

.....
解 説
.....

UDC 620.187 : 669.1.017

超高压電子顕微鏡学の鉄鋼材料学への応用*

田 岡 忠 美**

Applications of Ultra-High Voltage Electron Microscopy to Science of Iron and Steel

Tadami TAOKA

1. 超高压電子顕微鏡学の鉄鋼材料学への応用の意義

最近の鉄鋼材料の研究上、その微細組織や構造の観察に、電子顕微鏡学は最も有力な研究技術の1つである。分解能は個々の原子や分子の観察、たとえば、普通の金属の格子像から転位の存在を明らかにさせ¹⁾、また ThO₂ 中の Th 原子の分布さえ観察される²⁾にいたっている。このような高分解能の観察は、数百 Å の厚さの薄膜について、商用の 100 kV 透過電子顕微鏡 (透過電顕) で行なわれている。100 kV 加速の電子線の透過能は低く、普通の電顕像の観察ができる試料の厚さは、高々数千 Å に限られている。

一般に、数千 Å の薄膜中の微細構造は、バルクの材料の構造をそのまま保っているとは限らず、多くの場合、薄膜を作る操作中に変化をうけている³⁾。金属材料の加工によりできた転位の分布や密度は、薄膜の作製中に変化することが多い。われわれの電顕観察の目的は単に微細構造の観察にとどまらず、それぞれの材料の物理、化学的、機械的あるいは電磁気学的特性との関連を明らかにし、すぐれた材料を作るために、微細構造をいかに制御するかにある。そこで、バルクの材料の微細構造を保つための最低の厚さの試料での観察が、材料学への電顕の応用上、絶対に必要であろう。

また、材料の微細構造と諸特性の関連を明らかにするためには、温度や応力などの変化に伴う微細構造の変化を電顕内で、同一場所に注目して連続的に観察することも大切である。この場合もちろん、バルクな材料内での変化と同じ変化をおこすことが必要で、その試料の最低の厚さは、静的観察の場合に比べ、更に厚くなる³⁾。最近の超高压電子顕微鏡† (以下超高压電顕という) の開

発の最大の目的の一つは、高エネルギーの電子が示す高い透過能を利用して、比較的厚い試料での微細構造やその観察条件による変化を観察し、電顕の材料学への応用の最終目的を果そうとするところにある。

転位の分布、その相互作用と塑性、再結晶、析出物と機械的性質、強磁性体の磁区、磁壁構造と磁気特性、超電導材料の構造と電導性の研究など、超高压電顕の応用範囲は急速に広がりつつある。一方、電顕内での観察条件—温度、応力、電磁場、雰囲気—を調節するための装置の開発や、動的な現象の記録装置としてのイメージ・インテンシファイヤーとビデオ記録などの技術開発が重要となつている。

また、超高压電顕内での電子照射による2次欠陥の発生とその成長の観察は、原子炉材料の放射線損傷の有力な研究手段となつている。

これら、微細構造の特性を明らかにするための、暗視野像、数百 Å 領域の制限視野回折、高エネルギー電子の結晶内での回折現象を利用した、高分解能の電顕像などの観測技術の向上も、超高压電顕の材料学への応用上、見のがせないことである (後記の一般的な文献参照)。

