

Feを含有するニッケルろうの諸特性に及ぼす Cu, Nb, Sn添加の影響

Effects of Cu, Nb or Sn Addition on Properties of Ni-Based Brazing Filler Metal Containing Iron

澤田 俊之*

Toshiyuki SAWADA

Synopsis: Ni-based brazing filler metal with high heat resistance and good corrosion resistance has been applied for joining of stainless steel, Ni-based alloy and Co-based alloy. Recently, as this brazing metal has been used in the manufacture of EGR cooler for automotive engines, the cost reduction of this brazing metal is one of the most important requirements. To resolve it, Fe addition to raw material is widely researched.

On the other hand, Fe addition to Ni-based brazing filler metal increases its melting temperature. This phenomenon becomes the problem that brazing process should be operated at high temperature. Thus, in this study, to select the additive elements to decrease melting temperature without the deterioration of joint strength and corrosion resistance, the effects of Cu, Nb or Sn addition on the properties of Ni-based brazing filler metal were investigated.

Some alloy ingots with the compositions of Ni-30%Cr-20%Fe-5%P-4%Si with and without Cu, Nb or Sn addition were manufactured by centrifugal casting. The amount of the addition was 4%. Microstructure observation, differential thermal analysis and transverse test were carried out. As the result, liquidus temperature of all alloys with the additive element decreased comparing with the alloy without the additive element. The solidus temperature of these alloys showed slight increase by Nb addition, slight decrease by Cu addition and remarkable decrease by Sn addition. In addition, the bending strength of the alloy with Cu addition was almost same comparing with the alloy without the additive element. But it was decreased with Nb or Sn addition.

From the microstructure observation, it was clear that the reason of variations of melting temperature and bending strength is the results from the change of the morphologies of casting structure caused by elements addition.

As a result of the evaluation on the brazed specimens by these alloys, the alloy with Cu addition shows high brazing ability, high bending strength and good corrosion resistance.

Key words: nickel-based brazing metal; additive element; brazed joint strength; corrosion resistance; melting temperature

1. 緒言

ニッケルろうは、Niの液相温度を低下させるB, Si, Pなどの元素を添加した合金ろうであり、ろう付部は高温強度や耐熱性に優れる。Niと共晶型の状態図を形成するこれら添加元素は、ニッケルろうの液相温度を大幅に低下させるため、低い温度でのろう付を可能とする。このような低温でのろう付は、結晶粒粗大化をはじめとした母材劣化を抑制するとともに、ろう付に要する加工費低減にも寄与する。また多くの場合、Crを添加することで耐酸化性および耐食性が改善されている。これらの優れた特長を利用し、ニッケルろうはステンレス鋼、Ni基合金、Co基合金など、

耐熱性や耐食性が要求される部位のろう付に広く使用されている¹⁾。

ニッケルろうの主要な用途のひとつに、自動車用のEGR (Exhaust Gas Recirculation) システムに使用されるEGRクーラーがある。EGRシステムは、エンジンからの排気ガスの一部を吸気側に循環させることにより、燃費の向上やNO_x排出量の低減を可能にするシステムである。EGRクーラーは燃焼室に戻る排気ガスの温度を低下させるための熱交換器であり、その使用環境から耐熱性、耐食性が要求され、インナーフィンなどのろう付にニッケルろうが用いられる。このようなEGRシステムは、従来よりディーゼル車の排気ガス規制の対策として多く用いられてきたが、近年、ハイ

* 粉末事業部 粉末技術部 技術グループ 博士 (工学)

ブリッド車を含むガソリン車への適用も進められるようになり、ニッケルろうの使用量は急激に増加してきている²⁾。

EGRクーラーの製造に用いられる代表的なニッケルろうとして、JIS Z 3265に規定されるBNi-2, BNi-5およびNi-Cr-P-Si系合金^{3,4)}があり、ろう付温度、ろう付強度、耐食性など、それぞれの特徴に応じて選定されている。一方、自動車用途の材料として、低コスト化の要求が高く、Feを添加し原料費を低減した新たなろう材の開発も進んでいる^{5,6)}。しかしながら、ニッケルろうへのFe添加は液相温度を上昇させる傾向が認められるため、同時に液相温度を低下させる添加元素についても検討する必要がある。ただし、従来より利用されてきたB, Si, Pを増量すると、液相温度は低下するものの、抗折強度が著しく低下する。そこで本報告では、Feを含有するニッケルろうにおいて、抗折強度を低下させることなく液相温度を低下させることを目的とし、諸特性に及ぼす種々の添加元素の影響を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 鑄造材の化学成分およびろう付け条件

