- 3) 圓城, 池内, 藤田: アルミニウムの拡散接合における超音波振動の影響, 軽金属, 36(1986), 498-506
- 4) 大橋, 橋本: 拡散接合に関する研究(第1報)-グロー放電による表面処理-, 本学会誌, 45(1976), 76
- 5) 圓城, 池内: Al-Cu-Mg系2017合金の拡散溶接, 本会論文集, 2(1984), 599-605
- 6) 圓城, 池内, 吉川: Al-Mg-Si系A 6063合金の拡散溶接における接合界面の酸化皮膜, 日本金属学会, 春期全国大会講演概要集, (1986), 137
- 7) L. E. Davis: "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries, Second Edition, 1976, 5
- 8) 大阪大学理学部分析化学研究室: X線光電子スペクトルによる電子束縛エネルギー・データ集, 1975, 158
- 9) Physical Electronics Industries: Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.
- 10) J. R. Terrill, C. N. Cochran, J. J. Stokes, W. E. Haupin: Mechanism of Aluminum Brazing, W. J., 50 (1971), 833
- 11) 大橋, 田沼, 木村: 拡散溶接部の密着部での酸化皮膜の挙動-拡散溶接部での表面皮膜に関する研究(第3報)-, 本会論文集, 4-1 (1986), 53-59

Ti-Zr 基ろうを用いたチタン接合部のミクロ組織*

恩澤 忠男**, 鈴木 暁男**, 高明玩***

Microstructure of Titanium Joint Made with Ti-Zr Base Brazing Fillers*

by Tadao Onzawa**, Akio Suzumura*** and Myoung Wan Ko****

Microstructure of titanium joint made with developed Ti-Zr base alloy brazing fillers has been investigated by observation and microanalysis with TEM, STEM/EDX, SEM/EDX, and X-ray diffraction test. Effect of heating time on the structure of the joint area was also examined in connection with diffusion of alloy elements in the fillers.

TEM microscopy revealed that the acicular structure at the joint area consists of more fine lamellar and cellular structures which form colonies similar to those commonly observed in eutectic and eutectoid. The configurations and diffraction patterns suggested that these fine structures were eutectoid of α -Ti and Ti_2Cu containing Zr, and that the joint area was made of proeutectoid α -phase and the eutectoid.

Joint structure was remarkably affected by heating time. Particularly the width of the region of these acicular structure at the joint area varies with heating time; firstly it increases to some extent, then decreases and finally disappears. According to the observation and analysis with SEM/EDX, the area of acicular structure was considered to correspond to such area as containing more amount of Cu and Ni than the solubility in Ti base metal. On this discussion, the width was also calculated by diffusion theory.

Key Words: Titanium, Titanium joint, Eutectoid, Brazing, Diffusion, Acicular structure

1. 緒 言

著者らはこれまでに、チタン及びチタン合金のろう付用として一連の Ti-Zr 基アモルファスろうの試作検討を行うことにより、従来のチタン基ろうよりも約100℃低い融点を持つ Ti-Zr-Cu-Ni ろうを開発し、さらにその接合性について検討を行ってきた。その結果、そのろうを用いることにより工業用純チタン(CPTi)の α - β 変態点及び Ti-6 Al-4 V 合金の β トランザス以下の温度で接合が行え、かつ短時間の接合で母材の機械的性質に匹敵し、また耐食性にも優れた継手が得られることを示した¹⁾。

一方、開発したろうはセラミックスに対するぬれ性も良好であり、超高純度アルミナセラミックスとチタンの接合にも応用できることも示した²⁾。

本報では試作の Ti-Zr 基ろうによるチタンの接合部

組織について透過電顕及び分析電顕等によるさらに詳しい観察及び分析を行い、また接合時間による接合部組織の変化のメカニズムについても検討を行った。

2. 供試材及び実験方法

接合母材には主に CPTi (1種)を用い、一部、等軸 α + β 鍛造材の Ti-6 Al-4 V 合金を使用した。ろうとしては、前報¹⁾で示した22種類の合金のうち、おもに4元系の Type 1510 を厚さ 50 μm のアモルファス箔に作製して使用し、一部、3元系の Type 5000 についても検討した。それらの化学組成及び融点を Table 1 に示す。

