Cu 表面への Zn 蒸気拡散被覆層の高温挙動

山本 強*, 成田 敏夫**, 西田 恵三***

High Temperature Behavior of the Zinc Vapor-Diffusion-Coated Layer on Copper Surface

Tsuyoshi YAMAMOTO*, Toshio NARITA** and Keizo NISHIDA***

Copper test pieces were diffusion-annealed in an evacuated capsule at 1073 K for 3.6 ks with chips of a Cu-Zn alloy as a zinc vapor source. The test pieces were homogenizing-annealed or oxidized at 1073 K for 1.8~60.3 ks.

Variations in the observed surface concentration of zinc with homogenizing-annealing time differed from those calculated by the equation reported by Whittle, but coincided approximately with those calculated using an equation taking into account the concentration-dependence of interdiffusion coefficients.

In the oxidation experiments, sudden increases in oxide layer thickness were found after a certain oxidation time. A definite difference was found between observed values for the variations in surface concentration of zinc with oxidation time and the theoretical values obtained by Whittle.

Key Words : Cu-Zn Alloy, Vapor-diffusion, Diffusion-Coated Material, High Temperature Oxidation

1. 緒 言

Fe あるいは Ni のような素地金属に対し、それよりも酸化物の成長の遅い卑金属を表面に拡散させることにより、素地金属の高温での酸化が抑制されることはよく知られており、カロライジング、クロマイジングあるいはシリコナイジング等の方法が実用化されている。しかし、このような表面拡散処理を行った系では、選択的な酸化によって拡散した卑金属の表面濃度は時間とともに減少するとともに、素地金属との相互拡散による素地金属内部への拡散によっても減少する。その結果、表面皮膜は熱力学的に不安定になり、cracking (割れ) あるいは spalling (はげ落ち) が起こる¹⁾。従って、耐酸化を目的とした表面拡散処理によって生成した拡散被覆層の分解過程を明らかにする必要がある。本報では、蒸気-固体対法により拡散生成させた Cu-Zn 系合金 α 相を

対象として、その拡散被覆層の高温における分解拡散挙動を実験的に調べ、Whittle により提唱されている関係式²⁾を用いて検討する。さらに、酸化実験を行い、酸化と分解拡散にともなう合金被覆層の濃度変化を調べることにより、耐酸を目的とした拡散被覆層の拡散過程について検討を行う。

2. 実験方法

実験に用いた Cu 試料は、純度 99.99 mass % の無酸素銅から約 10 mm × 5 mm × 1 mm の大きさの銅片を切り出し、表面をエメリー紙 No. 1000 まで研磨した後、アルコール中で超音波洗浄を行った。この試片をさらに結晶粒調整のため石英カプセル中に減圧封入して 973 K で 604.8 ks (7 d) の焼鈍を行った。

拡散被覆のための Zn 蒸気源としては、 $\alpha + \beta$ 相の β 相側の組成に近い 39.0 mass % Zn-Cu の 2 相 Zn-Cu 合金を用いた。この合金は、純度 99.99 mass % の無酸素銅と純度 99.999 mass % の粒状 Zn を用い、2 重石英カプセル内に減圧封入して、1223 K で 172.8 ks の加熱溶解後、1073 K で 345.6 ks (4 d) の焼鈍を行って得た。

Cu 表面への Zn の拡散被覆処理は、上記のごとく作製した Cu-Zn 合金を旋盤により極く薄い切り状としたものを蒸気源とし、図 1 に示すような形状の真空石英カプセル状の蒸気-固体対を用いて行った。なお、拡散被覆処理はすべて 1073 K、3.6 ks (1 h) の条件で行い、その後の分解焼鈍および酸化実験に供した。

分解焼鈍は、前記の条件で拡散被覆処理を行った各試

* 北海道工業大学 (〒006 北海道札幌市西区手稲前田419の2)

Hokkaido Institute of Technology (419-2 Teine-Maeda, Nishi-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 006)

** 北海道大学工学部 (〒060 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Faculty of Engineering, Hokkaido University (Nishi 8-chome, Kita 13-Jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

