

卑・半金属およびそれらの合金による オープンセル型ポーラス材料の開発

加藤 秀実¹⁾ 和田 武²⁾ 津田 雅史^{**}

1. はじめに

多数の気孔を有する材料はポーラス(多孔質)材料と呼ばれ、その気孔や表面積に起因し、緻密材料では得られない高付加価値を有する諸機能を呈する。材質や製造法に依存して形成する気孔サイズ、気孔体積率や気孔同士の境界面の閉鎖形態(オープンセル(開気孔)型かクローズドセル(閉気孔)型)が変化し、目的用途に応じて適切なポーラス材料を選択して使用している。代表的ポーラス材料を挙げ、その形成気孔サイズと実用分野について文献(1)に基づき図1に示した。最も大きい気孔サイズ(数 μm 以上)を有する発泡材料やロータス材料などのポーラス材料は主にその高比強度を利用した構造材料として、また、中程度の気孔サイズ(数十 nm ~数百 μm)のポーラス材料は主に分離・精製用材料として、更に、

最も小さい気孔サイズ(100 nm 以下)のメソ(1 nm ~数十 nm)・ナノポーラス体は主に、その大きな比表面積を利用した触媒、電極、吸着、センサーやナノメカニクス材料に用いられている。ここでは、これらの中から金属を材質としたメソ・ナノポーラス体に注目して以下に記述したい。メソ・ナノポーラス材料は極微細気孔を均質に分散させる必要があるため、その作製には、脱成分・脱合金化(dealloying)、または、リーチング(leaching)現象等と呼ばれる可溶成分の選択的溶出と、これに伴う非可溶残存成分によるポーラス構造の自己組織形成(self-assembly または self-organization)反応を利用して作製されてきた。例えば1920年代に M. Raney は、Ni-Si 合金を水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬することによって、珪素の選択的溶出反応を促し、ポーラス状ニッケルを作製している⁽²⁾。これはラネーニッケルとして油脂類の硬化処理を施す触媒として用いられ⁽³⁾、この後、種々の合金から特定元素を酸やアルカリを用いて選択溶出する脱成分原理によって同様に作製した残存金属ポーラス体がラネー金属と呼ばれるようになり、水素化、アルキル化、アミノ化や脱水素化等の触媒として用いられた⁽³⁾。この方法によって前駆体合金からポーラス金属が形成するためには、

- ①前駆体合金を構成する成分間において、溶出する成分と残存する成分間の溶出速度に大きな差異があり、
 - ②残存する金属成分が溶液中で酸化等の変質を伴わないことが必須となる。よって、残存成分金属として標準水素電極電位の高い白金族や銅族等の貴金属類⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾やこれに近い鉄族元素 Ni⁽²⁾、Co⁽⁹⁾や Fe⁽¹⁰⁾等において、残存成分よりもイオン化傾向の大きい元素を溶出成分金属として選択し、必要に応じて電位を制御するなどして選択溶出反応をサポートすることによりメソ・ナノポーラス体が作製されている。
- 1979年に Forty は、Au-Ag 固溶体を硝酸水溶液に浸漬する

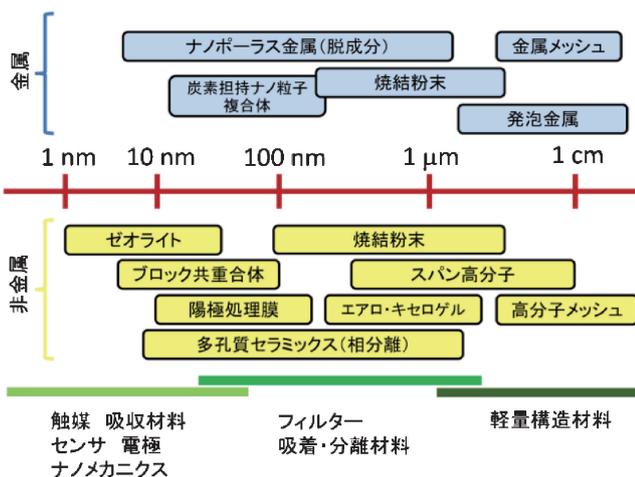


図1 代表的ポーラス材料の典型的気孔サイズと実用分野⁽¹⁾。

* 東北大学金属材料研究所; 1) 准教授 2) 助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学大学院生; 大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻
Development of Open-Cell Porous Metals and Alloys with Base and Half Metal Elements; Hidemi Kato* Takeshi Wada*, Masashi Tsuda** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Department of Material Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: porous metal, dealloying, leaching, bicontinuous structure

2013年 2月 6日受理[doi:10.2320/materia.52.395]

ことによって、10 nm~100 nm 程度のポーラス金を作製するとともに、その形成過程に言及し、Ag の選択溶解と、これに伴う Au の表面拡散がポーラス構造の構築に参与すると指摘した⁽⁴⁾。その後、Erlebacher らはその過程の詳細について kinetic Monte Carlo 法を用いたシミュレーションにより明らかにした(ポーラス金の形成過程や、その粗大化に関するシミュレーション動画が同氏のホームページに公開されており、本過程の理解に役立つ)⁽¹¹⁾。

この水溶液を用いた脱成分法は簡便に実施できる利点を有するが、その原理が選択腐食であるため、これを利用したナノポーラス体の作製は、先に述べたように貴金属を中心とした十数種類の金属系に限られている。周期表中には多数の金属・半金属が群列を成すことを考えれば、その適用範囲が極めて限定され、大多数の金属元素においてナノポーラス金属が得られないことがわかる。このような制約をブレイクスルーするためには、水溶液を脱成分媒体する従来法では限界があり、新しい脱成分機構の開発が必要である。鈴木らは金属酸化物を前駆体としてこれを熔融塩化カルシウム中で還元する方法を見出し、Ta や Nb など卑金属においてポーラス状粉末を作製することに成功している⁽¹²⁾。私達の研究グループでは合金を前駆体として、これを金属浴中で脱成分する新しいナノポーラス金属の作製方法(PCT/JP2010/068761)を考案し、貴金属はもちろんのこと、数々の卑・半金属やこれらを主成分とする合金のナノポーラス化に成功した。現在、脱成分過程に関する基礎研究、および、作製したポーラス体を用いた応用展開に取り組んでいる。ここでは、この新しい脱成分機構について原理、反応設計および作製例について簡単に紹介したい。

2. 金属浴中での脱成分原理

脱成分反応を設計することは、合金中から特定元素を選択溶解する反応を設計することに他ならないが、金属浴中においてはこの溶出がイオン化によらないためにイオン化傾向を反応設計の指標にすることはできない。そこで、“物質の混合・分離”に立ち返って考え直すことにした。今、二つの物質を混合する場合、その自由エネルギーの変化は $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ (混合熱 ΔH_{mix} , 混合エントロピー ΔS_{mix} および絶対温度 T) である。なお、本稿では、以下で単に温度と呼ぶことにする。通常、二つの物質を混合することによってエントロピーが増大する ($\Delta S_{\text{mix}} > 0$) ので、混合熱が負 ($\Delta H_{\text{mix}} < 0$) であれば $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ となって混合反応は(エネルギー的には)自発的に進行する条件となる。一方、混合熱が正 ($\Delta H_{\text{mix}} > 0$) である場合は、自由エネルギー変化の正負はエンタルピー項とエントロピー項の大小を決める温度に依存し、仮に低い温度を適切に制御すれば水と油の関係のように物質の混合反応を避けることができる。今、元素 A および B によって構成される前駆体合金(固体)を、元素 C による金属浴に浸漬し、B 成分のみを選択溶出させ、かつ、A 成分を残留させる脱成分反応を考えると、この反応においても水溶液中での脱成分過程と同様の自己組織形成が再現され

