

# チタンとステンレス鋼とのロウ付けについて

伊藤 雅章\*，西村 正彦\*\*，林 一哉\*\*

## Brazing of Titanium to Stainless Steel

by Masaaki I T O , Masahiko N I S H I M U R A  
and Kazuya H A Y A S H I

### 〔要 旨〕

海洋鋼構造物の耐食性を増す目的で，チタンとステンレス鋼とをロウ付けで複合化する技術の基礎的な知見を得るために，主に銀ロウを用い真空中で接合実験を行った．その結果，銀系のロウを用いることでチタンとステンレス鋼との強固な接合が容易に実現でき，チタンとステンレス鋼複合体の工業部品の製作にロウ付け法は有効であることを明らかにできた．この理由はロウ付けの高温下においても銀とチタンとが脆い金属間化合物を過剰に形成しないためであるとした．

### 1．はじめに

構造部材として広い分野で多量に用いられる鉄鋼も，海水に対しては低い耐食性しか有していない．S S 400などの一般炭素鋼に比べ高級鉄鋼であるステンレス鋼でも，隙間腐食の問題などから海水中での使用に難点がある．それに比べチタンは優れた海水耐食性を有している．そこで，コストが安く各種の加工技術が確立された鉄鋼と，高価ではあるが耐食性に優れたチタンとを複合化して海水環境でも長時間使用可能な製品を作ることが要求されている．当所ではこの目的で拡散接合法の研究を実施しており，優れた機械強度を有するチタンとステンレス鋼の接合技術を開発した．しかし，この手法は加工物の大きさに制限があり，また高コストなことから海洋構造物に適用することは困難である．これらを解決するためにロウ付け法をとりあげ，チタンとステンレス鋼との良好な接合を可能にしようとした．

### 2．実験の方法

母材には共に防食用材料として国内で広く用いられ

るJ I S - 2種類チタンと，J I S - S U S 316 L ステンレス鋼を用いた．316 L 鋼の使用は，316鋼が耐孔食性のあるステンレス鋼であるとともに低炭素（L）とすることで，ロウ付けの加熱・冷却過程で粒界腐食の原因となるクロム炭化物の析出を防ぐためである．これらの直径が15mm，長さが35mmの棒材を接合対とし，それぞれの端面を120番のエメリー紙で研削して接合面とした．チタンとステンレス鋼の接合面の粗さは5 $\mu$ m程度であった．ロウ付けは真空中の加熱によった．熔融ロウと接合界面の密着化を図るため，540gの重しで加圧した．接合温度へはおおよそ60度/分のスピードで昇温し，300sの間保存することで接合を完了した．

ロウ材には純銀や各種の銀 - 銅成分からなる銀ロウ（B A g），および米国アライド社製で（株）日本非晶質が販売するM B F 5005；T i - 20 Z r 20 N i 20 C u アモルファス材を用いた．アモルファス材が50 $\mu$ mと薄い他はいずれも200 $\mu$ mの板厚である．用いたロウ材のうち，B A g 3などは蒸気圧の高いZnを含むので真空中でのロウ付けには適切でないとされているが，各種のロウ材による接合部の基礎的な知見を得るために接合を実施した．さらに，高強度な接合部を得る目的でステンレス鋼側にNiをイオンプレーティングした後，ロウ

\* プロジェクト研究室

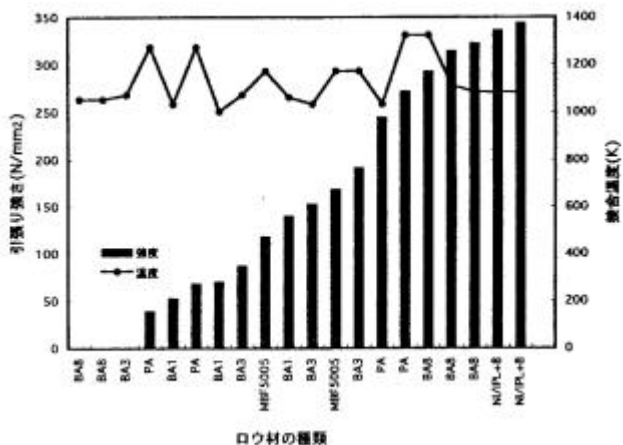
\*\* 研究指導室機械電子チーム

付けした継手も作製した。また、CuとTiの双方と化合物を形成しないモリブデンを取り上げ、減圧プラズマ溶射でチタン側の接合表面に200 $\mu$ mのモリブデンを成膜し、溶融銅で接合することも試みた。これは金属間化合物相が形成されないロウ付けの可能性を探るためである。

