

## ロータス型ポーラス金属の新規物性の解明と材料開発

大阪大学・産研 中嶋英雄、池田輝之、玄 丞均

### 1. はじめに

工業用製品部材のほとんどのものは溶解・鍛造、鋳造法あるいは粉末冶金焼結法で製造されていると言っても過言ではない。その際に、ガス気泡などの鋳造欠陥や焼結欠陥などは、製品の性能を阻害する有害な欠陥と見なされ、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。

しかしながら、従来製品にも多孔性や巨大表面を利用した多孔質のフィルターや電極材料などが存在している。もし多孔質でありながら、機械的強度が大きく劣化しないような多孔質材料ができれば、軽量化構造材料や輸送機器材料への広範な用途可能性が開けてくることになる。

我々の研究グループでは、従来の多孔質金属よりも強度に優れ、微細孔を精密に制御したレンコンのようなポーラス金属の製造方法を開発し、その種々の物性を測定し、新規物性を探索、その発現機構の解明を行っている。さらに、このポーラス金属を用いた種々の工業製品開発を試みている。本稿では、平成14年度に遂行した研究の成果を報告する。

### 2. ロータス(レンコン)型ポーラス金属の製造方法

#### 2-1 作製原理

ロータス型ポーラス金属の作製原理は、溶融状態から一方向凝固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。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共に増加するが、融点における溶解度の不連続増加は、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[1]。

#### 2-2 鋳造法

このようにして溶融状態で水素や窒素などのガスを溶解させた液体金属を種々の形状の鋳型に傾注して一方向凝固を行わせることで気泡に方向性を持たせることができる。その結果、方向性の細長いポアを有するポーラス金属を作製することができる。

いま、図2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に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)のように下方から冷却凝固させたものはレンコン(ロータスルート、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、ポア方向、ポアサイズ、ポロシティを自由に制御できることや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った際だった特徴を有している。これらのポア形態制御のためのパラメーターとしては、溶融温度、凝固冷却速度、溶解・凝固時の雰囲気ガス圧力、不活性ガスとの混合体積比・圧力などが挙げられる。

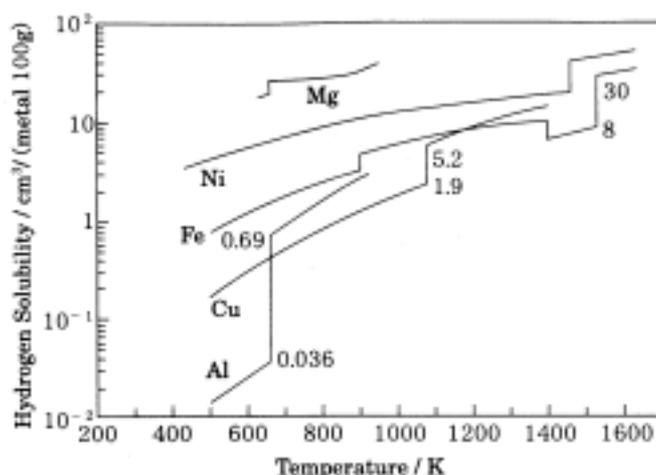


図1 各種純金属の水素溶解度(水素圧 101325Pa)

実際に、ポーラス化できる金属と用いるガスの種類は表1にまとめた通りである。水素雰囲気では、多くの金属合金をポーラス化することができるが、窒素ガスを用いて鉄、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ができる。酸素雰囲気では、凝固時に融点直下で金属酸化物を作らない銀、金とその合金でポーラス化が可能である。図3にはこのようにして作製し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[2]。

図4に、水素 0.3 MPa の雰囲気下で作製したロータス型ポーラスマグネシウムの鋳塊中の凝固方向に垂直な面と平行な面を示した。凝固方向に平行に伸びた円柱状のポアが、多数分散している。ポロシティ(ポアの体積分率)は、水素ガスの圧力を変化させることによる制御が可能である。図5には、様々な水素ガス圧力下で作製したロータス型ポーラスマグネシウムのポロシティおよびポア径を冷却面