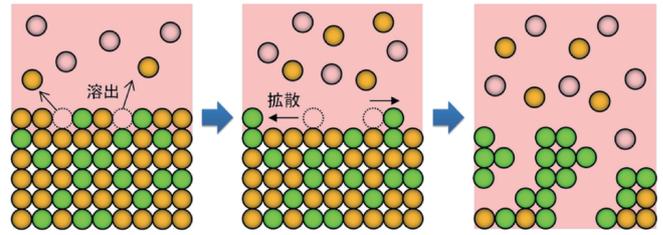


図2 金属浴中での脱成分反応によるポーラス構造の形成過程を示す模式図(黄緑色原子は残存成分 A, 橙色原子は選択溶出成分 B, および、桃色領域は成分 C による金属浴を表し、代表して数個を桃色原子として示した)。

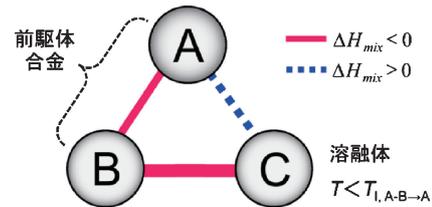


図3 脱成分反応を生じる混合熱の三角関係(A: 残存成分, B: 選択溶出成分, C: 浴成分)。

るならば、図2に示すような、B成分原子(橙色)の溶出に伴うA成分原子(黄緑色)の表面拡散を経て、C成分(桃色)浴中でのA成分のポーラス構造形成が期待できる。A-B成分間相互作用や温度の影響があるため必要十分な条件とはならないが、溶出成分Bと浴成分C間の混合熱は負であって、残存成分Aと浴成分C間の混合熱が正となる成分を選び浴温度を適切に調節すれば、これに浸漬したA-B合金からB成分のみが選択溶出してA成分が残存する反応を冶金学的に設計できると考えた。A-B成分間は混和して前駆体合金を形成することからこれらの混合熱は負であるため、結局、脱成分反応を引き起こす成分A, BおよびC間には図3に示すような“混合熱の三角関係”が成り立たなければならない。混合熱は一般的には温度および組成の一次および多次関数で表現されるため、本来はこれらを考慮して厳密に導出すべき値である。しかし、周期表中にある多数の元素からA-B-Cの組み合わせを検討する作業においては、より簡便に候補となり得る元素を選定したいところである。各元素間の混合熱は、遷移金属同士または遷移金属と半金属の組合せなら文献(13)中の表から Miedema モデルを用いて算出された近似値を直接得ることができる。それ以外の元素の組合せではこの Miedema モデルを用いて算出しなければならないが、竹内らが金属ガラス合金設計の指標となる二元系元素間混合熱を簡便に把握するためにその近似計算値を表にまとめている⁽¹⁴⁾。ここでは、この混合熱表中の値を指標として候補を絞り込み、更に、A-B および B-C 成分が混和し、かつ、A-C 成分が実際に分離し得ることをそれぞれの平衡状態図によって確かめる設計方針とした。

3. 脱成分反応設計・工程および作製例

残存金属成分 A として典型的の卑金属であるチタン(標準水

素電極電位 $-1.63\text{ V}^{(15)}$ を選択し、本法による金属チタンナノポーラス体の作製例を示す⁽¹⁶⁾。チタンは高比強度、高耐食性や高生体親和性などの特性から、構造材料や生体材料として、更に、その酸化物であるチタニア(TiO_2)は光触媒機能を有するため機能材料としても注目されている。金属チタンポーラス体は、これまでクロール法(チタン塩化物を Mg で還元)等のチタン精製過程⁽¹⁷⁾で得られているが、ポーラス体の性質を決定付ける気孔サイズやその体積率等を自由に制御するには至っておらず、これを可能とする新たな製法の開発が待たれている。

図3中の残存成分 A を Ti として、混合熱条件を満足する溶出成分 B および金属浴 C を先述の混合熱表より選択すると $B = \text{Cu, Ni}$ 、および $C = \text{Mg, Ca, RE}$ (希土類金属)等が候補として挙げられる。先述の混合熱表より得られた Ti とこれら元素間の混合熱値を表1にまとめて示した。ここでは元素単価やクラーク数を参考に $B = \text{Cu}$ および $C = \text{Mg}$ と選択し、次に、これらの平衡状態図⁽¹⁸⁾を確認する。図4(a)の Ti-Cu 系平衡状態図が示すように、Ti-Cu は固溶体や複数の化合物を形成し、これらを前駆体合金として用いることができる。浴成分 Mg は、溶出成分 Cu とは混和する一方で、残存成分 Ti とは広い組成範囲で(Mg)と(Ti)に分離することが、それぞれ図4(b)および図4(c)に示した平衡状態図から確認できる。残存成分30%と溶出成分70%による $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ (以降の前駆体の組成表記は、数値のモル比で各成分を含む合金を示し、具体的な化合物を示さない)を前駆体合金

表1 残存成分 Ti, 溶出成分 Cu, Ni および浴成分 Mg, Ca, RE (希土類金属として Ce) 間の混合熱 (kJ/mol) の関係 (参考文献(13)に基づく)。

	A		B		C		
	Ti	Cu	Ni	Mg	Ca	Ce	
Ti	—	-9	-35	+16	+43	+18	
Cu	—	—	—	-3	-13	-21	
Ni	—	—	—	-4	-7	-28	

