

ニッケルろうによるろう付とその最新動向 Brazing of Ni based brazing filler metals and the latest trend

東京ブレイズ(株) 松 康太郎

1. はじめに

ニッケルろうは米国が発祥の地であり、ウォール・コルモノイ社のロバート・ピースリー氏により開発された。時は 1940 年代、氏はカーチス・ライト社のライト航空機部門ろう付グループの責任者として開発に携わっており、ジェットエンジン部品の製造において溶接ではなくろう付を用いるプロセスの開発を行っていた。当時、耐熱特性の最も優れるろうは、ドイツが第二次世界大戦中に開発した銀 85%-マンガン 15%ろうであったが、開発にはそれ以上に耐熱特性の優れるろうの必要性があった。ある日、表面硬化合金で耐磨耗皮膜を施工する溶射装置の製造メーカーであるウォール・コルモノイ社の営業担当が氏を訪れ、そこで Ni-Cr-Si 組成材料と出会った。これが、ニッケルろう誕生のきっかけとなった。その後、氏はウォール・コルモノイ社に転職しニッケルろう付技術を発展させたのであった。

ニッケルろう付が誕生したのはカーチス・ライト社であったが、技術的に確立されたのはウォール・コルモノイ社にてであった。当時ウォール・コルモノイ社におけるニッケルろうの発展は、軍事産業向けにジェットエンジン部品の製造と修理が主であった。同社は 1950 年代のうちに、航空宇宙、自動車、電子機器および各種発電など各産業界での新規用途に向け各種ニッケルろうを開発し、それに伴いバインダー類やストップオフなどのろう付補助材も次々と開発された。そして 1962 年には現在我々が良く知るBNi-1 からBNi-7 までがAWS A5.8 の改定規格書として発行された。¹⁾

一方、ニッケルろうが国内に導入されたのは、1960 年代中頃の高度経済成長に突入した頃で、原子力や航空機産業が脚光を浴び、ニッケルろうが注目された。しかし、当時はニッケルろうを必要とする産業が欧米追随型であったため、主に米国の規格品の借用で用が足りてしまっていた。しかし、80 年代後半になると耐熱性や耐食性を活かして高価な貴金属ろうに代わるろうとして、とくに原子力や航空宇宙関係で注目されるようになり、ニッケルろうも様々な改良が行なわれてきた。²⁾現在では、国内で独自に改良されたニッケルろうが、自動車産業や各種発電および電子機器部品など幅広い分野で活用されている。

2. ニッケルろうの種類と特徴³⁾

ニッケルろうは、前述の様に表面硬化合金の耐磨耗皮膜材料をろう付にも適用できるようにしたものであり、純粋にろう付用として開発されたものではない。従って、基本的に凝固組織は硬く、接合部に脆い組織を形成しやすい特徴がある。そのためこれまでに様々な改良が行なわれてきたが、現実には「じゃじゃ馬を手なづける」様にして使えるようになったというところが実際である。しかし、ニッケルろうは高温強度が高く耐熱性や耐食性に優れているので、現在ではステンレス鋼、ニッケル基およびコバルト基合金などの耐熱・耐食ろう付には欠かせないろうである。²⁾

ニッケルろうの組成は、ベースとなる Ni に Si、B、Cr などを添加して融点を下げ、ぬれ性を向上させている。図 1 にニッケルろうの系統図を示す。合金系で分類すると、Ni-B-Si 三元共晶系と Ni-P 二元共晶系に大別でき、これにさらに他の元素を添加して成分調整を行い、様々な性能の向上を図っている。

