



爆着チタン・ステンレスクラッド鋼板の熱処理による 接合特性の変化とTiC炭化物の拡散バリア効果

千葉 昂*・西田 稔*・森園 靖浩*・今村 喜八郎*

Diffusion Barrier Effect of TiC Layer Formed at the Bonding Interface
and Bonding Characteristics of an Explosively Welded Ti/SUS420J1 Stainless
Steel Clad by Heat Treatment

Akira CHIBA, Minoru NISHIDA, Yasuhiro MORIZONO and Kihatorou IMAMURA

Synopsis : The high temperature stability of an explosively welded Ti/SUS420J1 stainless steel clad was assessed by studying microstructures and bonding strengths of the clads with changing the annealing temperature. Compounds formed at their bonding interfaces consisted of TiC, FeTi, and/or Fe₂Ti phases depending on the annealing conditions. The TiC layer formed at the boundary acts as a barrier for the diffusion of the base metals across the bonding interface under the 1000°C annealing and prevents the growth of intermetallic compounds, (FeTi and Fe₂Ti) and of β-Ti. The specimens formed TiC layer at the bonding interface sustained high bonding strength even by high temperature annealing. Diffusion barrier effect diminished above 1050°C annealing due to the dissolution of TiC layer in γ matrix and the strength decreased. The diffusion barrier effect of the TiC layer was discussed on the basis of phase diagrams and physical properties of TiC compound.

Key words : explosively welded Ti-clad steel ; bonding strength ; diffusion barrier ; intermetallic compound ; titanium.

1. 緒言

Tiの優れた耐食性と高比強度に注目し、Tiとの各種クラッド鋼板が化学プラントをはじめ、多くの分野で使用されている。現在、爆発圧着法(以後爆着法と略記する)、爆着圧延法や熱間圧延法などにより製造されている¹⁾。

Tiクラッド鋼板については、鉄鋼基礎共同研究会の鉄基複合材料部会で、1993年「鉄・チタン複合材料の製法と特性」¹⁾として総合的に研究成果がまとめられているが、ここでは、Tiクラッド鋼板の接合強度と界面組織の關係に絞って、これまでの研究成果²⁻¹⁰⁾を以下に概観する。吉原ら²⁾は0.183mass% Cを含むSB42低炭素Si-Mn鋼と工業用純Tiのクラッド材を熱間圧延法により作製し、せん断試験値が高いクラッド材の接合界面には微量のTiCが観察されたと報告している。桃野ら³⁾は3.75mass% Cのフェライト基地の球状黒鉛鑄鉄と工業用純Tiとの拡散接合材の接合界面に生成するTiC相の挙動について調べ、750°C~1000°Cの温度域で拡散接合を行うと、接合界面にTiC層が生成し、接合強度は接合温度の上昇とともに、増加することを明らかにしている。黒沢⁴⁾は0.01mass% Cを含む炭素鋼と工業用純Tiとのクラッド材を熱間圧延法により作製し、700°C及び1000°Cで0.5~100h真空中で加熱し、接合界面に生成した析出物を

SPEED法でエッチングし、SEM及びCAMで調べ、接合界面にTiC炭化物層、Fe₂Ti、FeTiの金属間化合物及びFeを固溶したβ-Ti層を観察している。せん断強度はTiC量に依存し、金属間化合物やβ-Tiの量にはさほど影響されないと報告している。小溝ら⁵⁾は0.12mass% Cを含むSM50炭素鋼と工業用純Tiとのクラッド材を熱間圧延法により作製し、インサート材なしで接合すると、接合界面にTiCが生成し、高い接合強度が安定して得られない、またFeをインサート材とした場合には安定して高い接合強度が得られると報告している。福田ら⁶⁾は0.1mass% Cを含むSS41炭素鋼と工業用純Tiとのクラッド材を熱間圧延法により作製し、せん断試験及びラム引張試験により、接合強度を測定し、接合強度に及ぼすインサート材、ロール条件、クラッド材表面の酸化の影響を調べ、その結果、極低Cの鉄箔をインサートした場合に高い接合強度が得られること、接合強度は接合界面に生成するFe-Ti金属間化合物の厚さに影響され、その層厚が0.2~0.3μmの時、安定して高い強度が得られると報告している。日野谷⁷⁾は0.003mass% Cと0.015mass% Cを含む2種類の純鉄と工業用純Tiとのクラッド材を熱間鍛造、熱間鍛伸によって作製し、引張試験により、接合強度を評価し、Ti/Fe-0.003mass% Cクラッド材ではFeとTi原子の相互拡散により、FeTiとFe₂Tiの金属間化合物やβ-Ti相が生

平成9年5月22日受付 平成9年7月2日受理 (Received on May 22, 1997; Accepted on July 2, 1997)

* 熊本大学工学部 (Faculty of Engineering, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami-cho Kumamoto 860)

Table 1. Chemical compositions of materials used.

