



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	SUS301 鋼におけるイオン注入によるマルテンサイト核形成
Author(s)	木下, 博嗣; 高橋, 平七郎; Gustiono, Dwi 他
Citation	日本金属学会誌, 72(8), 631-636 https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.631
Issue Date	2008-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76949
Type	journal article
File Information	J. Jap. Inst. Met. Mater. V. 72(8) 631.pdf



SUS301 鋼におけるイオン注入による マルテンサイト核形成*

木下 博 嗣 高橋平七郎 Dwi Gustiono
坂口 紀 史 柴山 環 樹 渡 辺 精 一

北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 8 (2008), pp. 631-636
© 2008 The Japan Institute of Metals

Ion Implantation Induced Martensite Nucleation in SUS301 Steel

Hiroshi Kinoshita, Heishichiro Takahashi, Dwi Gustiono,
Norihito Sakaguchi, Tamaki Shibayama and Seiichi Watanabe

Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Phase transformation behaviors of the austenitic 301 stainless steel was studied under Fe^+ , Ti^+ and Ar^+ ions implantation at room temperature with 100, 200 and 300 keV up to fluence of 1×10^{21} ions/ m^2 and the microstructures were observed by means of transmission electron microscopy (TEM). The plane and cross-sectional observations of the implanted specimen showed that the induced-phases due to implantation from the γ matrix phase were identified as α' martensite phases with the orientation relationship of $(\bar{1}\bar{1}0)_\alpha // (11\bar{1})_\gamma$ and $[111]_\alpha // [011]_\gamma$ close to the Kurdjumov-Sachs (K-S). The ion implantation induced phases nucleated near the surface region and the depth position of the nucleation changed depending on the ion accelerating energy and ion species. It was also found that the induced martensite phases nucleate under the influence of the stress distribution, which is introduced due to the concentration of implanted ions, especially due to the stress gradient caused by the corresponding concentration gradient.

(Received March 27, 2008; Accepted May 28, 2008)

Keywords: stainless steel, phase transformation, induced-martensite transformation, ion implantation, concentration gradient

1. は じ め に

ステンレス鋼は、原子炉、海洋プラント、工業および住宅にとって重要な構造材料であり、更に高機能を付加するような改良が期待されている。イオン注入法は、高機能材料および傾斜機能材料の合成をはじめ、表面改質の有用な方法として知られている^{1,2)}。オーステナイト系ステンレス鋼の表面へのイオン注入により、材料表面の摩耗特性、耐食性が向上し³⁻¹¹⁾、この表面特性の改善は表面で変態したマルテンサイト相の形成と密接に関係している。

イオン注入法により核形成する変態相の分布は加速エネルギーに依存することから、注入エネルギーの制御により表面層領域に集中的に変態相を形成分布させることが可能となる。各種のステンレス鋼を対象に種々のイオンを用いたイオン注入による相変態過程およびその機構に関する研究が透過電子顕微鏡(TEM)、X線回折、ラザフォード後方散乱およびメスバウアー測定により行われてきた¹²⁻³⁰⁾。

これまでの研究から、Fe, Cr, Niを主成分とするSUS316とSUS304オーステナイトステンレス鋼に重イオン(P, Sb,

Mo等)および不活性ガスイオン(H, He, Ar, Kr, Xe等)を注入することによりオーステナイト相(γ)がマルテンサイト相(α')に変態することが透過電顕観察から明らかにされてきた。

また、イオン注入の照射過程で結晶が損傷を受け、格子欠陥が導入され^{12,13,17,25)}、種々サイズの変態相がイオン注入した表面近傍に形成されることが認められている^{13,19,25)}。核形成する変態相の量とサイズは、注入量と共に増加するが、オーステナイト安定化元素であるNi、フェライト安定化元素のCr、不活性ガスイオンであるAr等の注入イオン種に影響されないことが知られている¹⁹⁾。さらに、オーステナイト(γ)マトリックスと、誘起マルテンサイト(α')相の間の方位関係はKurdjumov-Sachs^{17,31)}を満たし、また、マルテンサイト変態は、注入イオン濃度分布に起因する応力により引き起こされることが示唆された^{18,19,21,22)}。しかし、イオン注入過程で誘起される相変態のミクロ過程、並びにその機構は未だ不明な点が多く残されている。

