酸化物分散強化白金合金の摩擦攪拌接合*

宮澤 智明**、***, 岩本 祐一****, 丸子 智弘****, 藤井 英俊***

Friction stir welding of oxide dispersion strengthened platinum alloy*

by MIYAZAWA Tomoaki**, ***, IWAMOTO Yuichi****, MARUKO Tomohiro**** and FUJII Hidetoshi***

The FSW of an oxide dispersion strengthened platinum alloy using an Ir-based alloy tool was performed. When the welding temperature during FSW was lower than the annealing temperature, abnormal grain growth was seen in the joint after annealing. On the other hand, the microstructure of the joint after annealing maintained finer grains when the welding temperature was higher than the annealing temperature. When the finer grain was maintained, the hardness of the joint after annealing was the same as before annealing and the tensile specimens fractured at the base metal part at room temperature. However, the tensile specimens fractured at stir zone with a large deformation during the high temperature tensile test at 1500°C.

Key Words: Friction stir welding, Iridium based alloy tool, Oxide dispersion strengthened platinum alloy, Mechanical properties, Microstructure

1. 緒 言

ガラスを溶解するための容器には、高い耐食性とガラスの溶融温度に耐えられる耐熱性が求められる。従来からガラスの搬送装置や溶解装置には、耐火材のほかに白金合金が使用されている¹⁾。近年、ディスプレイ用のガラス等の需要の増加に伴い、高機能性ガラスを製造するための難溶融組成のガラスの需要が増加し、生産効率の向上が求められることにより、ガラスの溶解温度は上昇している。そのため、容器として使用される白金合金は、高温においてより高い機械的特性が求められるようになった。このような要求に応える材料として酸化物分散強化白金合金が開発されたが²⁻⁶⁾、組み立て時に用いる溶融溶接により内包する酸化物の浮遊や凝集が起こり、溶接部での強度低下が問題となっている。そこで、固相接合である摩擦攪拌接合であれば、酸化物を浮遊させることなく接合ができ、また、ツールによる酸化物粒子の攪拌も期待できると考えた。現在までにNi基超合金⁷⁻⁹⁾やFe系の酸化物分散強化合金の摩擦攪拌接合に関する報告はあるが¹⁰⁻¹²⁾、1700°C以上の融点を有する酸化物分散強化白金合金の摩擦攪拌接合に関する報告はない。本研究では、摩擦攪拌接合により融点の高い白金系の材料の接合の可能性について調査し、得られた酸化物分散強化白金合金の継手特性について調査する。

2. 実 験 方 法

被接合材である酸化物分散強化白金合金は、株式会社フルヤ金属製のFPO-10%Rh(融点1860°C)、板厚1.5mmの板材を用いた。接合ツールはIr合金製で^{13, 14)}、シヨルダ径12mm、プローブ径4mm、プローブ突き出し長さ1.3mmとした。摩擦攪拌接合(FSW)には位置制御方式の装置を使用し、突き合わせ接合を行った。材料の軟化を促すため、外部熱源として水素流量5L/min、酸素流量3L/minの酸水素バーナーを用い、バーナーの火炎がツールの直前に来るよう固定した。ツールの回転速度は1050rpm、接合速度は64~195mm/min、ツールの傾斜角を2°とした。接合温度の目安としてツールのシヨルダ近傍の温度を放射温度計(波長 $\lambda=0.65\mu\text{m}$ 、放射率 $\varepsilon=0.3$)により測定した。放射温度計はツールの進行方向に対して反対側になるように配置した。ガラス製造現場で使用される白金合金は高温に晒され使用中に再結晶を起こす。これを考慮し、接合条件まま(非熱処理材)だけでなく、高温長時間暴露(1500°C、100時間熱処理)した熱処理材も用意した。機械的特性の評価に際し、ビード表面及び裏面の影響をなくすため、切削及び研削によりこれら材料の表裏面をそれぞれ0.4mmずつ除去した。このようにして得られた接合材について、断面組織観察、硬さ分布測定、室温及び高温引張試験を行った。

