

爆着 Ti/SUS430 ステンレスクラッド鋼板の接合特性と 界面構造に及ぼす熱処理の影響

森園 靖浩*・西田 稔*・千葉 昂*・今村 喜八郎*

Effect of Heat Treatment on Bonding Characteristics and Interfacial Microstructures
in Explosively Welded Ti/SUS430 Stainless Steel Clad

Yasuhiro MORIZONO, Minoru NISHIDA, Akira CHIBA and Kihachirou IMAMURA

Synopsis : Effect of heat treatment on bonding characteristics and interfacial microstructures in explosively welded titanium/SUS430 ferritic stainless steel clad was investigated. The average shear strength of the clad annealed at 1073K for 3.6 ks was 338 MPa and was equivalent to about 60% of that of an as-welded clad. The strength of the clad annealed at 1073K gradually decreased to 242 MPa with increasing holding time up to 360 ks. The same tendency was obtained from the clad annealed at 1173K. On the other hand, the strength of the clad annealed at 1273K drastically decreased to 107 MPa with increasing holding time up to 360 ks. The clad annealed at 1073 and 1173K yielded TiC layer at the bonding interface, while the reaction layer in the clad annealed 1273K consisted of TiC, FeTi, Fe₂Ti and χ (Fe₂₉Cr₁₃Ti₈) from titanium side. It was noted that chromium existed in the Fe₂Ti, which has wide solubility limit for chromium, and χ compounds formed at the SUS430 side. The TiC layer in the former clads acts as a barrier for diffusion of titanium, iron and chromium across the bonding interface and prevents the growth of intermetallic compounds. The clad formed TiC layer at the bonding interface preserved high bonding strength even after prolonged annealing.

Key words: explosively welded Ti-clad steel; SUS430 ferritic stainless steel; titanium; TiC; diffusion barrier; intermetallic compound.

1. 緒言

チタンクラッド鋼は、高い比強度と優れた耐食性を有する Ti と強度、加工性に優れ、かつ安価な鋼を積層・接合した複合材料である。この接合界面では、製造過程、製造後の熱間加工や焼鈍、使用環境などの高温雰囲気下において、Ti や Fe をはじめとする構成元素の拡散や反応相の生成が起こり、 β -Ti 拡散変態相や FeTi, Fe₂Ti, TiC のような脆弱な化合物が形成される。これらは接合特性の劣化を招く原因となるため、Ni や Mo などのインサート材の利用が検討されてきた¹⁻³⁾。

著者らはこれまで、SK5 鋼(0.82 mass% C)および SUS420J1 マルテンサイト系ステンレス鋼(0.16 mass% C)と Ti をそれぞれ爆発圧着(以下、爆着と略記する)法により接合後、所定の条件で熱処理を施し、接合界面に形成される TiC 拡散バリア層の有効性について調査してきた^{4,5)}。この TiC 層は、接合界面を通した Fe や Ti の拡散を抑制し、高温・長時間加熱したクラッド材の高強度の保持に役立つため、上述のような界面反応の制御に利用できるものと期待される。ところで、これらクラッド材のうち、Ti/SUS420J1 の場合における TiC の拡散バリア効果は 1323K 以上の熱処理温度で消失し、界面付近には TiC のみならず、 β -Ti 相や Fe-Ti 金属間化合物も生成した。この時

の界面反応には鋼中の Cr も関与したと考えられるが、それについては不明な点が多い状況である。

Ti/極低炭素鋼クラッド材については、鉄鋼基礎研究部会の鉄基複合材料部会で 1993 年に「鉄・チタン複合材料の製法と特性」⁶⁾として総合的に研究成果がまとめられている。一方、近年、合金元素を多量に含むステンレス鋼と Ti の複合化が検討されており⁷⁾、先の Ti/SUS420J1 の場合も含めて、Cr や Ni などの鋼中元素、接合界面の反応相、接合特性の 3 者の相互関係を明らかにする必要がある。そこで本研究では、Ti と代表的なフェライト系ステンレス鋼である SUS430 の爆着材に熱処理を施し、接合特性と界面構造に及ぼす鋼中の C と Cr の影響に注目して調査したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

