

接合に液相を利用した 圧延チタンクラッド鋼板製造技術の開発

山本 章夫*・中村 宏*²・倉橋 隆郎*²

Development of Rolled Titanium Clad Steel Sheet Using Liquid Phase in the Interface of Both Metals for Joining

Akio YAMAMOTO, Hiroshi NAKAMURA and Ryurou KURAHASHI

Synopsis : A technique for hot rolling of the titanium clad steel sheet in atmospheric condition has been newly developed. The titanium and steel sheets are assembled in the atmosphere through the copper sheet as insert metal between them. When such clad steel assembly is heated to high temperature, intermetallic compounds of titanium and copper are formed and melted in the interface. The air bubbles and oxides generated in the interface, are squeezed out from the interface with the aid of the melted intermetallic compound and compressive rolling pressure during hot rolling which results in the metallurgical bonding of clean metal surfaces of titanium and copper. On the other hand, copper sheet and steel can be easily bonded because of unstable oxides of both metals. In this technique, the most suitable heating temperature and time for the better bonding properties are 850 to 900°C for 300 to 1800 seconds. Titanium clad steel sheet manufactured using this technique shows approximate 180 MPa of shear strength. Such titanium clad steel is thought to have satisfactory performance with practical use although its bonding strength is relatively lower than those of conventional titanium clad steel manufactured in vacuum condition.

Key words : titanium clad steel sheet ; hot roll bonding ; insert metal in liquid phase ; copper-titanium inter-metallic compound ; bonding property.

1. 緒言

Tiは優れた耐食性を有しているが、鋼に比べて著しく高価であるために耐食性の必要な屋根材や自動車部品などの分野で汎用的に使用することはできなかった。このため、Tiの優れた耐食性を生かしつつコスト低減を狙ったチタンクラッド鋼板の適用が検討されてきた。

Tiと鋼の接合界面では、高温になると容易にTiとFeの金属間化合物やTiの炭化物を生成して接合強度が著しく劣化する¹⁾。このため、チタンクラッド鋼はステンレスクラッド鋼のように鋳込法や熱間圧延法によって製造することはできず、これまでは主として常温での爆着法^{2)~4)}によって製造されてきた。最近では、接合性に及ぼす種々の冶金因子を検討し、圧延法によるチタンクラッド鋼板の製造技術が確立された^{5)~11)}。しかし、圧延法でもTiと鋼の界面を真空に保つことが不可欠なため¹²⁾に、真空装置を併用したスラブの組立て工程や圧延機全体を真空に保つ真空圧延機¹³⁾が必要であるなど、製造コストはそれ程改善されなかった。

このようにチタンクラッド鋼板は、特殊な設備や方法を

用いて製造せざるを得ないことから、コスト低減効果の大きい厚板のみを対象とせざるを得ず、薄板の製造は技術的にも経済的にも不可能であった。

本報では、チタンと鋼の大気中での接合技術を創案し、その考えに基づいて製造プロセスを設計した経緯を述べるとともに、本製造プロセスで製造したチタンクラッド鋼板の特性を報告する。

2. 基本的な考え方

Tiと鋼は、圧延などにより新生面を圧接することで比較的容易に接合が可能である。しかし、大気中では加熱時に界面に比較的厚い酸化物が生成しその後除去できないために、事実上接合できないことが確かめられている¹⁴⁾。そこで、接合界面を液相にしその液相を絞り出すことで2種類の金属を接合させることを考え出した。

大気中の接合では、界面の酸化物や残留ガスを除去することが不可欠な条件であるが、固相どうしてもは残留ガスの除去は不可能である。そこで、界面を液相で満たし、その

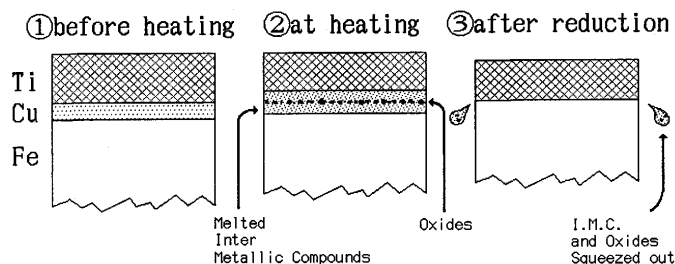


Fig. 1. Concept of joining process for titanium and steel using with liquid phase.