以上に概観したような、超高压電顕の特長を生かした鉄鋼材料学への最近の応用を述べてみたい。

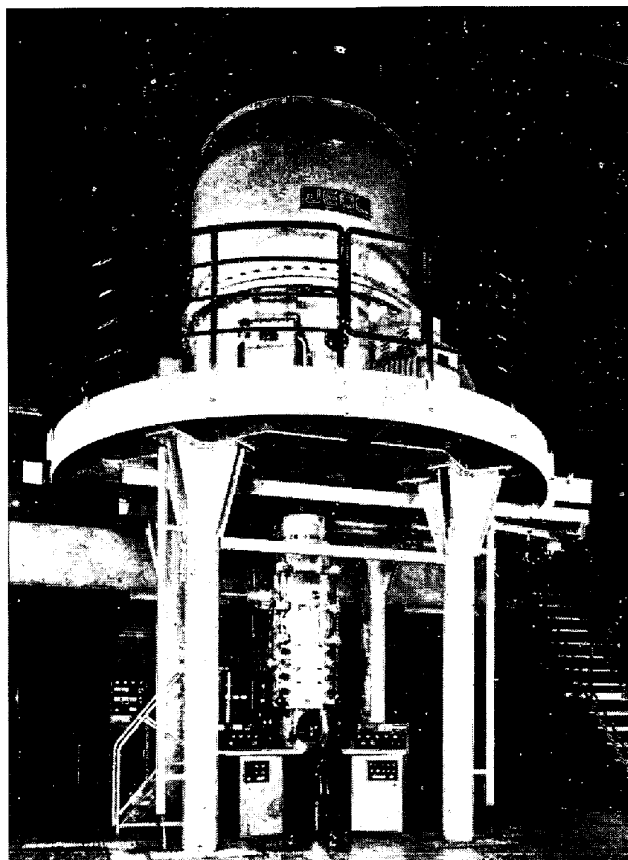
2. 超高压電子顕微鏡学の応用上の特長

最近の超高压電顕は、Fig. 1 に一例を示すように、高压電源および多段電子加速管を除き、鏡体の基本構成、記録装置など、操作上 100 kV 標準電顕と基本的にならなかつたところはなく、応用研究者により、安全に使われつつある。ここで、これの有効な利用の基礎となる高エネルギー電子線の特性と、それに伴う超高压電顕の応用上の特長を述べておこう。

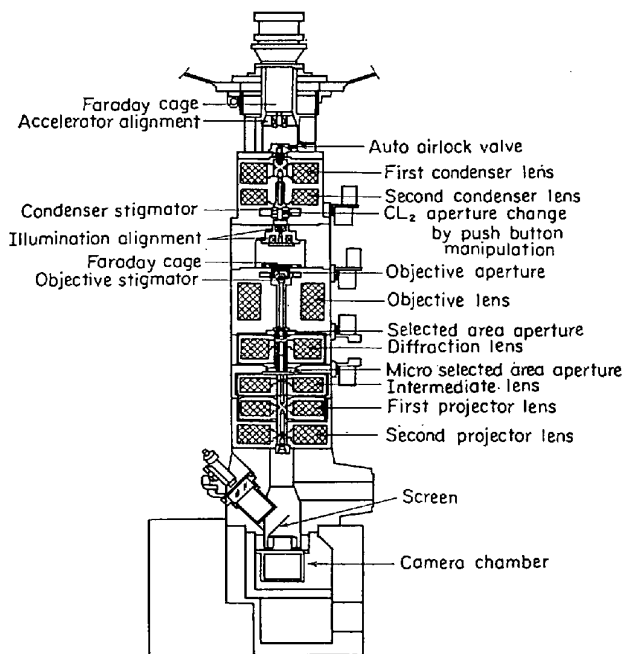
† 一般化している 100 kV 電顕に対し、200 kV あるいは 300 kV 電顕を高圧電顕、500 kV 以上を超高压電顕といいならされているが、最近では、1000 kV 級の電顕が数種類も商用化され、超高压電顕の標準となりつつある。

* 昭和47年8月26日受付

** 日本電子(株) 理博



a) General view.



b) Sectional view.

Fig. 1. Ultra-high voltage electron microscope (JEM-1000).

2.1 高エネルギー電子の特性

電子はエネルギーが高くなるにしたがい、波長が減少し、結晶の中での非弾性散乱によるエネルギーの損失が

少なくなる。これが超高压電顕の高分解能と透過能の向上をもたらしている。

電子の波長 (λ) は加速電圧 (E) の増加に伴い、次式のように変化する。

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eE)^{1/2}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{eE}{2m_0c^2}\right)^{1/2}}$$

$$= \frac{12.26}{E^{1/2}} \cdot \frac{1}{(1 + 0.979 \times 10^{-6} E)^{1/2}} \text{ \AA} \dots \dots (1)$$

h : プランクの常数, e : 電子の電気量, m_0 : 電子の静止質量, c : 光の速度

すなわち, 100 kV くらいまでは $E^{-1/2}$ に比例するが, 超高压では E^{-1} に比例するようになる。Table 1 に, 電子の波長とともに, 電子線速度と光速の比を示した。

