N_2^+ イオン注入した Fe-Ti 合金層における窒素分布に及ぼす注入温度の影響†

大谷 三郎 渡邊 正則 高木 俊宜

株式会社イオン工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 10 (1993), pp. 1199-1203

Effect of Implantation Temperature on the N Distribution in Fe-Ti Alloy Layers Implanted with N_2^+ Ions

Saburou Ohtani, Masanori Watanabe and Toshinori Takagi

Ion Engineering Research Institute Corp., Hirakata

In order to extend the thickness of ion implantation layer, Fe and Fe-Ti alloys were implanted at 200~500°C with N_2^+ ions of $4.5 \times 10^{21} \sim 2 \times 10^{22}/m^2$ accelerated at an energy of 2.89×10^{10} J/mol (300 keV), and then the effect of the temperature on the N distribution, precipitates and surface hardness was studied. N atoms implanted at 200°C on each substrate, move little distance and the distribution is close to the figure which is computed under the condition of no thermal diffusion. On the other hand, there is marked change in the N distribution in the specimens implanted at more than 350°C; in the Fe substrate, the N atoms move toward surface side and inner N concentration decreases, and in the Fe alloys with content of 3~22 at%Ti, N atoms distribute in a figure that extend at the concentration corresponding to that of Ti, with slight decrease from the surface to the inner region determined by the dose and Ti content. It is thought that this extension of N atoms implanted at a temperature higher than 350°C corresponds to the phenomena in which Fe nitrides decompose and reprecipitate as TiN. In the case of an Fe-65 at%Ti alloys containing a large Ti amount, N atoms implanted with a small dose is distributed as in the computed shape, and at a large dose of more than $1 \times 10^{22} N_2^+/m^2$, in a trapezoidal distribution extending to both sides with the projected range as the center. Greater improvement in surface hardness can be achieved in the Fe-Ti alloys by implantation at 350~500°C, than at 200°C.

(Received April 19, 1993)

Keywords: ion implantation, nitrogen distribution, diffusion, nitride, surface hardness, iron alloy

I. 緒 言

イオン注入は材料表面に任意の元素を非熱平衡プロセスのもとに制御性よく添加することができるうえ改質部の剥離の恐れが少なく、金属の耐摩耗性向上を図るうえで魅力ある手法の一つと考えられる。しかしながらイオン注入を表面改質に適用するうえでの大きな問題の一つに注入原子が表層部の薄い領域に不均一に分布し、改質効果が長期間持続しないことが挙げられる。この点を改善する方法として、注入原子が拡散して再分布できる温度でイオン注入することが考えられる。特に窒素のように原子半径の小さい元素をFe基材に注入する場合には比較的低い温度においても相当な拡散移動が可能と考えられ有効な手法となり得ることが期待される。

注入窒素の分布に及ぼす温度の影響について既にいくつかの研究が行われている。Terwagne ら⁽¹⁾はFeに20~200°Cの温度で $2 \times 10^{21}/m^2$ 以下の N^+ イオンを注入した時、表層部にN濃度ピークが出現する一方内部に注入されたNは温度とともに減少することを、また、Barnavon ら⁽²⁾はFeに注入された

Nは175°C以上の温度で焼鈍すると減少することを報告している。Guglielmi ら⁽³⁾は真空中での焼鈍試験の結果、N注入された試料からのガスの放出を確認している。こうした結果はFe中に注入されたNは温度が高くなると表面側に拡散して外部に逸散することがあり、必ずしも有効に内部方向に再分布させることができないことを示している。

一方、Sridharan ら⁽⁴⁾は窒素プラズマ中に試料を直接置くプラズマ源イオン注入方法を用いてAl, Ti, Nb およびTaを含むFe-Ni基超合金に550°Cで $3 \times 10^{22}/m^2$ のNを注入し、数 μm 深さまで均一なN分布が広がる結果を得ている。AlやTi等、安定な窒化物を形成する元素が基材中に含まれる場合には注入されたNは表面から内部に渡って拡散し再分布する可能性があることを示している。Sridharan らの行った研究は現在行われているイオン窒化の温度領域で行われたものであるが、更に低い温度で内部への拡散が生じ、より深い領域の改質が可能となれば実用的価値が大きいと考えられる。

そこで本研究ではFeに安定な窒化物形成元素であるTiを3~65 at%の範囲で含有させたFe-Ti合金層を工具鋼上に蒸着し、これに N_2^+ イオンを200~500°Cの温度で注入した時のNの深さ方向分布、析出物の状態および表面硬さの変化に及ぼす

