ステンレス鋼および合金鋼のスパッタエッチングによる円錐状表面炭化物の生成^{*1}

張 清 廉^{*2} 王 榮 光 加 藤 昌 彦 中佐啓治郎

広島大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 3 (2005), pp. 312-319
© 2005 The Japan Institute of Metals

Formation of Conical Carbides on the Surface of Stainless and Alloy Steels by Sputter -Etching

Qinglian Zhang^{*2}, Rongguang Wang, Masahiko Kato and Keijiro Nakasa

Mechanical System Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8527

Surfaces of solution-treated SUS304, SUS430, SCM435 and SKD5 steels were sputter-etched by Argon ions in an R.F. magnetron sputtering apparatus for 7.2, 14.4 and 28.8 ks. The observation using FIB and SIM shows that the conical carbides are formed on the surfaces of all the steels examined, and they are growing from the surface towards inside during sputter-etching. The carbides precipitate more along grain boundaries than in grains for SUS430 and SUS304 steels with low carbon content, while they uniformly precipitate in grains for SCM435 and SKD5 steels with high carbon content. The aspect ratios of conical carbides change within the range from 2 to 4 depending on sputter-etching time, sputter voltage, kinds of steels, size and density of carbides. The precipitation of carbides occurs under the balance of carbon diffusion velocity and sputter-etching rate. The size and density of conical carbides increase with increasing sputter-etching time. They eventually disappear, but many small carbides newly precipitate after long time sputter-etching.

(Received December 27, 2004; Accepted January 31, 2005)

Keywords: sputter-etching, steel, precipitation, conical carbide, aspect ratio, carbon content

1. 緒 言

イオン注入やスパッタエッチングにより、金属や合金の表面に加速したイオンを照射すると、表面近傍に空孔が導入されるとともに温度が上昇し、注入原子や固溶原子が表面近傍へ拡散して偏析することが報告されている¹⁻⁴⁾。著者らは、工業用純チタンに1~1.5 MeVの高エネルギーで窒素イオンを注入すると、表面に窒化物が析出することを報告した⁵⁻⁷⁾。また、前報⁸⁾において、固溶化熱処理したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の表面を、アルゴンイオンを用いてスパッタエッチングすると、表面に炭化物が析出すると同時に、これらがスパッタされて円錐状突起物が生成することを明らかにした。これらの円錐状炭化物は、硬くてしかも耐摩耗性に優れているので、耐摩耗・耐食表面としての利用のみならず、炭化物の種類、寸法、形状および分布などを制御できれば、マイクロマシンや精密機械の部品、搬送ロール、ブレーキなどにも応用できる可能性がある。また、生成した炭化物の表面積は大きいので、触媒用担体や、厚くてもはく離しにくいコーティング膜を形成するための下地として利用できると思われる。このように、スパッタエッチングと炭化物の表面析出を利用して、機能性表面を形成する試

みは、今まで報告されていないように思われる。

ところで、前報⁸⁾で用いた SUS304 鋼では、スパッタエッチングにより、主として粒界に沿って突起物が形成されたが、これは、ひずみエネルギーの大きい粒界が析出物形成場所になりやすいことと、炭素量が少ないことに関係していると思われる。したがって、試料の全表面に突起物を形成するには、炭素および炭化物形成元素を多く含む鋼を用いることが必要であると思われた。そこで本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼に加えて、フェライト系ステンレス鋼、低合金鋼および合金工具鋼を固溶化熱処理したのち表面をスパッタエッチングし、鋼の結晶構造、炭素および炭化物形成元素の含有量およびスパッタエッチング時間が、突起物の形状、寸法、分布および生成過程にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることを試みた。

2. 実 験 方 法

実験材料は、市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、フェライト系ステンレス鋼 SUS430、低合金鋼 SCM435 および合金工具鋼 SKD5 であり、それらの化学成分を Table 1 に示す。SUS304 および SUS430 鋼は、1323 K で 1.8 ks 間、SCM435 鋼は 1273 K で 14.4 ks 間、SKD5 鋼は 1373 K で 14.4 ks 間加熱した後、水冷することによって固溶化熱処理した。これから SUS304 および SUS430 鋼

^{*1} 2004 年 9 月 30 日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 広島大学大学院生 (Graduate Student, Hiroshima University)

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Mark	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	V	Mo	Co	Fe
SUS304	0.05	0.63	0.90	0.032	0.002	8.10	18.05	—	—	—	—	Bal.
SUS430	0.07	0.29	0.63	0.03	0.001	0.09	16.00	—	—	—	—	Bal.
SCM435	0.35	0.28	0.69	0.012	0.018	0.08	0.96	—	—	0.20	0.11	Bal.
SKD5	0.30	0.25	0.46	0.019	0.004	—	2.46	9.46	0.34	—	—	Bal.

