

# 重イオン照射した Fe-Cr 合金の磁気ヒステリシス特性の 照射温度及び Cr 濃度依存性

The irradiation temperature and Chromium concentration dependence of the  
magnetic properties of heavy-ion irradiated Iron-Chromium alloys

岩手大学 (院)	兜森 達彦	Tatsuhiko KABUTOMORI	Non Member
岩手大学	鎌田 康寛	Yasuhiro KAMADA	Member
岩手大学	小林 悟	Satoru KOBAYASHI	Non Member
物質・材料研究機構	三谷 誠司	Seiji MITANI	Non Member
九州大学	渡辺 英雄	Hideo WATANABE	Non Member

## Abstract

Magnetic properties of heavy-ion irradiated single crystalline Fe-Cr films were investigated. High quality Fe-20%Cr (001) films with a thickness of 30 nm were prepared by electron beam deposition and irradiated by 2.4MeV  $\text{Cu}^{2+}$  ions at various temperatures and magnetization curves were measured using a VSM. Micro-fabricated films and Fe-Cr film with Cr concentration gradient (0%-13%) were also prepared and magnetic domain structures were observed using a Kerr microscope. The coercivity of Fe-20%Cr increased by irradiation at 475°C, and the critical magnetic field of Fe-Cr films increased above the Cr concentration of 9 %. These phenomena reflect the phase separation due to the irradiation. This study demonstrates the feasibility of magnetic techniques to detect the embrittlement of Fe-Cr alloys under the high temperature and irradiation environment.

**Keywords:** irradiation embrittlement, magnetic properties, iron-chromium alloy

## 1. 諸言

Fe-Cr 合金は、機械特性・耐熱性・腐食特性に優れており、先進原子炉・核融合炉の構造材料として有望とされている。しかし、熱と照射環境下において劣化の可能性がある。熱のみの環境下ではシグマ相形成による脆化や、二相分離による熱脆化（いわゆる 475°C脆性）などの、劣化が知られている[1, 2]。一方、照射環境下では、カスケード損傷により照射脆化が生じる。熱と照射の複合環境下での劣化機構の解明と非破壊評価の開発が、原子炉や核融合炉の安全利用のために必要である。

熱脆化の場合、500°Cで熱時効した Fe-20%Cr バルク合金で、硬度と保磁力とが比例関係にあることが報告されており、非破壊評価法として磁気計測が有力な候補の一つと考えられる[3, 4]。一方で、熱と照射の複合環境下での Fe-Cr 合金の脆化と磁気特性に与える中性子照射効果

については、照射用原子炉や照射後試験用ホットラボ施設を使う大がかりな実験となるため、これまで研究が進んでいない。

この問題に対して我々は、①重イオン照射（中性子照射と似たカスケード損傷が生じる一方、試料が放射化しない[5]）、②単結晶薄膜（侵入深さの短いイオン照射でも試料全体が損傷させることができ、さらに単結晶を用いることでメカニズムの解釈が容易になる）、③磁気計測（非破壊評価の可能性もある）、の3つを組み合わせたアプローチで研究を進めている。先行研究として Fe-20%Cr 単結晶薄膜において、二相分離の照射促進現象に伴う磁気特性の変化が得られており、磁気的非破壊評価の可能性を報告している[6]。

本研究では、Fe-20%Cr 合金の単結晶薄膜を作製し、温度を変えて重イオン照射した試料の磁化曲線を測定し、巨視的な磁気特性に与える照射の影響を調べた。さらに、重イオン照射した微小磁性体の磁区観察を行い、局所的

連絡先: 兜森達彦, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5 岩手大学大学院 工学研究科 フロンティア材料機能工学専攻,  
e-mail: k0209020@gmail.com

な磁気特性評価の妥当性を確認した上で、Cr 濃度の勾配を有する Fe-Cr 合金の磁区観察を実施した。これらの実験から、Fe-Cr 合金の磁気ヒステリシス特性に与える照射効果の照射温度および Cr 濃度依存性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 照射温度依存性