断面組織観察は、接合方向と垂直な断面を鏡面研磨後、電解腐食させ、光学顕微鏡(OM)により行った。硬さ試験はビッカース硬度計を用い、荷重9.8Nで板厚の中心位置に1mm間隔で圧痕を打ち、硬さ分布を測定した。室温及び高温引張試験片は、同じ継手から接合方向と垂直な方向にそれぞれ二本を採取した。室温引張試験はクロスヘッドスピード

*受付日	平成23年10月31日	受理日	平成24年1月12日	平成23年度秋季全国大会で発表
**正 員	株式会社フルヤ金属 Member, Furuya Metal Co., Ltd			
***正 員	大阪大学 接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University			
****	株式会社フルヤ金属 Furuya Metal Co., Ltd			

0.5 mm/minで行った。また、高温引張試験は、大気中 1500℃において、クロスヘッドスピード 0.5 mm/minで行った。比較として、TIG 溶接による継手及び母材の組織と機械的特性も調査した。TIG 溶接条件は、電流値 120 A、溶接速度 400 mm/minとした。TIG 溶接材も母材も FSW 材と同様に、非熱処理材及び熱処理材を用意し、室温及び高温引張試験片は FSW 材と同じ形状になるように表裏面を切削及び研削により除去し、Fig. 1 に示すような形状とした。

3. 結果と考察

3.1 断面組織観察

Fig. 2 に種々の接合速度で摩擦攪拌接合を行い得られた継手と、それを 1500℃ で 100 時間の熱処理を行った後の継手の組織を示す。非熱処理材の組織観察から、いずれの接合速度でも欠陥のない継手が得られた。熱処理材の組織を見ると、接合速度が 64 mm/min の場合、継手の上部のみに結晶粒の粗大化が起きていた。接合速度が 132 mm/min の熱処理材の組織は、攪拌部のほとんどが結晶粒の粗大化を起こしているが、部分的に微細な結晶粒が残っていた。接合速度が 195 mm/min の場合、攪拌部全域が結晶粒粗大化を起こし、その大きさはミリメートルオーダーに達した。摩擦攪拌接合において、その後の熱処理により結晶粒の異常粒成長が報告されているが¹⁵⁻²¹⁾、酸化物分散強化白金合金でも、Al 合金等の低融点合金と同様に、摩擦攪拌接合後の熱処理により異常粒成長が確認された。結晶粒が著しく粗大化することの一つとして 2 次再結晶が考えられる。2 次再結晶は²²⁾、加工組織を蚕食する再結晶 (1 次再結晶) と区別され、1 次再結晶完了後の粒成長の一種であり、その駆動力は再結晶組織中に存在する粒界エネルギーである。正常結晶粒成長とは異なり、周囲より大きな少数の結晶粒の選択的で急激な成長を指す。このような 2 次再結晶を効果的に起こすには、析出物を用いて粒界をピン止めさせる方法が知られている²³⁻²⁵⁾。本研究で用いた母材は酸化物を微細分散しているため、これらが結晶粒成長抑制剤として働き、異常粒成長を起こした一因であると考えられる。

Shibayanagi らは¹⁸⁾、摩擦攪拌処理を施した 5083 アルミニウム合金に対し熱処理をすることによって、異常粒成長を確認している。異常粒成長はショルダ接触部側である継手の上部

Fig. 1 Schematic illustration of the tensile test specimen at room and high temperatures.