では 10 mm × 10 mm × 1.5 mm, SCM435 では 10 mm × 5 mm × 2 mm, SKD5 鋼では 10 mm × 3 mm × 2 mm, の板状試験片を切り出し, アルミナ粉末(粒径約 0.06 μm まで)を用いてバフ研磨した後, アセトン中で超音波脱脂洗浄した. 試験片を厚さ約 1 mm のアルミニウムホルダーに載せ, 高周波マグネトロンスパッタ装置(高周波最大出力 800 W)に設置した. アルミニウムホルダーは, 水冷試料台に直接接触させた⁸⁾. 真空槽内の真空度を約 6×10^{-3} Pa にしたのち, 約 6.7 Pa の Ar ガス(純度 99.999%)を導入しながら出力: 600 W, プレート電流: 0.4 A として, 7.2 ks, 14.4 ks または 28.8 ks 間スパッタエッチングを行った.

スパッタエッチング後の試験片表面形態は, 集束イオンビーム装置(Focused Ion Beam (FIB) System, Seiko Instruments Inc. 製, SMI9200D)の走査型イオン顕微鏡(Scanning Ion Microscope(SIM))を用いて観察した. また, FIBを用いて, 表面析出物を含む長方形領域を深さ方向に除去し, 析出物の内部方向の分布と形状を調べた. さらに, 電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA, 日本電子株式会社 JXA-8900)を用いた波長分散型 X 線分光分析(Wave Dispersive X-ray Spectroscopy: WDS)および X 線回折(X-ray Diffraction)装置を用いて, 析出物の成分分析および構造解析を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 表面析出物の形態および構造

14.4 ks 間スパッタエッチングした各種鋼の表面を, 試料の傾き角 α (試験片表面の法線とイオンビームとのなす角)を 60° として走査イオン顕微鏡(SIM)により観察した. その例を Fig. 1 に示す. いずれの試験片表面にも, ミクロンオーダーの円錐状突起物が形成されている. また, 円錐状突起物が存在する場所以外にもサブミクロンオーダーの微細な突起あるいは凹凸を有する析出物層が形成されている. ただし, SKD5 では凹凸のない素地が現われている(その理由は後述).

つぎに, 各試験片について, 円錐状突起物を含む特定の正方形領域を, FIB の Ga^+ イオンビーム(電流 $i = 1.3$ nA)によって深さ方向に除去し, SIM により観察した. SUS304 ステンレス鋼の一例を Fig. 2 に示す. (a)は正方形領域を除去する前の上面からの観察像($\alpha = 0^\circ$), (b)および(c)はそれぞれ 1.0 ks および 2.0 ks 除去加工したのち傾き角 $\alpha = 60^\circ$ として観察した像である. これによると, 炭化物の底部は試験片表面のごく近傍にあるのではなく, その下の深い位置にまで成長していることがわかる. これは, 前報⁸⁾の EPMA による断面分析の結果と一致している. たとえば, 中央部の大き

な炭化物(高さ: 約 9.0 μm)では, 表面から約 4.0 μm の深さまで除去加工しても, なお底部が残っている, この炭化物の形成深さは, 表面から 4.0 μm (高さの 44%) 以上であり, 内部形状は半楕円体状であることがわかる. また, 除去加工する前に表面に析出していた微細な炭化物は, 1.0 ks の除去加工によりすべてなくなって, 比較的平滑な素地が現われている(これは Fig. 1(d)に示した SKD5 の素地と類似である). このことは, これらの微細な析出物の深さは浅いこと, イオンビーム加工中には, あらたな析出は起こらないことを示している.

