

タンタルとチタンの拡散接合

益本 広久*・浅田 明弘*

Diffusion Bonding between Tantalum and Titanium

Hirohisa MASUMOTO and Akihiro ASADA

Synopsis

In this study, the effect of the bonding temperature on the bondability of the joints of tantalum to titanium and tantalum to Ti-6Al-4V alloy has been investigated. Results obtained are summarized as follows;

1) In case of joint of tantalum to titanium, the diffusion layers formed on bonded zone were β phase and $\alpha + \beta$ phase. Kirkendall effect was observed at the bond interface between tantalum and titanium, and the voids were formed in the diffusion layer.

2) The joint strength of the joint of tantalum to titanium depended on the bonding temperature and the joint efficiency was 100% at 850°C, and tensile fracture occurred in tantalum base metal at the bonding temperature range from 900°C to 1200°C.

3) In case of the bonding temperature being at 800°C, the joint strength of the joint of tantalum to Ti-6Al-4V alloy showed nearly same value that of the joint of tantalum to titanium, and also tensile fracture of the joints bonded at 900°C occurred in tantalum base metal.

Key Word; Tantalum, Titanium, Diffusion bond, Kirkendall effect, Diffusion layer, Joint strength

1. はじめに

高融点金属は、既存のNi基等の耐熱金属よりも高い高温強度を有するために超耐熱材料として着目されている。タンタルは高融点金属の一つであり、市販材料の中でも白金に次ぐ耐食性を有すると共に低温より高温までの広い温度範囲で展延性に優れている¹⁾。このために、化学プラント等の材料として利用されている。このように優れた特性を有するものの、タンタルはV a族金属の特徴である侵入型元素の溶解度が大きい²⁾という欠点を有し、高温に曝される領域では耐酸化性などに若干問題がある。また、タンタルの比重は16.6と大きく、構造材料としての魅力には乏しい。しかしながら、複合化によりこのような欠点は改善することができる。例えば、不活性雰囲気中に曝される部分をタンタルとして活性雰囲気側を比重の小さな構造材料とすると、耐食性を有すると共に

に高温強度に優れた傾斜機能性材料の開発が期待できる。

タンタルと異種金属との複合化に際しては、融点の著しい違い及び金属間化合物の形成が懸念されるために融接は好ましくない。このために、異種金属との接合を行った報告としては、溶融金属を生じない固相拡散接合法を適用したものがあつた。固相接合法によるタンタルの接合としては、約300MPaの高い圧力での圧接性³⁾及び狭い温度範囲での接合性が評価されている⁴⁾。また、熱間圧延法を利用したジルコニウム/ステンレス鋼の接合は、直接接合では金属間化合物を生じ、高い接合部強さが得られないために、インサート材にタンタルを用いることでジルコニウム中から引張破断する継手が得られることが明らかにされている^{5), 6)}。しかしながら、拡散接合法を利用した継手の接合性に及ぼす接合条件の影響について詳細に検討したものは少ないようである。

そこで、本研究はタンタルと異種金属の拡散接合性に

*機械工学科

平成6年9月26日受理

関して基礎的な検討を行うために、状態図的に化合物を生じない⁷⁾と共に耐食性及び比強度の大きいチタン或いはチタン合金とタンタルとの拡散接合性について検討を行った。

2. 供試材料及び実験方法

本実験では市販の直径10mmの純タンタルと工業用純チタン及びチタン合金(Ti-6Al-4V相当材, 以下Ti-6Al-4Vと記す)を用いた。本実験は既報⁸⁾までのような被接合材同士の接合と異なり Fig. 1 に示すように、厚さ5mmに加工を行ったタンタルを中央に配置し、その両端をチタン或いはチタン合金としたサンドウィッチ接合を行った。Fig. 2 は温度制御を行った界面の温度及び他端の温度と制御温度の関係を示す。図中に示すように上端の接合界面温度と制御温度の間には、最大で約7°Cの差が生じていた。このために、本研究では温度の影響を考慮できるように50°C間隔で接合温度を変化させることにした。接合面は、機械加工による端面仕上げを行った後に予めエメリー紙#1200で研磨した後、アセトン中で超音波洗浄を行った。接合面の表面粗さRzは約0.8μmで