† 1992年10月日本金属学会秋期大会において発表

注入温度の影響について実験を行い、イオン注入による広領域の改質の可能性について検討した。

II. 実 験 方 法

1025°Cから焼入れし、180°Cで焼戻しした工具鋼、SKD11(C:1.52 mass%, Cr:11.8 mass%, Mo:0.92 mass%, V:0.35 mass%)を基板として用い、その表面を1 μm径以下のダイヤモンド粒ペーストにより研磨仕上し、アセトン中で超音波洗浄した。これを真空槽内に取り付け200°Cに加熱後、電子ビームによりFeとTiをそれぞれ溶解、蒸発させて、Feおよび3.0~65 at%のTiを含有するFe-Ti合金層を蒸着した。合金層の膜厚は本実験におけるN分布深さを越えるようFe-3 at%Tiでは5.2~6.3 μm, Fe-12~22 at%では2.6~2.8 μm, Fe-65 at%では1.7 μmとした。

これら金属層を蒸着した試料を質量分離を有するイオン注入装置に取り付け、 2.89×10^{10} J/mol(300 keV)のエネルギーで $4.5 \times 10^{21} \sim 2.0 \times 10^{22}/\text{m}^2$ の N_2^+ イオンを注入した。この時の平均投影飛程、 R_p はFe層に対して152 nm, Fe-22 at%Ti層に対して166 nm, Fe-65 at%Ti層に対して193 nmと計算される。熱拡散を利用して広領域の改質を図ろうとする本研究の目的からは、 R_p は必ずしも大きくする必要はないが、本実験においてはイオン注入に伴う基材表面のスパッタリングを抑制するため上記エネルギーを用いた。(2.89×10¹⁰ J/mol, 4.5×10²¹ N₂⁺/m²注入におけるスパッタ量は約10 nmと計算され、例えば1×10⁹ J/mol(≒10 keV)注入時の1/10程度である⁽⁵⁾。)試料は水冷されたホルダーに取り付けているが、注入イオンの衝撃エネルギーにより昇温し、注入開始後数百秒で所定の温度に到達した。注入温度は試料(15 mm×10 mm×2 mm)の中央部に取り付けた熱電対により測定し、注入イオンによる電流密度を20~350 mA/m²の範囲内で制御することにより200, 350および500°Cに保った。各温度で電流密度が異なることから例えば1×10²² N₂⁺/m²注入するのにそれぞれ約80, 24および4.5 ks要した。

イオン注入後二次イオン質量分析装置(SIMS)を用いて深さ方向のN分析を行った。結晶構造および結合状態の解析には斜入射X線回折装置(XRD)および光電子分光分析装置(XPS)を用いた。X線の入射角度は表層部約300 nmの情報が主として得られる3°とした。また光電子分光分析に際してはAr⁺イオンでスパッタリングし、N濃度が大きく変化する表層部約50 nmを除去した後に行った。試料の表面硬さは0.098 N荷重のビッカース圧子を用い各5点測定しその平均値を求めた。

III. 実 験 結 果

1. 注入Nの分布

熱拡散を伴わないような低い温度で注入された原子の分布はLSS理論⁽⁶⁾から導かれる式(1)に示されるガウスの式で近似されることが知られている。

$$N(x) = \{D/(\sqrt{2\pi}\sigma)\} \exp -(x-R_p)^2/2\sigma^2 \quad (1)$$

ここで $N(x)$ は深さ x における注入原子の数、 D は注入原子総数である。また、 R_p は注入原子の注入方向への平均投影飛程

および σ はその標準偏差であり注入原子と基材組成および加速エネルギーに依存し、TRIMシミュレーションプログラム⁽⁷⁾により求めることができる。

Fig. 1にFeおよび3~65 at%のTiを含むFe-Ti合金を蒸着した層に、 2.89×10^{10} J/mol(300 keV)に加速した $4.5 \times 10^{21}/\text{m}^2$ の N_2^+ イオンを200, 350および500°Cの温度で注入した時のNの深さ方向分布をSIMSを用いて測定した結果を示す。同図中に式(1)に従い求めたFe層基材に対する計算分布および各試料の平均投影飛程、 R_p を示す。200°CでFe層に注入されたNは計算分布と比べるとピーク濃度が約35 at%に低下しているが、これは最高次の鉄窒化物が Fe_2N であることによるものでこれを越える窒素はSIMSでは検出されない N_2 ガスとして存在しているものと考えられる。また表層側と内部に向って若干の拡散が認められるが顕著なものではなく、平均投影飛程を中心とした分布を示した。また、Fe-Ti合金においてはほぼ R_p を中心とした式(1)から求められるガウス分布を示した。これに対し350°CではTi量によってNの分布形状に大きな変化がみられた。Tiを含まないFe層基材においてはN濃度ピークが平均投影飛程、 R_p より表層側に移動し内部のN濃度が減少した分布に変化するが、Tiを3~22 at%含むFe-Ti合金層ではTi量に応じたN濃度前後で内部に向ってやや漸減する分布を示した。また、Fe-65 at%Ti合金層ではほぼガウス分

