面心立方型金属および合金結晶における 摩 耗 の 一 観 察

中 島 耕 一* 川 本 淳 一* 磯 谷 彰 男*

Koichi Nakajima, Junichi Kawamoto and Akio Isogai: Frictional Wear in F.C.C. Metal Single Crystals. The effect of wearing or polishing on the microstructure of the surface layer of crystals was investigated on aluminium and various copper alloys by using an X-ray technique and an electron probe microanalyser. A fundamental change in the surface structure in the crystals due to wear was found to be the bending of the lattice planes. The axis of the bending was related closely to the direction of friction on the surface.

The solute composition of the thin layer of the surface in the alloy crystals was observed to increase due to polishing. This phenomenon may be interpreted in terms of the elastic interaction between solute atoms and dislocations during the friction process.

(Received August 25, 1965)

I. 緒 言

一般に物体間の摩擦運動にともなう摩耗現象は、それを支配する因子が非常に複雑なため、多くの研究者の努力にもかかわらず、その現象の本質は未だ詳かでない。このように複雑な摩耗現象の解明のまだとして Burwell⁽¹⁾ が試

みた機構的観点からの摩耗の分類は、この種の研究に重要な役割を果たした。現在、彼のこの分類は広く使われており、この分類にしたがって摩耗特性に対する材料表面の機械的性質、物理的あるいは化学的諸性質の影響が調べられて来た。Holm⁽²⁾ は、摩擦の研究からの一義的な結果⁽³⁾ として

(2) R. Holm: *Electric Contacts Hand Book* 3rd Ed. (1958), 242.

(3) F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids* Oxford (1954).

* 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Nagoya)
(1) J. P. Burwell: *Wear*, 1 (1957), 119.

得られた接触面の凝着説にもとずき, “摩耗の本質は摩擦熱によつて生じた物体間の融着部の剪断によつて生ずるものである” との考えに立つて摩耗の理論を展開した. 最近の電子顕微鏡の技術は, 摩耗面の詳細な研究を容易にし, その結果, 摩耗面には明瞭な融着現象が認められ⁽⁴⁾, 摩耗の本質は, いわゆる凝着摩耗であることが多くの研究者⁽⁵⁾によつて強調された.

しかしながら, 従来の大部分の研究は, 接触表面の機械的, 物理的あるいは化学的諸性質の寄与のみに問題がむけられ, いわゆる bulk の効果についてはほとんど考慮されていない. 摩耗にともなう塑性流動, そして表面層の硬化現象の解明には bulk の影響は無視することが出来ない.

本研究はこの観点に立つて, 金属の摩耗に関する実験を行ない, 結晶塑性論の立場から, その現象の解明を試みようとしてなされたものである.

II. 実 験 方 法

1. 試 料 の 調 整

純度 99.99% 以上の Al およびそれぞれ 99.9% 以上の純度を有する Cu, Zn, Ge および Ni を用いて Al-Zn および種々の Cu 合金単結晶を歪-焼鈍法または Bridgman 法によつて作った. Al および Al-Zn 単結晶はすべて厚さ 2 mm の板状結晶であり, 一方 Cu 合金単結晶は直径 4 mm の棒状結晶である.

Al および Al-Zn 結晶は過塩素酸-アルコール液にて電解研磨を行ない, 摩耗または機械研磨による内部構造の X 線解析のための試料とした. 一方 Cu 合金結晶の場合には, それぞれの試料を長さ 5 mm に切断し, 切断面を以下のような手順にしたがつて研磨した. 通常の金属顕微鏡用試料の研磨と同じく #600, #800 および #1200 のエメリー紙を, この順に用いて乾式研磨を行なつた. この処理の後 α アルミナまたは酸化クロムとパフを使用して, 表面に研磨痕がなくなるまで研磨を行なつた. 得られた試料面について, 後述する方法にて X 線 マイクロアナライザー (以後単に EPMA と記すことにする) による観察を行なつた. 研磨面の EPMA による観察後, 同試料を真空中にて 700°C 1 hr 加熱した. 試料表面は再結晶によるかなり大きな結晶粒からなつてゐることを認めた. この試料を再び EPMA によつて表面観察を行なつた.

