

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760477

研究課題名（和文）白金族金属における侵入型元素の拡散挙動

研究課題名（英文） Diffusion behavior of interstitials in platinum-metal-group metals

研究代表者

関戸 信彰（SEKIDO NOBUAKI）

独立行政法人物質材料研究機構・環境・エネルギー材料萌芽ラボ・主任研究員

研究者番号：10462516

研究成果の概要（和文）：炭素を基材とする次世代高温構造用材料の実現を目指し、炭素材料に対するコーティングの設計を行った。酸素の内方拡散と炭素の外方拡散を防止するバリアー層の候補として酸素を透過し難い性質を有する白金族金属に着目した。白金族金属における炭素の拡散挙動を調査し、バリアー層への適応性を評価した。白金は、炭素の拡散が極めて遅いことを見出し、有効な拡散バリアー層として機能する可能性を示すことが出来た。

研究成果の概要（英文）： This project has focused on designing an effective coating system against carbon based high temperature structural materials. Platinum group metals were chosen as candidates for a diffusion barrier that prevents carbon outward and oxygen inward diffusion. Their applicability was examined on the basis of carbon diffusion behavior. Pt is found to possess quite low carbon diffusivity, suggesting that Pt is promising for this type of application.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

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：高温材料、拡散、金属物性、表面処理、界面構造、格子欠陥、元素戦略

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止など環境保全の観点から、二酸化炭素の削減が大きなテーマになって

いる。貨物輸送分野における二酸化炭素排出量を削減するためには、自動車や航空機エンジンなどの熱機関を高効率化することが必

要である。ところで、熱機関の高効率化には、より高温で運転することで実現する。現在タービンエンジンの動静翼には Ni 基超合金が使われているが、その耐熱温度は融点の 0.85 に達しており、更なる耐熱性向上は困難であると認識されている。この背景から、Ni 基超合金に替わる新規耐熱材料の必要性が叫ばれ、様々な材料系において研究・開発が行われてきたが、Ni 基超合金を凌ぐ材料は見出されていない現状にある。

ところで、C/C コンポジットなどの炭素材料は、高融点を有し、比重が低く、高温強度に優れることから、次世代耐熱材料の候補に挙げられている。また、炭素資源の豊富さも大きな魅力である。しかしながら、炭素は耐酸化性が極めて乏しいため、高温下では不活性雰囲気中でのみ使用可能である。もし炭素の酸化を防止する有効なコーティングが開発されれば、高温構造用材料として利用することが可能となり、従来材を大幅に上回る画期的高温材料となる。通常、金属材料の酸化を防止するコーティングには、その最外層にアルミナやシリカなどの酸化物が用いられる。しかしながら、それら酸化物は、高温で炭素と接触すると、還元反応により分解されるため、それら酸化物を直接炭素にコーティングすることはできない。そこで、コーティングを多層構造とし、最外層の酸化物と母材の炭素との間に、酸素の内方拡散と炭素の外方拡散を防止する拡散バリアー層を導入することを考えた。有効な拡散バリアー層が見出されれば、他の金属材料で蓄積した知見を活かしたコーティングシステムの設計が可能となる。

そこで本研究では、その候補として白金族金属を選定した。現在までに、白金族金属は、酸素の拡散性・透過性が低いことが示されている。しかしながら、白金族金属中における炭素の拡散係数は報告がなく、炭素外方拡散の抑制に対する適応性を判断することができない。また、炭素の拡散性については、BCC 金属についてはある程度の知見が蓄積されているものの、FCC 金属は  $\gamma$ -Fe、Ni、Co を除きほとんど報告例が無い。これは、FCC 金属中における炭素の固溶限が低いため実験的に困難が伴うこと、並びに実用的に重要性が見出されていなかったことが理由に挙げられる。すなわち、高融点 FCC 金属である白金族金属中に対して炭素の拡散係数を測定することは、学術的にも大きな意義がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、白金族金属中における炭素の拡散係数を測定することを第一目標とした。粒界の影響を低減すべく、粗大粒を用いて体拡散係数を求めた。一方、炭素の透過性を考えたとき、通常粒界拡散係数は粒内拡散のそ

