

Ni 基金属間化合物のイオンビーム照射誘起構造相変態と表面硬さに及ぼす効果

岩瀬 彰 宏*

1. はじめに

金属材料のプロセッシング法の代表的なものに、塑性加工や熱処理などがある。これらは、金属材料にひずみエネルギーや熱エネルギーを加え、それによって形状を変えると同時に材質調整を行うものであり、材料内部では結晶構造や組織、各種物性が変化する。一方、高エネルギー粒子ビーム(中性子線、電子ビーム、イオンビーム)を照射することも、エネルギーを材料に付与することに他ならない。高エネルギー粒子ビームによるエネルギー付与は、材料の非常に狭い領域で、しかも極めて短時間に起こることが大きな特徴である。このため、高エネルギー粒子ビームを照射された材料では、熱平衡状態から大きく離れた結晶構造や各種物性が発現する。高線量の中性子線に曝される原子力材料では、照射に伴うこのような変化は「照射損傷」(radiation damage)と呼ばれ、材料の健全性に悪影響を及ぼすため、それに対する研究が多く行われている⁽¹⁾。一方、高エネルギー粒子線照射によって発現する非熱平衡状態は、従来の材料プロセス法では実現できなかった結晶構造や物性をもたらすと考えられ、材料改質・新機能付加に向けての応用が考えられる。イオンビームを用いた材料改質では、イオン注入法がすでに半導体改質や金属表面改質などに実用化されているが⁽²⁾、ここで述べるのは、異種原子を注入するのではなく、ビームから材料へのエネルギー付与を利用した材料改質である。

我々はこれまでに、加速器によって生成された高エネルギー荷電粒子ビーム(イオンビーム、電子ビーム)を照射することにより、アルミニウム希薄合金の表面硬さ改質⁽³⁾⁻⁽⁷⁾や鉄系合金の磁性や硬さの改質⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾を行ってきた(中性子線照

射でも材料の物性を変化させることは可能であるが、照射後の材料が放射化することや、照射に原子炉を用いる必要があるなどを考えると、材料改質法として中性子照射を用いるのは現実的ではない)。

さて、金属間化合物は、異種原子が規則正しく配列している合金であり、放射線照射によって格子間原子と空格子点の対(フレンケル対)ができるだけでなく、異種原子の位置交換が起こってもその構造や物性が変化することから、放射線照射に敏感であると考えられる。また、温度や圧力によってその結晶構造がさまざまに変化することと放射線照射効果との関連も興味深いことから、電子ビームやイオンビーム照射による各種金属間化合物の結晶構造変化が、特に1980年代から現在に至るまで多く実施されており、NiTi⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾⁽²⁹⁾、NiAl⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾、NiAl₃⁽¹⁷⁾、Ni₂Al₃⁽¹⁸⁾、FeAl⁽¹⁶⁾、Zr₃Fe⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、ZrFe₂⁽²⁰⁾、ZrCr₂⁽²⁰⁾、Zr₃Al⁽²¹⁾⁽²²⁾、NiZr₂⁽²³⁾⁽³⁰⁾、NiZr⁽²³⁾、Ni₃Zr⁽²³⁾、AuIn₂⁽²⁴⁾、In₃Pd⁽²⁴⁾、CuTi⁽²⁵⁾、CoTi⁽²⁶⁾、Co₃Ti⁽²⁶⁾、Cr₂Ti⁽²⁷⁾、Cr₂Al⁽²⁷⁾、Ti₂Pd⁽²⁸⁾などいろいろな種類の金属間化合物において、電子ビームやイオンビーム照射による不規則化や非晶質化が報告されてきた。特に、構造変化における照射温度、照射量、照射速度依存性を議論するために、超高压電子顕微鏡による高エネルギー電子ビーム照射と「その場」構造評価法が多く用いられている⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾⁽²²⁾⁽²⁶⁾⁽³⁰⁾。

荷電粒子ビーム照射を材料改質法の手段として用いる場合、照射による結晶構造の変化を調べることはもちろん重要であるが、それに伴う各種物性変化を同時に評価することもまた必要である。しかし、電子顕微鏡観察では薄膜試料を用いるため、結晶構造変化と物性変化を同時に評価することは困難である。そこで本研究では、ニッケル基金属間化合物、Ni₃X(X=Al, V, Nb, Ta)のバルク試料を研究対象とした。こ

* 大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野; 教授(〒599-8531 堺市中区学園町 1-1)

Lattice Structure Transformation Induced by Energetic Ion Beam and the Effect on Surface Hardness for Ni-based Intermetallic Compounds; Akihiro Iwase (Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai)

Keywords: Ni-based intermetallic compounds, GIXD, EXAFS, Vickers hardness, ion beam irradiation effects, transformation of lattice structure, disordering, amorphization, thermal treatment

2017年7月31日受理[doi:10.2320/materia.57.51]

れら4種類の金属間化合物は、同じ組成比(3:1)でありながら、常温・常圧での結晶構造や、融点まで温度を上昇させたときの結晶構造変態の様子が互いに大きく異なっており、それらと照射効果の関連性を議論するのに適した材料である。さらに、これらNi基金属間化合物はNi超合金の強化相として使用されているほか、最近では耐熱性に優れた新規の高温構造材料として注目されているNi₃AlとNi₃V相からなる複相金属間化合物の主要構成相であるなど、実用面でも重要な材料であり⁽³¹⁾⁽³²⁾、イオン照射による材料プロセスングを実用展開するうえでも適した材料と考えられる。

我々はこれまで、これら4種類のニッケル基金属間化合物をいろいろなイオン種、広範囲のエネルギーのイオンビームで照射し、照射による結晶構造変化を微小角入射X線回折法(Grazing Incident X-ray Diffraction, GIXD)と放射光を用いた広域X線吸収微細構造測定法(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)により評価するとともに、そのイオン種依存性や照射量依存性、熱的安定性などについて議論してきた⁽³³⁾⁻⁽³⁸⁾。また結晶構造変化に伴う物性変化の1つとして表面硬さ測定を行ったので、それらの結果をまとめて報告したい。

