

# Ga イオン照射した SUS304 鋼の構造相変態

鶴田 華子<sup>1,\*</sup> 清水 一行<sup>1</sup> 村上 武<sup>1</sup> 鎌田 康寛<sup>1</sup> 渡邊 英雄<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 岩手大学理工学部

<sup>2</sup> 九州大学応用力学研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 85, No. 6 (2021), pp. 239-246

© 2021 The Japan Institute of Metals and Materials

## Structural Phase Transformations of Gallium Ion Irradiated SUS304 Steel

Hanako Tsuruta<sup>1,\*</sup>, Kazuyuki Shimizu<sup>1</sup>, Takeshi Murakami<sup>1</sup>, Yasuhiro Kamada<sup>1</sup> and Hideo Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

<sup>2</sup> Research Institute for Applied Mechanics, Kyusyu University, Kasuga 816-8580

The plan-view and cross-sectional microstructures of SUS304 steel irradiated by gallium focused-ion beam were investigated using electron backscatter diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy. Structural phase transformation and gallium implantation were confirmed in the region of irradiated austenite grains. The amount of bcc phase and gallium concentration increased with increasing irradiation dose, which suggests that gallium implantation plays an important role as a ferrite stabilizer and also the source of stress effect. Crystallographic orientation relationships between bcc phase and austenite matrix were analyzed by considering the angular deviation between closed-packed planes and closed-packed directions. Differences in transformation behaviors between (001) and (111) austenite grains were discussed from the view-points of fcc-bcc interface structures. [doi:10.2320/jinstmet.J2021006]

(Received January 29, 2021; Accepted March 19, 2021; Published April 23, 2021)

**Keywords:** focused ion beam, irradiation, implantation, structural transformation, austenitic stainless steel

## 1. 緒 言

集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)装置は、ガリウム(Ga)などの高エネルギーイオンを細いビーム状に絞り、材料に照射して走査することで、様々な材料をナノスケールで加工できる装置である。特定の局所領域から小片をサンプリングできるため、透過電子顕微鏡や3次元アトムプローブで特定箇所の組織観察を行う際、試料作製で欠かせない装置となっている<sup>1,2)</sup>。しかし、加工時の照射影響で意図しない組織変化が生じて問題になる場合がある。例えば、シリコンを30kVのGaビームで加工すると、表層20-30nmの領域で非晶質化が生じる<sup>3)</sup>。また、エネルギー差の小さい安定相と準安定相を持つ材料では、照射による相変態が生じる可能性がある。これらの組織変化のメカニズムの理解は、適切な試料作製や組織観察結果の正しい解釈につながるため重要である。

本研究で対象とするオーステナイト系ステンレス鋼(Austenitic Stainless Steel: ASS)は耐食性に優れた材料で、様々な機器構造物で広く使われている<sup>4)</sup>。その性質を調べる上で、結晶粒界や析出物などの局所領域の組織観察が不可欠である。代表的なASSであるSUS304鋼について考えると、そのオーステナイト(fcc)相は室温で準安定状態であるため、FIB加工の際に安定相に変態する可能性があり注意が必要で

ある。実際、幾つかのグループがGa照射によるbcc相への変態を報告している<sup>5-8)</sup>。

Kniplingらは、304鋼を含む3種類のステンレス鋼のGa照射による組織変化を比較し、それらの変態挙動をオーステナイト相の安定度の違いから説明している。さらに、同一合金では最密面の(111)<sub>fcc</sub>に照射した場合、変態量が多いことを報告している<sup>5)</sup>。一方、Basaらはスーパー二相ステンレス鋼のオーステナイト相では、(111)<sub>fcc</sub>より(001)<sub>fcc</sub>の照射で変態量が多いと報告している<sup>6)</sup>。この現象について、(001)<sub>fcc</sub>ではイオンが深くまで注入されGa濃度が上がることで、Gaが化学的にbcc相を安定化することの2点から説明している。これらの2つの報告はいずれも照射領域の上面の組織観察に基づく考察である。BabuらはGa照射した316L鋼の断面観察を行い、Gaの化学的効果だけでなく応力効果の可能性も指摘している<sup>7)</sup>。

以上が先行研究の主な内容になるが、報告数が限られている上、照射面による変態挙動の違いについて異なる見解が見られる。また母相と変態相の結晶方位関係に関しては、いずれもマルテンサイト変態で一般的に見られる方位関係が生じると言及されているが、方位解析の詳しい報告はない。断面観察に関してはオーステナイト安定度の高い316L鋼を使った高照射量の研究報告しかない。それらを念頭に置き、本研究では一般的なASSのSUS304鋼を対象として取り上げ、(001)<sub>fcc</sub>と(111)<sub>fcc</sub>の2つの結晶面にGaイオンを垂直に照射し、照射領域の上面の組織観察と組成分析を実施して変態挙動を調べた。その結果をもとに、母相と変態相の結晶方位関

\* 岩手大学大学院生(Graduate Student, Iwate University)

係を詳しく解析したので報告する。さらに断面の組成分析の結果と合わせて、照射面による変態挙動の違いも考慮した相変態のメカニズムについて考察したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

本研究では試料として SUS304 鋼(株ニラコ製)を用いた。Table 1 に組成を示す。板材からワイヤ放電加工機を用いて  $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$  の試料を切り出し、真空電気炉で標準的な溶体化処理(1050°C で 1h 保持後、水急冷)を行った。磁化測定を行ったところ、強磁性の bcc 相を 0.03% 含むことを確認した。照射で生じる bcc 相との区別を容易にするため、初期組織を fcc 単相に近づけることを目的として追加熱処理(900°C で 1h 保持後、水急冷)をしたところ、bcc 相は 0.01% 未満にできた。その試料を機械研磨して鏡面を得た後に、酢酸と過塩素酸の混合液(9:1)を用いて電解研磨を行い、表面加工層を除去して照射用の試料とした。

