一方向気孔を有する ポーラス金属の製法と物性

中嶋 英雄* 多根 正和**
玄 丞均*** 鈴木 進補****

1. はじめに

多くの自然界の天然物や人工物はポーラス(多孔質)材料で構成されている。例えば、木材、枝葉などの生物を始めコンクリートなどの人工物や、もっと身近な体内の骨もポーラス材料の典型的な代表例として挙げられる⁽¹⁾。ところが、鑄造欠陥や焼結金属中の気泡などは材料の性能や強度を損なわせる欠陥と見なされ、従来、如何に気孔のない緻密材料を開発するかに材料研究の主眼がおかれてきた。つまり、従来の材料開発研究手法の基本は結晶構造や微細組織の材質制御であった。ところが、ポーラス金属の研究では視点を変えて気孔の形態を積極的に制御した材料研究を行うことを目指している。このような気孔形態制御を金属材料に積極的に取り込んだ材料開発手法は従来あまり研究されておらず斬新な材料研究として注目されている。ところで、従来の発泡金属などのポーラス金属は気孔が球状であるために応力を負荷した時に気孔周辺に応力集中が生じて材料は脆弱なものとなっている。それに対し、ここで取り上げる一方向に気孔を有するロータス型(蓮根型)ポーラス金属(以下、ロータス金属と呼ぶ)は気孔の成長方向には応力集中が起こらないために優れた強度特性を持つ材料として注目されている⁽²⁾⁽³⁾。このロータス金属は加圧水素ガス雰囲気中で金属を溶解し水素を熔融金属中に解離させ、凝固に伴い固溶できない過飽和水素による気泡の生成を利用して作製することができる。

我々の研究室では、最近、微細孔を精密に制御した蓮根のようなロータス金属の製法を確立し、従来の多孔質金属より

も格段に強度が優れていることや優れた吸音性、制振性のあることなどを見出した。本稿では、その製造方法やいくつかの特性について最近の研究成果を基に紹介する。

2. ロータス金属の作製法

本稿で紹介するポーラス金属の作製原理は、熔融金属におけるガス原子の溶解度が大きく、その固体金属中での固溶度が小さい場合、凝固時に固溶しきれないガス原子が気孔(ポア)を形成することを利用している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。図1には代表的な金属の水素標準気圧中の水素溶解度を示した。それらはいずれも温度上昇とともに増加するが、融点において溶解度は不

図1 各種金属中の水素1気圧の下での水素溶解度。

* 大阪大学産業科学研究所; 教授 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1)

** 大阪大学産業科学研究所; 助教

*** 大阪大学産業科学研究所; 特任准教授(現在: 韓国・仁荷大学准教授)

**** 大阪大学産業科学研究所; 准教授

Fabrication and Properties of Porous Metals with Directional Pores; Hideo Nakajima*, Masakazu Tane**, Soong-Keun Hyun*** and Shinsuke Suzuki**** (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki. ***Present address: Inha University, Korea)

Keywords: porous metals, solidification, continuous zone melting, continuous casting, strength, sound absorption, thermal conductivity, porosity, lotus metals, pores

2008年1月16日受理

連続に変化するもので、凝固の際の多量のガス原子が固溶しきれず気孔が形成される。特に、固・液相における溶解度差の大きい Mg, Ni, Fe, Cu などは気孔が生成しやすい。これらの水素溶解度差を利用して、さらに、図2のように熔融金属の一方向凝固を行わせることで気孔に方向性をもたせることができる。本製造方法によるポーラス金属は気孔の方向、気孔サイズ、気孔率を自由に制御できることや、後述するように強度の極端な劣化を生じないことなど従来の発泡金属や焼結金属などとは全く異なる特徴を有している。これらの気孔の形態制御のためのパラメーターとしては、熔融温度、凝固冷却速度、溶解時の雰囲気ガス圧力、不活性ガスとの混合体積比、凝固時のガス圧力などが挙げられる。

