金属材料中の微細析出相の状態分析法

黒 澤 文 夫*

* 株式会社日鐵テクノリサーチ

State Analysis of Fine Precipitates in Metallic Materials

Fumio Kurosawa*

* Nippon Steel Technoresearch Corporation

Modern techniques of analytical and structural investigation have been providing an increasing amount of detailed information about precipitation, distribution and state of the microalloying element in metallic materials and contribution to the understanding of their various roles and effect. This paper reviews the contribution of chemical and instrumental analysis to the characterization of metallic materials. This methods include advanced techniques of precipitates analysis, local probe analysis, structural analysis, and direct or *in situ* observation.

Key words: state analysis, precipitates, characterization, metallic materials, potentiostatic electrolysis, non-aqueous electrolyte, local analysis, computer aided X-ray micro analyzer (CMA), 3DAP-FIM, SPEED method, phosphide, intermetallic compounds, intra-granular ferrite, titanium-clad steel.

1. はじめに

金属材料の代表的な超合金、チタン合金、炭素鋼、ステンレス鋼などはジャンボジェット機、深海調査船、超高層ビルディング、橋梁（明石海峡大橋など）、化学プラント、自動車や家庭用製品等に広く利用されている。

これらの金属材料の材料特性や高品質・高機能性などを支配している重要な因子の一つが微細析出相である。

ここでは、材料開発における重要な因子と考える各種材料中の微細析出相の状態分析法¹⁾（化学的抽出分離法、電気化学的抽出分離法、物理的分離法および化学的エッチング技術と SEM, TEM などを組み合わせた状態分析法等）についての現状と将来について述べる。

2. 微細析出相の状態分析法について

状態分析法とは、一般的には析出相（炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、ホウ化物、金属間化合物など）や非金属介在物（酸化物、硫化物など）について金属マトリックスから化学的に分離を行

うか、あるいは直接に析出量、析出形態、分布、大きさ、組成などを解析する方法である。

金属材料中の析出相に関する解析には、析出相の、(1) 量と組成、(2) 結晶構造（マトリックスとの整合性）、(3) 析出挙動（析出領域と析出速度）、(4) 粒度と分布、(5) 析出形態（析出場所と形態）などが必要である。これらを正確に求めることが析出相と材料の特性を定量的に評価し、材料の characterization を行う基盤になる。

表 1 に現在実施されている解析手段をまとめて示した。

表 1 状態分析の目的と解析手段

分析目的	解 析 手 段
(1) 量と組成	化学分析法, X線回折法, X線マイクロアナリシス(EPMA)法, 赤外線吸収法, 熱分析法
(2) 結晶構造	X線回折法, 電子線回折法, 中性子線回折法
(3) 析出挙動	化学分析法, 内部摩擦法, 熱分析法
(4) 粒度と分布	光学顕微鏡法, 電子顕微鏡法, 超音波ふるい分け法, コールターカウンター法, α -トラック法
(5) 析出形態	電子顕微鏡法, 微小析出相の <i>in-situ</i> 観察法 (SPEED法など)

* 〒293-0011 千葉県富津市新富 20-1(20-1, Shin-tomi, Fittsu, Chiba, 293-0011 Japan)

3. 化学的な析出相の状態分析

金属材料中に添加された多くの元素は炭化物、窒化物、硫化物、酸化物、リン化物、ホウ化物、金属間化合物などの析出相として析出する。これらの析出相の抽出分離法については、(1) 酸、ハロゲン、金属塩溶液などによる化学的溶解法と(2) 電気化学的溶解法に分類される。現在、一般的に多用されている方法は電解法の中の非水溶媒系電解液による定電位電解法である。なおハロゲン(ヨウ素, 臭素)-有機溶媒(メチルアルコール, 酢酸メチルなど)法が安定な酸化物、窒化物などの迅速分離分析法^{2), 3)}として一部で実施されている。

