

銀ナノ結晶の熱的安定性

Thermal stability of nanocrystalline Ag

木塚 徳志*・市野瀬 英喜*・石田 洋一*

Tokushi KIZUKA, Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

1. 緒 言

結晶性材料は粒径を微細に制御すればするほどつよく粒界の効果をその性質に反映させることができる。特に機械的性質は粒径微細化によって、硬度の上昇(Hall Petch効果)や加工性の改善(超塑性現象の発現)などの効果が期待できる。超微細粒材料の作成はいくつかの方法で試みられているが、ナノ結晶として典型的な粒径5~20nmの材料は、ガス中蒸発法¹⁾によって作製された超微粒子を圧縮成形して得ることができる²⁾。不純物の吸着の少ない比較的清浄な表面の超微粒子を得られることや自由表面の効果で超微粒子の融点がバルクのそれよりも降下することもある³⁾。この方法で作製されたナノ結晶材料は温度を上げて焼結をしない状態でも機械的性質が粗粒多結晶とは異なる。たとえば、ナノ結晶セラミック(n-TiO₂)では四角錐ダイヤモンド圧子の加重印可によって生じるクラックの伝播が抑制され⁴⁾、ナノ結晶金属(n-Cu, n-Pd)ではマイクロピッカース硬度が粗粒多結晶に対してそれぞれ2倍、4倍上昇することが報告されている⁵⁾。またナノ結晶材料の焼結挙動は粗粒多結晶と異なり、ナノ結晶セラミック(n-TiO₂)では通常よりも低い温度で焼結が進行しマイクロピッカース硬度が上昇する⁶⁾。逆にナノ結晶金属(n-Pd)の場合はバルクの融点の2分の1程度の焼結温度からマイクロピッカース硬度が急激に減少する⁵⁾。X線による粒径測定実験はこの温度領域から粒の急激な粗大化が起こることを示し、マイクロピッカース硬度の減少はこのためであるとされた。このような熱的に安定でない状態にあるナノ結晶材料の物性や機械的性質を理解するための有力な方法は組織を微視的に、すなわち原子レベルで観察することである。

本研究では面心立方金属である銀のナノ結晶を成形圧力を変えて(250MPa~2GPa)作成し、そのマイクロピッカース硬度を測定した。その後、等時焼鈍を行い硬度の変化を調べ焼結挙動を考察した。一方、500MPa、2GPa

で圧縮成形し、同じ条件で焼鈍した試料の組織変化を透過型高分解能電子顕微鏡によって観察した。

2. 実験方法

銀ナノ結晶の作製法は前報で述べた通りである⁷⁾。成形圧力は250MPa、500MPa、1GPa、1.5GPa、2GPaとした。等時焼鈍の条件は真空中(10⁻⁴Torr)、100°Cから800°Cまで100°Cステップで各温度30分間である。マイクロピッカース硬度測定は室温、印可加重100gf、印可時間20秒で行った。試料の端は低密度であるので円盤状試料の中心から半径1.5mm内の領域でダイヤモンド圧子を付加して硬さを測定した。また粒の粗大化と欠陥の導入を避けるため、表面には研磨処理を施さなかった⁸⁾。比較のために銀の粗粒多結晶(粒径~100μm)をナノ結晶の試料と同様な形状に加工(100%~)したものを用意した。硬度測定に際して光学顕微鏡を用いて試料表面の状態を調べた。透過型電子顕微鏡観察には室温および各温度で焼鈍した成形圧力500MPa、2GPaの試料をAr⁺イオン研磨によって薄膜としたものを使用した。電解研磨は粒界腐食や不純物の混入を避けるためにやめた。使用した電子顕微鏡はJEM-200CXである。

3. 結果と考察

成形圧力の関数として各焼鈍温度でのマイクロピッカース硬度の変化を図1に示した。成形時の銀ナノ結晶のマイクロピッカース硬度は成形圧力の上昇とともに増加している。その値は2GPaで圧縮成形したもので粗粒のそれに対し5倍である。図2は2GPaで成形圧縮した銀ナノ結晶の典型的な電子顕微鏡明視野像である。高分解能観察結果から測定された粒径分布は5~20nmであり、500MPaで成形圧縮した試料においても観察された組織に顕著な差はみられなかった。高分解能観察された粒界では双晶粒界が高頻度に観察された。また粒界上にはボイド状の像が観察された⁷⁾。

