Ag-Al-Sn 合金による純チタンの低温ろう接

竹 下 晋 正* 高 田 壽*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 3 (1991), pp. 330-336

Low Temperature Brazing of Titanium with Silver-Aluminum-Tin Filler Alloys

Kunimasa Takeshita* and Hisashi Takada*

In this investigation, Ag-Al-Sn filler alloys are identified to allow the brazing of titanium at a temperature well below its α - β transformation temperature of 1155 K and to afford good strength of the brazed joint.

Sn addition to Ag-Al filler alloys has a significant effect on the drop of their liquidus temperatures and the improvement in wetting to the base metal of titanium.

The tensile strength of butt-joint specimens brazed with Ag-5, 10, 15 mass%Al filler alloys containing 2.5 or 5 mass%Sn are, however, 100 to 170 MPa lower than or equal to those brazed with Ag-5, 10, 15 mass%Al filler alloys.

In the case of the Ag-20 mass%Al filler alloy, Sn addition by 2.5 mass% to this filler alloy improves the tensile strength of the brazed butt-joint specimen, the value of which is 290 MPa. Furthermore, the Ag-20 mass%Al-2.5 mass%Sn filler alloy enables titanium to be brazed at 1000 K, which is 155 K lower than the α - β transformation temperature of titanium.

(Received October 13, 1990)

Keywords: brazing, titanium, silver-base filler alloy, silver-aluminum-tin alloy, joint strength, wetting behavior

I. 緒 言

チタンおよびチタン合金のろう接にはチタン系、ジルコニウム系、銀系、アルミニウム系合金がろう材として用いられる。チタン系、ジルコニウム系合金の場合は継手強度が高く、耐食性も優れたろう材であるが、ろう接温度が高く 1223 K 程度である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかしながらチタンおよびチタン合金を α - β 変態点(チタンの α - β 変態点は 1155 K)以上の高温で行うろう接では、母材の組織変化による特性の劣化や、変態時の約 5.5% の体積変化によって発生する応力による接合部での欠陥導入などの問題が生じる恐れがある。そのため銀系⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾あるいはアルミニウム系⁽⁶⁾合金をろう材として用いた、チタンおよびチタン合金の低温ろう接に向けた研究が最近行われてきている。アルミニウム系合金をろう材に用いた場合には、ろう接温度は 933~943 K と低温であるが、継手のせん断強度は 73~90 MPa と低い⁽⁶⁾。一方、銀系合金の例えば Ag-5 mass%Al-0.5 mass%Mn 合金をろう材に用いた場合には、継手のせん断強度は 142~176 MPa と高くなるが、ろう接温度も 1113~1173 K と高くなる⁽⁵⁾。

そこで本研究では、ろう接継手の強度を低下させること

なく、ろう接温度をチタンの α - β 変態点以下の温度とする目的で、Ag-Al 合金に第 3 元素として Sn を添加した Ag-Al-Sn 合金によるチタンの低温ろう接を試みる。

II. 実 験 方 法

母材は板厚 1.5 mm の第 1 種チタンで 0.2% 耐力は 350 MPa、引張強度は 420 MPa である。

ろう材作製のため純度 99.9% の銀、純度 99.99% のアルミニウムおよびすずを用いて 12 種類の母合金を大気中で溶製した。母合金中のアルミニウム濃度は 5, 10, 15, 20 mass% で、その各々に対してすずの濃度は 0, 2.5, 5 mass% である。

母合金の組成は発光分光分析、液相線および固相線温度は熱分析、晶出相の同定は $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線回折、硬さはビッカース硬度計(荷重 4.9 N、測定時間 15 s)で測定した。母合金はアルミナ板上で再溶解し、銅製ピストンで凝固することにより厚さ 0.1~0.2 mm の薄片とし、ろう接に使用した。

ろう材のチタンに対するぬれの良否は広がり指数で判定した。20 mm×20 mm のチタン板上に約 5 mm³ のろう材を置き、真空中で液相線温度以上の設定温度で 900 s 保持