Table 1に示す成分の遠心鑄造材を作製した。耐火物坩堝中で原料を誘導溶解し、銅鑄型に遠心鑄造した。溶解量は約200gで、 $\phi 35 \times 20$ mm程度の小鋼塊である。ベース成分をNi-30Cr-5P-4Si mass% とし、Feの影響を評価するために20Feを添加した。さらに、20%のFeを添加した組成において、4Cu, 4Nb, 4Snをそれぞれ添加し、20Feとの同時添加の影響を検討した。なお、Niとの2元系状態図において、Cu, Nb, Snは、いずれも液相、固相温度を低下させる元素であり、4%添加における液相温度の低下幅はそれぞれ20K, 30K, 75K程度である。

まず、合金の基礎特性評価として2.2節に示す方法で鑄造材の諸特性を評価した後、ろう付特性評価として2.3節に示すろう付試験片の評価を実施した。

なお、以降では試料名をTable 1に示すとおりとする。

Table 1 Chemical compositions in mass% of test ingots.

	Ni	Cr	P	Si	Fe	Other
Base	Bal.	29.83	4.96	3.94	-	-
20Fe	Bal.	29.45	4.93	3.96	20.36	-
4Cu	Bal.	29.79	4.92	4.12	20.60	3.93Cu
4Nb	Bal.	29.74	4.83	3.60	20.34	3.80Nb
4Sn	Bal.	29.55	4.87	3.75	20.19	4.19Sn

2.2 鑄造材の諸特性評価

鑄造材の内質および凝固形態を評価するため、ミクロ組織観察、SEMによるEDX分析、熱分析（以下、DTA分析）を実施した。ミクロ組織観察およびEDX分析には鑄造材から切り出した研磨試料を用い、DTA分析には鑄造材を粉碎し採取した20～40mgの薄片を用いた。DTA分析はArフロー雰囲気下で実施し、室温から1473Kまで20K/minで昇温し、5min保持した後、-20K/minで冷却した。冷却時の最初の発熱ピークの開始温度を液相温度、最後の発熱ピークの終了温度を固相温度として評価した。

抗折強度により機械的特性を評価した。鑄造材から $2 \times 2 \times 20$ mm程度の試験片を作製し、支点間距離10mmの3点曲げ抗折試験にて評価した（n=3）。また、一部の試験片について、試験後の破面をSEMにて観察した。

2.3 ろう付特性の評価

ろう付特性として、溶解性、ろう付部の抗折強度、ろう付試験片の耐食性を評価した。

溶解性評価の模式図をFig.1に示す。鑄造材から3mm角の薄片を切り出し、全面を#320のペーパーで研磨した。これを $\phi 20 \times 5$ mmのSUS304母材の中心に配置し、ろう付し、溶解性を評価した。

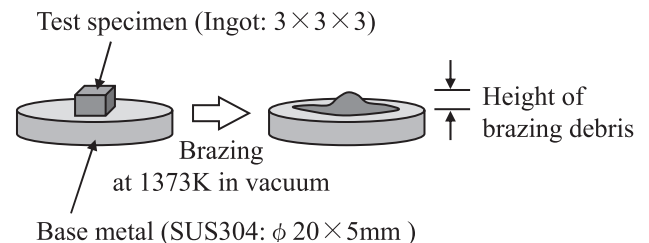


Fig.1 Schematic diagram of brazability test.

