ニッケル基ろうによるステンレス鋼の ろう接継手強さについて*

川 勝 一 郎** 大 沢 直** 斉 藤 晴 久***

Ichiro Kawakatsu, Tadashi Osawa and Haruhisa Saito: Brazed Joint Strength of Stainless Steel with Nickel Base Filler Metals. Mechanical properties of the brazed stainless steel joints with nickel base filler metals(BNi)were studied in relation to the microstructures at the brazing interface. The filler metals used for this experiment were BNi-1,BNi-3 and BNi-7.

In this study the brazing phenomena on stainless steel joints with BNi filler metals were discussed from the viewpoints of brazability, shear strength of lap brazed joints at room temperature and elevated temperatures, and the effects of diffusion treatment on the brazed joints. The results obtained are summarized as follows:

(1) The BNi filler metals showed satisfactory brazability for stainless steel, and especially BNi-7 were excellent.

(2) A defect of the brazed joints with BNi filler metals existed in the brittleness at room temperature. But at elevated temperatures the shear strength of the joints were remarkably improved.

(3) The brazed joints with BNi-1 and BNi-3 filler metal were improved in shear strength by the diffusion treatment.

(4) The long time brazing process was effective for improving the mechanical strength of the joints.

(Received April 2, 1979)

I. 結 言

耐熱ろうを代表するニッケル基ろうは原子力産業や航空宇宙産業における耐熱材料の接合に用いられており、ターボジェットエンジンのブレードの接合には欠かせないものとなっている。ニッケル基ろうの重要性にもかかわらずこれに関する基礎的研究報告は少なくわずかにろう接部の強さ⁽¹⁾、ろう接方法⁽²⁾、高温特性⁽³⁾などが断片的に調べられているにすぎず、常温および高温におけるろう接部の金属組織とその機械的性質との相関関係については未だ不明な点が多いように思われる。とくに、本系ろう材によるろう接性の評価、ろう接部の拡散処理による機械的諸性質の改善についてはあまり調べられていない。

よって本研究では種々のニッケル基ろうによるステンレス鋼のろう接に関する基礎研究として、ろう接性評価としての熔融ニッケルろうの流動性、ろう接部の常温および高温における諸性質、および拡散処理によるろう接部の組織変化と機械的強さの関係について検討することを目的とした。

II. 試料および実験方法

実験に供したニッケル基ろうは、JIS 規格 BNi-1, BNi-3 および BNi-7 であり、その成分および融点を Table 1 に示す。母材として厚さ 3 mm, 幅 10 mm の JIS SUS 304 の冷間圧延ステンレス鋼帯を用いた。母材の前処理としては脱脂洗浄(超音波によるトリクロルエチレン脱脂)の

Table 1 Chemical composition(wt%), and solidus and liquidus temperature of BNi filler metals.

	Ni	Cr	B	Si	Fe	C	P	Solidus(°C)	Liquidus(°C)
BNi-1	bal.	14.0	3.0	4.5	4.5	0.7		977	1038
BNi-3	bal.		3.0	4.5		0.06		982	1038
BNi-7	bal.	13.0					10.0	888	888

** 青山学院大学理工学部(College of Science and Engineering, Aoyama-Gakuin University, Tokyo)

*** 青山学院大学大学院, 現在: 日本工営株式会社(Graduate School, Aoyama-Gakuin University, Tokyo).
Present address: Nippon Koei Co., Ltd., Tokyo)

* 1976 年 4 月 日本金属学会東京大会に一部発表

みをおこない、酸洗および機械的表面処理はとくに施さなかった。ろう接は水素ふん囲気(露点 -40°C 以下)炉中でおこない、ろう接温度は各ろう材の液相線温度の 70°C 上とし、ろう接時間は1分とした。なお、ろう材は粉末状のものをを用い、試験片の作製には50 mgの一定量を用いた。

ろう接においてもっとも重要な要素であるろう接性の評価はいろいろな方法でおこなわれているが、本系ろう材は融点が高く、しかもその形状が通常粉末であるため、従来の方法^{(4)~(6)}による定量的な測定は至極困難であると考えられる。そこで、本実験では本系ろう材の使用目的に合致する方法としてろう接部に形成されるフィレットの形状から熔融ろうの流動性を調べ、これからろう接性を評価する方法を用いた。この方法はFig.1に示すごとく一定間隙(0.1 mm)を有する重ね継手試験片に一方から一定量

Fig.1 Schematic drawing of cross-sectional brazed joint.