* 福井大学工学部機械工学科(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui)

した後炉中冷却し，ろう材の広がった面積 A を測定した．ろう材は熔融時に球状の液滴になると仮定し，そのチタン板への投影面積を A_0 とするならば，広がり指数は A/A_0 で表わされる．

ろう接強度は突合せ継手の引張強度で評価した．試験片寸法は JIS 6 号試験片に準拠し，試験速度は 0.06 mm/s とした．Fig. 1 にろう接継手の寸法を示す．継手の角の部分は，継手を突き合わせた状態で間隙に厚さ 50 μm のチタン箔をはさみ，この部分を耐熱セメントで固定することにより母材間の間隙を 50 μm に設定するためのものである．角の部分はろう接後放電加工機で切断し，ろう接部の光学顕微鏡による組織観察（硝酸と弗酸の混合水溶液で 20 s 腐食），マイクロ・ビッカース硬度計による硬さ測定（荷重 98 mN，測定時間 15 s），X 線マイクロ・アナライザー（EPMA）による元素濃度線分析に用いた．さらにろう接部での微小焦点 X 線回折（ $\text{CuK}\alpha$ 線，焦点径 30 μm ）により，ろう材内部と接合界面部の結晶相の同定を行った．引張試験後，継手部破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し，同時にエネルギー分散 X 線分光器

Fig. 1 Shape and size of the brazed butt-joint specimen used for the tension test.

（EDX）で破断面の元素濃度分析を行った．くわえて継手部破断面での微小焦点 X 線回折（ $\text{CuK}\alpha$ 線，焦点径 100 μm ）により破断面に存在する結晶相の同定を行い，ろう接部での破断位置を特定した．

ろう接継手作製およびぬれ性試験時の真空度は 8×10^{-3} Pa であり，設定温度までの昇温速度は 1 K/s，設定温度からの冷却速度は 2 K/s である．ろう接温度は前述した広がり指数の値が 10~35 となる温度（Fig. 2 および Table 1 参照）とし，ろう接時間は 900 s とした．ろう接温度は Table 1 に示すように，いずれのろう材の場合もチタンの α - β 変態点 1155 K 以下である．

III. 実験結果と考察

1. ろう材の組成と特性

ろう材の組成と特性を Table 1 に示す．ろう材中の Al

Fig. 2 Variation in spreading index with temperature.

Table 1 Composition, characteristics and brazing temperature of filler alloys.

Alloy Number	Composition (mass%)			Phase	Hardness (Hv)	Liquidus Temperature (K)	Solidus Temperature (K)	Brazing Temperature (K)
	Ag	Al	Sn					
1	bal.	4.6	0	α, μ	49	1105	1060	1136
2	bal.	4.6	2.4	α, β, μ	53	1076	901	1083
3	bal.	4.6	4.7	α, β, μ	59	1041	922	1077
4	bal.	9.7	0	ζ, μ	80	1017	1000	1110
5	bal.	9.2	2.4	ζ, μ	91	985	982	1057
6	bal.	9.4	4.8	ζ, μ, γ	95	970		1034
7	bal.	14.2	0	ζ, δ	107	977		1090
8	bal.	14.0	2.5	ζ, δ, γ	156	958		1032
9	bal.	14.0	4.8	ζ, δ, γ	149	941		1015
10	bal.	19.3	0	ζ, δ	112	922	854	1045
11	bal.	19.3	2.4	ζ, δ, γ	101	910	819	1000
12	bal.	19.1	4.7	ζ, δ, γ	99	894	805	997

濃度のいかにかわらず, Sn の添加はろう材の液相線温度を低下させるのに効果がある. 5 mass% Sn の添加による液相線温度の降下は 28~64 K で, ろう材中の Al 濃度が低いほど液相線温度の降下は大きい.

