

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560878

研究課題名(和文)水素拡散誘起変態を利用したチタン・ジルコニウムの低温精密接合法の開発

研究課題名(英文)Development of Low Temperature Bonding Technique of Titanium and Zirconium using Hydrogen Diffusion-Induced Phase Transformation

研究代表者

才田 一幸(Saida, Kazuyoshi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30178470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、チタンおよびジルコニウムを低温精密接合することを目的とし、水素による変態温度降下を利用して接合部を局部的に低温変態させることにより無変形接合を達成する全く新たな接合法(水素拡散誘起変態を利用した低温精密接合法)を提案・開発した。水素チャージを施した表面には、微細な水素化物の形成が認められ、チャージ時間の増加とともに生成量は増加し、接合面近傍の変態温度が低くなった。水素誘起変態を利用した接合継手では、無処理拡散接合(水素無添加)に比べ接合性が大幅に改善された。以上のことから、水素誘起変態を利用したチタンおよびジルコニウムの低温拡散接合が実現できた。

研究成果の概要(英文)：A new bonding technique of titanium and zirconium conducted at low temperatures was developed utilizing the hydrogen-induced transformation. Titanium and zirconium hydrides were formed at faying surfaces after hydrogen charge treatment. The  $\alpha$ -transus temperature at faying surfaces of titanium and zirconium was reduced to approx. 450-550C with hydrogen-charging. Grain growth across the prior bond interface was observed in the joints bonded at 750-800C after hydrogen-charging for 300-500ks. Tensile strength of titanium joints bonded at 800C attained approx. 70% of the base metal strength (approx. 1.6 times as high as non-charged joints), and corrosion resistance of the joints was comparable to that of the base metal. Furthermore, tensile strength of zirconium joints bonded at 800C was approx. 1.7 times as high as non-charged joints. It follows that the solid-state bondability of titanium and zirconium at low temperatures was improved compared to the conventional diffusion bonding.

研究分野：溶接・接合工学

キーワード：低温拡散接合 水素誘起拡散変態 チタン ジルコニウム 水素化物 接合部組織 接合強さ 耐食性

1. 研究開始当初の背景

第IV族元素であるチタンおよびジルコニウムは、比強度が高く、耐食性や生体適合性が良好なことから、様々な分野で使用されている。特に、これらの金属の微小デバイスへの適用が積極的になされれば、MEMS (Micro Electro Mechanism System) 産業の裾野を広げることが期待される。MEMS 製品の製造過程では、チタン・ジルコニウムの高性能・高信頼な溶接・接合技術の確立が必要不可欠である。これまで、比較的大きな形状のチタン・ジルコニウム製品の接合には、アーク溶接や拡散接合などが適用されているが、微小精密部品や複雑形状の部品には、主として拡散接合が適用される。一方、チタンやジルコニウムは、それぞれ 882°C および 865°C で hcp 構造( $\alpha$ )から bcc 構造( $\beta$ )に変態し、 $\beta$  変態点温度以上の温度で接合や加工を行うと、塑性変形が過大となり微小精密部品の機能に重大な支障をきたすことが危惧される。このため、接合部をほとんど変形させることなく、低温で高性能・高信頼接合できる新たな接合方法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、チタンおよびジルコニウムを低温精密接合することを目的とし、水素による  $\beta$  変態温度降下を利用して接合部を局部的に低温  $\beta$  変態させることにより無変形接合を達成する全く新たな接合方法(水素拡散誘起変態を利用した低温精密接合法)を提案・開発する。

3. 研究の方法

本研究では、チタン・ジルコニウムに対する低温精密接合法として、水素拡散誘起変態を利用した新たな接合技術を開発することを目標とし、接合現象・機構の解明および継手特性の評価を行う。研究計画・方法の概要は以下の通りである。

- 1) 水素による低温変態挙動の検討 [水素チャージ試験、組織解析]
- 2) 接合過程における水素拡散誘起変態挙動の解明 [直接観察、熱分析、理論的解析]
- 3) 接合過程の母材変形挙動の検討 [接合試験、変形量測定]
- 4) 接合性の評価および接合部の組織解析 [組織観察、元素分析、相同定]
- 5) 新開発接合法による接合継手特性の評価 [強度試験、耐食性試験]

