

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Ni-Cu基ろうの開発とステンレス鋼ろう付継手の特性
Title(English)	
著者(和文)	斎藤慎二
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4875号, 授与年月日:2001年7月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4875号, Conferred date:2001/7/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Ni-Cu 基ろうの開発と  
ステンレス鋼ろう付継手の特性

東京工業大学 大学院  
理工学研究科  
生産機械工学専攻

日本発条(株) 研究開発本部  
齋藤 慎二

# 目次

## 第1章. 緒論

1. 1. 緒言	1
1. 2. ステンレス鋼のニッケルろう付	2
1. 3. ステンレス鋼のろう付に関する研究動向	3
1. 4. 研究の目的と概要	5

## 第2章. Ni-Cu 基ろうの開発とろう付継手の引張強度

2. 1. 緒言	10
2. 2. 実験方法	11
2. 2. 1. ろうの組成の検討	11
2. 2. 2. ろうの充填性試験	11
2. 2. 3. ろう付継手の引張試験	12
2. 3. 実験結果と考察	12
2. 3. 1. ろうの充填性	12
2. 3. 2. ろう付継手の引張強度	13
2. 4. 結言	15

## 第3章. Ni-Cu 基ろうによる継手の衝撃強度

3. 1. 緒言	33
3. 2. 実験方法	34
3. 2. 1. ろう付継手衝撃試験片の作製	34
3. 2. 2. ろう付継手の衝撃強度と組織観察	34
3. 3. 実験結果と考察	34
3. 3. 1. ろう付継手の衝撃強度	35
3. 3. 2. ろう付継手の断面観察、硬さ分布測定および破面観察	35
3. 4. 結言	38

<b>第4章. Ni-Cu 基ろうによる継手の高温引張強度と耐食性</b>	
4. 1. 緒言	52
4. 2. 実験方法	52
4. 2. 1. ろう付継手の高温引張試験	52
4. 2. 2. ろう付継手の耐食性評価	53
4. 3. 実験結果と考察	54
4. 3. 1. ろう付継手の高温引張強度	54
4. 3. 2. ろう付継手の耐食性	56
4. 4. 結言	56
4. 4. 1. ろう付継手の高温引張強度	58
4. 4. 2. ろう付継手の耐食性	59
<b>第5章. 総括</b>	
5. 1. ろう付継手の引張強度	80
5. 2. ろう付継手の衝撃強度	80
5. 3. ろう付継手の高温引張強度と耐食性	81
5. 4. 開発したろうの応用	82
<b>参考文献</b>	83
<b>謝辞</b>	

## 第1章 緒論

### 1.1. 緒言

工業製品を製造する場合、複数の部品あるいは材料を相互に接合する技術が不可欠である。工業製品の大部分は鉄鋼、アルミニウムなどの金属部品からなっており、これら金属材料の接合技術としては、ボルト締結やリベットカシメなどの機械的締結、アーク溶接、電子ビーム溶接などの熔融溶接（融接）、スポット溶接やシーム溶接などの抵抗溶接、接着、圧接、鑄込みなどのさまざまな方法があげられる。このような接合技術のひとつにろう付（ろう接）がある。ろう付とは、接合される部材（母材）よりも融点の低い金属や合金（ろうと呼ばれる）が、加熱によって溶融し、母材の空隙に毛管現象によって浸透し凝固することにより接合が達成される接合法である。融接との違いは、母材より融点の低い合金がろうとして用いられるため、母材がほとんど溶融しないことである。一般的には金属材料の接合に用いられる方法であるか、ろうの成分の調整や、母材の前処理などによってセラミックスやガラスなどの無機材料を接合することも可能である。

ろう付は、加熱方法、接合雰囲気などにより、Fig.1.1 [1.1] に示すような各種の方法に分類される。これらの中でも、部品の接合部にあらかじめ箔や粉末（またはペースト状）のろうを設置し、そのまま全体を不活性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気で加熱、冷却する炉中（炉内）ろう付法は、複数箇所の同時接合が可能であることや、大面積の面同士の接合が可能であるといった利点があるため、各種の工業製品の製作に用いられている。

ろう付はさらに、ろうとして使用する合金の種類とその溶融温度によっても分類される。このような分類を Fig.1.2 [1.2] に示す。これらのうち、ニッケルろう付は、ニッケル基の合金をろうとして用いる方法で、継手強度、耐食性、耐酸化性などに優れ、このような特性から、ステンレス鋼や耐熱合金などのろう付に用いられることが多い。しかし、ろうに添加されている成分によって、ろう付部に脆い化合物を生成するので、継手が不安定になりやすい [1.3-1.5]。このような脆い化合物相が生成した場合、ろう付継手の強度と靱性が大きく損なわれるため、他のろうと比べて、接合部の組織を十分に制御する必要がある。接合部の組織の

制御には、継手のすきま、ろう付温度、ろう付時間を厳密に管理することが必要とされる。特にすきまの管理は重要で、すきまの広い継手のろう付を行った場合ほど継手の脆化が起こりやすい。このため、ニッケルろう付においては継手すきまを可能な限りせまく管理する必要がある。しかし、ろう付する部品の形状、寸法精度によってはこのような厳密なすきま管理が困難な場合もあり、このことがニッケルろう付の大きな問題点となっている。また、脆化相の生成を防ぐためには、すきま管理に加えて、高温で長時間のろう付を行う必要があるという問題もある [1.3.1.5]。

本研究は、ニッケルろうの上述のような問題点を改良することを目的に行った、Ni-Cu 基ろうの開発に関するものである。さらに、開発したろうをステンレス鋼のろう付に適用した場合の、継手の強度、靱性、高温強度や耐食性などの諸特性を把握し、これらの諸特性を、ニッケルろう、銀ろうなどの市販ろうと比較することにより、どのような用途に適したろうであるかを明らかにすることを目的とした。

本章では、まずステンレス鋼のニッケルろう付を中心に、その概要と問題点を述べた。次に、ステンレス鋼のろう付について、ニッケルろう付を中心に研究動向を概観し、ついで本研究の目的と概要について記述した。

## 1. 2. ステンレス鋼のニッケルろう付

ステンレス鋼は、鉄に Cr を添加して耐食性を大きく向上させた合金で、学問的には、不動態を形成して不銹性を保つ鋼をいい、主として Cr を含むもの、と定義される [1.6]。不動態形成のためには約 12%以上の Cr 含有量が必要とされるため、一般に Cr を 12%以上ふくむ鋼がステンレス鋼と呼ばれる [1.6]。ステンレス鋼は、Cr を主要な合金成分としたフェライト系ステンレス鋼とマルテンサイト系ステンレス鋼、Cr の他に Ni を添加したオーステナイト系ステンレス鋼に大別される。これらの分類の中で、さまざまな鋼種が開発されており、食器などの家庭用品、自動車などの輸送機器、電子機器、工作機械、圧力容器、配管など非常に多くの分野で広範に利用されている。

ステンレス鋼のろう付は、合金元素の Cr の酸化を抑止するため、真空雰囲気あ

るいは水素などの還元性雰囲気で行われる。使用するろうの観点からは、銀ろう付、銅ろう付、金ろう付、ニッケルろう付などが適用されている。ニッケルろうは、Niを主成分とし、耐食性や耐酸化性を向上させるためCrを添加し、さらにB、Si、Pなどの融点降下元素を加えた合金である。Table 1.1に、JISに規定された各種のニッケルろうの組成と融点を示す[1.7]。ニッケルろう付は、継手強度が高く、ろうに添加されたCrによって優れた耐食性、耐酸化性を示すため、ステンレス鋼や耐熱合金のろう付に広く用いられる。しかし、ろう付継手のすきまが数十 $\mu\text{m}$ 以上になった場合、ろうの融点降下元素であるB、Si、Pと、ろうまたは母材の成分であるNi、Cr、Feとの化合物からなる硬く脆い組織が、継手中央部に連続的に生成する。このような、硬く脆い組織の生成によって、継手の延性の低下が生じ、その結果、継手に割れを生じたり、強度、信頼性の低下が起こる[1.3,1.4]。Changは、ニッケルろうの継手強度が、すきまの増大とともに大きく低下することを報告している[1.8]。生成した硬く脆い組織を拡散熱処理によって消失させ、継手の強度を回復させることが可能である[1.4,1.8,1.9]が、そのためには、高温で長時間の熱処理が必要とされる。このような長時間の熱処理は、結晶粒の異常成長や、有害な析出物の生成によって母材の劣化を起こす場合がある[1.10]。したがって、一般に、ニッケルろうにおいては、継手すきまを出来るだけ小さく管理することが必要となり、実際の製品をろう付する場合の施工上の制約となっている。

### 1.3. ステンレス鋼のろう付についての研究動向

前節で述べたように、ステンレス鋼は工業的に大量に使用され、その用途も多岐にわたっている。このため、ステンレス鋼のろう付に関しても比較的多くの研究が行われている。これらの研究では、ニッケルろう付を中心に銀ろう付、金ろう付などが対象となっており、継手の強度、靱性、耐食性、高温強度などに関する報告がなされている。

ステンレス鋼のニッケルろう付の継手強度に関しては、継手すきま、ろう付温度、ろう付後の熱処理温度および時間などのろう付パラメータと、ろう付部との組織に関連した研究がおこなわれている。これらの研究では、いくつかのニッ

ケルろうによるろう付に関して、継手の脆化の機構と、それを抑止するための適正パラメーター値などの検討がなされており、いずれの研究でも、ニッケルろう付において良好な継手強度を得るためには、継手すきまを狭く管理し、ろう付温度を高く、かつ長時間とする、あるいはろう付後に熱処理をおこなう、といった配慮が必要であることが示されている [1.11,1.12]。

ろう付継手の靱性についての報告は、静的強度に関する報告に比べてやや数が少なく、評価方法も様々である。それらのうち、シャルピー衝撃試験によって靱性を評価する研究が比較的多く行われており、ニッケルろう、金ろうなどについて、室温から 800 K 程度までの高温での衝撃値の報告がなされている。これらの研究においても、継手強度に関する研究と同様に、各種のろう付パラメーターと組織との関連についての議論が行われており、ニッケルろう付継手の常温での衝撃強度は一般に低いことが示されている [1.13,1.14]。

ろう付継手の耐食性に関する研究は、銀ろう付に関してかなり詳細で体系的な研究が行われており、銀ろう付による重ね継手を、酸およびアルカリ、塩化物などの水溶液に浸漬した場合の強度変化に関する報告 [1.15] や、銀ろうおよび母材の成分による腐食の機構の変化などに関する研究 [1.16,1.17] などがなされている。一方、ニッケルろう付継手に関しての耐食性の研究は、ニッケルろう付の強度、靱性に関するものに比べて少なく、また、銀ろう付の耐食性に関する報告に比べてもごくわずかししか見られない。数種のニッケルろう付継手の、ろう付部と母材との腐食電位を比較し、耐食性との関連を論じた報告 [1.18] が見られる程度である。

以上に述べた研究のほとんどは、既存のニッケルろう、銀ろうあるいは金ろうなど、市販のろうによってのものであり、本研究の対象である Ni-Cu 基の合金をろうとして用いる研究はほとんど見当たらない。Ni-Cu-Sn 系ろうに関しては、リン銅ろうを基本に、10mass%以下の Ni と Sn を添加したろうが開発されている [1.19] が、Ni-Cu を主成分とするろうに関する報告はみられない。また、Ni-Cu-Mn 系に関しては、Cu-Mn 系合金を基本とし、10mass%以下の Ni を添加したろうが開発されている [1.20] が、Ni-Cu を主要成分としたろうに関する研究も、著者らが調査した範囲ではみられなかった。



#### 1. 4. 本研究の目的と概要

この研究は、ニッケルろうの欠点、すなわち継手のすきまが大きくなると、脆性相が生成し、これによって強度と靱性が低下するという問題を改良したろうを開発することを目的に行った。このような欠点を改良し、なおかつニッケルろうに匹敵する強度と耐食性を達成できるろうは、すきま管理が困難なために従来ニッケルろう付が困難であった製品などの、各種の工業製品への応用に好適であると考えられるからである。

ろうの基本となる組成として、Ni-Cu 基合金について検討し、Ni-Cu-Sn-Si 系と Ni-Cu-Mn-Si 系の 2 種類のろうを開発した。開発したろうを用いてステンレス鋼のろう付を行い、得られた継手の機械的特性や組織を調査した。同様の調査をニッケルろう、銀ろうについても行って結果を比較し、それらの結果をもとに、開発したろうがどのような製品や、どのような使用環境に適したものであるかを考察した。

本論文の構成は以下のとおりである。第 1 章では、ステンレス鋼のニッケルろう付を中心に、ろう付技術の概要を述べ、ニッケルろう付における問題点を示した。次いで、この問題点に関連する従来の研究の動向を概観し、本研究の背景、目的、新しいろうの開発の方針を示した。

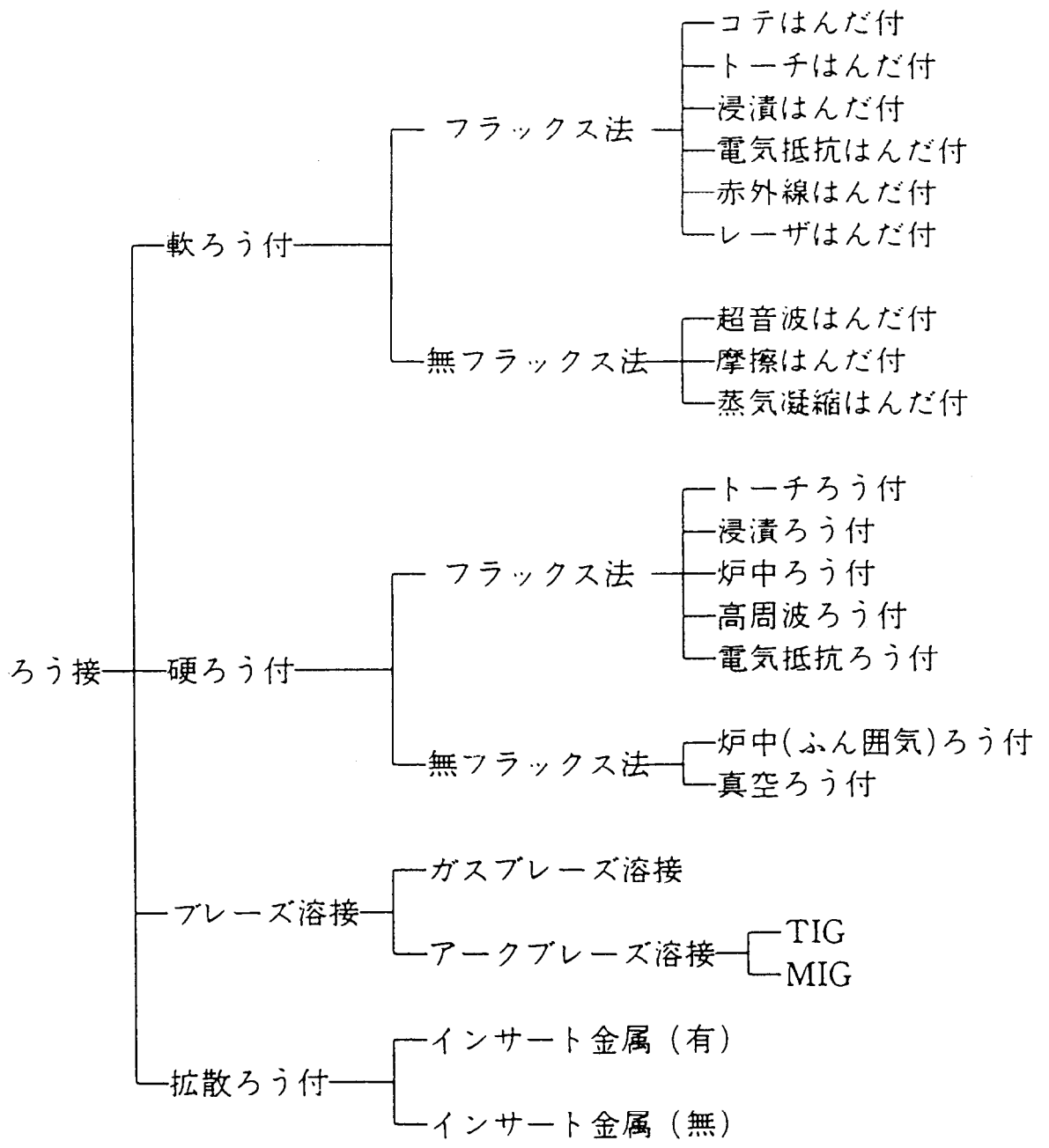
第 2 章では、新しいろうの基本成分である Ni-Cu-Sn 系と Ni-Cu-Mn 系について、ろうの組成を探索するためにおこなった液相線温度の調査の結果と、その結果に基づいて開発した 2 種類のろうのろう付性評価のための予備実験について述べた。同様の予備試験を、市販の 2 種類のニッケルろうについても行い、結果を比較した。その結果、開発したろうでは継手すきまが広い場合も脆性相が生成せず、したがって継手に割れが起りにくいことを確認した。次いで、すきまを変化させた突合ろう付継手を作製し、常温での引張強度を測定した結果を、ニッケルろうについての同様の試験結果と比較して記述した。この結果、開発した 2 種類のろうの継手強度は、すきまが  $50 \mu\text{m}$  以上では市販のニッケルろうの継手強度を上回ることが判明した。したがって、開発したろうは、静的な強度に関しては市販のニッケルろうの欠点を改善するものであることが示された。

第 3 章では、開発したろうによる継手のシャルピー衝撃試験をおこない、衝撃

強度を調査した結果について述べた。開発したろうと、2種類のニッケルろう、1種類の銀ろうについて、継手すきまを一定とし、ろう付時間を変化させた試験片を作製し、衝撃吸収エネルギーを測定した。その結果、600sまでのろう付時間では、いずれのろうにおいても母材に比べて著しく低い衝撃強度しか得られなかった。しかし、ろう付時間を3600s以上とした場合には、開発したろうの一方のNi-Cu-Mn-Si系ろうによって、ニッケルろうや銀ろうを大きく上回る衝撃特性が得られた。このことから、動的強度においても、ニッケルろうよりも優れた継手が得られる可能性が示された。

第4章では、開発したろうによる継手の高温強度と耐食性を調査した結果について記述した。高温強度は、突き合わせろう付試験片を、大気中、高温で引張試験を行うことによって評価した。第3章における衝撃強度試験と同様に、開発したろうと、2種類のニッケルろう、1種類の銀ろうについて試験を行った。その結果、開発したろうの高温強度は、銀ろうより優れ、また、ニッケルろうと比較した場合、700K程度までは、同等の強度が安定して得られることが判明した。耐食性の調査は、重ね継手試験片を硝酸、硫酸、塩化ナトリウムの3種類の腐食水溶液中に浸漬したのち、引張せん断試験による継手強度の低下を測定することによって行った。同様の試験をニッケルろう、銀ろうについても行った。その結果、硝酸水溶液環境では、開発ろうの耐食性は明らかにニッケルろうに劣るが、硫酸および塩化ナトリウム水溶液ではニッケルろうとほぼ同等の耐食性を示した。また、実験を行ったすべての環境において銀ろうよりも優れた耐食性を示した。これらのことから、開発したろうは、銀ろうの使用できない腐食環境下において、ニッケルろうの代替として使用できる可能性があることが示された。

第5章では、第2章から第4章までで得られた結果をまとめ、本研究で開発したNi-Cu基ろうの特性を総括した。また、他の市販ろうと比較した場合に、開発ろうがどのような使用条件に適したものであるかを示した。



**Fig.1.1 Brazing processes [1.1]**

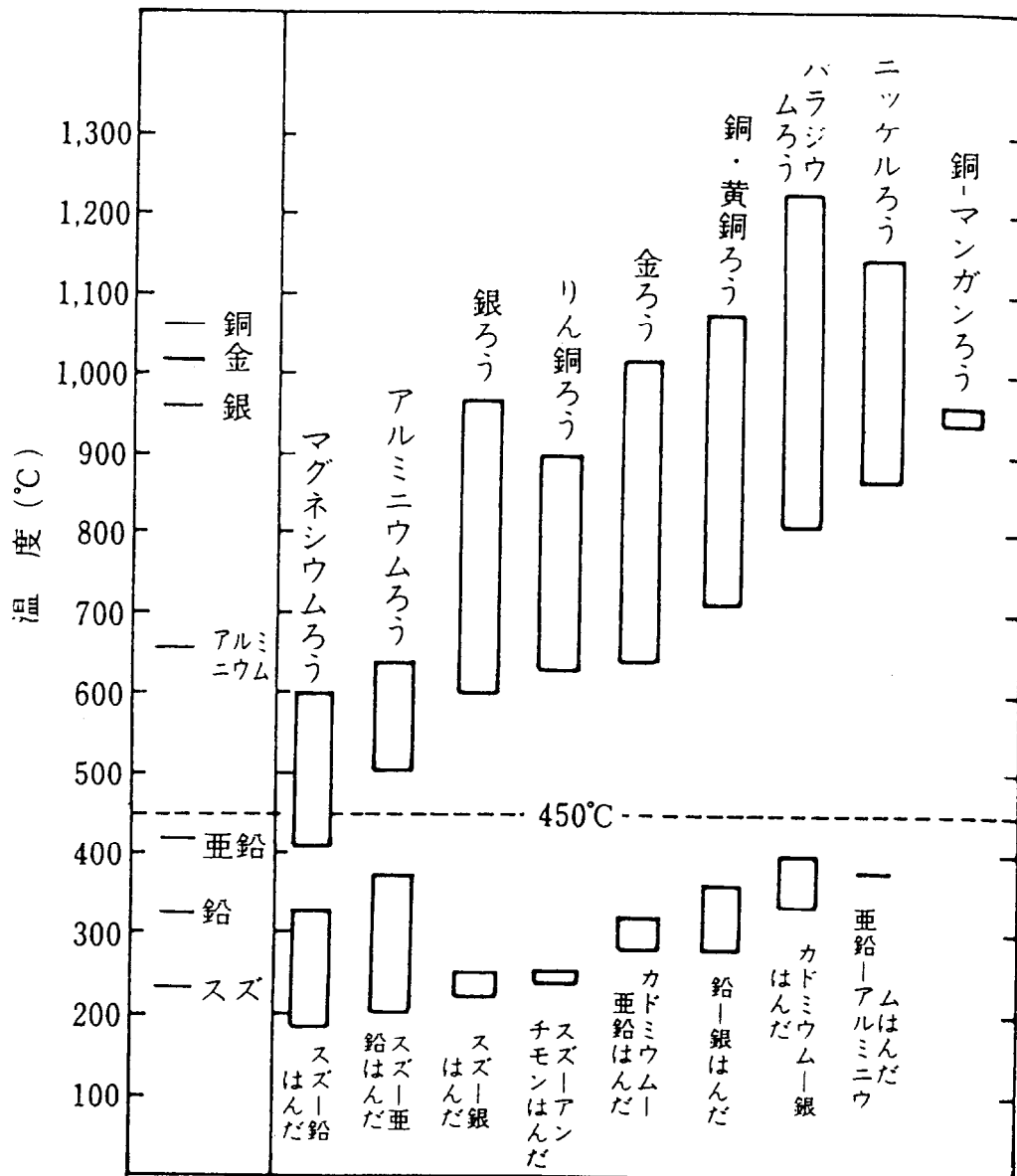


Fig.1.2 Brazing filler metals and melting ranges [1.2]

Table 1.1 Chemical composition and melting temperature of Ni filler metals. JIS Z3265 [1-7]

種類		化学成分 (mass%)								温度 (参考)		
記号 A	記号 B <sup>(1)</sup>	Cr	B	Si	Fe	C	P	Ni <sup>(2)</sup>	その他の元素 <sup>(3)</sup> 合計	℃		
										固相線	液相線	ろう付温度
BNi-1	B-Ni73CrFeSiB (C)-975/1060	13.0	2.75	4.0	4.0	0.60	0.02以下	残部	0.50以下	約 975	約1 060	1 065
		15.0	3.50	5.0	5.0	0.90						1 205
BNi-1A	B-Ni74CrFeSiB -975/1075	13.0	2.75	4.0	4.0	0.06以下	0.02以下	残部	0.50以下	約 975	約1 075	1 075
		15.0	3.50	5.0	5.0							1 205
BNi-2	B-Ni82CrSiBFe -970/1000	6.0	2.75	4.0	2.5	0.06以下	0.02以下	残部	0.50以下	約 970	約1 000	1 010
		8.0	3.50	5.0	3.5							1 175
BNi-3	B-Ni92SiB-980 /1040	—	2.75	4.0	0.50以下	0.06以下	0.02以下	残部	0.50以下	約 980	約1 040	1 010
			3.50	5.0								1 175
BNi-4	B-Ni95SiB-980 /1065	—	1.5	3.0	1.50以下	0.06以下	0.02以下	残部	0.50以下	約 980	約1 065	1 010
			2.2	4.0								1 175
BNi-5	B-Ni71CrSi -1080/1135	18.0	0.03以下	9.75	—	0.10以下	0.02以下	残部	0.50以下	約1 080	約1 135	1 150
		19.5		10.50								1 205
BNi-6	B-Ni89P-875	—	—	—	—	0.10以下	10.0	残部	0.50以下	約 875	約 875	825
							12.0					1 025
BNi-7	B-Ni76CrP-890	13.0	0.01以下	0.10以下	0.20以下	0.08以下	9.7	残部	0.50以下	約 890	約 890	925
		15.0					10.5					1 010

注<sup>(1)</sup> 記号Bは、ISO 3677による規定で、ろうの記号の表示方法(表示の中にろうの基本成分、化学成分、固相線温度、液相線温度を記載)である。

<sup>(2)</sup> Coを1.0 %以下含んでもよい。

<sup>(3)</sup> その他の元素とは、Pbなどをいう。

## 第2章 Ni-Cu 基ろうの開発とろう付継手の引張強度

### 2.1. 緒言

前章で述べたようなニッケルろうの問題点を解決するために、新しいろうの開発が必要とされる。この研究では、新しいろうの基本となる合金として、Ni-Cu 合金を選定した。Ni-Cu 2元系は全率固溶型の系であり、金属間化合物の生成が起こらない。したがって、前章で述べたような、金属間化合物の生成とそれに伴う脆い共晶組織の発生を抑止して靱性の高いろう付組織が得られる可能性があると考えられる。また、Ni-Cu 合金は、キュプロニッケルやモネルメタルとしても知られるように、各種の環境に対して耐食性の高い合金となりうる [2.1]。したがって、Ni-Cu 合金をろうの基本とすることで、ニッケルろうの優れた特徴の一つである、高い耐食性をある程度は達成できる可能性がある。

しかし、単なる Ni-Cu 合金では、Ni の添加量が増えるほど融点は上昇し、純 Cu の融点である 1356K (1083°C) 以下に融点を降下させるのは不可能である。ニッケルろうのろう付温度は 1173K~1473K (900°C~1200°C) であり、1323K (1050°C) 程度にまでろう付温度を低下させることができれば、ほとんどのニッケルろうと同様の工程でろう付が可能となる。したがって、本研究では、ろうの融点が 1300K (1027°C) 程度であることを目標とした。このため、Ni-Cu 系合金に第3の成分を添加して融点を降下させることを試みた。融点降下のために Sn および Mn を添加成分として選択した。Mn は Cu、Ni の両者と全率固溶型の合金を形成する [2.2,2.3] ので、金属間化合物の生成が起こらず、また共晶反応によって融点を降下させうる。Sn は、Cu、Ni と金属間化合物を形成する金属ではあるが、Ni、Cu のいずれに対しても 10~20mass%程度まで固溶されうる [2.4,2.5]。したがって、これらの3元系合金を基本とすることで、脆い組織の生成しにくいろうが得られる可能性がある。

この研究では、各種の組成の Ni-Cu-Sn 系と Ni-Cu-Mn 系の合金の融点を調べ、ろうとして適当な融点をもつ組成を選択した。そののち、これらの合金を基本としたろう合金を作製して、ステンレス鋼のろう付を行い、ろうのすきま充填性を実験的に評価し、また、ろう付継手の引張強度を測定した。同様の評価と測定を

