

一方向気孔を有するポーラス金属の物性評価

Evaluation of Physical Properties of Porous Metals with Unidirectional Pores

大阪大学 産業科学研究所
教授

中嶋英雄

Hideo Nakajima

同上 助教

多根正和

Masakazu Tane

大阪大学 接合科学研究所
教授

中田一博

Kazuhiro Nakata

大阪大学 工学研究科
教授

藤本慎司

Shinji Fujimoto

京都大学 工学研究科
准教授

市坪 哲

Tetsu Ichitsubo

石川島播磨重工業(株)
部長

田中 徹

Toru Tanaka

産業技術総合研究所
主任研究員

山田康雄

Yasuo Yamada

1 はじめに

ポーラス金属は軽量であるだけでなく、衝撃エネルギーの吸収、流体の透過、熱伝導や電気伝導などに特異な性質を持ち、その応用範囲はますます広がりつつある。過去数十年にわたって様々なポーラス金属製造法が開発されており、これらには、ガスによる液体金属の発泡、粒子充填層への液体金属の含浸、三次元の網目構造を持つウレタン樹脂基材への金属の付着、粉末の焼結、スパッタリングなどがある。ポーラス金属の特性は、材料中に占める気孔の体積分率だけでなく、気孔配列の規則性や方向性、個々の気孔の形状などに依存し、特性に応じて様々な分野で利用されている¹⁾。

著者らは、熔融金属と固体金属におけるガス原子の溶解度差および一方向凝固法を利用し、方向性気孔を有するロータス型ポーラス金属を作製し、その物性データベースの構築を目的としてその機能的特性評価を行ってきた²⁾。このポーラス金属の作製方法では、熔融金属における水素溶解度が大きく、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泡を形成することを利用している。Cu, Fe, Ni, AlやMgなどの代表的な金属の水素標準気圧中の水素溶解度は、いずれも温度上昇と共に増加するが、融点において溶解度は凝固と共に急激に減少し凝固の際には多量ガスが放出され気孔形成の原因となる。特に、固・液相における溶解度差の大きいCu, Mg, Ni, Feなどは気孔が生成しやすい³⁾。これらの水素溶解度差を利用して、Fig.1のように熔融金属を一方向凝固させることで、気孔に方向性をもたせることができる。本稿では、一方向に気孔のそろったロータス型ポーラス金属の各種物性の測定結果とその発現機構の概略を紹介する。

2 ロータス金属の弾性率

Fig.2に超音波共鳴法に電磁超音波共鳴法を組み合わせた手法により測定したロータスマグネシウムのヤング率の気孔率依存性を示す⁴⁾。 $E_{//}$ と $E_{\perp}$ はそれぞれ気孔の長手方向に平行および垂直な方向のヤング率である。 $E_{\perp}$ は気孔率の増加に対して急激に減少するのに対して、 $E_{//}$ はほぼ線型的に減少する。これは気孔に垂直な方向の引張では気孔近傍に応力

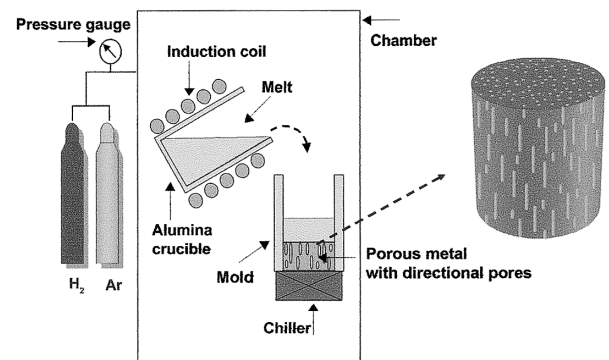


Fig.1 Fabrication principle of lotus-type porous metals

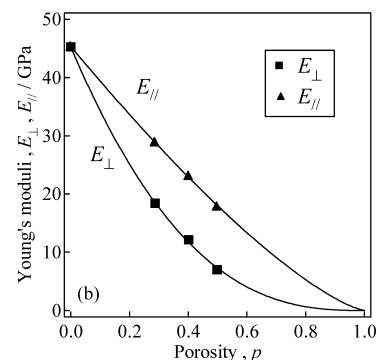


Fig.2 Porosity dependence of Young's modulus of lotus magnesium, $E_{//}$ and $E_{\perp}$

