

## アルミナセラミックスと純チタンのろう付け

### BRAZING OF ALUMINA CERAMICS AND PURE TITANIUM

金正倫計<sup>#, A)</sup>, 神谷潤一郎<sup>A)</sup>, 阿部和彦<sup>B)</sup>, 中村止<sup>C)</sup>

Michikazu Kinsho<sup>#, A)</sup>, Junichiro Kamiya<sup>A)</sup>, Kazuhiko Abe<sup>B)</sup> Tomaru Nakamura<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Japan Atomic Energy Agency, J-PARC

<sup>B)</sup> MARUWA CO., LTD.

<sup>C)</sup> Asahi Kinzoku Kogyo Inc.

#### Abstract

Alumina ceramics vacuum Chamber which is used for the 3GeV rapid-cycling synchrotron (RCS) in J-PARC is composed of alumina duct, titanium (Ti) flanges and Ti sleeves. Before brazing the alumina duct and the Ti sleeves, the Ti sleeves were treated with Nitric acid-Hydrofluoric acid. The purpose of this study is to clear the effect of this treatment for titanium material. It was cleared that the roughness of the titanium material after the Nitric acid-Hydrofluoric acid treatment becomes big for SEM observation. It was also measured that the thickness of oxide film on surface of the titanium material was 12.7 nm before treatment and 6.0 nm after treatment. As a result of measuring the wettability of the brazing material which was silver brazing filler metal (Ag: 72%, Cu: 28%) on the Ti surface and the diffusion of the Ti material into the brazing material, it became clear that the vacuum condition of the vacuum heating furnace was important for brazing between alumina ceramics and pure titanium.

#### 1. はじめに

J-PARC 3GeV シンクロトロン(RCS)では、真空チャンバーの約半数にセラミックス製のチャンバーを使用している [1]。これらのチャンバーはアルミナセラミックス本体、その両端の純チタン製フランジ、及びその間の純チタン製の薄肉(約1mm程度)スリーブで構成されている。本真空チャンバーの製作に当たり、チタンスリーブとアルミナセラミックスとは、Mo-Mn 法でアルミナセラミックスをメタライズした後、銀ろう(BAg-8; Ag: 72%, Cu: 28%)でろう付け接合した [2]。その後、チタンスリーブとチタンフランジを TIG 溶接し、真空チャンバーとして仕上げた。製作工程で、アルミナセラミックスとチタンスリーブをろう付けする際に、チタンスリーブの前処理として、硝酸処理を行った。理由は、硝酸処理を行わなかった際に、ろう付け後に真空リークが度々発生したためである。硝酸処理を行った際には、真空リークは発生しなかった。本件は、この硝酸処理がチタン材料にどのような影響を与えているかを明らかにすることを目的とする。さらに、銀ろう材の Ti 材での拡散、及び濡れ性を測定し、アルミナセラミックスと純チタン母材とのろう付けにおいて、真空加熱炉の条件の重要性についても併せて議論する。

#### 2. 純チタンの硝酸処理

硝酸処理の純チタン表面への影響を調べるために、SEM(Scanning Electron Microscope; 走査電子顕微鏡)での表面観察と AES(Auger Electron Spectroscopy; オージェ電子分光)による酸化膜厚さの測定を行った。硝酸処理前後の純チタン表面の SEM 写真を Fig.1 に

示す。硝酸処理後の純チタン表面は処理前に比べ、いわゆる荒れが顕在化することが確認された。

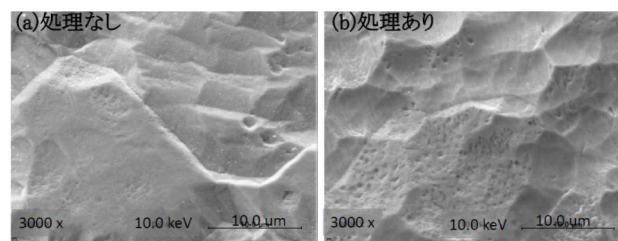


Figure 1: SEM Pictures of surface of the pure titanium before/after Nitric acid-Hydrofluoric acid treatment.