Fig. 1 N distributions in the Fe-Ti alloy layer implanted at 200, 350 and 500°C with $4.5 \times 10^{21} \text{ N}_2^+/\text{m}^2$ ions accelerated at an energy of 2.89×10^{10} J/mol(300 keV).

Fig. 2 Effect of the dose on the N distribution in the Fe-Ti alloy layer implanted at 350°C with N_2^+ ions accelerated at an energy of 2.89×10^{10} J/mol (300 keV).

布が保たれていた。

500°Cにおいては350°Cの場合と同様の分布を示したが、500°Cにおける方がN濃度がやや低く、その分より内部まで分布している。

Fig. 2はFeおよびFe-Ti合金層に350°Cで、 2.89×10^{10} J/mol (300 keV)に加速された N_2^+ イオンを注入した時のN分布に及ぼす注入量の影響を示したものである。Fe層に注入されたNは注入量を増すと、表層近くをピークとする三角状分布を示すのに対し、Fe-22 at%Ti合金層においては注入量とともにN濃度の若干の増加と深さ方向への顕著な広がりがみられた。注入量を増すことによって一層深部への分布が可能であると考えられる。一方、Fe-65 at%Ti合金層においては、 $1 \times 10^{22} N_2^+/m^2$ 以上のイオンを注入すると平均投影飛程、 R_p を中心として横へ広がる台形状分布を示した。

2. 析出物および表面硬さ

Fig. 3にFe層に200, 350および500°Cで $1 \times 10^{22}/m^2$ の N_2^+ イオンを注入した時のX線回折パターンを示す。200°Cにおいては ϵ -Fe₂Nや ϵ -Fe_xN ($x=2\sim3$)N等の窒化物が生成するが350°Cでは ϵ -Fe₃Nと γ' -Fe₄Nがまた500°C注入においては γ' -Fe₄Nが主と生成されるようになる。Fig. 4は $1 \times 10^{22}/m^2$ の N_2^+ イオンを注入したFe-22 at%Ti合金層のX線回折パターンに及ぼす注入温度の影響を示したものである。注入前の蒸着層はブロードなパターンを示し非晶質状態にあるが、これに

Fig. 3 Effect of the implantation temperature on the X-ray pattern for the Fe layer implanted with $1 \times 10^{22} N_2^+/m^2$ ions at 2.89×10^{10} J/mol (300 keV).

Fig. 4 Effect of the implantation temperature on the X-ray pattern for the Fe-22 at%Ti alloy layer implanted with $1 \times 10^{22} N_2^+/m^2$ ions at 2.89×10^{10} J/mol (300 keV).

200°Cで N_2^+ イオン注入すると ϵ -Fe_xN ($x=2\sim3$)および ζ -Fe₂Nに相当する位置にブロードな回折ピークが認められ、微細なこれら窒化物が生成しているものと考えられる。350°C注入ではこれに加えてTiNに相当する位置に回折ピークが現れてくるが、全体にはブロードなパターンとなっており基材がなお非晶質状態に留まっているものとみられる。500°Cになると鉄窒化物に相当する回折強度は低下し、替って α -FeとTiNによる回折ピークが明確にみられた。この温度におけるN注入部においてはFe-Ti合金中のTiの大部分がTiNとして析出しているものと考えられる。

Fig. 5は350°Cで $1 \times 10^{22}/m^2$ の N_2^+ イオンを注入したFe, TiおよびFe-Ti合金層の表面をAr⁺イオンでスパッタリングしてN濃度の変動量大きい表層部約50 nmを除去した後のXPSによるN1s電子の結合エネルギーを示したものである。イオン注入されたFe層では 3.838×10^7 J/molに、またTi層

Fig. 5 N 1s spectra for the Fe, Ti and Fe-Ti alloy layer implanted with $1 \times 10^{22}/\text{m}^2$ N_2^+ ions at 350°C .