集中が起こるが、平行方向の引張では応力集中が起こらないためである。また、ロータスマグネシウム、ロータス銅、ロータス鉄の弾性率を系統的に研究した結果、ロータス金属の弾性率と気孔率の間には次式の関係が成り立つことが明らかとなった；

$$M = M_0(1-p)^m \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 M_0 はノンポーラス材の弾性率、 m は負荷方向および母材の弾性率に依存する指数である。気孔に平行な方向においては、 $m \approx 1$ である。これは、ヤング率は気孔率の増加に伴ってほぼ線形的に減少することを意味する。また、気孔に垂直な方向では、 $m \approx 2.3-2.7$ であり、気孔率に増加に伴って急激にヤング率が減少することを意味する。また、弾性率の気孔率依存性を、Effective-mean-field theory⁵⁾を用いて定量的に予測可能であることが明らかとなった。

3 ロータス金属の強度

3.1 引張強度

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。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Fig.3に示した⁶⁾。この図中で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 と気孔率の間に次の関係があることを示した⁷⁾。

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

ただし、 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。

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

気孔が引張方向と平行な場合、 b は無量大となり 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。Fig.3には式(2)の $K=1$ と $K=3$ の場合を点線で示した。その点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、爆爆性・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、中嶋らは、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⁸⁾。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。Fig.3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、孔のないノンポー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、「鉄よりも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⁶⁾。(水素で作製したロータス鉄には十数ppmの水素が含まれていたが、水素脆性のような水素による強度低下は認められなかった。)

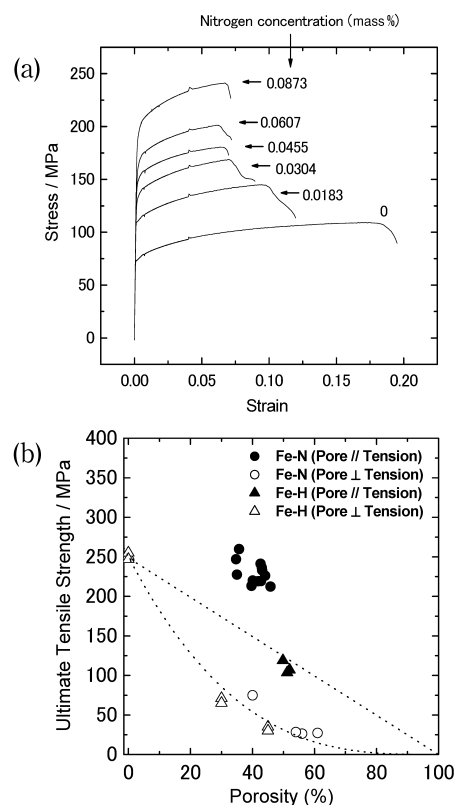


Fig.3 (a) Stress-strain curves of lotus iron fabricated in the mixture of nitrogen and hydrogen for loadings parallel to the longitudinal axis of pores. (b) Porosity dependence of ultimate tensile strength of lotus iron fabricated in nitrogen (Fe-N) or hydrogen (Fe-H) atmosphere

3.2 降伏強度および圧縮変形挙動

Fig.4に気孔に平行および垂直な方向におけるロータス銅の圧縮応力-ひずみ曲線を示す⁹⁾。圧縮ひずみが40～60%までは、気孔平行な方向の変形応力が垂直な方向の変形応力よりも高いが、圧縮ひずみが40～60%以上ではその大小関係が逆転する。これは、垂直な方向の圧縮では気孔がつぶれ易いため応力-ひずみ曲線の初期で緻密化が起これ、これが急激な応力増加を引き起こすためである。

Fig.5に水素雰囲気で作製されたロータス鉄の圧縮降伏応力(0.2%耐力)の気孔率依存性を示す¹⁰⁾。降伏強度はヤング率および最大引張強度と同様に異方性を示し、その気孔率依存性には式(2)と同様の関係が存在する。また、窒素雰囲気で作製されたロータス鉄の降伏強度は、最大引張強度と同様に固溶強化により、水素雰囲気で作製されたロータス鉄の強度より高い値を示す。

気孔率39.2%のロータスステンレス鋼の圧縮降伏応力の負荷方向依存性も調べた¹¹⁾。気孔に平行な方向からの角度を θ ($\theta=0^\circ$: 気孔平行な方向、 $\theta=90^\circ$: 気孔垂直な方向)とすると、降伏応力は、角度 θ の増加に伴って低下する。これは、角度 θ の増加に伴って気孔近傍における応力集中が増

