Cu-Zn 系 α/β 界面形状におよぼす界面移動方向の効果*

伊 藤

勲**

Isao Itoh : Effect of the Moving Direction of the Interface on Morphological Stability of α/β Phase Interfaces in the Cu-Zn System. An experimental investigation into the morphological stability of α/β phase interfaces in the Cu-Zn system at 700°C was undertaken. Using two-phase infinite diffusion couples, all with the same α terminal composition but with various β terminal compositions, the transition from a planar to a nonplanar α/β interface was indexed. The transition corresponded to the reversion of the direction in which the interface moved. The nonplanar interfaces were formed in the diffusion couples with initial zinc contents of β -brasses lower than that of about 44.5 wt% Zn and the interfaces moved in the direction of β -phase.

It is well known fact that ignoring the effects of preferential grain boundary diffusion and anisotropic crystal growth, it is impossible for a binary isothermal diffusion couple to sustain a nonplanar interface. The experimental results showed that the formation of the nonplanar α/β interface in the Cu-Zn system originated in the preferential growth of needle-like α -phase crystal in the $\langle 111 \rangle$ direction into a matrix of β -phase. Such occurrence of the preferential growth was supposed to be associated with the special characteristic of β -phase crystal which had a large elastic anisotropy.

(Received December 9, 1975)

I. 緒 言

いままで多くの研究者によって、種々の条件下における異相界面形状の安定性について検討されてきた。現在では攪乱理論(Perturbation Theory)が界面安定性問題に用いられ、よい成果をあげている。Mullins と Sekerka は熱流と原子の拡散流が共存する場合、たとえば過冷却液体中からの固体の析出⁽¹⁾や定常一方向凝固⁽²⁾、での固相-液相界面の安定性についてその理論を用いて検討している。また Kirkaldy らは 3 成分系固相-固相拡散対における異相界面形状を一連して検討し^{(3)~(5)}、最後に Cu-Ni-Zn 系 α/β 界面について攪乱理論を導入し、その理論⁽⁶⁾と実験結果の良好な対応性を確認している⁽⁷⁾。

一方 Kirkaldy らの理論⁽⁶⁾によると、もし試料の結晶学的異方性や粒界の影響が無視できるならば、等温 2 成分系拡散対における異相界面形状は平面を保つものとしている。しかしこのような実験においてもしばしば非平面(凹凸)界面が観察されており、例をあげるならば Fe-Al 系 α/η 界面⁽⁸⁾、Fe-Zn 系 Γ/δ_1 界面⁽⁹⁾および Cu-Sn 系 η/Sn 界面⁽¹⁰⁾などがあげられる。これら凹凸界面はなんらかの結晶学的要素によって形成されたにちがいないが、その具体的原因について検討されているものは少ない。

著者は β 黄銅の脱亜鉛によって形成される α/β 界面は凹凸状を示すことを認めている⁽¹¹⁾。この凹凸界面は脱亜鉛によって試料中に導入された孔や亀裂の影響によるものではないかと考えた。そこで孔や亀裂を生じない拡散対

(固相-固相および固相-気相)を用いて α/β 界面形状を観察したところ、平面界面が認められた⁽¹²⁾。しかし脱亜鉛と拡散対における実験条件の差は前述の孔や亀裂の形成の有無ばかりでなく、さらに α/β 界面の初期接合界面に対する移動方向の逆転という本質的な違いを含んでいることに気がついた。すなわち脱亜鉛では α/β 界面はつねに β 相側に進み、一方拡散対実験では界面は α 相側への移動を示していた。本実験ではこの点に着目して固相-固相拡散対を用い、対の組成をかえることにより界面移動方向を逆転させ、その結果をもとにして Cu-Zn 系 α/β 界面が凹凸形状を示す原因を検討することを目的とした。

II. 試料ならびに実験方法

試料として銅ならびに 4 種類の β 黄銅(42.5, 45, 46 および 52 wt% Zn)を用いた。これらの試料は電解銅および電解亜鉛を黒鉛ルツボを用い高周波炉で溶解し、15 mm ϕ の金型に铸造した。試料の組織ならびに組成の均質化をはかるため約 50% の熱間圧延を行なったのち、700°C で 50 hr カーボン粉末中で焼鈍した。これから 10 $\phi \times 5$ mm 寸法の試料を切り出し、0.06 μ のアルミナペーストで最終バフ研摩を行なったのち、アルコールで表面の脱脂を行ない拡散対試料とした。試料の結晶粒度は銅で数 100 μ として β 黄銅で数 mm であった。

