

粒子分散強化耐熱合金

日立造船 技術研究所 上田 実彦

1. まえがき

高温下で使用される機械の性能を、改良するためには耐熱材料の利用が有効である。高級な熱機械の高性能化を計るための一つの手段として粒子分散強化合金が、ここ約10年の間に、精力的に研究され、現在、高性能であることが重要な意味を持つ航空機、宇宙ロケット等の特殊分野において実用化されるに到っている。

粒子分散強化合金は要約すると、金属中に、硬く強い微粒子（多くは酸化物粒子）を分散させることによってより強くしたものであると言える。その多くは、高温での強さを向上させることを第一の目的として開発されたものであるが、用途によっては他の特性、例えば優れた耐腐蝕性、良好な熱伝導性、高融点等の性質と、合わせて評価されることも少なくない。機械設計上の要求に応じて考慮されるべきものである。ここでは粒子分散強化耐熱合金の性質、製造法、接合法等における近年の技術進歩の例を照介する。

尚、この合金が特に高温で安定した強さを持っている理由は、分散粒子が金属結晶の降伏条件に影響を与え、加工硬化を大きくすること等であり、その強化機構については、クリープ現象、再結晶理論との組合せ等、広い角度から研究されており、非常に重要な項目であるが、理論的検討は優れた解説が多く行なわれているのでここではふれない。

2. 粒子分散強化合金の性質

粒子分散強化合金は、或特定の用途のために開発されたものがほとんどであり、従って、その種類も製法も多様である。母相金属としてはニッケル、コバルト、モリブデン、クロム、チタン、鉄、銅、アルミニウムおよびそれらの合

金であり、これに硬い酸化物粒子を分散させて製作するものが、代表的である。性質のうちで最も耐熱性に関係のある高温強さ、耐酸化性と特殊な例として電気伝導率改良の試みをした例を示す。

2.1 高温強さ

粒子分散強化合金の高温の強さを示すものとして、1,000時間ラプチュア強さと、温度の関係を図1に示す¹⁾²⁾。横軸は使用温度に対応するものとして、試験温度とその材料の融点との比を示してある。従来の耐熱合金が、低温では優れた強さを持っており、高温になると、強さ

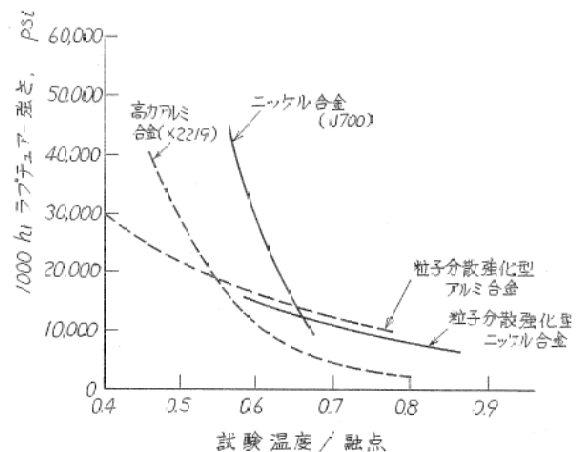


図1 粒子分散強化合金の高温ラプチュア強さ

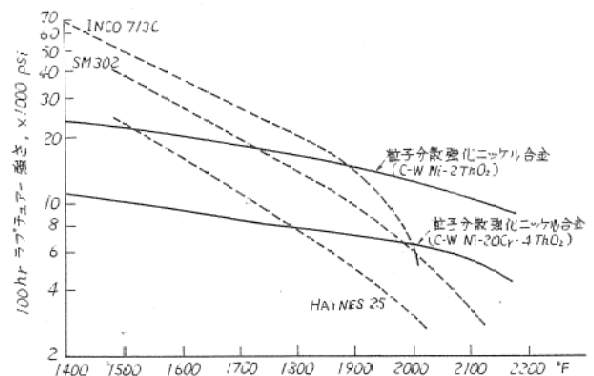


図2 粒子分散強化ニッケル合金の高温ラプチュア強さの比較 (耐熱材料との比較)

