固相接合面近傍における結晶粒界挙動の高温観察*

田 村 博** 鈴 村 曉 男***

High Temperature Observation on the Behaviour of Grain-boundaries in the Vicinity of the Solid Phase Weld Interface*

by Hiroshi Tamura** and Akio Suzumura***

Grain-boundary migration on the weld interface is one of the most important factors affecting the solid phase weld properties.

In this report, the behaviour of grain-boundaries in the vicinity of the weld interface during solid phase welding is pursued continuously with a high temperature microscope, and a observation method to oxidize a specimen slightly at a high temperature is compared with thermal etching method.

The main results obtained in this observation are as follows;

- 1) In case of observing grain-boundary migration with thermal etching, a sufficient understanding of the nature of thermal etching is indispensable. High temperature oxidizing method is suitable to know the location of grain-boundaries at arbitrary time.
- 2) Grain-boundary migration near the solid phase weld interface is restricted in various way by the interface. For instance, the grain-boundary that coincides with the weld interface is very hard to migrate to leave from the interface compared with the other case. In the vicinity of the weld interface, such grains as have very unstable shapes transiently are often observed; etc.
- 3) Various processes of grain-boundary migration starting from a grain-boundary triple point formed on the weld interface are observed. (Fig. 3) At the interface without a grain-boundary triple point, the bulge type grain-boundary migration is observed.

1. 緒 言

固相接合における接合のメカニズムについてはすでに King ら¹⁾によってモデルが提案されている。また橋本, 田沼は接合面の界面エネルギーが減少する過程としてそれを説明し, 炭素鋼ならびに無酸素銅圧接部等について実験的に研究している²⁾³⁾。しかし, いままでのところ接合面における結晶粒界移動の連続的追跡という観点からの研究は少なく, またその圧縮応力下での直接観察はほとんどなされていない。接合面における結晶粒界の移動現象は, 金属組織内の不連続部分における粒界の移動という点からも金属学的に興味深い。また粒界の移動のみが溶接継手の機械的性質を決定する唯一の要因ではないにしても⁴⁾, 固相接合において接合面に形成された結晶粒界の移動現象が非常に重要な意味を有していることは確かで, その性質を理解することは固相接合現象を考える上で欠くことができないと思われる。

そこで著者らはおもに高温顕微鏡を用いた粒界移動の

連続観察に重点をおいて研究を行ない, 圧縮応力下における固相接合面近傍の結晶粒界の挙動を解明すると同時に, 熱腐食像ならびに高温酸化腐食像等についても若干の検討を行なった。

2. 供試材ならびに実験方法

供試材には熱腐食が容易で高温における変態が無くまた比較的接合が容易であるなどの点から工業用純ニッケルを用いた。試片の形状を Fig. 1 に示す。図の右端面が接合面になり, 紙面の方向が観察面となる。この接合面および観察面には観察を容易にするためにバフ研摩を施した。この様な試片を2片, 突き合わせて接合した。なお接合面は接合開始直前にアセトンおよびトリクレンにより清浄にした。

実験装置はおもに試片に死荷重あるいは強制ひずみを加えることができるように改造した倒立型の高温顕微鏡を用いた。高温顕微鏡の炉内の真空度は 10^{-5} torr 程度であり, また試片は交流の直接通電により加熱し, 温度の測定には P.R. 熱電対を用いた。

実験は Fig. 2 に示すように行なった。すなわちまず高温顕微鏡内で極く不完全な接合を行なわせたのちその

*原稿受付 昭和51年3月2日(昭和49年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 Member, Tokyo Institute of Technology

***学生員 Student member, Tokyo Institute of Technology Graduate School

Fig. 1 Test specimen.

Fig. 2 Procedure of observation.

試片を炉から取り出し、接合端部の影響をできるだけ取り除くため、また観察を容易にするために観察面を注意深く再研磨した。これを再び高温顕微鏡内にセットして接合過程を観察した。不完全接合は約 $450^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で約 900°C まで加熱したのち死荷重により約 $500\text{ g}/\text{mm}^2$ の圧力を加え、その温度に約2分間保持して行なった。接合過程の観察の際に用いた熱サイクルは、後に述べるように恒温保持によるもの以外に Photo. 1, 6中に示したような熱サイクルも用いた。

