

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4974834号
(P4974834)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl. F I
B 2 3 K 35/32 (2006.01) B 2 3 K 35/32 3 1 0 B
 B 2 3 K 35/32 3 1 0 Z

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2007-261376 (P2007-261376)	(73) 特許権者	599035063 東京ブレイズ株式会社
(22) 出願日	平成19年10月4日(2007.10.4)		東京都世田谷区南烏山3-23-10
(65) 公開番号	特開2009-90304 (P2009-90304A)	(73) 特許権者	000003713 大同特殊鋼株式会社
(43) 公開日	平成21年4月30日(2009.4.30)		愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番10号
審査請求日	平成22年9月7日(2010.9.7)	(74) 代理人	100095751 弁理士 菅原 正倫
		(72) 発明者	恩沢 忠男 東京都世田谷区南烏山3-23-10 東京ブレイズ株式会社内
		(72) 発明者	松 忠男 東京都世田谷区南烏山3-23-10 東京ブレイズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ろう付け材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Cu: 10質量%以上30質量%以下、
 Co: 5質量%以上20質量%以下、をそれぞれ含有し、
 残部が、30質量%以上のTi、20質量%以上のZr及び不可避不純物からなり、TiとZrとの合計を60質量%以上80質量%以下となしたことを特徴とするろう付け材料。

【請求項2】

Ni含有量が100ppm未満である請求項1記載のろう付け材料。

【請求項3】

Ti又はTi合金の接合に使用され、融点が800以上883未満である請求項1又は請求項2に記載のろう付け材料。

【請求項4】

材料形態が粉末あるいは急冷箔帯よりなることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のろう付け材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ろう付け材料に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

【特許文献 1】特公平 07 - 17975 号公報

【特許文献 2】特開昭 59 - 220299 号公報

【特許文献 3】特許第 3092114 公報

【 0 0 0 3 】

セラミックス同士やセラミックスと金属との接合を行なう際に、いわゆる活性金属法が採用されている。活性金属法は、Ti や Zr の活性金属粉末と Cu や Ni などの比較的融点の残部組成金属粉末とを混合して接合用ペーストとし、これを被接合部材の接合面に塗布して加熱し接合する方法である。しかし、この方法は、加熱前の接合用ペーストが活性金属粉末と残部組成金属粉末との単なる混合体であり、接合時の合金化が十分に進みにくく、強度的に不十分となりやすい問題がある。

10

【 0 0 0 4 】

また、Ti や Ti 合金の接合には Ti - Cu - Ni の積層箔のろう材が使用されている。このろう材は、接合強度が高く、また耐食性にも優れているが、融点が 930 程度と高く、かつ単金属の箔を積層したタイプのろう材であるため、ろう材の加工性が極めて悪い欠点がある。また、Ti や Ti 合金を被接合部材として（以下、Ti 系被接合部材という）、その接合に使用する場合、Ti の変態点が 883 であることから、上記ろう材では接合温度が該変態点を超え、Ti 系被接合部材の組織が変態により粗大化しやすく強度低下を招く問題がある。

【 0 0 0 5 】

そこで、Ti を含有するろう材の加工性を改善するために、配合した合金原料を溶湯から急冷し、非晶質薄帯としたろう材が、例えば特許文献 1, 2 に開示されている。また、特許文献 3 には、Ti と Zr とからなる主成分金属に、副成分金属として Cu 及び Ni の少なくともいずれかを含有させたろう材が開示されている。Ni の添加により、ろう材の耐食性と強度とが双方とも向上する利点がある。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、近年、金属成分としての Ni は生体への影響懸念から次第に敬遠されるようになってきており、Ni を含有せずとも耐食性と強度とが双方とも優れた高性能のろう付け材料が望まれている。特に、Ti 系被接合部材がめがねフレームなど人体に直接接触した状態で使用されるものについては、Ni フリーな高強度及び高耐食性のろう付け材料の開発が切望されている。

30

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、Ti 及び Zr を含有したろう付け材料において、Ni を含有せずとも強度と耐食性との双方に優れ、生体適合性の良好なろう付け材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