れよりも数桁大きい事が知られている。この効果を考慮するには、粒界特性をより深く理解する必要がある。特に、粒界脆性を示す Ir では微量の Y 添加により粒界脆性が改善できることが示されているものの、そのメカニズムは不明である。そこで、Ir-Y 二元系における相平衡、ならびに相変態挙動についても研究対象を拡張した。さらに、炭素材料のバリアー層には炭素と酸素の両方の拡散を抑制する機能が求められるため、Ir-Y 二元系合金の酸化特性についても調査した。

## 3. 研究の方法

Ir-Y 二元系における相平衡、および、酸化特性や相変態挙動を調査するため、高純度溶解原料 Ir、Y を用いたアーク溶解法により合金を作製した。作製した合金は真空炉中で熱処理を行った。組織観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM)、ならびに透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。X 線回折 (XRD) により構成相を同定し、組成分析は電界放出形電子プローブマイクロアナライザ (FE-EPMA) を用いた。

Pt 中における炭素 (C) の拡散挙動の調査に対しては、粒界拡散の影響を低減するため、ひずみ焼き鈍し法により結晶粒径約 5 mm の Pt を作製した。粗大粒 Pt を  $10 \times 10 \times 1$  mm の板に切り出し、機械研磨により鏡面研磨した。研磨面に C を約  $1 \mu\text{m}$  スパッタし、炭素製のジグで挟み込み、真空中で侵炭熱処理した。侵炭面から内部方向の C の濃度プロファイルをグロー放電発光分光分析 (GDS) により測定し、得られた濃度プロファイルから炭素の拡散係数を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) Ir-Y 二元系における相平衡

アーク溶解により作製した合金の組織観察と FE-EPMA による組成分析の結果をもとに、Ir-Y 二元系状態図を実験的に決定した。本研究で決定した Ir-Y 二元系状態図を図 1 に示す。Ir 固溶体相における Y の固溶限は EPMA の検出限度以下であり、Y は Ir にほとんど固溶しないことが判明した。すなわち、化合物形成しない微量の Y は、粒界に偏析している事が示唆される。これは、Y の粒界偏析が、粒界脆性の改善に何らかの影響を及ぼすことが示唆される。

図 1 に示すとおり、C15 型ラーベス相  $\text{Ir}_2\text{Y}$  は、高温でその固溶限が Ir 側に拡張している。これは、高温で形成した過飽和  $\text{Ir}_2\text{Y}$  は、第二相として  $\text{Ir}_3\text{Y}$  を析出することを示唆している。一般的に、ラーベス相は、組成幅が狭く、また固溶限が温度に依存しない傾向にあり、第二相を析出する例は少ない。この観点から、 $\text{Ir}_2\text{Y}$  から  $\text{Ir}_3\text{Y}$  が析出する現象は特異であると判断されるため、調査を拡張した。

$\text{Ir}_2\text{Y}$  母相中における  $\text{Ir}_3\text{Y}$  の析出はアーク

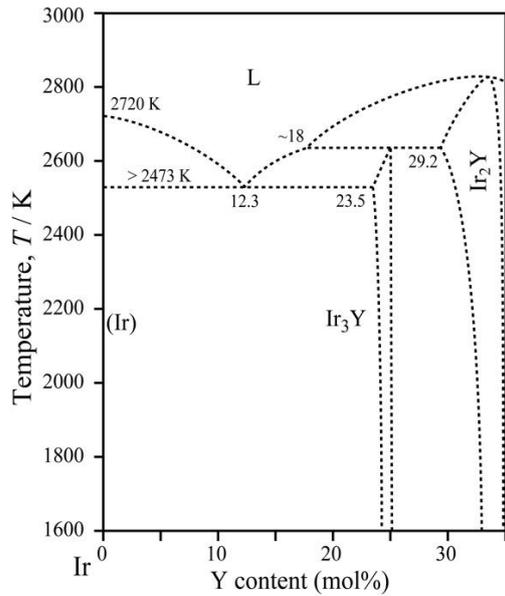


図 1: Ir-Y 二元系状態図.

