

## 高温反応触媒担体用ニッケル基金属間化合物厚膜の多孔質構造制御

研究代表者： 北海道大学大学院工学研究科 准教授 大参達也

### 1. 緒言

様々な環境技術、例えば、①炭化水素の改質による水素ガスの製造、②バイオマス等の分散型未利用炭素資源の高品位液体燃料への転換、あるいは③排気ガスの浄化処理等において、触媒技術は重要な基盤技術となっている。また、触媒技術の開発において、希少金属を代替する新たな触媒材料の探索とともに、触媒を高効率で機能させる触媒担体の開発が不可欠である。

金属系の触媒担体は、耐熱性と機械的強度を兼ね備え、耐衝撃性や耐熱衝撃性あるいはリサイクルへの対応の面でセラミックスより優れている。また、金属の高い熱伝導率は急速な加熱冷却や厳密な温度制御を可能にする。したがって、安価で簡便なプロセスによって金属製触媒担体を製造することができれば、環境技術の進展にもたらす寄与は大きい。

本研究は、粉末冶金技術を基盤とする安価で簡便な手段により特異な多孔質構造を備えたニッケル基金属間化合物厚膜を製造するとともに、その多孔質構造を制御する方法を検討することを目的とした。

著者らは、これまで、金属系マイクロリアクターや高効率ヒートシンクの製造プロセスの開発を目的として、粉末冶金的手法によるマイクロチャンネル(微細流路)形成プロセスを検討してきた<sup>1-4)</sup>。本プロセスによれば、種々の合金によって内張りされたマイクロチャンネルを金属の内部に直接形成することができる。Fig.1にマイクロチャンネルの形成機構を模式的に示す。製品本体を構成

する基体金属の圧粉体中に、融点のより低い別種の金属の細線を埋め込む。この細線は空隙形状を与える犠牲コアとして機能する。すなわち、犠牲コアは焼結過程で溶融・流出して空隙を形成するとともに、周囲の基体金属と合金化してライニング層を形成する。著者らは、この手法を発展させて、金属粉末と有機バインダーとのコンパウンドを犠牲コアとすることにより、

任意の断面形状とネットワークポロジリーを有するマイクロチャンネル網を形成する自由形状マイクロチャンネル形成プロセスを開発した<sup>2,3)</sup>。その研究過程において、基体金属と犠牲コア金属の

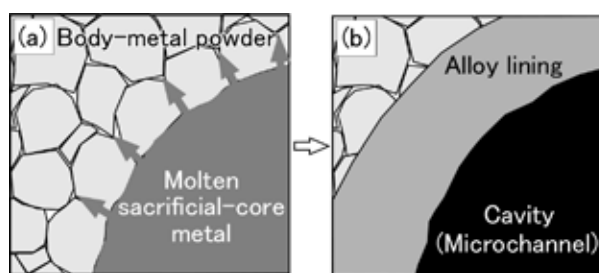


Fig. 1 Schematic illustration of the microchannel formation mechanism.

組み合わせとしてNiとAlを用いた場合に、マイクロチャンネルの周囲に多孔質のNiAl厚膜が形成することを見出した。この厚膜では、Fig.2に示すように直径1~10 $\mu$ m程度の細孔が膜厚方向に長く成長している。この厚膜は、犠牲コアの形状によって平板等の任意の形状に制御することが可能と考えられる。また、NiとAlの量比によって製品全体を多孔質金属間化合物厚膜により構成することも原理的には可能である。さらに、金属間化合物NiAlは耐熱性、耐食性、耐酸化性に優れており、触媒担体材料として適している。