S: Cross sectional area of fillet formed on the preplaced side of filler metal

S': Cross sectional area of fillet formed on the opposite side through gap(0.1 mm)

L: Overlap distance of lap joint

F: Flow direction of molten filler metal

(50 mg)のろう材を流入させてろう接し、ろう接後ろうの流入側に形成されるフィレットの体積 V と熔融ろうが継手間隙を流れて反対側に形成するフィレットの体積 V' との比をとり、この値 f が大きいものほど熔融ろうの流動性が良い、すなわち、ろう接性が良いとするものである。 f を流動係数と呼ぶことにした。

$$f = \frac{V'}{V} = \frac{S'}{S} \quad (1)$$

ここに、 S および S' はそれぞれのフィレットの直角断面積である。継手の間隙は $\phi 0.1$ mmのタングステン線で調整した。

ろう接部の機械的性質として重ね継手におけるせん断強さおよび突き合せ継手における衝撃強さを調べた。試験片

Fig.2 Dimensions of specimen (unit: mm).

(a) Lap joint for shear strength test

(b) Butt joint for Charpy impact test

の形状をFig.2に示す。また、ろう接部の強さはろう接後の拡散処理およびろう接条件、例えばろう接時間を長くするなどによって改善されることが判明したのでそれらの影響についても調べた。拡散処理は試片をステンレス鋼箔でつつみ水素ふん囲気で加熱しておこなった。なお、せん断強さ、衝撃強さはいずれも各々5個の試験片の平均値から求めた。

III. 実験結果および考察

1. ニッケル基ろうの流動性の評価

各種ニッケル基ろうのステンレス鋼に対するろう接性を式(1)で示される流動係数から求めた結果をFig.3に示す。図は各ろう材の流動係数におよぼすステンレス鋼母材継手試験片の重ね代の影響を示したものである。流動係数はろう材の種類によって異なり、BNi-7すなわちNi-P系ろう材のそれはBNi-1およびBNi-3のNi-Si-B系ろう材より大きく、かつ重ね代による影響が少なく流動性が優れているといえる。流動係数がろう材の種類によって異なるのはろう材と母材との相互反応がそれぞれ異なることに起因すると考えられるが、Amato⁽⁷⁾、Johnson⁽⁸⁾等によればそれらの反応においてはBの粒界侵入がとくに激しいとされている。ここで、熔融ろうの継手間隙への流入過程について考えると、Ni-Si-B系ろう材ではその成分であるSi, Bが母材へ拡散・侵入し、かつ母材が熔融ろう中へ溶解するためろう材の成分が変化し、流動性が損われるものと考えられる。とくに、ろう材の融点降下の目的のための添加元素であるSi, Bの母材への侵入はろう材の融点上昇をもたらす、熔融ろうの流動性を低下させるものと思われる。熔融ろうと母材との相互反応は熔融ろうが流入するきより、すなわち継手の重ね代に比例するため流動係数は重ね代の増加とともに減少するものと考えられる。これに対

Fig.3 Relation between flow factor and overlap distance of lap joint.

Photo.1 Microstructures of remelted filler metals.
(a) BNi-1, (b) BNi-3, (c) BNi-7

して、Ni-P 系ろう材ではPのステンレス鋼母材への拡散・侵入が少ないため流動性が損われないものと思われる。Amato⁽⁷⁾, Ruža⁽⁹⁾等は本系ろう材のろう接性を一定量ろう材の母材板上での拡がり性から評価し、Ni-P 系ろう材の拡がり性は Ni-Si-B 系ろう材より優れるという結果を得ているが、それらの結果と本実験結果とは同傾向にあった。