Materials	Chemical composition / mass%										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	O	H	Ti
Stainless Steel(SUS420J1)	0.16	0.37	0.51	0.029	0.001	13.33	0.19	Bal.	-	-	-
Titanium	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.08	0.001	Bal.

成し、上記金属間化合物相の厚さが $0.4\sim 1.2\mu\text{m}$ の時、高い接合強度が得られ、 $1.2\mu\text{m}$ 以上では強度は著しく低下した。Ti/Fe-0.015mass%Cクラッド材では、 800°C 以下で接合した場合、接合界面に沿って、TiC炭化物のみが存在し、それ以外の $\beta\text{-Ti}$ や金属間化合物は認められない。しかし、 850°C 以上で接合した場合には、 $\beta\text{-Ti}$ や金属間化合物が観察されている。藤田ら⁸⁾は爆着法及びHIP法により作製した0.0045 mass%~0.03mass%Cを含む極低炭素鋼とTiとの接合材について調べ、HIP法によるクラッド材では、C濃度が0.0045 mass%Cと最も小さい場合は接合界面にFe-Ti金属間化合物が生成し、Ti中へのFe原子の拡散により、 $\beta\text{-Ti}$ が形成され、一方、高C濃度(0.03mass%)では接合界面にTiC層が生成し、Fe原子やTi原子の相互拡散を抑制すること、また、爆着試料では爆着ままではC濃度によらず界面には反応相は認められず、その後の熱処理により、C濃度が低い場合には、約 700°C から $\beta\text{-Ti}$ が形成されるが、高C濃度では、界面にTiC層が生成し、 800°C まで金属原子の拡散を抑制すると報告している。千葉ら⁹⁾は0.82mass%Cを含むSK5鋼とTiとの爆着クラッド材について、爆着まま及び熱処理後の界面組織と接合強度の関係を調べ、熱処理により、接合界面部にはTiC層のみが生成し、界面を横切るFeやTi原子の拡散を抑制するため、高温熱処理によっても高強度が保持されることを報告している。

これまでの研究結果を総合すると、Tiクラッド鋼の作製時あるいは高温、長時間加熱により、接合界面にFe-Ti系の金属間化合物やTiC炭化物が混在して生成した場合には接合強度が著しく低下するが、TiC炭化物のみが層状に生成する場合には、高い接合強度が保持されることがわかる。しかし、接合界面に生成するTiC相の熱的安定性と接合強度との関連については不明確な点が多い状況である。

そこで、本研究では、比較的C量の高いマルテンサイト系のSUS420J1ステンレス鋼を用い、工業用純Tiとのクラッド鋼板を爆着法により作製し、爆着まま及びその後の熱処理により、接合界面に生成するTiC相の挙動と接合強度との関係を調べ、TiC層の拡散バリア効果について検討した。

2. 実験方法

本研究ではTable 1に示すように、比較的C量の高いマルテンサイト系SUS420J1ステンレス鋼と工業用純Ti板(JIS H4600 TP35H)を用い、爆着法により、Ti/ステンレスクラ

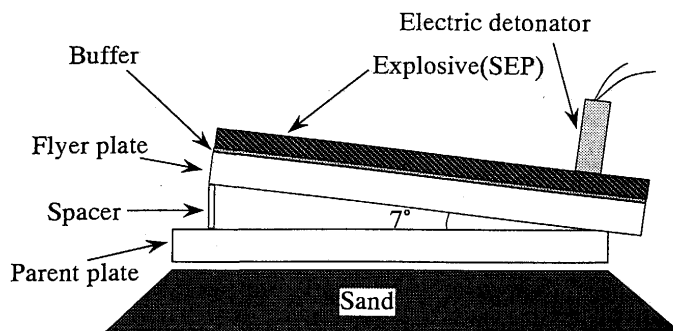


Fig. 1. Experimental assembly for explosive welding.