### 3. 実験の結果と考察

いずれの接合対のロウ付け部にも、ロウ材と思われる融液がはみ出して凝固した状況がみられた。特にチタン側に多く滲み出しが認められ、ロウ材とチタンとの濡れ性の良いことがうかがえた。

図1はロウ付け部の引張り強度を高い順に並べたものであり、横軸は用いたロウを示し、折れ線で接合温



度を併記する。純銀(PA)をロウに用いた場合、接合温度が1273Kでは接合面の中央部で接合不良が生じ強度は低かったが、1323Kにすることで245~295N/mm<sup>2</sup>の高い強度が得られた。一方、BAで記した銀ロウのうちBAg1や3の銀ロウではいずれも純銀に比べ低い強度しか得られなかった。ところがAg-Cu系の共晶組成のBAg8では図に示したように295N/mm<sup>2</sup>以上の強度が得られた。なお、Ti-6Al-4Vなど高強度チタン合金の接合で良好なロウ付け部が得られるとされる、アモルファス系ロウを用いても、図示のように高い強度は得られなかった。最も高い強度を示したのは、予め真空中のイオンプレーティング法でステンレス鋼の接合表面におおよそ10 $\mu$ mのNiの薄膜を作成したものと、チタンとをBAg8で接合したものであった。この理由については後述する。

今回の実験で得られたロウ付けによる接合部と直接拡散接合部の強度とを比べて以下のことがいえる。中間材を用いないチタンとステンレス鋼との拡散接合の

場合には295~340N/mm<sup>2</sup>程度の引張り強度が得られる。今回の実験ではBAg8によるものがこの範囲内の強度を有しており、強度を基準にしてはロウ付け法と拡散接合法とに優劣は認め難い。しかし、周知のように拡散接合の被接合面の仕上げには鏡面に近い精密な加工を要するが、今回のロウ付けに準備した被接合面はエメリー紙仕上げのため、拡散接合の場合と同等な強度が得られたのは、ロウ付けでは溶融ロウが粗い接合面を十分に覆いつくすことで接合面の密着化が進むためである。実際の加工現場で用いられる一般的な旋盤あるいはフライス盤を用いることでエメリー仕上げ程度の精度が十分得られるため、実生産にロウ付け法が向いているといえる。また、この実験では真空中でのロウ付けを試みたが、接合雰囲気アルゴン等の不活性ガスを用いれば、真空中と同等のロウ付けが期待でき工業的にさらに有利である。

このように銀系のロウ材を用いた場合に良好な強度を有する接合部が得られる理由を以下のように調べた。

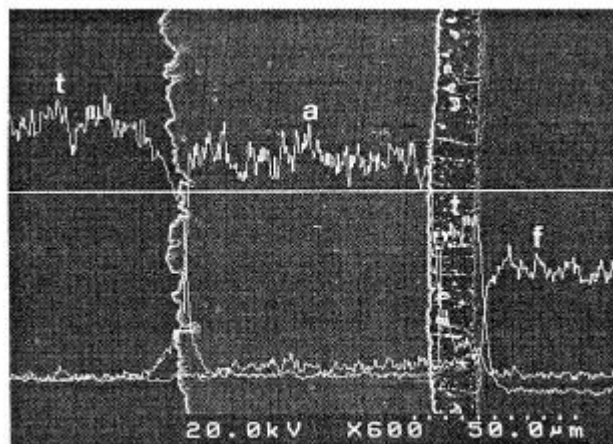


写真1 純銀によるロウ付け部

写真1は純銀を用いた1273Kの接合部の周辺に近い組織を示す。後の写真2でも同様であるが、元素分布曲線上のa, t, c, fはそれぞれAg, Ti, Cu, Feに相当する。SEM/EDX観察の結果では、接合部の大部分を占める写真で白い相はAgに、黒い相はTi富んでおり、両相とも析出相を含んでいた。引張り試験後の破断面をX線回折した結果では

Ti, Ag, AgTiの回折線を得たので、白い相は非常に微細な析出相AgTiを含むAgであり、黒い相は析出相AgあるいはAgTiを含むTiと推測した。後者からはFeも検出しており、ロウ接の過程で母材のTiとステンレス鋼成分のFeとが反応し、Feが

