Ag-Cu-Ti 系ろうによるルビーの侵食現象*

—人工ルビーと金属の接合に関する研究 (第2報)—

斉藤 修**, 鈴木 暁男***, 小川 宏隆****

The Corrosion Phenomena of Ruby by Active Metal Brazing Filler

(Ag-Cu-Ti) at the Brazing Interface*

—Study on the Bonding of Ruby to Metals (Report 2)—

by Osamu Saitoh**, Akio Suzumura*** and Hirotaka Ogawa****

The behavior of elements composing ruby and brazing filler metals at the brazing interface was examined by EPMA, and the construction of reaction layer formed at the brazing interface was examined by X-ray diffraction method, in order to investigate the corrosion phenomena of ruby by active metal brazing filler (Ag-Cu-Ti). The corrosion depth of ruby brazed under various conditions were evaluated by measuring surface roughness, in order to examine the relation between the corrosion depth of ruby and brazing condition.

The examination of brazing interface by EPMA showed that the reaction layer was constituted by two distinct layers with different titanium content. According to the X-ray diffraction method, the reaction layer formed adjacent to ruby was mainly constituted with TiO . Aluminum made from corroded ruby diffused outside of TiO -layer and formed the secondary reaction layer constituted by Ti_3Al , $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$, AlCu and Cu_xTi_y . These experimental results showed that ruby was reduced by titanium contained brazing filler metal. According to the corrosion test using Ag-Cu-4 mass%Ti, the isothermal corrosion depth of ruby increased proportional to square root of brazing time in the temperature range of 1123 K to 1223 K. The temperature dependence of the rate constants fits an Arrhenius equation yielding activation energies of 224.2 kJ/mol.

Key Words: Ruby, Corrosion, Brazing interface, Reaction layer, Active metal brazing filler

1. 緒 言

ルビーは宝石として装身具に使用されている他、軸受け材、接触子等の耐摩耗性を必要とする箇所工業用部材としても使用されている。前報¹⁾では、Ag-Cu-Ti 系ろうによるルビーと金属の接合部に対し、接合強度に及ぼす接合条件の影響を検討した。その結果、適正な接合条件でのルビー/金属の接合部は、約150 MPaの接合強度を示し、ルビー/ろう材間に形成される反応層が接合強度に大きな影響を及ぼすことが判った。また、接合過程でルビーはろう材により侵食を受け、この侵食現象が反応層の形成及び脆化に関与していることが示唆された。

そこで本研究では、ろう材によるルビーの侵食現象に注目し、接合界面における構成元素の挙動及びルビー侵食量に及ぼす接合条件の影響等から、侵食反応とこれに伴う反応層形成メカニズムについて検討した。

2. 実験方法

実験には、前報¹⁾と同様のクロムを0.22 mass%含有するベルヌイ法²⁾で合成した人工ルビーを用いた。ルビーの(10 $\bar{1}2$)相当面を、表面粗さ(Ra) 0.4 μm 以下まで研磨し、アセトン中で脱脂・洗浄し各実験に用いた。ろう材は、厚さ100 μm 、4 mm角の共晶銀ろう板(72 mass%Ag-28 mass%Cu)に、厚さ5 μm のチタン箔を積層する方法で2~8 mass%の間でチタン量を調整し、Ag-Cu-Ti 系ろうと

して用いた。

試験片の加熱には、抵抗加熱式の真空炉(2×10^{-2} Pa)を用い、所定の温度・時間に加熱保持し試験片を作成した。試験温度が、設定温度以上に上昇することを防ぐため昇温方法は前報¹⁾と同様の方法で行った。

2.1 ルビー侵食量の測定

前報の結果から、ろう材によるルビーの侵食量は、ろう付温度、ろう付時間、ろう材のチタン含有量に影響¹⁾されるものと考えられる。そこでチタン量を2.4 mass%に調整したAg-Cu-Ti 系ろうをルビー上にのせ、 2×10^{-2} Paの真空炉中で1123 K、1173 K、1223 Kの各温度で所定時間加熱保持し、侵食試験片を作成した。加熱保持時間は各温度とも60 s~6000 sの間で変え、侵食量と加熱時間の関係を求めた。ルビー侵食量を測定するため、ルビー上で溶融させたらう

Fig. 1 Experimental procedure for the measurement of corrosion depth.