表1 粒子分散強化ニッケル合金の機械的性質

試験温度	機械的性質	CW-Ni-2ThO ₂	CW-Ni-20Cr-4ThO ₂
室温	降伏強さ (psi)	8,000 - 60,000	76,000
	引張強さ (psi)	73,000 - 76,000	122,000
	伸び (%)	18 - 19	15
	絞り (%)	81 - 88	17
1800°F	降伏強さ (psi)	19,000 - 20,000	19,100
	引張強さ (psi)	19,500 - 20,000	20,500
	伸び (%)	4.0 - 5.0	5
	絞り (%)	4.0 - 8.0	5
2000°F	降伏強さ (psi)	16,500 - 17,000	12,000
	引張強さ (psi)	17,100 - 18,400	12,400
	伸び (%)	2 - 4	7
	絞り (%)	2 - 5	4
2175°F	降伏強さ (psi)	14,300	6,900
	引張強さ (psi)	14,300	7,000
	伸び (%)	4	3
	絞り (%)	14	3

が急激に小さくなるのに対し、粒子分散強化合金は、高温になっても弱くならず、安定した性質を示している。これが最も重要な特徴である。

実用的な例として、ニッケルを基礎として、これにThO₂微粒子を分散させた粒子分散強化合金および、Ni-20Cr合金を基礎にした場合のラプチュア強さを、同種合金との比較を含めて

図2に示す⁴⁾。従来の耐熱合金と比べて、図1の場合と同様高温で安定した性質を示すことが分る。この合金の他の機械的性質を表1に、また微粒子の量と、その大きさ、粒子間の平均間隔を表2に示しておく⁴⁾。非常に安定した性質を示すことが分る。Ni-2ThO₂分散合金は、2.59 vol. %のThO₂微粒子を含み、その平均径は0.057

表2 粒子分散強化ニッケル合金の微粒子の大きさと平均間隔

合金名	平均粒径	粒子間平均間隔	粒子含有量 (Vol. %)
C-W-Ni-2ThO ₂	0.057 ミクロン	1.41 ミクロン	2.59 %
C-W-Ni-20Cr-4ThO ₂	0.20 ミクロン	2.1 ミクロン	6.1 %

ミクロンという細かさである。このように、粒子分散強化合金の強さには、微粒子の直径と平均間隔が非常に重要である。微粒子の分散状態の一例を図3に示す。銅をベースとしてタンゲステン粒子を分散させた合金の断面を200倍の顕微鏡で観察したものである。

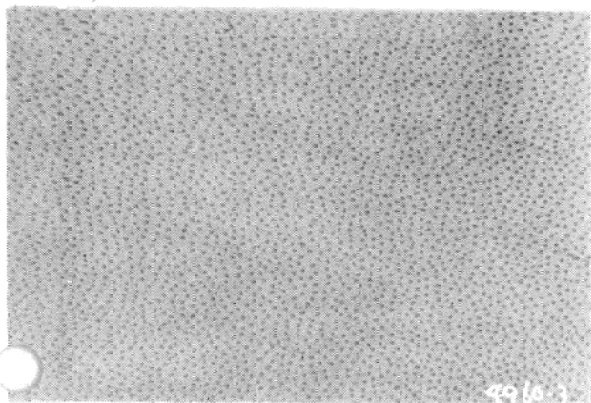


図3 粒子分散強化銅の断面顕微鏡組織
(強化粒子はタンゲステン、地は銅)

材料の強さの増加は機械を小型にする。従って、その重さとの比較が必要となる。図4には種々な材料の比強度(降伏強さを比重で割った値)と、温度との関係を示す²⁾。比強度が高い程機械の軽量化が可能となり、航空機などを対象とする場合には重要となる。