*** 北海道大学名誉教授 (〒001 北海道札幌市北区新琴似5条8丁目1-21)

Emeritus Professor, Hokkaido University (1-21, 8-chome, 5-jo, Shinkotoni, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 001)

料を石英カプセル中に減圧封入し、1073Kで1.8 ks, 3.6 ks, 8.4 ks, 14.4 ks, 27.0 ks, 60.3 ks の各時間で加熱処理を施した。

酸化実験には、図2に示す縦型電気抵抗炉を用い、拡散被覆処理を施した試片を白金線で炉の均熱帯中央部につらし、炉の下部から空気を送り込んだ。酸化時間も分解焼鈍時間と同一の6種類の各時間で行った。なお、酸化試料に関しては、酸化処理前後で重量測定を行い、酸化による重量変化を測定した。

拡散被覆、分解焼鈍ならびに酸化処理を施した後の試料は、以後の試料断面研磨の際の平滑性保持のため、いずれもその表面に約1 mm厚程度のニッケルめっきを施した。なお、酸化処理後の試料に関しては、試料表面の導電性を良くし、良好なめっき層を生成させるために、めっき処理の前にあらかじめ試料表面にクロムの真空蒸着を施した。

ニッケルめっきを施した各試料は、樹脂に埋込み、試料表面に対し垂直に中央部で切断し、顕微鏡観察およびEPMA分析に供した。

3. 実験結果及び考察

3.1 拡散被覆層の分解焼鈍について

図3は、1073Kで3.6 ksの拡散被覆処理を行った試料および6種類の時間で分解焼鈍を行った後の試料断面におけるEPMA分析により得られた各濃度分布曲線を一括して示したものである。拡散被覆処理のままの状態

Fig. 1 Diffusion-annealing furnace and evacuated quartz capsule.

Fig. 2 Oxidation apparatus.

では試料表面濃度は32.7 at % Zn, 最大拡散距離は約70 μm である。これに対して、分解焼鈍を行った試料では、表面でのZnの供給がないため、その表面濃度は時間とともに低下し、拡散距離は増大し、濃度分布曲線は分解焼鈍時間が長くなるにつれ滑らかな形状へと変化している。

拡散被覆を施した金属材料の酸化にともなう酸化層の成長と合金層界面の濃度変化に関する理論はWhittle²⁾により検討されている。ここで、

N : 拡散被覆成分の濃度 (モル分率)

N_s : 拡散被覆層の最初の表面濃度

$\tilde{D}$: 拡散被覆合金層における相互拡散係数 (一定とする)

t : 時間

t' : 拡散被覆時間

t^* : 酸化時間

k : Wagnerにより定義されている腐食速度定数¹⁾

として、次のような無次元化した各変数を定義する。

$X = x/L$: 位置

$T^* = \tilde{D}t^*/L^2$: 酸化時間

$T' = \tilde{D}t'/L^2$: 拡散被覆時間

$\phi = N/N_s$: 濃度

$\xi = k/\tilde{D}$: 速度定数

なお、ここで L は金属層の厚さである。これらの各変数を導入することにより、拡散被覆層内の濃度変化は、 $T^* > 0$ に関して次式により与えられている³⁾。

$$\phi(X, T^*) = \frac{2}{\pi} \int_0^{(T'/T^*)^{1/2}} \exp \left[-\frac{X^2(1+u^2)}{4(T'+T^*)} \right] \frac{du}{1+u^2} - \frac{(\frac{1}{2} \pi \xi)^{1/2} \{1/N_s - (2/\pi) \tan^{-1} [(T'/T^*)^{1/2}]\}}{1 - (\frac{1}{2} \pi \xi)^{1/2}} \times \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} X/T^{*1/2} \right] \quad (1)$$

(u : 置換積分変数)

Fig. 3 Concentration profiles of Zn in the specimens diffusion-coated at 1073 K for 3.6 ks and then followed by various homogenizing-annealing times at 1073 K.