では $3.834 \times 10^7 \text{ J/mol}$ にピークを示している。それぞれ Fe-N および Ti-N 結合における N1s 電子の結合エネルギーに相当すると考えられる。これに対し、 N_2^+ イオン注入された Fe-3 at%Ti 合金層では 3.834×10^7 から $3.838 \times 10^7 \text{ J/mol}$ にわたってピークを示し、Fe-22 at%Ti および Fe-65 at%Ti 合金層では $3.834 \times 10^7 \text{ J/mol}$ にピークを示した。注入された N は前者では Fe と Ti の両者と結合し、Ti 含有量の多い後者の基材では注入された N の多くが Ti と結合しているものと考えられる。

Fig. 6 は N_2^+ イオンを注入した Fe-22 at%Ti 合金層における 0.098 N 荷重で測定したビッカース硬さと注入量の関係を 200, 350 および 500°C 注入の場合について示したものである。表面硬さはいずれの温度においても N_2^+ イオン注入量とともに増加するが、 200°C 注入ではその度合が比較的小さく、350 および 500°C においては顕著な増加がみられた。本実験における

Fig. 6 The relationship between the dose of N_2^+ ions and the surface hardness of the Fe-Ti alloy layer implanted at 200, 350 and 500°C .

ビッカース圧痕深さは $450 \sim 700 \text{ nm}$ であり、平均投影飛程 ($150 \sim 200 \text{ nm}$) を中心としたガウス状に N が分布する 200°C 注入では末注入内部の影響を大きく受けるのに対し、 350°C 以上で注入された試料では注入量とともに深部に N が分布し、内部の未改質部分の影響が小さくなることによるものと考えられる。

N. 考 察

注入原子を熱拡散を利用して深い層に渡って分布させる方法は、N のように原子半径の小さい元素を鉄鋼基材に注入する場合においては有効な手法であることが期待される。今、内部の N 濃度が C_i の鋼材の表面における N 濃度が C_0 に保たれた時、 t 時間後、距離 x における N 濃度 $C_{(x,t)}$ は式 (2) のように表される。

$$C_{(x,t)} = C_0 + (C_i - C_0) \operatorname{erf} (x/2\sqrt{Dt}) \quad (2)$$

D は拡散係数で各温度における値は既に求められている振動数項 D_0 および活性化エネルギー Q を用いて次式により求めることができる⁽⁸⁾。

$$D = D_0 \exp -Q/RT \quad (3)$$

今、 $(C_{(x,t)} - C_i)/(C_0 - C_i) = 0.5$ になる距離 $x_{0.5}$ を 200, 350 および 500°C で 1 時間保持された場合について求めてみるとそれぞれ 2.3, 25 および $114 \mu\text{m}$ となる。これらの値は表層部数百 nm 位置に数時間かけて注入された N を内部の十分広い領域に拡散させ得ることを示している。しかしながら、Fe 基材に N_2^+ イオンをこうした温度で注入しても必ずしも内部に再分布させることができない。Fig. 1 に示したように 200°C では表面および内部への若干の拡散が認められるものの計算分布と比較して顕著な変化が認められなかった。Terwagne ら⁽⁴⁾ は 200°C までの温度で注入された N は、低注入量においては表層部に濃度ピークを示し内部では減少する変化が生じるが、本研究と同様の $5 \times 10^{21}/\text{m}^2$ の多量注入では N 分布に大きな変化が生じなかったことを報告している。 200°C では $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ と $\delta\text{-Fe}_2\text{N}$ ($x=2 \sim 3$) が生成するが、これら窒化物が分解し Fe 中に N が固溶する反応が生じ難いものと考えられる。また Fe-Ti 合金においてはこれら窒化物に加えてより安定な TiN が生成されるため計算 N 分布により近い形が維持されたものと考えられる。

注入温度が 350°C になると N 分布に顕著な変化がみられた。

Fe 層に注入された N は平均投影飛程、 R_p より表層側に濃度ピークを持ち内部で低下する分布を示した。この温度では Fe_4N が主として生成されるが、それが容易に分解して Fe 中に N が固溶し、注入時に R_p より表層側に多く形成される空隙等の欠陥を核として再析出したものと考えられる。またこの時の N 分布の面積から計算される残留 N 量は 200°C の場合にくらべて少ないことから、一部は表層部に移動して N_2 ガスとして逸散してしまうものと考えられる。

一方、Fe に Ti が含有された基材に 350°C で注入すると、N は Ti 含有量に応じた濃度で、内部に広がる分布を示した。注入直後の N は合金成分の Fe と Ti の両者と結合すると考えられるが、前者より後者的方が窒化物の生成エネルギーが小さいことから鉄窒化物が分解して N が Fe 中に固溶する一方、TiN として再析出することによって再配置が生じたものと考え

Fig. 7 Relationship between the distance from the projected range to N distribution front and implantation time.