ろう材中の晶出相⁽⁷⁾としては α 相(面心立方晶, Ag 固溶体), β 相(最密六方晶, Ag-Sn), γ 相(斜方晶, Ag_3Sn), δ 相(面心立方晶, Al 固溶体), ζ 相(最密六方晶, Ag_2Al) および μ 相(β -Mn 構造, Ag_3Al) が確認された. ろう材 1~3 では α 相が主であるが, Sn 濃度が増加するにつれて β , μ 相の割合が増加し, ろう材の硬度は若干高くなる. ろう材 4~6 では ζ 相が主であり, Sn 濃度が増加するにつれて μ , γ 相の割合が増加するため硬度はろう材 1~3 の硬度よりも高くなる. ろう材 7~9 では ζ 相が主であり, Sn 濃度が増加するにつれて γ 相の割合がかなり増加するために硬度は非常に高くなり, ろう材は脆くなる. ろう材 10~12 は晶出相に関してはろう材 7~9 と同様であるが, この場合は δ 相の割合が多く γ 相の割合は少ないために硬度はろう材 7~9 の硬度ほど高くない.

2. ろう材のチタンに対するぬれ

Fig. 2 に広がり指数と試験温度の関係を示す. いずれのろう材も試験温度が高くなるにつれて広がり指数は増加する. Sn を含まないろう材では, ろう材中の Al 濃度が増加するにつれて広がり指数が低下し, ぬれが悪くなる. し

かしながら Sn を含んだろう材では, いずれの Al 濃度のろう材の場合でも, ろう材中の Sn 濃度が増加するにつれて広がり指数の温度に対する増加率が上昇し, Sn の添加がろう材のチタンへのぬれの向上に有効なことが分かる.

3. ろう接部の組織と元素濃度分布

ろう接部の組織を Fig. 3 に, ろう接部での元素濃度分布を Fig. 4 に示す.

Ag-5 mass% Al のろう材 1 では, ろう材内部は Al が固溶した α 相(面心立方晶, Ag 固溶体)と少量の γ 相(正方晶, Ti_3Al) で構成され, 接合界面部には Ag が固溶した層状の γ 相と δ 相(最密六方晶, Ti_3Al) が形成される. この合金に 5 mass% の Sn を添加したろう材 3 では, ろう材内部は Al と Sn が固溶した α 相と γ 相で構成される. 接合界面部には Sn の濃化によって形成された β 相(最密六方晶, Ag-Sn) と γ 相, δ 相が層状に存在する. 2.5 mass% の Sn を含んだろう材 2 は, ろう材 3 の場合と同様である.

Ag-10 mass% Al のろう材 4 では, ろう材内部は Al が固溶した α 相と, γ 相で構成されている. γ 相は Fig. 3 で ろう材内部に黒く分散する相である. 接合界面部には Fig. 3 では識別が困難であるが, Fig. 4 からは二つの相が層状に生成していることが分かる. Al の濃度分布と, 接合界面部での微小焦点 X 線回折の結果から, 母材側の生

Fig. 3 Optical micrographs of the joints brazed with Ag-Al and Ag-Al-Sn filler alloys.

Fig. 4 Electron microprobe traces across the joints brazed with Ag-Al and Ag-Al-Sn filler alloys.

成相は δ 相で、ろう材側の生成相は γ 相であることが分かる。この合金に5 mass%のSnを添加したろう材6では、ろう材内部はAlとSnが固溶した α 相である。接合界面部には二つの化合物が層状に生成していることがFig. 4から分かる。母材側の相は接合界面部へのSnの濃化によってかなりSnを固溶した δ 相であり、ろう材側に島状に生成した相は γ 相である。2.5 mass%のSnを含んだろう材5は、ろう材6の場合と同様である。

