロポーラス Al の場合 1 mm / min、マイクロポーラス Cu の場合 5 mm / min とした。比較として、市販のポーラス Al の圧縮試験も行った（クロスヘッド速度 1 mm / min）。圧縮試験前後の試料を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡を用いて観察した。

焼結スぺーサ法により作製したマイクロポーラス Al の電子顕微鏡写真を図2 (a) に示す。スぺーサとして用いた NaCl の形状が気孔形状として転写され、数百マイクロメートルオーダーの微細な気孔が均一に分布している。発泡法で作製されている市販のポーラス Al (図2 (b)) に見られるような気孔の会合や局所的に伸長した気孔はなく、焼結スぺーサ法が気孔の微細化・均一化に有効な手法であることがわかる。

各条件で作製したマイクロポーラス Al の圧縮試験結果を図3 に示す。温度が低い場合や焼結時間が短い場合はプラトー領域（降伏後に流動応力がほぼ一定となる領域）で応力の大きな変動が起こり、焼結が不十分であることがわかる。また、十分なプラトー応力を得るためには、Al 微粉末粒径がスぺーサ径に比べ十分小さい必要があった<sup>4,5)</sup>。

発泡法で作製されたポーラス Al とスぺーサ法で作製されたマイクロポーラス Al の圧縮試験結果の比較を図4 に示す<sup>6)</sup>。マイクロポーラス Al ではプラトー領域での流動応力の変動が少なく、孔径の微細化・均一化により圧縮特性の信頼性が向上することがわかる。

また、焼結スぺーサ法により作製したマイクロポーラス Cu の光学顕微鏡写真を図5 に示す。図2 同様、マイクロメートルオーダーの微細な気孔が均一に分布している。マイクロポーラス Cu の場合はスぺーサを気化させて除

\* 京都大学大学院エネルギー科学研究科 教授

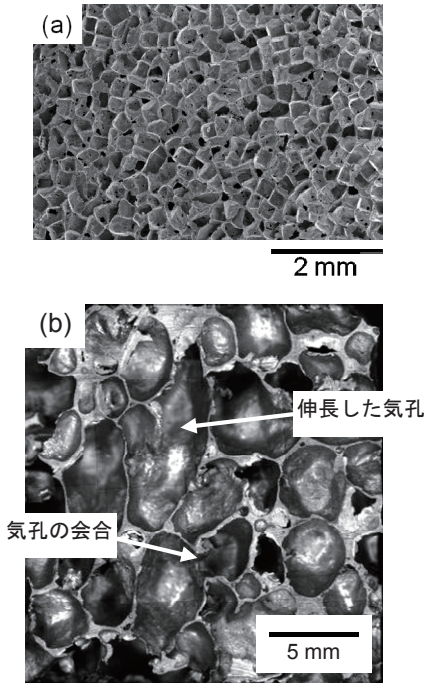


図 2 (a) 焼結スペーサ法により作製したマイクロポーラス Al (b) 発泡法により作製された市販のポーラス Al

去するため、広い範囲の気孔率 (0-77%) を有する試料を作製することが可能である。

### 3. 圧縮特性とポーラス構造の関係

#### 3.1 孔径依存性

異なる孔径を有するマイクロポーラス Al の圧縮試験結果を図 6 に示す。今回の実験範囲では圧縮特性に及ぼす孔径の影響は小さいことがわかった。これは Gibson および Ashby の単位胞モデル<sup>1)</sup>と一致する結果である。これより、マイクロポーラス金属においては衝突エネルギー吸収特性に及ぼす孔径の影響は小さいといえる。

#### 3.2 相対密度 (気孔率) 依存性

異なる相対密度 (=1 - 気孔率(%)/100) を有するマイクロポーラス Cu の圧縮試験結果を図 7 に示す<sup>7)</sup>。相対密度の増加に伴い、流動応力が顕著に増加していることがわかる。また、低密度 (高气孔率) 試料ではプラトー領域が明瞭に見られるが、高密度 (低気孔率) になるにつれ不明瞭になっていく。