3. 実験結果ならびに考察

3. 1 熱腐食像ならびに高温酸化像の特徴

高温顕微鏡を使用する場合、熱腐食時に金属表面に現われる組織と内部組織の対応が常に問題にされる。そこでまずこの対応性について検討する。

Photo. 1 は試料を再研磨後写真中に示した熱サイクルで加熱したときの観察結果を示す連続写真およびその図解で、写真両側の矢印は接合面の位置を示している。詳しい観察は次節で述べるが、ここでは熱腐食によって現われた最初の粒界(図解中の細い破線)のグループがその後新しい粒界(図解中の太い実線)が現われたにもかかわらず依然として観察されている点と、最初の粒界の移動経路が観察されていない点に注目する。

Photo. 2 (a) はこの試料を約 700°C まで急冷し微量の酸素により表面をわずかに酸化させたときの写真で、写真中AおよびBの部分のようにグループとよく対応して酸化している部分とC部のようにそうでない部分とがあることがわかる。(b)は(a)の試料の表面をわずかに研磨したのちに電解腐食したときの写真で、(a)と比較すると酸化したときの組織によく対応している。Photo. 3 (a) は接合部から少し離れたところで観察されたものであるが、粒界がAからBまで移動した根拠がはっきりと見られる。ところが粒界がBまで移動しているという点につ

Photo. 1 Grain-boundary migration at the weld interface and the thermal cycle used.

Grain-boundary migration starting from a grain-boundary triple point formed on the weld interface is observed. The bulge type grain-boundary migration is also observed.

In this thermal cycle, the heating rate is about $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$., and the holding time at each temperature is about 5 minutes. Strain is given for about 100 seconds at 800°C . ($\times 100$)

Photo. 2 Microstructures near the weld interface. ($\times 80$)
 (a) Slightly oxidized at about 700°C
 (b) Electrolytically etched

Photo. 3 Grain-boundary migration observed near the weld interface. ($\times 50$)
 (a) Thermally etched
 (b) Slightly oxidized

いては(b)の高温酸化像のほうが一層明瞭にその事実を示している。

すなわち、熱腐食の場合は表面に現われるグループによって観察しているわけであるが、グループはおもに表面における原子の拡散によって生じるため⁵⁾一般にはそれが現われるのにある程度の時間を必要とする。また一度現われた粒界のグループはそこが粒界でなくなったときにやはり拡散に時間がかかるため、すぐには消失せずに観察の妨げとなる場合がある。またさらに重要なことは、移動最中の粒界にはグループが生じないため大きな範囲で連続して粒界が移動する場合にはその粒界移動の追跡が非常に難しくなることである。その点高温酸化法は、一度表面を酸化させるとその後粒界が移動したとしても表面にはグループが生じにくくなり、そのままの状態では粒界の追跡は困難となるが、任意の時点での粒界の位置を確認できる利点がある。

3. 2 熱腐食像による粒界移動の観察

前節で述べた点に留意して、高温観察した結果を連続写真により説明し、検討を加えた。

観察Ⅰ—粒界三重点の移動と突出し状の粒界移動—

前節に示した Photo. 1 について観察する。熱サイクル中の加熱速度は約 200°C/min. で各温度での保持時間は約5分である。(a)は約 930°C に達したときの写真で、図解中に細い破線で示すように粒界に生じたグループとひずみを加えた際に生じたすべり線が観察される。ひずみは 800°C に恒温保持最中に、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 6.86 \times 10^{-3}$ mm/sec. で約 100 秒間加え、その後ひずみは加えていない。1080°C (b) では図解中に太い点線で示すように、Aの部分には接合面に対して垂直に、またBの部分には突出し状に新しい粒界が現われている。1130°C (c) では接合面上に形成された粒界三重点が図解中の白い矢印の方向へ、すなわち丁度結晶粒Ⅰと結晶粒Ⅱが結晶粒Ⅲを侵食して行くような方向に移動し、接合面上では90°, 90°, 180°であった粒界三重点での交角が一般に安定とされている120°⁶⁾ に近づいて行き、それとともに粒界が接合面を越えて移動している様子が観察される。

従来接合面における粒界移動については、接合面上に形成された粒界三重点から粒界が接合面を越えて移動する傾向があることが報告されている²⁾。しかしその際の粒界移動の状況については明らかにされていなかった。ここではその移動の過程を直接観察した結果、接合面上に形成された粒界三重点が単に接合面に対して垂直な方向に移動して行くのではなく図解中に白い矢印で示したような方向に移動して行き、粒界三重点の交角が120°に近づきながら粒界が接合面を越えて移動して行くことが観察された。また接合面上の粒界三重点以外のところでは、図解中B部に見られるように突出し状に粒界が接合面から移動して行くことも観察された。