*原稿受付 平成8年1月23日 平成7年度春季全国大会で発表

**正 員 山梨県工業技術センター Member, Yamanashi Industrial Technology Center

***正 員 東京工業大学工学部 Member, Tokyo Institute of Technology, Faculty of Engineering

****正 員 名城大学理工学部 Member, Meijo University, Faculty of Science and Technology

材を酸で溶出除去させたのち、表面粗さ計によりその表面形態を測定した。侵食領域は激しい凹凸を示したため、凹凸領域のほぼ中央部に直線を引いて平均化し、両端の侵食を受けていないルビー表面からの深さを測定して侵食深さとした (Fig. 1)。

2.2 ルビー/ろう材界面での元素挙動と反応層の解析

接合界面近傍で示すルビー、ろう材構成元素の挙動は、侵食現象と深く関連している。この点については前報でも一部検討をおこない、接合時間の増加に伴いろう材中のチタン、銅がルビー界面に優先的に偏析して反応層を形成する一方、ルビー構成元素である Al, O が反応層領域に拡散してくることを示した。

本報では、侵食現象をさらに詳細に検討するため、接合界面に形成される各反応層に対し EPMA による定量分析を行うとともに、X線回折により反応生成物の同定をおこなった。EPMA 分析は、直径50 μm のタングステン線をスペーサーとしてルビー同士をろう付けした試験片に対し、接合面に直角方向の切断面を研磨し分析面として用いた。X線回折は、ルビー上で Ag-Cu-4 mass%Ti ろうを溶融させて反応層を形成させた後、ろう材部分を反応層が現れるまで研磨し、その表面から回折ピークを測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ルビーの侵食深さと加熱時間の関係

Fig. 2 はチタン量 4 mass% のろう材によるルビーの侵食深さと加熱保持時間の関係を各温度について示したものである。侵食深さ (X) は次式に示すように加熱時間の平方根に比例して増加する放物線則を示し、侵食反応が元素の拡散律速である可能性を示唆した。

$$X^2 = kt$$

k: 定数

t: 加熱保持時間 (s)

各温度の侵食直線の傾きより k を求め、 $\ln k$ を加熱温度の逆数 T^{-1} に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。 $\ln k$ と T^{-1} との間には直線関係が認められることからアレニウスの関係式を適用でき、この温度域における侵食反応のみかけの活性化エネルギーを求めると、224.2 kJ/mol であった。Fig. 4 は 2 mass%Ti ろう材によるルビー侵食深さと

加熱保持時間の関係を示したものである。約1800 sまでは放物線則に従い、その間のみかけの活性化エネルギーは 4 mass%Ti の場合とほぼ同じであり、初期の反応メカニズムは Ti 量に依存しないことがわかる。しかし加熱時間が1800 s 以上になると、侵食量の増加率は低下し、放物線則からのずれを示した。このことから、ある程度反応が進行した後の侵食反応メカニズムは、Ti 濃度に依存するものと考えられる。

3.2 反応層の構成

前報でも示したように、反応層の成長はルビー構成元素である Al および O の反応層領域への拡散と、これらの元素と親和力の強いろう材中のチタンのルビー界面への優先的偏析により進行していくのが認められた。そして、さらに界面反応が進行すると、ルビー近接部にチタン濃度の高い新たな反応層が出現し、チタン濃度の異なる2層の反応層へと変化する。ルビー/ろう材界面におけるこれらの元素挙動により、ルビーの侵食現象が進行するものと推察されるが、界面反応の詳細については不明な点が多い。そこで Ag-Cu-6 mass%Ti ろうを用いて、1373 K, 18000 s と高温・長時間の条件でルビー同士を接合し、その接合界面近

Fig. 3 Arrhenius plot of $\ln k$ against the reciprocal of heating temperature.

Fig. 2 Relation between the depth of corrosion and square root of holding time (Ag-Cu-4 mass%Ti).

Fig. 4 Relation between the depth of corrosion and square root of holding time (Ag-Cu-2 mass%Ti).

Fig. 5 EPMA profiles at the cross section of ruby to brazed joint area (1373 K-18000 s, Ag-Cu-6 mass% Ti).

