技術資料

Technical Paper

チタンのろう付とその応用（チタン製熱交換器の製作）

松 康太郎*

Brazing of Titanium and Production of All Titanium Heat Exchanger

Kotaro Matsu

Synopsis

Titanium and titanium alloys have been successfully used for many applications. On the other hand, joining is understood to be one of the most important processes involved in making products. Many joining processes have been established and employed in industrial fields. Of these processes, brazing in particular is useful for the joining complex or precision parts. In order to do brazing work, it requires not only to have knowledge of brazing technology, but also to be familiar with all properties of brazed materials itself. In this paper, it is explained about titanium and how to braze titanium.

Brazing titanium has been thought unreliable because there were no sufficient brazing filler metals that can successfully resist chloride attack. Prof. T. Onzawa developed titanium based brazing filler metals with low melting point in his prior study and these filler metals showed excellent in joint strength and corrosion resistance. We carefully investigated those filler metals and chose appropriate one for brazing heat exchanger. Then all titanium heat exchanger was made by brazing as one of the examples of titanium brazing work.

1. はじめに

金属材料を製品として利用するためには加工技術が必要不可欠であり、それが困難な材料では使用分野が制限されてしまう。数ある加工技術の中でも接合は重要な位置を占めており、あるものを形にするには必ずといっていいほど接合部分がある。それには同じ材料同士の組合せの場合もあれば、異なった材料同士の組合せの場合もあり、その接合方法も様々である。金属の接合方法で最も代表的なものとして溶接をあげることが出来る。その溶接方法の一種であるろう付は優れた特長を持っているため、多くの製品の接合に用いられている。

一方で近年、航空宇宙機器、化学工業、自動車、電子部品から一般消費財にいたるまで小型化、軽量化、高品質化が進み、それに伴いチタンやその合金、セラミックスなどの利用が急速に増加している。中でもチタンは地殻中に豊富にあり、構造用金属としてはアルミニウム、鉄、マグネシウムについて4番目に多い金属である¹⁾。そしてチタン

は耐食性、耐熱性に優れ、また比強度が大きいなどの特性を有するため、銅、アルミニウムに続く金属材料として重要な位置を占めてきている。

日本はチタンの生産量、使用量ともに世界的に有数の国家であり、世界中で使用されるチタンは大きく分けて日本とアメリカ、ヨーロッパで3分されるほどである。しかしながら、チタンの接合方法として溶接は工業的に数多く適用されているが、ろう付は一部めがね産業などで適用されている他はあまり利用されていないのが現状である。それはチタンの最も優れた特長である耐食性に対応できるろう材が無かった事とろう付方法が工業的に確立されていなかったことがあげられる。

弊社では長年培ってきたろう付技術の中からチタンのろう付技術を応用し、オールチタン製のプレート型熱交換器（ろう付タイプでは世界初）を開発した。そこで本稿ではチタンのろう付とそれにより製作したチタン製熱交換器について紹介する。

22003 年 6 月 30 日受付

* 東京ブレイズ㈱技術部（Engineering Department, Tokyo Braze Co., Ltd.）

2. チタンのろう付

チタンは非常に優れた性質を持った金属であるが、その特性が逆にろう付にとって障害となり、作業が制限されていることも事実である。そのため、チタンをろう付する際にはチタンの性質を的確に把握し、それに最適なろう材とろう付方法を慎重に選択することが重要である。

2.1 チタンの性質と特徴

純チタンの比重は4.5で、鉄の7.9とアルミの2.7の中間にあり、それは銅やニッケルの約2分の1、鋼の約6割という軽さである。また、純チタンの融点は1,668℃で鉄のそれより高い。

純チタンの強度はあまり高くはないが、重量当たりの比強度はステンレス鋼や普通鋼を上回り、アルミニウムの約3倍である。チタン合金では特殊鋼と同等の強さを持ち、500℃前後の高温でもその性質はほとんど変化しない。

純チタンは882℃までは相の稠密六方構造であり、この温度以上では相の体心立方構造に同素変態をする。この変態温度はトランザスと呼ばれるが、チタン中の不純物の量や性質を改善するための合金元素によって影響を受ける。このようにチタンにその他の元素を添加することによってチタン合金になり、その元素の種類によってα型、α+β型、β型の合金になる。