電子線の結晶の中での回折や吸収のようすは, Fig. 2 に示すように, MgO 結晶の端にあらわれるなど厚干渉縞によくあらわれている⁴⁾。この場合, 入射電子線は 200 反射に対して Bragg 条件をみたしているが, 他の面の反射に対しては Bragg 条件をみたしていない。MgO 結晶の端は, Fig. 2 のように {100} へき開面で直角に囲まれているので, 縞は電子線の結晶を通過する距離について周期的にあらわれている。Fig. 2 a) は透過電子線 000 による明視野像であるが, b) は反射電子線 200 による暗視野像で, 明暗を逆にした等間隔縞になる。そして, 明, 暗視野像ともに結晶の厚さ方向に, 電子線強度が弱まっている。

この等間隔縞の像については, Bragg 条件で結晶に入射する電子線の強度は透過線, 反射線ともに, 通過する距離に対し周期性をもつと考えるとよく理解することができる。そのようなすを模型的に Fig. 3 に示した。そこには, 電子線は周期性をもつと同時に, 吸収により次第に弱まっていることも示してある。相対論効果を考えた波動光学の二波動力学理論によると, 電子線の強度変化の周期 (ξ_g) は次式であらわされる⁵⁾。

$$\xi_g = 1/\lambda U_g \dots \dots \dots (2)$$

U_g : 結晶の内部電位の格子周期に相当する波数 (g) をもつフーリエ成分。

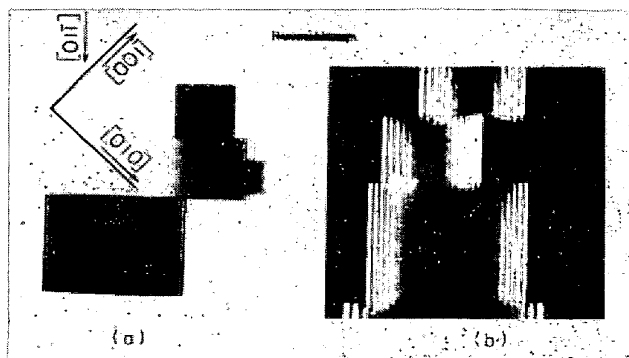


Fig. 2. Bright and dark field images of MgO at Bragg condition.

Table 1. Electron properties as a function of accelerating voltage.

| E (kV) | λ (Å) | $(\lambda)^{1/2} \cdot 10^{-2}$ | v/c | $(v/c)^2$ | C_s (cm) | α_{opt} (10^{-3}) | δ (Å) | $2\theta_B$ (10^{-3}) Au (111) |
|----------|---------------|---------------------------------|-------|-----------|------------|------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| 100 | 0.0370 | 19.2 | 0.548 | 0.301 | 0.3 | 5.0 | 5.9 | 11 |
| 200 | 0.0251 | 15.7 | 0.695 | 0.484 | | | | |
| 300 | 0.0197 | 14.0 | 0.777 | 0.603 | | | | |
| 500 | 0.0141 | 11.9 | 0.863 | 0.745 | 0.35 | 3.8 | 3.0 | 5.1 |
| 1 000 | 0.0087 | 9.3 | 0.941 | 0.886 | 0.4 | 3.2 | 2.2 | 3.7 |
| 2 000 | 0.0050 | 7.1 | 0.979 | 0.959 | | | | |
| 3 000 | 0.0036 | | 0.989 | 0.980 | 1.78 | 2.2 | 3.1 | 3.6 |
| 4 000 | 0.0028 | 5.3 | 0.994 | 0.987 | | | | |
| 10 000 | 0.0012 | 3.5 | 0.999 | 0.998 | | | | |

$\alpha_{opt} = (\lambda/2 C_s)^{1/4}$ $\delta = 0.95(C_s \lambda)^{1/4}$

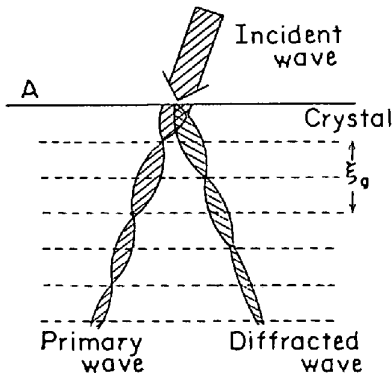


Fig. 3. Mode of periodic intensity of primary and reflected electron wave in a crystal set at Bragg condition.

