

酸化物分散強化 Ni 基超合金 MA754 の 液相拡散接合

平根 輝夫*・森本 庄吾*・舟本 孝雄*

Liquid Phase Diffusion Bonding of a Nickel-base Oxide Dispersion Strengthened Alloy MA 754

Teruo HIRANE, Shogo MORIMOTO and Takao FUNAMOTO

Synopsis :

The ODS alloy (MA754) produced by mechanical alloying was joined by a Liquid phase diffusion bonding method under a low compressive stress using an amorphous insert ribbon metal with small thickness. Microstructural features, concentration of alloying elements and mechanical properties of bonded area were examined.

1) Dispersed Y_2O_3 particles coagulated at the bonded interface in the process of isothermal solidification. However, the amorphous ribbon of insert metal with elements to lower the melting point produced a sound structure without any voids.

2) The rate of interface diffusion between the insert metal and the base metal was influenced by the element added to lower the melting point of insert metal.

3) The fractured position of specimens tested in tension was changed to base metal position at elevated temperatures. The transition temperature depended on the element added to lower the melting point of insert metal.

4) The creep rupture life at 982°C of bonded alloy was more than 85% of that of the base metal.

1. 緒 言

航空機エンジン、ガスタービンなどの効率向上をはかるため、より高温で、しかも苛酷な状態のもとに使用できる耐熱材料が要求されている。超合金マトリクスに微粒子を分散させて高温での強化を狙った粒子分散合金は次期耐熱材料の一つと考えられている。とくに、メカニカルアロイング製法により開発された^{1)~5)}酸化物分散強化合金 (Oxide Dispersion Strengthened Alloy : ODS 合金) は γ' 相析出強化超合金よりも約 100°C 耐用温度が高いといわれ^{3)~5)}、タービン翼材料としての実用化が望まれている。

この ODS 合金は鋳造すると酸化物粒子の均一分布が失われ、ODS 合金としての特性がなくなるので、複雑な内孔を有するタービン翼の製造には接合強度を低下させない拡散接合法の適用が好ましい。そこで、耐熱超合金、とくに γ' 相を析出して強化するタービン翼用超合金に有効と目されるインサート金属を用いての液相拡散接合^{6)~11)}をこの ODS 合金に適用し、その効果を確かめた。

液相拡散接合は接着媒体として薄膜⁶⁾ または粉末⁷⁾ の

インサート金属を用い、これを接合面間で一時的に溶融し等温凝固とその後のインサート金属と母材との相互成分拡散により達成するものであり、インサート金属が接合の成否を決める重要な鍵をにぎっている。このインサート金属として、本研究では非晶質の薄膜を用いた。従来、非晶質薄膜は膜厚の均一化、任意形状の打抜性など種々の機能があり、また、接合部の健全性も確保できるといわれて¹¹⁾いる。そこで、本研究では、化学成分を 2~3 変えた非晶質薄膜を作製し、これを Y_2O_3 粒子で強化した ODS 合金に適用できるかどうかを主眼に調べた。なお、接合温度と時間を変えた場合の接合性質についても調査したので報告する。

