研 究

オーステナイトステンレス鋼におけるイオン照射効果

電子技術総合研究所 坂本 勲, 林 伸行

Isao Sakamoto and Nobuyuki Hayashi : Effect of Ion Irradiation in Austenitic Stainless Steel.

Austenitic stainless steel has been irradiated with metallic-ions and gas ions in order to perform a surface modification of stainless steel. An irradiation effect in stainless steel has been investigated by means of GXR D and CEMS, which show good surface-sensitivity. Metallic-ion irradiation in 17/7 stainless steel has induced the martensitic α phase, especially in the irradiation of Fe ions. Furthermore, a few kinds of gas ions has been used to induce the α phase in 304 stainless steel. It has been shown by GXR D and CEMS that Xe ion irradiation is most effective to induce the α phase in 304 stainless steel. In the case of rare-gas ion irradiation, the degree of the phase transformation has increased with increasing mass of ion species. On the other hand, the formation of the α phase has not occurred in stainless steel after N_2 ion irradiation. Therefore, we conclude that Fe ion and Xe ion irradiation are suitable to perform a surface modification in stainless steel.

(Received December 26, 1990)

I 緒言

近年、イオンビームを利用した材料表面の改質研究が盛んに行われている。表面の高機能化により材料の付加価値を高めるのみならず、イオンビームによる非平衡相の作製等、新材料の開発が期待されるからである。イオンビームのエネルギーとビーム強度を制御しイオン照射を行うことにより、容易に材料表面の組成や原子分布を制御することができる。またイオンビーム制御技術の開発によりミクロン単位での表面改質も可能になりつつある。イオンビームによる材料表面の高機能化の研究の一環として、我々は各種イオンビームによるステンレス鋼表面でのイオン誘起現象を薄膜X線回折法(GXR D)、内部転換電子メスバウア散乱法(CEMS)等材料表面の特性変化に敏感な手法により調べてきた。以前、我々はオーステナイトステンレス鋼にHeイオンを照射し、鋼表面に強磁性相が誘起されることをCEMS測定により示し、各種イオン照射により生じる強磁性相がイオン誘起マルテンサイト α 相であることを報告した^{1,2)}。本論文では、ステンレス鋼のイオンビームによる表面改質を目的とし、金属イオン、希ガスイオン、軽イオンにより照射された各種ステンレス鋼表面でのイオン誘起現象をCEMS、GXR D等により調べ、イオン誘起相変態の発生に効果的なイオン種を提案する。また各種イオン照射におけるイオン誘起相変態の駆動力の違いを推察する。

II 試料および実験方法

本実験で使用した17/7鋼試料は、0.5mmの厚さに冷

間圧延された鋼板を真空炉で3時間熱処理した後、室温にある水中に急冷しオーステナイト相を得たものである。この17/7鋼の組成比は重量比で74.6%Fe、18.4%Cr、7.0%Niであった。また304鋼試料として、水素雰囲気中1323Kで厚さ100 μ mに熱間圧延し、水中に急冷された市販のフォイルを使用した。この304鋼の重量組成比は70%Fe、18%Cr、9%Niであった。これらステンレス鋼の表面がイオン照射前にオーステナイト相にあり、他のいかなる相も存在しないことがGXR D、CEMS測定により確認された。

GXR D測定では、通常のX線回折装置(最大出力2kW)に薄膜アタッチメントを取り付け、 θ 軸を2度あるいは3.5度に固定した。試料表面にX線をスレスレに入射することにより表面感度の向上を図った。この状態で試料表面にCuK α X線を入射し、試料からの回折X線をグラファイトモノクロメータでバックグラウンドから分離することにより、室温における試料表面での結晶構造等の特性変化を測定した。CEMSでは、通常メスバウア分光法で使用される γ 線の代わりに、共鳴吸収過程で試料表面から放出される内部転換電子をメスバウア速度スペクトル測定に利用した。 γ 線に比べ試料中での飛程が短い内部転換電子を使用することにより、試料表面の特性を感度良く測定することが可能になる。我々はRhマトリックスの1.85GBq⁶⁷Coメスバウア線源と通常のメスバウアスペクトロメータを使用、He+10%メタン混合ガスによる試料内蔵型的气体フロー比例計数管において検出した内部転換電子を利用し、室温でのメスバウア速度スペクトル(CEMSスペクトル)を測定した。また補足的にラザフォード後方散乱法(RBS)、粒子励起X線分析法(PIXE)により鋼表面の希ガス原子残留量を

