

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた 鋼中微量軽元素分配の解析

Analysis of the Distribution of Light Elements in Steels by Means of Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

田中 智仁* 林 俊一
Tomohito TANAKA Shunichi HAYASHI

抄 録

高張力鋼の組織・機械特性制御のため鋼材中の微量軽元素の分配を高度に制御することが求められており、この解析には鋼の微細組織を観察可能で、且つ、鋼中に存在する ppm オーダーの微量元素を検出可能な解析技術が必要である。高空間分解能観察のためガリウム収束イオンビームを一次イオン源に用いた飛行時間型二次イオン質量分析 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: ToF-SIMS) 装置を用いて鋼材中のボロン及び水素同位体の分布を観察した。同解析技術を用いてボロンの粒界偏析や水素同位体の粒界拡散を捉えることに成功し、電子線プローブマイクロアナリシス (Electron Probe Micro Analysis: EPMA) 等の他の物理解析技術では検出が困難あるいは不可能である鋼中微量元素の分配解析に ToF-SIMS が有効であることが分かった。

Abstract

Analysis of the distribution of light elements with concentrations on the order of parts-per-million (ppm) in complex microstructure of steels is a key requirement for the understanding and control of microstructure and resultant mechanical properties of advanced high strength steels. In this paper, ToF-SIMS analysis was performed to investigate the distribution of boron and hydrogen isotope in steels. A Ga Focused Ion Beam (FIB) was used as a primary ion source for high spatial resolution analysis. It was demonstrated that Ga-FIB-ToF-SIMS is a very powerful tool to analyse the distribution of light elements in steels at the sub-micrometre scale, which is (almost) impossible for other characterization techniques such as Electron Probe Micro Analysis (EPMA).

1. 緒 言

鉄鋼材料中では主成分である鉄中に炭素を始めとして様々な元素が意図的あるいは不可避的に含有される。これらの元素は鋼の製造プロセスや使用環境中において微細組織内に分配され、この分配を高度に制御することが鋼材の組織制御や機械特性向上に大きく貢献する。例えば、高張力鋼板においては硬質なマルテンサイト (M) 相の体積分率や形態を高度に制御する¹⁾。ここで M 相生成のし易さを表す焼入れ性は、僅か 10ppm 程度のボロン (B) 添加で著しく向上することが知られている²⁾。焼入れ性が向上するのはオーステナイト (γ) 粒界に偏析した B が冷却中に γ 粒界からのフェライト (α) 変態を抑制するためであるが、B が共存元素と析出物を形成すると粒界偏析量が低減し所望

の焼入れ性が得られない。そこで B を含有する鋼材において B の分配 (固溶, 析出, 偏析) を制御する指針を得るための解析手段が求められていた。

同様に高張力鋼板の水素脆化を引き起こす数 ppm 程度の水素についても微細組織中での水素トラップ挙動の把握が喫緊の課題となっている³⁾。また数 10ppm 程度存在するりんや硫黄は粒界偏析することで粒界を脆化させることが知られており、粒界脆化を防止するためにはりんや硫黄の分配挙動が加工熱処理条件や共存成分とどのように関係するかを明らかにする必要がある^{4,5)}。しかしながら、水素分布分析技術が未だに確立されておらず、数 10ppm 程度の軽元素は電子線プローブマイクロアナリシス (Electron Probe Micro Analysis: EPMA) では検出することが難しい。従って、微量元素分配の解析技術が実現すれば高張力

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

鋼板やその製造プロセス開発への新しい指導原理が発見される可能性がある。

本稿では微量元素分配の解析のため飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: ToF-SIMS) に着目した結果を報告する。二次イオン質量分析法は水素と同位体解析が可能であり、質量スペクトルにおいてバックグラウンドが極端に小さく微量元素解析に適する。我々は鋼中の微細組織を高空間分解能観察するため、ガリウム収束イオンビーム (Ga-FIB) を一次イオンビーム源に採用した。これは過去に新日本製鐵(株)が参画した科学技術振興機構 (JST) 先端計測分析技術・機器開発事業において開発された装置であり、二次イオン像の最高平面分解能として 40nm が達成されている。本装置の詳細な構成は文献^{6,7)}を参照頂き、これを鋼材中の B 及び水素同位体分布解析に活用した事例を紹介する。

2. 高空間分解能観察の必要性と課題

元素分配を明らかにする分析には微細析出物や粒界偏析を観察するための高い空間分解能が求められる。ここでは粒界偏析分析時に必要な空間分解能を考える。図 1 (a) に SIMS 分析において粒内と粒界直上に一次プローブを照射した場合の模式図を示す。粒界偏析幅は一原子層とし、粒界一原子層内において偏析元素濃度が粒内における当該元素濃度の β 倍 (β : 偏析係数と呼ぶ) とする。この時、図 1 (b) に示すように一次プローブ内に含まれる元素数の粒界と粒内における比率は偏析係数及び一次プローブ直径の関数となる。プローブ直径が小さく、且つ、偏析係数が大きいほど粒界と粒内の元素濃度差が顕著となる。プローブ直径がより小さいほどより偏析係数の小さい元素まで粒界偏析する様子を捉えられる。