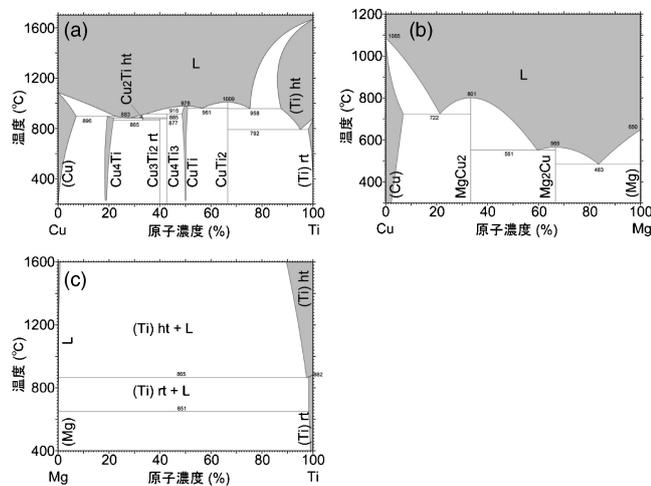


図4 2元系平衡状態図(Cu-Ti系(a), Cu-Mg系(b), Mg-Ti系(c))⁽¹⁸⁾。

に選択し、これをアーク溶解法により作製した後、長尺薄帯試料とするために単ロール液体急冷法を用いた結果、幅約10 mm、厚さ約30 μm のリボン状試料を得た。このリボン状試料はそのX線回折図形から非晶質構造を有することがわかった(ただし、非晶質構造はこの脱成分過程に必ずしも必要ではなく、結晶質合金を前駆体としても構わない)。このリボン状試料を長さ約30 mmの短冊状に切断して前駆体合金とした。この前駆体合金を不活性 Ar 雰囲気中で Mg 浴に浸漬し、Cu の脱成分反応を試みるが、浴中で $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ 合金から(Ti)までに Ti が濃化する過程に、Ti-Cu 合金が液相になってはならないため、少なくともこの組成変動範囲における最低液相線温度(1233 K@ $\text{Ti}_{57}\text{Cu}_{43}$ (at%))を越えないように Mg 浴温度を設定しなければならない。ここでは Mg 浴温度を 973 K とし、前駆体合金の Mg 浴中浸漬時間は 5 s と設定した。図5に Mg 浴中から引き上げて凝固した試料断面の走査型電子顕微鏡像(a)およびこれと類似の条件で得たバルク試料のX線回折図形(b)を示した。 $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ 前駆体合金は、Mg 浴中において約200 nm程度の Ti 領域とそれを取り囲む同程度の Mg 領域に分離した Ti/Mg ナノ複合組織を形成したことがわかり、X線回折図形からもそれぞれの領域が $\alpha\text{-Ti}$ および $\alpha\text{-Mg}$ であることが確認された。それでは Cu 成分の行方について調査するために、 $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ 前駆体合金を Mg 浴内に浸漬したままの状態を冷却し、得られた凝固組織の光学顕微鏡写真を図6に示した。中央部を上下に走る薄帯試料から周囲約200 μm 前後の範囲において Mg/Mg₂Cu 共晶組織が発達していることから、 $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ 前駆体合金内から脱成分した Cu が Mg 浴中に広く拡散していたことがわかった。図5に示したように、5 s という短い浸漬時間内において、厚さ30 μm の前駆試料の内部に至るまで Cu と Mg の(原子サイズからすれば)大規模な拡散と Ti による微粒子の形成が生じていたことは大変興味深く、金属中の脱成分現象を用いた新たなナノ複合材料の作製方法としても活用が期待できる。

続いて、脱成分反応によって得られた Ti/Mg ナノ複合材料から Mg を除去する工程を考える。Ti と Mg はどちらも高比強度材料の典型として知られるが、その耐食性には大きな差異がある。前者は表面不動態を形成して高い化学的安定性を有する一方で、後者はしばしば低い耐食性が実用化の妨げになってその改善が求められる。そこでこれらの性質を利

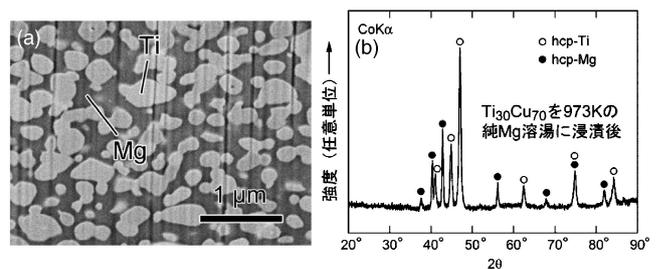


図5 $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ (at%) 前駆合金を 973 K の Mg 浴中に 5 s 間浸漬して得られた試料の断面研磨面 SEM 写真(a)と X線回折図形(b)⁽¹⁶⁾。

用して、Ti/Mg ナノ複合材料を硝酸水溶液で処理することによって Mg 浴成分の除去を試み、処理後試料断面の走査電子顕微鏡像およびその中心部から得た EDS 組成分析結果を図 7 に示した。この結果、約 200 nm の Ti 粒子が部分結合して成立つナノポーラス体が形成し、その中心部の EDS 分析結果は Ti 単相であったことから、浴成分である Mg が硝酸水溶液によって完全に除去されたことがわかった。この事実は、硝酸水溶液が試料外部から侵入してナノ複合材料内部に至るすべての Mg が到達したこと、つまり、Ti/Mg ナノ複合組織がもともと図 8 に模式的に示す共連続構造を形成し、Mg 除去によって得られた全てのポアが外部に繋がるオープンセル型となって膨大な表面積を有することを示す。図 9 は Ti ナノポーラス体の透過型電子顕微鏡像と電子線回折

図形を示している。約 200 nm の Ti ナノ粒子内には明瞭な結晶粒界が観測されないことから、このような単結晶粒が部分結合してポーラス体が形成していると考えられる。表 1 に示した Ti-Cu 系や Ti-Ni 系前駆合金を Mg, Ca および希土類金属として Ce 浴湯に浸漬した全ての場合において、処理温度等の条件は異なるもののナノポーラス Ti が形成することを確認した。また、同様の方針に基づく反応設計によって、Mo⁽¹⁹⁾, Fe⁽²⁰⁾, Cr⁽²⁰⁾等の卑金属や、半金属の Si⁽²¹⁾においてもオープンセル型ナノポーラス金属が形成したことから、この金属浴中での脱成分反応設計の指針的を射ていることがわかる。これらの破壊面の SEM 写真を図 10 に示し、それぞれに作製に用いた混合熱の三角関係を挿入して示した。

ここで、金属浴中脱成分反応を用いたポーラス金属やナノ複合材料の作製工程を以下にまとめ、その工程を図 11 に模式的に示した。

- ①混合熱の三角関係を満足する A-B-C 成分の選択(混合熱表および平衡状態図を用いる)
- ②A-B 系前駆合金の作製
- ③C 成分金属浴中における A-B 前駆合金からの B 成分の選

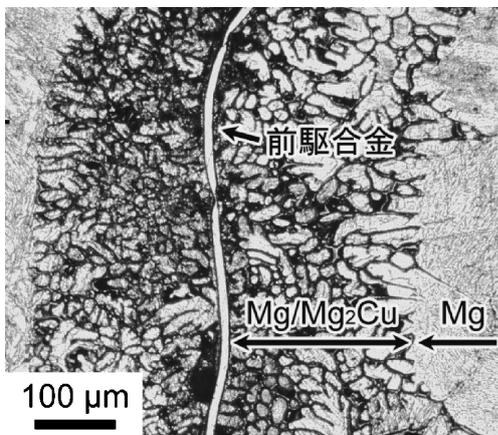


図 6 Ti₃₀Cu₇₀(at%) リボン試料を Mg 浴中に浸漬し、そのまま冷却凝固させた試料の研磨面の光学顕微鏡写真(リボン試料が中央上下に走る)。

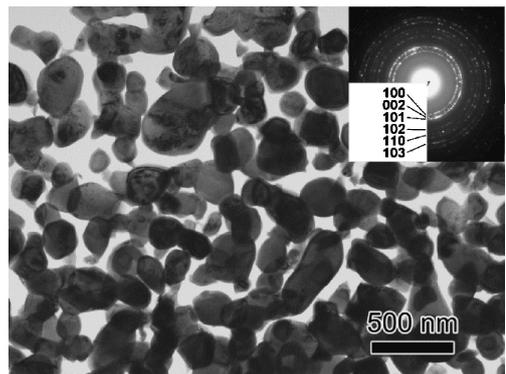


図 9 オープンセル型ナノポーラス Ti の透過型電子顕微鏡像と電子線回折図形⁽¹⁶⁾。

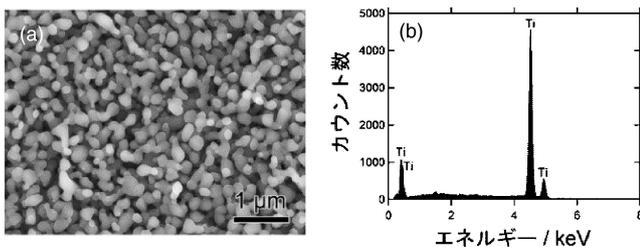


図 7 Ti₃₀Cu₇₀(at%) 前駆合金を Mg 浴に浸漬した後、3 mol/l の硝酸水溶液処理を施した試料断面の SEM 写真(a)と EDS 分析結果(b)⁽¹⁶⁾。

