グラファイトの銅ろう付*

大村博彦**, 川尻鉦二**, 吉田 亨***, 吉本 修****

Brazing of Graphite with Copper Filler Metal*

by Hirohiko Ohmura**, Kouji Kawashiri**, Tohru Yoshida*** and Osamu Yoshimoto****

Essentially, it is impossible to braze graphite with copper filler metal because no wetting occurs. However, when the graphite is combined with iron in copper brazing, the iron base metal dissolves in molten copper. Simultaneously, the dissolved iron is deposited as columnar Fe/9-6% Cu/1.4-1.6% C alloy phase from the graphite base material interface at a constant brazing temperature—that is, the “dissolution and deposit of base metal” takes place.

By placing the iron foil insert between both graphite base materials, therefore, the columnar phase is deposited from both graphite boundaries toward the foil during heating. As a result, both graphite base materials are united by the columnar phase through the iron foil insert. In the same way, the graphite-to-molybdenum or -tungsten joint can be produced.

The shear strength of the graphite-to-graphite joint at 298K was about 32MPa. Further, in the 4-point bending tests at elevated temperature, the flexural strength of the graphite-to-graphite joint was 35-40MPa over temperature ranges from 298 to 873K.

Key Words: Brazing, Graphite-graphite joint, Graphite-metal joint, Iron foil insert, Copper filler metal, Dissolution and deposit, Columnar phase, Shear strength, Flexural strength, Molybdenum, Tungsten

1. 緒 論

融点が 4099 K と元素の中で最も高く熱衝撃性、耐食性、熱・電気伝導性に優れたグラファイトは、近年、航空宇宙や原子力、電子・電気、化学産業などにおいて多く使われるようになり、グラファイト同士あるいはグラファイトと金属との接合が重要になってきた。

一般にグラファイトの接合には嵌合などの機械的な方法のほか、アーク溶接¹⁾や拡散接合^{1,2)}などが試みられているが、液相を介した完全な接合はろう付以外難しい。これまで、グラファイト用ろう材としては炭化物形成能力の高い元素、Ti, Zr, Cr, V などを含む、熱膨張係数の低いアンバー合金系の Fe-Ni-Ti 合金³⁾、Ti を心材とする Ag-Cu 共晶合金、および、Ti-Zr-Be 合金⁴⁾や Au-Ni-Mo 合金⁵⁾などが開発されている。

本研究は、炭化物生成元素の性質ではなく「母材の溶解-析出⁶⁾」を利用して、一般の銅ろうを用いてグラファイトを接合する技術を開発し、その継手せん断強度、高温曲げ強度を調べた。

2. 実験方法

母材には等方性グラファイト、純鉄 (99.9% Fe)、0.11% C 鋼、純モリブデン (99.9% Mo)、および、純タングステン (99.9% W) を適宜組み合わせた。また、ろう材には厚さ 0.05 mm の無酸素銅 (99.99% Cu) を用いた。

グラファイトのせん断試料は、Fig. 1 に示すように、接合部に厚さ 0.12 mm の純鉄箔 (99.9% Fe) とその両側に銅ろうを図のように挟み組み立てた。また、銅ろうだけを挟んだ 0.11% C 鋼とグラファイトのせん断試料、および、組織観察用に、箔の代わりに直径 50 μ m の W ワイヤを挿入しチップの回りにろうを置いた試料⁷⁾も作製した。

曲げ試料は Fig. 2 に示すように、一辺 6 mm、長さ 22.5 mm のグラファイト角材を、間にろう/鉄箔/ろうを入れて突き合わせ組み立てた。ろう付面は、グラファイトは切断状態のまま、0.11% C 鋼、Mo および W はエメリー紙で研磨後、いずれもアセトン洗浄した。

Fig. 1 Assembly of braze specimen for shear test.

*原稿受付 平成2年2月26日 平成元年度秋季全国大会及び平成2年2月界面接合研究委員会発表

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

***正 員 名城大学 Member, Meijo University

**** 東洋炭素㈱ Toyo Tanso Co., Ltd.

ろう付は、Fig. 3 に示すように、せん断試料はそのまま、また、曲げ試料は中央に U 溝をつけたグラファイト板に乗せ⁸⁾、一端を封じたシリカチューブに入れ、 0.13 Pa (10^{-3} Torr) 程度の真空中にした後、所定の温度に昇温してある電気炉内へ挿入して行なった⁷⁾。

