

# 単軸圧縮によるメカノケミカル反応を用いた アルミニウム多孔質材料の開発

信州大学 機械システム工学科  
准教授 中山 昇  
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014009)

キーワード：メカノケミカル反応，多孔質材料，アルミニウム

## 1. 研究の目的と背景

近年、緻密体とは異なる特徴を有する多孔質材料は様々な分野への応用が期待されている<sup>1)3)</sup>。多孔質材料とは材料内部に細孔が多数存在する材料であり、材料の性質、空孔の形態、大きさ、量に応じて、軽量化、エネルギー吸収性、衝撃吸収性、比表面積、骨芽細胞の成長の促進など様々な特徴を得ることができる<sup>1)2)</sup>。例えば、オープンセル型では空孔同士が通じているため、材料内部を液体や気体などの流体を通過させることができる。そのため、熱交換器や触媒としての利用が期待できる。また、クロードセル型では空孔同士が互いに分離されている状態であり、高い比剛性と高エネルギー吸収性<sup>4)</sup>を有するため、自動車などの構造用部材としての利用が期待される。実際の使用用途として材料や空孔の形態、サイズに応じて、自動車のバンパービームやピラーとしての自動車用構造材料<sup>5)</sup>、さらにフィルターや電極材料など広い工業分野での利用が考えられる他に、アルミナなどの生体適合性に優れた材料の場合、表面に凹凸を形成することで骨芽細胞の成長を促進させる生体材料としての使用が期待できる<sup>3)</sup>。

しかし、これらの方法では成形体内部に空孔を生成するために発泡助剤粉末を必要とする。そこで、発泡助剤粉末を使用せず多孔質アルミニウムを作製する方法として、純アルミニウムと純水の化学反応により成形する方法<sup>6)</sup>がある。この成形方法は純アルミニウム粉末と純水を混合させることで発生する水素により内部に空孔を生成し、同時に一水和物であるペーライト、三水和物であるパイヤライトの順に生成される水酸化アルミニウムにより隣接する粉末同士を結合することで発泡助剤粉末を使用せずに多孔質アルミニウムを成形する方法である<sup>6)7)</sup>。この成形方法について純アルミニウム粉末の粒径の変化に伴い変化する比表面積が成形体の水酸化アルミニウムの生成状態と結合状態に及ぼす影響は明らかにされていない。

本研究では異なる粒径のアルミニウム粉末を使用し多孔質材料を作製することを目的として、純アルミニウム粉末の粒径の大きさが及ぼす多孔質材料の内部空孔の影響について明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2・1 原料

本研究で使用したアルミニウム粉末(ヒカリ素材工業株

式会社)は、遠心噴霧方式で作られた純度 99.7%、平均粒径が  $38\mu\text{m}$  以下、 $63\text{--}75\mu\text{m}$ 、 $120\text{--}150\mu\text{m}$ 、 $250\text{--}300\mu\text{m}$  のアルミニウム粉末である。本研究で使用したアルミニウム粉末を図 1(a)~(d)に示す。以下、それぞれ平均粒径を(a) $d_{Al}=20\mu\text{m}$ 、(b) $d_{Al}=70\mu\text{m}$ 、(c) $d_{Al}=120\mu\text{m}$ 、(d) $d_{Al}=275\mu\text{m}$  と記載する。図 1 より、それぞれ粉末が球形であることが確認できる。

また、アルミニウム粉末と反応させる液体は純水である。本研究では、ダイラタント流体となるように配合率を 12%とした。つまり、純アルミニウム粉末を 3g、純水の量を  $0.72\text{g}$  の一定の配合率とした。

### 2・2 実験装置の概要

本研究における純アルミニウム粉末と純水の混合方法を図 2 に示す。まず、純アルミニウム粉末と純水を混合し型に充填した。本研究で試料を作製する型はポリアセタール製の円筒形であり、直径  $20\text{mm}$ 、内径  $10\text{mm}$ 、高さ  $60\text{mm}$  である。下部には SUS304 製のアンダーパンチを設置してある。

次に、型の上部にアッパーパンチを差し込み、純アルミニウム粉末と純水の混合材料に対して、圧縮装置を使用して上下から圧縮荷重を負荷することで、成形時の圧縮応力  $\sigma_F$  を  $\sigma_F=0, 50, 100\text{MPa}$  と変化させた。使用した圧縮荷重の負荷装置を図 3 に示す。パンチにひずみゲージを貼り付け、データロガー PCD-430A(株式会社共和電業)によりひずみを計測した。ひずみから圧縮荷重を計算により求めた。

