P, S, B および Bi をイオン注入した純ニッケルの水素透過挙動

西村 六郎*, 山川 宏二*, G. K. Hubler**, R. M. Latanision***

* 大阪府立大学工学部

** U. S. Navel Research Laboratory

*** The H. H. Uhlig Corrosion Laboratory, Massachusetts Institute of Technology

Hydrogen Permeation Behavior of Pure Nickel Implanted with P, S, B and Bi Elements

Rokuro Nishimura*, Koji Yamakawa*, G. K. Hubler** and R. M. Latanision***

* Department of Applied Materials Science, University of Osaka Prefecture

** U. S. Navel Research Laboratory

*** The H. H. Uhlig Corrosion Laboratory, Massachusetts Institute of Technology

The entry and transport of hydrogen in phosphorous-, boron-, sulfur- and bismuth-implanted pure nickel specimens with a fluence range of 1×10^{15} to $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ have been investigated using an electrochemical permeation technique. The steady state permeation current density increases with increasing fluence for the implanted specimens except for sulfur-implanted specimens. The break-through time of the transient curves is found to depend largely upon fluence and implanting elements. In addition, a removal method for dissolving implanted layers using 0.2% HF solution is applied to investigating an effect of implanted elements themselves on hydrogen permeation transients. The results are explained by considering shallow and deep hydrogen traps, compressive stress, the change in phase structure of implanted layer and so on.

Key Words : ion implantation, hydrogen permeation curve, steady state permeation current, phosphorus, boron, sulfur.

1. 緒 言

半金属の粒界偏析に模擬した状態を作製する方法としてイオン注入法が最適であると考えられている¹⁾。その理由として、(1) いかなる元素もイオン注入することができること、(2) イオン注入元素の濃度を数桁にわたって変えることができること、(3) パルクの物理的・機械的性質に影響を与えずに行えること、などによる。さらに、イオン注入法は材料の表面改質の手段として、腐食、摩耗、疲労等の改良に使用されている^{2)~5)}。

純ニッケル及びニッケル合金の水素脆性は半金属 (metalloid : 特にリンとイオウ) の粒界への偏析によると考えられ、半金属の粒界偏析と水素脆性との関係がよく調べられている^{6)~10)}。一方、半金属であるホウ素

の偏析は粒界強度を強くするため¹¹⁾、水素脆性に影響しないと考えられている。しかしながら、粒界偏析した半金属が水素発生あるいは水素吸蔵にどのような影響を与えるかは未だに不明である。

本研究は粒界偏析するリンとイオウ、さらにはホウ素及びビスマスについて、それらを純ニッケルにイオン注入したときの水素透過挙動をフルエンスの関数として調べ、水素透過挙動に及ぼすこれら元素の影響を明らかにしたものである。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

用いた試料は純度 99.97% の Ni 270 で、冷間圧延して所定の厚さ (100 μm 前後) にし、1273 K で 10 分間の熱処理後、水焼き入れした。熱処理材 (5 cm $\times$ 2.5 cm) を 60% 硫酸溶液中 (室温)、浴電圧 5 V で電解研磨を行い、脱脂・水洗後、イオン注入に供した。イオン

* 〒593 堺市学園町 1-1 (1-1, Gakuen-cho, Sakai, Osaka, 593 Japan)

** Washington, D. C. 20375 (USA)

*** Cambridge, MA 2139 (USA)

Table 1 Implantations parameters and ion range statistics.

Ion	Energy/keV	$Q_{\text{fluence}}/\text{cm}^2$	R_p/nm	$\Delta R_p/\text{nm}$
B	25	1×10^{17} , 3×10^{17}	35	20
P	50	1×10^{15} to 1×10^{17}	24	12
S	55	1×10^{15} to 1×10^{17}	25	12
Bi	180	1×10^{17}	25	8.2