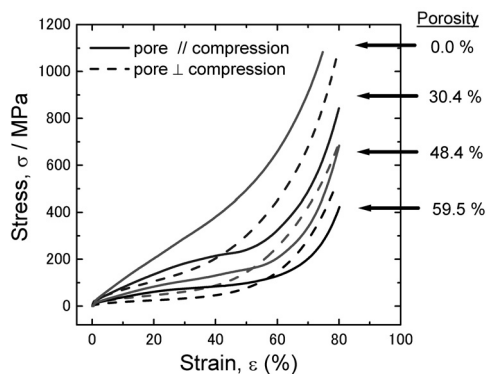


Fig.4 Compressive stress-strain curves of lotus porous copper

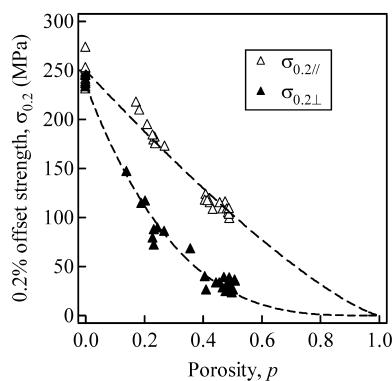


Fig.5 Compressive yield strength (0.2% offset strength) of lotus iron fabricated in hydrogen atmosphere: $\sigma_{0.2//}$ and $\sigma_{0.2\perp}$ denote the yield strength in the direction parallel and perpendicular to the longitudinal axis of pores

加するためである。このように、ロータス金属の降伏応力は、負荷方向に強く依存する。

4 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合金などがあるが、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¹²⁾。Fig.6に示すような定常法によって開口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。Fig.7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。 α_0 を125Hz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

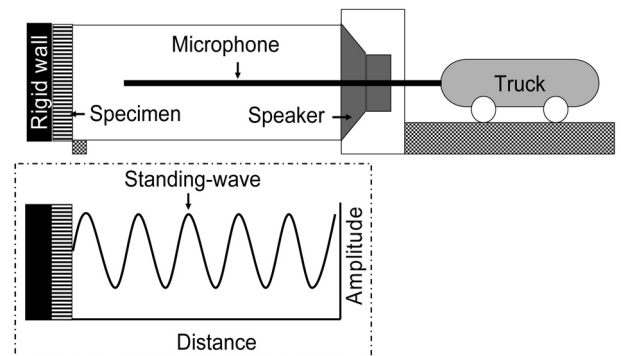


Fig.6 Schematic drawings for measurement of sound absorption coefficients by standing-wave method

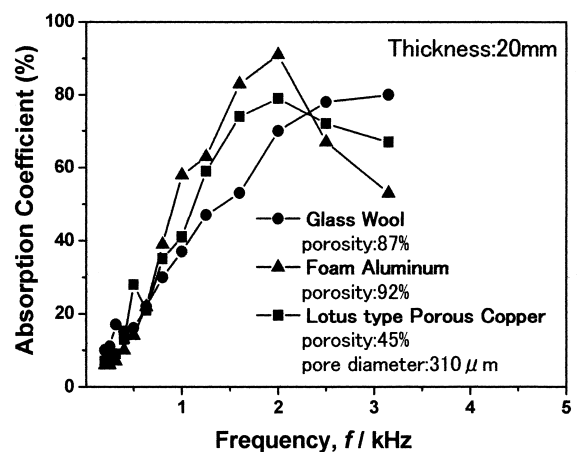


Fig.7 Comparison of absorption coefficients of various materials with thickness of 20 mm

かった。ポー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粘性と熱伝導によって音波エネルギーが消耗されることによって吸音が生じると考えられる。

因みに閉口気孔を有する発泡アルミ自体は吸音性を示さない。この場合、発泡アルミ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。