2. 実験方法

ニッケル基金属間化合物、Ni₃X(X=Al, V, Nb, Ta)のボタン状铸塊を高純度地金を用いてアーク溶解法にて作製し、その後均質化熱処理したものを、約10mm×10mm×1mmにカットして照射試料として用いた。試料作製条件の詳細は引用文献⁽³³⁾⁻⁽³⁸⁾を参照されたい。

イオン照射は、量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所のタンデム加速器、シングルエンド加速器、ならびに、日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所(東海村)のタンデム加速器を用いて行った。本研究に用いたイオンの種類とエネルギーを表1にまとめて示す。用いたイオンの飛程から計算すると、照射によるエネルギー付与の範囲は、材料表面から2-10μm程度の表面に限られる。そこで、イオン照射した試料の結晶構造変化を、入射角0.5°のGIXD法(CuKα)により測定した。X線の侵入深さから考えて、このGIXD法では、試料表面から垂直方向に100-200nm程度の深さの結晶構造を評価していることになる。この深さ範囲では、イオンによる付与エネルギー分布はほぼ一定であり、イオンの蓄積の影響もほとんどない状態で結晶構造の評価がで

表1 本実験で用いた金属間化合物とイオン種・エネルギー。

ターゲット材料	Ni ₃ Al	Ni ₃ V	Ni ₃ Nb	Ni ₃ Ta
照射イオン	16 MeV Au ⁵⁺	16 MeV Au ⁵⁺	16 MeV Au ⁵⁺	16 MeV Au ⁵⁺
エネルギー	10 MeV I ³⁺		4.5 MeV Ni ²⁺	4.5 MeV Ni ²⁺
	5.4 MeV Al ²⁺		4.5 MeV Al ²⁺	4.5 MeV Al ²⁺
			1.0 MeV He ⁺	1.0 MeV He ⁺
			200 MeV Xe ¹⁴⁺	

きる。また、照射試料の一部では、EXAFS法を用いて短距離秩序における照射効果を評価し、照射による組織・構造変化を透過型電子顕微鏡法(TEM)により観察した。さらに、照射した試料の表面硬さをマイクロビッカース硬さ試験機により評価した。冒頭で述べたように、イオン照射で出現する結晶構造は、熱平衡状態から大きく離れた非熱平衡状態であると考えられる。そこで、照射後の試料を373K-973Kの各温度で100分ずつ熱処理することにより、照射効果の熱的安定性を評価する実験も併せて行った。

3. 実験結果

(1) 16 MeV 金イオン照射による構造変態と表面硬度変化⁽³³⁾⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾

まず、4種類の金属間化合物すべてにおいて用いた16 MeV 金イオン照射による実験結果について述べる。

図1(a)に、Ni-V2元合金の状態図を示す。バナジウム原子濃度が25at%のときのNi₃V金属間化合物は、常温常圧ではD0₂₂構造に属する正方晶を示すが(図1(b))、GIXDスペクトルにおいて正方晶を示す50-52度付近の2つのピークは、図2に示すように、16 MeV 金イオン照射により1つのピークとなる。これは、結晶構造が金イオン照射により、ニッケル原子やバナジウム原子の配置が不規則化してA1構造(立方晶FCC構造(図1(b)))に変化することを示している。このことは、図3に示すように、正方晶におけるc軸とa軸の比、c/aの値が照射により2に近づくことや、図4に示す電子線回折パターンでD0₂₂構造からの超格子反射がイオン照射後の試料で消失していることから明らかである。A1構造は平衡状態図では、約1050°C以上で現れる高温相である。すなわち、熱平衡状態では高温に現れるべき結晶構造が、イオン照射によって常温において発現したことになる。図5には、微細組織のイオン照射前後のTEM像を示す。照射前は、正方晶に由来するラメラ(バリエント)組織が明瞭に観察されるが⁽³⁹⁾、イオン照射によりこの組織が消失する。

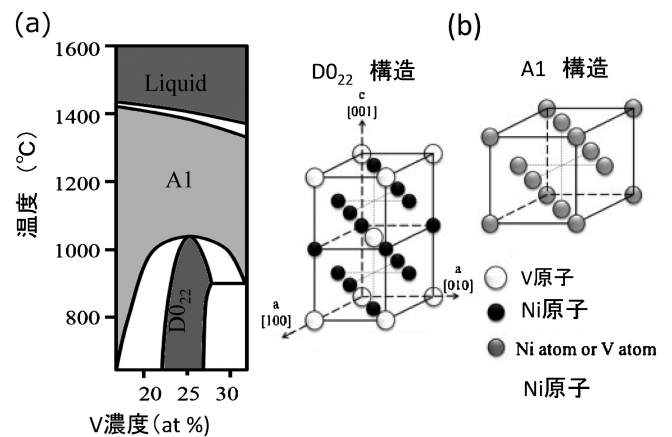


図1 (a) Ni₃V二元合金の状態図(バナジウム濃度17-32at%の範囲のみ示す)、(b) D0₂₂構造とA1構造の模式図。

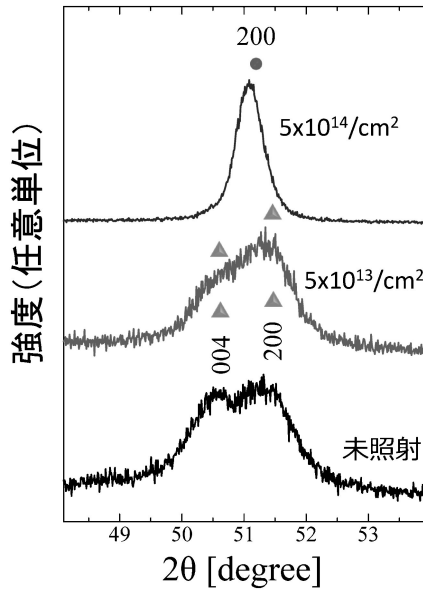


図2 16 MeV 金イオン照射(照射量 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ および $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) による Ni_3V の GIXD スペクトル変化. ▲は D0_{22} 構造に対するピーク, ●は A1 構造に対するピークを示す.

