

フェライト系ステンレス鋼のNiろう付け性

Brazing Ability of a Ni-based Brazing Filler for Ferritic Stainless Steels

林 篤 剛* 平 出 信 彦 溝 口 太 一 朗 小 野 直 人
Atsutaka HAYASHI Nobuhiko HIRAIDE Taichiro MIZOGUCHI Naoto ONO

抄 録

自動車のEGRクーラーは複雑な接合を得意とするろう付けによって製造される。近年ではフェライト系ステンレス鋼が使用されており、部品の軽量コンパクト化の流れにおいてろう付け性の要求レベルが上がってきている。著者らは、フェライト系ステンレス鋼のNiろう付け性に及ぼす安定化元素のTiおよびNb、脱酸元素のAlの影響を検討し、TiおよびAlがろう付け性を低下させることを明確にした。本知見を基に、Nb安定型高純度フェライト系ステンレス鋼においてAl添加量を規制したろう付け性に優れた鋼の開発に至った。

Abstract

Herein, the exhaust gas recirculation (EGR) cooler is produced by brazing, which has considered suitable for joining its complicated parts. With the downsizing of these parts, ferritic stainless steels have recently been used for developing EGR coolers because of their excellent brazing ability. In this study, effects of Ti and Nb as stabilizers and Al as a deoxidizer on the brazing ability of a Ni-based brazing filler in ferritic stainless steels were investigated. The investigation revealed that the brazing ability was reduced by adding Ti and Al. Based on these results, Nb stabilized ferritic stainless steels with low Al contents and high Ni brazing abilities were developed.

1. 緒 言

ろう付けりは金属の接合方法の一種であり、接合部に母材より低い融点をもつ金属の溶加材(ろう)をあらかじめ挿入して加熱することで、その溶融したろうがぬれ現象および毛細管現象により接合部の隙間に浸透し、接合する手法である。その接合原理から複雑形状の接合や多数箇所を一度に接合することに長けている。また、母材の溶解が少ないことからTIG溶接やMIG溶接の難しい薄手材の接合に適している。

ステンレス鋼の代表的なろう付け用途は自動車や給湯器などに搭載されている小型の熱交換機である。例えば、自動車のEGR(Exhaust Gas Recirculation)クーラー²⁾は、排ガスの一部を冷却しエンジンに還流させることでNO_xおよびポンピングロス(吸排気損失)を低減して燃費改善に寄与する環境対応部品であり、搭載が急速に伸びている。その内部構造および接合部は熱交換効率を高めるために複雑であり、接合不良は水漏れに繋がるため高いろう付け性が要求される。ろう材としては耐熱性および耐食性の観点か

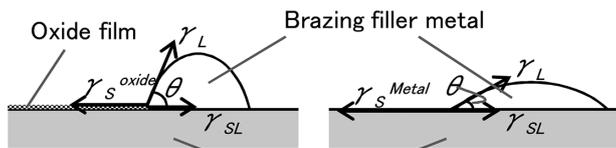
らNi合金ろうが選択され、近年開発されたろう付け性および耐食性に優れたNi-29%Cr-4%Si-6%Pろう^{3,4)}などが使用されている。ステンレス素材としてはSUS304などのオーステナイト系ステンレス鋼が使用されていたが、近年では耐粒界腐食性およびコストの観点から高純度フェライト系ステンレス鋼の適用が進んでいる⁵⁾。また、燃費改善を目的とした部品の軽量コンパクト化の流れにおいて、ステンレス素材に対してこれまで以上の高いろう付け性が要望されるケースが増えてきている。

著者らは、ステンレス鋼のろう付けの科学的見地から易酸化元素に着目し、ろう付け性に及ぼす影響について検討してきた。高純度フェライト系ステンレス鋼の安定化元素としてはTiとNbがあり、Nb安定型の方がろう付けに適している。また、脱酸元素であるAlについては添加量の僅かな差においてもろう付け性に影響することを実験的に明らかとした。これらの知見を基に、Nb安定型高純度フェライト系ステンレス鋼にAl添加量を規制したろう付け性に優れた鋼を開発した。本稿では技術基盤となるろう付け性の検討について報告する。

* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 薄板・自動車材料研究部 主幹研究員 山口県光市大字島田 3434 〒743-8550

2. ステンレス鋼のろう付けの科学

ろうのぬれ⁶⁾は表面張力(表面エネルギー)の観点から考えられている。表面張力の釣り合いとして一般的なYoung Dupreの式をステンレス鋼とろうに置き換えた場合の模式図を図1に示す。ステンレス鋼の表面はCrに富む酸化皮膜に覆われているが、酸化物は金属より安定な状態であるためその表面エネルギーは小さく、ろうのぬれを阻害する。そのためステンレス鋼のろう付けにおいてはCrの酸化皮膜を除去する必要があるが、還元性雰囲気である真空または水素雰囲気にて炉中ろう付けされることが多い。図2に各酸化物の標準生成自由エネルギーのデータ⁷⁾から各金属と酸化物の平衡温度および水素雰囲気中の露点を計算した結果を示す。例えば1100℃のろう付けであれば露点が-30℃以下であればCrの酸化皮膜が除去されていると推定される。一方、平衡する露点が極めて低い元素としてTi, Alがあり、これらの元素がろうのぬれ性に影響を及ぼす可能性が示唆される。次章よりフェライト系ステンレス鋼のろう付け性に及ぼすTiおよびAlの影響について検討する。



$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL}$$

γ_L : Surface energy of brazing filler metal (Liquid)

γ_S : Surface energy of stainless steel surface (Solid)

$$\gamma_{S^{oxide}} < \gamma_{S^{Metal}}$$

Oxide : Oxide film surface on stainless steel

Metal : Metal surface of stainless steel

γ_{SL} : Interface energy between brazing filler metal and stainless steel

θ : Contact angle

図1 ステンレス鋼におけるろうのぬれの模式図

Schematic that represents wetting of the brazing alloy on stainless steel

3. 実験方法

3.1 供試材

表1に供試材の化学成分を示す。Tiの影響についてはTi安定型およびNb安定型のSUS436Lを用い、ろう拡がり試験にて検討した。Alの影響についてはAl添加量が0.01%と0.03%のNb安定型SUS444を用い、ろう拡がり観察試験、ろう隙間充填試験にて検討した。

3.2 ろう付け熱処理

本研究におけるろう付け熱処理は真空炉を用いて実施した。ろう付け雰囲気は真空引きしながら窒素パージすることで50Paに調整した。なお、窒素パージの目的はNiろうペーストに含まれるバインダーからの揮発ガスを洗い流すことと、炉体の保護である。ヒートパターンは順に昇温、950℃で20分保持(試験材の均熱化)、昇温、1130℃で10分保持(ろう付け処理)、冷却とした。ろう材としては前述のNi-29%Cr-4%Si-6%Pろう^{2,3)}ペーストを用いた。

3.3 ろう拡がり試験

供試材から40~50mm角の試験片を作製し、その試験片中央にろう材0.1gを塗布し、3.2節に記載のろう付け熱処理を行った。試験後円状または楕円上に拡がったろうの径を測定し、ろう拡がり面積を求めた。評価は下記に定義するろう拡がり係数にて行った。

ろう拡がり係数=ろう拡がり面積/ろう塗布面積

注) ろう塗布はφ5mmとして計算

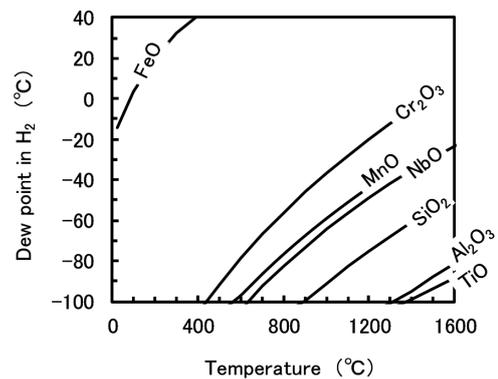


図2 水素雰囲気における金属と酸化物の平衡温度と露点の関係

The relationship between the equilibrium temperature and the dew point in H₂ for the seven metal oxides