Fig. 6 Distribution of each element at cross section of ruby to brazed joint area (1373 K-18000 s, Ag-Cu-6 mass% Ti).

傍の元素分布及び各領域の定量分析をEPMAにより行った。

Fig. 5はその結果である。ルビー近接部にTi濃度の高い反応層(A層)が2～3μmの厚さで形成されている。A層の外層にはCu, Tiを主成分とし、微量のAl, Oを含有する反応層(B層)が形成されている。Alはろう材成分ではなく、ルビーの主構成元素であるためB層領域で検出されるAlはルビーの侵食により生成したものである。

この接合部の各領域に対し、EPMA点分析により酸素を除くルビー、ろう材構成元素の定量分析を行った結果をFig. 6に示す。

A層領域では、およそ73 mass%のTiが検出されるが、Cu, Ag, Alの検出量は1 mass%以下と微量である。

一方、B層領域では、44 mass%Ti, 37.7 mass%Cuが検出されるほか、Alも7.9 mass%検出される。Fig. 6には、分析した金属4元素の総和を同時に示したが、Ag-Cu領域ではほぼ100%を示すのに対し、A層領域では75 mass%, B層領域で90.3 mass%である。これは、酸素の分析を行っていないために生じた結果であり、A層領域でおよそ25 mass%, B層領域で9.7 mass%の酸素を含有することを示すものである。これらの酸素もAlと同様にルビーの分解により生成したものと考えられる。A層領域の化学成分は、ほぼTiO組成に対応している。

Fig. 7は、反応層の構成を検討するため、1223 K-1800 s

及び1373 K-18000 sの接合条件でAg-Cu-4 mass%Tiろうをルビー上で溶融させ、ろう材部分を反応層が現れるまで研磨し、その表面からX線回折を行った結果である。両試験片とも、CuTi, Cu₃Ti, Cu₄Ti等の銅-チタン化合物の他、Ti₃Al, Cu₂Ti₄O, AlCu等の金属間化合物に対応する回折ピークが認められる。また、TiOのピークも認められるが、両試験片の結果を比較すると、A層が厚く形成される(b)の高温長時間の接合条件でTiOに対応した回折ピークが多く認められる。この結果とEPMAの定量分析結果から、A層は主にTiOにより構成され、B層はCu_xTi_y化合物、Ti₃Al, Cu₂Ti₄O, CuAl等で構成されているものと考えられる。また、化合物以外にCu, α-Tiの回折ピークも認められることから、銅、チタンは反応層領域で金属としても存在するものと考えられる。

3.3 反応層の形成メカニズム

接合界面における構成元素の挙動及び反応生成物の解析結果から、ルビーの侵食現象はろう材中のチタンによるルビーの還元反応であると言える。ルビーは微量のCrを含有するものの、基本的にはアルミナ単結晶であり、Alの格子位置の一部をCrが置換した形で含有されている。このため、ルビーはアルミナ単結晶と同様な物理的性質を有している³⁾。

アルミナがチタンにより還元される現象はすでに多くの研究者により報告^{4,5)}されているが、この現象は単純な酸化還元反応では熱力学的に説明できない。この現象に対し、A.J. MOORHEADらは、酸素及びアルミニウムのチタンへの固溶に伴う自由エネルギー変化を考慮すると、アルミナは必ずしも熱力学的に安定ではないと報告⁶⁾している。また、K.-S. BangらはAlのCu-Ti系ろうへの溶出に伴う自由エネルギー変化について検討し、Alのろう材への溶出はろう材中のAlの活量が特定の値に増加するまで進行する可能性があることを報告⁷⁾している。本研究においても、

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the reaction layer formed at brazing interface.

Fig. 8 Relation between the growth of TiO-layer and brazing condition.

