固相圧接部の結晶粒界移動に関する研究*

橋本達哉** 田沼欣司**

The Migration of Grain Boundary on the Solid
Phase Weld Interface*

by Tatsuya Hashimoto** and Kinji Tanuma**

Abstract

A micro-cavity in a polycrystalline metal plays a role of barrier to the migration of grain boundaries. It is presumed from previous investigations that a number of micro-cavities remain along the weld interface of solid phase welds and impede the migration of grain boundaries at high temperature.

The solid phase welds in pure copper were made in 5 minutes at 400°C with about 30% deformation in thickness in high vacuum. Post-heat treatments were carried out on such welds at temperatures in the range 900–1060°C in high vacuum. The result was examined metallurgically and it was concluded that a migration of fixed grain boundaries on the weld interface occurred across the weld interface when a shrinkage or elimination of micro-cavities on the weld interface was accomplished by the volume diffusion of atoms from the grain boundaries to the micro-cavities during post-heat treatment. From this point of view the metallurgical mechanism in solid phase welding was considered.

1. 緒 言

金属は固相圧接法によると、比較的容易に結合する。そして、圧接温度が高いほど、圧接時の変形量が大いほど、また圧接時間の長いほど圧接部の結合強さは増大する¹⁾。そして、炭素鋼において良好な圧接条件を選定するならば、その圧接継手の機械的性質は母材のそれとほとんど匹敵する²⁾。ところが、高温圧接時の炭素鋼の圧接面はオーステナイト結晶粒界を形成しやすく母材とは明らかに異なる組織を形成する現象を筆者らはすでに見出した³⁾。また、R. F. Tylecote⁴⁾は銅、銀、アルミニウムおよびインジウムなどの冷間圧接部を後熱処理した際にも同様な現象が起こることを報告している。このように圧接面と結晶粒界とが一致しやすい現象は高温圧接法、冷間圧接法をとわず固相圧接法に共通した現象で、また、すべての金属に共通する現象のように思われる。そして、このように初期の圧接界面が結晶粒界として残存する状態では、2つの金属が組織学的に完全に結合したとは考えられない。

実際の固相圧接では、ある大きさの面積をもつ2つの固体表面を互いに接近させることによって結合するわけである。ところで、これらの2つの被圧接面をアトミッ

ク・サイズで平滑な面に作成することは不可能であり、固相圧接によって2つの被圧接面を完全に密着させることもまた不可能である。したがって、固相圧接部には多数の空隙が残留しているものと推察することができる。結晶粒成長の際の結晶粒界移動は、一般に熱力学的に取り扱われる。まず熱的に活性化された結晶粒界は自由エネルギーの低い状態へ移ろうとする。すなわち、粒界の表面積を小さくするように粒界の曲率の中心に向かって移動する。この移動している粒界が、ある大きさの空洞にであった場合を想定すると、粒界が空洞に接した部分では粒界の一部が空洞によって置換されるために、系全体の自由エネルギーが急に低下し安定な状態になる。そして、この粒界が空洞から離脱するためにはエネルギーの高い barrier が存在するために粒界移動は容易に起こりえない。したがって、粒界が空洞などの介在物を捕獲した状態は熱力学的に安定な状態であるために、固相圧接面が結晶粒界と一致しやすくなるものと考えられる。換言すれば、介在物は粒界移動の妨害物としての作用を有する。ところで、粒界の駆動力が介在物による妨害力に打ち勝つならば粒界は移動するはずである。しかし、固相圧接界面の性質が明らかでないため、圧接面と粒界移動との関係を解析することはできない。また、酸化物などの介在物も粒界に対して空洞と類似の働きを有するものとする。したがって、本実験では結晶粒界の移動を左右すると考えられる要因をできる限り削除するよ

*原稿受付 昭和44年5月20日

**正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research
Institute for Metals

うな固相圧接方法および供試材を選定した。そこで、最も単純な場合として、圧接面に一致した粒界に空隙のみが存在し、この空隙がしだいに収縮し、やがて消滅するならば粒界の移動に対する妨害力が消失するために、粒界は容易に移動するであろうと考える。そして、この段階において初期の圧接界面は消失し、2つの金属は完全に結合したものと考える。