なお, Ga^+ イオンビームで加工すると, 円錐状炭化物の表面は平滑ではなくなり, 朽木のように荒れている. これは, Ga^+ イオンの質量と衝突速度(スパッタ電圧 1.5 kV に対して FIB 加工電圧は 30 kV)が大きいと思われる. このことから, 突起物表面の平滑性は, スパッタエッチ時に用いるイオンの種類やスパッタ電圧に依存することが予想される.

Fig. 3 は, SKD5 試験片表面を $t = 14.4$ ks 間スパッタエッチングした後, X 線回折によって分析した結果である(ターゲット $\text{CoK}\alpha$, 40 kV, 90 mA). スパッタエッチング前の表面にも炭化物からのピークが現われているが, これは, 試験片を固溶化熱処理(焼入れ)しても基材中に未溶解炭化物が残っていたためである. スパッタエッチングした表面では, WC および $(\text{Fe}, \text{W})_6\text{C}$ または $(\text{Fe}, \text{W})_3\text{C}$ に対応するピークが高くなっている. これより, 表面には, これらの炭化物が円錐状突起物として生成していることがわかる. SUS304, SUS430 および SCM435 鋼の試験片についても同様に X 線回折分析を行ったが, 炭化物からの明瞭なピークは現われなかった. これは, 析出物の量と厚さが少なかったためと考えられる. なお, スパッタエッチングした SUS304, SUS430 および SCM435 鋼表面について EPMA による線分析を行った. その結果, 前報⁸⁾の SUS304 鋼表面に生成した突起物の EPMA 分析結果と同様, 突起物上で炭素が多く検出された. したがって, これらの突起物はいずれも炭化物であることがわかったが, それらの種類は不明である.

3.2 表面炭化物の分布におよぼすスパッタエッチング時間の影響

Fig. 4 は, SUS304 鋼について, スパッタエッチング時間に伴う表面形態の変化を観察した例である. 7.2 ks 間エッチングした表面(Fig. 4(a))には, 粒界に沿って比較的大きな円錐状炭化物が生成している. また, 粒内にも多数の小さな炭化物が形成されている. エッチング時間 $t = 14.4$ ks (Fig. 4(b))では, 粒界と粒内の炭化物の大きさの差が殆どなくなり, 炭化物の寸法は大きくなっている. $t = 28.8$ ks (Fig.

Fig. 1 SIM surface images of solution-treated steels after Ar^+ sputter-etching for 14.4 ks. (a) SUS304, (b) SUS430, (c) SCM435 and (d) SKD5 steels.

Fig. 2 SIM images of an area including large conical precipitate on the surface of SUS304 stainless steel after slitting by focused Ga^+ ion beam ($i=1.3 \text{ nA}$). (a) Before slitting, incline angle $\alpha=0^\circ$. (b) Slitting for 1.0 ks, $\alpha=60^\circ$. (c) Slitting for 2.0 ks, $\alpha=60^\circ$.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of SKD5 steel surface before and after Ar^+ sputter-etching for 14.4 ks.

4(c))では、炭化物はさらに大きくなり、炭化物の存在しない素地が現われている。このように、スパッタエッチング時間の増加に伴って炭化物の成長や消失が生じている。

前報⁸⁾で述べたように、円錐状炭化物の生成機構はつぎのように考えられる。(1)スパッタエッチングによる表面近傍への空孔の導入や表面温度の上昇に伴い、固溶炭素が素地の合金と結合して、表面近傍に微細な炭化物として析出する。(2)スパッタエッチング面の反対側の試験片表面が冷却されてい

て、スパッタ表面から内部に向かって大きな温度勾配があるため、試料内部から炭素の供給が続き(内部には炭化物が析出しない)、表面炭化物が成長する。(3)基材のスパッタエッチング速度が炭化物のそれに比べて高いため、炭化物が表面に突起物として残留する。(4)スパッタ速度は、炭化物表面の法線に対するスパッタ粒子の入射角に依存し、ある角度で極大値をとる。したがって、球状炭化物の表面に対して、スパッタ速度が最大となる入射角で優先的にスパッタが生じ、炭化物の形状が円錐状となる。(5)素地のスパッタ速度が大きいほど、炭化物のスパッタ速度が小さいほど、炭素の水平方向拡散速度が低いほど、炭化物のアスペクト比 λ (高さ h と半径 r との比: h/r)は大きくなる。