市販のニッケルろうについても行い、結果を比較した。

## 2. 2. 実験方法

### 2. 2. 1. ろうの組成の検討

Ni-Cu-Sn、および Ni-Cu-Mn の各種の組成の合金を調製し、それらの合金の融点を測定した。無酸素銅（純度：99.9%）、ニッケル（純度：99.9%）、およびすず（純度：99.9%）またはマンガン（純度：99.9%）を、適当な組成となるように秤量し、アルゴン雰囲気中で溶解、攪拌して約 30g の合金を得た。溶解、攪拌にはアーク溶解炉を用いた。得られた合金の示差熱分析（DTA）を行い、融点を測定した。その結果をもとに、これら 2 種の合金系の液相面図を作成した。作成した液相面図を Fig. 2.1 および Fig. 2.2 に示す。

これらの液相面図をもとに、1373K 程度の融点となる適当な組成を選び出し、さらに融点を降下させるためにそれぞれに 2mass%以下の Si を加え、Ni-Cu-Sn-Si 系の NCTS7、および Ni-Cu-Mn-Si 系の NCMS8 の 2 種類のろう合金を開発した。これらのろう合金を、アルゴンガス中でのガスアトマイズ法によって粉末とし、以下に記す各種のろう付実験に用いた。Table 2.1 に開発したろうの化学組成、固相線温度、液相線温度を示す。

### 2. 2. 2. ろうの充填性試験

ろうが充填し得るすきまの大きさと、すきまの大小によるろう付部の組織の変化を調べるために、Fig. 2.3 に示す 1.2mm×50mm×50mm の SUS316 板を二枚組み合わせたくさび形試験片によるろう付実験を行った。Table 2.2 に、母材の化学組成を示す。開発したろうとともに、2 種類のニッケルろう、BNi-2、BNi-5 についても同様の実験を行った。くさびの閉口端に一定量(約 0.5g)のろうペーストをおき、抵抗加熱型真空炉を用いて約  $5 \times 10^{-3}$ Pa の真空中で所定のろう付温度に 600s 間保持することにより、ろうをすきま中に浸透、充填させた。ろう付温度は、NCTS7 と NCMS8 とでは 1333K、BNi-2 では 1293K、BNi-5 では 1423K とした。ろう付後、試験片を切断し、その断面を観察することによって、ろうがどの程度の広さのすきまにまで充填しているかを調査した。また、継手中心からろう付面に垂直方向

に、継手断面のマイクロビッカース硬さ分布を測定した。

### 2. 2. 3. ろう付継手の引張試験

継手すきまの大きさとろう付強度との関係を調査するために、各種のすきまのろう付継手の引張強度を測定した。試験片は、直径 18mm×長さ 50mm の SUS316 丸棒を突合せろう付して作製した。ろう付面は 1200 番のエメリー紙で研磨し、アセトンによって脱脂・洗浄を行った。ろう付面には直径が 10、30、50 及び 100  $\mu\text{m}$  の 2 本の Mo ワイヤをスペーサとして挟み、これによって継手すきまを所定の大きさに制御した。ろう付は約  $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$  の真空中で、所定のろう付温度に 600s 保持して行った。ろう付温度は BNi-2 では 1293K、BNi-5 では 1423K、NCTS7 と NCMS8 では 1333K とした。ろう付後、試験片を Fig. 2.4 に示す形状に加工し、引張試験に供してろう付強度を測定した。引張試験は、各条件とも試験片数を 5 本とし、インストロン型万能試験機を用い、クロスヘッドスピード 0.5mm/min (8.3mm/s) でおこなった。

また、フェライト系ステンレス鋼の SUS430 を母材とした場合のろう付継手の引張試験もおこなった。使用したろう、ろう付条件、試験片の形状、引張試験の条件などはすべて SUS316 の場合と同様である。

## 2. 3. 実験結果と考察

### 2. 3. 1. ろうの充填性

Fig. 2.5 および Fig. 2.6 に、比較のために行った BNi-2、BNi-5 のくさび形試験片の断面の SEM 像を示す。Fig. 2.5 に見るように、BNi-2 では約 200  $\mu\text{m}$  のすきままでろうが充填している。しかし、ろうの中央部に、充填部の終端から数百  $\mu\text{m}$  にわたってクラックが発生している。BNi-5 の場合にも、Fig. 2.6 に見るように、ろう付部に長い連続したクラックが発生している。これらのろうの中央部には、やや明るいコントラストの相が連続して生成しているのが観察され、クラックはこの相の中に発生、伝播している。

一方、開発したろう、NCTS7、NCMS8 のくさび形試験片の断面を Fig. 2.7、Fig. 2.8 に示す。NCTS7 では約 120  $\mu\text{m}$ 、NCMS8 では約 150  $\mu\text{m}$  のすきまにまでろうが浸透、充填しており、いずれのろう付部にもクラックの発生はみられない。ま



た、BNi-2、BNi-5と異なり、ろう付部の中央に連続した組織の生成も観察されない。Fig. 2.9～Fig. 2.12には、各々のろうの継手部の元素分布をEPMAにより分析した結果を示す。

これらのくさび形試験片の、ろう付部の幅が80～90  $\mu\text{m}$ の部分での硬さ分布の測定結果をFig.2.13に示す。BNi-2とBNi-5では、ろう付継手の中央部付近はHv700～900にまで硬化している。一方、NCTS7による継手の硬さはHv500以下で、NCMS8ではHv300以下であり、顕著な硬化は起こっていない。

これらの結果から、BNi-2、BNi-5では継手の中央部付近に硬く脆い化合物相が生成し、クラックが発生したと考えられる。開発した2種のろうにおいては、そのような脆化は発生していない。したがって、これらのろうでは、継手すきまが100  $\mu\text{m}$ 程度のろう付においても優れた機械的特性が得られることが期待される。

### 2. 3. 2. ろう付継手の引張強度

Fig. 2.14に、SUS316のろう付継手の引張強度と継手すきまの関係を示す。継手すきまが10  $\mu\text{m}$ の場合には、開発したろうのNCMS8、BNi-2、BNi-5ともに、ほぼ母材強度と同等の約600MPaの継手強度が得られている。NCTS7の継手強度はやや低く、約500MPaである。BNi-2のろう付強度は、継手すきまが大きくなるに従い急激に低下し、30  $\mu\text{m}$ では約300MPa、50  $\mu\text{m}$ 以上では約130MPaとなっている。この値はすきまが10  $\mu\text{m}$ の場合の20%にすぎない。BNi-5においても同様の傾向が見られ、50  $\mu\text{m}$ では約250MPa、100  $\mu\text{m}$ では約150MPaと、継手すきまが10  $\mu\text{m}$ の場合の25%にまで低下している。

一方、開発したろうにおいても、継手すきまの増大に従って強度の低下が見られるが、低下の程度はBNi-2、BNi-5に比べて緩やかである。継手すきまが100  $\mu\text{m}$ の場合、NCMS8の強度は約350MPa、NCTS7では約300MPaで、それぞれすきまが10  $\mu\text{m}$ の場合に比べ60%程度の強度が得られている。この結果、継手すきまが50  $\mu\text{m}$ 以上では、開発したろうの継手強度は、BNi-2とBNi-5の強度を上回る。

Fig. 2.15には、SUS430のろう付継手について行った同様の引張試験結果を示す。これらの結果も、SUS316と基本的に同一の傾向を示した。すなわち、すきまが50  $\mu\text{m}$ 以上では、BNi-2、BNi-5を上回る継手強度が観察され、すきまが100  $\mu\text{m}$

の場合に、ニッケルろうの継手強度は 130MPa 程度であったのに対し、NCMS8 では約 320MPa、NCTS7 では約 200MPa の強度が得られている。さらに、Fig. 2.16 には、厚さ 0.3mm まで冷間圧延された SUS430 板を、BNi-5 によって 1423K で、NCMS8 によって 1333K でろう付した場合の母材の結晶粒を示す。図から明らかのように、BNi-5 のろう付においては母材の結晶粒に顕著な粗大化がみられるが、NCMS8 のろう付の場合にはそのような粗大化は起こっていない。フェライト系ステンレス鋼では、1273 K 付近以上に加熱された場合、結晶粒の粗大化が起こる可能性があるとしており、このため BNi-5 のろう付温度である 1423K では顕著な粗大化が起こっている。開発したろうのろう付温度は 1333K と BNi-5 のろう付温度に比べて 90K 低いため、結晶粒の粗大化を起こさずにろう付を行うことが可能であったと考えられる。

一般にろう付継手の強度は、ろう自体の強度で決まるわけではなく、母材の強度と継手すきまの大きさに大きく関連している。継手すきまが小さく、すなわちろう付部の厚さが薄くなるほど継手の強度は増大し、単体のろうの強度を上回ることが知られている。これは、薄いろうの層を持つ突合継手に引張力が働いた場合、ろう層は、垂直方向に伸びようとすると同時に、平行方向には収縮しようとする。しかし、この方向の収縮は母材によって拘束されているため、ろう単体の場合よりも変形が起こりにくく、この結果、継手の引張強度は増大する [2.6]。上述の引張試験においてみられた、すきまの増大とともに引張強度が低下する傾向は、開発ろう、ニッケルろうのいずれともこのような母材による塑性拘束の影響を受けているものと考えられる。しかし、ニッケルろうにおいては、すきまが 50  $\mu$  m を超えた場合の強度の低下が、開発したろうに比べて顕著である。これは、ろう付継手の中央部に生成した脆性相の影響であると思われる。すなわち、継手の中央部の脆性相に、ろう付の冷却過程における凝固収縮や、ろう付後の機械加工などにより生じた微細な割れが欠陥となったり、あるいはこのような脆性組織のミクロ的な形態が、引張試験時に応力集中部として作用し、急激な強度の低下を引き起こした可能性がある。

Lugscheider らは、ニッケルろうのろう付継手に脆性組織の生成が始まるすきまを実験的に求め、これを最大ろう付すきま (Maximum Brazing Clearance : MBC) と呼び、温度、時間などのろう付条件との関係を示している [2.7]。それによれ

ば、BNi-2とBNi-5のろう付継手のMBCはいずれも $20\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であり、この付近以上の継手すきまで継手強度が大きく低下する。本研究で観察された、BNi-2およびBNi-5の引張強度が継手すきまの増大とともに低下する現象は、Lugscheiderらの結果とよく一致しており、MBCを超える幅広いすきまの継手の場合には、これらのニッケルろうの継手強度が大きく低下することが確認された。くさび形試験片において観察されたろう付部のクラックも、過大な継手すきまによって生成した脆性組織に生じたものと考えられ、ニッケルろうにより適正なろう付を行うためには、厳重なすきま管理が必要であることを示している。

一方、NCTS7、NCMS8のいずれも、継手すきまが大きくなっても、ニッケルろうのような急激な強度の低下は見られない。このことは、これらのろうはニッケルろうのMBCを上回るような大きなすきまであっても、良好な機械的特性をそなえたろう付が行えることを示している。すなわち、これらのろうは融点降下元素としてB、Pを含まず、Siの含有量も少量であるため、ニッケルろうにとっては過大な継手すきまのろう付においても、脆化をもたらすような化合物組織の生成が起これないと考えられる。したがって、ニッケルろう付におけるような厳重なすきま管理を行わなくても、十分な強度と信頼性をそなえた継手が得られる。このため、厳重なすきま管理を行いにくいろう付、すなわち、プレス部品のろう付、パイプ成型品のろう付などの広い用途への適用が可能となる。また、フェライト系ステンレスのろう付をおこなう場合、開発したろうではろう付温度を1300K程度と低くすることが可能なため、母材の結晶粒の粗大化を招く可能性が低減される。このことは、ろう付製品の機械的特性の劣化を招く可能性が少ない点からみて有利な特性である。

## 2. 4. 結言

継手に脆性組織が生じないろうの開発を目的として、Ni-Cu-Sn-Si系およびNi-Cu-Mn-Si系の2種類のろうを開発した。これらのろうを用いてSUS316ステンレス鋼のろう付を行い、継手すきまとろうの充填性、継手すきまと継手強度の関係を調査した。また、継手強度に関してはフェライト系のSUS430ステンレス鋼についても同様の調査を行った。その結果、以下のような結論を得た。

(1) 脆い組織を生じる可能性の少ないろうの基本組成として、Ni-Cu-Sn 系と Ni-Cu-Mn 系の 2 種類の合金系を検討した。これらの合金系の融点を測定して液相面図を作成し、ろうとして適当な融点となる組成範囲を明確にした。

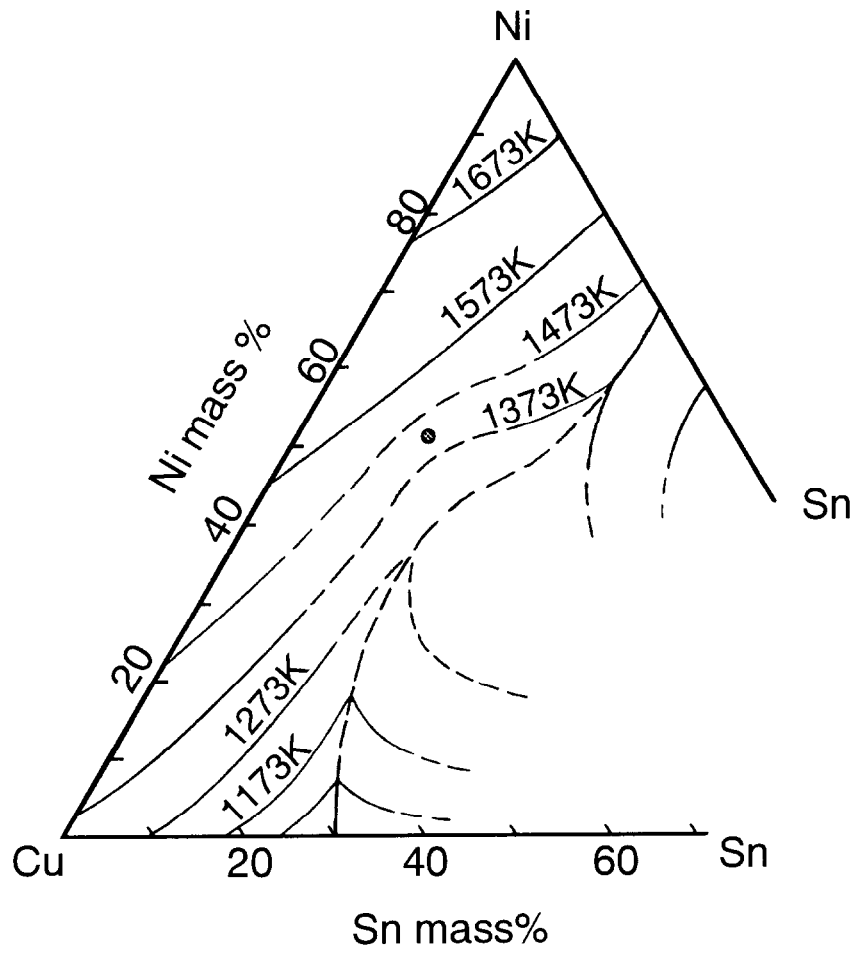
(2) 上述の三元系合金に 2.0 mass% 以下の Si を添加して、Ni-Cu-Sn-Si 系のろう、NCTS7 と Ni-Cu-Mn-Si 系のろう、NCMS8 を開発した。これらのろうの融点はそれぞれ 1310K、1309K で、低融点ニッケルろうの BNi-2 と同等の温度でのろう付が可能である。

(3) くさび型試験片ですきまを変化させてろう付を行った結果、BNi-2、BNi-5 ではろうの中央部にクラックが発生していたが、開発したろうでは継手すきまが大きくなっても、クラックが発生しない。ろう付部の硬さ測定の結果からも、開発したろうでは継手部の硬化が起こっていないことが確認され、脆化が起こらないことが推測される。

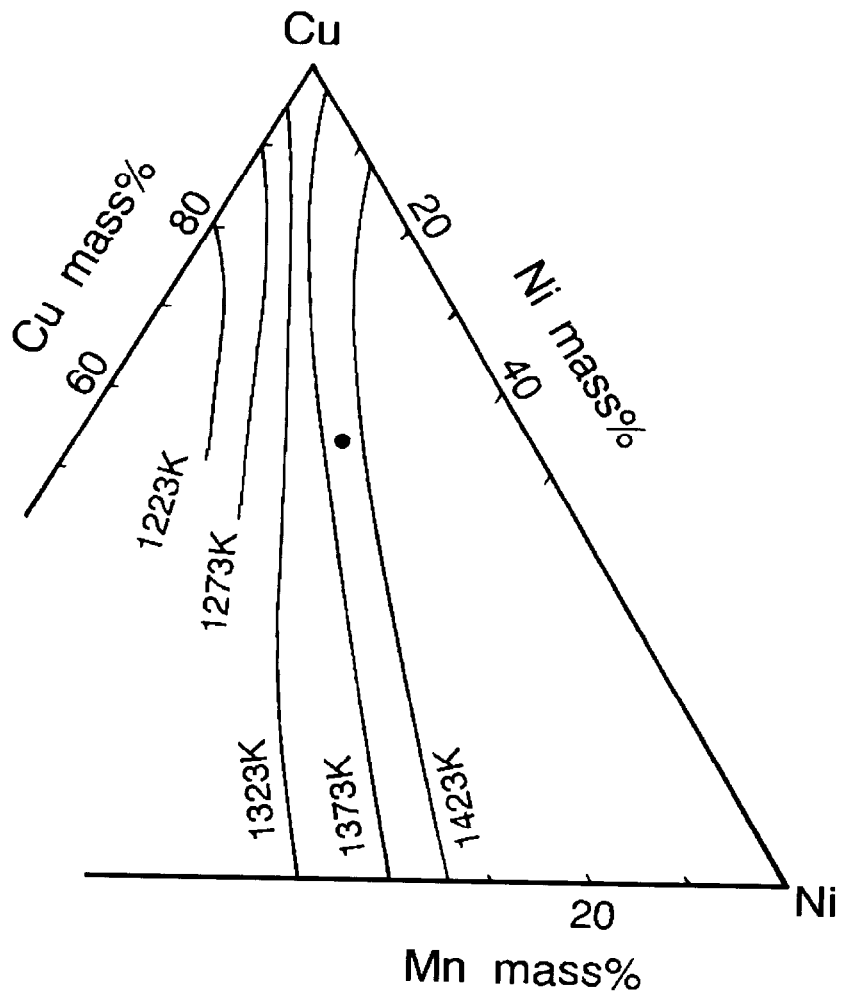
(4) 開発したろうによる SUS316 の継手強度は、継手すきまが 10  $\mu$ m の場合は BNi-2、BNi-5 とほぼ同等の 500~600MPa であった。すきまが 50  $\mu$ m を超えると、開発ろうの継手強度は BNi-2、BNi-5 の継手強度を上回った。すきまが 100  $\mu$ m では、BNi-2、BNi-5 の継手強度はそれぞれ約 130MPa、約 150MPa であったのに対し、NCMS8 では約 350MPa、NCTS7 では約 300MPa の継手強度が得られた。

(5) フェライト系の SUS430 の継手強度も、SUS316 と基本的に同一の傾向を示した。すなわち、すきまが 50  $\mu$ m 以上では、BNi-2、BNi-5 を上回る継手強度が観察され、すきまが 100  $\mu$ m の場合に、ニッケルろうの継手強度は 130MPa 程度であったのに対し、NCMS8 では約 320MPa、NCTS7 では約 200MPa の強度が得られた。また、これらの開発したろうでは、BNi-5 に対して約 100K 低温でのろう付が可能のため、BNi-5 によるろう付において観察された、SUS430 母材の結晶粒の粗大化が起こらないことが明らかになった。

(6) 開発したろうは、従来のニッケルろうと同等の温度でのろう付が可能である。さらに、すきまへの充填性が良好で、継手すきまが 100  $\mu$ m 程度までは脆化組織を生じないため、幅広い用途へ適応できるろうであると考えられる。



**Fig. 2.1 Liquidus surface diagram of Ni-Cu-Sn system.**



**Fig. 2.2 Liquidus surface diagram of Ni-Cu-Mn system.**

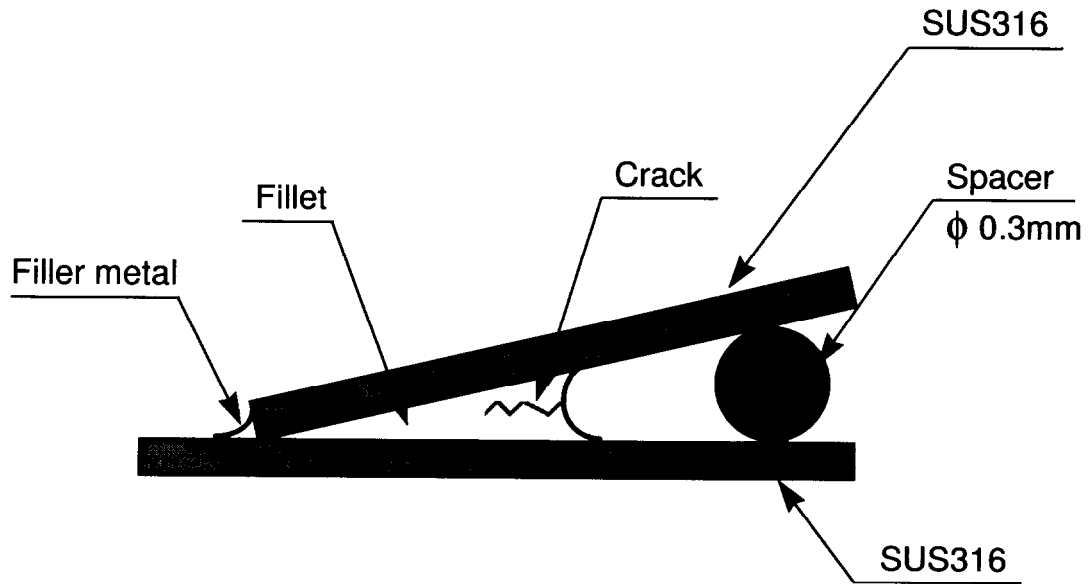
**Table 2.1 Chemical compositions and melting temperatures of the filler metals used.**

	Chemical composition(mass%)								Solidus (K)	Liquidus (K)
	Ni	Cu	Sn	Mn	Si	B	Cr	Fe		
<b>NCTS-7</b>	bal.	33.0	15.0	--	2.0	--	--	--	1293	1310
<b>NCMS-8</b>	bal.	55.0	--	18.0	1.5	--	--	--	1287	1309
<b>BNi-2</b>	bal.	--	--	--	4.5	3.0	7.0	3.0	1243	1273
<b>BNi-5</b>	bal.	--	--	--	10.0	--	19.0	--	1353	1408

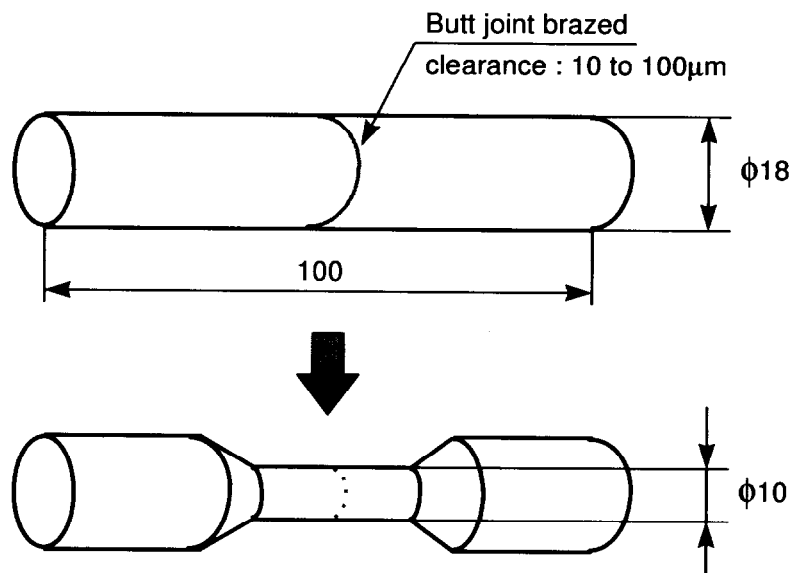
**Table 2.2 Chemical composition of the base metal used.**

	Chemical composition (mass%)				
	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
<b>SUS316</b>	1.0	2.0	10.0-14.0	16.0-18.0	2.0-3.0

	Chemical composition (mass%)						
	Fe	Cr	C	Si	Mn	P	S
<b>SUS430</b>	bal.	16.00-18.00	<0.12	<0.75	<1.00	<0.040	<0.030

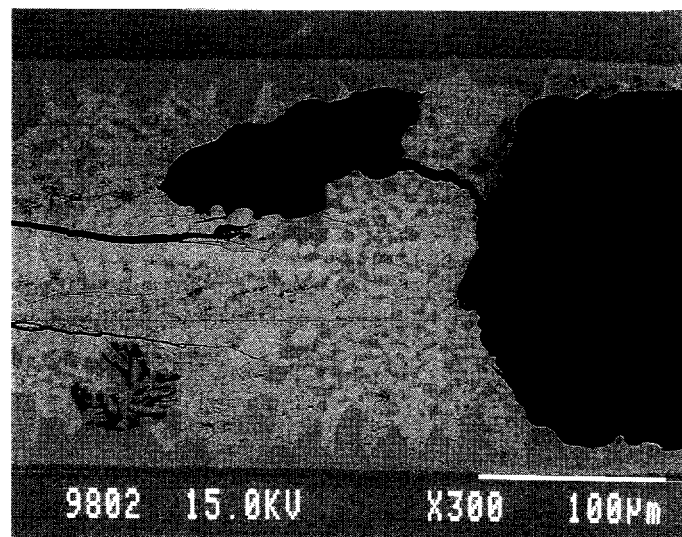
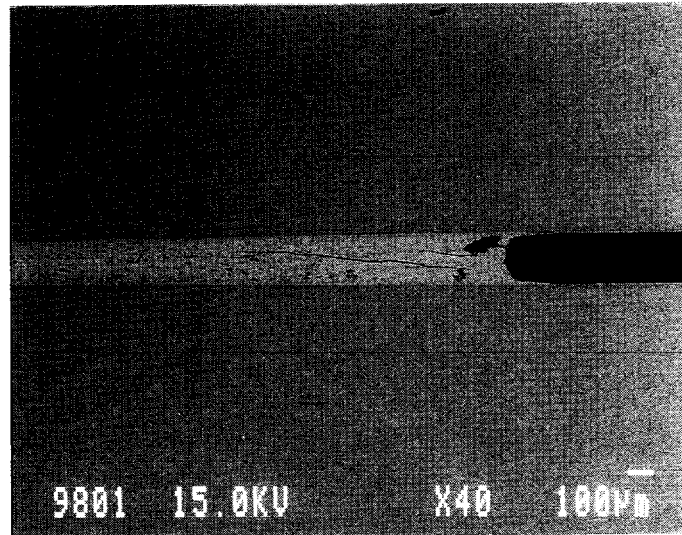