実際には、水素雰囲気では、鉄、ニッケル、銅、マグネシウム、アルミニウム、チタンなどの多くの金属とそれらの合金をポーラス化することができ、窒素、酸素を用いてそれぞ

図2 ロータス金属の作製原理。

図3 ロータス銅の凝固方向に平行な断面写真(写真下)および垂直な断面写真(写真上)。(a) 水素圧力0.4 MPa, 気孔率45%, (b) 水素圧力0.8 MPa, 気孔率37%。

れ鉄、銀などの金属をポーラス化することができる。図3にはこのようにして作製されたロータス型ポーラス銅の光学顕微鏡観察による断面写真を示した。凝固方向に気孔が成長していることがわかる。凝固方向に垂直な断面では丸い多数の気孔が観察できる。このようなロータス金属の作製方法には3つの方法が挙げられる⁽⁶⁾。

(1) 鋳型鋳造法

図4に、鋳型鋳造法によるロータス金属の作製装置を示した。数十気圧に耐える高圧容器の中に溶解部と凝固部が設けられている。坩堝の底の穴にセラミックの栓をして坩堝に金属素材を充填した後、高周波加熱によって金属を融点より100～200℃高い温度まで加熱して溶解し、所定の圧力の水素、窒素あるいは酸素を容器に充填し熔融金属中にガスを溶解させる。解離したガスは高周波による攪拌で直ぐに均一になるので、その後、セラミック栓を開け、底面部を水冷チラーによって冷却した銅板を有する鋳型の中に鋳込んで下方から上方への一方向凝固をさせると気孔が上に伸びたロータス金属を作製することができる。この装置を用いると10 kg程度の大きなロータス金属を作製することができる。

鋳型に流し込んだ熔融金属の凝固速度を変えることによって気孔サイズを制御できる。鋳型と銅製の水冷チラー板の間にセラミック板を挿入し凝固速度を変える試みを行った結果、凝固速度が大きくなってもロータス銅の気孔率には変化が無いが、気孔径が減少し気孔数が増加している。これは凝固速度の増大で過冷度が増し、気孔の核生成サイト数が増えて気孔の成長を促進するガスの拡散が抑制されたためであると考えることができる。また、雰囲気圧力を変えることによってもロータス金属の気孔率を制御できる。図5は水素とアルゴン分圧の変化に依存したロータスステンレス鋼の気孔率の変化を示したものである。0.6 MPaの水素分圧の下でアルゴン分圧を増加させると気孔率は減少する。これはボイルの法則で説明できる。混合ガスの全圧を2.0 MPaに一定に保ったまま、水素の分圧を増加させると気孔率は増加した。これはジーベルトの法則

$$C_H \propto \sqrt{P_{H_2}} \quad (1)$$

によって気孔の形成をもたらす水素の分圧 P_{H_2} の増加で溶解した水素濃度 C_H が増加したためであると解釈できる。この

図4 鋳型鋳造法によるロータス金属の作製装置。

ように、凝固速度やガス圧によって気孔サイズや気孔率を制御することができる。鋳型の一端を冷却しつつ方向凝固を行わせるので、本製法による長尺のロータス金属の作製には限界があるという欠点も存在する。

(2) 連続帯溶融法

図6に示すように、熱伝導率の高い銅やマグネシウムを作

図5 水素とアルゴンの混合ガスの分圧の違いによるロータスステンレス鋼の気孔率の変化。図中の数値は気孔率を示す。

図6 熱伝導度の違いによる一方向性気孔の成長過程。(a) 熱伝導度の高い金属の気孔の成長形態とロータス銅の凝固方向に平行な断面写真、(b) 熱伝導度の低い金属の気孔の成長形態とロータスステンレス鋼の凝固方向に平行な断面写真。

