WC-Co 系超硬合金と炭素鋼との TIG 溶接組織における複炭化物の形成*

趙 秀 娟¹ 楊 徳 新¹ 高澤 幸 治² 鴨 田 秀 一³
宮 腰 康 樹³ 山 森 英 明⁴ 田 頭 孝 介⁴

¹大連鉄道学院材料科学科

²苫小牧工業高等専門学校機械工学科

³北海道立工業試験場材料技術部

⁴室蘭工業大学機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 98-101

© 2004 The Japan Institute of Metals

Formation of Complex Carbide in TIG Welded Joints of WC-Co Hard Metal and Carbon Steel

Xiujuan Zhao¹, De Xin Yang¹, Kohji Takazawa², Shuichi Kamota³,
Yasuki Miyakoshi³, Hideaki Yamamori⁴ and Kohsuke Tagashira⁴

¹Department of Material Science, Dalian Railway University, Dalian 116028, P. R. China

²Department of Mechanical Engineering, Tomakomai National College of Technology, Tomakomai 059-1275

³Department of Materials Technology, Hokkaido Industrial Research Institute, Sapporo 060-0819

⁴Department of Mechanical System Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

The formation of complex carbides in the interface between hard metal and bead has been investigated in Tungsten Inert Gas welded joints of WC-Co hard metal and carbon steel. This welding process is expected to be a new bonding method of hard metals and steels. But, it is necessary to reveal the formation factor of complex carbides that decrease the strength of hard metal/steel joints. WC-30 mass%Co alloy as welding layer in functionally gradient hard metal and 0.48 mass%C steel were joined by TIG welding of direct current using a pure Ni and 57 mass%Ni-Fe alloy filler rod. These joints were also welded overlays in 1 and 4 times. In the case welded using pure Ni filler, the complex carbides are not formed. On the other hand, in the case welded using 57 mass%Ni-Fe alloy filler, the complex carbide particles, $(M, W)_6C$; *i.e.*, η carbide, are formed in the hard metal side of the interface between hard metal and bead. The thickness of region that the η carbide particles were formed in 1 and 4 overlays welding joints are approximately 50 and 150 μm in maximum value, respectively. In these regions, Fe concentration in hard metal becomes approximately 35 at% or more due to the diffusion from Ni-Fe bead to WC-Co hard metal during welding process. The amount of Fe atom diffusing from bead to hard metal side increase in accordance with the increase of Fe concentration of filler rod, melt-mixed steel and the number of overlay times, and the Fe atoms accelerate the formation of η carbide.

(Received November 7, 2003; Accepted January 6, 2004)

Keywords: hard metal, carbon steel, tungsten inert gas welding, tungsten carbide, complex carbide

1. 緒 言

超硬合金と鋼とを溶接する場合、主として次の二つの問題が生じる。第一は、超硬合金とビードとの熱膨張係数の差に起因する熱応力である。この熱応力が大きくなると超硬合金/ビード境界近傍での割れの発生に至る。ただし、金属成分の量を段階的に増加させて熱膨張係数をビード部のそれに近づけた部位のある超硬合金(以下、傾斜組成超硬合金)を用い、そこにビードを盛ることで割れの発生を抑制できることがわかっている¹⁾。その応用として、鴨田らは傾斜組成超硬合金と鋼とを Ni-Fe 系合金溶加材を用いたタングステン・イナート・ガス溶接(以下、TIG 溶接)で複合化する新しい

方法を提案している¹⁾。なお、このような傾斜組成超硬合金は放電プラズマ焼結法を用いて作製することが可能である¹⁻³⁾。第二は、超硬合金とビードとの間の拡散により、超硬合金/ビード境界近傍に WC 以外の複炭化物、例えば $(M, W)_6C$ 型炭化物(M は Co や Fe、以下、 η 炭化物と称する)、が形成される可能性である。 η 炭化物粒子が密に形成されたり粗大化したりすると、継手の強度を低下させる要因となる¹⁾。真空ホットプレスによる超硬合金と鋼との焼結拡散接合では、鋼の炭素量の減少とともに形成される η 炭化物量が増加し、接合強度が低下することが報告されている⁴⁾。しかし、溶接では、超硬合金と溶融池・ビードとの反応が主となるため、詳細は不明である。