4. 研究成果

(1) 水素拡散誘起変態を利用したチタンの低温精密接合法の基本コンセプト

本研究で提案するチタンおよびジルコニウムの低温精密接合法は  $\beta$  変態温度を降下させる効果のある水素を接合面に添加し、局部的に低温  $\beta$  変態を生じさせることにより無変形接合を達成する新たな接合方法である。本接合法のコンセプトは、次の通りである。

接合面を水素チャージしたのち、突き合せて加圧・加熱すると、水素拡散誘起変態により接合面近傍が局部的に低温で  $\beta$  変態する。このため、接合界面で容易に密着化、相互拡散が進行し、接合体全体を高温で処理することなく、無変形で拡散接合が達成される。

(2) 水素チャージしたチタンの組織および変態挙動

本研究では工業用純チタン (CP-Ti) を用いている。水素チャージは 5% $H_2SO_4$  水溶液中で白金を陽極とし、電流密度 2000A/m<sup>2</sup> で 3.6~500ks の陰極チャージにより行った。水素チャージしたチタンの組織を図1に示す。チタン表面には微細な針状析出物の形成が認められる。水素チャージしたチタン表面に対する X 線回折結果を図2に示す。水素チャージ時間 15ks でチタン水素化物  $\delta$ -TiH のピークが認められ、水素チャージ時間の増加とともに生成量は増加することがわかる。水素チャージによる接合面近傍の  $\beta$  変態温度を示差熱分析により測定した結果を図3に示す。無処理チタンの  $\beta$  変態温度は 882°C であるが、水素チャージ時間が増加するに伴い  $\beta$  変態温度が低くなり、水素チャージ時間 500ks にて  $\beta$  変態開始温度は約 460°C まで低下することが明らかとなった。また、水素チャージ時

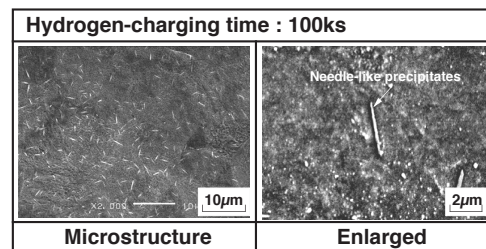


図1 水素チャージしたチタンの表面組織

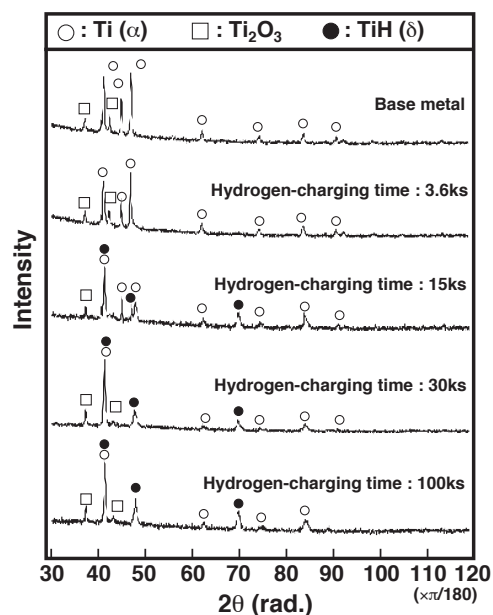


図2 水素チャージしたチタンの X 線回折

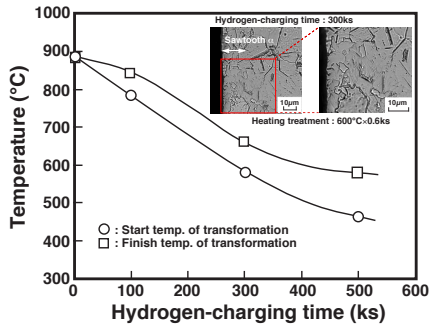


図3 水素チャージに伴うβ変態温度の変化

間 300ks の試料を 600°C×0.6ks の条件で熱処理すると、図中にあわせて示すように水素チャージ面付近においてβ変態したときの特徴である鋸歯状α組織が観察され、水素チャージにより低温でβ変態したことが確認される。

(3) 水素拡散誘起変態を利用したチタンの低温拡散接合

#### ①接合継手の変形

水素チャージしたチタンを固相拡散接合した。接合は真空中で接合温度 600~800°C、保持時間 0.6~1.8ks、接合加圧力 5~10MPa の条件で実施した。接合前後の試験片厚さを測定し、接合継手の変形率を評価した。図4は水素チャージ時間および接合条件を変化させたときの変形率の測定結果をまとめたものである。接合温度 600~700°C での変形率は 1%を下回るが、接合温度 750~800°C では変形率がやや増加し、約 1.5~2%程度である。しかしながら、いずれの接合条件においても、本研究の目標値である変形率 2%を下回っており、無変形接合が達成できたものと判断される。

