

ポーラス材料研究の進歩と展望

中 嶋 英 雄*

1. はじめに

発泡金属，スポンジ状金属，セル構造体，一方向に気孔を有するロータス金属，焼結金属などの多数の孔をもつポーラス（多孔質）金属は軽量構造材料や優れた吸音性，衝撃吸収性，濾過性などの機能材料として注目されている．また，金属のみならずセラミックス，半導体，高分子材料などのポーラス材料もユニークな機能を示す材料としてさまざまな分野で関心がもたれており，一部は実用材料に供されている．ところで，従来の新材料の多くは合金元素の添加（合金化），熱処理，塑性加工，粉末焼結などの手法を駆使することによって新たな機能性を創出してきた．また，材料の完全度を高めるために空隙の少ない高密度化が図られてきた．これに対しポーラス材料は合金化，熱処理，塑性加工，粉末焼結などの手法を使わず，むしろ材料内の欠陥や空隙などを有効に利用し，その形態を制御して新材料を創製しようとするものである．また，ポーラス材料は材料の高密度化ではなく低密度化を積極的に図ったもので，従来の新材料の創出手法からすれば異端的な発想に基づいた材料手法である．つまり，材料内に空隙という「無の空間」を作ることによって新しい機能を発現させようとするものである．

今から12年前にアジアで初めて京都においてポーラス金属および発泡金属に関する国際会議（Metfoam2005）が日本金属学会主催で開催された（JIMIC-4）．それ以降，我が国のポーラス金属の系統的な研究は発泡アルミニウムやロータス金属に関して精力的に行われてきた．また，特筆すべきは新たにナノポーラス材料の研究が芽生え活発に行われるようになってきたことである．ポーラス材料は新しい領域の学問であり，また材料学としての体系が完全に構築されたとは言い

難い．ポーラス材料の書としてはL. J. GibsonとM. F. Ashby著のCellular Solids（Pergamon Press）⁽¹⁾を始めとして数種の著書がある．過去10年間では文献（2）～（5）の著書が出版されており，国際会議（Metfoam, Cellmat）論文集もupdateの研究を知る上で役に立つ．本稿では過去10年間，国内で活発に行われてきた研究の概略を紹介する．前半では発泡金属，セル構造体，ロータス金属などのマクロポーラス金属の作製，物性などの研究を紹介し，後半ではナノポーラス材料の研究の現状を解説する．最後にこれらの分野における展望を述べる．

2. マクロポーラス金属

気孔径が数10 μm から数mmに及ぶ大きな気孔を有するものをマクロポーラス金属と呼ぶことにする．気孔が等方的な，球状あるいは多面体状の形状をもつ等方性ポーラス金属と気孔が一方向に伸びた異方的な円柱状の形状を有する異方性ポーラス金属とに区別することができる．

（1）等方性ポーラス金属

（a）摩擦攪拌法を用いた発泡アルミニウム合金の作製と圧縮特性

半谷らは2枚のアルミニウム合金（サイズ80×120×3mm^t）の間に発泡剤TiH₂（1mass%）および粘性調整剤Al₂O₃（3mass%）を挿入させアルミニウム合金板の片面を摩擦攪拌接合機を用いて高速度鋼ツールを1400～3000rpmに回転させながら摩擦熱を生じさせて両面を接合させた後，973～1048Kで10min加熱し水素化物を分解し発泡させた⁽⁶⁾．気孔はクローズド（閉口）気孔で気孔率は80%程度，気孔サイズは2～5mm程度の発泡アルミニウム合金を作製した．圧

* 公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター；所長（〒914-0192 敦賀市長谷64-52-1）
Development of Research of Porous Materials for Recent 10 Years and Its Prospect; Hideo Nakajima (The Wakasa Wan Energy Research Center, Tsuruga)
Keywords: porous materials, foam metals, cellular materials, solidification, structural materials, functional materials
2016年3月16日受理[doi:10.2320/materia.56.166]

