炭素鋼/ニッケル拡散対の界面拡散反応シミュレーション*

関 彰**, 小川 和博***

Simulation of diffusion controlled phenomena at the interface of steel/nickel diffusion couples*

by SEKI Akira** and OGAWA Kazuhiro***

Diffusion controlled transformation simulations of carbon steel/nickel diffusion couple were performed and the results were compared with the experimental results previously reported, which show that the interdiffusion of Fe and Ni atoms occur and the hard layer forms around the bonding interface at two step heating. The simulation was divided into two heating steps. It was shown that the interdiffusion of Fe and Ni atoms occur at the first step heating (1250°C) and the carbon concentrated layer forms after the second step heating (600–800°C) at the carbon steel side near the interface, where Ni atoms diffuse from the nickel at the first step heating. The agreement between the simulation and the experimental results is good. The formation of the carbon concentrated layer is affected by the cementite precipitation in the carbon steel.

Key Words: clad steel, diffusion bonding, bonding interface, carbon, distribution, simulation, martensitic transformation, DICTRA

1. 緒 言

近年、組織シミュレーション手法が発展し、溶接、接合分野にも適用され、凝固や粒成長、析出、界面現象などの解析や組織の予測に使われている¹⁾。ここでは、拡散律速型変態解析ソフト DICTRA²⁻⁵⁾を用いた炭素鋼/ニッケル拡散対の接合界面の組織シミュレーション結果を報告する。従来、異材界面の組織予測は実験によるアプローチが主に行われてきた。しかしながら、異材の組み合わせと加熱条件により、クラッド層界面での合金元素の相互拡散により組織変化を生じることから、加熱条件が組織変化に及ぼす影響に関する組織予測は、実験のみでは必ずしも容易ではない。

DICTRA シミュレーションでは、界面移動をとまなう拡散方程式の解を界面での局所平衡条件を仮定し数値計算によって求める。異材同士を拡散接合させたクラッド材における界面近傍の元素分布などの組織予測に有効である。鉄系クラッド材の接合界面の移動や元素分布、析出物の解析にも使われている⁶⁻¹¹⁾。

クラッド鋼は¹²⁻¹⁸⁾、安価で強度のある炭素鋼とステンレス鋼など、耐食性やその他の特性に優れた高価な材料を複合化した、機能とコストの両面に優れた材料である。接合には熱間圧延による拡散接合^{19, 20)}が用いられることが多い。ここでは、著者の一人が過去に報告¹⁸⁾（以下、前報）した、クラッド鋼の二段熱処理時の界面近傍の合金元素濃度分布や組織に関する実験結果を、DICTRA シミュレーションで

再現することを試みた。

クラッド鋼では、炭素鋼とステンレス鋼などの合わせ材の間に Ni をインサートすることがしばしば行われている^{12, 13)}。その目的は、接合界面の密着性の向上、炭素鋼から合わせ材への C 移行の防止、炭素鋼と合わせ材の反応による有害相の生成防止などである。前報¹⁸⁾では、Ni インサートにとまなう炭素鋼とニッケル間の相互拡散が拡散界面の組織と性質に及ぼす影響に注目し、Ni インサートを模擬するため、炭素鋼 (0.086%C-1.48%Mn-0.47%Si-Fe, mass%) と工業用純ニッケル (99.99mass%) 拡散対を用いて実験を行った。二段階の熱処理を施し、接合過程である一段目熱処理 (1250°C) 後に行う組織調整のための二段目熱処理 (焼き戻しあるいは SR 処理を想定、600–800°C 等温) 過程で、鋼とニッケルの界面に硬化層が生成することを示した。この硬化層は、ラス状の組織でありマルテンサイトと考えられた。一段目熱処理で生じた Ni 原子の炭素鋼側への拡散により界面近傍の炭素側に γ/α 変態温度が低下した層が形成され、二段熱処理時に γ 変態し、変態部分に C 濃化層が形成され、熱処理後の急冷で変態しマルテンサイトが生成したと考えた¹⁴⁾。この硬化層の硬さは二段目熱処理温度の影響を受け二段目熱処理温度 650°C で最大となる。EPMA 測定により、C 濃化の程度が硬化層の硬さと対応することが明らかにされた。硬化層はクラッド鋼の性能に大きな影響を与えられられるので、その生成の機構解明と熱処理条件などの最適化が必要となる。本報告では、炭素鋼/ニッケル拡散対実験における炭素鋼とニッケル界面での C と Ni の分布や C 濃化などの測定結果¹⁸⁾と、DICTRA を用いたシミュレーションの結果を比較することにより、シミュレーションの有効性を示すとともに、C 濃化層の生成メカニズムを検討した。