観察Ⅱ—1 粒界三重点近傍の粒界移動—

Photo. 4 は試料を再研摩後約 250 g/mm² の死荷重を加えながら約 1000°C に恒温保持したときの接合部近傍の連続写真である。(a)は 1000°C に到達直後の写真で、矢印が接合面を表わしている。(b)は 1000°C 到達後14分経過したときの写真で写真中央のAの部分に新しい粒界が現われ、すでに接合面から移動した粒界三重点が観察される。(c)は 1000°C 到達後23分経過したときの写真で、Bの部分の粒界が接合面から移動している。また、さきのA部の粒界三重点では(c)の写真のCの部分に黒い矢印で示したようにさらに粒界が移動し、その結果この粒界三重点でも120°に近い交角になっている。さらにD部では接合面に対してほぼ垂直な粒界が接合面との交点

Photo. 4 Grain-boundary migration at the weld interface.

Grain-boundary migration near the grain-boundary triple point is observed. ($\times 100$)

Photo. 5 Grain-boundary migration at the weld interface.

Grain-boundary migration toward the direction parallel to the weld interface is observed. ($\times 100$)

でピン止めされ、一時的に非常に不安定な形状になってから時間の経過につれて粒界が白い矢印の方向に動き出し、安定な 120° の交角に近づいている。この、接合面における粒界の固着作用については、酸化物などの非金属介在物の介入あるいは小さな空隙の存在などが考えられる⁷⁾が、橋本らは炭素鋼あるいは無酸素銅を用いた実験の結果後者によるものが大きいであろうと結論している²³⁾。

本観察では次のような点が明らかとなった。すなわち、接合面上に形成された粒界三重点が移動する際、接合面上の介在物などに粒界が固着されると一時的に非常に不安定な形状のまま粒界ならびに粒界三重点の移動が起こり、その後粒界移動の駆動力が介在物の固着力に打ち勝つようになると交角約 120° の粒界三重点を形成するように粒界が移動を始める。また、まず接合面から離れたところに不均衡な交角の粒界三重点が形成され、その後その三重点の位置を変えずに、接合面に対して垂直に近い角度をもった粒界が移動を始めてその粒界三重点でも交角が約 120° になる様子も観察された。

観察Ⅱ-2 一接合面に垂直な粒界の移動一

Photo. 5 は Photo. 4 と同じ試料をやや広い範囲でさらに長時間観察したものである。ここではまず(a)の写真中のEの部分に注目すると、(b)、(c)に進むにつれ粒界が白い矢印の方向すなわち接合面に対して粒界が垂直に

なる方向に移動している様子が観察される。(c)では接合面に対してほぼ垂直な状態に落ち着いているが接合面との交点に形成されていると思われる粒界三重点がいまだに接合面上から移動していない点は注目に値する。この部分の粒界Gの接合面Fに対する関係は、表面エネルギーと粒界エネルギーのつり合い関係によって粒界が自由表面に対して垂直になり易い⁶⁾という状況とよく似ていて、このあたりの接合面には空隙が多いことを示唆している。また Photo. 5 (c) では先の Photo. 4 (c) で観察していたDの部分でさらに粒界が白い矢印の方向に移動している。

なお、以上の観察Ⅰ、Ⅱをもとに接合面上に形成された粒界三重点の移動状況をまとめると Fig. 3 のようになる。

観察Ⅲ一接合面に垂直な粒界の移動ならびに介在物の固着作用一

Photo. 6 は約 250 g/mm^2 の死荷重下で、粒界の移動をできるだけ断続的に起こして追跡を容易にする目的で写真中に示したような熱サイクルを与えて得られた連続写真およびその図解である。

(a)は約 1100°C に加熱し約30秒間その温度に保持した後 700°C に温度を下げて粒界にグループを生じさせたときの写真であり、図解Ⅰ中に細い実線で示した部分に粒界がある。図解中のA部に接合面をわずかに越えた粒

Fig. 3 Schematic diagrams showing the process of the migration of the triple point formed at the weld interface.

Photo. 6 Grain-boundary migration at the weld interface and the thermal cycle used.

Grain-boundary migration to leave from the weld interface is hard to occur compared with the other case.