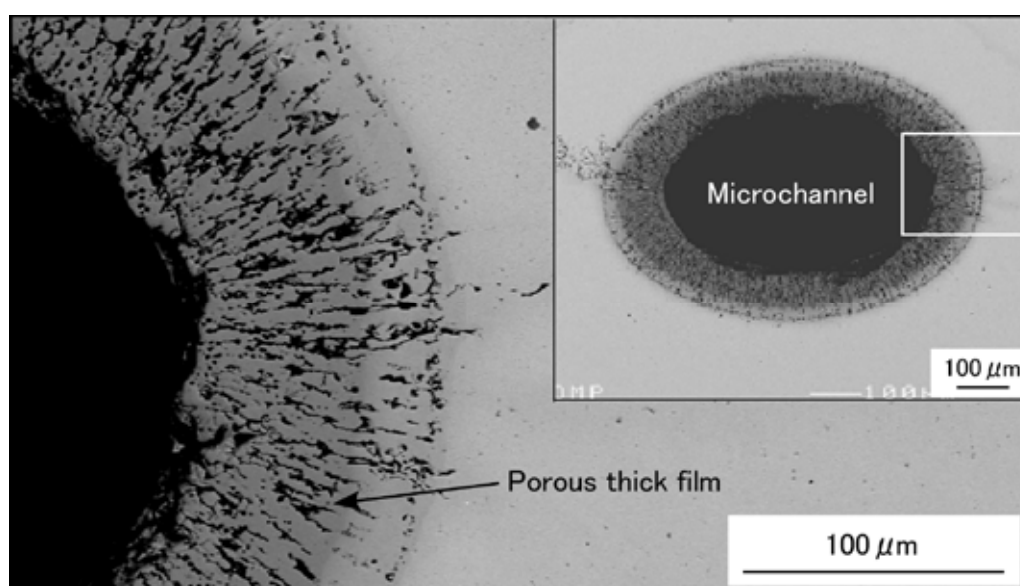


Fig. 2 Formation of the porous thick film of NiAl intermetallic compound.

また、最近、同じくNi-Al系の金属間化合物であるNi<sub>3</sub>Alに酸-アルカリ処理を施すことによってメタンの水蒸気改質に対する触媒機能が生じる事が報告された<sup>5)</sup>。触媒機能はNi<sub>3</sub>Al表面からのAl成分の選択的溶出により生成したナノNi相によると考えられており、NiAlでも同様の結果が得られる可能性がある。その後、さらに、箔状のNi<sub>3</sub>Alを用いたメタノール分解反応実験により、無処理のNi<sub>3</sub>Alでも触媒機能を示すことが報告された<sup>6)</sup>。

すなわち、上記のように簡便な処理によって多孔質厚膜内の細孔の表面に触媒活性を付与することができれば、極めて低いコストで高温触媒反応用のマイクロリアクターが製造できることになる。本研究では、このような観点からの研究の第一歩として、主としてNi-Al系多孔質金属間化合物厚膜のマクロ形状制御、および厚膜内細孔構造制御のためのプロセス変数の最適化に注目して検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.2 圧粉体の作製

平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の Ni 粉末を使用し、長さ 15mm の Al 線または  $5\text{mm}\times 5\text{mm}$  の Al 板を内包する圧粉体を作製した。Ni 粉末の質量は 13g、圧粉体の形状は直径 20mm、高さ約 5mm の円柱状である。使用した Al 線の直径は  $200\ \mu\text{m}$  および  $500\ \mu\text{m}$  の二種類、また、Al 板の厚さは 100、200、 $500\ \mu\text{m}$  の三種類である。圧粉体の成形は、室温・大気中雰囲気下で、圧力 300~760MPa の一軸圧縮により行った。

## 2.2 熱処理

圧粉体の熱処理条件は以下のとおりである。試料の最高加熱温度は、Ni の粉末冶金で用いられる熱処理温度を参考にして 1473K とした。昇温速度  $0.2\text{K/s}$  で試料を室温から 1473K まで加熱した後、炉冷した。Fig.3 に Al-Ni 二元系平衡状態図を示す。1473K における平衡相は、Al 濃度の高い順に、液相、NiAl、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  および Ni 固溶体となる。また、1073K、1273K、1473K では液相と平衡する固相が異なることが注目される。