2. 実験方法

2.1 ODS 合金

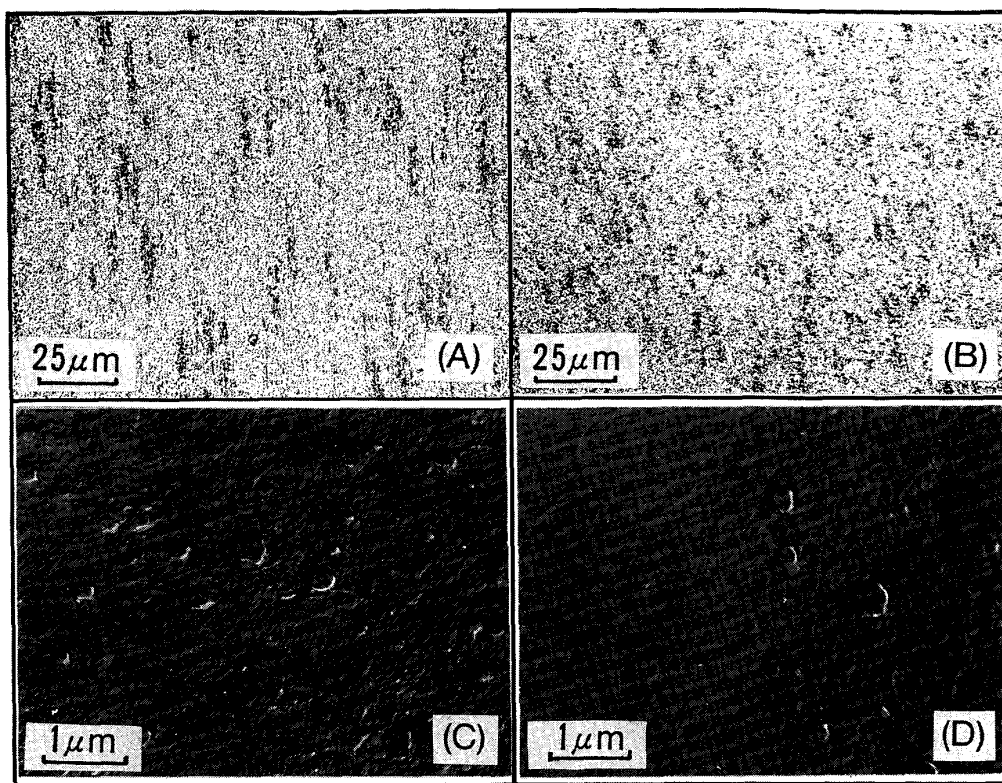
実験に用いた ODS 合金の化設成分を Table 1 に示

Table 1. Chemical composition of ODS alloy (wt%).

Cr	Y_2O_3	Ti	Al	C	Fe	Ni
19.76	0.56	0.42	0.36	0.07	0.99	Bal.

昭和 59 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 9 日受付 (Received Oct. 9, 1985)

* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 832-2 Horiguchi Katsuta Ibaraki pref. 312)



Optical micrographs (A) Longitudinal, (B) Transverse
Electron micrographs (C) Longitudinal, (D) Transverse

Photo. 1. Micrographs of ODS alloy (as shipped).

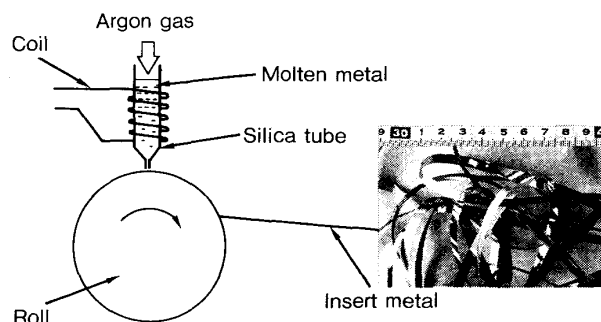
す。この合金は米国 Huntington Alloy 社より購入した Y_2O_3 粒子分散強化 Ni 基超合金 MA 754¹²⁾ である。この合金はメカニカルアロイングと称する方法で造られており、大まかにいえば、金属・合金粉末と Y_2O_3 粒子の均等混合、焼結処理、押出加工、ついで溶体化熱処理 ($1316^\circ C \times 0.5 h$) が施されている。本研究に用いた母材の組織を Photo. 1 に示す。Photo. 1 (A) から組織は押出加工方向に伸びて繊維状を呈していることがわかる。このため、試験片の採取方向による著しい性質の違いが認められている¹²⁾。電子顕微鏡写真 (C), (D) には $0.2 \sim 0.4 \mu m$ の大きさの粒子が認められ、EPMA による元素分析によれば主成分は分散粒子の Y_2O_3 である。

2.2 インサート金属

インサート金属に含まれる融点降下元素など構成成分を何にするかは接合強度にかかわるだけに重要である。本研究では融点降下元素として拡散速度及び薄膜形成能の点から B, Si, Ge を選定し、基底成分は母材主要成分の Ni と Cr にて構成した。融点降下元素 Si と Ge は Ni 中で B よりも拡散が遅いとみられた¹³⁾ ので、含有量を迎え B と併用することにし、Table 2 に示す組成を決めた。

Table 2. Chemical composition of insert metals.

No.	wt%					at%				
	Ni	Cr	B	Si	Ge	Ni	Cr	B	Si	Ge
A	76.0	20.0	4.0	—	—	63.2	18.8	18	—	—
B	73.7	21.8	4.5	—	—	60	20	20	—	—
C	72.4	21.4	3.3	2.9	—	60	20	15	5	—
D	69.3	20.4	3.2	—	7.1	60	20	15	—	5



Schematic view

Fig. 1. Manufacturing method of insert metal.

Fig. 1 に示す片ロールによる溶湯の超急冷凝固法により非晶質薄膜 (りぼん) を製作した。得られたりぼん

Table 3. Thickness and melting point of insert metals.

No.	Thickness (μm)	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)
A	20	1029
B	20	1040
C	18	1032
D	22	1005

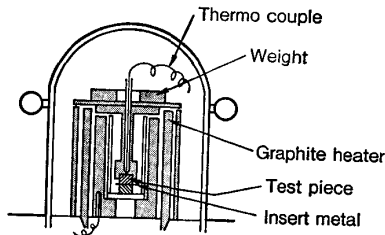


Fig. 2. Experimental apparatus for diffusion bonding.