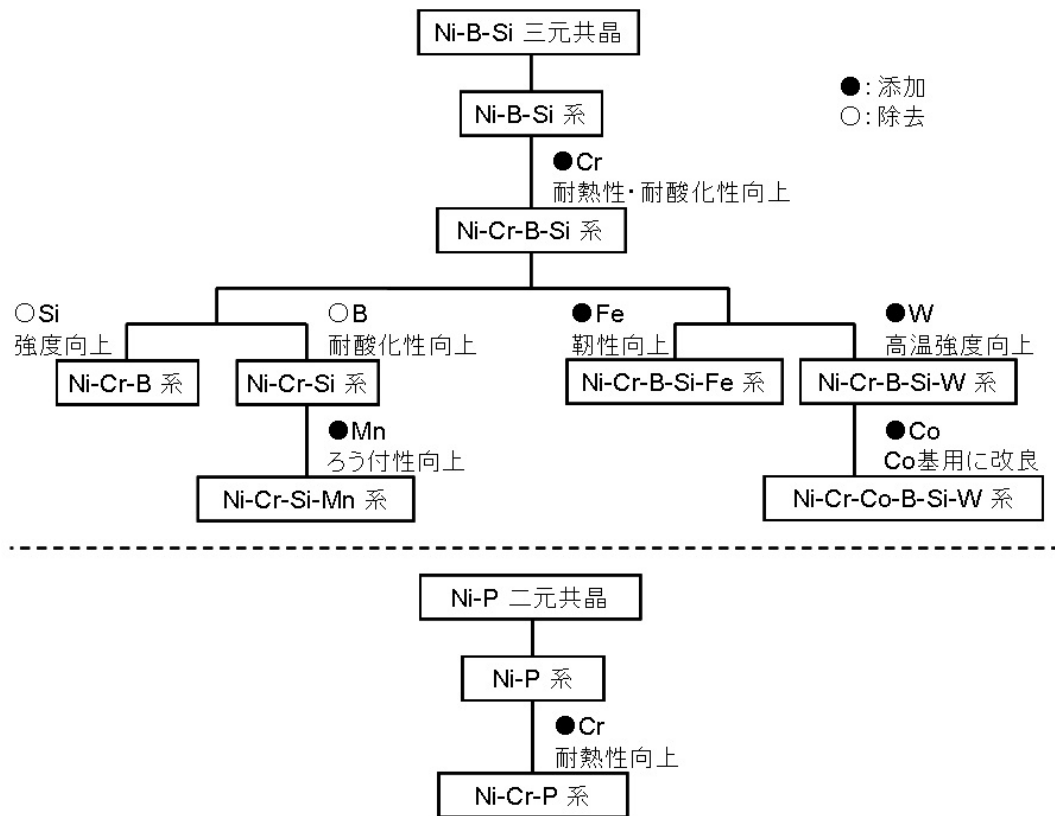


図1 ニッケルろうの系統図

日本においてニッケルろうは表1に示すようにJISに規格化されている。各ニッケルろうはそれぞれ次のような特徴がある。

- BNi-1 および BNi-1A: このろうはニッケルろうの標準型で、高強度、耐熱性に優れる。
- BNi-2: このろうはBNi-1とほぼ同等の性質を持つが、BNi-1より低い温度でろう付ができ作業性に優れる。鉄基合金に対しろう流れも良好で、高温強度に優れる。
- BNi-3: このろうはCrフリー型で、比較的低温でろう付ができる。BNi-1とほぼ同じ目的で使用されるが、Crの酸化の問題が無いいためBNi-1よりもろう付雰囲気の影響を受けにくい。
- BNi-4: このろうはBNi-3とほぼ同等の性質を持つが、延性の優れたフィレットを作り、加工性が良い。接合間隙がやや広い場合にも用いられる。
- BNi-5: このろうはBフリー型で、高強度、耐食性および耐酸化性に優れる。特に原子力関係でBが許容されない場合に利用される。ろう付温度が高いためろう付設備に制限がある。
- BNi-6: このろうはNiとPの共晶で、ニッケルろうでは最低融点である。ろうの流れが極めて良くろう付性に優れる。
- BNi-7: このろうはNi-Cr-Pの三元共晶型で耐食性に優れる。ハニカム構造など鉄基の薄肉構造物のろう付に用いられる。

表 1 JIS 規格に規定されているニッケルろう (JIS Z 3265)