【 0 0 0 8 】

上記の課題を解決するために、本発明のろう付け材料は、
Cu : 10 質量%以上 30 質量%以下、
Co : 5 質量%以上 20 質量%以下、をそれぞれ含有し、
残部が、30 質量%以上の Ti、20 質量%以上の Zr 及び不可避不純物からなり、Ti + と Zr との合計を 60 質量%以上 80 質量%以下となしたことを特徴とする。

40

【 0 0 0 9 】

本発明のろう付け材料は、上記組成を採用することにより、比較的融点でセラミックスや、特に Ti 系被接合部材との濡れ性に優れ、かつ高強度であり、また、耐食性（特に塩化物中での耐食性）に優れる。そして、Ni が不可避不純物レベルに抑えられ、実質的に含有されないため、歯科用材料やインプラント材など、生体用材料としての適合性も良好である。生体用以外にも、例えば海水との接触環境下で使用される部材（例えば熱交換器等）の接合にも好適に採用できる。Ni 含有量は、100 ppm 未満であることが望ま

50

しい。

【0010】

特に、Ti系被接合部材に適用する場合、すなわちTi又はTi合金の接合に使用する場合は、ろう付け材料の融点が883（すなわち、Tiの変態点）未満にすることが、ろう付け処理時にTi系被接合部材の組織が変態により粗大化することを防止する観点において望ましい。なお、ろう付け材料の融点は、材料の示差熱分析を行なったとき、その分析曲線上に現れる吸熱ピーク点を示す温度として定義する。

【0011】

以下、本発明のろう付け材料の組成限定理由について説明する。

(1) Cu：10質量%以上30質量%以下

10

Cuはろう付け材料の濡れ性を改善し、また、Ti、Zrとの共晶形成によりろう付け材料の低融点化に寄与する。ただし、Cu含有量が30質量%を超えると耐食性が損なわれることにつながる。他方、Cu含有量が10質量%未満では、ろう付け材料の低融点化（特に、Tiの変態点である883以下にすること）とが困難になり、ろう付け強度の低下を招きやすくなる。Cu含有量は、より望ましくは10質量%以上20質量%以下とするのがよい。

【0012】

(2) Co：5質量%以上20質量%以下

Coはろう付け材料の耐食性を向上させ、また、Cuと同様にろう付け材料の低融点化に寄与する。ただし、Co含有量が5質量%未満では耐食性改善効果が顕著でなくなる。また、Co含有量が20質量%を超えると濡れ性が悪化し、接合後の強度低下を招く。Co含有量は、より望ましくは10質量%以上20質量%以下とするのがよい。

20

【0013】

(3) Ti、Zr：不可避不純物を除く残部

ただし、Ti：30質量%以上、Zr：20質量%以上、

TiとZrの合計が60質量%以上80質量%以下、

TiとZrは、活性金属として本発明のろう付け材料の主成分をなすものである。TiとZrの合計が60質量%未満になると、残部組成をなすCu及びCoを上記組成範囲を充足するように選択したとき、ろう付け材料の融点が高くなりすぎ、ろう付け強度の低下を招くことにつながる。また、TiとZrの合計が80質量%を超えると、低融点化に寄与するCu及びCoの含有代が圧迫され、ろう付け材料の融点の上昇を招きやすくなるほか、濡れ性悪化によるろう付け強度低下にもつながる。また、Ti-Zr二元系は、30原子%Zr付近に共融点が存在し、Ti単体金属と比較して約100、Zr単体金属と比較して約240、融点が下がることが知られており、TiとZrとを適当な比率で共配合してろう付け材料に適用することにより、ろう付け材料の低融点化に寄与する。しかし、TiとZrの合計が60質量%以上に確保されることから、Tiが30質量%未満になるか、Zrが20質量%未満になるとTi側ないしZr側に組成が偏り、ろう付け材料の融点が高くなりすぎることにつながる。

