

軽金属 第57巻 第12号 (2007), 578-582 別刷

連続無酸化雰囲気炉による工業用純チタンのろう付
Brazing of commercial pure titanium in low oxygen atmosphere
by continuous furnace

神田 輝一・有賀 正・橋本 巨

Kiichi KANDA, Tadashi ARIGA and Hiromu HASHIMOTO

連続無酸化雰囲気炉による工業用純チタンのろう付

神田 輝一*・有賀 正**・橋本 巨**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 57, No. 12 (2007), pp. 578-582

Brazing of commercial pure titanium in low oxygen atmosphere
by continuous furnace

Kiichi KANDA*, Tadashi ARIGA** and Hiromu HASHIMOTO**

Joining technology of CP-Titanium, capable of providing precision joining, is industrially very useful; however, it still has some unsolved problems in continuous atmosphere brazing technology. In this study, commercial pure titanium was brazed with laminated brazing fillers by using a newly developed continuous type non-oxidizing atmosphere furnace. This new furnace, using inert gas without hydrogen, is capable of providing oxygen partial pressure equal to or lower than that available in a vacuum furnace at a regular atmospheric pressure. Excellent applicability and capability of the new furnace in commercial pure titanium brazing was concluded by a series of evaluations after brazing including microscopic observations of the joint interface, chemical analysis, and shear test.

(Received April 3, 2007 Accepted July 26, 2007)

Keywords: continuous furnace, low oxygen atmosphere, brazing, titanium

1. 緒 言

工業用純チタン（以下 CP-Ti と略記）は、比強度や耐食性に優れた有用な金属材料である反面、化学的に活性で、機械加工性に劣るなどの欠点も有する。このことから CP-Ti の応用分野は意外に限られているのが現状である。CP-Ti の応用分野を広げ、これを工業的に有用に活用するための方法の一つとして有力な接合技術であるろう付加工の導入が考えられる。

CP-Ti をろう付加工する際には、これを炉中で無酸化状態にて加熱する必要がある。このため従来から広く用いられている還元性気体の水素を用いた雰囲気炉が考えられるが、CP-Ti は水素を吸収するためにこのような炉を直接使用することはできない。そこで工業的には炉内の圧力が 10^{-2} Pa 以下の真空炉が多用され、実験室的には露点 -218 K 以下のアルゴンガス雰囲気炉なども使用されている¹⁾²⁾。しかしながら、一般のろう付処理に広く用いられているメッシュベルト式連続ろう付炉においてアルゴンガス雰囲気露点を -218 K 以下に設定することは困難であるため、この方法も現実的とは言いがたい。さらに、低酸素分圧下で無酸化処理を目指す真空炉では金属の蒸発が生じて、炉としての機能が損なわれやすく、また炉の構造上連続ベルト搬送が困難であるなど、多くの問題を有している。このような事情から、CP-Ti の連続無酸化雰囲気ろう付は、その工業的有用性が期待されているにもかかわらず実現に至っていないのが実状である。

そこで著者らは、CP-Ti のろう付を試みる際に問題となる従来の真空炉および雰囲気炉の欠点を改良するために、

- (i) 水素などの可燃性気体を用いず不活性気体のみを使用、
- (ii) 炉内圧力が常圧で、酸素分圧が 10^{-15} Pa 以下、
- (iii) 2873 K までの昇温が可能、
- (iv) 連続ベルト搬送が可能、

などの多くの特徴を有する連続無酸化雰囲気炉（オキシノン炉、関東冶金工業株式会社製）を新たに開発し、そのステンレスろう付への応用を試みている³⁾。本論文では連続無酸化雰囲気炉の CP-Ti ろう付への応用を試み⁴⁾、従来実現が難しいとされてきた CP-Ti の連続雰囲気ろう付の実現可能性について検討を加えたため、その結果について報告する。

2. 連続無酸化雰囲気炉の構造と特徴

本論文の主題である連続無酸化雰囲気炉を用いた CP-Ti 連続雰囲気ろう付の実験結果について述べる前に、まず本技術の中核をなす、連続無酸化雰囲気炉の構造と特徴について述べる。なお、炉の設計の基本的な考え方および炉の製造方法の詳細については文献³⁾に述べてあるため省略し、ここでは概略のみを述べる。

