『未来の構造材料における高温酸化性の研究最前線』

ミニ特集

Ir 基合金の高温耐酸化性

御手洗 容 子* 村 上 秀 之*

1. はじめに

白金族金属は、周期律表で8~10族に属する遷移金属で、 白金(Pt), パラジウム(Pd), ロジウム(Rh), ルテニウム (Ru), イリジウム(Ir), オスミウム(Os)の6種類の金属の 総称である. この中で, Os は, 酸素と反応しやすく, 粉末 では室温でも有毒な酸化物に変化するため、合金への添加元 素や、SEM 試料表面へのコート材として使われる以外はあ まり使われていない。白金族金属は、年間生産量の3/4が 南アフリカで生産され, 生産地が一極集中する上に, 白金族 金属の中で最も生産量の高い白金、パラジウムの年間生産量 が200トン程度(1)であり、ベースメタルである粗鋼の12億ト ン(2)と比較すると、非常に生産量が少ないため、希少金属と 呼ばれている. しかし, 白金族金属は化学的に安定で, 酸, アルカリなどの薬品にも強く, 高融点で耐熱性に優れ, 他金 属と比較すると酸化されにくいため、工業的にも広い分野で 利用されている. この中で特に高温材料として使われている のは白金とイリジウムである. 例えば、白金といえば、自動 車排ガス触媒が有名だが、液晶テレビ等に使う高品位ディス プレイ溶解用のガラス溶解炉材やジェットエンジンタービン ブレードの耐酸化コーティング材として使われている(1). ガ ラス溶解炉の用途には、白金に白金族金属である Rh 添加に より固溶強化させ, さらにジルコニア(ZrO2)やイットリア (Y₂O₃)などの酸化物を微細に分散させた酸化物分散型合金 が使われている⁽³⁾. また, 耐酸化コーティング材として, PtAl が使われている(1). Ir は、光学デバイス用酸化物単結 晶を育成するためのるつぼや, 自動車エンジンの点火用スパ ークプラグなどに使われている⁽¹⁾.これらの用途では、純 Ir が使われるか、第二元素を少量添加して固溶強化させた 合金が使われている.本稿では、Irに焦点を絞り、白金族 金属の耐酸化特性とコーティング材としての可能性について 紹介する.

2. イリジウム基合金

(1) イリジウム基合金の酸化挙動

イリジウム(Ir)の融点は2443℃と高いため、使用温度が 2000℃近くなるような高温環境下で使われる.酸化物単結 晶育成用るつぼの場合は、育成する酸化物の融点が1500℃ ~2000℃であるために、たいていの金属は溶解してしま う. また、融点が高いニオブやタングステンなどの高融点金 属は、大気中で使用すると激しい酸化で消耗するため、るつ ぼ材として使用可能な金属はイリジウム以外にない. エンジ ンプラグの場合もプラグ点火の瞬間に2000℃近い温度に上 昇すると言われており、以前はニッケルや白金が使われてい たが、寿命が短いため、最近ではほとんどのプラグがイリジ ウムで作られている⁽⁴⁾.しかし、イリジウムは自金と比較す ると酸化特性が悪く, 1096℃以上では, 生成した Ir 酸化物 (IrO₂)が主にIrO₃となって揮発する(5). るつぼやプラグと して使用していても酸化物を生成し、揮発しながらの利用と なるため、これらの寿命は揮発による減耗との闘いとなる. 図1に Ir および Ir-3 at%Hf 合金の1100℃における等温酸化 試験の結果を示す⁽⁶⁾. 黒いマークで示すように, Ir も Ir-Hf 合金も直線的に重量が減少している.

耐酸化特性に優れた金属材料では、表面に生成する酸化物は拡散律速によって成長する。すなわち酸化反応が時間の1/2乗則に従うため、重量は酸化時間に伴い増加し、酸化時間に対する重量変化は放物線状に描かれるが、Ir の場合は、生成するIr 酸化物 (IrO_2) が、1092 C以上では蒸気圧の高い IrO_3 に変化して揮発し、フレッシュなIr 表面が現れるため、再び IrO_3 が生成する。このように IrO_3 の生成、揮発を繰り返すため表面反応律速となり重量が直線的に減少する。Hf はIr を強化するために添加されているが、Ir-Hf 合金の酸化速度はIr よりも大きい。これは、 IrO_2 以外にもIr 所能 化物Ir を強化するためである。4-6 族の遷移金属はしばしば固溶強化元素として添加されるが、これらの金属は