表1 供試材の化学組成
Chemical composition of stainless steel samples used this study

	(mass%)								
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	N
SUS436L stabilized by Ti	0.01	0.1	0.1	17.4	1.0	-	0.2	0.08	0.01
SUS436L stabilized by Nb	0.01	0.1	0.1	17.3	0.8	0.4	-	0.06	0.01
SUS444 with 0.01%Al	0.01	0.2	0.2	19.3	1.9	0.5	-	0.01	0.01
SUS444 with 0.03%Al	0.01	0.2	0.2	19.4	1.9	0.5	-	0.03	0.01

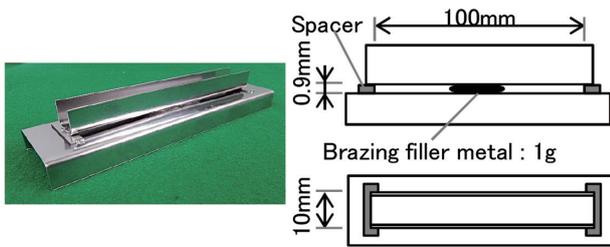


図3 ろう隙間充填試験片の形状および外観
Schematic and an image of the filling test specimen

3.4 ろう拡がり観察試験

供試材からφ7mmの試験片を作製し、その試験片中央にろう材0.02gを塗布し、高温レーザー顕微鏡に設置した。雰囲気は真空引き後Arを流し、950℃で20分保持、1130℃で10分保持のろう付けヒートパターンを模擬した。ただし、熱処理温度は試験片端部直上の雰囲気の実測値である。実際の試験片温度はこれより高いと予想されたため、試験片推定温度は測定値に50℃加算した値とした。この昇温過程のろうのぬれ拡がり挙動を高温レーザー顕微鏡で直接観察した。観察は試料上方向から行い、ろうのぬれ拡がり先端部を視野に捉えるようにぬれ拡がりに追従して視野を動かした。撮影した動画よりろうのぬれ拡がり距離を解析した。

3.5 ろう隙間充填試験

ろう隙間充填試験の試験片の形状および外観を図3に示す。供試材から板厚0.5mmの板を2枚用い幅10mm、長さ100mm、間隔0.9mmの隙間を有する試験片を作製した。本試験片の隙間中央にろう材1gを塗布し、3.2節に記載のろう付け熱処理を行った。試験後隙間に充填されたろうの長さを測定し評価を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 Tiの影響

高純度フェライト系ステンレス鋼は耐食性や加工性を高めるためにCおよびNを極低量まで低減してTiやNbなどの炭窒化物安定化元素が添加されている。そこで高純度フェライト系ステンレス鋼の安定化元素の違いによるぬれ性について検討した。

図4にTi安定型およびNb安定型のSUS436Lのろう拡がり試験結果を示す。Ti安定型はNb安定型よりろう拡がり係数が小さく、ろうのぬれ性に劣る。

Ti安定型のろうのぬれ性低下原因を解析するためにろう付け熱処理後の試験片表面をグロー放電発光分析(GDS)で深さ方向分析した結果を図5に示す。Ti安定型はNb安定型より表層にTi, Al, O, Nが顕著に濃化しており、表面が酸化および窒化している。これらの酸化物および窒化物がろうのぬれを阻害したと考えられる。また、窒素を含

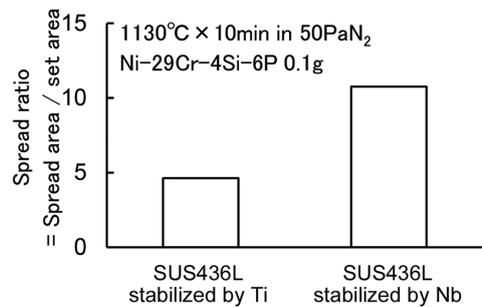


図4 ろう拡がり試験結果

The spread ratio of the spread area to the set area of the Ni brazing filler metal on supecimens brazed at 1130°C for 10 min under 50 Pa N₂