ッド鋼板を作製した。

爆着法はFig. 1に示すように、初期傾斜角度7度の傾斜法により行い、爆薬は硝酸エステルを主体とする爆轟速度6900 m/s級の可塑性爆薬を用いた。

爆着後の熱処理は試料を石英カプセル中に真空封入し、 $500^\circ\text{C}\sim 1050^\circ\text{C}$ の温度域で種々の時間行った。得られた試料について、接合界面の光顕観察、SEM及びTEM観察を行った。光顕観察用試料は接合界面に垂直に切り出し、観察した。TEM用試片は光顕試料と同様に、接合界面に垂直方向に界面部を中心として、3 mm直径、0.15mm厚さに放電加工により切り出し、5 vol%過塩素酸、3 vol%n-ブチルアルコール、60 vol%メタノールからなる電解液中でツイングジェット法で電解研磨を行った。クラッド材の接合強度はせん断試験により評価した。すなわち、インストロン型引張試験機に手製のせん断用治具を取り付け、室温下でクロスヘッドスピード1 mm/minで行った。

3. 実験結果

3・1 爆着ままの接合界面組織と接合強度

Fig. 2は爆着ままの接合界面近傍の光顕写真を示す。接合界面は爆着法に典型的な波状界面を呈し、強固に接合していることが知られる。Fig. 3は接合界面のTEM写真を示す。(a)はTi側の明視野像であり、厚さ70nm程度の接合時の溶融層が確認される。この領域の電子回折パターン(b)はハローリングを示すことより、アモルファス相であり、さらにこのアモルファス相内に(c)に示すように微細な $\beta\text{-Ti}$ が分散している。この種の観察結果は爆着Ti/SUS304クラッド鋼の接合界面でも観察されており、チタンクラッド鋼に共通

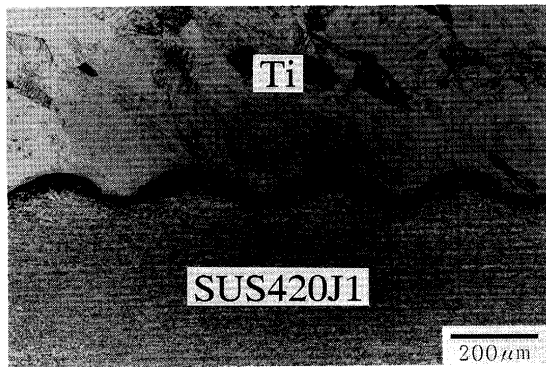


Fig. 2. Optical micrograph of the bonding interface in explosively welded Ti/SUS420J1 clad.

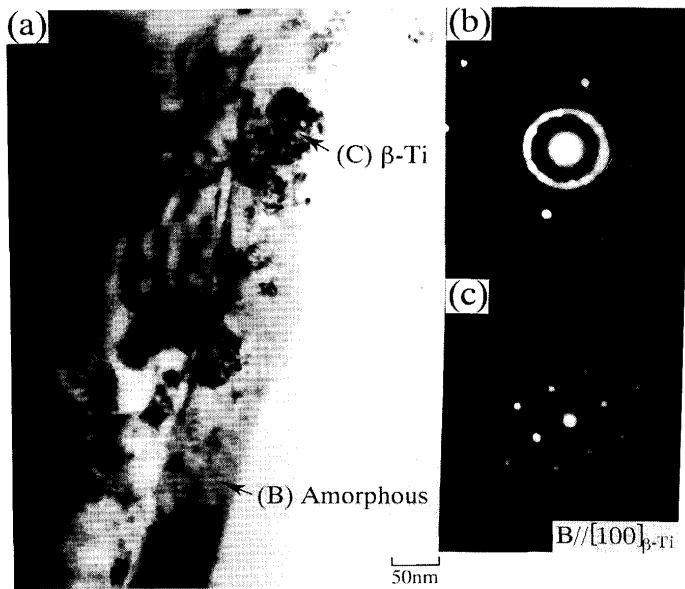


Fig. 3. Bright field image of the bonding interface in explosively welded Ti/SUS420J1 clad and corresponding electron diffraction patterns.