^{*} 独立行政法人物質・材料研究機構;グループリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

High-temperature Oxidation Resistance of Ir-based Alloys; Yoko Yamabe-Mitarai and Hideyuki Murakami (National Institute for Materials Sciance, Tsukuba)

Keywords: platinum, iridium, vaporization, pack cementation, aluminization, diffusion, electric plating 2013年7月1日受理[doi:10.2320/materia.52.440]

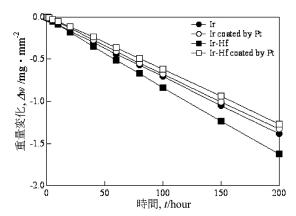


図1 Ir および Ir 合金の1100℃における等温酸化試験 結果.

Irよりも選択的に酸化され、しかも Ir との密着性が良くないために酸化と剥離を繰り返し耐酸化特性を悪化させる.

(2) Pt 被覆

そこで、Irよりも耐酸化特性に優れる白金(Pt)を電気め っき法により Ir および Ir-Hf 合金に被覆することで耐酸化 特性の向上が可能か検討した $^{(6)}$. Pt めっきにより、膜厚 4 μm 程度の Pt 膜を被覆した. 界面にボイドが観察されない ことから、Pt膜の密着性はよいと考えられる. これを 1200℃で 2 h の真空熱処理すると、Pt の内方拡散が起こり、 13 μm 程度の拡散層が生成した. Pt 被覆した Ir および Ir-Hf 合金を、1100℃で等温酸化試験した結果を図1に白いマ ークで示す. Pt 被覆により, 重量減少は若干抑えられてい るが、依然として直線的に重量が減少した. Pt 被覆してい るにも関わらず、酸化試験後の試料にはIrO2, HfO2の生成 が観察され、また、Ptが内方拡散して生成したPtとIrの 固溶域には多くのボイドが観察された $^{(6)}$. これは IrO_2 が IrO3に変化し、揮発したことを示している.これらの観察 結果は、Pt被覆をしている場合でも、Pt皮膜が無い場合と 同様に、IrO₂とHfO₂の生成、IrO₃の揮発、HfO₂の剥離に より重量減少していることを示している. Pt の内方拡散, Ir, Hf の外方拡散による酸化物の生成は、Pt が Ir 合金の耐 酸化コーティングとして効果が小さいことを示している.

(3) Al の効果

Ni 基超合金では、母材表面にアルミ拡散コーティングを施すことで Al を含有する Ni₃Al, NiAl, Ni₂Al₃ などの相を生成させ、耐酸化特性の向上を図る $^{(7)}$. そこで、Ir に Al を添加した合金の耐酸化特性を検討した $^{(8)}$. 図 2 に、Ir-Al 2 元系状態図 $^{(9)}$ 、図 3 に Ir-11 at $^{'}$ Al と Ir-45 at $^{'}$ Al の1100 $^{'}$ Cでの等温酸化試験による重量変化についてそれぞれ示す.

図 2 に示す様に、Ir-11Al は、1400 Cにおいて fcc-Ir の Al 固溶限ぎりぎりの組成であり、1700 C20 h 熱処理後は fcc-Ir 単相組織であるが、Ir-45Al は IrAl(Ir-50Al) に近い組成であるため、IrAl 相の回りに fcc-Ir 相が存在する 2 相

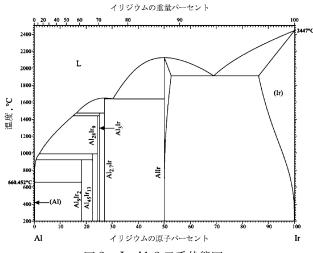


図 2 Ir-Al 2 元系状態図.

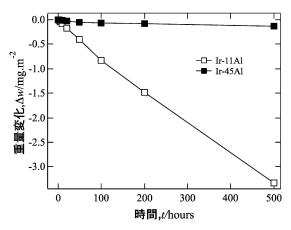


図3 Ir-Al合金の1100℃における等温酸化試験結果.

