異種材のろう付における母材の溶解—晶出と

その応用 (第3報)*

—Fe-Mo, Fe-W の銅ろう付—

吉 田 亨**, 大 村 博 彦***

Dissolution and Deposit of Base Metal in Brazing to Dissimilar
Materials and its Application (Part 3)*

—Copper Brazing to Iron and Molybdenum or Tungsten—

by Tohru Yoshida** and Hirohiko Ohmura***

In copper brazing to iron and molybdenum or tungsten, iron base metal dissolves into molten copper filler metal and the plate-like deposit of the iron develops from molybdenum or tungsten base metal to iron one at a constant brazing temperature.

Simultaneously, the diffusion layer consisting of intermetallic compound Fe_7Mo_6 or Fe_7W_6 also develops into molybdenum or tungsten base metal and may deteriorate the mechanical properties of the joint.

1. 緒 言

前報¹⁾では、種々の異種材料ろう付において、“母材の溶解—晶出”²⁾現象が起こることを報告した。モリブデンあるいはタングステンと鉄の銅ろう付においても、この溶解—晶出のため、一定のろう付温度下で、鉄が銅融液中に溶解し、モリブデンあるいはタングステン側から、一旦溶解した鉄が板状に晶出してくる。

本報は、この板状鉄晶出相の特徴を明らかにし、溶解—晶出の機構について検討したものである。

2. 実 験 方 法

ろう材には、無酸素銅 (99.99% Cu)、接合間隙を一定に保つためのスペーサーには、タングステン細線を用いた。試料には、工業用純鉄 (99.65% Fe, 0.013% C) と、相手側母材として純モリブデン (99.9% Mo) および純タングステン (99.9% W) を使用した。

ろう付は、前報¹⁾と同様真空中 (10^{-3} Torr) で行った。ろう付後、空冷した試料を切断し、切断部の組織を光学顕微鏡、EPMA およびX線回折により観察した。腐食液には、2% ナイタルを用いた。

3. 実 験 結 果

3.1 板状相の成長

Fig. 1 に鉄とモリブデン、Fig. 2 に鉄とタングステンを銅ろう付したものの金属組織を示す。

いずれも、鉄側が溶解し、モリブデンあるいはタングステン側から板状の相が現われ、ろう付保持時間の経過とともに、鉄母材側に向かってその厚みを増していることが、スペーサーの位置から分かる。Fig. 3, Fig. 4 に示す EPMA 線分析結果から、この板状相は、いずれも、相手側母材である鉄を約85%含む、Fe-Mo-Cu あるいは Fe-W-Cu 合金であることが分かる。また、鉄側界面付近に見られる島のような粒状相中には、モリブデンおよびタングステンがわずかではあるが、それぞれ認められる。

なお、Fig. 1 のモリブデン側板状相には、縦のすじがいくつか見られる。これは、Fig. 5 の、ろう付面に対し約5°の斜面で切断した断面の組織から分かるように、結晶粒界である。

さらに、Fig. 1, Fig. 2 において、板状相とモリブデンおよびタングステン母材との間に、板状相とは別の白い相が認められる。この白い相は、板状相の成長方向とは逆に、ろう付保持時間の経過とともに、モリブデンあるいはタングステン母材へ向かってその厚みを増していることが、スペーサーの位置から分かる。

* 原稿受付 昭和52年12月9日 (昭和52年度春季全国大会にて発表)

** 正 員 名城大学 Member, Meijyo University

*** 正 員 名古屋工業研究所 Member, Nagoya Municipal Industrial Research Institute

Fig. 1 Fe-BCu-Mo joints at 50μ , brazed at 1125°C for 2, 8 and 32 min.

Fig. 2 Fe-BCu-W joints at 50μ , brazed at 1125°C for 2, 8 and 32 min.

Fig. 3 EPMA line analysis in Fe-BCu-Mo joint at 50μ , brazed at 1125°C for 1 min.

Fig. 4 EPMA line analysis in Fe-BCu-W joint at 50μ , brazed at 1125°C for 4 min.

