

# 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 특성 (第3報) -

斎藤 和哉 鴨志田 武 青木 崇公\*

### 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。それらは酸化ガラスに匹敵する溶解速度を持つことから、金属ガラスと呼ばれ、様々な応用化形が進められている。

平成7年度から電極材の長期安定性など問題のある電極材料に、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、アモルファス析出速度が高く、かつ安定した酸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。<sup>1),2)</sup>

そこで今年度は電極材のバルク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性質がバルク材でも得られるかを検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 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は図1に示すような金型鑄造法で作製した。作製の検討を行ったPd56Si18Cu6Pt20が優れた電極特性を示すことやバルク状アモルファス合金の作製が可能であることは昨年度までの薄帯における実験により確認している。形状は直径17mm、厚さ0.5mmの円板状とした。

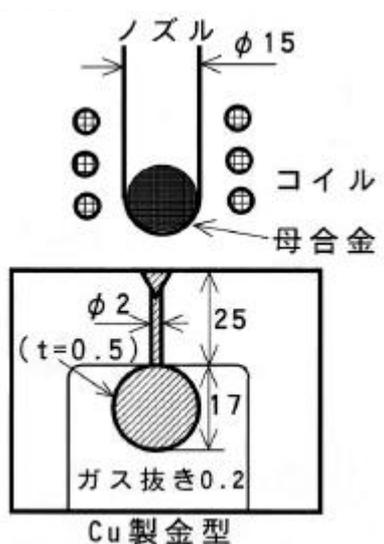


図1 液相急冷法(金型鑄造法)

#### 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)により確認しアモルファス化の確認を行った。

##### (2) 過冷却液相の測定

バルク状アモルファス合金の作製には、50K以上の過冷却液相(Tx) (=結晶化温度Tx - ガラス転移温度Tg)が必要とされている。測定装置には差示熱量計(DSC)を使用した。測定はバルク材を昇温、結晶化することも発熱ピークを検出し、発熱の開始温度をTxとした。

またTgは吸熱の開始温度とした。

測定条件は、升温速度が室温から800K、試料重量が10mg、昇温速度が0.67K/sである。

#### 2.3 電気化学的性質の評価試験

##### (1) アノード分極特性の測定

バルク材を室温のpH5~6の2.5MのNaCl溶液中で0~2000mVの範囲でアノード分極し、その電流密度の挙動より酸素電解特性および耐食性の評価を行った。試料として表面積が1cm<sup>2</sup>となるアモルファス電極を作製し全自動分極測定装置により測定した。

##### (2) 酸素発生効率の測定

酸素発生効率の測定は酸素要求量計を使用し、上述のNaCl溶液中で行った。効率をアンモニア標準液を用い、それに対する発生酸素の消費量より算出した。

##### (3) 酸素発生効率の経時変化の測定

(2)の測定条件において繰り返し測定を行うことによる酸素発生効率の変化を観察した。

### 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

ノズルの孔径、噴射圧力、鋳型のガス抜き形状などを変化させ、最適な作製条件を検討した。その結果、ノズル孔径を大きくすることにより金型への充填率が上がったが、バルク表面が一部結晶化してしまう傾向があった。また、噴射圧力を高めていくと同様の傾向が見られた。

最終的にノズルの孔径は1.5mm、噴射圧力は鋳造時の7~8倍の2.7kgf/cm<sup>2</sup>が適当であり、また金型の電極部分の周囲の厚さ0.2mmのガス抜きを設けることで完全な充填が行えるとともに、バルク表面に結晶化は認めないことが判明した。上記条件で作製したバルク材は金属光沢を示し強度が高い。

#### 3.2 基本特性の評価結果

##### (1) アモルファス化の確認

図2にノズル孔径1.5mm、噴射圧力2.7kgf/cm<sup>2</sup>で作製したバルク材のXRD測定結果を示す。同一条件で作製してもアモルファス単相のもの( )と、一部結晶化するもの( )が見られた。この結晶化を示す鋭いピークはPdSiやPdの析出によるものである。原因として噴射タイミングのずれや噴射時の鋳型位置の微妙なずれにより、十分な鋳が行われることなくバルク化したためと考えられる。

##### (2) 過冷却液相の測定

薄帯の過冷却液相の測定では昇温途中、結晶化を示す鋭い発熱ピークが見られ、またTxは60Kであった。

一方、図3に示したバルク材の測定においては薄帯では見られなかった2段の発熱ピークが確認された。この2段の発熱ピークは完全なアモルファス単相ではないことを意味しており、作製したバルク材に微結晶(微結晶)が含まれていることが考えられる。この影響によりTxは50Kと低下した。