拡散処理は銅とそれぞれ亜鉛濃度の異なる β 黄銅からなる 4 種の拡散対と一緒に重ねてネジで圧力を加え、さらに脱亜鉛防止のため対のまわりを β 黄銅粉末で囲み、そして

** 群馬大学工学部(Faculty of Engineering, Gumma University, Kiryu)

* 1974 年 11 月金属学会東大阪大会に発表

実験温度 700°C に保った横型の電気炉に設定して行なった。設定後ただちに炉内を真空にし、そして雰囲気アルゴンガスに置換して所定の時間 (0.5~25 hr) 拡散を行なった。また処理後の試料は冷却中 β 相からの α 相の析出を阻止するため水中で急冷した。拡散後の試料を樹脂に埋めこみ、それを拡散方向に平行に切断した。断面を研磨したのち塩化第 2 鉄 - 塩酸水溶液で腐食を行ない、光学顕微鏡で α/β 界面形状を観察した。

III. 実験結果

β 相成長を示す場合、 α/β 界面形状および界面近傍の組織は対の種類 (Cu/Cu-45 Zn, Cu/Cu-46 Zn として Cu/Cu-52 Zn) あるいは処理時間 (0.5~16 hr) による差をとくに示さなかった。そこで Cu/Cu-46 Zn 対を取りあげ、Photo.1 (a) および (b) に 700°C で 0.5 hr および 16 hr 処理した α/β 界面近傍の組織を示した。0.5 hr 処理では拡散の進行に場所的なばらつきがあり、Photo.1 (a) については左側から右側にかけて β 相成長の進んでいる領域を示した。この結果から明らかにされる重要なことは、拡散初期においても α/β 界面はほぼ平面状をなしていることである。次に 16 hr 処理の Photo.1 (b) についてみると、 α/β 界面は界面結晶粒界 (Interface Grain Boundary) ⁽¹³⁾† かつ

ら α 相側に約 100 μ の所にあり、平面形状をなしている。また新しく形成された β 相結晶粒は、 α 相あるいは基地の β 相結晶粒に独立してそれぞれ成長しており、さらにその結晶粒界は拡散方向にはほぼ平行している。なお界面結晶粒界の β 相側にならぶ穴は初期接合界面に残されたものと考えられ、拡散時間につれて消滅する傾向が認められた。さらに界面結晶粒界近傍に細かい α 相の析出が認められる。この析出 α 相は場所によって認められないことから、冷却中に過飽和 β 相から析出しやすい界面結晶粒界近傍にあらわれたものであろう。

以上 β 成長の場合 α/β 界面は平面状を示すことから、緒言で述べたような界面形状に対する結晶学的要素の影響はとくになかったものと結論できる。

Photo.2 は Cu/Cu-42.5 Zn 対における α/β 界面形状の経時変化を示したものである。ここで Photo.2 (a) および (d) は同一試料内でも界面近傍の β 相中に α 相が多く析出している領域について示している。この α 相の析出は Photo.1 の場合と同様に過飽和 β 相のうち冷却速度の遅れた部分に発生したものと思われる。次に界面形状の経時変化についてのべる。いずれの処理時間でも α 相が β 相中に成長し、また α/β 界面は凹凸状をなしている。0.5 hr 処理の Photo.2 (a) は、左側から右側に行くにつれて α 相の

成長が進んでいる領域を示している。拡散のより初期段階にあたる左側では界面の凹凸がはげしく、一方成長の進んだ右側の方では界面はかなり平らになっている。しかし後者も前者の起伏のはげしい凹凸形状の痕跡を残している。2 hr 処理では界面の凹凸はその振幅および周期において不規則にあらわれ、拡散初期の影響がかなり残っているものと思われる。4 hr 処理では凹凸の振幅および周期は界面全体にわたって均一化してくる。8 hr 以上になると凹凸の周期は時間につれて長くなる傾向を示している。また全体の処理時間を通して、凹凸振幅の成長 α 相の平均厚さ

Photo.1 Micrographs of Cu/Cu-46 Zn couples after annealing.
(a) 0.5 hr and (b) 16 hr. G.B.: Interface grain boundary.

