

鉄鋼材料のアトムプローブ解析の現状

Current Status of Atom Probe Analysis of Steels

東北大学
金属材料研究所
助教

張 咏杰
Yongjie Zhang

東北大学
金属材料研究所
教授

古原 忠
Tadashi Furuhashi

東北大学
金属材料研究所
准教授

宮本吾郎
Goro Miyamoto

1 はじめに

鉄鋼材料における種々の相変態・析出反応を利用した組織制御を行うことで、広範な強度レベルをカバーできる¹⁾。鉄鋼材料は幅広いスケールで三次元の階層的な微細構造を持っているため、組織を正確に把握するには三次元での組織観察が重要である。近年、シリアルセクションング法²⁾や放射線を用いたトモグラフィ法³⁾など様々な手法が開発され、これまで二次元で観察されていた金属組織が三次元で観察されるようになってきている。その中で、ナノスケールでの元素分布の三次元解析を可能とするアトムプローブトモグラフィ法 (APT : Atom Probe Tomography) は最近特に注目を集めている^{4,6)}。本稿では、アトムプローブの発展について述べた後、著者らのこれまでの取り組みを中心として、アトムプローブを利用した鉄鋼材料の組織解析について、いくつかの事例を紹介する。

2 アトムプローブの発展

アトムプローブの前身である電界イオン顕微鏡 (FIM : Field Ion Microscope) は1950年代に開発された⁷⁾。FIM観察では、超高真空チャンバー内においた先端の半径が100 nm 程度の針状試料を数10 Kまで冷却し、数kV程度の高電圧を印加する。HeやNeなどのガスを導入すると、試料先端の表面の特に凸部に生じる高電界によってガスがイオン化され、電位勾配によって試料表面に垂直な方向に向かって飛行する。その先に蛍光板を配置すると、イオンの衝突による発光で針状試料表面の原子配列を投影した像が得られる。しかし、ガスで結像するため、試料中の元素の種類を同定できないという問題があった。それを解決したのは1960年代に開発されたアトムプローブ顕微鏡法 (APM : Atom Probe

Microscopy) である。FIMと同様にイオンの電界蒸発を利用するが、アトムプローブでは結像ガス雰囲気中ではなく、超高真空において針状試料に高電圧を印加することで試料自身の原子をイオン化させる。試料の表面から検出器までのイオンの飛行時間を測定し、ポテンシャルエネルギーが運動エネルギーに変換されるエネルギー保存則から、イオンの質量電荷比が求められ、元素の種類を同定できる。開発された当初は、針状試料の深さ方向の一次元元素プロファイルが得られる手法であったが、1990年代に位置敏感型検出器を備えることで、イオン種とその三次元的な位置を同時に測定できるようになったため、三次元アトムプローブ (3DAP : Three-Dimensional Atom Probe) とも呼ばれるようになった^{8,9)}。2003年に針状試料の先端に電界を集中させることが可能な局所電極型アトムプローブ (LEAP : Local Electrode Atom Probe) が市販され、高倍率や広視野、高速測定などの特徴を有するため、現在のアトムプローブ装置の主流となっている¹⁰⁾。なお、上記のように、アトムプローブは様々な名称を有しており、本稿では3DAPに統一する。

Fig.1は学術論文データベースScopusより、アトムプローブに関連した原著論文・総説論文数の推移を示したグラフである。アトムプローブ技術の発展に伴い、特に2000年以降、学術論文の数が大幅に増加していることがわかる。その主な理由としては、アトムプローブは材料組織の三次元観察・定量解析に極めて強い点が挙げられる。Fig.2に通常使われる先端解析手法の空間分解能・感度 (検出下限) をまとめている⁷⁾。電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission-Scanning Electron Microscopy) における空間分解能は約1 nm程度であるものの、試料内部での電子の散乱によってエネルギー分散型X線分析 (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) における通常の測定条件では1 μ m程度に分解能が劣化してしまう。これは、薄膜試料を観

察する透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscopy) もしくは走査型透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy) を用いることで解決できるが、分析電子顕微鏡における化学組成の感度は約1 at%程度しかないという現状がある。また、最近のTEM トモグラフィー法で三次元的組織情報を得られるようになったが¹¹⁾、空間分解能は原子レベルに未だ至っておらず、組成の定量的な情報も得られない。一方、アトムプローブと類似して、イオンの質量から元素の種類を同定できる二次イオン質量分析法 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy) については、組成の感度は極めて高いものの、空間分解能は50 nm程度しかない¹²⁾。これらの手法と比較すると、アトムプローブは優れた空間分解能 (サブナノレベル) および組成

感度 (数ppm) を両立した三次元解析手法である。

3 アトムプローブの応用例

アトムプローブを用いることで、鉄鋼材料における様々な組織の解析が広く行われてきた。ここでは、そのいくつかの応用例を紹介する。

3.1 ナノ炭化物の三次元分布解析

析出強化鋼は高強度に加えて優れた加工性を有するため、工業的によく使われている。通常の炭素鋼に強炭化物生成元素を添加すると、合金炭化物のナノ析出により大きな析出強化が期待される。マルテンサイト鋼における焼戻し二次硬化は古くから知られているが、近年フェライト変態時に相界面で合金炭化物が周期的に核生成することで、ナノサイズの炭化物の均一微細分散を得る高強度フェライト鋼板が注目されている¹³⁾。

