

# Ni-Cr-B合金ろう材めっきステンレス鋼板の ろう付け性におよぼす拡散障壁中間層の効果

兵藤 知明\*・豊田 哲郎\*<sup>2</sup>・木部 洋\*・小崎 純一\*・樺澤 真事\*・田村 学\*

Effect of Intermediate Layer of Diffusion Barrier on Tensile Strength of Brazed Joint of Stainless Steel Coated with Ni-Cr-B Alloy Filler

Tomoaki HYODO, Tetsuro TOYODA, Hiroshi KIBE, Junichi KOZAKI, Makoto KABASAWA and Manabu TAMURA

**Synopsis :** An aluminum oxide (Al oxide) intermediate layer was applied as a diffusion barrier to the brazing of a stainless steel using a filler of evaporated nickel-chromium-boron alloy (Ni-Cr-B) film. When the diffusion barrier was not applied, the tensile strength of the brazed joint of a Ni-Cr-B filler coated steel was increased as the filler thickness increased from  $7\mu\text{m}$  to  $10\mu\text{m}$ . On the other hand, a Ni-Cr-B filler of less than  $7\mu\text{m}$  thickness was almost ineffective in increasing the tensile strength of joints without the diffusion barrier. It is presumed that Ni and B in the filler metal diffused into the substrate during the thermal cycle for brazing, and this raised the liquidus temperature of the filler metal to a temperature above the brazing temperature. An intermediate layer of Al oxide was effective in reducing the diffusion of Ni and B in the filler into the substrate. Hence it increased the tensile strength of the brazed joint. The brazed joint of the steel plated with Ni-Cr-B/Al oxide double layers showed sufficient tensile strength when used in an automobile metal honeycomb catalyser.

**Key words :** vacuum deposition ; joint strength ; diffusion barrier ; metal honeycomb ; Ni-Cr-B alloy ; brazing ; stainless steel ; Fe-Cr-Al.

## 1. 緒言

自動車排ガス浄化装置に用いる触媒コンバーター用材料の中で、メタル触媒担体(メタル担体)は熱容量が小さくエンジンスタート直後からの浄化特性が良好で、気孔率が大きいことエンジン出力を損なうことが少ない優れた特性を有する<sup>1)</sup>。触媒コンバーター用材料の使用条件は、エンジンの高出力化に伴う触媒コンバーターの使用温度の上昇、オートバイなどでは耐衝撃特性などの機械的強度が必要となるため、従来以上に苛酷になっている<sup>2)</sup>。メタル担体を構成するハニカム体ではAl含有のステンレス鋼箔の平板と波板とが、Ni合金である約 $25\sim 30\mu\text{m}$ 厚のろう材<sup>3)</sup>、あるいはろう材パウダー<sup>4)</sup>によって主に接合される。これまで、メタル担体のろう付け接合部の強度をめっきを使用し向上させる試みは報告されていないが、その使用状況を考えると、接合部の機械的特性を向上させることが必要である。本研究では、ろう材箔やろう材パウダーを使用する代わりにステンレス箔表面に薄膜のろう材めっきを行う方法を用いた。現在主として使用されるろう材の主要組成はNi-15mass%Cr-4mass%Bである。Crはろう材の異常酸化を防止するもので、一方Bは液相線温度を下げる目的で添加され4mass

%はNi-Cr-B合金の共晶組成である。3元系合金めっきを電気めっきなどのウェットプロセスで行なうことは困難であるため、本研究では真空蒸着法によるドライプロセスを採用した。

本研究では、Ni-Cr-B合金めっきステンレス鋼板のろう付け性と膜厚の関係を求め、Ni-Cr-B合金めっき材のろう付け性を改善するためにNi-Cr-B合金層と基板との間にAl酸化物の拡散障壁層を被覆し、接合強さを向上させることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は自動車排ガス浄化装置の触媒コンバーター用材料のフェライト系ステンレス鋼板を基板として用いた。基板の板厚は $50\mu\text{m}$ であり、基板の化学組成をTable 1に示す。これをめっき膜組成がNi-15mass%Cr-4mass%Bとなるよう真空蒸着法によりめっきした<sup>5)</sup>。

基板は、アセトン中で600sの超音波洗浄後、蒸着装置に装着して $9.3\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した。真空中での前処理として、473Kの基板予備加熱と高周波放電によるArイオン衝撃を行

平成8年4月18日受付 平成8年11月12日受理 (Received on Apr. 18, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

\* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\* 2 昭和飛行機工業(株)ハニカム事業部 (Honeycomb Division, Showa Aircraft Industry Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the substrate used.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	La
0.009	0.4	0.23	0.018	0.001	0.012	19.98	5.15	0.059

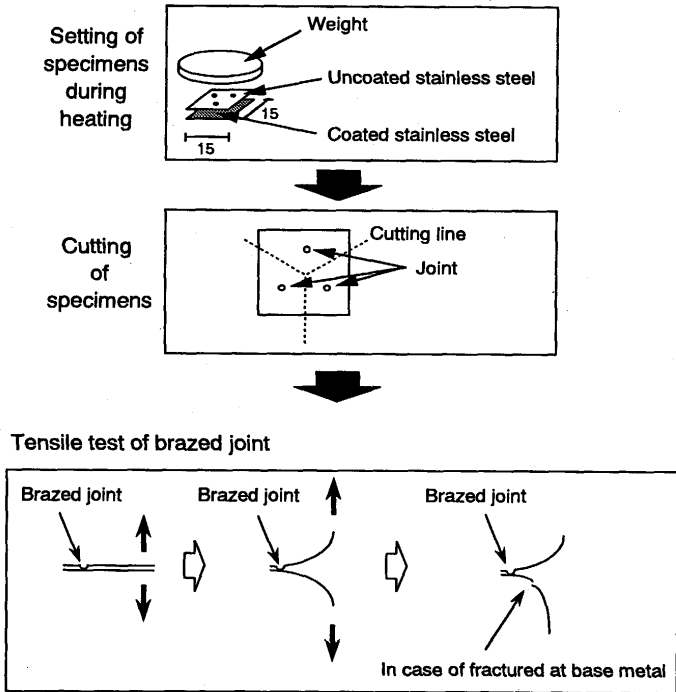


Fig. 1. Schematic drawing of the brazing and the tensile test of brazed joint.

なった<sup>6)</sup>。前処理を施した後に、Ni-Cr合金と純Bの2元共蒸着による成膜を行なった。めっき厚が $5\mu\text{m}$ 以下の場合にはNi-8mass%Cr合金を蒸発材に用いた。一方、めっき厚が $7\mu\text{m}$ 以上の場合には、Ni-12mass%Cr合金を蒸発材とした。ろう材と基板との拡散障壁としてAl酸化物層をめっきする場合には、真空蒸着法でAl酸化物層をめっきした後、473Kの予備加熱のみでイオン衝撃なしに上層として $2.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 厚のNi-Cr-Bろう材を被覆した。本研究では、蒸発材として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した<sup>7)</sup>が、真空蒸着されためっき膜は非晶質のAl酸化物となる<sup>7)</sup>。

### 2・2 接合方法

作製した試料のめっき面とめっきを施さないステンレス箔(裸材)との接合性を、Fig. 1に示す接合方法で評価した。すなわち、めっきされたステンレス箔あるいは裸材を15mm角の寸法に切り出し、一方に、直径2.0mm、高さ0.1mmの突起加工を行った。次いで、この突起加工を施したステンレス箔と裸材とを重ね、上にステンレス鋼板製のおもりを載せた。加熱前に $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ の真空雰囲気とし、 $0.2\text{K/s}$ の速度で1443Kまで加熱しそこで1.8ks保持した。4%Bを含む共晶組成のろう材の融点は1338Kであり、本研究の接合温度は共晶組成のろう材の融点よりも約100K高い温度に相当する。ろう付け後、それぞれのステンレス箔に直径1mm程度の穴を開けワイヤーを通し、引っ張り試験を行ない接

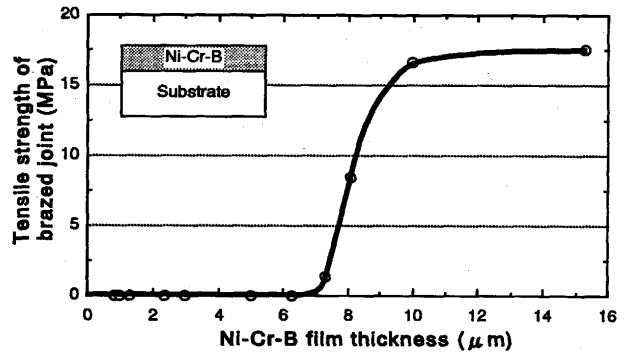


Fig. 2. Effect of Ni-Cr-B alloy film thickness on tensile strength of brazed joint.

