Ni の液相拡散接合における等温凝固挙動

才田 一幸* 周 運鴻**† Thomas H. North**

*大阪大学工学部生産加工工学科

**トロント大学冶金・材料科学工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 7 (1994), pp. 810-818

Factors Affecting Isothermal Solidification during Transient Liquid Phase-Brazing of Nickel

Kazuyoshi Saida*, Yunhong Zhou** and Thomas H. North**

*Research Associate, Department of Welding and Production Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

**Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, Ontario, Canada

The effects of base metal grain size and quenching method from the brazing temperature on isothermal solidification during TLP-brazing with Ni-11 mass%P filler metal were investigated. Single crystal, coarse-grained and fine-grained nickel base metals were brazed at 1423 K for various holding times, and the test specimens were then air-cooled, oil-quenched or water-quenched. Scanning electron microscopy and element analysis revealed that the eutectic width produced in air-cooled and in oil-quenched samples were smaller than that in the water-quenched specimens. This difference in eutectic width was due to different solidification modes occurring during cooling from the brazing temperature.

The eutectic width decreased linearly with the square-root of the brazing time in single crystal, coarse-grained and fine-grained nickel base metals. The completion time for isothermal solidification decreased in the order of single crystal, coarse-grained and fine-grained base metals. The difference in isothermal solidification rates produced when brazing the different base metals could be explained qualitatively by the influence of base metal grain boundaries on the apparent mean diffusion coefficient of phosphorus in solid nickel.

(Received March 8, 1994)

Keywords: transient liquid phase brazing, nickel, single crystal, nickel-phosphorus filler metal, isothermal solidification, microstructure, solidification mode, grain boundary, diffusion

I. 緒 言

液相拡散接合(TLP 接合)は、低融点インサート材を接合界面に挿入して、加熱・溶解・保持し、接合部に形成された融液内の融点降下元素を母材に拡散させることにより、等温凝固を生じさせて接合する方法である。この液相拡散接合過程は、3つの連続する過程、すなわち、母材溶解過程、等温凝固過程および均一化過程からなっている。このうち、等温凝固過程については、等温凝固自体が液相拡散接合現象の中で最も重要かつ特徴的な現象であることから、これまで比較的多くの調査・検討がなされてきた。また、母材溶解過程についても、熔融金属による固体金属の溶解反応ならびにろう付現象のひとつとしてある程度の検討が行われてきた。一方、均一化過程は接合体中の構成元素の固相拡散現象が主なプロセスであり、現象論的にはあまり興味深い検討は報告されていない。

これまでの研究事例をまとめると、液相拡散接合現象の詳細な解明⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾および単純なモデル化に基づく接合過程の解

† トロント大学大学院生

析⁽¹⁾⁻⁽³⁾(6)-(8)などが行われている。筆者らは、これまで一次元有限差分法による母材溶解および等温凝固過程の連続モデル化を行い、インサート材厚およびインサート材融点から接合温度までの加熱速度が母材溶解過程の重要な影響因子であることを示すとともに⁽⁹⁾、液相拡散接合の連続した各過程を相境界移動モデルにより、分断することなくひと続きに解析する手法についても報告した⁽¹⁰⁾。また、工業用純Niを用いた液相拡散接合実験では、等温凝固完了時間の予測値と実測値を比較した結果、これらの値の差は固液界面の移動に及ぼす母材結晶粒径の影響によるものであることが示唆された⁽¹¹⁾。一方、母材溶解および等温凝固過程において、接合部では母材結晶粒界領域において溶解ろう材による溝が形成され(液相浸入)、電子顕微鏡観察およびエレクトロン・チャンネルリング・パターン(ECP)解析によると浸入深さは結晶粒界構造に大きく依存していることを報告した⁽¹²⁾。さらに、拡散と界面エネルギーの釣り合いの両方を考慮した二次元有限差分法による液相拡散接合過程における固液界面の移動についてモデル化を試み、液相浸入現象の解析も行ってきた⁽¹³⁾。このような一連の検討結果は、Tuah-Pokuら⁽¹⁴⁾による液相浸入による等温凝固現象の差異に対

