

Ni ろうに代わる新しい Fe-Cr ベースろう材(アイアンブレイズ)の開発

東京ブレイズ(株) 技術部 松康太郎

1. 緒言

近年、環境汚染による地球温暖化の問題が叫ばれる中で、その主な要因となる排出ガスの一つは自動車からの排気ガスと認識されている。日本、特に首都圏ではディーゼルエンジンの排気ガスによる大気汚染(特に粒子状物質)が問題視され、現在では粒子状物質排出基準を満たさないディーゼル車はその指定地域(八都県市)を走ることが出来なくなった。しかし、ヨーロッパ諸国などでは逆に排出ガスがきれいでも燃費も良い(燃料の硫黄含有量差など諸事情は異なるが)ディーゼル車が生産車のおよそ半分を占め、その排ガス抑制技術開発も進んでいる。一方日本では、引き続き業務用トラックにディーゼルエンジンが使用されているが、その環境規制は年々厳しいものが設けられている。その対策として、不完全燃焼した排気ガスを冷却し再び燃焼室に戻すことで燃費の向上とNOx およびSOx の発生を抑制する働きをする EGR クーラーが装備され、その需要を伸ばしている。

EGR クーラーの製造にあたり、その使用環境から高温耐熱・耐食性のある Ni ろうが使用されている。しかし昨今の材料高騰の問題により、数年前から Ni の地金も高騰を続け、現在でも一時ほどではないものの高い水準で推移していた。そのため Ni を主成分とするニッケルろうも製品製造の高コスト化の問題となっており、業界や市場では Ni ろうに変わる安価なろう材の開発が求められていた。

そこで弊社では、従来の Ni ろうに変わる Fe-Cr 合金をベースにして、Ni の含有量を下げたろう材の開発を行い、一定の基礎性能評価を得ることが出来た。

2. 供試材及び実験方法

2.1 開発したろう材

表 1 に開発した Fe-Cr ベースろう材の組成と熱分析結果による液相及び固相温度を示した。開発に当たっては、各ろう材とも Ni の含有量を 30%以下に抑え、Fe と Cr の割合を変化させた。添加元素として Mo、Si、P を含有させた。Mo はろう材組織の微細化と耐食性向上を目的とし、Si と P は融点降下元素として最低量含有させた。ろう材の融点は従来の Ni ろうとほぼ同等で抑えることが出来た。

表 1 開発した Fe-Cr ベースろう材

品名・品番	化学組成(Mass%)						固相温度 ℃	液相温度 ℃	ろう付温度 ℃
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	P			
TB-3025	30	25	30	2	6	7	1,010	1,065	1,100~1,120
TB-3520	35	20	30	2	5	8	1,010	1,060	1,100~1,120
TB-4025	40	25	20	2	6	7	1,030	1,085	1,120~1,140
TB-4520	45	20	20	2	5	8	1,020	1,080	1,100~1,130
TB-5020	50	20	15	2	5	8	1,035	1,100	1,130~1,150
TB-5520	55	20	10	2	5	8	1,060	1,115	1,150~1,180
TB-6020	60	20	5	2	5	8	1,090	1,130	1,150~1,200

2.2 試験片

接合母材にはSUS304を用いた。せん断強度試験片は図1に示した形状に加工して、ろう付面を一定のあらさに研磨し、アセトン中にて超音波洗浄で脱脂した。この試験片は、従来用いられている圧縮せん断試験片と比較して、形状がシンプルである。そのため、一般的に加工性が良くないチタンなどの試験片を作製するのに向いている。また、この試験片を用いた場合のろう付部の機械的性質の評価への適用性については、すでに数種類のろう材を用い検討が加えられており、これまでの圧縮せん断試験法と比較して評価の妥当性が確認されている¹⁾。また、この試験片を用いて接合部の断面組織観察及び硬度測定を行った。その他に、同じくSUS304にてろう流れ試験、耐食性試験用の試験片を作製し、各実験に供した。(2.6項参照)