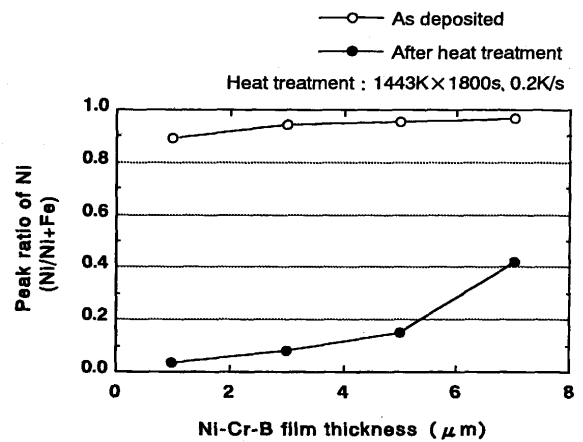


Fig. 3. Effect of the brazing thermal cycle on the residual amount of Ni in the Ni-Cr-B alloy film.

合された突起の接合強さを測定した。

### 2・3 分析方法

本実験に用いた皮膜成分の分析はICP発光分光分析法およびSEM-EDX分析法により行なった。皮膜の膜厚は試験片を折り曲げその破面をSEM観察し測定した。ろう付け後、ろう材と基板成分の拡散挙動を調べるために、EPMAによる面分析を行なった。

## 3. 実験結果

### 3・1 ろう付け強さにおよぼすNi-Cr-Bめっき厚の影響

Ni-Cr-Bめっき材と裸材とのろう付け継手の接合強さと膜厚の関係をFig. 2に示す。膜中のB濃度は2.8~5.1mass%である。各めっき厚において各試験片から得られた接合強さの中での最大値を最大接合強さとした。ろう付け圧力は22.6kPaを用いた。 $5\sim 7\mu\text{m}$ 膜厚以下では接合はするものの接合強さは非常に低い。しかし、膜厚が $8\mu\text{m}$ を越えると接合強さが急激に増加した。膜厚が $10\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ では一部母材部破断が生じた。

### 3・2 ろう付け接合部における元素分布

$5\mu\text{m}$ 以下のめっき厚において、接合強さが非常に低くな

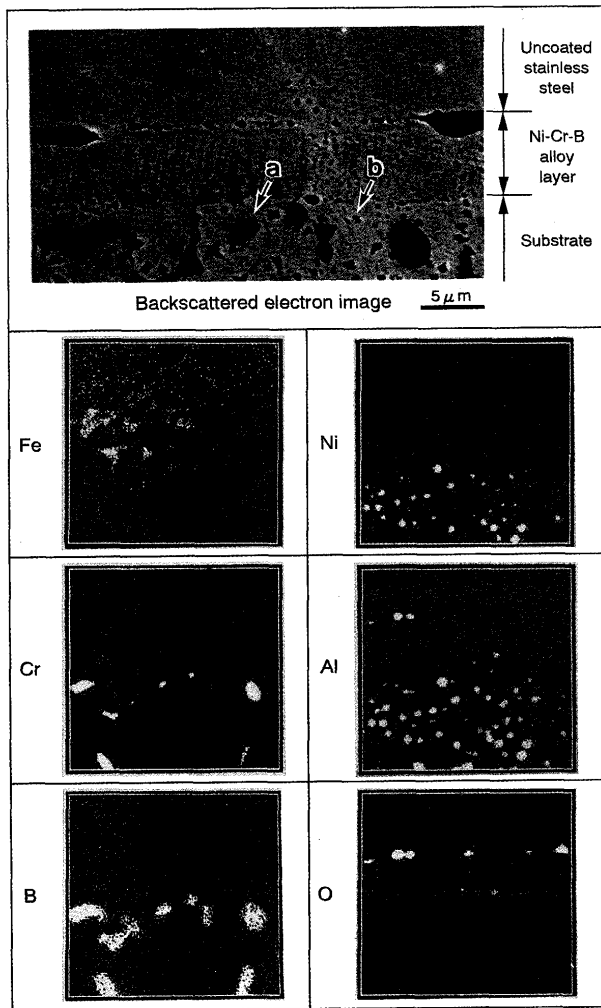


Fig. 4. EPMA images of a brazed joint of a specimen coated with Ni-Cr-B single layer to an uncoated specimen. (Ni-Cr-B alloy layer:  $7\mu\text{m}$ , a: Cr-B precipitate, b: Ni-Al precipitate)

