

ロータス型ポーラス金属

Lotus-type Porous Metals

中嶋英雄 大阪大学 産業科学研究所 教授
Hideo Nakajima

1 はじめに

工業用バルク素材のほとんどすべては、粉末冶金焼結法や溶解・鋳造法によって製造されている。その際に生成される多孔質は、その後の成形加工、圧延プロセスにおいてクラックの発生源になるなどの理由によってそれぞれの材料の機械的性質をはじめとする機能的性質を著しく損なわせる有害なものとして扱われてきた。それらの製造プロセスにおいて、充填率の高い、高密度の材料を製造することが高性能製品には不可欠の条件であった。もし機械的強度に優れた多孔質材料ができれば、軽量化構造材料、輸送機器材料等として、また、多孔性、巨大表面を利用したフィルター、電極材料などへの広範な種々の用途が開けてくることになる。このように、既存の金属材料をポーラス化することによって付加価値の高い機能性金属材料を開発して行くことは、まさに時代の要請に適合したものと言えよう。

ところで、このような多孔質材料は決して目新しいものではなく、木材、骨、葉や茎などの天然材料からハニカム・フォーム、食品のような人工材料に至るまで我々の身の周りには実に多くの多孔質材料が存在する。我々の体内に内蔵されている大腿骨、脛骨、椎骨などは、その外殻は緻密骨、中心部は多孔質の海綿骨から構成されている。椎骨と椎骨の間の関節や長い骨の両端のような部位ではこの構造をとることにより骨の重量を最小にし、荷重支持面積を大きく（従って関節にかかる応力を小さく）することができる¹⁾。この海綿骨が存在することで最小限必要な機械的性質を維持しながら、重量が軽減されている。このような生体材料1つをとってみてもたいへん頭腦的な先端材料設計がなされている。筆者らのような金属材料や無機材料を扱っている研究者も自然界、特に生体材料に学ぶべきところが大きいと考えられる。

従来、金属中に鋳造むらとしてできる気泡や空隙は強度を低下させる欠陥と見なされていた。しかし、筆者らは意識的

にガスを加え気泡（ポア）を繊維のように一方向に揃えることによって軽量な、しかも、ポア成長方向に強いポーラス金属を作製することが可能とした。これまで欠陥扱いされてきた気泡を意識的に金属中に取り込むというものである。筆者らはこのようなポーラス金属の創製、物性研究から開発研究に至るまでの広範な研究を行っているので、ここではそのポーラス金属の作製原理や機械的性質、内部摩擦などについて概略を解説しよう。

2 断面形状の重要性

前章で「気泡（ポア）を繊維のように一方向に揃える」ことを強調したが、ここでは断面形状が種々の負荷に対していかに重要であるかを紹介する²⁾。力学的な効率率は、しばしば材料と形状をうまく組み合わせることによって得られることが知られている。一般に、部材が受ける力は軸方向力（引張りを受ける棒、圧縮を受ける柱）、曲げ力（はり）、トルク（回転軸）のいずれかである場合が多い。図1にこれらの負荷様式をそれによく耐える形状とともに示す。これから明らかのように、材料と形状の最良の組み合わせは負荷様式に依存する。まず、軸方向引張りでは横断面の面積だけが重要で、断面形状は問題にならない。断面積が同じならばどんな形状でも同じ荷重を支えることができるからである。ところが、曲げ変形では事情が異なる。中空のはりやI字形は同一断面積をもつ中実はりよりもたわみにくい。ねじり変形においても最適断面形状が存在し、例えば、円管は中実棒やI字形はりよりもたわみにくい。このような断面形状による性能の違いは歴然としており、ポーラスであるがゆえに強度が増すことも十分考えられることである。

