

化学的デアロイングによる超微細多孔質 非平衡機能性金属材料の開発



山内 勇*

Production of non-equilibrium metallic material with ultra-fine pores by chemical de-alloying process

Key Words : Chemical Dealloying, Non-equilibrium, Ultra-Fine Pore

1. はじめに

金属材料はアモルファスで代表されるように非平衡状態において特異な性質を示すことが多く、機能性材料として期待される。非平衡状態を得る方法として、熔融金属の急冷凝固、スパッタリング、メカニカルアロイングなど数多くの方法が現在試みられている。これらの方法では混合と拡散によって物理的に(正の)合金化を制御して非平衡状態を表現している。

一方、著者らはラネー触媒¹⁾を作る過程が相変態であり、これが従来の発想とは異なる化学的な合金化による非平衡相生成の方法となり得る点に着目した。(この方法を化学的な負の合金化という意味でケミカルデアロイングと呼ぶことにする。)本稿ではこの概念と超微細で多孔質な非平衡構造の例および機能性としての触媒活性と磁気的な性質について紹介する。

2. ケミカルデアロイングの概念

デアロイング前後の結晶格子の変化をラネー銅²⁾を例として図1に示す。(a)の平衡相であ

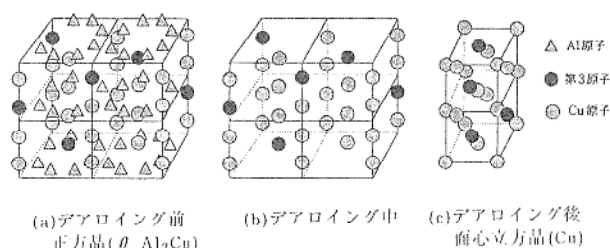


図1 デアロイングによる結晶格子の変化
(ラネー銅の場合)

る θ - Al_2Cu の正方晶格子から(b)の過程を経て、最終的に(c)のように平衡相Cuの面心立方格子に再配列する。すなわち、これは組成の変化に伴う相変態の一種であると考えることが出来る。

一般的な相変態では温度を外部から変化させ、組成変化は、温度変化に従属したものである。これに対して、拡散対やメカニカルアロイングなどでは組成軸上での相平衡(相変態)を取り扱っている。デアロイングは後者に属すると言えよう。デアロイングにおいても通常の場合と同様に相変態の核生成と成長をどのように考えるかによって相変態が抑制されて、非平衡状態が出現したり、微細化が起こったりする可能性が考えられる。熱力学的にはいずれの場合もヒエラルキーの高い状態を達成していることには変わりはない。

例えば、焼入れは高温の状態を低温まで持ち越してくるのであるがこのためには原子の移動を抑制するために急速に温度を下げる事が行われる。デアロイングの場合でも残留原子が再配列しないようにデアロイングすれば図1(b)に示すような非平衡状態が達成される可能性が

* Isamu YAMAUCHI
1944年1月8日生
1969年大阪大学大学院・工学研究科・冶金学専攻修士課程修了
現在、大阪大学大学院工学研究科マテリアル工学専攻、助教授、工学博士、結晶成長工学
TEL 06-879-7524
FAX 06-879-7536
E-Mail yamauchi@mat.eng.osaka-u.ac.jp



ある。言い換えると再配列過程をコントロールする事が重要な点になってくる。

この再配列過程は十分には解明されていない。通常の拡散に比べてAl原子が抜けた後の多数の原子空孔の存在によって拡散が加速され、原子の易動度の低い常温付近でも相変態が起こり得る点にも興味を持たれる。

また、図2に記すようにデアロイング前後で形状がほとんど変わらず見かけの体積がほぼ同じで、材料の真密度が大きく増加することから、変態後の材料にはミクロポアが多く含まれたいわゆるスケルトン状(多孔質)構造となる。Cu原子の易動度を下げたり、Cu相の核になるような第3元素を添加すればより微細なスケルトンとなり、比表面積の増加につながると考えられる。また、第3元素の添加量によっては再配列段階でCuと結合し、最終的には別の結晶格子になる可能性もある。さらに、適当な合金系

