白金族金属の構造材料への応用

御手洗　容　子*

1.　白金族金属の現状

これまで，白金族金属の供給・需要の動向や応用分野について解説記事をいくつか書いてきた[(1)(2)]．白金族金属の動向については，白金族金属メーカーであるJohnson Matthey社がPlatinum Interim reviewという報告書を毎年出すため[(3)]，簡単に手に入れることができる．また，この報告書は，田中貴金属工業㈱により日本語訳されており[(4)]，英語版では重量を示すのにヤード・ポンド法であるオンスを使っているが，日本語版ではSI単位に換算した表も示されている．白金族金属とは白金(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り，Pt以外の金属はPtの副産物であるため，生産量はPt生産量に依存する．生産は南アフリカに集中しており，2013年の生産量のうち，72%が南アフリカ，2番目の生産国であるロシアは14%であった．南アフリカにおける生産量はストライキや安全上の操業停止などにより不安定であり，2011年には151 tあった生産量が2012年には127 tにまで下がり，2013年も128 tと増産には至らなかった．隣国のジンバブエがわずかであるが生産量を伸ばしており，その結果，各国の生産量を積算すると，2013年は178 tとなった(**図1**の黒丸)．2004年から2007年にかけては毎年200 t程度の生産量があったのに対し，最近の5年間は生産量が201 tであった2011年を除くと180 t程度であり，生産量は減少の傾向にある．一方，図1で四角で示す需要は年々増加の傾向にあり，2013年は250 tを上回った．明らかに需要過多で，供給不足に陥っている．そのため，**図2**に示すPtの価格変動から分かるように，2005年以降のPt価格は4000円以上であり，40年間で比較すると高値を示している．一方，図1に示すように，白丸で示すリサイクル量も年々増加しており，新規供給量と積算すると，黒線で示すように，需要とほぼ同量となっている．

リサイクルの回収元は主に自動車触媒と宝飾品からなり，特に1台あたりのPt充填量が多いディーゼルエンジンからの回収量が高い．**図3**にPt, Pd, Irの世界需要の内訳について示す．Ptの需要で大きな割合を占めるのは，自動車触媒と宝飾品であり，それぞれ30%程度であった(図3(a))．Pt価格の高騰に伴い，自動車触媒における需要は2005～2008年の4年間に比べると低めとなっている．これは，自動車産業自体が低迷していることと，1台当たりのPt充填量の

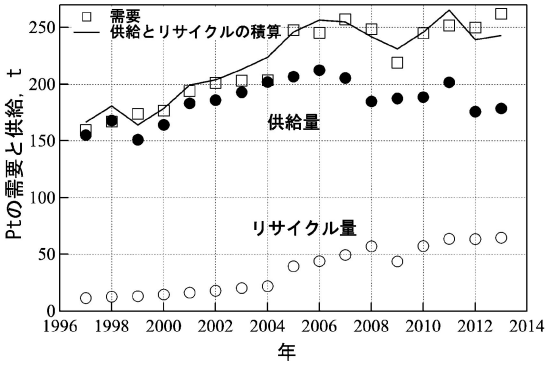

図1　Ptの1997年から2013年における需要，供給，リサイクル量．

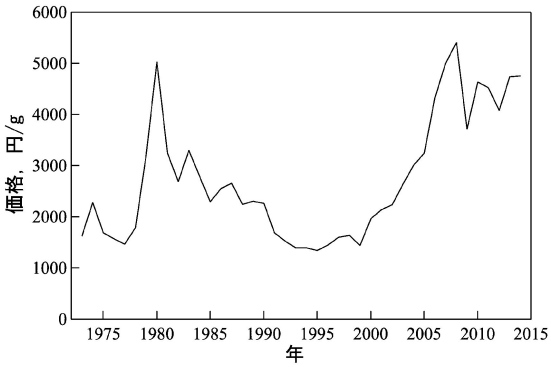

図2　1973年から2014年までのPt価格変動[(5)]．

* 物質・材料研究機構　先進高温材料ユニット；グループリーダー(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)
Application to Structure Materials of Platinum Group Metals; Yoko Yamabe-Mitarai (High Temperature Materials Unit, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: *shape memory alloys, martensitic transformation, deformation, high temperature, platinum group metals, ultra high temperature superalloys, solute solution hardened alloys*
2015年2月13日受理[doi:10.2320/materia.54.339]