2. ろう接部の金属組織および機械的性質

最初に実験に供した粉末状ろう材を再溶解したものの組織を **Photo.1** に示す。いずれも複雑な組織であるが BNi-1 では $\text{Ni}(\alpha) + \text{Cr}_x\text{B}_y + \text{Ni}_3\text{Si} + \text{Ni}_3\text{B}$, BNi-3 では $\text{Ni}(\alpha) + \text{Ni}_3\text{Si} + \text{Ni}_3\text{B}$, BNi-7 では $\text{Ni}(\alpha) + \text{Ni}_3\text{P} + \text{Cr}_3\text{P}$ から成っているものと考えられる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。これらのろう材によるステンレス鋼のろう接部の組織を **Photo.2** に示す。写真から明らかなようにろう接部の組織はろう材自身の組織と異なるが、これはろう接過程での溶融ろうと母材との相互反応(拡散・侵入)によってその成分が変化したためと考えられる⁽¹²⁾。とくに BNi-1, BNi-3 の B を含有するろう材では B の母材への粒界侵入が激しいことがわかる。また、ろう接部中心に Cr の硼化物と思われる相が認められる。これに対して、Ni-P 系ろう材である BNi-7 ではろう材の母材への拡散、粒界侵入などはほとんど認められず、むしろろう材と母材との境界に $\text{Ni}(\alpha)$ と思われる相の集積が認められる。BNi-1, BNi-3 によるろう接部のステンレス鋼母材にはろう材の著しい粒界侵入が認められるが、これは B の母材粒界への拡散によって粒界の融点が低下しこれによって溶融ろうの母材侵入が促進されたものと思われる⁽¹²⁾。

つぎに、ろう接部の硬さを測定した結果ろう材部は Hv で 200~300 でろう材本来の硬さ (Hv で 650~750) より低下していることがわかった。これはろう接過程での溶融ろうと母材との相互反応によってろう材の成分が変化したことに起因すると考えられる。また、BNi-1 によるろう接部にはろう材の中央部に粒状の硬質相 (Hv で 860) が形成されるが、これは後述するように EPMA による分析結果か

Photo.2 Cross-sectional microstructures of the brazed joints with BNi-1 (a), BNi-3 (b) and BNi-7 (c).

ら Cr の硼化物が凝集したものであると考えられた。

つぎに、BNi-1, BNi-3 および BNi-7 によるろう接部の機械的性質としてのせん断強さを測定した結果、それぞれ 152 MPa, 163 MPa および 105 MPa であった。ろう接部の強さがろう材の種類によって異なるのはろう材を脆性に

している Si, B および P の母材への拡散性が異なることに関連しているものと考えられる。すなわち, B は母材へ拡散しやすいため⁽⁸⁾それを含有する BNi-1, BNi-3 によるろう接部のろう材部はそれらの本来の成分組成が変化してより Ni(α)相に富むようになり, 結果的に靱性が増すようになる。これに対して, Ni-P 系ろう材である BNi-7 では P の母材への拡散が少ないためろう材部の成分組成はろう材本来のものと変らず, 結果的に機械的強さが向上しないものと考えられる。なお, ろう接部の破断はいずれのろう材の場合もろう材部で起ることが破断部の金属組織および破面の観察から明らかになった。

このように BNi ろうによるろう接部は常温ではかなり脆いものであるが一般には耐熱材料の接合に用いられるので高温での機械的性質が重要であると考え, その1つとして高温衝撃強さを調べた。その結果を Fig. 4 に示す。ろう接部の常温での衝撃強さは $2 \sim 4 \text{ J/cm}^2$ と低く脆い接合部であるが, Ni-B-Si 系ろう材によるろう接部は

Fig. 4 Temperature dependence on the Charpy impact value of the brazed joint.

600~650°C を境に衝撃強さが急激に大きくなり, 800°C では常温での 4~5 倍の強さになり靱性が著しく増すことがわかる。ここに, Ni-Si-B 系ろう材によるろう接部の高温での機械的強さに関してはそれが急激に増加する遷移温度が存在し, その温度は BNi-1 で約 700°C, BNi-3 で約 600°C であることがわかった。これに対して, Ni-P 系ろう材によるろう接部の衝撃強さは高温でも増加せず, 800°C においても常温の場合と変らなかった。Photo. 3 は衝撃試験後の試験片の破面写真であるが, 常温での破面が脆性破壊を示しているのに対して 800°C での高温破壊破面にはディンプルなどの形成が認められ延性破壊であることがわかる。

3. ろう接部の機械的強さにおよぼす拡散処理およびろう接条件の影響

ニッケル基ろうによるろう接部の機械的強さは常温では

Photo. 3 Fractographs of SUS 304 brazed joints with BNi-1 in Charpy impact test, fractured at room temperature (a) and 700°C (b).