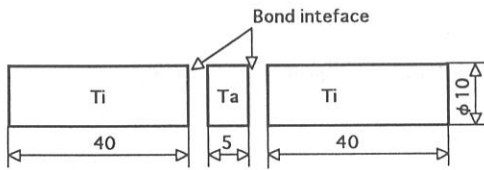


Fig. 1 Schematic illustration of diffusion bond

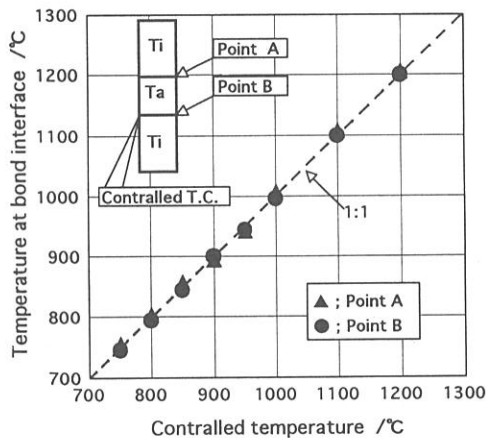


Fig. 2 Relation between controlled temperature of diffusion bonding and temperature at bond interfaces

ある。

接合は既報⁸⁾と同じ装置を用いて、 8×10^{-3} Paの真空雰囲気中で加熱速度を5°C/s一定とし、所定の温度に加熱を行った。また、接合部の均熱帯を広くする目的で接合材の固定治具との間に厚さ2mmのアルミナを断熱材として挿入した。その結果、均熱帯の拡幅及び二つの接合界面の温度差は5°C以下へと小さくなった。接合条件は、接合時間 t_b 及び接合圧力 P_b をそれぞれ1.8ks×5.6MPa一定とし、接合温度 T_b を600~1200°Cの範囲内で数水準変化させた。また、マーカーとして厚さ25μmのW箔を挿入したTi/Ta/Tiの拡散対による拡散実験を行い、接合部近傍の拡散挙動について測定を行った。拡散実験は加熱温度を1200°C一定とし、拡散時間を0.625ks~20ksの範囲内で数水準変化させた。

接合性の評価は接合部のマイクロ組織の観察、EPMAによる接合部の元素分布解析、ヌープ式硬さ試験機による接合部近傍の硬さ分布の測定及び引張試験を行った。引張試験はインストロン型引張試験機を用い0.025mm/s一定の引張速度で破断試験を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 接合部近傍のマイクロ組織及び元素分布

Fig. 3 はタンタルとチタン及びTi-6Al-4Vとの接合部のマイクロ組織を示す。接合は800°C及び1000°Cで行った。チタンとの接合では、接合温度が700°C以上でチタン側に $\alpha+\beta$ 相が観察されるようになり、接合温度の上昇と共にその形成幅は広がった。そして、接合温度が800°C以上になると旧接合界面を挟んでタンタル側及びチタン側に β 相が観察されるようになり、接合温度の上昇と共に広がった。また、Ti-6Al-4Vとの接合では、接合温度が900°CまではTi-6Al-4Vの母材は、 $\alpha+\beta$ の二相組織であるため、マイクロ組織では $\alpha+\beta$ 相の形成状態は不明である。しかし、 β 相の成長は、チタンとの接合同様に800°C以上の接合で明瞭に観察されるようになり、接合温度の上昇と共に成長した。ここで、タンタルと同じ高融点金属のモリブデン(VIa族)とチタンとの接合⁹⁾では、接合温度をチタンの β トランザス以上になるとチタン側に著しく粗大なポイドが観察された。しかしながら、タンタルとの接合部に観察されるポイドは、Fig. 4 に示す接合部の長さにも占めるポイドの割合に見られるように、モリブデンとの接合に比較するとタンタルとの接合材の方が少ない傾向が認められた。そこで、以下この原因について検討を行った。

