

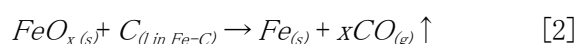
熔融金属生成と酸化鉄の還元の制御による高気孔率発泡ステンレスの製造と評価

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 准教授 村上太一

1. 緒言

多孔質金属は多孔性と大きな比表面積を利用したフィルターや電極材料、断熱材、衝撃吸収材など多岐にわたる用途を持つことから、近年注目されている材料である。1960 年代に様々な多孔質金属の製造法が提案されたが、大型化しにくく、量産における品質の信頼性にも問題があり、実用化には至らなかった。しかし現在では、発泡法、メッキ法、粉末冶金法、スパーサー法、凝固法、スパッタ堆積法等の製造法が開発され、一部は実用化に至っている。その多くはアルミニウム系材料であり、神鋼鋼線(株)が製造するアルポラス¹⁻²⁾、ドイツのフラウンホフファー協会の FOAMINAL、Advanced Pore Morphology (APM)³⁾などが挙げられる。しかし、これらも価格や強度などに課題を抱えている。一方、同じ基幹金属材料である鉄鋼系の多孔質材料について、特に安価な製造が見込める発泡材料の開発事例は少ない。鉄系発泡体の製造が可能となれば、アルミニウム系よりも安価であり、高強度な発泡体の提供が可能となる。さらに、鉄鋼材料は制振性に優れており、多孔質化することにより優れた制振材料となる可能性もある。

そこで我々は、鉄鋼材料に適用できる新たな発泡鉄製造方法の開発ため、炭材による酸化鉄の還元時に発生する CO および CO₂ ガスの利用に着目した。鉄と黒鉛、酸化鉄の混合粉体を加熱し、熔融鉄-炭素合金を生成させ(式[1])、融液中炭素による酸化鉄の還元反応(式[2])を進行させて、発泡体を製造するプロセスである。



これまで、電解鉄、黒鉛、Fe₂O₃ 粉末を使用し、溶鉄中炭素による Fe₂O₃ の還元に伴い発生する CO および CO₂ ガスを利用した発泡鉄製造の可能性を確認した⁴⁾。しかし、得られる発泡体の気孔率が 55%程度であった。さらに、気泡の凝集体により粗大気泡が形成するため、図1に示すように気泡サイズが均一でなく、またその形状がいびつであった。これらは、発泡体の強度低下の大きな要因となるため、材料化のためには改善が必要である。気泡サイズの均一化および球状化は、アルミニウム系発泡体製造に関し

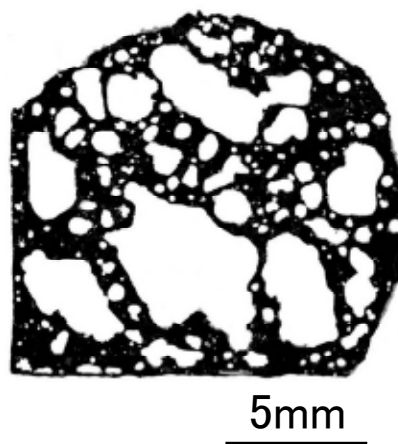


図1 Fe-3.1%C-1.0%Fe₂O₃ を 1553K で発泡させた際の発泡鉄の断面 2 値化図

て多くの研究があり、融液の粘性の増大や融液とガスとの界面張力低下が有効な手段であることが知られている⁵⁻⁶⁾。融液の増粘のため、前述のアルポラスでは金属 Ca を添加した後、溶湯を攪拌している²⁾。他にも、増粘効果と共にコンポジット化による高強度化を狙った Al_2O_3 、 SiC などの添加も検討されている⁶⁻⁷⁾。また、アルミニウム融点近傍での平衡酸素分圧はおよそ 10^{-50}atm と非常に低く、熔融アルミニウム表面は非常に酸化されやすい。一方で生成する酸化膜は非常に緻密で膜厚の成長速度が遅いため、薄い酸化膜が形成され、これが元々鉄と比較して低い界面張力の更なる低下の要因となっている。鉄系の場合、このような薄い酸化膜を形成させることは困難であり、別の方法での安定化が必要となる。そこで、本研究では微細酸化物粒子の添加による発泡鉄の気泡の安定化について検討した。特に、熔融鉄と比較的比重の近い Cr_2O_3 添加の影響を調査した。