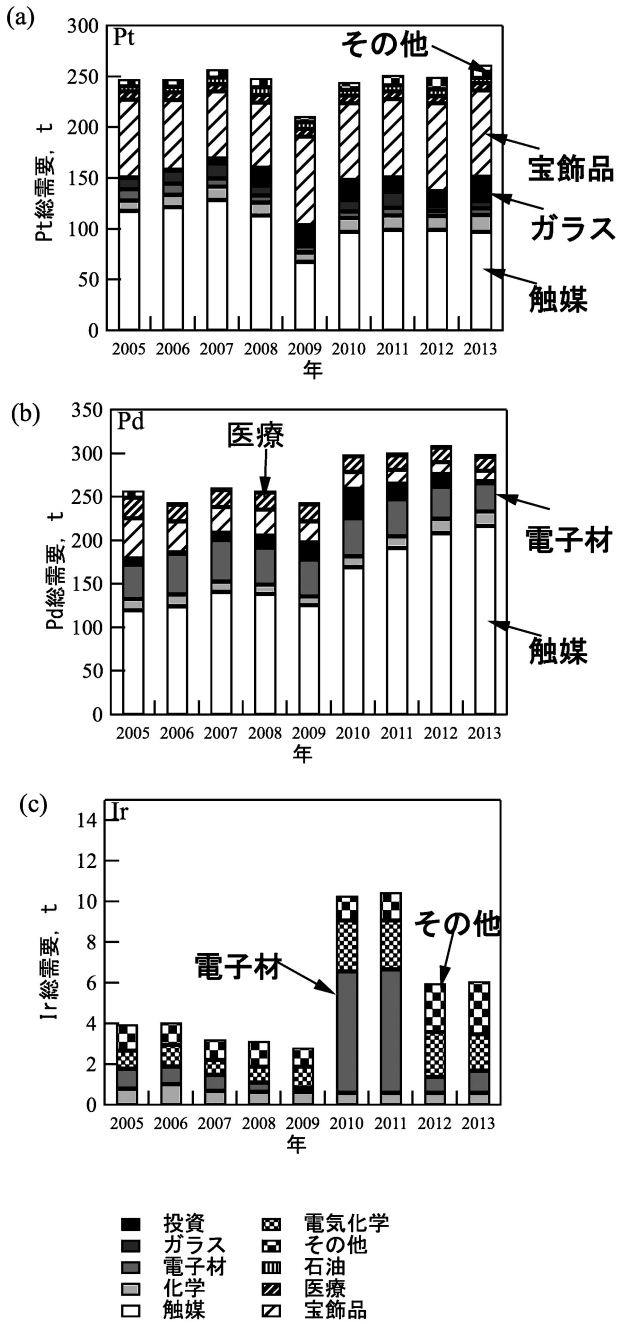

図3　(a) Pt，(b) Pd，(c) Irの需要変遷.

節約による．Pt の触媒以外の用途として特徴的なのは，ガラス分野である．これは，液晶パネル用ガラスの製造に使われるガラス溶解炉であり，高温での強度と耐酸化性を要求される高温構造材料である．その他の用途として，自動車用スパークプラグや航空機タービンブレードのコーティングがあり，スパークプラグは高温強度と耐酸化性を要求され，コーティング材も耐酸化性を要求される．これらも高温材料であり，図から「その他」がわずかに増加傾向にあることが分かる．

Pd の自動車触媒としての需要は，Pt の代替材料として使われているため年々増加しており，2013年の需要は2005年と比較するとおよそ2倍となっている(図3(b))．Pd の触媒以外の需要で特徴的なのは，電子材(図中の灰色部)と医療すなわち歯科材料(同細斜線部)であるが，電子材については安価なニッケル(Ni)や銅(Cu)に代替され，歯科材料についてもセラミックなど Pd 以外の材料が使われる傾向にあり，減少傾向にある．Pd には高温材料としての用途はあまり無い．

Ir は Pt，Pd と比較すると需要は 10 t 以下と低いが，供給量は 4 t 程度と言われており，供給量と比較するとここ 4 年間は需要過多になっている．Ir 需要で特徴的なのは，2010, 2011年に急に需要が伸びたこと，「電子材」，「電気化学」，「その他」が多いことである．電気化学については詳細な説明が無く，具体的にどのような需要なのか分からないが，電子材は LED バックライトテレビの発光ダイオードに使用される単結晶サファイヤ育成のための耐熱 Ir るつぼであり，高温強度と耐酸化性を要求される高温材料である．「その他」がここ 2 年で大幅に増加しているが，これは主に自動車エンジン用スパークプラグとしての用途であり，高温材料である．Ir の場合は，需要の半分が耐熱性を要求する高温材料であると言える．