連続無酸化雰囲気炉は Fig. 1 に示すように、黒鉛断熱材 ③、黒鉛外マッフル ④、黒鉛内マッフル ⑤、黒鉛ヒータ ⑥ および搬送ベルト ⑦ をその主要な構成要素としている。搬送ベルト ⑦ の材質は C/C コンポジット製である。耐熱鋼製ベルトとの比較を Table 1 に示す。質量は耐熱鋼製ベルトの約 1/4、耐熱温度は最高使用温度 2873 K で耐熱鋼製ベルトの最高使用温度 1423 K に比較し 2 倍以上、高温強度は 1373 K での比較で約 18 倍である。そのうえ熱膨張係数も小さい。また、このベルトの摩擦係数は金属ベルトよりも低く、クリー

* 関東冶金工業株式会社（〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮 3-20-48）。Kanto Yakin Kogyo Co., LTD. (3-20-48 Shinomiya, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 254-0014).

** 東海大学工学部（平塚市）。School of Engineering, Tokai University (Hiratsuka-shi, Kanagawa).

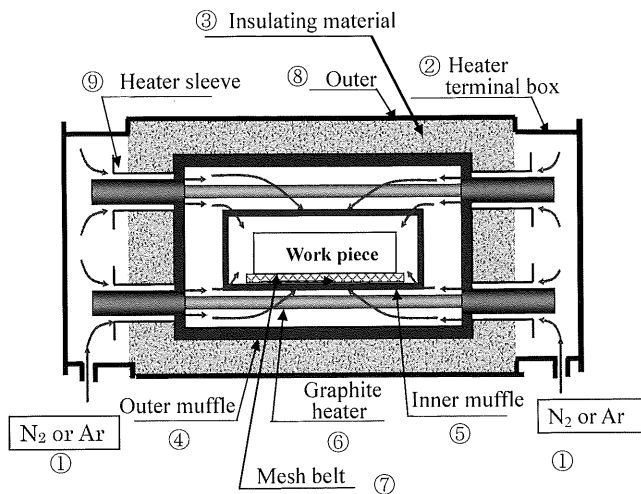


Fig. 1 Cross-sectional view of an oxyon furnace.

Table 1 Comparison of performance between a C/C belt and a heat resisting steel belt

Performance	C/C belt	Heat resisting steel belt	
Usable temperature (Max K)	2873	1423	
Conveyor belt weight (kg/m ²)	4~8	20~24	
Friction coefficient	~0.1	~0.6	
Creep	non	remarkable	
Expansion coefficient (K ⁻¹)	4×10 ⁻⁶	1.6×10 ⁻⁵	
Tensile strength (200mm wide) (N)	R·T	5492	10091
	1373 (K)	6610	353
	2873 (K)	8238	—

プも生じないため、高温・高荷重下での搬送が可能となる。雰囲気機の密性は鋼板製炉殻⑧で保たれ、アルゴンガスまたは窒素ガス(炉内不活性ガス)①はヒーター・ターミナルボックス②から導入され、炭素質の炉内構造物③, ④, ⑤および⑥と接触して極低酸素分圧に改質された不活性気体として炉中に流入する。

本実験に用いる連続無酸化雰囲気炉の特徴をまとめると、

(i) 2873Kまでの高温下でベルト搬送が可能、(ii) 可燃性のない不活性雰囲気下で処理可能であり、被処理品の浸炭・脱炭現象が生じない、(iii) 従来の真空炉に比べて処理金属の蒸発量を大幅に低減可能、(iv) 雰囲気制御が不要、(v) 極めて還元性の金属酸化物を熱解離させ、無酸化状態で取扱うことが可能、などであり、これにより従来の真空炉が抱えていた問題を克服することができる。

本実験に用いる連続無酸化雰囲気炉を無酸化状態に保つ方法は、水素などの還元性気体を用いる従来の方法とは異なり、平衡酸素分圧理論に基づく熱解離現象を利用するためもある。そのため炉を運転する際には炉内の酸素分圧を知る必要がある。しかしながら、炉内酸素分圧の大きさは10⁻¹⁵Pa