5 ロータス金属の熱伝導率および電気伝導率

Fig.8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、引張強度などと同様に気孔形態に依存した異方性を示し、気孔に垂直な方向の有効熱伝導率は気孔に平行な方向の熱伝導率よりも低い¹³⁾。これは、気孔に平行な方向に温度勾配を与えた場合は、熱流の方向は気孔の方向に対して平行であるのに対し、垂直な方向に温度勾配を与えた場合は、熱流が気孔を迂回して流れる必要があり、熱流が流れる経路が平行な方向と比較して長くなるためである。また、測定値は解析式による計算結果および数値計算結果と良く一致することから、これらの方法を用いてロータス金属の熱伝導率を予測することが可能である。また、ロータスニッケルの有効電気伝導率を測定した結果、電気伝導率も熱伝導率と同様に異方性を示すことが明らかとなった¹⁴⁾。Effective-mean-field法を用いれば電気伝導率の気孔率依存性を定量的に予測することが可能であり、Effective-mean-field法は有効電気伝導率の予測方法としても有効である。

6 ロータス金属の溶接性

ポーラス金属の工業的応用を図る上で、製造技術と並び2次加工技術、中でも溶接・接合技術は極めて重要である。等方性の気孔を有するポーラス金属に関しては、アルミニウム板で発泡アルミニウムを挿んだサンドイッチ板のアーク溶接¹⁵⁾など多数が報告されているが、新しいタイプのポーラス金属であるロータス金属の溶接・接合性に関する研究はこれまでほとんど行われていない。そこで、ロータス金属の溶接・接合性に関するデータを収集するために、銅、マグネシウム、鉄基のロータス型ポーラス金属のレーザーおよびプラズマブレーザー溶接に関する検討が行われた。溶接を行う試料表面に対し気孔方向が垂直な垂直方向(⊥)、試料表面に対し気孔方向が平行、かつ溶接方向が気孔方向と平行な平行方向Ⅰ(//-)と溶接方向が気孔方向と垂直な平行方向Ⅱ(//⊥)となるように試料を切出し、Ⅰ形開先突合せによりレーザー溶接を行った。

溶接速度0.2 m/minにおけるロータス型ポーラス銅のレーザー出力に対する溶込み深さの変化をFig.9に示す¹⁶⁾。平行方向Ⅱ(//⊥)では、レーザー出力を増加させても溶接ビードを形成せず銅の蒸発により生成した溝が観察され、溶込み深さは単調に増加した。垂直方向(⊥)では、レーザー出力2.0 kWまでは平行方向Ⅱ(//⊥)と比較し若干幅が広い溝が観察されたが、溶込み深さに差異は見られない。しかしレーザー出力が2.5 kWを超えると、内部にブローホールを有する

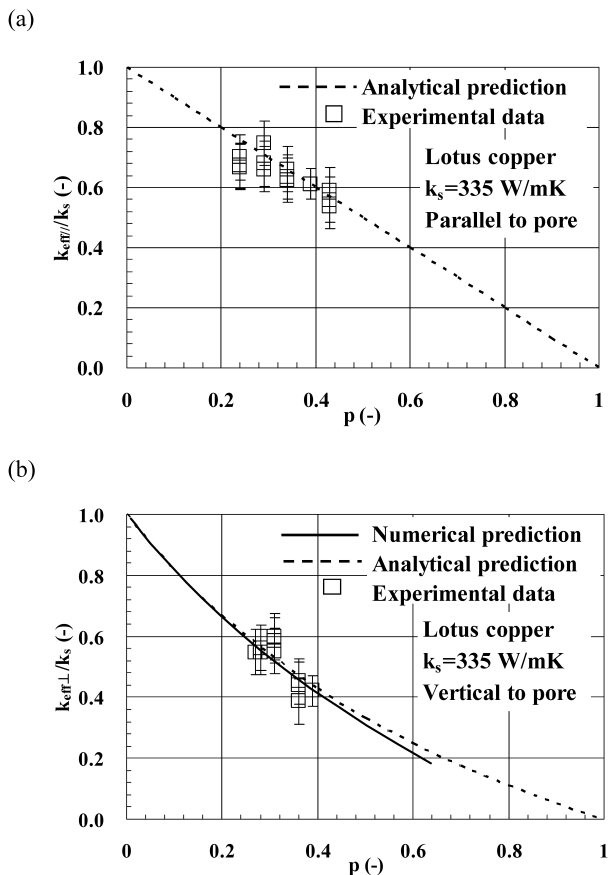


Fig.8 Porosity, p , dependence of normalized effective thermal conductivity of lotus copper in the direction (a) parallel and (b) perpendicular to the longitudinal axis of pores : $k_{eff//}/k_s$ and $k_{eff\perp}/k_s$. Symbols $k_{eff//}$ and $k_{eff\perp}$ are effective thermal conductivities in the directions parallel and perpendicular to the longitudinal axis of pores, and k_s is the thermal conductivity of nonporous copper