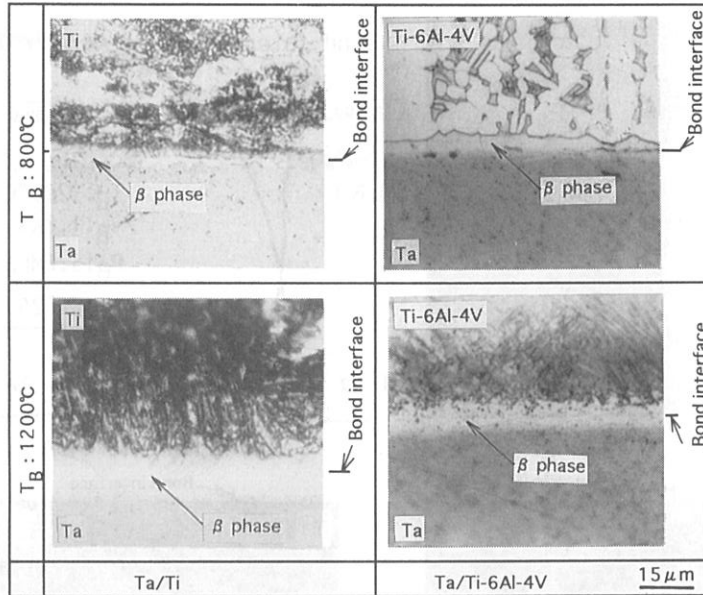


Fig. 3 Microstructures near the bond interfaces of Ta to Ti and Ta to Ti-6Al-4V

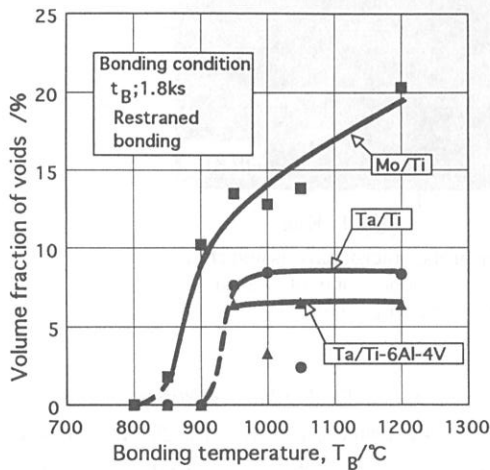


Fig. 4 Effect of bonding temperature on volume fraction of voids in the joints bonded for 1.8ks

Fig. 5はTa/Ti接合部のEPMAによる線分析結果、組成像及びTaとTiの特性X線像を示す。接合は1200°C×1.8ksの条件で行った。図に見られるように接合部における元素の拡散状況としては、Taがチタン側へと優先的に拡散しているが、タンタル側へのTiの拡散も観察される。このため、Fig. 3に見られた双方の接合材側へβ相が形成したものと考えられる。また、チタ

ン合金との接合でも同様にTaのチタン側への一方的な拡散が観察された。一般に、このような一方的な拡散が観察される場合、カーケンドール効果によって接合部にはボイドが生じることが知られているが、図に見られるようにボイドの形成はマクロ的に殆ど観察されなかった。このように、接合部にボイドが殆ど観察されない原因について検討するためにチタン/タンタル/チタン拡散対による拡散実験を1200°Cで行い各相の成長傾向を測定した。その結果をFig. 6に示す。ここで、幅AはEPMA分析結果における純Taの幅を示す。幅Bはβ相とα+β相の境界間の距離、そして、幅Cはα+β相と純Tiの境界間の距離を示す。このために、B-Aの距離の1/2がβ相の形成幅であり、C-Bの距離の1/2がα+β相の形成幅を現す。図に見られるようにβ相はタンタル側及びチタン側へと成長していることからTaとTiの相互拡散により生じることが明らかになった。また、β相とα+β相の形成速度を比較するとβ相の成長に比較してα+β相の成長速度の方が著しく大きいことから、タンタル側よりチタン側へのTaの拡散が多いことが分かる。モリブデンとの接合⁹⁾と比較を行ったところ、旧接合界面からタンタル側及びチタン側へと成長するβ相の成長速度は、タンタル/チタン系ではいずれの側への成長もほぼ等しい。これに対して、モリブデンとの接合では、チタン側