チタンは酸素(O)と強い化学親和性を持ち、安定で強固な酸化被膜を清浄な表面に急速に形成する。これは不動態となり、塩や酸化溶液に対して高い耐食性と無機酸への抵抗を示す。酸素との親和性は温度と共に強くなり、酸化被膜は高温でその厚さを増す。650℃以上ではこの酸化抵抗は急に減少するので、汚染と酸素や窒素による脆化を避けるために大気から遮断しなければならない。

2.2 チタンのろう付で注意する点

(1) ろう材の選定：チタンは耐食性の良い材料であるが、それに対応できるろう材はチタン系の数種類に限られる。その他のろう材の場合は、耐食性を重視しない目的の接合に限る。

(2) ろう付温度：純チタンおよびα型チタン合金は熱処理なしで使用されるため、基本的にはろう付熱サイクルが母材の物性に影響しない。しかし、強度の冷間加工を受けていたり長時間の加熱を行うと、結晶粒の粗大化を受け母材強度が低下する。純チタンはその変態温度(882℃)以上で長時間の加熱を行うと、脆化や結晶粒の粗大化等の影響がでる場合がある。

型チタン合金は熱処理によって高い強度を得ているので、ろう付温度に注意する必要がある。つまり、溶体化

処理温度以上でろう付を行うと強度は当然低下する。

+ 型チタン合金は熱処理合金なので、ろう付温度が高すぎたり冷却速度が不適切であると脆化したり、結晶粒が粗大化し母材強度が低下する。従って、母材の微細組織を保持するためにトランザス以下の温度でろう付をすることが必要であり、ろう材の融点が問題になる。+ 型チタン合金の代表であるTi-6Al-4V合金のトランザス温度は955～995℃である。

(3) ろう付雰囲気：チタンは極めて活性で、高温において多くのガス(C,N,O,H)との親和力が強く、これらのガスを吸収すると硬さが増し靱性が低下する。従って大気中のガスろう付には向いていない。またろう付雰囲気にも制限があり、一般的にはアルゴンまたは真空雰囲気中でろう付が行われる。

(4) 化合物の生成：チタンは多くの金属元素と容易に金属間化合物を生成し、そのほとんどは硬くて脆い。この硬くて脆い金属間化合物が成長した場合、接合体の強度は著しく低下する。従ってチタンをろう付する際には、ろう付界面(ろう材と母材の接触面)での合金層(主に金属間化合物)の生成を極力抑える必要がある。

2.3 ろう材の種類とその性質

ろう材の選定には、接合される母材やろう付温度、使用環境などを考慮に入れることが大切である。チタン用のろう材として、多くの種類のものが研究開発されているが、これを大別すると銀系ろう、アルミ系ろう、チタン系ろうに分けることが出来る。以下にこれらのろう材について述べる。

(1) 銀系ろう：純銀をろう材としてチタンのろう付をした場合、その接合界面は金属間化合物のTiAgが生成されるが、この相は靱性があるのでろう付部はほとんど脆化しない。従って、純銀はチタン用のろう材として適しているが、純銀そのものの強度が低い為接合強度が低く、また、融点が960℃とかなり高いという欠点がある。そこで純銀に他の金属を添加して、接合強度の増加やろう材の融点低下等の改善を図ったろう材を使用するのが普通である。

(2) アルミ系ろう：純アルミやアルミ合金をそのままろう材として使用するが、アルミ母材にその10%程度の厚みをもつAl-Si系ろうをクラッドしたブレージングシートも使用され、後者のほうが高い接合強度を示す。

(3) チタン系ろう：チタン系のろう材は接合強度が他のろう材に比較して高く耐食性にも優れている。しかしこのろう材は加工性が悪く、箔にすることが難しいので、Ti, Ni, Cuなどの箔をろう組成にあわせて厚みを変えて積層させたクラッドろうとして使用されている。それ以外で最近で

