

ハイドロゲルバインダーを用いた 発泡金属作製プロセスの開発と その機能評価

清水 透

ハイドロゲルバインダーを用いた
発泡金属作製プロセスの開発と
その機能評価

Development of Novel Metal Foam Production
Methods using Hydro-Gel Binder and
Evaluation of Their Functions

2014 年 12 月

独立行政法人
産業技術総合研究所
清水 透

目次

第1章 緒論 1

1. 1	はじめに	1
1. 2	発泡体	3
1. 3	発泡金属の構造	4
1. 4	発泡金属の作製手法	6
1. 4. 1	溶融金属から作製する手法	7
1. 4. 2	粉末金属から作製する手法	11
1. 4. 3	気体あるいは液体からの析出により作製する手法	17
1. 4. 4	最近注目される新しい発泡金属作製手法	17
1. 5	工業化された発泡金属の事例	20
1. 5. 1	セルメット	21
1. 5. 2	アルポラス	21
1. 5. 3	Duocel	22
1. 5. 4	Metal Hollow Sphere	22
1. 6	発泡金属の利用の展望	22
1. 6. 1	軽量構造材料としての利用	23
1. 6. 2	衝撃吸収材料としての利用	24
1. 6. 3	断熱材料としての利用	24
1. 6. 4	吸音材料としての利用	25
1. 6. 5	電池材料としての利用	26
1. 6. 6	生体・医療用材料としての利用	27
1. 6. 7	熱交換機用素材としての利用	28
1. 6. 8	フィルター材料，触媒担持材料としての利用	28
1. 6. 9	複合化用材料としての利用	29
1. 6. 10	航空宇宙用材料としての利用	29
1. 7	粉体成形技術と水溶性高分子バインダーの利用	30
1. 7. 1	粉末鍛造，金属射出成型(MIM)の現状	30
1. 7. 2	粉体成形への水系バインダー利用の検討	31

1. 7. 3	PVA 水溶液バインダー	31
1. 7. 4	PVA 水溶液バインダーを利用した金属造形技術	32
1. 8	研究目的と本論文の構成	34
	参考文献	37
第 2 章	チタン多孔質体の作製	43
2. 1	はじめに	43
2. 2	チタン多孔質体の現状	43
2. 3	チタン多孔質体の作製条件	44
2. 4	焼結されたチタン多孔質体の気孔率	49
2. 5	チタン多孔質体の機械特性	51
2. 6	チタン多孔質体の複合化	54
2. 7	まとめ	55
	参考文献	56
第 3 章	高気孔率ステンレス鋼発泡金属の作製	58
3. 1	はじめに	58
3. 2	スペースホルダーおよび攪拌法 (SWS 法) による作製	58
3. 2. 1	SWS 法によるステンレス鋼発泡金属の作製	58
3. 2. 2	発泡金属の気孔率, 密度, 収縮率	62
3. 2. 3	SWS 法発泡金属の気孔構造	64
3. 3	スラリーゲル化発泡法 (GS 法) による作製	65
3. 3. 1	GS 法によるステンレス鋼発泡金属の作製	65
3. 3. 2	発泡倍率および気孔率の評価	68
3. 3. 3	前駆体の発泡倍率および気孔構造	69
3. 3. 4	焼結体の発泡倍率, 気孔率および気孔構造	71
3. 3. 5	焼結体のセル壁厚さの推定	74
3. 4	ステンレス鋼粉末粒度を変えた GS 法による作製と評価	77
3. 4. 1	粉末粒度を変えての GS 法による作製	77
3. 4. 2	発泡倍率, および気孔率の評価	79

3. 4. 3	気孔構造と気孔径の評価	81
3. 5	まとめ	85
	参考文献	86
第4章	高気孔率ステンレス鋼発泡金属の機械的強度	87
4. 1	はじめに	87
4. 2	発泡金属の機械的特性	87
4. 3	ステンレス鋼発泡金属の機械的特性の評価法とその結果	89
4. 3. 1	SWS 法による発泡金属の機械的特性	90
4. 3. 2	GS 法による発泡金属での粉末粒度の機械的強度への影響	92
4. 4	ステンレス鋼発泡金属の機械的強度の検討と比較	94
4. 5	まとめ	96
	参考文献	97
第5章	ステンレス鋼発泡金属の熱伝導率・電気伝導率	99
5. 1	はじめに	99
5. 2	多孔質体の熱伝導率および電気伝導率	99
5. 2. 1	多孔質体の電気伝導率	100
5. 2. 2	多孔質体の熱伝導率	103
5. 3	電気伝導率，熱伝導率の計測手法	105
5. 3. 1	電気伝導率の計測	105
5. 3. 2	熱伝導率の計測	106
5. 4	電気伝導率，熱伝導率の計測結果	108
5. 4. 1	SWS 法，GS 法によるステンレス鋼発泡金属の準備	108
5. 4. 2	ステンレス鋼発泡金属の電気伝導率	109
5. 4. 3	ステンレス鋼発泡金属の熱伝導率	110
5. 4. 4	熱伝導率，電気伝導率の比較	111
5. 4. 5	ステンレス鋼発泡金属と他の断熱材との比較	112
5. 5	まとめ	113
	参考文献	114

第 6 章	ステンレス鋼発泡金属の吸音特性	116
6. 1	はじめに	116
6. 2	発泡金属の吸音特性の評価	116
6. 3	ステンレス鋼発泡金属の吸音特性評価	117
6. 3. 1	評価に使用したステンレス鋼発泡金属	117
6. 3. 2	流れ抵抗の測定法	119
6. 3. 3	垂直入射吸音率の測定法	120
6. 4	吸音特性の評価	123
6. 4. 1	発泡金属と流れ抵抗の関係	123
6. 4. 2	発泡金属の吸音率	123
6. 4. 3	他の発泡金属との吸音率の比較	128
6. 5.	まとめ	128
	参考文献	129
第 7 章	総括	131
Appendix A	PVA ゲルバインダーとその利用	137
A. 1	ハイドロゲルとその特徴	137
A. 2	PVA ハイドロゲルとその特徴	139
A. 2. 1	PVA の水溶性	140
A. 2. 2	ほう砂によるゲル化	144
A. 2. 3	凍結解凍処理によるゲル化	145
	参考文献	151
	謝辞	153

第1章 緒論

1.1 はじめに

一般に金属材料は緻密な程よいとされ, 内部の空隙は材料の強度を下げる要因と考えられている. 高強度, 長寿命の製品を作製しようとするとき, 内部の空隙は応力集中や疲労破壊の原因となるので, できる限り無いことが望ましい. しかし, 発泡金属はほとんどが空隙から構成される材料であり, このような材料と真逆の材料である. このことより, 発泡金属は強度を犠牲にして, 軽量化や機能を追求した素材ととらえる事ができる. 自然界, 生物界を見渡すと, 木材や骨といった力を支える部分に多孔質の構造や発泡構造が多くみられる. このことは, 素材の多孔質化に多くのメリットがあるためと考えられる. 生物が最適な形状を選択しようとするとき, 発泡構造や多孔質構造を選択する.

産業技術総合研究所(旧工業技術院九州工業技術試験所)では,すでに 1970 年代に軽量なアルミニウム材料を作製する目的で発泡金属の研究開発を行っている. 九州工業技術試験所ではシラスバルーンという, シラスを急加熱して作製する中空シリカ粉末の開発・利用の研究を行っており¹⁾, その利用法の一つとして²⁾シラスバルーンを熔融アルミニウム中に投入してつくるアルミニウム発泡金属の開発に着手した. しかし, この手法で作られるアルミニウム発泡金属の気孔率は 50-60%程度であり, 軽量化の効果も小さく, 実用に十分なものではなかった. 1990 年代になり, 発泡金属が, 軽量材料, 衝撃吸収材料として大きく注目されるようになる. Fraunhofer の IFAM (Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung) では, 新たに粉末固化による発泡アルミニウムの作製法を開発した. また同研究所が中心となり METFOAM (International Conference on Porous Metals and Metallic Foams)³⁾という国際会議が立ち上げられた. 一方, 九州工業技術試験所では発泡剤をシラスバルーンから水素化チタンに切り替え, カルシウムを添加してアルミニウムの粘度を上げる事によって 90%を超える気孔率の発泡アルミニウムを安定に作製する技術を開発した^{4, 5)}. さらに, この発泡アルミニウムは神鋼鋼線株式会社において「アルポラス(Alporas)」という名前で商品化された. このようにして発泡金属の作製と利用が国際的に関心を集めるようになって

た．

筆者は MIM (Metal Injection Molding) の開発研究に担当し，特に水溶性高分子のゲル化を成形に利用する事に興味を持っていたが，これらの技術を利用して高気孔率の発泡金属を作製することを検討した．MIM は金属とバインダーを混練したコンパウンドを射出成形により成形し，それを脱脂・焼結することによって金属製品とする加工法である (MIM については 1. 7. 1 において改めて述べる)．一般に高分子樹脂系やワックスがバインダーとして用いられるが，加熱により軟化して形状が変化しやすく，脱脂に長時間を要する．そこで，乾燥工程が脱脂工程に相当する，水溶性高分子バインダーの利用を検討した．バインダーとしては PVA (Poly-Vinyl Alcohol) やアガ (寒天)，アルギン酸ナトリウムなどのゲル化する水溶性高分子⁷⁾が利用できる．このバインダーをそのまま発泡金属作製の工程に用いることを検討した．また，この手法は粉末焼結による方法であるため，金属を融点まで加熱する必要がなく，比較的融点の高い鋼やチタンといった材料でも発泡金属が作製できる．さらに，この手法では，ハイドロゲルバインダーの特徴を上手に利用することによって極めて高気孔率の発泡金属作製が実現できる．また，セラミックスの発泡体作製へも適用が可能である．このようにして作られた発泡金属は軽量構造材料としてだけではなく，断熱材，吸音材，フィルター，電池電極材料など様々な応用が考えられる．

1.2 発泡体

泡とは気体と液体の混合物であり，一般には石鹼水の泡のように，気泡の集合体が想像される．さらに，発泡体といえは，泡をそのまま凍らせたアイスクリームや，ポリスチレン樹脂を発泡剤により発泡させた発泡スチロール，スポンジ状の構造を持つポリウレタン樹脂が思い浮かぶ．強度を必要とする構造材料を想定する場合，このような発泡体材料は必ずしも望ましい構造ではない．しかし，天然材料においては，**Fig. 1-1** のように固体の泡の構造，発泡構造をもつものが少なくない．たとえば，動物の骨や木材は発泡体の構造を持っている．そういう意味で，発泡構造は自然界，生物界が持つ材料の構造であり，構造として有利な点があると考えられる^{8,9)}．



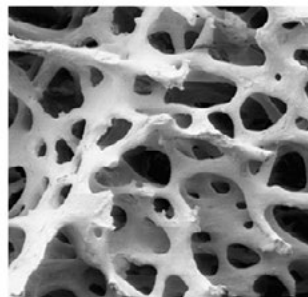
Foam of soap



Cork



Sponge



Porous structure of bone

Fig. 1-1 Soap foam and solid foams in the nature.

自然界に多くみられるこの発泡構造も，人工物の世界に目を移すとその利用はまだ広まっていない．しかし，その利用は拡大している．高分子樹脂では，発泡

スチロール，発泡ウレタンなどの発泡材料が構造材料から吸音材，断熱材，梱包用緩衝材，衝撃吸収材まで幅広く利用されている．プラスチックの射出成形でも製品の軽量化，素材の節約によるコストダウンができるため，多孔質化は重要である．最近ではマサチューセッツ工科大学(MIT)で開発されたミューセル(MuCell)と呼ばれる技術が話題であり，超臨界状態の二酸化炭素をプラスチックに混入して射出成形することにより微細な気孔径を持つ製品の成形が試みられている¹⁰⁾．セラミックス材料においても発泡材料の製造が試みられており，ALC(Autoclaved Lightweight Concrete)や石膏ボードといった断熱性にすぐれた建築材料が低価格で供給されている．また，DPF(Diesel Particulate Filter)も多孔質体であり，スペースホルダー(気孔形成材)により，発泡構造となっている．砥石においてもベトリファイド砥石のように研削に最適な微細気孔を形成させた砥石が出現している．一方，金属の発泡材料では，その製造，利用はまだ広がっていない．しかし，ニッケルやアルミニウムの発泡金属が製造されており，電極材料，吸音材料，軽量構造材料などとしての利用が広がりつつある．

本研究では，金属粉からの高気孔率を有する発泡金属の作製とその評価を試みる．ここでは，チタンやステンレス鋼を中心にした発泡金属の作製を試みるが，金属粉からの作製手法は様々な金属への利用が可能であり，チタンやステンレス鋼に限らず，ニッケル合金，一般炭素鋼から工具鋼，銅，貴金属，セラミックスまで幅広い適用が可能である．

1.3 発泡金属の構造

多孔質の金属は金属粉をそのまま焼結することによっても作製が可能である．しかし，この様な，焼き固めるだけの方法では，気孔率が50%を超える多孔質金属の作製は困難である．ここでは気孔率が60-70%を超える多孔質金属を発泡金属とよび，80%を超える気孔率の発泡金属を高気孔率発泡金属と呼ぶことにする．気孔率は，Eq.(1-1)により規定される．ここで ρ_f は発泡金属のかさ密度， ρ_s は素材金属の緻密体での密度である．

$$\text{Porosity}(\%) = 100 \times (1 - \rho_f / \rho_s) \quad (1-1)$$

このような発泡金属は気孔の構造により， **Fig. 1-2**⁹⁾のように連通気孔構造と閉気孔構造，あるいはオープンセル構造とクローズドセル構造に分類される．

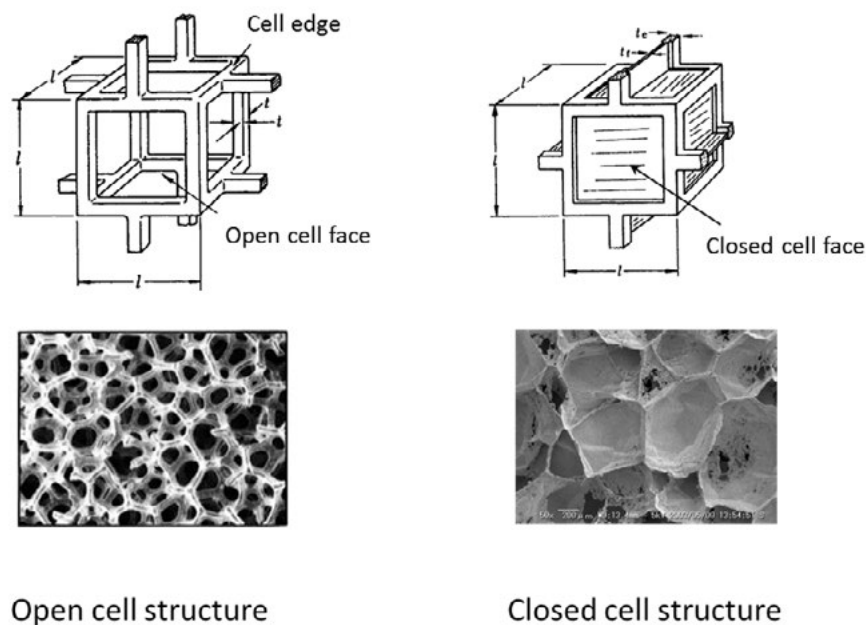


Fig. 1-2 Cell structure of foams⁹⁾.

通気性のある構造が連通気孔構造であり，通気性の無い構造が閉気孔構造である．オープンセル構造は一般にスポンジやスポンジ状の発泡ウレタンが持つ構造であり，セルエッジ(cell edge)のみからなる構造である．当然，その構造は連通気孔構造となる．また，クローズドセル構造は発泡スチロール樹脂やコルクのようにセル壁(cell face)が存在する構造で，この構造は一般に閉気孔構造となる．しかし実際には，一見クローズドセル構造をとりながらそのセル壁が破れている，あるいは通気性である場合がある．そのため，発泡金属を作製した場合，単純に，オープンセル，クローズドセル構造と分類することは困難である．そこで，ここでは発泡金属の気孔構造を **Fig. 1-3** のように¹¹⁾，a) 閉気孔であるクローズドセル構造，b) 一見クローズドセル構造を持ちながらセル壁にある程度の通気性があるセミクローズドセル構造，c) セル壁が部分的に残るセミオープンセル構造，d) セル壁がほとんど無く，ほぼセルエッジのみから構成されるオープンセル構造，に分類する．

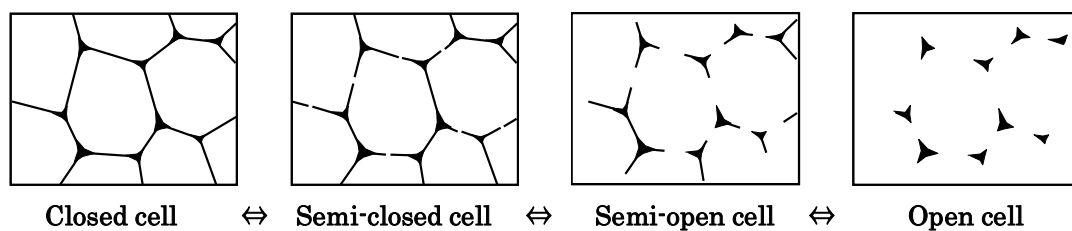


Fig. 1-3 Classification of solid foam cell structures into 4 types.¹¹⁾

1. 4 発泡金属の作製手法

すでに、さまざま発泡金属の作製手法が提案されている。その方法は Ashby ら¹²⁾や Banhart¹³⁾により詳細な内容の報告がなされている。ここでは発泡金属の作製手法のいくつかを、i) 発泡金属を溶融金属から作製する手法、ii) 固体・金属粉から作製する手法、iii) 気体あるいは液体からの析出から作製する手法、に分類した(**Table1-1**)。また、実際に気孔構造を形成させる手法として、a) 攪拌により泡を形成させる手法、b) 発泡剤を用いる手法、c) 最終的には消失するスペースホルダーを用いる方法、d) 気孔構造のテンプレートとなる材料を用いる方法、e) その他の方法、に分類して紹介する。

Table 1-1 Classification of metal foam production methods.

Foaming method	a) Air injection or Stirring	b) Foaming Agent	c) Space Holder	d)Template	e) Other methods
i) From molten metal	1. 4. 1 a)	1. 4. 1 b)	1. 4. 1 c)	1. 4. 1 d)	1. 4. 1 e)
ii) From powder	1. 4. 2 a)	1. 4. 2 b)	1. 4. 2 c)	1. 4. 2 d)	1. 4. 2 e)
iii) From liquid or gas				1. 4. 3 a)	

1.4.1 溶融金属から作製する手法

a) 攪拌起泡により作製する手法

溶融したアルミニウム中にガスを吹き込み、攪拌して起泡した溶融アルミニウムを凝固させて作製する。この手法によって気孔率 90%以上の発泡金属を作ることは難しく、安定した発泡を実現するには溶湯中にセラミックス粉体を分散させる必要がある。気孔径は 5-20mm 程度となる。作製手法を Fig. 1-4¹²⁾に示す。

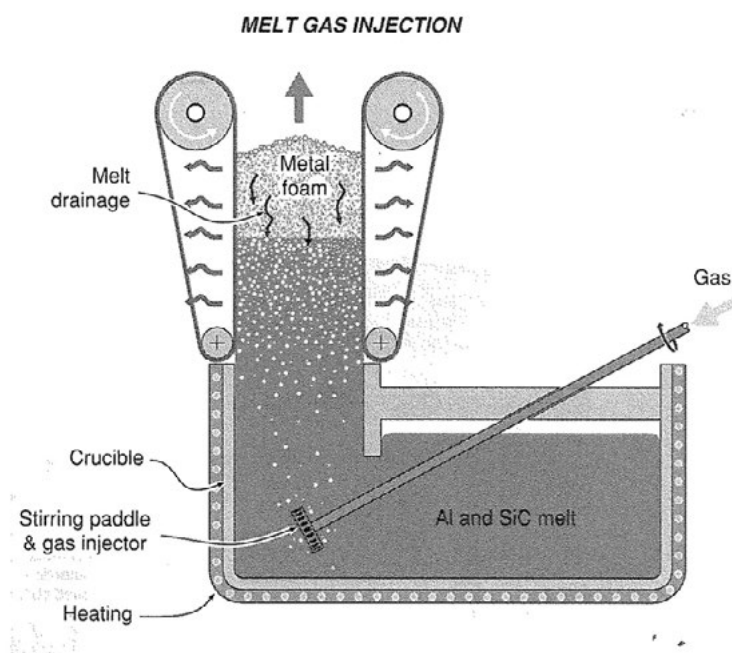


Fig. 1-4 Aluminum foam production method by melt gas injection¹²⁾.

b) 発泡剤により起泡する方法

水素化チタン (TiH_2) は 400-500℃程度で水素を発生する。この水素化チタンを利用して発泡アルミニウムを作製する特許等¹⁴⁾は 1950 年代から存在する。ALLIGHT やアルポラスは溶融したアルミニウムに水素化チタンの発泡剤を投入して作製される発泡アルミニウムである。特にアルポラスは、同時にカルシウムを投入することによって溶融アルミニウムに粘性を与えて泡の安定化を図っている^{4, 5)}。アルポラスの作製プロセスを Fig. 1-5¹²⁾に示す。

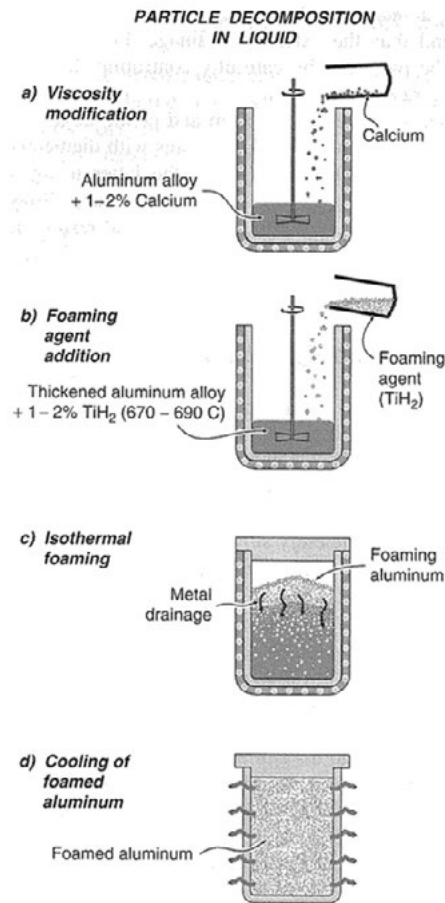


Fig. 1-5 Process steps of aluminum foam production by gas releasing particle decomposition in the melt¹²⁾.

c) 発泡体のテンプレート形状を写し取り鋳造する方法（プラスター法）

ポリウレタンの発泡体をテンプレートとして鋳型を作製し，その中に金属を流し込んで凝固させ，オープンセルの発泡体を作製する方法が開発されている．ポリウレタンに石膏を流し込み，凝固後，石膏型を加熱してポリウレタンを焼き飛ばしたものを鋳型とする．この鋳型の細孔にアルミニウムを吸引鋳造により流し込む．その後，凝固して形成された発泡体を，石膏鋳型を破壊することによって取り出す．この手法は **ERG Aerospace corp.**により開発された⁸⁾．一方，同様な手法による特許が日立製作所より申請されている¹⁵⁾．

この手法は主にアルミニウムに適用されているが、Wen らによりマグネシウムへの適用が試みられた¹⁶⁾。この手法の概要を Fig. 1-6¹²⁾に示す。この手法の特徴は高気孔率のオープンセル構造発泡金属を作製できることであるが、プロセスが複雑である。

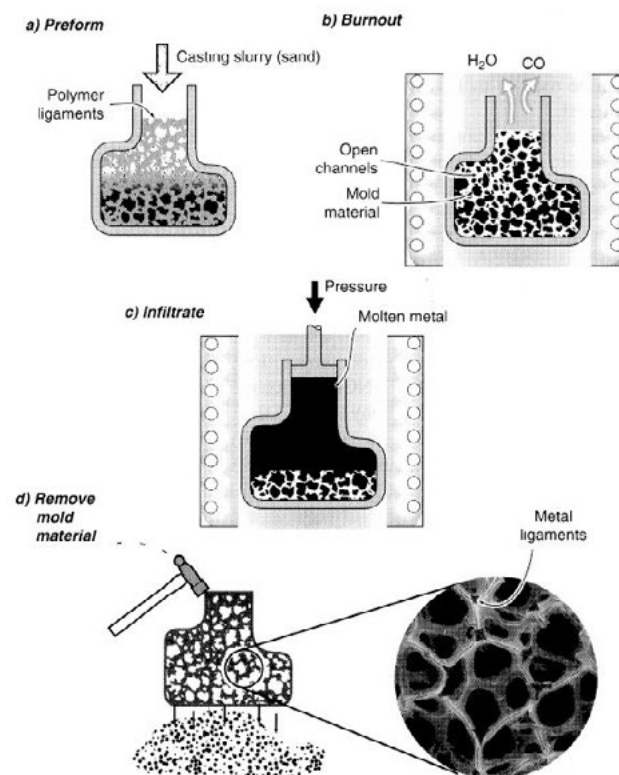


Fig. 1-6 Investment casting method used to produce open cell foams(Duocel)¹²⁾.

d) スペースホルダーから作製する方法

金属の融点以上の温度で変質せず、金属の凝固後、除去可能な素材の粒子をスペースホルダーとして発泡金属を作製する手法が提案されている¹²⁾。代表的なスペースホルダーの素材としては塩化ナトリウムのような水に溶ける塩化物等が用いられる。塩化ナトリウム粉末を容器に詰め、その隙間に金属の溶湯を流しこみ、その後に水で塩化ナトリウムを溶かしだすことによって発泡金属の作製が可能である。しかし、この方法は気孔率に限界があり、また、気孔の形状も塩化物構造をそのまま残すため、球状の気泡構造にはな

らない．この手法を **Fig. 1-7** に示す．

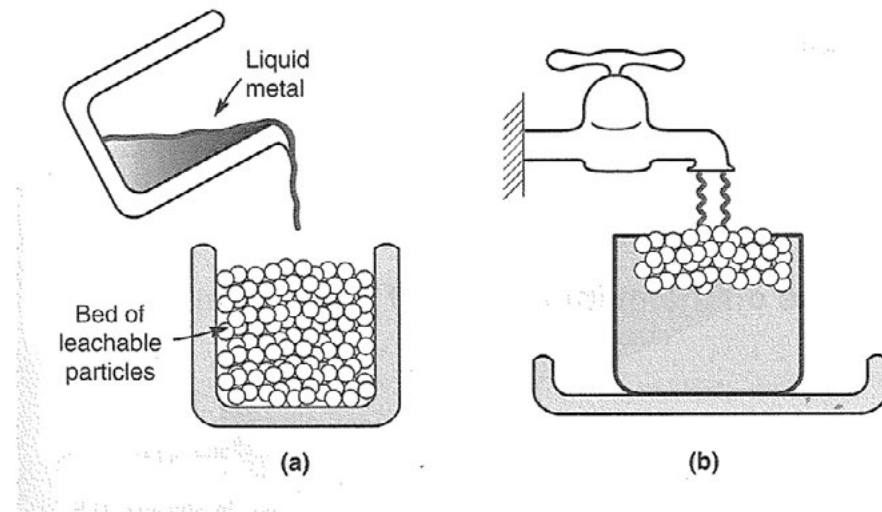


Fig. 1-7 Metal foam production process using the bed of leachable particles (a), and particles are dissolved by a suitable solvent (b)¹²⁾.

e) その他の方法

溶融する金属に高圧をかけてガスを溶融し，凝固時にガスを析出させて発泡金属を作製させる方法が提案されている．GASER という手法では，金属，特に銅に水素ガスを溶解させ，その溶湯を一方向から凝固させることによって，一方向にレンコン状に気孔がとおる発泡体を作製することができる．このプロセスを **Fig. 1-8**¹²⁾ に示す．この手法による発泡体の気孔率は最高 60-70% 程度であるが，一方向に気孔がそろっており，その有用性は高い．さらに，中嶋らにより窒素ガスの利用¹⁷⁾や鉄系合金への適用¹⁸⁾が試みられ，ロータス金属という名前で利用の拡大が試みられている．

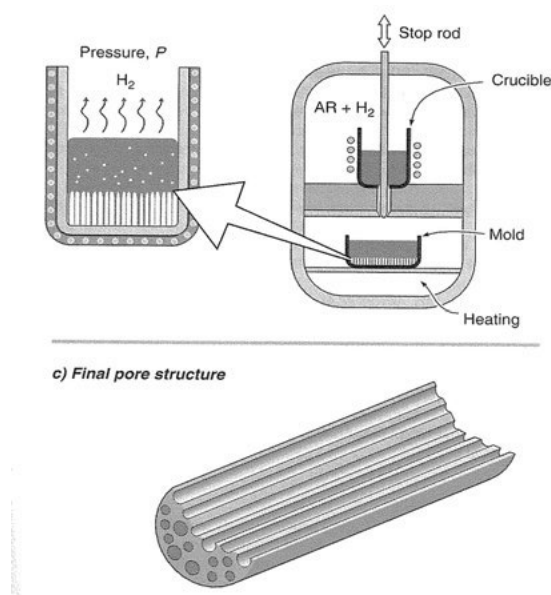


Fig. 1-8 Metal foam production process by gas-metal solidification¹²⁾.

1. 4. 2 金属粉から作製する手法

金属粉から発泡金属を作製する手法としては、金属粉をスラリーとし、そのスラリーに発泡体状の形状を付与して固定し、さらに焼結して発泡金属とする手法が多い。焼結により作製できるため、高融点の金属やセラミックスの発泡体、あるいは金属酸化物の還元から発泡金属が作製できる。その一方で、アルミニウム、マグネシウムといった焼結の困難な金属に対しては適用しにくい。

a) スラリーを攪拌により起泡させて作製する手法

金属粉末・セラミック粉末に、ゲル化する水溶液、あるいは凝固する樹脂液と混合してスラリーとし、そのスラリーを攪拌等によって起泡して凝固させる手法である。これを焼結することによって発泡金属を作製する。この手法のための材料、およびプロセスに関する特許、報告は多数存在する。この手法は簡便な方法ではあるが、90%を越える高気孔率の発泡体を得ることは困難である。

b) スラリーを発泡剤により発泡させて作製する方法

金属粉末・セラミック粉末に、ゲル化する水溶液、あるいは凝固する樹脂液と混合してスラリーとし、そのスラリーに発泡剤を投入して発泡させ、そのまま凝固させる。この発泡体を焼結することによって発泡金属、発泡セラミックスが作製できる。このような例として、**Fig. 1-9** のようにウレタン樹脂原料に金属粉を混入し、これを発泡ウレタン作製と同様な方法で発泡させ、焼結する手法が報告されている^{19,20)}。この手法により気孔率 95% のオープンセル構造のカーボニル鉄発泡金属の作製が可能である。また、三菱マテリアル株式会社では、メチルセルローズ水溶液に金属粉、発泡剤を混入し、このスラリーを薄く引き延ばし加熱により発泡させる方法を開発している²¹⁾。メチルセルローズ水溶液は加熱ゲル化タイプのゲルであるため、加熱と同時に発泡構造は固定され、これを乾燥、焼結することにより高気孔率で微細なセル構造の発泡金属を作製することが可能である。

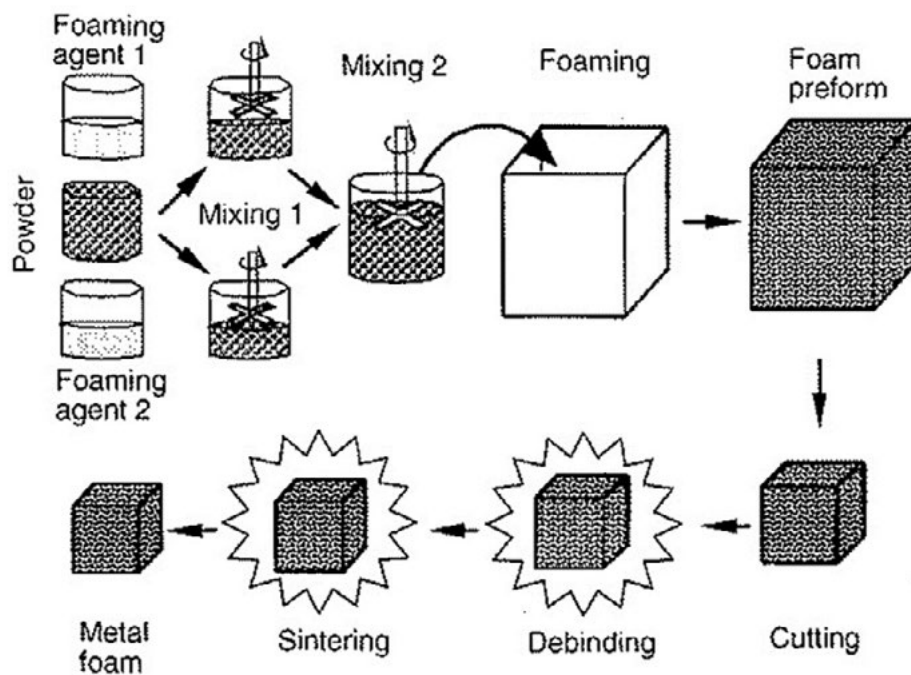


Fig. 1-9 Metal foam production process applying the polyurethane foam production process and the powder metallurgy method¹⁹⁾.

c) 発泡体のテンプレートを利用する方法

Fig. 1-10 のようにポリウレタンの表面にスラリーを塗布し、焼結することにより多孔質の発泡体を作製する方法である¹¹⁾。ポリウレタンは焼結中に消失する。この方法²²⁾によりセラミックスの発泡体が生産されている。この手法は容易に金属に適用可能であり、国内でも複数の企業において採用されている。この手法によって作製される発泡金属は高気孔率・オープンセル構造である。

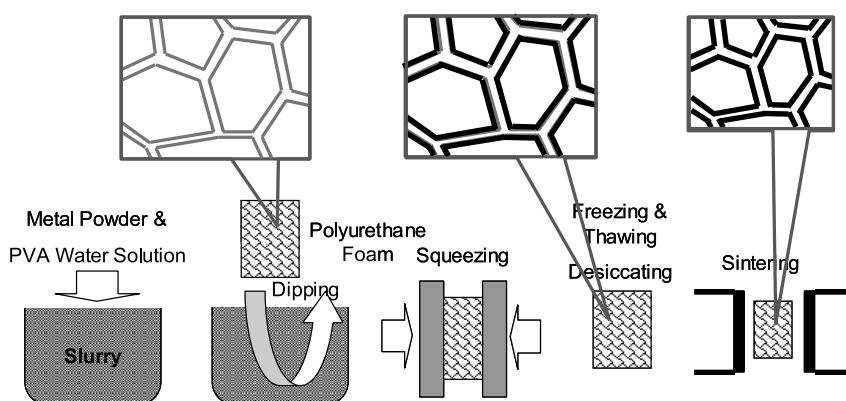


Fig. 1-10 Metal foam production process from powder metal using polyurethane foam template.¹¹⁾

d) スペースホルダーを利用する方法

焼結前に焼失する素材と粉体からなる成形体を焼結することにより発泡金属の作製が可能である。この手法は数多くの特許や報告があるが、気孔率はスペースホルダーが稠密充填できる限界以上に高くすることは難しい。スペースホルダーには、樹脂球、発泡樹脂球、大鋸屑から澱粉まで様々なものが利用可能であるが、加熱、燃焼時にできる限り炭素や灰分を残さないものが望ましい。EPS(Expanded PolyStyrene, 発泡スチロールのビーズ)をスペースホルダーとして用いれば、焼結前にトルエン、アセトン、リモネンといった有機溶媒で溶かしだす事が可能である。また、炭酸アンモニウムのように加熱すると昇華する素材をスペースホルダーとして用いれば、スペースホルダーを焼結前に揮発することができる。Wen らによってこの方法によるチタンの多孔質体の作製が試みられており、この多孔質体の生

体応用への可能性が検討されている．（**Fig. 1-11**²³⁾）

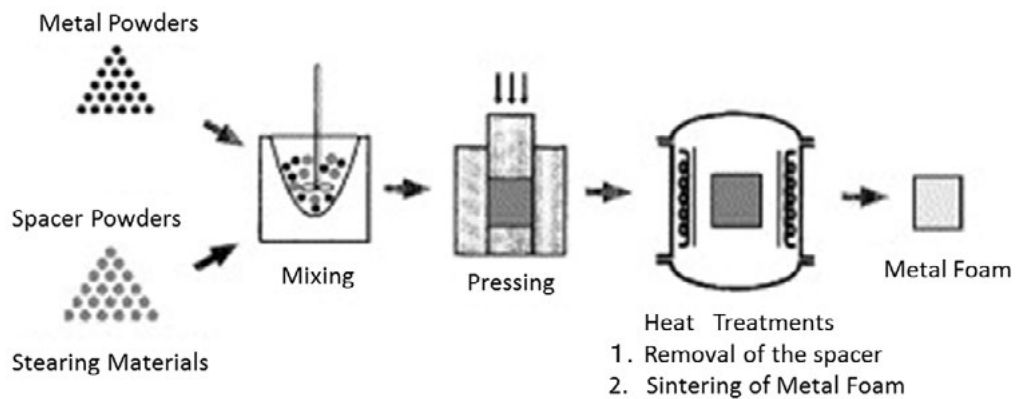


Fig. 1-11 Metal foam production process using sublimation type space holder and metal powder²³⁾.

また，Fraunhofer IFAM で開発された MHS（Metal Hollow Sphere）も基本的にはスペースホルダー法により作製されている．MHS は名前のとおり中空の金属球であるが，殻壁が極めて薄く，これを集合して樹脂により固め，あるいは焼結のすることにより軽量構造材料を作ることができる．作製法は **Fig. 1-12**²⁴⁾ のように金属粉の流動槽内で EPS の表面に金属粉を塗布し，それを加熱焼結する．EPS は加熱により焼失し，金属球が焼結されて残る．この方法により直径 0.5-10mm のステンレス鋼やその他の金属による球が作製されている²⁵⁾．

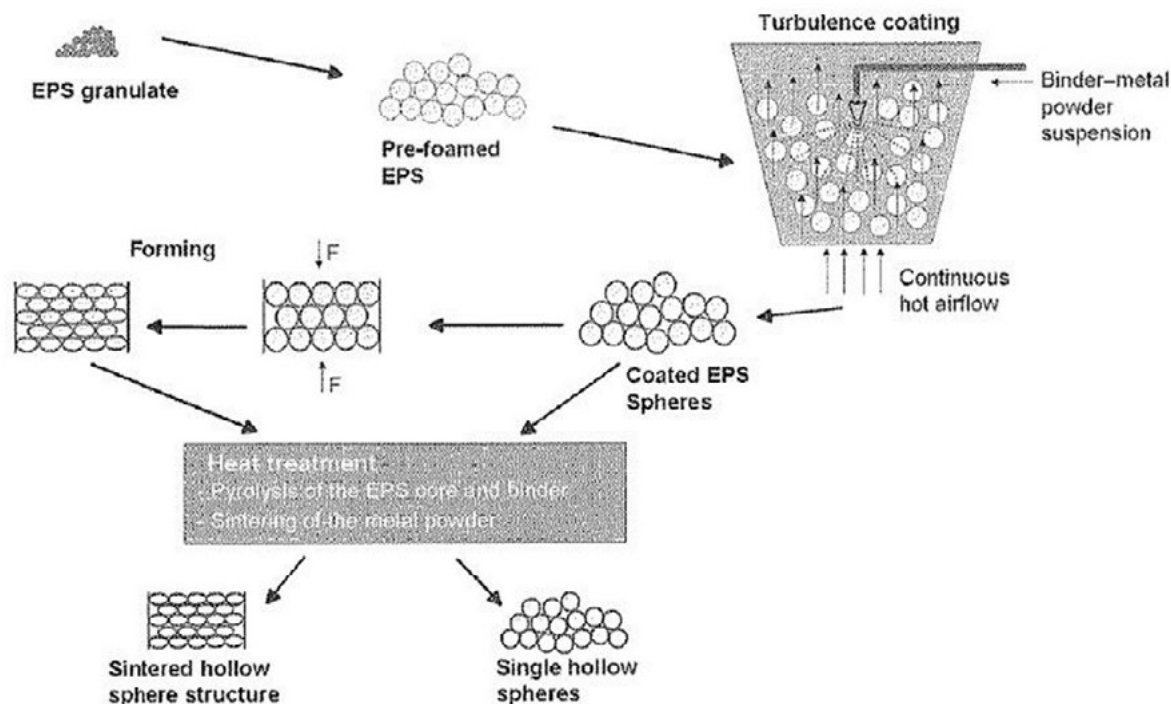


Fig. 1-12 MHS(Metal Hollow Sphere) production process by coating the metal powder on EPS(Expanded polystyrene)²⁴⁾.

e) その他の方法

その他、金属粉を含まないバインダーのみの素材を芯とし、そのまわりを金属粉を含むコンパウンドで覆った鉛筆のような構造を作製し、その素材をまとめて押出す方法が提案されている。それを脱脂、焼結して GASER やロータス金属のよう一方向に気孔が通る発泡金属が作製できる。(Fig. 1-13^{26, 27)}) また、ファインシンター㈱からは、金型のベント用パーツとして細径の気孔穴が貫通する金型用エアベントが作製されている。(Fig. 1-14²⁸⁾) このエアベントは細い銅線を通した状態で工具鋼粉を加圧成形し、これを加熱焼結することによって作製する。焼結時に銅線が熔融して鋼粉間にしみ込み、銅線が存在した部分に素材を貫通する気孔が形成される。

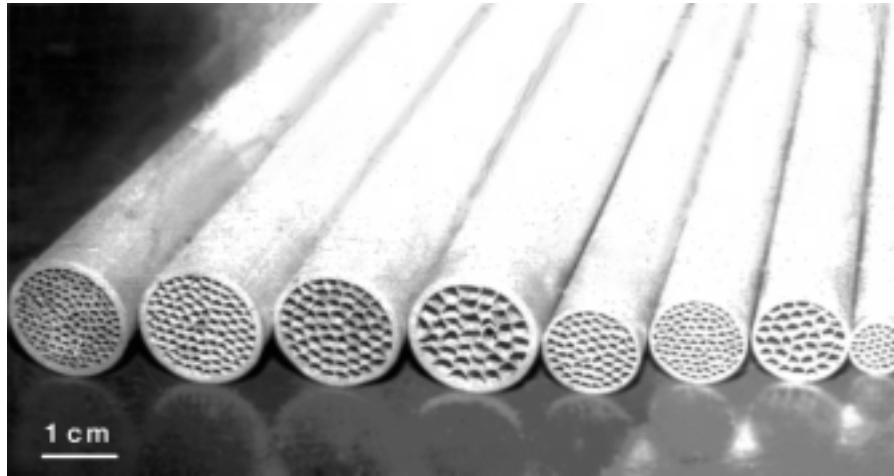


Fig. 1-13 Metal foam production process by two-color MIM (Metal Injection Molding)
26,27)

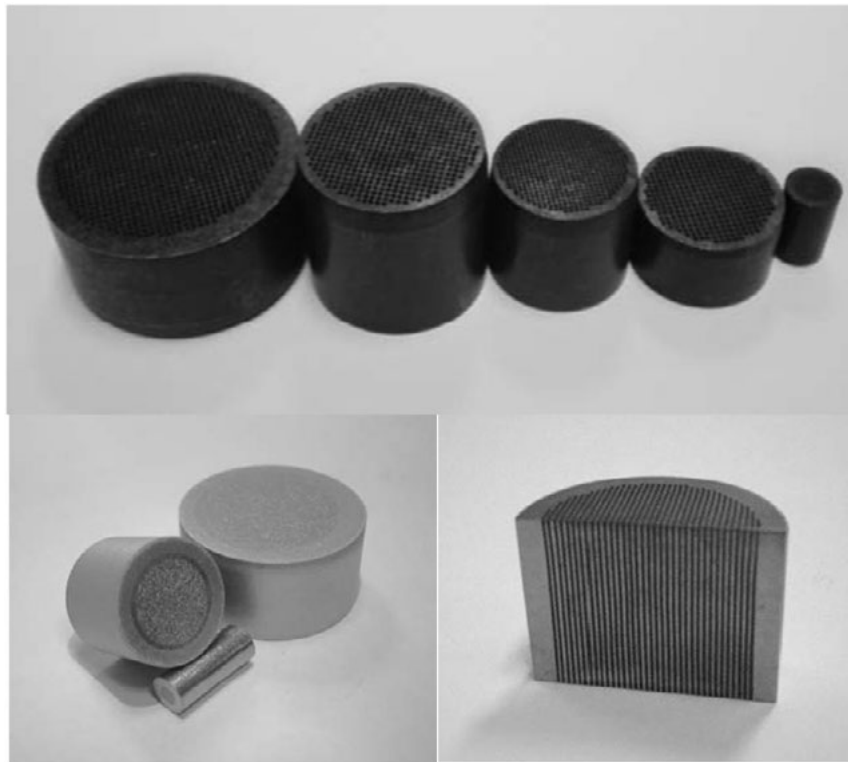


Fig. 1-14 Air vents produced by powder metallurgical method using copper wire
sacrificial material²⁸⁾.