† 界面結晶粒界とは、拡散対初期接合面でのそれぞれの片における結晶粒の不連続性によって形成される粒界のことである。この界面結晶粒界はマーカー界面と一致しない場合もあることが、Ag-Au 拡散対実験で報告されている⁽¹³⁾。しかし本実験における Cu-Zn 系界面結晶粒界はマーカー界面と一致していることを、研磨用アルミナ粉末をマーカーとして使用した数点の拡散対においては確かめている。

に対する比は時間につれて小さくなっていく。結局凹凸界面は時間とともに平滑化するものといえる。最後に上述以外の α 相の成長ならびに α/β 界面形状に関する特徴について以下にのべる。(1) α 相凸部に対する β 相側の結晶粒界の影響はとくに認められない。(2) 新しく形成された α 相結晶粒と基地 α 相結晶粒はおたがいに独立している。

Photo.2 Micrographs of Cu/Cu-42.5 Zn couples after annealing.

(a) 0.5 hr, (b) 2 hr, (c) 4 hr, (d) 8 hr and (e) 16 hr. (a) and (d) were the regions slowly quenched. (e) was deeply etched.

(3)新しく形成された α 相の結晶粒は、Photo.1に示した同様の β 相結晶粒にくらべて小さく、また複雑な形状を示している。(4)界面の凹凸形状は界面に接する β 相結晶粒ごとにいくぶん異なっている。さらに(5)冷却中 β 相試料中に析出した針状 α 相結晶に平行する凹凸界面が多く観察される。この平行関係は短時間処理試料ほど顕著に認められる。一方処理のすすんだ8 hr 試料でもこの関係はいくぶん認められる。

以上述べた結果と β 相成長の場合との差は明らかであり、その結果は凹凸界面の形成原因について以下のことを示唆している。すなわち α 相の成長初期段階においては、 α 相が α/β 界面から β 相中に針状に析出成長する。その後針状析出 α 相を中心として α 相の横方向への成長が伴い、そして α/β 界面の平滑化が進行する。なお針状 α 相は β 相試料中にその $\langle 111 \rangle$ 方向をもって析出するものと報告されている⁽¹⁴⁾。以上の想定は前述の特徴(1)~(5)に矛盾しないばかりか、かえってその特徴をよく説明するものである。この対応性の説明は簡単と思われるので省略する。

ここでこのような結論を導くことについて凹凸界面と針状 α 相の平行関係が重要な根拠となるが、Photo.2(a)および(d)に示された以外の場所および処理時間でもこの関係は多く観察され、この関係を否定する例は認められなかった。またこの平行関係を示す原因の一つとして、冷却中 β 相中に針状に析出した α 相を α/β 界面が侵食することを考えねばならない。Photo.2(a)にその侵食反応に対応すると思われる箇所が数カ所認められる。その場所では

α/β 界面は非常に不連続でそして極端な凸状を示し、ほかの凹凸界面とは異なっている。このようなことから侵食反応は凹凸界面と針状 α 相の平行関係の本質的原因とは考えられない。

結論として、凹凸界面形状は拡散初期に α/β 界面から β 相中にその $\langle 111 \rangle$ 方向をもって針状に析出成長した α 相に起因するものと考えられる。このような α 相の析出挙動を示す本質的原因については考察の項でふれる。

Fig.1は、 α/β 界面と界面結晶粒界までの幅(α 相成長の場合は平均距離)と時間、そしてその幅と β 相試料片の初期亜鉛濃度との関係をそれぞれ示したものである。なお0.5 hrの値は、場所によるばらつきが大きいため除いてある。この結果より α および β 相成長の場合ともそれらの幅は時間の平方根に比例しており、また β 相成長の場合にはその幅は β 相試料の初期亜鉛濃度にほぼ比例していることがわかる。さらにその幅の零に対応する β 相試料初期亜鉛濃度は44%強と予測される。

Fig.1 Relation of the distance from interface grain boundary to the α/β interface with diffusion time and to the initial zinc content of β -brass.