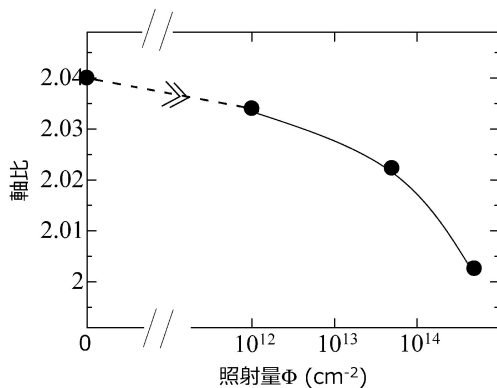
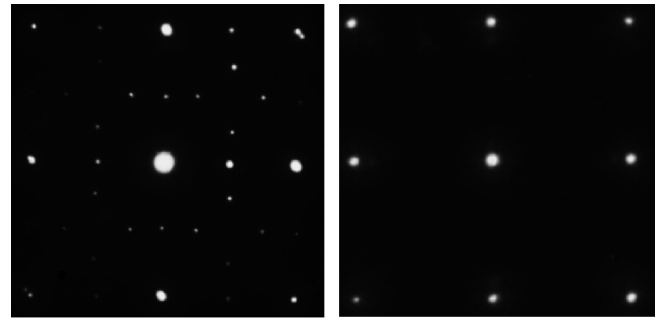


図3 Ni_3V の軸比(c/a 値)の16 MeV 金イオン照射量依存性.

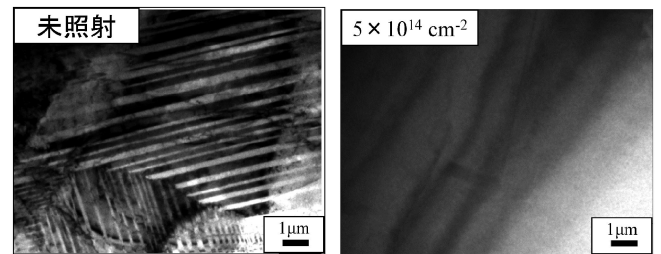
このような結晶構造や微細組織のイオン照射による変化が表面硬さに及ぼす効果を示したのが図6である. ビッカース硬さがイオン照射により大きく減少し, 照射前の60%以下の値になる. これは, 結晶構造が正方晶から立方晶に変化することによるバーガスベクトルの大きさの減少と, 転位の動きの障害になっていたラメラ組織の消失ということを考えれば説明できる.

Ni_3Al 金属間化合物は, Ni-Al 2 元系合金の状態図(図7(a))からわかるように, 常温から融点まで結晶構造は変化せず立方晶の L1_2 構造(図7(b))をとる. これは, 高温になると融点に達する前に不規則相(A1 構造)が現れる Ni_3V と大きく異なる点である. したがって, このような場合, イオン照射による結晶構造変化がどう現れるか大変興味がある. 図8は, Ni_3Al の GIXD スペクトルの16 MeV 金イオン照射による変化を示す. 照射量の増加により, L1_2 構造の超格子回



(a) 未照射 (b) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

図4 Ni_3V の電子線回折パターン, (a) 未照射試料, (b) 16 MeV 金イオン照射試料(照射量 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$).



(a) (b)

図5 Ni_3V の微細組織 (a) 未照射試料, (b) 16 MeV 金イオン照射試料(照射量 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$).

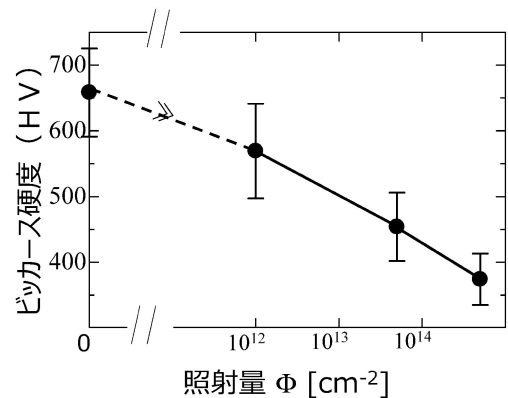


図6 Ni_3V のビッカース硬度の16 MeV 金イオン照射量依存性.

折ピークが減少・消滅し, A1 構造による基本格子回折のみが残存する. つまり, 金イオン照射により, 結晶構造は, Ni_3V の場合と同じく A1 構造(不規則 FCC 構造)に変化したことになる. ただし, Ni_3V の場合, A1 相は融点直下の高温における熱平衡状態であったが, Ni_3Al では, イオン照射によって平衡状態図には存在しない A1 相がイオン照射によって出現したことになる. GIXD スペクトルの L1_2 相(規則相)超格子回折(たとえば35度付近の110ピーク)と A1 相(不規則相)基本格子回折(たとえば75度付近の220ピーク)の比をと

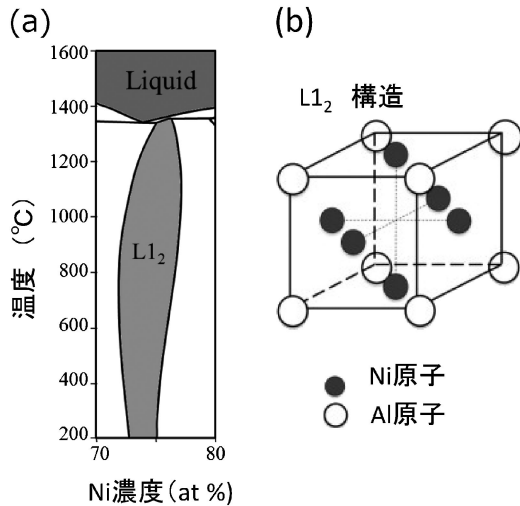


図7 (a) Ni_3Al 二元合金の状態図(ニッケル濃度70–80 at%の範囲のみ示す), (b) L_{12} 構造の模式図.

