Ni-Cu 基ろうによるステンレス鋼ろう付継手の機械的特性*

斎藤 慎二**, 茅本 隆司**, 恩澤 忠男***

Mechanical Properties of Stainless Steel Joint Brazed with Ni-Cu Based Filler Metals*

by Shinji Saito**, Takashi Kayamoto** and Tadao Onzawa***

In brazement with nickel filler metal, the formation of brittle phase degrades the reliability and the strength of the joint. This phase is composed of melting temperature depressants in the filler metal, such as silicon, boron or phosphorus. In particular, this phase tends to form in brazed joint with a wide clearance. In order to avoid the formation of the brittle phase, a strict control of brazing clearance is required, which is kept as narrow as possible during the brazing process. In some cases, however, such a strict control may be difficult.

The purpose of this study is to develop the filler metals free of or less in silicon, boron and phosphorus, thereby suppressing the formation of the brittle phase. The nickel-copper alloy was chosen as the base alloy of the filler metal, and two kinds of Ni-Cu-Sn-Si and Ni-Cu-Mn-Si filler metals were developed. The experiments were carried out to investigate the mechanical properties of the joints brazed with these filler metals.

The tensile test of butt joints of SUS316 stainless steel brazed with developed filler metals was conducted, whose clearance were in the range of 10 to 100 micrometers. Hardness distributions of the brazed joints were also measured. Same experiments were carried out on the brazed joints with BNi-2 and BNi-5.

The tensile strength of the Ni-Cu-Sn-Si filler brazed joints was about 500 MPa for the clearance of 10 μm and was about 300 MPa for 100 μm . In the joints with the Ni-Cu-Mn-Si filler metal, the tensile strength was about 600 MPa for 10 μm and 350 MPa for 100 μm . In the joints of clearance more than 50 μm , tensile strength of the developed filler metals were superior to those of BNi-2 and BNi-5, in which the hardness of the joints increased obviously.

Key Words: Nickel Filler Metal, Ni-Cu-Sn Alloy, Ni-Cu-Mn Alloy, Brazing, Stainless Steel, Joint Clearance, Joint Strength

1. 緒 言

ニッケルろうは、Niを基材に、B, Si, Pなどの融点降下元素を10 mass%程度添加した合金で、鉄鋼、ステンレス鋼などのろう付に広く用いられ、そのろう付継手は強度が高く、耐食性にも優れている。しかし、ろう付継手のすきまが数十 μm 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、継手にクラックを生じたり、強度、信頼性の低下が起こる^{1,2,3)}。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⁴⁾。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が、そのためには、高温で長時間の熱処理が必

要とされる^{3,5)}。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。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。

著者らは、継手の脆化の原因となるB, Si, P等を全く、あるいはわずかしき含まず、従来のニッケルろうと同等、またはより低い温度でろう付が可能なるろうを得ることを目的として研究を行った。この目的のために、全率固溶型のNi-Cu二元系を基本とし、融点を降下させるために、SnまたはMnを添加したNi-Cu-Sn系とNi-Cu-Mn系の二種の合金をろうとして検討した。

Ni-Cu-Sn系に関しては、リン銅ろうを基本に、10 mass%以下のNiとSnを添加したろうが開発されている⁶⁾が、Ni-Cuを主要成分とするこの系の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を基本として10 mass%以下のNiを添加したろうが開発されているが、Ni-Cuを主成分とするろうに関する報告はみられない。

MnはNi, Cuのいずれとも全率固溶型であり、またSnは15 mass%程度までCu, Niに固溶される⁷⁾。したがって、

*原稿受付 平成10年5月25日 平成9年度秋季全国大会で発表

**正 員 日本発条㈱ Member, NHK Spring Co., Ltd.

***正 員 東京工業大学 Member, Tokyo Institute of Technology

これらの三元系合金を基本として、ろう付継手に脆い組織の生成しないろうが得られる可能性がある。著者らは、各種の組成のこれらの合金の融点を測定して液相面図を作成し、それに基づいて Ni-Cu-Sn-Si 系と Ni-Cu-Mn-Si 系の二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、ろう付継手の機械的特性と組織の、継手すきまに対する変化を調査し、従来のニッケルろう付による場合と比較した。

2. 実験方法

2.1 ろうの組成の検討

ろうを開発するにあたり、ステンレス鋼の母材に与える影響が少ない、1373 K 程度以下でのろう付が可能なる組成を目標とした。第一段階として、秤量した無酸素銅（純度99.9%）、ニッケル（純度99.9%）、すず（純度99.9%）またはマンガン（純度99.9%）を、アーク溶解炉によって溶解、混合し、各種の組成の三元系合金を作製した。得られた合金の融点を DTA によって測定し、Ni-Cu-Sn 系と Ni-Cu-Mn 系の三元系合金の液相面図を作成し、融点と組成の関係を明らかにした。Fig. 1, Fig. 2 にそれらの液相面図を示す。

これらの液相面図から、融点が1373 K 付近となる組成を選び出し、それらの融点をさらに降下させるため、1.5~2.0 mass% の Si を添加した。この範囲の Si は、母相合金の固溶域内にあると思われ、脆い化合物相を生成してろう付部

を脆化させる可能性は少ないと考えられる。これらの合金を、Ar ガス中のガスアトマイズ法によって粉末として、二種類のろう、Ni-Cu-Sn-Si 系の NCTS7 と Ni-Cu-Mn-Si 系の NCMS8 を作製した。Table 1 にこれらのろうの化学組成、固相線温度、液相線温度を示す。作製したろう粉末から、粒径が32~145メッシュの粉末を選別し、ろうペーストを調製した。これらのろうと、比較のための BNi-2 および BNi-5 を用い、SUS316 ステンレス鋼を母材として、ろうの充填性実験とろう付継手強度試験に用いた。Table 2 に母材の化学組成を示す。

2.2 ろうの充填性実験

ろうが充填し得るすきまの大きさ及びすきまの大小によ

Fig. 1 Liquidus surface diagram of Ni-Cu-Sn system.