- ①Piling up titanium and steel sheets with thin copper sheet before heating.
- ②At high temperature, inter-metallic-compounds of titanium and copper are formed and melted.
- ③Remaining air bubbles and reacted oxides in the interface are squeezed out together with melted inter-metallic-compounds by compression.

液相をキャリア媒体として界面の酸化物や残留ガスとともに絞り出すこととした。

しかし、Tiと鋼の界面には、他の物質を挿入しない限り液相を導入することは不可能である。そこで、Tiと鋼の間にCu板を挿入し (Fig. 1-①)、固相反応によって生成するTi/Cu金属間化合物 (TiCu_3 : 融点約 880°C ¹⁵⁾) で界面を満たす (Fig. 1-②) ことを創案した。

界面から酸化物や残留ガスを液相とともに絞り出すと、固相の新生面が直接接触することとなり接合が可能となる (Fig. 1-③)。さらに、残留液相物質をできる限り薄くするとともに金属新生面どうしの直接接触の拡大を狙って、急速に高圧下を加える。急速高圧下の工程は、鋼の連続熱延プロセスで実施可能であり、熱延コイル製造が可能となる。

3. 試験方法および供試材

前述の考えに基づき、Cuを介してのTiと鋼の接合の可能性を探索的に検討した。Tiと鋼の棒状の試料 ($\phi 10\text{mm}$) どうしを 0.4mm 厚のCu板を挟んで突合せ、圧縮試験機を用い真空中および大気中で所定温度条件で加熱圧接した。圧接試験片は、冷却後引張試験片 (平行部径 $8\text{mm}\phi$) に切削加工し、引張り強度で接合性を評価した。試験した温度は $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 、時間は $300\sim 7200\text{s}$ 、突合せ圧縮荷重は所定温度に達した時点で 9.8 [MPa] ($1\text{ [kgf/mm}^2\text{]}$) とした。荷重はその後経時的に減じ、特に 1000°C の場合には 300s 後にほとんど0となったが、試験途中から増加したり一定値への制御はしなかった。比較として、Cu板を挟まないTiと鋼の直接圧接試験も実施した。

接合界面の調査のために、必要に応じて液化 N_2 で冷却した後、大気中で衝撃力を加えて界面で破断した。

圧接試験に使用したTi棒は、市販の工業用純チタンJIS 2種、鋼棒は同じくSS41鋼、Cu板もまた市販の純Cuを用いた。これらの化学組成をTable 1に示した。

次いで、圧接試験から見出した接合性の良好な条件で、実験室的に圧延試験を実施した。圧延試験の素材は、母材にSS41鋼 ($t=20\text{mm}$)、合せ材に市販の工業用純チタンJIS 2種 ($t=3\text{mm}$) および市販の純Cu ($t=0.5, 1\text{mm}$) を用いた。板幅は幅 150mm とした。これらの板は、アセトンにて洗浄後大気中で重ね合せた後、圧延前や圧下中の反りや剥離、ずれを防止するために、分離用の Al_2O_3 系ペーストを介して 0.5mm 厚のSS41鋼板のカバー材で全体を覆い、試験片の母材部分と溶接で固定した。また、部分的に非溶接部を設けて加熱時の内部残留空気の抜け穴とした。

圧延は、カバー材で覆ったまま1パス当たり $20\sim 30\%$ の圧下率で8パスで2ないし 3mm 厚まで圧下した。接合性は、端面切削加工の可能性および曲げによる定性的な評価、あるいはJIS-G0601に記載されているせん断強度試験で評価した。なお、JIS-G0601は全厚 8mm 以上のクラッド鋼板に適用することが規定されており、本報で扱う厚さ 3mm 以下のクラッド鋼板は対象外であるが、そのまま準用し相対的な比較に用いた。

熱延に成功したチタンクラッド鋼板は、広域分析の可能なEPMA (CMA)¹⁶⁾を用いて、金属間化合物層の厚さや界面の酸化物の有無を調査した。

4. 試験結果および考察

4.1 液相を利用したTiと鋼の接合の可能性

棒状試料による突合わせ試験の結果、TiとCuは真空中ではもちろん大気中でも機械切削が可能強度レベルまで接合が可能であった。Cu板を挟み 900°C 以上で加熱圧接した試験片の接合界面からは、わずかではあるが融液状の物質が垂れていた。この漏洩物質は、EPMAによる元素分析の結果、Ti/Cu系金属間化合物であることが確認された。この融液状の金属間化合物相は、 850°C 以下の圧接材やCu板を挟まない試験片には全く見られなかった。大気中で接合した試験片の接合部断面をEPMAで元素分析したが、Oは検出されなかった。本試験では、突合せ応力が経時的に減少するなどの点から、界面の融液絞り出し効果は実機製造で想定している圧延よりはるかに小さいものと推定される。それにもかかわらず酸化物が認められなかったのは、溶融金属間