以下で極めて低い値であることから、これを直接計測することは困難である。そこで、計測の容易な炉内の一酸化炭素分圧を測定し、式(1)、(2)および(3)を利用して酸素分圧を間接的に推測する方法³⁾を用いる。

$$C + 1/2O_2 = CO \tag{1}$$

$$K_1 = P_{CO} / ([C]P_{O_2}^{1/2}) \tag{2}$$

$$\log K_1 = (5840/T) + 4.58 \tag{3}$$

ここに、K₁は式(1)の平衡定数、[C]は黒鉛の活量で固体であるため[C]=1、P_{CO}およびP_{O₂}はそれぞれ一酸化炭素と酸素の分圧である。

3. CP-Ti ろう付実験

3.1 実験方法

CP-Tiのろう付実験にあたって、まずCP-Ti表面の清浄性を確認する必要がある。確認実験の供試材として、あらかじめ表面を平均あらさRa=0.8μmに平滑加工した長さ10mm×幅10mm×厚さ5mmの形状を有するCP-Ti板を用いた。この供試材を用いて前述の連続無酸化雰囲気炉により、温度を1173K、1223Kおよび1273Kの3通りに設定して加熱した。なお、各温度における保持時間は300sおよび1800sとした。加熱処理後の試験片表面をプローブ径100μm、パスイネルギー58.70eVの各条件下でESCA分析し、未処理材との表面清浄度の比較・検討を行った。

さらに、加熱処理後の試験片の表面硬さをマイクロビッカース硬さ計を用いて試験荷重0.245N、負荷時間30sの条件下で測定した。なお、連続無酸化雰囲気炉の雰囲気には、アルゴンガスを使用した。炉導入口での供給源アルゴンガスの測定酸素分圧は0.1Paであった。また、炉内の一酸化炭素分圧を赤外線分析装置で測定した結果は0.3Paであった。これは酸素分圧では約2×10⁻²⁵Paに相当する。

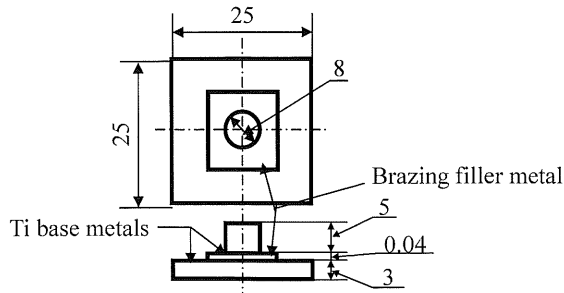
上述の試験片表面の清浄度確認実験の結果を踏まえて連続無酸化雰囲気炉によりCP-Tiのろう付を行い、光学顕微鏡による組織観察とEDS元素分析を実施してろう付表面の評価試験を行った。さらにろう付後の接合部のせん断強さを測定した。なお、ろう材としてはTi系積層ろう材(Ti-Zr-Cu-Ni系、40μm)を使用した⁵⁾。Table 2に使用した積層ろう材の組成を示す。

ろう付温度を設定するにあたり、まず1173K、1223Kおよび1273Kにおいてそれぞれ300sの保持時間にて事前ろう付試験を行った。その結果、1223K以上でろう付が可能であったことから、ろう付温度を1223Kおよび1273Kに設定した。また、ろう付保持時間は300sおよび1800sとした。なお、せん断強さ測定用の試験片については3600s保持のものを追加した。これは、このような長い保持時間でのせん断強さがどのように変化するかを調べることを目的として特に準備したものである。