溶解後の冷却過程で既に開始している。Ir<sub>3</sub>Y 析出物は板状を呈し、熱処理によりその体積率は 50%程度まで増加する。アーク溶解後、1700°Cで 100hの熱処理を行った Ir-30Y 合金の組織を図 2 に示す。Ir<sub>2</sub>Y 母相中に伸張した板状析出物 Ir<sub>3</sub>Y が析出し、ウィドマンステッテン状組織を呈している。このウィドマンステッテン状組織は、析出物と母相がエネルギーの低い界面を形成する特定の方位関係を有していることが示唆する。そこで、透過型電子顕微鏡により、その界面構造を詳細に観察した。電子線回折により、Ir<sub>2</sub>Y 母相と Ir<sub>3</sub>Y 析出物は

$$\begin{aligned} (0001)_{\text{Ir}_{3\text{Y}}} // \{111\}_{\text{Ir}_{2\text{Y}}} \\ \langle \bar{2}110 \rangle_{\text{Ir}_{3\text{Y}}} // \langle \bar{1}10 \rangle \end{aligned}$$

の結晶学的方位関係を満たし、晶壁面は  $\{0001\}_{\text{Ir}_{3\text{Y}}} // \{111\}_{\text{Ir}_{2\text{Y}}}$  であることが判明した。Ir<sub>3</sub>Y の結晶構造から原子配列を考察した結果、

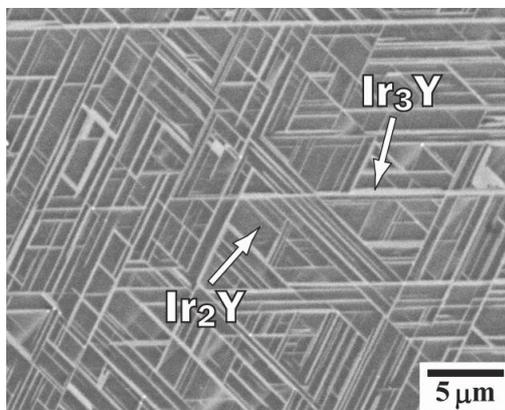


図 2: Ir<sub>2</sub>Y (灰) 母相に析出したウィドマンステッテン状 Ir<sub>3</sub>Y (白).

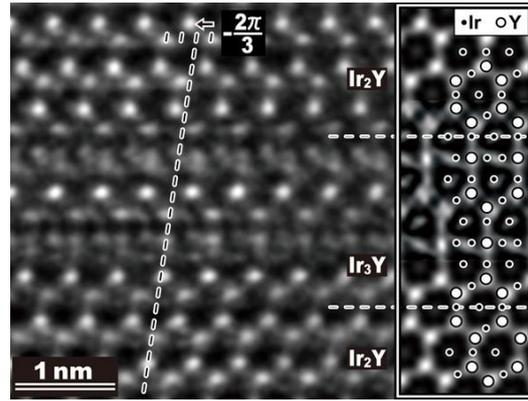


図 3: Ir<sub>2</sub>Y と Ir<sub>3</sub>Y の界面構造. (左 HRTEM 像、右シミュレーション像)

{0001}面に平行な原子層では、ラーベス相における Kagome layer と Triple layer に類似した原子配列が存在することが明らかとなり、上記結晶学的方位関係の合理性が支持された。高分解能 TEM 観察により、Ir<sub>3</sub>Y 析出物と Ir<sub>2</sub>Y 母相の界面構造を調査した結果を図 3 に示す。両者は整合界面を形成することが判明した。また、Ir<sub>3</sub>Y 析出物を介し Ir<sub>2</sub>Y の位相は  $2/3\pi$  ずれており、これは C15 型ラーベス相で頻りに観察される面欠陥のそれに等しい。すなわち、Ir<sub>2</sub>Y  $\{111\}_{\text{Ir}_{2\text{Y}}}$  面上に発達した面欠陥が Ir<sub>3</sub>Y 析出反応の核生成サイトであることが示唆される。