本研究で使用した工業用純 Ti と SUS430 ステンレス鋼の化学組成を Table 1 に示す。これらの供試材を長さ 90 mm、幅 40 mm、厚さ 5 mm の板状に機械加工後、真空中、973K、3.6~5.4 ks の条件で焼鈍した。その後、接合面の酸化皮膜を除去するため、供試材の表面を #1200 まで湿式研磨し、脱脂・乾燥を経て被接合材とした。爆着法は別報^{4,5)}で詳述したものと同様である。得られた爆着材から接合面積が

10 mm×10 mmの強度試験用と6 mm×6 mmの組織観察用の試料を切り出した。爆着材の熱処理は、試料を石英カプセルに真空封入して1073~1273K、3.6~360 ksの条件で行い、保持終了後は室温まで空冷した。

接合強度は、インストロン型引張試験機に手製の治具を取付け、室温で剪断試験により評価した。試験時のクロスヘッドスピードは1 mm/minであり、爆轟方向と垂直な試料表面に剪断荷重を負荷した。さらに、試験後の破面に対してX線回折を行い、反応相を同定した。

界面組織の光顕観察、SEM観察を行うため、試料表面をバフ研磨によって鏡面に仕上げた。なお、観察面は爆轟方向と平行な面である。SEM観察に際しては、エネルギー分散X線分光法による組成分析も行った。反応相についてさらに詳細に調べるため、TEM観察を行った。爆着ままあるいは熱処理後の試料を爆轟方向と平行に厚さ約0.5 mmに切断し、厚さ約0.1 mmまで研磨した。その後、超音波加工機を用いて3 mmφのディスク状に打ち抜き、過塩素酸：n-ブチルアルコール：メタノール=1:6:10から成る電解液を用いたツインジェット研磨とAr⁺イオン研磨を併用して行い、TEM用薄膜試料とした。TEM観察は加速電圧200 kVで行った。

3. 実験結果および考察

3・1 爆着ままおよび熱処理材の接合強度と界面組織

Fig. 1(a)は爆着まま、(b)~(d)はそれぞれ1073、1173、1273Kで3.6 ksの熱処理を施したTi/SUS430クラッド材の接合界面の光顕写真である。爆着ままの接合界面は爆着法に特有な波状を呈し、またSUS430側には強変形に伴う塑

Table 1. Chemical compositions of materials used.

Materials	Chemical composition, mass%							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ti
SUS430	0.06	0.62	0.50	0.026	0.004	16.44	Bal.	...
Ti	0.05	0.001
							0.08	Bal.

性流動が見られる。この場合のTiとSUS430は、著者らがこれまでに報告した数種の爆着チタンクラッド鋼界面と同様に^{4,5,8)}、厚さ約100 nmのごく薄い溶融層を介して接合しており、接合時に受ける熱的影響は界面付近の極めて狭い領域に限られることを確認した。1073Kで3.6 ksの熱処理を施すと、厚さ約10 μmの白色を呈した層が接合界面に沿って生成する。Fig. 2(a)のSEM-EDXによる分析結果より、この層はTi中へのFeの拡散によって生じたβ-Tiと同定される。また界面付近の矢印で示す白い塊状の化合物では、Fig. 2(a)より、FeとCrの濃縮がその一部に見られる。後述するTEM観察結果やTi-Fe-Cr状態図⁹⁾を勘案すると、この化合物はTiCと、Crを固溶したFe₂Tiから構成されると思われる。Fig. 1(c)はTiのβ変態点以上の温度域である1173Kで熱処理した場合であり、接合界面に接して針状組織が認められる。SEM-EDX分析の結果、この組織中からはTi、Feおよび微量のCrが検出された。ここ以外のTi母材は冷却時に全て等軸のα-Tiに変態していたことから、この領域はFeの拡散によって生じたβ-Tiが冷却中にWidmanstätten状に変態したものと思われる。Widmanstätten状組織は、Fig. 1(d)の1273K熱処理材にも認められ、その位置は接合界面から100 μm以上離れている。この場合の界面付近におけるSEM-EDX分析結果をFig. 2(b)に示す。TiとFeの濃度変化より、Widmanstätten状組織と反応層の間はβ-Ti、反応層近傍の矢印で示す粒状の化合物はTiCと判断される。また、反応層中にはFe-Ti金属間化合物が生成していると推測される。

