クロムめっき処理した SUS304L とチタンの パルス通電圧接

長岡 亨 水内 潔 杉岡正美 福角真男

大阪市立工業研究所加工技術課

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 727–730
© 2005 The Japan Institute of Metals

Pulsed Current Hot Pressing of Chromium-Plated SUS304L Stainless Steel and Titanium

Toru Nagaoka, Kiyoshi Mizuuchi, Masami Sugioka and Masao Fukusumi

Department of Processing Technology, Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka 536-8553

Joints composed of stainless steel and Ti were fabricated from Cr-plated SUS304L alloy rods and Ti rods using vanadium foil as an insert metal, in a process using pulsed current hot pressing (PCHP) equipment. The effects of the bonding temperature and the thickness of the Cr-plate layer on the mechanical properties of the joints were investigated. Tensile testing at 300 K and microstructural observations were carried out.

The joints fabricated at 1173 K from 20 μm thick Cr-plated SUS304L rods and Ti rods showed the highest tensile strength of 340 MPa. SEM-EDS analyses revealed that the Cr-plate layer was left after PCHP process and no intermetallic compounds formed at the bonding interfaces. The cracks originally existed in the Cr layer plated on SUS304L rods disappeared perfectly during PCHP process at 1273 K.

In contrast, the joints fabricated from 5 μm thick Cr-plated SUS304L rods and Ti rods showed the lowest tensile strength because of the formation of FeV intermetallic compound in the bonded interlayer.

(Received April 12, 2005; Accepted June 24, 2005)

Keywords: diffusion bonding, SUS304L stainless steel, titanium, chromium plating, intermetallic compound, pulsed current hot pressing

1. 緒 言

チタンとステンレス鋼を直接拡散接合させると、接合界面に脆弱な金属間化合物層が生成するため、健全な継手を得ることが困難である¹⁾。このため、これまでに種々のインサート材の適用が検討されている^{2,3)}が、中でもバナジウムと銅を組み合わせた複層インサート材を用いる手法³⁾によって、高強度の接合継手が得られることが示されており、接合界面に金属間化合物層を生成させないインサート材の組み合わせが有効であると考えられている。

一方、放電プラズマ焼結装置を用いた接合法は、被接合材に直接パルス状の大電流を印加するため、接合部を効率的に加熱できることから、異種金属間の接合⁴⁻⁶⁾やセラミックスと金属の接合⁷⁾にも適用されている。本研究では、チタンと SUS304L ステンレス鋼の接合に、パルス通電圧接法⁴⁻⁶⁾を適用し、さらに工業的に広く普及しているクロムめっきとバナジウム箔を拡散接合のインサート材として用いることを試みた。そして、クロムめっき厚さと接合温度が、継手の接合強度におよぼす影響について検討した。インサート材の片方にバナジウム箔を用いたのは、クロムとの 2 元系状態図⁸⁾が全率固溶型である上、チタンとの間でも金属間化合物を生成しないと考えられるためである。

2. 実 験 方 法

Table 1 の化学組成を有する SUS304L ステンレス鋼棒と JIS-2 種純チタン棒から、直径 20 mm、長さ 30 mm の接合試験片を作製し、それぞれの接合面となる端面を旋盤加工により仕上げた。その後、SUS304L の接合面にクロムめっきを施し、チタンとの間に厚さ 75 μm のバナジウム箔(純度 99.8%)を挿入して、パルス通電圧接を行った。

クロムめっき厚さは 1 μm 、5 μm 、20 μm と変化させた。クロムめっき後の接合面粗さを触針型表面粗さ計で測定した結果、最大高さ $R_y = 2.3 \mu\text{m}$ であり、めっき前の旋盤加工の影響を受けていた。

Fig. 1 にパルス通電圧接法の概略図を示す。パルス通電圧接には、住友石炭鉱業株式会社製の放電プラズマ焼結装置(Dr.