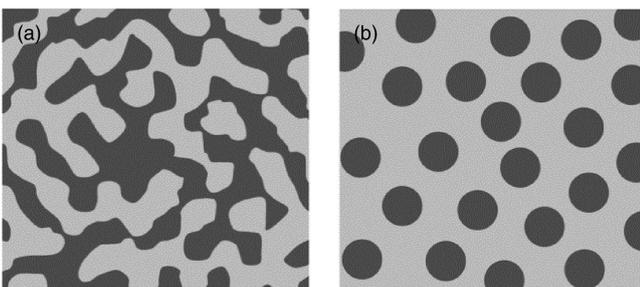


図 8 共連続構造(a)と孤立・分離構造(b)を示す複合組織の模式図。

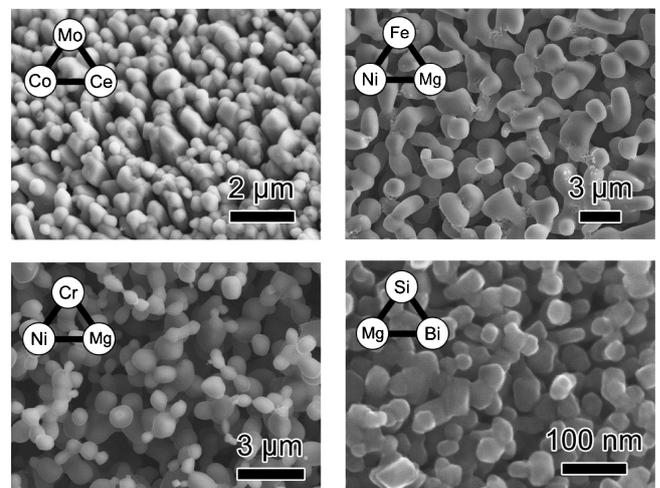


図 10 金属浴中での脱成分現象を用いて作製した Mo⁽¹⁹⁾, Fe⁽²⁰⁾, Cr⁽²⁰⁾および Si⁽²¹⁾ナノポーラス体の断面 SEM 像(挿入図は作製に用いた混合熱の三角関係)。

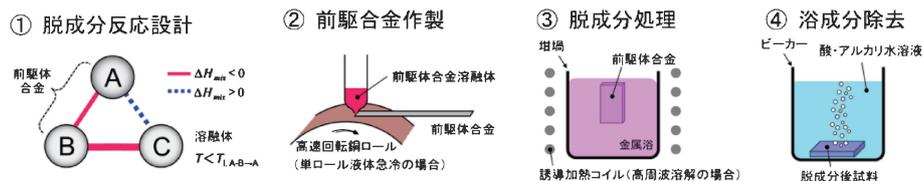


図11 金属浴中での脱成分反応を利用したポーラス金属およびナノ複合材料の作製工程を示す模式図。

析出除去(ポーラス構造の形成過程)

④酸・アルカリ水溶液によるC成分除去(残留A成分を変質しない水溶液の選択)

ナノポーラス体を作製する場合は工程④まで行うが、ナノ複合材料を作製する場合は工程③まで行う。

4. ポーラス構造制御

金属浴を用いた新しい脱成分法によって、種々の卑・半金属においてもオープンセル型ナノポーラス材が作製できることが分かったが、これらの実用展開には、気孔体積分率や比表面積、リガメント(=ポーラス体を構築する柱部分)サイズなどの構造制御が重要になる。考えられる構造制御因子として、前駆合金組成(残存元素成分量と溶出元素成分量の割合)、金属浴温度、および、浸漬時間が挙げられる。この他にも、溶出および浴成分元素組合せも構造制御に大きく影響を及ぼすと考えられるが、本報では紙面の都合上触れないことにする。

(1) 前駆合金組成の影響

前駆合金は脱成分反応において残存する元素成分と溶出する元素成分から成るため、その成分比によって、脱成分後に形成するポーラス構造に違いが生じる。Ti₇₀Cu₃₀、Ti₃₀Cu₇₀、および、Ti₁₀Cu₉₀(いずれもat%)組成の前駆合金リボンを973 KのMg浴中に10 s浸漬して得られたポーラス体の走査電子顕微鏡(SEM)写真を図12(a)-(c)にそれぞれ示した。最も溶出Cu成分比の小さいTi₇₀Cu₃₀前駆合金は、その平衡状態図よりTi₃Cu/Ti₂Cu相によって構成されたと考えられる。脱成分反応によって、Cuを有するTi₂Cu相とTi₃Cu相からCu成分が溶出するが、その溶出量は残存Ti量に比して十分に小さいため、図12(a)に見られるように100 nm程度の気孔をその表面上に離散的に形成するに留まった。また、表面に見られる5 μm程度の粒状模様は、前駆合金中の結晶粒界を反映して形成されたものと考えられる。これよりCu濃度の高いTi₃₀Cu₇₀(図12(b))およびTi₁₀Cu₉₀(図12(c))前駆合金リボンを用いて脱成分を行った場合は、いずれにおいても粒径約200 nmのTi粒子が部分結合したナノポーラス構造が発達したことが見て取れるが、前者は比較的Ti粒子が密に集合する一方で、後者は粗であり気孔体積分率が大きい。Ti-Cu系平衡状態図から、前者は実際にはCu₄Ti/Cu₃Ti₂の複合相による前駆合金リボンであっていずれの相も脱成分によってTiを残留し得るが、(Cu)/Cu₄Ti相で形成される後者においては、(Cu)サイトが脱成分後

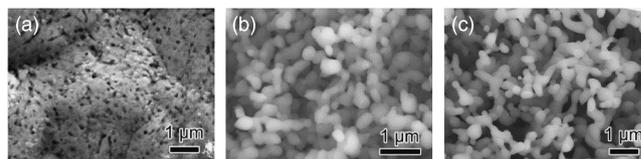


図12 前駆合金組成変化が形成ポーラス構造に及ぼす影響を示すポーラスTiの断面SEM像(前駆合金組成(at%): Ti₇₀Cu₃₀(a), Ti₃₀Cu₇₀(b)およびTi₁₀Cu₉₀(c)).