Ga-FIB-ToF-SIMS は最高平面分解能 40nm を有しているが微量元素解析時は数 100nm のビーム直径であることから、偏析係数 10~100 程度では粒界偏析を捉えることが難しい。Seah によれば固溶限の小さい元素ほど粒界偏析し易く、固溶限の大きい Ni, Mn 等は偏析係数が 100 未満である⁸⁾。偏析係数が 100 を超える元素は固溶限の小さい B, S, C, N, P 等であり、これらの元素であれば SIMS の空間分解能でも粒界偏析が検出される可能性がある。

ただし二次イオン化しにくい N や表面汚染層の影響を受ける C は分析が難しい。P や S はそれぞれ SiH や O₂ と質量干渉を起こすため、これを分離するには高い質量分解能 (S/O₂ 分離には $m/\Delta m \sim 3000$ 程度, m : 質量) も要求される。以上の理由から SIMS を用いて粒界偏析が解析可能な元素は非常に限定される。更に高い空間分解能解析の代償として信号強度が低下すること、及び、Cs や O₂ 一次イオンビームを用いる場合に見られる二次イオン収率の向上が Ga-FIB では認められないこと、から Ga-FIB-ToF-SIMS ではこれらの課題を克服するための取組みが必要であった⁹⁾。

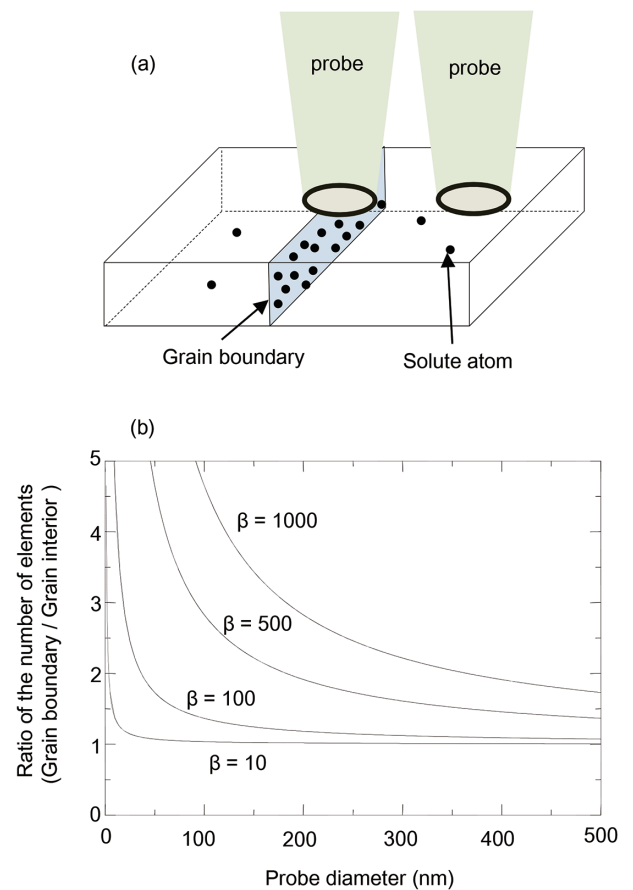


図 1 (a) 粒界直上と粒内にプローブを照射した模式図
(b) 粒界直上と粒内においてプローブ内に含まれる元素数の比率

(a) Schematic diagram that shows the probe position at a grain boundary and within a grain
(b) Ratio of the number of elements in probe diameter (grain boundary / grain interior)

3. 鉄鋼材料中微量元素分配解析への応用

3.1 鋼中ボロン分析¹⁰⁾

鋼中の B 粒界偏析解析には収差補正走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) 内の電子線エネルギー損失分光法¹¹⁾ やアトムプローブ分析¹²⁾ の他に、より広域視野をマッピング可能な SIMS も用いられてきた^{10,13-16)}。一般に粒界偏析量は粒界性格に依存するため、多くの粒界が同一視野内で分析出来る SIMS は B 分布の全体像を把握するのに有用である。ただし上述のように Ga-FIB を一次イオンビームに用いた場合は信号強度が小さい課題があるため、我々の装置での最適な分析条件を検討した。

Ga-FIB の加速電圧は 30kV とし、SIMS 分析時には 15 kHz の周波数でパルス幅 200ns の一次イオンビームを照射した。マップ測定は Ga-FIB 一次イオンビームをスキャンすることで行った。マップのピクセル数は 128² あるいは 256² で、1 ピクセル当たり 200 パルス照射した。後述するように、SIMS 分析前に炭化水素系からなる表面汚染層を