1. 4. 3 気体あるいは液体からの析出により作製する手法

a) 発泡体のテンプレートを利用する方法

ニッケルのオープンセル発泡金属は，現在，ニッケル水素電池の電極として必要不可欠の素材となっている²⁹⁾．これらの発泡金属は，ポリウレタンのテンプレートの上に電気メッキ（液体からの析出），あるいは，CVD（気体からの析出）し，その後，加熱によりテンプレートのポリウレタンを焼失させて製造する．1970 年ごろ，住友電工において電気メッキによるニッケル発泡金属（セルメット）が開発された．開発当初は利用法の模索が続いたが，1990 年ごろより，ニッケル水素電池の電極としての利用が進み，需要が拡大した．また，INCO（現在 VALE INCO）においても $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の CVD による製造手法が開発され，ニッケル発泡金属（Incofoam）が製造されている³⁰⁾．

1. 4. 4 最近注目される新しい発泡金属作製手法

a) 金属間化合物の燃焼合成反応を利用する方法³¹⁾

燃焼合成反応により金属間化合物を作製する方法がある．燃焼合成反応する金属粉を混合し加熱すると反応が開始する．金属は発熱により化合，熔融し，金属間化合物を作る．金属間化合物は一般に高強度で融点も高く，耐熱材料として有用である．しかし，燃焼合成反応により金属間化合物を作製すると，気泡が入るなど，緻密な製品の作製は困難である．このことを積極的に利用して多孔質材料を作製する手法である．この方法においては，燃焼合成反応時の発熱を適切に制御する必要があり，発熱を促進させる反応と発熱を吸収する反応を組み合わせる必要がある． NiAl_3 の場合，発熱は



となり，発熱量が不十分である．そのため， B_4C と Ti を同時に混合して，発熱を補う．



この方法では、適切な発熱量を確保することによって、十分な気孔率の発泡金属の作製が可能になる。

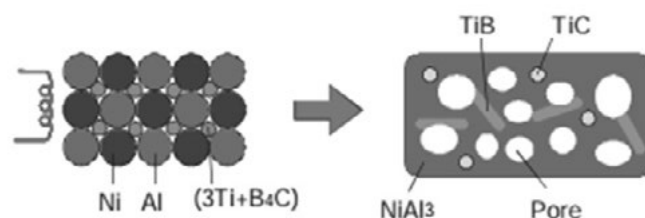


Fig. 1-15 Schematic illustration of the combustion reaction for synthesizing porous materials³⁰⁾.

b) 摩擦拡散接合法（FSW : Friction Stirring Welding）により発泡剤を分散させる発泡方法³²⁾

アルミニウムの発泡金属作製において、溶湯に発泡剤（TiH₂）添加する方法、アルミニウム粉末と発泡剤を粉体成形しそれを加熱する方法、があることはすでに紹介した。しかし、溶湯からの方法は高温の溶湯の取り回しが煩雑である。また、粉体成形の方法は高価なアルミニウム粉末を準備する必要がある。ここで紹介する方法は FSW により板材内に発泡剤を分散させる方法（FSP : Friction Stirring Process）であり、アルミニウムを高温で溶融する必要もなく、また粉末を準備する必要もない。そのため、アルミニウム発泡金属を安価に供給できる可能性がある画期的な手法である。発泡剤を 2 枚の母材で挟み込み、その素材をそのまま摩擦攪拌接合する。はさまれた発泡剤は FSW 用プローブの回転により母材内に上下に分散し、この素材を適切な条件で加熱すれば発泡金属が得られる。

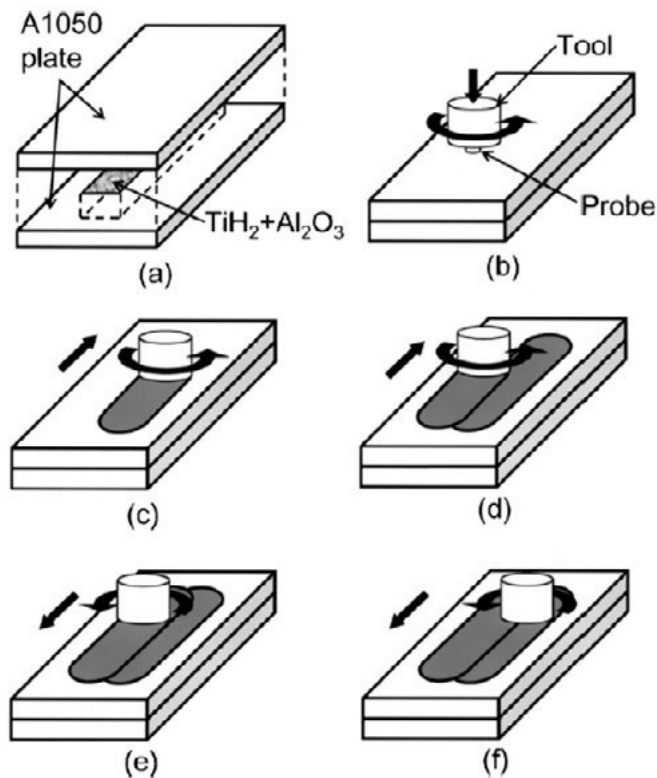


Fig. 1-16 Schematic of procedure of multipath FSP(Friction Stir Process), (a) Raw powder was placed,(b)-(f) multi path FSP³²⁾.

c) 金属三次元積層造形技術を利用する方法^{33, 34)}

SLM(Selective Laser Melting), EBM (Electron Beam Melting) といった金属の三次元造形技術の進歩により，任意の構造を持つ多孔質体の作製が可能となってきた．SLM, EBM では現在のところ，微細な気孔構造を持つ多孔質体の作製は困難である．また，造形時の粉末の取出しができないためクローズドセル構造の発泡金属は作れない．EBM によりチタン合金の格子構造を作製した例を **Fig. 1-17** に示す．また，SLM によりチタン合金で骨の構造を模した多孔質体を作製した例を **Fig. 1-18** に示す．Fig. 1-18 にはその多孔質体の強度と，焼結により作製した Wenらの多孔質体の強度¹⁶⁾，を比較してある．SLM においては金属粒子を熔融して作製しているため，焼結による多孔質体よりも同じ気孔率において強度が高くなる．

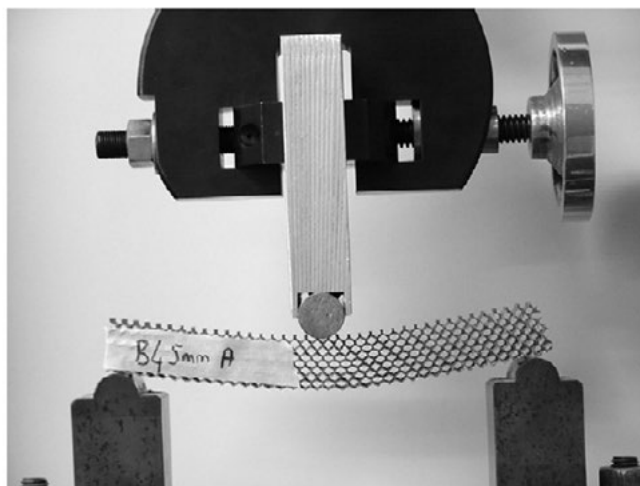


Fig. 1-17 Flexural testing setup of Ti6Al4V non-stochastic lattice structures fabricated by electron beam melting³³⁾.

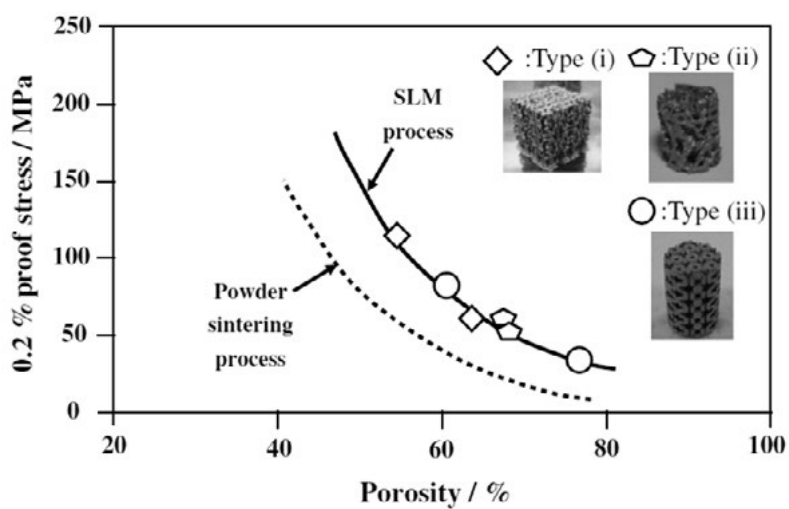


Fig. 1-18 Compressive strength of porous Ti metal with respect to porosity prepared by selective laser melting and compared with those prepared by a conventional powder sintering process³⁴⁾.

1. 5 工業化された発泡金属の事例

発泡金属の実用化はまだその途上である．現在もその有効な応用先の探索が続

けられている。すでに実用化にこぎつけ、広く使用されているものもあれば、まだ用途を模索しているものもある。いくつかの材料において実用化の過程を振り返る。

1.5.1 セルメット²⁹⁾

セルメットは住友電工(株)で開発された、純ニッケルのオープンセル構造の発泡金属である。作製法はすでに述べたように発泡ポリウレタンにニッケルを電気メッキする手法である。セルメットは1990年ごろまで利用の模索が続けられたが規模の大きな利用は見つからなかった。初期においては、スピーカーコーンから、DPF、スターリングエンジンへの利用³⁵⁾など、様々な応用が試みられた。また、最近でも新幹線車体、集電器周りの防音材料への応用³⁶⁾などが試みられている。しかし、セルメットはニッケル水素電池の電極材料として用いられることにより利用が一挙に拡大した。この材料は気孔内に活材を内包できると同時に電極となることから、電極材料として利用されるようになった。その後、ニッケル水素電池は、プリウス等のハイブリッド自動車の電池、エネループのような家庭用充電電池として広く使用され、その利用は拡大している。住友電工では、さらにこのセルメットの改良の試み³⁷⁾、ステンレス鋼セルメットの開発³⁸⁾、最近ではリチウムイオン電池への応用を目指したアルミニウムセルメットの開発³⁹⁾を試みている。また、宇宙開発の分野でも、JAXA、IKAROS（イカロス）の液体推進薬がタンク内で揺れることを防止する材料として、セルメットが採用された⁴⁰⁾。

1.5.2 アルポラス^{4,5)}

アルポラスは旧工業技術院、九州工業技術試験所で1985年ごろに開発され、神鋼鋼線において商品化したアルミニウムのクローズドセル発泡金属である。アルミニウムの発泡金属はHYDRO, ALULIGHT, CYMATなどの製品が開発されている。アルポラスは気孔の微細さと均一さ、気孔率の高さなどの品質でそれらの製品の優位に立っている。アルポラスは通気性のない構造であるため吸音性は劣るが、圧下率10%程度の圧延処理によりセル壁を破壊することにより、吸音特性を持たせる事ができる。そのため、1990年代後半においては、高速道路、鉄道、橋梁上での消音材料として利用されるようになった。その後、公共投資の削減等の

影響をうけて利用が低下してきたが、2000年代に入り自動車構造材料への応用を目指した NEDO プロジェクトがとり組まれ、その利用拡大が試みられた⁴¹⁾。しかし、その後の需要展開に進展はなく 2011 年にその生産が終了した。

1.5.3 Duocel⁴²⁾

Duocel は米国 ERG で生産される、プラスター法によるオープンセルアルミニウム発泡金属であり、発泡金属としては最も歴史のある製品である。プラスター法により作られる発泡金属は気孔率が高く、最高気孔率は 95%になる。開発当初より、驚異的な軽量素材として注目され、米国内でも宇宙開発・軍事利用が検討され、実際にも使用された⁸⁾。この製品も電池材料から熱交換材料まで様々な応用が提示されているが、現在のところ、セルメットの様な大口需要先はなく、その利用拡大には苦心している。また、プラスター法と同様な特許申請が日本から行われ、米国特許が取得されている⁴³⁾。

1.5.4 Metal Hollow Sphere^{24,25)}

MHS(Metal Hollow Sphere)は EPS 上に金属粉を塗布し、焼結して作製する金属ビーズであり、Fraunhofer IFAM で開発された素材である。このビーズを接着あるいは焼結して、発泡金属として利用する。この素材は粉末焼結で作製するためステンレス鋼等の発泡金属が作製できる。IFAM ではこの素材を利用し、自動車会社とともに自動車用マフラー、排気フィルターへの応用などを積極的に試みている⁴⁴⁾。しかし、現在のところ、実用化までには至っていない。

1.6 発泡金属の利用の展望

発泡金属の利用が想定される分野を **Fig. 1-19** に示す。発泡金属はその製法が複雑であるため、高価格となるが、その製造コストの低減を図っていくことにより、下記の様な利用が展望できる。

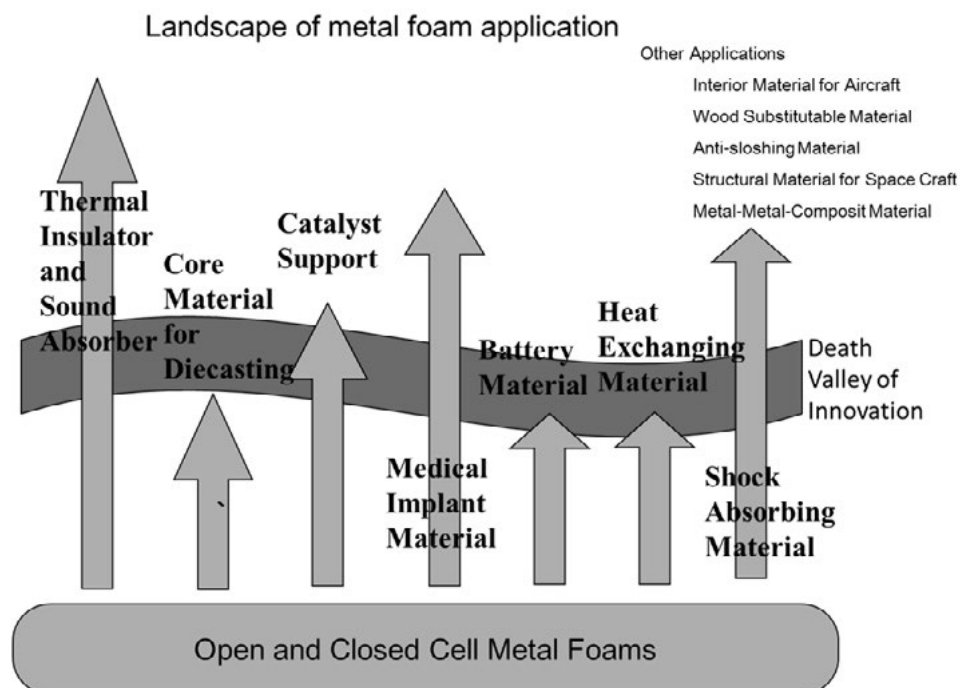


Fig. 1-19 Prospects of metal foam applications.

1. 6. 1 軽量構造材料としての利用

金属の発泡化は高強度の材料を軽量化できることから高比強度の材料の作製方法として期待される．たとえば，Ashby のモデルにより推定される発泡体の強度式を示す⁹⁾．ここで， σ_f は発泡体の強度， σ_s は緻密体での強度， ρ_f は発泡体のかさ密度， ρ_s は固体部分の真密度であり， ρ_f/ρ_s は発泡体の相対密度になる．

$$\sigma_f = 0.3 \sigma_s (\rho_f/\rho_s)^{3/2} \quad (\text{オープンセル構造体})$$

$$\sigma_f = \sigma_s [0.7(\rho_f/\rho_s)^{3/2} + 0.3(\rho_f/\rho_s)] \quad (\text{クローズドセル構造体})$$

この式によれば発泡体の強度は相対密度の $3/2$ 乗から相対密度の間に比例することとなる．しかし，実際に作製される発泡体はクローズドセル構造の場合でも，強度はおおよそ，相対密度の二乗に比例するという報告もある⁴⁵⁾．発泡体の強度

がこのように急激に低下すると考えると，発泡体を金属で作ってもそれほどの強度は期待できない．このことから，発泡金属を構造材料として用いる場合，木材と同様に素材の断面二次モーメントを大きくするなどの配慮が必要である．発泡金属の構造物への利用を検討する場合，コスト等の面では従来の材料が圧倒的に有利であるため，その利用は耐熱性，耐火性，耐薬品性，耐紫外線性などが重要となり，同時に軽量であることが求められる分野が中心になる．

1. 6. 2 衝撃吸収材料としての利用

発泡金属は **Fig. 1-20** のように，「プラトー領域」と呼ばれる変形抵抗があまり変化しない領域を持っており，圧縮変形による高いエネルギー吸収特性を示す⁹⁾．このことから，アルミニウム発泡金属の自動車等の衝撃吸収材料の利用が検討されている．利用部分はバンパーのほか，歩行者がボンネットに頭部を打ち付ける事故のためのボンネット裏張り，あるいは，ピラー内部の充填材である．このような利用を追求して，先にも述べた NEDO によるプロジェクト研究が行われた⁴¹⁾．しかし，ここでも実用の問題となるのはコストであり，安価な発泡金属が望まれている．

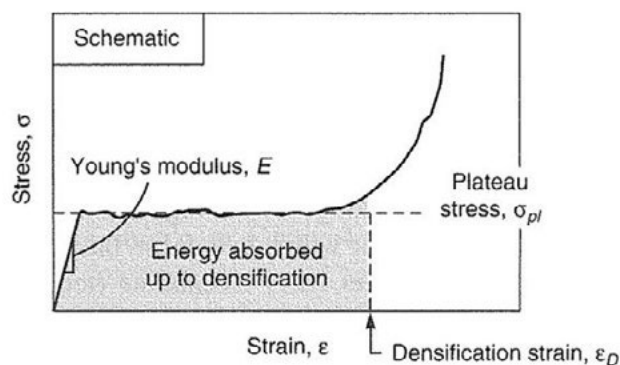


Fig. 1-20 Plateau stress observed in compression stress of aluminum foams¹¹⁾.

1. 6. 3 断熱材料としての利用

金属においても多孔質化を図ることにより熱伝導率を下げることができ，断熱材として利用できる．アルミニウム発泡金属の熱伝導率データを **Fig. 1-21** に示す¹²⁾．この発泡金属を熱伝導率の低いステンレス鋼（17 W/m・K）で作製すればさらに低

い熱伝導率の達成も可能である。断熱材としてはすでに発泡プラスチック、グラスウールのように低価格で高性能のものが存在するが、その利用領域は限られる。耐熱性や強度を同時に要求される分野では、発泡金属による断熱材料が期待される。

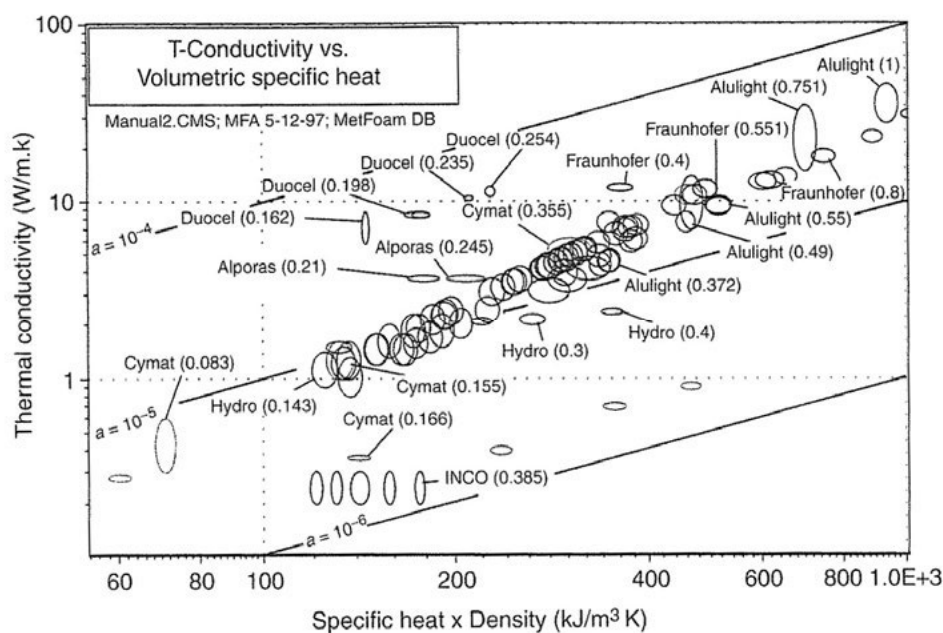


Fig. 1-21 Thermal conductivity of Aluminum foams(Hydro, Cymat, Duocel, Alulight, Alporas and Fraunhofer) and Nickel foam(INCO) ¹¹⁾.

1. 6. 4 吸音材料としての利用

アルミニウムの発泡金属アルポラスが高速道路や本州四国連絡橋での吸音材料として利用された。アルポラスは通気のないクローズドセル構造であり、本来はそれほど良好な吸音特性を示さない。そこで、若干の圧延加工を施すことによりセル膜を破碎し、通気性を待たせて吸音性を確保している。アルポラスの吸音特性と比較のためのグラスウールの吸音特性を **Fig. 1-22** に示す ¹²⁾。この結果によれば、1800Hzにおいて80%のピーク吸音特性を示す。ピーク周波数は計測する材料の厚さで変化する。さらに、アルポラスは圧延処理によりセル壁を破碎することにより吸音特性は向上する。また、袴田らは食塩をスペースホルダーとしてSPS (Spark Plasma Sintering) によりアルミニウム粉末を固化して、発泡金属を

作製した．計測される最高吸音率はアルポラスと同様に 80%程度である⁴⁶⁾．このような金属製吸音材料として，アルポラスは高速道路での吸音材料として利用されてきた．しかし，現在では新しく開発されたエコキューオン（神戸製鋼）等の新材料へ置き換えられる傾向も見られる．MHS などのステンレス鋼発泡金属は自動車マフラー材料への利用が検討されている．そのほか，すでに紹介した，ニッケル発泡金属のセルメットを利用して，新幹線集電部での風切り騒音の低減をした例も見られる³⁶⁾．

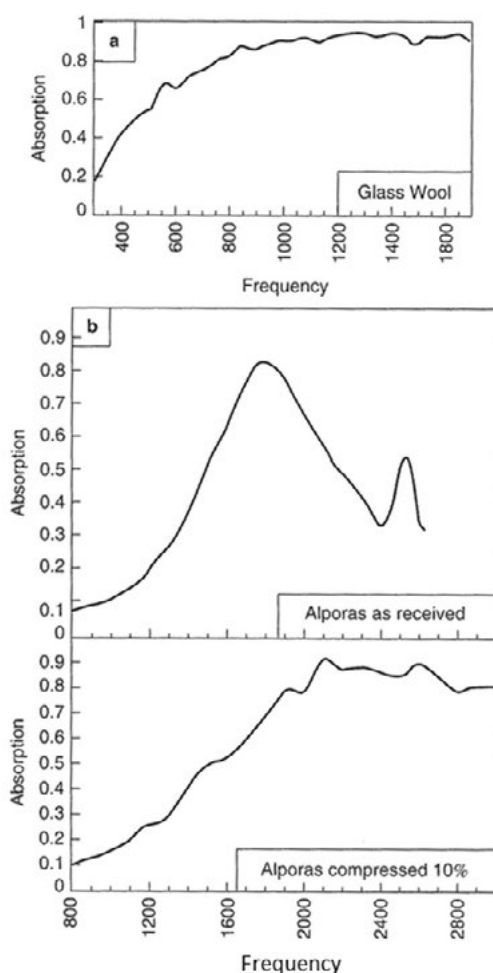


Fig. 1-22 Sound absorption of Alporas and glass wool¹²⁾.

1. 6. 5 電池材料としての利用⁴⁷⁾

電池電極素材は発泡金属の特徴を生かす事の出来る応用分野の一つである．現在，「太陽電池，二次電池，燃料電池」の三種類の電池が，再生可能エネルギー社会実現への切り札として注目されている．その中で，二次電池，燃料電池の分野

は多孔質金属，発泡金属の適切な利用が性能に大きく影響する．

現在，二次電池として注目されるのはニッケル水素電池，Li イオン電池であるが，ニッケル水素電池においてニッケルの発泡金属は必須の素材である．さらに，二次電池への注目はニッケル水素電池から Li イオン電池へ移りつつあるが，Li イオン電池では正極集電体にアルミニウム箔，負極集電体に銅箔が使用されている．正極集電体のアルミニウム箔を多孔質アルミニウムに置き換える目的でアルミセルメットが住友電工で開発されている．一方，負極集電体である銅箔の多孔質化を求める傾向も見られる．現在，Li イオン電池では負極にカーボン被覆して用いているがカーボンをシリコンへ置き換えようという試みがある．しかし，シリコンに置き換えて充放電を繰り返すと，シリコンに亀裂が発生し劣化が激しい．この劣化を抑えるためには銅箔を多孔質化して弾力を与える事が有効ではないかと考えられている．

燃料電池電極においても，発泡金属は重要な役割を果たすと考えられる⁴⁸⁾．熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell）においては炭酸塩での電解質部分においてニッケルの発泡金属が使われていると考えてよい．熔融塩型燃料電池では，炭酸塩粉末とニッケル粉末をそのまま混合してシート状にして，電池始動時に電解質としてセットする．始動時に電解質が熔融するまで加熱されるが，同時にニッケル粒子同士は焼結され熔融塩内で三次元の網目状の構造を形成する．このニッケル電極の構造は発泡金属として意識されていないが，発泡構造になっていると考えてよい．固体高分子型燃料電池（PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell）においては，発泡金属はセパレータ部分や集電材料として利用が有望視されている．固体酸化物型燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cell）においても，電池の構成において集電材としての発泡金属の利用が検討されている．

1. 6. 6 生体・医療用材料としての利用

発泡金属・多孔質金属の生体への応用に関しては，50-80%程度の気孔率の多孔質金属，特にチタン・チタン合金の多孔質体を代替骨材料として利用する事が多い⁴⁹⁾．チタン・チタン合金を 50-60%程度の気孔率にすることによって，ヤング率を骨と同程度まで低くすることが可能になり，移植後，代替骨周辺の骨が脆化する効果を防止する事ができる．また，多孔質にすることによって気孔中に骨芽

細胞が入り込んで成長することにより，良好な骨との密着性を示す．このような多孔質の金属代替骨は粉体の焼結により作製する事が多いが，最近では SLM³⁴⁾，EBM⁵⁰⁾による三次元造形装置を用いた多孔質代替骨の作製も試みられている．

また，最近では脳外科や歯科の分野で，チタンメッシュシートの利用が広がっている⁵¹⁾．メッシュシートは，頭蓋骨が破損した整形外科手術において脳を保護する形で埋め込んだり，あるいは顎骨の欠損部分の再生などに使用したりしている．このような多孔質のチタンシートを作製する方法として，エキスパンド加工，パンチ加工，エッチングなどの方法が考えられるが，その他，金属粉の焼結⁵²⁻⁵⁴⁾，金属細繊維の SPS 焼結⁵⁵⁾等の方法による作製が試みられている．

1. 6. 7 熱交換機用材料としての利用

発泡金属の応用として，その毛細管現象を利用したヒートパイプのウイック材料への利用が考えられる．現在，ヒートパイプのウイックはパイプ内面に溝を切ったものや金属繊維を編み込んだものを用いることが多い．しかし，微細気孔の高気孔率発泡金属を用いることにより高効率化を図る事ができる．ヒートパイプは一次元的に熱を移動させる媒体であるが，発泡金属は熱を面で伝えるベーパーチャンバーには最適な素材である．また，カナダ，CNRS (Conseil National de Recherches Canada) ではこのような熱交換素子への利用を考えた発泡金属材料の開発に乗り出している．外燃機関であるスターリングエンジンではその性能に熱交換素子である再生器の効率が大きく影響する⁵⁶⁾．再生器は通過する気体から効率よく熱を吸収し，また，効率よく熱を与える必要がある．そのため，十分な熱容量を持つと同時に良好な熱交換特性を持つ必要がある．現在は，ステンレス鋼のメッシュを利用する事が多いが，従来の研究では発泡金属を使用した例も見られる．この研究では発泡金属にはセルメットを用いているが，その素材の材質，気孔径，気孔率，気孔形状を再生器に適した仕様に設計する事によりさらに再生器の性能を向上させていくことが可能である．

1. 6. 8 フィルター材料，触媒担持材料としての利用

金属フィルターは様々な分野で利用されているが，発泡金属は多くの場合，そのままフィルターとしての利用できる．粉体からスペースホルダーを用いて作製

すれば、その大きさ、混入量を調整する事により自在に気孔径、気孔率の調整が可能である。具体的な利用例としてディーゼルエンジン用の DPF フィルターが検討されている。現在、DPF フィルターはコーディエライトやシリコンカーバイドなどのセラミックスによるモノリスタップと呼ばれる製品が主流となっている。さらに、金属フィルターの性能偽造事件もあり、金属製の DPF フィルターは駆逐されたかのように見える。しかし、セラミックス製に比べより丈夫な製品をつくれる可能性があり、現在もその製品化が追求されている⁵⁷⁾。

1. 6. 9 複合化用材料としての利用

発泡金属は、単体では決して十分な強度は無いが、複合化等により衝撃吸収性等の機能を引き出すことが可能である。自動車用衝撃吸収材料開発の目的で発泡金属に外套層で覆って衝撃吸収特性を向上させる事が試みられている。また、発泡金属外側をアルミダイキャストで覆い、軽量高強度製品の試作が行われている⁵⁸⁾。そのほか、ステンレス鋼発泡金属にプラスチック素材を含浸し、高比強度を引き出そうとする試みも行われている⁵⁹⁾。

1. 6. 10 航空宇宙用材料としての利用

航空宇宙分野では軽量構造材料は必須である。また、この分野ではコスト低減への要求は比較的小さい。軽量材料としては発泡樹脂素材が有力であるが、これらの材料は熱や紫外線、放射線などに弱く宇宙空間での利用は困難である。一方、発泡金属はこれらに対して高い耐性を持つ。また、航空機では軽量、かつ、不燃の材料が要求される。このような要求へ対応可能な素材が発泡金属である。その他、戦闘機のような極めて急激な加速度の加わる航空機においては、燃料タンク内での液体の移動が問題となる。このように液体が揺れる現象をスロッシングと呼ぶが、スロッシングを防ぐ材料が燃料タンク内に配置される。このような材料として発泡金属の利用が有効である。たとえば、気孔率 97% の発泡金属をスロッシング防止材料として用いる場合、防止材料がタンク内空間を占める割合はわずか 3% であり、残りの領域はタンクの空間として利用できる。JAXA、IKAROS (イカロス) に搭載された発泡金属「セルメット」はこのスロッシング防止材料として搭載された⁴⁰⁾。

1.7 粉体成形技術と水溶性高分子バインダーの利用

1.7.1 粉末鍛造, 金属射出成形(MIM)の現状

金属粉末より金属製品を作製しようとする場合, 圧延や押出し, 鍛造といった方法で金属粉末を固化し, 焼結することによって成形される. 特に, 鍛造による粉体成形を粉末鍛造と呼ぶが, この手法による成形品の高密度化は容易ではない. 粉末鍛造では成形中の粉末の流動性を確保するため一般には粒径が 50 μm 以上の粉末が用いられる. 焼結による高密度化のためにはできる限り微粉を利用することが望ましいが, 微粉は粉体の流動性が低く, 型への充填が難しい. 粉末鍛造では流動性確保のため粗い粉末を用いるが, 高密度化のために冷間鍛造と同程度, 場合によってはそれ以上の高圧で鍛造を行い, その後, 焼結を行う. それでも十分な密度を達成できないため, さらに鍛造, 焼結を繰り返す 2P2S 鍛造 (Pressing, Sintering を 2 回繰り返す方法)⁶⁰⁾ が採用されている. 最近では粉末鍛造において粗い粉しか使用できないという問題点を克服するため, 微粉を造粒した粉末が開発されている. この粉末は粗粉と同等な流動性を持つが鍛造されるときに粉末が崩壊し, 微粉として型内で充填される. そのため, 微粉と同等の焼結性が確保され, 高密度化が可能である.

このような粉末鍛造の欠点を克服する技術として MIM (Metal Injection Molding) が開発された⁶¹⁾. MIM は微細な金属粉末に十分な流動性を確保できる分量のバインダーを混合し, その粉末とバインダーのコンパウンドを射出成形機により成形する方法である. 成形品は, その後脱脂, 焼結されるが, MIM では脱脂が最も困難なプロセスである. 成形品の脱脂では, 従来, 加熱脱脂が採用されてきたが, 短時間で脱脂を行おうとすると成形品に割れや欠陥が入るため, 長時間をかけてゆっくり加熱する必要がある. そのために脱脂できる製品の大きさに限界があり, 厚さが 1cm を越える製品は 1 週間からそれ以上の脱脂時間が必要となる. また, 脱脂時にバインダーから残留する炭素やその他の残留物も問題となる. さらに, 加熱時の粉末の酸化も問題となる. それでも, 複雑形状製品の成形, 高密度化が可能であるため, MIM は小型・精密複雑形状部品の有力な製造法である. このような MIM では脱脂が重要なプロセスであり, 脱脂の効率化が検討されてきた.

脱脂の効率化としては、有機溶媒抽出によるバインダーの抽出、超臨界流体によるバインダー抽出、水溶性バインダーの利用、ゲル化バインダーの利用などがあり、現在では溶媒抽出、加熱脱脂の併用が一般的である。

1. 7. 2 粉体成形への水系バインダー利用の検討

MIM やその他の金属粉成形技術において、水系バインダー、ハイドロゲルバインダーを用いた手法が注目されている。水系バインダーにおいては乾燥操作が一般の MIM の加熱脱脂に相当する。乾燥操作は加熱脱脂と比較して容易な操作であり、また、凍結乾燥を採用すれば成形形状への影響が少ない状態で乾燥できる。水系バインダーを採用するとき、金属粉と水との反応が問題となる。マグネシウムやアルミニウム粉末では水と反応して水酸化物となり水系バインダーの利用は困難である。しかし、ニッケル粉、鋼粉、ステンレス鋼粉、チタン粉の場合、水と混合しても特に問題はなく、水系バインダーとの反応はみられない。このような水系バインダーを利用した MIM の試みは、クイックセットプロセス^{62, 63)}、寒天バインダーによる MIM⁶⁴⁾などがある。この方法は従来の MIM と比較して、乾燥－脱脂が容易であるため大寸法製品の成形が可能である。また、寒天をバインダーとして採用することにより、ゲルキャストニングによる大型粉末焼結製品の成形なども試みられている。

1. 7. 3 PVA 水溶液バインダー

ゲル化する水溶性高分子は食品を中心として多数の素材が存在するが、その中で PVA (PolyVinyl Alcohol) 水溶液に注目する。PVA はすでに古くから研究されている材料であり、また基本的性質に関しても報告されているが、粉体成形用の水系バインダーとして利用する見地からその性質を Appendix A にまとめた。PVA は Fig. 1-23 のように衣類の洗濯ノリとしても利用される安全な合成高分子材料である。Fig. 1-24 のように凍結解凍処理 (Freezing and thawing operation) という、熱処理のみによってゲル化が可能であり、そのゲル強度は強い。また、PVA は合成高分子でありながら生分解性という特徴があり、環境への負担もすくない。そのため本研究においてはスラリーの増粘、分散に、さらには、ゲル化材料として PVA を利用した。PVA はそのほか、Fig. 1-25 のようにほう砂の添加によってもき

わめて粘度の高いゲルとなり，このゲル化反応もバインダーとして利用が可能である．また，PVA をポリアクリルアミド（PAA）と一緒に凍結解凍処理することによって，さらに強度の高いハイドロゲルの作製が可能である⁶⁵⁾．



Fig. 1-23 Poly vinyl alcohol and its molecular formula.

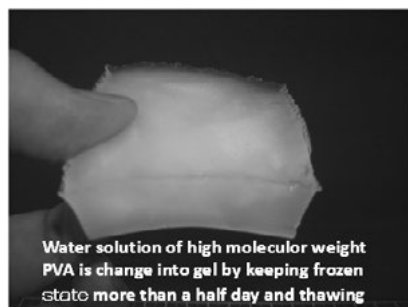


Fig. 1-24 Gelated PVA by freezing and thawing process.

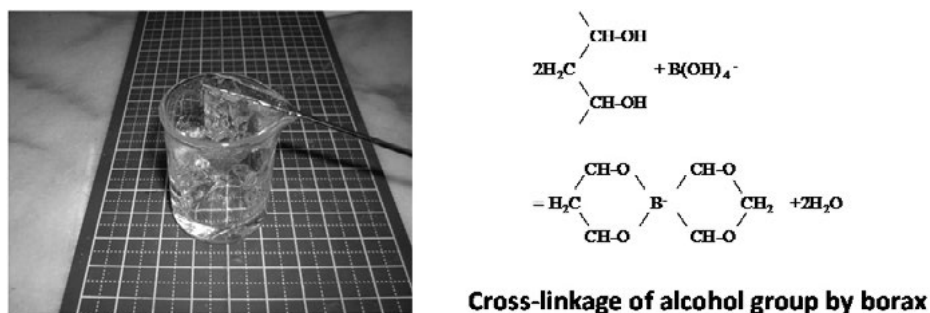


Fig. 1-25 Gelated PVA by addition of borax.

1. 7. 4 PVA 水溶液バインダーを利用した金属造形技術

a) 凍結解凍ゲル化によるスラリーキャストリング法⁶⁶⁾

高重合度の PVA 水溶液と金属粉のスラリーを凍結解凍処理によりゲル化する。ゲル化したスラリーはゴム状になり、形状が固定される。このスラリーを乾燥し、焼結することにより金属製品を作製する事が出来る。プロセスを **Fig. 1-26** に示す。このように作製する製品は、使用する粉末、温度条件により 98%の密度を超える高密度化も可能である。

Metal Forming Method using PVA Binder

★Method to use freezing-thawing gelation of PVA binder

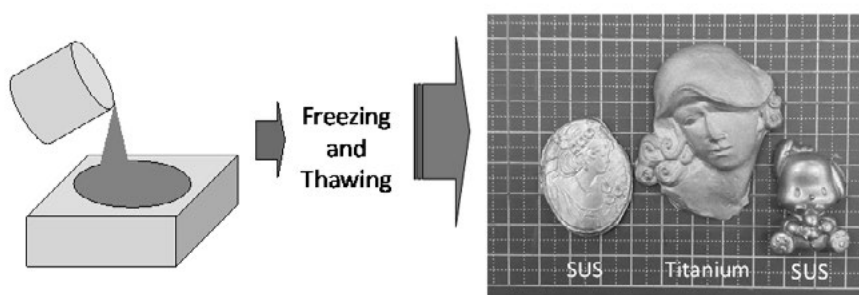


Fig. 1-26 Slurry casting method using PVA cryo-gel.

b) 金属粘土からの成形法 ⁶⁷⁾

金属粉末と水系バインダーを混ぜて粘土状にした製品が 1990 年代に開発され、貴金属粘土として販売されている ⁶⁸⁻⁷²⁾。これらの粘土は、金、銀を中心とした貴金属が中心であり、乾燥後の焼結が大気中でも行えることが特徴である。これらの製品はブローチや指輪等のアクセサリーを作製するホビー用として利用されている。また、これらの粘土ではバインダーにセルロース系の水溶性高分子が利用されている。

ここでは、セルロース系のバインダーの代わりに PVA のほう素ゲルの利用を試みる。PVA ほう素ゲルはセルロース系のバインダーと比較して粘ちゅうで、成形性が高い。PVA ほう素ゲルによる金属粘土の調整は容易であり、金属粉と PVA 水溶液のスラリーに若干のほう砂水溶液を添加すれば金属粘土と同等のものが出来る。このプロセスによる金属粘土、成形品の例を **Fig. 1-27** に示す。

Metal Forming Method using PVA Binder

★Method to form metal gray from PVA binder

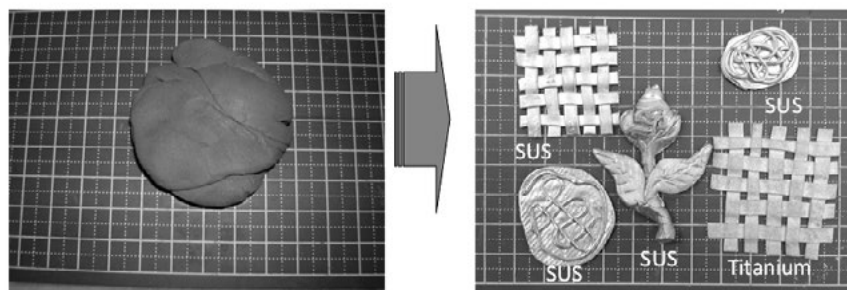


Fig. 1-27 Metal clay using PVA gel and their products.

1. 8 研究目的と本論文の構成

すでに発泡金属の作製手法が様々存在することを紹介し、発泡金属の幅広い利用が可能であることを示した。しかし、これらの作製手法の多くは、達成可能な気孔率は90%程度である。一方、金属粉末からの手法により、鋼やチタンといった高融点金属の発泡金属作成手法が提案されている。このような代表的手法として、すでにポリウレタンの製造法を応用する方法¹⁹⁾、三菱マテリアルによる方法²¹⁾、MHS²⁴⁾、発泡体のテンプレートを利用する方法¹¹⁾、などを紹介した。これらの方法は比較的高気孔率の達成が可能であるが、作製される発泡金属はMHSを除き、オープンセル構造となる。しかし、発泡金属を高強度とするためにはオープンセル構造より、セミオープンセル構造、さらにはセミクロズドセル構造、クロズドセル構造と、セル壁を残す構造が望ましい。また、ここで紹介した手法で達成できる最高気孔率は95%程度であり、鋼材を想定した場合のかさ密度はおおよそ 0.4Mg/m^3 である。

一方、1. 7に紹介したように、金属粉末と水系バインダーとのコンパウンド、あるいはスラリーからの金属粉の成形が試みられている。金属粉末に水系のバインダーを使用することは一般的ではないが、クイックセットプロセス^{61, 62)}、寒天バインダーによるMIM⁶³⁾、三菱マテリアルによる貴金属粘土⁶⁸⁻⁷⁰⁾やPVAバインダーによる方法^{66, 67)}などが存在する。水系バインダーは室温付近で容易に取回せ

るという特徴があり，このことを応用した発泡金属作製法を開発した．特に水系バインダーに PVA などのゲル化能のあるものを用いれば，スラリーを発泡状態にしたままゲル化して，発泡形状を固定化することが可能である．その後，焼結すれば発泡金属が作製できる．発泡した形態を与える手法としても，攪拌による方法，発泡剤を用いる方法，スペースホルダーによる方法を適宜に使用することにより，高気孔化を追求できる．これらの手法により，セミオープン構造からセミクロードセル構造の最高気孔率 97-98% の発泡金属を作成できる．鉄鋼素材を想定すれば，かさ密度がおよそ $0.24\text{--}0.16\text{Mg/m}^3$ となり，もっとも軽い木材（桐やバルサ，かさ密度 0.2Mg/m^3 ）と同程度のかさ密度の鉄鋼材料が実現する．

我々は新しい発泡金属作製法として，水溶性高分子バインダー（PVA）とそのゲル化反応を利用した以下の 3 つの手法を開発し，特許化している．本論文ではその手法を用いて多様な気孔構造の発泡金属の作製，高気孔率化を実現する．

- a) 金属粉と，PVA バインダー，スペースホルダーにほう砂を添加し，粘土状のコンパウンドとする手法^{67,73)}：この手法ではスペースホルダーの割合，大きさを変えることにより，任意に気孔率，気孔径を調整できる．また，粘土状であるため任意の形状に成形が可能であり，気孔率が変化する傾斜気孔率構造も容易に実現できる．この手法によりチタンの多孔質体の作製を試みる．
- b) SWS 法⁷⁴⁾：この手法では，金属粉と PVA バインダーにスペースホルダーを加えると同時に強攪拌して気泡とスペースホルダーが混在した高気孔率状態を作り，これを凍結する．これを解凍すると PVA がゲル化し，成形した形状が固定する．この前駆体を焼結して発泡金属を作製する．
- c) GS 法⁷⁵⁾：この手法では金属粉，PVA バインダーに発泡剤を添加して凍結する．これを解凍するとゲル化する．そのゲルをさらに加熱発泡・乾燥して高気孔率に膨らんだ前駆体を作製する．この前駆体を焼結することにより，極めて高気孔率でありながらセル壁を残すセミクロードセル構造の発泡金属の作成できる．

さらにその利用を想定して，その機械的特性，電気伝導・熱伝導特性，音響特性などの，機能の評価を行い，発泡金属の有効利用に必要な知見を得る．

本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章では発泡金属の概要と従来からの作製方法，さらにその利用について概説する．また，金属粉末成形において水系バインダーを利用するに至った理由と，発泡金属作製手法に先行して開発した水系バインダーを利用した金属粉成形技術を紹介する．

第 2 章では，PVA バインダーを利用した多孔質金属の作製法の一つである，ほう砂による PVA バインダーのゲル化とスペースホルダー法による発泡金属の作製法により，チタン多孔質体の作製を試みる．そして，この方法による多孔質作製の可能性を確認するとともに，作製された製品の機械的特性，機能を検討する．最終的に生体インプラント材として十分な強度をもつ発泡体の作製を目標とする．

第 3 章では SWS 法（スペースホルダーを利用し，同時に気泡も内包させて高気孔率化して発泡金属を作製する方法），GS 法（ゲル化させるスラリーに発泡剤を混入し，加熱発泡させることによって発泡金属を作製する方法），の二つの手法により高気孔率を追求したステンレス鋼発泡金属の作製を行う．そして，これらの手法による高気孔率化の限界を検討するとともに，作製条件と気孔率，気孔構造等の品質への影響を検討する．また，使用粉末の粒度の影響も検討する．最終的には，気孔率 97%以上，かさ密度 0.24Mg/m^3 以下のステンレス鋼発泡金属の作製を目標とする．

第 4 章では，第 3 章の SWS 法，GS 法によって作製，評価したステンレス鋼発泡金属の機械的特性の評価を行い，その軽量構造材料としての利用を検討する．また，従来の発泡金属との比較も行い，その強度の特徴を把握する．

第 5 章では，第 3 章の SWS 法，GS 法によって作製，評価したステンレス鋼発泡金属の熱伝導特性，電気伝導特性を評価する．それより，発泡金属の断熱材への利用や集電体としての利用を検討すると同時に，発泡金属構造で熱伝導，電気伝導を支配する因子を明らかにする．さらに開発したステンレス鋼発泡金属の断熱材としての利用について検討する．

第 6 章では，第 3 章の SWS 法，GS 法によって作製，評価したステンレス鋼発泡金属の空気の流れ抵抗とインピーダンスチューブ法による吸音率を評価する．評価にあたっては，発泡金属の気孔率，気孔構造の影響を調査し，高吸音率発泡

金属の作製を可能にする条件を検討する．さらには，他の発泡金属との比較を行い，ステンレス鋼発泡金属の吸音材としての利用を検討する．

第 7 章では 2 章から 6 章での研究結果を総括する．

Appendix A では，本研究で重要な役割を果たす PVA の特性，および PVA 水溶液のゲル化特性について調査し，その結果を要約して報告する．

参考文献

- 1) 木村邦夫, 陣内和彦, 諫山幸男:九州工業技術試験所報告, 7(1972)397-408.
- 2) 長田純夫, 秋山茂, 上野英峻, 坂本満:「多孔質金属の開発と応用」, 表面, 27(1989)679-686.
- 3) J. Banhart, M. F. Ashby N.A.Fleck Ed.: *Metal Foams and Porous Metal Structures*, Verlag MIT Publishing (1999)
- 4) 上野英俊, 秋山茂:「熔融アルミニウムの発泡性に及ぼすカルシウム添加効果」, 軽金属, 37-1(1987)42-47.
- 5) 上野英俊, 秋山茂:「シラスを用いた発泡アルミニウム」, 九州工業技術試験所報告 37(1986)2355-2356.
- 6) J. Banhart, J. Baumeister, M. Weber: Euro. Conf. Advanced PM Materials (PM '95), Birmingham, UK, 23-25 October (1995)201.
- 7) 荻野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造:「ゲル-ソフトマテリアルの基礎と応用」, 産業図書株式会社 (1991) .
- 8) S. Perkowitz: *Universal Foam: From Cappuccino to Cosmos*, Walker & Co.(2000).
- 9) L. J. Gibson, M.F. Ashby: *Cellular solids*, Pergamon Press Ltd. (1988) .
- 10) 藤井勝裕:「超臨界流体を利用した微細発泡成形－MuCell 微細発泡成形の最新事例」, プラスチックス, 54-5(2003)64-69.
- 11) T. Shimizu, K. Matsuzaki, N. Kanetake: “Production of High Porosity Stainless steel forms from Powder”, *Steel Research International*. 81-9(2010)1332-1385.
- 12) M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson J. W. Hutchinson and H. N. G. Wadley: *Metal Foams, a design guide*, Butterworth-Heinemann Ltd. (2000)

- 13) J. Banhart: " Manufacture, Characterization and Application of Cellular Metals and Metal Foams", *Progress in Mater. Sci.*, 46 (2001) 559-632.
- 14) J. C. Elliot: US Patent 2,751,289(1956).
- 15) 中江秀雄:「発泡金属(超軽量多孔質金属)」, 塑性と加工, 46-539 (2005) 108-112.
- 16) C.E.Wen, Y. Yamadqa, K. Shimojima, Y. Chino, H. hosokawa, Mabuchi: "Compressibility of porous magnesium foam: dependency on porous and pore size", *Materials Letters*, 58,3-4(2004)357-360.
- 17) 中嶋秀雄:「ロータス型ポーラス金属」, ふえらむ, 6(2001)701-707.
- 18) H. Nakajima: "Fabrication, Properties and Application of Porous Metals with Directional Pores", *Progress in Mater. Sci.* 52(2007)1091-1173.
- 19) C.S.Y. Jee, N. Ozguven, Z.X. Guo, J.R.G. Evans: "Preparation of High Porosity metal Foams", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31B(2000)1346-1352.
- 20) Z.X.Guo, C.S.Y. Jee, N. Ozguven, J.R.G. Evans: "Novel polymer-metal based method for open cell metal foams production", *Materials Science and Technology*, 16(2000)776-780.
- 21) 星野孝二, 黛良享, 脇田三郎: 特開平 11-269506.
- 22) 小高文雄, 田沼栄伍, 堀一尚: 特開平 6-24859.
- 23) C.E.Wen, Y.Yamada, K.Shimojima, Y.Chino, H.Hosokawa, M.Mabuchi: "Novel titanium foam for bone tissue engineering", *J. Mater. Res.*, 17(2002)2633-2639.
- 24) A. Ochsner, G. E. Murch, M. J. S. Lemos: "Cellular and Porous Materials", WILEY-VCH, Weinheim (2008).
- 25) M. Jackel: German Patent, 3,210,770(1983)
- 26) L. Tuchinskiy, R. Loutify: "Novel Process for cellular materials with oriented structure", J. Banhart, M. F. Ashby, N. A. Fleck Ed., *Metal foams and porous metal structure*, Bremen (1999)189-195.
- 27) "Technique combines fiber bundling and filler removal to form tailored multichannel porous materials" *Technology Advances*, MRS BULLETIN April (2000) 21-22.
- 28) ファインシンター, カタログ
<http://www.fine-sinter.com/products/pmp/industry/vents.html>

- 29) 本多正明:「発泡金属の技術進展とアルカリ二次電池の高機能化」, までりあ, 38-6(1999)470-474.
- 30) V. Paserin, S. Marcuson, J. Shu, D. Wilkinson: “The chemical vapor deposition technique for Inco nickel foam production – manufacturing benefits and potential applications” ,J. Banhart, J., N.A. Flack and A. Mortnsen Ed. *Cellular metals : Manufacture, Properties, applications*(Metfoam2003), Berlin, (2003) 31-38.
- 31) N. Kanetake, M. Kobashi: “Innovative processing of porous and cellula materials by chemical reaction”, *Scripta Materialia*, 54(2006) 521-525.
- 32) Y. Hangai, T. Utsunomiya, M. Hasegawa: “Effect of tool rotating rate on foaming properties of porous aluminum fabricated by using friction stir processing”, *Journal of Materials Processing Technology*, 210(2010)288-292.
- 33) O. Cansizogle, O. Harrysson, D. Cormier, H. West, T. Mahale: “Properties of Ti-6Al=4V non-stochastic structures fabricated via electron beam melting”, *Materials Science and Engineering A*, 492(2008)468-474.
- 34) A.Fukuda, M. Takemoto, T. Saito, S. Fujibayashi. M. Noe, D. K. Pattanayak, T. Matsushita, K. Sasaki, N. Nishida, Kokubo, T. Nmura: “Oteoinduction of porous Ti implants with a channel stricture fabricated by selective laser melting”, *Acta Biomateriala*, 7(2011)2327-2336.
- 35) 山下巖, 濱口和洋, 香川澄, 平田豊, 百瀬豊:「スターリングエンジンの理論と設計」, 山海堂(1999)
- 36) T. Sueki, T. Takaishi, M. Ikeda: “Application of porous material to reduce aerodynamic sound from bluff bodies", *Fluid Dynamics Research*, 42-1(2010)
- 37) 奥野一樹, 加藤真弘, 原田敬, 朴辰珠, 江村勝治, 八尾勝, 岩城勉, 棚瀬繁雄, 境哲男:「新セルメットを持いた高出力Ni-MH電池の電池特性」, S E I テクニカルレビュー, 170(2007)54-58.
- 38) 水野修, 松浦貴宏, 中山茂吉 他:「耐食ステンレス系金属多孔体の開発」, S E I テクニカルレビュー, 161(2002)112-116.
- 39) 「アルミセルメットを用いた電気二重キャパシタを共同開発」 SEI WORLD 5月号 Vol.415(2012).
- 40) 「セルメットが宇宙へ」 SEI WORLD 5月号 Vol.405(2011).