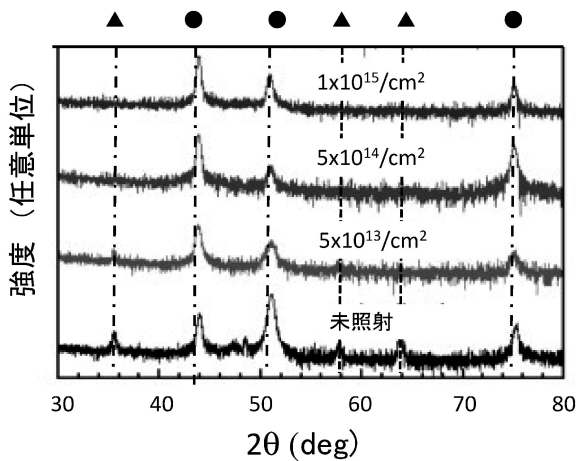


図8 Ni_3Al の GIXD スペクトルの 16 MeV 金イオン照射による変化. ▲は超格子回折ピーク, ●は基本格子回折ピークを示す.

り, 未照射状態の場合と比較することによって相対的な規則度を求めることができる. 図9は, 金イオン照射量の関数として相対的規則度をプロットしたものである. 規則度は照射量とともに大きく減少し, 照射量が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ のとき, ほぼ0となる. このことは, 図8の $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ に対するスペクトルにおいて超格子回折ピークがほぼすべて消滅していることと対応する. Ni_3Al の硬度は, Ni_3V と同じく, 金イオン照射により減少することが見出されている.

さて, 上で述べた Ni_3V , Ni_3Al では, 常温常圧での熱平衡相は FCC 構造をベースとした, 比較的単純な構造である正方晶 (D_{022} 構造), 立方晶 (L_{12} 構造) であった. これに対して, Ni_3Nb , Ni_3Ta の常温常圧での熱平衡相は, より複雑であり, それぞれ, 斜方晶 (D_{0a} 構造), 単斜晶である. またこれらの物質は高温でも不規則相は示さず, 融点直下までその構造が変化しない. その意味では Ni_3Al と類似である. この

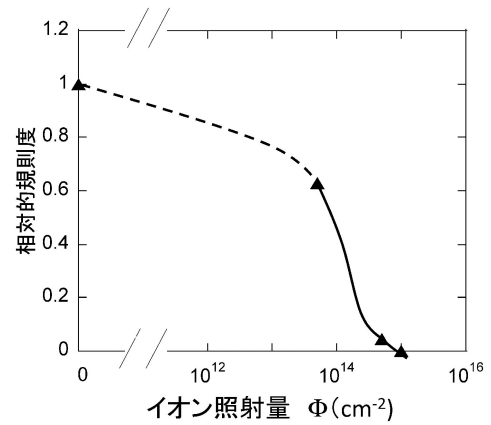


図9 16 MeV 金イオン照射した Ni_3Al の相対的規則度の金イオン照射量依存性.

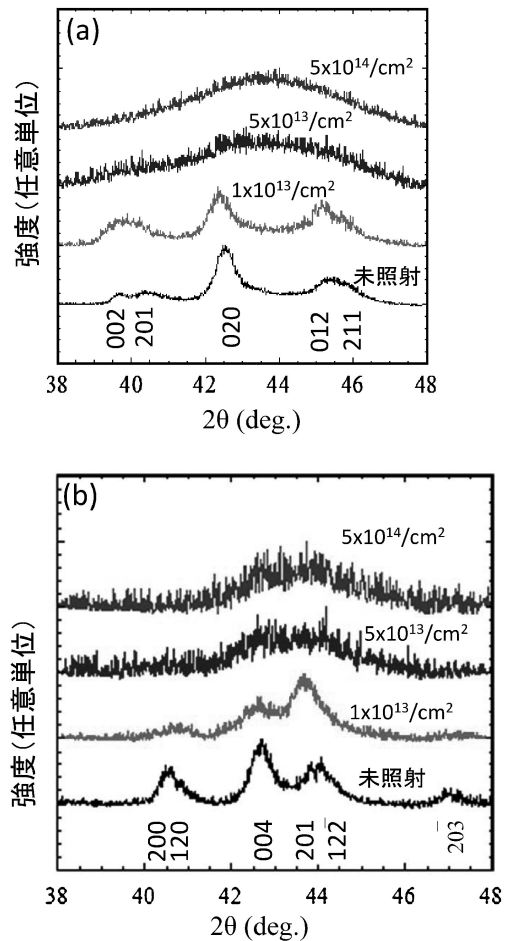


図10 16 MeV 金イオン照射による Ni_3Nb (a), Ni_3Ta (b) の GIXD スペクトル変化.

2種類の金属間化合物に対する 16 MeV 金イオン照射効果を紹介する. 図10(a), 10(b)はそれぞれ, Ni_3Nb , Ni_3Ta の金イオン照射による GIXD スペクトル変化を示す. 照射前はたしかに熱平衡相である斜方晶, 単斜晶に対応する回折ピークがみられるが, 16 MeV 金イオン照射により, 幅の広い1個のピークへと変化していく. これは, イオン照射により結

