

## ステンレス鋼の水素雰囲気ろう付 Brazing of Stainless Steels in Hydrogen Gas Atmosphere

東京ブレイズ(株) 技術部 松康太郎

### 1. はじめに

ステンレス鋼は、その優れた耐食性、耐熱性を背景に、厨房機器、家電製品、自動車排ガス部品、産業機械、建築、土木構造、さらには原子力発電に至るまで、幅広い分野で需要が伸びている。世界におけるステンレス鋼生産量は、2001年に年間2000万トン足らずだったが、2007年には2800万トンを超えるまで伸びており、ステンレス鋼はまさに社会基盤を支える重要な役割を担うまでに成長してきた。近年では、建築分野でのメンテナンスフリー化やライフサイクルコスト削減を目的とした使用例が多く見られるようになり、地球に優しい鋼として位置づけられている。<sup>1)</sup>

ステンレス鋼の成長の外的エネルギーとして重要なものに規制、法律がある。電機分野では、電機メーカーのISO14001(環境)シリーズの認証取得が大きく影響した。自動車分野では、自動車排気ガス規制とともにステンレス化が進展し、1960年代から自動車排気系の触媒コンバーターケースや担体、排気マフラーにステンレス鋼が適用され始めた。また、近年の自動車排ガス規制ではエンジンの燃焼温度を上げる対策がとられ、エキゾーストマニフォールドが鋳物からステンレスとなり、エンジンからの排気系部品は全てステンレスになった。2001年からは自動車NOx改正法(NOx・PM法)が制定され、ディーゼル車の粒子状物質排出規制(東京都、他)によりDPF(ディーゼル・パーティキュレート・フィルター)を装着するようになり、構成部材はステンレス製となった。その他に、建築分野、ガス・石油機器分野、食品機器および食品分野や船舶分野においても規制、法律により製品のステンレス化が進んできている。<sup>2)</sup>

この様な背景の中、ステンレス鋼を製品化するための加工(接合)技術として、ろう付が非常に重要な位置を占めている。そこで本稿ではステンレス鋼のろう付に関して、特に水素雰囲気を用いたろう付について解説する。

### 2. ステンレス鋼の定義と種類<sup>1)</sup>

FeにCrを添加すると耐食性や耐熱性が著しく高まる。従来日本ではおよそ12%以上のCrを含むものをステンレス鋼と称していたが、1988年1月に国際統一され、Cが1.2%以下でCrが10.5%以上と定義された。ただし、「ステンレス鋼」である限り、Fe以外の合金元素の合計が50%を超えない範囲とされる。

ステンレス鋼は「Stainless Steel」と英文表記され、古くは「不錆鋼」と呼ばれていたが、使用環境により錆びることがあり、「錆びにくい鋼」という表現の方が適している。ステンレス鋼が優れた耐食性を示すのは、その表面に常に作られているCrの酸化皮膜(一般に不動態皮膜といわれる)の作用によるもので、その不動態皮膜が破壊された場合には耐食性機能が失われる。

ステンレス鋼の分類にはいくつかの方法があるが、大別する場合、合金成分または金属組織で分類するのが一般的である。成分系では、Cr系かCr-Ni系に分けられる。Cr系は、金属組織の違いでマルテンサイト系、フェライト系に、Cr-Ni系はオーステナイト系、オーステナイト・フェライト系の二相系に分けられる。表1に分類とそれぞれの鋼種の例を示す。

表 1 ステンレス鋼の分類

成分	金属組織	鋼種の例
Cr 系	マルテンサイト系	SUS410(13Cr)
	フェライト系	SUS430(18Cr)
Cr-Ni 系	オーステナイト系	SUS304(18Cr-8Ni) SUS316(18Cr-12Ni-2Mo) Cr-Ni-Mn 系 SUS201(17Cr-4Ni-6Mn)
	オーステナイト・フェライト系 (二相系)	SUS329J1(25Cr-4Ni-2Mo)

最近では、これらの代表的な鋼種に Ti、Al、Nb などの添加物を加え、耐応力腐食割れ性、粒界耐腐食割れ性や耐孔食性、また高温強度特性や溶接性の向上を図った特殊なステンレス鋼が各メーカーにより開発されている。