組織となっている. 等温酸化試験中に Ir-11Al は直線的に重 量減少するが、Ir-45A1は500h経過しても、ほとんど重量 変化を起こさず,優れた耐酸化特性を示した.酸化試験後の 組織観察をすると、Ir-11Alには多孔質の Al_2O_3 が生成し た.酸化試験中に重量減少していることから、 IrO_2 と Al_2O_3 が同時に生成し、 IrO_2 が IrO_3 に変化して揮発することによ って、多孔質性の Al_2O_3 が形成したと考えられる. これは、 Al₂O₃が生成しても、試料表面を完全に覆うような緻密な膜 とならない限り、Ir と酸素との反応による試料の揮発を止 められないことを示している. 一方, Ir-45Al の表面には, 図 4 に示す様に試料最表面に密な Al_2O_3 が生成し、その下に は Al が枯渇した Ir 相が生成した. Al_2O_3 の厚さは $5 \mu m$ 程 度であり, 重量変化がほとんどなかったことから, 緻密な Al₂O₃がいったん生成すると、それ以上の酸化が抑制される ことを示唆している. すなわち, Al_2O_3 中の O の透過能が小 さいために試料表面における酸素分圧が下がり、Irの酸化に よる昇華も抑制される. 筆者らはこのほかに Ir 固溶相と IrAlの2相領域における耐酸化特性を調べたが、緻密な Al_2O_3 は生成しなかった. これは表面に Ir 固溶相が現れる と Ir が選択的に IrO₃ となって昇華するためであり、Ir リッ チの組成では試料表面を IrAl 相で覆わない限り1100℃以上

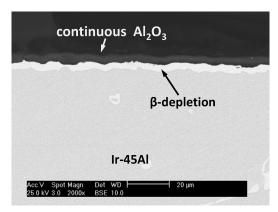
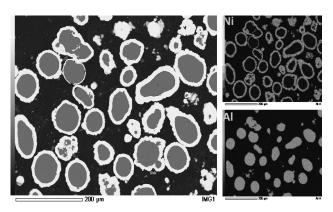


図 4 1100℃100 h 酸化後の Ir-45 at% Al 断面組織.

の領域で耐酸化特性を与えることができないことが明らかとなった.

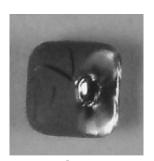
(4) Ir 合金へのアルミナイズ

そこで今度は、Alを含まない Ir 合金に、パックセメンテ ーション法によるアルミナイズを施すことによって、表面の みに IrAl 相を生成させることを試みた(10). パックセメンテ ーションは、Ni 基超合金のアルミナイズコーティングによ く使われる方法で、Al あるいは Al を含む合金粉末、反応制 御剤としての Al_2O_3 ,活性剤として NH_4Cl といった固形の ハロゲン化物を混合させた粉末で満たした容器の中に試料を 埋め込み、高温で保持することにより、容器中に AlCl₃ など の気体状のAlのハロゲン化物を生成させる. このAlのハ ロゲン化物が試料表面で還元され、原子状 Al となって表面 に堆積するとともに、試料内部へ拡散することによって試料 表面に Al の濃化層が生成するというプロセスである⁽¹¹⁾. よ って、例えば Ni 基合金を埋め込めば表面にNiAl, Ni₂Al₃ と いった相が生成し、試料の耐酸化特性を向上させることが可 能である. 本手法は安価で、複雑形状にも比較的均一な厚さ の拡散層を生成することができため、Ni 基超合金の他に鉄 基合金やTi合金にも応用されている.しかし、Irに対し て、パックセメンテーション法が試みられた報告例がない. そこで筆者等は、Ir 表面に Al の濃化層を生成できるか否か 検討した. 活性材としてNH₄Cl, 反応抑制剤としてAl₂O₃ 粉末を用い、Al源としては、Al粉、Fe-65 at%Al粉末、 Ni-35 at % Al 粉末の 3 種を準備した. ここで, Ni-35 at % Al 粉末の断面を図5に示す. 市販されている粉末を購入したも のであるが、Ni と Al が合金化している訳ではなく、中心に あるAlをNiが覆っているという形態を取っており、Al粉 末上に何らかの手法で Ni が被覆されたものであると推察で きる. そこでこの粉体を今後 Ni-35Al 複合粉末と呼ぶこと にする. 他方, Fe-65 at % Al 粉末は, XRD 解析の結果 Al_5Fe_{12} といった金属間化合物相のピークも見られたため、 均質に混合,合金化していることが推測される.よって本稿 で用いた FeAl 系粉末は今後 Fe-65Al 合金粉末と呼ぶこと とする. 余談ではあるが, 2元素以上を含む市販の粉を購入



Ni-35Al powder

図 5 Ni-35 at % Al 複合粉体の断面組織および EDS 元素マッピング.



2mm

図 6 Al25%, Al₂O₃75%混合粉体を用いアルミナイズ を施した Ir-10Al 合金の表面.

する場合、その粉体の組織や構造を確認しておく必要性を再認識した.