3.1 非水溶媒系電解液定電位電解法

非水溶媒系電解液定電位電解法は金属材料中の微小で不安定な析出相を定量的に抽出分離することを目的に開発した方法である。現在の電解液を開発するまでには図1¹⁾に示したような歴史がある。図において、(a)の第一世代の電解法は1928年頃から研究され安定な酸化物の分離に利用された。その後、1938年頃から W. Koch, P. Klinger らによりクエン酸系の電解液と定電位電解法などが開発され、酸化物のみならず、はじめて微小析出相の分離に適用された。(b)の第二世代の電解法は(a)法の水溶液系電解液では分解する不安定な析出相まで分離でき、しかもマトリックスと析出相が選択的溶解ができる非水溶媒系電解液による定電位電解法である。この方法は、従来の電解法の範囲を越えたもの

図1 電解液の開発

表 2 代表的な非水溶媒系電解液などの組成と用途

電 解 液	電 解 液 組 成	材 料	用 途
Aグループ	1 10%アセチルアセトン-1%TMAC*1-メチルアルコール	鉄鋼～超合金	析出相*2一般
	2 10%アセチルアセトン-1%HCl-メチルアルコール	鉄鋼	二相ステンレス鋼中の σ 相
	3 4%サリチル酸メチル-1%サリチル酸-1%TMAC-メチルアルコール	鉄鋼	硫化物
	4 10%サリチル酸メチル-2%TMAC-メチルアルコール	チタン合金～超合金	析出相*1チタンクラッド鋼など
	5 10%無水マレイン酸-2%TMAC-メチルアルコール	鉄鋼～超合金	析出相*2一般
	6 10%無水マレイン酸-2%ZnCl ₂ -エチルアルコール	鉄鋼～超合金	ステンレス鋼中の δ -フェライト
Bグループ	7 1%酒石酸-1%硫酸アンモニウム-水溶液	鉄鋼～超合金	γ' 相, β 相
	8 3%硝酸-2%過塩素酸-メチルアルコール	鉄鋼～超合金	γ' 相, β 相

*1 TMAC: 塩化テトラメチルアンモニウム ((CH₃)₄NCl)

*2 析出相: 炭化物, 窒化物, 硫化物, 酸化物, リン化物, 金属間化合物 (σ 相, Laves 相, μ 相など)

で溶解面で不動態化現象は起こらない。(c) の第三世代の電解法は, (b) の電解液をさらに改良したものでチタンクラッド鋼¹²⁾ のような溶解特性の異なる異種マトリックスを均一に溶解できる非水溶媒系電解液による定電位電解法である。

なお, (b), (c) の代表的な非水溶媒系電解液の組成と用途をまとめて表 2 に示した。

表 2 において, A グループの電解液は金属材料中の炭化物, 窒化物, 硫化物, 酸化物, リン化物, TCP 型金属間化合物 (σ 相, Laves 相, μ 相など) などの析出相に適し, B のグループの電解液はマトリックスと整合性の良い GCP 型金属間化合物 (γ' 相, γ'' 相, β 相など) に適する。

図 2⁴⁾ は非水溶媒系電解液の代表である 10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メチルアルコール電解液 (以下 10%AA 系電解液と略記する) を用いた場合の炭素鋼とステンレス鋼の電位-電流

図 2 10%AA 系電解液中でのマトリックスの電位-電流密度曲線と各種炭化物の電位-電流曲線

密度曲線と各種炭化物の分解曲線を同時に示した。図から, 本電解液中で電解を行った場合, 多くの炭化物は +700 mV vs. SCE 以下の電位では分解されないことを示している。

3.2 抽出分離した析出相の化学分析法

前述した抽出分離法などで分離した代表的な炭化物, 窒化物, 硫化物, および酸化物などの抽出分離残さの分析方法と定量範囲についてまとめた例を表 3⁵⁾ に示した。

表に示したように炭化物, 酸化物については, 抽出分離残さ中の析出相形成金属元素を分析し, 窒化物については, 金属元素から求める方法と窒化物を形成している窒素量から窒化物量を求める方法があるが, 表では窒素から求める方法を示した。硫化物も同様に硫化物形成硫黄量から求めているが, 金属元素から求める方法もある。

3.3 ICP 分析法による析出相の分析例^{6), 7)}

Ni 基超合金中には強化相として γ' 相, Ni₃(Al, Ti) などを析出させている。Inconel x-750 系の超合金を 3%硝酸-2%過塩素酸-メチルアルコール電解液で電解を行い, 熱処理条件によって γ' 相の大きさが異なる抽出残さの電子顕微鏡による観察結果を図 3 に示した。これらの γ' 相の組成を ICP 法で分析した結果を図 4 に示した。図 3 から現在の析出相の抽出分離技術では約 4 nm オーダーの大きさまで分離できることを示し, ICP 法は, これまで化学分析の操作が極めて煩雑であった Nb, Mo, Fe, Mn, Cr, Al, Ti, Ni などの元素を, 再現性よく, しかも短時間で同時に定量できる方法である。