そこで、本研究では、溶加材成分およびビード盛回数の異なる種々の超硬合金/鋼溶接継手を作製し、複炭化物の形成状態を調べ、その形成要因について検討した。

* 2003 年 10 月 13 日日本金属学会秋期大会において発表

Table 1 Chemical composition of filler rod (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Fe	Al, Ti
Ni	0.03	0.11	0.15	0.001	0.001	95.86	0.06	1-3
NiFe	0.01	0.40	2.79	0.003	0.007	57.02	Bal.	1-3

2. 実験方法

超硬合金としては、傾斜組成超硬合金¹⁾の溶接層成分を想定した WC-30 mass%Co 合金を用いた。この合金の作成方法は以下のとおりである。平均粒径 $4.5\ \mu\text{m}$ の WC 粉末と平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の Co 粉末とを遊星ボールミルにより湿式混合した後、乾燥して合金粉末とした。得られた粉末は 2 MPa の一軸プレスにより直径 40 mm の円盤状圧粉体とした後、1613 K, 3.6 ks で真空焼結した。焼結後、研磨を行い直径 32 mm, 厚さ 6 mm とした。鋼としては 0.48 mass% C 鋼 (JIS S45C) を用いた。この丸棒鋼材を機械加工および研磨し、上述の超硬合金と同じ形状に加工した。

これら超硬合金および鋼をそれぞれ半円状に切断し、両者の直線部を突合せたときの開先が V 型 60° となるように突合せ部を加工した。両者を治具で固定し TIG 溶接を行った。溶接電流は直流 90 A, シールドガスは溶接用純アルゴン, 溶接速度は 40 mm/min である。

Table 1 に用いた溶加材の化学成分を示す。溶加材は直径 1.2 mm の純 Ni および 57 mass% Ni-Fe 合金 (以下, Ni 溶加材および NiFe 溶加材と称す) の二種類を用いた。ともに、超硬合金との溶着性が優れ、後者については、強度が高いことから採用した。また、溶接ビード盛回数は 1 および 4 回とした。したがって、作製した溶接継手は計 4 種類である。以下、これらの継手は溶加材の種類およびビード盛回数により記号化し, Ni1, Ni4, NiFe1 および NiFe4 試料と称する。得られた溶接継手は短冊状に切断し、継手断面について光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察、波長分散型 X 線分光による元素濃度測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、各試料における超硬合金/ビード境界近傍の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。これらは、 η 炭化物に対するエッチング効果の高い村上試薬 (赤血塩 + 水酸化カリウム + 水)⁵⁾ でエッチングしたものである。各写真とも右端から約 $200\ \mu\text{m}$ 離れた所が超硬合金/ビード境界となっている。そこから左側が超硬合金、右側がビードである。全ての試料において超硬合金の組織は、基本的には WC 粒子とそれらの間隙に充填された金属組織 (以下、結合相と称す) とからなっている。しかし、(c) の NiFe1 および (d) の NiFe4 試料では、ビードに隣接した超硬合金組織に黒い粒状の組織が認められる。この組織は、村上試薬による数秒間のエッチングで着色されたことから η 炭化物粒子と考えられる。なお、鴨田らは、57 mass% Ni-Fe 合金溶加材を用いた WC-20 mass% Co 合金/ステンレス鋼および WC-20 mass% Co 合金/炭素鋼溶接継手の曲げ破断面 (超硬合金/ビード界面) の複

Fig. 1 Hard metal/bead interface of 1 overlay with Ni filler “Ni1 specimen” (a), 4 overlays with Ni filler “Ni4 specimen” (b), 1 overlay with NiFe filler “NiFe1 specimen” (c) and 4 overlays with NiFe filler “NiFe4 specimen” (d).

