The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	白金および白金合金の高温クリープに関する研究
Author(s)	浜田, 登喜夫
Citation	
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/21939
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

白金および白金合金の
高温クリープに関する研究

非公式日本語版*

浜田 登喜夫†

大阪大学大学院 基礎工学研究科
物理系専攻 物性物理科学分野
1998 年 1 月

---

* 正式に大学へ提出したものは全文英語です。日本語版の内容は、著者の英語力の範囲で完全に等価です。
† 田中貴金属工業（株）在職中

概要

白金及び白金合金は、それ自身が持つ高い融点・大気中での高い耐食性・溶融ガラスとの低反応性と言った特性から、広くガラス工業において溶解用るつぼ等の素材として用いられている。これらの用途における使用温度の多くは 1200K〜1800K 程度であり、低応力においてもクリープ現象が観察される。

実際のガラス溶解に使われる白金並びにその合金がガラス製造現場で遭遇する問題を解決するために、また、より高温クリープ特性の優れた材料開発を行うためにも、純白金および白金合金の高温特性とくに高温クリープ挙動の完全な理解が不可欠である。しかしながら、材料開発を行う上で必要となる白金及びその合金の高温変形挙動やそのメカニズムに関する知見は、極めて少ない。本研究では、**純白金**並びに一般に工業用として最も多く用いられている**白金ロジウム合金**、及び最近注目をあびている酸化物分散強化材として**サマリア**（Sm_2O_3）を添加した白金を対象に、高温クリープ挙動について研究を行った。その結果、以下の事が新しい知見として得られた。

1. **純白金について**
   (a) 今回試験を行った温度、応力範囲ではごく一部を除いて、変形歪速度を応力のベキ乗で表示した時のベキ乗値である応力指数 n は 5 であった。これは、今回の実験条件が全て転位定常クリープの領域であり、転位の上昇運動が定常クリープ速度を律速しているものと考えられる。
   (b) クリープの破壊様式は結晶粒が細かい場合は、ボイドの合体による粒界破壊である。これは他の金属材料でも多く見られる一般的な破壊様式と同じである。
   (c) 結晶粒が粗大化した場合の破壊様式は、くびれ或いはせん断による粒内破壊である。他の金属材料では、動的再結晶を起こし結晶粒が微細化している場合が多いが、白金では粗大化した試験片上にすべり線が観察されており、延性破壊の様子は異なることが判った。
   (d) クリープ曲線上に現れる急激な伸び（Strain-burst）が、白金に対して新しく発見された。
   (e) 他の金属材料も含めて従来の研究で観察されていない、定常クリープ速度の強い結晶粒径依存性は、定説を覆す実験結果である。
2. **白金ロジウム合金について**
   (a) 今回試験を行った温度、応力範囲では応力指数 n は 3 であった。これは、溶質原子を引きずった転位のすべり運動が変形を支配している。
   (b) クリープの破壊様式はほとんどが、ボイドの合体による粒界破壊である。これは他

の金属材料でも多く見られる一般的な破壊様式と同じである。

(c) クリープ曲線上では、初期、定常、加速の 3 つの領域が全ての実験条件で観察された。これは、高応力側では加速領域しか観察されないとした従来の結果を修正すべきことを示唆している。

3. **サマリア（Sm_2O_3）添加白金について**

(a) 最小クリープ速度の応力指数 n は低温側（1473K 以下）では 10 程度で、他の酸化物分散強化材と類似していた。しかしながら実験温度が上がるにつれてその応力指数は低下し、マトリクスである純白金の値に近づく。

(b) 高温側（1573K 以上）で変形を律速する機構は、通常の酸化物分散強化材の場合とは異なるようで、しきい応力（Threshold stress）は今回行った実験範囲では観察されなかった。すなわちサマリア添加白金の強化機構は、オロワン機構ではなく、長く伸びた結晶粒の幾何学的な形状と配列に起因しており、結晶粒界に集積するボイドの成長の影響を強く受けていると考えられる。

Contents

第 1 章　序論 **1**

第 2 章　実験方法 **5**
2.1　試験片 5
2.2　クリープ試験 7
2.3　測定結果の信頼性 9
2.4　分析 12

第 3 章　純白金の高温クリープ **15**
3.1　この章の研究目的 15
3.2　従来の研究 15
3.2.1　白金のクリープ研究 15
3.2.2　定常クリープ速度の結晶粒径依存性 16
3.3　実験結果 19
3.3.1　クリープ曲線の形状と結晶組織 20
3.3.2　定常クリープ速度の結晶粒径依存性 30
3.3.3　クリープの活性化エネルギー 36
3.4　考察 39
3.4.1　ストレインバースト 40
3.4.2　定常クリープ速度の結晶粒径依存性 41
3.5　結論 44

第 4 章　白金ロジウム合金の高温クリープ **45**
4.1　従来の研究 45
4.2　実験結果 46
4.2.1　白金-10％ロジウム合金のクリープ 46
4.2.2　白金-20％ロジウム合金のクリープ 51
4.3　考察 54
4.4　結論 55

第 5 章　酸化物添加白金の高温クリープ **57**
5.1　緒言 57
5.2　実験結果 58

5.2.1　サマリア（Sm_2O_3）添加白金の高温クリープ 58
5.3　考察 63
5.4　結論 69

第 6 章　総轄と今後の研究課題　71

List of Figures

1.1 Bushing for glass fiber spinning. 1
1.2 Bamboo-structure of used R thermocouple (negative branch). 2
1.3 Examples of bamboo-structure. 2

2.1 Preparation process of the Platinum specimens. 5
2.2 Outline of the creep furnace and creep testing system. 7
2.3 Initial shape of the creep specimen. 7
2.4 An example of the creep curve. 8
2.5 Temperature stability and its distribution in the creep furnace. 10
2.6 Results from ICP-mass spectrometry. 12

3.1 Initial microstructure of UPP-4 annealed for an hour at 1673K. 20
3.2 Creep curves at 1673K from ingot UPP-4. 21
3.3 A creep curve at 1673K and 2.0MPa. 21
3.4 Microstructures of the crept specimens from ingot UPP-4. 22
3.5 Wide surface of the crept specimens from ingot UPP-4. 22
3.6 Creep curves for different ingot. 23
3.7 A creep curve at 1773K and 1.0MPa from ingot UPP-5. 23
3.8 Microstructure of a specimen after creep interruption. 24
3.9 A creep currve after creep interruption. 24
3.10 Wide surface after creep interruption from ingot UPP-4. 25
3.11 Microstructures after isothermal annealing at 1673K. 26
3.12 Back scattered Laue patterns from a crept specimen. 28
3.13 Initial microstructures after pre-annealing. 30
3.14 Examples of creep curves for specimens with various grain-sizes. 30
3.15 Steady-state creep rate of Platinum at various temperatures. 32
3.16 Microstructures of high purity Platinum before and after the creep test. . . 33
3.17 A 5mm specimen comparing conventional 1mm specimen. 34
3.18 Microstructures of 5mm specimens. 34
3.19 Creep curves of 1mm and 5mm thick specimens. 35
3.20 Steady-state creep rate at various temperatures. 36
3.21 The temperature dependence of elastic moduli. 38

3.22 Creep test condition in this investigation and other conditions reported previously. 41

4.1 Microstructures of Platinum-10%Rhodium alloy before and after the creep test. 47
4.2 Creep curve examples of Platinum-10%Rhodium alloy. 48
4.3 Steady-state creep rate and creep rupture time of Platinum-10%Rhodium alloy. 48
4.4 Microstructures of different grain size specimen of Platinum-10%Rhodium alloy before and after the creep test. 49
4.5 Steady-state creep rate of Platinum-10%Rhodium alloy with various grain size and thickness. 50
4.6 Creep curve examples of Platinum-10%Rhodium alloy at 1273K. 50
4.7 Creep curve examples of Platinum-20%Rhodium alloy. 51
4.8 Steady-state creep rate and creep rupture time of Platinum-20%Rhodium alloy. 51
4.9 Microstructures of Platinum-20%Rhodium alloy before and after the creep test. 53

5.1 L and T directions of the specimen. 58
5.2 Microstructures of L-direction and T-direction of the Sm_2O_3 added Platinum. 59
5.3 Microstructures of the Sm_2O_3 added Platinum after the creep tests. 59
5.4 Creep curve examples of Sm_2O_3 added Platinum. 60
5.5 Minimum creep rate of Sm_2O_3 added Platinum at various temperatures. . . 60
5.6 Stress v.s. rupture time of Sm_2O_3 added Platinum at various temperatures. 61
5.7 Creep curve difference between L and T directions. 61
5.8 A Sm_2O_3 particle in Platinum. 62
5.9 Sm_2O_3 particles distribution in Platinum. 63
5.10 Stress dependence of the steady(minimum)-state creep rate compensated by lattice self-diffusion coefficient. 65
5.11 L-direction of the specimen. 67
5.12 T-direction of the specimen. 67
5.13 Creep life expressed by Larson-Miller parameter. 68

List of Tables

2.1 Summary of the Platinum specimens. 6
2.2 Uncertainty budget of creep test. 11
2.3 Impurity concentrations (mass ppm). 12

3.1 Initial grain-size of the specimens. 31
3.2 Activation energy of the steady-state creep rate of pure Platinum. 37

4.1 Initial grain-size of the Platinum-10%Rhodium specimens. 49

5.1 An estimation of Orowan stress. 64
5.2 Tensil strength and Vickers hardness. 65

第1章　序論

白金並びにその合金は、一般的には貴金属と言う事から、装飾品用の材料という偏った見方が多い。しかしながら学術、産業の分野においても、白金はその**高融点、耐食性、耐酸化性、不活性**等の特性が優れているために、種々の用途に用いられている。例えば、ガラス溶解用るつぼ、グラスファイバー紡糸用ブッシング、熱電対、白金抵抗温度計、化学繊維紡糸用ノズル、分析用理化学機器、触媒等数え上げるときりが無い。

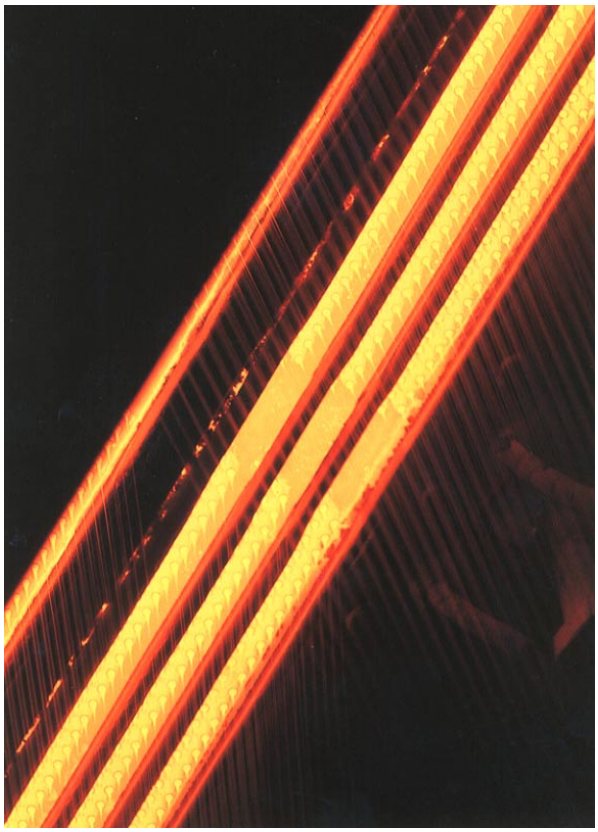


Figure 1.1: Bushing for glass fiber spinning.

特に白金が高品位ガラスの溶解現場で多く使われている事は、一般にはあまり知られていない。ブラウン管用ガラス、グラスファイバーの紡糸、光学用（レンズ、プリズム等）、液晶用カバーガラスなどである。これらのガラスはその用途から、不純物を極端に嫌う。例えばイオン化して固溶したりコロイド状に溶解した不純物は、ガラスの透明度を低下させたり、意図せぬ着色の原因となる。また、溶融ガラス中に浮遊する微細な固形不純物も同様である。高温で使用される耐火物は、Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2、CaO 等の酸化物から構成されており、基本的にガラスと同種或いは類似の成分を持つため、直接接触させると、溶融ガラスを汚染する場合が多々ある。白金は金属であり、基本的には酸化物（ガラス成分や耐火物）と反応しない。従って、これらの汚染を防ぐため、金属である白金がその溶解装置等に多く使われているのである。すなわち、現在の先端技術に使われる高品位ガラスの製造に際して、白金はなくてはならない存在となっている。

これらの用途で白金は、1273K 以上[1]の高温で一般的には定荷重が負荷された条件で構造用材料として使用される。従って、その高温変形挙動（高温クリープ特性）を詳しく調べる事は、実際の操業条件での状態把握という意味で、極めて重要である。また、よりクリープ特性の優れた材料を開発する基礎として必要不可欠な情報である事は、言うまでもない。

[1] 1500K～1600K 前後が多いが、融点直下で使われる場合もある。

Figure 1.1(1) は実際にガラス製造に使用されている白金装置の一例で、ブッシングと呼ばれる白金-ロジウム合金製の装置を用いてのガラス繊維紡糸中の風景である。オレンジ色に光り輝いている部分がブッシングで、その上部から溶融ガラスが供給されている。ブッシングに空けられた無数[2]の穴から、溶融ガラスがガラス繊維となり流れ落ちている。この穴の空いている部分はベースプレートと呼ばれ、そこには上部にある溶融ガラスからの圧力と、グラスファイバーを引く事によって生ずる下方向の力が常に働いている。つまりベースプレート全体には、板をたわませる方向に曲げ応力が常に働いている。まさに**高温クリープ**が生じる状態で使用されている。

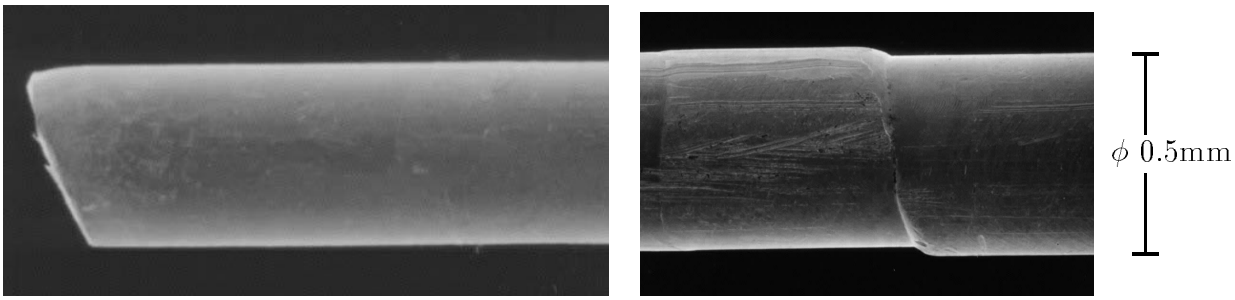


Figure 1.2: Bamboo-structure of used R thermocouple (negative branch).

白金及び白金合金が使われるもう一つの例として、熱電対を取り上げる。Figure 1.2 に、実際の使用中に断線した R 熱電対[3]の断線部分とその近傍を示す。熱電対が使用中に断線する事例はしばしば起こり、その大半は白金側で起こる。この例も白金側で起こっている。この熱電対は 1400K 前後で使用されたもので、結晶粒が粗大化し、線径（ϕ 0.5mm）よりも大きくなっており、いわゆるバンブー組織（Bamboo-structure）を形成している。破壊は粗大化した結晶の粒界で起こっている。

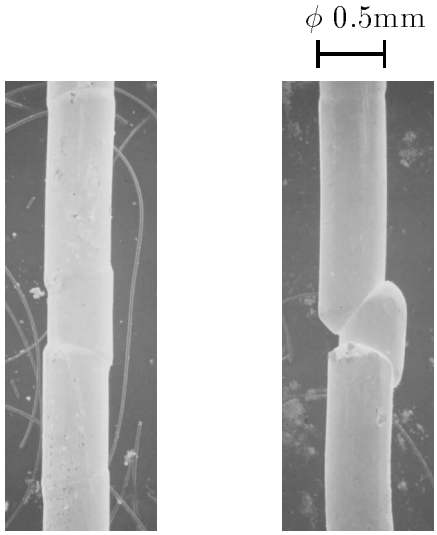


Figure 1.3: Examples of bamboo-structure.

Figure 1.3 に、2057 時間連続で 1973K の温度に曝されていた後の、R 熱電対の白金側表面を示す。Figure 1.2 と類似の状態を実験室的に再現した例である。この実験は、熱電対の熱起電力ドリフト測定を主目的で行った

[2] 小さな物で 400 ホール程度。最大では 6000 ホールの物も製造されている。

[3] 従来から知られていた PR 熱電対は、＋脚が Pt-約 12.8%Rh 合金、－脚が純 Pt で、JIS C 1602^{-1974} に規定されている。しかしながらこの規格は日本独自のものであり、国際規格との整合性の意味で改訂され JIS C 1602^{-1981} より、PR 熱電対は規格から外れ、国際的に整合性のとれた＋脚が Pt-13%Rh 合金、－脚が純 Pt である R 熱電対が広く使われるようになって来た。

が[2]、試験後の表面観察から、Fig. 1.2 と類似のバンブー組織が形成されている事が分かった。熱電対用の白金素線は、国際的な規格[4(3)]に適合させるため、ガラス溶解用るつぼ等の産業用よりも高い純度の白金が使用されている。このためか、経験的にはバンブー組織が形成されやすいようである。バンブー組織化は例示した通り、特に熱電対で多く観察される。また、経験的にはより高温側で、より高応力が働いていた場合に起こりやすいようである。従って、温度と応力が寄与した現象であると考えられているが、その詳細ははっきりしていない。Figure 1.3 の例も、実験中のセッティングの状態から、熱電対素線には素線自身および絶縁管の重量分に相当する圧縮応力が付加された形になっており、これらの応力もバンブー組織化に寄与していると考えられる。この試験条件では圧縮応力であったため結果的には断線せず、応力軸に対して約 45° に見事にずれた結晶粒界が観察されている。

ここで、具体的にどのような条件でバンブー組織化が起こるのかをまとめると次のようになる。

1. 工業用純度の白金（99.95mass% up）では比較的発生例が少なく、熱電対等の純度の高い白金の方が出現頻度が高いようである。
2. 使用温度（試験温度）が高い程、起こりやすい。
3. 応力の存在下での方が起こりやすい。

以上の経験的な事実から、他の f.c.c. 金属や合金で報告されている、ある種の動的再結晶[4,5]ではないかと考えられる。しかしながらこの現象が起こる条件は、白金素材の純度、加工履歴、使用温度、負荷応力等の条件に強く依存しており、定量的な議論をするには、未だ十分な情報が蓄積されていない。

以上、いくつかの具体的な白金の使用例や、使用中に起こる現象について実例を上げながら説明した。このように白金及びその合金は、通常の構造材料として使われる金属材料よりもはるかに高い温度[5]で使用されている。たとえば、火力発電所の蒸気タービンなどに使用される鋼材は一般に耐熱合金鋼と呼ばれるが、その使用温度はせいぜい 923K 程度である[6]。また、さらに高温の航空機用タービンに使われるニッケル基耐熱合金と言えども、1273K を越えて使用出来る材料[7-9]は、研究、開発途上のようである。

融点に対する使用温度の比（T/T_m）が同じであっても、熱力学温度の絶対値がはるかに高いため、他の f.c.c. 金属、合金において見いだされ解明されている事柄が、そのまま白金にも適用出来るとは限らないと考えられる。

従って、これら高温で使用される白金及び白金合金の高温変形挙動を具体的に知る事は、実際の用途に即した特性を知ると言った点で、極めて重要である。またそのことのみならず、基礎的な変形挙動や破壊の機構を詳しく調べる事は、より高強度を有する白金系材料を開発する上で、必要不可欠な基礎知識とも言える。

しかしながら、白金及び白金合金の高温変形挙動についての研究はごく少ない。よって本研究では、**純白金**並びに一般に工業用として最も多く用いられている**白金-ロジウム合金**、

[4] 現在の国内規格は、JIS C 1602^{-1995} が相当する。
[5] 熱力学温度の絶対値が高いと言う意味である。

及び最近注目をあびている酸化物分散強化材として**サマリア**（Sm_2O_3）を添加した白金を対象とし、以下の点を明かにする事を目的としている。

1. 高純度白金、 工業用純度の白金、白金ロジウム合金、分散粒子を含む合金について高温クリープ挙動を調べ、従来の純金属、固溶体合金、粒子分散合金との異同を現象的に明らかにする。
2. 上記の結果について、従来の理論でどこまで説明出来るかを明らかにし、説明出来ない部分については、従来の理論の修正もしくは新しい考え方を提唱する。

第2章　実験方法

2.1　試験片

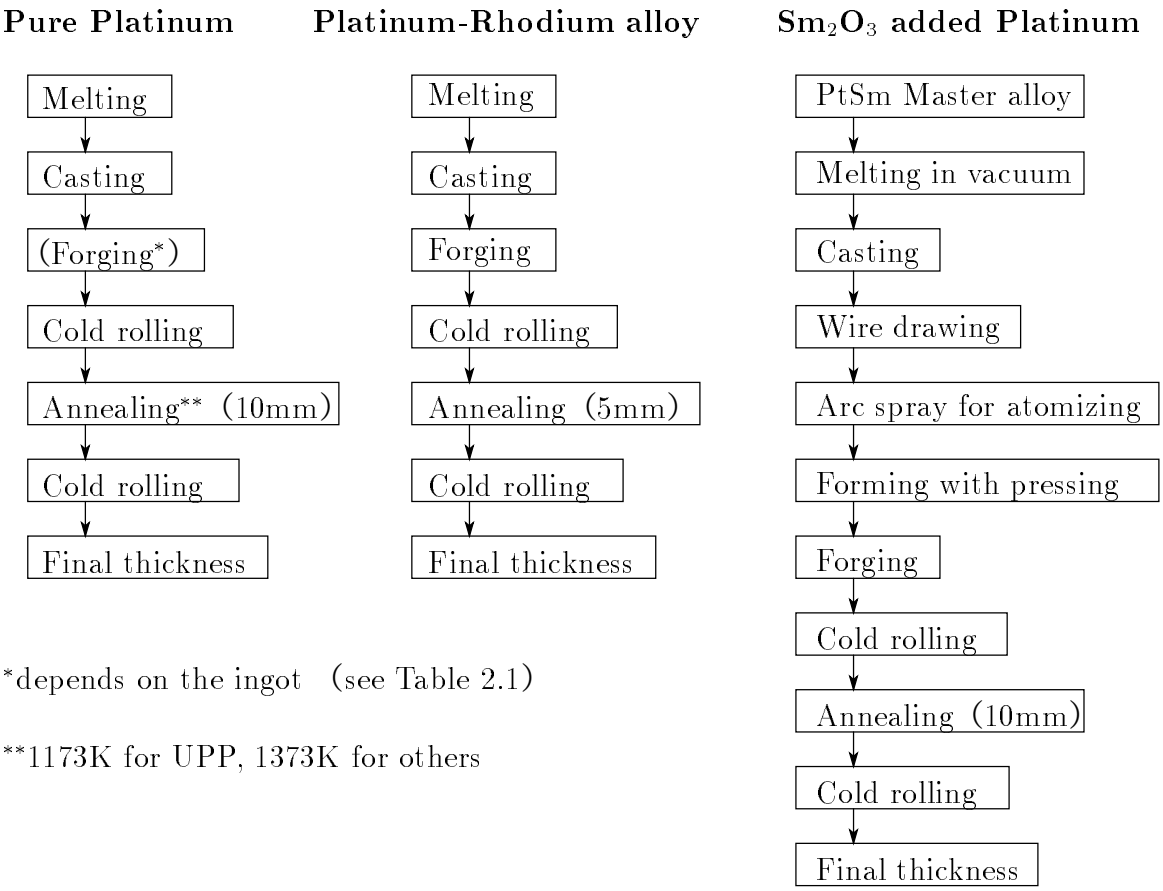


Figure 2.1: Preparation process of the Platinum specimens.

純白金、白金-ロジウム合金、サマリア分散強化白金の試験片の作成工程を Fig. 2.1 に示す。個々のロットにより、純白金においては鍛造の有無、最終試験片の板厚等が異なる。これらの相違点を Table 2.1 にまとめる。試験片の板厚は、定常クリープ速度の粒径依存性の確認に用いた UPP-9 の一部が 5mm と厚い以外、その他は全て 0.5mm〜1.5mm の範囲で行っている。分析用試料、クリープ試験前の組織観察は、クリープ試験片を打ち抜いた残材について行っており、これらの結果は実際にクリープ試験に用いた試験片と同等と考える。

Table 2.1: Summary of the Platinum specimens.

Ingot No.	Weight	Forging	R.R.R.	Thickness（final reduction）
UPP-2	2Kg	×	—	1.0mm(90%)
UPP-3	2Kg	×	—	0.5mm(95%), 1.5mm(85%)
UPP-4	5Kg*	×	1200	1.0mm(90%)
UPP-5	5Kg*	○	1200	1.0mm(90%)
UPP-6	5Kg	×	—	1.0mm(90%)
UPP-8	2Kg	×	—	1.0mm(90%)
UPP-9	2Kg	×	—	1.0mm(90%), 5.0mm(75%)
IND	10Kg	○	—	1.0mm(90%)

*Same ingot

白金及び白金-ロジウム合金は、化学的に精製された粉末を原材料とし、金属材料作製に一般的に使われている溶解法で作製している。酸化物添加材は、まず白金-サマリウム合金を溶解したものを線材に加工し、水中に溶射し粉末を得る。得られた粉末は、油圧プレスによる冷間圧縮、熱間鍛造の工程を経る間に塊となる。白金-サマリウム合金の形で最初に金属状態で添加されたサマリウムは、溶射中或いはその後の熱間加工中に酸化され、サマリア（Sm_2O_3）となり、白金マトリクス中に分散する [10]。

白金の実験に用いたロットは合計8ロットである。このうち名称がUPPで始まるロットは高純度材、INDは工業用純度の材料である。本研究では、**白金そのものが持つ基礎的な特性**を調べる事が1つの重要な点である。従って、出来るだけ純度の高い素材を用いて行う試験を主とした。工業用純度の素材は、高純度材との相違点を明確にするために比較している。それぞれのロットの質量は、高純度の場合2kgまたは5kg、工業用の場合10kgである。

試験片はクリープ試験前に、熱処理された。高純度白金については、熱処理時間が1時間の場合、1673K以下の温度では、再結晶後の結晶粒はほぼ同じである。従って定常クリープ速度の結晶粒径依存性[1]を実験するために意図的に粒径を変えたい場合には、1673Kと1973Kで熱処理を行ったが、その他は試験温度と同一温度で予備熱処理した。白金-ロジウム合金についても同様で、定常クリープ速度や破断時間の温度および応力依存性を調べる実験では試験温度と同一温度で、結晶粒径依存性を調べる場合のみに試験温度と異なる温度で前処理（熱処理）を行った。サマリア添加合金については、粒径依存性の試験は行っておらず、また熱処理温度を再結晶が開始する温度（約1000K）から1973Kまで変化させても断面の組織に差異が無いため、前処理（熱処理）は、クリープ試験と同一温度でのみ行った。

なお冷間圧延は一方向のみで、クロス圧延は行っていない。第5章（57ページ）で述べるサマリア添加品は、圧延方向による強度の差異があるが、純白金、白金ロジウム合金ではこの差は観察されない。

[1] 本論文での**結晶粒径**は、**平均結晶粒切片長さ**$\bar{l}$を指すものとする [11]。

2.2 クリープ試験

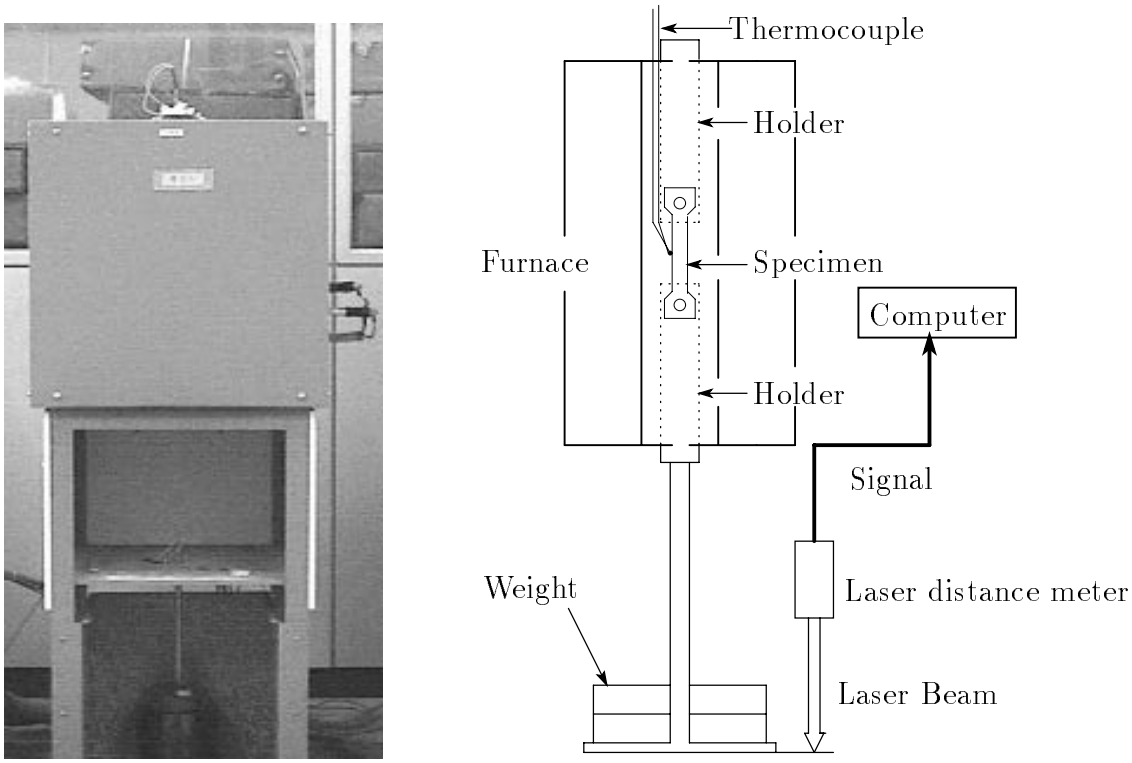


Figure 2.2: Outline of the creep furnace and creep testing system.