から生じ、熱処理温度の上昇とともにその領域は拡大する。また、熱処理温度が一定の場合、接合時の入熱が高いときには粗大化は継手の上部に、入熱が低くなるほどその領域が拡大することを示している。そして、この原因をショルダによる影響と仮定し、継手の上部を電解研磨により除去することで異常粒成長が認められなくなったとしている。また、同合金に室温で引張変形を与えた後、熱処理を行うことで結晶粒が粗大化することも確認しており、これらの結果からショルダにより与えられた塑性ひずみの残留が、攪拌部の異常粒成長に関与する可能性があるとしている。本研究においても、接合時の入熱が高い場合には継手の上部にのみ結晶粒の粗大化が生じ、接合時の入熱が低くなるほどその領域が拡大していることから、結晶粒の粗大化は接合中の塑性歪みの残留が関与している可能性がある。結晶粒が粗大化することについて、統一的な見解は得られていないが、接合温度よりも高い温度で熱処理することにより粗大化するとされている^{17, 18)}。Fig. 3 に放射温度計により測定された、接合中のツールの温度を示す。熱処理後の結晶粒の粗大化が抑制された接合速度 64 mm/min のとき、ツールの温度は熱処理温度である 1500℃ を大きく超えていた。一方、攪拌部のほぼ全面において結晶粒の粗大化が見られた接合速度 195 mm/min の場合、接合中のツール温度は熱処理温度よりも大幅に下回っており、報告と同様な傾向が得られた。低接合速度条件 (64 mm/min) では、熱処理温度よりも高温になるような高入熱での接合により攪拌部に十分な熱が与えられ、回復や再結晶により塑性歪みが除去されたために結晶粒の粗大化が抑制されたと考えられる。

3.2 機械的特性

3.2.1 硬さ分布

熱処理後の組織でも結晶粒の粗大化はほとんど確認されなかった接合条件 64 mm/min の接合条件まま (非熱処理材)

Fig. 2 Cross-section micrographs before and after annealing of the ODS-Pt alloy joints friction stir welded at various welding speeds: (a)-(c) as-FSWed, (a')-(c') annealed.

Fig. 3 The tool temperature during FSW measured using an infrared radiation thermometer.

Fig. 4 Hardness distribution on cross-section of the joint at welding speed of 64 mm/min.

と接合後熱処理材（熱処理材）の硬さ分布を Fig. 4 示す。攪拌部の硬度は、母材の平均硬度よりも僅かな上昇が見られた。これは母材よりも結晶粒が微細化されたためと考えられる。また、非熱処理材に比較し、熱処理材の硬度は僅かに低下するが、顕著な差はない。これは接合中に十分な熱が与えられ、接合後には攪拌部内の歪みが除去されていたためと考えられる。

3.2.2 室温引張試験

Fig. 5 に微細結晶粒を維持した材料の室温における引張試験の結果を母材、TIG 材と共に示す。TIG 材の継手効率率は、非熱処理材で約 90%，熱処理材において約 95% であった。熱処理による強度低下の割合が、TIG 材よりも母材の方が大きかったため、TIG 材の熱処理材は非熱処理材よりも高い継手効率となった。TIG 材は溶接部中央付近で破断したが、Fig. 6 に示すように、FSW 材は非熱処理材及び熱処理材共に母材破断し、酸化物分散強化白金合金においても FSW 材は、室温において優れた機械的特性を示した。母材破断した原因は硬さ分布と同様に、結晶粒が微細化され変形抵抗が増加したため

Fig. 5 Tensile properties of BM, FSW and TIG specimens at room temperature.

Fig. 6 Appearance of the FSW specimens after tensile test at room temperature. (NA: Non-annealed, A: Annealed specimen)

Fig. 7 Tensile properties of BM, FSW and TIG specimens at 1500°C.

Fig. 8 Appearance of the FSW specimens after tensile test at 1500°C. (NA: Non-annealed, A: Annealed specimen)

Fig. 9 Cross-section micrographs of BM, FSW and TIG specimens after tensile test at 1500°C.

Fig. 10 Microstructures of specimens before high temperature tensile test: (a) BM, (b) FSW and (c) TIG.