Table 1 Chemical compositions of SUS304L stainless steel and titanium (mass%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS304L	0.020	0.24	1.67	0.025	0.013	9.54	19.00	Bal.
Material	N	C	H	Fe	O	Ti		
Ti	0.004	0.007	0.0029	0.07	0.11	Bal.

Fig. 1 Schematic illustration of pulsed current hot pressing process.

Fig. 2 Relationship between tensile strength of the joints and Cr-plate thickness.

Sinter-1020)を用いた。カーボンダイおよびパンチを使用し、測温は接合部近傍のダイ中に K 型熱電対を挿入することにより行った。以下では、ダイ温度を接合温度と称する。パルス通電圧接は、昇温速度 1.7 K/s で所定の接合温度 1073~1273 K まで昇温し、各温度で 600 s 保持する条件で行った。加圧力は、昇温時のチタンの変形および熱膨張によるダイの破損を防ぐために、昇温時には 8.6 MPa とし、接合温度に到達後 32 MPa とした。また、雰囲気は真空度は 4 Pa であった。接合後、それぞれの継手から、平行部の中央に接合部を持つ引張試験片をワイヤカットで切り出した。引張試験片サイズは、平行部長さ 20 mm、平行部幅 6 mm、板厚 1.5 mm とした。引張試験は、インストロン製万能材料試験機 5582 型を用い、300 K で $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の初期歪速度で行った。引張試験時の歪は、それぞれの母材の平行部に 1 枚ずつ貼り付けた歪ゲージによって測定した。接合界面の断面観察ならびに引張試験後の破面観察は、日本電子製の EDX 付属走査型電子顕微鏡 (JSM-6460LA) を用いて行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 にそれぞれの接合条件で得られた継手の 300 K での引張試験結果を示す。いずれの継手も接合界面で破断したが、接合強度は接合条件によって異なった。クロムめっき厚さが 1 μm と 5 μm の試料では、安定した継手を得られず、大部分の継手は引張試験時の作製時に破断した。クロムめっき厚さが 20 μm の試料では、1173 K での接合強度が最も高くなり、平均で 340 MPa の値を示した。Fig. 3 に最も高い強度を示した 1173 K での接合継手の応力-歪線図を示す。クロムめっき層で塑性変形が起こったかどうかは不明であるが、母材の SUS304L と純チタンは、両方とも塑性変形していることが確認できた。

クロムめっき厚さが 20 μm の試料を、1073~1273 K の各温度で接合した継手の引張試験後の SUS304L 側の破面を Fig. 4 に示す。1073 K で接合した継手は、クロムめっきとバナジウム箔の界面で破断していた。破面には、SUS304L の表面に施した旋盤加工傷の凹部に対応した未接合部が観察された。1173 K で接合した継手もクロムめっきとバナジウ

Fig. 3 Stress-strain curves for the joint fabricated at 1173 K from 20 μm thick Cr-plated SUS304L.

ム箔の界面で破断したが、未接合部の面積は減少していた。接合部は、リバーパターンを伴う脆性的な破面を呈していた。1273 K で接合した継手では、引張試験片の表面に破壊の起点が生じており、この領域では小さい空洞が多数観察された。また、SEM-EDX 分析の結果、破壊の起点部では主に Cr 元素と Fe 元素が検出され、V 元素は検出されなかった。

Fig. 5 にクロムめっき厚さが 20 μm の試料を、1073~1273 K の各温度で接合して得た継手の接合部の断面写真と、SEM-EDX での線分析結果を示す。それぞれのクロムめっきとバナジウム箔の界面には、空隙が観察されるが、接合温度の上昇とともに、これらの未接合部の大きさは小さくなっていった。これは、Fig. 4 に示した、SUS304L 側破面の未接合部に対応するものと考えられる。また、1073 K ならびに 1173 K で接合した試料のクロムめっき層内には、めっきを施したときに生じたクラックが観察されたが、1273 K で接合した試料では、これらのクラックは観察されなかった。接合温度の上昇とともに、クラックの数が減少していたことから、パルス通電圧接の際に、めっき層中のクラックが閉じていくものと考えられる。粉末クロムの HIP による焼結⁹⁾では、高密度の焼結体を得るためには高い温度 (1473 K) と加圧力 (196 MPa) がともに必要ことが報告されているが、本実験では、加熱温度、加圧力ともに低い条件でめっき層内のクラックが消失している。めっきと粉末の違いはあるものの、このような低温、低加圧力下でクロムめっきのクラック

