

UDC : 666.1.031.7 : 549.27

3. ガラス製造装置用の白金合金の高温特性

High Temperature Properties of Platinum Alloys for Glass Manufacturing Process

富田成明*・浜島和雄*・大林浩治*
Naruaki Tomita, Kazuo Hamashima and Koji Obayashi

Oxide dispersion strengthened (ODS) platinum alloys have been developed for glass feeder systems. For clarifying some mechanical properties to design the platinum glass feeder, we studied high temperature properties of the ODS platinum alloys in comparison with conventional platinum alloys. The tensile strength of the ODS alloys annealed for long time at high temperature was still about three times stronger than that of conventional platinum alloys, though the tensile strength of the ODS alloys was decreased by the annealing. The fatigue strength at high temperature depended on the tensile strength at room temperature of the ODS alloys, but there were contrasting difference in the fracture mode. The ODS alloys broke in brittle mode, while the conventional platinum alloys broke in ductile mode. As mechanical properties of ODS are superior to conventional alloys, it is suggested that the sintered ODS platinum alloys are useful significantly as material for the glass feeder systems.

1. 緒言

近年熔融ガラスの搬送装置に白金系の材料が用いられる事例が多くなってきている。特に高い熔融温度や不純物の少なさを要求されるような特殊なガラスの製造装置には、炉材を用いた搬送装置よりも白金材料で構成される搬送装置が用いられる傾向がある。白金系の搬送装置の構成材料として、高温での強度不足を補うために従来から固溶強化による白金合金、例えば白金-ロジウム系等の合金が用いられてきたが、さらに高温強度が必要な部位のためにより高強度な材料が求められていた。そこで登場したのが酸化物分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened : ODS) 白金合金であり、白金または白金ロジウム合金のマトリックス中にジルコニウム酸化物の分散粒子が存在する材料が一般的に使用されている。

しかしながら酸化物分散強化白金合金の強度特性等のデータは十分に揃っていないと言え、搬送装置の強度設計等の最適化も困難になっている。クリープ特性に関する知見は多いが、より実用的な特性の検討例が非常に少ない。実際の搬送装置は必然

的に長期にわたって高温に曝されることになるので、長期高温暴露時の材料の特性変化に関する知見が必要である。また、一般的に搬送装置には、温度変化や温度ゆらぎが起きたり、スターラによる振動があったりすることや、通電加熱の場合は通電による誘導振動のために反復的に応力を受けることが不可避であるので、材料の高温での疲労特性に関する知見が必要となってくる。

このような観点から酸化物分散強化白金合金について、高温かつ長期間の挙動について検討を進めている。本報ではその結果について報告する。

2. 実験方法

供試材として田中貴金属工業(株) (TKK)、OMG AG, KG, Germany (OMG)、及びHeraus AG, KG, Germany (Heraus) 製造による3種の酸化物分散強化白金合金を準備した。また、比較材としてTKKの製造による白金-10%ロジウム合金 (Pt-Rh10合金) を用いた。酸化物分散強化白金合金については焼結製法のものと同様に溶融製法のものがあり、Table 1に準備

*中央研究所

した合金種の製法などを示した。合金は全て厚さ1mmの板状材料を使用した。

合金からワイヤー放電加工機 (WEDM) で切り出した試験片を、電気炉中で大気中、1773Kでそれぞれ2h、20h、200h、1200h加熱した。加熱後の試験片は室温と1623KでそれぞれTable 2に示した条件で引張特性を測定した。

Table 1 List of Studied Samples.

	Matrix	Dispersion	Process	Supplier
A	Pt-10Rh	None	Melt	TKK
B	Pt-10Rh	ZrO ₂	Sinter	TKK
C	Pt-10Rh	ZrO ₂	Sinter	OMG
D	Pt-10Rh	ZrO ₂	Melt	Heraus

Table 2 Parameters of Tensile Tests.