### 2.2 Ga イオン照射

Ga イオンの照射には、FIB 装置(株日立ハイテク製、MI-4050)を用いた。加速電圧を 30kV とし、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  の領域の  $800 \times 800$  点にビームを照射し掃引した。照射条件を Table 2 にまとめた。ビーム電流値と照射時間を組み合わせ、照射量を  $0.8 \sim 8.0 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$  の 7 条件で設定した。1 掃引あたりのビーム滞留時間(dwelling time)は  $1 \mu\text{s}$ 、照射に用いたビームのオーバーチャ径は No. 1-4 では 36nm, No. 5-7 では 80nm とした。本研究では変態挙動の結晶方位依存性を調べるため、 $(001)_{\text{fcc}}$  と  $(111)_{\text{fcc}}$  の結晶面に対して垂直方向から照射した。各結晶面で 7 箇所ずつ照射したが、その際、互いの照射の影響を防ぐため約  $20 \mu\text{m}$  の間隔で照射領域を離れた。

侵入した Ga の深さ方向分布をモンテカルロ法に基づく SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)コード<sup>9)</sup>を用いて

推定した。この計算は結晶方位による違いを区別できないが平均的な分布を知ることができるため、照射効果の検討の際に有用である。加速電圧 30kV の Ga イオンを Fe-18Cr-8Ni 合金に照射した場合の SRIM 計算の結果を Fig. 1 に示す。Ga の深さ分布は 10nm 付近にピークを持ち、30nm 程度まで広がる結果が得られた。

### 2.3 表面組織観察と組成分析

表面組織観察として、電界放出型走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, 日本電子(株)製 JSM7001F)による観察と電子線後方散乱回折(Electron Back Scattered Diffraction Pattern: EBSD)法による結晶構造解析を実施した。後者は FE-SEM に装着した EBSD 検出器(Oxford Instruments 社製 Nordlys Nano)を用いて測定し、解析には Aztec および HKL Channel5(ともに Oxford Instruments 社製)を用いた。EBSD 測定では、試料を  $70^\circ$  傾斜させ、加速電圧を 15kV、ステップサイズを  $1 \mu\text{m}$  として観察を行った。さらに、FE-SEM に装着したエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS)装置(Oxford Instruments 社製 INCA x-act)を用いて組成分析を行った。FE-SEM の加速電圧を 15kV とし、各照射領域内で 3 か所ずつ点分析して平均し、Ga 濃度を求めた。本研究での分析領域の深さ方向の広がりを、モンテカルロソフト(CASINO)を用いて計算したところ、 $0.7 \mu\text{m}$  程度と見積もられた<sup>10)</sup>。

### 2.4 断面観察試料の作製と組成分析

断面観察試料は前述の FIB 装置を用いてマイクロサンプリング法で作製した。加工時の高強度イオンビームによる損傷を防ぐため、通常、加工前に白金(Pt)などの保護膜で観察箇所を覆う。Pt 保護膜を作製する場合、試料表面に  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Pt}$  ガスを付着させ、局所的に Ga 照射して不揮発性の Pt のみを堆積させる。弱いビームであるがこの工程でも照射を行うため、表層が損傷を受ける可能性がある。さらに Pt 膜内に Ga が取り込まれるため、試料の表層付近の Ga 分布を詳しく調

Table 1 Chemical compositions (mass%) of the specimens used in this study.

C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe
0.065	0.33	0.88	8.06	18.05	Bal.

Table 2 Irradiation conditions used in this study.

No.	Beam current [nA]	Time [sec]	Dose [ions/cm <sup>2</sup> ]
1	0.35	15	$0.8 \times 10^{16}$
2		25	$1.4 \times 10^{16}$
3		30	$1.6 \times 10^{16}$
4		60	$3.3 \times 10^{16}$
5	1.70	15	$4.0 \times 10^{16}$
6		25	$6.6 \times 10^{16}$
7		30	$8.0 \times 10^{16}$

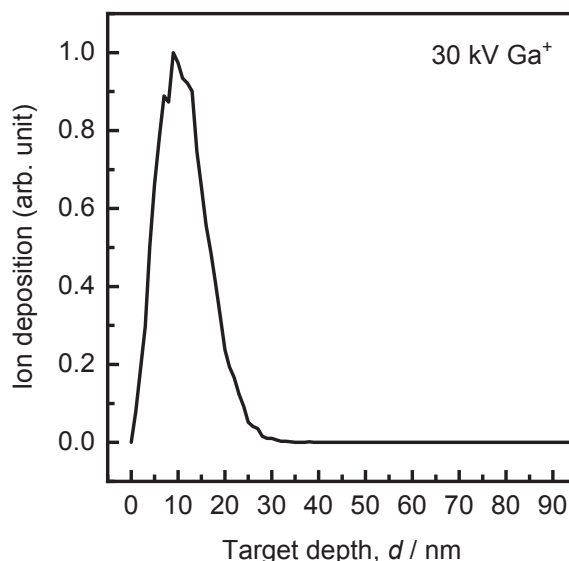


Fig. 1 Ga distribution profile calculated by SRIM code.

べる際には解析の妨げとなる。これらを回避するため、本研究では、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  の領域を Ga 照射した後、オスmium (Os) コーター (Filgen 社製 OPC40) を用いて、試料全面を厚さ約 100 nm の Os 膜で覆った。その後照射・未照射領域を半分ずつ含む領域 ( $10 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) を選び Pt 膜で覆った。その部分から深さ方向が 10  $\mu\text{m}$  の大きさの小片を切り出して Mo 製グリッドに固定した後、観察部の厚さを 3  $\mu\text{m}$  から約 140 nm まで薄くした。サンプリングの工程では最大で 27 nA の電流値のビームを使った。

以上の方法で作製した試料に対し、球面収差補正機能付き走査型透過電子顕微鏡 (Cs-corrected Scanning Transmission Electron Microscope: Cs-STEM, 日本電子 (株) 製 JEM-ARM200F) とそれに備え付けた EDS を用いて、Ga マッピングと線分析を行った。STEM-EDS 測定では、加速電圧を 200 kV、線分析のステップサイズを約 5-14 nm とした。さらに前述の SEM-EBSD 装置内に試料を検出器と逆の方向に 20° 傾斜させて設置し、加速電圧を 30 kV、ステップサイズを 50 nm とし、透過型の EBSD 法<sup>11)</sup> で組織評価を実施した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 照射領域表面の組織観察