Fig. 3は1073、1173、1273Kの各熱処理温度で保持時間を36 ksとした場合の接合界面の光顕写真である。(a)の1073K熱処理材では、厚さ約1 μmの反応層が界面全体に形成され、SEM-EDX分析や破面のX線回折の結果からTiCと同定された。また、Ti側のAで示す白い領域はβ-Tiであり、その形態は保持時間3.6 ksにおける層状からFeの粒界拡散を経て塊状に変化したと考えられる。このような界面付近におけるTi母材の組織変化はFig. 3(b)の1173K熱

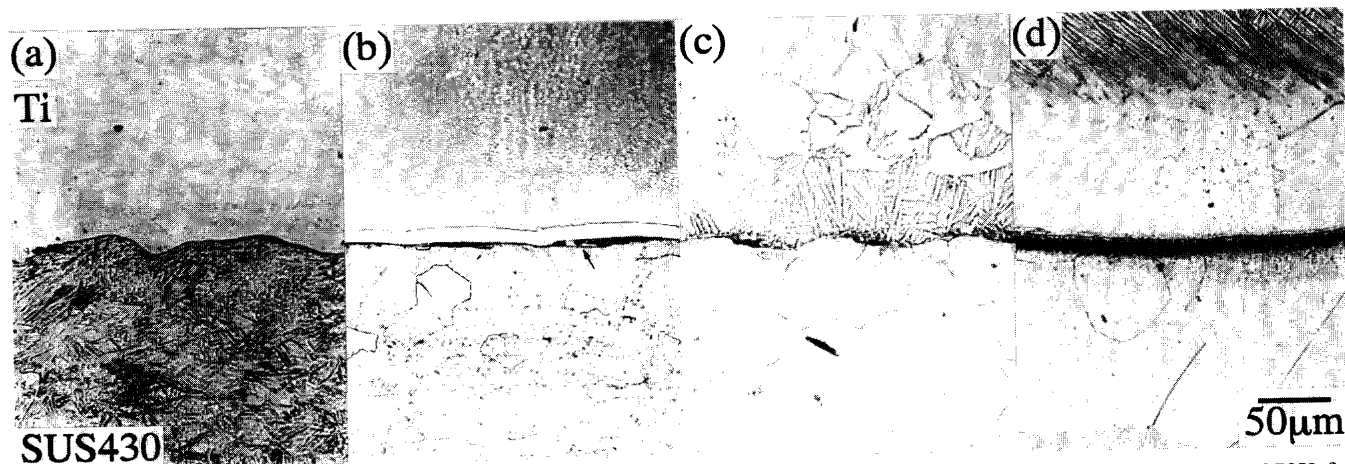


Fig. 1. Optical micrographs of the interface in Ti/SUS430 clad; (a) as-welded, (b) to (d) annealed at 1073, 1173 and 1273K for 3.6 ks, respectively.

処理材においても認められる。Widmanstätten状組織は、Fig. 1(c)と比較すると、接合界面からTi側へ移動しており、元の位置には白色を呈した α -Tiが層状に生じていた。この場合の接合界面にもTiC層の生成が示唆されたことから、これらの組織変化はTiC層の形成に伴って発現する拡散バリア効果に起因した現象と思われる。一方、Fig. 3(c)の1273K熱処理材接合界面では、厚さ約10 μ mの反応層やそれに接した粒状の化合物が形成され、それぞれFe-Ti金属間化合物から成る反応層および粒状のTiCと考えられた。また、図中のTi側は β -Tiであり、Widmanstätten状組織は接合界面からTi側へ約300 μ m離れた位置で観察された。ここで、界面付近にはBで示すボイドの生成が認めら