ろう付初期から Al および O が B 層領域へ広く拡散しているのが認められ、これらの報告に従う結果を示している。一方、侵食実験では、反応層の Al および O 濃度が低い

う付初期においては、Al、O の反応層への溶出速度はろう材のチタン含有量には依存せず、主に接合温度に依存する結果を示している。このため、チタン含有量が多いろう材では、接合界面に厚い反応層を形成するため Al、O 元素が拡散できる領域が広く、反応層内の Al、O 濃度の上昇は遅れるものと考えられる。M. KOYAMA らは、アルミナ単結晶とチタン薄膜との界面反応について検討し、Ti とアルミナの界面反応が進行するためには、反応により生成する Al は拡散により接合界面から遠ざかる必要があると報告⁸⁾している。侵食実験においてチタン量 2 mass% のろう材が加熱時間の経過とともに示す侵食速度の低下は、反応層内の Al、O 濃度の上昇によりルビー近傍からの Al の拡散が困難となり、Ti とルビーの界面反応が抑制されるために生じた結果であると考えられる。

Fig. 8 は、種々の条件でルビー同士をろう付した試験片に対し、接合界面に形成される A 層の形成状況を SEM 観察で調べた結果である。ろう材のチタン含有量が減少すると、A 層が出現するまでの時間が短縮される結果を示した。ろう付初期から接合界面近傍で TiO を主体とした A 層が形成されているか否かは SEM 観察だけでは判断できないが、チタン含有量が少ないろう材のほうが A 層が短時間

で出現する実験結果は、A層の成長がB層内のAl, O濃度の上昇により促進されることを示唆するものである。また、Fig. 8の接合部では、ルビー/ろう材界面が2面存在し、チタン消費量は侵食実験の場合のおよそ2倍になるものと想定される。このことを考慮して、Fig. 4に示した2 mass% Ti ろう材の侵食量低下時期とFig. 8の4 mass% Ti ろう材のA層出現時期を比較するとほぼ一致しており、A層の成長が侵食速度の低下原因に関係している可能性も考えられる。

R.E. Tresslorらは、アルミナ単結晶とチタンの固相接合界面反応について検討し、接合界面に $[\text{Ti}_3\text{Al}, \text{TiO}, (\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3]$ で構成される反応層の形成を報告⁹⁾している。また、反応層成長の活性化エネルギーは216 KJ/molであり、これらの反応は反応層である Ti_3Al 層内のAlの拡散速度に律速されると推定している。

本研究では、Ag-Cu-Ti系ろうを用いてルビーとの侵食現象を検討したが、侵食実験に用いた1123 K~1223 Kの温度範囲ではろう付初期からルビー表面にTi-Cu層(B層)が等温凝固してくるため、侵食反応はTiCu層とルビーとの固相反応で進行するものと推察される。侵食実験で得られた活性化エネルギー224.2 KJ/molは、R.E. Tresslerらが反応層成長の活性化エネルギーとして報告している値に近く、反応生成物には Ti_3Al , TiO 等共通な化合物も検出されている。このことから、ルビー/ろう材界面では、R.E. Tresslerらの報告と同様な界面反応が進行し、この反応により侵食現象が起こるものと推察される。これらの界面反応を、要約して図式化したものをFig. 9に示す。ルビーのろう付界面では、まず銅-チタンで構成される反応層(B層)が形成され、B層へのAl, Oの溶出によりルビーの侵食現象とB層の成長が並行して進行する。ろう材中のチタンが枯渇すると、B層の成長が止まるためB層領域のAl, O濃度が上昇し、 TiO 層の成長と侵食速度の低下が起こるものと考えられる。

Fig. 10はルビー上で4 mass% Ti ろう材を1223 K-3600 sで溶融し反応層を形成させた後、ろう材部分を斜めに研磨して反応層の厚さ方向の形態変化を観察したものである。ルビー界面に近づくのに伴い、白色相領域(B領域)

が減少し、黒化領域(A領域)が増加する。また、A領域内部には析出物と思われる細かい粒状物が多数認められる。Fig. 11は、A, B領域が混在する部分でEPMAによりCu, Tiの濃度分布を測定した結果である。A領域では、マトリックス領域でTi濃度が高く、Cuは主に粒状析出物に対応して分布している。一方、B領域ではほぼ同程度のTi, Cuを含有しており、一部にCu濃度の高い領域も認められる。この結果から、A領域は反応層のA層に、B領域はB層に対応するものと考えられる。前述したように、1223 K以下の接合温度ではTi-Cu層とルビー間の界面反応は

Brazing filler

Ruby

Fig. 10 Appearance of the reaction layer formed at the brazing interface (1223 K-3600 s, Ag-Cu-4 mass% Ti).