相界面析出の核生成サイトとなるフェライト/オーステナイト界面の結晶学的性格の違いによって析出挙動が影響を受け、同一試料によっても形成される析出物分布が異なることが予想される。3DAP測定では、結晶学的な情報は得られないため、電子線後方散乱回折法 (EBSD : Electron BackScatter Diffraction) による結晶方位解析と組合せてナノ炭化物分布の不均一性を調査した。その一例として、V添加低炭素鋼 (Fe-0.1C-1.5Mn-0.05Si-0.4V (mass%)) のフェライト変態時に生じるB1型のナノ合金炭化物VCの相界面析出を解析した結果をFig.3に示す¹⁴⁾。Fig.3 (a) に示した923 K, 60 s変態材のフェライト方位マップによると、粒界フェライト (GBF) は片側のオーステナイトとKurdjumov-Sachs (K-S) 関係に近い方位関係を持つが、反対側のオーステナイトに対して特定の方位関係を持たず、フェライトの成長はそちら側に優先的に起こる。一方、ウィドマンシュエッテンフェライト (WF) はK-S関係を持つ側に成長する。K-S関係を持たない側に成長した粒界フェライト領域の3DAP測定から得られたVの原子マップに2 at% Vの等濃度面を重ねた結果をFig.3 (b) ~ (d) に示す。VCが平行なシート上に配列するような相界面析出の特異な分布は¹⁵⁾、シート面と平行な方向からしか観察できず、それ以外の方向からはランダムに分布しているように見える (Fig.3 (b), (c))。また、シート面を抜き出して真上から見ると、面内にVCがランダムに分布している様子が見られる (Fig.3 (d))。この結果は、3DAPを用いた三次元観察を行うことでわかったことである。VC析出物の分布について、個々のフェライト粒の成長する側のオーステナイト粒に対するK-S関係からそれぞれのずれ角 ($\Delta\theta$) を定量評価した上で¹⁶⁾、各フェライト粒における炭化物分布を3DAP

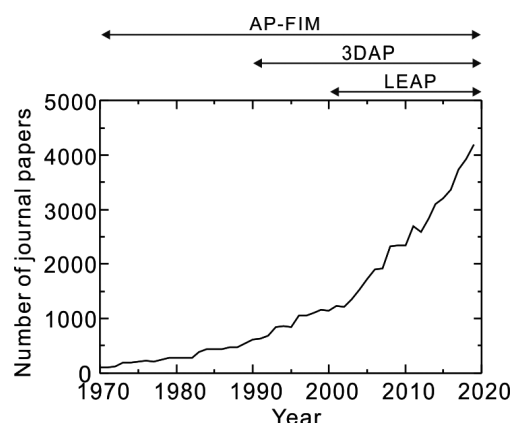


Fig.1 Increasing tendency of journal papers related to atom probe. AP-FIM: Atom Probe-Field Ion Microscope; 3DAP: 3-Dimensional Atom Probe; LEAP: Local Electrode Atom Probe.

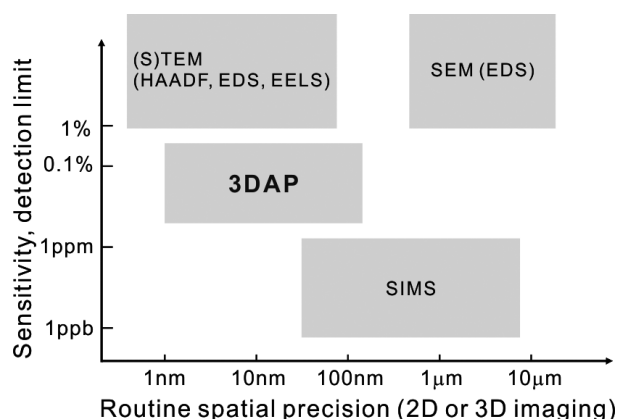


Fig.2 Range of spatial resolution and detection limit of various analytical microscopy techniques, redrawn from Atom Probe Tomography, ed. W. Lefebvre, F. Vurpillot, X. Sauvage, 2016⁷⁾. 3DAP: Three-Dimensional Atom Probe; (S) TEM: (Scanning) Transmission Electron Microscopy; SEM: Scanning Electron Microscopy; SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy; HAADF: High-Angle Annular Dark Field; EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy.