脆いものであるが, これを改善する方法としてろう接部の脆弱な組織をより延性なものに変えることが考えられる。その具体的方法として本実験では, (1) ろう接部を拡散処理することによって脆性の主因となっている Si, B, P などを母材へ意識的に拡散させる, (2) ろう接時間を極度に長くして熔融ろうと母材との相互反応(主に熔融ろうへの母材の溶解)を促進させて Si, B, P の相対濃度を減少させる, の 2 つの方法について検討した。

まず, 各ニッケルろうを用いて通常の条件でろう接した試験片を 600, 650, 700°C の各温度で拡散処理した場合の加熱時間とそのせん断強さとの関係を Fig. 5 に示す。BNi-1 および BNi-3 の Ni-Si-B 系ろう材によるろう接部のせん断強さは拡散処理温度 600°C ではほとんど変わらないが, 650, 700°C では加熱時間とともに増大する傾向にあり, 無拡散処理のものに比べてせん断強さが 20~50% 増加する。ろう接部を拡散処理することによる機械的強さの改善はろう材に含まれている Si, B が母材に拡散し, その結果ろう材部の脆弱な組織がより延性に富む組織に変わるためと考えられる。これに対して, Ni-P 系ろう材によ

Fig.5 Relation between shear strength of lap the brazed joints and time for diffusion heat treatment, heat-treated at 600°C (a), 650°C (b) and 700°C (c).

Photo.4 Cross-sectional microstructures of the brazed joints heat-treated at 700°C for 120 h. Brazed with BNi-1(a), BNi-3(b) and BNi-7(c).

るろう接部の強さは拡散処理温度、時間にほとんど影響されない。この理由としてろう材成分のPがステンレス鋼母材へ拡散しにくいためにろう接部の成分組成に変化がなく、BNi-7の成分組成とはほぼ同じになっていることが考え

られる。Photo.4にろう接部の拡散処理として700°Cで120時間加熱したもののろう接部界面組織写真を示すが、Ni-B-Si系ろう材によるろう接部は拡散処理をおこなうことによってろう材部に存在していた粒状のCrの硼化物相が細分化されることが明らかである。このことともろう接部の機械的強さを改善する一因であると考えられる。いっぽう、Ni-P系ろう材によるろう接部では、ろう材部はNi-Cr-Pの共晶組織を示し、ろう材の脆性の主因であるPの母材への拡散がほとんど見られず、結果的に機械的強さが改善さ

れないものと考えられる。

つぎに、ろう接時間を極度に長くして母材と熔融ろうとの反応を意識的に促進させた場合の結果をFig.6に示す。この場合いずれのろう材を用いてもろう接部のせん断強さはろう接時間とともに増大する傾向にあり、ろう接時間を90分とした場合のせん断強さは通常のものほぼ2~2.5倍であった。ろう接時間を長くすることによるろう接部強さの改善は拡散処理の場合と同様にろう接の過程で脆弱相形成の主因であるSi, Bが母材へ拡散し、ろう材部がよりNi(a)に富む組織になるためと考えられる。ろう接時間が長いということは熔融ろう、すなわち液相とステンレス鋼母材と反応時間が長いことであって、その反応はろう材が固相である場合に比べてより活発になり、とくに熔融ろうへの母材溶解⁽¹³⁾が激しくなるものと考えられる。

Photo.5にろう接時間を60分とした場合のろう接部の界

Fig.6 Effect of brazing time on the shear strength of lap brazed joint.

Photo.5 Cross-sectional microstructures of the brazed joints obtained by the long time brazing process (brazing time : 60 min).

Brazed with BNi-1(a), BNi-3(b) and BNi-7(c)

面組織写真を示すが、通常の条件のもとでろう接したもの
が複雑な組織を有するのにくらべて、Crの硼化物が減少
し、かつそれらが凝集化する傾向にある。また、Ni-P系
ろう材では母材の溶解が激しく、その結果ろう材部には
Ni(α)が多く見られる。このようにニッケルろうによるろ
う接部はそこに形成される脆弱相を母材へ拡散させること
によってその機械的強さを改善することができ、その反応
を容易ならしめるためにろう材が液相を呈する状態を持続
させること、換言すればろう接時間を長くすることが有効
な方法であることがわかった。溶融ろうと母材との反応は
ろう材成分の母材への拡散・侵入、母材の溶融ろうへの溶
解が相互に関与するためかなり複雑な現象になっており、
これに関してはさらに検討を要すると思われる。

4. ろう接部界面の EPMA による分析

Photo.6に EPMA によるろう接部界面の特性X線像
を示す。写真は BNi-1および BNi-7によるろう接部
についてそれぞれ(a)通常のろう接条件でろう接した場

Photo.6 Characteristic X-ray images on the cross-section of the brazed joints with BNi-1(A) and BNi-7(B).

