

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656422

研究課題名(和文) 金属溶湯中で生じるデアロイング現象を利用した新規ポーラス金属作製技術の確立と応用

研究課題名(英文) Preparation and application of nanoporous metals by using dealloying in a metallic melt

研究代表者

加藤 秀実 (KATO, HIDEMI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80323096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：金属溶湯中でのデアロイング反応を利用したナノポーラス金属の新規作製技術を考案した。本技術では前駆合金を金属浴へ浸漬すると、前駆合金から特定成分のみがデアロイングされ、残留成分がナノポーラス構造を自己組織化する。このデアロイング反応の組織および組成変化解析の結果から、金属溶湯中デアロイング反応では前駆合金から金属浴へ溶出した元素の拡散が律速段階であること、生成したナノポーラス金属のリガメントは表面拡散による表面凹凸緩和機構によって粗大化することを明らかにした。これらに基づいて金属溶湯デアロイングにおけるポーラス構造生成メカニズムが、水溶液中のデアロイングと同様であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Novel method for preparation of open-cell nanoporous base metals by using dealloying reaction in a metallic melt was successfully developed. By immersing an alloy precursor into a metallic melt, specific component was dissolved selectively into a metallic melt and the remaining component self-organized into a nanoporous structure. The analyses on microstructure and compositional changes revealed that the diffusion of solute atom in the metallic melt is a rate limiting step and that the ligament size coarsened for surface relaxation via surface diffusion mechanism. These results indicated that the formation mechanism of nanoporous structure by dealloying in metallic melt is essentially the same with that in aqueous solution.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ポーラス金属 デアロイング

1. 研究開始当初の背景

申請者は最近、ある金属の溶湯に合金固体を浸漬すると、合金から特定成分だけが金属溶湯に溶出し、残存成分固体がポーラス構造を形成する新規なデアロイング現象（以後これを“金属溶湯デアロイング”と呼ぶ）を見出した。一般にデアロイングとは、水溶液中で多元合金から卑金属が選択腐食される現象（以後これを“水溶液デアロイング”と呼ぶ）を指す。水溶液デアロイングは酸化条件で行われるため、この酸化環境に耐えうる貴金属（主に金）のポーラス体を作製できるが、多くの実用卑金属はこの酸化環境に耐えられず酸化されてしまいポーラス体の作製は困難である。一方で申請者の見出した金属溶湯デアロイングは元素同士の親和性の差を利用した冶金学的デアロイング現象であり、水溶液デアロイングでは作製が困難だった金属のポーラス体を作製できることに大きな特徴がある。現段階では、金属溶湯デアロイングの原理は十分に解明できていないが、このような特徴的ポーラス構造が得られることや、Ti-Cu、Cu-Mg が負の混合熱を有し混和傾向にあるのに対して、Ti-Mg が正の混合熱を有し不混和傾向にあることを考慮すると、純 Mg 溶湯中で Ti-Cu 合金固相から Cu が選択的に Mg 溶湯へ溶出し、残された Ti が拡散によって凝集・自己組織化し純 Ti ポーラス体が形成されたと解釈できる。つまり“混合熱に基づくデアロイングによってポーラス金属が出来た”と考えることが出来る。本研究では、金属溶湯デアロイングによるポーラス構造形成の基礎原理を学術的に明らかにし、新たなポーラス金属作製技術として確立することを目的とした。

2. 研究の目的

ポーラス金属は、緻密材に比べて桁違いに大きい表面積を有し、次世代の高機能電極や触媒等の機能材料として応用が期待されている。その主な作製法として知られる水溶液によるデアロイングは、微細かつ均一なポーラス構造を提供するが、その形成原理は腐食であり、指標となる標準電極電位の高い貴な金属においてポーラス体を作製可能であるが、卑な金属では酸化されてしまう。本申請では、金属溶湯によるデアロイング技術を新たに考案した。この技術は元素間親和力を起源とした混合熱を指標とし、貴・卑に依存せず純金属や合金をポーラス化が可能で、かつ、無酸素工程により酸化も生じない。本研究では、金属溶湯を用いたデアロイングによるポーラス構造形成の基礎原理を学術的に明らかにし、新たな機能材料作製技術として確立し、世に提供することを目的とした。