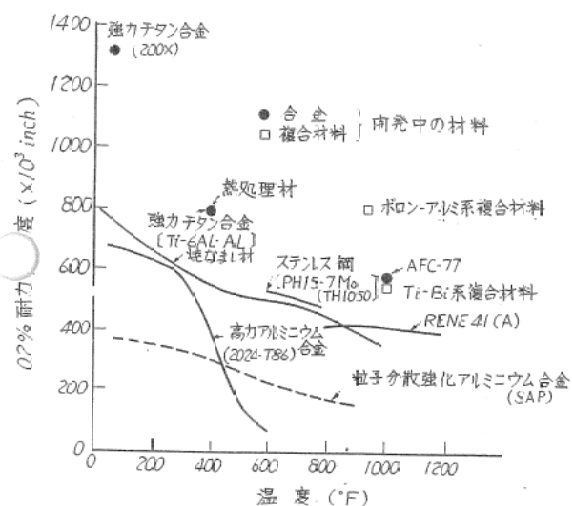


図4 各種材料の高温における比強度の比較

材料の高温強さを評価する場合、高温下での温度だけでなく、その保持時間も重要な因子である。例えば、図5はTDNi(Ni-ThO₂系粒子分散合金)とTDNiC(Ni-Cr-ThO₂系)の高温での短時間破断強度と試験温度の関係を示したもの

