(2) 漸変皮膜形態は優れた耐熱衝撃性をもたらす。またその効果は皮膜漸変形態の相違により大きく影響を受ける。

(3) 通常の二層皮膜においても、二層間に漸変部を設けることにより有効的に耐熱衝撃特性の向上を図ることが可能である。

最後に本研究に使用した粉末送給装置の製作にあたり多大の援助を賜った永田鉄工㈱に深甚の謝意を表す。また本研究は昭和61年度科学研究助成金(一般研究B)によった。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 岡根：材料複合化技術の動向，機械学会誌，85-761(1982)，393-400
- 佐藤，堺，重，納富：セラミック溶射の応用について，高温学会誌，10(1984)，242-248
- R. Burgel, I. Kvernes; Thermal barrier coatings, Proc. of High Temp. Alloys for Gas Turbine and Other Applications, (1986), 327-356
- O. Knotek, R. Elsing, N. Strompen; On The Properties of Plasma-Sprayed Oxide and Metal-Oxide Coatings, Thin Solid Films, 118(1984), 457-466
- C. R. Wilkins, F. J. Wallance, P. H. Zajchowski; CERAMIC/METALLIC THERMAL BARRIER COATINGS FOR GAS TURBINE ENGINES, Proc. of 8th Int. Thermal Spraying Conf., (1976)10-18
- W. Milewski; Effect of Metal Binder on the Heat Resistance of Plasma Sprayed Metal-Ceramic Coatings of Al_2O_3 or ZrO_2 and Their Industrial Application, Proc. of 8th Int. Thermal Spraying Conf., (1976), 289-309
- 新野：複素化技術を応用した傾斜機能材料の創製，工業材料，35-14(1987)，101-109
- R. Kaczmarek, W. Robert, J. Jurewicz, M. I. Boulos; Microprocessor Control of The Spraying of Graded Coatings, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 30(1984), 207-215
- 金属材料技術研究所：複合加工技術による多機能素材材の創製に関する調査研究報告書，(1979)，14-15
- 福本，瀧家，岡根：アルミナ・Ni基自溶合金複合溶射皮膜の諸性能に及ぼす皮膜形態並びに強化処理の影響，溶論，6-1(1987)

液相インサート金属による母材の溶融現象*

—Ni 基超耐熱鋳造合金の液相インサート金属拡散接合に関する研究(第1報)—

中尾嘉邦**，西本和俊**，篠崎賢二**，姜 晶允***，堀 裕仁***

Dissolution Phenomenon of Base Metal into Liquid Insert Metal*

—Study on Transient Liquid Insert Metal Diffusion Bonding of Ni Base Superalloys (part 1)—

by Yoshikuni Nakao**, Kazutoshi Nishimoto**, Kenji Shinozaki**, Kang Chung Yun***
and Yuhji Hori****

The dissolution phenomenon of the base metal into the liquid insert metal during the transient liquid insert metal diffusion bonding (TLIM bonding) of Ni base superalloy MM-007 was investigated. The influence of the oxide film on the dissolution phenomenon of the base metal into the liquid insert metal was also investigated.

Main experimental results obtained in this research are as follows;

- (1) The dissolution of the base metal into the liquid insert metal occurred preferentially at dendrite boundary.
- (2) The dissolution phenomenon of the base metal into the liquid insert metal can be described by Nernst-Brunner's theory.
- (3) In the early stage of dissolution process, dendrite boundaries in oxidized base metal were preferentially dissolved and subsequently dissolved zones linked each other.
- (4) In the dissolution process, oxide film was separated from the base metal and subsequently moved toward the center of the bonded interlayer.
- (5) The dissolution process of oxidized base metal was divided into three stage according to the dissolution rate constant K. In the Stage I, K value is smaller than that of the base metal without oxidation. In the Stage III, K value is same as that of the base metal without oxidation. Stage II is the transient stage on K value. The change of K value is due to the behavior of oxide film. Namely, in Stage I, the

*原稿受付 昭和63年1月6日 昭和61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 大阪大学大学院 Student Member, Graduate Student of Osaka University

**** 大阪大学大学院(現新日本製鉄(株)) Graduate Student of Osaka University(Present:Nippon Steel Corp.)

oxide film is stable and prevents direct conduct of the liquid insert metal to base metal. However, in Stage II, the oxide film is torn and the liquid insert metal conducts to the base metal without any interruption.

