

ガラス熔解槽用 新規強化Pt “nanoplat[®]DT”

田中貴金属工業(株) PGMカンパニー 材料開発部

宮下 敬史

nanoplat[®]DT, new ODS material for melter

Takanobu Miyashita

PGM Products Company, Materials Development Department, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

1. はじめに

ガラスの熔解装置、特に高い溶融温度や不純物の少なさを要求されるような高品質なガラスの製造装置には、Pt材料が用いられる。白金系の熔解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PtRh系の合金が用いられてきた。また、さらに高温強度が必要な部位のために、PtまたはPtRh合金のマトリックス中に、微細な酸化物粒子を分散させた酸化物分散型強化Pt合金(Oxide Dispersion Strengthened: ODS)が開発され、ガラス熔解装置には不可欠な材料となっている。これまで熔解装置の寿命を伸ばすために、ODSの高温クリープ強度を伸ばすことが開発の主であった。しかし、クリープ強度を高くすることで、Pt装置の形状を長期

間維持できるものの、まれに局所的な割れが発生し、ガラス漏れを引き起こすことがある。そのため、更なる高品質化・長寿命化が望まれている。そこで、新規に開発を行ったnanoplat[®]DTの特徴を紹介させていただく。今後のガラス熔解装置への強化Pt採用の参考にして頂きたい。

2. Pt装置のガラス漏れ

既存のPt系ODS製の熔解槽で起きたガラス漏れの箇所を図1に示す。ガラス熔解の操作中、材料内で徐々に発生したボイドが連結することで、クラックに進展し、最終的に材料が破断し、ガラス漏れが生じる。このようなガラス漏れを発生させる原因として考えられるものを二つ挙げる。一つは、材料特性としてクリープ強度を向上させた反面、材料の変形能は乏しくなり、材質的に脆化していること。もう一つは、ガラス熔解の作業中に、ガラスの生地替えや原材料投入による温度変化によって発生する熱応力による材料の機械的な劣化である。今回、紹介する新規強化Pt、nanoplat[®]DTは、前述の様

〒259-1146
神奈川県伊勢原市鈴川26
TEL 0463-94-5811
FAX 0463-92-2310
Email: t-miyashita@ml.tanaka.co.jp

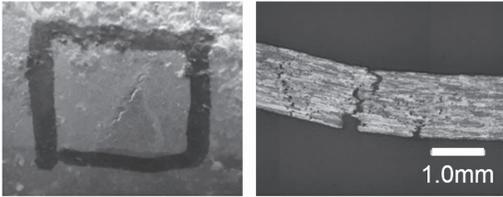


図1 溶解槽の表面クラック(左), クラックの断面(右)

なガラス漏れを抑制するため、強度と塑性変形能のバランスを適正化し、また熱疲労耐性を向上させた材料である。

3. nanoplat®DT の材料特性

まず溶解槽を形作る上で、常温での成形加工時の歪の蓄積箇所は、高温での使用時の割れの起点になりうると考えられる。そのため、常温での加工性の良さは重要な因子となる。図2に各材料の常温引張試験結果を示す。指標として伸びの数値が高い材料は、概ね加工性が良く、nanoplat®DTは、既存材だけでなく、Pt(溶解材)よりも高い伸びを示した。加工性が良い材料であることから、成形加工時に内部に蓄積すると思われる歪も低減できることが期待され

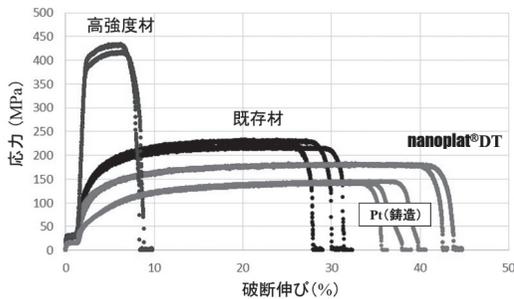


図2 各材料の常温引張試験結果

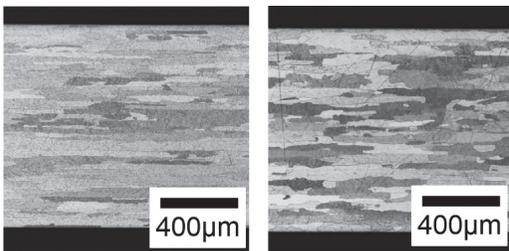


図3 既存材の金属組織(左)と nanoplat®DT の金属組織(右)

