

学位論文題名

Study on Ion Implantation-Induced
Martensitic Transformation in
Austenitic Stainless Steel by Means of TEM

(オーステナイト系ステンレス鋼における
イオン注入マルテンサイト変態に関する透過電子顕微鏡による研究)

学位論文内容の要旨

最近、薄膜材料の高機能化あるいはバルク材料表面の機械的、化学的特性に優れた材料開発・改質が強く求められている。これまでオーステナイト系ステンレス鋼においては、材料改質法として、主に、焼入れ、冷間加工や水素注入等を利用することにより、マルテンサイト相形成による改質が古くから研究され、現在も広く用いられている。一方、18-8並びに316ステンレス鋼への隣イオン注入によって、オーステナイト(γ)相から α マルテンサイト相が形成されることがJonsonらの研究により明らかにされて以来、遷移金属や希ガス元素など種々のイオンをオーステナイト系ステンレス鋼に注入することによる誘起マルテンサイト変態に関する研究が精力的に行われ、これまでイオン注入下でのマルテンサイト変態は、注入元素の強制固溶に伴う結晶内部における応力場の形成に起因することがX線回折実験等から示唆された。しかし、イオン注入誘起マルテンサイト変態過程における、変態相核形成のマイクロサイトと注入元素分布との関係と相成長過程や変態駆動力への効果およびイオン注入誘起変態機構は未解決である。

本研究は、イオン注入過程で誘起されるマルテンサイト変態過程をマイクロ構造観察・解析により解明することを目的に、301オーステナイト系ステンレス鋼を用い、Ti及びFe金属イオン、およびArガスイオン注入と超高压電子顕微鏡(TEM)による微細組織のその場観察実験により行った。特に、イオン注入パラメータ(元素種、注入量、加速電圧等)の相変態現象に及ぼす効果を組織の平面並びに断面観察により調べた。また、イオン加速器連結型超高压電子顕微鏡を用いた「その場」観察実験手法を活用することにより、イオン注入誘起マルテンサイト相核形成及び成長機構を検討した。

本論文は、6章から構成されている。

第1章は、序論で、マルテンサイト相変態に関する研究の現状を述べ、イオン注入による相変態の未解決課題と研究目的について述べた。

第2章では、本研究に用いた実験手法である、イオン注入法の原理、条件および相変態過程の直接観察のための電子顕微鏡観察用の試料作成法について記述した。

第3章では、Ti、FeおよびArの各イオン注入により誘起されたマルテンサイト相の組織観察に基づいた変態挙動を解析した。その結果、溶体化処理した301ステンレス鋼に対し、100keVから300keVのエネルギーを有するTi、Fe並びにArイオンを室温で注入した結果、イオン注入過程で微細な積層欠陥転位ループ等の格子欠陥集合体が多数形成され、注入量の増大に伴い、マルテンサイト相が誘起されることが観察された。この誘起マルテンサイト相は一定の晶癖面を有する析出形態として、オーステナイト(γ)相マトリクス中に分散して誘起された。また、その数密度および誘起析出相サイズはイオン注入量の増加に伴い増大することが観察された。特に、Arイオンを注入した場合に他の元素と比較してマルテンサイト変態が促進されることを見出した。さらに、素地とマルテンサイト相との方位関係を解析した結果、Fe並びにTiイオン注入した場合には、Kurdjumov-Sach(K-S)関係にあり、Arイオン注入の場合には、K-S関係とNishiyama-Waassermann(N-W)関係の変態相であることが判明、

イオン注入誘起マルテンサイト変態は、注入イオン種に強く依存することを示した。また、注入イオン種のステンレス鋼の相安定性に及ぼす効果をSchaeffler相図に基づき検討した結果、誘起マルテンサイトは、注入イオンによる組成変動に起因しないことを示し、イオン注入誘起マルテンサイト変態の主な駆動力として、注入元素により結晶格子内に導入された局所的な応力に起因することを見出し、注入イオンの原子半径の大きいほどマルテンサイト相が誘起されやすいこと、おとびイオン注入中に導入された{111}積層欠陥がマルテンサイト相の形成核と作用していることが示唆された。

