溶融銅と超硬合金の相互作用におよぼす溶融銅への添加物効果*

山口 喬** 岡田 元秀**

Interaction between Cemented Tungsten Carbide
and Molten Copper-Base Alloys*

by Takashi Yamaguchi** and Motohide Okada**

The present work has been undertaken for better understanding of the basic processes involved in the brazing of cemented tungsten carbides, and the interaction between Co-bonded tungsten carbide and molten copper has been studied referring especially to the effects of metal additives to copper. Techniques used for analyzing the obtained diffusion layers are EPMA and optical microscopy.

It is shown that the structures of diffusion layers are classified into three types depending on the additives. Manganese, Ni and Al have the most pronounced effect on the interaction yielding an additional carbide-free layer in the cemented carbide. Addition of Co and Fe checks the penetration of copper into the cemented carbide, whereas Ag has no detectable effect. The results have been interpreted in terms of the phase relationships between additives and copper as well as the solubility of cobalt into the liquid copper.

1. 緒 言

超硬合金のろう接には銅または銀をベースとしたろう材が多く使用されているが、液相存在下において作業を行うため接合部における超硬合金の諸性質がろう材との相互作用により劣化することが考えられる。一般に超硬合金のろう接においては、ろう材の超硬合金に対するぬれ性、超硬合金からの脱コバルトおよびろう材の凝固収縮による内部ひずみなどが問題となっている。一方超硬合金と金属との相互作用に関しては切削におけるクレーター摩耗に関連して、鉄鋼との拡散対による研究²⁻⁵⁾が行われているが、熔融状態の金属との相互作用についてはほとんど報告がない。

本研究では脱コバルト層の形成に注目し、ろう材としてのCuと超硬合金との界面に形成される反応拡散層の解析を行った。純銅と超硬合金との相互作用についてすでに報告した⁶⁾ので、今回はろう材を改良するための基礎的知見を得ることを目的とし純銅に他の金属を添加した場合、ろう材と超硬合金との界面に形成される反応拡散層がどのような影響を受けるかを検討した。

2. 試料および実験方法

実験に用いた超硬合金(10×10×5mm)はWC-Co二

元系合金で、20 wt%のCoを含む2相組成である。なおWC粒径は4~5 μmであった。表1に使用した銅合金の組成および液相線温度を示す。これらの合金はアルミナるつばを用いて真空中あるいは窒素雰囲気中で溶解した後、均質化加熱を行った。合金組成はX線マイクロアナライザーによる点分析により決定した。超硬合金および表1に示した合金をSiC粉およびエメリー紙で研摩した後、ダイヤモンドペーストで鏡面仕上げを行いアセトンにより清浄にした。超硬合金と銅合金1gを互いに接触させ、表1に示す温度で0~4hr真空中(10⁻³mmHg程度)で加熱した。なお、このような長時間の加熱を行ったのは添加物が相互作用に及ぼす効果をより明確に観察し、解析を行うためである。得られた試料を切断後、研摩した断面を光学顕微鏡、X線マイクロアナライザーおよびマイクロビッカース硬度計を用いて調べた。

3. 実験結果

3.1 反応拡散層の構造

Fig. 1は各拡散対をそれぞれの温度で3hr加熱して得られた試料の反応拡散層を通しての各成分の分布状況をマイクロアナライザーにより求めたものである。これよりろう材と超硬合金との界面に形成された反応拡散層はその構造から三つのタイプに分類される。

**原稿受付 昭和52年6月20日(昭和52年度春季全国大会にて発表)

**正 員 慶応義塾大学工学部応用化学科 Member, Keio Univ.
Applied Chemistry

Addition (wt%)	Heating Temperature (°C)	Liquidus Temperature (°C)
None	1120	1080
Ag, 10	1100	1030
Al, 4	1080	1070
Mn, 18	980	930
Ni, 6	1120	1120
Co, 5	1120	1120
Fe, 5	1120	1150

Table 1 Compositions of Cu-base alloys.