Fig. 2 Liquidus surface diagram of Ni-Cu-Mn system.

Table 1 Chemical compositions and characteristic temperatures of the filler metals.

	Chemical composition(mass%)								Solidus (K)	Liquidus (K)
	Ni	Cu	Sn	Mn	Si	B	Cr	Fe		
NCTS-7	bal.	33.0	15.0	--	2.0	--	--	--	1293	1310
NCMS-8	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

Table 2 Chemical composition of the base metal.

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

Fig. 3 Schematic of clearance test specimen.

るろう付部の組織の変化を調べるために、Fig. 3 に示す1.2 mm×50 mm×50 mm 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。くさびの閉口端に一定量 (約0.5 g) のろうペーストをおき、抵抗加熱型真空炉を用いて約 5×10^{-3} Pa の真空中で所定のろう付温度に600 s 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1333 K、BNi-2 では1293 K、BNi-5 では1423 K 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、継手断面のマクロピッカース硬さ分布を測定した。

2.3 ろう付継手強度試験

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18 mm×長さ50 mm の SUS316 丸棒を突合ろう付して作製した。ろう付後、試験片を Fig. 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。ろう付面には直径が10, 30, 50及び100 μm の2本の M_0 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 5×10^{-3} Pa の真空中で、所定のろう付温度に600 s 保持して行った。ろう付温度は

Fig. 4 Schematic of tensile test specimen.

BNi-2 では1293 K、BNi-5 では1423 K、NCTS7 と NCMS8 では1333 K とした。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8.3 mm/s でおこなった。

3. 実験結果と考察

3.1 ろうの充填性

Fig. 5 および Fig. 6 に、比較のために行なった BNi-2、BNi-5 のくさび形試験片の断面の SEM 像を示す。Fig. 5 に見るように、BNi-2 では約200 μm 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 μm にわたってクラックが発生している。BNi-5 の場合にも、Fig. 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. 7、Fig. 8 に示す。NCTS7 では約120 μm 、

Fig. 5 SEM images of the clearance test specimen brazed with BNi-2.

Fig. 6 SEM images of the clearance test specimen brazed with BNi-5.

Fig. 7 SEM images of the clearance test specimen brazed with NCTS7.

Fig. 8 SEM images of the clearance test specimen brazed with NCMS8.

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。

これらのくさび形試験片の、ろう付部の幅が $80\sim 90\mu\text{m}$ の部分での硬さ分布の測定結果を Fig. 9 に示す。BNi-2 と BNi-5 では、ろう付継手の中央部付近は Hv 700～900にまで硬化している。一方、NCTS7 による継手の硬さは Hv 500以下で、NCMS8 では Hv 300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。

Fig. 9 Hardness distribution in the brazed joint.

3.2 ろう付強度

Fig. 10 に、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 とともに、ほぼ母材強度と同等の約 600 MPa の継手強度が得られている。NCTS7 の継手強度はやや低く、約 500 MPa 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 300 MPa、 $50\mu\text{m}$ 以上では約 130 MPa 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 250 MPa、 $100\mu\text{m}$ では約 150 MPa 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 350 MPa、NCTS7 では約 300 MPa 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。

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⁹⁾。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は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

Fig. 10 Relationship between joint clearance and tensile strength of the brazed joint.

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。これらのろうの耐食性に関しては、今後の検証が必要とされるが、Cr を含まず、Cu を多く含むことから、従来のニッケルろうに比べて劣ることが予想される。

4. 結 論

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 系の二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、継手すきまとうの充填性、継手すきまと継手強度の関係を調査し、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 系の二種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% 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 1310

K, 1309 K 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継手強度は、継手すきまが $10\mu\text{m}$ の場合は BNi-2, BNi-5 とほぼ同等の $500\sim 600\text{MPa}$ であった。すきまが $50\mu\text{m}$ 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 $100\mu\text{m}$ 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) 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 $100\mu\text{m}$ 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。

参 考 文 献

- 1) A. Sakamoto, C. Fujiwara, T. Hattori and S. Sakai: Optimizing Processing Variables in High-Temperature Brazing with Nickel-Based Filler Metals, *Weld. J.*, 69-3 (1989) 63-71.
- 2) E. Lugscheider and H. Krappitz: The Influences of Brazing Conditions on the Impact Strength of High-Temperature Brazed Joints, *Weld. J.*, 65-10 (1986) 261s-267s.
- 3) R. Johnson: The Use of TETIG Diagrams in High Temperature Brazing, *Weld. J.*, 60-10 (1981), 185s-193s.
- 4) W.H. Chang: Basic Characteristics of Some Heat-Resistant Brazing Filler Metals, *Weld. J.*, 35 (1956), 431-s.
- 5) E. Lugscheider, K.D. Partz and R. Lison: Thermal and Metallurgical Influences on AISI316 and Inconel 625 by High-Temperature Brazing with Nickel Based Filler Metals, *Weld. J.*, 61-10 (1982) 329s-333s.
- 6) A. Datta, A. Rabinkin and D. Bose: Rapidly Solidified Copper-Phosphorous Base Brazing Foils, *Weld. J.* 63-10 (1984) 14-21.
- 7) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill (1958), 633, 1042.
- 8) E. Lugscheider and K.D. Partz: High Temperature Brazing of Stainless Steel with Nickel-Base Filler Metals BNi-2, BNi-5 and BNi-7, *Weld. J.*, 62-6 (1983) 160s-164s.