ポーラス材料の降伏応力  $\sigma_y^*$  の相対密度依存性は次式により表される<sup>1)</sup>。

$$\sigma_y^* = C(\rho^*/\rho_s)^n \quad (1)$$

ここで C は気孔形状に依存する定数、 $\rho^*$  および  $\rho_s$  はポーラス金属およびその母材の密度 ( $\rho^*/\rho_s$  が相対密度と等しい)、 $n$  は相対密度への依存性を表す指数である。 $n$  は同時にセル壁の変形様式 (曲げ, 座屈, 降伏) と密接に関連する値でもある。Gibson によるポーラス材料の材料力学的な解析によれば<sup>8)</sup>、閉気孔ポーラス金属の圧縮変形において、セル壁が曲げによって変形するならば  $n=2$  であり、座屈なら  $n=3$ , 降伏なら  $n=1$  である。

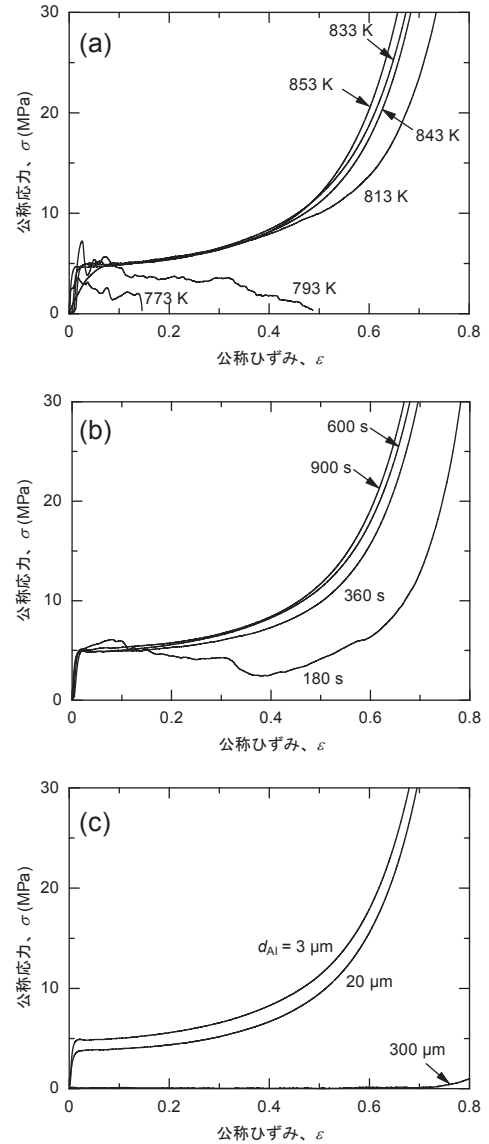


図 3 マイクロポーラス Al の圧縮応力 - ひずみ曲線に及ぼす (a) 焼結温度, (b) 焼結時間および (c) 原料 Al 粉末粒径の影響

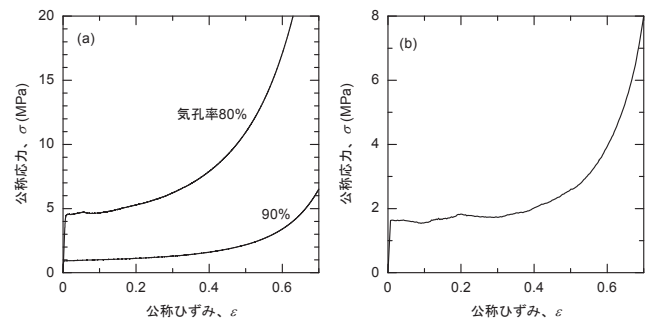


図 4 (a) 焼結スペーサ法により作製したマイクロポーラス Al (b) 発泡法により作製された市販のポーラス Al の圧縮応力 - ひずみ曲線

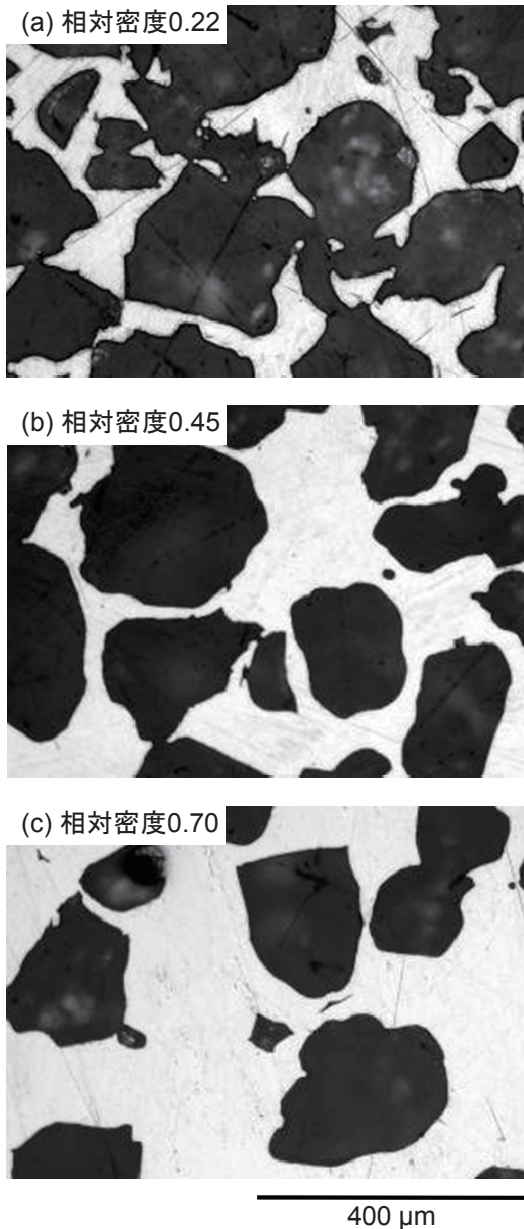


図5 焼結スパーサ法により作製した、種々の相対密度を有するマイクロポーラス Cu