純アルミニウム粉末と純水の混合材料に圧縮を負荷した後に恒温装置により多孔質材料の成形を行った。本研究

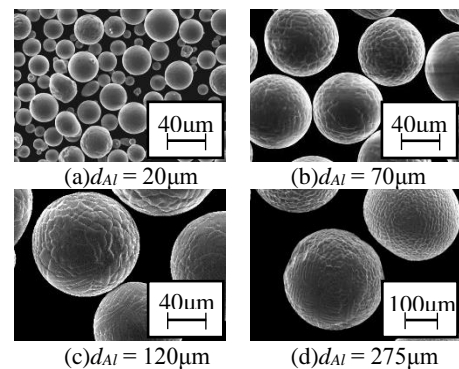


図 1 純アルミニウム粉末の SEM 像

で使用した多孔質材料の成形装置の概略図を図 4 に示す。

型側面にチューブ装着しメスシリンダーと繋ぐことで、発生する水素を水上置換法により回収した。定温乾燥器 (SDN/W-70, 株式会社三商) により試料を温度 40°C 一定, 反応時間を 32 時間とした。その際, ウェブカメラにより 1 時間ごとに水素の発生量を記録した。試料の成形温度は, K 型熱電対を用いて測定し, データロガー (midi LOGGER GL220, グラフテック株式会社) により成形温度を記録した。

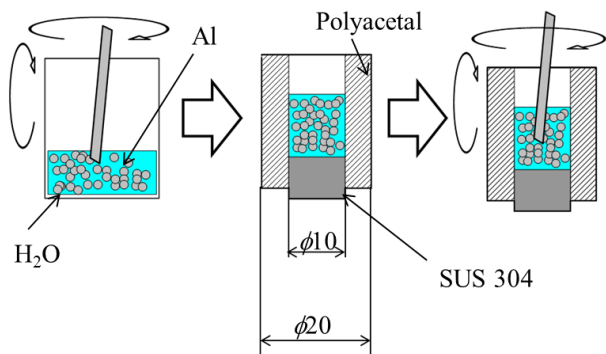


図 2 純アルミニウム粉末と純水の混合方法

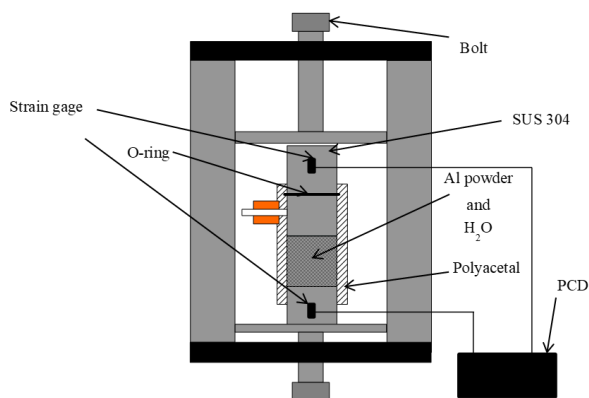


図 3 圧縮応力負荷装置の概略図

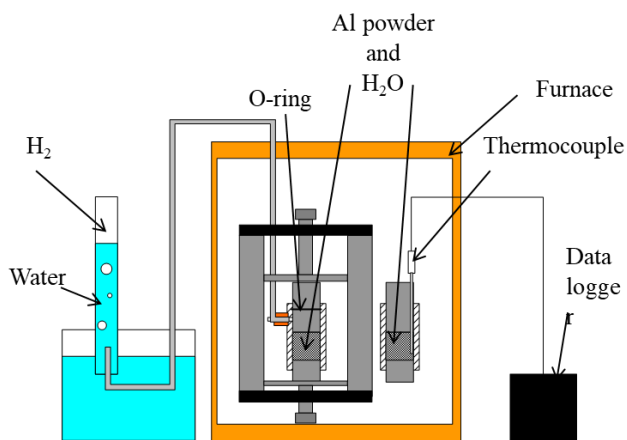


図 4 多孔質材料の成形装置の概略図

### 3. 実験結果

#### 3・1 外観観察

代表的な例として粒径  $d_{Al} = 120\mu\text{m}$  のアルミニウム粉末と純水を混合させ成形時の圧縮応力  $\sigma_F = \sigma_F = 0, 50, 100\text{MPa}$  と変化させて 32h 保持した後の成形体の外観写真をそれぞれ図 5(a)~(c) に示す。図 5 より全ての成形時の圧縮応力  $\sigma_F$  において固化成形していることがわかる。しかし, 成形時の圧縮応力  $\sigma_F$  が増加するに従い, 試料の長さは減少することがわかる。また, 全ての成形粒径 ( $d_{Al} = 20 \sim 275\mu\text{m}$ ) の成形体において全体的に固化成形が可能であった。さらに, 本研究で使用した円柱の型の形状が試料に転写されていることが確認できた。