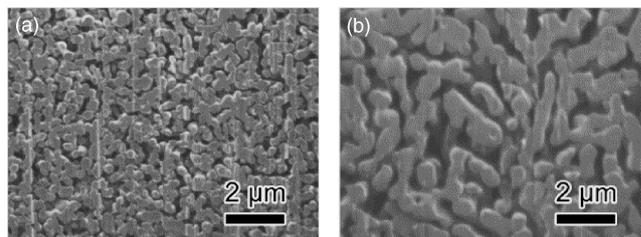


図13 金属浴温度が形成ポーラス構造に及ぼす影響を示すポーラスTiのFIB切断面の走査イオン顕微鏡(SIM)像(Mg浴温度: 973 K(a)および1073 K(b)).

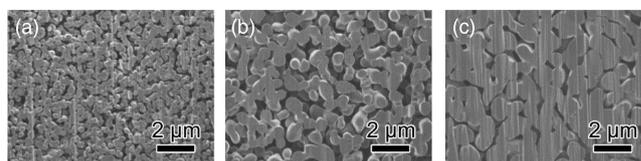


図14 金属浴中浸漬時間が形成ポーラス構造に及ぼす影響を示すポーラスTiのFIB切断面の走査イオン顕微鏡(SIM)像(浸漬時間: 1 s(a), 30 s(b)および180 s(c)).

にTiは殆ど残留せずにMg浴中に溶出して気孔を形成すると考えられ、前駆試料成分比(構成相)にポーラス体の粗密が依存する機構が理解される。

(2) 金属浴温度および浸漬時間の影響

Ti₃₀Cu₇₀前駆合金リボンを温度973, 1073 KのMg浴中に1 s間浸漬して得られたTiポーラス体のFIB切断面の走査イオン顕微鏡写真を図13(a)および(b)にそれぞれ示した。同じ浸漬時間でも、得られるポーラス体形態は浴温度に依存して大きく異なることがわかる。例えば、973 Kでは約0.3 μmであるリガメントが、浴温度1073 Kでは約0.6 μmにまで成長したことがわかる。また、Ti₃₀Cu₇₀前駆合金リボン温度973 KのMg浴中に、1 s, 30 sおよび180 s間浸漬して得られたTiポーラス体断面のFIBによる切断面の走査イオン顕微鏡写真を図14(a)-(c)にそれぞれ示した。同じ浴温

度でも、浸漬時間 1 s で得られたポーラス体のリガメントは 0.3 μm であるが、30 s、および、180 s と浸漬時間を長くすると、リガメントは 0.6 μm 、および、0.9 μm と成長し、先の浴温度と同様に、ポーラス体形態は浸漬時間にも大きく依存して変化することがわかる。微細ナノ粒子が部分結合して構築されるオープンセル型ナノポーラス構造中には大きな表面エネルギーや粒界エネルギーが非平衡状態に凍結されており、表面応力を駆動力とした Ti 原子の拡散によってナノ粒子が結合・粒成長する過程を経てこれらを減じて安定化する。その機構は粒子の焼結と同等であることから、本方法は“脱成分によって金属浴中にナノ金属粒子を形成し、これらをそのまま焼結・粒成長させる新しい粉末冶金のプロセス”とも見なすことができる。リガメントが成長する過程は、粉末焼結過程においてはネック部が十分に成長した後の粒成長過程に相当すると考えられ、粒子径 G 、成長機構を表す指数 n を用いると、粒子径の時間(t)変化は

$$G^n = kt \quad (1)$$

によって表される。 k は拡散係数を含む成長速度係数であり、アレニウス型の熱活性過程下では、

$$G^n = k_0 t \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

となる。ただし、 k_0 は指数前因子、 R はガス定数、 T は絶対温度、そして Q は活性化エネルギーである。図14から浴温度 973 K ~ 1173 K で得られたリガメントサイズの浸漬温度および時間依存性およびを 図15(a)-(b) に示した。図15(b)の依存性を式(1)によってフィッティングした結果、その傾きから $n=4\sim 5$ を得た。この指数は、リガメントの成長機構が 4 乗則に近い、つまり、表面拡散であることを示唆するが⁽²²⁾、図15(a)の依存性を式(2)によってフィッティングして得られる活性化エネルギー $Q=1.45$ eV (140 kJ/mol) は、Ti の表面拡散の活性化エネルギーの計算値 (1.3 eV : (0001) 面上の気孔や 0.88 eV : ($\bar{1}210$) 面上のアド原子)⁽²³⁾ よりやや大きいことがわかる。これは、Ti の表面拡

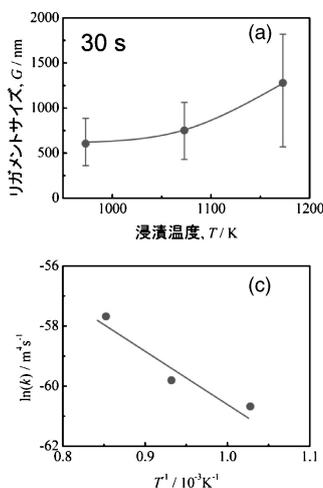


図15 浸漬時間 30 s におけるリガメント(柱状部分)サイズの浸漬温度(a)依存性、および、浴温度 943 K におけるリガメントサイズの浸漬時間(b)依存性と成長速度係数 k のアレニウスプロット(c)。

散が溶湯中の Mg 原子によって干渉を受けて進行することに起因するものと推察される。

5. 脱成分過程の調査

金属浴中の脱成分反応によって、ナノ結晶粒子が形成する過程について調査した結果を、前駆合金の表面、および、切断面の変化に注目して以下に簡単に述べる。図16は、Ti₅₀Cu₅₀ 前駆体リボンに 973 K の Mg 浴中に数秒間浸漬した後、硝酸水溶液中で浴成分である Mg (脱成分した Cu も含む) を除去した試料の表面観察を行い、その形態変化および組成分析結果から脱成分過程を調べた結果を示す。図16(a)では、前駆試料組織の結晶粒界が Mg によって選択的脱成分されるに留まり、粒内組成を EDS によって調査した結果、その組成は前駆合金組成 Ti₅₀Cu₅₀ (at%) を維持した TiCu 化合物であることが分かった。図16(b)では、先の結晶粒界を示す網目模様の中に、部分的にアスペクト比の高い針状組織が形成していることがわかる。EDS 分析により、結晶粒子内は依然として Ti₅₀Cu₅₀ (at%) を維持しているが、新たに形成した針状組織は Ti_{62.11}Cu_{37.89} (at%) 組成を有し、TiCu 化合物から Cu が脱成分して濃度が低下する結果、Ti₂Cu 化合物に変化したことが分かった。図16(c)では放射状(菊の花状)に並んだ複数の Ti₂Cu 相組織によって前駆体表面全体が覆われた。図16(d)では更に脱成分が進行し、針状組織が短く分断され、かつ、明瞭な気孔が形成され、これらの数百 nm 大に分断された粒子は、EDS 分析の結果、ほぼ、純 Ti 相に到達していることが分かった。図4(a)に示した Cu-Ti 系平衡状態図から明らかであるが、温度 973 K の Mg 浴中で TiCu 相から Cu が減少し Ti が濃化すれば、Ti₂Cu、Ti₃Cu を経て(Ti)に達することがわかり、ほぼ、平衡状態図に則って脱成分が進行したことが理解できる。