縮試験で発泡金属に特有の応力-ひずみ曲線に大きなプラト一領域のあることを確認した。

(b) 発泡アルミニウムの作製

熔融アルミニウムに1.5%のCaを添加し均一化攪拌しアルミニウムの粘性を高めた後、 TiH_2 を1.6%加えるとそれが水素に解離して水素バブルを形成し凝固させて発泡アルミニウムを作製することができる。気孔サイズは4~5 mm程度、気孔率は90~93%程度である。この製法はアルポラス法として広く知られている⁽⁷⁾が、門井らは増粘剤にCaとAl粉末を用い添加量、攪拌時間を変化させ増粘の影響を系統的に調べている⁽⁸⁾。(神鋼鋼線工業株式会社で開発されたアルポラス(商標)は、多数の欧米の研究者に発泡金属のモデル試料として長い間使われてきた。その功績は大きい。)

(c) 燃焼合成を利用した発泡金属間化合物の作製

小橋らはTiと B_4C とが激しい発熱反応を起こすことを利用して粉末TiとAlを合金化させる方法を開発した⁽⁹⁾。粉末Al, Ti, B_4C を混ぜ合わせ高圧の冷間あるいは熱間押出しによりシリンダー状の緻密粉体を成形する。それをアルゴン雰囲気中で高周波加熱すると $3Ti + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + TiC + 761 \text{ kJ/mol}$ の発熱が起こり、それによって $3Al + Ti \rightarrow Al_3Ti + 146 \text{ kJ/mol}$ の反応が10 s程度起こり最高温度は Al_3Ti の融点1613 Kに達し Al_3Ti と気孔が形成される。出発材料に含まれた水分が分解して水素の気孔が生成される。気孔率は40~80%、気孔サイズは1~5 mmである。瞬時の発熱によって作製されるメリットがあるが、気孔の均一性は今後の課題である。

(d) 繰返し重ね接合圧延による発泡アルミニウムの作製

表面処理したアルミニウム板上に TiH_2 粉末を付着させそれらを積層し圧下率約50%で圧延すると同時に接合する。長さが2倍になった板を半分に切断し、最初と同様の表面処理を施した後、再び圧延接合する。このサイクルを繰り返すことにより発泡剤粒子(TiH_2)がアルミニウム中に細かな層状に積層される。これを発泡温度843~923 Kにおいて60 s加熱すると発泡アルミニウムが生成される。気孔率は最大50%、気孔サイズは1~3 mm程度である⁽¹⁰⁾。

(e) 発泡金属の応用開発

発泡アルミニウム(アルポラス)は優れた吸音性を示すことから阪神高速道路の防音壁に実用化されている。また、発泡金属の機械的性質のうち応用を見越して圧縮試験が多くのグループにより行われてきた。発泡金属を用いた自動車などの衝撃吸収材などの応用開発研究もなされた。その結果、発泡アルミニウム合金を用いた衝撃吸収材がフェラーリやベンツ製の自動車のクラッシュボックスとして搭載されているが、残念ながら我が国の国産車には使用されていない。また、発泡金属をノンポーラス金属のケースに包み込んだサンドイッチパネルがドイツのクレーン等に使用されている。北園らは発泡アルミニウムを用いた惑星探査機の着陸用脚への応用研究を行っている。米国防務研究所では発泡金属の応用研究を行っており、発泡金属とセラミックス、ラバーなどを多層にしたポーラスサンドイッチパネルを用いた防弾用の軽量化装

甲板に有用であると報告している⁽¹¹⁾。

(2) 異方性ポーラス金属

(a) 融点におけるガスの溶解度差を利用したロータス金属の作製、物性および応用

ロータス金属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を形成することを利用して作製される。中嶋らがこの分野の精力的な研究開発を行っている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。この10年間では窒素ガスを用いた強力なロータス鉄および鉄鋼の作製、水素ガスを用いたロータスマグネシウム、アルミニウム、シリコン、鉄、コバルト、ニッケル、銅の作製、酸素ガスを用いたロータス銀の作製などを行っている。溶解凝固法としては、彼らは鋳型鋳造法、チョクラルスキー法、連続帯溶融法および連続鋳造法を開発した。実用量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。そのために連続鋳造法が考案された。既存のノンポー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させることができるが、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に移動させることは困難であると予想された。しかしながら気孔形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。凝固速度の増加と共にロータス金属の気孔径が減少することを見出し、これは凝固速度の増加に伴う過冷却により気孔の核生成サイトが増加するためであると考えられる。また、同グループは高圧の水素ガスを用いずに熔融金属にガス化合物(ガス元素と金属元素より構成される化合物)を添加するロータス金属の新規な製法「ガス化合物熱分解法」を開発した。0.1 MPaのアルゴンガス雰囲気下で水素ガスを用いずに TiH_2 ペレットを熔融金属に添加して一方向凝固させることによってロータス金属が作製される簡便な製法を開発した。

