

軽イオンビーム照射したステンレス鋼の EPMA による組成分析*

森山 実**・鎌田喜一郎***

Composition analysis for light-ion irradiated stainless steel by EPMA*

Minoru MORIYAMA** and Kiichiro KAMATA***

This paper reports the variation of chemical composition for the stainless steel (SUS-316) irradiated by intense pulsed light-ion beam (H^+ , C^+ ions etc.). The composition was measured by the use of EPMA (Electron probe X-ray microanalyzer). It was revealed that Mo content increased with the irradiated shot (pulse) counts, while Si content decreased. The contents of the other elements were almost unchanged. On the whole, it was anticipated that the light elements in the stainless steel decreased and heavy elements increased by the irradiation of light ion-beam.

1. 緒 言

316 ステンレス鋼に強力な軽イオンビーム (H^+ , C^+ 等の混合イオン) パルスを照射し、その照射パルス数をパラメータとしたステンレス鋼の組成の変化をX線マイクロアナライザ (EPMA, Electron probe X-ray microanalyzer) を用いて分析した。その結果、C含有量は増加、Siは減少、Cr, Mn, Fe及びNiはほぼ無変化、Moは増加する傾向を示した。Cは照射したイオンビーム中に含まれる元素であるが、全体として、ステンレス鋼中の軽元素の濃度が減少し、重元素の濃度が増加する傾向が認められた。

2. 実験方法

2-1 試料

実験に用いたオーステナイト系316ステンレス鋼(以下 SUS-316 と略す)試料は市販品を使用し、その組成の JIS 規格⁽¹⁾を表1に示す。表面はエミリーペーパーで研磨後、バフ研磨を施した。試料の大きさは、10mm×10mm の正方形で厚さ1mmとした。

* Proceedings of Second International Topical Symposium on ICF Research by High-Power Particle Beams, June, 1986, Nagaoka にて一部発表。

** 機械工学科 講師

*** 長岡技術科学大学工学部化学系 助教授

原稿受付 昭和62年9月9日

Table 1 JIS standards for chemical composition of SUS-316 stainless steel (wt. %).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
<0.08	<1.00	<2.00	<0.040	<0.030	10.00-14.00	16.00-18.00	2.00-3.00

2-2 軽イオンビーム照射

軽イオンビーム照射は、磁気絶縁型ダイオード⁽²⁾方式による照射装置“ETIGO-I”⁽³⁾を用いて行なった。ダイオードへの印加電圧は～650kV、印加電流は～40kA、パルス幅は～90 nsec (FWHM) である。照射ビームのイオン源はポリエチレンフィルムで、高圧印加してフィルム表面にシースプラズマを発生させ、生じたイオンをターゲットの SUS-316 方向へ電界加速することにより照射した。照射イオンの内訳は、 H^+ : 84.3%, C^+ : 8.32%, C^{2+} : 4.98%, C^{3+} : 1.06%, H_2^+ : 1.33% (いずれもイオン数による割合) であり、主成分は H^+ イオンである。炭素放射法⁽⁴⁾により求めた 450 keV 以上のエネルギーの 1 ショット (パルス) 当りの H^+ イオン照射量は $\sim 10^{13}$ ions \cdot cm $^{-2}$ であった。照射回数は、1, 5 及び 10 ショットとした。以上、装置及び照射実験の概略を記したが、その詳細は既報⁽⁵⁾による。

2-3 EPMA 分析

2-3-1 EPMA 分析装置

X線マイクロアナライザ (以下 EPMA と略す) は、日本電子製 JXA-733 型 (波長分散型) を使用し、SUS-316 に含まれる全元素 (C, Si, Cr, Mn, Fe, Ni, 及び Mo) について EPMA により定量分析した。図 1 に示すように、加速した電子ビームを試料に照射すると、一般にオージェ電子、2次電子、反射電子、特性X線、可視光線 (または燐光) 等が放出される。EPMA は、このうち特性X線の強度を検出して定量元素分析を行なう装置⁽⁶⁾⁽⁷⁾である。図 2 に示すように、電子ビーム照射により試料 (Specimen) から発生した特性X線は、取出角 α (40度) 方向の直線上を移動する分光結晶 C で特定の波長のみが分光 (回折) され、X線検出器 D に入る。このとき、X線発生源 S, 分光結晶 C 及び検出器 D は、ローランド・サークルと呼ばれる半径 r (140mm) の円周上に常に位置するように構成されている。SC=1