ろう付試験片の抗折強度評価の模式図をFig.2に示す。鑄造材からワイヤーカットにより $10 \times 10 \times 0.8$ mmの薄膜を切り出し、全面を#320のペーパーで研磨した。これを $20 \times 20 \times 10$ mmのSUS304の板で挟み、ろう付を行った。その後、ろう付部が長さ20mmの中心となるように、縦方向に鑄造材評価と同様のサイズの抗折試験片を採取し、同様の試験を実施した（n=4）。なお、全ての試験片は、ろう付部で破断した。

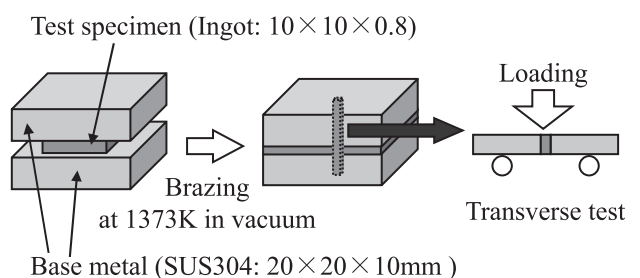


Fig.2 Schematic diagram of transverse test on brazed joint.

耐食性は溶解性評価後のろう付試験片を用い、塩水噴霧試験にて評価した。20%塩水、308Kの条件で、16h噴霧した。

全てのろう付は、真空中において、1373K、30min保持で実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 鑄造材の諸特性

3.1.1 20Fe添加の影響

(1) DTA分析およびミクロ組織

DTA分析結果をTable 2に示す。Baseと比較し20Feは液相温度および固相温度ともに上昇しており、NiろうへのFe添加が熔融温度を上昇させる傾向を示すことがわかる。一方、液相温度と固相温度の差 (ΔT) は、Baseより20Feのほうが小さく、ろう付条件によっては溶け別れを軽減する可能性がある³⁾。

ミクロ組織をFig.3に示す。Baseと比較し20Feは初晶であるテンドライト状の γ 相が微細となった。これは、DTA分析の結果のとおり、液相温度と固相温度の差が、20Feのほうが小さいことが一因と考えられる。また、Baseのテンドライトは滑らかな丸みを帯びた形態であるが、20Feは共晶組織との界面に小さな凹凸が多く認められた。

(2) 抗折強度

抗折強度をFig.4に示す。Baseと比較し20Feは高い抗折強度を示した。両鑄造材における試験後の破面をFig.5に示す。Baseの破面には、テンドライト状の初晶 γ 相と共晶組織の界面付近で破断したと考えられる楕円状の滑らかな面が多く認められる。これに対し、20Feの破面にはこのような界面付近で破断したと考えられる明確な部位は認められない。したがって、Baseは両相の平滑な界面付近が破断しやすく、20Feはこの界面に凹凸が存在することが抗折強度増加に影響していると推測される。

Table 2 Liquidus and solidus temperatures by DTA.

	Temperature (K)		
	Liquidus	Solidus	ΔT
Base	1388	1233	155
20Fe	1404	1272	132
4Cu	1384	1261	123
4Nb	1373	1280	93
4Sn	1328	1223	105

