

# 真空蒸着による自溶性ろう材の 液相拡散接合性

豊田 哲郎\*・兵藤 知明\*<sup>2</sup>・遠藤 孝雄\*<sup>3</sup>

TLP Bonding of Hastelloy X with Ion Plating Filler

Tetsuro TOYODA, Tomoaki HYODO and Takao ENDO

**Synopsis** : The transient liquid phase bonding (TLP bonding) has been studied on a Hastelloy X whose surface is ion-plated with a self-melted tertiary alloy of a Ni-15mass% Cr-B alloy. The ion-plated coat filler contains about 2 to 4mass% boron as a melting point depressant. The thickness of the filler metal is from 3 to 12 $\mu$ m. It was found that the diffusion zone is narrow and the joint strength is insufficient when the content of boron is low and the thickness of a filler is thin. However, the joint strength increases sharply when the thickness reaches about 7  $\mu$ m. These facts were discussed on the basis of microstructural observation, the distribution of diffusion elements and the isothermal solidification time of a thin filler.

**Key words** : TLP bonding ; ion-plating ; Hastelloy X ; joint strength ; microstructure.

## 1. 緒言

近年、触媒コンバータの使用温度が高くなり、さらに優れた耐熱・耐酸化特性が要求されている。また、自動車用触媒コンバータの場合は、耐熱・耐酸化特性のほかに耐振動特性が要求されており、接合部強度の向上が重要な課題である<sup>1)</sup>。

触媒コンバータの製造工程では、パウダーろう材を用いて薄状平板と薄状波板を接合することが多いが、この工程は複雑で、量産性に優れたより簡素な工程が望まれている<sup>2)</sup>。これらの要請に対する施策の一つとして、ろう材で基材を被覆する方法が考えられる。この方法の利点は接合面の面積、形状、基材の材質に関する制約が大幅に緩和されることである。また、ろう材で基材を被覆すると基材の酸化が抑制されるので、低真空度の接合工程も期待できる<sup>3)</sup>。

自溶性ろう材の薄膜を基材の上に施す方法として、電気めっきなどのウェットプロセスも考えられるが、この方法で多元系のろう材めっき層を得ることは困難である。それゆえ、ここではドライプロセスの二元蒸着法を試み、ろう材中のボロン濃度及びろう材めっき層の厚さが液相拡散接合性に及ぼす影響を検討した。自溶性ろう材はNi基の3元合金(Ni-Cr-B系)で、基材はHastelloy X合金である。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材(基材)は、耐熱・耐酸化特性に優れた固溶強化型Ni基超耐熱合金のHastelloy Xで、真空高周波炉を用いて重量が10kgの鋳塊を溶製した。得られた鋳塊は熱間鍛伸で直径が15mmの丸棒にした後、これらの丸棒に固溶処理を施した。固溶処理としては1463Kで9ks保持した後直ちに水冷した。固溶化熱処理後の結晶粒径は約200 $\mu$ mで、得られた供試材(基材)の化学組成をTable 1に示す。

固溶処理後、丸棒を長さ40mmに切断し、丸棒の端部を直径9mmに旋削して試験片とした。接合面となる端部は600番のエメリー紙で研磨した。これらの試験片は成膜に先立ち、アセトンで洗浄した。試験片の端面に施すろう材の成膜には、アーク放電型イオンプレーティング装置<sup>4)</sup>を用い、その概念図をFig. 1に示す。図において、Ni-Cr合金と純ボ

Table 1. Chemical composition (mass%) and heat treatment of Hastelloy X.

C	Si	Mn	Co	Cr	Mo	Fe	W	Ni
0.10	0.34	0.36	1.39	22.14	9.30	18.34	0.57	Bal.

Heat Treatment 1463K $\times$ 9ks $\rightarrow$ W.Q.