的なものと思われる¹⁰⁾。このアモルファス相は爆着時に母板と合わせ材の衝突領域で生じる融体の大部分はメタルジェットとして、衝突領域前方に飛散するが、一部残留した融体が超急冷し、生じたものである。従って、爆着材の接合はnmオーダーの厚さの溶融相を介して接合している。Fig. 4に爆着ままの接合界面近傍のEPMA濃度分析結果を示す。接合界面には炭化物相や金属間化合物等の形成は認められず、Ti側及びSUS側への成分原子の拡散も起こっていない。せん断強度は平均630MPaであり、我々が本実験と同一条件で作製した他のTi/ステンレス鋼クラッド材の強度は、Ti/SUS304材で410MPa、Ti/SUS430材で540MPaであり、本クラッド鋼は高強度を示すことがわかる。

3・2 熱処理による接合界面組織及び接合強度の変化

Fig. 5は各種温度で1h熱処理を施した場合の接合界面近傍の光顕写真を示す。500°CではSUS側に爆着時に形成される塑性流動組織が観察されるが、接合界面には化合物は認

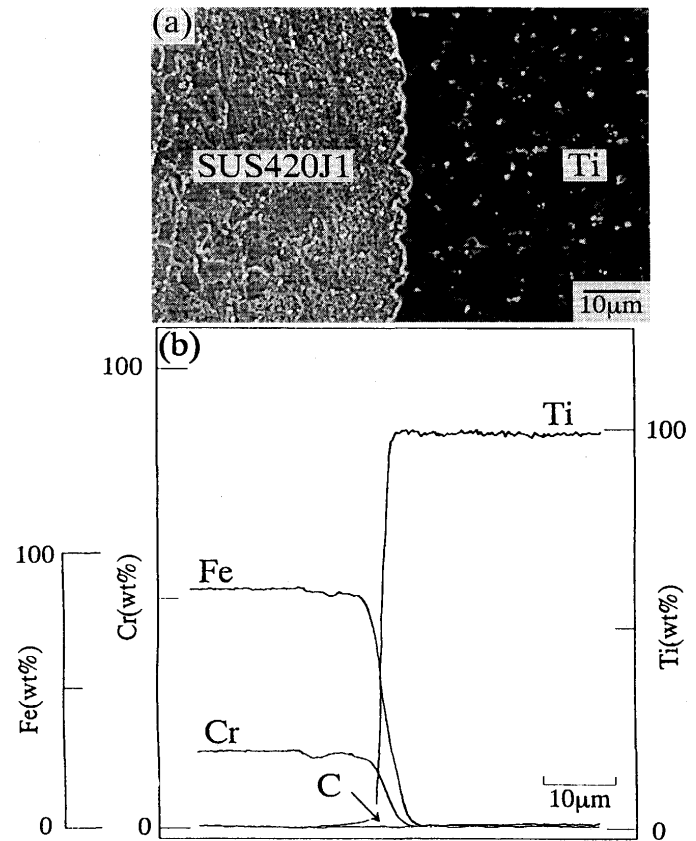


Fig. 4. SEM micrograph and corresponding composition profiles of Fe, Ti, Cr and C of the bonding interface in explosively welded Ti/SUS420J1 clad.

められない。700°C~1000°Cでは接合界面にTiC相のみが層状に形成し、Fe-Ti金属間化合物は認められなかった。またSUS側では界面に近い領域に柱状晶状の α 層が形成され、さらに離れると、 α 相と γ 相(室温ではマルテンサイト相)の二相組織となっている。1050°Cでは1000°C以下の組織とは一変し、凹凸の激しい厚い化合物相が接合界面に生成し、Ti側にもFe原子の拡散による幅150 μ mの β -Ti相が形成した。Fig. 6は1000°C熱処理材の界面近傍のTEM写真を示す。(a)はTi側の明視野像であり、光顕で700°C~1000°Cで観察された界面のTiC層は600nm直径程度の微細粒の集合体であることがわかる。