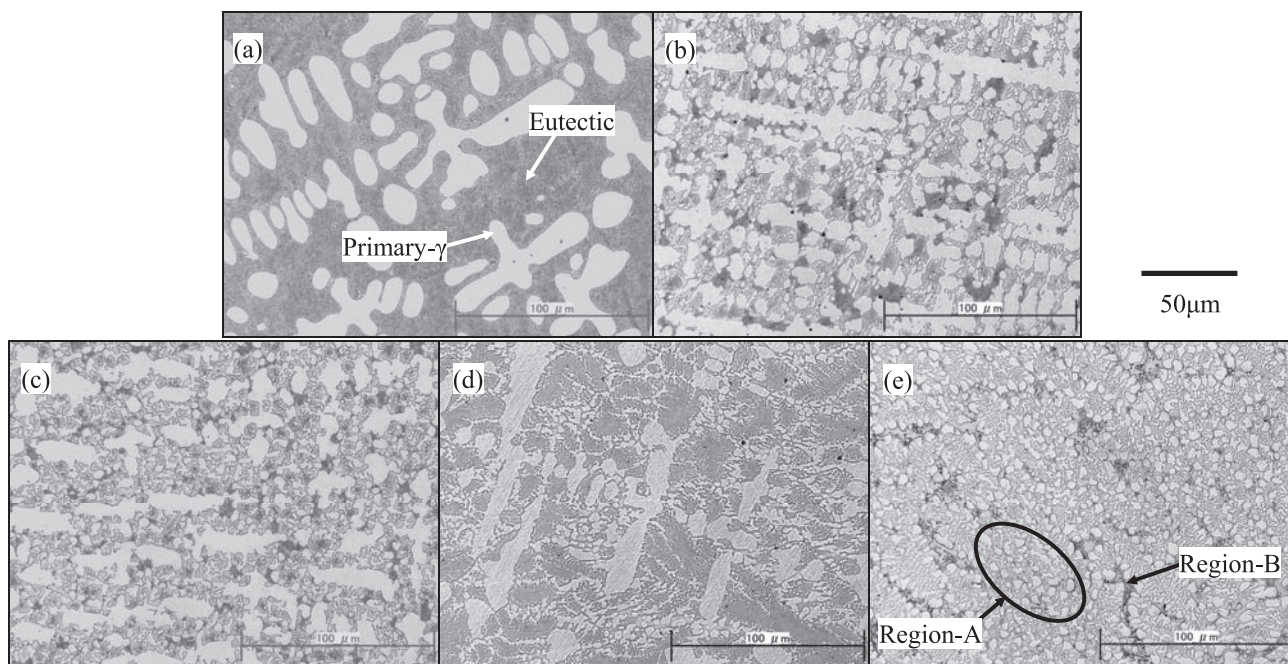


Fig.3 Microstructures of test ingots. (a), (b), (c), (d) and (e) are those of Base, 20Fe, 4Cu, 4Nb and 4Sn, respectively.

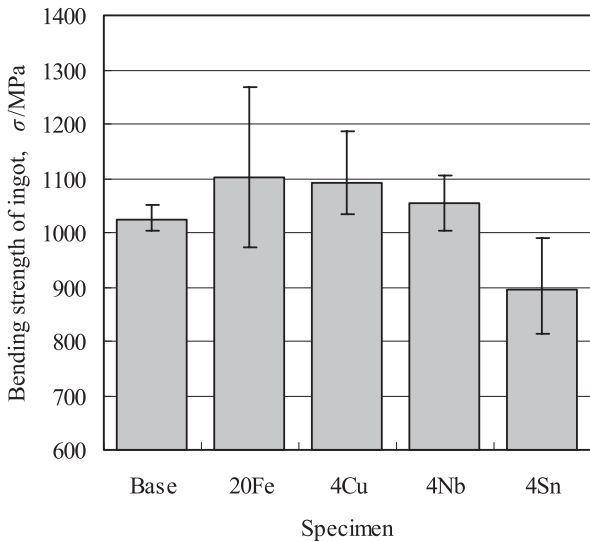


Fig.4 Bending strength of test ingot.

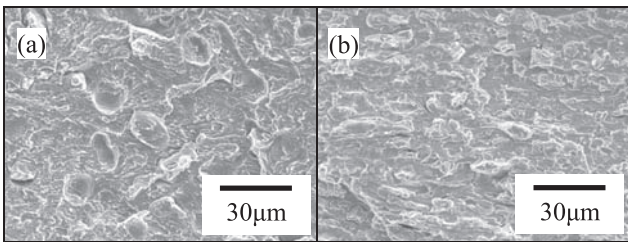


Fig.5 Fracture surfaces of test ingots after transverse test.
(a) and (b) are those of Base and 20Fe, respectively.

3.1.2 4Cu, 4Nb, 4Sn添加の影響

(1) ミクロ組織

ミクロ組織をFig.3に示すように、4Cuは20Feと概ね同様であるが、4Nbおよび4Snは20Feと大きく異なった。4Nbの初晶のデンドライト状 γ 相は、面積率が低下し、共晶組織との界面がBaseと同様に比較的滑らかとなった。4Snにはデンドライト状の γ 相が認められず、白色と薄灰色からなる2相組織部 (Region-A) と、最終凝固部である暗色組織部 (Region-B) の混相であった。4Snの反射電子像をFig.6に示す。ミクロ組織における白色と薄灰色の2相組織部 (Region-A) は、反射電子像では薄灰色と濃灰色の2相組織であり、EDX分析より γ 相とリン化物であると考えられた。一方、ミクロ組織における暗色組織部 (Region-B) は、反射電子像では薄灰色と白色の2相組織であり、EDX分析より白色相は Ni_3Sn と考えられた。なお、Region-Bにおける反射電子像の薄灰色相は、著しく微細であるためEDX分析が困難であったが、Region-Aの薄灰