**Fig. 2.3 Schematic of wedge test specimen.**

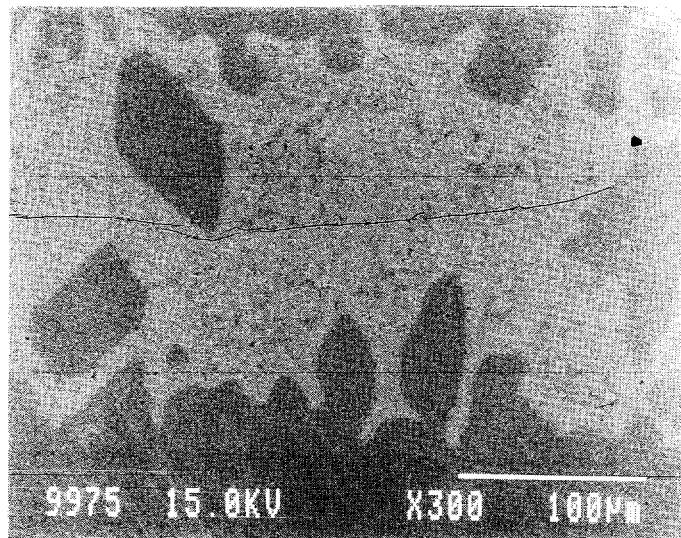
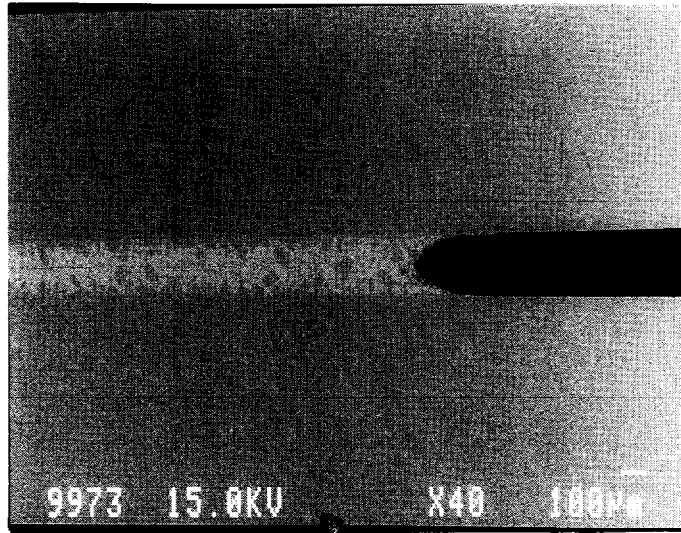


**Fig. 2.4 Schematic of tensile test specimen.**

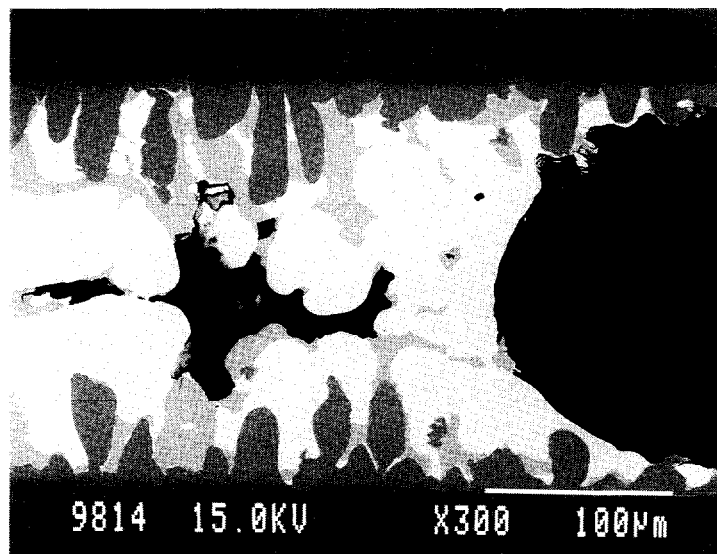
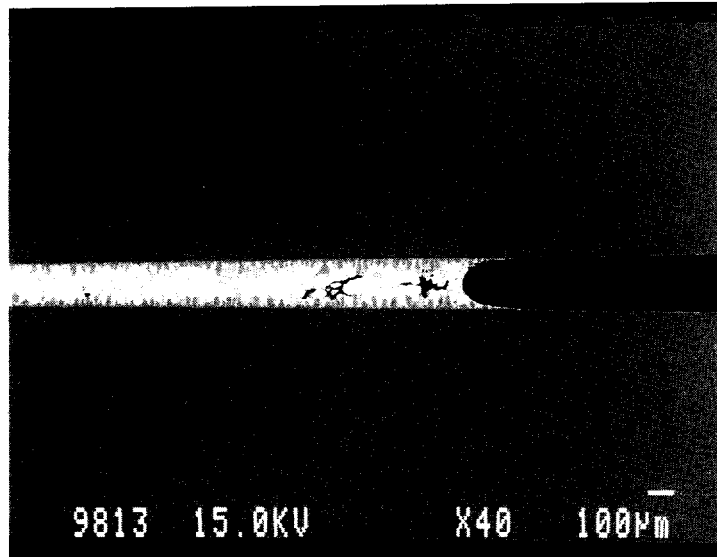




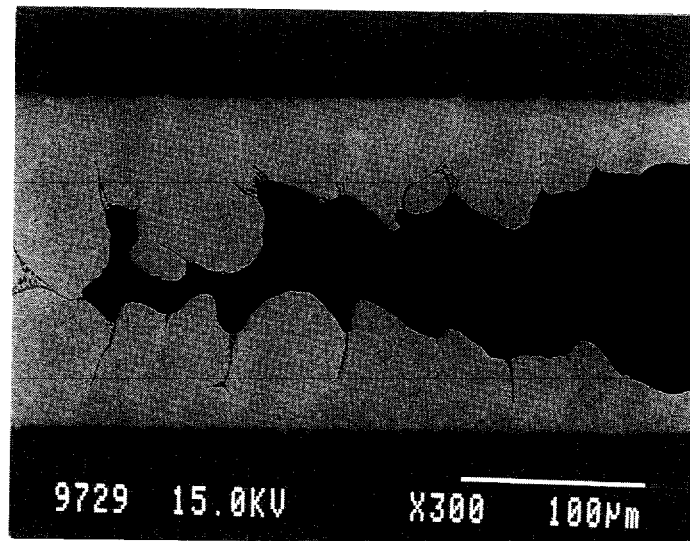
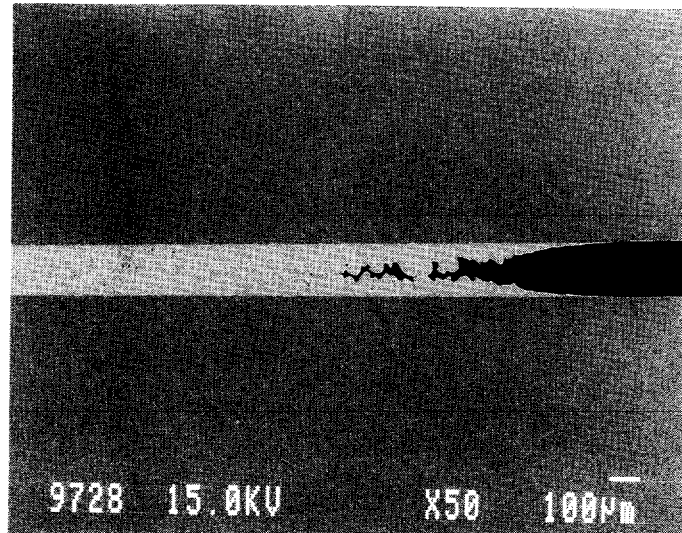
**Fig. 2.5 Cross-sectional SEM images of the wedge test specimen brazed with BNi-2.**



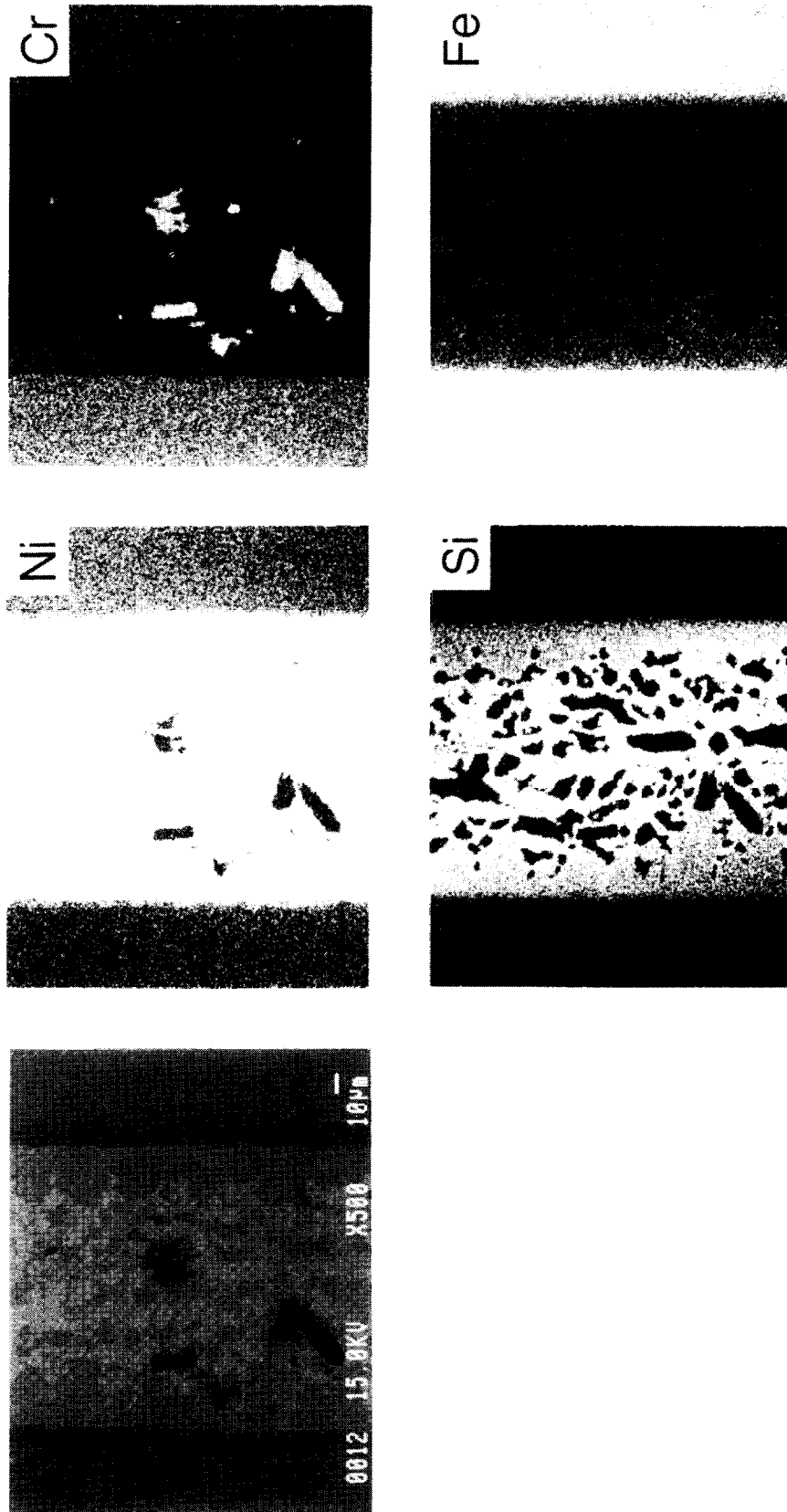
**Fig. 2.6 Cross-sectional SEM images of the wedge test specimen brazed with BNi-5.**



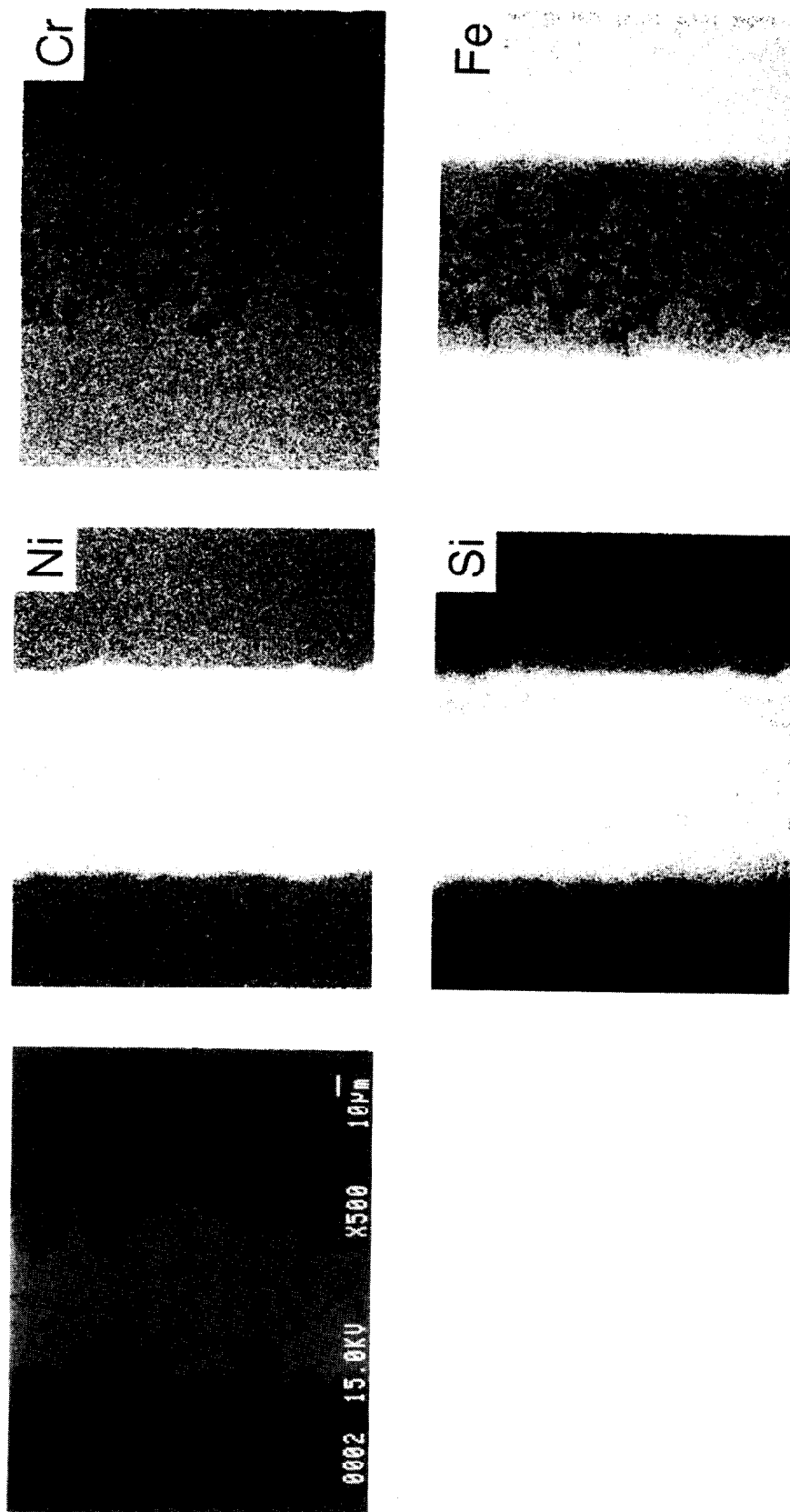
**Fig. 2.7 Cross-sectional SEM images of the wedge test specimen brazed with NCTS7.**



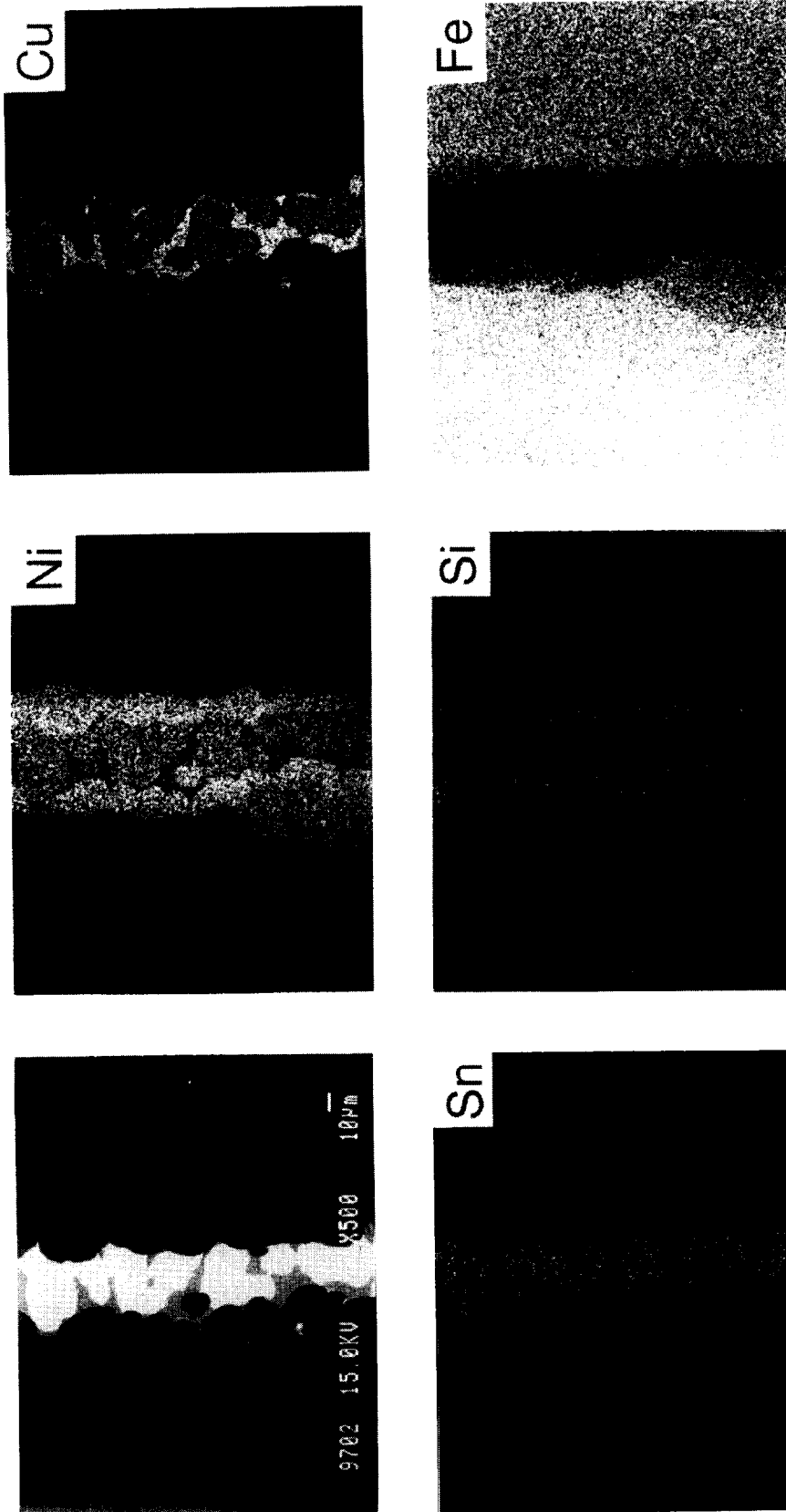
**Fig. 2.8 Cross-sectional SEM images of the wedge test specimen brazed with NCMS8.**



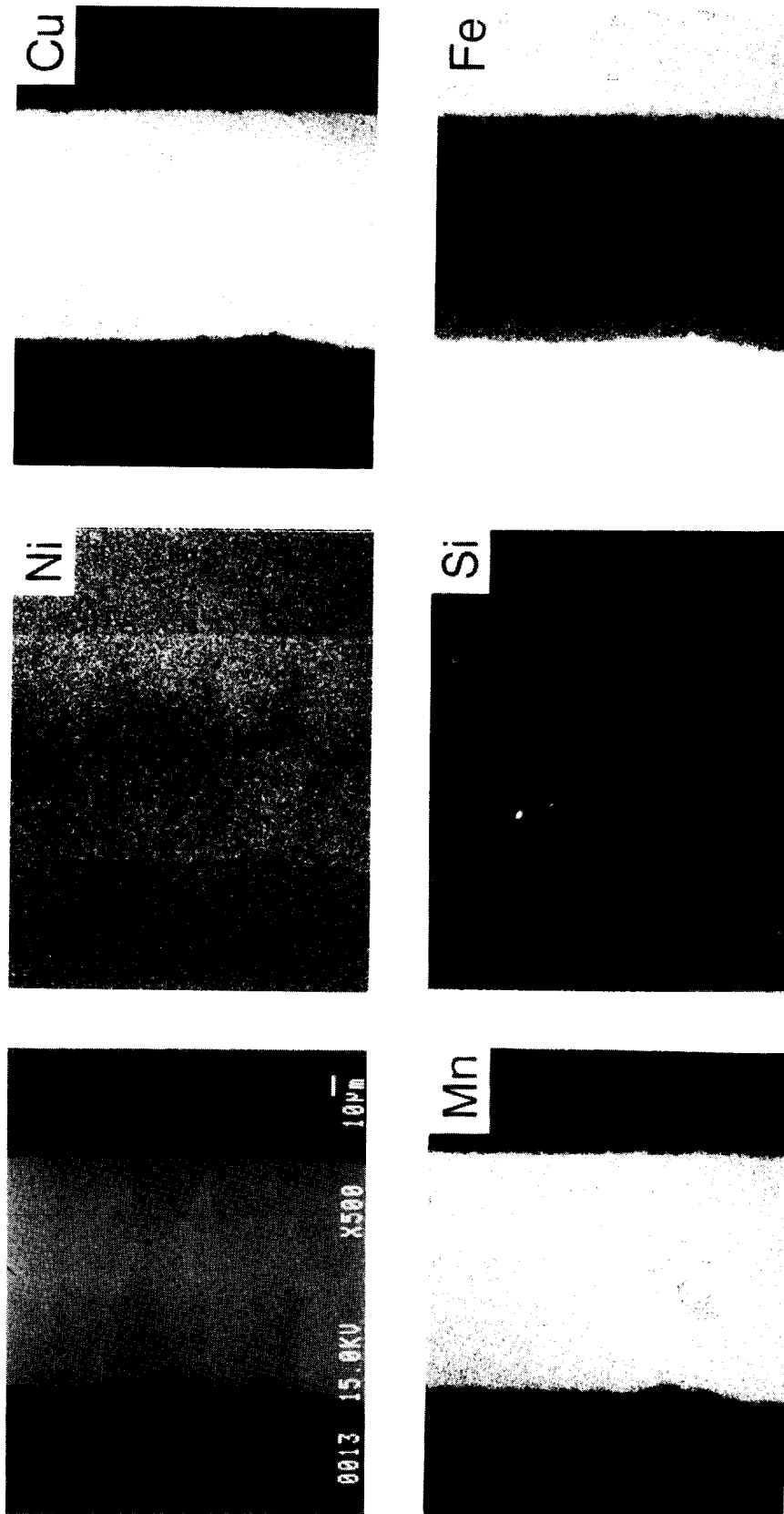
**Fig. 2.9 Cross sectional EPMA images of the joint brazed with BNi-2.**