本研究は以上のような観点から固相圧接界面の状態および結晶粒界の移動について検討したものである。

2. 供試材および実験方法

本実験には無酸素銅 (OFHC) を用いた。そして、目的に応じて板厚 2.0 mm の板材または直径 15 mm の丸棒のいずれかを用了。これらの圧接用試験片の寸法は、それぞれ $20 \times 20 \times 2$ mm および $15 \text{ mm} \phi \times 8$ mm である。そして、前者は結晶粒界の移動に関する実験に、後者は熱腐食用の試験片の作成に用いた。これらの試験片は 800°C に1時間、真空中で焼なまししたのち、大気中で 0/3 エメリーペーパーまで研磨し、ついでワイヤブラッシュ ($0.08 \text{ mm} \phi$ のステンレス鋼製) にて研磨した。

圧接は真空圧接装置⁵⁾を用いて行なった。被圧接面を研磨した試料は約 $1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ の真空中において圧接面の密着を良くするために約 30 kg/mm^2 の強圧を加え、ついで、圧力を約 15 kg/mm^2 に減じてから加熱を開始した。なお、圧接面の最終研磨から真空中で加圧するまでの経過時間は約5分間である。圧接温度は 400°C 圧接時間 (400°C に保持した時間) は5分間とし、変形は 400°C において所要量を与えた。Fig. 1 は圧接試料の寸法と形状および変形率の求め方を示したものである。図から明らかなように圧接部は試料のほぼ中心とし、端面が平らな直径 13 mm の丸棒で加圧し圧接した。変形率とは圧接前の板厚に対する圧接によって減少した板厚の割合である。結晶粒界の移動を観察するために、このようにして圧接した試料は加圧することなしに真空炉中で熱処理した。熱処理中の真空度は約 $1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ とし、試料の温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の精度に保持した。熱処理後の試料は圧接面に垂直な任意の面で切断し、そして検鏡用試料とした。なお、組織観察用腐食液

にはアンモニアと3%過酸化水素水の混合液を用いた。

熱腐食用試料は結晶粒界の移動を観察するための試料と同じ方法で圧接した。ただし、圧接条件は 400°C 、5分間そして変形率は約20%である。圧接した試料はまず $1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ の真空炉中で 1070°C に12時間保持して結晶粒の成長を起こさせた。その後、圧接面に垂直な任意の面で切断し、バフ研磨まで行ない、つづいて1気圧のアルゴンガス (99.99%) の雰囲気中で 1060°C に24時間保持して熱腐食を行なった。このような熱腐食を行なったのちも依然として圧接面が結晶粒界を形成している部分について主に検鏡を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 固相圧接界面の状態

Photo. 1(a), (b) は圧接温度 400°C 、圧接時間5分、

Photo. 1 Cross-sections of copper welds made for 5 min at 400°C with 30% deformation in high vacuum.

(a) Chemically etched ($\times 100$) 1/1
(b) Unetched

Fig. 1 Dimension and shape of weld specimen.

変形率30%で圧接したところの顕微鏡写真である。最初の圧接面の位置はいずれも矢印で示してある。そして、(a)は化学的に腐食したものであり、圧接面は結晶粒界を形成している。いつぼう、(b)はバフ研磨した面であり、圧接面にそっていくつかの介在物が存在している。そして、これらの介在物の大きさは数ミクロンであることが目盛りから判断できる。このような圧接面にそった介在物は板材、棒材をとわず圧接部に観察された。

Photo. 2 はバフ研磨した面をアルゴンガス中で熱腐食した圧接部近傍の代表的な組織である。(a)は粒界の3重点のみが圧接面を離脱し上方へ移動している。このように圧接面の粒界の移動は、まず粒界の3重点から開始される傾向にある。いつぼう、(b)では粒界の3重点も依然として移動していない。そして、圧接面の粒界上に約 20μ の丸い介在物が存在している。(c)は圧接面にそった粒界のみを示しているが(b)のような大きな介在物の存在は認められない。しかし、これらの写真に共通する点は熱腐食によって得られた groove の巾と深さが圧接面の粒界と母材内の粒界とでいちじるしく異なることである。すなわち、圧接面の groove は母材内のそれよりも巾および深さとも大きく、また、groove の形状が局部的に変化している。熱腐食による groove は金属の固相—気相の界面エネルギー(表面エネルギー) r_{sv} と固相—固相の界面エネルギー(粒界エネルギー) r_b とが熱的に活性化されたときに平衡しようとして、固相表面の金属原子が移動することによって形成される⁶⁾。したがって、表面エネルギー r_{sv} が既知であるならば groove angle から粒界エネルギー r_b を求めることができる^{7,8,9)}。しかし、表面エネルギー r_{sv} は結晶方位に依存し、面心立方晶では最大の場合、20%弱の変化があるといわれている¹⁰⁾。いま、表面エネルギーの結晶方位依存性を無視するならば、groove の形状の変化は粒界エネルギーの変化を表わしているとみなすことができる。したがって、圧接面に一致している粒界のエネルギーは母材内の粒界のエネルギーよりも非常に高く、しかも、局部的に異なる粒界エネルギーを持っていると結論することができる。また、Photo. 2(b) のような結晶粒界の3重点では圧接面にそった粒界のエネルギーが母材内の粒界のエネルギーに比較して非常に高いため、圧接面にそって粒界がほぼ直線をなしていることが理解できる。そして、圧接面の粒界エネルギーの低下につれて Photo. 2(a) のごとく、まず結晶粒界の3重点がエネルギー的に安定な方向へと移動を開始する。圧接面の粒界エネルギーが高い原因には圧接面の隣接結晶粒の相対方位の差違や介在物の存在が考えられる。しかし、圧接面の隣接結晶粒の相対的な方位の違いであるな

