Ti-Cu-Cr ろうによるチタンのろう付*

雀部 謙**, 平野 和夫***

Brazing of Titanium with Ti-Cu-Cr Filler Alloy*

by Ken Sasabe** and Kazuo Hirano***

Mechanical properties of work hardened pure titanium joint brazed with Ti-Cu-Cr-Al filler metal were investigated.

Test specimens were brazed with filler metal containing 29%Ti, 62.5%Cu, 6.5%Cr and 2%Al in a vacuum. Brazing temperature were 850°C, 900°C, 1,000°C and 1,100°C for 10sec. Tensile strength of butt joints were comparable to that of joints brazed with conventional Ti-Ni-Cu filler metal, and hardness at the joint was lower. The reaction of filler metal with base metal was moderately and damage of base metals were less. The addition of pressure to joint during brazing gave significant effect on joint strength.

Key Words: Brazing, Titanium, Ti-Cu-Cr filler metal, Butt joint, Rapid brazing, Tensile strength, Hardness at joint, Pressure during brazing.

1. 緒 言

チタン用のろうとして従来から多数のろうが開発されており、代表的なろうとして、貴金属系、アルミニウム系、チタン系などのろうがある。中でもチタン系のろうは強度が高く耐食性にも優れている¹⁻³⁾。チタン系ろうの代表的なものとして Ti-Ni-Cu ろうがあり、現在広く使われているが、良く知られているように、ろう付に際して接合部にしばしば脆化相を形成して継手の信頼性が低下する。これは銅とニッケルがチタンと脆い金属間化合物を形成するためであり、ろう付時間を長くしたり後熱処理をして脆化相を消滅させると良好な結果が得られる¹⁾。しかし、この方法は加工硬化により強度を得ている材料に対しては母材強度の劣化を招き、好ましくない。

そこで、本研究では強加工した母材の性質を劣化させずにろう付するために、従来の Ti-Ni-Cu ろうが持つ優れた点を生かしながら、ろう付温度が低く、かつろう付時間の短いろうを開発する目的で、Ti-Ni-Cu ろうのニッケルをクロムに置き換えた Ti-Cu-Cr 系ろうを試作し、工業用純チタンのろう付への適用性を調べた。また、Ti-Ni-Cu ろうとの比較も行なった。さらに、脆化相形成を少なくするためにろう付時に接合部に圧力を加える効果^{5,6)}も、同時に調べた。

2. Ti-Cu-Cr ろう

Ti-Cu 合金は50% (質量%, 以下同じ) 付近に960°Cの共晶点があり、Ti-Ni 合金は28% Ni 付近に942°Cの共晶点を持つ。また、Cu-Ni 合金は銅量の増加とともに融点が低下する全率固溶合金である⁴⁾。Ti-Ni-Cu ろうはこれらの3元合金で、融点になるべく低く強度が高い範囲の組成を選んでいる。しかし、銅およびニッケルはチタンと硬くて脆い金属間化合物を形成するため、それ

ぞれの含有量は15~20%程度が限度とされているようである。銅とニッケルは周期律表で隣接し、原子径および原子価が近く、結晶構造も同じで、チタンに対する挙動はよく似ているため、化合物形成傾向も類似し、両者の含有量の増加がそのまま化合物生成量に結びつくと考えられる。

一方、Fig. 1 に示した平衡状態図⁴⁾ に示されているように、Ti-Cr 合金は β チタンでは全組成範囲で互いに固溶し、45% Cr 付近で1410°Cの最低融点を示す。65~68%付近で形成される α -, β -, γ -TiCr₂ はサイズの条件による化合物である Laves 相である。また、銅とクロムは相互溶解度がきわめて小さく、銅に対するクロムの最大固溶度は約0.75%、クロムに対する銅の固溶度はほとんど0である。したがって、Ti-Cu 合金に第三元素としてクロムを添加すると、融点を下げ、かつ、銅がチタンと化合物を形成するのを妨げる効果を期待できるであろう。

このようなことから、予備実験として、クロム量を10%または15%としてチタンと銅の比率を変えた Ti-Cu-Cr 三元合金ろうを作成し、純チタン丸棒の突合せ継手の曲げ試験および接合部の硬度測定を行なった。その結果、Table 1 に示すように、チタン、銅、クロムの重量比が30:60:10付近のものが良好な結果を示した。さらにろう付温度を低下させるために少量のアルミニウムを加えて検討した結果、ろう組成として29% Ti-62.5% Cu-6.5% Cr-2% Al 合金を選定した。

Table 1 Bending strength and hardness of joints brazed with various Ti-Cu-Cr filler alloys.