Figure 2.2 にクリープ炉の外観と内部構造を示す。第 1 章でガラス産業での使用例を説明したが、一般に工業技術上重要なクリープ情報は、破断時間である[2]。当社においても、従来から使用していたクリープ炉は、試験中の伸び（変位）の測定が出来ないタイプの装置であった[3]。この試験機を用いても実用上重要かつ必要最低限の情報は得られるが、クリープ変形の機構等を議論する場合にはこれだけでは不十分である。よって試験中の変位（伸び）が測定出来る新しいクリープ炉を設計、作製し、以下の試験に用いた。当初 2 台作製し、いくつかの問題点を改良した形でさらに 4 台増設し、現在 6 台の炉を用いて測定を行っている。

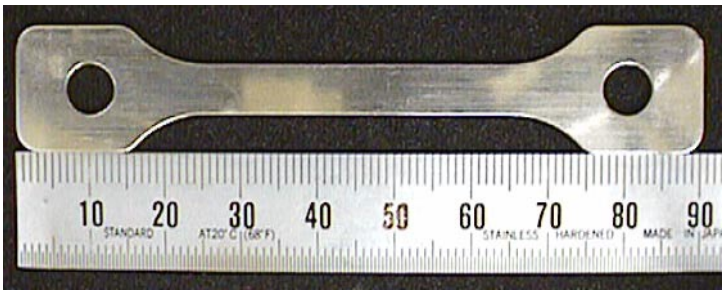


Figure 2.3: Initial shape of the creep specimen.

[2] 実際、科学技術庁金属材料技術研究所より、火力発電所の蒸気タービン等で用いられる耐熱合金鋼の、種々の温度、応力における破断時間が、クリープデータシートとして多く出版されている。
[3] 破断時間と破断試験片を実測して得られる破断伸びが得られる情報。

試験片の作製工程はFig. 2.1に示した通りである。UPP-9の5mm厚の試験片は放電加工で切り出したが、それ以外は全て最終板厚でプレスにより打ち抜きで作製している。その打ち抜かれた試験片をFig. 2.3に示す。板厚はそれぞれ異なるが（Table 2.1参照）、ゲージ部の幅6.35mm、ゲージ部の長さ38mm、ゲージ部からつかみ部に至るRは15mmであり、**JIS Z 2201 金属材料の引張試験片**に定められた7号比例試験片に準じている[4]。JIS Z 2271、2272でクリープ試験片並びに試験方法を規定しているが、この規格は鉄鋼等の構造材料を念頭において作成されたものである。このためこの規格に準じて白金のクリープ試験を行うには、試験片の寸法や温度等[5]において不都合な点が多い。そこで引張試験片の規格に準じた試験片を用いて試験を行った。

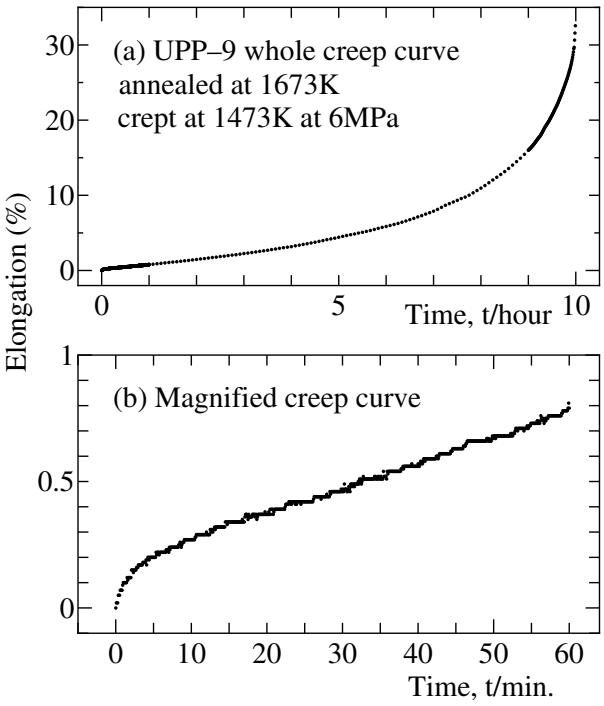


Figure 2.4: An example of the creep curve.

具体的なクリープ試験手順の概要を以下に示す。

1. クリープ炉を試験予定温度に保っておく。
2. 試験片をホルダーにセットし、炉中に入れる。
3. 試験片の温度が均一になるまで、1時間待つ。
4. おもりを乗せて引っ張り応力を加える。
5. 変位測定を開始する。
6. 少数の例外を除き、試験片が破断してから、取り出す。

上記の装置、手順で測定を行っているため、応力付加直後の瞬間伸び、弾性変形は測定されていない。これらの量は引張試験のような急速変形の場合は重要であるが、短くとも数時間、長い場合には数100時間〜1000時間を越えるクリープ測定においては、必ずしも重要ではない。また、応力を加えると試験片以外の部分（装置全体）もある程度弾性変形する。特に試験片を直接保持しているホルダーは、試験片とほぼ同じ温度に曝され、同じ荷重がかかっている。試験片よりも剛性が高く耐熱性に優れた材料を用いるのが理想であるが[6]、現時点では適切な素材は無いようである。このため、第5章（57ページ）で述べるサマリアを添加した強化白金をホルダー材として用い、なおかつ断面積が5mm厚試験片の

[4] 5mm厚試験片も、角の面取りR以外は同一寸法で作製している（Fig. 3.17参照）。
[5] 白金では経済的観点から、作製が極めて難しい巨大な試験片が必要である。またJISは1273Kまでしか規定しておらず、白金が使われる条件から見ると不十分である。
[6] セラミックス製ホルダーを作製しテストを行ったが、耐荷重の点で緻密質の素材を選択せざるを得ない。この場合、破断時の熱衝撃によって1回で破損する。

場合でも数倍以上となるように寸法を決めた。従って、装置全体の弾性変形並びにクリープ試験片以外の部分の塑性変形が測定結果に及ぼす影響は、極めて小さいと考えられる。

以上のようにクリープ試験の詳細を説明したとおり、本研究では**荷重一定**の条件でクリープ試験を行っている。しかしながら結果の解析では**応力一定**とみなしている。これは、次のような理由による。Figure 2.4（a）に、実際に測定されたクリープ曲線全体の一例を示す。曲線全体を見ると初期並びに定常クリープ域が殆ど無く、一見全体が加速クリープ域に見える。しかしながら、Fig. 2.4（b）に示すようにクリープ開始直後を詳しく見ると、明瞭な初期並びに定常クリープ域が観察される[7]。定常クリープの開始は、Fig. 2.4（b）の場合測定開始後約 10 分でその時の歪みは約 0.3%である。試験条件により、この定常クリープ域の出現する試験開始からの時刻やその時の歪量は異なるが、全ての場合数%以内の歪量で定常クリープ域が出現している[8]。本研究における定常クリープ速度は、全て定常クリープ出現直後で求めている。この時点では試験片は数%しか伸びていないため、それに伴う断面積減少の影響は小さい。このため、定荷重試験であるが初期応力と等しい定応力試験とみなして実際の解析を行っている。測定に関する不確かさの見積もり（第 2.3 項）でも、この部分を考慮して算出している。なお、本論文中に示す応力や歪は全て、真応力、真歪ではなく**公称応力、公称歪**である。

クリープ試験装置で採取可能な測定系のデータ数は、開始からの時刻と変位（座標）を一組として 1 クリープ曲線に対して最大 149880 点（組）までである[9]。クリープ開始から 999 分間と破断前 999 分間は 1 秒毎に、その間は 5 分毎に最大 2500 時間まで測定できる。しかしながら実際にはこれほど細かな測定が必要な場合は少ない。よって、通常は応力負荷直後の 1 時間と破断前 1 時間のみ 1 秒毎に測定し、定常クリープ域での測定間隔は 5 分おきに広めた。もちろん最初から初期クリープの段階が長く、なおかつその部分を詳しく観察したいなどの特別な場合は、この測定間隔や時間は適宜変えて行った。

また本論文ではクリープ曲線を多数示すが、測定点全点を示さずともクリープ曲線の形状は知る事が出来る。従って、個々のグラフは測定点を適宜間引いて記述している。例えばFig. 2.4（b）は、6 秒毎の測定点のみを示している。

2.3 測定結果の信頼性

種々の測定を行った場合、その計測値に対する信頼性を評価する事が重要なのは、言うまでもない。しかしながら、多くの実験系の論文においてその計測の**不確かさ**を自己評価している例は少ない。筆者は、温度測定に関して種々の評価を行っており [12,13]、計測における**不確かさ**の重要性は痛感している。今回種々の測定を行ったクリープ試験に関して、国際的な指針 [14] に従い、計測の不確かさを見積もる。不確かさに起因する要因を上げると、以下のようになる。

1. 温度に関して

[7] 拡大した実測点が階段状に見えるのは、レーザー測長器の分解能（0.01mm≈0.026%）のためである。
[8] 例えばFig. 3.14（30 ページ）の場合数%の歪で定常クリープ域に達している
[9] これは装置を設計した時点でのメディア（ディスケットにデータを落とす方式とした）の限界と等しい。

(a) クリープ炉の温度分布
(b) クリープ炉の温度安定度
(c) 温度測定に関わる計測系の不確かさ
(d) 熱電対の校正精度
(e) ITS-90[15] と熱力学温度の一致度

2. 時間に関して
(a) パソコン内蔵時計の不確かさ

3. 長さに関して
(a) レーザー測長器の不確かさ
(b) 試験片以外の部分の伸び
(c) 周囲環境からの振動等

4. 応力に関して
(a) 測定場所の重力加速度
(b) 重りやホルダーの質量測定精度
(c) 伸びによる断面積減少に伴う応力の増大

これら測定に及ぼす不確かさの要因のうち、1e、2a、3b、3c、4a、4b は明らかに十分小さい。その他の要因のうち 1a、1b は校正済みの熱電対を用いて実測する事によって、1c、1d は上位標準との比較により、3a は切れた試験片の長さを実測する事により、4c はゲージ部全体が均一に伸びたと仮定した計算から、それぞれの大きさを見積もった。

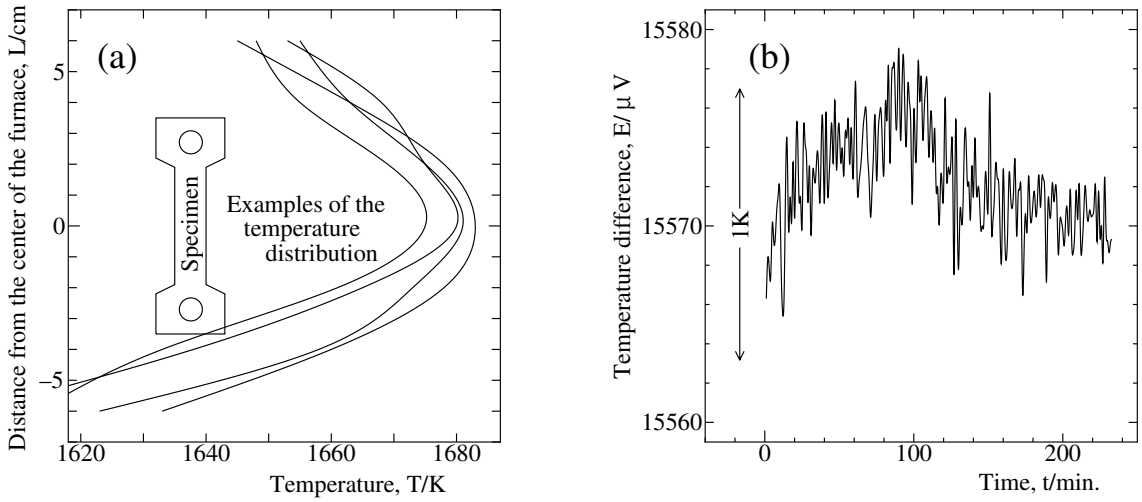


Figure 2.5: Temperature stability and its distribution in the creep furnace.

不確かさを見積もるために行った温度測定例を Fig. 2.5 に示す。クリープ炉の炉内温度は、試験片直近に位置する R 熱電対（Fig. 2.2 の Thermocouple）の出力が、目的温度 ±10K になるように設定し、試験を行った。

Figure 2.5（a）は、いくつかの炉の 1673K 近傍の試験片長手方向の温度分布を示している。試験片との位置関係は図に示す通りである。試験片のゲージ部で最大約 10K の差（分布）がある。試験片の長手方向に垂直な面の分布は、炉の構造上の対称性並びに試験片の寸法（十分小さい）から、一様と考えられる。Figure 2.5（b）は試験片直近に取り付けた R 熱電対の出力（μV）例である。通常は最小目盛 10K のレコーダーで試験中の温度をモニターしているが、拡大して実測を行った。この結果から、試験中の温度変化は温度分布に比べて十分小さい事が分かる。これらの測定結果を含めて、その他の要因の推定値を加えて行った不確かさの見積もり例（Uncertainty budget）を Table 2.2 に示す。

Table 2.2: Uncertainty budget of creep test.

Source of Uncertainty	Value	Distribution	Divisor	σ
Temperature distribution of the furnace	20K	rectangular($\sqrt{3}\sigma$)	0.06%/1K	0.69%
Temperature stability of the furnace	5K	rectangular($\sqrt{3}\sigma$)	0.06%/1K	0.17%
Temperature difference between furnace	10K	rectangular($\sqrt{3}\sigma$)	0.06%/1K	0.35%
Uncertainty of the measuring system	5K	normal(σ)	0.06%/1K	0.30%
Uncertainty of the thermocouple	3.5K	normal(σ)	0.06%/1K	0.21%
Traceability to ITS-90	<2K	normal(σ)	0.06%/1K	<0.12%
Uncertainty of the clock in PC	<1min./1week	normal(σ)	—	<0.01%
Uncertainty of the laser distance meter	0.1mm	normal(σ)	2.63%/mm	0.26%
Deformation except for the specimen	2mm/year	normal(σ)	—	<0.01%
Vibration disturbance	—	rectangular($\sqrt{3}\sigma$)	From the curve	<0.50%
Gravity at the place	0.05MPa	rectangular($\sqrt{3}\sigma$)	1.00%/1MPa	0.05%
Mass measurement of weights and holders	<0.1%	rectangular($\sqrt{3}\sigma$)	—	0.10%
Stress change due to the elongation	Max.4.76%(assumption)	rectangular($\sqrt{3}\sigma$)	—	2.75%
Combined uncertainty(1σ)	—	normal(σ)	—	3.02%

個別の要因は独立事象であると仮定すると、それぞれの平方和の平方根として（2.1）式でクリープ曲線の再現性に関する不確かさを求める事が出来る。

$$\sqrt{0.69^2+0.17^2+0.35^2+0.30^2+0.21^2+0.12^2+0.01^2 \\ +0.26^2+0.01^2+0.50^2+0.05^2+0.10^2+2.75^2}=3.02 \tag{2.1}$$

実際にクリープ試験を行うと、これほど良い再現性は得られない。これは不確かさの見積もり方の問題では無く、クリープ現象が個別の試験片に支配されているからであろう。大切な事は、試験条件をできるだけ詳しく記述する事と考える。

なお、Table 2.2 の不確かさの見積もり（Uncertainty budget）は全て絶対値に関するものである。熱力学温度の絶対値は別として、例えばクリープの活性化エネルギーを求める場合、弾性定数等他の物理量の温度依存性は比較的小さい。このため、熱力学温度の絶対値が高温で数十 K 程度違っていても、測定した 2 点の温度差が正確であれば、活性化エネルギーの値は比較的正確に決定する事が出来る。この場合、測定している変数と求める量の関数関係を考慮し伝播誤差についても見積もる必要があるが、これらの詳細を議論することが本論文の主旨ではないので、これ以上は議論しない。繰り返しになるが、試料や試験条件を詳細に記述しておくことが、もっとも重要である。

2.4　分析

Table 2.3: Impurity concentrations (mass ppm).

Ingot No.	Au	Ag	Pd	Rh	Al	B	Bi	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Si	Zn
UPP-2	4	0.2	<1	2	ND	ND	ND	ND	ND	0.9	<1	0.2	ND	ND	<0.1	ND
UPP-3	4	1	1	<1	ND	ND	ND	ND	ND	1	<1	0.1	ND	ND	<0.1	ND
UPP-4	0.4	0.6	2	<1	ND	ND	ND	<0.1	<1	2	<1	0.5	ND	ND	3	ND
UPP-5	0.2	0.9	2	<1	ND	ND	ND	<0.1	<1	1	<1	0.5	ND	ND	3	ND
UPP-6	<0.1	0.4	<1	<1	ND	ND	<1	<0.1	<1	0.6	<1	0.1	ND	<1	<0.1	ND
UPP-8	2	0.8	2	<1	ND	ND	ND	0.1	ND	0.6	<1	0.5	ND	ND	2	ND
UPP-9	<1	0.4	<1	2	ND	ND	ND	<0.1	ND	0.6	<1	0.1	ND	ND	0.5	ND
IND-1	52	30	32	60	3	10	<10	15	<1	<1	<1	<1	2	11	26	4

ND : less than level of detection　　Ir,Ru,Os,As,Co,Mn,Sb,Sn,Ti,W,Zr, and Mo are less than level of detection

Table 2.3 に今回の試験に使用した白金板の発光分光分析結果を示す。分析試料は、最終板厚まで圧延され、クリープ試験片を打ち抜いた近傍から採取した。従って、この分析値は試験片の不純物の濃度を示すものと考えられる。UPP-4、5 は、精製、溶解の間は同一ロットであるが、加工履歴の影響を調べるため、鋳造インゴットを 2 分し、一方にのみ熱間鍛造を行った。従って、本論文では別ロットとして扱う。またこの 2 ロットに関しては、加工途中で一部切り出し、線材を作製した。これは、液体ヘリウムの 1 気圧における沸点（4.2K）と、水の三重点温度（273.16K）の電気抵抗比[10]を測定する目的で採取した。測定の結果、その値 $R_{273K}/R_{4.2K}$ は Table 2.1 に示した通り何れも 1200 程度であった。残留抵抗比と個別の不純物元素との相関関係はある程度調べられているが[(16)]、高温変形特性との関係は全く未知数である。

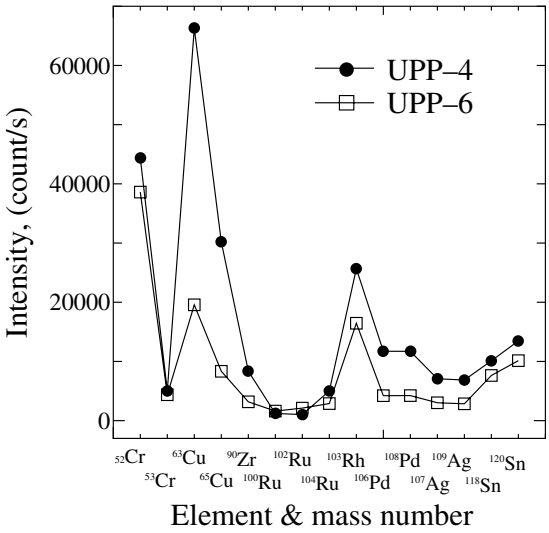


Figure 2.6: Results from ICP-mass spectrometry.

純金属の特性を調べる際には、その不純物濃度等の詳細な把握が極めて重要である。一般的には、固体発光、原子吸光、ICP 等の機器分析を用いて分析を行うが、分析そのものが研究対象になる場合をのぞくと、検出可能元素、検出下限値、定量精度等は必ずしも明確に記述されていない場合が多い。今回行った発光分光分析の場合、対象元素によってその検出下限値は大きく異なる。例えば、分析結果から分かる通り、Au、Ca、Si 等は 0.1ppm 以下でも検出可能であるのに対して、例えば Ir は ND となっているが、その検出下限値は 100ppm 以上である。従って、純金属の特性を議論する場合、いわゆる**公称純度**のみを記述しただけでは不十分で、分析手法や分析元素を最低限記述しておく事が極めて重要である。

[10] 一般に Residual Resistance Ratio（残留抵抗比:R.R.R. と略記される）と呼ばれ、金属材料の純度を評価する、一つの目安として使われる。

純金属の特性を議論する場合には、測定の対象となる特性にもよるが[11]その時代に得られる、出来るだけ純度の高い材料を実験に用いるのが理想である。今回種々の特性評価に用いたUPP材は、それぞれの時代において通常最高純度の材料が用いられる白金系熱電対や白金抵抗温度計の素材と、同じ程度の純度でありなおかつ、現在田中貴金属工業（株）において量産レベル[12]で製造可能な最高純度の白金素材である。従って、本研究結果は現時点における**白金の高温特性**と見なす事が出来ると考える。

またINDは、工業用として用いられているクラスの素材で、その公称純度は99.95%upである。

固体発光とは別に、誘導結合プラズマ分析法[13]により、特性の異なるインゴットについて不純物分析を行った。分析を行った元素およびその質量数は、^{7}Li、^{9}Be、^{23}Na、^{24}Mg、^{27}Al、^{44}Ca、^{45}Sc、^{47}Ti、^{51}V、^{52}Cr、^{53}Cr、^{55}Mn、^{56}Fe、^{58}Ni、^{59}Co、^{60}Ni、^{63}Cu、^{64}Zn、^{65}Cu、^{66}Zn、^{69}Ga、^{73}Ge、^{75}As、^{82}Se、^{85}Rb、^{88}Sr、^{89}Y、^{90}Zr、^{93}Nb、^{95}Mo、^{100}Ru、^{102}Ru、^{103}Rh、^{104}Ru、^{106}Pd、^{107}Ag、^{108}Pd、^{109}Ag、^{111}Cd、^{114}Cd、^{115}In、^{118}Sn、^{120}Sn、^{121}Sb、^{126}Te、^{133}Cs、^{137}Ba、^{138}Ba、^{139}La、^{140}Ce、^{141}Pr、^{146}Nd、^{147}Sm、^{151}Eu、^{157}Gd、^{159}Tb、^{162}Dy、^{165}Ho、^{166}Er、^{169}Tm、^{174}Yb、^{175}Lu、^{177}Hf、^{178}Hf、^{181}Ta、^{182}W、^{184}W、^{185}Re、^{191}Ir、^{193}Ir、^{197}Au、^{202}Hg、^{205}Tl、^{207}Pb、^{209}Bi、^{232}Th、^{238}Uの63元素、77核種である。定量値を決めるためには、別の方法で不純物組成が知られた標準試料が必要であるが、現時点ではそれが無いため、ストレインバースト[14]が明瞭に観察されたUPP-4と全くその兆候の認められないUPP-6で、そのカウント数を比較する方法で差異が無いかの確認を行った。上記元素のうち、有意な差があると認められた元素のカウント数をFig. 2.6に示す。横軸が元素と質量数、縦軸がカウント数で、各点を結んだ線はグラフを見やすくするためのものであり、特に意味は無い。

Table 2.3とFig. 2.6の結果を比べてみる。Fig. 2.6において最も差異のある元素はCuであり、^{63}Cu、^{65}Cu共に、UPP-4の方がUPP-6の約3倍の強度を示す。Table 2.3における定量値は、UPP-4が2ppmでUPP-6が0.6ppmであり誘導結合プラズマ分析法の結果と良く一致している。また、Pd、Agについても誘導結合プラズマ分析法の強度比と固体発光の定量値は良く一致している。これらの結果を見る範囲ではUPP-4は若干純度が悪いロットのようである。これらppmレベルでの不純物を制御し試験片を作製することは、現時点では困難であり、具体的な不純物元素が次章以下に述べるクリープ挙動に与える影響を詳細に検討するには、精製、分析を含めた全般的な技術向上が必要である。

[11] 不純物に対して敏感な特性と鈍感な特性があり、例えば低温域での電気抵抗の温度依存性は敏感であるが、室温における引張強度は比較的鈍感である。

[12] 数グラム〜数百グラム程度のビーカーワーク的な高純度化はのぞく。

[13] Inductive Coupled Plasma - mass spectrometryで、高周波誘導プラズマを用いて原子をイオン化させ、質量分析を行う分析手法。

[14] 詳細は第3.3.1節（20ページ）で説明するが、クリープ曲線中に現れる急激な伸び。

第3章　純白金の高温クリープ

3.1　この章の研究目的

第 3.2.1 節で今まで行われてきた白金に関する研究成果並びに問題点を、第 3.2.2 節で、定常クリープ速度の結晶粒径依存性に関する研究成果並びに問題点を上げる。この章ではこれら過去に行われた研究結果をふまえて、純白金を対象に通常工業的に使用される条件、さらには過去の研究で行われた条件よりも広い温度範囲、応力範囲でのクリープ試験を行い、次の点を明らかにする事を目的とする。

1. 純白金のクリープと他の f.c.c. 金属のクリープ挙動として一般的に知られていることとの異同を明らかにする。
2. 1 項で取り上げた現象をクリープ変形機構と関連つけながらそのメカニズムについて言及する。
3. 種々の条件で行った結果を基に、白金におけるクリープの活性化エネルギーを Dushman ら以来約半世紀ぶりに計算しなおす。

3.2　従来の研究

3.2.1　白金のクリープ研究

純白金の高温変形に関する研究は、筆者が調べた範囲で最も古いのは、1944 年 S. Dushman, L.W. Dumbar and H. Huthsteiner[17] によるものである。この研究では、1000K〜1200K までの定常クリープ速度を測定し、その活性化エネルギーを求め、その値が白金の自己拡散の活性化エネルギーとほぼ等しい事を示した。その後の研究で白金の定常クリープの活性化エネルギーを求めた例は見あたらず、この研究で求められた 2.3×10^5 J/mol が、現在に至るまで引用されている [18-22]。その後 1950 年に Carreker[23] が 77K〜1550K までの幅広い範囲について定常クリープ速度の測定を行い報告している。これらの報告は、当時の実験設備等を考慮すると、極めてレベルの高いものと評価できる。しかしながら、これらの研究は、

1. 試験に供された材料の不純物が明示されていない（文献 [17,23]）
2. 試験温度範囲が狭い（文献 [17]）
3. クリープ試験時間が短い（文献 [17,23]）

等、現在必要な情報を与えるには、実験条件が不十分である。その後の研究結果としては1957年にF.C. Child[24]が白金及び白金合金について、最大で千時間程度の比較的長時間の試験を行っている。これも貴重な実験結果ではあるが、

1. 試験温度範囲が673K〜1173Kと低温側の狭い範囲に限られている
2. クリープ破断時間のみに注目し、クリープ中の変形（クリープ速度）は測定されていない

等、白金が実際に使用される条件から見ると不満足な部分が多い。その後は、酸化物分散強化[25]に関する実用化の研究報告は幾つかあるものの、純白金そのものについては筆者が調べた範囲では見あたらず、上記3つの結果が長年種々の文献等に引用されている。

このように、現在工業的に使われている条件に近い条件での白金のクリープについての研究結果は極めて少ない。

3.2.2　定常クリープ速度の結晶粒径依存性

金属材料の高温クリープ現象、特に歪速度がほぼ一定となる定常クリープ領域の挙動を記述する式として、(3.1)式が広く使われている。

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{D} = A\left(\frac{Gb}{kT}\right)\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n\left(\frac{b}{d}\right)^p \tag{3.1}$$

ここでA, n, pは無次元の定数[1]、Gは剛性率、bはバーガースベクトル、kはボルツマン定数、Tは熱力学温度、σは応力、dは結晶粒径、Dは拡散係数で、頻度因子D_0とクリープの活性化エネルギーQを用いて$D = D_0 \exp(-Q/kT)$と表すことが出来る。なお(3.1)式でQをクリープの活性化エネルギーとした。これは転位の上昇運動がクリープ速度を律速する転位定常クリープの場合、転位の上昇運動は空孔の供給に律速される。このため定常クリープの活性化エネルギーは自己拡散の活性化エネルギーと多くの場合ほぼ等しくなる[18]。

しかしながらこの式は、実験的に確認された実際のクリープ現象を整理するためのいわば現象論的な記述である。その理論的根拠については、全ての領域では未だ完全には説明されてはいないものの、空孔や転位の移動に基づく理論的なアプローチは種々行われており、一部は成功している。すなわち極めて温度が高く（融点直下）応力が低い場合には、空孔の移動が変形を律速しているとして説明されクリープ速度は、(3.1)式で$n = 1$、$p = 2$の場合に相当する形で、

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{D} = A_1\left(\frac{Gb}{kT}\right)\left(\frac{\sigma}{G}\right)^1\left(\frac{b}{d}\right)^2 \tag{3.2}$$

と表される。この式が成り立つ領域でのクリープは、その理論を導いた人達の名前にちなんで、Nabarro-Herringクリープ[26,27]あるいは、実際にクリープを支配する現象に基づい

[1] この中でnは、応力の累乗を表すためか**応力指数**と呼ばれる。

て拡散クリープと呼ばれる。この領域では定常クリープ速度は結晶粒径の 2 乗の逆数に比例し、このことは実験的にも確認されている [28]。なお本論文では、このように粒径が**小さい**程クリープ速度が**速く**なる場合を**負の粒径依存性**と呼び、逆の場合を**正の粒径依存性**と呼ぶ。

Nabarro-Herring クリープでは、クリープ速度は応力に比例する。一方、応力が高く温度が低くなると、空孔の移動に助けられた転位の上昇運動がクリープ変形を律速するようになる。この領域では（3.1）式は一般に（3.3）式の形で記述さる。

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{D} = A_1 \left(\frac{Gb}{kT}\right) \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \tag{3.3}$$

なお（3.3）式で応力指数 n の値は、実験的には純金属の場合は 5、固溶体合金では 3 に近い値を取る場合が多い。しかしながら（3.3）式を完全な形で理論的に導く事には、未だ成功していないようである [29,30]。

（3.3）式では、結晶粒径 d に関する項の記述が無い。つまり現在は、結晶粒の大きな場合は**定常クリープ速度の結晶粒径依存性は無い**と広く信じられている。より正確にはおよそ 0.1mm の結晶粒径を境として、定常クリープ速度の粒径依存性が変わる。すなわち 0.1mm 以下の粒径では結晶粒が小さい程クリープ速度は早くなる（**負の粒径依存性**）。それ以上の粒径では結晶粒径依存性は無いとされている。このように信じられるに至った経過は次のようである。