2.3 ろう付方法

ろう付は真空炉(キャリアガス法: N₂ 50/min)及び連続式水素炉を用いて行った。せん断試験片と塩水噴霧片は真空炉にて、浸漬試験片は連続式水素炉にてろう付を行った。ろう付温度は、ろう材の液相線+50°Cを目安に設定し、ろう付時間は10minとした。

2.4 組織観察及び元素分析

ろう付後の接合部断面組織を、光学顕微鏡およびFE-SEMによる2次電子像を用いて観察し、EPMAにより接合界面の元素分析を行った。

2.5 材料試験

ろう付部の機械的特性を圧縮せん断試験により評価した。圧縮せん断試験には図1に示した治具を使用した。なお、圧縮せん断強度は以下の式で算出した。

また、ろう材相及び接合界面の硬度測定をマイクロビッカース硬度試験機により測定した。

$$\text{圧縮せん断強度(MPa)} = \frac{\text{最大荷重(kgf)}}{\text{接合面積(mm}^2\text{)}}$$

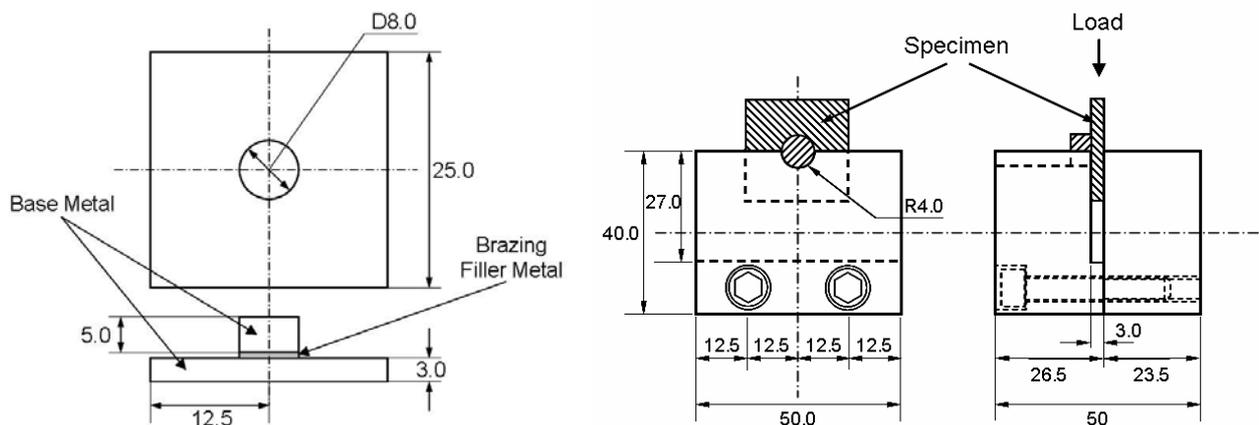


図1 せん断試験片とせん断試験用ジグ

2.6 耐食性試験

ろう材の耐食性を浸漬試験及び塩水噴霧試験により評価した。浸漬試験は、SUS304の皿状の試験片上に500mgのろう材を載せて平面状に熔融させ、それを各腐食液(5%硫酸、5%硝酸、5%塩酸、5%次亜塩素酸Na、5%アンモニア水、5%人口海水)に常温で72時間浸漬させ、その

後の腐食減量及び外観を観察して評価した。

塩水噴霧試験は、試験片を SUS304 製プレート式熱交換器の回路を 1 段ろう付して作製し、JIS H 8502 の 7.1 に準じて試験を行った。塩水噴霧時間は 120 時間から 168 時間行い、試験後の試験片外観を観察して評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ろう付部の金属組織及び元素分析

図 2 に TB-4205 の代表的な接合部組織を示した。接合部界面にはボイドやクラックの全く無い良好な組織が得られた。

フィレット部には Mo 添加の効果と考えられる非常に細かい組織が形成されており、一般の Ni ろうのそれとは異なる様相を呈していた。また、Ni ろうではフィレット部が大きい場合にクラックが観察されることが多いが、このアイアンブレイズではフィレット部にクラックは観察されなかった。