(a)

(b)

(c)

Photo. 2 Thermally etched grain boundaries produced on copper welds treated for 24 hours at 1060°C in argon. ($\times 400$)1/1

らば、母材内の大角度の粒界と圧接面の粒界とは類似の groove となるはずであり、これが圧接面の粒界エネルギーの高い原因ではないと考える。ところで、圧接したままの圧接面には Photo. 1(b) のごとく 5μ 程度の介

在物が存在しているけれども, Photo. 2(b) のような大きな介在物は認められなかった. したがって, Photo. 2(b) の大きな介在物は熱腐食によって拡大されて生じたものと考えられる. もしも, 介在物が酸化物などの固相の介在物であるならば, これらの介在物と銅との界面は銅と銅との界面エネルギーよりも一般に低い界面エネルギーを持つ^{11,12)}ため, 熱腐食による groove のいちじるしい拡大は起こらないはずである. つぎに, 空洞であると仮定すると, その内面は研磨した表面と同様に表面エネルギーを持つことになり groove は成長するであろう. また熱腐食によって生じた大きな介在物を金属顕微鏡および干渉顕微鏡で観察した結果からは, その内部はほぼ球面状に窪んだ空洞のようであった. このように圧接面の粒界のエネルギーが高い理由は主に空洞の存在に依存していると考えることができる. そして, 圧接面の粒界エネルギーが母材内の粒界エネルギーよりも高いということは, 圧接界面は自由表面に近い状態にあることを意味するものであり, 同時に, 圧接による2つの金属の結合の度合いが不完全であることを意味している. 以上の結果から圧接面には扁平または塊状の空隙が多数存在し, これらが粒界の移動を妨害するために圧接面は結晶粒界となりやすいということが明確になった.

3.2 圧接面の結晶粒界の移動

Photo. 3 は圧接したものを 1000°C に2時間, 真空中で後熱処理したものの組織である. 圧接したままの Photo. 1(a) と比較すると, 結晶粒は後熱処理によっていちじるしく粗大化している. しかし, 圧接面は依然として結晶粒界を形成し, ほぼ一直線となっているため, 圧接部は母材と組織的に明確に区別することができる. ところで, 組織学的に完全な結合とは両金属の原子配列が完全に一致すること, すなわち同じ結晶方位を有することである. したがって, Photo. 3 から見て最初

の2個の銅片は組織学的に完全な結合をしているとは考えられない. 一般に結晶粒成長の際の粒界移動のエネルギーは粒界エネルギーであり, その移動方向は粒界の曲率の中心方向である. いま, γ_b を粒界エネルギー, R を粒界の曲率半径 (結晶粒成長の場合には結晶粒径で近似してさしつかえない) とすると粒界移動のエネルギーは $2\gamma_b/R$ である¹³⁾. ところが, 圧接面の粒界はほぼ平面であることが Photo. 1(a) や Photo. 3 からわかる. すなわち, R は無限大に近く, 粒界移動のエネルギーはほとんど零であり粒界の移動は起こりにくいことが容易に推察できる. 一般に結晶粒界の3重点ではそれぞれの粒界エネルギーが作用し合い, エネルギー的に最も安定な角度を形成しようとしている. そして, 温度がじゅう分に高く, しかも, それぞれの粒界エネルギーが等しいときには互いに120度で交わるはずである. しかし, 実際には Photo. 3 のごとく圧接面の粒界と母材内の粒界とは直角に近い角度で交わり, エネルギー的に不安定な形状をなしている. したがって, 圧接面に一致した粒界は, より安定な形状になるように移動するものと思われる.