脱成分処理中の試料表面を観察するによって、脱成分過程が平衡状態図に則って進行することが明らかになった。それでは脱成分処理中の試料は、深さ方向にはどのように変化したのであろうか? 厚さ約 2 mm、直径約 10 mm の Ti₅₀Cu₅₀ 円盤状前駆体合金を 1127 K の Mg 浴中に 30 s 間浸漬して脱成分処理を施し、硝酸水溶液によって Mg 成分を除去し

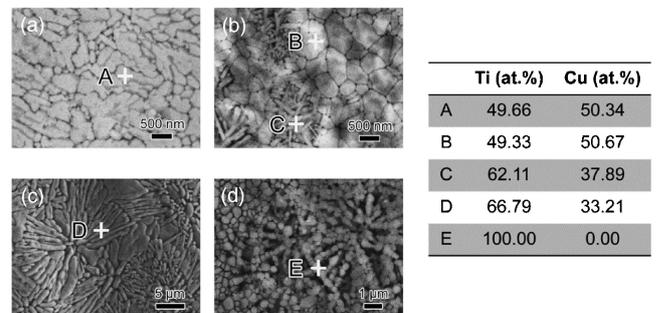


図16 Ti₅₀Cu₅₀ (at%) 前駆合金を数秒間 973 K の Mg 浴に浸漬した後、硝酸水溶液処理を施した試料表面の SEM 観察結果(d→a)の順で脱成分反応が早く開始し、脱成分過程が進行したものと考えられる。

た。この試料を切断・研磨し、表面から内部にかけての組織変化を走査型電子顕微鏡によって観察した。得られた結果を図17(a)に、また、同図中の線上におけるTiおよびCuの濃度変化を図17(b)にそれぞれ示した。図17(a)より、Mg浴中で脱成分処理を施したTi₅₀Cu₅₀前駆合金は、その表面から内部にかけて3層から成立つことが分かった。EDS分析結果から、内部側より表面方向に向けて順に、TiCu前駆体合金層、Ti₂Cu層、および、 α -Ti層となって階段状にCu濃度の低下に伴ってTiが濃化し、Mg体積率(硝酸水溶液処理後は気孔体積率に相当)も増加する傾向が見て取れる。始めにMg浴と接するTiCu前駆合金からCuが溶出してTi₂Cu層が形成し、これによって発生したTi₂Cu/TiCu界面はMg浴成分とともに内部へと移動する。一方、この間に溶出されたCu成分は外部のMg浴との間で生じる濃度勾配に起因して表面方向(Mg浴方向)に向かって拡散する。更に、Ti₂Cu層

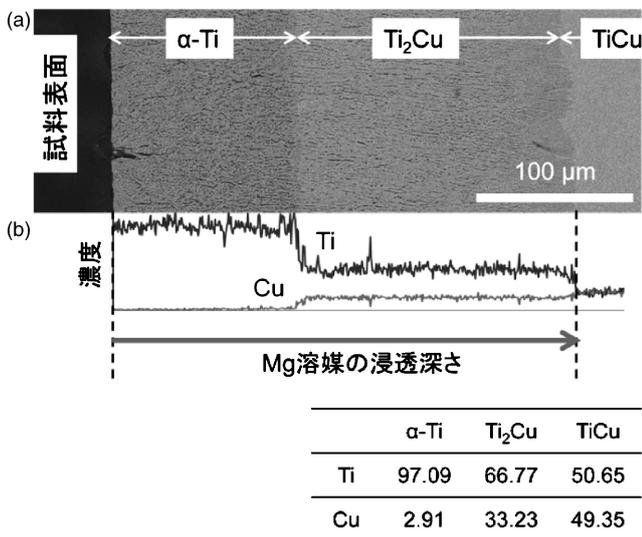


図17 Ti₅₀Cu₅₀(at%)前駆合金を1127 KのMg浴中に30 s浸漬した後、硝酸処理を施して得られた試料反応層を示す研磨断面SEM像(a)と深さ方向のTiおよびCu成分変化(b)。

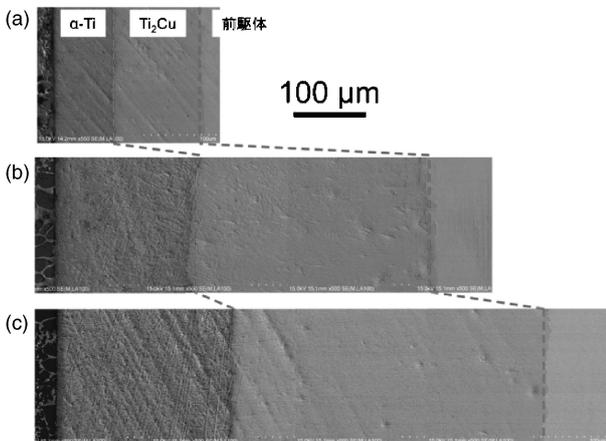


図18 Ti₅₀Cu₅₀(at%)前駆合金を943 KのMg浴中に浸漬して得られた試料の反応層厚さの変化を示す研磨断面SEM像(浸漬時間: 30 s(a), 180 s(b)および300 s(c))。

からのCu成分溶出が継続することによって α -Ti層が形成されるため、 α -Ti/Ti₂Cu界面は先行するTi₂Cu/TiCu界面に遅れて内部へ移動することになる。図18(a)-(c)は、943 KのMg浴にTi₅₀Cu₅₀前駆合金を浸漬して得られるTi₂Cu/TiCuおよび α -Ti/Ti₂Cu界面位置の浸漬時間変化を示している。浸漬時間が30 s(a), 180 s(b)および300 s(c)と長くなるにつれて、いずれの界面も内部へと移行する。このようなTi成分の段階的変化やMg分散体積率の段階的変化は、粉末冶金的手法を用いて作製した傾斜機能材料を連想させる。例に挙げているTi/Mgのように、混和しない元素同士を組み合わせた傾斜機能材料の新たな開発手法として、本法を利用することができる。また、合金の表面から特定成分を除去することによる改質技術に、本脱成分現象を利用することも可能である。例えば、現在実用されている医療用金属材料には、高機能を維持するために毒性元素であるNiの含有を止むを得ず許容しているものがあり、ステント等に用いられるニチノール(Ti-Ni)合金がその代表例として挙げられる。この合金から化学的腐食でNiだけを取り除くことは困難であるが、金属溶湯中の脱成分によって表層のみを脱Ni化(= α -Ti化)することで、コア部分の高機能を維持したままNiに由来する毒性を低減できる。