なお、上記の加熱-炉冷実験の他に、昇温過程の所定の温度で試料を急冷して組織を凍結する実験も行った。すべての実験において熱処理時の雰囲気はアルゴンガスとした。

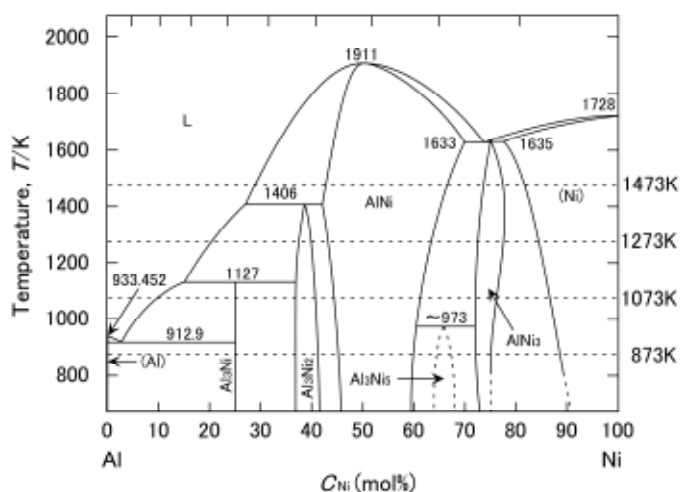


Fig. 3 Al-Ni binary alloy phase diagram.

## 3. 結果

### 3.1 マイクロチャンネル周辺における組織形成

本研究の実験条件下では、細線状の犠牲コアを用いたすべての試料においてマイクロチャンネルが形成した。まず、 $\phi 500\ \mu\text{m}$  の犠牲コア線を用いた場合について述べる。Fig.4 は圧粉体段階での気孔率の異なる三種類の試料で形成したマイクロチャンネルの周辺組織の例を示している。これら三つの試料は、Fig.4(a)、(b)、(c)の順に圧粉体気孔率が高くなっている。Fig.4によると、マイクロチャンネル周辺の Ni-Al 反応生成物領域は、圧粉体気孔率によって顕著な影響を受けることがわかる。金属粉末の種類が決まれば、圧粉体気孔率は成形圧力に依存して変化する。Fig.4(a)の試料は本実験範囲で最も低い 300MPa の圧力により成形されたものである。これ以外の試料では Fig.4(b)および(c)に見られるように均一な厚さを持つ多孔質厚膜が形成したが、

Fig.4(a)の試料においては、Al 融液が不均一に浸透した形跡が見られる。この自由反応浸透領域では、Ni-Al 系の多孔質厚膜に特有の整列した細孔が観察されない。この結果は、多孔質厚膜の形成機構を解明する上で重要なヒントになり得ると考えられる。

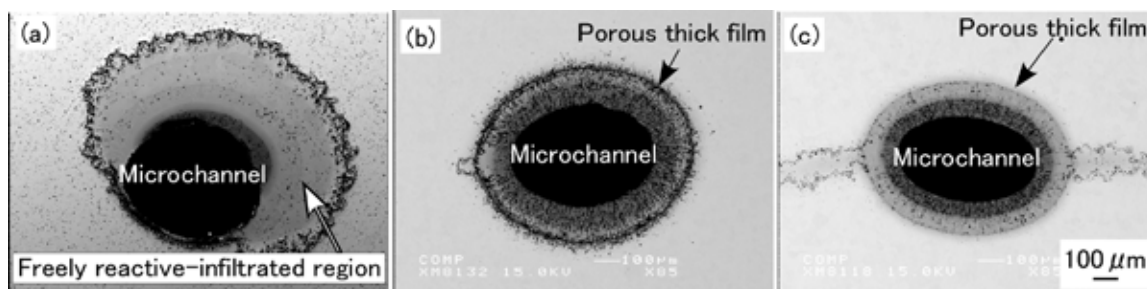


Fig. 4 Back-scattered electron images of the structures near the microchannels ( $d = 500 \mu\text{m}$ ). Porosity of the green compact: (a) 36.0%, (b) 29.8%, (c) 23.6%.

