

真空ろう付技術の基礎

東京ブレイズ株式会社 松 康太郎

1. はじめに

ろう付は、接合する部材(母材)よりも融点の低い合金(ろう)を溶かして接合材として用いることにより、母材を溶融することなく、複数の部材を接合させる方法である。この手法は、他の方法では接合困難な材料や形状に適し、機械的締結よりも高精度な接合が可能である特徴を持つ。そのため、一般消費財、自動車、電子部品、化学工業から航空宇宙機器にいたるまで、いたるところで金属同士または金属と非金属の接合に用いられる極めて重要な接合技術である。

そのろう付法の特徴として、ろう付作業は必ず加熱を伴うことがあげられ、その加熱には様々な手法と装置が用いられる。ろう付の加熱方法を大別すると、トーチや高周波誘導加熱などフラックスを用いて行う大気ろう付と、真空や各種雰囲気ガス中で加熱する炉中ろう付に分けることができる。大気ろう付は部材を部分的に加熱する場合に有効であり、一方の炉中ろう付は部材全体を加熱することで、一度に多数箇所

2. ろう付の基礎

ろう付とは、JIS Z 3001 の溶接用語によれば「ろう又ははんだを用いて母材を出来るだけ溶融しないでぬれ現象で接合するろう付及びはんだ付の総称を「ろう接」と言い、ろうを用いて行う接合方法をろう付」と定義されている。そして、ろうとは接合部を形成するための充填材料で、JIS では「ろう接用溶加材」と定義している。つまり、ろう付はマクロでは母材を溶融させて接合する溶融接合とは異なり、接合母材の間に別の接合材であるろう(以下はろう材と呼ぶ)を介して接合が行われる。

ろう付を正しく行い良好な継手を形成するためには、ろう付の基礎を十分に理解することが重要である。これは他の接合技術も全く同じであるが、過去に発生した重大な事故で、その製品にろう付が関わっていた例を見ると、ろう付の基礎が正しく理解されていなかった例が見られる。従って、ここでは改めてろう付の基礎と考え方について述べる。

ろう付の基礎を語る際に分かりやすいのが、AWS 発行の Brazing Handbook で述べられているろう付の5要素を学ぶことである。その5要素は以下の通りであり、本稿では特に項目 III のろう材と、IV の加熱源および V の保護雰囲気において、真空ろう付に焦点を絞って詳細を解説する。

- I. Design(継手設計)
- II. Base Metals(母材)
- III. Filler Metals(ろう材)
- IV. Source of Heat(加熱源)
- V. Protective Cover(保護雰囲気・フラックス)

2.1 ろう材

ろう材は多種多様なものがあり、JIS でもその金属系と用途により分類されている。真空ろう付では、その特性により使用できるろう材が限られ慎重にろう材が選択されなければならない。それは母材との相性はもちろん、接合体として求められる性質を満たし、真空設備に与える影響を考慮する必要がある。真空炉用のろう材に関しては詳細を第5項に記す。

2.2 Source of Heat(加熱源)

ろう付は必ず加熱を伴う作業であるため、加熱源が必要不可欠となる。加熱源は様々な種類があるが、加熱方法は大きく分けて2種類ある。一つは大気中(または空气中)で加熱する場合で(大気ろう付)、その際はフラックスが必要になる。もう一つはチャンバーなどの容器内で加熱する場合で(炉中ろう付)、大気(空気)をガスで置き換えて排除するか、真空状態にして大気中の酸素を排除するかである。それにより加熱源が異なる。一般的なるろう付加熱源は以下の通りである。もちろん、真空ろう付は炉中ろう付に分類される。

○大気ろう付

- ・トーチ、バーナーなどの燃焼ガス
- ・高周波誘導加熱
- ・直接通電加熱
- ・その他、レーザ加熱など

○炉中ろう付(雰囲気炉や真空炉)

- ・セラミックスやグラファイトなどのヒーターエレメントによるジュール熱加熱
- ・燃焼ガスによるチューブバーナー加熱
- ・その他、真空チャンバー内で高周波誘導加熱など

2.3 保護雰囲気・フラックス

金属の表面には必ず酸化被膜があり、ろう付ではその酸化被膜を除去しなければろう材と母材が接触してろう付を完成させることが出来ない。そこで金属表面の酸化被膜を除去する方法は大きく分けて2種類ある。一つは大気ろう付でフラックスによる化学反応を利用して酸化物を除去する方法である。もう一つは水素などの還元雰囲気で酸化物を除去する方法である。下図にそのイメージを記す。