*受付日 2020年6月24日 受理日 2020年9月25日

**正 員 日鉄テクノロジー株式会社 Member Nippon Steel Technology Co., Ltd.

***正 員 日本製鉄株式会社 Member Nippon Steel Corporation.

2. シミュレーションのモデルと方法

前報¹⁸⁾の拡散対実験に相当する DICTRA 計算モデルと熱処理過程を Fig. 1 に示す. 実験では, 厚さ 2mm の Ni 薄膜を炭素鋼で挟んでおり界面は二か所ある. ここでは, 片側の炭素鋼/ニッケル界面を計算対象とした. 計算領域の長さは, 2000 μm とし, 端部の影響を排除した. 炭素鋼とニッケルの長さを同じとして界面位置を原点とした. 接合過程である一段目熱処理は 1250 $^{\circ}\text{C} \times 10\text{ks}$ とし, 焼き戻しあるいは SR 処理の組織調整過程を想定した二段目熱処理は 600–800 $^{\circ}\text{C} \times 1\text{ks}$ として, 熱処理温度の影響を検討した. 以下では, 第一段目熱処理温度を T_1 , 二段目熱処理温度を T_2 とする. DICTRA の version は 26 で, 熱力学データベースは TCFE6, 拡散データベースは MOBFel を使用した.

2.1 一段目熱処理

一段目熱処理の温度 1250 $^{\circ}\text{C}$ では炭素鋼とニッケルは γ 相である. この熱処理過程では, γ 単相域での Fe と Ni の相互拡散が起こる. シミュレーションでは成分元素として Fe と

Ni のみを考えた. 炭素鋼側の組成は純 Fe, ニッケル側の組成は純 Ni とした. すなわち, 炭素鋼/ニッケル界面で Fe と Ni は階段状に分布させた.

2.2 二段目熱処理

一段目熱処理後, 急冷過程を経て二段目熱処理が始まる. 実験¹⁸⁾では二段目熱処理後に見かけの界面が一段目熱処理開始時の初期界面の位置から炭素鋼側へ後退している. 見かけの界面からニッケル側の炭素鋼の部分に転位密度が高い, マルテンサイトとみられる黒いエッチング層が観測されている¹⁸⁾.

シミュレーションでは, 一段目熱処理と二段目熱処理の間の急冷過程は計算の対象としない. したがって急冷後の二段目熱処理開始時の元素分布, 組織について以下を仮定した.

① Ni と Fe は, 一段目熱処理から二段目熱処理への急冷過程では時間が十分短く拡散しない. また, 二段目熱処理過程で Ni と Fe の分布は変化しない. これは, シミュレーションの結果から裏付けられる.

②炭素鋼/ニッケル界面の炭素鋼側に形成される γ/α 界

Fig. 1 Schematic illustration of the DICTRA simulation model. (a) Heating process. The heating process is divided to two steps, the first step is for diffusion bonding and the second is for the tempering or SR treatment. (b) Simulation model. At the first step the interdiffusion of Ni and Fe is simulated. At the second step the diffusion of C is simulated.

Fig. 2 Determination of the interface position just before the second heating step using the experimental Ni concentration at the interface for each temperature of the second step heating.

Fig. 3 $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation temperature vs. Ni content for the C-steel.