### 3.2 多孔質厚膜の組織

Fig.5 に多孔質厚膜の典型的な組織(a)と、厚膜を厚さ方向に横断して測定したAl濃度分布(b)を示す。反射電子線像であるFig.5(a)の明度のコントラストから、多孔質厚膜が二つの層からなる同心円的な構造を持つことがわかる。最内周の層の平均Al濃度は53.5mol%であり、第二の層は40.5mol%である。このような高Al濃度NiAl相( $\text{NiAl}_{\text{Al}}$ )と低Al濃度NiAl相( $\text{NiAl}_{\text{Ni}}$ )への擬似的な相分離はNi-Al系の拡散対実験でしばしば観察される。この現象は、NiAl相における拡散係数の特異な濃度依存性に起因する<sup>7)</sup>。

また、もう一つ注目される点は、 $\text{NiAl}_{\text{Ni}}$ 層より $\text{NiAl}_{\text{Al}}$ 層の方が多くの細孔を含んでいることである。Fig.6はNiAl厚膜における細孔の体積率の厚さ方向分布を示している。細孔体積

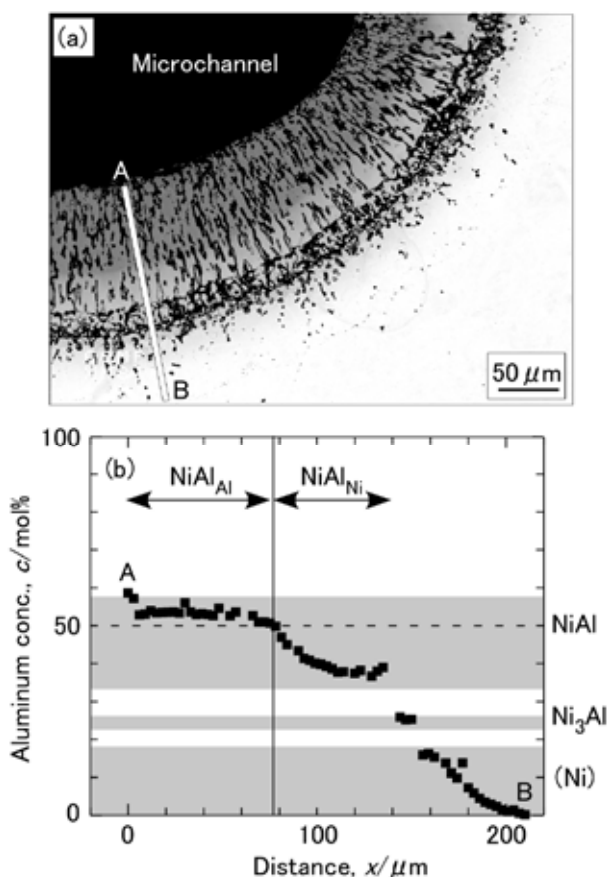


Fig. 5 Structure of the porous thick film (a) and aluminum-concentration profile (b).

率は反射電子線像から画像解析によって求めた。Fig.6 に見られるように、細孔体積率はマイクロチャンネルライニング内壁近傍で最も高く、Ni バルク側ほど低くなる傾斜的な分布を示す。このような分布は触媒担体に好適である。 $\phi 500 \mu\text{m}$  の犠牲コア線を用いたすべての試料で同様の組織的特徴が確認された。

Fig.7 は、 $\phi 500 \mu\text{m}$  の犠牲コア線を用いた場合における、圧粉体段階の気孔率と厚膜の細孔体積率の関係を示している。厚膜全体の平均細孔体積率は、圧粉体気孔率が 29.8%の時に最高値 (46.0%) に達する。また、 $\text{NiAl}_{\text{Al}}$  層も同じ圧粉体気孔率の場合に 53.8%の最高値を示している。

