て、従来の理論式に比べて、非常に広い適用範囲を持つ新しい実験式を見出し、これを実際のチタンの拡散溶接継手に適用して、接合状態の解析を試みたものである。得られた結果は、以下のように要約される。

(1) 接合界面において、見掛けの接合面積 S 、真実接合部の面積を S_M 、その密度（単位面積当りの個数）を n とした場合、接合界面に生じる集中抵抗 R_C は次式で与えられる。

$$(S_M/S) \leq 1/4,$$

$$R_C = \frac{\rho}{\sqrt{n} S} \left(\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{S}{S_M}} - 1.21 \right), \quad \dots\dots(18)$$

$$S_M/S > 1/4$$

$$R_C = \frac{\rho}{\sqrt{\pi n} S} \left\{ \sqrt{\frac{S}{S_M}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{S}{S_M}} - 1 \right) - 0.842 \right. \\ \left. \left(1 - \sqrt{\frac{S_M}{S}} \right) \right\} \quad \dots\dots(19)$$

接合界面の電気抵抗 ΔR が集中抵抗 R_C のみに起因するならば、上式より $A = (\Delta R \cdot S / \rho)$ なるパラメーターを取れば、 A は真実接合面積率 (S_M/S) と密度 n のみの関数となる。

(2) チタンの拡散溶接継手の A 値は、電気抵抗の測定温度の上昇（液体窒素温度から室温）と共に低下する傾向を持ち、接合界面の電気抵抗が集中抵抗のみでは記述できないことを示している。但し、 A の測定温度依存性は、溶接温度、時間の増加と共に弱くなる。

(3) 上記(2)の A の測定温度依存性は、以下のような接合界面を考えることによって説明される。すなわち接合界面には、電流を通さない未接合部、母材と同等と見

なせるほどの完全な接合部、および酸化皮膜などの残留した不完全な接合部がある。この不完全な接合部の電気抵抗が酸化物の影響を強く受けているとすると、一般に酸化物の電気抵抗は温度の上昇と共に低下するため、この部分の電気抵抗は温度の上昇と共に低下し、 A も低下する。このような接合界面の構造は、継手の破面観察から評価した真実接合部の面積および密度を式(18)、(19)に代入して得られる A の値と、実測値とを比較することによって裏づけられる。

参 考 文 献

- 1) M. M. Schwartz ; Modern Metal Joining Techniques, John Wiley & Sons, (1969), 370.
- 2) 圓城敏男, 池内建二, 秋川尚史; 拡散溶接の接合初期過程に対する酸化皮膜の影響, 溶接学会誌, 51-3 (1982), 272.
- 3) 圓城敏男, 池内建二, 秋川尚史; 拡散溶接の接合初期過程における表面粗さの影響, 溶接学会誌, 51-12 (1982), 1028.
- 4) R. Holm ; Electric Contact Handbook, Springer-Verlag, (1958), 17.
- 5) R. Holm ; Electric Contact Handbook, Springer-Verlag, (1958), 22.
- 6) 圓城敏男, 池内建二, 堀之内力; アルミニウムとチタンとの拡散接合におけるアルミニウム中の微量不純物の影響, 軽金属, 36-3 (1986), 143.
- 7) Z. M. Jarzebski ; Oxide Semiconductors, Pergamon Press, (1973), 212.
- 8) 竹内栄, 鈴木謙爾; 非化学量的 TiO 相の電気抵抗ならびにホール係数, 日本金属学会誌, 33-3 (1969), 284.
- 9) 飯高一郎, 長谷川正義; 金属チタン, 日刊工業新聞社, (1955), 177.
- 10) R. W. Vest and J. M. Honig ; Electrical Conductivity in Ceramics and Glass-Part B, Ed. by N. M. Tallen, Marcel Dekker, (1974), 343.

銀とすすを複合添加した四元りん銅ろう合金の液相面の検討*

—低融点りん銅ろうに関する研究 (第Ⅲ報)—

竹本 正**, 岡本 郁男**, 松村 潤二***

Liquidus Surface of Quaternary Copper Phosphorus Brazing Filler Metals with Silver and Tin

—Copper Phosphorus Brazing Filler Metals with Low Melting Temperature (Report III)—

by Tadashi Takemoto**, Ikuro Okamoto** and Junji Matsumura***

Liquidus surface of copper phosphorus brazing filler metals with silver and tin addition was investigated. Spreadability and erosion of Cu-Ag-Sn-P quaternary filler metals on copper base metal were also studied. Primary phase could be predicted by using the phosphorus equivalent. The filler metals with the phosphorus equivalent more than 8.38 crystallizes Cu_3P primary phase, whereas the filler metals with the value less than 8.38 crystallizes copper solid solution. The primary phase is also predicted by the electron concentration of filler metal, and also the ratio of electron concentration of tin plus phosphorus content to that of copper plus silver content. The erosion depth of copper base metal increased almost linearly with tin, silver and phosphorus content.