接合部界面には Fe- α と思われる初晶の形成が確認できた。また、ろう材による母材の侵食が少ないことが特徴的に挙げられ、それはろう材の組成が Fe や Cr を多く含み母材のステンレス鋼と類似していることから、一般の Ni ろうと比較してろう材による母材の熔融反応が抑制されたためと考えられる。この現象は接合部材が薄物の場合に非常に有利である。

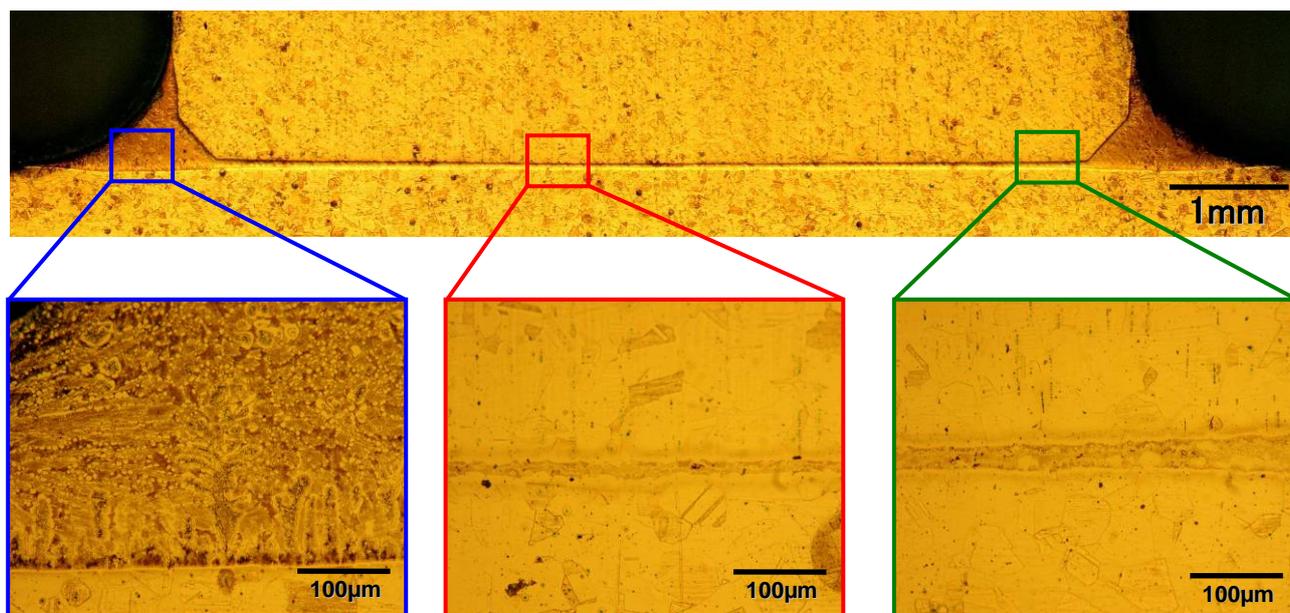


図 2 TB-4205 による接合部断面組織

図 3 に EPMA による TB-4205 の接合部の元素分析結果を示した。ろう材層中には各元素が細かく分散して分布していることが確認された。特に P は界面に化合物層を形成しやすく、結果接合強度を低下させる原因になることが多いが、アイアンブレイズの場合は P の濃化層は形成されなかった。