照射面の上面から SEM-EBSD 観察した結果を示す。Fig. 2 (a) と Fig. 2 (b) は、それぞれ  $(001)_{\text{fcc}}$  と  $(111)_{\text{fcc}}$  の結晶粒を含む領域の観察結果で、SEM 像、相マップ、Z 方向および X 方向から見たときの逆極点図 (Inverse Pole Figure: IPF) を示している。ここで Z 方向は試料表面に垂直方向 (Ga イオンの入射方向) である。SEM 像内に示した 1-7 の数字は Table 2 の照射条件のそれと対応している。以下では、隣接粒の照射部と、表面傷の部分 (Fig. 2 (b) 相マップの黒色部) を除外し、 $(001)_{\text{fcc}}$  と  $(111)_{\text{fcc}}$  粒の照射部のみ解析を行った。

Fig. 2 の相マップより、いずれの照射面でも最小照射量 ( $0.8 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ) では fcc 相のみであることがわかる。照射量が増えると bcc 相が形成してその面積が増え、最大照射量 ( $8.0 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ) では全域が bcc 相になっている。IPF マップより、いずれの照射面でも母相と変態相の間に一定の結晶方位関係があることがわかる。例えば Z 方向では

$(001)_{\text{fcc}}$  照射面には  $(001)_{\text{bcc}}$  が<sup>8)</sup>、 $(111)_{\text{fcc}}$  照射面には  $(101)_{\text{bcc}}$  がほぼ平行となっている。結晶方位関係の詳細な解析は後ほど報告する。

相マップから照射面積に対する bcc 相の面積比を求めて変態量と考え、照射量との関係を Fig. 3 にまとめた。変態量は照射量の増加とともに増え、 $3.3 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$  の照射量でほぼすべての領域が bcc 相に変態している。2 つの照射面の結果を比較すると、同一照射量での変態量は、実験結果のばらつきを考慮すると同程度と考えられる。

#### 3.2 照射領域表面の組成分析

Fig. 4 に SEM-EDS 分析より求めた照射領域の Ga 濃度 (深さ方向の平均値) と照射量の関係を示す。いずれの照射面でも、照射量の増加とともに Ga 濃度が増加している。2 つの照射面の結果を比較すると、同一照射量での Ga 濃度は  $(111)_{\text{fcc}}$  照射の方が低い。この Ga 濃度の傾向は Basa らの二相ステンレス鋼の照射実験の報告<sup>6)</sup> と一致する。 $(001)_{\text{fcc}}$  ではチャネリング効果<sup>12)</sup> により Ga が深くまで侵入するが、最密

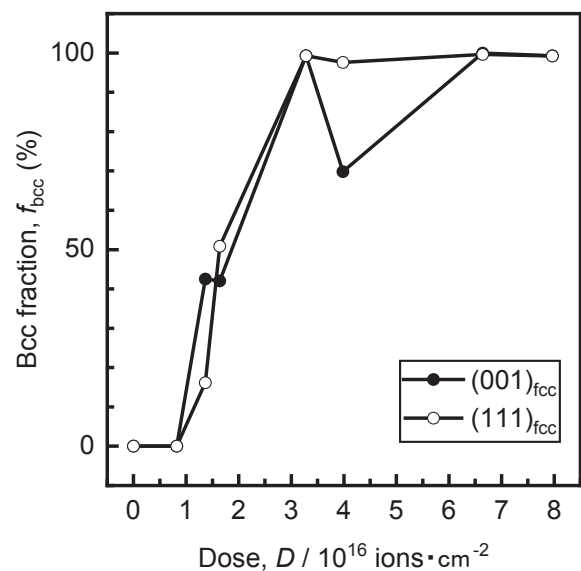


Fig. 3 Dose dependence of the amount of bcc phase in irradiated SUS304 steels.

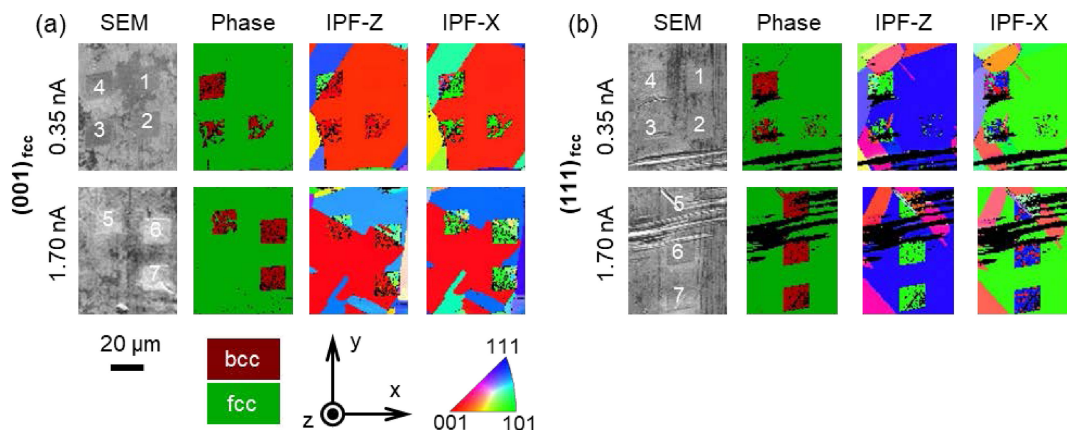


Fig. 2 SEM and EBSD observation on irradiated SUS304 steels including  $(001)_{\text{fcc}}$  and  $(111)_{\text{fcc}}$  grains. The number in SEM images corresponds to that of irradiation condition in Table 2.

