液相拡散接合部における合金元素の均一化挙動*

—Ni 基単結晶超合金の液相拡散接合に関する研究 (第4報)—

西本 和俊**, 才田 一幸**, 金 大業***, 浅井 知****, 古川 康広****

Homogenization Behavior of Alloying Elements during Transient Liquid Phase Bonding*

—Transient Liquid Phase Bonding of Ni-Base Single Crystal Superalloy (Report 4)—

by Kazutoshi NISHIMOTO**, Kazuyoshi SAIDA**, Daeup KIM***, Satoru ASAI****
and Yasuhiro FURUKAWA****

Homogenization behavior in TLP-bonded joints of Ni-base single crystal superalloys, CMSX-2 and CMSX-4 were investigated using MBF-80 and F-24 insert metals. CMSX-2 and CMSX-4 were bonded at 1523–1548 K for 1.8–2.4 ks in vacuum. The (100) orientation of bonded specimen was aligned perpendicular to the joint interface. The homogenizing in the bonded interlayer of TLP-bonded joint was evaluated in terms of microstructures, line profile of elements analyzed by EPMA and microhardness distribution. Homogenization of the bonded region was attained quickly when the bonding temperature was increased. The microstructures, alloying elements and hardness distributions in the bonded interlayer following homogenization at 1523 K for 18 ks became uniform with those in the base metal. From the analyses of the bonded region following the solution treatment at 1589 K for 7.2 ks without any homogenization treatments, joint homogenization took place during the solution treatment. The homogenization treatment could be substituted by the sequential post-bonded heat treatments as solution treatment.

Key Words: Homogenization, Solution treatment, Ni-base single crystal, TLP-bonding, Microstructure, Hardness, Element analysis, Diffusion

1. 緒 言

前報^{1,2)}までにおいて、Ni 基単結晶超合金である CMSX-2 および結晶粒径の異なる同成分の多結晶材の液相拡散接合過程における母材溶融および等温凝固現象について検討した。その結果、単結晶材の液相拡散接合では多結晶材と基本的には同様な現象が生じるが、単結晶材→粗粒材→細粒材の順にインサート金属中の融点低下元素の平均拡散定数が大きくなることにより等温凝固速度が速くなることを明らかにした。また、接合条件を適正に選ぶことにより、等温凝固完了後に接合層に生成相が生成しない良好な接合継手を得ることが可能であった。しかしながら、等温凝固完了直後では、接合層境界が明瞭に観察され、母材と接合部の組織の様相が異なっていた。

単結晶材の液相拡散接合において、母材と同等の接合継手特性を得るためには、組織および元素分布などが母材と同等であることが望まれる。合金元素の均一化過程は接合

部の組織および組成ともに母材と同等にさせるための不可欠な過程であり、実用的な観点からも適切な均一化処理条件の選択が重要である。また、液相拡散接合の各過程の現象について理論的ならびに実験的検討を行うことは単結晶合金の接合機構の解明に対しても重要といえる。

そこで、本報告では、Ni 基単結晶超合金の液相拡散接合を行い、均一化処理に伴う組織、元素分布および硬さ分布の変化を調査するとともに最適な均一化処理条件について検討を加えた。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

本実験に使用した母材には Cannon-Muskegon 社が開発した単結晶専用合金である CMSX-2 および Re 添加の高強度指向合金とされる高性能単結晶超合金の CMSX-4 を用いた。また、インサート金属としては市販の Ni 基合金アモルファス箔である MBF-80 (厚さ: 40 μm) および CMSX-2 母材近組成合金アモルファス箔の F-24 (厚さ: 36 μm) を用いた。これらの組成を Table 1 に示す。

*原稿受付 平成9年3月26日 平成6年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学工学部 Member, Osaka University

***学 生 員 大阪大学工学部 Student Member, Osaka University

****正 員 (株)東芝 Member, Toshiba Corp.

Table 1 Chemical compositions of materials used. (mass%)