の膜厚と融点を Table 3 に示す。膜厚は $20\ \mu\text{m}$ 前後と極薄である。非晶質かどうかを X 線回折により確認し、接合に供した。なお、膜の幅は $5\ \text{mm}$ である。

2.3 接合実験及び接合部の特性調査

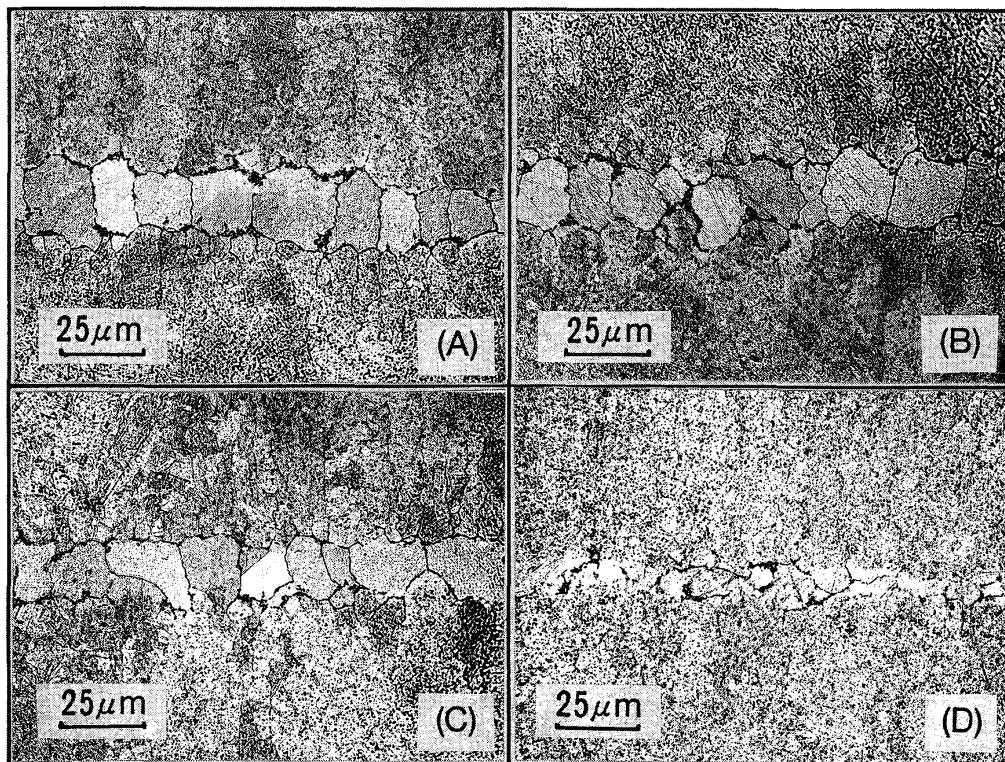
接合に先立ち、ODS 合金接合面及びインサート金属の脱脂処理としてアセトンで超音波洗浄した。接合面間にインサート金属を挿入した後、接合面の位置ずれ防止のためステンレス薄板で囲った。接合に用いた試験片は $12\ \text{mm}\phi$ の円柱で、接合面は $1\ \mu\text{m}$ の加工仕上げを行つた。接合炉は Fig. 2 のとおりで、加圧力 $1\ \text{kgf/cm}^2$ 、真空度 5×10^{-5} Torr で実験を行つた。接合後、試料の中心縦断面につき、接合部の組織、成分濃度を調べた。成分濃度は、EPMA を用い、母材濃度に対する X 線強度の比で表示した。また、高温引張性質及びクリープラプチャ寿命などの機械的性質を調査した。試験片はいずれも平行部 $6\ \text{mm}\phi$ 、標点間距離 $24\ \text{mm}$ のものである。

3. 実験結果及び考察

3.1 インサート金属成分と母材成分との相互拡散

3.1.1 接合組織に及ぼす接合時間の影響

ODS 合金の液相拡散接合状態を、まず、B を融点降下元素とした非晶質りぼん (Table 2, A) をインサート金属に用いて調べた。Photo. 2 は接合温度 1200°C で



- (A) Bonding time 0.5 h
 (B) " " 1 h
 (C) " " 10 h
 (D) " " 20 h

Insert metal A: Ni-Cr-B amorphous ribbon

Photo. 2. Effect of bonding time on micro structures formed by the liquid phase diffusion bonding at 1200°C .