Fig. 1 Effect of additives to Cu on elemental distribution across diffusion layers of WC 20 %-Cu base alloy couples. (Intensity not to scale)

(1) このタイプの反応拡散の構造の特徴は界面から離れた超硬合金内部に Cu を結合相とする層が形成されることである。Photo. 1 a に示すように銅相と超硬合金との界面から超硬合金内部に向かって A, B および C の三つの層が形成された。ここで A 層は Co-Cu 二元系における Co を多く含む β 固溶体, B 層は WC 粒子と β 固溶体の結合相および C 層は WC 粒子と Cu に富む α 固溶体の結合相からなる。このタイプの反応

Photo. 1 Typical diffusion layers obtained with WC 20 % Co-Cu base alloy couples heated at each temperature shown in Table 1 for 3h. a) pure Cu, b) Cu 18 % Mn and c) Cu 5 % Fe.

拡散層は Cu および Cu-Ag 合金で認められた。

(2) このタイプの反応拡散層の構造の特徴は Photo. 1 b, に代表例を示すように WC 粒子を含まない層が超硬合金内部に形成されることである。この場合にもろう材と超硬合金との界面から超硬合金の内部に向かって, p, q および r の三つの反応拡散層が形成された。EPMA の結果を参照すると, P 層は液相とほぼ同じ組成の結合相と WC 粒子, q 層は液相とほぼ同じ組成の合金のみ, および r 層は添加物と Co との合金の結合相と WC 粒子からなる。ただし Cu-Al 合金の場合にはこの r 層は形成されなかった。このような構造をもつ反応拡散層は, Cu-Ni, Cu-Mn および Cu-Al 合金において観察された。

(3) このタイプの反応拡散層の構造の特徴は Cu が超硬合金中へはほとんど拡散しないということである。Cu-Co 合金の場合にはろう材と超硬合金との界面に Co の多い β 固溶体の析出が認められたが, 他の成分の移動は認められなかった。Cu-Fe 合金の場合には Photo. 1 c に示すように, Fe の多い γ 固溶体がろう材と超硬合金との界面に析出し, Fe は超硬合金内部へ

わずかに拡散して Co-Fe 固溶体を結合相とする層を形成した。

3.2 反応拡散層の生成に及ぼす加熱時間の影響

反応拡散層はその構造によって異った成長の挙動を示すことがわかったのでそれぞれのタイプの反応拡散層について成長状況を述べる。タイプ1についてはすでに報告した⁶⁾ので、その記述は本報告における考察を行うのに必要最小限にとどめた。

3-2-1 タイプ1

超硬合金中の Co がろう材中に溶解し、これと同時に Cu は超硬合金へ拡散する。この過程はきわめて迅速に進み、ろう材が Co によって飽和されるまで続く⁶⁾。この過程で C 層が形成される。ろう材が Co によって飽和されると C 層と超硬合金との界面において C 層中の Cu が超硬合金中の結合相である Co に溶解し、C 層中の液相は Co に関して過飽和となり、その結果、超硬合金とろう材の界面に Co の多い β 固溶体が主に WC 粒子上に析出する。この過程が A 層および B 層の成長段階である。これと同時に C 層は厚さがほとんど変化することなく超硬合金内部へ移動する。

3-2-2 タイプ2

Fig. 2 から Fig. 4 はそれぞれろう材に Al, Mn および Ni を添加した場合の反応拡散層の加熱時間に対する変化を示したものである。タイプ1と同様に超硬合金中の Co はろう材中へ溶け込み、それと同時に Cu は超硬合金中へ拡散し、ろう材と結合相とする層 (P 層) を形成する。このときすでに Mn や Ni を添加したものでは、Mn あるいは Ni の方が Cu よりも超硬合金中へ深く拡散して r 層を形成している。ただし Al の場合には r 層は形成しない。さらに加熱を続けると、Cu-Mn,