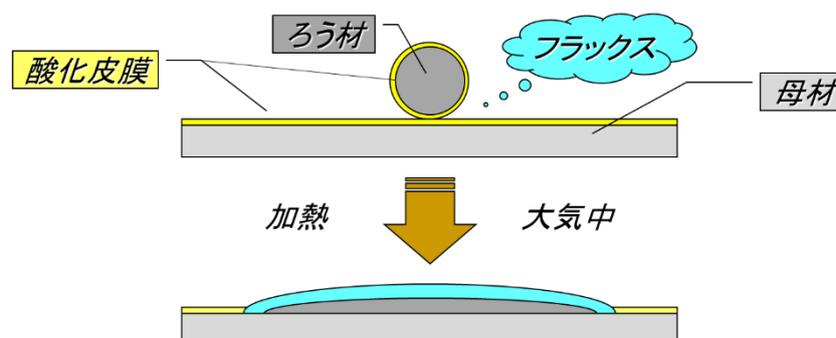


図1 フラックスによる酸化物除去のイメージ

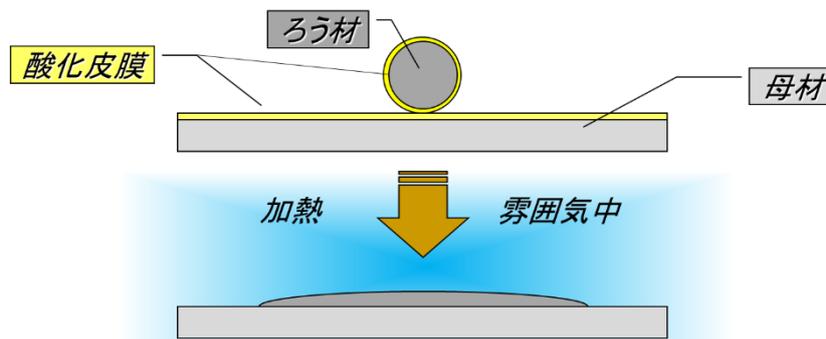


図 2 還元雰囲気による酸化物除去のイメージ

3. 真空ろう付の特長

真空ろう付は、他のろう中ろう付と同様にフラックスを使用しないためろう付後の後処理が不要で環境にやさしいろう付方法と言える。2.3 項で解説したように、金属の表面には必ず酸化被膜があり、ろう付ではその酸化被膜を除去しなければろう材と母材が接触してろう付を完成させることが出来ない。炉中ろう付では水素ガスなどの還元雰囲気により酸化被膜を除去することが出来る。図 3 に水素ガスと温度による酸化と還元の平衡関係を示す。水素ガスの還元反応に影響する不純物は水蒸気と酸素であり、これらの量は、露点によって表わされる。露点が高いほど水蒸気、酸素が高いことになる。この図中の平行線より下側の範囲が、その物質(酸化物)の還元域(酸素が除去され、純金属となる領域)になる。一般に鉄、銅、ニッケルの酸化物は容易に還元されるが、チタンやアルミニウムを含んだ金属はほとんど還元が不可能である。

一方で、一般に触媒や吸着剤を用いて露点の低いガスで雰囲気を作るより、真空にして酸素分圧や水蒸気分圧を下げる方が、雰囲気を作るのが容易である。そのため真空ろう付では、わずかな酸素や窒素などのガスがあっても脆くなる、チタン、ジルコニウム、ニオブなどの材料のろう付に適している。従って、図 3 で還元がほとんど不可能であるチタンやアルミニウムのろう付も真空雰囲気では可能になる。

