Cu-7 mass%P ろうによる SUS316 鋼のろう付組織と機械的特性*

莊司 郁夫**, 藤平 光宏**, 大金 彰***, 中澤 崇徳***, 上西 正久****, 大友 昇****

Microstructures and Mechanical Properties of SUS316 Steel Brazed with Cu-7 mass%P Filler*

by SHOHJI Ikuo**, FUJIHARA Mitsuhiko**, OGANE Akira***, NAKAZAWA Takanori***,
UENISHI Masahisa**** and OTOMO Noboru****

Microstructures and joint strengths of SUS316 steel brazed with Cu-7P filler were investigated. When Cu plating treatment was performed on the surface of SUS316 steel over 15 μm , the reaction of SUS316 steel and Cu-7P filler didn't occur so that the formation of the harmful Fe-P compound was prevented. These brazed samples showed excellent joint strengths as same as a conventional SUS316 joint brazed with pure Cu. On the other hand, when the molten Cu-7P filler reacted on SUS316 steel directly, the Fe-P-Cr-Ni compound formed at the brazed interface. This compound contains approximately 40 at% Fe and 40 at% P. The Vickers hardness of the Fe-P-Cr-Ni compound was evaluated as 522, which is approximately three times that of SUS316 steel. When the brittle Fe-P compound forms at the brazed interface, the joint strength decreases because the brittle fracture becomes to occur easily at the brazed interface.

Key Words: Cu-7 mass%P, SUS316, brazing, microstructure, shear strength, Vickers hardness

1. 緒 言

冷凍機及び給湯器等に使用される熱交換器の冷媒配管には、主として銅および銅合金が使用され、その継ぎ手は、ろう付により接合される¹⁾。一般に、銅および銅合金のろう付には、りん銅ろうが使用される¹⁾。りん銅ろうはろう材中のりんが接合材表面の酸化物を還元する作用を持つため、フラックスなしでも接合でき、その熔融温度も比較的低温であるという特徴を持つ。更に、一般的に真空雰囲気中にてろう付が行われる銀ろうやニッケルろう等²⁾の他のろう材と比較すると、真空雰囲気を必要とせず還元ガス雰囲気連続加熱炉中にてろう付が可能であることから作業性に優れるという長所を持つ。しかし、コジェネレーションシステム等への適用が期待され、耐圧・耐熱・耐食性の要求される部材に使用されるステンレス鋼や鋼に対しては、ろう付時に接合界面に脆い Fe-P 系化合物が形成されるため、その使用は困難とされている³⁾。そこで本研究では、工業的利用価値の高いりん銅ろうを用いたステンレス鋼のろ

う付工法を開発することを目的として、SUS316 鋼表面に Cu めっき処理を施してりん銅ろうによるろう付を試みた。同時に、接合部の機械的特性および組織を評価し実用化検討を行った。更に、表面に Cu めっき処理を施さない SUS316 鋼に対してもりん銅ろうによるろう付を行い、接合部の界面生成相に対して組織観察および硬さ測定を実施し、接合強度劣化の要因となる界面組織について調査した。以下では、その成果について報告する。

2. 実験方法

Table 1 に本研究で用いた SUS316 鋼の化学組成を示す。本研究では、Fig. 1 に示す形状を有する SUS316 鋼の試験片を試験片に供した。SUS316 鋼試験片の表面に対し、Cu めっき用の下地処理として薄い (1 μm 厚程度) Ni めっきを施した後、電解めっき法により Cu めっきを施した。Cu めっきの厚さは、0~50 μm の範囲内で9種類の厚さに調整したものを準備した。Fig. 1 の試験片2枚を用いて、試験片の先端部でりん銅ろう箔 (サイズ: 5×5×0.1 mm, 組成: Cu-7 mass%P (BCuP-2)) を挟み込んだ状態でろう付治具に取り付け、赤外線加熱炉を用いて、試験片全体を加熱してろう付を行い、せん断試験片を作成した。ろう付時の試験片の温度プロファイルは、室温から8分間ろう付温度 (800℃) まで加熱し、800℃にて1分間保持後、5分間で350℃まで冷却し、その後室温まで自然冷却した。なお、ろう付は N₂ ガス雰囲気中にて行った。

*原稿受付 平成13年12月4日 平成13年度春季全国大会で一部発表

**正 員 群馬大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Gunma University

*** 群馬大学工学部 Faculty of Engineering, Gunma University

**** ㈱アタゴ製作所 ATAGO MFG Co. Ltd

Table 1 Chemical composition of steel used.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
SUS316	0.064	0.47	0.89	0.028	0.0012	11.85	17.90	2.23	0.0422	Bal.