4. 局所分析法

金属材料の局所分析法としては, 多くの方法が研究開発され実用化されている。

表 3 鋼中の析出相の化学分析法

析出物, 介在物		分 析 方 法	定 量 範 囲 (鋼中換算値%)
炭化物	BC	定電位電解分離-メチレン青ジクロロエタン抽出吸光光度法 (B)	(B as BC) 0.0002~0.008
	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	定電位電解分離-原子吸光分析法 (Cr)	(Cr as Cr ₂₃ C ₆ and Cr ₇ C ₃) 0.002~1
	Fe ₃ C	定電位電解分離-原子吸光分析法 (Fe)	(Fe as Fe ₃ C) 0.002~5
	Mo ₂ C	定電位電解分離-原子吸光分析法 (Mo)	(Mo as Mo ₂ C) 0.002~1
	NbC	定電位電解分離-TOPO 抽出チオシアン酸塩吸光光度法 (Nb)	(Nb as NbC) 0.002~5
	TiC	定電位電解分離-ジアンチピリルメタン吸光光度法 (Ti)	(Ti as TiC) 0.002~1
	V ₄ C ₃	定電位電解分離-NBPHA 抽出吸光光度法 (V)	(V as V ₄ C ₃) 0.002~1
	WC	定電位電解分離-TPAC 抽出吸光光度法 (W)	(W as WC) 0.002~4
	ZrC	定電位電解分離-XO 吸光光度法 (Zr)	(Zr as ZrN) 0.002~2
窒化物	AlN	定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾロン吸光光度法 (N)	(N as AlN) 0.0002~0.05
	BN	定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾロン吸光光度法 (N)	(N as BN) 0.0002~0.05
	CrN	定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾロン吸光光度法 (N)	(N as CrN) 0.0002~0.05
	NbN	定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾロン吸光光度法 (N)	(N as NbN) 0.0002~0.05
	VN	定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾロン吸光光度法 (N)	(N as VN) 0.0002~0.05
	ZrN	定電位電解分離-水蒸気蒸留ビスピラゾロン吸光光度法 (N)	(N as ZrN) 0.0002~0.05
硫化物	FeS	定電位電解分離-高周波燃焼赤外吸収法 (S)	(S as FeS) 0.002~0.05
	MnS	定電位電解分離-高周波燃焼赤外吸収法 (S)	(S as MnS) 0.002~0.05
酸化物	SiO ₂	定電位電解分離-モリブデン青吸光光度法 (Si)	(SiO ₂) 0.0002~0.5
	Al ₂ O ₃	定電位電解分離-原子吸光分析法 (Al)	(Al ₂ O ₃) 0.002~1
	Cr ₂ O ₃	定電位電解分離-原子吸光分析法 (Cr)	(Cr ₂ O ₃) 0.002~1
	FeO	定電位電解分離-原子吸光分析法 (Fe)	(FeO) 0.002~1
	MnO	定電位電解分離-原子吸光分析法 (Mn)	(MnO) 0.002~1

図 3 各熱処理試料から抽出分離した γ' 相の電子顕微鏡写真と電子線回折結果
(a: 鋳造まま, b: 700°C×10 h, c: 700°C×100 h, d: 700°C×1000 h)

図4 各熱処理条件の試料から抽出分離した γ' 相の組成変化 ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ として表示)

4.1 Computer Aided X-ray Micro Analyzer, CMA

CMA⁸⁾ は EPMA を原理とし、操作およびデータの採取、解析を高度に電算機化した装置である。広面積 (Max., $100 \times 100 \times 10 \text{ mm}$) から微小面積までを分析対象とすることができる。この CMA を使用することにより、鋼中の元素や析出相、介在物の分布などを正確に把握でき、さらに定量的に解析できるようになった。