3. 研究の方法

最近、我々が発見した金属溶湯デアロイングを利用したポーラス金属の作製技術を早急に確立するために、基礎的研究と応用的研

究の二段階で研究を進める。平成 23 年度は、基礎的研究に焦点を絞り、単純二元系 Ti-Cu 相を純 Mg 溶湯に浸漬した際に生じるデアロイング現象を、結晶構造、合金組成、ポーラス形態の観点から詳しく調べ、金属溶湯デアロイングによるポーラス金属の形成メカニズムを明らかにする。また、得られるポーラス構造の支配因子を特定する。

平成 24 年度以降は前年度までに得た基礎的知見に基づき、金属溶湯デアロイングを多元複雑合金に適用し、実用上重要な金属および合金のポーラス金属の作製を試みる。材料の機能性の向上のために非平衡構造を有するポーラス金属の作製にも取り組む。また、金属溶湯デアロイングの不要元素除去手法としての応用を検討するために、毒性元素（特に Ni）を含む市販の医療用金属材料に金属溶湯デアロイングを適用し、その表面に Ni フリー金属表面の形成を試みる。

4. 研究成果

(4.1) 金属溶湯デアロイング現象理解ための基礎研究

(4.1.1) ポーラス構造形成過程

金属溶湯デアロイングによるポーラス体形成過程を調べるために Ti-Cu 合金を Mg 金属溶湯に浸漬した際の、組成変動、相変態、組織観察、ポーラス構造観察を行った。Ti₃₀Cu₇₀ 前駆合金を Mg 浴に浸漬すると Cu が前駆合金から Mg 浴に溶け出し、前駆合金は TiCu 金属間化合物の緻密体に変化した。浸漬を継続すると、さらに Cu 濃度が低い Ti-Cu 化合物に変態し少量のポアが導入された。さらに浸漬を継続すると Ti₂Cu がナノメートルサイズの純チタンの単結晶に分断され、これらが部分的に結びつくことでオープンポーラス構造が形成されることが分かった。このように Ti-Cu 合金が Mg 溶湯によってデアロイングされると、前駆合金は初期状態よりも Cu 濃度が低い金属間化合物に段階的に遷移していくことが分かった。

(4.1.2) 前駆合金組成および組織の影響

前駆合金を Ti₁₀Cu₉₀、Ti₃₀Cu₇₀、Ti₅₀Cu₅₀、Ti₇₀Cu₃₀ などとして Ti と Cu の比率を変化させると、Ti 濃度が 50 原子%以下の時にオープンポーラス構造が形成され、前駆合金中の Ti 濃度が低いものほど気孔率が大きなポーラス構造が形成することが分かった。また、Mg 溶湯の温度が高いほどポアサイズやリガメントサイズが大きくなることが分かった。次に、前駆合金の初期組織が最終的に形成するポーラス構造に及ぼす影響を調べるために、Ti₃₀Cu₇₀ 前駆合金として急冷ガラス試料と徐冷結晶試料を用いてポーラス体を作製した。その結果、前駆合金がガラス相でも結晶相でも最終的に形成するポーラス構造に明瞭な差はなく、ポーラス構造は前駆合金組織の影響をあまり受けないことが分かった。