*原稿受付 昭和61年9月8日 昭和58年度春季全国大会で発表

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute, Osaka University

*** 大阪大学工学部 (現在, 三菱自動車工業(株) Faculty of Engineering of Osaka University (Present Address : Mitsubishi Motors Corporation)

Key Words: Brazing fillers, Braze metal, Phase diagrams, Liquidus surface, Brazing, Silver, Tin, Copper alloys, Copper

1. 緒 言

銀ろうに変わってりん銅ろうの使用が増えており、その低融点化がはかられ^{1,2)}、鉄系合金との接合も検討されている³⁾。しかし、低融点りん銅ろうは例えば、銀とすずを複合添加した四元合金であるため広範囲の組成を系統的に検討した例は少なく、初晶出相や液相線温度等に及ぼす添加元素の効果が十分に解明されているとはいえない。前報⁴⁾では低融点りん銅ろうに関する研究として Cu-Sn-P および Cu-Ag-P 系合金の銅側の液相面および断面状態図を作成した。低融点 Cu-Ag-Sn-P 四元合金を選定するには前記三元合金と同様に、本系四元合金の液相線温度や初晶出相、広がり性、母材の侵食等の基本的な理解が重要である。特に、母材の侵食および機械的性質の点からは銅固溶体（以下、(Cu) と記す）が初晶出する組成範囲が望ましいと考えられる。そこで、本研究では種々の組成の四元系合金を作成し、初晶出相ならびに液相線温度を決定することにし、広がりおよび母材の侵食を調べ低融点ろうとしての基礎的特性を明らかにすることにした。

2. 試料および実験方法

各種四元合金は純度 99.99 mass%（以下単に%と記す）以上の銅、銀、すずおよびりん銅地金（Cu-15% P, JIS H 2501）を用いて溶解し、5 mmφ の軟鋼製鋳型に鋳込んだ。合金の凝固過程における示差熱分析（DTA, 標準試料：真空封入銅粉末）を行い液相線温度を決定した。凝固後の試料は顕微鏡観察してその初晶の種類を確認した。各元素の最大添加量は、～25% Ag, ～25% Sn, ～7% P である。

広がり試験は 40×40×1 mm のエメリー紙（600 番）研磨した無酸素銅板と 5φ×4 mm のろうを用い所定温度で 30 s 保持した。広がり試験後の試料中央断面を観察し、各種組成のろうによる銅母材の侵食深さを測定した。

3. 実験結果

3.1 Cu-Ag-Sn-P 四元合金の液相面図と組織

Fig. 1 は 5% P を含む種々の合金の液相線温度と初晶の種類を示す。初晶を Cu_3P と (Cu) とに区分する線は図のように 15 Sn-0 Ag 付近を通る一点鎖線で示される。一定 Sn または一定 Ag において、この線上のろうは液相線温度が最も低くなる。すなわち、液相面は銅側より高 Ag, 高 Sn になるにつれて低下するが、初晶が Cu_3P になると逆に液相線温度は高 Sn, 高 Ag になるにつれて高くなっている。

Cu-25 Ag-5 Sn-5P ろうでは銀固溶体（以下 (Ag) と記す）が初晶出したので、Cu-5 P において初晶が (Ag) となる銀量を Cu-Ag- Cu_3P 系状態図⁵⁾ から読みとり（約 28.5% Ag）、Sn=0% の軸（Fig. 1 では水平軸）上にプロットした。これより (Cu) と (Ag) とを区分する線は、Cu-Ag-Sn 系状態図⁶⁾ において (Cu) と (Ag) とを区分する線と等しい傾きをもって引いた。

Fig. 2 に本系合金の組織の一例として、Cu-20 Ag-10 Sn-5 P 合金の組織を示す。二次電子像の濃淡および併示の特性 X 線像から、4 相が存在することが明らかであ