Ga 直流イオンビームで除去している。B 由来の二次イオンとして、 $^{10}\text{B}^+$ (質量電荷比: $m/z=10$), $^{11}\text{B}^+$ ($m/z=11$), $^{11}\text{B}^{16}\text{O}^-$ ($m/z=27$), $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ ($m/z=43$) を検討した。

B 濃度として 10, 15, 30ppm の B 含有鋼を用意した。全て M 組織を有している。SIMS 分析用には表面を鏡面研磨仕上げすればよく、特殊な前処理方法は必要ない。イオンビーム照射による二次電子像を観察する際にチャネリング現象を利用した組織観察を行う場合はコロイダルシリカ研磨や Ar イオンビームスパッタによる表面処理で仕上げてもよく、この場合は電子線後方散乱回折 (Electron Back Scatter Diffraction: EBSD) 測定と SIMS 分析を同領域で実施することが可能である。

図 2 に 30ppm B 含有鋼の二次イオンマップ像を示す。B 由来のいずれの二次イオンを用いても B が析出物として存在する様子が分かった。図 2 (b) と (c) に示す $m/z=10, 11$ の信号強度比率は 1:3.9 であり、 ^{10}B と ^{11}B の天然同位体存在比 1:4¹⁷⁾ にほぼ等しい。 $m/z=27, 43$ については B 分布が基本的に図 2 (b), (c) と同一であるが、 $m/z=43$ の二次イオンマップ (図 2 (e)) では析出物以外にも粒界に沿って B が筋状に分布している様子が観察された。本装置は飛行時間型の質量分析計を備えており極表面の分析であることから、B と自然酸化膜中の酸素 (O) が結びついた分子イオンの方が、 $^{10}\text{B}^+$ や $^{11}\text{B}^+$ の原子イオンに比べて信号強度が大き

く粒界偏析まで捉えられたのではないかと推測した。

そこで鋼材表面の自然酸化膜をスパッタしつつ二次イオン強度の深さ方向依存性を調査した (15ppm B 含有鋼。図 3 (a))。プレスパッタ時間の増加に伴い $^{16}\text{O}^-$ 二次イオン強度の減少が認められ、これに伴い $m/z=43$ の二次イオン強度も減少する。従って表面酸素が存在する状態で $m/z=43$ の二次イオンを分析する必要がある。しかしながら、プレスパッタを全く行わなかった場合は $m/z=43$ の信号強度が最大となる一方、B 分布を捉えるには至らなかった (図 3 (b))。B 分布が明瞭に観察されるのはプレスパッタを 10~20 秒施した場合であった (図 3 (c), (d))。粒界に沿って分布している様子が分かる。

$m/z=43$ の二次イオンには $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ ($m/z=42.999$) の他に $^{12}\text{C}_2^{1}\text{H}_3^{16}\text{O}^-$ ($m/z=43.018$) も候補として考えられ、最表面では炭化水素系の汚染層に由来する二次イオンが B 由来の二次イオンと質量干渉することが考えられた。実際に炭素由来の $m/z=24$ ($^{12}\text{C}_2^-$) は最表面において二次イオン強度が最も大きく観察されている。因みに $m/z=24$ 二次イオン強度はスパッタ時間 50 秒以降安定していることから、鋼中の C を分析するには表面の自然酸化膜を除去することが好ましいことが分かる。以上の検討から、B あるいは C を分析するに当たり最適な表面状態が存在し、観察する元素に応じてスパッタ時間を調整することが重要であることが判明し