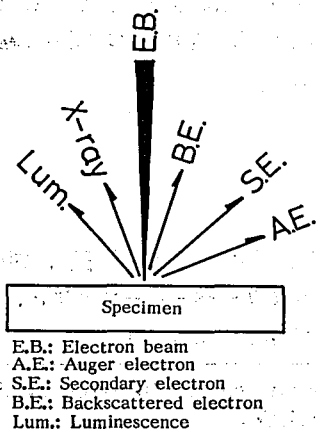


Fig. 1 Projected elements by the irradiation of the accelerated electron.

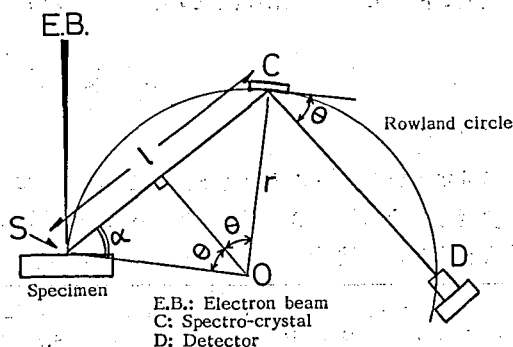


Fig. 2 Schematic diagram for the measurements of X-ray intensity by the use of EPMA.

とし、分光結晶Cに対するX線の入射角と反射角を θ とすると、幾何学的条件より

$$l = 2r \sin \theta \quad (m) \quad (1)$$

一方、分光結晶CによるブラッグのX線回折条件は(2)式により与えられる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (m) \quad (2)$$

但し、 d ：分光結晶Cの格子面間隔、 n ：反射次数（1, 2, 3……の整数）、 λ ：X線の波長である。上記2式より

$$l = \frac{r}{d} n\lambda \quad (m) \quad (3)$$

従って、 l の値を読むことにより回折X線の波長 λ がわかり、試料中に含まれる元素の同定ができる。

2-3-2 定量分析方法

元素の定量分析を行なうためには、既知組成の標準試料が必要である。本実験では、全て99.99%以上の高純度単元素試料を標準試料とした。Cの標準試料は、アモルファス(グラッシ)カーボンである。

各元素の組成は、基本的には(4)式で表わされる(Castaingの第1近似式)。

$$C_i = \frac{I_i^{\text{samp}}}{I_i^{\text{stand}}} \quad (\text{wt. \%}) \quad (4)$$

但し、 i ：分析元素(C, Si, Cr, Mn, Fe, Ni及びMo)中の各元素、 C_i ：被測定試料中の i 元素濃度(重量割合)、 I_i^{stand} ： i 元素の標準試料からの i 元素特性X線強度(cps)、 I_i^{samp} ：被測定試料からの i 元素特性X線強度(cps)を示す。

しかし、厳密には上記の計測した1次X線強度に対し、散乱X線等に基づくバックグラウンド補正、検出系の不感時間に基づく数え落とし補正、試料自身のX線吸収に基づく吸収補正、被測定試料と標準試料との平均原子番号の差に基づく原子番号効果補正、試料中の分析元素以外の元素(他元素)による間接的な励起を補正する蛍光励起補正等種々の補正⁽⁸⁾⁽⁹⁾を行なわねば精度の良い測定結果が得られない。本補正法は、一般にZAF法と呼ばれている。筆者らは、パーソナルコンピュータ(NEC PC-8801)を用いて、汎用性が高く全元素に拡張可能なZAF法による補正演算プログラム(EPMA用)を開発したが、そのプログラムの詳細については、後に報告する予定である。ここでは、プログラムのフローチャートを図3に示す。