製する場合、底面の冷却部からの放熱性が十分であるため、凝固速度を一定に保つことにより均一な気孔サイズ、気孔率をもつロータス金属を作製することができる。しかしながら、ステンレス鋼などを始めとする熱伝導率の低い金属の場合、冷却部に近い部分では、凝固速度が速いが、遠ざかるにつれて放熱が不十分となり凝固速度が遅くなるため、上部で気孔の粗大化が起こり、均一な気孔サイズや気孔率をもつロータス金属を作製することができなかった⁽⁷⁾。この難点を克服するために、我々は「連続帯溶融法」を開発した(図7(a)参照)⁽⁸⁾⁽⁹⁾。最初に、高圧水素あるいは窒素ガスの下で金属ロッドを高周波加熱コイルで部分的に溶解させることにより、熔融状態におかれた金属には平衡濃度だけのガスが吸収される。そのロッドを連続的に移動させると、熔融状態で吸収されたガスが凝固に伴い過飽和ガスとなって気孔を形成させる。気孔サイズと気孔率は凝固速度に依存して変化することが知られているが、この凝固速度はロッドの移動速度と比例しているので、ロッドの移動速度を一定に保てば、凝固速度は一定となり、均一な気孔サイズと気孔率をもつロータス金属を作製することができる。このようにして作製された長尺のロータスステンレス鋼の縦および横断面写真を図7(b)に示した。どこをとっても気孔サイズや気孔率が均一であることがわかる⁽⁹⁾。ロータスステンレス鋼の中心部分の気孔は母線に平行に成長しているが、表面付近では斜めに成長している。内部では凝固が下方から上方に進行するのに対し、表面付近では表面での放熱によっても凝固が促進されるため凝

図7 (a) 連続帯溶融法によるロータス金属の作製原理、(b) 連続帯溶融法で作製された長尺のロータスステンレス鋼ロッド。凝固方向に平行な断面と垂直な断面(輪切り)を示した。

固方向は斜めになっている。凝固速度を高めるには高周波加熱コイルの直下にブローを取り付け、雰囲気ガスを固液界面部分に吹き付けるとより効果的である。ロッドの移動速度を変えた実験を行った結果、移動速度つまり凝固速度の増大と共に気孔サイズが減少していることがわかった。このような凝固速度と気孔サイズとの関係は鋳型鋳造法の場合と同じ傾向を示している。

本製法によってステンレス鋼や金属間化合物などの熱伝導率の低い材料でも均一なロータス金属を作製することができる。また、溶解凝固時には坩堝を使用しないために、高融点材料や高純度材料に適用することができるという利点ももっている。しかしながら、溶融部は表面張力によって保持されているため、直径十数 mm のロッドや 25 mm 幅程度の板材に限定されてしまう。

(3) 連続鋳造法

前述の通り、鋳型鋳造法や連続帯溶融法では、作製されるロータス金属のサイズに制限があった。実用生産化のためには均一な気孔サイズや気孔率を有する大きなロータス金属を作製しなければならない。そこで、連続鋳造法を考案した。連続鋳造法はノンポラス鉄鋼や非鉄金属合金の製造に幅広く使われている代表的な大量生産方法であるが、本製法は加圧ガス容器内で限られた空間で連続鋳造を行うため、坩堝とタンディッシュの兼用や接近した加熱部と冷却部の断熱などの、通常の連続鋳造法にはない高い技術が要求される。また、既存のノンポラス金属作製のための連続鋳造法では、凝固収縮により凝固させたインゴットを鋳型内を円滑に移動できるが、ロータス金属の場合には気孔の形成による大きな体積膨張が起こり、凝固させたインゴットを鋳型内で移動させることは困難であると予想される。我々はこの気孔生成による体積膨張を流動性ある溶湯の方に導くことによりこの問題点を解決しロータス金属の作製が可能な連続鋳造法を開発