さらに、この原理をより多種の発泡体製造に用いることが出来れば、発泡体の用途拡大に大きく貢献することが期待される。そこで、本研究では鉄鋼材料として強度・耐食性に優れるステンレス鋼に着目し、原料鉄粉末にニッケル、クロムを添加することもしくは SUS 粉末と黒鉛および酸化鉄(Fe_2O_3)を用いることにより、発泡ステンレス製造の可能性を検討し、発泡体製造を可能にする製造条件を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2. 1. 発泡用試料(プリカーサ)の作製

本実験では、試薬の電解鉄粉(粒径:<150 μm)、クロム粉末(粒径:90-125 μm)、ニッケル粉末(粒径:<150 μm)、SUS304 粉(粒径:<150 μm)、無定形黒鉛粉末(平均粒径:20 μm)、 Fe_2O_3 粉末(平均粒径:1 μm)、 Cr_2O_3 粉末(粒径<3 μm 、比重 5.21 g/cm^3)を使用した。また、粒径 2 ~ 3 mm の Fe_2O_3 試薬を乳鉢で粉碎し、ふるいを用いて整粒した粒径<44 μm の Fe_2O_3 粉末も準備した。

以上の粉末を Fe-3.0 mass% C-0.5mass% Fe_2O_3 をベースとした所定組成もしくは表1に示す組成で秤量し、V 型混合機を用いて 60 rpm で 15 分間凝集を抑制しながら混合した。混合粉末を約 8.0 g 秤量し、14 mm ϕ のダイスを用いて、一軸両端プレス機により 180 MPa で冷間成形し、高さ約 10 mm の圧粉体を得た。その後、加熱中に試料表面の炭素が消費され、試料表面の熔融と試料の熔融が阻害されるのを防ぐため、圧粉体の上下面及び側面にカーボンペーストをおよそ 0.1 g 塗布し、発泡用試料(以降プリカーサと記述)を得た。

表1 発泡ステンレス製造用プリカーサの組成 (mass%)

Fe	Cr	Ni	C	Fe_2O_3
97.8 (SUS304)			1.2	1.0
97.0 (SUS304)			2.0	1.0
96.0 (SUS304)			2.0	2.0
95.0 (SUS304)			3.0	2.0
71.0	7.7	17.3	2.0	2.0
68.8	7.4	16.8	5.0	2.0

2. 2. 発泡実験

プリカーサの加熱には、急速昇温が可能な高周波誘導加熱法を用いた。図2に本装置の模式図を示す。添加した酸化物粉末の影響で加熱特性が変化することを防ぐため、プリカーサを内径14mm、高さ15mmの鉄チューブ内に入れ、鉄チューブを加熱源とした。また、鉄チューブ上部（上から4mmの位置）にR型熱電対を設置し、温度制御用とした。富士電波工業株式会社製の高周波加熱装置（最高出力：15 kV）のコイル中に内径41.5 mmの石英炉心管が設置され、その管内にプリカーサがコイルの中央部になるよう高さを調整したアルミナ管（外径18 mm）、ならびに円柱形に成型したアルミナレンガによる台座が設置されている。この台座は自動昇降機により、加熱部とプリカーサ設置場所である装置下部間を移動可能である。また、プリカーサの温度測定は装置上部に設置した放射温度計を使用した。実験中の温度変化をデータロガー（NR-1000、KEYENCE 社製）により1秒間隔で記録した。