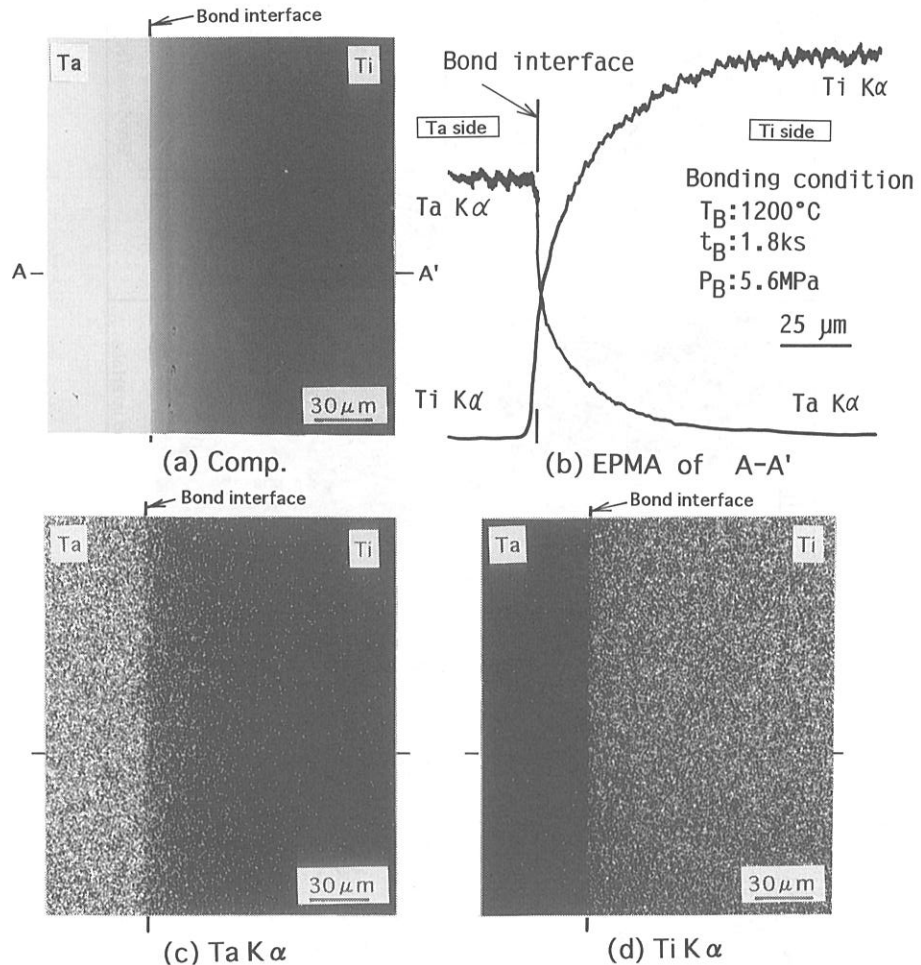


Fig. 5 Secondary electron image, electron-probe-microanalysis and characteristic X-images of Ta and Ti in bond zone of Ta to Ti (Bonding condition; T_B : 1200°C, t_B : 1.8ks, P_B : 5.6MPa)

への成長の方が大であった。また、 $\alpha + \beta$ 相及びチタン側への β 相の成長速度を比較すると、タンタルとの接合では約60%と小さいことが明らかになった。ここで、モリブデン/チタン系のポイドの形成は、 β 相側からチタン側へのMoの拡散量が著しく多いために生じたものである。このために、本接合体においてポイドの形成が少ないのは、チタン側へのTaの拡散量がモリブデンとの接合体に比較して少ないためと推察される。

以上のように、市販のタンタル或いはモリブデンとチタンとの接合では、 β 相及び $\alpha + \beta$ 相の成長速度が異なることが明らかになった。ここで、チタン中におけるTa及びMoの拡散係数は既に明らかにされていることから、

β Ti中におけるTa及びMoの拡散係数¹⁰⁾を比較した。その結果、1200°Cではそれぞれ $3.25 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 及び $2.42 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ と差が小さいにも関わらず、本実験ではTa/Tiの接合の方がTi中の拡散係数は小さい。本実験で用いたチタンはモリブデンの接合と全く同じ材料を用いている。このように拡散係数が異なる原因としては、タンタル/チタン及びモリブデン/チタンの接合界面における拡散過程で形成される β 相の影響と推察される¹¹⁾。すなわち、上記の拡散係数は、チタン中におけるTa及びMoの拡散である。それに対して、本接合体では二つの金属の突き合わせによりその界面に新たな中間層が形成され、中間層からチタン側への拡散であることを既に述べ