接合時間を 0.5 h~20 h に変えた場合の接合組織である。組織上、インサート金属を介在させた接合部は帯状を呈している。この部分は長時間になるほど不明瞭となり、インサート金属が母材へ拡散進行する様子がうかがわれる。

接合部には収縮孔欠陥もなく、良好な接合状態であった。接合部の結晶粒に注目すると、接合が 0.5 h と短時間の場合、結晶粒は接合面に対して垂直に並び、接合時間が長くなれば等軸的なものになっている。ここでの結晶粒は等温凝固過程に生成した一次晶とみられる。

3.1.2 接合部の分散粒子の凝集

Photo. 3, (A), (B) はレプリカ法による電子顕微鏡組織を示す。(A)は母材部で、円形の Y_2O_3 分散粒子は $0.2 \mu m$ 程度の大きさである。(B)は接合部で、粒界には $1 \mu m$ を超える大きさの化合物が認められた。この化合物は EPMA による元素の分析によれば、分散粒子の Y_2O_3 と Al, Ti の酸化物であることが分かった。

接合部の粒界にこのような化合物が集合した理由として以下のことが考えられる。高温加熱時、接合面間のインサート金属が溶解し、接合面間が融液で満たされる。このとき、インサート金属中の B 元素が母材側へ拡散していき、母材表面及びその極く近傍部の融点が下がって、熔融状態となる。この熔融部には当然、多くの Y_2O_3 粒

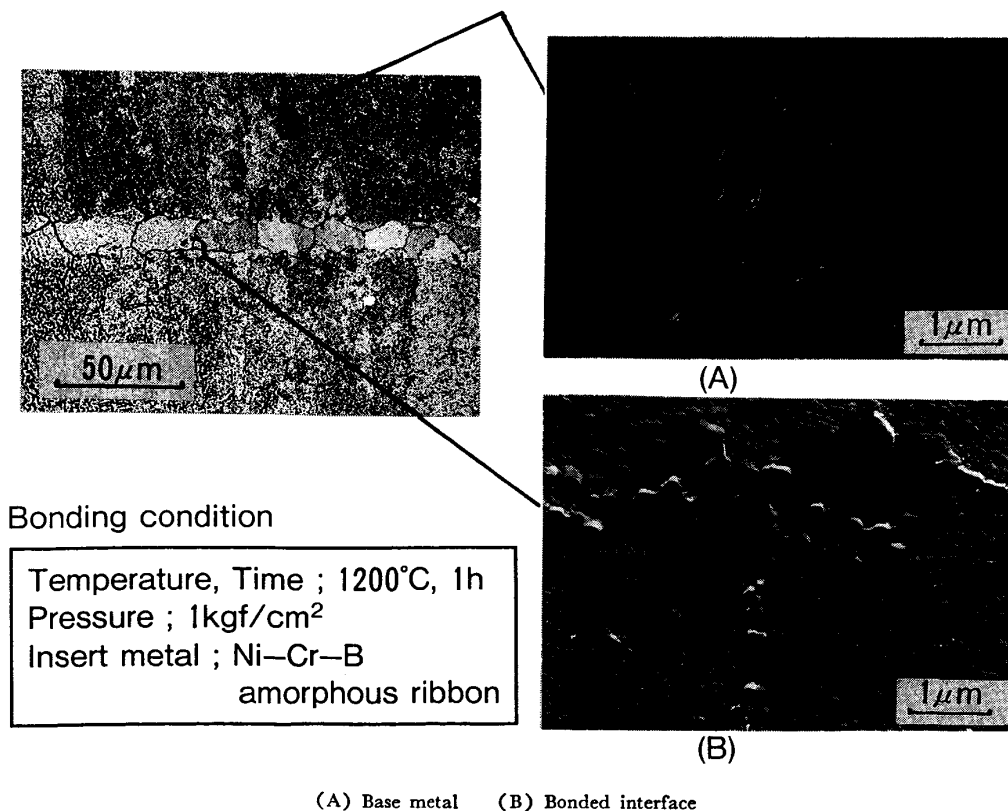
子が懸濁しているが、粒子同志が吸着し合つて粗大化すると考えられる。そして、時間の経過にもなつて等温凝固が進み、粗大化粒子が凝固前面の結晶粒界に凝集したと思われる。この粗大粒子に、母材中の Al, Ti を含む化合物や、接合時生成した Al, Ti の酸化物が吹着し、さらに大きな化合物粒子になつたと解釈できる。これら化合物粒子の凝集を抑制することは、接合界面を等温凝固せしめて接合する本接合法では困難とみられ、接合強度、とくに高温下での強度に及ぼす影響が懸念される。

