

氏名	つだまさし 津田雅史
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	金属溶湯中の脱成分反応による金属多孔質体の形成機構と形態制御
論文審査委員	主査 東北大学教授 加藤 秀実 東北大学教授 今野 豊彦 東北大学教授 千葉 晶彦 東北大学教授 成島 尚之

## 論文内容要約

### 第1章

近年、エネルギー問題への意識の高まりから、電池や触媒などの研究が盛んである。これらの応用分野では、表面で化学反応が起こるため、製品のサイズを小さくしつつ反応効率を高めるためには、材料の比表面積をより大きくする必要がある。ナノレベルの微細構造が要求される場合、例えば、焼結法ではナノ粒子を作製し、この粒子を粗大化が生じないような条件のもとで焼結するという技術的な問題があるため、微細構造の形成は困難である。しかし、水溶液脱成分法では自己組織化により数ナノからミクロンオーダーの多孔質構造が形成するため、比較的容易に微細構造を得ることができる。しかし、水溶液脱成分法では、腐食を起源とするために、その適用範囲は貴金属に限られる。水溶液の代わりに金属溶湯を用いた金属溶湯脱成分法により、従来法では作製できなかった種々の多孔質金属を作製できることが報告されている。本方法は、物質の混合・分離を表す混合熱を指標とする。しかし、その多孔質の形成機構に関する基礎研究は未だ不十分である。多孔質形成機構は、前駆合金中から溶湯中へと特定元素の溶出が起こる脱成分過程とリガメントと呼ばれる金属部分の粗大化が起こるリガメント粗大化過程に分類することができる。そこで、本研究では、Fe-Cr-Ni 固溶体合金および Ti-Cu 金属間化合物合金を例として、それぞれ Fe-Cr 合金および Ti の多孔質体が形成する機構について系統的に調査を行った。また、前駆合金の種類（固溶体系、金属間化合物系）が脱成分反応に与える影響を調査した。さらに、得られた知見に基づき多孔質金属の構造制御方法を確立した。以上、三点が本研究の目的である。

### 第2章

アーク溶解法にて母合金を作製し、目的に応じて二種類の形状の前駆合金とした。つまり、脱成分過程の調査には、溶湯の浸透深さや形成される相を観察するために厚みのあるバルク材を用いた。一方、リガメント粗大化過程を調査するためには、脱成分過程を無視できるように薄いリボン材を使用した。これらの前駆合金を種々の温度・時間にて溶湯中に浸漬した。得られた試料は凝固した溶湯成分が付着しているため、これを酸処理にて取り除き、多孔質金属を得た。

### 第3章

固溶体における脱成分反応を調査するために Fe-Cr-Ni 前駆合金を Mg 溶湯中に浸漬し多孔質 Fe-Cr を作製した。

Fig. 1 に示すように、部分的に脱成分処理を施した試料の断面を観察したところ、反応層は 1 つだけ形成され、その層内では Fe, Ni 濃度は連続的に変化した。

前駆合金中の Ni 濃度を変化させ、脱成分法が適用可能な Ni 濃度のしきい値を調査した。その結果、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{100-x}\text{Ni}_x$  前駆合金では  $20 \leq x \leq 75$  において脱成分法が適用可能であることがわかった。これは、パーコレーション理論から理解できる。前駆合金中の Ni が少ない場合、Ni 原子同士が繋がらず Ni の溶出経路が確保できない。 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{Ni}_{20}$  は fcc 構造であるため、Ni 濃度

の下限值はパーコレーション理論における fcc 構造のしきい値 (19.8 at.%) と同程度になった。一方、前駆合金中の Fe-Cr 量が少ないと多孔質構造を形成できず溶湯中に脱離すると考えられる。 $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$  は bcc 構造であるため、Fe-Cr 濃度のしきい値はパーコレーション理論における bcc 構造のしきい値 (25.6 at.%) と同程度となり、したがって、Ni 濃度の上限値は 75 at.% となった。また、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{30}\text{Ni}_{70}$  前駆合金および  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{50}\text{Ni}_{50}$  前駆合金を用いて脱成分過程の律速段階を調査したところ、比表面積あたりの溶出元素が多い場合は Mg 溶湯中での溶出した Ni の拡散が律速段階となった。一方、比表面積溶出元素が少ない場合は Mg 溶湯への Ni の選択的な溶出が律速段階となった。リガメントの粗大化は、Fe 原子あるいは Cr 原子の多孔質表面と溶湯間の界面拡散によって進行する。