**Fig. 2.10 Cross sectional EPMA images of the joint brazed with BNi-5.**

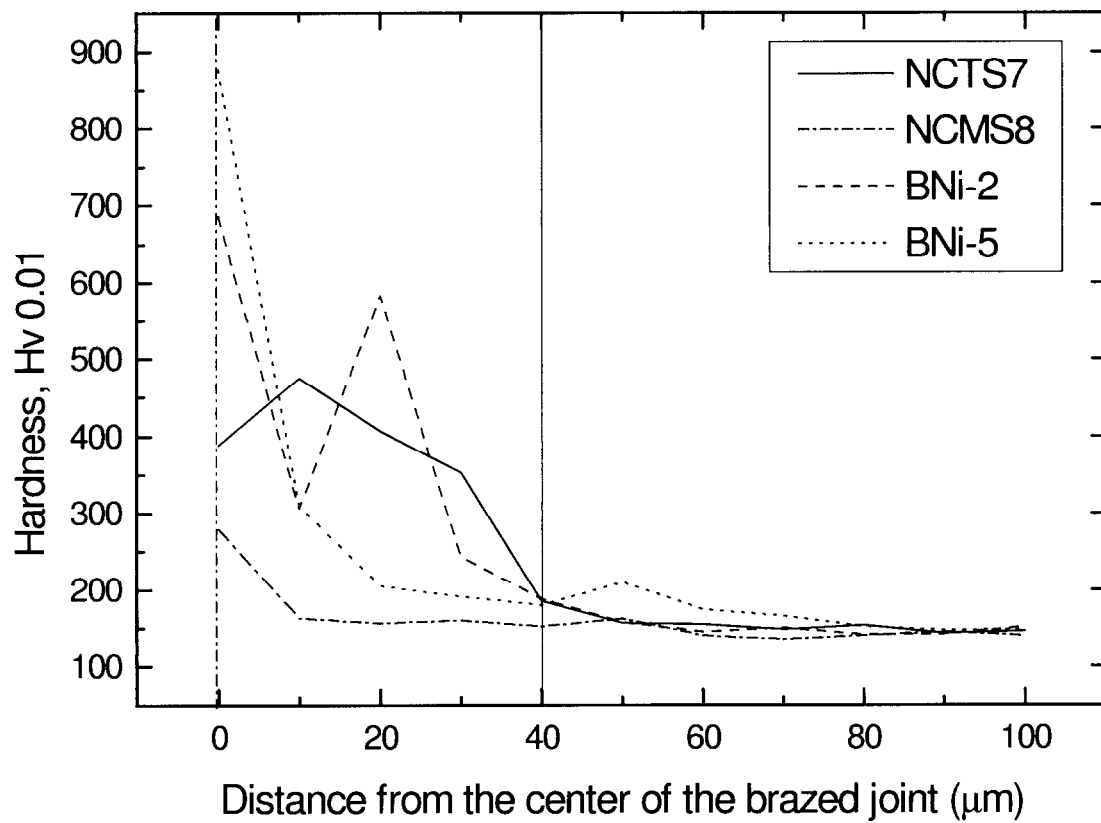


**Fig. 2.11 Cross sectional EPMA images of the joint brazed with NCTS7.**

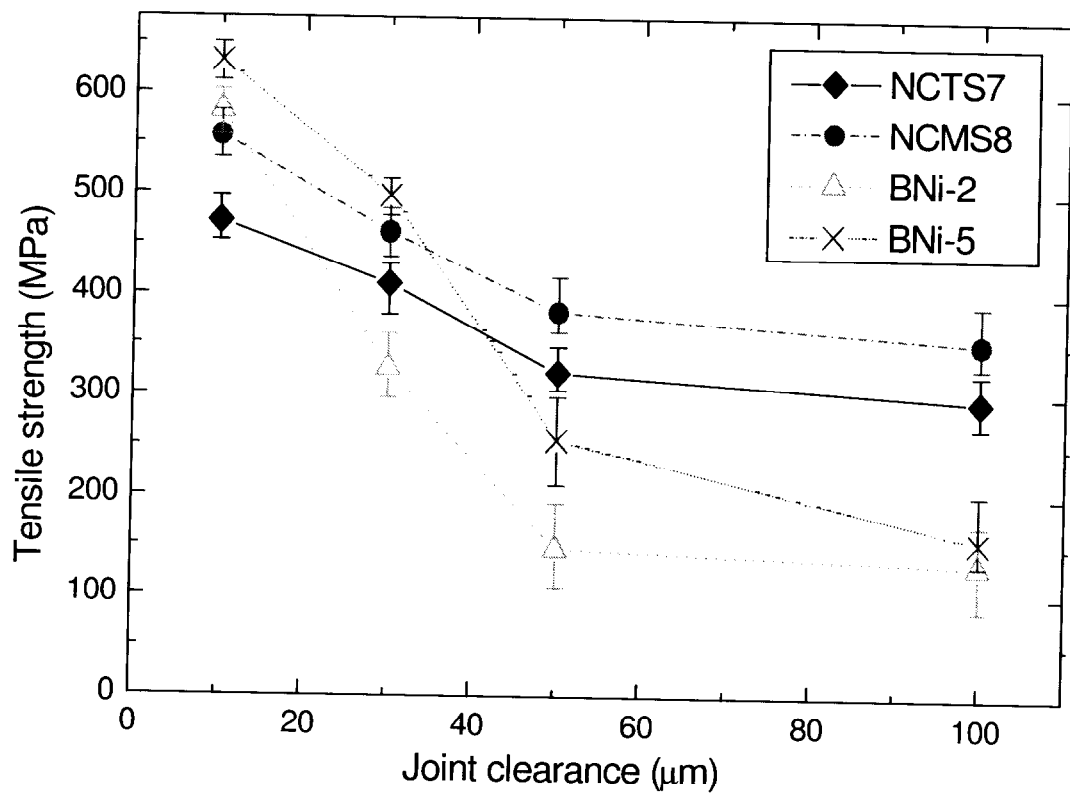


**Fig. 212 Cross sectional EPMA images of the joint brazed with NCMS8.**

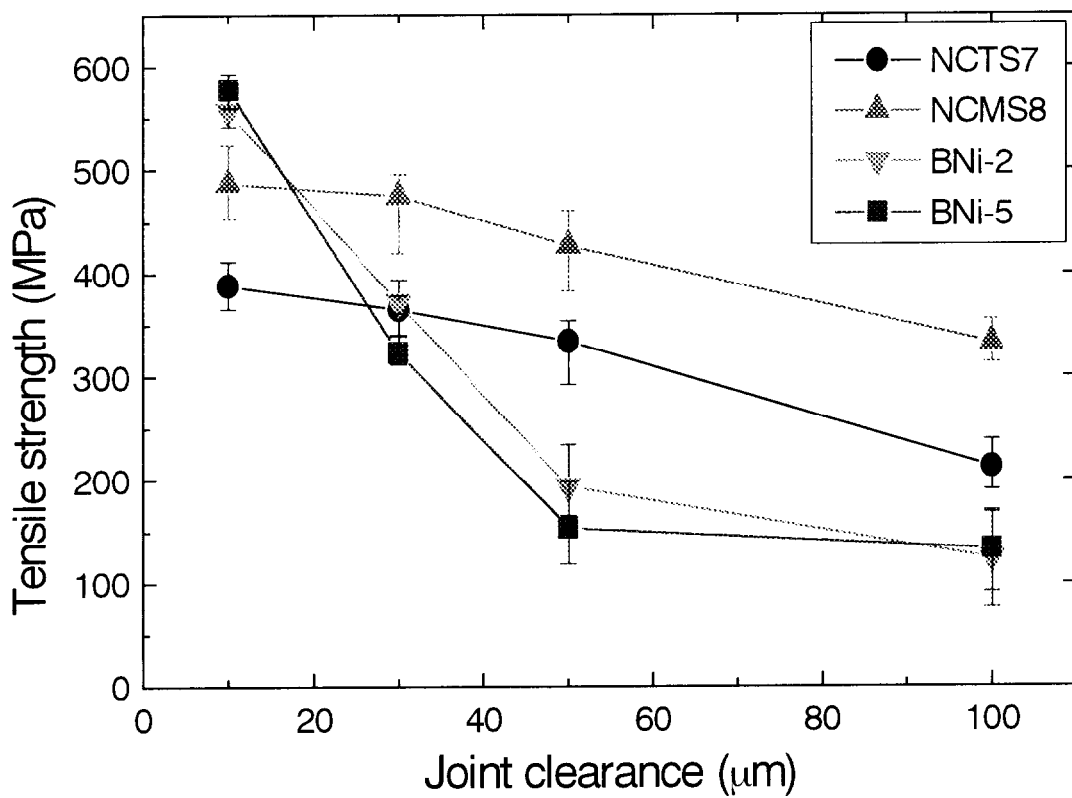




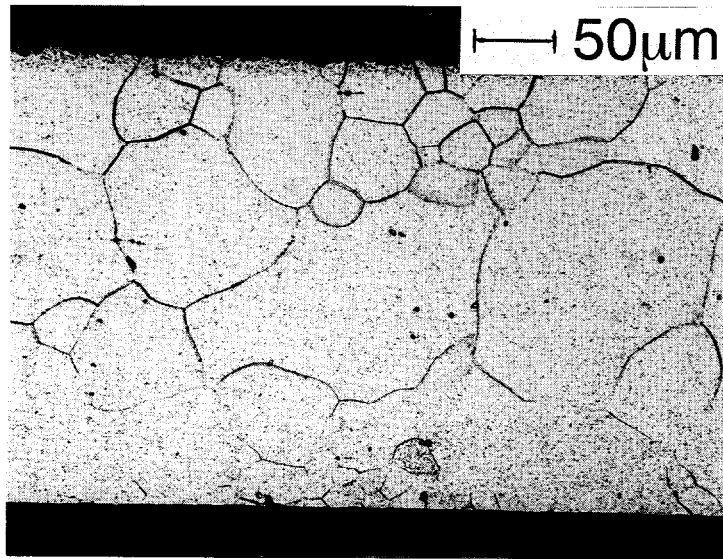
**Fig. 2.13 Hardness profiles across the brazed joints.**



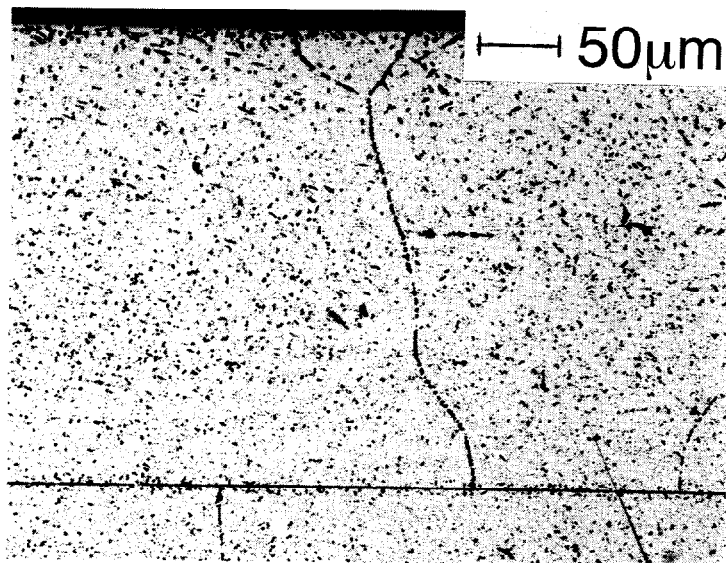
**Fig. 2.14 Relationship between tensile strength and joint clearance in SUS316 joints.**



**Fig. 2.15 Relationship between tensile strength and joint clearance in SUS430 joints.**



NCMS8 (1333K)



BNi-5 (1423K)

**Fig. 2.16 Grain coarsening of cold-rolled SUS430 base metal after brazing with NCMS8 and BNi-5.**

## 第3章 Ni-Cu 基ろうによる継手の衝撃強度

### 3. 1. 緒言

ろう付を工業製品に応用する場合、継手部の機械的性質として引張強度などの静的な接合強度が求められることが多い。実用上は、衝撃強度が重要となる用途もあるが、第1章において述べたように、ろう付部の衝撃強度に関する研究は、引張強度などの静的強度に関する研究に比べ少なく、また、一般に、ろう付継手の衝撃強度は母材自体の値に比べてきわめて低い。

ろう付継手の衝撃強度に関しては、シャルピー衝撃試験による評価結果がいくつかの文献に報告されている。大村らは鉄鋼材料の銅ろう付継手の衝撃強度が3J程度にすぎないことを報告した[3.1]。また、金ろう(BAu-4)によるステンレス鋼、Ni基耐熱合金などのろう付継手に関しては、室温では母材に比較して低い70Jないしそれ以下の衝撃強度しか得られないことが報告されている[3.2-3.4]。

一方、ニッケルろうによるステンレス鋼のろう付に関しては、ろう付すきま、ろう付温度、ろう付時間などのパラメーターが適正に制御され、脆性組織の生成のない良好なろう付となった場合のシャルピー衝撃値の測定がおこなわれており、BNi-2で20J、BNi-5で100J程度の衝撃強度が報告[3.3,3.4]されている。また、恩澤らは、BNi-1aに類似した組成のMBF15によるSUS304ろう付継手について、30J程度のシャルピー衝撃値を報告[3.5]している。これらの報告はいずれも、すきまを小さく管理し、ろう付後の熱処理を行うという、適正なろう付が行われた場合の値であり、換言すれば、ニッケルろうによるステンレス鋼のろう付では、すきまを50  $\mu$  m程度以下の狭さに管理し、ろう付温度を高く、あるいはろう付時間を極端に長時間にしない限り、脆性組織の生成によって、継手の衝撃強度が著しく低くなる可能性があることを示している。

この章においては、開発したNi-Cu基ろうが、静的強度だけでなく、衝撃強度においてもニッケルろうよりも優れるか否かを調査する目的で、ろう付継手の衝撃試験を行った。継手のすきまを50  $\mu$  mとした試験片を作製し、室温でのシャルピー衝撃試験を行って衝撃強度を調査した。市販のニッケルろうと銀ろうについても同様の試験を行い、結果を比較した。

### 3. 2. 実験方法

#### 3. 2. 1. ろう付継手衝撃試験片の作製

実験には、2種類のNi-Cu基ろう（NCTS7、NCMS8）と、比較のために2種類のニッケルろう（BNi-2、BNi-5）、および銀ろう（BAg-21）の合計5種類のろうを用いた。Table3.1にこれらのろうの組成と融点を示す。母材としてはオーステナイトステンレス鋼のSUS316を用いた。Table3.2に母材の化学組成を示す。

ろう付試験片は、Fig. 3.1に示す形状の母材を2個、突合せろう付して作製した。図中のC面取りを施した側面を接合面とし、1200番のエメリー紙で研磨した後、両端に厚さ50  $\mu$  mのMo箔を挟んで治具によってはさみ、ボルトナットで固定した。接合面の上、C面取りの部分に、ペースト状のろうを約100mg設置し、抵抗加熱型真空炉により約 $5 \times 10^{-3}$  Paの真空中、所定の温度で所定時間保持してろう付を行った。ろう付温度は、前章の引張試験片のろう付の場合と同様に、NCTS7とNCMS8では1333K、BAg-21では1113 K、BNi-2では1293K、BNi-5では1443 Kとした。保持時間は、BAg-21では600s、1500sおよび3600s、他のろうでは600s、1500s、3600sおよび7200sとした。ろう付後、接合体の上下面を研削、スペーサーの設置された両端部を切断除去して、Fig.3.2に示す形状のシャルピーUノッチ衝撃試験片に加工した。各接合体からそれぞれ4個の衝撃試験片を作製した。このうち3個の試験片を衝撃試験に用い、1個を断面観察に用いた。

#### 3. 2. 2. ろう付継手の衝撃試験と組織観察

作製した試験片を室温（約300K）でのシャルピー衝撃試験に供し、破断に要する衝撃吸収エネルギーを測定した。衝撃試験は、各ろう付条件のそれぞれ3個の試験片について行った。さらに、試験片のろう付部の断面を研磨し、継手の中央を始点として母材方向に10  $\mu$  m毎に100  $\mu$  mの位置までのマイクロビッカース硬さを求めた。圧子荷重は0.5 Nとした。また、試験片の破断面とろう付部の断面をSEM、EPMAによって観察した。

### 3. 3. 実験結果と考察

### 3. 3. 1 ろう付継手の衝撃強度

シャルピー衝撃試験の結果、すべての試験片において破断は継手部で起こった。衝撃吸収エネルギーとろう付時間との関係を Fig. 3.3 に示す。BAg-21 では、衝撃吸収エネルギーは約 20J で、ろう付時間に関係なくほぼ一定であった。Fig. 3.4 に BAg-21 による 3600s のろう付を行った試験片の破面を示す。母材には巨視的な塑性変形はまったく起こっておらず、継手中央で破断した平坦な面となっている。

BNi-2 の衝撃吸収エネルギーは 3600s までは、いずれのろう付時間においても 2J 以下であり、7200s のろう付では約 20J となった。BNi-5 においても、3600s までのろう付では 2J 以下の衝撃吸収エネルギーしか得られなかった。Fig. 3.5 に BNi-5 で 3600s のろう付を行った試験片のマクロ破面を示すが、BAg-21 の場合と同様、母材の塑性変形を伴わない平坦な破面となっている。BNi-5 で 7200s のろう付を行った試験片では衝撃吸収エネルギーは約 60J となった。この試験片では、わずかながら母材に塑性変形が見られた。

一方、開発した Ni-Cu 基ろうのうち、Ni-Cu-Mn-Si 系のろうの NCMS8 の継手においては、600s では約 2J とニッケルろうと同程度であった吸収エネルギーが、3600s 以上では 120J にまで上昇した。この条件の試験片では、Fig. 3.6 に示すように母材自体に大きな塑性変形が見られた。Ni-Cu-Sn-Si 系の NCTS7 ろうでは、3600s 以上のろう付で 20J 程度の吸収エネルギーが得られたものの、母材の塑性変形を伴うような高い衝撃値は得られず、BAg-21、BNi-2 などと同様に平坦な破面を示した。

### 3. 3. 2 ろう付継手の断面観察、硬さ分布測定および破面観察

Fig. 3.7 には、3600s のろう付を行った継手の断面の、ろう付部から母材にかけての硬さ分布を示す。BAg-21 ではろう付部の硬さは Hv100 程度で、母材の硬さ Hv150 に比べてやや低くなっている。BNi-2 と BNi-5 ではろう付継手の中央近傍に Hv400~650 の硬い相が存在することが示されている。NCTS7 においても継手の中央にやや硬さの高い相 (Hv200) が存在している。これに対し、NCMS8 では継手部から母材にかけて完全に均一な硬さ分布となっている。

Fig. 3.8 には 7200s のろう付を行った継手断面の硬さ分布を示す。BNi-2 においては、3600s の場合と比較して、硬さの顕著な低下が見られるが、中央部付近に

は依然として Hv400 程度の硬化相が存在している。BNi-5 では継手部全体の硬さが Hv200 程度にまで低下し、3600s のろう付継手で見られた著しく硬い相の存在は認められない。これに対し、NCTS7 と NCMS8 の硬さ分布には 3600s の場合との大きな差異は見られない。

BAG-21 の 3600s のろう付継手の断面組織を Fig. 3.9 に、破面の SEM 像を Fig.3.10 に示す。破面には、Fig. 3.10 にみるように微細なディンプルが観察され、巨視的には脆性的な破壊 (Fig. 3.4) と見受けられたが、微視的には塑性変形を伴って破断が起こったことがわかる。Fig. 3.9 において観察されるように、ろうと母材の間には相互の拡散はほとんど起こっておらず、また、硬さ分布の測定結果から、このろう層部分は母材より軟質であることがわかる。瀬尾らは、高硬度の層に挟まれた軟質層のシャルピー試験を行い、軟質層の幅が狭くなるほど吸収エネルギーが減少することを報告しており [3.6]、硬質層の変形を伴わず軟質層にのみエネルギーが集中するためであると説明している。この BAG-21 の場合も、軟質なるろう層にのみで破壊エネルギーの吸収が起こったことが、微視的には延性的な破壊であったにもかかわらず、20J という比較的低い衝撃吸収エネルギーしか得られなかったことの原因と考えられる。恩澤らは、BAu-4 による SUS304 のろう付継手について同様の現象を報告している [3.5]。

Fig. 3.11 と Fig. 3.12 には BNi-2 と BNi-5 の 3600s のろう付を行った継手断面の SEM 像を示す。どちらの場合も、ろう層の中央部に共晶組織が観察される。これらの共晶組織が、Fig. 3.7 において示される硬化部に対応すると考えられる。今回の実験の 3600s までのろう付では、このような脆性的な共晶組織が消失しなかったことが、衝撃吸収エネルギーが 2J 程度と低いことの原因である。Fig. 3.13 に、BNi-5、3600s ろう付の衝撃破面の SEM 像を示す。破面は微視的観察でも平滑な形態であり、BAG-21 とは異なり、完全な脆性破壊であることを示している。BNi-2 においては、ろう付時間を 7200s まで長くしても、Fig. 3.8 に見るように継手中央に硬化相が残存している。このため、この条件のろう付においても衝撃強度が向上しないものと考えられる。

BNi-5 においては、7200s のろう付で硬さ分布はほぼ平坦となっている。このことが衝撃吸収エネルギーの 60J 程度にまでの向上をもたらしたと思われる。Sakamoto ら [3.7] は、BNi-5 による SUS304 ステンレス鋼のろう付において、脆



性共晶相の消失に要するろう付時間、ろう付温度および継手すきまの関係の実験式を提案している。それによれば、今回の実験の継手すきま  $50 \mu\text{m}$ 、ろう付温度  $1423\text{K}$  で必要とされるろう付時間は約  $7500\text{s}$  である。したがって、 $7200\text{s}$  のろう付により脆性相がほぼ消失しつつあることが衝撃吸収エネルギーの向上をもたらしたものと推測される。Fig. 3.14 には、 $7200\text{s}$  のろう付を行った BNi-5 の継手断面において、共晶相が局所的に消失しつつある部分の SEM 像を示した。いずれにせよ、これらの結果は、実用的な靱性を有する継手を得るためには、脆性共晶組織を消失させるために、長時間、すなわち  $50 \mu\text{m}$  のすきまに対しては少なくとも  $7200\text{s}$  以上の熱処理が必要であることを示している。

Fig. 3.15 と Fig. 3.16 には  $3600\text{s}$  のろう付での NCMS8 試験片の断面と破面を示す。破面はディンプルに覆われた延性破面であり、良好な衝撃特性が得られたことを示している。この条件の継手においても、断面にはろう合金の層が残存しており、母材との組成上の完全な均質化は起こっていないことがわかる。それにもかかわらず比較的高い衝撃吸収エネルギーが得られたことは、この残存した合金層が比較的延性に富み、かつ硬さ、強度などの材料的特性が母材とごく近いことによると考えられる。このことにより、衝撃による変形がろう層部だけに限定されず母材にも起こり、その結果、約  $120\text{J}$  という比較的優れた衝撃特性が得られた。

Fig. 3.17 には NCTS7 の  $3600\text{s}$  ろう付継手の断面の SEM 像を示す。この図に見るように継手の中央部に連続した明るい相が明確に認められる。この相は、EDX による定量分析を行った結果、原子%で  $38.4\%\text{Cu}$ 、 $31.7\%\text{Ni}$ 、 $26.3\%\text{Sn}$ 、 $3.5\%\text{Fe}$  の組成であることが判明した。 $\text{Cu}$  濃度と  $\text{Ni}$  濃度の合計と  $\text{Sn}$  濃度の比が約  $3:1$  であるから、 $\text{Ni}_3\text{Sn}$  ないし  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  に相当する化合物が形成されていることが推測される。硬さ分布においてみられる継手中央のやや硬い部分は、この相に対応するものである。Fig. 3.18 にこの条件の試験片の破断面の SEM 像を示す。へき開型の脆性的破面であることが明瞭にわかる。破断した試験片の双方の破断面の EDX 分析結果は、断面からの分析結果とほぼ同様であったので、破断はこの相を貫通して起こったと考えられる。Fig. 3.19 に示すように、この破面について行った X 線回折スペクトルからは、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  および  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  とみられるピークが検出された。この相が脆性なために、約  $20\text{J}$  程度の比較的低い衝撃エネルギー値しか得られないものと推測される。 $7200\text{s}$  のろう付を行った継手においても、硬さ分布がほと

んど変化していないことから、この化合物相が安定で、母材中に比較的拡散しにくいと考えられる。このため、ろう付時間を 7200s まで延長しても衝撃特性に向上がもたらされなかったと結論できる。

### 3. 4. 結言

SUS316 のろう付継手の衝撃強度を U ノッチシャルピー衝撃試験によって調査した。ろうとしては、開発した Ni-Cu 基のろう、市販のニッケルろう、銀ろうを用い、継手のすきまはいずれの場合も  $50 \mu\text{m}$  とした。得られた衝撃吸収エネルギー、破面、断面観察、硬さ分布測定の結果を比較し、以下のような結論を得た。

(1) Ni-Cu-Mn-Si 系のろう、NCMS8 で、1333K、3600s のろう付を行ったところ、約 120J の衝撃吸収エネルギーが得られた。この条件のろう付では、継手中央から母材にかけて平坦な硬さ分布が達成されており、母材との不連続性がないことが、優れた衝撃特性が得られた原因であると考えられる。

(2) Ni-Cu-Sn-Si 系の NCTS7 ろうでは、継手の中央部に Cu、Ni、Sn からなる相  $((\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Sn})$  が形成された。硬さ測定と破面観察の結果は、この相が母材に比べ脆性的であることを示しており、ろう付時間を 7200s まで長時間としても消失しない安定な化合物相であると考えられる。この相が残存することが、このろうによる継手の衝撃吸収エネルギーが低い値にとどまる原因であると思われる。

(3) BNi-2 においては、3600s までのろう付時間では、継手に生成される脆性相が消失せず、このため 2J 以下の低い衝撃吸収エネルギーしか得られなかった。ろう付時間を 7200s まで延長しても、継手の硬さは母材と十分に均質化せず、このため衝撃吸収エネルギーは 20J 程度にとどまった。

(4) BNi-5 の継手の衝撃吸収エネルギーも、3600s までのろう付時間では BNi-2 と同様に 2J 程度であった。脆性共晶相がほぼ消失する 7200s のろう付では吸収エネルギーは 60J 程度にまで向上した。

(5) BAg-21 の衝撃吸収エネルギーはすべてのろう付条件において約 20J と一定であった。硬さ分布の測定結果から、ろう付部の強度は母材に比べ低いと推測され、塑性変形が軟質のろう層部分に集中し、母材の変形によるエネルギー吸収がほとんど生じない。このため、微視的には延性的破壊を示すものの、比較的低い

衝撃吸収エネルギーしか得られなかったものと考えられる。

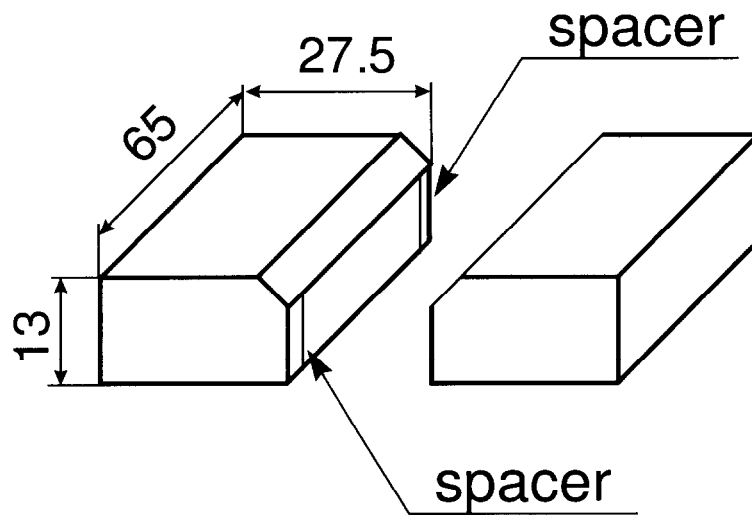
(6) NCMS8では、ニッケルろうに比較して短いうち時間で、実用的な衝撃強度が得られる。このことは、厳重なすきま管理が困難で、低コストが要求されるような工業的な応用分野において、実用的な特性であると考えられる。

**Table 3.1 Chemical compositions and melting temperatures  
of the filler metals used.**

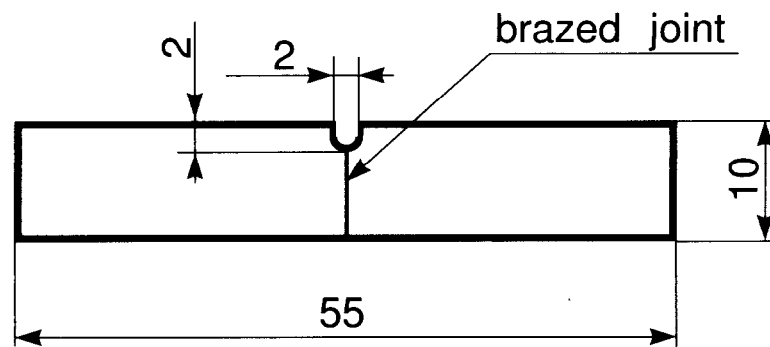
	Chemical Composition (mass%)								Solidus (K)	Liquidus (K)	
	Ni	Cu	Sn	Mn	Si	B	Cr	Fe			
NCTS7	bal.	33.0	15.0	--	2.0	--	--	--	1293	1310	
NCMS8	bal.	55.0	--	18.0	1.5	--	--	--	1287	1309	
BNi-2	bal.	--	--	--	4.5	3.0	7.0	3.0	1243	1273	
BNi-5	bal.	--	--	--	10.0	--	19.0	--	1353	1408	
	Ni	Cu	Sn	Ag							
BAG-21	2.5	28.5	6.0	63.0						963	1073

**Table 3.2 Chemical composition of the base metal used.**

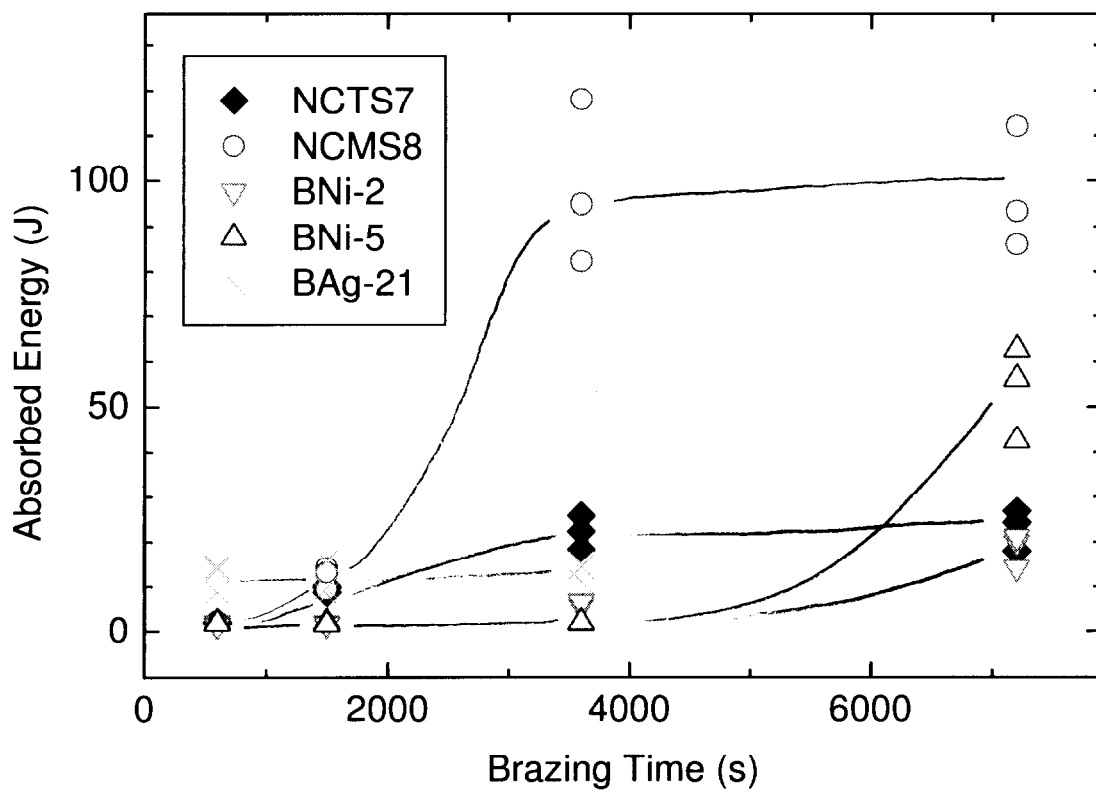
Chemical Composition (mass%)									
Fe	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S	
bal.	16.21	10.07	2.07	0.03	0.51	0.99	0.03	0.002	



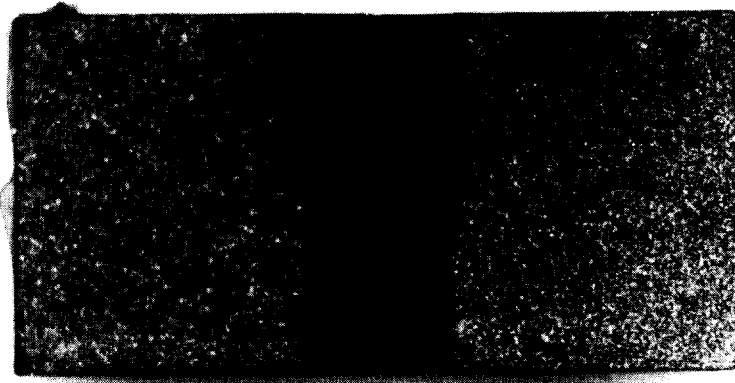
**Fig. 3.1 Schematic of the brazing specimen.**



