

# アモルファス合金の応用に関する研究

斎藤 和哉\* 鴨志田 武\* 高萩 泰\*  
青木 崇広\*\* 井上 明久\*\*\* 木村 久道\*\*\*

## 1. 緒 言

アモルファス合金は非晶質構造をとることから高強度、高耐食や軟磁性などの優れた特徴を持つが、得られる形状は薄帯状、細線、粉末などに限定されていた。

しかし、最近、形状的な制約を打ち破るアモルファス形成能の高い新しいバルク状アモルファス合金（以下金属ガラスという）が開発されたのをきっかけに国内外において様々な応用化研究が進められている。1)

一方、弱酸性中の NaCl溶液などの陽極電解材料として一般的に貴金属であるPtが用いられている。

しかし、Ptは電解効率の低下やその効率の長期的安定性などに問題がある。また、アモルファス合金を利用した電極材料についての報告はあるが、電極としての加工性や表面活性化処理が必要などの問題があった。2)

そこで、本研究では、アモルファス形成能が高く、かつ電極としての電気化学的特性を満足する金属ガラスの開発について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 アモルファス薄帯の作成

実験は作成が容易であること、材料コストが軽減できることを考慮し薄帯状アモルファス合金により特性の検討を行った。以下に作成方法を述べる。

まず目的とする組成になるよう秤量した各元素を Arガス雰囲気中でアーク溶解し、母合金を作成する。次に母合金を石英製のノズルに入れ図1 に示す真壁技研社製の液体急冷装置内にセットした後、Arガス雰囲気中において高周波により加熱し、溶解する。その溶融合金を Arガスによりノズルの先端孔から噴出させ、高速で回転する Cu製の冷却用ロールの表面に接触、凝固しアモルファス化させる。凝固した合金は、ロールの回転方向に沿って飛行し、リボン状の薄帯となる。作成薄帯は幅約 2 mm、厚さ20 μm である。アモルファス組成としては、塩素発生効率の高いと思われる Pd基アモルファス合金に数種類の元素を 5~40 at%添加したアモルファス合金を作成した。



図1 液体急冷装置（単ロール法）

### 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

作成した薄帯が全てアモルファス化するとは限らない。そこで、X線回折装置（XRD）により、作成薄帯の結晶構造を観察し、アモルファス化の確認を行った。アモルファス単相（内部組織がアモルファス相のみで構成）の薄帯では、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）が確認される。

#### 2) 過冷却液体域の測定

金属ガラスの作成には、アモルファス形成能を示す過冷却液体域  $\Delta T_x$ （=結晶化温度 $T_x$ -ガラス転移温度 $T_g$ ）が大きいことが必要となる。アモルファス合金のパイク化の目安として  $\Delta T_x$ 50K以上が必要である。測定にはセイコー電子社製の示差走査熱量計DSC220を使用した。測定は20mgの薄帯をAr中において昇温しつつ結晶化にともなう発熱ピークを検出し、そのピークの開始温度を結晶化温度 $T_x$ とした。また、ガラス遷移温度は吸熱の開始点をもって $T_g$ とした。測定温度は常温から730℃まで行い0.67K/sの昇温速度で測定した。

### 2.3 電気化学的特性の評価試験

#### 1) 塩素発生効率の測定

作成したアモルファ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。試験器には平沼産業(株)製の塩素要求量計CD-20 を使用し、室温においてpH5~6 の2.5MのNaCl溶液中で行った。

#### 2) 塩素発生効率の経時変化の測定

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観察した。

#### 3) アノード分極特性の測定

アモルファス薄帯を室温のpH5~6 の2.5MのNaCl溶液中中で0~2,000mV の範囲でアノード分極し、その電流密度の挙動より耐食性の評価を行った。試験サンプルとして表面積が1cm<sup>2</sup> となるアモルファス電極を作成し北斗電工(株)製の全自動分極測定装置により測定した。

#### 4) 陽極電位の経時変化

電極としての耐食性を評価するために上述のNaCl溶液中において定電流電解（20mA/cm<sup>2</sup>）での陽極電位の経時変化をクロノポテンシオメトリーで測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 基本特性の評価結果