溶出原子と溶湯間の混合熱に着目し、前駆合金中の Ni を Mg と正の混合熱を有する Co に置き換えた Fe-Cr-Co 前駆合金を Mg 溶湯中に浸漬したところ、Ni と比べて脱成分反応が起こりづらく、残留 Co が多い多孔質構造を形成した。これは溶液中の溶質飽和濃度と溶質濃度の差が、脱成分反応の速度を決める因子の 1 つであるためだと考えられる。

既存の商用 Fe-Cr-Ni 合金に本方法を適用した結果、適した組成であれば脱成分反応が起こり、多孔質体を得ることができることがわかった。したがって、実用化を考えた時、これらの材料を用いればコスト面で有利であると考えられる。

## 第 4 章

金属間化合物における脱成分反応を調査するために Ti-Cu 前駆合金を Mg 溶湯中に浸漬し多孔質 hcp-Ti を作製した。Fig. 2 に示すように、部分的に脱成分処理を施した試料の断面を観察したところ、いくつかの相 (hcp-Ti,  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ , TiCu) から形成されており、反応層中の Ti, Cu 濃度は階段状に変化した。

$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$  前駆合金において、脱成分過程における Mg 溶湯中での Cu の拡散が律速段階となった。しかし、その

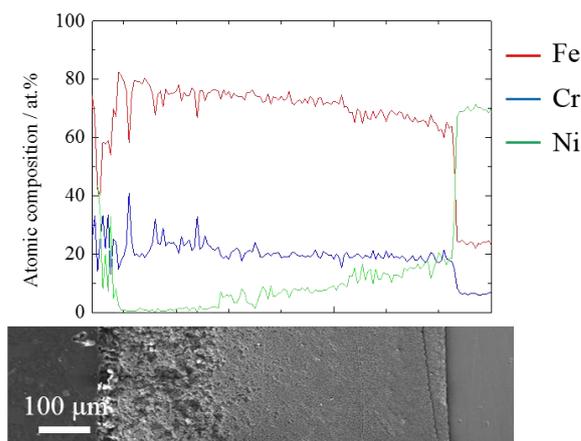


Fig. 1:  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{30}\text{Ni}_{70}$  前駆合金を 1043 K の Mg 溶湯へ 600 s 浸漬した後の EPMA 線分析結果

活性化エネルギーは一般的な液体金属中での拡散と比べて大きくなった。これは、多孔質層内が迷路状であるため、溶出経路が複雑となり見かけの速度が減少したためだと考えられる。また、リガメント粗大化は多孔質 Fe-Cr と同様に多孔質表面と溶湯界面の拡散によって進行する。

前駆合金を構成する金属間の混合熱に着目し、前駆合金中の Cu を Ti と親和性の高い Al に置き換えた Ti-Al 前駆合金を Mg 溶湯中に浸漬したところ、Cu に比べて脱成分反応が起こりづらく、本実験範囲においては  $\text{Ti}_3\text{Al}$  金属間化合物相の多孔質構造を形成した。これは前駆合金を構成する金属間の混合熱も脱成分反応の速度を決める因子であることを示唆する。

## 第5章

本章は、得られた知見を基に多孔質構造の制御を試みた。第3章および第4章から、リガメント粗大化には表面拡散が重要な役割を担うことが見出された。したがって、表面拡散を制御できれば、リガメントを制御できると考えられる。本研究では微量の元素を添加することで拡散を制御することにした。表面拡散の活性化エネルギーは元素の融点に比例することが報告されている。そこで、元素の融点に着目して添加元素を選択した。