して重要な示唆を与えるなど、これまでの研究結果をより系統的に理解・説明できるものとなっている。

このように、液相拡散接合現象は比較的広範囲に検討がなされているが、母材溶融量・速度、等温凝固速度および合金元素の均質化達成時間などの液相拡散接合現象に及ぼす母材結晶粒界の影響については、実験的にはほとんど明らかにされていない。特に、母材結晶粒界は固液界面の形状や移動現象に大きな影響を及ぼしていることが示唆されているにもかかわらず、結晶粒界の存在割合(すなわち結晶粒径)を変化させたときの液相拡散接合現象の差異については、ほとんど検討がなされていない。そこで本研究では、液相拡散接合過程のうち、主に等温凝固過程における固液界面の移動に及ぼす母材結晶粒界の影響について検討することにした。

II. 供試材料および実験方法

1. 供試材料

接合には3種類の結晶粒径の異なる純Ni、すなわち、単結晶材、粗粒材および細粒材を用いた。これらの材料の純度ならびに形状をTable 1に示す。単結晶材は長手方向が[100]方向であり、接合面を長手方向に垂直な(100)面とした。粗粒材は一方凝固材(Ohno-cast 材⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾)であり、真空中にて1423 K-86.4 ksの焼き鈍し熱処理後供試した。なお、鋳造方向に垂直な面での平均結晶粒径は約3.5 mmであり、接合面を鋳造方向に垂直な面とした。細粒材は市販工業用純Niであり、受け入れのまま供試した。受け入れ時の平均結晶粒径は約0.2 mmである。これらの材料を直径12 mm、厚さ3 mmないし5 mmに加工し接合に使用した。また、液相インサート材(ろう材)としてはTable 1にあわせて示すように、25 μ m厚のNi-11 mass%P アモルファス箔を直径10 mmに加工して用いた。

2. 実験方法

(1) 接合方法

接合に先立ち、接合試料は接合面をエメリー紙#1200まで研磨後、インサート材とともにアセトン中で超音波洗浄した。接合にあたっては、Fig. 1に示すように接合試料の間にインサート材を挿入した後、接合層幅を一定に保つために、純Ni クランプを用いて接合試料をスポット溶接にて固定した。この後、接合過程における溶融インサート材の流出を防止するために、接合体側面にストップオフを塗布した。なお、単結晶材の接合では両接合材の結晶方位を合わせて配置した。

接合はFig. 2に示すような縦型真空炉を用いて行った。こ

の接合装置は真空雰囲気中にて試料を油浴に落下させることにより急冷できるような構成となっている。Fig. 1に示した接合試料を油浴直上の位置にセットし、真空排気した。この後、所定の温度に加熱された炉体中央部分まで接合試料をすばやく引き上げて、所定の時間保持した後、落下・油冷させた。また、空冷あるいは水冷させる場合には、同様に真空中で所定の時間接合させた後、冷却直前に炉中を完全にアルゴン置換し、油浴を取り去り大気中もしくは氷水中に落下させて冷却した。本研究における接合条件を単結晶材、粗粒材および細粒材ごとに

Fig. 1 Configuration of the TLP-brazing assembly.

Fig. 2 Schematic illustration of the vacuum brazing furnace with the oil-quenching facility.

Table 1 Nickel base metals and filler metal used.

Material		Purity (mass%)	Grain size (mm)	Dimension (mm)	Remark
Ni	Single crystal	99.999	(12.5)	12* × 3 ^t	(100)orientation, as-received
	Coarse grain	99.99	3.5	12* × 5 ^t	Ohno-cast Ni, 1423 K × 86.4 ks annealed
	Fine grain	99.5	0.20	12* × 5 ^t	As-received
Filler metal		Ni-11 mass%P		10 ^φ	Thickness: 25 μm

ϕ : Diameter, ϕ : Thickness.

Table 2 にまとめて示す。接合温度は 1423 K 一定とし、炉体の温度は保持過程を通じて ± 5 K の範囲内に制御した。保持時間は 60 s $\sim$ 176.4 ks の範囲でそれぞれ変化させた。また、接合試料の加熱速度を実測したところ、インサート材の融点と接合温度の間で約 10 K/s であった。接合雰囲気はいずれも約 10 mPa の真空中であり、冷却方法によりアルゴン置換も行った。

(2) 接合層の観察および共晶幅測定方法

接合層の観察には光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡 (SEM) を使い、接合部における定性および定量元素分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を使用した。接合層の観察および共晶幅の測定では、接合試料の観察面を濃硝酸+無水酢酸(体積比 1:1)溶液にて腐食し、組織を現出させた。また、母材結晶粒径の測定では、同様に濃硝酸+濃塩酸+グリセリン(体積比 1:2:3)溶液にて結晶粒界を現出させた。共晶幅は接合部断面の中央部 5 mm 長さの接合層について評価した。500 倍の観察倍率で共晶部分の断面積を測定し、接合層長さで除した値を平均共晶幅とした。母材結晶粒径は接合界面全長について測定し、接合層に接する母材結晶粒の平均粒径とした。