評価した。

ETL400keVイオンインプランター等において、Fe、Ni、Sn金属イオン、He、Ar、Kr、Xe希ガスイオン、H、N₂軽イオンを使用し、17/7鋼、304鋼試料での室温イオン照射を行った。イオン照射中の真空度はターボ分子ポンプによる排気により 2×10^{-4} Pa程度に維持され、イオンビーム強度はフォイル試料のビーム加熱を避けるため 1.5×10^{-2} A/m²以下に保持された。

Ⅲ実験結果および考察

図1に150keV⁵⁶Feイオンを照射した17/7鋼のGXRDPターンがイオン照射量の増加に対し変化する様子を示した。図1のGXRDPターンにおいて、オース

Fig.1 Change of GXRDP pattern of 17/7 stainless steel after irradiation with 150 keV ⁵⁶Fe ions as a function of ion fluence.

テナイトγ相から回折された(111)γ、(200)γピーク強度がイオン照射量の増加と共に減少するのに対し、イオン誘起マルテンサイトα相に対応する(110)αピークが現れ、そのピーク強度が $(2 \sim 5) \times 10^{20}$ ions/m²のイオン照射量範囲で急激に増加するのが見られる。図2は150keV⁵⁶Feイオンを 1×10^{21} ions/m²照射した後の17/7鋼におけるCEMSスペクトルである。イオン照

Fig.2 CEM spectrum of 17/7 stainless steel after irradiation with 150 keV ⁵⁶Fe ions in the fluence range up to 1×10^{21} ions/m².

射前のCEMSスペクトルがオーステナイト相に対応する1本の常磁性ピークのみを示したのに対し、イオン照射後のCEMSスペクトルには常磁性ピークに加えイオン誘起された6本の強磁性ピークが現れた。GXRDP測定で見られたイオン誘起αピークがCEMS測定において強磁性αピークとして確認された。これらGXRDPパターン、CEMSスペクトルにおける各ピークをそれぞれガウス型、ローレンツ型カーブで最小自乗フィッティングすることにより、各ピークのピークパラメータを求めピーク強度を評価した。またCEMSスペクトル上の全ピークの面積和がイオン照射量の変化に対しほぼ一定であることから、 $(\alpha + \gamma)$ ピークの面積に対するαピークの面積比からCEMSの感度の範囲内での相変態の割合を評価した。150keV⁵⁶Feイオンを照射した17/7鋼において、このようにしてGXRDP、CEMS測定から求めたイオン誘起相変態量をイオン照射量の増加に対し図3に図示した。図3において、GXRDP測定から求めた(1

Fig.3 Amounts of the phase transformation estimated by GXRDP and CEMS in 17/7 stainless steel after irradiation with 150 keV ⁵⁶Fe ions as a function of ion fluence. Triangles and squares indicate α peak intensity and $A\alpha/(A\gamma + A\alpha)$ respectively.

10)αピーク強度が 4×10^{20} ions/m²近傍のイオン照射量域で急激な増加を示すことが分かる。CEMS測定による相変態の割合もほぼ同様なイオン照射量依存性を示すことから、イオン誘起相変態を生じるイオン照射量にしきい値が存在することが示唆される³⁾。また150keVNiイオンを 4.4×10^{20} ions/m²照射した17/7鋼のGXRDPパターンにおいても(110)αピークが観測され、そのピーク強度はFeイオン照射の場合に比べ非常に弱いものであった。Fe、Niイオンがそれぞれマルテンサイト相、オーステナイト相安定化元素であることから、Feイオン照射での急激なイオン誘起相変態は、イオン照射に伴う組成変化に起因するオーステナイトγ相からマルテンサイトα相への相変態であると推察される。JohnsonらはSbイオンを照射したオーステナイトステンレ