Fig. 4 Fracture surfaces for stainless steel of the joints fabricated at various temperatures from 20 μm thick Cr-plated SUS304L. (a) 1073 K, (b) 1173 K, and (c) 1273 K.

Fig. 5 SEM micrographs and line profiles of elements across the bonding interfaces of the joints fabricated at various temperatures from 20 μm thick Cr-plated SUS304L. (a) 1073 K, (b) 1173 K, and (c) 1273 K.

が消失するのは、パルス通電圧接時に、クラック表面が局所的に高温加熱されているためと考えられる。

また、1173 K でパルス通電圧接した継手の接合界面の硬さを微小硬さ試験機で測定したところ、クロムめっき層は 300HV の値を示し、接合前の硬さ(900HV)に比べて、大きく低下していた。これは、高温保持の際にクロムめっき層内のクロム結晶粒が成長するとともに、内部歪が解放されるためと考えられる。SUS304L のビッカース硬さは 160HV で、クロムめっき層との界面において硬さの上昇は認められなかった。一方、バナジウム箔(112HV)とチタン(177HV)の界面では 216HV の値を示し、硬さは上昇していたが、SEM-EDX 分析では金属間化合物層の生成を示すような結果は得られなかったことから、この硬さの上昇は固溶強化によるものと考えられる。また、バナジウム箔とチタンの界面に未接合部は認められなかった。1073 K で圧接した継手も同様の傾向を示した。

Fig. 5 の線分析の結果から、相互拡散の進行は、クロムめっきとバナジウム箔の界面よりも、クロムめっきと SUS304L の界面の方がより進んでいることが分かった。なお、バナジウム箔内に Cr 元素のピークが現れているが、これは、V 元素の $K\beta$ 線と Cr 元素の $K\alpha$ 線が重なっているためである。この理由により、バナジウム箔内の Cr 元素の挙

動は明らかにできていないが、Cr-V 2 元系状態図は全率固溶型であり、この接合界面に金属間化合物は生成していないと考えられる。

1273 K で接合した継手では、クロムめっき層と SUS304L の境界付近が 2 層になっていた。SEM-EDX による定量分析の結果から、一方(I層)は Cr 濃度の高い Fe-Cr の固溶体であり、他方(II層)はクロムめっき層が残存した層であると考えられる。また、I 層と II 層の界面近傍には多数のボイドが観察された。これは、多量の Cr 原子が SUS304L 側に拡散したために形成されたカーケンドールボイドであると考えられる。Fig. 4(c) に示した破面観察では、破壊の起点部に小さい空洞が見られるとともに、この領域からは V 元素が検出されなかったことから、I 層と II 層の界面近傍が破壊の起点になったものと考えられる。

これらの結果から、クロムめっき厚さが 20 μm の場合、接合温度が 1073 K では未接合部が多く、1273 K ではカーケンドールボイドが発生して、接合強度が低下するため、1173 K で接合した継手の接合強度が最も高くなったものと考えられる。

Fig. 6 にクロムめっき厚さが 20 μm の試料を、1173 K で接合して得た継手の引張試験後の SUS304L 側の断面写真を示す。本接合継手は、クロムめっき層とバナジウム箔の界面

Fig. 6 SEM micrograph near the fracture surface for stainless steel of the joint fabricated at 1173 K from 20 μm thick Cr-plated SUS304L.

Fig. 7 SEM micrograph and line profiles of elements across the bonding interface of the joint fabricated at 1273 K from 5 μm thick Cr-plated SUS304L.