注入後の試料はデシケーター中に保存した。なお、イオン注入処理は熱処理材の片側表面のみで、このイオン注入処理表面上で水素チャージを行った。

2.2 イオン注入法

イオン注入の詳細な方法・装置はすでに報告⁷⁾しているので、ここでは簡単に述べることにする。イオン注入元素のフルエンス及びイオン注入エネルギーを Table 1 に示す。さらに、Fig. 1 は理論計算で求めた注入イオン分布を示したもので、イオン注入濃度はイオン注入層の内部で最大になる。ここで、 R_p は注入範囲 (projected range), ΔR_p は標準偏差 (standard deviation) である。これらの値はフルエンス及び注入元素に関係なく一定になるようにしたが、 ΔR_p は軽元素では大きく、重元素では小さくなるため、元素により異なる値になる。さらに、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の低フルエンスでは、 R_p での注入元素濃度は数サブパーセント、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の中フルエンスでは数パーセント、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ の高フルエンスでは数十パーセントの注入元素濃度に対応している。このことから考えて、低・中フルエンスにおいては注入元素の表面濃度はほとんど零に近い値になっているものと考えられる。

2.3 水素透過測定

用いた水素透過セルは Devanathan and Stachurski¹²⁾ と同様の形状のもので、試料は 2 個の半セル (アノード部とカソード部) の間に、イオン注入された表面がカソード部になるようにセットした。カソード部の溶液 (定電流カソード還元: 電流密度 $1.47 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) には $0.05 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ を、アノード部の溶液 (定電位アノード酸化: 不働態化電位 0.1 V/SCE) には $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ 溶液を用いた。前者で水素発生反応を、後者で不働態化を行う。これらの溶液は実験前に充分純窒素ガスで脱酸素を行い、セル内への導入には窒素雰囲気下で行った。実験温度は $303 \pm 0.1 \text{ K}$ である。カソード部及びアノード部の面積は 0.95 cm^2 である。両半セル内を窒素雰囲気下にしてから、アノード部に所定の溶液を導入し、不働態保持電流が 10^{-7} A/cm^2 以下になってから、カソード部に所定の溶液を導入し、直ちに水素透過実験を開始した。

Fig. 1 The distribution of implanted ion.

水素透過実験は同一試料の異なる表面で 2 回行い、再現性のチェックを行った。その結果、10% 以内の誤差で水素パラメーター (定常水素透過電流密度、水素拡散係数、水素含有量) が得られることを確認した。水素拡散係数及び水素含有量は time lag 法¹²⁾ (水素透過電流密度-時間曲線より得られた電流量を時間に対して表し、得られた直線部分を時間軸に外挿して、 t_{lag} を求める方法) により求めた。

$$D_{\text{lag}} = L^2 / 6t_{\text{lag}} \quad (1)$$

$$P_{\infty} = D_{\text{lag}} \cdot C_H \cdot F / L \quad (2)$$

ここで、 D_{lag} は水素拡散係数 (cm^2/s)、 L は試料厚さ (cm)、 t_{lag} は時間 (s)、 P_{∞} は水素透過電流密度 (A/cm^2)、 C_H は表面水素濃度 (mol/cm^3)、 F はファラデー定数である。ここで、上述と同一条件下での純ニッケル ($L = 105 \mu\text{m}$) の水素拡散係数は $3.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ を、水素含有量は $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ を得ている。本研究では水素拡散係数を定量的に検討していないため、その物理的意味を明確にすることができない。そのため、得られた水素拡散係数は見掛けの拡散係数であり、純ニッケルの結果と定性的に比較検討するために示すことにする。

また、イオン注入による水素発生反応への影響をカソード分極曲線により調べた結果、純ニッケルのそれと同じ挙動 (ターフェル勾配 $= 120 \text{ mV/decade}$) をとり、イオン注入により水素発生反応が影響されないことを確かめている。

3. 結 果

3.1 水素透過挙動

(a) P 注入

Fig. 2 は種々のフルエンスでイオン注入した試料の水素透過曲線である。ここで、図中の点線は純ニッケルの水素透過曲線を示している。図より、フルエンスの増

Fig. 2 Hydrogen permeation curves of P-implanted nickel with a fluence range of $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ to $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, where the dashed line shows the hydrogen permeation curve of pure nickel (un-implanted nickel).