からの距離に対してプロットしている。ポロシティおよびポア径は水素ガスの圧力が大きいほど小さい。溶融金属中に溶解する水素のモル数は、Sieverts 則により水素圧力の平方根に比例する。一方、ポア内のガスの圧力は雰囲気圧力とほぼ釣り合わねばならないため、ポアの体積は圧力と反比例の関係となる。ポロシティが水素の圧力の増加に伴い減少するのは、圧力の増加によるポア体積の減少の効果が支配的であることによる。また、どの圧力においても、ポロシティは冷却面からの距離によらずほぼ一定である。水素ガス 0.2 MPa の雰囲気下で作製した場合にポロシティは 50 % を越え、密度は 0.8 g/cm<sup>3</sup> 程度となり、水に浮かぶ鑄塊が得られた[3]。

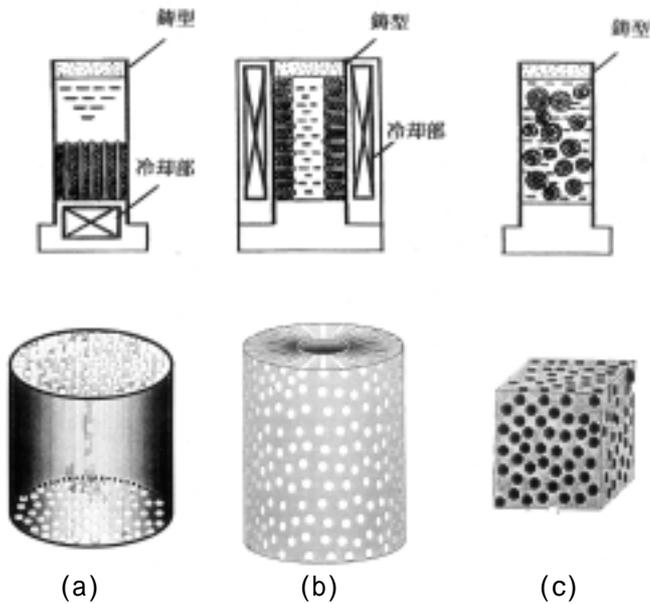


図2 ロータス型ポーラス金属の作製原理とポアの形態, (a)一方向性ポアをもつポーラス金属(冷却部が底面に設置された場合), (b)放射状ポアをもつポーラス金属(冷却部が円筒側面に設置された場合), (c)ランダムな球状ポアをもつポーラス金属(特定した冷却部が設置されていない場合)。

表1 ポーラス化できる金属と用いるガス

ポーラス化に使用するガス	ポーラス化できる金属
水素	鉄、炭素鋼、ステンレス鋼、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
窒素	鉄、鉄合金、ニッケル、ニッケル合金
酸素	金、銀

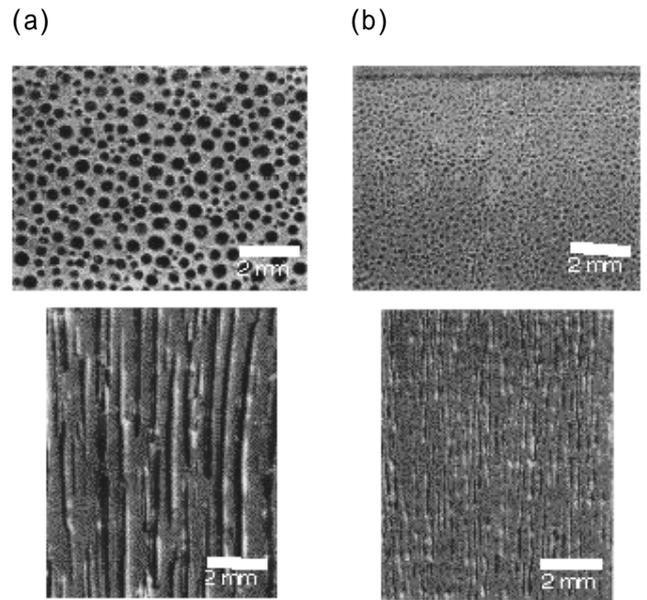


図3 ロータス型ポーラス銅の(写真上)横断面および(写真下)縦断面の光学顕微鏡写真, (a)圧力 0.4MPa, ポロシティ 45%, (b)圧力 0.8MPa, ポロシティ 37%。