は、粉末ろうをバインダーと混合させペースト状にして使用している。これらのろう材の一例を表1に示す。

2.4 チタンのろう付方法

チタンのろう付方法として、以下の方法が実際に行われている。

- (1) ガスろう付法：一般にはニッケルメッキ処理をして銀ろう付をしている。この場合はフラックスを使用する。
- (2) 高周波ろう付法：アルゴン又は真空雰囲気中で行う。また、ガスろう付と同様のろう付（ニッケルメッキ処理を行い、フラックスを使用）も可能である。チタンは高周波の乗りがいいので、高周波を加熱源とすることは有効である。
- (3) 雰囲気ろう付法：アルゴンガス雰囲気用の連続炉が製品化され、実用されている。特に時計や装飾品などのろう付に実用されている。
- (4) 真空ろう付法：最も一般的な方法で、 10^{-2} Pa以下の真空中またはアルゴンのキャリアガス中で実用運転されている。大型の機械部品、熱交換器などに適している。
- (5) 抵抗ろう付法：眼鏡フレームや小型部品にアルゴン

シールをして実用化している。ただし温度制御に問題が残っている。

3. チタンのろう付応用例 （チタン製熱交換器の製作）

3.1 熱交換器の種類

熱交換器には様々な種類のものがあり、世の中のいたるところで使用されている。熱交換器の形式を分類すると表2に示すようなタイプがある²⁾。

その他に以下のような種類の熱交換器もある。

- (1) 二重管熱交換器
- (2) 管熱交換器
- (3) コンパクト型熱交換器
- (4) 蓄熱式熱交換器
- (5) 全熱交換器

以上のように様々な種類の熱交換器が世の中に存在し、それらは用途や要求特性を満たす為に様々な材質で作られている。もちろんその中にはチタン製の熱交換器もある。

表1 主なチタン用ろうの種類とその組成

分類	種類*	規格	組成 (wt%)	熔融温度 (°C)	備考
Ag 系	TB-608	BVAg-8	Ag-28Cu	780	キャリアガス使用
	TB-608A	BAg-8a	Ag-28Cu-0.2Li	770-775	
	TB-608B	BVAg-8b	Ag-28Cu-0.5Ni	780-795	
	TB-608T		Ag-28Cu-2Ti	780-800	
	TB-629	BVAg-29	Ag-24Cu-14In	620-710	母材にメッキ処理
	TB-601	BAg-1	Ag-15Cu-16Zn-24Cd	605-620	
	TB-607	BAg-7	Ag-22Cu-17Zn-5Sn	620-650	
Al 系	TB-504	BA4047	Al Al-12Si	660 580	
	TB-1510 TB-2020 TB-2500 TB-5000		Ti-37.5Zr-15Cu-10Ni Ti-20Zr-20Cu-20Ni Ti-37.5Zr-25Cu Ti-25Zr-50Cu Ti-15Cu-15Ni	842 820-880 825 810-860 910-960	クラッドろう (Ticuni)

*種類は株式会社東京ブレイズの製品番号

表2 主な熱交換器の種類とその用途例

熱交換器形式	流体 A	流体 B	用途例
シェル・アンド・チューブ	空気	燃焼ガス	再生器、排熱回収
	水	冷媒	冷凍機、バイナリ サイクル
	相変化有機媒体	相変化有機媒体	化学プラント
	海水	蒸発する LNG	LNG 気化器
	蒸発する水	高温ヘリウム	高温ガス炉蒸気発生器
プレート型	空気	オイル	オイルクーラー
	水	水	水クーラー
コンパクト型	空気	空気	エアクーラー
フィン付管	有機液体	空気	化学プラントクーラー
フィン・アンド・チューブ	相変化する冷媒	空気	空調機
コルゲートフィン	水	空気	自動車用ラジエーター

チタンの特性を最大に生かせる用途としては、耐食性の要求される（特に海水を利用する）分野への応用が主である。しかしながらチタンの熱交換器はほとんどが溶接構造で出来ているので、シェル・アンド・チューブ型など限られた種類の熱交換器しか実際には生産されていないのが現状である。

プレート型熱交換器はコンパクトで熱交換性能にも優れるなどの理由から、幅広い分野で大量に使用されている。このタイプの熱交換器は大別するとガスケットタイプとろう付タイプがあり、チタン製ではガスケットタイプのプレート型熱交換器が生産・販売されている。しかし前述のように、ろう付タイプが存在しなかったのは、十分に耐食性のあるろう材が無かった為と、そのろう付方法が確立されていなかった為である。