まず、1962 年に Sherby[31] がそれまでに行われた研究についてまとめ、**定常クリープ速度は結晶粒径の平方根に比例する**とした。しかしながらこの論文では、過去に行われた種々の金属や合金に対する結果を集めてはいるものの、試験条件が統一されていない実験結果からこの結論を導いており、そのまま信じるのは危険と考える。その後 Feltham and Meakin[32] は純銅で 0.02mm から 0.04mm の結晶粒径の範囲で実験を行い、**正の粒径依存性がある**としている。また一方で彼らは、粒径依存性についてはあるしきい応力が存在しその大きさは温度によって変わる、とも主張している。

E.R. Parker[33] も同じく純銅に対して 0.025mm〜0.14mm の範囲で実験を行い、異なる結晶粒径を得るための熱処理条件によってその粒径依存性は変わることを報告している。すなわち、結晶粒が等方的な場合は**正の粒径依存性**が、異方性を持つ場合は**負の粒径依存性**が現れると結論している。この原因として Parker は『加工率が同じ状態から熱処理温度を変えて異なる結晶粒径を得た場合と、元々の加工率が異なる試験片に対してそれぞれの加工率に対して再結晶させるのに必要な最低温度で熱処理し、異なる結晶粒径を得た場合』とでは、再結晶後の結晶粒界がおかれている状態が異なるので、その粒径依存性は反対になる、と主張している。

この頃までは、定性的に見ても相反する現象が実験的に観察されており、粒径依存性について統一的な理解はされていなかったと考えられる。

そして C.R. Barrett, J.L. Lytton and O.D. Sherby[34] による実験が行われている。この論文で彼らは既に述べた、現在広く信じられている定常クリープ速度の結晶粒径依存性に関する結論を得た。すなわち、およそ 0.1mm 以下では**負の粒径依存性**があり、それ以上の領域では結晶粒径依存性は無い。この中で彼らは、既に紹介した幾つかの実験において粒

径依存性に関して異なる結論が得られた原因もかなり注意深く追求し、その再現試験もある程度行っている。すなわち Parker の指摘に対しては、(a) 熱処理前の加工率を変えて異なる結晶粒径を得る、(b) 熱処理温度を変えて異なる結晶粒径を得る、(c) 熱処理時間を変えて異なる結晶粒径を得る、の 3 つの方法で試験片を作製し、実験を行った。また Feltham らの行った水素中での熱処理の影響も、再実験している。

これらの実験を行った結果として Barrett らは、従来得られていた事実に対して、

1. Parker の指摘する異なる作製条件で異なる結晶粒径の試料を得ても、結晶粒径依存性はその作成方法には依存しない。
2. Feltham らが主張する粒径依存性が逆転するしきい応力の前後で試験を行ったが、その事実は確認出来ない。
3. Feltham らの結果は、熱処理中に使った水素の影響を強く受けている。

との結論を得た。また、彼らの結果がそれ以前に行われた結果と異なる理由して、

1. 水素中での熱処理による吸蔵水素の影響。
2. 用いられた試験片の純度の違い。

を上げている。さらに彼らが得た結果の妥当性を結晶粒界の働きから、以下の 3 点の効果を上げて説明している。

1. **転位が移動する障害としての結晶粒界**
2. **空孔や転位の供給源としての結晶粒界**
   この 2 つの効果は原理的には考えられるが、実験事実は否定的でありその効果は無いと結論している。
3. **空孔や転位の消滅先としての結晶粒界**　(粒界すべり)
   結晶粒界と小傾角亜粒界では、空孔や転位の消滅先としての働きは、異なると考えられる。すなわち、結晶粒界の方がより容易に空孔や転位の消滅先となりうる。さらに、小傾角亜粒界で囲まれた亜結晶の大きさが結晶粒界で囲まれた結晶粒よりも十分小さいと仮定すると、全体の変形速度 $\dot{\varepsilon}_s$ は大雑把に、(3.4) 式で現す事が出来る。

$$\dot{\varepsilon}_s = \frac{\alpha d_{sg}}{d}\dot{\varepsilon}_{gb} + \left(1 - \frac{\alpha d_{sg}}{d}\right)\dot{\varepsilon}_c \tag{3.4}$$

   ここで、d: 結晶粒径、d_{sg}: 小傾角亜結晶粒径、$\dot{\varepsilon}_{gb}$: 結晶粒界近傍の変形速度、$\dot{\varepsilon}_c$: 大傾角結晶内部の変形速度、α: このモデルにおける定数である。(3.4) 式から $\dot{\varepsilon}_s$ は、

$$\dot{\varepsilon}_s = \dot{\varepsilon}_c + \left(\dot{\varepsilon}_{gb} - \dot{\varepsilon}_c\right)\frac{\alpha d_{sg}}{d} \tag{3.5}$$

   となり、$\dot{\varepsilon}_s \propto d^{-1}$ の関係が得られる。実験結果を代入して $\alpha = 3$ を仮定すると、$\dot{\varepsilon}_{gb} = 5\dot{\varepsilon}_c$ の関係が得られ、粒界の寄与が大きい事が分かる[2]。

[2] 原著論文では $\dot{\varepsilon}_s$ のドットが一部抜けている。これは単なる誤植なので、(3.5) 式は補って記述した。

Barrett らの結果は歴然たる実験事実であり、彼らが提案した純銅の結晶粒径依存性はその通りであろう。しかしながら、彼らの得た結論をそのまま無条件に他の f.c.c. 金属、合金に適用してしまうのは、危険ではなかろうか。彼らの行った試験で不足している、あるいは問題と考えられる点は、以下の通りである。

1. **試験範囲が狭い**
   Barrett らは、**粒径依存性**を調べるため、異なる手法を用いて 0.03mm〜0.77mm までの広い範囲での試験片を得ているが、温度並びに応力は（a）697K、35MPa、（b）742K、21MPa、（c）899K、21MPa の 3 条件以外では行っていない。条件範囲が狭く、また通常のクリープ試験よりも高応力、低温側に偏った条件である。
2. **水素以外の不純物は？**
   水素の影響は確認実験を行っているが、他については単に純度の違いとしているだけで、深く追求していない。

Barrett らの研究以降筆者が調べた範囲では**純金属**を対象として、転位の上昇運動が変形速度を律速する範囲（転位定常クリープ）での、定常クリープ速度の結晶粒径依存性を調べた報告は、J.D. Parker and B. Wilshire[35] による、アルミニウムの単結晶と多結晶の比較のみである。この実験では、単結晶と比較しても多結晶と同じであり、結晶粒径依存性は無いとの結論が得られており、Barrett らの粗粒側での結論を支持している。結局 Barrett らの結論が広く信じられているのである。

3.3 実験結果

純白金を用いて種々の条件でクリープ試験を行った結果を先にまとめる。

他の金属材料を対象にして研究されている事柄と類似し、金属材料一般のクリープ現象と共通しているところは、以下の点である。

- 今回試験を行った温度、応力範囲ではごく一部を除いて、定常クリープ速度の応力指数 n は 5 であった。これは、今回の実験条件が全て、転位定常クリープの領域であり、転位の上昇運動が定常クリープ速度を律速しているものと考えられる。
- クリープによる破壊様式は、低温での細粒の場合はボイドの合体による粒界破断であった。これは他の材料での破壊様式と類似している [36,37]。

また、今回の実験で白金に対して新しく発見された事は以下の点である。

- クリープ曲線上で急激な伸び（Strain-burst）が観察された。
- クリープによる破壊様式は、高温側での粗大粒の場合は粒内でのくびれであった。これは、動的再結晶が起こって微細化する場合が多いとされる他の材料とは異なる [36,37]。

他の金属材料も含めて従来の研究で観察されておらず、定説を覆す実験結果は以下の点である。

- 定常クリープ速度の強い結晶粒径依存性が観察された。

白金で初めて観察された、ストレインバースト、定常クリープ速度の強い結晶粒径依存性について、以下に詳しく説明する。

3.3.1　クリープ曲線の形状と結晶組織

試験片　本節ではクリープ試験は全て、試験温度と同じ温度で1時間再結晶させた後応力を付加する形で行った。第3.3.2節で報告する結晶粒径依存性を調べた試験方法と前処理（クリープ試験前の熱処理）条件が異なるので結果の解析にあたっては、注意を要する。また、試験に用いた白金のロットはTable 2.1、2.3におけるUPP-2、4、5、6である。

初期結晶粒　Figure 3.1に、クリープ試験前の断面組織を示す。平均粒径0.15mm〜0.2mm程度の整粒で、方向性は無い。今回試験に用いたロット以外に過去に何ロットも同程度の純度の白金を扱っているが、673K前後以上1673K以下の温度で1時間の熱処理を行うと、全て類似の組織を示す。1673K以下の範囲で熱処理温度を変えても再結晶粒の大きさが変わらないことは、熱処理温度が高くなると再結晶粒が大きくなるという、通常の材料における傾向とは異なるように思われる。この原因は別途研究する必要があるが、現時点では我々が試験に用いた白金の特徴としておく。

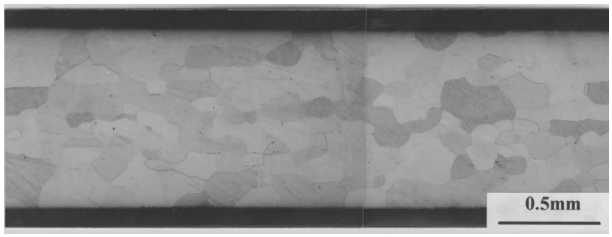


Figure 3.1: Initial microstructure of UPP-4 annealed for an hour at 1673K.

クリープ曲線 Figure 3.2 に応力を変えて行った 1673K でのクリープ曲線を示す[38]。この曲線は、Table 2.3 中の UPP-4 のインゴットから作製した試験片を用いて得られた結果である。3MPa においては、初期, 定常, 加速の 3 つの段階を持つ典型的なクリープ曲線が得られている。応力が 2.5MPa に減少すると、ゆっくりした約 1%の伸びの後、突然大きな伸び（ストレインバースト）が現れる。応力が 2MPa、1.5MPa、1MPa と減少するのに伴い、ストレインバースト前の潜伏時間のクリープ曲線全体に占める割合は高くなる。また同時にストレインバーストもより顕著に明瞭に出現している。UPP-4 の 11 本の試験片を用いて 1673K で測定を行ったが、この現象は 1.5MPa〜2.5MPa の条件で極めて良く再現された。また、その範囲外の応力では観察されなかった。従ってこの現象（ストレインバースト）の出現は、負荷応力に強く依存していると考えられる。

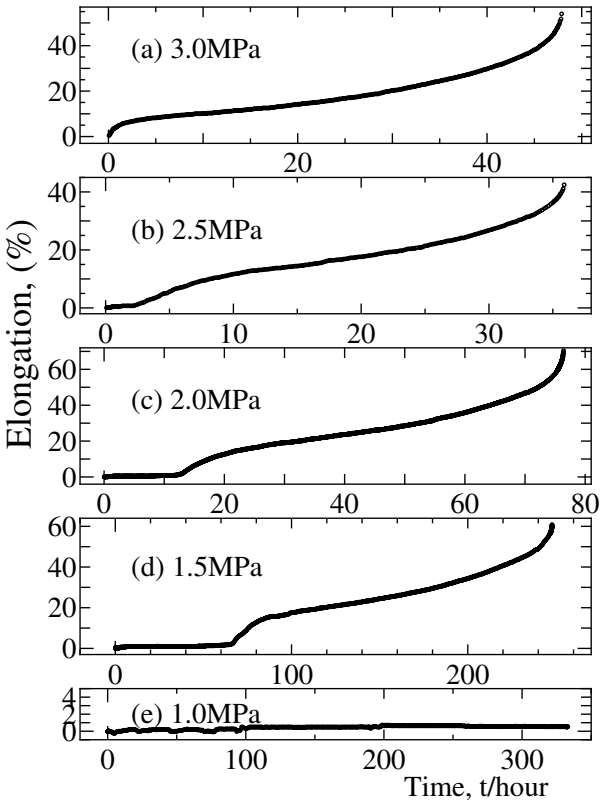


Figure 3.2: Creep curves at 1673K from ingot UPP-4.

Figure 3.3 は Fig. 3.2（c）の縦軸を拡大したものである。中の図はさらに縦軸を拡大しており、潜伏期間においてもゆっくり伸びている事が分かる。1MPa の条件でもクリープは起こっているが、試験を行った 300 時間の範囲ではストレインバーストは観察されていない。

クリープ試験後の断面組織 Figure 3.4（a）, （b）に、UPP-4 インゴットから作製した試験片のクリープ試験後の典型的な断面組織を示す。写真の左右が応力負荷方向で、上下が板厚（1mm）方向である。Figure 3.4（a）は、1473K、4.5MPa における試験後の断面組織で、結晶粒の大きさは初期のもの（Figure 3.1 参照）と、殆ど変わらない。結晶粒界、特に応力負荷軸に対して直角或いはそれに近い結晶粒界に、多くのボイドが観察される。従って、クリープ破壊の機構は結晶粒界におけるボイドの合体によるものと考えられる。1573K 以下の条件で行われたクリープ試験片の断面組織は全て Fig. 3.4（a）と類似していた。

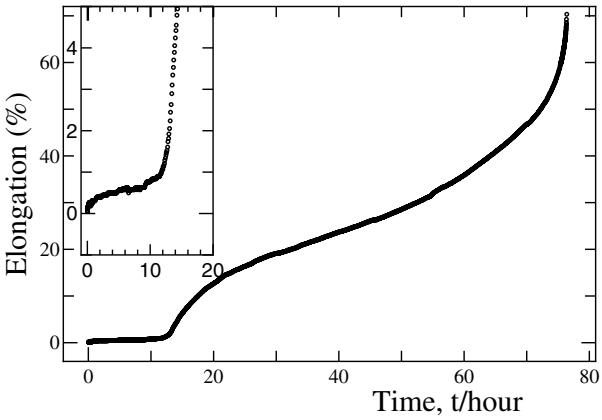


Figure 3.3: A creep curve at 1673K and 2.0MPa.

一方 1673K で行われたクリープ試験後の断面組織は、1573K 以下のそれと完全に異なる。つまりごく少数の結晶粒が存在しているのみで、結晶粒界は引張軸に垂直（板厚方向に平行）に僅かに観察されるだけである。そして、結晶粒界にボイドは全く認められない。初期結晶が再結晶した事は明らかである。写真は示さないが、1673K 1.0MPa の条件（Fig. 3.2（e））では、部分的な再結晶は観察されたが、Fig. 3.4（b）のように完全には再結晶していなかった。初期の結晶が完全に再結晶した場合のみストレインバーストが観察された。1673K、3.0MPa の条件で行われた試験片（Fig. 3.2（a））は、Fig. 3.4（b）と同様に完全に再結晶していた。おそらく再結晶は、応力負荷直後に起こったため、潜伏期間がクリープ曲線上に現れていないものと考えられる。

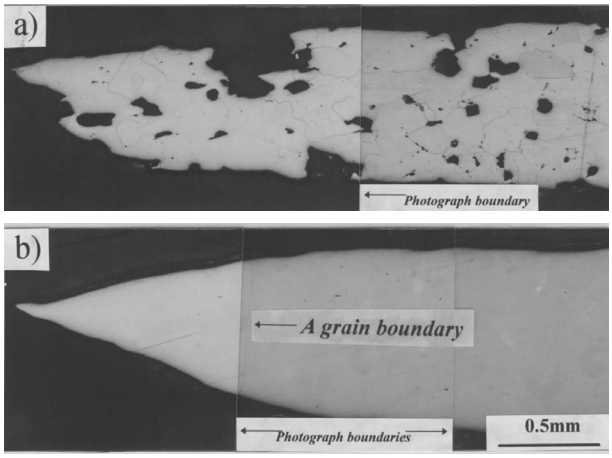


Figure 3.4: Microstructures of the crept specimens from ingot UPP-4.

クリープ試験後の表面状態　Figure 3.5 にクリープ試験後の表面状態の例を示す。1673K 2.5MPa の場合[3]、明瞭な表面起伏が観察される（Fig. 3.5（a））。これらはすべり線である。すべり線に重なって初期結晶粒の痕跡も観察されている。しかしながらこの初期結晶粒の跡は、軽いエッチングによって容易に取り除く事が出来、その後の表面は Fig. 3.4（b）に示す断面と極めてよく似たものであった。この事実は、初期結晶粒が応力負荷直後からの潜伏期間中に thermal etching を受けてその形が表面に形成された後、再結晶した新しい結晶粒ですべりが起こった事を示唆している。Figure 3.5（b）は 1473K 4.0MPa の条件における表面を示している。すべり線は全く認められず、初期結晶粒の粒界が thermal etching と変形により顕著に現れている。エッチングにより内部を観察しても、同様の組織であり、Fig. 3.4（a）と類似している。この試験条件では、粒成長や再結晶は殆ど起こっていない。

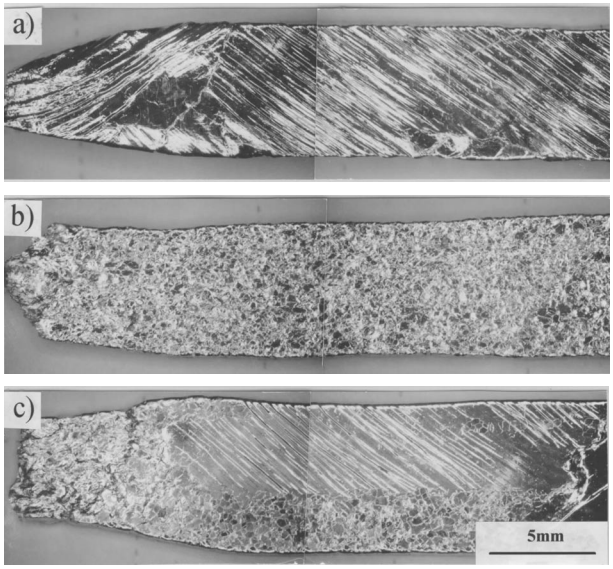


Figure 3.5: Wide surface of the crept specimens from ingot UPP-4.

[3] これはストレインバーストを起こす条件である。

Figure 3.5（c）は、1573K 3.0MPa の条件でクリープ試験を行った後の表面である。表面は 1673K と 1473K 両者の特徴を呈している。つまり、ある部分では 1673K と同様にすべり線が観察され、別の部分では 1473K と同様に初期結晶粒の残留が認められる。再結晶が完全には完了していない状態である。クリープ曲線上でのストレインバーストは、Fig. 3.5（b）,（c）の場合、全く観察されない。これらの事から、ストレインバーストは**試験片全体が完全に再結晶化した場合**のみに観察される事は明かである。部分的な再結晶化によっては、ストレインバーストは起こらない。これらの実験からストレインバーストや再結晶は、3.3.1 で述べた応力だけでなく、試験温度にも強く依存していると言える。このインゴット（UPP-4）の場合、そのしきい温度は 1573K 前後である。

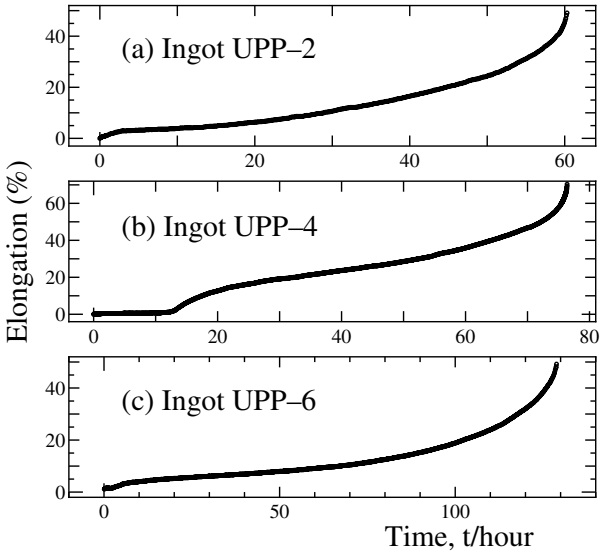


Figure 3.6: Creep curves for different ingot.

ロットの異なる試験片のクリープ曲線の比較　Figure 3.6 はロットの異なるインゴット UPP-2（Fig. 3.6（a））、4（Fig. 3.6（b））、6（Fig. 3.6（c））から作成した試験片に対して、同一の試験条件（1673K 2.0MPa）で行ったクリープ曲線を比較したものである。なお UPP-4 は、Fig. 3.2（c）に示したのので、比較のため再度示す。全て 3 つのステージを持つ曲線であるが、UPP-2,6 はストレインバーストを示さない。これらの試験片は再結晶もしていない。つまり、ストレインバーストと完全な再結晶の間には強い関係のある事がわかる。

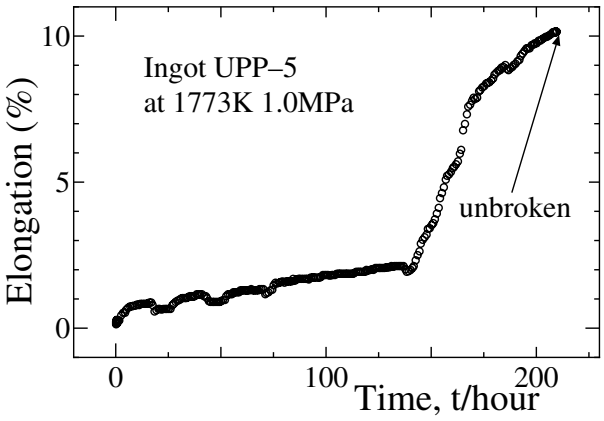


Figure 3.7: A creep curve at 1773K and 1.0MPa from ingot UPP-5.

Figure 3.7 は UPP-5 のインゴットから採取した試験片に対して、1773K、1.0MPa の条件で行ったクリープ曲線である。明瞭なストレインバーストが観察される。このロットは、溶解後インゴットを 2 分し UPP-4、UPP-5 とロット番号を付けた片方で、UPP-4 と不純物組成、R.R.R. はほぼ同じであるが、1673K ではストレインバーストを起こさない。熱間鍛造の有無のみが試験片作製上の違いであるが、この差でストレインバーストの起こる条件が若干上昇したため 1673K では観察されなかったのであろう。熱間鍛造の有無により具体的に何が変わったかは明確ではないが、この事から純白金におけるストレインバーストの出現する条件は、極めて微妙であると考えられる。なお、この図における潜伏期間中の凸凹は測定系のノイズである。

クリープ中断試験片の観察　Figure 3.8 にクリープ破断前に中断した UPP-4 の試験片断面を示す。この試験片は、1673K で 2.5MPa の応力を 5 分間だけ負荷された後、0.5MPa の応力で[4]5 時間同じ温度に保たれていた。一部は再結晶して粗大化し、残りは初期の細かいままである。Figure 3.2 から分かるようにこの条件は、ストレインバーストが起こる前の潜伏期に相当している。この事から、今回起こっている再結晶は、応力負荷直後の短時間に与えられた歪（大部分は瞬間歪）を駆動力としており、クリープ変形中の歪の蓄積は必ずしも必要でないことを示していると考えられる。

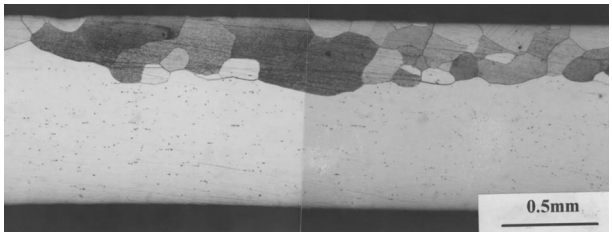


Figure 3.8: Microstructure of a specimen after creep interruption.

Figure 3.9 に、クリープ試験を中断し表面観察を行った時のクリープ曲線を、Fig. 3.10 にその時の表面状態を示す。この観察は、ストレインバーストが観察された UPP-4 から採取した試験片に対して 1673K、1 時間の熱処理の後行った。試験片表面の結晶粒が見えやすいように王水で腐食後 1673K、1.5MPa の条件で行った。また、すべり線と元の結晶粒界の関係を見るため、けがき線を入れている。約 25 時間経過後にストレインバーストの兆候が見えたため、取り外し表面状態の観察を一旦行った。この時すべり線は観察されたが、すべりが始まった直後のようで、元の結晶粒を横断しているか否かの判別は難しい。表面観察後炉に戻し再び 1.5MPa の応力を負荷し、さらにその後約 80 時間の経過した後再度表面観察を行った。この状態では元の微細結晶の粒界を突き破ったすべり線が観察される。けがき線もすべり線の段差に沿ってずれている。つまり表面に残っている初期の微細結晶の粒界は痕跡のみで、粗大化した結晶に変化していることを示している。この結果は 22 ページ Fig. 3.5 とも一致する。

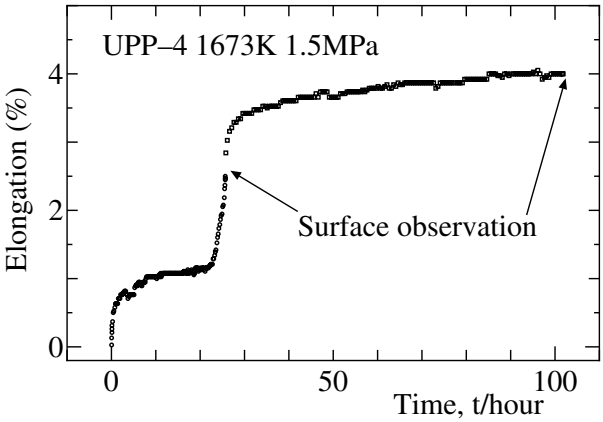
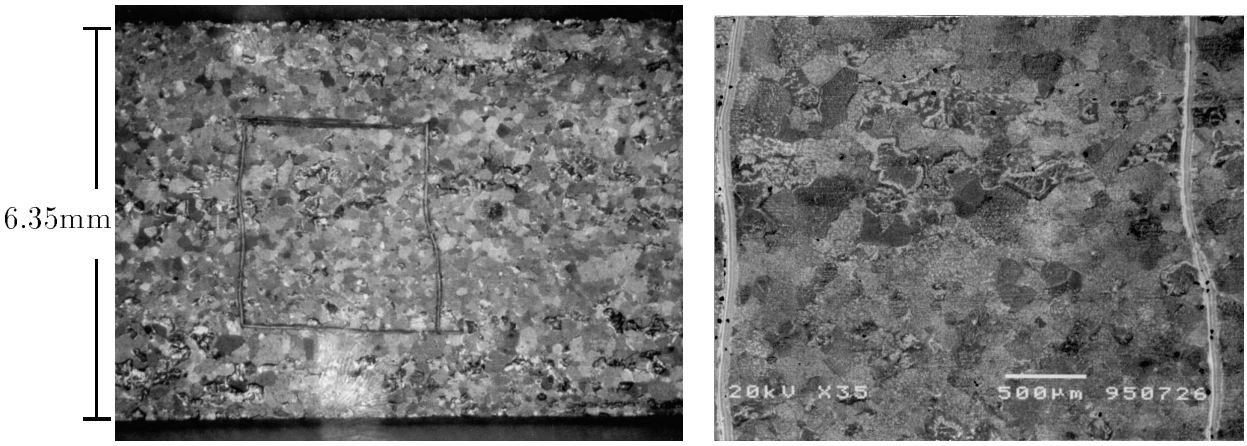
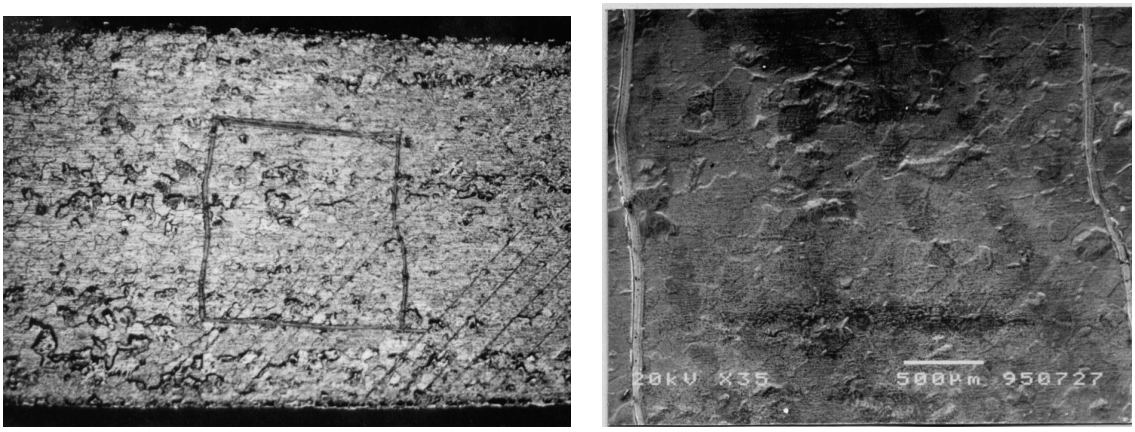


Figure 3.9: A creep currve after creep interruption.

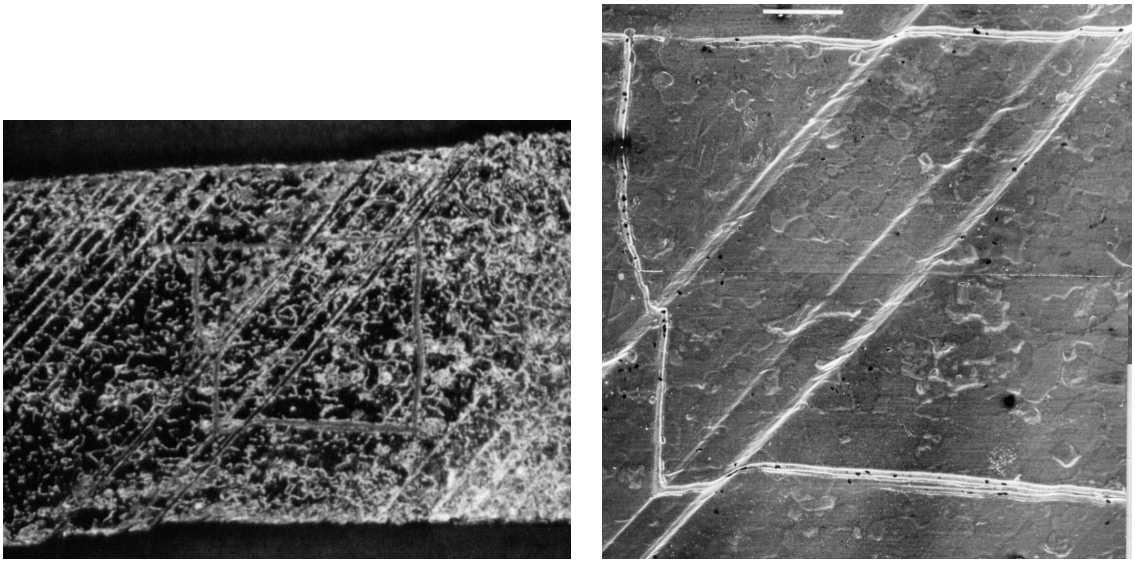
[4] 下部ホルダーの重量による。試験炉の構造上、炉外へ取り出す以外に試験片ホルダーを外す事が出来ないため、0.5MPa の応力が負荷されている。



Initial surface



After 25 hours



After 100 hours

Figure 3.10: Wide surface after creep interruption from ingot UPP-4.