面の(111)<sub>fcc</sub>では浅く表面付近にGaが偏在する。Ga イオンの照射は、Gaの注入と同時に表面付近の原子の弾き出しを起こす。(111)<sub>fcc</sub>では偏在したGaが弾き出されて残存Gaが減少し、Ga濃度が低くなった可能性が考えられる。一方、変態量については(111)<sub>fcc</sub>は低Ga濃度であるにも関わらず(001)<sub>fcc</sub>と同等であった(Fig. 3)。この現象は、変態量がGa濃度の多寡だけで説明できないことを示唆している。

3.3 照射領域断面の組成分析

Fig. 2で観察した試料とは別に作製した、照射量が $8.0 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>の(001)<sub>fcc</sub>照射試料の断面観察の結果を示す。Fig. 5(a)はSTEMの明視野像で、Fig. 5(b)はSTEM-EDS分析によるGa濃度マップである。Fig. 5(a)の上部はPtとOsの保護膜、下部はSUS304鋼である。後者にはコントラストの異なる2つの領域(上から領域1と2)が見られる。領域1の幅は約150nmで、照射領域のOs膜直下に沿って帯状に広がっていた。Fig. 5(b)よりGaはPt保護膜内に均一に分布しており、SUS304鋼内では表面付近に局在していることがわかる。

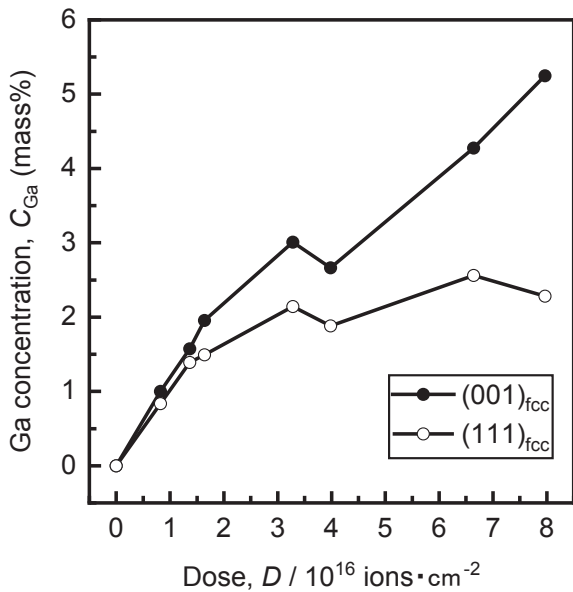


Fig. 4 Dose dependence of Ga concentration in irradiated SUS304 steels.

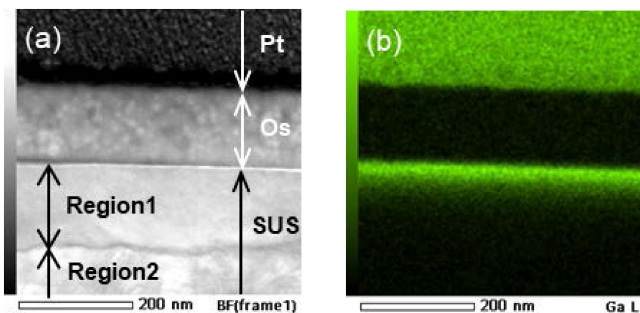


Fig. 5 STEM-EDS observation of cross-section in the surface region of irradiated (001)<sub>fcc</sub>. (a) Bright-field image and (b) element map of Ga-L.

Fig. 6に断面試料の透過EBSD法による広域観察の結果を示す。参考のため、切り出し前の上面のEBSD観察結果を右側につけた。Fig. 6(a)-Fig. 6(e)は、それぞれバンドコントラストマップ、相マップ、IPF-Z、IPF-X、IPF-Yマップである。断面試料のマップの中央点線から左右の領域は、照射および未照射領域の直下の組織を示している。Fig. 6(a)左上の矢印の箇所に帯状組織(Fig. 5(a)の領域1に対応)が見られ、照射領域のOs膜直下に広がっている。一方、未照射領域のOs膜直下には見られない。Fig. 6(b)左の相マップより帯状組織はbcc相であることがわかる。また、Fig. 6(c)-Fig. 6(e)の左右のIPFマップを比較すると、帯状組織の結晶方位は切り出し前の上面のEBSD観察で得た方位と一致している。従って、この帯状組織が上側からの照射で生じた変態相と推察される。他方、予想外の結果であったが、帯状組織の下方や未照射領域のほとんどがbcc相と同定された(Fig. 6(b)左)。それらは帯状組織と同じ方位の粒と異なる方位の粒が混在していることが確認できる(Fig. 6(c)-Fig. 6(e)左)。

これらの組織は以下のように生じたと考えられる。まず上面のGa照射で、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の照射領域直下の約150nmまでの領域がbcc相に変態し、その後の断面観察用の試料の切り出し時に、高強度ビーム加工の影響で他の領域が変態した可能性がある。これは今回用いた試料のオーステナイト安定度が低く、非常に変態しやすいことに関係すると考えられる。そのことを踏まえて加工時のGaイオンビーム電流値の

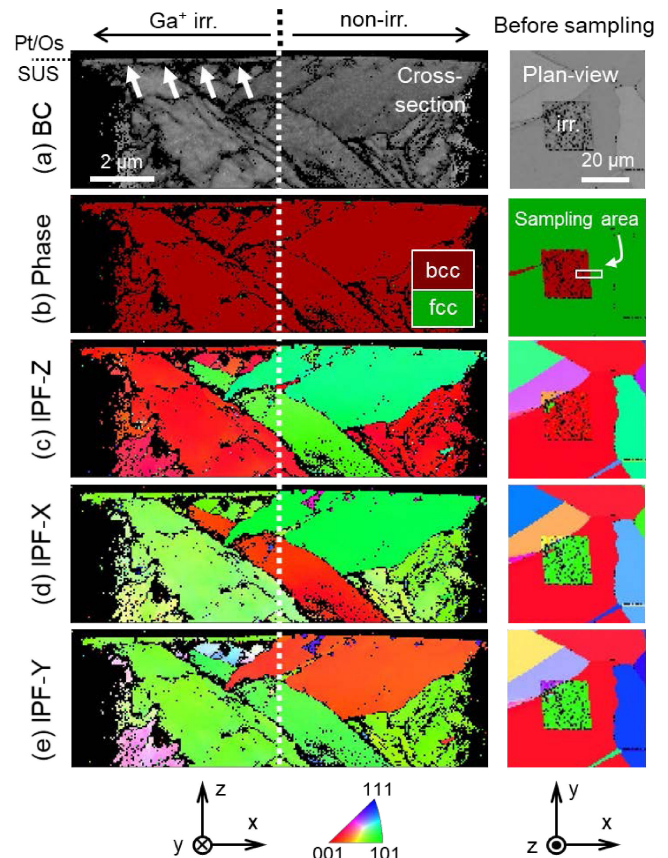


Fig. 6 Transmission EBSD observation of the cross-section and standard EBSD observation of the surface side in irradiated and non-irradiated (001)<sub>fcc</sub> regions. (a) Band contrast, (b) phase map, (c)-(e) IPF-Z, X, Y maps.

