

## 焼結材の接合

## —ステンレス鋼焼結材のろう材浸入特性に及ぼす空隙分布の影響—

清高稔勝

材料開発部

## Joining of Sintered Metal

## —Effects of Void Distribution on The Penetration Property of brazing Filler into Sintered Stainless Steels—

Toshikatsu Kiyotaka

Material Development Division

## 要旨

密度の異なるSUS304Lステンレス鋼焼結材についてニッケル基アモルファスろう材のろう付性の検討を行った。焼結材は、 $5.8\sim 7.3\text{g/cm}^3$ 密度のステンレス鋼焼結材を作製した。ろう材のステンレス鋼焼結材への浸入状況とろう付界面の観察は、光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡で行い、硬さはビッカース硬さで測定した。ろう付部及びステンレス鋼焼結材の元素分布は、EDXで調べた。その結果、(1)平均粒径 $43\mu\text{m}$ のステンレス鋼粉末を使用した焼結材へのろう材の侵入距離は、密度が $5.8\sim 6.8\text{g/cm}^3$ の間で、密度の増加に従って増した。(2)密度が $7.2\text{g/cm}^3$ 以上では、気孔を通してのステンレス鋼焼結材への浸入は認められなかった。(3)焼結及び溶剤ステンレス鋼について、ろう材から母材へのホウ素による拡散層の幅を比較すると、ステンレス鋼焼結材が広がった。

## 1. はじめに

焼結材は、寸法精度が高い・切削や研削等の後加工が不要・また後加工が必要な場合でも削り代が少ない・広範囲な材料の選択が可能等の優れた特徴を備えている。

しかし焼結材は、プレス等による圧縮成型のため簡易な形状となり、複雑な形状の製品は得にくい。

複雑な形状部品を得るための手法の一つとして、接合による一体化が考えられている。

接合には、焼結材特有の接合法があり、接合と焼結を同時に行うろう付・焼結バメ・拡散接合<sup>1)</sup>・銅溶浸接合等と焼結後に接合する機械的接合・溶融接合等に分類される。<sup>2)</sup>

この接合法の中でろう付は、他の接合法に比較して形状の制約が少ない方法と言える。しかし焼結材のろう付では、焼結材中の気孔により、ろう材が焼結材内部に浸入する。従って、接合面をろう材で充填することが難しくなるため適用できるろう材及び焼結材料が限定されている。<sup>3)~5)</sup>

一方、ろう材については、急冷凝固技術の進歩から、組成の均一なニッケル基のアモルファス箔のろう材が開発され、耐食・耐熱合金等について各種の報告がなされ

ている。<sup>6)~7)</sup>

本実験では、ニッケル基のアモルファスろう付箔を使用して密度の異なるステンレス焼結材を作製し、ろう材の焼結材への浸入及び残留状態について基礎的な検討を行った。

## 2. 実験方法

焼結材作製用粉末は、メジアン径 $48\mu\text{m}$ と $5\mu\text{m}$ のSUS304L粉末を用いた。Table1は、その成分の測定値である。ろう材は、市販の厚さ $38\mu\text{m}$ のNi基アモルファスろう

(Ni-Cr-Fe-Si-B系とNi-Cr-B系)を使用した。

各ろう材の化学組成、固相・液相線温度をTable2及びTable3に示す。焼結材を作製する前のSUS304L粉末の調整は、メジアン径 $48\mu\text{m}$ のみ(以後100/0)と焼結材の密度を上げるためにメジアン径 $48\mu\text{m}$ 粉末にメジアン径 $5\mu\text{m}$ を重量割合30%で混合(以後70/30)した2種類とした。尚、混合はV型混合機で60min行った。

圧粉体の成形は、 $\phi 15\text{mm}$ 内径の片押し金型を用い、圧縮圧力300, 500, 700MPaとした。

焼結は、真空抵抗加熱炉を使用して、 $1250^\circ\text{C}$ で120min保持(真空度: $2.6\times 10^{-3}\sim 6.7\times 10^{-2}\text{Pa}$ )し、保持後冷却を行なった。Fig.1は、焼結体の密度を示す。高密度

品に該当する $7.3\text{g/cm}^3$ から通常品の $6.7\text{g/cm}^3$ <sup>8)</sup>さらに低密度の $5.8\text{g/cm}^3$ までの焼結体が得られた. Fig.2 は, そのマイクロ組織を示す.