Table 1. Chemical compositions of specimens for joining test. [wt%]

Metal	C	Si	Mn	P	S	sol Al	N	O	H	Fe	Ref.
Steel	0.118	0.007	0.366	0.014	0.003	0.022	0.0026	0.0013	—	—	
Ti	0.008	—	—	—	—	—	0.010	0.131	0.0054	0.004	JIS-TP35H

化合物と同時に絞り出されたことの他に、生じた酸化物が強力な還元材でもあるTiによって還元され、酸素原子がTi中に固溶したことも考えられる。

大気中でのTiと鋼の直接接合は、界面にテンパーカラー状の酸化物を生じて不可能であった。真空中では、見掛け上良好に接合していたが、引張試験片に機械切削する過程で接合面で破断した。Photo.1に、この破断試料の鋼側の接合界面から抽出した残留析出物の電子線回折結果およびEDSによる元素分析結果を示した。抽出した残留析出物は、 $a_0=0.4347$ [nm] のCubic構造でかつTiが検出されたことから、TiC ($a_0=0.43285$ [nm] のCubic) と同定された。

以上の結果から、界面の主たる接合阻害因子は酸化物であり、Cuを用いて界面を溶融し、それを絞り出すことによってこれらの接合阻害因子を界面から除去可能であり、結果としてTiと鋼の接合が大気中で可能なことが確認された。

4・2 Tiと鋼の接合強度

接合試験終了後の冷却試験片は、Cu板の有無、大気中、真空中の違いによらず全て一応接合していた。中でも、接合温度が700℃以上の試験片は、人力では折損したり破断することはできなかった。しかし、650℃以下の加熱試料は、試験機から取出す際に突合せ部分で折損した。

Fig. 2に、接合部の引張破断強度に及ぼす加熱温度の影響

を示した。なお、試験片の切削過程で折損したものは、破断強度を0として図示した。破断は、全て接合界面で起こり、見掛け上母材部分の伸びはなかった。破断強度は、加熱温度が850～950℃の試験片で最高の値を示し、900℃の場合約70 [MPa]、950℃の場合約60 [MPa]であった。また、Fig. 3に900℃加熱の場合の加熱時間の影響を示した。接合部の破断強度は、加熱時間が試験した最短時間である300sでも比較的高い値を示しているが、3600sを超えると急激に低下することが判明した。

真空中で直接圧接したTiと鋼の界面接合強度は、同じ引張試験により900℃の場合で約110 [MPa]の値が得られ、Cuを挟んだ場合より高かった。Cu板を挟まずに大気中で圧接した試料は、圧接試験直後には接合していたものの、引張試験片に切削する過程で接合部から折損し接合しなかった。この試料の界面には、青ないし薄い褐色の酸化物が肉眼で認められた。

4・3 Tiと鋼の接合部断面光学顕微鏡組織

Photo. 2に、加熱圧接試験後の接合界面の断面光学顕微鏡組織写真を示した。Cuを挟み850℃で接合した試料は、Tiと鋼の間にCu板がほとんど試験前と同様の状態で挟まっており、Cu層に大きな変化がなかった。同じくCu板を挟み900℃以上で加熱した試料では、界面からCu層がほぼ完全に消滅