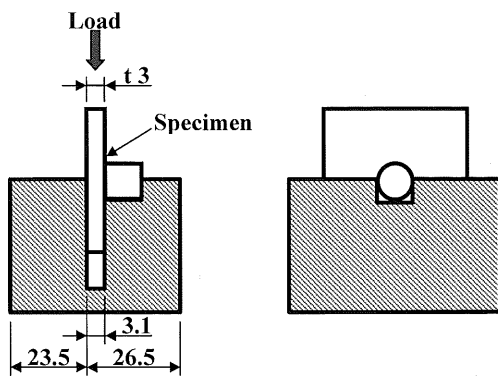
Fig. 2はせん断強さの測定に用いる試験片と試験方法の概要を示したものである。試験片はFig. 2(a)のような寸法・形状を有し、炉内保持時間300sの場合のベルト搬送速度は3.43×10⁻³m/s、炉内保持時間1800sの場合のベルト搬送速度は5.71×10⁻⁴m/sである。また全処理時間は前者の場合で2455s、後者の場合で14730sであり、従来の真空炉による全

Table 2 Chemical composition of brazing filler metal (mass%)

Ti	Zr	Cu	Ni
Bal.	20	20	20



(a) Brazing and a shear test specimen



(b) Jig for a shear test

Fig. 2 Shape and dimensions of test specimen.

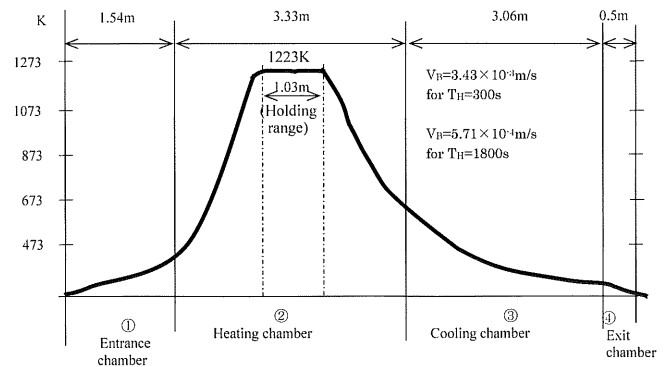
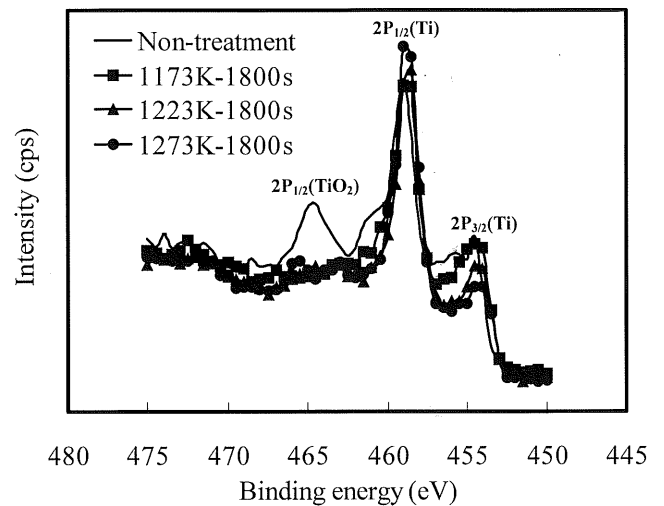
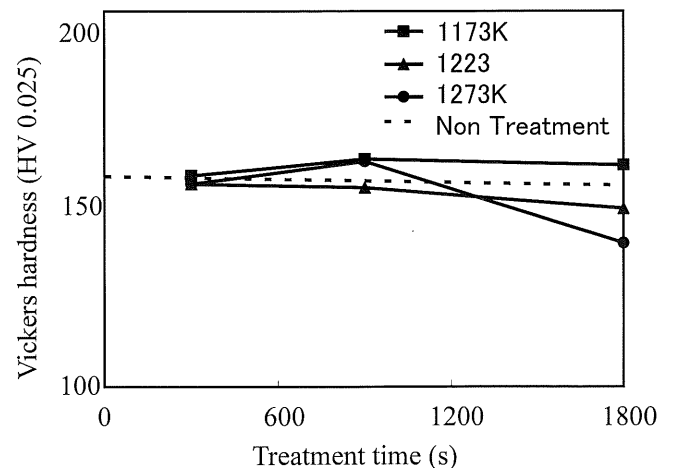
処理時間の約 50% である。

Fig. 2 (b) は試験方法の概略を示したもので、万能材料試験機によりクロスヘッド移動速度を 1 m/min として接合部に圧縮荷重を加え、ロードセルにて接合面がはく離するときの負荷（最大負荷）を読取った。せん断強さはこの最大負荷をろう付面積で割った値と定義した。