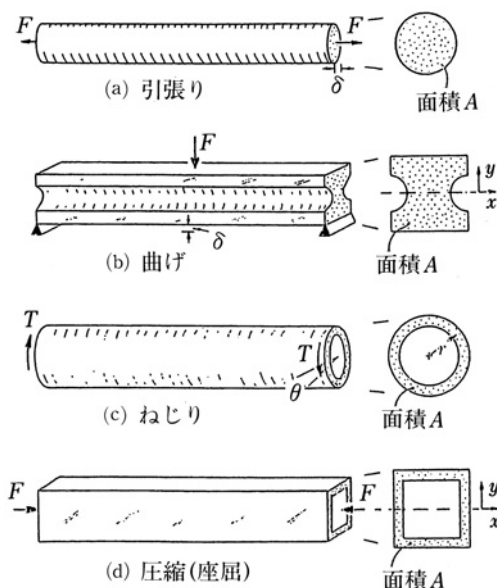


図1 よく使われる負荷様式
(a) 軸方向引張、(b) 曲げ、(c) ねじり、
(d) 軸方向圧縮（座屈を起こす）²⁾

3 従来の多孔質金属の作製方法

一般に、従来のポーラス金属の製造法としては、鋳造法、メッキ法、粉末冶金法、スパッタ堆積法等の方法が開発されている。紙面の制約からここでは2つの例を紹介しよう。鋳造法の1例として神鋼鋼線工業株式会社で製造しているアルポラスを紹介する。溶融アルミニウムの中に増粘剤を加えて発生する水素気泡の浮上脱泡を阻止し、気泡を安定化させる。その後、溶湯中にチタン水素化物を混入させて、水素気泡を発生させ冷却凝固させて発泡アルミニウムが製作される。これらは、吸音材、建材、電磁波シールド材に使われている。

メッキ法の1例として住友電工株式会社製造のセルメットを挙げることができる。ポリウレタンフォームの骨格の表面にグラファイト等を化学的方法によりコーティングし、これを陰極とする。電解浴槽内において、この陰極にニッケル等をメッキした後、ポリウレタンフォームを焼成除去してポーラス金属を作製する。この材料の十分な機械的強度は期待できないが、巨大表面利用して電池電極材料に使われている。

これらはいずれも「発泡金属」と呼ばれる多孔質金属で、ポアの方向制御やポアサイズの制御などが難しくポアがランダムに分布するという共通点があり、機械的強度が弱いという欠点を有するために、用途が限定されているのが現状である。

4 ロータス型ポーラス金属の作製法

これまでに述べた従来の作製方法と異なって本稿で解説す

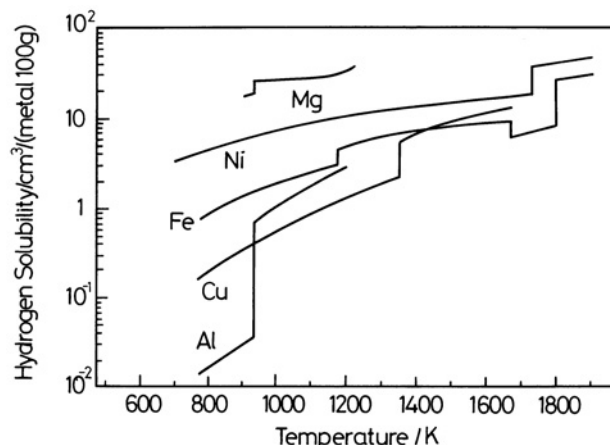


図2 各種純金属の水素溶解度（水素圧：101325Pa）⁵⁾

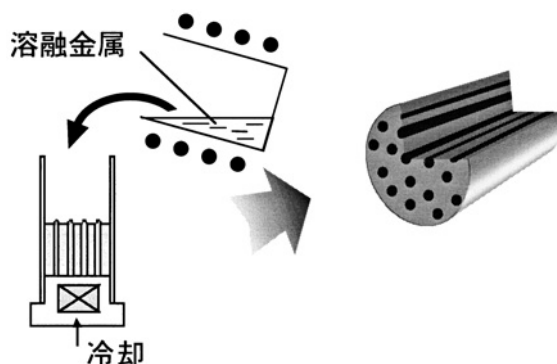


図3 ロータス型ポーラス金属の作製原理

るポーラス金属の作製原理は、溶融状態からの一方向凝固時における過飽和ガス原子の析出に伴って気泡を金属内に一方向に生成させるものである。すなわち、溶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解度が小さい場合、凝固時に固溶しきれないガス原子が気泡（ポア）を形成することを利用している^{3,4)}。図2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⁵⁾。いずれも温度上昇とともに増加する。融点における溶解度の不連続的増加は、凝固の際の多量のガス放出を意味し、ガスポロシティの生成原因となる。特に、固・液相における溶解度差の大きいMg、Ni、Fe、Cuなどは気泡が生成しやすい。これらの水素溶解度差を利用して、さらに、図3のように一方向凝固を行わせることで気泡（ポア）に方向性をもたせることができる。この結果、ロータス（レンコン）形状ポーラス金属を創製することができる。

図4のように、ハース（鋳型）に水冷部を設けて流し込んだ溶融金属を下方から、あるいは、側面から一方向凝固させるとポアの成長方向はそれぞれ下から上へ向かう一方向性多芯状構造に、あるいは、円周から中心に向かって放射状構造になる。このようなポアの形態制御によって、さまざまなポーラス金属を作製することができる。特に（a）のように下方