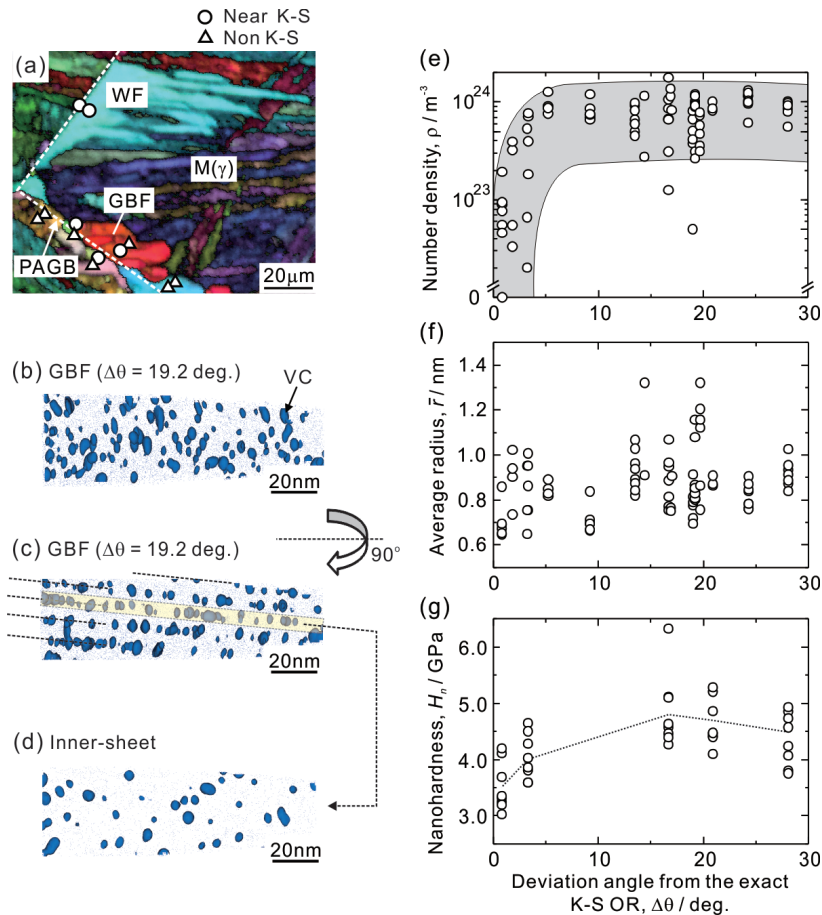


Fig.3 (a) Ferrite orientation map¹⁴⁾ and (b)–(d) three-dimensional atom maps of ferrite grains with different $\Delta\theta$ of a Fe-0.1C-1.5Mn-0.05Si-0.4V alloy (mass%) isothermally transformed at 923 K for 60 s, with dependence on $\Delta\theta$ of (c) number density, (d) average radius of VC precipitates and (e) ferrite nanohardness¹⁴⁾.
 $\Delta\theta$: deviation angle from the exact K-S orientation relationship.

WF: Widmanstatten ferrite; GBF: grain boundary ferrite; M(γ): martensite transformed from untransformed austenite during quenching; PAGB: prior austenite grain boundary.

で測定した結果を Fig.3 (e) と (f) にまとめている¹⁴⁾。3DAP の測定領域は微小であるため、データ間のばらつきがあるものの、 $\Delta\theta$ が 5° 以上の場合には VC の数密度はほぼ一定である一方で、5° 以下では著しく低下する (Fig.3 (e))。また、 $\Delta\theta$ が VC のサイズにおよぼす影響は比較的小さい (Fig.3 (f))。その結果、Fig.3 (g) に示したように、フェライトのナノ硬さについても数密度と対応して $\Delta\theta$ の小さなフェライトでは低下する傾向が見られる。従って、相界面析出によるフェライト鋼の高強度化には、K-S 関係を持たず整合性が悪いフェライト/オーステナイト界面を多く生成させることが重要であることが明らかとなった。

以上に述べた相界面析出の他に、フェライト鋼におけるナノクラスター^{17,18)}や合金炭化物¹⁹⁾、窒化物²⁰⁾、マルテンサイト鋼の焼戻し時に生成する鉄炭化物^{21,22)}や合金炭化物²³⁾、金属間化合物²⁴⁾、さらに耐熱鋼における酸化物^{25,26)}などが最近報告されており、3DAP が様々なナノ析出の形態・分布解析および析出強化機構の研究に活用されている。

3.2 複合炭化物の組成解析

析出物の化学組成は、析出反応を理解するには不可欠である。複合添加鋼の場合、母相から各合金元素の析出傾向が異なるため、平衡状態に至る過程で種々の準安定状態が生じ得る。例えば、0.2 mass% の Mo を単独添加した高強度熱延鋼板のフェライト変態時には Mo 炭化物の相界面析出が生成しないものの、0.1 mass% の Ti と同時に添加すると、準安定な B1 型合金炭化物 (Ti, Mo) C が析出して大きな析出強化が得られる²⁷⁾。また、このようなナノサイズの合金炭化物において、等温時効とともに Ti リッチのコア-Mo リッチのシェール構造が生じることで、粗大化による強度の低下が抑制される²⁸⁾。このようなコア-シェール構造の生成は、オーステナイト中の炭化物析出についても報告されている²⁹⁾。本研究では、ナノレベルの空間分解能を有する 3DAP を、相界面析出した複合炭化物の組成解析に応用した。

V と Ti を複合添加した低炭素鋼 (Fe-0.1C-1.5Mn-0.05Si-0.1V-0.1Ti (mass%)) の解析結果を Fig.4 に示す³⁰⁾。Fig.4 (a)