上記3種の粉末を用い、アルミナイズが可能か検討し た. 母材となる Ir 合金には Ir-10 at% Al を使用した. これ は、表面に IrAl が生成したあと、Ir/IrAl 界面における拡散 による組織の不安定化を防ぐため、IrAlと平衡するfcc-Ir 相の組成を合金として選んだためである. まず Al 粉末(25 mass%)とAl₂O₃粉末(75 mass%)を混合したものにNH₄Cl 粉末を混合し、Ar雰囲気下、1000℃で4hのアルミナイズ を施した. 得られた試料の形態について、図6に示す. 表面 は金属光沢があり、また凹んだ部分も観察される. さらに、 試験片の角部が丸みを帯びていることから、試料が部分的に 溶融したことが示唆される. これは Ir と Al から Ir Al が生 成する場合の反応熱が 236 kJ/mol と非常に大きく(12), 溶融 状態の Al が Ir と接触することで爆発的な反応を起こしたた めだと考えられる. Ir のアルミナイズが困難な所以であ る. そこで、Ni-35Al 複合粉末を30 mass%、Al₂O₃を70 mass%混合し,1000℃,3hの処理を施したところ,試料表 面に何も生成しなかった. これは加熱中に Ni-35Al 複合粉 末が反応し Ni₃Al と NiAl の安定な金属間化合物を生成する ため、Al と活性剤である NH₄Cl との反応性が非常に低くな ったことが考えられる.

一方、Fe-65Al 合金粉末のみを使用し、950℃で2h 処理した場合は、Al と NH_4 Cl との反応性が高くなり、それによって $AlCl_x$ の分圧も高くなったため $60~\mu m$ もの厚い $IrAl_3$ 相が生成した。 $IrAl_3$ の融点は1450℃とIrAl(2120℃)と比べて低く、脆い化合物であるため、亀裂により膜が剥離し、母材であるIr が選択的に蒸発する可能性もあるため、耐酸化コーティング材としてはふさわしくない。

そこで、Ni-35Al と Fe-65Al を重量比で 3:2 の割合で混合した粉末を用いたところ、母材表面に、 $7 \mu m$ 程度の均質で密な IrAl の層を生成させることに成功した $^{(10)}$.

このように、必要とされる組成、組織のコーティング層を作製するために、Alと活性剤とのの反応性制御、すなわち $AlCl_3$ といった Alのハロゲン化物の分圧制御が重要であることを確認した。

(5) 耐酸化特性

前項のように、IrAl 層を表面に生成させた Ir 合金と表面 皮膜を施こさない Ir 合金について1100 $\mathbb C$ で等温酸化試験を 行った.その結果について $\mathbb Z$ 7 に示す.皮膜無しの Ir-10Al が直線的に大きく重量減少するのに対して、IrAl 被覆を施した Ir-10Al 合金はわずかな重量減少にとどまった.1100 $\mathbb C$ 200 h 酸化後の断面組織を観察したところ,最表面に $40~\mu m$ 程度の Al_2O_3 が生成した.その下部に Al の枯渇領域が数 μm 生成し,さらにその下部には IrAl の層が $40~\mu m$ 程度の厚さまで成長していた.酸化試験中に Al の外方拡散が起こっていることが示唆される.

同様に, 1000℃1 h 加熱→20 min 冷却を 1 サイクルとして, 100サイクルまで加熱冷却を繰り返す繰り返し酸化試験を行 った. 加熱冷却のサイクルを繰り返すことにより、密着性の 悪い表面酸化膜は簡単に剥離してしまう. よって試料の酸化 特性評価の信頼性を高めるためには等温酸化試験と繰り返し 酸化試験の双方を行うことが必要となるが、今回の評価で行 った繰り返し酸化試験でも、先述した等温酸化試験とほぼ同 様の結果が得られた. すなわち, 皮膜無しの Ir-10Al が直線 的に大きく重量減少するのに対して、IrAlを被覆したIr-10Al 合金はわずかな重量減少にとどまっている. 100サイク ル後の試料の断面について図 8 に示す. $2\sim3~\mu m$ の Al_2O_3 酸化層の直下に、Alが枯渇した領域が1µm程度、そのさ らに下部に IrAl の層が約 $6\sim7 \mu m$ 形成されている. 等温酸 化試験の結果と比べ各層が薄くなっているが、これは温度が 1000 $^{\circ}$ と低いためである.いずれにしても表面は Al_2O_3 で 覆われ、耐酸化特性を保っていることが確認できた.