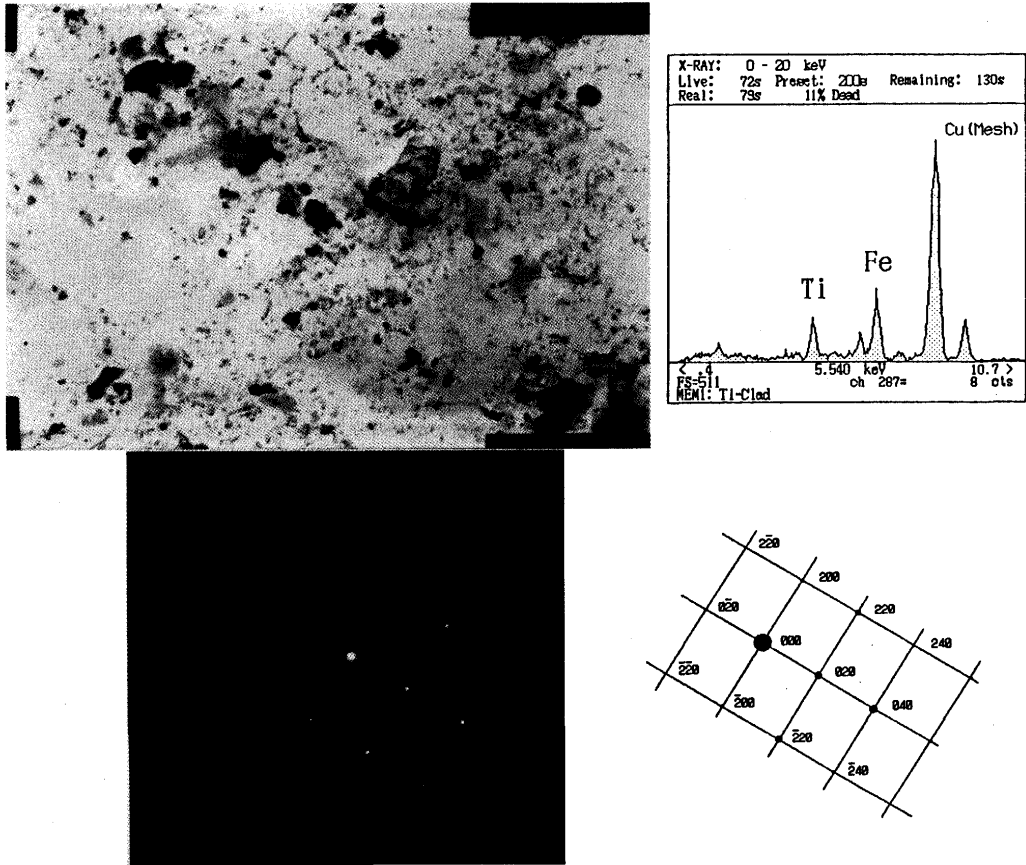


Photo. 1. Electron diffraction pattern and EDS analysis of extracted particles from interface between titanium and steel compressed in a vacuum.

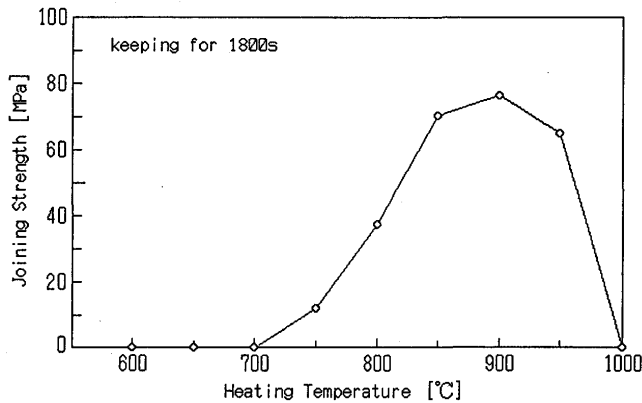


Fig. 2. Effects of heating temperature on joining strength of titanium and steel.

していた。このCu層の消滅した試料は、側面に漏洩物質の認められたものと完全に一致していた。この事実から、Cuは状態図等から予測されるとおりTiと低融点の金属間化合物を形成して、側面に漏出したことが裏付けられた。また、本試験では突き合せ荷重を圧延時の圧下応力より低い9.8 [MPa] (1 [kg f/mm²]) とし、しかも溶融開始とともに低下して短時間で無負荷状態になったにもかかわらず、融液の絞り出しは十分であった。この結果から、圧下による融液相の絞り出しは軽圧下でも十分に期待できることがわかった。

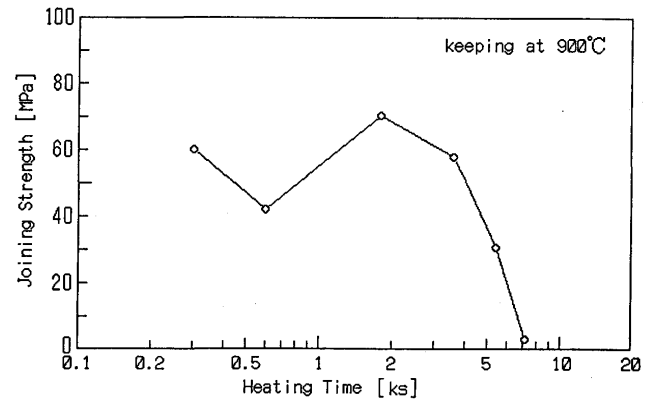


Fig. 3. Effects of heating time on joining strength of titanium and steel.