これらのロータス金属の機械的特性が詳細に調べられている。一方向気孔の方向に依存した強度の異方性が顕著である。気孔に平行な方向における機械的強度(引張、圧縮、疲労、曲げ強度)は垂直な方向の強度よりも大きい。平行方向の比強度(単位体積当たりの強度)は気孔率の大小に関わらず一定である。一方、気孔に垂直方向では荷重負荷時に気孔の周りに応力集中が発生し強度は低下することが明らかにされた。また、高速圧縮試験を行い、ロータス金属は衝撃吸収能が極めて高いことを見出している。ロータス金属はオープン気孔(開口気孔)内で音波エネルギーの吸収性が高いため吸音材として有用であること、弾性率や内部摩擦、熱伝導度、電気伝導度、磁化率に気孔の方向に起因した大きな異方性があることを見出した。気孔方向の熱伝導度や電気伝導度は気孔に垂直方向のそれらよりも大きい。これは気孔の垂直方向ではフォノンや伝導電子が気孔に散乱されやすいためであると結論付けている。さらにECAE(Equal-Channel Angular

Extrusion Process)加工をロータス金属に施すと塑性押出加工によって気孔を消滅させずに結晶粒を微細化することができるので、ロータス金属の強化法として有望である。また、レーザーによるロータス金属の溶接法の開発やロータス金属の腐食挙動の研究も行われた。ロータス金属はヒートシンク、航空機用エンジン部材、工作機械部材、ゴルフパター、人工歯根などの応用開発が行われてきた。その中でもヒートシンクの実用化が近づいている。ロータス銅の貫通気孔に冷媒を流すヒートシンクは従来の溝型ヒートシンクよりも数倍の高い冷却能を有する。自動車のパワーモジュールの冷却やスーパーコンピューターのヒートシンクへの応用実用化が進められている⁽¹⁴⁾。

(b) 液相へのパイプ浸漬によるロータス金属の作製

ロータス金属の産業応用のためには安価で簡易な生産技術が必要であるという動機から鈴木らはパイプ浸漬法を提案した⁽¹⁵⁾。炉内で加熱保持した坩堝中の溶湯に下部を閉じた金属パイプ束を浸漬し、そのまま凝固させて方向性気孔を有するロータス金属を作製した。パイプには溶湯の温度より融点が高い金属を選ぶ必要がある。Al-13 mass% Si 合金溶湯に純アルミニウム A1050パイプ37本を浸漬させて凝固させた結果、気孔率39%、気孔径3 mm 直線貫通気孔を持つロータスアルミニウムを作製できた。気孔径はパイプの内径で決まり、気孔率はパイプ数で決まる。本製法では1 mm 以下の細孔を有するロータス金属を作製することが容易ではない。

(c) 冷間押出とリーチングによるロータス銅の作製

宇都宮らは冷温間塑性加工による固相接合を用い比強度の高いロータス金属の作製法を開発した⁽¹⁶⁾。一端を閉じた長さ40 mm の $\phi 10.8$ mm \times 0.9 mm^t の無酸素銅管の中に $\phi 7$ mm \times 0.5 mm^t、 $\phi 4$ mm \times 0.5 mm^t の銅管を同心円状に配置した三重管を構成した。管と管の間の空隙および中心の管の内側に $\phi 0.9$ mm の銅線および $\phi 0.9$ mm アルミニウム線を幾何学的に密に配置し押出素材とした。この試料をダイス角60°のダイを用いて押出し速度0.05 mm/s、みかけの押出し比4.7で外径が5 mm になるよう冷間で押出しを行った。その後、試料を軸方向に7 mm の試料に切断して、常温の20%NaOH 溶液に1日間浸漬してリーチングを行うとAlが溶けて気孔率20~30%のロータス銅を作製することができる。量産化にはリーチングの高速化が課題である。