照射効果の温度依存性を調べるため、単結晶の Fe-20%Cr 合金薄膜を作製した後、照射温度を変えた試料を用意し、磁化測定を実施した。

薄膜の作製は分子線エピタキシー法(到達真空度： $3 \times 10^{-8}$  Pa)を用いて行った。基板は MgO(001)単結晶 (20mm 角) を使用し、厚さ 30 nm の Fe-20%Cr 単結晶薄膜を作製した。また、試料作製時に反射高速電子線回折により、



の方位関係で単結晶が成長したことを確認した。

重イオン照射は九州大学応用力学研究所のタンデム型加速器を使用した。Cu<sup>2+</sup> イオンを加速電圧 2.4MeV で照射した。照射温度は、325°C、375°C、425°C、475°C の 4 条件とした。温度安定のための時間も含めて 1 時間保持し、保持時間中に 15 分間照射した。SRIM コードによる照射損傷計算を行い、今回の照射条件での損傷量は、30nm 深さで 0.14dpa と見積もられた。打ち込んだイオンは薄膜を突き抜け基板に達することが計算からわかっており、薄膜の磁気特性には影響を及ぼさないと考えた。

照射後に試料振動型磁力計 (VSM) を用いて磁化曲線を測定した。印加磁場は磁化容易方向 [100]<sub>Fe-Cr</sub> とし、最大磁場は  $\pm 2$  kOe とした。なお、VSM 測定では薄膜試料全体の磁化を測定しており、巨視的な磁気特性を調べたことになる。

### 2.2 Cr 濃度依存性

#### 2.2.1 微小磁性体の磁区観察

磁気特性に与える照射効果を調べる別の手法として、局所的な磁気特性を反映する磁区観察が考えられる。その際、試料を微小な領域に割けることで観察が容易になる。ここでは、Cr 濃度依存性を調べるための予備実験として、2.1 の Fe-20%Cr 合金薄膜の一部を使って微小磁性体を作製し、475°C で重イオン照射し、照射前後で磁区観察を実施することで、手法の妥当性を確かめた。

微小磁性体の作製には東北大学金研のフォトリソ装置

を用いた。レジストを塗布し、紫外線で露光した後、現像して 2 次元パターンを残す。さらにイオンビームミリングで削り出し、 $200\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$  の微小磁性体を作製した。重イオン照射は 2.1 と同様の装置を用いて、475°C で照射した。

磁区観察は磁区観察用顕微鏡 (ネオアーク社製ドメインスコープ) で行った。この装置は、強磁性体が可視光を反射する際に偏光方向が回転する性質 (磁気光学カー効果) を利用して磁化方向にコントラストをつける顕微鏡である [7]。本実験ではヘルムホルツコイルを用いて、磁化容易方向の [100]<sub>Fe-Cr</sub> に磁場を印加した。最初に -100 Oe の磁場で負方向に磁化を飽和させ、バックグラウンド画像として保存した。その後、+100 Oe まで印加し、さらに -100 Oe に戻した。各磁場での画像からバックグラウンド画像を差し引き、その磁場での磁区画像として保存し、磁化過程での磁区構造の変化挙動を調べた。

#### 2.2.2 濃度勾配試料の磁気特性

本研究では、照射効果の Cr 濃度依存性を効率的に調べるため、濃度勾配を持たせた試料を作製した。その後、重イオン照射し、磁区観察を実施した。実験方法の詳細は別論文に掲載した [8]。

薄膜の作製は超高真空中 (到達真空度  $2 \times 10^{-7}$  Pa) において、電子ビーム蒸着を用いて行った。MgO(001) 上に、直線駆動シャッターを用いて厚さ 0~10nm の楔型の Fe と Cr の薄膜を交互に 3 回積層し、全体の膜厚を 30nm にした。蒸着後に 600°C で 10 分間熱処理を行い、相互拡散させて合金膜を作製した。薄膜作製後に電子線マイクロビームアナライザ (EPMA) を用いて Cr 濃度を分析したところ、0 から 13% の範囲で濃度勾配を持つ薄膜が作成できたことを確認した。