したがって、上記のように、スパッタエッチングにより、一度形成された炭化物が消失することは、炭化物への炭素の供給速度または炭化物の成長速度が、基材および炭化物のエッチング速度より低いことを意味する。逆に、もし炭素の拡散速度が十分に大きければ、炭化物は大きく成長できるし、表面密度も増加する。なお、Fig. 4によると、円錐状炭化物のアスペクト比 λ は一定ではなく、(b)の場合に比べて(c)の方が小さい。一方では、非常に λ の大きい炭化物も混在している。これが炭化物の種類が異なるために生じた(基材と炭化物のスパッタ率の差は、炭化物によって異なると思われる)かどうかは、現在のところ不明である。

Fig. 5(a)は、SUS304 鋼表面に形成された円錐状炭化物の、試験片表面での半径 r とアスペクト比 λ の関係を、Fig.

Fig. 4 SIM images of SUS304 stainless steel surface after Ar^+ sputter-etching for (a) 7.2 ks, (b) 14.4 ks and (c) 28.8 ks.

Fig. 5 Size and density of conical precipitates on the surface of SUS304 steel after Ar^+ sputter-etching. (a) Relation between radius and aspect ratio of conical precipitates, and (b) area density of precipitates.

5(b)は、スパッタエッチング時間 t と炭化物の表面密度 ρ (ある範囲の大きさにある炭化物の表面積が観測全面積に占める割合) の関係を示す図である。これらは、Fig. 4 に示す各スパッタ時間について、それぞれ4枚の写真(合計12枚)をもとに作成したものである。Fig. 5(a)によると、SUS304鋼表面の炭化物のアスペクト比 λ は、炭化物の大きさやスパッタ時間によって大きくばらついているが、それらの平均値は約3.0であり、前報⁸⁾(出力: 250 W, $t=14.4$ ks)の $\lambda \approx 2.8$ に比べてやや大きい。これは、本研究で用いたスパッタ出力は600 Wであり、出力が大きくと炭化物よりも基材のスパッタエッチング速度が大きくなるためと思われる。Fig. 5(b)によると、エッチング時間が $t=7.2$ ks の場合には、半径 r が $0.4 \mu\text{m}$ 以下の炭化物が多い。 $t=14.4$ ks では、 $r=0.4 \mu\text{m}$ 以下の炭化物および $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のものに加えて、 $0.8 \sim 1.2 \mu\text{m}$ および $1.2 \mu\text{m}$ 以上の炭化物も存在する。一方、前報⁸⁾(出力: 250 W, $t=14.4$ ks)では、炭化物の最大

の半径は $0.8 \mu\text{m}$ であり、しかも大部分が粒界に析出していた(粒内表面には炭化物が殆ど存在しない)。本研究のようにスパッタエッチング出力が高い(600 W)と、試験片表面温度が高くなるので、炭素が粒界のみならず粒内を含むほぼ全表面へ拡散して炭化物を形成し、その密度 ρ が高くなるとともに、炭化物が大きく成長できるようになったものと思われる。

Fig. 6 は、フェライト系ステンレス鋼 SUS430 について、スパッタエッチング時間に伴う表面形態の変化を観察した結果である。エッチング時間 $t=7.2$ ks の場合 (Fig. 6(a))、円錐状突起物の分布は SUS304 鋼 (Fig. 4(a)) の場合より均一である。これは、素地と炭化物のスパッタ率の差や合金元素の量と種類にも関係するが、純鉄フェライト中の炭素の拡散係数が $D=1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (温度: 873 K) であり、オーステナイト中の拡散係数 $D=3.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ (温度: 873 K) より約300倍大きい⁹⁾ことから類推すると、SUS430

Fig. 6 SIM images of SUS430 stainless steel surface after Ar^+ sputter-etching for (a) 7.2 ks, (b) 14.4 ks and (c) 28.8 ks.

Fig. 7 Size and density of conical precipitates on the surface of SUS430 steel after Ar^+ sputter-etching. (a) Relation between radius and aspect ratio of conical precipitates, and (b) area density of precipitates.