Filler Metals			Bending Strength (4mm ϕ , N)	Hardness (Hv)
Ti	Cu	Cr		
70	15	15	1274	473
55	35	10	1127	450
47	43	10	1283	548
38	52	10	843	585
30	60	10	1333	421
28	62	10	1333	420

*原稿受付 平成元年6月14日 平成元年5月界面接合研究委員会で発表

**正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for Metals

*** 萬世工業株式会社 Mansei Kogyo Co., LTD

Fig. 1 Binary phase diagrams of Ti-Cu, Ti-Cr and Cu-Cr.

3. 実験方法

3.1 供試ろう材および母材

ろうは、工業用純チタン、無酸素銅、電解クロム、工業用純アルミニウムの所定量を混合してアルゴン雰囲気中でボタンアーク溶解したものを、機械的に粉末にして使用した。また、比較のために使用した Ti-Ni-Cu ろうの組成は 70% Ti-15% Ni-15% Cu で、Ni-Cu 合金の両側に純チタンをクラッドした厚さ 0.3 mm の積層ろうの市販品を使用した。

母材には工業用純チタンの冷延丸棒を用い、外径 5 mm、長さ 50 mm として端面を直角に旋盤仕上げし、ろう付面を 400 番のエメリー紙で一定方向に研磨してろう付に供した。

3.2 ろう付方法

ろう付は、Fig. 2 に示すように 2 本の母材を治具によ

Fig. 2 Schematic view of the brazing jig used.

り垂直に保持し、突合せ部に粉末ろう約 0.1 グラム、または母材の外径に合わせた積層ろう 1 枚を挟んで行なった。上方の母材は精密リニアレールにより垂直方向に自由に移動できるようにし、母材の最上部に重錘を乗せることにより突合せ部に所定の荷重をかけた。ろう付温度は 850°C、900°C、1000°C、1100°C の 4 種類とした。加熱は 5×10^{-4} Torr の真空中で直接通電により行ない、ろう付温度まで 30~40 秒で昇温し、10 秒間保持後電流を遮断して室温まで放冷した。ろう付温度は試験片接合部から約 0.5 mm 離れた部分に熱電対を溶着して測定した。したがって、接合面での実際の温度は測定温度よりもやや高いものと思われる。

なお、母材およびろうは、アセトン中で超音波洗浄してからろう付に供した。

3.3 継手の強度試験および組織観察

ろう付した継手は外径 4 mm に旋盤加工して、引張試験に供した。引張試験は 1 条件につき 3 本ずつ行ない、その平均値を引張強さとした。

各接合条件の継手それぞれについて接合部断面をエメリー紙 1200 番まで研磨した後電解研磨し、接合部付近の硬度を測定した。その後、44% 弗酸-22% 硝酸-22% 塩酸-6% 過酸化水素-6% グリセリン溶液で腐食して、接合部断面の顕微鏡観察を行なった。

4. 結果および考察

4.1 継手強度

Ti-Cu-Cr ろうによる突合せ継手のろう付温度と引張強さの関係を Fig. 3 に、ろう付時の加圧力と引張強さの関係を Fig. 4 に示す。この継手ではろう付温度が 850°C から 900°C に上昇すると引張強さは 100~150 MPa 程度上昇し、900°C から 1100°C の間ではさらに 50 MPa 程度上昇した。また、接合時に圧力を加えると引張強度の顕著な上昇がみられ、2.5 MPa の加圧を行なうことにより無加圧のときよりも 100~150 MPa 程度強度が上昇し

た。ろう付温度が1100℃で加圧力 2.5 MPa でろう付した継手では半数以上が母材破断であった。加圧するとも

う付温度が850℃でもかなり強固な継手を得られ、加圧力が 2.5 MPa では加圧力なしで1000℃でろう付したも

Fig. 3 Relationship of brazing temperature and tensile strength of joints brazed with Ti-Cu-Cr-Al filler alloy.

Fig. 5 Relationship of brazing temperature and tensile strength of joints brazed with Ti-Ni-Cu filler alloy.

Fig. 4 Relationship of pressure during brazing and tensile strength of joints brazed with Ti-Cu-Cr-Al filler alloy.

Fig. 6 Relationship of pressure during brazing and tensile strength of joints brazed with Ti-Ni-Cu filler alloy.

に匹敵する強度を示した。

Ti-Ni-Cu ろうによる突合せ継手のろう付温度と引張強さの関係を Fig. 5 に、ろう付時の加圧力と引張強さの関係を Fig. 6 に示す。Ti-Ni-Cu ろうは850℃ではろう付不可能であった。ろう付温度が900℃以上ではろう付温度の影響は Ti-Cu-Cr ろうによる継手とほぼ同様の傾向を示したが、強度は全体に若干高かった。接合時の加圧力の影響は Ti-Cu-Cr ろうの場合と異なり、1.5 MPa の加圧で 70 MPa 程度強度が上昇してほぼ最大強

Fig. 7 Relationship of the highest vickers hardness and brazing temperature.

