硬ロウ材の高温機械的性質について*

江国定明** 平井淳一** 吉田啓一**

Mechanical Properties of Brazing Filler Alloys at Elevated Temperatures*

By Sadaaki Ekuni**, Junichi Hirai** and Keiichi Yoshida**

Abstract

In using the brazed joint at high temperature, we have thought that the strength of brazed joints is related to the mechanical properties of brazing filler alloys at elevated temperatures. In this study, we adopted nine kinds of brazing filler alloy composed of Ag-P-Cu, Ag-Cu-Zn-Cd and Cu-Zn systems that were used for brazing copper and copper alloys, and tested their tensile strength, elongation and hardness in the range from the room temperature to 500°C.

The test results are summarized as follows :

1) Ag-P-Cu systems

With an increasing content of Ag, the mechanical properties at the room and elevated temperatures improved, and a filler alloy of 5%Ag is stronger than one of 15%Ag at the temperature under 250°C, but at over 250°C, the opposite is true.

2) Ag-Cu-Zn-Cd systems

No definite relationship was found between Ag content and mechanical properties at elevated temperatures.

3) The mechanical properties of Ag-P-Cu systems are stronger than those of Ag-Cu-Zn-Cd systems at the temperature under 250°C but at over 250°C, the opposite is true.

4) The influences of work hardening on the strength of Ag-P-Cu systems are eliminated at 250°C, but on that of Ag-Cu-Zn-Cd systems they remain a little at 500°C.

The mechanical properties at elevated temperatures have been improved by work hardening and the effect of the latter is remarkable with an increasing Ag content.

1. ま え が き

ロウ付部の強度に関しては数多くの報告があるが、ロウ付部の機械的性質とロウ材自身の性質との関連性に関する系統的研究は少なく、わずかに Brooker¹⁾ はロウ付部強度は使用するロウ材の鑄造状態における強度に等しいとのべており、Leach あるいは Case などはロウ付間隙の方を重視している。接合部のロウ付強度に関する要因としては母材強度、ロウ材のなじみ性、接合部のフラックス介在、あるいは空隙、負荷が加わった時の構造物の機械的特性などが考えられる。しかしロウ材そのものの強度に関してはその重要性が第二義的とされている。たとえば²⁾ ロウが母材より硬ければ母材から破壊し軟かければ接合部から破壊し、それ以外は他の要因によるとしており、いっぽう Munse および Crawford³⁾ などはロウ材自身の強度を常温、高温および低温で測定しているが接合試片を使用してのものであり母材の影響が入っている。また Munse および Alagia⁴⁾ が行なった銅合金のロウ付部強度の研究ではロウ材の強さは接合部

強度のバラツキを考えると無視してよい範囲であると報告している。しかし、ロウ付部の高温強度を問題にするようなときにはロウ材そのものの機械的性質の解明が必要になる。したがって、著者らはロウ付に関する基礎的研究の一つとして、P-Cu 系、Ag-P-Cu 系、Cu-Zn 系および Ag-Cu-Zn-Cd 系のロウ材 9 種類について、常温および高温における引張強さ、伸びおよび硬さを検討し、また常温加工歪の高温強度におよぼす影響などについても考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

試料の種類は Table 1 にしめすように 9 種類の代表的ロウ材を選んだ。引張試験に用いた試料は黒鉛ルツボ中で高周波電気炉を用いて溶解し、20 mm 角の 1~2 kg の金型中でインゴットを作り、4φ まで約 300°C で熱間圧延し、ついで 1 回の加工度約 15% として線引きを行ない 450°C~500°C で中間焼鈍をおこないながら平均 50% の加工をしたもので、加工度による特性差をなくするために Table 2 にしめすごとく、それぞれの固相線温度より約 30~50°C 低い温度で、酸化防止雰囲気中で焼鈍を行なった後、Fig. 1 に示すような形状に仕上

* 原稿受付、昭和38年8月7日 (昭和37年度溶接学会秋季全国大会において発表)

** 正員、神鋼電機株式会社研究部 Member, Shinko Elec. Co., Ltd. Res. Lab.

LAg-15

LAg-25 Cd

BAg-2

BAg-1 a

BCuZn-1

Magnification $500 \times \frac{1}{2}$

Etching solution

 NH_4OH (28%)...1 H_2O1 H_2O_2 (3%)...1

Fig. 3 Microstructure of specimen

Fig. 4 Tension test apparatus

2.3 試験装置と実験条件

2.3.1 高温引張試験

Fig. 4 にしめすごときシヨッパー型引張試験機を用いて約 1 KW 容量の環状電気炉を据えつけその中央部に試料を挿入して試験を行なった。温度は試料の平行部にアルメルクロメル熱電対を装着し、試料は試験温度に達するのに挿入後 6～8 分を要しており保持時間は後述するごとく約 15 分経過後は引張強さに変化が見られないので各試料ともに 15 分にした。なお試料の近傍の炉内温度の試験中の変動は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内である。試料数は各条件について 3～5 ケを用いた。試験温度は常温、 80°C 、 120°C 、 200°C 、 240°C 、 300°C 、および 400°C とした。

2.3.2 高温硬さ試験

日本光学製高速式高温微小硬度計を用い試料の加熱炉内は真空雰囲気にしその真空度は $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$ にした。熱電対はアルメルクロメルを用いて試料に密着させ測定中の温度は $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に制御した。測定荷重は 300 g とし負荷時間は 30 秒、圧子はダイヤモンド