(6) In the Stage I, the dissolution rate was reduced as thickness of the oxide film increased. The decrease in the dissolution rate is due to the decrease in the diffusion flux of B into the liquid mating base metal through the oxide film with the increase in the thickness.

Key Words: Transient liquid insert metal diffusion bonding, Ni base superalloy, MM 007, Liquid insert metal, Base metal, Oxide film, Dissolution phenomenon, Dissolution mechanism, Boron

1. 緒 論

液相インサート金属拡散接合法は母材をほとんど溶融させず、高精度な面接合が原理的に可能であり、母材とはほぼ同等の特性を有する接合部が得られる接合法である。このため溶融溶接が困難である Ni 基超耐熱鋳造合金についても液相インサート金属拡散接合法が試みられ¹⁻⁷⁾、機械的性質などの検討がなされている。しかし、液相インサート金属拡散接合継手の機械的性質はバラツキが多く、必ずしも満足すべき結果が得られていない¹⁻⁷⁾。すなわち、機械的性質に対しては材料の接合性が大きく影響を及ぼすことが予想される。本接合法においては接合の初期段階で溶融したインサート金属と母材が反応する過程が含まれ、この過程が接合性に影響を及ぼす一因と考えられるが、まだ十分な検討がなされていない。また、母材表面に酸化皮膜があれば溶融したインサート金属と母材との反応が阻害され、接合欠陥が発生する一因となることも予想される。そこで、本研究では液相インサート金属による母材の溶融現象について理論的な検討を行なうとともに酸化皮膜を有する母材の溶融現象についても系統的な検討を行なったのでその結果について報告する。

2. 供試材料及び実験方法

2.1 供試材料

本実験に使用した母材は、Ni 基超耐熱鋳造合金である MM 007 であり、インサート金属には市販のアモルファス箔、MBF-80 を用いた。これらの化学成分、固相線及び液相線温度ならびに膜厚を Table 1 に示す。

2.2 接合方法

$\phi 10 \times 10$ mm の試料の被接合面をエメリー紙で 1500 番まで研磨後、インサート金属とともにアセトン中で超音波洗浄し、インサート金属を挿入して、Fig. 1 に示す接合装置内に装着後、接合面近傍にアルメルクロメル熱電対をパーカッション溶接し、温度測定に供した。その後、 13.3 mPa の真空中で高周波誘導加熱装置により 30 K/s の加熱速度で 1373 、 1398 及び 1423 K まで加熱し、それぞれの温度で所定の時間保持後、真空容器内で冷却して接合した。なお、液相幅を一定するために $\phi 200 \mu\text{m}$ の Mo スペーサを使用した。接合圧力は 1.76

MPa である。また、酸化皮膜を有する母材の溶融現象を検討する場合には $\phi 10 \times 10$ mm の試料の被接合面をエメリー紙で 1500 番まで研磨し、アセトン中で超音波洗浄した後、酸化処理を施した。酸化処理条件は次の 3 条件を採用した。すなわち、大気中で 5 K/s の加熱速度で 1173 K まで昇温後、空冷する条件、また真空雰囲気 (670 mPa) 中で 5 K/s の加熱速度で 1323 K まで昇温後、真空容器中で放冷する条件ならびに真空雰囲気 (670 mPa) 中で 5 K/s の加熱速度で 1423 K まで昇温後、真空容器中で放冷する条件である。