従って、上式において $X=0$ とおくことにより、表面濃度変化を与える次式が得られる。

$$\phi(0, T^*) = \frac{(2/\pi) \tan^{-1} [(T'/T^*)^{1/2}] - (\frac{1}{2} \pi \xi)^{1/2} / N_s}{1 - (\frac{1}{2} \pi \xi)^{1/2}} \dots \dots \dots (2)$$

さらに、上式において $\xi=0$ 、すなわち Wagner¹⁾の腐食速度定数 $k=0$ とおくことにより、非酸化状態での表面濃度変化を与える次式が得られる。

$$\phi(0, T^*) = (2/\pi) \tan^{-1} [(T'/T^*)^{1/2}] \dots \dots \dots (3)$$

すなわち、上式で与えられる表面濃度変化は、本実験での分解焼鈍実験における表面濃度変化を与える式に相当する。

(3)式の $T'/T^*=t'/t^*$ の項について、本実験での被覆拡散時間 $t'=3.6$ ks に対していくつかの t^* の値を設定して、同式より得られる t^*/t' に対する表面濃度変化の計算値と本実験 ($t'=3.6$ ks) における実測値を図 4 に示した。同図で明かなように、(3)式による計算値と実測値には大きな差異が認められる。これは Whittle²⁾ による(3)式を導くに当たって、相互拡散係数 ($\tilde{D}$) は濃度に依存せず一定であるとの仮定のもとに解析されたものであり、一方、本系の α 相領域における相互拡散係数は図 5⁴⁾ に示すごとく、大きな濃度依存性を示していることから、この $\tilde{D}$ の濃度依存性が両者の差異に大きく影響したと思われる。

$\tilde{D}$ の濃度依存性を考慮した場合、(1)式のような厳密

Fig. 4 Variation in the surface concentration of Zn with homogenizing-annealing time and those calculated by equations 3 and 4.

Fig. 5 Variation in interdiffusion coefficients with Zn concentration at 1073 K.

解を得ることは不可能である。従って、本研究では近似的に次式を用いることにした。

$$\phi(0, T^*) = (2/\pi) \tan^{-1} [(T' \tilde{D}_{Ns} / T^* \tilde{D}_\phi)^{1/2}] \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $\tilde{D}_{Ns}$ は拡散被覆層の分解焼鈍を行う前の表面位置濃度 (32.7 at % Zn) における相互拡散係数である。従って、図 5 より $\tilde{D}_{Ns} = 1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。また、 $\tilde{D}_\phi$ は各時間で分解焼鈍を行った後の表面位置濃度における相互拡散係数である。従って、同様に図 5 から、実測された各時間での分解焼鈍後の試料表面濃度に対応する $\tilde{D}$ の値を $\tilde{D}_\phi$ として決定することができる。以上のごとく決定した $\tilde{D}_{Ns}$ 、 $\tilde{D}_\phi$ および(3)式による計算と同様に $T'/T^*=t'/t^*$ の関係を用いて(4)式により得られた表面濃度変化を図 4 に示した。同図で明かなように、 $\tilde{D}$ の濃度依存性を考慮した場合には、分解焼鈍時間の短時間側と長時間側で多少の差異は認められるが、 $\tilde{D}$ を一定として(3)式から得られた結果に比べ非常に一致を示しているといえる。

3.2 酸化実験について

1073K で 3.6 ks の Zn 被覆拡散処理を施した試料を、前述の分解焼鈍実験と同じ 6 種類の各時間で酸化し、酸化後の各試料断面における酸化物層を約 40 箇所測定した。それらの測定結果の平均値を表 1 に示す。

これらの結果でも明かなように、酸化時間 8.4 ks と 14.4 ks の間で急激な酸化物層厚の増加が認められた。図 6 は、酸化時間の平方根と酸化物層厚の関係を示したものである。同図から 8.4 ks までの初期の酸化過程では明確な放物線に従った酸化物層厚の成長は認められないが、14.4 ks 以後の後期の酸化過程ではほぼ放物線に従った酸化物層厚の成長が認められる。また、初期の酸化に比べ、後期の酸化では厚い保護酸化膜の形成によると思われる酸化進行速度の低下が認められる。なお、酸化後の試料表面の X 線回折の結果、酸化物層は主として ZnO からなっており、わずかながら CuO の存在も認められた。