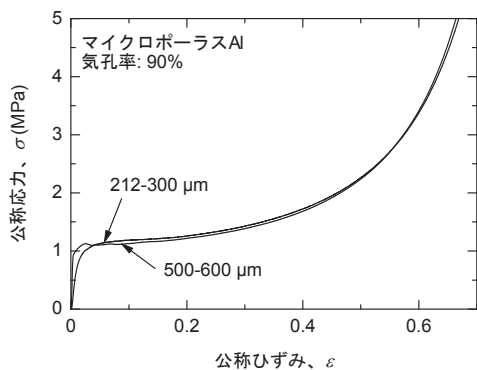


図6 マイクロポーラス Al の圧縮応力 - ひずみ曲線に及ぼす孔径の影響

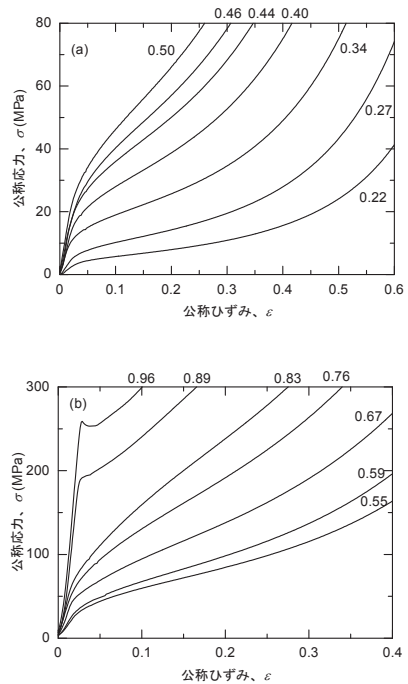


図7 種々の相対密度を有するマイクロポーラス Cu の圧縮応力 - ひずみ曲線 (a) 低密度試料 (b) 高密度試料

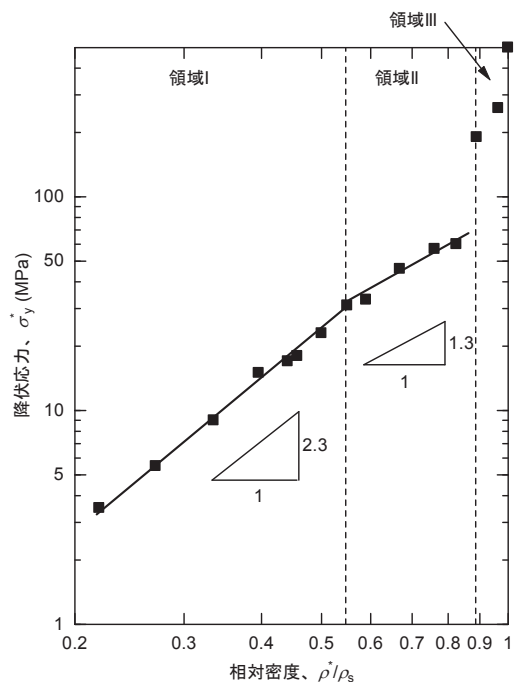


図8 マイクロポーラス Cu の降伏応力と相対密度の関係

異なる相対密度を有するマイクロポーラス Cu の降伏応力と相対密度との関係を図8に示す<sup>7)</sup>。降伏応力の相対密度依存性は、相対密度の大小によって3つの領域に分かれることがわかる。領域I(低密度領域)においては、プロットの傾き((1)式の $n$ に相当)が2と3の中間の値をとっており、セル壁の曲げおよび屈曲が支配的な変形様式であることが示唆される。それに対し領域II(中密度領域)では、傾きは1に近く、圧縮変形中のセル壁の変形様式が降伏であると考えられる。実際に圧縮した

マイクロポーラス Cu を観察すると (図 9), 低密度試料ではセル壁の曲げあるいは座屈が, 中密度試料ではセル壁の降伏が観察される. また, 領域 III はわずかな気孔が応力集中の源となり強度が急激に減少する領域である. これらの結果は, ポーラス金属の圧縮特性の相対密度依存性が相対密度の大小によって異なり, セル壁の変形様式と  $n$  の値が緊密に対応していることを示している.