と考えられる。

3.2.3 高温引張試験

Fig. 7 に高温引張試験の結果を母材、TIG 材と共に示す。FSW 材の継手効率、非熱処理材でも、熱処理材でも約 50% となり、TIG 材よりも低い強度を示した。Fig. 8 に試験後の試験片外観を示すが、ツールが通過した領域近傍が顕著に変形していることが分かる。Fig. 9 に母材、FSW 材、TIG 材それぞれの試験片の破断部の断面組織を示す。母材の破断面は、破断までに複雑な経路を通っているのに対し、TIG 材、FSW

材はほぼ直線的な破断経路となっている。Fig. 10 に各材料の高温引張試験前の断面組織を示すが、母材の組織は結晶粒のアスペクト比（結晶粒の幅に対する長さの比）が大きく、引張方向に垂直な粒界が比較的少ない。一方、TIG 材は、凝固方向が板厚方向と平行なため、引張方向と垂直な結晶粒界を示す。また、FSW 材の組織は微細な等軸粒からなっている。母材のようなアスペクト比が大きい結晶粒を持つ材料が高い高温強度を示す例は、 La_2O_3 を分散した Mo 合金²⁶⁾ で明らかにされており、粒界すべりや粒界亀裂が生じにくいとされている。TIG 材のような結晶粒では、粒界に発生した亀裂は引張方向と垂直な結晶粒界に沿って速やかに伝播すると考えられる。微細な等軸粒をもつ FSW 材は、高温における粒界すべりにより容易に変形し、引張方向に垂直な粒界や粒界の三重点に多くの亀裂が発生・連結し、比較的低応力でも破断したと考えられる。

4. 結 言

酸化物分散強化白金合金の摩擦攪拌接合による継手に関して、微細組織と機械的特性について調査し、以下の結果を得た。

- (1) Ir 合金ツールにより、融点 1860°C の酸化物分散強化白金合金の摩擦攪拌接合が可能である。
- (2) Al 合金等の低融点合金の場合と同様に、摩擦攪拌接合後の継手を高温に保持すると異常粒成長する現象が観察された。これに関して、熱処理温度よりも高温で摩擦攪拌接合を行うことにより、熱処理後も微細な結晶粒を維持することが可能である。
- (3) 摩擦攪拌接合により微細化された結晶粒をもつ酸化物分散強化白金合金の室温における機械的特性は、TIG 溶接で得られた継手よりも優れ、室温引張試験では母材部で破断した。
- (4) 摩擦攪拌接合により微細化された結晶粒をもつ酸化物分散強化白金合金は、粒界すべりが変形を律速するよう