継手形状も前報¹⁾と同様で、丸棒 ($\phi 10 \times 15 \text{ mm}$) の母材 2 本を突合せ、真空中で 1 MPa の接合圧力を加え高周波誘導加熱により接合した。接合時間は、接合温度に

Table 1 Chemical compositions of filler metals used

Filler Metals	Chemical Compositions (wt.%)				Liquidus (°C)	Solidus (°C)
	Ti	Zr	Cu	Ni		
Type 1510	37.5	37.5	15.0	10.0	815	805
Type 5000	25.0	25.0	50.0	-	815	780

*原稿受付 昭和63年7月25日 昭和62年度秋季全国大会で発表

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

***学 生 員 東京工業大学大学院 Student Member, Graduate School, Tokyo Institute of Technology

到達後直ちに冷却する非常に短時間のものから24時間保持のものまで種々変化させ、組織を比較した。なお保持時間を2時間以上とした場合は、高周波炉中で1時間まで加熱した後、抵抗加熱型真空炉中で再加熱して行った。また、接合面間隙の大きさと組織の関係について検討する目的で、 $\phi 10$ mmの接合面の間に0～最大120 μ mのテーパー状間隙を設けて接合した継手も作製した³⁾。

接合後、透過電顕(加速電圧100 kV)による継手部のマイクロ観察、電子線ならびにX線回折、STEM/EDX、SEM/EDXによる継手部の分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 接合部のマイクロ組織

Fig. 1 (a) は、Type 5000 ろうを用い、850℃で10分間加熱して接合した CPTi 継手について、接合面に平行に研磨して露出させた接合部の組織と継手の断面組織を組合わせて示したものである。接合温度が母材の α - β 変態点以下のため、断面組織に見られる接合母材は等軸な α 組織に保たれている。一方、接合面に平行な面ではバスケット状組織となっており、粒界には粒界 α 相が、粒内には Widmanstätten 組織が観察されている。Fig. 1 (b) は、この面のX線回折結果であり、六方晶の α Ti 以外に正方晶の Ti_2Cu が検出されている。使用したろうには 25 wt% の Zr が含まれており、一方 Zr の固溶により Ti の格子間距離が変化するという報告⁴⁾もある。しかし、この回折パターンでは Zr の固溶による α Ti の

Fig. 1 Microstructure and X-ray diffraction pattern of CPTi joint made with Type 5000 filler.

Table 2 STEM/EDX point-analyses of joints made with Type 5000 filler

Base Metals	Brazing Temp. (°C)	Zone	(wt.%)				
			Ti	Zr	Cu	Al	V
CP Ti	850	WZ	95.0	5.0	*	-	-
		BZ	82.6	6.1	11.3	-	-
Ti-6Al-4V	900	WZ	76.0	*	3.8	7.2	13.0
		BZ	69.8	*	11.7	6.5	12.0

* under detection limit, WZ: White Zone, BZ: Black Zone

および Ti_2Cu の格子間距離は余り影響を受けていないという結果になっている。これは、たとえば Table 2 の分析結果にもあるが、接合加熱時に Zr の濃度が急速に減少することを示している。

接合部では、Zr の他 Cu の濃度も急速に減少している。これらの原因としては、液相ろうによる母材の溶解、接合圧力による液相の排出の他、Fig. 6 および Fig. 8 でも触れるが等温凝固が急速に進むこと、等温凝固終了時に液相線濃度から固相線濃度に急激に濃度が減少することなども考えられる。