すなわち、波長に反比例し、結晶の種類と反射面により定まった値をもつ⁶⁾。強度変化の周期(ξ_g)を消衰距離と呼び、縞を等厚干渉縞と呼ぶ。

周期的強度の振幅 (A) は、

$$A = \frac{1}{2} \exp(\mu_0 t) \dots \dots \dots (3)$$

であらわされる。 t は厚さ、 μ_0 は吸収率、その逆数 $1/\mu_0$ は透過能である。 μ_0 の電子線の強度依存性は、橋本⁷⁾、P. B. HIRSCH⁸⁾ らにより理論的に研究され、透過能は、

$$1/\mu_0 \propto (1/\lambda \sqrt{1 + h^2/m^2 c^2 \lambda^2})^2 \propto (v/c)^2 \equiv \beta^2 \dots (4)$$

のように電子線の速度 (v) の 2 乗に比例する。この関係は実験的にもよく研究され、観察可能な試料の厚さの加速電圧依存性として実用上大切である。これに関する結果は測定条件とともに後で述べる。

電子線の結晶中におけるエネルギー損失は、試料が厚くなり、電子の散乱回数が増すと、非弾性散乱により増加する⁹⁾。 Fig. 4 は MgO 単結晶のくさび状断面の端から 5μ の厚さまでのところを通過した電子線のエネルギースペクトルと示す。 AA' は損失のない電子線の位置を示す。 1μ 以上の厚さではほとんどの電子は非弾性散乱をうけている。スペクトルの最大強度を示す電子のエネルギー損失 (ΔE_m) は数百 eV で、加速電圧とともに減少し、神谷によれば、つぎの実験式で示された⁹⁾。

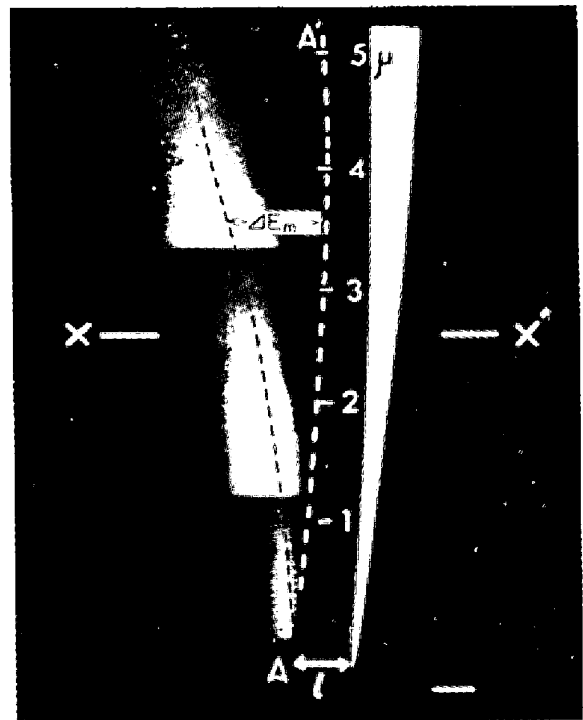


Fig. 4. Energy loss spectra of 480 kV electrons obtained by an energy analyser⁹⁾. (Sample : MgO single crystal)

$$\Delta E_m = \frac{85}{\beta^2} t (1 + 0.3 t) \dots \dots \dots (5)$$

すなわち、平均エネルギー損失は、だいたい電子線の速度の 2 乗に逆比例し、試料の厚さに比例する。超高压電顕像の分解能やコントラストに大きい影響を与える現象である。

2.2 分解能と解像度の加速電圧依存性

一般に電顕像の分解能は波長に比例するが、電磁レンズの球面収差を考え、適当な絞り (開口角 $\alpha_{opt} = (\lambda/2 C_s)^{1/4}$) を選んでも、

$$\delta = \beta (\lambda^3 C_s)^{1/4} \propto \lambda^{1/2}, \quad C_s : \text{球面収差係数} \dots (6)$$