Ag-15 mass%Alのろう材7では、ろう材内部はAlが固溶した α 相と、 γ 相で構成されている。接合界面部には γ 相が層状に生成し、 γ 相の内側には、Fig. 3で白く見える α 相が存在する。この合金に5 mass%のSnを添加したろう材9では、ろう材内部はSnが固溶した母相の ζ 相(最密六方晶, Ag_2Al)と、この相内に分散する γ 相で構成されている。接合界面部には γ 相が層状に生成している。

一方2.5 mass%のSnを含んだろう材8では、接合界面部にはろう材9の場合と同様に γ 相が層状に生成しているが、ろう材内部はAlとSnが固溶した母相の α 相と、この相内に分散する γ 相および ζ 相で構成されている。

Ag-20 mass%Alのろう材10では、ろう材内部は母相の ζ 相と、この相内に分散する γ 相で構成されている。接合界面部にはFig. 3およびFig. 4で確認されるように三つの生成相が層状に存在する。Alの濃度分布と接合界面部での微小焦点X線回折の結果から、母材側とろう材側に

γ 相が、それらの γ 相の間に ζ 相が生成していることが分かる。

この合金に5 mass%のSnを添加したろう材12では、ろう材中央部は母相の ζ 相とFig. 3で黒い矩形状に見える γ 相で構成され、その両側の部分は ζ 相と δ 相で構成されている。接合界面部には層状の γ 相と δ 相が存在する。

2.5 mass%のSnを含んだろう材11はほとんどろう材12の場合と同様であるが、接合界面部に生成する化合物相の厚さがろう材12では約4 μm であるが、ろう材11では約1 μm と薄い点で異なっている。

4. ろう接部の硬度分布

ろう接部の硬度分布をFig. 5に示す。

Ag-5 mass%Alのろう材1では、ろう材内部の組織が主にAlが固溶した α 相であり、その硬度はHv 70程度であるが、5 mass%のSnを含んだろう材3では、ろう材内部の組織がAlおよびSnを固溶した α 相内に γ 相が分散するようになるため硬度はHv 110に増加する。ろう材1では接合界面部に γ 相と δ 相が生成し界面部の硬度はHv 350であるが、ろう材3では β 相も生成するために界面部の硬度はHv 290に低下している。

Ag-10 mass%Alの場合、Snの含有量によらずろう材内部の硬度はHv 100程度、接合界面部の硬度はHv 320であり、硬度分布の形状も良く似通っている。

Fig. 5 Microhardness traverse across the joints brazed with Ag-Al and Ag-Al-Sn filler alloys. Note that arrow indicates the position of interface between filler alloy and base metal.

Ag-15 mass% Al のろう材 7 では、ろう材中央部は α 相に微細な γ 相が分散した組織となっているために、その硬度は Hv 200 とかなり高いが、接合界面部付近は層状の α 相が存在し、硬度は Hv 110 に低下している。

Sn を 2.5 mass% 含むろう材 8 では、ろう材内部に γ 相や ζ 相が存在するものの、ろう材 7 と比べて α 相の割合が多いために、その硬度は Hv 150~180 とろう材 7 の場合のろう材中央部の硬度よりも低下する。しかしながら Sn を 5 mass% 含むろう材 9 では、ろう材内部が母相の ζ 相内に γ 相が分散した組織のため、その硬度は Hv 180~200 と高くなっている。Sn の含有量によらず接合界面部には γ 相が存在し、接合界面部の硬度は Hv 230~250 とろう材内部の硬度に比べて若干高くなっている。

Ag-20 mass% Al のろう材 10 では、ろう材内部は母相の ζ 相と、この中に分散する γ 相で構成されており、その硬度は Hv 180~200 とかなり高く、接合界面部には γ 相が存在するために硬度は Hv 290 と、ろう材内部の硬度よりもさらに高くなっている。Sn を 2.5 mass% 含むろう材 11 では、ろう材中央部は ζ 相、 γ 相および δ 相で、その両側が ζ 相と δ 相で構成されており、ろう材内部の硬度は Hv 210~230 とろう材 10 の場合のろう材内部の硬度に比べて

