

イオンプロセスによる材料の表面改質と特性評価

Surface modification of materials by ion processing and the characterization

主任研究員：田中武雄

分担研究員：向井喜彦 岡純一郎 大植義夫 大平和昭 森川勝吉
宮本芳文

総括

最も多く用いられている機械用構造材料は、現在でも依然として鉄鋼材料が中心である。この鉄鋼材料については、長年にわたる膨大な研究を基に、加工性、熱処理性、強度特性などの改良により、バルク材料としての特性は格段に向上してきた。しかしながら、近年のハイテク化に伴い、さらに高い強度特性が要求されているものの、従来法による特性改善はすでに限界に達している。このようなことを背景として、イオン工学プロセスを代表とする最新の工学技術を利用した特性改善についての試みがなされ始めた。一方、厳しい負荷条件の下で起こる機械構造物の破壊事故の中では、疲労や応力腐食割れを原因とする事例が多く、疲労強度改善や応力腐食割れ対策が極めて重要な課題である。そこで、本研究では、機械構造材料にイオン注入を行うことによる疲労強度及び応力腐食割れに対する改善効果を調べることを目的とした。

イオン注入法は、数keVから数MeVのエネルギーでイオンを加速し固体に照射することで不純物ドーピング、固体表面の改質、新素材の創製などの物性制御を行う技術であり、近年では金属材料についてもその適用が多く試みられている。金属材料の特性向上には、TiNなどのようなセラミックス膜を母材表面に被膜する方法が用いられるが、これらの皮膜は優れた機械的特性を示すものの、現状の技術では剥離しやすいという欠点を有する。これに対し、イオン注入法は母材そのものの改質方法であることから剥離のような問題が発生しにくく、この特徴は、特に表面亀裂の進展による破壊を遅延させる手法として有効であると期待される。

本長期的共同研究組織は、「イオンプロセスによる材料の表面改質と特性評価」を研究課題として、分担研究員毎に次の分担研究テーマを設定し、5年以内の期間に一定の成果を得るよう1998年度に発足した。

分担研究テーマは以下の通りである。

1. イオンプロセスによる材料の表面改質（田中武雄、宮本芳文）
2. ステンレス鋼溶接部へのイオン注入による応力腐食割れの防止に関する研究（向井喜彦、岡純一郎）
3. イオン注入により表面改質した材料の疲労強度特性（大植義夫、森川勝吉、武田昌弘）

4. イオンプロセスによるセラミック材料の疲労強度に与える影響（大平和昭）

継続的かつ体系的な研究を進めるに当たり、本年度は、鉄鋼材料の中でも最も基本的な組成を有するS45C材及びSUS304材を取り上げ、大気中での回転曲げ疲労および人工海水中での回転曲げ腐食疲労に及ぼすイオン注入効果、ならびに、腐食割れに対するイオン注入効果を調べた。これまでの研究により、深部イオン注入されたS45C材が顕著な疲労強度改善効果を示すこと、また、オーステナイト系ステンレス鋼の表層部にイオン注入することにより応力腐食割れを防止できる可能性があることなどを明らかにすることができた。

以下にこれまでの研究成果をまとめる。

[1] イオンプロセスによる材料の表面改質と疲労強度特性について（分担研究「イオンプロセスによる材料の表面改質」、「イオン注入により表面改質した材料の疲労強度特性」及び「イオンプロセスによるセラミック材料の疲労強度に与える影響」のまとめ
田中武雄、武田昌弘、大植義夫、大平和昭、森川勝吉、宮本芳文

(1) イオン注入による疲労強度特性

焼き入れ、焼き戻しの調質処理を行ったS45Cに注入エネルギー100keVで $^{11}\text{B}^+$ イオン及び $^{14}\text{N}^+$ イオンを単独及び混合注入した。いずれの場合とも、注入量は 5×10^{17} ions/cm²であった。また、表面改質効果を比較するために、同S45CにTiN膜処理を施した。TiN膜厚さは約1 μm であった。S45C母材及び表面改質処理を施した4種について、硬さ試験、大気中での回転曲げ疲労及び人工海水中での回転曲げ腐食疲労試験を行った。その結果、以下のことがわかった。

疲労試験片表面のビッカース硬さは、S45C母材がHv=418であったが、Bイオン注入、Nイオン注入、及び、BとNイオン混合注入を施すことにより、それぞれ、Hv=662、557、587まで硬度が上昇した。また、TiN膜処理材はHv=1283の高硬度を示した。

大気中で行った回転曲げ疲労試験の結果、S45C調質材の母材の疲労限度が約370MPaであったが、Bイオン注入、Nイオン注入、B+Nイオン混合注入及びTiN膜処理を施すことにより、それぞれ、約450MPa、約450MPa、約480MPa及び約470Mpaを示した。大気中での回転曲げ疲労に対する疲労強度は、ボロン及び窒素単独のイオン注入により21.6%向上した。また、ボロンと窒素の混合イオン注入では29.7%向上した。混合注入の場合は、TiN皮膜処理の場合（27.0%の向上）よりも改善効果が認められた。

人工海水中での回転曲げ腐食疲労では、S45C調質材の母材の腐食疲労限度が約70MPaであったが、Bイオン注入、Nイオン注入、B+Nイオン混合注入及びTiN膜処理を施すことにより、それぞれ、約50MPa、約80MPa及び約50MPaを示した。

