蒸着法で製造した Ag-Ni, Ag-C 合金の組織と機械的性質

須藤 一* 神保龍太郎** 根本 実*

Hajime Suto, Ryutaro Jinbou and Minoru Nemoto : Microstructures and Mechanical Properties of Ag-Ni and Ag-C Alloys Prepared by the Vacuum-deposition Technique. By applying the vacuum-deposition method, it may be possible to prepare alloys constituted of elements mutually insoluble in the liquid state. From this point of view, Ag-Ni and Ag-C alloys were successfully produced, and their structure and the mechanical properties were investigated. The following results were obtained: (1) The solid solution of silver containing up to 9 at% Ni could be produced. The solid solubility of carbon in silver could not be detected by means of the X-ray method, but the change in the electric resistivity of 1 and 2 at% C-Ag alloys with temperature indicated the decomposition of the solid solution into silver and carbon. (2) By alloying nickel and carbon in silver, the duplex grain structure in silver films as-deposited were normalized and refined. (3) After the tempering of 4 at% Ni-Ag alloy at 400°C and of 1 and 2 at% C-Ag alloys at 200°C, they were hardened by the precipitation of fine nickel and carbon particles. (4) The linear relationship between proof stress vs. (grain diameter)^{-1/2} for bulk silver polycrystals can be applied to vacuum-deposited films up to about 0.1 μ in grain diameter, but the proof stress of ultra-fine grained silver with grain diameters of less than 0.1 μ was smaller than the value expected from the Petch's relation.

(Received January 19, 1971)

I. 緒 言

蒸着法で合金を得ることは通常の溶解や焼結による方法と異なり、液体状態でも溶け合わない元素の合金化も可能であり、また低温基板を用いることにより、非平衡相をうるものが比較的容易であるという特徴をもっている。著者らはこの点に注目して、蒸着法により通常の方法では得られない合金を得たいと考え、実験を行なってきた。すなわちまず純金属に対する応用を試み、結晶粒径が 0.1 μ 程度の Ag および Cu 多結晶体をつくり、0.2% 耐力と結晶粒径との関係を調べた⁽¹⁾。そしてこの程度の粒径の範囲ではいわゆる Petch の関係が成立することを示した。次いで超過冷固溶体からの時効に伴う組織および機械的性質の変化

を調べる目的で Ag-Cu 合金の研究を行ない、両成分がほぼ等量含まれるような合金では、2 相分離が起こる直前で最高硬さが得られることを示した⁽²⁾。今回は 1000°C の熔融 Ag 中の溶解度が 1% 以下といわれている⁽³⁾⁽⁴⁾ Ni を同時蒸着法で合金化した場合、および 1660°C ~ 1940°C の熔融 Ag に 0.01 ~ 0.02% 程度しか溶解しないといわれている⁽⁴⁾ C を同時蒸着法で Ag に添加した場合の組織と強度の関連性について調べた結果を報告する。

II. 実験方法

蒸着原料としては 99.97% Ag, 99.99% Ni および電子顕微鏡試料作製のさい炭素膜作製に使用する高純度の炭素電極棒(純度 99% 以上)を使用した。

* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院、現在：株式会社日立製作所日立研究所 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Hitachi Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi)

(1) 神保, 根本, 須藤: 金属学会誌, **34** (1970), 997.

(2) 神保, 須藤, 根本: 金属学会誌, **35** (1971), 500.

(3) R.P. Elliott: *Constitution of Binary Alloys*, 1st Supplement, Mc Graw Hill (1965).

(4) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Edit., (1958), Mc Graw Hill.

蒸着装置の詳細については前報⁽¹⁾⁽²⁾で記述したので省略する。Ag の蒸発には 2 個の W 線コニカルバスケットを用い、Ni の蒸発には Ni 線に直線通電した。また C は通常電子顕微鏡試料作製のさいの要領で、針状先端をもつ炭素電極に直接通電して、加熱、蒸発させた。蒸着時の真空度は $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ mmHg であり、蒸着速度は約 $500 \text{ \AA}/\text{min}$ であった。蒸着基板としては表面を電解研磨した厚さ 1 mm の Cu 板を用い、これを液体窒素を供給して冷却した Cu 冷却台の上においた。

引張り試験、硬さ試験、X 線測定、電子回折、電気抵抗測定などの要領は前報で述べたとおりである。Ni の分析はジメチルグリオキシム法により、また C の分析は燃焼法によった。合金濃度の表示はいずれも at% を用いる。電子顕微鏡透過観察用薄膜の作製には電解研磨液として 6% KCN 水溶液を用いた。