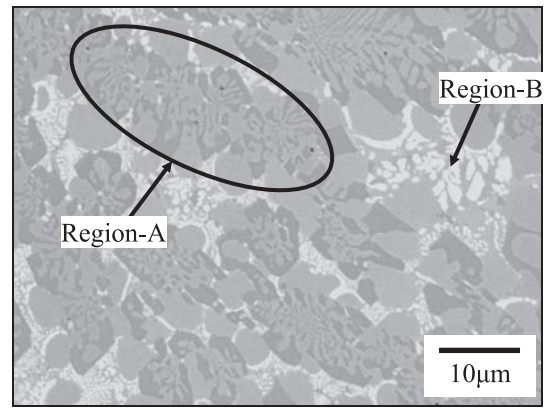


Fig.6 Cross-sectional backscattered electron image of 4Sn test ingot.

Table 3 Compositions in atom.% of γ phase and phosphide by EDX analysis.

		Ni	Cr	P	Si	Fe	Other
Base	γ phase	62	29	<1	8	-	-
	Phosphide	39	35	24	3	-	-
20Fe	γ phase	40	27	<1	7	25	-
	Phosphide	13	51	24	<1	12	-
4Cu	γ phase	36	26	<1	7	25	5Cu
	Phosphide	10	54	24	<1	12	-
4Nb	γ phase	40	29	<1	8	22	-
	Phosphide	19	39	29	4	8	-
4Sn	γ phase	41	24	<1	10	25	<1Sn
	Phosphide	9	54	24	<1	12	-

色相と同色であり、 γ 相と推測される。

(2) 構成相の組成

γ 相およびリン化物のEDX分析の結果をTable 3に示す。4Cuにおいて、添加したCuはリン化物中には検出されず、 γ 相中のみ検出された。また、20Feと比較し、 γ 相の組成はCuがNiに置換しており、リン化物の組成には変化がない。なお、Cuは γ Niに対し全濃度範囲で安定な全率固溶型の2元系状態図を有する。したがって、多元系である本合金中においてもCuはリン化物より γ 相中に高濃度に分配されたと考えられる。

一方、4Nbにおいては、添加したNbは γ 相中に検出されず、リン化物中のみ検出された。Table 3に示すとおり、リン化物中でNb濃度は偏析しており、Nb濃度の高い部位ではCr濃度が低くなっていた。したがって、リン化物中でNbとCrが置換していると考えられ、両者には負の相関の濃度勾配が認められた。また、20Feと比較し、 γ 相の組成は同等であるが、リン化物中のP, Si濃度が異なっており、

Nb添加によりリン化物の構造が変化していると考えられる。なお、NbはNiに対し固液共存温度幅の広い共晶型の2元系状態図を有するとともに、鋼中において、Nb>Cr>Ni>Fe>Siの序列でリン化物形成傾向が高いことが知られている⁷⁾。したがって、本合金中において、Nbは凝固過程で初晶の γ 相から排出され、最終凝固部で晶出するリン化物中に高濃度に分配されたと考えられる。

さらに、4Snにおいて、添加したSnは γ 相中に0.4%程度しか検出されず、リン化物中にも検出されなかった。また、20Feと比較し、 γ 相およびリン化物の組成にも明確な変化は認められなかった。したがって、 γ 相、リン化物の組成、構造に影響することなく、ほとんどのSnはFig.6に示した最終凝固部の Ni_3Sn を形成していると考えられる。なお、SnはNiに対し、固液共存温度幅が広く、低温で固溶限が著しく小さい共晶型の2元系状態図を有する。さらに、Cu合金における過去の報告⁹⁾からNiよりもリン化物形成傾向が低いと考えられる。したがって、Snは凝固過程で γ 相、リン化物いずれにもほとんど分配されず、 γ 相とリン化物の共晶よりも低温の最終凝固部で、 γ 相と Ni_3Sn の共晶 (Fig.3および6のRegion-B) を生成したと推測される。また、 Ni_3Sn の生成によりNiが消費されたため、他組成のような明確な垂共晶ではなく、初晶のデンドライト状 γ 相が認められなくなったと考えられる。