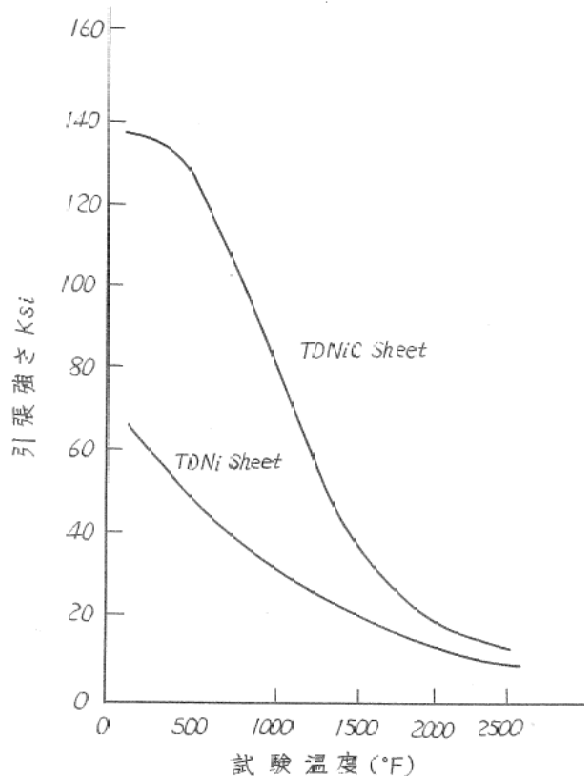


図5 粒子分散強化ニッケル合金 (TDNi, TDNiC) の高温短時間強さ

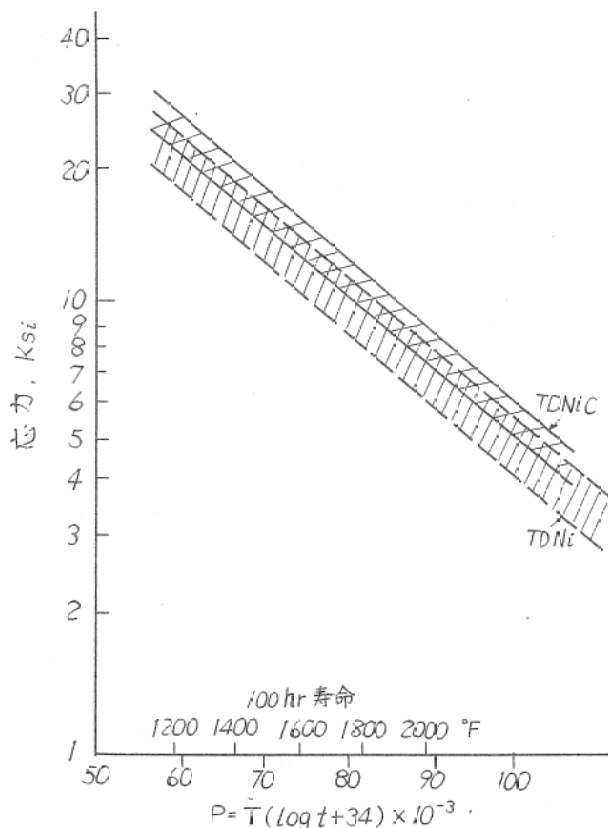


図6 粒子分散強化ニッケル合金 (TDNiC) 板材の Larson Miller 曲線

であるが、或温度で長時間負荷をかけると、より低い応力でも破壊する。こういういわゆるク

リップ・ラプチュア破壊の温度領域では、金属の拡散現象が破壊を支配するようになるのでその時間と温度の影響の仕方に相関関係が出来る。これを考慮して時間と温度とを1つのパラメーターにして整理すると、図6に示すようないわゆる Larson-Miller 曲線が得られる³⁾。同図中横軸がL・Mパラメーターである。クリープ強さには、温度の影響に対し、時間は対数的に影響することが分る。高温下での長時間使用に対しては、このパラメーターによる評価が必要である。尚、TDNiCの物理的性質を表3に示しておく。

2.2 耐酸化性

耐熱材料として、耐酸化性を有することは実用上重要である。TDNiCの高温における耐酸化性を、代表的な耐熱材料と比較して、図7に示す²⁾。図の縦軸は、各温度の大気中に、100時間さらした場合の酸化増量を示している。図8には、2,200°Fに、繰返し1時間ずつ保持した場合の、加熱回数と、酸化増量の関係を示す³⁾。TDNiCは、組成がよく似たハステロイやニクロムに比べ、酸化に対して非常に強いことが分る。

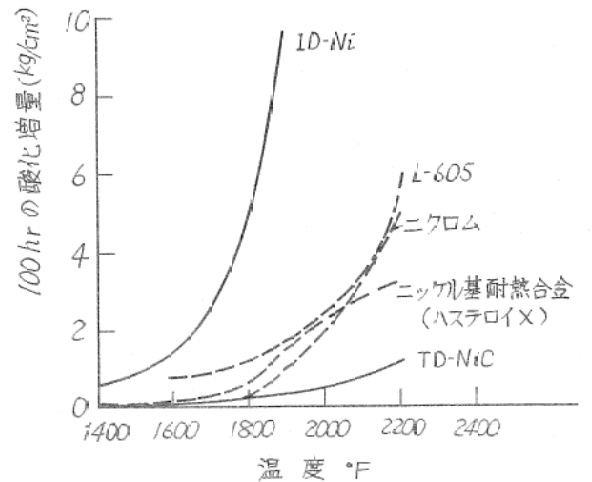


図7 粒子分散強化ニッケル合金 (TDNi, TDNiC) の耐酸化性

粒子分散強化合金では、強化と、耐酸化の性質を、独立にコントロールすることが出来る。耐酸化性が優れており、かつ高温強さの高い材料を作ることが出来る。TDNiCはTDNiにクロムを加えたことによって優れた耐酸化性が得られている。