多くの研究において、高エネルギー、高濃度のイオン注入により相変態を誘起させているが、本研究では、比較的相変態の起こりやすいSUS301ステンレス鋼を用いた。相変態に対する注入イオンの効果を明らかにする目的から、 Fe^+ 、 Ti^+ および Ar^+ イオンの注入を行い、相変態するプロセスに注目し微細組織観察を行った。

* Mater. Trans. 48(2007) 924-930に掲載

Table 1 Chemical composition of 301 stainless steel (mass%).

Cr	Ni	Mn	Si	Mo	N	Cu	P	Al	C	O	S
17.46	6.19	1.6	0.48	0.18	0.17	0.16	0.025	0.003	0.021	0.0021	0.0018

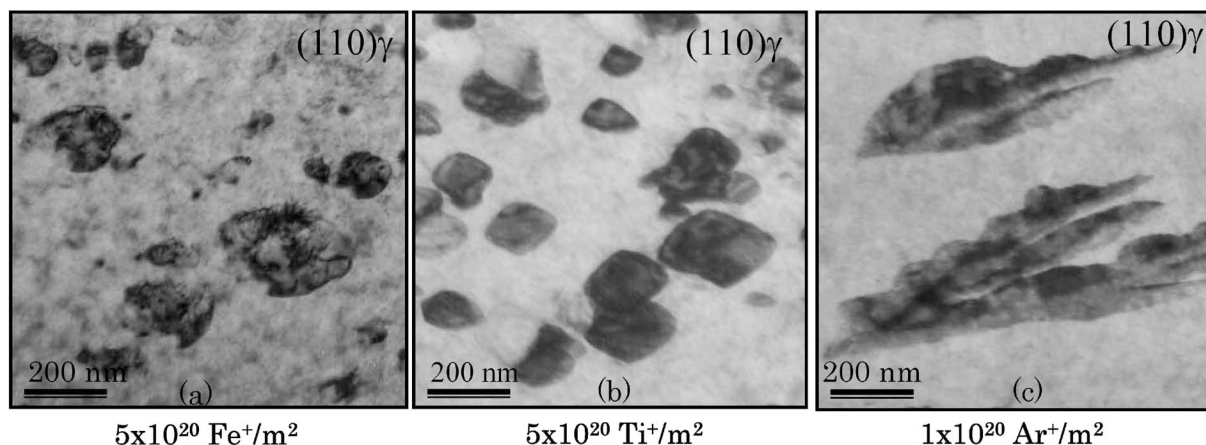


Fig. 1 Microstructures of the transformed phases after ion implantation with Fe^+ , Ti^+ and Ar^+ to the fluence of (a) $5 \times 10^{20} \text{ Fe}^+/\text{m}^2$, (b) $5 \times 10^{20} \text{ Ti}^+/\text{m}^2$ and (c) $1 \times 10^{20} \text{ Ar}^+/\text{m}^2$ at room temperature.

2. 実験方法

市販のオーステナイト SUS301 ステンレス鋼より、厚さ 0.15 mm, 直径 3 mm のディスクを打ち抜き、1373 K で 30 分残留応力除去のための熱処理を施した。TEM 観察用試料は、95% 酢酸、5% 過塩素酸電解液を用い室温で電解研磨を行った。また、断面観察用試料は、収束イオンビーム(FIB)装置により作製した。

イオン注入は、 Fe^+ , Ti^+ および Ar^+ イオンを室温で加速エネルギー 100, 200, 300 keV で最大 $5 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{cm}^2$ まで注入した。試料中の注入イオンの濃度、および導入欠陥濃度分布は TRIM コードを用い計算した。組織は、200 keV の透過電子顕微鏡(JEOL JEM-2000FX and JEOL JEM-2010F)により観察した。実験に用いた SUS301 試料の化学組成を Table 1 に示す。