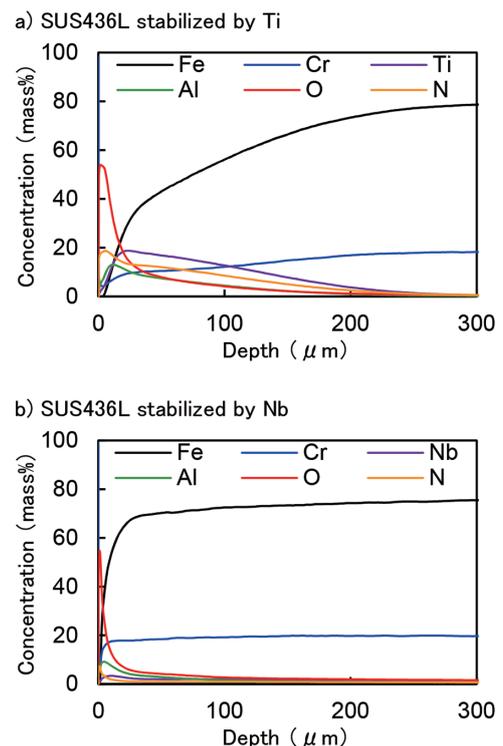


図5 ろう付け熱処理後表面のGDS分析結果
GDS profiles of specimens heated at 1130°C for 10 min under 50 Pa N₂

まない水素雰囲気におけるろう拡がり試験にてTi安定型のSUS436Lは厚いTiの酸化皮膜を形成し、Nb安定型のSUS444よりろうのぬれ性に劣るという結果⁸⁾も得ている。図2に示すようにTiはNbより酸化しやすく、ろう付け熱処理では酸化物を形成しステンレス鋼表面の表面エネルギーを低下させ、ろうのぬれ性を阻害したと推定される。以上の知見を踏まえると、高いろう付け性を要求される場合においては、Tiを含まないNb安定型の高純度フェライト系ステンレス鋼が好適であることが明らかとなった。

4.2 Alの影響

フェライト系ステンレス鋼のろう付け性に及ぼすAlの影響としては数%添加でAl₂O₃皮膜形成によりろうのぬれ拡

がり性が低下するという報告はある⁹⁾。しかし、高純度フェライト系ステンレス鋼に脱酸元素として添加するAl添加量は微量であり、その添加範囲内におけるろう付け性評価は難しい。特に、Niろうの真空ろう付け性に及ぼすAlの影響についてはろう拡がり試験で明確な有意差を示すことは困難であった。実際のろう付け加工においてはろう拡がりだけではなく、ろうがぬれ拡がり接合箇所の際間に充填される。この工程を考慮し、ろうのぬれ拡がり初期の挙動を3.4節に記載のろう拡がり観察試験で、ろうの際間充填性を3.5節に記載のろう隙間充填試験にて微量Alの影響を検討した。

4.2.1 ろう拡がり初期の挙動に及ぼすAlの影響

図6にSUS444の0.01%Al材と0.03%Al材を用いたろう拡がり観察結果としてろうのぬれ拡がり距離の熱処理中経時変化を示す。試験片推定温度が980℃(ろうの固相線温度)でろうの溶解が開始し僅かにぬれ拡がり距離が上昇し始める。0.01%Al材は約1020℃、0.03%Al材は約1100℃でぬれ拡がり距離が著しく上昇し、低Alの方が低温からぬれが促進されることが分かった。図7にぬれ促進前後の写真を示す。ぬれ促進後にはステンレス母材上の酸化物と予想される物がろうの上に乗り上がりながらろうのぬれが進む過程が観察された。また0.01%Al材の方が酸化物を剥がす過程が明確に観察できた。酸化物の剥離はろうが酸化物とステンレス母材の界面を溶解することで進行すると仮定すると、低Alの方がその溶解および酸化物剥離が容易であり、ぬれが早期に促進したと考えられる。

ろう付け熱処理の昇温過程において酸化物が形成されることを確認するために、SUS444の0.03%Al材を用い、3.2節のろう付け熱処理を950℃、20分保持までを行い、その後昇温過程の950、1040、1060、1080、1130℃で冷却して途中止めしたサンプルを作製した。図8にろう付け熱処理途中止めサンプルの外観を示す。950℃でテンパーカラーが確認され、昇温とともに薄くなり、1130℃ではほぼテンパー