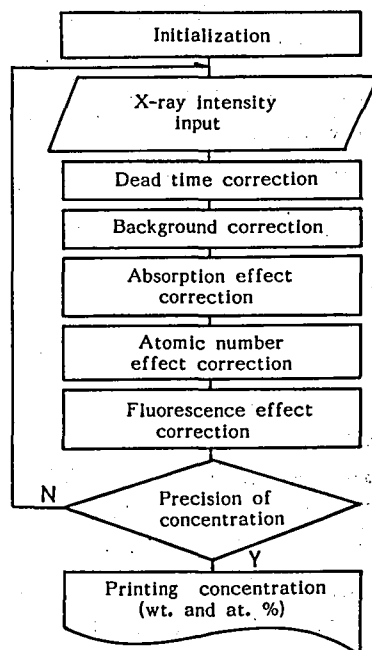


Fig. 3 Flow chart of the correction for EPMA measurements.

Table 2 Experimental conditions for EPMA measurements.

Elem.	Crys.	Acc. (kV)	PCD (nA)	Amp. (dB)	Int /Diff	Lower level	Wind.	Std dev	Crystal position			Char. X-ray
									I_{b1}	I_p	I_{b2}	
"C"	STE	15	100	64+5	Diff	1.0	3.0	1	119.0	125.0	132.0	$K_{\alpha 1}$
"Si"	TAP	15	30	16+5	Diff	1.0	3.0	1	75.0	77.3	79.0	$K_{\alpha 1}$
"Cr"	PET	15	30	32+5	Diff	1.0	3.0	1	71.0	73.2	76.0	$K_{\alpha 1}$
"Mn"	LIF	15	30	16+6	Diff	1.0	3.0	1	143.0	146.3	148.0	$K_{\alpha 1}$
"Fe"	PET	15	30	16+6	Diff	1.0	3.5	1	61.0	61.7	66.0	$K_{\alpha 1}$
"Ni"	LIF	15	30	16+6	Diff	1.0	4.0	1	112.0	115.3	119.0	$K_{\alpha 1}$
"Mo"	PET	15	30	64+8	Diff	1.0	4.0	1	170.0	173.3	177.0	$L_{\alpha 1}$

Beam diameter : 30 μ m

Gun Bias : 3

Electron trap : on

2-3-3 測定条件

C, Si, Cr, Mn, Fe, Ni 及び Mo 各元素分析時の分光結晶, 加速電圧, ビーム電流, 増幅度, 分析モード, 検出レベル (スレッシュホールド), ウィンド幅, 時定数, 特性X線ピーク (I_p) 及びバックグラウンドX線 (I_{b1} 及び I_{b2}) 測定分光結晶位置 (分光結晶位置の移動範囲) を表2にまとめて示す. 加速電圧: 15kV, 電子ビーム径: 30 μ m ϕ , ガン・バイアス: 3, エレクトロン・トラップ ON/OFF: ON に共通設定して分析した. 分光結晶を走査させると, どの元素も一般に図4に示すX線強度のプロファイルが測定される. (4)式に代入する I_i^{stand} と I_i^{samp} のデータとしては, ピーク強度 (I_p 強度, cps) または面積強度 (ΔI_{b1} I_p I_{b2} の面積, cps \cdot mm) いずれを用いてもよいが, 本実験ではピーク強度に統一した.

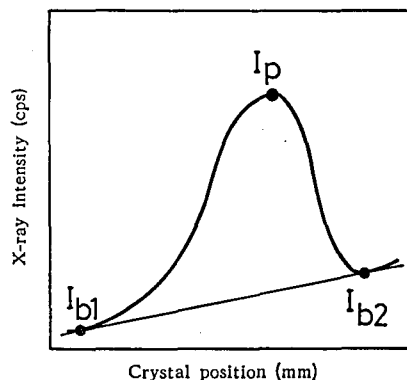


Fig. 4 X-ray intensity profile as a function of crystal position (or wave length).

