

# 金属ガラスによる微細加工の研究

## —高耐食性電極材料の開発—

齋藤 和哉\* 青木 崇広\*\*

### 1. 緒言

最近、アモルファス構造を持つバルク材として得られる新たな合金が開発された。それらは酸化物ガラスに匹敵する臨界冷却速度を持つことから、金属ガラスと呼ばれ、様々な応用化研究が進められている。<sup>1)</sup>

本研究は、電解効率の長期的安定性に問題がある電極材料に、耐食性の高い金属ガラス合金を適用し、それを組み込んだ分析機器の製品化を目的としている。そこで、金属ガラス合金を電解部に採用した電極を試作し、電気化学的特性および耐食性について検討したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 金属ガラス合金の作製

電解部として用いる金属ガラス合金は図1に示すような金型鋳造法で作製した。作製合金は、薄帯状で優れた電解特性を示したPd56Si18Cu6Pt20<sub>2)</sub>とした。

作製はまず各元素をAr雰囲気中でアーク溶解し、母合金を作製する。次に母合金を石英ノズルに入れ液体急冷装置内で加熱し、溶解する。その溶融合金をノズルの先端孔から金型に注入、凝固させアモルファス化させる。この金型により直径1.7mm、厚さ0.8mmの円板状の金属ガラス合金を作製した。

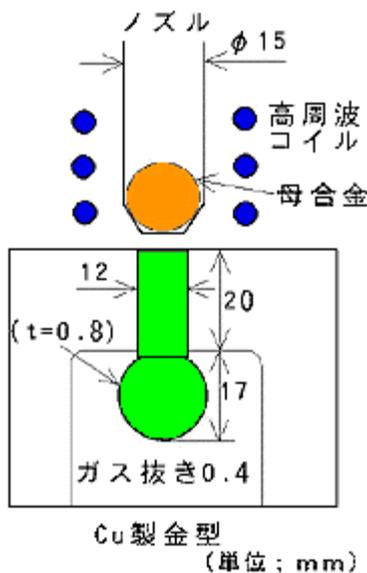


図1 液体急冷法（金型鋳造法）

#### 2.2 アモルファス基本特性の評価

##### (1)アモルファス化の確認

バルク材の原子構造をX線回折装置（XRD）により観察し、アモルファス化の確認を行った。アモルファス単相の材料は、結晶材料ではみられないゆるやかな単一ピーク（ハローピーク）を示すことで知られている。

##### (2)過冷却液体域の測定

金属ガラス合金の作製には、50K以上の過冷却液体域 $\Delta T_x$ （＝結晶化温度 $T_x$ －ガラス転移温度 $T_g$ ）

が必要である。この $\Delta T_x$ 値が大きければ金属ガラスの作製が容易となるため、応用化の重要な因子となっている。

測定装置にはリガク社製の示差走査熱量計（DSC）を使用した。測定はバルク碎片を昇温、結晶化にともなう発熱ピークを検出し、その発熱開始温度を $T_x$ とした。また $T_g$ は吸熱の開始温度とした。

測定条件は、温度範囲が室温から800K、試料重量が10mg、昇温速度が0.67K/secである。

#### 2.3 電気化学的特性の評価試験

##### (1)塩素発生効率の測定

金属ガラス合金の塩素発生用電解電極としての適正を判断するために塩素発生効率の測定を行った。試験機には平沼産業製の塩素要求量計を使用し、pH5～6の2.5MのNaCl溶液（室温）中で行った。目標とする電解効率は、従来のPt（白金）電極と同等の90%以上とし、塩素発生効率はアンモニア標準液を用い、それに対する発生塩素の消費量より算出した。

##### (2)塩素発生効率の経時変化の測定

2.3(1)の測定条件において繰り返し測定を行うことによる塩素発生効率の変化を、従来用いられている電極材料であるPtと共に観察した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 金属ガラス合金の作製

合金の作製には石英ノズルの先端孔の形状、噴射圧力、金型形状などの条件を変化させ、最適な作製条件の探索を行わなければならない。

検討の結果、ノズルの先端孔は円状よりも長方形（1×10mm）の方が、噴射時の金型への噴射量が多くなり充填率が増すこと、噴射圧力は薄帯作製時の7～8倍の2.7kgf/cm<sup>2</sup>が適当であることが判明した。また金型に関しては、電極部分の周囲に厚さ0.4mm程度のカガキを設けることで、試料表面が金属光沢を示し、電極材への加工に耐えうる機械的強度を持った金属ガラス合金の作製が可能であることが分かった。

#### 3.2 基本特性の評価結果

##### (1)アモルファス化の確認

作製した金属ガラス合金のXRD測定結果を図2に示す。その結果、結晶ピークが存在せず、ハローピークのみが観察され、冷却効果の高い試料表面は均一にアモルファス化していることが分かった。

##### (2)過冷却液体域の測定

図3に金属ガラス合金のDSC測定結果を示す。金属ガラス合金の昇温に伴い、結晶化を示す発熱ピークが確認された。しかし、完全なアモルファス単相の合金が示すようなピーク立ち上がり部の鋭さがなく、結晶相（微結晶）が若干含まれていることが考えられる。

一方、電極材料として製品化を行う上で重要となるアモルファス形成能を示す $\Delta T_x$ は、約55Kという高い値を示し、Pd基金属ガラス合金が他の合金に比べ、比較的安易に作製できることが確認された。