3. 実験結果と考察

3.1 注入試料の平面観察

Fig. 1(a), (b), (c)は、室温で Fe^+ イオンと Ti^+ イオンを $5 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{m}^2$, Ar^+ イオンを $1 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{m}^2$ 注入したときの電顕観察組織を示す。各イオン種の注入によりステンレス鋼の素地中に新たに析出相が形成され、その分布は注入イオン種によって異なっている。即ち、 Fe^+ イオンと Ti^+ イオンを注入した場合は塊状を呈し、 Ar^+ イオンの場合は、注入 Ar ガスに起因する複雑な応力分布状態の下では誘起析出相は不規則な形状となる。この様に、注入で誘起される相は固体原子イオンかガスイオンであるかにより異なった形状で観察された。また、析出相は一様に表面を覆って形成されるのではなく、分散して核形成されていることが観察された。

Fig. 2(a), (b), (c)は、各イオン注入で形成された析出相とその制限視野電子回折像を示す。電子線回折像は図中の点線領域からの像である。オーステナイト(γ)マトリックスの $[011]_\gamma$ 晶帯軸方向から観察したマイクロ組織である。誘起析出相と共にイオン注入過程で導入された損傷組織が観察される。マトリックスと誘起析出相の電子線回折像の解析から、析出相はマトリックス(α)と $(01\bar{1})_\alpha // (\bar{1}11)_\gamma$ および $[011]_\gamma // [111]_\alpha$ の方位関係にあり、Kurdjumov-Sacks 関係²⁸⁻³⁰⁾ のマルテンサイト変態相であることが確認された。

次に、イオン注入で導入される欠陥のマルテンサイト変態に及ぼす影響を検討する目的から、 Ti^+ 注入中の照射欠陥の発達過程を観察した結果を Fig. 3 に示す。多数の欠陥が注入の初期段階から導入され、注入量と共に黒点状の微細組織が試料全面に形成され成長した。Fig. 3(c)に観察される黒いコントラスト像からの電子線回折像は、変態相からの回折を伴うブロードな回折像を示した。このことから、 $7.64 \times 10^{18} \text{ Ti}^+/\text{m}^2$ の注入ですでに相変態が生じていることを示している。これら観察結果から、注入イオン元素の固溶濃度が増加すると共にイオン注入による照射欠陥の導入に伴う内部エネルギー変化により相変態が誘起されることが示唆される。

3.2 注入イオンの分布と導入欠陥

注入イオンと欠陥濃度の分布は、加速エネルギーとイオン種に依存し、その分布は TRIM コードにより理論的に計算できる。加速エネルギー 300 keV で注入された Fe^+ , Ti^+ および Ar^+ イオン計算によるプロファイルを図 4(a)に、また、 Ti^+ を 100 keV, 200 keV および 300 keV で注入した場合の分布を図 4(b)示す。この分布曲線から、300 keV で Fe^+ , Ti^+ および Ar^+ イオンの場合、注入したイオンの濃度ピークはおよそ 100 nm, 120 nm および 150 nm になると予想される。また、 Ti^+ イオンを 100 keV, 200 keV およ