(3) DTA分析

DTA分析の結果をTable 2に示す。20Feと比較し、4Cu、4Nb、4Snのいずれも液相温度は低下している。その低下幅は、4Sn>4Nb>4Cuの順であり、Niとの2元系状態図における各元素の4%添加の液相温度低下幅の順と一致する。一方、固相温度について、4Cuは低下、4Nbは上昇、4Snは大幅に低下した。

20Feと比較し、最終凝固部に生成するリン化物の構造が変化していない4Cuに対し、4Nbはリン化物の構造が変化していることが、固相温度上昇に影響していると考えられる。また4Snは、他組成より低温の最終凝固段階で γ 相と Ni_3Sn の共晶を生成するため、固相温度が大幅に低下したと考えられる。

(4) 抗折強度

抗折強度をFig.4に示す。マイクロ組織に大きな差異が認められない20Feと4Cuは同等の抗折強度を示した。4Nbの抗折強度は20Feよりわずかに低く、初晶 γ 相と共晶組織の界面が平滑になったことが影響した可能性が推測される。また、4Snの抗折強度は20Feより大きく低下した。これは、脆性な Ni_3Sn の生成と、これにともない延性の高い γ 相が減少したためと考えられる。

3.2 ろう付特性

3.2.1 1373Kにおける溶融性

溶融性評価試験後の試験片外観をFig.7に示す。Baseお

よび20Feにはわずかに残存物が認められ、20Feのほうがこの残存物が高く、Fe添加により溶融性が低下することがわかった。一方、4Cuおよび4Snには残存物がほぼ認められず、20Fe添加による溶融性の低下以上に溶融性を改善していると考えられる。また、4Nbについてはブロック状の明確な残存物が認められ、溶融性が大幅に低下することがわかった。

残存物の高さや液相温度の相関をFig.8に示す。溶融性が大幅に低下した4Nbを除き、液相温度の上昇にともない残存物が高くなった。また、液相温度が本実験のろう付温度である1373Kを超えると、残存物が顕著に高くなる傾向が認められることから、液相温度を低下させることでろう付温度を低下させることが可能であると考えられる。なお、4Nbについては、他の試料と比較し液相温度に対する残存物が著しく高い。この要因として、4Nbは最終凝固部を形成するリン化物の構造が他の試料と異なり固相温度が高いことが影響していると推測される。

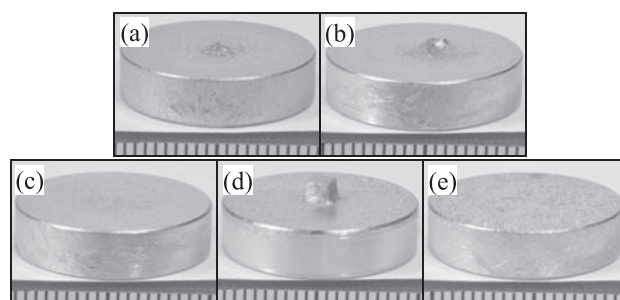


Fig.7 Appearances of brazed specimens after the test for brazability. (a), (b), (c), (d) and (e) are those of Base, 20Fe, 4Cu, 4Nb and 4Sn, respectively.

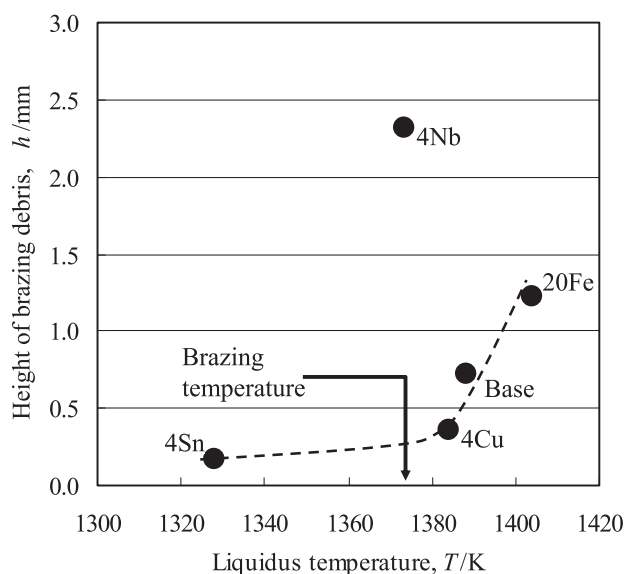


Fig.8 Relationship between height of brazing debris and liquidus temperature.