2.3 母材の溶融幅の測定方法

Fig. 1 Schematic diagram of bonding apparatus

Fig. 2 Measuring method of dissolution width of the base metal

Table 1 Chemical composition of base metal and insert metal

Materials		Melting range(K)	Thickness (μm)	Chemical composition (mass%)											
				Ni	B	Co	Cr	Mo	Hf	Ti	Al	C	Ta	Nb	Zr
Base metal	MM 007	1523-1578	-	bal.	0.015	10.00	8.00	6.00	1.50	1.00	6.00	0.10	4.25	0.10	0.07
Insert metal	MBF-80	1293-1338	44	bal.	3.70	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-

母材の溶融幅 X は Fig. 2 に示すように試験片の各寸法を接合の前後で測定し、次式により算出した。

$$X = \{(B_1 + B_2) - (S_b - I_b)\} / 2 \quad \dots\dots (1)$$

B_1 , B_2 及び S_b の測定にはダイヤルゲージを用い、溶融領域の幅 I_b の測定には拡大投影機を用いた。それぞれの測定精度は $1\mu\text{m}$ である。

3. 母材の溶融現象

3.1 母材の溶融挙動

Fig. 3 は $1423\text{ K} \times 50\text{ s}$ の条件で接合した継手の接合部の光学顕微鏡組織である。Fig. 3 に示すように母材と溶融金属層の界面はほぼ平滑であるが、部分的には母材が優先的に溶融した領域がみられ、その領域はデンドライト境界に対応している。デンドライト境界はデンドライトコアに比べ、融点が高いため優先的に溶融したものと考えられる。

Fig. 3 Early stage dissolution phenomenon of the base metal

Fig. 4 Schematic illustration for dissolution of the base metal into the liquid insert metal

Fig. 5 Dissolution curve of the base metal into the liquid insert metal

3.2 母材の溶融現象に対する理論的検討

溶融金属による固体金属の溶融反応の解析には Nernst-Brunner の式である(2)式が適用されており⁸⁾、従来各種の系において(2)式の成立することが報告されている⁹⁻¹¹⁾。

$$n = n_s [1 - \exp\{-K(A/V)t\}] \quad \dots\dots (2)$$

n : t 秒後の液相の溶質濃度, n_s : 液相中の溶質の飽和濃度, A : 反応境界の面積, V : 反応液相の体積, K : 反応速度定数

(2)式を微分系になおし, n 及び n_s をそれぞれ重量%, C 及び C_s で表わすと次式が得られる。

$$dC/dt = K(A/V)(C_s - C) \quad \dots\dots (3)$$

この式は反応界面の面積 A が固体金属の溶融過程を通じて不変であり、さらに液相の体積が一定と仮定して導出されている。本実験では反応界面の面積 A は被接合面積で一定であり、さらに液相の体積は $\phi 200\mu\text{m}$ の Mo を接合部に挿入し、 1.76 MPa の接合圧力を付加しているためほぼ一定に保たれている。Fig. 4 は母材と溶融インサート金属との溶融反応過程を模式的に示したものである。インサート金属の液相幅を $2h$ とし、時刻 t における母材の溶融幅を X とすると C 及び C_s は次のように表わされる。

$$C = \{ph / (X + ph)\} C_i \quad \dots\dots (4)$$

$$C_s = \{ph / (X_s + ph)\} C_i \quad \dots\dots (5)$$

p : 液相の密度/固相の密度, $2h$: 液相の初期幅, X : t 秒後の母材の溶融幅, X_s : 母材の平衡溶融幅すなわち、液相中の溶質が C_s に達したときの母材の溶融幅, C_i : 液相の初期溶質濃度