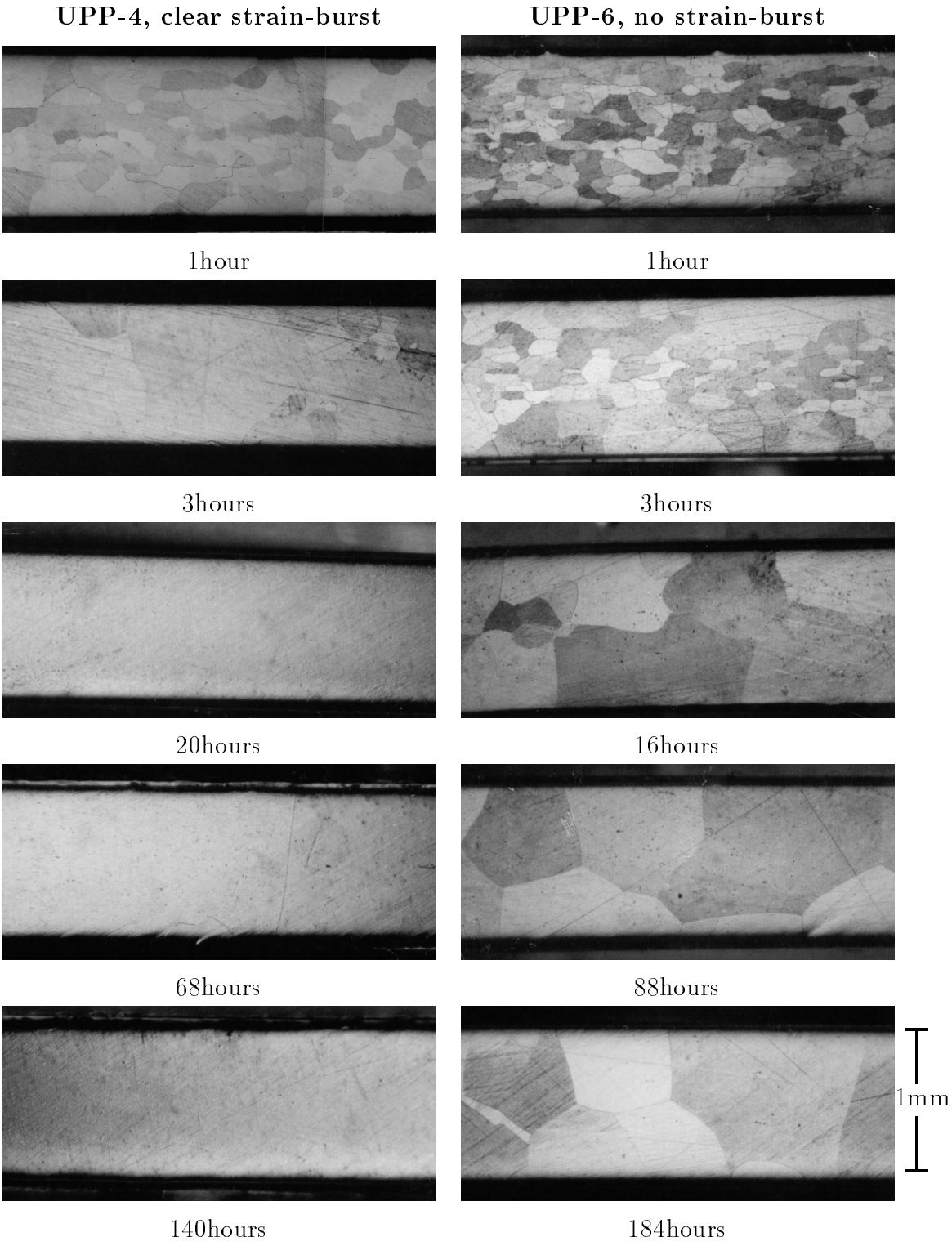


Figure 3.11: Microstructures after isothermal annealing at 1673K.

等温焼鈍後の組織　前節までにクリープ曲線の形態を、クリープ試験後の組織と関連付けて説明した。ストレインバーストが出現する条件で、その出現前の潜伏期にクリープ試験を途中で中断した時の組織観察（Fig. 3.8）からは、一部のみが粗大化した結果が得られている。

クリープ変形による歪の蓄積が再結晶に必要不可欠か否を見きわめるため、応力が負荷されていない、静的な状態での組織変化観察を行った。その結果を Fig. 3.11 に示す。1673K で特定の応力範囲でストレインバーストを起こす UPP-4 と、起こさない UPP-6 を 1673K で等温焼鈍した時の結果を比較して並べる。1 時間の熱処理では両者に差異は無い。時間の経過と共に結晶粒が粗大化する傾向は UPP-4、6 共に同じであるが、その程度は大きく異なる。UPP-4 では 20 時間後には結晶粒界が殆ど観察されない程粗大化している[5]。一方 UPP-6 も徐々に大きくなる傾向はあるものの、その程度は緩やかで、試験を行った 188 時間の範囲では板厚の 1/2 程度〜板厚程度（約 0.5mm〜1mm）までに留まっており、観察した視野に結晶粒界が見つからないほどの粗大化は起こっていない。

すなわち、ストレインバーストが観察された UPP-4 は、応力が負荷されない静的な状態でも、長時間の熱処理によって著しく結晶粒が粗大化する事がわかる。ストレインバーストの出現は、Fig. 3.5、3.4 で示したように、結晶粒の粗大化と強く関係している事がクリープ試験後の組織観察では確認されている。ここで行った静的な観察結果を考え合わせると、ストレインバーストは静的な二次再結晶が顕著な場合出現し、初期応力がその粗大化を助長していると考えるのが妥当であろう。すなわち、クリープ中の変形による歪エネルギーを駆動力とする、厳密な意味での動的再結晶とは起源を異にする現象である。

[5] 粒界が無い事を確認するため、強くエッチングしており、そのため磨きのキズのみが目立っている。

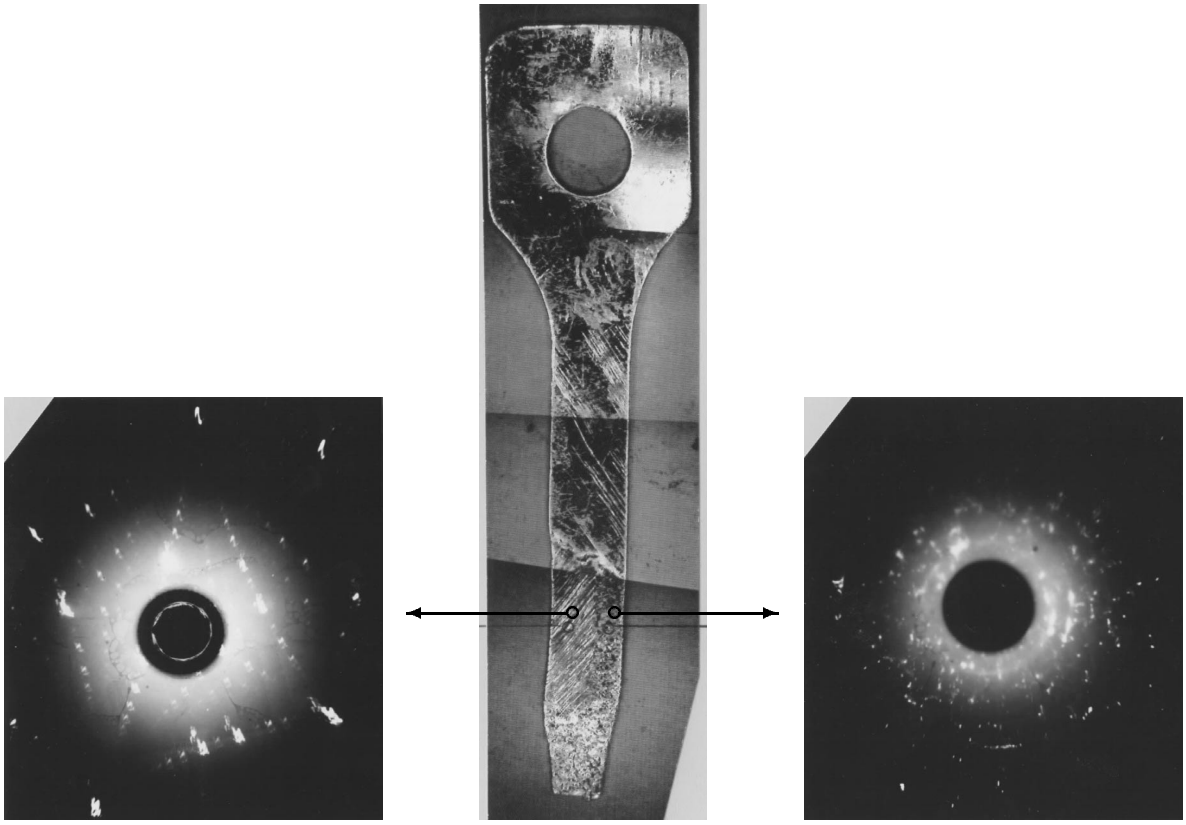


Figure 3.12: Back scattered Laue patterns from a crept specimen.

X 線回折結果　クリープ試験片表面の状態と内部の結晶粒の大きさは、Fig. 3.4、3.5 に見られるように極めて良く対応しているが、再確認のため行った X 線回折（背面反射ラウエ法）の結果を Fig. 3.12 に示す。Figure 3.12 は UPP-4 に対して 1573K 3.0MPa で行った試験片[6]の表面とそのラウエ斑点である。粗いすべり線が観察される部分からは単結晶の回折パターンが、初期の細かい結晶粒が残っている表面状態の部分からは、多結晶の回折斑点が得られている。この結果は、断面並びに表面観察結果と極めて良く一致している。他の試験片についてもいくつか測定を行ったが、表面形態と回折像の対応関係は同じであった。

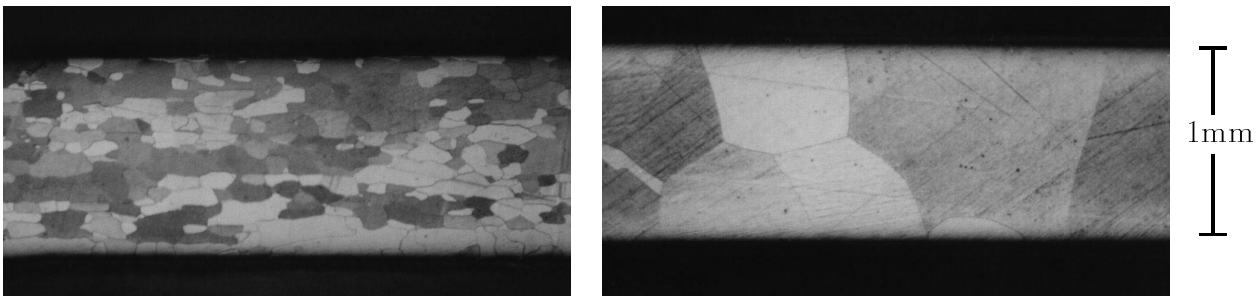
[6] Figure 3.5（c）と同じ試験片。

本節での結果のまとめ　高純度白金に対して 1373K から 1673K（一部 1773K）の温度範囲で、種々の応力でクリープ試験を行った。その結果、以下の事実が確認された。

1. 本研究を行った条件では白金は初期、定常、加速の 3 つのステージを持つ典型的なクリープ曲線が得られた。また定常クリープ速度の応力指数は 5 前後で、転位の上昇運動がクリープ変形を律速していると考えられる。これは、他の純金属と同じである。
2. クリープ中に単結晶に近い状態まで粗大化する再結晶と、それに伴うクリープ曲線上の急激な伸び（Strain-burst）が、一部の溶解ロットから得られた試験片に対して再現性良く観察された。この現象は、
   (a) ストレインバーストには、試験片全体にわたって粒が著しく粗大化する完全な再結晶化が必要条件であり、部分的な再結晶化では不十分である。
   (b) この再結晶化は、クリープ変形による歪エネルギーの蓄積を主たる駆動力とする、典型的な（厳密な意味での）動的再結晶とは異なる現象のようで、初期応力負荷直後の歪、或いは二次再結晶による粗大化と関連した現象である[7]。
   (c) この現象は、静的な状態で結晶粒が粗大化しやすいロットで出現する。
   (d) 比較的高温、高応力で出現しやすい。
   (e) 微量不純物、試験温度、応力、加工条件等の影響を強く受ける。
   ことが分かった。
3. クリープの破壊様式は結晶粒が細かい場合は、ボイドの合体による粒界破壊である。これは他の金属材料でも多く見られる一般的な破壊と同じである。
   一方結晶粒が粗大化した場合は、くびれ或いはせん断による粒内破壊となる。他の金属材料の場合は、動的再結晶を起こし微細化している場合が多いが、白金の場合は粗大化した試験片上にすべり線が観察されており、最終的な結晶粒の大きさは大きく異なる。

[7] 応力下で高温変形中に起こっており、広い意味では動的再結晶とも言える。

3.3.2　定常クリープ速度の結晶粒径依存性



(a)　Annealed at 1673K for 1 hour　　(b)　Annealed at 1973K for 1 hour

Figure 3.13: Initial microstructures after pre-annealing.

試験片　定常クリープ速度の結晶粒径依存性を調べる目的で、初期結晶粒径の異なる試験片を得るため、第3.3.1節とは異なる前処理を行った。具体的な処理条件はそれぞれの実験結果と共に示す。また、試験対象ロットは、Table 2.1、2.3におけるUPP-2、3、6、8、9及びINDである。

クリープ試験前（前処理後）の断面組織をFig. 3.13に示す。1673KではFig. 3.1と同じ、平均0.15mm程度の等方的でほぼ均一な大きさの結晶粒が得られている。この結晶粒は高純度白金のロットが変わっても、熱処理温度が1673K以下であれば一様に得られている。工業用純度の白金を比較の対象として用いているが、こちらは含まれる不純物が多いためか、溶解ロットによって、静的再結晶挙動も異なる。すなわち、再結晶後の結晶粒径は熱処理温度に依存しており、温度が高いほど大きい。また、再結晶後の結晶粒径のばらつきも大きい。しかしながら、工業用白金における不純物の影響を調べる事は本論文の目的ではないので、その挙動を細かく議論する事は避ける。今回の実験に用いた高純度白金と工業用白金の結晶粒径並びにそのばらつきをTable 3.1にまとめる。

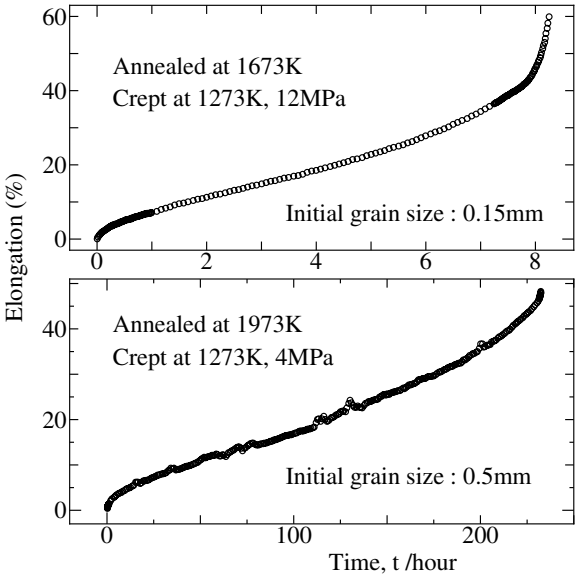


Figure 3.14: Examples of creep curves for specimens with various grain-sizes.

クリープ曲線　試験片板厚1mmでの結晶粒の小さな場合と大きな場合のクリープ曲線の例をFig. 3.14に示す。前処理条件並びにクリープ試験条件はそれぞれ図中に示した通りである。細粒は1673K、1時間の熱処理で得られたもので、Fig. 3.13（a）と同じ約0.15mm

の初期結晶粒径を持つ。この試験片に対して 1273K、12MPa でクリープ試験を行った。粗粒は 1973K、1 時間の熱処理で得られたもので、Fig. 3.13（b）と同じ約 0.5mm の初期結晶粒径を持つ。この試験片に対して 1273K、4MPa の条件でクリープ試験を行った。何れも初期、定常、加速の 3 つの段階を持つ典型的なクリープ曲線が得られている。初期結晶粒径と応力が異なるため、破断時間や破断伸びの絶対値は全く異なるが[8]、クリープ曲線全体の形状は極めてよく似ている。試験条件によっては、Fig. 2.4 のような曲線も得られるが、第 2.2 項で説明した通り、これらの曲線から定常クリープ速度を求める事ができる。

Table 3.1: Initial grain-size of the specimens.

Specimen	Annealing temperature	Grain size (mm)	σ_1 (%)	σ_2 (%)	Specimen thickness 1mm	0.5mm	5mm
High-Purity	1673K	0.18	3	2	□	—	■
Platinum	1973K	0.52	5	5	○	—	●
Industrial	1273K	0.21	10	9	◇	△	—
Grade	1473K	0.40	11	17	◇	△	—
Platinum	1973K	0.64	18	14	◎	▽	—

σ_1 : standard deviation within a sample

σ_2 : standard deviation between samples

定常クリープ速度　種々の温度、応力において行ったクリープ試験から得られた定常クリープ速度を Fig. 3.15 にまとめる。Figure 3.15 中の記号は Table 3.1 に示す通りである。それぞれの温度で 2 種類の結晶粒径の試験片に対して比較した。1473K における IND を除くと、何れの場合も定常クリープ速度は明らかに結晶粒径に依存している。すなわち、結晶粒径が大きいほど定常クリープ速度も大きく、**正の結晶粒径依存性**が認められる。応力指数 n も図中に示しているが、1073K の粗大粒における結果を除くと、他は全て 5 前後である。この応力指数は、定常クリープ速度が転位の上昇運動に律速されている事を示している。1473K における IND の結果はかなりばらついている。この原因は、クリープ試験前の熱処理における結晶粒径のばらつきに起因していると考えられる。Table 3.1 に、熱処理後の平均結晶粒径ならびにそのばらつき（σ）を示しているが、工業用純度の白金の結晶粒径のばらつきは、試験片内のばらつきと試験片間のばらつきがほぼ同程度で、何れも高純度白金に比べると大きく、再結晶粒が混粒になっている。このことがクリープ速度に影響してばらつきをもたらしているのであろう。

クリープ試験後の断面組織　クリープ試験後の断面組織を Fig. 3.16 に示す。なお比較のため、Fig. 3.13 に示したクリープ前の写真も再度示す。1673K で熱処理（細粒）し 1473K でクリープ試験を行った場合は、結晶粒成長が殆ど起こっていない。またこの場合の破壊

[8] もちろん、定常クリープ速度も大きく異なる。

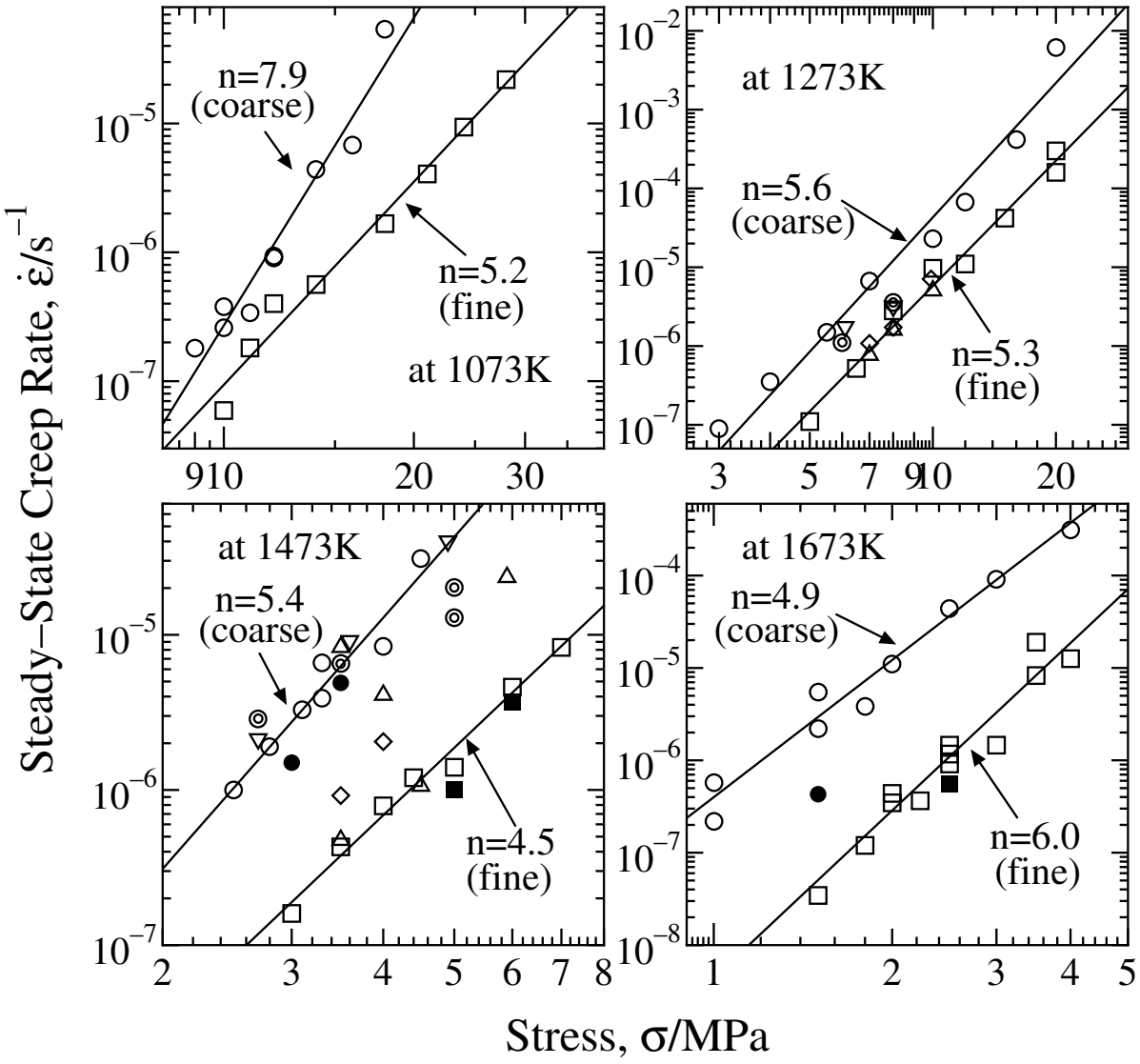


Figure 3.15: Steady-state creep rate of Platinum at various temperatures.

はFig. 3.4（a）と同じく応力軸に垂直な粒界でのボイドの合体である。同じ熱処理条件の試験片（細粒）を1673Kでクリープ試験した場合には、試験中に粒成長が起こり粗大化している。一方初期結晶粒が粗大粒の場合は、試験温度によらずクリープ試験後の結晶粒は、元と比べると大きい。しかしながらこの試験においては、ストレインバースト[9]は認められなかった。現時点においてこの粒成長は、単純な二次結晶成長なのか、クリープ変形により蓄積された歪エネルギーを駆動力とする動的再結晶を含むのかは明かではない。

クリープ破壊の形態は、細粒の場合、応力軸に垂直な粒界に集まったボイドの合体である。粗粒の場合は全て結晶粒内でのくびれ或いはせん断であり、Fig. 1.2、1.3に示すような、結晶粒界が完全に剥離した形での破断は全く見られない。

[9] Fig. 3.2に示すようなストレインバーストを指す。

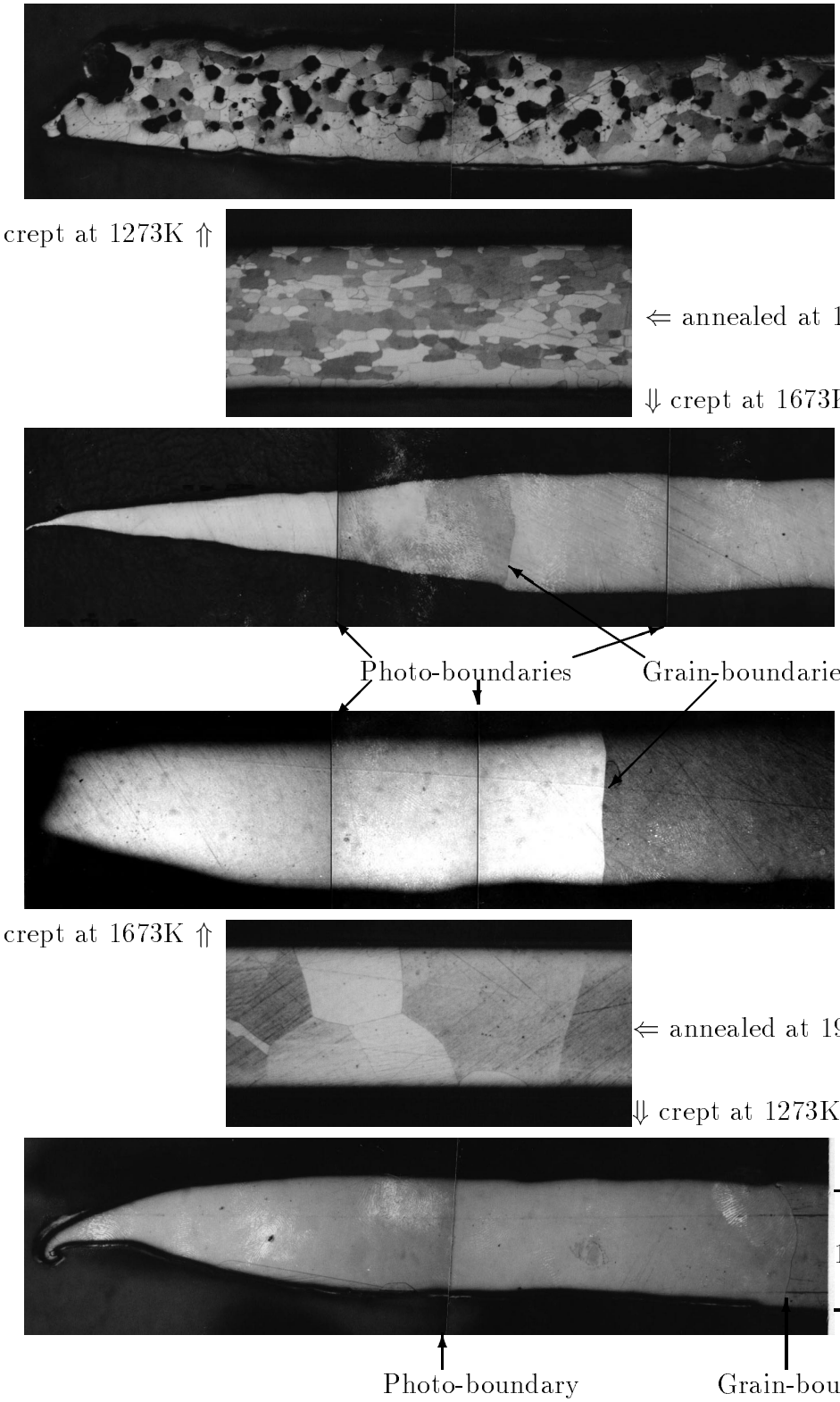


Figure 3.16: Microstructures of high purity Platinum before and after the creep test.

5mm 厚試験片での結果　白金は、高温クリープが問題となるガラス溶解用に使われる場合、多くは0.5mm〜1.5mm前後の板厚で使用される[10]。すなわち本論文に記述した実験条件は、白金の実際の使用条件に近い。つまり**材料として使われる白金**の挙動を解明するために必要な条件である。

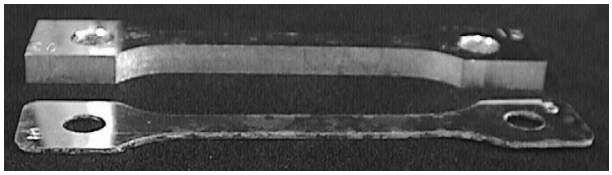
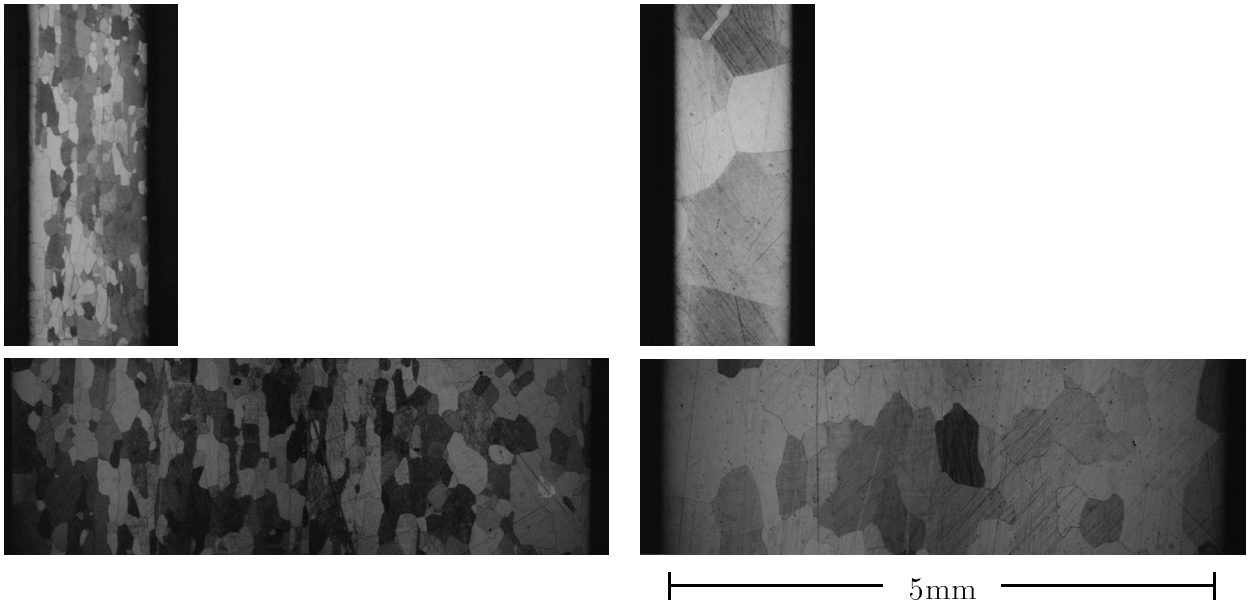


Figure 3.17: A 5mm specimen comparing conventional 1mm specimen.