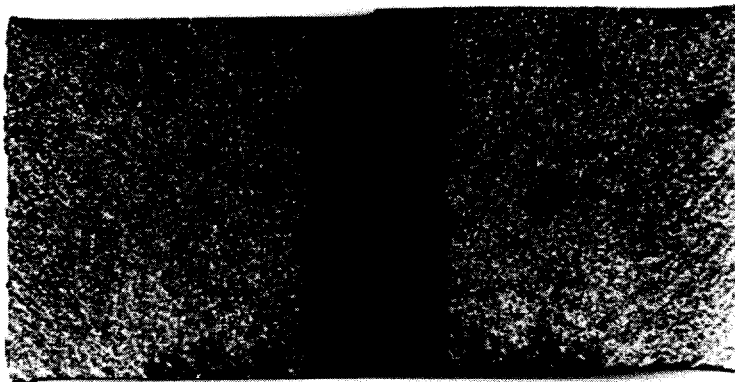
**Fig. 3.2 Shape and dimensions of Charpy impact test specimen.**



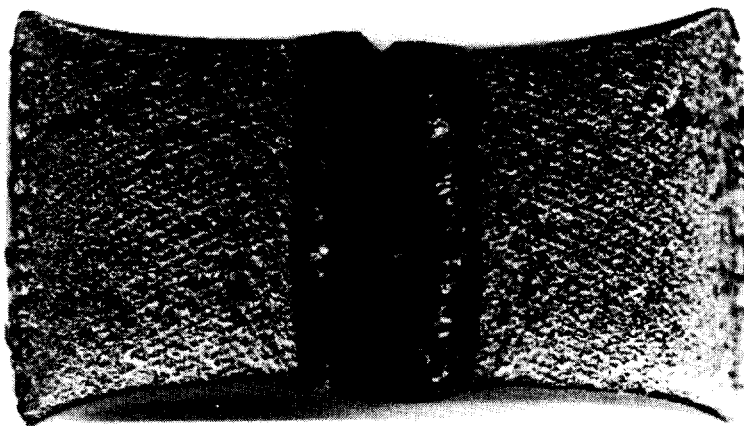
**Fig. 3.3 Absorbed impact energy of the brazed joints.**



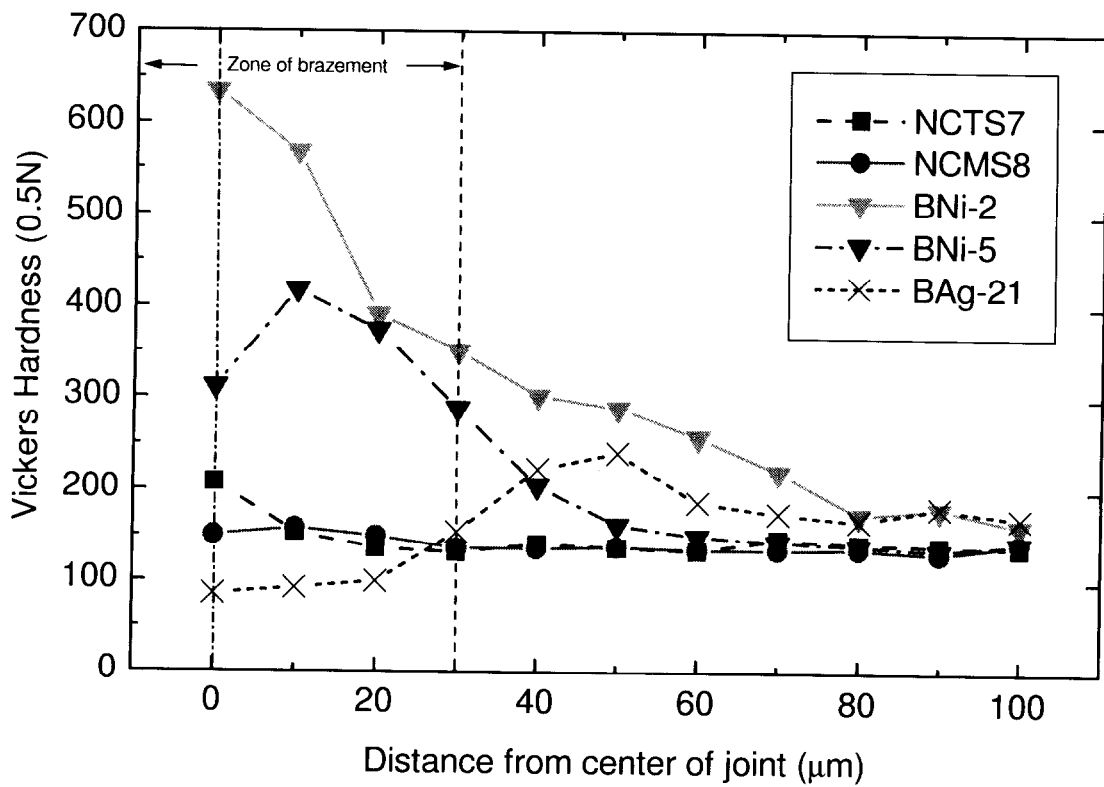
**Fig. 3.4 Fracture surface of BAg-21 brazed joint.**



**Fig. 3.5 Fracture surface of BNi-5 brazed joint.**

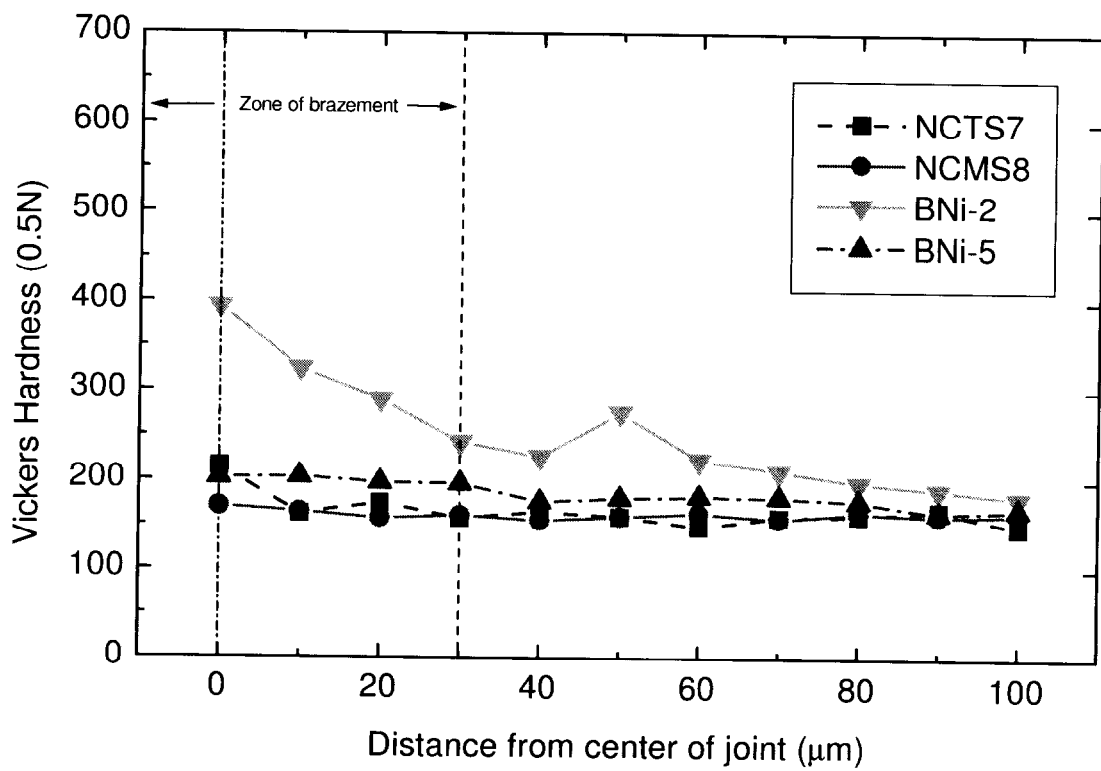


**Fig.3.6 Fracture surface of NCMS8 brazed joint.**

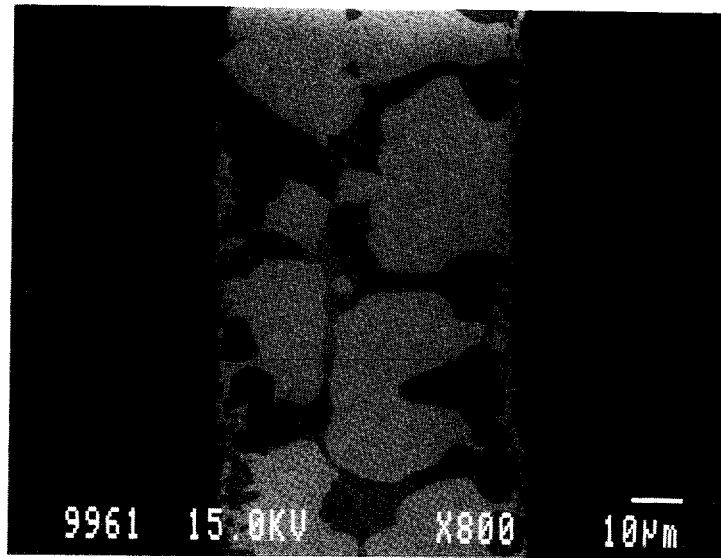


**Fig, 3.7 Hardness profiles across the joints brazed for 3600s.**

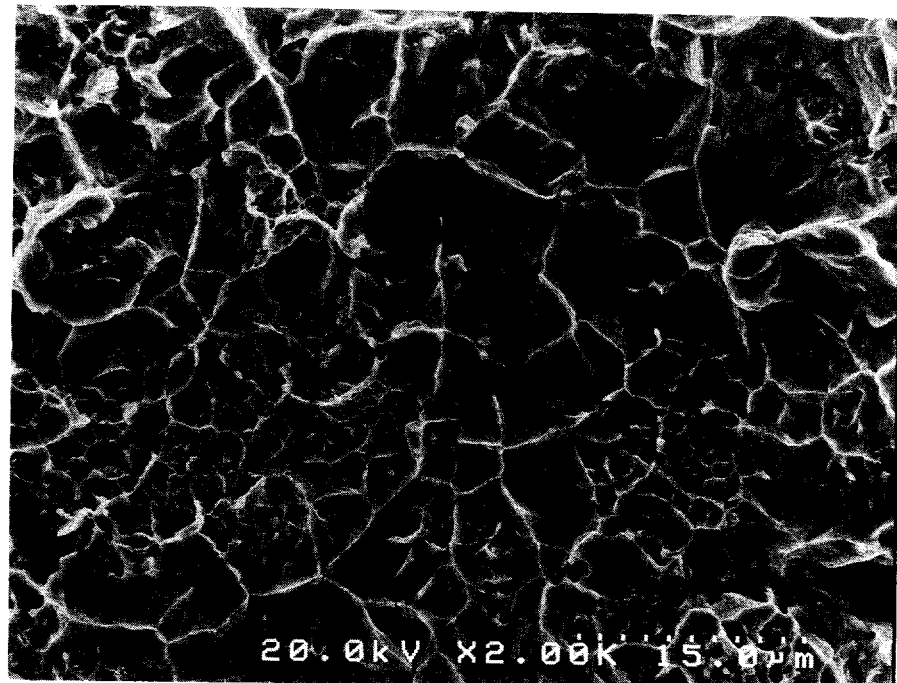




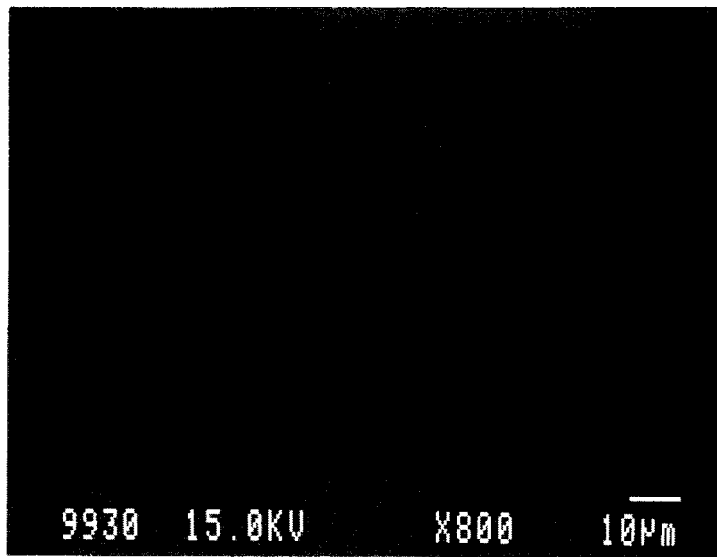
**Fig. 3.8 Hardness profiles across the joints brazed for 7200s.**



**Fig. 3.9 Cross-sectional SEM image of the joint brazed with BAg-21 for 3600s.**



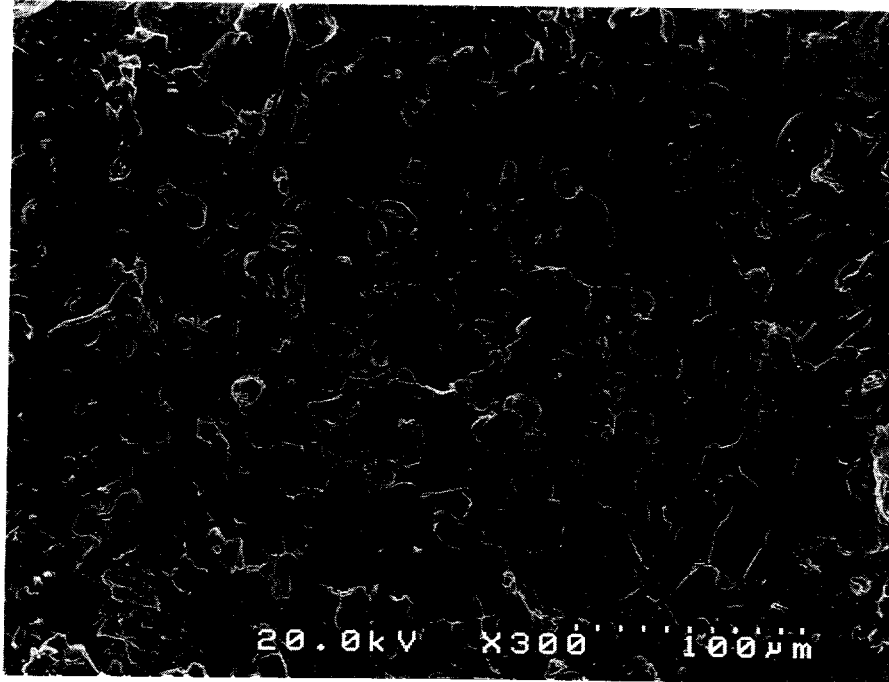
**Fig. 3.10 Fracture surface of the joint brazed with BAg-21 for 3600s.**



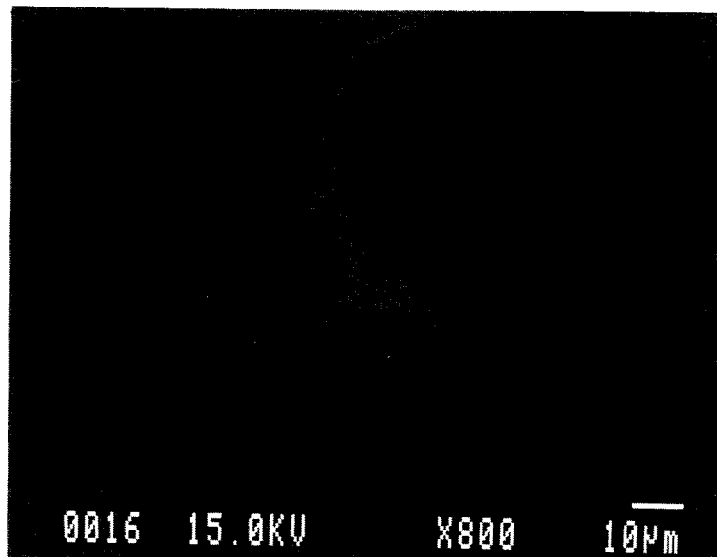
**Fig. 3.11 Cross-sectional SEM image of the joint brazed with BNi-2 for 3600s.**



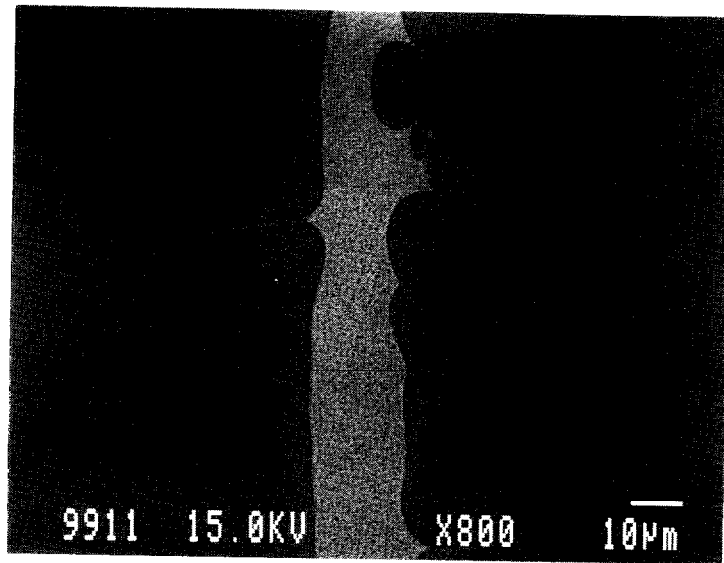
**Fig. 3.12 Cross-sectional SEM image of the joint brazed with BNi-5 for 3600s.**



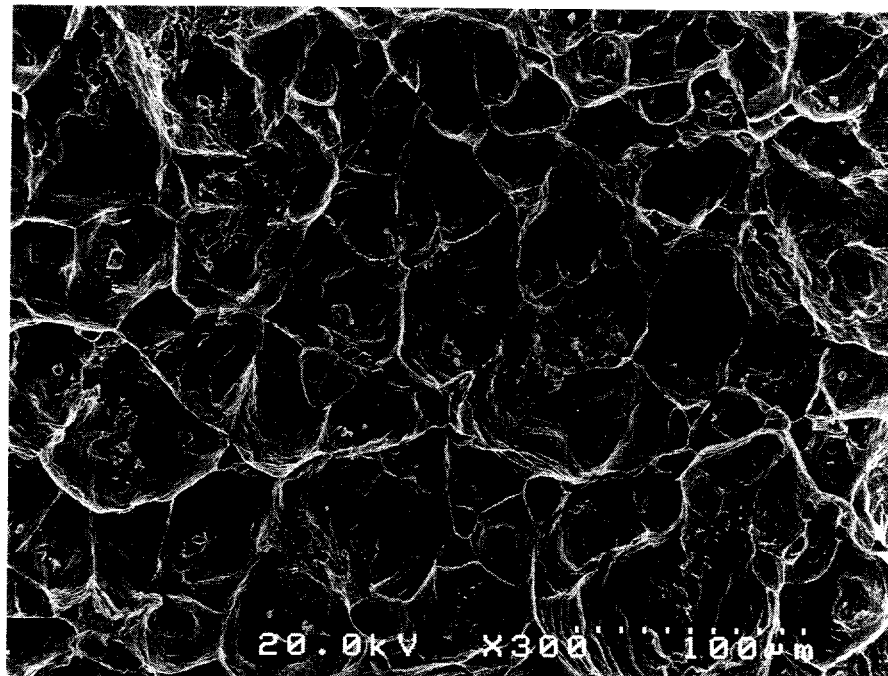
**Fig. 3.13 Fracture surface of the joint  
brazed with BNi-5 for 3600s.**



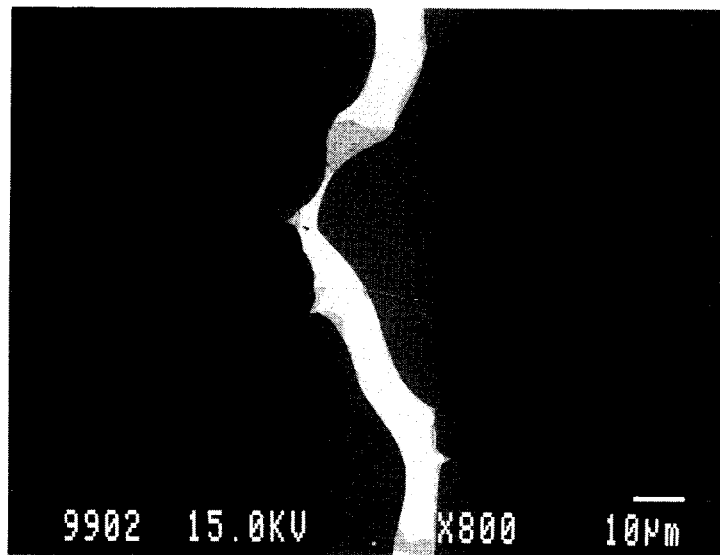
**Fig. 3.14 Cross-sectional SEM image of the joint  
brazed with BNi-5 for 7200s.**



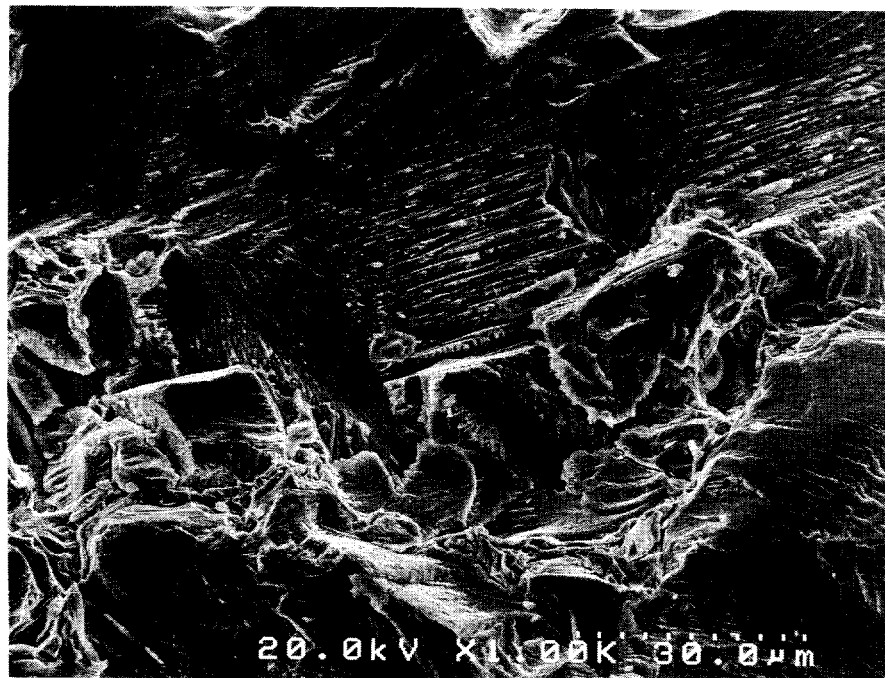
**Fig. 3.15 Cross-sectional SEM image of the joint brazed with NCMS8 for 3600s.**



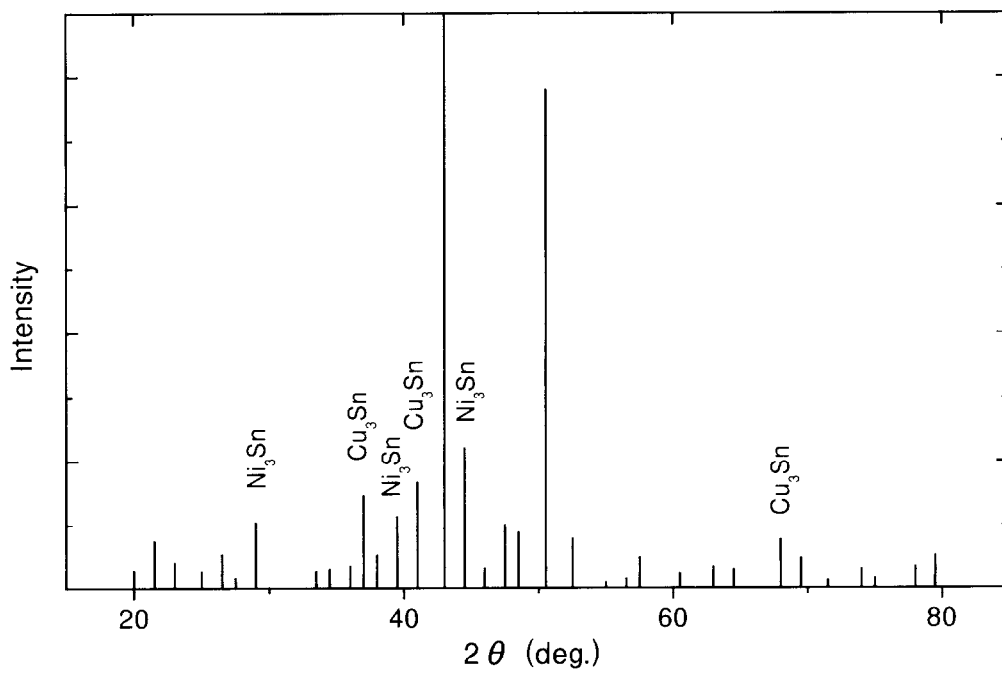
**Fig. 3.16 Fracture surface of the joint brazed with NCMS8 for 3600s.**



**Fig. 3.17 Cross-sectional SEM image of the joint brazed with NCTS7 for 3600s.**



**Fig. 3.18 Fracture surface of the joint brazed with NCTS7 for 3600s.**



**Fig. 3 .19 XRD spectrum from the fracture surface of NCTS7 joint brazed for 3600s.**

## 第4章 Ni-Cu 基ろうによる継手の高温引張強度と耐食性

### 4. 1. 緒言

前章までに、開発したろうによるステンレス鋼のろう付を行い、得られた継手の機械的特性を、引張試験によって静的強度を、シャルピー衝撃試験によって動的強度を測定することにより評価した。市販のニッケルろうについても同様の試験を行って結果を比較したところ、継手のすきまが  $50 \mu\text{m}$  程度以上では、引張強度、衝撃強度ともに開発ろうが優れるという結果が得られた。このことから、すくなくとも常温においてはニッケルろう付と同等以上の機械的特性を持つ継手が得られると考えることができる。

しかし、ニッケルろうには、継手強度が高いことの他に、高温強度が高い、耐食性に優れる、といった特長がある。したがって、開発したろうがニッケルろうと同様の用途に適用できるか、あるいはニッケルろうに比較して適用範囲が限定されるかどうかを判定するためには、高温における強度と、耐食性の評価を行うことが必要である。

この章では、開発したろうの高温における引張試験と、腐食液に浸漬した試験片の強度変化の調査を行い、これまでの研究と同様に市販のニッケルろう、銀ろうとの比較を行った。開発したろうは Cr を含まず、Cu を多く含むため、高温強度（耐酸化性）や耐食性においてニッケルろうの特性を上回るのは基本的には困難と考えられる。しかし、殊に、ニッケルろうよりも優れた常温特性が得られた継手すきまが  $50 \mu\text{m}$  以上の継手に関して、その高温強度と、代表的な腐食溶液中での耐食性を評価することで、開発ろうが実用上いかなる環境での使用に耐えるかを調査し、市販ろうと比較しての優劣を把握することが可能である。このような特性を把握することが開発したろうの工業的な応用を検討する上で欠くことの出来ないものである。