3.2.2 ろう付試験片の抗折強度および塩水噴霧試験

ろう付試験片の抗折強度をFig.9, ろう付試験片と鑄造材の抗折強度の比較をFig.10に示す. Fig.9より, Baseと比較し20Feのろう付部の抗折強度が高く, 4Cuも20Feと同等の高い抗折強度を示すことがわかった. 一方, 4Nbおよび4Snの抗折強度はBaseよりも低い値となった. また, Fig.10に示すように, ろう付試験片の抗折強度は鑄造材の抗折強度と相関が認められ, 本実験条件において, ろう付試験片の抗折強度が鑄造材のミクロ組織変化の影響を顕著に受けていることが示唆される.

塩水噴霧試験後のろう付試験片の外観をFig.11に示す. いずれの試験片にも発錆は認められず, 本実験条件においては全ての試験片が優れた耐食性を示した.

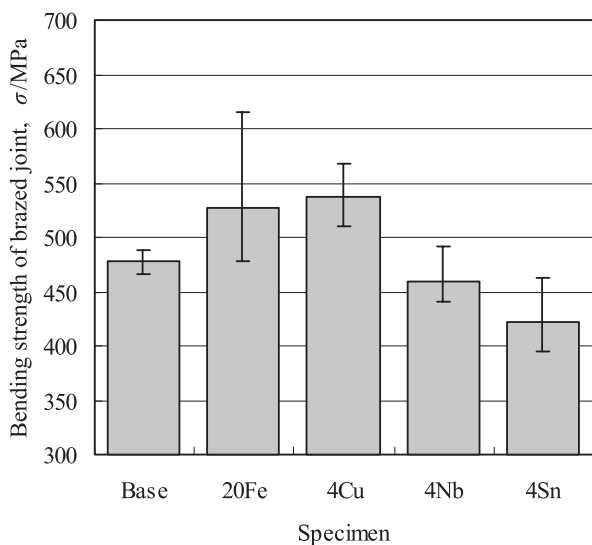


Fig.9 Bending strength of brazed joint.

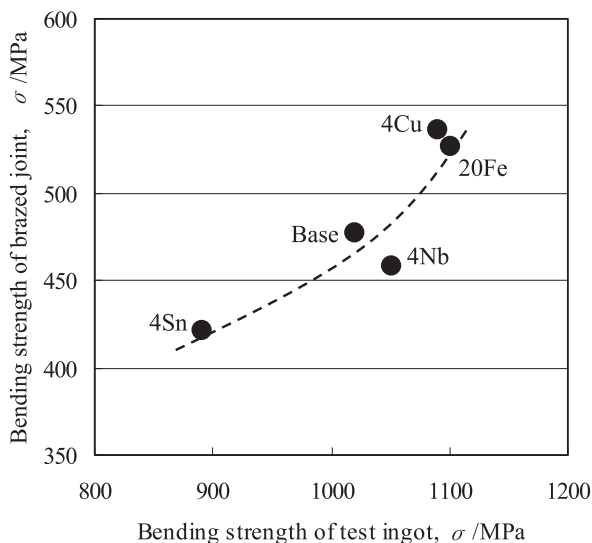


Fig.10 Bending strength comparison of ingot and brazed joint.