Table 1 SUS304L粉末の化学成分

粉末	重量 (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
48 $\mu\text{m}$	0.016	0.85	0.16	0.019	0.005	11.5	18.9	Bal
5 $\mu\text{m}$	0.028	0.43	0.26	0.016	0.01	11.9	19.4	Bal

Table 2 ろう材の化学成分

ろう材	重量 (%)				
	Ni	Cr	Fe	Si	B
Ni-Cr-Fe-Si-B	Bal	7.0	3.0	4.5	3.2
Ni-Cr-B	Bal	15.0			4.0

Table 3 ろう材の固相線と液相線

ろう材	固相線	液相線
Ni-Cr-Fe-Si-B	1243(K)	1273(K)
Ni-Cr-B	1293(K)	1338(K)

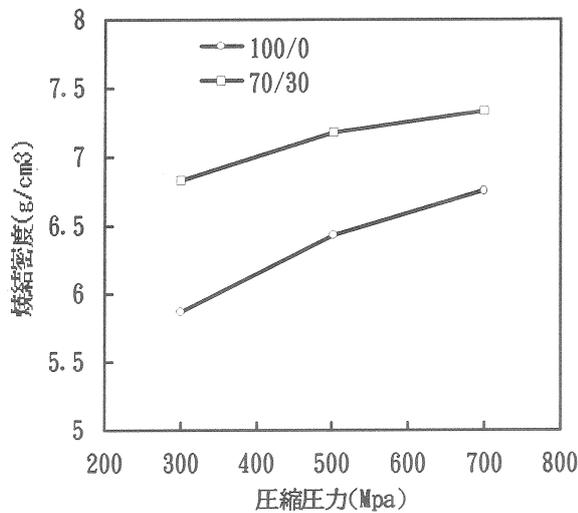


Fig. 1 圧縮圧力と焼結密度の関係

作製したステンレス焼結材は, エメリー研磨紙で#600まで表面を研磨した. 溶融ろうの焼結材への浸透状況を把握するため, 焼結材の研磨面に $\phi 8\text{mm}$ にカットしたろう材を置き, 熱処理をした. 熱処理は, 真空雰囲気(真空度:  $2.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$ )で,  $1100^\circ\text{C}$  (Ni-Cr-Fe-Si-B)と $1150^\circ\text{C}$  (Ni-Cr-B)で10, 30, 50min保持を行った. 尚, 熱処理の昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で, 保持後炉冷を行った.

また, 接合用母材及びろう材は, ろう付前にアセトンにて超音波洗浄し, 油分等の汚れを取り除いた.

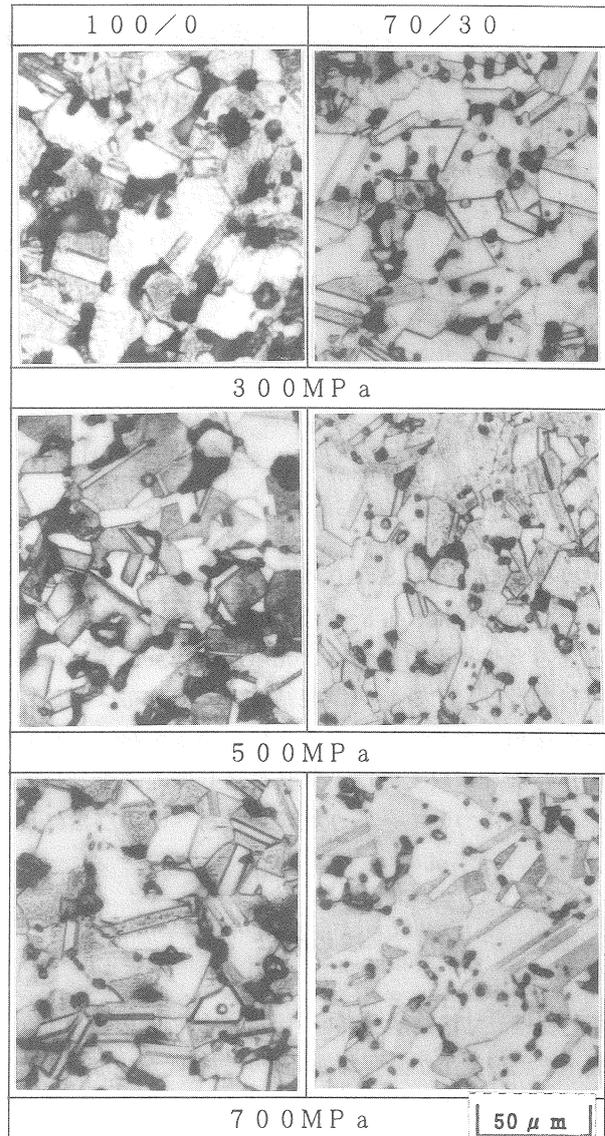


Fig. 2 焼結体のマイクロ組織写真

熱処理した試料は, 精密切断機でろう付面に垂直に切断し, バフ研磨まで仕上げ, 王水で腐食した後, 光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡で観察を行った.

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 ろう材の焼結体への浸入及び残留状況

Fig.3 は, Ni-Cr-Fe-Si-B ろう及びNi-Cr-Bろうの焼結体への浸入及び残留状況のマイクロ組織を示す.