Fig. 5 Mechanical properties at elevated temperature (Continued)

Fig. 5 Mechanical properties at elevated temperatures (Continued)

Fig. 5 Mechanical properties at elevated temperatures

を用い昇温速度は 10~20°C/分とし試験温度は試料の種類によって多少異なるが 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, および 500°C とし測定は温度上昇時についてのみ行ない試験温度に到達するまでの昇温は急速に行ない保持時間は後述するごとく 15 分とし 3~5 点について硬さを測定してその平均値を試験温度における硬さとした。

3. 実験結果および考察

高温引張強さ、伸びおよび硬さの測定結果を Fig. 5 にしめす。Fig. 6 に引張試験後の破断面の一例をしめす。

3.1 保持時間の影響

高温引張試験に対する保持時間の影響については、BAG-2 を用いて 300°C に保持し時間を 5~60 分の間で変化して引張強さを測定した。その結果を Fig. 7 にしめすが 15 分以上保持すればその値がほとんど一定であることがわかった。同様にして硬さに関しては BCuP-5 の試料を焼鈍後 100°C, 300°C および 500°C についてそれぞれ 10~60 分間保持後測定した。その結果は Fig. 8 にしめすごとく 15 分以上保持すれば十分であることがわかった。

Fig. 6 A view of fracture surface of tensile specimen at elevated temperatures

Fig. 7 Effect of holding time upon tensile strength and elongation

3.2 Ag-P-Cu 系について

高温引張強さは BCuP-2 のみ他の含銀ロウに比較して 100°C 以上で約 10% 程度劣っており、約 250°C 以下では Ag 5% の BCuP-3 がもっとも優れておりそれ以上では Ag の多い BCuP-5 が優れている。高温硬度は全温度域で Ag 5% 以上のものがわずかに硬いがとくに顕著な差は見られなかった。伸びについては Ag の含有量の効果が比較的顕著で 150°C 以下の伸びは Ag 2% 以下のものはかなり低く注意を要する。これらの試験結果から Ag は常温での柔軟性をあたえ、また高温強度にわずかに寄与していることがわかる。しかし予想されたほど大きな特性差は見られなかった。

Fig. 8 Effect of holding time upon hardness

3.3 Ag-Cu-Zn-Cd 系について

Ag-Cu-Zn-Cd 系では Ag 15~50% の含有範囲では一義的な関係はみられず概して Ag 25% の LAg-25Cd が優れている。BAg-2 と BAg-1a では引張強さは 150°C 以下で前者が強いがそれ以上の温度ではわずかに後者が優れているようである。伸びは Ag 25~50% では変らないが Ag 15% のものでは約 200°C を超えると減少している。この原因について析出硬化ではないかと調査したが現在のところ他の理由によるようである。また黄銅ロウは他の含銀四元銀ロウに比較して高温強度は全般に優れている。铸造したままの高温硬度は約 300°C までは BAg-1a が高く 350°C を超えると Ag 25% の LAg-25Cd が優れている。BAg-1a と BAg-2 では全体的に BAg-1a のほうが硬い。以上の点から高温強度としては Ag 25% 程度の Ag-Cu-Zn-Cd 系のものがもっとも優れており、ついで BAg-1a, BAg-2, と考えられるが, Ag% による大きな特性差は見られない。

3.4 Ag-P-Cu 系と Ag-Cu-Zn-Cd 系の高温特性の差について

引張強さは略 250°C を境界にしてそれ以下では Ag-P-Cu 系が優れておりそれ以上では Ag-Cu-Zn-Cd 系が優れている。Fig. 9 にその状況をしめす。伸びは略 200°C を境にして低温では逆である。Fig. 10 にその状況をしめす。硬度は引張強さより顕著な差をしめし略 250°C を境にして低温では Ag-P-Cu 系が非常に高く

Fig. 9 Tensile strength of various brazing alloys at elevated temperatures

Fig. 10 Elongation of various brazing alloys at elevated temperatures

Fig. 11 Hardness of various brazing alloys and copper at elevated temperatures

それ以上では逆に低くなる。その状況は Fig. 11 にしめすが硬度試験片も焼鈍を十分行なえば引張強さの傾向と類似してくるものと考えられる。

3.5 高温特性におよぼす加工歪の影響

加工硬化による内部歪あるいはその他の内部応力を有する試料で高温特性を測定すれば当然これらの応力弛緩による特性変化が高温性質の中に加味されてくる。Fig. 12 は電気銅 CuB 1-H (硬質) のものと $500^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ Hr.}$ の再結晶焼鈍後の試料による高温硬さをしめす。これは約 300°C で一致しているが Fig. 13 にしめすごとく BCuP-5 について硬度測定用に铸込んだままのものと、 $620^{\circ}\text{C} \times 6 \text{ Hr.}$ 焼鈍したものでは 500°C に達するまで硬度差を有しており、加工硬化あるいは内部歪は高温強度にかなり影響を有している。また高温引張強さにおよぼ

Fig. 12 Effect on hardness at elevated temperatures with annealing

Fig. 13 Effect on hardness at elevated temperatures with annealing

Fig. 14 Effect on tensile strength at elevated temperatures with annealing

Fig. 15 Effect on elongation at elevated temperatures with annealing