平成7年10月20日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Oct. 20, 1995; Accepted on Mar. 4, 1996)

\* 横浜国立大学大学院生 (Graduate Student, Yokohama National University, 156 Tokiwadai Hodogaya Yokohama 240)

\* 2 NKK 総合材料技術研究所 (Processing Research Center, NKK Corp.)

\* 3 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

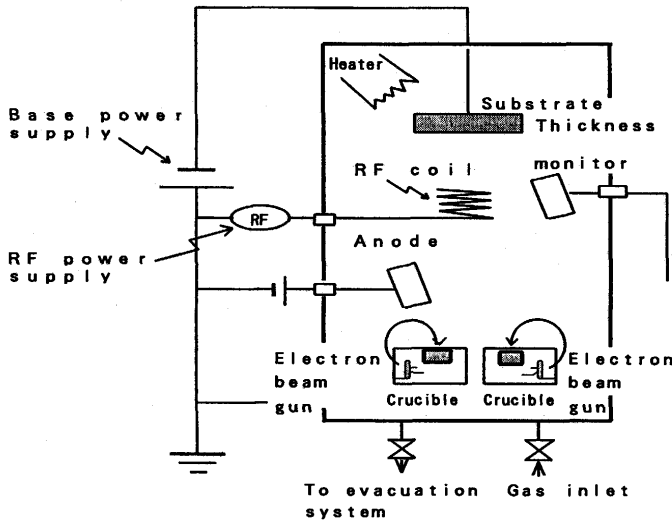


Fig. 1. Schematic illustration of a coating apparatus.

Table 2. Film component analysis.

No.	Ni (mass%)	Cr (mass%)	B (mass%)	Film thickness ( $\mu\text{m}$ )
#1	84.8	13.0	2.2	7.8
#2	84.7	11.4	3.9	7.5
#3	83.5	12.2	4.3	7.3
#4	84.7	11.4	3.9	3.0
#5	84.7	11.4	3.9	5.0
#6	84.7	11.4	3.9	10.0
#7	84.7	11.4	3.9	12.0

ロンは別々のるつぽに入れて同時に蒸発させた。以後、この方法を2元蒸着法と呼ぶことにする。2元蒸着法で得られためっき層の平均化学組成を発光分光分析(IPC)で調べ、その結果をTable 2に示す。成膜中のボロンの濃度はほぼ目標組成に近い。以後、2.2, 3.9および4.3mass%のボロンを含む成膜試料を2.2%材, 3.9%材, 4.3%材と呼ぶ。また、3.9%材については液相拡散接合性に及ぼす膜厚の影響を検討するために、めっき層の厚さを変化させた。めっき層の厚さは3~12 $\mu\text{m}$ で、めっき層の厚さ制御には成膜速度を調整する方法を用いた。得られためっき層の厚さと試料番号をTable 2の#4~#7に示す。

## 2.2 液相拡散接合

液相拡散接合用の試料を再びアセトンで洗浄した後、2本の試験片の端面を上下に突き合わせた。ろう材の成膜を施してあるのは上下の試験片のうちの片側だけである。上

方の試験片の上には重錘を載せて3.92MPaの接合圧力を付加した。接合圧力を加えた理由は、液相拡散接合においても小さな接合圧力を加えると接合性が向上するからである<sup>5)</sup>。液相拡散接合には縦型の高真空炉を用い、炉内の真空度を $10^{-3}\text{Pa}$ とし、液相拡散接合温度は1443Kとした。この温度は共晶組成のろう材の融点よりも約100Kだけ高い温度に相当し、4%のボロンを含む共晶組成のろう材の融点は1338Kである。拡散保持時間は38.4ksの1種類で、この保持時間は含ボロンアモルファスろう材による液相拡散接合の結果<sup>6)</sup>及び保持時間が2.4ksおよび9.6ksの予備実験の結果を参照して定めた。