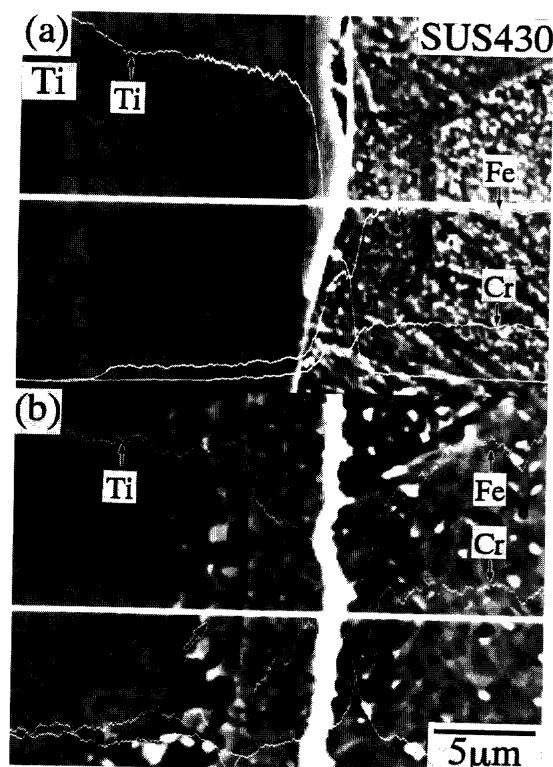


Fig. 2. SEM micrographs and corresponding composition profiles of Ti, Fe and Cr of the interface in Ti/SUS430 clad annealed at (a) 1073K and (b) 1273K for 3.6 ks.

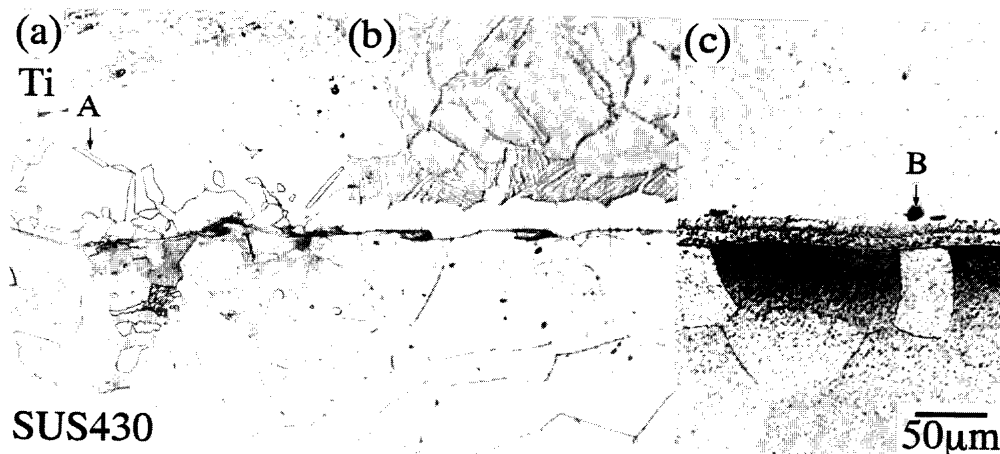


Fig. 3. Optical micrographs of the interface in Ti/SUS430 clad annealed at (a) 1073K, (b) 1173K and (c) 1273K for 36 ks.

れる。このようなボイドはチタンクラッド鋼の初期界面に生じることが報告されているが¹⁰⁾、その形成機構については明らかではなく、今後さらに検討する必要がある。

以上の観察結果をもとに、熱処理条件と反応層厚の関係をまとめたものがFig. 4である。反応層厚は、SEM写真を用いて一つの試料から任意の10個所を測定し、それらの平均とした。いずれの場合の反応層も保持時間の平方根に比例して成長している。しかしながら、1073および1173K熱処理材における反応層厚は保持時間360 ksでも4 μ m以下に保たれるのに対して、1273K熱処理材では約28 μ mと著しい増加が見られる。