Materials		Ni	B	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	Ta	Re	Hf
Base metal	CMSX-2	Bal.	-	8.0	4.6	0.6	8.0	1.0	5.6	6.0	-	-
	CMSX-4	Bal.	-	6.5	9.0	0.6	6.0	1.0	5.6	6.5	3.0	0.1
Insert metal	MBF-80	Bal.	3.7	15.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	F-24	Bal.	2.8	8.8	8.0	10.8	3.7	-	2.9	3.0	-	-

2.2 実験方法

接合体の結晶方位を合わせるため単結晶母材側面には長手方向に3本の直線のけがき線を描き、接合時の両接合材の結晶方位を確認できるようにした。接合試料は接合面をエメリー紙#1500のみで十分研磨した後、インサート金属とともにアセトン中で超音波洗浄した。接合試料の間にインサート金属を挿入し、両試料の結晶方位が同一になるように配置して接合した。接合条件は接合温度1523~1548 K、保持時間1.8~2.4 ks、真空雰囲気13.3 mPa、接合加圧力2.3 MPa一定である。接合後の均一化处理は13.3 mPaの真空中にて、1523 Kの均一化处理温度で保持時間を変化させて行った後炉冷した。また、均一化处理後の接合部近傍の組織観察および元素分布の測定にはSEMおよびEPMAを用い、硬さ分布の調査はマイクロビッカース硬さ試験機を用いて荷重0.098 Nで7 μ m間隔で測定を行った。

3. 接合部の均一化挙動

3.1 接合部の組織および元素分布

Fig. 1はCMSX-2にMBF-80インサート金属を用いて1523 K $\times$ 1.8 ksの条件で接合した継手に対し、1523 Kで保持時間を変化させて均一化处理を行った時の母材および接合部の組織変化を示したものである。接合したままの継手では接合部の γ' 相は非常に微細である。1523 K $\times$ 9 ksの条件で均一化处理を行った継手では接合部内の γ' 相は母材に比べやや小さく、かつサイズも一定していない。このことから、1523 K $\times$ 9 ksの条件では、接合部の均一化が不十分であることがうかがえる。1523 K $\times$ 18 ksの条件で均一化处理後の継手においては、接合部および母材での γ' 相はほぼ均一になり、接合部は母材とほぼ同等の組織となっている。

CMSX-2接合継手に対し、均一化处理に伴う接合部の合金元素の均一化挙動を調査するために、EPMAを用いて接合部の垂直方向に線分析を行った。分析においては、母材の合金元素としてNi、Al、TiおよびWを、インサート金属の合金元素としてはCrおよびBを調査対象元素とした。CMSX-2にMBF-80インサート金属を用いて1523 K $\times$ 1.8 ksの条件で接合した継手に対し、1523 Kでの各均

Fig. 1 Microstructures of bonded interlayer after homogenization treatment for CMSX-2 joints bonded using MBF-80 insert metal. (Bonding condition : 1523 K $\times$ 1.8 ks, 2.3 MPa)

一化处理時間における元素分析結果をFig. 2に示す。接合のままの状態では、接合部のW濃度が母材より低くなるが、その他の元素に関しては母材と接合部の差がほとんど認められない。均一化处理時間が増加するに伴い接合部のW濃度は徐々に増加し、均一化時間18 ksになるとWも均一化される。この段階では他の元素は完全に均一化が完了している。Fig. 3はCMSX-2にMBF-80およびF-24インサート金属を用いた接合継手に対し、1523 Kで均一化处理した時のWの均一化状況を示したものである。均一化挙動の評価にWを用いたのは、Ni中ではWの拡散速度が含有元素中で最も遅いと予想され³⁾、Wが均一化された時点で継手の均一化が達成できると考えられるためである。 C_c は接合層中央部でのW濃度であり、 C_b は母材でのW濃度である。MBF-80インサート金属を用いて1548 K $\times$ 1.8 ksの条件で接合した継手は、1523 K $\times$ 1.8 ksの条件で接合した継手と比較して接合状態での均一化達成度が

Fig. 2 Line profiles of elements analyzed by EPMA near bonded interlayer after homogenization treatment for CMSX-2 joints bonded using MBF-80 insert metal. (Bonding condition: 1523 K × 1.8 ks, 2.3 MPa)

Fig. 3 Effect of homogenization time on the tungsten content at the center of the bonded interlayer.

