

Pd-Cu-Si 系金属ガラス合金の構造解析

仲野 純章^a、梶田 進^a、高濱 孝一^a、山浦 真一^b、木村 久道^b、
石地 耕太郎^c、隅谷 和嗣^c、岡島 敏浩^c

^a松下電工株式会社 先行技術開発研究所、^b東北大学 金属材料研究所

^c九州シンクロトロン光研究センター

【目的】Pd 系金属ガラス合金には、水中の溶存水素に対するセンシング特性があり、例えば $\text{Pd}_{82-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{18}$ ($x = 17, 15, 12, 7, 5$ and 3) 合金の場合では、Pd 元素が増すほど、センシング感度が増し、応答速度・復帰速度も速くなる傾向が見られる¹⁾。こうした傾向が構造的特徴に起因するものか否かを調べるため、放射光によるX線回折を試み、各合金組成間での構造差異レベルを把握することを目的とした。

【方法】単ロール液体急冷法により作製した $\text{Pd}_{82-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{18}$ ($x = 17, 15, 12, 7, 5$ and 3) 金属ガラス合金に対し、10 keV の入射X線エネルギーの下、X線回折測定を実施した。X線回折データはイメージングプレート上に記録し、各サンプルに対する記録時間は3600秒とした。イメージングプレートはX線の入射方向に対し直立に設置した。各合金組成について得られた回折イメージを数値化した後、動径分布関数解析マクロプログラムにより、動径分布関数を導出した。

【結果】明瞭な回折イメージは得られたものの、導出した動径分布関数の波形は非常に微弱であり、各合金組成間での差異はほとんど見らない。これは、イメージングプレートを直立に立てたことにより、回折角度 θ が大きく稼げなかったことが主要因と思われる。

【参考文献】1) S. Nakano *et al.*: Chemical Sensors Vol. 22 Supplement B (2006) 106–108.

Pd-Cu-Si系金属ガラス合金の構造解析

仲野 純章^a、梶田 進^a、高濱 孝一^a、山浦 真一^b、木村 久道^b、
石地 耕太郎^c、岡島 敏浩^c

^a松下電工株式会社 先行技術開発研究所

^b東北大学 金属材料研究所

^c九州シンクロトン光研究センター

背景と目的

近年の健康志向から、水中に含まれる溶存水素が注目されつつある^[1]。今後、溶存水素が生体へ働きかける詳細な作用機構を医学的に検証すると同時に、各状況に応じ理想的な水素溶存水を得る技術、すなわち溶存水素濃度を測定し制御できる技術の開発が望まれる。特に、基幹技術となる溶存水素センシングは最も重要な技術である。現在、溶存水素センサとしては、ポーラログラフ方式のものが実用化されているが、我々はより安価で簡便なシステムの可能性を検討してきた^[2]。センサ材料として非晶質合金に着目し、水素吸蔵に伴う電気抵抗変化から溶存水素センシングすることを試みた結果、Pd系金属ガラス合金などにおいて、センサ感度が確認された。特に、 $\text{Pd}_{82-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{18}$ ($x = 17, 15, 12, 7, 5$ and 3) 金属ガラス合金の場合では、Pd組成が増すほど、センサ感度が増す傾向が見られた。

今回、 $\text{Pd}_{82-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{18}$ ($x = 17, 15, 12, 7, 5$ and 3) 金属ガラス合金におけるこうした傾向が構造的特徴に起因するものか否かを調べるため、放射光によるX線回折測定を試み、各合金組成間での構造差異レベルを把握することを目的とした。