調整や低加速 Ar イオンミリングとの併用などを行ったが解決できなかった。この点は今後の課題であるが、ここでは帯状組織が上面の照射時の変態相に対応し、後ほど触れるが組成分析結果に与える加工の影響は少ないと考えて検討を進めた。

次に Fig. 5(b) の STEM-EDS 観察の結果を踏まえて深さ方向の線分析を行った。Fig. 7(a) は主要 5 元素の広域の濃度分布で、Fig. 7(b) は表面近傍の詳しい Ga 分布である。ここでは Os 濃度が 50 mass% の位置を SUS304 鋼の表面と考えて整理した。Ga 濃度は深さ 9 nm で最大 14.8 mass% となり、80 nm 付近では 1 mass% まで減少し、130 nm 以上では約 0.6 mass% で一定となった。検出誤差を考慮すると、深い領域で Ga はほとんど存在しないと言え、断面観察試料の作製時の Ga 注入の影響は小さいと考えられる。

本研究で確認した Ga 濃度のピーク位置は、SRIM 計算の結果 (Fig. 1) および 30 kV で照射した 316L 鋼の報告<sup>7)</sup> と概ね一致している。一方、変態相の幅 (約 150 nm) は 316L 鋼で報告されている幅 (30-120 nm) より厚く、オーステナイト安定度の違いに起因すると考えられる。

#### 4. 考 察

これまでの結果をもとに、母相と変態相の結晶方位関係、バリエーションの形成、Ga 照射による相変態のメカニズムについて順に考察する。

##### 4.1 母相と変態相の結晶方位関係

これまでの Ga 照射したステンレス鋼の研究では母相と変態相の方位関係として、Kurdjumov-Sachs (K-S) の関係<sup>5,8)</sup>、K-S もしくは Nishiyama-Wassermann (N-W) の関係<sup>6,7)</sup> が生じたことが報告されているが、解析の詳細は示されていない。ここでは Fig. 2 の EBSD 観察で得たオイラー角を用いて、最密面と最密方向の角度差 ( $\Delta\theta$ ) に着目した詳しい解析結果を報告する。

Table 3 に fcc-bcc のマルテンサイト変態の代表的な母相-変態相の結晶方位関係をまとめた<sup>13)</sup>。これらの関係は、それぞれの結晶格子の最密面 (Close-Packed Plane: CPP) と最密方向 (Close-Packed Direction: CPD) の角度差で整理できる。Fig. 8 に fcc と bcc 格子の CPP と CPD の模式図と幾何学的関係を示す。Fig. 8(a) は bcc および fcc 格子の最密面と最密方向の模式図で、以下では 2 つの結晶格子の最密面と最密方向の角度差 ( $\Delta\theta_{CPP}$ ,  $\Delta\theta_{CPD}$ ) に注目する。Fig. 8(b) と Fig. 8(c) は最密面が

平行 ( $\Delta\theta_{CPP} = 0$ ) の場合の例で、Fig. 8(b) が K-S、Fig. 8(c) が N-W の関係の模式図である。Fig. 8(b) は  $\langle 110 \rangle_{fcc} // \langle 111 \rangle_{bcc}$  の関係で最密方向が平行 ( $\Delta\theta_{CPD} = 0$ ) であるのに対し、Fig. 8(c) は  $\langle 211 \rangle_{fcc} // \langle 110 \rangle_{bcc}$  で最密方向が  $5.3^\circ$  ずれている ( $\Delta\theta_{CPD} = 5.3$ )。Fig. 9 に Table 3 に示した各方位関係の  $\Delta\theta_{CPP}$

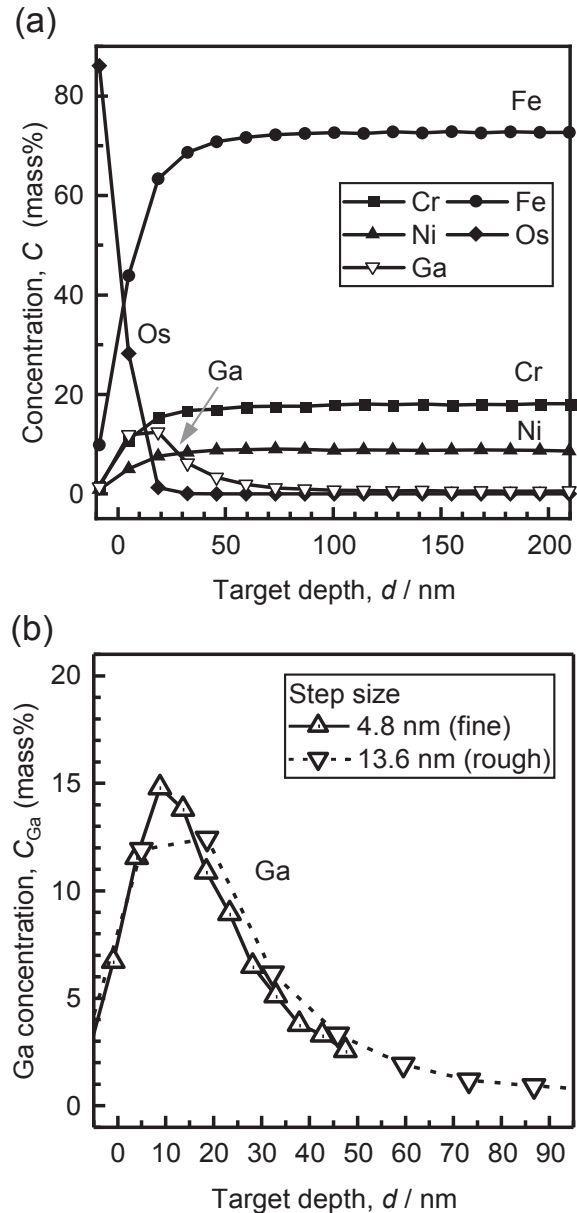


Fig. 7 STEM-EDS profiles of cross section in the surface region of irradiated SUS304. (a) Distribution of five elements and (b) Ga.