圧粉体成形圧力700MPaの混合粉末焼結体では, 両ろう材ともに焼結体表面で留められている. 一方, 圧粉体成形圧力300MPaの混合粉末の焼結体では, ろう材の約6割が浸入し, 残りが表面で残留しているのが認められる. 本実験で使用したニッケル基のろう付箔は, ろう材中の融点降下元素であるホウ素が接合用母材に拡散し, 拡散

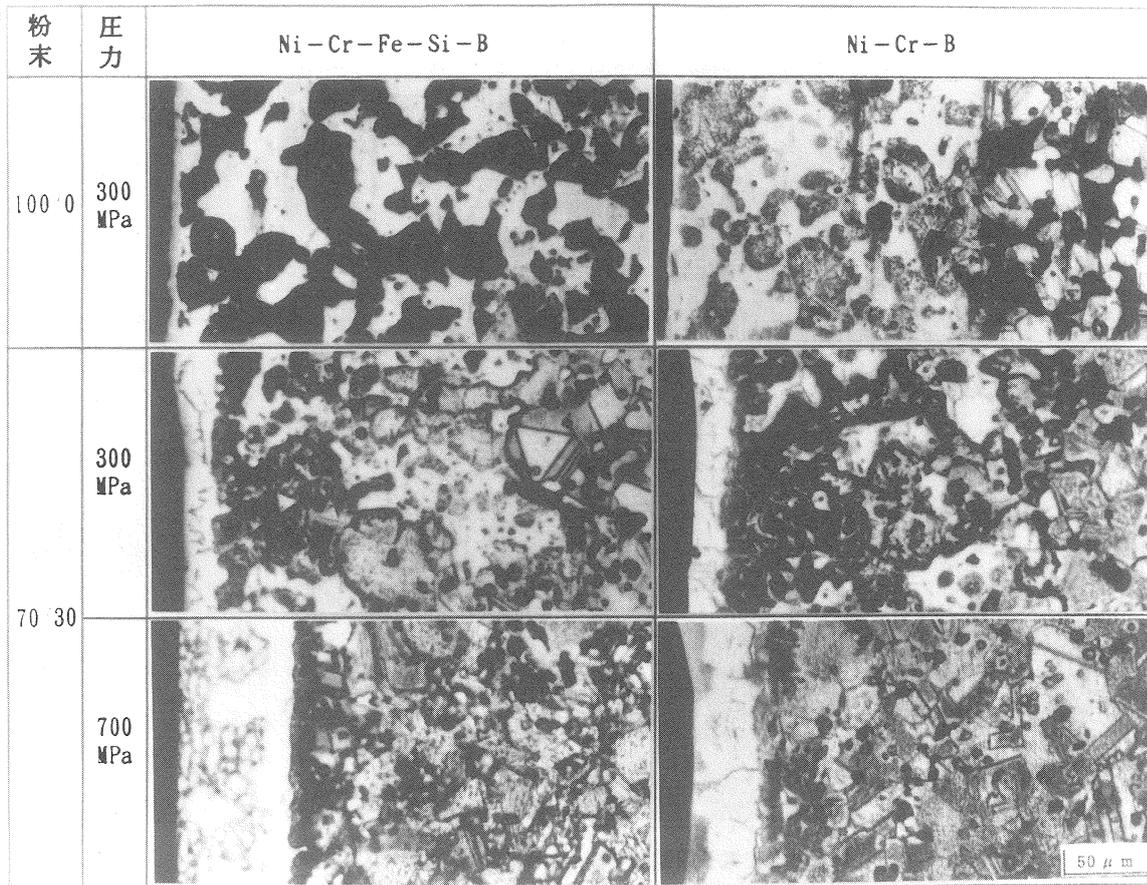


Fig. 3 ろう材浸入領域の組織写真(保持時間:600s(70/30))

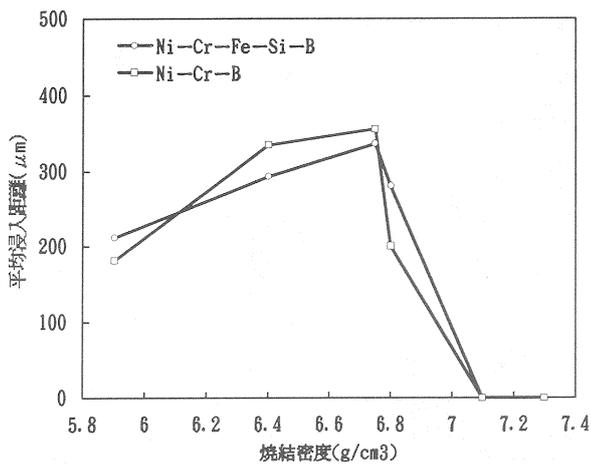


Fig. 4 焼結密度とろう材の浸入距離の関係

層を作ることが知られている。<sup>9)</sup> 本実験の場合も、ろう材と焼結体の界面では、溶製材のステンレス鋼と同じようにろう材から母材への拡散層が認められる。