### 4. 2. 実験方法

#### 4. 2. 1. ろう付継手の高温引張試験



実験には、開発した2種類のNi-Cu基ろう、比較のため2種類のニッケルろうと1種類の銀ろうの、合計5種類のろうを用いた。Table 4.1にこれらのろうの組成と融点を示す。これらのろうを用いてSUS316ステンレス鋼（直径18mm、長さ50mm）を突合ろう付して試験片を作製した。Table 4.2に母材の化学組成を示す。ろう付は、抵抗加熱型の真空炉で約 $6.6 \times 10^{-2} \text{Pa}$  ( $5 \times 10^{-4} \text{torr}$ )の真空中で所定のろう付温度に600s保持しておこなった。ろう付温度は、開発したNi-Cu基ろうでは1333K、BNI-2では1293K、BNI-5では1423K、BAg-21では1103Kとした。接合面には、厚さ50 $\mu\text{m}$ のMo箔をスペーサーとして挟み、継手すきまがこの厚さになるように制御した。ろう付後、機械加工をおこなって引張試験片の形状とした。試験片の形状の概略をFig. 4.1に示す。

引張試験は、インストロン万能試験機によってクロスヘッドスピード0.5mm/minでおこなった。インストロン試験機に付加した抵抗加熱型大気炉によって、引張試験片を大気雰囲気中で所定の温度に加熱し、1800s保持した後、引張荷重の負荷を開始した。試験温度は室温(298K)、423K、573K、723K、873Kおよび973Kとした。また、同様の条件での引張試験を母材(SUS316)に関しても行い、母材強度を評価した。さらに、ろう付継手の断面の硬さ分布の変化を、高温顕微硬度計によって測定した。また、試験片の破断面と継手の断面をSEMによって観察した。

#### 4. 2. 2. ろう付継手の耐食性評価

高温強度試験と同様のろうを用い、Fig. 4.2に示す形状の重ねろう付試験片を作製した。母材には、長さ50mm、幅10mm、厚さ1.2mmのSUS316の板材を用い、重ね代長さを5mmとし、継手にMoワイヤーを挟んですきまを50 $\mu\text{m}$ としてろう付を行った。ろう付温度、ろう付雰囲気などの条件は前記の高温強度試験片の場合と同様である。これらの試験片を、最大で14日間までの所定の時間、各種の溶液に浸漬した後、引張せん断試験を行って、継手強度と浸漬時間との関係を調査した。浸漬溶液は塩化ナトリウム水溶液、硫酸水溶液、硝酸水溶液の3種で、濃度はいずれも5%とした。浸漬溶液の量は、各試験片あたり600mlとし、試験中の補充や溶液の攪拌は行わなかった。所定の期間の浸漬後、試験片を溶液から取り出し、洗浄、乾燥させた後、引張せん断試験に供して破断強度を測定した。

引張せん断試験は、インストロン万能試験機を用い、クロスヘッドスピード 0.5mm/min で行った。また、試験片の継手部を切断し、断面を SEM によって観察し、腐食の状況を調査した。

#### 4. 3. 実験結果と考察

##### 4. 3. 1. ろう付継手の高温引張強度

高温引張試験の結果を Fig. 4.3 および Fig. 4.6 に示す。Fig. 4.3 には市販のニッケルろうと銀ろうの継手の試験結果を示した。室温(298K)における継手強度は、BNi-5 では約 300MPa、BNi-2 では約 150MPa と低く、いずれも母材強度の 50%以下である。BNi-2 と BNi-5 の継手強度は、試験温度が上昇しても基本的に変化がなく、973K における値も室温における値とほぼ同等である。Fig. 4.4 に、873K で引張試験を行った BNi-5 試料の断面の SEM 像を示す。図中、破断面に観察されるやや明るいコントラストの相は、ニッケルろう付において、継手すきまが大きい場合に継手中央に生成する脆性共晶相である。この相が破面に沿って連続していること、およびこの相中の破面近傍にも微細なクラックが生じていることがわかる。また、Fig. 4.5 にはこの試験片の破断面の SEM 像を示す。破面には延性破壊的な形態は見られず、脆性的な破壊が起こったことを示している。このような脆性組織は、973K までの試験温度ではほとんど影響を受けず、組織的な変化やそれに伴う機械的特性の変化がないために、高温における引張強度にも変化が見られないものと思われる。一方、BAg-21 の継手強度は 573K までは 200MPa 以上の強度が安定して得られるが、723K ではやや強度が低下し、873K 以上では実質的にゼロとなる。

Fig. 4.6 には開発したろうの引張試験の結果を示した。NCMS8 の継手では、289K から 723K までは約 400MPa の強度が得られ、この温度範囲では変化は見られない。試験温度が 873K では約 300MPa、973K では約 200MPa にまで強度は低下するが、ニッケルろうの継手に比べて強度のばらつきは小さかった。873K で試験を行った NCMS8 試験片の破面と断面を、Fig. 4.7 および Fig. 4.8 にそれぞれ示す。Fig. 4.7 に見るように、破面には微細なディンプルが観察され、延性的な破壊形態を示し

ていた。破断は、母材とろうとの境界部からろう層内にまたがって発生しており (Fig. 4.8)、ろう層の中央に限定されて破断が起こるニッケルろうの場合とは異なっていた。他方、NCTS7の継手強度は、試験温度の上昇とともに緩やかに低下した。573Kまでは約300MPaの強度を示したが、873Kでは100MPa、973Kでは90MPa程度の強度しか示さなくなった。したがって、600K程度以上の高温での使用には適さないことがわかる。

試験片のろう付継手が突合せ継手であることから、高温の試験環境で継手強度に影響を与えるほどの酸化が起こったとは考えにくく、また、高温での試験をおこなった試験片の継手部には、外観上は顕著な酸化が見られなかった。このことから、以上に示されたような継手強度の温度による変化は、ろう付継手部の強度が温度によって変化していることによるものだと考えることができる。このため、継手部の強度変化と温度との関連を知るために、各ろうの継手断面における硬さ分布の測定を、引張試験を行った温度と同一の、723K、873K、973K (BAg-21では573K、723K)で行った。その結果を Fig. 4.9~Fig. 4.13に示す。

Fig. 4.9には、BNi-5の継手の硬さ分布を示す。723K、873K、973Kともに、継手の中央部付近にHv700から500程度の硬化相が存在していることが判明した。そして、測定温度にかかわらず、このような硬さ分布は実質的に変化していないことがわかる。BNi-2の硬さ分布 (Fig. 4.10)も、BNi-5のものと類似しており、継手中央に硬い相が存在していることを示している。測定温度973Kでは、中央部の硬化相がやや軟化している傾向もみられるが、依然としてHv400程度であり、母材およびろう付部の周辺部に比べて著しく硬化している。これらの結果は、BNi-5およびBNi-2では、すきまが50 $\mu$ m以上となると、継手の中央に生成した脆性組織の影響で強度が低く不安定になるという常温での引張試験の結果 (第2章)一致する。したがって、ニッケルろう付においては、すきま管理を適正にし、脆性組織の生成を抑止することが、常温のみならず900K程度の高温で良好な機械的特性を得るためにも必要であることが示された。

BAg-21継手の硬さ分布を Fig. 4.11に示す。523KではHv100であった硬さが723KではHv50程度にまで低下していることがわかる。この傾向は、継手強度が523K以上で低下し始める現象と一致する。

Fig. 4.12にはNCMS8継手における硬さ分布を示す。NCMS8では、継手の硬さ

は 723K では母材とほぼ同等程度であるが、873K ではやや低下し始め、973K では母材硬さの半分程度になる。このような、873K 以上で硬さが低下する傾向は、723K まではほぼ室温と同等の継手強度が保たれ、それ以上で低下する傾向と一致している。このことから、このろうは、723K 程度までは良好な継手強度を有したろう付が可能であると考えられる。これらの引張試験の結果から、開発したろうのうち、Ni-Cu-Mn-Si 系の NCMS8 では、約 700~800 K までは、継手すきまが 50  $\mu$  m 程度であっても実用的な継手強度が得られることが期待される。

Fig. 4.13 には NCTS7 による継手の硬さ分布を示す。測定温度が高くなるにつれ、継手部の硬さも低下していく傾向が明らかである。ろうの強度が母材に比べて低くなるのが、継手自体の強度の低下を招いたと見られる [4.1]。同様の現象は、金ろうによるステンレス功労付継手についても報告されている [4.2]。この結果から、硬さの低下が始まる 573K 程度以上で使用する継手には適当ではないと考えられる。

#### 4. 3. 2. ろう付継手の耐食性

5%硝酸水溶液へ浸漬した場合の継手強度と浸漬時間との関係を Fig. 4.14 にしめす。B<sub>Ag</sub>-21 の継手強度は、試験開始後ただちに低下し、4 日間の浸漬でゼロとなった。NCTS7、NCMS8 の継手強度も、浸漬開始後に徐々に低下し始め、浸漬 2 日から 4 日の間で急激な低下を示した。これらの継手強度も、浸漬 4 日後で実質的にゼロとなった。B<sub>Ni</sub>-2 では、4 日までの浸漬では大きな強度低下は見られなかったが、その後 7 日以内でやはり大きく低下した。一方、B<sub>Ni</sub>-5 では強度の低下はまったくみられなかった。Fig. 4.15 には、2 日間の浸漬を行った NCMS8 試験片の断面を SEM により観察した結果を示す。その結果、NCMS8 ではろうフィレットがほぼ全面的に腐食されていくことが明らかになった。同じく浸漬 2 日後の NCTS7 試験片の断面を Fig. 4.16 に示す。NCTS7 の場合は、ろうフィレットの共晶相の境界部でやや選択的な腐食が起こっていた。しかし、ろうと母材の境界部での選択腐食は見られず、母材ではなくろうの部分のみが全面的に腐食された。B<sub>Ag</sub>-21 では、Fig. 4.17 に見るように、ろうフィレットが腐食されるのと同時に、ろうと母材との境界での顕著な腐食が起こっていた。B<sub>Ni</sub>-2 では、NCTS7 と同様のフィレット内の共晶組織の選択的腐食が起こっていたが、NCTS7 と同様、

母材とろうとの境界部の局所腐食は見られなかった。(Fig. 4.18)。BNi-5の試験片にはマクロ的にもまったく腐食は見られなかった。これらの結果から、開発したろうは、5%硝酸水溶液環境に対して、BAg-21、BNi-2と同じく十分な耐食性を有していないことが判明した。この環境に対して十分な耐食性を示したのはBNi-5のろう付継手のみであった。

NCTS7、NCMS8では、食塩水への14日までの浸漬では顕著な強度低下はみられない(Fig. 4.19)。また、比較対象のBNi-2、BNi-5においても同様に、顕著な強度低下は見られない。一方、銀ろうのBAg-21の継手強度は短期間の浸漬で大きく低下し、10日以内に溶液中で破断した。試験後のろう付部の断面を観察した結果、NCTS7、NCMS8ともろうフィレットの表面に軽微な腐食の発生が認められた(Fig. 4.20、4.21)が、継手自体、あるいは母材との境界部などへの深い腐食は起こっていなかった。したがって、これらのろうはこのような環境に対し実用上十分な耐食性を有すると思われる。

5%硫酸に浸漬した試験片のせん断試験の結果をFig. 4.22に示す。NCMS8とBNi-5では継手強度の変化は全く見られなかった。BAg-21では浸漬後直ちに強度の低下が観察され、6日以内に溶液中で破断した。NCTS7とBNi-2の継手強度には、14日までの浸漬で約15%低下する傾向が観察された。

Kawakatsuは、銀ろうのBAg-1、BAg-3、BAg-5、BAg-7によるSUS430とSUS304のろう付継手について、硝酸、塩酸、硫酸、塩化ナトリウムなどの水溶液に浸漬した場合の腐食による継手強度の変化を調査している[4.3]。その報告によれば、ろうおよび母材の成分、組成、溶液の種類によって差はあるものの、いずれの継手も浸漬開始後速やかに強度低下を示すとされている。とくに、母材をオーステナイト系のSUS304としたろう付継手では、ろう自体にではなく、母材とろうの境界部に深く腐食が進行することが報告されている。この実験で観察されたBAg-21の強度低下も、このような母材～ろう間の急速な腐食が起こったためである可能性がある。また、竹本らは、ステンレス鋼の銀ろう付において、ろうへの添加元素と耐食性との関連についての研究を行っている[4.4]。それによれば、銀ろうへのNiおよびSnの添加は銀ろう付継手の耐食性を向上させるとされている。しかし、今回の実験のように、母材がSUS316のような高品位ステンレス鋼で、かつ、母材の面積がろう付継手の面積に比べ大きい場合、ろう付部における

アノード反応が急速に進行する可能性がある。これらのことから、ステンレス鋼の銀ろう付は、耐食性が要求される用途には基本的には適さないと考えられる。また、斉藤らは、BNi-1～BNi-7までの7種類のニッケルろうによる SUS304 のろう付継手の耐食性を、Cl<sup>-</sup>を含む水中に浸漬することによって調査している [4.5]。その研究では、BNi-5 を除いたすべてのニッケルろうで腐食が発生したこと、および腐食電位の測定結果では、BNi-5 の電位のみが母材の SUS304 とほぼ等しく、他のろうは卑側の電位を示したことが報告されている。この結果は、BNi-5 の耐食性がニッケルろうの中でも特に優れていることを示すものであり、本研究での耐食性実験の結果とも一致する。開発したろうの耐食性は、BNi-5 には及ばないものの、BAg-21 にはまさり BNi-2 とほぼ同等と考えられることから、銀ろう以上の耐食性を要求される用途に適用できうるものと考えられる。

#### 4. 4. 結言

##### 4. 4. 1. ろう付継手の高温引張強度

Ni-Cu 基のろうによって、継手すきまを 50  $\mu$  m とした SUS316 ステンレス鋼のろう付継手を作製し、その 973K までの引張強度を調べた。同様の実験をニッケルろう、銀ろうについても行い、以下のような結論を得た。

(1) BNi-2 および BNi-5 の継手強度は室温から 973K まで、それぞれ約 300MPa と約 150MPa と低く、試験温度の影響をほとんど受けなかった。継手すきまが 50  $\mu$  m と大きいために、継手中央に脆性組織が生成し、この組織が 973K 程度の温度では影響を受けないため、継手強度にも変化が見られなかったと考えられる。このことから、安定した機械的特性の継手をニッケルろう付で得ることは、継手すきまが 50  $\mu$  m 程度以上の場合は困難である。

(2) BAg-21 の継手強度には、523K 程度までは室温強度に対する著しい低下は見られなかった。したがって、この程度の温度までは、強度はさほど高くないものの安定した接合継手として使用可能である。温度が 700K 以上では強度が著しく低下するため、実用上は使用できない。

(3) Ni-Cu-Sn-Si 系の NCTS7 では、温度の上昇とともに緩やかな継手強度の低下が見られた。この強度の低下原因に関してはより詳細な調査が必要であるが、

実用上は 600K 程度以上の高温での使用には適さない。

(4) NCMS8 (Ni-Cu-Mn-Si 系ろう) では、723K まで、室温と同等の高温強度が安定して得られた。このことから、NCMS8 ろうは、700~800K 程度、つまり銀ろうが使用できない温度域以上まで使用可能であり、継手すきまが広い場合はニッケルろうの機械的特性を上回ることが判明した。したがって、一般的にはニッケルろうが必要とされるような高温での用途にも、ある程度、ニッケルろうを代替しての応用が可能である。

#### 4. 4. 2. ろう付継手の耐食性

Ni-Cu 基のろうの耐食性を評価するために、各種溶液への浸漬試験を行った。試験後の試験片について、SEM による断面の観察と引張せん断試験による継手強度の変化を調べた結果、以下の結論が得られた。

(1) 5%硝酸水溶液への浸漬試験では、Ni-Cu 基のろうは約 4 日間で継手強度は実質的にゼロとなった。これは、母材とろうとの界面のろう側で速やかな腐食が起こったためである。このような環境では、開発したろうの耐食性は不十分である。

(2) 5%食塩水への浸漬試験では、Ni-Cu 基ろうの継手に強度低下はみられなかった。したがってこのような環境での耐食性は BNi-2、BNi-5 と同等で、実用上十分であると思われる。

(3) 5%硫酸への浸漬試験では、NCNS8、BNi-5 の継手強度に変化はみられなかった。しかし、NCTS7 の継手強度はやや低下する傾向を示した。試験片の断面の観察からは、顕著な腐食の痕跡はみられなかったが、より長期の浸漬期間によって腐食が進行する可能性がある。

これらのことから、開発した Ni-Cu 基ろうの耐食性は、ニッケルろうの BNi-5 にはおとるものの、BNi-2 とほぼ同等であり、BAg-21 に比べ優れていることが明らかになった。これらの Ni-Cu 基ろうは幅広いすきまのろう付継手でも安定した機械特性が得られる特徴を兼ね備えているため、使用環境によってはニッケルろうの欠点を補うことが可能で、実用性が高いろうとなりうる。

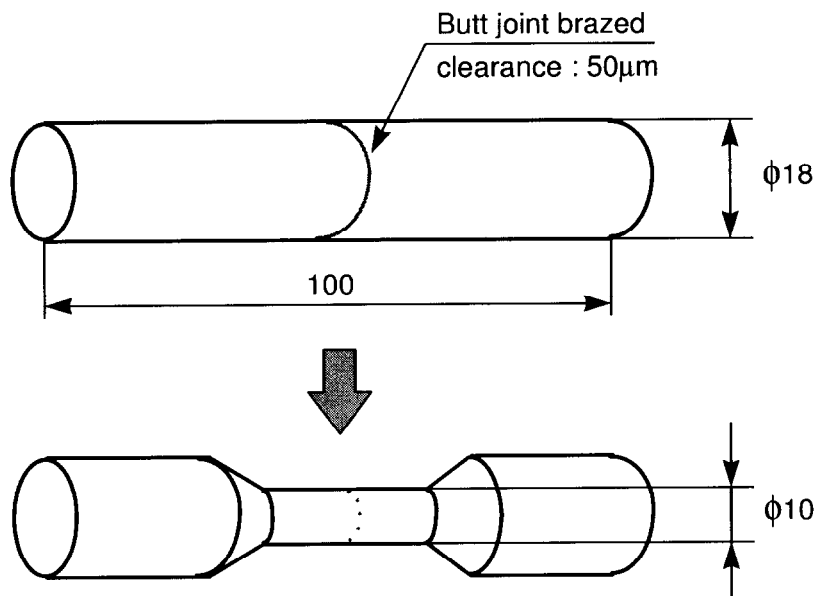
**Table 4.1 Chemical compositions and melting temperatures of the filler metals used.**

	Chemical Composition (mass%)								Solidus (K)	Liquidus (K)
	Ni	Cu	Sn	Mn	Si	B	Cr	Fe		
NCTS7	bal.	33.0	15.0	--	2.0	--	--	--	1293	1310
NCMS8	bal.	55.0	--	18.0	1.5	--	--	--	1287	1309
BNi-2	bal.	--	--	--	4.5	3.0	7.0	3.0	1243	1273
BNi-5	bal.	--	--	--	10.0	--	19.0	--	1353	1408
	Ni	Cu	Sn	Ag						
BAG-21	2.5	28.5	6.0	63.0					963	1073

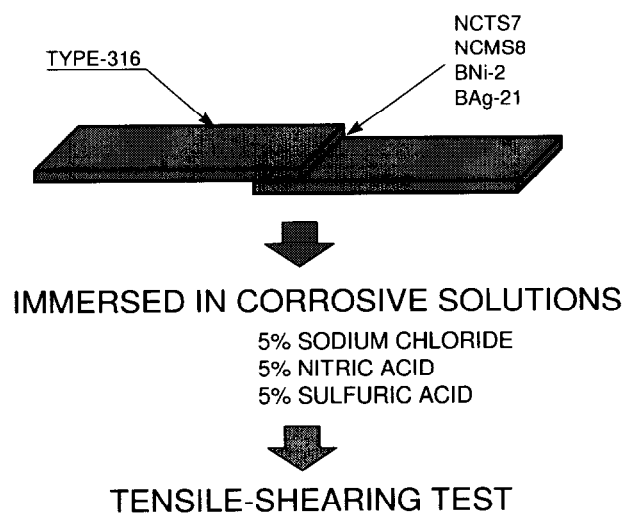
**Table 4.2 Chemical composition of the base metal used.**

Chemical Composition (mass%)								
Fe	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S
bal.	16.21	10.07	2.07	0.03	0.51	0.99	0.03	0.002

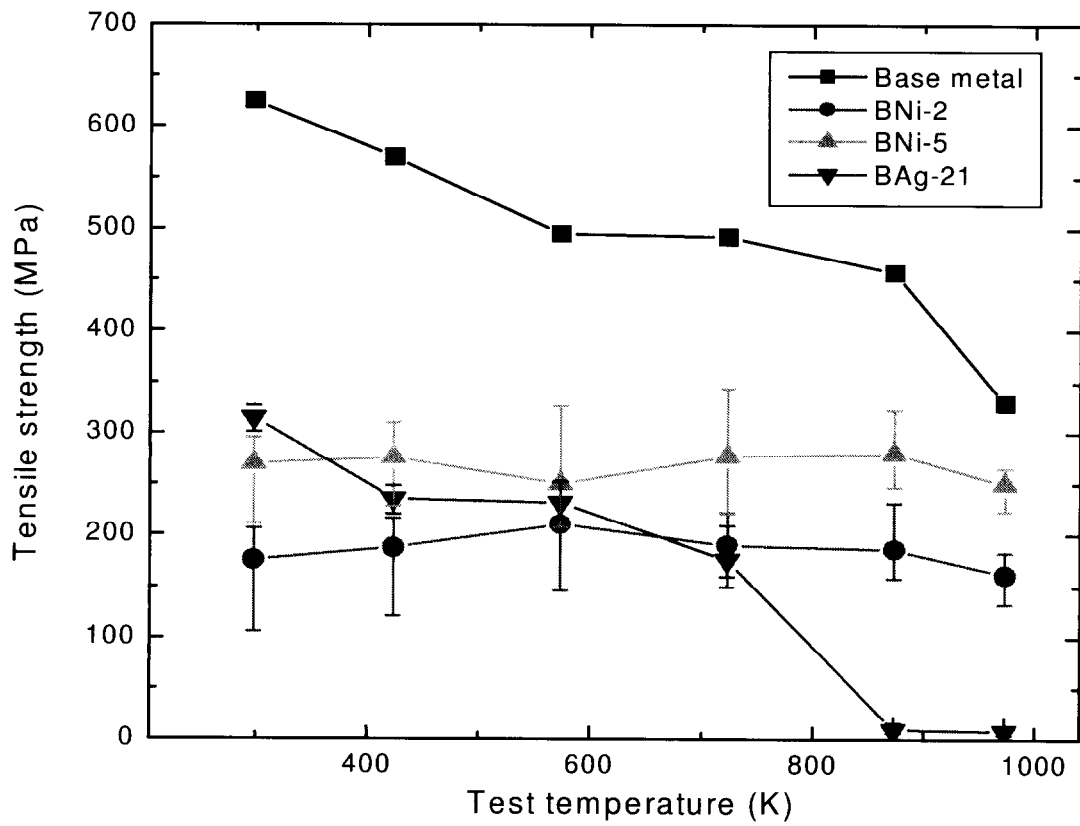




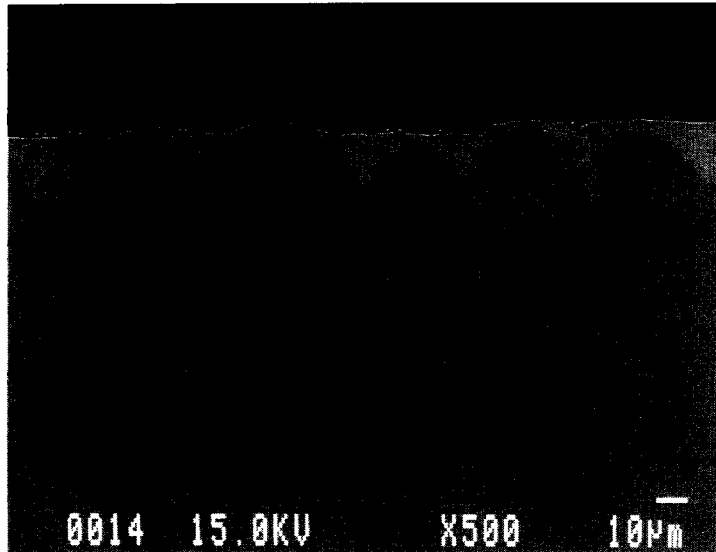
**Fig. 4.1 Schematic of tensile test specimen.**



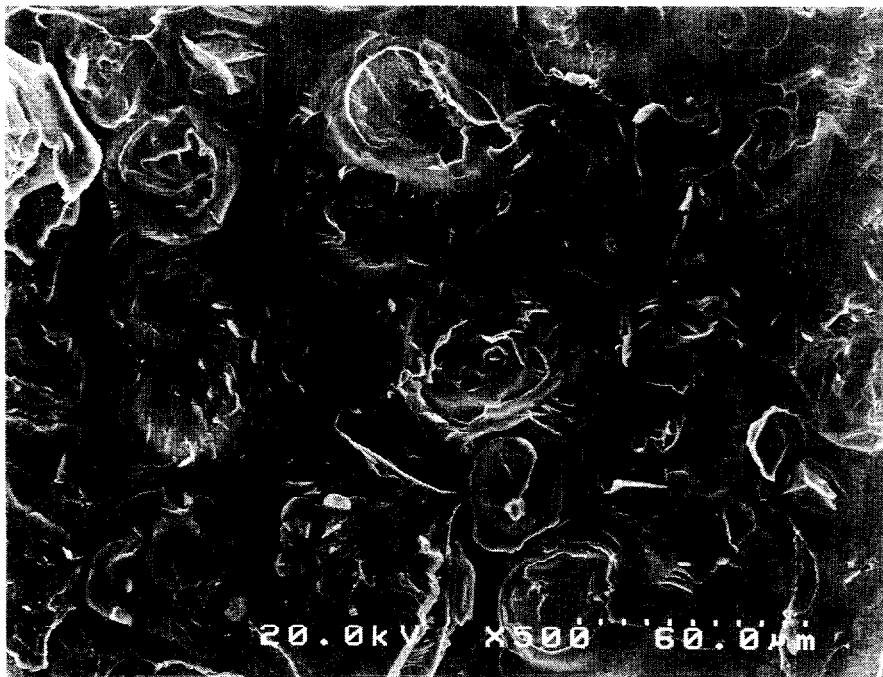
**Fig. 4.2 Schematic of corrosion test specimen.**



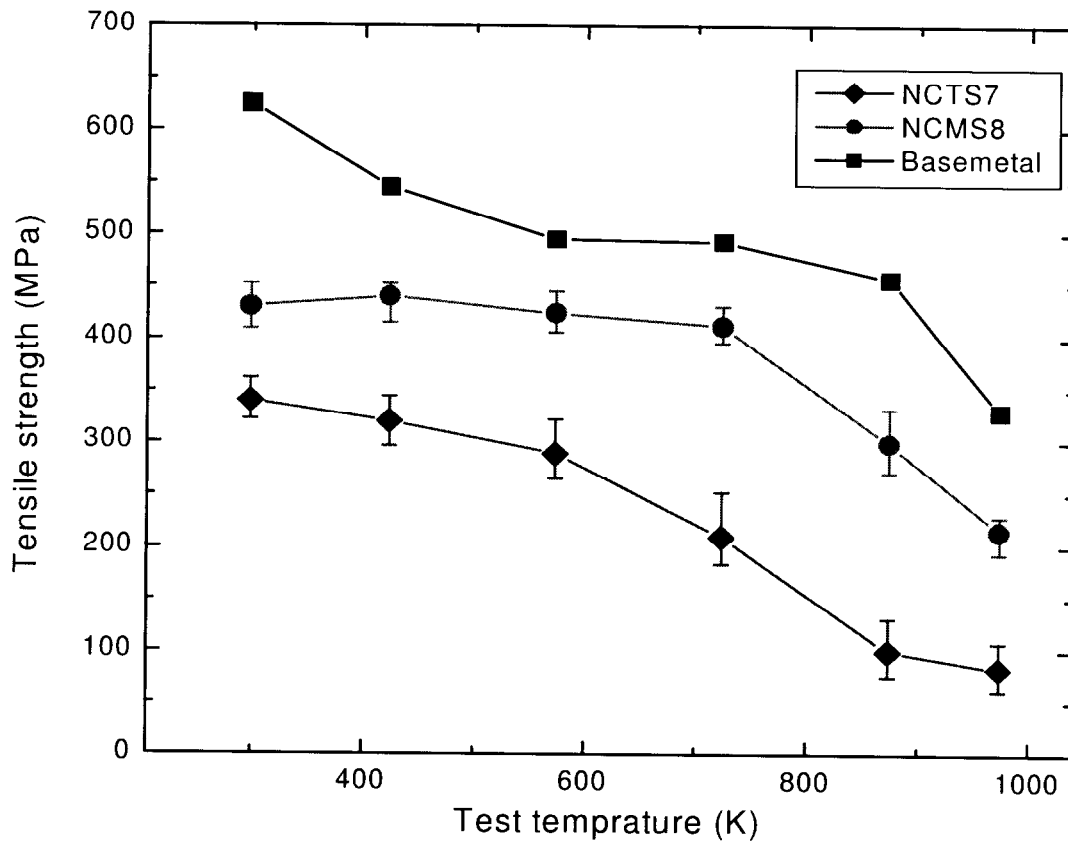
**Fig. 4.3 Tensile strength of the brazed joints at room and elevated temperatures. Filler metal: BNi-2, BNi-5 and BAg-21**