CMA は偏析、析出相、介在物などの定量、分布、大きさなどの解析に使用できる。なお、分解能などは EPMA と同じである。

4.2 原子プローブ電界イオン顕微鏡 (AP-FIM)

AP-FIM は電界イオン顕微鏡と飛行時間 (Time-of-flight) 型質量分析計を組み合わせた装置であり、原理的には原子 1 個の同定が可能であり、また原子の配列を観察することができる最もマイクロ領域の解析に適する装置の一つである。最近、三次元アトムプローブ (3 DAP) の開発⁹⁾ により、数 nm オーダーの極微細析出相の解析研究が進み、従来法では困難であった大きさ、分布などの解析が可能になり、さらには FE-TEM などと総合的な解析が可能となり多くの研究課題が解決されつつある。図 5 は、ステンレス鋼中に析出した Cu の極微細析出相の 3 DAP のマッピング像と析出相の大きさを解析した例で、極めて有効な解析手段であることを示している。

4.3 SPEED 法 (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution)¹⁰⁾

SPEED 法は金属材料中の析出相の析出形態を *in situ* 観察と分析をする目的で開発した方法である。本法は金属表面を表 3 に示した非水溶媒系電解液を用いて数 μm 溶解して、不安定な析出相をマトリックス表面に *in situ* の状態で残し、SEM-EDX, EPMA, AES,

図5 ステンレス鋼 (PH17-4) 中の 3 DAP 元素マッピングと極微細 Cu 析出相の濃度デプスプロファイル

などを使用して局所における析出相の析出形態の *in situ* 観察と分析を行う方法 (図 6) である。また、エッチング表面をレプリカ法で剥離し、分析電子顕微鏡 (TEM-EDX, ED, EELS) によって、析出相の組成、結晶構造、分布などを解析する。以下に応用例を示す。

4.3.1 高温での $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{P}$ による脆化

図 7 (a) は高炭素鋼 (0.69% C-0.25% Si-1.19% Mn-0.04% P) をグリーブル試験機で 1673 K-60 s で溶融した後、20 K/s で冷却、途中 1173 K-30 s 保定後引張破断 ($\epsilon \sim 5 \text{ s}^{-1}$) - ガス冷却を行った試料の粒界破面を SPEED 法でエッチング処理した後、SEM で観察した結晶粒界の薄膜共晶状の $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{P}$ である。また、このリン化物は 1173 K で 600 s 保定すると図 7 (b) に示したような球状化したリン化物に変化し、その断面組織は (c) に示したように共晶組織を示す。この時の延性特性は、1173 K 付近の断面収縮率 (絞り) は 30 s 保定では約 5% であるが、600 s 保定では約 60% まで回復し、破面形態も粒界破面から延性的な破面に変化し、リン化物の形態変化とよく対応し、組成変化、昇温・降温における融点・凝固点変化などから 1173 K では共晶状のリン化物は液状であることおよびこれらリン化物の析出領域が高温割れ領域とよく一致していることなど、実焼片の中心偏析帯の実態を明らかにできた。

図6 SPEED法の概要

図7 高炭素鋼中の $(\text{Fe, Mn})_3\text{P}$ の形態変化
(a: 1173 K-30 s 保定, b: 1173 K-600 s 保定, c: 球状リン化合物の断面)

4.3.2 ステンレス鋼中のリン化合物

図8はステンレス鋼 (SUS 347) 中の割れ部で発見した Nb_8P_5 の例である。この Nb_8P_5 は共晶組織で、低融点の化合物であり、割れの原因物質であることも確認され、 Nb_8P_5 を減らすことにより、連鑄で割れない材料を製造することができた。図9はフェライト系ステンレス鋼の置き割れ部で確認された複合チタンリン化合物であり、写真の核の部分はチタン炭化物 (TiC) であり、先端部分はチタンリン化合物 (TiP) である。割れの原因はこれらの析出相と鋼中の水素が関係していることが判明した。

4.3.3 ダイヤモンド状 β 相

図10は二相ステンレス鋼 (γ - δ -フェライト, 25 Ni-19Cr-5Al) を 1423 K において 500 h 時効した δ -フェライト中で確認されたダイヤモンド状 β 相 (NiAl) の低指数面観察である。この試料の熱延板の δ -フェライト中ではダイス状の β 相であるが、1423 K で長時間時効するとダイヤモンド状に変化する。この β 相の析出形態はかなり特殊であり、立方体の8つの $\langle 111 \rangle$ 方向に