図には示さなかったが，Rh の用途の80％は自動車触媒であるが，この他に，ガラス溶解炉に使われる Pt の高温強度向上のための固溶強化元素としても用いられている．

Pt, Rh, Ir の融点はそれぞれ2041, 2236, 2720 K であり，耐熱材料として航空機に使われているニッケルと比較して，はるかに高い．Pt や Rh は耐酸化性にも優れているが，Ir については酸化雰囲気で使用すると揮発性の酸化物が生成するため[6]，重量減少を起こす．ガラス工業では，ガラスの溶融温度が 1273 K 以上であり，炉は常に 1273 K 以上の高温に曝されるため，1273 K 以上での高温強度が重要となる．また，高温強度が高いだけでなく，溶融したガラスと反応して不純物が混入しないように化学的にも安定である必要がある．コーティング材としては，燃焼器のすぐ後ろ，最も高温の燃焼ガスが噴射される 1，2 段目の Ni 基超合金タービンブレードに Pt コーティングが使われている．耐酸化性だけでなく，母材の Ni 基超合金とコーティング材の熱膨張率の差が小さいことも重要である．

触媒や電子材料のように代替材料がある場合は，高価で供給不安定な白金族金属より代替材料が使われる傾向にあるが，高温構造材料の場合，使用温度に耐え得る代替材料が無いこと，白金族金属の化学的に安定な性質などから，希少金属であっても構造材料として使い続けられている．

2.　白金族金属基超合金

Ir 基や Pt 基合金は，Ni 基超合金に生成される強化相である γ' 相と同じ構造を持った析出物を生成し，母相となる fcc 構造の固溶体 γ 相と二相組織を形成する．$\gamma+\gamma'$ 二相領域の融点が Pt-Al 系では 1723 K，Ir 基合金では 2273 K 以上と高いため高融点超合金と呼ばれ，航空機用 Ni 基超合金の代替材料として研究された[7]．

Irはニオブ(Nb)，バナジウム(V)，タンタル(Ta)，ジルコニウム(Zr)，ハフニウム(Hf)，チタン(Ti)とγ'相を生成する．特に，Ir–Nb及びIr–Ta合金では，立方体形状に近い析出物が生成した．1773 K以上での使用を期待されたこれら合金であるが，1773 Kでも137 MPaの応力下では，300時間で1%変形した[8]．1773 K以上に長時間晒されると析出物の粗大化が起こり，析出強化の効果が低下するためである．また，Ni基超合金を単結晶でブレードとして使用する場合，ブレードの長さ方向に力が加わるが，γ'が粗大化しても応力方向に垂直に板状の組織ができる，いわゆるラフト化が起こり，転位の上昇やカッティングが妨げられるため，優れたクリープ特性を示す．ラフト化は引張応力下では，γ'相の格子定数がγ相よりも小さい場合に起こる．これに対し，Ir基超合金の場合，γ'の格子定数の方が大きいため，引張応力下では応力方向と平行にラフト化して，逆にクリープ特性が悪くなる可能性がある．

一方，Pt基超合金の場合は，Pt–Al系でγ'相を生成する．添加元素であるAlが酸化雰囲気中でアルミナの生成を促し，優れた耐酸化性を示すことが期待される[9]．しかし，Pt基超合金の1473 Kでの強度はCMSX–4などの単結晶Ni基超合金と比較して低く，コストと重量を考えると当合金を採用するメリットは少ない．

Ir基およびPt基超合金の密度はともにNi基超合金(8.5 g/cm^{3}程度)の2倍以上(20 g/cm^{3}以上)であるため，密度が8.5 g/cm^{3}程度であるNi基超合金と比較すると2倍以上となる．高融点の材料には現在Ni基超合金に施されているような冷却システムは必要無く，熱効率は改善されるかも知れないが，燃費向上のための重要な因子である軽量化の観点からするとデメリットであり，航空機用の用途には適していない．