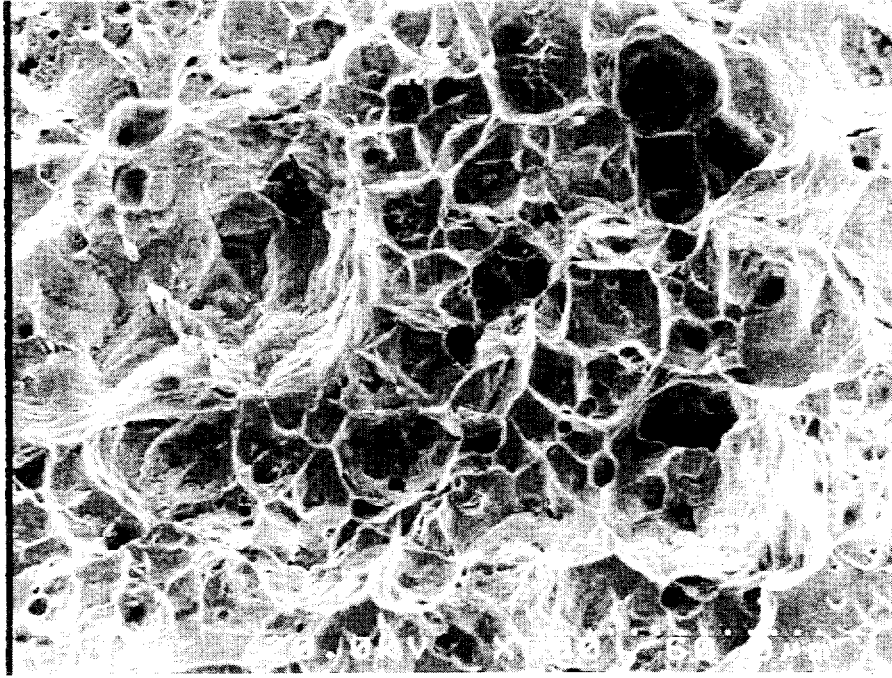
**Fig. 4.4 Cross-sectional SEM image of the fracture surface of BNi-5 joint tested at 873K.**



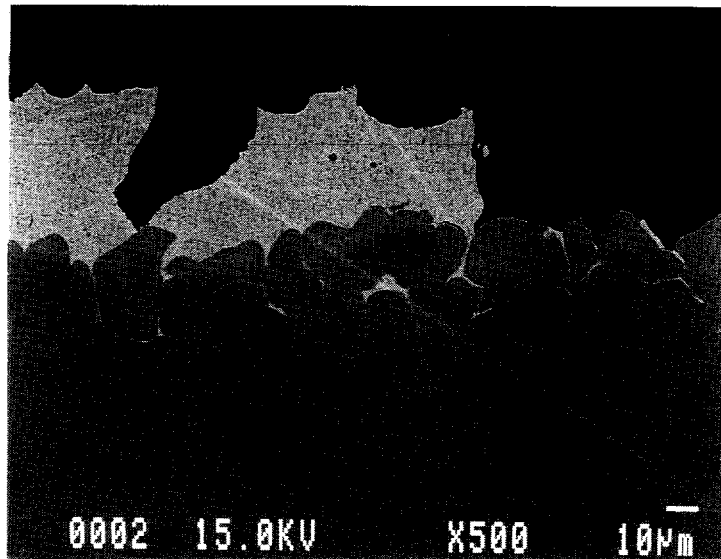
**Fig. 4.5 Fracture surface of the BNi-5 brazed joint tested at 873K.**



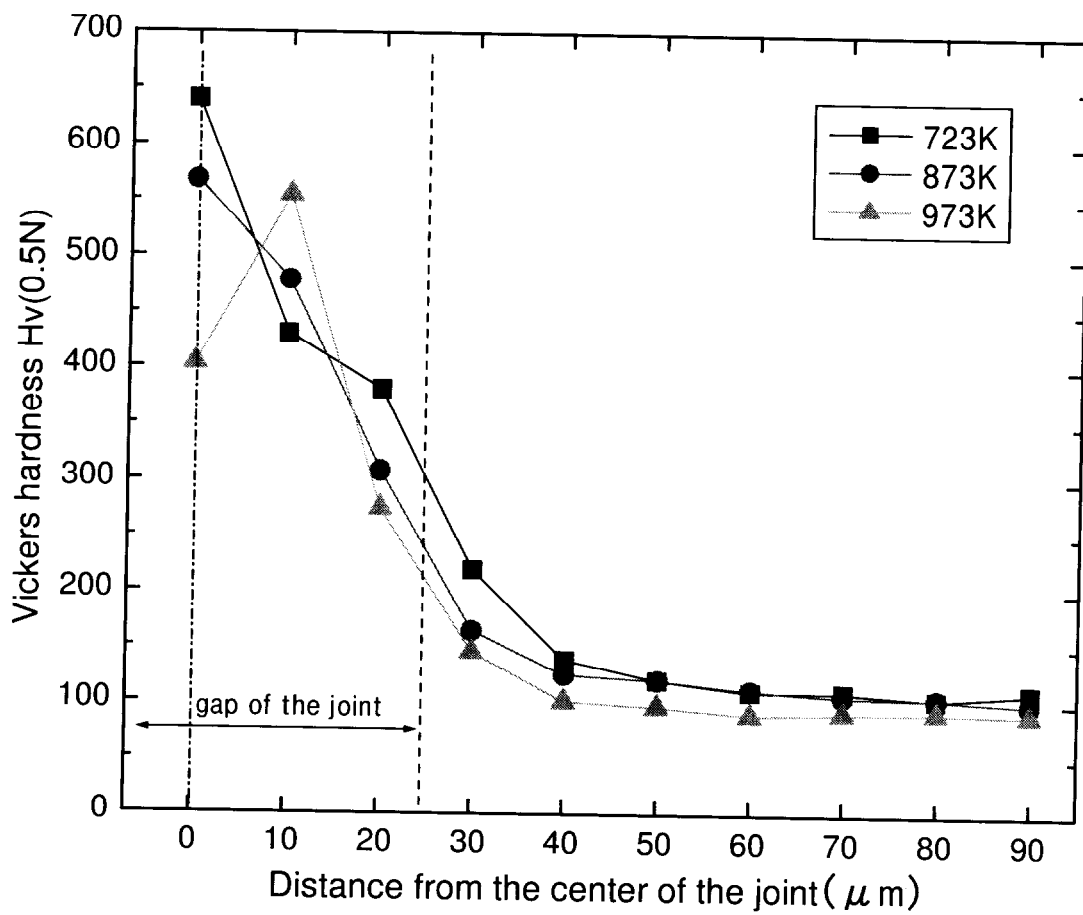
**Fig. 4.6 Tensile strength of the brazed joints at room and elevated temperatures. Filler metal: NCTS7 and NCMS8**



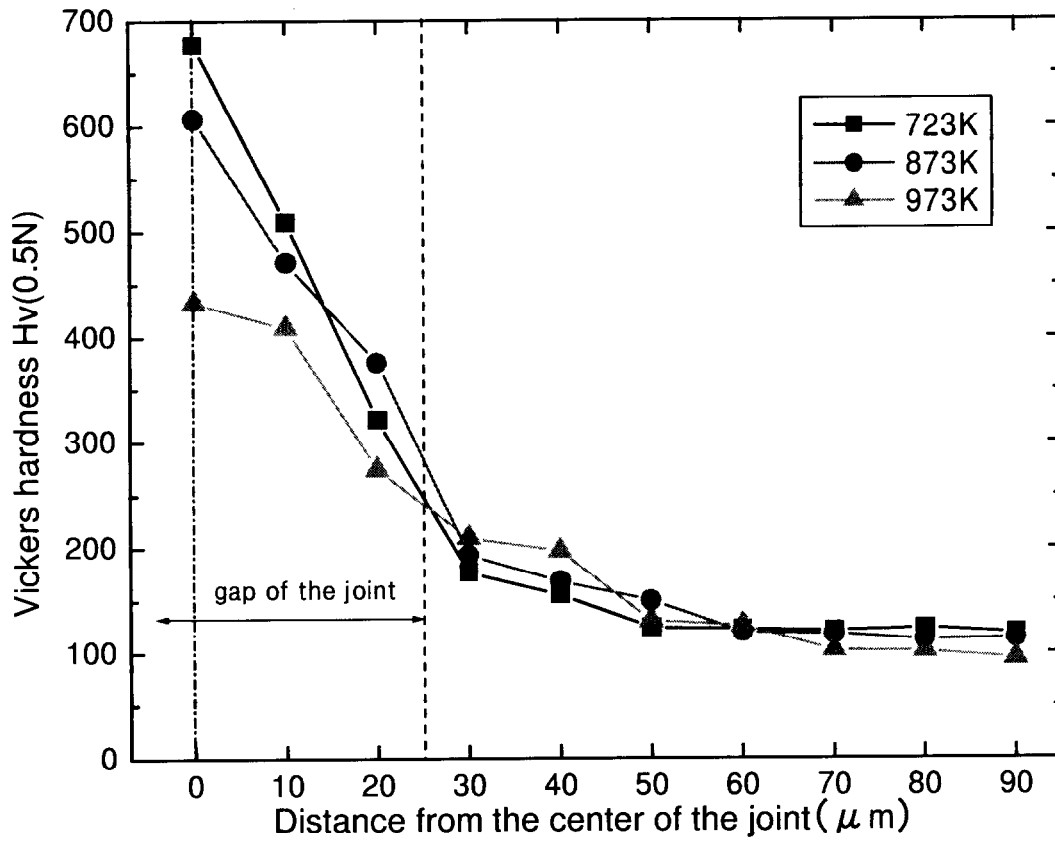
**Fig. 4.7 Fracture surface of the NCMS8 brazed joint tested at 873K.**



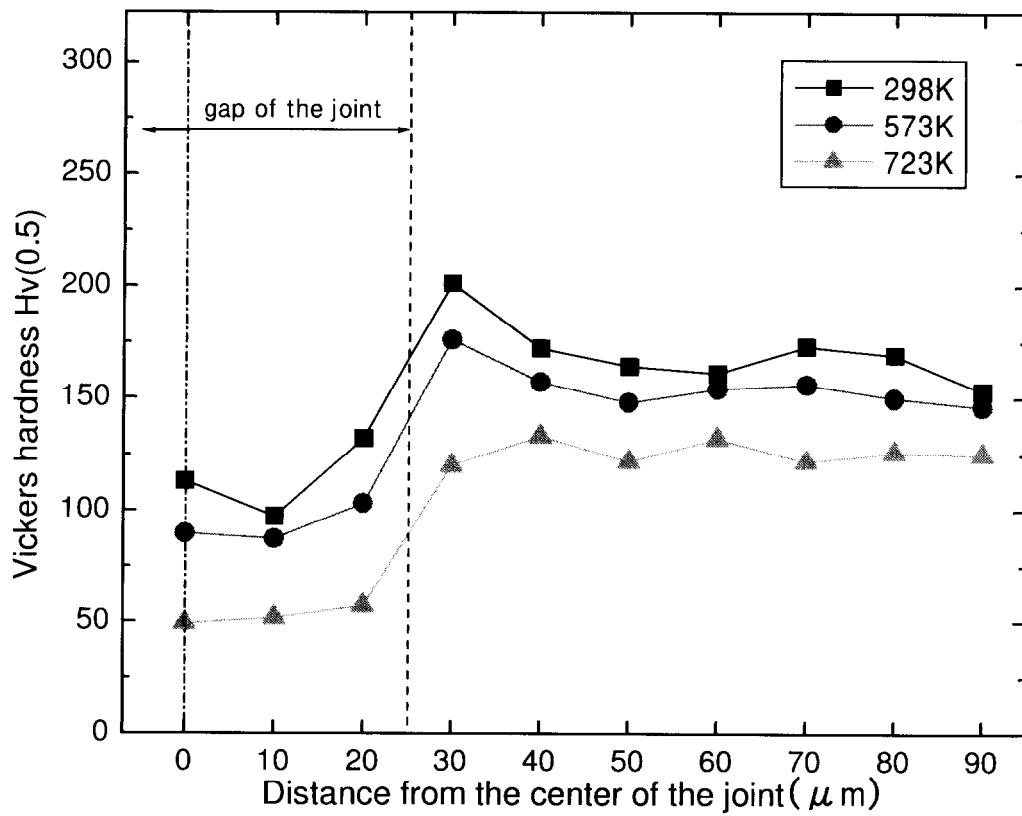
**Fig. 4.8 Cross-sectional SEM image of the fracture surface of NCMS8 joint tested at 873K.**



**Fig. 4. 9 Hardness profiles at 723K, 873K and 973K of the joint brazed with BNi-5**

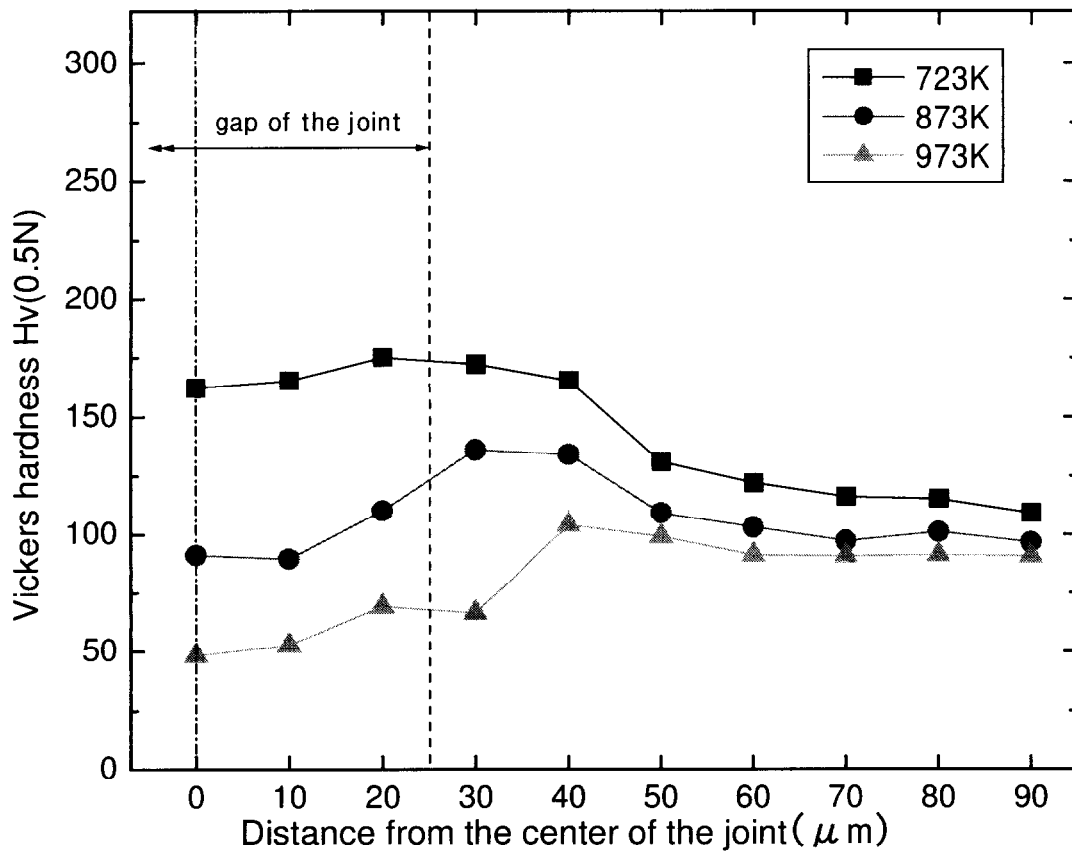


**Fig. 4. 10 Hardness profiles at 723K, 873K and 973K of the joint brazed with BNi-2.**

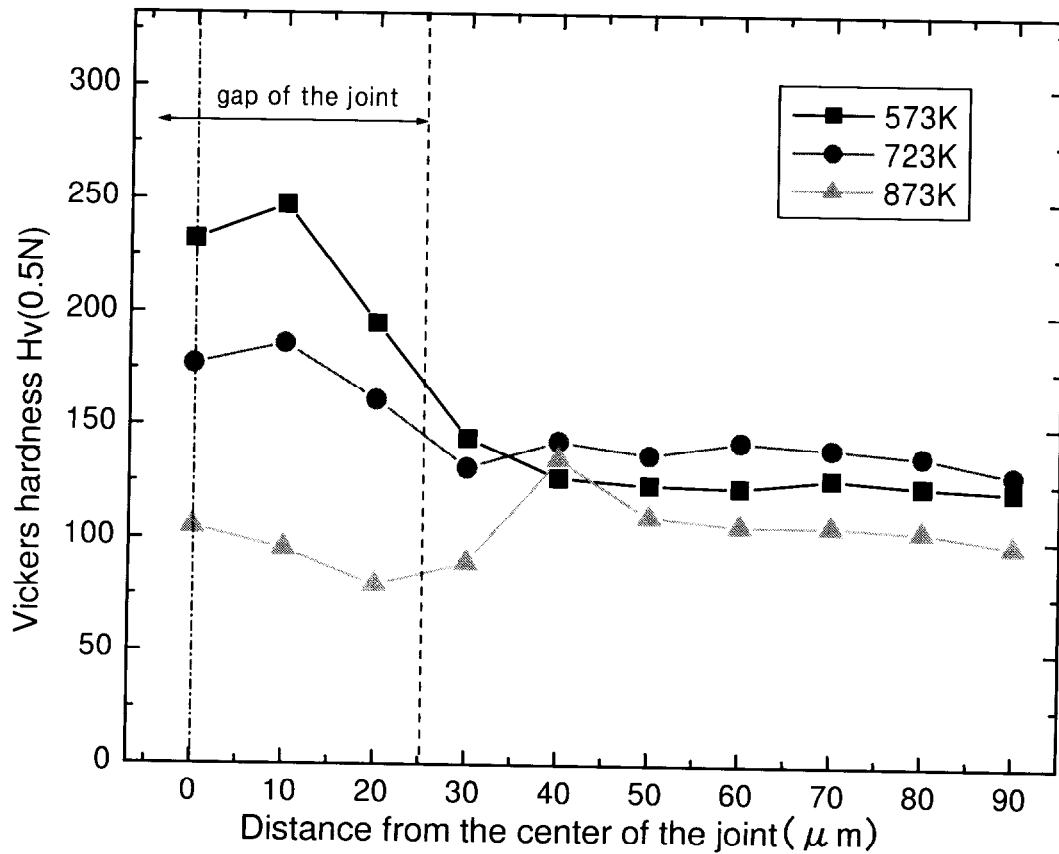


**Fig. 4. 11 Hardness profiles at 298K, 523K and 723K of the joint brazed with BAg-21.**

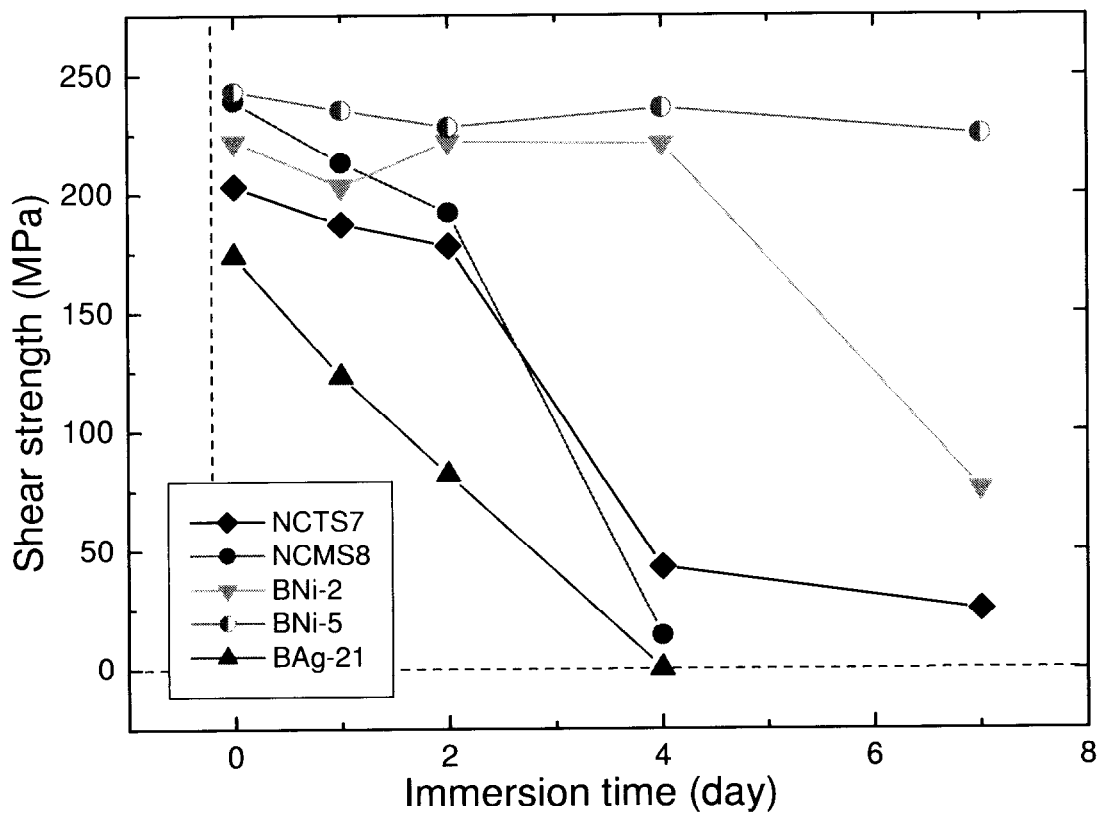




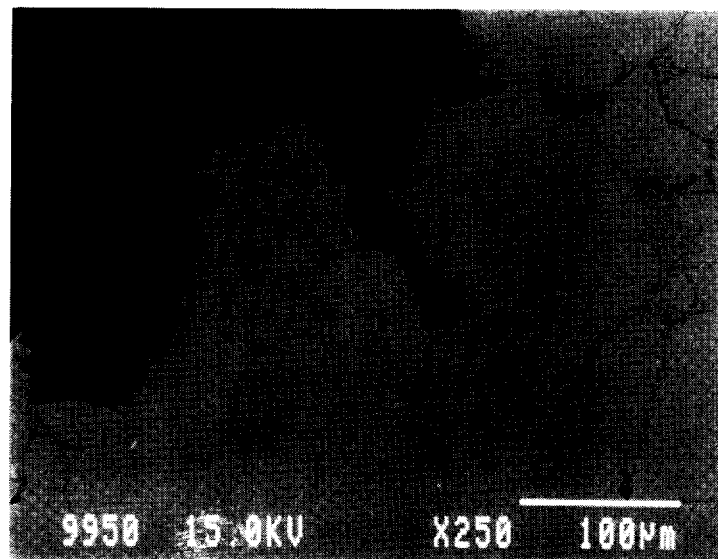
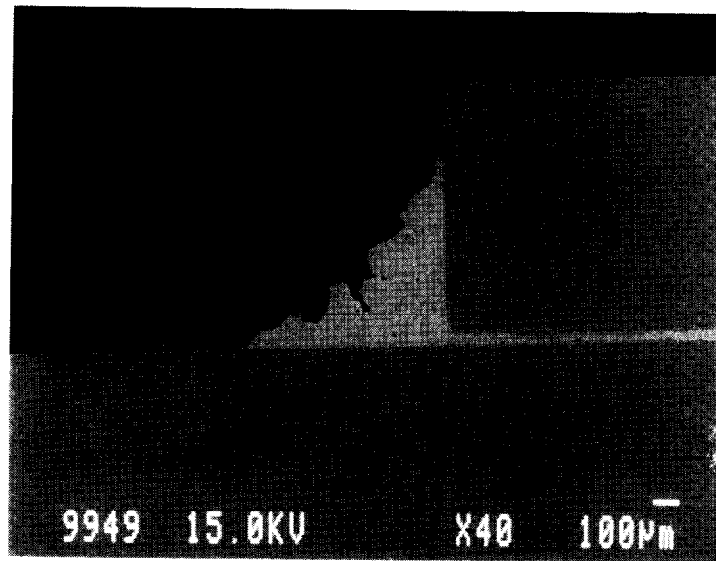
**Fig. 4. 12 Hardness profiles at 723K, 873K and 973K of the joint brazed with NCMS8.**



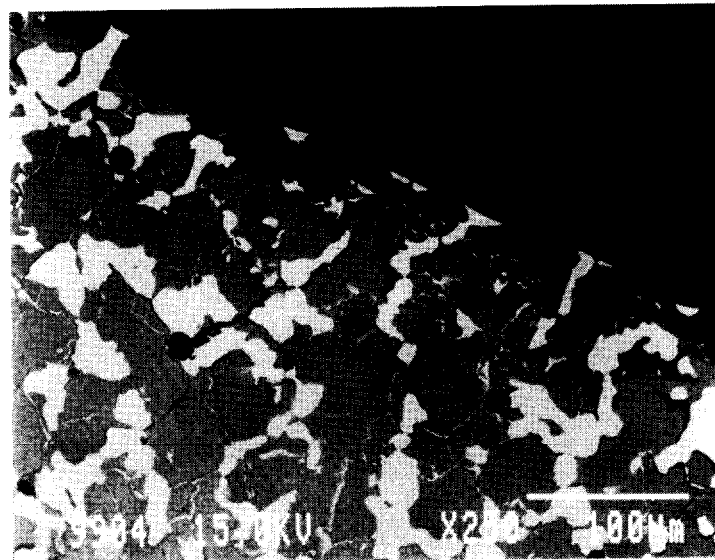
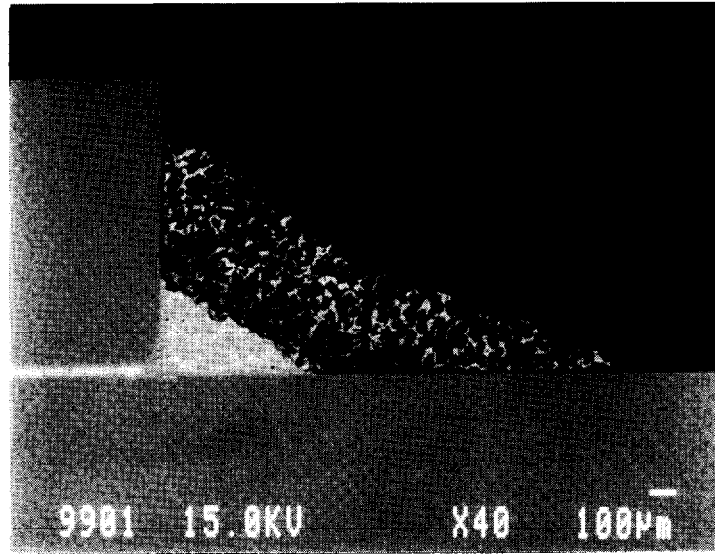
**Fig. 4. 13 Hardness profiles at 723K, 873K and 973K of the joint brazed with NCTS7.**