Temperature	Room Temperature, 1623K
Atmosphere	Air
Deformation Rate	3.5×10 ⁻⁶ s ⁻¹
Tensile Elongation Measurement	Marked points on samples

また同様にWEDMで切り出した試験片について、1473Kと1673Kで高温疲労試験を行った。疲労試験装置の概略図をFig. 1に、疲労試験の諸条件をTable 3に示した。

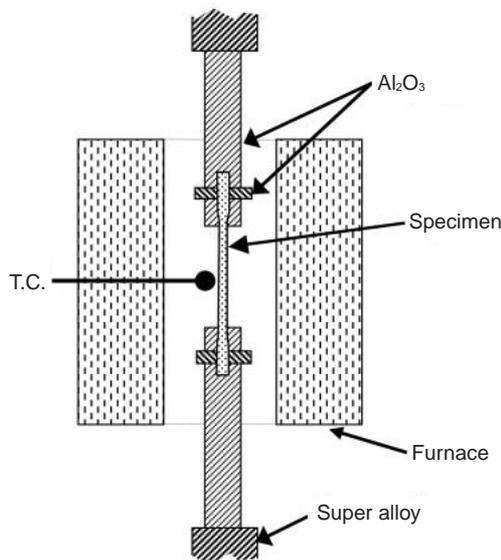


Fig. 1 Schematic image of apparatus for fatigue tests.

Table 3 Parameters of Fatigue Tests.

Temperature	1473K, 1673K
Atmosphere	Air
Control	Load-control (tension/tension)
Cycle	10Hz
Load Ratio	0.1
Wave Pattern	sin

各試験後の試験片は必要なものについては切断、研磨や薄肉化を行い、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) による微細組織の観察を行った。

3. 結 果

Figure 2に室温測定での引張強度 (a) と引張破断伸び (b) の1773Kでの高温暴露時間による変化を、Fig. 3に1623K測定での引張強度 (a) と引張破断伸び (b) の1773Kでの高温暴露時間による変化を示す。室温測定ではどの合金についても高温暴露時間が延びるほど引張強度は低下した。引張破断伸びについては、比較的短い時間の高温暴露では溶融製法による試料が大きな伸びを示したが、暴露時間が長くなるにつれ焼結製法による試料B、Cの伸びが増加する傾向にあり、溶融製法試料の伸び優位性は小さく

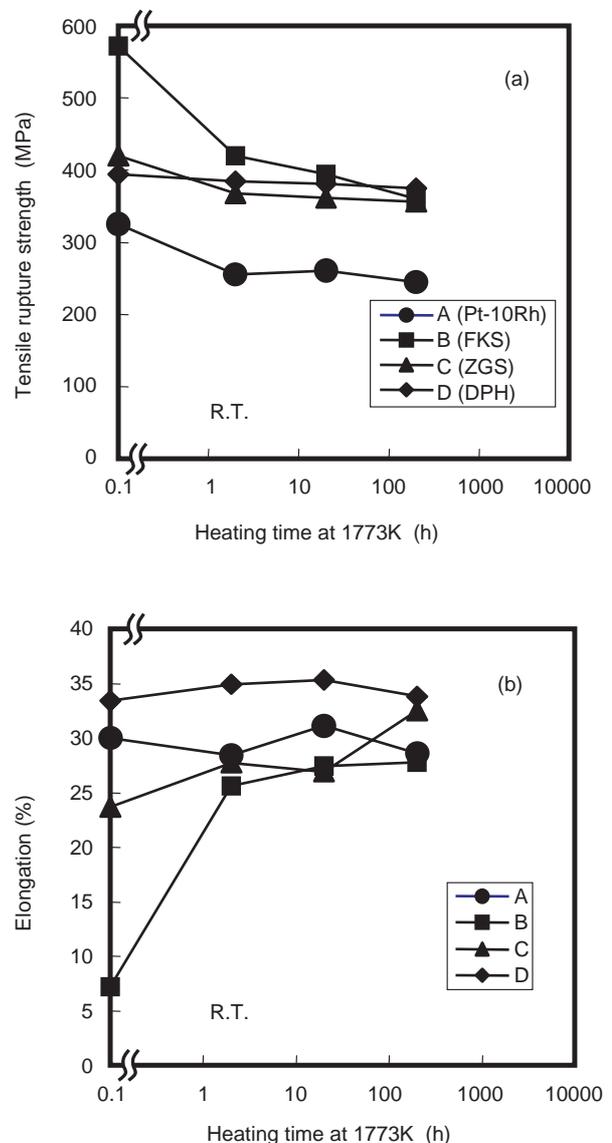


Fig. 2 (a) Tensile strengths and (b) fracture strains of heated samples measured at room temperature.