30

【0014】

本発明によるろう付け材料は、材料形態として粉末及び急冷箔帯のいずれも採用でき、被接合部材の形態に適宜選択することができる。急冷箔帯は結晶質箔と異なり柔軟性に富み、加工も容易である。いずれも、単体金属の粉末や箔の複合体ではなく、溶融状態を一旦經由して合金化した状態となっている必要がある。急冷箔帯の場合は、被接合部材に挟み込んで加熱するだけでろう付けできる。このような急冷箔帯は、例えば、母合金を石英などのるつぼで溶解し、スリットあるいは微細孔から高速回転しているCu等の冷却ロール上に噴射することにより、非晶質薄帯として製造できる。このときの冷却速度は、 10^5 K/秒以上 10^6 K/秒以下に設定するのがよい。また、急冷箔帯の厚さは、例えば10 μ m以上50 μ m以下に設定するのがよい。急冷箔帯の厚さが10 μ m未満では連続した均質な薄帯の製造が困難となり、箔が断続化したり孔が多数形成された箔となる不都合があり、30 μ mを超えると冷却速度が不十分となり、非晶質化が進まず脆弱な箔となる

40

50

不都合がある。

【0015】

一方、粉末の場合は、該粉末を有機溶剤やバインダーと混練してペースト状とし、被接合部材の適用面に塗布して使用することができる。この場合、スクリーン印刷法等を採用すれば、適用面が微小な場合、あるいは多数の個所を一度に接合する場合のいずれにおいても好適であり、ディスペンサーを用いて適用面にろう付け材料を自動供給することも可能である。粉末の粒径は、標準ふるい通過径にて250 μ m以下となっているのが塗布均一性を確保する観点にて望ましく、150 μ m以下であればより好ましい。特に、スクリーン印刷に適用する場合は、上記粒径は45 μ m以下となっていることが望ましい。他方、金属粉末の化学安定性や取り扱い性を考慮すれば、該粒径は、平均粒径にて25 μ m以上であることが望ましい。なお、このようろう付け材料の粉末は、例えば、アトマイズ法や混合法（例えば、メカニカルアロイング法）などにより製造できる。

10

【0016】

本発明によるろう付け材料によりろう付け可能な被接合部材の材質は、該ろう付け材料より高融点の金属及びセラミックスのいずれも採用できる。金属の場合は、Ti、Zr、W、Mo（あるいはそれらを主成分とする合金）や、ステンレス鋼、工具鋼、インバー等のFe系合金を例示できる。また、セラミックスの場合は、酸化アルミニウムや酸化ジルコニウムなどの酸化物系セラミックス、炭化珪素などの炭化物系セラミックス、窒化珪素、窒化チタンなどの窒化物系セラミックスなどを例示できる。ただし、いずれも上記のものに限定されない。

20

【実施例】

【0017】

以下、本発明の効果を確認するために行なった実験結果について説明する。

（実施例1）

表1のNo. 1~14（No. 1~6が実施例、他は比較例である）の各種組成となるように原料を配合し、ボタン型アーク溶解炉で溶解して合金化した。それら合金を石英ノズルに入れ、Ar減圧雰囲気下高周波で溶解後、周速約30m/秒で回転するCu製ロール上に噴射して急冷箔帯を得た。箔帯の厚みは20~30 μ mであり、幅は20mmである。また、No. 1~6の実施例箔帯は全て柔軟性があり、X線回折によりアモルファスであることを確認している。他方、比較例のNo. 7~No. 14については、No. 8の組成においては箔帯化ができなかったが、他は箔帯が製造できた。

30

【0018】

【表 1】

	No.	組成(質量%)						融点(°C)	引張強度(MPa)	耐食性
		Ti	Zr	Cu	Co	Ti+Zr	その他			
本発明	1	40	30	20	10	70	-	880	350	◎
	2	40	40	10	10	80	-	875	340	◎
	3	30	30	25	15	60	-	870	330	◎
	4	40	20	20	20	60	-	840	340	◎
	5	35	35	20	10	70	-	830	350	◎
	6	35	30	30	5	65	-	815	340	○
比較例	7	37.5	37.5	22	3 *	75	-	830	310	△
	8	42.5	42.5	10	5	85 *	-	800	180	○
	9	25 *	25	25	25 *	50 *	-	980	接合せず	(未評価)
	10	25 *	25	50 *	-	50 *	-	815	300	△
	11	37.5	37.5	15	-	75	Ni:10 *	815	350	◎
	12	40	20	20	-	60	Ni:20 *	830	340	◎
	13	37.5	37.5	5 *	20	75	-	880	210	◎
	14	45	15 *	20	20	60	-	890	250	○