3. 結 果

X線強度の1次測定結果を表3に示す. 同表の I_p はピーク強度, I_b はバックグラウンド強度 ($I_b = I_{b1} + I_{b2} / 2$) を示す. また, Std. は標準試料を, Shot "0", "1", "5", "10" は, SUS-316 に未照射, 1, 5, 10ショット照射した被測定試料を表わす (以下同様). 表3の測定結果に基づいて, コンピュータによって補正演算した定量分析結果を表4と図5に示す. 図5は未照射 ("0"ショット) の場合の各元素の組成を1.0として, ショット数に対する組成の変化 (原子数割合) を求めたものである. SUS-316に軽イオンビームを照射すると, 概略, C: 増加 (Cは照射イオンビーム中に含まれている元素), Si: 減少, Cr, Mn, Fe 及び Ni: はば変化なし, Mo: 増加, 以上の傾向が見られた.

Table 3 First order X-ray intensity data (cps) for EPMA measurement.

Elem.	I _p I _b	Std.	Shot "0"	Shot "1"	Shot "5"	Shot "10"
"C"	I _p	5734.6	8.32*	8.64*	12.7*	10.9*
	I _b	178.2	—	—	—	—
"Si"	I _p	66524.0	235.7	273.9	115.1	179.3
	I _b	270.4	55.1	55.6	19.9	20.4
"Cr"	I _p	29227.3	5413.2	5968.6	4965.5	4889.1
	I _b	92.8	87.8	89.6	84.2	83.0
"Mn"	I _p	4060.5	55.2	67.8	54.4	58.7
	I _b	14.5	7.9	7.0	8.2	7.9
"Fe"	I _p	30022.3	20827.2	20427.8	19778.0	19426.5
	I _b	139.7	279.3	285.3	294.6	303.6
"Ni"	I _p	5127.6	574.7	563.0	546.2	534.7
	I _b	20.5	17.4	16.3	18.0	18.6
"Mo"	I _p	2649.8	138.7	162.7	126.3	143.7
	I _b	101.4	107.7	119.6	84.9	97.0

* From the recording charts.

Table 4 Concentration results corrected with the aid of computer.

Elem.	Conc. kind	Shot "0"	Shot "1"	Shot "5"	Shot "10"
"C"	at. %	1.98	2.08	2.98	2.58
	(wt. %)	(0.432)	(0.458)	(0.614)	(0.522)
"Si"	at. %	0.687	0.832	0.371	0.625
	(wt. %)	(0.350)	(0.424)	(0.179)	(0.296)
"Cr"	at. %	18.2	19.8	17.5	17.6
	(wt. %)	(17.1)	(18.9)	(15.7)	(15.4)
"Mn"	at. %	1.18	1.50	1.21	1.36
	(wt. %)	(1.18)	(1.51)	(1.14)	(1.27)
"Fe"	at. %	66.5	64.3	66.2	66.1
	(wt. %)	(67.4)	(66.0)	(63.5)	(52.2)
"Ni"	at. %	10.6	10.2	10.5	10.4
	(wt. %)	(11.3)	(11.0)	(10.6)	(10.3)
"Mo"	at. %	0.905	1.25	1.25	1.43
	(wt. %)	(1.58)	(2.19)	(2.07)	(2.32)
C _{total}	at. %	100.0	100.0	100.0	100.0
	(wt. %)	(99.3)	(100.5)	(93.8)	(92.3)

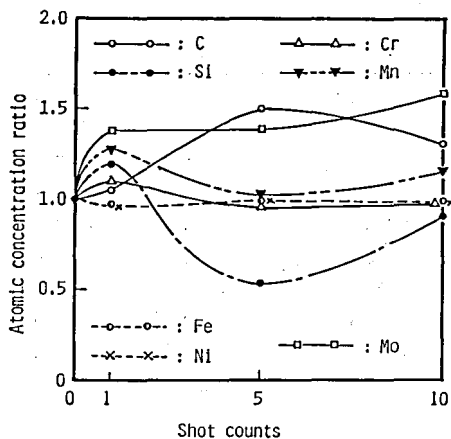


Fig. 5 Variation of the atomic concentration ratio for SUS-316 as a function of shot counts.