となる¹⁰⁾。すなわち、分解能は $C_s \propto \lambda^{-1}$ を考えると波長の $1/2$ 乗に比例し、加速電圧が 100 kV から 1 000 kV になつても半分程度にとどまる。

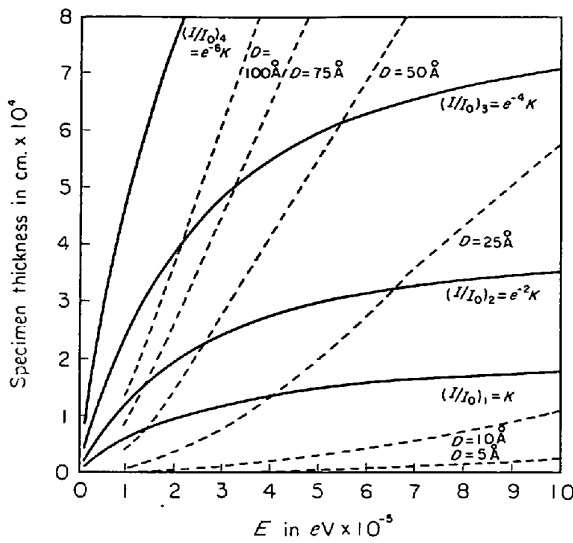


Fig. 5. Voltage dependence of max. usable thickness. Solid lines give the max. thickness in Zr maintaining given intensity ratio of confusion disk of aberration¹¹⁾.

しかし、実用的な像の解像度* は、前述の電子線の試料中でのエネルギー損失による色収差に支配される。エネルギー損失は (5) 式のように β^2 に逆比例することを考えると、色収差による解像度は、

$$\delta_c = C_c \alpha \Delta E / E \propto t / \beta^2 E, \quad C_c: \text{色収差係数} \dots (7)$$

であらわれ、加速電圧とともに急に減少する。また試料の厚さに比例する。P. A. Ploc¹¹⁾ は Zr について適当な観測条件を考え、解像度をパラメーターとして加速電圧と試料の厚さの関係を計算した。その結果は Fig. 5 の点線で示されるように、高電圧では直線関係に近い。

2.3 透過能と観測できる試料の厚さ

前述のように、透過能は等厚干渉縞の強度振幅の対数減衰率で示され、多くの測定結果がある³⁾⁷⁾。その透過能の加速電圧依存性は、理論の結果⁷⁾⁸⁾と大体一致し、1000 kV 以下では β^2 に比例している。

実用的には、上田ら¹²⁾はモリブデナイトの転位を同じ回折条件で観測し、同じ像質を与える試料の厚さの加速電圧依存性を測定し、1000 kV 以下では β^2 の関係を得ている。G. THOMAS¹³⁾は、等厚干渉縞の見えなくなる試料の位置での厚さと加速電圧の関係を観測した。その結果、低電圧側では β^2 則にしたがうが、500 kV から高圧側ではしだいに厚い方はずれ、とくに原子番号の小さい Si では、理論値から期待される値より厚い試料を観察できることを示している。さらに、彼は等厚干渉縞の消える厚さでも、なお十分なコントラストで転位が観察されることを見出した。