プリカーサを炉内に設置後、反応管内部を真空引きし、Ar ガスを流しガスの置換をした。その後、所定温度に1minで到達するようなプログラムにより加熱した。発泡が開始し、試料の体積が最大になったと見なされるところで加熱を中止し、試料内部の温度が200℃以下になるまで空冷した後、試料を取り出した。

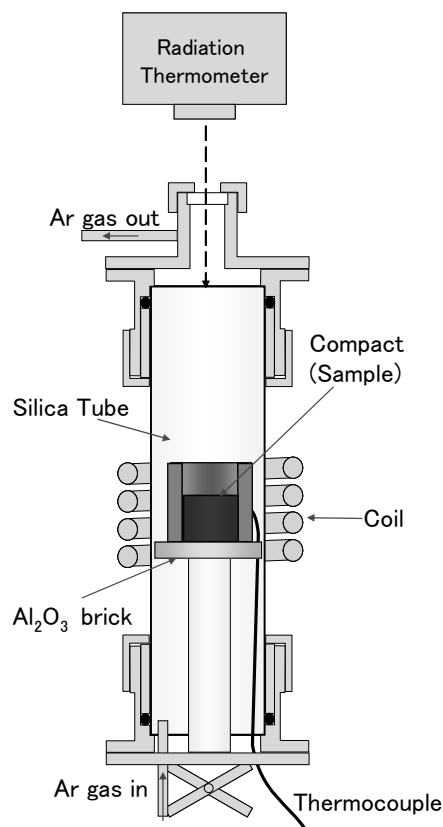


図2 発泡金属製造装置図

2. 3. 発泡体の評価

得られた発泡体は縦に半分に切断し、樹脂埋め後、境界面研磨を行い、組織の観察に供した。気孔率および気泡形状の解析のため、マクロ組織を800 dpiで撮影した。得られた画像を2値化した後、画像解析ソフトImage-Pro Plusを用いて、気孔率および気泡径分布を測定した。また、一部試料では、SEMによるミクロ組織の観察とEPMAやEDXによる構成相の組成分析を実施した。さらに試料断面を、ナイトール液（エタノール95%＋硝酸5%）によりエッチングし、光学顕微鏡を用いて発泡体の組織観察を行った。