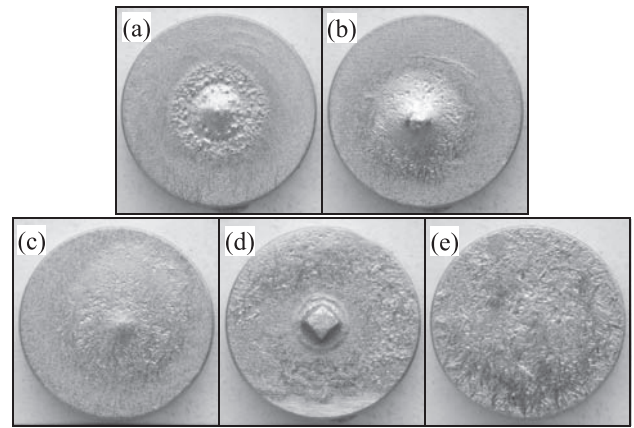


Fig.11 Appearances of brazed specimens after salt spray test. (a), (b), (c), (d) and (e) are those of Base, 20Fe, 4Cu, 4Nb and 4Sn, respectively.

4. 結言

Feを含有するニッケルろうにおいて, 抗折強度を低下させることなく液相温度を低下させることを目的とし, ベース組成 (Ni-30Cr-5P-4Si) に, 20Feならびに4Cu, 4Nb, 4Snをそれぞれ同時添加した遠心鑄造材と, これを用いたろう付試験片の諸特性を評価した. その結果, 以下の知見が得られた.

- (1) 20Feを添加することにより, 液相および固相温度は上昇し, 鑄造材の抗折強度は増加した. ミクロ組織観察および抗折試験後の破面観察から, 初晶である γ 相と共晶組織との界面に微細な凹凸が生成することにより, 20Feの抗折強度が増加したと推察された.
- (2) 4Cuを添加することにより, 液相および固相温度は低下し, 鑄造材の抗折強度には明確な変化が認められなかった. EDX分析の結果, Cuは主として γ 相に固溶し, リン化物の構造を変化させないことから, 抗折強度への明確な影響が認められなかったと考えられる.
- (3) 4Nbを添加することにより, 液相温度は低下し, 固相温度は上昇した. EDXの結果, Nbは主としてリン化物中に濃化しており, リン化物の構造を変化させていると考えられた. したがって, 最終凝固組織に含まれるリン化物が変化することで, 固相温度が上昇したと考えられる. また, 鑄造材の抗折強度が低下しており, 初晶である γ 相と共晶組織との界面が平滑となったことが一因と推察された.
- (4) 4Snを添加することにより, 液相および固相温度は大幅に低下し, 鑄造材の抗折強度は低下した. EDX分析の結果, Snは最終凝固部で Ni_3Sn を形成しており, これが低融点共晶であることから, 特に大幅な固相温度の低下を示したと考えられる. また, Ni_3Sn が脆

性相であることから、鑄造材の抗折強度が低下したと考えられる。

- (5) ろう付試験において、4Nbを除き、液相温度の低下とともに溶解性は改善した。4Nbについては、他組成と比較し固相温度が高いことから低い溶解性を示したと考えられた。また、ろう付試験片の抗折強度は概ね鑄造材の抗折強度と同様の傾向を示した。さらに、本実験における塩水噴霧試験では、いずれのろう付試験片においても発錆は認められなかった。

以上の結果から、本実験において20Feと同時に4Cuを添加することで、抗折強度を低下させることなく、液相温度を低下させることが可能であることがわかった。また、本合金は溶解性および耐食性にも優れていることを確認した。

参考文献

- 1) 恩澤忠男, 松忠男: はじめてのろう付, 産報出版, (2013), 45.
- 2) 松康太郎: 溶接技術, 59 (2011), 9, 54-57.
- 3) 乙部勝則: 溶接技術, 61 (2013), 6, 56-61.
- 4) 宮沢靖幸: 溶接技術, 60 (2012), 5, 48-55.
- 5) K. Matsu, T. Sawada, S. Fukumoto, Y. Miyazawa and T. Ariga: Proceedings of the 2010 World Congress on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding (DVS263), (2010), 48-51.
- 6) 松康太郎: 溶接技術, 56 (2008), 12, 92-95.
- 7) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, 29 (1965), 2, 159-165.
- 8) 西嶋文哉, 野村幸矢, 渡邊千尋, 門前亮一: 日本金属学会誌, 72 (2008), 6, 427-432.

■ 著者



澤田 俊之