は、923 K、60 s変態により得られたフェライト中に分布する複合炭化物の原子マップである。板状炭化物の板面に垂直な方向および面内方向に沿った濃度プロファイルから、炭化物中においてV、TiおよびCが均一に分布していることがわかり、Ti、Mo、V複合添加鋼の913 K、3.6 ks保持材で観察されているような明瞭なコア-シェル構造²⁸⁾が確認されなかった。また、VおよびTiの添加量はほぼ同等であるものの、炭化物中にTiがより顕著に濃化していることが明らかとなった。TiとVのモル比を用いて評価した炭化物の化学組成の経時変化をFig.4 (b) に示す。炭化物生成直後の60 s変態材において、Thermo-Calcを用いた熱力学計算から得られた平衡組成よりも複合炭化物がTiリッチであり、時効時間を43.2 ksまで長くすると、平衡組成に近づく傾向が見られる。このことから、複合添加鋼における相界面析出の生成初期にTiおよびVが同時に析出するが、析出の駆動力が比較的大きいTi³¹⁾が支配的に析出していると考えられる。一方、Fig.4 (a) の濃度プロファイルに示すように、炭化物中Fe濃度が90%を超え、B1型合金炭化物の化学量論組成よりも著しくずれている。これは、local magnification effect³²⁾ という3DAPにおける電界蒸発の収差によりマトリックスのFe原子がナノサイズの炭化物中に混入したためであると考えられる。また、Cのよう

な軽元素イオンについて、電界蒸発する前の試料表面での拡散³³⁾または蒸発時にFe原子と異なった蒸発軌道³⁴⁾によって、本来の位置からずれた場所で検出されることが報告されているため、ナノサイズの炭化物中のC濃度を正確に評価できていない課題が残されている。

3DAPを用いることで、鉄合金におけるFe₃Al規則相の結晶格子面ごとの組成変化が捉えられており³⁵⁾、超高分解能解析としての更なる適用も期待される。ナノ析出以外には、鉄の炭化物と窒化物中のCとN濃度³⁶⁻³⁸⁾やマルテンサイトの焼戻し時の母相中の固溶炭素量^{39,40)}と置換型合金元素のセメントタイト/母相間の分配挙動⁴¹⁾などにおいても3DAPによる組成分析が使われている。また、コンタミの影響で従来の電子顕微鏡において困難であったC量分析について、ベイナイト中の固溶C量^{42,43)}や残留オーステナイトを含有した複相鋼板におけるCの分配挙動^{44,45)}など、母相の組成分析についても解析事例がある。しかし、3DAPではマトリックスのFeイオンの数え落としによる溶質濃度の過大評価⁴⁶⁾、または溶質イオンの優先蒸発・停留による実際の化学組成からのずれ⁴⁷⁾、さらにマスペクトルにおいて異なるイオンの質量電荷比ピークのオーバーラップによって特定元素(例えばNとFeやNとSi)の濃度を正確に評価できない⁴⁸⁾などの問題がある

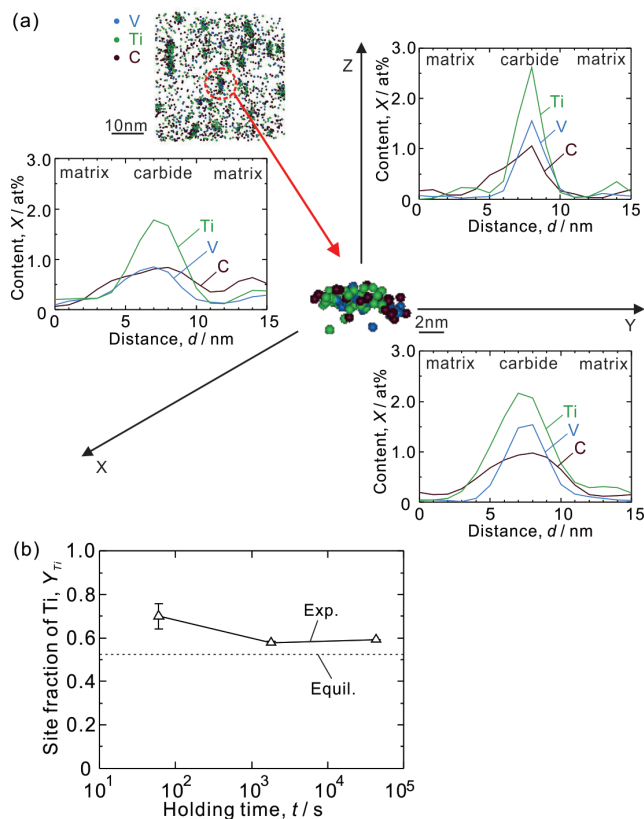


Fig.4 (a) One-dimensional concentration profile along three mutually perpendicular directions of alloy carbide formed in a Fe-0.1C-1.5Mn-0.05Si-0.1V-0.1Ti alloy (mass%)³⁰⁾, with (b) its chemical composition varying with isothermal holding time at 923 K.

ため、化学組成の定量評価には十分注意する必要がある。

3.3 溶質元素の粒界偏析量解析

鉄鋼材料における母相オーステナイト粒界はフェライトやベイナイトの核生成サイトとして働くため、溶質元素の粒界偏析による粒界エネルギーの低下は冷却時の相変態に大きな影響を与える⁴⁹⁾。種々の合金元素の中で、Bは10ppm程度の極微量添加でもフェライト変態を顕著に抑制して焼入れ性が向上し、遅い冷却速度でも優れた強度・靱性を有するベイナイト組織を得られる⁵⁰⁾。一方、Bの添加量が増加すると焼入れ性が悪くなる場合もあり⁵¹⁾、Bの粒界偏析の定量評価がBの更なる利用には不可欠である。粒界偏析挙動は、粒界性格によって大きく影響を受けることが知られているが⁵²⁾、3DAPでは極局所の測定であり結晶学的な情報は得られないため、より広範囲の結晶学解析手法と組み合わせる必要がある。そこで、本研究では、オーステナイト方位再構築法⁵³⁾ならびにBのマクロ分布を定量評価可能なSIMSと3DAP測定を組合せた。