度になり、それ以上の加圧力ではあまり顕著な影響は示さなかった。また、破断は全ての調験片でろう部分であり、母材破断はなかった。

ろう付時に接合部に圧力を加えることは、継手強度を向上させるためにきわめて効果的であるといえる。

4.2 接合部の硬度

Fig. 7 は、接合部のマイクロヴィッカース硬度の測定結果のうち、各接合条件での最高硬度を示したものである。ろう付時に加圧しない場合には、Ti-Cu-Cr ろうによる継手では温度の上昇とともに硬度が若干上昇するようであるが、いずれも Hv 350~410 の範囲にある。Ti-Ni-Cu ろうによる継手の硬度に比べると、ろう付温度900℃および1000℃では Hv 100~120 程度低く、1100℃でも約 Hv 50 低かった。

一方、ろう付時に 2.5 MPa の加圧をした場合には、Ti-Cu-Cr ろうおよび Ti-Ni-Cu ろうによる両継手ともろう付温度の上昇とともに硬度は著しく低下した。すなわち接合部の硬度低下に対するろう付時の加圧の効果はろう付温度が高いほど顕著であった。

4.3 接合部のミクロ組織

Fig. 8 に Ti-Cu-Cr ろうによる継手接合部の顕微鏡組織を示す。ろう付温度およびろう付時の加圧力の違いにより、ろう部分の組織に大きな相違がみられた。すなわち、ろう付時に無加圧の場合、850℃では針状組織、900℃では柱状および樹枝状組織の混在、1000℃では樹枝状と粒状組織の混在、1100℃ではさらに微細な粒状組織であった。ろう付温度が850℃から900℃に上昇するのに伴って引張強さが急激に上昇したのは、接合部組織が針状から樹枝状に変わったためと考えられ、針状組織は硬

Fig. 8 Micro structures of joints brazed with Ti-Cu-Cr-Al filler Alloy.

Fig. 9 Micro structures of joints brazed with Ti-Cu-Cr-Al filler alloy.

度が高く、脆弱な相であると思われる。

ろう付時の加圧力が大きくなるとろう部分の幅が減少し、組織は微細化した。ろう付温度 850℃ のとき加圧力が 2.0 MPa および 2.5 MPa で接合部の組織は柱状組織となり、無加圧でろう付温度 900℃ または 1000℃ の組織に近い組織が生成された。このため、引張り強度が上昇したものと考えられる。加圧力が 1.5 MPa 以上ではろう付温度 1100℃ で接合部のろう層が消滅したが、Fig. 3 の引張強さでみる限りどの加圧力の場合にも強度上昇は 900℃ から 1100℃ まで漸増しており、ろう層の消滅そのものが強度上昇に大きく影響はしていないと思われる。ろう付温度が 1100℃ では母材結晶粒の粗大化が若干認められたが、接合部近傍のせいまい範囲に限られている。また母材の針状組織の範囲もあまり広くない。ろう付に伴う母材の変化は、次に示す Ti-Ni-Cu ろうによる継手の場合と比較して、きわめて少ない。

Fig. 9 は Ti-Ni-Cu ろうによる継手接合部の顕微鏡組織である。このろうではろうと母材の反応が急速に進み、ろう付温度が 1000℃ 以上では母材結晶粒の粗大化が著しく、針状組織化している幅も広い。また、ろう付温度が 1100℃ ではろう付時の加圧による接合部のろうの厚さの減少が著しく、1.5 MPa でほとんど消滅しているが引張り強さの上昇の程度は Ti-Cu-Cr ろうによる継手の方が著しい。

これらのことから、ろう付条件が同じであるときは Ti-Ni-Cu ろうによる継手よりも Ti-Cu-Cr ろうによる継手の方が母材の劣化が少ないことがわかる。

Fig. 10 は、Ti-Cu-Cr ろうにより 900℃ で無加圧および 2.5 MPa 加圧でろう付した継手の接合部の X 線マイクロアナライザーによる分析結果の一例である。ろう付時の加圧力の有無にかかわらずろうと母材の境界付近に Cr 濃度のピークがあり、ろう/母材界面付近での Ti-Cu 化合物の生成をかなり抑制しているようである。

Fig. 10 Distributions of elements at the joint analysed by EPMA. Filler metal: Ti-Cu-Cr-Al. Brazing temperature: 900°C. pressure during brazing: (a) 0 MPa and (b) 2.5 MPa.