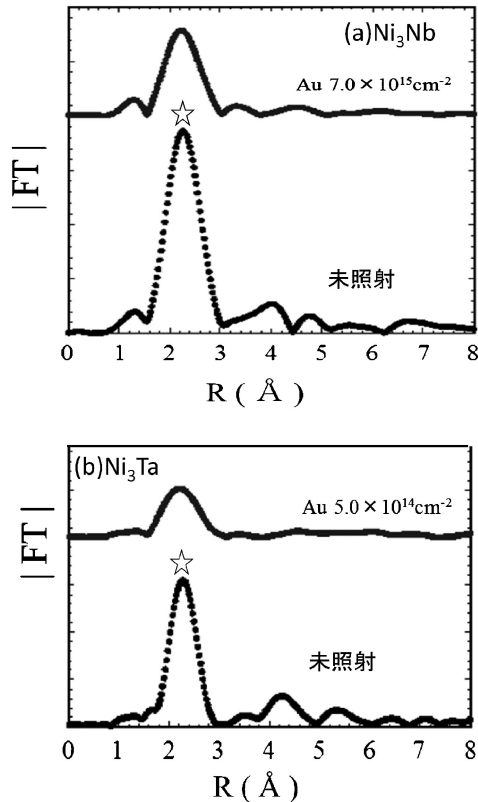


図11 (a) 金イオン照射した Ni_3Nb の Nb K 吸収端における EXAFS-FT スペクトル, (b) 金イオン照射した Ni_3Ta の Ta L3 吸収端における EXAFS-FT スペクトル. 未照射 Ni_3Nb , Ni_3Ta に対するスペクトルも示す. ☆印は, ニオブ原子, タンタル原子の最近接原子に対応するピーク.

晶構造が非晶質化することを示している. 照射による Ni_3Nb , Ni_3Ta の非晶質化は EXAFS 測定によっても評価した. 図11(a)は Ni_3Nb のニオブ原子 K 吸収端 (X 線エネルギー 19.0 keV) における EXAFS-FT スペクトル, 図11(b)は, Ni_3Ta のタンタル原子 L3 吸収端 (9.88 keV) における EXAFS-FT スペクトルである. 金イオン照射後もニオブ原子およびタンタル原子の最近接原子に対応するピーク (図の☆で示したピーク) は明確に確認できるが, それより右の第二, 第三近接原子などに対応するピークは, 金イオン照射により大きく減少するか, ほとんど消失している. これらの結果から, ニオブ原子, タンタル原子周辺の原子配列が, 最近接原子以外, 照射によってほぼランダム化し, 非晶質化が起こったことが確認できる.

図12に, 金イオン照射した Ni_3Nb および Ni_3Ta の表面硬さ変化を, 照射量に対してプロットした. Au イオン照射において, 表面硬さは照射量の増加とともに増加する. これは, Ni_3V , Ni_3Al の場合とまったく反対の傾向であるが, 非晶質状態では, 特定のすべり面を有する結晶状態よりも硬度が大きいという, よく知られた一般的傾向⁽⁴⁰⁾と一致する結果である.

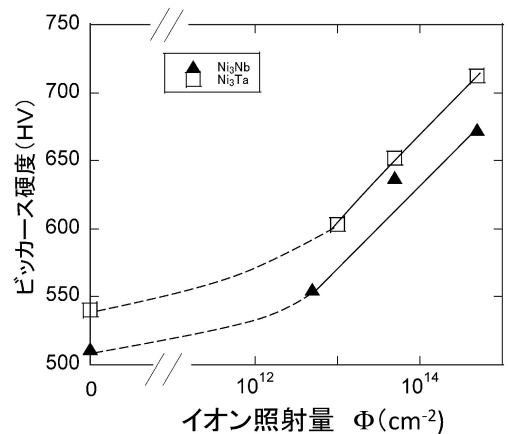


図12 Ni_3Nb , Ni_3Ta におけるビッカース硬度の金イオン照射量依存性.

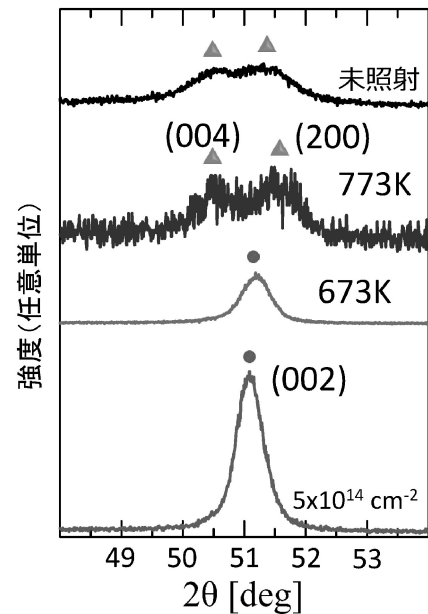


図13 金イオン照射した Ni_3V の (002) GIXD 回折ピークの照射後熱処理温度依存性.

(2) 16 MeV 金イオン照射後の熱処理の効果⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁸⁾

この章では, 金イオン照射によって発現した非熱平衡状態が照射後の熱処理でどう変化するかについて示す. 図13に, 金イオン照射して A1 構造に変化した Ni_3V の (002) ピークが, 773 K における熱処理により, 照射前の正方晶構造に戻ることが示されている. これに伴い, 照射によって低下した表面硬度も照射前の値 $\text{HV} = 650$ へ向かって回復する (図14). Ni_3V と同様, 金イオン照射によって A1 構造に変態し, 硬度の低下を示した Ni_3Al においても, 同様の照射後熱処理効果が確認されている. 次に, Ni_3V , Ni_3Al と異なり, 金イオン照射によって非晶質化した Ni_3Nb の GIXD スペクトルにおける照射後熱処理効果を図15に示す. Ni_3Nb の非晶質状態は 673 K までの熱処理ではほとんど変化がないが, 773 K における熱処理で, 元の斜方晶に回復する. 一方, Ni_3Nb と