(4), (5)式を(3)に代入して, $t=0$, $X=0$ の条件のもとに解くと(6)式が得られる。

$$Kt = h[\ln\{X_s(X + ph) / ph(X_s - X)\}] \quad \dots\dots (6)$$

(6)式の左辺を溶融パラメータ P と称する。

Fig. 5 は 1373 , 1398 及び 1423 K で保持した場合の保持時間に対する母材の溶融幅の変化を示す。いずれの保持温度でも短時間内に急激に母材が溶融することが認められ、またその傾向は高温になるほど顕著である。その後、 1373 , 1398 及び 1423 K においてそれぞれ 1200 , 600 及び 300 s 保持した段階で溶融幅はほぼ飽和し、その値は 17 , 35 及び $64\mu\text{m}$ となった。Fig. 6 は Fig. 5 の結果を溶融パラメータ P と t の関係で整理したものである。Fig. 6 より明らかなように、 P と t の間にはいずれの温度においても(6)式から予測される速度定数 K が求められるが、接合温度の上昇に伴い K の値は増加する。この結果より液相インサート金属拡散接合におけ

Fig. 6 Relation between dissolution parameter P and holding time t at various temperature

る溶融インサート金属による母材の溶融現象に対して Nernst-Brunner 式の適用が可能であることと言える。

4. 酸化皮膜がある場合の母材の溶融現象

4.1 母材の溶融挙動

Fig. 7 は、670 mPa で 1423 K × 0s の酸化処理を施した母材を 1373 K で接合した場合の接合部の組織を示す。Fig. 7(a) は 1373 K で 15s で保持した場合の組織で、酸化皮膜が存在しても母材のデンドライトの境界で優先的に溶融現象が認められる。保持時間が増加するにしたがって、Fig. 7(b) に示すように、点状に存在する母材の溶融部が次第につながら、母材全面が溶融するようになる。酸化処理を施していない場合に比して母材と溶融金属層との境界は凹凸が著しくなっており、接合の初期段階において、酸化皮膜が母材の溶融現象の影響を及ぼすことが推察される。

4.2 母材の溶融現象に対する定量的検討

Fig. 8 は母材に酸化処理を施した場合の保持時間に対する母材の溶融幅の変化を示す。酸化処理は (a) 1173 K × 0s (Air), (b) 1323 K × 0s (670 mPa), (c) 1423 K × 0s (670 mPa) なる条件で行なっているが、そのときの酸化皮膜の平均厚さはそれぞれ 0.13 μm, 0.14 μm, 0.23 μm である。酸化皮膜の厚さは次のように測定した。すなわち、各種の酸化条件で酸化させた母材を 1398 K × 60s の条件で接合後、継手の断面組織を SEM で観察（酸化皮膜が SEM 組織（倍率：3 × 10⁴ 倍）上垂直になるように試料台を傾斜させる）し、各試料について 20 箇所づつ酸化皮膜の厚さを実測し、酸化皮膜の平均厚さを決定した。なお、その精度は ±0.01 μm である。

酸化皮膜を解析した結果、いずれの酸化条件においても α-Al₂O₃ が同定された。Fig. 9 は Fig. 8 の結果を溶融パラメータ P と保持時間で整理したものである。Fig. 9 により明らかなように、酸化皮膜が存在する場合には溶融パラメータ P と時間 t の間には直線関係が成立せず、3 領域に分割できる。すなわち、 P - t 曲線の接線の

(a) 1373K × 15s

(b) 1373K × 60s

Fig. 7 Dissolution behavior of the oxidized base metal at 1373K

Oxidation condition: 1423K × 0s (670m Pa)

Fig. 8 Dissolution curve of the oxidized base metal into the liquid insert metal

Fig. 9 Relation between dissolution parameter P of the oxidized base metal and holding time t

勾配がほぼ一定とみなせる Stage I, 接線の勾配が次第に増加する Stage II, P - t 関係が直線状となり、その勾配が酸化皮膜がない場合とほぼ同じとなる Stage III に分けられる。なお、Stage I における直線の勾配は酸

Fig. 10 Behavior of oxide films in the bonded interlayer
Oxidation condition: 1173K × 0s (Air)

化条件(a), (b), (c)の順に小さくなる。すなわち、酸化皮膜が厚いほど勾配が小さくなる事がわかる。このような酸化皮膜がある母材の溶融現象の時間依存性及び酸化条件依存性を明らかにするため酸化皮膜の挙動に注目して考察を加えることにした。