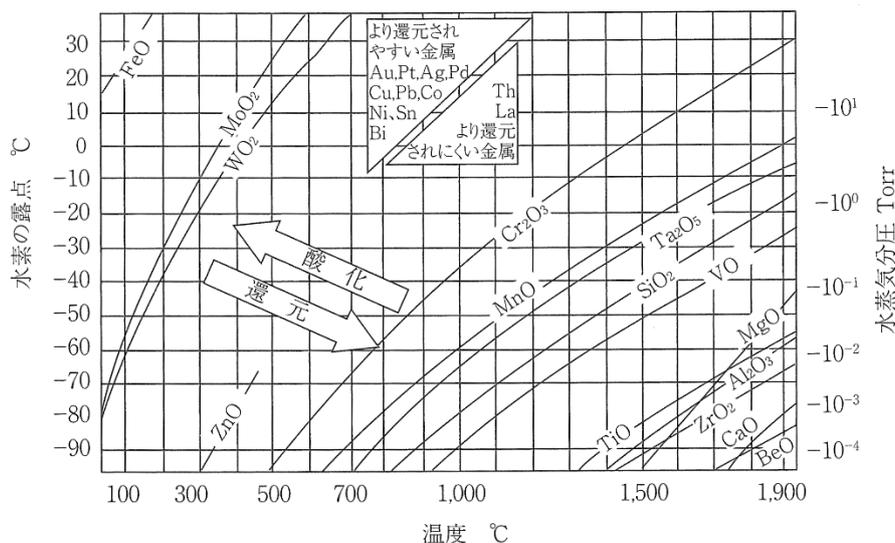


図 3 純水素雰囲気中における金属とその酸化物間の平衡温度および露点の関係

表 1 に AWS(アメリカ溶接協会)で規定されている真空の種類と用途を示した。これらは些か古い規格で、単位が未だに torr である。こちらは Pa に換算して参考にしたい。なお、JIS ではろう付用雰囲気の規格は規定されていない。また、実際に使用される雰囲気には、真空雰囲気に高純度の各種ガスを導入して結果的に酸素と水蒸気分圧を下げることで、高真空と同じ効果を出す方法があり多用されている。これらのガスには、窒素、アルゴンなどが用いられる。還元ガスの水素が導入される場合もあるが、水素ガスの爆発に対して十分に対策して適用されることが必要である。

表 1 ろう付用真空雰囲気(AWS)

No	種類	真空度	用途	
			ろう	母材
10	真空	2torr 以上	BCuP,BAg	銅
10A		0.5 ~ 2torr	BCu,BAg	低炭素鋼, 銅
10B		10 ⁻³ ~ 0.5torr	BCu,BAg	低合金鋼, 銅 炭素鋼
10C		10 ⁻³ torr 以下	BNi,BAu,BAISi チタン基ろう	耐熱, 耐食鋼 Al,Ti,Zr 耐火性金属

ここで、真空ろう付の特長の一つである解離現象について説明する。これは真空雰囲気中で加熱することにより酸化物が除去される一つの還元反応現象である。

真空中で、金属(M)の酸化物(MO)が高温にされると次のように分解する。



この現象を解離と呼び、解離によって生じたガスの圧力を解離圧と呼ぶ。今ある温度で解離圧 PO_2 よりも、酸素の圧力が高い時は←方向(酸化)に進み、酸素の圧力が PO_2 よりも低い時は→方向(還元)方向に進む。従って、高真空下では常に→方向

に反応が進み、生じた酸素は排気系によって除去されるので、酸化物中の酸素が除去され金属に還元されることになる。

図 4 に酸化鉄の解離圧と温度の関係を示す。この図によると Fe_2O_3 の酸化鉄が Fe_3O_4 から FeO になり、最後に Fe に還元される。従って炭素鋼などは比較的真空でも表面に存在する酸化鉄は還元され清浄な表面が得られやすいことになる。しかし、どのような金属酸化物も簡単に解離されるのではなく、図 3 に示したような還元されにくいアルミニウム、チタン、ベリリウムなどの安定な金属元素はかなりの高真空 (10^{-10}torr) でも解離されない。

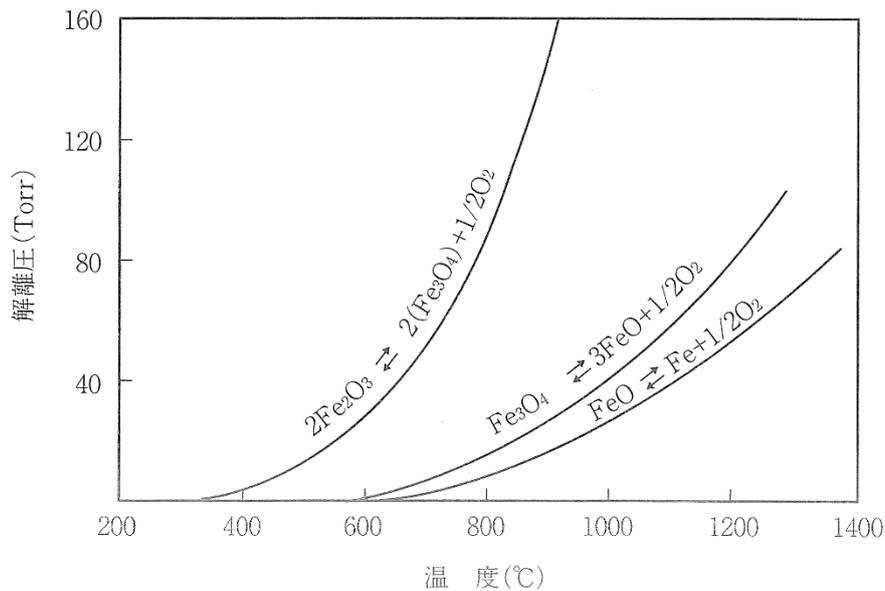


図 4 酸化鉄の解離圧と温度の関係

4. 真空ろう付に適している材料(母材およびろう材)