面位置は組織観察より決める。二段目熱処理中に界面位置は移動しないとする。

シミュレーションにおける二段目熱処理開始時の γ/α 界面位置は、二段目熱処理後の各温度での界面のNi量の実測値¹⁸⁾と、一段目熱処理シミュレーションによるNi分布から決めた。これは、二段目熱処理中に界面位置は移動しないとする仮定に基づいている。Fig.2に示す、シミュレーションによる一段目熱処理(800℃×10000s)後のNi分布曲線に、 $T_2=600, 650, 700^\circ\text{C}$ に対応する界面Ni量の実測値、5.13, 4.14, 2.54%を示す横線を重ね合わせ、それらの交点から γ/α 界面位置の座標を求めた。

ここで取り扱った炭素鋼(0.086%C-1.48%Mn-0.47%Si-Ni-Fe)のNi量に対する γ/α 変態温度の実測値をFig.3に示す。図から $T_2=800^\circ\text{C}$ では γ 単相になることがわかる。700℃以下では、Ni量によっては γ 単相とはならず α 相が形成される。組織観察¹⁸⁾からは、二段目熱処理後、炭素鋼はフェライトあるいはパーライト組織になっている。この組織は、二段目熱処理後の冷却過程で形成された可能性もあるので、 $T_2=600, 650, 700^\circ\text{C}$ のシミュレーションでは、セメンタイトが析出する場合としない場合の二通りの計算を行った。析出する場合は、セメンタイトは α 相中に平衡析出すると仮定した。 $T_2=800^\circ\text{C}$ では γ 単相とした。ニッケルは温度によらず γ 相とした。

炭素鋼とニッケルのNi成分については、一段目熱処理シミュレーション後のNi分布をそのまま用いた。炭素鋼のC

の分布は、一段目熱処理前の初期の炭素鋼/ニッケル界面を基準に、炭素鋼側のC濃度を成分濃度0.086mass%とした。ニッケル側の炭素は0mass%とした。その他の元素は考慮していない。

3. シミュレーション結果と考察

3.1 一段目熱処理におけるFeとNiの相互拡散

DICTRAでは相互拡散を計算しているので、溶媒と溶質の区別はない。一段目熱処理時のFeとNiの相互拡散による濃度分布の時間変化(1ks, 3ks, 10ks)をFig.4に示す。炭素

Fig.4 Diffusion profiles of Ni and Fe around the interface between the C-steel and the Ni sheet at the first step heating (1250℃×1000-10000s).

Fig.5 Calculated diffusion profiles of C, Ni and Fe together with the profiles from EPMA, (a) 650℃, (b) 800℃.

Fig. 6 Effect of the second step heating temperature on calculated diffusion profiles of C in the C-steel. In the upper part of each graph the profile of the cementite volume is plotted.

鋼／ニッケル界面をはさんで百数十 μm の幅で相互拡散が生じていることがわかる。この相互拡散により、元の炭素鋼側に時間とともに Ni が拡散している。ニッケル側には Fe が拡散していくことになる。Fe と Ni 濃度が等しくなる (50 mass%) 位置は、時間とともに初期の界面位置から炭素鋼側へ移動していき、10000 s 後の位置は初期界面位置から炭素鋼側へ 10.0 μm の位置に移動していた。

3.2 二段目熱処理後の C と Ni の分布

Fig. 5 に 650°C と 800°C の二段目熱処理後の Ni, Fe, C 濃度分布を EPMA による分析結果とともに示す (a) 650°C, (b) 800°C)。シミュレーションではセメンタイトが平衡析出するとした。図では、EPMA 分析値とシミュレーション結果の横軸の座標と縮尺をそろえている。座標位置は、分析値とシミュレーション結果の Ni 濃度が 50 mass% となる位置で合わせた。 $T_2=650, 800^\circ\text{C}$ とともに、Ni と Fe 分布のシミュレーション結果は分布の形状において実験結果をよく再現している。EPMA 分析値がわかっている Ni と Fe については定量的にも両者の結果はよく合っている。C 分布に関しては、 $T_2=650^\circ\text{C}$ では炭素鋼／ニッケル界面 (座標 0) 近傍の炭素鋼側の α 相に C 濃化層が形成されている。分布幅、形状ともに、EPMA の結果との一致はよい。 γ 単相としてシミュ

レーションを行った $T_2=800^\circ\text{C}$ では、C は炭素鋼側でニッケル側よりも一様に高い分布を示しているが、EPMA 結果と同様に明瞭なピークは見られない。