図 7 に 1073K での各酸化処理後の試料断面における EPMA 分析により得られた濃度分布曲線を示した。酸化物層内における Zn の濃化と、酸化物層/合金層界面付近での Zn 濃度の低下、それに続く試料内部での Zn 濃度の極大部分の存在が認められる。このような濃度分布を示すのは、選択酸化による Zn の表面側での急激な濃度低下とそれにとまう Zn の表面側への拡散に起因するものと思われる。また、この図でも明らかに認められる 8.4 ks と 14.4 ks 酸化した試料の酸化物層厚の飛躍的な増加は、いわゆる break away (界面はく離) によるものである。すなわち酸化時間が 8.4 ks から 14.4 ks に増加すると、界面濃度は約 15 at % Zn から 10 at % Zn に減少し、その結果表面酸化物 ZnO の連続的な形成が阻害されることによる cracking (割れ) がある

Table 1 Variation of oxide thickness with oxidation time.

Oxidation time (ks)	Oxide thickness (μm)
1.8	4.9
3.6	6.1
8.4	6.4
14.4	11.9
27.0	12.3
60.3	13.2

Fig. 6 Variation in oxide thickness with square root of oxidation time.

は spalling (はげ落ち) の発生¹⁾によるものと考えられる。

図8は分解焼鈍による表面濃度変化(○印)と、酸化物形成による界面濃度変化の実測値(●印)を比較したものである。初期の酸化過程では、分解焼鈍による試料表面の濃度変化とはほぼ一定の濃度差を保持しながら、時間(t^*/t')の経過とともに濃度の低下が認められ、8.4 ksと14.4 ks間での急激な界面濃度低下後は、分解焼鈍による濃度変化に比しわずかにゆるやかな濃度低下の傾向を示し、再び初期酸化過程と同程度の濃度差を示す傾向がうかがえる。

これらの結果から、分解焼鈍にともなう表面濃度の低下に比べ、酸化による濃度低下の効果の方が大であることは明らかであり、また、break away (界面はく離)

Fig. 7 Concentration profiles of Zn in the specimens diffusion-coated at 1073 K for 3.6 ks and then followed by various oxidation times at 1073 K.

等の特異な現象がない限りは、酸化にともなう拡散被覆層と酸化物層の界面濃度変化は、Znの内方および外方への拡散に律速されているものと思われる。

Cu-Zn系合金(15~30 at % Zn)の1073Kでの腐食速度定数はDunn⁵⁾により、 $k=2.2 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ なる値が報告されている。そこで、表面位置における相互拡散係数が $\tilde{D}=1.5 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ の一定値を示すものとして $\xi (=k/\tilde{D})$ を決定し、(2)式により求めた酸化による表面濃度変化の計算値(△印)を図8に同時に示した。前述の分解焼鈍における実験値と(3)式による計算値の場合(図4)と同様に、(2)式による計算値は実測値よりも全体的にかなり低濃度値を示す。この差異は、 $\tilde{D}$ を一定としたためによることが予想されることから、前述の分解焼鈍における表面位置濃度変化における場合と同じ考え方に基づき、 $\tilde{D}$ の濃度依存性を考慮した次式、

$$\phi(0, T^*) = \frac{\frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left[\left(\frac{T'}{T^*} \frac{\tilde{D}_{Ns}}{\tilde{D}_\phi} \right)^{1/2} \right] - \left(\frac{1}{2} \pi \xi \right)^{1/2} / N_s}{1 - \left(\frac{1}{2} \pi \xi \right)^{1/2}} \dots\dots\dots (5)$$