3. 結果

3. 1. Cr₂O₃粉末添加が発泡に与える影響

図3にFe-3.0%C-0.5%Fe₂O₃をベースにし、Cr₂O₃を所定量添加したプリカーサを用いた発泡

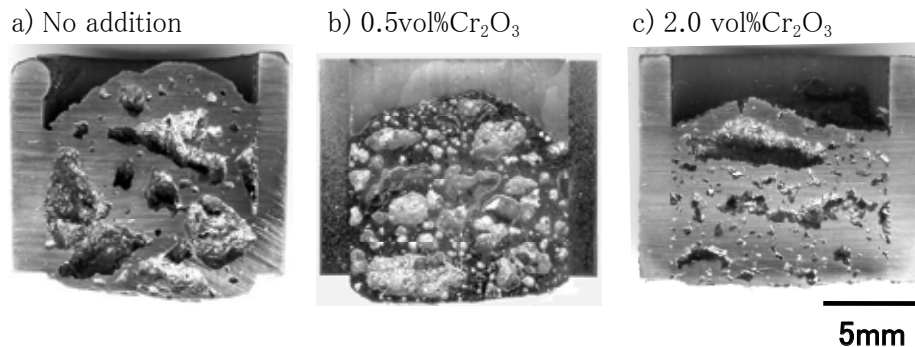


図3 Cr_2O_3 を 0、0.5 および 2.0vol%添加した発泡鉄の断面組織

体の断面組織を示す。 Cr_2O_3 を添加しない無添加材は複数の数 mm 程度の大きな気泡と 1mm 以下の微細な気泡が混在している組織を示す。特に大きな気泡は複数の気泡が凝集・合体を繰り返して成長したいびつな形態を示している。一方、0.5 %の Cr_2O_3 を添加すると、1mm 程度の気泡の数が増大し、粗大な気泡数も減少している。しかし、2.0%まで添加量を増大させると、気泡の形状は一変し、凹凸の激しい気泡が形成している。また、プリカーサの膨張もあまり起きた形跡が見受けられない。図4に Cr_2O_3 添加による気孔率および平均気泡径の変化を示す。気孔率は Cr_2O_3 添加により、徐々に減少している。その傾向は添加剤が異なる場合も変わらない。一方、添加剤を少量入れることにより、平均気泡径は減少している。しかし、添加剤の量を増大させても、2.0 %まではほとんど変化していない。

Cr_2O_3 添加量を増加させると試料の膨張が抑制されており、2.0 %添加試料では試料上部が膨張せずに亀裂が発生している。また、5.0 %添加試料には、プリカーサからの形状の変化はほとんど見られず、微細な気泡が、試料内に均一に分散していたが、得られた気孔率は初期値よりも低い。これは過度な増粘効果もしくは融液生成量の減少による融液の流動性の低下に起因していると考えられる。そこで、添加した Cr_2O_3 粉末の存

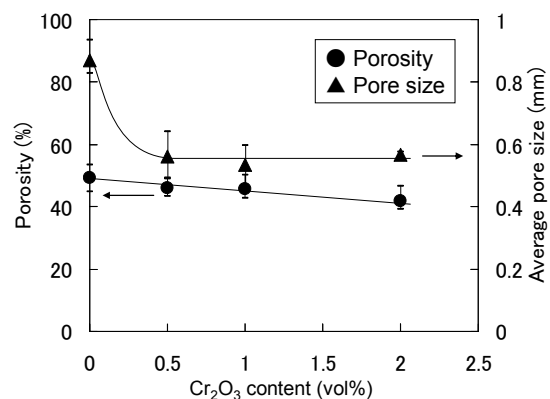


図4 発泡鉄の気孔率と平均気泡径の Cr_2O_3 添加量依存性

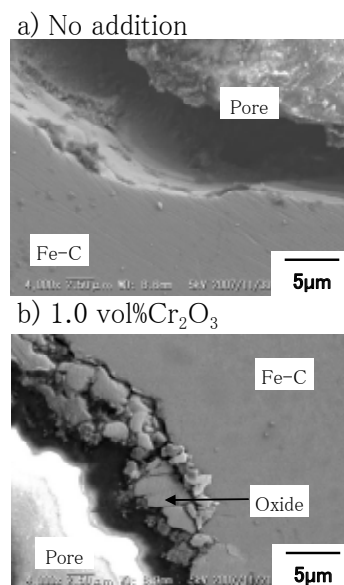


図5 無添加材および 1.0vol% Cr_2O_3 添加した発泡鉄のマイクロ組織

在形態を調査するため、図5に無添加材および 1.0 % 添加した発泡体の断面マイクロ組織を示す。この組織は SEM に付属の反射電子検出器(BSE)を用いて撮影した。1.0 mass% 添加試料の気泡表面には無添加材では観察されない 1~3 μm の微細な粒子の層が観察される。この粒子は添加前の Cr_2O_3 粒子の形状に酷似していた。このことから、添加した Cr_2O_3 粒子は、気泡表面に凝集して存在していたといえる。

この Cr_2O_3 層に着目し、図6に気泡界面への Cr_2O_3 凝集量とプリカーサへの添加量の関係を示す。凝集量は、平均気泡径から算出した表面積と気泡数の積が総気泡表面積であると仮定して、総気泡表面積と平均層厚の積から算出した。添加量の増加とともに膜の厚さが増すため、凝集量が増加しているが、点線で示す添加した Cr_2O_3 の総体積と比較すると凝集した量は一部であることがわかる。一方で、添加量の増大と共に一部の Cr_2O_3 粒子は試料上部表面へ浮上するが、