加と共に定常水素透過電流が増加していることが分かる。低フルエンス ($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) では水素透過電流の立ち上がり時間 (break-through time) が純ニッケルのそれより遅くなっており、しかも定常水素透過電流は純ニッケルより小さくなっている。中フルエンス ($1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) では定常水素透過電流が見かけ上2段になっているように観測され、最終の定常水素透過電流は純ニッケルのものより大きくなる傾向にある。高フルエンス ($1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) では水素透過電流の立ち上がり時間は純ニッケルのものとほとんど変わらないが、定常透過電流が非常に大きな値になることが分かる。これらの水素透過曲線から、time lag 法により見掛けの水素拡散係数と水素含有量を求め、それらをフルエンスの関数として示したのが Fig. 3 である。Fig. 3 には同時に定常水素透過電流と純ニッケルの結果も示している。低フルエンスではこれらの値は純ニッケルのそれらよりすべて小さくなるが、中フルエンスでは拡散係数のみが小さくなっている。高フルエンスでは逆にすべてが純ニッケルより大きくなることが分かる。

(b) S 注入

Fig. 4 は S をイオン注入した試料の水素透過曲線である。フルエンスの増加とともに立ち上がり時間は減少し、純ニッケルのものに等しくなる傾向にある。しかしながら、定常水素透過電流は試料厚さを考慮したとしても低・高フルエンスで純ニッケルのそれより小さく、中フルエンスでは大きくなっている。Fig. 5 にフルエンスの関数としての水素拡散係数、水素含有量及び定常水素透過電流を示す。Fig. 3 のリン注入試料の結果と比較して、高フルエンスの結果が大きく相違することが分かる。すなわち、水素拡散係数は純ニッケルより大きく

Fig. 3 Hydrogen content, hydrogen diffusivity and steady state permeation current of P-implanted nickel as a function of fluence.

Fig. 4 Hydrogen permeation curves of S-implanted nickel with a fluence range of $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ to $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, where the dashed line shows the hydrogen permeation curve of pure nickel (un-implanted nickel).

なるが、水素含有量及び定常水素透過電流は小さくなっている。

(c) B 及び Bi 注入

Fig. 6 は B をイオン注入した試料の水素透過曲線である。立ち上がり時間は純ニッケルより遅れているが、フルエンスの増加によりそれが小さくなる傾向にある。

Fig. 5 Hydrogen content, hydrogen diffusivity and steady state permeation current of S-implanted nickel as a function of fluence.

定常水素透過電流は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ では純ニッケルにより小さく、 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ ではかなり大きくなっている。Fig. 6 に高フルエンス $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ でビスマスをイオン注入した試料の水素透過曲線を比較の意味で示してある。定常水素透過電流は純ニッケルより大きくなり、その挙動はフルエンス $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ でホウ素をイオン注入した試料のものと類似していることがわかる。ホウ素 ($3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) とビスマスの水素拡散係数及び水素含有量の挙動はリン ($1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) の結果と類似している。フルエンス $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ でホウ素をイオン注入した試料の結果は低フルエンス ($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) でリンをイオン注入した試料と同じ挙動をとることが分かった。

3.2 エッチング処理後の水素透過挙動

イオン注入法による元素の導入において、イオン注入元素は Fig. 1 で示した分布をとることが知られており、その結果、表面の注入元素濃度は低・中フルエンスにおいてかなり低くなる。これはイオン注入過程で生じるスパッタリング効果によるものと考えられている。従って、低・中フルエンスにおいて、注入元素の効果が明瞭に現れない可能性がある。一方、高フルエンスにおいては表面注入元素濃度は数十%になっているため、注入元素の効果がエッチング処理に関係なく出現するものと推

Fig. 6 Hydrogen permeation curves of B-implanted nickel with fluences of $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ and $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, and Bi-implanted nickel with a fluence of $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, where the dashed line shows the hydrogen permeation curve of pure nickel (unimplanted nickel).

Fig. 7 Hydrogen permeation curves of P-implanted nickel with a fluence of $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ at various etching times in 0.2% HF solution, where the dashed line shows the hydrogen permeation curve of pure nickel (unimplanted nickel).

測される。そこで、本研究では 0.2% HF 溶液を用いて、イオン注入表面層をエッチングし、表面注入元素の濃度を大きくしたときの水素透過曲線を求めた。ここで、表面除去速度を求めることができなかったため、種々のエッチング時間の関数として水素透過曲線を求めた。

Fig. 7 は種々のエッチング時間における P 注入試料 (高フルエンス: $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) の水素透過曲線である。エッチング処理により立ち上がり時間は小さくなるが、定常水素透過電流はエッチング時間とともに小さくなっていく。しかし、420 秒においても定常水素透過電流は純ニッケルよりも大きくなっている。さらに、Fig. 8 に低フルエンスでイオン注入した試料のエッチング処理

Fig. 8 Hydrogen permeation curves of P-implanted nickel with a fluence of $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ at an etching time of 100 s in 0.2 % HF solution, where the dashed line shows the hydrogen permeation curve of pure nickel (unimplanted nickel).