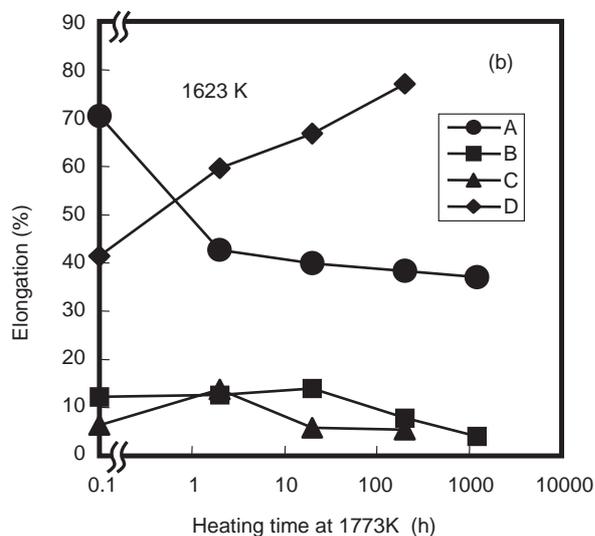
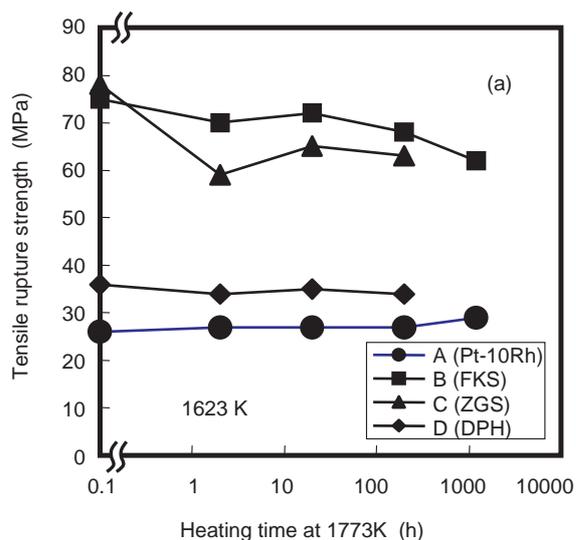


Fig. 3 (a) Tensile strengths and (b) fracture strains of heated samples measured at 1623K.

なった。

一方、1623Kでの試験では、焼結製法による試料B、Cの高温引張強度は室温特性と同様に暴露時間増加とともに低下傾向にあったものの、長時間の高温暴露後もPt-Rh10合金Aの約3倍の強度を示した。高温引張破断伸びは、特に焼結製法による試料B、Cでは非常に小さく、さらに暴露時間増加とともに低下した。Pt-Rh10合金Aでは暴露時間増加とともに高温引張伸びは減少傾向にあったが、高温引張強度は殆ど変化しなかった。溶融製法による氧化物分散強化合金試料Dは暴露時間増加とともに高温引張伸びが増加した。

Figure 4にPt-Rh10合金 Aと分散強化合金Cの1773Kで1200h加熱した後の試料断面の光学顕微鏡像を示す。観察面は研磨後の面である。Pt-Rh10合金では結晶粒が大きく成長していたのに対し、氧化物粒子分散強化合金では比較的小さい結晶粒のままであった。分散強化合金では、高温保持時の合金結晶粒の粒成長がよく抑制されていることがわかる。ま