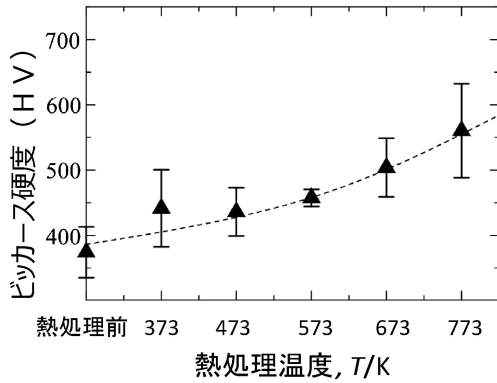


図14 金イオン照射した Ni₃V のビッカース硬度における照射後熱処理温度依存性。

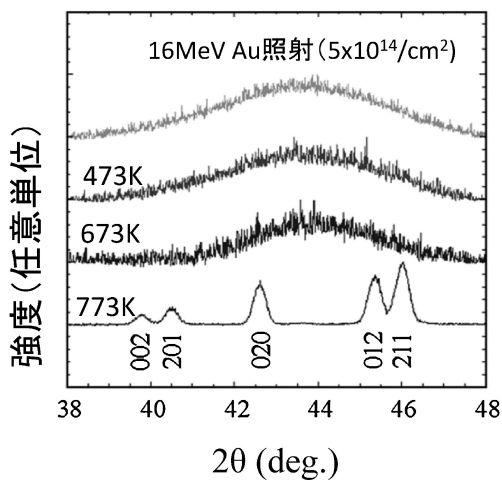


図15 16 MeV 金イオン照射した Ni₃Nb の GIXD スペクトルの照射後熱処理温度依存性。

同じく金イオン照射して非晶質化した Ni₃Ta の照射後熱処理による振る舞いは図16に示すように大きく異なる。照射による非晶質状態は 773 K における熱処理で再結晶化するが、その構造は、照射前の熱平衡相である単斜晶ではなく、別の準安定状態と考えられる斜方晶構造である。以上のような Ni₃Nb, Ni₃Ta の照射後熱処理による結晶構造変化に伴い、硬度も変化する。図17に示すように、非晶質状態から結晶化が起こる 773 K 付近で硬さは大きく減少する。ただし、Ni₃Nb では、照射前の結晶構造に回復することを反映して、硬さも元の硬さに戻すが、Ni₃Ta では、別の結晶構造に移行するため、973 K における熱処理でも照射前の硬さよりも大きな値を示している。

(3) 照射による結晶構造変化における照射イオン種依存性⁽³³⁾⁽³⁷⁾

ここまでは、各ニッケル基金属間化合物を 16 MeV 金イオン照射したときの結晶構造変化とそれに伴う硬さ変化について述べてきた。Ni₃V 以外の 3 種類の金属間化合物に関しては、金イオン照射だけでなく、表 1 に示すように、他の

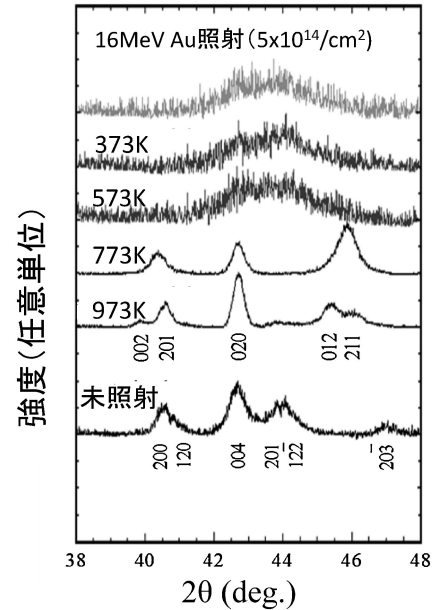


図16 16 MeV 金イオン照射した Ni₃Ta の GIXD スペクトルの照射後熱処理温度依存性。

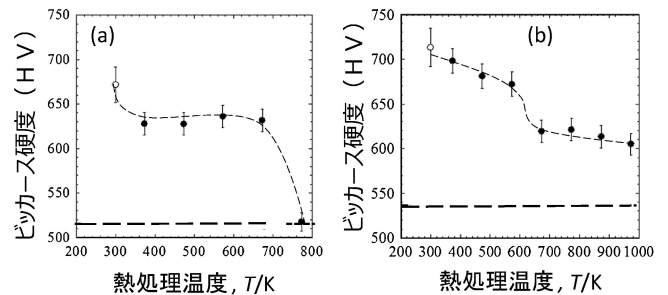


図17 16 MeV 金イオン照射した Ni₃Nb (a), Ni₃Ta (b) の照射後熱処理温度に対するビッカース硬度変化。---は照射前の硬さ、○は照射後(熱処理前)の硬さを示す。

イオンによる照射実験も行った。そこで、この章では、照射による結晶構造変化がイオン種やエネルギーにどのように依存するかを示す。図18(a)に、16 MeV 金イオン、10 MeV ヨウ素イオン、5.4 MeV アルミニウムイオンを Ni₃Al に照射したときの相対的規則度をイオン照射量の関数としてプロットした。図に示すように、アルミニウムイオン照射の場合、他のイオンに比べて、規則度を低下させるためには、より多くの照射量が必要である。これは、アルミニウムイオンがヨウ素イオン、金イオンよりも質量がかなり小さいため結晶構造に及ぼす効果も少ないのだろうという直感的な考えと一致する傾向にあるが、より定量的に議論するため、試料表面付近でのイオンによる付与エネルギー密度を SRIM コード⁽⁴¹⁾を用いて計算した。よく知られているように、照射イオンから物質へのエネルギー付与プロセスは 2 種類あり、1 つは、物質内の電子を励起することによるエネルギー付与、もう 1 つは、物質中の原子を直接はじき出すことによる弾性的相互作用によるエネルギー付与である⁽⁴²⁾。両方のプロ