炭化物粒子を X 線回折により $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ および $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ であると同一している¹⁾。このことから、NiFe1 および NiFe4 試料の η 炭化物粒子も $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ および $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ に近い組成であると推測される。 η 炭化物粒子は、NiFe1 試料では超硬合金/ビード境界から超硬合金側に約 $50\ \mu\text{m}$, NiFe4 試料では約 $150\ \mu\text{m}$ の領域に形成されている。ただし、その境界に近いところでは η 炭化物粒子が密に形成されているが、そこから離れるにしたがって η 炭化物粒子は減少する。一方、(a) の Ni1 および (b) の Ni4 試料では、上述のような η 炭化物粒子の存在は認められなかった。なお、 η 炭化物が無いと判断された領域あるいは試料においても黒い粒状の組織が見られるが、これは検鏡面の研磨過程における WC 粒子の脱落である。

Fig. 2 に、Ni4, NiFe1 および NiFe4 試料の超硬合金/ビード境界近傍の断面組織の SEM 像を示す。なお、Ni 溶加材を用いた Ni1 および Ni4 試料の超硬合金側組織はどちらも同じく WC 粒子と結合相とから成り η 炭化物は見られないが、後述するように Ni4 試料については、 η 炭化物が形成されない限界の状態であったことから、併示したものである。各写真とも右端から約 $10\ \mu\text{m}$ 離れた所が超硬合金/ビード境界である。各図中の線分 AA', BB' および CC' は元素濃度の測定箇所を示しており、Fig. 3 はその結果である。

Ni4 試料では、原料粉末と同程度の粒径の WC 粒子とともに、それらが粒成長したと推測される粒子も認められる。例えば、Fig. 2(a) の AA' 間にある粒子がそれにあたる。この粒子は、Fig. 3(a) に示すように、Ni および Fe が微量検出されるものの大部分が W および C であり、この粒子は WC であるといえる。なお、Ni1 試料においても同様の傾向が認められた。一方、NiFe1 および NiFe4 試料では、WC 粒子とは明らかに形状の異なる粗大な粒子が多数存在する。例えば、Fig. 2(b) の BB' 間および (c) の CC' 間にある粒子がそれにあたる。どちらの粒子も、Fig. 3(b) および (c) に示すように、WC の組成と比較して W および C が少なく Co, Ni および Fe が多い。これらの粗大な粒子は、Fig. 1 で示した

Fig. 2 Carbide particles in hard metal adjoin bead, Ni4 specimen (a), NiFe1 specimen (b) and NiFe4 specimen (c).

Fig. 3 Change in concentration of W, C, Co, Ni and Fe along the line segment AA' (a), BB' (b) and CC' (c) in Fig. 2.

ように村上試薬によるエッチングより η 炭化物と推定されたが、元素濃度の測定結果はそれを支持するものである。ただし、これらの炭化物粒子の元素濃度は η 炭化物である (M, W)₆C の厳密な原子比と必ずしも一致しない。しかし、佐藤らは W 鋼中の複炭化物の組成について調べ、(Fe, W)₆C は 27~40 at% W, 12~20 at% C の範囲で存在していることを示している⁶⁾。これらのことを考慮すると、NiFe1 および NiFe4 試料の粗大な炭化物粒子は η 炭化物であるといえる。