これらの圧縮試験の結果より, 衝突エネルギー吸収特性に及ぼす相対密度の影響は大きいことが予想される. 単位質量あたりの衝突エネルギー吸収量  $U_M$  は圧縮試験の結果 (図 6) から次式で計算できる.

$$U_M = \frac{1}{\rho^*} \int_0^{\varepsilon_D} \sigma d\varepsilon \quad (2)$$

$$\varepsilon_D = K(1 - \rho^*/\rho_s) \quad (3)$$

ここで  $\varepsilon_D$  は緻密化終了ひずみ,  $\sigma$  は変形応力,  $\varepsilon$  はひずみ,

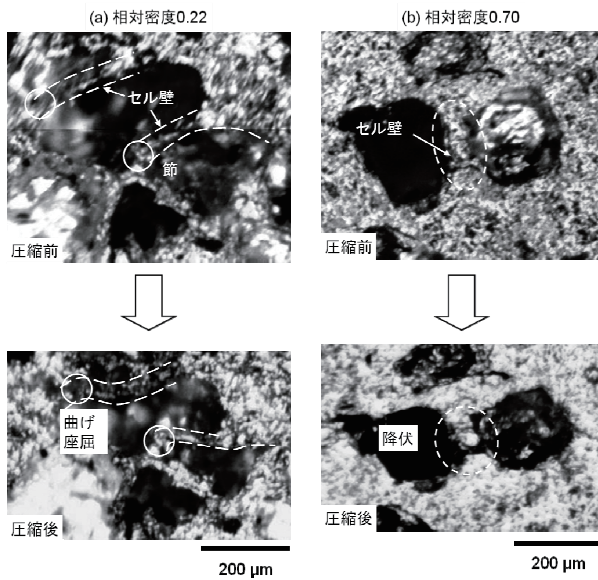


図 9 マイクロポーラス Cu の圧縮によるセル壁の変形 (a) 相対密度 0.22 および (b) 相対密度 0.70

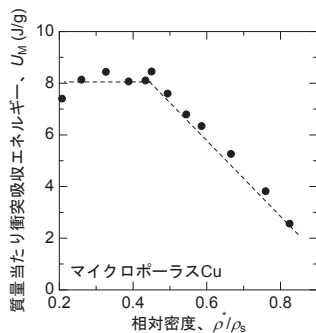


図 10 マイクロポーラス Cu の単位質量当たり衝突エネルギー吸収量と相対密度の関係

$K$  は定数 (ここでは 0.9 とする) である. 式(2)および(3)により計算した単位質量当たりの衝突エネルギー吸収量と相対密度との関係を 図 10 に示す. 相対密度が大きい

領域では低密度 (高気孔率) であるほど単位質量当たりの衝突エネルギー吸収量が大きくなり, 相対密度 0.4 以下の高気孔率領域においてほぼ一定の極大値をとる. このことから, 金属材料の高気孔率化は, 自動車等の軽量化と衝突エネルギー吸収能向上を同時に達成する手法として有望である.