### 3.3 犠牲コア線の直径の影響

次に、 $\phi 200 \mu\text{m}$  の犠牲コア線を用いた実験の結果を  $\phi 500 \mu\text{m}$  の結果と対比させつつ検討する。

Fig.8(a)~(c)は、それぞれ Fig.4(a)~(c)と同じ圧粉体気孔率の場合の組織を示している。線径の差異に起因する注目すべき相異は二点あった。まず厚膜の相構成に関しては、 $\phi 200 \mu\text{m}$  の犠牲コア線を用いたすべての試料において、厚膜は  $\text{NiAl}_{\text{Ni}}$  一層のみから成っていた。これは、犠牲コア線径が小さいために比表面積が大きくなり、厚膜から Ni バルク側への Al の拡散が速やかに進行したためと考えられる。

もう一つの相異点として、Fig.8(a)に見られるように、 $\phi 500 \mu\text{m}$  の条件では自由反応浸透領域のみが見られた圧粉体気孔率でも、線径を  $\phi 200 \mu\text{m}$  とすることによって均一な厚みを持つ多孔質厚膜が製造できることが挙げられる。この原因としては、線径が小さい場合の方が、マイクロチ

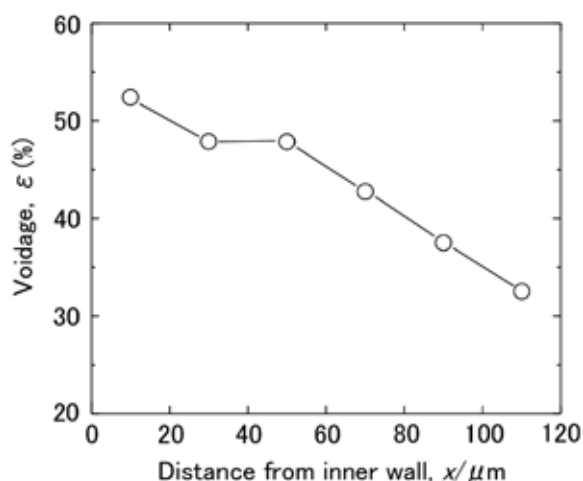


Fig. 6 Voidage distribution in the porous thick film in the specimen shown in Fig.5.

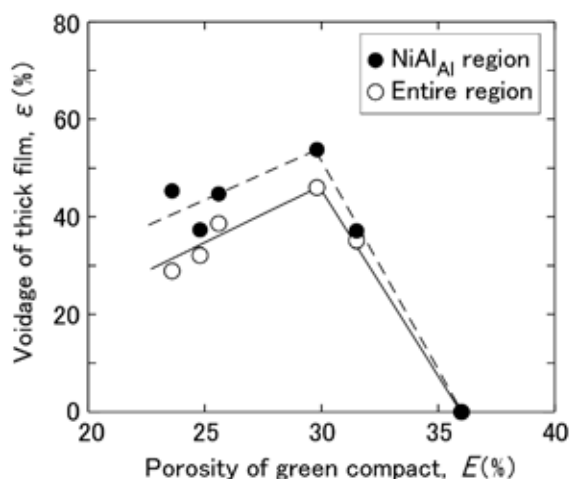


Fig. 7 Relationship between the porosity of the green compact and the voidage of the thick film when  $d=500 \mu\text{m}$ .