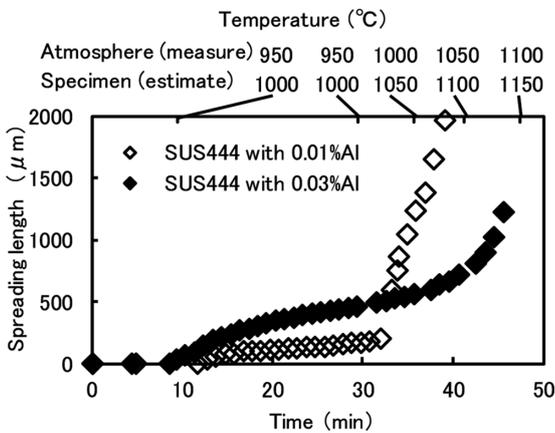


図6 ろう拡がり観察試験結果

The spreading lengths of the Ni brazing filler metal on specimens during heating

カラーは無くなっている。図9に950℃途中止めサンプルの表面をGDSで深さ方向分析した結果を示す。表面にはCrとOが濃化しており、テンパーカラーはCr酸化物であることが分かった。つまり、ろう付け熱処理の昇温過程においてはCr酸化物が形成されており、これが還元される前からろうは酸化物を剥がしながらぬれ拡がり、低Al材の方がこの初期のぬれ拡がりは良いことが分かった。

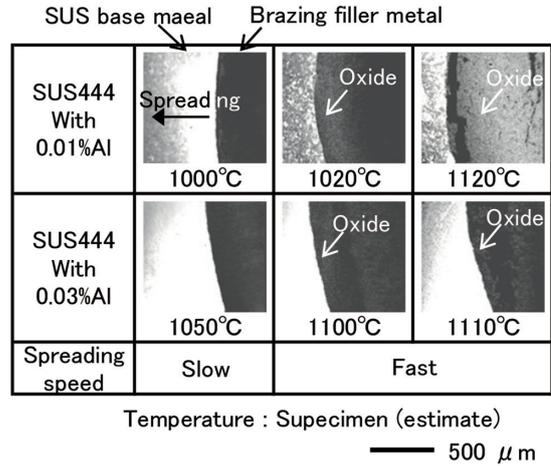


図7 ろうのぬれ促進前後の写真

Images showing the slow and fast spreading of the Ni brazing filler metal on specimens