鋼では SUS304 鋼に比べて、スパッタエッチング中に表面へ拡散する炭素が多く、炭化物の生成が起こりやすいと思われる。 $t=14.4$ ks では、粒界で炭化物が大きく成長している一方で、粒内表面の微細な炭化物は、先端が鈍化している。 $t=28.8$ ks では、粗大な炭化物は残存しているが、微細な炭化物は消失し、炭化物の存在しない素地が現われている。

Fig. 7 は、SUS430 表面に形成された炭化物の半径 r とアスペクト比 λ の関係、およびエッチング時間 t と炭化物の表面密度 ρ の関係を示す図である。 Fig. 7(a) によると、 λ の平均値は 3.5 であり、SUS304 の場合より大きい。 Fig. 7(b) によると、 $t=7.2$ ks の場合、全表面が $r=0.4$ μm 以下の炭化物で占められている。 $t=14.4$ ks では、 $r=0.4$ μm 以上の炭化物が形成され、 1.2 μm 以上の炭化物もわずかに存在する。しかし、 $t=28.8$ ks では、炭化物の存在しない素地の部分の割合が大きくなる。

Fig. 8 は、SCM435 鋼についての表面観察結果である。 t

$=7.2$ ks (a) の場合、円錐状炭化物は SUS304 および SUS430 鋼よりもはるかに均一に分布している。この理由は、SCM435 鋼の炭素含有量が多いため、炭化物の析出がスパッタエッチングの早い段階で起こったことと、粒界が優先的な析出場所ではないためと考えられる。 $t=14.4$ ks (b) では、炭化物はあまり成長しておらず、白い円で示す一部の場所では、すでに成長の減速と縮小が起こっている。 $t=28.8$ ks (c) では、突起物は約 2 倍の大きさに成長しているが、炭化物の占める面積は急激に減少し、素地が現われている。

Fig. 9 に、SCM435 鋼表面の炭化物の半径 r とアスペクト比 λ の関係およびエッチング時間 t と表面密度 ρ の関係を示す。 Fig. 9(a) によると、 λ 平均値は 3.6 である。 Fig. 9(b) によると、 $t=7.2$ ks および $t=14.4$ ks では $r=0.2$ μm 以下の炭化物が最も多い。 $t=28.8$ ks では $r=0.6$ μm 以上の炭化物が存在する一方で、炭化物の存在しない素地の面積が大部

Fig. 8 SIM images of SCM435 steel surface after Ar^+ sputter-etching for (a) 7.2 ks, (b) 14.4 ks and (c) 28.8 ks.

Fig. 9 Size and density of conical precipitates on the surface of SCM435 steel after Ar^+ sputter-etching. (a) Relation between radius and aspect ratio of conical precipitates, and (b) area density of precipitates.

分を占める。

Fig. 10 は、SKD5 鋼の表面観察結果である。エッチング時間 $t=7.2$ ks では、SCM435 鋼とほぼ同様、炭化物は表面に均一に高密度で分布している。 $t=14.4$ ks では、成長した炭化物が存在する場所と、炭化物がスパッタエッチングされて消失し炭化物のない素地が現われている場所およびあらたに多くの微細な炭化物が析出したと思われる場所が混在している。 $t=28.8$ ks では、大きい炭化物は削られるか脱落している一方で、あらたに析出したと思われる微細な炭化物が表面を覆っている。

Fig. 11 は、SKD5 表面に形成した炭化物の半径 r とアスペクト比 λ の関係およびエッチング時間 t と炭化物の表面密度 ρ の関係を示したものである。Fig. 11(a)によると、炭化物の半径は他の鋼に比べて小さいが、 λ の平均値は 3.8 であり、SCM435 鋼と同じかやや大きくなっている。Fig. 11(b)によると、 $t=7.2$ ks では、半径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の析出物が最

も多い。 $t=14.4$ ks では、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下のもの、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上のものが混在している。 $t=28.8$ ks では、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微細な炭化物が表面全体に再析出している。

3.3 円錐状表面炭化物の生成過程と生成機構

Fig. 12 は、Fig. 4~Fig. 11 の観察結果をもとに、スパッタエッチング時間の増加に伴う析出炭化物の大きさおよび分布の変化を模式的に示したものである。まず、スパッタエッチングによる表面温度の上昇(温度勾配の発生)と空孔の導入によって、表面への炭素の拡散が促進され、(a)および(b)のように炭化物が表面近傍に析出する。ステンレス鋼では、粒内より粒界で炭素の拡散速度が速く¹⁰⁾、粒界析出により粒界のひずみエネルギーが減少するので、炭化物は粒界に優先的に形成される。スパッタ開始からある時間内は、内部からの炭素の拡散が継続して起こり、スパッタエッチング時間の増加に伴って炭化物が成長するとともに、炭化物の表面密

Fig. 10 SIM images of SKD5 steel surface after Ar^+ sputter-etching for (a) 7.2 ks, (b) 14.4 ks and (c) 28.8 ks.

