

酸化物分散強化白金合金の高温疲労破壊

富田, 成明
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻博士後期課程

浜島, 和雄
AGC旭硝子株式会社

光原, 昌寿
九州大学大学院総合理工学府融合創造理工学部門

池田, 賢一
九州大学大学院総合理工学府融合創造理工学部門

他

<https://doi.org/10.15017/15068>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 30 (4), pp.396-401, 2009-03. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：

酸化物分散強化白金合金の高温疲労破壊

富田 成明*1、浜島 和雄*2

光原 昌寿*3、池田 賢一*3、波多 聰*3、中島 英治*3†

(平成21年2月5日 受理)

High Temperature Fatigue of Oxide-Dispersion-Strengthened Platinum Alloys
Naruaki TOMITA, Kazuo HAMASHIMA, Masatoshi MITSUHARA,
Ken-ichi IKEDA, Satoshi HATA and Hideharu NAKASHIMA

†E-mail of corresponding author: nakasima@mm.kyushu-u.ac.jp

High temperature fatigue of oxide-dispersion-strengthened (ODS) platinum alloys was investigated at 1673 K and 1473 K in air. ODS platinum alloys used in this study were composed of sintered Pt-10 mass% Rh (Pt-10%Rh) alloy matrix and dispersed zirconia particles. Fatigue tests were conducted in the tension-tension cyclic mode with the R-ratio value of 0.1. Fatigue fracture surface of the ODS alloys showed clear difference from those of conventional Pt-10%Rh alloys. The fatigue strength of the ODS alloys at high temperatures were about three times higher than that of the Pt-10%Rh alloys. The fatigue rupture time of the ODS alloys was comparable to creep rupture time under a condition of maximal stress, while the fatigue rupture time of Pt-10Rh alloys is comparable to creep rupture time under a condition of average stress.

Key words: *Platinum Alloy, Fatigue, ODS, Creep, Pt-Rh, Microstructure, Threshold Stress*

1. 緒 言

白金等の貴金属の工業用途として、触媒はよく知られているところであり、実際に需要の大半を占めている。一方で、ガラス産業において白金は耐熱材や構造材として用いられており、工業用途の一つとして大きな需要分野になっている。これは白金族あるいは白金を主成分とする合金が、高温で溶解したガラスに対して極めて優れた耐食性を示すためであり、古くからガラス製造装置用部材として一部の部位に使用されてきた。ところが近年、ガラスの用途が液晶ディスプレイパネルをはじめとする各種表示素子用などに広がるにつれて、ガラスに対する汚染性が少ない白金系合金が、従来は耐火物が用いられていた部位にまで使用されるようになってきた。さらに、難溶融組成のガラスも増加しているため、より高温でガラスを溶解しなければならず、白金系材料にはより高温での強度が求められるようになってきた。また、高価であり希少資源である貴金属類は工業生産性の観点からも、資源保護の観点からも、使用量が少ないことが非常に望ましい。特に、耐熱・構造材に用いる場合には、より高強度であ

ることが使用量削減に貢献することは、他材料と同様である。

高温強度向上のために、古く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、より高温での強度の必要性から酸化物分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened : ODS) 白金合金が開発され、数社から製造されるようになってきている¹⁾⁵⁾。ODS白金合金は、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ア酸化物粒子を分散させた材料が一般に使用されている。

このようなODS白金合金は、ガラス製造装置に採用され、装置の長寿命化等の一端を担いつつあるが、本合金の高温特性や挙動の把握が充分に進んでいるとは言い難い。高温クリープに関する研究例は見られるが、実際の使用環境に近い条件や、より実用的な特性の検討例が非常に少なく、特性評価装置の最適化には改善の余地を残していると考えられる。例えば、実際の装置では温度ゆらぎが起きたり、スターラによる振動があつたり、通電加熱の場合は通電による誘導振動のために高温で反復的に応力を受けることになる。このため、高温での疲労破壊に関する特性把握が必要であることがわかるが、高温疲労に関する報告例は少ない⁶⁾。