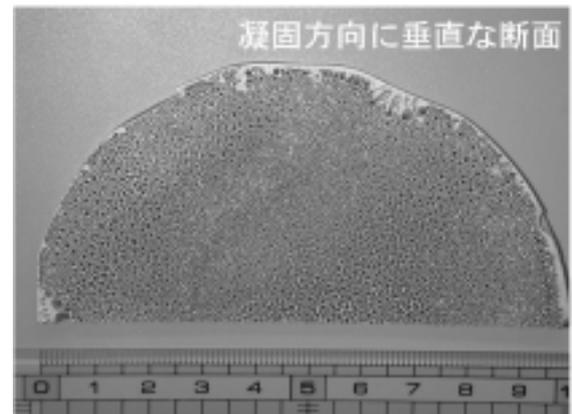
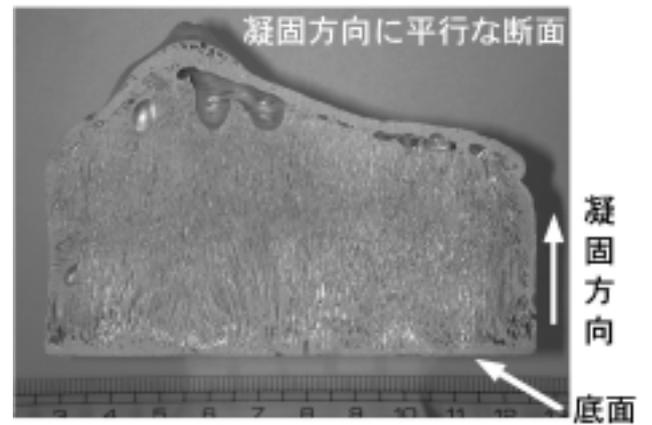