Cuが消滅しTiと鋼が接していると推定される界面には、非常に薄い異相が認められた (Photo. 2 - B)。この相は、絞り出しきれずに残留したかあるいはTiとCuの高融点の金属間化合物と推定される。さらに、950°C以上の加熱圧接材では試料の外周側のTi部分に、ナイタール腐食液によって針状の白色相と黒い生地からなる組織を示す相が形成されていた。この相もまた、TiとCuの金属間化合物相と推定される。外周側に厚く生成したのは、おそらく高周波加熱のため外周側がより高温となったためと推定される。

いずれにしても、Cuを挿入した試料は界面に薄い金属間

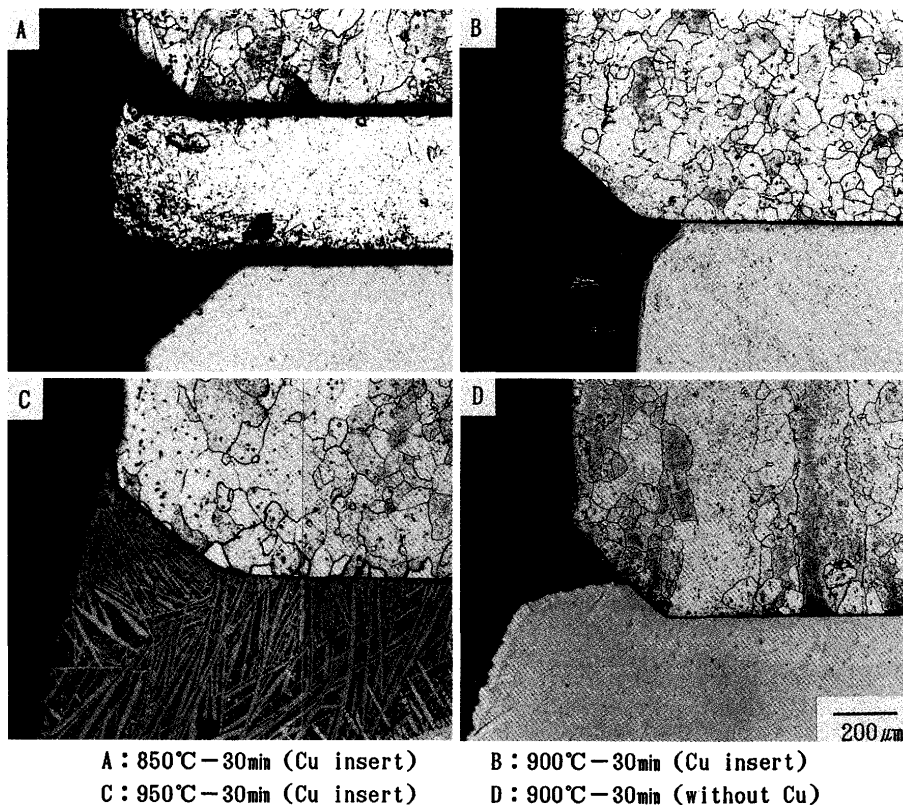


Photo. 2. Optical micrographs of joining interface between titanium and steel after joinability test by compression etched by nital.

化合物層を介してはいるものの酸化物などは認められず、非常に良好に接合していた。なお、Cu板を挟まずに真空中で加熱圧接した試料の界面には、光学顕微鏡では特別な相は認められなかった。

4・4 チタンクラッド鋼板の実験室圧延結果

Fig. 4 に実験室圧延による接合状況を示した。接合性は、概ね圧接試験の接合面破断強度の傾向と一致し、850～900℃の加熱温度で接合に成功した。Photo. 3 に、実験室圧延材の外観写真の例を示した。良好に接合できたものはエッジにカバー材との溶接部が鋸状に残ったが、剥離や割れなどはなかった。しかし、800℃以下あるいは950℃以上の加熱圧延では、初期の1～3パス目に剥離が生じ、圧延中止を余儀なくされた。

900℃以上で加熱圧延した際、1パス目の圧下で、圧延機後方および側方に溶融物質が飛散した。溶融物質の飛散傾向は、1パス目の圧下率が10～40%の範囲では差異が認められなかった。また、挿入したCuも厚さ0.5mmと1mmの板を使用したが生、溶融物質の飛散傾向には特別な差異は認められなかった。しかし、いずれの場合も2パス目以降は飛散しなかった。

圧延機後方で収集した飛散溶融物は、溶岩状で表面は青、緑、黄色などの干渉色を呈していた。Photo. 4 に、飛散溶融物の断面光学顕微鏡組織とEDSによる元素分析結果を示した。デンドライト組織が認められ、かつTiとCuが検出されたことから、溶融飛散物質はTiとCuの金属間化合物であり、当初目論んだとおり界面で溶融物質が生成し、圧延で絞り出されたことが確認された。

4・5 実験室圧延によるチタンクラッド鋼板の材質

Photo. 5 に、実験室圧延で試作したチタンクラッド鋼熱延板（900℃－0.5h加熱）の断面光学顕微鏡組織写真を示した。写真から明らかとなっており、Tiの厚さはほぼ一定であり、界面からは酸化物などは認められなかった。Fig. 5 に、接合界面近傍の硬度分布を示した。TiとCu界面は、母材や合せ材の中心部よりわずかに硬度が高く、金属間化合物の

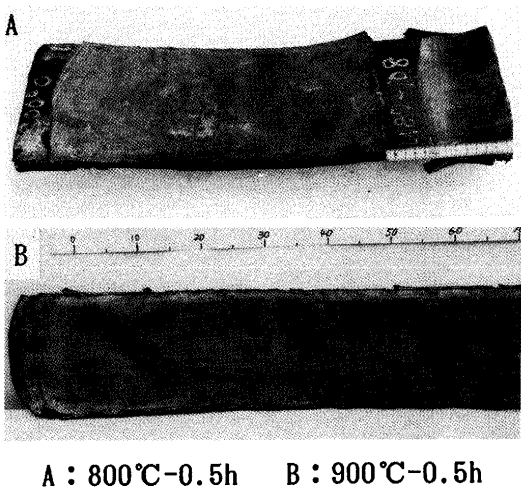


Photo. 3. Appearance of titanium clad steel sheet rolled in laboratory by the present method in the atmosphere at 800℃ (A) and 900℃ (B).

残存が予想された。Fig. 6 にCMAによる界面の成分線分析結果を示したが、TiとCuの界面には両元素が重畳する領域が1μm以下の幅で検出され、金属間化合物と推定される層が残存することが認められた。また、CMAの結果ではTiとCu界面からOが検出されず、当初の狙いどおり界面から酸化物や残留ガスが除去されていることが裏付けられた。

界面のせん断強度はばらつきが大きかったが、これは単に測定上に関わるものばかりではなく、接合強度そのものにばらつきがあるものと思われる。この場合、実際の破壊は接合強度の最も低い部分から開始することが予想される。そこで、測定したせん断強度をワイブル分布で整理した。その結果をFig. 7 に示した。図には、比較として実験室的に真空圧延法で製造した10～15%クラッド比で3mm厚のチタンクラッド鋼板と、市販の2.2mmのラミネート鋼板のせん断強度を併せて示した。なお、板厚が減少するとせん断強度が低下することが認められている¹⁷⁾が、本試験では試験後肉眼的に曲げが生じていないことを確認するのみで板厚の

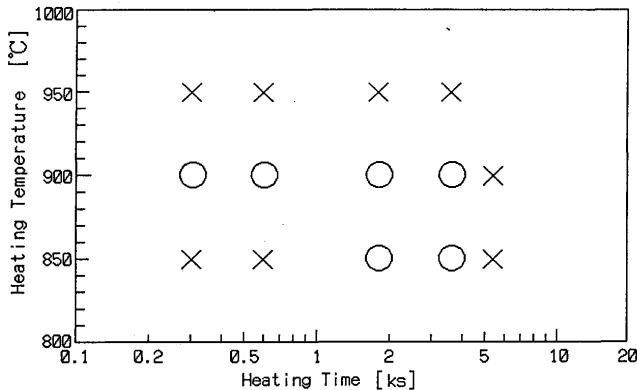


Fig. 4. Joinability of titanium and steel using with liquid phase by laboratory-scale rolling.

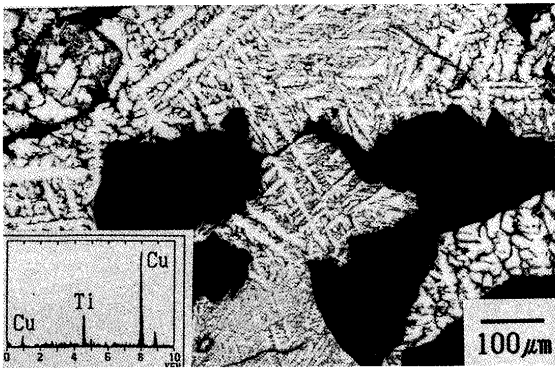


Photo. 4. Optical micrographs of cross section and results of EDS analysis of solidified drop scattered from built slab at just rolling (etched by nital).

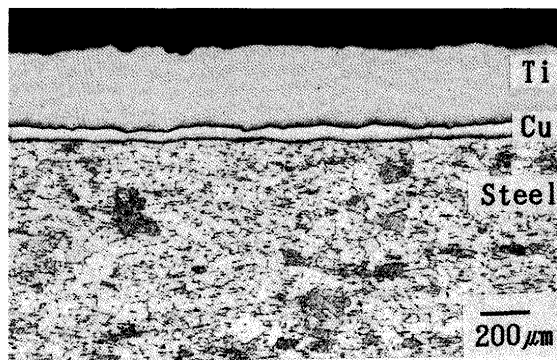


Photo. 5. Optical micrograph of cross section of titanium clad steel sheet rolled in laboratory by present method in the atmosphere heated at 900°C for 1800s (etched by nital).

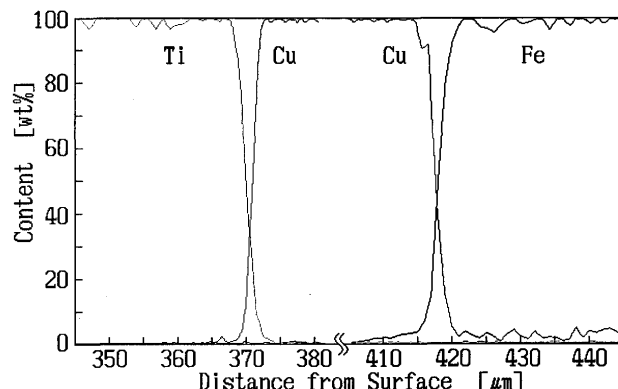


Fig. 6. Distribution of components in the vicinity to joining interface of hot rolled titanium clad steel sheet in laboratory by the present method heated at 900°C for 1800s.

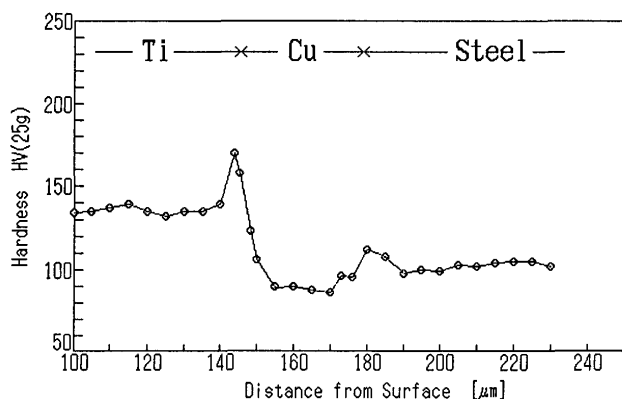


Fig. 5. Distribution of hardness in the vicinity to joining interface of hot rolled titanium clad steel sheet in laboratory heated at 900°C for 1800s.

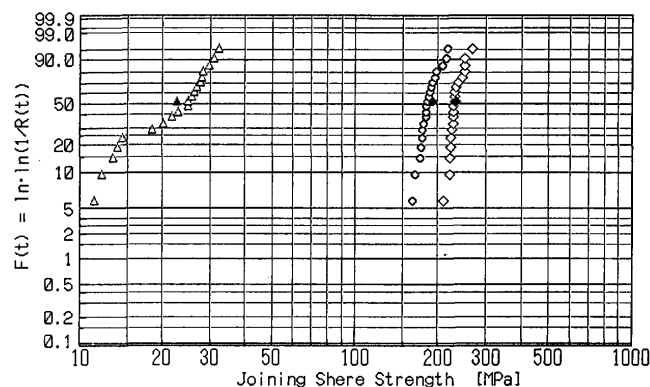


Fig. 7. Weibull plots of interfacial shear strength of spalling for titanium clad steel sheet produced by present method in laboratory (○) and rolled in a vacuum (◇), and laminate steel commercially produced (△). Solid marks show the average values.