Fig. 4 Microhardness distribution in bonded interlayer after homogenization treatment for CMSX-2 joints bonded using MBF-80 insert metal.

化達成度が高く、その後の均一化も速やかに達成される。これは MBF-80 インサート金属には W が含まれていないのに対し、F-24 インサート金属には W が 3.7% 含有されているためと考えられる。

3.2 硬さ分布

CMSX-2 に MBF-80 インサート金属を用いて 1523 K × 1.8 ks の条件で接合した継手に対し、均一化処理時間に伴う接合部組織の均一化および合金元素の均一化挙動について調査した結果、1523 K × 18 ks の条件でほぼ均一化されていることが認められた。次に、接合部の硬さについて調査した。1523 K の均一化温度での均一化処理に伴う接合部近傍の硬さ分布を Fig. 4 に示す。接合のままの状態では母材部に比べ接合部の硬さが低い。しかしながら、均一化処理を 9 ks および 18 ks 行った継手では接合部の硬さはほぼ母材と同等となり、硬さ分布もほぼ均一になる。

3.3 均一化処理に対する理論的検討

著者らは一次元拡散モデルによる合金元素の均一化過程に対して検討を行い、接合部の合金元素濃度が母材濃度よりも低い場合には、接合層中央部における時間 t 後の合金元素濃度 C_t は式(1)で与えられると報告している⁴⁾。

$$C_t = C_o [1 - \text{erf}\{h/2(Dt)^{1/2}\}] + C_i \quad (1)$$

ここで、 $2h$: 液相の初期幅、 C_o : $C_b - C_i$ 、 C_b : 母材の合金元素濃度、 C_i : 接合部における合金元素の初期濃度、 D : 合金元素の拡散係数である。接合層中央部の W 濃度を式(1)により推定し、本実験の測定値と比較することにした。Fig. 5 は CMSX-2 に MBF-80 インサート金属を用いて 1523 K × 1.8 ks の条件で接合した継手に対し、1523 K での均一化処理時間に伴う W 濃度の変化を式(1)による計算値と測

高く、その後の均一化処理時間も短い。これより、高温で接合した継手ほど均一化に要する時間が短縮されることがわかる。また、MBF-80 および F-24 インサート金属を用いてそれぞれ 1548 K × 1.8 ks の条件で接合した継手についてみると、F-24 インサート金属を用いた接合継手の方が MBF-80 インサート金属を用いた接合継手に比べて均一

定値を比較して示したものである。図中の実線は計算結果を示している。計算において、CMSX-2 中の W の拡散係数は Ni 中における W の拡散係数である $D=1.90 \times 10^{-4} \exp(-299000/RT)$ (m^2/s) を用い³⁾、接合部における W の初期濃度は母材の溶融反応が完了した時の母材の溶融幅を求めて次式から換算した。

$$C_i = \{ (W_B - W_s) \cdot C_b + W_s \cdot C_{IM} \} / W_B \quad (2)$$

ここで、 W_B ：母材の溶融反応直後の液相幅、 W_s ：スペーサの直径、 C_{IM} ：インサート金属中の合金元素の初期濃度である。均一化処理の初期段階では接合層中央部の W 濃度の実験値は計算値より大きくなり、均一化処理時間が長くなるに伴って実験値は計算値に近づく。均一化処理の初期段階において実験値と計算値の間に若干の誤差が生じているのは、用いた一次元拡散モデルでは均一化処理の開始段階において接合層中央部における W の濃度を式(2)で仮定したためである⁴⁾。

接合部近傍における合金元素濃度の均一化挙動について固体の一次元拡散モデルを想定して求めた計算値と実験値を比較した結果、均一化処理の初期段階では若干の誤差があるものの、後期段階では計算値は実験値とよく対応していることが判明した。また、接合部において均一化処理の目的は接合部の組織および元素分布を母材と同等にするためであることから、均一化挙動を予測する条件式は実験的には均一化処理の短時間側よりも長時間側で主に用いられる。このような実用的観点からみると、式(1)および(2)は均一化条件を近似的に決定できる実験式として適用可能であると考えられる。

Fig. 5 Effect of holding time on the tungsten concentration at the center of bonded interlayer.