ス鋼における透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によりイオン誘起マルテンサイト相を見だし、照射欠陥の蓄積により生じたひずみ誘起変態相であると推察した⁴⁾。我々もまた、¹¹⁹Sn イオン照射 304 鋼でのイオン誘起相変態を GXR D 測定により観測した。それ故、Fe イオン照射の場合のイオン照射量のしきい値以下の相変態、また Ni イオン照射の場合の相変態は照射欠陥に起因するものと考えられる。すなわち、Fe、Ni イオン照射では組成変化による合金化効果と照射欠陥の蓄積によるひずみ効果が相補いイオン誘起相変態が進行すると結論した。

図 4 に 400 keV Xe イオンを 1×10^{21} ions/m² 照射した 304 鋼の GXR D パターンを示した。Xe イオン照射によ

Fig. 4 GXR D pattern of 304 stainless steel after irradiation with 400 keV Xe ions in the fluence range up to 1×10^{21} ions/m².

り、図 1 の場合と同様に (110) α ピークが現れた。加えて、 $2\theta = 26^\circ$ 近傍にピーク幅が広く強度が弱い、新ピークが誘起されることが図 4 の GXR D パターンにおいて認められる。新ピークのピーク位置、ピーク幅から求めた格子定数、粒径はそれぞれ 0.588 nm、3.4 nm であった。これらの値は TEM 観察による f.c.c 金属中の Xe 固体微粒子の場合とのよい一致を示した^{5,6)}。Ar、Kr 希ガスイオン照射鋼においても新ピークが誘起されることを GXR D 測定により示した。すなわち、希ガスイオン照射鋼では注入希ガス原子は固体化し、粒径が数 nm で内部圧力が数 GPa に達する希ガス微粒子を形成することが分かった⁷⁾。図 5 は、304 鋼に Xe イオンのイオンエネルギーを 100~400 keV、イオン照射量を $(1 \sim 10) \times 10^{20}$ ions/m² の範囲でイオン照射した場合に、GXR D 測定から得られた (111) γ ピーク強度に対する (110) α ピーク強度比のイオン照射量、イオンエネルギー依存性である。このピーク強度比がイオン照射量の増加に伴い飽和し、低イオンエネルギーの場合ほど低イオン照射量でその飽和が起こることが図 5 において見られる。Ar、Kr、Xe イオンを 5×10^{20} ions/m² 照射した 304 鋼において、GXR D 測定から同様にして得られたピーク

Fig. 5 Amount of the phase transformation estimated by GXR D in 304 stainless steel after irradiation with Xe ions as a function of ion fluence and energy.

Fig. 6 Amounts of the phase transformation estimated by GXR D in 304 stainless steel after irradiation with Ar, Kr and Xe ions in the fluence range up to 5×10^{21} ions/m² as a function of ion range.

強度比を照射イオンのエネルギーから評価したイオンの鋼中での飛程、すなわちイオンレンジの変化に対し図 6 にプロットした。図 6 において、イオン照射量の増加に対しピーク強度比がすでに飽和に達している Xe イオン照射の場合に比べ、Kr、Ar イオン照射の場合に同じイオン照射量に対しイオン誘起相変態の程度が少ないのが分かる。しかしながら、イオン照射量の増加と共に Kr、Ar イオン照射 304 鋼でもイオン誘起相変態は飽和に達し、その飽和ピーク強度比はイオンレンジの増加に比例し増加することが確かめられた。また RBS、PIXE 測定から、304 鋼表層の希ガス原子残留量がイオンエネルギーの減少、イオン種の質量の増加と共に減少するのが見られた。Al 中の Kr 希ガス微粒子のチャ

ネリング実験、メスバウア測定から、K r希ガス微粒子周辺でのひずみの発生が推察された^{8,9)}。それ故、以上の結果から希ガスイオン照射304鋼でのイオン誘起相変態の発生を我々は以下のように考えた。すなわち、希ガスイオン照射に伴う鋼表面層の高圧力状態希ガス微粒子の形成が、微粒子周辺のオーステナイト相にひずみを生じ、ひずみ誘起マルテンサイト相を発生させた。また低イオンエネルギーの場合のように、イオン照射量の増加に対する単位体積中の希ガス原子濃度の増加が速いほど、イオン誘起相変態は低イオン照射量で飽和したと推察した。このため変態の飽和量は、鋼中での希ガス微粒子分布と重なり、イオンレンジの増加に比例し増加したものと考えられる。