る理由を膜成分の濃度変化から検討した。ろう付け加熱前後でのろう付け層の濃度変化をめっき材表面のEDXにより分析した結果をFig. 3に示す。なお、ろう付け後の濃度は、相手材と接触しなかった部分より試験片を切り出し、表面より分析して評価した。蒸着ままの表面では高濃度のNiが $1\sim 7\mu\text{m}$ の全膜厚範囲で検出されたのに対し、ろう付け熱履歴後の試験片では、いずれの膜厚でもNi濃度が減少し、その減少傾向は膜厚が薄くなるほど顕著であった。一方、基板成分であるFeとAlはめっきまま試験片ではほとんど見られないのに対し、加熱後はめっき厚が $7\mu\text{m}$ の場合にも明瞭に検出された。これらの結果は、加熱後のめっき材組成は、蒸着ままよりも基板成分によって希釈されていることを示している。

ろう付け部における濃度変化を、断面のEPMA分析により検討した。Ni-Cr-Bめっき材と裸材とのろう付け部の断面における分析結果をFig. 4に示す。めっき面とステンレス基板との界面近傍に、Cr-B金属間化合物(図中代表例矢印

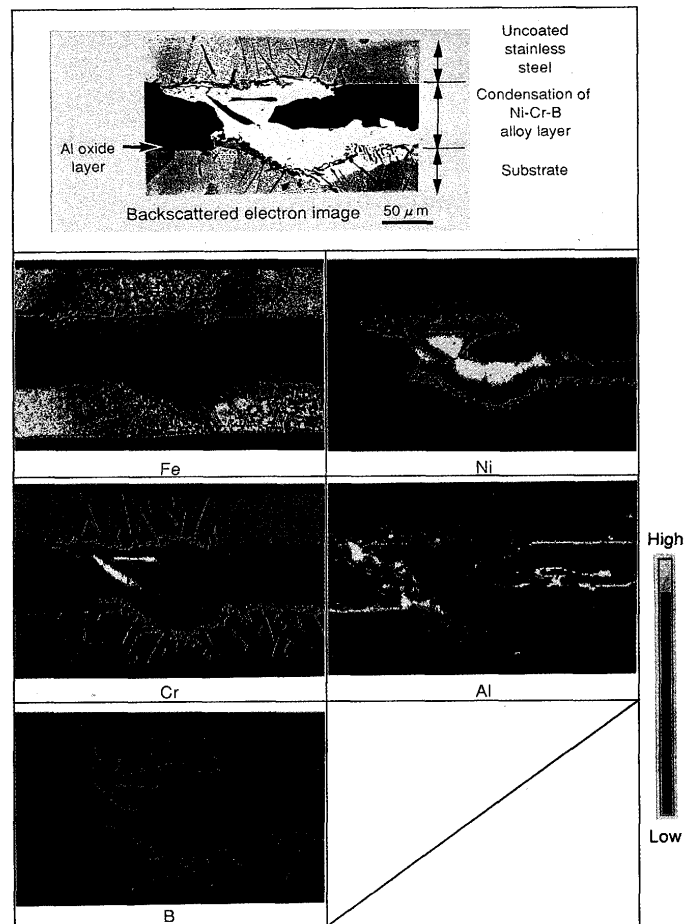


Fig. 8. EPMA images of a brazed joint of a specimen coated with double layer of Ni-Cr-B alloy and Al oxide to an uncoated specimen.

a) とNi-Al金属間化合物(図中代表例矢印b)が認められた。X線回折結果から、これら金属間化合物は $\text{Cr}_2\text{B}$ および $\text{Ni}_3\text{Al}$ と推定される。基板側の金属間化合物は概して丸い傾向にある。膜中の成分を加熱前後で比較すると、加熱前に多く検出されたNiは加熱後に著しく減少し、代わってFeが多く検出された。

### 3.3 ろう付け強さに与えるAl酸化物中間めっきの効果

Ni-Cr-B膜ろう材を基板に直接被覆すると、厚さ $7\mu\text{m}$ 以下の場合、本研究のろう付け熱履歴では接合強さが大幅に低下する。そのため、接合強さを確保するため膜厚を増さなければならないが、真空蒸着法によって成膜された皮膜中には気相から固相へ変化する際に発生する圧縮残留応力など種々の残留応力が存在するため<sup>8)</sup>、めっき膜が厚くなると皮膜と基板の界面の密着性が劣り剥離しやすくなる。本研究でも、 $7\mu\text{m}$ 以上の膜厚ではテープ剥離試験で密着性が劣化する問題が生じた。