3.1.3 接合部の元素濃度及びみかけの拡散係数

接合部の成分均一化をみるべく、インサート金属成分と母材成分との相互拡散状況を調査した。ここでは、接合温度と時間を変えたときの母材に含まれる Al, Ti が接合界面への程度拡散しているかを究明した。なお、Al, Ti, Fe はインサート金属には含まれていない。

Fig. 3 及び Fig. 4 に Al 及び Ti の母材濃度 (C_0) に対する接合部中央の濃度 (C) の比率を示す。接合部の濃度上昇は Ti よりも Al の方が速いことが分かった。例えば、 $1200^\circ C$ で接合した場合、接合部の濃度が 80% 以上になる時間は Al が約 5 h, Ti が約 10 h であった。

ここで、それぞれの元素の濃度比をもとに、母材から



(A) Base metal (B) Bonded interface
Photo. 3. Micrographs of bonded region.

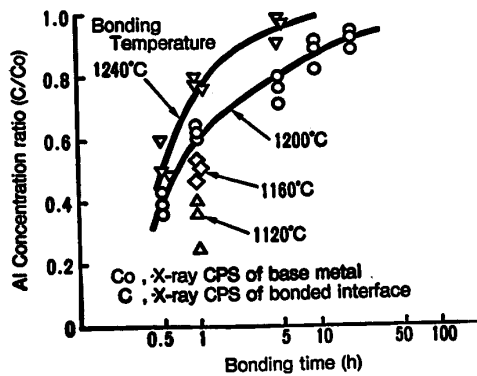


Fig. 3. Effect of bonding time on concentration ratio of Al.

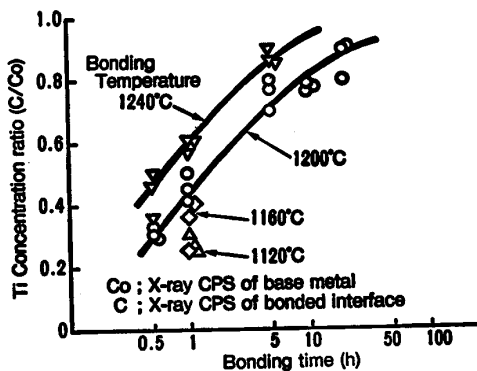


Fig. 4. Effect of bonding time on concentration ratio of Ti.

接合界面へ侵入するときのみかけの拡散係数を算出した。計算には、恩澤ら¹⁴⁾が用いた以下の式を使った。

$$D = \frac{h^2}{4\pi t} \left(1 - \frac{C_0}{C_P}\right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 D : 拡散係数、 h : インサート金属の厚さ、 t : 接合時間、 C_0 : 接合部中央の濃度、 C_P : 母材部の初期濃度である。なお、この式は、逐次近似法によつて、 D の濃度依存性や粒界拡散の影響を無視し、Fick の第2則に従つた体拡散が起こるとして導かれている。Fig. 5 に算出結果を示す。この図には Fe についても併記してあり、Fe は Al、Ti よりも D が大きく、かつ、温度依存性も大きいことが分かつた。過去、我々が実験で得た γ' 相析出強化 Ni 基超合金 IN 738LC の Al について Fig. 5 中にプロット (◎印) してある。これより MA 754 ODS 合金の D は IN 738LC の場合よりも大きいことがわかる。例えば、IN 738 LC 材で 1200 °C 接合の場合、接合部に Al が 80% 濃化する時間は約 1 h であり、ODS 合金よりも相当速い状態にある。ODS 合金で母材から接合部へ拡散が遅くなる理由としては、マトリックスの分散粒子の影響が大きいと考えられる。