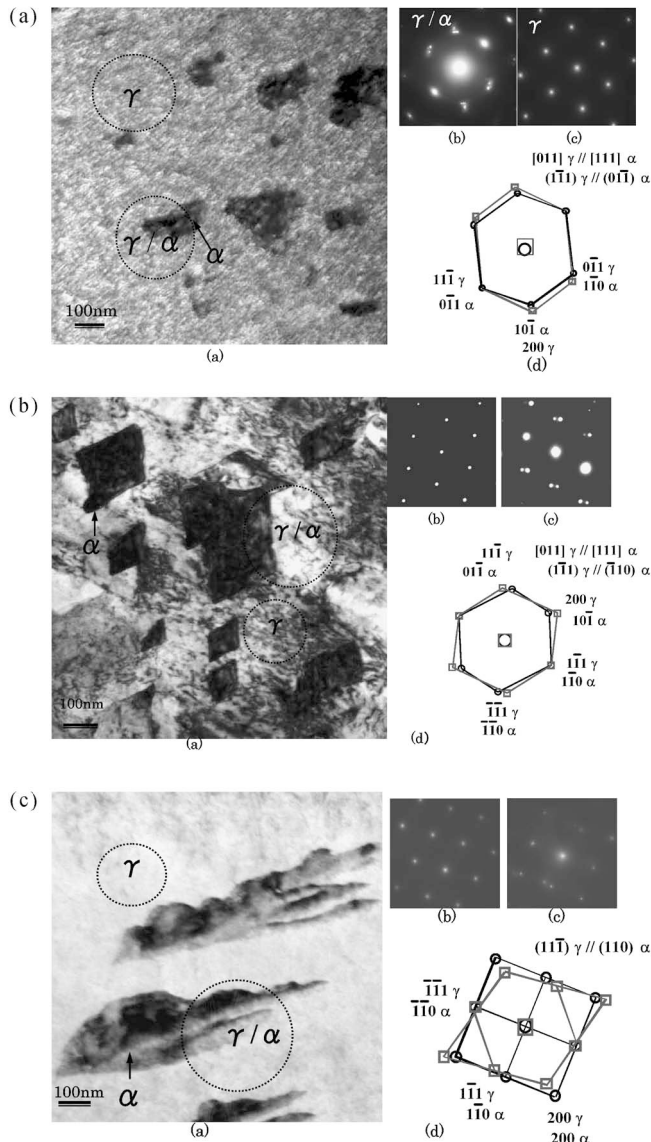


Fig. 2 Analysis of transformed phases by selected area diffraction after ion implantation with 5×10^{20} ions/m² at room temperature; (a) Fe⁺ implantation, (b) Ti⁺ implantation and (c) Ar⁺ implantation.

び 300 keV で注入した場合のピークはおよそ 40 nm, 75 nm および 120 nm である. この様に, 注入イオンの濃度ピークは, イオンの質量が軽いほど, また, 注入エネルギーが高いほど深くなる. 注入したイオンの濃度分布は, EDS 装置を用いて実験的に測定され, その結果は計算による分布とはほぼ一致することが確認されている²⁹⁾.

Fig. 1 に示したと同様の Fe⁺, Ti⁺ および Ar⁺ イオンを室温 300 keV で 5×10^{20} ions/m² まで注入した試料について変態相の分布を断面観察した. 断面観察用試料は Ga イオンによる表面損傷を避けるため, W を表面に蒸着した後に FIB (収束イオンビーム) 装置を用いて作成した. Fig. 5 は 300 keV で Fe⁺, Ti⁺ および Ar⁺ イオンを注入した試料の断面組織観察結果の一例を示す. 表面に観察されるような黒いコントラスト層は W 蒸着相であり, 誘起マルテンサイト相は W 蒸着相の直下の矢印で示している領域に形成されているのが観察される.

この組織観察から, マルテンサイト変態相は表面近傍の限られた領域に形成されているのが明らかである. また, このイオン注入による変態相は試料の一定深さ領域で核発生し, 試料の厚さ方向の内部ではなくほとんどが表面方向に成長している. また, 変態核生成の深さ分布はイオン種によって異なっていた. 即ち, イオン注入される表面から一定深さ領域でマルテンサイト変態が開始し, 変態が表面方向へ進行していた. Fig. 4 に示した TRIM コードによる計算から得られた注入イオンと欠陥濃度分布曲線における各ピーク位置と実験的に観察された変態開始位置を比較すると, Fig. 5 から観察されるようにマルテンサイト変態相の核発生した領域と注入イオン元素濃度ピーク位置は一致していない. 即ち, イオン注入過程で導入された照射欠陥と注入イオン濃度がマルテンサイト核発生の直接の要因ではなく, 注入イオン元素の絶対濃度値以外の他の因子がマルテンサイト変態の誘起に影響を与えていることが示唆される.