しかしながら、白金において見いだされた結晶粒径依存性を他のf.c.c.金属、合金の結果と比較しながら議論する場合、1mm厚の試験片では板厚に対して結晶粒が1〜2個しかなく、オーステナイト鋼、アルミニウム、銅、ニッケル等他の材料が通常使用されたり或いは実験されたりする条件、すなわち板厚に対して粒径が十分小さいと言う条件とあまりに大きく異なる。事実、この点に関する指摘は国内外の学会発表等で受けている。



Annealed at 1673K for 1 hour　　Annealed at 1973K for 3 hours

Figure 3.18: Microstructures of 5mm specimens.

そこで、すでに述べた実験結果の信頼性をより高め、他の金属材料の実験条件との直接比較を可能にする目的で、5mm厚試験片を作成し実験を行った。5mm厚試験片での結晶粒径の違いをFig. 3.18に示す。大きさを比較するため、Fig. 3.13で示した1mm厚試験片も同じ倍率で並べる。なお、1973Kで熱処理した5mm厚試験片は、最終加工率が1mm厚試験片と異なるためか、熱処理時間が1時間の場合得られた結晶粒は若干1mm厚に比べて細かいものであった。このため、ほぼ同じ結晶粒径を得るため、3時間の熱処理を行った。試験片板厚が5mmの場合、Fig. 3.18に示すように、少なくとも板厚に対して10個以上の結晶が存在する。用いたインゴットはUPP-9で一部は1mmまで圧延し、他のロットと同

[10] その最大の理由は、経済的な点である。

一条件での試験も行っている。

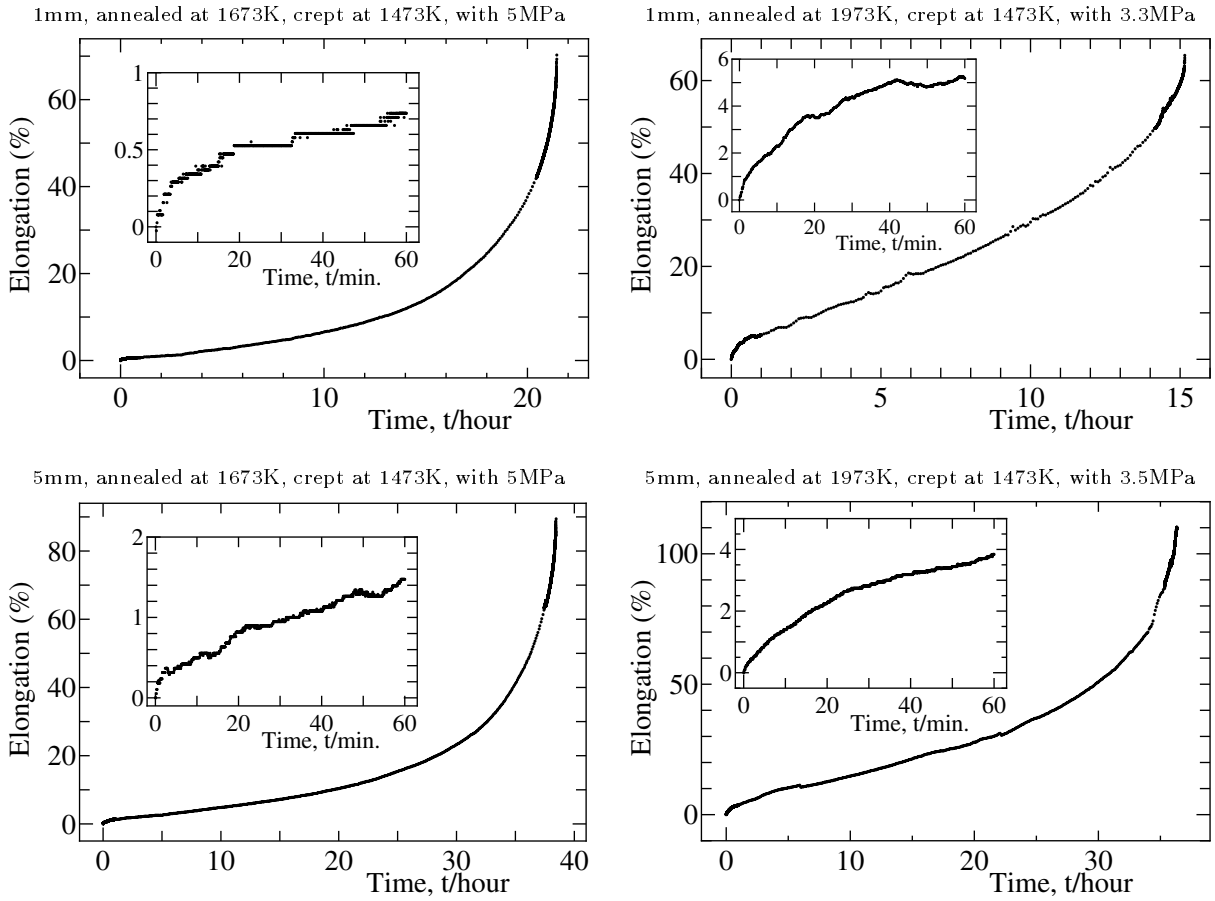


Figure 3.19: Creep curves of 1mm and 5mm thick specimens.

作製した5mm厚試験片の写真を、1mm厚通常試験片のそれと共にFig. 3.17に示す。この5mm厚試験片を用いた結果は既にFig. 3.15にプロットされており、その値は、Table 3.1に示した通り●と■である。これらの測定点は、粗粒を用いた1673K、1.5MPaにおける測定点1点を除いて、従来数多く行ってきた1mm厚試験片の結果と矛盾無く一致する。1mm厚試験片結果の線上に乗らない1点の原因は不明であるが、粗粒と細粒のほぼ中間に位置しており、定性的には矛盾する結果ではない。従って、従来行ってきた1mm厚試験片で観察された定常クリープ速度の結晶粒径依存性は、少なくとも5mmまでは板厚の影響を受けていないと結論できる。

Figure 3.19に、同一或いは類似の条件で行った5mmと1mmの板厚の異なる試験片のクリープ曲線を示す。詳細な試験条件は図上に示す通りである。内挿されている図は、試験開始後の60分間を拡大したもので、ほぼこの間に定常クリープ域が始まっている。板厚の差によるクリープ曲線形状の違いは認められない。破断伸び並びに破断時間は5mm厚試験片が大きい。すなわち試験片板厚は、破断寿命や破断伸びへの影響はあるものの、定常クリープ速度への影響は無い。破断寿命と破断伸びが共に試験片板厚の影響を受けているのは、試験条件が荷重一定のためであると考えられる。つまり、クリープ変形に伴う断面

積減少の割合は板厚によらないが、破断に至る絶対厚みに達するまでの時間が厚い分だけよけいにかかると解釈出来る。

3.3.3　クリープの活性化エネルギー

純白金のクリープの活性化エネルギーは、第3.2.1項で述べたように、Dushman[17]による測定が、最初で最後のようである。今回種々の条件で多数の試験を行ったので、改めてその値を計算してみる。

Figure 3.20はFig. 3.15で温度別になっている定常クリープ速度を、結晶粒径別に書き換えたものである。白金の場合、第3.3.2項で示した通り明確な定常クリープ速度の結晶粒径依存性が観察された。このため、活性化エネルギーの算出に当たっては、この点を考慮し、同じ初期結晶粒径を持つ試験片に対して算出すべきである。

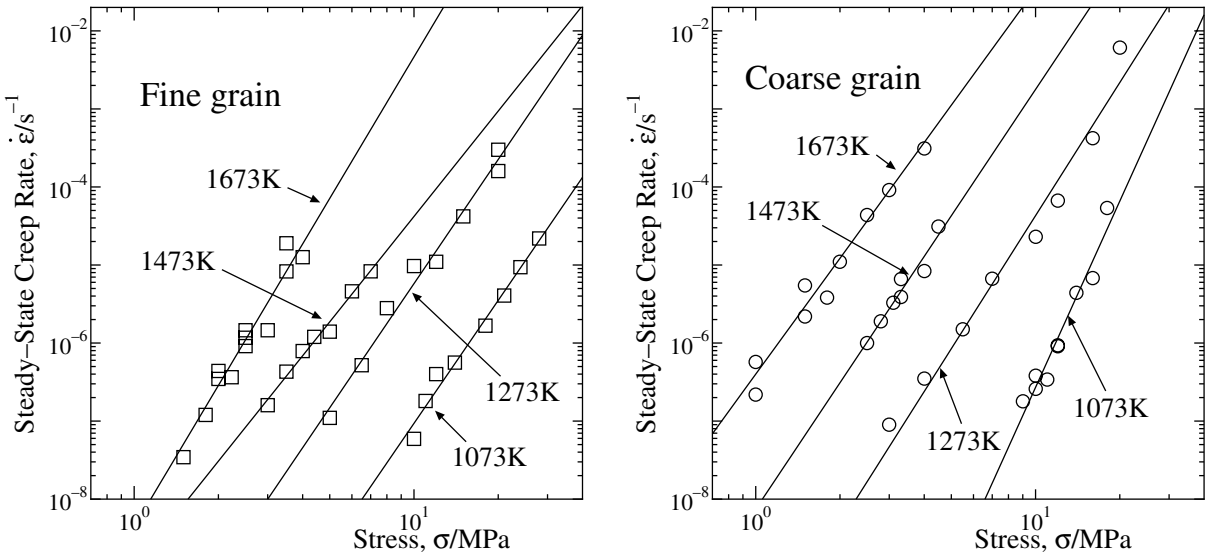


Figure 3.20: Steady-state creep rate at various temperatures.

Figure 3.15に示した通り、白金の定常クリープ速度の応力指数nは粗大粒の1073Kを除いてほぼ5であり、ベキ乗クリープ則が成り立っている。従って以下の形で、クリープの活性化エネルギーを求める事が出来る。

現象論的に定常クリープ速度$\dot{\varepsilon}$は（3.1）式に示した通りである。（3.1）式の等号右辺の各項のうち、弾性定数の温度依存性をFig. 3.21に示す。このグラフから、Gの値をそれぞれの試験温度に対して求める事が出来る。Figure 3.20は同じ結晶粒径に対してプロットしており、dの項は一定である。また、バーガースベクトルbの温度依存性は、熱膨張の程度（10^{-6}/K）であるから非常に小さく、200Kの温度差に対しては無視できる。応力σが同じ場合、以上の事から定数項をまとめてBとすると、（3.1）式は（3.6）式に書換られる。

$$\dot{\varepsilon} = B \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \tag{3.6}$$

両辺の対数を取って、

$$\log \dot{\varepsilon} = \log B - \frac{Q}{kT} \tag{3.7}$$

同一応力における温度 T_1 での定常クリープ速度が $\dot{\varepsilon}_1$、別の温度 T_2 に対して $\dot{\varepsilon}_2$ とすると、

$$\log \dot{\varepsilon}_1 = \log B - \frac{Q}{kT_1} \tag{3.8}$$

$$\log \dot{\varepsilon}_2 = \log B - \frac{Q}{kT_2} \tag{3.9}$$

であるから、(3.8) 式から (3.9) 式を差し引いて、クリープの活性化エネルギー Q を以下のように求める事が出来る。

$$Q = -\frac{k(\log \dot{\varepsilon}_1 - \log \dot{\varepsilon}_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \tag{3.10}$$

Table 3.2: Activation energy of the steady-state creep rate of pure Platinum.

Grain	Stress	T_1 (K)	$\dot{\varepsilon}_1$	T_2 (K)	$\dot{\varepsilon}_2$	Q ($\times 10^5$J/mol)
Coarse	10MPa	1073	2.9×10^{-7}	1273	5.9×10^{-5}	3.02
	5MPa	1273	7.3×10^{-7}	1473	4.0×10^{-5}	3.12
	3MPa	1473	2.7×10^{-6}	1673	1.0×10^{-4}	3.70
Fine	20MPa	1073	3.3×10^{-6}	1273	2.2×10^{-4}	2.38
	10MPa	1073	9.0×10^{-8}	1273	5.4×10^{-6}	2.32
	5MPa	1273	1.3×10^{-7}	1473	1.9×10^{-6}	2.09
	3MPa	1473	1.9×10^{-7}	1673	3.2×10^{-6}	2.89

異なる温度での実測点が得られている3MPa、5MPa、10MPa、20MPaの応力レベルについて計算を行った結果をTable 3.2にまとめる。ただし粗粒における1073Kの結果は、高応力側が明らかにベキ乗クリープ則からはずれているため、20MPaの値は省いた。細粒での1073K、1273Kから求めた結果はDushmanらの実験条件に近く、彼らが求めた2.3×10^5J/molとほぼ等しい。一方、全ての値を単純平均すると2.8×10^5J/molとなる。この値はDushmanらの値より大きく、白金の自己拡散の活性化エネルギー2.8×10^5J/mol[18]と等しい。

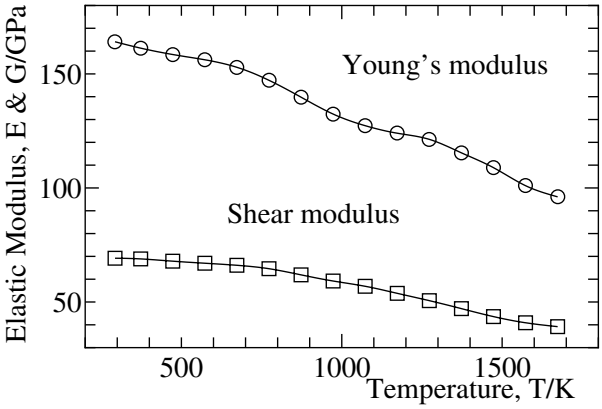


Figure 3.21: The temperature dependence of elastic moduli.

結晶粒径による差異も見られるが、値のばらつきは大きい。定常クリープ速度の活性化エネルギーを求める事は、本研究の目的の1つではあるが、本来別の目的で行った実験結果から算出しており、値のばらつきに対してはこれ以上議論しない。

3.4 考察

純白金を用いて種々の条件でクリープ試験を行った。その結果、他の金属材料を対象にして研究されている事柄と類似し、金属材料一般のクリープ現象と共通しているところは、以下の点である。

1. 今回試験を行った温度、応力範囲ではごく一部を除いて、定常クリープ速度の応力指数 n は5であった。これは、今回の実験条件が全て、転位定常クリープの領域であり、転位の上昇運動が定常クリープ速度を律速しているものと考えられる。
2. クリープによる破壊様式は、低温での細粒の場合はボイドの合体による粒界破断であった。これは他の材料での破壊様式と類似している[36,37]。

また、今回の実験で白金に対して新しく発見された事は以下の点である。

1. クリープ曲線上で急激な伸び（Strain-burst）が観察された。
2. クリープによる破壊様式は、高温側での粗大粒の場合は粒内でのくびれであった。これは、動的再結晶が起こって微細化する場合が多いとされる他の材料とは異なる[36,37]。

他の金属材料も含めて従来の研究で観察されておらず、定説を覆す実験結果は以下の点である。

1. 定常クリープ速度の強い結晶粒径依存性が観察された。

白金について新しく発見された現象、並びに他の金属材料を含めて全く新しく発見された現象について、以下詳細に考察を行う。

3.4.1　ストレインバースト

ストレインバースト　今回新しく発見された現象の1つとして、クリープ試験中の再結晶とそれに伴うクリープ曲線上の急激な歪速度の増加（ストレインバースト）がある。白金においてこのような現象は、過去に報告されていない。

しかしながら類似のストレインバーストは、ニッケル[39,40]および鉛[41]ですでに報告されている。これらは何れもクリープ変形中に起こる、動的再結晶に起因する現象と解釈されている。この動的再結晶は、一般に積層欠陥エネルギーが中程度以下の材料でしばしば観察される現象である。

一般に金属材料が高温で応力を受けて塑性変形した場合、その歪を取り去ろうとする復旧過程が働く。この復旧過程には2通りあり1つは動的回復、もう一つは動的再結晶と呼ばれる現象である。これらはいずれも変形温度が高いため、転位や空孔が熱活性化過程の助けを借りて移動する事による現象と理解されている。高温での復旧過程として、回復或いは再結晶どちらが優先される場合が多いかは、従来積層欠陥エネルギーの大小で議論されてきた。

すなわち積層欠陥エネルギー（stacking fault energy）が大きいアルミニウム等の場合は、変形に伴って導入された転位は部分転位に分解しにくい。このため転位は空孔の助けを借りて、比較的容易に上昇運動を行う事が出来る。すなわち転位の上昇による歪の開放がひんぱんに起こり、回復現象が観察される場合が多い。

一方銅-ニッケル合金等積層欠陥エネルギーが小さい場合は、歪により導入された転位は容易に部分転位に分解する。このため上昇運動が起こりにくくなり歪は結晶内部に蓄積される。歪がある量たまると蓄積された歪エネルギーを駆動力として再結晶して、一気に歪を開放する現象（軟化）が観察される。この現象を一般的に動的再結晶と呼んでいる。

しかしながら一方で積層欠陥エネルギーの大小とは別に、f.c.c. 金属における動的再結晶は、ニッケル[39,40]、鉛[41]、アルミニウム[42]などの積層欠陥エネルギーの高い金属においても観察されており、現在では積層欠陥エネルギーの大小にかかわらず、多くのf.c.c. 金属で起こるとの認識が生まれつつある。これらの金属におけるストレインバーストは、動的再結晶に伴う組織軟化に起因するとされている。特にG.J. Richardson、G.M. Sellars and W.J. McG. Tegart[39]らが行ったニッケルの結果並びに、R.C. Gifkins[41]が行った鉛の結果は、本実験と同様に定荷重の引張クリープ試験であり、観察されたクリープ曲線の形状（ストレインバースト）は酷似している。また、試験温度が一定の場合、ストレインバーストが、ある特定の応力範囲で顕著に観察される事実も同じである。これらの論文に記載されたクリープ曲線と今回得られたFig. 3.2を見比べると、一見同様の動的再結晶のように見える。

しかしながら、白金と他の金属では組織が全く異なる。ニッケル、鉛、アルミニウムの場合、再結晶後の組織は細かいのに対して、白金の場合はゲージ部分が1つの単結晶と呼べる程粗大化している。動的再結晶前後の結晶粒径観察を詳細に行った例として、大橋、遠藤、酒井[43]の研究がある。この場合、変形量が大きくなると再結晶後の結晶粒径は初期結晶粒径に依存せず、一定の値に集束している。さらにこの場合、最終的な結晶粒は細かい。少なくとも白金のように、単結晶に近くなるまでの粗大化は起こっていない。このよ

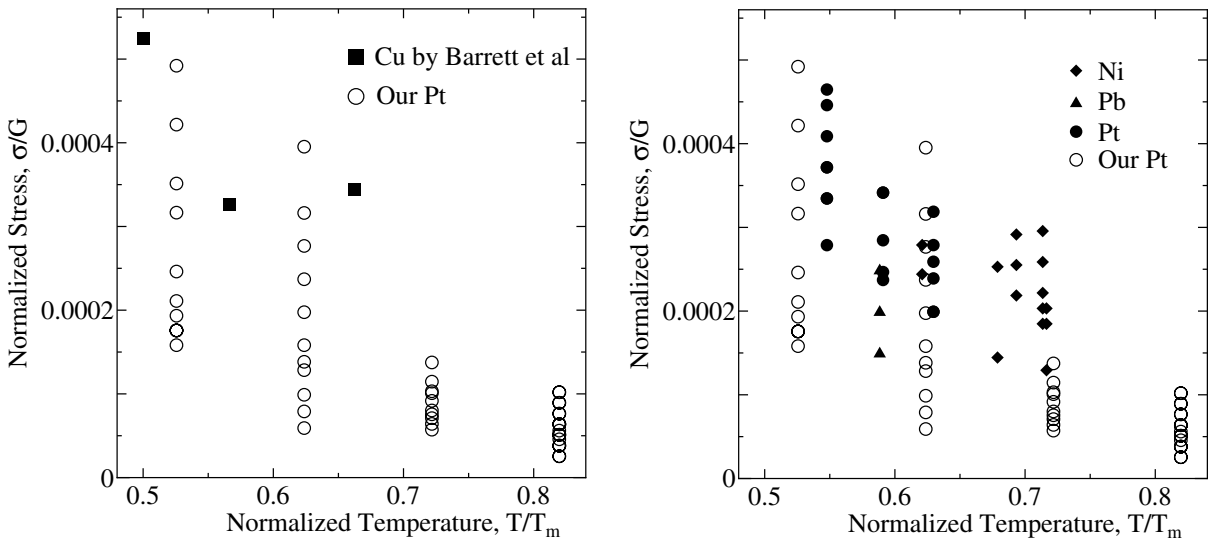
うな点でも白金で観察されたストレインバーストが、起源を同じくする（動的再結晶に伴う組織軟化）とは考えにくい。静的な組織観察結果を考えあわせると、試験片ゲージ部全体が単結晶に近い状態まで粗大化した事に起因する現象と考えられる。

ストレインバーストが起こる条件をまとめてみると、以下のようになる。

ストレインバーストが出現したのは、今回実験を行った範囲では UPP-4, 5 のロットのみである。出現温度は UPP-4 の場合 1673K、UPP-5 では 1773K であった。これら 2 つのロットは、精製、溶解ロットは同じで途中の加工工程のみが異なる。不純物成分や濃度は Table 2.3 に示したとおりほとんど同じ事から、加工履歴の差によって出現する条件が微妙に変わるものと考えられる。

発行分光分析で全てのロットを（Table 2.3)、誘導結合プラズマ分析（Fig. 2.6）でストレインバーストが観察された UPP-4 とそうでない UPP-6 を比較した。この結果ではストレインバーストは、若干不純物の多い場合に出現しやすいと考えられる。しかしながら、工業用純度の白金ほどに多くなってしまうと、出現しない。ニッケルおよび鉛の実験では、本研究と同様に工業用純度の材料と高純度の材料を比較し、高純度材で顕著に出現する事を示している。白金では厳密な意味での動的再結晶とは異なる現象と考えられるが、出現する条件はよく似ている。すなわち、ある程度高い純度の素材でのみ観察される現象であり、高すぎても低すぎても出現しない。

3.4.2 定常クリープ速度の結晶粒径依存性



(a) Comparing ours and Barrett's (b) Comparing ours and others

Figure 3.22: Creep test condition in this investigation and other conditions reported previously.

結晶粒径依存性　今回の実験におけるもう一つの大きな発見は、定常クリープ速度が強い結晶粒径依存性を持つ事を見い出した点である。

では、何故新しくこの事実を発見する事が出来たかをまず考えてみる。Figure 3.22（a）は、今回白金に対して行った試験条件○と、Barrett らが銅に対して行った試験条件■をプロットしたものである。異なる材料に対する試験条件を比較するため、試験温度は融点で、負荷応力は剛性率でそれぞれ規格化してある。第 3.2.2 項でも触れたが、Barrett らは**結晶粒径依存性**を調べるために、試験片の結晶粒径のみならずその作製条件も大幅に変えている。しかしながら温度並びに応力の条件は僅かに 3 つの条件でしか行っていない。同じく Fig. 3.22（b）は、ニッケル [39]、鉛 [41] において、クリープ中の再結晶に伴うストレインバーストが報告された研究での全ての実験条件を同様にプロットしたものである。白金の結果は Dushman[17] らのものである。

Figure 3.22 を見て明かなように、1 つの理由として Barrett らの試験条件が狭い範囲でしか行われなかった事が上げられる。白金が使用される条件は、Fig. 3.22（b）で比較している他の材料と比べると、高温、低応力側である。従って実験初期、筆者は実際の使用条件に近い所（高温、低応力側）でしか実験を行ってはいなかった。先ずこの条件で結晶粒径依存性を見いだした。Barrett らが行った実験条件とは大きく異なり、実験条件の異なる点が発見の原因と考え、この結晶粒径依存性が観察されなくなることを期待しながら、順次実験条件を低温、高応力側へ移動させて行った。しかしながらこの結晶粒径依存性は実験を行った全ての範囲で見いだされており、白金では一般的な現象と判断出来る。

変形モデル　本研究で定常クリープ速度の結晶粒径依存性が観察されたのは、転位の上昇運動が変形速度を支配するとされている領域である。可動転位を固着している転位が上昇運動するためには、空孔が供給されなければならない。ここでは、上昇運動に必要な空孔がどのように結晶粒径依存性に影響を与えるか、との立場から定常クリープ速度が結晶粒径に依存し、**正の粒径依存性**を示すかのモデルを提案する。

多結晶体の変形に関するモデルはいくつか提案されているが [44]、ここでは全体の歪速度 $\dot{\varepsilon}$ を粒界近傍の歪速度 $\dot{\varepsilon}_{gb}$ と粒内の歪速度 $\dot{\varepsilon}_c$ の和の形で表し、格子欠陥濃度から結晶粒径依存性を考えてみる。この場合、全体の歪速度 $\dot{\varepsilon}$ は（3.11）式で表される。

$$\dot{\varepsilon} = \beta\dot{\varepsilon}_{gb} + \dot{\varepsilon}_c \tag{3.11}$$

ここで β は今回のモデルにおける定数である。次に粒内の歪速度を、格子欠陥[11]濃度に依存する項 $\dot{\varepsilon}_{defect}$ とそれ以外の項 $\dot{\varepsilon}_0$ の和として（3.12）式で表す。ここで γ は同じく定数である。

$$\dot{\varepsilon}_c = \gamma\dot{\varepsilon}_0 + \dot{\varepsilon}_{defect} \tag{3.12}$$

格子欠陥の寄与による歪速度 $\dot{\varepsilon}_{defect}$ は、点欠陥濃度 C_v や転位密度 C_{disl} あるいはこれらの複合作用による項の和に比例すると考えられるので（3.13）式で表される。

$$\dot{\varepsilon}_{defect} \propto C_v + C_{disl} + C_vC_d + \ldots \tag{3.13}$$

[11] 点欠陥や転位。

ところで原子空孔濃度 C_v はその消失先（$sink$）、すなわち結晶粒界が多いほど少なくなると考えられるので、結晶粒径を d とすると（3.14）式が成り立つ。

$$C_v \propto \frac{1}{sink} \propto d \tag{3.14}$$

このように、結晶粒径の増大によって空孔の $sink$ である結晶粒界へ空孔は到達せず、f.c.c. 一般のすべり面である（111）面上に集合し、微小な二次元空孔集合体を形成すると仮定する。そのような仮定を行い、さらに歪み速度がf.c.c.（111）面上の原子空孔集合体（Vacancy cluster）濃度に律速されたすべりに支配されているとすれば、結晶粒径の大きな方が歪速度は大きくなる。

この事から、白金では点欠陥濃度に依存した**正の粒径依存性**を示すと考えることができる。49 ページ第 4.2.1 節に示すように、白金-ロジウム合金の結晶粒径依存性の実験を行ったが、粒径依存性は認められなかった。この場合、溶質原子（ロジウム）による原子空孔の捕捉などが起こりうる。このためその集合体生成の抑制が起こり、粒径依存性が見られないのは当然であろう。

3.5　結論

純白金に種々の条件でクリープ試験を行った結果、以下の点が明らかとなった。

1. **ストレインバースト**
   純白金ではあるの条件下で、クリープ変形中に急速に歪み速度が増大する現象（ストレインバースト）が観察される。この現象は、結晶の粗大化と密接に関連している事が明らかとなった。この Burst が出現する条件は微妙な不純物組成、加工履歴、温度、応力により異なる。
   広い意味では動的再結晶の範疇には入るが、クリープ変形中の歪みの蓄積を必ずしも必要としない（駆動力ではない）、静的な再結晶と初期負荷応力による歪に起因する、厳密な意味での動的再結晶とは、異なる現象である。
2. **定常クリープ速度の強い結晶粒径依存性**
   従来、**結晶粒の大きな領域では、定常クリープ速度の結晶粒径依存性は無い**とされてきたが、それに反する強い結晶粒径依存性が観察された。この現象は、広い温度範囲、応力範囲で観察されており白金では一般的な現象と理解される。
3. **クリープの活性化エネルギー**
   1944 年 Dushman[17] らの測定以来、改めて純白金のクリープにおける活性化エネルギーを計算しなおした。結果は、平均すると 2.8×10^5 J/mol で Dushman らの結果よりも若干大きく、白金の自己拡散の活性化エネルギーと等しい。

第4章　白金ロジウム合金の高温クリープ

4.1　従来の研究

従来の研究　金属材料の強化法の1つとして、固溶体合金を作る方法が一般に用いられている。白金についても、同様の手法が用いられている。しかしながらガラス溶解では、使用環境が大気中で1273Kを越えるという過酷なものである。このため、この温度域で酸化する金属元素を添加した場合、添加元素の選択的な酸化が起こり、実質的には使用出来ない。現在実際に使われているのは、白金-ロジウム合金のみである[1]。本論文冒頭のFig. 1.1（1ページ）に示したブッシングも、白金ロジウム合金が使用されている。

白金-ロジウム合金の高温クリープ特性に関する研究としては、1957年F.C. Child(24)によるものがある。この中でChildは自ら測定した結果だけでなく、過去に行われた結果(45,46)もいくつか紹介している。その他にはA.S. Darlingなどの結果(47,48)がある。しかしながらこれらの研究は、第3.2.1節でも触れたように、試験装置の制約からか実用上必要な破断時間と破断伸びのみに注目しており、破断に至る経過については、全く論じられていない。