本実験では拡散中試料の塑性変形なども考えられ、初期界面(Original Interface)の位置を求めることができなかった。このため Fig.1 では界面結晶粒界を基準として α/β 界面の幅を便宜的に示した。しかし Fig.1 は後述する Photo.3 の結果との対応性を検討するには十分である。また界面結晶粒界がカーケンドール界面と同様に拡散時間(t)の平方根に比例して動くこと⁽¹³⁾を想定すれば、Fig.1 の結果から α/β 界面も初期界面に対して $\sqrt{t}$ に比例して動くことが考えられる。

つぎに β 相試料片の初期亜鉛濃度変化による α/β 界面移動方向の逆転と、その移動方向の変化による α/β 界面形状の変化を定性的にわかりやすく示すために以下の実験を行なった。使用した拡散対は一つだけである。その対の一つの片は銅である。そしてもう一方の片は接合面に平行して亜鉛濃度が零から52%まで連続的に変化しているもの

Photo.3 Micrograph of the diffusion couple, with pure copper and with β -brass in which the concentration distribution of zinc was drawn below this photograph, diffusion annealed for 16 hr at 700°C.

である。この後者の片は、Cu/Cu-52Zn 拡散対を 700°C で 20 hr 拡散処理を行ない、その後拡散方向と平行にその試料の中心部で切断したものを用いた。この場合この切断面をもう一方の片、すなわち銅に対する接合面とした。

Photo.3 は上述の拡散対を 700°C で 16 hr 拡散処理したときの界面形状を示したものである。ここで下部の明るい領域は α 相を示しており、また上部の暗い領域は β 相を示している。同時に拡散前の初期界面に平行した β 相試料片の EPMA 分析による亜鉛濃度分布を Photo.3 に対応して示している（分析条件については文献(11)を参照のこと）。この亜鉛濃度分布は直線に近似できるものであった。これらの結果より界面移動を示さない点の β 相初期亜鉛濃度は約 44.5% であり、Fig.1(b) の予測と一致している。またこの点を境にして、 α/β 界面形状は α 相成長側の凹凸状から β 相成長側の平面状へと不連続に変化していることは明らかである。このことから界面形状は界面移動方向に依存しており、さらに凹凸界面の形成は対に加えた圧力や冷却中に β 相から析出した α 相の影響によるものでないことがわかる。

IV. 考 察

Fig.1 から想定されるように界面移動距離が時間の平方根に比例して大きくなるとき、界面移動速度は実験初期の界面反応律速段階をのぞき、拡散機構によって律速されているものと考えられる⁽¹⁵⁾。そのため拡散原子の β 相結晶から界面へ、そして界面から α 相結晶中へのこれら二つの流量差の正負が、 α 相あるいは β 相結晶の成長に対応することになる⁽¹⁶⁾。Cu-Zn 系において拡散原子として亜鉛に着目すれば、上述の差が正のとき β 相成長を示すことになる。さらに β 相側から界面への亜鉛原子の流入量は β 相試料の初期亜鉛濃度と β 相側の α/β 界面亜鉛濃度の差に比例し、一方界面から α 相試料中への亜鉛原子の流出量は α 相側の α/β 界面亜鉛濃度と α 相試料の初期亜鉛濃度の差に比例する（ただし α および β 相試料中での相互拡散係数

をそれぞれ一定と仮定した）⁽¹⁶⁾。ここで本実験のように銅と初期亜鉛濃度の異なる β 相試料からなる拡散対を考えたとき、界面から α 相試料中への亜鉛原子の流出量は一定なのに対して、 β 相側から界面への亜鉛原子の流入量は β 相試料片の初期亜鉛濃度につれて増加することになる。このためあるきまった β 相試料片の初期亜鉛濃度で界面移動方向が逆転することが予測され、本実験結果が説明できる。

つぎに α 相結晶成長の場合にみられる凹凸状 α/β 界面の形成原因について検討する。緒言でもふれたように等温 2 成分系拡散対における凹凸界面の形成は、なんらかの結晶学的要素に起因する α 相結晶の β 相試料中への異方性をもった優先析出成長によるものと考えられる。Photo.2 の説明でのべたように

拡散初期には界面から β 相試料中へ $\langle 111 \rangle$ 方向をもって析出した針状 α 相結晶によって凹凸界面が形成され、その後その針状 α 相結晶の成長によって結果にみられるような凹凸界面が形成されたものと考えられる。