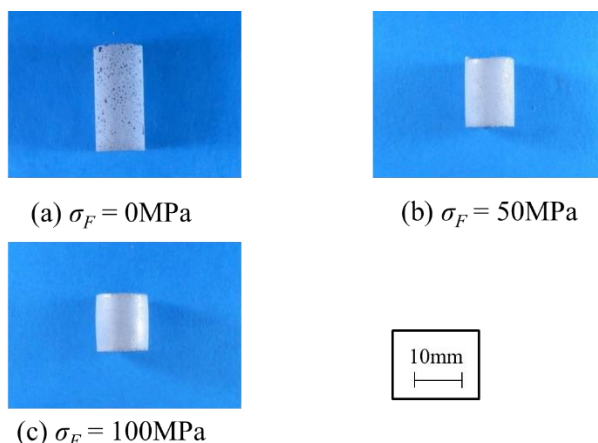
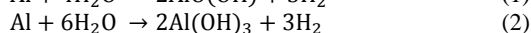
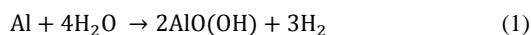


図 5 成形体の外観観察 ( $d_{Al} = 120\mu\text{m}$ )

#### 3・2 水素の発生量

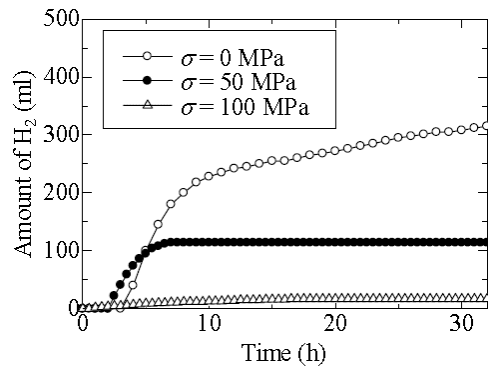
純アルミニウムと純水の反応により生成されるペーサイトとバイヤライトの化学反応式をそれぞれ式(1), (2) に示す。



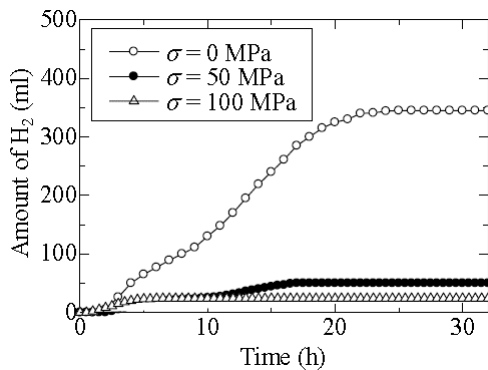
式(1), (2)より同量の純水を使用した場合, バイヤライトの生成時と比較するとペーサイトの生成時に発生する水素の方が多いことがわかる。

純アルミニウムと純水の反応の量を間接的に明らかにするために水素の発生量を調べた。成形時の水素の積算量と反応時間の関係を図 6(a)~(d) に示す。図 6(a)~(d) からそれぞれの粉末において時間ごとに水素が発生していることがわかる。

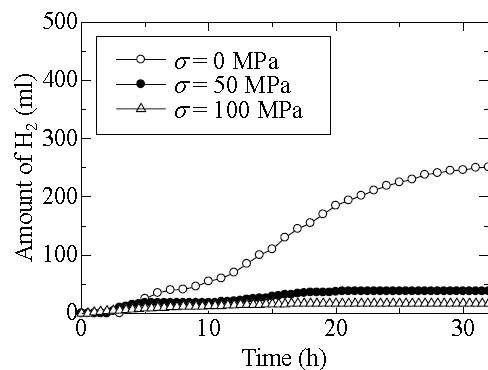
成形時間 32 時間の水素の総発生量と圧縮応力  $\sigma_F$  の関係を図 7 に示す。図 7 からそれぞれの粒径  $d_{Al}$  において圧縮応力  $\sigma_F$  の増加につれて水素の発生量が減少していることが確認できる。これは, 圧縮応力  $\sigma_F$  を負荷することにより粉末が変形し, 全体の表面積が低下したためだと考えられる。