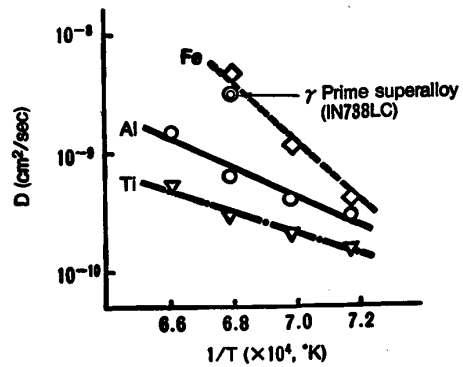
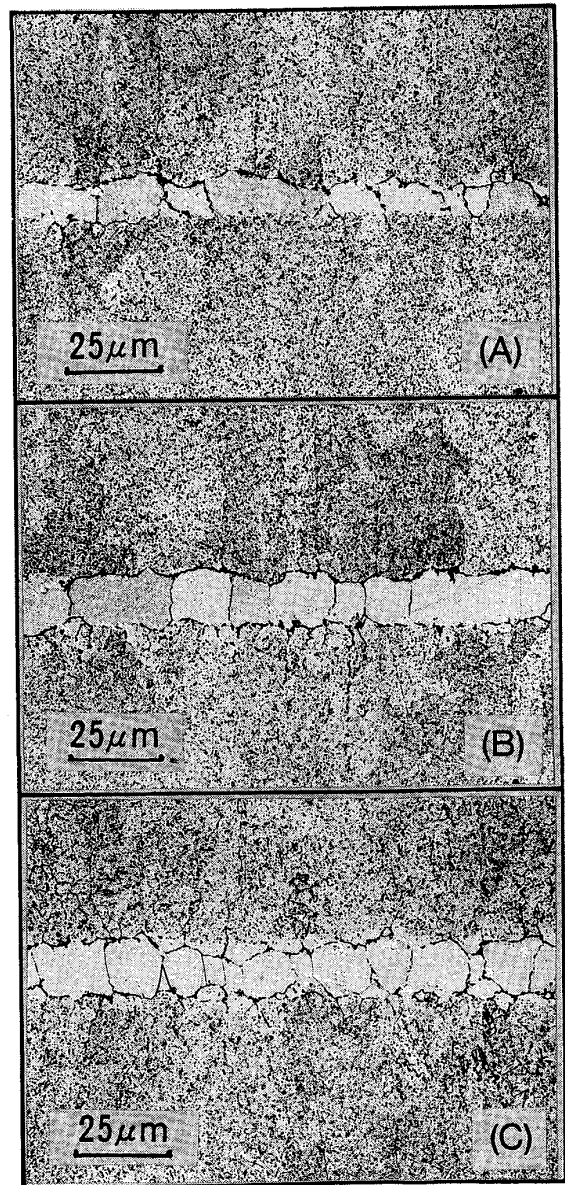


Fig. 5. Calculated results of apparent diffusion coefficient.



(A) Insert metal B (Ni-Cr-B)
 (B) " C (Ni-Cr-B-Si)
 (C) " D (Ni-Cr-B-Ge)
 Bonded : 1200°C × 1 h

Photo. 4. Effect of insert metal on microstructures of Liquid phase diffusion bonded specimens.

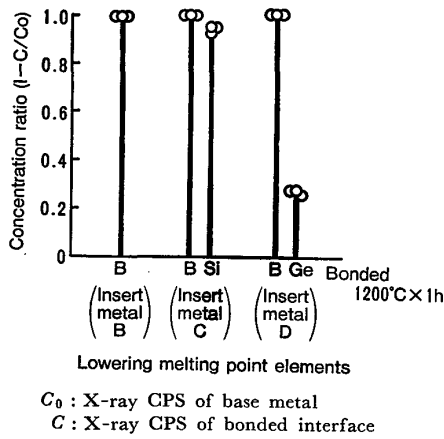


Fig. 6. Concentration ratio of lowering melting point elements in Liquid phase diffusion bonded specimens.

3.2 融点降下元素を変えたインサート金属による液相拡散接合性

3.2.1 融点降下元素の拡散状況

融点降下元素を B, B+Si, B+Ge と変えた場合の非晶質りぼん (Table 2, B~D) をインサート金属に用い、1200°C で 1 h 液相拡散接合した。加圧力、真空度は前と同じである。接合組織を Photo. 4 に示す。いずれのインサート金属を用いても、前と同様、接合部境界に分散粒子などの化合物の凝集が認められたが、欠陥はなく、よく接合されていた。なお、組織からは 3 者の拡散状況の差異は明らかでなく、インサート金属に添加した融点降下元素の接合部からの拡散状況を調べた。

Fig. 6 に融点降下元素の拡散割合を示す。インサート金属 B では融点降下元素として B のみ用いたが、接合部からはほぼ 100% 拡散している。インサート金属 C の融点降下元素は B と Si 元素の併用であり、B 元素は母材へほぼ 100% 拡散しているが、Si の拡散量は約 95% であり、Si はわずかに残留している。インサート金属 D では B 元素と併用した Ge 元素の拡散量は約 30% であり、Ge 元素の残留が相当多い結果を得た。

3.2.2 Al, Ti, Fe の接合部の濃化状況

次に、母材中の Al, Ti, Fe が接合部へ拡散侵入する状況をみた。Fig. 7 は母材と接合部中央との濃度比より、前と同じ算出方法でみかけの拡散係数を求めた結果である。各元素ともに、インサート金属 B とインサート金属 C との拡散係数の差はわずかであり、接合部への濃化は同程度といえよう。一方、インサート金属 D の拡散係数は、Al, Ti, Fe とともに、他のインサート金属よりも低い値であり、接合部への濃化速度は小さい。

融点降下元素に B と Ge を併用したインサート金属 D は、融点が最も低く好ましいと思われたが、上述のとおり

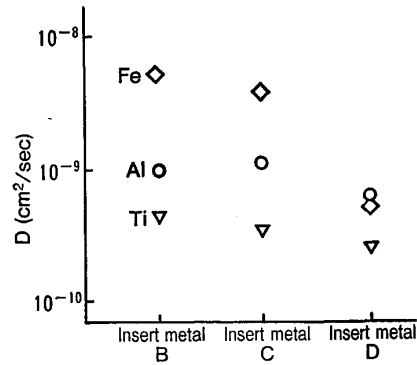


Fig. 7. Calculated results of apparent diffusion coefficients of Fe, Al, Ti.