*は本発明の範囲外であることを示す。
また「-」は分析限界未満であることを示す。

【0019】

上記材料については熱分析を行ない、融点を測定した。結果を表1に示す。No1~6の実施例材の融点は、いずれもTiの変態温度(883)以下であることがわかる。なお、比較例材のNo.9は980と上記変態温度を超える融点を示し、TiやTi合金の接合には適さないことがわかる。

【0020】

次に、純Tiの丸棒（平行部 6 mm）の端面間に上記各ろう付け材料薄帯を挟み込んで突き合わせ、高周波通電により900 で5分加熱することによりろう付けを行なった。なお、加熱時には、材料がずれないように、圧力約1 MPaにて加圧保持した。ろう付け後の部材は、所定の試験片形状に加工して室温にて引張試験を行ない、引張強度を測定した。なお、被接合部材として使用した純Ti丸棒の引張強度は360 MPaである。結果を表1に示す。No. 8, 13, 14を除き実施例材及び比較例材ともに、接合面ではなく被接合部材（母材）側にて破断した。そして、実施例材の強度は、いずれも上記母材強度（360 MPa）の90%以上の高強度を示すことがわかる。他方、Co含有量が不足するNo. 7では、引張強度がやや劣っている。また、No. 8, 13, 14の比較例は接合面での破壊がみられ、強度は極めて低いことがわかる。

10

【0021】

次の、表1の各組成のうち、比較例材のNo. 9を除く各組成について、同様に材料を配合してマグネシアるつぼに入れ、高周波加熱で溶融し、その溶湯を直径4 mmのノズルから落下させつつ、2 MPaの圧力にてアルゴンガスを吹きつけ、ガスアトマイズ法により合金粉末を作製した。得られた粉末は目開き150 μmのふるいを通し、通過した粉末を試料として得た。いずれの粉末もほぼ球形であり、X線回折により結晶質であることを確認している。

【0022】

この粉末を、周知のバインダー及び有機溶剤と混練してペーストに調製した。該ペーストを、肉厚1 mm、外径14 mm、長さ6 mmの純Ti製のパイプの端面と、直径25 mmの純Ti製の円板との間に塗布して重ね合わせ、真空ろう付け炉内にて900 で20分加熱してろう付けを行なった。接合後の各試験品は、6質量% FeCl₃水溶液中にて、50 で24時間浸漬し、その後取り出して腐食減量を測定した。なお、腐食減量は、腐食前試験片重量をW₀、腐食後試験片重量をWとして、 $\{(W_0 - W) / W_0\} \times 100$ (%)にて算出した。該腐食減量が3%未満のものを良好()、3%以上5%未満のものを可()、5%以上のものを不可()として評価した。結果を表1に示す。実施例材はいずれも耐食性は良好であり、接合時の濡れ性も良好であった。他方、Coの含有が不十分な比較例材であるNo. 7、No. 10は、いずれも耐食性が不十分である。

20

【0023】

以上のごとく、本発明の実施例材にかかるNo. 1~No. 6の各ろう付け材料は、いずれもNiを含有したNo. 11, No. 12のろう付け材料と、強度及び耐食性ともまったく遜色ない結果が得られており、Ti及びZrを含有したろう付け材料において、Niを含有せずとも強度と耐食性との双方に優れ、生体適合性の良好なろう付け材料が実現していることが明らかである。

30

フロントページの続き

(72)発明者 清水 孝純

愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社 研究開発本部内

審査官 鈴木 毅

(56)参考文献 特開昭59-126739(JP,A)

特開昭59-116350(JP,A)

特開平07-252561(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B23K 35/24 - 35/32