電気抵抗測定による溶存水素センシング

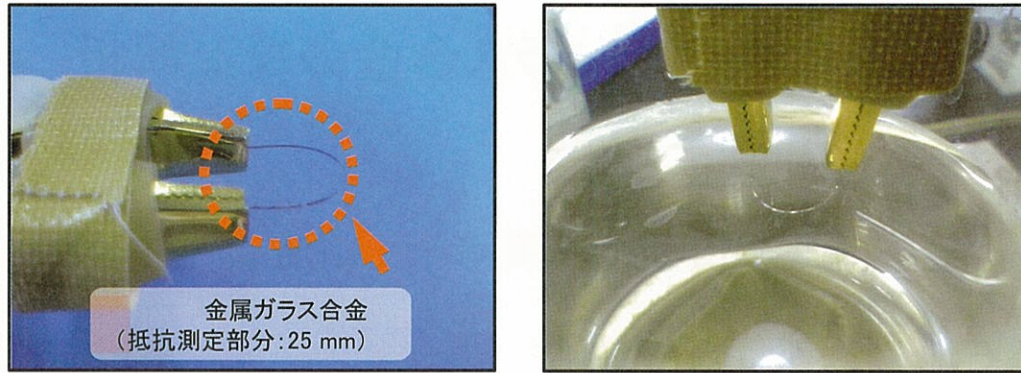


図1 センサ感度測定用治具

※ サンプルを純水(水素濃度: 0 ppm)及び水素溶存水(水素濃度: 1.2 ppm)中へ交互に浸漬した時の電気抵抗変化をみる

電気抵抗測定による溶存水素センシング

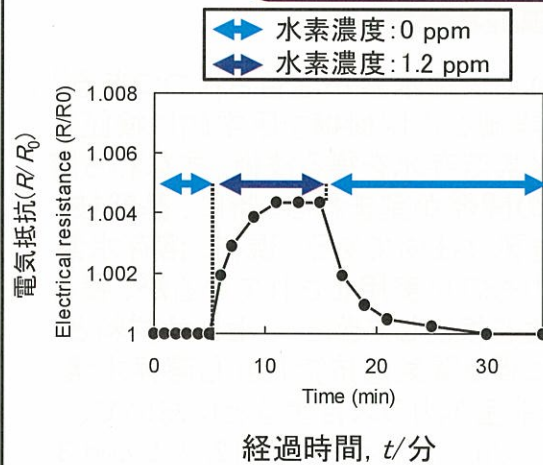


図2 溶存水素に対する応答
(例: $\text{Pd}_{70}\text{Cu}_{12}\text{Si}_{18}$)

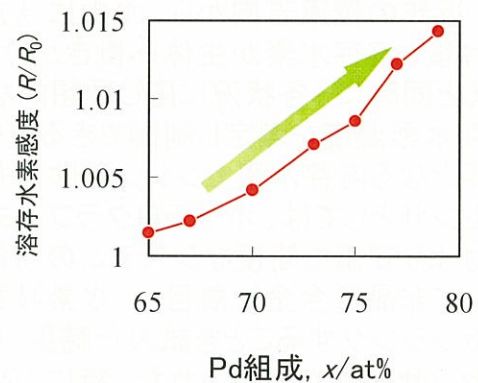


図3 $\text{Pd}_x\text{Cu}_{82-x}\text{Si}_{18}$ ($x=65\sim79$)における感度比較
※ 各合金を水素溶存水(水素濃度: 1.2 ppm)中へ浸漬した際の R/R_0 の変化量を溶存水素感度とする

実験方法

アルゴン雰囲気のアーク溶解炉中において、 $\text{Pd}_{82-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{18}$ ($x = 17, 15, 12, 7, 5$ and 3)の各母合金を作製した。これらの母合金から単ロール式液体急冷装置により幅:約0.3 mm、厚さ:約18 μm の急冷合金を作製した。急冷合金が非晶質構造をとっていることの確認はX線回折装置(Cu-K α , 40 kV, 40 mA)を用いて行った。また、急冷合金に対する示差走査熱量(DSC)測定を実施し、結晶化前に明瞭なガラス遷移現象が現れることを調べ、これらの急冷合金がいわゆる金属ガラス合金として形成されていることを確認した。作製した $\text{Pd}_{82-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{18}$ ($x = 17, 15, 12, 7, 5$ and 3)金属ガラス合金を図5のように固定治具に張り渡し、図6のようにX線の照射経路上に設置した。このように設置した金属ガラス合金に対し、10keVの入射X線エネルギーの下、X線回折測定を実施した。X線回折データはイメージングプレート上に記録し、各サンプルに対する記録時間は3600秒とした。イメージングプレートはA4サイズのを直立に設置し、サンプルからの距離は約200mmとした。

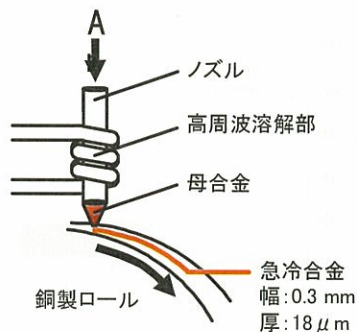


図4 単ロール型液体急冷法

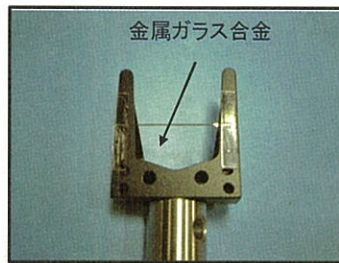


図5 サンプル設置治具

イメージングプレート 金属ガラス合金



図6 X線回折装置外観

実験結果

図7に $\text{Pd}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Si}_{18}$ 金属ガラス合金から得られたX線回折データ(画像イメージ)を示す。それぞれの組成について得られた画像イメージを数値化し、動径分布関数解析マクロプログラムを用いて、動径分布関数を導出した。その結果を図8(a)~(f)に示す。