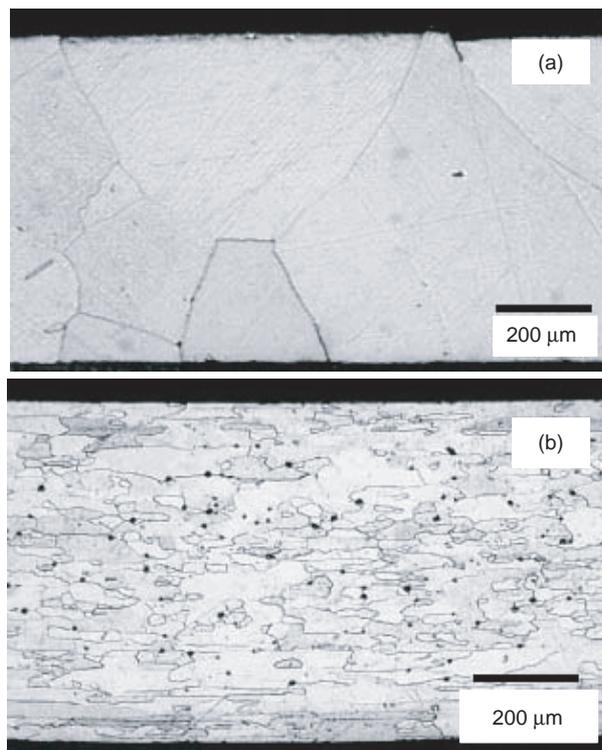


Fig. 4 Optical micrograph of polished surface of the (a) conventional alloy and (b) ODS alloy (sample C) after 1200h heating at 1673K.

た焼結製法による分散強化合金では結晶粒子内や粒界に多くの気孔が発生していた。

Figure 5に焼結製法の分散強化合金試料CとPt-Rh10合金試料Aの1473Kと1673Kでの疲労試験結果を示す。1473Kと1673Kのどちらの温度においても分散強化合金試料CがPt-Rh10合金試料Aの約3倍の疲労強度を示した。Figure 6に高温疲労試験後の試験片の外観写真を、Fig. 7に試料の疲労破断部付近を切り出し加工し、破断部の断面を観察したSEM像を示す。Pt-Rh10合金試料Aでは延性的に破断したのに対し、分散強化合金試料Cでは脆性的に破断したことがわかる。Pt-Rh10合金試料と焼結製法の分散強化合金試料では、破断モードは大きく異なった。

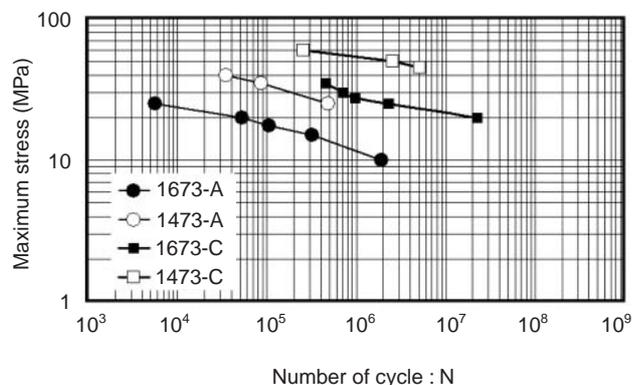


Fig. 5 Fatigue properties of sample A and C at 1473K and 1673k.

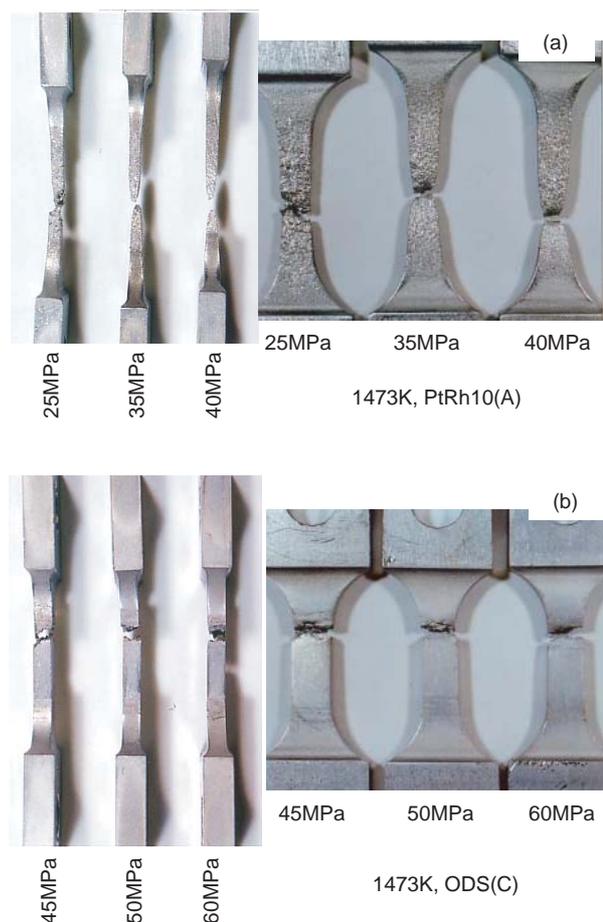


Fig. 6 Appearances of specimens after fatigue tests at 1473K.