第4章では、断面TEM観察によるイオン注入誘起マルテンサイト相分布について解析した。各イオン注入後の試料に対してFIB加工装置を用いて断面TEM試料を作成した。同試料の微細組織解析により、FeおよびTiイオン注入試料では試料の表層に多数のマルテンサイト相が観察された。TRIMコードによる計算とEDS分析により実験的に測定された注入元素濃度プロファイルは良く対応することを確認した。さらに、この注入元素濃度分布とマルテンサイト相の形成位置を検討した結果、マルテンサイト相は注入元素濃度勾配の最も大きい領域で形成されていることが判明した。一方、Arイオン注入試料においては、マルテンサイト変態が確認された領域は試料表面から注入領域のさらに深い位置まで広がっていた。これらの結果から、マルテンサイト変態は注入元素の濃度増加に伴う相不安定性に起因するのではなく、注入元素濃度勾配の差に起因する局所的な歪みが駆動力となってマルテンサイト変態が誘起され、Arイオンにおいては特にその歪み効果が大きく影響することをはじめて明らかにした。

第5章は、イオン連結型超高压TEMを用いた「その場」観察に基づく相変態の動的挙動について述べた。100keV Arイオン注入下において生ずる内部微細組織変化とマルテンサイト核形成・成長過程を室温にて「その場」TEM観察した。イオン注入開始から数分後、マトリクス中に多数の微細なマルテンサイト相が分散して形成された。その後の注入により、マルテンサイト相の成長と隣接相同士の合体により粗大なマルテンサイト相が形成されることが観察された。特に、マルテンサイト相の成長・合体過程に先立ち、隣接する相から変態転位が形成され、この転位を介してマルテンサイト相が成長、あるいは合体することにより粗大化する過程がその場観察実験から実証された。

第6章では、本研究内容をまとめて記述した。

以上、本論文では、イオン加速器を用いたイオン注入実験と透過電子顕微鏡によるミクロ組織観察から、イオン注入により誘起されるマルテンサイト相は、注入元素種とその濃度分布に起因する濃度勾配に依存し、また、その核形成にイオン注入で導入される積層欠陥が重要な役割を担うこと、並びにマルテンサイト相の成長速度は比較的遅いことをその場観察実験により解明した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 平七郎
副 査 教 授 大 貫 惣 明
副 査 教 授 工 藤 昌 行
副 査 助 教 授 柴 山 環 樹

学 位 論 文 題 名

Study on Ion Implantation-Induced Martensitic Transformation in Austenitic Stainless Steel by Means of TEM

(オーステナイト系ステンレス鋼における
イオン注入マルテンサイト変態に関する透過電子顕微鏡による研究)

最近、薄膜材料の高機能化あるいはバルク材料表面の機械的、化学的特性に優れた材料開発・改質が強く求められている。これまでオーステナイト系ステンレス鋼においては、材料改質法として、主に、焼入れ、冷間加工や水素注入等を利用したマルテンサイト相形成による改質が古くから研究され、現在も広く用いられている。一方、18-8 ステンレス鋼並びに316 ステンレス鋼へのPイオン注入によって、オーステナイト (γ) 相から α マルテンサイト相が形成されることがJonsonらの研究により明らかにされて以来、遷移金属や希ガス元素など種々のイオンをオーステナイト系ステンレス鋼に注入することによる誘起マルテンサイト変態に関する研究が精力的に行われ、これまでガスイオンや金属イオン注入によるマルテンサイト変態は、注入元素の強制固溶に伴う結晶内部における応力場の形成に起因することがX線回折実験等から示唆された。しかし、このイオン注入誘起マルテンサイト変態過程における変態相核形成のマイクロサイトと注入元素分布との関係、相成長過程、変態駆動力などイオン注入で誘起される変態機構は未解決である。