マイクロピッカース硬度は微視的な組織とともに試料

*東京大学生産技術研究所 第4部

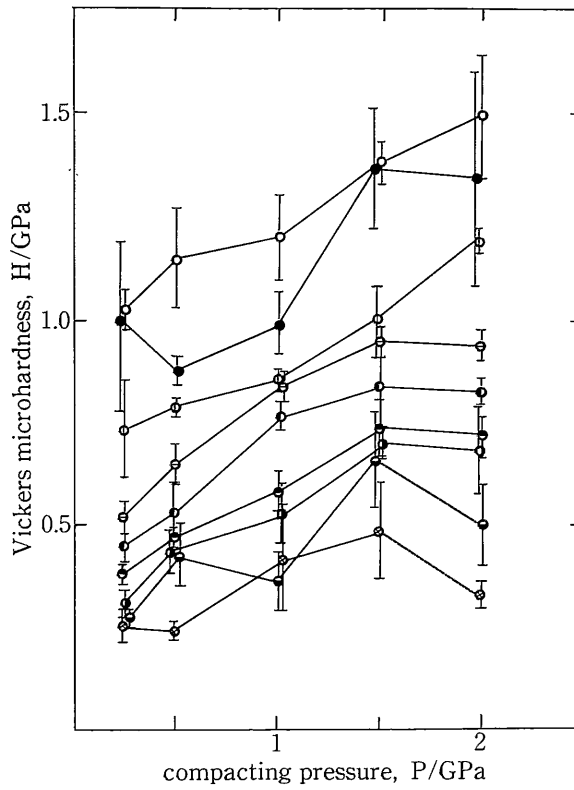


図 1 成形圧力—マイクロビッカース硬度焼鈍温度はそれぞれ (○) 圧縮成形時, (●) 100°C, (⊕) 200°C, (⊖) 300°C, (⊙) 400°C, (⊕) 500°C, (⊙) 600°C, (⊖) 700°C, (⊗) 800°C, である。

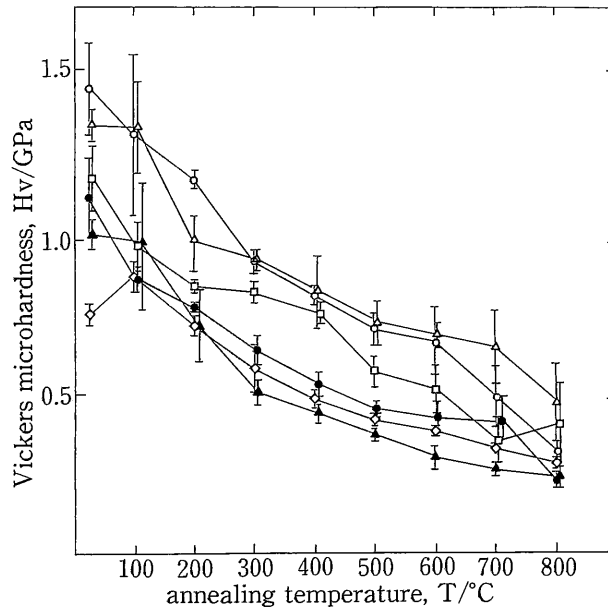


図 3 焼鈍温度—マイクロビッカース硬度成形圧力はそれぞれ (▲) 0.25GPa, (●) 0.5GPa, (□) 1.0GPa, (△) 1.5GPa, (○) 2.0GPa である。(◇) は加工した銀粗粒多結晶。