により、(3)式および(4)式による計算と同様に $T'/T^* = t'/t^*$ の関係を用いて求めた計算値(□印)を図8に同時に示した。ここで $\xi = k/\tilde{D}_\phi$ 。初期酸化過程では、 $\tilde{D}$ を一定とした計算値よりは実測値に近い値を示すが、長時間側ほど大きな差異を示し実測値とのよい一致は認められない。特に長時間側での両者の差は、Rhines⁶⁾ならびにDunn⁵⁾により報告されているように、20 at % Zn以上では酸化物層は主としてZnOからなっているのに対し、10 at % Zn以下では主としてCu₂Oからなり、腐食速度定数(k)も変化しており、この酸化物層のZn濃度による生成形態の相違が大きく影響したのと思われる。

4. 結 言

Cu表面へのZn蒸気拡散被覆層の高温での分解拡散挙動ならびに酸化にともなう合金被覆層の拡散挙動に関する研究の結果を要約すると次の通りである。

Fig. 8 Variation in the surface concentration of Zn with homogenizing-annealing and oxidation times and those calculated by equations 2 and 5.

- 1) Cu 表面への Zn 蒸気拡散被覆層 (α 相) の分解焼鈍による表面濃度変化の実測値は, $\tilde{D}$ を一定とする Whittle による理論値と大きな差異が認められた。
- 2) 相互拡散係数の濃度依存性を考慮した式により求めた分解焼鈍による表面濃度変化と実測値とは比較的良好一致が認められた。
- 3) Zn 蒸気拡散被覆を行った Cu を空気中にて酸化した結果, 酸化の途中でいわゆる break away による飛躍的な酸化物層厚の増加が認められた。
- 4) 分解焼鈍による表面の Zn 濃度低下に比し, 酸化においては大きな濃度低下が認められた。
- 5) 酸化による表面の Zn 濃度変化の実測値と,

Whittle による理論値には大きな差異が認められた。
(1987-7-13 受理)

文 献

- 1) C. Wagner ; *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 369 (1952)
- 2) D.P. Whittle ; *Acta Met.*, **17**, 1247 (1969)
- 3) R.C.T. Smith ; *Aust. J. Phys.*, **6**, 127 (1953)
- 4) 山本 強, 高島敏行, 西田恵三 ; 日本金属学会講演概要, p.52 (1981, 4月)
- 5) Per Kofstad ; *High-Temperature Oxidation of Metals*, p. 278 (John Wiley & Sons, Inc., 1966)
- 6) F.N. Rhines and B.J. Nelson ; *Trans. AIME*, **156**, 171 (1944)

「エレクトロケミカルメタライジング」原理と実践

“ELECTROCHEMICAL METALLIZING”

Principles and Practice

マービン・ルビンスティン著
Marvin Rubinstein

英文 450ページ, ¥ 10,000

この本に書かれているめっき技術は, 部分コーティング, ブラッシめっき, またはタッチアップめっきとして, 導電体 (金属を含む) の再生, 表面の改質・良質化に関するテクニックである。この方法は, 広くあらゆる業界で問題になっている摩耗, 損傷, 腐食, エロージョンまたは削り過ぎによる金属の再生または良質化に使用されていて, この種の本としては, 世界最初のものである。

内容は3章からなり, 第1章では, エレクトロケミカルメタライジングの背景と題して, 原理の詳細な記述, 歴史的発展過程, 溶射・溶接・ハードクロムとの比較, 前処理工程に必要な機材・溶液, 肉盛金属の特性, 第2章では, エレクトロケミカルメタライジングの応用が, プリント基板, 航空機, 印刷機, 油圧器機, 船舶, プラ

スチック金型, 製紙, 鋳業, 鉄道, 重工業保全, 自動車, 装飾の分野に関して多くの実施例を写真入りで詳しく説明してある。さらにアルミニウムへのめっきや部分陽極酸化や最近の発展技術についても触れている。第3章では, 作業場での実践マニュアルが詳細に書かれており, エレクトロケミカルメタライジングを行うためのハンドブックとして利用できる。特に, この技術をどうのこうのというより, 応用技術のアイデアの種本として, 参考になる夢のある本である。

(エビナ電化工業㈱ 海老名延郎)

セレクトロンズリミテッド (〒105 東京都港区虎ノ門3-8-26, 巴町アネックス6 F, ☎03-434-1531)