#### 4. 流体透過特性・吸音特性

パルク (緻密) 金属にはないポーラス金属の特徴として, 気孔内部に水や空気などの流体を含むことができる点を挙げられる. 内部流体は気孔の表面で金属と接し, さまざまな相互作用をもたらす. その最たるものは流体と表面との摩擦であり, それは流体抵抗という形で現れる.

スパーサ法を用いて作製したマイクロポーラス Al について, 内部流体 (水道水) の抵抗を測定した. 図 11 に

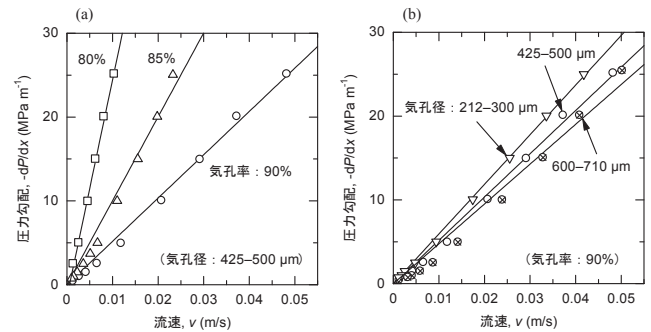


図 11 マイクロポーラスアルミニウムの圧力勾配と流速の関係 (a) 気孔率の影響 (b) 気孔径の影響

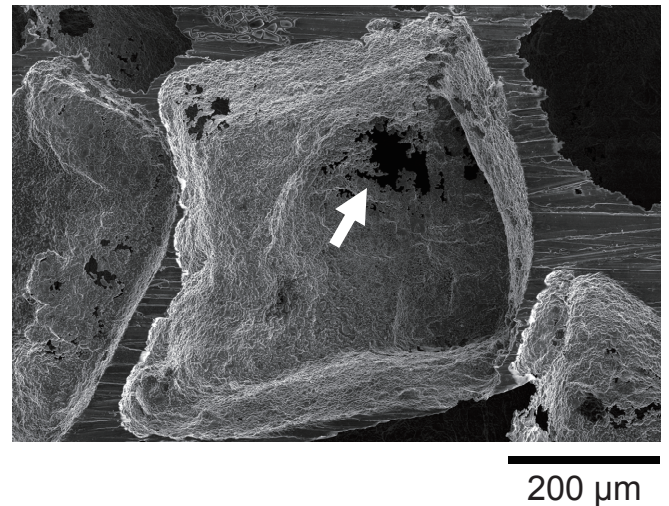


図 12 マイクロポーラスアルミニウムの気孔壁に存在する連通孔

各試料の圧力勾配と流速の関係を示す. 圧力勾配は流速にほぼ線形比例し, 気孔径の微細化あるいは気孔率の減少に伴ってプロットの傾きが大きくなった<sup>9)</sup>.

流速 ( $v$ ) と圧力勾配 ( $= -dp/dx$ ) の関係を線形近似し, 次式で表されるダルシー則を用いてダルシー透水係数  $K$  を求める.

