

アモルファス合金の応用に関する研究 - 金属ガラスの電気化学的特性 (第2報) -

齋藤 和哉* 鴨志田 武*
高萩 泰* 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アモルファス合金が開発された。¹⁾それらは酸化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。

昨年度、電解効率の長期的安定性などに問題がある電極材料に、耐食性の高いアモルファス合金を適用すべく検討を加えた。その結果、アモルファス形成能が高く、かつ安定した塩素発生を示す新たなPd基アモルファス合金の開発に成功した。^{2), 3)}

今年度は電極への適用化試験に進むべく、開発合金のバルク化について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 バルク状アモルファス合金の作製

まず目的とする組成になるよう秤量した各元素を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で加熱し、溶解する。その溶融合金をノズルの先端孔から鋳型に注入、凝固させアモルファス化させる。この鋳型により直径2mm、長さ40mmの円柱状のバルク試料を作製した。溶解温度および噴射温度は赤外線放射温度計により監視し、実験を行った。

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

作製したバルク材全てがアモルファス構造をとるとは限らない。そこでリガク社製のX線回折装置(XRD)により、その原子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。測定はバルク表面およびその断面について行った。

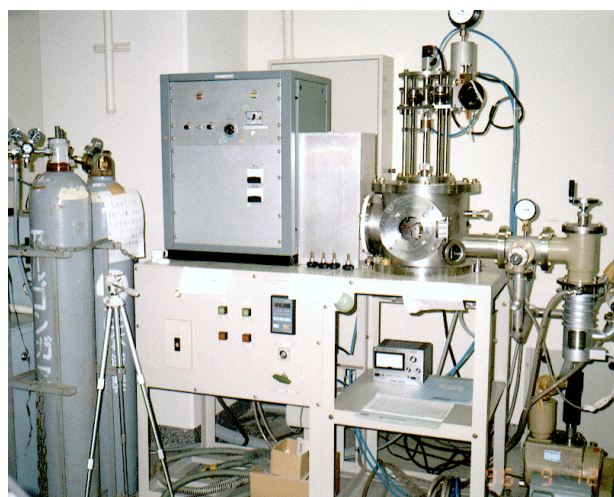


図1 液体急冷装置

(2) 過冷却液体域の測定

バルク状アモルファス合金の作製には、アモルファス形成能を示す過冷却液体域 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。経験値として、バルク状アモルファス合金の作製には50K以上の T_x が必要といわれている。

測定装置にはセイコー電子工業社製の示差走査熱量計DSC220Uを使用した。測定は10mgのバルク碎片をAr雰囲気中において昇温、結晶化にともなう発熱ピークを検出し、発熱の開始温度を結晶化温度 T_x とした。また、ガラス転移温度 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750K、試料重量が10mg、昇温速度が0.67K/s、リファレンスにはアルミナを使用した。測定後、同組成の薄帯と T_x 値の比較を行い、アモルファス化の判断基準の一つとした。バルク材がアモルファス構造をとっていれば同組成の薄帯とバルク材の T_x はほぼ一致するはずである。

3. 結果および考察

3.1 バルク状アモルファス合金の作製

バルク状アモルファス合金の作製には石英ノズルの穴径、溶解温度、噴射温度、噴射圧力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。

まず、Ptが無添加のPd76Si18Cu6のバルク化について検討した。ノズル穴径、溶解・噴射温度、噴射圧力についてそれぞれ0.2mm、25、0.2kgf/cm²刻みで実験を繰り返し行ったが、アモルファス単相のバルク材作製が不可能であった。これは T_x が46Kと低く、バルク作製に必要な臨界冷却速度が得られず、一部結晶相が析出したためと思われる。

次にPtの添加により T_x が60Kと大幅に向上したPd56Si18Cu6Pt20およびPd61Si18Cu6Pt15について検討した。これらの合金はアモルファス形成能が高く、条件次第で鋳型鋳造法でも十分な冷却効果が得られ、バルク材の作製が可能であることを確認した。

検討の結果、噴射温度と噴射圧力が冷却効果に大きく影響を及ぼし、噴射温度は溶解温度よりも100K程度低くし、噴射圧力は薄帯作製時の6~7倍が適当であることが判明した。バルク状アモルファス合金表面は金属光沢を示し、強度が高い。電極形状に加工した場合においても、使用に耐える十分な強度を持つものと思われる。

3.2 基本特性の評価結果

(1) アモルファス化の確認

図2にアモルファス相と結晶相が混在するバルク試料のXRD測定結果を示す。回折角 $2\theta = 40^\circ$ 付近のハローピークと共に、結晶化を示す鋭いピークが確認される。これは、噴射圧力が不足していたため、十分な冷却が行われることなくバルク化したためと考えられる。

3.1で論じた条件の絞り込みを行ったPd56Si18Cu6Pt20のバルク表面のXRD測定結果を図3に示す。噴射圧力を高めた結果、薄帯でのXRD結果と同様に結晶ピークが存在せず、作製過程において冷却効果の高いバルク材の表面付近はアモルファス化していることが分かった。ここで 40° 付近にハローピークが現れるのは、合金の主成分であるPdに起因する。

*材料応用部 **平沼産業株

図4に、Pd₅₆Si₁₈Cu₆Pt₂₀の断面について測定した結果を示す。表面の測定結果(図3)とほぼ同様の回折パターンが得られた。以上の結果から、この試料についてはその内部構造を含めた大部分が均一にアモルファス化しているといえる。