重イオン照射は、2.1 と同様の装置を用いて Cu<sup>2+</sup> イオンを 40 分間、475°C で照射した。今回の照射条件での損傷量は 0.23dpa と見積もられた。試料上に  $400\mu\text{m}$  間隔で直径  $150\mu\text{m}$  の穴があるメタルマスクを固定して照射装置内に設置した。マスク上から照射することで、薄膜試料の中に、直径  $150\mu\text{m}$  の円内部の照射領域とそれ以外の未照射領域を同時に作製した。この手法により、照射・未照射の領域の磁区観察だけでなく、境界の領域も観察できるようにした。

磁区観察は 2.2.1 と同じ磁区観察顕微鏡を用いて、磁化容易方向に  $\pm 100$  Oe の範囲で磁場を印加し実施した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 照射温度依存性

Fig.1 に照射温度の異なる Fe-20%Cr 合金薄膜の磁化曲線を示す。照射温度 325, 375, 425°C では、磁化曲線に顕著な違いはみられない (Fig.1(a)-(c))。一方、照射温度 475°C においては磁化曲線の幅が広がっている (Fig.1(d))。これらの磁化曲線から保磁力を見積もった。

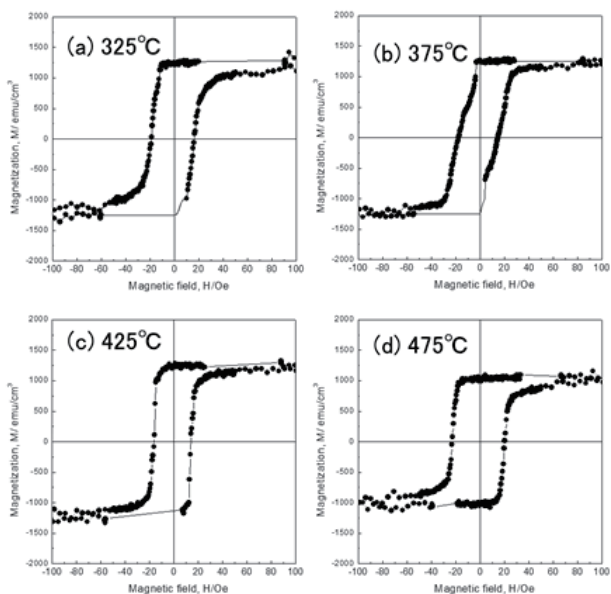


Fig. 1 Magnetization curves of ion-irradiated Fe-20%Cr film at various irradiation temperatures.

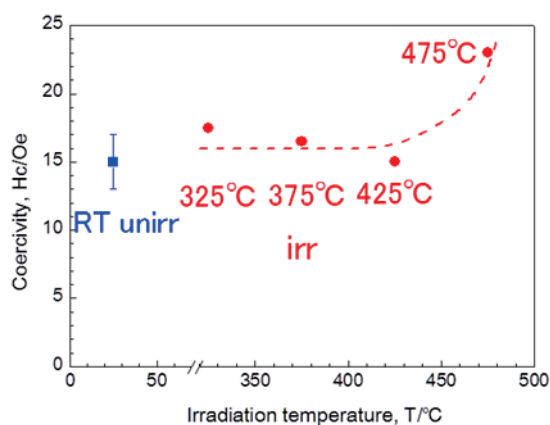


Fig. 2 Irradiation temperature dependence of the coercivity of Fe-20%Cr film.