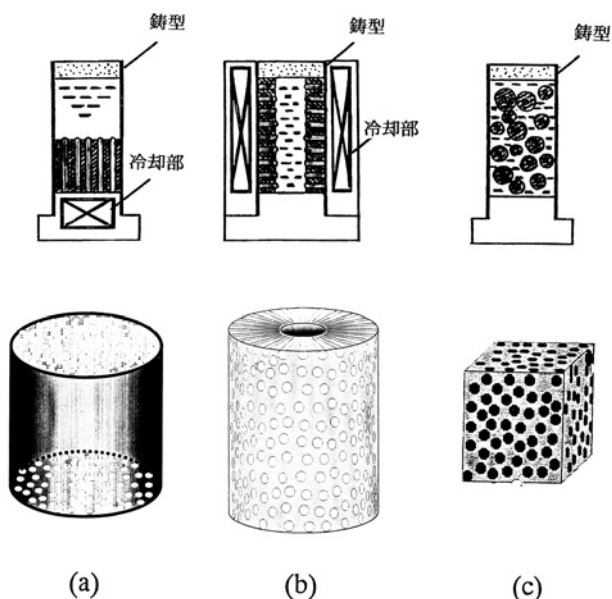


図4 ロータス型ポーラス金属のボアの形態
(a) 一方方向性ボアをもつポーラス金属
(冷却部が底面に設置された場合)
(b) 放射状ボアをもつポーラス金属
(冷却部が円筒側面に設置された場合)
(c) ランダムな球状ボアをもつポーラス金属
(特定した冷却部が設置されていない場合)

から冷却凝固させたものはレンコン (lotus root) に似た孔の形状を示すので、ここではロータス型ポーラス金属と呼ぶことにする。本製造方法によるポーラス金属は方向、ボアサイズ、ポロシティ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、焼結金属などとは全く異なり際だった特徴を有している。これらのボア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・圧力、凝固時のガス圧力などが挙げられる^{6, 7)}。

実際に、ポーラス化できる金属系は、水素雰囲気では、鉄、ニッケル、アルミニウム、銅、マグネシウム、コバルト、タングステン、マンガン、クロム、ベリリウム、チタンとそれらの合金であり、酸素雰囲気では、銀、金とその合金である。図5には一方方向性多芯状のボアをもつロータス型ポーラス銅の横断面および縦断面の光学顕微鏡による観察写真を示した。これまでに筆者らは、酸素を用いてポーラス銀や金、水素を用いて上述の種々のポーラス金属の作製を行なった。しかしながら、これらのポーラス金属を大量に製造するのに水素混合ガスを用いるのは危険が伴うとの指摘があり、水素の使用は実用化に向けた障害の1つであった。そこで、筆者らは検討を重ねた結果、窒素で鉄、鉄合金、ステンレス鋼、鋳鉄およびニッケルなどの金属をポーラス化することに成功した⁸⁾。図6にはこのようにして作製したロータス型ポーラス鉄、ニッケル、ステンレス鋼、鋳鉄の光学顕微鏡観察による断面写真を示した。このような爆発性のない窒素系ガスある

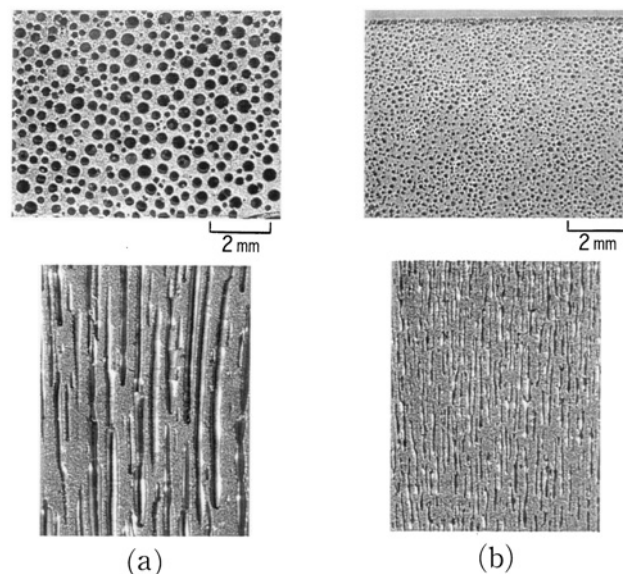


図5 ロータス型ポーラス銅の横断面 (写真上) および縦断面 (写真下) の光学顕微鏡写真
(a) 圧力0.4MPa、ポロシティ45%
(b) 圧力0.8MPa、ポロシティ37%