2. X 線による摩耗面または研磨面の観察

Al または Al-10% Zn 単結晶の試料面方位および試料の長さの方向, すなわち摩擦方向は通常の X 線的方法によつて決めた. Fig. 1 にその結果を示す. 摩耗試験は大越式試験機を使用して行ない, その回転リングは SAC-21 材にて作られた直径 30 mm, 巾 3 mm のものである. 摩耗速度は

6.8 cm/sec 最終荷重は 2.3 kg とした. 実験は非潤滑状態で, 常温大気中に行なつた. かくして低摩耗速度, かつ

Fig. 1 Orientation of crystal surfaces and direction of the friction.

低荷重 ($\leq$ 降伏強度) の条件下における摩耗試験にともなう内部構造の変化を, Cr, Cu および W の各種ターゲットの X 線管球を使用し, 透過法または反射法によつて詳細に調べた.

3. EPMA による解析

前述の方法にて作られた Cu 合金結晶試料について, 島津 ARL 型 EPMA を加速電圧 30 kV, 照射電子線径 100 μ として作動し, 各試料について, それぞれ 20 ケ所を試料面全体にわたつて無秩序に選び, 測定した. 測定はすべての試料について (1) 研磨直後の試料面, (2) 同試料面を硝酸 (30%) - メチルアルコール (70%) 溶液中にて電解研磨したもの, (3) 前述した熱処理を施した後再びその表面を同じ溶液にて電解研磨したもの, の三つの場合について行なつた. 再結晶させた試料では, 真空加熱中に溶質原子または溶媒原子が表面から脱落し, 両者の濃度比がそのために幾らか変つてしまうことが予想される. この影響を除去するためにとくに注意深く, かなり深い電解研磨を行なつた. しかしながら, このようにして得られた試料面の EPMA の解析結果を研磨面から得られたそれと比較するには, 電解研磨によつて試料面における濃度比が内部のそれと変つていないことをたしかめる必要がある. 本研究の場合には, 研磨面についてもこれを軽く電解研磨し, 後この表面について得た EPMA の結果を研磨面による解析結果とした. 実際に研磨面について電解研磨の前後での EPMA の結果には, ほとんどその間に差が認められないことを実験的にすべての試料についてたしかめた.

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

1. X 線アステリズムの観察

Al および Al-10% Zn 単結晶における摩耗痕部分の透過

(4) たとえば R. Takagi and Y. Tsuya: 潤滑, 6(1961), 181.

(5) たとえば N. Soda: 潤滑, 5(1960), 109.

および背面反射法によるラウエ写真の解析を行なった。その代表例を Photo. 1, 2 および 3 に示す。同写真は試料番

Photo.1 Transmission Laue photograph of the specimen 3# in the original state.

Photo.2 Transmission Laue photograph of the specimen 3# after wear. $\vec{PQ}$; Direction of the friction.

Photo.3 Back reflection photograph of the specimen 3# after wear. Note the Debye rings and the original Laue spots.

号 3# によるものである。Photo. 2 から判るように摩耗によつて顕著な X 線アステリズム (以後簡単のためにアステリズムと記す) が現われることがわかる。摩耗のために試料のかなり厚い表面層は歪状態にあるが、その層を除く大部分は試験前の状態を保存していることが Photo. 1 および 2 との比較によつて明瞭である。この事実、アステリズムの解析によつて、完全な結晶状態から摩耗により擾乱を受けた試料表面にいたる間の連続的な結晶構造の変化を知

ることを可能とするであろう。

Photo. 2 で明らかなように直線 RS を境として、その両側に位置するラウエ斑点のアステリズムは、入射点に対して特定な関係にある。この事実は RS 軸に近い方位を軸として、摩耗により結晶格子面に撓みが生じたことを示すものである。結晶の変形にもとづくこの種の格子面の撓みについては多くの X 線の研究⁽⁶⁾がある。解析の結果の一例を Fig. 2 に示す。同図からわかるように、すべてのラ