Fig. 1 Liquidus surface of Cu-Ag-Sn-P quaternary alloys with 5 mass% P

り、これらは X 線回折の結果 Cu_3P , (Cu), $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ および (Ag) であることを確認した。なお、各相の組成から求められる平均的な原子番号は上述の順に大きくなっており、二次電子像において黒い相から白い相への順番と一致する。

各合金の組織観察の結果、一定 P 含有量において、Sn 含有量が減ると (Cu) が増え、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ および Cu_3P が減ることが明らかとなった。Ag も Sn と同様の効果をもつが、その程度は小さい。

Fig. 2 Scanning electron micrograph and characteristic X-ray image of Cu-20Ag-10Sn-5P alloy after DTA

ろうの硬度は Sn 含有量に大きく依存しており, Sn が 10%ではマイクロビッカース硬さ (Hv) は 250程度であるが, 15% Sn になると Hv は 300を越えている。一方, 硬さは Ag 含有量にはあまり影響されなかった。

3.2 広がり試験

種々の組成のろうについて, 650°Cおよび700°Cでの広がり試験結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。試験温度の高い 700°Cでの広がり面積が大きく, 両温度とも広がり面積のろう組成依存性はほぼ類似している。すなわち, いずれも 10~20% Ag で, かつ 15~20%の Sn を含むものの広がり性が良い。5% Sn ではいずれの温度においても液相量が少なく広がり面積が小さかった。

Fig. 3 Spread area of Cu-Ag-Sn-5P quaternary filler metals on copper plate at 700°C for 30 s in air atmosphere

Fig. 4 Spread area of Cu-Ag-Sn-5P quaternary filler metals on copper plate at 650°C for 30 s in air atmosphere

Fig. 5 Effect of silver and tin content on erosion depth of copper base metal brazed with Cu-Ag-Sn-5P filler metals at 700°C for 30 s

3.3 銅母材の侵食

Fig. 5 は 700°C×30 s の広がり試験片における銅母材の侵食深さとう組成の関係を示す。Sn, Ag が増えるにつれて侵食深さが増大している。いずれの組成においても Sn を 5%ずつ増すと, 侵食深さは約 0.15 mm ほど大きくなり, 一方, Ag を 5%増すと約 0.05 mm ほど大きくなる。

Fig. 6 は 650°C×30 s の広がり試験片の侵食深さに及ぼす P の影響を示す。P 量が減少すると侵食深さは小さくなっている。各添加元素 1 mass% 当りの侵食深さに対する影響は, P 量が最も大きく, 続いて Sn, Ag の順で小さくなる。

3.4 Cu-Ag-Sn-P 系合金の (Cu)/Cu₃P 液相面の推定

これまでの研究結果より, Cu-Ag-P および Cu-Sn-P いずれの三元系においても (Cu) の初晶面と Cu₃P の初晶面が交差する線は, L→L+(Cu)+Cu₃P の反応

Fig. 6 Effect of silver and phosphorus content on erosion depth of copper base metal brazed with Cu-Ag-15Sn-P filler metals at 650°C for 30 s

Fig. 7 Primary phase planes estimated by using phosphorus equivalent

を生ずることになり当然融点が低くなった。同様に、P を 5% 含む四元合金においても両初晶面の交線は低融点となっており (Fig. 1), 上記三元系と類似して、その垂直投影は直線となった。

前報の三元合金の研究⁴⁾において、Sn の添加は初晶の種類に関して P の添加と同様の効果があることを報告し、Sn の P 当量として 0.238 を得た。同様に、Ag の P 当量は 0.066 であった。複合添加においてこれらの値に加成性があるとすれば、四元合金の P 当量 (P_{eq}) は次式で求まる。

$$P_{eq}(\text{mass}\%) = [P] + 0.238[Sn] + 0.066[Ag]$$

ここに、 $[P]$, $[Sn]$, $[Ag]$ は各元素の量 (mass%)。

本式によって求めた P 当量が Cu-P 二元系の共晶組成 8.38 を越えれば、初晶として Cu_3P が、8.38 に満たなければ (Cu) が初晶出すると予想される。

Fig. 7 は四元系ろうで P 含有量を 3~7% まで 1% ごとに变化させたときの P_{eq} を用いて求めた初晶区分線である。また、Ag 量が増加すると初晶として (Ag) が晶出するので、Cu-Ag- Cu_3P ⁵⁾ および Cu-Ag-Sn⁶⁾ 状態図を参考にして (Cu) と (Ag) を区分する破線を作成した。5% P について初晶を区分する線は実験結果とよく一致しており、また、3.5% P (10~25% Ag, 10~20% Sn) についても数種の合金を作成し初晶を判定したところ P 当量から作成した結果とよく一致した。本図を用いれば任意の P 量の合金について初晶が (Cu) である合金組成範囲が選定できる。また、一定 P 量において図の破線上の組成は比較的低融点であることになる。