(4.1.3) デアロイング反応・ポーラス構造粗大化速度

Ti₅₀Cu₅₀ (原子比)の前駆体を Mg 溶湯に浸漬して生じる脱成分反応、および形成する Ti ナノポーラス体のリガメントの粗大化反応について、詳細に調査し、以下の知見を得た。(1)TiCu 前駆合金の脱成分反応は、Mg 浴に接する表面から内部に向けて段階的に生じ、TiCu Ti₂Cu への第一段脱成分ポーラス化反応、および Ti₂Cu Ti への第二段脱成分ポーラス化反応から成り立つ。(2)反応拡散に基づく考察から、デアロイング反応層の成長速度は放物線則に従い、その活性化エネルギーは 35-44 kJ/mol であった。このことから、前駆合金から Mg 浴中に浴出した Cu 成分の拡散がデアロイング反応の律速段階であることが分かった。(3)Ti リガメントの粗大化は、表面拡散による表面凹凸緩和機構であり、その活性化エネルギーは、真空中での Ti 原子の表面拡散の値よりやや大きい。これは、Ti 原子の表面拡散が Mg 浴原子に干渉を受けることによると理解される。これら(1)~(3)の傾向は金属溶湯デアロイングが水溶液中デアロイングと本質的に同じ現象であり、ポーラス構造生成に固液界面での原子拡散が関与していることを示すと考えられる。

(4.2)その他のポーラス金属開発

基礎研究では主に Ti-Cu 前駆合金から生成するナノポーラス Ti に着目した。ポーラス卑金属の応用のために、本技術を利用して応用上重要と考えられる様々な卑金属およびその合金のオープンセルポーラス体の作製を試みた。Ni₈₀(Fe_{0.8}Cr_{0.2})₂₀ 前駆合金を Mg 溶湯でデアロイングすることによって Fe₈₀Cr₂₀ ポーラス体の作製に成功した。Ni-Fe-Cr 合金は全率固溶体であるため、先の -Ti に見られた段階的な脱成分反応は観測されず、表面に近いほど Ni 量が少なく、内部程より多くの Ni 量が残存する。表面がほぼ Fe-Cr 相になって、時間とともに、内部まで Fe-Cr 相が拡大し、最終的には、全試料が Fe-Cr 相に変化した。

同様の設計に基づいてオープンセルナノ・マイクロポーラス Ti-Zr-Cr 合金、純 Cr、純 Nb、純 W、純 V、純 Si、Ni-Cr 合金などの作製に成功した。

(4.3)金属溶湯デアロイングの応用的研究

(4.3.1) 医療用 TiNi 合金の脱 Ni 化

金属溶湯デアロイングのもう一つの側面である不要元素溶出除去現象を利用して医療材料の無毒化を試みた。医療用ステントなどへ実用化されている TiNi 合金は Ni の毒性が懸念されるが、本手法を適用して TiNi 合金表面から Ni を取り除いた。これによって単位面積当たりの Ni の濃度を大きく低下させることができたが、これと同時に生じるナノポーラス化によって表面積が増大してしまい、結果として総 Ni 溶出量が増大してしまった。これを克服するために、より低温でデアロイング反応が生じる脱成分浴組成を開発し、表面積を増大させることなく最表面

から数ミクロンの深さまで、Ni 濃度を 2at% 程度と大幅に低下させることに成功した。さらに脱 Ni 試料に気相処理により TiC_{1-x}O_x およびアナターゼ被覆を行うことで、Ni イオン溶出を未処理材の 1/6 にまで低下させることに成功した。

(4.3.2)オープンセルポーラス Nb を用いた電解コンデンサー開発

Nb-Ni 前駆合金を Mg 金属浴でデアロイングすることによって、3.92 m²/g の比表面積を有するオープンセルナノポーラス Nb の作製に成功した。これをリン酸水溶液中で 16V の陽極酸化を施すことにより、Nb₂O₅ 高誘電率酸化皮膜を形成し、900,000 μFV/g の静電容量を有する Nb 電解コンデンサーの作製に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

Kim, JW; Wada, T.; Kim, SG; Kato, H., Sub-micron porous niobium solid electrolytic capacitor prepared by dealloying in a metallic melt, Materials Letters, 査読有, Vol.116, 2014, 223-226,

10.1016/j.matlet.2013.11.036

Chen-Wiegart, YCK; Wada, T.; Butakov, N; Xiao, XH; De Carlo, F; Kato, H et al., 3D morphological evolution of porous titanium by x-ray micro- and nano-tomography, Journal of Materials Research, 査読有, Vol.28, 2013, 2444-2452, 10.1557/jmr.2013.151