Photo. 4 は圧接したのち900°C に100時間, 後熱処理した圧接部の組織である. この条件のもとでは多くの粒界が圧接面を越えて移動している. そして, 最初の圧接面をさんだ両側のAとBの2点および隣接結晶粒内のC点において, それぞれの結晶面の指数をX線で測定し, その結果を Fig. 2 のステレオ投影図に表示した. AとBとは同一の結晶方位であり, 最初の2つの銅片は結完全に晶学的に完全に結合していることが確認された. またCはAやBとは方位が異なる結晶であった. このような圧接面の粒界移動による完全な結合は, いろいろの加熱条件によって得られた. Fig. 3 は圧接面の粒界が移動するために必要な加熱温度と加熱時間との関係を示した

Photo. 3 Cross-section of copper weld after treated for 2 hours at 1000°C in high vacuum. ($\times 100$)1/1.

Photo. 4 Cross-section of copper weld after treated for 100 hours at 900°C in high vacuum. ($\times 100$)1/1.

Fig. 2 Unit stereographic triangles illustrating the orientations of crystals shown in Photo. 4.

Fig. 3 Relation between temperature and time for the migration of grain boundaries on the weld interface.

ものである。ここでは横軸に絶対温度で表わした加熱温度の逆数を取り、縦軸は加熱時間の逆数を対数で目盛り、実験結果を整理したものである。そして、白丸は圧接面の粒界が依然として移動していないことを意味し、黒丸は多数の粒界が圧接面に無関係に移動したことを意味している。また、半分の黒丸は一部の粒界が圧接面から離脱を開始したことを意味している。このように、圧接面の粒界の移動は加熱温度が高いほど短時間で起こる傾向を有している。そして、圧接面に固着されていた粒界が移動を開始する条件は点線で示したようにほぼ直線で表わすことができる。このように、圧接面の粒界の移動速度は母材内の結晶粒成長の際の粒界の移動速度¹⁴⁾と同様に Arrhenius の式で表わすことができ、Fig. 3 の直線の勾配から圧接面に一致した粒界の移動のための活性化エネルギー Q として約 70000 cal/mol が得られた。この Q の値は銅の体積拡散の活性化エネルギー 61400 cal/mol¹⁵⁾ に近い値であり、圧接面の粒界移動

の機構が主に体積拡散に支配されているものと考えられる。ところが、結晶粒界を過剰な原子空孔を含む遷移領域であると考え、しかも、不純物の効果が最小の場合には、粒界移動は原子と原子空孔の位置の交換で起こると考えられる。したがって、粒界移動の活性化エネルギーは粒界拡散の活性化エネルギーに近いと考えられている¹⁴⁾。本実験で得られた圧接面の粒界移動の活性化エネルギーが体積拡散の活性化エネルギーに近いことは、圧接面の粒界移動と母材内の粒界移動とが異なる機構に依存していることを物語っている。そして、粉末の焼結末期の空隙の収縮が体積拡散による¹⁶⁾ことと対比すると、本実験で得られた活性化エネルギーが体積拡散の活性化エネルギーに近いということは、圧接面に存在する空隙が体積拡散によって収縮または消滅したのちに粒界の移動が起こるという考えの妥当性を実証するものである。

Fig. 4 は 1000°C で後熱処理したときの圧接面の粒界の移動におよぼす圧接変形率の効果を示したものである。圧接時の変形率の増加は粒界移動に要する時間を短縮させる。この変形率の増大は貯蔵エネルギーを増加させ、また、圧接面の空隙を消滅または縮小させる効果をもつけれども、本実験のような高温領域での結晶粒界の移動に対しては、ほとんど後者が寄与しているものと考えられる。ところで、結晶粒界が移動した跡をバフ研磨したまま顕微鏡観察した結果では、Photo. 1(b) のごとく介在物は認められなかったけれども、熱腐食によると Photo. 5 のように微小な介在物が存在していることがわかる。しかし、Photo. 5 の介在物は、同じ熱腐食によって得られた Photo. 2(b) の介在物と比較すると極めて微小である。いっぽう、粒界が圧接面を越えて移動した部分を化学的に腐食すると Photo. 6 のように圧接面にそって多数のエッチ・ピットが生じる場合がある。これは初期の圧接面の転位密度が高いために生じた

Fig. 4 Effect of the weld deformation upon the rate of grain boundary migration on the weld interface at 1000°C.