高くなっている。接合界面部には γ 相と δ 相が存在するが、その厚さが $1\mu\text{m}$ とかなり薄いために、界面部の硬度は Hv 220 とろう材内部の硬度とほとんど変わらない。

Sn を 5 mass% 含むろう材 12 では、ろう材内部の組織はろう材 11 の場合と変わらない。しかしながらろう材中の Sn の含有量が増加すると、 ζ 相内に固溶する Sn 量が増加し、ろう材内部の硬度は Hv 240~260 とろう材 11 の場合のろう材内部の硬度よりも高くなる。

5. ろう接継手の引張強度

Fig. 6 に各ろう材でろう接された継手の引張強度および破断位置を示す。破断面の SEM 観察の結果、破断はいずれの場合も接合界面部付近で生じたことが確認された。

さらに継手部破断面での微小焦点 X 線回折の結果から、破断面に存在する結晶相はろう材 1, 2, 3, 4, 5, 6, 11, 12 では γ 相と δ 相、ろう材 7, 8, 9, 10 では γ 相と Ti であることが確認された。Fig. 6 で例えば (1, γ - δ) の記号は、ろう材 1 では破断は接合界面部に生成した γ 相と δ 相との界面で生じたことを示している。

Sn を含まない Ag-Al 系ろう材 (ろう材 1, 4, 7, 10) でろう接された継手の引張強度は、ろう材 4 の場合が 340

Fig. 6 Variation in tensile strength of the brazed specimen with Al and Sn contents in the Ag-base filler alloy.

MPa と最も高く、他の場合は 220~250 MPa とほぼ同程度である。

Ag-Al 系ろう材に Sn を添加すると、Ag-5 mass%Al 系のろう材 2, 3 では引張強度はそれぞれ 260, 240 MPa と Sn を含まないろう材 1 での引張強度 250 MPa と同程度

である。しかしながら Ag-10 mass%Al 系のろう材 5, 6 では、引張強度はそれぞれ 170, 190 MPa と Sn を含まないろう材 4 での引張強度 340 MPa よりも 150~170 MPa も低下する。Ag-15 mass%Al 系のろう材 8, 9 では、ろう材 8 での引張強度は Sn を含まないろう材 7 での引張強度 230 MPa と同じであるが、ろう材 9 での引張強度は 130 MPa と 100 MPa も低下する。ところが Ag-20 mass%Al 系のろう材 11, 12 では、ろう材 12 での引張強度は Sn を含まないろう材 10 での引張強度 220 MPa と同程度であるが、ろう材 11 での引張強度は 290 MPa と 70 MPa 増加する。

ろう接継手の引張強度が大きく異なる Ag-10 mass%Al 系あるいは Ag-15 mass%Al 系ろう材では、それらのろう接部の硬度分布は Fig. 5 に見られるようにさほど大きな相違はない。さらにろう接継手の破断位置も、Fig. 6 に示したように Ag-10 mass%Al 系ろう材の場合は (γ - δ) 位置であり、Ag-15 mass%Al 系ろう材の場合は (γ -Ti) 位置と同じである。しかしながらろう接継手の引張強度が大きく異なるろう材では、相対する破断面からの Al, Ag, Sn, Ti スペクトルの強度分布には著しい相違が認められる。

Fig. 7 に、ろう材 1, 4, 5, 8, 9 の場合の相対する破断面からの Al, Ag, Sn, Ti スペクトルの強度分布を示す。

ろう材 1, 4, 5 では継手部の破断位置はいずれも (γ - δ) 位置である。したがってろう材側の破断面は γ 相、母材側の破断面は δ 相で構成されている。ろう材 4 では γ 相内に固溶している Ag 量が、ろう材 1 の場合と比べて多い。

一方、ろう材 5 では γ 相内に固溶している Ag 量がろう材 4 の場合と比べて非常に少なく、かつ Sn の固溶が認められる。ろう材 4 での引張強度が 340 MPa と非常に高く

Fig. 7 Energy dispersive X-ray spectrographs of the fracture surfaces opposed each other.