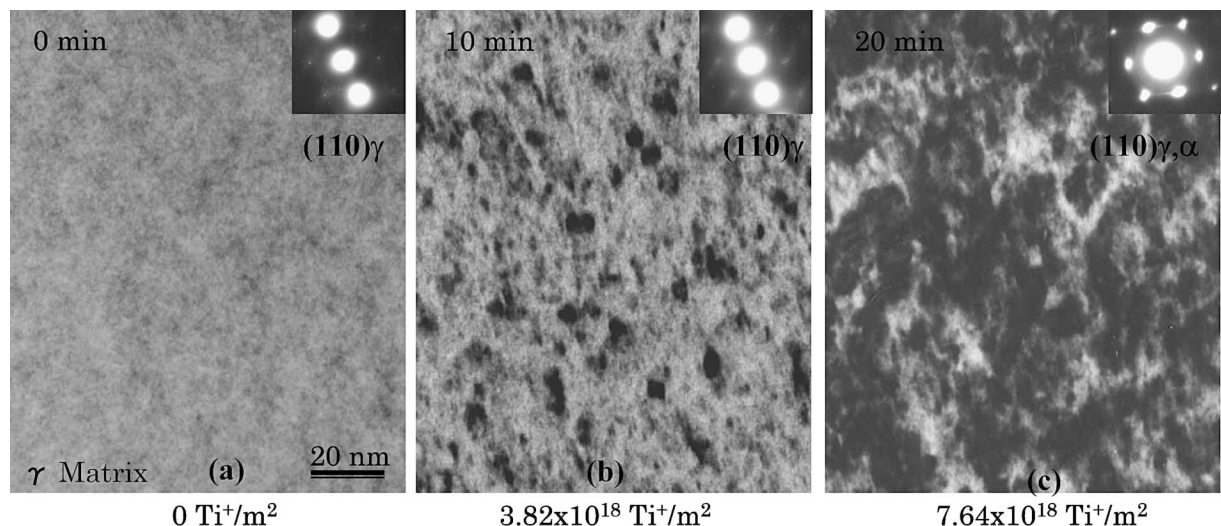


Fig. 3 Microstructural change during Ti⁺ ion implantation at room temperature with near the $[011]_{\gamma}$ zone axis; (a) before ion implantation, (b) defect cluster formation, and (c) initiation of martensite transformation.

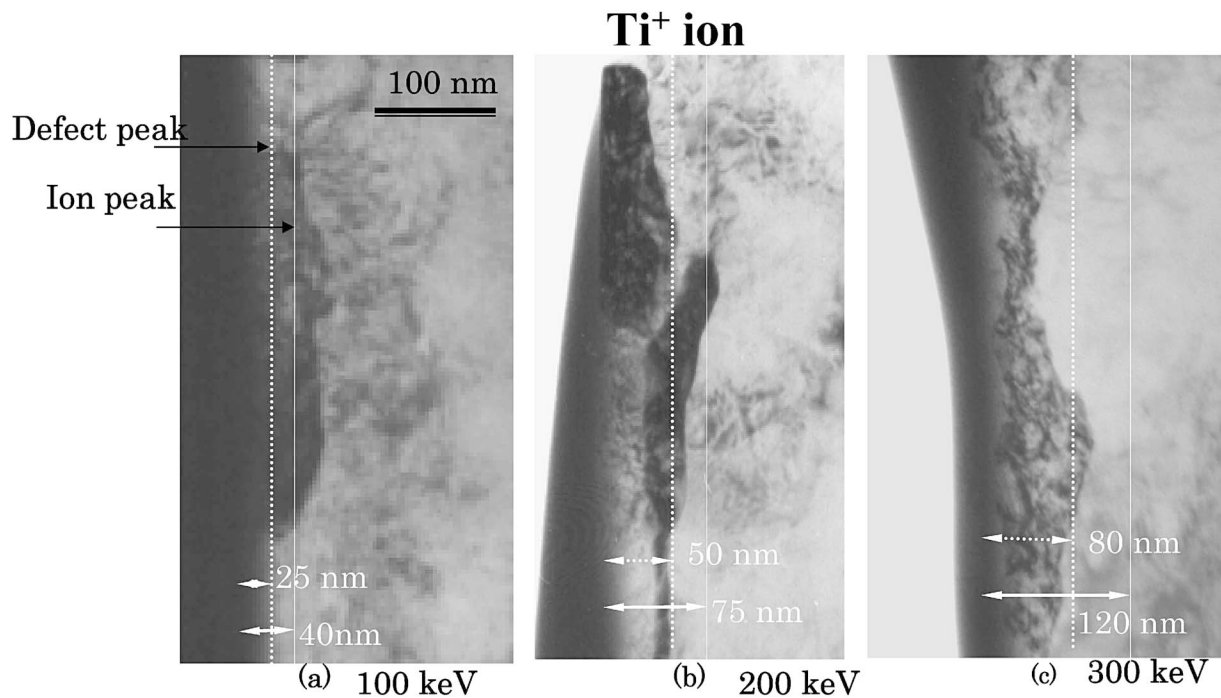


Fig. 6 Cross-sectional observation of transformed phase after Ti⁺ implantation (a) at 100 keV, (b) at 200 keV and (c) at 300 keV.