を選べば、安定相のスケルトン構造以外に種々の非平衡な状態を作り得ると考えられる。

3. デアロイングの方法

種々の方法が考えられるが、著者らは両性金属であるアルミニウム原子をアルカリ溶液に抽出する事によって行っている²⁾。ただし、前駆体に電位をかけることによって、特定の原子種のみをデアロイングすることも可能と考えられるので、両性金属であるAlやアルカリ溶液である必要は必ずしもないと思われる。

4. 前駆体として必要条件

デアロイング前の合金(前駆体)としては単相化つまり均一固溶体あるいは金属間化合物であることが望ましい。従来の溶解鋳造法では合金元素の添加量によっては凝固時に多相の平衡相に分離することが多い。第3元素を添加した過去の研究の多くが添加量の限界を示している理由の一つはこの点にある。従って、過飽和な固溶体を得易い急速凝固あるいはメカニカルアロイングで前駆体を作成する方が望ましい。これらの最近開発されたプロセスとデアロイングプロセスを組み合わせることによって広い組成範囲で材料を考えることが可能になり、新材料の開発の夢が広がることにつながると言えよう。

5. デアロイング法を適用した例

5.1 触媒活性

従来から広く使われているラネー銅にPdを添加した場合を例に挙げる³⁾。通常の凝固では θ 相に固溶するPdは0.1at%以下であるが、急速凝固プロセスを使えばPdは最大約1.5at%まで θ 相に固溶する。この試料をデアロイングすると、生成相はPd添加にかかわらず平衡相のCu相であった。しかし、電子顕微鏡観察によると、Pdを添加することにより、そのスケルトン状粒子は10nm程度まで微細化していた。また、比表面積も $10\text{m}^2/\text{g}$ から $30\text{m}^2/\text{g}$ まで上昇し、アクリルニトリルからアクリルアミドへの反応における活性も50~90%近く向上した。急速凝固よりさらに固溶度を大きくできるメカニカルアロイングによって前駆体を

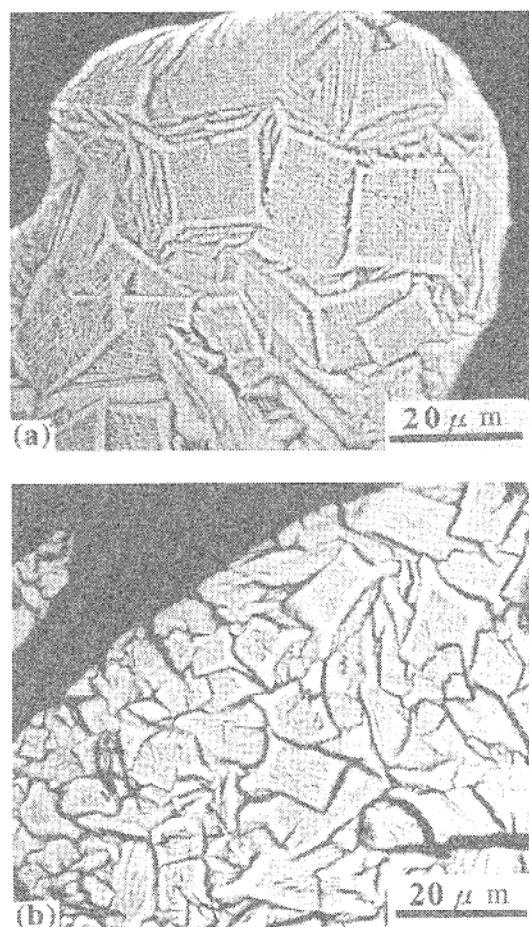


図2 急速凝固 Al_2Cu 粉末合金のデアロイング後の形態変化
(a) デアロイング前 (b) デアロイング後

作成し、メタノールの分解反応などに対する触媒活性を現在調べている。

5.2 磁気特性

例えば、常温ではほとんど固溶しない Co-Cu 系合金は巨大磁気抵抗を持つ材料として注目されている。しかし、急冷凝固法でも巨大磁気抵抗を示すような微細な粒状組織を得ることは容易ではない。著者らは Al-Co-Cu 系の単相合金を出発材料とし、Al のデアロイングとその後の熱処理で Cu の地に超微細な Co が分散した組織の形成について検討した例を示そう。