真空ろう付で最も注意すべき点は、金属元素は低圧力(高真空)、高温下で蒸発するということである。どのような元素が蒸発しやすいかは、温度と蒸気圧の関係に寄って決まる。図 5 に各種金属の蒸気圧曲線を示す。この図では各線の横に示したのがその曲線の元素名で、●で示した点はその元素の融点である。図 5 によると、一般的な銀ろうに含まれる元素の内、Cd、Zn、Li、In の順で蒸発しやすいことが分かる。

これは母材およびろう材どちらにも関係しており、そのような元素は基本的に真空ろう付で使用する事は出来ない。

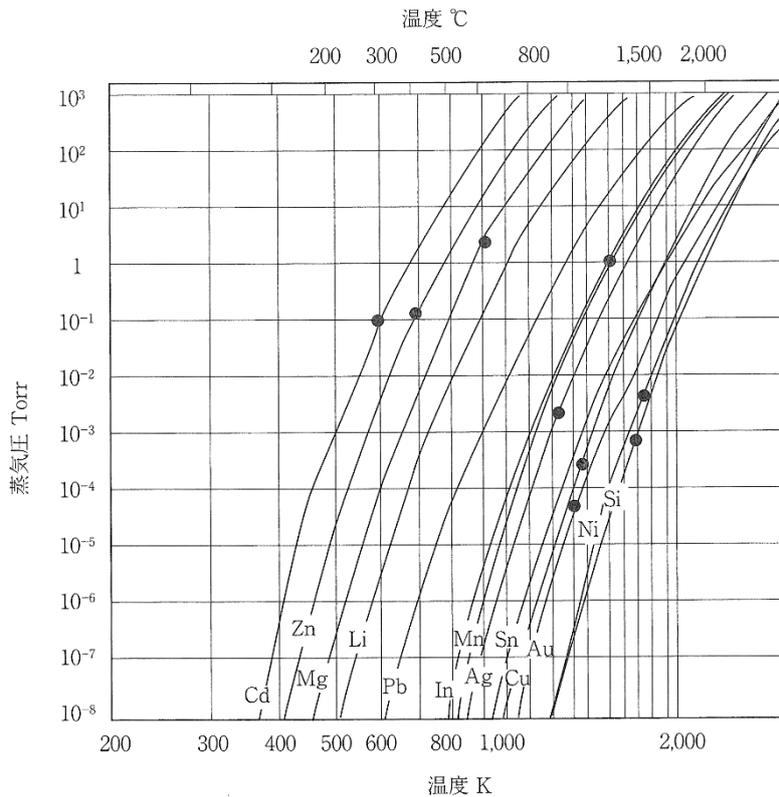


図 5 各種金属の蒸気圧曲線

5. 真空ろう付用のろう材

JIS には真空用貴金属ろうが 15 種類規定されている。電子管、真空機器などのろう付に使用される銀ろう及び金ろう系のろうである。このろう材は高蒸気圧成分の Cd、Zn、Pb の量を少なくしたもので、その量に応じて a 級と b 級に分けられている。表 2 にこれらのろう材の化学成分、固相線温度、液相線温度、ろう付温度を示す。なお、現在 JIS のろう材は大幅に改訂中で、現行の JIS は AWS を基準として作られていたが、今後は ISO を基準として作られるため真空ろう付用のろう材としては将来的に規格が無くなる(他のろう材と統一される)。また、不純物許容量も見直しがされる。

真空ろう付用のろう材は、表 2 に規定されるものだけに限らない。蒸気圧の高い元素を含まず、加熱設備に影響を与えないものであればどんなろう材でも基本的に使用は可能である。一般的にニッケルろうはステンレス鋼のろう付に多く使用されている。銅ろうは比較的蒸気圧が高いが、前述の真空雰囲気の高純度の窒素ガスを導入することにより真空度をコントロールしてろう付が行われ、実績も多い。その他、チタンやアルミニウムのろう付も専用のチタンろうやアルミニウムろうがある。