B添加鋼 (Fe-0.2C-2.0Mn-0.0011B (mass %)) のオーステナイト粒界におけるB偏析を3DAPで解析した一例をFig.5に示す⁵⁴⁾。1473 K, 0.6 ks保持後の水冷材におけるマルテンサイトの方位より再構築したオーステナイトの方位マップおよびSIMSで得られた同一視野の BO_2^- (Bに相当) イオン強度マップを、それぞれFig.5 (a) と (b) に示す。多くのオー

ステナイト粒界においてBイオンの強度が高いことから、Bが偏析していることがわかる。一方、焼鈍双晶においてBの偏析がほとんど生じていない。このようなマクロなB分布解析結果をもとに、3DAP測定する粒界を選択した。Fig.5 (c) と (d) は3DAPによる大角粒界の測定例であり、粒界に垂直な方向の濃度プロファイルからBの偏析が確認できる。また、CもBと同様にオーステナイト粒界に偏析している様子が見られるものの、矢印で示したように粒界以外にCの濃化領域が存在するため、マルテンサイト変態後の冷却中にCが拡散し、自己焼戻しによりマルテンサイト中の転位やラス境界などの欠陥に偏析したものと考えられる³⁹⁾。3DAPにおける粒界偏析幅は本来のものよりも広がって検出され、測定方向にも依存するため⁵⁵⁾、通常、溶質偏析量は粒界における単位面積当たりの過剰原子数 (interfacial excess : atom/nm^2) で評価される⁵⁶⁾。複数の粒界に対して解析を行い、得られたB偏析量の粒界方位差 (θ) 依存性をFig.5 (e) にまとめる。粒界方位差の増加につれてBの偏析量も増加し、 30° 以上でほぼ一定となる。これは、大角粒界よりも小角粒界の整合性が比較的良好いためであると考えられる。また、Fig.5 (f) は、1473 Kの保持後に1 K/sの速度で1023 Kまで徐冷し、その後急冷した試料のB原子マップである。一見すると粒界へBが偏析しているように見えるが、観察方向を回転させて粒界法線方向から見ると、Bの濃化および欠乏領域が観察され、徐冷中にボライドもしくはBクラスターが生成したことがわか

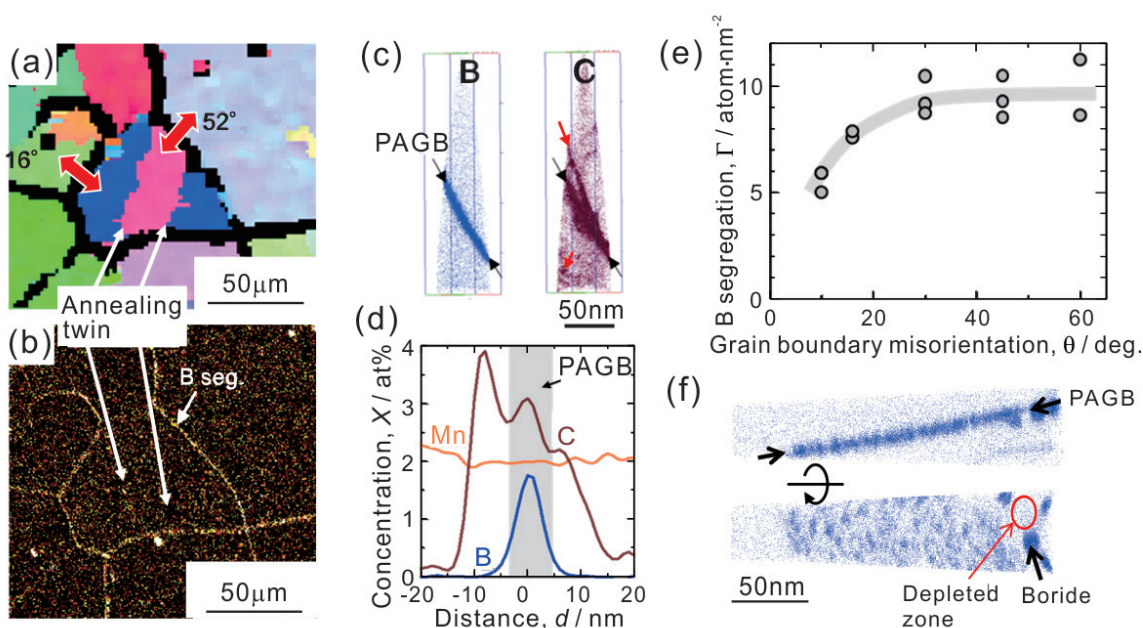


Fig.5 (a) Reconstructed austenite orientation map and (b) BO_2^- ion intensity map of a Fe-0.2C-2.0Mn-0.0011B alloy (mass%) quenched from 1473 K, with (c) three-dimensional B, C atom maps and (d) corresponding one-dimensional concentration profiles across a high angle austenite grain boundary. (e) Summary of B segregation amount as a function of grain boundary misorientation⁵⁴⁾. (f) Three-dimensional B atom maps of the alloy quenched after cooling from 1473 K to 1023 K at a rate of 1 K/s. θ : austenite grain boundary misorientation.