### 3. ステンレス鋼のろう付

ステンレス鋼のろう付は、フラックスを用いたバーナーろう付や高周波ろう付から、真空や水素ガスなどの雰囲気を用いた様々なろう付方法が可能である。しかし、現在工業的に用いられている一般的なろう付方法は、真空炉や水素炉などの設備を用いた方法が主流であり、中でも連続式水素炉は自動車部品や電機部品などの中小物の多量生産に適しているため、各種部品メーカーなどで多用されている。

ステンレス鋼は、前述したように Cr を 10.5% 以上含有する合金鋼で、この Cr の不動態皮膜のおかげで耐食性に優れる。しかし、この不動態皮膜はろう付においては邪魔な存在なので、ろう付を行う際にはこの不動態皮膜を一時的に除去する必要がある。そこで有用な方法の一つが水素雰囲気中での加熱である。水素雰囲気中では、高温においてステンレス鋼の不動態皮膜を除去することが出来る。しかし、一口に水素雰囲気と言っても、どのような水素ガスを使用しても良いと言うわけではない。従って、水素雰囲気中でステンレス鋼のろう付を適切に行うにあたり、水素ガスの基礎的な知識は、適正なろう付を行うことはもちろん、安全面においても必要不可欠である。次に水素ガスについて解説する。

### 4. 水素ガスの特性と特長

水素は中性・無害のガスであり、高純度(露点の低い)のものは金属酸化物に対して強い還元力を持っている。還元作用の一般式は次の通りである。



しかし、すべての金属酸化物が同じ条件で還元されるのではなく、酸化物の安定度によってその条件は異なる。図1に水素ガスの純度と温度による酸化と還元の平衡関係を示した。水素ガスの還元反応に影響する不純物は水蒸気と酸素であり、これらの量は“露点”によって表される。露点が高いほど水蒸気、酸素が高いことになる。図1中の平衡線より下側の範囲がその物質(酸化物)の還元域になる。

一般に Fe、Mo、W、Cu、Ni などの酸化物は容易に還元されるが、Ti や Al などの金属酸化物はほとんど還元が不可能であることが分かる。一方、ステンレス鋼の不動態皮膜を形成する Cr

は比較的還元しにくい、露点が高いと還元できる。すなわち、図 1 より 1000℃では-37℃以下の露点が必要である。つまり、一般的なステンレス鋼の水素雰囲気ろう付に必要な水素ガスは、露点が一40℃以下(炉内露点)であることが条件で、目安としては炉に供給する水素ガスで-60℃程度の露点が必要である。これは、実際に供給した水素ガスは、ろう付される製品以外にもコンベアベルトや炉芯管などを還元している、炉内では露点が上がってしまうのが普通だからである。

また、前述した最近開発されている特殊なステンレス鋼には Ti、Al、Nb などが含まれるものが多く、水素雰囲気ろう付においては、ろう付性やろう付後の外観に影響があるものが多く、一般的にろう付性は悪い。