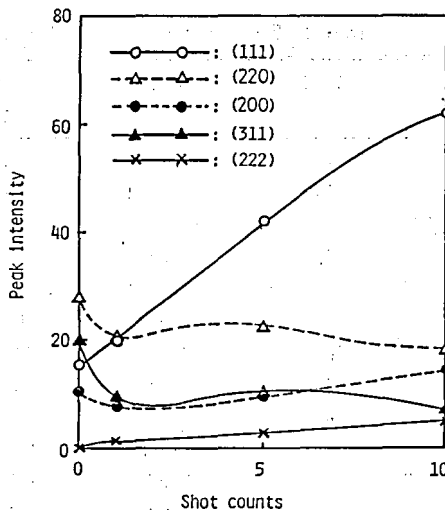


Fig. 6 Variation of X-ray diffraction intensity for irradiated SUS-316 as a function of shot counts.

4. 考 察

4-1 光学顕微鏡組織の比較

写真1に、イオンビーム照射した SUS-316 の光学顕微鏡組織を示す。1ショット照射した場合は化学的エッチングに似た組織が観察され、結晶粒内のところどころに双晶組織が認められた。結晶粒界も鮮明化した。5及び10ショット照射した場合は大きなグレーター状の凹凸（直径50~100 μm ）が多数観察されたが、これは質量の大きいイオン粒子（例えばC⁺イオン）が照射された点と推定される。表面の粗さが増大し、また表面に大きな凹凸ができると、電子ビーム入射角やX線取出角が変化し、組成分析結果に影響が出てくることが予想される。

4-2 X線回折強度の変化

SUS-316（面心立方構造）に軽イオンビームを照射した場合の Fe-K α X線による各格子面の回折X線強度の変化を図6に示す。ショット数が増加するにつれて(111)、(222)面の回折強度が増加し、一方、(220)、(311)面の強度が減少する傾向を示した。(111)及び(222)面は面心立方構造の最密原子面であり、(220)及び(311)面は低密度面である。従って、これは、高強度の軽イオンビームが面心立方構造の SUS-316 に衝突したとき、高密度面上の原子が強い抵抗を示して残り、低密度面上の原子が飛散されたためと推定される。照射した表面層は低密度化し、かなり結晶性が悪くなっているものと推定される。表4の C_{total} (wt.%) の値は、1ショット目でやや向上しているものの、5及び10ショット目で減少しているが、これは表面層が低密度化している証拠と考えられる。

4-3 組成の変化

結果の項で述べたように、組成については、C：増加、Si：減少、Cr、Mn、Fe及びNi：一定、Mo：増加、以上の傾向があった。Cは照射イオンビーム中に含まれるのでこれを除