1963年になり、英国*Johnson Matthey*社のA.A. Bourne and A.S. Darling(49)が新しいクリープ試験用の炉を作製し、1773Kまでの試験を行っている。この研究では破断時間のみならず代表的なクリープ曲線を示し、初期並びに定常クリープ領域の現れるのは低応力側のみで、1473Kでは3.5MPaが、1773Kでは1.75MPaが[2]がその境界であるとした。さらに破断した試験片の断面組織を観察し、破壊様式の違いについてもその温度依存性を整理している。すなわち低温側（1473K）では、伸びが少ないボイドの合体による結晶粒界破壊が、高温側（1773K）ではネッキングによる延性破壊が起こっている事を、試験片の断面組織を示しながら説明している。この結果は、それ以前に行われた研究に比べると、試験温度や応力範囲が広く、また結果の解析等において詳細に記述されており、現在でも十分参考となる結果である。唯一物足りない点を指摘するとすれば、変形機構に対する解析がなされていない事と筆者は考える。また他の研究においては(50)、最小クリープ速度の応力依存性のデータも発表されているが変形機構までは、言及されていない。

その後の研究としては、貴金属メーカー各社が技術資料として、実用的な観点から応力と破断時間の関係を測定した例はいくつかあるが(51)、クリープ曲線を観測し、変形機構を論じた報告は筆者の知るかぎり無い。

---

[1] ガラス溶解以外の用途で、使用温度が少し低い場合や多少の酸化が問題にならない用途では、白金-イリジウム、白金-ニッケル合金などが、また装飾品用として白金-パラジウム等の合金も使われている。

[2] 原文では1200 ℃では500£/inch^{2}が、1500 ℃では250£/inch^{2}となっている。

従来の研究の問題点　Bourne らの報告で、白金-10%ロジウム合金の高温変形挙動はかなりの部分が解明されたと考えるが、現象論的な解明に留まっており、変形を律速している機構の解明など、残された研究の余地もある。特に以下の 3 点については、疑わしかったり、全く議論されていない事柄である。

1. 1473K では 3.5MPa 以下で、1773K では 1.75MPa 以下でしか定常クリープが出現しないとしているが、これは本当か？
2. 結晶粒界破壊の原因は不純物元素であるとしているが、これは正しいか？
3. 白金-ロジウム合金の変形機構は何か？

本章での研究目的　本研究では、白金-10%、20%ロジウム合金に対してクリープ試験を行い、Bourne らが得た結果と比較しながら、その変形機構について考察を深める。また、純白金で観察されたストレインバーストや定常クリープ速度の結晶粒径依存性について、白金を固溶体強化した材料との観点からもクリープ試験の結果を検討する。

4.2　実験結果

試験片　試験片の作製手順は Fig. 2.1（5 ページ）に示した通りである。試験片の厚みは、結晶粒径依存性を調べた場合を除き、1mm である。最終板厚で金型により打ち抜き Fig. 2.3（7 ページ）に示す大きさの試験片を得ている。クリープ試験前の熱処理も、第 4.2.1 項に示した場合を除き、全てクリープ試験温度と同一温度で 1 時間熱処理後、応力を負荷した。

白金-ロジウム合金については複数のロットについて試験を行っている。しかしながらこれらの再結晶特性、クリープ特性は、固溶体効果が強いためかロットの違いによる差異は認められなかった。従って、本論文ではロットの違いを問題にせず、合金組成のみを表示する。

4.2.1　白金-10%ロジウム合金のクリープ

断面組織　白金-10%ロジウム合金の、クリープ試験前後の代表的な断面組織を Fig. 4.1 に示す。高純度白金の場合と異なり、クリープ試験前の再結晶粒の大きさは熱処理温度に依存しており、温度が高いほど再結晶粒は大きい。熱処理後の結晶粒は等方的で、異方性は無い。試験後の断面を見ると、低温側ではボイドの合体による応力軸に垂直な部分での粒界破壊、高温の 1673K ではネッキングによる粒内破壊の傾向が認められる。また 1673K では、結晶粒の粗大化も起こっているが、それ以下の温度では初期粒径とほとんど変わっていない。

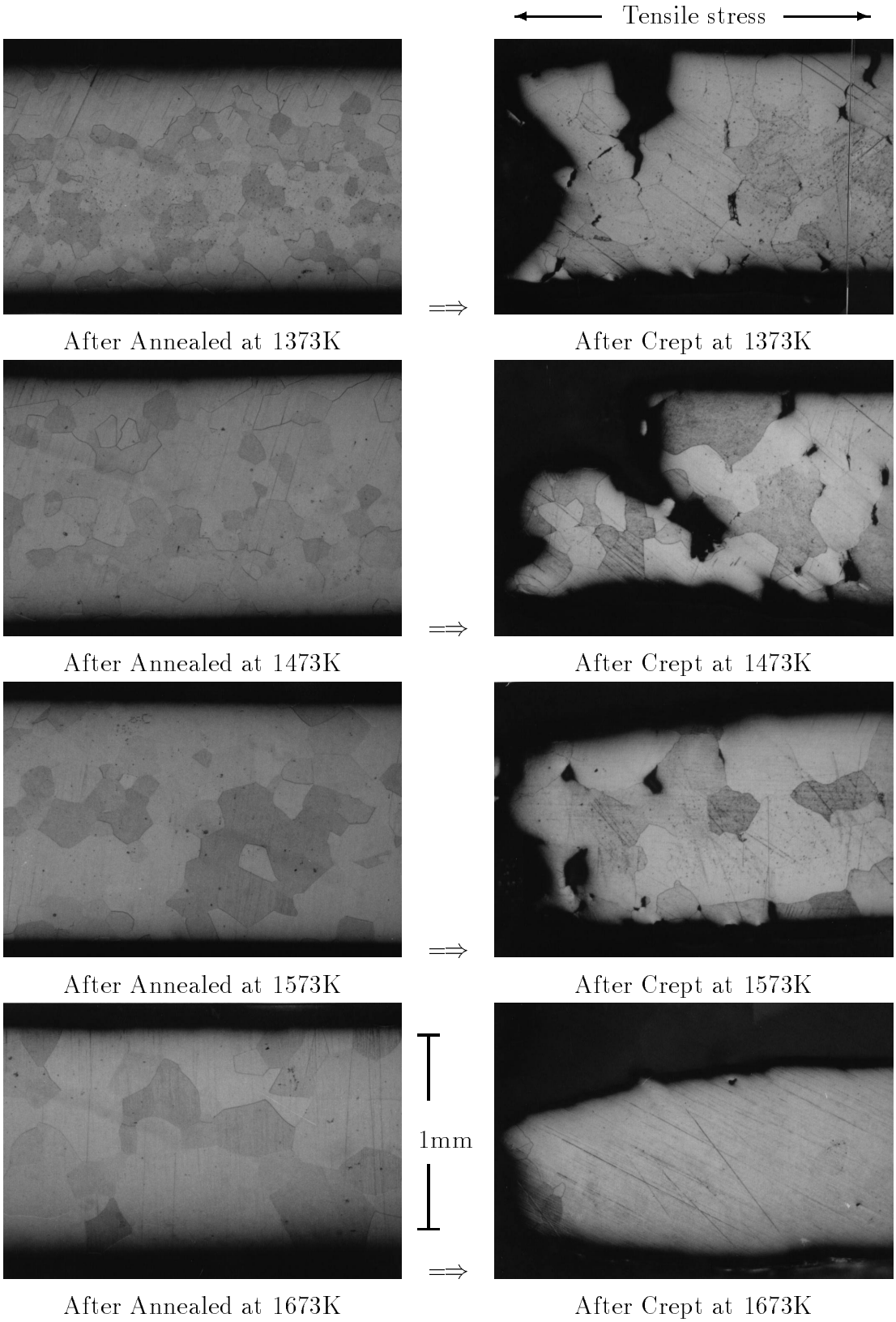
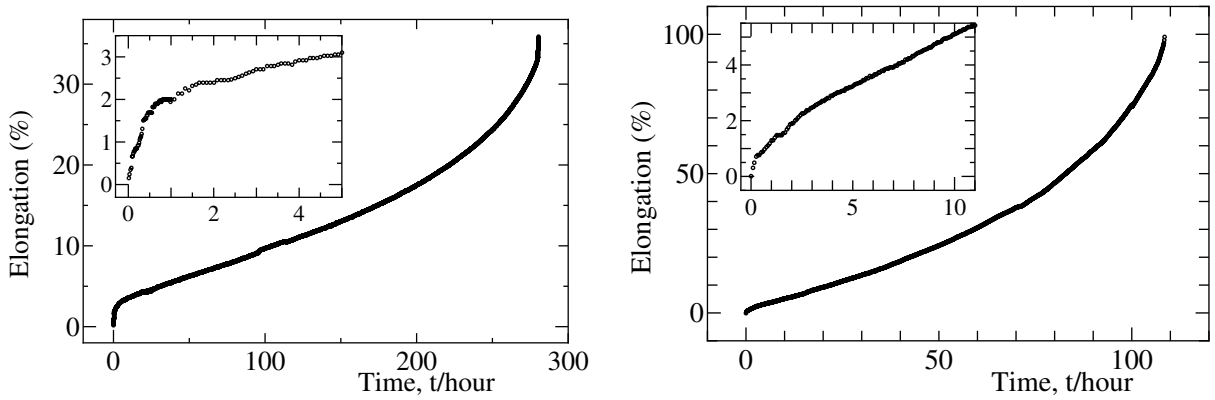


Figure 4.1: Microstructures of Platinum-10%Rhodium alloy before and after the creep test.



(a) 1473K 7MP　　(b) 1673K 5MPa

Figure 4.2: Creep curve examples of Platinum-10%Rhodium alloy.

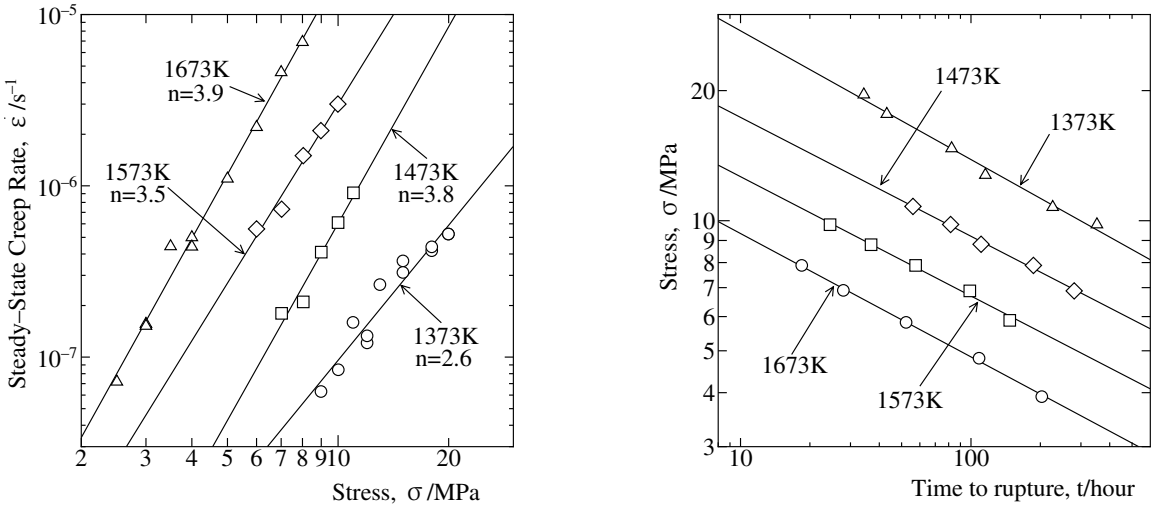


Figure 4.3: Steady-state creep rate and creep rupture time of Platinum-10%Rhodium alloy.

クリープ曲線　白金-10%ロジウム合金のクリープ曲線の例を Figure 4.2 に示す。(a) は 1473K、7MPa で行ったクリープ曲線である。典型的な 3 ステージ、すなわち初期、定常、加速、を持つクリープ曲線が得られている。一方 (b) は高温 (1673K) の例である。全体を見ると Fig. 2.4 (8 ページ) と同様に、初期及び定常域が殆ど無く、加速クリープ域が大半を示すように見える。しかしながら、内挿図に示した通りクリープ開始直後を拡大すると、初期並びに定常クリープ域の後、加速クリープ域が出現している事が分かる。すなわち、クリープ変形に伴う加工硬化、並びにその結果として生じる定常クリープは、歪量

の小さな所でのみ観察されている。なお、例示したクリープ曲線を得た実験温度、応力はBourneらの報告に従えば、何れも初期並びに定常クリープが観察されないとしている条件である。

種々の温度、応力に対して行った実験から得た白金-10%ロジウム合金の、定常クリープ速度並びに破断時間をFig. 4.3にまとめる。定常クリープ速度の応力指数は、全ての条件でおおよそ3程度で、溶質原子（ロジウム）を引きずった転位のすべり運動が変形を支配しているものと考ええられる。

定常クリープ速度の結晶粒径依存性

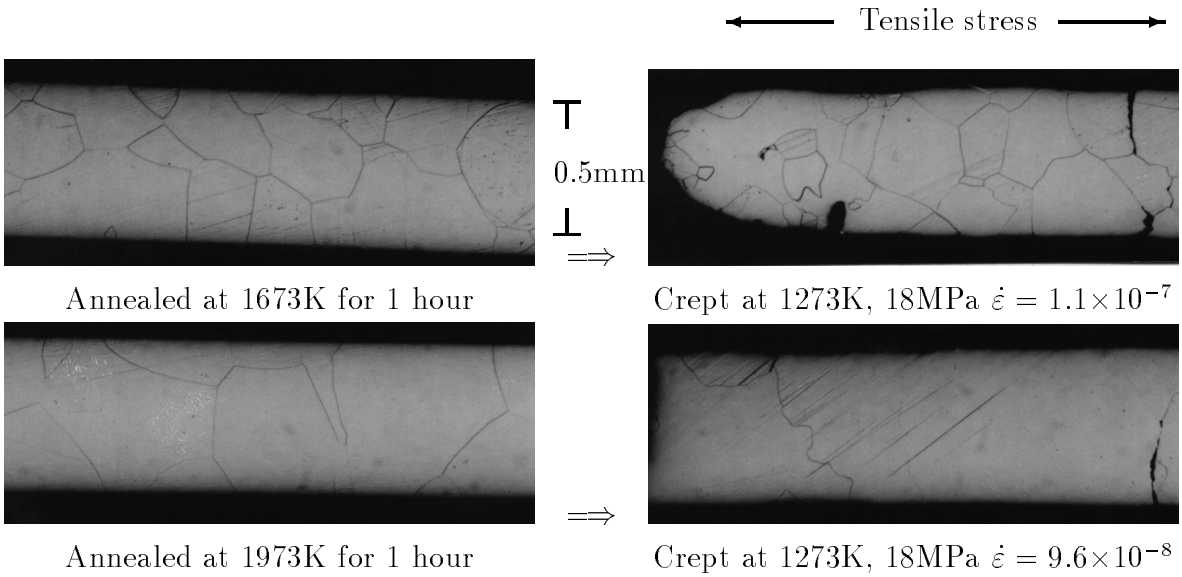


Figure 4.4: Microstructures of different grain size specimen of Platinum-10%Rhodium alloy before and after the creep test.

Table 4.1: Initial grain-size of the Platinum-10%Rhodium specimens.

Specimen	Annealing temperature	Grain size (mm)	Symbol 1mm	Symbol 0.5mm
Pt-10%Rh	1473K	0.2	○	-
	1673K	0.35	△	▽
	1973K	0.6	□	◇

第3.3.2項（30ページ）で述べた純白金についての結果では、その定常クリープ速度が強い結晶粒度依存性を示す事を説明した。また、この現象を説明するためのモデルも提案している。このモデルを直接検証するには、内部組織観察は必要不可欠である。しかしながら、白金は高い耐食性を持つため、1mm厚のクリープ試験片に歪を与えず、直接透過電子顕微鏡で観察する事は現時点では困難であり、転位下部組織等の詳細は今後の研究に期待しなければならない。

直接的な検証ではないが、白金-10%ロジウム合金を、白金にロジウムが添加された固溶体強化材との視点から、その定常クリープ速度の結晶粒径依存性を調べた結果をFig. 4.5に示す。個々の印はTable 4.1に記載した条件を持つものである。

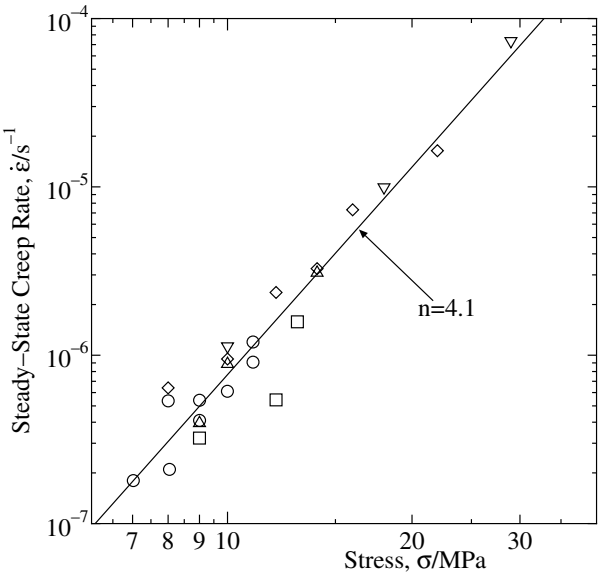


Figure 4.5: Steady-state creep rate of Platinum-10%Rhodium alloy with various grain size and thickness.

試験片板厚と熱処理条件を変え、広い応力レベルで実験を行ったが、結晶粒径依存性、並びに板厚による差異は認められない。すなわち、応力指数は4.1と固溶体合金としては若干大きいが、固溶原子（ロジウム）を引きずった転位のすべり運動のみが、クリープ変形を律速していると考えられる。

温度が低くなると、低い伸びでの結晶粒界破壊も認められる。しかしながら、この場合でも結晶粒径依存性は認められない。Figure 4.4に組織を示した試験片のクリープ曲線をFig. 4.6に示す。1973Kで熱処理した0.5mmの薄い試験片では、初期結晶粒径と板厚がほぼ等しく伸びは少ない結晶粒界での破断である。1673K熱処理品は、若干ノイズが大きいが、両者は綺麗に重なっており、何れも3ステージを持つクリープ曲線で、両者に定常クリープ速度の差異は無い。この場合、破断時間と破断伸びは異なっている。これは、結晶粒が板厚と等しい程度まで大きい場合、結晶粒界へのボイドの集積が同程度であっても、破壊の経路を形成しやすいためと考えられる。

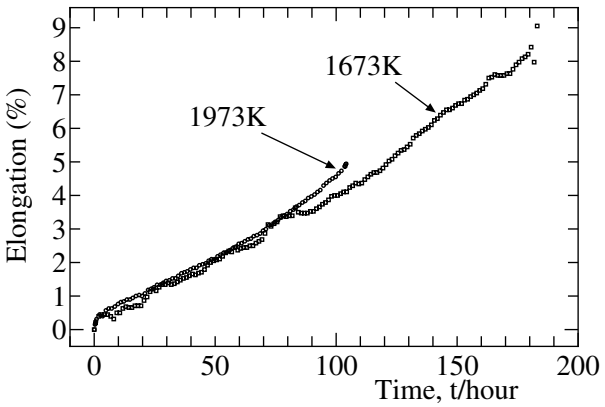


Figure 4.6: Creep curve examples of Platinum-10%Rhodium alloy at 1273K.

4.2.2 白金-20%ロジウム合金のクリープ

断面組織 白金-20%ロジウム合金のクリープ試験前後の組織をFig. 4.9に示す。白金-10%ロジウム合金と同様に初期結晶粒径は熱処理温度に依存しており、熱処理温度が高い程初期結晶粒は大きい。クリープ試験後の組織も白金-10%ロジウム合金と類似しており、全て結晶粒界におけるボイドの合体により、破壊の経路が形成されている。高温では結晶粒が粗大化する傾向が認められるが、その程度は白金-10%ロジウム合金に比べると少ない。全般的な強度（同一温度、同一応力に対する定常クリープ速度や破断時間）は向上しているが、変形機構や破壊機構は白金-10%ロジウム合金と同じである。

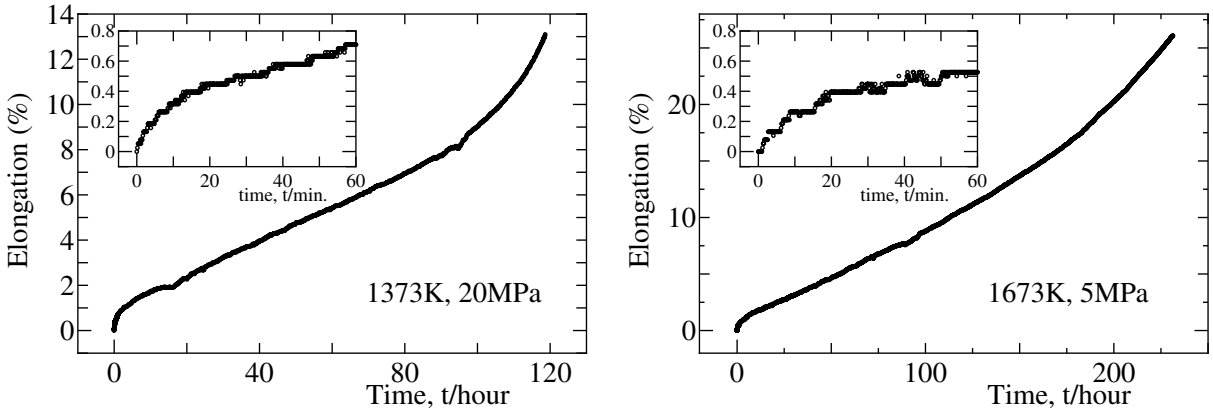


Figure 4.7: Creep curve examples of Platinum-20%Rhodium alloy.

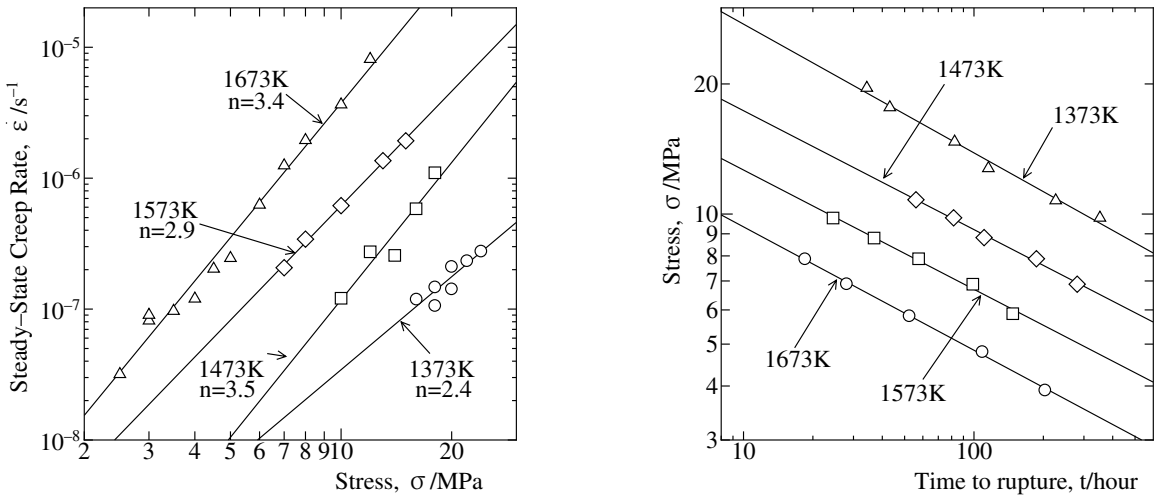


Figure 4.8: Steady-state creep rate and creep rupture time of Platinum-20%Rhodium alloy.

クリープ曲線　代表的なクリープ曲線例を Fig. 4.7 に示す。何れも、初期、定常、加速の 3 つのステージを持つ、典型的なクリープ曲線である。試験条件により定常クリープ域出現までの時間が異なるが、これは純白金や白金-10%ロジウム合金と同様である。

Figure 4.8 に種々の温度、応力で行った定常クリープ速度と破断時間の結果をまとめる。定常クリープ速度の応力指数 n は何れも 3 前後で、白金-10%ロジウム合金と同様に溶質原子（ロジウム）を引きずった転位のすべり運動がクリープ変形を支配しているものと考えられる。

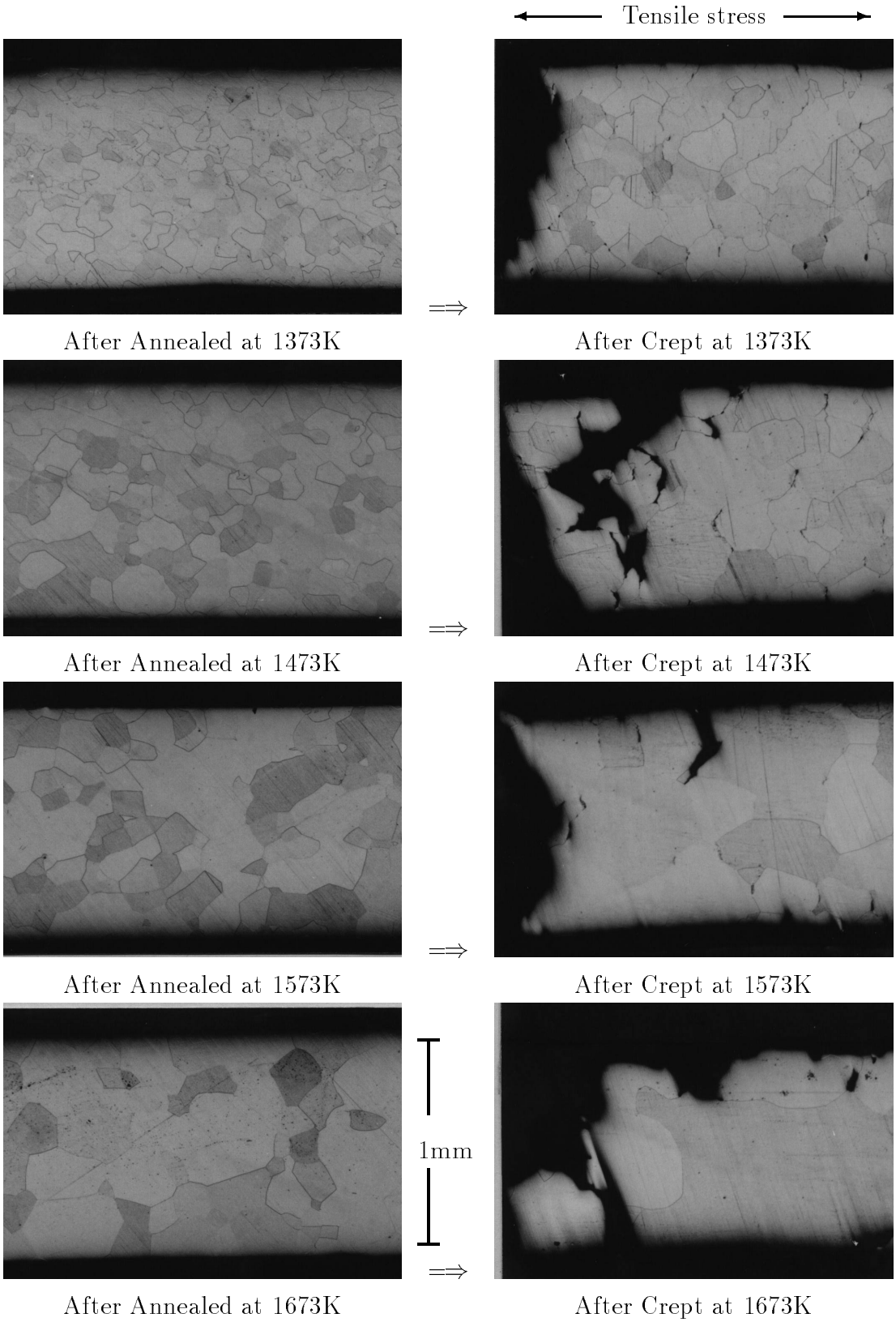


Figure 4.9: Microstructures of Platinum-20%Rhodium alloy before and after the creep test.