る。

次に、高温で使用される ODS の金属組織に重要な因子としてアスペクト比がある。アスペクト比は、金属結晶粒の縦横比のことで、丸い結晶粒はアスペクト比が低く、長い結晶粒は、アスペクト比が高い。同じ成分の材料で比較した場合、アスペクト比が低い金属組織では、粒界に沿ってクラックが入りやすいことで、高温クリープ強度は一般的に低くなる。一方で、アスペクト比が高い金属組織では、粒界が長く複雑になることから高温クリープ強度は高くなる。ガラス漏れを抑制するために、材料の変形能の向上が必要であるが、高温用の構造材としての強度は変わらず重要な因子である。必要十分な高温強度を維持するため、既存の ODS と類似した組織に調整した nanoplat®DT の金属組織を図3に示す。その結果、図4に示すように、nanoplat®DT の 1400℃における高温クリープ強度は、既存材のカタログ値と同等程度で、

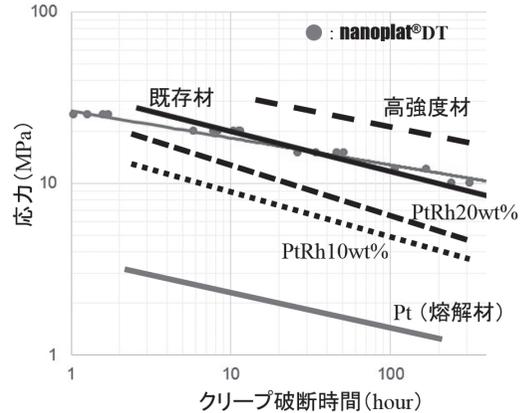


図4 1400℃での高温クリープ強度

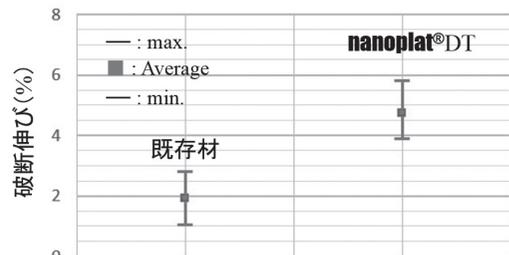


図5 1400℃でのクリープ破断伸び

必要十分な強度であった。一方で、図5に示すクリープ破断伸びについては、変形能が高い **nanoplat**[®]DT が既存材よりも高い破断伸びを示した。

さらに、図6に示したクリープ歪速度は、材料がクリープ変形する際の時間に対する変形の速さで、言い換えると、応力を緩和できる速度とも考えられる。例えば、クリープ歪速度が低いと、受けた応力を緩和できずに割れが生じ易くなり、一方で、クリープ歪速度が高いと受けた応力を緩和しやすくなり、割れが生じづらくなると考えられる。同じ応力で比較した場合、**nanoplat**[®]DT は、既存材よりも高い値を示すため、既存材と比較し、高温で変形する速度が速く、熱応力を緩和しやすいと考えられる。

4. 熱疲労試験

前述したクリープ歪速度の概念を検証するため、新しい評価方法として取り入れた熱疲労試験について説明する。まず評価する強化白金板状材料を1400℃程の高温で熱膨張した状態に保持し、膨張分は逃がし、変形が起きないようにする。その状態で、局所的に急冷を行うことで、その箇所を強制的に収縮させ、熱応力を発生させる。熱膨張をした状態で局所的に急冷を行うサイクルを1回とカウントした。このサイクルを繰り返し、破損するまでの熱疲労耐性の評価を行った。実際に操業中に起きたガラス漏

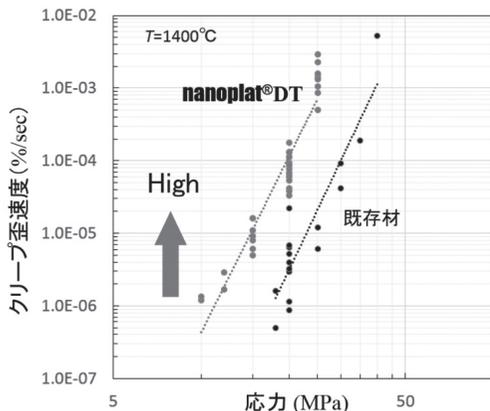


図6 1400℃でのクリープ歪速度

れ不具合部と熱疲労試験で破断させたサンプルの断面組織を図7に示す。この試験結果から、実際の操業中に起こるガラス漏れに至る破断の破壊モードを熱疲労試験で再現できると判断した。

