

粒子線複合照射による非平衡反応を利用した金属ナノ粒子合成制御と機能性創出

Synthetic control of new functional metal nanomaterials using non-equilibrium reactions by multiple particles irradiation

堀 史説¹⁾ 大林 浩也¹⁾ 平山 翔太¹⁾ 松井 利之¹⁾
岩瀬 彰宏¹⁾ 石川 法人²⁾ 和田 武³⁾ 加藤 秀実³⁾

Fuminobu HORI Hiroya OBAYASHI Shouta HIRAYAMA Toshiyuki MATSUI

Akihiro IWASE Norito ISHIKAWA Takeshi WADA Hidemi KATO

¹⁾大阪公立大学 ²⁾原子力研究開発機構 ³⁾東北大学金属材料研究所

（概要）

固体マトリクス中でのナノサイズのドメインを構造制御し、その特性を制御することで材料に機能性を付与する方法としてイオン照射が有効である。本研究ではイオン照射によって、固体中の局所的なナノ領域の構造を変化させることで、機械的強度などの特性制御を試みた。特に照射ターゲットにはアモルファス化し易いと考えられる金属間化合物合金を用い、イオンの各種照射条件をパラメータとして局所的な構造の乱れたナノ構造領域を形成させた。照射によって照射誘起のナノ状態が変化するが、従来の熱プロセスとは異なる微細構造の変化に由来すると考えられる硬さ変化が生じることを見出し、それらの変化は照射条件に敏感に変化することを見出した。

キーワード：イオン照射、ナノ構造、化合物合金

1. 目的

金属合金の特性は、結晶構造に大きく由来することは一般的によく知られている。そのため材料特性制御は、組成制御による結晶相や結晶粒径あるいは、結晶内部に析出物を形成する方法が行われているが、これらのプロセスは熱処理などの物質全体を一様に変化させる方法である。これに対し、イオン照射などの高エネルギー粒子線の照射では照射領域にのみ局所的かつ高いエネルギーを付与し、ナノ領域で制御が可能である。また、その反応は加熱のように系全体の温度上昇させる変化とは異なり、直接原子に作用する原子弾き出しや電子への直接作用による電子励起などで反応過程が複雑であり様々な変化をもたらす可能性がある。これまで我々は、金属合金への重イオン照射による局所的な微細構造変化について研究を行ってきており、中でも金属間化合物の結晶合金では条件によってナノ領域でのアモルファス状態となるような変化するものがあることを見出し、その結果機械的強度などの特性にも影響する結果を報告している^[1-3]。しかし、これらの変化は必ずしも全ての合金で同じ照射条件の下で変化が同じではないなどまだまだ不明な点が多い。本研究では、NiZr 金属間化合物に対する重イオン照射を行い、ナノ領域に生じる構造変化と硬さ変化の関係について評価を行った。

2. 実施方法

アルゴン雰囲気中でのアーク溶解で直径 3 cm 程度のボタン状 Ni₃₀Zr₇₀ 合金を作成し、10 mm x 10 mm x 0.5 mm の板材に切り出した後、回転研磨機による機械研磨、バフ研磨での鏡面研磨を施し、真空中にて 832 °C-12 h の均質化処理を行った。イオン照射実験は 16 MeV-Au、5 MeV-Ni、5 MeV-Al を高崎量子応用研究所 T I A R A のタンデム加速器にてそれぞれ 10¹³~10¹⁶ /cm² の照射量の範囲で行った。これらの照射エネルギーは各イオンの飛程がおおよそ一致するように TRIM 計算によって設定している。照射前後の試料については、X 線回折測定 (XRD) による結晶構造の測定、高エネルギー加速器研究機構にて Ni 吸収端での X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定、同時計数陽電子消滅ドップラー広がり測定を行った。さらに、これらの試料のマイクロビッカース硬さを荷重 10 gf で測定した。

3. 結果及び考察、今後の展開等

図 1 にそれぞれのイオン照射による Ni₃₀Zr₇₀ 合金表面付近の XRD プロファイルの変化を示す。照射前のスペクトルからこの合金は主に Zr 相と NiZr₂ 相からなる複相組織であることが確認できる。いずれの照射によっても 30~40 度付近にブロードなハローパターンが現れている。これは結晶が大きく乱れ結晶の規則性