## (2) Ir-Y 二元系合金の酸化特性

Ir-Y の酸化特性を調査するため、高温酸化雰囲気中に暴露し、合金の表面変化と重量変化を観察した。図 4 に、純 Ir および Ir-Y 二元系合金における 1100°C の大気中に暴露した際に生ずる重量変化量を示す。純 Ir と Ir-Y 合金の重量は、時間の経過と共に直線則に従って減少する。このことから、Ir が昇華性の高い酸化物 Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成し、その昇華反応が律

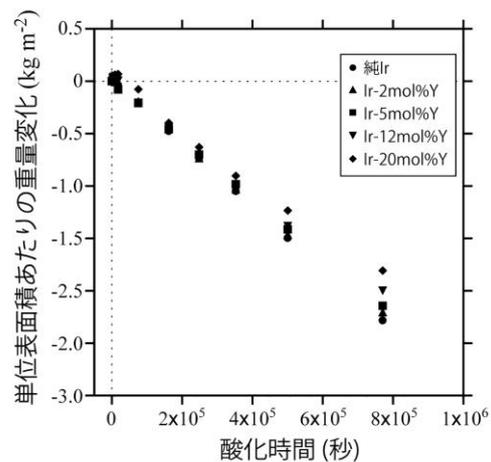


図 4: 純 Ir および Ir-Y 二元系合金における 1100°C の大気中に暴露した際に生ずる重量変化量.

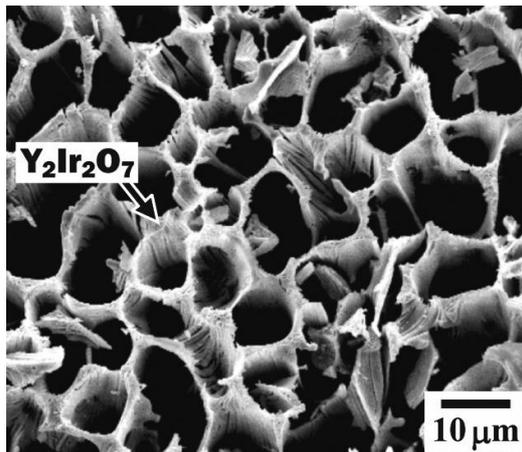


図 5: ハニカム構造  $Y_2Ir_2O_7$  ポーラス.

速課程である事が示唆される。すなわち、Y 添加は Ir の耐酸化性改善の効果が低いことが明らかになった。また、 $Ir_3Y$  や、 $Ir_2Y$  等の金属間化合物は、酸化雰囲気中で昇華せず、パイロクロア型酸化物  $Y_2Ir_2O_7$  が形成されることが分かった。すなわち、Ir-Y 二元系における Ir/ $Ir_3Y$  二相合金は、高温酸化雰囲気中で Ir 相は酸化昇華し、 $Ir_3Y$  相は  $Y_2Ir_2O_7$  を形成する。これを応用し、ポーラスなパイロクロア酸化物を創製することが可能である。一例を図 4 に示す。ハニカム構造のポーラス状  $Y_2Ir_2O_7$  が形成されており、 $Y_2Ir_2O_7$  壁にも  $1\mu m$  以下の細孔が形成している。 $1\mu m$  以下の細孔は、Ir- $Ir_3Y$  共晶反応により形成した微細共晶組織に由来する。この、ポーラス構造を有するパイロクロア型酸化物の創製法を特許申請した。

### (3) Pt 中における C の拡散係数の測定

拡散係数の測定に際し、粒界拡散の影響を低減するため、粗大粒組織を有する Pt を用いた。アーク溶解後の純 Pt インゴットを  $1.2\text{ (mm)}$  まで圧延し、ひずみ取り焼鈍を行い、さらにスキンパス圧延を行った後  $1650^\circ\text{C}$  で 24 時間熱処理した。このひずみ焼鈍法により、結晶粒径約  $5\text{ mm}$  の Pt を作製した。