Fig. 3 は 1223 K でろう付する際の温度推移曲線である。ここで V_B はベルト速度を T_H は保持時間を示す。保持時間 300 s の場合の 298 K から 1223 K までの平均昇温速度は 5.3 K/s、保持時間 1800 s の場合の 298 K から 1223 K までの平均昇温速度は 0.5 K/s であった。なお、このときの一酸化炭素分圧は 0.2 Pa から 0.3 Pa 程度であった。これは酸素分圧では約 7×10^{-26} Pa ~ 約 2×10^{-25} Pa に相当する。

3.2 実験結果と考察

Fig. 4 は連続無酸化雰囲気炉を用いて 1173 K、1223 K および 1273 K の雰囲気下で 1800 s の保持時間で加熱処理したときの CP-Ti の ESCA 分析結果を未処理材の分析結果と比較したものである。Fig. 4 から加熱処理をした場合には結合エネルギーの値が 455 eV と 460 eV の近傍でそれぞれ $2P_{3/2}$ 軌道および $2P_{1/2}$ 軌道における Ti のピークを生じる。一方、未処理品の場合にはさらに 465 eV 近傍の結合エネルギーにおいて $2P_{1/2}$ 軌道の TiO_2 のピークを生じていることがわかる。このことから、連続無酸化雰囲気炉による加熱処理の結果、未処理品に存在した極表面の Ti の酸化皮膜が還元されたものと考えら

**Fig. 3** Brazing temperature profile in the oxynon furnace.**Fig. 4** ESCA analysis of non-treated and 1800s-heated CP-Ti.**Fig. 5** Comparison of surface hardness between non-treated and heated CP-Ti.

れる。

以上のことから、連続無酸化雰囲気炉を用いて 1173 K、1223 K および 1273 K の雰囲気下で 1800 s の保持時間で加熱処理された CP-Ti は無酸化で清浄性があると判断される。なお、保持時間を 300 s とした場合にも同様の結果が得られることを確認している。