粒径48 $\mu\text{m}$ の単一粉末をからなる焼結体では、ろう材の大半が焼結体へ波目上に浸入し、浸入したろうは、焼結体の粒界を数個単位で取り囲み、ろう材からホウ素が母材へ拡散しているのが観察される。

一方、熱処理の保持時間を変えても、ろう材の焼結体への浸入深さは変化しなかった。

Fig. 4 は、マイクロ組織から各密度の焼結体について、ろう材の浸入距離を求めたものである。密度7.1g/cm<sup>3</sup>以下で、焼結体密度の増加に従って浸入距離も増し、密度7.2g/cm<sup>3</sup>以上では、ろう材の焼結体内部への浸入は認められない。

以上のことから、熔融したろうは、焼結体内部へ連鎖気孔を通して瞬時に浸入する。浸入ろう材先端部では、ろう材の融点効果元素であるホウ素が回りの母材に拡散しながら焼結体内部に進んで行き、ろう材の融点を上げ、保持温度で等温凝固をされると考えられる。このホウ素の拡散は、ろう付温度・ろう付時間・接合間隔に大きく左右される。<sup>10)</sup> 焼結体の場合は、気孔が接合間隔に該当し、他の因子よりも遥かに大きく影響を及ぼしていると考えられる。従って、本実験で使用した密度7.1g/cm<sup>3</sup>以下での焼結体へのろう材の浸入深さは、密度によって一次的に決定されると言える。

次に、成形圧力300MPaの混合粉末焼結体と成形圧力70MPaの単一粉末焼結体では、焼結密度はほとんど同じであるが、ろう材の浸入及残留形態は異なる。これは、平均粒子径10 $\mu\text{m}$ 以下の微粉を使用することにより、混合