溶融部が形成され、レーザー出力が3.2kWの場合、溶融部は試料裏側に到達して安定な溶接ビードが形成された。

Fig.10に、ロータス型ポーラスマグネシウムのレーザー照射方向による溶接ビード外観および断面組織の差異を示す¹⁷⁾。垂直方向(⊥)では、ロータス型ポーラス銅のレーザー出力3.2kWの場合と同様に溶融部は試料裏側に到達し安定な溶接ビードが形成された。また平行方向Ⅱ(//⊥)においても安定な溶接ビードが形成され、溶込み深さは板厚の7割に達しており、ロータス型ポーラス銅で観察されたようなレーザー照射方向に対する溶接性の顕著な異方性は見られなかった。

ロータス型ポーラス金属を、気孔成長方向を材料主軸とする均質直交異方性体と捉え、非定常熱伝導方程式によりその温度場を把握できる。Fig.10の断面組織と共に比較したものを示す。最高到達温度が融点を超える領域を溶接後の断面組織に見られる溶融部と考えると、計算結果の溶融部は実験結果より若干幅方向に広がっているものの、溶込み深さについて両者は比較的良好一致を示している。よってロータスマグネシウムのこの差異は、主に材料の熱伝導率の異方性によると考える。

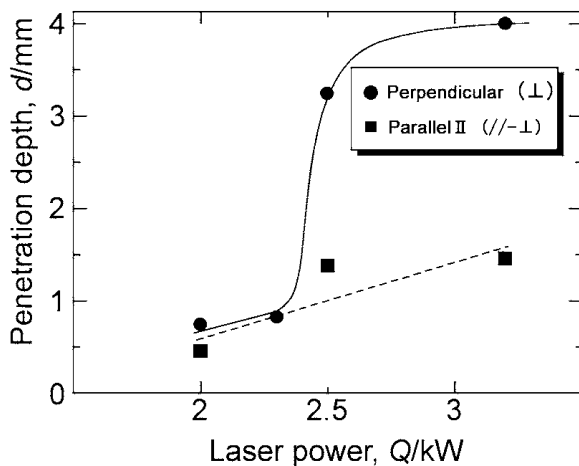


Fig.9 Penetration depth of lotus-type porous copper. Thickness ; 4mm, diameter of the focus ; 0.6mm, welding speed ; 0.2m/min

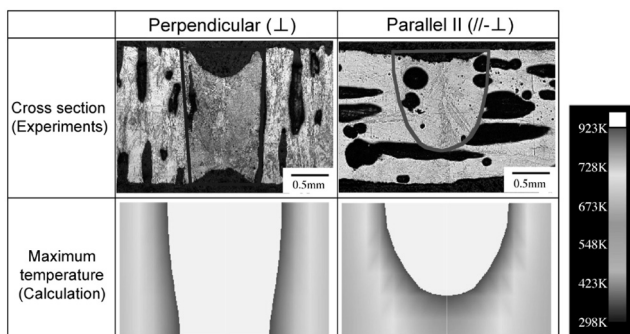


Fig.10 Calculated maximum temperatures for lotus-type porous magnesium. Porosity ; 35% , thickness ; 1.8mm, welding speed ; 5m/min, diameter of focus ; 0.6mm

7 ロータス金属の耐食性

SUS316などオーステナイト系ステンレス鋼は外科インプラント等の医療材料に広く使用されている。近年、さらに生体親和性に優れ、かつ軽量のTiないしはTi合金等に代替する考え方もあるが、ステンレス鋼は工業的に豊富な使用実績があるため、今後も生体材料として広く使用され続けられると予想される。ステンレス鋼はTiやTi合金と比較して比重が大きい、ロータスステンレス鋼にすることにより高強度かつ軽量材料となり、医療材料としての応用が期待されている。オーステナイト系ステンレス鋼はNiを合金化しているため、アレルギーを生じることがあり、Niフリー化が求められており、高Nのオーステナイトステンレス鋼が提案されている。ロータスステンレス鋼では数mm以下の間隔で貫通した気孔を有するため、大型の材料でも高温N処理により、内部にNを完全に固溶させることができ、ロータスステンレス鋼の軽量性とNiフリー、さらにN固溶による高強度、さらにはN合金化による高耐食性と4つもの特筆すべき優れた特性を持ち、さらに非磁性であるという特徴も備えて、外科インプラント等の生体材料としての応用が期待できる。そこで、ロータスフェライト系ステンレス鋼にNを固溶しオーステナイトとしたステンレス鋼の腐食挙動を検討した。