III. 実験結果および考察

Photo.1 は蒸着したままの純 Ag, Ag-9% Ni 合金, Ag-2% C 合金および参考のために行った Cu-10% Ni 合金の透過電子顕微鏡写真を示す。すでに報告したとおり⁽¹⁾、純 Ag および純 Cu の蒸着膜の組織は、 0.1μ 前後の直径の細粒と、 1μ 前後の直径の粗粒との混粒組織である。これに対して Ag-9% Ni 合金および Cu-10% Ni 合金の組織は、前報で示した Ag-Cu 合金の場合と同様、直径 0.06μ 前後の細粒のみからなる整粒組織であり、Ag-C 合金もやや不ぞろいではあるが整粒組織をとっている。このように合金元素を添加すると整粒になる原因として次のことが考えられる。まず Ag-Ni 合金や Ag-C 合金の場合には、蒸

着のさいの昇華熱、あるいは蒸着源からの輻射熱によって粒成長が起ころうとすると、同時に Ni や C の析出が起こって、それらの粒子が粒成長を阻止することが考えられる。しかし、平衡状態でも全率固溶体を形成する Cu-Ni 合金ではこの考えのみでは不十分である。合金元素の固溶による内部応力の増大、Ni による拡散速度の低下、結晶粒界における Ni の偏析などが関与して、再結晶温度が上昇したためであろう。Ag-Ni 合金と Cu-Ni 合金とを比較してみると、平衡状態でも固溶体である Cu-Ni 合金の組織のほうが、互いにはほとんど溶解度をもたない Ag-Ni 合金の組織よりも確かに微細である。この原因としては次のことが考えられる。Ag の融点 (961°C) における蒸気圧は 1.78×10^{-3} mmHg であるのに対して、Cu の融点 (1083°C) における蒸気圧は 0.31×10^{-3} mmHg でかなり小さい。したがって共に蒸発源の加熱電力を $110 \text{ W} \cdot \text{hr}$ とし、蒸着時間を 27 min と一定にしたこれら試料の蒸着速度は当然 Ag-Ni 合金のほうが大であり、Ag-Ni 合金は 3.5μ の厚さに成長したのに対して、Cu-Ni 合金は 1μ であった。蒸着速度が大であるほど単位時間に供給される昇華熱が大きく、基板の冷却が不十分となり、また Ag の拡散速度や融点が Cu のそれらよりも大きく、低いことと相まって、Cu-Ni 合金のほうが微細になったものと思われる。なお、後述するとおり、Ag-9% Ni 合金は蒸着のままで固溶体であった。

Fig.1 は Ag-Ni 合金蒸着膜の組成と格子定数の関係を示す。少なくとも 9% までは固溶体となっている。そしてその格子定数は Vegard の法則よりも正に偏っている。Ag-C 合金では格子定数の変化が少なく、固溶を断定するにはいたらなかった。

6% Ni 以上の Ag-Ni 合金、および 3% C 以上の Ag-C 合金は脆くて引張り試験を行なうことができなかった。このため 4% Ni-Ag 合金および 1% および 2% C-Ag 合金についてのみ機械的性質を調べ、焼もどしにともなう組織お

Photo.1 Transmission electron micrographs of Ag, Ag-9 at% Ni, Ag-2 at% C and Cu-10 at% Ni films deposited on cooled substrates

Fig.1 Change of lattice constant of silver with increasing nickel content

よび強度の変化を測定した。次にその結果を述べる。

Fig. 2 は 4% Ni-Ag 合金の焼もどしに伴う 0.2% 耐力の変化を示す。これにみるごとく、400°C 焼もどしで軟化が停滞している。**Fig. 3** は焼もどしに伴う格子定数の変化を示す。{111} と {200} の回折線で異なった格子定数が得られたが、この原因の一つは主に {200} 回折線の巾広がりがかかり大きいためである。これによると、200°C の焼もどしにより Ni の析出が起こり Ag 固溶体の格子定数は増加しており、400°C に至って Ag 相と Ni 相の分離が完了していることがわかる。すなわち Ni 相の析出が完了した時点で再び軟化が始まり、以後は過時効段階に入ることがわかる。4% Ni-Ag 合金はその融点近傍で焼なましでも耐力が 28 kg/mm² という高い水準を保持しており、分散強化型合金としての特性を示している。

Photo. 2 は 4% Ni-Ag 合金の焼もどしに伴う組織変化を示す。結晶粒成長は 200°C の焼もどしにおいても認められるが、400°C の焼もどしにより顕著となり、結晶粒は 0.5

Fig. 2 Change of proof stress of a 4 at% Ni-Ag alloy deposited on a cooled copper substrate with tempering temperature. Tempering period: 1 hr

Fig. 3 Change of lattice constant of 4 at% Ni-Ag alloy with tempering temperature. Tempering period; 1 hr