研 究 速 報

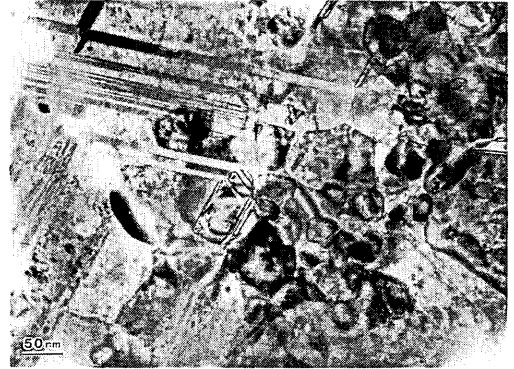


図2 銀ナノ結晶 (2GPa) 明視野観測像

表面の大きな欠陥にも影響される。圧縮成形した時の銀ナノ結晶の試料の表面には $\sim 1 \mu\text{m}$ の空隙やクラックなどの欠陥が光学顕微鏡で観察された。この欠陥は成形圧力の上昇ともない小さくなり数も減少した⁷⁾。図1にみられる硬度の上昇は成形圧力の上昇による微視的構造の変化よりも、主としてこのような欠陥の減少によるものである。また銀ナノ結晶の硬度の測定値の標準偏差が粗粒多結晶のものより大きいのは、測定される位置でのこうした巨視的な欠陥の存在が硬度の拡がりを与えるためであろう⁹⁾。

温度依存性をはっきりさせるために焼鈍ともなう各試料のマイクロピッカース硬度の変化を示したのが図3である。すべての試料のピッカース硬度がバルクの融点の4分の1程度の 200°C 付近で降下を開始している。図4に2 GPaで成形圧縮し 200°C で焼鈍した試料の明視野観察像を示す。 200°C 付近ですでに粒の粗大化が進行しているのがわかる。この温度での粒の粗大化は図4のように双晶を $20\sim 50\text{nm}$ の層状に形成しながら一方向に粒が $100\sim 300\text{nm}$ の大きさまで成長する場合と形状の大きな異方性をもたずに粒径が $20\sim 50\text{nm}$ になる場合とがある。前者の場合は焼結中に生じるせん断応力が関係していると推測される。組織観察は後者のものが圧倒的に多いことを示した。

$200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ では各試料の硬度がさらに減少している。 400°C で焼鈍した試料では粒の粗大化はさらに進行し、また双晶の層状の組織が増加していた。このときの最大粒径は $80\sim 300\text{nm}$ であった。ただし双晶の層状組織を形成しているところではその面間隔は $20\sim 50\text{nm}$ でありこの方向には粒はほとんど成長していなかった。このような領域を高分解能観察したものが図5である。双晶面上には粗大化にとり残されている粒は存在していない。加工した銀粗粒多結晶の硬度は主にこの温度領域で減少し、回復現象が起きていることを示す。この $200\sim 400^\circ\text{C}$ の温

図4 銀ナノ結晶 (2GPa) を 200°C で焼鈍した試料の明視野観察像

度領域における銀ナノ結晶の硬度の減少は主に粒の粗大化が寄与していると考えられる。パラジウムナノ結晶のマイクロピッカース硬度はバルクの融点の2分の1程度の温度($\sim 800^\circ\text{C}$)で急激に減少した。X線による粒径測定実験はこの温度領域から粒の急激な粗大化が起きることを示し、ピッカース硬度の減少はこのためであるとされた⁹⁾。これはチタニアのナノ結晶の場合にも同様であることが報告されている⁹⁾。しかしこれと異なり銀ナノ結晶はすでにバルクの融点の4分の1の温度($\sim 200^\circ\text{C}$)でピッカース硬度は減少しており、組織的には部分的に急激な粒の粗大化が起きていることが観察された。

400°C から 800°C までの温度領域でも硬度は徐々に減少している。 600°C での最大粒径は $200\sim 800\text{nm}$ であり 400°C に比べ急激に粗大化していた。ナノ組織の安定化は本研究では認められていないといえる。 800°C では最大粒径は $500\sim 1000\text{nm}$ であった。 800°C という高い温度(融点の4分の3)で焼鈍した試料の粒径は粗粒多結晶の粒径($\sim 100 \mu\text{m}$)に比較して 10^{-3} 程度と小さい。この試料においても双晶が層状になった領域が頻りに観察された。粗大化が止まっているのは、こうしたエネルギー的に安定な双晶面が高密度で形成されるためであると考えられる。

また各温度で焼鈍した試料では粒径分布が $10\sim 50\text{nm}$ であるような粒の粗大化があまり起きていない領域が局部的に観察された。その比率は面積比で 400°C の試料では5%程度、 600°C の試料では1%程度、 800°C の試料では0.1%以下である。この理由を明確にするためには構造解析とともに元素分析が必要であろう。

焼鈍した試料の電子顕微鏡観察像には成形圧力2 GPaのものを示したがこのような微視的な組織は成形圧力が 500MPa のものでも大きく変わらなかった。しかし図1では 600°C の焼鈍温度付近まで各試料の硬度は成形圧力の上昇とともに増加する傾向にある。これはこの温度付