そのため、ろう付け層のステンレス基板への付着強さを保ちつつ、かつ両者間の拡散を抑制するために、ろう材層と基板との間に拡散障壁層を被覆することを検討した。Ni-15mass%Cr-4mass%B層と基板との間に拡散障壁層とし

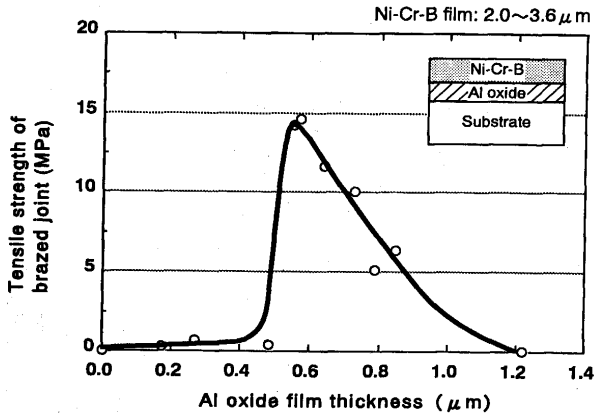


Fig. 5. Effect of Al oxide film thickness on the tensile strength of brazed joints. (Ni-Cr-B alloy layer: 2.0~3.6 $\mu$ m thickness)

てAl酸化物層を被覆した際の、接合強さにおよぼすAl酸化物膜厚の影響をFig. 5に示す。Fig. 5に示されるようにAl酸化物層厚さが約0.6 $\mu$ mで接合強さが大きく増加し、0.5~0.7 $\mu$ mで母材破断を生じた。しかし、0.7 $\mu$ mを越えると膜厚の増加とともに接合強さが低くなる傾向が見られ、約1.2 $\mu$ m厚では接合しなかった。ろう付け継手の引っ張り試験後に相手材と接触しなかった部分の表面を観察すると、Al酸化物層が0.5 $\mu$ m厚以上になると、接合相手のステンレス裸材表面に粒状の付着物が認められた。これは、表面EDX分析からNi-Cr-B合金ろう材の凝集したものと判定された。この場合、剥離面はろう材層とAl酸化物層との界面であるものが多かった。その中で、最も高い接合強さを示したAl酸化物層厚が0.5~0.7 $\mu$ mの場合は、表面処理材のめっき面と裸材の両側にろう材粒の凝集が認められた。

#### 4. 考察

##### 4.1 ろう付け成分と基板成分の相互拡散による接合強さの低下

Ni-Cr-B合金ろう材を基板上に直接被覆した場合は、厚さ7 $\mu$ m以下において本研究でのろう付け熱履歴で接合強さが低下する。加熱中のめっき面の示差熱分析結果をFig. 6に示す。Ni-Cr-B合金めっき材は、膜厚が7 $\mu$ m以上の場合には融点と思われる明瞭な潜熱変化が見られたが、5 $\mu$ m厚以下では熱変化が生じなかった。この結果は、ろう付け成分と基板成分の相互拡散が加熱過程で起こり、ろう付け組成が変化したことを示唆している。

Fig. 7に膜厚に応じた相互拡散挙動と接合性の変化を模式的に示す。膜厚が5 $\mu$ m未満の場合にはろう材層と基板との相互拡散によってろう材中のB濃度が減少し、Fe濃度が増加するとともに、Ni-B系およびFe-B系の2元系状態図<sup>9)</sup>から推定されるように、液相線温度がNi-B系2元合金の共晶温度1366K以上に上昇し、本ろう付け温度の1443Kでは溶融可