ろう付後試料を切断し、切断部の組織を光学顕微鏡観察、および、EPMA 線分析、EPMA 定量分析を行なった。腐食液には、2% ナイタルおよび 35% H_2O_2 を用いた。また、せん断試験は試料のフィレット部をヤスリで除去した後室温で⁹⁾、また、4 点曲げ試験 (Fig. 4) はインストロン 1175 を用いて、クロスヘッド速度 $0.5 \text{ mm}/60 \text{ s}$ 、室温 $\sim 1273 \text{ K}$ の温度範囲で真空中 ($\sim 0.01 \text{ Pa}/10^{-4} \text{ Torr}$) で行なった。

なお、EPMA 分析には腐食しないバフ研磨状態の試

Fig. 2 Assembly of braze specimen for bending test.

Fig. 3 Method of vacuum brazing.

Fig. 4 Illustration of 4-point bending test apparatus.

料を用い、鉄、銅の定量は各純金属に対する相対 X 線強度を測定し、トヨタ定量補正表¹⁰⁾を用いた多元系試料の定量補正¹¹⁾により真の濃度を求めた。また、炭素の定量補正は、炭素量既知の試料とのカウント数比較から求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 グラファイト-鉄

Fig. 5 は、純鉄とグラファイトを組み合わせる銅ろう付 (1398 K) した試料の金属組織である。また、Fig. 6 に Fig. 5 の矢印部の EPMA 線分析結果を示す。通常は

Fig. 5 Microstructures of the Fe-BCu-Graphite joint with a joint clearance of $50 \mu\text{m}$, brazed at 1398 K for 60, 120 and 240s.

Fig. 6 EPMA line analysis of the Fe-BCu-Graphite joint, brazed at 1398K for 60s in Fig. 5.

グラファイトを銅ろう付するのは不可能であるが、鉄と組み合わせて銅ろう付すると、母材の溶解—晶出により溶融銅中に溶け出した鉄がグラファイト側から柱状相として晶出するためぬれが改善されろう付できる。この柱状相は、Fe/9—6% Cu/1.4—1.6% C 合金から成り、ろう付保持時間の経過とともに鉄母材に向かって成長しついに両母材を連結する。

この現象は、鉄母材界面から銅融液中に溶解した Fe クラスタが、両母材間隙が狭いので対流などによりグラファイト母材に触れた時、銅融液中での Fe-C 親和力が Fe-Cu 親和力より大きいから、炭素と反応して Fe-C クラスタとなり、その濃度が平衡量を越えて過飽和状態となるため、Fe-Cu-C 合金の晶出が起きると推測される⁷⁾。Fe-C 系 2 元平衡状態図¹²⁾から、ろう付温度 1398 K において γ Fe 中に固溶できる炭素量は最大～2% である。したがって、2.0% C 鋼とグラファイトの銅ろう付では、2.0% C 鋼から銅融液中へ溶解する Fe-C クラスタは 2% 近い炭素を含むと考えられ、それ以上グラファイト界面で炭素と反応しないため晶出は起こらない⁷⁾。

Fig. 7 に、0.11% C 鋼—グラファイトの銅ろう付継手のせん断試験結果を示す。継手せん断強度は、34 MPa に達する。せん断強度が 34 MPa 以上にならないのは、破断がろう付部でなくグラファイト界面かグラファイト母材で起こるためである。

3.2 グラファイト—グラファイト

Fig. 8 は、グラファイトの間に鉄箔を挿入して銅ろう付 (1398 K $\times$ 120 s) した試料の金属組織である。鉄箔の両側において母材の溶解—晶出が起こり、グラファイト界面から晶出する柱状相によって、両母材は箔を介して連結される。

Fig. 9 のせん断試験結果から、グラファイト継手のせ

Fig. 7 Effect of holding time on the shear strength of the 0.11% Cst. -BCu-Graphite joint, brazed at 1398K.

Fig. 8 Microstructure of the Graphite-B(Cu/Fe/Cu)-Graphite joint, brazed at 1398K for 120s.