2.3 電気伝導性

近年電気機器の分野においても耐熱材料の要

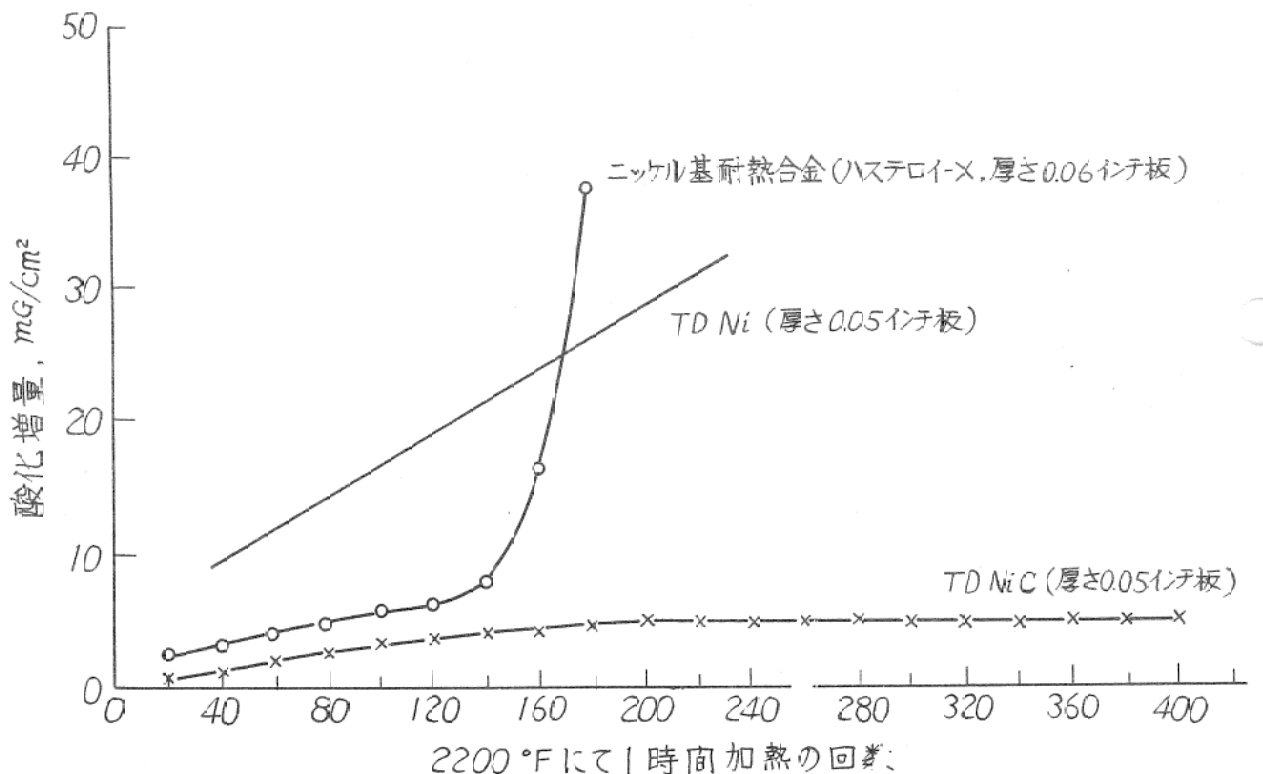


図8 粒子分散強化ニッケル合金(TD-Ni, TD-Ni-C)と耐熱ニッケル合金の繰返し加熱による酸化増量の比較

表3 TDNiC の物理的性質 (板材)

密度	0.306 lb/in ³ (70°F)
熔融温度	2550 ~ 2600 °F
比電気抵抗	108 μohm/cm (70°F)
熱膨張率	8.8 × 10 ⁻⁶ in/in/°F (70°~1800°F 平均)
熱伝導率	103-193 BTU/Hr/Ft ² /°F/in (70°~2000°F 平均)

求が高まっている。この用途に対しては、高温での強さが大きく、かつ良好な電気伝導率を保つことが要求される。従来の析出硬化型導電材料に代って、粒子分散強化型導電材料が開発されている。銅を母金属として、銅、アルミまたはベリリウムの酸化物微粒子分散により強化した耐熱導電材料 FID の高温特性を図9に示す⁵⁾。高温保持後室温に冷却したときの性質を示したものであるが、強さは高温保持しても安定しており、導電率も同様に、高温保持により劣下しない。従来の析出硬化型合金においては、高温下で過時効軟化を生じてしまい、また強さを改良しようとする、電気伝導率が劣下するという弱点があり、うまくゆかない。このように、特殊な性質と強さを同時に改良するためには粒子分散強化合金の適用が望ましい。表4にこの FID 線の物理的性質を示す⁵⁾。

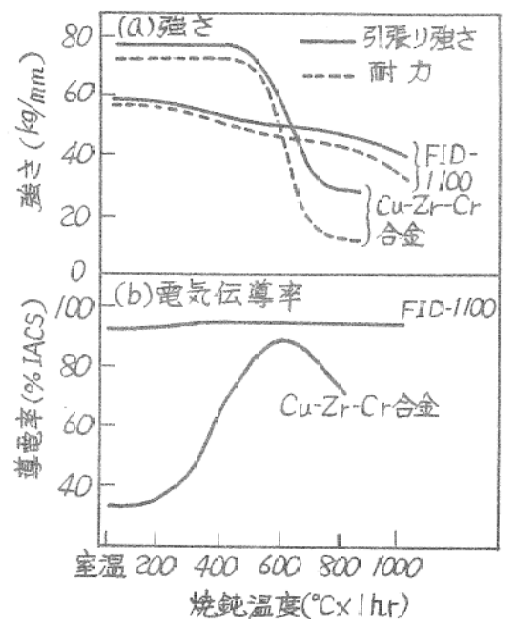


図9 粒子分散強化銅線 (FID-1100) および Cu-Zr-Cr 合金線の焼鈍特性

表4 粒子分散強化銅線 (FID) の物理的性質

融点	1080 °C
密度	8.91 gr/cm ³
熱膨張率	18 × 10 ⁻⁶ cm/cm·°C (20~500°C 平均)
熱伝導率	0.91 cal/cm·sec·°C
電気抵抗温度係数	3.5 × 10 ⁻³ /°C (20~500°C 平均)