WC 粒子と結合相とから成る超硬合金組織に η 炭化物が形成される要因について考える。これまでの結果からは次のことがいえる。すなわち、NiFe 溶加材を用いると η 炭化物が形成され、さらに、溶接ビード盛回数が増加すると η 炭化物が形成される領域が広がる傾向を示した。このことは、ビードから超硬合金側への溶加材成分、特に Fe、の拡散が η 炭化物の形成に寄与していることを示唆している。そこで、Fig. 4 に、Fig. 1 に示した各試料の断面について、超硬合金/ビード境界を横断する線に沿って Fe の濃度分布を測定した結果を示す。距離 0 μ m 地点が超硬合金/ビード境界であり、負側が超硬合金、正側がビードである。なお、超硬合金部の測定結果で明らかに炭化物粒子と推定される値は省いた。すなわち、これらの値は超硬合金の結合相およびビードにおける Fe 濃度の分布を示している。ビード部では、各試料とも Fe 濃度が溶加材成分 (Ni 溶加材: 0.06 at% Fe, NiFe 溶加材: 36.93 at% Fe) よりも高くなっている。これは、熔融池形成のために熔融した鋼の量に対応している。超硬合金部に着目すると、各試料とも、ビードから超

Fig. 4 Change in concentration of Fe near the Hard metal/bead interface.

硬合金側へと Fe が拡散していることがわかる。なお、Ni も、Fe と同程度の距離を超硬合金側へ拡散していた。

Fig. 3 で炭化物粒子周りの結合相の元素濃度に着目する。まず、(a) の Ni4 試料の WC 粒子周りは、44 at% Ni および 33 at% Fe となっている。この組成の結合相中では WC 粒子はそのままの組成で粒成長したといえる。一方、(c) の NiFe4 試料の η 炭化物粒子周りは約 20 at% Ni および 60 at% Fe である。この NiFe4 試料と Ni4 試料のビード盛回数はともに 4 回であり、溶接過程におけるマクロな温度履歴に大きな差異は無い。したがって、超硬合金組織における η 炭化物の形成には、結合相の Fe 濃度の増加が寄与していると考えられる。ここで、(b) の NiFe1 試料の η 炭化物粒子周りは 46 at% Ni および 35 at% Fe となっている。これらの値

は(a)の WC 粒子周りの値とはほぼ同じであるが、この試料では η 炭化物が形成された。結合相の Fe 濃度という観点で考えると、約 35 at%Fe 以上で η 炭化物が形成されるといえる。

そこで、Fig. 1 の組織写真と Fig. 4 の Fe 濃度分布とを比較してみる。NiFe4 試料で η 炭化物が形成されている領域の幅は、約 35 at%Fe 以上の場所と良く一致している。一方、NiFe1 試料で η 炭化物が形成されている領域では 35 at%Fe に満たないプロットがある。これは偶然に炭化物粒子の極近傍を測定したためと考えられる。しかし、全体の傾向としては、(1) Ni 試料の超硬合金部の Fe 濃度は 30 at%未満で η 炭化物は形成されなかった、(2) Ni4 試料では η 炭化物が形成されない上限値であった、(3) NiFe1 試料では η 炭化物が形成される下限値であり η 炭化物粒子がまばらに形成された、(4) NiFe4 試料では Fe 濃度が高く、特にビード近傍では粗大な η 炭化物が形成された、といえる。

