タングステンとチタンとの拡散接合*

西尾 一政**, 益本 広久***, 松田日出彦****

Diffusion Bonding of Tungsten to Titanium*

by Kazumasa NISHIO**, Hirohisa MASUMOTO*** and Hidehiko MATSUDA****

We investigated the influences of bonding parameters on joint strengths of diffusion bonds between swaged tungsten and titanium (case A), and between rolled tungsten and titanium (case B). In case of A, joints bonded at temperatures of 1073 K and 1473 K for a bonding time of 1.8 ks showed the tensile strengths of 120 MPa. The joint strength obtained at a bonding temperature of 1073 K increased with increase of bonding times, and for a bonding time of 30 ks reached about 240 MPa, which was 88% of the tensile strength of the tungsten base metal. In the case of B, joint strength obtained at a bonding temperature of 1173 K was 16 MPa, when fracture occurred along grain boundaries. In the both case, the voids were formed in titanium base metal away from the W/Ti interface. It is therefore seemed that the existence of voids give no effect on the joint strength.

Key Words: Tungsten, Titanium, Diffusion Bonding, Joint Strength, Diffusion Layer, Void

1. 緒 言

タングステンは、市販材料の中で最も高い融点を持ち、その合金は構造材料として2300 K 以上での使用が期待される材料である¹⁾。しかしながら、タングステンは極めて加工性に乏しく、その性質は加工組織の影響を強く受ける。また、タングステンの脆性遷移温度は614 K と高い。比重は19.8と高くしかも高価なことから、タングステンを単体で構造材料として用いるには問題がある。このためタングステンと比重の小さなチタンとの接合ができると、両者の金属の特性を兼ね備えた安価な機能性材料の開発が期待できる。タングステンと異種金属との接合方法としては、接合材料の特性の劣化が小さい固相接合法が適しているものと考えられる。固相接合を利用したタングステンと異種金属の接合には、HIP 法を利用した接合が検討され、その接合部近傍の組織の観察及び硬さ分布の測定等が行われている²⁾が、接合材の接合部強さを調査したものは見当たらない。

そこで、本研究ではタングステンとチタンとの接合部特性に及ぼす接合条件及びタングステンの加工組織の影響について検討した。

2. 供試材料及び実験方法

本研究で使用した材料はスウェーピング加工したタングステンと圧延加工したタングステン及びチタンである。Table 1 に供試材料の化学組成を示す。タングステンは、加工組織の影響を検討するため粉末焼結後にスウェーピング加工により、直径10 mm の丸棒に仕上げた材料及び厚み 8 mm の圧延材の二種類を用いた。スウェーピング加工したタングステンの結晶粒は、加工方向に垂直な断面で約0.9 μm 及びスウェーピング方向に約 4 μm であった。これに対して、圧延材の結晶粒は、圧延方向に約25 μm 、幅方向に約15 μm 及び板厚方向に約 4 μm であった。スウェーピング材からスウェーピング方向に垂直に長さ 5 mm の円柱状試験片を切出した。そして、その切断面が被接合面となるようにした。また、圧延材は $t5 \times 10 \times 10$ mm に切削し、圧延面が被接合面と平行となるようにした。次に、これらの被接合面をダイヤモンド研磨により鏡面仕上げを行った。被接合面の表面粗さ R_z は、約0.1 μm であった。チタンは、直径10 mm の工業用純チタンを用い、その被接合面はエメリー紙#1500で研磨した。その表面粗さ R_z は、約0.8 μm であった。

Table 1 Chemical composition of materials used.

	(mass%)							
	Mo	Fe	C	O	N	Si	Ti	W
Swaged W	<0.001	0.025	0.007	0.002	-	-	-	99.96
Rolled W	<0.001	0.032	0.005	0.0015	-	-	-	99.96
Ti	<0.001	0.052	0.006	0.080	<0.001	-	Bal.	-

*原稿受付 平成12年1月6日 平成9年度春季全国大会で発表

**正 員 九州工業大学 Member, Kyushu Institute of Technology

***正 員 久留米工業大学 Member, Kurume Institute of Technology

**** 久留米工業大学 Kurume Institute of Technology

接合体の形状は、タングステンを接合部の中央に配し、その両端を長さ40 mmのチタンとする接合を行った。接合に際しては、チタンと固定治具との間に断熱材として、厚さ2 mmのアルミナ平板を挿入した。その結果、タングステンの両接合面の温度差を5 K以下に調整することができた。