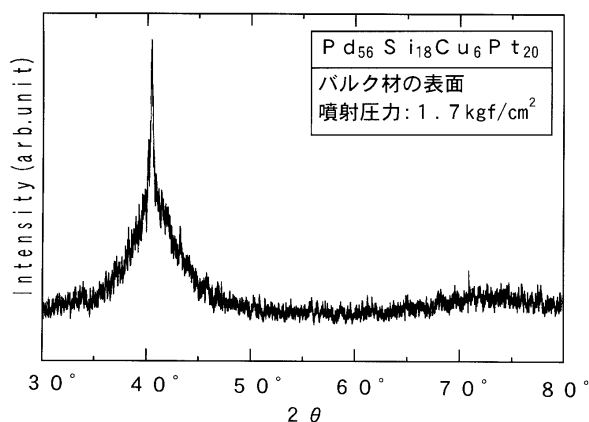


図2 Pd基バルク表面のXRD結果(アモルファス+結晶)

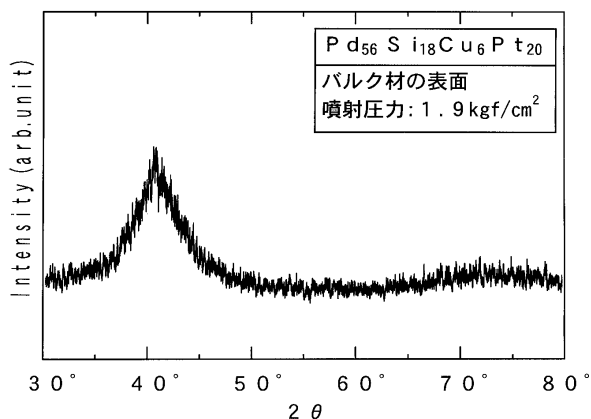


図3 Pd基バルク表面のXRD結果(アモルファス)

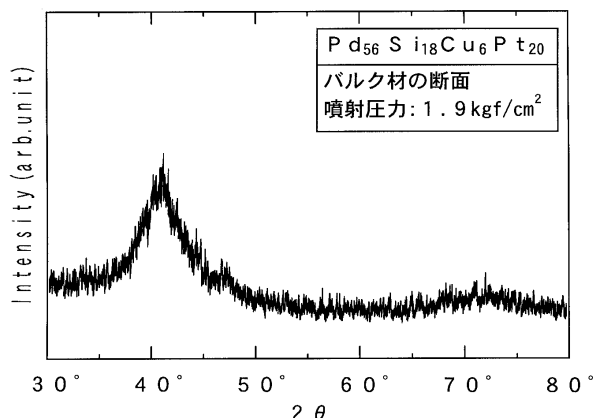


図4 Pd基バルク断面のXRD結果(アモルファス)
(2)過冷却液体域の測定

図5にPd₅₆Si₁₈Cu₆Pt₂₀のバルク材のDSC測定結果を示す。昇温に伴い薄帯と同様に結晶化を示す発熱ピークが確認された。同組成の薄帯に比べピークの大きさは小さく、また曲線が高温側に若干シフトしている。これはサンプル形状の違いによる影響であり、バルク試料の熱の吸収が薄帯に比べ悪いことが原因と思われる。

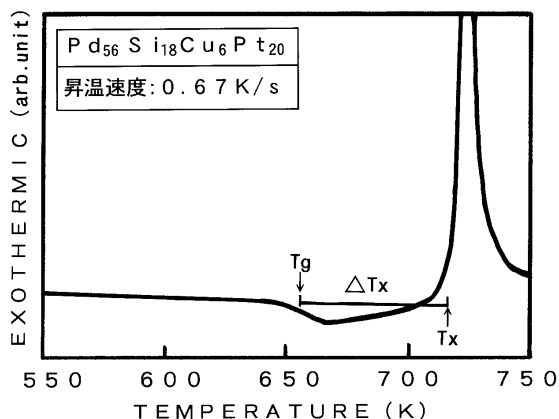


図5 Pd基バルクのDSCパターン(アモルファス)
しかし、表1に示すように同一組成の薄帯とバルク材のTx値には大きな差が見られず、作製したバルク材がアモルファス構造を示すことの裏付けの一つとなった。

表1 Pd基合金のTx値

組成 (at%)	Tx (K)	
	薄帯	バルク
Pd ₆₁ Si ₁₈ Cu ₆ Pt ₁₅	59	61
Pd ₅₆ Si ₁₈ Cu ₆ Pt ₂₀	60	59

4. 結 言

電極への応用化が期待されるPd基バルク状アモルファス合金の作製について検討した結果、以下に示すことが判明した。

- 1) 噴射温度は溶解温度よりも100 K程度低く、噴射圧力は薄帯作製時の6~7倍が適当である。
- 2) Txが60 K程度あれば、直径2 mm、長さ40 mmのバルク状アモルファス合金の作製が可能である。

今後は、電極形状のバルク状アモルファス合金の作製を行い、薄帯状アモルファス合金で得られた優れた電気化学的特性がバルク材でも得られるかを確認し、実用化に向けて評価試験を重ねて行く予定である。

本研究を進めるにあたり、バルク状アモルファス合金の作製や評価に関して助言をいただいた東北大学金属材料研究所の井上明久教授に深く感謝いたします。

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) 茨城県工業技術センター研究報告第24号，5~7
- 3) 特許出願：出願No.特願平08第88424号，特願平08第88425号，特願平08第88426号