Photo. 5 Thermally etched inclusions along the original weld interface of copper weld in which grain boundaries migrated across the weld interface. ($\times 400$) 1/1

Photo. 6 Etch-pit along the original weld interface of copper weld in which grain boundaries migrated across the weld interface. ($\times 100$) 1/1

ものであり、圧接面の粒界が移動したにもかかわらず依然として微小な空洞などが残留している証拠である。

3.3 圧接面の空洞の消滅と粒界移動

固相圧接部に空洞と思われる介在物が存在していることは、先の実験結果から明らかである。一般に、圧接部には扁平または塊状の空隙が残留するであろう。そして、これらの空隙は加熱中に金属原子が表面拡散や体積拡散および蒸発凝縮などの現象によって、自由エネルギーが低い球状空洞へと変化するものと考えられる。

そこで、圧接面の粒界に微小な球状空洞が存在していると仮定すると、粉末の焼結末期の空洞の収縮機構と同一の機構によって圧接面の空洞が収縮すると考えられる。この空洞の収縮によって結晶粒界は重要な作用を持っている¹⁷⁾。G. C. Kuczynski¹⁸⁾ は粒界に存在する円筒状空洞の収縮を理論的に検討したが、この理論を圧接

Fig. 5 Schematic representation of the shrinkage of spherical cavity due to the volume diffusion of atoms from the grain boundaries to the cavity.

部の球状空洞の収縮に適用すると、次のようになる。

圧接面の粒界に Fig. 5 のように球状空洞が存在すると、空洞の内面直下は表面張力により原子空孔 (vacancy) の濃度が平衡濃度 C_0 より ΔC だけ高くなる。そして、これらの過剰空孔は近くの粒界まで体積拡散し、粒界は空孔のシンクとなる。いっぽう、金属原子は空孔とは逆に移動するため空洞はしだいに収縮する。また、空孔は空洞の表面を拡散し、そして粒界にそっても拡散するが、空洞の収縮に対する影響力は体積拡散による空孔流に比較して少ないため体積拡散による空孔の拡散経路のみを考える。いま、過剰空孔濃度は空洞表面よりマトリックスの内部へいくにつれて比例的に低くなり、また過剰空孔は空洞の表面から空洞半径に等しい範囲に分布しているとする、Fick の拡散の第 1 法則は次のようになる。

$$A \frac{\Delta C}{r} D' = \frac{dv}{dt} \quad (1)$$

ここで、 r は空洞の半径、 A は空洞の表面積 $4\pi r^2$ 、 v は空洞の体積 $\frac{4}{3}\pi r^3$ 、 t は加熱時間、 D' は空孔の拡散係数である。原子の拡散係数を D とすると $D' = \frac{D}{C_0}$ である。また、過剰空孔濃度 ΔC は Kelvin の式として知られている、ある面の曲率とその面の蒸気圧との関係式を用いて次のように表わすことができる¹⁹⁾。

$$\Delta C = \frac{2\gamma\delta^3}{kTr} C_0 \quad (2)$$

したがって、(1) 式は

$$-4\pi r^2 \cdot D \frac{2\gamma\delta^3}{kTr^2} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \\ r^2 \frac{dr}{dt} = -D \frac{2\gamma\delta^3}{kT} \quad (1)'$$

となり、積分し $t=0$ のとき、 $r=r_0$ とおくと次のような球状空洞の収縮の理論式が得られる。

$$r^3 = r_0^3 - \frac{6\gamma\delta^3 D}{kT} t \quad (3)$$

ここで、 T は絶対温度で表示した加熱温度、 t は加熱時間、 r_0 は初期の球状空洞の半径、 r は t 時間後の空洞の半径、 γ は表面張力、 δ は最近接原子間距離、 D は

Fig. 6 Comparison of the experimental rate of grain boundary migration on the weld interface with the calculated rate of shrinkage of spherical cavity.