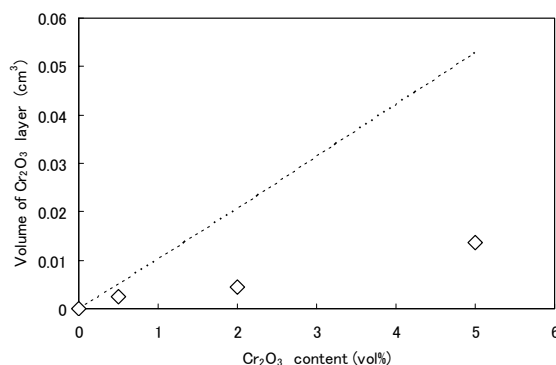


図6 発泡鉄気泡界面に凝集した Cr_2O_3 量とプリカーサへ添加した Cr_2O_3 量の関係

上部に堆積した粒子の厚さは気泡表面に凝集した粒子厚さとあまり変わらず、気泡表面積と比較して試料上部の面積は非常に小さいため、浮上した粒子は少量であると推測される。また、試料融液中への Cr_2O_3 粒子の残存も確認されなかった。 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の平衡酸素分圧は本実験温度付近で 10^{-17}atm であり、 C/CO で決まる酸素分圧とほぼ等しくなるため、 Cr_2O_3 は C により還元される可能性がある。これについては後述する。このように Cr_2O_3 は気泡表面に膜状に凝集することで、気泡界面が安定化したため、気泡間での凝集を阻害すると共に、気泡内のガスの離脱を抑制し、球状に近い形を形成するといえる。

一方、 Cr_2O_3 が C により還元され、 C が過剰に消費され、その結果 Fe 中に Cr が溶解し合金化すると、液相線温度が変化し、また得られる発泡鉄の組織も変化する。そこで、図7に光学顕微鏡により観察した各発泡体の断面マイクロ組織を示す。無添加材、0.5 および 2.0 mass% 添加発泡体の組織は比較的類似している。初晶オーステナイト相の間にリング状のセメンタイトとオーステナイトの共晶組織が存在し、また初晶オーステナイト

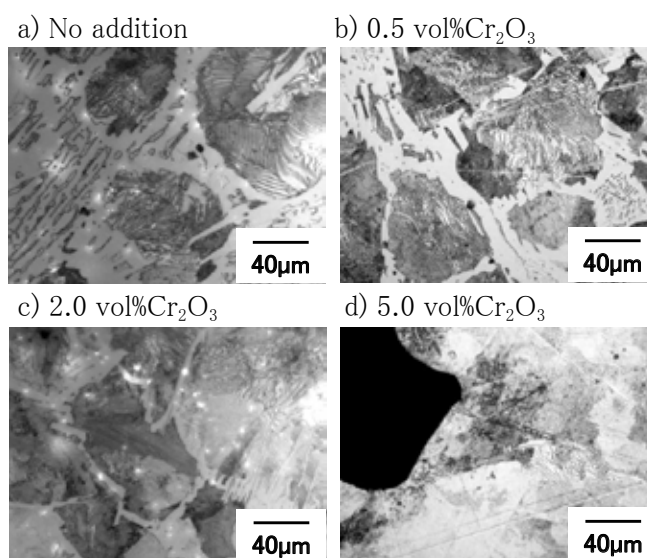


図7 各 Cr_2O_3 量を添加した発泡鉄のマイクロ組織

粒内ではパーライト化が進行している。これは典型的な硬くて脆い白鑄鉄で観察される組織⁸⁾であり、レーデブライト組織を示している。そして Cr_2O_3 の添加量が増加するにつれ、共晶組織を示す面積が減少している。このように組織の変化からも、母相中の Cr や C の濃度の変化が示唆される。一方、5.0 mass%では、リング状に発達する共晶組織は観察されず、全く異なる組織を示している。凝固速度は他の試料と大きな違いはないため、本試料は他の試料とは組成が異なっていると推測される。そこで、 Cr_2O_3 添加に伴う、母相中の組成変化について検討した。