(mass%)

Fig. 1 Geometry and dimensions of SUS316 specimen.

ろう付後のろう付部組織を観察するために、ろう付部断面をマイクロカッターにより切り出し、機械的研磨およびバフ研磨を施し、光学顕微鏡および SEM (Scanning Electron Microscope) により観察した。更に、EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer) による生成相の定性、定量分析も実施した。また、各生成相に対してマイクロビッカース硬度計を用いて硬さ測定を実施した。硬さ測定は、負荷荷重 0.098 N または 0.245 N、荷重負荷時間 10 s の条件にて行った。

せん断試験は、引張試験機を用いて実施し、接合強度を評価した。試験温度は室温とし、せん断方向のクロスヘッド移動速度は 0.5 mm/min とした。また、せん断試験後の破面および破断面を光学顕微鏡および SEM により観察した。試料数は、各 Cu めっき厚毎に 3 個とした。

3. 実験結果および考察

3.1 ろう付部組織

3.1.1 SUS316 鋼の Cu-7P ろうによるろう付部組織

Fig. 2 に Cu めっき表面処理を施していない SUS316 鋼を Cu-7P ろうにてろう付したろう付界面部断面の光学顕微鏡による観察例を示す。ろう付界面部には 7 μ m 程度の反応層が生成していることがわかる。ろう材部は、暗灰色のマトリックス相に球状の明灰色相が分散した組織を呈している。また、暗灰色部は、より高倍率の光学顕微鏡観察から、暗灰色部と明灰色部の 2 相からなるラメラ組織であ

Fig. 2 Optical micrograph of the cross section of SUS316/Cu-7P brazing interface.

ることが確認された。

Fig. 3 に Fig. 2 に示した試料と同一条件にてろう付を施した試料のろう付界面部の二次電子像と、その像に対する各元素の EPMA による面分析結果をまとめて示す。更に、Fig. 4 (Fig. 3 (a) の拡大像) に示した領域を EPMA により定量分析した結果を Table 2 に示す。ろう付界面部に生成した反応層 (Fig. 4 中の B 部) は、Fe および P をほぼ 40 at% 程度ずつ含有する層であり、反応層内には、Cu 相も認められる。本研究で用いた SUS316 鋼の組成比は、Table 1 より Fe : Cr : Ni = 66.5 : 17.9 : 11.9 (mass%) であり、反応層中の組成比と比較するために at% 比に変換すると Fe : Cr : Ni = 42.6 : 12.3 : 7.3 となる。従って、ろう付界面部に生成した反応層の組成は、SUS316 鋼中のそれと比較して、Fe および Cr 量に対する Ni 量が相対的に少なくなっていることがわかる (Table 2 参照)。鋼中における合金元素のリン化物形成傾向は Cr > Ni であるという報告がなされており⁴⁾、本研究においてもその傾向に準じた結果が得られたものと考える。ろう材部は、数十 μ m 程度の球状を呈する明灰色部と微細な明灰色部と暗灰色部からなる組織が観察された。EPMA による定性・定量分析結果および Fig. 5 に示した Cu-P 系平衡状態図⁵⁾ より、明灰色部は Cu 相、暗灰色部は Cu₃P 相であるものと推測され、ろう材部は Cu 相と Cu₃P 相からなる共晶組織をマトリックスとして、数十 μ m オーダーの球状 Cu 相が分散した組織からなるものと考える。

Table 3 には、Fig. 4 に代表されるろう付界面部の各組

Fig. 3 Result of EPMA plane analysis of the cross section of SUS316/Cu-7P brazing interface; SE image (a) and Cu (b), P (c), Fe (d), Cr (e) and Ni (f) image of (a).

Fig. 4 Magnified view of Fig. 3(a). A, B and C show EPMA analysis points.

Table 2 EPMA analysis results for the micrograph in Fig. 4.

Analysis area	Cu	P	Fe	Cr	Ni (at%)
A	96.9	2.8	0.2	0.1	0.0
B	6.7	35.3	42.6	12.4	3.0
C	0.5	0.0	71.5	19.4	8.6

織に対してマイクロビッカース硬度計を用いて、微小硬さ測定を行った結果を示す。界面のFe-P系反応層では、522というビッカース硬さが得られており、本系の生成相においては最も硬い組織であることがわかる。その硬さは、SUS316鋼およびCu-7Pろう材中の共晶組織部の硬さと比べ、それぞれ、2.6倍および3.5倍の値を示す。反応層中

Fig. 5 Cu-P phase diagram⁹⁾.