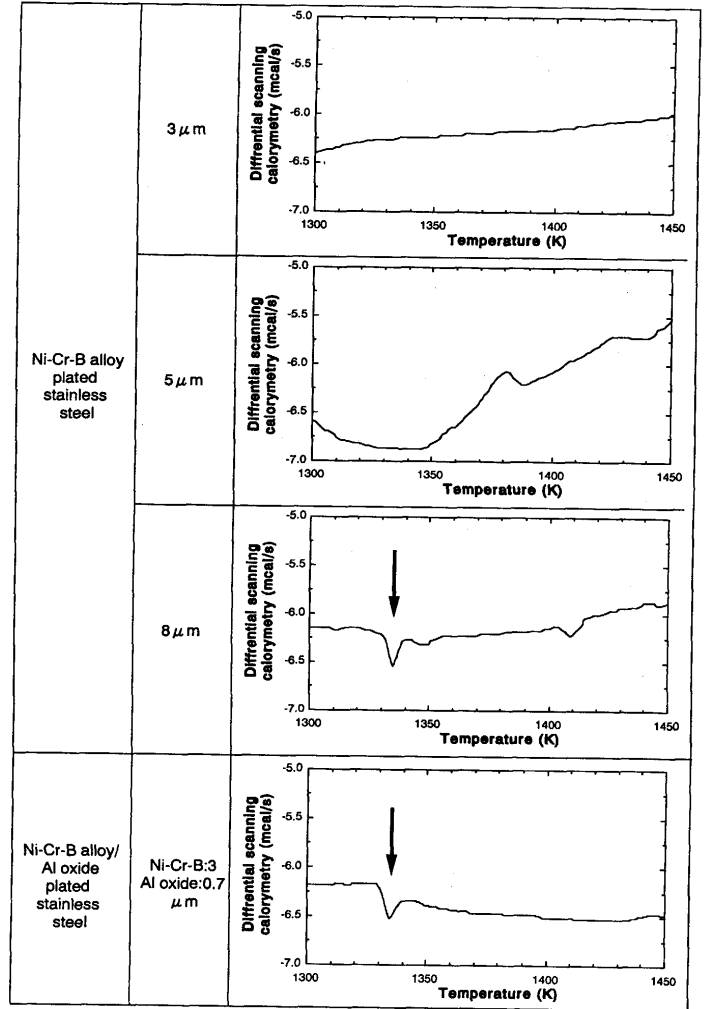


Fig. 6. Differential thermal analysis results of specimens coated with Ni-Cr-B alloy single layer and a specimen coated with double layer of Ni-Cr-B alloy and Al oxide.

Ni-Cr-B film thick.	As deposited	After heat treatment	Strength of brazed joint
$\leq 6 \mu\text{m}$		Almost diffused 	None
$> 7 \mu\text{m}$		Liquid film remained 	High

Fig. 7. Relationship between Ni-Cr-B alloy film thickness and the strength of the brazed joint.

能なろう材層の厚さが減少すると考えられる。膜厚が5 $\mu$ m以上の場合には液相線温度1443K以下の層が残留することによって表面が溶融したが、5 $\mu$ m未満の膜厚では溶融可能なろう材層が少なく接合強さが得られないものと考えられる。

#### 4・2 Al酸化物中間層の拡散抑制効果と接合強さの向上

Ni-Cr-B合金/Al酸化物2層めっき材では、Al酸化物層の膜厚を最適化することで、ろう付け層の膜厚が $3\mu\text{m}$ 以下でも母材破断に至る高い接合強さが得られる。2層めっき材を $0.2\text{K/s}$ の加熱速度で昇温すると、示差熱分析で融点とみられる吸熱反応が認められた。本節では、Al酸化物中間層の接合性に与える効果について考察する。

Ni-Cr-B合金/Al酸化物2層めっきステンレス箔の接合部断面のSEM写真とEPMA分析結果をFig. 8 (p.201)に示す。加熱前は $3.2\mu\text{m}$ 厚であったろう付け層が、加熱中に凝集し、ろう付け後には部分的に約 $50\mu\text{m}$ 厚に達する。またEPMA分析から、凝集部ではNiが多く存在し基板にはほとんど拡散しないことが分かる。CrとBから成る金属間化合物はX線回折より $\text{Cr}_2\text{B}$ と推定され、Al酸化物層を持たない単層めっき材における塊状の析出物と異なり棒状に見え、 $25\mu\text{m}$ 厚のろう材箔を用いた場合と同様の伸びた析出物形態となる。塊状と棒状との析出物形態の差がなぜ生じるかについて明らかではない。加熱中の析出物の基板中での成長速度あるいは優先的な析出方位が異なるため析出物の形態が異なることが考えられる。

ろう材が凝集した部分以外のめっき鋼板表面をX線回折すると $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が検出された。これは、ろう付け時の加熱で非晶質のAl酸化物が結晶化し $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化したものと考えられる。メタル担体に使用されるステンレス箔には耐高温酸化性を確保する目的で、一般にAlを添加し、ウォッシュコート処理によって $\text{Al}_2\text{O}_3$ を析出させ触媒との密着性を得る。接合部以外の鋼板表面が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で被覆されることは、メタル担体の製作過程においてウォッシュコート処理を省略できる可能性があり、2層めっきステンレス材の副次的効果と考えられる。