そこで α/β 界面から β 相試料中への針状 α 相結晶の優先的析出成長を生じる原因について定性的な検討を加える。この原因に関連する要素として、結晶変態に伴って界面近傍に発生する内部応力の影響が考えられる。結晶構造差による体積変化を考慮すれば、 β 相 (bcc) 側および α 相 (fcc) 側にそれぞれ界面に平行した圧縮応力および引張り応力が発生するであろう。これら応力が界面近傍の α あるいは β 相試料中で大きな異方性をもつならば、新しく成長する α あるいは β 相結晶はある方向性をもった優先的析出成長を示すことが当然予測される。そこでいくつかの立方晶金属について室温における弾性の非等方性因子の値を Table 1 に示した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。この結果から β 黄銅のその値は 8.7 とほかの金属にくらべて数倍大きいことがわかる。このような β 黄銅の大きな弾性異方性が高温で保たれるものとすれば^{(19)†}、拡散処理中に界面から β 相試料中のある方向に α 相が優先的に析出成長することが考えられる。一方立方晶金属の弾性異方性の特徴から、 $\{110\}$ 面の $\langle 110 \rangle$

Table 1 The degree of elastic anisotropy for cubic crystals: $C_{44}/0.5(C_{11}-C_{12})$. C_{44} : The resistance to shear on a (100) plane along a $[100]$ direction. $0.5(C_{11}-C_{12})$: The resistance to shear on a (110) plane along a $[110]$ direction.

	$C_{44}/0.5(C_{11}-C_{12})$		$C_{44}/0.5(C_{11}-C_{12})$
Al	1.22~1.68	Ge	1.68
Ag	3.02	Pb	3.68
Cu	2.8~3.2	Fe	2.5
β -Brass	8.7	Ni	2.0~2.37

† 一般に高温では弾性定数は温度に比例して減少することが知られており⁽¹⁹⁾、二つの定数比からなる非等方性因子の値が高温で急減することは考えにくい。

方向の剛性率は $\{100\}$ 面の $\langle 100 \rangle$ 方向の剛性率にくらべて小さく、さらにヤング率についても $\langle 100 \rangle$ 方向および $\langle 111 \rangle$ 方向にそれぞれ最小および最大値を示すことが知られている⁽²⁰⁾。これら異方性の顕著な β 黄銅では $\{110\}$ 面での $\langle 110 \rangle$ 方向への大きなせん断歪を有することが考えられ、 β 黄銅中での α 相結晶の析出はそのような歪のない場合にくらべいくぶん容易になっているものと考えられる⁽²¹⁾†。また前述のように界面から β 試料中への $\langle 111 \rangle$ 方向をもった針状 α 相結晶の析出を考えれば、析出場所近傍の β 相結晶は $\langle 111 \rangle$ 方向に大きな収縮を示すことになる。 β 相結晶での $\langle 111 \rangle$ 方向の最大ヤング率を考えれば、このことは β 相試料内部の圧縮歪をより効率的に緩和することになる。以上の検討から異方性圧縮応力場を有する β 相試料中に、 α 相結晶が界面から基底 β 相の $\langle 111 \rangle$ 方向に針状に優先析出成長することは十分根拠のあるものと思われる。勿論以上の検討において試料中にどの程度の弾性異方性を有する場合に、このような優先的析出成長が生じるのかは今後の検討課題として残されよう。

最後に本実験に関連するいくつかの研究報告についてふれる。

等温拡散における凹凸界面の形成原因にふれた例として、幸田ら⁽⁸⁾による 650°C での鉄鋼へのアルミ被覆の研究があげられる。この研究では中間成層 Fe_2Al_5 が拡散方向に平行して α 相中に舌状に成長し、そのため $\alpha/\text{Fe}_2\text{Al}_5$ の舌状凹凸界面が観察されている。ここでは Fe_2Al_5 のもつ拡散異方性のため、その優先拡散方位と拡散方向の一致する結晶粒が拡散方向に柱状品的に成長し、その結果舌状界面が形成されたものとしている。Cu-Zn 系ではその α および β 相結晶での拡散の異方性は考えにくく、さらに Photo. 2 に示されたような凹凸界面の特徴は拡散異方性の観点から説明できないことは明らかである。