3.2 X線回折

Fig. 6 に, モリブデンおよびタングステンと低炭素鋼 (SS 41, 0.11% C) の銅ろう付試片をせん断破壊³⁾ したものの金属組織を示す。破壊は, いずれも, 白い相とモ

リブデンあるいはタングステン母材との界面で起こっている。

Fig. 7 は, これら試片のモリブデンおよびタングステン母材側破断面を, X線により構造解析した結果であ

る。図から、モリブデン側破断面には、モリブデン、 α Fe、銅および金属間化合物 Fe_7Mo_6 が、また、タングステン側破断面には、タングステン、 α Fe、銅および金属間化合物 Fe_7W_6 が認められる。

このことは、Fig. 8 の Fe-Mo、Fe-W 2 元平衡状態図⁴⁾ において、1125°C のろう付温度で存在する相が、Fe-Mo 系では、 γ Fe、 α Fe、 Fe_7Mo_6 およびモリブデンであり、Fe-W 系では、 γ Fe、 α Fe、 Fe_7W_6 およびタングステンであることと一致する。

3.3 EPMA 線分析

板状相ならびに白い相の EPMA 線分析結果を、モリブデンについては Fig. 9 に、タングステンについては Fig. 10 に、それぞれ示す。

Fig. 9 から、モリブデン側に生じる板状相には、鉄のほかにもモリブデンが約10~15%、固溶している銅が約3% (相中には、点状に銅の高濃度の部分が存在している) 含まれていることが分かる。また、モリブデン母材中に生じた白い相には、鉄が約47%含まれ、銅はほとんど存在しない。

Fig. 5 Oblique section of plate-like phase in Fe-BCu-Mo joint at 100 μ , brazed at 1125°C for 32 min.

Fig. 6 Sheared microstructures of SS41-BCu-Mo (1125°C $\times$ 16 min) and -W(1125°C $\times$ 32 min) joints at 50 μ .

したがって、Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 から、鉄とモリブデンの銅ろう付における板状相は、モリブデンと銅の含有量からみてそれらを固溶した α Fe であり、白い相は、金属間化合物 Fe_7Mo_6 である。この金属間化合物は、Fig. 9 から、板状相の粒界にも認められ、また、ろう付保持時間が長くなると、粒界近傍のモリブデン母材に近い部分にも現われる。これは、 α Fe 中のモリブデンの拡散が、粒内にくらべ粒界の方が速いため、粒界およびその近傍におけるモリブデン濃度がろう付温度

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Mo and W tips, sheared.

1125°C での α Fe の固溶限以上になり, 金属間化合物が形成されたものと思われる。

タングステンの場合, Fig. 10 から, 板状相が二層になっていることが分かる。板状相の外層には, 鉄のほか銅が約 10~14%, タングステンが約 1~2% 存在し, 内層には, 銅が約 9%, タングステンが約 3~9% 存在する。また, 白い相には, 鉄が約 31% 含まれ, 銅はほとんど存在しない。

したがって, Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 10 から, 鉄とタングステンの銅ろう付における板状相の, タングステン濃度の低い外層は γ Fe (常温では α Fe) であり, 高濃度の内層は α Fe である。また, 白い相は, 金属間化合物 Fe_7W_6 である。

3.4 接合間隙の影響

Fig. 11, Fig. 12 に, 板状相および白い相の成長におよぼす接合間隙の影響を示す。

Fig. 1, Fig. 2 と比較して分かるように, 接合間隙の影響は, 本実験における範囲内 (50~150 μ) では顕著でない。

このことは, 炭素量の異なる鋼の銅ろう付において, 高炭素鋼側に生じる柱状相の成長が, 接合間隙に著しく影響される¹⁾のにくらべて, 大きく異なる点である。

また, Fig. 10, Fig. 12 に認められる, 白い相とタングステン母材との界面における割れは, 試料切断の際の発熱にもとづく熱膨張の差に起因するものと思われる。

このように, 鉄とモリブデンあるいはタングステンとの銅ろう付では, いずれも, ろう付界面に脆い金属間化合物が形成されることから, 継手部の機械的性質を損なうものと推定される。

4. 考 察

母材の溶解—晶出は, 晶出相中での相手側母材成分の拡散速度に大きく影響される¹⁾。

Fig. 1 と Fig. 2 の試料について, 板状相ならびに白い相の厚み x と, ろう付保持時間 t との関係を求めてみると, それぞれ, Fig. 13, Fig. 14 に示すように, モリブデン, タングステンいずれの場合も, ほぼ $x = K \cdot t^{1/2}$ (K は定数) が成り立つ。

一般に拡散現象では, $x = \sqrt{Dt}$ (D は拡散係数) と

Fig. 8 Equilibrium diagrams of Fe-Mo and Fe-W.
B.T.: Brazing temperature

Fig. 9 EPMA line analysis of plate-like phase in Fe-BCu-Mo joints at 50 μ , brazed at 1155°C for 2, 8 and 32 min.