原子の体積拡散係数, k はボルツマン常数である。

球状空洞の半径 r_0 が 2, 2.5 および 3μ である時, これらの空洞が完全に消滅 ($r=0$ となる) するための加熱温度と加熱時間との関係を (3) 式より求めた結果が Fig. 6 の実線である。なお, 銅の体積拡散係数¹⁵⁾ は B.V. Rollin や J. Steigman, W. Shockley, F.C. Nix および C.L. Raynor, L. Thomassen, L. Rouse によって求められているが B.V. Rollin および J. Steigman らは 750~1030°C の温度範囲でほぼ同一の値を得ている。したがって, 本実験では B.V. Rollin が求めた振動数因子 D_0 として $47 \text{ cm}^2/\text{sec}$, 活性化エネルギー Q として 61400 cal/mol を用いた。また, 表面張力 γ は温度の上昇につれて低下するが, 本実験の温度範囲内では 5% 以内の変化であると考えられる²⁰⁾。したがって, ここでは表面張力の温度依存性を無視し, 1430 dyne/cm を用いた²¹⁾。Fig. 6 の点線は前節で求めた圧接面の粒界が移動を開始するための条件である。このように, 空洞の理論的な消滅条件と実験によって得られた圧接面の粒界が移動を開始する条件とを比較してみると, 活性化エネルギーの差が両直線の勾配の差として現われているけれども, 圧接面の粒界の移動条件と半径 $2.5\sim 3\mu$ の球状空洞の消滅条件とはかなり良く一致している。この半径が $2.5\sim 3\mu$ という球状空洞の大きさは Photo. 1(b) の介在物の大きさとほぼ一致している。Fig. 6 の 2 つの白丸印は R.F. Tylecote²²⁾ らの実験結果であり, これは冷間圧接した銅圧接部を後熱処理した時の圧接面の粒界が移動した条件である。これらの条件は本実験の

結果と類似の傾向を有していることがわかる。しかし, 本実験の結果より短時間で粒界の移動が起こっているのは圧接方法の相違によるものと思われる。

以上の実験結果から圧接面に大きな空洞が残留する間は圧接面に粒界が固着し続け, 空洞が完全に消滅または極めて微小に達したときに, これらの粒界は移動を開始するものとする。

3.4 固相圧接機構

先の実験結果から, 固相圧接機構は次のようであろうと考える。固相圧接法とは 2 つの固相表面を互いに接近させ, ある温度で一定の時間, 加圧して結合させる方法である。そして, 2 つの金属の完全な結合とは両金属間の界面が消失して連続した原子配列になること, すなわち, 同一の結晶方位となる界面の現象である。ところで, 被圧接面が完全に平滑で, しかも清浄であり, さらに両金属の原子配列が完全に一致するような状態で相互に接近させることが可能ならば, 完全な結合が容易に達成されるはずである。しかし, 完全な表面状態は作り得ないし, また結晶方位を一致させることも困難なため, 一般に圧接面は結晶粒界を形成する。そして, 圧接機構は圧接面の界面エネルギーの減少する過程で説明できる。実際の固相圧接では被圧接面に酸化物などの存在が考えられる。しかし, 本実験で用いた試料では, すでに得られたように圧接面の粒界移動に対して空洞が主に影響すると考えられるので被圧接面は清浄であると仮定する。そして, 固相圧接過程を次のごとく 3 段階に分けて考える。

Fig. 7 は固相圧接過程を模式的に表わしたものである。まず (a) は圧接前の状態である。被圧接面は互いに離れた状態であり, それぞれの表面は表面エネルギー γ_{sv} を有している。したがって, 圧接前では $2\gamma_{sv}$ の界面エネルギーを持っている。(b) は圧接の第 1 段階であり, 圧接面には多数の扁平または球状に似た空洞が存在するために圧接面が粒界を形成している状態である。そして, 圧接面の界面エネルギー γ_w は $2\gamma_{sv}$ より低下しているが, 扁平または球状に似た空洞が存在するため母材内の大角度の粒界のエネルギー $\gamma_{sb}/3$ ²³⁾ より高い。この第 1 段階は短時間の圧接によって容易に得られる。そして, 圧接時の変形量の増大はこれらの空洞の大きさを減少させ, 界面エネルギーを低下させる作用をもっている。(c) は圧接の第 2 段階であり, 圧接面のこれらの空洞が収縮し, やがて, 消滅する時期であるが, 圧接面の粒界は依然として移動しない。この段階における空洞の収縮は圧接時の変形量の増大によるよりも, むしろ原子の拡散に依存するため, 第 2 段階はかなり長時間を必要とする。そして, 空洞の収縮または消滅によって圧