Fig. 7は爆着まま及び各種温度での熱処理材のせん断強度を示す。爆着ままでは衝撃強変形により加工硬化し、約630MPaと高い値を示す。熱処理を施すと軟化し、強度は徐々に低下し、500°C熱処理では572MPaとなる。800°C熱処理材まで直線的に減少し、TiC層厚さが1 μ mから3 μ mである1000°C熱処理までは強度低下の度合いが緩くなり、約300MPaとほぼ一定値を示す。しかし1050°C以上では強度は著しく低下する。Fig. 8は1000°C及び1050°Cでの接合界面近傍のSEM写真及びEPMA濃度分析結果を示す。1000°C熱処理材では接合界面に2~3 μ m厚さのTiC層が存在し、Ti側やSUS側へのTiやFeの成分原子の拡散が阻止されてお

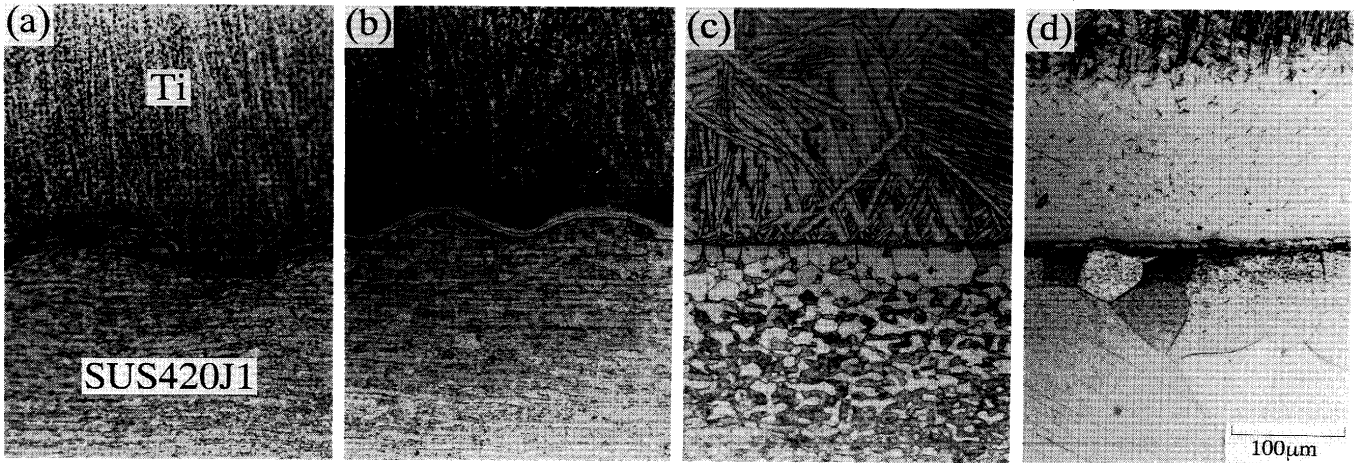


Fig. 5. Optical micrographs of the bonding interface annealed for 1h at (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 1000°C and (d) 1050°C.

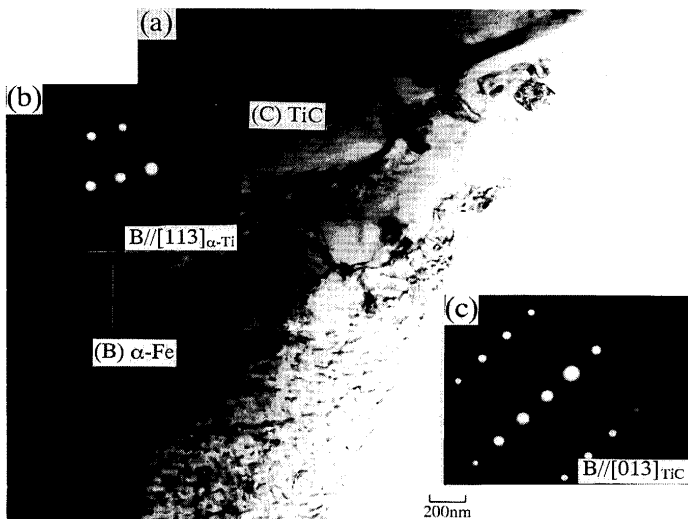


Fig. 6. Bright field image and corresponding electron diffraction patterns of the bonding interface after 1h annealing at 1000°C, showing that TiC layer is composed of aggregates of TiC fine grains.

