オーステナイトステンレス鋼の超音波併用ろう付*

—超音波併用ろう付に関する研究 (第1報)—

平田 康一**, 渡辺 健彦***, 市島 一城**, 柳沢 敦***

Brazing of Austenitic Stainless Steel with the Aid of Ultrasonic Vibration*

—Brazing with the Aid of Ultrasonic Vibration (1st Report)—

by Koichi Hirata**, Takehiko Watanabe***, Kazuki Ichishima** and Atsushi Yanagisawa***

With the aid of ultrasonic vibration, brazing of SUS304 austenitic stainless steel using flux and silver-based filler metal was carried out, and the effect of the ultrasonic vibration on the tensile strength and the solidified structure of the joints was investigated. The following results were obtained in this study.

The ultrasonic vibration applied during isothermal holding and during cooling from the brazing temperature of 700°C is significantly effective to increase the tensile strength of the brazed joints, independent of the joint clearance and applying time of the ultrasonic vibration.

Grain refinement of the solidified structure is achieved by the ultrasonic vibration, followed by increasing in the strength of the brazed joint with the joint clearance of 0.4 mm.

The ultrasonic vibration accelerates the crystallization of Cu rich solid-solution and makes the Cu content decrease in the eutectic matrix of the brazed layer. As a result, the eutectic matrix is more easily strengthened by the tin which tends to form a solid solution with copper, followed by increasing in the strength of the brazed joint.

Key Words: Brazing, Austenitic stainless steel, Flux, Silver based filler metal, Ultrasonic vibration, Grain refinement, Crystallization of solid solution, Tensile strength

1. 緒 言

ろう付継手の強度は、使用するろう材の強度やろう材と母材間の脆弱な反応相の形成などに依存している。したがって、一般に、ろう材の強度を上昇させるために、あるいは、脆弱な反応相の形成を阻止するために、ろう材中に適当な元素を添加するなどの方策によってろう付継手の強度向上が図られている¹⁾。

一方、熔融金属に回転攪拌や電磁攪拌等の揺動を与えることによって、結晶粒の微細化等が起こり、凝固組織が改善されること²⁾が報告されている。そこで、本研究では、ろう付時に熔融ろうに超音波振動を与えて、ろう材の凝固組織を積極的に変化させ、接合強度に与える影響等について検討した。

本報では、市販の銀ろうを用いてオーステナイトステンレス鋼のろう付を行い、接合強度とろう層部の組織に及ぼす超音波振動の効果を調べた。

2. 供試材および実験方法

本実験で使用したろう材は、市販の銀ろう BAg7(板厚約 0.3 mm) (Ag: 56.3%, Cu: 20.8%, Zn: 17.8%, Sn: 5.1% (mass%, 以後同じ)、液相線温度: 653°C, 固相線温度: 621°C) であり、供試材には市販の直径 6 mm のオーステナイトステンレス鋼 SUS304 の丸棒を用いた。接合試片の長さは 50 mm であり、接合面を旋盤加工によって最大面粗さ $R_{\max} = 3.5 \mu\text{m}$ に仕上げた。

ろう付用装置は Fig. 1 に示すようであり、エクスポネ

ンシャルホーンを介して接合試片に超音波振動が付与される。接合間隙を一定にするために、ホルダー側の試験片の接合面に厚さ 0.1 mm または 0.4 mm の SUS304 薄板をスペーサーとして Fig. 1 の下図に示すように取り付けた。接合面には市販のステンレス鋼用フラックスを塗布し、接合間隙 0.1 mm の場合は約 70 mg, 0.4 mm の場合は約 140

Fig. 1 Experimental apparatus for brazing and spacer setting method for joint clearance.

*原稿受付 平成 7 年 5 月 25 日 平成 6 年度秋季全国大会で発表

**学 生 員 新潟大学大学院 Student Member, Niigata University, Graduate School

***正 員 新潟大学工学部 Member, Niigata University, Faculty of Engineering

Fig. 2 Heating curves and ultrasonic vibration cycles.

mg のろう材を挟んだ。

ろう付サイクルは Fig. 2 に示すようである。ろう付は次の2つの場合について行い、ろう層部の組織や接合強度について比較検討した。すなわち、加熱速度50°C/sでろう付温度の700°Cまで加熱後、700°Cに恒温保持中に超音波振動を付加してろう付する場合と、700°Cに加熱後、約20°C/sの冷却速度で冷却し、冷却途中に超音波振動を付加しながらろう付する場合である。超音波振動付加時間は、恒温保持の場合は0sから30sまで、また、冷却途中に付加する場合は0sから5sとした。ろう付時には試験片とホルダーの自重のみがかかるようにした(約0.003 MPa)。接合部の元素分析はEPMAを用いて行い、継手の接合強度はろう付された試験片を直径4mmに旋盤加工して引張試験を行い、引張強度で評価した。