3. 固溶強化型合金

ガラス用溶解炉でもエンジンプラグでもPtやIrの固溶強化型合金が使われており，析出強化型は使われていない．これは，上記で示したようにこれらの合金の使用温度が高く，析出物が容易に粗大化して強度が低下するためである．そこで，Ir固溶強化型合金について，第2元素の効果について調べた[10][11]．2223 Kにおける圧縮強度は，純Irでは20 MPaであったが，最も固溶強化の効果があったZrやHfを1原子%添加することにより，3倍に上昇した．固溶強化は，Irと添加元素の原子サイズの差が大きいものほど効果があることが分かった．また，元素を複合的に添加し，さらなる強化を試みたところ，Ir–5Nb–3Hf合金が2223 Kで140 MPaの圧縮強度を示した[11][12]．これは，二相合金の強度が2073 Kで200 MPaであることを考えるとその7割であり，固溶強化のみでもある程度の強化が可能であることを示している．一方，耐酸化性は元素添加によっては改善されず，Ir酸化物だけでなく，添加元素の酸化物，例えば，Nb酸化物やHf酸化物が生成し，これらが揮発したり，剥離することにより，重量は純Ir同様に直線的に減少した．

4. コーティング

そこで，Irに対するコーティングも試みた[13]．IrおよびIr–Hf合金の表面にIrよりも耐酸化性に優れるPtを電気めっきしたところ，厚さ4 μm程度の被膜が形成された．この被覆材に対して1373 Kにて等温酸化試験を行ったところ，無被覆材より酸化速度は減少したが，直線的に重量減少することには変わりはなかった．酸化層を解析するために，断面組織観察を行ったところ，Ptが内方拡散し，Irが外方拡散したことにより，表面に現れたIrやHfが酸化したためであることが明らかとなった．

Ni基超合金は，Alを含有することにより表面に安定なアルミナが生成するため，Ir基合金についても同様にAlの効果について検討した[14]．Al含有量が増加するにつれ酸化による重量減少量は減少し，45原子%を含有する合金は，1373 Kで500時間酸化してもほとんど重量変化を起こさなかった．一方，Al含有量が少ないものでは，多孔質のアルミナが生成していた．これは，Irの酸化物がアルミナと同時に生成し，揮発したためと考えられる．一方，45原子%のAlを含有する合金では厚さ5 μm程度の密なアルミナ層が表面に形成され，合金の酸化が抑制された．しかし，45原子%のAlを含有する合金は結晶構造がbccが規則化したB2構造を持つ化合物(IrAl)であり，高温材料としてはfcc相と比較して強度が低い．そこで，アルミナイジング処理を施すことにより，fcc相であるIr基合金表面に対して安定なアルミナを生成するIrAl層の生成を試みた．アルミナイジングとは，Ni基超合金に対してしばしば適用される方法で，Al，Alを含む合金粉末，反応制御材としてアルミナ，活性剤として塩化物を混合させた粉末で満たした容器中に試料を埋め込み，試料表面にAlの濃化層を形成させる熱処理法の一つである．Ir基合金についても適切な条件を探索し，アルミナイジングしたところ，厚さ7 μm程度のIrAl層が生成した．1373 Kでの等温酸化試験では，無被覆のIr基合金と比較して，重量減少量は低下した．酸化試験後の組織を観察すると，最表面に厚さ40 μm程度のアルミナ層が形成されたことで酸化が抑制されていることが分かった．合金元素の添加で高温強度と耐酸化性の両立は難しいと一般にされるなか，高強度Ir基合金に対してアルミナイジングによる酸化抑制は有効であることが示された．

5. 高温形状記憶合金

最後に，白金族金属を用いた高温形状記憶合金について紹介する．形状記憶効果は熱弾性マルテンサイト変態により引き起こされ，マルテンサイト相を変形後，変態温度以上に加熱する際にマルテンサイトからオーステナイトへの逆変態により形状が回復する現象である．形状記憶合金としては主にTiNiが使われているが，TiNi二元合金では変態温度が高く