Table 3 Typical orientation relationships (ORs) of martensite (fcc-bcc) transformation.

ORs	Plane Parallel	Direction Parallel
Kurdjumov-Sachs	$\{111\}_{fcc} // \{110\}_{bcc}$	$\langle 110 \rangle_{fcc} // \langle 111 \rangle_{bcc}$
Nishiyama-Wassermann	$\{111\}_{fcc} // \{110\}_{bcc}$	$\langle 211 \rangle_{fcc} // \langle 110 \rangle_{bcc}$
Greninger-Troiano	$\{111\}_{fcc}$ at $1^\circ$ from $\{110\}_{bcc}$	$\langle 211 \rangle_{fcc}$ at $2.5^\circ$ from $\langle 110 \rangle_{bcc}$
Kelly	$\{111\}_{fcc} \sim // \{110\}_{bcc}$	$\langle 110 \rangle_{fcc}$ at $1.5-3^\circ$ from $\langle 111 \rangle_{bcc}$
Pitsch	$\{100\}_{fcc} // \{110\}_{bcc}$	$\langle 110 \rangle_{fcc} // \langle 111 \rangle_{bcc}$

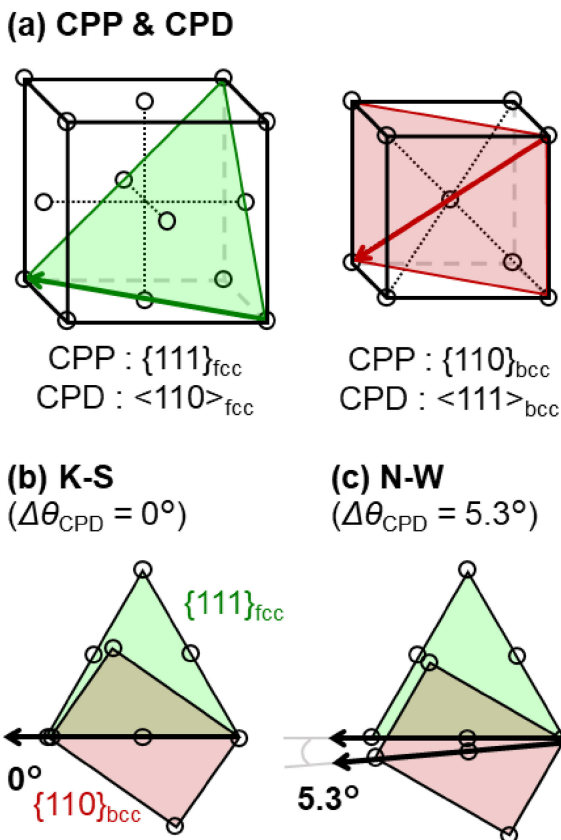


Fig. 8 Schematic illustrations of close-packed plane (CPP) and close-packed direction (CPD). (a) fcc and bcc lattices, (b) K-S and (c) N-W relationships.

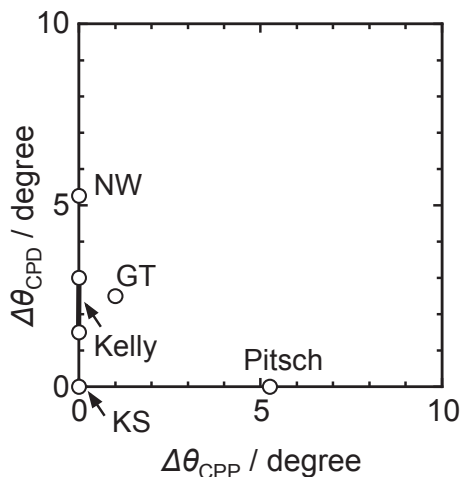


Fig. 9  $\Delta\theta_{CPP}$ - $\Delta\theta_{CPD}$  map of various orientation relationships.

と  $\Delta\theta_{CPD}$  をまとめた。この  $\Delta\theta_{CPP}$ - $\Delta\theta_{CPD}$  プロットを用いることで変態前後の代表的な結晶方位関係が表現できる<sup>14)</sup>。

ここでの解析では、照射量が  $8.0 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> の  $(001)_{fcc}$  と  $(111)_{fcc}$  照射の領域 (Fig. 2 の No. 7) のデータを用いた。fcc 相の方位は照射領域周辺の同一粒子のオイラー角の平均値を用いた。それと bcc 相の各測定点のオイラー角を比較して角度差  $\Delta\theta_{CPP}$  と  $\Delta\theta_{CPD}$  を算出して、頻度の最大値を 1 に規格化した。Fig. 10(a), Fig. 10(b) にそれぞれ  $(001)_{fcc}$  照射と  $(111)_{fcc}$  照射の解析結果を示す。 $(001)_{fcc}$  照射では N-W の関係の近傍に分布しているのに対し、 $(111)_{fcc}$  照射では N-W から K-S の

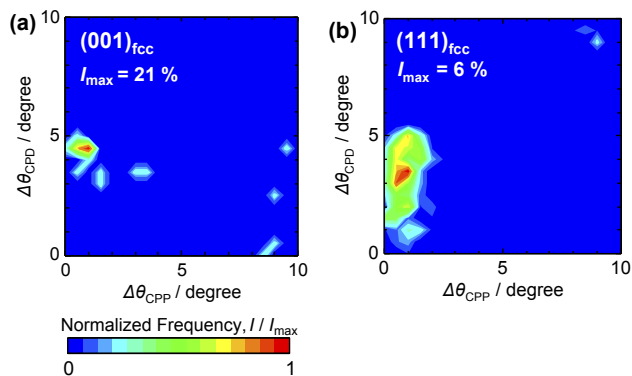


Fig. 10 Distribution of orientation relationships in  $\Delta\theta_{CPP}$ - $\Delta\theta_{CPD}$  map. (a)  $(001)_{fcc}$  and (b)  $(111)_{fcc}$  grains. Irradiation dose is  $8.0 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