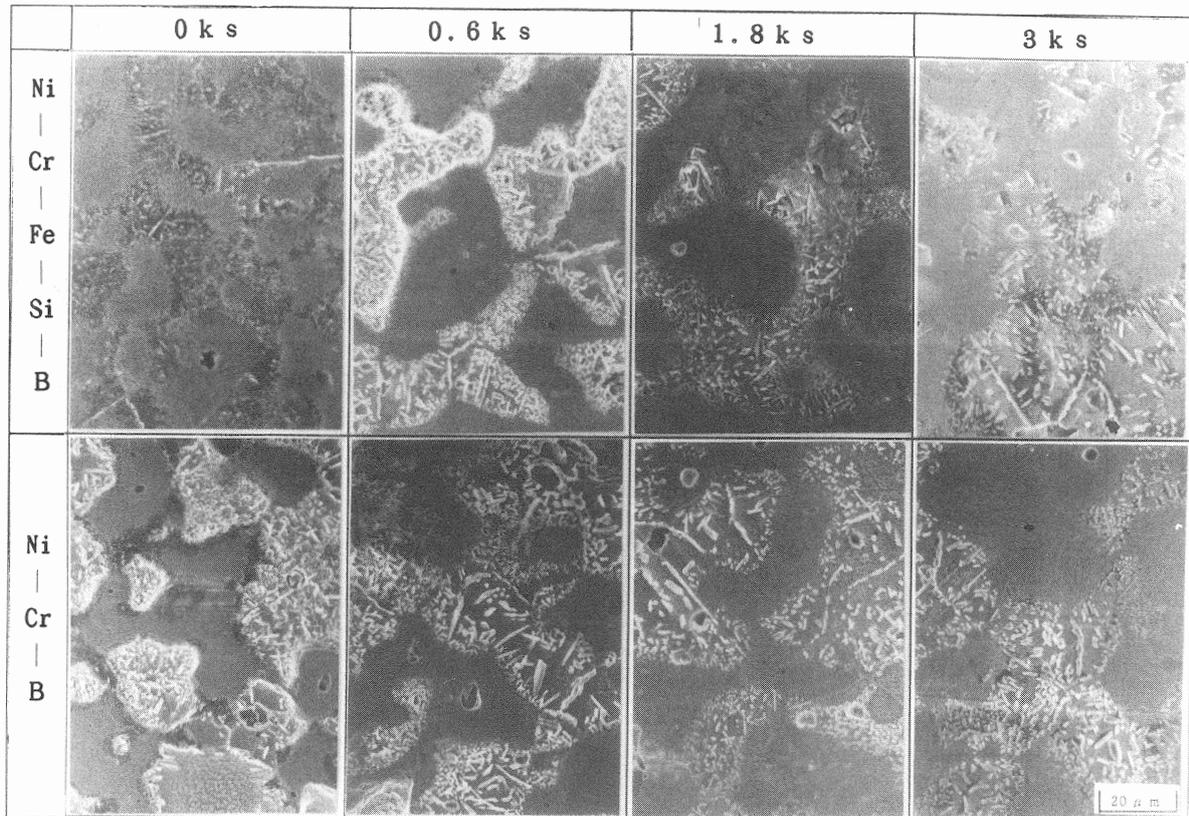
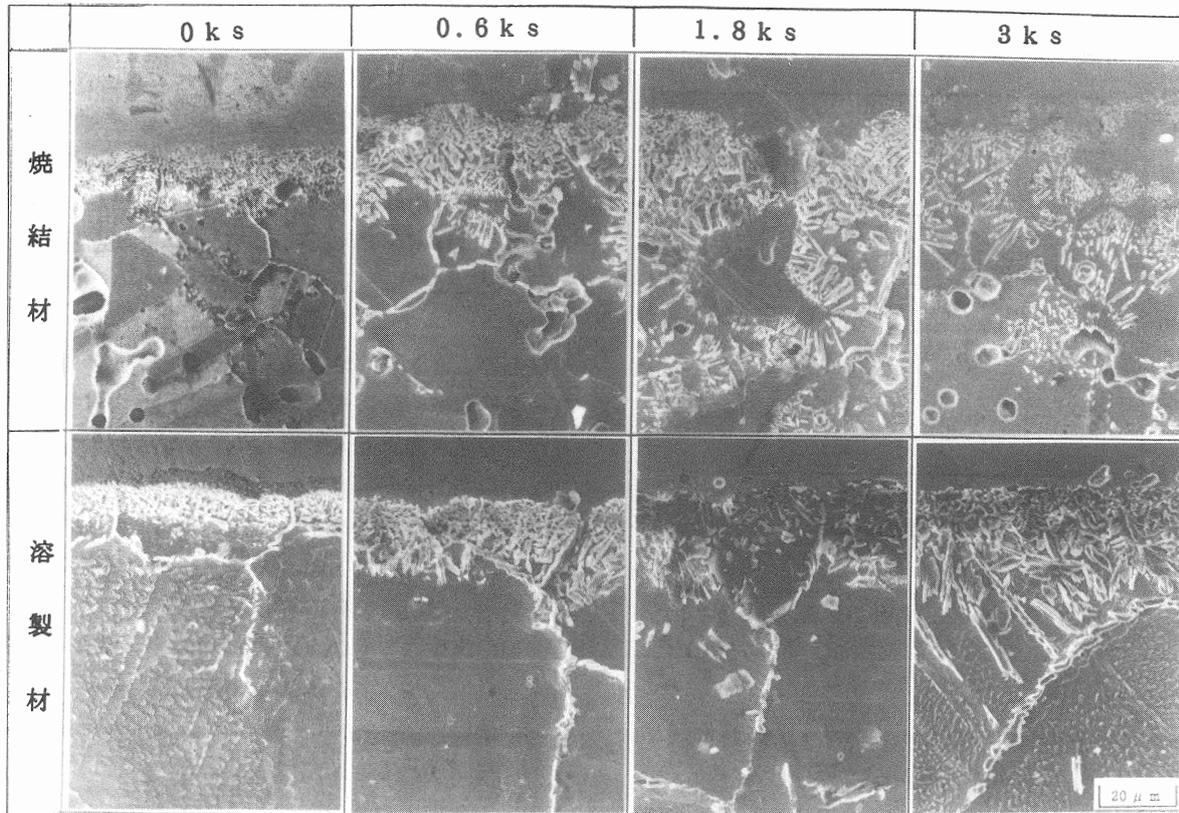
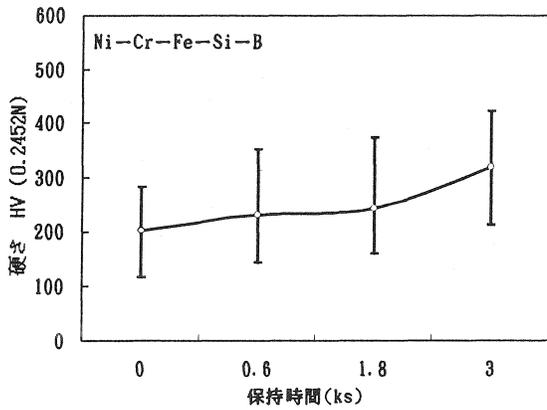


Fig. 5 各保持時間でのろう材浸入部の走査電子顕微鏡写真(粉末:100/0, 圧縮圧力:500MPa)