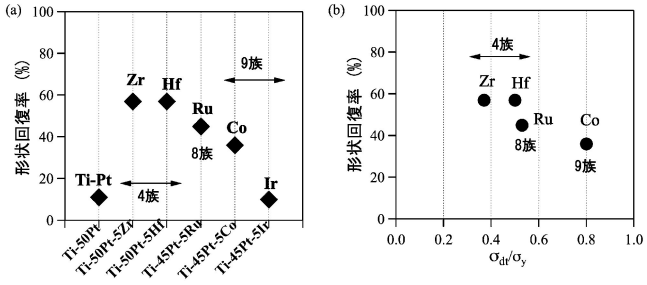

図4　TiPt系合金の(a)形状回復率（横軸の数字は原子%）と(b)マルテンサイト再配列応力/耐力の比に対する関係性．

ても343 K程度であり，これ以上の温度で回復を可能にするためには，変態温度を上昇させる必要がある．アメリカでは，TiNiにPt, Pd, Auを添加することにより変態温度の上昇を目指している[15]．しかし，変態温度が上昇すると塑性歪みが入り易くなり，100%の回復は難しい．我々は変態温度が高いTiPd, TiAu, TiPtに着目し，第3元素添加による固溶強化を活用して，形状回復能の向上を目指している．これらの化合物はB2→B19構造のマルテンサイト変態を起こし，変態温度はそれぞれ843，873，1273 Kである．TiPdについては，固溶強化能が高いZrやHfの添加により，回復率が94%を示す合金を見出した[16]．TiPtについて，Zr, Hf, Ru, Co, Irを添加した合金の形状回復率を**図4**(a)に示す．Zr, HfについてはTiと置換するように，Ru, Co, IrについてはPtと置換するように添加した．5 at%の添加により変態温度は10 K程度低下したが，それでもマルテンサイト開始温度(Ms)は1073 K以上を示した．図4(a)に示すように，変形量に対する回復率はTiPtでは10%程度出会ったのに対して，第3元素添加により最大60%程度までに向上した．図4(b)は，マルテンサイト再配列応力と耐力の比に対する形状回復率をプロットしたものである．マルテンサイト相を変形する過程においては，途中で応力一定のまま変形が進む箇所が現れる．これは，マルテンサイトバリアントが再配列するときに起こる(マルテンサイト再配列応力，σ_{dt})が，小さい応力で再配列できれば，逆変態が容易になり，耐力(σ_y)が大きければ大きな応力下でも塑性歪みが入りにくく，回復を妨げない．つまり，再配列応力と耐力の比(σ_{dt}/σ_y)が小さければ逆変態し易く，また，塑性歪みが入りにくいと考えられ，その結果，形状回復も大きいと考えられる．(b)に示すように，TiPt合金ではマルテンサイト再配列応力と耐力の比が小さい合金ほど大きな回復を示す傾向が観察された．TiPtとTiPt-Ir合金については再配列応力がはっきりとは現れず，再配列応力が耐力よりも大きく，逆変態の前に塑性歪みが導入され，逆変態を妨げたと考えられる．高温形状記憶合金で完全な形状回復を実現させるにはまだまだ課題が多いが，高い融点と高い変態温度を示すのは白金族金属の化合物だけであるため，新しい応用分野として期待ができる．

文　　献

(1) 御手洗容子，Bao Zebin，村上英之，阿部秀樹，松本　達：日本金属学会誌，**75**(2011), 10–20.
(2) 御手洗容子：J. Life Cycle Assess., **8**(2012), 143–150.
(3) http://www.platinum.matthey.com/documents/market-review/2013-interim/full-review/english.pdf
(4) http://gold.tanaka.co.jp/statistics/pl2013int.html
(5) http://gold.tanaka.co.jp/commodity/souba/y-platinum.php
(6) J. H. Carpenter: J. Less-common Met., **152**(1989), 35–45.
(7) Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruko and H. Harada: Met. Trans., **29A**(1998), 537–549.
(8) Y. Yamabe-Mitarai, S. Nakazawa and H. Harada: JSME Int. Journal, **45**(2002), 1, 2–7.
(9) M. Wenderoth, R. Voelkl, S. Vorberg, Y. Yamabe-Mitarai, H. Haradam and U. Glatzel: Intermetallics, **15**(2007), 539–549.
(10) 御手洗容子，村上英之：まてりあ，**52**(2013), 440–444.
(11) Y. Yamabe-Mitarai and H. Murakami: Intermetallics, **48**(2014), 86–92.
(12) J. B. Sha and Y. Yamabe-Mitarai: Scripta Mater., **54**(2006), 115–119.
(13) Z. B. Bao, H. Murakami and Y. Yamabe-Mitarai: Corr. Sci., **53**(2011), 1224–1229.
(14) Z. Bao, H. Murakami and Y. Yamabe-Mitarai: Corr. Sci., accepted.
(15) J. Ma, I. Karaman and R. D. Noebe: Inter. Mater. Reviews, **55**(2010), 257–315.
(16) M. Kawakita, M. Takahashi, S. Takahashi and Y. Yamabe-Mitarai: Mater. Letter, **89**(2012), 336–338.
(17) Y. Yamabe-Mitarai et al.: Material Today, ICOMAT 2014, (2014), submitted.

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金属工学専攻修了，同博士(工学)取得．
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・材料研究機構に)研究員
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．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★