り、TiC層が拡散バリアとして作用していることがわかる。一方、1050°C熱処理材では界面からTi側へ凹凸の激しいFe-Ti金属間化合物相とTiC相が混在しており、Ti側へのFe原子の拡散により、厚い β -Ti相が生成しており、TiC相は拡散バリアの作用をしていないことがわかる。

Fig. 9は1000°C及び1100°CにおけるFe-Ti-C3元系状態図のFe側の γ 単相領域¹¹⁾を示す。いずれの温度においても、 γ 中のTiC相の固溶限はC量が増加するにつれ、一旦減少し、0.3~0.4mass%Cで最小となり、0.4mass%C以上で高Ti側へ広がっている。1100°Cでは1000°Cに比べ、著しく高Ti、高Cに広がっていることより推察し、本研究結果において、1000°Cで接合界面に安定に存在したTiC層が1050°Cでは不安定となり、TiC相中のC原子が γ 相中に再固溶して拡散バリア効果が消滅し、界面を通してFeその他の構成原子の拡

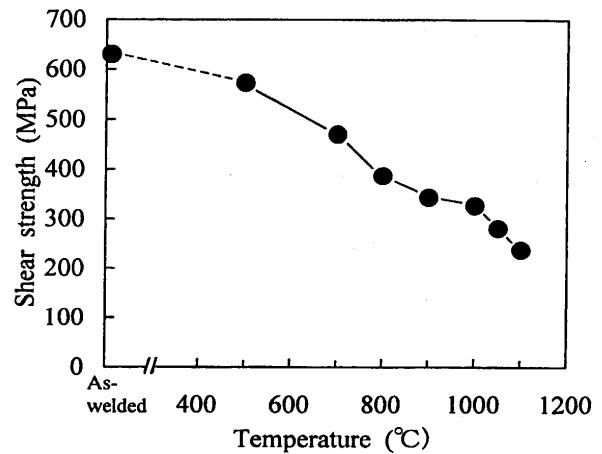


Fig. 7. Effect of temperature for specimens annealed for 1h on bonding shear strength.

散が促進され、Fe-Ti金属間化合物が生成しやすくなったと判断される。

これまで、異種材料の接合において、接合界面にTiC相皮膜を生成させることにより異種材の密着性が向上することはSUS321鋼とアルミナ接合体について知られている¹²⁾。しかし、その理由については現在不明確である。そこで、上記の結果をもふまえ、TiC層が拡散バリア層や、密着性向上に有効に作用した理由について以下に考察する。

(1) 拡散バリア層は母板や合わせ材に対し、熱力学的に安定であることが必要であるが、TiC相は生成の自由エネルギーが十分小さく、熱力学的にも安定である¹³⁾。

(2) バリア層中の溶質原子の拡散係数の値が小さく、母層に対する固溶限が小さいことにより、バリア層を通しての溶質原子の拡散を抑制することが必要であるが、TiC中のTiの拡散係数(D)は