## 2.3 組織観察および引張試験

接合性の良否を検討するため、接合面に垂直に試験片を切り出し、SEMおよび面分析による組織観察を行った。

また、めっき層の厚さと破断強さとの関係を調べるために、拡散接合後の試験片(#2~#7)を用いて引張試験を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 接合部の光学および走査電子顕微鏡観察

拡散接合時の熔融状態を検討する目的で、接合試験片(#1~#3)の光学および走査電子顕微鏡観察を行い、その結果をFig. 2に示す。Fig. 2において、接合部はいずれも写真の中央部を縦に走っている。いずれの写真においても接合部から離れた領域では結晶粒界が明瞭に観察されるが、接合部近傍では結晶粒界が必ずしも明瞭ではない。この傾向はBの添加量が低いほど顕著である。また、基材の平均結晶粒径は約200 $\mu\text{m}$ 程度であるが、B濃度の高いろう材を用いた場合は接合部の両側、およそ100 $\mu\text{m}$ の領域で結晶粒径が小さくなっている。

Fig. 2の場合、ろう材の厚さは8 $\mu\text{m}$ 弱であるから、写真(e)および(f)における細粒部はほとんど液相拡散接合時に融点降下剤のBが拡散して熔融した部分と考えられる。これに対し、Bの濃度が低い写真の(a)および(b)では細粒部が観察されない。これは、液相拡散接合時に熔融した部分が極めて狭い領域に限られていたことを示唆している。

### 3.2 接合部近傍における添加元素の分布

液相拡散接合によって高い接合部強度を得るには、接合強度を阻害するボロンの化合物が接合部近傍に少ないこと及び接合部近傍の化学組成が母相のそれに近く、拡散による溶質濃度の均一化が進んでいることが重要である<sup>7)</sup>。後者の場合、融点降下剤のボロンが拡散して接合部近傍が等温凝固するまでの間に母相(基材)及びろう材の成分元素がどの程度拡散するか依存する。それゆえ、ここではSEMの面及び線分析結果から接合部近傍の拡散均一性を検討する。

Fig. 3は試料#3のSEM像(a)およびNi(b), Cr(c), Mo(d), B(e)およびFe(f)の面分析像である。これらの元素の

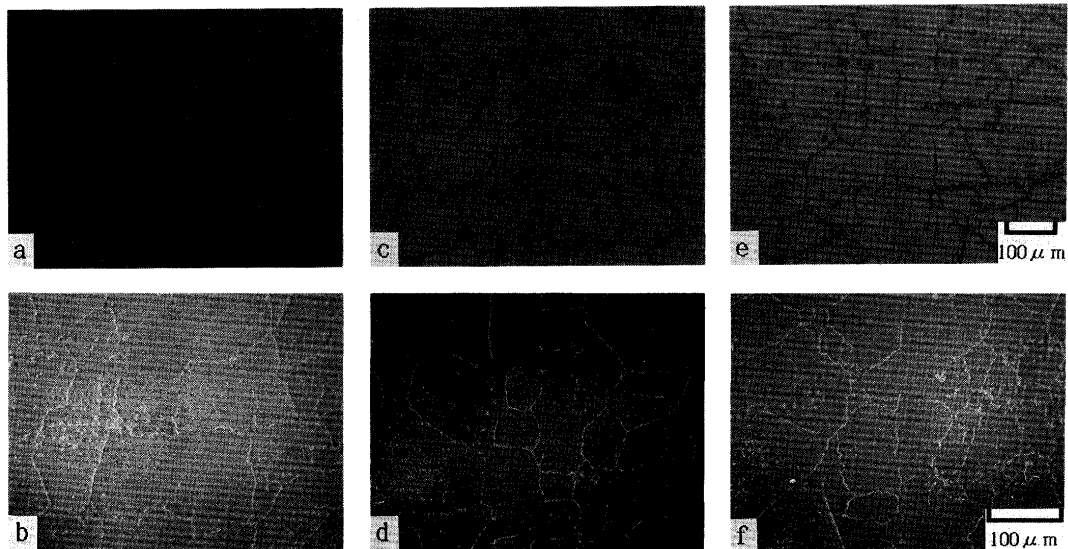


Fig. 2. Optical microstructure and SEM image of TLP bonding sections.  
a), b) with 2.2mass% B, c), d) with 3.9mass% B, and e), f) with 4.3mass% B.