Ti形成元素であることからTiが形成されたと考える。また、ステンレス鋼側界面には化合物相と思わ

れる薄い層が存在した。

Tiは活性な金属であるため、他の金属と反応して各種の化合物相を形成しやすい。ところが、今回の実験で得たロウ付け部では母相のTiとロウ材のAgとの界面には反応相の金属間化合物が認められず、ロウ材が凝固したAgに富む相の中に微細な析出物としてAgTiが存在した。あるいはTi中の析出相もAgTiが存在した。いずれにしても、AgとTiの反応でAg-Ti系化合物相が多量に形成されないことが分かった。チタン同士のロウ付けにAgが広く使われてきた要因はこのことと推測した。さらには以前からAgを用いたステンレス鋼のロウ付けが盛んに行われていることが示すように、Agとステンレス鋼とは化合物相を形成しない。これらのことがチタンとステンレス鋼との良好な銀ロウ付けにつながったと考えた。すなわち、ロウ付けは直接拡散接合よりも高温で実施されるのでTi系化合物の成長が懸念されたが、ロウ付け部には多量の化合物相の形成は見られず、むしろ軟らかい(HV:100程度)Agに富む相が多く存在した。また、金属間化合物相の他に硬く脆いTiが破断の原因となることも考えられるが、ロウ付け部に引っ張り応力が働いた場合、軟らかいAg相が変形すすことで硬いTiはAgに拘束されて破断しにくいことが推測できる。以上の理由によって銀系のロウ材で高い接合強度が得られたといえる。

写真2はBAg8によるロウ付け部を示すが、純銀の場合と同様にAgに富む相がロウ付け部の大部分を占めており、引っ張り強度の高いロウ付け部が得られた要因といえる。なお、以上のロウ付け部は引っ張り応力によりステンレス鋼側界面で破断した。

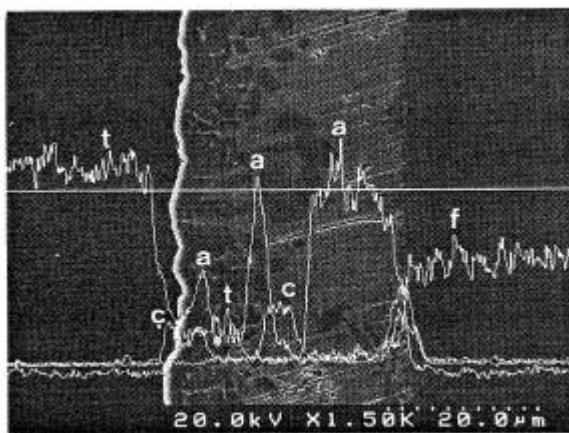


写真2 BAg8による

別の銀ロウのBAg3の場合にもAgに富む相が存在したが、同時にステンレス鋼側界面で空隙が多量観

察された。蒸気圧の高いZnの存在のためと考えられ、ロウ付け部の強度低下の原因といえる。アモルファス材の場合、ロウ付け部のSEMによるミクロ観察で既にクラックがみられ、ロウ付け部が非常に脆いことがうかがえた。ロウ付け部のEDX分析によればTiやTi系の化合物相が多量に形成されたことが示唆され、硬化が著しかった(HV550ほど)。アモルファス金属は常温では適度な延性を示すが、高温に加熱すると化合物に結晶化して脆くなることがよく知られている。実際、用いたロウ材をガス炎で加熱冷却すると指先で容易に破砕できるほど脆かった。すなわち、アモルファス化によって希望する成分の箔状(リボン状)のロウ材の製作が可能となるが、ロウ付け作業の加熱冷却によってアモルファスの特性はなくなってしまう。チタン合金同士ではこのアモルファス材で非常に高強度な接合が可能であるといわれているが、ロウ付けの後の時効処理が必要とされている。時効によってロウ成分が両側のチタン合金中に拡散してしまい、強度を劣化させる化合物相の形成が少ないためと考えられるが、本実験の異材接合ではこのような中間相の消滅はおきないので、良好な接合強度が得られなかったものといえる。

銀ロウを用いた場合、熔融ロウに含まれるTiとステンレス鋼とが反応することで、ステンレス鋼側界面で化合物相あるいは相の形成が推測された。ロウ付け部はステンレス鋼側界面の近傍で破断しており、これらの相の存在がロウ付け部の強度の低下に何らかの影響を及ぼしたことが十分考えられる。そこで、ロウ付け部の強度を向上させる目的で、以下のようにしてあるい相が形成されない接合を試みた。