Table 3 Summary of Vickers hardness measurement results.

Analysis area	Hv (Vickers hardness)
SUS316	197
Reaction Layer	522
Cu phase in Cu-7P	79.2
Lamellar phase in Cu-7P	148

には、一部、より低硬度な Cu 相が含まれることを考慮すると、Cu 相を含まない純粋な Fe-P 系反応層の硬さは、より高硬度になるものと考えられる。

3.1.2 Cu めっき SUS316 鋼の Cu-7P ろうによるろう付部組織

Fig. 6 に、Cu めっき表面処理を施した SUS316 鋼を Cu-7P ろうによりろう付した試料のろう付断面部を光学顕微鏡観察した結果を示す。Fig. 6(a)より、Cu めっき厚が $3\mu\text{m}$ の試料においては、ろう付界面部には、Cu めっき層は認められず、界面には $35\mu\text{m}$ 厚程度の反応層が観察される。反応層は、暗灰色に見える Cu 相と明灰色部から成り、反応層と SUS316 鋼との界面に生成した明灰色部は EPMA 定量分析より、 $\text{P}:\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Cr}=43:32:16:9$ (at%) なる成分比であることがわかった。従って、反応層は、Cu 相と P および Fe を主成分とする生成相の 2 相から成るものと考えられる。この Fe-P 系生成相に関して、Table 1 に示した SUS316 鋼の成分比よりも相対的に Ni 含有量が多いのは、Cu めっき処理前の下地処理に使用された Ni めっき層が Cu めっき層と共にろう材中に溶解して界面反応に関与したためと考える。Fig. 6(a)に示したような、ろう付後の界面に Cu めっき層の残存がみられない組織は、Cu めっき厚 $10\mu\text{m}$ 以下のすべての試料においても観察された。

一方、Cu めっき厚 $15\mu\text{m}$ の場合には、Fig. 6(b)に示したように、ろう付界面部には Cu めっき層の残存が認められ、SUS316 鋼と Cu-7P ろうは直接反応していないことがわかる。これと同様の組織が、Cu めっき厚 $15\mu\text{m}$ 以上の試料においても観察されており、SUS316 鋼表面に $15\mu\text{m}$ 厚以上の Cu めっきを施せば、本研究にて実施したろう付条件(ろう付温度: 800°C 、ろう付時間: 1 min)においては、ろう付時に Cu めっき層がろう材中に消失せず、SUS316 鋼と Cu-7P ろうとの反応を防止することができることが明

らかとなった。

3.2 セン断試験

3.2.1 セン断試験結果

Fig. 7 にせん断試験より得られた Cu めっき厚と最大せん断強度との関係を示す。最大せん断強度は、各試験毎の平均値をプロットした。Cu めっき厚が $10\mu\text{m}$ までは、最大せん断強度は Cu めっきなしの場合と比べ、顕著な有意差は認められない。一方、Cu めっき厚が $15\mu\text{m}$ 以上の試料においては、最大せん断強度は $10\mu\text{m}$ 以下の Cu めっき厚の場合の 2 ~ 3 倍の値を示している。本研究で得られた接合強度が実用レベルにあるか検証するために、現在実用化されている SUS316 鋼と純銅ろうとの組み合わせで、Fig. 1 の試験片にてろう付を行い、せん断試験を実施した。なお、SUS316 鋼と純銅ろうによるろう付は、通常、真空中にて実施されるが、本研究では、赤外線加熱炉を用いて N_2 雰囲気中にて、ろう付温度 1100°C 、保持時間 1 min にてろう付したものを試料とした。純銅ろうによりろう付された SUS316 鋼試料のせん断試験結果より、平均値で約 2800N の最大せん断強度が得られた。従って、SUS316 鋼表面に $15\mu\text{m}$ 厚以上の Cu めっき処理を施せば、実用レベルの接合強度が得られ、SUS316 鋼のろう材として Cu-7P ろうも適用しうることが示唆された。しかし、Fig. 7 において、Cu めっき厚 $50\mu\text{m}$ では、最大せん断強度の低下が認められており、コスト的な観点からも、実用上は $20\sim 30\mu\text{m}$ 厚程度が良好なめっき厚となるものと考えられる。

3.2.2 破面および破断面観察結果

Fig. 8 に、Cu めっき厚が $10\mu\text{m}$ および $15\mu\text{m}$ の試料のせん断試験後の SEM による破面観察結果を示す。Cu めっき厚が $10\mu\text{m}$ の破面においては、せん断方向に塑性変形を受けたような組織は観察されず脆性的な破面がみられる。これと同様の組織が、Cu めっき厚 $10\mu\text{m}$ 以下の試料におい

Fig. 6 Optical micrographs of the cross sections of brazing interfaces.
(a) Cu plating thickness: $3\mu\text{m}$, (b) Cu plating thickness: $15\mu\text{m}$.