いずれの材料も高温処理後にN量は約1 mass %となり、X線回折より完全にオーステナイトとなったことが確認された。

ノンポーラス材の0.1 mol/l H₂SO₄中での分極曲線をFig.11に示す。この環境中でN固溶材は安定な不働態を示しているが、Nなし材は局部腐食発生に伴う電流の急増、高い不働態電流密度が見られ、N固溶により酸性酸化液中での耐食性が改善されていることがわかる。次に、N固溶材でポーラス材とノンポーラス材とを比較した結果をFig.12に

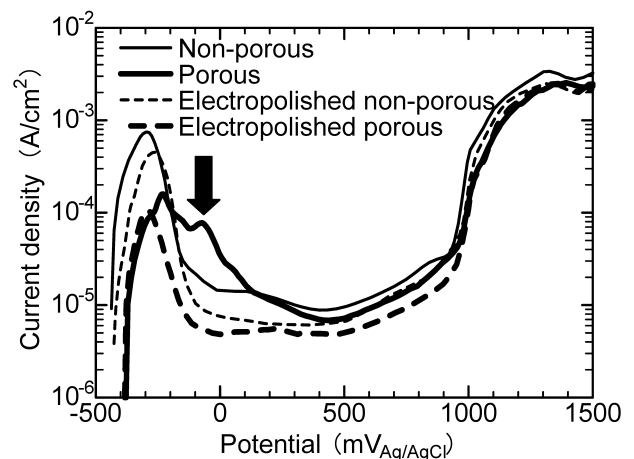


Fig.11 Polarization curves for SUS304 stainless steel in 0.1 mol/l H₂SO₄ solution. Non-porous stainless steel fabricated in He atmosphere was used as a reference

示す。ポーラス材はノンポーラス材と比べ不働態電流密度が大きくなっているが、局部腐食発生に伴う電流密度の急増は全く見られない。気孔の内面については、不働態皮膜の不安定化、ないしはすき間効果が見られるが、局部腐食を生ずることはなく、気孔内面の電解研磨等の溶解により、不働態電流が低下することも確認された。

3.5% NaCl+1 M HCl 中での分極曲線測定後のポーラス材の試料状況を Fig.13 に示す。比較として測定した N を固溶しない SUS316L はレース状の著しい孔食を生じているが、他の材料は局部腐食を全く生じず、特に (d) Fe-23Cr-2 Mo 合金は全く変化が見られないほど優れた耐食性を示している¹⁸⁾。

8 おわりに

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

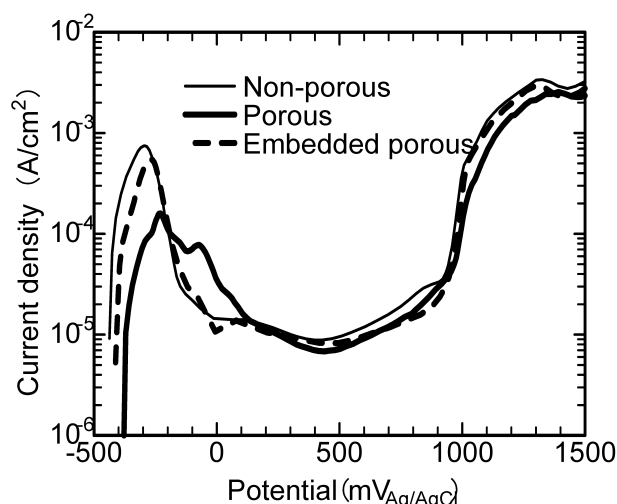


Fig.12 Polarization curves for porous and non-porous stainless steel in 0.1 mol/l H_2SO_4 solution. Samples were covered by resin