種類	化学成分(mass%)								温度(参考)℃		
	記号	Cr	B	Si	Fe	C	P	Ni	その他の元素	固相線	液相線
BNi-1	13.0～ 15.0	2.75～ 3.50	4.0～ 5.0	4.0～ 5.0	0.60～ 0.90	0.02 以下	残部	0.50 以下	約 975	約 1,060	1,065～ 1,205
BNi-1A	13.0～ 15.0	2.75～ 3.50	4.0～ 5.0	4.0～ 5.0	0.06 以下	0.02 以下	残部	0.50 以下	約 975	約 1,075	1,075～ 1,205
BNi-2	6.0～ 8.0	2.75～ 3.50	4.0～ 5.0	2.5～ 3.5	0.06 以下	0.02 以下	残部	0.50 以下	約 970	約 1,000	1,010～ 1,175
BNi-3	—	2.75～ 3.50	4.0～ 5.0	0.50 以下	0.06 以下	0.02 以下	残部	0.50 以下	約 980	約 1,040	1,010～ 1,175
BNi-4	—	1.5～ 2.2	3.0～ 4.0	1.50 以下	0.06 以下	0.02 以下	残部	0.50 以下	約 980	約 1,065	1,010～ 1,175
BNi-5	18.0～ 19.5	0.03以 下	9.75～ 10.50	—	0.10 以下	0.02 以下	残部	0.50 以下	約 1,080	約 1,135	1,150～ 1,205
BNi-6	—	—	—	—	0.10 以下	10.0～ 12.0	残部	0.50 以下	約 875	約 875	825～ 1,025
BNi-7	13.0～ 15.0	0.01 以下	0.10 以下	0.20 以下	0.08 以下	9.7～ 10.5	残部	0.50 以下	約 890	約 890	925～ 1,010

最近ではこれらの規格のニッケルろう以外に、Ni-Cr-Si-P系のニッケルろうが高温・高耐食の用途で多用されている。このろうの特長は、比較的低温でろう付が可能で、十分な強度と耐食性に優れることである。しかし、このろうも基本的には凝固組織は硬く、接合部に脆い相を形成しやすいことには変わりはない。

また、AWS では JIS 規格以外に BNi-5a、BNi-8、BNi-9、BNi-10、BNi-11、BNi-12、BNi-13 のニッケルろうが規定されている。

3. ニッケルろうの形状とそのろう付方法

ニッケルろうは、ろう自体が本来硬く脆い性質をもつので、通常はアトマイズ粉末で製造される。それをバインダーと混合させペースト状にしたものが、一般的に流通している形状である。このバインダーに関しては、各社のノウハウで一長一短があるが、基本的には水素ガス雰囲気中もしくは真空中雰囲気中で使用できるものとなっている。

このほか、ニッケルろうにはアモルファスの箔状のものがある。この箔状のろうは広面積のろう付や、ろう塗布量の制御に優れるため、特定の製品製造では非常に重宝されている。しかし、規格品全てのニッケルろうの箔があるわけではなく、また製造上の問題から成分にはほとんどにおいて B が添加されているため、規格類似品のろうとの位置付けになる。

ろう付は、ろう自体の性質上比較的高温下でろう付される必要があるため、通常はフラックスを併用したトーチ加熱や高周波加熱によるろう付は行なわれない。従って、ニッケルろうは強還元性の水素ガス雰囲気中もしくは真空雰囲気中に行なわれる。そのため、ニッケルろうは連続式水素炉や真空炉などの炉中ろう付で行なわれるのが一般的である。

ニッケルろうの一部は、耐食性を向上させるため高含有量の Cr が添加されているものがある。それらのニッケルろうは加熱途中で酸化が進むと、ろう付温度でろうが適切に溶解せず、ろうの溶け残りが発生することがある。従って、一般的にペースト状で供給されるニッケルろうは、加熱途中のバインダーの蒸発過程での雰囲気コントロールが、良好なろうの溶解のために重要なポイントとなる。