4. 考 察

ここで (Cu)/ Cu_3P 初晶面の交差する組成について考えてみよう。前述の P 当量の考え方から、Cu を主成分とする融液が一定 P 当量をこえると Cu_3P を生ずることになる。すなわち、P 当量 8.38 mass% をこえて Ag, Sn, P 等の溶質元素を添加すると Cu_3P が初晶出することになり、これは液相が共晶組成をこえたため Cu_3P を初晶出するのであると理解できよう。

晶出する金属間化合物 Cu_3P の電子濃度 (e/a , e : 価

電子数, a : 原子数) を求めると $8/4=2$ となる。一方、ろう合金、例えば、65 Cu-15 Ag-15 Sn-5 P 合金の電子濃度は 1.71 であり Cu_3P よりも低い。いま、Hume-Rothery の法則⁷⁾ を考慮して、Cu-Ag-Sn-P 系の融液組成がある電子濃度を越えると、電子濃度の高い Cu_3P を晶出し、その融液中の電子濃度を低下させると考えれば、初晶出温度において融液が許容できる最大電子濃度 (臨界電子濃度) は、Cu-P 二元系の共晶組成の値としてよいだろう。すなわち、臨界電子濃度は Cu-15.8 at% P (Cu-8.38 mass% P) から $e/a = (84.2 + 15.8 \times 5)/100 = 1.632$ となる。

Cu-P および Cu-Sn 系は金属間化合物を形成するが、Cu-Ag 系は共晶をつくるだけで化合物はもたない。このため、Cu への Ag の固溶は融液の固溶限を低下させないと考え、ろう成分中の (Sn+P) の電子濃度と (Cu+Ag) の電子濃度の比 (以下、 $[Sn+P]/[Cu+Ag]$ と記す) が一定値よりも大きくなると Cu_3P を初晶出すると考えることもできよう。このときの両者の比も、Cu-P 二元系の共晶点の Cu と P の電子濃度の比 $15.8 \times 5/84.2 = 0.9382$ を境とすればよいことになる。

そこで、これら 2 方法 (e/a , $[Sn+P]/[Cu+Ag]$) によって Cu-Sn-P, および Cu-Ag-Sn-P 系の各種ろうの初晶を判定した結果と顕微鏡観察によって決定した初晶とを Fig. 8 および Fig. 9 に示す。図中、各組成における推定初晶が (Cu) なら半丸印, Cu_3P なら長方形で示してあり、上半分は e/a , 下半分は $[Sn+P]/[Cu+Ag]$ (Cu-Sn-P 系では $[Sn+P]/[Cu]$) による判定である。図にみるように、Cu-Sn-P, Cu-Ag-Sn-P 系ともにこれらの方法によって判定した結果と実験結果 (Fig. 1 および前報⁴⁾) とはほぼ一致している (図中白ぬきで示す) が、(Cu)/ Cu_3P 初晶出面の交線 (Fig. 1 および前報の Fig. 8 の一点鎖線) 近くの組成については完全には一致しない (図中ハッチングで示す。ドットは (Cu)/ Cu_3P 液相面の交線上)。Cu-Ag-Sn-3.5 P 系についても同様の計算を行ったところ、実験結果とよい一致をみた。

以上の結果より、 e/a あるいは $[Sn+P]/[Cu+Ag]$ がそれぞれ 1.632 および 0.9382 に近い組成は (Cu)/ Cu_3P

Fig. 8 Estimated primary phases by calculation of e/a and $[Sn+P]/[Cu]$ for Cu-Sn-P system, open symbols show good agreement with microscopic observation, hatched ones appear to be inconsistent with observation, dotted one shows only eutectic like structure

Fig. 9 Estimated primary phases by calculation of e/a and $[Sn+P]/[Cu+Ag]$ for Cu-Ag-Sn-P system, open symbols show good agreement with microscopic observation, hatched ones appear to be inconsistent with observation