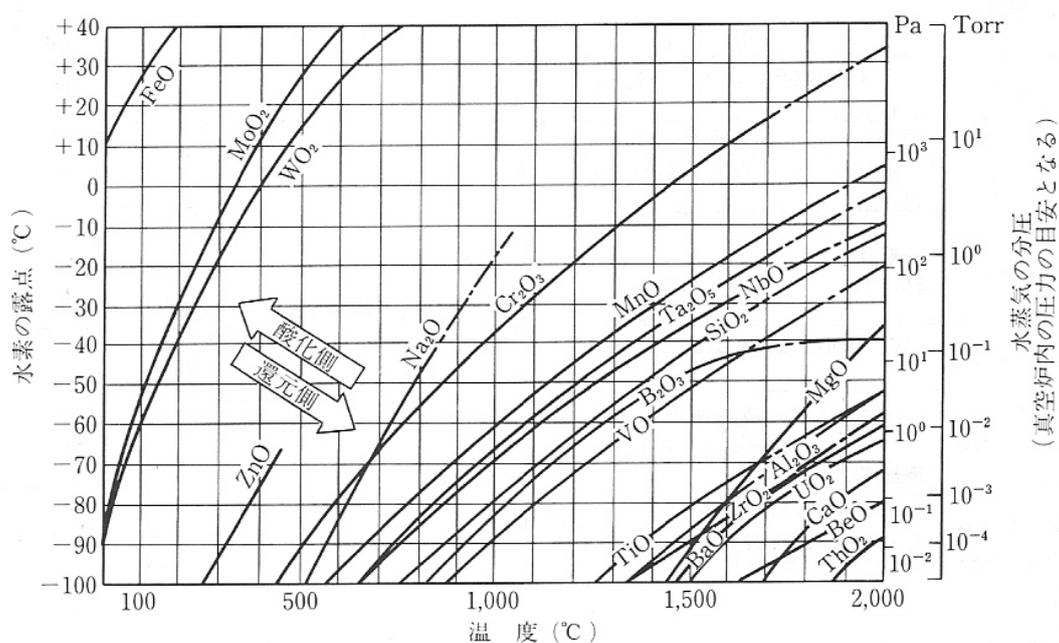


図 1 純水素雰囲気中における金属とその酸化物間の平衡温度および露点の関係

また、水素ガスを利用するに当たり最も注意する点として、水素の爆発臨界値がある。水素ガスは空気との混合率が 4~75%になると爆発を起こす可能性がある。水素ガスが自然爆発を起こす条件としては、空気との混合率以外に火種と自然発火温度(571℃)がある。従って、炉の周辺では火気の伴う作業は厳禁とすることと、水素炉中に空気が入り込まないようにする対策を講じることが必要である。

水素ガスは一般的に使われる他のガス(窒素やアルゴン)と比較して、熱伝導率の高いガスである。つまり、製品の加熱・冷却が比較的急速に行えるので、ステンレス鋼のろう付に向いている。水素ガスのコストの問題から窒素ガスを混合させて使用する場合があるが、その際には冷却速度が遅くなるので“鋭敏化”に注意する必要がある(第 7 項参照)。

## 5. 水素雰囲気ろう付の設備

水素雰囲気の加熱装置としては、中小物の多量生産に適した連続式のベルトコンベア炉(以下、連続式水素炉)と、大物や少量生産に適したバッチ式の炉がある。ここでは、量産性に優れた連続式水素炉について解説する。

連続式水素炉には、ハンプバック型とストレート型があるが、水素雰囲気にはハンプバック型の方が適する。写真 1 にハンプバック型の連続式水素炉を示した。ハンプバック型は、炉の出入

り口が水平部分よりも低くなっており、空気よりも軽い水素は炉内に溜まりやすく、また空気も入り込みにくい形状になっているため、水素ガスの経済性と安全性に優れる。一方、ストレート型の炉は、炉の入り口から出口までが水平になっているため、炉の開口を大きくすると水素ガスの消費量が増え、炉内に空気が入り込みやすくなるなどの弱点がある。その為、出入り口に窒素などのカーテンガスを流すなどの対策が必要な場合がある。

連続式水素炉は、製品の加熱・冷却が比較的急速に行えるため、ろう付条件によっては同時に固溶化熱処理を行うことが出来ることも特長として挙げられる。



写真 1 連続式水素炉(18m:ハンプバック型)の外観

ステンレス鋼をろう付するための連続式水素炉には、正確な温度管理が求められる。また、最新の連続式水素炉には各種センサーの設置が可能であり、炉内の露点測定、酸素濃度や水素濃度の測定を行い、工程管理と製品の品質管理に役立っている。

## 6. 適用されるろう材

ステンレス鋼の水素雰囲気に応用されるろう材を大別すると以下に分けることが出来る。これらのろう材は、特殊な場合を除き、通常の雰囲気ろう付用と同様に蒸気圧の高い金属元素を含まない材料で構成されている。中でも最も一般的にステンレス鋼の水素雰囲気ろう付に用いられるろう材は、銅ろうとニッケルろうである。