Cu-Ni 合金の場合には P 層と r 層の界面付近で、WC 粒子間隔が増加したような状態になり、q 層が現れる。Al, Mn および Ni のいずれの場合においても q 層が形成しはじめるのは、加熱時間が 1~2 hr の間である。

Fig. 5 は Al, Mn および Ni を添加した場合の q 層の厚さに及ぼす加熱時間の影響を示したものである。いずれの試料においても q 層の厚さは時間とともに増加するようである。q 層は Mn および Ni を添加した場合では超硬合金内部へ、また Al を添加した場合はろう材の方向へ成長する。これは Mn と Ni が Co に対し

Fig. 3 Effect of heating time at 980°C on elemental distribution across diffusion layers of WC20% Co-Cu 18% Mn alloy couples.

Fig. 2 Effect of heating time at 1080°C on elemental distribution across diffusion layers of WC20% Co-Cu 4% Al alloy couples.

Fig. 4 Effect of heating time at 1120°C on elemental distribution across diffusion layers of WC20% Co-Cu 6% Ni alloy couples.

Fig. 5 Effect of heating time on the width of layer q. $\triangle$ =Cu 4% Al, $\square$ =Cu 6% Ni, $\diamond$ =Cu 18% Mn.

て全率固溶であるのに対し, Al の溶解度は小さく (1080℃で約6%), Co に対する親和性が r 層の形成や q 層の成長方向に関係してくるものと考えられる。

3-2-3 タイプ3

Fig. 6 は Fe を添加した場合の反応拡散層を通しての各成分の分布を示す。このタイプの反応拡散層の構造は加熱時間の影響をほとんど受けない。Cu-Fe 合金の場合にのみ Fe が超硬合金中の Co 中へ拡散し Fe-Co 固溶体を形成する。この Fe-Co 二元系固溶体を結合相とする層が超硬合金内部へ徐々に成長して行く。これと平行して界面に形成された Cu-Fe 二元系 γ 固溶体中には加熱時間の増加とともに Co が固溶し, Cu-Fe-Co 三元系固溶体となる。Fig. 6 よりこの固溶体の Co 量は時間とともに増加する事がわかる。

Fig. 6 Effect of heating time at 1120°C on elemental distribution across diffusion layers of WC20% Co-Cu5% Fe alloy couples.

3-3 Cu の拡散距離およびろう材中の Co の濃度変化

3-3-1 Cu の拡散距離

Fig. 7 は Cu の超硬合金中への拡散距離におよぼす加熱時間の影響を異った合金について示したものである。Fe および Co を添加した場合を除くと、いずれの場合にも初期段階 (0~1 hr) において Cu の超硬合金中への拡散速度は大きく、その後減少する。この初期段階はろう材中への Co の溶解の過程であり, Cu の拡散が遅くなるのはろう材が Co によって飽和した後の段階に対応する。Cu の拡散距離は Al を添加した場合が最も大きく, Mn と Ni がこれに次ぐ。Ag を添加した場合はほとんど変化しない。反応拡散層の構造別にみれば, Cu の拡散距離の大きいものから, タイプ2, タイプ1 およびタイプ3の順になる。

Fig. 7 Depth of Cu front vs. heating time for couples heated at each temperature in Table 1. 1; Cu 4% Al, 2; Cu 18% Mn, 3; Cu 6% Ni, 4; Cu 10% Ag, 5; pure Cu, 6; Cu 5% Fe, 7; Cu 5% Co.

3-3-2 ろう材中の Co の濃度変化

Fig. 8 はろう材中の超硬合金との界面付近における Co 濃度におよぼす加熱時間の影響を異った合金について示したものである。いずれの場合にも Co 濃度は時間とともに増加し一定値に近づく。この値はそれぞれの加熱温度における銅相中への Co の溶解度に及ぼす添加金属の影響を示しているものと考えられる。すなわち Al と Mn は Co の銅相への溶解度を増加させ, Co と Fe は減少させていることがわかる。また銅相への Co の溶解度の順序は前述の銅の拡散距離の順序と Ni を除いてほぼ一致している。これより Cu の超硬合金中への

Fig. 8 Average cobalt concentration in Cu vs. heating time for couples heated at each temperature in Table 1. 1; Cu 4 % Al, 2; Cu 18 % Mn, 3; Cu 6 % Ni, 4; Cu 10 % Ag, 5; pure Cu, 6; Cu 5 % Fe.

