

ノ ー ト

遷移金属を多量に含有するイリジウム合金の過酸化ナトリウム
による分解法山本 吉信^{®1}, 御手洗容子¹, 廣崎 尚登¹, 原田 広史¹

Dissolution of Ir-based alloys including transition metals with sodium peroxide

Yoshinobu YAMAMOTO¹, Yoko YAMABE-MITARAI¹, Naoto HIROSAKI¹ and Hiroshi HARADA¹¹ National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044

(Received 8 January 2003, Accepted 10 March 2003)

It is well known that Ir is a chemically stable element that is difficult to dissolve, even in a strong acid. Furthermore, when transition metals are added to it, Ir becomes more difficult to dissolve in acid. To solve this problem, we tried to dissolve Ir-Nb, Ir-Zr, Ir-Nb-Zr, Ir-Nb-Pt, Ir-Nb-Pt-Al, and Ir-W alloys using a fusion method at 1073 K in sodium peroxide. This was successful, and the concentration of each element was analyzed with ICP-AES. The result was in good agreement with the nominal concentration. This shows that the fusion method in sodium peroxide and analysis with ICP-AES are suitable for Ir alloys.

Keywords : dissolving method; fusion method; Ir-alloy; sodium peroxide; ICP-AES.

1 緒 言

Ir 合金は高温構造材料として期待されており, Ir に Nb, Zr, Ti, Hf, Ta, V, W などの遷移金属を添加した合金の高温強度やクリープ特性について検討されてきた¹⁾²⁾. 高温でのクリープ特性を上げるための一つの方法として, 多元合金にすることが挙げられるが, 必要な相を生成させるためには, 状態図などの相平衡に関する情報が必要となる. しかし, 現時点では Ir-多元系の状態図の研究はほとんど行われていない. その原因の一つとして, 金属 Ir や Ir 合金は一般的な強酸 (王水やフッ化水素酸など) では溶けず, 誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) などに必要な溶液ができないことが挙げられる³⁾.

微量の金属 Ir を溶かした誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 用の標準試料として, 過酸化ナトリウムによる溶解法が報告⁴⁾⁵⁾されているが, Ir 金属及び Ir 合金は高価であり, 試料の分解・水溶液化が難しいため化学分析法による分析例は少なく, また研究も数えるほどしかない. 例えば, Ir-Pt 合金で, Ir 含有量が 10 wt% 以下であれば, 細

粉状及び箔 (はく) 状試料が強酸に一部溶解すると報告されている⁶⁾. しかし, バルクのように多量の Ir が含有されており, かつ白金族金属以外の元素を含む Ir 合金の溶解法については, 前回の報告が初めてである. 前回の報告では, Ir-2.6 wt% Al 合金, Ir-0.28Al-1.92Ni-15.24Nb 合金 (wt%), Ir-3.72Al-62.45Ni-2.85Nb 合金 (wt%) について, 過酸化ナトリウムによる溶解を試み, 試料を 75 μm 以下の微粉末することにより, 反応面積を増加させて試料と過酸化ナトリウムの比を 1 : 25 にすることにより, 1073 K において溶解が可能であることを示した⁷⁾. また, 過酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合物により Ir-Al (Al: 12.82 ~ 23.4 wt%) 合金及び Fe, Co, Ni を含んだ Ir-Al 合金が溶解可能であることが報告されている⁸⁾.

著者らは Nb, Zr, W 等の遷移金属高濃度で含む Ir 合金を耐熱材料として開発しており, そのためには試験用の合金組成を正確に分析する必要がある. そこで, 本研究では, 著者らの開発合金である Nb, Zr, W 等を高濃度で含有する Ir 合金に対しても前回報告した過酸化ナトリウムによる分解法が有効であるかどうかを調べた. その結果, 過酸化ナトリウムによる分解法が Nb, Zr, W 等を高濃度で含有する Ir 合金でも有効であり, 調製した溶液を用いて ICP-

¹ 独立行政法人物質・材料研究機構: 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Table 1 Analytical results of the Ir-based alloys after fusing with sodium peroxide