ん断強度は、グラファイト—鉄継手のそれにほぼ等しい 32 MPa になる。これは、Fig. 10 に示す破断組織からも分かるように、グラファイト継手の室温でのせん断試験では、破断はいずれもグラファイト側で起こるためである。また、Fig. 8 に見られるろう付組織は、グラファイトが軟らかい銅中の Fe-Cu-C 合金の柱で鉄箔を介してつながっているため、従来からある炭化物生成元素を含むグラファイト用ろう材を用いた場合に比べ、継手の靱性が優れていると考えられる。

グラファイトは高温になるほど強度が上昇することから、室温～1273 K の温度範囲で 4 点曲げ試験を行な

た結果を Fig. 11 に示す。試験温度 873 K までは破断はほとんどグラファイト母材 (●) で起こり、その曲げ強度は 35~40 MPa であり、試験温度 473 K で最高値を示す。1073 K になるとグラファイト母材とろう層界面の混ざった破断 (○) となり、曲げ強度は 26 MPa へ低下する。1273 K ではほとんどろう層界面破断 (○) とな

り強度は 2 MPa と著しく低くなる。

Fig. 12 は、Fig. 11 の平均値とグラファイト母材自身の曲げ強度を比較したものである。この結果から、Fig. 8 のグラファイト継手は、室温~873 K の温度範囲でグラファイト母材に近い曲げ強度を持つことが分かる。また、継手ろう付部の強度は、873 K 以下の温度ではグラファイト母材より強く、1073 K においてもなおグラファイト母材なみの強度を有することが分かった。

3.3 グラファイト-Mo, W

Fig. 13, Fig. 14 は、グラファイトと Mo, W の間に鉄箔を挿入して銅ろう付 (1398 K×240 s) した試料のフィレット部の組織である。Fig. 13 の Mo の場合、Fe-Mo-Cu-C 共晶反応が起きると推定され鉄箔が消滅しているが、良好なぬれ状態を示している。また、Fig. 14 の W では鉄箔が残存し、Fe-W の間で溶解-晶出により W 界面に Fe-Cu-W 合金¹³⁾が晶出するため、同様の

Fig. 9 Effect of holding time on the shear strength of the Graphite-B(Cu/Fe/Cu)-Graphite joint, brazed at 1398K.

Fig. 10 Microstructure of the sheared Graphite-B(Cu/Fe/Cu)-Graphite joint, brazed at 1398K for 240s.

Fig. 11 Effect of test temperature on the flexural strength of the Graphite-B(Cu/Fe/Cu)-Graphite joint, brazed at 1398K for 120s.

Fig. 12 Comparison of the high-temperature flexural strength between the graphite base metal (as received) and the Graphite-B(Cu/Fe/Cu)-Graphite joint (1398 K $\times$ 120s.)

Fig. 13 Microstructure of the Graphite-B(Cu/Fe/Cu)-Mo joint, brazed at 1398K for 240s.

Fig. 14 Microstructure of the Graphite-B(Cu/Fe/Cu)-W joint, brazed at 1398K for 240s.

良いぬれ状態を示す。

ただし、この場合、W 界面には金属間化合物 Fe_7W_6 も形成され継手性能が劣化するため¹³⁾、銅に 8% 程 Ni を添加した合金ろうを用いれば金属間化合物の形成も防止され¹⁴⁾、かつ、グラファイト-鉄間も晶出する柱状相中に Ni が合金化されるためその成長は遅くなるが、溶解-晶出が起きるう付できる。

4. 結 論

1. グラファイトと鉄の銅ろう付においては、母材の溶解-晶出が起り、鉄母材界面から溶融銅中に溶解した鉄が、グラファイト母材界面から柱状 $\text{Fe}/9-6\% \text{ Cu}/1.4-1.6\% \text{ C}$ 合金相として晶出する。柱状相によって両母材が連結されたグラファイト-0.11% C 銅ろう付継手のせん断強度は、34 MPa に達する。

2. グラファイト母材間に鉄箔を挿入して銅ろう付すれば、箔を介して接合面に垂直に発達した柱状相で連結されるため、継手せん断強度は 32 MPa になる。高温 4 点曲げ試験から、室温~873 K における継手曲げ強度は 35~40 MPa と、グラファイト母材自身の強度 42 MPa に近い。また、鉄箔挿入により、グラファイト-Mo、W も銅ろう付できる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、御協力をいただきました名城大学卒業生橋本克幸、原田徳義、濱浦規悦、小島直喜、三浦 靖、中島孝行各氏に対し謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) N. L. Kareta and N. N. Nefedov: Automatic Welding 20-