- 41) NEDO 報告書「自動車軽量化のためのアルミニウム合金高度加工・形成技術」
- 42) ERG Materials and Aerospace Corporation : <http://www.ergaerospace.com>
- 43) T.Aizawa, T.Natori, M.Hayashi and T.Tanaka: US Patent 4,713,277(1977)
- 44) W. Hahnl, C. Hossfeld: “Basic tests of sintered metal hollow spheres for application in car exhaust systems”, *Caller Materials for Structural and Functional Applications-CELLMET20008*, G. Stephani and B Kieback Ed. Fraunhofer IFAM (2008)40-45.
- 45) Y. Yamada, T. Banno, Z. Xie, C. Wen: “Characterization of aluminum foams using X-ray computed tomography”, H. Nakajima and N. Kanetake Ed., *Porous Materials and Metal Foaming Technology (METFOAM2005)* (2005)419-422.
- 46) M. Hakamada, T. Kuroura, Y. Chen, H. Kusuda, and M. Mabuchi: “Sound absorption characteristics of porous aluminum fabricated by spacer method”, *Journal of applied physics*, 100,114908(2006)
- 47) 「高性能蓄電池 ―設計基礎研究から開発・評価まで―」, 株式会社エヌ・ディー・エス (2009)
- 48) W.Yuan,Y.Tang, X. Yang, Z. Wan: “Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review”: *Applied Energy*, 94(2012)309-329.
- 49) 松下富春, 小久保正, D.K.Pattanayak, 山口誠二, 竹本充, 藤林俊介, 中村孝志, 土井研児, 北垣壽:「チタン多孔体を用いた脊椎固定術用椎間スペーサーの開発」, 中部大学, 生命健康化学研究所紀要, 5(2009)20-29.
- 50) X. Li, C. Wang, W Zhang, Y. Li: “Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications using electron beam melting process”, *Materials Letters*, 63(2009)403-405.
- 51) 馬場香子, 石黒匡史, 下総美奈子, 柴田裕達, 内沼栄樹:「リン酸カルシウム骨ペーストとチタンメッシュシートを併用して再建を行った頭蓋顔面骨変形の1例」, 日本職業・災害医学会会誌, 56-2(2008)62-67.
- 52) W. Liu,N. Canfiel:”Development of thin porous metal sheet as micro-filtration membrane and inorganic membrane support”, *Journal of Membrane Science*, 409-410(2012)113-126.
- 53) Z.S.Rak, J. Walter: “Porous titanium foil by tape casting technique”, *Journal of*

Material Processing Technology, 175(2006)358-363.

- 54) 小笠原忠司, 多田健一, 大西隆:「バインダーを利用した Ti シート材の開発」, 粉体および粉末冶金, 49-9(2002)829-833.
- 55) Y. Tamaki, W.S. Lee, Y. Kataoka, T. Miyazaki: “A Modified Porous Titanium Sheet Preparation by Plasma-Activated Sintering for Biomedical Applications”, *Journal of Tissue Engineering*, Volume2010, Article ID 425402.
- 56) 濱口和弘, 高橋真太郎, 宮部英也:「再生器マトリックスの流動損失と伝熱性能（発泡金属の場合）」, 日本機械学会論文集, 49-445B(1983)1191-2000.
- 57) G. Walther, B. Kloden, T. Buttner, B. Kieback, R. Poss, J. S. Bae, M. J. Jang, M. H. Park: “Alloy metal foam process and applications for filtration and catalyst supports”, *Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition*. H. Miura and A. Kawasaki Ed., Yokohama (2012)17F-T11-8.
- 58) R. Kretz, E. Wolfsgruber: “Development of aluminum casting with permanent aluminum foam core” ,J. Banhart, N.A. Flack, and A. Mortensen Ed. *Cellular metals : Manufacture, Properties, applications*(Metfoam2003), Berlin, (2003) 181-186.
- 59) S. Kishimoto, T. Shimizu, K. Naito, Y. Kagawa: “Mechanical properties of stainless steel cellular materials with polyurethane”, *JSME International Journal A: A solids mechanics and material engineering*, 5-12(2011)882-890.
- 60) 木村尚: 粉末冶金—その歴史と発展, アグネ技術センター (1999) .
- 61) R.M. German: *Powder Injection Molding*, MPIF (1990).
- 62) C.Quickqud: "The quickset process", *Proceedings of Powder Metallurgy 94 World Congress*, EPMA, 2(1994)1101-1104.
- 63) 三浦秀士, 江良尚彦, 加藤欽之, 阿保秀雄:「新しい射出成形法—QSP による機械工場用焼結低合金鋼の諸特性」, 粉体および粉末冶金, 46(1999)1207-1211.
- 64) 山下治, 浅野正宏, 中山広徳, 鈴木弘征, 橋本亮太, 野呂良久: 特開平 06-313064 (1994) .
- 65) M. Suzuki: “Polymer gels as a driving source for robotics, micro machines and biomedical applications”, *Int. J. Soc. Prec. Eng*, 25-3(1991)169-174.
- 66) 清水透: 特許 3479718(2003).

- 67) 清水透：特許 3435508(2003).
- 68) 星野孝二，河野通，平澤寿一，森川正樹：「新技術・新製品 貴金属粘土」，
まてりあ(1994)420-422.
- 69) 星野孝二，森川正樹：河野通：特開平 04-26070.
- 70) 星野孝二，森川正樹：河野通：特開平 04-66606.
- 71) 大澤幸雄，石垣眞一，荒木均，中田幸夫：特許 3313008(2002).
- 72) 森田昇：嶋本勝彦：特許 3896181(2006).
- 73) 清水透：特許 4565155(2010).
- 74) 清水透：特許 4178246(2008).
- 75) 清水透，初鹿野寛一，花田幸太郎，松崎邦男：特許 3858096(2006).

第2章 チタン多孔質体の作製

2.1 はじめに

本章では PVA 高分子水溶液のほう砂によるゲル化反応を利用した，スペースホルダーにより幅広い範囲の気孔率の多孔質体を作製する手法を提案する．そして，その作製条件を解明する．また，その技術によりチタン多孔質体を作成して機械的強度を評価し，生体用材料，特に骨代替材料として適切な強度とヤング率を備える材料の作製法を明らかにする．さらに，気孔率を変えての複合化，傾斜材料化についても検討する．

2.2 チタン多孔質体の現状

多孔質体の利用分野として，近年，生体材料分野への応用が注目されている．特に，チタンおよびその合金は優れた耐腐食性と生体適合性を持ち^{1,2)}，その多孔質体は体液の流動と骨細胞の成長が可能であるため注目されている³⁾．しかし，現在使用されている金属製インプラントは骨と比較してヤング率と強度が高く，インプラント材周囲の骨の粗鬆化を引き起こすことが知られている．そのような粗鬆化を防止するにはインプラント材料として骨と同程度のヤング率（25GPa），を持つ材料を使用することが望ましい⁴⁾．多孔質体においてはその気孔率を調節することにより，ヤング率，強度を調節することが可能である．このことから，生体適合を目指したチタン多孔質体の作製が様々試みられている．その製造方法として，粉体をそのまま圧縮して固めたものを焼結する方法，気孔を保持するスペースホルダーとして水酸化アンモニウム粉末や塩化ナトリウムを添加する方法，などが提案され，試作されている⁵⁻⁹⁾．最近では金属の三次元造形装置により多孔質構造を作り込むことも試みられている．たとえば，FDM（Fused Deposition Method: 溶融堆積法）と呼ばれる手法により樹脂バインダーとチタン粉末からなるコンパウンドを積層造形し，MIM（Metal Injection Molding）のように脱脂・焼結して造形する手法が提案されている¹⁰⁾．また，金属粉末をレーザーにより直接溶融する SLM (Selective Laser Melting) を利用して，実際の骨に近い多孔質構造を

作り込み，強度等を評価する事も試みられている¹¹⁾。

ここではチタン多孔質体の作製方法として，特別に開発された微細な EPS (Expanded Polystyrene：発泡スチロールのビーズ) をスペースホルダーとする方法を試みた。PVA 水溶液をバインダーとしてスペースホルダーとチタン粉を混練し，ほう砂をゲル化剤として添加して粘土状のコンパウンドにする。スペースホルダーとチタン粉の割合を変化させることによって，気孔率 17～77%のチタン多孔質体の作製を試みる。この手法では，コンパウンドは粘土のように自在に成形が可能であり，手作業あるいは型取りにより必要な形状に成形して乾燥，焼結することによって任意形状のチタン多孔質体の作製が可能である。そのため，ここで提案する手法により多孔質化と同時にネットシェイプ化も実現できる。

2.3 チタン多孔質体の作製条件

金属の多孔質体作製では，金属粉及びスペースホルダーとなる素材に PVA 水溶液バインダーを混合してスラリーとする。さらに，このスラリーにほう砂水溶液を添加して粘土状にする¹²⁾。この粘土を自在に成形し，適切な温度 (40-60℃) で加熱乾燥，あるいは室温雰囲気ですべて自然乾燥する。しかし，PVA のほう砂によるゲルは時間とともに自重により変形していくクリープ性が高い。粘性が低い場合は凍結したあとフリーズドライ法により乾燥させる方法ことも可能である。乾燥させた前駆体は金属粉の種類に応じた条件で焼結する。スペースホルダーおよび PVA は焼結過程で加熱分解され，最終的に多孔質金属が作製される。また，焼結前にスペースホルダーのみを溶解する溶液で除去することも可能である。たとえばスペースホルダーに EPS を用いた場合，トルエンやアセトン，リモネンにより除去できる。その他，スペースホルダーには様々な高分子樹脂，発泡高分子樹脂が利用できる。たとえば，EPS (発泡ポリスチレンの粒子， $\phi 0.1-2.0\text{mm}$) や発泡ウレタ樹脂 (Expansel, Matsumoto Sphere, 30-100 μm)，PMMA (PolyMethyl MethAcrylate) やスチレン樹脂のマイクロ粒子 (2-40 μm) などがスペースホルダーとして利用でき，その粒径により気孔径を調節することができる。

チタン多孔質体の作製ではバインダーの PVA 水溶液として，重合度 500，ケン化率 99.5% (和光純薬社製) の 6mass%水溶液を使用する。ほう砂には四ほう酸ナ

トリウム水和物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬社製) を使用する. チタン粉末には Tilop-45 (大阪チタニウム社製) の純チタン粉末を使用する. この粉末はガスアトマイズド粉末を $45\mu\text{m}$ 以下に分級した粉末であり, 平均粒径はおよそ $30\mu\text{m}$, 含有酸素量は $0.14\text{mass}\%$ である. スペースホルダーには積水化成品工業で開発された微細 EPS (Expanded Polystyrene) 粉を用いる. この粉末の平均粒径は $100\mu\text{m}$, タップ密度は $0.19\text{kg}/\text{m}^3$ である. チタン粉末, 微細 EPS 粉の写真を **Fig. 2-1** および **Fig. 2-2** に示す.

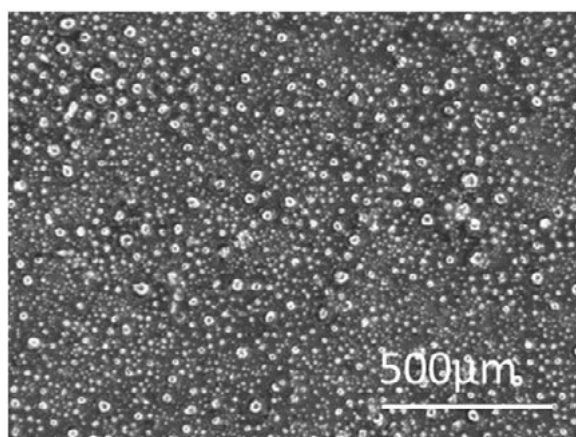


Fig. 2-1 Pure titanium powder (Tilop-45, Osaka Titanium Co.).

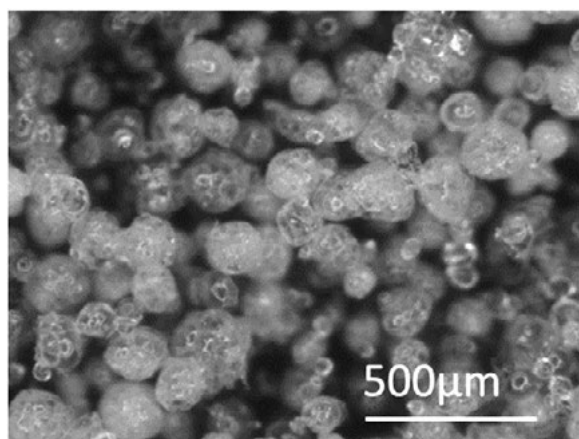


Fig. 2-2 Fine EPS powder (Ave. diameter 0.1mm , Sekisui Plastic Co. Ltd.).

チタン粉末, 微細 EPS 粉を混合し, PVA バインダーを加えてスラリーとする. さらに, ほう砂水溶液を添加してスラリーを粘土状のコンパウンドにする. これを

任意の形状に成形,乾燥してチタン多孔質体の前駆体とする.成形にあたっては,コンパウンドを **Fig. 2-3** の製麺用圧延器で圧延し,シート状にして乾燥する.またバルク体の作製にあたっては,このシート状のコンパウンドを積層して作製する.乾燥したコンパウンドの顕微鏡写真を **Fig. 2-4** に示す.このコンパウンドを真空中で加熱して PVA, ポリスチレン成分を分解し,さらに焼結してチタン多孔質体を作製する.



Fig. 2-3 Pasta machine used to roll the compound.

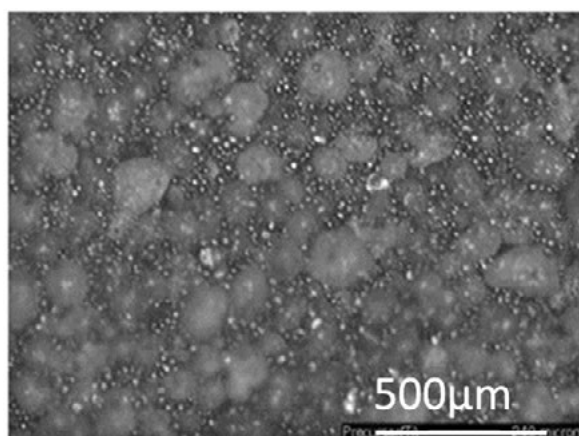


Fig. 2-4 Compound of EPS and titanium powders.

脱脂・焼結は **Fig. 2-5** に示すモリブデンヒータ真空炉で行った.チタンの焼結は **Fig. 2-6** に示すように,モリブデン箱中に配置したジルコニアのサブストレー

ト上で行い，箱内にはスポンジチタンのゲッターを配置する．ゲッターは加熱中に炉内の酸素を吸収する役割を果たす．ロータリーポンプにより排気しながら室温から 773K まで 4 時間で昇温し，2 時間保持して脱脂を行う．焼結は拡散ポンプにより排気しながら 773K から 1573K まで昇温し，1573K で 1 時間保持して行う．焼結時の到達真空度は 10^{-2} Pa である．



Fig. 2-5 Vacuum furnace used to sintering porous titanium.

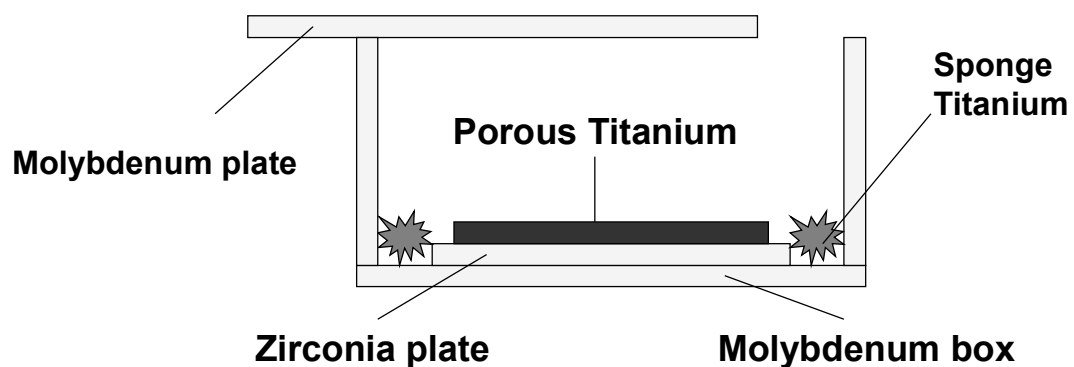


Fig. 2-6 Molybdenum box, Zirconia plate and sponge titanium getter used to prevent the oxidation of titanium while the sintering.

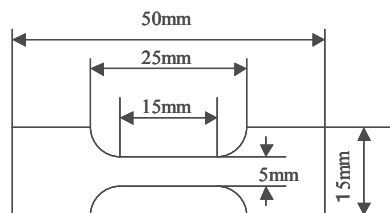
5 種類のスラリーをゲル化してコンパウンド A, B, C, D, E を作製する．こ

の 5 種類のコンパウンドはバインダー中のチタン粉，およびスペースホルダーの量を変化させる．コンパウンド中の成分およびその分量を **Table 2-1** に示す．**Table 2-1** には同時に焼結後の気孔率も示した．また，このコンパウンドより引張試験片，および圧縮試験片を作製する．引張試験片はコンパウンドを 1.5mm の厚さに圧延，乾燥し，試験片形状に切り出して作製する．また，バルク状のコンパウンドをそのまま乾燥すると乾燥時の収縮によりコンパウンドの形状が歪み，場合によっては内部に空隙が生じる．そのため，圧縮試験片は乾燥させたシート状のコンパウンドの上に未乾燥のシートを積層して乾燥するという操作を繰り返して作製する．試験片は方向により機械特性が異なるので，積層方向に平行に圧縮する試験片と垂直に圧縮する試験片の二種類を準備する．それぞれの試験片の寸法を **Fig. 2-7** に示す．この寸法は焼結前の前駆体での寸法であり，焼結後はこの寸法から収縮する．

Table 2-1 Compositions of prepared compounds and their porosity after sintering.

	Concentration of titanium powder (g)	Concentration of 6mass% aqueous PVA solution (cm ³)	Concentration of EPS space holder (g)	Concentration of 8mass% aqueous borax solution (cm ³)	Porosity (%)
A	140	25	0	5	17
B	130	25	2	5	30
C	120	25	5	5	50
D	100	25	8	5	61
E	60	25	12	5	77

Tensile Test Specimen



Thickness 1.5mm

Compression Test Specimen

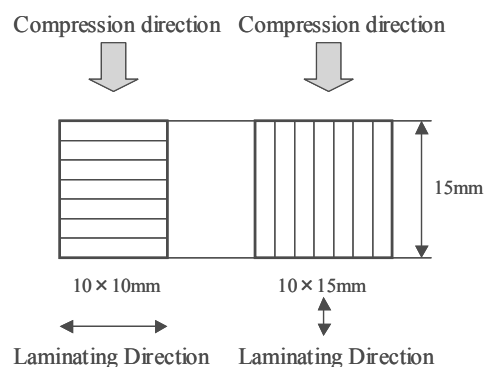


Fig. 2-7 Dimensions of tensile and compression test specimens.

2. 4 焼結されたチタン多孔質体の気孔率

コンパウンド B～E の焼結体の表面写真を **Fig. 2-8** に、断面写真を **Fig. 2-9** に示す。また、焼結後の密度、気孔率は **Table 2-1** に示す。断面写真より、コンパウンド C～E の焼結体ではオープンセル構造をとることが確認でき、通気性を示すことがわかる。また、焼結時の収縮率を **Fig. 2-10** に示す。

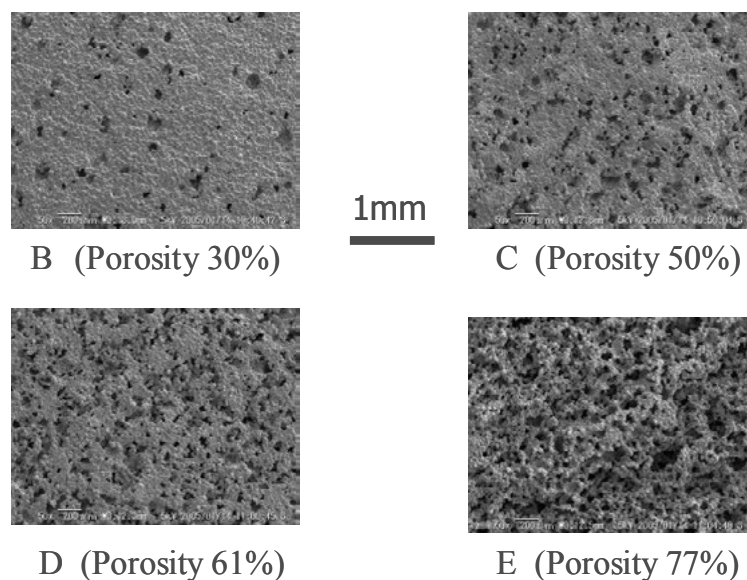


Fig. 2-8 Surface photographs of porous titanium specimens.

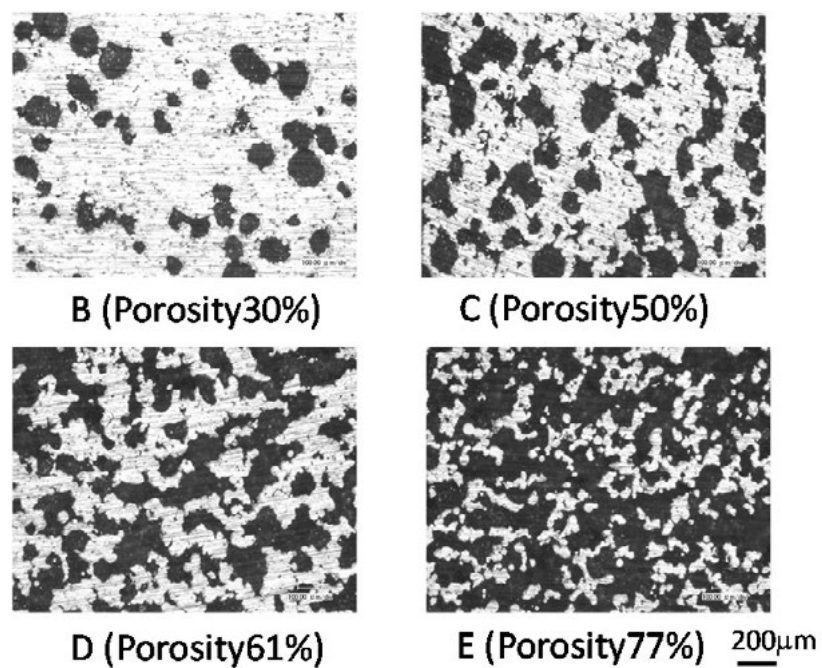


Fig. 2-9 Cross-section photographs of porous titanium specimens.

収縮率はコンパウンド A から D まで約 17% とほぼ一定である．そのため、これらのコンパウンドを互いに組み合わせて焼結することが可能であり、焼結しても収縮率に差がないためクラックを生じにくい．コンパウンド E では収縮が激しくなる．本手法ではさらにコンパウンド中のスペースホルダー量を増加しても焼結時に収縮が進行して密度が増加する．そのため、80%以上の気孔率達成は難しい．

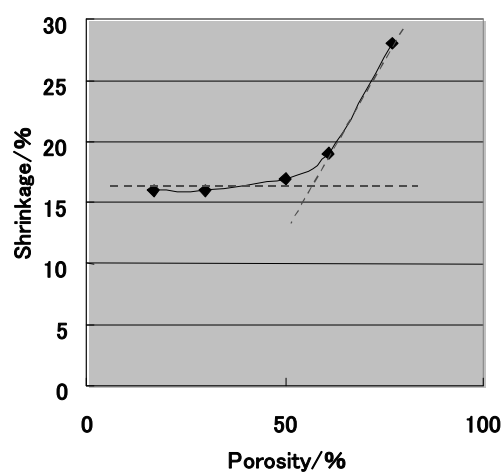


Fig. 2-10 Shrinkage of specimens after sintering

2.5 チタン多孔質体の機械特性

機械特性の評価（引張試験, 圧縮試験）は島津オートグラフ AGS-10kND を使用して行う．引張試験においては，ひずみは試験片に貼り付けたひずみゲージにより計測する．試験片の引張速度は 1mm/min とした．各焼結体の公称応力，公称ひずみによる応力ひずみ曲線を **Fig. 2-11** に示す．また，この試験から得られたヤング率を **Fig. 2-12** に示す．純チタンのヤング率は約 110GPa であるが，気孔率 60% まで急激に減少する．ヤング率は気孔率 50～60% で 30～10GPa 程度となり，骨と同程度のヤング率を持つ．

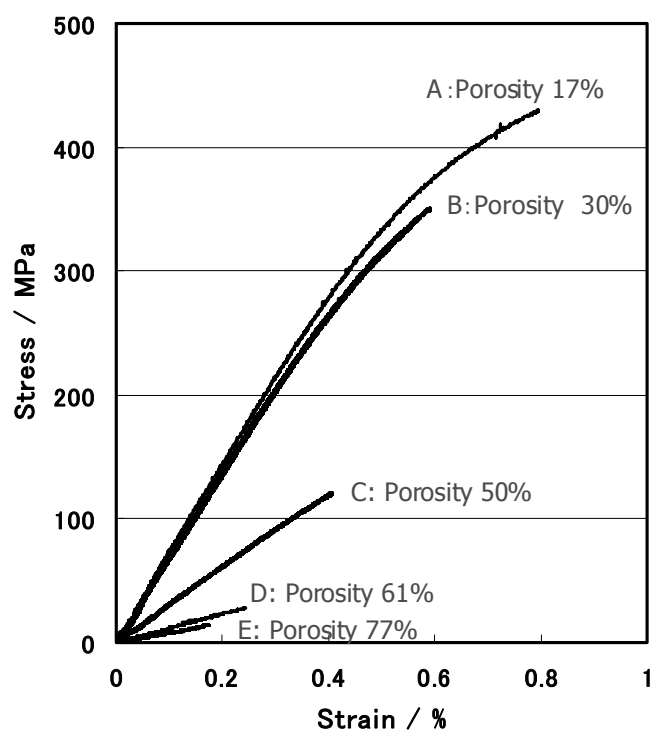


Fig. 2-11 Stress strain curve by the tensile test,

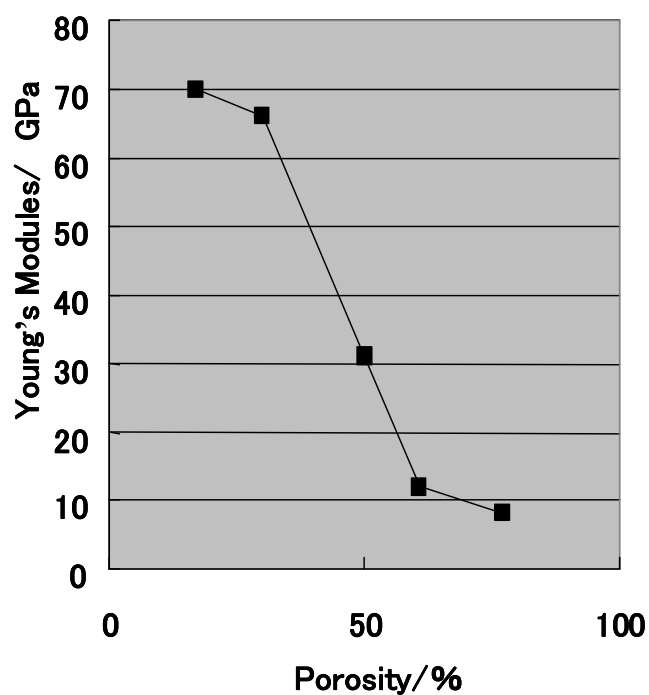


Fig. 2-12 Relation between Young's moduli by the tensile test and porosity.

圧縮試験は超硬アンビル間で、端面を厚さ 0.1mm のテフロンシートで潤滑して行う。圧縮は積層方向に平行な圧縮試験，積層方向に垂直な圧縮試験の 2 種類を行う。公称応力・公称ひずみによる応力ひずみ曲線を **Fig. 2-13** を示す。コンパウンド A, B による試験片ではプラトー領域は見られない。コンパウンド C, D, E による試験片では応力の増加がなだらかな，あるいは減少するプラトー領域が見られる。しかし，実際には D, E の試験片においては 10～15%程度のひずみで大きな亀裂が発生し，その結果，圧縮荷重が減少する。

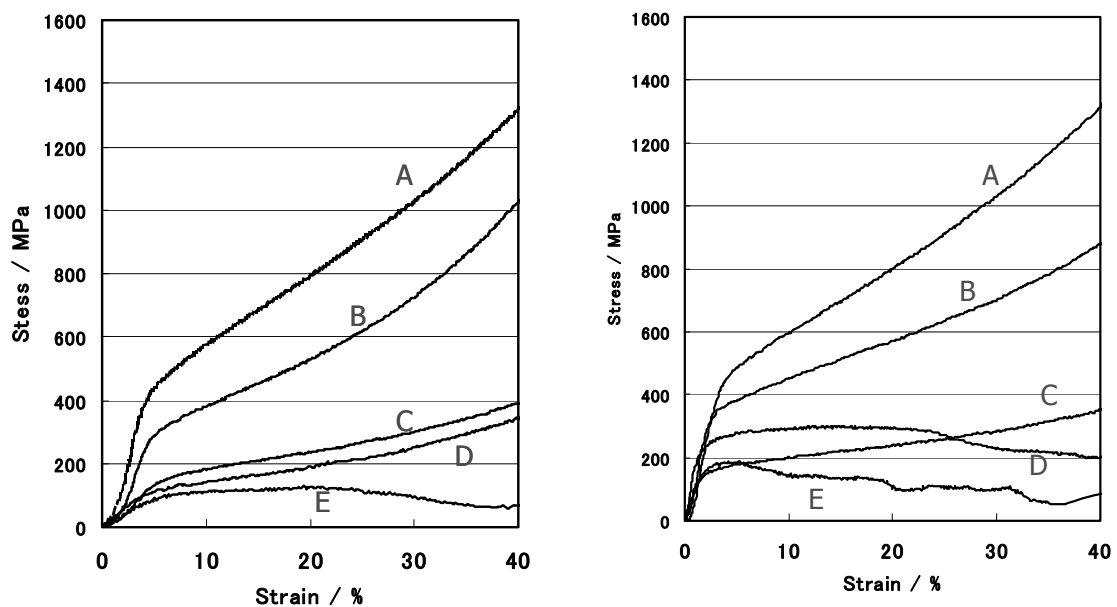


Fig. 2-13 Stress strain curve by compression test a) e Compression direction is parallel to laminating direction b) Compression direction is vertical to laminating direction.

密度と強度の関係を **Fig. 2-14** に示した。引張試験による強度は破断強度により評価した。多孔質体の圧縮強度はプラトー応力で評価される場合が多い。しかし、気孔率が低いとプラトー領域が観察されない。そこで圧縮試験による強度は参考値による評価とし、圧縮ひずみ 5%での応力で評価した。引張強度は気孔率が 50% から 60%と変化することにより 100MPa から 30MPa へと大きく低下する。圧縮強度は積層方向に垂直に圧縮した場合、積層界面で割れが入るため、ほぼ引張強度と同等である。しかし、積層方向と平行に圧縮した場合、引張強度より 100MPa 程度高い値となる。気孔率を 50~55%程度に設定すれば、ヤング率は 30~20GPa 程度、引張強度は 100~70MPa 程度となり、インプラント材として良好な機械的性質を持つ。また、この圧縮強度を Wen らの研究結果と比較する⁷⁾。その結果、Wen らの圧縮強度は積層方向に平行に圧縮した場合の強度とほぼ同じである。また、50-60%の気孔率において、積層方向に直交して圧縮した場合の 1/2 程度の強度である。このことから、ここで作製したチタン多孔質体は積層方向の剥離による割れを抑えることによって、さらに高強度の多孔質体となる。

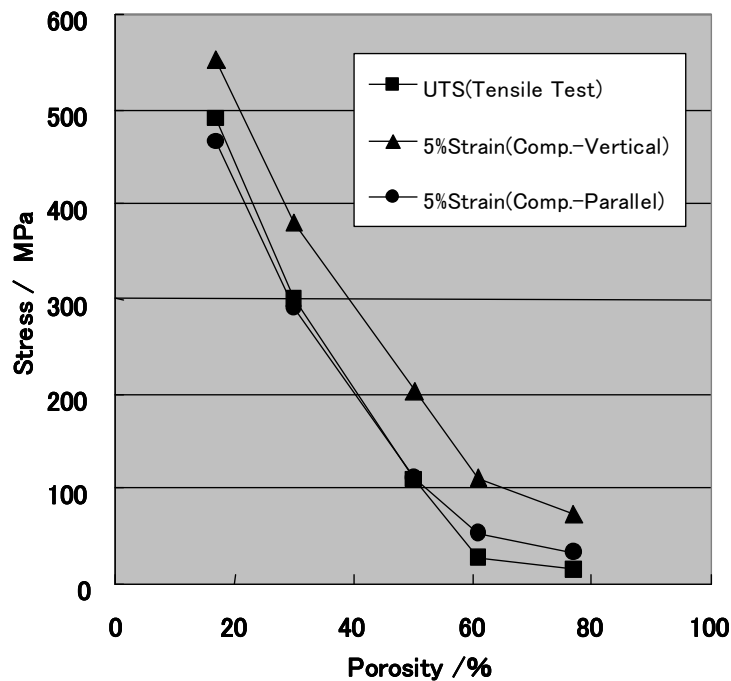


Fig. 2-14 Relation between tensile, compression strengths and porosity.

2. 6 チタン多孔質体の複合化

コンパウンドは粘土状であるため任意の形状への成形が可能である．任意の形状に成形したコンパウンドを加熱により乾燥しようとするとき気泡が生成し，成形品の品質を下げってしまうことがある．しかし，成形後，凍結，凍結乾燥，により乾燥し焼結することにより任意の形状の製品を簡単に成形することが可能である．また，**Fig. 2-9**に示したように，コンパウンド A から D においては焼結時の収縮はほぼ一定である．そのため，これらのコンパウンドを任意に複合させることによって，気孔率や強度に傾斜をもたせた材料の構成が可能である．コンパウンド B と D を複合した焼結体の例を **Fig. 2-15**に示す．これらのコンパウンドは粘土のように容易に加工できるため，接合させることも容易である．これらの特徴により，任意形状，任意の傾斜気孔構造のチタン発泡体を容易に作製できるため，この手法は医療分野，およびその他の分野での広範な利用が期待できる．

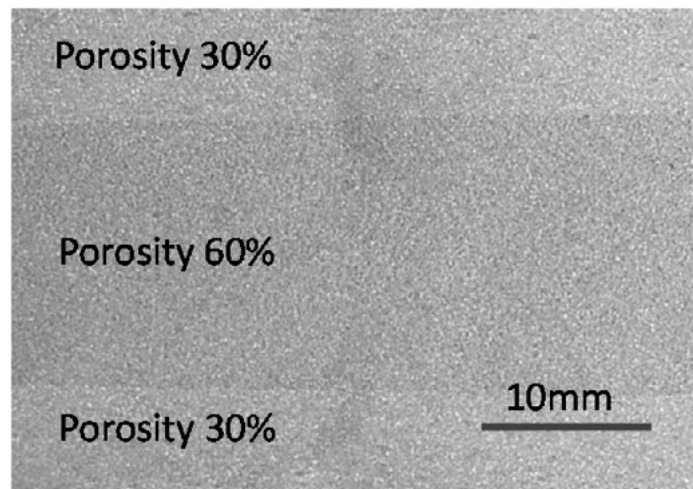


Fig. 2-15 Graded-porosity structure porous titanium.

2. 7 まとめ

- スペースホルダー法による粘土状のコンパウンドからの多孔質体作製手法を開発し，その手法により純チタン多孔質体を作製した．
- チタン多孔質体を幅広い気孔率（17-75%）で作製し，圧縮試験，引張試験の双方から機械的特性を評価した．多孔質材料においては，引張試験から強度を評価した例は少ない．
- チタン多孔質体を，生体インプラント材料をターゲットとして評価した．その結果，気孔率を 55%程度に設定する事により，ヤング率 20GPa, 引張強度 70MPa, 圧縮強度 100MPa と，インプラント材料として適切なヤング率と強度をもつ多孔質体を作製できることが解明された．また，この多孔質体の強度は従来の研究・試作結果と比較して高強度である．
- ここで開発した手法により，粘土のように成形，乾燥のみにより任意の形状の部品が作製可能である．複雑形状が要求されるインプラント部材の作製においては，本手法のように容易にネットシェイプが可能な手法が望ましい
- 本手法においては，異なる気孔率のコンパウンドを組み合わせる成形，焼結が可能である．異なる気孔率部分を組み合わせる部材，傾斜気孔率部材の作製が可能である．

参考文献

- 1) Y.Okazaki, E.Nishimura, H.Nakada, K.Kobayashi: "Surface analysis of Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy after implantation", *Biomaterials*, 22(2001)599-607.
- 2) M.Long, H.J.Rack: "Titanium Alloys in Total Joint Replacement-A Materials Science Perspective", *Biomaterials*, 19(1998)1621-1639.
- 3) S.Fujibayashi, M.Neo, H.M.Kim, T.Kokubo, T.Nakamura: "Osteoinduction of Porous Bioactive Titanium Metal", *Biomaterials*, 25(2004)443-450.
- 4) I.H.Oh, N.Nomura, N.Masahashi S.Hanada: "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering". *Scripta Materialia*, 49(2003)1197-1202.
- 5) D.C.Dunand: "Processing of titanium foams", *Advanced Engineering Materials*, 6(2004)369-376.
- 6) N.Nomura, T.Kohama, I.H.Oh, S.Hanada, A.Chiba, M.Kanehira, K.Sasaki: "Mechanical properties of porous Ti-15Mo-5Zr-3Al compacts prepared by powder sintering", *Materials Science and Engineering C*, 25(2005)330-335.
- 7) C.E.Wen, M.Mabuchi, Y.Yamada, K.Shimajima, Y.Chino, T.Asahina: "Processing of biocompatible porous Ti and Mg", *Scripta Materialia*, 45(2001)1147-1153.
- 8) C.E.Wen, Y.Yamada, K.Shimajima, Y.Chino, H.Hosokawa, M.Mabuchi: "Novel titanium foam for bone tissue engineering", *J. Mater. Res.*, 17(2002)2633-2639.
- 9) L.Laptev, M.Bram, H.P.Buchkremer, D.Stover: "Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape", *Powder.Metallurgy*, 47(2005), 85-92.
- 10) 清水透：「MIM の原理を利用した金属の三次元積層—FDM による金属造形の可能性—」, 素形材 54-10(2013)28-32.
- 11) A.Fukuda, M. Takemoto, T. Saito, S. Fujibayashi. M. Noe, D. K. Pattanayak, T. Matsushita, K. Sasaki, N. Nishida, Kokubo, T. Nmura: "Osteoinduction of porous Ti implants with a channel stricture fabricated by selective laser melting", *Acta Biomaterialia*, 7(2011)2327-2336.

- 12) H.Ochiai, S.Fukushima, M.Fujikawa, H.Yamamura: "Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol) Cross linked by Borax", *Polymer Journal*, 8(1976)131-133.