*1 物質理工学専攻博士後期課程・AGC 旭硝子株式会社

*2 AGC 旭硝子株式会社

*3 融合創造理工学部

著者らは、ガラス製造装置適用の観点からODS白金合金について、高温での力学的挙動の検討を進めている。実際の使用温度領域は1473K~1773K付近を想定している。本報ではこの温度領域の高温疲労に関する検討結果について報告する。

2. 実験方法

Table 1に、準備した合金の情報をまとめている。供試材としてODS白金合金と比較用のロジウム固溶の白金合金を準備した。ODS白金合金はOMG AG&Co. KG, Germany (OMG) 製のもので、白金-10mass%ロジウムのマトリックス中に0.16mass%のジルコニア粒子を分散させたものであり、焼結法により製造されたものである。また、比較材は田中貴金属工業(株) (TKK) 製の白金-10mass%ロジウム合金 (Pt-10Rh合金) を用いた。

板状の合金材からFig. 1に示すような形状に試料を機械加工し、試験片とした。大気中の高温で繰り返し荷重付加試験を行うため、試験には島津製作所製サーボパルサー-EHF-EA5と二珪化モリブデン発熱体加熱方式の電気炉を組み合わせた装置を用いた。試験片の取り付けには、Fig. 2に概略的に示すように、高純度アルミナ製のロッドとピンを用いた。

高温疲労試験は、実際の使用環境に近い1673Kと1473K、大気雰囲気中で行った。試験条件は、Table 2に示すように、周期10Hz、応力比0.1の引張-引張加重付加で行った。

各試験前後の試験片は、検討が必要な部分に切断や研磨および電解エッチングを施し、光学顕微鏡(OM)、走査電子顕微鏡 (SEM) および走査透過電子顕微鏡 (STEM) による微細組織の観察を行った。

Table 1 List of studied samples.

Matrix	Dispersion	Process	Supplier
ODS Pt-10%Rh	0.16% ZrO ₂	Sintering	OMG
Pt-10Rh	None	Melting	TKK

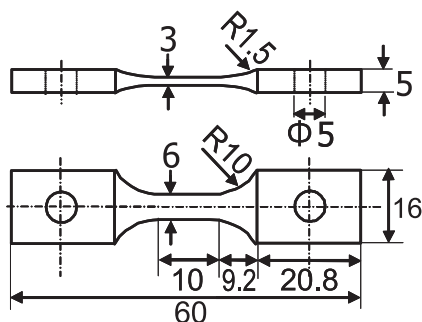


Fig. 1 Dimensions of the specimen for fatigue tests.

Table 2 Parameters for fatigue tests

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

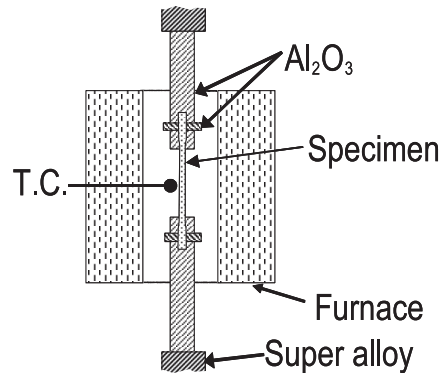


Fig. 2 Schematic figure of the apparatus for fatigue tests.

3. 結果

Fig. 3に、ODS合金試料とPt-10Rh合金試料の大気中、1673Kと1473Kでの疲労試験結果を示す。本結果から、10⁶回疲労後の破断強度を回帰的に推定すると、1673KではODS合金試料とPt-10Rh合金試料でそれぞれ、29MPa、12MPaであり、1473Kではそれぞれ54MPa、21MPaであった。どちらの温度においてもODS合金試料がPt-Rh10合金試料の3倍弱の疲労強度を示した。これは各温度での引張強度の比とほぼ一致した。