また、ろう層部の結晶粒径の測定は次のようにして行った。供試ろう材の場合、結晶粒界の現出と観察が難しいために、5%ナイトール腐食液で最終凝固粒界部に偏析している錫を優先腐食させて粒界を推測して、接合間隙0.1mmの場合は0.1mm×0.5mm、接合間隙0.4mmの場合は0.4mm×0.4mmのろう層中に存在する結晶粒の面積を測定後、円の面積に換算してその直径を結晶粒径とした。

3. 実験結果および考察

3.1 超音波振動付加による接合強度の変化

ろう付温度に恒温保持中に超音波振動を付加した場合の超音波振動付加時間と接合強度の関係を Fig. 3 に示す。接合間隙が0.1mmと0.4mmのいずれの場合も、約2s以上の超音波振動付加で接合強度が上昇することが判る。接合強度の上昇率は、接合間隙が0.1mmの場合は約25%で、0.4mmの場合は約36%でかなりの強度上昇となってい

Fig. 3 Relationship between tensile strength and applying time of ultrasonic vibration during isothermal holding.

Fig. 4 Relationship between tensile strength and applying time of ultrasonic vibration during cooling.

る。なお、超音波振動付加時間の増加によって接合強度は若干減少するもののあまり大きな変化はみられない。

次に、冷却途中で超音波振動を付加した場合の接合強度の変化を Fig. 4 に示す。この場合も、超音波振動を付加することによって接合強度が上昇しており、接合間隙0.1mmの場合には約25%の上昇、また、接合間隙0.4mmの場合は約36%の上昇が認められた。この場合、振動付加時間が約4sを超えると接合強度が低下するが、これは、約4s

Fig. 5 Microstructures of joint brazed during cooling. Applying time is 5 s. Joint clearance is 0.4 mm.

Fig. 6 Fracture path observed in brazed joint when joint clearance is 0.1 mm. (a): Ultrasonic vibration was not applied, (b): applied.

以上になると超音波振動付加中にろう層部が固相線温度以下になるために、Fig. 5(冷却途中で5s間振動付加した例)に示すような割れ等の欠陥が発生しやすくなることが一因と考えられる。

以上のように、ろう付中に超音波振動を付加することによって、明らかな接合強度の上昇がみられたので、次に、その要因について考察する。

3.2 超音波振動付加による結晶粒径の変化

Fig. 6は接合間隙0.1mmでろう付温度に恒温保持してろう付した継手の破断面の組織を示す。(a)は超音波振動付

Fig. 7 Microstructures of brazed joint when joint clearance is 0.1 mm.

加無し、(b)は振動付加時間2sの場合の例であるが、破断はろう層内部で生じているのが判る。接合間隙の違い、超音波振動の付加の有無あるいは恒温保持中の付加や冷却途中での付加等に関係なく、いずれのろう付条件でも、破断はろう層内部で生じていた。このことから、超音波振動付加による接合強度の上昇は、ろう層部の強度が上昇した事に起因すると推測される。

緒言でも述べたように、液体金属に振動を与えると、結晶粒が微細化することが知られている²⁾。また、結晶粒が微細化することによってHall-Petchの関係式³⁾で示されるように材料強度が上昇することが知られている。本ろう付においても溶融ろうに超音波振動を付加していることから、ろう層部の結晶粒が微細化して強度の上昇が誘起される可能性が高い。そこで、ろう層部組織の結晶粒径を測定して接合強度との関係を調べた。

Fig. 7に接合間隙が0.1mmの場合、Fig. 8に接合間隙が0.4mmの場合のろう層部の組織を示す。いずれも5%ナイタルによるエッチング組織である。接合間隙0.1mmの場合、恒温保持中に超音波を付加しても、結晶粒の微細化はほとんど認められなかった。しかし、冷却途中で付加した場合には結晶粒は若干微細化する傾向がみられた。一方、接合間隙0.4mmの場合はFig. 8から判るように、恒温保持中あるいは冷却途中のいずれの場合にも超音波振動を付加することによって結晶粒が微細化しており、特に、恒温保持中は約4s間の超音波振動付加で、冷却途中では約2

Fig. 8 Microstructures of brazed joint when joint clearance is 0.4 mm.

s間の超音波振動付加で最も微細化した。

超音波振動付加時間と結晶粒径の変化を接合強度の変化とともに、Fig. 9とFig. 10に示す。Fig. 9は恒温保持の場合、Fig. 10は冷却途中の場合である。接合間隙が0.4 mmの時は、恒温保持と冷却途中のいずれの場合にも、結晶粒径と接合強度の間には良い相関がみられ、結晶粒が小さくなると接合強度が上昇している。しかし、接合間隙が0.1 mmの時には、その相関はみられない。