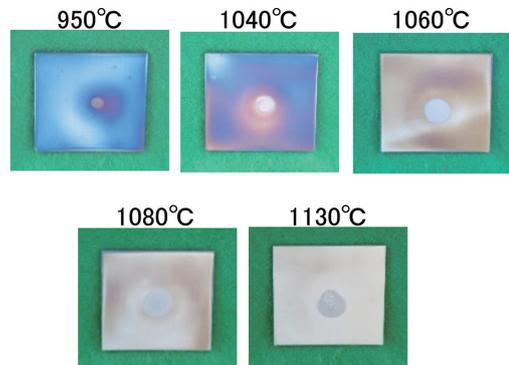


図8 ろう付け熱処理途中止めサンプルの外観

Images showing the specimens stopped on the heating under 50 Pa N₂

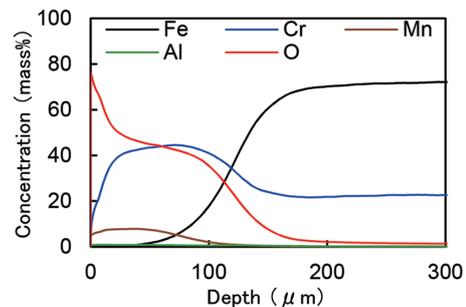


図9 ろう付け熱処理950℃途中止めサンプル表面のGDS分析結果

GDS profiles of specimens heated at 950℃ under 50 Pa N₂

4.2.2 ろう隙間充填性に及ぼす Al の影響

図 10 に SUS444 の 0.01%Al 材と 0.03%Al 材を用いたろう隙間充填試験結果を示す。ろう充填長さは 0.01%Al 材が 0.03%Al 材より長い。ただし、ろうは幅方向には同等に充填されており隙間から漏れてはいなかったため試験後サンプルを幅中心位置でろう浸透方向に切断し、その断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) およびマイクロスコプで観察した。図 11 にろう隙間充填試験後サンプルの中心部断面の SEM 像を示す。0.01%Al 材の Ni ろうが充填されている隙間間隔が 0.03%Al 材より狭くなっていることが確認できる。これは低 Al の方がろうの隙間への浸透力が強く、隙間内部に発生する負圧が大きかったためと予想する。なお、0.01%Al 材の方が SEM 上で白い組織の初晶が少ないことから、固液共存温度域は小さく、凝固収縮も小さいと予想される。また、マイクロスコプでの観察でステンレス母材の板厚を測定した結果を図 12 に示す。元の板厚は 0.5 mm であり板厚の減少が確認され、その減少量は 0.01%Al 材の方が 0.03%Al 材より大きい。これはステンレス母材がろうに溶解したためであり、低 Al の方が溶解しやすくろうの総量の増加により充填量を増やすことにも寄与したと考えられる。なお、0.01%Al 材の方がろうに溶解し易いという結果は 4.2.1 項の現象も支持する。

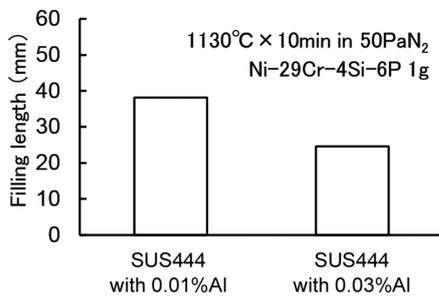


図 10 ろう隙間充填試験結果

The filling length of the Ni brazing filler metal in the gaps of the specimens brazed at 1130°C for 10 min under 50 Pa N₂

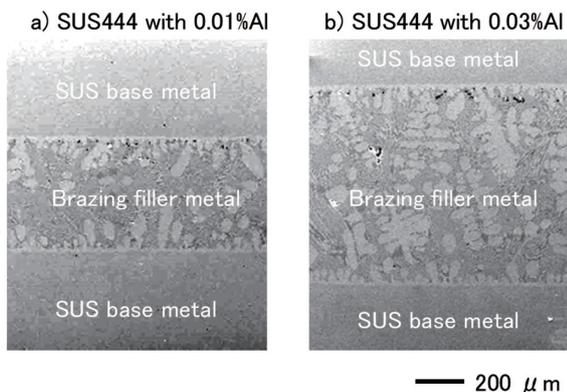


図 11 ろう隙間充填試験後サンプルの断面 SEM 像
SEM cross sectional images of the filling test specimens brazed at 1130°C for 10 min under 50 Pa N₂

ろうのぬれの駆動力を表面エネルギーで考えた場合、ろう隙間充填試験においてはろうの表面の露出がほぼないため、ろうの表面エネルギーの影響は小さく、ステンレス母材の表面エネルギーとろうとステンレスの界面エネルギーの差によりろうが隙間に浸透すると考えられる。図 13 にろう付け熱処理後表面をオージェ電子分光法 (AES) で深さ方向分析した結果を示す。0.01%Al 材は表層における Al および O の濃化が 0.03%Al 材より浅いことが分かる。図 2 に示すように Al はその酸化物と平衡する露点が極めて低く、真空ろう付け熱処理過程で Cr の酸化物は還元されるが Al は酸化が進行すると考えられる。0.01%Al 材はこの Al の酸化が少なく、ステンレス母材の表面エネルギーの低下が抑制されていると推定される。また、上記の 0.01%Al

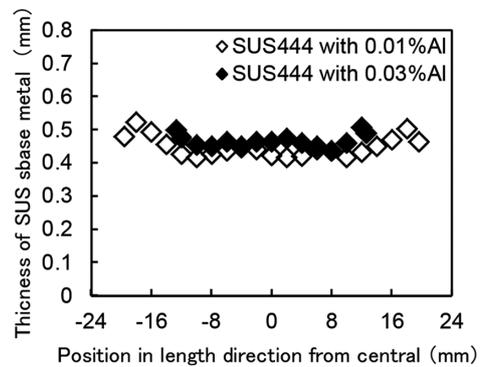


図 12 ろう隙間充填試験後サンプルの板厚測定結果
The thickness of the filling test specimens brazed at 1130°C for 10 min under 50 Pa N₂