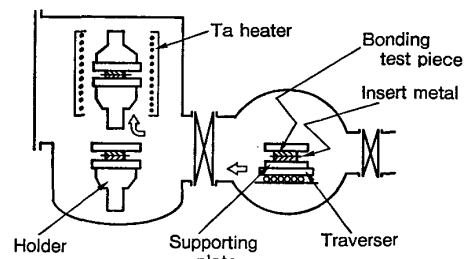


Fig. 8. Schematic view of bonding furnace.

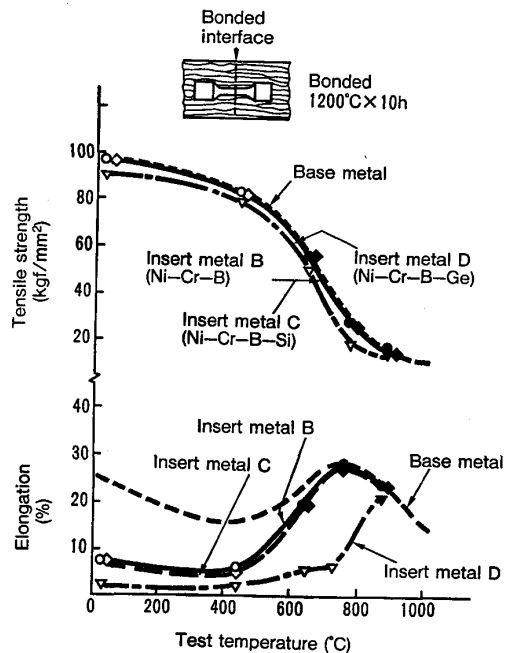


Fig. 9. Effect of chemical compositions of insert metal on tensile properties of bonded ODS alloy at elevated temperatures.

り、インサート金属と母材との相互成分拡散の速度が遅いので、接合後の拡散時間を長く取る必要がある。

3.2.3 接合部の機械的性質に及ぼす融点降下元素の影響

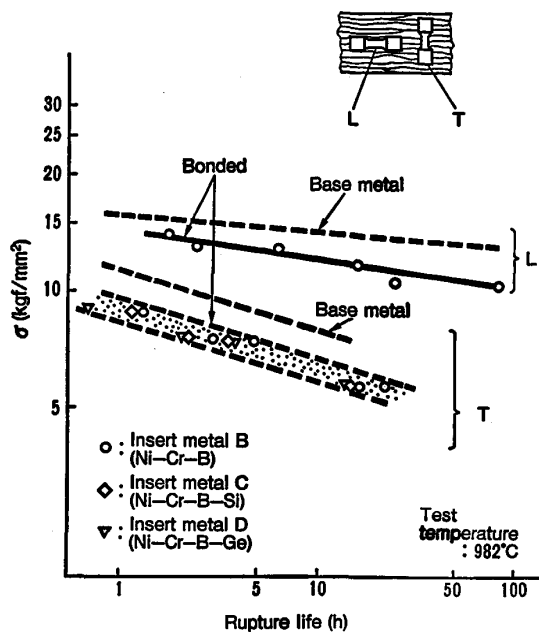


Fig. 10. Effect of chemical compositions of insert metal on creep rupture strength of bonded ODS alloy.

液相拡散接合した接合部の機械的性質を、Fig. 8 に示す大型の接合炉を用いて調査した。接合は加圧力 1 kgf/cm², 1200°C×10 h で行つた。Fig. 9 にインサート金属中の融点降下元素を変えた場合の高温引張性質を示す。引張強さはインサート金属Dで母材より若干低目である。インサート金属BとCとの差はほとんどなく、また、これら強さの値は母材と同等である。Fig. 9 には接合部破断と母材部破断とを区別して表示した。母材部破断となることにより伸び値は改善される。接合部破断から母材部破断へ移行する温度はインサート金属 B, C とともに約 500°C である。一方、インサート金属Dでは、より高温側へずれて約 800°C となる結果を得た。