No.	Alloy at%	Ir	Nb	Zr	Pt	Al	W
1	Ir-29Nb Nominal/wt%	83.5	16.5	—	—	—	—
	Chemical analysis/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	62.4	13.0	—	—	—	—
	Content in sample/mass%	82.5	17.2	—	—	—	—
2	Ir-25Zr Nominal/wt%	86.3	—	13.7	—	—	—
	Chemical analysis/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	65.8	—	9.9	—	—	—
	Content in sample/mass%	86.8	—	13.1	—	—	—
3	Ir-12.5Nb-12.5Zr Nominal/wt%	86.2	7.0	6.8	—	—	—
	Chemical analysis/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	62.0	5.2	5.0	—	—	—
	Content in sample/mass%	85.6	7.2	6.9	—	—	—
4	Ir-15Nb-50Pt Nominal/wt%	37.6	7.8	—	54.6	—	—
	Chemical analysis/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	29.2	6.0	—	39.9	—	—
	Content in sample/mass%	38.8	8.0	—	53.0	—	—
5	Ir-4Nb-64Pt-16Al Nominal/wt%	18.8	2.3	—	76.3	2.6	—
	Chemical analysis/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	15.4	1.8	—	58.5	1.9	—
	Content in sample/mass%	19.8	2.3	—	75.3	2.4	—
6	Ir-15Nb-10W Nominal/wt%	81.7	7.9	—	—	—	10.4
	Chemical analysis/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	61.1	6.0	—	—	—	8.1
	Content in sample/mass%	80.9	7.9	—	—	—	10.7
7	Ir-16Al ⁷⁾ : reference Nominal/wt%	97.4	—	—	—	2.6	—
	Chemical analysis/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	61.5	—	—	—	1.8	—
	Content in sample/mass%	97.5	—	—	—	2.9	—

AESにより定量分析が可能であることが明らかとなったので報告する。また、前回の報告ではNiるつばを用いて溶解したが、今回はNiるつばと一般的に過酸化アルカリやアルカリに強いといわれているZrるつばとの両方を用いて溶解を試み、過酸化ナトリウムによる溶融に適したるつばを検討した。

2 実験

2.1 試料作製

アーク溶解法により Table 1 に示す 6 種類の合金インゴット (10 g) をそれぞれ 1 つずつ作製した。Ir, Pt, Al はフルヤ金属製で Ir と Pt は純度 99.98%, Al は純度 99.99% のものを用いた。Zr, Nb, W はフルウチ化学製で Zr は純度 99.8% のものを、Nb と W は純度 99.9% のものを用いた。その後、インゴットを as-cast のまま鉄製容器中に入れ 200 メッシュ (75 μm) 以下の微粉末にした。

作製した試料はいずれも Nb を含み、加水分解を起こす可能性があるため、加水分解を防ぐために Fig. 1(a) の方法で溶解した⁷⁾。測定溶液は各合金について 1 種類作製した。また、前回との精度確認のため、Ir-2.6 wt% Al 合金も併せて分析を行った。Ir-Al 合金は加水分解を起こす元素が含まれていないため、Fig. 1(b) に示す方法で溶解した。更に前回の実験では試料を過酸化ナトリウムで溶解する際、Niるつばを用いたが、今回は Ir-29Nb 合金については、一般的に過酸化アルカリやアルカリに強いといわれている Zrるつばを用いた溶解も試み、Niるつばとの比較を行った。

2.2 試薬及び装置

使用した試薬は、過酸化ナトリウムはメルク製、塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、ホウ酸、クエン酸は和光純薬製の特級試薬である。Ir, Pt, Nb, Zr, W 及び Al の標準溶液は、それぞれ市販の原子吸光分析用標準液 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (Ir, Pt: 関東化学製, Nb, Zr, W, Al: 和光純薬製) を用いた。検量線作成のために Ir, Pt 及び Al の標準液に、それぞれ王水 (塩酸 3 : 硝酸 1) 120 ml, 塩酸 50 ml, 水 330 ml を加えて希釈して調製した。また、Nb, Zr, 及び W の標準液には硫酸 40 ml, フッ化水素酸 20 ml, 水 440 ml を加えて希釈して調製した。測定時のバックグラウンド補正のため、過酸化ナトリウム溶液として、過酸化ナトリウム 5 g に王水 (塩酸 3 : 硝酸 1) 120 ml, 塩酸 50 ml, 水 330 ml を加えて調製した。また、これらの調製液に Nb, W の加水分解を防ぐために、Fig. 1(a) に示すように、クエン酸、フッ化水素酸、ホウ酸をそれぞれ 10 g, 20 ml, 10 g 添加した。