電顕像の観察には適当な明るさとコントラストが必要であるが、観察可能な試料の厚さは、明るさよりもむしろ

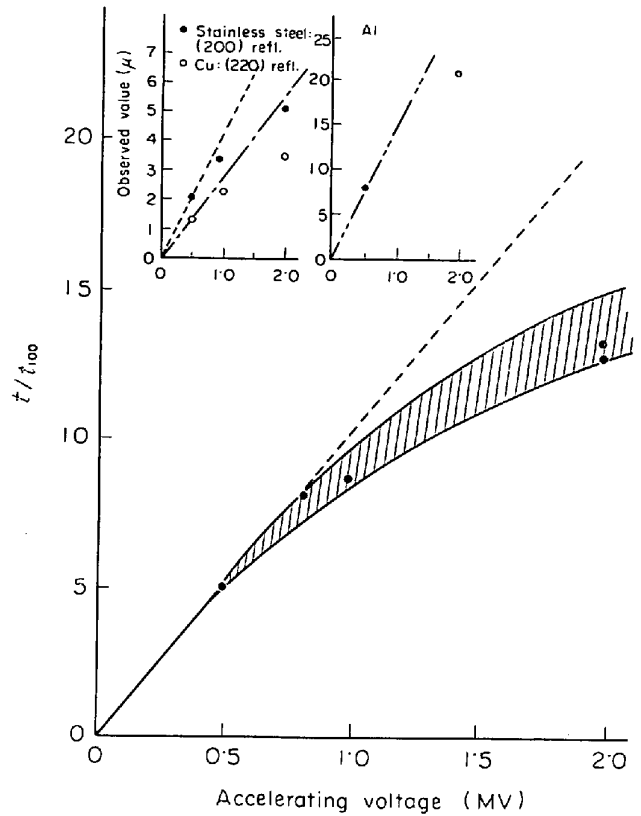


Fig. 6. Maximum observable thickness of dislocation for Al, stain less steel and Cu in a range 0.5 to 2.0 MeV¹⁴⁾, using unit t_{100} , thickness at 100 kV.

るコントラストに支配される。コントラストは電子線の試料中でのエネルギー損失による色収差により支配される。Fig. 5 の実線は、透過線強度の入射線に対する比をパラメーターとして、観察可能な試料の厚さの β^2 の関係である。そして、Fig. 5 は、観察可能な厚さは低電圧側では、おもに分解能とコントラストにより制限され、高圧側では明るさにより制限されることを示している。したがって、露出時間を長くし、またはイメージ・イン

Table 2. Maximum usable thickness.

| Materials | Voltage, kV | Thickness, μm | Criterion | Reference |
|-----------------|-------------|--------------------------|--------------------|-----------------------|
| Si | 1 000 | 9 | extinction contour | THOMAS ¹³⁾ |
| Stainless steel | 1 000 | 2 | extinction contour | 〃 |
| Stainless steel | 2 000 | 5 | dislocation | FUJITA et al. 4) |
| Al | 500 | 8 | dislocation | 〃 3) |
| Al | 2 000 | 20 | dislocation | 〃 14) |
| Fe-3%Si | 500 | 2 | dislocation | FUJITA et al. 3) |
| Cu | 2 000 | 3 | dislocation | 〃 14) |

* 電顕自体の像分解の限界を分解能、観測される試料のいろいろの条件を考えた分解限界を解像度という。

Table 3. Crystal orientations for best transmission.

| |
|--|
| 100 kV electrons incident upon the majority of metal crystals Bright field : Positive of first-order Bragg position Dark field : At Bragg position |
| 1 000 kV electrons incident upon light elements Bright field : Just positive or negative of second-order Bragg position Dark field : At Bragg position |
| 1 000 kV electrons incident upon medium atomic weight elements Bright field : The symmetry position or positive of the second-order Bragg position Dark field : Positive of second-order Bragg position and negative of symmetry position |
| 1 000 kV electrons incident upon heavy elements Bright field : The symmetry position and possibly positive of second and third Bragg positions Dark field : Positive of second or third-order Bragg positions and the equivalent positions which are symmetrical with respect to g . |

Notes

(1) To obtain the maximum penetration, the crystal should be oriented so that only the lowest index systematic row is operating and then tilted to the Bragg deviation shown.

(2) If a systematic row is excited which is not a low index one then transmission will be reduced and in this case the best position for transmission at 1 000 kV will usually be similar to that at 100 kV (see § 4.6).

(3) The term 'dark field' in the table refers to the first-order dark-field image. i. e. the (111) and (110) dark-field images in f.c.c. and b.c.c. materials respectively.