Fig. 2 Stereographic projection of Laue spots of the specimen 3#.
RS; the rotation axis
X; the direction of incident beam.
PQ; direction of the friction

ウエ斑点におけるアステリズムは、RS 軸のまわりの結晶回転として説明されよう。解析の結果、すべての試料において摩耗は結晶格子面に撓みをもたらし、その撓み軸は摩耗面内で摩擦方向に直角であることがわかった。この方位のまわりの格子面の回転として、得られたアステリズムの伸長がよく説明出来る。この結果を、結晶の引張り変形によるアステリズムの形成機構と比較することは興味深い。後者の場合は特定の結晶軸のまわりの回転として説明⁽⁶⁾されるのに反し、前者の場合は結晶方位に依存しないで、ただ摩擦方向にのみ関係しているのである。

2. 摩耗による表面擾乱層

摩耗によつてある厚さの表面層は擾乱をうけ、強度の歪状態にあると考えられる。その擾乱層の厚さは Photo. 3 から大略の評価が可能であろう。同写真に見られるように、デバイ環およびぼけたいくつものラウエ斑点の共存からその擾乱層の深さは、使用した X 線の波長に対する透過強度半減深さの程度であることが推定される。Al に対する Cu-K α 線の半減層は約 60 μ である。Photo. 2 にて示されるような X 線回折の上に現われる摩耗の効果の解析か

(6) たとえば K. Yamaguchi and S. Kenno: 理研彙報, 7(1928), 608; K. Nakajima and T. Hikage: Sci. Rep. RITU, 9(1957), 41.

ら、上述の擾乱層および摩擦の影響を全くうけない領域との間に、両者を結ぶ中間層が存在することが判る。この中間層がアステリズム形成に関与するものと考えられよう。

本研究におけるような、単一方向への摩擦による摩擦の研究とは異なるが、著者らの一人はきわめて質のよい厚い Al 単結晶を用いて、エメリー紙による無秩序な研磨にもとづく消費効果の減少から、X線回折現象の上におよぼす摩擦摩擦の効果を調べ⁽⁷⁾、Al の場合には摩擦の影響が 1 mm の程度の深さに達していることを知った。同様な研究が水晶⁽⁸⁾についても行なわれており、その場合は Al のそれと比較して 1/10 程度の深さに止まっている。この事実から摩擦摩擦の効果のおよぶ層の厚みは、その材料のかたさに依存することが推論される。エメリー紙にて研磨された Al 単結晶における擾乱層内に発生した転位の密度もまた消費効果の減少から評価出来る⁽⁷⁾。この計算の結果から $5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ の程度であることが知られている。この値は極度の加工状態における Al の持つ転位密度の値であると考えてよからう。

Photo.3 において注目すべき事柄は、デバイ環の濃度が均一でないことである。この事実は明らかに摩擦試験の結果、ある種の繊維構造が擾乱層内に発達していることを物語るものである。このことはアステリズムの解析結果が示すように、摩擦摩擦によつて生ずる結晶回転の当然の帰結として、この繊維構造の発達は十分説明されるであろう。摩擦による摩擦面の上述の X 線解析の結果は、引き掻き硬さの研究において、引き掻き痕部分の X 線解析結果⁽⁹⁾と非常によく似ており、また準静的に圧力を加えて作った圧痕部分の X 線写真が一様な濃度分布で、かつぼけたデバイ環を示すのと対照的である。Scott ら⁽¹⁰⁾、Stroud ら⁽¹¹⁾は幾つかの物質について、静かに注意深く摩擦した場合の表面を電子回折法にて観察し、原子の再配列が表面直下で起きていることを報告している。本実験の結果からも、すでに述べたようにある種の繊維構造の発達を観察したが、摩擦にともなう塑性流動は結晶方位によらず、摩擦方向にのみ依存しており、摩擦にともなう表面直下での原子の再配列が単一結晶軸方位に向うとする彼ら⁽¹⁰⁾の結論と異なる。彼らの解析結果が示すような現象が本実験においても認められるとすれば、表面直下では最も原子密度の高い格子面および方向に原子の再配列が行なわれると予想される。この考えのもとに (111) を結晶表面とする試料について、種々の方向に摩擦試験を行なつた。得られたアステリズムの解析結果からは、上述の予想に帰納し得ず、回転軸が摩擦