3.3 C 分布に及ぼす二段目熱処理温度の影響

Fig. 6 に、炭素鋼の α 相部分にセメンタイトが平衡析出するとした場合の、 $T_2=600, 650, 700, 800^\circ\text{C}$ での炭素鋼／ニッケル界面近傍の炭素鋼側の C 濃度分布を示す。この計算は、第二段目熱処理温度でのセメンタイトとフェライトの平衡分配を計算したものである。ここで図の (a)-(c) の縦の点線は γ/α 界面を示す。固溶 C 量と (実線) と全 C 量 (点線) をそれぞれ示している。全 C 量はセメンタイト中の C と固溶 C の合計である。それぞれの図上部にセメンタイト析出量を示している。800°C では γ 単相としているので炭素鋼中の第二相の析出はない。800°C の場合を除いて、第一段熱処理による Ni 拡散により炭素鋼に形成された γ 相に C 濃化層と C 濃度のピークが見られる。ピークと濃化層は、炭素鋼の γ 相に変態した部分に生成している。 $T_2=600-700^\circ\text{C}$ では、温度の上昇とともにセメンタイト析出量が減少し、それになって固溶 C のピーク濃度は増加する。実験で観察された炭素鋼／ニッケル界面近傍の硬化層は、炭素鋼の γ 相に形成された炭素濃化層が二段目熱処理後の冷却過程でマルテン

Fig. 7 Peak height of Carbon distributions vs. the second step heating temperature for the cases with and without the cementite precipitation. Maximum hardness of the interface is presented together.

Fig. 8 Effect of the second step heating temperature on the average concentration of the solute carbon in the C-steel for the cases with and without the cementite precipitation.

サイト変態した層^{14,18)}なので、硬度とC濃化層のC濃度は対応し、最大硬度とC濃度ピークの座標位置は一致すると考えられる。実際に、黒いエッチング層が観察されるのは炭素鋼/ニッケル界面の炭素鋼側である¹⁸⁾。さらに、シミュレーションによる濃化層の幅は、650℃で約10μmであり、観察結果¹⁸⁾とほぼ一致する。

Fig. 7は、セメンタイト析出を考慮しなかった場合、した場合について、濃化層の固溶Cピーク濃度を二段目熱処理温度に対してプロットしたものである。明確な固溶Cのピークが見られない $T_2=800^\circ\text{C}$ については界面近傍の固溶C量の最大値をピーク値とした。図には、あわせて硬化層の最大硬度の測定値をプロットしている。硬化層はマルテンサイト層と考えられる¹⁸⁾ので、硬度とC濃度には相関がある。すなわち、C濃度が高くなると硬度も増加すると考えられる。Fig. 8は、セメンタイト析出を考慮しなかった場合、した場合の、炭素鋼の α 相中の平均固溶C量の T_2 依存性である。Fig. 7と比較すると、C濃化層のCピーク濃度と固溶C濃度との間には相関があることがわかる。すなわち、炭素鋼中の平均固溶C濃度が高いほどCピーク濃度も高くなる。炭素鋼中の固溶Cが、炭素鋼/ニッケル界面近傍の炭素鋼の γ 相部分に供給されているからと考えられる。

Fig. 7から硬度の測定値は $T_2=650^\circ\text{C}$ で最大となっている。セメンタイト析出を考慮しないシミュレーションでは、Cのピーク濃度は温度の第二段目熱処理温度の上昇とともに単調に低下しており、 T_2 が600–800℃の間のある温度でCのピーク濃度が最大値をとることはない。一方、セメンタイト析出を考慮した場合には、第二段目熱処理温度が700℃で、C濃度のピーク値が最大となっている。ピークを示す温度が異なるものの、600–800℃の間のある温度でピーク値が最大となる点に関しては、硬度の挙動と同じである。すなわち、二段目熱処理のシミュレーションではセメンタイト析出を考慮する必要があることがわかる。