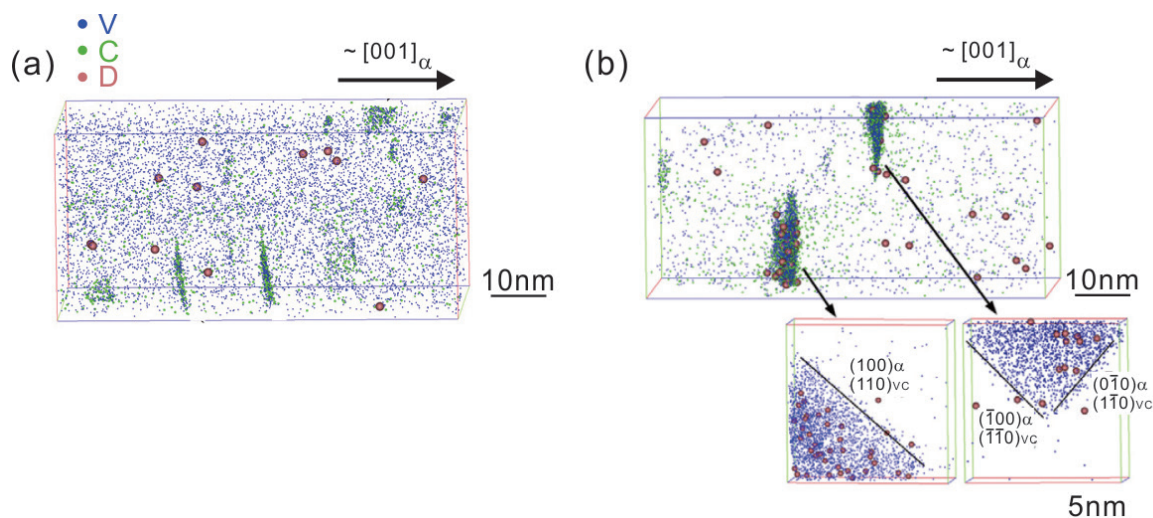


Fig.6 Three-dimensional atom maps of a Fe-0.1C-0.1Mn-3.0Al-0.35V alloy (mass%) after aging at 853 K for (a) 2 h and (b) 16 h, respectively, with further deuterium charging⁶⁹.

る。3DAP解析は、Bのような軽元素であっても偏析量を定量評価できるため、Bの偏析機構や焼入れ性との関連解明に活用されている⁵⁷⁾。

オーステナイトの粒界偏析と同様に、3DAPを用いたフェライト粒界におけるC偏析^{58,59)}やMo、Nb偏析⁶⁰⁾、TiとBの共偏析⁶¹⁾、さらにフェライト/オーステナイトの相界面におけるMo⁶²⁾、Cr、Mn⁶³⁾などの偏析量評価が報告されている。また、ひずみ時効および相変態・析出に重要な役割を果たす転位上の溶質偏析^{64,65)}についても近年広く調べられており、3DAPを活用することで鉄鋼材料における様々な偏析現象が解明されつつある。

3.4 水素原子の直接観察

鋼中の水素による遅れ破壊を抑制するには、拡散性水素をトラップする析出物の導入が有効であると知られている⁶⁶⁾。析出物による水素トラップサイトは、析出物とマトリックスの界面、析出物によるひずみ場、あるいは析出物内のいずれかであると考えられている⁶⁷⁾。しかし、通常の電子顕微鏡で水素原子を直接観察できないため、析出物による水素トラップのメカニズムには未だ不明な点が多い。そこで、3DAPでは原子レベルの空間分解能を有しながら、イオンの質量電荷比から元素の同定を行うため、原理的には水素原子のトラップサイトの解明が可能である。しかし、鋼中の水素原子は室温でも非常に高い拡散性を有するため、ガスチャージ直後に試料を極低温まで冷却して3DAP測定できるように、3DAP装置とガスチャージ機構を一体化した装置改造が必要である⁶⁸⁾。また、3DAP測定時にはチャンバーや試料ステージ由来と考えられる水素がバックグラウンドとして検出されるため、質量電荷比が異なる重水素を水素の代わりにチャージ

することが通常行われる。Takahashiら⁶⁹⁾が報告している、フェライト組織を有するモデル合金(Fe-0.1C-0.1Mn-3.0Al-0.35V (mass%))を重水素チャージした試料の3DAP解析結果をFig.6に示す。853 K、2 hの亜時効材では、母相の(001)α面に沿って板状のVCが析出しているが、重水素原子は析出物にトラップされないことがわかる(Fig.6 (a))。16 hのピーク時効において、粗大になった析出物の(001) VC面に重水素原子がトラップされていることがわかる(Fig.6 (b))。彼らの研究では、時効とともにVC析出物中のC / V原子比が~ 0.9から~ 0.75に変化することが確認され、TEM観察で(001) VCの板面にミスフィット転位が見られないことから、水素のトラップサイトは板面上のC空孔であると推定されている⁷⁰⁾。VC以外にも、TiC⁶⁸⁾またはNbC⁷¹⁾による水素トラップも3DAP観察で確認されており、今後更なる研究が期待される。

4 まとめ

本稿では、鉄鋼材料におけるナノスケールの三次元組織解析に、アトムプローブが活用されている現状について紹介した。電子顕微鏡など他の解析手法では得られない情報を、アトムプローブによって得ることができるが、アトムプローブには測定領域が微小であることや、結晶学的情報が乏しいこと、蒸発収差によるアーティファクトが生じやすいことなど、様々な課題が残されている。鉄鋼組織の本質を理解するため、他の手法との組み合わせが必要であると考えられる。近年、アトムプローブ装置の普及によって、データの取得自身は容易になってきたが、正確に解釈するにはその原理および問題点を理解しなければならない。本稿が、アトムプローブ