Ⅲ. 接合部組織に及ぼす冷却方法の影響

等温凝固挙動を調査するにあたり、粗粒材を用いて接合部組織に及ぼす冷却方法の影響について調査した。接合温度における等温凝固中の固液界面の位置および動きを評価するパラメータについて検討するとともに、以下の検討において採用する冷却方法を選定した。

1. 接合部組織および元素分析

(1) 接合部組織

冷却方法を変化させたときの接合部組織を **Fig. 3** に対比して示す。これらの試料は接合温度 1423 K、保持時間 360 $\sim$ 480 s のほぼ同一接合条件範囲の接合部の光学顕微鏡組織である。なお、この接合条件範囲は後述するように、等温凝固過程のごく初期段階に相当している。いずれも中央部の暗い部分が共晶に対応する領域であり、母材結晶粒界と考えられる場所において液相の浸入が認められる⁽¹²⁾。接合部組織は冷却方法によりかなり異なっており、空冷および油冷試料では共晶領域と母相の界面は比較的滑らかであるが、水冷試料では共晶領域中に母相界面から突出した島状の相が多く認められ、非常に複雑な界面形状となっている。また、水冷試料の共晶領域の幅は他のものに比べ非常に広がっていることがわかる。詳細な観察

Fig. 3 Optical microstructures of brazed layer in different cooled test samples (following brazing at 1423 K for 360-480 s).

によると、空冷および油冷試料には、界面に接した母相中に母材とは腐食の程度がやや異なる領域(以下、淡腐食領域と呼ぶ。)が観察される。淡腐食領域と母材の境界は不明瞭であるが、この境界間の距離、すなわち、共晶領域の幅と淡腐食領域の幅の総和は、水冷試料の共晶領域の幅にはほぼ対応しているようである。一方、光学顕微鏡観察によると水冷試料には淡腐食領域は認められない。

なお、これらの組織からはいずれも母材と等温凝固相の境界、すなわち、接合温度における母材溶解量ならびに最大液相幅(母材熔融過程終了直後の固液界面の位置)を特定することは不可能である。

Table 2 Brazing conditions applied to the different nickel samples.

Base metal	Single crystal	Coarse grain		Fine grain	
Brazing temp.	1423 K	1423 K		1423 K	
Brazing time	480 s $\sim$ 129.6 ks	60 s $\sim$ 176.4 ks	360 s	60 s $\sim$ 90 ks	
Heating rate*	10 K/s	10 K/s		10 K/s	
Quenching method	Oil-quenching	Oil-quenching	Air-cooling	Water-quenching	Oil-quenching
Atmosphere	Vacuum	Vacuum	Vacuum-Argon		Vacuum

Vacuum : 10 mPa, *: Measured value in specimens.

Fig. 4 Element analyses in the eutectic region and adjacent to the brazed layer in oil-quenched test specimen.

Fig. 5 Element analyses in the eutectic region and adjacent to the brazed layer in water-quenched test specimen.

(2) 接合部の元素分析

油冷および水冷試料について EDX により接合部における元素分析を行った。油冷試料の接合部の EDX 点分析結果を Fig. 4 に示す。図中の SEM 組織によると、接合層中央部には特徴的な共晶組織が認められ、共晶領域に接して両母材側に淡腐食領域も明確に観察される。SEM 組織中の 3 点 a, b および c はそれぞれ共晶領域、淡腐食領域および母材部分に対応しており、図(a), (b)および(c)はそれぞれの部分の元素分析結果を示している。共晶領域 a では、Ni の他に P がかなり検出されたが、淡腐食領域 b および母材部分 c では P はほとんど検出されず、Ni のみが認められる。接合層に垂直方向に Ni および P の線分析を行ったが、Fig. 4 の結果と全く同様な傾向が得られ、P は共晶部分に著しく濃化している他に、淡腐食領域にごくわずかに分布していた。また、Ni は接合部全域でほとんど変化なく共晶領域においてわずかに減少していた。