In this thermal cycle, the heating rate is about $200^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, and the holding time at each peak temperature is about 30 seconds. The holding time at 700°C is about 2 minutes. ($\times 50$)

界三重点があり, またB部には接合面上の黒い介在物に止められた粒界が見られ, さらに介在物の右側にはやはりその一端を介在物に止められて突出し状に接合面から移動している粒界Dが観察される。(b)は約 1170°C に加熱後同様にしてグループを生じさせたときの写真で, 介在物から離脱した粒界が図解中の白い矢印の方向に太い

破線で示したところまで移動している。(c)は約 1220°C に加熱後の写真で, 図解II中に太い破線で示した位置に粒界が移動しA部にあった粒界三重点も右方に移動している。ここで注目すべき点は, 接合面に対して直角に近い角度をもった粒界が左右に移動した量に比べて, 接合面上あるいは接合面をわずかに離れて形成された粒界三

重点が接合面から離れて行く方向に移動した量が極めて小さいことである。これは接合面に残る空隙等の介在物の影響が依然として大きく残っていることを示唆している。このような状態では接合面と結晶粒界が一致している部分が多く満足な接合が達成されたとはいえない。なお、以上の写真中の接合面上の大きな黒い介在物は、時間の経過および温度の上昇についても一向に収縮せずむしろ拡大しているような点から酸化物等ではなく空隙と思われる。

本観察の結果、接合面に対して平行な方向への粒界移動に比べると接合面から離脱するような方向への粒界移動は非常に起こりにくいことが直接的に確かめられた。また接合面上の介在物の粒界固着作用も観察された。

3.3 高温酸化法による粒界移動の観察

前節までの観察は接合面近傍の結晶粒がある程度粗大

化した後のものであり、小さな結晶粒が成長して大きくなる途中で粒界が接合面から移動して行く様子は観察が困難であった。そこでその間の過程を観察するため、高温酸化法と試料表面の研磨を交互に行なう方法を試みた。ここで表面酸化後の研磨は、表面の酸化物が粒界の移動へ与える影響を取り除くとともに、幾度も重ねて表面を酸化させた場合には事実上観察できなくなることを避けるために行ない、パフ研磨によった。なお、一度の研磨量は約 5μ 以下であり、次に観察される結晶粒の大きさから考えて、表面に現われる結晶粒の形状の表面研磨による変化はほとんど考慮に入れる必要はないと思われる。

Photo. 7 (a) は不完全接合させたのち表面を再研磨した試片を約 250 g/mm^2 の死荷重下で約 660°C まで加熱し、その温度に約2分間保持したときの写真で、まだ

Photo. 7 Grain-boundary migration observed by high temperature oxidation in case that the grains are small.

Unstably shaped grain-boundary is observed at the weld interface.

In this thermal cycle, the heating rate is about 200°C/min. , and the holding time at each temperature is about 1 or 2 minutes. ($\times 90$)

はっきりとはグループが現われていない。しかし、これを冷却する途中約 400°C において微量の酸素により表面を酸化させると (a_2) に見られるように明瞭に結晶粒を見分けることができる。次に室温中にて表面をわずかに研磨したのちこれを再び加熱し、約 900°C に1分間保持したときの写真が (b_1) である。写真中接合面近くの結晶粒 A, B, C, D に注目する。(b_2) は冷却途中で酸化させたときの写真であり、(b_1) と比べてすでに C 粒に成長が起り、B 粒および D 粒を侵食していることがわかる。この粒界移動はグループのみによる観察では見ることのできないものであった。なお、この粒界移動は冷却途上に起こったのではなく 900°C に恒温保持最中にすでに起こっていたと考えられる。(c_1) は表面研磨後加熱し、 980°C に約1分間恒温保持したときの写真であり、C 粒では (b_2) の酸化像とほぼ一致した部分にグループが生じ、確かにその位置まで粒界が移動したことを示している。また、A 粒と B 粒は一つの結晶粒となっている。(c_2) は冷却途上で酸化させたときの写真で、C 粒が成長して B 粒を併呑し、また D 粒をもさらに侵食し C 粒の粒界の一部が接合面にまで到達している。(d_1) は研磨後 1010°C まで加熱したとき写真で、C 粒が A 粒と B 粒をすっかり併呑しさらに粒界の一部が接合面を越えている。このときの C 粒は接合面付近で一見非常不安定と思われる形状をしているが、このような形状は接合面近くでしばしば観察されている。(d_2) は (d_1) を冷却途上で酸化させた時の写真である。

本節では C 粒に見られたように、周囲ではまだはっきりと接合面が残存しているような状態でも、結晶粒が成長して行く段階で部分的に不規則な形状で粒界が接合面を越えて侵入している様子が観察された。

3. 4 接合面積の大きさの影響

前節までは接合部分の断面積が 4 mm^2 程度の小片を用いた観察であった。結晶粒成長に及ぼす試片の大きさの影響に関しては試片の板厚と同程度になると結晶粒は成長を停止するという報告³⁾があり、また表面張力に起因する表面組織の変化についての報告⁸⁾もある。寸法の効果については、観察された結晶粒のほとんどが板厚の3分の1以下の大きさのものであり、また表面の影響も断面検査により影響の小さいことを確めてあるが、ここでは拡散接合装置を用いて直径 10 mm の丸棒試片を接合し、その接合断面の中央部の組織の検査を行なった。