$\text{Fe}_{24}\text{Cr}_6\text{Ni}_{70}$  前駆合金の Cr の一部を V, Mo, Ti に置き換えた  $\text{Fe}_{24}\text{Cr}_5\text{V}_1\text{Ni}_{70}$  前駆合金、 $\text{Fe}_{24}\text{Cr}_5\text{Mo}_1\text{Ni}_{70}$  前駆合金、 $\text{Fe}_{24}\text{Cr}_3\text{Ti}_1\text{Ni}_{70}$  前駆合金を Mg 溶湯へ浸漬したところ、Fig. 3 に示すように、多孔質 Fe-Cr-V、多孔質 Fe-Cr-Mo、多孔質 Fe-Cr-Ti がそれぞれ得られた。多孔質 Fe-Cr-Ti および多孔質 Fe-Cr-Mo では粗大な粒子と微細な粒子からなる不均一な多孔質構造を有しており、脱成分反応にしたがい、Ni の溶出と共に Ti あるいは Mo の濃度が上昇し、固溶度の限界を超えたため、このような複相に分離した組織になったと考えられる。一方、多孔質 Fe-Cr-V は均一な多孔質構造を有していた。多孔質 Fe-Cr-V のリガメント粗大化の活性化エネルギーを調査したところ、V 添加により活性化エネルギーが増加し界面拡散が抑制されたため、微細なリガメントになったと考えられる。

$\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$  前駆合金において、同素変態効果および融点の観点から Ti の一部を置き換えて、 $\text{Ti}_{29}\text{M}_1\text{Ni}_{70}$  前駆合金 (M

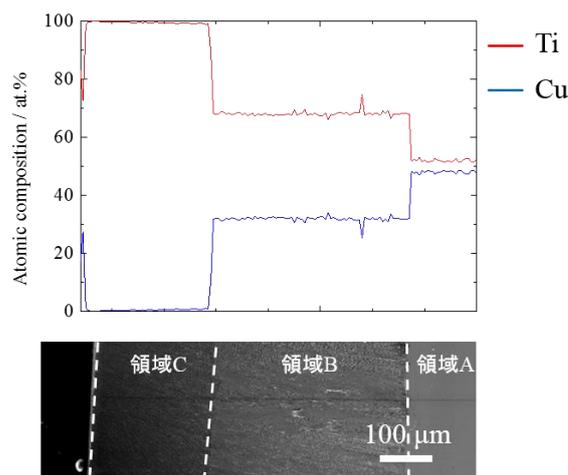


Fig. 2:  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$  前駆合金を 1013 K の Mg 溶湯へ 180 s 浸漬した後の EPMA 線分析結果

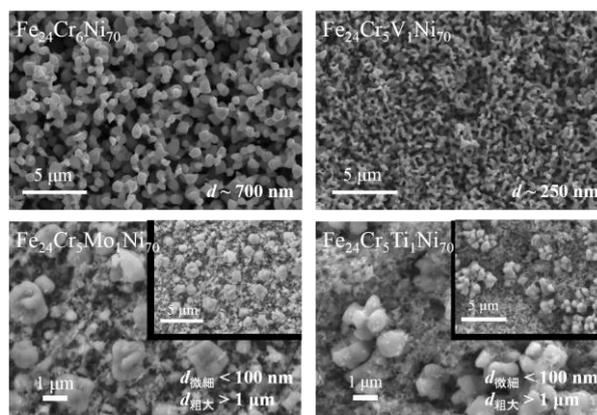


Fig. 3:  $\text{Fe}_{24}\text{Cr}_6\text{Ni}_{70}$  および  $\text{Fe}_{24}\text{Cr}_5\text{M}_1\text{Ni}_{70}$  (M = V, Mo, Ti) 前駆合金を 943 K の Mg 溶湯へ 30 s 浸漬し、得られた Fe-Cr 系多孔質金属

=Al, V, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo)として、Mg 溶湯中に浸漬して多孔質 Ti-M を作製した。その結果、Ti よりも添加元素の方が高融点の場合は、添加元素の表面拡散が Ti 原子の表面拡散より鈍いため、これがリガメントの粗大化に必要な表面物移動の律速段階になると考えられる。本実験において最も融点が高い Mo の添加により、最も微細なリガメントサイズを有する多孔質 Ti が得られた。一方、Ti よりも融点が高い元素では、添加元素の表面拡散が Ti 原子の表面拡散より速くなり、Ti 原子の表面拡散そのものが律速段階となるため、リガメントサイズはほとんど変化しなかった。

## 第6章

本章は本論文の総括である。