ろう付温度であるが、ステンレス鋼の不動態皮膜が水素ガスで十分に還元される 1,000℃以上が望ましい。しかし、銀ろうなどの低融点のろう材を使用する場合は、ろう材が蒸発したり、流れすぎたりしてしまうため、あまりろう付温度を上げることは出来ない。従って、ろう材の融点を考慮したできるだけ高めのろう付温度で、短時間でろう付することが必要である。この際に、製品表面の清浄度と水素ガスの露点による還元能力の関係が重要で、ステンレス鋼の不動態皮膜が水素ガスで還元される条件でなければならない。また、加熱温度と加熱時間および冷却速度は“鋭敏化”対策を考慮することが重要である(第7項参照)。

- ・銀ろう(表 2)
- ・銅および銅合金ろう(表 3)
- ・ニッケルろう(表 4)
- ・金ろうおよびパラジウムろう(表 5)

表 2 銀ろう(抜粋)

種類	化学成分 (wt%)					熔融温度 (°C)
	Ag	Cu	Sn	Ni	その他	
BAg-8A	71.8	28	-	-	Li 0.2	770-775
BAg-8B	71.5	28	-	0.5	-	780-795
BAg-13A	56	42	-	2	-	770-895
BAg-18	60	30	10	-	-	600-720
BAg-21	63	28.5	6	2.5	-	690-800

表 3 銅および銅合金ろう(抜粋)

種類	化学成分 (wt%)			熔融温度 (°C)
	Cu	Sn	その他	
BCu-1	99.9	-	-	1,083
BCu-1A	99.5	-	-	1,083
BCu-2	86.5	-	-	1,083
BCu-3	残	8	-	880-1,025
BCu-4	残	12	-	830-1,000

表 4 ニッケルろう(抜粋)

種類	化学成分 (wt%)						熔融温度 (°C)
	Ni	Cr	B	Si	P	その他	
BNi-2	残	7	3	4.5	3	Fe 3	970-1,000
BNi-6	残	-	-	-	11	-	875
BNi-7	残	13	-	-	10	-	890
TB-905X	残	30	-	4	6	-	980-1,020

表 5 金ろうおよびパラジウムろう(抜粋)

種類	化学成分 (wt%)					熔融温度 (°C)
	Au	Cu	Ag	Ni	Pd	
BAu-1	38	62	-	-	-	990-1,015
BAu-2	80	20	-	-	-	980
BAu-4	82	-	-	18	-	950
BPd-4	-	20	65	-	15	850-900
BPd-7	-	-	95	-	5	970-1,010

## 7. ステンレス鋼の水素雰囲気ろう付における注意点

ここまで、ステンレス鋼の水素雰囲気ろう付に必要な、水素ガス、ろう付設備、適用されるろう材について述べたが、適切なろう付を行うため、その他にいくつかの注意点がある。

まず、ろう付前の部品は必ず適切な脱脂洗浄を行う必要がある。水素ガスは金属酸化物を還元することが出来るが、プレスや機械加工による油分を取り除くことは出来ない。従って、ろう付部品の脱脂洗浄が不十分な場合は、ろう付後に部品が変色したり、ろうの流れが阻害されたり

することがある。その為、適切な洗浄作業は水素雰囲気ろう付作業の一部として非常に重要である。

製品を固定する際に、ジグを使用することが多くあるが、オーステナイト系とフェライト系のステンレス鋼では線膨張係数が異なるため、それぞれにあったジグ材料を選択する注意をしなければならない。また、水素雰囲気ろう付では、ろうが流れすぎてしまうことが多々あるため、製品とジグが接触する部分にはストップオフの塗布などの対策が必要である。これは、製品とジグの焼結防止にもなる。

製品によっては、形状が袋状で空気を炉内に持ち込んでしまう場合があるが、その場合には炉に投入する直前に窒素ガスパーズで空気を追い出す方法が有効である。これを怠ると、製品が炉内に空気を持ち込み、水素ガスが爆発臨界値に達し爆発を起こす可能性がある。通常は水素炉の雰囲気全体が爆発臨界値になり爆発することはあまりなく、製品内の空気分が連続炉の入り口付近で爆発する程度であるが、ろう付前の仮組み製品が崩れたり、またその結果、炉内で製品が詰ったりと色々問題が発生することには変わりはない。