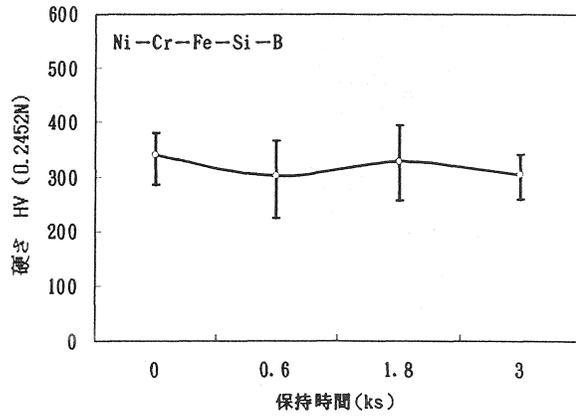


焼結材(粉末:70/30, 圧縮圧力500MPa)

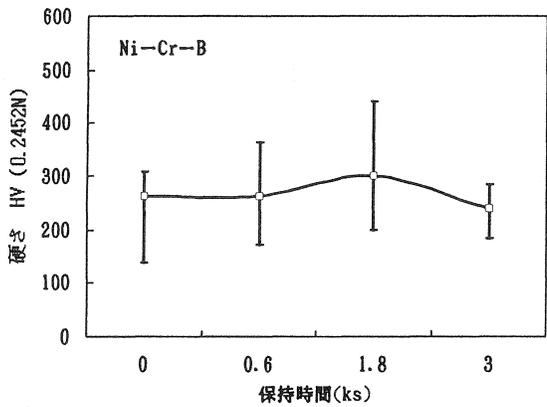
Fig. 6 各保持時間での焼結体と溶製材に於けるろう材浸入部の走査電子顕微鏡写真(ろう材: Ni-Cr-Fe-Si-B)



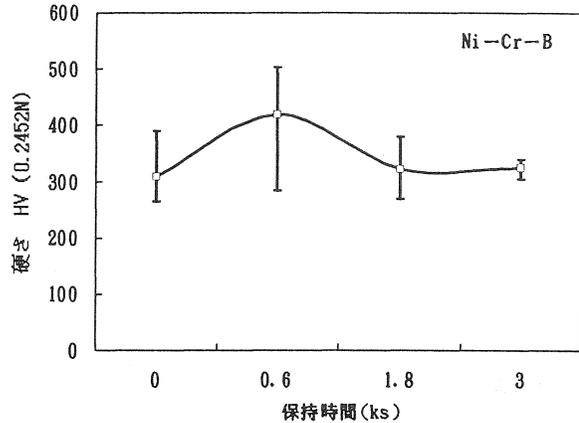
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 7 ろう材浸入部分でのビッカース硬さと保持時間の関係 {(a)(b)100/0, 500MPa and (c)(d)70/30, 500MPa}

粉末圧粉体の焼結が促進され<sup>11)</sup>, 単一粉末焼結体と比較して, 連鎖気孔の少ない組織となっているためと考えられる. このことは, Fig. 2 に示すマイクロ組織から, 混合粉末焼結体の気孔形状は小さく, また, 丸くなっているのが観察されることにより明らかである.

### 3.2 保持時間によるろう材浸入部の組織と硬さの変化

Fig. 5 は, 粒径 $48\mu\text{m}$ の単一粉末焼結体でのろう材浸入部における保持時間を変化させた場合の焼結体部分のSEM像を示す. 気孔を経由して焼結体内部に浸入したろう材は, 焼結体の粒界を数個単位で囲み, ろう材の融点降下元素がその粒界内に拡散している. 写真で白く見える部分は, 後述するEDXによるライン分析でクロムが高くでているため, ニッケル系ろう材に見られるクロムリッチのホウ素化合物<sup>12~13)</sup>だと考えられる. Ni-Cr-Fe-Si-Bろう材で保持時間0.6ks, Ni-Cr-Bろう材で保持時間0sで, 焼結体の粒界内部までの拡散が進行しているのが認められる. ここで, 焼結体の粒界内部への拡散が, Ni-Cr-Fe-Si-BろうよりもNi-Cr-Bろうが速いのは, Ni-Cr-Bろうの保持温度がNi-Cr-Fe-Si-B

ろうの保持温度より $50^\circ\text{C}$ 高いためと考えられる.

次に, 密度の高い焼結体について, 溶製材との比較を行った. Fig. 6 は, Ni-Cr-Fe-Si-B ろう材を使用して, 保持時間を変化させたときのSEM像を混合粉末焼結体と溶製材について示す.

焼結体の圧粉体成形圧力が500MPa以上になると, ろう材の大半は, 焼結体表面で留められている, しかし, 焼結体表面から数十 $\mu\text{m}$ 内部の気孔の一部にろう材が観察されるものもある.