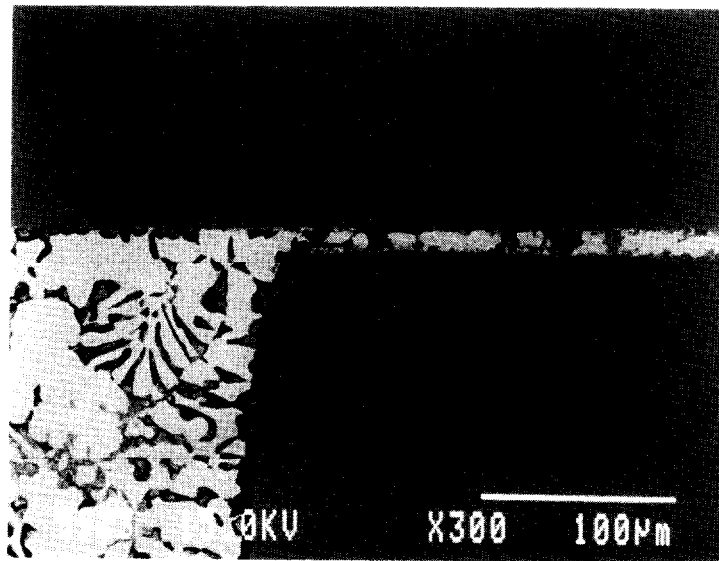
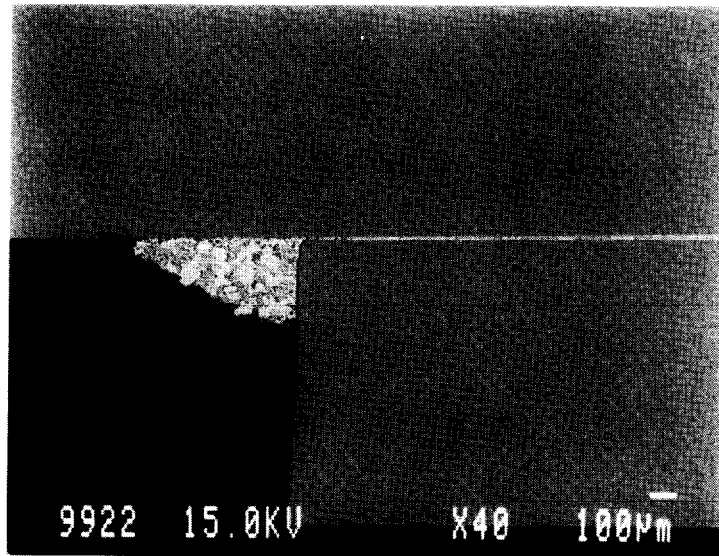
**Fig. 4. 14 Tensile shear strength of the joints immersed in 5% nitric acid solution.**



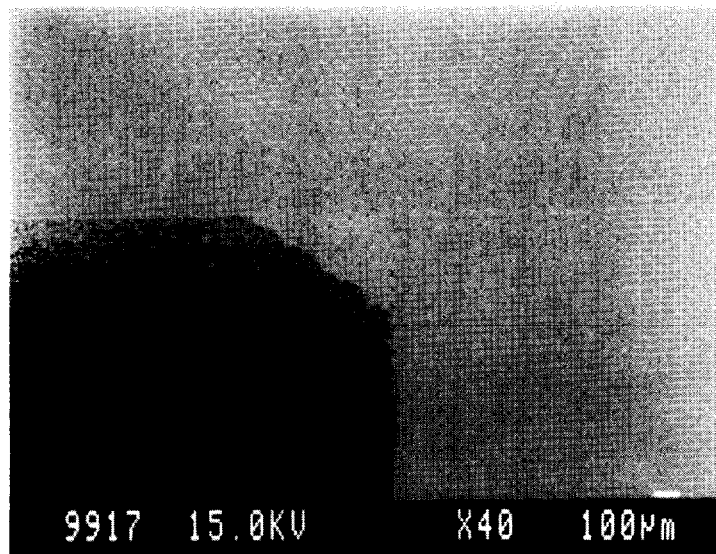
**Fig. 4.15 Cross-sectional SEM images of NCMS8 joint immersed in 5% nitric acid for 2 days.**



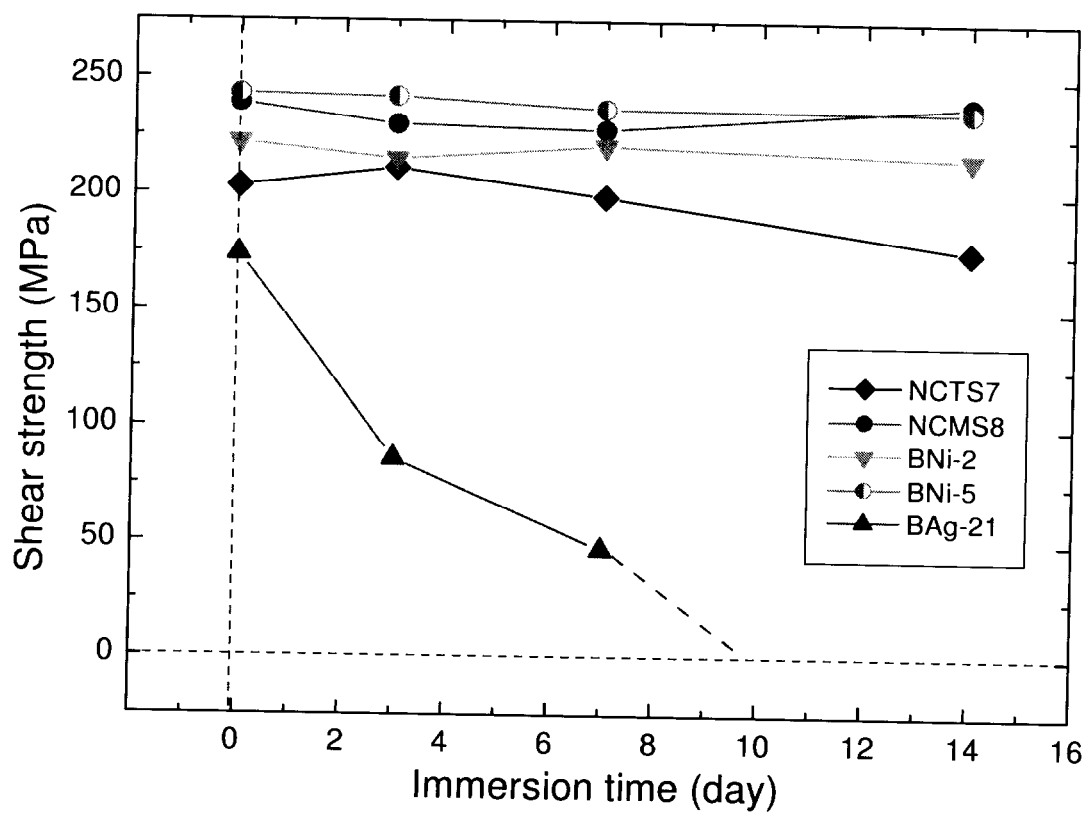
**Fig. 4.16 Cross-sectional SEM images of NCTS7 joint immersed in 5% nitric acid for 2 days.**



**Fig. 4.17 Cross-sectional SEM images of BAg-21 joint immersed in 5% nitric acid for 2 days.**

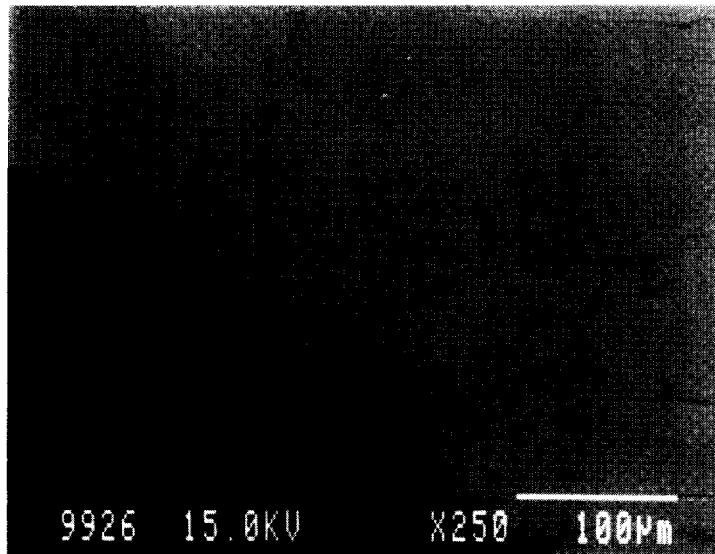
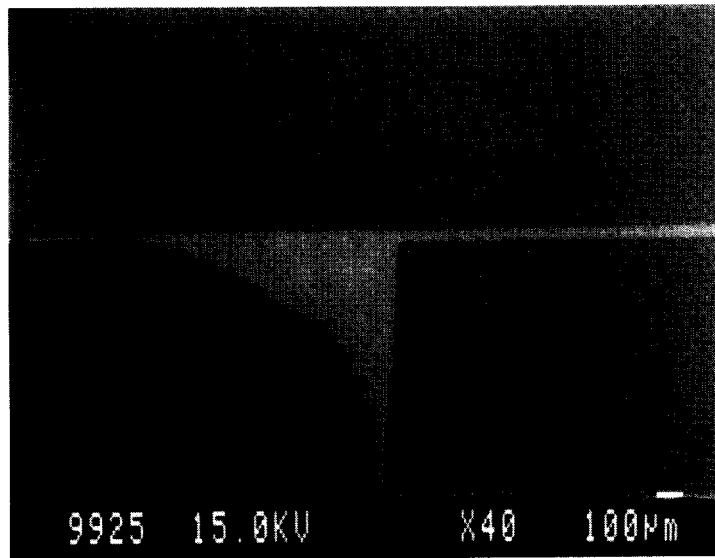


**Fig. 4.18 Cross-sectional SEM images of BNi-2 joint immersed in 5% nitric acid for 2 days.**

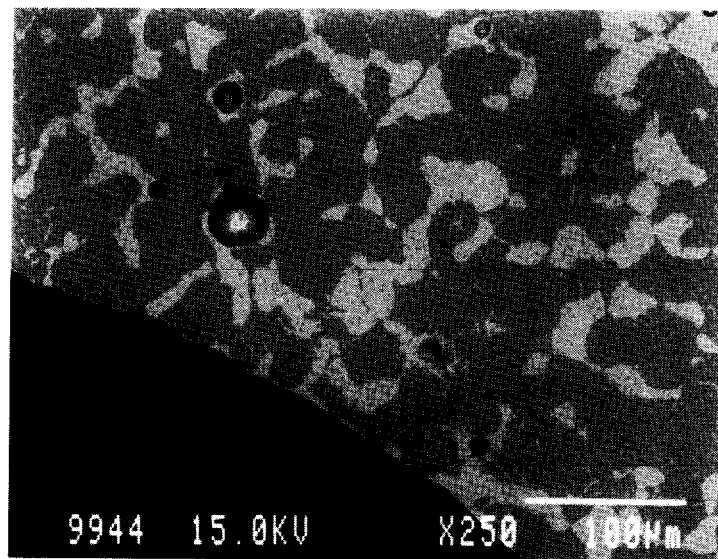
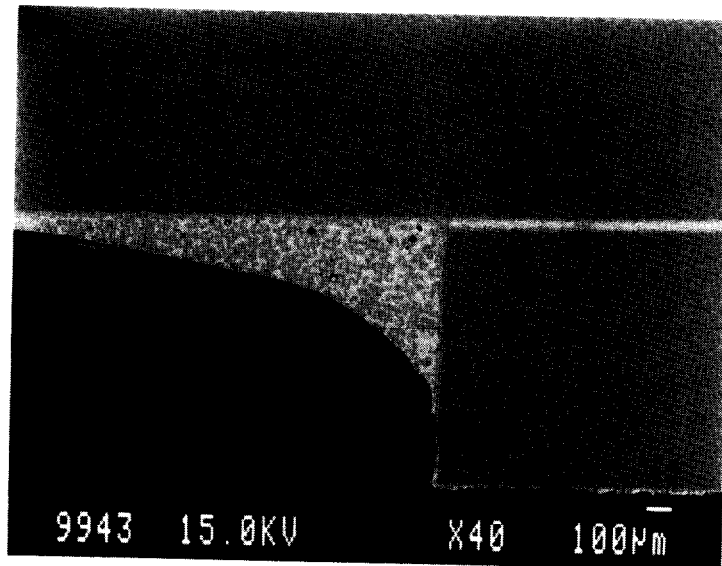


**Fig. 4.19 Tensile shear strength of the joints immersed in 5% sodium chloride solution.**

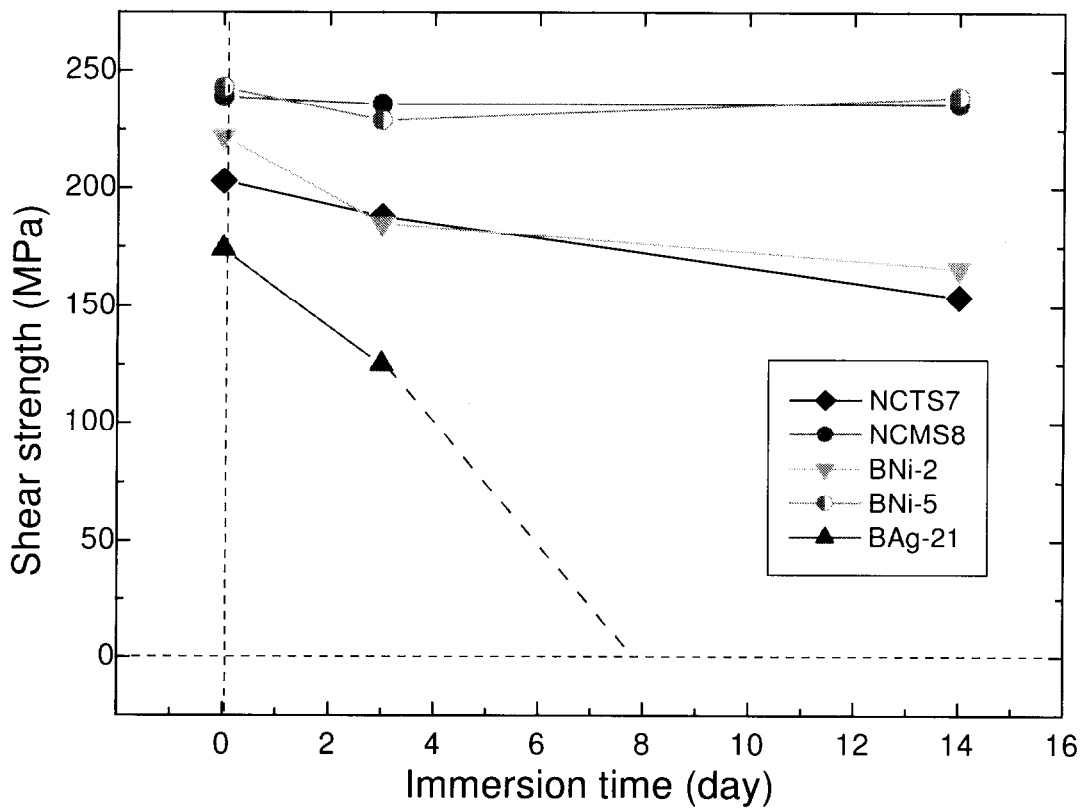




**Fig. 4. 20 Cross-sectional SEM images of NCMS8 joint immersed in 5% sodium chloride for 14 days.**



**Fig. 4. 21 Cross-sectional SEM images of NCTS7 joint immersed in 5% sodium chloride for 14 days.**



**Fig. 4.22 Tensile shear strength of the joints immersed in 5% sulfuric acid solution.**

## 第5章 総括

ステンレス鋼のニッケルろう付においては、継手部の脆化が起こる可能性があることが大きな問題点である。本研究では、この問題を改善する方法のひとつとして、ニッケルろうに代わるろうの開発をおこなった。ニッケルろうにおいて継手の脆化の原因となるのは、B、Si、Pなどの融点降下元素である。このため、これらの元素をほとんど含まない、Ni-Cu-Sn-Si系、Ni-Cu-Mn-Si系の2種のろう合金を開発した。開発したろうによる継手の各種の特性を調査し、ニッケルろうや銀ろうとの比較をおこない、開発ろうがどのような長所、短所を有し、どのような用途に適しているかを明らかにすることを試みた。以下に、本研究で得られた主な結論を要約して述べる。

### 5. 1. ろう付継手の引張強度

ニッケルろう付における継手の脆化には、継手のすきまの大小が大きな影響を与えるため、すきまを変化させたろう付試験片を作製し、継手の組織観察、硬さ測定、継手の引張試験などをおこなった。その結果、以下のような知見が得られた。

(1) 継手部の組織と硬さを調査した結果、開発したろうでは継手部に脆い化合物の生成が起こらない。この結果、継手すきまが50  $\mu$  m以上ではニッケルろうを上回る継手強度が得られた。したがって、継手のすきま管理が困難なろう付に適用しても、安定した強度が得られる。

(2) 開発したろうのろう付温度は、ニッケルろうであるBNi-5に比べて約100K低く、1300K程度である。フェライト系ステンレス鋼であるSUS430のろう付をおこなった場合、BNi-5では結晶粒の顕著な粗大化が起こったが、開発ろうではおこらなかった。したがって、フェライト系ステンレスに適応した場合の結晶粒粗大化の可能性を低減できる。

### 5. 2. ろう付継手の衝撃強度

引張試験では、継手すきまが  $50 \mu\text{m}$  以上ではニッケルろうを上回る強度が得られることが明らかになった。そこで、すきまを  $50 \mu\text{m}$  とし、ろう付時間を変化させた継手の衝撃強度をシャルピー衝撃試験によって測定した。その結果、以下のような知見が得られた。

(1) ニッケルろう付では、継手に脆性共晶組織が生成するため、脆性的な破壊が起こり衝撃強度は非常に低い。これを改善するためには、すくなくとも 7200s 以上のろう付熱処理が必要とされる。

(2) 銀ろう付継手は、微視的には延性的な破壊を示す。しかし、ろう自体の強度が母材に比べ低いために、破壊がろう付部のみに集中し、衝撃強度自体は低い値にとどまる。

(3) 開発したろうのうち、Ni-Cu-Mn-Si 系のろうでは、3600s のろう付熱処理で母材の大きな塑性変形を伴う良好な衝撃強度が得られる。これは、継手の硬さが母材とほぼ完全に一致し、継手での不連続性がほぼ解消されるためである。

### 5. 3. ろう付継手の高温引張強度と耐食性

開発したろうによって、ニッケルろうや銀ろうに優る機械的特性の継手を得られる。しかし、ろう付継手には、機械的強度だけでなく、耐熱性や耐食性が要求される場合もある。ステンレス鋼を母材とする場合はとくにこのような性質が要求される場合が多い。そこで、高温での引張試験によって耐熱性を、腐食液に浸漬した試験片の引張せん断試験によって耐食性を、それぞれ評価した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 開発したろうの継手は、700K 程度までは室温と同等の強度を維持した。しかし、それ以上の温度では低下した。したがって、700K 程度以上の耐熱性はニッケルろうに劣る。しかし、700K 程度以下では、ニッケルろうより優れた強度が安定して得られる。

(2) 開発したろうの耐食性は、硝酸中ではニッケルろうよりも劣る。しかし、硫酸および塩化ナトリウム水溶液中ではニッケルろうとほぼ同等の耐食性を示す。また、試験を行った全ての環境で、銀ろうより優れた耐食性を有することを示した。

(3) これらのことから、使用温度、腐食環境によっては、ニッケルろうを代替して適用することが可能である。

#### 5. 4. 開発したろうの応用

上述のような結論を総合すると、開発したろうは、以下のような用途に、ニッケルろうや銀ろうに代えて適用するのに好適であると考えられる。

(1) 継手すきまを狭く管理するのが困難なろう付。すなわち、プレス部品など、部品やすきまの寸法精度を高く制御することが困難なろう付。

(2) フェライト系ステンレス鋼のろう付。ろう付により結晶粒の粗大化が懸念され、そのことにより製品の性能が低下する可能性がある場合。

(3) 上述のようなろう付で、さらに銀ろう付よりも優れた強度が要求される場合。

(4) 上述のようなろう付で、銀ろう付よりも優れた耐食性が要求される場合。

## 参考文献

### 第1章

- [1.1] 最新接合技術総覧編集委員会編：「最新接合技術総覧」  
産業技術サービスセンター、(1984)、P337
- [1.2] 前掲書、P336
- [1.3] 恩澤忠男、雀部謙、「ろう付、その技術変遷と課題」  
溶接学会誌、69 (2000) No.1、P45
- [1.4] 雀部謙、「ニッケルろう付」、ブレイズ特集編、9(1993)、P11
- [1.5] E. Lugscheider, 「Wide Joint Clearance Brazing with Nickel-Base Filler Metals」  
Welding Journal, 67 (1988), P47s
- [1.6] 長谷川正義監修：「ステンレス鋼便覧」、日刊工業新聞社、(1973)、P13
- [1.7] 日本工業規格、JIS Z3265 :1998 (ニッケルろう)、1998
- [1.8] W. H. Chang, 「Basic Characteristics of Some Heat-Resistant Brazing Filler Metals」  
Welding Journal, 35 (1956), P431s
- [1.9] A. Sakamoto, C. Fujiwara, T. Hattori and S. Sakai,  
「Optimizing Processing Variables in High-Temperature Brazing with Nickel-Based  
Filler Metals」, Welding Journal, 69 (1989), P63
- [1.10] 長谷川正義監修：「ステンレス鋼便覧」、日刊工業新聞社、(1973)、P413
- [1.11] 久森洋一、「Ni ろうによる SUS304 継手強さの特性に関する研究 (第1報)」  
溶接学会論文誌 10 (1992) No.2, P211
- [1.12] R. Johnson, 「The Use of TITG Diagrams in High Temperature Brazing」  
Welding Journal, 60 (1981), P185
- [1.13] 恩澤忠男、鈴木暁男、村田恭夫、  
「金ろうおよびアモルファスニッケルろう付継手の切欠き靱性」  
溶接学会論文集 4 (1986) No.1、P187
- [1.14] 有賀正、「Ni アモルファスろう材のろう接性」、ブレイズ特集編  
6 (1983)、P172
- [1.15] I. Kawakatsu, 「Corrosion of BAg Brazed Joints in Stainless Steel」  
Welding Journal, 52 (1973), P233s

- [1.16] 岡本郁男、竹本正、藤原力、  
「塩化物水溶液中でのステンレス鋼銀ろう付部の腐食挙動」  
溶接学会誌、48 (1979) No.7、P72
- [1.17] 岡本郁男、竹本正 「ステンレス鋼銀ろう付部の腐食機構について」  
溶接学会誌、49 (1980) No.5、P34
- [1.18] 齊藤雅男、仲西恒夫、川辺信行、  
「水環境中でのステンレス鋼ニッケルろう付部の腐食挙動」  
溶接学会全国大会講演概要、第26集 (1980)、P174
- [1.19] A. Datta, A. Rabinkin and D. Bose,  
「Rapidly Solidified Copper-Phosphorous Base Filler Metals」  
Welding Journal, 63 (1984), P14
- [1.20] WESGO : 技術資料

## 第2章

- [2.1] 伊藤伍郎、「腐食科学と防食技術」、コロナ社、(1977)、P302
- [2.2] T. B. Massalski, 「Binary Alloy Phase Diagrams」, ASM International, (1990), P1436
- [2.3] 前掲書、P2580
- [2.4] 前掲書、P2863
- [2.5] 前掲書、P1481
- [2.6] 雀部謙、「ろう付継手の強度 (3)」、ブレイズ特集編、5 (1980)、p115
- [2.7] E. Lugscheider and K.D.Partz,  
「High Temperature Brazing of Stainless Steel with Nickel-Base Filler Metals BNi-2, BNi-5 and BNi-7」, Welding Journal, 62-6(1983) 160s-164s

## 第3章

- [3.1] 大村、吉田、「高衝撃強度ろう付継手」、溶接学会論文集、4 (1986) No.2、P326-331
- [3.2] W. Chang, 「Further Evaluation of Ni-Cr-B and Au-18Ni Brazing Alloys」  
Weld. J., 37-12 (1958) 535s-542s
- [3.3] E. Lugscheider, H. Krappiz and A. Ait-Mekideche,  
「Untersuchungen zur Duktilität hochtemperaturgeloteter Verbindungen druch



- Kerbschlagbiegeprüfung」, Schweißen und Schneiden, 36-7 (1984) 304-308
- [3.4] E. Lugcheider and K. D. Partz, 「High Temperature Brazing of Stainless Steel with Nickel-Base Filler Metals BNi-2, BNi-5 and BNi-7」  
Welding Journal, 62-6 (1983) 160s-164s
- [3.5] 恩澤、鈴木、村田、「金ろう及びアモルファスニッケルろう付継手の切欠じん性」、  
溶接学会論文集、4 (1986) No.4 P187-192
- [3.6] 瀬尾、正木、「シャルピー衝撃試験による溶接部靱性評価に対する一考察」  
溶接学会誌、51 (1982) No.3 P39-44
- [3.7] A. Sakamoto, C. Fujiwara, T. Hattori and S. Sakai  
「Optimizing Processing Variables in High-Temperature Brazing with Nickel-Based Filler Metals」, Welding Journal., 69-3 (1989) P63-71

#### 第4章

- [4.1] 雀部謙、「ろう接部の機械的諸性質とろう付部の信頼性について」  
ぶれいず 特集編5 (1980)、P131
- [4.2] 恩澤忠男、鈴木暁男、村田恭夫  
「金ろうおよびアモルファスニッケルろうによるろう付継手の組織と高温引張特性」  
溶接学会論文集、3 (1985) No.2、P92
- [4.3] I. Kawakatsu, 「Corrosion of BAg Brazed Joints in Stainless Steel」  
Welding Journal, 52-6 (1973), P233s-239s
- [4.4] 竹本正、岡本郁男、  
「ステンレス鋼銀ろう付部の組織と耐食性におよぼすろうへの添加元素の効果」  
溶接学会論文集、2 (1984) No.2、P102-110
- [4.5] 齊藤雅男、仲西恒雄、川辺信行  
「水環境中でのステンレス鋼ニッケルろう付部の腐食挙動」  
溶接学会全国大会講演概要集、第26集 (1980)、P174-175

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始変わりなく有益な御指導と多大な御督励を賜りました東京工業大学・恩澤忠男教授に衷心からお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、東京工業大学・鈴木暁夫教授、岸本喜久雄教授、小林英男教授、高橋邦夫助教授より、貴重な御助言を多岐にわたりいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、著者の勤務先である日本発条株式会社においては、稲葉恒夫氏（日本発条株式会社・専務・研究開発本部長）、兵頭洋氏（日本発条株式会社・常務・情報セキュリティ事業部長）、横尾毅氏（元・日本発条株式会社・研究開発本部・基礎研究グループ部長）、佐藤繁美氏（日本発条株式会社・研究開発本部・第二開発室長）渡部薫氏（日本発条株式会社・研究開発本部・接合セラミック事業室主査）、石渡秀典氏（日本発条株式会社・研究開発本部・接合セラミック事業室主査）をはじめとする多くの方々に、多大なるご支援とご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

また、茅本隆司氏（日本発条株式会社・研究開発本部・接合セラミック事業室主管）には、共同研究者として終始変わらぬ支援と協力を賜りました。深く感謝いたします。

また、実験の遂行にあたっては、菊地敦氏、五味孝氏、佐野春男氏、藤原六一郎氏、小楠真弘氏、宮原淳一氏、花待年彦氏に多大なご協力をいただきました。心から感謝いたします。