第3章 高気孔率ステンレス鋼発泡金属の作製

3.1 はじめに

本章では PVA バインダーと金属粉のスラリーからの高気孔率発泡金属の作製法を確立することを目指す。発泡金属製造方法として、スペースホルダーおよび攪拌法（SWS 法：Space Holder and Wiping Slurry）、および、スラリーゲル化発泡法（GS 法：Gelation of Slurry）の二つの方法を提案する。どちらの方法も高気孔率化が可能であり、特に GS 法はセミクローズドセル構造の発泡金属の作製が可能である。また、この二つの方法によって作製された発泡金属の気孔構造の特徴を把握するとともに、使用するステンレス鋼粉末の粒径の影響、スペースホルダーや発泡剤が気孔率に与える影響、などを解明する。このことにより、ステンレス鋼において、望ましい気孔率、気孔構造を持つ発泡金属を安定して作製する方法を確立する。

3.2 スペースホルダーおよび攪拌法(SWS 法)による作製^{1, 2)}

3.2.1 SWS 法によるステンレス鋼発泡金属の作製のプロセス

SWS(Space Holder and Wiping Slurry)法においては、金属粉とバインダー、界面活性剤を混合したスラリーを用いる。バインダーには PVA の水溶液を使用する。重合度の高い PVA 水溶液は凍結状態で保持し、解凍することによってゲル化する³⁾。界面活性剤には家庭用中性洗剤を使用する。これらを金属粉と混合してスラリーとする。さらにスペースホルダーとスラリーを混合する。スペースホルダーには EPS ビーズを使用する。これらを混合・攪拌することにより、スペースホルダー間に多くの泡が含まれる。一般にスラリー中の泡は消泡現象により急速に粗大化、消滅していくが、この方法では泡はスペースホルダーに支えられ **Fig. 3-1** のような状態になり、消滅しにくい。さらにスペースホルダーを増やせばスラリーが EPS ビーズの表面に塗布された状態となる。このようなスラリーとスペースホルダーの混合物を任意形状の型に流し込み凍結する。混合物は凍結状態で保持

後，解凍することによってゲル化して与えられた形状を保持するので，そのまま乾燥する．乾燥処理した混合物を焼結すれば，バインダー，スペースホルダーは焼失し，発泡金属が作製される．

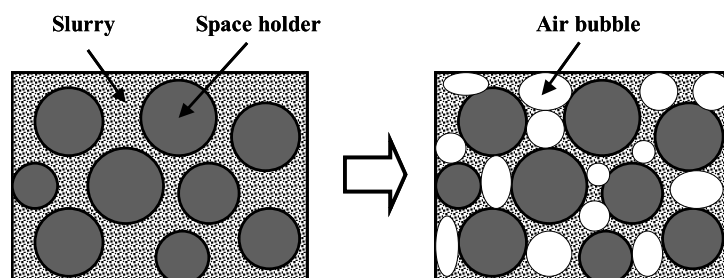
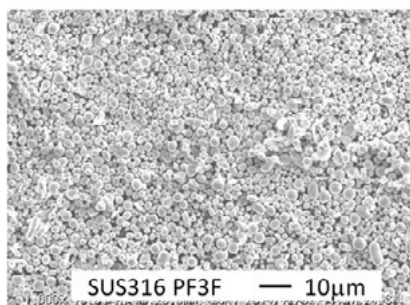


Fig. 3-1 Structure of bubble and space holder in precursor.

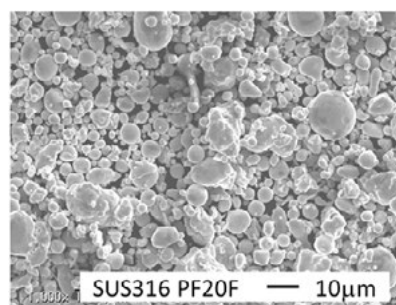
SWS 法により SUS316L ステンレス鋼粉末を用いてステンレス鋼発泡金属を作製する．使用するステンレス鋼粉は(株)エプソンアトミックス PF-3F および PF-20F である．それぞれの平均粒径は $3\mu\text{m}$ ， $11\mu\text{m}$ の水アトマイズド粉である．粉末の仕様を **Table 3-1** に示す． また，粉末の SEM 写真を **Fig. 3-2** に示す．

Table 3-1 Characterization of SUS316L stainless steel powder.

Grade	Grain size distribution (μm)		
	D10	D50	D90
PF3F	1.4	3.0	5.0
PF20F	3.6	10.9	25.0



(1) PF3F SUS316 Powder



(2) PF20F SUS316 Powder

Fig. 3-2 SEM photographs of SUS316 powders.

PVA バインダーには日本合成化学 NH-26（重合度 2600）の 8mass%水溶液を使用する．界面活性剤には家庭用中性洗剤を使用する．これらを金属粉と混合してスラリーとする．スペースホルダーにはタップ密度 30kg/m³，平均直径 0.8mm の EPS ビーズを使用する．使用する素材の仕様を **Table 3-2** に示す．

Table 3-2 Ingredients of SWS method stainless steel foam.

Stainless steel powder	Epson Atmix Co.Ltd.,SUS316L powder PF3F,PF20F
PVA Binder	PVA8mass% water solution (PVA: Nippon Gohsei Co.Ltd. NH-26)
EPS beads	Ave. diameter 0.8mm, Tap density 30kg/m ³
Surfactant	Neutral detergent (Saraya Co.Ltd. Yahinomi)

発泡金属の前駆体となるスラリーは PF3F あるいは PF20F のステンレス鋼粉，PVA バインダー，EPS ビーズ，界面活性剤を **Table 3-3** の割合で混合して準備する．作製プロセスは以下のとおりである．全体のプロセスを **Fig. 3-3** に示す．

Table 3-3 Concentrations of prepared slurries for SWS method.

No.	SUS316L powder (g)	Powder Weight/ EPS Weight	PVA Binder 8mass% (cm ³)	Surfactant (cm ³)	EPS beads (ϕ 0.8mm)
1	400	20	90	10	20g(670cm ³)
2	266	13.3	90	10	20g(670cm ³)
3	200	10	90	10	20g(670cm ³)
4	150	7.5	90	10	20g(670cm ³)
5	120	6.0	90	10	20g(670cm ³)
6	90	4.5	90	10	20g(670cm ³)
7	70	3.5	90	10	20g(670cm ³)
8	50	2.6	90	10	20g(670cm ³)

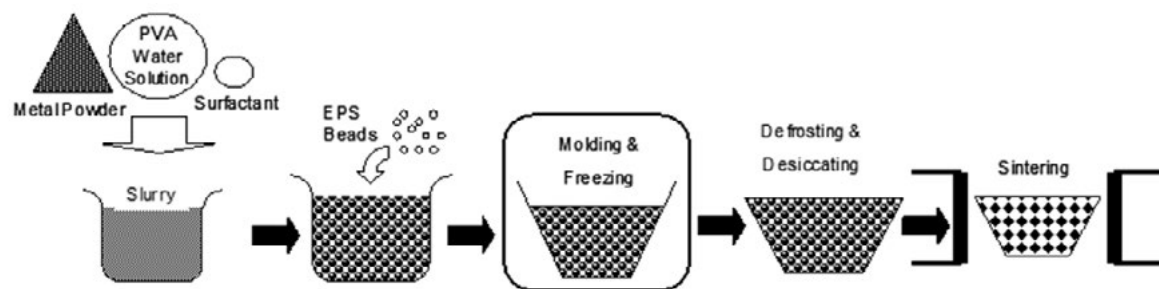


Fig. 3-3 SWS method for fabricating stainless steel foam.

- a) ステンレス鋼粉，PVA バインダーおよび界面活性剤を混合してスラリーとする．
- b) スラリーと EPS ビーズを攪拌，混合し，任意の容器で成形する．スラリーは攪拌により気孔を形成させることによって **Fig. 3-1** のような状態となる．また，形成された気孔は EPS ビーズに支えられる形となり，短時間で消滅せず保持される．
- c) 263K で凍結し，24 時間保持，解凍してスラリーをゲル化する．解凍後，333K の恒温槽で乾燥する．
- d) 真空炉で焼結する．焼結の温度パターンは **Fig. 3-4** のとおりである．室温から 773K までの真空炉の排気はロータリーポンプで行い，真空度は $10 \sim 1 \text{ Pa}$ まで排気する．PVA は 423～523K で分解され，ポリスチレンは 573～773K の温度で分解される．773K 以上の焼結過程では拡散ポンプにより排気を行う．真空度は 10^{-1} から 10^{-2} Pa である．PF3F による前駆体は 1323K で，PF20F による前駆体は 1423K で 30 分保持して焼結する．

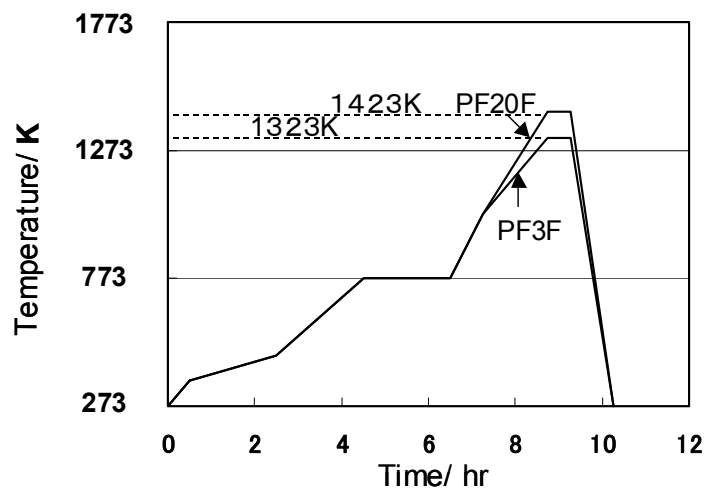


Fig. 3-4 Debinding and sintering temperature diagram of the furnace for the SWS method.

以上のプロセスにより作製された乾燥した前駆体，焼結体の写真を **Fig. 3-5** に示す．

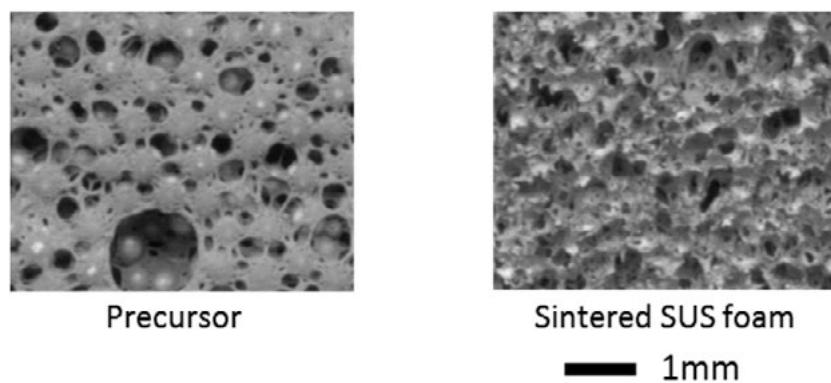


Fig. 3-5 Photographs of precursor and sintered stainless steel foam by SWS method.

3. 2. 2 発泡金属の気孔率，密度，収縮率

それぞれの金属粉，混合条件で作製した前駆体を焼結した結果を **Table 3-4** に示す．焼結体は，前駆体からの体積収縮率，気孔率，かさ密度で評価した．また，収縮率と気孔率の結果を前駆体中の金属粉と EPS ビーズの割合に対して評価した．

Table 3-4 Densities, porosities and shrinkages of stainless steel forms by SWS method.

No.	Sintering Temp. (K)	Volumetric Shrinkage (%)	Porosity (%)	Bulk Density (Mg/m ³)
PF3F-1	1323	42	90.0	0.79
PF3F-2	1323	42	93.5	0.51
PF3F-3	1323	46	94.0	0.47
PF3F-4	1323	46	95.5	0.36
PF3F-5	1323	49	96.3	0.29
PF3F-6	1323	51	97.1	0.23
PF3F-7	1323	49.5	97.3	0.22
PF3F-8	1323	55	97.3	0.22
PF20F-1	1423	34	92.4	0.60
PF20F-2	1423	34	94.0	0.47
PF20F-3	1423	34	95.0	0.40
PF20F-4	1423	34	96.2	0.30
PF20F-5	1423	37	96.4	0.28
PF20F-6	1423	49	96.0	0.32

焼結時の収縮率を **Fig. 3-6**, 焼結後の気孔率を **Fig. 3-7** に示して比較した。PF3F で作製した発泡金属の場合，金属粉の割合が少なくなるにつれて体積収縮率は 42% から 55% と徐々に大きくなった。また，気孔率は 90% から 97% と金属粉割合の減少に応じて増加した。しかし，金属粉割合がさらに少なくなると，収縮率も同時に増加して気孔率はほぼ一定となった。また，PF20F で作製した場合，その収縮率は一定であるが，金属粉の割合がしきい値を下回ると急に収縮率が増加した。気孔率も金属粉割合の減少に応じて増加するが，そのしきい値を下回ると収縮率の増加により増加しない。結果として，SWS 法により発泡金属を作製する場合，PF3F を使用した場合は最高気孔率 97.3%，かさ密度 0.22Mg/m³，PF20F を使用した場合は最高気孔率 96.4%，かさ密度 0.28Mg/m³ を達成した。

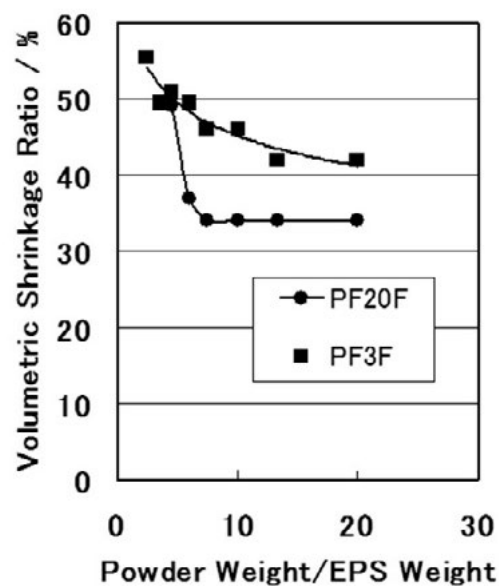


Fig. 3-6 Volumetric shrinkage of stainless steel foams after sintering on SWS method.

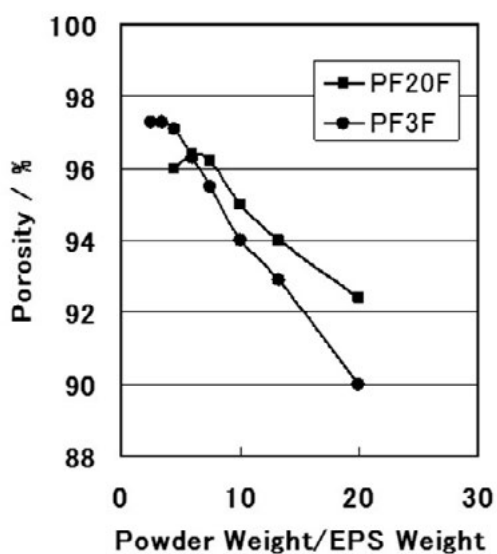


Fig. 3-7 Porosity of stainless steel foams after sintering on SWS mehod.

3. 2. 3 SWS 法発泡金属の気孔構造

スラリーの混合条件が **Table 3-3** の No.1, No.3, No.5 の場合の発泡金属の断面構造を示す。 **Fig. 3-8** に PF3F-1,PF3-3,PF3-5 の断面を， **Fig. 3-9** に

PF20F-1,PF20F-3,PF20F-5 の断面を示す．気孔の構造は **Fig. 3-1** の概念図と同様にスペースホルダーによる気孔と気泡による気孔の二つから構成されていることが解る．また，金属粉割合が減少するにつれ，セル壁は薄くなり，破れ面も広がっている．PF3F による発泡金属は，焼結温度が低いにも関わらず十分に焼結が進み，セル壁に粉末間の空隙は観察されないが，PF20F による発泡金属にはセル壁に粒子間の空隙が観察される．

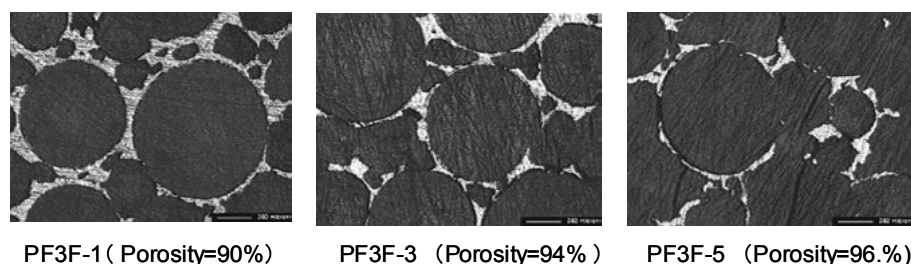


Fig. 3-8 Cross-section photographs of PF3F stainless steel foam on SWS method.

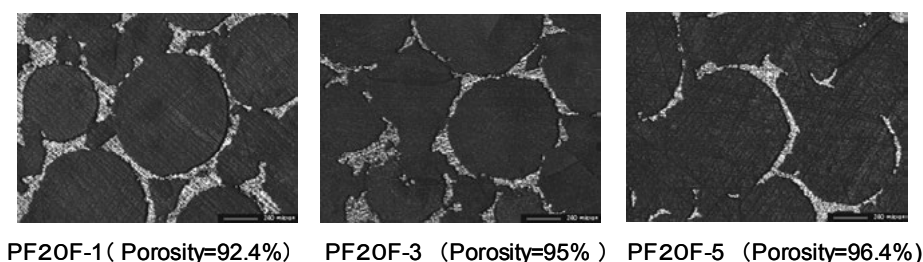


Fig. 3-9 Cross-section photographs of PF20F stainless steel foam on SWS method.

3. 3 スラリーゲル化発泡法(GS 法)による作製⁴⁻⁶⁾

3. 3. 1 GS 法によるステンレス鋼発泡金属の作製

GS(Gelation of Slurry)法においても，凍結解凍操作によりゲル化する PVA の水溶液を用いる³⁾．高分子量の PVA 水溶液は，凍結・解凍処理により強固なゲルとなるが，この PVA 水溶液に炭化水素系発泡剤と界面活性剤を混合してゲル化する．この操作により，発泡剤が界面活性剤によりコロイド粒子となってゲル全体に分散するが，金属粉をまぜたゲルは発泡処理によりパン状に膨らんだ発泡金属の前

駆体となる．この前駆体を乾燥，焼結する事によって発泡金属が作製できる．発泡剤には342Kに沸点を持つノルマルヘキサンや312Kに沸点を持つノルマルペンタンが使用できる．さらにはヘキサン，ペンタンの混合物であるベンジンも発泡剤として利用できる．界面活性剤には一般的な中性洗剤が利用できる．

GS 法による SUS316L ステンレス鋼の発泡金属を作製する．使用したステンレス鋼粉は SWS 法の場合と同じく，**Table 3-1** の PF-3F を使用する．発泡金属の作製においては，その作製条件，特に金属粉末の混入量と発泡剤の混入量を変化させ，気孔率等への影響を確認する．作製に使用したステンレス鋼粉，PVA 水溶液，界面活性剤の仕様を **Table 3-5** に示す．使用した PVA バインダーおよび界面活性剤は SWS 法と同じである．発泡剤にはノルマルペンタンを使用する．混合する素材の配合を **Table 3-6** に示す．発泡前駆体はバインダーに混合する発泡剤（ノルマルペンタン）の量を 5，7.5，10，15vol%と変化させ，また，スラリー中の金属粉の体積割合を 10，15，20，30vol%と変化させて作製する．

Table 3-5 Ingredients of GS method stainless steel foam.

Stainless steel powder	Epson Atmix Co.Ltd.,SUS316L powder PF3F
PVA Binder	PVA8mass% water solution (PVA: Nippon Gohsei Co. Ltd., NH-26)
Foaming agent	Normal pentane (b.p. 312K)
Surfactant	Neutral detergent (Saraya Co.Ltd. Yahinomi)

Table 3-6 Concentrations of Slurries for GS method.

Stainless steel powder concentration in slurry	30vol%,20vol% 15vol%,10vol%
Concentrations of binder (PVA solution-Foaming agent- Surfactant)	70vol%-15vol%-15vol% 80vol%-10vol%-10vol% 85vol%-7.5vol%-7.5vol% 90vol%-5vol%-5vol%

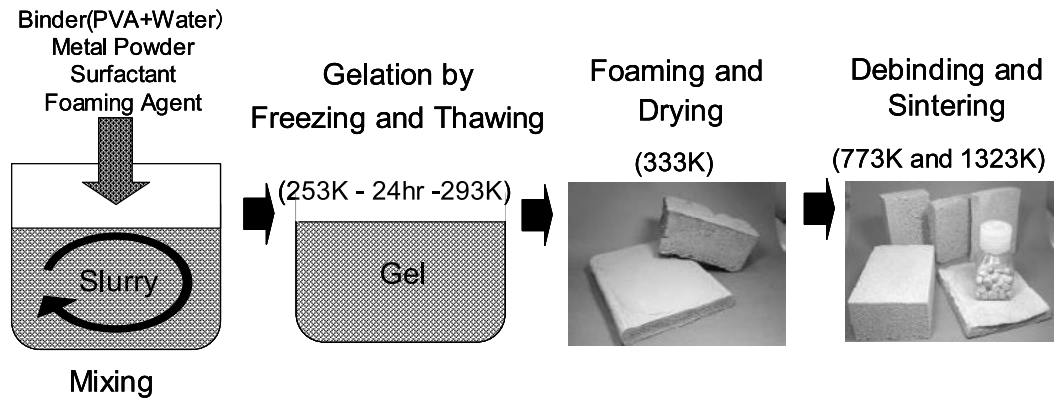


Fig. 3-10 GS method for fabricating stainless steel foam.

作製プロセスは以下のとおりである．全体のプロセスを **Fig. 3-10** に示した．

- a) ステンレス鋼粉，PVA バインダー，界面活性剤を混合する．このスラリーにさらに発泡剤を加えて混合する．混合過程においての発泡剤の気化を防ぐため，容器，素材等は 283K 以下に冷却して行う．
- b) 作製したスラリーを 50mm 角の容器に入れ，253K の冷凍庫で凍結し，24 時間保持する．
- c) 解凍は室温（293K 程度）で放置して行う．スラリーはおおよそ 2-3 時間程度で解凍され，ゲル化する．
- d) 解凍後，328K に保持した恒温槽で発泡処理を行う．発泡処理においてはゲル化表面の乾燥を防ぐため，ビニール袋で包んで加熱する．発泡処理は 1 時間程度で終了する．その後，袋から取り出し，そのまま恒温槽で保持して乾燥する．
- e) このように作製された前駆体を焼結する．焼結の温度パターンは **Fig. 3-11** のとおりである．室温から 773K までの真空炉の排気はロータリーポンプで行い，真空度 $10 \sim 1 \text{ Pa}$ に排気する．PVA は 423～523K で分解される．773K 以上の焼結の過程では拡散ポンプにより排気を行う．真空度は 10^{-1} から 10^{-2} Pa である．前駆体は 1323K で 30 分保持して焼結する．

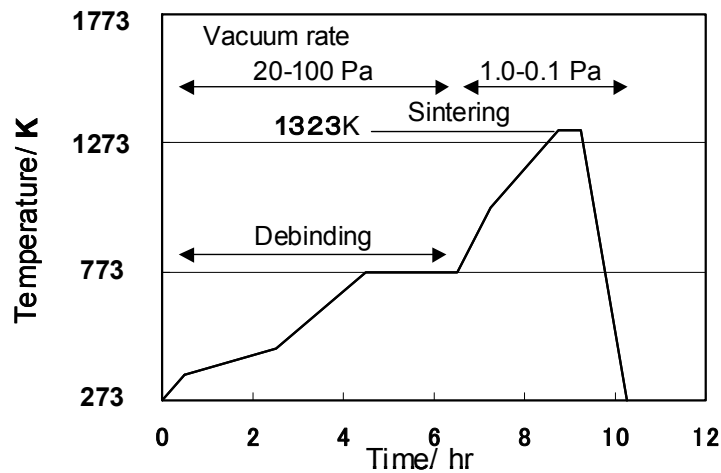


Fig. 3-11 Debinding and sintering conditions for GS method stainless steel foam.

以上のプロセスにより作製され乾燥した前駆体，焼結体の写真を **Fig. 3-12** に示す．

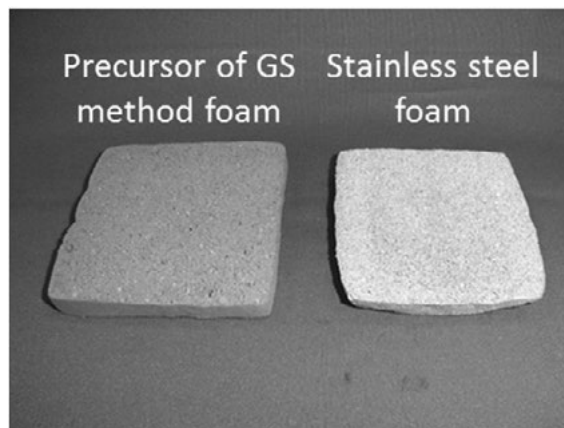


Fig. 3-12 Photograph of precursor and sintered stainless foam by GS method.

3. 3. 2 発泡倍率および気孔率の評価

発泡前駆体の発泡倍率，焼結後の発泡倍率，焼結後の気孔率を評価した．評価は **Fig. 3-13** の様に行った．前駆体の発泡倍率は，発泡前駆体の体積 V_p を発泡前のスラリーの体積 V_0 で割った Eq.(3-1)の値とした．焼結体の発泡倍率は前駆体より切り出した直方体の体積を V_p' ，その直方体を焼結した発泡金属の体積を V_f として，前駆体の発泡倍率に V_f/V_p' を掛けた Eq.(3-2)の値とした．この値は焼結時の収縮により，Eq.(3-1)の値より小さくなる．また，焼結体の重量を W_f ，ステンレス鋼

の密度を ρ_{sus} とすると，焼結体のかさ密度，気孔率は Eq.(3-3),(3-4) となる．

$$\text{Expansion rate of precursor} = V_p/V_o \quad (3-1)$$

$$\text{Expansion rate of metal foam} = (V_p/V_o)(V_f/V_p') \quad (3-2)$$

$$\text{Bulk density} = W_f/V_f \quad (3-3)$$

$$\text{Porosity}(\%) = 100 - 100 \cdot W_f/(\rho_{\text{sus}} \cdot V_f) \quad (3-4)$$

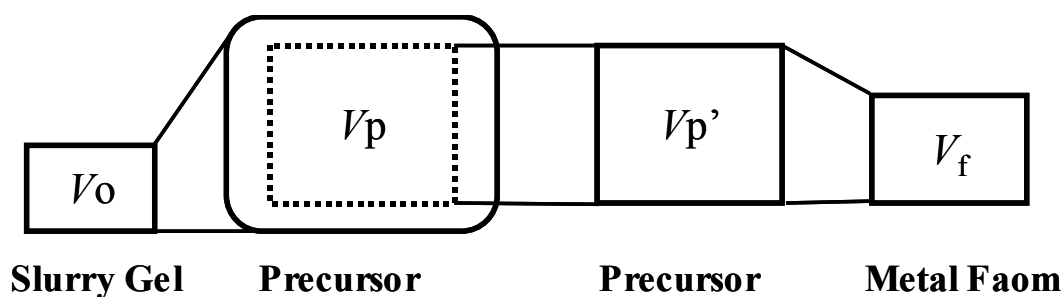


Fig. 3-13 Volume of slurry gel, precursor, metal foam and evaluation of expansion rate.

3. 3. 3 前駆体の発泡倍率および気孔構造

金属粉の割合，発泡剤の量を変化させたときの前駆体の発泡倍率を **Fig. 3-14** に示した．前駆体の発泡倍率は，スラリーに投入された発泡剤の量にほぼ比例しており，その傾向はスラリー中の金属粉割合が多いほど強い．また，前駆体の気孔構造写真を **Fig. 3-15** に示した．写真に見られるように気孔の構造は金属粉体および発泡剤の混合割合により変化した．金属粉体積割が 10-20vol%の範囲において前駆体の気孔の大きさは発泡剤割合に影響される．**Fig. 3-14** より発泡剤割合を 5vol%から 15vol%まで増やすことによって体積膨張率が 2-3 倍になる．膨張率が 2-3 倍になるためには気孔径は 1.3-1.5 倍程度大きくななければならない．気孔径の増加を正確に評価することは困難であるが，**Fig. 3-15** の写真によれば，発泡剤割合の増加に従い気孔径が大きくなる．また，金属粉体積割合が 30vol%の場合

では、それ以下の体積割合の場合と異なった発泡形態を示した。気孔径 0.2-0.3mm 程度の微細な気孔の素地中に 1-2mm 程度の気孔が分散する発泡形態を示し、発泡剤割合を増やすにしたがって素地部の気孔が大きくなった。

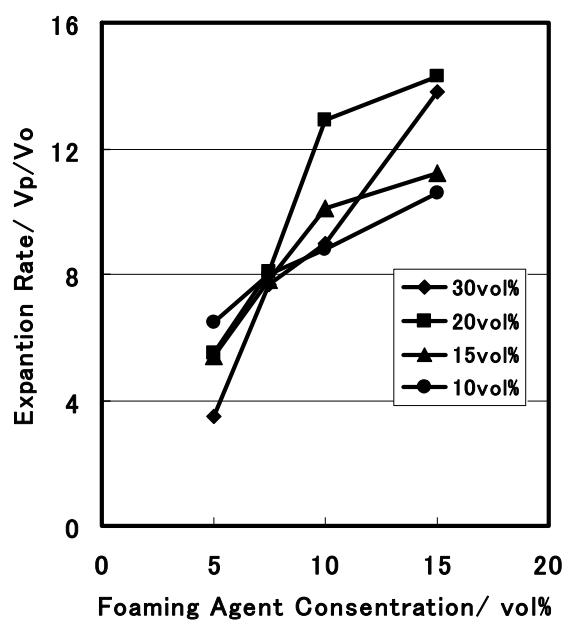


Fig. 3-14 Expansion rate of precursors on GS method.

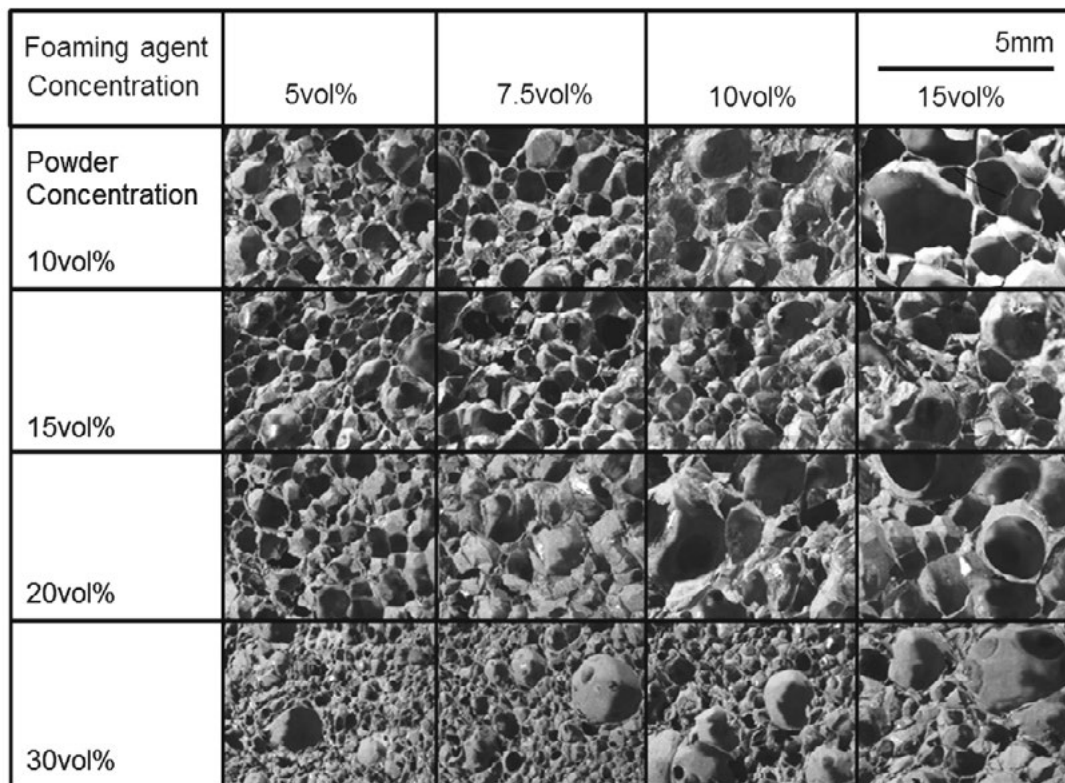


Fig. 3-15 Cell structures of precursors when powder concentration in slurry and forming agent concentration in the binder are changed on GS method.

3. 3. 4 焼結体の発泡倍率, 気孔率および気孔構造

作製条件と発泡金属の発泡倍率の関係を **Fig. 3-16** に示した. 金属粉割合が 15-30vol%の条件では発泡倍率は発泡剤投入量に比例した. このことより焼結時の収縮率はほぼ一定と考えられる. しかし, 金属粉割合が 10vol%の場合では発泡剤投入量を多くすると焼結後の発泡倍率はかえって低くなる. これは前駆体の発泡倍率は高くなるが, それ以上に焼結時の収縮が大きくなるためである. **Fig. 3-17** に作製条件と発泡金属の気孔率の関係を示す. 気孔率 98%以上の高気孔率達成には金属粉体積割合 15-20vol%として, バインダー中に 10-15vol%の発泡剤を混入する条件が適しており, この条件で最高気孔率 98.5%, かさ密度 0.12Mg/m^3 のセミクロードセル構造発泡金属の作製に成功した. このかさ密度はもっとも軽い木材であるバルサ材のかさ密度 $0.16\text{-}0.20\text{Mg/m}^3$ よりさらに低い値である. この気孔率

は、逆に金属粉割合を 10vol%と下げ、発泡剤量を 5-10vol%と減らして前駆体発泡倍率を下げて達成することも可能である。

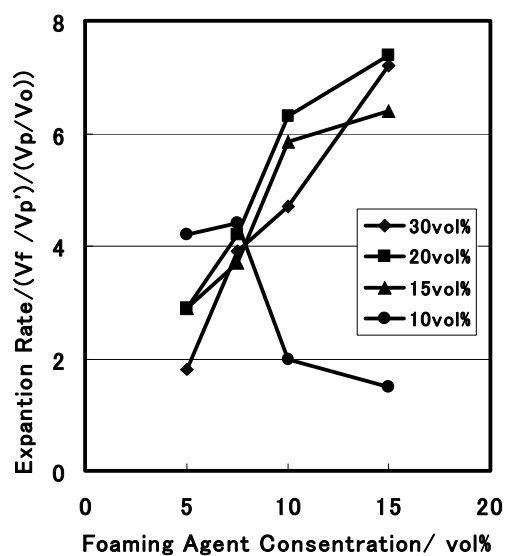


Fig. 3-16 Expansion rate of the stainless steel foams on GS method.

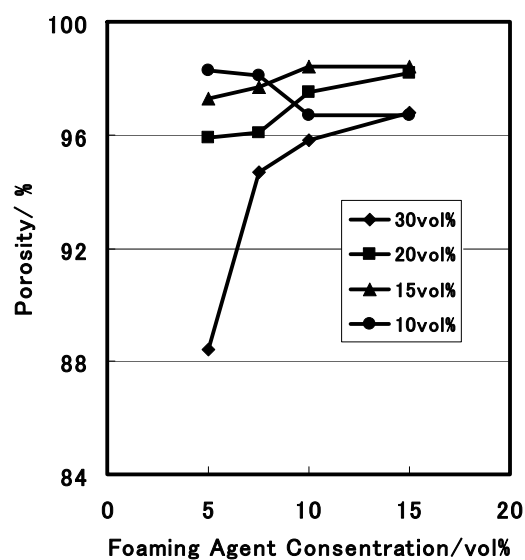


Fig. 3-17 Porosity of the stainless steel foams on GS method.

焼結した発泡金属の気孔構造写真を **Fig. 3-18** に示す。高気孔率の発泡金属はそのままでは切断および観察が困難であるため、エポキシ樹脂を含浸・硬化させた

ものを切断・研磨して観察した。発泡金属は気泡の膜面を残しており，クローズドセルに近い構造を持つが，樹脂含浸が可能な事からもわかるように気孔間の通気性を保った連通気孔である。また，焼結において特異的な収縮を示す金属粉体積割合 10vol%，発泡剤割合 10-15vol%の条件においては特異な気泡形態を示す。この条件での気孔の状態を観察すると小さな気孔径の気孔が収縮し，セル壁が縮れた気孔構造を示す。金属粉体積割合が 30vol%の場合，気孔構造は前駆体の時と同様に微細な気孔のマトリクスに大きな気孔が分散する構造をとり，発泡剤割合を増加することにより，大きな気孔を囲むマトリクス部分の小さい気孔が大きくなり気孔率が増加する。Fig. 3-18 から評価される平均気孔径を Fig. 3-19 に示した。気孔径は単位長さの直線に交差するセル壁の数から推定した。金属粉体積割合が 10vol%の場合をのぞき，発泡剤割合の増加に伴い気孔径が大きくなった。

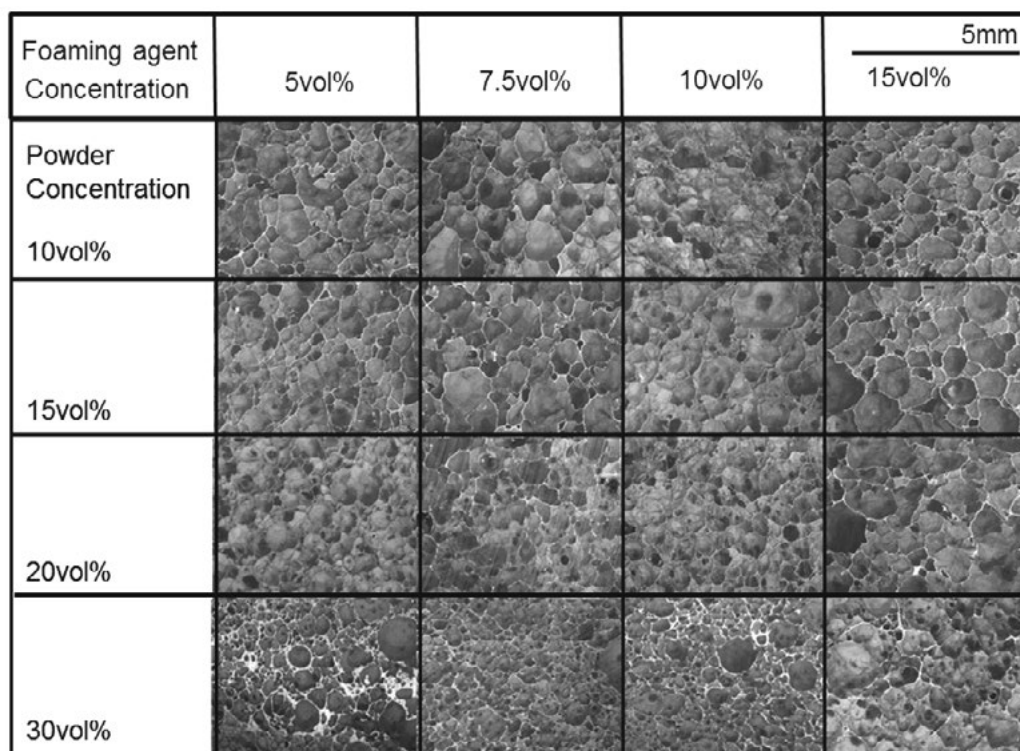


Fig. 3-18 Cell structures of stainless steel foams when powder concentration in the slurry and foaming agent concentration in the binder are change on GS method.

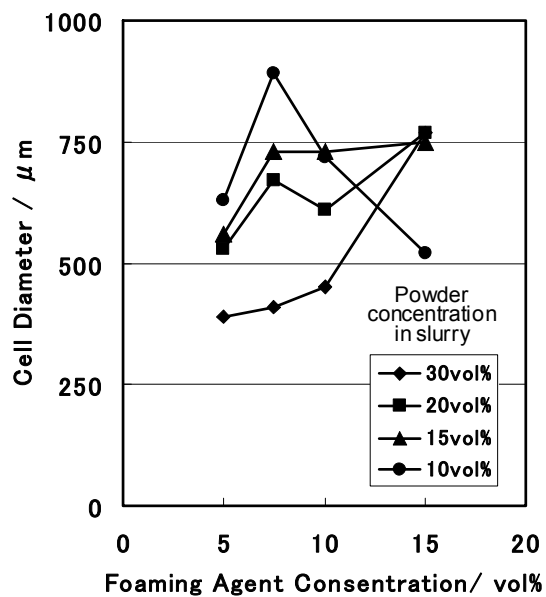


Fig. 3-19 Average cell diameters of stainless steel foams on GS method.

3. 3. 5 焼結体のセル壁厚さの推定

気孔が均一なクローズドセル構造であると仮定すると，セル壁の厚さは気孔率と気孔径より推定できる．気孔が均一な大きさのケルビンの14面体より構成されるとしてこの推定を試みる．Fig. 3-20 の様に14面体の一边の長さを L とすればその体積 V_K は Eq.(3-5) のようになる．また，気孔率 P と一边の長さ L ，セル壁厚さ t の関係は Eq.(3-6) のようになる⁷⁾．さらに，1つのセルの体積 V_K と等しい体積の球の直径 ϕ は Eq.(3-7) のようになる．

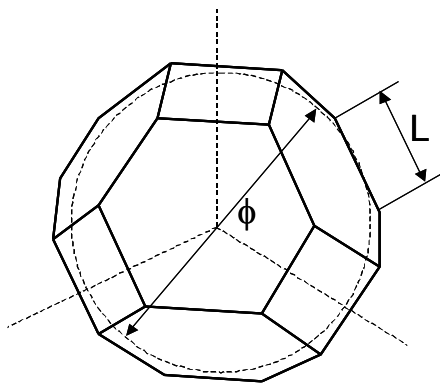


Fig. 3-20 Kelvin's tetrakaidcahedra

これより，気孔径 ϕ と気孔率 P ，およびセル壁厚さ t は Eq.(4-8) の関係で表される．

$$V_K = 11.31 \cdot L^3 \quad (3-5)$$

$$P(\%) = 100 \cdot (1 - 1.18 \cdot t/L) \quad (3-6)$$

$$V_K = \pi \phi^3 / 6 \quad (3-7)$$

$$P(\%) = 100 \cdot (1 - 3.29 \cdot t/\phi) \quad (3-8)$$

Fig. 3-19 と Eq.(3-8) の関係を **Fig. 3-21** に示す．このことより，気孔率が高い素材でのセル壁厚さが $5\mu\text{m}$ 前後であると推測できる．使用した金属粉の平均粒径は $3\mu\text{m}$ 程度であり，それが粒成長して結合することを考慮すれば，セル壁ではほぼ一層から二層に並んだ金属粉が $5\mu\text{m}$ 程度のセル壁となっていると考えられる．このことは **Fig. 3-22** の焼結体のセル壁を拡大した電子顕微鏡写真からも推測される．

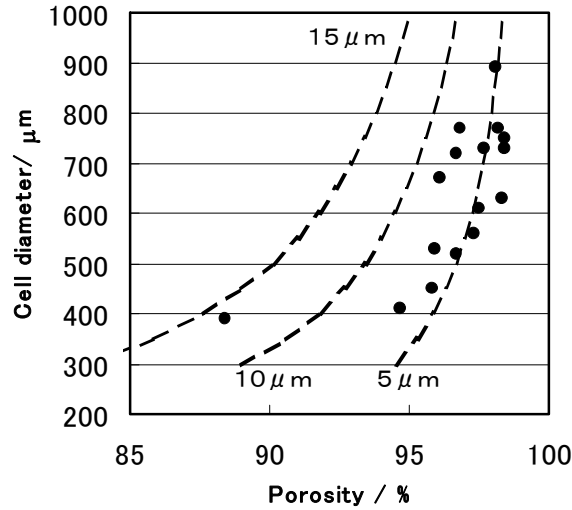


Fig. 3-21 Relation of porosity, cell diameter and cell face thickness on GS method.

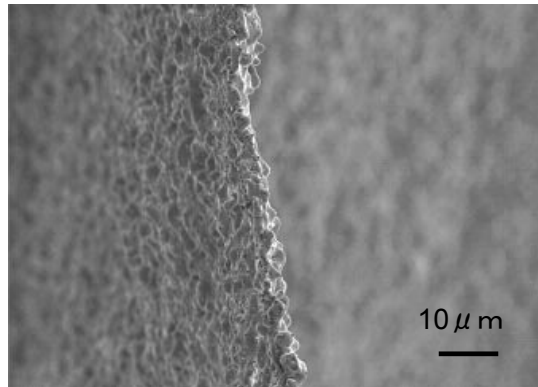


Fig. 3-22 Photograph of a stainless steel foam cell wall when powder concentration in slurry is 20vol% and foaming agent concentration is 10vol% on GS method.

3. 4 ステンレス鋼粉末粒度を変えた GS 法による作製と評価

3. 4. 1 粒度を変えての GS 法による作製

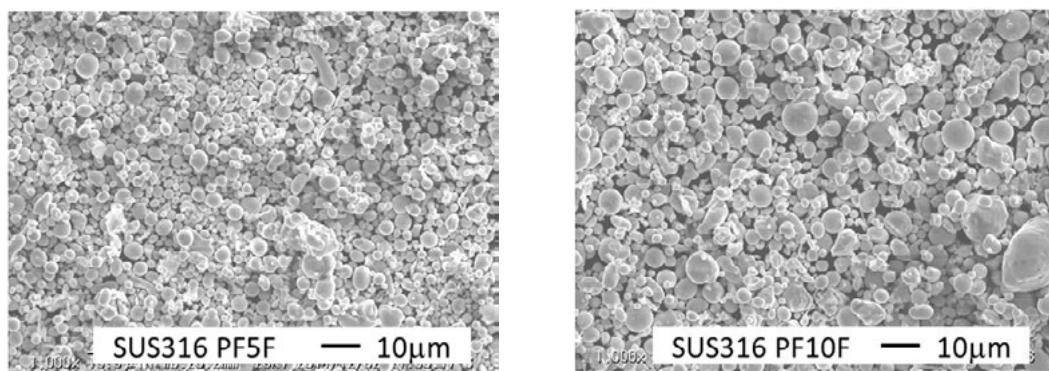
ステンレス鋼発泡金属の作製を, 金属粉の平均粒径の異なる 4 種のグレードの金属粉を用いて試みた. 作製に使用したステンレス鋼粉, PVA 水溶液, 界面活性剤を **Table 3-7** に示す. ステンレス鋼粉には(株)エプソンアトミックス株式会社の 4 種類のグレードの SUS316L 粉末を用いた. グレードと粒径分布の関係を **Table 3-8** に示す. また, PF5F, PF10F の SEM 写真を **Fig. 3-23** に示す.

Table 3-7 Ingredients of GS method stainless steel foam when powder grades are changed.