これは, 圧粉体成形圧力が500MPa以上の混合粉末焼結体では, 連鎖気孔よりも閉気孔が多くなり, ろう材の大半が焼結体表面で留められる. しかし, 極一部のろう材は, 溶融すると同時に焼結体表面に通じた連鎖気孔より焼結体内部に浸入する. しかし, 気孔径が小さいため瞬時にホウ素が焼結体に拡散し, 浸入ろう材は, 気孔内で等温凝固するためと考えられる.

また, 単一粉末焼結体と同じく焼結体の粒内と粒界にホウ素の拡散層が認められ, この拡散層は保持時間と共に成長している.

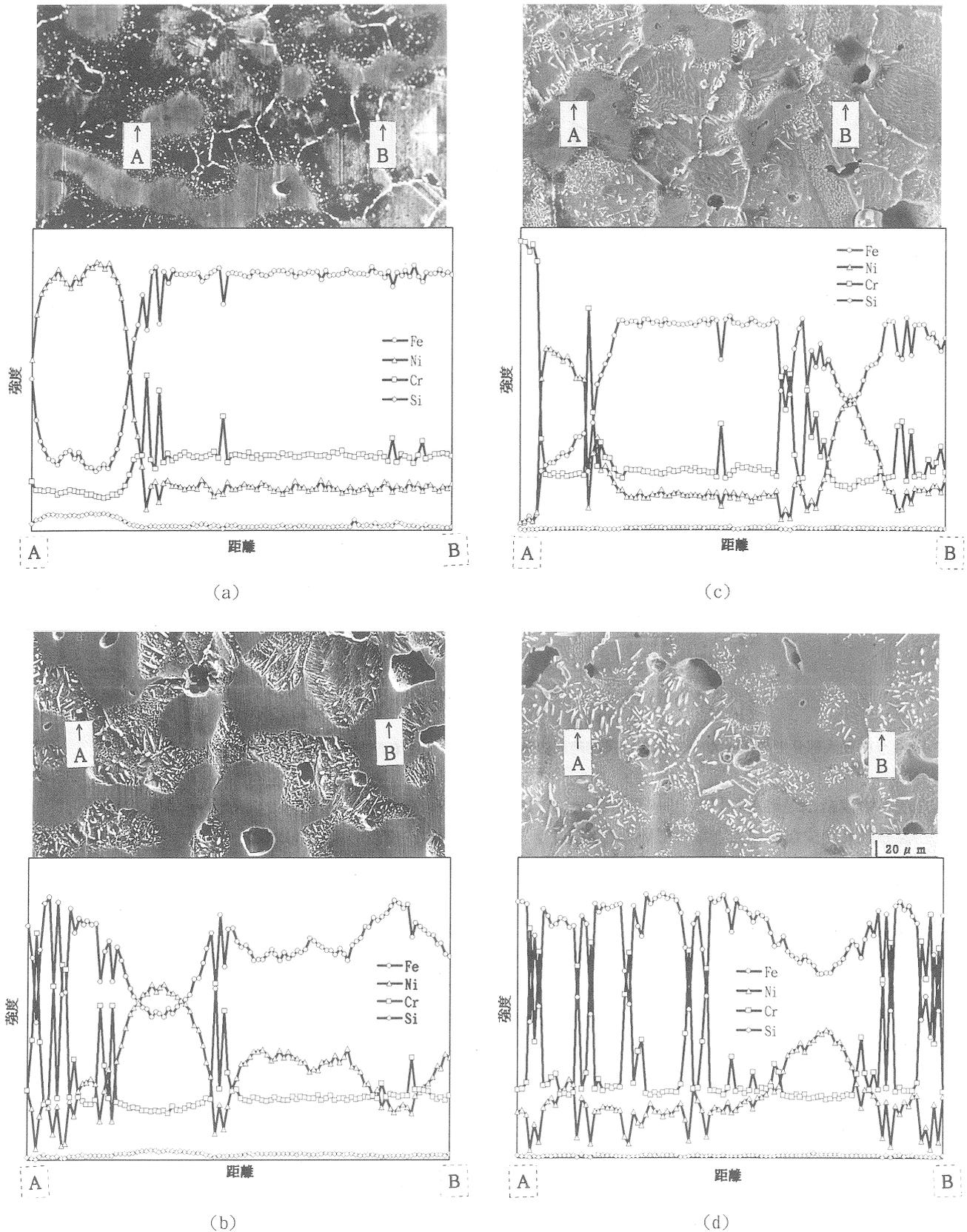


Fig. 8 ろう材浸入部での Fe, Ni, Cr, Si分布 (a)100/0, 500MPa, Ni-Cr-Fe-Si-B, 0s (b)100/0, 500MPa, Ni-Cr-Fe-Si-B, 1800s (c) 70/30, 500MPa, Ni-Cr-B, 0s (d)70/30, 500MPa, Ni-Cr-B, 1800s