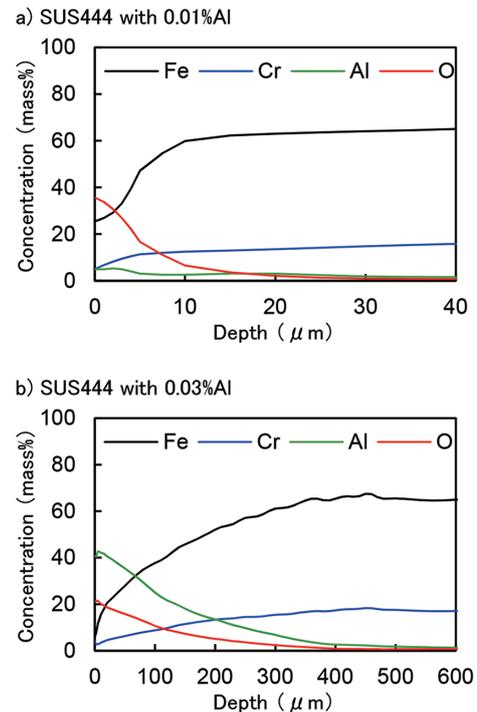


図 13 ろう付け熱処理後表面の AES 分析結果
AES profiles of specimens heated at 1130°C for 10 min under 50 Pa N₂

材が0.03%Al材よりろうに溶解し易いという結果はステンレスの界面エネルギーが小さいためとも考えられる。これもまたAlの酸化が関与していると予想する。以上を踏まえると0.01%Al材は0.03%Al材よりステンレス母材の表面エネルギーが大きく、ろうとステンレスの界面エネルギーが小さいためろうの隙間への浸透力が大きかったと推定される。

以上の結果より、Nb安定型SUS444のNiろうによる真空ろう付けにおいて、脱酸元素のAl添加量が低い方が昇温過程でのろう拡がり初期挙動およびろうの隙間充填性について良好であることが明らかとなった。本知見を踏まえ、Al添加量を規制したろう付け性に優れた鋼の開発に至った。

5. 結 言

高純度フェライト系ステンレス鋼のNiろうを用いた真空ろう付け性に及ぼす安定化元素のTiおよびNbの影響、脱酸元素のAlの影響について検討を行った。Tiは酸化することで、Alは酸化に加えろうとステンレス母材の溶解性を低下させることでろう付け性を低下させることを明確にし

た。本知見を基としたろう付け性に優れた開発鋼はEGRクーラーの材料として適用が進んでおり、今後もその拡がりが期待される。

参考文献

- 1) 恩澤忠男 ほか：ろう付け・はんだ付入門. 初版. 東京, 産報出版, 1984, p.13
- 2) Yaguchi, H. et al.: TOYOTA Technical Review. 57 (1), 13 (2013)
- 3) Nagai, S. et al.: Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, 2000, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy
- 4) Miyazawa, Y. et al.: International Brazing and Soldering Conference, San Diego, 2003, American Welding Society
- 5) 細井裕三監修：ステンレス鋼の科学と最新技術. 初版. 東京, ステンレス協会, 2011, p.253
- 6) 溶接学会編：溶接・接合便覧. 初版. 東京, 丸善出版, 1990, p.436
- 7) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧. 第3版. 東京, 日本鉄鋼協会, 1981, p.6-15
- 8) 溝口太一郎 ほか：CAMP-ISIJ. 24, 977 (2011)
- 9) 田中隆 ほか：現場に役立つろう付講習会テキスト. 初版. 東京, 日本溶接協会, 1991, p.17



林 篤剛 Atsutaka HAYASHI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 薄板・自動車材料研究部
主幹研究員
山口県光市大字島田3434 〒743-8550



平出信彦 Nobuhiko HIRAIDE
日鉄ステンレス(株)
研究センター ソリューション開発室
室長 博士(工学)



溝口太一郎 Taichiro MIZOGUCHI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 機能創製研究部
主幹研究員



小野直人 Naoto ONO
日鉄ステンレス(株)
商品開発部 上席主幹