Powell ら⁽²²⁾による $800\sim 1000^\circ\text{C}$ での Cu-Al 系拡散実験では $\alpha(\text{fcc})/\beta(\text{bcc})$ 界面の移動方向にかかわらず平面界面形状を認めている。ここで Cu-Al 系 β 相結晶の弾性定数がないため、この結果と弾性異方性を対応して検討できない。しかし α 相成長の場合 Cu-Zn 系では凹凸界面が形成されるのに、一方 Cu-Al 系では平面界面が形成されることがわかる。

Sisson と Dayananda⁽²³⁾は Cu-Ni-Zn 系拡散対における $\alpha(\text{fcc})/\beta(\text{bcc})$ 界面形状を 775°C で一連して調べている。そのなかで Cu-9.9 Ni(α)/Cu-20.4 Ni-49.3(β)の拡散対実験で α/β 界面は β 相側に移動し、またその界面形状は凹凸を示している。この凹凸界面形状は 3 成分系拡散対特有の現象により形成されたものとしている、しかし Cu-Ni-Zn 系 α および β 相は状態図のうえで Cu-Zn 系 α およ

び β 相とそれぞれ連続した同一相であることを考えれば、本実験で示した弾性異方性の影響を、この系の凹凸界面形状の原因として加味して検討すべきであろう。

V. 結 言

Cu-Zn 等温 2 成分系固相(α)/固相(β)拡散対実験において、 α/β 界面の移動方向変化により α/β 界面形状がいかにかわるかを調べ以下の結果を得た。

界面が α 相側にすすむときには α/β 界面形状は平面を示し、一方界面が β 相側にすすむときにはその形状は凹凸を示した。平面界面の形成は線形攪乱理論から予測されるが、凹凸界面の形成原因については、なんらかの結晶学的要素による β 相試料中への α 相結晶の優先析出成長を考慮しなければならない。この要素として、 β 相試料における大きな弾性異方性を考えた。すなわち相変態によって界面近傍に発生した応力は β 相内で大きな異方性をもち、そのような β 相試料中へ α 相結晶が $\langle 111 \rangle$ 方向をもつ針状として界面から析出したものと考えた。さらにこのような α 相結晶析出の妥当性を、 β 相試料内部に蓄えられた弾性エネルギーの針状 α 相結晶析出による最大緩和の点から検討した。

最後に本研究の遂行にあたり協力いただいた田尻 彰氏(現在スカイアルミ KK)、さらに数々の御意見をいただいた斎藤 宏氏(東工大)、また EPMA 分析の便宜をはかっていたいただいた染野 檀教授(東工大)に感謝いたします。

文 献

- (1) W.W.Mullins and R.F.Sekerka: J.Appl.Phys., **34**(1963), 323.
- (2) W.W.Mullins and R.F.Sekerka: J.Appl.Phys., **35**(1964), 444.
- (3) J.S.Kirkaldy and P.G.Fedak: Trans.Met.Soc. AIME, **224**(1962), 490.
- (4) J.S.Kirkaldy and L.C.Brown: Can.Met.Quart., **2**(1963), 89.
- (5) D.E.Coates and J.S.Kirkaldy: J.Crystal Growth, **3,4**(1968), 549.
- (6) D.E.Coates and J.S.Kirkaldy: Trans.ASM, **62**(1969), 426.
- (7) D.E.Coates and J.S.Kirkaldy: Met.Trans., **2**(1971), 3467.
- (8) 幸田成康, 諸住正太郎, 金井 章: 金属学会誌, **26**(1962), 764.
- (9) M.Onishi, Y.Wakamatsu and H.Miura: Trans. JIM, **15**(1974), 331.
- (10) M.Onishi and H.Fujibuchi: Trans. JIM, **16**(1975), 539.
- (11) I.Itoh and T.Hikage: Trans. JIM, **17**(1976), 165.
- (12) 伊藤 勲, 富樫 満, 日景武夫: 金属学会講演概要, (1974-11月), 225.
- (13) M.J.Dallwitz: Acta Met., **20**(1972), 1229.
- (14) 山口弘之: 応用物理, **33**(1964), 171.
- (15) A.G.Guy and H.Oikawa: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 2293.