拡散係数の測定には、拡散対実験（組成の異なる金属や合金を拡散接合し、その界面近傍における濃度プロファイルから拡散係数を測定する手法）が一般的に行われる。本研究も拡散対実験により Pt 中の C の拡散係数測定を試みた。しかしながら、Pt 中の C の固溶限が極めて低く、FE-EPMA による組成分析で C の濃度プロファイルを得ることが出来なかった。

そこで、侵炭法により拡散係数を測定する方法に移行した。まず、微細な C 粉末中に純 Pt を浸漬させ、高温真空中で熱処理を行う侵炭処理を行った。しかしながら、この手法では、処理後の表面に大きな凹凸が形成するこ

とが判明した。この原因は不明であるが、C と残留酸素が反応し CO を形成し、CO と Pt の反応により昇華性の高い Pt 酸化物が形成したと予想している。このことは、鉄鋼材料で頻繁に行われるガス侵炭法も適応できないことを暗示している。そこで、Pt に C を蒸着し、Pt と C の間にガス成分が混入しない条件で侵炭処理を行った。C 粉末中に浸漬させた時と異なり、侵炭処理後の表面に顕著な凹凸は観察されなかった。

上記方法で侵炭処理を行い、侵炭面から内部方向への GDS による C 濃度プロファイルを測定し、拡散係数を決定した。Fick の第二法則は次式で与えられる。

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで、 $c$  は C 濃度、 $x$  は表面からの距離、 $D$  は拡散係数、 $t$  は拡散時間である。ここで、 $D$  を定数とし、(i)  $t=0, x>0, c=0$ 、(ii)  $t>0, x<0, c=c_0$ 、(iii)  $t=\infty, x>0, c=c_0$  とした境界条件で偏微分方程式 (1) を解くと、下記解が与えられる。

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

式 (2) は、濃度の対数と距離の二乗をプロットすれば、その傾きから拡散係数  $D$  を算出できることを意味している。一例として、 $1300^\circ\text{C}$  で 4h、 $1200^\circ\text{C}$  で 24h 侵炭熱処理を行った Pt 試料について、表面からの C 濃度プロファイルを測定した結果を図 6 に示す。ここで横軸には、距離の二乗と時間で規格化した値 ( $x^2/4t$ ) をとった。これにより、処理時間に依存せず、直線部の傾きから  $(-1/D)$  拡散係数を算出できる。この方法で Pt 中における炭素の拡散係数は、 $1200^\circ\text{C}$  で約  $6 \times 10^{-16} \text{ (m}^2/\text{s)}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  で約  $1 \times 10^{-15} \text{ (m}^2/\text{s)}$  と求めた。なお、C の拡散係数が既知の FCC 金属で