プレート型熱交換器には、プレート自体にフィン形状を付けて張り合わせるプレートフィンタイプと、プレート間にインナーフィンを挟み込むインナーフィンタイプとがある。弊社の熱交換器には、接合面積が多く製品の強度を確保でき、また流水抵抗の少ないプレートフィンタイプを採用した。インナーフィンには特別形状のスタックド・Vフィンを採用し、熱交換率の向上を図った。図1に内部構造と流体通路の模式図を示す。

図1 インナーフィン（スタックド・Vフィン）タイプ熱交換器の構造

3.2 ろう材とろう付方法の選択

ろう付タイプのチタン製熱交換器には、もちろんろう材自体に耐食性が求められる。そこで表1の中からは自然とチタン系のろう材が選択されることになる。また、耐食性で特に問題になるのはろう材に含まれるCuの量であるので、チタン系ろうの中からTB-1510とTB-2020が候補になった。この2種類のろう材の比較試験結果を以下に示す。

3.2.1 耐食性試験

表3に浸漬による耐食性試験の結果を示す。この試験は試験片を腐食溶液に浸漬して経過時間後の腐食減量を測定することにより耐食性を評価したものである。比較のために母材となる純チタンと一般的な耐食材料であるSUS304も同時に試験を行っている。表は720時間後の試験結果を示したものである。は外観で全く腐食が確認されず腐食減量も全く無かった状態で、は外観で微量の腐食もしくは微量の腐食減量が確認された状態を示している。×は著しく腐食された状態である。

TB-1510はどの腐食液に対しても全く腐食されていないことが分かる。TB-2020は次亜塩素酸ナトリウムに対して微量腐食されている。母材となる純チタンは全く問題ないが、SUS304は塩酸と次亜塩素酸ナトリウムに著しく腐食され、アンモニアに対しても微量の腐食が確認されている。

表3 浸漬による耐食性試験結果

腐食薬品	TB-1510	TB-2020	純チタン	SUS304
塩酸 HCl=5%				×
次亜塩素酸ナトリウム NaClO（有効塩素量=2%）				×
海水（人工海水） NaCl=3.5%				
アンモニア水 NH ₃ =10%				

3.2.2 接合界面組織

図2と図3は代表的な接合部断面組織である。図は共にTB-1510を用いて純チタンをろう付した試験片の組織であるが、TB-2020の断面組織も基本的には同じである。図2と図3の違いはろう付時間で、時間が短い場合はろう材層が界面に残り、またEDXによる分析結果より、ろう材中にあったCuが濃化されていることが判る。これは、耐食性に対しても不利になる。一方、ろう付時間が長いとろう材の母材中への溶解や拡散が進み、液相拡散接合となりろう材層は消失する。

3.2.3 強度試験

図4にTB-1510とTB-2020の860℃、10minと60minでろう付した試験片のせん断試験による強度測定結果を示す。各ろう材ともに60minでは300MPa以上の強度を得られており良好なせん断強度を示している。破断形態はいずれも母材を引きずる形で起きていたので、母材強度と同等の強度が得られていると考えられる。これによりろう材層の消失させることにより高強度の接合体が得られることが分かる。

一方10minでは強度が著しく低下している。せん断試験後の断面組織を観察したところ破断位置は全てろう材層中で発生していたことから、短時間のろう付時間やクリアラ

図4 TB-1510とTB-2020の860℃、10minと60minでろう付した試験片のせん断試験結果

図2 TB-1510による代表的な接合部断面組織とEDXによる元素分析結果（860℃、10min）

Position	Chemical Composition (mass%)			
	Ti	Zr	Cu	Ni
1	100	0	0	0
2	85	7	5	3
3	78	13	6	3
4	68	21	8	3
5	35	33	22	10

図3 TB-1510による代表的な接合部断面組織とEDXによる元素分析結果（860℃、60min）

Position	Chemical Composition (mass%)			
	Ti	Zr	Cu	Ni
1	97	0	1	2
2	80	12	5	3
3	70	20	8	2
4	83	10	4	3
5	98	0	1	1