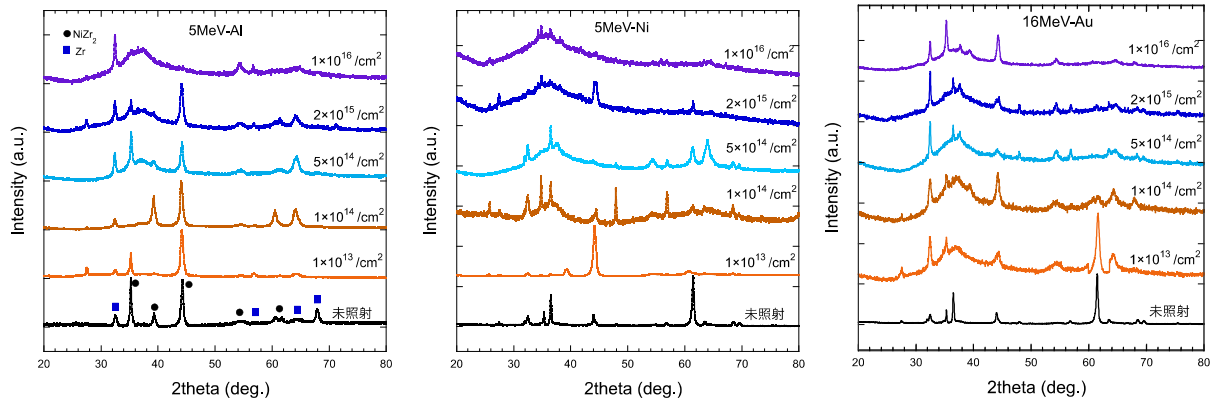


図1 各イオン照射での照射線量に対するNiZr合金のXRDプロファイルの変化 左から5 MeV-Ni イオン、5 MeV-Al イオン、15MeV-Au イオン照射

が乱れていることを示しており、いずれの照射でも照射領域でのアモルファス化が起こったことがわかる。このハローパターンが出現する照射量は異なっており、Au イオンは一番低い $10^{13}/\text{cm}^2$ 、Al イオンでは一番高い照射量 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 程度でアモルファス化が出現している。一部の回折ピークで減少、消失しているものもあるが最も高い照射量でも結晶の回折ピークが完全に消失しないのは、X 線で観察している深さ領域が照射によって損傷を受けた領域よりも深い領域、すなわち未照射の領域も含んでいるためである。図2にこれらの照射過程での表面のビッカース硬さ変化を示す。この図から、結晶性の変化と同様に照射イオン種によって硬さ変化過程が異なっていることがわかる。また、硬さ変化はアモルファス化が顕著な Au イオン照射で最も変化が少なく、Ni と Al イオンでは途中の変化傾向は同じであるが、最大線量の 16 乗まで照射すると変化量が大きく異なる値を示した。アモルファス化が硬さ変化の主要因であればこれらの硬さ変化の傾向と XRD の変化傾向が一致するはずであるが、必ずしもそうっていない。各結晶相での回折ピークを詳細に確認したが、格子歪みなどもほとんど見られず照射誘起の結晶相なども確認できなかった。Ni イオン照射の XAFS 測定による局所構造変化では、Ni 原子周りの原子結合を示す第一配位の結合を示すピークが照射量とともに徐々に減少していたが、Al イオン照射試料は XAFS 未測定のため局所構造の違いは確認できていない。

以上のようにアモルファス化と硬さが直接的に相関を示さない理由として、Au イオン照射ではアモルファス領域が超微細化するなど他のイオン照射とは異なる分散状態になっている可能性も考えられる。これは図3に示す電子的阻止能(Se)はAuがAl及びNiに比べ非常に大きいことに起因すると考えられるが、実際のアモルファス分散状態の評価は今後の検討課題である。以上の結果から、照射誘起アモルファス状態は照射条件やターゲット種によって必ずしも一様で同じ傾向を示さず、硬さとの相関もより微細な短範囲構造やそれらの分布状態などが反映される可能性が考えられる。

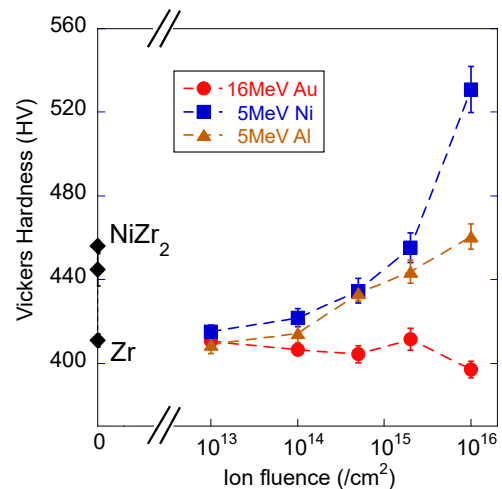


図2 各イオン照射での照射線量に対するNiZr合金のビッカース硬さ変化

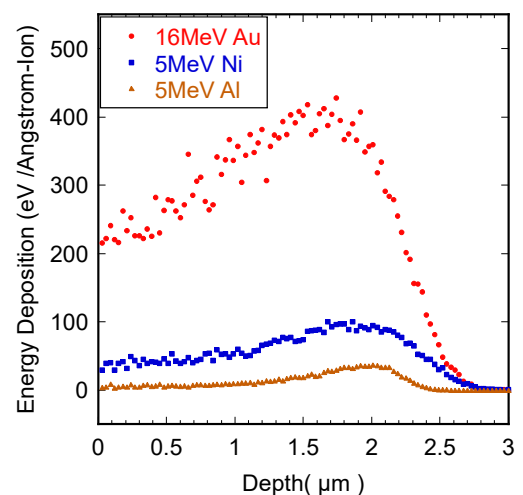


図3 各イオン照射によるNiZr合金でのSeの比較

4. 引用(参照)文献等

- [1] H. Kojima, et al., Mater. Trans., 58, No. 5 (2017) pp. 739-748.
- [2] A. Iwase, F. Hori, Quantum Beam Sci., 4, 17 (2020) 4010017.
- [3] F. Hori, et al., Nucl. Instr. and Meth. B 535 (2023) pp.11-14.