以上より、Ir 合金にアルミナイズを施すことにより表面に安定な IrAl 層を生成させることが可能であり、これにより耐酸化特性が向上すること、すなわちアルミナイズ法は Ir 合金にとっても有効であることが示された。しかし、本稿で紹介した手法では、NiAl 複合粉と FeAl 合金粉を混合させたものであり、条件によっては粉末中に含まれる Fe が膜に混入することがある。この場合、Ir 合金を使用する高

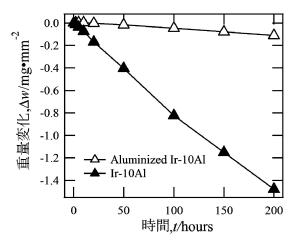


図7 アルミナイズを施した Ir-10Al 合金と表面処理を施していない Ir-10Al 合金の等温酸化試験における重量変化.

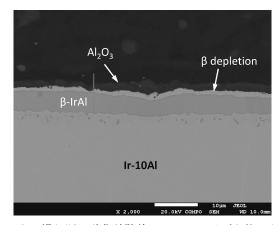


図 8 繰り返し酸化試験後のアルミナイズを施した Ir-10Al 合金の断面組織.

温領域では、Fe が耐酸化特性や高温における力学特性に影響を与える可能性も否めないため、原料粉末の選択にも着目すべきである。そこで現在、NiAl 合金粉を用いることで、アルミナイズにおける Al の反応性を制御し、かつ、母材にも悪影響を及ぼさない手法の開発を行っている(13).

3. 終わりに

 強度を得られない. 材料の使用条件により、Al以外の元素 添加や析出物生成などが必要になるため、母材とコーティン グ材の拡散や, 熱物性の違いによる剥離などの問題は依然と して存在する. さらに、Ir 合金を光学デバイス用酸化物単 結晶を育成するためのるつぼとして使用する場合, コーティ ングによって耐酸化特性を向上させても、コーティング材が 光学デバイス用酸化物に不純物として混入する影響について も考えなければならない. プラグとして使う場合は、放電に 伴う皮膜の剥離がより深刻になると考えられる. このように, 2000℃で使用可能な耐酸化特性に優れた Ir 合金の開発には まだ高い障壁が存在する. しかしながら, 柔軟な発想のも と, 各温度レベルで使用可能な表面開発手法を開発すること ができれば、白金族金属の適用分野が広がることは自明であ り、今後のさらなる研究が期待される.

文 献

- (1) Platinum 2012: Johnson Matthey, (2012).
- (2) 日本鉄鋼連盟: http://www.jisf.or.jp/data/iisi/index.html
- (3) T. Hamada, S. Hitomi, Y. Ikemastu and S. Nasu: Mater. Trans. JIM., 37 (1996), 353-358.
- (4) 御手洗容子, Bao Zebin, 村上秀之, 阿部英樹, 松本 達:日 本金属学会誌, 75(2011), 10-20.
- (5) J. H. Carpenter: J. Less-common Met., **152**(1989), 35-45.
- (6) Z. B. Bao, H. Murakami and Y. Yamabe-Mitarai: Corr. Sci., 53 (2011), 1224-1229.
- (7) Superalloys II: eds. by C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel,

- John Wiley & Sons, (1987).
- (8) Z. B. Bao, H. Murakami and Y. Yamabe-Mitarai: 日本金属学 会春期講演大会概要集, (2010), 370.
- (9) H. Okamoto: J. of Phase Equ.Diff. **30**(2009), 206–207.
- (10) Z. B. Bao, H. Murakami and Y. Yamabe-Mitarai: 日本金属学 会春期講演大会概要集, (2011), 317.
- (11) 佐藤彰洋, 松永康夫, 吉澤廣喜, 高橋耕雲, 森 信義: 石川 島播磨技報, 47(2007-3).
- (12) M. Ode, H. Murakami and H. Onodera: Scr. Mater., 52 (2005), 1057.
- (13) 大坪大志, 村上秀之, 御手洗容子, 野田和彦:日本金属学会 春期講演大会概要集, (2012), 515.

御手洗容子

1994年 東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了

1994年4月 日本学術振興会特別研究員(PD)

1995年4月 科学技術庁金属材料技術研究所(現物質·材料研究機構) 研究

2006年4月から-物質・材料研究機構 グループリーダー

専門分野: 相変態, 金属組織学

◎耐熱材料や高温形状記憶合金の開発に従事. 白金族金属基合金, チタン合 金の機械的特性,相変態,耐酸化特性を研究.





御手洗容子