Hall-Petchの関係式によると、材料の降伏応力はその結晶粒径の $-1/2$ 乗に比例することから、横軸に結晶粒径(d)の $-1/2$ 乗を、縦軸に接合強度をとって実験結果を整理すると、Fig. 11に示すようになる(図中、数字は超音波振動付加時間を示す)。本実験の場合、降伏応力の測定が困難なため、降伏応力の上昇と接合強度の上昇が相関すると仮定して、降伏応力の代わりに引張強度を用いている。

丸印の接合間隙0.4 mmの場合、冷却途中で5 s間振動を付加した場合を除いて、図中に破線で示すように、右上

がりの傾向がみられ、結晶粒の微細化が接合強度を上昇させる一要因であると推定される。しかし、三角印の接合間隙が0.1 mmの場合は、図中の一点鎖線で示すように、全くHall-Petchの関係は認められない。これらの事実から、超音波振動付加による接合強度の上昇を支配する因子として、ろう層部の結晶粒の微細化とともに他にもあることが推定される。

なお、Fig. 9と10にみられるように、恒温保持中に30 s間、冷却途中で5 s間超音波振動を付加した場合に結晶粒径がやや粗大化する傾向がある。これは、冷却途中で5 s間付加した場合、超音波振動を付加している間にろう層部の温度がろう材の固相線温度以下になるために、結晶粒の合体が起こりやすいためと考えられる。また、恒温保持中に30 s間付加した場合の粗大化は、長時間の加熱保持を行ったために冷却速度が幾分小さくなった事($20^{\circ}\text{C/s} \rightarrow 17^{\circ}\text{C/s}$)に起因していると考えられる。

Fig. 9 Relationship between grain diameter in brazed joint and applying time of ultrasonic vibration during isothermal holding.

Fig. 11 Relationship between tensile strength and grain diameter.

Fig. 10 Relationship between grain diameter in brazed joint and applying time of ultrasonic vibration during cooling.

3.3 超音波振動付加によるろう層部の組織変化

Fig. 12 と Fig. 13 に接合間隙が0.1 mm と0.4 mm の場合のろう層部の組織をそれぞれに示す。この場合のエッチングには塩化第二鉄水溶液を用いた。

超音波振動を付加しない場合と比較すると、いずれの場合においても、超音波振動を付加することによって、Fig. 12 の矢印①で示すようなCu リッチ固溶体 (Cu : 63.5%, Ag : 14.3%, Zn : 19.8%, Sn : 0.77%) の晶出量が顕著に増加した。この晶出固溶体数と超音波振動付加時間との関係を Fig. 14 に示す。いずれの場合にも、超音波振動を付加

Fig. 12 Microstructures of brazed joint when joint clearance is 0.1 mm.

することによって固溶体晶出数は増加していることが判る。また、接合間隙0.4 mm において恒温保持中に超音波振動を30 s 付加した場合 Cu リッチ固溶体数の減少が見られ

Fig. 13 Microstructures of brazed joint when joint clearance is 0.4 mm.

るが、これは接合中に晶出した Cu リッチ固溶体が再溶解したためであると考えられる。

次に、Fig. 12 の矢印②で示すマトリックスの共晶組織部（主に、Cu 固溶体と Ag 固溶体から構成される）を EPMA で定量分析した結果、超音波振動付加によってこの共晶組織部の Cu 組成に顕著な変化が認められた。Fig. 15 に、共晶組織部の Cu 組成およびその箇所のビッカース硬さ変化と超音波振動付加時間との関係を示す。

いずれの場合も、超音波振動を付加することによって、共晶組織部の Cu 量が減少している。これは Fig. 14 に示した Cu リッチな固溶体の晶出数の変化と良く対応していることから、この共晶組織部の Cu 含有量の減少は Cu リッチ固溶体の晶出に起因している。恒温保持中に 4 s 間および冷却途上で 2 s 間超音波振動を付加した場合に、共晶組織部の Cu 含有量が減少して、硬さが上昇しているが、この理由は次のように考えられる。

超音波振動付加によって Cu リッチ固溶体の晶出量が増

加すると、マトリックスである共晶組織部の Cu 含有量は減少する。ここで、共晶組織部の Sn 含有量は EPMA 定量分析の結果、約 2.0% であり、超音波振動付加の有無、接合間隙の違いには無関係にほぼ同じであった。従来より、Sn は Cu 中に固溶した場合、固溶強化作用が非常に大きい元素である⁵⁾ことが知られている。したがって、超音波振動の付加によって共晶組織部の Cu 含有量が減少すると、共晶組織中の Cu 固溶体に溶解する Sn の量が超音波振動を付加しない場合と比較して相対的に増加することになる。そのために、マトリックス共晶組織部の Cu 固溶体は、より大きな固溶強化を受け、マトリックスの強度が上昇して硬さが上昇するものと考えられる。