Fig. 5は各種熱処理材の剪断試験の結果である。強度試験は一つの条件につき3回以上行い、それらの平均を図中に示した。爆着ままの平均強度は540 MPaであったが、1073, 1173, 1273Kの各温度で3.6 ksの熱処理を施すことで、それぞれ338, 327, 296 MPaに低下する。さらに保持時間が増加すると、1073および1173K熱処理材では強度が緩やかに低下するものの、360 ks保持後でも約240 MPaの比較的高い強度が得られる。一方、1273K熱処理材の強度は360 ks保持後で107 MPaであり、チタンクラッド鋼に関するJISの規格下限値140 MPa (JIS G 3603)を下回る。これらの破面をX線回折した結果、前者では α -Fe, α -Ti, β -Tiの他

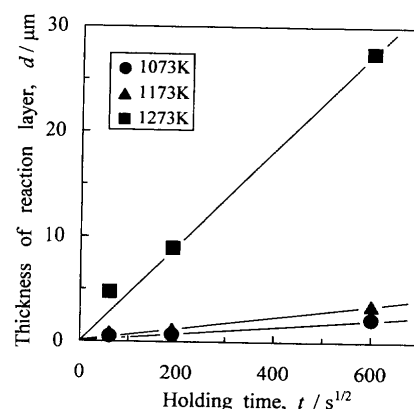


Fig. 4. Relationship between thickness of reaction layer formed at the interface and heat treatment condition.

に TiC のピークが現れたが、後者では FeTi や Fe_2Ti も認められたため、その接合強度は著しく成長した反応層の影響を受けて急激に低下したと考えられる。

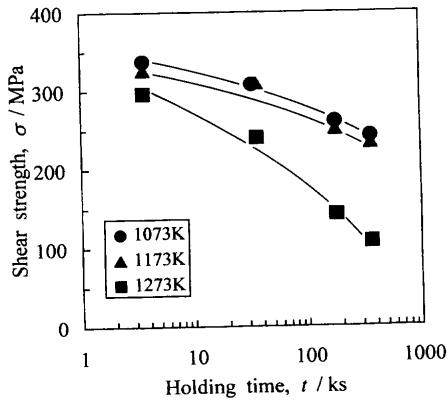


Fig. 5. Shear strength of Ti/SUS430 clad annealed at 1073 to 1273K for 3.6 to 360 ks.

1273Kで熱処理した Ti/SUS430 クラッド材では、TiC層が熱的に不安定となり、接合界面を通したFeやTiの拡散ならびに金属間化合物相の生成が容易になった結果、接合強度の著しい低下が引き起こされる。このことは、鋼中炭素濃度に違いがあるものの、Ti/SUS420J1の場合⁵⁾と同様な傾向にあることを示している。

3・2 TEMによる微細構造観察

爆着材に熱処理を施すと、鋼中のCは接合界面へ拡散してTiCを形成するが、さらにCrを含む鋼ではCrも炭化物形成傾向が大きい元素であるため、炭化物の形成挙動について不明な点が多い。そこで、熱処理した Ti/SUS430 クラッド材の界面構造をTEMにより観察し、Ti, C, Crの挙動を調査した。

爆着ままの接合界面には、先にも述べたように、爆着時の溶融とその後の急冷により生じた厚さ約 100 nm の非晶質または微細粒から構成された領域が観察された。Fig.