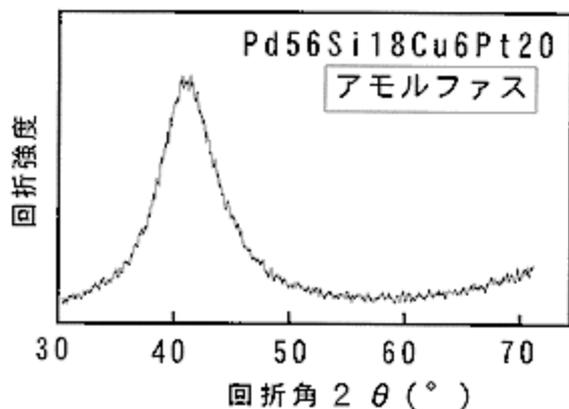


図2 Pd基金属ガラス合金表面のXRDパターン

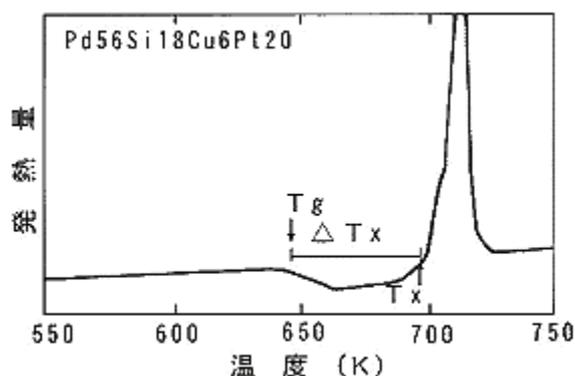


図3 Pd基金属ガラス合金のDSCパターン

### 3.3 電気化学的特性の評価試験結果

#### (1)電極の試作

作製した金属ガラス合金を20×8mmの長方形に切断し、表面研磨を行った後、電極ホルダに接続し、図4に示すような電極を試作した。試作電極は、試料表面に穴(φ1.1mm)を2カ所あけ、導通線であるPt(φ1mm)を通し、その導通線をポリプロピレン製の長さ120mmの電極ホルダでカバーする形状とした。

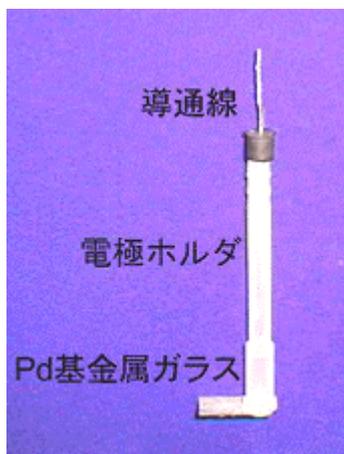


図4 試作した電極

#### (2)塩素発生効率の測定結果

試作した金属ガラス合金電極の塩素発生効率の測定を行った結果、従来のPt電極と同等の90%以上という高い塩素発生効率を示し、電極応用の可能性が高いことが判明した。

#### (3)塩素発生効率の経時変化の測定

金属ガラス合金電極の塩素発生効率の経時変化を、従来使用されているPt電極と共に図5に示す。

図5から分かるように、Pt電極は20回程度の測定で塩素発生効率が90%以下に急激に低下してしまうのに対し、金属ガラス合金電極では、500回にわたる測定後も90%以上の安定した電解効率を示した。このような金属ガラス合金の耐久性の高さは、アモルファス特有の単一均質組成構造およびナノ結晶などの微結晶構造によりもたらされるものと思われる。

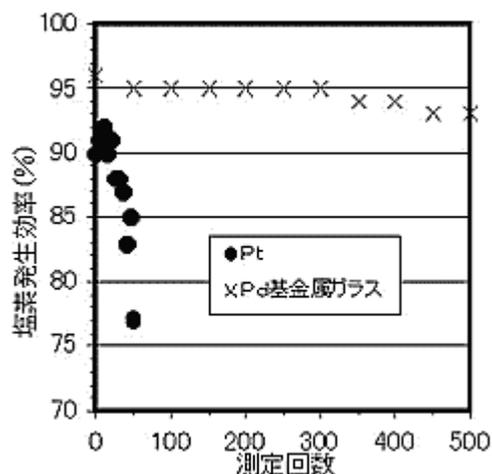


図5 Pd基金属ガラス合金の塩素発生効率の経時変化

## 4. 結 言

電極への応用化をめざし、Pd基金属ガラス合金の作製条件および電極特性について検討した結果、以下に示すことが判明した。

- 湯道の幅が12mmの銅金型を使用し、直径1.7mm、厚さ0.8mmの金属ガラス合金を作製する場合、ノズルの先端孔の形状は1×10mmの長方形、噴射圧力は2.7kgf/cm<sup>2</sup>が適当であり、また金型の電極部分の周囲に厚さ0.4mm程度のガス抜きを設けると、充填率が高い。
- 室内におけるpH5~6の2.5MのNaCl溶液中での塩素発生効率は、Ptと同等の90%以上である。
- 塩素発生効率については、Ptの10倍以上の測定回数後においても、90%以上の高効率を維持した。今後は、製品化を目指し継続して実機試験を進めていくと共に、他用途の電極材料としての可能性について検討を加えていく予定である。

#### [参考文献]

- 井上ら：アモルファス合金の簡単な成形法，金属，Vol62，No6，21~26(1989)
- 特許出願：公開No.特開平9-279317，特開平9-279318