各プリカーサに使用した Cr_2O_3 、Fe、C および Fe_2O_3 組成において、1563K で到達する平衡組成を熱力学計算ソフト Factsage で計算した。さらに、 Cr_2O_3 添加量の異なる発泡体の母相中の C および Cr 組成を EPMA により決定し、Fe-Cr-C 系状態図上に平衡計算結果と共にプロットし、図8に示す。平衡組成では凝縮相として酸化物は存在せず、ほぼ全てが還元され、残りはガスとして存在するという結果を得た。 Cr_2O_3 添加量の増大と共に、平衡時の母相の組成は低 C かつ高 Cr 側に移動している。さらに、液相率の減少も平衡組成では認められる。一方、実測値は分析誤差があるものの、総じて平衡値よりも低 Cr かつ高 C 側にわずかにずれているが、その変化の傾向はほぼ一致する。

このことから、 Cr_2O_3 添加によって気泡界面の皮膜形成による気泡の安定化だけでなく、組成の変化による液相率の減少により、構造粘性が増加し、融液の流動性が低下したため、気泡の凝集・合体を抑制し、気泡の微細化が達成されたと考えることが出来、同時に発泡鉄母相の合金組織の制御も可能であることを示した。

3. 2. 発泡ステンレスの製造と評価

図9に Thermocalc で計算した SUS304 (Fe-18mass%Cr-8mass%Ni)-C 系状態図を示す。Fe-C 系と同じ思想で、オーステナイトと液相の2相共存領域である SUS304-1.2%C および SUS304-2.0%C を出発組成とし、発泡剤として $<45\ \mu\text{m}$ の Fe_2O_3 粉を 1.0 もしくは 2.0%添加し、図中のプロットで示した温度ま

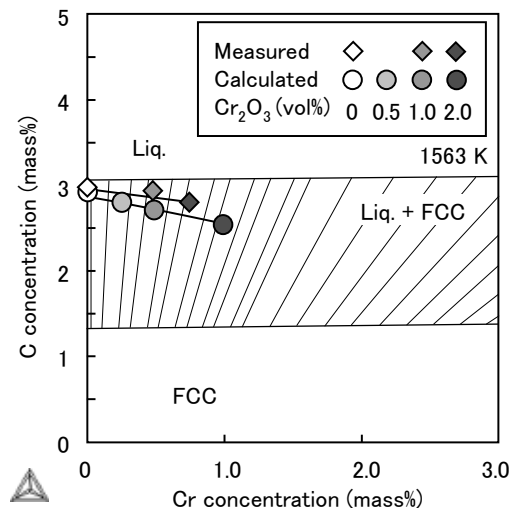


図8 各 Cr_2O_3 量を添加した発泡鉄中の C と Cr の計算および分析組成

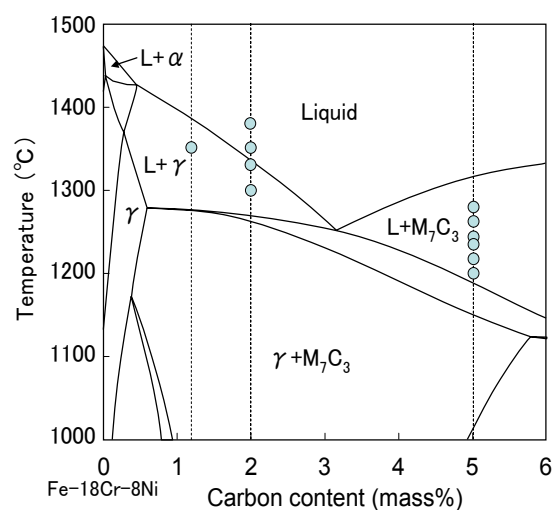
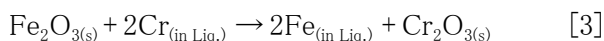