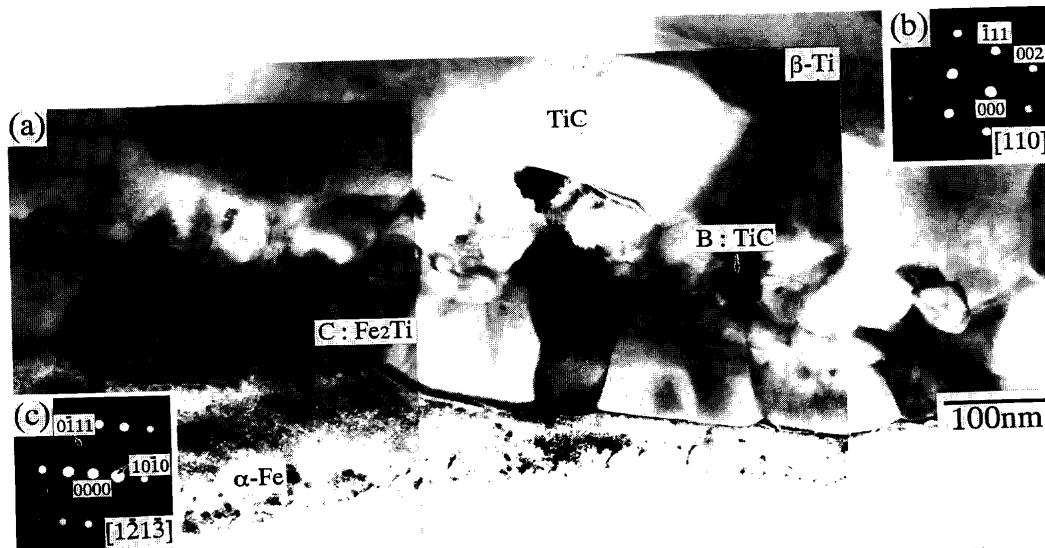


Fig. 6. (a) Bright field image of the interface in Ti/SUS430 clad annealed at 1073K for 3.6 ks. (b) and (c) Electron diffraction patterns taken from grains B and C in (a).

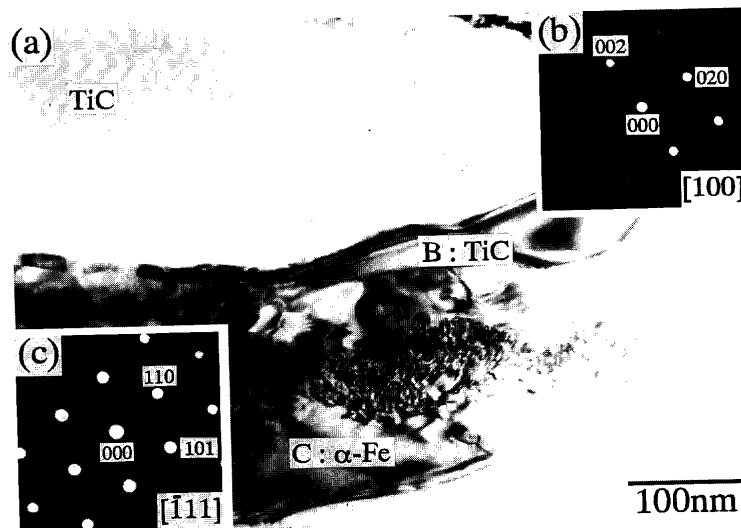


Fig. 7. (a) Bright field image of the interface between TiC and SUS430 in Ti/SUS430 clad annealed at 1073K for 36 ks. (b) and (c) Electron diffraction patterns taken from areas B and C in (a).

6(a)は1073K, 3.6ksの条件で熱処理したクラッド材の接合界面の明視野像である。この場合には(b), (c)の回折パターンよりTiCとFe₂Tiが層状に生じている。TiCに着目すると、β-Ti側のものでその粒径が約300nmと大きく、またFe₂Tiについては鋼中のCrが固溶しているものと思われる⁹⁾。保持時間を36ksとした場合の反応層/SUS430界面の明視野像をFig. 7(a)に示す。(b), (c)の回折パターンはそれぞれTiCとα-Feに相当し、Fig. 6に見られたFe₂Tiはここでは認められない。Ti母材と接した反応層もTiCであったことから、長時間加熱でTiCが層状となって拡散バリア効果を発現すると、爆着材界面の熔融層に含まれるFeやTiから生じたFe₂Tiは分解し、TiCの形成などに費やされたものと考えられる。またFig. 7では、特徴的な組織として、微細粒層がTiCとα-Feの間に認められる。これはTiCとα-Feが混在したものであり、Ti母材とTiCの間には観察されなかった。ここで、接合界面に偏析したC原子と鋼中に拡散・固溶したTi原子の反応によってTiC層が形成されるとした藤田らのモデル¹¹⁾を考慮すると、微細粒の存在する領域がTiCの生成場所と思われる。微細粒層は、接合面積の増大により密着性を向上させ、強固な接合界面の形成に寄与すると考えられる。