使用した ICP-AES 装置は島津製 ICPS-2000 型である。各元素の測定波長は、分光干渉の影響のない Ir: 212.681 nm, Pt: 214.423 nm, Nb: 319.498 nm, Zr: 343.823 nm, W: 207.911 nm, Al: 396.153 nm を用いた。

3 結果と考察

過酸化ナトリウム溶融塩と王水酸処理等によりすべての試料が完全に溶解した。Ir-29Nb 合金については、過酸化アルカリやアルカリに強いといわれている Zrるつばと Niるつばの両方を用いて溶解を試みたが、Zrるつばは 1073 K における溶解時に激しく溶解し、1 mm 厚程度のるつば

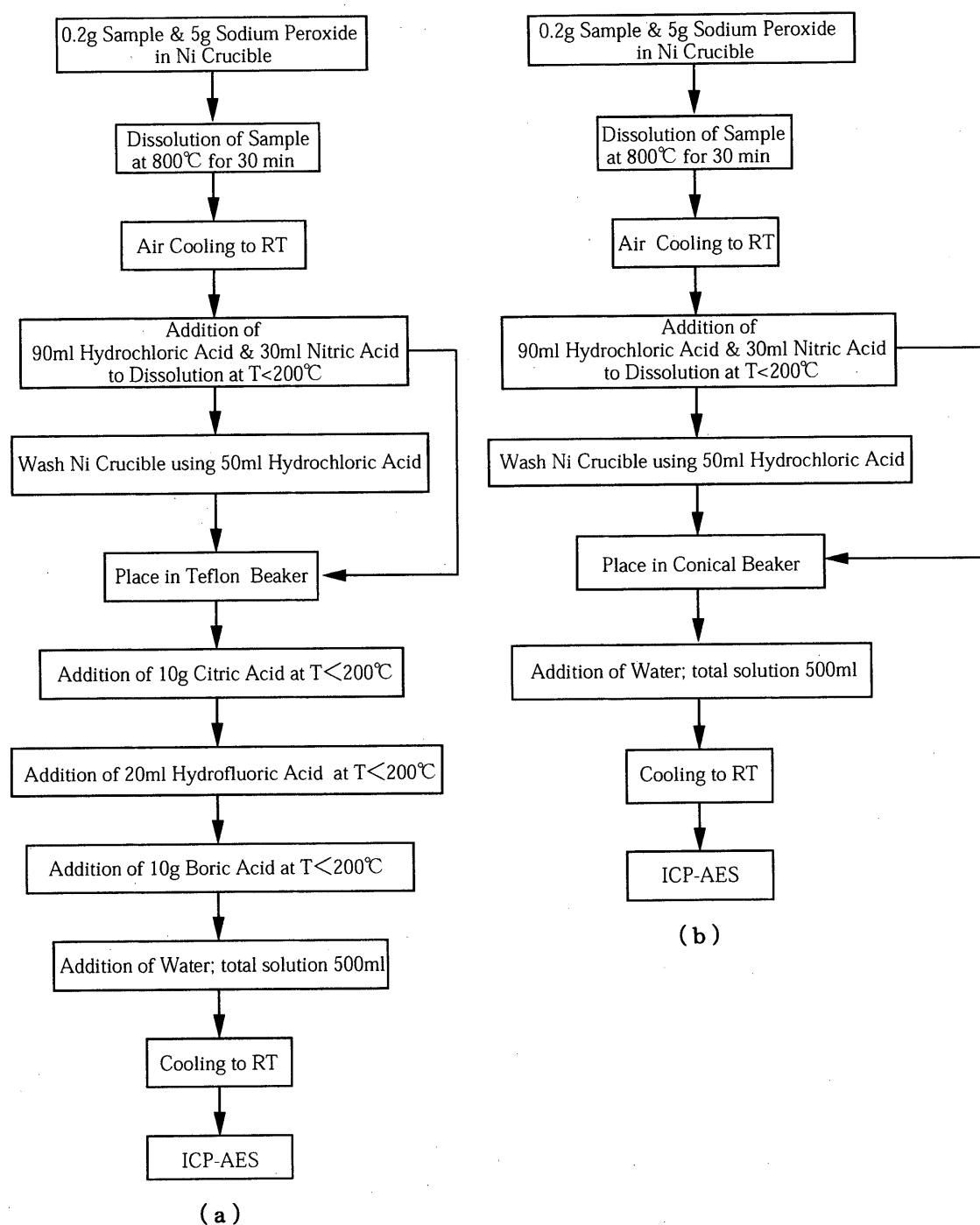


Fig. 1 Flow chart of the chemical analysis of (a) Ir-base alloys with Nb or W, and (b) Ir-base alloys without Nb or W