5. 結 言

試作した Ti-Cu-Cr-Al ろうにより強加工した工業用純チタンのろう付を行ない、次の結果を得た。

1. 継手の引張試験の結果、従来広く使用されている Ti-Ni-Cu ろうによる継手に匹敵する強度がえられた。

2. ろう付中のろうと母材との反応は比較的穏やかであり、その結果母材の劣化が少なかった。
3. 接合部の硬度は最大 Hv 400 程度であり、従来の Ti-Ni-Cu ろうの場合より低い値が得られた。
4. ろう付時に接合部に圧力を加えることにより、引張強さおよび接合部の硬度に対してきわめて良好な影響があった。

参 考 文 献

- 1) Howden, D. G. and Monroe, R. W.; Weld. J., Jan. 1972, 31
- 2) Lan, S. W.; Weld. J., Dec. 1982, 23
- 3) 恩沢他; 本誌, 5-2 (1987), 205
- 4) Massalski, B.; Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1, ASM, 1986
- 5) Steffens, H. D., Wielage, B. und Kern, H.; DVS Bericht 92, Hochtemperaturloten, 11
- 6) Rabinkin, A. and Pounds, S.; Weld. J., May 1988, 33

ろう材選定エキスパートシステムの開発*

名山 理介**, 豊田 真彦***, 正野 進**

Development of an Expert System for Vacuum Brazing*

by Michisuke Nayama**, Masahiko Toyoda*** and Susumu Shono**

Vacuum brazing is very useful for joining materials that are difficult to join by fusion welding and other techniques. A major problem associated with vacuum brazing, however, is how to select proper brazing alloys and joining procedures most suitable for a given joining task.

The objective of this research was to solve some of this problem by developing a computer-aided system for selecting proper brazing materials and recommended procedures for a variety of joining tasks by utilizing:

- (a) Experience of vacuum brazing in own laboratory
- (b) Existing data available in published literature
- (c) Data on chemical reactions between elements of brazing alloys and materials to be joined

The authors developed the algorithm to select proper brazing alloys based on these informations. Therefore, the developed system can show the candidate brazing alloys, even for unexperienced materials to be joined. The programs have been written in COMMON LISP, therefore software can be used with minimum modifications on any computer as long as COMMON LISP can be used. The developed system will be improved by the authors basis on the experience of using this system.

Key Words: Vacuum brazing, Brazing material, LISP, Expert system, AI

1. 緒 言

真空ろう付方法は、通常の溶融溶接が困難な非金属材料(セラミック、黒鉛等)同士や、金属材料同士、更には非金属材料と金属の接合(特に面接合)に有効な方法として宇宙機器や核融合実験装置等の接合・組立に活用されている。ところが実際に真空ろう付を施工しようとする場合、①ろう材の種類が膨大である事、②接合すべき材料が特殊なものであることが多く、施工経験や文献資料がないか、又はあっても数少ない事、等により最適なろう材候補をもれなく選定することは必ずしも容易ではない。

そこで、本研究ではこのろう材選定を支援する事を目的として、過去の施工経験、文献データ、類似材料の接合性、材料組成とろう材組成の反応データ、等から適当

と考えられるろう材候補(複数)及び、ろう材に関するデータとその標準施工条件等を示すことができるシステムを試作した。また、適切な既存のろう材がなく、新たにろう材を開発する場合の参考とするため、有効な合金成分を示す事も可能である。本報では、試作したろう材選定エキスパートシステムに採用した考え方及び内容について述べる。

2. 試作したシステムの概要

2.1 適用対象

試作したシステムは、真空ろう付方法を対象としてこれに用いるろう材を選定することを目的としている。この時、接合の対象とする材料については特に制限なく、異種材料の接合についても適正と考えられるろう材を示すことができる。

2.2 機能

本システムは、対話形式で、接合したい材料名、あるいはシステムが未知の材料名であれば化学組成、接合材の使用温度、及びろう材コストの希望上限値を入力すれば、これらの要求事項をできるだけ満足する、複数のろう材候補を提示し、それぞれのろう材について標準的な施工条件や付随するデータをも示す事ができる。更に、

*原稿受付 平成元年6月5日 昭和63年度秋季全国大会及び平成元年11月軽構造接合研究委員会発表

**正 員 三菱重工業(株)高砂研究所 Member, Mitsubishi Heavy Ind. Ltd. Takasago R & D Center

*** 三菱重工業(株)高砂研究所 Mitsubishi Heavy Ind. Ltd. Takasago R & D Center