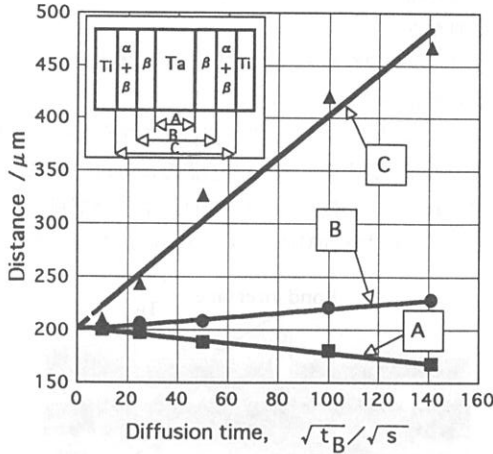


Fig. 6 Relation between square root of bonding time and width of diffusion layers of the joints of Ta to Ti

ている。このことから、中間層の形成とチタン側への拡散が同時に生じていることが、タンタル及びモリブデンとチタンとの接合対においてTa及びMoの拡散挙動が異なる原因と考えられる。

次に、Fig. 7はタンタルとTi-6Al-4Vとの接合部のEPMA分析結果を示す。図に見られるようにチタンの接合同様にTaのチタン合金側への一方的な拡散が見られ、その結果、Al及びVが見かけ上少なくなっているのが観察される。

以上のように、タンタルとTi-6Al-4Vとの接合では、チタンとの接合同様にTi-6Al-4V側へのTaの一方的な拡散が生じることが明らかになったが、その拡散速度に及ぼすAl及びVの影響は明らかでない。

そこで、EPMAによる線分析の結果より求めたチタン側へのTaの拡散域の幅と接合温度の関係を整理した。その結果をFig. 8に示す。図に見られるようにTaの拡散は接合温度の上昇と共に直線的に増加するがTaの拡散はチタン及びTi-6Al-4V双方の接合同もほぼ等しく、Al及びVの影響は認められなかった。

3. 2 接合部の特性評価

Fig. 9は、タンタルとチタン及びTi-6Al-4Vとの接合部の硬さ分布を示す。接合は1200°C×1.8ks×5.6MPaで行った。いずれの接合同も、接合界面を介して接合材の母材硬さへと変化し、Taの拡散が認められたチタン側においても、接合部近傍の硬さはチタンの母材と等しいことが明らかになった。

Fig. 10はタンタル/チタン接合材の接合部強さと接

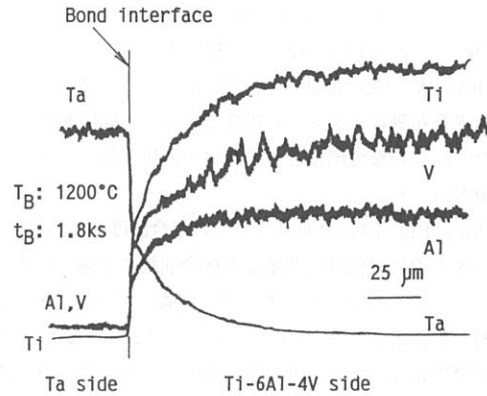


Fig. 7 Result of EPMA analysis in bond zone of Ta to Ti-6Al-4V (Bonding condition; T_B : 1200°C, t_B : 1.8ks, P_B : 5.6MPa)

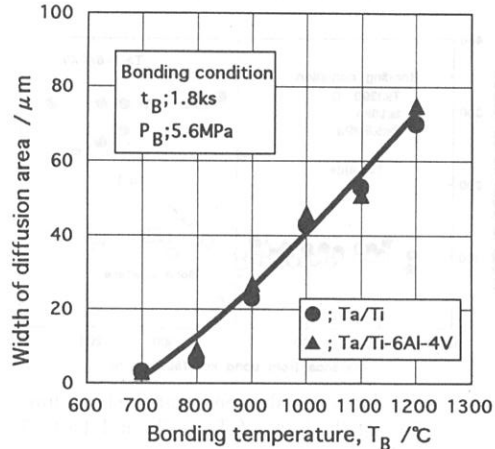


Fig. 8 Relation between bonding temperature and width of diffusion area of Ta of the joint of Ta to Ti and Ta to Ti-6Al-4V

合温度の関係を示す。接合温度が650°C以下では引張試験片の加工中に接合部より破断し、引張試験は出来なかった。接合温度が700°C以上で接合部強さの測定が可能になり、接合部強さは接合温度の上昇と共に増加した。そして、接合温度が850°C以上ではタンタル母材の引張強さに匹敵する値が得られるようになり、接合温度が900°C以上になるとすべての接合材がタンタルの母材中から引張破断を生じた。Fig. 11はタンタルとチタンの接合を接合温度800°C及び1200°Cにおいて接合時間及び接合圧力をそれぞれ1.8ks×5.6MPaの条件で行った接合材の引張破断試験後の外観写真を示す。800°Cで接合を行った部材もタンタル側の絞りも観察される。また、前述したように900°C以上の接合温度で接合を行った部材