以上のように、過去10年間、国内外を問わず物性研究よりも作製法の開発研究がより活発に行われてきた。新しいポーラス材料の作製こそがブレイクスルーをもたらすとの期待からであろう。

3. ナノポーラス金属

気孔径が数10 nm から数100 nm に及ぶ小さな気孔をもつ金属はナノポーラス金属と呼ばれている。

(1) 脱合金化法

脱合金化法とは合金 A_xB_{1-x} から片方の成分Bをある方法

で取り除き合金でなくすることで、残った成分Aがナノポーラス構造を形成するという手法である。Bを取り除く手法として通常は適切な酸による溶解が用いられる。袴田らは出発合金としてPd-Co およびPd-Niを用いた⁽¹⁷⁾。Pdの標準電極電位はCo, Niのそれに比べて十分高い。従って、どちらの出発合金からも脱合金化によりナノポーラスPdが形成されると予想された。しかしながら、結果は大きく異なり、硫酸中や硝酸中での電位印加による脱合金化を試した結果、Pd-Coが出发合金の場合は電位印加と共に大きな電流が流れ気孔径約20 nm のナノポーラス構造が形成された。しかし、Pd-Niでは電解時にほとんど電流が流れず、ナノポーラスにもならなかった。この結果から、ナノポーラス構造の形成にはペア原子が溶解しやすいことだけではなく、残存元素原子が固体/電解液界面で容易に拡散・集積し、絶えずペア元素が電解液に露出される必要があることを示した。

谷本らはナノポーラス金属の機械的性質と電気特性を⁽¹⁸⁾、藤田らは触媒、光学特性⁽¹⁹⁾を詳細に調べている。

(2) 陽極酸化によるナノチューブの作製

土谷らは水溶液中での陽極酸化によるポーラス酸化層の作製を行った⁽²⁰⁾。フッ化水素を含まない硫酸水溶液中でチタンを陽極酸化すると、 $Ti+2H_2O \rightarrow TiO_2+4H^++4e^-$ に示すチタンの酸化反応が起こり酸化チタン層が形成される。電解質溶液中にフッ化水素が含まれる場合、チタンの酸化反応と共に $TiO_2+6HF \rightarrow [TiF_6]^{2-}+2H_2O+2H^+$ で示される酸化チタンの溶解反応が起こり陽極酸化時間が経過すると共に、平らな酸化チタン層の下で酸化チタンの溶解によって酸化チタン層中に細孔が形成され、その細孔の形成および成長により表面積が増加する。ある程度、細孔の成長が進行すると隣り合う細孔同士がドメインを共有するようになりその細孔はそれ以上横方向に成長することができなくなりすべての細孔がチタン基板方向にのみ成長し酸化チタンナノチューブが規則的に配列する。チタン以外にもZr, Hf, Nb, Ta, W, Alなどで陽極酸化法によってナノチューブを作製することができる。

(3) 酸化反応を利用した酸化層中空ナノ粒子の作製

仲村らは金属ナノ粒子の酸化による中空構造化の研究を行った⁽²¹⁾。基板に10~40 nm サイズの銅ナノ粒子を蒸着させ373 K で0.6~3.6 ks 酸化させた。酸化前後の銅ナノ粒子の変化を電顕観察して酸化による中空化を見出した。中空化機構は次のように考えられた。いま内部コアが銅でそれを覆うように酸化層が形成された場合、銅イオンが中心部から酸化層の外方へ拡散し、内方へ酸素イオンが拡散する。銅イオンはイオンサイズの大きな酸素イオンよりも速く拡散し、両種の原子は空孔機構で拡散する。銅イオンの外方への拡散によって酸化が進行すると酸化層の成長に伴いコアの銅側により多くの原子空孔が流入しこれらが集積してカーケンドールポイドが形成される。粒子を構成するすべての銅原子が酸化層の形成に費やされると原子空孔の集合体の癒着が起こり内部

孔を有する中空構造体が形成される。同様の傾向は鉄、ニッケル、アルミニウムで観察されるが、鉛では中空化が認められなかった。これは酸素より大きな原子半径を有する鉛原子の拡散が酸素の拡散より遅いためである。