ンスの広い継手はろう材層を残す状態になるので、ろう付条件としては良くないと言える。

以上の耐食性試験、接合界面組織観察および強度試験の結果により、TB-1510は耐食性や接合強度ともに優れ、ろう材の融点も純チタンの変態温度より約40℃低いことから、ろう付タイプのチタン製熱交換器に最も適していると言える。

3.2.4 ろう付方法

チタン製熱交換器ろう付方法としては、真真空ろう付法が最も適している。実際のろう付には半連続式真空炉を用いて真空とArキャリアガスを併用した雰囲気中で行った。この真空炉は複数のチャンバーを持ち、間欠駆動によりワークの移動を行うので熱交換器の量産には最も適している。

3.3 チタン製熱交換器の性能

図5にチタンろう材を用いてろう付されたプレート型熱交換器の外観写真を示す。これらはTB-HE-Ti-5型とTB-HE-Ti-10型である。この他にプレートのサイズを大きくしたTB-HEL-Ti-10型とTB-HEL-Ti-20型が現在までに作製され、それらの仕様と性能を表4に示す。

この熱交換器を他の熱交換器と比較すると以下のようなになる。

図5 チタン製ろう付タイププレート型熱交換器の外観

(1) シェル・アンド・チューブ型の熱交換器との比較

- ・直径100mm x 長さ500mmのシェル・アンド・チューブ型熱交換器では、伝熱面積は約0.05m²で熱交換性能は3,000Kcal/hrになる
- ・外観上がほぼ同じプレート型熱交換器(TB-HE-Ti-5型)は、伝熱面積が約0.3m²でシェル・アンド・チューブ型熱交換器の6倍となり、性能も5～6倍となる
- ・プレート型熱交換器(TB-HE-Ti-5型)は、直径170mm x 長さ1,000mmのシェル・アンド・チューブ型熱交換器と該当する

(2) 自動車用ラジエーター熱交換器との比較

- ・乗用車用は1,500～2,000ccクラスで15,000～20,000Kcal/hr(TB-HE-Ti-5型と同等)
- ・トラック4トン車クラスで40,000Kcal/hr(TB-HE-Ti-10型と同等)
- ・トラック10トン車クラスで100,000Kcal/hr

3.4 プレート型チタン製熱交換器の用途

今後、ろう付タイプのプレート型チタン製熱交換器は、以下の用途が考えられる。

- (1) 化学プラント
- (2) 医療機器
- (3) 食品工業
- (4) 活魚輸送用いけすおよび活魚用水槽
- (5) 船舶・海洋機器
- (6) プールなど
- (7) その他

4. おわりに

弊社はこのたびチタンのろう付の一例として、プレート型熱交換器の製作を行い製品化に成功することができた。これは社内の技術向上努力はもちろんであるが、関係各者の甚大なる御協力を頂いたからに他ありません。特にろう材を開発された東京工業大学の恩澤忠男教授、各種試験および分析にご尽力を頂いた東海大学の有賀正教授、宮澤靖

表4 プレート型チタン製熱交換器の主仕様

品番	TB-HE-Ti-5	TB-HE-Ti-10	TB-HEL-Ti-10	TB-HEL-Ti-20
熱交換量 Kcal/hr	20,000	40,000	130,000	260,000
両流体入口温度差	50	50	50	50
形式	プレート型インナーフィン式(スタックド・Vフィン)			
回路(高温側/低温側)	5回路/6回路	10回路/11回路	10回路/11回路	20回路/21回路
放熱面積 m ²	0.260	0.521	1.667	3.334
流量 L/min	20	40	130	260
寸法(L x W x H)mm	311 x 90 x 67	311 x 90 x 105	580 x 150 x 105	580 x 150 x 182
本体重量 Kg	2.16	3.82	11.45	20.25

幸助教授には感謝の念が尽きません。この場をお借りして御礼申し上げます。昨今の厳しい状況の中弊社はさらに研究を進め、チタンのろう付による他のアプリケーションにも挑戦し、世界で勝負できる製品を生み出すことが今後の生き残りに最も必要であると考えます。

(文 献)

- 1) 正野ら: 溶接技術, 35(1987), 1, 136-141
- 2) 日本機会学会: 伝熱工学資料 機器編(2001) [丸善]