本論文は、イオン注入により誘起されるマルテンサイト変態過程をマイクロ構造観察・解析により解明することを目的として、301 オーステナイトステンレス鋼を用い、TiとFeの金属イオンおよびArガスイオンの注入と超高压電子顕微鏡による微細組織のその場観察実験法により行った。特に、イオン注入パラメーターとして、元素種、注入量、加速エネルギー等の相変態現象におよぼす効果をマイクロ組織観察により調べた。さらに、変態挙動についてイオン加速器連結型超高压電子顕微鏡を用いた「その場」実験による動的観察からイオン注入誘起マルテンサイト相核形成および成長機構を検討したものである。

まず、100keV から 300keV のエネルギーで溶体化処理した 301 ステンレス鋼にTi、FeおよびArイオンを室温で注入することにより誘起されたマルテンサイト相の組織観察に基づいた変態挙動の解析から、各元素のイオン注入過程で微細な積層欠陥転位ループ等の格子欠陥集合体が多数形成され、注入量の増大に伴いマルテンサイト相がほぼ均一誘起されることを観察した。この誘起マルテンサイト相は一定の晶癖面を有する析出形態でオーステナイト (γ) 相マトリクス中に分散して誘起され、その数密度および誘起析出相サイズはイオン注入量の増加に伴い増大することを確認した。特に、Arイオンを注入した場合に他の元素と比較してマルテンサイト変態が促進されることを見出した。さらに、素地とマルテンサイト相との方

位関係を解析した結果、Fe並びにTiイオン注入した場合には、Kurdjumov-Sach関係の方位関係にあり、Arイオン注入の場合の方位関係は、Nishiyama-Waassermann関係の変態相であることを同定し、このイオン注入誘起マルテンサイト変態は、注入イオン種によって異なることを示した。

次に、断面透過電子顕微鏡観察によるイオン注入誘起マルテンサイト相分布を解析した。その結果、Ar、FeおよびTiイオン注入試料では表面層に集中してマルテンサイト相が形成されることを確認した。この変態相の形成した領域における注入元素の濃度分布を実験的に分析し、変態相の形成位置との関連をステンレス鋼の相安定性におよぼす注入量、注入元素の濃度分布およびイオン種の効果を考慮して検討した結果、観察されたマルテンサイトは、注入元素によるオーステナイト相不安定化による影響よりも、注入元素の濃度分布状態を反映し結晶内に導入された局所的な応力に起因して誘起されることを明らかにし、このイオン注入元素の応力効果は原子半径の大きいイオン種ほど大きいことを見出した。また、この局所内部がイオン注入過程で導入された格子欠陥である積層欠陥面に作用し、一定応力以上の大きさになるとマルテンサイトがその格子欠陥を核生成サイトとして、誘起されることを示唆した。特に、Arイオン注入においては、高い内部応力が広範囲に作用するためマルテンサイト変態相の形成領域は一層深い位置まで広がって形成されることをはじめて明らかにした。

さらに、イオン連結型超高压電子顕微鏡を用い、マルテンサイト核形成・成長過程等の内部微細組織変化を「その場」実験により動的に直接観察した。その結果、イオン注入開始所期の段階からマトリクス中に多数の微細な格子欠陥クラスターが形成され、注入量の増加に伴いマルテンサイト相が分散して形成されることを確認し、注入量の増加に伴いマルテンサイト相は緩やかに成長し、それに伴い隣接相同士の合体が起こり、マルテンサイト相が大きく成長する過程を動的に実証した。

以上、本論文では、イオン加速器を用いたイオン注入実験と透過電子顕微鏡によるマイクロ組織観察から、イオン注入により誘起されるマルテンサイト相は、注入元素種とその濃度分布に起因する局所的な応力集中に起因し、その核サイトとしてイオン注入で導入される格子欠陥、特に積層欠陥が重要な役割を担うこと、並びにマルテンサイト相は緩やかな成長と合体を伴い成長する過程をその場観察実験により解明したものであり、材料工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。