Stainless steel powder	Epson Atmix Co.Ltd.,SUS316L powder PF3F,PF5F, PF10F, PF20F
PVA Binder	PVA8mass% water solution (PVA: Nippon Gohsei Co. Ltd., NH-26)
Foaming agent	Normal pentane (b.p. 312K)
Surfactant	Neutral detergent (Saraya Co.Ltd. Yashinomi)

Table 3-8 Grade of used stainless steel powder and their grain size.

Grade	Grain size distribution			Sintering temp. (K)
	D10	D50	D90	
PF3F	1.4	3.2	5.0	1323
PF5F	2.2	4.9	8.0	1373
PF10F	3.0	6.3	12.0	1423
PF20F	3.6	10.9	25.0	1473



(1) PF5F SUS316 powder

(2) PF10F SUS316 powder

Fig. 3-23 SEM photographs of SUS316 powders (PF5F and PF10F) .

Table 3-9 のようにスラリー中の PVA 水溶液 (85vol%), 発泡剤 (7.5vol%), 界面活性剤 (7.5vol%) の配合割合を一定とし, そのスラリーに混入する金属粉の体積割合を 10,15,20,30vol%と変化させる. このようにして作製したスラリーを **3. 3. 1**と同じプロセスでゲル化・発泡させ, 乾燥する. 焼結条件は**3. 3. 1**の場合と異なり, 使用する粉末のグレードに応じて変化させる. 焼結炉の加熱スケジュールを **Fig. 3-24** に示す. 金属粉の焼結性は粒度により大きく影響をうけるため, 使用した粉末のグレードにより焼結温度を変化させる. 金属粉のグレードごとの焼結温度を **Table 3-9** に示す. 最終的に焼結温度で 30 分保持して焼結を終了する.

Table 3-9 Concentrations of slurries for GS method when powder grades are changed.

Concentration of stainless steel powder in the slurry	30vol%,20vol% 15vol%,10vol%
Concentrations of binder (PVA solution-Foaming agent-Surfactant)	85vol%-7.5vol%-7.5vol%

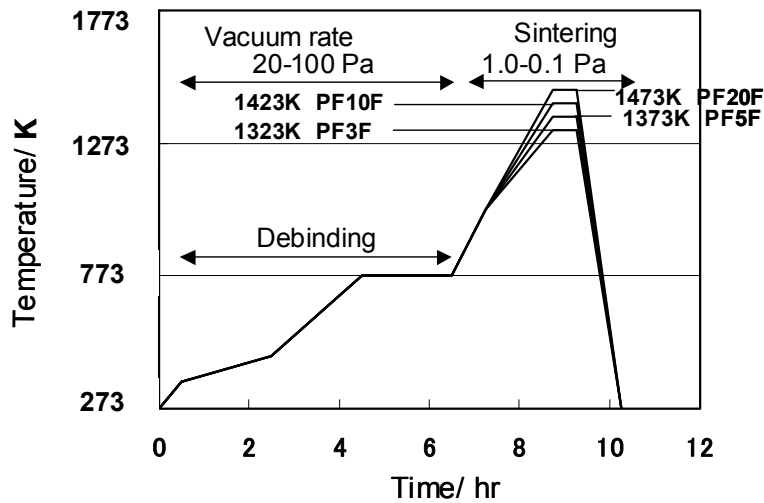


Fig. 3-24 Debinding and sintering conditions for GS method stainless steel foams when powder grades are changed.

3. 4. 2 発泡倍率および気孔率の評価

発泡前駆体の発泡倍率，焼結後の発泡倍率，焼結後の気孔率を評価した．評価法は**3. 3. 2**の場合と同様である．発泡剤の投入量を 7.5vol%に固定し，金属粉の粒径，金属粉の割合を変化させて，前駆体の発泡倍率，焼結体の発泡倍率，かさ密度，気孔率を評価した．作製条件と前駆体発泡倍率の関係を **Fig. 3-25** に示した．前駆体の発泡倍率は4倍から8倍の間になる．金属粉粒度が小さいほど発泡倍率は高くなる傾向がある．金属粉は発泡したゲルの膜面に分散して気孔を安定にすると考えられ，焼結後に膜面を残した気孔構造となる．また，金属粉が小さいほど分散する膜面が広くなるため，発泡倍率が高くなると考えられる．金属粉の体積割合の増加も同様の効果があると考えられるが，その影響は小さい．作製条件と焼結した発泡金属の発泡倍率の関係を **Fig. 3-26** に示した．金属粉粒径が小さい PF3F から PF10F では，発泡倍率はほぼ 4 倍となっているが，PF20F の場合は発泡倍率が小さく 2 倍程度となる．**Fig. 3-27** に作製条件と発泡金属の気孔率の関係を示した．前駆体作製時の発泡倍率と同様に，発泡金属の気孔率は使用する金属粉の粒径が小さいほど，金属粉の体積割合が小さいほど高くなる傾向がある．しかし，平均粒径 5 μ m 以下の PF3F や PF5F の金属粉を用いた場合には気孔率に大きな差は無く，達成可能な最高気孔率は 98%程度である．平均粒径 10 μ m 以上の

PF20F を使用した場合の達成可能な最高気孔率は 96.5%程度である．

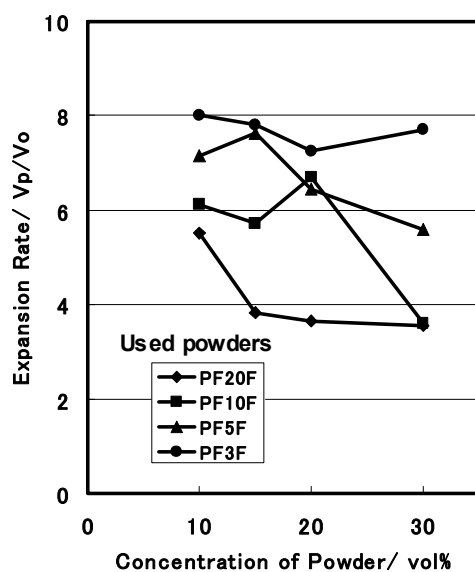


Fig. 3-25 Expansion rate of GS method stainless steel precursors when powder grades are changed.

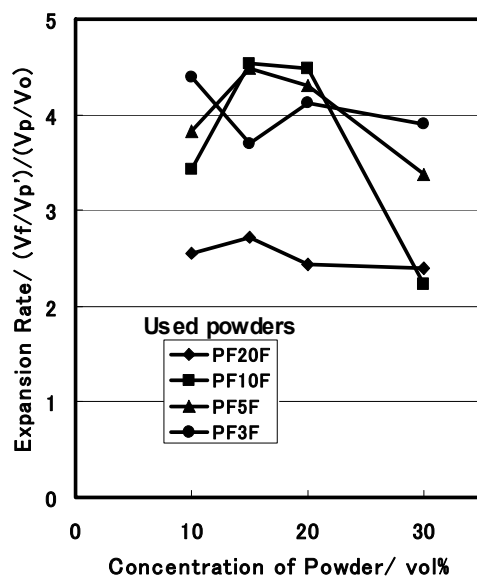


Fig. 3-26 Expansion rate of GS method stainless steel foam when powder grades are changed.

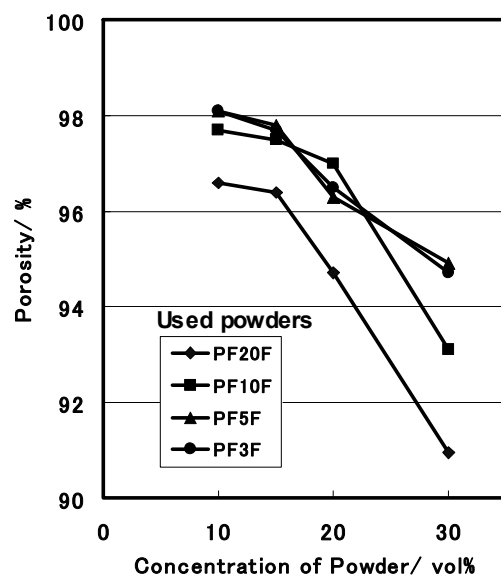


Fig. 3-27 Porosities of GS method stainless steel foams when powder grades are changed.

3. 4. 3 気孔構造と気孔径の評価

前駆体の気孔構造写真を **Fig. 3-28** に示した．写真に見られるように，気孔の構造は金属粉体積割合より変化し，特に金属粉体積割合が 30vol% の範囲においては前駆体の気孔径が小さくなる．金属粉の粒径による傾向はこの写真では判断しにくい．

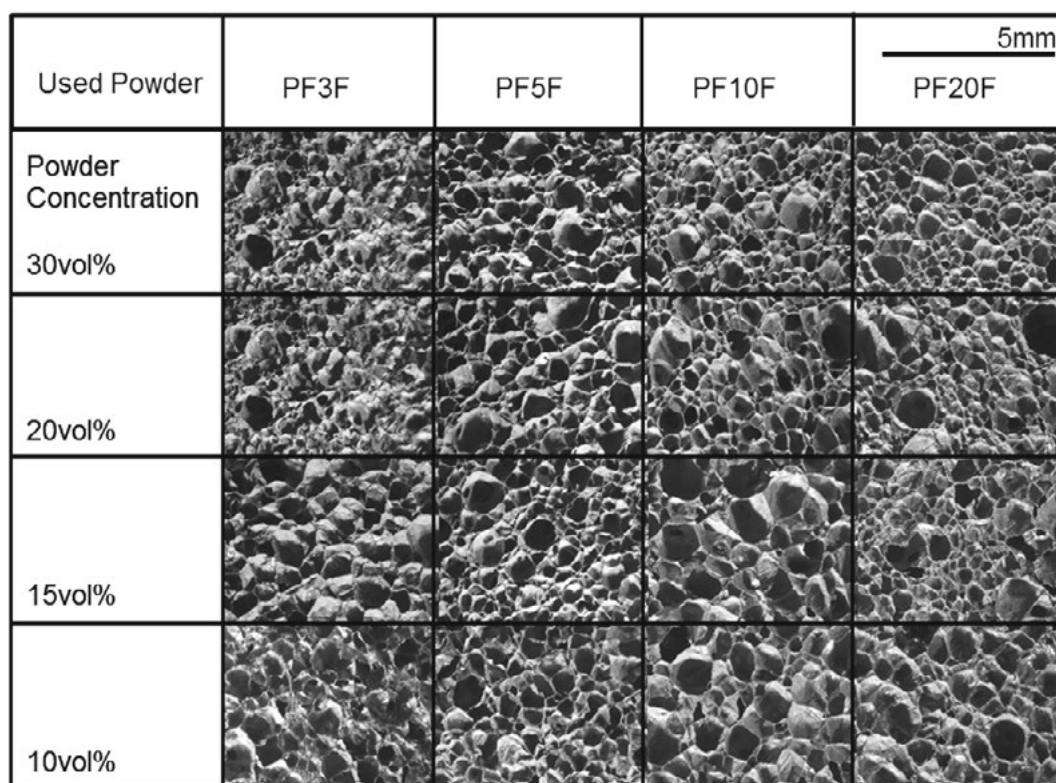


Fig. 3-28 Cell structures of GS method precursors when powder concentration in slurry and powder grades are changed.

焼結した発泡金属の気孔構造写真を **Fig. 3-29** に示した．高気孔率の発泡金属はそのままでは切断および観察が困難であるため，エポキシ樹脂を含浸して硬化させたものを切断，研磨して観察した．発泡金属の形状は気泡の膜面を残しており，クローズドセルに近い構造を持っている．また，**Fig. 3-29** から評価される平均気孔径を **Fig. 3-30** に示した．気孔径は単位長さの直線に交差するセル壁の数から推定した．気孔径は金属粉体積割合に大きく影響され，金属粉体積割合が多いほど小さくなる．一方，使用する金属粉末の粒子径の影響は小さい．

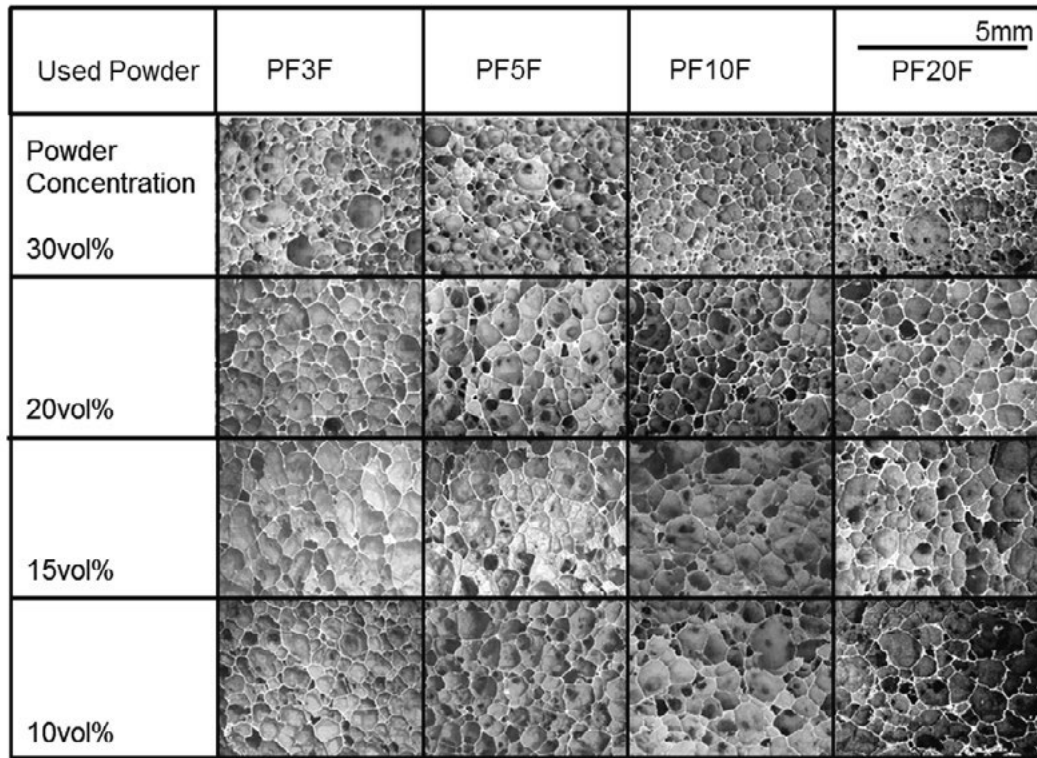


Fig. 3-29 Cell structures of GS method stainless steel foams when powder concentration in slurry and powder grades are changed.

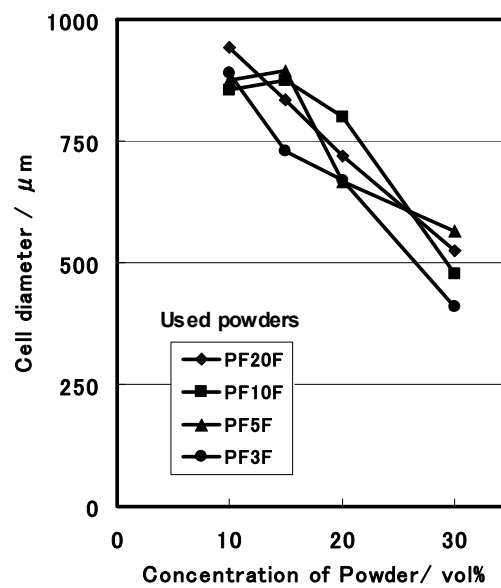


Fig. 3-30 Relation of powder concentration and cell diameter when powder grades are changed on GS method.

セル壁の厚さは気孔がクローズドセル構造であると仮定すれば，気孔率と気孔径より推定できる．ここでも**3. 3. 5**と同様に気孔が均一なケルビンの14面体より構成されるとして推定を試みる．Eq.(3-8)で予想される気孔率とセル壁厚さの関係を実測値とともに**Fig. 3-31**に示した．図によれば粒子径の大きいPF20Fによる発泡金属の場合，セル壁の厚さは15-10 μm となり，粒子径の小さいPF10Fの場合10-6 μm 程度となる．さらに粒子径の小さいPF5F, PF3Fの場合セル壁の厚さは8-5 μm 程度となる．セル壁に粉末がほぼ一層に並んで構成され，さらに焼結により粒径が若干大きくなっていると仮定すると，このセル壁の推定値は大まかな推定法であるにもかかわらず妥当な値となる．

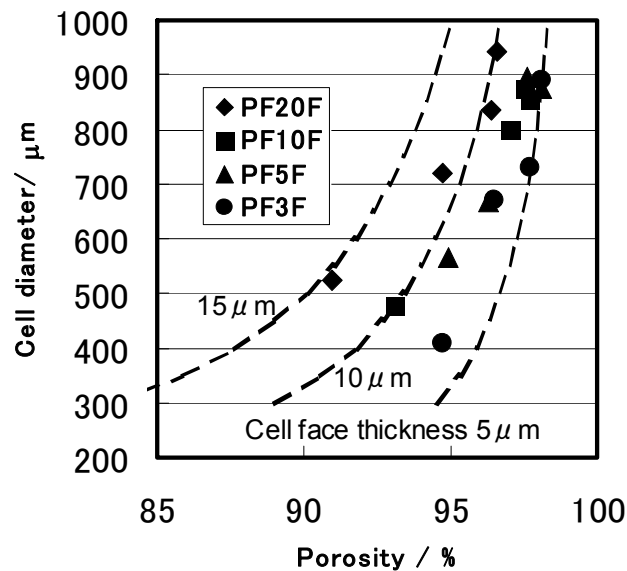


Fig. 3-31 Relation of porosity, cell diameter and cell face thickness when powder grades are changed on GS method.

また，**Fig. 3-32**にセル壁の拡大写真を示す．この写真からもセル壁の推定が妥当と思われる．高気孔率の達成には粒径の小さい粉末を使用してセル壁を薄くすることが重要である．

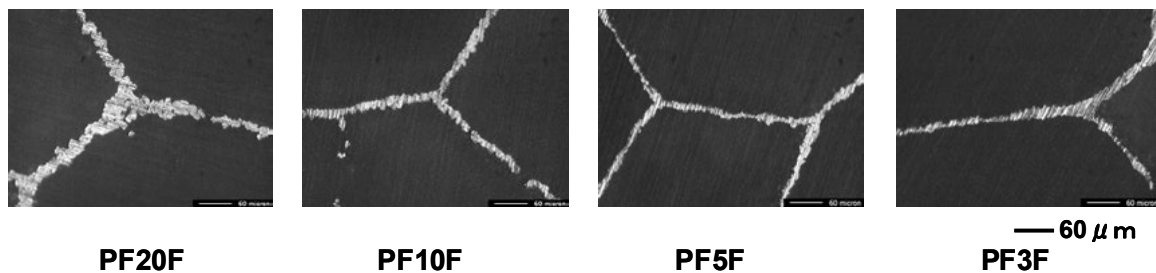


Fig. 3-32 Photographs of cell walls when powder grades are changed and powder concentration in slurry is 20vol% on GS method.

3. 5 まとめ

- SWS 法, および GS 法による高気孔ステンレス鋼発泡金属の作製法を開発した. SWS 法により最高気孔率 97.3%, かさ密度 0.28Mg/m^3 , GS 法により最高気孔率 98.5%, かさ密度 0.12Mg/m^3 の発泡金属の作製を可能にした. また, GS 法で作製した発泡金属より高い気孔率のクローズドセル, セミクローズドセル構造の発泡金属を作製した報告は見当たらない.
- SWS 法による発泡金属の気孔率はスペースホルダーと金属粉末の投入割合, 使用する粉末の粒度により制御できる. 微細な粉末を使用することにより高気孔率化できるが, 相対的に粗い粉の利用も可能であり PF20F を使用しても 96% の高気孔率を達成できる.
- SWS 法は成形形状を保持しやすく, 比較的大きな形状の製品が可能である. この手法で作製される発泡金属の気孔構造は良好な通気性があり, セミオープンセル構造となる.
- GS 法による発泡金属の気孔率は発泡剤の投入量, スラリー中の粉末濃度により制御できる. また, 発泡金属の気孔率は高粉末濃度のスラリーでは低く, 低粉末濃度スラリーでは高くなるが, 気孔径の制御はしにくい.
- GS 法による発泡金属はセル壁を持つ構造であるが, 通気性のあるセミクローズドセル構造をとり, 高気孔率でのセル壁は金属粉末がおおよそ 1-2 層で並んで焼結した薄いセル壁となる.
- GS 法により 4 種の金属粉 (PF5F, PF10F, PF20F) を用いて発泡金属の作製を試みた. 達成できる最高気孔率は平均粒子径が大きくなると低くなる. これは粒

子径がセル壁の厚さに影響するためである。

参考文献

- 1) T.Shimizu, K.Matsuzaki, H.Nagai, N.Kanetake:“Production of high porosity metal foams using EPS beads as space holders”, *Materials Science & Engineering A*, 558(2012)343-348.
- 2) 清水透, 松崎邦男, 菊池薫, 金武直幸:「水系バインダーのゲル化を利用したスペースホルダー法による高気孔率発泡金属の製作手法」, 粉体および粉末冶金, 55-11(2008)770-775.
- 3) M. Watase, K. Nishinari: “Rheological and DSC changes in poly(vinyl alcohol) gels induced by immersion in water”, *J. Polym. Sci, Polym. Phys.*, 23-9(1985) 1803-1811.
- 4) T.Shimizu,K.Matsuzaki:”Metal foam production process using hydro-gel and its improvement”, *Materials Science Forum*, 539-543(2007)1845-1850.
- 5) 清水透, 松崎邦男, 菊池薫, 金武直幸:「水溶性高分子バインダーのゲル化反応を利用した高気孔率発泡金属の作製手法」, 粉体および粉末冶金, 57-5(2010)277-283.
- 6) 清水透, 松崎邦男, 菊池薫, 金武直幸:「ゲル化反応を利用した高気孔率発泡金属作製における使用粉末粒度の影響」, 粉体および粉末冶金, 57-5(2010)284-290.
- 7) L. J. Gibson and M.F. Ashby: *Cellular solids*, Pergamon Press Ltd.(1988) .

第4章 高気孔率ステンレス鋼発泡金属の機械的強度

4.1 はじめに

本章では，発泡金属を軽量材料として利用することを目的として，第3章で開発したステンレス鋼発泡金属の機械的特性を評価する．評価はSWS法により平均粒径の異なるPF3F, PF20Fの2種のステンレス鋼粉で作製された発泡金属，GS法により平均粒径の異なるPF3F, PF5F, PF10F, PF20Fの4種のステンレス鋼粉で作製された発泡金属で行う．評価は圧縮試験により行い，プラトー応力，60%ひずみでの応力の比較を行う．さらに評価された応力を，発泡金属の理論予想値，他の発泡金属のデータ，と比較し，ステンレス鋼の軽量構造材料としての利用を検討する．

4.2 発泡金属の機械的特性

発泡金属はかさ密度の減少に伴い，そのヤング率や強度は急激に低下する．Ashbyら¹⁾はFig. 4-1のオープンセル発泡金属モデルを用いて，そのヤング率，強度の解析を試みた．その結果，ヤング率はEq.(4-1)，相対強度（相対プラトー応力）はEq.(4-2)のようになるかと推定している．ここで E_s は緻密体のヤング率， E_f は発泡金属のヤング率， σ_y は緻密体の降伏応力， σ_{pl} は発泡金属のプラトー応力， ρ_s は緻密体の密度， ρ_f は発泡金属のかさ密度である．

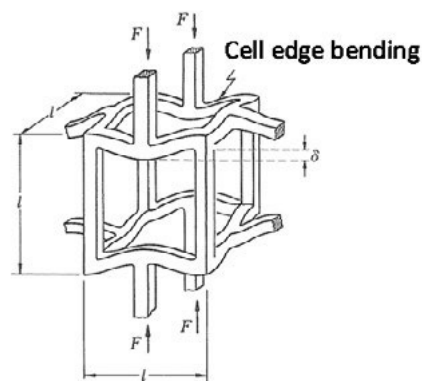


Fig. 4-1 Deformation model of open cell structure foam¹⁾

$$E_f/E_s = (\rho_f/\rho_s)^2 \quad (4-1)$$

$$\sigma_{pl}/\sigma_y = 0.3(\rho_f/\rho_s)^{3/2} \quad (4-2)$$

さらに, Ashby らはクローズドセル構造の場合の発泡金属の相対強度の推定も行い, Eq.(4-3) を得ている¹⁾.

$$\sigma_{pl}/\sigma_y = 0.7(\rho_f/\rho_s) + 0.3(\rho_f/\rho_s)^{3/2} \quad (4-3)$$

また, Simone ら²⁾により, 正 14 面体構造を持つクローズドセル構造体の機械的強度の推定が行われた. この推定は FEM による解析を援用して行われている. 対称性を考慮して **Fig. 4-2** のような, 正 14 面体の部分構造を仮定する場合, 相対強度 (相対プラトー応力) は Eq.(4-4) のように評価される.

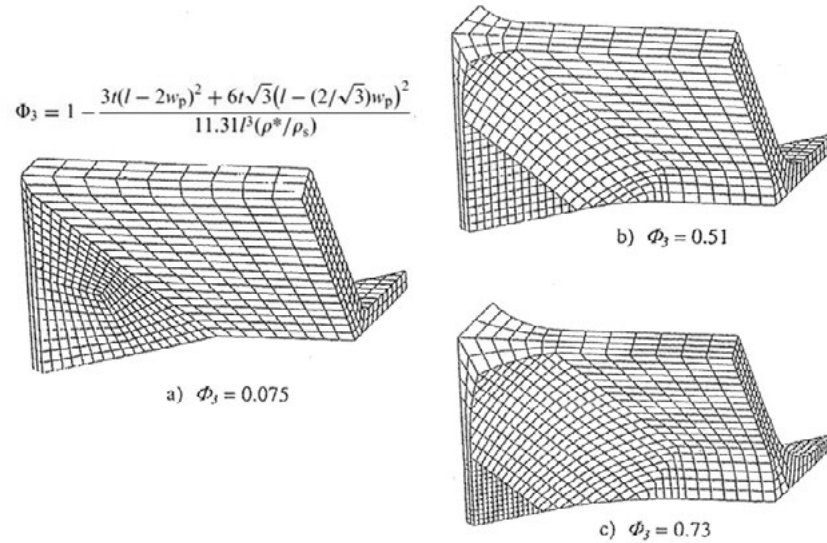


Fig. 4-2 Finite elements model of a tetrakaidecahedral foam with $\rho_f/\rho_s=0.15$ and ϕ_3 equal to 0.075, 0.51 and 0.73²⁾.

$$\sigma_{pl}/\sigma_y = 0.44(\rho_f/\rho_s) + 0.33(\rho_f/\rho_s)^{3/2} \quad (4-4)$$

さらに、FEM 等の数値計算を用いてこの様な発泡金属の機械的性質を評価しようとする試みが数多くなされている。しかし、多くの場合、解析はヤング率の評価に留まり³⁻⁶⁾、プラトー応力までの評価を試みた例は少ない。MHS を仮定した球殻の大変形解析を行った例も見られるが^{7,8)}、ランダムなサイズの球殻の集合体として解析は行われていない。

このような、解析による推定は、ほとんどの場合、セル壁やセルエッジが緻密であり、その厚さは均一で、構造は規則正しく繰り返されると仮定している。一方、実際の発泡金属は気孔の形状もサイズも不規則であり、特に粉体から作製した場合、セル壁、セルエッジもポーラスである可能性がある。そのため、実際の発泡金属の強度推定は難しい。山田らはアルミニウムの発泡金属であるアルポラスのプラトー応力評価を行い、相対密度の影響について検討している⁹⁾。

4.3 ステンレス鋼発泡金属の機械的特性の評価法とその結果

ステンレス鋼発泡金属の強度を圧縮試験により評価した。圧縮試験は Shimadzu AGS-10kND オートグラフに圧縮用ジグを装着して行った。圧縮試験片は高さ 25mm、縦横長さ 15mm の試験片により行い、圧縮速度は 10mm/min とした。装置の概要を Fig. 4-3 に示す。



Fig. 4-3 Mechanical testing machine and compression test equipment.

4. 3. 1 SWS 法による発泡金属の機械的特性

圧縮試験は 3 章, Table 3-3 でのスラリーの混合条件が No.1, No.3, No.5 の場合の発泡金属を作製して行った. PF3F-1, PF3F-3, PF3F-5 の発泡金属での圧縮試験結果を Fig. 4-4 に示す.

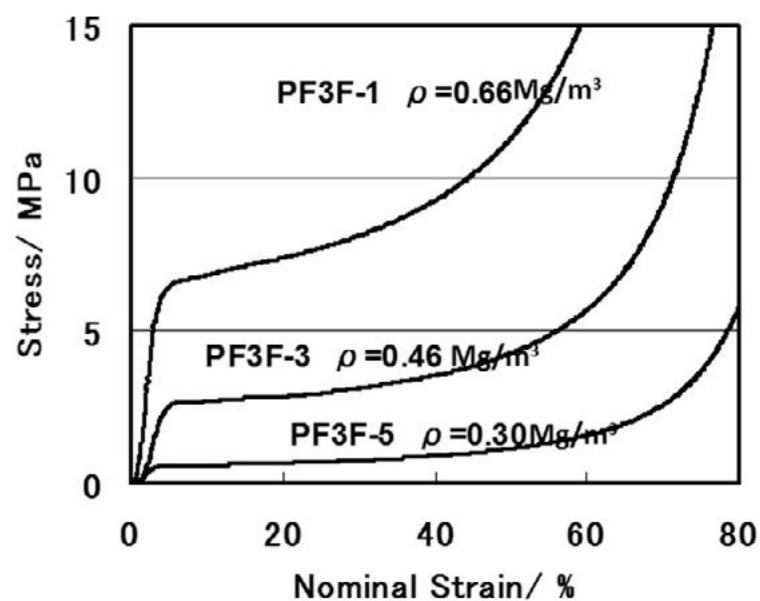


Fig. 4-4 Stress-strain curve of SWS method stainless steel foams using PF3F.

また, PF20F-1, PF20F-3, PF20F-5 の発泡金属での圧縮試験結果を Fig. 4-5 に示す.

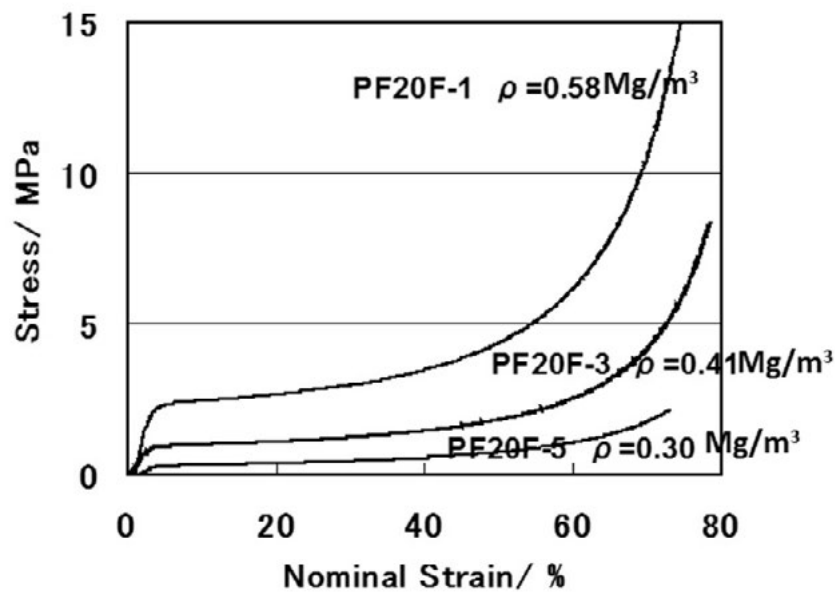


Fig. 4-5 Stress-strain curve of SWS method stainless steel foams using PF20F.

試験片のかさ密度をグラフ上に示した. これらのかさ密度は **Table 3-4** による値と異なっている. これは機械特性評価のために別途作製された試験片である為である. 発泡金属はひずみが増加しても変形抵抗がほぼ一定となるプラトー領域と呼ばれる領域が見られる. 圧縮試験結果によれば, この発泡金属ではひずみ 5-50% まで変形抵抗が大きく変化せずプラトー領域を示す. しかし, ここでのプラトー領域は, 一般的な発泡金属で見られる変形抵抗がほぼ一定となるプラトー領域とは異なる. 変形抵抗は徐々に増加しており, また, アルミニウム発泡金属の圧縮試験で見られる, プラトー領域での変形抵抗の乱高下も観察されない. この傾向は, 後で述べる, GS 法で作製した高気孔率のステンレス鋼発泡金属の場合でも同様である. かさ密度と変形抵抗の関係を **Fig. 4-6** に示す. このグラフにおいては, かさ密度, 変形抵抗の両軸を対数目盛とした. グラフでは, プラトー応力としてひずみ 20% での変形抵抗, さらにひずみ 40%, 60% での変形抵抗を比較した. 変形抵抗は PF3F で作製した発泡金属の方が PF20F で作製した発泡金属より 2 倍近く高い. また, 両発泡金属とも変形抵抗は密度の 2.5 乗に比例する. この値は変形抵抗が密度のおおよそ二乗に比例するという経験的な結果より大きく, 変形抵抗は密度の影響を受けやすい. これは, 本発泡金属が粉体焼結より作製されており, また, 焼結

温度が比較的低いため、粉末粒子間の空隙が残っていること、さらに、気孔率が高くなってくると気孔の構造がセミクローズドセルに近い構造からセミオープンセル構造へ遷移すること、などが複合的に影響するためと考えられる。

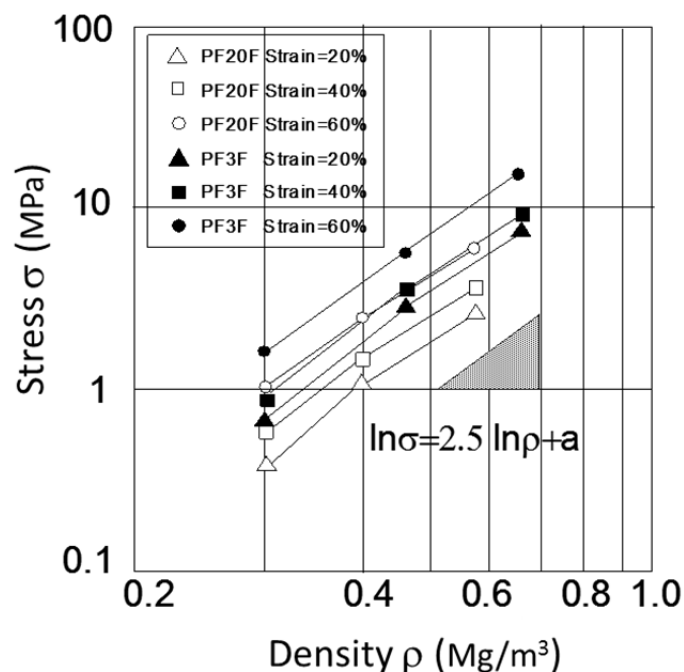


Fig. 4-6 Relatin between density and stress of SWS method stainless steel foams when nominal strains are 20%, 40% and 60% .

4. 3. 2 GS 法による発泡金属での粉末粒度の機械的強度への影響

粒径の異なる粉末から作製した試料より気孔率の異なる試験片を切り出し、圧縮試験を行った。PF3F を使用した発泡金属の場合 0.13Mg/m^3 から 0.42Mg/m^3 まで、PF5F を使用した発泡金属の場合 0.15Mg/m^3 から 0.40Mg/m^3 まで、PF10F を使用した発泡金属の場合 0.14Mg/m^3 から 0.54Mg/m^3 まで、PF20F を使用した発泡金属の場合 0.25Mg/m^3 から 0.68Mg/m^3 までの密度の試験片を準備し、圧縮試験を行った。それぞれの結果を **Fig. 4-7** に示す。どの試験結果においてもひずみ 5-50%まで変形抵抗は大きく増加せず、プラトー領域を示す。

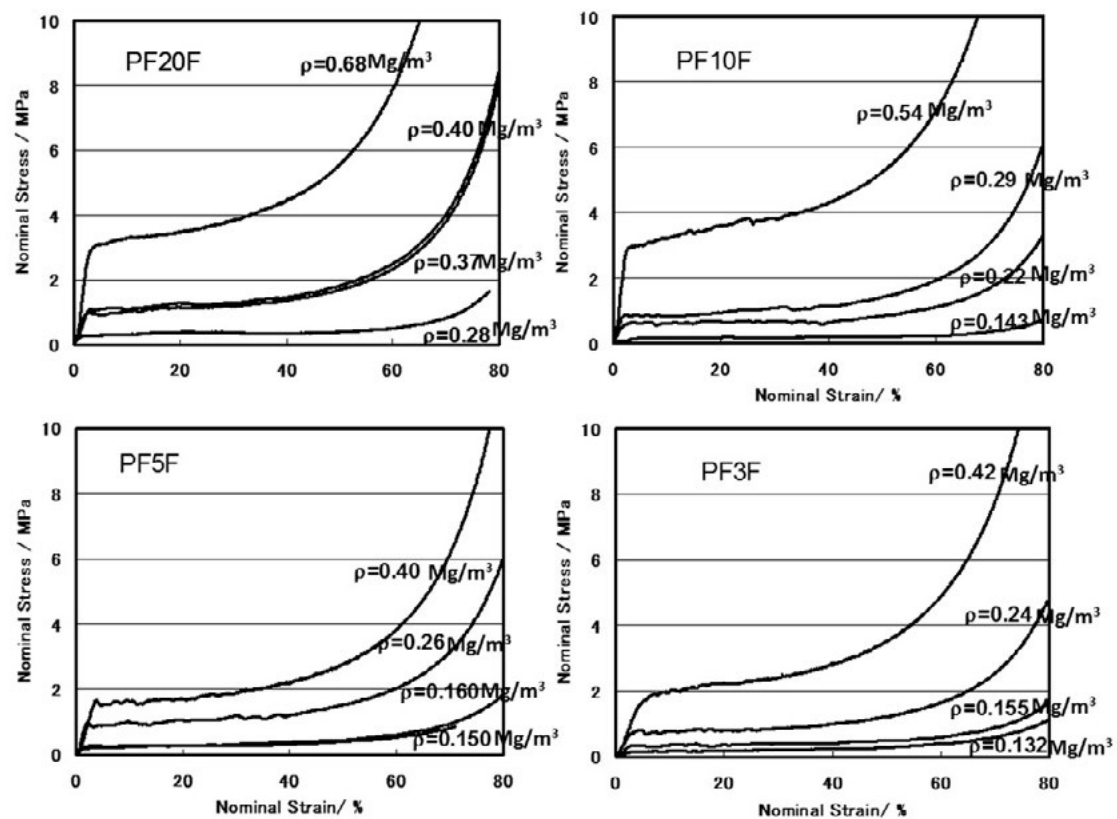


Fig. 4-7 Stress-strain curve of GS method stainless steel foams when powder grade are changed.

この試験結果をひずみ 20%,60%の場合の変形抵抗で評価し,密度と変形抵抗の関係を **Fig. 4-8** の両対数グラフに示す. PF3F,および PF5F による発泡金属の場合 20%および 60%のいずれのひずみの変形抵抗も値がほぼ密度の二乗に比例している. PF10F による発泡金属の場合,密度 0.25 Mg/m^3 以上では両ひずみにおける変形抵抗と密度の関係は,ほぼ PF3F や PF5F の場合と一致し,密度の二乗に比例する. しかし,それ以下の密度において変形抵抗は急激に低下し,20%ひずみと 60%ひずみでの変形抵抗の差は小さくなる. PF20F による発泡金属の場合, 0.35 Mg/m^3 以上の密度において変形抵抗はほぼ密度の二乗に比例するが,平均粒径の小さい他の発泡金属の変形抵抗と比較して小さい. それ以下の密度において変形抵抗はさらに低下し,やはり 20%ひずみと 60%ひずみの変形抵抗の差は小さい. 以上の様に使用する粉末粒子径が大きくなってくると同一密度でも変形抵抗が小さくなり,また,密度 0.35 Mg/m^3 以下で変形抵抗が密度の二乗以上に低下する. これは,粒子

径が大きく体積割合が少ない場合, 発泡金属の焼結時においてセル壁を構成する粒子が疎になり, そのためセル壁の強度が低下するためと推測される。

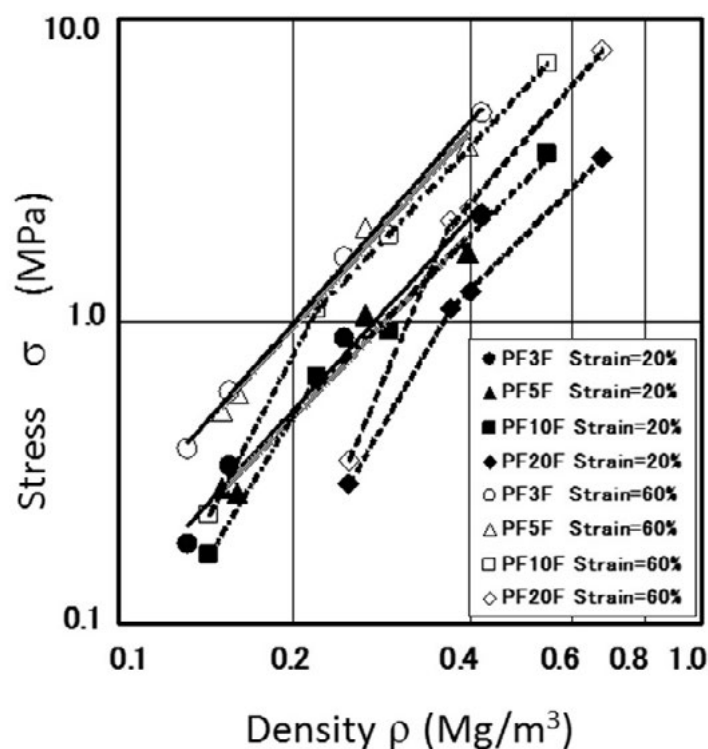


Fig. 4-8 Relation between density and stress of GS method stainless steel foams when powder grades are changed and nominal strains are 20% and 60%.

4. 4 ステンレス鋼発泡金属の機械的強度の検討と比較

Fig. 4-9 に PF3F で SWS 法, GS 法, 双方の方法で作製した発泡金属の 20%ひずみでの圧縮強度 (プラトー応力) と密度の関係を示した. 同時に緻密体の SUS316 ステンレス合金の降伏応力 σ_y を 200MPa として, Eq.(4-2), (4-4)によりプラトー応力を算出した結果も示した. さらに, 圧縮強度が相対密度の二乗に比例すると仮定した結果も示した. 結果を比較すると, 圧縮強度の実測値は Simone による Eq.(4-4)よりかなり低くなる. この結果は先にも述べたように, ここで作製されたステンレス鋼発泡金属は粉末冶金法で作製されているため, セルエッジ, セル壁自身が多孔質構造となっていると推測され, 発泡構造そのものが不規則であり, さら

に，作製時に不規則な破れや割れが含まれているためと考えられる．このことにより，圧縮強度は理論的に推測される値より大幅に低くなる．Simone の式は発泡金属強度の上界を示すと考えられる．

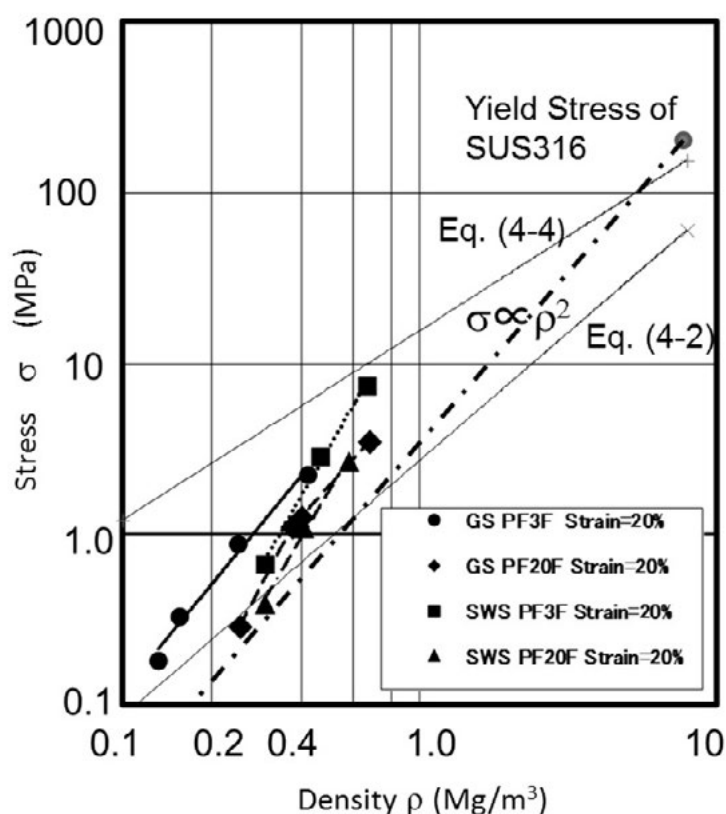


Fig. 4-9 Relations between densities and strains of SWS method and GS method foams are compared. Also, plateau stresses of open cell structure estimated by Eq.(4-2) and closed cell structure estimated by Eq.(4-4) are shown.

Fig. 4-10 にアルミニウムを中心とした発泡金属のかさ密度と圧縮強度の関係を示す¹⁰⁾．同時に，ステンレス鋼発泡金属，特に GS 法 PF3F 粉末によって作製された発泡金属のプラトー応力を示す．その結果，ステンレス鋼発泡金属のプラトー応力は，アルミニウム発泡金属のプラトー応力の傾向と一致する．図中にはアルミニウム以外の素材としてニッケルの発泡金属である INCO（INCO，現在は Vale Inco の Incofoam）が示されているがオープンセル構造であるため強度は低くなる．

ほとんどのアルミニウム発泡金属はクローズドセル構造であるが, Duocel はオープンセル構造をとる. Duocel はオープンセル構造としては比較的の高い強度を示している.