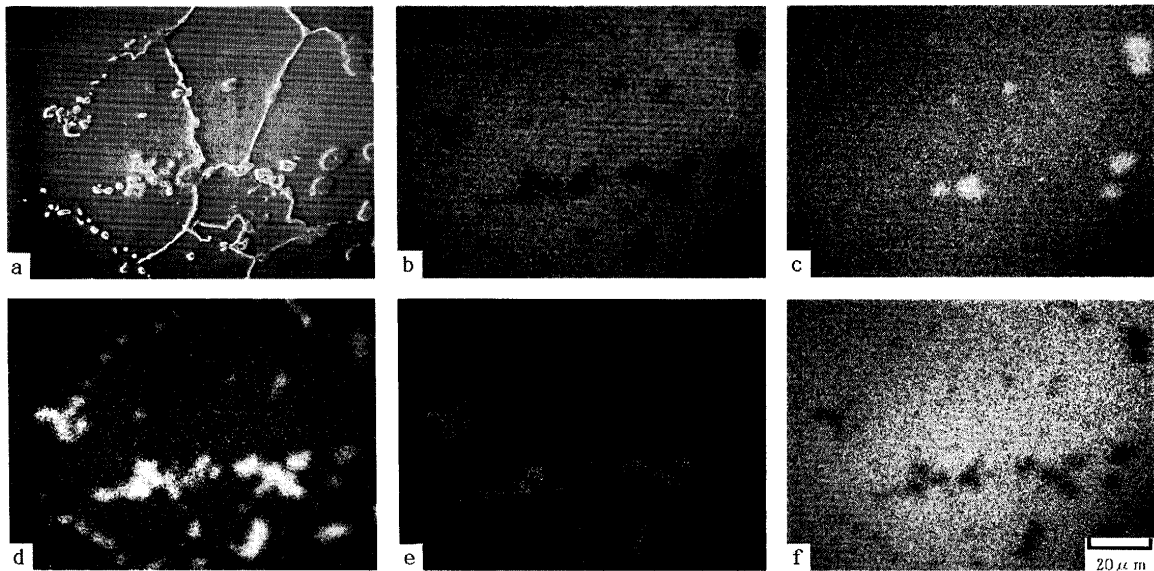


Fig. 3. EPMA image of TLP bonding sections (4.3mass% B).  
a) SEM, b) Ni, c) Cr, d) Mo, e) B and f) Fe.

うち、MoとFeは母相にのみ存在していた元素で、Bはろう材にのみ存在していた元素である。Fig. 3 (a)から結晶粒内及び粒界に析出物が存在することが分かる。粒界に沿った不連続な析出物はFig. 3 (a)と(b)~(f)の写真を照合すると、モリブデンの硼化物であること、モリブデンの硼化物があるところではNiとFeの濃度が低くなっていることが分かる。

面分析の結果から明らかなように、結晶粒界および粒内に存在する析出物の多くはモリブデンの硼化物であるが、析出物の中にはCrの炭化物も存在することをEDXで確かめた。Fig. 3は#3についての結果であるが、ボロン濃度の低い#1及び#2についても同様のことが確認された。