4.3 母材溶融現象に及ぼす酸化皮膜の影響に関する考察

Fig. 10 は 1173 K × 0s (Air) の酸化処理を施した母材を 1398 K 接合した場合の Stage I, II 及び III における酸化皮膜の様相を示したものである。Stage I から II, III へと進むにしたがって母材表面からはく離した酸化皮膜は屈曲し、分断されると同時に溶融金属層の中央部へ移動する傾向が認められる。このような酸化皮膜の挙動を 1173 K × 0s (Air), 1323 K × 0s (670 mPa), 1423 K × 0s (670 mPa) の酸化処理を施した母材について定量的に検討した結果を Fig. 11 及び Fig. 12 に示す。Fig. 11 は接合時間と酸化皮膜が移動した距離の平均値及びその標準偏差との関係を示した結果である。これより時間の経過に伴い酸化皮膜が徐々に中央部へ移動するとともに移動量の標準偏差が増加することから、屈曲が激しくなることがわかる。Fig. 12 は保持時間と分断された酸化皮膜間の距離の総和 L ならびにその平均値 $\bar{L}$ を示した結果である。Fig. 12 より、Stage I から II に移行する時期に酸化皮膜の分断が始まり、Stage II では急激に分断現象が顕著になる傾向が認められる。Stage I では酸化皮膜はほとんど分断されず、母材前面に位置しているため、酸化皮膜の存在により固液界面への B の供給が阻害されることが予想される。Fig. 13 は Stage I において母材と接した融液と溶融金属層の中央部の融液

Fig. 11 Migration and bending behavior of oxide film in the bonded interlayer

Fig. 12 Resolving behavior of oxide film in the bonded interlayer

のそれぞれから生成される共晶の量を比較した結果である。母材に接した融液から生成した共晶の量が中央部のそれに比べて少ないことから、母材に接した融液の方が B の濃度が低いことが推察される。以上のことから酸化皮膜を有する母材の溶融現象の各段階は Fig. 14 の模式図に示すごとく、次のように説明される。Stage I では酸化皮膜がほとんど分断されないで融液全体の混合が十分に行なわず、母材の溶融が酸化皮膜を通じての B の供給に律速されるものと推察される。この段階では $P-t$ 曲線は原点を通る直線とみなすことができ、見掛け上 Nernst-Brunner 式を満足するが、固液界面に供給される B 量が酸化皮膜のない場合に比べて減少するため、直線の勾配で示される速度定数 K は酸化皮膜がない場合に比べて小さくなる。また酸化皮膜の厚さが増加するに従い、 K 値は低下する。Stage II では酸化皮膜が分断され、融液の混合が始まるため、母材の溶融が急激に促

進される。その結果、 $P-t$ 曲線の接線の勾配が増加し、 $P-t$ 図は曲線状となる。Stage III では酸化皮膜の分断がさらに進行し、融液の混合が活発になるため、 $P-t$ 間には直線関係が成立し、速度定数 K は酸化皮膜がない場合のそれにほぼ等しくなる。

ところで、Stage I における酸化条件の相違による K 値の変化は酸化皮膜を介して母材側へ供給される B の量に起因するものと考えられるので、まず酸化皮膜中を B が拡散することにより母材側へ B が移行する場合を想定して検討を加えることにした。まず、Stage I における酸化皮膜を介しての母材側へ B の移行は Stage I の初期を除き、Fig. 15 に示すようにほぼ定常状態に達しているものと仮定する。単位面積の酸化皮膜を通して単位時間に拡散する B 量は Fick の第 1 法則より次式で与えられる。

$$Q = D (\partial C / \partial x) \quad \dots\dots (7)$$

Fig. 15 に示すような定常状態下で、酸化皮膜 (面積 S) を通し、 dt 時間に通過する B の拡散量 Q_t は (7) 式により、次式に示される。

$$Q_t = D \cdot \rho_0 (C_a - C_b) / l \cdot S \cdot dt \quad \dots\dots (8)$$

ここで、 Q_t ；面積 S の酸化皮膜を通して dt 時間に通過する B の総質量 (kg)、 D ；酸化皮膜中の B の拡散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、 ρ_0 ；酸化皮膜の密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 C_i ；溶融インサート金属の B 濃度 (wt%)、 C_a ； C_i の融液に接した酸化皮膜中の B 濃度 (wt%)、 C_l ；接合温度における液相中の平衡 B 濃度 (wt%)、 C_b ； C_l の融液に接した酸化皮膜中の B 濃度 (wt%)、 l ；酸化皮膜の厚さ、 S ；酸化皮膜の面積である。