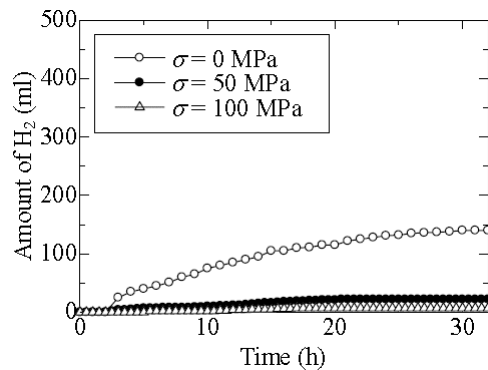
(a)  $d_{Al} = 20\mu\text{m}$



(b)  $d_{Al} = 70\mu\text{m}$



(c)  $d_{Al} = 120\mu\text{m}$



(d)  $d_{Al} = 275\mu\text{m}$

図6 時間毎の水素の発生量

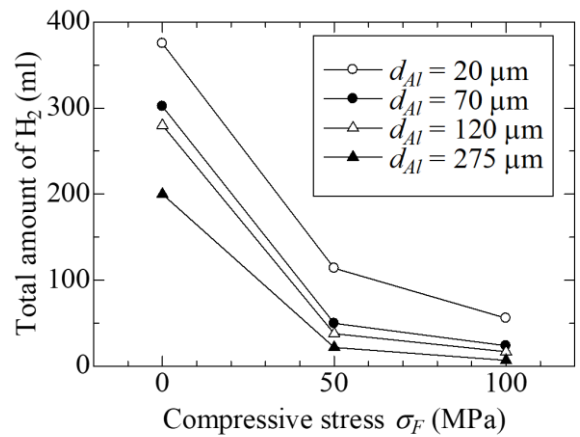


図7 圧縮応力  $\sigma_F$  と水素の総発生量の関係

### 3・3 組織観察

純アルミニウム粉末の粒径  $d_{Al}$  および圧縮応力  $\sigma_F$  が粉末表面に生成する水酸化アルミニウムに与える影響を観察するために、成形体表面に生成される水酸化アルミニウムの組織を FE-SEM を用いて観察した。図 8 に示すように、半径方向に  $r$  軸、長手方向に  $z$  軸を設定して、 $r=5\text{mm}$ 、 $z=0\sim h$  の位置の組織を観察した。

代表的な例として、 $d_{Al}=120\mu\text{m}$  の成形体表面の SEM 像を図 9 に示す。さらに拡大した SEM 像を図 10 に示す。図 9 より水酸化アルミニウムの皮膜によりそれぞれの粉末同士が結合していることが確認できる。また図 9 の SEM 像を拡大して観察した画像を図 10 に示す。圧縮応力が小さいほど粉末同士の結合部分が柱状のバイヤライトで結合しており、圧縮応力が大きくなるにつれ海綿状のペーライトで結合していることが確認できた。

粉末の単位面積当たりの水素の発生量と本研究の質量から求めた粉末の総表面積を Fig. 7 に示す。同じ質量であれば粒径の小さい材料ほど表面積は多くなるため、単位面積当たりの水素の発生量は  $d_{Al}=20\mu\text{m}$  で最小になることがわかる。