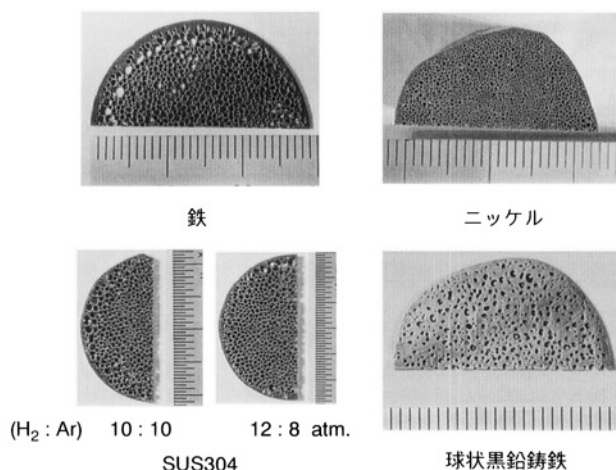


図6 ロータス型ポーラス鉄、ニッケル、ステンレス鋼、鋳鉄の光学顕微鏡観察による断面写真 (ただし、本写真中のポーラスSUS304は水素で作製したもの)

いは爆発しない微量の水素を含有した混合ガスを用いることによって大きなサイズのポーラス金属の作製が可能になる。さらに、連続 casting 製造方式を採用すれば、長尺の棒状、円筒状、板状のポーラス金属を生産することができる⁹⁾。

5 ロータス型ポーラス金属の引張試験¹⁰⁻¹⁴⁾

ロータス型ポーラス金属中のボアは直線的で指向性があることが特徴であるが、このボアの向きと強度はどのような関係にあるかたいへん興味深い。そこで、試験片をボアの成長方向と平行あるいは垂直になるように切り出し、引張強度の

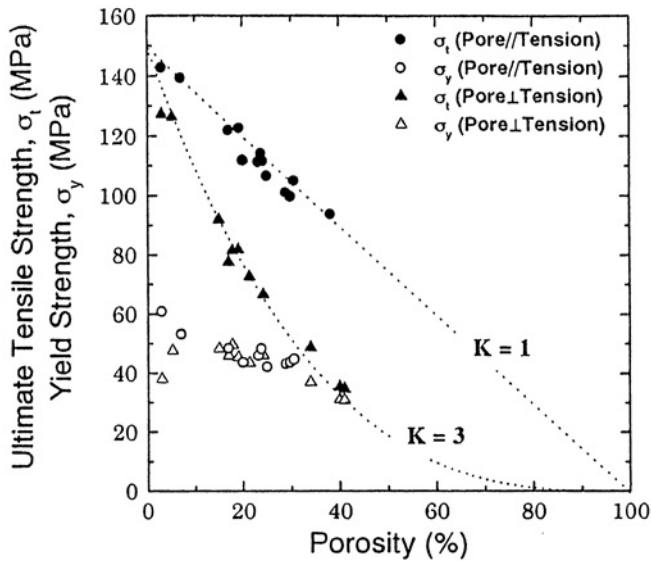


図7 引張強度および降伏強度の異方性と式(1)によるフィッティング

異方性を調べた。

0.2%耐力および引張強さとポロシティの関係を図7に示す。引張方向がポアと平行な場合、耐力と引張強さのデータ点は、ポロシティが100%のときに0MPaを表す点を通るそれぞれの直線上にのっている。このことは、引張方向がポアと平行な場合には試験片中に応力集中がほとんど起こらず、ポアの存在に関わらず比強度はノンポーラス金属と同じであることを示している。

引張方向がポアの成長方向と垂直の場合、引張強さは引張方向がポアと平行な場合に比べてかなり低い。0.2%耐力はポロシティが10数%よりも大きな範囲では平行な場合とほぼ同じであるが、約5%以下ではポロシティの増加と共に大きくなる。ポロシティが非常に低いときの0.2%耐力が平行な場合のそれよりも小さいのは、降伏応力が結晶方位に依存するためであると考えられる。引張強さ、耐力ともに、ポア径には依存しない。

Balshin¹⁵⁾は、ポーラス材料の強さとポロシティの間に次の関係があることを示した。

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

ここで、Kは材料内にボイドがあるときの応力集中係数であり、ボイドの形と方向に依存し、次式で定義される。

$$K = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma} \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_{\max}$ は応力の最大値である。図8に示すように、平板に楕円形のボイドがあるときには、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、 $\sigma_{\max}$ は次のように表される。