4. 考 察

4.1 分散粒子の挙動

分散強化合金の長期高温暴露時の強度を決めるひとつの因子として、分散粒子の挙動がある。一般的に分散粒子が凝集したり偏析したりすると強化機能が低下することが知られている。高温暴露時の酸化物分散粒子の状態を調べるため、高温暴露前後の酸化物分散合金の微細組織のTEM観察を行った。Figure 8に分散強化合金Cについて、高温暴露前(a)と、ガラス製造装置で約2年間1673Kで高温暴露した試料(b)のTEM観察像の代表例を示す。高温暴露前試料においても高温暴露後試料においても、分散粒子であるジルコニウム酸化物が分散して存在しているのが観察でき、高温暴露中に酸化物分散粒子が合金マトリックス中を容易には移動しえないことが明らかである。すなわち、合金中の酸化物分散粒子は、高温暴露しても殆ど偏析したり凝集しないと考えられる。高温暴露後の酸化物粒子の分散性維持は、高温暴露後も分散強化効果を維持することを意味し、長時間の高温暴露後も高強度を示していることとよく一致している。

長時間高温保持後におけるジルコニア分散粒子の分散状態に加え、結晶相の同定を行った。Figure 9

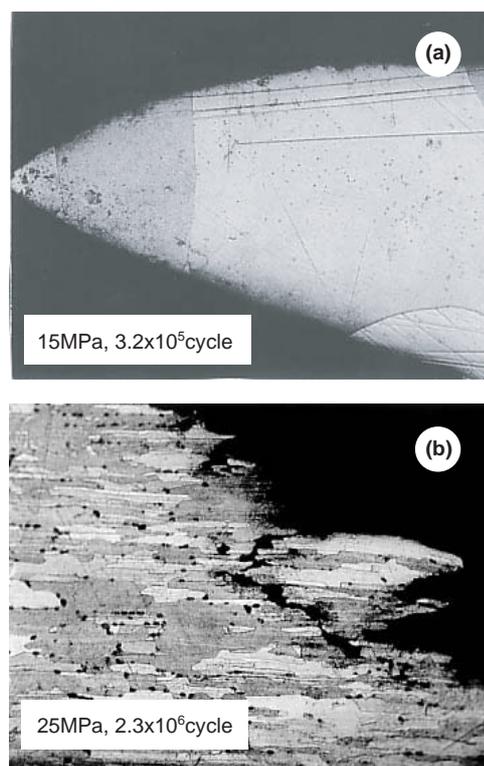


Fig. 7 SEM micrograph of broken edges of the (a) conventional alloy and (b) ODS (sample C) after fatigue tests at 1673K.

に高温暴露前(a)と、ガラス製造装置で約2年間1673Kで高温暴露した合金(b)中のジルコニア粒子の電子線回折像の典型例を示す。高温暴露前の合金中では殆どの粒子が α -ZrO₂(単斜晶)であったのに対して、高温暴露後の合金中では β -ZrO₂(正方晶)と α -ZrO₂が混在していた。Figure 9(b)には正方晶の回折像例を示す。一般にはジルコニアは1600K付近の高温では正方晶であるが、室温への降温時に単斜晶に変態する。また、不純物の混入や結晶性の乱れがあると変態温度や変態速度に影響することが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。測定に供した合金の高温暴露後から室温への降温は徐冷であり、急冷状態ではないが、高温相である正方晶が残留していた。高温暴露後の合金の酸化物分散粒子についてエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて分析を行ったが、EDX分析レベルでは不純物は見つからなかった。この結果から、酸化物分散粒子近傍に不純物が大量に偏析しているとは考えられず、高温相の残留は不純物混入が原因である可能性は小さいと考えられる。しかしながら、さらに極微量な合金中の不純物や合金マトリックス内でのジルコニアの結晶性の乱れの影響は不明であり、さらなる検討が必要である。