次に、2000回時点での熱疲労試験部の表面状態を図8に示す。高強度材は板自体の大きな変形はないものの、試験部は細かい剥がれが確認された。また浸透探傷試験の結果、試験部は貫通していることが確認された。既存材は試験部に溝のようなシワが発生し、貫通が確認された。一方で、**nanoplat**[®]DT の試験部は緩やかな変形はあるものの、大きなシワは確認されず、また貫通も確認されなかった。Pt (溶解材) は、貫通は確認されなかったものの、板の変形と結晶粒の粗大化が顕著であった。

ここで、2000回時点での試験部の断面組織を図9に示す。貫通が確認された高強度版は、金属組織が剥がれるような形態で貫通していた。また既存材は、シワの進行で形成された溝部と、

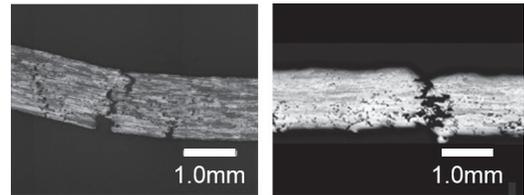


図7 溶解槽のクラックの断面 (左)、熱疲労試験で再現したクラックの断面 (右)

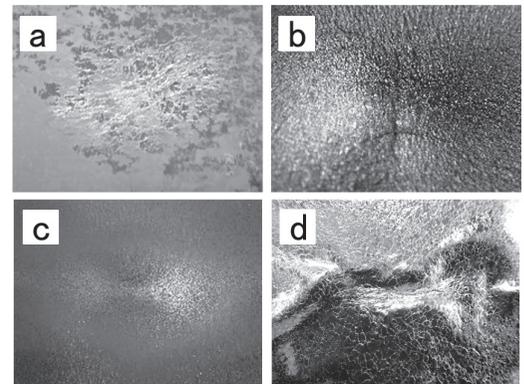


図8 熱疲労試験 (2000回) 後の各種板材試験部の表面状態 (a)高強度材 (b)既存材 (c) **nanoplat**[®]DT (d)Pt (溶解材)

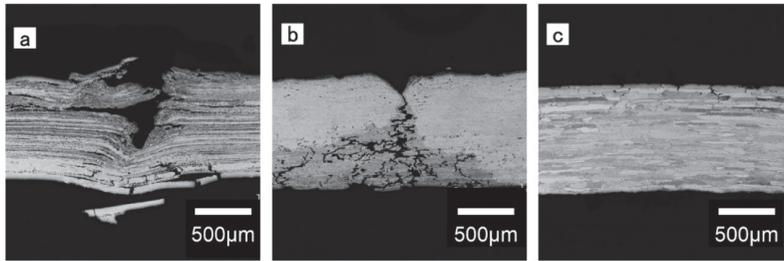


図9 熱疲労試験（2000回）後の各種板材試験部の断面組織
(a)高強度材 (b)既存材 (c)nanoplatt®DT

発生したポイドが連結し貫通したようである。一方で、nanoplatt®DTは板が適度に変形をすることで、熱応力を緩和し、シワやポイドの発生を抑えられていることが確認された。

2000回で貫通が確認されなかったnanoplatt®DTと熔解材に関して、熱疲労試験を継続した。熔解材は、さらに板の変形が進み、5000回ほどで変形により疲労した箇所や、引っ張られて薄くなった箇所に貫通が確認された。nanoplatt®DTでは、5000回でも貫通は確認されず、貫通を確認するには8000回以上もの試験が必要であった。以上より、nanoplatt®DTは既存材よりも高い熱疲労耐性を示し、またPt（熔解材）よりも熱疲労に強いことが示された。

5. まとめ

ガラス熔解槽向け新規開発材 nanoplatt®DT の特性を紹介させていただいた。冷間での成形加工性が良いだけでなく、高温でも必要十分なクリープ強度を確保しつつ、温度変化による熱疲労にも強い材料であることが確認された。つまり、温度変化による繰り返しの熱応力を受けるガラス熔解槽に対して、材料破断に拠るガラス漏れを低減できる適切な材料であると言える。

今回、熱疲労に対して特徴のある材料を紹介させていただいたが、弊社では、ガラス熔解の使用環境や使用条件を考慮し、nanoplatt®シリーズそれぞれの材料特性を最大限に生かせるよう、適材適所のご提案をさせていただいている。ガラス熔解装置のご相談に関しては、是非、弊社へお問い合わせいただきたい。