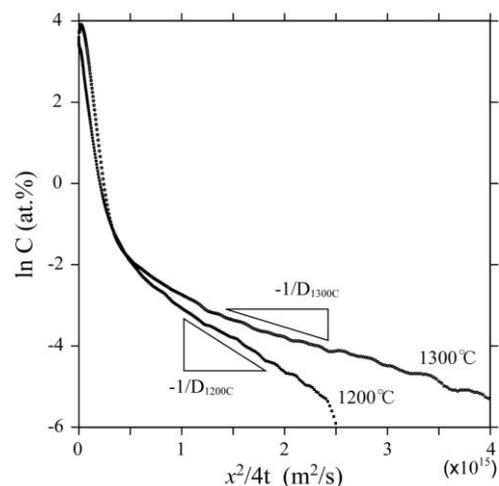


図 6: 距離の二乗と時間で規格化した、表面から内部方向への C 濃度変化。

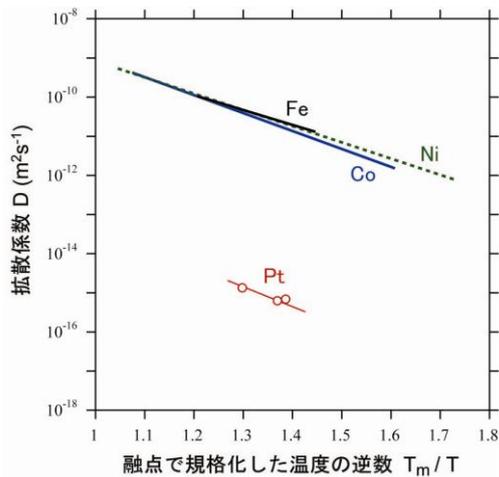


図7: 融点で規格化した拡散係数の Arrhenius プロット。

ある純 Ni について、本手法で拡散係数を測定した結果、得られた拡散係数は過去の文献と一致した。

図 7 に融点で規格化した拡散係数の Arrhenius プロットを示す。比較として Ni、 $\gamma$ -Fe、Co の拡散係数も示す。Ni、 $\gamma$ -Fe、Co 等の FCC 金属は、それぞれ異なる拡散係数を有するものの、それらを融点で規格化するとほぼ同じ値となることがわかる。それに対して Pt は、Ni、 $\gamma$ -Fe、Co における炭素の拡散係数と比較すると、4 桁以上低い。すなわち、Pt は炭素に対する有効な拡散バリアー層として機能する可能性があることが見いだされる。

一般的に、拡散係数は次式で表わされる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、D は拡散係数、 $D_0$  は前指数、Q は拡散の活性化エネルギー、R は気体定数である。より詳細な調査が必要であるものの、Pt 中の C の拡散における見かけの活性化エネルギーはおよそ 130~170 (kJ/mol) と算出された。これは、Fe、Ni、Co 等の FCC 金属よりも若干高い値を示しているものの、4 桁の差を生ずるほどの違いはない。このことは、侵入型元素拡散の活性化エネルギーは、原子のサイズや融点に強く依存し、化学的効果は前指数に対して大きな影響を及ぼすと予想される。

侵入型元素の拡散における熱活性化過程については、現時点において不確定な要素が多く、予測の域を出ない。しかしながら、炭素をほとんど固溶せず、Pt よりも高融点な FCC 金属である Ir は、更に炭素の拡散性が低い可能性がある。

## 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 4 件)

- ① N. Sekido and Y. Yamabe-Mitarai, "Growth behavior and interfacial character of Ir<sub>3</sub>Y precipitates in the Ir<sub>2</sub>Y Laves phase matrix", Mater. Trans., 査読有, 51 (2010), 447-454.
- ② N. Sekido and Y. Yamabe-Mitarai, "Second Phase Precipitation within a Laves Phase in the Ir-Y Binary System", Materials Science Forum, 査読有, 638-642 (2010), 1400-1405.
- ③ N. Sekido and Y. Yamabe-Mitarai, "Development of porous ceramics layers through sublimation of metallic phases", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 査読有, 27 (2009), 907-911.
- ④ N. Sekido, H. Murakami, and Y. Yamabe-Mitarai, "Phase equilibria and oxidation behavior of Ir-rich Ir-Y binary alloys", Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 476 (2009), 107-112.

[学会発表] (計 3 件)

- ① 関戸信彰、御手洗容子 「Laves 相 Ir<sub>2</sub>Y に析出した Ir<sub>3</sub>Y の成長とその界面構造」 日本金属学会 2009 年秋期大会, 2009 年 9 月 15 日 (京都大学)
- ② 関戸信彰、御手洗容子 「Ir<sub>2</sub>Y 母相中における Ir<sub>3</sub>Y 相の析出とその成長挙動」 日本金属学会 2009 年度春期大会, 2009 年 3 月 30 日, (東京工業大学)
- ③ 関戸信彰、御手洗容子 「Laves 相 Ir<sub>2</sub>Y における Ir<sub>3</sub>Y の析出挙動」 日本金属学会 2008 年秋期大会, 2008 年 9 月 23 日, (熊本大学)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 多孔質セラミックとその製造方法

発明者: 関戸信彰/御手洗容子

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-194565

出願年月日: 2008 年 7 月 29 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関戸 信彰 (SEKIDO NOBUAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構 環境・

エネルギー材料萌芽ラボ 主任研究員

研究者番号：10462516

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし