

液相を利用したチタンクラッド鋼連続熱間圧延 コイル製造技術の開発

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

山 本 章 夫^{*(1)} 中 村 宏^{*(2)} 西 山 泰 行^{*(3)} 倉 橋 隆 郎^{*(4)}
Akio YAMAMOTO Hiroshi NAKAMURA Yasuyuki NISHIYAMA Ryutrou KURAHASHI

抄 録

チタンクラッド薄鋼板の安価な製造を可能とする Ti と鋼の大気中接合技術を開発した。大気中接合方法として、Ti と鋼の界面に銅板を挟み、固相反応により Ti と銅の溶融金属間化合物を生成せしめ、それを酸化物や残留ガスとともに圧延によって絞り出し、新生面を直接接触させ接合する方法を創案した。本方法の最適製造条件は、加熱温度及び時間が850～900℃-300～1800sである。本方法による熱延チタンクラッド鋼板の界面接合強度は約180MPaで、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、薄板として実用的に十分なレベルと推定される。

Abstract

A technology for joining Ti and steel in the air which enables the production of titanium-clad steel coil at low cost has been developed. For this joining, a copper sheet is inserted in the interface between Ti and steel. Under this condition, intermetallic compounds of Ti and copper are formed through the reaction in solid. The compounds are squeezed out by rolling together with oxides and residual gases and the surfaces obtained after squeezing the compounds are directly joined. In this method, the optimum heating temperature and time are 850～900°C and 300～1 800 seconds, respectively. The strength of the joining interface of the hot-rolled titanium-clad steel sheet produced by this method is approximately 180 MPa. Though this strength is lower than that of the titanium clad steel sheet produced by direct rolling of Ti and steel in vacuum, it is on a practically acceptable level.

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 は鋼との接合界面で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、その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鑄込法や熱間圧延 (以後、熱延と記す) 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 と鋼の界面を真空中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中に保つ真空圧延機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しか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開発し、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、熱間の大気中では新生面にも一瞬にして酸化物が生成し、事実上接合し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二種類の金属

*⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 ステンレス・チタン研究部
主幹研究員 工博

*⁽²⁾ 広畑製鐵所 生産技術部 掛長

*⁽³⁾ 広畑製鐵所 薄板部 室長

*⁽⁴⁾ 吉川工業㈱ 取締役広畑支店長

(前、広畑製鐵所 薄板部 次長)

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(図 1(a)参照)、固相反応によって生成する Ti/Cu 金属間化合物(TiCu₃: 融点約 880°C¹⁹⁾)で界面を満たす(図 1(b)参照)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(図 1(c)参照)。更に、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. 試験方法及び供試材

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(10mmφ)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及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 8mmφ)に切削加工し、引張強度で接合性を評価した。試験した温度条件は 600~1000°C で 300~7200s、突合せ圧縮荷重は所定温度に達した時点で 9.8MPa(1kgf/mm²)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 後にほとんど零となったが、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、必要に応じて液化窒素で冷却した後、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 SS400 鋼、Cu 板も又、市販の純 Cu を用いた。これらの化学組成を表 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 SS400 鋼(t=20

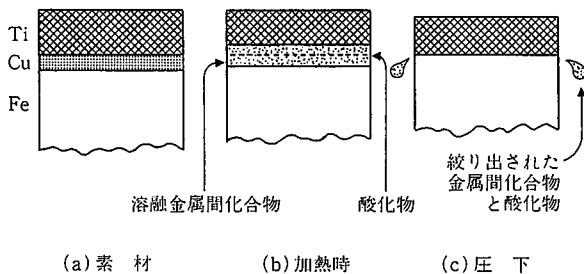


図 1 界面溶融絞り出しによる接合プロセスの考え方を示す概念図

- (a)素 材：界面に Cu を挿入し、加熱
(b)加熱時：界面に溶融 Ti-Cu 金属間化合物を生成
(c)圧 下：溶融物とともに界面酸化物等を絞り出し

mm)、合せ材に市販の工業用純チタン JIS 2 種(t=3mm)及び市販の純 Cu (t=0.5, 1mm)を用いた。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 Al₂O₃系ペーストを介して 0.5mm 厚の SS400 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。又、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 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及び曲げによる定性的な評価、あるいは JIS-G0601 に記載されている剪断剥離強度試験で評価した。尚、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)¹⁴⁾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. 試験結果及び考察

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、酸素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、従来の知見とおり界面に厚い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。写真 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及び EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)による元素分析結果を示した。抽出した残留析出物は、 $a_0=0.4347\text{nm}$ の立方晶構造でかつ Ti が検出されたことから、TiC($a_0=0.43285\text{nm}$ の立方晶)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や炭化物であり、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

表 1 接合試験用試料の化学組成 [wt %]

試料	C	Si	Mn	P	S	sol Al	N	O	H	Fe	備考
鋼	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

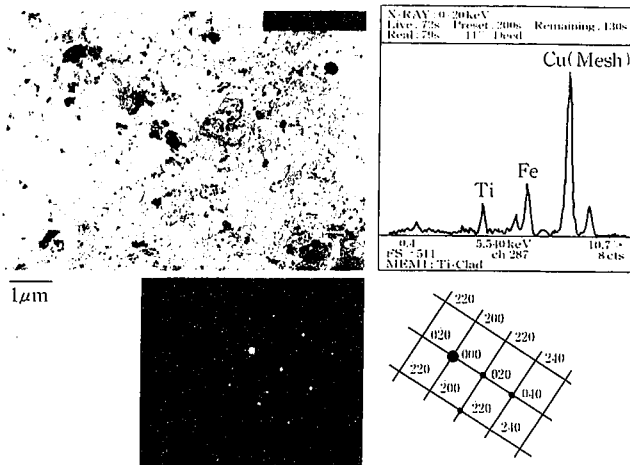


写真1 Tiと鋼の接界面残留析出物の電子線回折結果およびEDS元素分析結果

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°C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°C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。

図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。尚、試験片の切削過程で折損したものは、破断強度を零として図示した。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°Cの試験片で最高の値を示し、900°Cの場合約70MPa、950°Cの場合約60MPaであった。又、図3に900°C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°Cの場合で約110MPaの値が得られ、Cuを挿入した場合より高かった。Cu板を挿入せ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

写真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°C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°C以上で加熱した試料では、界面

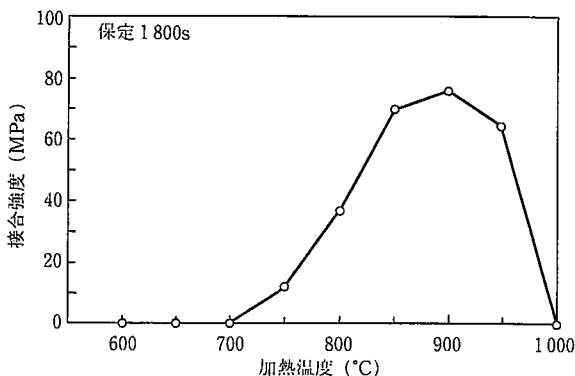


図2 突合せ接合強度に及ぼす加熱温度の影響（保定1800s）

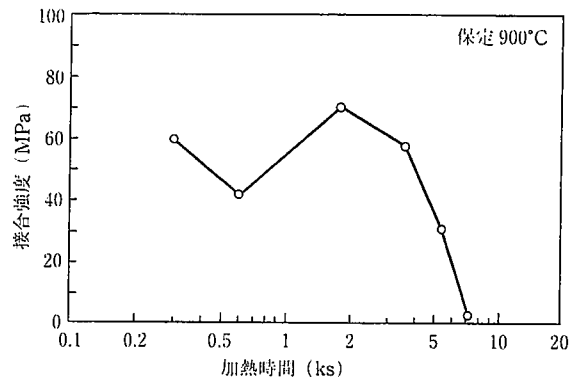


図3 突合せ接合強度に及ぼす加熱時間の影響（保定900°C）

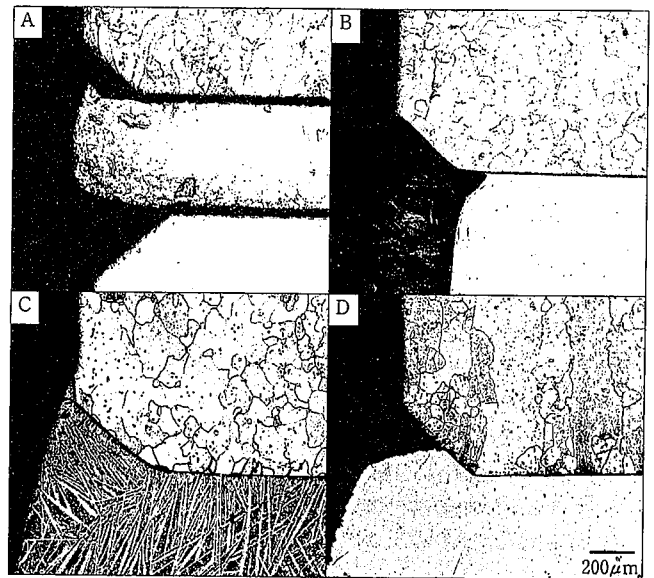


写真2 突合せ圧接試験後の接合界面の断面光学顕微鏡組織
A: 850°C-0.5h(Cu挿入) B: 900°C-0.5h(Cu挿入)
C: 950°C-0.5h(Cu挿入) D: 900°C-0.5h(Cu挿入無)

からCu層がほぼ完全に消滅していた。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たとおり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。又、本試験では突合せ荷重を圧延時の圧下応力より低い9.8MPa(1kgf/mm²)とし、しかも熔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出しは軽圧下でも十分に期待できることがわかった。

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。この相は絞り出さ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。更に、950°C以上の加熱圧接材では試料の外周側のTi部分に、ナイト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。この相も又、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。尚、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

図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。写真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、不適切条件での圧延では、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、圧延機後方及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。又、挿入したCuには厚さ0.5mm又は1mmの板を使用したが、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。写真4に飛散溶融物の外観写真と断面光学顕微鏡組織及び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

写真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。写真から明らかな

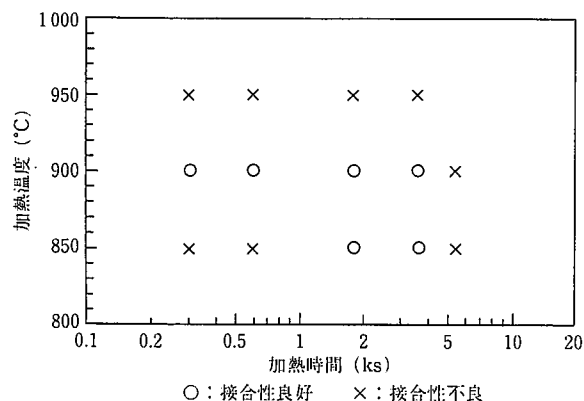


図4 溶融層を利用したチタンクラッド鋼板の実験室圧延結果

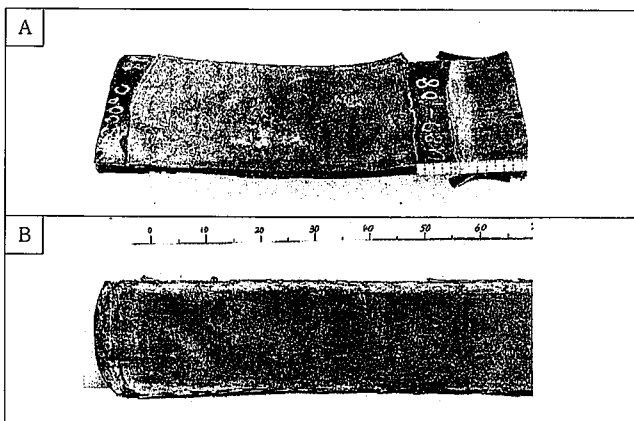


写真3 溶融層を利用した実験室圧延チタンクラッド鋼板の外観写真
A: 800℃・0.5h B: 900℃・0.5h

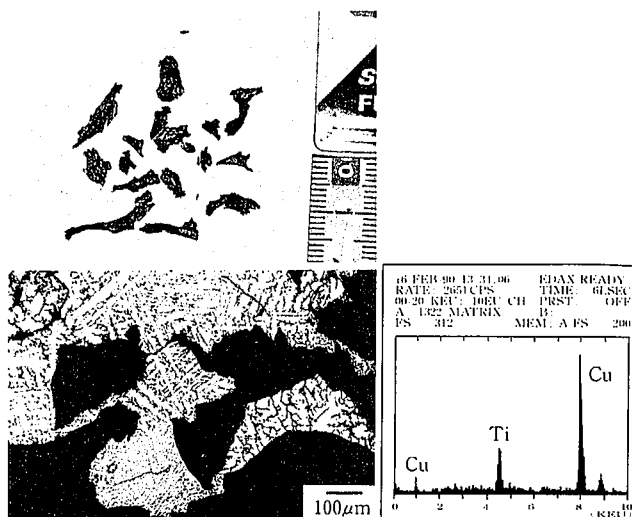


写真4 飛散溶融物の外観写真および断面光学顕微鏡組織
(ナイトール腐食)

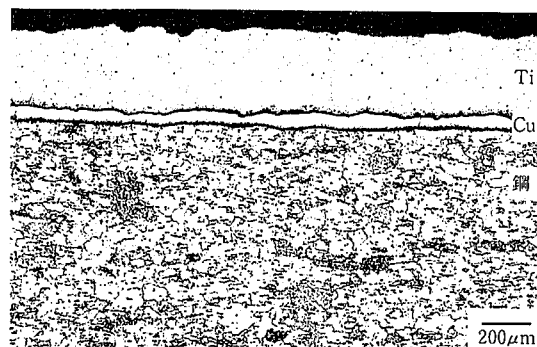


写真5 実験室圧延チタンクラッド熱延鋼板(900℃・0.5h加熱)の断面光学顕微鏡組織写真

とおり、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。

図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、金属間化合物の残存が予想された。図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認められた。又、CMAの結果ではTiとCu界面から酸素が検出されず、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。

図7にワイブル分布で整理した剪断剥離強度を示した。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厚のラミネート鋼板の剪断剥離強度を併せて示した。本方法によるチタンクラッド鋼板の剪断剥離強度は約180MPa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、ラミネート鋼板の剪断剥離強度より約一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。又、本方法にて実験室的に製造した厚さ3mm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表2に示した。