Fig. 2 は、Type 5000 ろうによる継手部の TEM 観察用薄膜の光顕写真及びその中に円で囲った継手中心部の TEM 組織で、(a) (b) は 850℃で接合した CPTi 継手、(c)(d) は 900℃で接合した Ti-6Al-4V 継手のものである。光顕写真では明瞭でないが、TEM 組織観察によると CPTi 継手は層状組織となっており、Ti-6Al-4V 継手は Widmanstätten 組織及び析出物と思われる細かい組織から成っていることが分かる。これらの組織の部分を STEM/EDX により点分析した結果を Table 2 に示す。いずれの場合も白く観察される部分(WZ)では Cu が減少しているのに対し、黒く観察される部分(BZ)では Cu が富化している。しかし、この黒い部分でも Fig. 1(b) の X線回折結果で示された Ti_2Cu の組成にはなっていない。これはこの組織が微細であり、分析に要した STEM/EDX の電子ビーム径(約 100 nm)より狭いため、実際の量より Cu が少なく測定された結果と考えられる。

次に、4 元系の Type 1510 ろうを用い、850℃に加熱後ただちに自然冷却させて接合した CPTi 継手部の、TEM 組織および電子線回折パターンを Fig. 3 に示す。母材組織 (a) が等軸 α 相になっているのに対し、母材と接合部の境界付近 (b) の組織は母材の α 相とは異なった組織となっている。これは短時間の加熱にもかかわらず、この部分の母材が溶融ろうにより溶解されたことを示唆している。一方、接合層の中央部 (c) は、層状、棒状およびセル状の混合組織となっており、共晶あるいは

Fig. 2 Optical images of thin films for TEM observation and TEM images at the center of each joint made with Type 5000 filler. (a)(b) CPTi joint made at 850°C for 5 min. (c)(d) Ti-6Al-4V joint made at 900°C for 5 min.

Fig. 3 TEM images and electron diffraction pattern of CPTi joint made without holding after heating up to 850°C.

(a) Base metal (b) Joint interface (c)(d) Center of the joint
(e)(f) Diffraction pattern at the site shown in (d).

Fig. 4 Optical images of thin films and TEM images of CPTi joint made with Type 1510 filler at 860°C for 5 min.

(a) Observed area (b) TEM bright-field image (c) Dark-field image (d) Diffraction pattern.

は共析組織でよく見られるコロニー組織が観察される。また、接合部中には一部、(d) のような微細な層状組織も見られた。この部分の電子線回折パターン及びその図解を (e) および (f) に示す。ここで図解中の白丸とその中の黒丸は各々 α Ti と Ti_2Cu のパターンを表しており、両者はほぼ重なっている。この回折結果によると、この層状組織の黒い部分は Ti_2Cu と Zr_2Cu の混合組織で、その間の白い組織は微量の Zr を含んだ α Ti であると考えられる。

Fig. 4 に Type 1510 のろうを用い、860°C で 5 分間保持した継手部の光顕組織、およびその中に円で囲って示した継手部の TEM 組織を示す。明視野像 (b) は Fig. 3(c) と同様であり、比較的短時間の加熱保持の場合、継手部の組織は基本的には変化せず共析組織となっている。しかし、この部分の電子線回折パターン (d) の解析の結果では、ASTM カード中に該当するものは見いだせなかった。これは、Zr の固溶により格子間距離が変化していることを示唆している。

以上の結果は、Fig. 5 の Ti-Cu 系 2 元状態図⁵⁾を用いると次のように考察される。まず Type 5000 ろうを用いた場合、Ti-Cu 合金に Zr を添加することにより Ti-Cu の共晶点が移動し、Table 1 にあるように融点は約 815°C まで低下する。このろうを用い、850°C の温度で加熱保持すると、融点降下元素に相当する Zr 及び Cu が

Fig. 5 Ti-Cu binary phase diagram.