な高温では多くの亀裂が結晶粒界に発生し、それらが連結することにより容易に破断してしまい、その強度は溶融溶接法である TIG 溶接よりも低い値を示した。

参 考 文 献

- 1) N. Tomita, K. Hamashima and K. Obayashi: High temperature properties of platinum alloys for glass manufacturing process, Reports of the Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd., 56 (2006), 13-18. (in Japanese)
- 2) G. L. Selman and A. S. Darling: GB Patent Application No. 3425/70, (1970).
- 3) G. Hammer and D. Kaufmann: DE Patent Application No. 3030751.8, (1980).
- 4) T. Shouji, S. Tanaka, S. Takeishi and H. Segawa: International Patent Application No. PCT/JP2005/018519, (2005).
- 5) T. Maruko, T. Morino, T. Miyazawa and A. Hoshino: JP Patent Application No. 121599, (2005).
- 6) H. Manhardt, T. Eckardt and D. F. Lupton: DE Patent Application No. 102007007873.2, (2007).
- 7) F. Ye, H. Fujii, T. Tsumura and K. Nakata: Friction stir welding of Inconel 600, Journal of Materials Science, 41-16 (2006), 5376-5379.
- 8) Y. S. Sato, P. Arkom, H. Kokawa, T. W. Nelson and R. J. Steel: Effect of microstructure on properties of friction stir welded Inconel alloy 600, Materials Science and Engineering, A477, 1-2 (2008), 250-258.
- 9) K. H. Song, H. Fujii and K. Nakata: Effect of welding speed on microstructural and mechanical properties of friction stir welded Inconel 600, Materials & Design, 30-10 (2009), 3972-3978.
- 10) P. Miao, G. R. Odette, J. Gould, J. Bernath, R. Miller, M. Alinger and C. Zanis: The microstructure and strength properties of MA957 nanostructured ferritic alloy joints produced by friction stir and electro-spark deposition welding, Journal of Nuclear Materials, 367-370 (2007), 1197-1202.
- 11) M. H. Mathon, V. Klosek, Y. de Carlan and L. Forest: Study of PM2000 microstructure evolution following FSW process, Journal of Nuclear Materials, 386-388 (2009), 475-478.
- 12) C. -L. Chen, G. J. Tatlock and A. R. Jones: Microstructural evolution in friction stir welding of nanostructured ODS alloys, Journal of Alloys and Compounds, 504S (2010), S460-S466.
- 13) T. Miyazawa, Y. Iwamoto, T. Maruko and H. Fujii: Development of Ir based tool for friction stir welding of high temperature materials, Science and Technology of Welding and Joining, 16-2 (2011), 188-192.
- 14) T. Miyazawa, Y. Iwamoto, T. Maruko and H. Fujii: Development of high strength Ir based tool for friction stir welding, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 29-1 (2011), 24-28. (in Japanese)
- 15) Y. S. Sato and H. Kokawa: Distribution of tensile property and microstructure in friction stir welded of 6063 aluminum, Metallurgical and Materials Transactions A, 32A (2001), 3023-3031.
- 16) K. N. Krishnan: The effect of post weld heat treatment on the properties of 6061 friction stir welded joints, Journal of Materials Science, 37 (2002), 473-480.
- 17) Kh. A. A. Hassan, A. F. Norman, D. A. Price and P. B. Prangnell: Stability of nugget zone grain structures in high strength Al-alloy friction stir welds during solution treatment, Acta Materialia, 51 (2003), 1923-1936.
- 18) T. Shibayanagi, M. Maeda and M. Naka: Microstructure and its high temperature stability in a friction stir processed 5083 aluminum alloy, Journal of Japan Institute of Light Metals, 56-7 (2006), 347-353. (in Japanese)
- 19) H. Yoshioka, S. Fukumoto, A. Yamamoto, H. Tsubakino, K. Okita and T. Tomita: Effect of post weld heat treatment on mechanical properties and microstructures of friction stir welded AZ31B magnesium alloy, Journal of Japan Institute of Light Metals, 58-1 (2008), 2-7. (in Japanese)
- 20) I. Charit and R. S. Mishra: Abnormal grain growth in friction stir processed alloys, Scripta Materialia, 58 (2008), 367-371.
- 21) Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka and M. Fukusumi, Materials Science and Engineering A, 433 (2006), 50-54.
- 22) S. Takeuchi, H. Ino and E. Furubayashi: Physics of metallic material, Nikkankogyoshinbunsha, (1992), 188-191. (in Japanese)
- 23) J. E. May and D. Turnbull: Effect of impurities on the temperature dependence of the (110) [001] texture in silicon-iron, Journal of Applied Physics, 30-4 (1959), 210S-212S.
- 24) T. Fujii and Y. Hiraoka: Preparation of large-scale and optional shape molybdenum single crystals by means of secondary recrystallization, Tetsu-to-Hagane, 71 (1985), 1408-1411. (in Japanese)
- 25) T. Fujii and K. Okamoto: Effect of dopants on the secondary grain growth in the hot-rolled tungsten sheet, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 36 (1989), 819-823. (in Japanese)
- 26) T. Takida, T. Igarashi, I. Mutoh and T. Tanabe: High-temperature strength of molybdenum sheets with elongated coarse-grain structure, Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 46-5 (1999), 489-495. (in Japanese)