## 参考文献

溶製材と比較すると、この拡散層幅が、焼結体の場合広くなっている特徴がある。また拡散経路は、Fig. 6 から結晶粒界が主体となっているのが認められる。これは焼結体の場合、溶製材に比較して結晶粒が小さく、また、溶製材では保持時間の増加に従って粒界が大きくなり成長しているが、焼結体では保持時間によるため結晶粒径の変化が顕著に認められないためだと考えられる。

Fig. 7とFig. 8はFig. 5とFig. 6の写真における単一粉末焼結体及び混合粉末焼結体のホウ素拡散層部分の保持時間と硬さの関係を示す。両ろう材共に、ある保持時間で最大値が得られている。その最大値が得られる時間は、Ni-Cr-Fe-Si-BろうよりNi-Cr-Bろうが早く、混合粉末焼結体より単一粉末焼結体の方が短い保持時間で得られた。これは、先のクロムリッチのホウ素化合物析出形態の差によるものと考えられる。

Fig. 9, Fig. 10は、保持時間0sと1.8ksにおける単一粉末焼結体のろう材浸入部のEDX分析である。

Ni-Cr-Fe-Si-Bろうでは、保持時間0sでろう材の母材溶融によるFeの浸入が認められる。保持時間1.8ksになると、さらに各元素の均一化が進んでいるのが認められる。

Ni-Cr-Bろうの場合、保持時間0sでもCrは、均一化している、そして、保持時間が1.8ksになるとさらに均一化進み母材組成に近くなっている。同一保持時間で比較した場合、Ni-Cr-Fe-Si-BよりもNi-Cr-Bろうが均一化過程が早くなっている。

一般に、等温凝固過程の後では、合金元素の均一化が最終過程として見られる。<sup>14)</sup> 本実験では、Ni-Cr-Bろう材の方が、Ni-Cr-Fe-Si-Bろうに比較して合金元素の均一化が早いのが確認された。

## 4. まとめ

Ni-Cr-Fe-Si-Bろう及びNi-Cr-Bろうを用いて密度5.9~7.3g/cm<sup>3</sup>の範囲のステンレス焼結体へのろう付性を検討した。以下に得られた結果を要約する。

(1) メジアン径48μmの粉末から作製した密度5.8~6.8g/cm<sup>3</sup>の範囲のステンレス焼結体では、ろう材の焼結体への浸入深さは、焼結密度の増加に従って増した。

(2) メジアン径48μmと5μmの混合粉末から作製した密度5.8~7.3g/cm<sup>3</sup>の範囲のステンレス焼結体については、密度7.2以上で、ろう材の浸入は、焼結体表面で留まる。

(3) 密度7.2以上のステンレス焼結体では、ろう材から母材へのホウ素の拡散により生成する拡散層の幅は、溶製材のステンレスと比較して広い。

- 1) 浅香一夫：焼結拡散接合法の開発，粉体及び粉末冶金，42(1995)，884.
- 2) 日本機会学会編：最新接合加工技術とその応用，(1993)，57-61.
- 3) 井上卓也：粉末冶金における接合技術，プレス技術，28(1990)，114-119.
- 4) 新啓一郎，浦野茂，川村治：焼結接合技術の現状と今後の課題，自動車技術，39(1985)，759-764.
- 5) O. ANDERSSON：Joining of P/M parts by brazing, DVS Ber, 148(1992), 43-46.
- 6) 鈴木暁男，恩沢忠男，田村博：液相拡散接合性に及ぼすインサート金属のアモルファスの効果，溶接学会論文集，3-2(1985)，85-91.
- 7) 恩沢忠男，鈴木暁男，村田恭夫：金ろう及びアモルファスニッケルろう付継手の切欠じん性，溶接学会論文集，4-1(1986)，187-192.
- 8) 松本修二：高密度・高精度焼結部品，東芝レビュー，46(1991)，69-70.
- 9) 有賀正：アモルファスろう材によるろう接，金属，5(1986)，38-44.
- 10) 省部謙：ニッケルろう付け，ふれいず技術特集編，9(1993)，17-25.
- 11) 武田徹：鉄系合金微粉の成形並びにその焼結材料の高密度・高強度化，粉体粉末冶金協会大会講演概要集，9(1989)，44.
- 12) 有賀正，北島豊昭，浅田禎義：ニッケル系アモルファスろう材のろう接性，溶接学会講演概要，31(1982)，340-341.
- 13) 久森洋一：NiろうによるSUS304継手強さの特性に関する研究(第一報)，溶接学会論文集，10-2(1992)，211-216.
- 14) 恩沢忠男：ろう付けと拡散ろう付，ふれいず技術特集編，8(1991)，41-52.