母材中へ拡散していき、接合部は Ti-Cu の 2 元系に近い組成になる。そこで、Fig. 5 の状態図を参照すると、接合部は接合後の冷却途中約 800°C 付近で共析反応を起こし、Zr を固溶した α Ti と金属間化合物の Ti_2Cu の 2 相に分離すると考えられる。Zr は Ti に固溶するため、主に Cu の濃度に従って共析、過共析あるいは亜共析の組織が継手部に形成される。

Fig. 6 SEM images and EDX analyses of CPTi joint made by setting tapered clearance and heating at 850°C for 10 min with Type 1510 filler.
(a) Thick joint layer (b) Middle area (c) Thin joint layer.

一方, Type 1510 ろうの場合は Ti-Zr-Cu 3 元合金にさらに Ni が添加されているが, この場合も Type 5000 ろうを用いた場合と同様, 常温ではほぼ共析組織になっている。しかし, Type 5000 ろうよりも Zr の含有量が多いため α Ti 及び Ti_2Cu に固溶する Zr 量も多くなり, 接合部の組成によっては Ti_2Cu よりもむしろ Zr_2Cu に近い格子間距離をもつ金属間化合物も生成される。しかし, いずれの場合も接合部は α Ti 及び Ti_2Cu 型の金属間化合物で構成されており, これらに Zr が固溶した状態と考えられる。

3.2 接合時間による継手部組織の変化

前節では比較的短時間で接合した継手部の微小組織について検討した。ここでは接合時間を変えた場合の各元素の拡散状態と接合部の組織変化の関係について調べた。

まず, 接合に使用されるろうの量と継手組織の関係を調べる目的で, 接合面間隙をテーパ状に連続的に変化させ, Type 1510 のろうにより 850°C で 10 分間接合した CPTi 継手の組織及び元素分布を Fig. 6 に示す。組織中の黒線は線分析位置を示している。間隙の広い継手部 (a) の中心部はマトリックス中に球状の粒子が混在する凝固組織となっている。線分析結果によると球状組織では Ti の濃度が高く, その分 Zr, Cu, Ni の濃度が低くなっている。点分析によると球状部分では Ti 濃度が 65 wt% 以上を示し, 一方, マトリックスに当たる部分ではほぼ元のろうと同じ組成となっていた。このマトリックス部分をさらに高倍率で観察した結果, この部分にも微細な網状組織が観察された。すなわちこの場合の接合部では, 球状部とその間のマトリックス部分との共晶が形成された後, さらにマトリックスが共析変態したと考えられる。なお, この凝固組織と母材との境界部には凝固組織中の球状組織とほぼ同じ組成の領域が有り, その外側には針状の変態相が形成されている。

接合面の間隙が狭くなると, (b) のように継手中心部

Fig. 7 Optical structure at the edge area of liquid filler observed in the joint with tapered clearance shown in Fig. 6.

の凝固組織の幅も狭くなり, また共晶部分にあるような凹凸は濃度分布に見られなくなっている。間隙がさらに狭く約 70 μm の場合 (c) では, 10 分間の接合時間でも冷却凝固によると思われる組織は観察されなくなり, この部分はいわゆる等温凝固により凝固したことを示している。なお, この部分の Cu, Ni および Ti は鋸歯状の分布をしているが, これは接合部の冷却途上の共析変態によるものと考えられる。

Fig. 7 は, Fig. 6 に示したテーパ型間隙を設けた試片の最も広い間隙の部分の組織で, 黒く見える部分は接合されていない部分である。溶融ろうがぬれていない母材表面とろうの存在する部分の母材表面は, ほぼ一直線状になっており, Ni 基耐熱合金の液相拡散接合の場合等に一般に観察されるような著しい母材の溶解⁶⁻⁷⁾は生じていないことが分かる。これは, 本研究の場合 CPTi の変態点を考慮し, ろうの融点よりわずかに高い温度で接合しているため, ろう中の Cu, Ni 等の融点降下元素がわずかに減少しただけで, ろうの融点が接合温度よりも

Fig. 8 Changes in the structure and diffusion profile at the joint with holding time at 850°C.