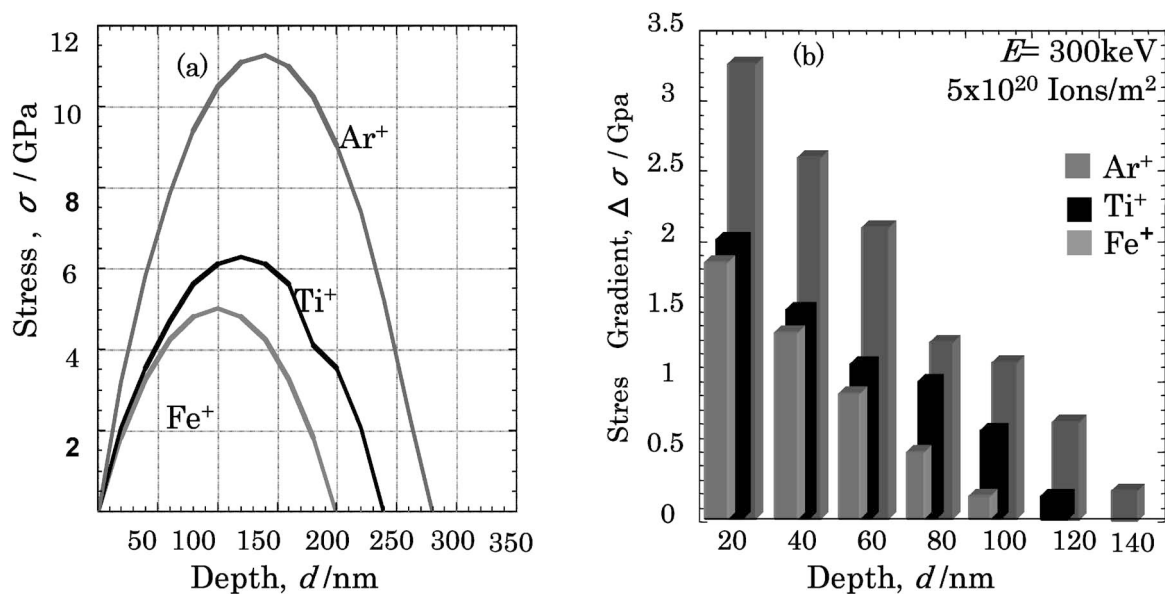


Fig. 7 Stress distribution profiles estimated from ion concentration implanted (a) and stress difference estimated from stress contribution profile in (b) at a given depth in the region with 20 nm width.

変化の相変態への影響が想定されるが、本実験では、導入欠陥の量は注入イオン量よりも一桁低くまた、導入された欠陥のほとんどは、転位などのクラスターを形成するため体積変化に及ぼす効果は無視できるほど小さいと仮定できる。従って、注入イオン元素が過剰に固溶することによる体積膨張に伴う歪み効果に注目して、変態への影響を検討した。イオン注入による結晶の単位体積当たりの平均体積変化を下記の関係により評価した。

$$\varepsilon(\text{strain}) = V(\text{ions}) / (V(\text{matrix}) + V(\text{ions})),$$

$$\sigma(\text{compressive stress}) = \varepsilon \cdot K,$$

K; bulk modulus 168 GPa³²⁾

例として、Ar⁺ イオン注入した試料の濃度ピーク位置での体積変化に伴う歪みを評価すると、 ε の値は約 0.069 となる。

このように上記式から、注入イオン元素濃度分布に対応する応力分布を注入深さの関数として、Fig. 7(a)に示した。得られた応力分布は、Fig. 4(a)の濃度分布に対応して同様の分布状態を示すことから、各ピーク位置も同じである。

次に、変態相を誘起する応力効果を、注入イオン濃度勾配に依存する応力勾配の観点から検討した。この応力勾配の評価には、Fig. 7(a)で得られた計算による応力分布から、注入深さ方向に沿って、20 nm 間隔で応力差を評価した。その

結果を, Fig. 7(b)に示した. 得られた応力は, 表面近傍で最も高く, 深くなるに伴い減少する.