初晶面の交線に近いことになり、全面が共晶状の組織を呈することを示唆する。それゆえ、Ag, Sn, Pのうち、二元素の量を固定し、一元素の量を変化させたとき（残部は銅）最も融点の低くなる組成を知ることができる。そこで、Fig. 10にCu-Ag-Sn-P系においてSnとAgの量を固定したとき初晶としてCu₃Pが晶出する最低P量を $[Sn+P]/[Cu+Ag]$ から計算した結果を示す。前述のように、SnとAg量を固定したとき、図に示されたP量で最も液相線温度が低くなるとみてよく、その温度は高Sn、高Agほど低くなる。このことから、Cu-Ag-Sn-P系の任意のSnとAgの配合量に対して目的に応じてP含有量を選定することができる。

Fig. 10 Estimated minimum phosphorus content which crystallizes Cu₃P primary phase at various silver and tin content in Cu-Ag-Sn-P system, estimation made by calculation of $[Sn+P]/[Cu+Ag]$

さらに、これらの2方法の結果およびP当量の結果はともによく対応しているが、この理由は明らかではない。以上の結果から、 e/a , $[Sn+P]/[Cu+Ag]$, あるいはP当量を適用して、状態図の情報が乏しかったCu-Ag-Sn-P系の(Cu)/Cu₃P初晶面を推定することが可能である。

5. 結 言

Cu-Ag-Sn-P四元系りん銅ろうの初晶面について検討を行った結果、次のことが明らかとなった。

(1) AgとSnのP当量を用いることにより、Cu-Ag-Sn-P四元合金の初晶出相の推定が可能であることが見出された。すなわち、

$$P_{eq} = [\text{mass}\%P] + 0.238 [\text{mass}\%Sn] + 0.066 [\text{mass}\%Ag]$$

により、 $P_{eq}=8.38$ ならば(Cu)+Cu₃Pの二元共晶を晶出、 $P_{eq}>8.38$ ならばCu₃Pを初晶出、 $P_{eq}<8.38$ ならば(Cu)を初晶出することになる。適用範囲、～25% Sn, ～20% Ag, 3% P～。

(2) 一方、(Cu)/Cu₃P初晶面を区分する因子として融液中の電子濃度 e/a を検討したところ、合金組成中の e/a あるいは、SnとPの電子濃度 $[Sn+P]$ とCuとAgの電子濃度 $[Cu+Ag]$ の比、 $[Sn+P]/[Cu+Ag]$ がCu-P二元系の共晶組成のそれらの値よりも大きいとCu₃Pを、小さいと(Cu)を初晶出することがわかった。なお、これらの方法により推定される結果は前述の(1)の結果とほぼ対応する。

(3) 以上の結果から、Cu-Ag-Sn-P系合金の初晶の種類が推定できる（適用範囲、～25% Sn, ～20% Ag, 3% P～）。すなわち、SnとAgの含有量を決めれば、最も液相線温度の低くなるP量を求めることができる。また、P量を決めれば四元等温断面上で(Cu)/Cu₃Pの初晶面の交線をひくことができる。

(4) ろうによる銅母材の侵食深さはP, Sn, Ag含有量にほぼ比例して増す。とりわけ、1mass%あたりの影響をみるとPが最も大きく、ついで、Sn, Agの順であった。

本研究用材料の一部は田中貴金属工業㈱、川口清一氏、三宝伸銅工業㈱、渡部嘉公氏、大石恵一郎氏より提供いただいた。記して各位に深く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 岡本, 竹本, 安田, 服巻; 低融点りん銅ろうに関する研究, 溶接学会誌, 49-9 (1980), 642-647.
- A. Datta, A. Rabinkin and D. Bose; Rapidly Solidified Copper-Phosphorus Base Brazing Foils, Weld. J., 63-10 (1984), 14-21.
- R. D. Mottram, A. S. Wronski and A. C. Chilton; Brazing Copper to Mild Steels Using Copper-Phosphorus-Tin Pastes, Weld J., 65-4 (1986), 43-46.
- 竹本, 岡本, 松村; 溶接, Cu-Ag-PおよびCu-Sn-P系ろう合金の状態図の検討, 5-1 (1987), 81-86.
- K. M. Weigert; Physical Properties of Commercial Silver-Copper-Phosphorus Brazing Alloys, Weld J., 35-7 (1956), 672-674.
- E. Gebhardt and G. Petzow; Über den aufbau des Systems Silber-Kupfer-Zinn, Z. Metallkde, 50-10 (1959), 597-605.
- 例えば, 須藤, 田村, 西沢; 金属組織学, 丸善, (1981), 90.