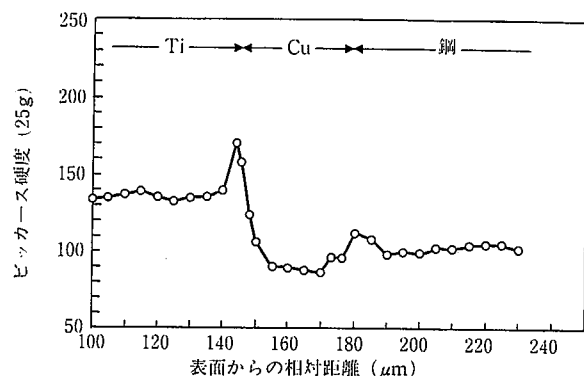


図5 溶融層を利用した実験室圧延チタンクラッド鋼板の界面の硬度分布

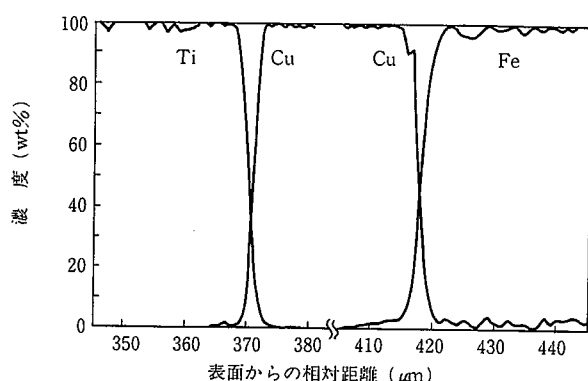


図6 溶融層を利用した実験室圧延チタンクラッド鋼板の界面の成分分布

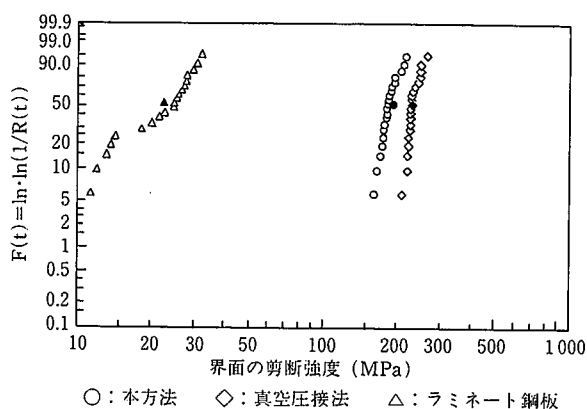


図7 溶融層を利用した実験室圧延チタンクラッド鋼板のワイブル分布で整理した剪断剥離強度

表2 実験室的に製造したチタンクラッド鋼の引張特性

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

σ_B : 引張強度 $\sigma_{0.2}$: 0.2% 耐力 T-El.: 全伸び
El. τ_{Ti} : Ti 破断伸び σ_s : 界面の剪断強度

以上の結果、界面に溶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であることを実証した。更に、Ti と Cu の低融点金属間化合物を利用することで、この考え方に基づ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室的に確認された。

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、最適製造条件及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) 二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溶融した 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°C, 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%及び 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、薄板として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。

本技術を基に、室蘭製鐵所鋼板工場においてチタンクラッド連続熱延鋼帯の製造に世界で初めて成功した。更に、このチタンクラッド鋼は東京湾横断道路の鋼製橋脚の防食材として使用されている。

参 照 文 献

- 1) 小溝裕一, 村山順一郎, 大谷泰夫: 鉄と鋼. 74, 1832 (1988)
- 2) Holtzman, A. H., Rudershausen, C. G.: Sheet Metal Industries. 39, 399 (1962)
- 3) 久保田彰: 溶接技術. 31, 40 (1983)
- 4) 庭月野亨, 氏元泰弘: 圧力技術. 21, 179 (1983)
- 5) 吉原征四郎, 川並高雄, 鈴木堅市: 鉄と鋼. 72, 671 (1986)
- 6) 桃野正他: 鉄と鋼. 72, S1660 (1986)
- 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 (3), 157 (1986)
- 8) 吉原征四郎, 川並高雄: 製鉄研究. (327), 50 (1987)
- 9) 吉原征四郎, 川並高雄: チタニウム・ジルコニウム. 35 (2), 77 (1987)
- 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, A83 (1987)
- 11) 川並高雄, 吉原征四郎: 鉄と鋼. 74, 617 (1988)
- 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 (1), 23 (1987)
- 13) Blickensderfer, R.: Bureau of Mines Report of Investigation. 8481, 1 (1980)
- 14) 吉原征四郎, 川並高雄: チタニウム・ジルコニウム. 35 (2), 77 (1987)
- 15) 岩瀬慶三, 岡本正三: 二元合金の標準状態図. 初版. 東京, 日刊工業新聞社, 1953, 265p
- 16) 黒沢文夫, 田口勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌. 43, 1068 (1979)