

論文

二重イオン注入した金属材料の硬化機構

谷口昌平*¹⁾ 北原明治*²⁾ 若山修一*³⁾ 江里口映子*⁴⁾ 陶山直樹*⁴⁾

Mechanism of surface hardening on dual ion implanted metals

Shohei TANIGUCHI, Akiharu KITAHARA, Shuichi WAKAYAMA, Eiko ERIGUCHI and Naoki SUYAMA

Abstract The dual implantation of silicon and carbon ions into copper, iron and SKD11 were carried out with a MeV ion accelerator. Analysis by transmission electron microscopy revealed that the ion implanted layer of a Cu substrate is crystalline, while that of an Fe substrate is amorphous. The hardness was measured as a function of the depth by a continuous stiffness measurement method with a nano indenter. Dual ion implantation was found to enhance the hardness of a substrate, and the peak hardness occurred at a smaller depth than the peak concentration of the implanted layer. Cross-sectional transmission electron microscope images of ion implanted layers, taken under the indentations with various depth, showed that the indenter did not fracture the implanted layer, but rather deformed it plastically. These data provide us with a qualitative understanding of the hardening mechanism.

Keywords Dual ion-implantation, Si ion, C ion, SiC, TEM, FIB, Nano-indentation

1. はじめに

イオン注入法は、熱処理を伴わずに、任意のイオンを添加する技術として知られている。イオンの添加やイオンエネルギーの効果により、表層に化合物層の形成や結晶構造の変化を引き起こし、耐摩耗性を向上させることが可能であることから、表面改質に応用されている。

イオン注入による表面改質は、剥離や寸法変化が極めて少なく、また熱処理を必要としないので、最終寸法を変えずに表面特性を改善する方法として知られている。

表面改質に用いられるイオンのエネルギーは、数10keVから200keVの報告例が多い。MeVのオーダーにエネルギーを高くすると、表面におけるスパッタリングの影響を少なくでき、表面の後退や粗れを抑えることが可能である。また、イオンを深い位置に注入でき、埋め込み層が形成できるという特長がある。このため、イオン通過層、イオン注入層、素地が分離できるので、各層

の評価が従来よりも明確にできることが予想される。

従来から、改質効果の一つとして、表面硬さの向上が報告されており、その原因として、基板種とイオン種の組み合わせにより異なるが、窒化物などの硬質化合物の形成や表層の結晶構造変化などの影響が挙げられている。しかし、硬さ試験において、圧子挿入時にイオン注入層がどのような挙動を示すかを直接観察した例は、著者が調べた限りない。イオン注入層の挙動が解明できれば、イオン注入による硬さ向上のメカニズムが明らかになると考えられる。

筆者らは、シリコン(Si)イオンとカーボン(C)イオンを金属基板へ二重イオン注入することにより、硬質セラミックスである炭化ケイ素(SiC)層を金属表層に形成し、表面硬さを向上させる試みを行ってきた¹⁻⁴⁾。その結果、X線光電子分光分析(XPS)により、SiC結合を確認したが、金属種により形成の割合が異なることも明らかにした。ここでは、イオン注入層の結晶構造の解析を行うと共に、ナノインデンテーションにより、硬さの深さ方向分布を測定し、圧痕下におけるイオン注入層の挙動を明らかにするために、圧痕直下の断面TEM観察を行った。さらにイオン注入試料の耐摩耗性についても報告する。

*¹⁾放射線応用技術グループ

(現城南地域中小企業振興センター)