した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

図 8 に示したように、連続鋳造装置は加圧容器内に設置された加熱溶解部、凝固のための鋳型部および凝固材を連続的に引き出すための移動機構より構成されている。まず、坩堝内の金属素材を高周波加熱コイルで溶解する。坩堝底部には溶湯を引き出すための孔とそこに連結された耐熱材製の鋳型が設けられている。鋳型には予め溶融金属と同素材のダミーバーを挿入しておき坩堝底部からの溶湯の流出を抑えている。金属を溶解し雰囲気ガスから十分にガスを溶解させた後、溶湯を下方に引き出すために、ダミーバーをピンチロールの移動機構で一定速度で連続的に移動させる。このようにして引き出された溶湯は鋳型内で一方向凝固し長尺のロータス金属が製造される。我々の研究室に設置された装置は実験室仕様であるが、断面積 $20 \times 50 \text{ mm}^2$ 程度、長さ 700 mm 程度までのロータス金属を 5~10 分で作製することが可能である。また、長手方向に冷却条件を一定とすることができるため低い熱伝導率を有する材料にも適用可能である。連続鋳造法によって作製されたロータス銅を図 9 に示す。外形は鋳型とはほぼ同形のサイズ・形状をもち、表面は平滑なノンポラススキン層をもっている。断面には、引出方向に並んだ細長い円柱の気孔が多数観察される。引出方向、幅・厚さ方向でいづれも場所に依らず気孔が均一に分布している。

図 10 にロータス銅の平均気孔径の引出速度依存性を示す。引出速度の増加と共に、気孔径は著しく減少してきている。引出速度を増加させると凝固速度が大きくなるので、気孔が微細になることは、鋳型鋳造法および連続帯溶融法の場合と定性的に一致している。また、水素の圧力を高くすると、気孔径が減少するが、この結果はボイルの法則で説明できる。図 11 はロータス銅の気孔率が引出速度に依存せず、一定であり雰囲気の水素ガスの圧力にのみ依存していることを示している。これはボイルの法則とジーベルトの法則によって解釈できる。

図 8 連続鋳造法によるロータス金属の作製装置。

図9 連続铸造法で作製されたロータス銅。作製条件：水素雰囲気ガス圧力1.0 MPa，引出速度10 mm min⁻¹。

図10 ロータス銅の気孔サイズの引出速度依存性。

図11 ロータス銅の気孔率の引出速度依存性。

3. ロータス金属の物性

(1) ロータス金属の強度

これまでに発泡金属や焼結金属のような球状に近い気孔を持つポーラス金属の強度に関する研究は多数行われてきたが、一方向に伸びた気孔をもつロータス金属の強度の研究はほとんど行われてこなかった。そこで、この気孔の形状と強度はどのような関係にあるかたいへん興味深い。水素ガスを用いて作製したロータス鉄の引張強さと気孔率の関係を図12に示す⁽³⁾。引張方向が気孔と平行な場合には引張強さのデータ点は、気孔率が100%のときに0 MPaを表す点を通る直線上にのっている。このことは試験片中に応力集中がほとんど起こらず、気孔の存在に関わらず比強度(単位重量当たりの強度)はノンポーラス金属のそれと同じであることを表している。しかしながら、気孔の成長方向が引張方向と垂直な場合の引張強さはその直線よりかなり低下している。Balshinはポーラス材料の引張強さ σ と気孔率 p の間に次の関係があることを示した⁽¹²⁾。

$$\sigma = \sigma_0(1-p)^K \quad (2)$$

ただし、 σ_0 はノンポーラス材料の引張強さであり、 K は材料内の気孔があるときの応力集中係数であり、応力の最大値を $\sigma_{\max}$ とすると K は $\sigma_{\max}/\sigma$ で表すことができる。平板試料に楕円形の気孔があるときには引張方向に垂直および平行な方向の楕円の径をそれぞれ $2a$ および $2b$ とすると、 $\sigma_{\max}$ は次式で表すことができる。

$$\sigma_{\max} = \sigma(1+2a/b) \quad (3)$$

気孔が引張方向と平行な場合、 b は無限大となり K は1に近づき、垂直な場合は、 $a=b$ となるので K は3となる。図12には式(2)の $K=1$ と $K=3$ の場合を実線で示した。その実線と測定値はよく一致していることから、気孔の成長方向が引張方向と平行の場合には応力集中が起こらず、垂直の場合は応力集中が起こることが示された。