図4 ロータス型ポーラスマグネシウム

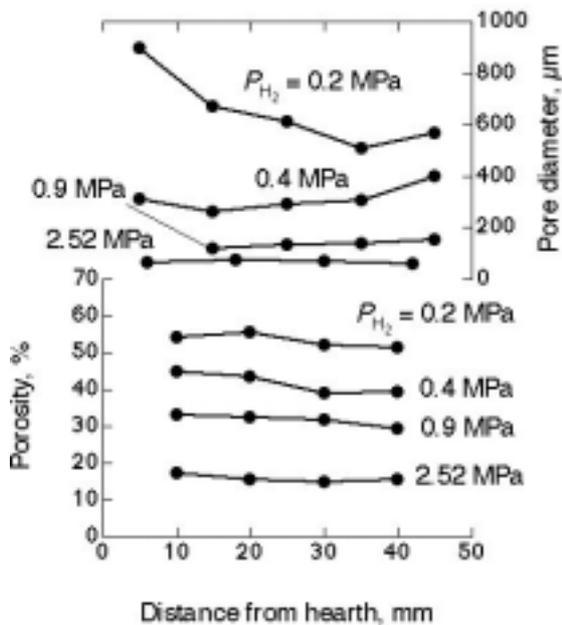


図5 ロータス型ポーラスマグネシウムのポロシティおよびポア径の分布

### 2-3 連続帯溶融法

我々は種々の金属合金系でポーラス化を試みる中で、以上のような鑄造法によってレンコン型のポーラス金属がいつでもできるわけではないことが明らかになってきた。熱伝導度が高い金属では例えば、チラーで鑄型底面を冷却した場合、熔融金属は底面部から上方に向かってほぼ一定の凝固速度で一方向凝固が起こる。ポアサイズは凝固速度に依存することがわかっているので、一定の凝固速度の下では、一定サイズのポアが生成される。その結果、均一なポアサイズを有するポーラス金属インゴットが作製される。銅やマグネシウムなどの熱伝導度の大きな金属では、均一なポアサイズを有するポーラス金属を比較的容易に作製できる。ところが、熱伝導度の小さなステンレス鋼などでは、チラーに接した底面部では放熱により凝固が迅速に進行するが、チラーから離れた上部では熱伝導が悪いために放熱性が損なわれ凝固速度が遅くなってきてしまう。その結果、図6に示すように、上部ほどポア同士が癒着して大きなポアサイズとなってしまう、均一サイズを持つポーラス金属を作製することができないことがわかってきた。実用金属の多くは銅ほどの熱伝導性も持たないために、実用金属をポーラス化する上で、きわめて大きな障害に突き当たってしまった。

我々はこの障害を克服するために、例えば、加圧ガス雰囲気の下で、ロッド形状試料の一部を溶融状態にすると平衡濃度まで溶融金属にガスが吸収され、その状態を移動して凝固させると固溶しきれないガス原子がポアを形成することを思いついた。図6の右側にその原理が示されている。この方法を用いれば、熱伝導度の大小に関わりなく、長尺の均一なポアサイズを有するロータス型ポーラス金属を作製することができる。この方法をここでは「連続帯溶融法」と呼ぶことにする。この連続帯溶融型ポーラス金属作製装置の外観を図7に示した。これは、高圧

容器、高周波加熱、凝固部から成る装置本体、高周波加熱用電源、ガス操作パネル、クーリングタワーから構成されている。

このようにして作製されたロータス型ポーラスステンレス鋼 SUS304L の作製例を図8に示した。長さ方向のどこを輪切りにしてもほぼ均一なポアサイズおよびポロシティを有するものが作製できた。