(a) Brazed with normal condition, (b) Brazed with a long brazing time (60 min), (c) Diffusion heat-treated at 700°C for 120 h post-normal brazing.

合、(b)ろう接時間を 60 分とした場合、(c)拡散処理(700°C で 120 時間)したものの特性 X 線像である。BNi-1 によるろう接部に見られる粒状の相は Cr の硼化物であると思われる、この化合物は通常のろう接条件のもとでのろう接部に多く形成されており、これがろう接部の機械的強さを低くしているものと考えられる。これに対して、ろう接時間を極度に長くした場合、B の母材への拡散が激しくなり、かつ Cr の硼化物は減少し凝集化する傾向にある。さらに、通常の条件のもとでろう接したものを 700°C で 120 時間拡散処理したものでは Cr の硼化物が細分化し、かつ B の母材への拡散が著しい。このようにろう接時間を長くすること、およびろう接部を拡散処理することによって脆弱な Cr の硼化物が減少し細分化され、これがろう接部の機械的強さを改善する一因であると考えられる。

いっぽう、BNi-7 によるろう接部は通常の条件のもとでは Ni-Cr-P の共晶から成っているものと考えられる。ろう接時間を 60 分としたものではろう材への母材溶解が激しく、Ni(α)のろう材/母材界面への集積が多く認められ、このことがろう接部の機械的強さを改善する理由であると考えられる。これに対して、ろう接後拡散処理したものでは母材がろう材へかなり拡散しているが、それと同時に Cr の硼化物の凝集化がすすみ、このことがろう接部の機械的強さを改善しない理由と考えられる。

IV. 総 括

ニッケル基ろうによるステンレス鋼のろう接継手強さについて検討し、以下の結論を得た。

(1) ニッケル基ろうのステンレス鋼に対するろう接性をろう接部に形成されるフィレットの形状から評価することが可能であった。この方法から、BNi-7 のろう接性がとくに優れることが判明した。

(2) ニッケル基ろうによるステンレス鋼のろう接部強さは常温においてはせん断強さで 100~170 MPa、衝撃強さで 2~4 J/cm² であり、他の硬ろうによるものにくらべて必ずしも強いとはいえない。

(3) BNi-1 および BNi-3 によるステンレス鋼のろう接部の高温強さはそれが急激に増加する遷移温度以上では常温での強さの 4~5 倍になる。しかし、BNi-7 によるろう接部は高温でもほとんど常温でのものと変らない。

(4) ろう接部の機械的強さはろう材の融点降下元素である B, Si, P を母材へ拡散させること、および母材を溶融ろうに溶解させることによって改善された。具体的方法としてつぎの二つの方法が有効であった。(i) ろう接部を拡散処理する、(ii) ろう接時間を極度に長くする。

文 献

- (1) G.E.Sheward and G.R.Bell : Weld. J., **55**(1976), 285-s.
- (2) I. Amato, P. G. Cappelli and G. Fenoglio : Weld. J., **54**(1975), 338-s.
- (3) E.Lugscheider, O.Knotek and K.H.Battenfeld : Weld. J., **55**(1976), 319-s.
- (4) J. B. Adamec and R. N. Rhoda : Weld. J., **40**(1961), 330-s.
- (5) J.B.Mohler : Metal Finishing, **71**(1973), 86.
- (6) G. M. A. Blanc, J. Colbus and C. G. Keel : Weld. J., **40**(1961), 210-s.
- (7) I. Amato, F. Baudrocco and M. Ravizza : Weld. J., **50**(1971), 183-s.
- (8) R. Johnson : Weld. J., **57**(1978), 93-s.
- (9) V. Ruža : Schweißtechnik, **24**(1974), 404.
- (10) 大森慎一郎, 橋本雍彦, 庄司啓一郎, 日高謙介, 小平良男 : 粉体および粉末冶金, **18**(1972), 316.
- (11) O.Knotek and E.Lugscheider : Weld. J., **55**(1976), 314-s.
- (12) N. Bredzs and H. Schwartzbart : Weld. J., **41**(1962), 129-s.
- (13) S.Lamb and F.M.Miller : Weld. J., **48**(1969), 283-s.