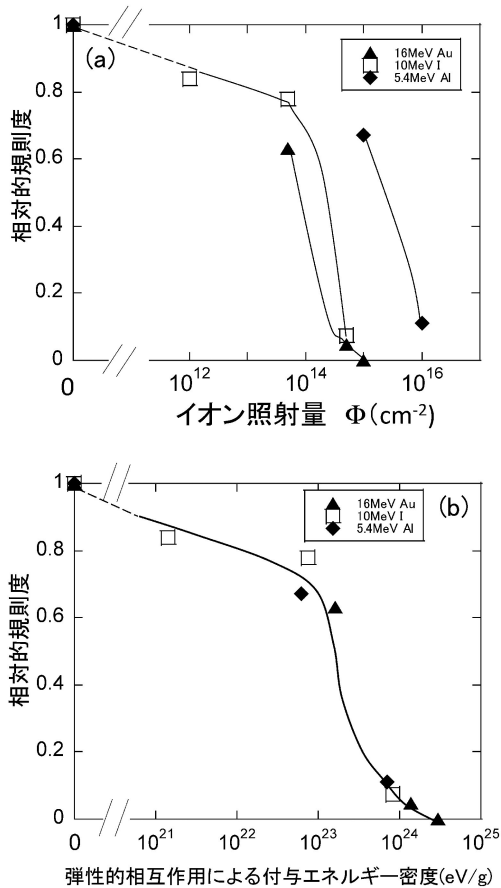


図18 16 MeV 金イオン, 10 MeV ヨウ素イオン, および 5.4 MeV アルミニウムイオン照射した Ni₃Al の相対的規則度のイオン照射量依存性(a)と, 弾性的相互作用による付与エネルギー密度依存性(b).

セスによるエネルギー付与密度に対して相対的規則度をプロットした結果, 図18(b)に示すように, 弾性的相互作用によって付与されるエネルギー密度と規則度はよい相関を示すことが分かった. 弾性的相互作用によるエネルギー付与密度は, 原子力材料の照射損傷研究分野でよく使われる dpa (displacements per atom) に対応するものである. したがって, この実験結果は, イオン照射が起こす直接的な原子のはじき出しによるアルミニウム原子とニッケル原子の位置交換の累積に由来して, A1 構造が発現したことを強く示唆している.

Ni₃Ta では, 16 MeV 金イオンに加え, 4.5 MeV ニッケルイオン, 4.5 MeV アルミニウムイオン, 1.0 MeV ヘリウムイオンによる照射も行った. また Ni₃Nb では, これらのイオンに加えて, エネルギーのはるかに大きい 200 MeV Xe イオン照射も実施した. Ni₃Nb, Ni₃Ta と同様なイオン種, エネルギー依存性が得られたので, ここでは Ni₃Nb の結果を中心に述べる.

図19は, 試料表面付近での照射イオンからの弾性的相互作用による付与エネルギー密度に対して, Ni₃Nb 結晶が非晶質になるか(○), ならないか(×)を示したものである. 金イオン, ニッケルイオン照射では, 付与エネルギー密度が $1 \times$

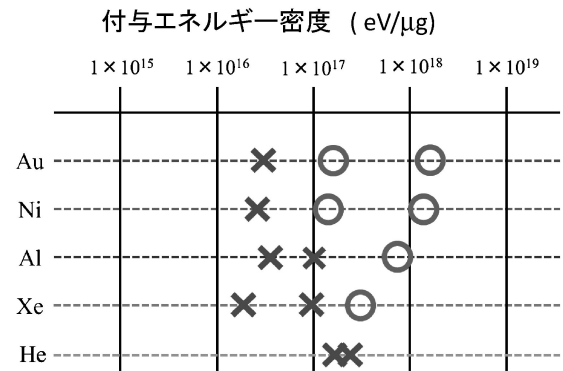


図19 16 MeV 金イオン, 4.5 MeV ニッケルイオン, 4.5 MeV アルミニウムイオン, 200 MeV キセノンイオン, および 1.0 MeV ヘリウムイオン照射した Ni₃Nb の非晶質化における弾性的相互作用によるエネルギー付与密度依存性.

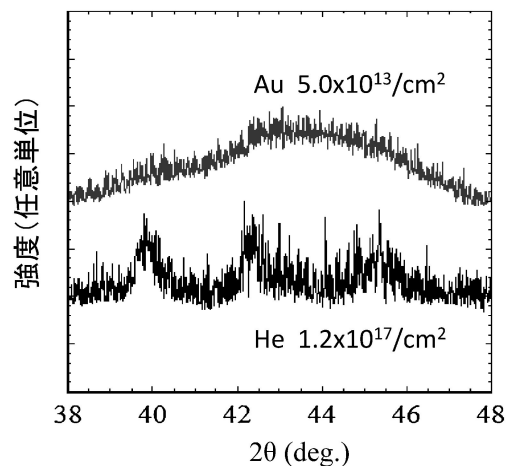


図20 ほぼ同じ付与エネルギー密度 (1.6×10^{17} eV/μg) における 16 MeV 金イオン照射試料と 1 MeV ヘリウムイオン照射試料の GIXD スペクトルの比較.

10^{17} eV/μg 以上では非晶質化が起こるが, ヘリウムイオン照射の場合, それの 2 倍程度の付与エネルギー密度を与えても非晶質にならない. このことは, 図20でより明確に示される. この図は, 弾性的相互作用による付与エネルギー密度がほぼ等しい金イオン照射とヘリウムイオン照射に対する GIXD スペクトルを比較したものである. 金イオン照射の場合, ほぼ完全に非晶質化が起こるが, ヘリウムイオン照射の場合, もとの斜方晶に対応するピークがまだ明確に観測される. アルミニウムイオン照射, キセノンイオン照射の場合も同様な傾向を示している. ニッケルイオン, 金イオン照射の場合に比べて, Ni₃Nb が非晶質になるための付与エネルギー密度の閾値は大きいように思われる.