高くなる結果と考えられる。

Fig. 8 に Type 1510 を用い、接合温度を850°Cに一定にし接合時間を変えて接合した CPTi 継手部の組織及び組成の変化を示す。接合温度に到達後ただちに冷却させた接合部 (a) の微細組織については既に Fig. 3 に示したが、ここでは母材と異なる組織を示している領域の幅に集目すると、約 20 μm になっている。接合時間が10分の場合の接合部 (b) では Fig. 6(a) のような組織は観察されず、既に等温凝固が終了していると考えられる。各成分の均質化はかなり進行しており、接合部には約 50 μm の共析変態相が形成されている。(c) の接合時間60分の場合には、その幅がさらに広がって約 115 μm になっている。また接合部の Cu 及び Ni はほぼ均一になっている。これに対し、接合時間がさらに長くなり、120 分間加熱した場合の接合部 (d) では母材と異なる組織の幅は逆に減少しており、更に接合時間が長くなると (e) のように接合部の組織は母材とほぼ同一になっている。

このように接合部では接合時間の増加に伴い、まずかなり短時間で等温凝固が終了し、その後、単に組成が均一化して行くだけでなく、組織にも著しい変遷が見られ。これは、Ti 中における固溶限を越えた Cu, Ni 等の存在する領域が接合部の冷却中に共析変態するためであり、その領域の幅が元素の拡散により一旦ある範囲まで増加した後、減少して行くことに対応していると考えられる。

そこで次に、この変態領域の幅の変化について固相内の拡散理論により計算してみる。接合部における溶質元素の濃度分布変化を Fick の第二法則の式 $\partial C/\partial t = D \partial^2 C/\partial x^2$ の薄膜拡散源 M に対する解³⁾

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \dots\dots(1)$$

で表せるとすると、模式的に Fig. 9 のようになる。Fig. 9 は、 $t_1 \sim t_4$ 秒後の濃度分布を示しており、図中の C_a は溶質の固溶限である。ここで、 $W_1 \sim W_3$ は各々 $t_1 \sim t_3$ 秒後の変態領域の幅を表しており、 t_4 秒後ではその幅は

Fig. 9 Schematic illustration showing the relation between the width of eutectoid-transforming area and diffusion profiles.

ゼロとなっている。ここで固溶限 C_a 以上の濃度をもつ部分で共析変態するとし、その幅を $W (=2x)$ とすると、

$$x^2 = -4Dt \cdot \ln(2C_a\sqrt{\pi Dt}/M) \quad \dots\dots(2)$$

より W が求まる。

接合温度が 850°C の場合の変態領域の幅の変化について、(2)式により計算した結果を Fig. 10 に示す。ここで、拡散係数 D は Ti に対する Cu の振動数因子 D_0 及び拡散の活性化エネルギー Q の文献値⁹⁾から計算した。また、Ti における Cu の固溶限 C_a は、Fig. 8(d) における母材 Ti と接合部との境界部分の α Ti での Cu 濃度の測定値 (0.54 wt%) を用いた。一方、拡散源 M については時間的な変化がないと考え、測定の容易な Fig. 8(a) 中の Cu の線分析結果より求めた。また、この線分析結果を初期濃度 C_0 を一辺とする矩形に近似して、初期の接合層の幅 h_0 を算出した。拡散源の初期濃度 C_0 を一定にし、 h_0 を変化した場合についての変態領域の幅も計算し、これらと実際の組織より測定した変態領域の幅 (図中の黒丸) を比較してある。

Fig. 8(a) より計算される h_0 が 20 μm の場合につい

Fig. 10 Effect of holding time on the width of transforming region. Calculated lines are compared with measured widths.