関係の間に広がっている。このように角度差 ( $\Delta\theta_{CPP}$ ,  $\Delta\theta_{CPD}$ ) を用いた解析により、単一の方位関係でなく分布を持ち、その分布が照射面により異なることがわかった。2つの照射面で方位関係の分布に違いが生じる原因は明らかではないが、4.3 節で触れる剪断変形に関わる  $\{111\}_{fcc}$  面の照射方向に対する角度の違いが関係している可能性がある。

#### 4.2 バリエーションの解析

Fig. 2 に示した EBSD 観察で、照射量  $6.6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> の領域の方位情報を使い、bcc 相のバリエーション解析を行った。Fig. 11(a), Fig. 11(b) は、それぞれ  $(001)_{fcc}$ ,  $(111)_{fcc}$  照射の bcc 相の  $\{100\}_{bcc}$  を  $\{100\}_{fcc}$  標準投影図にプロットした極点図で、Fig. 11(c) は N-W の関係の極点図である。Table 4 に N-W の関係で生じる 12 種類のバリエーションの方位関係を示す<sup>15)</sup>。Fig. 11(c) の数字は Table 4 のバリエーション番号と対応している。Fig. 10 で示したように本研究で観察された bcc 相の結晶方位関係には分布があったが、議論を簡単にするため、ここでは実験結果と近い N-W の関係を使い検討を進める。Fig. 11(a), Fig. 11(b) と Fig. 11(c) を比較すると、 $(001)_{fcc}$  照射では V6, V9, V12 の 3 種類、 $(111)_{fcc}$  照射では V1-V3 の 3 種類のバリエーションが生じていることがわかる。ここで前者のバリエーションは向きの異なる 3 つの最密面に属しているが、後者のバリエーションは照射面に垂直な 1 つの最密面に属している (Table 4)。このように照射方向で異なるバリエーションが形成することを確認した。

#### 4.3 相変態のメカニズム

Fig. 3 および Fig. 4 から、照射量の増加により、変態量と Ga 濃度の両者が増加することがわかった。このことは照射による相変態に Ga 注入による濃度増加が関係することを示している。一方で、同一照射量の  $(001)_{fcc}$  と  $(111)_{fcc}$  照射の結果を比較すると、前者は後者よりも高 Ga 濃度であるにも関わらず、変態量に有意な違いは認められなかった。それらを考慮に入れて相変態のメカニズムを考える。

Ga 注入の影響として、まず化学的効果が挙げられる。304L 鋼に Ga を 3 mass% 以上添加した合金では bcc 相の形成が促進されるという報告がある<sup>16)</sup>。これらから Ga は鉄系合

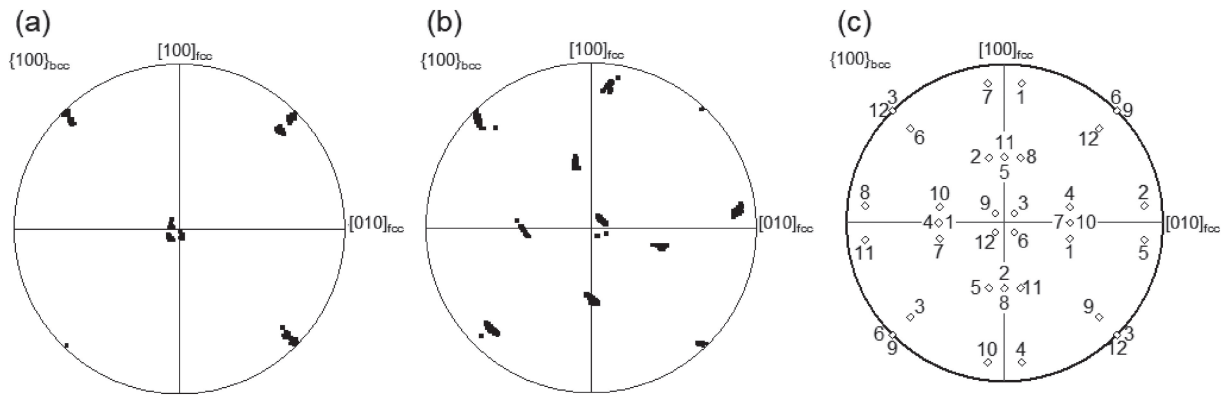


Fig. 11  $\{100\}_{bcc}$  pole figures displaying experimental and theoretical variant orientations. (a)  $(001)_{fcc}$  and (b)  $(111)_{fcc}$  grains in Fig. 2. Irradiation dose is  $6.6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. (c) N-W variant orientations. The numbers indicate the variants in Table 4.

Table 4 Twelve crystallographic variants for the N-W orientation relationships.

Variant No.	Plane Parallel	Direction Parallel
V1	$(111)_{fcc} // (011)_{bcc}$	$[2\bar{1}\bar{1}]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V2		$[\bar{1}2\bar{1}]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V3		$[\bar{1}\bar{1}2]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V4	$(\bar{1}11)_{fcc} // (011)_{bcc}$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V5		$[12\bar{1}]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V6		$[1\bar{1}2]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V7	$(1\bar{1}1)_{fcc} // (011)_{bcc}$	$[21\bar{1}]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V8		$[\bar{1}2\bar{1}]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V9		$[\bar{1}\bar{1}2]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V10	$(\bar{1}\bar{1}1)_{fcc} // (011)_{bcc}$	$[\bar{1}21]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V11		$[\bar{1}21]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$
V12		$[\bar{1}\bar{1}2]_{fcc} // [0\bar{1}1]_{bcc}$

金の bcc 相を安定化する性質を持つと推察される。この効果が相変態を促進した可能性が考えられるが、断面観察より Ga の高濃度領域 (Fig. 7 より 3 mass% 以上の領域の厚さは約 45 nm) より、変態相は深い領域 (Fig. 5 より厚さは約 150 nm) まで広がっていたことから、他の要因も考える必要がある。

その候補として応力効果が挙げられる。オーステナイト系ステンレス鋼は応力負荷により容易に相変態することが知られている<sup>4)</sup>。本研究の断面 EDS 測定で確認した Ga 濃度は最大で約 15 mass% であった (Fig. 7)。ここで 304L 鋼に Ga を約 12 mass% 添加した合金では fcc 相の格子定数が約 1% 増加することが報告されている<sup>16)</sup>。従って、Ga の高濃度領域では 1% 以上の格子定数の増加の効果が見込まれる。それによる応力効果が高濃度領域の外側まで影響を及ぼし、相変態が深い領域まで進んだ可能性が考えられる。同様の現象は他の照射実験でも報告されている。木下らは SUS301 鋼に化学的に不活性な Ar イオンを照射した際に生じる相変態の要因について、応力効果の観点から考察を行っている<sup>17)</sup>。