μ程度となる。しかしそれ以上の温度での成長は顕著でない。また 400°C の焼もどし時において、微細粒子の析出が認められる。この微細粒子が Ni 相であることは、700°C で 1 hr 焼なました試料について、**Photo. 3** に示すごとき暗視野像をとることにより確認した。なお Photo. 3(b) で Ni 粒子の周辺が白くふちどられているのは電解研磨のさいに、Ni 粒子界面が優先腐食され、薄くなったためであろう。

Photo. 2 Transmission electron micrographs of 4 at% Ni-Ag alloys. (a) As-deposited, (b) Tempered at 200°C for 1 hr, (c) Tempered at 400°C for 1 hr, (d) Tempered at 500°C for 1 hr

Fig. 4 は 1% C および 2% C を含む Ag 合金の焼なましに伴う 0.2% 耐力の変化を示す。これより 200°C の焼なましにより膜は最高強度を示し、以後軟化をするが、融点近傍で焼なましでも 25~30 kg/mm² という高い強度水準を保持することがわかる。

Fig. 5 は Ag-C 合金の電気抵抗の温度変化を示す。本実験で試料と導線の接合にはんだ合金を用いたので、測定は 240°C 以下で行なった。図において、200°C における抵抗の減少は C の析出によるものと考えられるから、Fig. 5 に認められた 200°C における強化は C 粒子の析出による硬化

であると判断できる。Photo.4 は 1% C および 2% C を含む Ag 合金の焼もどし組織を示す。200°C で焼もどしたものは粒成長が開始しているが、C 粒子は確認できない。600°C で焼もどした場合は 100 Å 以下の微粒子が認められるが、これがおそらく C 粒子であろう。この粒子には矢印で示したように線状に配列しているものがある。これは以前結晶粒界や転位であったところに優先析出したことを示すものであろう。融点近傍の高温焼もどしによっても高い強度を保持するのは、微粒 C による結晶粒成長の阻止効果と C 粒子自体の分散強化作用によるものであろう。

Photo.3 Bright (a) and dark (b) field images of a 4 at% Ni-Ag alloy after the tempering at 700°C for 1 hr. The bright circle in the electron diffraction pattern (c) is the image of the objective aperture to take the dark field image

Photo.4 Transmission electron micrographs of 1 and 2 at% C-Ag alloys. Top: 1 at% C-Ag alloy, (a) As-deposited, (b) Tempered at 200°C for 1 hr, (c) Tempered at 600°C for 1 hr. Bottom: 2 at% C-Ag alloy, (d) As-deposited, (e) Tempered at 200°C for 1 hr, (f) Tempered at 600°C for 1 hr

前報⁽¹⁾において、バルク試料に対する耐力と(粒径)^{-1/2}の間の直線関係、つまり Petch の関係は 0.1 μ 近くまで延

Fig.4 Change of proof stress of 1 and 2 at% C-Ag alloys deposited on cooled substrates with tempering temperature. Tempering period; 1 hr

Fig.5 Variation of resistivity of 1 and 2 at% C-Ag alloys with temperature

長することが可能であることを述べた。この関係がさらに微粒多結晶体にそのまま適用できるかどうかを検討してみる。Fig. 6 には Ag バルク試料に対する Petch の直線と、本研究で得られた Ag-Ni, Ag-C 合金の耐力を記入してある。 $1/\sqrt{d}=2.0 \mu^{-1/2}$ 近傍の耐力は直線より数 kg/mm^2 高

Fig. 6 Relation between proof stress and $d^{-1/2}$ (d : grain diameter) for silver and 4 at% Ni-Ag and 2 at% C-Ag alloys. The straight line shows the Petch's relation for polycrystalline bulk silver

いところにプロットされている。これは Ni, C 粒子による分散強化によると考えてよいことを以下に示す。たとえば Photo. 2(c) で、平均粒子間隔 λ' を求めてみると約 0.1μ である。試料の膜厚 W を $1000 \text{ \AA}$ とし、Ni の全量が析出したと仮定して、その容量 % から Ni 粒子の平均直径 d を求めてみると $300 \text{ \AA}$ となる。したがって任意すべり面の上の粒子間隔 λ はおよそ

$$\lambda \approx \lambda' \sqrt{W/d} = 0.1 \times \sqrt{1000/300} = 0.18 (\mu)$$

となる。次に、耐力に関する因子、結晶粒度の寄与と粒子分散の寄与とは互に加算的であると仮定する。庄野⁽⁵⁾は Nb 鋼についてこの加算性が成り立つことを示している。一方粒子は Orowan のバイパス機構⁽⁶⁾によって耐力の向上に寄与すると仮定する。この粒子分散強化 $\Delta\sigma$ (引張応力の増分) は次式で与えられる。

$$\Delta\sigma = \alpha \mu b / \lambda$$

ここで μ は基地の剛性率で $\mu_{\text{Ag}} = 3100 \text{ kg/mm}^2$, b はバークスベクトルの大きさで、 $b_{\text{Ag}} = 2.9 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $\alpha \approx 2$ で、 λ として 0.17μ を与えると $\Delta\sigma$ は約 10 kg/mm^2 となる。Ni-C 合金の場合も C 粒子により同程度の強化が期待される (Photo. 4(c) 参照)。