壁に穴があくほどであった。そこで温度を 973 K に下げて溶解を試みたが、温度が低いためか試料は完全には溶けなかった。過酸化ナトリウムの溶解には、1073 K 以上という温度が必要であり、一般的にアルカリ熔融に用いられているはん用的な Ni るつばでも短時間であれば有効であることが再確認できた。また、Zr るつばが過酸化ナトリウムと反応しての溶解を抑えるために、過酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合物で溶解する方法も報告⁸⁾されて

いるが、本研究では、すべて Ni るつばで溶解した。

標準液を用いて組成範囲の溶液を作製し、ICP-AES 装置で組成と発光強度の関係を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。標準液の発光強度は○印で示す。相関係数は、それぞれ、Ir: 0.9998, Nb: 0.9998, Zr: 1.0000, W: 0.999, Al: 0.991, Pt: 0.9998 であり、良い相関を示した。溶解した合金溶液の発光強度をこの検量線に●印でプロットし、溶液に含まれる各元素の量を計算した。また、前回と

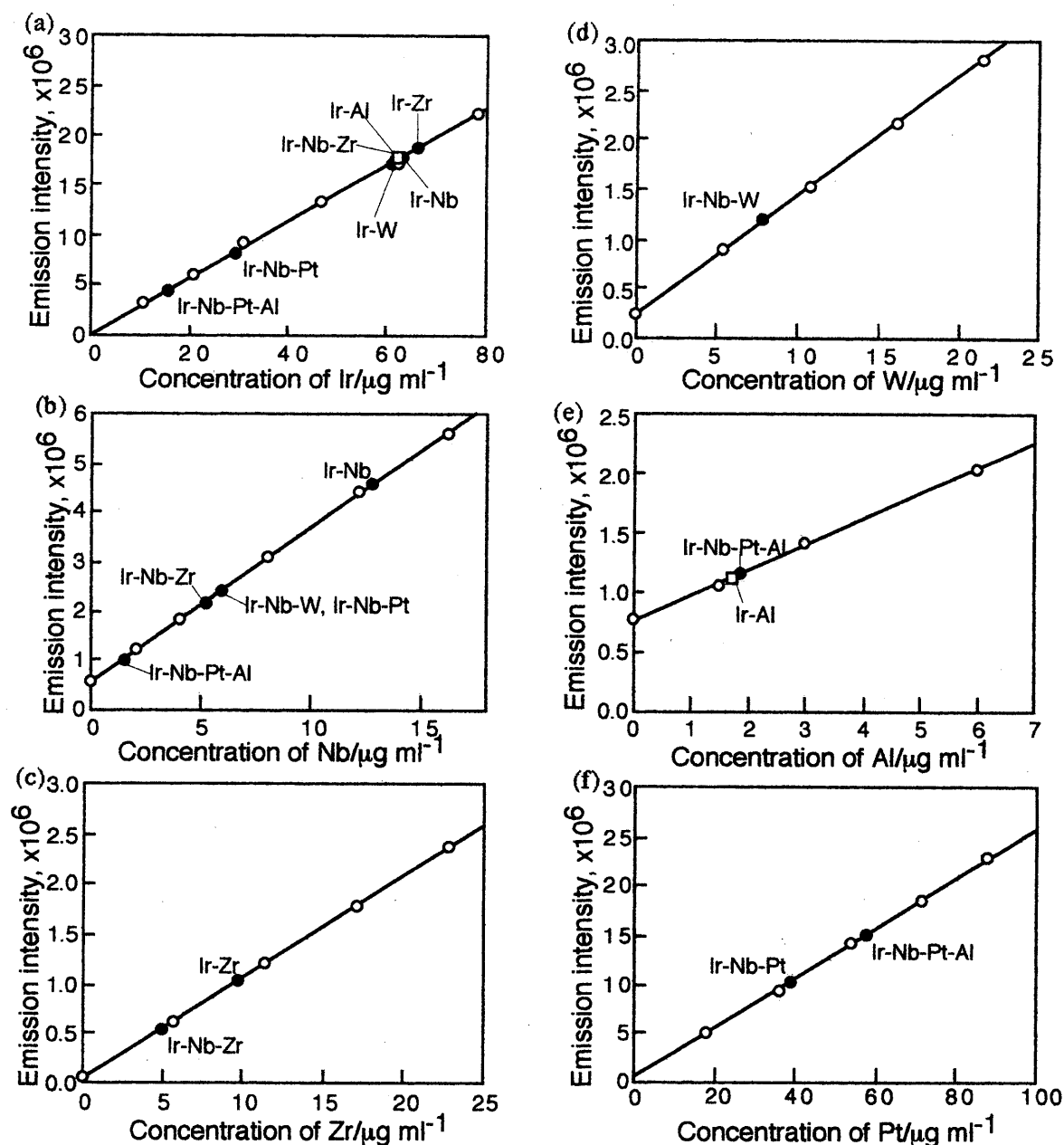


Fig. 2 Calibration curves of (a) Ir, (b) Nb, (c) Zr, (d) W, (e) Al, and (f) Pt with ICP-AES

Open symbols represent a standard solution. Closed symbols represent the alloy solution prepared using the fusion method with sodium peroxide. Square symbols represent the Ir-2.6Al alloys prepared in the previous study⁷⁾ and analyzed in this study again to compare with the previous value.

の比較のために測定した Ir-Al 合金は□印で示し、同様に含有量を計算した。その結果を Table 1 に示す。各元素の測定誤差は相対標準偏差で、Ir と Pt は 1.0%，他の元素は 0.5% 以下であった。この違いは、Ir と Pt の検量線溶液の濃度が Nb, Zr, W, Al と比較して高濃度であり、物理干渉が影響しているためであると考えられる。前回との比較のために測定した Ir-Al 合金について Fig. 2 に□印で示す。Al が試料名目組成に対して 0.3 wt% 高く測定されたが、試料名目組成に近い値が得られ、繰り返し測定によっても正確な値が得られることを示した。Ir-Nb-Pt-Al 合金の