図9 計算した SUS304-C 系状態図

で昇温させ、発泡試験を実施した。いずれの温度においても、溶融開始後のガス発生が認められず、融液生成後に表面に固体粒子の浮上が確認された。このことは生成した融液による Fe_2O_3 の還元反応が進行なかったことを意味し、上記組成での発泡ステンレス製造が困難であることを示している。これは、SUS304 中の Cr が炭素活量を低下させ、還元速度をさせたこと、および溶湯中の Cr による酸化鉄の還元(式[3])が進行していたなどの可能性が考えられる。



そこで、金属粉末原料を合金にせず、合金構成元素の素粉末(Fe、Cr および Ni 粉)を用いて、2.0%C-2.0% Fe_2O_3 のプリカーサを作製し、発泡実験に供したが、発泡ガスの生成は認められなかった。

そこで、炭素濃度を 5%としたプリカーサを発泡実験に供した。図10に目標温度 1240℃で加熱した際の温度変化を示す。加熱開始と共に Fe チューブ側面に設置した熱電対の温度は上昇するが、加熱開始後 20 秒間は表面温度が測定限界値以下であるため、一定値を示している。その後の加熱によるプリカーサ表面温度はチューブ側面よりも遅れて上昇する。加熱開始後 84 秒経過後、すなわち温度保持開始後 24 秒でプリカーサ表面温度は最大となる。その後、発泡が徐々に開始し、15 秒後にプリカーサの膨張が最大に到達した。その際に冷却し、発泡体を得た。

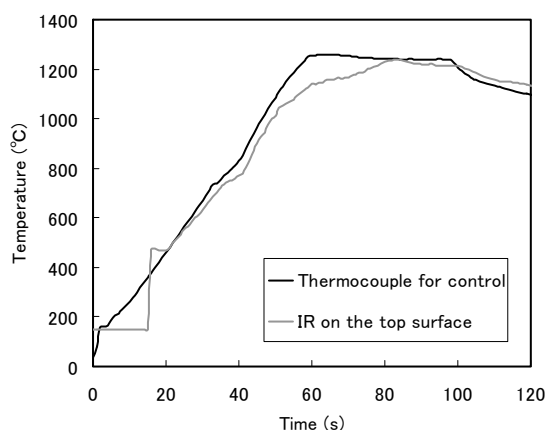


図10 発泡時のプリカーサの温度変化

各温度まで加熱した際に得られた試料の断面写真を図11に示す。表面温度が 1181℃のとき、試料中には数十 μm の気泡が分散している。しかし、溶湯の発泡は認められなかった。これは Fe_2O_3 と融液との反応による CO ガス発生は進行するものの、保持温度における液相率が低いため、融液の流動が確保されず膨張しなかったことが理由と考えられる。保持温度を高く設

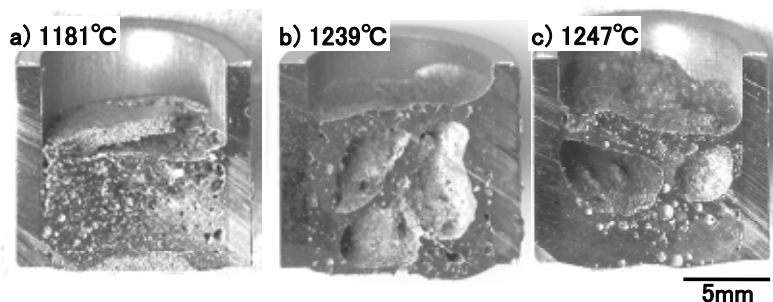


図11 各温度で発泡させた発泡体の断面組織
プリカーサ表面最高温度: a) 1181℃、b)1239℃、c)1247℃

定すると図11の b)に示すように、数 mm の大きな気泡と数十 μm の微細な気泡を持つ多孔質体となる。これは図3a)に示した Fe-C 系の発泡鉄と同様に、発泡ガスの生成と同時に気泡の凝集・合体が進行するため、粗大気泡が形成するものと考えられる。一方、保持温度を更に高く設定すると、c)に示すように、試料上部には粗大な気泡が形成するものの、試料下部は気泡が形成しない緻密部が現れる。これは、液相率が高く粘性が低いいため生成したガスが浮上し、試料外へと離脱したためであると考えられる。図12に得られた試料の気孔率と放射温度計で測定した試料表面最高温度との関係を示す。表面最高温度の増大に伴い、得られる気孔率も増加するが、 1240°C を超えるとその傾向は逆になる。