テンシファイヤーを用いれば、加速電圧を高くすることにより十分厚い試料で分解能の高い像が得られる。このような関係は、最近、藤田ら¹⁴⁾により 2 000 kV までの転位像の観察でたしかめられた。その結果を、Fig. 6 に示す。また現在までに報告された観察可能な最大厚さを Table 2 に示す。

なお、電子線の結晶中の透過能は、結晶の方位、回折条件に大きく支配される。C. J. HUMPHREY ら¹⁵⁾ は詳しい計算と実験により、原子番号の異なる結晶 Al, Cu, Au について、100~1 000 kV における最大透過能を支

える結晶方位を明らかにした。これは超高压電顕の応用上重要な関係であるので、Table 3 に示しておく。また、彼の計算¹⁶⁾によると、最大の透過能を支える電圧は Al で 3 000 kV, Cu で 2 000 kV, Au で 1 000 kV 近傍にある。

2.4 制限視野回折

電顕学の 1 つの特長は、電顕像とそれに対応した回折斑点が得られることである。すなわち、対物レンズの像面に視野制限絞りを入れ、微細組織の特定の範囲からの電子線による回折斑点を得ることができ、これは材料

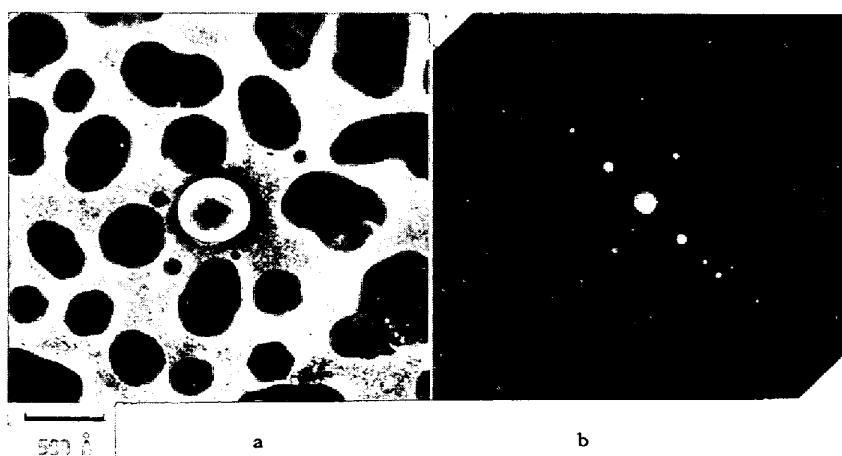


Fig. 7. Selected area micro-micro diffraction of an evaporated Ag particle.
a) selected area 250 Å in diameter
b) corresponding diffraction pattern¹⁹⁾

学上、重要な技術となつている。しかし、制限される視野の大きさは2つの面から限界があり、100kV電顕では0.5~1μにとどまつている。その原因の1つは、対物レンズの球面収差のために、絞りによつて制限された範囲の外側からの電子線がまわり込み、回折斑点に寄与する。このまわり込み量、したがつて制限視野の下限の直径は、ほぼ

$$R = C_s(\lambda/d)^3 \propto \lambda^2 \dots\dots\dots (8)$$

d : Bragg 反射面の面間隔

で、加速電圧とともに減少する¹⁷⁾。1000kV電顕では100kVにくらべ1/40になり、 $C_s=6.5\text{ mm}$, $d=1\text{ \AA}$ に選ぶと $R=44\text{ \AA}$ となる。

一方、実用的に用いられる絞りの直径は最小10μくらいである。絞り位置の像の倍率が決まれば、制限視野の大きさが決まる。超高圧電顕では対物レンズの倍率は100kV電顕にくらべて小さいので、Fig. 1のJEM-1000電顕では回折レンズ(DL)の下に第2制限視野絞りをおき¹⁸⁾、最小制限視野250Åを得ている。1個の蒸着粒子の制限視野回折斑点をFig. 7に示す¹⁹⁾。a)は制限視野絞りで囲まれた1つの蒸着粒子で、b)はその回折斑点である。蒸着粒子の成長過程を原子配列のレベルで観測するのに有効であろう。

2.5 電子照射損傷

超高圧電顕は電子照射による結晶格子欠陥の発生、とくに2次欠陥の発生、成長を同一個所について連続的に観測するのにきわめて便利である。

高エネルギー電子線の照射により、原子が結晶格子の位置からたたき出され、原子空孔と格子間原子、いわゆるFrenkel対をつくる。原子をたたき出すための最小エネルギー E_d を25eVとすると、Frenkel対をつくるための電子線の最小加速電圧はFig. 8のように、電子番号とともに大きくなるが、Al:250kV, Cu:490kV, Au:1100kV, U:1230kVで商用超高圧電顕の電圧範囲にある。しかも、1000kV電顕の通常の像観察電流密度0.1A/cm²でも、Frenkel対の発生割合は鉄の場合、