表 2

種類		化学成分 (mass%)							温度 (参考) °C		
記号 A	記号 B ⁽¹⁾	Ag	Au	Cu	Ni	Sn	Pd	In	固相線	液相線	ろう付温度
BVAg-0	BV-Ag100-961	99.95 以上	-	0.05 以下	-	-	-	-	約 961	約 961	961 ∧ 1080
BVAg-6B	BV-Cu50-780/870	49.0 ∧ 51.0	-	残部	-	-	-	-	約 780	約 870	870 ∧ 980
BVAg-8	BV-Ag72Cu-780	71.0 ∧ 73.0	-	残部	-	-	-	-	約 780	約 780	780 ∧ 900
BVAg-8B	BV-Ag71 CuNi-780/795	70.5 ∧ 72.5	-	残部	0.3 ∧ 0.7	-	-	-	約 780	約 795	795 ∧ 900
BVAg-18	BV-Ag60CuSn-600/720	59.0 ∧ 61.0	-	残部	-	9.5 ∧ 10.5	-	-	約 600	約 720	720 ∧ 840
BVAg-29	BV-Ag61 CuIn-625/710	60.5 ∧ 62.5	-	残部	-	-	-	14.0 ∧ 15.0	約 625	約 710	710 ∧ 790
BVAg-30	BV-Ag68CuPd-805/810	67.0 ∧ 69.0	-	残部	-	-	4.5 ∧ 5.5	-	約 805	約 810	810 ∧ 930
BVAg-31	BV-Ag58CuPd-825/850	57.0 ∧ 59.0	-	残部	-	-	9.5 ∧ 10.5	-	約 825	約 850	850 ∧ 890
BVAg-32	BV-Ag54PdCu-900/950	53.0 ∧ 55.0	-	残部	-	-	24.5 ∧ 25.5	-	約 900	約 950	950 ∧ 990
BVAu-1	BV-Cu63Au-990/1015	-	37.0 ∧ 38.0	残部	-	-	-	-	約 990	約 1,015	1,015 ∧ 1,095
BVAu-2	BV-Au80Cu-890	-	79.5 ∧ 80.5	残部	-	-	-	-	約 890	約 890	890 ∧ 1,010
BVAu-3	BV-Cu62AuNi-975/1030	-	34.5 ∧ 35.5	残部	2.5 ∧ 3.5	-	-	-	約 975	約 1,030	1,030 ∧ 1,090
BVAu-4	BV-Au82Cu-950	-	81.5 ∧ 82.5	-	残部	-	-	-	約 950	約 950	955 ∧ 1,005
BVAu-11	BV-Cu50Au-955/970	-	49.5 ∧ 50.5	残部	-	-	-	-	約 955	約 970	970 ∧ 1,020
BVAu-12	BV-Au75CuAg-880/895	12.0 ∧ 13.0	74.5 ∧ 75.5	残部	-	-	-	-	約 880	約 895	895 ∧ 950

注(1) 記号 B は、ISO3677 による規定で、ろうの記号の表示方法(表示の中②ろうの基本成分、固相線温度、液相線温度を記載)である。

備考 ろうの等級、不純によって区分し、次表の通りである。

等級	不純物 (mass%)			
	Zn	Cd	Pb	その他の元素
a	0.001 以下	0.001 以下	0.002 以下	各 0.001 以下
b	0.002 以下	0.002 以下	0.002 以下	各 0.002 以下

備考 その他の元素とは、存在が予知される元素をいう。

6. 酸化物の還元が難しい材料の真空ろう付

6.1 アルミニウム

アルミニウムの表面には、緻密で安定した強固な酸化被膜が生成しているため、ろう付を行う際にはこの酸化被膜を除去する必要がある。アルミニウムのろう付には一般的にフラックスを用いてこの強固な酸化被膜を除去してろう付される工法が用いられているが、真空雰囲気を利用してろう付が行われることが可能である。

アルミニウムの真空ろう付では Mg の酸化物除去作用および不純物ガスのゲッター作用によりろう付を可能にしている。アルミニウムの真空ろう付で最も一般的に製造されているのは自動車などのラジエーターを含む熱交換器である。これらの母材は