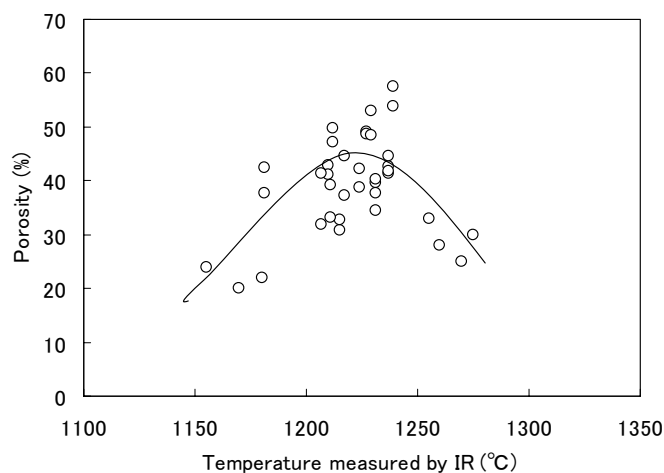


図12 気孔率と表面最高温度との関係

4. 結言

発泡ステンレス製造条件の検討と発泡鉄製造用プリカーサへの Cr_2O_3 粒子添加による気泡の安定化と組織の評価を実施し、以下の結論を得た。

1. $0.5\sim 2.0\text{vol}\%$ の Cr_2O_3 粒子添加により、気孔率は僅かに減少する。一方、平均気泡径は未添加材よりも小さくなるが、添加量依存性は認められない。
2. Cr_2O_3 添加は、 Cr_2O_3 が気泡表面に膜状に凝集することにより気泡が安定化し、気泡間の凝集を抑制することが主な要因である。 Cr_2O_3 添加に伴い発泡体中の C 濃度は低下する。そのため得られる組織が変化し、セメント/オーステナイトの共晶組織が占める割合が減少する。
3. 2%の炭素添加では Fe-18%Cr-8%Ni ベースの融液を発泡させることはできない。炭素濃度を 5%に増加することにより、発泡させることが可能である。

尚、本研究は JFE21 世紀財団の研究助成によるものであり、感謝の意を表する。

参考文献

- (1) T. Mukai, H. Kanahashi, T. Miyoshi, M. Mabuchi, T.G. Nieh, H. Higashi : *Scripta Materialia*, **40**(1999), 921.
- (2) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama, A. Kitahara : *Advanced Engineering Materials*, **2** (2000)

179.

- (3) K. Stobener, J. Baumeister, G. Rausch : *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, ed. by H. Nakajima, N. Kanetake, (2005), 157. The Japan Institute of Metals
- (4) T. Murakami, K. Ohara, T. Narushima, C. Ouchi : *Materials Transactions*, **48** (2007) 2937.
- (5) D. Weaire, S. Hutzler : “泡の物理”, 大塚, 佐藤, 北菌訳, 内田老鶴圃, (2004), 7.
- (6) H. Nakae, K. Kadoi : *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, ed. by H. Nakajima, N. Kanetake, (2005), 87. The Japan Institute of Metals
- (7) S. Esmaeelzadeh, A. Simchi, D. Lehmhus : *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, ed. by H. Nakajima, N. Kanetake, (2005), 101. The Japan Institute of Metals
- (8) K. Matsuda, T. Fukui : *The Society of Material Science*, **22** (1973) 323.