4.2 結晶粒径及び気孔の影響

Figure 4の断面組織写真より、分散粒子が粒界移動を抑制していることがわかる。一方で焼結製法の分散強化合金では、粒内、粒界を問わずに気孔の発生が見られ、高温暴露時間の時間増とともに増加し

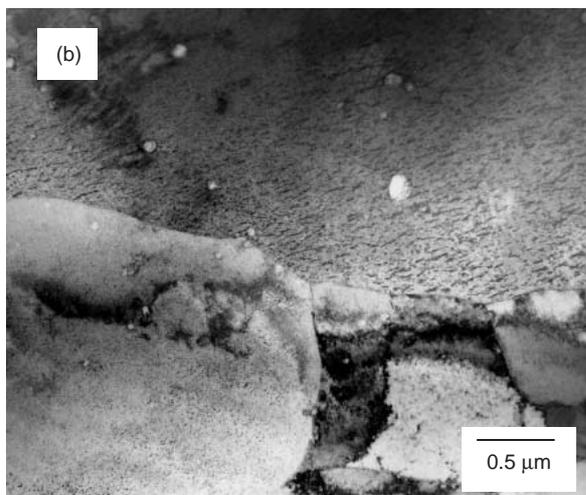
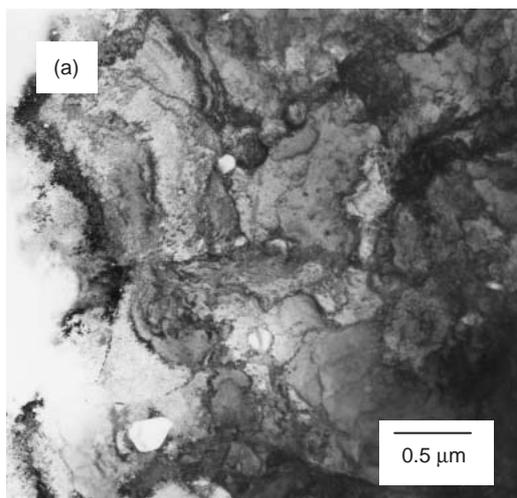


Fig. 8 TEM micrograph of microstructures of ODS alloy (sample C) (a) before heating and (b) after 2 years heating at 1673K.

かつ成長している様子が認められている。このような気孔の生成・成長は、溶融製法の分散強化合金であるC合金やPt-Rh10合金では観察されておらず、粉末冶金工程で不可避免的に増加した材料中のガス成分の存在と関連していると考えられる。これらの気孔

の生成と成長の原因についての詳細は現在調査中である。

溶融製法の合金DやPt-Rh10合金Aの1623Kでの強度は長時間高温暴露後も殆ど減少しておらず、粒成長により粒界が減少していることを考慮すると、溶融製法系の合金では粒界の高温強度に与える効果は小さいと考えられる。一方、焼結製法の分散強化合金では高温暴露時間増とともに高温強度が漸減している。これらの強度低下は、顕著ではないが、徐々に進行する粒成長、または気孔の生成と成長に起因すると思われるが、どちらが主因であるかは明確ではない。

4.3 疲労強度

一般的に、金属の高温疲労強度はクリープ変形の影響を大きく受けるため、結晶粒子の大きい方が高いとされており、代表例としてNi基の耐熱鋼の例⁽³⁾がある。本検討では、これとは逆に細かい結晶粒を有する分散強化合金の方が、粗い結晶粒のPt-Rh10合金より疲労強度が高い。このことはPt系分散強化合金の疲労メカニズムが、非強化合金とは根本的に異なることを意味する。これはFig. 6およびFig. 7の観察結果ともよく一致している。すなわち、Pt-Rh10合金では結晶粒内の延性変形により疲労破壊が生じるのに対し、分散強化白金合金は粒界を主体に典型的な脆性疲労破壊が生じている。

高温疲労試験において、1673Kでの破壊に至るまでの試験時間と最大印加荷重の関係を示した図をFig. 10に示す。図内の点線は、これまでの報告例など⁽⁴⁾⁽⁵⁾を平均化した1673KでのPt-Rh10合金と分散強化合金のクリープ破断時間と荷重の関係である。分散強化合金の荷重と試験時間の関係は、疲労試験の場合とクリープ試験の場合で非常によく一致しており、いずれの場合にも粒界面を中心に極めて脆的な破壊が生じることを示している。この結果から、焼結製法の分散強化合金では、クリープ試験結果から疲労特性の予測が十分に可能であると考えられる。