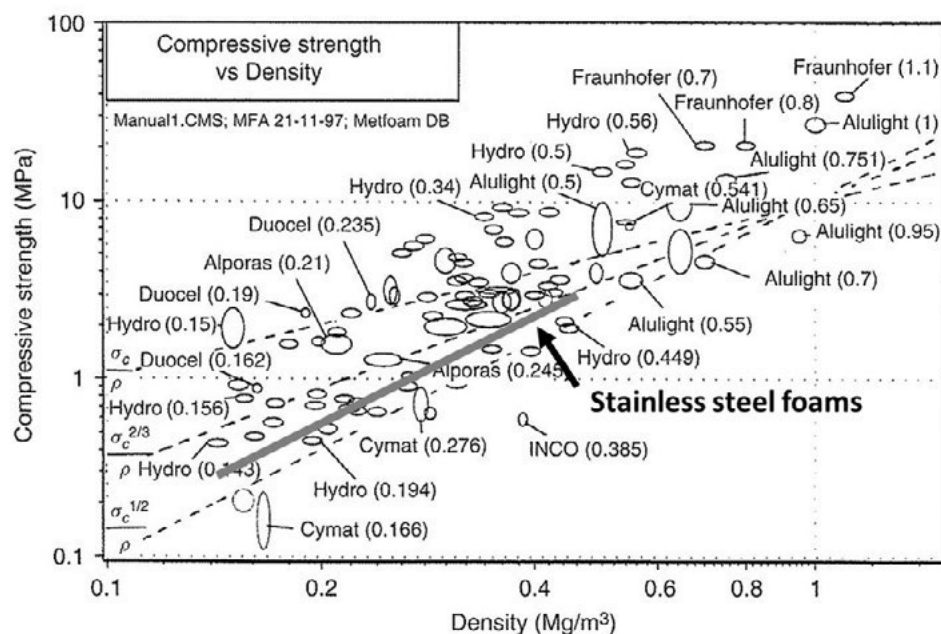


Fig. 4-10 Compression stress of stainless steel foam is compared with strength of aluminum (Duocel, Hydro, Alulight, Alporas, Fraunhofer, Cymat) and nickel (INCO) foams¹⁰⁾.

4. 5 まとめ

- SWS 法による発泡金属の強度を評価した. 評価には PF3F, PF20F で作製したものをを用いた. これらの発泡金属はプラトー領域を示し, そのプラトー応 σ_p はほぼ, 相対密度の 2.5 乗に比例する. また, より微細な粉末である PF3F で作製した発泡金属の強度は PF20F で作製したものより高くなる.
- GS 法による発泡金属の強度を評価した, 評価には PF3F, PF5F, PF10F, PF20F で作製したものをを用いたが, そのプラトー応力は金属粒径が小さくなるほど高くなる. また, 微細な粉末 PF3F, PF5F で作製した発泡金属では, そのプラトー応力は相対密度の二乗に比例する. しかし, 粗い粒子径 PF10F, PF20F で作製した発泡

金属は気孔率が高くなるとプラトー応力は急激に低下する．これはある水準以上に気孔率を高くするとセル壁を構成する金属粉粒子が不足し，セル壁が疎になるためと考えられる．

● ステンレス鋼の発泡金属は同程度のかさ密度に作製したアルミニウムの発泡金属とほぼ同程度の強度となる．ステンレス鋼で作製した発泡金属は他の金属で作製した発泡金属と比較して強度は特段に変わらない．しかし，均一な欠陥のないクローズドセル構造による孔質化を実現できれば比強度の高い発泡金属作製への展望が開ける．

参考文献

- 1) L. J. Gibson, M.F. Ashby: *Cellular solids*, Pergamon Press Ltd. (1988)
- 2) A.E. Simone, I.J. Gibson: “Effects of solid distribution on the stiffness and strength of metallic foams”, *Acta Materialia*, 46-6(1998)2139-2150.
- 3) M.D. Giorgi, A. Carofalo, V. Dattoma, R. Nobili, F. Palano: “Aluminum foams structural modeling”, *Computer and Structures*, 88(2019)25-35.
- 4) N. Michailidis, F. Stergioudi, H. Omar, D. Papasopoulos, D.N. Tsipas: “Experimental and FEM analysis of the material response of porous metals imposed to mechanical loading”, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 382(2011)124-131.
- 5) X. Zhu, S. Ai, D. Fang, B. Liu, X. Lu: “A novel modeling approach of aluminum foam based on MATLAB image processing”, *Computational Material Science*, 82(2014)451-456.
- 6) A. Rossoll, A. Nortensen: “On the load-bearing efficiency of open cell foams : A comparison of two architectures related to two processes”, *Scripta Materialia*, 68(2013)44-49.
- 7) 品川一成, 中澤祐一, 吉村英徳, 三原豊, 鮭川佳弘, 村上勝彦: 中空球焼結体の構造異方性と強度の評価 —金属中空球加圧焼結の構成式 第3報—, 塑性と加工, 49-574(2008), 1096-1100.

- 8) S. Gasser, F. Paun, A. Cayzeele, Y. Brechet: “Uniaxial tensile elastic properties of a regular stacking of brazed hollow sphere”, *Script Materiala*, 48(2003)1617-1623.
- 9) Y. Yamada, T. Banno, Z. Xie, C. Wen: “Characterization of aluminum foams using X-ray computed tomography”, H. Nakajima and N. Kanetake Ed., *Porous Materials and Metal Foaming Technology* (METFOAM2005) (2005)419-422.
- 10) M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson J. W. Hutchinson and H. N. G. Wadley: *Metal Foams, a design guide*, Butterworth-Heinemann Ltd. (2000).

第5章 ステンレス鋼発泡金属の熱伝導率・電気伝導率

5.1 はじめに

第1章で述べたように，断熱材としての利用，熱交換材料，電池等での集電体としての利用は，発泡金属の重要な用途の一部である．本章では，発泡体，多孔質体構造での理論的な熱伝導率，電気伝導率について議論する．SWS法，GS法で作製されたステンレス鋼発泡金属の熱伝導率，電気伝導率を計測する．さらに熱伝導率，電気伝導率の比較を行い，計測結果の妥当性を確認する．また，断熱材としての利用の可能性も検討する．

5.2 多孔質体の熱伝導率および電気伝導率

熱伝導率と電気伝導率は異なる物性値である．しかし，金属においてはその関係は深い．金属の熱伝導は電子熱伝導が支配的であるため熱の良伝導体は同時に電気の良伝導体でもある．また，多孔質体，発泡体においてもこの二つの物性値の関係は深い．多孔質体，発泡体の熱伝導率 λ_f は単純にEq.(5-1)で表わされる事が多い¹⁾．**Fig. 5-1**に示す様に， λ_m ， λ_g ， λ_c および λ_r は，それぞれ，固体部分での熱伝導，気体による熱伝導，気泡内部の気流による熱伝導，輻射による熱伝導，である．しかし，室温では λ_g ， λ_c ， λ_r が熱伝導全体に果たす役割は小さい．大気圧での静止空気の熱伝導率 λ_g はおおよそ0.023 W/m・Kである．空気の対流による熱伝導 λ_c は気孔径10mm以下の発泡体では無視できる．輻射による熱伝導率 λ_r は絶対温度の4乗で大きくなるが室温では無視できる．結果として，金属の様な良熱伝導体の発泡体の室温での熱伝導率はほぼ λ_m により決まる．

$$\lambda_f = \lambda_m + \lambda_g + \lambda_c + \lambda_r \approx \lambda_m \quad (5-1)$$

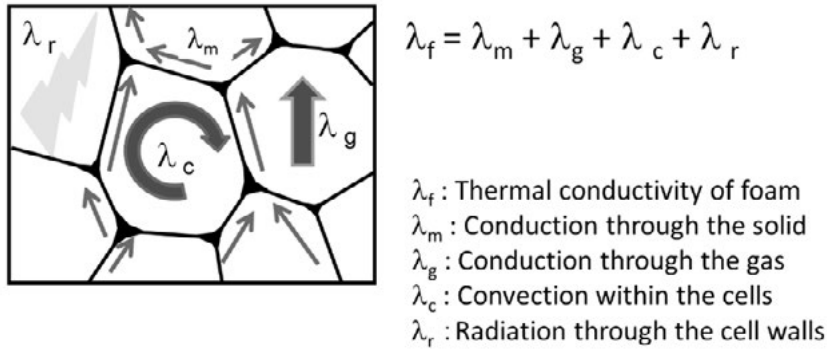


Fig. 5-1 4 elements of thermal transfer on porous material.

固体の熱伝導，電気伝導の支配方程式はそれぞれ Eq.(5-2)，(5-3) と同一形式の微分方程式となる．ここで λ は熱伝導率， q は熱流速， T は温度， i は電流， σ は電気伝導率， V は電圧である．

$$q = \lambda \text{ grad } T \quad (5-2)$$

$$i = \sigma \text{ grad } V \quad (5-3)$$

そのため，固体の幾何学的な構造が変わる時の熱伝導率と電気伝導率の変化率は等しい．室温での発泡金属の熱伝導率はほぼ固体部分での熱伝導に依拠するため，熱伝導率と電気伝導率は Eq.(5-4)のようになる．さらに，金属のような良熱伝導材の発泡体では固体部分以外での熱伝導は小さく，静止空気の熱伝導率は無視してもよい．そのため熱伝導率と電気伝導率はほぼ比例すると考えてよい²⁾．

$$\lambda_f = (\sigma_f / \sigma_s) \cdot \lambda_s + 0.023(1 - \sigma_f / \sigma_s) \text{ (W/m} \cdot \text{K)} \approx (\sigma_f / \sigma_s) \lambda_s \quad (5-4)$$

ここで， λ_f は発泡体の熱伝導率， λ_s は緻密体での熱伝導率， σ_f は発泡体での電気伝導率， σ_s は緻密体での電気伝導率である．

5. 2. 1 多孔質体の電気伝導率

気孔率の低い多孔質体の電気伝導率を実験的に評価した例はいくつかある^{3, 4)}．

気孔率の高い発泡金属の電気伝導率を評価した例は少ないが，発泡アルミニウムの電気伝導度を報告した例が見られる⁵⁾．この報告によれば電気伝導率は Eq.(5-5) に従うとしている．ここで ρ_f は多孔質体のかさ密度， ρ_s は緻密体の密度である．

$$\sigma_f/\sigma_s = (\rho_f/\rho_s)^{3/2} \quad (5-5)$$

また，Gibson ら⁶⁾は，相対密度と相対電気伝導率の関係として Eq.(5-6)を提案しており，パラメータ α を操作することによって実験値と一致させている．

$$\sigma_f/\sigma_s = \alpha(\rho_f/\rho_s) + (1-\alpha) (\rho_f/\rho_s)^{3/2} \quad (5-6)$$

Lemlich による，泡の電気伝導率を計測，評価した研究がある^{2), 7-9)}．この報告によれば，泡の電気伝導はほぼセルエッジの部分が分担しており，泡の膜面(セル壁)は十分に薄いため，この部分での電気伝導はほぼ無視できるとしている．そのため，泡の電気伝導率を検討する場合，セル構造はオープンセル構造として考えてよい．セルエッジ部分での電気伝導率はエッジの長さ，太さ，方向の確率的な推定から，Eq. (5-7) の様に泡の相対密度の 1/3 になるとしている．

$$\sigma_f/\sigma_s = (1/3)(\rho_f/\rho_s) \quad (5-7)$$

さらに，同様に考察を進め，クローズドセル構造の様に電流がセルエッジ部分ではなく，セル壁部分により伝わる場合を検討する．セルエッジを無視し，泡がすべて均一な厚さのセル壁のみから組成され则认为する場合，やはり確率的な推定により相対電気伝導率は Eq.(6-8)の様に相対密度の 2/3 になると推定される．

$$\sigma_f/\sigma_s = (2/3)(\rho_f/\rho_s) \quad (5-8)$$

このように，オープンセル構造あるいはクローズドセル構造の時，相対電気伝導率が相対密度の 1/3, あるいは 2/3 になることは直感的にも説明できる．**Fig. 5-2** のようなオープンセル構造をとると考えると，セル 1 つを新たに作るには 3 本の

セルエッジが必要である．電流の流れる方向を z 軸方向と考えると， z 軸方向に平行な電流の流れに寄与するセルエッジは 1 本であり，残りの 2 本は z 方向に直交するため電流の流れには寄与しない．そのため密度増加の $1/3$ しか電気伝導に寄与しないと考える事ができ，係数は $1/3$ となる．クローズドセルの場合，3 面のセル壁で 1 つのセルを追加することができる．このうち， z 軸に平行な面は 2 面であり，残りの 1 面は z 軸に直交する．そのため，密度増加の $2/3$ が電気伝導に寄与し，係数が $2/3$ となる．

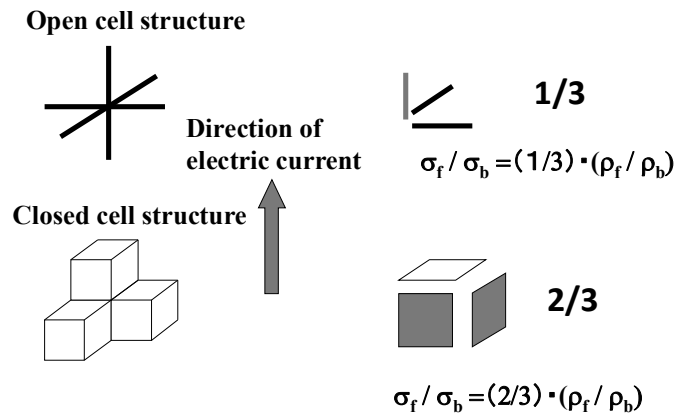


Fig. 5-2 Intuitive understanding of electric conductive phenomena on porous body.

実際の発泡金属の電気伝導はセルエッジとセル壁での電気伝導が混在する状態と考えられる．発泡金属の密度を ρ_f とし，セルエッジが分担する密度を ρ_{edge} ，セル壁が分担する密度を ρ_{face} とすると， ρ_f は Eq.(5-9)により表わされる．また，相対電気伝導率は Eq.(5-10)のようになる²⁾．

$$\rho_f = \rho_{\text{edge}} + \rho_{\text{face}} \quad (5-9)$$

$$\sigma_f / \sigma_s = (1/3)(\rho_{\text{edge}} / \rho_s) + (2/3)(\rho_{\text{face}} / \rho_s) \quad (5-10)$$

5. 2. 2 多孔質体の熱伝導率

二つの材料が複合する場合の物性評価に関する解説がある¹⁰⁾。この場合、一方の材料が発泡材料を構成する材料であり、もう一方が空隙あるいは空気であると考えるとそのまま発泡材料の物性を評価することができる。このように、複合材料として多孔質体の熱伝導率を評価する試みは古くから数多くなされているが、近年、高気孔率の発泡体の熱伝導率評価が行われるようになり、また計測値と理論値との比較が試みられるようになった¹¹⁾。たとえば、有限要素法により球状の空隙が体心立方構造に並んだ構造の発泡体の熱伝導率を求め、グラファイト発泡体と比較した例や¹²⁾、「サーマルサーキット法」により立方体ユニットセルのオープンセル構造発泡体や球状の空隙が立方構造に配置した発泡体の熱伝導率を求め、セラミックス発泡体の熱伝導率と比較する研究が¹³⁾行われている。また、高気孔率の発泡体の熱伝導率を正 14 面体構造の気孔構造をもつオープンセル構造発泡体のモデルにより解析的に評価する研究も行われている¹⁴⁾。これらのいずれの推定においても、高気孔率における相対熱伝導率は相対密度の 1/3 に近くなる。また、実際に発泡金属の熱伝導率を評価した例として、クローズドセル構造のアルミニウム発泡金属を評価した報告¹⁵⁾やオープンセル構造のニッケル発泡金属を評価した報告¹⁶⁾、MHS の熱伝導率を評価し、FEM 解析による解析結果と比較した報告¹⁷⁾などが見られる。このような報告の中では、同時に様々な熱伝導モデルが取り上げられており、計測結果との比較が試みられている。代表的な多孔質熱伝導モデルの気孔部分の熱伝導率を無視することにより簡略化した式を示す。

Series-Parallel モデル、あるいは、Misnar のモデルは Eq.(5-11)で表わされる。このモデルはオープンセル構造のセルエッジのみの構造を想定して導出されている¹⁵⁾。ここで p は気孔率である。

$$\lambda_f/\lambda_b=1-p^{2/3} \quad (5-11)$$

Russel のモデルは Eq.(5-12) の様になる。このモデルは立方体状のセルが直線状に並んでいる場合を想定したモデルである¹⁸⁾。

$$\lambda_f/\lambda_b = (1-p^{2/3})/(1-p^{2/3}+p) \quad (5-12)$$

Maxwell のモデルは Eq.(5-13)で表わされる．このモデルでは球状の気孔がランダムに配列しているとして導出されている¹⁹⁾．

$$\lambda_f/\lambda_b = 2(1-p)/(2+p) \quad (5-13)$$

Ashby-Glicksman のモデルは Eq.(5-14)で表わされる．このモデルは Glicksman が Lemlich の電気伝導率モデルより導出したものであり²⁰⁾，Eq.(5-7)，Eq.(5-8)と基本的に同じである． ξ は Eq.(5-15)で表わされる． fs は固体中のセルエッジが占める割合である．

$$\lambda_f/\lambda_b = \xi(1-p) \quad (5-14)$$

$$\xi = (2-fs)/3 \quad (5-15)$$

これらの相対密度と相対熱伝導率の関係を **Fig. 5-3** に示す．Misner モデルは緻密な状態から相対密度がわずかに下がっても急激に相対熱伝導率が下がるという不自然な挙動を示す．また，Misner, Maxwell, Russel のいずれのモデルも高気孔率において相対熱伝導率が相対密度の 2/3 に収束して，セルがセル壁のみから構成される場合の Ashby-Glickman の式に収束する．一方，サーマルサーキット法により立方体ユニットセルのオープンセル構造発泡体が配列すると考える場合，相対熱伝導率が相対密度の 1/3 に収束してセルがセルエッジのみから構成される場合の Ashby-Glickman の式に収束する．また，FEM による解析結果¹²⁾も同時に **Fig. 5-3** に示した．この解析モデルは **Fig. 5-4** のように球状の気孔が体心立法に配列しているとしたモデルを解析した結果である．

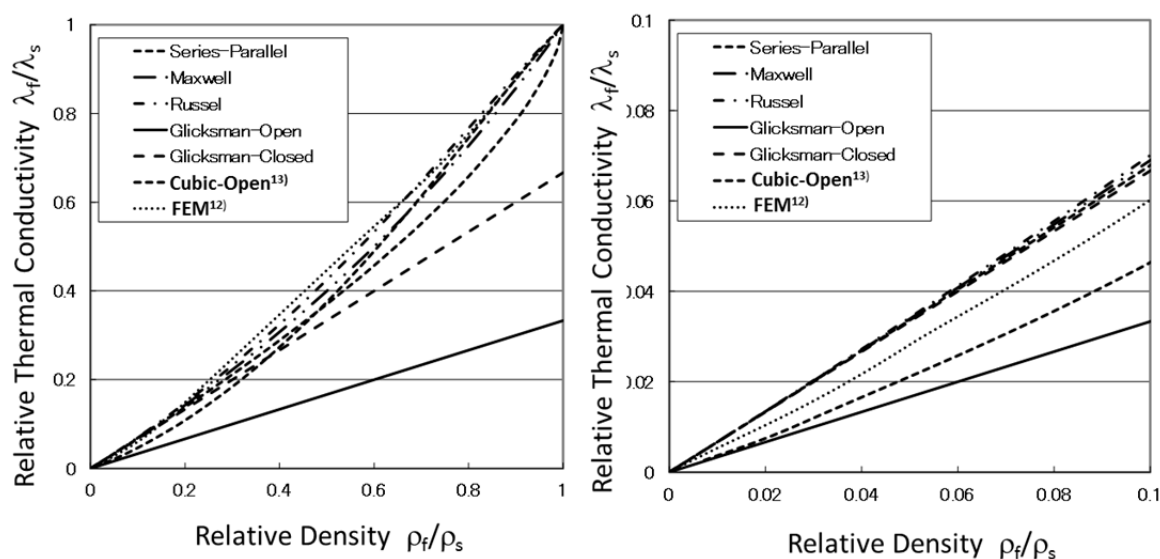


Fig. 5-3 Relation between relative thermal conductivity λ_f/λ_s and relative density ρ_f/ρ_s for porous material using various models and estimations.

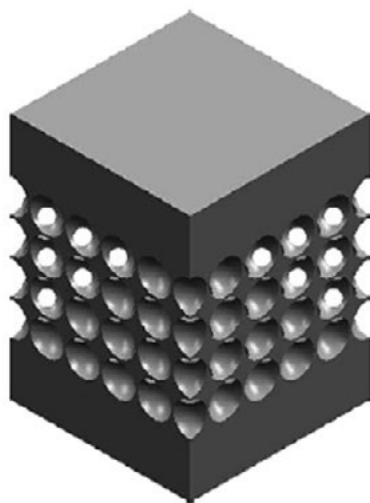


Fig. 5-4 FEM model of thermal conductivity analysis for porous material¹²⁾.

5. 3 電気伝導率，熱伝導率の計測手法

5. 3. 1 電気伝導率の計測

電気伝導率は 4 端子法により測定した．4 端子法は **Fig. 5-5** のように外側 2 端子に定電流を流して内側 2 端子間の電位を計測し，電気抵抗を導出する方法であ

る．定電流装置には ADVANTEST R6142 Programmable DC Voltage/Current Generator を用いた．また，電位測定には ADVANTEST R6552 Digital Multimeter を用いた．測定試験片は厚さ 5mm 幅 10mm の断面を持つ長さ 150mm のものを用いた．定電流端子間の距離は 100mm とし，電位測定端子間の距離は 50mm とした．また，定電流の値は 10mA とした．

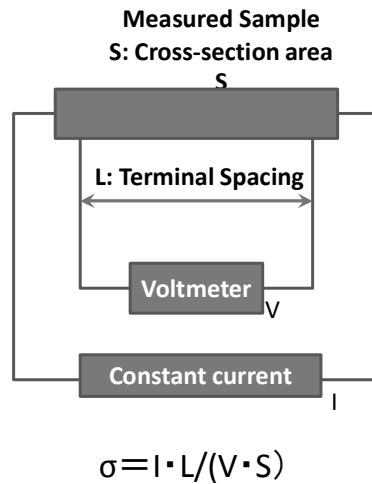


Fig. 5-5 Measurement of electric conductivity of stainless steel foams using 4 nodes method.

5. 3. 2 熱伝導率の計測²¹⁾

熱伝導率は室温において，ホットディスク法により計測した．ホットディスク法は非定常面加熱法（TPS）理論に基づき，Gustafssonにより開発された手法である．ホットディスク法では加熱熱源であると同時に温度センサーであるホットディスクセンサーを用い，そのホットディスクセンサーが無限熱媒体中にあると仮定して，非定常熱伝導方程式が解かれる．その解は，センサーの温度上昇を $\Delta T(\tau)$ とすれば Eq.(5-16)となる．

$$\Delta T(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} a \lambda} D(\tau) \quad (5-16)$$

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\theta}} \quad (5-17)$$

$$\theta = \frac{a^2}{\kappa} \quad (5-18)$$

ここで, P_0 は発熱量(W), a はディスク半径(m), λ は測定材料の熱伝導率(W/m・K), κ は熱拡散率(m²/sec), t は時間(sec)である. θ は特性時間であり, τ および θ は Eq.(5-17), (5-18) で定義される.

横軸に $D(\tau)$, 縦軸に温度 ΔT をとると直線関係が得られ, その勾配から熱伝導率 λ が求める事ができる. これらは Eq.(5-19) のような関係になる.

$$\lambda = \frac{P_0}{\pi^{3/2} a} \frac{D(\tau)}{\Delta T(\tau)} \quad (5-19)$$

このとき, κ と θ は未知数であり, 直線は逐次近似より求められる. さらに Eq.(5-18) から熱拡散率 κ が得られる. また, 比熱が熱伝導率, 熱拡散率から算出される.

ホットディスクセンサーとその測定法を **Fig. 5-6** に示す. ホットディスクセンサーは厚さ 25mm のポリイミドフィルムに渦巻状のニッケルパターンを厚さ 10 μ m で蒸着した物を用いる. ニッケルパターンに定電流を流し, そこで発生する熱による温度上昇から熱伝導率, 熱拡散率および比熱を算出する. 発生する熱量はセンサーの抵抗と流れる電流から, また, 温度上層は電気抵抗の変化から測定することが可能である. ここで使用した, ホットディスクセンサー, 及び装置は Hot Disk AB(Sweden) TPS2500 である. 計測に使用する試験片は 60×60×30mm のものを 2 つ用意し, センサーを挟み込んで計測する.

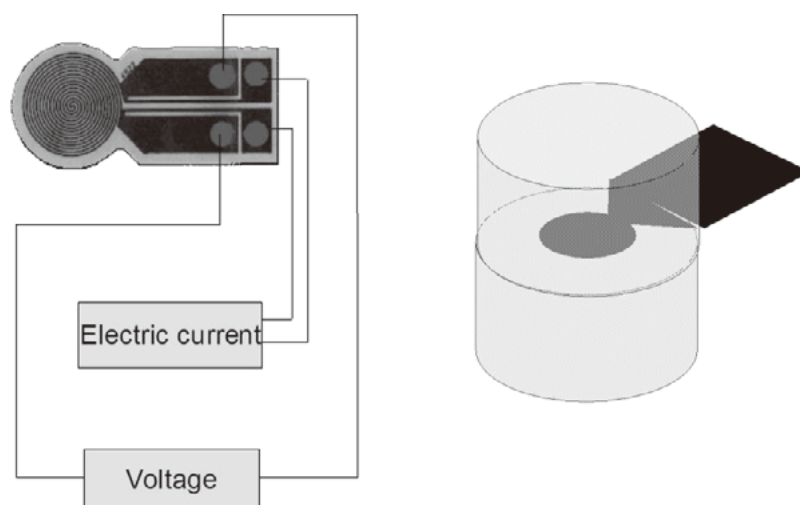


Fig. 5-6 Measurement of thermal conductivity of stainless steel foams using hot disk method.

5. 4 電気伝導率，熱伝導率の計測結果

5. 4. 1 SWS 法，GS 法によるステンレス鋼発泡金属の準備

SWS 法により作製した発泡金属の電気伝導率と熱伝導率を計測する．作製した発泡金属は，SUS316L, PF3F を用いて4. 1. 1（SWS 法）の方法で作製する．計測した発泡金属の気孔構造(Fig. 3-7)を Fig. 5-7 に再掲する．またその気孔率，密度を Table 5- 1 に示す．

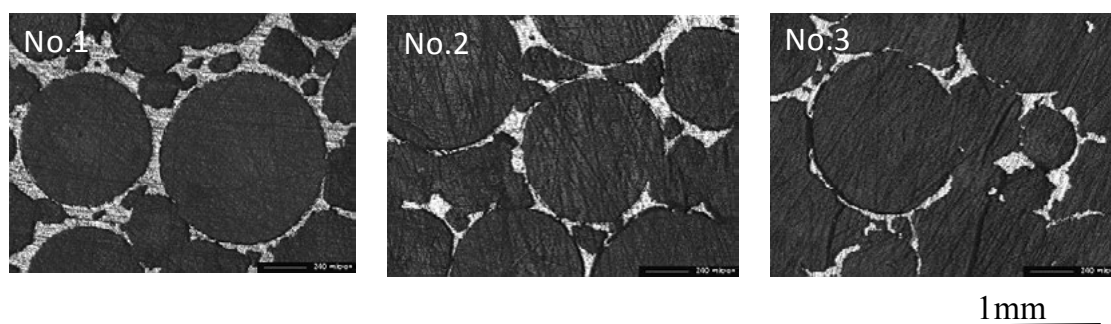


Fig. 5-7 Cell structure photographs of stainless steel foam produced by SWS method.

Table 5-1 Density and porosity of SWS method stainless steel foams.

No.	Density ρ_f (Mg/m ³)	Porosity p (%)
1	0.875	92.0
2	0.469	94.0
3	0.249	96.3

スラリーゲル化法により作製した発泡金属の電気伝導率と熱伝導率を計測する．発泡金属は，SUS316L，PF3F を用いて**4. 2. 1** (GS 法)の方法で作製する．計測した発泡金属の気孔構造及び気孔率を **Fig. 5-8**, **Table 5-2** に再掲する．

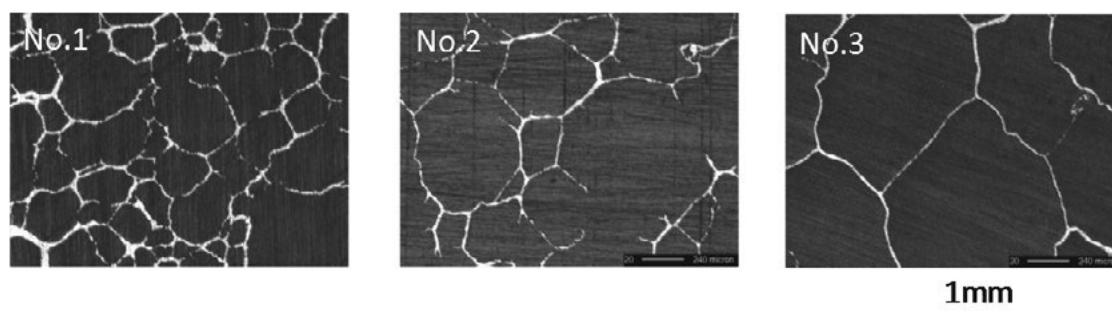


Fig. 5-8 Cell structure photographs of stainless steel foam produced by GS method.

Table 5-2 Density and porosity of GS method stainless steel foams.

No.	Density ρ_f (Mg/m ³)	Porosity p (%)
1	0.57	94.7
2	0.385	96.1
3	0.153	98.1

5. 4. 2 ステンレス鋼発泡金属の電気伝導率

計測した室温での電気伝導率と相対密度の関係を **Fig. 5-9** に示した．図には，同時に Lemlich による電気伝導率の推定式，あるいは Ashby-Glicksman による熱伝導率の推定式を同時に示した．計測結果によれば，SWS 法，GS 法の双方の発泡金属とも，電気伝導率はオープンセル構造を仮定した推定式にほぼ一致した．

相対密度の 3/2 乗に比例する Eq.(5-1)と比較するとやや高めになる。また、クローズドセルを仮定した Lemlich の式からはかなり低くなる。Lemlich はクローズドセル構造を取る泡の電気伝導率を計測し、その結果がオープンセル構造を仮定した電気伝導率に近い事を示している⁷⁾。泡がクローズドセル構造でありながらオープンセル構造の電気伝導率に近い理由は、泡のセル壁が十分に薄く電気伝導に寄与しないためとしている。GS 法によって作られた発泡金属はセミクローズドセル構造をとるが、セル壁は薄く、あるいは破れているため、そのため電気伝導率の計測結果はオープンセル構造を仮定した結果に近くなると考えられる。

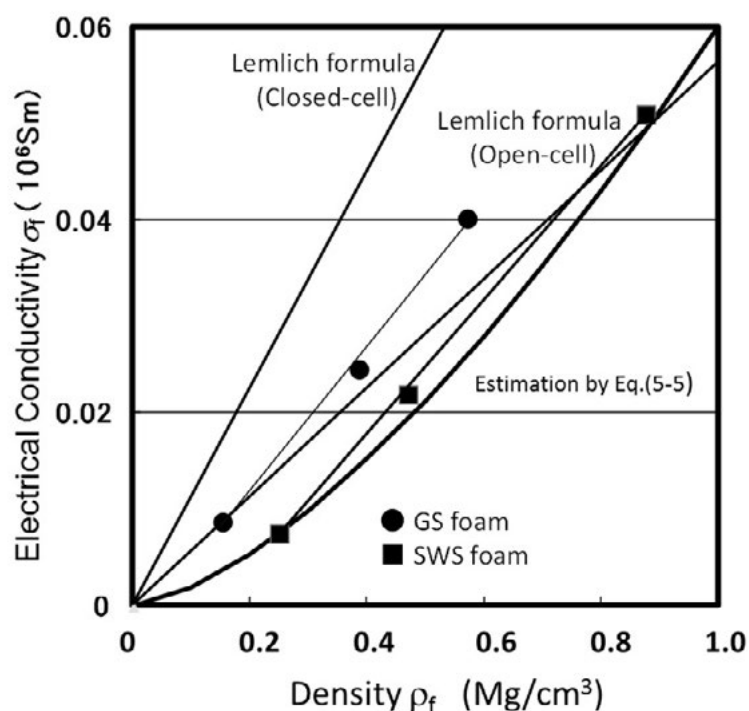


Fig. 5-9 Measured electrical conductivity vs. density of stainless steel foam, and estimated relation by Eq.(5-5) and Lemlich formula(Eq.(5-7) and Eq.(5-8)).

5. 4. 3 ステンレス鋼発泡金属の熱伝導率

室温で熱伝導率と相対密度の関係を **Fig. 5-10** に示す。

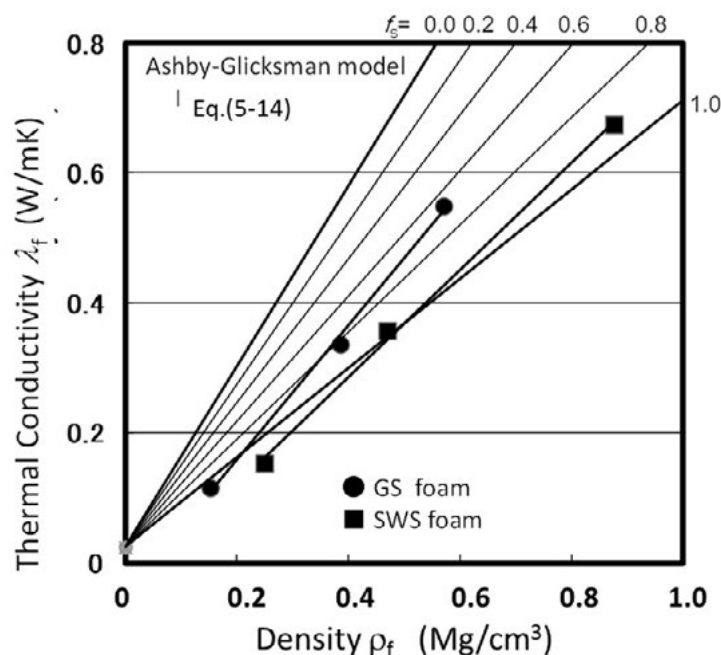


Fig. 5-10 Measured thermal conductivity density of stainless steel foam, and estimated thermal conductivity using Ashby-Glicksman model (Eq.(5-14) and Eq.(5-15)).

この比較においては Ashby-Glicksman による熱伝導率の推定式の関係と同時に示した．SWS 法による発泡金属はセミオープンセル構造を取り，GS 法による発泡金属はセミクロズドセル構造になる．計測結果によれば，熱伝導率は電気伝導率と全く同じ傾向を示す．電気伝導率の結果と同様に熱伝導率の計測結果においても GS 法による発泡金属はクロズドセル構造による式からははずれ，オープンセル構造による式に近い結果を示す．GS 法による発泡金属はオープンセルでのモデルより若干伝導率は高くなる傾向があり，その熱伝導率の値は高密度において $\rho_{\text{edge}} : \rho_{\text{face}} = 2:1$ あるいは $f_s = 2/3$ と仮定した場合と一致する．また，SWS 法による発泡金属はオープンセル構造の結果とほぼ一致する．

5. 4. 4 熱伝導率，電気伝導率の比較

SWS 法，GS 法による発泡金属の熱伝導率と電気伝導率の関係を **Fig. 5-11** に示す．

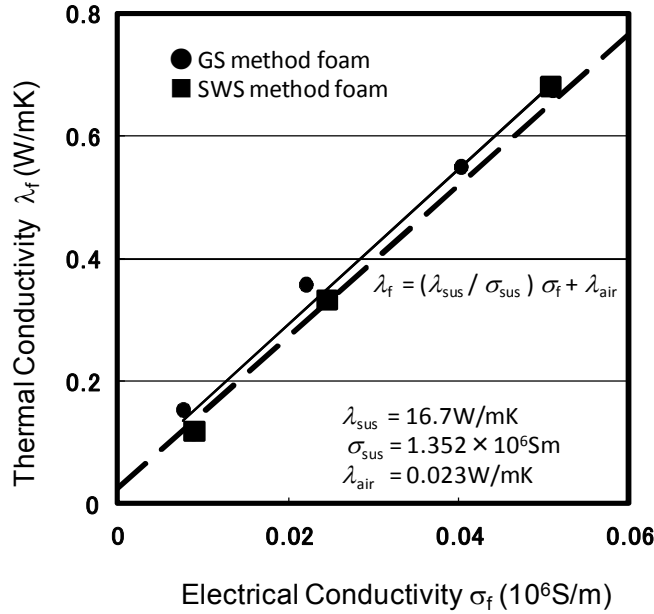


Fig. 5-11 Measured thermal conductivity vs. electrical conductivity of stainless steel foam, and their estimated relation using Eq. (5-20).

この2つの値が線形な関係となることは予想されるが、実測値も高い精度で線形な関係となる。ステンレス鋼 SUS316 の電気伝導率 σ_{sus} は 1.352×10^6 S/m であり、熱伝導率 λ_{sus} は 16.7 W/m·K である。このとき、 $1 - \sigma_f / \sigma_{\text{sus}} \approx 1.0$ として、空気の熱伝導率 λ_{air} が 0.023 W/m·K であるとすれば、発泡金属の電気伝導 ρ_f 、熱伝導率 λ_f の関係は Eq.(5-20)となる。Eq.(5-20)は計測値と一致する。

$$\lambda_f = (\lambda_{\text{sus}} / \sigma_{\text{sus}}) \sigma_f + 0.023(1 - \sigma_f / \sigma_{\text{sus}}) (\text{W/m} \cdot \text{K}) \approx 32.1 \sigma_f + 0.023 (\text{W/m} \cdot \text{K}) \quad (5-20)$$

5. 4. 5 ステンレス鋼発泡金属と他の断熱材との比較

主要な発泡金属の熱伝導率を Fig. 1-21 に示してある。図によれば、ニッケルの発泡金属で 0.2 W/m·K, アルミニウムの発泡金属で 0.5-10 W/m·K である。Fig. 5-10 によればステンレス鋼による発泡金属では 0.1 W/m·K より低い熱伝導率を達成できる。一般に使用されるグラスウール、シリカ系断熱材の熱伝導率は 0.04-0.06 W/m·K であり、これらの断熱材と比較すると、ステンレス鋼発泡金属の

熱伝導率は二倍程度高い。しかし、グラスウールには使用中のへたりによる断熱性の低下、通気や換気による減量などの問題があり、シリカ系断熱材でも割れや粉じんの発生が問題となる。金属、特にステンレス鋼断熱材はこのようなグラスウール、シリカ系断熱材が使いにくい、あるいは、嫌われる環境での断熱材としての利用が期待できる。

5. 5 まとめ

- 相対熱伝導率、および相対伝導率は様々な予測式が存在するが、高気孔率においては、Lemlich の式、あるいは Ashby-Glicksman の式があてはまる。これらの式によれば、相対熱伝導率、相対電気伝導率はオープンセル構造では相対密度の $1/3$ 、クローズドセル構造では相対密度の $2/3$ になる。
- SWS 法による発泡金属はセミオープンセル構造を取るが、熱伝導率、電気伝導率ともオープンセル構造による推定値より若干低い値となる。これはこの発泡金属が焼結により作られており、セル壁やセルエッジなどのセルの構造自身が多孔質構造となっているため、相対密度以上に熱伝導率を下げるためと考えられる。
- GS 法で作製された発泡金属はセミクローズドセル構造を取るが、クローズドセル構造から推定されるの相対熱伝導率を示さず、オープンセル構造から推定される熱伝導率より若干高い相対熱伝導率を示す。これは、セル壁が薄いため実際の熱伝導に寄与が小さく、熱のほとんどがセルエッジにより伝わるためと考えられる。
- 熱伝導率と電気伝導率は強い相間を示し、Eq. (5-20) で表わせる。発泡金属の熱伝導率は電気伝導率から高精度で推定できる。電気伝導率の計測は熱伝導率の計測に比較して容易であり、発泡金属の熱伝導率を電気伝導率より推定することは工業的に有用である。
- ステンレス鋼発泡金属は $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ まで熱伝導率を低下でき、断熱材として利用できる。

参考文献

- 1) L. J. Gibson, M.F. Ashby: *Cellular solids*, Pergamon . Press Ltd. (1988) .
- 2) D. Ewaire S. Hutzler: *The Physics of Foam*, Oxford University Press (1999)117-120,226-227.
- 3) G.L. Kulcinski, P. Wagner, L.R. Cowder: *Jouranl of the Less-common Metal*: 7(1964)383-392.
- 4) J.C.Y. Koh, A. Fortini: *Int. J. Heat. Mass. Tranfer*: 16(1973)2013-2022.
- 5) Y. Fan, H. Zheng, Z. Zhu and F. Zu: *Materials Chemistry and Physics*, 78(2002)196-201.
- 6) M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson J. W. Hutchinson and H. N. G. Wadley: *Metal Foams, a design guide*, Butterworth-Heinemann Ltd. (2000).
- 7) R. Lemlich: "A theory for the limiting conductivity of polyhedral foam at low density", *Journal of Colloid and Interface Science*, **64**(1978) 107-110.
- 8) K.S. Chang, R. Lemlich: "A study of the electrical conductivity of foam", *Journal of Colloid and Interface Science*, **73**(1980) 224-232.
- 9) A.K. Agnihotri, R. Lemlich: "Electrical Conductivity and distribution of liquid in polyhedral foam", *Journal of Colloid and Interface Science*, **84**(1981) 42-46.
- 10) M. Wang, N. Pan: "Prediction of effective physical properties of complex multiphase materials", *Material Science and Engineering R*, 63(2008) 1-30.
- 11) R.Coquard, D.Baillis: "Numerical investigation of conductive heat transfer in high-porosity foams", *Acta Materialia*, 57-18(2009)5466-5479.
- 12) A.M. Druma, M.K. Alam and C.Druma: "Analysis of thermal conduction in carbon foams", *International Journal of Thermal Science*, 43(2004)689-695.
- 13) X. Fu, R. Viskanta, J.G. Gore: *Int. Comm. Heat. Transfer*, **25**-2(1998)151-160.
- 14) K. Boomsma, D. Poulikakos: *Int. J. Heat. Mass. Transfer.*, 44(2002)827-836.
- 15) E. Solorzano, J.a. Reglero, M.A.Rodriguez-Perez, D. Lehmhus, M. Wichmann, J.A. Saja: *Int: J. Heat. Mass. Transfer.*, 51(2008)6259-6267.
- 16) E. Takegoshi, Y. Hirasawa, J. Matsuno, K. Okui: *Journal of Japanese Mechanical Engineering Society*, 58-547(1992)879-884. (in Japanese)

- 17) S. Mohammad, H. Hosseini, M. Merkel and A. Ochsner: *Materials letters*, 63(2009)1135-1137.
- 18) H. W. Russell: "Principles of Heat Flow in Porous Insulators" *J. Am. Ceram. Soc.* 18-1(1935)1-5.
- 19) J.C. Maxwell: *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford,, UK, (1892).
- 20) L.R. Glicksman: Heat transfer in foams, in: N.C. Hilyard, A. Cunningham(Eds.), *Low Density Cellular Plastics* ,(1994),104-152.
- 21) H. Nagai, M. Mamiya and T. Okutani: *Jap. J. Appl. Phys*, 46(2007) 7920.

第6章 ステンレス鋼発泡金属の吸音特性

6.1 はじめに

第1章に述べたように発泡金属の重要な用途として吸音材料がある。本章では、PF3F, PF20F ステンレス鋼粉により SWS 法, GS 法により作製した発泡金属を用いて, 空気の流れ抵抗とインピーダンスチューブ法による垂直入射吸音率の計測をおこなう。その計測結果より, 高吸音率発泡金属の作製条件を解明する。また, 他の発泡金属との比較を行う。

6.2 発泡金属の吸音特性の評価

繊維状の吸音材料の実験的な吸音特性の試験結果から, 通気性による吸音特性の評価式が, M.E.Delany と E.N.Bazley により提案されている¹⁾。この評価式は通気性の高い材料において広くあてはまる。

$$Z_0 = \rho_0 c_0 (1 + 0.0571 X^{0.754} - j 0.087 X^{0.732}) \quad (6-1)$$

$$\gamma = k \{ 0.139 X^{0.595} + j (1 + 0.0978 X^{0.700}) \} \quad (6-2)$$

吸音率 α は特性インピーダンス Z_0 , 伝搬定数 γ より Eq.(6-4)のようになる。

$$Z = Z_0 \coth \gamma t \quad (6-3)$$

$$\alpha = 1 - |(Z - \rho_0 c_0) / (Z + \rho_0 c_0)|^2 \quad (6-4)$$

ここで, ρ_0 , c_0 は空気の密度 (kg/m^3) および音速 (m/s), $k = 2\pi f / c_0$ は波長定数 (rad/m), $X = \rho_0 f / \sigma$, f は周波数 (Hz), ρ は密度 (kg/m^3), σ は流れ抵抗 (Ns/m^4) である。また, t は素材の厚さである。さらに, この Delany-Bazley の評価式の改良も提案されている²⁾。

これらの式は実験式であり，理論式として Biot による吸音特性の評価式³⁾が提案されている．しかし，Biot の理論は音によりセル壁が振動する柔軟なセル壁を仮定しており，発泡金属のように剛性の高いセル壁には一致しにくい．そのため，Lue らにより^{4,5)}，発泡金属に適した吸音特性の評価式が提案された．また，この評価式を用いて，スペースホルダー法により作られた微細気孔の高気孔率アルミニウム発泡金属の吸音特性評価が試みられた^{6,7)}．その他，MHS で作られたステンレス鋼発泡金属の吸音特性を評価した結果が報告されている．この報告では，発泡金属の通気性は $13500 \sim 17600 \text{ Ns/m}^4$ であり吸音率の計測結果は Delany-Bazley の評価式による結果とおおよそ一致するとしている⁸⁾．

6.3 ステンレス鋼発泡金属の吸音特性評価

SWS 法および SG 法により作製したステンレス鋼発泡金属（気孔率 90-98%）の吸音特性を評価する．吸音性能は断熱性能とともに，発泡金属に期待される特性である．発泡金属が良好な断熱性能を持つことはすでに示したが，同時に良好な吸音特性を示すと考えられる．吸音材料は一般に通気性を持ち，その流れ抵抗が適度に高いことが好ましいとされている⁹⁾．ここではステンレス鋼による発泡剤の流れ抵抗，吸音特性を計測・評価し，吸音材としての性能を評価した．

6.3.1 評価に使用したステンレス鋼発泡金属

SWS 法，SG 法により作製したステンレス鋼発泡金属を評価した．発泡金属作製の方法はすでに説明してあるが，ここでは PF3F，PF20F の 2 種類の粉末を使用した．実際に評価に使用した発泡金属の密度，気孔径および気孔の状態は以下のとおりである．**Fig. 6-1** には SWS 法，PF20F 粉による計測試験片を示す．**Fig. 6-2** には SWS 法，PF3F 粉による計測試験片を示す．SWS 法で作られた発泡金属はセル壁の破れが多く，その破れは気孔率が高いほど，また，使用粉末の粒径が大きい方が多い．気孔構造はセミオープンセル構造となっている．**Fig. 6-3** には GS 法，PF20F 粉による計測試験片示す．**Fig. 6-4** には GS 法，PF3F 粉による計測試験片を示す．GS 法で作られた発泡金属はセル壁に多くのやぶれが見られるものの，セ

ル壁の形状が保たれており，セミクローズドセル構造をとる．PF20F 粉で作製された発泡金属はセル壁に多くの破れを含んでいるが，PF3F 粉の場合は PF20F 粉の場合に比べて少ない．また，気孔率が高いほど破れは増える傾向がある．Table 6-1 には各試験片の密度，気孔率を示す．

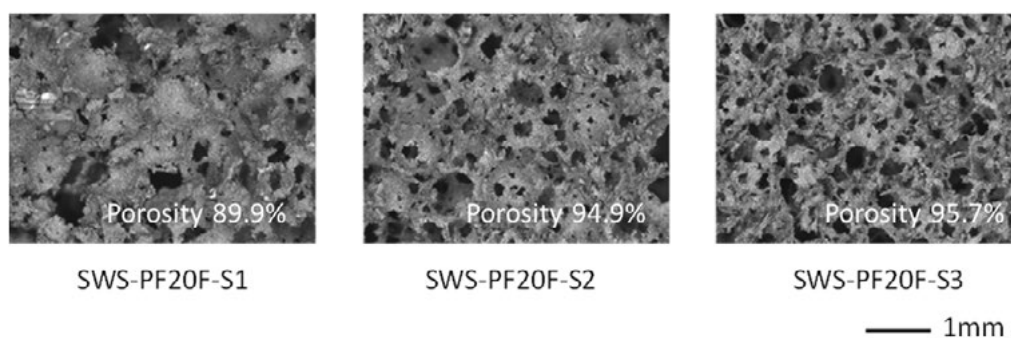


Fig. 6-1 Cell structures of stainless steel foams produced by SWS method using PF20F.