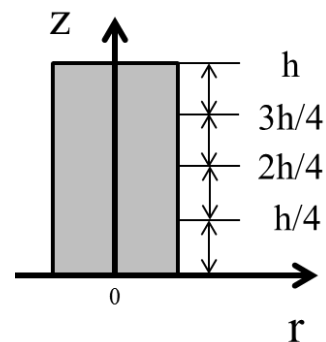


図8 試料の座標軸

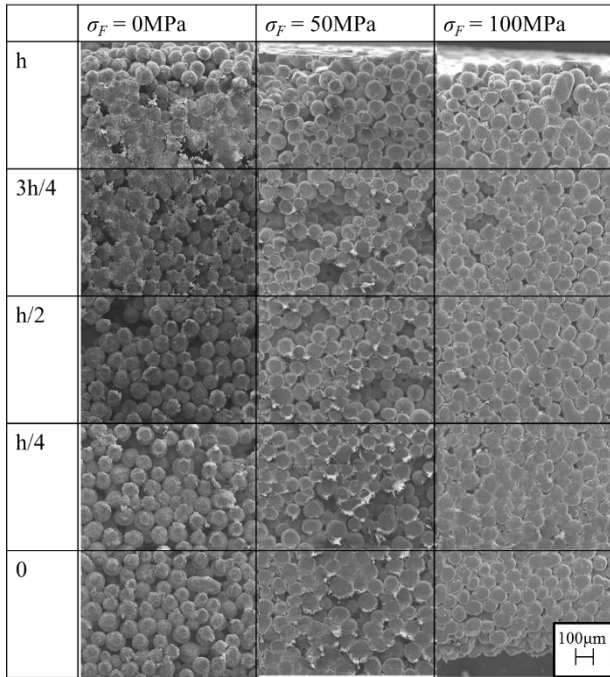


図9 成形体のSEM像 ( $d_{Al} = 120\mu\text{m}$ )

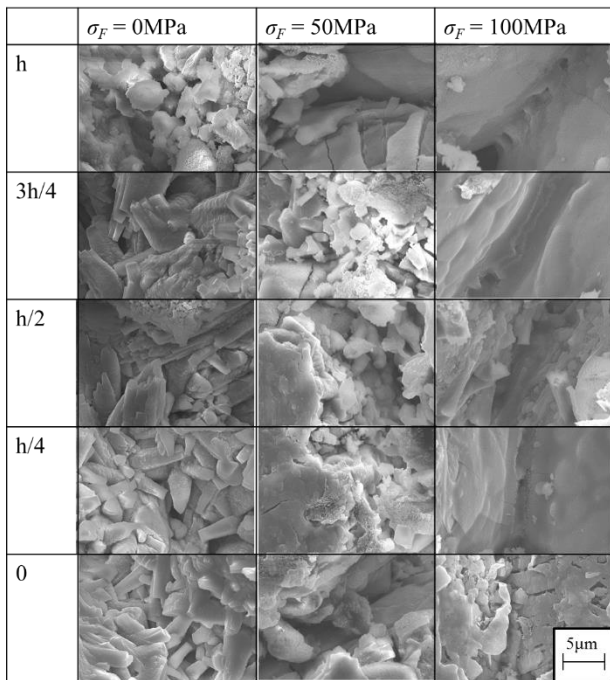


図10 成形体のSEM像 ( $d_{Al} = 120\mu\text{m}$ )

水とアルミニウムの反応は、まずアルミニウムイオンと水分子が反応しベーマイトを生成し、その後アルミニウムイオンと水が反応することでバイヤライトが生成する。しかし本研究のように、純アルミニウムの質量に対して純水の量が一定であるとき、純アルミニウム粉末の粒径が小さいほど表面積が大きくなるため、純水の多くをベーマイト

の生成で消費し、バイヤライトの生成に必要な純水が無くなり、バイヤライトが生成されなかったと考えられる。

また、圧縮応力を負荷させることで、純アルミニウム粉末同士の接触面積は増加するものの、純水と純アルミニウム粉末の接触面積は減少する。したがって、圧縮応力が増加した場合、反応が悪くなり、バイヤライトの生成に必要な純水が無く、バイヤライトが生成されないため水素の発生が減少したと考えられる。

### 3・4 密度測定

式(3)より相対密度  $\rho_R$  を算出した。ここで、アルミニウムの密度を  $2.70\text{g/cm}^3$  とした。

$$\rho_R = \frac{\rho}{\rho_{Al}} \quad (3)$$

$\rho_R$  : 相対密度,  $\rho$  : 成形体の見かけ密度,

$\rho_{Al}$  : アルミニウムの密度

成形体の見かけ密度  $\rho$  を測定した。純アルミニウム粉末の粒径  $d_{Al}$  と相対密度  $\rho_R$  の関係を図11に示す。図11より、圧縮応力  $\sigma_F$  を負荷したすべての試料において理論充填密度よりも密度が増加したことが確認できる。