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

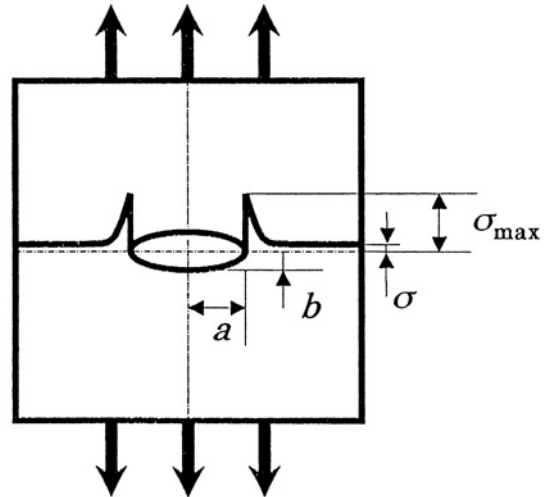


図8 試料における楕円孔付近の応力集中

ポーラス材料で円柱状ポアが引張方向と平行な場合には、bは無限大となりKは1に近づき、応力集中は生じない。この時、(1)式は次のように書き換えられる。

$$\sigma = \sigma_0 (1-p) \quad (4)$$

円柱状ポアが引張方向に垂直な場合には、aはbと等しいのでKは3の値をとる。従って、引張強さは次式で与えられる。

$$\sigma = \sigma_0 (1-p)^3 \quad (5)$$

図7に破線で示した(4)式と(5)式の関係は測定結果とよく一致している。このことから、(i)ポアの成長方向が引張方向と平行な場合には応力集中が生じないこと、および(ii)ポアの成長方向が引張方向と垂直な場合の引張強さは応力集中によって低下し定量的に予測できることが明らかとなった。(4)式と(5)式からわかるように、引張強さはポロシティだけの関数であり、ポアの直径には関係しない。

また、窒素ガスを用いて作製したロータス型ポーラス鉄の引張り強度は水素を用いたポーラス鉄に比べて強度が増大する。これは窒素による固溶強化のためであると考えられる。従来、鉄は(1)重い、(2)たたくとうるさい、(3)さびるの三点が鉄の難点とされているが、今回のポーラス化で前者二点は解決される。

6 ロータス型ポーラス金属の圧縮試験

圧縮試験に関してもポアの成長方向の違いによる異方性が生じるのであろうか。図9には、ノンポーラス銅、ポアの成長方向と圧縮方向が平行の場合、垂直の場合の圧縮応力-歪み曲線を示した。ポアの存在によって、また、ポロシティの増加と共に圧縮応力は低下することが見出された。しかも、

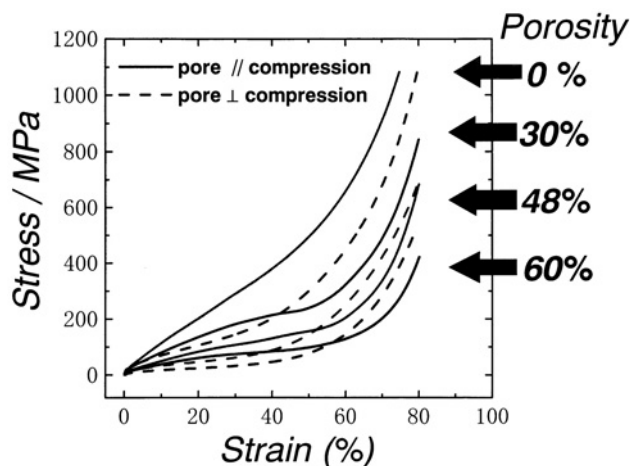


図9 ロータス型ポーラス銅の圧縮応力-歪み曲線

同一のポロシティをもつ試料でもボア方向によって圧縮応力が異なることが明らかになった。

それぞれの圧縮変形における試料の断面観察を行った結果を図10に示した。まず、ボアの成長方向と圧縮方向が平行の場合、圧縮変形率が50%程度になると、座屈現象が起きている。ボアの成長方向と圧縮方向が垂直の場合、30%程度の圧縮でも円形ボアは扁平になり、その後、ポロシティの増加とともにボアがつぶれていくことが観察される。この場合、座屈は認められない。80%の圧縮でほぼ完全に緻密化してしまっている。以上のことから、圧縮強度のポロシティ依存性は次のように考えることができる。まず、低歪み領域では応力集中の起こらない平行の場合の圧縮強度が垂直の場合よりも高い。歪みの増大とともに、平行の場合、座屈現象が見られ強度は低下してくる。高歪み領域では、垂直の場合のボアはつぶれやすいので、より速く緻密化が進行し、それによって圧縮強度が平行の場合よりも急激に増大していく。このように、圧縮の場合、応力集中、座屈、緻密化などが起こることによって圧縮強度のポロシティ依存性を説明することができる。