*²⁾放射線応用技術グループ*³⁾東京都立大学大学院工学研究科*⁴⁾財団法人材料科学技術振興財団

2. 実験方法

試料は、直径 30mm、厚さ 5mm の Fe(99.9%)、Cu(99.9%)及び SKD11 材を用い、1 μ mダイヤモンド粒による鏡面研磨後、アセトンにより超音波洗浄し水冷サンプルホルダーに設置した。2種類のイオンを同一基板の上に、エネルギーを Si : 1.5MeV、C : 1.2MeV、注入量をそれぞれ、1 \times 10¹⁸ ions/cm² で Si、C の順でイオン注入した。エネルギーは、SiC 形成を意図しているため、Si と C が等しい深さに注入されるように、シミュレーション (TRIM コード)により計算し選択した。注入量は、金属の硬さ向上には 10¹⁷ ions/cm² 以上の注入量が必要とされているのでこの量を選択した。イオン注入は、タンデム型イオン加速器 (HVEE 社)で行い、イオン源はセシウムスパッタ型イオン源を用いた。イオンの原料には、Si イオンの場合はシリコン粉末、C イオンの場合は、グラファイト粉末を用いた。

イオン注入試料の結晶構造をイオン通過層、イオン注入層、素地 (イオン注入層の下部) の各領域ごとに明らかにするために、収束イオンビーム装置 (FIB)により薄片試料を作製し、断面 TEM 観察及び電子線回折を行った。

硬さの評価は、試料に Fe、Cu を用い、パーコピッチ圧子の押込試験機ナノインデント (MTS 社)により測定した。測定は、深さ方向の硬さ分布が得られる CSM⁵モードで行った。さらに、圧痕下のイオン注入層の挙動を断面 TEM により観察した。また、Fe 試料については、圧痕下における Fe の結晶性を電子線回折で評価した。

耐摩耗性の評価は、Fe、Cu などの純金属よりも、工具鋼を用いる方が適切と考え、試料に SKD11 材を用いた。試験は、ボール・オン・ディスク摩擦摩耗試験機により測定した。注入条件は、Fe、Cu 試料と同条件で行い、摩擦試験は、荷重 5 N、摩擦速度 1 回転/sec、摩擦半径 5mm、アルミナボールの条件で 3000 回転まで行った。1000 回転ごとに摩耗トラックの断面積を表面粗さ計により測定し摩耗量を評価した。

3. 実験結果および考察

Fig.1 に Cu 試料の断面 TEM 像および電子線回折パターンを示す。イオン注入層は表面から深さ約 1 μ m を中心に分布しており、回折線から、イオン注入層は結晶性で、イオン通過層の結晶粒は素地よりも微細化していた。以前報告した Fe 試料および SKD11、SUS304 のイオン注入層はアモルファスであった^{3,4)}ので、イオン注入層は基板種により結晶になる場合とアモルファスになる場合があることが示された。これは、組成および融点などに

起因するものと考えられるが⁹⁾、明らかになっていない。回折像から、のイオン通過層は Cu 結晶、のイオン注入層上部が CuSi₄ 及び Cu₁₆Si₄ 結晶、のイオン注入層下部が Cu₁₆Si₄ 結晶、の素地が Cu 結晶であることが明らかになった。また、X線回折で解析した結果²⁾では、グラファイトおよびシリコン結晶が確認されたが電子線回折では確認できなかった。

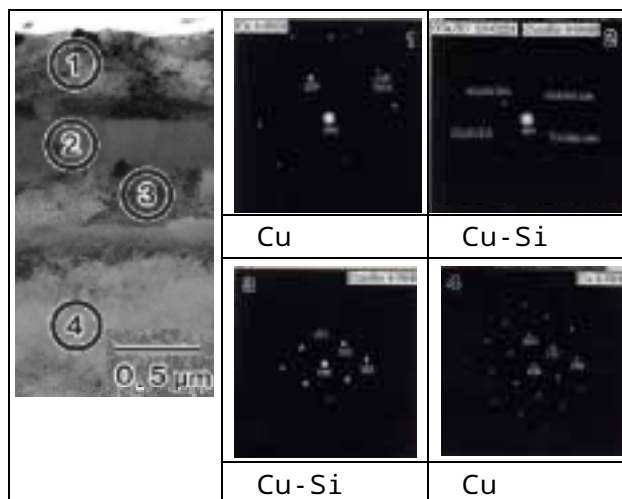
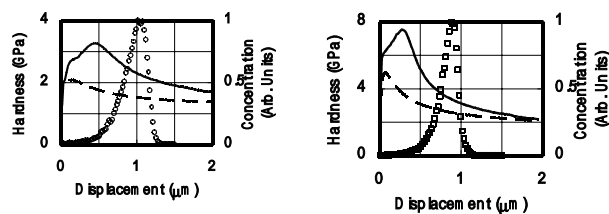