Fig. 4は液相拡散接合部近傍における試料#3の線分析結

果である。いずれの線分析結果においても接合部は中央に位置している。ボロンの線分析結果を見ると、ボロン濃度が高い部分が2箇所あり、その間隔は約200 $\mu$ mである。Fig. 2 (e)の光学顕微鏡写真と照合すると、ボロンピークの間隔は結晶粒が微細化している領域(液相拡散影響部)に対応しており、液相拡散影響部と母材の境界部を除くと拡散影響部のボロン濃度は母材部のそれとあまり変わらない。Niの場合は、濃度の高い部分が拡散影響部の中央に存在しており、Cr及びMoの線分析結果では、Ni濃度が高くなっている領域でCr及びMoの濃度が周囲よりも低下している。これらのことから、液相拡散接合の影響部はボロンピークの間に対応する200~300 $\mu$ mと考えてよいであろう。また、面

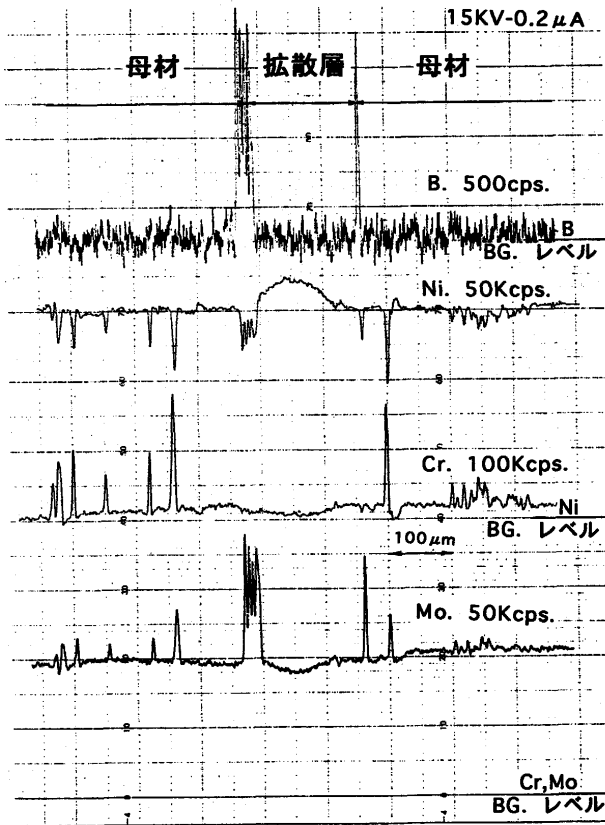


Fig. 4. Line analysis profile of TLP bonding sections (4.3mass% B).

分析から確認されたように、ボロンの濃度が高いところではMoの濃度が高く、そこではNiの濃度が低くなっていることがFig. 4からも確認できる。Fig. 4では、液相拡散影響部(拡散層)にMoの硼化物が存在していることを確認し難いが、Fig. 3から明らかなように拡散層の内部には多くのMoの硼化物が析出している。

ボロン濃度の低い試料#1及び#2の線分析結果においても試料#3と同様な傾向が認められたが、拡散層の幅やボロンピークの高さには相違が認められた。重要な相違点は、ボロン濃度が低くなるにつれて拡散層の幅が狭くなること及びボロンピークの高さが減少することで、試料#1の場合にはボロンピークがほとんど認められなかった。接合部の結晶粒界に多くの硼化物が析出すると延性を害するので<sup>8)</sup>、ろう材中のボロン濃度をあまり高くすることはできないことが分かる

### 3・3 接合強度に及ぼす成膜厚さの影響

3・1の観察結果および3・2の線分析の結果から、融点降下剤のB濃度が低いと拡散層の幅が狭くなることが分かった。この事実は、めっき層が薄いと拡散層の幅が狭くなることを示唆している。なぜなら、めっき層が薄いと、ろう材中に存在するBの総量が少なくなるからである。換言するならば、Niがろう材から母相へMo, Cr, Feなどが母相からろう材部へ十分拡散する時間的余裕がない内に拡散層中のBが