#### 1) アモルファス化の確認

従来のアモルファス合金Pd76Si18Cu6のPdをPtに置換した薄帯のXRD測定結果を図2 に示す。いずれも回折角 $2\theta = 40^\circ$  付近にハローピークが確認され、それらの結晶構造がアモルファス単相で構成されていることが分かる。また、Pd40-xNi10Cu30Pt<sub>x</sub>（x=0~40）についても同様の結果が得られた。

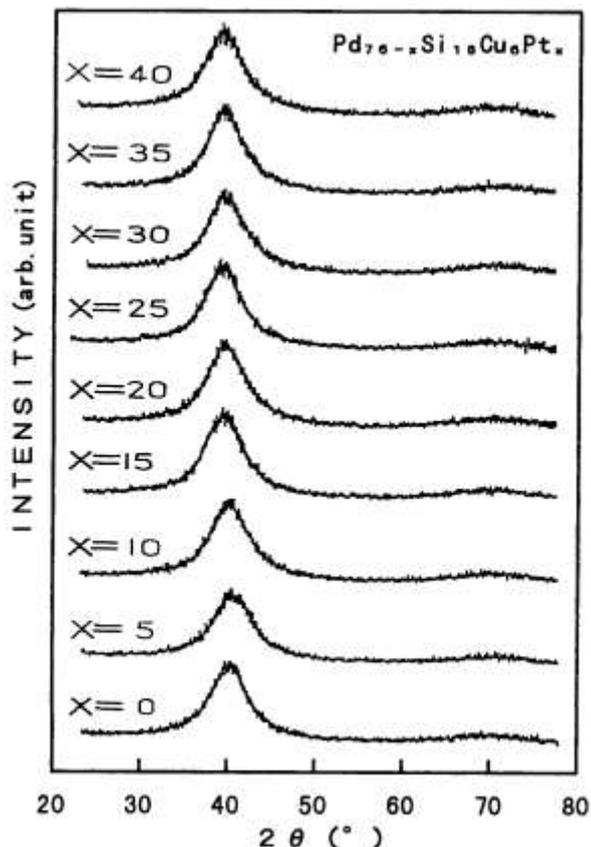


図2 Pd基のXRD結果 (アモルファス)

2) 過冷却液体域の測定

図3 にPd基薄帯のDSC測定結果を示す。

ΔTxはPd56Si18Cu6Pt20が60K、Pd30Ni10Cu30P20Pt10が90Kと双方ともΔTx値が50K以上あり、バルク化が可能であることが確認された。これらのΔTxが上昇した原因としてはNi及びCuを複合添加し、ある割合の時に低融点化し非晶質構造が安定化すること。それに加えて結晶化した際の析出相が複雑になるために結晶化に対する抵抗力が大きくなるためと思われる。このことは結晶化に要する熱エネルギーが大きくなり結晶化温度が高くなることで確認される。また、Ptの他はFe、Co、Ni等の元素を添加したが、アモルファス単相を示す結果は得られたものの、ΔTxは50K以下という結果であった。

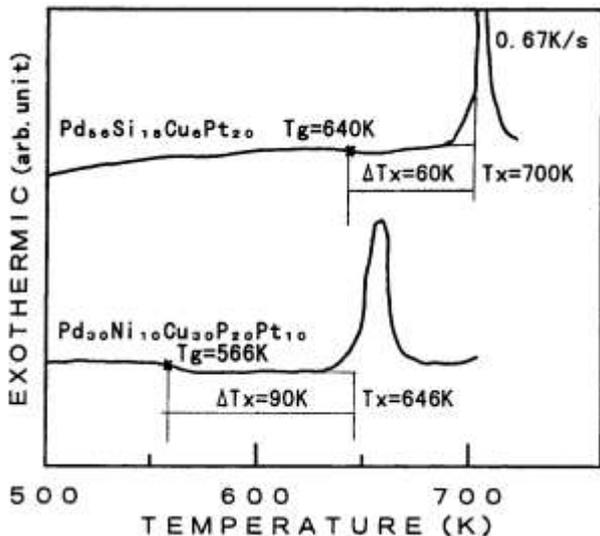


図3 Pd基のDSC結果

3.2 電気化学的特性の評価試験結果

1) 塩素発生効率の測定結果

Pd76-xSi18Cu6PtX (x=0~40) および Pd40-xNi10Cu30P20PtX (x=0~40) の塩素発生効率の測定結果を商用のPtの結果とともに表1 に示す。