法の利点ならびに注意点の理解に役に立てたのであれば幸いである。また、原子プローブを活用した鉄鋼材料の組織解析の更なる進展を期待したい。

参考文献

- 1) 牧正志：鉄鋼の組織制御：その原理と方法，内田老鶴圃，(2015)，1.
- 2) A.Zankel, J.Wagner and P.Poelt：Micron, 62 (2014)，66.
- 3) E.Maire and P.J.Withers：Int. Mater. Rev., 59 (2014)，1.
- 4) 植森龍治，谷野満：日本金属学会会報，25 (1986)，222.
- 5) 宝野和博：ふえらむ，4 (1999)，474.
- 6) 高橋淳，川上和人，小林由紀子，芳賀純，石川恭平，久保田直義：新日鉄住金技報，408 (2017)，13.
- 7) W.Lefebvre, F.Vurpillot and X.Sauvage：Atom Probe Tomography：Put Theory Into Practice, Academic Press, (2016)，1.
- 8) A.Cerezo, T.J.Godfrey and G.D.W.Smith：Rev. Sci. Instrum., 59 (1988)，862.
- 9) D.Blavette, B.Deconihout, A.Bostel, J.M.Sarrau, M.Bouet and A.Menand：Rev. Sci. Instrum., 64 (1993)，2911.
- 10) Imago Scientific Instruments (Now CAMECA), <https://www.cameca.com/products/apt>
- 11) G.Mobus and B.J.Inkson：Mater. Today, 10 (2007)，18.
- 12) F.Christien, C.Downing, K.L.Moore and C.R.M.Grovenor：Surf. Interface. Anal., 44 (2012)，377.
- 13) Y.Funakawa, T.Shiozaki, K.Tomita, T.Yamamoto and E.Maeda：ISIJ Int., 44 (2004)，1945.
- 14) Y.-J.Zhang, K.Shinbo, T.Ohmura, T.Suzuki, K.Tsuzaki, G.Miyamoto and T.Furuhara：ISIJ Int., 58 (2018)，542.
- 15) R.W.K.Honeycombe：Metall. Trans. A, 7 (1976)，915.
- 16) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto, K.Shinbo and T.Furuhara：Scr. Mater., 69 (2013)，17.
- 17) F.Danoix, T.Epicier, F.Vurpillot and D.Blavette：J. Mater. Sci., 47 (2012)，1567.
- 18) E.V.Pereloma, I.B.Timokhina, K.F.Russell and M.K.Miller：Scr. Mater., 54 (2006)，471.
- 19) Y.Kobayashi, J.Takahashi and K.Kawakami：Acta Mater., 176 (2019)，145.
- 20) 朱萌，宮本吾郎，古原忠：鉄と鋼，105 (2019)，324.
- 21) C.Zhu, A.Cerezo and G.D.W.Smith：Ultramicrosc., 109 (2009)，545.
- 22) W.Lu, M.Herbig, C.H.Liebscher, L.Morsdorf, R.W.K.Marceau, G.Dehm and D.Raabe：Acta Mater., 158 (2018)，297.
- 23) 張咏杰，趙超，佐藤充孝，宮本吾郎，古原忠：鉄と鋼，106 (2020)，362.
- 24) W.-W.Sun, R.K.W.Marceau, M.J.Styles, D.Barbier and C.R.Hutchinson：Acta Mater., 130 (2017)，28.
- 25) C.A.Williams, P.Unifantowicz, N.Baluc, G.D.W.Smith and E.A.Marquis：Acta Mater., 61 (2013)，2219.
- 26) A.J.London, S.Santra, S.Amirthapandian, B.K.Panigrahi, R.M.Sarguna, S.Balaji, R.Vijay, C.S.Sundar, S.Lozano-Perez and C.R.M.Grovenor：Acta Mater., 97 (2015)，223.
- 27) 船川義正，瀬戸一洋：鉄と鋼，93 (2007)，49.
- 28) J.-B.Seol, S.-H.Na, B.Gault, J.-E.Kim, J.-C.Han, C.-G.Park and D.Raabe：Sci. Rep., 7 (2017)，42547.
- 29) Z.-Q.Wang, H.Chen, Z.-G.Yang and F.-C.Jiang：Metall. Mater. Trans. A, 49 (2018)，1455.
- 30) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto and T.Furuhara：Microsc. Microanal., 25 (2019)，447.
- 31) Y.-J.Zhang, K.Shinbo, G.Miyamoto and T.Furuhara：Metall. Mater. Trans. A, (2020)，accepted.
- 32) M.K.Miller and M.G.Hetherington：Surf. Sci., 246 (1991)，442.
- 33) B.Gault, F.Danoix, K.Hoummada, D.Magnelinck and H.Leitner：Ultramicrosc., 113 (2012)，182.
- 34) Y.Kobayashi, J.Takahashi and K.Kawakami：Ultramicrosc., 111 (2011)，600.
- 35) T.Rademacher, T.Al-Kassab, J.Deges and R.Kirchheim：Ultramicrosc., 111 (2011)，719.
- 36) M.Thuvander, J.Weidow, J.Angseryd, L.K.L.Falk, F.Liu, M.Sonestedt, K.Stiller and H.-O.Andren：Ultramicrosc., 111 (2011)，604.
- 37) J.Takahashi, K.Kawakami and Y.Kobayashi：Microsc. Microanal., 26 (2020)，185.
- 38) 澤田英明，丸山直紀，田畑進一郎，川上和人：鉄と鋼，106 (2020)，352.
- 39) B.Hutchinson, J.Hagstrom, O.Karlsson, D.Lindell, M.Tornberg, F.Lindberg and M.Thuvander：Acta Mater., 59 (2011)，5845.
- 40) N.Maruyama, S.Tabata and H.Kawata：Metall. Mater. Trans. A, 51 (2020)，1085.
- 41) G.Miyamoto, J.C.Oh, K.Hono, T.Furuhara and T.Maki：Acta Mater., 55 (2007)，5027.
- 42) F.G.Caballero, M.K.Miller and C.Garcia-Mateo：Acta Mater., 58 (2010)，2338.