Al は試料名目組成と同じ値が得られた。Nb, Zr, W については、合金の種類や組成が異なっても試料名目組成との差は 0~0.7 wt% であり、過酸化ナトリウムによる溶解法が有効であることを示した。

4 結 論

Ir-Nb, Ir-Zr, Ir-Nb-Zr, Ir-Nb-Pt, Ir-Nb-Pt-Al, Ir-Nb-W 合金について過酸化ナトリウムによる溶解法を試み、これらすべての合金に対してこの溶解法が適用できることを示した。また、Zr るつばは過酸化ナトリウムを高温で使用

した溶融には弱く, 短時間であれば Ni るつぽでも適用できることが分かった. 更に得られた溶液を用いて ICP-AES 装置により定量分析が可能であることを明らかにした.

物質・材料研究機構の小林 剛, 山田 圭両氏には ICP-AES 装置による分析を行っていただいたことに感謝します.

文 献

- 1) Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruko, H. Harada: *Met. Trans A*, **29A**, 537 (1998).
- 2) Y. Yamabe-Mitarai, S. Nakazawa, H. Harada: *JSME*

Inter. Jour., **45**, 1, 2 (2002).

- 3) B. L. Mordike, C. A. Brookes: *Platinum Metals Review*, **4**, 94 (1960).
- 4) D. C. Colodner, E. A. Boyle, J. M. Edmond: *Anal. Chem.*, **65**, 1419 (1993).
- 5) Y. V. Yin, A. Masuda: *Anal. Chem.*, **68**, 1444 (1996).
- 6) 加藤虎郎: “標準定量分析”, p. 563 (1932), (丸善).
- 7) 山本吉信, 御手洗容子, 黄 晨, 丸子智弘, 広崎尚登, 原田広史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 181 (2002).
- 8) 檀崎祐悦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 983 (2002).