高温疲労試験後の試験片の外観写真例をFig. 4に示す。Pt-10Rh合金が断面積の減少を起こしながら延性的に破断しているように見えるのに対し、ODS合金は

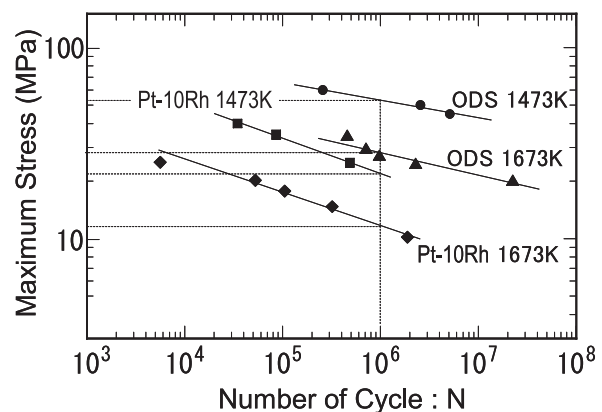


Fig. 3 Fatigue properties of ODS and Pt-10Rh alloys at 1473 K and 1673 K.

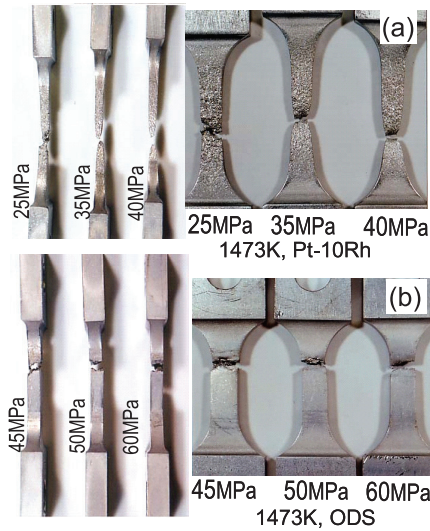


Fig. 4 Appearances of specimens after fatigue tests at 1473 K.

脆性的に破断した外観を呈している。破断時の伸びも Pt-10Rh 合金の方が大きい。1673K 試験試料の疲労破断断面の光学顕微鏡像を Fig. 5 に示す。Pt-10Rh 合金試料 (Fig. 5(c), (d)) には延性的な伸びと粒成長が確認され、粒成長は温度が高いほど、破断時間が長いほどその傾向は著しい。一方、ODS 合金試料 (Fig. 5(a), (b)) では、粒成長はほとんど見られないものの、結晶粒間での割れと、気孔が多く見られる。粒間の割れと気孔はやはり温度が高いほど、破断時間が長いほど著しい。このように Pt-10Rh 合金試料と ODS 合金試料では、疲労破断の様相が大きく異なることがわかる。

続いて、破断面の観察を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) にて行った。疲労試験は大気中で行ったが、破断後は速やかに降温しており、酸化等の影響が極めて少ない白金系合金では破断直後の破面がほとんど変化なく保存されていると考えられる。ODS 合金の高温

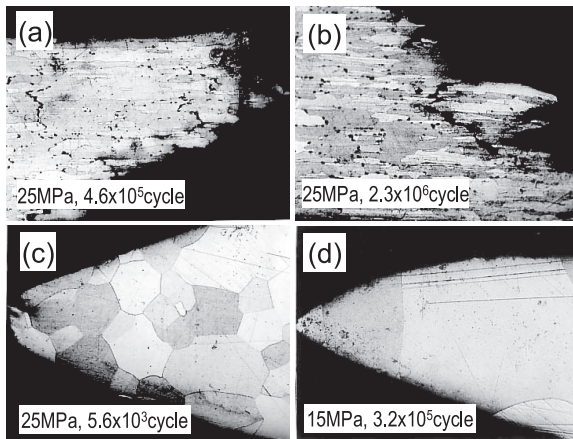


Fig. 5 OM micrographs of broken edges of the (a), (b) ODS and (c), (d) Pt-10Rh alloys after fatigue tests at 1673 K.