以上より焼結型の分散強化白金合金は、高温暴露時の長期信頼性において、Pt-Rh10合金と比較して

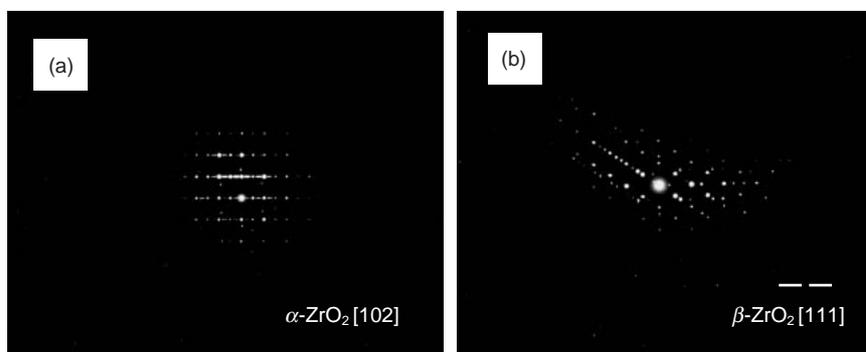


Fig. 9 Typical electron beam diffractions of ZrO₂ particles in ODS (a) before heating and (b) after heating. After heating some particles in ODS were identified as tetragonal while before heating most of the particles were identified as monoclinic.

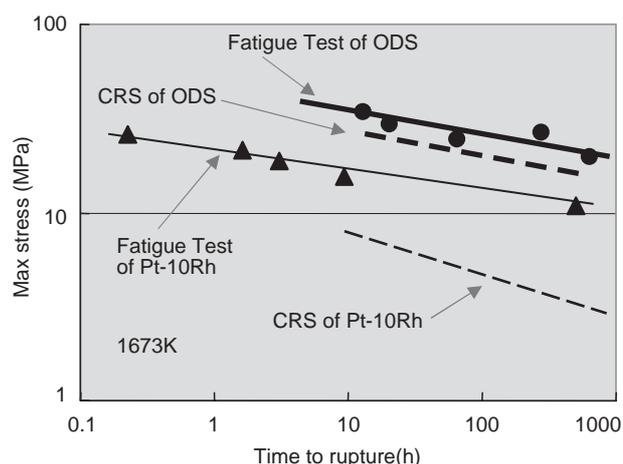


Fig. 10 Comparison of the effect of applied stress on time to rupture in fatigue tests at 1673K. Broken lines show the results of creep tests (CRS) at 1673K reported in the past studies.

大きな優位性を有していると判断できる。

5. 結 言

分散強化白金合金の高温での長期間の挙動変化について、従来合金であるPt-10%Rh合金との比較検討

を行い、以下の結果を得た。

- ・焼結型分散強化白金合金は長時間高温暴露後も従来合金と比べて約3倍の強度を示す。
- ・長時間高温暴露後も焼結型分散強化白金合金の分散酸化粒子は、偏析、凝集をしておらず、分散状態は良好である。
- ・焼結型分散強化白金合金は高温疲労強度もPt-10%Rh合金と比べて約3倍の強度を示すが、Pt-Rh合金と比べて異なる破壊モードを示した。
- ・焼結型分散強化白金合金の高温疲労特性は、同じ温度域のクリープ特性から十分に推定できることがわかった。

—参考文献—

- (1) G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset and M. Dutheil, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 216103 (2003).
- (2) T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 97 (1974).
- (3) Burke, M. A. and Beck, C. G., "The High Temperature Low Cycle Fatigue of Nickel Base Alloy IN-617", *Met. Trans.*, 15A, P.661-70 (1984).
- (4) D.F. Lupton, J. Merker and B. Fischer, "Platinum Group Metals for Very High Temperature Applications", Third European Precious Metals Conference Florence, Italy, 17 - 19 September 1997, Eurometaux, Brussels
- (5) "Platinum Engineered Materials", Catalog, OMG AG & Co. KG. (2002).