で破断したが、これは、この界面において未接合部が残留していたことに加えて、軟質なバナジウム箔(112HV)と硬質なクロムめっき層(300HV)の変形能の違いが影響したものと考えられる。クロムめっき層内には、めっきを施したときに生じたクラックは観察されたが、引張試験によってクロムめっき層内部が破壊した形跡は認められなかった。このことから、本実験における接合継手のクロムめっき層は、300 Kでの引張試験において、340 MPaという高い引張応力が負荷されても破壊には至らないことが明らかとなった。

Fig. 7にクロムめっき厚さが5 μm の試料を、1273 Kで接合して得られた継手の接合部の断面写真と、SEM-EDXでの線分析結果を示す。II層の内には、クラックが認められた。クロムめっき厚さが5 μm の場合には、接合前のめっき層にクラックは生じていなかったことから、このクラックはパルス通電圧接後に生じたものであると考えられる。この領域のビッカース硬さは1200HV以上であり、Fig. 5に示

したクロムめっき層と比べて非常に硬化していた。I層のビッカース硬さは422HVを示し、SEM-EDXによる定量分析の結果から、I層はFe-Cr-Vの固溶体になっていると考えられる。

また、線分析の結果から、接合界面にクロムめっき層は残存していないことが明らかになった。SUS304L側の破面をX線回折した結果、FeVの回折図形が検出されたことから、金属間化合物層が生成したため、局所的に硬さが上昇したものと推察される。クロムめっきの厚さが5 μm と1 μm の継手は、1173 K以上の接合温度でほぼ同様の傾向を示した。これらの結果から、クロムめっき厚さが5 μm 以下の場合には、接合界面に脆性的な金属間化合物が生成するため、継手の接合強度は低くなると考えられる。

4. 結 言

クロムめっきとバナジウム箔をインサート材として用い、パルス通電圧接法により、SUS304Lとチタンの拡散接合を行い、300 Kでの継手の接合強度におよぼすクロムめっき厚さと接合温度の影響について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) クロムめっき処理したSUS304Lとチタンの接合継手は、クロムめっき厚さが20 μm で、1173 Kで接合したときに最も高い強度(340 MPa)を示す。このとき、クロムめっき層とバナジウム箔の界面で破壊が起こり、クロムめっき層は破壊しない。

(2) クロムめっき厚さが20 μm で、1073 Kで接合した継手は、未接合部が多くなるために1173 Kでの接合継手に比べて接合強度は低下する。同じめっき厚さで、1273 Kで接合するとカーケンドールボイドが生成するため、1173 Kでの接合継手に比べて接合強度は低下する。

(3) クロムめっき厚さが5 μm 以下の接合継手では、接合界面に脆性的な金属間化合物が生成し、接合強度は低下する。

(4) めっきを施したときに生じるクロムめっき層内のクラックは、パルス通電圧接時に閉じていき、1273 Kで接合すると、ほぼ完全に消失する。

文 献

- 1) S. Hinotani: *Tetsu-to-Hagane* **75**(1989) 1695-1702.
- 2) O. Ohashi, K. Ei and H. Irie: *Quar. J. JWS* **13**(1995) 390-394.
- 3) M. Ito, T. Masui, T. Ieki, K. Ikeuchi and M. Ushio: *Prep. Nat. Meet. JWS* **53**(1993) 384-385.
- 4) K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami and M. Kawahara: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 141-144.
- 5) K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami, M. Saito and M. Kawahara: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 472-480.
- 6) K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami and M. Kawahara: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 481-486.
- 7) A. Nishimoto, K. Nakao, K. Akamatsu and K. Ikeuchi: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 432-435.
- 8) ASM International: *ASM Handbook Vol.3 Alloy Phase Diagrams*, (Materials Park, Ohio, 1992) pp. 161-162.
- 9) M. Ohmori, A. Kaya, Y. Harada, F. Yoshida and M. Itoh: *J. Japan Inst. Metals* **52**(1988) 223-228.