6. 合金への展開

金属浴を脱成分媒体に用いた新しい脱成分機構を提案し、図3に示した混合熱の三角関係が成立する適切な元素組合せを混合熱表や平衡状態図を頼りに選択することにより、従来の水溶液を用いた脱成分法では作製が困難であったTi, Mo, FeやCrなどの卑金属や、Siといった半金属においてオープンセル型ナノポーラス体を作製することに成功した。本法の次なる展開として、合金においてオープンセル型ナノポーラス体を作製することが挙げられる。これを実現する脱成分反応は、図3のA元素枠に、BおよびCに対してAと同様の混合熱の関係を有する複数の元素A', A''...を当てはめ、適切な浴温度に設定することによって設計できるものと発想した。ここでは、先述したTiナノポーラス体の作製過程を応用して、 β -Ti合金ナノポーラス体の作製を試みる。Tiは通常hcp構造(α -Ti)を有するが、bcc構造の高温相を有しており、このbcc構造を安定化する元素を添加することによって、室温においてbcc構造、つまり、 β -Ti合金を得ることが出来る。 β -Ti合金は、Tiが有する高比強度、高耐食性やオッセオインテグレーションの他、 α -Tiに比較して高強度・低弾性率を有し、更には、超弾性・形状記憶などの特異な性質を呈するため、既に広い分野での実用化が進んでいる。我々は、Ti-Cu前駆体合金をMg浴に浸漬することによってCu成分の選択溶出を促し、Tiナノポーラス体をMg浴中に形成することに成功している。もし、Tiのbcc構造を安定化する諸元素の中で、CuおよびMgに対して、Tiと同様の混合熱の三角関係が当てはまる元素を選択し、Ti-Cu合金に適量添加して前駆体合金とすれば、脱成分過程においてもMg浴に溶出することなくTi側に留ま

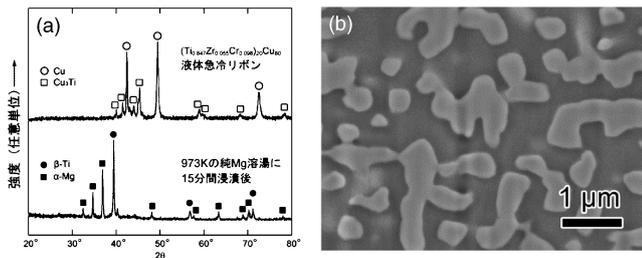


図19 $(\text{Ti}_{0.847}\text{Zr}_{0.055}\text{Cr}_{0.098})_{20}\text{Cu}_{80}$ (at%) 前駆合金 (aの上)とこれを973 KのMg浴中に15分間浸漬して得られた脱成分試料断面(aの下)のX線回折図形(a)と脱成分試料の研磨断面SEM像(b) (25).

って β -Ti合金相を形成し、そのナノポーラス体を構築するはずである。ここではbcc構造安定化元素の中から、混合熱の三角関係でTiと同じ場所に入り得る添加元素としてZrとCrを選択することにした(ZrおよびCrは、Ti-Cu合金と混和して前駆体合金を形成し得る一方で、いずれもTiと同様にMgとは相分離することが対応する平衡状態図により確認できる)。これらの元素には図3のような混合熱の三角関係が成立することになる。 $\text{Ti}_{84.7}\text{Zr}_{5.5}\text{Cr}_{9.8}$ (at%)合金は、室温で β -Ti合金になることが文献により報告されており(24)、この組成合金に溶出成分となるCuを80 at%加えた $(\text{Ti}_{0.847}\text{Zr}_{0.055}\text{Cr}_{0.098})_{20}\text{Cu}_{80}$ (at%)擬二元前駆体合金を作製し、これをMg浴中に浸漬して脱成分反応の有無を調査することにした。単ロール液体急冷法により作製した厚さ約40 μm の $(\text{Ti}_{0.847}\text{Zr}_{0.055}\text{Cr}_{0.098})_{20}\text{Cu}_{80}$ 前駆体合金リボンのX線回折図形を図19(a)(上)に示した。これより、前駆体合金がCuおよび Cu_3Ti 相によって構成されることが分かった。この前駆体合金を973 KのMg浴中に15分間浸漬して脱成分処理を施し、Mg浴から引き上げて得られた試料の断面研磨面のX線回折図形を図19(a)(下)に、また、同面のSEM観察(反射電子像)結果を図19(b)に示した。ただし、XRDでは測定精度を高めるために、同様の条件で作製したバルク試料面を用いた。これらの結果から、Cu/ Cu_3Ti 相であった前駆体合金は、Mg浴中でのCu脱成分によって約500 nm程度の α -Mgと β -Tiによるナノ複合組織に変化したことが分かった。この複合組織試料を3 mol/lの硝酸水溶液に30分浸漬して α -Mg相を除去した後、乾燥して得られた試料の曲げ破壊面のSEM像を図20(低倍率像(a), 高倍率像(b))に、同面のEDS分析結果を図20(c)、および、TEM観察結果を図20(d)にそれぞれ示した。SEM像から、破断面の全域に渡ってリガメントサイズが約500 nmのポーラス体が形成していることが確認され、その対応するEDS分析結果から構成成分が $\text{Ti}_{86.09}\text{Zr}_{4.73}\text{Cr}_{9.18}$ (at%)であって、ほぼ想定した β -Ti合金($\text{Ti}_{84.7}\text{Zr}_{5.5}\text{Cr}_{9.8}$ (at%))が得られていることが確認された(25)。また、その破断面のEDS分析結果から浴成分であるMgが検出されないことから、前述の α -Tiと同様に、作製した β -Ti合金ナノポーラス体もオープンセル型であって、脱成分後の α -Mg/ β -Tiナノ複合組織が共連続構造であったことが確認された。このことから、図3に示す混合熱の三

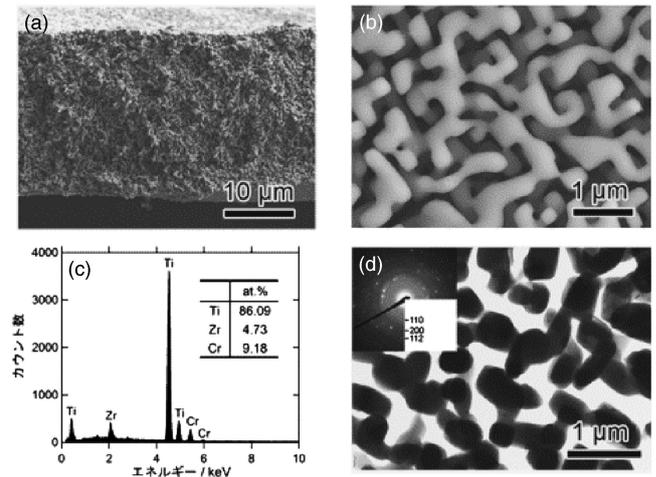


図20 $(\text{Ti}_{0.847}\text{Zr}_{0.056}\text{Cr}_{0.098})_{20}\text{Cu}_{80}$ (at%) 前駆合金を973 KのMg浴中に15分間浸漬し、硝酸水溶液処理を施して作製した β -チタン合金ナノポーラス体の断面SEM像(低倍率(a), 高倍率(b)), EDS分析結果(c)およびTEM像(d) (25).