Fig. 5 は加熱処理した CP-Ti と未処理材におけるビッカース硬さの測定結果を示したものである。未処理材のビッカース

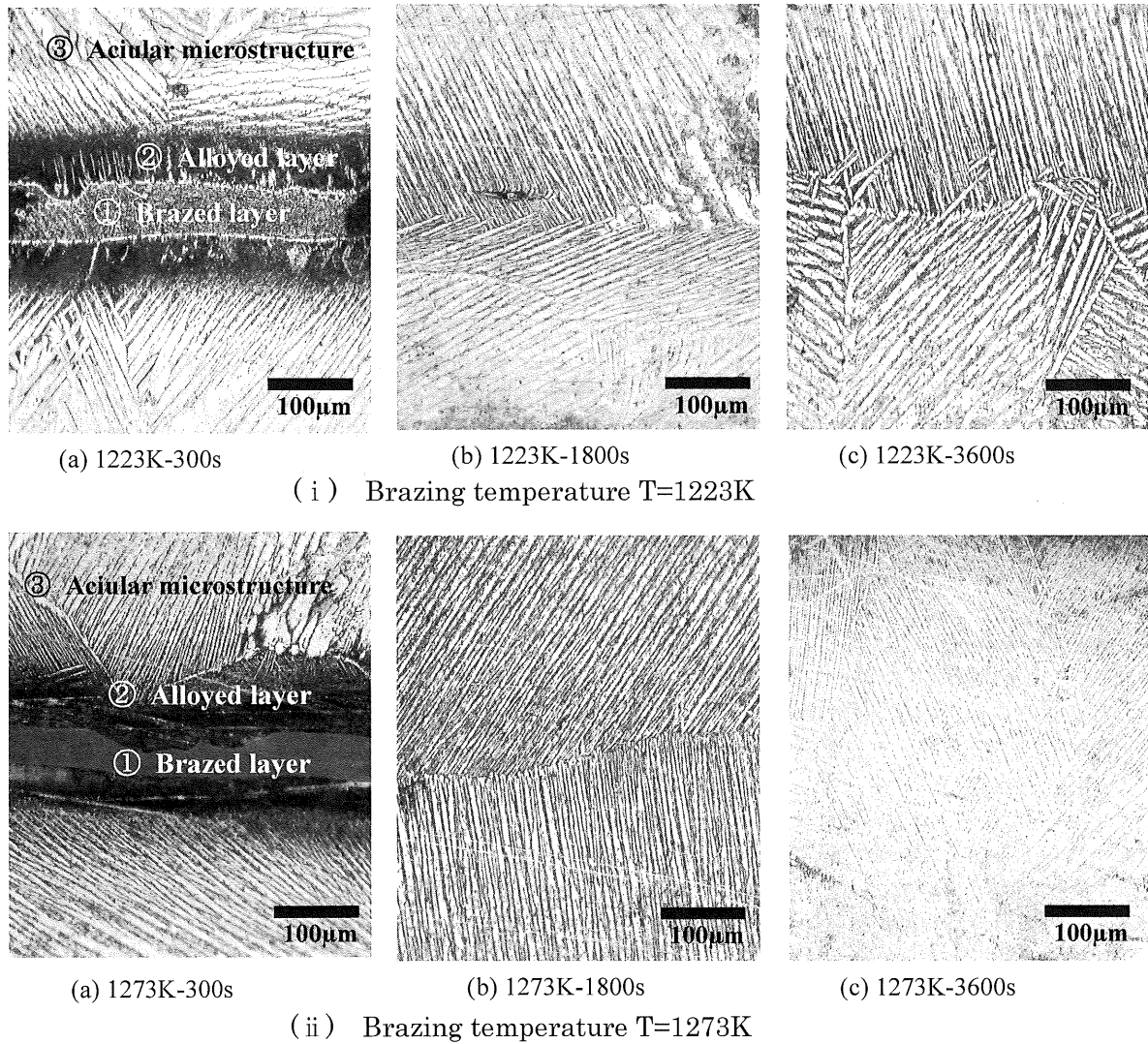


Fig. 6 Relation between brazing temperatures and microstructure of CP-Ti joints brazed with oxynon furnace.

ス硬さは HV=156 であった。一方、加熱処理材については 1173K および 1223K の各処理時間においてほぼ同等な値を示したが 1273K における 1800s 処理材が HV=138 と硬さは若干低下した。すべての温度域および処理時間において著しい硬さの上昇は見られなかったことから連続無酸化雰囲気炉による加熱処理によってチタン表面の酸化、窒化および炭化は生じていないと考えられ、Fig. 4 で述べた結果とも整合していることがわかる。

Fig. 6 はろう付した試験片の接合界面の光学顕微鏡組織を示したもので、(i) がろう付温度 1223K の場合を、(ii) がろう付温度 1273K の場合を示している。なお、図中の番号 (a)、(b) および (c) はそれぞれ炉中での保持時間を 300s、1800s および 3600s に設定した場合の結果である。

Fig. 6 の (i) および (ii) の (a) からわかるように保持時間を 300s とした場合、1223K および 1273K のいずれの温度においてもろう付界面に①ろう材層、②合金層、③針状組織層の 3 層が認められる。

ろう材層 ① は EDS 分析により測定した結果ろう材組成から Ni, Cu および Zr が減少し晶出凝固した組織と判定した。その値はろう材中の Ni, Cu および Zr 成分が 20at%, 20at% および 29at% に対し、ろう付後のろう材層の成分は Ni, Cu および

Zr 成分が 1223K において 18at%, 14at% および 12at% であり、1273K においては 11at%, 8at% および 7at% であった。Ni, Cu および Zr 成分が晶出凝固する割合は 1223K に比べ 1273K のほうが少なかった。これは 1273K のほうがよりろう材成分の拡散がすすみ減少したものと思われる。一方、ろう材層のマイクロピッカース硬さは (i) の場合において HV=700、そして (ii) の場合において HV=600 であり、母材の硬さ (HV=156) に比べて高い値を示した。