Fig.2 に未照射材の保磁力とともに、照射温度に対する保磁力の変化を整理した。未照射材の保磁力は複数試料の平均した結果、 $15 \pm 2$  Oe であった。それと比較して、325, 375, 425°C の照射材の保磁力に大きな違いは見られな

った。熱時効実験で二相分離すると保磁力が増加することが確かめられていることから[3]、325°C から 425°C の照射では二相分離は生じていないと推察される。これに対し、475°C 照射では保磁力は 23 Oe となり顕著に増加した。バルクの熱時効材の研究で、二相分離を起こすには長時間の熱時効が必要とされる[3]。また薄膜の先行研究からも 475°C で短時間熱時効しただけでは、保磁力は変化しないことがわかっている[6]。一般に照射環境下では、過剰空孔の形成により非照射環境下と比べて組織変化が促進される。これらを考慮すると、本研究で見られた 475°C 照射材の保磁力の増加は、照射促進効果による二相分離の組織変化を反映していると考えられる。

#### 3.2 Cr 濃度依存性

##### 3.2.1 微小領域の磁区観察

Fig.3 に未照射の Fe-20%Cr 合金の微小磁性体のカー効果顕微鏡写真を示す。印加磁場方向の[100]は図の左方向となっており、各写真の数字は磁場の大きさを表している。試料は単結晶のため、磁化容易方向の[100]に等価な、4 方向の磁区から形成される。そのことを考慮し、主な磁区の磁化方向を矢印で示した。中間の磁場領域では、磁化が 4 方向に並び閉じた還流磁区を形成していることがわかる。Fig.4 に 475°C で照射した微小磁性体のカー効果顕微鏡写真を示す。照射材でも未照射材と同様に還流磁区の形成を確認した。

ここで、左方向の磁区の面積から右方向の磁区の面積を差し引き、全体の面積で割ることで、規格化した磁化を求めることができる。

$$\frac{M}{M_s} = \frac{S_{\rightarrow} - S_{\leftarrow}}{S}$$

規格化した磁化を印加磁場に対して整理したヒステリシス曲線を Fig.5 に示す。未照射材に比べて、照射材のヒステリシス曲線の幅が広がっている。保磁力を見積もったところ、未照射材では 15.1 Oe、475°C 照射材では 25.9 Oe となり、照射により保磁力が増加した。この実験からも二相分離の照射促進現象が確認できた。

照射前後での微小磁性体の保磁力は、3.1 で示した巨視的な磁気特性計測から求めた薄膜の保磁力と近い値になっている。局所的な磁気特性を反映する磁区の観察からもヒステリシス特性に与える照射効果を調べることが可能と考え、この手法を用いて、照射効果の Cr 濃度依存性を調べた。

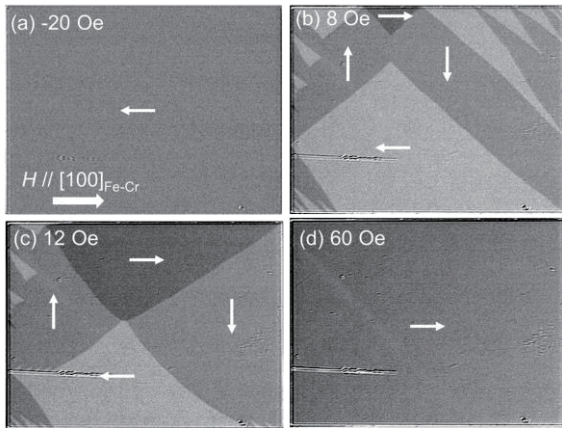


Fig. 3 Magnetic domain structures of micro-fabricated Fe-20%Cr film before irradiation.

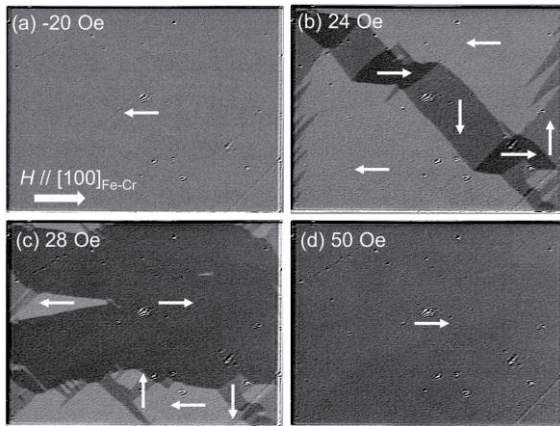


Fig. 4 Magnetic domain structures of micro-fabricated Fe-20%Cr film before irradiation.