- 1 (1967), 56.
- 2) L. T. Anikin, et al.: Weld. Prod., 24-1 (1977), 39.
- 3) 藤村ら：日本原子力研究所報告, 1071 (1965).
- 4) R. G. Donnelly and G. M. Slaughter: Weld. J., 41-5 (1962), 461.
- 5) C. W. Fox and G. M. Slaughter: Weld. J., 43-7 (1964), 591.
- 6) 吉田亨, 大村博彦, 瀧上紀吉：溶接学会誌, 46-11 (1977), 809.
- 7) 大村博彦, 吉田亨：溶接学会論文集, 2-4 (1984), 605.
- 8) 大村博彦, 吉田亨：溶接学会論文集, 4-2 (1986), 326.
- 9) 吉田亨, 大村博彦：溶接学会誌, 47-7 (1978), 409.
- 10) Diagrams and Tables for Quantitative Electron Probe Microanalysis. Toyota Central R & D Lab., Inc., (1970).
- 11) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス, 日刊工業, (1987), 399.
- 12) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals.
- 13) 吉田亨, 大村博彦：溶接学会誌, 49-2 (1980), 117.
- 14) 大村博彦, 吉田亨：溶接学会論文集, 2-2 (1984), 293.

溶射皮膜の摩耗特性*

福本昌宏**, 高村康雄***, 梅本 実**, 岡根 功**

Some Wear Properties of Thermal Sprayed Coatings

by Masahiro Fukumoto**, Yasuo Takamura***, Minoru Umemoto** and Isao Okane**

Fusing treatment and press-sintering process of the thermal sprayed coatings have been applied conventionally to improve the wear properties of the coating. However, it is restricted in application in spite of many advantages of this coating caused by the lack of fundamental data. The purpose of this investigation is to examine the effect of the strengthening treatment on the wear resistance of thermally sprayed Nickel-base self-fluxing alloy. Two strengthening treatments were conducted to sprayed coatings, namely, normal fusing treatment and press-sintering treatment. Dry-sliding wear test were carried out under the conditions of the four types of final load. The wear resistance of each specimen was evaluated by the specific wear which was obtained by measuring the wear trace's width.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) An adequate correlation was observed between wear resistance of sprayed coating and both porosity in the coating and macro hardness of the coating, that is, wear resistance was improved by decreasing the porosity and by increasing the macro hardness, respectively.
- 2) The strengthening treatment to the coating was effective to decrease the porosity and to increase the macro hardness. The change of these factors suggests that it is important to strengthen the cohesion of particles deposited to improve the wear resistance of the coating.

Key Words: Thermal sprayed coatings, Abrasive wear, Fusing treatment wear resistance, Strengthen treatment, Porosity, Micro hardness, Ni-base self-fluxing alloy

1. 緒 論

耐摩耗部材の作成において、部材表面に対する耐摩耗材料被覆技術の有効性が指摘されている¹⁾。多くの表面改質法¹⁻³⁾の中で、溶射法は、またそれに近い状態の粒子を高速度で部材表面に衝突させて被覆層を形成する特徴を有しており、このため素材・皮膜間及び皮膜粒子間には多くの気孔が残存し、皮膜諸性能の劣化要因となる^{4,5)}。従って耐摩耗部材としての溶射皮膜材には、皮膜構成材料そのものの特性改善に加え、積層粒子間結合強度の向上が不可欠である。この点を解決するために、いわゆる自溶合金が開発された。すなわち、同合金皮膜は再溶融処理により極めて密な超合金皮膜となり、さらに母材皮膜間での相互拡散による密着性の強化がなされる。このような密着性、結合性の改善効果のために同合

金は耐摩耗部材として多く実用に供されている⁶⁻⁹⁾。しかしながら、同合金の耐摩耗性を改善し、その適用を更に拡大するには、現場における経験的な尺度で判断される再溶融処理法に留まることなく、熱間加圧焼結処理法として、処理条件と皮膜組織、硬さ、気孔率ひいては耐摩耗性との関係性をより詳細に調べることが重要であると考えられるが、これに関する研究報告は未だ少ないのが現状である^{10,11)}。

本研究では、耐食、耐摩耗性合金として広く用いられるニッケル基自溶合金皮膜に注目し、この皮膜に対する強化処理条件と摩耗特性との相関及び諸因子の影響を種々検討した。

2. 供試材及び実験方法

2-1 供試材

素材には一般構造用圧延鋼材 SS 41 (50 mm×50 mm×6 mm) を、また、溶射材には、耐食、耐摩耗性に優れ再溶融処理材として市販されているニッケル基自溶合金粉末を使用した。自溶合金の化学組成、粉末粒径および諸性質を (Table 1) に示す。

*原稿受付 平成元年 10 月 11 日 平成元年度春季全国大会で発表

**正 員 豊橋技術科学大学 Member, Toyohashi Univ. of Technology

*** 豊橋技術科学大学