Wada, T.; Kato, H., Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel, Scripta Materialia, 査読有, Vol.68, 2013, 723-726,

10.1016/j.scriptamat.2013.01.011

Tsuda, M.; Wada, T.; Kato, H., Kinetics of formation and coarsening of nanoporous alpha-titanium dealloyed with Mg melt, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.114, 2013, 113503-1-3, 10.1063/1.4821066

加藤秀実, 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、まてりあ、査読有、Vol. 52 2013、No. 8、395-403、

<http://dx.doi.org/10.2320/materia.52.395>

加藤秀実, 和田 武, 金属溶湯中で生じる脱成分反応を用いた卑・半金属系ポーラス材料の開発と傾斜機能材料への応用、セラミックス、査読有、Vol.47、2012、913-919、

<https://member.ceramic.or.jp/journa>

I/vol_no/47/12/47_12.html
Wada, T.; Setyawan, AD; Yubuta, K; Kato, H. Nano- to submicro-porous beta-Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt, Scripta Materialia, 査読有, Vol.65 2011, 532-535, 10.1016/j.scriptamat.2011.06.019

〔学会発表〕(計 12 件)

金 正旭、和田 武、加藤秀実、Mg 金属浴でのデアロイング反応を用いた Nb ポーラス体作製及びキャパシタへの応用、日本金属学会 2014 年春期講演大会、2014 年 3 月 23 日、東京

津田雅史、和田 武、加藤秀実、前駆体構成元素間の親和性がポーラス化デアロイング反応に及ぼす影響、日本金属学会 2012 年秋期講演大会、2012 年 9 月 18 日、松山

金 正旭、和田 武、加藤秀実、Nb ポーラス化デアロイング反応に及ぼす前駆合金および金属浴構成元素の影響、日本金属学会 2012 年秋期講演大会、2012 年 9 月 18 日、松山

福住悠一、和田 武、加藤秀実、金属溶融体中脱成分反応を利用した Ti-6Al-4V 合金表面からの Al 脱成分処理、日本金属学会 2012 年春期講演大会、2012 年 3 月 28 日、横浜

和田 武、アルベタス・デニ・スティヤワン、湯蓋邦夫、加藤秀実、金属溶湯デアロイング法によるナノポーラスタン合金の作製、日本金属学会 2012 年春期講演大会、2012 年 3 月 28 日、横浜
津田雅史、和田 武、加藤秀実、金属溶湯における Ti-Cu 合金からの脱 Cu 反応に及ぼす脱成分媒体および温度の影響、日本金属学会 2012 年春期講演大会、2012 年 3 月 28 日、横浜

金 正旭、和田 武、加藤秀実、金属溶融体中のデアロイング反応を用いたオープンポーラス Nb の作製、日本金属学会 2012 年春期講演大会、2012 年 3 月 28 日、横浜

加藤秀実、和田 武、他、金属溶湯内デアロイング現象を用いた生体材料および傾斜機能材料開発、粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会、2011 年 10 月 28 日、大阪

和田 武、湯蓋邦夫、加藤秀実、金属溶湯中に生じるデアロイング現象を利用したナノポーラス金属の創製、日本金属学会 2011 年秋期講演大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄

津田雅史、和田 武、加藤秀実、Mg 溶湯中における Cu-Ti 合金からのポーラス Ti 形成過程、日本金属学会 2011 年秋期講演大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄

Wada, T.; Tsuda, M.; Yubuta, K.; Kato, H., New Dealloying Method for

Developing Nanoporous Base Metals, The 7th International Conference on Porous Metal and Metallic Foams, 2011 年 9 月 19 日、韓国、釜山
Tsuda, M.; Wada, T.; Kato, H., Formation process for porous metal by dealloying in metallic melt, The 7th International Conference on Porous Metal and Metallic Foams, 2011 年 9 月 19 日、韓国、釜山

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 秀実 (KATO HIDEMI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：80323096

(2) 研究分担者

湯蓋 邦夫 (YUBUTA KUNIO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00302208

和田 武 (WADA TAKESHI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：10431602