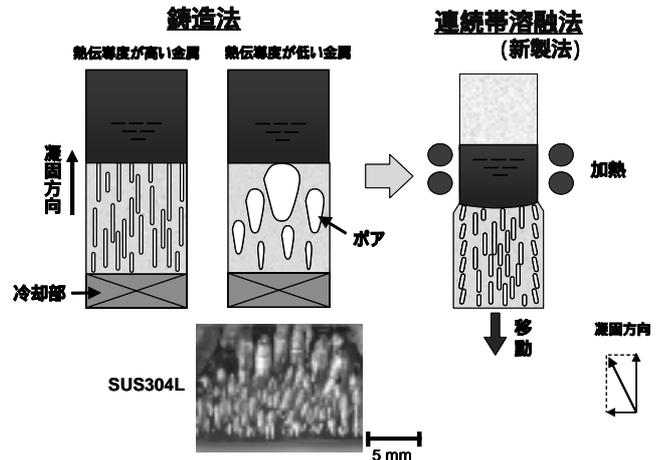


図6 鑄造法と連続帯溶融法  
鑄造法の下部の写真は鑄造法によって作製されたポーラスステンレス鋼



図7 連続帯溶融型ポーラス金属作製装置の外観

雰囲気 H<sub>2</sub> 2.0 MPa, 移動速度 300 μm s<sup>-1</sup>

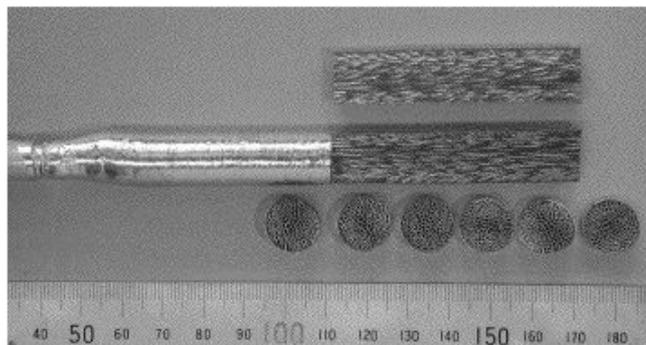


図 8 連続帯溶融法で作製に成功したロータス型ポーラスステンレス鋼 SUS304L

### 3. ロータス型ポーラス鉄の機械的性質

水素あるいは、安全なガスである窒素を用いて、上記の方法によってロータス型ポーラス鉄を作製した。図 9 (a)には、ポアの成長方向と引張方向が平行な場合の引張試験の応力 歪み曲線を示した。窒素と水素を用いて作製したポーラス鉄のポロシティが 40 ~ 50 % とほぼ同程度であるにもかかわらず、強度が大きく異なることがわかった。図 9 (b)には、引張強度のポロシティ依存性を示した。

図中では水素を用いて作製したポーラス鉄の引張方向とポア成長方向が平行の場合、引張強度のデータ点はポロシティが 100% のときに 0 MPa を表わす点を通る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、引張強度は引張方向がポアと平行な場合に比べてかなり低い。

Balshin[4]は、ポ - 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 は材料内にポイドがあるときの応力集中係数であり、ポ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。平板に楕円形のポ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 2 a および 2 b とすると、 $\sigma_{\max}$  は次のように表される。

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

ポ - 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かえられる。

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

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、引張強度は次式で与えられる。

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

図 9 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度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。

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 0.08wt% 程度の窒素による固溶強化と Fe<sub>4</sub>N の分散強化のためであると考えられる。

### 4. ロータス型ポーラス金属の顎骨内埋入に対する組織反応

ポーラス構造を有する素材は重量の軽減、力学的特性ならびに特異な生体反応から生体材料としての応用が注目されている。我々は大阪歯科大学・樋口裕一講師との共同研究によって顎骨内への歯科インプラントや人工骨の応用を目的としたポーラス金属の開発を行っている。これまでに、ポーラスステンレス鋼およびポーラスチタンを作製し顎骨内埋入実験を行いその組織反応を観察したので、その結果を述べる。

レーザーアブレーションによってハイドロキシアパタイトを 1 ミクロンの厚さだけコーティングしたポーラスステンレス鋼およびコーティングなしのポーラスチタンを所定の形状(直径 3.3mm、長さ 4mm の円筒形)に成形したものを動物実験用試料として用いた。実験動物には生後 5 年のビーグル犬 10 頭を用いた。埋入術式は、全身麻酔下で下顎小白歯部の粘膜を剥離し下顎骨を露出した後、生理食塩水を滴下しながら、インプラント専用モータードリルで埋入窩を作製し、そこにポーラス金属試料を埋入し粘膜縫合した。埋入後実験動物を 4, 8 週間、固形飼料と水で飼育した。実験期間終了後、組織標本作製し、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

図 10 には、ハイドロキシアパタイトをコーティングしたポーラスステンレス鋼の埋入後の組織観察写真である。4 週で浅部ポア、8 週で深部ポアに骨が侵入していた。ハイドロキシアパタイトコーティングにより生体親和性がさらに向上したと考えられる。一部の深部で骨の侵入が認められないポアもあったが、これは閉口ポアで外界と連結されていないためと考えられる。なお、コーティング部分は骨結合が生じていると思われる。また、新生血管の侵入も観察された。図 11 にはポーラスチタンの埋入後

の観察結果である。4週ですでにポア内に浅部、深部ともに新生骨の侵入が認められた。8週ではポア全体が新生骨で充填された。ポーラスチタンを用いると、ハイドロキシアパタイトをコーティングしなくても短期間で骨組織がポア内に侵入している。以上の結果から、人工歯根材として、ポーラスチタンがベストであることが明らかになった。