拡散距離は一般にろう材への Co の溶解度により決まるものと考えられる。

3.4 添加金属量および粒径の影響

タイプ 2 の反応拡散層の形成過程を知る目的で Cu-Ni 系合金で Ni 含有量を変化させて超合金との反応におよぼす影響を調べた。Fig. 9 は Ni の添加量と Cu の超合金中への拡散距離との関係を示したものである。Ni 添加量の増加に伴い銅の超合金中への拡散は促進され、これと同時に q 層の厚さも増加した。Ni 含有量が 12 wt% で Cu の拡散距離が減少したのは液相温度が加熱温度より高くなったことによる。これより q 層の形成は Ni の添加量と密接に関連しているものと考えられる。また WC 粒径が約 1 μm および 40 μm の超合金において形成される反応拡散層の構造は、加熱時間が 4 時間の場合においても Fig. 4. a に示されるよ

Fig. 9 Effect of Ni-addition on the depth of Cu front, heated at 1120°C. $\circ$ =pure Cu, $\diamond$ =Cu 3 % Ni, $\square$ =Cu 6 % Ni, $\triangle$ =Cu 12 % Ni.

うな形の反応拡散層であり q 層の形成は認められなかった。この事より q 層の形成する条件は WC 粒径によってもかなり制限されるように思われる。

4. 考 察

銅相への添加金属の種類により、ろう材と超合金との界面に形成される反応拡散層の構造は三つのタイプ 1, 2 および 3 に分類され、さらに Cu の超合金中への拡散距離およびろう材中の Co 濃度もこの分類があてはまる事がわかった。そこで著者らは Cu, Co および添加金属との間に何らかの関連があるのではないかと考え、銅と添加金属との二元系について検討を行なった。

Cu-Ag 二元系は共晶型の状態図を示す⁷⁾。Ag の添加により Cu-Co 二元系の包晶温度はわずかに下がることが考えられるが、Ag と Co は相互溶解度がないため、Ag の添加による反応拡散層形成への効果はほとんどなく、純銅とほぼ同じ型の反応拡散層を形成すると考えられる。

Cu-Ni および Cu-Mn 二元系は全率固溶型⁸⁻⁹⁾、Cu-Al 二元系は Cu 側に広い固溶限をもつ相関係¹⁰⁾を示す。したがってタイプ 2 の反応拡散層を形成する添加物は、Cu と全率固溶型あるいはそれに類する型の相関係を示すことがわかった。WC と Ni あるいは Mn との相互作用については、次の考察より考慮する必要がないものと思われる。すなわち 1000°C における WC の標準生成自由エネルギーは -10.6 kcal/mol で、 Mn_3C (-3.5 kcal/mol), Mn_7C_3 (-9.4 kcal/mol) および Mn_3C_4 (+2.3 kcal/mol) のいずれよりも小さく¹¹⁾、Ni の炭化物は知られていない。また W-Ni 二元系は合金をつくるが¹²⁾、W-Mn 二元系は合金を生成しない¹³⁾。したがって W-添加物二元系の相関係からは、Ni と Mn が Cu と超合金との相互作用に対して同様の添加物効果を示したことが説明できない。

Cu-Co 二元系および Cu-Fe 二元系はいずれも包晶型¹⁴⁻¹⁵⁾の相関係を示す。これらの合金はタイプ 3 の反応拡散層を形成し、Cu は超合金中へはほとんど拡散しない。