次に、AES による酸化膜の厚さ測定の結果を Fig.2 に示す。エネルギー 10keV の電子を純チタン表面の一角所に照射した。照射時間1分が深さ方向の電子ビーム到達距離 1μmに相当する。酸素の信号が 1/2 になった点を酸化膜の厚さと定義すると、この結果から、酸化膜の厚さは、硝酸処理前は、約 8.5μmで処理後は約 3.4μmとなった。

以上のことから、硝酸処理により、表面が荒されたこと、及び酸化膜が除去されたことが、チタンスリーブとアルミナセラミックスとのろう付け時の真空リーク発生除去の大きな要因だと推察される。

#### 3. 真空加熱炉での熱処理の影響

次に真空加熱炉(ろう付け炉)での熱処理による純チタンと銀ろう材(BAg-8)の状態について調べる。加熱温度は最大 840℃、その時の加熱炉内の圧力は、 $8.5 \times 10^{-4}$  Pa である。

<sup>#</sup> kinsho.michikazu@jaea.go.jp

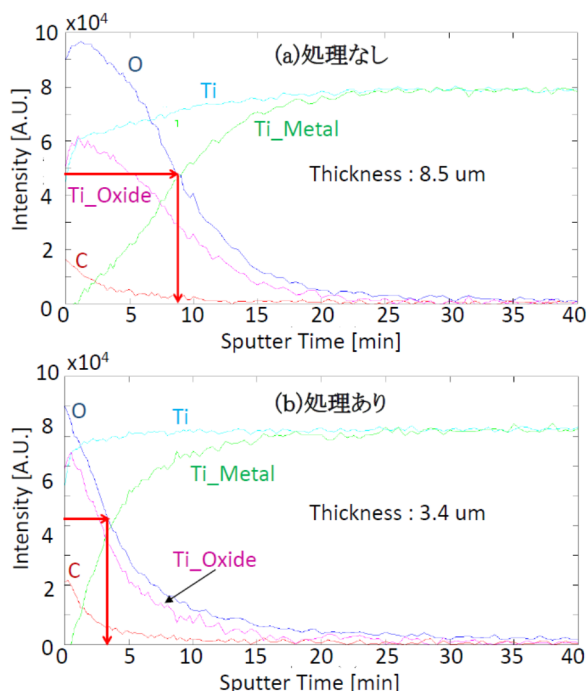


Figure 2: Measurements of the oxide film thickness by AES.

### 3.1 銀ろうの濡れ・広がり

典型的な結果をFig.3に示す。表面処理の有無によるろう材の濡れ及び広がりには大きな違いは見られなかった。

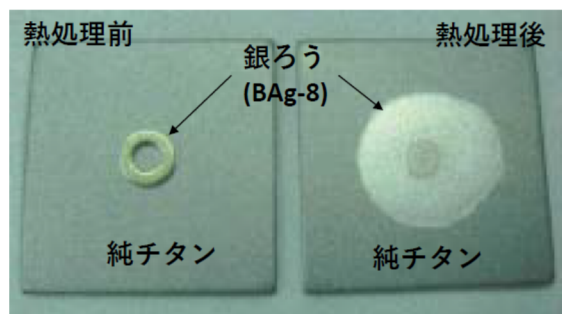


Figure 3: Pictures of the silver braze on the pure titanium surface before/after heat treatment. Outer diameter: 4.35 φ mm(before), ~11 φ mm(after), Inner diameter: 2.5 φ mm(before), 0mm(after).

### 3.2 銀ろうと純チタン接合部の断面観察

銀ろうと純チタンの接合部分の断面写真により、銀ろうの拡散状態を観察した。断面写真を Fig.4 に、銀ろうの純チタンへの拡散深さを Table1 にまとめる。硝酸処理を行わなかったチタン材上の銀ろうは、銀ろう拡散層のみが観測された。一方、硝酸処理を行った場合には、銀ろう拡散層と銀ろう層の間に、チタン-銅リッチ層(Ti-Cuリッチ層)が生成されていることが分かった。この層を制御することが、ろう付けにとって重要であると考えられる。

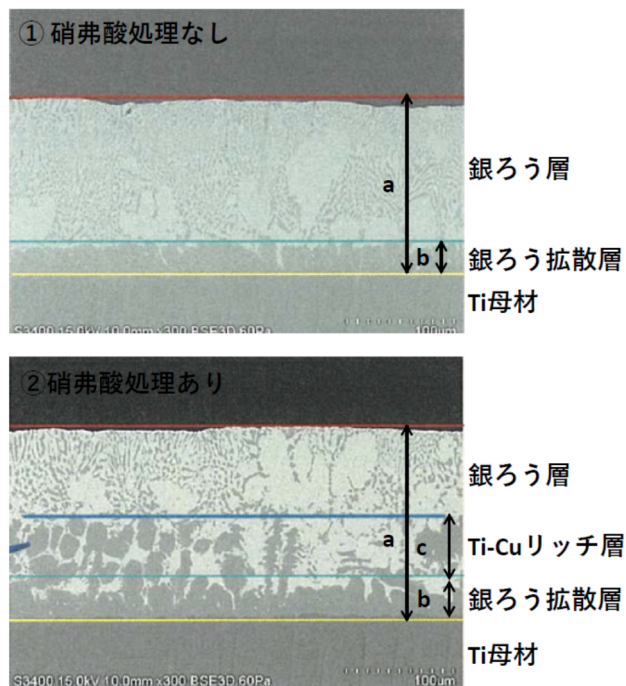


Figure 4: Cross section pictures of silver braze and pure titanium after heat treatment.