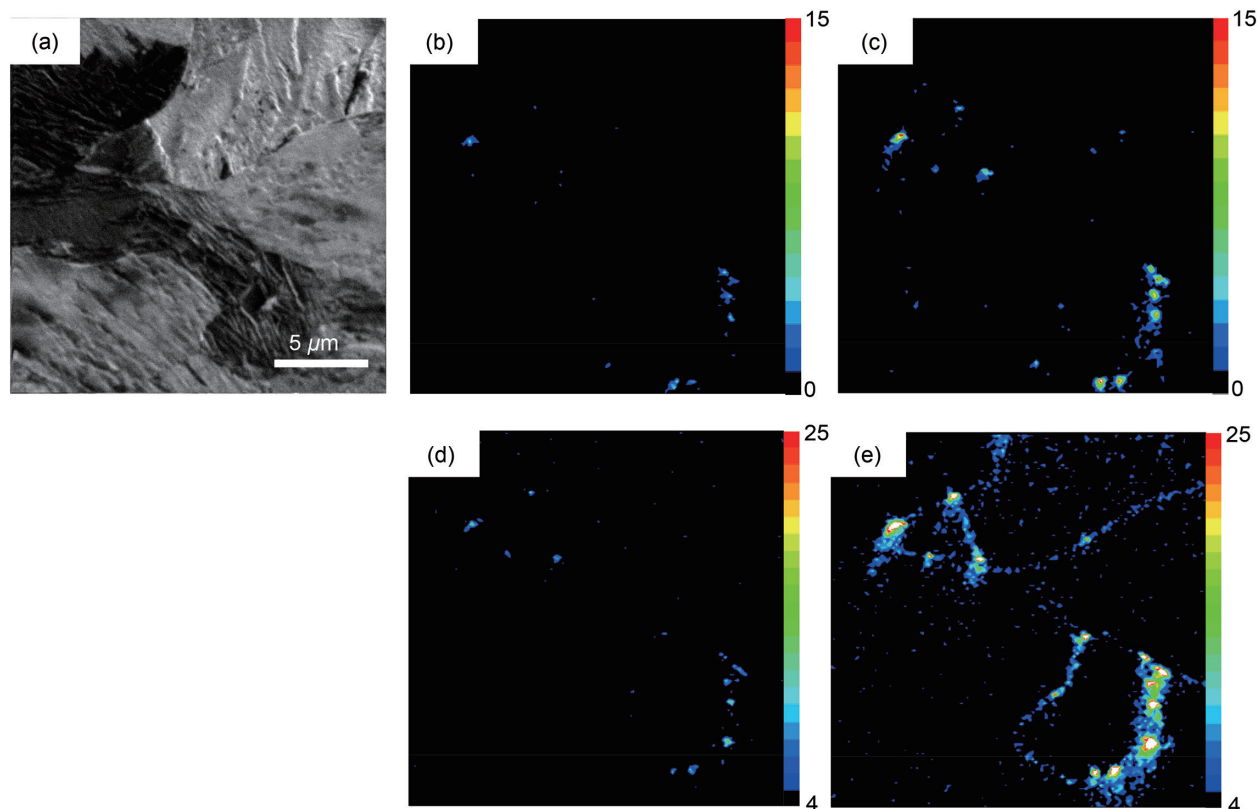


図 2 30ppm B 含有鋼から得た (a) 二次電子像、及び (b) ~ (e) 二次イオン像

(b) $m/z=10$, (c) $m/z=11$, (d) $m/z=27$, (e) $m/z=43$

(a) Secondary electron image, (b)-(e) Secondary ion image obtained from the 30-ppm boron containing steel

(b) $m/z=10$, (c) $m/z=11$, (d) $m/z=27$, (e) $m/z=43$

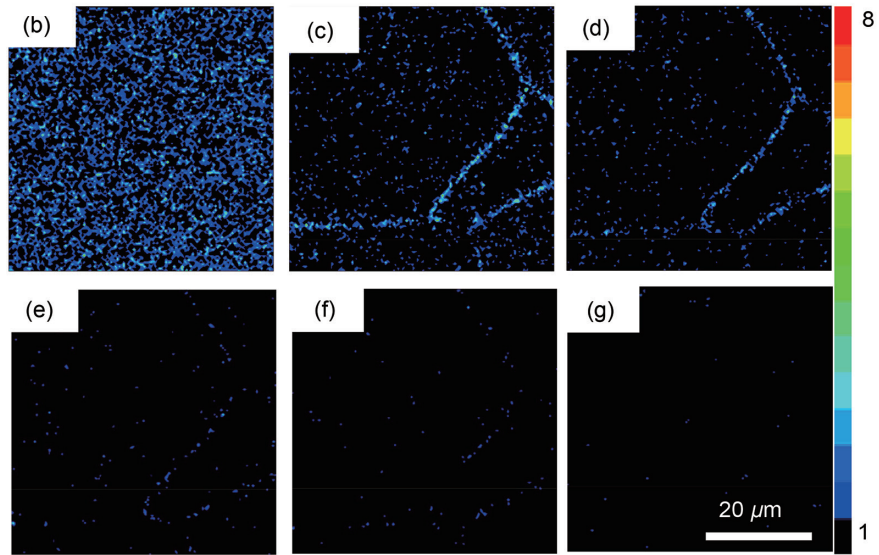
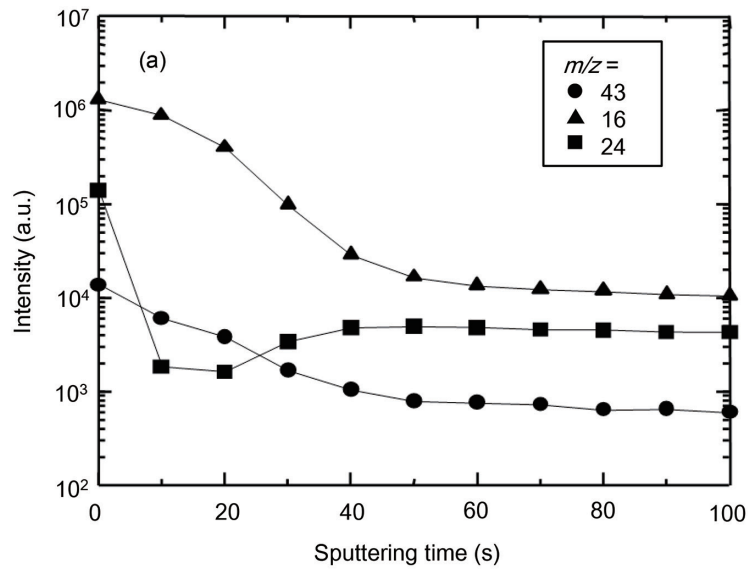