Al酸化物はろう材成分と基板成分の相互拡散を抑制し、またろう材との濡れ性が基板に比べて悪いため、溶融ろう

材が粒状に凝集したものと考えられる。2層めっき材をろう付け後、非接触部表面をSEMで観察した結果をFig. 9に示す。ろう材凝集部分の端部ではAl酸化物層が破壊していることが分る。この割れは、Al酸化物層と基板およびろう材層との熱膨張差によって生じたと考えられ、ろう付け後に基板とろう付け層が強固に接合する原因と推定され、以下にモデルを示す。

Ni-Cr-B合金/Al酸化物2層めっき材における接合モデル図をFig.10に示す。Al酸化物の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上の場合には、ろう材の凝集は生じるがAl酸化物層が破壊されないため、

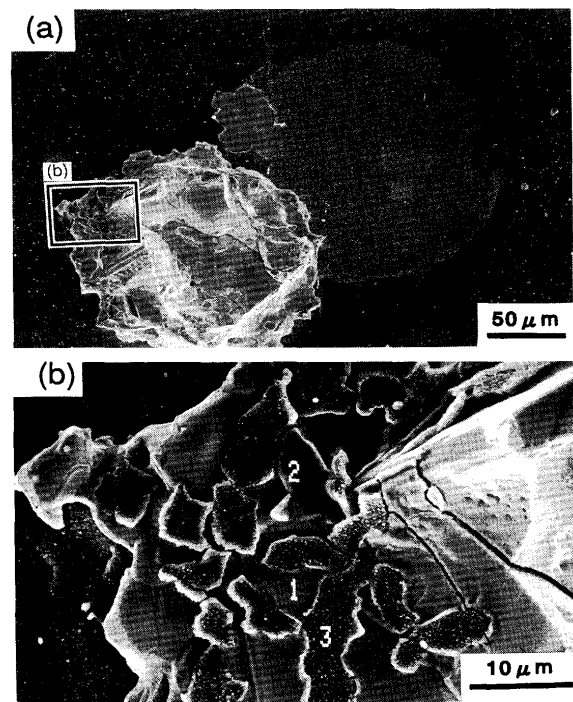


Fig. 9. SEM images of the surface of a specimen coated with double layer of Ni-Cr-B alloy and Al oxide after heat treatment of  $1443\text{K}$ .

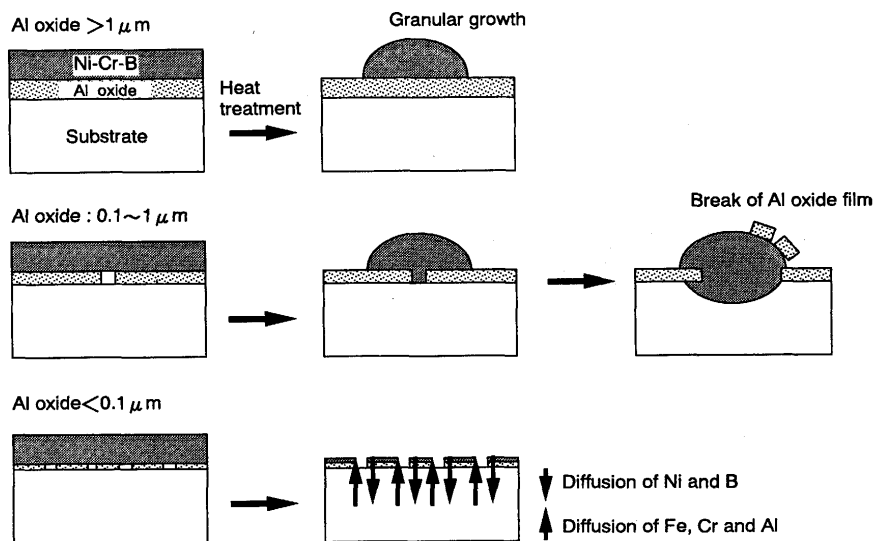


Fig. 10. Mechanism of the influence of Ni-Cr-B/Al oxide double layer on brazing.

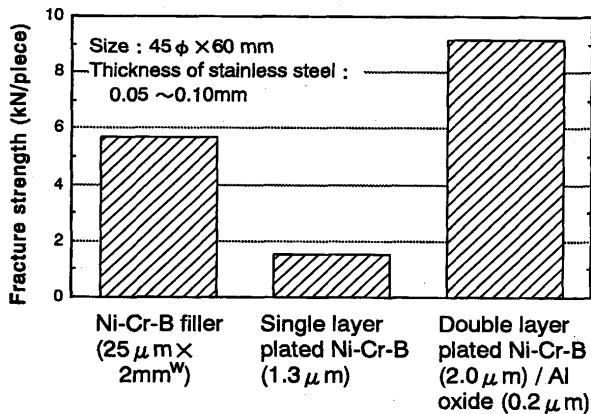


Fig. 11. Fracture strength of honeycomb structure fabricated by brazing with Ni-Cr-B alloy fillers.