また、単位時間に dx だけ母材が溶融するのに必要な B 量 Q_l は次式で与えられる。

$$Q_l = \rho_l \cdot S \cdot dx \cdot C_l \quad \dots\dots (9)$$

ここで、 ρ_l ；液相の密度である。 C_l 、 C_a 及び C_b は一定すると仮定すると、(8) 及び (9) 式より次式が得られる。

$$x = D \cdot \rho_0 / \rho_l \cdot (C_a - C_b) / C_l \cdot l \cdot t = m \cdot t \quad \dots\dots (10)$$

なお、Fig. 8 でわかるように、Stage I においては酸化皮膜の厚さと関係なく、時間 t と母材の溶融幅 X の間にはほぼ直線関係が成立し、その勾配は酸化皮膜の厚さ、 $l_1 = 0.13 \mu\text{m}$ 、 $l_2 = 0.14 \mu\text{m}$ 、 $l_3 = 0.23 \mu\text{m}$ に対して、それぞれ $m_1 = 0.10 (\mu\text{m}/\text{s})$ 、 $m_2 = 0.06 (\mu\text{m}/\text{s})$ 、

Fig. 13 Comparison between eutectic ratios in Region A and those in Region B
Oxidation condition: 1173K × 0s (Air)

Fig. 14 Schematic diagram of explanation for each stage in dissolution of the oxidized base metal

Fig. 15 Schematic illustration of B flux through oxide film

Fig. 16 Relation between B flux Q through oxide film and dissolution rate constant K

$m_3 = 0.03 (\mu\text{m/s})$ が得られる。Fig. 6 から得られた m_1 , m_2 , m_3 , 及び l_1 , l_2 , l_3 を(10)式に代入し、 $D \cdot (C_a - C_b)$ を求めると、それぞれ、 7.4×10^{-16} , 4.8×10^{-16} , 3.0×10^{-16} (m^2/s) の値が得られる。ただし、 ρ_0 としては Al_2O_3 の密度である $3.94 \times 10^3 (\text{kg}/\text{m}^3)^{12)}$ を、 ρ_l としては MBF-80 の密度である $8.16 \times 10^3 (\text{kg}/\text{m}^3)$ を C_l としては 1398 K の母材の飽和溶融幅から求めた値 2.74 (wt%) を用いた。 $D \cdot (C_a - C_b)$ の値は酸化皮膜の厚さは関係なく本来一定となるはずである。しかし、実験値から得られた $D \cdot (C_a - C_b)$ の値にはやや差があるが、このような差は酸化皮膜の厚さの測定誤差を考えると、実験誤差とみなすことができる。以上の結果より、酸化皮膜を介しての母材側の B の移行が定常状態に達するものと仮定したことはほぼ成立するものと考えられる。このような仮定下で、実験値を用いて(7)式から求めた酸化皮膜を介して母材側への B の拡散量 Q と母材溶融速度定数 K との関係を検討した結果を Fig. 16 に示す。酸化皮膜を通じての B の定常拡散をできるだけ保証するため、この場合の保持時間 t は Fig. 12 での酸化皮膜がまだ分断されない最大時間である 120 s とした。Fig. 16 により母材の反応速度定数 K は酸化皮膜を介して母材側へ移行する B の拡散量 Q とほぼ直線関係があることが認められる。