による水素透過曲線を示す。一つのエッチング時間しかデータはないが、立ち上がり時間は小さくなるにもかかわらず、定常水素透過電流は純ニッケルより小さくなっている。Fig. 9 にエッチング時間に対しての水素拡散係数、水素含有量及び定常水素透過電流を示す。中フルエンスではエッチング時間とともに純ニッケルの値になることが分かる。高・低フルエンスではこのエッチング時間内においてもイオン注入の効果が現れている。

Fig.10 はフルエンス $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ でイオウをイオン注入した試料のエッチング処理による水素透過曲線の結果である。立ち上がり時間は純ニッケルより小さくなるが、定常水素透過電流は純ニッケルより小さい。Fig. 11 はエッチング時間に対しての水素拡散係数、水素含有量及び定常水素透過電流を示したものである。高フルエンスではエッチング時間の増加とともに、水素含有量と定常水素透過電流は減少していく傾向にある。一つしかデータがないが、中フルエンスではエッチング時間とともに純ニッケルの値に近づく傾向にある。図には示していないが、低フルエンスにおいてはリンの結果（低フルエンス）と類似していることを確認してある。Fig. 12 はフルエンス $3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ でホウ素をイオン注入した試料のエッチング処理による水素透過曲線の結果である。得られた水素透過曲線はフルエンス $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ でホウ素をイオン注入した試料の無処理の結果とほぼ一致する。すなわち、定常水素透過電流は純ニッケルより小さくなる。同様の結果がフルエンス $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ でビスマスをイオン注入した試料についても得られた。

Fig. 9 Hydrogen content, hydrogen diffusivity and steady state permeation current of P-implanted nickel with a fluence range of $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ to $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ as a function of etching time in 0.2 % HF solution, where the dashed lines stand for those of unimplanted specimen.

Fig. 10 Hydrogen permeation curves of S-implanted nickel with a fluence of $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ at various etching times in 0.2 % HF solution, where the dashed line shows the hydrogen permeation curve of pure nickel (unimplanted nickel).

Fig. 11 Hydrogen content, hydrogen diffusivity and steady state permeation current of P-implanted nickel with fluences of $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ and $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ as a function of etching time in 0.2% HF solution, where the dashed lines stand for those of unimplanted specimen.

4. 考 察

4.1 イオン注入による物理的効果

イオン注入により、(1) 種々の水素トラップサイトの生成と (2) 圧縮応力が生じることが知られている。水素トラップサイトに関しては以下のように分類されている¹³⁾;

(a) 弱いトラップ (shallow trap)

置換型不純物 (活性化エネルギー $E_B < 0.1 \text{ eV}$), 転位 ($E_B = 0.1 \text{ eV}$), 格子間型不純物 ($E_B = 0.1 \text{ eV} - 0.2 \text{ eV}$)

(b) 強いトラップ (deep trap)

点欠陥 ($E_B = 0.43 \text{ eV}$), ボイドとバブル ($E_B = 0.55 \text{ eV}$), イットリウム-点欠陥コンプレックス ($E_B = 1.27 \text{ eV}$)

これらのトラップは立ち上がり時間 (t_{lag}) の遅れの原因となるため、(1) と (2) 式より水素拡散係数の減少と表面水素濃度の増加に寄与する。さらに、水素透過電流に寄与する拡散水素は強いトラップからの水素は放出

Fig. 12 Hydrogen permeation curves of B-implanted nickel with a fluence of $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ at an etching time of 50s in 0.2% HF solution, where the dashed line shows the hydrogen permeation curve of pure nickel (unimplanted nickel) and the solid circles are the result of B-implanted nickel with a fluence of $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ without the etching treatment.