水素イオン、Heイオン照射304鋼でのイオン誘起相変態をGXR D、CEMS測定により見いだした。また水素イオン照射ではHeイオン照射に比べ、イオン誘起相変態の発生に100倍程度のイオン照射量を必要とし、この違いは鋼中での原子の透過性によると推察した¹⁰⁾。窒素イオン照射304鋼では、GXR D測定においてイオン照射量の増加に伴い格子の膨張を期待させるオーステナイトピークの低角度側へのシフトを観測したものの、GXR D、CEMS測定共イオン誘起相変態の発生を認めなかった。しかしながら、窒化物の形成がGXR D、CEMS測定において確認された。

IV まとめ

17/7、304オーステナイトステンレス鋼において金属イオン、希ガスイオン、軽イオンによる各種イオン照射を行い、鋼表面層でのイオン誘起現象をGXR D、CEMS測定により調べた。

17/7鋼へのFe、Ni、金属イオン照射では、鋼表面層に誘起されるマルテンサイト α 相の形成をGXR D、CEMS測定により確認した。またFeイオンがマルテンサイト安定化元素であるため、Feイオン照射がイオン誘起 α 相の形成に非常に効果的であることが分かった。

Ar、Kr、Xe希ガスイオンを照射した304鋼でのGXR D測定から、イオン誘起 α 相の形成を確認すると共に希ガス原子に起因するGXR Dピークを見いだした。これら希ガスピークの位置、幅から求めた格子定数、粒径が、金属中での希ガス微粒子について得られた値とほぼ一致したことから、希ガスイオン照射304鋼で高圧力状態にある希ガス微粒子が形成されたと推察した。GXR D測定から求めたイオン誘起相変態の程度は、Xeイオン照射の場合にもっとも効果的であり、希ガスイオン種の質量の減少と共に α 相の形成が抑制されること

が明らかになった。

水素イオンを照射した304鋼におけるイオン誘起 α 相の形成をGXR D、CEMS測定により示したが、窒素イオン照射後の304鋼では α 相の形成を認めず、代わりに窒化物の形成を確認した。

金属イオン、希ガスイオン照射オーステナイトステンレス鋼でのイオン誘起相変態の駆動力として、イオン照射に伴う組成変化、照射欠陥の発生、固体希ガス微粒子の形成を提案し、各種イオン照射におけるイオン誘起現象の違いを明らかにした。

本論文に示したように、オーステナイトステンレス鋼表面のイオンビーム改質を行ううえで、Feイオン、Xeイオン照射が有効であり、室温でのイオン照射により硬くて緻密なマルテンサイト組織を鋼表面に容易に作製、制御できることが明らかになった。イオンビームを利用した相制御が、今後材料表面処理技術の新たな有力な手法になるものと期待される。

文献

- 1) N. Hayashi, I. Sakamoto and T. Takahashi: J. Nucl. Mater., 128&129(1984), 756.
- 2) N. Hayashi, E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen and I. Sakamoto: Proc. Int. Conf. On Martensitic Transformations, edited by I. Tamura, (The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1986), p. 539.
- 3) I. Sakamoto, N. Hayashi, B. Furubayashi and H. Tanoue: Hyperfine Int., 42(1988), 1005.
- 4) E. Johnson, U. Littmark, A. Johansen and C. Christodoulides: Philos. Mag., A45(1982), 803.
- 5) C. Templier, H. Garem and J. P. Riviere: Philos. Mag., A53(1986), 667.
- 6) S. E. Donnelly and C. J. Rossouw: Nucl. Instr. and Meth., B13(1986), 485.
- 7) I. Sakamoto, N. Hayashi, B. Furubayashi and H. Tanoue: J. Appl. Phys., 68(1990), 4508.
- 8) H. H. Andersen, J. Bohr, A. Johansen, E. Johnson, L. Sarholt-Kristensen and V. Sarganov: Phys. Rev. Lett., 59(1987), 1589.
- 9) G. L. Zhang and L. Niesen: J. Phys. Condensed Matter, 1(1989), 1145.
- 10) N. Hayashi, I. Sakamoto, E. Johnson, L. Graabak, P. Borgesen and B. M. U. Scherzer: Hyperfine Int., 42(1988), 989.