ところで、多くの金属は水素ガスを用いてポーラス化できる。しかしながら、暴爆性・引火性のある水素を用いた製法は量産化には適当ではないと考えられる。そこで、我々は、

図12 水素あるいは窒素ガスを用いて作製したロータス鉄の引張強度の気孔率依存性。

安全なガスである窒素を用いてロータス鉄を作製することに成功した⁽¹³⁾。これには更なる長所があり、窒素で作製したロータス鉄は水素で作製した場合より格段に強度が高いことを見出した。図12には、窒素ガスで作製したロータス鉄の引張強度の測定結果も併せて示した。窒素で作製したロータス鉄では、気孔率が40～50%でも、ノンポラス鉄と同等の強度を示すという興味深い結果が得られた。つまり、「鉄より半分軽くても強度は鉄と変わらない」という結果で、材料研究者の長年の夢である「軽くて強い材料」を創出できたことになる。これは、微量に固溶した窒素原子による固溶強化のためであると考えられる⁽³⁾。

(2) ロータス金属の吸音性

現在、実用化されている吸音材にはグラスウールや発泡アルミニウムなどがあるが、それらはいずれも十分な強度を保持していない。吸音材に軽量性のほかに強度が付与されるならば、用途はさらに拡大するものと期待される。Xie らによってある程度の強度を有するロータス金属は優れた吸音性を示すことが明らかにされた⁽¹⁴⁾。図13に示すような定常法によって開放気孔をもつロータス銅の吸音率 α_0 が測定された。単一周波数の音が音響管の右端のスピーカーから発せられると入射音波と反射音波との干渉によって定常波が引き起こされ、これを測定することによって α_0 を求めることができる。125 Hz から 4 kHz の周波数の範囲でロータス銅の気孔径、気孔率および試料の厚さの関数として α_0 を測定した結果、 α_0 は気孔径の減少と共に増加し、気孔率の増加と共に増加し、厚さの増加と共に増大することがわかった。ポラス材料の吸音性には気孔内壁の空気の粘性抵抗が重要な役割を果たしているが、上の結果はいずれも気孔内壁の面積が増大すると吸音性が増えることを示している。すなわち、微細気孔内の音が伝播するときに振動が熱エネルギーに変換されることによって吸音が生じる。

図14には、材料の厚さ 20 mm の 3 種の異なる吸音材の吸音特性を示した。閉鎖気孔を有する発泡アルミニウム自体は吸音性を示さないで、発泡アルミニウムの壁にクラックを生じさせて気孔同士が空間的に連結するように圧延加工を施さなければならない。気孔率も違うので、3 者を直接比較す

図13 吸音率測定装置の模式図。

ることはできないが、ロータス金属は気孔率が低くても市販吸音材と同等の吸音特性を有していることがわかった。

(3) ロータス金属の熱伝導率および電気伝導率

図15に定常法によって測定された気孔率40%ロータス銅の有効熱伝導率を示す。また、比較のため、熱回路モデルにより解析的に計算された有効熱伝導率の気孔率依存性、有限要素法による数値計算によって計算された有効熱伝導率の気孔率依存性を示す。ここで、それぞれの有効熱伝導率は母材の熱伝導率で規格化されている。有効熱伝導率は、引張強度