組 成	塩素発生効率 (%)
P t	9 0
Pd(76-X)Si18Cu6PtX	
X= 0	7 0 以下
1 0	8 2
2 0	9 0
3 0	9 1
4 0	9 1
Pd(40-X)Ni10Cu30P20PtX	
X= 0	7 0 以下
1 0	9 1
2 0	9 0
3 0	9 0
4 0	7 0 以下

表1 P d 基の塩素発生効率 (室温)

従来のPd76Si18Cu6およびPd40Ni10Cu30P20の塩素発生効率は70%以下と低いのに対し、Pd76-xSi18Cu6PtXではx=20~40で、Pd40-xNi10Cu30P20PtXではx=20~30において商用のPt以上の塩素発生効率を得た。

ここで、特筆すべきなのはPtが活性化処理という前処理を行うことで塩素発生率が得られるのに対し、上述のPd基アモルファス合金は何ら活性化処理を施さなくとも上述の高い塩素発生率が得られたという点である。以上の結果より、Pd基アモルファス合金へのPtの添加は塩素発生効率に大きく影響を及ぼし触媒能を高めることが判明した。Pt添加率10%以下ではその効果は少ない。以後、広いΔTx値を持ちかつ高い塩素発生効率を示したPd56Si18Cu6Pt20およびPd30Ni10Cu30P20Pt10について陽極電解材料としての特性をPtとの比較実験により検討した。

2) 塩素発生効率の経時変化の測定

上述したPd基アモルファス合金の塩素発生効率の経時変化を図4 に示す。通電電流は2mA/cm<sup>2</sup>である。図4 から分かるようにPt の塩素発生効率が20程度程度の測定で90%以下に急激に低下してしまうのに対し、PdNiCuPt合金で約2 倍、PdSiCuPt合金では3 倍以上の測定回数である100回経過後も90%以上の安定した電解効率を示し電極の変色などの変化も見受けられない。このことはアモルファス特有の単一な均質組成構造によりもたらされるものと思われる。

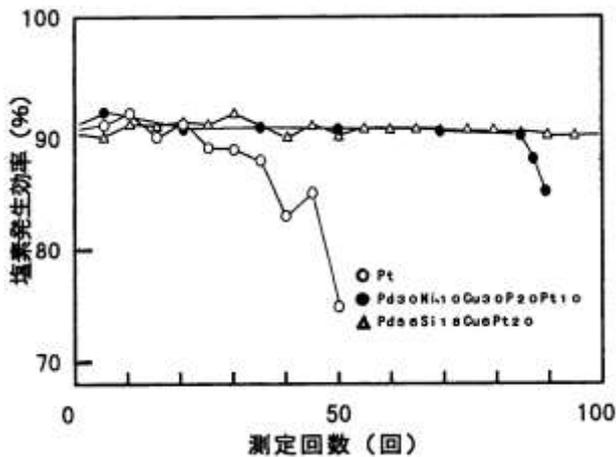


図4 Pd基の塩素発生効率の経時変化

3) アノード分極特性の測定

図5 にPd基およびPtのアノード分極特性測定結果を示す。図中の横軸の1000~1300mVの電位が塩素発生領域である。図より塩素発生電位以前の低電位では $100 \mu A/cm^2$ 前後の低い電流密度で安定しており、合金表面での酸化・溶出がなく耐食性が高いことが伺える。さらに塩素発生電位では塩素の発生に伴う急激な電流密度の上昇が見られ安定した分極特性を示した。

アノード分極測定においてもPtの添加効果が見られた。Ptを添加しない合金では700mV付近で酸化・溶出による電流の上昇が見られるがPt添加により溶出がなくなり低い電流密度を示した。このことはPtの添加により耐食性が著しく向上していることを意味している。