Fig. 11 Size and density of conical precipitates on the surface of SKD5 steel after Ar^+ sputter-etching. (a) Relation between radius and aspect ratio of conical precipitates, and (b) area density of precipitates.

度が大きくなる(c)。スパッタエッチング時間がさらに増加すると、一部の炭化物は成長できなくなってスパッタエッチングにより消滅するが、一部の炭化物は逆に大きくなる(d)。これは、表面が炭化物でおおわれると、熱伝導率の低下など何らかの理由で内部からの炭素の供給が少なくなり、一部の炭化物しか成長できなくなるためと考えられる。また、表面層の固溶炭素が速い速度で炭化物の析出に消費されてしまうと、炭化物層の成長した底部で炭素の欠乏域(素地)が形成される(d)。もし、炭素原子の供給速度よりスパッタエッチング速度が速いと、炭化物は成長できなくなって、次第に消滅する(e)。さらにスパッタエッチングによって炭素欠乏域が除去された後には(f)、再び炭化物の生成条件が満足されて、新たに小さい円錐状炭化物が生成される(g)。このように、炭化物の核生成と成長、炭化物の粗大化と密度の減少、炭化物の消滅と新しい生成が繰返し現われると思われる。

4. 結 言

高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて、固溶化熱処理した SUS304 鋼, SUS430 鋼, SCM435 鋼および SKD5 鋼の表面をアルゴンイオンによってスパッタエッチングした。表面に形成された突起物の表面および内部形状を SIM および FIB を用いて調べ、XRD を用いてその成分を分析した。得られた結果は、以下の通りである。

(1) スパッタエッチングにより、いずれの試験片表面でも、円錐状突起物が生成する。FIB を用いた除去加工と観察によると、これらの円錐状突起物は表面近傍で析出した炭化物が、内部に向かって成長するとともに、スパッタエッチングによって削られて生成したものである。

(2) 炭素含有量が低い SUS304 鋼および SUS430 鋼表面には、粒界に炭化物が析出しやすいが、炭素含有量が高い SCM435 鋼および SKD5 鋼の表面には、炭化物が粒内に均

Fig. 12 Schematic process of formation and growth of conical precipitates on the surface of steel by sputter-etching.

一に析出する。

(3) 円錐状炭化物のアスペクト比 λ は、スパッタエッチング時間、スパッタ電圧、鋼種、炭化物の大きさと密度に依存するが、 $\lambda=2\sim4$ である。いずれの試料でも、スパッタエッチング時間の増加に伴って表面炭化物は成長してその密度が増加する。長時間スパッタエッチングを行うと、炭化物の密度が減少したのち、全表面に再び微細な炭化物が析出する。

文 献

- 1) H. H. Andersen, B. Stenum, T. Sorensen and H. J. Whitlow: Nucl. Instrum. Methods **209/210**(1983) 487-494.
- 2) J. Kirschner: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B7/8**(1985) 742-749.
- 3) L. E. Rehn, N. Q. Lam and H. Wiedersich: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B7/8**(1985) 764-767.
- 4) T. J. Whetten and A. L. Ruoff: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B7/8**(1985) 836-839.
- 5) R. Wang, M. Kato and K. Nakasa: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 1015-1021.
- 6) M. Kato, R. Wang and K. Nakasa: J. Soc. Mat. Sci., Japan **48**(1999) 483-488.
- 7) R. Wang, M. Kato and K. Nakasa: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 616-624.
- 8) Q. Zhang, R. Wang, M. Kato and K. Nakasa: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 540-543.
- 9) Translated by N. Ntsuto: *Materials Science and Engineering An Introduction*, (Baifukan Co., Ltd., Inc., 2002) pp. 110.
- 10) Ed. by K. Nagaoka: *Mechanical Materials*, (Engineering Books Incorporated Company, 1995) pp. 65.