Fig.1 Cross-sectional TEM image and electron diffraction pattern of implanted Cu sample.

Fig.2 に Fe および Cu 試料における深さ方向の硬さ分布と TRIM コードによりもとめた Si+C イオンの濃度分布を示す。硬さのピーク深さは、0.5 μ m以下で、注入イオンの濃度ピーク深さ約 1 μ mよりも浅い領域に現れた。これは、硬さ測定では、圧子先端直下の試料硬さだけでなく、圧子先端からある深さまでの硬さが寄与するために、圧子がイオン注入層に達する前に、高い硬度を示したと考えられる。

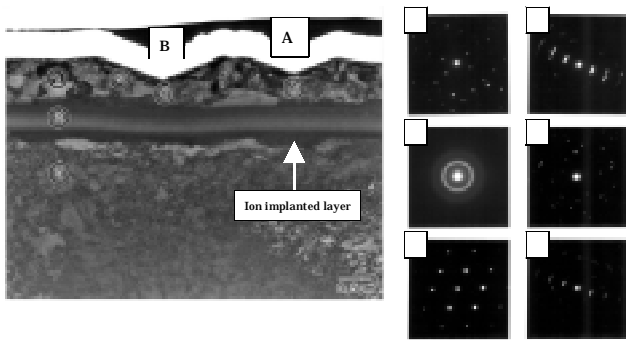


(a) Cu sample

(b) Fe sample

Fig.2. Depth profiles of hardness of implanted Cu (), unimplanted Cu (- - -), implanted Fe (), and unimplanted Fe (- - -). The concentration of Si + C ions in Cu () and Fe () is also indicated.

Fig.3 に Fe 試料の圧痕下の断面 TEM 像および電子線回折パターンを示す。Fig.3(a)は、圧痕先端の深さが、 $A=0.18\ \mu\text{m}$ 、 $B=0.38\ \mu\text{m}$ 、の時の像である。A では、イオン注入層の変形は見られないが、B では、わずかにイオン注入層に凹型の変形が見られた。Fig.3(b)に示す電子線回折像から、イオン通過層 および素地 は結晶性を示し、イオン注入層 はアモルファス層であった。イオン通過層 では、素地 と比較すると Cu 試料と同様に結晶粒が微細化していた。このことから、高速イオンが通過した領域では、再結晶が起こり、結晶粒が微細化すると考えられる。圧痕下 では、回折スポットの伸びが確認でき、格子の歪みが示唆された。スポットの伸びは、よりも圧痕直下である、の方が顕著に現れているので、圧子により押し込まれる過程で、格子の乱れが生じていることが示唆された。このことから、イオン通過層がイオン注入層と圧子との間で圧縮されていると考えられる。



(a) Cross-sectional TEM image. Indentation depth : A $0.18\ \mu\text{m}$, B $0.38\ \mu\text{m}$
 (b) Electron diffraction pattern

Fig.3 Cross - sectional TEM image and electron diffraction pattern of indentation for Fe sample.