また、圧縮応力  $\sigma_F$  と相対密度  $\rho_R$  の関係を図12に示す。

図11および図12より、圧縮応力  $\sigma_F = 100\text{MPa}$  で密度が最も大きくなることが確認できた。これは水素の発生により空孔が生成されないため圧縮応力  $\sigma_F = 0\text{MPa}$  に比べ密度が増加したと考えられる。また、圧縮応力  $\sigma_F = 100\text{MPa}$  の成形体は水素による空孔が生成されていない圧縮応力  $\sigma_F = 50\text{MPa}$  に比べても密度が増加していることが確認できた。これは、圧縮によりアルミニウム粉末の本来の形である球形が変形し、粉末同士の隙間を埋めたことが原因だと考えられる。

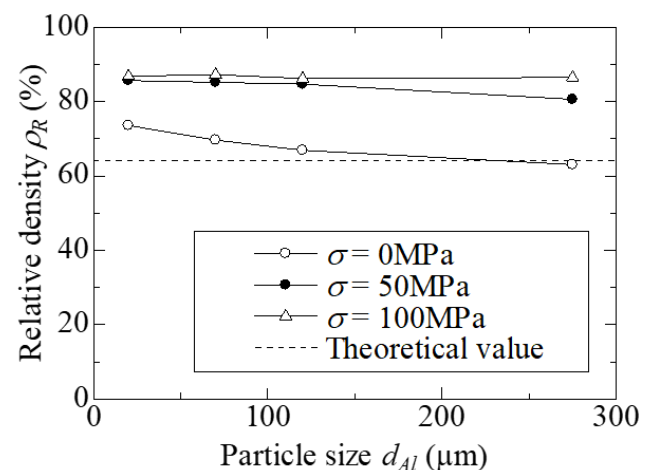


図11 純アルミニウム粉末の粒径  $d_{Al}$  と相対密度  $\rho_R$  の関係

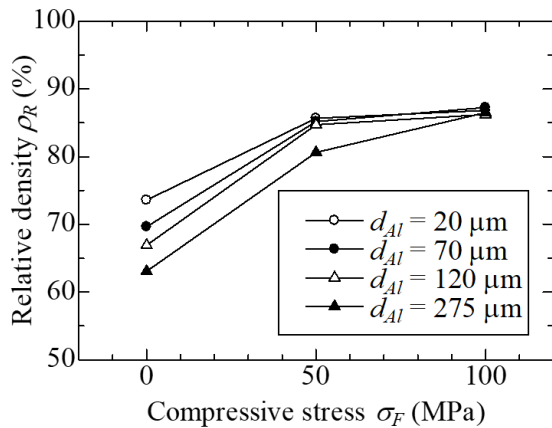


図 12 圧縮応力  $\sigma_F$  と相対密度  $\rho_R$  の関係

#### 4. 結言

純アルミニウム粉末と純水の量を一定とし、純アルミニウム粉末の粒径と成形時の圧縮応力を変化させて資料を作成した結果、以下のことがわかった。

- (1) 本研究の範囲内では、すべての純アルミニウム粉末の粒径において、成形時に圧縮応力を負荷することで、純アルミニウム粉末と純水の化学反応を利用して作製する多孔質材料を成形可能であることがわかった。
- (2) 成形時の圧縮応力が大きくなるにつれて、全ての純アルミニウム粉末において成形体の密度が増加した。

- (3) 成形時に圧縮応力を負荷することで、成形した試料の内部に発生する水素の凝集による空孔が見られなくなった。

以上の結果より、純アルミニウム粉末と純水を混合し圧縮応力を負荷しメカノケミカル反応を生じさせることで、純アルミニウム粉末から多孔質材料を作成することが可能であった。

また、成形時に水素の発生による粉末の移動が抑制されることにより、粉末同士のアルミニウム部分が接触されたまま固化成形された。

#### 参考文献

- 1) John Banhart: Progress in Material Science, 46 (2001), 559-632
- 2) 橋爪章仁・藤本拓・正岡誠・真田雄介・佐藤尚弘: 高分子論文集, 67-5 (2010), 312-317
- 3) 藤森伸也: 日本歯科理工学会誌, 14-1 (1995), 155-168
- 4) Tetsuji Miyoshi, Masao Itoh, Shigeru Akiyama, Akira Kitahara: ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, 2-4 (2000), 179-183
- 5) 西川直宏・中嶋篤久・本田沢雄・淡路英夫: Journal of the Society of Materials Science, 50-6 (2001), 625-629
- 6) K. Sawamoto, Noboru Nakayama: Advanced Materials Research, 922,(2014) 632-637
- 7) 中山 昇・望月 隆介・澤本 一樹: 日本機械学会論文集A編, 79-802,(2013) 827-837