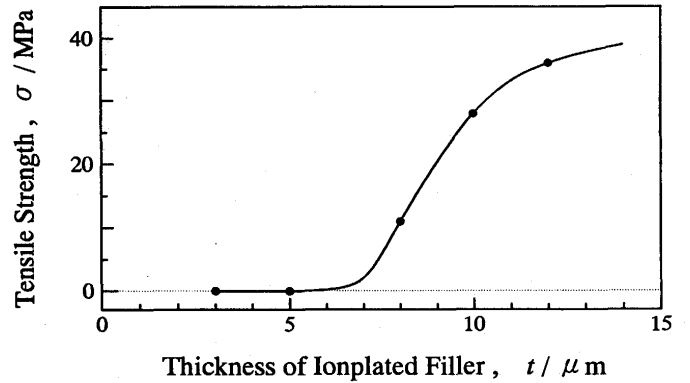


Fig. 5. Effect of Ni-Cr-B film thickness on the tensile strength of TLP bonding sections (3.9mass% B).

枯渇して等温凝固すると考えられるからである。この考えに従って、成膜厚さが接合強度に及ぼす影響を調べた。用いた試料は#2および#3~#7である。

Fig. 5は室温における接合強度と成膜厚さの関係である。Fig. 5から明らかなように自溶性合金の成膜厚さが $5\mu\text{m}$ 以下では、接合強度がほとんど得られない。成膜の厚さが $7\mu\text{m}$ 程度では接合層で破断し、十分な接合強度が得られなかった。また、成膜厚さが $7\mu\text{m}$ を超えると接合強度が上昇し、成膜厚さが $10\mu\text{m}$ 以上になると著しく接合強度が増加することが分かる。

### 3・4 等温凝固時間

大橋ら<sup>9)</sup>は試料の端面にイオンプレATING法で銀をめっきし、めっき相の厚さが固相拡散に及ぼす効果を調べている。その結果は本研究におけるFig. 5に似ており、めっき層の厚さが $5\mu\text{m}$ 以下ではめっき層の厚さが減少するにつれて接合強度が低下する。この事実に対し、めっき層の厚みが減少するとインサート材の変形と拡散によって接合界面にある空隙を満たし得なくなるためだと彼らは説明しているが、この解釈は液相拡散接合の場合には該当しないであろう。

3・1で見たように、ボロン濃度が低い場合は幅の広い拡散層が得られない。また、3・3で見たようにめっき層の厚さが薄すぎると十分な接合強度が得られない。両者に共通することは、ろう材中のボロン総量が少ないことである。このような場合には、等温凝固に至る時間が短過ぎるために幅の広い拡散層が得られない可能性がある。それゆえ、めっき層の厚さと等温凝固に至る時間との関係について簡単な検討を行う。

鈴木ら<sup>10)</sup>は、等温凝固に至る時間 $T_f$ について次式を得ている。

$$T_f = 0.19 \times (h_0)^2 / D \times (C_0 / C_2)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $T_f$ は等温凝固時間(s)、 $D$ は液相中のボロンの拡散係数( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $h_0$ はろう材の厚さ(m)、 $C_0$ はろう材中の初期