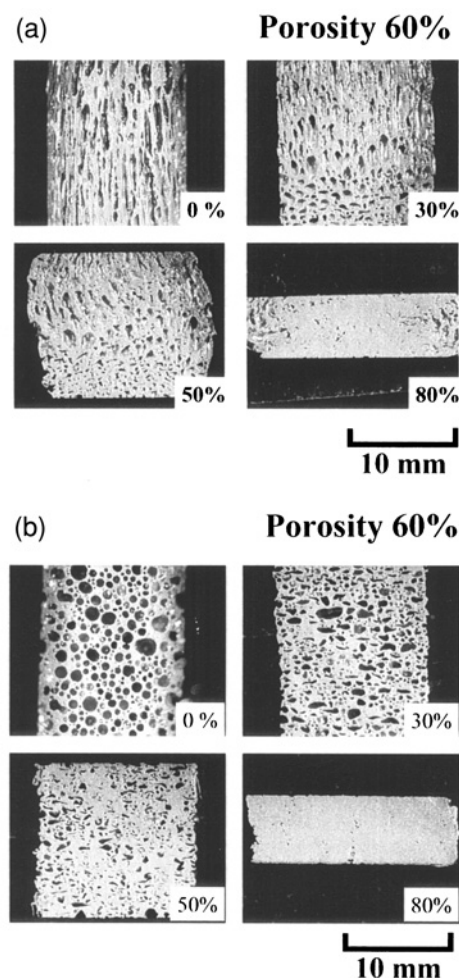


図10 ポーラス銅の圧縮変形における試料断面観察写真
(a) ボア成長方向と圧縮方向が平行の場合
(b) ボア成長方向と圧縮方向が垂直の場合

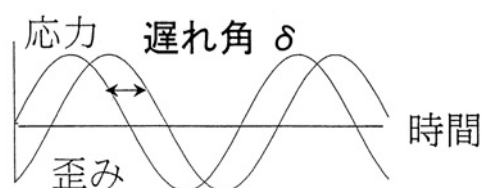


図11 応力と歪みの関係

7 ロータス型ポーラス金属の内部摩擦

ポーラス金属の制振性を調べるために内部摩擦の測定を行った^{14,16)}。高い減衰能を有する金属材料の内部摩擦を測定するために強制振動法が用いられた。この方法は試験片に加える応力と歪みの位相の差を測定して内部摩擦を換算する方法である。この方法は、非常に大きな内部摩擦を精度よく測定できること、測定周波数を任意に変化させることができることなどの利点をもっている。測定では図11に示すような正弦波関数でねじり振動を試験片に与え、試験片のねじり角