Fig. 10 に 982°C 試験でのクリープラプチャ寿命を示す。接合材のラプチャ応力は、押出加工方向に直角及び平行な試験片ともに、母材値の約 85% を示した。ラプチャ寿命に対するインサート金属成分の影響は、破断位置が母材部であるため、明確でない。

高温で接合部破断から母材部破断へ移行するのは、接合部と母材部とで強さに対する温度依存性が異なることによつて、高温では母材部より接合部が強くなるためと考えられる。インサート金属Dの場合、母材部破断へ移行する温度がより高温へずれる理由は、融点降下元素 Ge 及び母材成分 Al, Ti, Fe の濃度測定結果で示したように、インサート金属と母材との相互成分拡散が遅かつたことによると考えられる。982°C 試験によるクリープラプチャ破断部が、接合部でなく、母材部であつたこ

とは、非晶質りぼんによる本液相拡散接合が、この ODS 合金に十分適用できるものとみなせる。一方、ラプチャ寿命は母材部破断にもかかわらずもとの性質の約 85% にとどまつた。その原因として接合時、高温長時間処理によりこの ODS 合金の特性が失われることが考えられる。しかし熱劣化状況については、従来明確でなく、今後十分調査する必要がある。

4. 結 言

高温耐熱性に優れ、次期ガスタービン翼材として注目される Y₂O₃ 分散強化 Ni 基 ODS 合金 (MA 754) を、2~3 の融点降下元素入り極薄非晶質りぼんをインサート金属に用いて液相拡散接合し、接合組織、成分濃度及び機械的性質を調べた。その結果、以下の結論となる。

1) 等温凝固過程に凝集したとみられる Y₂O₃ 分散粒子、Ti·Al の化合物が接合部の結晶粒界に集合したが、空隙欠陥のない健全な接合部が得られた。

2) インサート金属と母材との相互成分拡散は、γ' 相強化 Ni 基超合金 IN 738LC よりも遅い速度であり、接合後、拡散時間を長くする必要がある。

3) インサート金属中の融点降下元素を B, B+Si, B+Ge と変えた場合、母材成分 Al, Ti, Fe の接合部への拡散は、B 及び B+Si 含有インサート金属では同程度の速さである。最も低融点を示した B+Ge 含有インサート金属では、母材成分 Al, Ti, Fe の拡散が遅く、かつ、融点降下元素 Ge の母材への拡散も遅い結果を得た。

4) 引張試験による破断部は高温で接合部から母材部へ移行する。この移行する温度は融点降下元素が B 及び B+Si のインサート金属のとき約 500°C である。B+Ge のインサート金属では約 800°C と高温側へずれる。母材破断となることより、伸び値が改善される。

5) 母材部破断である 982°C クリープラプチャ寿命は母材の約 85% 以上が確保でき、ODS 合金へ本液相拡散接合法が適用できる見通しが得られた。

なお、本研究は、通商産業省工業技術院推進のムーンライト計画に基づき、高効率ガスタービン技術研究開発の一環として実施した。

文 献

- 1) T. J. KELLY: Joining Procedures for MA Products (1982) [INCO]
- 2) Huntington Alloys Magazine (1977) May, [HUNTINGTON ALLOY]
- 3) J. C. FRECHE and G. M. AULT: Superalloys Metallurgy and Manufacture, Proc. 3rd. Int. Symp. (1976), p. 297

- 4) T. E. HOWSON, D. A. MERVYN and J. K. TIEN: Metall. Trans., 11A (1980), p. 1609
- 5) M. E. MCALARNEY, R. M. ARONS and T. E. HOWSON: Metall. Trans., 13A (1982), p. 111
- 6) D. S. DURVALL, W. A. OWCZASKI and D. F. PAULONIS: Weld. J. (1974) Apr., p. 203
- 7) G. S. HOPPIN and T. F. BERRY: Weld. J. (1970) Nov., p. 505
- 8) 鈴木暁男, 恩澤忠男, 田村 博: 日本溶接学会誌, 49 (1980) 7, p. 42
- 9) 大橋 修, 田沼欣司, 磯田幸宏: 日本溶接学会誌, 51 (1982) 1, p. 69
- 10) 鈴木暁男, 恩澤忠男, 田村 博: 溶接学会溶接法研究委員会 94 回溶接法資料 (1983 年 10 月)
- 11) 中尾嘉邦: 溶接学会界面接合研究委員会シンポジウム資料 (1985 年 2 月)
- 12) 河合久孝, 辻 一郎: 耐熱金属材料 123 委員会研究報告, 23 (1984) 1, p. 21
- 13) 改訂 2 版金属データブック (日本金属学会編) (1984), p. 24 [丸善]
- 14) 恩澤忠男, 島山耕太郎, 田村 博: 日本溶接学会誌, 45 (1976) 8, p. 57