4.3　考察

白金-10%、20%ロジウム合金について種々の条件でクリープ試験を行った。得られた結果を基に、今回行った純白金、並びに過去に行われた白金-ロジウム合金の結果と比較しながら考察を行う。

変形機構　白金-10%、20%ロジウム合金とも定常クリープ速度の応力指数は3前後で、溶質原子（ロジウム）を引きずった転位のすべり運動がクリープ変形を律速しているものと考えられる。これは、他の固溶体合金の例と同じである。

定常クリープの出現　Bourneらはその報告[49]にクリープ曲線を載せている。試験条件が類似の場合、得られるクリープ曲線全体の形状は今回得られたものと類似している。つまりBourneらの試験を筆者が再現した事になる。測定条件として異なる点は、彼らは伸びの測定を目視で、短くとも数時間毎にしか行っていない点である。特に応力負荷直後は、短時間に大きな変化が起こるにもかかわらず、測定時間間隔が長い。試験装置の制約上やむを得ないとは思うが、応力負荷直後の加工硬化によるクリープ速度の減少、その後に出現する定常クリープの領域を見逃してしまったのではないだろうか。或いは実用的な観点からこの領域は不要と判断し、測定を行わなかったのかも知れない。

一方筆者の試験も基本的な方法は同じである。しかしながら、9ページで説明した方法での自動測定を行っており、測定時間の間隔を十分小さく取る事が出来る。すなわち得られるデータ数は、筆者の方が圧倒的に多い。全体のクリープ曲線の形状は類似していても、細かく分析するための情報量ははるかに多く得られている。Bourneらは変形初期を詳細に観察しなかったため[3]、初期並びに定常クリープが観察されないとの結論を得たのではないかと推測される。

従ってBourneらが述べている、1473Kでは3.5MPa以下、1773Kでは1.75MPa以下でないと定常クリープが出現しないとしているのは、今回の精密な測定を行った結果からは、誤りと言わざるを得ないであろう[4]。定常クリープは今回実験を行った全ての条件で観察された。

粒界破壊　Bourneらはその報告の中で、低温側での粒界破壊を不純物元素（harmful impurities）の影響としている。当時のクリープの破壊機構に関する理解がどの程度であったかは定かではないが、応力軸に垂直な粒界での破壊はごく普通の現象と考えられる[36]。今回高純度白金を用いた試験でも、結晶粒が細かい場合は全く同じ形態で破壊している[5]。今回の実験は、白金-ロジウム合金の破壊機構に及ぼす微量不純物元素の影響を調べたものではないが、Bourneらが指摘している不純物の影響とは別に応力軸に垂直な粒界で破壊する機構は知られており、必ずしも不純物の影響とは断言出来ないと考える。

---

[3] 当時試作された試験設備では、出来なかったと言った方が正確で、やむをえないと思う。

[4] 30年以上前の測定結果との比較であり、当時と比べると周辺技術が大幅に向上している。従って**誤り**と言ってしまうのは、少々気がひける。

[5] 例えば22ページのFig. 3.4（b）や33ページのFig. 3.16を参照。

結晶粒径依存性　純白金の定常クリープ速度は、強い正の結晶粒径依存性を持つ事が今回の実験で明らかとなった。白金-10%ロジウム合金でも類似の実験を行ったが、結晶粒径に依存する傾向は全く認められなかった。応力指数から白金-ロジウム合金の場合は、溶質原子（ロジウム）を引きずった転位のすべり運動速度そのものが変形速度を律速しているものと考えられる。純白金とは変形機構が異なり、この場合は定常クリープ速度の結晶粒径依存性は観察されない。

ロジウム濃度依存性　ロジウム濃度が 10%、20%と異なる白金-ロジウム合金について実験を行った結果、定常クリープ速度の応力指数 n は何れも 3 前後で、溶質原子を引きずった転位のすべり運動が変形を支配していると考えられる。

同一温度、同一応力に対する定常クリープ速度は、白金-20%ロジウム合金が白金-10%ロジウム合金よりも小さい。また同様にクリープ破断時間は白金-20%ロジウム合金が長い。

破壊機構も両者に差異は認められず、何れも応力軸に垂直な粒界でのボイドの合体に起因する粒界破壊が主であった。

これらの事は今回実験を行った範囲では、ロジウムはいわゆる**固溶体強化**のみの役割をしているものと考えられる。

4.4 結論

白金-ロジウム合金について種々の条件でクリープ実験を行った結果、次の結論が得られた。

1. 今回試験を行った温度、応力範囲では白金-10%ロジウム並びに白金-20%共に定常クリープ速度の応力指数 n は 3 であった。これは何れも、溶質原子を引きずった転位のすべり運動が変形を支配しているものと考えられる。
2. クリープの破壊様式はほとんどが、ボイドの合体による粒界破壊であった。これは他の金属材料でも多く見られる一般的な破壊と同じである。これは、Bourne らが指摘している不純物の影響を積極的に否定するものではないが、支持するものでもない。
3. クリープ曲線上では、初期、定常、加速の 3 つの領域が全ての実験条件で観察された。これは、高応力側では加速領域しか観察されないとした従来の結果と異なる。
4. 純白金で観察された定常クリープ速度の結晶粒径依存性、並びにストレインバーストは、今回行った実験範囲では白金-ロジウム合金では観察されなかった。

第5章　酸化物添加白金の高温クリープ

5.1　緒言

緒言　金属材料を強化するもう一つの方法として、マトリクス中に細かな異物（第2相）を析出させる手法が、固溶体強化と並んで広く一般に使われている。低温側に急冷すると、過飽和固溶体となる濃度での固溶体合金を作製し、熱処理により第2相をマトリクス中に析出させる、いわゆる析出強化型合金である。この方法は古来より広く使われているが、高温に長時間曝すと析出相（第2相）粒子が粗大化し、その効果が時間の経過と共に低下してくる問題を内在している。

また最近では、メカニカルアロイイングと呼ばれる方法で、析出物ではない Al_2O_3、ZrO_2、Y_2O_3 などの酸化物を分散させる手法も使われている [7-9]。この方法の利点は、マトリクスにとっては完全な異物である酸化物を分散させているため、分散粒子の粗大化が原理的には殆ど起こらず、長期間その効果を持続させる事が出来る点にある。

白金に対する類似の強化方法としては、例えば ZrO_2 を分散させた物 [25,52]、Y_2O_3 を分散させた物 [53] 等が実際に使用されている。

これらの分散強化材の作製手順は、ニッケル基耐熱合金に用いられているメカニカルアロイイングとは異なる手法が使われる。*Johnson Matthey* 社 [25,54] では、白金と金属ジルコニウムを合金化し、その後ジルコニウムを酸化させながら ZrO_2 粒子を分散させている。また *Degussa* 社 [52] では、白金を精製する最後の工程で ZrO_2 を同時に沈澱（共沈）させる手法がもちいられている。これらの方法は何れも**白金が酸化しない**[1]事を利用して効率的に目的の酸化物を分散させている。

本章の目的　現在我々のグループでは、白金にサマリア（Sm_2O_3）を分散させた白金を作製している。本章では、このサマリアを分散させた白金に対して高温クリープ試験を中心に組織観察等を行いながら、実験的な面から以下の点を明らかにする事を目的とする。

1. 他の酸化物分散強化材との類似点、相違点は何か ??
2. それは何故そうなるのか ??

[1] 正確には白金も酸化物となるが、その安定な温度域は極めて狭い範囲であり、1000K 以上に加熱すると金属状態の方が安定である。通常の使用においては、実質的に酸化しないとみなす事が出来る。

5.2　実験結果

試験片　今回の実験では、5ページ Fig. 2.1 に示す工程[10]で、白金中にサマリア（Sm_2O_3）粒子を分散させた材料を試作し、種々の実験を行った。酸化物分散強化材は一般に、熱間押し出し、ゾーンアニーリング等の手法を用いて、アスペクト比[2]の大きな結晶粒を作りだし使用されている。今回は特別な熱処理は施さず、冷間圧延とその後の熱処理によりアスペクト比の大きな試験片を得た。従って、冷間圧延の際はクロス圧延は行わず、一方向圧延のみ行った。このため、高温クリープ強度に対しても非常に異方性の強い試験片が得られた。この差異は第5.2.1節で詳しく示す。なお、この方向を本論文では Fig. 5.1 に示すように L-方向、T-方向と呼んで区別する。最終試験片の形状は、7ページ Fig. 2.3 に示した白金並びに白金-ロジウム合金と同じである。

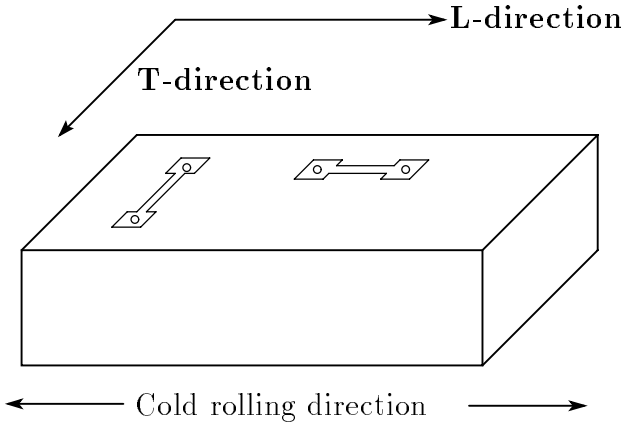


Figure 5.1: L and T directions of the specimen.

5.2.1　サマリア（Sm_2O_3）添加白金の高温クリープ

組織　試験片板厚での組織を Fig. 5.2 に示す。Figure 5.1 に示す L、T-方向は図中に示す通りで、圧延方向に強く伸びたアスペクト比の大きな集合組織が発達していることがわかる。これは他の酸化物分散強化材料と同じである。

[2] 結晶粒の形状が等方的で無く、特定の方向に長い結晶粒の縦横比。

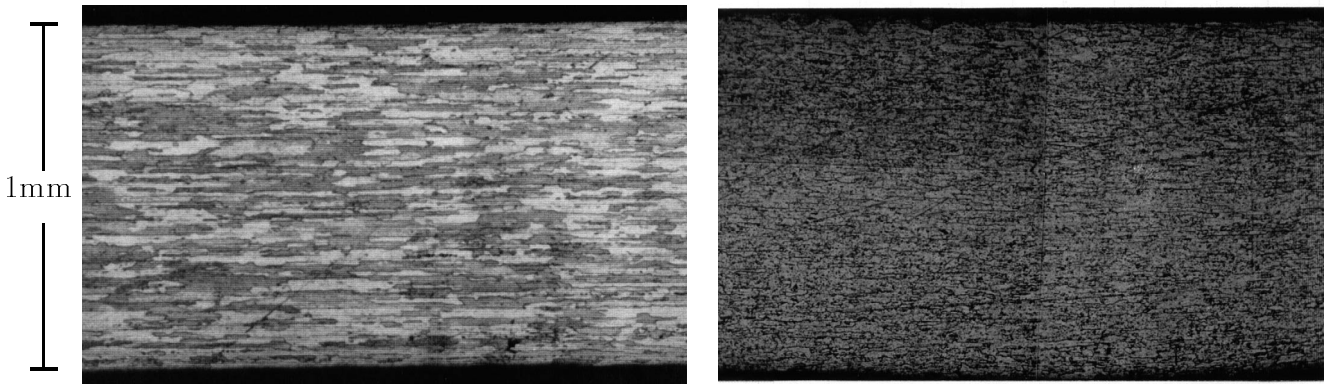


Figure 5.2: Microstructures of L-direction and T-direction of the Sm_2O_3 added Platinum.

Figure 5.3 に、クリープ試験後の組織の一例を示す。この断面は後述する Fig. 5.7 に示したクリープ曲線で破断した試験片のもので、それぞれ L-方向、T-方向に応力を加えた後の断面である。何れも応力軸に垂直な結晶粒界に多くのボイドが出来ている。これらのボイドが合体し破壊の経路を形成している。この破壊の経路は、L 方向の方が T 方向より明らかに少ない。種々の温度および応力で実験を行ったが[3]、破壊様式は、今回実験を行った範囲では全て同じであった。

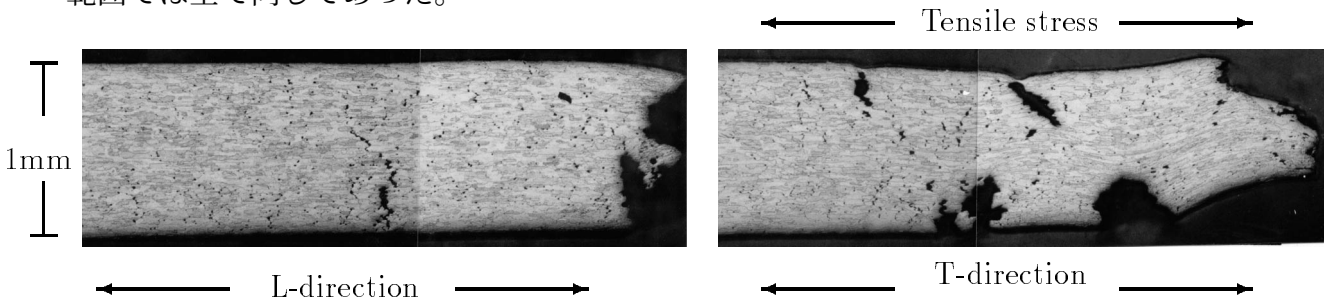


Figure 5.3: Microstructures of the Sm_2O_3 added Platinum after the creep tests.

クリープ曲線　種々の条件で行ったクリープ試験で得られたクリープ曲線の中から、低温側（1373K）と高温側（1773K）の例を Fig. 5.4 に示す。これらは、何れも L 方向に引っ張った結果である。温度や応力によるクリープ曲線の違いは見られず、全て典型的な 3 つのステージを持つクリープ曲線が得られている。特徴は、純白金や白金-ロジウム合金に比べると、破断伸びが極端に少ない点である。これは酸化物分散強化材に一般的な傾向と一致している。

[3] Figure 5.5、5.6 を参照。

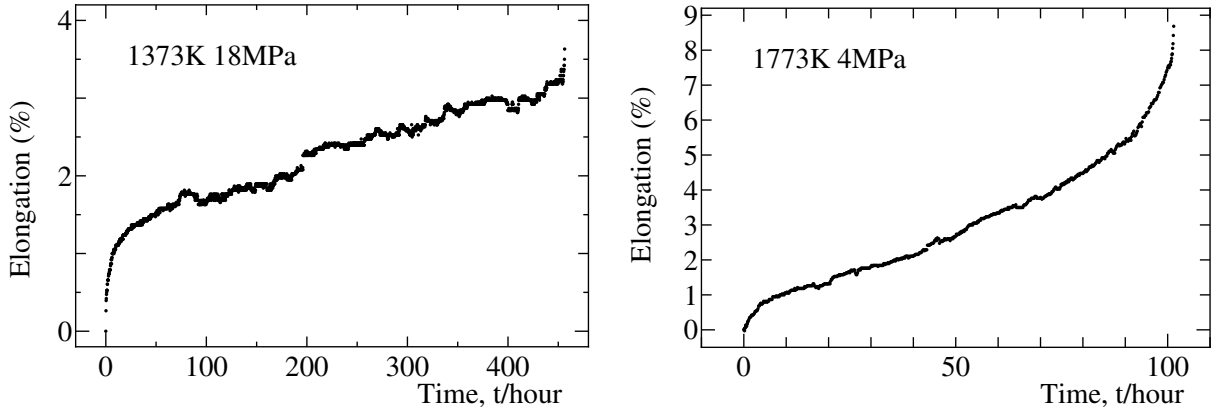


Figure 5.4: Creep curve examples of Sm_2O_3 added Platinum.

最小クリープ速度　種々の条件で行った最小クリープ速度と温度並びに応力の関係をFig. 5.5にまとめる。なお、前章までは変形速度がほぼ一定となった速度を**定常クリープ速度**と呼んでいた。これは、純金属である白金や全率固溶体である白金-ロジウム合金の場合、内部組織を観察せずとも、内部の状態が一定[4]に保たれている事が明らかだからである。しかしながら複雑な合金系になると、見かけ上クリープ速度が一定となっても、内部では析出粒子の粗大化、酸化による合金組成の変化など種々状態が変わっている。このため一般的には、**最小クリープ速度**と呼ばれている。サマリア添加白金がどのような挙動を示すかを調べることが本章の目的であり、現時点では詳細が分からないので、世のならいに従い本章では、**最小クリープ速度**と呼ぶ。

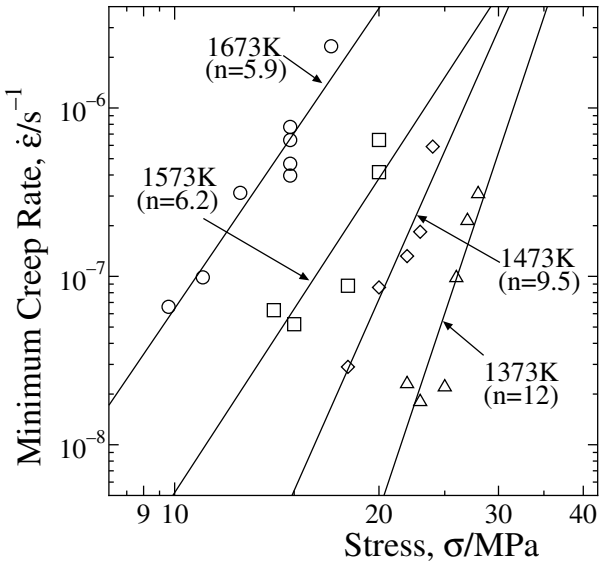


Figure 5.5: Minimum creep rate of Sm_2O_3 added Platinum at various temperatures.

Figure 5.5には応力指数nも併せて示している。1473K以下での応力指数は11と大きく、いわゆる酸化物分散強化材料に共通の特徴を示している。この応力指数は試験温度が高くなると小さくなり、1573Kでは6となって母相の白金の値5とほぼ等しい。すなわち、高温側では酸化物（Sm_2O_3）の働きが、低温側と異なる事を示唆している。

[4] 応力により導入される転位と、復旧過程により放出される転位の量が同じで、その他の変化は起こっていない。

応力と破断時間　応力と破断時間の関係を Fig. 5.6 に示す。高温用構造材料として使用される場合、工業的、技術的にもっとも重要なのはクリープ寿命である。高温変形の機構や破壊の機構が分かっても、寿命を正確に予測することはできない。第 5.3 項で寿命予測に若干触れるが、種々提案されている寿命予測の方法に従うとしても、ある程度の破断寿命のデータは、必要不可欠である。すなわち**実際に破断するまで**クリープ試験を行うことは、工業的に大変重要なことである。Figure 5.6 に示す通り、初期応力と破断時間は両対数でほぼ直線の関係が得られている。これは Fig. 4.3、4.8 に示した白金-ロジウム合金の場合と同じである。

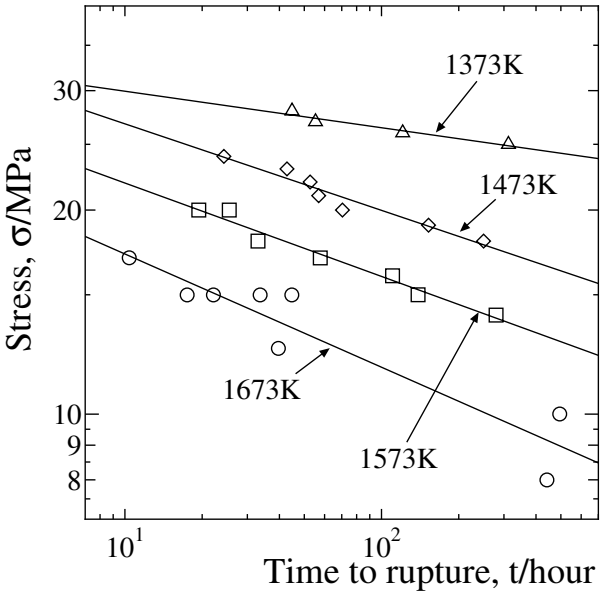


Figure 5.6: Stress v.s. rupture time of Sm_2O_3 added Platinum at various temperatures.

定常クリープ速度の方向依存性　酸化物分散強化材は一般的に、その高温クリープ強度が強い方向依存性を持つ。今回作製したサマリア添加白金も Fig. 5.2、5.3 に示すように、明らかに方向性を持った組織である。このため L-方向と T-方向で強度の異なることが予想される。同一温度、同一応力で行ったクリープ曲線を Fig. 5.7 に重ねて記載する。グラフから明らかに定常クリープ速度は L-方向が小さい。また、破断時間並びに破断伸びも L-方向の方が大きい。ありていに言えば L-方向の方がずっと強い。これは他の分散強化材と同じである。

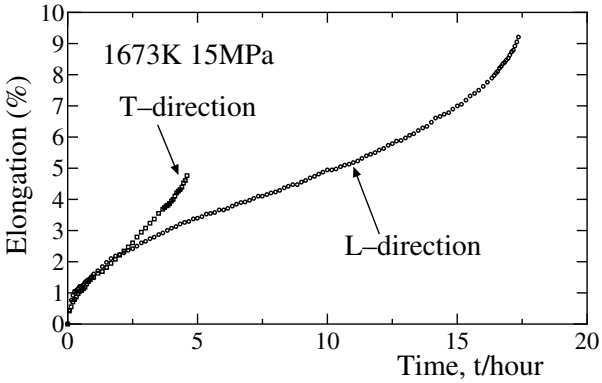


Figure 5.7: Creep curve difference between L and T directions.

サマリア（Sm_2O_3）粒子の観察　白金マトリクス中のサマリア粒子の観察を試みた例をFig. 5.8[5]、5.9に示す。白金は耐食性が高いため、実際にクリープ試験を行った1mm厚の試験片に歪みを与えず検鏡試料を作製する事は、現時点では困難である。しかしながら冷間で10μm〜20μmまで圧延し、熱処理後、熱王水による化学研磨、塩酸+塩化カルシウム溶液による電解研磨により[56]、良好とは言えないものの、ある程度薄膜化する事が出来た。

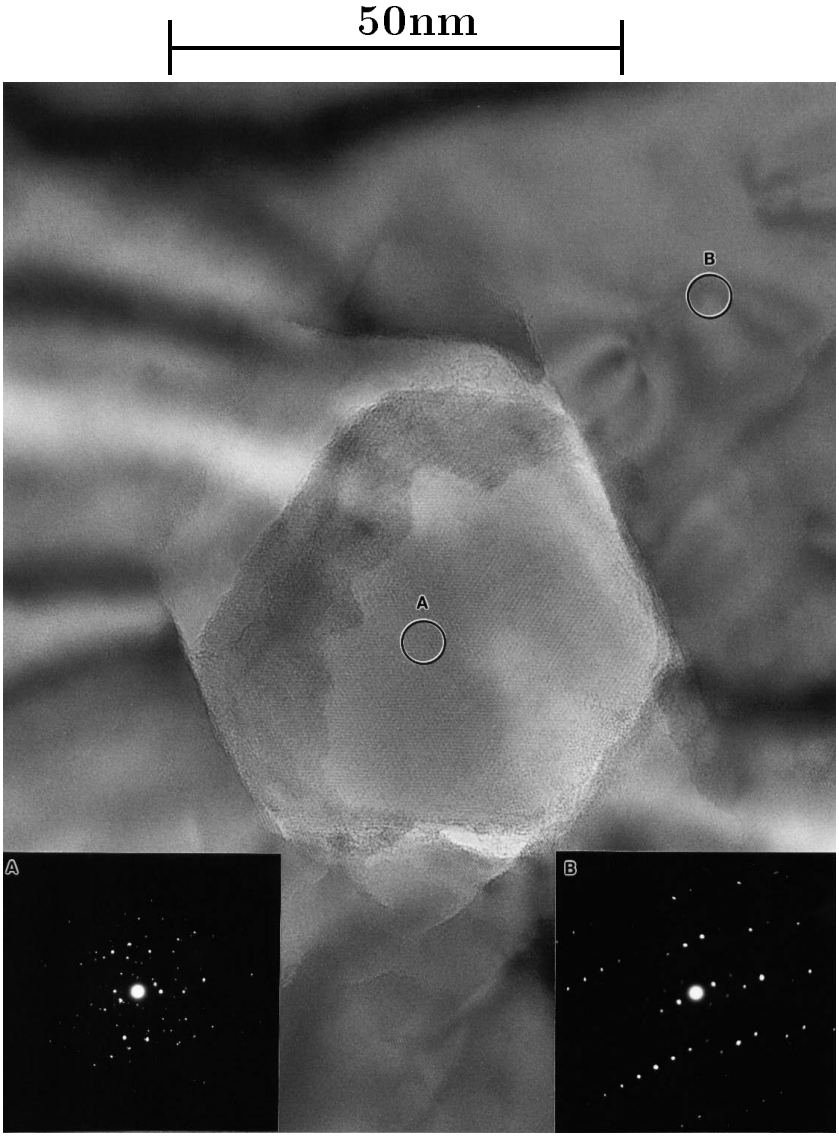


Figure 5.8: A Sm_2O_3 particle in Platinum.

Figure 5.8は1個の粒子の拡大像（明視野像）とA、B部分からの制限視野電子線回折像を示したしたものである。視野Aでは、元素分析結果からサマリウムと酸素が検出されている。一方視野Bからはこれらの元素は検出されていない。また制限視野電子線回折像より、この粒子は単斜晶のサマリア（Sm_2O_3）である事が確認できた。

Figure 5.9はサマリア粒子の大きさと分布状態を見たものである。観察視野数が少ないため、現時点では傾向を見ている程度であるが、この写真からおおよそのサマリア粒子の粒径並びにその分布及び平均粒子表面間距離を求める事が出来る。この写真から求めたサマリア（Sm_2O_3）の平均粒径は極めて大雑把であるがおよそ50nm程度である。平均粒子表面間距離はこの写真からも求まるが、観察領域が狭いため、今回は化学分析値から算出した方が信頼性が高いと考えられる。化学分析値から算出した体積分率は1%であり、その値から計算した平均粒子表面間距離は、約130nmとなる。

[5] この写真は、日本電子（株）に依頼し、JEM-2010で撮影した。

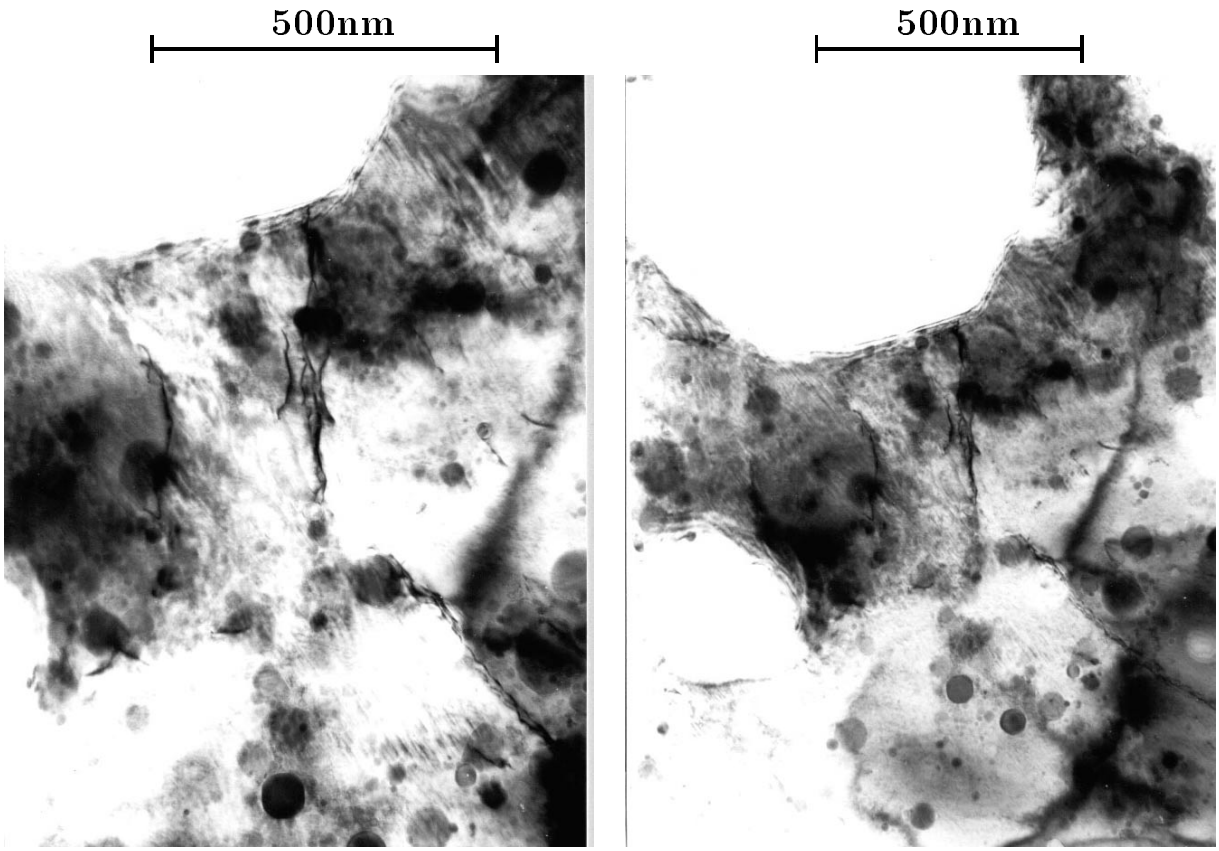


Figure 5.9: Sm_2O_3 particles distribution in Platinum.

5.3 考察

しきい応力 粒子分散強化材では、ある応力以下ではクリープ変形がほとんど進行しないしきい値が現れる場合がある。これをしきい応力（Threshold stress）と言う。この発生機構は種々議論されているが、現在の認識ではオロワン（Orowan）機構、あるいはスロロビッツ（Srolovitz）機構として説明されている[21,57,58]。白金に対して酸化物のサマリアは、非整合粒子と考えられる。そこで今回実験を行ったサマリア添加白金に対して、オロワン応力がおおよそどの程度の大きさになるかを見積もってみる。値の算出は丸山、中島の著書[21]の記述に従えば、オロワン応力 σ_{or} は、(5.1) 式で表される。

$$\sigma_{or} = A_{or}\frac{Gb}{2\pi\lambda}\left[\ln\left(\frac{\tilde{D}}{r_0}\right) + B_0\right] \tag{5.1}$$

ここで、r_0 は転位芯の cut-off 半径で、通常 b〜$3b$ 程度である。係数 A_{or} と B_0 はらせん転位と刃状転位に対して、(5.2) 式、(5.3) 式で与えられる。

$$A_{or} = \frac{1}{1-\nu}, \qquad B_0 = 0.6 \qquad \text{(screw dislocation)} \tag{5.2}$$

$$A_{or} = 1, \qquad B_0 = 0.7 \qquad \text{(edge dislocation)} \tag{5.3}$$

$\tilde{D}$ は $\overline{\lambda}$ と $\bar{\bar{d}}_s$ の調和平均で、(5.4) 式で与えられる。

$$\frac{1}{\tilde{D}} = \frac{1}{\overline{\lambda}} + \frac{1}{\bar{\bar{d}}_s} \tag{5.4}$$

これらの式に平均粒径 50nm、平均粒子表面間距離 130nm を代入し、$r_0 = 2b$ とした場合のオロワン応力 σ_{or} はらせん転位に対して 1.1×10^8Pa、刃状転位に対して 8.5×10^7Pa と計算される。しかしながら、粒子観察数が少ないためこの値の信頼性は十分とは言えない。また、透過電子顕微鏡像から平均粒径を求める際にも、粒径分布を正確に測定しその分布を考慮しないと、大きさを見誤る可能性があることも指摘されている [58]。そこで、化学分析から求めた体積分率は 1% と固定し、平均粒子径 $\bar{\bar{d}}_s$ を変化させた場合 σ_{or} がどの程度になるかを見積もってみた。その結果を Table 5.1 に示す。なお、計算に必要な弾性定数は Fig. 3.21 の値を用いている。

Table 5.1: An estimation of Orowan stress.