接合は、Fig. 1に示す装置を用いて真空容器内において高周波誘導加熱により行った³⁾。接合条件は、約8 mPaの真空雰囲気中で加熱速度を5 K/s一定とした。接合温度 T_B 及び接合時間 t_B は、それぞれ873~1473 K及び0.1~30 ksの範囲内で、それぞれ数水準変化させた。次に、接合圧力は接合温度に到達する前に約10 MPaが加わるようにしたが、接合温度がチタンの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点よりも高い場合はチタンが大きく圧縮変形を受けるために、接合温度に到達する前に接合圧力は低下した。そして、接合材の全長が82 mm以下にならないようにした。Fig. 2は9 MPa以上の接合圧力が加わる時間と接合温度の関係を示す。接合温度を

Fig. 1 Schematic illustration of bonding equipment.

Fig. 2 Relation between bonding time applied of bonding pressure more than 9 MPa and bonding temperature.

1173 K以上とした場合、9 MPa以上の接合圧力が加わるのは100 s以下と極めて短時間である。

接合部における拡散状況を調べるために、厚さ200 μm のタングステンの圧延箔を中央に配し、その両端をチタンとして接合を行い、拡散状況の調査を行った。本実験ではマーカーは挿入せず、接合部に生じる拡散層の成長挙動を観察した。加熱条件は、温度及び時間をそれぞれ1073~1473 Kの範囲及び0.625~60 ksの範囲内で数水準変化させた。なお、接合圧力の付与は前述の接合実験と同様に行った。

接合性の評価は、接合部の組織観察、電子線プローブ微小分析法(日本電子製JXA-8600SX, 以下EPMAと記す)による接合部の元素分布の分析及び強度試験により行った。接合部の組織観察は、フッ化水素：塩酸：グリセリンを1：1：3の割合で混合した腐食液を用いて主にチタン側を腐食した試料で行った。予備実験として、接合材の縦断面をSEM観察したところ、接合温度が1273 K以上の接合材では、最も長いもので約0.1 mmの亀裂がタングステンとチタンとの接合境界からタングステン内部に向かって発生しているのが認められた。そこで、亀裂の存在領域を除去するために、接合材を研削加工により、平行部の直径を7.5 mm、長さを20 mmとする引張試験片に加工した。強度試験は、Fig. 2に示したように接合圧力が十分に加わる接合温度1073 K及び短時間で接合圧力が低下する1473 Kの二種類の接合材について引張試験を行った。引張試験は0.025 mm/sの引張速度で行った。接合実験終了後或いは引張試験片への加工中に接合部から破断した接合材の破面及び引張破断面については、走査型電子顕微鏡による観察を行うと共にエネルギー分散型X線分析装置(日本電子製JED-2110, 以下EDXと記す)による面分析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 スウェーjing加工したタングステンとチタンとの接合

3.1.1 接合部の組織観察と拡散層の形成

スウェーjing加工したタングステンとチタンとの接合を行った場合、接合温度が1123 Kよりも低い場合には、旧接合界面に沿って未接合部が認められた。このような未接合部は、接合時間の経過と共に減少し、接合時間が10 ks以上の接合部には観察されなくなった。

Fig. 3はタングステンとチタンの接合部の組織を示す。接合時間は1.8 ksである。Fig. 3(a)は接合温度が1123 Kの接合部の組織を示す。接合部近傍のチタン側に拡散層Iと表示した新たな組織の形成が見られる。これに対して、Fig. 3(b)に示す接合温度が1473 Kの接合部には二層の組織(以後、チタン側を拡散層I、タングステン側を拡散層IIと記す)が見られる。接合温度が1173 Kよりも低い場合には拡

散層 II は見られなかった。

接合時間を変化させた接合部を観察した結果、接合温度が 1473 K の接合部には、接合時間 0.6 ks でも未接合部は観察されなかったが、拡散層 I と拡散層 II の近傍の拡散層 I

内においてボイドが見られ、接合時間の経過と共にボイドは粗大化した。また、接合時間が長くなると、接合部近傍のタングステンの結晶粒界へ Ti の拡散が明瞭に観察されるようになった。

Fig. 3 Microstructures of bonded zone of joints of swaged tungsten and titanium.