一方, Fig. 5 から, Fe^+ , Ti^+ および Ar^+ イオン注入で観察された変態核発生位置深さとして, 各々, 約 80 nm, 90 nm, 120 nm が求められた.

Fig. 7(b)において, 各イオンに対して, 変態相が観察された注入深さにおける応力(応力差)を比較検討した結果, 各注入イオンに共通して相変態が観察された応力は, ほぼ等しくなっている. 例えば, Fe^+ イオン注入で変態が生じる深さ 80 nm での値, 約 0.5 GPa 以上であることから, 同一の鋼種における変態応力はイオン元素に関係なく同一であることを考慮すると, SUS301 に室温で 5×10^{20} ions/m² までイオン注入した時に相変態が生じる臨界応力は, 約 0.5 GPa と推測され, これが本鋼の変態しきい応力に相当すると考えられる. また, この値は, Q. Wang らの研究による³³⁾マルテンサイト核形成に対する応力値と非常に近い値である.

以上の結果から, イオン注入におけるマルテンサイト変態の核形成は, 注入イオン濃度に起因する応力勾配が主要因と考えられる. なお, 本研究では, 損傷欠陥による内部応力増加の効果を無視したが, イオン注入過程で導入される照射欠陥濃度が高くなる場合には, その効果を考慮する必要がある, 今後の課題である.

4. 結 言

(1) Fe^+ , Ti^+ および Ar^+ イオンの注入により, SUS301 オーステナイトステンレス鋼に析出物状に分布したマルテンサイト変態相が誘起された. 変態相は Kurdjumov-Sachs 関係 $[011]_y // [111]_\alpha$ および $(\bar{1}11)_y // (01\bar{1})_\alpha$ とほぼ一致した.

(2) マルテンサイト相は, 試料表面近傍で核発生し, その深さはイオン種およびイオンの加速エネルギーに依存した.

(3) TRIM コードで計算された注入イオンと欠陥濃度ピーク位置は, 断面観察により得られた変態の開始位置とは一致しない.

(4) イオン注入元素の濃度勾配により生じる体積変化に起因する応力効果が相変態の重要な駆動力になり, 注入イオン種には依存しないことが示唆された.

