イオン注入制御による 超機能耐環境材料の開発*

藤田和久 **

Development of Advanced Environmental-proof Materials by Micro-quality Metal Ion Implantation Control / Kazuhisa FUJITA

Key words: oxidation, wear, corrosion, metal, ion implantation, surface modification

1. はじめに

近年、化石燃料資源の枯渇と価格の上昇や二酸化炭素発生量の削減が急務なことから、ガスタービン・内燃機関の高効率化・高性能化や廃棄物発電による回収エネルギーの効率化が切望されている。また、工業部材の耐高温化によるエネルギー利用の高効率化と環境保全の確立は重要な課題になっており、そのための耐環境材料の開発と信頼性向上が求められている。

高温下で使用できる材料を開発する手法として、従来の基材に合金元素を添加する方法では、時として鋳造性を劣化させたり、高重量化を招くという問題があった。これに対しイオンを利用した手法は、表面機能の向上を目指すもので、注入元素と基材の組合せが自由であり、固溶限度以上に注入できるなどの特徴があることから、従来の改質では得られない改善効果が期待できる。現在、ほとんどの元素のイオン化が可能であり、イオンを用いて金属などの各種基材の表面改質に利用しようという試みがある^{1)~5)}。

このような状況の中で、当所では、NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)より「極微量金属イオン注入制御による超機能耐環境材料の研究開発」(H10~H14)として委託を受け、イオン工学的手法による耐熱性の向上に加えて耐酸化、耐摩耗、耐腐食といった苛酷な高温条件下で用いられる耐環境材料の実現を目指した研究開発を行ってきた。本報告では、その概要および主な成果について紹介する。

2. 研究開発の概要

NEDOより委託を受け、2大学(大阪大学、同志社大学)と5企業(石川島播磨重工業、三菱重工業、荏原製作所、住友金属工業、タクマ)に再委託する体制で進めてきた。本プロジェクトでは、表1に示すように、対象部材を具体的に設定し、各基材に対する目標値を決めている。さらに、得られた表面改質技術を最終的に実用部材に適用することを目指し、3次元形状物へのイオン注入が可能なプラズマをベースとした注入法(PBII: Plasma-Based Ion Implantation)^{6) 7)}についても研究を行ってきた。

3. 開発結果

3.1 耐高温酸化性材料(TiAl合金)

現在、自動車のCO₂排出規制対応および省エネルギー化のため、使用温度の高温化に適した軽量なエンジン用ターボチャージャー(過給機)の開発が急がれている。このような次世代の自動車用過給機のロータ材料として、軽くて高温強度に優れたTiAl金属間化合物が有望視されている。しかし、現用のTiAlは耐高温酸化性の点から使用可能上限温度が700℃近傍となっており、適用可能範囲は排

表1 材料開発の目標

項目	対象部材・基材 (担当メーカー)	目標
耐高温酸化性材料	自動車用過給機ロータ TiAl合金 (石川島播磨重工業)	作動環境温度 700℃から 850℃にする
	ガスタービン翼 Ni基精密 鋳造合金 (三菱重工業)	使用温度を 850℃から 950℃にする
耐高温摩耗性材料	蒸気タービン用ドライガス シール材 SUS630 (ステンレス鋼) (荏原製作所)	450℃蒸気環境で使用 (300℃大気中と同程度の 耐高温摩耗性を実現)
耐高温腐食性材料	廃棄物燃焼機器用伝熱管材 STBA24 (2Cr-1Mo 鋼) (住友金属工業、タクマ)	作動環境温度を 300℃から 550℃にする

*原稿受付 平成 16 年 10 月 20 日

**(株)イオン工学研究所(大阪府枚方市津田山手 2-8-1)

藤田和久

1980 年 3 月: 京都大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了, 工学博士。

主な研究内容: MOCVD, MBE 法による化合物半導体の結晶成長とデバイス応用, イオン工学技術を用いた金属の表面改質に関する研究。

著書: イオン工学ハンドブック(共著)