方向にのみ依存するとする前述の結論と全く一致するものであつた。

3. 摩擦熱による歪状態の回復

摩擦摩擦にともなう摩擦熱の発生により、擾乱層における歪状態はある程度回復することが予想される。事実 Bowden ら⁽³⁾の実験によれば、摩擦によつてその界面には一方の物質の溶融点に達する温度の上昇があるとしている。著者らの一人の研究⁽⁹⁾によつても、金属結晶面の引き掻き痕の部分の微小焦点 X 線法による結果によれば、ぼけたデバイ環の中に点状の微細な回折斑点が観察された。しかしながら、この温度上昇が Bulk に対しどのような効果をおよぼすかは、実験の条件にかなり支配されるようである。本研究における場合のように、荷重が小 ($\leq$ 降伏強度) かつ低摩擦速度での条件下にあつては、一例として示された Photo.3 から判るように、摩擦熱による再結晶の発生は認められない。しかしながらデバイ環の様相は、極度の歪状態にある試料から得られた回折環⁽⁹⁾と幾分異なり、 $K\alpha$ 線は $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ の二つのスペクトルに分離して観察されている。この事実は多分、摩擦摩擦にともなう摩擦熱の発生により、擾乱層における歪状態はある程度回復されると考えて誤りはなからう。

4. 合金結晶における摩擦擾乱層の観察

本研究における X 線解析の結果からも判るように、摩擦現象の解明に転位の挙動は重要な因子となることがうかがえる。摩擦による表面層の硬化は、転位密度の増加、転位間の相互作用によつてその硬化機構は十分説明が出来る。また溶質原子または不純物原子が転位の挙動に大きな影響を与えることから、それらの存在によつて摩擦擾乱層の様相はかなり変つてくることが予想される。この観点にたつて、合金結晶における摩擦表面層での合金元素の挙動を EPMA により詳細に調べた。その結果を Table 1 に示

Table 1 Per cent change of the solute concentration in the surface layer due to abrading.

Specimen	Element	Average concentration of solute atoms (wt%)		Per cent increase of the solute concentration due to abrading
		Original state (crystallized)	After abrasion	
Cu-Zn	Zn	26.1 $\pm$ 0.04	27.2 $\pm$ 0.2	4.2%
Cu-Zn	Zn	20.1 $\pm$ 0.3	20.6 $\pm$ 0.4	2.5%
Cu-Zn	Zn	8.0 $\pm$ 0.3	8.5 $\pm$ 0.3	6.2%
Cu-Al	Al	4.8 $\pm$ 0.07	4.9 $\pm$ 0.06	2.0%
Cu-Ni-Ge	Ni	6.8 $\pm$ 0.6	7.3 $\pm$ 0.5	7.2%
	Ge	7.7 $\pm$ 0.2	8.0 $\pm$ 0.3	3.8%

す。同 Table に示される結果は Philibert の補正法⁽¹²⁾を用いて計算されたものである。単結晶を使用しての EPMA による観察の場合、発生した X 線が結晶格子によつて回折され、いわゆる Kossel 像を形成する。これが検出器にか

(7) T. Sutoki and K. Nakajima: Sci. Rep. RITU., 10 (1958), 77.

(8) M. Suzuki: Sci. Rep. Tohoku Univ., 35 (1951), 137.

(9) T. Sutoki and K. Nakajima: Sci. Rep. RITU., 10 (1958), 269.