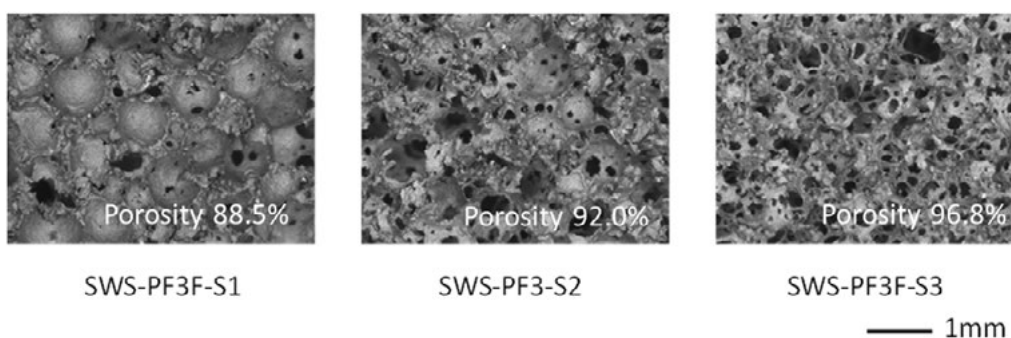


Fig. 6-2 Cell structures of stainless steel foams produced by SWS method using PF3F.

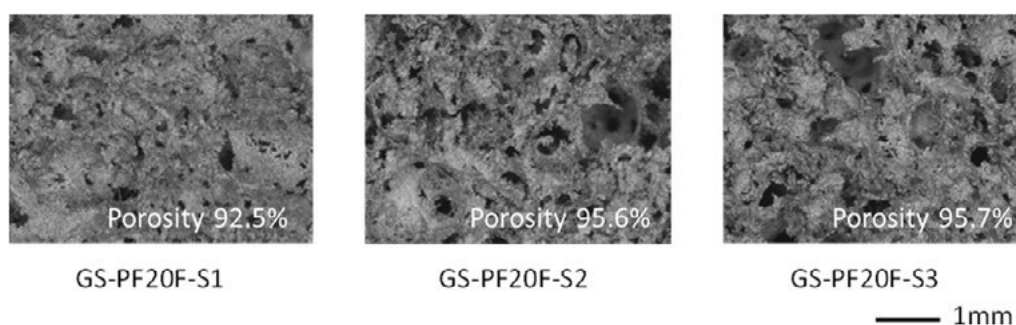


Fig. 6-3 Cell structures of stainless steel foams produced by GS method using PF20F.

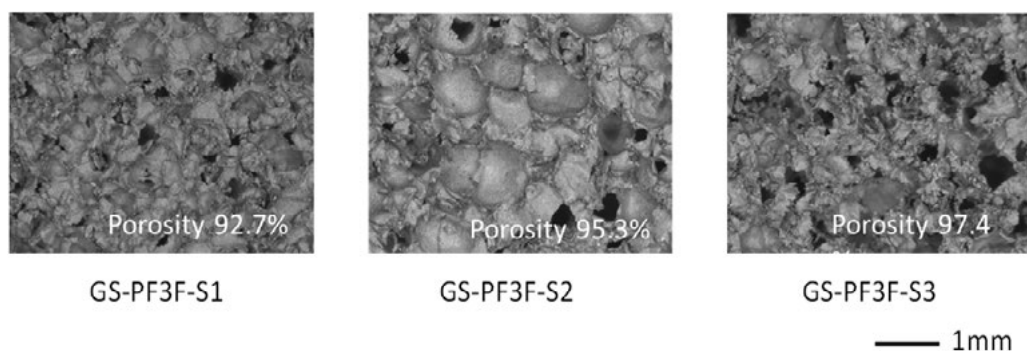


Fig. 6-4 Cell structures of stainless steel foams produced by GS method using PF3F.

Table 6-1 Density and porosity of SWS and GS method stainless steel foams used to measure sound absorptions.

Sample codes	Density (Mg/m ³)	Porosity (%)
SWS method PF20F S1	0.804	89.8
SWS method PF20F S2	0.406	94.9
SWS method PF20F S3	0.340	95.7
SWS method PF3F S1	0.913	88.5
SWS method PF3F S2	0.63	92.0
SWS method PF3F S3	0.254	96.8
GS method PF20F S1	0.592	92.5
GS method PF20F S2	0.349	95.6
GS method PF20F S3	0.340	95.7
GS method PF3F S1	0.580	92.7
GS method PF3F S2	0.373	95.3
GS method PF3F S3	0.203	97.4

6. 3. 2 流れ抵抗の測定法

吸音性能評価のための流れ抵抗は、**Fig. 6-5** の装置により評価した。装置は吸音体特性評価のために日東紡音響エンジニアリング㈱において開発された流れ抵抗測定装置である。計測において空気の流量と抵抗には線形な関係にあるが、流

量が大きくなるとその関係は崩れてくる．そのため，流れ抵抗の計測は関係が線形な領域で行う必要がある．ここでは，流速 0.5mm/sec.という極めて低い流速で流れ抵抗を計測する．

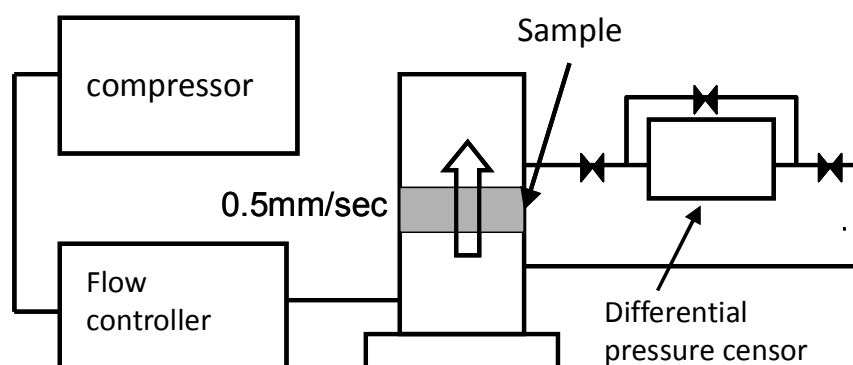


Fig. 6-5 Flow resistance measurement equipment.

6. 3. 3 垂直入射吸音率の測定法

垂直入射吸音率をインピーダンスチューブ法（ISO10534）により計測する．計測には日東紡音響エンジニアリング㈱，垂直入射吸音率測定システム WinZac を使用する．装置の概要，および外観を **Fig. 6-6** に示す．垂直入射吸音率における吸音率 α は **Fig. 6-7** のように入射する音のエネルギー E_i と反射してくる音のエネルギー E_r の関係から式のように表わされる．

$$\alpha = (E_i - E_r) / E_i$$

インピーダンスチューブ法においては2本のマイクロホンにより，それぞれ，入射音および反射音を計測するが，それぞれ音源からの距離が異なるため，その二つの計測結果をFFT（First Fourier Transformation）分析する事によって，入射音と反射音を分離する．この二つを比較する事によって吸音率が求まる．実際の計測ではスピーカーからノイズ音を発生して音響間内に音場を発生させ，マイクロホンから音圧信号を収集する．その音圧信号をFFT分析する事により2つのマイクロホン間の複素音圧伝達係数 H_{12} を求める．



Fig. 6-6 Sound absorption measurement equipment for impedance tube method.

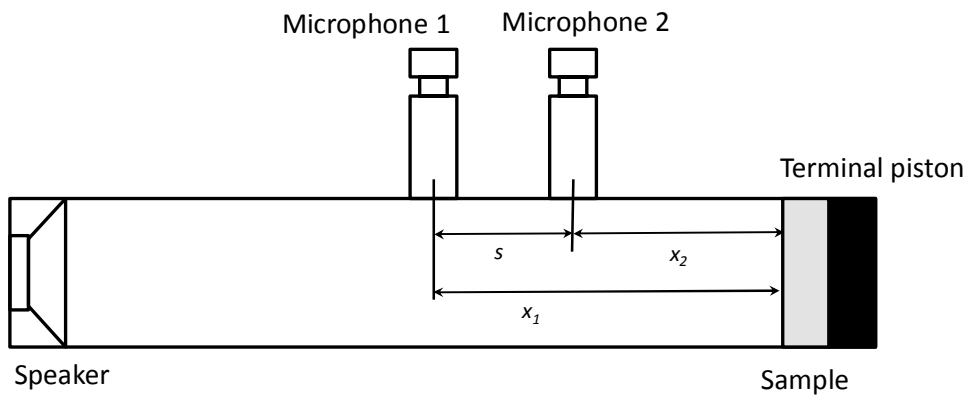


Fig. 6-7 Principle of impedance tube method.

Fig. 6-7 のように，管内に音源があり，それに対する面に試料が設置される場合，波長が管の長さに比べて十分に長ければ一次元音場でモデル化できる．このとき，試料に入射する音波 p_I ，試料から反射する反射波 p_R は Eq.(6-3),(6-4) で表わされる¹⁰⁾．ただし，時間項 $e^{i\omega t}$ は省略する．

$$p_I = p'_I e^{ik_o x} \quad (6-3)$$

$$p_R = p'_R e^{-ik_o x} \quad (6-4)$$

ただし， p'_I は試料面 ($x=0$) における入射波の振幅， p'_R は試料表面における反射波の振幅である．また， k_o は複素波数であり， $k_o = k_o' - ik_o''$ と表せる． k_o の実

数部は実際の波数，虚数部は長手方向の減衰定数である．

管内の音場は，入射波と反射波の和で表わせ，マイクロホン 1 での音圧を p_1 ，マイクロホン 2 での音圧を p_2 とすると，Eq.(6-5)，(6-6) の様に表せる．

$$p_1 = p'_I e^{ik_o x_1} + p'_R e^{-ik_o x_1} \quad (6-5)$$

$$p_2 = p'_I e^{ik_o x_2} + p'_R e^{-ik_o x_2} \quad (6-6)$$

ここで入射波のみが存在するときのマイクロホン 1, 2 の間の伝達関数は Eq.(6-7) となる．ただし， $s=x_1-x_2$ であり，マイクロホン間の距離である．また，反射波のみが存在するときマイクロホン間の伝達関数は Eq.(6-8) となる．

$$H_I = p_{2,I}/p_{1,I} = e^{-ik_o (x_1-x_2)} = e^{-ik_o s} \quad (6-7)$$

$$H_R = p_{2,R}/p_{1,R} = e^{ik_o (x_1-x_2)} = e^{ik_o s} \quad (6-8)$$

結果としてマイクロホン間の伝達係数は Eq.(6-9) で表わせる．

$$H_{I2} = p_1/p_2 = (e^{ik_o x_1} + r \cdot e^{-ik_o x_1}) / (e^{ik_o x_2} + r \cdot e^{-ik_o x_2}) \quad (6-9)$$

ただし， $r = p'_R/p'_I$ であり，試料表面における複素音圧反射率を表す．これを r について整理すれば，Eq.(6-10) のようになる．

$$r = e^{2ik_o x_1} \cdot (H_{I2} - H_I) / (H_R - H_{I2}) = r_r + ir_i \quad (6-10)$$

複素音圧伝達係数より以下の式のように垂直入射吸音率 α が求まる．

$$\alpha = 1 - |r|^2 = 1 - r_r^2 - r_i^2 \quad (6-11)$$

6. 4 吸音特性の評価

6. 4. 1 発泡金属と流れ抵抗の関係

発泡金属密度と流れ抵抗の関係を **Fig. 6-8** に示す. SWS 法によるステンレス鋼発泡金属は, 全般において良好な通気性を示すが, 密度が高くなるにつれて流れ抵抗は大きくなる. また, 流れ抵抗は使用する金属粉末の粒度にはあまり影響されない. GS 法によるステンレス鋼発泡金属は通気性はあるが, 見掛けはクローズドセルの構造を持つため一般に流れ抵抗は高く, 密度が高くなるにつれて流れ抵抗も大きくなる. また, 使用する金属粉末の粒径の影響も大きく, 粉末粒径を小さくすると流れ抵抗は大きくなる.

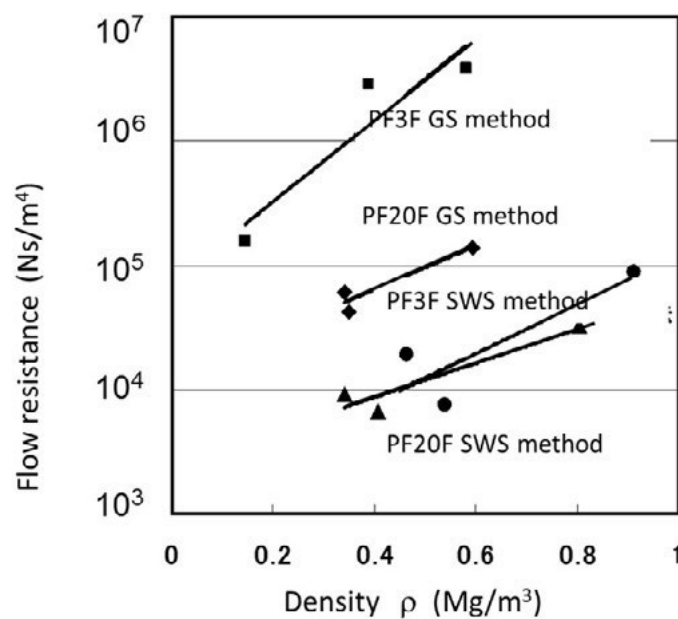


Fig. 6-8 Relation between density and flow resistance on stainless steel foams.

6. 4. 2 発泡金属の吸音率

インピーダンスチューブ法により計測した吸音率の計測結果を **Fig. 6-9**~**6-12** に示す. 測定には直径 40mm, 厚さ 2mm の測定試験片を使用した. **Fig. 6-9** は PF20F ステンレス鋼粉を用いて SWS 法により作製した発泡金属の吸音率である. **Fig.**

6-10 は PF3F ステンレス鋼粉を用いて SWS 法により作製した発泡金属の吸音率である。Fig. 6-11 は PF20F ステンレス鋼粉を用いて GS 法により作製した発泡金属の吸音率である。Fig. 6-12 は PF3F ステンレス鋼粉を用いて GS 法により作製した発泡金属の吸音率である。

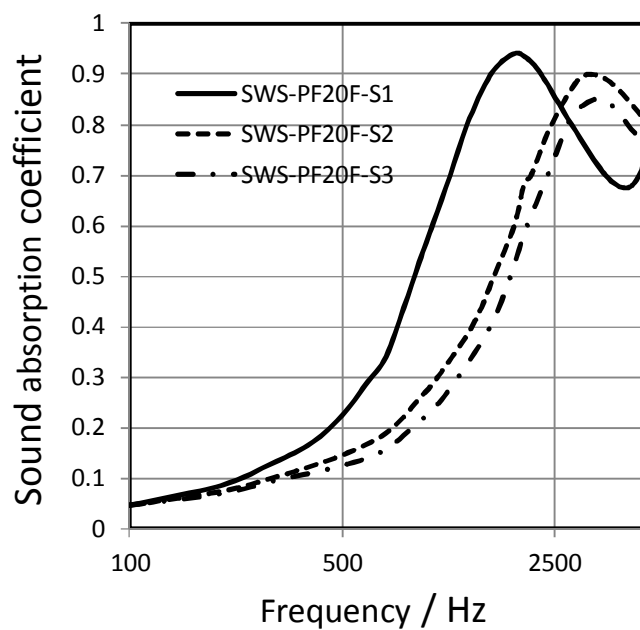


Fig. 6-9 Normal incidence sound absorption coefficients of stainless steel foams produced by SWS method using PF20F.

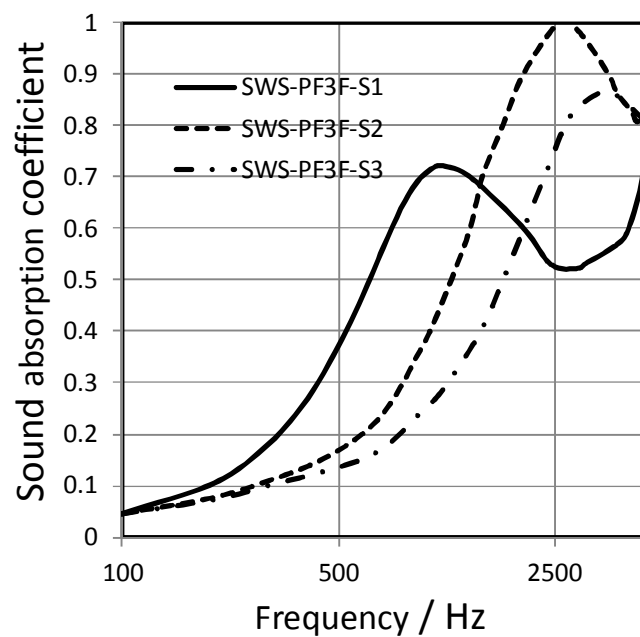


Fig. 6-10 Normal incidence sound absorption coefficients of stainless steel foams produced by SWS method using PF3F.

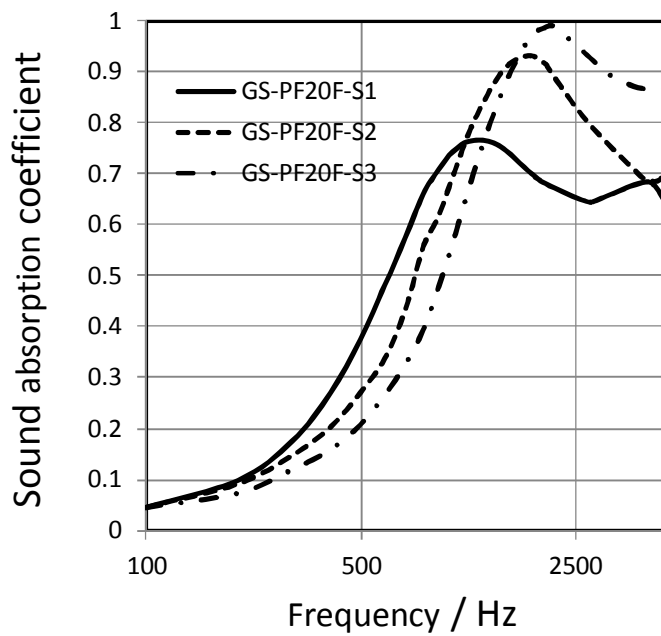


Fig. 6-11 Normal incidence sound absorption coefficients of stainless steel foams produced by GS method using PF20F.

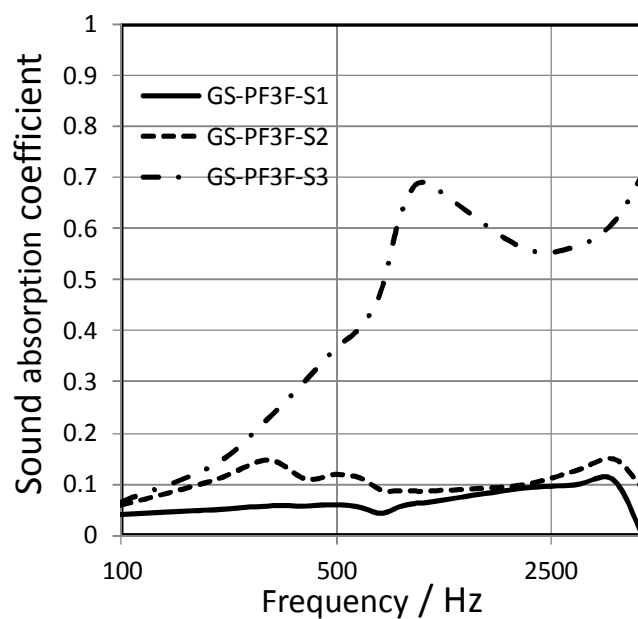


Fig. 6-12 Normal incidence sound absorption coefficients of stainless steel foams produced by GS method using PF3F.

計測結果より評価される最大吸音率とその吸音率を示す周波数を **Table 6-2** に示した。

Table 6-2 Maximum sound absorption coefficients and sound frequency at the coefficients.

Sample codes	Maximum sound absorbing Coefficient	Sound frequency/ Hz
SWS method PF20F S1	0.94	1700
SWS method PF20F S2	0.90	3300
SWS method PF20F S3	0.85	3300
SWS method PF3F S1	0.72	1050
SWS method PF3F S2	1.00	2400
SWS method PF3F S3	0.86	3300
GS method PF20F S1	0.77	1100
GS method PF20F S2	0.93	1700
GS method PF20F S3	0.98	2000
GS method PF3F S1	0.10	—
GS method PF3F S2	0.10	—
GS method PF3F S3	0.68	1000

ステンレス鋼発泡金属は全般に良好な吸音特性を示した。しかし、PF3Fによりスラリーゲル化法で作製した発泡金属は極端に低い吸音性能となる。これは、流

れ抵抗が低いと考えられる．一般的な吸音性の評価モデルである Delany と Bazley の実験式によれば吸音率は流れ抵抗が大きくなるほど大きくなる．しかし，従来の実験結果によれば，それは流れ抵抗 10^5Ns/m^4 までで，それ以上では実験式からは乖離してくる．ここでの，吸音率低下は流れ抵抗が高すぎるためと考えられる．最大吸音率を示す周波数での吸音率と流れ抵抗の関係を **Fig. 6-13** に示した．

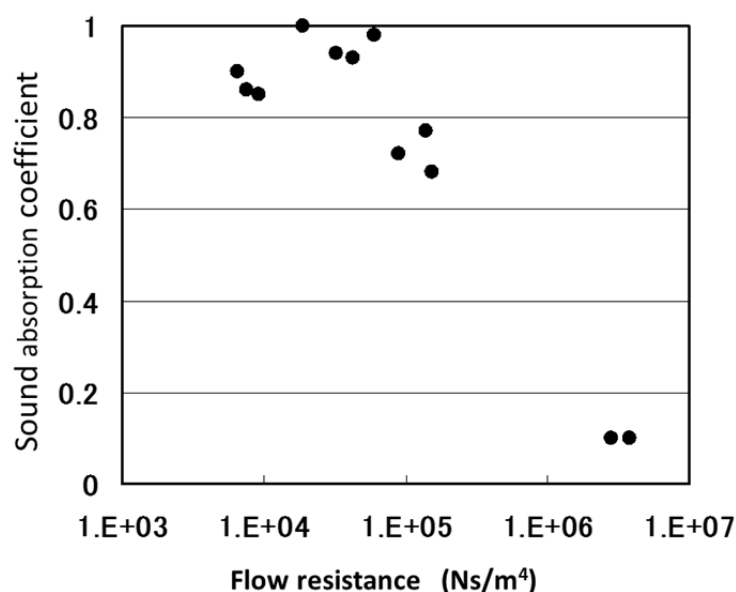


Fig. 6-13 Relation between maximum sound absorption coefficients and flow resistances on stainless steel foams.

この関係では，流れ抵抗が大きくなるほど吸音率が上昇するが， 10^5Ns/m^4 以上の流れ抵抗では急激に吸音率が低下する．しかし，それ以上の流れ抵抗では吸音率は低下した．これより，良好な吸音率を実現する場合，発泡金属の流れ抵抗を 10^5Ns/m^4 以下に設定する必要がある．PF3F, GS 法で作製した発泡金属は吸音率が低い，このような発泡金属でも，セル壁を破壊する処理を適度に行い，適度に流れ抵抗を下げることによって吸音率の向上を図ることが可能と考えれる．また，**Fig 6-14** に流れ抵抗と最大吸音率周波数の関係を示した．この図より周波数と流れ抵抗には相関があり，吸音率が最大値を示す周波数は流れ抵抗が高くなるほど低くなる．

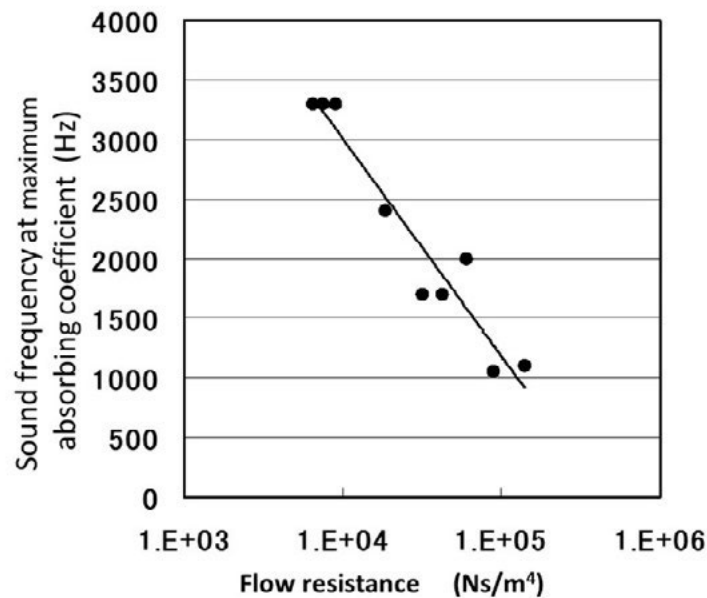


Fig. 6-14 Relation between flow resistances and frequencies at the maximum sound absorption coefficients on stainless steel foams.

6. 4. 3 他の発泡金属との吸音率の比較

発泡金属の吸音率を評価した例として先に紹介したアルポラス⁴⁾や、袴田によるアルミニウム発泡金属⁶⁾、Fraunhofer IFAM で開発された MHS⁸⁾での計測結果がある。これらの材料での吸音率測定もインピーダンスチューブ法で行われている。その結果、アルポラスにおいては 0.8(1300Hz)、袴田らによるアルミニウム発泡金属では 0.8(2000Hz)、MHS(1800Hz)では 1.0 である。SWS 法 PF3F で作製された発泡金属では 1.0 の吸音率を示し、吸音材として実用化されているアルポラスの吸音率より良好な吸音率を示す。さらには、MHS と同程度の吸音率を示す。MHS は現在、マフラー用の吸音材としての実用が検討されているが¹¹⁾、SWS 法による発泡金属も同様な吸音材としての利用が可能である。特に SWS 法による発泡金属は MHS と比較して容易なプロセスで作製できるため、実用化に有利である。

6. 5 まとめ

- M.E.Delany と E.N.Bazley の経験式では流れ抵抗が高いほど吸音率が高くなる。

SWS 法, GS 法により作製したステンレス鋼発泡金属の吸音率計測の結果, $5 \times 10^4 \text{Nsm}^{-4}$ までは通気性が低くなるほど吸音率が高くなる. しかし, それ以上になると吸音率は低くなる. そのため, 発泡金属を吸音材として使用するには, 流れ抵抗を 10^5Nsm^{-4} 以下にする必要がある.

● SWS 法による発泡金属はセミオープンセル構造となるため, 吸音材として適切な流れ抵抗を実現できる. また, 吸音率は PF3F で作製した発泡金属よりも PF20F で作製した発泡金属の方が, 気孔率によらず高吸音率を示す.

● GS 法による発泡金属はセミクローズドセル構造をとり, 流れ抵抗が高くなる. 特に PF3F により作製した発泡金属は流れ抵抗が高くなり良好な吸音率は得られない. PF20F で作製した場合, 粉が粗いためセル壁の通気性が高くなり, 流れ抵抗は適度に低くなる. そのため, GS 法, PF20F で作製した高気孔率の発泡金属では, 2000Hz の音域においてほぼ 100%の吸音率を示す.

● SWS 法による発泡金属は良好な吸音特性を示す. その吸音率は, 吸音材として実用化されるアルポラスより良好であり, 新しい吸音材発泡金属として期待される, MHS 発泡金属と同程度である.

参考文献

- 1) M.E. Delany, E.N. Bazley: “Acoustical properties of fibrous absorbent materials”, *Applied Acoustics*, 3(1970)105-116.
- 2) Y. Miki: “Acoustical properties of porous materials -Modification of Delany-Bazley models-“, *Journal of Acoustic Society of Japan*, 11-1(1990)19-24.
- 3) M.A. Biot: “Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. I. Low-frequency range”, *Journal of Acoustical Society of America*, 28(1956)168-178.
- 4) T.J. Lu, A.H. Hess, M.F. Ashby: “Sound absorption in metallic foams”, *Journal of Applied Physics*, 85-11(1999)7528-7539.
- 5) T.J. Lu: “Sound absorption of cellular metals with semi-open cells”, *Journal of Acoustical Society of America*, 108-4(2000)1697-1709.

- 6) M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kasuda, M. Mabuchi: “High sound absorption of porous aluminum fabricated by spacer method”, *Applied Physics Letters*, 88(2006)254106.
- 7) M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kasuda, M. Mabuchi: “Sound absorption characteristics of porous aluminum fabricated by spacer method”, *Journal of Applied Physics*, 100(2006)114908.
- 8) W. Pannert, R. Winkler, M. Merkel: “On the acoustical properties of metallic hollow sphere structure (MHSS)”, *Materials Letters*, 63(2009)1121-1124.
- 9) 立道 有年, 田中皓一, 岡崎明彦, 松井正樹: 「粒子質多孔材の流れ抵抗と吸音特性」, 日本機械学会論文集 C 編, 49-443(1988) 1190-1199.
- 10) 垂直入射吸音測定システム WinZac マニュアル.
- 11) W. Hahnl, C. Hossfeld: “Basic tests of sintered metal hollow spheres for application in car exhaust systems”, *Caller Materials for Structural and Functional Applications-CELLMET20008*, G. Stephani and B. Kieback Ed. Fraunhofer IFAM (2008)40-45.

第7章 総括

発泡金属の作製には多彩な作製手法があり，その作製手法に対応した様々な気孔構造を示す．また，その気孔構造により，その物理的特徴，機能は大きく変化する．本論文では新しい発泡金属作製法として，水溶性高分子バインダー（PVA）とそのゲル化反応を利用した以下の3つの手法を開発し，多様な気孔構造の発泡金属作製と高気孔率化を実現した．

- a) 金属粉と，PVA バインダー，スペースホルダーにほう砂を添加し，粘土状のコンパウンドとする手法：この手法によりチタンの多孔質体の作製を試みた．その結果，インプラント材料として適切な，強度，ヤング率を持つ素材の開発に成功した．開発した多孔質体は，実用化を目指してアパタイトコーティング，生体適合性評価試験などが試みている．
- b) SWS 法：この手法は，実施がきわめて容易であると同時に 96-97%の高気孔率の発泡金属の作製が可能である．また気孔構造はセミオープンセル構造となる．この手法によりかさ密度 0.22Mg/m^3 のステンレス鋼発泡体の製造が可能である．この手法で作られた発泡金属は，現在，マフラー，サイレンサー，スターリングエンジンの再生器としての利用の可能性を検討し，評価を委託している．
- c) GS 法：この手法では極めて高気孔率でありながらセル壁を残すセミクローズドセル構造の発泡金属が作製できる．この手法により最高気孔率 98.5%，かさ密度 0.12Mg/m^3 のステンレス鋼発泡金属を実現しているが，このかさ密度はバルサ材の密度より低い．また，この発泡金属はクローズドセル，あるいはセミクローズドセルの発泡金属として最も気孔率の高い発泡金属である．現在，この素材は JAXA において着陸用衝撃吸収素材としての利用の検討が開始された．また，自動車部品企業への特許移転が進行している．

これらの手法により，発泡金属作製を試み，発泡体作製法—気孔構造—物理的機能，の関連を系統的に解明した．作製した発泡金属は気孔構造に適した利用を行うことにより，良好な機械的強度，断熱性能，吸音性能を示すことを明らかに

した

本論文の各章での概要は以下のとおりである。

第1章では、発泡金属の概要について述べた。発泡体の気孔構造について定義し、発泡金属の作製方法の現状について系統的に述べた。作製方法は多様であるが、金属の溶湯から作製する方法、金属粉を焼結して作る粉末冶金的方法、メッキやCVDの様に金属元素を含んだ気体、液体から作る方法、に分類して整理した。また、最近注目される手法についても概説した。さらに、現在、工業的に利用されている発泡金属であるセルメット、アルポラス、Duocel、MHS (Metal Hollow Sphere) について概説した。発泡金属の利用分野として、軽量構造材料、衝撃吸収材料、断熱材料などの他、多様な分野への利用の現状、可能性について検討した。

次にここで開発した発泡金属作製法の先行技術である、PVA水溶液バインダーを利用した粉末成形技術の開発の経緯を紹介した。最後に、より優れた高気孔率発泡金属を作製するための目標について述べた。

第2章では a)のほう砂によりPVAバインダーをゲル化したコンパウンドとスペースホルダー法からの多孔質金属作製手法を紹介した。その手法により医療分野での利用が期待されるチタン多孔質体を作製し、コンパウンドの配合条件と気孔率の関係、焼結条件と収縮率の関係などを明らかにした。また、作製した多孔質体を生体インプラント材料として利用することを目標に評価を試みた。その結果、気孔率を55%程度に設定する事により、ヤング率20GPa、引張強度70MPa、圧縮強度100MPa程度の多孔質体を作製できることを明らかにした。この多孔質体は従来の粉体焼結によるチタン多孔質体の試作結果と比較して高強度である。ここで開発した手法では粘土のような成形で基本形状を与えることが可能であるため、複雑形状が要求されるインプラント部材の作製においても、容易にネットシェイプ化が実現できる。また、気孔率20~60%の範囲では、焼結時の収縮率は16~17%であり、この気孔率の範囲では自在に気孔率の異なる多孔質体を組み合わせることも可能である。

第3章では、b)のSWS法（スペースホルダー、および攪拌法）と、c)のGS法（ゲル化発泡法）による超高気孔ステンレス鋼発泡体の作製法、作製結果について紹介し、同時に作製法と気孔率や品質の関連について分析、評価した。

SWS法による発泡金属の作製法ではPVA水溶液とステンレス鋼粉のスラリーにEPSビーズを混入し、さらに攪拌により気孔を導入する事によって高気孔率の発泡金属が作製できる。この手法では微細な粉末PF3F（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）を用いることによって、気孔率97%を超える高気孔率な発泡金属の作製が可能であるが、相対的に粗い粉の利用も可能であり、PF20F（平均粒径 $11\mu\text{m}$ ）を使用しても96%の高気孔率を達成できる。この作製プロセスでは焼結により収縮が起こるものの、前駆体での成形形状が保持され、また、比較的大きな形状の製品が可能である。この手法で作製される発泡体の気孔構造は通気性の高いセミオープンセル構造となる。

GS法による高気孔発泡金属の製造方法ではPVA水溶液とステンレス鋼粉のスラリーに発泡剤を混入し、凍結解凍法によりゲル化する。さらに、加熱により発泡後、乾燥させた前駆体を脱脂焼結して発泡金属を作製する。この方法では発泡剤や金属粉の混入量を変化させる事によって気孔率を調整することが可能である。高気孔率化には発泡剤を多く添加して発泡率高め、粉末の混入割合を低くする事が有効である。微細粉末（PF3F）を利用する事によって達成できる最高気孔率はおおよそ98.5%であり、他の発泡金属作成手法では不可能な高気孔率を実現できる。GS法による発泡金属はセル壁が形成され、セル壁には通気性があるセミクローズドセル構造となる。高気孔率でのセル壁は金属粉がおおよそ1-2層で並んで焼結した薄いセル壁となり、さらに高気孔率化すると、セル壁が破れた構造となる。GS法ではさらに平均粒径の事なる3種の粉末PF5F（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、PF10（平均粒径 $6\mu\text{m}$ ）、PF20Fを用いて、成形性を評価した。この方法では、セル壁は粒子が1-2層に並んだ構造になるため、達成できる最高気孔率は平均粒子径に大きく影響されることが予想されるが、実際の結果でも平均粒径が小さくなるほどセル壁が薄くなり、到達できる最高気孔率は高くなる。

第4章では第3章で作製したSWS法、GS法によるステンレス鋼発泡金属の機械的強度を評価した。機械的強度は圧縮試験により評価した。

SWS法による発泡金属の強度はPF3F、PF20Fで作製されたものを評価した。こ

これらの発泡金属はプラトー領域を示し、そのプラトー応力 σ_p はほぼ、相対密度の2.5乗に比例する。また、PF3Fで作製した発泡金属の強度はPF20Fで作製したものより高くなる。

GS法による発泡金属の強度は、PF3F、PF5F、PF10F、PF20Fで作製したものを評価した。そのプラトー応力は使用した粉末の粒径が小さくなるほど高くなる傾向がある。また、その応力はほぼ相対密度の二乗に比例する。しかし、PF10F、PF20Fの粗い粒子径で作製した発泡金属では、気孔率がそれぞれ95%、97%を超えると急激に強度が低下する。これはある水準以上に気孔率を高くするとセル壁を構成する金属粉粒子が不足し、その事が強度を急激に下げるためと考えられる。

さらに、ここで評価した発泡金属の強度をアルミニウムやニッケルの発泡金属と比較する。その結果、同じかさ密度をとるとき、ステンレス鋼の発泡体であっても、他の発泡金属とそれほど変わらない強度となる。ステンレス鋼発泡体の軽量構造用材料としての利用は、軽量性が要求されると同時に耐食性、断熱性等の素材の特性が生かされる場での利用が期待される。

第5章ではステンレス鋼発泡体の熱伝導率・電気伝導率を評価した。評価はSWS法、GS法により作製したステンレス鋼発泡体により行った。高気孔率の発泡体の相対熱伝導率(λ_f/λ_s)、および相対電気伝導率(σ_f/σ_s)はオープンセル構造では相対密度(ρ_f/ρ_s)の1/3、クローズドセル構造では相対密度(ρ_f/ρ_s)の2/3程度になると推定される(Lemlichのモデル、Ashby-Glicksmanのモデル)。SWS法による発泡金属はセミオープンセル構造を取り、両伝導率ともにオープンセル構造による推定値に近い値となる。また、GS法で作製された発泡金属はセミクローズドセル構造を取り、クローズドセル構造の相対伝導率である相対密度の2/3程度の値を示すと考えられる。しかし、実際にはオープンセル構造の場合の相対電気伝導率、熱伝導率より若干高い程度の値を示す。これは、GS法による発泡金属のセル壁が薄く、実際の熱伝導、電気伝導に寄与する部分のほとんどがセルエッジであるためと考えられる。結果としてGS法による発泡金属もオープンセル構造に近い伝導率を示す。また、同じ気孔率において相対熱伝導率と相対電気伝導率はほぼ一致する。一般に、熱伝導率は電気伝導率と比べて計測が難しいが、この関係を用いれば、発泡金属の熱伝導率は相対電気伝導率とバルク体の熱伝導率より推

定できる．また，本評価試験の結果より，ステンレス鋼を用いて $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ を下回る高性能の発泡金属断熱材が実現できる．

第6章ではSWS法，GS法で作製されたステンレス鋼発泡金属の吸音特性を測定した．吸音材の吸音性能は通気性が低いほど向上するが（Delany-Bazleyの評価式），ある程度以上通気性が低くなるとかえって低下する．ステンレス鋼発泡金属の通気性を評価したが，気孔率が高いほど通気性は高く，また，GS法発泡金属よりもSWS法発泡金属，PF3Fで作製した発泡金属よりもPF20Fで作製した発泡金属の方が高い通気性を示した．さらに，吸音特性をインピーダンスチューブ法により評価し，整理した．その結果，良好な吸音特性を示す通気性には限界があり，流れ抵抗 $10^4 - 10^5 \text{ Nsm}^{-4}$ が最適である．それ以上低い通気性では吸音性能が低下する．SWS法による発泡金属では，気孔率を適宜に調整して適切な流れ抵抗を持たせることによって高吸音率を示す発泡体が作製できる．GS法による発泡金属ではPF3Fで作製した発泡体は流れ抵抗が高くなり，吸音率は低い．PF20Fで作製した発泡金属では，適切な気孔率と通気性を選択することにより良好な吸音特性が実現できる．ここで開発した発泡金属の吸音率は他の発泡金属と比較しても高く，耐熱性，強度を兼ね備えた吸音材料として期待される．

今後の展望

ここで開発した手法は多様な気孔構造を持つ発泡金属の作製が可能であった．発泡金属の強度，熱伝導率，電気伝導率，吸音特性は密度と気孔構造により多様に変化する．本研究では気孔の構造を大まかにとらえ，その影響について論じてきた．しかし，さらに精密に発泡金属の特性を議論するには，気孔径分布やセル壁，セルエッジの状態をさらに正確に把握して議論していく必要がある．そのためには，気孔構造を三次元 CT スキャナー等によりさらに精密に把握し，構造と機能の関連の解析を進めていく必要がある．この事により発泡金属の機能をさらに高めて行くことが可能になる．

また，ここで開発した発泡金属作製法は金属にとどまらずセラミックスなどの焼結可能な様々な素材に応用可能である．SWS法では適切なスペースホルダーを選択することにより，気孔径が微細，かつ，径の分散幅が狭い多孔質体の作製が

可能である。また、GS 法を発泡セラミックスに適用することにより、気孔率 98% を超える発泡セラミックスが可能であり、安価で高性能な断熱材の作製が展望できる。

一方、現状製品の発泡金属の機械的強度は期待される値より低い。その原因として実際の発泡金属の気孔構造が不均一で多くの欠陥を含むこと、特に粉末焼結により作製した場合セル壁やセルエッジに多くの欠陥、空孔を含むことがあげられる。しかし、使用粉末の微細化する、使用バインダーの改良を行う、焼結条件の最適化を行い緻密なセル壁を実現する、極細線金属繊維を金属粉末と一緒に分散配合する、などにより、機械的強度の向上を図る事が可能であると考ええる。また、現在、金属の 3D 積層技術が登場しており、この技術により理想的な構造を持つ、多孔質体、あるいは発泡金属を作ることにも期待される。この方法によれば緻密なセル壁、セルエッジを持つ、均質な発泡体を作ることが可能であり、その強度は、Ashby らが理論的に推定した強度に近い値を実現できると考えられる。

Appendix A PVA ゲルバインダーとその利用

A. 1 ハイドロゲルとその特徴¹⁾

ゲル (Gel) とは語源的に凍った水，すなわち氷を意味する言葉である．転じて水溶液などの液体の固まったもの，とくにゼラチン (Gelatin, Jelly) に代表されるように液体が固まって柔らかな固体となったものを指す言葉となった．また，その固まる現象のことをゲル化 (gelation) と呼ぶ．現在では，水や有機溶液を溶媒，ゲル化物質を溶質とした液体が，冷却，凍結，ゲル化剤の添加や重合などによって固化したもの，流動性が低下した物を指す．溶媒が水のゲルをハイドロゲル (hydro-gel) とよび，それ以外の溶媒によるゲルをオルガノゲル (Organo-gel) と呼ぶが，特にアルコールが溶媒の場合はアルコゲル (Alcoh-gel) とよぶ．このようなゲル化は溶媒に溶けた高分子溶質が三次元の網目状に架橋することによっておこる．身近なゲルはゼラチンや寒天，こんにゃく，豆腐といった食品に多くみられる．また，血液の固化，卵の白身や黄味の加熱による固化もゲル化である．これらのゲルは天然高分子ゲルと合成高分子ゲルに分類される．天然高分子ゲルの例を **Table A-1** に示す．

Table A-1 Natural hydro-gel materials.

Initiation of gelation	Polysaccharide gel	Protein gel
Cooling operation	Agarose Carrageenan Xanthan gum Pectin	Gelatin
Heating operation	Hydroxy methylcellulose (reversible reaction) Curdling(reversible reaction)	Egg albumin
Addition of gelation agent	Mannose Sodium alginate	Collagen Fibrin

これらの天然高分子ゲルの成形への利用を検討する．寒天の主成分であるアガロース (Agarose) やゼラチンの水溶液は室温以下の温度にすることによってゲル化し，利用しやすいゲルである．寒天を MIM 成形に利用しようとする試みもある．しかし，このゲルの欠点として強度の不足が挙げられ，実用においては強度を確保する方法の検討が必要となる．熱硬化性の高分子ゲル材料としては，ヒドロキシメチルセルロース (Hydroxy methylcellulose) がある．このゲル材料は，三菱マテリアルでの「発泡金属」の作製に利用されている²⁾．ゲル化剤によりゲル化する材料としては，蒟蒻の主成分であるマンノース (Mannose)，海藻より抽出され人造いくらや人造フカヒレの原料となるアルギン酸ナトリウム (Sodium alginate) がある．これらはカルシウムイオンの存在によりゲル化する．これらのゲルは強いゲルとなり，スラリーの固化に十分な強度を持っているが，ゲル化速度が速く，ゲル化過程の制御が難しい．ゲル化剤を混入したあと直ちにゲル化するため，利用にはゲル化の遅延剤等により成形時間を確保しなければならない．この材料により人工筋肉³⁾などが試作されている．

合成高分子ゲル材料の例を **Table A-2** に示す．

Table A-2 Synthetic macromolecule hydro-gel materials.