Fig.4 にさらに圧子を深く押し込んだ時の Fe 試料の断面 TEM 像を示す。イオン注入層は圧子の先端が深く基板に押し込まれるに従い、変形していくことが示された。イオン注入層は湾曲をしたが、TEM 像からはクラックは観察されなかった。

Fig.5 に Cu 試料の場合を示す。Fe 試料と同様に押し込み深さが浅い Fig.5(a)の場合は、イオン注入層に変形は見られず、押し込み深さが深くなる Fig.5(b)の場合は、変形が見られた。変形後の像からイオン注入層に Fe 試料とは異なり、クラックが観察された。アモルファスは、多軸応力下では著しい塑性変形を起こす⁷⁾ ために、クラックが発生せず、Cu 試料のイオン注入層は結晶性であるために結晶粒界からクラックが生じたものと考えられた。

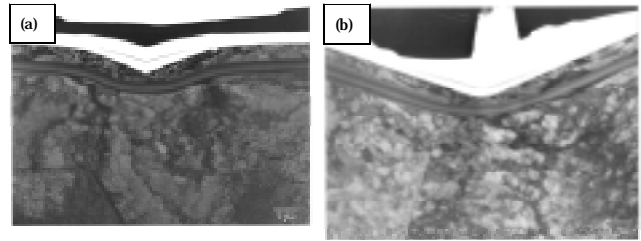


Fig.4 Cross-sectional TEM images of indentation in ion implanted Fe substrate. The indentation depth are (a) $1.2\ \mu\text{m}$, and (b) $2.1\ \mu\text{m}$.

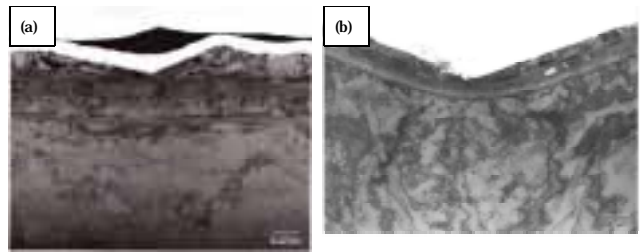


Fig.5 Cross-sectional TEM images of indentation in ion implanted Cu substrate. The indentation depth are (a) $0.3\ \mu\text{m}$, and (b) $2.2\ \mu\text{m}$.

Fig.6(a)に明らかになった未注入およびイオン注入試料の硬さの深さ方向分布と、イオン注入層の濃度分布を示し、このときの圧子による変形領域(硬さに寄与する領域)を Fig.6(b)に示す。これらの関係を Stage A - D の領域に分け、それぞれの特徴を以下に示す。

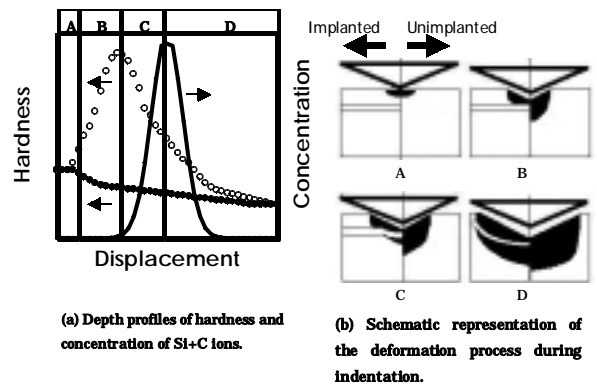


Fig.6 Schematic representation of the contribution of the ion implanted layer to enhancing the hardness. (a) Depth profiles of the hardness of ion implanted (○) and unimplanted (●) Fe substrates, and concentration of Si + C ions (solid line). (b) Schematic representation of the deformation process during indentation for unimplanted (right) and ion implanted (left) materials. The black area indicates the region of plastic deformation.