て変態領域の幅を計算した結果によると、加熱時間 6 ksec までは接合部の針状層の幅は増大して行き、最大幅は約 140 μm になる。その後、幅は減少し始め約 16 ksec の加熱時間で変態層は消失する。この場合の実際の組織より測定した変態領域の幅と比較すると、両者の傾向はほぼ一致していると言える。一方、 h_0 の増加と共に、最大幅及び消失に要する時間も増加することも示されている。これらの計算結果は、 D , C_0 , C_a の値により大きく変化するが概略の傾向は同様になる。Fig. 8 に対する測定結果も計算結果とほぼ対応しており、計算の妥当性を示していると考えられる。

4. 結 言

試作の Ti-Zr 基ろうによるチタン接合部のミクロ組織観察、および継手組織に及ぼす接合時間の影響について検討した。以下に、本研究で得られた主な結果及び結

論を要約する。

(1) Ti-Zr 基ろうによる Ti 接合継手は接合後の冷却途上の共析変態により α Ti と Ti_2Cu の微細な層状、棒状およびセル状組織を示し、これらに Zr が固溶した状態になっている。

(2) 溶融ろうにより溶解される母材の量は比較的少ない。また、Zr, Cu, Ni 等の融点降下元素が母材中へ拡散し、接合部は急速に等温凝固している。

(3) 接合部に観察される母材組織と異なる針状組織の領域は、Ti 中における固溶限以上の Cu, Ni を含む領域に対応し、この部分で共析変態を起こす。

(4) 接合部の変態領域の幅は、接合時における元素の拡散の進行により、一旦増加したのち減少し始め、やがて消失する。この過程は拡散理論により計算した結果と概略一致する。

参 考 文 献

- 恩沢, 鈴村, 高: Ti系アモルファスろうによるCP Ti及びTi-6 Al-4 Vろう付継手の組織と機械的性質, 本誌5-2 (1987), 21
- 恩沢, 鈴村, 高: Ti-Er基ろうを用いた超高純度アルミナとチタンのろう付性, 本誌, 7-1 (1989) 124
- 坂本, 藤原: Ni基耐熱ろう付プロセスの最適化, 第8回界面接合委員会資料, No. IJ-12-87 (1987)
- A. D. McQuillan and M. K. McQuillan; Titanium, Butterworths Scientific Publications (1956), 277
- M. Hansen; Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill (1958), 643, 1050
- 鈴村, 恩沢, 田村: 液相拡散接合性に及ぼすインサート金属のアモルファスの効果, 本誌, 3-2 (1985), 85
- Y. Nakao, K. Nishimoto et al.; Transient Liquid Insert Metal Diffusion Bonding of Ni-Base Superalloy, MM 007, IIW. Doc. 1 A-334-86-0 E (1986)
- 笛木, 北沢 (共訳): 固体内の拡散, コロナ社 (1986), 8
- 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善 (1974), 27

Ti 基ろうによる Ti-21V-4Al β 型チタン合金の液相拡散接合*

恩澤 忠男**, 鈴村 曉男**, 高 明玩***

Diffusion Brazing of Ti-21V-4Al β -Type Titanium Alloy Using Ti-Base Filler*

by Tadao Onzawa**, Akio Suzumura** and Myoung Wan Ko***

Diffusion brazability of β -type Ti alloy (Ti-21V-4Al) using newly developed Ti-20Zr-20Cu-20Ni amorphous filler has been investigated by electron microscopy, EDX microanalyses, and tensile tests of the joints. The brazability was compared with solid state diffusion bondability of the same material, and the effect of aging heat treatments of the joint generally carried out for the alloy was also examined.

Results of metallurgical examination of the joints indicated that the liquid layer at the joint interface became to disappear during holding at the joining temperature, and that the joint structure and composition finally became similar to those of the base metal.

As for mechanical properties of the joint, even the joint made at 850C for 15 min under the joining

*原稿受付 昭和63年11月21日 昭和63年度秋季全国大会で発表

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

***学 生 員 東京工業大学大学院 Student Member, Tokyo Institute of Technology, Graduate School