以上により Fig. 1 に示された反応拡散層の構造の三つのタイプは Cu と添加金属との間の相関係によって分類された。このことから Cu と添加金属との相互作用の差が反応拡散層の構造上の差となって現われてくるのではないかと考えられる。ここでは添加金属の濃度および加熱温度を一定として実験を行なったが、厳密にはこれらと液相温度との間の相対的な関係により、多少異なった挙動が予想される。事実 Co-Fe 合金で液相温度以上で加熱を行なうと、反応がやや促進された。しかしなが

ら基本的には添加物の種類により異なったタイプの拡散層が得られることには一般性があるものと考えてよい。

また実験結果の考察には Cu-Co-添加金属 三元系の状態図および熔融状態における金属成分間の相互作用についての情報が必要であるが、現段階ではほとんど報告されていない。また q 層の生成機構についてもその詳細は不明である。

5. 結 言

(1) 銅相と超硬合金との界面に形成される反応拡散層はその構造から次の三つのタイプに分けられる。

① 純銅および Ag の添加で認められる Cu を結合相とする層が認められるタイプ。

② Al, Mn および Ni を添加した時に認められる WC 粒子のない層を形成するタイプ。

③ Co および Fe を添加した時に認められる添加物に富む層を界面に形成し、銅が超硬合金中へ拡散しないタイプ。

(2) 各拡散対におけるろう材中の Co 量は超硬合金中への Cu の拡散距離とほぼ対応する。

(3) ②のタイプにおける WC 粒子を含まない層の形成は WC 粒径, 添加物濃度および加熱温度により影響される。

(4) 反応拡散層のタイプは銅と添加金属との関係

によって分類される。

謝辞 超硬合金試料は三菱金属株式会社の提供によるものでここに厚くお礼申し上げる。

引 用 文 献

- 1) 大西: ろう接便覧, 産報, (1967), 461
- 2) 鈴木, 山本, 川勝: WC-10% Co 超硬合金と炭素鋼間の拡散層におよぼす炭素含有量の影響, 日本金属学会誌, 31, (1967), 1248
- 3) T. Yamaguchi, J. V. Biggers; High-Temperature Reaction Between WC Tools and Ferrous Metals, Powder Metall. Int., 7 [2], 75~76 (1975), 81
- 4) F. Altenwerth; Diffusion Process in the Zone of Contact between Workpiece and Hard Metal tools During Turning. Arch. Eisen hütten wes., 31 [7], (1960), 433
- 5) B. Gregory; Surface Interaction of Cemented Carbide Tool Material and Armco Iron, Br. J. Appl. Phys., 16 [5], (1965), 689
- 6) T. Yamaguchi and M. Okada; High-Temperature Reaction Between Cemented Tungsten Carbide and Copper, J. Amer. Ceram. Soc., 60 [7/8], (1977), 289
- 7) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys. 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1958), 18
- 8) ibid. 601
- 9) ibid. 596
- 10) ibid. 84
- 11) Р. Ф. ВОЙТОВИЧ; ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, КИ-ЕВ, (1971), 22
- 12) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2nd., McGraw-Hill, New York, (1958), 1052
- 13) ibid. 962
- 14) ibid. 469
- 15) ibid. 471

鉄系粉末焼結体の電子ビーム溶接に関する研究 (第1報)*

—溶接条件と溶接組織の関係—

末沢芳文** 黒田秀郎*** 小林英樹*** 高田 允*** 長谷隆裕***

An Investigation of Electron Beam Welding of Sintered Steel (Report 1)*

—Relation between Welding Conditions and Weld Structure—

by Yoshifumi Suezawa**, Hideo Kuroda***, Hideki Kobayashi***,
Makoto Takada*** and Takahiro Hase***

This report shows some experimental data concerning the electron beam welding of sintered steel having various kinds of porosity. The purpose of this investigation is to make clear the relation between

*原稿受付 昭和52年7月4日 (昭和50年度春季全国大会にて発表)

**正 員 日本大学理工学部 Member, College of Science and Technology, Nihon University

***正 員 日本電気(株) Member, Nippon Electric Co, Ltd.