文 献

- 1) R. E. Fromson and R. Kossowsky: *Metastable Materials Formation by Ion Implantation*, ed. by S. T. Picraux and W. J. Choyke, (MRS, Massachusetts, 1982) pp. 355-362.
- 2) J. K. Hirvonen: *Ion Implantation and Ion Beam processing of Materials*, ed. by G. K. Hubbler, *et al.* (MRS, Massachusetts, 1984) pp. 621-629.
- 3) F. G. Yost, E. L. Follstaedt, A. J. Knapp and S. T. Picraux: *Metastable Materials Formation by Ion Implantation*, ed. by S. T. Picraux and W. J. Choyke, (MRS, Massachusetts, 1982) pp. 261-268.
- 4) L. L. Singer and R. A. Jeffries: *Ion Implantation and Ion Beam processing of Materials*, ed. by G. K. Hubbler, *et al.* (MRS, Massachusetts, 1984) pp. 673-678.
- 5) J. J. Au and P. Sioshanshi: *Ion Implantation and Ion Beam processing of Materials*, ed. by G. K. Hubbler, *et al.*, (1984, MRS, Massachusetts) pp. 679-684.
- 6) I. L. Singer: *Appl. Surf. Sci.* **18** (1984) 28-62.
- 7) P. J. Evans, J. Hyvarinen and M. Samanahadi: *Surf. Coat. Technol.* **71** (1995) 151-158.
- 8) S. Fayer, D. Treheux and P. Guiraldenq: *Wear*, **122** (1988) 255-266.
- 9) A. A. Youssef, P. Budzynski, J. Filiks, B. Kamienska and D. Maczka: *Vacuum*, **68** (2002) 131-137.
- 10) G. Bombara, M. Cavallini, G. Dearnaley, P. D. Goode and R. Fratesi: *Surf. Technol.* **18** (1983) 21-30.
- 11) F. J. Pez, M. P. Hierro, C. Gez, L. Martez and P. G. Viguri: *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002) 250-259.
- 12) E. Johnson, T. Wohlenberg and W. A. Grant: *Phase Transist.* **1** (1979) 21-34.
- 13) E. Johnson, U. Littmark and A. Johansen: *Philos. Mag.* **A45** (1982) 803-821.
- 14) N. Hayashi and I. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 1100-1101.
- 15) I. Hayashi, A. Sakamoto and T. Takahashi: *J. Nucl. Mater.* **128-129** (1984) 756-759.
- 16) S. Fayeulle, D. Trehuux and C. Esnouf: *Nucl. Instrum. Meth.* **B7-8** (1985) 171-176.
- 17) E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen, H. Roy-Poulsen and A. Christiansen: *Nucl. Instrum. Meth.* **B7-8** (1985) 212-218.
- 18) N. Hayashi, E. Johnson, A. Johansen and L. Sarholt-Kristensen and I. Sakamoto: *Proc. Intre. Conf. on Martensitic Transformations* (JIM, Nara-Japan, 1986) pp. 539-544.
- 19) E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen, L. Graaback, N. Hayashi and I. Sakamoto: *Nucl. Instrum.* **N19-20** (1987) 171-176.
- 20) E. Johnson, L. Graaback, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen, B. M. U. Scherzer, N. Hayashi and I. Sakamoto: *Nucl. Instrum. Meth.* **B39** (1989) 567-572.
- 21) N. Hayashi, I. Sakamoto and E. Hohson: *Proc. 12th Symp.* (ISIAT '89, Tokyo, 1989) pp. 495-500.
- 22) E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen, S. Steenstrup, Gerritsen, C. J. M. Denissen, H. Keetels, J. Politiek, N. Hayashi and I. Sakamoto: *Nucl. Instrum. Meth.* **B50** (1990) 119-126.
- 23) I. Sakamoto, N. Hayashi, B. Furubayashi and H. Tanoue: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 4508-4512.
- 24) I. Sakamoto, N. Hayashi, B. Furubayashi and Tanoue: *J. Nuc. Mat.* **179-181** (1991) 1053-1056.
- 25) G. Xie, M. Song, K. Mitsuishi and K. Furuya: *J. Nucl. Mat.* **281** (2000) 80-83.
- 26) N. Mottu, M. Vayer, P. Andreaz, T. H. Sauvge, G. Blondiaux and R. Erre: *Surf. Coat. Techno.* **151-152** (2002) 47-50.
- 27) S. Raud, H. Garem, A. Naudon, P. J. P. Villain and P. Moine: *Mat. Sci. Eng.* **A115** (1989) 245-251.
- 28) D. Gustiuno, N. Sakaguchi, T. Shibayama, H. Kihoshita and H. Takahashi: *The Fourth Pacific Rim Inter. Conf. on Advanced Materials and Processing* (PRICM4, 2001, JIM) pp. 1497-1499.
- 29) D. Gustiuno, N. Sakaguchi, T. Shibayama, H. Kinoshita and H. Takahashi: *J. of Electron Microscopy* **52** (2003) 559-453.
- 30) D. Gustiuno, N. Sakaguchi, T. Shibayama, H. Kinoshita and H. Takahashi: *Mater. Trans.* **45** (2004) 65-68.
- 31) G. Kurdjumov and G. Sachs: *Z. F. Phys.* **64** (1930) 325-343.
- 32) *Chronological Scientific Tables*, ed. National Astronomical Observatory, (Maruzen Co. Ltd., 1989).
- 33) Q. Wang, H. Ogiso, S. Nakano, J. Akedo and H. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods in Physics Research Section B* **217** (2004) 598-602.