図3 15ppm B含有鋼における (a) $m/z=16, 24, 43$ のスパッタ深さ方向分析, (b)~(g) $m/z=43$ 二次イオン像
 スパッタ時間: (b) 0s, (c) 10s, (d) 20s, (e) 30s, (f) 40s, (g) 100s

(a) Sputter depth profile of secondary ion of $m/z=16, 24,$ and 43 . (b)-(g) Secondary ion maps of $m/z=43$ at a sputtering time of (b) 0s, (c) 10s, (d) 20s, (e) 30s, (f) 40s, and (g) 100s.

た。

図4はこのように表面状態を調整して得たB分布である(10ppm B含有鋼)。粒界偏析幅は約200nmで観察されているが、実際の偏析幅は数原子層程度のため、観察された幅はビーム直径にはほぼ対応するものと思われる。このように二次イオン種を適切に選択し表面状態を調整することで、サブ μm オーダーでの粒界偏析・析出物解析がGa-FIB-ToF-SIMS装置を用いても可能であることを明らかにした。ところで図4(10ppm B含有鋼)ではBが粒界偏析している様子が明瞭に観察される一方、図2(e)(30ppm B含有鋼)では析出物が多く見られる。このようにBの粒界偏析・析出挙動はB含有量に依存し、他にも共存成分や熱処理条件に大きく左右される^{2, 11, 13, 16, 18})。Bマップ測定は一視野当たり10~20分程度で完了することから分析時間が比較的短く、且つ、試料調整が簡便で多くの視野の解析が

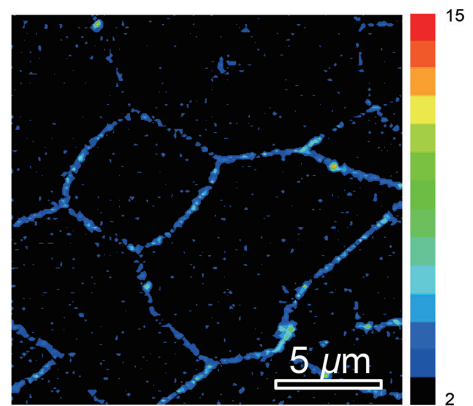


図4 10ppm B含有鋼中のB分布
 Boron distribution in the 10mass-ppm boron containing steel

出来ることから、Ga-FIB-ToF-SIMS分析がB含有鋼のB分配及びその成分・熱処理依存性解明のために実用的な装

置であることが示された。

3.2 Fe-30%Ni 合金中の水素同位体分析¹⁹⁾

高張力鋼で特に問題となる水素脆化の機構解明や対策検討のため鋼中への水素侵入挙動や組織内での水素分配挙動の解析が強く求められている。水素やその同位体は電子線・X線分光法では原理的に直接観察することが出来ず、質量分析法による解析が行われている²⁰⁾が未だに分析手法や条件が確立されているとは言いがたい状況にある。現状の水素分布観察方法は秋山による解説記事²¹⁾を参照されたい。以下では、鋼中水素分布解析の条件を検討するため、Fe-30%Niモデル合金中に水素同位体である重水素(D)をチャージさせてその分布をGa-FIB-ToF-SIMS解析した事例を紹介する¹⁹⁾。水素ではなくDを用いたのは、SIMSチャンパー内に残留する水素ガスがスパッタ後に鋼板表面に付着してバックグラウンドが形成され正味の水素イオン強度や分布が得られ難いためである。

Fe-30%Ni合金は真空溶解後、所定の加工熱処理を施して用意した。組織は γ であったが、一部の試料については重水素チャージ後に冷却し、Mと γ からなる二相組織とした。重水素チャージは重水に3%NaCl及びチオシアン酸アンモニウムを添加した溶液を用意し、試料を陰極として電解チャージにより行った。対極にはPtを用いた。重水素

チャージ時に、Dの拡散挙動を解析するために用いたサンプルについては、図5(a)に示すようにサンプルの一部をマスクした後に電解チャージした。試料の上面、下面にマスクを施して側面部からDが侵入するようにし、チャージ終了後速やかにマスクを除去してDの拡散挙動をGa-FIB-ToF-SIMS解析した(図5(b))。Gaビームの照射条件はB分析時と基本的に変わらない。D由来の二次イオンとして、 $m/z=18$ ($^{16}\text{O}^2\text{D}^-$)を選択した。