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{K} v \quad (4)$$

ここで $\mu$ は流体の粘性係数である。求めた透水係数は他のポーラス材料の透水係数<sup>9)</sup>に比べて2~3桁のオーダーで低い。スペーサ法で作製したマイクロポーラス Al は図 12 に示すような連通路が開いた構造を有しており、この連通路はスペーサ径 (= 気孔径) に比べて小さい。この連通路の小ささが原因でマイクロポーラス Al の流体抵抗が通常のポーラス材料より大きくなっていることが考えられる。

この高い流体抵抗を積極的に利用することを考え、マイクロポーラス Al の吸音特性を測定した<sup>10,11)</sup>。図 13 に厚さ 1 mm のマイクロポーラス Al 薄板の吸音試験の結果を示す。音波の入射方向に対して背後に空気層を適切に導入することによって、特定の周波数領域では吸音率 1 を達成できた。この吸音特性は過去に提案されたモデル<sup>12)</sup>による計算結果と非常によく一致する。このことから、マイクロポーラス金属は吸音システムの高度な設計を可能にする優秀な吸音材料であるといえる。

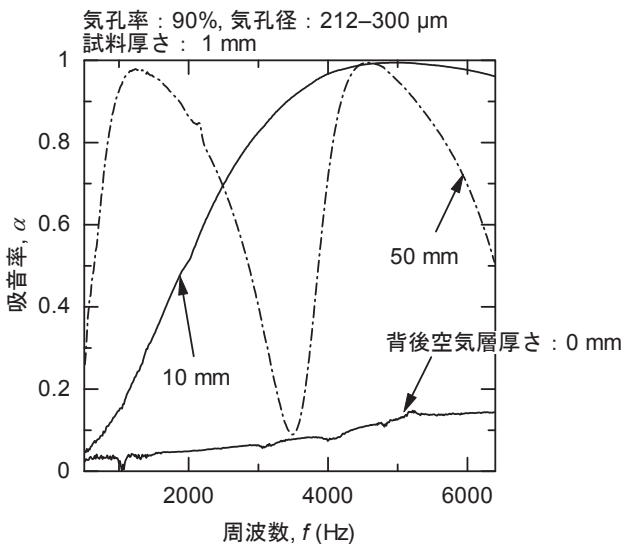


図 13 試料厚さ 1 mm のマイクロポーラス Al 薄板の吸音特性

## 5. 結言

車両用衝突エネルギー吸収材料としての適用が期待されるポーラス金属の気孔微細化・均一化を目指し、焼結スペーサ法によりマイクロポーラス金属を作製するとともに、その特性評価を行った。その結果、以下のことが

明らかとなった。

(a) 焼結スペーサ法により、マイクロメートルオーダーの微細かつ均一な気孔を有するマイクロポーラス金属を作製可能である。

(b) 孔径の微細・均一化は、圧縮特性の信頼性向上に特に有効である。

(c) ポーラス金属の圧縮特性の相対密度 (あるいは気孔率) 依存性は相対密度の大小によって3つに分かれ、セル壁の変形様式と緊密な関係を有する。

(d) 焼結スペーサ法で作製されたマイクロポーラス金属は、その独特の気孔構造に由来する高い流体抵抗・吸音率を有する。

## 謝辞

本研究の一部は天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成金によって行われたものであり、ここに感謝の意を表する。

## 参考文献

- 1) L. J. Gibson, M. F. Ashby: Cellular solids: structure and properties, (1997), Cambridge University Press.
- 2) J. Banhart: Prog. Mater. Sci., 46 (2001), 559.
- 3) A. G. Evans, J. W. Hutchinson and M. F. Ashby: Prog. Mater. Sci., 43 (1998), 171.
- 4) M. Hakamada, Y. Yamada, T. Nomura, H. Kusuda, Y. Chen, M. Mabuchi, Mater. Trans. 46 (2005), 186.
- 5) M. Hakamada, Y. Yamada, T. Nomura, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi, Mater. Trans. 46 (2005), 2624.
- 6) M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chino, Y. Yamada, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: Mater. Sci. Eng. A, 459 (2007), 286.
- 7) M. Hakamada, Y. Asao, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: Acta Mater., 55 (2007), 2291.
- 8) L. J. Gibson: J. Biomech., 18 (1985), 317.
- 9) M. Hakamada, T. Wajima, Y. Ikegami, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 45 (2006), L575.
- 10) M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi, Appl. Phys. Lett. 88 (2006), 254106.
- 11) M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi, J. Appl. Phys. 100 (2006) 114908.
- 12) T. J. Lu, F. Chen, D. He, J. Acoust. Soc. Am., 108 (2000), 1697.