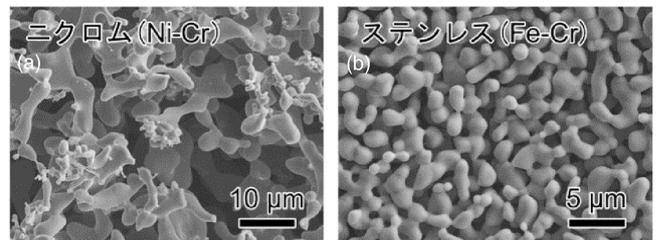


図21 金属浴中の脱成分現象を利用して作製に成功した(a)ニクロム(Ni-Cr)合金(左)(26)および(b)フェライト系ステンレス(Fe-Cr)合金(20)のポーラス体のSEM像。

角関係は合金に応用することが可能であることがわかった。同方法を用いることにより、従来法では作製が困難であったニクロム(26)およびステンレス(Fe-Cr)(20)系合金(図21)の卑金属系合金においてオープンセル型ナノポーラス体の作製に成功している。

7. 水溶液中の脱成分法(従来法)との比較

以上のことを踏まえて、最後に以下の(1)-(4)について、金属溶融体による脱成分法を水溶液による脱成分法(従来法)と比較してその長短所をまとめる。

(1) ポーラス化反応速さ

前駆体合金からの特定成分の選択溶出と、残存成分の表面拡散が脱成分によるポーラス構造形成過程の実態である。特に後者は、その脱成分媒体の種類に殆ど依存せず活性化エネルギーも同程度と考えられるため、高温になる程その拡散速度が大きい。よって、1000°C前後となる金属溶融体中での脱成分反応は、100°C前後の水溶液での従来法に比して短時間で完了し、より厚く大きな前駆体合金をポーラス化することができる点に利点がある。

(2) ポーラス構造の制御性

気孔サイズ、気孔体積率やセル型など性能を決定づけるポーラス構造は、金属溶融体による脱成分法においては、前駆体合金組成、反応温度や浸漬時間によって制御することが可能である。しかしながら表面拡散速度が大きく気孔・リガメント成長が速いため、水溶液による従来法では10 nm~100 μm程度内で平均気孔サイズの制御が可能であるのに対し、金属溶融体を用いた場合は100 nm~10 μm程度となる傾向がある。

(3) プロセス・コスト面

脱成分過程を水溶液で行う従来法に比して、金属溶融体で行う本方法は高温溶解炉が必要となる。また後者は、脱成分後に付着浴成分を除去する工程が必要となり、付着成分のみを除去できる適当な水溶液が見つからずポーラス体を得られない場合もある。前者では、貴金属などを対象とするためポーラス体自身に材料コストが掛るが、後者は卑金属を対象としてコストを抑えられる反面、浴用の金属材料にコストが掛る。

(4) ユニーク性

従来法では、対象材料を貴金属等の標準水素電極電位の高い金属とするのに対し、金属溶融体を用いる本法では、これらの金属は以外にも、卑金属や半金属やその合金においても脱成分原理を適用することができる。

8. ま と め

- (1) 金属浴中での脱成分現象を用いて、従来の水溶液中での脱成分法では作製が困難であった卑・半金属およびそれらの合金のオープンセル型ナノポーラス金属材料の作製が可能である。
- (2) 元素間混合熱表および平衡状態図を用いて、金属浴中の脱成分反応を設計する。
- (3) 前駆体合金の組成、金属浴温度やその浸漬時間により、ポーラス構造が制御できる。
- (4) 金属浴中での脱成分に伴う反応層の相変化は、平衡状態図に則って進行する。
- (5) 金属浴中での脱成分現象は、莫大な比表面積を活用する触媒、電池電極、キャパシター、オープンセル構造を利用したフィルターの開発のほか、新しい表面改質、ナノ複合材料および傾斜機能材料の作製技術としてその応用が期待される。

本報を作成するにあたり、東北大学多元物質科学研究所岡聡准教授、京都大学大学院工学研究科市坪哲准教授、および、東北大学原子分子材料科学高等研究機構竹内章准教授に貴重なご意見を頂いた。この場を借りて謝意を表す。また本報は、日本学術振興会科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究(研究課題番号:23656422)、東北大学金属材料研究所・平成23年度低炭素社会基盤材料研究事業助成研究、東北大学

学際科学国際高等研究センター平成22年度プログラム研究、および、文部科学省特別経費プロジェクト「生物-非生物インテリジェント・インターフェースの創成」、および、古河電工㈱との産学間共同研究として進められた研究成果に基づいてまとめられた。

文 献

- (1) J. Erlebacher and R. Seshadri: MRS Bulletin, **34**(2009), 561-568.
- (2) M. Raney: US Patent 1628190 (1927).
- (3) 触媒学会編: 触媒便覧, 講談社サイエンティフィック, (2008), 419.
- (4) A. J. Forty: Nature, **282**(1979), 597-598.
- (5) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran: J. Mater. Res., **18**(2003), 216-221.
- (6) L. Y. Chen, J. S. Yu, T. Fujita and M. Chen: Adv. Funct. Mater., **19**(2009), 1221-1226.
- (7) S. Kameoka and A. P. Tsai: Catal. Lett., **121**(2008), 337-341.
- (8) S. Kameoka and A. P. Tsai: J. Mater. Chem., **20**(2010), 7348-7351.
- (9) K. Hotta and T. Kubomatsu: Bull. Chem. Soc. Japan, **45**(1972), 3118-3121.
- (10) M. Khaidar, C. Allibert, J. Driole and P. Germe: Mat. Res. Bull., **17**(1982), 329-337.
- (11) J. Erlebacher, M. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki: Nature, **410**(2001), 450-453.
- (12) M. Baba, Y. Ono and R. O. Suzuki: J. Phys. Chem. Solids, **66**(2005), 466-470.
- (13) F. R. Boer and D. G. Perrifor: Cohesion in Metals: Elsevier Science Publishers, (1988).
- (14) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans., **46**(2005), 2817-2829.
- (15) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (2004), 124.
- (16) T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue and H. Kato: Mater. Lett., **65**(2011), 1076-1078.
- (17) 例えば, 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ ホームページ.
- (18) P. Villars: ASM Alloy Phase Diagram Database, ASM International, Materials Park, OH, 2006-2013.
- (19) T. Wada and H. Kato: unpublished research (2011).
- (20) T. Wada and H. Kato: Scripta Mater., **68**(2013), 723-726.
- (21) T. Wada, H. Segawa, K. Yubuta, H. Yoshida and H. Kato: unpublished research (2011).
- (22) C. Herring: J. Appl. Phys., **21**(1950), 301-303.
- (23) M. I. Pascuet, J. R. Fernandez, R. C. Pasianot and A. M. Monti: Interface Sci. **11**(2003), 121-129.
- (24) C. Cheng, H. Hsu, S. Wu, H. Wang and W. Ho: J. Alloy. Compd., **484**(2009), 524-528.
- (25) T. Wada, A. D. Setyawan, K. Yubuta and H. Kato: Scripta Mater., **65**(2011), 532-535.
- (26) T. Suzuki, M. Tsuda, A. D. Setyawan, T. Wada and H. Kato: unpublished research (2012).

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

加藤秀実

1999年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了

2000年 東北大学金属材料研究所 5月-助教

2005年 マサチューセッツ工科大学客員研究員

2009年 東北大学金属材料研究所 4月-准教授(現職)

専門分野: 非平衡物質工学

◎急冷凝固材料, 特に, 金属ガラスの形成や緩和挙動に取り組む。最近では, ガラス形成合金探索の経験・知見を活かして, 金属溶湯を脱成分媒体に用いた新しいナノポーラス金属の作製法を考案し, その基礎・応用研究を始める。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



加藤秀実



和田 武



津田雅史