ろう材層とAl酸化物層との界面の接合強さが低い。一方、Al酸化物層が $0.1\mu\text{m}$ 以下のものでは、加熱過程で拡散抑制効果が得られず接合性が改善されない。これは $0.1\mu\text{m}$ 以下ではめっき層中にピンホールが存在し、この部分から相互拡散が生じると考えられる。Al酸化物層が $0.5\mu\text{m}$ 近傍において、加熱過程とろう付け温度ではAl酸化物層が拡散障壁として機能し、冷却過程では熱膨張差に起因し接合部周辺のAl酸化物層が破壊され強固に接合すると考えられる。

上記の知見を基に250mm幅のNi-Cr-B合金/Al酸化物2層めっきステンレスコイルを製造し、ハニカム成型を行なった。加熱接合後、アムスラー試験機により成型体を押し込んで、ろう付け部の接合強さを測定した結果をFig.11に示す。ろう材箔(25 $\mu\text{m}$ 厚×1mm幅×2本)による接合と比べ、2層めっきステンレス箔では2倍程度の接合強さが得られた。

## 5. 結論

$50\mu\text{m}$ 厚のFe-20mass%Cr-5mass%Alステンレス箔のハニカム成型におけるろう付け接合をシミュレートするために、ステンレス箔表面に真空蒸着によってNi-15mass%Cr-4mass%B合金ろう材単層めっきおよびNi-15mass%Cr-4mass%B合金ろう材/Al酸化物2層めっきを行ない、接合強

さにおよぼすろう材膜厚の影響と、Al酸化物の拡散障壁としての中間層の効果を検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) Ni-Cr-B合金単層めっき材のろう付け強さには膜厚の影響が大きく、約 $10\mu\text{m}$ 厚では高い接合強さが得られるが、膜厚が減少するほど接合強さが低下し、 $5\mu\text{m}$ 厚以下では接合されなかった。これは、Ni-Cr-B単層めっき材では、ろう付け温度への加熱中(0.2K/s)に、相互拡散によってろう材組成が基板成分のFeやAlによって希釈され、ろう材層の液相線温度が上昇するためと考えられる。

(2) ろう材層と基板との相互拡散を抑制する中間層としてAl酸化物が有効であり、約 $0.6\mu\text{m}$ 厚のAl酸化物をNi-Cr-B合金膜と基板との間に形成することによって、厚さ $3\mu\text{m}$ 以下のNi-Cr-B合金膜でも母材破断に十分な高い接合強さが得られた。

(3) 接合強さの改善法としてのAl酸化物中間層の膜厚には最適値が存在する。Al酸化物の膜厚が小さい場合には拡散抑制効果が弱く、一方、Al酸化物の膜厚が過大な場合には、ろう材の凝集は生じるがAl酸化物層が破壊されず接合強さが低くなる。

(4) 本研究で得られた知見を基にNi-Cr-B合金/Al酸化物2層めっきステンレスコイルを加熱しろう付けすることによって、アンダーフロア型メタル担体に使用できる高い接合強さが得られた。

## 文 献

- 1) 浅野益美, 吉村国政, 安川雅夫, 高田登志広, 大西明渡: トヨタ技術, 40 (1991), 95.
- 2) S.Pelters, F.W.Kaiser and W. Maus: SAE paper 890488, (1989).
- 3) 豊田哲郎: 昭和飛行機技報, 13 (1991), 30.
- 4) 今井篤比古, 山中幹雄, 田中 隆, 石川 泰, 小川 茂, 八代正男, 左田野豊, 尾形昌彦: 新日鉄技報, 349 (1993), 39.
- 5) 豊田哲郎, 兵藤知明, 遠藤孝雄: 鉄と鋼, 82 (1996), 509.
- 6) 安江良彦, 木部 洋, 兵藤知明, 影近 博: 鉄と鋼, 77 (1991), 145.
- 7) 奥出進也, 名越正泰, 安江良彦, 大村雅紀: 日本金属学会講演概要, (1993), 651.
- 8) 須藤 一: 残留応力とゆがみ, 内田老鶴圃, 東京, (1988), 202.
- 9) T.B.Massalski: Binary alloy phase diagrams second edition, ASM International, Ohio, (1990), 482, 509.