Fig. 7 Illustrating the stages of solid phase welding.
 γ_w ; Weld interface energy
 γ_s ; Surface energy

接面の粒界は大角度の粒界に近くなり、圧接面の界面エネルギー γ_w は $\gamma_s/3$ にほぼ等しくなる。(d) は圧接の第3段階である。空洞の消滅にともない、空洞の数がしだいに減小し、粒界移動の駆動力が残留空洞による妨害力よりも増大するようになる。そして、圧接面に固着していた粒界は微小な空洞の一部を取り残し、また一部の空洞を引いて移動を開始する²⁴⁾。ここにおいて初期の圧接面はほぼ消失し、 γ_w はほとんど零になる。そして、エネルギー的により安定な方向に粒界移動が起こり、結晶学的に完全な結合が達成される。

ところで、圧接面に存在する酸化物などの量がしだいに増加するならば、空洞と同じように粒界の移動に影響するようになる。そして、粒界移動を妨害する程度は酸化物などの種類、大きさ、量およびマトリックスとの結合性などによって異なる²⁵⁾。したがって、このような場合には上記のような空洞の存在のほかに酸化物などの粒界移動に対する影響力をも考慮する必要がある。

4. 結 言

銅の固相圧接面は一般に結晶粒界を形成する。この圧接面の粒界は他の粒界よりも熱腐食されやすく、しかも、thermal groove の形状が局部的に変化している。したがって、圧接面の粒界エネルギーは他の粒界エネルギーよりも高く、しかも局部的に変化していると考え

る。圧接面には空洞と思われる介在物が残留し、これが粒界を圧接面に固着させ、また圧接面の粒界エネルギーの局部的な変化および粒界エネルギーの高い原因となっている。同時に不完全な結合をもたらしている。

圧接面に固着された結晶粒界は熱的に活性化されると初期の圧接面を離脱し移動するようになる。そして、粒界が移動した跡には大きな空洞は認められず、微小な空洞がわずかに残留するのみである。圧接面の粒界が移動を開始する条件は Arrhenius の式で表わすことができ、圧接面の粒界が移動を開始するために必要な活性化エネルギーは約 70000 cal/mol である。この値は銅の体積拡散の活性化エネルギーの値に近い。圧接面に存在する空洞が直径数ミクロンの大きさの球状空洞であると仮定し、この空洞が消滅する理論的条件と本実験で用いた試料の圧接面の粒界が移動を開始する条件とはほぼ一致していた。したがって、圧接面が結晶粒界を形成する原因は、被圧接面の密着の不完全さによって生じた空洞が圧接後もなお残留し、結晶粒界の移動を妨げているものとする。そして、圧接面に固着していた粒界は、これらの空洞が消滅または極めて小さく収縮した際に移動を開始するものとする。圧接時の変形率の増大は圧接面の粒界の移動を容易にする作用をもっている。

圧接面の粒界が移動し初期の圧接面が消失することによって組織学的に完全な結合に到達すると考えると、固相圧接は単に界面現象と考えることができ、固相圧接過程を界面エネルギーの低下する3段階に分けて考えることを提案した。

最後に本実験の結晶方位の測定に協力していただいた大阪大学、松田助教授、また実験結果に対し有益な助言をいただいた金属材料技術研究所非鉄金属材料研究部、松尾室長に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 橋本, 田沼: “炭素鋼の圧接について”, 金属材料技術研究所研究報告, 10 (1967), 222—232
- 2) 橋本, 田沼: “圧接部の機械的性質におよぼす表面処理の影響について”, 溶接学会誌, 37 (1968), 1080—1087
- 3) 橋本, 田沼: “炭素鋼圧接部の高温顕微鏡的研究”, 溶接学会誌, 36 (1967), 1301—1309
- 4) R.F. Tylecote, “Investigations on Pressure Welding”, British W.J., 1 (1954), 117—135
- 5) 橋本, 田沼: “モリブデンの拡散接合”, 溶接学会誌, 37 (1968) 1345—1352
- 6) W.W. Mullins, “Theory of Thermal Grooving”, J. Appl. Phys., 28 (1957), 333—339
- 7) N.A. Gjostein and F.N. Rhines, “Absolute Interfacial Energies of (001) Tilt and Twist Grain Boundaries in Copper”, Acta Met., 7 (1959), 319—330
- 8) J.E. Hilliard, M. Cohen and B.L. Averbach, “Grain-Boundary Energies in Gold-Copper Alloys”, Acta Met., 8 (1960), 26—31