一方、Cu リッチな固溶体の晶出量が増加しすぎると、マトリックス共晶組織部の Sn による固溶強化を受けた Cu 固溶体量が減少して相対的に Ag 固溶体量が増加し、比較的強度の低い Ag 固溶体の強度が優先的になるためにマトリックスの強度が減少すると考えられる。この最も顕著な

Fig. 14 Effect of ultrasonic vibration on the amount of Cu solid-solution.

Fig. 15 Changes of Cu content in matrix structure and vickers hardness after ultrasonic vibration was applied.

(a) Joint clearance : 0.1mm

(b) Joint clearance : 0.4mm

Fig. 16 Fracture path observed in brazed joint in the case that ultrasonic vibration was applied for 5 s during cooling. (a): Joint clearance of 0.1 mm, (b): Joint clearance of 0.4 mm.

例を Fig. 16 示す。これは冷却途中で超音波振動を 5 s 間付加した場合の破断面の組織である。(a)に示す接合間隙 0.1 mm の場合、Cu リッチ固溶体がろう層部中央で多数晶出し、それを取り囲むようにマトリックスは Ag リッチな相 (矢印①, EPMA 分析による組成は, Cu: 9.2%, Ag: 77.7%, Zn: 10.1%, Sn: 2.8%) となり, マトリックス強度は低下する。このため破断は, この Ag リッチな相を通るように進行している様子がみられる。(b)に示す接合間隙 0.4 mm の場合にも同様な現象がみられ, 接合界面で Cu リッチな固溶体が晶出する場合には, 界面近傍に Ag リッチな相 (矢印②) が出現して破断はその相を通るように進行している。

Fig. 15 において, 冷却途中で 5 s 間超音波振動を付加した場合に, 共晶組織中の Cu 含有量が大きく減少したにもかかわらず, ビッカース硬さが低下したのは上記の理由によるものと考えられる。

以上述べてきたように, ろう付最中に溶融ろうに超音波振動を付加することによって接合強度が上昇したが, その要因として, ①ろう層部の結晶粒の微細化, ② Cu リッチな固溶体の晶出量の増加により, マトリックス共晶組織の Sn による固溶強化の増加が考えられる。

4. 結 言

本研究では, オーステナイトステンレス鋼の銀ろう付部

の強度向上を目的に、ろう付時に超音波振動を付加して接合強度に及ぼす効果を検討した。さらに、ろう層部の組織に与える影響について検討した。得られた結果は要次のようである。

1) ろう付温度に恒温保持中に、並びに、ろう付温度からの冷却途上に超音波振動を付加した場合には、ろう付部の接合強度が接合間隙が0.1 mm では約25%、0.4 mm では約36%上昇した。

2) 接合間隙が0.4 mm の場合、超音波振動を付加することによってろう層部の結晶粒が微細化して接合強度の上昇が認められた。しかし、接合間隙が0.1 mm の場合には、明瞭な結晶粒微細化は生じなかった。

3) 超音波振動を付加した場合、無付加の場合と比較して、ろう層部に Cu リッチ固溶体の晶出量が増加する。そのために、マトリックスの共晶組織部の Cu 固溶体の Cu 含有量が減少して、固溶している Sn 量が相対的に増加する。結果として、Sn の固溶強化作用によって Cu 固溶体の強度が

上昇してマトリックスが強化されるためにろう付部の接合強度が上昇する。

4) 接合間隙が0.1 mm の時、超音波振動を付加した場合に、ろう層部に明瞭な結晶粒の微細化は生じなくても接合強度が上昇したが、これは、上記3)の理由によるものと考えられる。また、接合間隙が0.4 mm の場合の接合強度の上昇は、ろう層部の結晶粒の微細化効果とともに上記3)の効果に依るものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 例えば、ろう接便覧編集委員会編：ろう接便覧，産報出報，1967.
- 2) 例えば、市川冽他：粘鑄法による Al-Cu2 元合金の結晶粒微細化，日本金属学会誌，48 (1984) 6，662-632.
- 3) 日本金属学会編：鉄鋼材料，日本金属学会，1985.
- 4) 三輪謙治他：固液共存域で攪拌された亜共晶 Al-Cu 合金における初晶粒子の合体現象，日本金属学会誌，49 (1985) 7，546-551.
- 5) 須藤一他：金属組織学，丸善，1994.