実験に用いた試片は、直径 $10\text{ mm}\phi$ 、長さ 50 mm の工業用純ニッケルで、接合面に高温顕微鏡の試片と同様バフ研磨を施し、アセトンおよびトリクレンにて清浄にしたのち直ちに接合装置内に装填し、油圧による約 500 g/mm^2 の一定荷重下で高周波により加熱して接合させ

た。

Photo. 8 (a) は 900°C で2分間接合させた試片の接合断面を化学腐食させたときの写真であり、これは丁度高温観察試片を最初に不完全に接合させたときの条件に対応している。結晶粒の大きさや接合界面などの様子が、たとえば Photo. 7 (a_2) などの高温観察例と類似していて両者の間に差異がないことを示している。(b) は 1000°C で10分間接合させた試片の接合断面であるが、高温観察でしばしば見られた一見不安定な形状をした結晶粒が観察され (矢印 A)、このような形状が単なる観察表面の影響によるものではなく、接合面に沿って一般に出現するものであることがわかる。このほか接合面上に形成された粒界三重点からの粒界の侵入 (矢印 B) や、それ以外のところで粒界が突出し状に接合面を越えている様子 (矢印 C) も観察され、高温顕微鏡により直接連続観察された現象が寸法の効果や表面の影響を受けない接合部分でも確かに起こっていることが示された。

Photo. 8 Microstructures near the weld interface.

(a) Welded at 900°C for 2 minutes ($\times 50$)

(b) Welded at 1000°C for 10 minutes ($\times 80$)

4. 結 論

圧縮応力下における固相接合面の結晶粒界の挙動を解明するため、高温顕微鏡により工業用純ニッケルの固相接合過程を連続観察し、あわせて熱腐食像ならびに高温酸化腐食像等についても若干の検討を行ない、次の結論を得た。

(1) 熱腐食により粒界移動を観察する場合、移動中の粒界にはグループが生じない点、ならびに粒界が他の場所に移動した後でも以前に生じたグループがすぐには消えない点などに注意する必要がある。

(2) 高温酸化法は、連続的に粒界移動を観察する方法としては適さないが、任意の時点での粒界の位置を確認できる利点がある。

(3) 固相接合面により、その近傍での結晶粒界の移動は種々の制限を受ける。

(4) 接合面近傍では粒界が大きな範囲で移動を起こ

している場合でも、接合面に一致した粒界が接合面から離脱する方向への粒界の移動は容易には起こらない。

(5) 接合面上に形成された粒界三重点から粒界が接合面を越えて行く際の種々の状況が観察された。

(6) 粒界三重点以外のところでは突出し状に粒界が接合面を越えて接合が進行することが観察された。

(7) 接合面が残存している部分とそうでない部分との境界付近には、非常に不安定と思われる形の結晶粒がしばしば観察された。

(8) 実際の固相接合の断面組織は高温観察したものとよく一致していた。このことから実際の固相接合面近傍でもここで高温観察したことと同様の現象が起っていると考えられる。

参 考 文 献

- 1) W. H. King and W. A. Owczaraski: "Additional Studies on the Diffusion Welding of Titanium" Weld. J. Vol. 47, No. 10, 1968
- 2) 橋本, 田沼: "固相圧接部の結晶粒界移動に関する研究", 本誌, 38巻 (1969) 11号 p. 1232
- 3) 橋本, 田沼: "炭素鋼圧接部の高温顕微鏡的研究", 本誌, 36巻 (1970) 12号 p. 1301, p. 1308
- 4) 田沼, 橋本: "炭素鋼圧接継手の組織とその機械的性質について", 本誌 39巻 (1973) 8号 p. 779
- 5) たとえば B. Chalmers, R. King and R. Shuttleworth: "The Thermal Etching of Silver", Proc. Roy. Soc., 193A (1948), p. 465
- 6) たとえば阿部秀夫: "再結晶" 共立出版 (1969), p. 137, p. 160~p. 163
- 7) M. F. Ashby and R. M. A. Centamore: "The Dragging of Small Oxide Particles by Migrating Grain Boundaries in Copper", Acta. Met. Vol. 16 (1968), No. 9, p. 1081
- 8) 小川, 田中: "銀の熱間圧縮中における高温顕微鏡観察", 日本金属学会誌, 32巻 (1968), p. 988