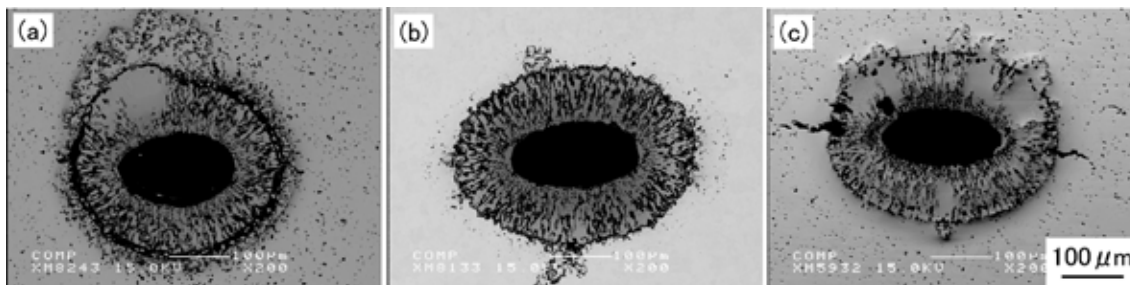


Fig. 8 Structures near the microchannels ( $d=200\ \mu\text{m}$ ). Porosity of the green compact: (a) 36.0%, (b) 29.8%, (c) 23.6%.

チャンネルの直径と比較したときの厚膜の相対厚さが大きいために、より強度的に安定であったことが考えられる。

Fig.9 に  $\phi 200\ \mu\text{m}$  線を用いた場合の圧粉体気孔率と厚膜の細孔体積率の関係を示す。厚膜の平均細孔体積率は、圧粉体気孔率が 29.8%の時に最高値 60.2%に達する。この傾向は  $\phi 500\ \mu\text{m}$  線の場合と同様である。

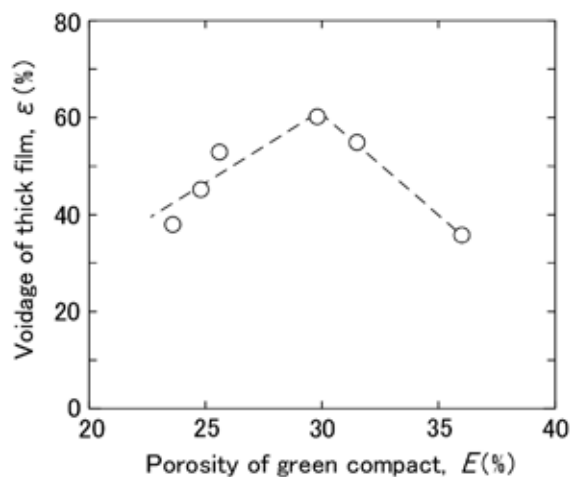


Fig. 9 Relationship between the porosity of the green compact and the voidage of the thick film when  $d=200\ \mu\text{m}$ .

### 3.4 板状犠牲コアから形成する組織

Fig.10(a)~(c)にそれぞれ厚さ  $100\ \mu\text{m}$ 、 $200\ \mu\text{m}$  および  $500\ \mu\text{m}$  の板状犠牲コアを使用した実験の結果を示

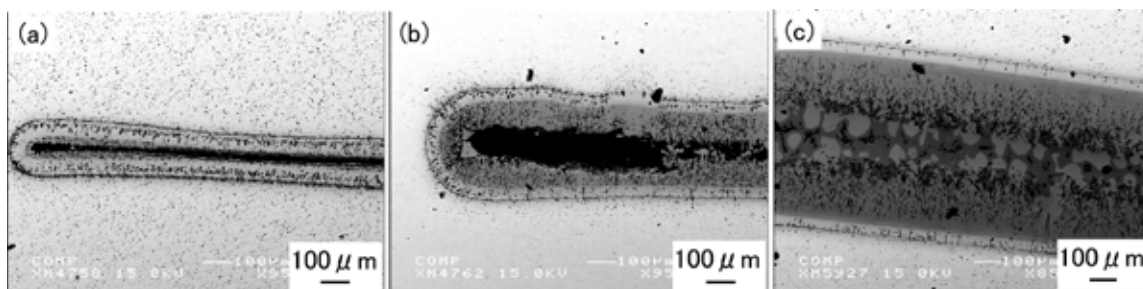


Fig. 10 Structure evolution in the specimens produced with sacrificial-core plates. Thickness of the plate: (a)  $100\ \mu\text{m}$ , (b)  $200\ \mu\text{m}$ , (c)  $500\ \mu\text{m}$ .