Fig. 4 Results of EPMA analysis at bonded zone.

(a) Diffusion layer I

(b) Diffusion layer II

Fig. 5 Relation between the width of diffusion layer and square root of bonding time.

Fig. 6 Arrhenius plot of K_T against bonding temperature.

Fig. 4はタングステンとチタンの接合を1123 K及び1473 Kで行った接合部のEPMAによる線分析結果である。図に見られるように、タングステン側からチタン側に向かって広い範囲でWの拡散が観察される。また、図中にはFig. 3に示した接合部の組織と対応させて求めた拡散層の範囲も示した。このようなWの拡散は圧延加工したタングステンとの接合でも観察され、タングステンの加工方法の違いによるチタン側へのWの拡散幅の違いは認められなかった。また、チタン側に広く拡散する傾向は、タングステンと同じVIa属のモリブデンとチタンとの接合⁴⁾でも同様に観察された。Fig. 3の組織から明らかなように、腐食の違いによりタングステン側の拡散層IIはW濃度の高い β 相であり、W濃度の低い拡散層Iは $\alpha + \beta$ 相と考えられる。

次に、接合温度が $\alpha = \beta$ 変態点よりも高い1173 K以上における拡散層の幅と接合時間 $\sqrt{t_B}$ の関係を整理した。その結果をFig. 5に示す。Fig. 5(a)は拡散層Iと接合時間 $\sqrt{t_B}$ の関係を示す。拡散層Iの幅はいずれの接合温度においても接合時間 $\sqrt{t_B}$ の経過と共に直線的に増加する。また、Fig. 5(b)に示す拡散層IIの幅と接合時間 $\sqrt{t_B}$ の間にも同様の関係が認められる。同じ条件で拡散層の幅を比較すると拡散層Iの方がIIの約2倍の幅で成長している。

以上のことから、拡散層I及びIIの成長は拡散律速に従っていることが分かった。そこで、Fig. 5に示した直線の傾き K_T と接合温度の関係をアレニウスプロットした結果をFig. 6に示す。図に見られるように、 K_T と $1/T$ との間には良好な直線関係が認められる。拡散層Iの成長のための

Fig. 7 Hardness distribution of joints of swaged tungsten and titanium at bonding temperature 1123 K and 1473 K.

見掛けの活性化エネルギーは170 kJ/molであった。これに対して、拡散層IIの成長のための見掛けの活性化エネルギーは、拡散層Iの値よりも大きく360 kJ/molであった。

Fig. 7はタングステンとチタンとの接合部近傍の硬さ分布を示す。接合は接合温度を1123 K及び1473 Kとし、接合時間を1.8 ksで行った。この接合対ではFig. 3に示したようにチタン側へWが広い範囲で拡散する。このため、接合部近傍のチタン側で硬さの増加が見られ、接合温度が高くなるほどその範囲は広がった。また、接合時間を長くするほど広い範囲でチタン側の硬さが増加した。

3.1.2 接合部におけるボイドの形成

Fig. 8はタングステンとチタンとの接合部の二次電子像を示す。接合時間は1.8 ksである。Fig. 8(a)は接合温度を1273 Kとした接合部を示す。接合界面に沿ってチタン側に平均直径が約2 μm のボイドが散見される。それに対して、接合温度を1473 Kとした接合部にはFig. 8(b)から、ボイドは約5 μm と粗大化しており、一部にはボイドが連結している領域も観察された。

Fig. 9はタングステンとチタンとの接合部のボイドの割合 L_v と接合時間 $\sqrt{t_B}$ の関係を示す。ここで示したボイドの割合 L_v は接合部断面における接合界面に平行方向のボイドの長さの総和の割合である。接合温度を1073 Kとした場合、接合時間を20 ksと長くしてもボイドの形成は認められなかった。しかし、接合温度を1173 K以上とした場合には、接合時間 $\sqrt{t_B}$ の経過と共に L_v は直線的に増加する。 L_v は接合温度が高くなるほど大きくなる傾向が見られる。このように L_v が接合温度の上昇及び接合時間 $\sqrt{t_B}$ の経過と共に増加するため、このボイドはカーケンドールボイドと推察される。ボイド形成のための見掛けの活性化エネルギーを求めたところ、115 kJ/molであった。

Fig. 8 Reflection SEM images of bonded zone of joints of swaged tungsten and titanium.

