

金属ガラスによる微細加工の研究

- 塩素発生用電解電極の開発 (第 報) -

鴨志田 武*

1. 緒 言

アモルファス合金は、その優れた物理的、化学的性質を利用して種々の分野で実用化されている。しかしながら、これらのアモルファス合金の製造には 10^4 K / S 以上の冷却速度が必要であり、その得られる形状は厚さ約200 μ m以下の薄帯や細線、粉末に限られ応用に大きな制約となっていた。しかし最近の研究により100 K / S 以下の臨界冷却速度を持つアモルファス合金が開発され、cm級のバルクアモルファス合金が作成され様々な分野において応用研究が進んでいる。¹⁾ 一方、アモルファス合金による電解電極は優れた特性を示すものの、その電極形状に加工することが困難な為に実用化されていない。また、従来、弱酸性中のNaCl溶液の電解材料として用いられている貴金属では電解効率の低下による耐久性に問題がある。そこで本研究ではアモルファス形成能が大きく電極形状への加工が可能と思われる金属ガラスによる電解電極の開発について検討した。その結果H10年度において塩素発生電極として優れた電解特性と耐久性を示しバルク化が可能で電極形状が得られる金属ガラスのPd₅₆Si₁₈Cu₆Pt₂₀合金を開発した。²⁾ この開発では鋳型鋳造法により電極形状への直接成形を行ったが製品歩留まりの向上や製造におけるコストダウン等に課題があり、さらなる改善が必要である。そこで本年は金属ガラスの大きな特徴である粘性流動を利用した加工特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 金属ガラスの作製

電解電極として昨年までに開発した合金Pd₇₆-XSi₁₈Cu₆Pt_X³⁾を単ロール法によりPt量(X=0~30)を変化させて薄帯を作成した。

作成条件は溶解量：4 g、ノズル径：0.5 ϕ 、噴射圧力：1 kg/mm²、ロール回転数：2000rpmで真空度 1×10^{-4} Pa以下に引いた後、Ar雰囲気中で高周波加熱溶解し、回転する銅製ロールに噴射し急冷することによって、厚さ約20 μ m、巾1~2mmの薄帯を作成した。

2.2 機械的特性の評価

電極として利用するためにはある程度の機械的な強度を必要とする。そこで作成合金の機械的強度を引張試験及びマイクロビッカース硬さ試験により測定した。引張試験はインストロン万能試験機を用い引張速度1 mm/min.で測定し、硬さ試験H M Vは薄帯を樹脂に包埋後荷重25gfで測定した。

2.3 熱反応挙動と粘性流動特性の評価

作成した試料はX線回折装置、TG-DTA(差動型示差熱天秤)、DSC(示差走査熱量計)によりアモルファス化の確認とガラス遷移温度、結晶化温度、過冷却液体領域等の熱挙動の基本特性を測定した。

加工特性はTMA(熱機械分析装置)により過冷却液

体領域での变形特性を測定した。測定条件は試料長10mm、温度範囲25~600 で昇温速度10 /min雰囲気はAr中で引張方式で測定した。

3. 結果および考察

3.1 PdSiCuPt合金の基本特性

作製したPd₅₆Si₁₈Cu₆Pt₂₀金属ガラス合金はアモルファス形成能が高いためにいずれの組成においてもX線回折測定の結果、ブロードなハローピークのみが観察され、均一なアモルファス単相である。

また、図1に示すようにDTA及びDSC測定において金属ガラスの特徴である明瞭なガラス遷移と過冷却領域を示し、ガラス遷移温度T_gと結晶化開始温度T_xはPt=20においてそれぞれで375、444 であり $\Delta T_x = 69$ (= T_x-T_g)と広い過冷却液体領域を有している。Pt添加によりガラス遷移温度、結晶化温度及び融点T_mは高温側に移行する傾向にありPt=20で最大の ΔT_x を示した。図2に示すようにPt量が25%以上になると2段の結晶化ピークが生じ ΔT_x は結果的に小さくなった。

この領域の広さは過冷却液体の安定性に対応し、ガラス化の容易さの目安でもある。 ΔT_x が大きな値を示すことは、原子の拡散が容易となり、内部平衡状態にある過冷却液体状態になっても結晶相の核発生成長が起こり難い原子配列状態にあることを意味している。大きな ΔT_x を示す過冷却液体領域では粘性が大きく低下し、大きな粘性流動が現れることが確認されている。⁴⁾

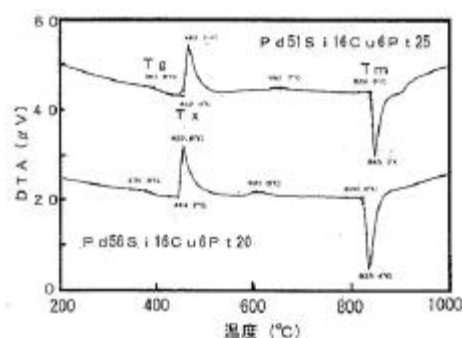


図1 Pd76-XSi₁₈Cu₆Pt_Xの熱反応挙動

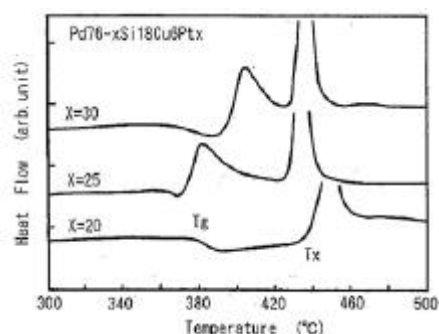


図2 Pd76-XSi₁₈Cu₆Pt_Xの ΔT_x の変化

* 材料応用部

3.2 機械的特性

Pd₅₆Si₁₈Cu₆Pt₂₀金属ガラス合金の引張強度とマイクロビッカース硬さの値は引張強度：900MPa，HMV：470程度と結晶金属のPd合金に比較し高い強度であり，これはアモルファス化により強化しているためと思われる。この値は過冷却液体領域での加工後も変化は見られない。このことはこの温度領域においての加工後にもアモルファス合金の特性を損なっていないことを意味している。また，この強度を有していれば電解電極として十分な強度であり，さらに板厚を薄く（0.3mm程度）することが可能であると思われる。