図8 ステンレス鋼 (SUS 347) 中で発見した Nb_8P_5
(Nb(C,N) を核に析出している)

成長したものである。その成長機構として著者らは図11に示した β 相の成長機構を提案した。図は大きく成長した β 相を銀メンブレンフィルター上に捕集し、SEM 中で回転させて低指数面から観察した結晶形態を示した。これらのダイヤモンド状の β 相はX線回折結

図9 ステンレス鋼 (SUS 430 (Ti 添加)) 中で発見した複合析出物 (TiC-TiP)

果から NiAl (β 相, CsCl 型, $a_s = 2.88\text{\AA}$) である。

4.3.4 微小介在物を利用した材料開発¹¹⁾

高強度鋼の製造に特定の酸化物などを有効に利用すると酸化物などを核として粒内変態フェライト (Intra-granular Ferrite : IGF) が生成する。

種々の高強度鋼の IGF 変態核の界面の実態を SPEED 法, 分析電子顕微鏡などで解析した結果を以下のように整理することができた。

(a) IGF の核になる酸化物などの最表面には MnS,

TiC (TiN), VC (VN), CaS, CuS, $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_8$ などの立方晶 (f.c.c.) の析出相が確認できる。(b) IGF 核発生部の酸化物などの表面析出相は少なくとも IGF 変態温度域まで析出可能である (変態近傍で析出する fresh な析出相が必要)。(c) 核発生部の酸化物は μm オーダーである (粒界偏析と同じ作用および析出相を析出しやすくしている)。(d) 最表面の析出相とマトリックスとの整合性は極めて良い。また, IGF の変態の結晶方位は一定の規則性がある。

図 12 では, Ti_2O_3 (Mn を約 10% 含有) の表面に MnS が析出している例であり, 図 13 はこれまで確認できた IGF の核の例である。図 14 は MnS とマトリックス (γ) の原子配列の例であり, 表面の析出相とマトリックス (γ あるいは α) との整合性が確認できる。

なお, IGF 変態の形態は γ あるいは α との整合性に関連があり, γ と整合性のある MnS などの析出相からの変態は放射状にまた α と整合性のある V(C, N) などからは角状に変態するものとする。

4.3.5 チタンクラッド鋼の接合界面の解析¹²⁾

チタンクラッド鋼の接合界面は耐食性の高いチタンと化学的に不安定な鋼が同時に存在するために, それらの界面を同時に腐食できる良好なエッチング法がこれまで無かった。そこで, 著者らは耐食性の異なる接合界面の

図 10 ダイヤモンド状 β 相の低指数面観察

図 11 ダイヤモンド状 β 相の成長機構と成長方位

図 12 IGF 核発生部の酸化物の SPEED 法による観察例 (EDS 1 : 酸化物の分析例, EDS 2 : 表面析出相の分析例)

図 13 IGF 核発生の例

図 14 γ -Fe(100) と α -MnS(100) の原子配列

マトリックスを非選択的に溶解できる新規な非水溶媒系電解液による SPEED 法を開発した。図 15 は圧延法で製造したチタンクラッド鋼の SPEED 法による観察結果の一例である。図は 1123 K で 3.6 ks 加熱した材料である。図の接合界面ではマトリックス以外には界面に膜状に TiC の析出、 β -Ti と微細なチタン水素化物 (TiH_2) が確認できる。なお、せん断強度の特性の異なった各種の熱処理条件などを変えた材料について機械的に剝離した剝離面の各種の析出相の量 (剝離面における X 線回折強度) とせん断強度との関連について接合界

面を評価すると、TiC の増加にともなってせん断強度が低下し、接合強度と最も関連の深いのが TiC (炭化チタン) であった。この結果は各種の観察及び解析結果とよく一致し、圧延法での接合強度を低下させないためには TiC を生成させない製造条件を十分検討する必要がある。さらに、高温加熱により金属間化合物も層状に析出するため多量の析出はせん断強度を低下させることが知られており、また、 β -Ti および TiH_2 はせん断強度に与える影響は小さい。

図 15 SPEED 法によるチタンクラッド鋼の接合界面の観察例
(1123 K で 3.6 ks 加熱)