4. 均一化処理条件の選定

CMSX-2 に MBF-80 インサート金属を用いて1523 K×1.8 ks の条件で接合した継手に対し、1523 K×18 ks の条件で均一化処理後の接合継手の組織、合金元素の濃度変化および硬さ分布を調査した結果、元素分布および硬さ分布ともに母材と接合部に差異が見られず、ほぼ均一化が達成されることがわかった。一方、機械的特性を確保するためには、接合継手においても接合後、CMSX-2 母材の指定熱処理である溶体化処理 (1589 K×7.2 ks) →一次時効処理 (1353 K×14.4 ks) →二次時効処理 (1144 K×72 ks) の順に熱処理を行うことが必要である⁵⁾。そこで、接合継手の後熱処理の第一段階である溶体化処理によって均一化処理を省略することが可能であるか否かを各熱処理条件における合金元素の Dt の値を比較することにより検討した。ここで、D は合金元素の拡散係数であり、t は熱処理時間であ

Table 2 Comparison of diffusion rate during homogenization treatment.

Heat treatment condition	Diffusion rate (m^2/s)		
	Al	Ti	Cr
1523K×18ks	4.6×10^{-5}	5.6×10^{-5}	3.0×10^{-5}
1589K×7.2ks	5.2×10^{-5}	5.0×10^{-5}	2.8×10^{-5}

Fig. 6 Microstructures, line profiles of elements analyzed by EPMA and the hardness distribution in the bonded interlayer after solution treatment for CMSX-2 joints bonded using MBF-80 insert metal.

Fig. 7 Microstructures, line profiles of elements analyzed by EPMA and the hardness distribution in the bonded interlayer after solution and aging treatments for CMSX-2 joints bonded using MBF-80 insert metal.

Fig. 8 Line profiles of elements analyzed by EPMA near bonded interlayer after heat treatment for CMSX-4 joints bonded using MBF-80 insert metal. (Bonding condition: 1523 K×2.4 ks, 2.3 MPa)

る。解析の対象元素としては、接合継手の機械的性質に重要な影響を及ぼす元素である Al, Ti および Cr とした。計算に用いた Al, Ti および Cr の拡散係数は Ni 中における拡散係数とし、それぞれ $D=1.87 \times 10^{-4} \exp(-26800/RT)$ (m^2/s), $D=8.60 \times 10^{-5} \exp(-257000/RT)$ (m^2/s) および $D=1.10 \times 10^{-4} \exp(-272000/RT)$ (m^2/s) である³⁾。Table 2 に計算結果を示すように、両熱処理条件で各元素の Dt には大きな差がないことがわかる。Fig. 6 に CMSX-2 に MBF-80 インサート金属を用いて 1523 K×1.8 ks の条件で接合した継手に対し、実際に 1589 K×7.2 ks の条件で溶体化処理を施した時の接合部近傍の組織、元素分布および硬さ分布を調査した結果を示す。母材および接合部に存在する γ' 相は溶体化処理によって完全に固溶し、接合部の元素分布は接合部近傍の母材とほぼ同等になることが認められる。また、硬さについてみると、溶体化処理のため当然ながら接合のまま (約 Hv 470) より低いが、硬さ分布は約 Hv 400 程度で母材とほぼ同等になる。このように、接合継手に均一化処理を施さず溶体化処理のみを行った場合においても、接合部の組織、元素分布および硬さ分布は母材とほぼ同様になっており、溶体化処理をもって均一化処理に代えることができるものといえる。次に、均一化処理を施さず溶体化処理のみを施した接合継手に対し、二次時効処理まで行った接合部の組織、元素分布および硬さ分布を調査した。その結果を Fig. 7 に示す。接合部では母材と

Fig. 9 Microhardness distribution in bonded interlayer after heat treatment for CMSX-4 joints bonded using MBF-80 insert metal.