3. 粒子分散強化合金の製造法

合金の種類が多いため、製造法も非常に多種類である。製造過程の一例を図10に示す³⁾。前述のTDニッケル合金系の例である。原料となる金属または合金の粉末を調整し、プレスで予備成型して、加熱焼結する。このあと鍛造、圧延、線引、プレス成型などの方法により、製品に仕上げるものである。従来の粉末冶金の技術を利用したものが最も多い。但し、この製造過程の各段階には、それぞれ独特の工夫をして製品の優れた性質を確保している。粒子分散強化合金の製造段階において、従来技術と比べて最も重要な技術項目は、強化微粒子の寸法、分布状態（平均間隔とその配列の仕方）および、製品段階における母地金属の結晶粒度であろう。これらの因子によって、製品の材質が決定的に影響される。図10に示される製造過程における第1段階の粉末原料の作成方法は、この合金独特の製法をとることが多い。

粉末の状態、既に微粒子が分散したものを得ているものである。この他の製造法には、電気化学的沈殿法、気相メッキ法、電解析出法、内部酸化、選択酸化、表面酸化、混合酸化物還元法等、多種類の方法が開発されている。一例として、電解析出により直接粒子分散合金を製作する方法を照介する。装置の一例を図11に示す。電解液中に酸化物微粒子を混入する。微粒子は陰極板に引きつけられる性質があるので、金属元素と同時に電解析出を起し、このとき溶液中に2重層が出来て、均一に陰極に析出する。但し、この適性条件は、母地と粒子の組合せ、溶液の種類、電解条件、液の温度等の影響を受け易く、かつ粒子の分散が不均一となり易く、析出物は内部応力によりき裂を生じたり、粒子の周囲に空洞を作ったりするので、その防止も同時に行なわなければならない。電解液の攪拌超音波振動等の機械的操作を併用して、緻密なコントロールを行なうことにより、良好な粒子分散強化合金を製作することが出来る。図11の例はニッケル地に Al_2O_3 または TiO_2 微粒子を分散して作成する場合の例であり、電解析出の後若干の加工と熱処理を行なうものである。

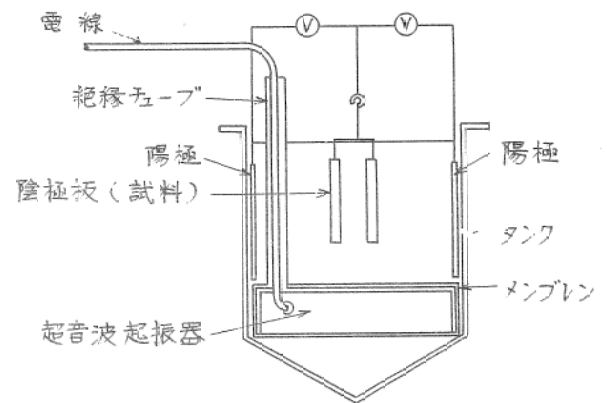


図11 電解メッキ法による粒子分散強化合金の製作装置

4. 粒子分散強化合金の接合法

粒子分散強化合金を溶接する場合には、下記の問題がある。

(i) 粒子分散強化合金は、性質の全く異なった2つの物質を、特別な方法で注意深くコントロールして製作されたものであるため、これを溶解した場合には、溶解した部分はコントロールされた組織が崩れてしまい、その部分の性質は著しく劣下する。