Fig. 9 Relation between the void fraction in joints and square root of bonding time.

3.1.3 接合材の引張強さ

Fig. 10 はタングステンとチタンとの接合を 1073 K 及び 1473 K で、接合時間を 1.8 ks の条件で行った接合材 4 本の平均引張強さを示す。チタンの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点よりも低い温度の 1073 K を接合温度とした接合材の接合部強さは約 120 MPa であった。これに対して、接合温度が 1473 K では、平均値で約 115 MPa であった。接合材の破断面を観察したところ、接合温度が 1073 K の接合材の破断は、外周部では接

Fig. 10 Joint strength of joints of swaged tungsten and titanium at bonding temperature 1073 K and 1473 K.

合界面近傍より生じ、中央部付近ではタングステン内から生じていた。接合温度が 1473 K の接合材の破断は、すべてタングステン内から生じ、接合部強さに及ぼすボイドの影響は認められなかった。

接合温度を 1073 K としたタングステンとチタンとの接合材について、破断部の外観及びタングステン側の引張破断面の SEM 観察を行った。Fig. 11 (a) は接合温度が 1073 K の破断部の外観写真を示す。試験片の外周部では旧接合界面近傍より破断を生じ、亀裂は中央部でタングステン内を伝播していた。タングステン側の破面について、Fig. 11 (a) 中に □ で記す旧接合界面近傍からの破断領域とタングステン内からの破断領域の境界部分を SEM 観察した。その結果を Fig. 11 (b) に示す。右側はタングステン内部で破断した領域であり、左側では黒い筋状の組織が観察される。また、タングステン内で破断した領域ではサブクラックが多数認められた。Fig. 11 (c) は Fig. 11 (b) の □ の部分を拡大したものであるが、筋状の黒い領域はタングステンの接合面であり、その両側にはタングステン内部で破断した領域が観察される。そこで、旧接合界面から破断が生じる原因を調査するために、タングステンと同様に破面上に平行に並んだ凹凸部が観察されたチタン側の破面を EDX により分析した。

Fig. 12 は Fig. 11 に示したチタン側の破面の二次電子像及び W と Ti の面分析の結果を示す。Fig. 12 (a) に示す二次電子像に見られる黒く帯状に観察される凹領域では、Fig. 12 (b) に示す Ti の面分析の結果から、Ti の存在が認められる。しかし、Fig. 12 (c) に示す W の面分析からこの領域には W が認められない。また、Fig. 12 (a) の凸部においては W が認められた。これに対して、タングステン側の破面の分析では、黒い筋状の領域で Ti の存在は認められなかった。こ

Fig. 11 Macrostructure of fractured zone and reflection SEM image on fractured surface of swaged tungsten and titanium bonded at 1073 K.

のため、タングステン側及びチタン側に観察される黒い筋状の組織は、未接合部と考えられる。このことから、接合を1073 Kで行った接合材の引張試験を行った場合、外周部において旧接合界面近傍から破断するのは、未接合部が影響しているものと考えられた。

Fig. 13は接合部強さに及ぼす接合時間の影響を示す。接合温度は1073 Kである。図中には接合中に負荷される接合圧力 P_B の時間変化も示す。接合時間を0.3 ksとした接合材の接合部強さは約65 MPaと低く、破断はすべて旧接合

Fig. 12 Reflection SEM image and EDX images on fractured surface of joint of swaged tungsten and titanium.

界面近傍から生じた。接合部強さは接合時間の経過と共に増加し、接合時間を10 ksと長くしたとき約220 MPaの値が得られ、破断は主にタングステン内から生じたが、一部は旧接合界面からの破断も見られた。さらに接合時間を30 ksと長くしたところ接合部強さは約240 MPaまで増加したが、破断は一部旧接合界面からの破断が見られた。この値はタングステン母材の引張強さの約88%である。このよ

Fig. 13 Effect of bonding time on the joint strength and bonding pressure of joints of swaged tungsten and titanium.