Fig. 5 は水冷試料の接合部の EDX 点分析結果を同様に示したものである。水冷試料では、SEM 組織からも淡腐食領域が全く認められないことが確認された。SEM 組織中の 3 点 a, b および c はそれぞれ共晶領域、島状相および母材部分に対応しており、図(a), (b)および(c)はそれぞれの部分の元素分析結果を示している。この場合においても、P は共晶領域 a のみにおいて検出され、島状相 b および母材部分 c からはほとんど Ni のみが検出された。

2. 凝固モードに関する検討

冷却方法による接合部組織の差異について、冷却時における凝固モードの観点から検討することにした。Fig. 6(a)は Ni-P 二元系状態図を模式的に示したものである⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。インサート材の P 含有量は 19 at% (11 mass%) であり、接合温度 1423 K における母材熔融過程に続く等温凝固過程での液相の P 濃度は C 点に位置している。C 点から冷却するとき、冷却方法により 3 種類の凝固モードが考えられる。すなわち、矢印 A で示される急冷凝固、矢印 E で示される平衡凝固およびこれらの中間的な凝固モード(矢印 B)である。Fig. 6(b)に示すように、A および B の凝固モードの場合の室温接合部組織は、それぞれ模式的に Type I および Type II のように図示することができるものと考えられる。図中の W_e は共晶幅、 W_l は接合温度における液相幅を示している。Type II の凝固の場合、共晶幅 W_e は Type I のそれより大きく W_l に近い値となり、共晶部分の平均 P 組成は B 点で与えられるものと推察される。また、Ni 中の P の最大溶解度が非常に小さいことから、Type I の平滑に成長した固相および Type II の母相界面から島状に成長した相中の P 濃度も非常に小さいものと考えられる。

Fig. 7 は冷却方法を変化させたときの接合層共晶中の平均 P 濃度の分析結果を示したものである。図中の W.Q., O.Q. および A.C. はそれぞれ水冷、油冷および空冷を表しており、比較としてインサート材の P 量の分析結果(F.M.)もあわせて示す。また、図中には 1423 K における液相線濃度(5.8 mass%) および状態図上の共晶組成(11 mass%)位置も示している。いずれの場合も共晶中の P 濃度は共晶点の濃度より小さくなっているが、水冷試料の共晶 P 濃度は空冷および油冷試料に比

Fig. 6 Solidification mode during sample cooling.
(a) Phase diagram for the Ni-P system.
(b) Schematic illustrations of the solidification microstructures produced by different solidification modes.

Fig. 7 Average phosphorus content in the eutectic region in air-cooled, oil-quenched and water-quenched test samples.

Fig. 8 Eutectic widths in test samples produced using different cooling conditions.

べて、やや低くなっていることがわかる。

Fig. 8 は同様に冷却方法を変化させたときの共晶幅の変化を比較して示したものである。水冷試料の共晶幅は空冷および

油冷試料よりかなり大きくなっている。Fig. 6(a)に基づくと、母材熔融過程終了直後の液相幅 $(W_l)_{\max}$ は、近似的に以下の式で概算することができる。

$$(W_l)_{\max} = (OE/OA)t_F \quad (1)$$

ここで、 t_F はろう材の厚さ(25 μm)である。一方、接合温度からの冷却中に平衡凝固が生じたとすると、室温での共晶幅 $(W_e)_{\max}$ は以下のように表すことができる。

$$(W_e)_{\max} = (W_l)_{\max} \{1 + (AE/OA)(\rho_e/\rho_s)\}^{-1} \quad (2)$$

ここで、 ρ_e は共晶の密度(7.97 g/cm³⁽²⁾)、 ρ_s はNi一次固溶体の密度(8.91 g/cm³⁽²⁾)である。Fig. 8中に式(1)、(2)により求めた $(W_l)_{\max}$ および $(W_e)_{\max}$ の理論計算値を点線により示す。空冷および油冷試料の共晶幅は $(W_e)_{\max}$ の計算値(26 μm)とほぼ等しくなっているが、水冷試料の共晶幅は $(W_l)_{\max}$ の計算値(47 μm)よりわずかに小さい値となっていることがわかる。

これらのことを総合すると、Fig. 4中の油冷組織中の淡腐食領域(b点)は、接合温度からの冷却過程において母相界面より平滑に凝固したNi一次固溶体であると推察され、母材と淡腐食領域の境界は接合温度における固液界面の位置を表しているものと考えられる。