† 体心立方構造で(110)面内で $[1\bar{1}0]$ 方向に 0.35 の一様なせん断をうけると面心立方構造に非常に近くなる⁽²¹⁾。

- (16) G.V.Kidson : J.Nucl.Mater., **3**(1961), 21.
 (17) R.F.S.Hearmann : Rev.Mod.Phys., **18**(1946), 409.
 (18) R.F.S.Hearmann : Adv.Phys., **5**(1956), 323.
 (19) 比企能夫 : 弾性・非弾性, 共立出版, (1972), 76.
 (20) B.Chalmers : *Progress in Metal Physics* 2, Pergamon Press, (1950), 100.
 (21) Charles Kittel : *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, (1956), 101.
 (22) G.W.Powell and R.Schuhmann, Jr. : Trans. Met.Soc.AIME, **245**(1969), 961.
 (23) R.D.Sisson, J.R.and M. A. Dayananda : Met. Trans., **3**(1972), 647.

Au および Cu の表面処理後の表面不純物と凝着への影響*

藤 原 幸 一**

Koichi Fujiwara : Surface Impurities of Gold and Copper Prepared by Various Surface Treatments and Adhesion. The objective of this paper is to determine the influence of surface impurities caused by various surface treatment on the adhesion of gold and copper whose force was measured by the twist compression bonding method. As a result of analyses of various surfaces using IMA, ESCA, XMA and SEM, it was found that the surface impurities were intimately related to surface treatments and clean surfaces could be obtained by diamond bite cutting, chemical polishing and steel filing. The adhesion of metals depended upon surface treatments and was markedly reduced by abrasive paper finishing. Among the surface contaminations silicon oxides remarkably reduced the adhesion. It was also observed that the adhesion force of metals without contamination was decreased by the repetition of contacts and the number of revolutions.

(Received December 25, 1975)

I. 緒 言

金属の凝着は摩擦・摩耗の基本要因であるため⁽¹⁾⁽²⁾, 古くから多数の研究者の関心を集めてきた。さらに近年, 宇宙環境下での部品材料の使用に伴い, 凝着を生じない材料の開発が必要とされ, 凝着の問題はクローズアップされている⁽³⁾。

金属の凝着は酸化皮膜等の影響を受けるため, 研究の初期のころから真空中で測定する試みがなされ^{(4)~(14)}, 最近では超高真空中で AES, LEED 等の新しい分析技術を背景にし, 表面状態がよくわかった表面を対象にした研究 (clean surface approach) が始められている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。一方, 大気中で表面皮膜を機械的に破壊して金属間結合を生じさせ, 凝着を調べる試みもなされてきた。たとえば, Andreatch ら⁽¹⁵⁾, Sikorski⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾, Bailey ら⁽¹⁸⁾ による Twist Compression Bonding 法, McEwan ら⁽¹⁹⁾, Milner ら⁽²⁰⁾ による Roll Bonding 法がある。

凝着におよぼす表面皮膜の影響を調べるためには clean surface approach が最も信頼できる方法であるが, 材料自身の凝着特性は大気中での Twist Compression Bonding 法によっても求められると考えられる。この方法によれば, 凝着係数は雰囲気の影響を受けないことが報告さ

れている⁽²¹⁾。したがって, 本実験では最も簡単である Twist Compression Bonding 法により凝着を調べることにした。

凝着は表面処理の影響を受けることが経験的に知られているが⁽¹⁶⁾, 試料の作成は研究者によって異なり, たとえば Sikorski⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ はヤスリ仕上げ面を, Milner ら⁽²⁰⁾ は Scratch-brushing 仕上げ面を用いている。しかし, なぜこれらの表面処理法が材料自身の凝着を調べるのに適しているのか, その根拠は明確でなかった。従来の凝着のデータが研究者により異なっていた原因の一つとして, 試料の表面処理に伴う表面不純物の影響が存在するのではないかと考えられる。

本研究はこのような観点に立ち, 各種の表面処理を施した金属表面をイオンマイクロアナライザー, X線光電子分光法およびX線マイクロアナライザーにより分析し, 凝着におよぼす表面不純物の影響を明らかにするものである。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

試料は純度 99.999% の Au と Cu である。形状は直径 2 mm と 3 mm, 長さ 10 mm の丸棒であり, ビッカースかたさ (測定荷重 50 g) は Au, Cu それぞれ 71, 96 である。

** 日本電信電話公社茨城電気通信研究所 (Ibaraki Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Tokai, Ibaraki)

* 1974 年 4 月金属学会東京大会, 1975 年 4 月金属学会東京大会に一部発表