Fig. 7 Relationship between shear strength of joints and thickness of Cu plating.

Fig. 8 Micrographs of fractured surfaces.
(a) Cu plating thickness: 10 μm, (b) Cu plating thickness: 15 μm.

Fig. 9 Optical micrographs of the cross sections of fractured joints.
(a) Cu plating thickness: 10 μm, (b) Cu plating thickness: 15 μm.

でも観察された。一方、Cuめっき厚が15 μmの試料の破面においては、その組織がせん断方向に塑性変形を受けた延性的な破面が観察される。Cuめっき厚が15 μm以上の試料においては、同様の破面が観察された。

Fig. 9には、Cuめっき厚が10 μmおよび15 μmの場合のせん断試験後の試料断面を光学顕微鏡で観察した結果を示す。Cuめっき厚が10 μmの試料ではSUS316鋼と界面反応層との界面で破断が生じている。これと同様の破断モードがCuめっき厚10 μm以下の試料においても観察された。一方、Cuめっき厚15 μmの試料においては、Cuめっき層近傍のろう材部およびCuめっき層内部にて破断が生じている。これと同様の破断モードがCuめっき厚15 μm以上のすべての試料においても確認された。

以上の結果から、SUS316鋼表面に15 μm厚以上のCuめっきを施すことにより、界面での高硬度なFe-P系生成相の生成が抑制されると、破断モードが、Fe-P系生成相が生成したときにみられたSUS316鋼と反応層界面での脆

性的破断から、Cu-7Pろう材部およびCuめっき部での延性的な破断に変化し、その結果として接合部の強度が上昇したものとする。しかし、Fig. 7に示したように、Cuめっき厚が50 μmの場合には、Cuめっき厚が15~30 μmの場合と破断モードが同一であるにも関わらず、接合強度の低下がみられた。Cuめっき層が厚くなると、接合体中において、より低強度なCu層の占める割合が増加する。すると、Cu-7Pろう材部よりも、より低強度なCuめっき層内部での破断モードが起りやすくなり、その結果として、接合強度が低下したものとする。

4. 結 言

本研究では、りん銅ろうを用いたステンレス鋼のろう付技術の開発を目的として、表面にCuめっき処理を施したSUS316鋼とCu-7Pろうとのろう付を行い、接合部組織及び接合強度を評価した。同時に、Cuめっき処理を施さないSUS316鋼とCu-7Pろうとのろう付界面部についても調査した。得られた成果を以下にまとめる。

- (1) SUS316鋼表面に15 μm厚以上のCuめっきを施すと、SUS316鋼とろう材との直接的な反応は起こらず、界面でのFe-P系生成相の生成を防止することができる。
- (2) ろう付界面部にFe-P系生成相が生成しなかった試料においては、実用上十分な接合強度が得られた。
- (3) SUS316鋼とCu-7Pろうとの反応界面においては、FeとPをそれぞれ約40 at%含有するFe-P-Cr-Ni系生成相が生成する。
- (4) 界面に生成するFe-P-Cr-Ni系生成相のビッカース硬さは522であり、SUS316鋼の硬さの約2.6倍の値を示した。
- (5) 界面に非常に硬いFe-P系生成相が生成すると、Fe-P系生成相を含む界面反応層とSUS316鋼との界面で界面破断が起りやすくなり、その結果、接合部の強度は低下する。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、北関東産官学研究会より共同研究事業助成金の交付を受けていることを付記し、謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) T. Iiduka, T. Yamanaka and T. Deguchi: 冷媒配管のろう付作業の最適化, *Welding Technology*, 47, (1999), 108-114. (in Japanese)
 - 2) Y. Sato and H. Fuura: 最近の真空ろう付, *Welding Technology*, 47, (1999), 98-102. (in Japanese)
 - 3) The Japan Society for Technology of Plasticity: 接合, *Koronasha*, (1990), 203. (in Japanese)
 - 4) H. Kaneko, T. Nishizawa and K. Tamaki: Phosphide-Phases in Ternary Alloys of Iron, Phosphorus and Other Elements, *J. Japan Inst. Metals*, 29, (1965), 159-165. (in Japanese)
 - 5) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, Second Edition, McGraw-Hill Inc., (1985). 608.
- ~~~~~