(ii) 粒子分散強化合金は極めて高温強度が高い。従って適当な溶接材料を見出しておく必要がある。

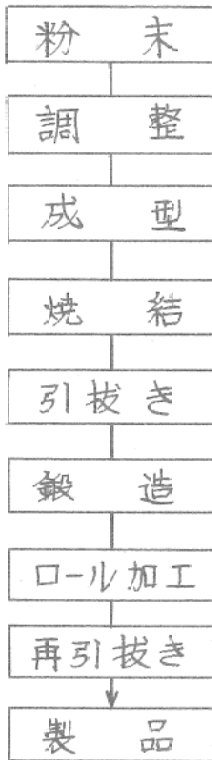
(iii) 粒子分散強化合金は通常異方性がある（圧延、鍛造、線引などによる性質の方向性がある）

従って、なるべく溶解を伴わない接合法が望ましい。溶接を行なう場合にも、溶解の範囲を出来るだけ小さくするべきである。一般に粒子分散強化合金に適用される溶接法は下記のようなのである。

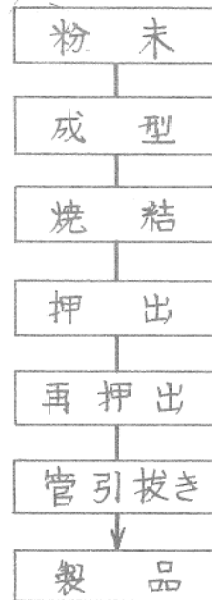
- a. フラッシュ溶接
- b. 電気抵抗溶接
- c. 摩擦圧接
- d. 熱間圧接（熱間プレス）
- e. 冷間圧接
- f. 超音波圧接
- g. 拡散接合
- h. ろうづけ

このうち、a～cは溶解を伴うため、原則として好ましくない。d～gは溶融温度以下で

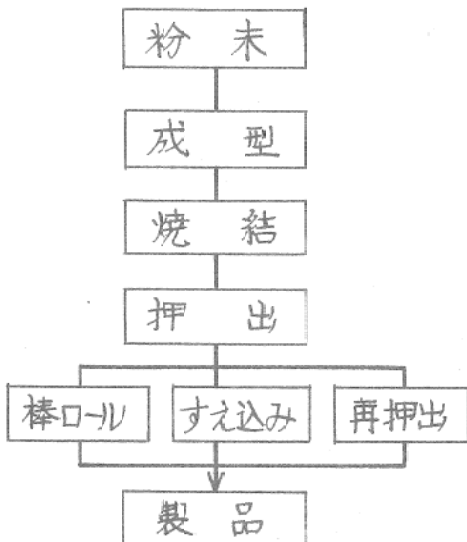
I. TDNiM 棒材



II. TDNiC 管(パイプ)材



III. TDNiC 棒材



IV. TiNiC 板材

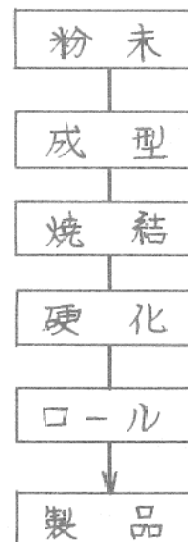


図10 粒子分散強化ニッケル合金の製造過程

表5 TD ニッケルの接合部の強さ (せん断強さ)
(加圧力 10,000PSi, 温度 2,000°F, 加圧時間20秒, 板の厚さ 0.0121インチ)

中間金属	せん断強さ (室温) psi	
	接合のまゝ	2350°F に加熱後
TDニッケル母材	89,700	84,000
プラチナ、メッキ	85,500	72,000
パラジウム、メッキ	75,600	33,000
金メッキ	82,000	0
ニッケルメッキ	31,000	—

表6 中間金属に 50Pd-40Ni 箔を用いた場合の室温破壊試験結果, 箔の厚さ 0.001インチ

接合条件			負荷条件	破壊応力 (psi)	破断部分	備考
温度 (°F)	加圧力 (psi)	時間 (秒)				
2050	10,000	27	せん断	61,650	継手部	はく離による
2050	10,000	26	せん断	57,700	継手部	箔のせん断による
2050	10,000	26	はく離	12,620	継手部	TDニッケル母材のはく離による
2050	10,000	22	はく離	12,900	継手部	はく離
2050	10,000	17	はく離	16,430	継手部	はく離
2050	10,000	24	引張	66,750	母材	延性破壊
2050	10,000	21	引張	67,200	母材	延性破壊
2050	10,000	22	引張	66,800	母材	延性破壊