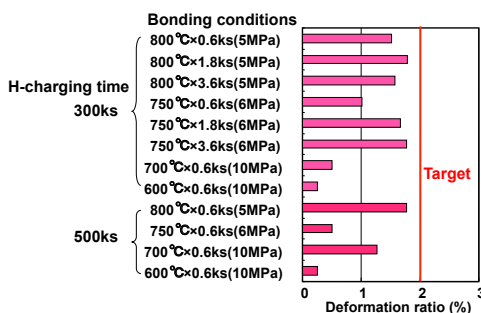


図4 接合継手の変形率

#### ②接合部の組織

水素チャージしたチタンを固相拡散接合したときの接合部のマイクロ組織を図5に示す。水素チャージ時間 300~500ks では、接合温度 750~800°C において、接合界面にはボイドや未接合部は確認されない。また、接合条件 800°C×0.6~1.8ks では、接合界面を横切る結晶粒の成長が認められる。また、接合界面近傍では、鋸歯状α組織が観察されるこ

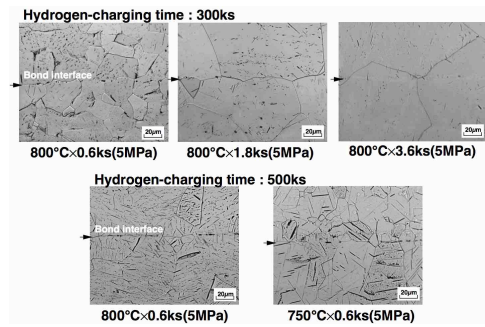


図5 チタン接合部のマイクロ組織

とから、接合過程で接合界面近傍のみがβ変態したことが推察できる。以上のことから、拡散接合過程において、水素拡散誘起変態により接合部は局所的にβ化したものと推察される。

#### ③接合継手特性

水素拡散誘起変態を利用した接合継手の引張強さ(引張速度 0.017mm/s)を図6に示す。接合温度 800°C では母材の約 70%の接合強さが得られ、750°C においても母材の 50%以上の強さを示し、無処理拡散接合(水素無添加)に比べ、接合強さがかなり向上する(約 1.6 倍)ことがわかる。特に、無処理拡散接合では、低温接合条件(600~750°C)における接合強さは非常に低いが、水素拡散誘起変態を利用した接合では、接合性が大幅に改善できることが明らかとなった。また、破断形態の調査を行ったところ、無処理拡散接合の場合は大部分の領域において脆性的な割れ破面様相が確認されたが、水素拡散誘起変態を利用した拡散接合の場合は、いずれの試験片も界面破断であるが、塑性変形を伴う延性的破壊であることが確認できた。

一方、水素拡散誘起変態を利用した接合継手の耐食性を評価するため、過塩素酸無水酢酸で定電位腐食したのち、接合界面に形成された腐食溝の長さおよび深さを計測した。接合界面長さに対する腐食溝長さならびに腐食溝深さの平均値、最小値および最大値を図7に示す。接合温度 750°C 以上では腐食溝は