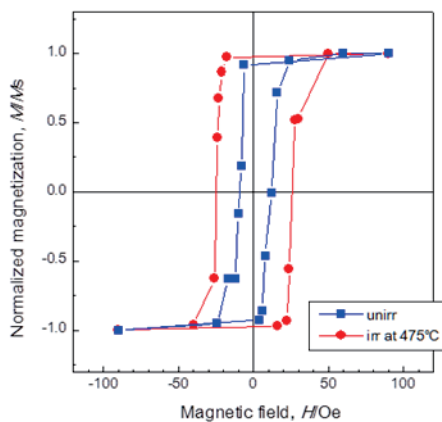


Fig. 5 Hysteresis curves of the micro-fabricated Fe-20%Cr films obtained from domain observation.

### 3.2.2 濃度勾配試料の磁気特性

Cr 濃度が 0 から 13% の濃度勾配をもつ薄膜についてメタルマスク上から照射し、磁区観察を実施した。Fig. 6 は Cr 濃度が 7% の領域の磁区観察結果を示しており、点線内部が照射領域で、外部が未照射領域である。磁場を -100 Oe 印加した後に、正方向（左方向の [100]）に磁場を強めたときの磁区構造の変化を示している。

磁場が 8 Oe では磁化方向が左向きの磁区のみ存在する単磁区であるが (Fig.6(a))、8.5 Oe では方向の異なる新しい磁区が生じて多磁区となる (Fig.6(b))。新しい磁区は照射領域の外部で生まれていた。ここで、正方向に磁場を印加した際の単磁区から多磁区になる磁場を臨界磁場  $H_{1+}$  と定義すると、Fe-7%Cr 合金の領域では  $H_{1+} = 8.5$  Oe であった。さらに磁場を印加すると、還流磁区が形成し (Fig.6(c),(d))、照射・未照射境界にスパイク状磁区が残った (Fig.6(e))。その後、スパイク状磁区も消失してすべて右向きの単磁区となった (Fig.6(e))。この多磁区から単磁区になる磁場を臨界磁場  $H_{2+}$  と定義すると、 $H_{2+} = 13.5$  Oe となった。

ここで臨界磁場と磁化曲線の関係を Fig.7 にまとめた。臨界磁場  $H_{1+}$  は、負の磁化飽和状態から磁場を正方向に強めたときに磁化が増加し始める磁場に、一方、臨界磁場  $H_{2+}$  は磁化の増加過程から正の飽和状態に転ずる磁場に対応する。実験では、負方向の磁化過程での臨界磁場  $H_{1-}$  および  $H_{2-}$  も測定できる。それら正負の臨界磁場の絶対値の平均を  $H_1$ 、 $H_2$  とし、Cr 濃度依存性を Fig.8 に整理した。臨界磁場  $H_1$  に顕著な濃度依存性は見られなかった。一方、臨界磁場  $H_2$  は低濃度で一定の小さな値であるのに対し、9% 以上の高濃度で約 2 倍の大きさとなった。

ここで、Cr 濃度による  $H_1$  と  $H_2$  の挙動の違いのメカニズムについて考察する。単磁区から多磁区になる際、新しい磁区は照射領域の外部で生じており (Fig.6(b))、核生成は薄膜試料の端面で生じると推測される。核生成のしやすさは、形状磁気異方性による薄膜端面での磁極の表れ方に関係するため、Cr 濃度でなく薄膜の形状・厚さに敏感と考えられる。このことが、 $H_1$  が Cr 濃度に依存しない原因と考えられる。一方、多磁区から単磁区になる際のスパイク状磁区の消滅は、照射・未照射境界で生じていた (Fig.6(e))。このことは、 $H_2$  が照射・未照射境界でのスパイク状磁区の安定性に関係することを示唆し、照射領域で内部組織変化が生じ磁気特性が変化した可能性が考えられる。従って、照射後の内部組織が Cr 濃度により異なると考えると、 $H_2$  の Cr 濃度依存性を説明できる。