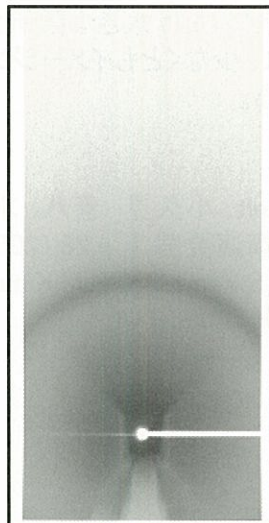
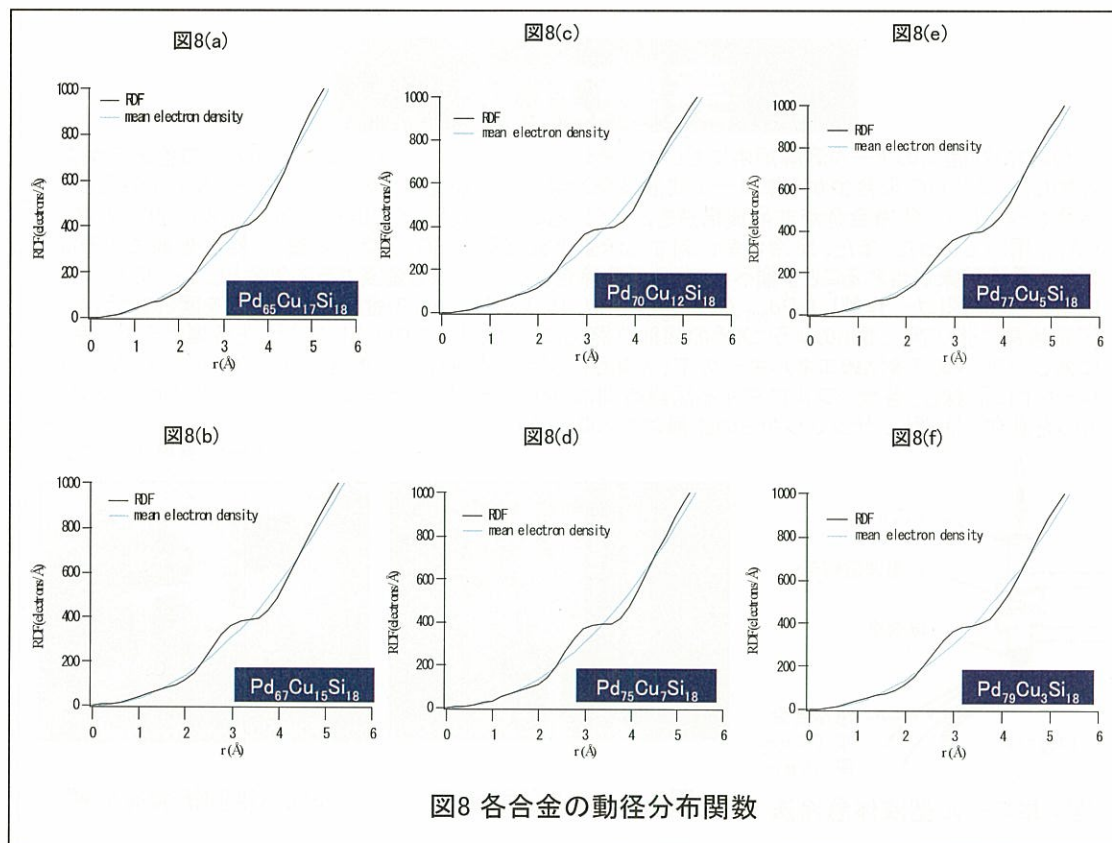


図7 X線回折データ(例: $\text{Pd}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Si}_{18}$)



まとめ

各動径分布関数は得られたものの、これらの波形は非常に微弱であり、 $\text{Pd}_{82-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{18}$ ($x = 17, 15, 12, 7, 5$ and 3)の各組成間での差異はほとんど見らない。イメージングプレートを直立に立てたことにより、回折角度 θ が大きく稼げなかったことが主要因と思われる。今後、できるだけ大きな回折角度のデータをもイメージングプレート上に写し取るために、少なくともイメージングプレートを曲面状に曲げて設置させることが必要である。

参考文献

- [1] 菊地 憲次、岡谷 卓司、B.Rabolt、小久見 善八、才原 康弘、野口 弘之：機能水シンポジウム'01大阪大会講演要旨集 p.28 (2001).
- [2] S.Nakano、S.Kajita、Y.Saihara、S.Yamaura、H.M.Kimura、A.Inoue: Chemical Sensors Vol.22 Supplement B p.106 (2006).