Pt量が多くなる場合においてやや硬度が高くなる傾向が見られたが強度に大きな差は見られなかった。また，薄帯の180°密着曲げ試験においても破損することなく靱性も高い。

3.3 過冷却液体領域での加工特性

図3にPd₅₆Si₁₈Cu₆Pt₂₀金属ガラス合金の過冷却液体領域での変形挙動を示す。ガラス遷移温度以上の過冷却液体領域温度で急激な伸びを示し，この領域では明らかに粘性が低下していることがわかる。

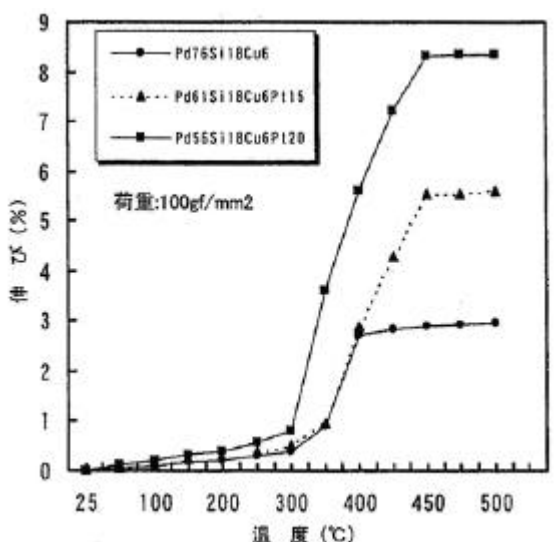


図3 Pd基金属ガラスの変形挙動

伸びの大きさはPt添加量と共に大きくなった。これはPtを添加する事で過冷却液体領域 ΔT_x が拡大するために結果的に伸びが大きくなっているものである。つまり加熱速度が一定であることから ΔT_x が大きいほどその体域での引張時間が長くなる為である。 ΔT_x の範囲では組成により変形速度に差は見られない。

このような過冷却液体領域での大きな伸びは ΔT_x が大きなLa基，Zr基金属ガラス合金に見られる粘性流動と同じものである。この領域では原子は文字通り液体に近い振る舞いをしニュートン粘性流動を示すことが知られている。この温度域においてはプレス，絞り，ブローイング等の方法で容易に加工することが期待できる。

アモルファス合金は，結晶構造を待たないために，結晶異方性がない等方性，且つ，格子欠陥，粒界，偏析などを含まない均質性を有している。また過冷却液体領域においての大きな粘性流動とこれらの等方的な均質性は従来の結晶金属の成形において問題となる不均一変形と

欠陥の問題を克服することができる。従って微細加工や複雑形状部品への加工において有効な手段と成り得るものである。また，この過冷却液体領域での加工はアモルファス合金の有する優れた特性を損なうことなく，各種形状に加工できることを意味しており電極形状への加工への応用が可能となるとと思われる。図4に電極加工への適用効果例を示す。

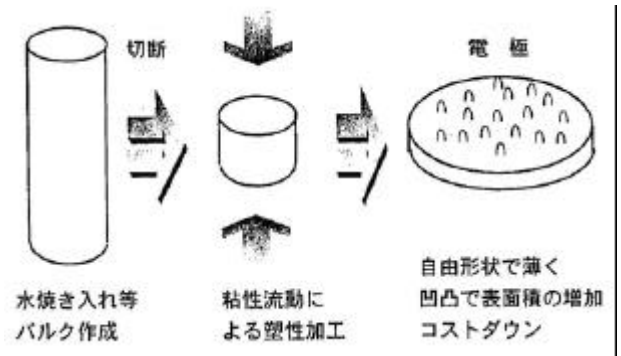


図4 粘性流動利用による電極加工

電極へこの加工を適用することで加工された表面は平滑性，転写性に優れる為，電極表面に微妙な凹凸をつけることで実質的な表面積を大きくすることができ電極の小型化にもつながる。また，鋳型鋳造法での課題となっていた厚さの限界0.5mmよりも薄くでき，且つ，湯まわり不良等による製品歩留まりの改善が期待できるものと思われる。

4. 結 言

金属ガラスの電解電極への応用化を目指し，今年度はPd基金属ガラス合金の組成と過冷却液体領域での加工性を検討した結果，以下に示すことが判明した。

- 1) Pd₇₆-XSi₁₈Cu₆Pt_x合金はPt=20で最大 ΔT_x 69 と広い過冷却液体領域を有しアモルファス形成能に優れた合金である。
- 2) Pd₅₆Si₁₈Cu₆Pt₂₀合金は過冷却液体領域では粘性が低下し超塑性的な挙動を示し塑性加工性に優れる。
- 3) H10年度より2年間のまとめとして金属ガラスによる電解電極について検討した結果，塩素発生用電極として90%以上の電解効率と20倍以上の耐久性を示す金属ガラス合金を開発した。
今後は，粘性流動利用による電極形状への加工等，製造コストの削減を図りながら製品化に向けた技術指導を行っていく予定である。

参考文献

- 1)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)
- 2)斎藤ら：茨城県工業技術センター研究報告，第27号，P2～4(1999)
- 3)特許出願：公開No.特開平9-279317，特開平9-279318
- 4)早乙女ら：第44回塑性加工連合講演会予稿集 p445～448(1993)