ステンレス鋼の特徴として、ある温度域で保持又は徐冷されるとCr炭化物( $Cr_{23}C_6$ )が粒界に析出し、このCr欠乏部が選択的に腐食され、粒界腐食が発生する現象がある。これは鋭敏化と呼ばれ、特にオーステナイト系のステンレス鋼に起こりやすい現象としてよく知られている。オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化現象は、C含有量によって鋭敏化する条件が異なる。図2にSUS304系およびSUS316系の鋭敏化を起こす加熱温度と加熱時間の関係を示した。この図から鋭敏化温度はおよそ500~800℃であることがわかり、この温度範囲に長時間加熱保持したり、高温に加熱後この温度範囲をゆっくり冷却したりすると、鋭敏化が起こることがわかる。従って、ステンレス鋼のろう付では、ろう付温度を鋭敏化温度以上にするのと、冷却を急速に行うことが重要である。

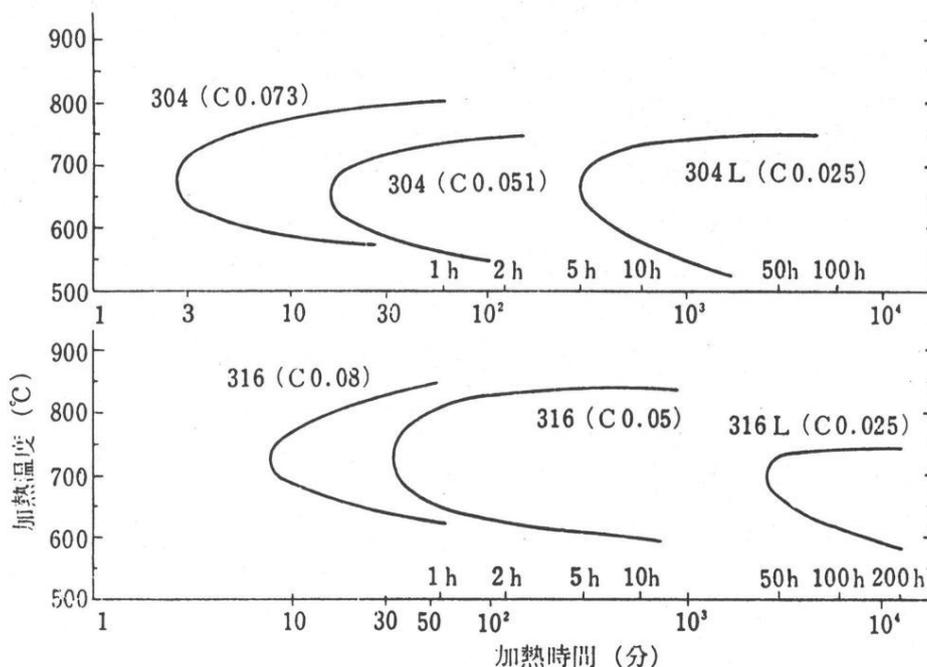


図2 SUS304系およびSUS316系のTTS曲線

また、この温度範囲でもC含有量を少なくすれば、ある程度長時間加熱保持しても鋭敏化しにくいことがわかる。そこで、ステンレス鋼のC含有量を低減させた“L材”や、TiまたはNbを添加してCr炭化物の粒界への析出を抑制した材料を選定することも、鋭敏化の対策として有効で

ある。

## 8. おわりに

冒頭でも述べたが、最近の民生品にはステンレス鋼が多用される傾向が顕著で、数年前と比較してステンレス鋼のろう付部品が非常に増えている。また、これまでの規格品以外に多種多様のステンレス鋼が開発されてきており、それに伴ったステンレス鋼のろう付に関する問題も多く聞こえて来る。本稿ではステンレス鋼の水素雰囲気ろう付について解説したが、まだ全てを詳細に解説しきれたわけではない。しかし、この解説が実際のろう付作業者の基本的な理解にお役に立てれば幸いである。

---

1) 丹村洋一：JFE技報, No.20 (2008)

2) 橋本政哲：「現場で生かす金属材料シリーズ ステンレス」, 工業調査会