\*材料工学部 \*\*平成産業界

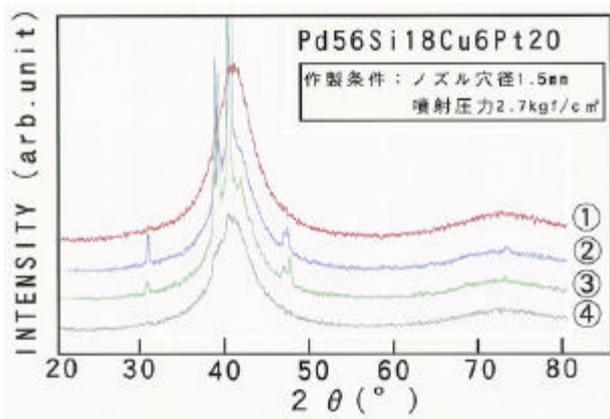


図2 Pd基ハレ材表面のXRD結果

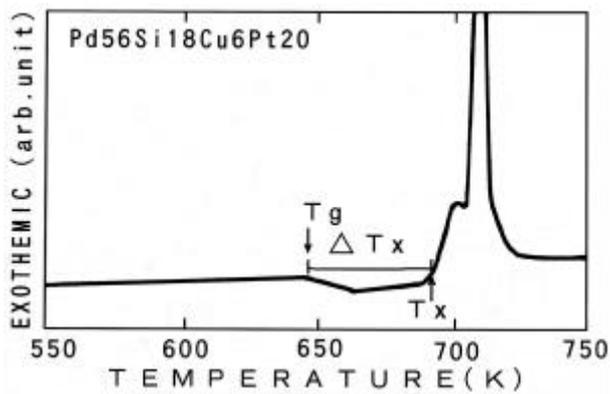


図3 Pd基ハレ材のDSCパターン

### 3.2 電気化学的性質の評価結果

#### (1) アノード分極性の測定

図4にアノード分極性測定結果を示す。図中の横軸の1000~1300mVの電位が塩素発生領域である。アノード分極測定においては表面構造の状態による差が見られた。アモルファス単相試料は、薄帯と同様の塩素発生電位以下の低電位では低電流密度で安定しており、また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性および優れた耐食性を示した。しかし結晶相が混在する試料では、700mV付近で主に結晶相の酸化・溶出が原因と思われる電流の上昇がみられた。

#### (2) 塩素発生効率の測定結果

ハレ材の塩素発生効率は、Ptや薄帯と同様に90%と高効率を得た。また高効率を得るために、Ptは活性反応に必要なのみとし、ハレ材はそのような処理を一切必要としないかった。

#### (3) 塩素発生効率の経時変化の測定

塩素発生効率の経時変化を図5に示す。Ptの塩素発生効率は20回程度の測定で90%以下に低下してしまうことが分かる。それに対して薄帯では200回の測定回数まで高効率を維持した。これはアモルファス特有の単一均質組成によるものと思われる。

さらにハレ材(アモルファス単相の試料: , ; 一部結晶化した試料: , )に至っては、その構造による差が見られず、500回経過後も90%以上の安定した効率を示し、電極の変色などの変化も見受けられなかった。その理由としては、先述したアモルファス特有の単一均質組成に加え、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。

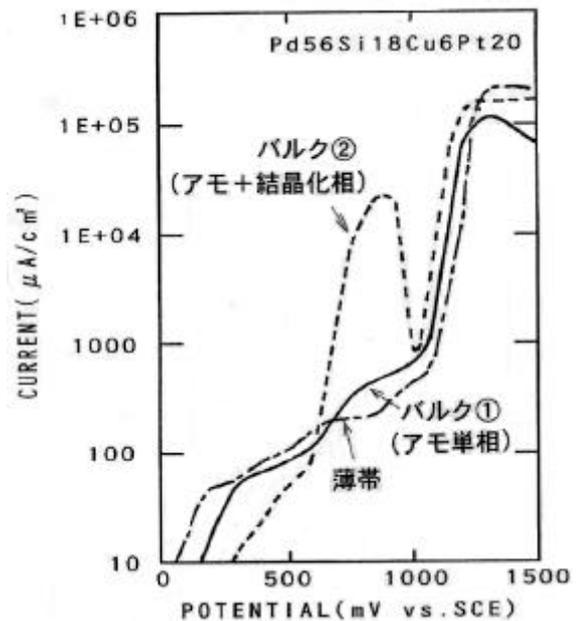


図4 Pd合金のアノード分極特性

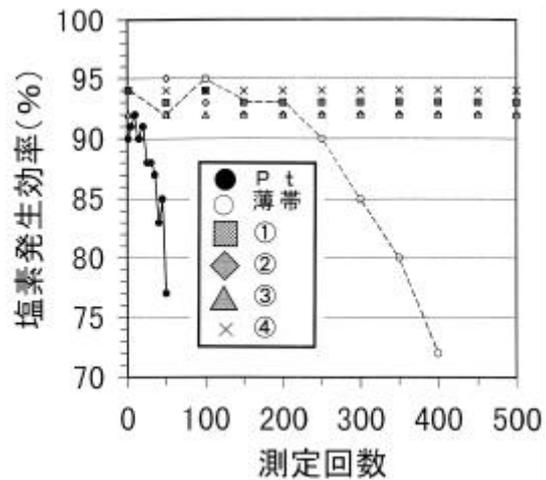


図5 PtおよびPd合金の塩素発生効率の経時変化

### 4 結 言

電極への応用が期待されるPd基アモルファス合金Pd56Si18Cu6Pt20のハレ材作製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。

- 1) 金属錆除去により、ノズル穴径1.5mm、噴射圧力 2.7kgf/cm<sup>2</sup>という条件下で、直径17mm、厚さ0.5mmの円板形状のハレ状アモルファス合金の作製が可能である。
- 2) 室温における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。
- 3) ハレ材においては、薄帯の2倍以上の測定回数後も高い塩素発生効率を維持し、一部結晶相を含んでもアモルファス単相と同等の耐食性を示した。

今後七製品化を目指し研究を進めていく予定である。

### 参考文献

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告第25号, 13~14
- 2) 特許出願: 公開No.特開平9-279317, 特開平9-279318, 特開平9-279380