なっているのは、 γ 相内に多量の Ag が固溶するために γ - δ 相間の結合強度が増大するためと考えられる。またろう材 5, 6 での引張強度が 170, 190 MPa と非常に低いのは、 γ 相内に Sn が固溶することにより γ - δ 相間の結合強度が著しく低下するためと考えられる。

γ 相内への Sn の固溶は、 γ 相と接する相が Ti の場合でも相間の結合強度を低下させると考えられる。Fig. 7 に見られるように、引張強度が 230 MPa のろう材 8 の場合は γ 相内に Sn の固溶は認められないが、引張強度が 130 MPa と非常に低いろう材 9 の場合は γ 相内に多量の Sn の固溶が認められる。

ろう材 11 では、ろう材 4 の場合のように γ 相内への多量の Ag の固溶が認められないにもかかわらず、引張強度が 290 MPa と高い。この場合のろう接部の硬度分布は、Fig. 5 に見られるように、ろう材内部から母材に向かってなだらかに低下しており、しかも接合界面部に形成される化合物相の厚さは約 1 μm と非常に薄い。そのためにろう接部でより均一な変形が起こり、 γ 相と δ 相との界面での応力集中が軽減されていることが引張強度の増加をもたらしたものと考えられる。

IV. 結 論

Ag-5, 10, 15, 20 mass% Al 系合金に 2.5, 5 mass% の Sn を添加した Ag-Al-Sn 合金のチタンろう接用低温ろう材としての特性について検討を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) ろう材中の Al 濃度のいかにかわらず Sn の添加はろう材の液相線温度を低下させるのに効果がある。5 mass% Sn の添加による液相線温度の降下は 28~64 K で、ろう材中の Al 濃度が低いほど液相線温度の降下は大きい。

(2) Sn を含まない Ag-Al 系ろう材では、ろう材中の Al 濃度が増加するにつれてチタンに対するぬれが悪くなるが、Sn を添加することによりろう材のチタンに対するぬれが向上する。

(3) Ag-Al 系ろう材でろう接された継手の引張強度は、Ag-10 mass% Al ろう材の場合が 340 MPa と最も高く、他の場合は 220~250 MPa と同程度である。Ag-Al 系ろう材への Sn の添加は Al 濃度が 5, 10, 15 mass% ろう材の場合は、継手の引張強度の向上に効果がないか、場合によっては引張強度を 100~170 MPa も低下させる。しかしながら Al 濃度が 20 mass% のろう材の場合は、2.5 mass% 程度の少量の Sn の添加は引張強度の向上にとって有効である。

(4) Ag-20 mass% Al-2.5 mass% Sn 合金をチタン用のろう材として用いることにより、ろう接温度を 1000 K とチタンの α - β 変態点よりも 155 K 低い温度でろう接が可能であり、さらにこの合金でろう接された継手は 290 MPa の引張強度が得られる。

終わりに本研究の一部は財団法人 北陸産業活性化センターの助成によったことを付記し、謝意を表します。

文 献

- (1) R. A. Long: *Welding J.*, **33**(1954), 1087.
- (2) Y. Suezawa: *Titanium*80, **4**(1980), 2407.
- (3) S. W. Lan: *Welding J.*, **61**(1982), 23.
- (4) X. Heberard, M. Hourcade, G. Ferriere, C. Beauvais and B. Hocheid: *Titanium*80, **4**(1980), 2415.
- (5) W. T. Kaarlela and W. S. Margois: *Welding J.*, **53**(1974), 629.
- (6) T. Takemoto and I. Okamoto: *J. Mater. Sci.*, **23**(1988), 1301.
- (7) C. S. Cheng, W. Y. Chang and C. T. Yu: *Acta Physica Sinica*, **21**(1965), 1456.