以上の結果から酸化皮膜が厚くなるほど、酸化皮膜を

介して母材側へ移行する B の拡散量が少なくなり、母材の溶融速度が低下し、 K 値が減少するものと考えられる。しかし、(8)式は C_a 及び C_b が一定とする仮定下で導出されているため、Stage I のごく初期段階では適用できないものと考えられる。

5. 結 論

本研究は、Ni 基超耐熱鋳造合金の MM 007 を用いて、液相インサート金属拡散接合における接合性を左右する要因の一つと考えられる母材の溶融現象に対して理論的な検討を加えるとともに母材表面の酸化皮膜が溶融現象に及ぼす影響についても検討を加えたものである。得られた実験結果を要約すると以下のようになる。

(1) 液相インサート金属と母材との反応は、母材のデンドライト境界で優先的に始まり、その後、デンドライトコアでも反応が進行した。

(2) 母材の溶融過程は Nernst-Brunner の式 ($n = n_s [1 - \exp\{-K(A/V)t\}]$) に従うことが判明した。

(3) 母材表面に酸化皮膜がある場合、インサート金属と母材との反応はデンドライト境界で優先的に始まり、その後、これらの部分がつながり母材の全面が溶融する。このため、反応の初期段階は溶融した母材の界面は凹凸が著しくなった。

(4) 母材表面に形成された酸化皮膜は母材の溶融過程で、母材からはく離し、次第に屈曲し、分断されながら中央部に移動した。

(5) 母材表面に酸化皮膜がある場合、母材の溶融過程は見掛け上、反応速度定数 K の変化によって三つの Stage に分類することができる。すなわち、無酸化処理材の K 値よりも K 値が小さい Stage I, 増加する Stage II 及び無酸化処理材と同等になる Stage III に区別される。このような現象は、溶融過程の初期段階では酸化皮膜を介して融液の混合が十分行なわれないが、反応時間の増加にともなって酸化皮膜が分断され、融液の混合が活発になる結果、生じるものと考えられた。

(6) 1173 K × 0s (Air), 1323 K × 0s (670 mPa), 1423 K × 0s (670 mPa) で酸化処理した母材とインサート金属との溶融反応の見掛け上、反応速度定数は Stage I においてこの順に低下する。これはこの順に酸化皮膜が厚くなるため、酸化皮膜を介して母材側へ移行する B の拡散量が少なくなり、母材の溶融速度が低下するためと考えられる。

謝 辞

本研究の遂行に際し熱心に協力された北垣和彦、小井衛岡工学士に心から感謝致します。また材料面で御協力いただいた三菱中央研究所ならびに実験装置面で御協力いただいた大阪大学溶接工学研究所岡本研究室に対して厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) D. S. Duvall, W. A. Owczarski and D. A. Paulonis: TLP Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys, Weld. J., 53-4(1974), 203
- 2) 井川, 中尾, 以西: Ni 基超合金の液相インサート金属拡散接合法の機構に関する研究, 溶接学会誌, 47-7(1978), 440
- 3) 鈴村, 恩沢, 田村: 各種 Ni 基超合金の TLP 接合性の比較, 溶接学会誌, 49-7(1978), 440

- 4) 大橋, 田沼, 磯田: γ' 析出強化型Ni基鋳造合金の液相インサート金属拡散溶接部の γ' の析出に及ぼす2,3の因子, 溶接学会誌, 51-1(1982),69
- 5) 舟本, 小倉, 和知, 加藤, 志田, 稲垣: IN738LC接合面へのレーザーによる低融点合金層形成法の検討, 溶接学会論文集, 2-4(1984),590
- 6) 舟本, 小倉, 和知, 加藤, 志田, 稲垣: Co_2 レーザーで表面合金化されたIN738LCの拡散接合性, 溶接学会論文集, 2-4(1984),594
- 7) 鈴木, 恩沢, 田村: 液相拡散接合性に及ぼすインサート金属のアルモファスの効果, 溶接学会論文集, 3-2(1985),321
- 8) E. A. Moelwyn-Hughes: The Kinetics of Reaction in Solution, Clarendon Press, Oxford(1947), 374
- 9) 三宅, 井関, 佐野: 静的条件におけるCu-Ni合金の液体Biへの溶解現象, 日本金属学会誌, 29-10(1965),935
- 10) A. G. Ward, J. W. Taylor: Solution-Rate Studies with Liquid Metals; Solution of Copper in Liquid Lead and Bismuth, J. I. S. I., 85(1956-1957), 145
- 11) 石田: 鉄-銅のろう付け現象 (第1報) 溶融銅による母材鉄の溶解現象, 溶接学会誌, 39-4(1970),259
- 12) サムソノフ監修: 最新酸化物便覧, 日ソ通信社(1979),135