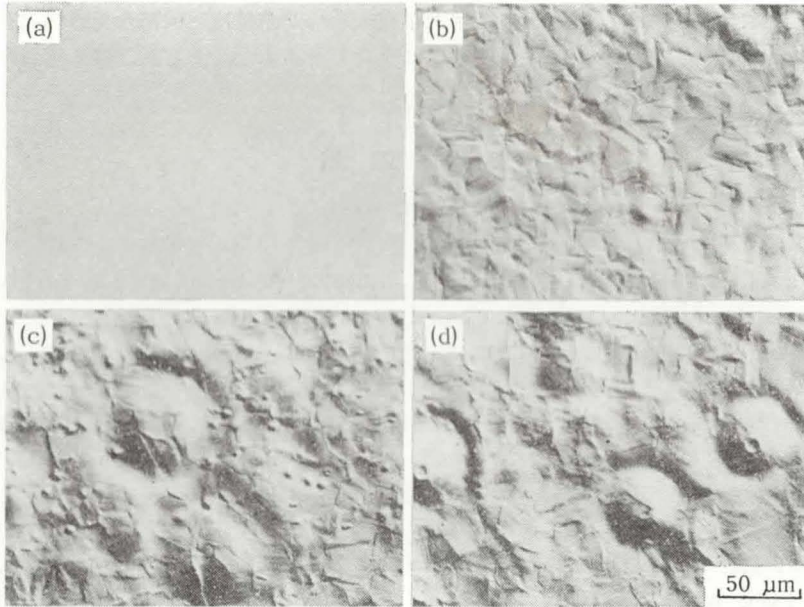


Photo. 1 Optical micrographs of irradiated damage for SUS-316 at 0 shot (a), 1 shot (b), 5 shots (c) and 10 shots (d).

いて考察すると、SUS-316 中の比較的軽元素が減少し、比較的軽元素が増加する傾向が認められる。これと同様の傾向は、プラズマ CVD 法により合成した SiN_xC_y 膜⁽⁶⁾でも認められた。Liau ら⁽⁹⁾によると、Pt₂Si, PtSi, NiSi などの重い元素と軽い元素の化合物に 40keV の Ar⁺ イオンを照射すると、表面での組成比がそれぞれ Pt_{2.3}Si, Pt_{2.1}Si, Ni_{1.6}Si に変化し、重い元素（スパッタ率が大きい）の濃度が増加した。この原因は、試料表面層で合金元素相互間の鎖状衝突が生じ、軽い合金成分がより多くスパッタ蒸発するためと考えられている。本実験の場合も、鎖状衝突による同様な機構により軽い元素の濃度が減少し、相対的に重い元素の濃度が増加したものと推定される。

5. 総 括

316 ステンレス鋼に、H⁺, C⁺ 等の強力な混合軽イオンビームのパルス照射し、その組成変化を EPMA により定量分析した。照射前と比較して、以下のことが判明した。

- (1) C の濃度は、照射イオンビームに含まれているため増加した。
- (2) 比較的軽元素である Si の濃度は減少した。
- (3) 比較的軽元素である Mo の濃度は増加した。
- (4) Cr, Mn, Fe, Ni 等の中重量の元素の濃度は、変化が少なかった。
- (5) 表面層の原子密度が低下した。

謝 辞

本実験を行なうにあたり、長岡技術科学大学電気系八井浄教授、機械系菅野昌義教授、相沢尚良元大学院生、分析センター佐藤一則氏に大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- (1) JIS G4304 (1972).
- (2) 八井 浄, フィジクス, 3, p. 346-353 (1982).
- (3) K. Yatsui, A. Tokuchi, H. Tanaka, H. Ishizuka, A. Kawai, E. Sai, K. Masugata, M. Ito and M. Matsui, Laser and Particle Beams, 3, p. 119-155 (1985).
- (4) F. C. Young, J. Golden and C. A. Kapetanacos, Rev. Sci. Instrum., 48, p. 432-443 (1977).
- (5) 鎌田喜一郎, 八井 浄, 菅野昌義, 相沢尚良, 森山 実, 窯業協会誌, 95, p. 616-622 (1987).
- (6) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄, X線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社, p. 5-88 (1972).
- (7) 日本電子(株)編, EPMAにおける測定上の注意, p. 3-31 (1983).
- (8) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄, X線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社, p. 127-184 (1972).
- (9) 日本電子(株)編, X線マイクロアナライザにおける定量分析法の実際, p. 25-67 (1983).
- (10) Z. L. Liao, W. L. Brown, R. Homer and J. M. Poate, Appl. Phys. Lett., 30, p. 626-628 (1977).