仮定することにより, 与えられた時間 t 内に生成する金属間化合物層の厚み x を大略計算することができる⁵⁾。ここで, α Fe 中のモリブデンの拡散係数 $D_{\text{Mo}}^{\text{Fe}} \approx 1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁶⁾ と金属間化合物 Fe_7Mo_6 中の鉄の拡散係数 $D_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_7\text{Mo}_6} \approx 1.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁶⁾ を用いて, 一例として $t = 32 \text{ min}$ (1920 sec) とし $\sqrt{Dt}$ の値を計算すると,

Fig. 10 EPMA line analysis of plate-like phase in Fe-BCu-W joint at 50μ , brazed at 1155°C for 32 min.

Fig. 11 Effect of joint clearance on plate-like phase in Fe-BCu-Mo joints, brazed at 1125°C for 32 min.

$15 \times 10^{-4}\text{cm}$, $2 \times 10^{-4}\text{cm}$ となる。これらの値は、Fig. 13において $x = K \cdot t^{1/2}$ に $t = 1920\text{sec}$ を代入して得られる板状相および白い相の x の値、 $42 \times 10^{-4}\text{cm}$, $5 \times 10^{-4}\text{cm}$ にそれぞれ近い。

このことから、モリブデンにおける板状相の成長は、 αFe 中のモリブデンの拡散によって律速されると考えられる。なお、Fig. 11 に示すように、板状相の成長におよぼす接合間隙の効果が少ないのは、銅融液中の鉄の拡散が速い ($D_{\text{Cu}}^{\text{Fe}} = 4.2 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}^{7})$ ためと推定される。

Fig. 12 Effect of joint clearance on plate-like phase in Fe-BCu-W joints, brazed at 1125°C for 32 min.

Fig. 13 Relation between thickness of plate-like or white phases and brazing time in Fe-BCu-Mo joints at 50μ , brazed at 1125°C .

また、白い相の成長は、 Fe_7Mo_6 中の鉄の拡散に律速されていると考えられるので、この相は板状相中の鉄がモリブデン母材中へ拡散侵入して生じた合金相と推定される。

同様に、Fig. 14 から、タングステンの場合の白い相の定数 K の値は、モリブデンにおけるそれとほぼ同じであることから、この白い相は板状相中の鉄がタングステ

Fig. 14 Relation between thickness of plate-like or white phases and brazing time in Fe-BCu-W joints at 50μ , brazed at 1125°C .

ン母材中へ拡散侵入して生じた合金相と推定される。

モリブデンとタングステンとで板状相の成長に大きな差があるのは、タングステンにくらべてモリブデンの板状相中での拡散が速いためであり、一方、合金相の成長に差が小さいのは、鉄のモリブデンおよびタングステン中での拡散が余り変わらないためと考えられる。

さて、つぎに、モリブデンあるいはタングステン母材側に、鉄濃度の高い板状相が形成される理由について考察したい。

モリブデン、タングステンは、銅にほとんど溶解せず⁸⁾ぬれにくい。このため、よく知られているように、モリブデンあるいはタングステン同士を銅ろう付することは困難である⁹⁾。しかしながら、鉄と組合わせて銅ろう付すると、Fig. 1, Fig. 2 に示すように、鉄合金がモリブデンあるいはタングステン側に形成され、容易にろう付できる。

いま、鉄とモリブデンの銅ろう付について考えてみよう。Fe-Cu 2元平衡状態図⁴⁾ から温度 1125°C において平衡する相は、鉄を約 3% 含む銅融液と、銅を約 9% 固溶する γFe である。

Fig. 15 の模式図に示すように、鉄とモリブデンの間隙に溶解した銅が流入したとき、モリブデン母材側では銅とモリブデンの間に何らの結合も起こらない。 t_1 時間後、鉄母材側から銅中へ鉄が約 3% に達するまで溶解し、また鉄母材中へは銅が拡散侵入し約 9% 固溶する。銅中に溶解した鉄は銅融液中を拡散し、モリブデン母材に触れる。この時、銅中の鉄はモリブデンと結合し、Fe-Mo 合金を形成する。これは、銅融液中での Fe-Cu 生成自由エネルギーよりも、Fe-Mo 生成自由エネルギーの方が低いことによるものと推定する。

t_2 時間後、銅融液を通じて供給される鉄は、モリブデン母材側でつぎつぎにモリブデンと結合し、Fe-Mo 合金の濃度は増加する。また、Fe-Mo 合金中の鉄の一部は、モリブデン母材中へ拡散侵入する。