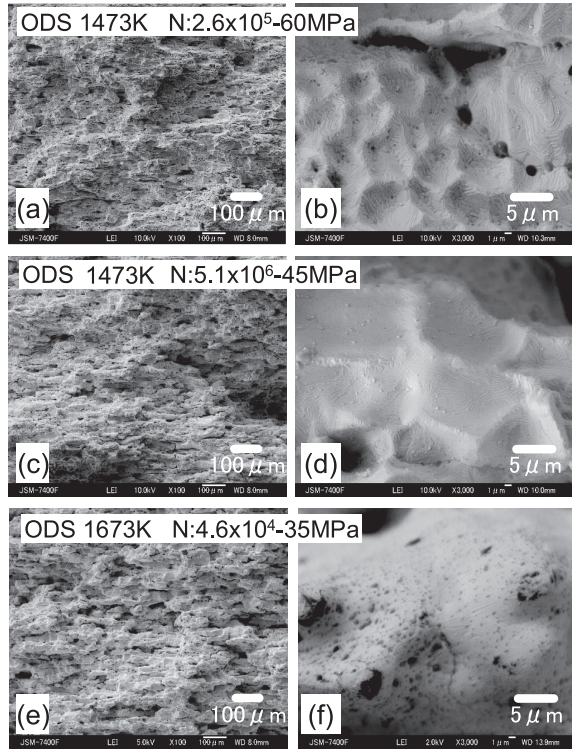


Fig. 6 FE-SEM micrographs of fatigue fracture surfaces of ODS alloys.

疲労破断面の FE-SEM 像について、1473K-60MPa 試験試料を Fig. 6(a), (b) に、1473K-45MPa 試験試料を Fig. 6(c), (d) に、1673K-35MPa 試験試料を Fig. 6(e), (f) に示す。Fig. 6(a), (c) および (e) に示すように、低倍では破断面の様相は大きく変わらない。ところが結晶粒レベルまで拡大すると違いが見えてくる。Fig. 6(b) と Fig. 6(d) は 1473K での破断部の単一結晶粒断面にあたり、破面にはディンプルが見られる。ディンプルの形状や広さや深さは同一試料内でも観察場所によって異なるが、概ね長破断寿命試料 (Fig. 6(d)) の方がディンプル

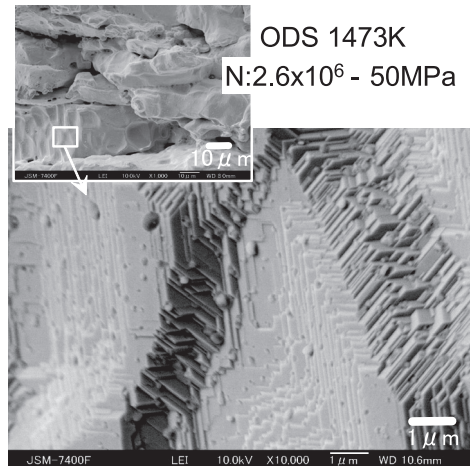


Fig. 7 FE-SEM micrographs of fatigue fracture surface of ODS alloy.

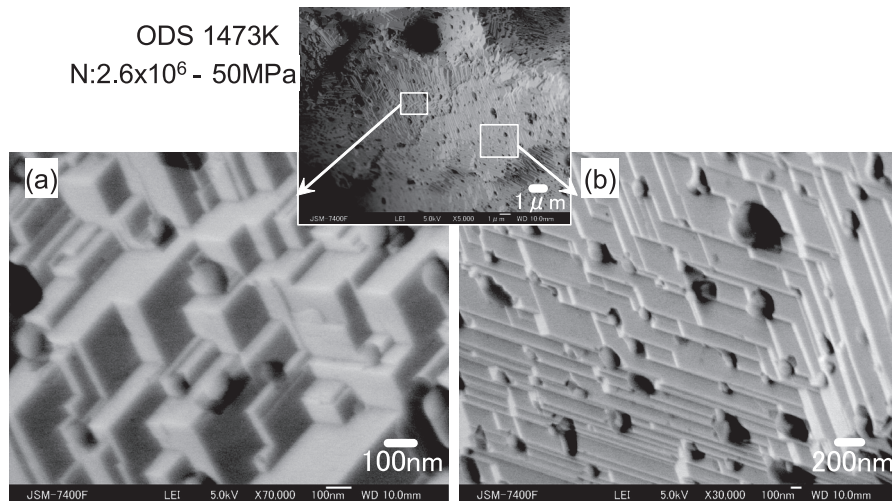


Fig. 8 FE-SEM micrographs of fracture surface of ODS alloy after fatigue test at 1473 K.