の操作であり、いずれも境界部における母地金属原子の拡散を期待している点で共通している。粒子分散強化合金の接合法として最も適している方法は、比較的低温での操作であり、接合時の変形が少なく、かつ接合部の強さが期待出来る拡散接合法であろう。この方法によっても接合部分の強さ、安定性には問題が残る。この拡散接合法について述べる。固体接合では、通常

先ず、被接合部分を加圧等の機械的方法により接触させて、或温度に一定時間保持することによって、境界部に拡散層を作り、接合する。この時接合部を加圧するのは、境界部に局所的な塑性変形、クリープを起させて、拡散を促進すると同時に、非接触部分をなくし、空洞を除去するためである。材料によっては、この拡散を不活性または還元性雰囲気下で行なう必要があ

る。接合部分の性能を上げるために通常接合面に薄い中間金属を用いる。中間金属を用いる利点は、(i) 加圧力が少なくすむ、(ii) 部材の変形を少なくする。(iii) 拡散を促進する等である。一方欠点は(i) 中間金属が弱く、特に高温のボンド部の強さが小さくなり易い、(ii) 境界部の酸化が大きい、(iii) 拡散が起り過ぎて Kirkendall ボイドを形成し易い、(iv) ボンドに脆弱な化合物層を作ることがある。

中間金属を用いて、TD ニッケル合金板を拡散接合した場合の、ボンドの室温における強さを表5に示す。同表の一番上にTD ニッケル母材の強さを示す。中間金属にニッケルを用いた場合以外は強さは母材に匹敵するが、2,350 °Fで、1.5時間保持すると、右欄のように、接合部の強さが著しく下る。TD ニッケル合金接合用に開発された中間金属60Pd-40Ni箔を用いると、継手性能は非常に良くなる。その結果を表6に示す。この場合にも、2,050 °Fに保持すると、継手部にボイドが形成し、継手強度を若干下げる。

この他、種々の要素があるが、拡散接合法における問題は、ボンドの性質には異方性がどうしても残り、実用上は機械部品への荷重のかかり方を検討した上で、継手の設計を行なうべきであると言える。

5. あとがき

粒子分散強化合金は耐熱強さが大きくて、同時に他の工業上必要な性質を持つように調整して製造することが可能な、ほとんど唯一の材料であろう。従って、機械の性能を向上させるた

めに、大いに利用すべきであり、その利用にあたっては、機械設計上の要求と、材料の諸特性を合致させることが特に重要であり、材料技術者その他の分野との協力が大切であると考えらる。

参 考 文 献

- 1) Metallurgical Society Conferences, vol. 47, "Oxide Dispersion Strengthening", edited by G.S. Ansell, T.D. Cooper and F.V. Lenel, (AIMMPE, 1968).
- 2) G.M. Ault and H.M. Burte: "Technical Applications for Oxide Dispersion Strengthened Materials", 文献(1)の P. 3.
- 3) D.B. Arnold and L.J. Kligner, Jr: "Dispersion-Strengthened Nickel Base Alloys", 文献(1)の P. 611.
- 4) D. Triffleman: "Manufacturing Techniques for Oxide Dispersion-Strengthened Alloys", 文献(1)の P. 675.
- 5) 藤井康次, 石鉢豊明: "1000°Cの加熱に耐える分散強化型銅合金F I D", 金属, 1970年9月15日号, P. 42.
- 6) R.A. Goodwin: "Dispersion-Hardened Copper Wire", Journal of the Institute of Metals, vol. 98(1970), P. 257.
- 7) A.G. Metcalfe: "Diffusion Bonding of Dispersion-Strengthened Nickel Alloys", 文献(1)の P. 783.
- 8) P. Aastrup, A. Moe and P. Knudsen: "Joining Metals Applied to Sintered Aluminum Products", 文献(1)の P. 813.
- 9) R.E. Yount: "Joining of Thorium Dispersion-Strengthened Nickel-Base Alloys", 文献(1)の P. 845.