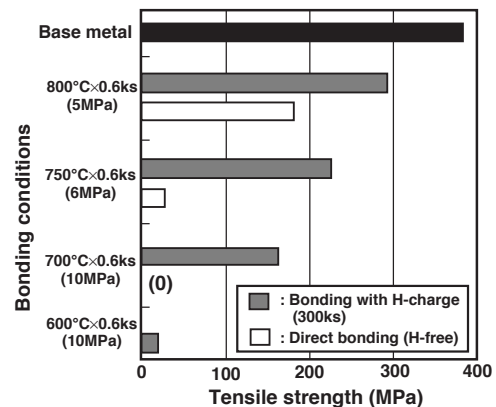


図6 チタン接合継手の引張強さ

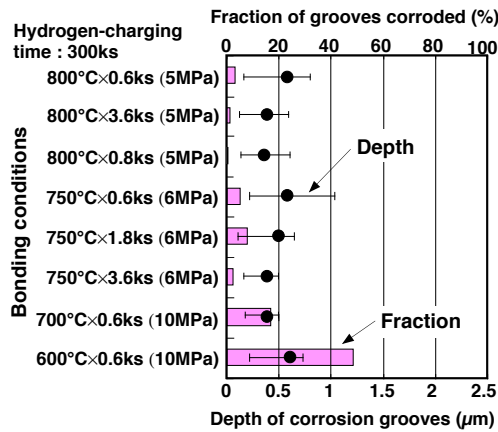


図7 チタン接合継手の耐食性

ほとんど形成されず、エッジピットのような穴がわずかに存在するだけであった。また、腐食溝率はきわめて低く、腐食深さは多少のばらつきはあるものの、その平均値は接合時間とともに減少することが明らかとなった。これらのことから、接合継手の耐食性は概ね良好であるといえる。

#### (4) 水素拡散誘起変態を利用したジルコニウムの低温拡散接合

水素チャージを施したジルコニウム表面には、微細な針状析出物の形成が認められ、X線回折結果によると、水素チャージ時間43.2ksでZrHのピークが認められた。また、チャージ時間の増加とともにZrH生成量は増加した。水素チャージによる接合面近傍のβ変態温度を示差熱分析により測定した結果、水素チャージ時間が増加するに伴いβ変態温度が低くなり、水素チャージ時間300ksにてβ変態開始温度は約600℃まで低下することが明らかとなった。水素チャージした試験片に対して接合温度800℃にて固相拡散接合を行ったところ、水素チャージ時間300~700ksでは接合界面を横切る結晶粒の成長が認められた。図8に水素誘起変態を利用した接合継手の引張強さを示す。水素チャージ時間300~500ksでは、接合温度800℃にて200MPa以上の接合強さが得られ、無処理拡散接合(水素無添加)に比べ接合性がかなり改善さ

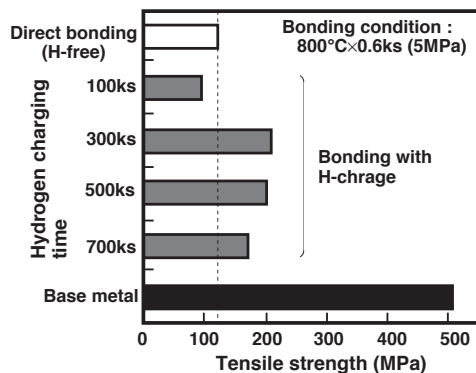


図8 ジルコニウム接合継手の耐食性

れる(接合強さが約1.7倍に向上する)ことがわかる。また、いずれの試験片も界面破壊であるが、浅いディンプル状を呈する延性的破壊であることを確認した。

#### (5) まとめ

本研究では、水素拡散誘起β変態を利用したチタンおよびジルコニウムの低温精密接合法を開発することを目的として、接合面に水素チャージを施した試験片を低温拡散接合し、接合部の組織と特性を明らかにした。その結果、水素拡散誘起変態を利用した拡散接合継手では、低温の接合条件でも接合界面を横切る結晶粒の成長が認められた。接合温度800℃で母材強さの約7割の引張強さを示し、耐食性も良好であった。また、接合後熱処理を施すことにより、接合部の残留水素を均一化(拡散・散逸)させることができた。以上の結果から、本研究で提案した水素拡散誘起変態を利用した新接合法は、継手全体の変形を抑制しながら高精度で良好な接合継手を得られるため、MEMS部品の接合法として大いに有効であると判断される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

才田一幸、西本和俊：“水素拡散誘起変態を利用したチタンの低温精密接合”、チタン、第63巻(2015)、掲載予定

[学会発表] (計1件)

Kazuyoshi SAIDA and Kazutoshi NISHIMOTO：“Distortion-Free Diffusion Bonding of Titanium and Zirconium using Hydrogen Diffusion-Induced Phase Transformation”、IIW Doc. XVIIIB-0016-14, 13-18th July (2014), Seoul (Korea).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等：

<http://www.mapse.eng.osaka-u.ac.jp/w3/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

才田 一幸 (SAIDA KAZUYOSHI)

大阪大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：30178470

##### (2) 研究分担者

森 裕章 (MORI HIROAKI)

大阪大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 10294026  
萩原 寛之 (OGIWARA HIROYUKI)  
大阪大学大学院工学研究科・助教  
研究者番号： 80455279

(3) 連携研究者  
なし