は広く深い傾向にある。一方、Fig. 6(f)に見られるように、より高温の1673Kでの破断試料では、ディンプル様の形状を呈しているものの、その凹凸は非常になだらかに見える。また、大きく成長したジルコニア粒子（暗い斑点状コントラスト）が多く見られる。

ディンプル部分をさらに拡大してみると、ディンプルがストライエーション様に見え、すべり面からなる断状構造で構成されていることがわかった。Fig. 7は1473K-50MPa試験試料のディンプル部の像で、直線的なステップ構造が見られる。同じ試料の他のディンプル部の像をFig. 8(a), (b)に示す。直線状の段差には折れ曲がり部が所々に存在し、折れ曲がりの角隅部には50nm~200nm程度の丸みを帯びた形状のジルコニア粒子が見られる。

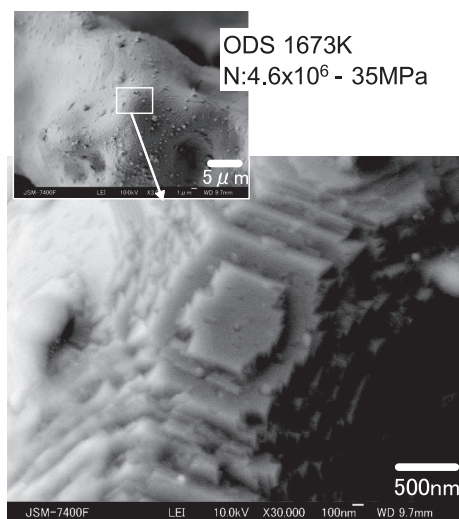


Fig. 9 SEM micrographs of fracture surface of ODS alloy after fatigue test at 1473 K.

Fig. 9に1673K-35MPa 破断試料のディンプル部の像を示す。1673K試験試料では1473Kのときとは異なり、ステップ部に細かいジグザグが見られる。また、ステップ角部に微小なジルコニア粒子がみられるものの、大きく成長したジルコニア粒子も多い。

Pt-10Rh合金の破面付近の像をFig. 10に示す。1673Kと1473K破断試料共に波状のストライエーション様のすべり縞が見られる。すべり線は湾曲して見えるところが多く、特にFig. 10(b)に示す1473K-40MPa試験試料では、粗大化していない結晶粒内においてすべり縞が極度に蛇行していることがわかる。

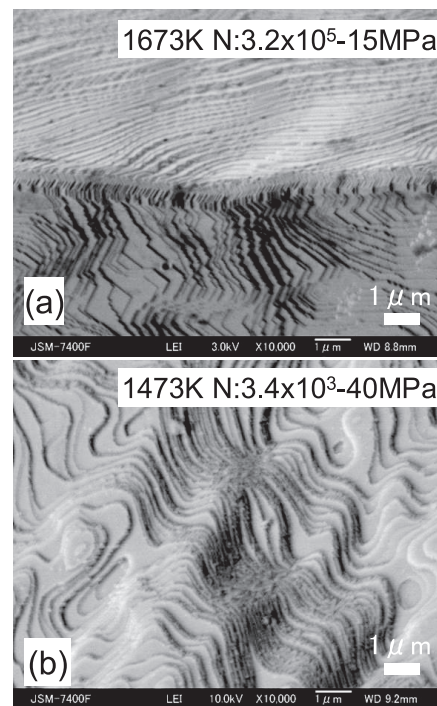


Fig. 10 SEM micrographs of fracture surface of Pt-10Rh alloy after fatigue tests.

4. 考 察

4.1 疲労破断時間

本試験は絶対温度での試験温度・融点比 (T/T_m) が 0.7 以上での高温における試験であるため、クリープ変形の影響を大きく受けると考えられる。Fig. 11 に 1673K での ODS 合金と Pt-10Rh 合金の疲労試験における破断時間と最大付加応力 (σ_{max}) 及び平均付加応力 (σ_{av}) の関係を示す。図内には、これまでの報告例など^{4),7)}から引用した 1673K での Pt-10Rh 合金と ODS 合金のクリープ試験結果を、比較のために示している。