(10) V. D. Scott and H. Wilmon: Proc. Roy. Soc., A 247 (1958), 353.

(11) M. F. Stroud and H. Wilman: Acta Cryst., 18 (1965), 443.

(12) J. Philibert: Proc. 3rd. Int. Symp. on X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Stanford (New York, Academic Press, 1962), 379.

かるとき、または入射電子線が試料に対してほぼ Bragg 条件を満足する角度にあるときは、測定誤差が大となることが十分考えられる。これについてはとくに注意して実験が行なわれた。

Table 1 に示されるように、各試料の合金元素濃度は、表面のエメリー紙による研磨によつて、幾らか増大する傾向があることを、すべての試料について認めた。ここに同 Table 中に示された合金元素濃度の値は、各試料について求めた 20 個の測定値から得られた平均値である。また Table 1 の第 3 列目に記載された再結晶状態における合金濃度値はすでに III-3 において述べたように、その試料の合金濃度値を示すものである。本実験における EPMA の作動電圧から、観察された表面層の有効深さは $\sim 3 \mu$ と計算される。Table 1 が示す実験結果からつぎのような結論をし得るであろう。すなわち、研磨によつて表面層の合金濃度は変化を生じ、その平均濃度より大となる傾向がある。

恐らく、この実験事実は表面層近傍に存在する溶質原子と摩耗現象の過程において発生した転位との弾性的相互作用⁽¹³⁾の結果として説明されるものと著者らは考える。摩擦面に発生する摩擦熱⁽³⁾は溶質原子の mobility の増大に寄与し、内部から表面層への溶質原子の拡散を容易にするであろう。しかしながらこの説明の妥当性は、摩擦摩耗状態にある表面層での転位-溶質原子間の相互作用に関するより立入った研究、および溶質原子の拡散の問題の検討によつて解決されるべきである。現在著者らによりこの研究が進められている。

摩擦摩耗によつて、表面層における合金元素濃度が増大する実験事実は、摩擦摩耗を生ずる機械部分が凝着摩耗を起し、いわゆる焼付き現象を呈する原因とかなり重要な関係があるものと考えられる。すなわち、摩耗による研磨が

継続して行なわれている材料では、その表面層において上述の実験結果が示すように、溶質原子または不純物原子の移動が摩擦面にむかつて生ずるであろう。その結果、必然的に現われる表面擾乱層での合金濃度分布の微視的なゆらぎは、そこに局所的な材料の融解温度のゆらぎを生ぜしめる結果となろう。摩擦面に発生する摩擦熱⁽³⁾は、まず摩擦面上において融点の低い微小領域を他所に優先して瞬間的に融解させることとなり、それがいわゆる凝着摩耗の原因となるものと考えられる。

IV. 結 論

Al および Al-Zn 合金単結晶および種々の Cu 合金単結晶を用いて、X 線の方法および EPMA による観察によつて摩耗の機構解明を試みた。実験結果の解析により、

(1) 摩耗によつて生ずる構造の本質的な変化は、結晶格子面の撓曲であろう。

(2) 摩耗にともなうかなり厚い表面層の硬化は、転位密度の増加、転位間の相互作用によつて説明し得る。

(3) 摩耗による格子面の撓み軸は、摩耗面内にあり、かつ摩擦方向に直角で、摩擦方向のみに依存する。

(4) 合金結晶の表面層における溶質原子の濃度は表面を研磨することにより一般に増大する。この現象は恐らく転位-溶質原子間の弾性的相互作用の結果として説明し得るであろう。

(5) 溶質原子(または不純物原子)の挙動は、その材料の摩耗特性、とくに摩耗による撓付き(現象)に重要な役割を果たしていると考えられる。

終りに本研究の遂行と発表の機会を与えられた豊田中央研究所長 小林 明博士をはじめ、上司に対し深甚なる謝意を表するものである。

(13) A. H. Cottrell: Relation of Properties to Micro structure (ASM, 1954), 131.