焼割れの低温割れに及ぼす硬さおよび化学成分の影響*

—中, 高炭素低合金鋼の溶接熱影響部における低温割れの研究 (第3報)—

松田福久**, 中川博二**, 朴 和淳***, 加藤俊一****

Effect of Hardness and Chemical Composition on Cold Cracking of Quenching Crack Type*

—Study on Weld Cold Cracking in HAZ of Medium, High Carbon Low Alloy Steel (Report III)—

by Fukuhisa Matsuda**, Hiroji Nakagawa**, Hwa Soon Park***
and Shunichi Katoh****

For evaluation of crack susceptibility of medium, high carbon low alloy steels to quenching crack type cold cracking in HAZ during welding, the effects of hardness and chemical compositions on fracture stress during cooling have been studied by the simulated cold cracking test using commercial and laboratorial nineteen kinds of steels.

The fracture stress showed a good correlation with the fraction of intergranular fracture surface. Therefore, it was understood that the fracture stress is useful to evaluate crack susceptibility of quenching crack type cold cracking. The fracture stress had a tendency to decrease with an increase in hardness. With respect to intergranular fracture, it is considered that the steels showing the hardness higher than about Hv600 are susceptible to quenching crack type cold cracking. Moreover, phosphorus is very harmful because it lowers the fracture stress due to increasing intergranular fracture surface considerably. Furthermore, the regression analyses on the fracture stress in relation to hardness and such impurity contents as P, N, Sn and O showed; (i) the fracture stress mainly depends on hardness and P content, (ii) N is harmful, too, but the effect is much less than P, (iii) Sn and O has little effect.

Key Words: Low Alloy Steels, Carbon Steels, Tool Steels, Cold Cracking, Hardness, Composition, Crack Susceptibility, Quenching Cracking

1. 緒 言

著者らは第1報でRRC試験を用いて焼割れの低温割れの発生挙動およびその特徴を明らかにし¹⁾, 第2報でRRC試験時の割れ発生応力とほぼ対応する破断応力が得られる再現熱サイクル低温割れ試験条件を確立した²⁾. 本報告では焼割れの低温割れが問題となる鋼種に対し, 割れの発生する硬さおよび不純物元素等の効果に

ついて検討を行なった. そしてこの種の低温割れ現象およびその防止法を材質的な面から明らかにすることを試みた. すなわち, 現在市販され入手可能な種々の中, 高炭素鋼および中, 高炭素低合金鋼ならびにPおよびS含有量を変化させた試作中炭素低合金鋼を用いて, 再現熱サイクル低温割れ試験における破断応力と破面, 破面と硬さならびにこれらとPおよびS含有量との関連を検討した. さらに硬さおよび不純物元素量等と破断応力との関係を回帰分析により検討した.

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

使用材料は機械構造用炭素鋼, 機械構造用工具鋼および高炭素 Cr 軸受鋼の計19種類であり, その化学成分をTable 1に示す. 材料は炭素含有量順に並べてあり, 材料名はJIS規格名を用いた. また, 表中の SNCM 447

*原稿受付 昭和63年2月16日 昭和62年度春季全国大会で発表

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute, Osaka Univ.

***学 生 員 大阪大学大学院 Student Member, Graduate Student, Osaka Univ.

****正 員 八戸工業高等専門学校 Member, Hachinohe National College of Technology