ろう材層中の組織とろう材と母材の界面反応に関しては、引き続き詳細な調査を必要とする。

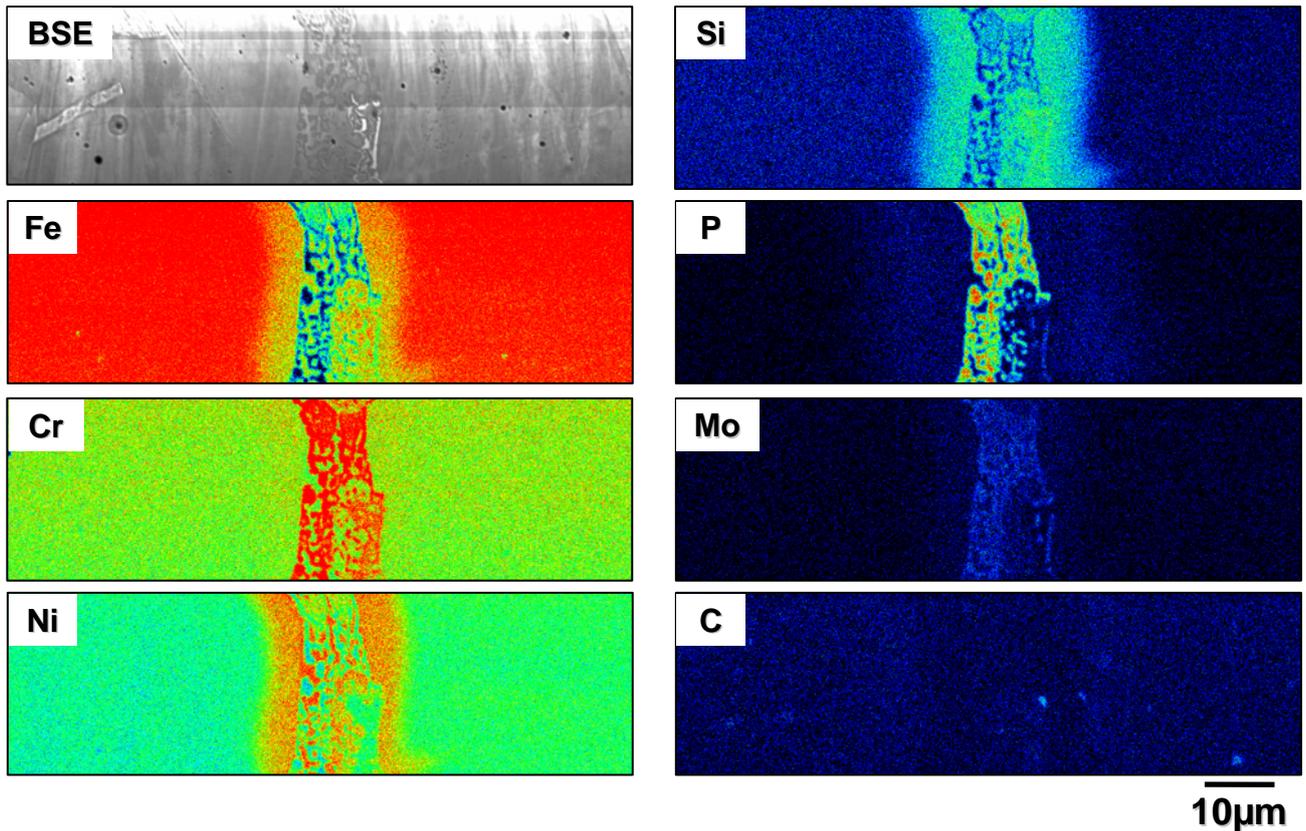


図3 TB-4025 接合部の EPMA による元素分析結果

3.2 ろう付部のせん断強度

図4にTB-4025とTB-4520のせん断試験の結果、TB-4025で約280MPa、TB-4520で約300MPaの接合強度が得られた。同様に試験したTB-902(BNi-2)とTB-905(BNi-5)の接合強度は約400MPaと約310MPaが得られ、結果、アイアンブレイズは実用に十分な強度が得られることが分かった。

3.3 ろう付部の硬度分布

ろう付部の硬度測定を行った結果、初晶部分でHv=280~470、フィレット内部(残留共晶層)でHv=220~480の硬度が得られた。硬度測定に当たって、残留共晶層部は組織が非常に微細で、各組織ごとの測定が不可能であったが、従来のNiろうと比較して全体的に硬度が非常に低いことが判明した。