t_3 時間後、モリブデン母材側における銅融液中の Fe-Mo 合金の濃度が、ある平衡量 (Fe-Cu の場合は約 3% であるが、Fe-Cu-Mo 3元平衡状態図がないので不明) を越えると、Fe-Cu, Fe-Mo 各 2元平衡状態図から推定して、モリブデンを数% 含む Fe-Cu-Mo 合金 (γFe) が晶出するものと考えられる。しかし、モリブデンの晶出相中での拡散が速く、モリブデン母材から γFe 晶出相中へモリブデンが拡散侵入して、Fig. 9 に示すように、その濃度が約 10~15% にもなるので、晶出相は αFe に変わる。それにつれ、銅の固容量も約 3% に減少するので、余分の銅は晶出相中で排出される。この結果、Fig. 9 に見られるように、 αFe 晶出相中に銅濃度の高い部分が現われるものと考えられる。

また、Fig. 3 に見られる、鉄母材側の島のような粒状相中にモリブデンが認められるのは、モリブデン母材側で形成された Fe-Mo 合金の一部が、銅融液中を鉄母材側まで拡散してくるためと考えられる。

タングステンの場合も同様と考えられるが、 γFe 晶出相中のタングステンの拡散が遅いため、一部の γFe しか αFe に変化せず、晶出相が二相から成るものと推定される。

前報¹⁾ において、炭素量の異なる鋼の銅ろう付では、

Fig. 15 Schematic model of dissolution and deposit in Fe-BCu-Mo.

Fig. 16 Fe-BCu-Graphite joint at 50 μ , brazed at 1125°C for 4 min.

高炭素鋼側から柱状の鉄晶出相が現われることを報告した。ここで、炭素 100%であるグラファイトと鉄が銅ろう付された時の溶解一晶出について考えてみよう。

グラファイトは、モリブデンやタングステンと同様、銅にほとんど溶解せず⁴⁾、グラファイト同士を銅ろう付することは不能である。しかし鉄と組合わせると銅ろう付できる。Fig. 16 に、鉄とグラファイトを銅ろう付したものの金属組織を示す。図から分かるように、鉄側が溶解し、グラファイト側に柱状相が晶出しており (EPMA 分析によれば、約90%の鉄を含む Fe-Cu-C 合金)、炭素量の異なる鋼の場合と同じである。このことは、鉄と組合わせる異種母材が、炭素 100%のグラファイトでも、炭素を約 1%含む高炭素鋼であっても、両母材間に炭素量の差がありさえすれば、溶解一晶出がおきることを示している。すなわち、銅融液中の鉄とグラファイト母材側の炭素 (高炭素鋼母材側の合金元素である炭素) との結合が、溶解一晶出をおこす原因になっていると考

えられる。

したがって、鉄とモリブデンあるいはタングステンとの銅ろう付における板状の鉄合金相は、形態こそ違え、異種炭素鋼における柱状鉄晶出相と同じく、母材の溶解一晶出によって形成された晶出相と考えられる。

5. 結 論

鉄とモリブデンおよびタングステンを銅ろう付すると、*母材の溶解一晶出*現象の結果、ろう付温度が一定に保持されている間に、鉄側が溶解し、モリブデンあるいはタングステン側から板状の晶出相が成長する。

この板状晶出相は、モリブデンにおいては α Fe であり、タングステンでは α Fe と γ Fe の二層からなる。

また、モリブデンおよびタングステン母材側には、晶出相中の鉄が拡散侵入して、脆い金属間化合物 Fe_7Mo_6 あるいは Fe_7W_6 が形成される。

参 考 文 献

- 1) 吉田亨, 大村博彦, 滝上紀吉: 異種材のろう付における母材の溶解一晶出とその応用 (第1報), 溶接学会誌, 46-11 (1977), 25
- 2) 吉田亨, 滝上紀吉: 金属学会シンポジウム, 金属のろう接, (1973), 18
- 3) 吉田亨, 大村博彦: 異種材のろう付における母材の溶解一晶出とその応用 (第2報), 溶接学会誌, 47-7 (1978), 13
- 4) T. Lyman: Metals Handbook, ASM, vol. 8 (1973)
- 5) 平野賢一: 鉄鋼物性工学入門, 共立出版, (1968)
- 6) 野原清彦, 平野賢一: Fe-Mo 合金における自己拡散, 金属学会誌, 40-10 (1976), 1053
- 7) 江島辰彦, 亀田満雄: 溶融鋼中への鉄およびコバルトの拡散, 金属学会誌, 33-1 (1969), 96
- 8) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958)
- 9) 吉田亨, 大村博彦: 積層ろうによるぬれと接合強さの改善, 溶接学会全国大会講演概要, 第20集 (1977), 268