されず (イットリウム注入試料の結果)⁷⁾, 弱いトラップから水素が放出されるため、後者のトラップが水素透過挙動 (定常水素透過電流の増加) に影響すると考えられる。一方、圧縮応力は水素侵入サイトを減少させるため、表面水素濃度 (あるいは拡散水素濃度) が減少し、その結果、水素含有量の減少あるいは定常水素透過電流の減少が起これと考えられる。

さらに、0.2% HF 溶液によるエッチング処理 (イオン注入層の除去) により、上記の水素トラップサイト濃度がエッチング時間とともに減少していくため、定常透過電流の減少、水素拡散係数の増加と水素含有量の減少が水素トラップサイトの減少に対応して起こり、最終的には純ニッケルの結果と一致するようになると考えられる。

低フルエンスでリンをイオン注入した試料の結果において、定常水素透過電流の減少及び見掛けの水素拡散係数と表面水素濃度のわずかな減少が起これていること、さらにエッチング処理してもその挙動が変化しないことから、主に圧縮応力が水素透過曲線に影響を与えていると考えられる。中フルエンスでリンをイオン注入した試料及び低・中フルエンスでイオウをイオン注入した試料においては定常水素透過電流と表面水素濃度の増加及び見掛けの拡散係数の減少及びエッチング処理後の結果 (Fig. 9) から考えて、弱いトラップが水素透過曲線に影響していると推測される。すなわち、弱いトラップにある水素の一部がトラップサイトから放出されることにより水素透過曲線に影響を与えられとされる。その結果、水素透過曲線に2段の形状が観測され、エッチング

処理により2段の水素透過曲線が消失するものと思われる。

$1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ でホウ素をイオン注入した試料及びエッチング後のホウ素・ビスマスでイオン注入した試料の結果は高濃度ホウ素及びビスマスによる水素侵入サイトの減少あるいは圧縮応力によるものと考えられるが、さらなる検討が必要である。高フルエンスでリン、イオウ、ホウ素 ($3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) 及びビスマスをイオン注入した試料の結果 (特に, Fig. 7 参照) は上述の物理的效果では説明できない (後述)。

4.2 イオン注入層の構造変化

高フルエンスでリン、ホウ素及びビスマスをイオン注入した試料の定常水素透過電流が大きくなる結果は上述の物理的效果では説明できない。高フルエンスにおいて注入されたリン、ホウ素及びビスマスの注入層はアモルファス構造になることが明らかにされている¹⁴⁾。このことから考えて、高フルエンスでの定常水素透過電流が大きくなるのはイオン注入層のアモルファス化に起因していると考えられる。Latanision ら¹⁵⁾はアモルファス合金 (Ni-P 系) の水素透過挙動を調べ、アモルファス合金の水素透過電流が純ニッケルより大きくなることを明らかにしている。しかしながら、イオン注入層のアモルファス化が何故定常水素透過電流、水素拡散係数及び水素含有量の増加を生じさせるかは不明である。他方、フルエンス $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ のイオウの結果は物理的效果及びイオン注入層のアモルファス構造では説明できない。同じフルエンスのリンの結果と比較して分かるように、立ち上がり時間は純ニッケルより小さくなるが、定常水素透過電流と水素含有量は小さくなり、しかも見掛けの水素拡散係数は大きくなる。このような挙動はイオウのみに観測される。これはイオン注入層が fcc (水素含有量大, 水素拡散係数極小) から bcc (水素含有量小, 水素拡散係数大) への構造変化によると考えると定性的に説明できそうである。

しかしながら、注入層の厚さは Table 1 から数十 nm, バルクの厚さは約 $100 \mu\text{m}$ でほぼ 3~4 桁の違いがあり、バルク全体がアモルファスあるいは bcc 構造をとる場合と異なるであろう。それゆえに、見掛けの水素拡散係数あるいは立ち上がり時間が極表面層の構造変化により大きく影響されるのかは現時点で説明することができない。今後の研究課題であろう。

4.3 注入元素の化学的效果

4.1 及び 4.2 節は注入過程で生ずる物理的效果及びイオン注入層の構造変化から、水素透過曲線の結果を説明した。この節では注入元素自身の化学的效果 (触媒的作用, 促進作用等) を検討してみる。リン及びイオウ (フルエンス $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ と $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) においては定性

的に物理的效果で水素透過曲線の挙動を説明することができ、さらに、エッチング処理後において、これら元素濃度が増加しても、物理的效果で説明することができるものと考えられることから、これらの元素、それ自体は水素透過に対して化学的效果がないものと考えられる。これは従来リン及びイオウが粒界に偏析したときに、水素侵入を加速するとの考え¹⁶⁾と異なる。また、高フルエンスに関しては前節で述べたように、注入層の構造変化によるものと推測されることから、これら元素の化学的效果ではないと考えられる。ホウ素及びビスマスに関してはエッチング処理によるアモルファス層の除去及び $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ でホウ素をイオン注入した試料 (ホウ素の表面濃度大) の結果から、ホウ素とビスマスもそれ自体化学的效果はないと考えられる。