3.2.1 M- γ 二相合金中の重水素分布解析

図6(a)にM- γ 二相合金表面から得た $m/z=18$ の分布を示す。Dが不均一に分布している様子が観察された。 γ 相上での二次イオン強度はM相上からの二次イオン強度よりも大きかった。これは γ 相の水素固溶度の方が大きいことに由来する。一方、 γ /M相界面から γ 相側にかけてDの欠乏層が認められた。これは原因は定かではないが次のように考察している。即ち、Dチャージ後に表面からDが放出される。Dの放出は拡散係数の大きいM相の表面においてより進行していくため、M相に近い γ 相中のDがM相側に吸収され欠乏層が形成されるというもののである。

この時、M相表面上においてもDの二次イオンが観察されるのは、Ga-FIBのパルス幅200nsの時間内でも、Dが十分に拡散する時間があり、M相においては最表面からの

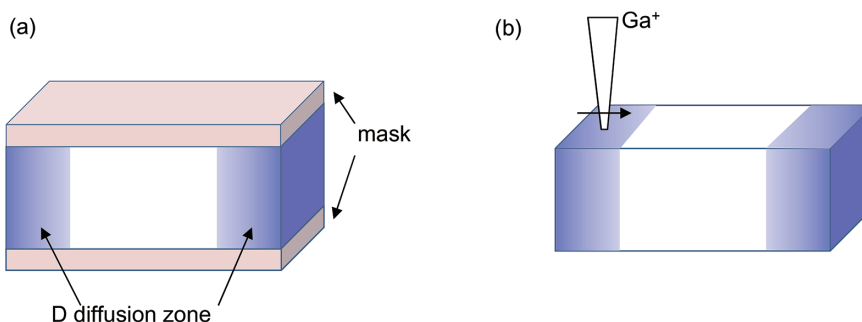


図5 (a) マスキングを施した γ 単相Fe-30%Ni合金, (b) マスク層除去後のSIMS分析の模式図
Schematics of fcc Fe-30%Ni specimen for (a) Deuterium charging and (b) SIMS analysis

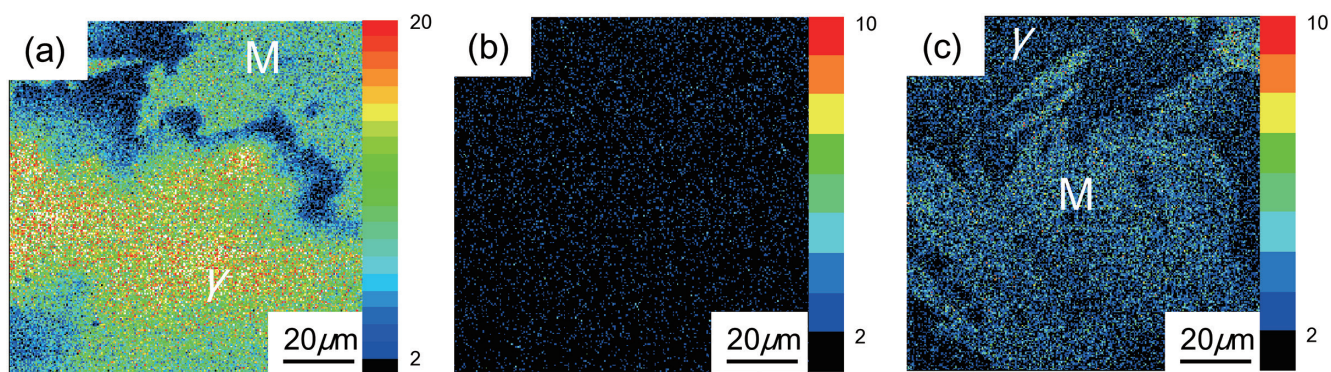


図6 M- γ 二相Fe-30%Ni合金表面上の $m/z=18$ 二次イオン分布
(a) チャージ終了後24h経過, 130°Cで100min加熱した後, (b) 0.5h, (c) 1.5h経過後
Secondary ion maps of $m/z=18$, $^{16}\text{O}^2\text{D}^-$

(a) 24h after charging finished; and (b) 0.5h and (c) 1.5h after the completion of 100min of annealing at 130°C. 'gamma' and 'M' in the figures represent austenite and martensite, respectively.

D のフラックスを観察している可能性を考えた。より詳細な解析には D チャージ後の D 分布の時間経過について調べる必要がある。そのためには D チャージ後、SIMS 分析に供するまで D の分布を凍結する冷却機構が必須であると思われる。また、M 変態によって周囲の γ に歪みが生じることにも影響される可能性がある²²⁾。いずれにせよ、Ga-FIB-ToF-SIMS を用いることで異相界面近傍での D 欠乏層のような特徴が直接観察されるようになった。

続いてサンプルを 130°C に加熱し 100 分間保持した後に得た D 分布が図 6 (b) である。加熱することで表面上の D 分布が見られなくなった。その後 SIMS チャンバー内で室温にて一時間放置し再測定した結果を図 6 (c) に示す。再び D 分布が観察されるようになったが、今回は D が γ 相表面よりも M 相表面で観察された。これは熱処理によって表面から D が散逸したものの試料内部には D が残存しており、室温放置の間に D が再度表面まで拡散してきたことを示している。試料内部から表面に拡散する際は γ 相よりも M 相の方が D の拡散係数が大きいことから M 相が拡散パスとなり、従って M 相表面において D 二次イオン強度が大きく認められたものと思われる。このように SIMS は複相組織内での水素拡散挙動の不均一性を観察するのに有効な解析手段となり得る。