本研究で確認された照射量の増加に対する変態量と Ga 濃度の増加傾向 (Fig. 3, Fig. 4) は、上述の化学的效果と応力効果の 2 つで概ね説明できる。しかし、 $(001)_{fcc}$  と  $(111)_{fcc}$  の照

射面による変態挙動の違い、すなわち、 $(111)_{fcc}$  照射では低 Ga 濃度であるにも関わらず  $(001)_{fcc}$  照射と同等の変態量であった点が説明できない。その要因の一つを、ここでは照射方向と fcc-bcc 界面の観点から考察する。変態相が形成する際には、 $\{111\}_{fcc}$  に沿って剪断変形が生じると考えられる。 $\{111\}_{fcc}$  には等価な 4 面があるが、 $(001)_{fcc}$  照射では 4 面すべてが照射面に対して 54.7° 傾斜しているのに対し、 $(111)_{fcc}$  照射では 1 面が照射面に平行となる。それらの最密面が bcc 相の形成と実際に関係していることは前節のバリエーション解析で示した通りである。照射領域の全体が変態した際の照射面に平行に広がる fcc-bcc 界面を考えると、 $(001)_{fcc}$  照射では  $\{111\}_{fcc}$  が傾いているため複雑な界面構造になるが、 $(111)_{fcc}$  照射では  $(111)_{fcc} // (101)_{bcc}$  の格子の整合性が比較的良好な界面が広がる。このため、 $(111)_{fcc}$  照射では相変態に伴う界面エネルギーの増加が  $(001)_{fcc}$  照射と比べて抑えられ、低 Ga 濃度でも変態量が増えた可能性がある。

相変態のメカニズムの詳細をさらに理解するためには、核生成と成長の各段階での界面構造と変態挙動の把握、変態に伴うひずみの発生を考慮に入れた検討が、今後の研究で必要になる。

## 5. 結 言

SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼に対して、系統的に照射量を変えて  $(001)_{fcc}$  と  $(111)_{fcc}$  に Ga イオンを照射して組織観察と組成分析を行った結果、以下の知見が得られた。

(1) 照射領域で bcc 相への変態が確認され、照射量の増加に伴い変態量と Ga 濃度はともに増加した。同一照射量の場合、Ga 濃度は  $(111)_{fcc}$  照射の方が低かったが、変態量は  $(001)_{fcc}$  と  $(111)_{fcc}$  照射で有意な差はなかった。

(2) 母相と変態相の結晶方位関係を、最密面および最密方向の角度差から整理した。 $(001)_{fcc}$  照射では N-W 関係の近くに、 $(111)_{fcc}$  照射では N-W から K-S 関係の間に分布していた。また、照射面により異なるバリエーションが形成することを見出した。

(3)  $(001)_{fcc}$  照射した SUS304 鋼の表面直下に、変態相と考えられる帯状組織を確認した。その変態相は Ga の高濃度領域より広範囲に広がっていた。

(4) Ga 照射による相変態のメカニズムについて、Ga の注入による化学的効果と応力効果から説明した。さらに照射面による変態挙動の違いの一因を fcc-bcc 界面構造の観点から説明した。

本研究の FIB 照射実験および薄片試料作製の実施にあたり、お世話になりました岩手大学電子顕微鏡室の佐々木邦明氏に謝意を表します。本研究の一部は JSPS 科学研究費基盤研究 B[18H01909]により行われています。また九州大学応用力学研究所の共同利用研究の助成を受けています。

## 文 献

- 1) C.A. Volkert and A.M. Minor: *MRS Bull.* **32** (2007) 389-399.
- 2) P.R. Munroe: *Mater. Charact.* **60** (2009) 2-13.
- 3) N.I. Kato: *J. Electron Microsc.* **53** (2004) 451-458.
- 4) K.H. Lo, C.H. Shek and J.K.L. Lai: *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **65** (2009) 39-104.
- 5) K.E. Knippling, D.J. Rowenhorst, R.W. Fonda and G. Spanos: *Mater. Charact.* **61** (2010) 1-6.
- 6) A. Basa, C. Thaulow and A. Barnoush: *Metall. Mater. Trans. A* **45** (2014) 1189-1198.
- 7) R.P. Babu, S. Irukuvarghula, A. Harte and M. Preuss: *Acta Mater.* **120** (2016) 391-402.
- 8) J. Li, M. Zhang, B. Li, S.N. Monteiro, S.J. Ikhmayies, Y.E. Kalay, J. Hwang, J.P. Escobedo-Diaz, J.S. Carpenter and A.D. Brown (eds.): *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2020*, (Springer, Cham, 2020) pp. 81-88.
- 9) J.F. Ziegler: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **219-220** (2004) 1027-1036.
- 10) D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, C. Aimez and R. Gauvin: *Scanning* **29** (2007) 92-107.
- 11) S. Suzuki: *JOM* **65** (2013) 1254-1263.
- 12) K. Nordlund, F. Djurabekova and G. Hobler: *Phys. Rev. B* **94** (2016) 214109.
- 13) L. Germain, N. Gey, R. Mercier, P. Blaineau and M. Humbert: *Acta Mater.* **60** (2012) 4551-4562.
- 14) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama and T. Furuhashi: *Acta Mater.* **58** (2010) 6393-6403.
- 15) H. Kitahara, R. Ueji, M. Ueda, N. Tsuji and Y. Minamino: *Mater. Charact.* **54** (2005) 378-386.
- 16) D.G. Kolman, J.F. Bingert and R.D. Field: *Metall. Mater. Trans. A* **35** (2004) 3445-3454.
- 17) H. Kinoshita, H. Takahashi, D. Gustiono, N. Sakaguchi, T. Shibayama and S. Watanabe: *J. Japan Inst. Metals* **72** (2008) 631-636.