はすべてタンタルの母材中から破断した。

Fig. 12 は800°C及び900°Cで接合を行ったタンタル/Ti-6Al-4Vの接合部強さを示す。接合部のマイクロ組織及び元素分布等はチタンとの接合とほぼ同じ傾向が観察されたが、その接合部強さもチタンとの接合材とほぼ同等の値が得られた。

次に、Fig. 10に見られたように接合温度が低い場合、タンタルの母材強度に匹敵する接合部強さが得られない原因について検討を行った。接合温度が850°C以下の接合材の引張破面をSEM観察したところ、その破面上には研磨傷に相当する凹凸が多く観察された。このために、接合温度が低い場合、タンタルの母材強度に匹敵する継手強度が得られないが、これは、接合界面の密着性が不十分なために接合部に残存する未接合部が亀裂の発生及

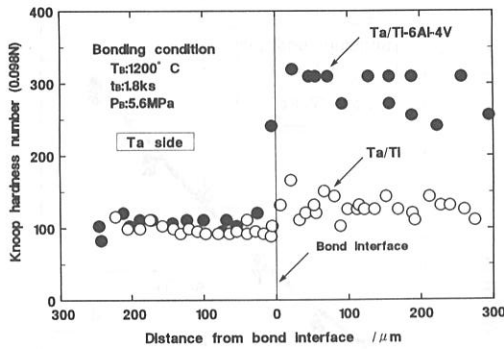


Fig. 9 Hardness distributions near the bond interface of the joint of Ta to Ti and Ta to Ti-6Al-4V

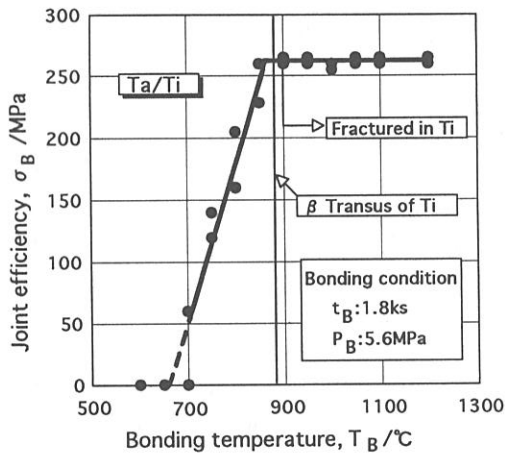


Fig. 10 Relation between joint strength and bonding temperature of the joint of Ta to Ti (Bonding condition; t_B : 1.8ks, P_B : 5.6MPa)

び伝播経路となるために高い接合部強さが得られないものと推察される。

そこで、未接合部の消失に最も大きく寄与する接合圧力の影響について検討した。

Fig. 13はタンタル/チタン接合材の接合部強さに及ぼす接合圧力の影響を示す。接合温度は800°Cである。図に見られるように接合圧力の増加と共に接合部強さは上昇し、接合圧力が20MPaでタンタル中から母材破断し

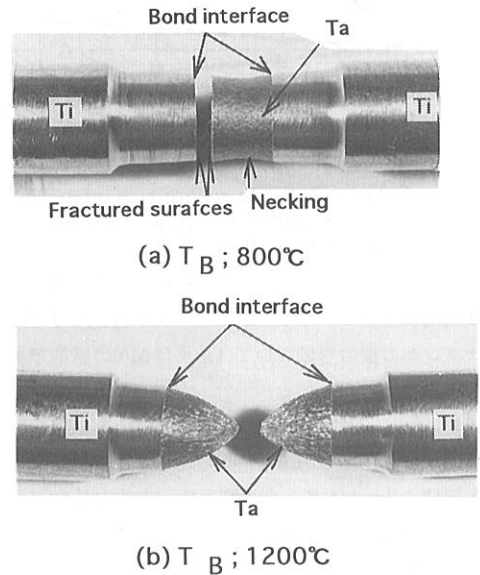


Fig. 11 Schematic views of after tensile test of the joints of Ta to Ti (a) T_B : 800°C, and (b) T_B : 1200°C