Fig. 9 Schematic view of the Ag-Cu-Ti/ruby interfacial reaction.

Fig. 11 Distribution of copper and titanium in the reaction layer (1223 K-3600 s, Ag-Cu-4 mass% Ti).

Fig. 12 SEM image of corroded ruby surface (1223 K-900 s, Ag-Cu-4 mass%Ti).

固相間で進行し、反応の進行とともに両者の間にA層が出現する。A層はTiとOで構成される反応層であるため、A層の成長と共にTi-Cu層中のCuが排出され粒状析出物として銅濃度の高い相が形成されるものと考えられる。Ti-Cu層が液相となる高温の接合条件では、A層は液相か生成されるため、これらの粒状析出物はA層内に認められなくなる。

Fig. 12は、1223 K-900 sでAg-Cu-4 mass%Tiろうを溶融させた場合の侵食表面形態である。侵食表面形態は析出した金属側組織に対応しており、ルビー上に析出する金属側の組成の違いが侵食速度に影響を与え、これらの侵食表面を形成するものと考えられる。

4. 結 言

共晶銀ろうにチタンを添加した活性金属ろうを用いて人工ルビーとろう材の界面で起こる侵食現象を検討した。また、EPMA、X線回折法によりルビー/ろう材界面の元素挙動と反応生成物について調べ、接合界面反応について検討した。以下に得られた結果を要約する。

(1) ルビーのろう付界面では、まず銅-チタンで構成され

る反応層(B層)が形成され、B層内のAl、O濃度の上昇に伴いTiO層(A層)が形成される。

(2) ルビーの侵食現象は、Ti-Cuで構成されるB層へのAl、Oの溶出により進行し、A層の形成により侵食速度は低下する。

(3) ろう付初期におけるルビーの侵食速度は、おもにろう付温度に依存し、ろう材のチタン含有量の影響は少ない。

(4) ろう材のチタン含有量は侵食現象の継続に影響し、チタン量の少ないろう材では短時間で侵食現象が停止する。

(5) Ti含有量の多いろう材の場合は、厚いTi-Cu反応層(B層)が形成され、B層内でのAl、O濃度の上昇が遅くなりA層出現までに時間がかかる。A層の成長速度は、反応層(B層)中のAl、O濃度に著しく影響を受ける。

(6) Ti含有量の多いろう材の場合のルビーの侵食量は、ろう付時間の平方根に比例する放物線則に従い、侵食のみの活性エネルギーは224.2 KJ/molである。

参 考 文 献

- 1) 斎藤, 鈴村, 小川: 人工ルビーと金属の接合に関する研究(第1報), 溶接学会論文集, 14-3 (1996) 563-569.
- 2) 近山晶, 宝石, 全国宝石学協会 (1982) 337-338.
- 3) 和田弥太郎, 宝石の鑑定, 鶴書房 (1977) 109-122.
- 4) J.J. PAK, M.L. SANTELLA and R.J. FRUEHAN: Thermodynamics of Ti in Ag-Cu alloys, Metallurgical transaction, 21B (1990) 349-355.
- 5) F. HATAKEYAMA, K. SUGANUMA and T. OKAMOTO: Solidstate bonding of alumina to austenite stainless steel, Journal of materials science 21 (1986) 2455-2461.
- 6) A.J. MOORHEAD et al: The role of interfacial reaction on the mechanical properties of ceramic brazement, Ceramic microstructures, '86, J.A. PASK and A. EVANS, Eds, Plenum press, New York. (1988) 949-958.
- 7) K.-S. BANG and S. LIU: Interfacial reaction between alumina and Cu-Ti filler metal during reactive metal brazing, Welding journal 73 (1994) 54S-60S.
- 8) M. KOYAMA, S. ARAI, S. SUENAGA and M. NAKAHASHI: Interfacial reactions between titanium film and single crystal α -Al₂O₃, Journal of materials science, 28 (1993) 830-834.
- 9) R.E. TRESSLER, T.L. MOORE and L. CRANE: Reactivity and interface characteristics of titanium-alumina composites, Journal of materials science, 8 (1978) 151-161.