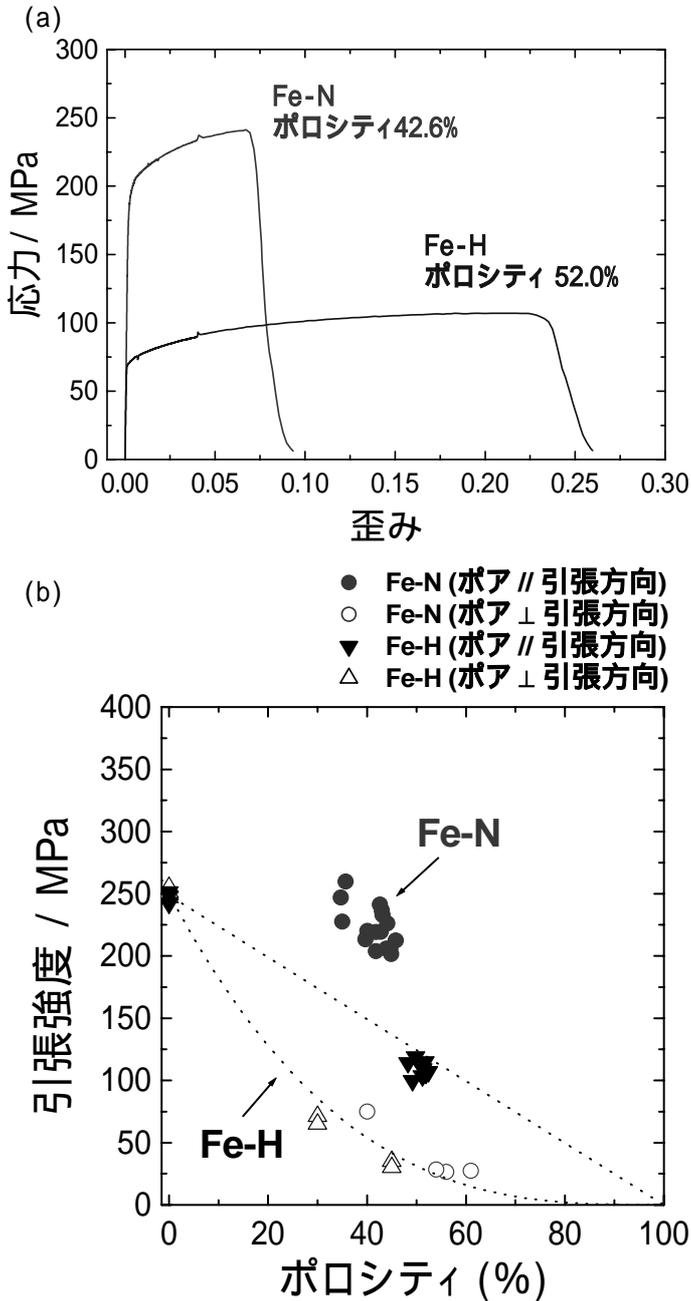


図9 水素あるいは窒素で作製したロータス型ポーラス鉄の引張試験結果  
(a)ポアの成長方向と引張方向が平行の場合の応力歪み曲線、(b)引張強度のポロシティ依存性

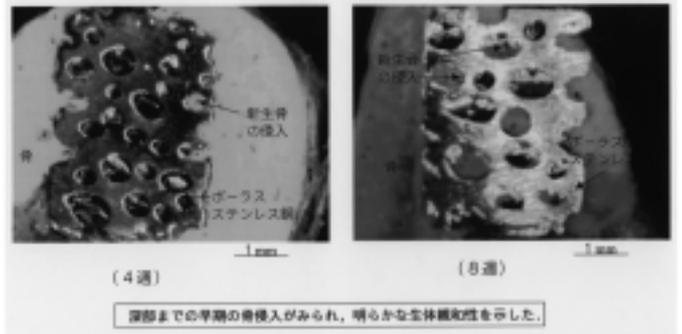


図10 ハイドロキシアパタイトをコーティングしたポーラスステンレス鋼の埋入後の組織観察写真

本研究の結果、ポーラス金属のポア内への新生血管あるいは新生骨の侵入が見られた。図12に説明するように、歯科インプラント(人工歯根)にポーラス構造を付与した場合、ポアは骨との接触面積を増加させ、結合力を増大させることが明らかになった。さらに、人工骨に付与した場合、新生骨を成長させる核(コア)としての応用が期待される。