ODS 合金の場合、疲労試験での最大付加応力と破断時間の関係がクリープでの関係に非常に近い。このことから、疲労破断の起点は主に粒界でのクラック発生

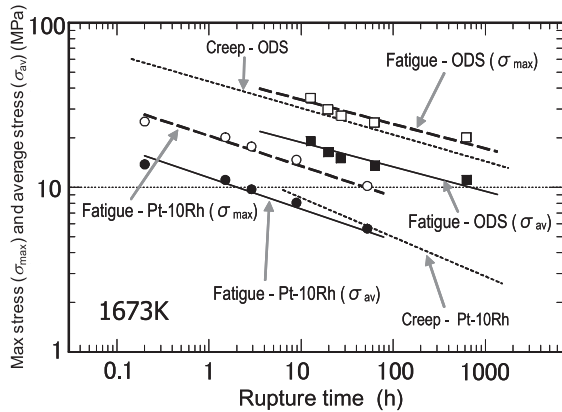


Fig. 11 Rupture time-stress relationships for fatigue and creep tests at 1673 K.

であり、発生したクラックが粒界すべりを伴いながら進展し、脆性的な破断に至っていると考えられる。破面のディンプル型の様相から、粒界では空隙の合体によって破壊が起きている。最大応力が大きいほどディンプル形状が小さい傾向があることから、粒界破断発生の頻度は最大応力の大きさに依存しているようである。破断発生後の変形は粒界すべりの影響を大きく受け、高温では粒界すべりが比較的応力でも活発であると考えられ、クリープと近い挙動で変形が進むことになる。これらのことから、本試験で使用したような焼結製法の ODS 合金では、最大付加応力がわかれば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。

これに対して、結晶粒内で延性的に変形が進む Pt-10Rh 合金では、転位の運動も活発であると考えられ、疲労試験での平均応力と破断時間の関係がクリープ試験での関係と近くなる。すなわち、平均応力がわかれば Pt-10Rh 合金についてもクリープ試験結果から疲労特性の予測が可能になる。

4.2 分散粒子の効果

疲労変形に影響の大きい因子のひとつとして、交差すべりの難易性がある。交差すべりは積層欠陥エネルギーが高くなるほど、また温度が高くなるほど容易になる。面心立方格子の Pt の積層欠陥エネルギーの計算や実験の結果が数件報告されており⁸⁾⁻¹¹⁾、その値は 320-390 mJ/m² である。すなわち、積層欠陥エネルギーが高いと言われる Al (約 200 mJ/m²) よりもさらに高いことになる。Pt-10Rh 合金では 10 mass% の Rh が固溶しているにもかかわらず、破断面には著しいすべり線の蛇行が見られた (Fig. 10)。これは、Pt-10Rh 合金における交差すべりの容易さを反映していると考えられる。

これに対して、ODS 合金ではすべり線が直線的であり、転位の交差すべり運動が制限されていることが示唆される。ここで、酸化分散強化における転位運動のしきい応力 σ_{th} を考える。オロワン機構^{12),13)}によれば σ_{th} は以下の式で与えられる¹⁴⁾。

$$\sigma_{th} = M A_{or} \frac{Gb}{2\pi\lambda} \left[\ln \frac{\tilde{D}}{r_0} + B_0 \right] \quad (1)$$

ここで、 M はテーラー因子、 G は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさ、 λ は平均粒子間距離、 \tilde{D} はすべり面上での粒子表面間距離と平均粒子直径の調和平均、 r_0 は転位芯半径で、らせん転位の場合 $A_{or} = 1/(1-\nu)$ 、 $B_0 = 0.6$ 、 ν はポアソン比、刃状転位の場合 $A_{or} = 1$ 、 $B_0 = 0.7$ となる。Fig. 12 に試験前の ODS 白金合金の走査透過電子顕微鏡 (STEM) 像を示す。STEM 像から $\lambda \sim 600$ nm、 $\tilde{D} \sim 43$ nm と測定され、 $M = 2.9$ 、 $G = 52$ GPa (~ 1673 K)、 $b = 0.277$ nm、 $r_0 = 0.56$ nm を用いてオロワン応力を求めると $\sigma_{th} \sim 55$ MPa と算出された。