$$D = 4.3(\text{m}^2/\text{s}) \exp(736(\text{kJ}/\text{at-g})/RT)^{14)}$$

と金属中の自己拡散に比べ、活性化エネルギーの値が極端

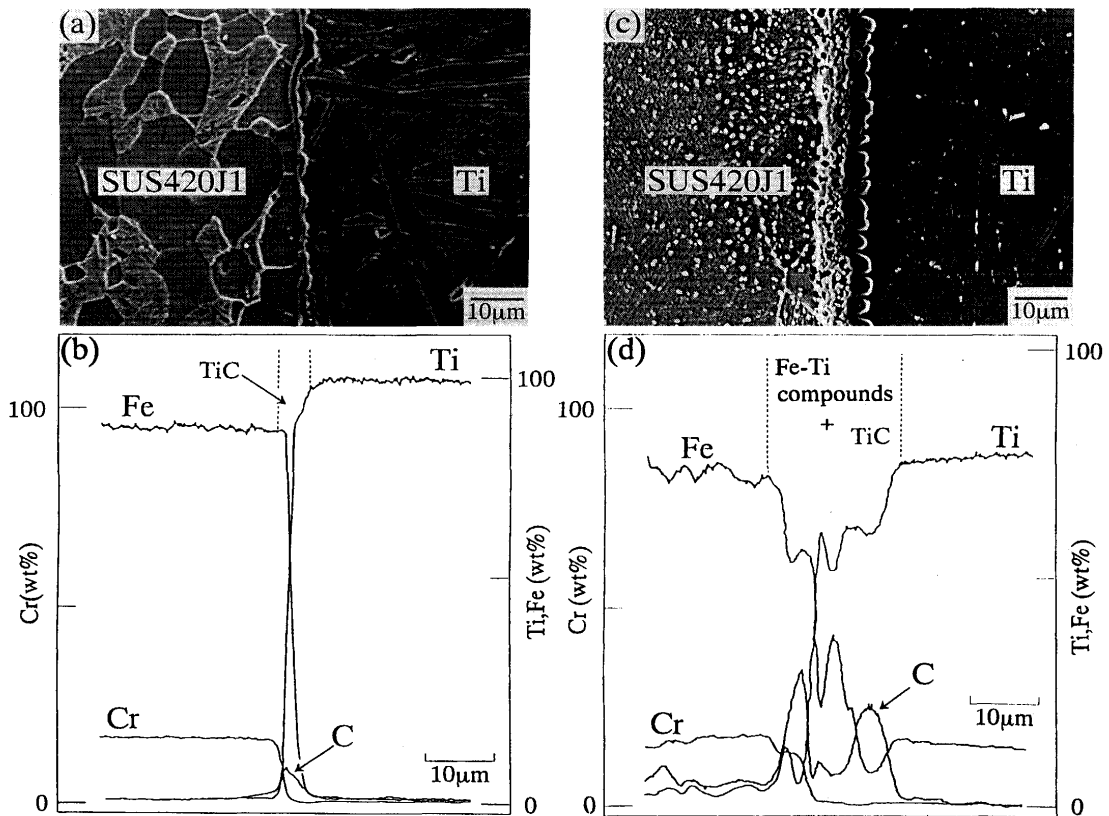


Fig. 8. SEM micrographs and corresponding composition profiles of the bonding interface after 1h annealing at (a) 1000°C and (b) 1050°C of Ti/SUS420J1 clad.

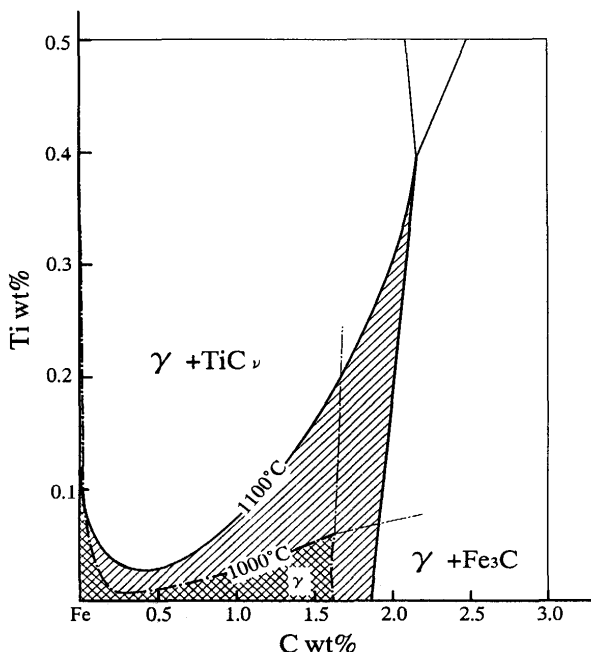


Fig. 9. Isothermal section diagrams of Fe-rich corner for Fe-C-Ti system at 1000°C and 1100°C.

に大きいのが特徴で、拡散係数の値も非常に小さい。また、1000°C以下では γ 相に対するTiC相の固溶限も小さいため、拡散を抑制したと判断される。

(3) 拡散バリア層の熱膨張係数が母板や合わせ材とほぼ

同じで接合界面部に熱応力を発生させないことが必要であるが、TiC層の熱膨張係数は $7.7\sim 8.6\times 10^{-6}$ ¹⁵⁾、Tiは 7.6×10^{-6} ¹⁶⁾で、SUS420J1の $10\sim 12\times 10^{-6}$ ¹⁶⁾とほぼ同程度の値を有している。