3.4 腐食試験

表2に浸漬72時間後の各試料の耐食性試験結果を示した。◎は外観で全く腐食が確認さ

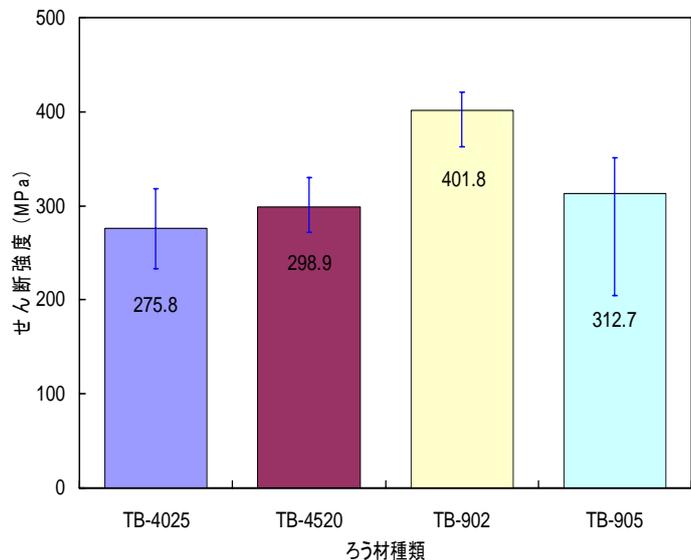


図4 各ろう材の圧縮せん断試験結果

れず腐食減量の全く無かった状態で、○は腐食減量はないが外観で微量の腐食が確認された状態を示す。△は外観で微量の腐食と微量の腐食減量が確認された状態を指し、×は著しく腐食された状態を指す。

各ろう材とも硫酸、硝酸、アンモニア水、人口海水に対しては良好な耐食性を示した。次亜塩素酸Naに対しても良好ではあったが、TB-4025、TB-4520、TB-5020には外観で腐食が確認された。塩酸に対してはすべてのろう材において外観で腐食が確認され、TB-5020では腐食減量も測定された。

浸漬試験の結果は概ね良好で、アイアンブレイズは従来のNiろうと同等の耐食性があると判断できた。

表 2 72 時間浸漬後の腐食減量と外観観察結果

	腐食溶液 (5%溶液:室温中)					
	硫酸	硝酸	塩酸	次亜塩素酸 Na	アンモニア水	人口海水
TB-3520	◎	◎	○	◎	◎	◎
TB-4025	◎	◎	○	○	◎	◎
TB-4520	◎	◎	○	○	◎	◎
TB-5020	◎	◎	△	○	◎	◎

そこで、塩水噴霧試験により従来のNiろうと耐食性を比較した。図5に塩水噴霧試験結果後の各試験片外観写真を示した。TB-902は試験途中から著しい腐食が発生し、120時間で試験を終了した。一方、TB-4025とTB-905は良好な耐食性を示し、試験時間168時間後で極微小な腐食が観察されたのみであった。結果、TB-4025はNiろうでもっとも耐食性の良いTB-905と同等もしくはそれ以上の耐食性を有することが判明した。



図 5 塩水噴霧試験後の各試験片外観

4. 結論

新しく作製したFe-Crベースろう材を調査した結果、以下の結論が得られた。

- (1) Ni量を30%以下に抑えた、Niろうに代わる安価なFe-Crベースのろう材の開発に成功し

た。

- (2) ろう付温度は1,120℃前後とCuろう付とほぼ同条件でろう付が可能であることが判明した。
- (3) ろう層全体を通じてクラックやピンホールの無い良好な接合体が得られた。
- (4) ろう付界面付近には Fe の初晶が析出し、それは硬度の低い理想的な組織が形成されていた。また、各元素はろう材層中に細かく分散し、脆弱な層を形成していなかった。
- (5) せん断試験の結果、アイアンブレイズの接合強度は約 300MPa と実用に十分な強度が得られた。
- (6) 腐食試験の結果、アイアンブレイズは Ni ろうでもっとも耐食性の良い TB-905 (BNi-5) と同等の耐食性を有することが判明した。

注)「アイアンブレイズ」は特許申請済みの製品です。(特願 2007-326421)

¹⁾ Y. Miyazawa; Joining of Advanced and Specialty Materials V, Conference Proceedings from Materials Solutions '02, 133-138 (2003)