Fig. 8(a)は、3.6ks保持した1273K熱処理材の接合界面の明視野像であり、B~E領域から得られた回折パターンを(b)~(e)に示す。(e)は、Fe-Cr-Mo合金などに見られるχ化合物に相当するもので^{12,13)}、立方晶系A12型構造をもつFe₂₉Cr₁₃Ti₈の格子定数0.8922nm¹⁴⁾を用いて指数付けできた。したがって、反応層はβ-Ti側から順にTiC, FeTi, Fe₂Ti, χの4種類から構成される。TiCはFeTi中にも見られるものの、これらはTi濃度に依存した相配列となっている⁹⁾。また、反応層の大部分はFeTiで占められている点が注目される。以上のような界面状態は保持時間36ksでも同様に観察された。

本観察を通して、鋼中のCは全ての観察結果に共通してTi/反応層界面でTiCを形成する。このTiCが拡散バリア層として界面全体を覆うと、Fig. 5に見られるように長時間加熱後でも高強度が得られる。一方、鋼中のCrについては、Fe₂Tiへの固溶やχの生成より、反応層/SUS430界面に濃縮する傾向がある。このようなCrの挙動は、1173K以下ではTiC層が、1273KではCrをあまり固溶せず、かつ反応層の大部分を占めるFeTi層が、それぞれCrに対する拡散バリアとして作用したこと起因すると考えられる。界面反応により生じたχは、Fig. 8(a)のFeTi中に散在したTiCとともに、異相間が接する面積を増加させる。このことも1273K熱処理材が低い剪断強度を示す一因と考えられる。

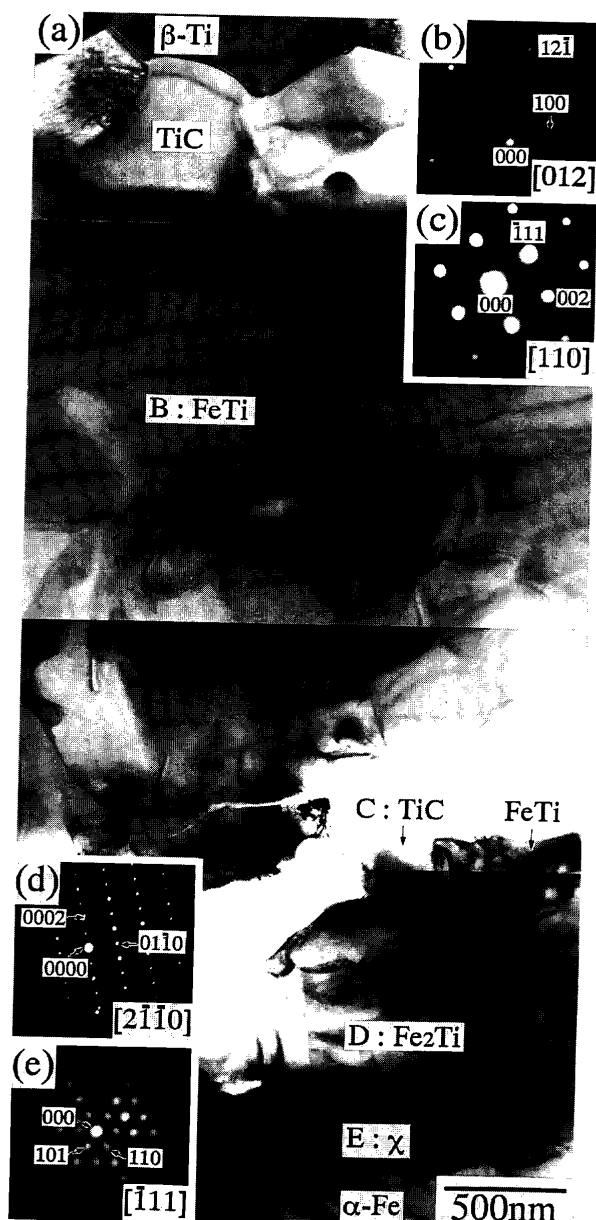


Fig. 8. (a) Bright field image of the interface in Ti/SUS430 clad annealed at 1273K for 3.6 ks. (b) to (e) Electron diffraction patterns taken from areas B to E in (a), respectively.