表 2 各種元素のイオン注入における TiAl 合金の耐酸化性

元素	加速電圧 /kV	注入量 /ions·m ⁻²	耐酸化性	文献
Nb	50	10 ¹⁹ , 10 ²⁰ , 10 ²¹	×	10, 11
Nb	50	1.2 × 10 ²¹	◎	10, 11
Mo	40	2.0 × 10 ²¹	◎	8, 9
	50, 200, 340	10 ²¹	◎	
Ta	180	10 ²¹	◎	
W	100	10 ¹⁹	×	
W	100, 180	10 ²¹	◎	
Mg	50	10 ²⁰ , 10 ²¹ , 10 ²²	×	
V	50	10 ²¹	×	9
Si	80, 150, 260	2.5 × 10 ²¹	○*	8
B	50	10 ²¹	×	
P	50	10 ²¹	○*	
Fe	50	10 ²¹	○	
Zr	50	10 ¹⁹ , 10 ²⁰	×	
Zr	180	10 ¹⁹ , 10 ²⁰ , 10 ²¹	×	
C	50	10 ¹⁹ , 10 ²⁰ , 10 ²¹	×	11
N	50	10 ²⁰ , 10 ²¹	×	14
F	50	10 ²⁰ , 10 ²¹	◎	9
Cl	50	10 ¹⁹	×	9
Cl	50	10 ²⁰ , 10 ²¹	◎	9

*1100K で 3.6ks の真空焼鈍を実施
◎; 著しい効果有り, ○; 少し効果有り, ×; 効果無し

ガス温度の低いディーゼルエンジンに限られている。ガソリンエンジン用過給機では使用温度が 800℃～850℃となるので、TiAl を適用するためには耐高温酸化性を改善する必要がある。

TiAl の耐酸化性向上を目的として、注入元素の耐酸化性に及ぼす影響について調べた。表 2 にこれまで検討を行った元素、および結果について纏めている。なお、酸化試験は、大気圧下の純 O₂ 中、約 3.6 ks で昇温の後、923℃で 72 ks (20 h) 保持するのを 1 サイクルとしている。図 1 に、Nb の各注入量に対する純 O₂ 中での繰り返し酸化試験結果を示す。縦軸は酸化による重量増加を表しており、右肩上がりになるほど耐酸化性が悪いということを示している。図から、Nb 注入による改善効果は注入量とともに向上し、1.2 × 10²¹/m² になると、耐酸化性が大幅に向上することが分かる¹⁰⁾。

TiAl 合金への Nb 注入による耐酸化性向上のメカニズムに関して、幾つかの報告がなされている^{10)~13)}。本研究の結果から、そのメカニズムを次のように考えている。TiAl は酸化により、Ti と Al の酸化物を形成するが、Ti 酸化物の方が酸素の拡散速度は速いので、いつまでも酸化は止まらない。しかしながら、Nb 元素を注入すると、電荷中和効果で Ti 酸化物中の酸素空孔濃度が減少し、Ti 酸化物の結晶性が向上する。その結果、酸素の早い拡散が抑制され、Al の酸化が進むことで連続的な Al₂O₃ 層が形成されるようになり、耐酸化性が向上する。

次に、過給機ロータ材へ応用するために、Nb 注入した (3.0 × 10²¹ ions/cm²) TiAl 合金の 850℃、模擬排気ガス雰囲気 (10% O₂-7% CO₂-6% H₂-bal.N₂) 中での耐酸化性評価を行った。なお、ここで使用した基材は機械的強度や銑

図 1 Nb イオン注入試料の繰り返し酸化試験結果

図 2 イオン注入試料の模擬自動車排ガス中での繰り返し酸化試験結果

造性を重視して V、Si などを添加している。図 2 に示すように、室温で Nb を注入した試料については、図 1 で得られたほどの改善は見られなかったが、これは耐酸化性を劣化させる方向に働く添加元素 V などにより Nb 注入の効果が相殺されたためと考えられる。一方、図中“高温 Nb 注入”と示した 900℃ に加熱した状態での注入により、室温 Nb 注入に比べて著しく改善することが分かった。このことは、高温にすることで、通常の浅い領域に限られた注入効果¹⁵⁾¹⁶⁾や V 添加によるマイナス要因を補っていることを示している。さらに、興味深いことに、C 単独注入では効果が見られないにもかかわらず、Nb と C を複合注入することにより、著しい改善が得られている。この理由として、C と Nb が 2 カ所にピークを持ち、相乗効果で、高温中の早い酸素拡散を押さえ、その結果 Al の酸化が促進されて連続した Al₂O₃ 層が形成するためと考えられる¹¹⁾。これらの効果は Nb + Si¹⁷⁾ や Nb + Al¹⁸⁾ の複合注入でも見られている。