同様 γ' 相が規則的に配列しているのみならず、元素分布および硬さ分布もほぼ均一になることが確認された。

一方、CMSX-4 接合継手の均一化挙動を調査するために、接合後熱処理の各段階における接合部近傍の元素分布および硬さ分布を調査した。CMSX-4 母材の指定熱処理は溶体化処理 (1553 K×7.2 ks → 1563 K×7.2 ks → 1573 K×7.2 ks) → 一次時効処理 (1353 K×14.4 ks) → 二次時効処理

(1144 K×72 ks) の順に行われる⁹⁾。Fig. 8 は CMSX-4 を MBF-80 インサート金属を用いて 1523 K×2.4 ks の条件で接合した継手に対し、EPMA を用いて接合部の元素分布を調査した結果である。分析においては、母材の合金元素として Ni, Co, W および Re を、インサート金属の合金元素としては Cr および B を調査の対象とした。接合のままの状態では主要合金元素の均一化はかなり進行し、溶体化処理および時効処理後においては、ほぼ完全に均一化が達成されることがわかる。また、接合部近傍の硬さ分布についてみると、Fig. 9 に示すように、接合のままの状態では接合部の硬さが母材より若干低い、溶体化処理後にはほぼ均一となる。以上のことから、次報で述べる CMSX-2 および CMSX-4 の機械的特性調査のための接合継手においては、均一化処理を省略し、母材指定の溶体化処理→一次時効処理→二次時効処理の順に行うことにした。

5. 結 言

本報告では、Ni 基単結晶超合金である CMSX-2 および CMSX-4 に MBF-80 および CMSX-2 母材近組成の F-24 インサート金属を用いて液相拡散接合を行い、合金元素の均一化挙動について検討するとともに均一化処理条件を選定した。以下に得られた結果を要約する。

(1) CMSX-2, CMSX-4 に MBF-80 および F-24 インサート金属を用いた接合継手に対して合金元素の均一化状況を調査したところ、接合温度が高いほど接合のままの状態での均一化達成度が高く、その後の均一化に要する時間が短縮されることがわかった。また、同一条件で接合した場合、MBF-80 インサート金属に比べ F-24 インサート金属の方が、接合のままの状態における均一化達成度が高く、その後の熱処理過程での均一化も速やかに達成された。

(2) CMSX-2 に MBF-80 インサート金属を用いて 1523 K×1.8 ks の条件で接合した継手では、1523 K×18 ks の

均一化処理条件でほぼ均一化が達成された。

(3) 接合部近傍における合金元素濃度の均一化挙動について固体の一次元拡散モデルを想定して求めた計算値と実験値を比較した結果、均一化処理の初期段階では若干の誤差があるものの、後期段階になると計算値は実験値とよく対応していることが判明した。このことから固体の一次元拡散モデルから求めた理論式は均一化処理条件を近似的に決定する実験式として適用可能であることがわかった。

(4) CMSX-2 および CMSX-4 接合継手を均一化処理を施さずそれぞれ 1589 K×7.2 ks および 1553 K×7.2 ks → 1563 K×7.2 ks → 1573 K×7.2 ks の条件で溶体化処理を行ったところ、接合部の組織、元素分布、硬さ分布ともに母材とほぼ均一となり、溶体化処理をもって均一化処理を代えることが可能であることが明らかとなった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、御協力頂いた三輪恵一（現榊東芝）および篠原康浩工学士に対して厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 西本, 金, 才田, 浅井, 古川, 中尾: “Ni 基単結晶超合金 CMSX-2 の液相拡散接合部の組織学的検討”, 溶接学会論文集, 14-4 (1996), 731.
- 2) 西本, 才田, 金, 浅井, 古川: “液相拡散接合現象に及ぼす母材結晶粒界の影響”, 溶接学会論文集, 15-2 (1997), 321.
- 3) 金属データハンドブック: 日本金属学会編, 丸善, (1984).
- 4) 中尾, 西本, 篠崎, 重田: “液相インサート金属拡散接合における合金元素の均一化過程の解析”, 溶接学会論文集, 9-1 (1991), 55.
- 5) A.F. Giamei and B.H. Kear: “Composite Single Crystal Article”, United States Patent, July 5, (1977), 4033792.
- 6) K. Harris and G.L. Erickson: “Single Crystal Alloy Technology”, United States Patent, February 17, (1987), 4643782.