度を測定しこれら2つの正弦波の間の位相を0.01度の分解能で測定した。内部摩擦 Q^{-1} は次式に従って計算することができる。

$$Q^{-1} = -\tan \delta \quad \text{..... (6)}$$

ここで、 δ は応力と歪みの位相差である。内部摩擦の測定は真空中で行ない、室温から1073Kまでの温度範囲で測定した。

ロータス型ポーラス銅インゴットから図12の左下に示したように試験片を切り出した。その内部摩擦の温度依存性の結果を図12に示した。図から明かなように、内部摩擦は

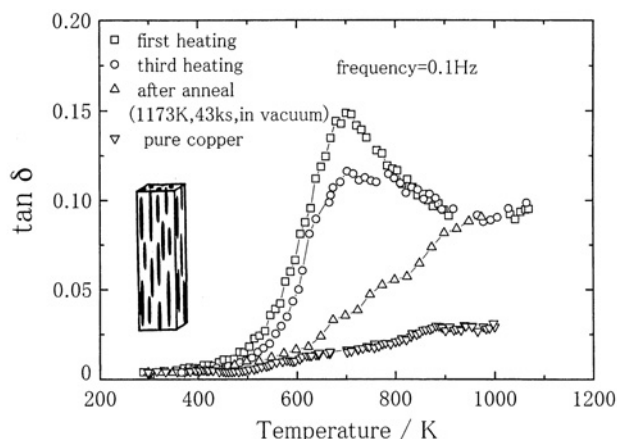


図12 ポア成長方向に切り出したロータス型ポーラス銅の内部摩擦の温度依存性

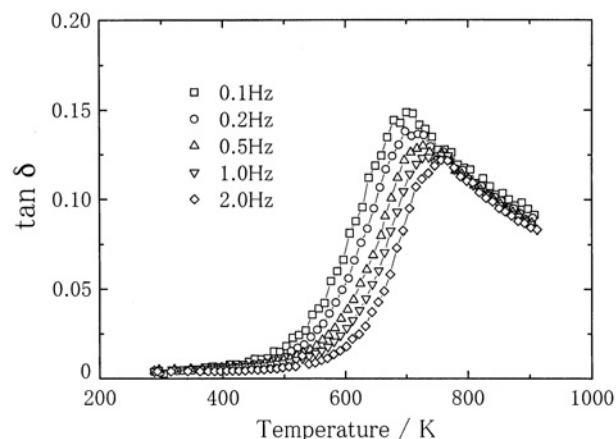


図14 クローズドポアのロータス型ポーラス銅の内部摩擦の周波数依存性

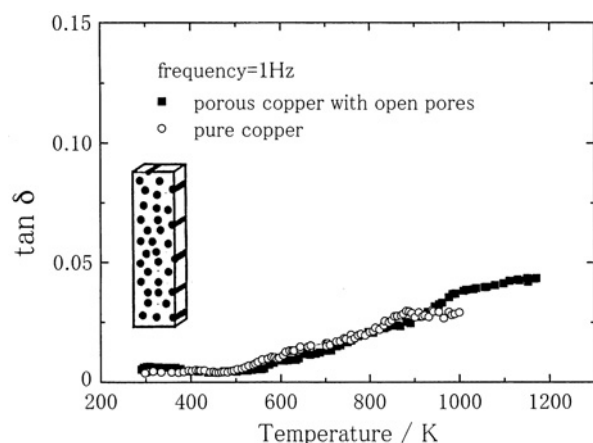


図13 オープンポアのロータス型ポーラス銅の内部摩擦の温度依存性

473K以上で徐々に増加し673K付近で最大値を示した。さらに温度を上げると内部摩擦は低下し973K以上で再び増加する。673K付近の内部摩擦ピーク値は0.14程度の大きなものでFe-C合金のスネークピークのなんと100倍も大きいものである。

この試料を真空中で加熱冷却しながら測定すると、測定回数が増加すると共に内部摩擦ピーク値が低下した。これはポア内部に充填されていた水素が真空加熱中に拡散によって外部に放出するためであると考えられる。このことを確かめるために、1173Kの真空中で12時間アニールした試験片の内部摩擦を測定すると673K付近の大きな内部摩擦ピークはほとんど観察されなくなった。従って、673K付近の内部摩擦ピークは内部の水素ガスに関係したものであると言える。

図13の左に示したような試験片のポアはすべて開口（オープン）ポアでありポア内に水素は充填されていない。この試験片の内部摩擦を測定すると、図13のようになる。このオープンポアをもつ試験片の内部摩擦の温度依存性は、ノンポーラス銅のそれと類似している。この実験結果はポーラス

銅の大きな内部摩擦がポアの内部に存在する水素ガスによるものであることを示している。

673K付近の大きな内部摩擦ピークは測定周波数を高くすると、図14に示したように、そのピーク温度が高温側でシフトすることが見いだされた。ピークの周波数依存性からピークの活性化エネルギーは 140kJmol^{-1} と見積もられた。これらの結果から水素がポアを形成して局所的な歪み異方性を保ちながら拡散していく可能性があると考えられる。

以上の結果から、773K程度までの使用温度であれば、ポーラス銅は安定して高い減衰能を示す材料であることが明らかになった。さらに、周波数を数倍変化させても内部摩擦は10数度変化しただけであることから、幅広い周波数領域で安定に制振性を示すことがわかった。

8 終わりに

筆者らのグループで作製したロータス型ポーラス金属の特徴をまとめてみると、

- (1) ポアサイズの直径は数 μm から10mm程度である。
- (2) ポアの方向を自由に制御可能である。
- (3) ポロシティは最大80%程度である。
- (4) ポアに直進性がある。
- (5) ポアサイズが比較的均一である。
- (6) 閉口ポア内にはガスが充填されている。
- (7) 従来の発泡金属や焼結金属に比べて強度に優れている。
- (8) ポア内壁表面への窒化、浸炭処理で鉄鋼を強化できる。
- (9) 内部摩擦が大きく、制振性に優れている。
- (10) ポアが結晶粒界移動を阻止するピンニングサイトになる（高温強度保持に有効）。

などが挙げられる。現在、これらのポーラス金属の機械的性質、疲労試験、塑性加工性、内部摩擦、弾性的性質、熱膨張をはじめとする基礎的研究を系統的に行っている。また、本