うに接合部強さは接合時間の経過によって上昇したが、接合圧力は接合時間に対して急速に低下していた。このため、接合時間が長い領域における接合部強さの上昇は、主に拡散の進行によるものと考えられる。

接合材の破断は、外周部では旧接合界面近傍より生じ、中央部でタングステン内を伝播し破断していたが、このようにタングステンとチタンの接合材の破断がタングステン内から発生する原因としては、タングステンとチタンの熱膨張率が例えば373 Kでは、それぞれ、 4.5×10^6 及び 8.8×10^6 と大きく異なるために生じた残留応力が影響したものと考えられた⁵⁾。

3.2 圧延加工したタングステンとチタンとの接合

圧延加工したタングステンとチタンとの接合材の接合部強さに及ぼす接合温度の影響を検討した。その結果、接合温度が873 Kよりも低い場合、スウェーjing加工したタングステンとの接合同様に接合装置から取り出した際に接合界面から容易に剥離した。接合温度が1073 Kの接合材は引張試験片への加工が可能になったが、その引張強さは約16 MPaと非常に低い値で、しかも、接合を1473 Kで行ってもその値は一定であった。接合温度が1073 Kの接合材の破断面を観察したところスウェーjing加工したタングステンとの接合同様に、研磨傷に相当する平行に並んだ凹凸が見られた。接合温度が1473 Kの接合材の破断はすべてタングステン内から生じ、接合部強さに及ぼすボイドの影響は認められなかった。破面を観察したところ、スウェーjing加工したタングステンとの接合と異なり、接合界面に沿って平滑で、その破断は粒界破断と脆性破断が混在し、破断部にはサブクラックが多く観察された。この

ため、圧延加工したタングステンとの接合では、タングステンの圧延方向に対して、接合界面が平行であるために高い接合部強さが得られなかったものと考えられる。

4. 結 言

加工方法の異なる二種類のタングステンとチタンとの複合化に拡散接合法を適用し、接合部強さに及ぼす接合条件及び加工組織の影響について検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。

1) 加工方法の異なる二種類のタングステンとチタンとの接合を $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点以下の温度で行った場合には、一層の拡散層が生じた。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点以上で接合を行った場合には、二層の拡散層が生じ、拡散層内にはボイドが形成された。拡散層の成長とボイドの粗大化は拡散律速に従った時間依存性を示した。

2) スウェーjing加工したタングステンとチタンとの接合材の接合部強さは接合時間を1.8 ksとし、接合温度を1073 K及び1473 Kとした場合、いずれも約120 MPaの値が得られた。

3) スウェーjing加工したタングステンとチタンとの接合は接合温度を1073 Kとした接合では、接合時間の経過と共に接合部強さは増加し、30 ksの接合で約240 MPaの高い値が得られた。

4) 圧延加工したタングステンとチタンとの接合は、スウェーjing加工したタングステンと同じ接合条件で、接合ができるが、接合温度が1073 Kの接合材は、タングステンの結晶粒界から破断し、16 MPaの低い接合部強さであった。

5) 接合部にボイドの形成が認められる1473 Kの接合温度では、いずれのタングステンとの接合材もタングステン内から引張破断を生じ、接合部強さに及ぼすボイドの影響は認められなかった。

参 考 文 献

- 1) 例えば、田中良平編著：極限に挑む金属材料，(株)工業調査会，(1980)，109。
- 2) W. Werdec Ker and F. Aldinger：The Joining of Refractory Metals by Hot Isostatic Pressing. High Temperatures-High Pressures. Vol. 14 (1982)，183-197。
- 3) 迎 静雄，西尾一政，馬場 仁，末永 充，石原安興：球状黒鉛鋳鉄の固相接合（第1報），溶接学会論文集，Vol. 4-1 (1986)，66-72。
- 4) 益本広久，西尾一政，浅田明弘，迎 静雄，加藤光昭，畠中 望：モリブデンとチタンの拡散接合，溶接学会論文集，Vol. 10-3 (1992)，359-366。
- 5) 例えば、浜田邦彦，暮石正義，植田正弘，圓城敏男，池内健二：アルミナセラミックスと炭素鋼の拡散接合，溶接学会論文集，Vol. 3-3 (1985)，483-490。