さらに、自動車への実際の応用を考えて、図 3 に示す模擬形状 TiAl ロータへの PBII 法による F 注入を行った。プラズマは Ar-5vol% F₂ 混合ガスを用い、RF 電源により発生させた。また、-10 kV のパルス印加し、パルス幅 10 μs、繰り返し周波数 1 kHz としている¹⁹⁾。図に示すように、F 注入により耐酸化性は著しく向上しており、PBII

図3 F注入した模擬形状ロータの繰り返し酸化試験結果

法が3次元形状を持つ部材に対して有効であることが分かる。また、最近金属プラズマ源を用いたPBII法によりNbやMoなどの金属をイオン注入することでも、著しいTiAlの耐酸化性向上が得られている²⁰⁾。

3.2 耐高温酸化性材料(Ni基精密鑄造合金)

航空機、発電用のガスタービン翼には、一般的にNi基精密鑄造合金が用いられている。入り口温度は高温(1500 °C)であるが、冷却・熱遮蔽膜により基材表面では850 °Cくらいに低下している。ここでは、耐酸化性向上を目指して、基材上に低圧プラズマ溶射法(LPPS: Low Pressure Plasma Spray)で施工したCoNiCrAlY膜中にZr, Si, Alのイオン注入を試みた。さらに、この上に熱遮蔽膜として、大気圧プラズマ溶射法により、イットリア安定化ジルコニア($\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{wt} \% \text{Y}_2\text{O}_3$) (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia)を施工し、950 °Cで1000時間までの大気中酸化試験を実施した。

その結果、どの試料においても耐酸化性の改善は無処理のものと比較して僅かであった。この原因としては、LPPS膜の表面の凹凸が数 μ 程度あり、イオン注入での元素の浸入深さが数100 nmであることから、表面の凹凸に対応して十分に改質されなかったためと考えられる。そこで、イオン注入前に表面を平坦化する目的で、基材にLPPS法により膜付けしたCoNiCrAlY膜上に電子ビーム蒸着(EB-PVD)法を用いて緻密なCoNiCrAlY(約10 μm)を成膜し、さらにEB-PVD法によりYSZ膜を成膜²¹⁾するといった新しいタイプの遮熱コーティング(TBC: Thermal Barrier Coating)を開発した。これらの試料を用いて、950 °C、3000時間の大気中酸化試験を行った結果、約100 °Cの耐酸化性向上効果が得られている。

3.3 耐高温摩耗性材料(TiN/SUS630 ステンレス鋼)

近年、ステンレス鋼を基材として用い、その上にダイナミックミキシング法を用いてTiN膜をコーティングしたものが圧縮機用ドライガスシールとして実用化されている(図4)。しかしながら、これらを高温(450 °C)の蒸気タービンへ適用するためには、TiN膜の耐高温腐食性および摩耗性を向上させる必要がある。

まず、イオン注入によるTiN膜の耐摩耗性の向上につ

図4 圧縮機用ドライガスシール

いて検討した。基材に3 μm のTiNを成膜した後、ボロン(B)を75 keVで注入した²²⁾。注入されたBは約350 nmに渡ってガウス分布をとり、175 nmにピークが見られた。また、この位置でのB1sスペクトルを測定した結果、BNとTiB₂が形成されていることが分かった。摩擦摩耗試験はボールオンディスク試験機を用い、2 Nの負荷をかけ直径5 mmのアルミナを対向材料として行った結果、15000サイクル後の摩擦係数はイオン注入量の増加とともに減少し、さらに、この時の摩耗による減少量も1/10以下になることが分かった。これらの結果はB注入によって形成されたTiNより硬いTiB₂および潤滑性を有する六方晶系のBNの形成に起因していると考えられる。これらの効果は、TiAlN膜におけるB注入においても得られている²³⁾。

引き続いて、TiN膜の高温蒸気中での耐摩耗特性の改善を目指して、第3元素のAlおよびCrの添加について検討を行った。ダイナミックミキシング(DM)法を用いて、SUS630基材上に、各種組成のTiAlN系、およびTiCrAl系の硬質膜を成膜した。TiN膜については、3500のピッカース硬さが得られている²⁴⁾。また、TiAlNおよびTiCrNについて、Al添加量30 at %およびCr添加量50 at %を越えると、面心立方晶以外の結晶構造になり、ピッカース硬さが2000以下となることから、それ以下の上限でそれぞれ25 %、44 %としている。この範囲では、AlおよびCrの含有量が増すほどピッカース硬さは高くなっている。