また、水冷試料では共晶幅が接合温度における液相幅よりわずかに小さい程度であり、接合温度における固液界面の位置はほぼそのまま共晶と母材境界の位置に対応しているものと予測されるとともに、島状の相は水冷過程で晶出したNi一次固溶体であると考えられる。したがって、空冷および油冷試料における凝固モードはFig. 6のType I、すなわち、平衡凝固に非常に近い形態であり、水冷試料の凝固モードは急冷凝固モードにかなり近いFig. 6のType IIのような急冷凝固と平衡凝固の中間的な凝固形態となっていることが推察される。

このように、冷却方法により接合部の室温組織はかなり異なり、いずれも接合温度における固液界面の位置あるいは液相幅を厳密に特定することは困難である。しかしながら、接合温度における液相幅の評価パラメータとしては、界面形状が非常に複雑なため測定にかなりの手間を要する水冷による共晶幅をそのまま用いる代わりに、油冷あるいは空冷による共晶幅から液相幅を類推する方がより簡便で、ある程度の精度も保証できると考えられることから、以下の検討においては、油冷試料による共晶幅を等温凝固挙動の評価パラメータとした。

Fig. 9 Brazed layer microstructures produced at different holding times for nickel base metals having different grain sizes.

IV. 等温凝固挙動に及ぼす母材結晶粒径の影響

1. 等温凝固過程における共晶幅の変化

TLP 接合過程における等温凝固挙動に及ぼす母材結晶粒径の影響を調査するために、単結晶材、粗粒材および細粒材 Ni を用いて接合温度 1423 K で保持時間を変化させて接合した。Fig. 9 は各母材ごとに保持時間を変化させたときの接合部組織を比較して示したものである。保持時間はそれぞれ 480 s ($21.9 \text{ s}^{1/2}$), 14.4 ks ($120 \text{ s}^{1/2}$) および 57.6 ks ($240 \text{ s}^{1/2}$) の 3 条件であり、いずれも油冷組織である。いずれの保持時間においても細粒材の共晶幅は単結晶材および粗粒材に比べかなり小さくなっており長時間側の接合条件では、共晶幅の差が非常に顕著となっている。特に、保持時間 57.6 ks においては、細粒材では等温凝固が完了しているが、単結晶材および粗粒材では液相が残存している。一方、いずれの接合試料においても、母材と等温凝固相の間には明確な境界(粒界)は認められず、一様な組織を呈していることから、等温凝固相が母材に対してエピタキシャル成長⁽³⁾している可能性が大きいものと想像される。

母材を変化させたときの共晶幅と保持時間の関係を Fig. 10 に示す。共晶幅はいずれも保持時間の平方根に比例して減少している。単結晶材および粗粒材の共晶幅の消滅速度はほぼ同じ程度であるが、粗粒材の消滅速度はこれらに比べかなり速くなっている。等温凝固過程のごく初期段階の共晶幅は、母材溶解過程終了直後の液相幅 (W_e)_{max} にほぼ等しくなっているが、単結晶材 > 粗粒材 > 細粒材の順にわずかながら減少している。

2. 液相拡散接合過程における母材結晶粒成長

等温凝固過程における粗粒材および細粒材の結晶粒成長現象を予備的に調査した。Fig. 11 は接合層近傍の結晶粒径に及ぼす保持時間の影響を対比して示したものである。粗粒材では初期結晶粒径は 1423 K-86.4 ks 焼きなまし状態のものであるが、若干のばらつきはあるものの結晶粒成長はほとんど認められず、等温凝固過程を通した平均結晶粒径は 3.4 mm である。一方、細粒材では明確に結晶粒が成長しており、結晶粒径は

Fig. 10 Relation between the eutectic width and the square-root of the holding time for base metals with different grain sizes.

200 μm から 700 μm まで増加している。なお、細粒材の等温凝固過程を通した平均結晶粒径は 480 μm である。

3. 等温凝固における母材結晶粒界の効果

(1) 等温凝固速度および等温凝固完了時間

母材結晶粒界の個数と等温凝固完了時間および等温凝固速度の関係を Fig. 12 に示す。母材結晶粒界の個数は接合層に接する結晶粒の平均粒径の逆数と定義した。また、等温凝固速度は Fig. 10 中の直線の傾きを示している。なお、図中の実線は等温凝固完了時間、点線は等温凝固速度を表し、横軸には平均結晶粒径もあわせて示す。母材結晶粒界の個数の増加に伴い等温凝固完了時間はほぼ直線的に減少し、逆に等温凝固速度は増加していることがわかる。

Fig. 11 Grain size/brazing time relation for fine- and coarse-grained nickel base metals.