- 43) H.-D. Wu, G. Miyamoto, Z.-G. Yang, C. Zhang, H. Chen and T. Furuhashi : *Acta Mater.*, 133 (2017), 1.
- 44) A.J. Clarke, J.G. Speer, M.K. Miller, R.E. Hackenberg, D.V. Edmonds, D.K. Matlock, F.C. Rizzo, K.D. Clarke and E. De Moor : *Acta Mater.*, 56 (2008), 16.
- 45) Y. Toji, G. Miyamoto and D. Raabe : *Acta Mater.*, 86 (2015), 137.
- 46) G. Miyamoto, K. Shinbo and T. Furuhashi : *Scr. Mater.*, 67 (2012), 999.
- 47) J. Takahashi and K. Kawakami : *Surf. Interface Anal.*, 46 (2014), 535.
- 48) W. Sha, L. Chang, G.D.W. Smith, L. Cheng and E.J. Mittemeijer : *Surf. Sci.*, 266 (1992), 416.
- 49) M. Enomoto, C.L. White and H.I. Aaronson : *Metall. Trans. A*, 19 (1988), 1807.
- 50) F.B. Pickering : *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, Applied Science Publishers, (1978), 103.
- 51) 上野正勝, 伊藤亀太郎 : *鉄と鋼*, 74 (1988), 910.
- 52) S. Suzuki, K. Abiko and H. Kimura : *Scr. Metall.*, 15 (1981), 1139.
- 53) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama and T. Furuhashi : *Acta Mater.*, 58 (2010), 6393.
- 54) G. Miyamoto, A. Goto, N. Takayama and T. Furuhashi : *Scr. Mater.*, 154 (2018), 168.
- 55) D. Blavette, P. Duval, L. Letellier and M. Guttman : *Acta Mater.*, 44 (1996), 4995.
- 56) B.W. Krakauer and D.N. Seidman : *Phys. Rev. B*, 48 (1993), 6724.
- 57) J. Takahashi, K. Ishikawa, K. Kawakami, M. Fujioka and N. Kubota : *Acta Mater.*, 133 (2017), 41.
- 58) J. Takahashi, K. Kawakami, K. Ushioda, S. Takaki, N. Nakata and T. Tsuchiyama : *Scr. Mater.*, 66 (2012), 207.
- 59) M. Herbig, D. Raabe, Y.-J. Li, P. Choi, S. Zaefferer and S. Goto : *Phys. Rev. Lett.*, 112 (2014), 126103.
- 60) N. Maruyama, G.D.W. Smith and A. Cerezo : *Mater. Sci. Eng. A*, 353 (2003), 126.
- 61) J. Takahashi, J. Haga, K. Kawakami and K. Ushioda : *Ultramicrosc.*, 159 (2015), 299.
- 62) G. Miyamoto, K. Yokoyama and T. Furuhashi : *Acta Mater.*, 177 (2019), 187.
- 63) H.P. Van Landeghem, B. Langelier, B. Gault, D. Parahi, A. Korinek, G.R. Purdy and H.S. Zurob : *Acta Mater.*, 124 (2017), 536.
- 64) M. Kuzmina, M. Herbig, D. Ponge, S. Sandlobes and D. Raabe : *Science*, 349 (2015), 1080.
- 65) J. Takahashi, K. Kawakami, J. I. Hamada and K. Kimura : *Acta Mater.*, 107 (2016), 415.
- 66) G.M. Pressouyre : *Metall. Trans. A*, 10 (1979), 1571.
- 67) F.-G. Wei and K. Tsuzaki : *Metall. Mater. Trans. A*, 37 (2006), 331.
- 68) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui : *Scr. Mater.*, 63 (2010), 261.
- 69) J. Takahashi, K. Kawakami and T. Tarui : *Scr. Mater.*, 67 (2012), 213.
- 70) J. Takahashi, K. Kawakami and Y. Kobayashi : *Acta Mater.*, 153 (2018), 193.
- 71) Y.-S. Chen, H.-Z. Lu, J.-T. Liang, A. Rosenthal, H.-W. Liu, G. Sneddon, I. McCarroll, Z.-Z. Zhao, W. Li, A.-M. Guo and J.M. Cairney : *Science*, 367 (2020), 171.

(2020年8月6日受付)