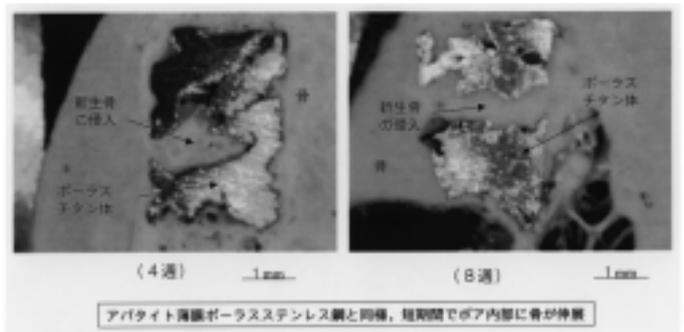


図11 ポーラスチタンの埋入後の観察結果

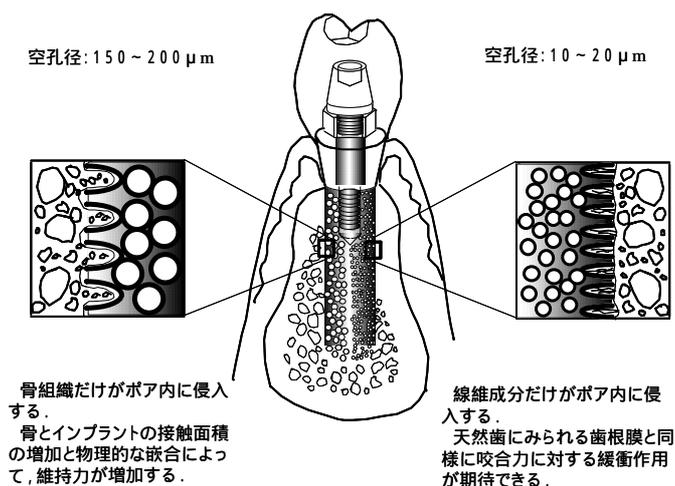


図 1 2 人工歯根におけるポアの役割

## 5 . 結論

本報告では、言及しなかったがロータス型ポーラス金属の吸音性、内部摩擦、振動減衰性、弾性、ヤング率、シャルピー衝撃強度、3点曲げ強度、圧縮強度、疲労強度、熱伝導性、溶接性、細線加工性などの系統的な研究も行っている。

平成14年度の主な成果として

- (1) 金属の種類に関わらず均一なポアサイズポロシティを有するロータス型ポーラス金属を作製するための新製造方法「連続帯溶融法」を世界に先駆けて発明した。
- (2) 安全な窒素ガスを用いてロータス型ポーラス鉄・鉄鋼の作製に成功した。
- (3) 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強度および圧縮強度（ポアと荷重方向が平行の場合）はノンポーラス鉄の強度と同程度であった。すなわち、軽量化高強度鉄の創製に成功した。
- (4) 動物実験を行い、ポーラスステンレス鋼およびポーラスチタンのポア内に新生骨が侵入することを見いだした。特に、チタンは短期間で著しい骨結合が起きていることを見いだした。今後、実用化試験を加速する予定である。
- (5) このポーラス金属は強度、制振性、吸音性などに優れた特性を有することを明らかにした。

## 5 . 文献

- [1] 中嶋英雄、粉体工学会誌 40(2003) 108.
- [2] S.K.Hyun, K.Murakami and H.Nakajima, Mater.Sci.Eng.A299(2001)241.
- [3] 池田輝之、中嶋英雄、鑄造工学 74(2002)812.
- [4] M.Yu.Balshin,Doklady Akad.Sci.U.S.S.R.67(1949)831.