(4) 隣接層同士が良好な適合性を有し、十分な靱性があることも必要であるが、TiCなどの遷移金属炭化物は900°C以上の高温ではFCC金属と同様に八面体すべりで変形するため¹⁷⁾、金属なみの延性を示し、さらにTEM観察結果によれば、TiC層が直径600nm程度の微細粒から構成されていることも相まって、靱性が得られたと推察する。TiC層は上記の条件をほぼ満たしたため、Ti/SUS420J1ステンレスクラッド鋼板の1000°C以下の熱処理材では拡散バリア層として有効に作用したと判断される。

4. 結言

爆発圧着法により、Ti/SUS420J1ステンレスクラッド鋼板を作製し、爆着まま及びその後の熱処理により、接合界面に生成する反応相について定量的に調べ、接合強度に及ぼす影響について調べ、次の結果を得た。

(1) 爆着ままの接合界面は典型的な波状界面を示し、界面部をTEM観察すると、厚さ100nm程度のアモルファス相から成り、相内に一部 β -Ti粒子が認められ、母板や合わせ材側へは原子の拡散が起こっていないことがわかった。接

合は爆着時に衝突点でのnmオーダーの極薄い溶融相を介してなされている。

(2)爆着後、500°C~1050°Cで1h熱処理を行うと、700°CからTiC相のみが接合界面に生成しはじめ、1000°Cまで、TiC相のみでFe-Ti金属間化合物相は生成しない。しかし、1050°C熱処理では10 μ m程度の凹凸の激しい化合物相が生成し、TiCの他にFeTi、Fe₂Tiの金属間化合物相が生成し、接合強度も減少する。Fe-Ti-C 3元系状態図のオーステナイトに対するTiC相の固溶限をみると、1000°Cに比較して1100°Cでは著しく拡大することより、1050°C以上ではTiC層が熱的に不安定となり、拡散バリア効果がなくなり、接合界面を通してのFe、Tiの拡散が容易になり、Fe-Ti系金属間化合物相が生成した。

(3)接合強度は、爆着ままでは630MPaと高い値を示し、その後の熱処理により多少減少するが、生成するTiC厚が5 μ mまでは、330MPaとほぼ一定値を示し、8 μ mでも多少強度は低下する程度で、約300MPaの高い値が維持されている。

本研究の遂行に当たり、Ti板を御提供頂いた新日本製鐵(株)及びSUS420J1板を御提供頂いた大同特殊鋼(株)に厚くお礼申し上げます。また、実験にご協力頂いた当時大学院生の

渡辺義之(現小松電子金属(株))及び下平栄史(現日立金属(株))の諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 鉄・チタン複合材料の製法と特性, 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会鉄基複合材料部会編, (1993), 29.
- 2) 吉原征四郎, 川並高雄, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **72** (1986), 671.
- 3) 桃野 正, 園城敏夫, 池内健二: 鉄と鋼, **73** (1987), 1590.
- 4) F.Kurosawa: Surf. Interface Anal., **12** (1988), 203.
- 5) 小溝裕一, 村山順一郎, 大谷泰夫: 鉄と鋼, **74** (1988), 1832.
- 6) 福田 隆, 清野芳紀: 鉄と鋼, **75** (1989), 1162.
- 7) 日野谷重晴: 鉄と鋼, **75** (1989), 1695.
- 8) 藤田大介, 吉原一紘: 鉄と鋼, **79** (1993), 76.
- 9) A.Chiba, M.Nishida, Y.Morizono and K.Imamura: J.Phase Equilibria, **16** (1995), 411.
- 10) M.Nishida, A.Chiba, Y.Honda, J.Hirazumi and K.Horikiri: ISIJ Int., **35** (1995), 217.
- 11) H.Ohtani, T.Tanaka, M.Hasebe and T.Nishizawa: Calphad, **12** (1988), 225.
- 12) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **50** (1986), 915.
- 13) 鉄鋼の物性 I, 荒木 透ら編, 朝倉書店, 東京, (1970), 10.
- 14) P.ギラルデング著, 平野賢一, 岡田健訳: 技術者の拡散入門, 共立出版, 東京, (1984), 88.
- 15) Y.Kurishita, R.Matsubara, J.Shiraishi and H.Yoshinaga: Mater. Trans., JIM, **27** (1986), 858.
- 16) Metals Reference Book 5th ed.: Butterworths, London, (1976), 958; 965.
- 17) E.Breval: J.Mater. Sci., **16** (1981), 2781.