4.4 半金属と水素脆性

リン及びイオウが粒界に偏析すると、水素脆性を促進する。この理由として、Latanision ら¹⁵⁾は半金属の粒界偏析による粒界の結合力低下と粒界での水素吸蔵量の増加と考えている。リンとイオウの水素透過曲線を見る限り、これら元素の水素吸蔵への影響はないと考えられる。それゆえに、半金属の粒界偏析による粒界の結合力低下が主要な原因であり、これに水素が吸蔵されるとさらに結合力の低下を招き、水素脆性の感受性を高めるものと思われる。しかしながら、前節で示したように、リン、イオウの高濃度の偏析が起これば、粒界の構造はアモルファスあるいは水素吸蔵を容易にする bcc 構造 (水素含有量の減少) となり、水素脆性感受性を促進する可能性がある。

低フルエンスによるイオン注入は圧縮応力あるいは水素侵入サイトの減少を導くため、水素含有量及び定常水素透過電流の減少が起こる。このことは水素脆性の感受性を減少させると考えられる。従って、低フルエンスによるイオン注入法は水素脆性感受性を減少させる方法として有効であると考えられる。

5. 結 論

本研究で得られた結果は以下のとおりである。

(1) 低・中フルエンスのリン及びイオウの結果から、それら元素自身は水素透過挙動への化学的效果はなく、イオン注入過程で生じる物理的效果 (圧縮応力, 水素トラップサイト等) によって、これらの水素透過曲線が影響される。ホウ素でイオン注入した試料 (フルエンス $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) 及びエッチング処理後のホウ素 ($3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) とビスマス ($1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) でイオン注入した試料の結果から、ホウ素とビスマスも化学的效果がないと考えられる。

(2) 高フルエンスでリン、ホウ素及びビスマスをイ

オン注入した試料はイオン注入層がアモルファスとなり、定常水素透過電流が著しく大きくなる。

(3) 高フルエンスのイオウ注入では見掛けの水素拡散係数の増加、水素含有量及び定常水素透過電流の減少が起こる。このことから、高濃度のイオウの注入は注入層を fcc から bcc 構造にさせることが推測される。

(4) 低フルエンスでリン及びイオウをイオン注入した試料は定常水素透過電流及び水素含有量の減少を示すことから、水素脆性感受性を減少させるものと考えられる。

(Manuscript received August 9, 1995 ;
final form September 2, 1995)

文 献

- 1) R. Nishimura, R. M. Latanision and G. K. Hubler : *Mater. Sci. Engn.*, **90**, 243 (1987).
- 2) S. T. Picraux : *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 335 (1984).
- 3) P. Sioshansi : *Thin Solid Films*, **118**, 61 (1984).
- 4) V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant and R. P. M. Proctor : *Corros. Sci.*, **16**, 775 (1976), **17**, 947 (1977).
- 5) C. R. Clayton : *Nucl. Instrum. Methods*, **182-183**, 875 (1981).
- 6) R. M. Latanision and H. Oppenheimer, Jr. : *Metall. Trans. A*, **5**, 483 (1974).
- 7) K. Yoshino and C. J. McMahon, Jr. : *Metall. Trans. A*, **5**, 363 (1974).
- 8) R. D. Kane and B. J. Berkowitz : *Corrosion*, **36**, 29 (1980).
- 9) R. H. Jones, S. M. Bruemmer, M. T. Thomas and D. R. Baer : *Metall. Trans. A*, **13**, 241 (1982).
- 10) M. Cornet, C. Bertrand and M. D. Cunha Bela : *Metall. Trans. A*, **14**, 223 (1983).
- 11) M. Hashimoto, Y. Ishida, S. Wakayama, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara : *Acta Metall.*, **32**, 13 (1984).
- 12) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski : *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A*, **270**, 90 (1962).
- 13) F. Besenbacher, S. M. Myers and J. K. Norskov : *Nucl. Instrum. Methods B*, **7-8**, 55 (1985).
- 14) W. A. Grant : *Nucl. Instrum. Methods*, **182/183**, 809 (1981).
- 15) R. M. Latanision and M. Kurkela : *Corrosion*, **39**, 174 (1983).