図14 厚さ 20 mm の 3 種類の材料の吸音率の周波数依存性。

図15 ロータス銅の有効熱伝導率の気孔率依存性。

これまでに研究されてきたロータス金属の特徴をまとめてみると、気孔径は数 μm から 10 mm 程度であり、気孔の方向を自由に制御可能、気孔率は最大 70% 程度であり、気孔に直進性があり、気孔サイズが比較的均一であり、閉鎖気孔内はガスが充填されている。従来の発泡金属や焼結金属に比べて強度に優れ、内部摩擦が大きく、制振性に優れていることなどが挙げられる。現在、ロータス金属の機械的性質、疲労特性、塑性加工性、溶接性、弾性的性質、熱伝導、電気伝導、熱膨張、耐腐食性をはじめとする基礎的研究を系統的に行っている⁽⁶⁾。このようにロータス金属は強さを備えているばかりではなく吸音性やエネルギー吸収性にも優れている。最近、優れた制振性を利用したポラス銅を用いたゴルフパターが国内のスポーツメーカーから発売された。打感がソフトなことが特徴である⁽⁶⁾。金属を用いた人工骨や人工歯根⁽¹⁷⁾も開発中である。チタンやステンレス鋼の無垢材料でできた人工歯根や人工骨は、重さが本物の骨の 3~5 倍あるほか周囲の骨とうまく結びつかない場合があり、時間が経過すると固定部が緩みひどい痛みや感染症の原因になる。それをロータス金属にすると骨組織が孔のなかに侵入するのでしっかりした固定ができる上に、人工歯根の場合、線維芽細胞による咬合力に対する緩衝作用が期待でき天然歯に類似のものを作ることができる。また、ロータス金属は無垢の金属に比べて表面積が数百倍にもなるので、冷却装置(ヒートシンク)の小型化が可能になる⁽¹⁸⁾。パソコンの中央演算装置(CPU)の冷却や、自動車のエンジンやモーターの回転を制御する装置(インバーター)のヒートシンクに使える可能性がある。航空機エンジンの燃焼器の冷却パネルにこのロータス超合金を用いる試みも行われており、従来品よりも穿孔が簡単で格段に製造コストを低減できる長所がある。以上のようにロータス金属は基礎と応用の分野でさまざまな可能性を秘

- (1) L. J. Gibson and M. F. Ashby: Cellular Solids, Cambridge University Press, Cambridge, (1997).
- (2) S. K. Hyun, K. Murakami and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng., **A299**(2001), 241-248.
- (3) S. K. Hyun, T. Ikeda and H. Nakajima: Sci. Tech. Adv. Mater., **5**(2004), 201-205.
- (4) V. I. Shapovalov: Mater. Sci. Forum, **215-216**(1996), 485-489.
- (5) S. Yamamura, H. Shiota, K. Murakami and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng., **A318**(2001), 137-143.
- (6) H. Nakajima: Prog. Mater. Sci., **52**(2007), 1091-1173.
- (7) T. Ikeda, M. Tsukamoto and H. Nakajima: Mater. Trans., **43**(2002), 2678-2684.
- (8) H. Nakajima, T. Ikeda and S. K. Hyun: Adv. Eng. Mater., **6**(2004), 377-384.
- (9) T. Ikeda, T. Aoki and H. Nakajima: Metall. Mater. Trans. A, **36A**(2005), 77-86.
- (10) S. K. Hyun, J. S. Park, M. Tane and H. Nakajima: Porous Metals and Metal Foaming Technology, ed. by H. Nakajima and N. Kanetake, Japan Inst. Metals, Sendai, Japan, (2006), 211-214.
- (11) J. S. Park, S. K. Hyun, S. Suzuki and H. Nakajima: Acta Mater., **55**(2007), 5646-5654.
- (12) M. Y. Balshin: Doklady Akad. Sci. USSR, **67**(1949), 831-835.
- (13) S. K. Hyun and H. Nakajima: Mater. Trans., **43**(2002), 526-531.
- (14) Z. K. Xie, T. Ikeda, Y. Okuda and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng., **A386**(2004), 390-393.
- (15) T. Ogushi, H. Chiba, H. Nakajima and T. Ikeda: J. Appl. Phys., **95**(2004), 5843-5847.
- (16) M. Tane, S. K. Hyun and H. Nakajima: J. Appl. Phys., **97**(2005), 103701-103705.
- (17) Y. Higuchi, Y. Ohashi and H. Nakajima: Adv. Eng. Mater., **8**(2006), 907-912.
- (18) T. Ogushi, H. Chiba and H. Nakajima: Mater. Trans., **47**(2006), 2240-2247.

中嶋英雄

★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1977年 東北大学大学院工学研究科博士上課程修了
1977年 米国レンスレー工科大学博士研究員
1980年 東北大学金属材料研究所助手
1989年 東北大学金属材料研究所助教授
1992年 岩手大学工学部教授
1996年 大阪産業科学研究所教授，現在に至る

専門分野：ポーラス材料学，材料物性，材料プロセス
溶解凝固に伴う気孔制御や拡散に伴う空孔制御による
ポーラス材料の製法開発，物性研究，産業応用開発

★★★★★★★★★★★★★★★★★★

多根正和

玄 承均

鈴木進輔