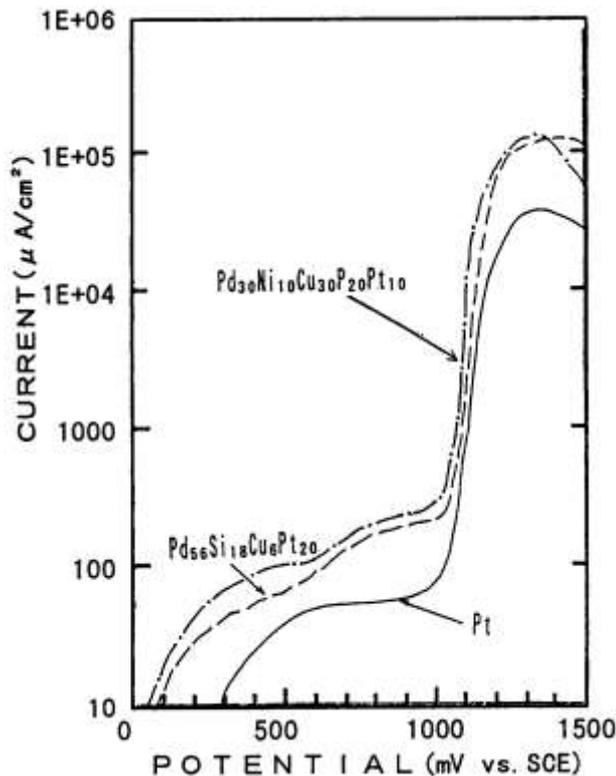


図5 アノード分極特性

4) 陽極電位の経時変化

通電電流を3)の10倍の $20mA/cm^2$ の条件でクロノポテンシオメトリー測定を行ったときの電位の経時変化を図6に示す。図より分かるようにPtは開始電位こそ1230mVと前述の塩素発生電位にあるものの、3分経過後には1700mV以上に達し、塩素ガス発生電位を大きくはずれてしまう。対するPd基合金 (Pt=20) は通電から6時間経過後も安定して塩素発生電位を保ち、合金表面における酸化皮膜の生成が非常に起こりにくく長期的な安定性に優れていることが伺える。

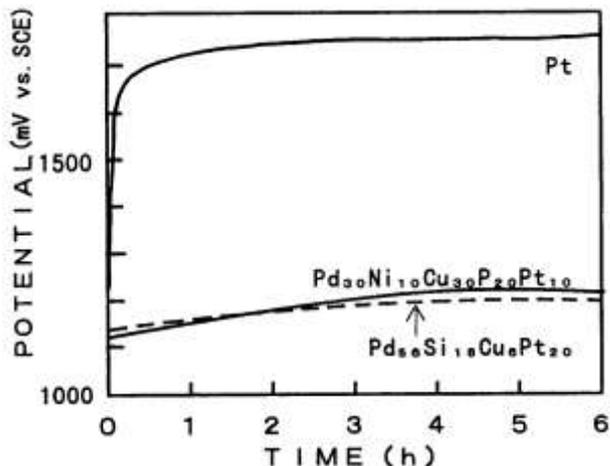


図6 陽極電位の経時変化

4. 結 言

Pd基アモルファス合金について検討した結果、既存にはなかった $\Delta Tx$ 値が50K以上で、しかも安定した塩素発生を示す新たな金属ガラス(Pd基アモルファス合金)の開発に成功した。また、研究の結果以下のようなことが判明した。

- 1) Pd基アモルファス合金のPdをPt元素置換した結果 PdSiCuPt合金で $\Delta Tx=60K$ 、PdNiCuPt合金で $\Delta Tx=90K$ を得た。
  - 2) 弱酸性NaCl溶液中における塩素発生効率およびその安定性を検討した結果、塩素発生効率90%以上が得られるとともに、Ptの2倍以上の優れた安定性が得られた。
  - 3) 弱酸性NaCl溶液中での耐食性を検討した結果、Pt以上の耐食性があることが確認された。
- 以上の結果をもとに今後はバルク状アモルファス合金の作成を行い、より実用化に近い形での評価試験を重ねて行く予定である。

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、Vol162、No6、21~26(1989)
- 2) Kumagai ら：Anodic Characteristics of aLaser-Processed Palladium-Base Amorphous Surface Alloy on a Crystalline Nickel in a Sodium Chloride Solution, Journal of the Electrochemical Society, Vol1133, No9, 1876~1879