これらのことから、 $^{11}\text{B}^+$ イオン注入、 $^{14}\text{N}^+$ イオン注入、 $^{11}\text{B}^+$ 及び $^{14}\text{N}^+$ イオンを混合注入及びTiNコーティングにより表面改質したS45C調質材については、大気中ではいずれの場合も疲労強度が改善された。特に $^{11}\text{B}^+$ 及び $^{14}\text{N}^+$ イオン混合注入及びTiNコーティングの場合が改善効果が大きかった。しかしながら、人工海水中では表面改質効果は少ないことがわかった。

(2) 深部イオン注入による疲労強度特性

上記の場合と同様にS45C材を取り上げ、深部イオン注入を試みた。一般に用いられているイオン注入では、注入層の深さが数百nmであるのに対して、本研究では、表面での亀裂進展を抑制することを期待して、疲労強度向上に対する数十 μm に及ぶ深部注入の効果を調べた。イオン種は窒素に限定した。

深部イオン注入層を形成させるためにプラズマ窒化法を用いた。プラズマ窒化処理条件は、放電出力を5ADC \times 450V、放電圧力を3Torr、雰囲気を N_2 :40%、 H_2 :20%、(CO :20%+ N_2 :80%)混合ガス:40%とした。また、処理温度は843K、処理時間は2hであった。試験片には、環状のU字の切り欠きを有する丸棒試験片を用い、大気中での回転曲げ疲労及び人工海水中での回転曲げ腐食疲労試験に供した。応力繰り返し数を最高 10^7 回とし、疲労強度及び腐食疲労強度に及ぼすイオン注入効果を調べた。なお、腐食疲労強度に対するイオン注入の効果を調べるためにCrイオン注入（注入エネルギー100KeV、注入量 5×10^{17} ions/cm）を行った。その結果、以下のことがわかった。

大気中で行った回転曲げ疲労試験では、S54C調質材の疲労強度は約370MPaであった。これに対し、プラズマ窒化により窒素イオンを深部注入したS45C材は、約680MPaの高い疲労強度を示した。このような疲労強度の上昇は、窒素イオンを深部注入により表面に数十 μm オーダーの窒化層を形成させたことによるものであり、これにより表面での亀裂進展が抑制されることが示唆された。

人工海水中での回転曲げ腐食疲労試験では、S45C調質材の疲労強度（ 10^7 回強度）は約70MPaの低い値を示したが、窒素イオンを深部注入したS45C材は約250MPa以上の高い値を示した。これらの結果は、人工海水に曝される鉄マトリクスは優先的に腐食されるが、硬い鉄窒化物からなる深部注入層はマトリクスが海水に曝されることを防ぐことを示唆している。したがって、深部注入が耐腐食性に対して極めて大きな効果を示すことが示唆される。しかしながら、Crイオン注入したS45C材については、腐食疲労強度改善効果は認められなかった。これは、従来法によるCrイオン注入では、表面での不動態膜を形成させることが困難であるためと考えられる。

【2】ステンレス鋼溶接部へのイオン注入による応力腐食割れの防止に関する研究

向井喜彦、岡純一郎

本研究はオーステナイト系ステンレス鋼溶接部に使用中起こる応力腐食割れをイオン注入による鋼材表面層の改質により防止できないかについて検討したものである。

オーステナイト系ステンレス鋼ではその優れた耐食性のゆえに原子力発電プラントはじめ腐食環境下で運転される各種の化学装置に多量に使用されている。

また、それら装置の組み立てには主として溶接が用いられているが、オーステナイト系ステンレス鋼では耐食性劣化を防ぐ目的で溶接後熱処理を行わないのが普通である。そのため、溶接残留応力と腐食環境の相互作用で長期運転中に主として溶接部に応力腐食割れが発生することが少なくない。安全性を第一に考えている原子力発電プラントにおいても例外ではない。応力腐食割れには貫粒型と粒界型とがあり、それぞれ特性が異

なるので、本研究ではまず貫粒型応力腐食割れの発生防止を目標にした。

オーステナイト系ステンレス鋼の貫粒型応力腐食割れは積層欠陥エネルギーを高くする元素を合金させると起こり難くなることが長年の研究成果として明らかになっており、金属物理学理論による裏付けもされている。

本研究では積層欠陥エネルギーを高くする効果のあるSiを本命として、比較のためCr、Nを注入することとした。

実験は板厚18mmのSUS304ステンレス鋼からほぼ立方体形状のブロックを切削加工で切り出し、その一面をバフ研磨した。バフ研磨した面の中央にブリネル硬度計により鋼球を圧入し、半球形の圧痕を作った。圧痕の周辺部は盛り上がりを生じ、引張応力が残留しているはずである。

圧痕を入れた面にSi、Cr、Nのイオン注入を行った。3種のイオン注入した試験片とイオン注入していない試験片を42% NaCl_2 沸騰水溶液（143℃）中に1週間浸漬して貫粒型応力腐食割れの発生の有無を調査した。

その結果、イオン注入していない試験片とCr及びNを注入した試験片は貫粒型応力腐食割れを起こしていたが、Siを注入した試験片は全く割れていなかった。

このことから、表層部にイオン注入することによっても、従来から解明されている合金化の効果と同様の効果が期待できる可能性がわかった。

ブリネル圧痕により生ずる残留応力は小さいので、Si注入により応力腐食割れが防止できたのかも知れず、実構造物の溶接残留応力は降伏点程度まで上昇し高い。高い残留応力が存在する場合でも同様の効果があるかどうかを調査するため、現在溶接板にイオン注入する実験を実施中である。