4. 考 察

以上で述べたように, Ni₃X (X = Al, V, Nb, Ta) 金属間化合

物をイオン照射すると、熱平衡状態ではない結晶構造が常温常圧において発現し、それは、照射イオンから弾性的相互作用による付与エネルギー密度(あるいは原子のはじき出し総数; dpa)と大きな相関を持っているように見える。しかし、照射イオンのエネルギー範囲やイオンの質量を大きく変えていくと、必ずしもイオン照射誘起変態は付与エネルギーだけで記述できるわけではなく、別のイオン照射パラメータを考慮しないとけない。それは1次はじきだし(primary knock-on)のエネルギー(PKA エネルギー)であると考えられる。金イオン照射では、PKA エネルギーが平均的に大きいため、PKA によるエネルギー付与は局所的に高密度なものとなり、その領域で構造相変態が起こりやすいが、質量の小さいヘリウムイオン照射、アルミニウムイオン照射やエネルギーの高い200 MeV キセノン照射では、PKA の平均エネルギーが小さくなり、PKA が与える局所的エネルギー付与密度も小さくなるため、相変態が起こりにくい。Ni₃Nb、Ni₃Ta において、ヘリウムイオン、キセノンイオン照射の場合、非晶質化することにより多くの照射量(付与エネルギー)が必要だったことが、このような考察により説明できる。また、本研究は、同じイオン種(16 MeV 金イオン)における照射効果のターゲット材依存性についてもある傾向を見出している。すなわち、簡単な結晶構造を持ち、構成元素の質量が小さい金属間化合物(Ni₃Al、Ni₃V)は不規則化した結晶構造(A1 構造)に変態するのに対して、より複雑な結晶構造を持ち、かつ構成元素の質量が大きい Ni₃Nb、Ni₃Ta は、非晶質化する傾向である。本実験で用いた 16 MeV 金イオンにより発生する PKA の平均エネルギーは固体の原子間の凝集エネルギー(eV)よりはるかに大きく、PKA 発生が起こる周辺における原子配列は、照射直後では液体状態(非晶質状態)に近いものと考えられる。この状態がその後、エネルギーの低い状態に向かって緩和していくと思われるが、その過程が元の結晶構造や構成元素に大きく依存すると考えられないだろうか? 結晶構造が比較的単純で構成元素の質量が小さい場合は、緩和過程において各原子の移動も起こりやすく、ある準安定の結晶構造に行き着きやすいのに対して、複雑な結晶系を持ち大きな質量の構成元素からなる場合は、緩和によってもある結晶形にたどり着くことができず、非晶質のまま留まる、と考えれば、少なくとも定性的には実験結果を説明できる。このような局所的かつ短時間でのエネルギー緩和過程をより定量的にとらえるには計算機シミュレーションが有効な手段であると思われる。現在、篠嶋らは、Ni₃Al における分子動力学計算を行い、熱平衡相図にない A1 構造の発現が高密度エネルギー付与とそのエネルギー緩和過程の結果として生ずる可能性を見出している⁽⁴³⁾。これは我々の実験結果を再現するものである。最後に、イオン照射や照射後熱処理による金属間化合物の硬さ変化を材料プロセッシング法として応用する可能性について触れる。Ni₃V、Ni₃Al の場合、イオン照射により表面硬さは大きく低下するが、照射後の高温熱処理により硬さはもとの値に戻る傾向を示す。この現象は、高温材料として期待されている Ni₃Al-Ni₃V 二重複相金属間

化合物合金(Ni 基超々合金)においても見出されている⁽⁴⁴⁾。この現象を利用して、イオン照射により表面硬さを低下させた後に加工を施し、その後高温熱処理して硬さをもとに戻すという方法により、従来、金属間化合物では難しかった表面加工が簡単にできる可能性がある。また、Ni₃Nb、Ni₃Ta のような、イオン照射による非晶質化が試料表面で起こる場合、表面を硬くする方法としてのイオン照射法が考えられる。ただし、照射で発現した非晶質状態は 700 K 程度の温度で再結晶化するため、高温で使用する材料に適用する場合、照射による非晶質状態の熱的安定化などの工夫が必要である。

5. ま と め

本稿では、ニッケル基金属間化合物(Ni₃X; X=Al, V, Nb, Ta)のイオン照射誘起構造相変態や、それに伴う表面硬さ変化の照射量、イオン種・エネルギー依存性、さらにはターゲット依存性について、その実験結果をもとに、付与エネルギー緩和過程や PKA エネルギースペクトルをもとに論じた。また、イオン照射による構造変態やその後の高温熱処理が、ニッケル基金属間化合物の表面硬さ改質に応用できる可能性を示した。一方で、イオン照射や、その後の高温焼鈍により、常温常圧では見られない、あるいは熱平衡相図に存在しない構造が現れることから、熱平衡相図の裏に隠れている準安定相などの解明といった学術的な分野においても、イオン照射実験は有効であると考えられる。さらには、最近、NiTi 金属間化合物において、電子的阻止能の大きい 200 MeV のキセノンイオン照射により、照射量が十分小さくとも、BCC 構造の不規則相(A2 構造)が現れることが見出された⁽⁴⁵⁾。これは、今まで述べてきた弾性的相互作用によるエネルギー付与だけではなく、電子励起によるエネルギー付与が大きな寄与をしていると考えられる現象である。電子的阻止能(LET)依存性などについて更なる実験を行うことを計画している。

本研究で紹介した研究は、大阪府立大学と東北大学金属材料研究所・産学官広域連携センターとの共同研究、および、大阪府立大学と量子科学研究開発機構(QST)ならびに日本原子力研究開発機構(JAEA)との共同研究のもとで行われたものです。本研究で用いた各種ニッケル基金属間化合物の作製は、大阪府立大学工学研究科、金野泰幸教授の指導の下に実施されたものです。QST 高崎量子応用研究所のシングルエンド加速器、タンデム加速器における照射実験に関しては、同研究所・放射線高度利用施設部、斎藤勇一次長のご協力をいただきました。また、JAEA 原子力科学研究所(東海村)のタンデム加速器における照射実験は、同研究所・基礎工学研究センター、石川法人研究主幹のご協力のもと実施しました。高エネルギー加速器研究機構・放射光施設(KEK-PF)における EXAFS 測定においては、JAEA・物質科学研究センター、岡本芳浩研究主幹、和泉寿範氏、KEK、宇佐