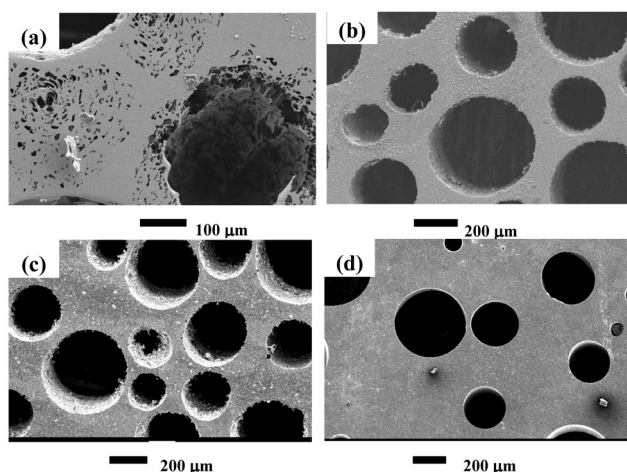


Fig.13 SEM images for the samples (a) SUS316L, (b) Fe-25Cr-1N, (c) SUS446-1N and (d) Fe-23Cr-2Mo-1N after potentiodynamical polarization measurements that were performed in acidic chloride solution (3.5% NaCl+1 M HCl, 298K)

みると、気孔径は数 μm から数 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、閉口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。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、国内企業のスポーツメーカーから優れた制振性を利用したポーラス銅を用いたゴルフパターが発売された。打感がソフトなことが特徴である。金属を用いた人工骨や人工歯根も開発中である。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 倍あり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。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っている。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めた魅力的な素材であり、21 世紀の革新的材料の 1 つとして今後の発展が期待されている。

謝辞

本解説は日本鉄鋼協会、材料の組織と特性部会「ポーラス金属物性データベース構築研究会」(主査 中嶋英雄) の 4 年間 (平成 15 年 4 月~平成 19 年 3 月) にわたる研究活動の成果をまとめたものである。本研究会の活動を支援してくださった日本鉄鋼協会に感謝します。

参考文献

- 1) L.J. Gibson and M.F. Ashby: Cellular Solids, Cambridge University Press, Cambridge, (1997)
- 2) ポーラス金属の作製と機能的性質, 日本鉄鋼協会・材料の組織と特性部会 ポーラス金属物性データベース構築研究会編, (2007)
- 3) H. Nakajima: Prog. Mater. Sci., 52 (2007), 1091.
- 4) M. Tane, T. Ichitsubo, M. Hirao, T. Ikeda and H. Nakajima: J. Appl. Phys., 96 (2004), 3696.

- 5) M. Tane and T. Ichitsubo : Appl. Phys. Lett., 85 (2004), 197.
- 6) S.K. Hyun, T. Ikeda and H. Nakajima : Sci. Tech. Adv. Mater., 5 (2004), 201.
- 7) M.Y. Balshin : Doklady Akad. Sci. USSR, 67 (1949), 831.
- 8) S.K. Hyun and H. Nakajima : Mater. Trans., 43 (2002), 526.
- 9) S.K. Hyun and H. Nakajima : Mater. Sci. Eng. A, 340 (2003), 258.
- 10) M. Tane, T. Ichitsubo, S.K. Hyun and H. Nakajima : J. Mater. Res., 20 (2005), 135.
- 11) T. Ide, M. Tane, T. Ikeda, S.K. Hyun and H. Nakajima : J. Mater. Res., 21 (2006), 185.
- 12) Z.K. Xie, T. Ikeda, Y. Okuda and H. Nakajima : Mater. Sci. Eng., A386 (2004), 390.
- 13) T. Ogushi, H. Chiba, H. Nakajima and T. Ikeda : J. Appl. Phys., 95 (2004), 5843.
- 14) M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima : J. Appl. Phys., 97 (2005), 103701.
- 15) U. Diltthey and M. Kessel : DVS-Berichte, 220(2002), 216.
- 16) H. Yanagino, T. Tsumura, H. Nakajima, S.K. Hyun and K. Nakata : Mater. Trans., 47 (2006), 2254.
- 17) T. Murakami, K. Nakata, T. Ikeda, H. Nakajima and M. Ushio : Mater. Sci. Eng., A357, (2003), 134.
- 18) K. Alvarez, S.K. Hyun, H. Tsuchiya, S. Fujimoto and H. Nakajima : Corrosion Sci., 50 (2008), 183.

(2008年2月4日受付)