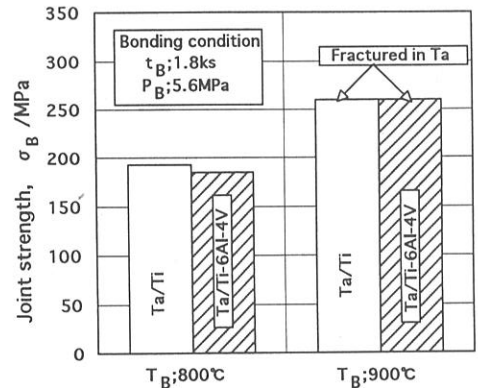


Fig. 12 Joint strength of joints of Ta to Ti and Ta to Ti-6Al-4V (Bonding condition; T_B : 800 and 900°C, t_B : 1.8ks, P_B : 5.6MPa)

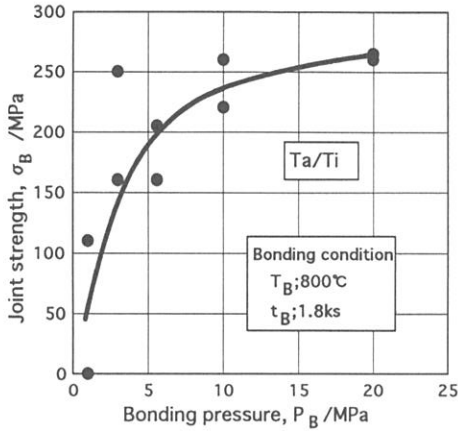


Fig. 13 Effect of bonding pressure on the joint strength of the joint of Ta to Ti (Bonding condition; T_B : 800°C, t_B : 1.8ks,)

た。

4. まとめ

高融点金属と異種金属の接合により、高融点金属と異種金属の特性を備えた機能性材料の開発を目的に、タンタルとチタン及びTi-6Al-4Vとの接合性について検討を行った。得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) タンタルとチタン及びTi-6Al-4Vとの接合部には、接合温度が800°C以上で β 相が形成される。 β 相は接合温度の上昇と共に成長する。
- 2) タンタルとチタンの接合では、接合時間及び接合圧力をそれぞれ1.8ks及び5.6MPa一定とした場合、接合温度が700°C以上で接合が可能になり、接合温度の上昇と共に接合部強さは直線的に増加する。接合温度を900°C以上とするとタンタル中から母材破断した。
- 3) タンタルとTi-6Al-4Vとの接合を900°C×1.8ks×

5.6MPaの条件で行ったところ、タンタル中から母材破断した。

参考文献

- 1) 日本金属学会編, “金属便覧, 改訂4版”, 丸善(株), 1982年, 960-965
- 2) 田中, 極限に挑む金属材料, (株)工業調査会, 97-112
- 3) T. Devers and M. Hourcade, “30 Seconds Solid State Bonding of Metals”, Diffusion bonding 2, Elsevier Applied Science, 171-182
- 4) S. Pineau, M. Veyrac, M. Hourcade and B. Hocheid, “Étude et Réalisation de Jonction Titane-Tantal Soudées par Diffusion à Haute Température (855-920°C)”, J. of Less Common Metals, 109(1985), 169-196
- 5) 永井, 武田, 田中, 小川, 中筋, 梶村, 池永, “熱間圧延法による再処理用異材継手の開発”, 特殊材料溶接研究委員会資料, 1993年, SW-7-93
- 6) 小溝, 小川, 三浦, “Zr/ステンレス鋼の接合継手の界面特性の検討”, 溶接学会全国大会講演概要集, 第46集, ('90-4), 206-207
- 7) T. B. Massalski, etc., BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, Vol. 1 and Vol. 2, ASM, 1986
- 8) 益本, 浅田, “モリブデンと異種金属の拡散接合”, 久留米工業大学研究報告, Vol. 15. (1991), 1-9
- 9) 益本, 西尾, 浅田, 迎, 加藤, 畠中, “モリブデンとチタンの拡散接合”, 溶接学会論文集, Vol. 10, (1992), No. 3, 359-366
- 10) 日本金属学会編, “金属データブック, 改訂2版”, 丸善(株), 1984, 24-29
- 11) 例えば, 笛木, 北澤共訳, “固体内の拡散”, コロナ社, 1976, 148