Fig. 12 Relation among the completion time for isothermal solidification, the rate of isothermal solidification and the base metal grain size (grain boundary intercepts value).

(2) 母材結晶粒界の効果に関する考察

等温凝固過程においては、結晶粒界領域への液相の浸入⁽¹²⁾のみならず母材結晶粒の成長現象が認められ、等温凝固過程における固液界面の移動を定量的に把握することは非常に困難であると考えられる。そこで本研究では、等温凝固に及ぼす母材結晶粒界の影響を定性的に考察することにした。

これまでの報告⁽²⁾によると、等温凝固過程の接合温度における時間 t のときの液相幅 W_l は以下の式で表すことができる。

$$W_l = (W_l)_{\max} - \{4C_s / \sqrt{V_s \pi}\} \{C_l / V_l - C_s / V_s\}^{-1} \sqrt{D_P t} \quad (3)$$

ここで、 V_s は固相 (Ni 一次固溶体) のモル体積 ($6.19 \text{ cm}^3/\text{mol}^{(2)}$)、 V_l は液相のモル体積 ($6.68 \text{ cm}^3/\text{mol}^{(2)}$)、 D_P は固相 Ni 中の P の拡散定数、 C_s は固相線 P 濃度、 C_l は液相線 P 濃度である。なお、 C_s および C_l (モル百分率) は、状態図より絶対温度 T の関数として、

$$C_s = 0.962 - 5.565 \times 10^{-4} T \quad (4)$$

$$C_l = 57.1 - 0.033 T \quad (5)$$

で与えられ⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、接合温度 1423 K では、 C_s は 0.17 at%， C_l は 10.14 at% である。

一方、等温凝固過程における共晶幅 W_e と液相幅 W_l の関係は、接合温度からの冷却過程において平衡凝固が生じるとすると、Fig. 6 から式 (2) と全く同様の

$$W_e = W_l \{1 + (AE/OA) (\rho_e/\rho_s)\}^{-1} \quad (6)$$

で示される。これらのことから、Fig. 10 中の直線の傾き (等温凝固速度) m は、

$$m = -\{1 + (AE/OA) (\rho_e/\rho_s)\} \{4C_s / (V_s \sqrt{\pi})\} \times (C_l / V_l - C_s / V_s)^{-1} \sqrt{D_P} \quad (7)$$

で表すことができる。したがって、Fig. 10 の結果から、Ni 中の P の拡散定数を式 (7) より逆算することができる。Fig. 13 は母材結晶粒界の個数と Ni 中の P の見かけの平均拡散定数の関係を示したものである。固相 Ni 中の P の拡散定数の測定例は報告されていないため、図中には、中尾ら⁽²⁾によって同様な TLP 接合により求められた多結晶 Ni 中の P の拡散定数を対比して示す。母材結晶粒界の個数が増加するに伴い、見かけの平均拡散定数が単結晶材 < 粗粒材 < 細粒材の順に大きくなっ

ていることがわかる。また、中尾らの値は本研究の粗粒材と細粒材の間に位置している。彼らの使用した Ni の結晶粒径は不明であるが、市販材を 1573 K-0.6 ks にて粗大化させた母材を使用していることから、本研究において使用した細粒材より結晶粒径が大きい、粗粒材よりは小さいものと想像される。これらのことを考慮すると、本研究で得られた細粒材および粗粒材の見かけの平均拡散定数は、中尾らの結果と良く対応しているものといえ、逆算した拡散定数はいずれもほぼ妥当な値を示していると推察できる。

一般に、粒界拡散は体拡散に比べ非常に速いことが知られており、本研究において得られた見かけの平均拡散定数が結晶粒界の個数が多くなるに伴い大きくなることは、このことと定性的に良く一致している。したがって、結晶粒界の存在に伴い単結晶材 < 粗粒材 < 細粒材の順に見かけの平均拡散定数が大きくなることにより、等温凝固速度 (共晶消滅速度) が大きくなったものと推察できる。なお、本考察結果によると、多結晶材の等温凝固過程においては母材結晶粒が成長することから、厳密には等温凝固速度 m は時間の関数として変化することになる。

Fig. 11 および Fig. 13 に基づくと、等温凝固の開始と完了時点における m の差は約 20% 以内であり、本実験では等温凝固過程を通してほぼ一定の等温凝固速度と見なされる結果が得られたものと考えられる。