Fe-Cr 2 元合金の低温側の状態図の詳細は現在も論争が続いているが、最近の報告では 9%Cr 付近より高濃度側で二相分離が生ずる可能性が指摘されている[9]。今回確認された 9%Cr より高濃度側で臨界磁場  $H_2$  が大きい現象は、照射領域での二相分離に伴うヒステリシス特性変化の可能性を示唆しており、それを磁氣的に捉えられることを示している。

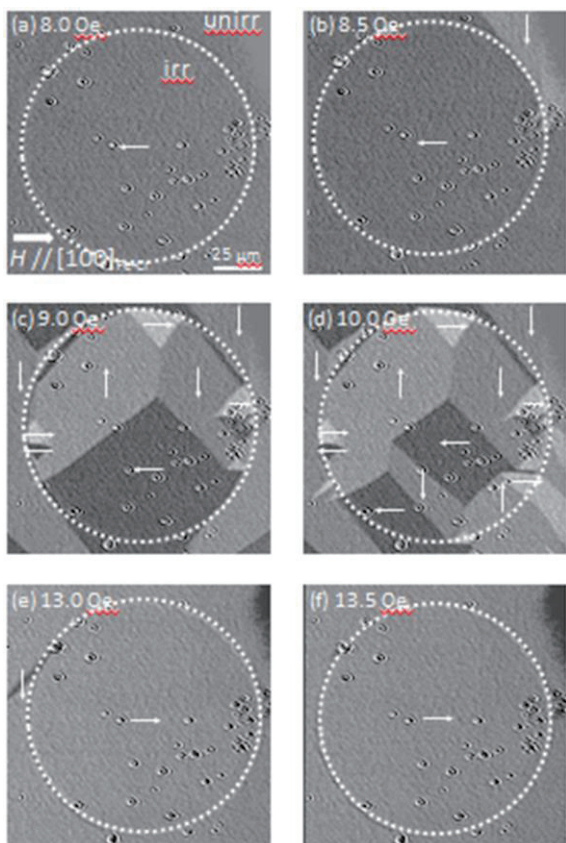


Fig. 6 Magnetic domain structures of Fe-7%Cr region in Fe-Cr film with Cr concentration gradient. Dotted circles indicate the irradiation regions.

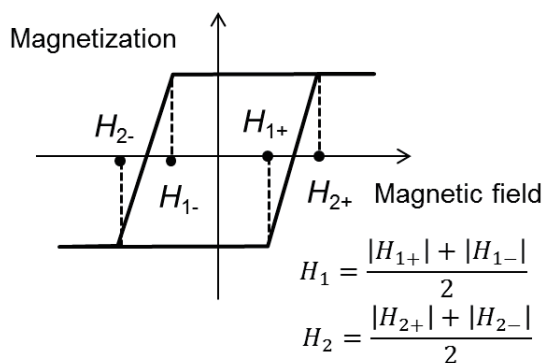


Fig. 7 Relation between magnetization curve and critical magnetic fields.

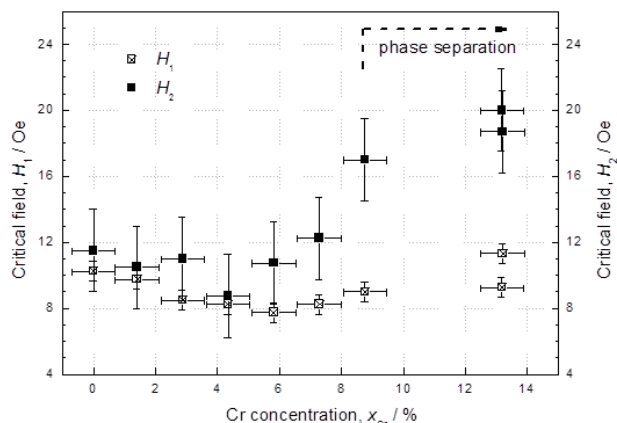


Fig. 8 Cr concentration dependence of the critical magnetic fields estimated from domain observation.