以上のことから、 η 炭化物が形成される過程を以下のように考える。第 1 段階として、溶接過程の温度上昇によって、超硬合金の結合相や WC 粒子/結合相界面に液相が生成される。ここで、本研究で用いた WC-30 mass%Co 合金の液相生成温度は約 1593 K である⁷⁾。一方、Fe-Ni 系状態図より、Ni および NiFe 溶加材の融点はそれぞれ約 1728 および 1718 K であると推測される。溶融池の温度は溶加材の融点以上であり、したがって、それに隣接する超硬合金組織の温度は液相生成温度以上になると考えられる。第 2 段階として、WC 粒子全体もしくは一部が分解し、主として周囲の液相へ溶解する。第 3 段階として、溶融池から超硬合金側へ溶融池成分(主として Ni および Fe)が拡散する。拡散経路は、主として結合相および WC 粒子/結合相界面に生成された液相部であると考えられる。第 4 段階として、Fe 濃度がある値以上まで増加した箇所において、冷却時に η 炭化物が形成される。この値については実験結果において 35 at%Fe 以上としたが、これは本研究の合金系および溶接条件から見出したものであり、全ての W-C-Co-Ni-Fe 系に適用される値とはいえない。しかし、鈴木らは、WC-10 mass%(Co-Fe)合金⁸⁾および WC-10 mass%(Ni-Fe)合金⁹⁾において、合金の Fe 量が増加すると複炭化物が形成されることを明らかにしている。一方で、WC-10 mass%(Co-Ni)超硬合金¹⁰⁾では、Co/Ni 比にかかわらず η 炭化物は形成されないことが示されている。これらのことは、WC-(Co-Ni-Fe)系合金において、ある濃度以上の Fe が存在する成分範囲で η 炭化物が形成されることを示唆しており、上述の考察を支持している。

言い換えると、実用的には、Fe 量の少ない溶加材を用いる、あるいは鋼の溶け込みを少なくする等の対策により超硬合金部の Fe 濃度の増加を抑制することで、 η 炭化物の無い溶接継手を得ることが可能である。

4. 結 言

傾斜組成超硬合金と鋼との TIG 溶接を想定し、WC-30 mass%Co 合金と 0.48 mass%C 鋼とを純 Ni 溶加材あるいは 57 mass%Ni-Fe 溶加材を用いて TIG 溶接した。その溶接継手の強度低下の要因となる超硬合金/ビード境界近傍の(M, W)₆C 型炭化物(η 炭化物)の形成について調べ、以下の知見を得た。

(1) 純 Ni 溶加材を用いた場合、 η 炭化物は形成されなかった。

(2) 57 mass%Ni-Fe 溶加材を用いた場合、超硬合金/ビード境界近傍の超硬合金部に η 炭化物が形成された。また、溶接ビード盛回数とともに η 炭化物の形成量は増加した。

(3) 溶接時に溶融池から超硬合金側へ Fe が拡散し、超硬合金部の結合相の Fe 濃度が約 35 at%以上に増加することで、その領域における η 炭化物の形成が促進されると考えられる。

文 献

- 1) S. Kamota, Y. Miyakoshi and H. Takahashi: Technical Report of Hokkaido Industrial Research Institute, No. 299 (2000) pp. 19-23.
- 2) K. Uchino, A. Ikegaya, T. Nomura, T. Miyagawa and H. Kaneta: J. JAPAN Soc. Powder and Powder Metallurgy **43**(1996) 472-477.
- 3) K. Uchino, A. Ikegaya, T. Miyagawa and H. Kaneta: J. JAPAN Soc. Powder and Powder Metallurgy **44**(1997) 269-274.
- 4) Y. Miyakoshi, K. Takazawa, K. Tagashira, S. Kamota, H. Takahashi, H. Maruyama and T. Kanayama: J. JAPAN Soc. Powder and Powder Metallurgy **44**(1997) 958-962.
- 5) H. Suzuki: *Hard metals and Sintered Hard Materials*, (Maruzen, Tokyo, 1986) p. 66.
- 6) T. Sato, Y. Nishizawa and M. Ohashi: Bull. Inst. Metals **21**(1957) 662-665.
- 7) P. Rautala and J. T. Norton: J. Metals **194**(1952) 1045-1050.
- 8) H. Suzuki, T. Yamamoto and I. Kawakatsu: J. JAPAN Soc. Powder and Powder Metallurgy **14**(1967) 86-91.
- 9) H. Suzuki, T. Yamamoto and N. Chujo: J. JAPAN Soc. Powder and Powder Metallurgy **14**(1967) 308-313.
- 10) H. Suzuki and T. Yamamoto: J. JAPAN Soc. Powder and Powder Metallurgy **15**(1968) 68-71.