摩擦摩耗試験は、450 °C蒸気中で硬質皮膜を形成したものと高温用カーボンのリング形状の試験片どうしを、一定のすべり速度、押し付け面圧のもとで互いに摺動することにより行った²⁵⁾。ドライガスシールでは、シールの摩耗だけでなく、相手材の摩耗の影響も重要であり、TiCrN硬質膜は、Cr組成が0.3以上の時、目標の高温摩擦摩耗特性(摩擦係数<0.1、膜の損傷深さ<0.5 μm および相手材カーボンの摩耗量<5 $\times 10^{-3} \text{mm}^3$)を達成している。

3.4 耐高温腐食性材料(STBA24)

廃棄物発電プラントで用いられている安価なSTBA24(Cr-Mo鋼)基材上に成膜・イオン注入を行うことにより、550 °Cで使用できる625(22Cr-62Ni-9Mo-3.5Nb、重量%)合金なみの耐腐食性を目指している。

まず、 Al_2O_3 や CrO_3 の形成を目指し、イオンプレーティング法により TiAl 膜、 FeCrAl 膜を約 $3\ \mu\text{m}$ 成膜した。また、耐酸化性の改善には、希土類元素あるいは、 Zr や Hf ²⁶⁾ が酸化速度低減、皮膜の剥離抑制に有効という報告があることから、 Zr 注入を行った。表面改質材の耐食性評価には、各種材料の実炉での耐食性序列を最もよく再現できた試験法、すなわち合成灰の塗布試験法²⁷⁾を材料の耐食性評価に用いている。その結果、腐食減量はいずれの試料も STBA24 裸材の約 7～8 割程度であり、これらの表面改質は耐食性向上にいくらか寄与した結果になっているが不十分であることが分かった。その原因として、断面 SEM 観察によると、いずれもその表面改質皮膜が全表面で消失していることから、評価試験中に皮膜が合成灰と反応して溶融消失したためと考えられる。

次に、強固な皮膜形成を目指して、STBA24 基材上に、非平衡マグネトロンスパッタ法により、 $\text{Ni}-30\text{Cr}-15\text{Al}$ (at.%) 皮膜を約 $10\ \mu\text{m}$ 成膜した後、乾燥大気中 $1000\ ^\circ\text{C}$ で 12 時間の予備酸化を行った。この試料については、100 時間の小型評価試験で、腐食速度が基材のみの 1/5 以下になっており、耐腐食性が改善されている²⁸⁾。

4. ま と め

これまで主として半導体分野で用いられてきたイオン注入技術が、金属材料の分野でも用いられるようになってきた。本報告では、各種の金属材料に関して、イオン工学的手法(イオン注入、DM 法等)により、耐高温性に加えて、耐酸化性、耐摩耗性、耐腐食性を合わせ持つ苛酷な環境下で使用可能な、いわゆる「超機能材料」の創製に向けて検討を行った。

基材によって改善の手法は異なり、イオン注入の効果にバラツキは見られるものの、例えば TiAl 合金に関して、 Nb , Mo , W , Ta , F , Cl の注入、および高温 Nb 注入、さらには Nb と C の複合注入により著しく耐酸化性が向上している。また、 TiN 膜、 TiAlN 膜についても、 B 注入することで、耐摩耗性の向上が得られている。

このように、イオンを用いることによって、添加という方法では限界があった元素を表面層に導入することが可能となり、新しい機能の創成が期待できる。さらに前述したような PBII 法を用いることで、複雑形状物への処理が可能となり、今後適用範囲も広がっていくものと考えられる。