3.2.2 γ 相での重水素拡散の可視化

図 5 (a) に示す要領でマスクングした γ 単相の Fe-30% Ni 合金中に D チャージし、マスク層を除去した後に SIMS 分析し、表面をラインスキャンして (図 5 (b)) $m/z=18$ のプロファイルを得た (図 7)。これは D の深さ方向分析 (拡散プロファイル) に対応している。通常深さ方向分析の際は、イオンビームで表面をスパッタしつつ二次イオン強度を分析していく。この手法ではスパッタ時間の増加に伴い表面荒れが進行していくことから、時間経過により深さ方向分解能が劣化する問題があった。図 5 に示した方法で深さ方向分析をラインスキャンで対応することで、深さ方向分解能の劣化を防ぎつつ D 拡散プロファイルを得ることが出来る。

図 7 においては最表面で D 二次イオン強度が低下しており、チャージ後から SIMS 分析までの間に一部の D が表面から散逸している様子が観察された。図 7 中点線で示したラインプロファイルは、バルク拡散の理論式²³⁾ を実験プロファイルにフィッティングした結果を示している。図中矢印で示した箇所において、実験プロファイルの方がフィッティングプロファイルよりも強度が大きくなっている。これは D 拡散において高速拡散経路が存在することを示唆するものである。

Du らによる第一原理計算²⁴⁾ では、 γ -Fe 中において粒界が水素の高速拡散経路にならないことが示されている。一方、Ni²⁵⁾ や Fe-Mn-C オーステナイト鋼²⁶⁾ では水素や D の

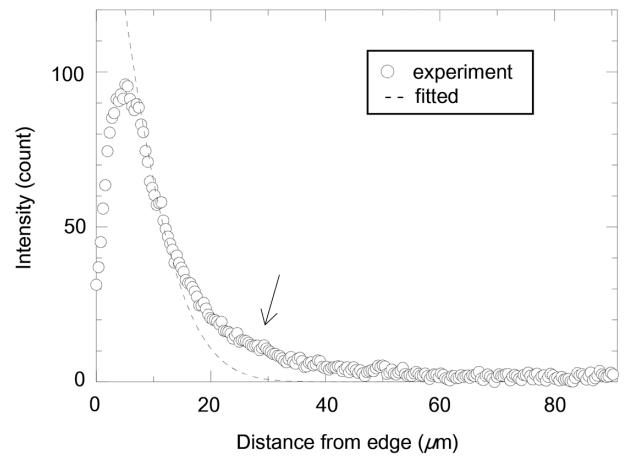


図 7 γ 単相 Fe-30% Ni 合金中の D 拡散プロファイル ($m/z=18$, $^{16}\text{O}_2\text{D}$)
Circle line profile of secondary ion of $m/z=18$, $^{16}\text{O}_2\text{D}$ from γ Fe-30%Ni alloy. Dotted line fitting results.

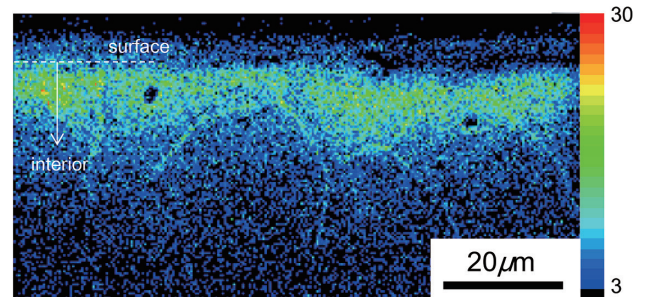


図 8 γ 単相 Fe-30% Ni 合金から得た $m/z=18$, $^{16}\text{O}_2\text{D}$ 二次イオン像
Secondary ion map of $m/z=18$, $^{16}\text{O}_2\text{D}$, from fcc Fe-30%Ni alloy

高速拡散経路の存在が水素マイクロプリント法や SIMS により確認されている。しかしながら、SIMS の空間分解能の問題もあり、SIMS による (重) 水素の高速拡散経路の直接観察はこれまで報告例が無かった。

そこで Ga-FIB-ToF-SIMS を用いた拡散プロファイルのマッピングを行った結果を図 8 に示す。試料表面から内部にかけて D が拡散している様子を確認することが出来る。これに加えて、粒界に沿った D 分布が認められており、 γ 相の Fe-30% Ni 合金において粒界が高速拡散経路になることが直接可視化された。拡散距離は粒界性格や粒界の連結性と関係すると考えられる。このような詳細な実験が高い空間分解能を有する Ga-FIB-ToF-SIMS を用いて可能になるものと思われる。