す。本研究の実験条件の範囲では、マイクロチャンネルに相当する空隙が形成したのは厚さ 100  $\mu\text{m}$  の場合のみであった。厚さ 200  $\mu\text{m}$  および 500  $\mu\text{m}$  の場合は、Al 融液のバルク側への移動が間に合わず、旧犠牲コア領域に停留したまま閉塞したと思われる組織が見られた。

一方、細孔構造はいずれの試料においても観察された。特に犠牲コア端部において細孔が多く形成する傾向が見られた。ただし、細孔がほとんど発達しない領域も一部存在した。異形犠牲コアを用いた場合の細孔構造形成の最適条件の把握は今後の課題であるが、単なる試行錯誤に頼らないためには、細孔形成のメカニズムを解明する必要がある。この問題については引き続き検討を行いたい。

#### 4. 結言

(1) 犠牲コア線の直径が 500  $\mu\text{m}$ 、圧粉体気孔率が 23.6~31.5%の場合、細孔構造を有する NiAl 金属間化合物厚膜がマイクロチャンネルの周りに形成した。

(2) 犠牲コア線の直径が 500  $\mu\text{m}$ 、圧粉体気孔率が 36.0%の場合、Al 融液が不規則に浸透して広がった自由反応浸透領域が形成した。この領域には細孔は形成しなかった。

(3) 犠牲コア線の直径が 200  $\mu\text{m}$  の場合は、全ての試料で多孔質厚膜が形成した。

(4)  $\phi$  500  $\mu\text{m}$  の犠牲コア線を用いた場合、厚膜は高 Al 濃度 NiAl 相の層と低 Al 濃度 NiAl 相の層との二層から成る。この場合、前者の方が細孔の体積率が高い。また、 $\phi$  200  $\mu\text{m}$  の犠牲コア線を用いた場合は、厚膜は低 Al 濃度 NiAl 相一層となったが細孔の体積率は高かった。

(5) いずれの犠牲コア線径の場合も、圧粉体気孔率が 29.8%のときに、厚膜の細孔体積率が最大となった。

(6) 板状犠牲コアを用いた場合、厚さが 100  $\mu\text{m}$  の場合のみに完全な空隙が形成した。厚さ 200  $\mu\text{m}$  および 500  $\mu\text{m}$  の場合は、Al 融液のバルク側への移動が間に合わず閉塞した領域が見られた。一方、細孔構造はいずれの試料にも形成した。

#### 謝辞

本研究は、2006 年度JFE21世紀財団の研究助成による援助のもとで行われたものであることを記して、ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) T. Ohmi, K. Matsuura, M. Kudoh: International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, **13**(2004), 121-129.
- 2) 大参達也, 高遠将史, 井口学, 松浦清隆, 工藤昌行: 実験力学, **5**(2005), 234-238.
- 3) T. Ohmi, M. Takatoo, M. Iguchi, K. Matsuura and M. Kudoh: Mater. Trans., **47**(2006), 2137-2142.

4) T. Ohmi, M. Sakurai, K. Matsuura, M. Kudoh and M. Iguchi: *Int. Journal of Transport Phenomena*, **9.2**(2007), 105-111.

5) Y. Ma, Y. Xu, M. Demura and T. Hirano: 日本金属学会第 137 回秋期講演大会概要集, (2005), 277.

6) D.H Chun, Y. Xu, M. Demura, K. Kishida, D.M. Wee and T. Hirano: *J. Catalysts*, **243**(2006), 99-107.

7) M. Watanabe, Z. Horita and M. Nemoto: *Defect and Diffusion Forum*, **143-147**(1997), 637-642.