結晶粒径が 0.1μ 以下の場合、つまり Ag-Ni 合金、Ag-C 合金ともに 200°C 以下の焼もどしの場合には、固溶強化あるいは粒子分散強化の寄与が当然含まれていると思われるにもかかわらず、その耐力は純 Ag に対する Petch の直

線、つまり粒径の寄与のみを考えた耐力よりも 10 kg/mm^2 程度低い値を示す。この原因について考えてみよう。

(1) 蒸着膜のマクロ的内部応力。試料を基板から剥離すると、膜はその内部応力のためにわん曲する。これを引き伸ばして引張り試験を行なうため、耐力の低下が考えられる。しかし、膜のわん曲の曲率と膜厚とからこの内部応力を計算してみると 1 kg/mm^2 となり、この値が小さいことから、Petch の直線にのった Ag 膜にもこの寄与が含まれていたことから、これを耐力低下の主因と考えることはできない。

(2) ミクロ的な内部応力。結晶粒界はそれ自体格子欠陥であり、この密度が非常に大きい場合は欠陥の非弾性挙動のために耐力が低下する。たとえば強加工した材料、あるいはマルテンサイト鋼は比例限や降伏点が高いことは周知の事実である。

(3) 降伏の機構が変化する。多結晶体の降伏の機構については必ずしも明らかでないが、たとえば Petch の説⁽⁷⁾のごとく、粒界に転位が堆積し、この応力集中により次の結晶粒内に塑性変形が起こるといった機構がしばしば考えられている⁽⁸⁾。結晶粒が非常に微細になった場合、このような転位の堆積 - 塑性の伝播の機構が起こるかどうかは問題である。近年 Armstrong⁽⁹⁾ や Li⁽¹⁰⁾ は超微粒多結晶の降伏理論を発表した。それによれば、堆積の機構により異なった勾配をもつ階段状曲線関係が降伏応力と (粒径) $^{-1/2}$ との間に存在することになる。この説に従えば、粒径が微小となり、堆積の機構が変化することによって、Petch の直 (曲) 線の勾配が変わることになる。

以上のごとく、降伏応力あるいは耐力が Petch の関係から偏倚する理由は明らかではないが、実用的な見地からこのことは若干不都合である。つまり、粒径微細化によって降伏強度の向上を計ることは、粒径が 0.1μ 程度までは可能であるが、それ以上微細化しても強度はむしろ低下する可能性が大きい。この予測は超強力合金開発のさいの一つの目途として留意しておく価値があるように思う。

IV. 結 言

液体状態でほとんど溶け合わない Ag-Ni, Ag-C 合金を蒸着法により製造し、その組織と強度の関係を調べた。得られた結果は大要次のとおりである。

(1) Ag 中に Ni を 9% まで固溶させることができた。C の固溶は X 線的に確認できなかったが、電気抵抗の測定から 1~2% 程度固溶していたのではないかと推定された。

(2) Ni あるいは C を添加することにより、蒸着 Ag の結

(5) 庄野：東北大学工学部学位論文、昭和 44 年。

(6) E. Orowan: Discussion Symp. on Internal Stress, Inst. Met., London (1947), 451.

(7) N.N. Petch: J. Iron Steel Inst., **174** (1953), 25.

(8) T.L. Russell, D.S. Wood and D.S. Clark: Acta Met., **9** (1961), 1054.

(9) R.W. Armstrong et al.: Phil. Mag., **14** (1966), 943.

(10) J.C.M. Li and G.C.T. Li: Phil. Mag., **15** (1967), 1059.

晶粒は 0.1μ 以下 (Ag-Ni 合金では $580\text{ \AA}$, Ag-C 合金では $640\text{ \AA}$) となった。

(3) 蒸着合金は時効硬化を示した。すなわち Ag-4% Ni 合金は 400°C 焼もどしで, Ag-C (1, 2%) 合金は 200°C の焼もどしにより, それぞれ Ni 相, C 相を析出して硬化した。また融点近傍の焼もどしによっても Ag の 5 倍程度の

高い耐力を保持した。

(4) 0.1μ 以上の粒径の場合はバルク材の Petch の関係がそのまま適用できるが, 0.1μ 以下の超微細粒になると, 耐力は Petch の式より予測される値よりも低下する傾向を示した。