V. 結 言

本研究では、母材結晶粒径の異なる 3 種類の Ni を Ni-11 mass%P インサート材を用いて、TLP 接合し、等温凝固過程における固液界面の移動に及ぼす母材結晶粒界の影響について検討した。以下に得られた主要な結果を要約する。

(1) 接合温度からの冷却方法による接合部室温組織の差異を調査したところ、空冷および油冷試料の接合部における共晶幅は水冷試料に比べて狭くなっていた。この差は接合温度からの冷却時の凝固モードの差によるものと考えられ、空冷および油冷ではほぼ平衡凝固しているのに対して、水冷試料では急冷凝固に近い凝固形態になっているものと推察された。

(2) いずれの結晶粒径の母材を用いても、等温凝固過程における共晶幅はいずれも保持時間の平方根に比例して減少した。また、単結晶材および粗粒材の共晶幅の消滅速度はほぼ同じ程度であるが、細粒材の消滅速度はこれらに比べかなり速くなっていた。

(3) 母材結晶粒径による等温凝固速度の差は、定性的には固相 Ni 中の P の平均拡散定数に及ぼす結晶粒界の影響によるものと説明できた。すなわち、結晶粒界の存在に伴い単結晶材 < 粗粒材 < 細粒材の順に見かけの平均拡散定数が大きくなることにより、等温凝固速度 (共晶消滅速度) が大きくなったものと推察できた。

本研究の一部は、Ontario Center for Materials Research (OCMR) および Welding Research Council (New York) の財政的援助を受けて実施しました。ここに記して感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり、実験面で御協力いただいた W. Fearis 氏 (トロント大学) に厚く御礼申し上げます。

Fig. 13 Calculated apparent mean diffusion coefficient for phosphorus in solid nickel as a function of base metal grain size (grain boundary intercepts value).

文 献

- (1) 中尾嘉邦, 西本和俊, 篠崎賢二, 姜 晶允, 堀 裕二: 溶接学会論文集, **6**(1988), 519.
- (2) 中尾嘉邦, 西本和俊, 篠崎賢二, 姜 晶允: 溶接学会論文集, **7**(1989), 213.
- (3) 中尾嘉邦, 西本和俊, 篠崎賢二, 姜 晶允, 堀 裕二: 溶接学会論文集, **7**(1989), 367.
- (4) 中尾嘉邦, 西本和俊, 篠崎賢二, 姜 晶允, 重田春樹: 溶接学会論文集, **9**(1991), 55.
- (5) W. F. Gale and E. R. Wallach: Metall. Trans., **22A**(1991), 2451.
- (6) S. Liu, D. L. Olson, G. P. Martin and G. R. Edwards: Welding J., **70**(1991), 207 s.
- (7) 井川 博, 中尾嘉邦, 以西俊範: 溶接学会誌, **47**(1978), 440.
- (8) 恩沢忠男, 満水 豊, 鈴木暁男, 田村 博, 森川正樹: 溶接学会誌, **47**(1978), 161.
- (9) H. Nakagawa, C. H. Lee and T. H. North: Metall. Trans., **22A**(1991), 543.
- (10) Y. Zhou and T. H. North: Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., **1**(1993), 505.
- (11) T. H. North, K. Ikeuchi, Y. Zhou and H. Kokawa: TMS Symposium, The Metal Science of Joining, 21st October (1991), in Cincinnati, Session 1, Paper 16.
- (12) H. Kokawa, C. H. Lee and T. H. North: Metall. Trans., **22A**(1991), 1627.
- (13) K. Ikeuchi, Y. Zhou, H. Kokawa and T. H. North: Metall. Trans., **23A**(1992), 2905.
- (14) I. Tuah-Poku, M. Dollar and T. B. Massalski: Metall. Trans., **19A**(1988), 675.
- (15) 大野篤美: 日本金属学会会報, **23**(1984), 773.
- (16) A. Ohno: *Proc. Metallurgical Processes for the Year 2000 and Beyond*, TMS, Las Vegas, NV, (1989), 155.
- (17) A. Ohno, H. Soda, A. McLean and H. Yamazaki: *Proc. Special Technical Programming Focus on Advanced Materials*, SME, Salt Lake City, UT, (1990), 161.
- (18) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, ASM International, Materials Park, OH, (1986).
- (19) P. Nasn: *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, (1991).