Table 1: Measurements of Diffusion Depth of Silver Braze on Pure Titanium after Heat Treatment

処理の有無	処理なし	処理あり
a	135um	139um
b	31um	40um
c	0	53um

a: Ti 表面からの銀ろう高さ  
b: Ti 内部への銀ろう拡散距離  
c: Ti-Cu リッチ層の厚さ

### 3.3 純チタンのろう付け界面観察

表面を硝酸処理した純チタンのろう付け界面状況を観察するために、エネルギー分散型 X 線分析(EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry)より、元素分析を行った。結果を Fig.5 及び Table2 に示す。これらの分析結果から、Fig.5 の A 及び C 部分(①)は、銀ろう成分リッチ層であり、チタンが 7.7~10.6%程度含有している。また、B、D、及び E 部分(②)は、Ti-Cu リッチ層であり、銀ろう成分中の Cu が Ti 母材と反応したもので、銀ろう中の Cu が Ti 母材へ拡散したものと考えられる。一方、Table2 に示す通り、Ag 成分は小さい。F 部分(③)は、純チタンの母材であるが、微量ながらも銀ろう成分(Cu や Ag)が検出されたことから、Ti 母材へも銀ろう成分が拡散していることが明らかとなった。また、酸素も検出されたが、これは硝酸処理後も Ti 母材表面に残留していた酸化膜が原因であると考えられる。

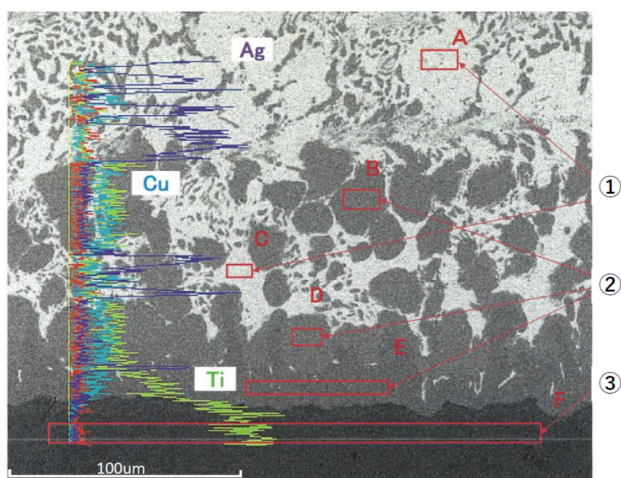


Figure 5: Elemental analysis of silver braze on pure titanium which is treated by Nitric acid-Hydrofluoric acid after heat treatment measured by EDX.

Table 2: Elemental Analysis Data of Silver Braze on Pure Titanium Which is Treated by Nitric Acid-Hydrofluoric Acid after Heat Treatment Measured by EDX

部位	構成元素 (%)			
	Ti	Cu	Ag	O
A	7.7	18.7	73.5	0.0
B	23.8	71.8	4.4	0.0
C	10.6	21.5	60.2	7.7
D	23.2	67.6	2.6	6.6
E	44.7	52.3	3.1	0.0
F	85.8	2.8	0.9	10.6

#### 4. まとめと今後

これまでの結果から、純チタンとアルミナセラミックスの銀ろう付けには、以下のことが重要であることが分かった。

- 硝酸処理、または別の方法で純チタン表面を荒らす。
- 硝酸処理、または別の方法で純チタン表面の酸化被膜を除去する。
- 純チタン内に銀ろう材を拡散させない。また、チタン-銅リッチ層の厚さを制御する。これらのためには、ろう付け時に使用する真空炉の圧力、特にベース圧力と昇温条件の制御が重要である。

これらの管理を解決する策としては、純チタンの表面にニッケルをメッキできれば、特に詳細な注意を払わなくてもよい。そこで、純チタンにニッケルメッキを施す試験を実施している。これまで良好なニッケルメッキ層が得られている。今後、アルミナセラミックスとのろう付け試験を行い、ろう付け強度、等の機械強度を評価する予定である。

#### 参考文献

- [1] M. Kinsho *et al.*, Development of alumina ceramics vacuum duct for the 3 GeV-RCS of the J-PARC project, Vacuum 73 (2004) 187-193.
- [2] M. Kinsho *et al.*, Titanium flanged alumina ceramics vacuum duct with low impedance, Vacuum 81 (2007) 808-811.