両面にろう材がクラッドされたブレイジングシートが用いられる。ろう材としては Al-Si-Mg が用いられる。

アルミニウムの真空ろう付のメカニズムを解説する。まずは真空排気することで酸素と水分濃度を低下させ、ろう付加熱過程での母材とろうの酸化を低減する。次に、酸化皮膜の破壊・除去作用として図 6 に示すような現象が起こるとされている。すなわち、加熱昇温に伴い母材アルミニウムと酸化皮膜の熱膨張差により酸化皮膜にクラックが発生する。それとほぼ同時にろう材に含まれている Mg がそのクラックから蒸発し酸化皮膜の破壊が進み、特にろう材が溶融する 580℃付近からその挙動は活発になる。

また、Mg の蒸発により次に示す反応で炉内の残留酸素および水分を除去する。これがいわゆる Mg のゲッター作用で、炉内がより清浄となり酸化が防止され破壊された酸化皮膜の再生も起きない。このように酸化皮膜が破壊・除去されることにより、溶融ろうが母材、隙間部などに濡れ拡がり充填されることでろう付が可能となる。

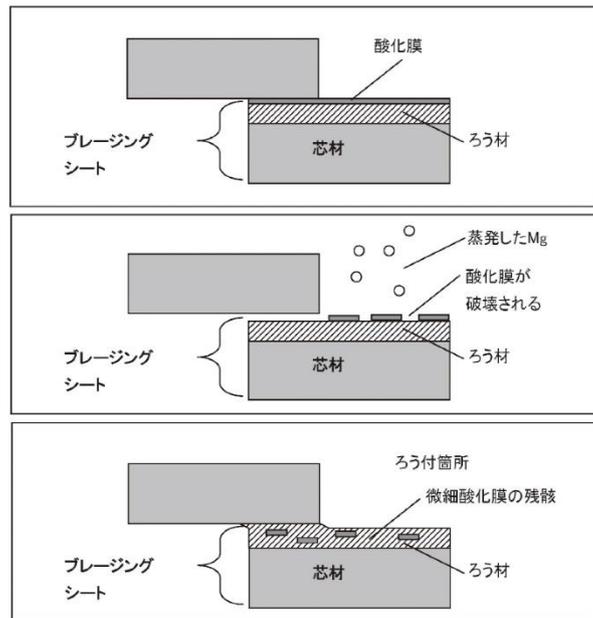
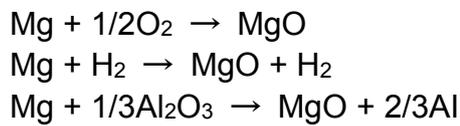


図 5 アルミニウムの真空ろう付における表面での反応

6.1 チタン

アルミニウムと同様にチタンの表面には、緻密で安定した強固な酸化被膜が生成しているため、ろう付を行う際にはこの酸化被膜を除去する必要がある。基本的にチタンの酸化被膜は解離や還元反応で除去することは出来ないとされているが、実際には高真空中もしくは真空雰囲気の高純度のアルゴンガスを導入することでろう付が可能である。この場合、必ずアルゴンガスを使用しなければならない。なぜならば、チタンは酸素、窒素、水素などのガスを容易に吸収し、脆化してしまうからである。

チタンのろう付には、銀ろう、アルミニウムろう、チタンろうを用いることができる。中でも、チタンろうは母材と相性が良いだけでなく、耐食性に優れるなどの特性も似ているため、最も有効な選択肢となる。また、チタンはそのほとんどが真空炉でろう付されるため、チタンろうには蒸気圧の高い元素が含まれていないことも有用な理由の一つである。

チタン表面の酸化物が除去されるメカニズムは、アルミニウムのそれと似ている。その過程は、チタン表面の酸化被膜 TiO_2 が加熱昇温に伴い母材チタンと酸化皮膜の熱膨張差により酸化皮膜にクラックが発生する。その際に発生する母材チタンの新成表面と溶融ろう材が反応し、残留している酸化被膜はろう材に溶解して行く。そして最終的に、母材チタンとろう材がその界面で全て接触、ぬれ広がることとなる。

7. さいごに

冒頭で述べた通り、ろう付は一般消費財、自動車、電子部品、化学工業から航空宇宙機器にいたるまで、いたるところで金属同士または金属と非金属の接合に用いられる極めて重要な接合技術である。中でも真空ろう付は、決して新しい技術ではないがずっと以前からものづくりには欠かせない接合方法の一つであり、更にその適用範囲は広がっていくものと思われる。しかし、真空ろう付を行うに当たり、ろう付の基礎はもちろん、真空技術の基礎がしっかり理解されずに適切なろう付がされないこともあると思われる。この解説が実際の真空ろう付を行うろう付作業者の基本的な理解にお役に立てれば幸いである。