- 9) T.M. Williams and P. Barrand, "The Measurement of the Ratio of Grain-Boundary Energy to Surface Energy as a Function of Composition, for the Copper-Nickel System", J. Inst. Metals, 93 (1964-65), 447-449
- 10) B.S. Sundquist, "A Direct Determination of the Anisotropy of the Surface Free Energy of Solid Gold, Silver, Copper, Nickel, and Alpha and Gamma Iron", Acta Met., 12 (1964), 67-86
- 11) C.S. Smith, "Grains, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure", Trans. AIME, 175 (1948), 15-51
- 12) L.H. Van Vlack, "Intergranular Energy of Iron and Some Iron Alloys", Trans. AIME, 191 (1951), 251-259
- 13) R. Smoluchowski, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, New York, 1952, p. 451
- 14) P. Gordon and R.A. Vandermeer, Recrystallization, Grain Growth and Textures, ASM, 1965, p. 205
- 15) W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic, New York, 1960, p. 211
- 16) B.H. Alexander and R.W. Balluffi, "The Mechanism of Sintering of Copper", Acta Met., 5 (1957), 666-677
- 17) H. Ichinose and G.C. Kuczynski, "Role of Grain Boundaries in Sintering", Acta Met., 10 (1962), 209-213
- 18) G.C. Kuczynski, "The Mechanism of Densification during Sintering of Metallic Particles", Acta Met., 4 (1956), 58-61
- 19) G.C. Kuczynski, "Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles", Trans. AIME, 185 (1949), 169-178
- 20) R.A. Swalin 著, 上原ほか共訳, 固体の熱力学, コロナ社, 1966, p. 193
- 21) H. Udin, A.J. Shaler and J. Wulff, "The Surface Tension of Solid Copper", Trans. AIME, 185 (1949), 186-190
- 22) R.F. Tylecote and E.J. Wynne, "Effect of Heat Treatment on Cold Pressure Welds", British W.J., 10 (1963), 385-394
- 23) R.A. Swalin 著, 上原ほか共訳, 固体の熱力学, コロナ社, 1966, p. 198
- 24) M.V. Speight and G.W. Greenwood, "Grain Boundary Mobility and its Effects in Materials Containing Inert Gases", Phil. Mag., 9 (1964), 683-689
- 25) M.F. Ashby and R.M.A. Cantamore, "The Dragging of Small Oxide Particles by Migrating Grain Boundaries in Copper", Acta Met., 16 (1968), 1081-1092

IIW (ローザンヌ) 大会第XII委員会

論文提出に関する注意事項

JIW-XII委員長 鈴木春義

IIW 第23回年次大会(1970)第XII委員会(フラックス及びガスシールド電気溶接方法)に論文の提出を予定されております方は、以下の事項に注意して下さい。

- (1) IIW-XII中間会議(プラチエスラバ, 1969. 2. 27-28) 議事録 (Doc. IIW-XII-478-69-E) (Doc. JIW-XII-74-69) の抜萃を註1に示します。なお、IIW-XII (京都大会) 出席報告 (Doc. JIW-XII-73-69) をお読み下さい。

(註1) 議事録のうち General matters 項目9を抜萃;

The Chairman remained delegates that documents intended for discussion at Kyoto must be received by National Delegations two months in advance of the meeting. This meant that they should be despatched by about 1st May, 1969. The procedure was:—

1. Send one copy of full text to Commission Chairman for acceptance and issue of document number.
2. Send two copies of full text and one copy of summary direct to each member Society, to

be received not later than 11th May 1969.

It is the responsibility of each member Society, with the aid of these documents, to ensure that necessary Members of its delegation to Kyoto are suitably briefed.

- (2) 今後のIIW-XIIの予定

(2-1) 中間会議

1970. 2. 19 (木) 20 (金)

コペンハーゲン(最初の予定より1週間遅れに変更)

(2-2) 大会

1970. 7. 12-18

ローザンヌ

- (3) 提出論文は Full Text を1970. 2. 19の中間会議に間に合う様に、欧文論文を作製し資料番号をもらい大会より少くとも2ヶ月前、今度の場合ですと5月上旬迄に各Member Society に間に合う様に送る事になりましたから、早目に JIW-XII 委員会次回溶接法研究委員会と共催で承諾をとり(この際は邦文論文で可)欧文論文を早く刷り上げて下さい。

以上