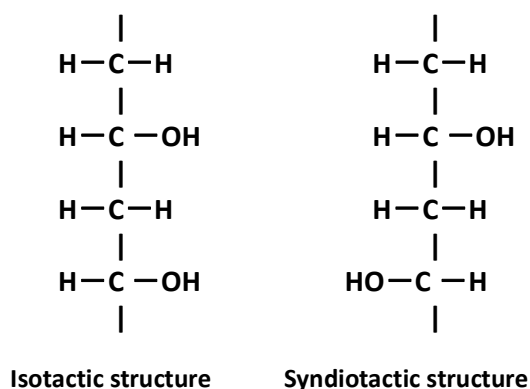
Initiation of gelation	
Freezing and thawing	Polyvinyl Alcohol(PVA) PAA-PVA complex
Polymerization	Acrylicacid Meth acrylicacid Acrylamide

合成高分子ゲルは一般に架橋重合によりゲル化するものが多く，アクリル酸 (Acrylicacid)，メタクリル酸 (Meth acrylicacid)，アクリルアミド (Acrylamide) などがある．これらの水溶液，あるいはこれらを混合した物を重合させることによってハイドロゲルが作製できる．しかし，これらの材料の中には，材料そのもの，あるいは重合剤に生体毒性，環境毒性を指摘される物もある．これらの材料のバインダーへの利用は価格，毒性，環境への影響を配慮して行っていく必要が

ある．一方，PVA（Polyvinyl Alcohol）は安全な高分子材料であり，凍結解凍処理（Freezing and thawing operation）によってゲル化する．また，PVA は合成高分子でありながら生分解性であり，環境への負担も少ない．そのため，本研究においては PVA を利用した．PVA はほう砂の添加により粘度の高いゲルとなる．このゲル化反応もバインダーとして利用できる．

A. 2 PVA ハイドロゲルとその特徴^{4, 5)}

PVA は **Fig. A-1** のような構造を持っており，重合度あるいは分子量，ケン化率，立体規則性により区別される．PVA は酢酸ビニルモノマーを重合させ，さらに酢酸基をアルコール基にケン化させることによって製造するが，そのアルコール基へ変換された酢酸基の割合がケン化率である．また，立体構造としてはタクティシティがあり，アルコール基が同一方向を向くアイソタクチック，隣同士が反対方向を向くシンジオタクチック構造があるが，実際には分子のすべて部分がアイソタクチック，シンジオタクチックの構造になるわけではなく，その作り分けも困難である．そのため，市販の PVA においてはタクティシティを意識することはすくない．



$$\begin{aligned}
 &\text{Molecular weight of PVA} \\
 &= 32 \times \text{Polymerization degree}
 \end{aligned}$$

Fig. A-1 PVA and their tacticity.

PVA の水溶液は，さまざまな反応によりゲル化することが知られている．たと

例えば、コンゴーレッド、チタン酸化物、マグネシア、ほう酸、ほう砂などのゲル化剤を添加することによりゲル化する．特にほう酸、ほう砂を添加した場合、**Fig. A-2**⁶⁾のように、それぞれ、Monodiol 型、Didiol 型の構造に PVA と結合する．その結合構造からもあきらかなように、ほう酸よりもほう砂の添加の方がゲル化の効果大きい．

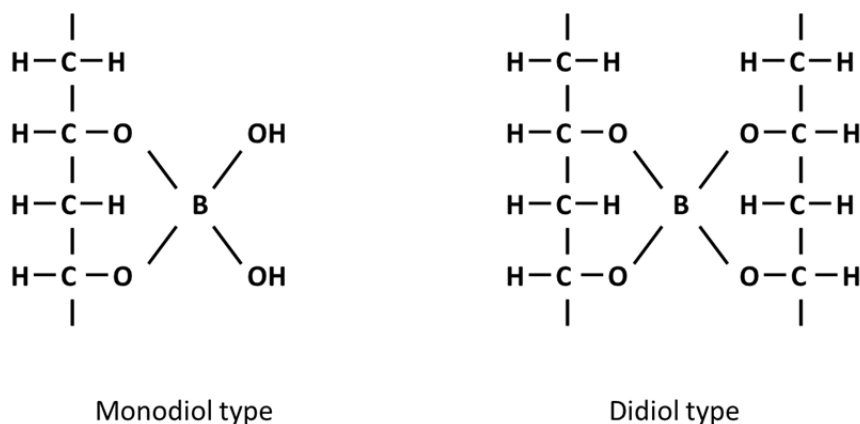


Fig. A-2 Monodiol type cross-linkage by boric acid and Didiol type cross-linkage by borax⁶⁾.

また、PVA 水溶液は凍結解凍操作（freezing and thawing）によりゲル化する．このゲル化現象は、重合度、ケン化度の高い PVA において顕著に表れる．凍結解凍操作によって作製されるゲルは、他のゲル材料と比較して強度、弾性が高い．凍結解凍ゲル化は凍結後、凍結状態で一定時間保持することによって引き起こされ、凍結後すぐに解凍しても起こらない．また、ゲルは凍結解凍を繰り返す、あるいは解凍時に融点付近でゆっくり解凍することにより強度が上昇する⁷⁾．ゲル化はアルコール基同士の水素結合によって引き起こされると言われており、結合構造として **Fig. A-3** の様な構造が想定されている．しかし、そのゲル化機構については不明な点が多い．

A. 2. 1 PVA の水溶性

PVA は水溶性であるが、冷水には溶けにくく、またその溶解性は PVA のケン化度、重合度によって大きく変化する．溶解性はケン化度が低く、重合度が低いほど、また、溶解温度が高いほど高くなる．本研究では一般的にケン化度が高く、

重合度の高い PVA を使用するため、その溶解は熱水（70-90℃）で行う必要がある。Fig. A-4⁴⁾に、ケン化度が 98.5%, 重合度がそれぞれ 500, 1700, 2400 の PVA-105, PVA-117, PVA-124（クラレ）の温度と溶解度の関係を示す。

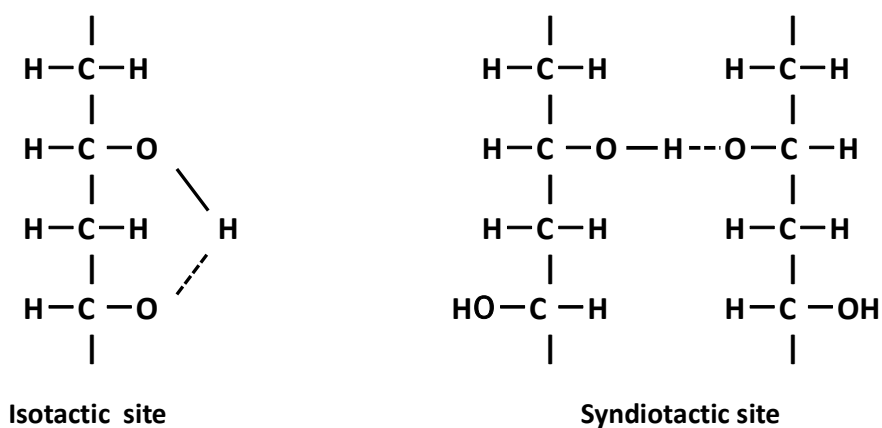


Fig. A-3 Hydrogen bonding of PVA by freezing and thawing process⁸⁾.

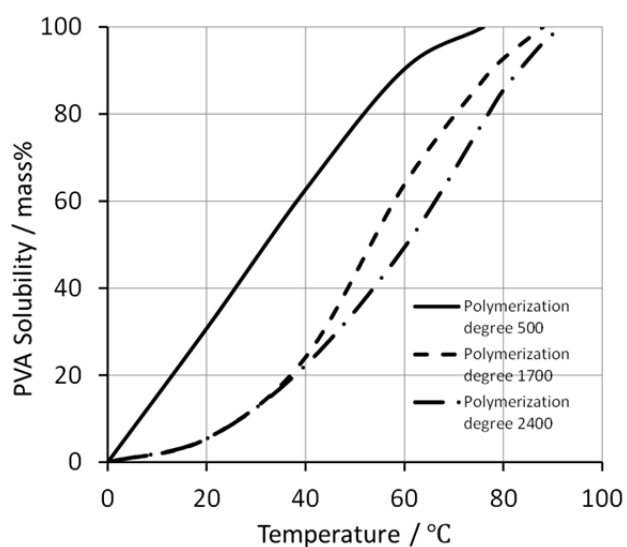


Fig. A-4 Solubility of PVA-105 (Saponification rate 98.5%, Polymerization degree 500), PVA-117 (Saponification rate 98.5%, Polymerization degree 1700), PVA-124 (Saponification rate 98.5%, Polymerization degree 2400) for the water⁴⁾.

また、これらの PVA の温度、濃度と粘度の関係を **Fig. A-8～Fig. A-10**⁴⁾に示す.

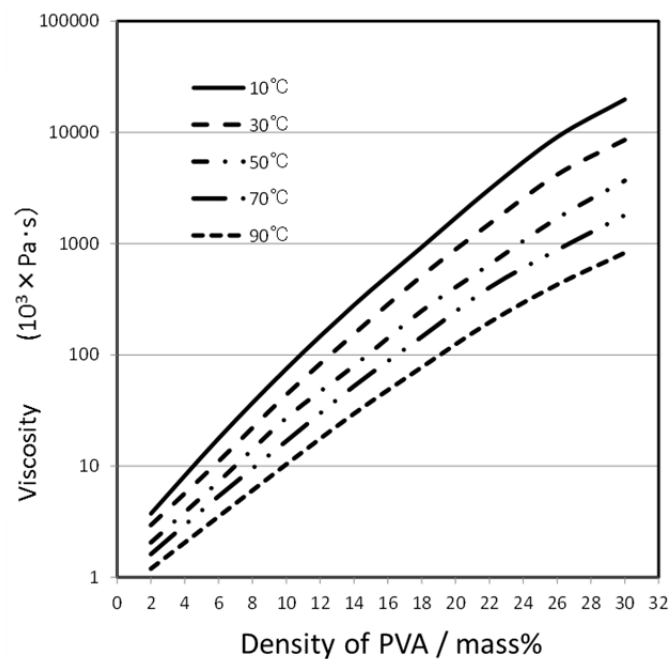


Fig. A-5 Concentration and temperature vs. Viscosity on PVA-105 (Polymerization rate 500)⁴⁾.

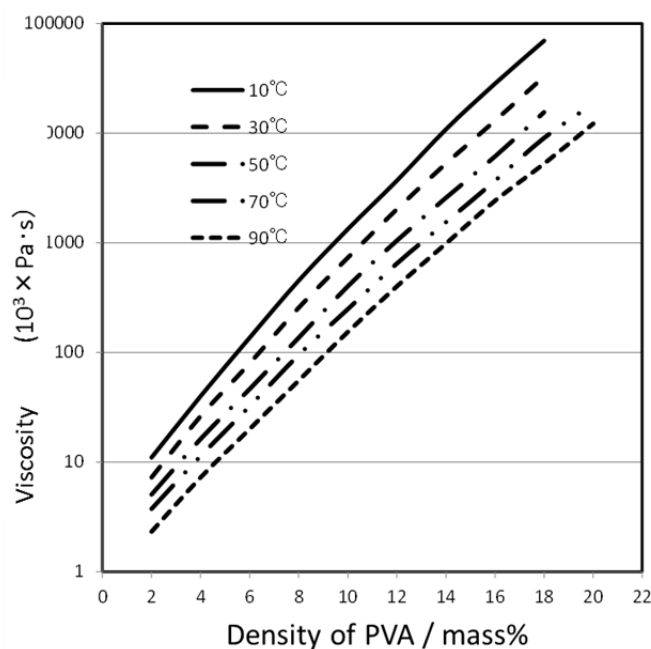


Fig. A-6 Concentration and temperature vs. Viscosity on PVA-117 (Polymerization rate 1700)⁴⁾.

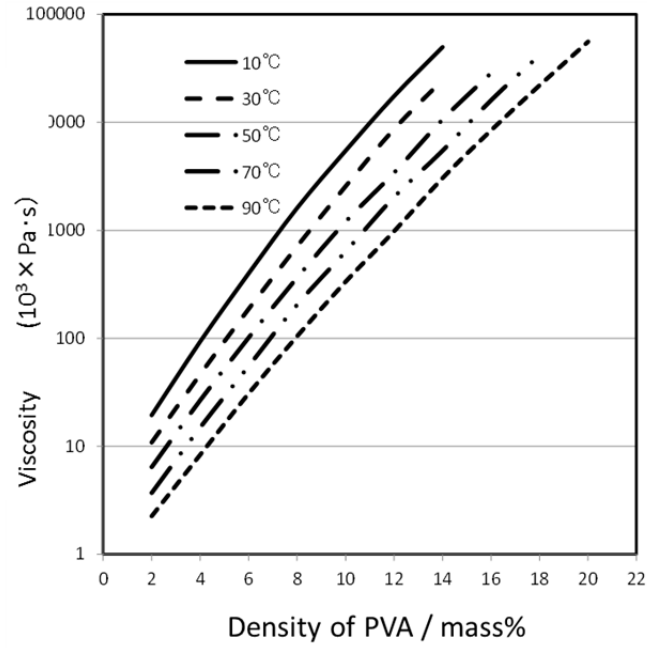


Fig. A-7 Concentration and temperature vs. Viscosity on PVA-124 (Polymerization degree 2400)⁴⁾.

上記 **Fig. A-5**～**Fig. A-7** のグラフの関係を近似式で示すと Eq.(A-1)～Eq.(A-3)のようになる

$$V_{500} = 10^{P500}$$

$$P500 = ((0.000005T - 0.00147)D^2 + (-0.00057T + 0.184)D + (-0.00526T - 2.730))$$

(A-1)

$$V_{1700} = 10^{P1700}$$

$$P1700 = ((0.00001T - 0.0029)D^2 + (-0.00056T + 0.297)D + (-0.00721T - 2.456))$$

(A-2)

$$V_{2400} = 10^{P2400}$$

$$P2400 = ((0.00003T - 0.00055)D^2 + (-0.00084T + 0.376)D + (-0.0101T - 2.338))$$

(A-3)

ここで、 $V_{500}, V_{1700}, V_{2400}$ はそれぞれ、PVA-105, PVA-117, PVA124 の粘度(Pa・s)であり、 T は温度(°C)、 D は PVA の濃度 (mass%) である。

A. 2. 2 ほう砂によるゲル化

PVA のほう砂によるゲル化特性を示す。ほう砂によるゲルは一般に PVA の重合度が高いほど、ケン化率が高いほど、ゲル化しやすい。

Table A-3 Gelation initiating concentration of borax for PVA⁶⁾.

Density of PVA / wt%		10	8	5	3
PVA Polymerization degree	Temperature /°C	Density of borax /mass%	Density of borax /mass%	Density of borax /mass%	Density of borax /mass%
2010	20	0.1	0.2	0.5	1.2
2010	60	0.6	3.1	7.3	18
1470	20	0.3	0.5	1.0	1.5
1470	60	4.6	7.6	15	>20
980	20	0.8	0.9	1.2	1.7
980	60	1.3	14	18	>20
300	20	1.0	1.3	1.5	2.0
300	60	1.5	20	20	>20

A. 2. 3 凍結解凍処理によるゲル化

PVA は凍結後、解凍することによってもゲル化する．ゲル化はアルコール基同士が水素結合する事によると考えられる．しかし、そのゲル化機構は完全に明らかではない． PVA の凍結解凍ゲルの作製条件と強度の関係については、渡瀬、南部らの報告⁹⁻¹⁴⁾、あるいは Lozinsky らの報告⁷⁾がある．これらの報告によれば、ゲルの強度は PVA のけん化度、分子量、濃度だけではなく、凍結温度、解凍温度や解凍操作によっても大きく影響を受ける．以下に渡瀬、Lozinsky らの報告の基づく、PVA の凍結解凍操作によるゲル化の特徴について述べる．

a) ゲルの弾性率と凍結温度、凍結時間の関係¹⁵⁾

Fig. A-8 に凍結時間、温度とゲルの弾性率の関係を示した．使用した PVA 水溶液の濃度は 14mass%、PVA のケン化率は 99.0%、分子量は 69000（重合度 2500）であり、昇温速度は 0.2℃/min である．凍結保持時間が長いほどゲルの弾性率は高くなるが一定時間で飽和する．その傾向は凍結保持温度が低いほど強い．また、凍結温度の弾性率への影響は小さい．

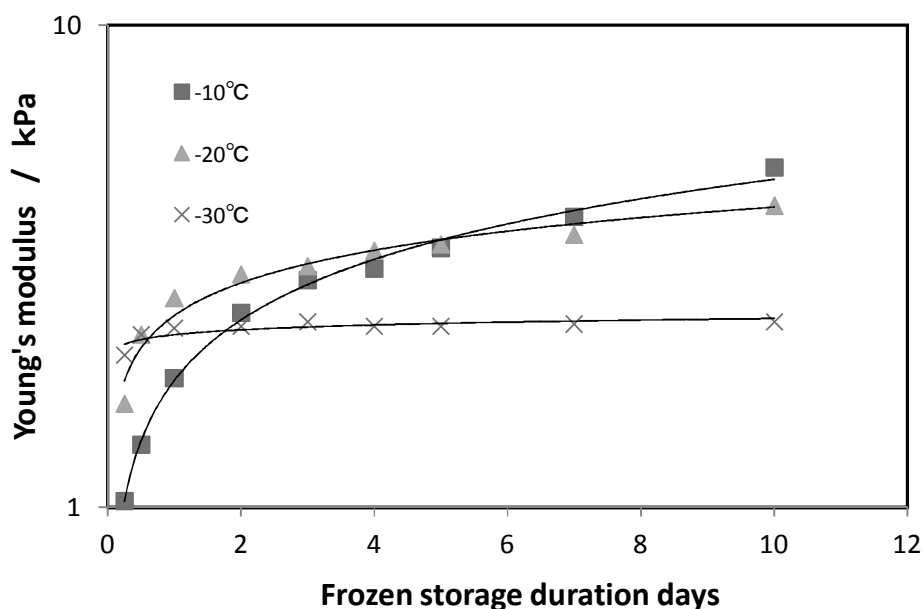


Fig. A-8 Influence of the freezing temperature and the duration of the storage frozen on elasticity of PVA cryo-gels^{7,15)} .

b) ゲルの弾性率と解凍速度の関係^{7, 15)}

Fig. A-9 に解凍時の昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) とゲルの強度の関係を示した．使用した PVA 水溶液の濃度は 14mass%, PVA のケン化率は 99%, 分子量は 69000 (重合度 2500) である．ゲルは解凍の昇温速度が遅いほど弾性率は高くなる．

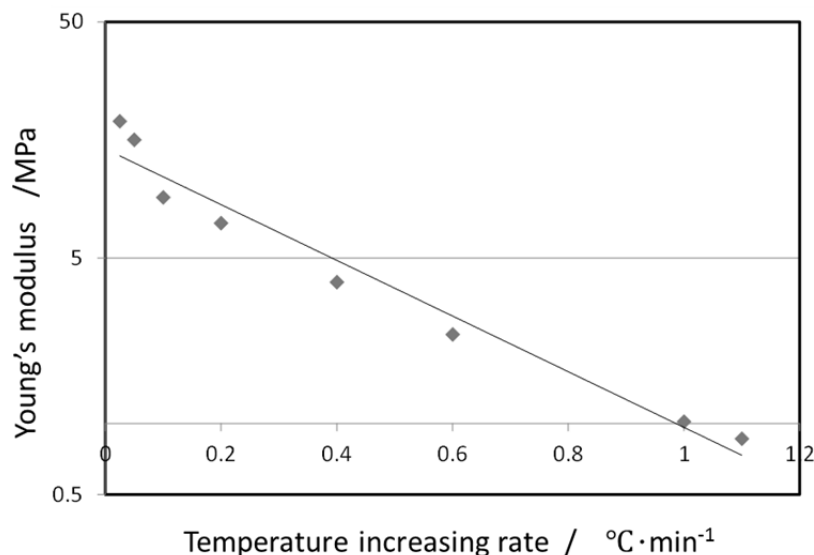


Fig. A-9 Dependence of the PVA cryo elasticity on the thawing rate¹⁰⁾.

c) PVA 水溶液の再凍結処理回数とゲルの弾性率および温度との関係¹⁰⁾

凍結ゲルの弾性率は凍結，解凍を繰り返すほど強度が強くなること，渡瀬により指摘されている．凍結解凍の繰り返しは，解凍速度をゆっくり行うことと同様の効果があると考えられる．渡瀬の実験における凍結，解凍の繰り返しの温度のパターンを **Fig. A-10** に示す． -20°C で凍結しそのまま解凍した物を再凍結回数 0 回とし，1 回，2 回，3 回と再凍結させて作製したゲルの弾性率を評価した．この評価には重合度 2400，ケン化率が 99.6% の PVA の 10mass% の水溶液を用いた． $15\sim 65^{\circ}\text{C}$ の範囲でゲルの弾性率を評価した．その結果を **Fig. A-11** に示す．凍結—解凍を繰り返すことによりゲルの弾性率が上昇する．また，ゲルは 60°C 以上の温度で急激に弾性率が低下し，最終的に溶解する．

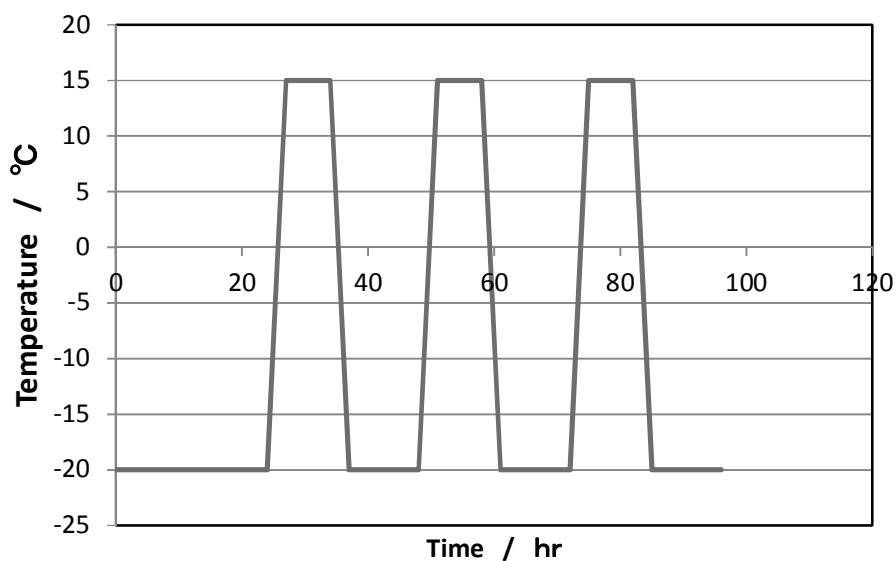


Fig. A-10 Freezing-thawing temperature cycle for the preparation of PVA cryo-gel¹⁰⁾.

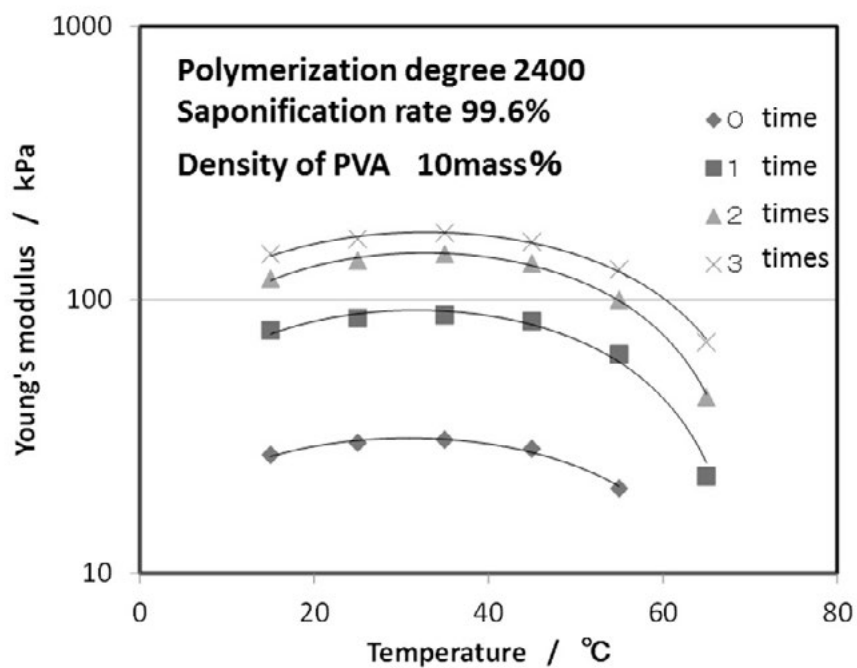


Fig. A-11 Relation between PVA cryo-gel elasticity and the number of freezing-thawing cycle at various temperature¹⁰⁾.

d) PVA 水溶液濃度，再凍結処理回数とゲルの弾性率の関係，およびPVA のケン化率との関係¹⁰⁾

PVA は重合度 2400，ケン化率が 98.5%と 99.6%の 2 種類を用意した．2 種類の PVA の 5mass%，7mass%，10mass%，15mass%，20mass%の水溶液を用意し，0 回から 4 回まで再凍結処理したゲルの弾性率を評価した．ケン化率 99.6%の場合の結果を **Fig. A-12**，ケン化率 98.5%の場合の結果を **Fig. A-13** に示す．濃度が高くなるほど，再凍結回数が多くなるほどゲルの弾性率は高くなるが，PVA のケン化率もゲルの弾性率に大きく影響する．ケン化率が高いほどゲルの弾性率が高くなるが，その影響は水溶液の濃度が低いほど大きく現れる．

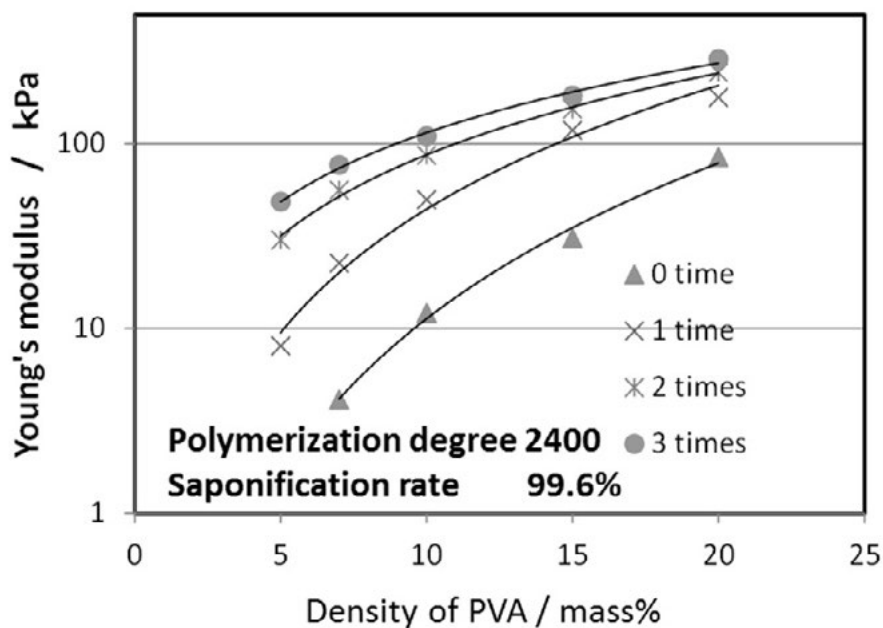


Fig. A-12 Relation between PVA cryo-gel elasticity and the number of freezing-thawing cycle at various PVA concentrations (Saponification rate 99.6%, Polymerization degree 2400)¹⁰⁾.

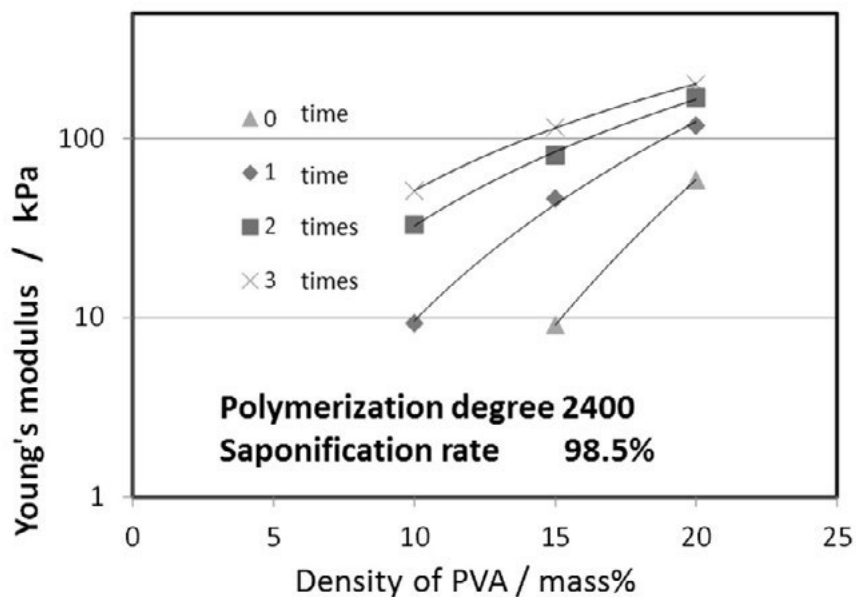


Fig. A-13 Relation between PVA cryo-gel elasticity and the number of freezing-thawing cycle at various PVA concentrations (Saponification rate 98.5%, Polymerization degree 2400)¹⁰⁾.

e) PVA 重合度とゲルの弾性率¹⁰⁾

重合度 500, 1000, 1700, 2000, 2400, ケン化率 99.6%, 98.5% の PVA を用意し, その水溶液のゲルの弾性率を評価した. 結果を **Fig. A-14**, **Fig. A-15** に示す. その結果, 重合度が 1700 以上ではゲルの弾性率に対する重合度の影響は少ない. ゲルの弾性率に対するケン化率の影響は大きい.

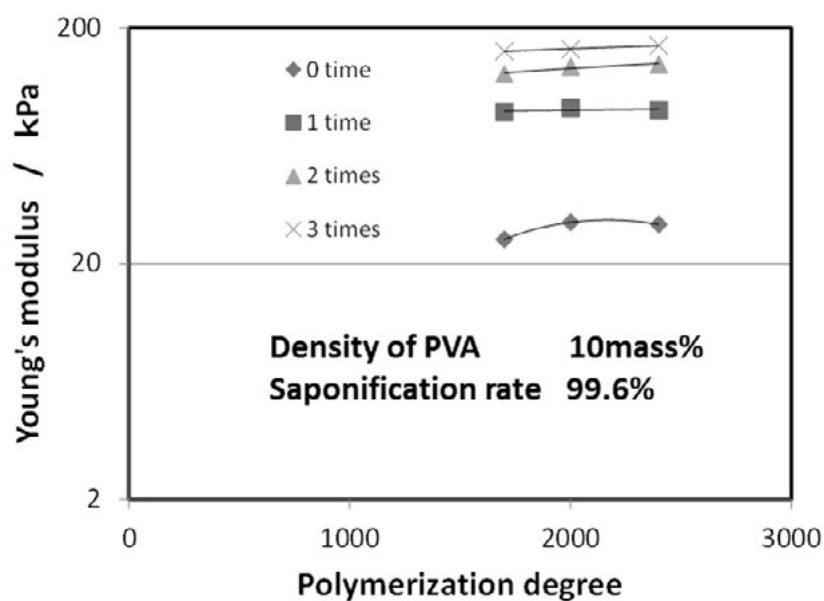


Fig. A-14 Relation between PVA cryo-gel elasticity and the number of freezing-thawing cycle at various polymerization degree (Saponification rate 99.6%, PVA concentration 10wt%)¹⁰⁾.

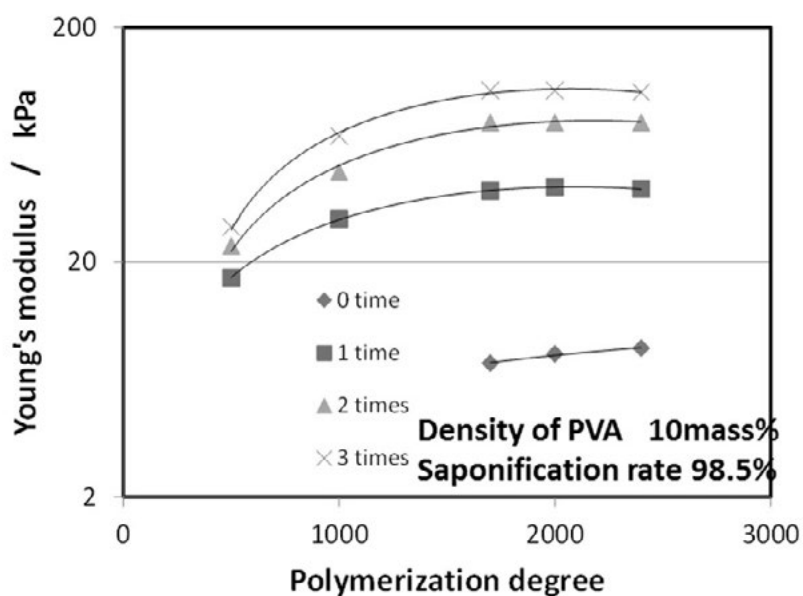


Fig. A-15 Relation between PVA cryo-gel elasticity and the number of freezing-thawing cycle at various polymerization degree (Saponification rate 98.5%, PVA concentration 10wt%)¹⁰⁾.

f) PVA ゲルの再溶解温度⁷⁾

PVA ゲルの作製条件と再溶解温度の関係を **Fig. A-16** に示す。変形量は一定加重をかけて加熱した場合のものであり、ゲルが再溶解する場合の指標とした。一般にゲル強度が高くなるほどゲルの再溶解温度は高くなるが、ゲルの一般的再溶解温度はおおよそ 60-70℃である。また、ゲルは再溶解温度近辺で急激に弾性率が低下する。再溶解温度は発泡剤を用いてゲルを発泡させる場合、発泡剤を選択するための重要な指標となる。

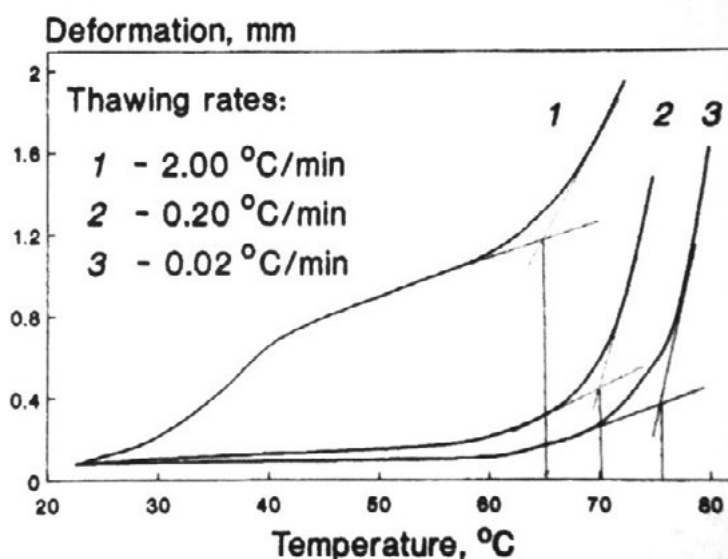


Fig. A-16 Thermo-mechanical curves of PVA cryo-gels thawed at various rates (Molecular weight 69k, Saponification rate 99%, PVA concentration 14%, freezing temperature -20°C, freezing duration 18h)^{7,15)}.

参考文献

- 1) 萩野一善，長田義仁，伏見隆夫，山内愛造：「ゲル—ソフトマテリアルの基礎と応用—」，産業図書（1991）。
- 2) 星野孝二，森川正樹，河野通：特開平 04-26070。
- 3) 一条久夫：「機能性高分子材料」，日本ロボット学会誌，13-2(1995),197-200。
- 4) 長野浩一，山根三郎，豊島賢太郎：「ポバール，改定新版」，高分子刊行会。（1981）。
- 5) ポバール会編：「PVA の世界」，高分子刊行会(1992)。

- 6) 本山卓彦, 岡村誠三: 高分子化学, 11(1954)23.
- 7) V.I. Lozinsky, F.M. Pleiva: "Poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and development", *Enzyme and microbial Technology*, 23(1998), 227-242.
- 8) S.H.Hyon, W.I.Cha and Y.Ikeda, *Polymer Bulletin* 22(1989) 119-122.
- 9) 渡瀬峰男:「凍結解凍をくり返して作製したポリ (ビニールアルコール) 水溶液ゲルのレオロジー的性質」, 日本化学会誌, 1983-7(1983)973-977.
- 10) 渡瀬峰男:「凍結・融解を反復して作製したポリ (ビニールアルコール) 水溶液ゲルのレオロジー的性質に与える重合度, ケン化度および濃度の影響, 日本化学会誌, 1983-9(1983)1254-1259.
- 11) 南部昌生:「高含水ゴム」, 高分子加工, 32-11(1983)523-531.
- 12) M. Watase and K. Nishinari: "Large deformation of hydrogels of poly(vinyl alcohol), agarose and kappa-carrageenan", *Makromol. Chem.*, 186-5(1985), 1081-1086.
- 13) M. Watase and K. Nishinari: "Rheological and DSC changes in poly(vinyl alcohol) gels induced by immersion in water", *J. Polym. Sci, Polym. Phys.*, 23-9(1985) 1803-1811.
- 14) M. Watase and K. Nishinari; "Effect of the degree of saponification on the rheological and thermal properties of poly(vinyl alcohol)gels, *Mikromol. Chem.* 190-4(1989) 155-163.
- 15) V.I. Lozinsky: "Cryogels on the basis of natural and synthetic polymer: Preparation, properties and application" D. Sc. Thesis, Institute of Organoelement Compound RAS, Moscow (1994).

謝辞

本論文における研究を遂行し、まとめるに当たり、親切丁寧にご指導を賜りました、名古屋大学 大学院工学研究科 金武直幸教授、石川孝司教授、北英紀教授、小橋眞教授に深くお礼申し上げます。

また、本論文取りまとめの励ましをいただいた、元機械技術研究所長、日本工業大学松野建一教授、元機械技術研究所部長、千葉工業大学佐野利男教授にもお礼申し上げます。

さらに、産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門難加工材成形研究グループ、グループリーダーの松崎邦男氏には、研究遂行、取りまとめに対し、多大なご配慮をいただきました。また、難加工材成形研究グループ、荒井裕彦氏、加藤正仁氏、村上敬氏、中野禅氏、花田幸太郎氏、佐藤直子氏には、実験への配慮、ご意見、アドバイスなど多岐にわたり多くの援助をいただきました。深くお礼申し上げます。

発泡金属の物性値計測に当たりまして、熱伝導率測定のご指導いただきまし、産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門永井秀明氏、吸音等の音響計測に関してご助言いただきました京都大学工学部袴田昌高准教授にもこの場をお借りしまして深くお礼申し上げます。

最後に、長期にわたり休日の家庭での時間を本論文執筆に充てることを許してくれた、妻、裕子に感謝の意を表します。

2014 年 12 月 20 日

清水 透

公表資料

I. 本論文に係る研究論文

- 1) 清水透, 松崎邦男, 尾崎佳伸: 「スペースホルダー法による多孔質チタニウムの作製とその評価」, 粉体および粉末冶金, 53-1(2006)36-41.
- 2) Toru Shimizu, Kunio Matsuzaki: “Metal Foam Production Process using Hydro-Gel and its Improvement”, *Materials Science Forum*, 539-543(2006)1845-1850.
- 3) 清水 透, 松崎 邦男, 菊地 薫, 金武 直幸: 「水系バインダーのゲル化を利用したスペースホルダー法による高気孔率発泡金属の作製手法」, 粉体および粉末冶金, 55-11(2008)770-775.
- 4) 清水 透, 松崎 邦男, 菊地 薫, 金武 直幸: 「水溶性高分子バインダーのゲル化反応を利用した高気孔率発泡金属の作製手法」, 粉体および粉末冶金, 57-5(2010)277-283.
- 5) 清水 透, 松崎 邦男, 菊地 薫, 金武 直幸: 「ゲル化反応を利用した高気孔率発泡金属作製における使用粉末粒度の影響」, 粉体および粉末冶金, 57-5(2010)284-290.
- 6) Toru Shimizu, Kunio Matsuzaki, Naoyuki Kanetake: “Production of High Porosity Stainless Steel Foams from Powder”, *Steel Research International*. 81-9(2010)1332-1335.
- 7) T. Shimizu, K. Matsuzaki, H. Nagai, N. Kanetake: “Production of high porosity metal foams using EPS beads as space holder”, *Materials Science and Engineering-A*, 558(2012)343-348.

II. 本論文に係る国際会議発表

- 1) T. Shimizu: “High porosity closed cell metal foams produced from powder slurry”, *Proceedings of Cellmet2005*, May 18-20, Dresden, (2005)290-296.

- 2) T. Shimizu, K. Matsuzaki: “Novel Process for High-Porosity Closed-Cell Metal Foams Production”, Proceeding of PM2Tech2005, June 19-23, Montreal, (2005)9.161-9.166.
- 3) Toru Shimizu, Kunio Matsuzaki: “Processing Technology for High Porosity Closed Cell Metal Foam”, Proceedings of Metfoam 2005, September 21-23, Kyoto, (2005)191-194.
- 4) Toru Shimizu, Kunio Matsuzaki, Yoshinobu Ozaki: “Process of Porous Titanium Using a Space Holder”, Proceedings of Euro PM2005, October 2-5, Prague, (2005)2.141-2.146.
- 5) T. Shimizu, K. Matsuzaki, K. Hatsukano, K. Hanada: “Several Metal Foam Production Process Using Powder Forming”, Proceedings of 8th ICTP, October 9-13, Verona(2005)489-490.
- 6) Toru Shimizu, Kunio Matsuzaki, Ka-ichi. Hatsukano, Kotaro. Hanada: “Several Powder Forming Process for the Production of Metal Foams”, Proceedings of 4th PM3, November 30- December 2, Tsukuba(2005)219-220.
- 7) Toru Shimizu, Kunio Matsuzaki: “ Unidirectional Porous Metal and its Production Process from Metal Powder”, Proceedings of Euro PM2007, October 15-17, Toulouse, (2007)2.379-383.
- 8) T. Shimizu, K. Matsuzaki: “Production of High Porosity Metal Foams Using Foamed Polystyrene Sphere”, Proceeding of 9th ICTP, September 7-11, Gyeongju,(2008)810-815.
- 9) Toru Shimizu, Kunio Matsuzaki: “Stainless Steel Foam by Gelation-Process and Its Thermal and Acoustic Properties”, Cellular Metals for Structural and Functional Applications (Proceedings of Cellmet 2009), October 8-10, Dresden,(2009)330-335.

Ⅲ. その他の研究論文

- 1) 清水透，大内清行，佐野利男：「多軸鍛造機による丸棒のリデュースング加工」，塑性と加工，31-350(1990)392-397.

- 2) 清水透, 大内清行, 佐野利男: 「流れ関数を応用した UBET」, 塑性と加工, 32-367(1991)988-993.
- 3) T. Shimizu, T. Sano: “An application of a penalty method contact and friction algorithm to a 3-dimensional tool surface expressed by a B-spline patch”, Journal of Material Processing Technology, 48(1995)207-213.
- 4) 清水透, 望月論, 佐野利男, 淵沢定克: 「MIM プロセスにおける超臨界二酸化炭素による脱脂法」, 粉体および粉末冶金, 43-10(1996)1188-1192.
- 5) 清水透, 佐野利男: 「ペナルティ法による工具との接触・摩擦の取り扱い手法とスプライン曲線による工具表現ーペナルティ法による接触取扱手法の剛塑性 FEM への適用ー」, 塑性と加工, 37-421(1996)75-80.
- 6) T. Shimizu, Y. Murakoshi, K. Wechwitayakhlung, T. Sano, H. Negishi: “Characterization of the Molding methods and the Binder System in the MIM Process”, Journal of Material Processing Technology, 63(1997)753-758.
- 7) T. Shimizu, T. Sano: “Development of a Penalty Method Contact Algorithm and its Application to a Sheet Forming Problem”, Journal of Material Processing Technology, 67(1997)177-182.
- 8) T. Shimizu, Y. Murakoshi, T. Sano, R. Maeda, S. Sugiyama: “Fabrication of micro-parts by high aspect ratio structuring and metal injection molding using the supercritical debinding method”, Microsystem Technologies, 5-2(1998)90-92.
- 9) Toru Shimizu, Toshio Sano: “A New Triangle Element for the Axisymmetric UBET”, Metals and Materials, 4-3(1998)573-576.
- 10) T. Shimizu, A. Kitazima, M. Nose, S. Fuchizawa, T. Sano: “Production of Large Size Parts by MIM Process”, Journal of Material Processing Technology, 119(2001)199-202.
- 11) 清水透, 松崎邦男: 「水系バインダーを利用した発泡金属の作成手法」, 粉体および粉末冶金, 50-3(2003)177-181.
- 12) 清水透: 「塑性変形問題の非線形性とその緩和手法」, 塑性と加工 43-503(2003)1168-1172.

- 13) 清水 透, 岡田 智史, 松崎 邦男, 淵沢 定克: 「グリーンマシニングによるチタン製品のラピッドプロトタイピング」, 粉体および粉末冶金, 53-10(2006)797-802.
- 14) 清水 透, 松崎 邦男, 佐野 利男: 「グリーンマシニングによるラピッドプロトタイピングの試み」, 粉体および粉末冶金, 53-10(2006)791-796.
- 15) Toru Shimizu, Kotarou Hanada, Satoshi Adachi, Masahiro Katoh, Kan-ichi Hatsukano, Kunio Matsuzaki: “Recycling of Stainless Grinding Sludge”, Materials Science Forum, 534-536(2007)997-1000.
- 16) 清水 透, 松浦 一弘, 古江 治美, 松崎 邦男: 「スラリーゲル化発泡法による高気孔率アルミナ耐火レンガの作成」, 粉体および粉末冶金, 59-10(2012)587-592.
- 17) Toru Shimizu, Kunio Matsuura, Harumi Furue, Kunio Matsuzaki: “Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and forming method”, Journal of European Ceramics Society, 33(2013)3429-3435.