番号 ② で示す合金層については EDS 分析の結果、Ni, Cu および Zr 成分が 1~2at% 存在したことから、ろう材の構成成分が母材中へ拡散して形成された固溶体相と共析相と考えられる。

さらに番号 ③ で示した針状組織層については、EDX の分析結果と合せて推測するとろう付後の冷却時において母材中へ拡散した Ni と Cu が母材である Ti と共析反応して形成された NiTi₂ と CuTi₂ の共析層であると考えられる。

これに対して同図 (i) 並びに (ii) の (b) および (c) に示す結果から、保持時間が同図 (a) の場合に比べて長い 1800s および 3600s の場合には、境界がわずかに存在するかまたはまったく認められず、ろう付近傍の組織は針状組織のみとなることがわかる。これに対し未処理品の組織は純チタン α 組

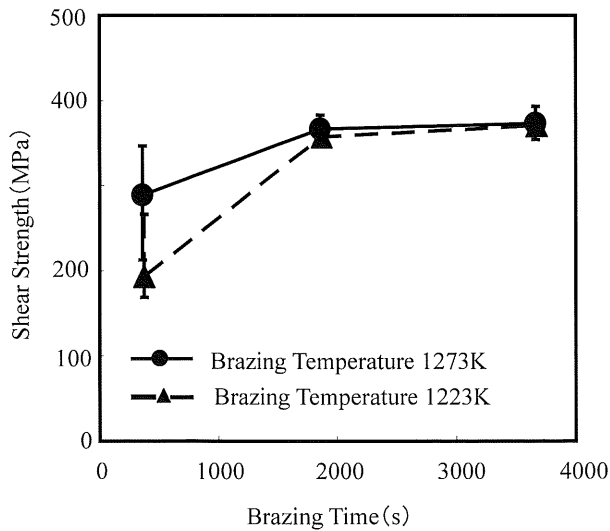


Fig. 7 Compression shear strength of CP-Ti joints brazed with Ti-20Zr-20Cu-20Ni filler metal by oxynon furnace.

織の粒界が観察されるのみである。

Fig. 7 は Fig. 6 の各種試験片を用いてせん断試験を行った結果を示したものである。保持時間が 300s の場合には、ろう付温度 1223K と 1273K のいずれにおいても母材を変形させることなく接合部で破断した。上で述べたように、これらの条件下ではろう材層の硬さは HV=600 または HV=700 と高く、接合部には Cu, Ni および Zr を含有するもろい金属間化合物が形成されるために、このような結果が得られたものと考えられる。一方、ろう付界面が針状組織となる保持時間 1800s および 3600s の場合には、ろう付温度 1223K および

1273K のいずれにおいても母材を大きく変形させ、接合部付近から破断したためろう付が有効になされていることが明らかとなった。

4. 結 言

本論文では、新たに開発した連続無酸化雰囲気炉による CP-Ti ろう付への応用を試みた。

主な結論をまとめると以下のとおりである。

(1) 炉内構造物に黒鉛を使用せず酸化物耐火材と金属マッフル構築された従来のメッシュベルト炉では不活性雰囲気のみで炉内酸素分圧を低くすることが困難なため連続ろう付が不可能とされていた Ti のろう付が、本連続無酸化雰囲気炉を用いることで可能となった。

(2) 本連続無酸化雰囲気炉を活用することにより、チタン表面の酸化、窒化および炭化等の反応なしに表面清浄性を維持し、加熱処理ができることを明らかにした。

(3) 積層ろうを使用し、ろう材層を拡散させることにより、ろう付せん断強さが母材と同等になることを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 恩沢忠男：溶接技術, **34**-9 (1986), 25.
- 2) 渡辺健彦：溶接技術, **46**-5 (1998), 76-77.
- 3) 神田輝一, 橋本 巨：日本機械学会論文集 C 編, **72** (2006), 318-325.
- 4) 宮澤靖幸, 神田輝一, 有賀 正, 平岡 威, 山地大輔, C. S. Chang：軽金属学会第 108 回春期大会講演概要, (2005), 135-136.
- 5) C. S. Chang and B. Jha: Application of Roll Welding to Brazing, *Welding Journal*, **28**, 10 (2003), 28-31.