4. SIMS 分析の今後の展望

高空間分解能 SIMS の活用でこれまで観察が困難であったサブ μm オーダーでの B の粒界偏析・析出物解析、D の欠乏層や粒界拡散の観察が可能になってきた。しかしながら SIMS の鋼中微量元素分析への適用はまだ限定的であり、SIMS 分析を更に発展させるためには以下の課題を解決する必要がある。

まずは定量分析について課題がある。ToF-SIMS は非常に表面敏感であり、表面酸素量や表面汚染層の影響を受ける。またマトリックス効果により当該元素が固溶しているか析出物を形成しているかで二次イオン収率が著しく変化する。これらを克服するには、コンタミトラップの活用やスパッタ中性粒子をポストイオン化して分析する手法に対する期待が大きい²⁷⁾。

水素分析に関しては、特に α 相からなる組織の場合に水素拡散係数が大きいため、水素散逸の問題がある。これにはチャージ後に水素の分布を凍結する冷却機構を考える必要があるものと思われる。また、最近ではSIMS チャンバー内で水素チャージを行う方法が検討されている²⁸⁾。

他にも質量分解能や検出効率といった基本的な装置性能を更に向上すれば、S や P の分配解析にまで応用が広がると期待される。

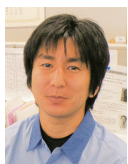
5. 結 言

本稿では新日本製鐵が参画した JST 国家プロジェクトにより開発された Ga-FIB-ToF-SIMS を鉄鋼材料中微量軽元素の分布解析に応用した事例を紹介した。SIMS の高空間分解能化によって、粒界偏析や粒界拡散の直接可視化など一定の成果が得られた。試料調整方法は簡便であるが、表面敏感な分析手法であり分析条件の設定には気を使わなければならない。

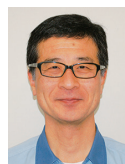
今後は定量分析への展開やより多くの元素を解析出来るよう装置の基本性能向上に関する取り組みを行っていく。STEM やアトムプローブのような原子レベル観察が可能な分析技術と組み合わせ、鉄鋼材料中の元素分配の詳細を明らかにし、鉄鋼材料及びその製造プロセス開発へ貢献していく。

参照文献

- 1) 東昌史 ほか：新日鉄技報. (392), 45 (2012)
- 2) Asahi, H.: ISIJ Int. 42, 1150 (2002)
- 3) 山崎真吾 ほか：新日鉄住金技報. (406), 37 (2016)
- 4) Grabke, H.J. et al.: Surf. Interface Anal. 10, 202 (1987)
- 5) Tanaka, T. et al.: ISIJ Int. 53, 1289 (2013)
- 6) Sakamoto, T. et al.: Appl. Surf. Sci. 225, 1617 (2008)
- 7) 林俊一 ほか：新日鉄技報. (390), 35 (2010)
- 8) Seah, M.P. et al.: Proc. R. Soc. Lond. A 335, 191 (1973)
- 9) Giannuzzi, L. et al.: Surf. Interface Anal. 43, 475 (2011)
- 10) Tanaka, T. et al.: Surf. Interface Anal. 46, 297 (2014)
- 11) Shigesato, G. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 45, 1876 (2014)
- 12) Li, Y.J. et al.: Scripta Mater. 96, 13 (2015)
- 13) Karlsson, L. et al.: Acta Metall. 36, 1 (1988)
- 14) Hashimoto, S. et al.: Mater. Sci. Eng. 90, 119 (1987)
- 15) Valle, N. et al.: Surf. Interface Anal. 43, 573 (2011)
- 16) Suzuki, S. et al.: ISIJ Int. 54, 885 (2014)
- 17) Laeter, J.R. et al.: Pure Appl. Chem. 75, 683 (2003)
- 18) 藤城泰志 ほか：鉄と鋼. 101, 300 (2015)
- 19) Tanaka, T. et al.: J. Mater. Sci. 49, 3928 (2014)
- 20) Takai, K. et al.: Metall. Mater. Trans. A. 33A, 2659 (2002)
- 21) 秋山英二：ふえらむ. 21, 630 (2016)
- 22) Miyamoto, G. et al.: Acta Mater. 57, 1120 (2009)
- 23) Shewmon, P.G.: Diffusion in solids. Wiley, New York, 1989
- 24) Du, Y.A. et al.: Phys. Rev. B 84, 144121-1 (2011)
- 25) Turu, T. et al.: Scripta Metall. Mater. 16, 575 (1982)
- 26) Dieudonné, T. et al.: Def. Diff. Forum. 323-325, 477 (2012)
- 27) 石川丈晴 ほか：表面科学. 35, 383 (2014)
- 28) Sobol, O. et al.: Sci. Rep. 6 (2016)



田中智仁 Tomohito TANAKA
先端技術研究所 解析科学研部
主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



林 俊一 Shunichi HAYASHI
先端技術研究所長 執行役員
博士(工学)