影響は無視した。本方法によるチタンクラッド鋼板のせん断強度は約180 [MPa] であり、JIS-G3603に規定された値を上回った。この値は、比較の真空圧延によるチタンクラッド鋼板より劣るものの、ラミネート鋼板のせん断強度より約1桁高いレベルにあり、防食材料として実績のあるライニング材や接着剤の強度より十分に大きいことがわかった。また、本方法にて実験室的に製造した厚さ3 mmのチタンクラッド熱延鋼板（実測クラッド比12%）の機械的性質の一例を、Table 2に示した。この機械的特性から、本方法によるチタンクラッド鋼板は、防食板のような加工程度の軽い平板用途には十分な機能を有しているものと判断される。

以上の結果、界面に熔融層を導入しそれを圧延で絞り出す方法により、界面の酸化物やガス層を除去して界面を接合させることが可能なことを実証した。さらにTiとCuの低融点金属間化合物を利用することで、この考え方に基いて大気中でチタンクラッド鋼板を製造できることが実験的に確認された。

Table 2. Tensile properties of titanium clad steel sheet using with liquid phase by laboratory-scale rolling.

σ_b [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	T-El. [%]	El.-Ti [%]	σ_s [MPa]
345.2	222.6	44.5	42.3	185.3

σ_b : Tensile Strength
T-El.: Total Elongation
 $\sigma_{0.2}$: 0.2% Proof Stress
El.-Ti: Elongation at Ti
 σ_s : Shear Strength of Spalling

5. 結言

Tiと鋼を大気中で接合する技術を探索的に検討し、実験室的に大気中圧延にてチタンクラッド鋼板を製造した。以下にその接合の考え方、最適製造条件および試作したチタンクラッド鋼板の材質についてまとめた。

1) 2種類の金属板の合せ面に融液を満たし、それを絞り出すことで接合する新しい接合方法を考え出した。Tiと鋼の場合、界面にCuを挟み固相反応により熔融したTiとCuの

金属間化合物を生成せしめ、それを界面の酸化物や残留ガスとともに界面から絞り出すことで大気中接合が可能である。

2) TiとCuの溶融金属間化合物を利用したTiと鋼の大気中接合における最適加熱条件は、850～900℃、300～1800sである。

3) 溶融金属間化合物により界面のガスや酸化物を絞り出す効果は、1パス目の圧下率が10～40%およびCuの厚さが0.5～1mmの範囲で大きな差異は認められなかった。

4) TiとCuの溶融金属間化合物を利用したチタンクラッド鋼板の接合強度は、真空中でのTiと鋼の直接圧接によるチタンクラッド鋼板よりは低いものの、平板として使用される用途には実用的に十分なレベルであると推定される。

5) チタンクラッド熱延鋼板のTiとCu界面には、1μm以下の金属間化合物層が残存しており、母材や合せ材の中心部よりわずかに硬度が高かった。しかし、酸化物は認められなかった。

文 献

- 1) 小溝裕一, 村山順一郎, 大谷泰夫: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1832
- 2) A. H. Holtzman and C. G. Rudershausen: Sheet Metal Industries, **39** (1962), p. 399
- 3) 久保田彰: 溶接技術, **31** (1983), p. 40
- 4) 庭月野亨, 氏元泰弘: 圧力技術, **21** (1983), p. 179
- 5) 吉原征四郎, 川並高雄, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 671
- 6) 桃野正他: 鉄と鋼, **72** (1986), S 1660
- 7) 島崎正英, 加賀寿, 五味均, 斎藤康信: チタニウム・ジルコニウム, **34** (1986) 3, p. 157
- 8) 吉原征四郎, 川並高雄: 製鉄研究, (1987) 327, p. 50
- 9) 吉原征四郎, 川並高雄: チタニウム・ジルコニウム, **35** (1987) 2, p. 77
- 10) 吉原征四郎, 川並高雄, 内藤浩光, 黒沢文夫, 加古幸博: 鉄と鋼, **73** (1987), A 83
- 11) 川並高雄, 吉原征四郎: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 617
- 12) 平部謙二, 津山青史, 関信博, 多賀根章: チタニウム・ジルコニウム, **35** (1987) 1, p. 23
- 13) R. Blickensderfer: Bureau of Mines Report of Investigation, (1980) 8481, p. 1
- 14) 吉原征四郎, 川並高雄: チタニウム・ジルコニウム, **35** (1987) 2, p. 77
- 15) 岩瀬慶三, 岡本正三: 二元合金の標準状態図, (1953), p. 265 [日刊工業新聞社]
- 16) 黒沢文夫, 田口勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 1068
- 17) 福田隆, 岩館忠雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1293