えられる。注入位置において鉄窒化物の分解が容易に生じ α Fe 中における飽和固溶 N 濃度が常に維持されているとすると、 $D_{Ti}/D_N \ll 1$ (D_{Ti} : Ti の拡散係数, D_N : 窒素の拡散係数) であるから次に示す窒化深さ, X と時間, t に関する Wagner の式⁽⁹⁾が成立する。

$$X^2 = (2C_N D_N / AC_{Ti}) t \quad (4)$$

ここで C_N は固溶 N 濃度, C_{Ti} は Ti 含有量, A は窒化チタン中の Ti に対する N の比で, TiN の場合 1 である。Fig. 7 に X として平均投影飛程から N 分布の先端 (N 濃度が急激に低下する深さ) までの距離とし, 注入時間を t とした時の両者の関係を両対数グラフに示すが, 各合金層における直線の勾配は 0.6~1 にあり式 (4) の関係を満足しない。これは 350°C では上に述べた鉄窒化物の分解反応が, 飽和固溶 N 濃度を常に維持するほどには円滑に生じていないことによるものと考えられる。

500°C においては Fe 中に注入された N は主として γ' -Fe₄N として存在するが Fe-Ti 合金では主として TiN が形成される。注入直後に Fe₄N が生成されても容易に分解し N が Fe 中に固溶して拡散し, 鋼中の Ti と結合して TiN として再析出する結果, Ti 含有量に応じて表層から内部に広がる分布を示すものと考えられる。

350°C 注入における N 分布はこの 500°C における分布に近い。350°C における鉄窒化物の分解反応が飽和固溶 N 濃度を常に維持するほどには円滑ではないにしても比較的容易に生じるもの

と考えられ, イオン注入による改質層の拡大を図る目的は 350°C においてもほぼ達成し得るといえる。

V. 結 言

イオン注入層厚さの拡大を目的として, Fe-Ti 合金層に $4.5 \times 10^{21} \sim 2 \times 10^{22}/\text{cm}^2$ の N₂⁺ イオンを 200, 350 および 500°C の温度で注入し下記の結果を得た。

(1) 200°C で注入された N の分布は熱拡散がないとして計算される分布にほぼ近い。一方, 350°C 以上では Fe 基材においては N 濃度ピークが平均投影飛程より表層部に移動し, 内部の N 濃度が低下した分布を示すのに対し, Fe-3~22 at%Ti 合金層では Ti 含有量に対応した N 濃度前後で注入量とともに内部に広がる分布が得られる。また, Ti 量の多い Fe-65 at%Ti 合金では注入量の少ない間はガウス状に分布し, 1×10^{22} N₂⁺/m² 以上になると平均投影飛程を中心として横へ広がる台形状分布を示す。

(2) Fe-3~22 at%Ti 合金層に 200°C で N₂⁺ イオンを注入すると主として ϵ -Fe₂N および Fe_xN ($x=2\sim3$) が生成する。また, 350°C では Fe のほかに Ti との結合が増し, 500°C では主として TiN が形成される。350°C 以上における注入 N の内部への広がりは鉄窒化物が分解して TiN として再析出することに対応するものと考えられる。

(3) Fe-Ti 合金層に N₂⁺ イオンを 350~500°C で注入することにより, 200°C 注入におけるより大幅な表面硬さの向上が得られる。

文 献

- (1) G. Terwagne, M. Piette and F. Bodart: Mater. Sci., **A115**(1989), 25.
- (2) Th. Barnavon, H. Jaffrezic, G. Marest, N. Moncoffre, J. Tousset and S. Fayeulle: Mater. Sci. Eng., **69**(1985), 531.
- (3) M. Guglielmi, A. Oliani and S. Tosto: Appli. Surf. Sci., **10**(1982), 466.
- (4) K. Sridharan, J. R. Conrad, F. J. Worzala and R. A. Dodd: Mater. Sci. Eng., **A128**(1990), 259.
- (5) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: Atomic Data and Nuclear Data Tables, **31**(1984), 30.
- (6) J. F. Lindhard and M. Scharff: Phys. Rev., **124**(1961), 128.
- (7) J. P. Biersach and L. G. Hagmark: Nucl. Instr. and Meth., **174**(1980), 257.
- (8) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1987), 25.
- (9) C. Wagner: Z. Elektrochem., **63**(1959), 772.