チタンとステンレス鋼との直接拡散接合ではステンレス鋼成分のNiがチタン側に多量に拡散して、界面近傍のステンレス鋼でCrが富化することで化合物相のあるいは相が形成された。そこでステンレス鋼成分のNiが減少しないようにすれば、あるいは相の形成を抑制できるといえる。この理由でイオンプレーティング法によりステンレス鋼接合面に10μm厚のNi薄膜を製膜し、このNi膜が存在することでステンレス鋼成分のNiの減少を防いだ。その結果、図1に示したように最高強度の接合が可能となり、ロウ付け部はステンレス鋼側界面ではなくチタン側界面で破断した。実際、SEM観察でもステンレス鋼母材側にあるいはと思われる相が認められなかった。

モリブデンを溶射したチタンとステンレス鋼との間にロウ材として100μm厚のCu箔をはさみ、Cuの

融点以上の1383 Kに5分間保持して接合を試みた。得られたロウ付け部外周には融液のしみだしが見られ、装置から取り出すと接合対は分離してしまった。ミクロ観察ではチタン側でCuとの反応によるCu-Ti共晶融液の形成がみられた。しかし融液と反応しないモリブデン被膜はチタン側に残留しており、融液の流出によって皮膜とチタン母材との間には空隙が形成されていた。このことがロウ付け部の強度を著しく低下させた原因と思われる。

モリブデン溶射皮膜が密であれば溶けたCuがTiと反応して共晶融液を形成しないので、溶射皮膜にはCu融液の経路となるほどの連続した空隙が存在したといえる。減圧プラズマ法は容器中で行われるため処理品の大きさに制限があるが、現行の溶射のうちでは優れた特性の皮膜が得られるとされている。しかし実験の結果から、本法による皮膜の内部に多数の空隙が存在するものとみられる。この理由から、試みたようなモリブデン溶射の利用は有効ではなかった。

#### 4. まとめ

海洋鋼構造物の耐食性を増す目的で、チタンとステンレス鋼をロウ付けで複合化する技術の基礎的な知見を得るため、主に銀ロウを用いて真空中で接合実験を行った。その結果、明らかにできたことは以下のとおりである。

- (a) 接合時に溶融ロウが存在するため、拡散接合と同等の強度を得るにはエメリー仕上げで十分であり、工業的には有利である。
- (b) 銀ロウ主成分のAgとTiとは過剰な化合物相を形成しないようであった。このことがチタン同士のロウ付けに銀ロウが推奨される要因と思われる。
- (c) Ti-6Al-4Vなど高強度チタン合金の良好な

ロウ付け部が得られるとされる、Ti-Zr系アモルファスロウ材を用いたが、脆いロウ付け部しか得られなかった。これはロウ材成分が十分拡散しないことによる。

(d) 実験範囲ではAg-Ti共晶組成のBAg8ロウで高いロウ付け強度が得られた。

(e) ステンレス鋼側にNi薄膜を製膜した後BAg8ロウで接合を実施したところ、今回の実験範囲では最高の強度が得られた。これは、Niの存在によってステンレス鋼側にあるいは相が形成されなかったためである。

(f) モリブデンの減圧プラズマ溶射皮膜を媒介にしてロウ付けを試みたが、皮膜が多孔質のため良好なロウ付け部は得られなかった。

このように銀系のロウを用いることでチタンとステンレス鋼との強固な接合が容易に実現でき、チタンとステンレス鋼複合体の工業部品の製作にロウ付け法は有効であることを明らかにすることができた。

#### 謝 辞

この研究は科学技術振興事業団による平成9年度地域研究開発促進拠点支援(RSP)事業の可能性試験の一部として実施したもので、以下のメンバーとともにチタン複合化研究文科会を設け実験の効率化を計った。分科会に参加され、チタンの複合化に関して別の可能性試験を実施された(株)ジャパンテクノメイトの服部正司、有益な助言をいただいた三重大学工学部鈴木康之・鈴木実平助教授、(株)NKKの本田正春、東洋工業(有)の村上安三郎、三重県顧問の藤城郁哉および顧問であり本事業のコーディネータの野田宏行の各氏に篤くお礼申し上げます。また、事業運営に必要な緒手続をお世話いただいた、(財)三重県工業技術振興機構の笠井和幸氏にもお礼申し上げます。