ナノポーラス金属の研究は、そのほとんどが製法開発の段階である。今後、ナノスケールでの気孔による新規物性の探索研究が望まれる。

4. ポーラス材料の研究の展望

これまでの多数のポーラス材料の研究は純金属をはじめ純物質を対象としてきた。気孔の生成や形態制御に注力してきたためである。しかしながら、今後は合金化(複合材料化)したポーラス材料研究を推進することが期待される。ポーラス合金によってポーラス化機能だけではなく合金化による複合機能をも発現させることによって機能性材料としてのポーラス材料の応用範囲が広がっていくであろう。これまでマクロポーラス、ナノポーラス材料の研究が別々に行われてきたが、両領域の中間のメソポーラス材料の研究を行うことによって新しい材料機能や応用が見出される可能性が強い。ポーラス材料のうちでポーラスセラミックスやポーラスポリマーはその多くが既に実用化されている。そのうち、ポーラスポリマーはドラッグデリバリーシステムで実用化されている。体内のがん細胞をピンポイントで死滅させるのに役立っている。それに比べてポーラス金属は放熱や衝撃吸収材への応用がなされようとしている段階で未開拓分野が多い。今後の実用材料へのさまざまな展開が大いに期待されている。

文 献

- (1) L. J. Gibson and M. F. Ashby: Cellular Solids, Pergamon Press, (1988).
- (2) L. J. Gibson, M. F. Ashby and B. A. Harley: Cellular Materials in Nature and Medicine, Cambridge University Press, (2010).
- (3) H. Nakajima: Porous Metals with Directional Pores, Springer,

(2013).

- (4) N. Dukhan: Metal Foams: Fundamentals and Applications, DEStech Publications, Inc., (2013).
- (5) 中嶋英雄: ポーラス材料学, 内田老鶴圃, (2016).
- (6) Y. Hangai, T. Utsunomiya and M. Hasegawa: J. Mater. Proc. Tech., **210**(2010), 288-292.
- (7) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: Metal Foams and Porous Metal Structures, ed. By J. Banhart, M. F. Ashby and N. A. Flick, MIT Verlag, (1999), 125-132.
- (8) 門井浩太, N. Babcsan, 中江秀雄: 日本金属学会誌, **72** (2008), 73-79.
- (9) N. Inoguchi, M. Kobashi and N. Kanetake: Mater. Trans., **50** (2009), 2609-2614.
- (10) 北園幸一: 塑性と加工, **52**(2011), 217-221.
- (11) B. A. Gama, T. A. Bogetti, B. K. Fink, C. J. Yu, T. D. Claar, H. H. Eifert and J. W. Gillespie, Jr.: Comp. Struct., **52**(2001), 381-395.
- (12) H. Nakajima: Prog. Mater. Sci., **52**(2017), 1091-1173.
- (13) H. Nakajima: Proc. Japan Acad. B, **86**(2010), 884-899.
- (14) H. Chiba, T. Ogushi and H. Nakajima: Proc. ASME/JSME 2011, 8th Thermal Eng. Joint Conf. (AJTEC2011), (2011), 1-9.
- (15) 鈴木進補, 市川淳一, 林田達郎, 菅沼光太郎: 素形材, **56** (2015), 35-40.
- (16) H. Utsunomiya, H. Koh, J. Miyamoto and T. Sakai: Adv. Eng. Mater., **10**(2008), 826-829.
- (17) M. Hakamada and M. Mabuchi: Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **38**(2013), 262-285.
- (18) 谷本久典: 金属, **80**(2010), 732-737.
- (19) 藤田武志, 陳明偉: 金属, **80**(2010), 738-742.
- (20) L. V. Taveria, J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick and P. Schmuki: J. Electrochem. Soc., **152**(2005), B405.
- (21) R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J. G. Lee and H. Mori: J. Appl. Phys., **101**(2007), 074303.



中嶋英雄

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1977年9月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 1977年10月 米国レンスレー工科大学博士研究員
 1980年7月 東北大学金属材料研究所・助手, その後
 助教授, 岩手大学工学部教授を経て
 1996年10月 大阪大学産業科学研究所・教授
 2012年4月 (公財)若狭湾エネルギー研究センター・
 所長(現在に至る)
 専門分野: ポーラス材料学, 拡散
 ◎ロータス型ポーラス金属の製法開発, 物性研究, 応
 用開発に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★