近まで圧縮成形時にできた $\sim 1\mu\text{m}$ の欠陥が硬度に対して大きく影響を及ぼしているためであると考えられる。

4. ま と め

銀ナノ結晶を成形圧力を変えて (250MPa \sim 2GPa) 作成し、そのマイクロピッカース硬度を測定した。また焼

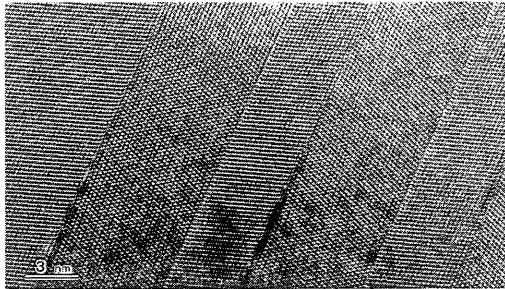


図5 (a) 銀ナノ結晶 (2GPa) を400°Cで焼鈍した試料中の双晶の層状の組織の高分解能観察像

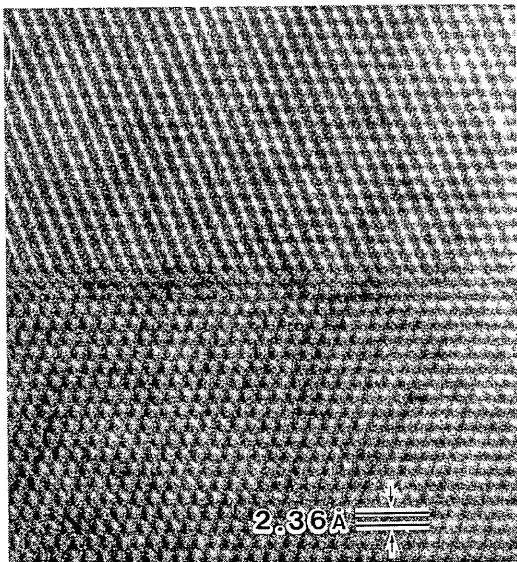


図5 (b) (a)の拡大図

結挙動を調べるために等時焼鈍を行い硬度の変化を調べ、500MPa, 2GPaで成形圧縮した試料を同じ条件で焼鈍し透過型電子顕微鏡によってその組織を観察した。結果をまとめると以下ようになる。

(1) 成形時の銀ナノ結晶のマイクロピッカース硬度は成形圧力の上昇とともに増加した。その値は2GPaで圧縮成形したものでは粗粒のそれに対し5倍である。

(2) 成形圧力を上昇 (250MPa \sim 2GPa) させるると微視的な構造には大きな変化はみられないが、試料表面の $\sim 1\mu\text{m}$ の欠陥は減少した。(1)の成形圧力の上昇にともなう硬度の上昇は主として巨視的な欠陥の減少によるものと考えられる。

(3) 成形圧力250MPa \sim 2GPaで作成したすべての試料のピッカース硬度がバルクの融点の4分の1程度の200°C付近で降下を開始した。これはこの温度付近ですでに粒の粗大化が進行しているためである。400°Cでは粒はさらに粗大化 (80 \sim 300nm) した。

(4) 銀ナノ結晶を200 \sim 800°Cの温度で焼鈍すると整合した双晶が20 \sim 50nmの間隔で層状になった組織が局部的に多く形成された。800°Cで焼鈍した試料の最大粒径は500 \sim 1000nmであり通常の粗粒多結晶 ($\sim 100\mu\text{m}$) とは異なる組織になった。粗大化が止まっているのは、エネルギー的に安定な双晶面が高密度に形成されたためであると考えられる。

(1990年7月16日受理)

参 考 文 献

- 1) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. 2 (1963) 702
- 2) R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl. 27 (1986) 43
- 3) M. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 359
- 4) J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, Nature 330 (1989) 556
- 5) G.W. Nieman, J.R. Weertman and R.W. Siegel, Scrip. Met. 23 (1989) 2013
- 6) R.W. Siegel, H. Hahn, Li Zongquan, Lu Ting, and R. Gronsky, J. Mater. Res. 3 (1988) 1367
- 7) 木塚徳志, 市野瀬英喜, 石田洋一, 生産研究速報9月号