1) Stage A: ここでは、圧子による変形領域は小さく、イオン注入層に達していない。そのために硬さは未注入試料と等しい。しかし、実際にはイオン通過層では、結晶の微細化が起こっているために、硬度はイオン注入により上昇していた。

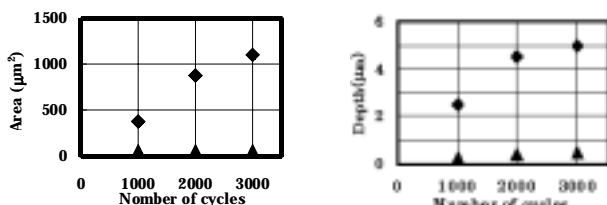
(2) Stage B: 変形領域がイオン注入層に達しているが、イオン注入層の変形は観られない段階で、硬さの最大値を示す。イオン通過層は圧縮され、結晶に歪みが生じている。

(3) Stage C: 変形領域が大きくなり、イオン注入層が変形し始める。イオン注入層の変形が始まると硬さは下がり始める。

(4) Stage D: イオン注入層が大きく変形し、硬さは未注入試料と等しくなる。Fe 試料で形成されたアモルファスのイオン注入層ではクラックが発生せず破壊は起こっていないが、Cu 試料で形成された結晶性のイオン注入層には、クラックが発生する。

以上の様に、硬さ測定の結果と断面 TEM 像から、イオン注入層の変形が少ない圧子深さまで硬さの上昇が観られ、イオン注入層が変形し始めると硬さが減少し、Fe, Cu 試料共に、圧痕深さ約2 μmでは、イオン注入試料の硬さは、ほぼ未注入試料と等しくなることが明らかになった。

Fig.7(a)にボールオンディスク摩擦摩耗試験機により測定した SKD11 のイオン注入試料、未注入試料の摩耗トラック断面積と回転数の関係を示す。この結果から、イオン注入により耐摩耗性が向上することが明らかになった。Fig.7(b)に断面プロファイルからもとめた摩耗トラックの深さを示す。イオン注入試料では、イオン注入層上部までは 1000 回転の段階ですでに摩耗していたことが明らかになった。しかし 3000 回転でも摩耗はイオン注入層上部までで止まっており、それ以上、深くはならなかった。このことから、イオン注入層により摩耗の進行が妨げられていることが示唆された。



(a) Area of wear track (b)Depth of wear track

Fig.7 Area and depth of wear track on implanted and un-implanted SKD11 samples. : Un-implanted, :Si1.5MeV,1x10¹⁸ions/cm² + C1.2MeV, 1x10¹⁸ions/cm²

4.まとめ

金属材料に Si+C 二重イオン注入を行い、断面 TEM 観察、硬さ試験、摩擦摩耗試験の結果、以下の結果を得た。

(1) 2重イオン注入により、Fe 試料の場合はアモルファス、Cu 試料の場合は結晶性のイオン注入層が形成されていることが明らかになった。また、イオン通過層では、結晶の微細化が観察された。

(2) 硬さ試験により、硬さの深さ方向分布を測定し、圧痕下の断面 TEM 観察を行った結果、硬さ向上に寄与するイオン注入層の挙動が明らかになった。

(3)二重イオン注入により耐摩耗性が向上することが明らかになった。

謝辞

硬さ測定にご協力頂いた、株式会社東陽テクニカの青木清氏に深く謝意を表します。

文献

- 1) 谷口昌平, 橋高雷太, 北原明治:東京都立アイソトープ総合研究所研究報告, 14, 49 (1998).
- 2) S. Taniguchi, A. Kitahara and S. Wakayama: Materials Transactions, JIM, 40, 428 (1999).
- 3) 谷口昌平, 北原明治, 若山修一, 江里口映子, 陶山直樹: 東京都立産業技術研究所研究報告, 3, 95 (2000).
- 4) S. Taniguchi, A. Kitahara, S. Wakayama, E. Eriguchi and N. Suyama: Nucl. Instr. and Meth., 175/177, 647 (2001).
- 5) Mechanical Testing by Indentation Course Notes, NANO Instruments, Inc. (1997).
- 6) 渡辺徹: 表面技術, 40, 375(1989).
- 7) 増本健: 機械技術別冊, 9月, 20 (1987).

(原稿受付 平成13年8月1日)