$\overline{\lambda}$ (nm)	$\bar{\bar{d}}_s$ (nm)	$\tilde{D}$ (nm)	σ_{or} (Pa)		
			dislocation	$r_0 = b$	$r_0 = 3b$
55	20	15	screw	4.0×10^8	3.0×10^8
			edge	7.1×10^8	5.3×10^8
130	**50**	**36**	**screw**	$\mathbf{2.7\times10^8}$	$\mathbf{2.1\times10^8}$
			edge	$\mathbf{3.5\times10^8}$	$\mathbf{2.8\times10^8}$
270	100	73	screw	1.5×10^8	1.2×10^8
			edge	2.0×10^8	8.0×10^7
540	200	146	screw	8.5×10^7	7.0×10^7
			edge	1.1×10^8	9.2×10^7
820	300	220	screw	6.0×10^7	5.0×10^7
			edge	7.8×10^7	6.6×10^7

計算結果を実測値と比べてみる。Figure 5.10 は、本研究で行った白金および白金-ロジウム合金、サマリア添加白金の定常（最小）クリープ速度をまとめたものである。縦軸は異なる温度での測定値を補償するため、試験温度での自己拡散係数[6]を用いて規格化した。また応力も同様に Fig. 3.21 の値を用いて規格化した。

[6] 36 ページ第 3.3.3 節で示した通り、自己拡散の活性化エネルギーと定常クリープの活性化エネルギーは、ほぼ等しい。

Tabel 5.1 で計算したオロワン応力（σ_{or}）の最小値（$\bar{\bar{d}}_s = 300$nm のとき）を、実験を行った応力と同様にヤング率（E）で規格化した値である 4×10^{-4} のラインもあわせて Fig. 5.10 に図示する。実測値である 50nm から算出するとこのラインは 1×10^{-3} を超え、グラフ上では右側にはずれる。

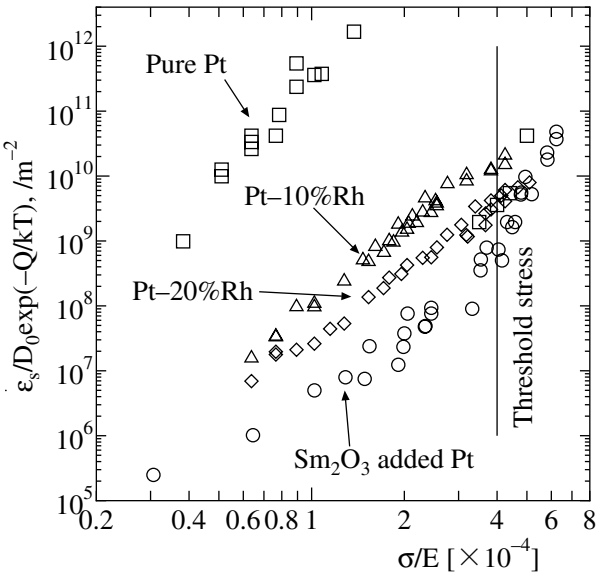


Figure 5.10: Stress dependence of the steady(minimum)-state creep rate compensated by lattice self-diffusion coefficient.

今回の実験結果を、葉、中島、栗下、後藤、吉永[58]、が行った Al-1.5vol%Be 合金でしきい応力が観察された結果と比較してみる。葉らは、しきい応力を正確な粒径分布から計算し、その値が実測値と等しいことを示した。この計算（実測値も等しい）されたしきい応力（オロワン応力と等しい）は、純アルミニウムのヤング率で規格化すると $\approx10^{-4}$ である。また最小クリープ速度は、同じくアルミニウムの自己拡散係数で規格化すると $10^{10}\mathrm{m}^{-2}$ から $10^{7}\mathrm{m}^{-2}$ 程度に急激に低下している。今回の実験では、粒子観察が十分に出来なかったため粒径分布を正確に把握せずにオロワン応力を見積もったが、体積分率は葉らの実験に近い。実験材料、ならびに実験温度と応力の絶対値は異なるが、これらの値をそれぞれの素材のヤング率や自己拡散係数で規格化すれば、同じベースで両者の結果を比較出来るのではないかと考えられる。

今回の実験は計算されたオロワン応力の 1 桁下まで行っている。この応力範囲は、ヤング率で規格化すると葉らの応力範囲とほぼ等しく、自己拡散係数で規格化したクリープ速度の値の範囲も一致している。従って、サマリア添加白金にしきい応力が存在するとすれば、少なくとも実験範囲に出現するのではないかと考えられる。しかしながら、クリープ速度が急激に低下する応力、すなわち**しきい応力は実験範囲内には存在しない**。

サマリア添加白金は、実測値が示すように純白金に比べて、定常（最小）クリープ速度も、破断時間も桁違いに向上している。従って、分散粒子が何らかの寄与をしているのは確かであるが、その機構はオロワン機構やスロロビッツ機構のような分散粒子と転位の直接相互作用とは異なるのではないかと考えられる。

Table 5.2: Tensil strength and Vickers hardness.

Metal or Alloy	Tensile strength（MPa）	Vickers Hardness（Hv）
Pure Pt	150	45
Sm_2O_3 added Pt	200	65
Pt-10%Rh	320	90
Pt-20%Rh	400	110

転位が分散粒子を通過して行く過程として、交差すべりによる機構も考えられる[55,57]。この場合、しきい応力はオロワン応力に比べてはるかに小さくなり、事実上しきい応力が観測されない場合も十分あり得る。つまり分散粒子は材料の硬化には寄与しないことになる。Table 5.2 に本研究でクリープ試験を行った、純白金、白金-10%、20%ロジウム合金、サマリア添加白金の室温での機械特性を示す。完全焼鈍後に引張強さ、並びにマイクロビッカース硬さを測定した結果である[51]。白金-ロジウム合金は白金に比べて、室温での強度は著しく向上している。また、ロジウム濃度が高いほどその効果は顕著である。一方サマリア添加品は、高温クリープ特性（$\dot{\varepsilon}, t_r$）が白金-ロジウム合金よりもはるかに優れているにもかかわらず、室温でのこれらの値は純白金を少し上回る程度である。つまり、分散粒子は材料の硬化にあまり寄与していないことを裏付けていると考えられる[7]。

破壊のモデル　前節で述べたように、サマリア添加白金の高温クリープ特性の向上は、分散粒子と転位の直接相互作用とは異なる。では、室温での機械的特性がほとんど変わらないにもかかわらず、クリープ速度や破断寿命が何故大幅に改善されるかを考えてみる。

実験結果で示したように、結晶が細長く伸びたL-方向とそうでないT-方向では、最小クリープ速度並びに破断伸びや破断時間が大幅に異なる。このことは、結晶の幾何学的な形状や配列が高温クリープ特性に強い影響を与えていることを示唆している。

M. Cans, B. deBestral and G. Eggeler[59] はこの考え方に基づいたモデルを提案している。つまり、結晶粒界三重点に出来たボイドが成長し合体し、最後は板厚を貫通する破壊の経路を形成する確率が、細長い結晶の場合は小さい。すなわち破断寿命が長くなる。この様子を Fig. 5.11、5.12 に示す。この模式図は Fig. 5.3 に示した破断試料の断面の状態を表しているとも見ることが出来る。実際の断面はまさにこのようになっており、定性的には M. Cans らのモデルと一致する。また応力によるボイドは、応力軸に垂直な粒界や粒界三重点に出来やすいことは実験的にも理論的にも解明されており[36]、この考え方に定性的な矛盾や問題は無い。

サマリア添加品のクリープ特性の向上は、サマリア粒子が結晶粒の形を保つ働きをしており、細長い形で保たれた結晶粒の幾何学的な要因による寄与が極めて大きいのではないかと考えられる。

[7] あまり硬くならないことは、塑性加工上では大きな利点であり、純白金と同じように冷間での複雑な加工が可能である。

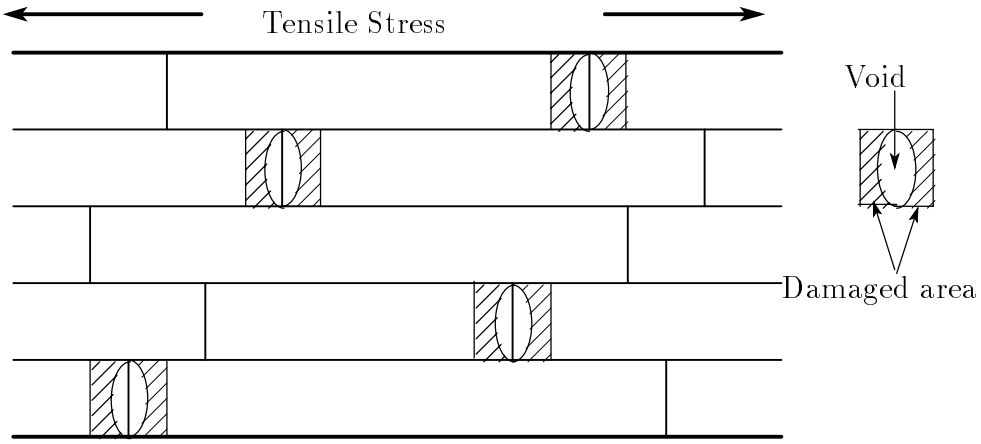


Figure 5.11: L-direction of the specimen.

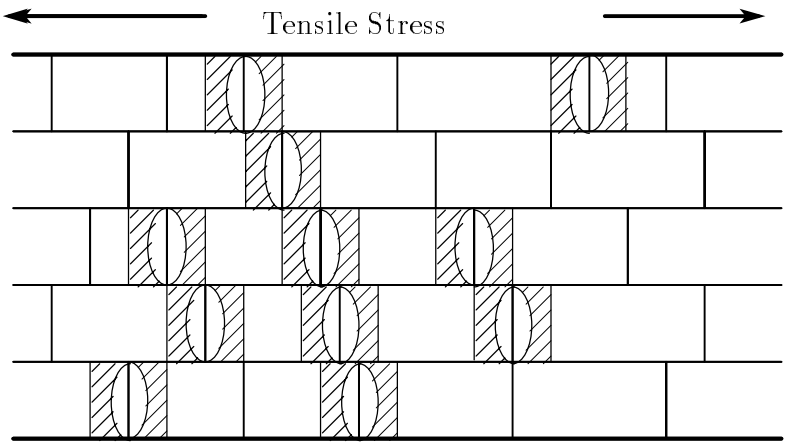


Figure 5.12: T-direction of the specimen.

クリープ寿命　Figure 5.13 に、本研究で行った純白金、白金-10%、20%ロジウム合金、サマリア添加白金の破断時間をラーソン・ミラーパラメータ[60]を使って整理した結果をまとめる。本論文では破断寿命の結果は載せているものの、定常（最小）クリープ速度を中心に考察を進めた。これは、白金および白金合金の高温クリープ時の変形機構を知るためである。実用材料を使う側では変形機構は別にして、初期条件（温度と応力）を与えた場合、**いつ壊れるか？**が設計を行う上でもっとも重要な情報である。

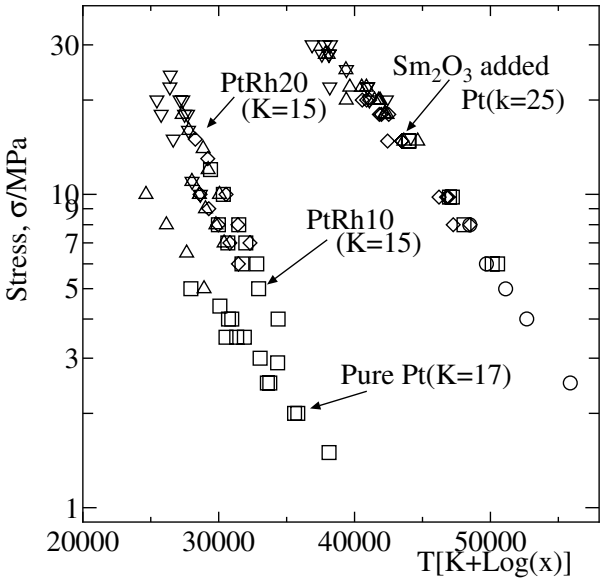


Figure 5.13: Creep life expressed by Larson-Miller parameter.

理論的根拠は別として、比較的短時間の試験結果から長時間側のクリープ破壊寿命をある程度予測する、実用的に重要なデータとして最後に全ての結果をまとめる。なお、ラーソン・ミラーパラメータを使った手法では、応力 σ の対数を縦軸に、破断時間を時間（単位は $hours$ で、x の値）で表し、その対数に適当なパラメータ K を加えた値全体に、熱力学温度（T:ケルビンで表示）を掛けた値を横軸に取る事により、種々の温度での試験結果が 1 本の直線で表現できると言うものである。パラメータ K の値は、異なる温度での測定値が 1 本の線に乗るように選ぶ。式で表すと（5.5）式となる。

$$\log \sigma = T(K + \log x) \tag{5.5}$$

ラーソン・ミラーパラメータでクリープ寿命を外挿し予測を行った場合、一般的には実測結果は短寿命側にずれる場合が多いようである[21]。また、実測結果が 1 本の直線で表されず鋭角で折れ曲がるため、いくつかの区間に分けて区間毎に異なる K の値を用いる場合もある。この原因として種々研究されているが、酸化、合金組成の変化、析出粒子の粗大化等試験片そのものの状態変化が原因になっている場合が多いようである。

白金および白金合金の場合、実験を行った範囲では実測点は全て 1 つの直線に乗っており、寿命予測の精度は他の合金よりも高くなるのではないかと考えられる。極めて長時間で、試験片あるいは実装品の板厚が薄く、高温揮発（昇華）による断面積減少が無視出来ない場合はその影響を状態変化として考慮する必要がある。しかしながらこれ以外の酸化、合金組成の変化、析出粒子の粗大化等、他の合金で考慮すべき状態変化の要因は、白金および白金合金の場合、原理的には起こらない。従って、Figure 5.13 を用いた寿命予測は、他の合金よりも高い精度で可能ではないかと考えられる。

5.4 結論

サマリア添加白金の高温クリープ特性を調べた結果、以下の点が明らかとなった。

1. 最小クリープ速度の応力指数 n は低温側（1473K 以下）では 10 程度で、他の酸化物分散強化材と類似していた。しかしながら実験温度が上がるにつれてその応力指数は低下し、マトリクスである純白金の値に近ずく。
2. 高温側（1573K 以上）で変形を律速する機構は、通常の酸化物分散強化材とは異なるようである。しきい応力（Threshold stress）は観察されず、圧延方向に長く伸びた方向でのクリープ強度の上昇が著しい。すなわち本来の粒子分散強化機構よりも結晶の形状による幾何学的な効果が強く現れているものと考えられる。

第6章　総轄と今後の研究課題

純白金、白金-ロジウム合金、サマリア添加白金について高温クリープ試験を中心に実験を行い、その高温クリープ挙動を観察した結果得られた新しい知見を以下に記す。

1. **純白金について**
   - 特定のロットで、クリープ曲線上に急激な伸び（Strain-burst）が出現する。
   - 定常クリープ速度が、強い結晶粒径依存性を見いだした。これは従来信じられてきた転位定常クリープの常識を覆す実験事実である。
2. **白金ロジウム合金について**
   - クリープ曲線上では、初期、定常、加速の3つの領域が全ての実験条件で観察された。これは、高応力側では加速領域しか観察されないとした従来の結果と異なる。
3. **サマリア添加白金について**
   - 高温側（1573K 以上）で変形を律速する機構は、通常の酸化物分散強化材とは異なるようである。しきい応力（Threshold stress）は観察されず、圧延方向に長く伸びた方向でのクリープ強度の上昇が著しい。すなわち、本来の粒子分散強化よりも結晶の形状による幾何学的な効果が強く現れているものと考えられる。

本研究では上記の事が判ったが、不十分な点も残されている。今後の研究課題として、次の点が上げられる。

1. **スロレインバースト**
   純白金で観察されたストレインバーストは、温度、応力、加工履歴、不純物組成等に影響される現象である。出現する温度や応力条件は明確に出来たが、微量不純物の影響等は十分明らかに出来なかった。この点を解明するには、精製、分析を含めた高純度材料を扱うための総合的な技術レベルの向上が、まず必要である。
2. **定常クリープ速度の結晶粒径依存性**
   純白金で観察された、定常クリープ速度の結晶粒径依存性は確かなものであり、純白金特有の現象とは考えにくい。白金と積層欠陥エネルギー等、種々の特性が類似した他の f.c.c. 金属（例えば金、銀など）での追試が期待される。
   今回行った実験は結晶粒径が約 0.15mm と 0.5mm の 2 水準のみである。いくつか異なる条件での作成を試みたが、0.15mm 以下の試験片は得る事は出来なかった。多水準での確認試験が必要である。

3. **透過電子顕微鏡観察**
   高温クリープ挙動を転位や空孔の動きから議論するには、透過電子顕微鏡による観察が必要不可欠である。実際にクリープ試験を行った試験片に歪を与えず、そのまま薄くする研磨技術の開発が必要不可欠である。クリープ試験を行った試験片そのものの内部組織の直接観察が可能になれば、今回得られた結論を補うだけでなく新たな知見が得られるものと期待できる。
4. **分散粒子の効果**
   サマリアの強化機構は今回の実験で現象的には理解できた。しかしながら どのような機構で結晶粒の形状を保っているか等、解明されていない部分も多く残っている。 転位とサマリア粒子の相互作用の直接観察、分散状態の正確な把握等は3. 項とともに今後大きな課題である。

本研究結果が、より高温クリープ特性の優れた白金合金の開発に寄与できれば幸いである。

謝辞

社会人留学生として研究室に受け入れて頂き、御指導いただきました、那須 三郎 教授に感謝致します。定期的に伊勢原工場へ来工いただき、実験的な御指導・助言並びに種々の文献紹介、ディスカッションに加わっていただきました、東北大学名誉教授 木村 宏 博士に感謝致します。また、Dr コースへの進学を勧めて下さいました、大阪府立大学 大嶋 隆一郎 教授に感謝致します。

大学院進学を許可していただきました、田中貴金属工業（株）多田 吉宏代表取締役副社長、田中 義信取締役工場長、村岸チーフマネージャーに感謝致します。

社会人留学生として、通学した際種々の便宜（特に TEX 関係のパソコン使用に際して）をはかっていただきました、那須研究室 森本 正太郎先生、図書館への本の返却や種々事務手続き等の便をはかっていただきました、那須研究室 鵜川 種代さんに感謝致します。

おじさん学生として、楽しい 3 年間を共に過ごさせていただきました、那須研究室の学生の方々に感謝致します。

実際の工場における種々の測定等、数多くお手伝いいただきました、山嵜 春樹、人見 聡一、西森 尚、池松 良治 各氏他、田中貴金属工業（株）伊勢原工場のみなさんに感謝致します。

参考文献

(1) 田中 清一郎 監修: “貴金属の科学（応用編）”, 田中貴金属工業（株）編集発行, 1985 年 11 月

(2) 浜田 登喜夫: “白金系熱電対の寿命試験”, 計測自動制御学会, 学術講演会 予稿集, SICE ’95 **June** 26-28, Sapporo, (1995) 655-656

(3) IEC 584-1(1977): Thermocouples Part 1 : Reference table
IEC 584-2(1982): Thermocouples Part 2 : Tolerances
published by International Electrotechinical Committee

(4) 酒井 拓: “高温変形中の再結晶”, 日本金属学会会報, **Vol.17** (1978) 195-199

(5) T. Sakai and J.J. Jonas: “Dynamic Recrystallization: Mechanical and Microstructural Consideration”, Acta metall. **Vol.32**, No.2, (1984) 189-209

(6) 徳納 一成, 土田 豊, 間渕 秀里, 徳永 良邦: “鉄鋼材料中の高温強化因子 “V-Wing” ”, 金属, **Vol.66**, No.1 (1996) 5-10

(7) 大黒 貴, 岡田 郁生: “Y_2O_3 分散強化型耐熱合金の製造法, 強化機構と材料特性”, 鉄と鋼, 第 75 年 第 9 号 (1989) 157-164

(8) 美野 和明: “酸化物分散強化超合金の組織制御と高温強度”, 鉄と鋼, 第 75 年 第 9 号 (1989) 166-172

(9) 文責 富山 俊夫: “メカニカルアロイイング法による超合金の開発と実用化の動向”, 金属, 1991 年 2 月号 72-76

(10) 特許出願公開: 平 6-336631, 平 8-143915

(11) 梅本 実: “結晶粒度番号と結晶粒径”, ふぇらむ, **Vol.2**, No.10, (1997) 731-736

(12) 浜田 登喜夫, 本間 誠一: “白金抵抗温度計を用いた温度測定にかかわる不確かさ”, 電気検定所技報, **Vol.30**, No.4 (1995) 137-146

(13) 櫻井 弘久, 水真 陽一, 浜田 登喜夫, 寿山 幸晴: “ITS-90 に基づく白金抵抗温度計 JPt100 の基準関数”, 計測自動制御学会論文集, **Vol.32**, No.8 (1996) 1139-1144,

(14) “Guide to the expression of uncertainty in measurement”, International Organization for Standardization (1993)

(15) “1990 年国際温度目盛（ITS-90）”, 計量研究所報告, 1991 年第 40 巻第 4 号
櫻井 弘久, 田村 収, 新井 優 “1990 年国際温度目盛に関する補足情報”, 計量研究所報告, 1992 年第 41 巻第 4 号

(16) 新井 優: “高温における白金の抵抗特性”, 計量研究所報告, **Vol.34**, No.2 (1985) 65-73

(17) S. Dushman, L.W. Dumbar and H. Huthsteiner: “Creep of Metals”, Journal of Applied Physics, **Vol.15** (1944) 108-124

(18) F. Garofalo: “Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals”, New York, MacMillan, (1965)

(19) S.Takeuchi and A.S.Argon: “Review Steady-state creep of single-phase crystalline matter at high temperature”, Journal of Mat. Sci., **Vol.11** (1976), 1542-1566

(20) 編集責任者 木村 宏: “材料強度の原子論”, 講座・現代の金属学 材料編 3, （社）日本金属学会 (1985)

(21) 丸山 公一編著・中島 英治著: “高温強度の材料科学”, 内田老鶴圃 (1997)

(22) 井形 直弘: “材料強度学”, 培風館 (1983)

(23) R.P. Carreker, Jr.: “Plastic Flow of Platinum Wires”, J.Appl Physics, **Vol.21** (1950) 1289-1296

(24) F.C. Child: “Creep Testing of Platinum Alloy”, Platinum Metals Review, **Vol.1**, No.4 (1957) 121-126

(25) G.L. Selman, J.G. Day and A.A. Bourne: “Dispersion Strengthened Platinum”, Platinum Metals Review, **Vol.18** (1974) 46-57

(26) F.R.N. Nabbarro: “Deformation of Crystals by Motion of Single Ions”, Report on a Conference on the Strength of Solids, The Physical Society., London (1948) 75

(27) C. Herring: “Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid”, Journal of Applied Physics, **Vol.21** (1950) 437

(28) *Edited by* B.Wilshire and R.W.Evans: “Creep Behaviour of Crystalline Solids”, PINERIDGE PRESS Swansea, U.K. (1985)

(29) C.R. Barrett and W.D. Nix: “A model for steady state creep based on the motion of jogged screw dislocations”, ACTA. Met., **Vol.13** (1965) 1247-1258

(30) J. Weertman: “Dislocation Climb Theory of Steady-State Creep”, *Transactions Symposium*, Transaction of the ASM, Vol.61 (1968) 680-694

(31) O.D. Sherby: “Factors Affecting the High Temperature Strength of Polycrystalline Solids”, ACTA. Met., **Vol.10** (1962) 135-147

(32) P. Feltham and J.D. Meakin: “Creep in Face-Centered Cubic Metals with Special Reference to Copper”, ACTA. Met., **Vol.7**, (1959) 614-627

(33) E.R. Parker: “Modern Concept of Flow and Fracture”, Trans. ASM., **Vol.50** (1958) 52-105

(34) C.R. Barrett, J.L. Lytton and O.D. Sherby: “Effect of Grain Size and Annealing Treatment on Steady-State Creep of Copper”, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **Vol.239** (1967) 170-180

(35) J.D. Parker and B. Wilshire: "Rate-controlling processes during creep of super-purity aluminum", Philosophical Magazine A, **Vol.41**, No.5, (1980) 665-680

(36) M.F. Ashby, C. Gandhi and D.M.R. Taplin: "Fracture-Mechanism Map and Their Construction for F.C.C. Metals and Alloys", Acta metall. **Vol.27** (1979) 699-729

(37) H.J. Frost and M.F. Ashby: "DEFORMATION-MECHANISM MAPS", Pergamon Press (1982)

(38) T. Hamada, S. Hitomi, Y. Ikemastu and S. Nasu: "High-Temperature Creep of Pure Platinum", Materials Transactions JIM, **Vol.37** (1996) 353-358

(39) G.J. Richardson, C.M. Sellars and W.J. McGTegart: "Recrystallization during Creep of Nickel", ACTA Metallurgica, **Vol.14** (1966) 1225-1236

(40) 大橋 正幸, 酒井 拓, 遠藤 孝雄: "多結晶ニッケルにおける動的再結晶帯の発生と伝播", 日本金属学会誌, 第 56 巻 第 12 号 (1992) 1401-1407

(41) R.C. Gifkins: "Recrystallization of Leed during Creep", Journal of the Institution of Metals, **Vol.87** (1958-59) 225-261

(42) H. Yamagata: "Dynamic recrystallization of single-crystalline aluminum during compression tests", Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, **Vol.27** (1992) 727-732

(43) 大橋 正幸, 遠藤 孝雄, 酒井 拓: "ニッケルの動的再結晶におよぼす初期結晶粒度の影響", 日本金属学会誌, 第 54 巻 第 4 号 (1990) 435-441

(44) N. Hansen: "Polycrystalline Strengthening", Metallugical Transactions A, **Vol. 16A** (1985) 2167-2190

(45) R.H. Atkinson and D.E. Furman: "Creep Characteristics of some Platinum Metales at 1382°F", *F. Metals*, Vol.3 (1951) 806-808 as ref. 3 in ref(24)

(46) H.E. Stauss: "Time-to-Fracture Tests on Platinum, 10 per cent Iridium-platinum and 10 per cent Rhodium-platinum alloys", *Trans. A.I.M.E.*, Vol. 152 (1953-4) 525-533 as ref. 4 in ref(24)

(47) A.S. Daring: "Rhodium-Platinum Alloys", Platinum Metals Review, **Vol.5**, No.3 (1961) 97-100

(48) A.S. Daring: "High Temperature Tensile and Creep Properties of Some Platinum Alloys", Platinum Metals Review, **Vol.6**, No.4 (1962) 148-149

(49) A.A.Bourne and A.S.Darling: "The Tensile Creep Behaviour of Rhodium-Platinum Alloy", Platinum Metals Review, **Vol.7**, No.2 (1963) 42-48

(50) edited by Shojiro Ochiai: "Mechanical Properties of Metalic Composites" Marcel Dekker, Inc. (1994)

(51) 工業用白金及び白金合金について（改訂第 5 版）: 田中貴金属工業（株）伊勢原工場編集発行, 1996 年 5 月

(52) G. Hammer, D. Kaufmann und M. Clasing: “Harstellung von dispersionsverfestigten Platinwerkstoffen unter Verwendung simultangefällter Pt-$ZrOCl_2$-Pulver”, Metallwissenschaft und Technik, **35** (1981) 531-534

(53) H.A. Jansen and F.A. Thompson: “Use of oxide dispersion strengthened platinum for the production of high-quality glass”, Glastech. Ber. **65**, Nr.4 (1992) 99-102

(54) 特許出願公告: 昭 52-12125

(55) 木村 宏 著: “変形と強度の材料科学”, アグネ技術センター （1998 年発行予定）

(56) C.T.J. Ahlers and R.W. Balluffi: “Electropolishing of Platinum Foils at −35 ℃ for Transmission Ekectron Microscopy”, COMMUNICATIONS (1966) 910-911

(57) 中島 英治: “高温における粒子分散強化”, 金属, **Vol.66**, No.9 (1996) 787-792

(58) 葉 英華, 中島 英治, 栗下 裕明, 後藤 正治, 吉永 日出男: “粒子分散強化 Al-1.5vol%Be 合金の高温変形におけるしきい応力”, 日本金属学会誌, 第 52 巻 第 12 号 (1988) 1246-1254

(59) M. Cans, B. deMestral and G. Eggeler: “On the influence of grain morphology on creep rupture times of cavitating materials”, Scripta METALLUGICA et MATERILIA, **Vol.30** (1994) 107-112

(60) F.R. Larson and J. Miller: “A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stress”, Trans. ASME (1952) 765-775

発表論文

本研究に関連して、既に発表された論文等は以下の通りである.

1. T. Hamada, S. Hitomi, Y. Ikemastu and S. Nasu : "High-Temperature Creep of Pure Platinum", Materials Transactions JIM, **Vol.37** (1996), 353-358
2. T. Hamada, S. Hitomi, T. Nishimori and S. Nasu : "Grain Size Dependence of Steady-State Creep Rate of Pure Platinum and Its Alloys", PROCEEDING OF International Conference on Thermomechanical Processing of Steel & Other Materials, July 7-11,1997 University of Wollongong in Australia **in PRESS**
3. 田中貴金属工業（株）伊勢原工場編集 : "工業用白金及び白金合金について", 田中貴金属工業（株）伊勢原工場, 1996 年 5 月, 改訂第 5 版
4. **Platinum and its Alloys for Industrial Use**, TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K. ISEHARA WORKS, June 1996,（同上英語版初版）

国際会議での口頭発表は次の 2 件がある。

1. T. Hamada, S. Hitomi, Y. Ikemastu and S. Nasu : "High-Temperature Creep of Pure Platinum",
   International Symposia on Advanced Materials and technology for the 21st Century
   December 13-15, 1995, Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii
2. T. Hamada, S. Hitomi, T. Nishimori and S. Nasu : "Grain Size Dependence of Steady-State Creep Rate of Pure Platinum and Its Alloys",
   International Conference on Thermomechanical Processing of Steel & Other Materials, July 7-11,1997, University of Wollongong in Australia

本研究以外で大阪大学大学院在学期間中に出版された、論文・解説記事等は以下の通りである。

- 浜田 登喜夫, 人見 聡一, 山崎 春樹 : "R 熱電対の高温特性", 計測自動制御学会論文集, **Vol.31**, No.4, (1995) 532-534
- 浜田 登喜夫, 本間 誠一 : "白金抵抗温度計を用いた温度測定にかかわる不確かさ", 電気検定所技報, **Vol.30**, No.4, (1995) 137-146
- 浜田 登喜夫, 山崎 春樹 : "るつぼ法とワイヤ法による Pd 定点の信頼性評価", 計測自動制御学会論文集, **Vol.32**, No.6, (1996) 820-825

- 櫻井 弘久, 水真 陽一, 浜田 登喜夫, 寿山 幸晴 : “ITS-90 に基づく白金抵抗温度計 JPt100 の基準関数”, 計測自動制御学会論文集, **Vol.32**, No.8, (1996) 1139-1144
- 寿山 幸晴, 宮里 実, 浜田 登喜夫 : “白金抵抗温度計と R 熱電対の比較校正の精度評価試験”, 計測自動制御学会論文集, **Vol.33**, No.4, (1997) 302-304
- 浜田 登喜夫 : “白金抵抗温度計の校正とその使い方”, *JEMIC*計測サークルニュース, **Vol.26**, No.2〜4 まで連載 (1997)