(1) MA 材の構造とリーチングによる変化

MA 材の X 線回折パターンは単相の極めてブロードな体心立方格子であった。しかし、急速凝固材では 2 種類の非平衡相が徐冷材では 4 つの平衡相が認められ、MA が過飽和固溶体形成に極めて効果的であった。

MA した単相試料のデアロイングによって、ブロードな体心立方格子からブロードな面心立方格子が形成され、この回折位置は Co と Cu の面心立方格子の回折位置の中間であった。これは Co と Cu の過飽和固溶体の形成を強く示唆していると推定された。また、デアロイングされた状態の透過電子顕微鏡観察では 10 ~ 20 nm 程度の単相の粒子から構成されているのが認められた。さらに、この試料を熱処理したとき、熱処理温度が上昇するにつれて、Co と Cu のそれぞれの相に分離し、1073 K では 1800 s では相分離がほぼ終了し、シャープな 2 つの面心立方格子の回折パターンを示すようになった。

(2) デアロイングによる磁気変化

VSM によって飽和磁化の温度依存性を測定した結果を図 3 に示す。これらは、 $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ 組成の MA 材をデアロイングしたものおよび Co-Cu の 2 元系合金を急速凝固と MA (48 時間) したものである。いずれも、加熱段階では磁化の強さは温度と共に徐々に減少した後、Co 相の析出あるいは成長に伴って上昇する。冷却段階では温度の効果と共に徐々に飽和磁化が上昇し、キュリー・ヴァイス則に従っているように見える。これらの結果では、MA してリーチングしたものが最も加熱、冷却サイクル後の室温における磁化の強さの変化が最も大きく、

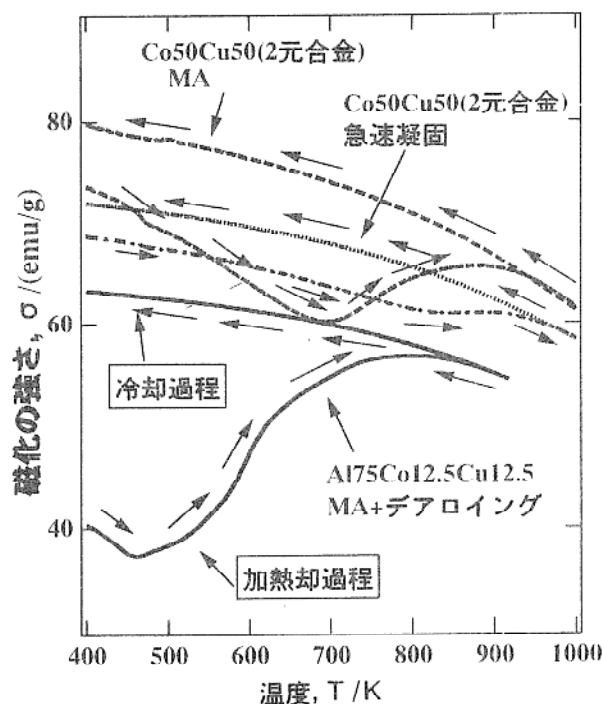


図3 Co-Cu の磁化の強さの温度依存性とデアロイングの効果

非平衡度が大きいものと思われる。これらの磁気抵抗を今後測定する予定である。また、同様な系として Co-Ag 系が挙げられる。この場合には MA では十分に固溶せず必ずしも大きな磁気抵抗が得られていないので、本法のような方法も興味がある。

6. おわりに

デアロイングに伴う構造の変化を相変態として捉えた研究はほとんどない。本方法は従来の元素を加える“正”の合金化法に対して元素を減らす“負”の合金化法とも言うことが出来る。著者らは前駆体の組織を種々の方法で制御した上で、処理することによって優れた機能を持った非平衡超微細材料が経済的に作成されると期待している。

文 献

- 1) 久保松照夫, 小松信一郎: ラネー触媒, 共立出版(1971)
- 2) 大中逸雄, 山内 勇, 板屋光彦: 日本金属学会誌, 56(1992), 973
- 3) 山内 勇, 大中逸雄, 大橋勇二: 日本金属学会誌, 57(1993), 1064