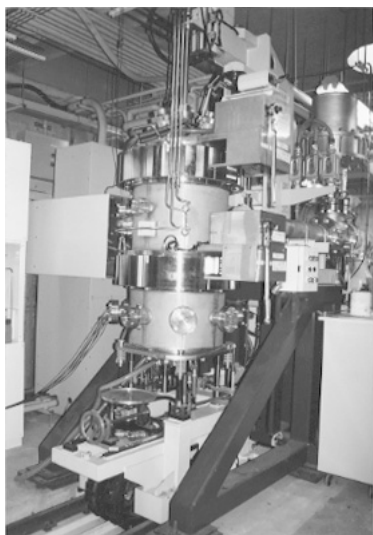


図15 10kgの製造能力をもつロータス型ポーラス金属作製装置の外観(るつぼ溶解方式)

稿では触れなかったが、金属のポアの形成に及ぼす合金元素の影響について新しい知見が得られつつある。合金化によって熱伝導が変われば凝固速度が変化し、ポアの成長に影響する。また、合金元素の添加によってガス原子の(主に効いてくるのは)拡散の易動度に影響しそのことがポアの成長に関係してくる。合金化により熔融金属の粘性が変化すれば、凝固過程にも影響することも考えられる。凝固時のデンドライトなどの組織形成がポア生成にどう影響するののかも重要な課題である。ロータス型ポーラス金属の製品化に対して、この材料の量産化および塑性加工・成型性が今後の重要な課題である。現時点では、筆者らの研究室に設置された装置で10kg程度のロータス型ポーラス金属を作製することができる(図15参照)。平成13年5月には従来のるつぼ溶解方式ではない方法でロータス型ポーラスチタンを作製するための装置が完成する。

これまで材料研究者は溶解による、あるいは熱処理による組織制御を重要視してきた。実際、同じ組成の合金でありながら、熱的变化や変形を通して組織を変化させることによって、要求条件を満たす材料性能をそれなりに確保してきた。しかし、これまで述べてきたように、ポアが材料特性に及ぼす影響も無視できないことを考えるならば、従来の組織制御と同様に、いかにポア形態の制御を行うかによって従来気づかなかった新しい材料特性が見出される可能性が大きい。

ここで述べたロータス型ポーラス金属を実用に供する場合、ポア自身を利用する場合とポーラス金属特有の軽量性を利用する場合とに別けることができる。上述の特徴を生かして、電池電極材料、生体医療材料、フィルター、流体軸受け、熱交換器、自動車などの軽量化各種機械部品などへの応用を

めざした開発研究が期待できる。このようなポーラス金属は材料科学の基礎と応用の両面で21世紀前半に大いなる新展開が期待できる素材になると信じている。

本研究は文部省科学研究費・基盤研究A(課題番号09355025)および日本鉄鋼協会平成9年度重点研究によって行われたものである。本稿で紹介した筆者らによる研究は、大阪大学産業科学研究所・村上健児講師、太田健一助手、池田輝之助手、大学院生玄丞均氏との協同研究によってなされたものである。

参考文献

- 1) L. J. Gibson and M. F. Ashby : Cellular Solids, Cambridge University, Cambridge, UK, (1997)
- 2) M. F. Ashby, 金子純一, 大塚正久訳: 機械設計のための材料選定, 内田老鶴圃, (1997)
- 3) 中嶋英雄: 特開平10-88254.
- 4) 中嶋英雄: 特願平10-227624.
- 5) 鋳物便覧(改訂4版), 日本鋳造工学会編, 丸善, (1996)
- 6) 中嶋英雄: インターマテリアル, 12 (1999), 37; 生産と技術, 51 (1999), 60.
- 7) 中嶋英雄: 機能材料, 20 (2000), 17; 高温学会誌, 26 (2000), 95.
- 8) 中嶋英雄: 特開2000-104130.
- 9) 中嶋英雄: 特開2000-239760.
- 10) S. Yamamura, Y. Shiota, K. Murakami and H. Nakajima : Mater. Sci. and Eng., A, (in press).
- 11) S. K. Hyun, Y. Shiota, K. Murakami and H. Nakajima : Proc. of Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations'99 (JIMIC-3), ed. by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, Jpn. Inst. Metals, (1999), 341.
- 12) 中嶋英雄, 玄丞均, 村上健児: 伸銅技術研究会誌, 39 (2000), 207.
- 13) S. K. Hyun, K. Murakami and H. Nakajima : Mater. Sci. and Eng., A299 (2000), 241.
- 14) H. Nakajima, S. K. Hyun, K. Ohashi, K. Ota and K. Murakami : Colloids and Surfaces A179, (2001), 209.
- 15) M. Yu. Balshin, Doklady Akad. Sci. U.S.S.R., 67 (1949), 831.
- 16) 太田健一, 大橋憲, 中嶋英雄: 伸銅技術研究会誌40 (2001), (印刷中).

(2001年3月21日受付)