Fig. 7に示すように、C濃度と対応すると考えられる硬度¹⁸⁾(▲)が最大となる二段目熱処理温度とシミュレーションによるCピーク濃度(●)が最大となる二段目熱処理温度が異なる理由について考察する。シミュレーションでは、第一段目熱処理と第二段目熱処理のシミュレーションを独立して行っており、両熱処理間の冷却過程を考慮していない。このため、 γ 相量を実際よりも低く見積もりCピーク濃度を高く算出した可能性がある。このことがCのピーク濃度の二段目熱処理温度依存性に影響したと思われる。さらに、計算では第二段熱処理後の組織観察¹⁸⁾で見られたフェライト/パーライト組織ではなく、フェライトとセメンタイトの平衡計算によりC分布を計算したことも何らかの影響を及ぼした可能性がある。

4. 結 言

炭素鋼と純ニッケルの拡散接合界面をモデル化してDICTRAシミュレーションを行い、1250℃の拡散接合後の600–800℃の熱処理で接合界面近傍にC濃化層が形成されることを示した。CとNiの濃度分布のシミュレーション結果はEPMAによる実測値と傾向が一致した。C濃化層の濃度ピークの最大値は、600–800℃の中間の温度で得られた。この結果は拡散対実験の結果の傾向と一致した。中間温度から低温側へのピークC濃度の低下は、セメンタイト析出による炭素鋼側から界面のC濃化層へのC供給量の低下であり、中間温度から高温側へのピーク濃度の低下は炭素鋼における固溶C量の多い γ 相の安定化のため、界面へのC供給量が低下するからである。

参 考 文 献

- 1) 溶接学会溶接冶金研究会編：“溶接冶金現象のシミュレーションと可視化”，JWS Bulletin 16 (2016), 81-187. (in Japanese)

- 2) Thermo-Calc Software: <http://www.thermocalc.com>.
- 3) A. Borgenstam, A. Engström, L. Höglund and J. Ågren: J.Phase Equilibria, 21 (2000) 269-280.
- 4) J.-O. Andersson, T. Helander, L.Höglund, P. F. Shi and B. Sundman: Calphad, 26 (2002), 273-312.
- 5) M. Suehiro and J. Ågren : Materia Japan, 38 (1999), 629-632. (in Japanese)
- 6) B. Zlámal, R. Foret, J. Buršík and M. Svoboda: Defect and Diffusion Forum, 263 (2007), 195-200.
- 7) M. Omichi, M. Sato, T. Tokunaga, H. Ohtani and M. Hasebe: J. Japan Inst. Metal, 68 (2004), 1013-1019. (in Japanese)
- 8) T. Helander, J.-O. Nilsson and J. Ågren: ISIJ Int., 37 (1997), 1139-1145.
- 9) A. Engström, L. Höglund and J. Ågren: Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1127-1134.
- 10) J. Sopoušek and R. Foret: J. of Phase Equilibria and Diffusion, 27 (2006), 363-369.
- 11) A. Seki, K. Ogawa and T. Nishibata: ISIJ Int., 53 (2013), 2242-2249.
- 12) T. Ikemi, A. Yoshizawa and Y. Shindo: J. High Press. Ist. Jpn., 19 (1981), 281-293. (in Japanese)
- 13) Y. Komizo, J. Murayama and H. Ohtani: Tetsu-to-Hagané, 74 (1988), 1832-1838. (in Japanese)
- 14) T. Kushida and T. Kudo: Tetsu-to-Hagané, 75 (1989), 1508-1515. (in Japanese)
- 15) T. Fukuda and M. Murai: Tetsu-to-Hagané, 76 (1990), 1285-1292. (in Japanese)
- 16) S. Minato: J. High Press. Ist. Jpn., 19 (1981), 246-260. (in Japanese)
- 17) M. Suehiro and Y. Hashimoto: Tetsu-to-Hagané, 75 (1989), 1501-1507. (in Japanese)
- 18) Y. Komizo and K. Ogawa: Quarterly J. Japan Welding .Soc., 8 (1990), 377-383. (in Japanese)
- 19) O. Ohashi: J. Japan Welding Soc., 69 (2000), 465-474. (in Japanese)
- 20) T. Kawanami and S. Yoshiwara: Tetsu-to-Hagané, 74 (1988), 617-623. (in Japanese)