ボロン濃度(%),  $C_2$ はろう材が接合温度で等温凝固するときのボロン濃度(%)である。ここで、液相中のボロンの拡散係数が次式で与えられると仮定する。

$$D=D_0\exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (2)$$

溶融Ni中のボロンの拡散係数が知られていないので、溶鉄中のボロンの拡散係数で代用する。この場合、 $D_0/m^2\cdot s^{-1}=2.3\times 10^{-7}$ ,  $Q/kJ\cdot mol^{-1}=79.4$ であるから、 $T/K=1443$ を代入すると拡散係数として $D/m^2\cdot s^{-1}=3.1\times 10^{-10}$ を得る。 $C_0=4.0\%$ ,  $C_2=0.028\%$ (Ni-B系の1338Kにおける固相線に対応するボロン濃度)を代入して等温凝固時間 $T_f$ を算出すると、 $h_0$ が $3\mu m$ の場合は $T_f=113s$ ,  $h_0$ が $12\mu m$ の場合は $T_f=1.8ks$ になる。用いた値には不確かな値もあるので、これらの値がどの程度信頼できるか明らかではないが、接合層の厚さによって等温凝固時間が大きく変化することは理解できる。また、式(1)において、 $C_0$ と $h_0$ の積はろう材が含むボロンの総量であるから、等温凝固時間はボロンの総量の2乗に比例して増加することが窺われる。これらのことを基にして考えると、薄いめっき層で高い接合強度を得るには、B濃度を高めて等温凝固の時間を長くしなければならない。しかし、ボロンの濃度を増すと共晶組成からのずれが大きくなるので液相拡散温度が高くなり、接合部近傍に硼化合物が高くなるという問題も生じる。等温凝固時間を長くする他の方法は、ろう材の膜厚を厚くすることである。しかし、基材の厚さが薄い場合には、ろう材の膜厚を増すと製品及び製造工程で種々の問題が生じる。それゆえ、等温凝固時間を制御する最適な方法を今後検討する必要がある。

#### 4. 結論

本研究は、液相拡散接合工程の簡素化を念頭において行ったものである。この目的のために、ドライプロセスで基材に薄膜状の自溶性ろう材をめっきし、ろう材のボロン濃

度とろう材めっき層の厚さの相違によって液相拡散接合性にどのような変化が生じるかを調べた。基材はHastelloy X合金、ろう材はNi-Cr-B系の自溶性三元合金である。ろう材のめっきにはイオンプレATINGによる二元蒸着法を試み、成膜後液相拡散接合を行った。接合温度及び時間はそれぞれ1443Kおよび38.4ksである。得られた結果は以下のようである。

(1)成膜速度を制御することによって厚さが $3\sim 12\mu m$ の平滑で目標組成に近い自溶性ろう材のめっき層が得られた。

(2)接合部近傍の組織観察と面及び線分析の結果から、ろう材中のボロン濃度が低いと拡散層が狭く良好な接合が期待できないことが分かった。拡散層中のボロンは母相と拡散層の境界領域近傍の粒界に偏在し、多くはMoの硼化合物として存在している。

(3)接合強度は、ろう材めっき層の厚さに強く依存し、めっき層厚さが $5\mu m$ 以下ではほとんど接合されない。 $7\mu m$ 程度では接合強度はほとんど得られず、約 $10\mu m$ 以上の厚さになると高い接合強度が得られた。これは、めっき相の厚さが薄くなると等温凝固時間が短くなり均一な拡散層が得られないためと考えられる。

#### 文 献

- 1) S.Pelters, F.W.Kaiser and W.Maus: SAE paper, 890488 (1989).
- 2) 森本 裕, 田中 隆: ぶれいず, **30** (1995), 3.
- 3) 鴨池秀一, 酒井昌宏, 田頭孝介, 五十嵐正, 赤沼正信: 日本金属学会誌, **52** (1988), 348.
- 4) 安江良彦, 木部 洋, 兵藤知明, 影近 博: 鉄と鋼, **77** (1991), 145.
- 5) M.Nakahashi, S.Suenaga, M.Shirokane and H.Takeda: Materials Transaction, **33** (1992), 60.
- 6) 豊田哲郎, 田中良平: 第107回日本金属学会講演概要, (1990), 417.
- 7) 豊田哲郎, 遠藤孝雄: 第110回日本金属学会講演概要, (1992), 296.
- 8) 豊田哲郎, 遠藤孝雄, 田中良平: 第109回日本金属学会講演概要, (1991), 394.
- 9) 大橋 修, 橋本達哉, 川野 学: 溶接学会誌, **45** (1976), 649.
- 10) 鈴木暁男, 恩沢忠男, 田村 博: 溶接学会誌, **3** (1985), 321.