#### 4. 結言

Fe-Cr 合金の脆化の非破壊評価を念頭におき、その磁気特性に与える照射効果を調べるため、単結晶薄膜を重イオン照射し、磁化測定・磁区観察を実施した。

Fe-20%Cr 合金では、325, 375, 425°C照射では保磁力に顕著な違いはみられなかったが 475°C照射では保磁力が増加した。これは照射が 2 相分離を促進し（照射促進現象）、その組織変化を保磁力が捉えた結果と考えられる。

微細加工を施した Fe-20%Cr 合金微小磁性体の磁区観察に成功した。磁化方向ごとの磁区の面積率からヒステリシス曲線を求めて保磁力を算出したところ、475°C照射材で保磁力の増加を確認した。このことから、局所的な磁気特性を評価する磁区観察からも二相分離の照射促進現象が確認できた。

同一試料内に 0%から 13%の範囲で Cr 濃度を変えた Fe-Cr 合金薄膜について重イオン照射して磁区観察を行い、磁区構造が変化する臨界磁場を調べた。単磁区化の過程で、照射・未照射境界にスパイク状磁区が生じ、単磁区化の臨界磁場は高Cr濃度側で大きいことがわかった。そのCr濃度の範囲はFe-Cr状態図より二相分離が生じるとされる濃度範囲とおよそ一致した。

以上の結果は、磁気計測に基づく Fe-Cr 合金の熱・照射環境下での脆化の非破壊評価の可能性を示している。実際の Fe-Cr 鋼に適用するためには、多結晶粒界、析出物や転位などの複雑な内部組織の影響も考慮する必要があり、それらを対象とした研究の展開が必要である。

## 謝辞

本研究の一部は、科学研究費基盤研究 B [23360418, 26289361]のもとに行われており、また九州大学応用力学研究所及び、東北大学金属材料研究所の共同利用研究として実施しました。微細加工では、東北大学の高梨弘毅先生、水口将輝先生にお世話になりました。

## 参考文献

- [1] Y. Ustinovshikov, M. Shirobokova, B. Pushkarev, *Acta Materialia*, 44, pp.5021-5032, 1996.
- [2] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, *Journal of Nuclear Materials*, 384, pp.96-102, 2009.
- [3] J. N. Mohapatra, Y. Kamada, H. Kikuchi, S. Kobayashi, J. Echigoya, D.G. Park and Y. M. Cheong, *IEEE Transactions*

- on Magnetism*, Vol. 47, No. 10, pp. 4356-4359, 2011.
- [4] 鎌田, J. N. Mohapatra, 菊池, 小林, 越後谷, 大谷, D. G. Park, H. K. Jung, Y. M. Cheong, 日本 AEM 学会誌, Vol. 19, No. 2, pp. 278-283, 2011.
- [5] C. Abromeit, *Journal of Nuclear Materials*, 216, pp.78-96, 1994.
- [6] Y. Kamada, H. Watanabe, S. Mitani, J. N. Mohapatra, H. Kikuchi, S. Kobayashi, M. Mizuguchi, K. Takanashi, *Journal of Nuclear Materials*, 442, pp.S861-S864, 2013.
- [7] 赤羽, 柳沢, 目黒, 斎藤, 高橋, 日本応用磁気学会誌, Vol. 29, No. 8, pp. 779-784, 2005.
- [8] 鎌田, 兜森, 小林, 菊池, 渡辺, 日本 AEM 学会誌, 2014 印刷中.
- [9] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, *Scripta Materialia*, 59, pp.1193-1196, 2008