4. 結論

爆着法により作製したTi/SUS430クラッド材に熱処理を施し、接合特性と界面構造に及ぼす鋼中のCとCrの影響に着目して調査し、次の結果を得た。

(1) 1173K以下の熱処理温度では、保持時間が増加するにつれて、接合界面にはTiCが層状に形成される。しかしながら、1273KではTiC層が熱的に不安定となり、接合界面を通したFeやTiの拡散ならびに金属間化合物相の生成が容易になった結果、反応層の著しい成長が認められる。

(2) 1073および1173K熱処理材の剪断強度は、保持時間3.6ksで爆着ままの強度値540MPaの約60%まで低下す

る。その後、保持時間が増加するにつれて、強度は緩やかに低下するものの、360 ks 保持後でも約240 MPaの比較的高い強度が得られる。一方、1273K熱処理材の場合には、360 ks 保持した時の強度値である107 MPaまで、急激な強度低下が起こる。

(3) 1073K熱処理材の接合界面をTEM観察した結果、短時間保持では Fe_2Ti の形成も認められるが、最終的には界面全体がTiCのみで覆われる。一方、1273K熱処理材の場合の反応層はTi母材側から順にTiC、FeTi、 Fe_2Ti 、 χ の4種類から構成され、Ti濃度に依存した相配列となる。

(4) 鋼中のCは全ての場合においてTi/反応層界面でTiCを形成する。また、鋼中のCrについては、 Fe_2Ti への固溶や χ の生成より、反応層/SUS430界面に濃縮する傾向がある。このようなCrの挙動は、1173K以下ではTiC層が、1273KではCrをあまり固溶せず、かつ反応層の大部分を占めるFeTi層が、それぞれCrに対する拡散バリアとして作用したことに起因すると考えられる。

本研究の遂行にあたり、Ti板をご提供頂いた新日本製鐵(株)に厚くお礼申し上げます。また実験に御協力頂いた大学院生の堀切浩司氏(現:パーカー熱処理(株))に感謝の意を表します。

本研究の一部は、(社)日本鉄鋼協会「第6回鉄鋼研究

振興助成」により行われました。

文 献

- 1) S.Yoshiwara, T.Kawanami and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 671.
- 2) Y.Komizo, J.Murayama and H.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 1832.
- 3) T.Fukuda and Y.Seino: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1162.
- 4) A.Chiba, M.Nishida, Y.Morizono and K.Imamura: *J. Phase Equilibria*, **16** (1995), 411.
- 5) A.Chiba, M.Nishida, Y.Morizono and K.Imamura: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 736.
- 6) Fabrication and Characterization of Iron-Titanium Composite Materials, ed. by Joint Society on Iron and Steel Basic Research, ISIJ, Tokyo, (1993).
- 7) O.Ohashi, K.Ei and H.Irie: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **13** (1995), 390.
- 8) M.Nishida, A.Chiba, Y.Honda, J.Hirazumi and K.Horikiri: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 217.
- 9) V.Raghavan: Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 1, Joint Publication of ASM and the Indian Institute of Metals, U.S.A., (1987), 43.
- 10) E.Shimohira, Y.Watanabe, S.Kanzaki, Y.Morizono, K.Imamura, M.Nishida and A.Chiba: *Abst. 118th Meeting Jpn. Inst. Metals*, (1996), 212.
- 11) D.Fujita and K.Yoshihara: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1088.
- 12) S.Takeda and N.Yukawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1957), 275.
- 13) I.C.I.Okafor and O.N.Carlson: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 1651.
- 14) P.Villars and L.D.Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, vol. 2, ASM, Ohio, (1985), 1860.