チタンクラッド鋼板の機械的な特性だけでなく、その使用に当たり、チタンの金属表面が直接露出している還元性雰囲気では多くのガスを吸収したり、腐食の進行も早くなるので十分注意する必要がある。チタンの耐食性を過信することなく、つねに“化学的に極めて活性な金属”であることを忘れてはならない。

5. 今後の展望

以上金属材料中の微細析出相の状態分析技術についての現状の一断面について述べたが、今後の金属材料の開発方向に沿った状態分析のあるべき姿について述べる。

新しい製造法での金属材料の優れた諸物性、諸特性が信頼性を得るために幾多の長期の実用化試験が行われ製品となるが、それらの材料を再現性よく製造するためには材料の Characterization を行う必要がある。そのための状態分析における課題としては、以下に示すような材料の状態量の定量的な解明が上げられる。

(1) 固溶-析出挙動、(2) 表面・界面の偏析挙動、(3) マクロ・ミクロの組織、析出相の結晶学的挙動、(4) 凝固、変態、圧延や焼鈍などに伴う動的挙動など。

以上の挙動が定量的に解析できれば、新規な金属材料の研究開発と再現性のよい製造法が確立できるものと考ええる。

上述の課題を解決するための状態分析の今後の方向としては、以下の分野が必要と考える。

(a) 極微小領域分析法 (FE-TEM, 3 DAP-FIM など) の活用、(b) 表面界面分析法 (SIMS, AES, GDS, SPEED法等) などによる重要な局所における *in situ* 分析法の活用、(c) 化学的抽出分離法の活用、(d) 熱分析法 (DTA 法、水素雰囲気加熱抽出法など) や電子顕微鏡中加熱、冷却などによる動的分析法の活用、(e)

新分析技術 (Synchrotron radiation, 走査トンネル顕微鏡, イオンビームによるチャネルリングなど) などによる微量分析法および局所構造解析法の活用など。

さらに重要なことは、これらの分析・解析技術の有機的な活用と体系化であり、それによりより質の高い分析情報を材料の研究開発へ提供することが必要である。また、分析研究者は積極的に材料研究分野や他研究分野との境界領域などへ研究の場を求めるとともに、他分野との積極的な共同研究が望まれる。

(1999 年 3 月 9 日受理)

参 考 文 献

- 1) 黒澤文夫, 佐伯正夫: 鉄と鋼, **76**, 483 (1990), M.Saeki, F. Kurosawa and M. Matsuo: *Trans. ISIJ*, **26**, 1017 (1986).
- 2) 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会編) (1982), 広川吉之助: ぶんせき, p.523 (1984), 成田貴一: ぶんせき, p.102 (1986).
- 3) 田口 勇: 第 61・62 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), p.119 (1979); ぶんせき, p.370 (1979).
- 4) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44**, 1288 (1980).
- 5) 成田貴一: 鉄と鋼, **67**, 2603 (1981), **73**, 67 (1987).
- 6) 黒澤文夫, 田中 勇, 佐藤公隆, 大槻 孝: *Spectrochimica Acta*, **36B**, 63 (1981).
- 7) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44**, 1187 (1980).
- 8) 田口 勇, 浜田広樹, 谷誠一郎: 製鉄研究, (313), 93 (1984).
- 9) A. Cerezo, T. J. Godfrey, C. R. M. Grovenor, M. G. Hetherington, R. M. Hoyle, J. P. Jakubovics, J. A. Liddle, G. D. W. Smith and G. M. Worrall: *J. Microscopy*, **154**, 215 (1989), 宝野和博, 岡野 竜, 桜井利夫: まてりあ, **34**, 578 (1995), M. Murayama and K. Iiono: 投稿中
- 10) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43**, 1068 (1979); 日本金属学会会報, **20**, 377 (1981), 黒澤文夫: 日本金属学会セミナー (最近の電子顕微鏡技術と材料開発, 日本金属学会編), p.99 (1988), F. Kurosawa and I. Taguchi: *Materials Trans. JIM*, **31**, 51 (1990).
- 11) 黒澤文夫, 鈴木 茂: 日本金属学会会報, **30**, 640 (1991).
- 12) F. Kurosawa: *Surface and Interface Analysis*, **12**, 203 (1988).