本報告に用いた結果は、NEDO からの委託研究の一環として行ったものであり、このプロジェクトの推進に協力していただいた大学・企業の皆様に心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 吉田, 難波, 岩木: イオン注入表層改質技術, サイエンスフォーラム, (1987).
- 2) 新無機膜研究会: イオン・レーザによる表面改質・薄膜技術, (株) ティー・アイ・シー, (1994).
- 3) 水町, 鳥羽山 監修: 表面処理技術ハンドブック, (株) エヌ・ティー・エス, (2000).
- 4) M. Klingenberg, J. Arps, R. Wei, J. Demaree, J. Hirvonen, *Surf. Coat. Technol.*, **158-159**, (2002) 164.
- 5) G. K. Hubler, *Surf. Coat. Technol.*, **158-159**, (2002) 449.
- 6) J. R. Conrad: *J. Appl. Phys.*, **62**, (1987a) 777.
- 7) J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala: *J. Appl. Phys.*, **62**, (1987b) 4591.
- 8) S. Taniguchi, K. Uesaki, Y.-C. Zhu, Y. Matsumoto and T. Shibata, *Mater. Sci. Eng.*, **A266**, (1999) 267.
- 9) S. Taniguchi, T. Fujioka, M. Nakajima, M. Yoshihara and Yao-Can Zhu, *Mater. High Temp.*, **18**, (2001) 329.
- 10) Yao-Can Zhu, Y. Zhang, X. Y. Li, K. Fujita, N. Iwamoto, *Oxid. Met.*, **55**, (2001) 119.
- 11) X. Y. Li, S. Taniguchi, Y.-C. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, Y. Matsunaga and K. Nakagawa, *Mater. Sci. Eng.*, **A316**, (2001) 224.
- 12) S. Taniguchi, Y.-C. Zhu, K. Fujita and N. Iwamoto, *Oxid. Met.*, **58**, (2002) 375.
- 13) Yao-Can Zhu, Y. Zhang, X. Y. Li, K. Fujita and N. Iwamoto, *Mater. High Temp.*, **18**, (2001) 337.
- 14) 吉原美智子, 谷口滋次, 藤田和久: 日本金属学会誌, **68**, 7, (2004) 468.
- 15) R. Wei, *Surf. Coat. Technol.* **83**, (1996) 218.
- 16) X. Y. Li, Y.-C. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, Y. Matsunaga, K. Nakagawa and S. Taniguchi, *Mater. High Temp.*, **18**, (2001) 379.
- 17) X. Y. Li, S. Taniguchi, Y.-C. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, Y. Matsunaga and K. Nakagawa, *Intermetallics* **9**, (2001) 443.
- 18) X. Y. Li, S. Taniguchi, Y.-C. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, Y. Matsunaga and K. Nakagawa, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B187**, (2002) 207.
- 19) Y.-C. Zhu, X. Y. Li, K. Fujita, N. Iwamoto, Y. Matsunaga, K. Nakagawa and S. Taniguchi, *Surf. Coat. Technol.*, **158-159**, (2002) 503.
- 20) T. Ishii, K. Murakami, K. Fujita and Y. Hibino, *Trans. Mater. Res. Soc. of Japan* **28** [2], (2003) 445-448.
- 21) G. C. Xu, K. Fujita, Y. Hibino and T. Torigoe, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B 206**, (2003) 362.
- 22) Yao-Can Zhu, Y. Matsumoto, K. Fujita, N. Iwamoto, H. Nagasaka and T. Kataoka, in S. Seal, N. B. Dahotre, J. J. Moore and B. Mishra, (eds), *Surf. Eng. Mater. Sci. I*, TMS, (2000) 423.
- 23) Y.-C. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, N. Nakagawa and T. Kataoka, *Surf. Coat. Technol.*, **158-159**, (2002) 664.
- 24) H. Nagasaka, N. Tsuchiya, M. Kiuchi, A. Chayahara, K. Fujii and M. Satou, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B80/81**, (1993) 1380.
- 25) H. Nagasaka, T. Yamakawa, T. Kataoka, M. Kakutani, T. Takeuchi, K. Murakami and K. Fujita, *Materials Science Forum*, Vols.426-432, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, (2003) 2569.
- 26) S. Taniguchi and T. Shibata: *Oxid. Met.*, **32**, (1989) 391.
- 27) (財) 金属系材料研究開発センター, 高効率廃棄物発電技術開発 耐腐食性スーパーヒーターの開発成果報告書(平成 6 年度), 平成 7 年 30 月.
- 28) Y. Nishiyama, N. Otsuka, S. Hayashi, Y. C. Zhu and K. Fujita, *Corrosion/2001, NACE*, (2001) paper no. 01187.