4. ニッケルろう及びそのろう付における最近の動向

十数年前までは、日本国内で消費されるニッケルろうは、欧米で消費される量と比べて非常に少なかった。それはその主用途が原子力や航空機産業であったため、国内の産業としては限られていたからである。また、民生品への適用も限られており、ほとんどの製品はニッケルろう以外のろうで事が足りてしまっていた。しかし、昨今の環境問題を考慮した製品製造対応において、ニッケルろうの使用用途が急増し状況は一変した。

日本の基幹産業は言わずと知れた自動車産業であるが、そこで環境汚染による地球温暖化の問題が叫ばれ、厳しい自動車の排気ガス規制が始まった。そこで、自動車メーカ各社は排気ガス抑制技術の開発を進め、特に業務用トラックなどのディーゼルエンジンでは粒子状物質排出基準を満たすために EGR クーラーを装備し始めた。現在では、ガソリンエンジンの一般乗用車にも EGR クーラーの装備は進み、EGR クーラーの生産台数は右肩上がりの上昇を見せている。その EGR クーラーの製造にあたり、使用環境から耐熱・耐食性に優れるニッケルろうが使用され始め、ニッケルろうの使用量は爆発的に増加した。

この他にも給湯器業界では廃熱を利用して熱交換効率を向上させるための熱交換器が製造され、その使用環境も耐熱・耐食性が求められるため、ニッケルろうが適用されている。

5. ニッケルろうの代替品の開発

以上のように、自動車業界や給湯器業界において耐熱・耐食性の優れるニッケルろうが使用されるようになり、ニッケルろうの使用量は増加した。一方でニッケルろうはその成分のほとんどを Ni が占めるため、Ni の地金が高騰すると製品製造の高コスト化の問題となってしまう。近年も、Ni 地金が高騰する事態が発生し、ニッケルろうのユーザーはその生産コスト増に頭を痛めていた。

そのため、ニッケルろうのユーザーからはニッケルろうに変わる安価なろうの開発が求められていた。そこでろう材メーカ各社は従来のニッケルろうに変わる Fe 基のろうの開発を行なってきた。中でも東京ブレイズ㈱では Fe-Cr 合金をベースにして、ニッケルろうと同等の性能を持つろうを開発し、現在では実際の製品に使用されその用途が拡大している。その Fe-Cr 合金をベースに開発されたろうの一部を表 2 に示す。

表 2 開発された Fe-Cr 合金ろう(アイアンブレイズ)

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-2720	27	20	42	-	10~12	990	1,050	1,070~1,100
TB-3025	30	25	30	2	10~13	1,010	1,065	1,100~1,120
TB-3520	35	20	30	2	10~13	1,010	1,060	1,100~1,120
TB-4025	40	25	20	2	11~13	1,030	1,085	1,120~1,140
TB-4520	45	20	20	2	11~13	1,020	1,080	1,100~1,130

6. おわりに

今回本記事を執筆させて頂くにあたり、改めてニッケルろうの歴史を辿り、ニッケルろうの先駆者達の足跡を辿ることが出来たのは、大変貴重な経験となった。また、国内ではニッケルろうが日の目を見るまでにかかりの時間がかかったことを考えると、やっとニッケルろうが活躍できる時代がやってきたという実感がする。一部では Ni アレルギーの問題などから、Ni 合金の使用が制限され、ニッケルろうも使用できなくなるのではないかと噂も聞くが、Ni が含有されるステンレス鋼など、いまや生活に必要な不可欠な材料が制限を受けるなどのことは全く想像出来ない。ニッケルろうもいまや製品製造に必要な不可欠な材料となっている。環境問題など時代の変化の中で、

やっと注目を浴び始めたニッケルろうは、これからもその用途が拡大していくことと思われる。また、そのニッケルろうに代わる Fe 基ろうも今後更なる活躍が期待できる。

1) Robert L. Peeslee : Brazing Footprints (2003) p.9-21

2) 恩澤忠男他 ; ろう付、その技術変遷と課題 ; ふれいず技術特集編その 11 (2007) p.7-9

3) 雀部謙 ; ニッケルろう付(1) ; ふれいず技術特集編その 9 (1993) p.11-16