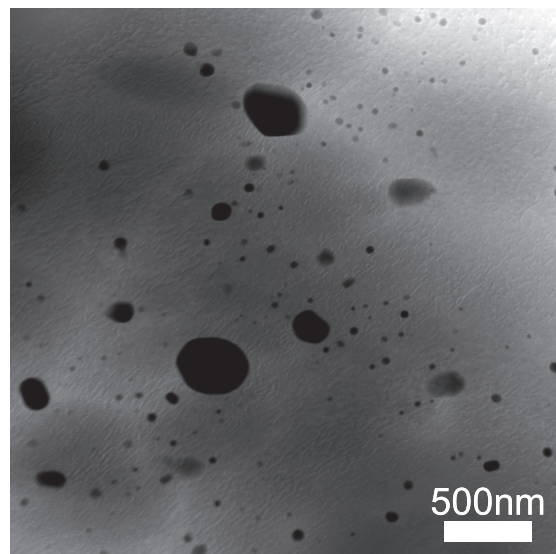


Fig. 12 STEM micrograph of the ODS alloy before fatigue test.

疲労試験での負応力は最大応力で60MPa程度であり、ほぼ全ての条件でしきい応力の影響下で疲労試験が行われていたことになる。微量に固溶していると考えられるジルコニウムの積層欠陥エネルギーへの影響は明らかではないが、分散粒子に転位の動きが抑制されていると考えるのは、上記の応力範囲の一致から妥当であろう。破面の直線的すべり線は粒内の転位の交差すべりの抑制の傍証と考えられる。すなわち、ODS白金合金ではジルコニア分散粒子が結晶粒内の転位移動の抵抗となり、高温強度向上に寄与していると考えられる。

5. 結 言

分散強化白金合金について、1673Kと1473Kの高温大気中での疲労試験を行い、固溶強化Pt-10mass%Rh合金と比較検討し、以下の結果を得た。

- ・ ODS 白金合金は Pt-10mass%Rh 合金と比べて約3倍の高温疲労強度を示す。
- ・ 疲労破壊の様式は大きく異なり、ODS 白金合金は脆性的、Pt-10mass%Rh 合金は延性的であった。
- ・ ODS 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推定できる。
- ・ ODS 白金合金中のジルコニア分散粒子は、高温強度向上に有効に寄与している。

謝 辞

分散強化白金合金試験試料をご提供いただきましたOMG AG&Co. KG社（現Umicore AG&Co. KG社）に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) G. L. Selman, J. G. Day, A. A. Bourne, *Platinum Metals Rev.*, 18 (1974), pp. 46-57.
- 2) G. Hammer, D. Kaufmann, *Metallwissenschaft und Technik*, 35 (1981), pp. 531-534.
- 3) B. Fischer, D. Freund, A. Behrends, D. Lupton, J. Merker, 22nd Int. Precious Metals Conf., IPMI, Toronto, Canada, (1998).
- 4) 浜田登喜夫、山崎春樹、人見聡一、*金属*, 76 (2006), pp. 998-1004.
- 5) H. A. Jansen, F. A. Thompson, *Glastechnische Berichte*, 65 (1992), pp. 99-102.
- 6) 人見聡一、鈴木秀人、*日本機械学会論文集A編*, 71 (2005), pp. 1383-1389.
- 7) "Platinum Engineered Materials", Catalog, OMG AG & Co. KG. (2002).
- 8) N. M. Rosengaard, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, 47 (1993), pp. 12865-12873.
- 9) J. Cai, C. Lu, P. H. Yap, Y. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002), pp. 3543-3545.
- 10) J. Cai, F. Wang, C. Lu, Y. Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 69 (2004), pp. 224104-1-4.
- 11) X. M. Wei, J. M. Zhang, K. W. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2007), pp. 1489-1492.
- 12) E. Orowan, *Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys*, Inst. Metals, London, (1948), p. 451.
- 13) R. O. Scattergood, D. J. Bacon. *Phil. Mag.*, 31 (1975), p. 179.
- 14) 中島英治、吉永日出男、*鉄と鋼*, 77 (1993), pp. 1399-1406.