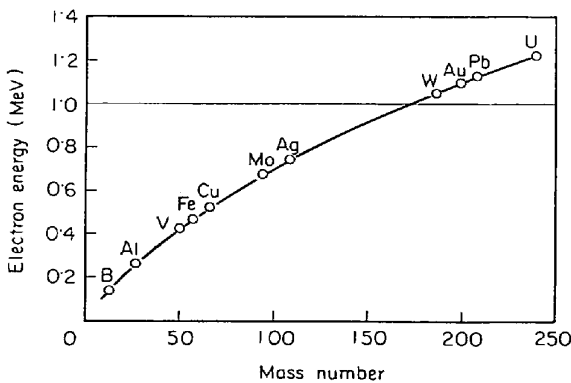


Fig. 8. Minimum electron energy for lattice displacement as a function of atomic weight, assuming $E_d=25\text{ eV}$.

$3 \times 10^{-5}/\text{sec}$ 程度である。これは、材料試験原子炉の中での発生割合 $5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ にくらべ非常に大きく、超高圧電顕は、この種の実験に非常に便利である。また、超高圧電顕での電子線照射は単純な格子欠陥、格子間原子と原子空孔、の発生、結晶の任意の方位からの照射が選べるなどの特長がある。これは2次欠陥の発生、成長の連続観察とともに、照射損傷研究上、非常に優れた点である。MAKINら²⁰⁾の研究以来、多くの報告があり、とくに非鉄金属についてなされている。

2.6 像質向上の新しい技術

電顕像の分解能、コントラストなどの向上は、超高圧電顕自身の性能の向上とともに、撮影条件に大きく左右される。とくに超高圧電顕による厚い試料の観察での電子線の多波効果*の結果、像質を向上させる新しい技術が研究されつつある。そのおもなものを例示しておく。

(1) 多波結像法(Multi beam imaging technique)²¹⁾ 大きい絞りをを用い、2次、3次の反射波を入れた明視野像を得る方法である。絞りの大きさを加速電圧に応じてえらぶことにより、明るくなるとともに、分解能が向上する。

(2) 消衰電圧での2次暗視野法(Dark field images with second order reflection at disappearance voltage)²²⁾、電子線の結晶中での反射で観察される菊池線の中で、2次菊池線がそれぞれの結晶と反射面に特有な加速電圧で消える現象がある²³⁾。この電圧(The disappearance voltage)、たとえばAlの222反射で430kV、Feの220反射で305kVで2次暗視野像をとると、バックグラウンドが低く、コントラストのよい像が得られる。

(3) 高次反射明視野法(Bright field image under strong high order reflection)²²⁾ Fig. 9に示すように、Al・220, 440, 660, ……Bragg反射の方位に結晶を順次傾斜し、明視野像をとる。図にみられるように、転位像の中は順次減少し、高コントラストの像が得られ、転位の位置や相互のカラミ合いなどが明らかに見られる。

(4) 弱反射暗視野法(Weak beam technique)²⁴⁾ Fig. 9の低次のブラッグ反射の下で、反射条件からはずれた高次の弱い反射光の暗視野像の解像度が高いことはよく知られている。この方法で、Cu-Al合金の拡張転位の中、120Å程度が観察され、積層欠陥エネルギーが計算されている。

2.7 最近の超高圧電子顕微鏡

前述のような特長をもつ超高圧電顕は、金属材料の研究手段として、特異な研究領域を拡大しつつある。この研究目的にそつて、装置自身の性能の向上がはかられ、現在1000kV電顕が標準化され、その数を増しつつある。Table 4に500kV以上の電顕の設置機関を示す。

Fig. 1は1000kV電顕の一例であるが、鏡体、操作

* 結晶中の高速電子波は、多くのBloch波の組み合わせであらわされるが、高次のBloch波も強く回折され、結像にあずかる。

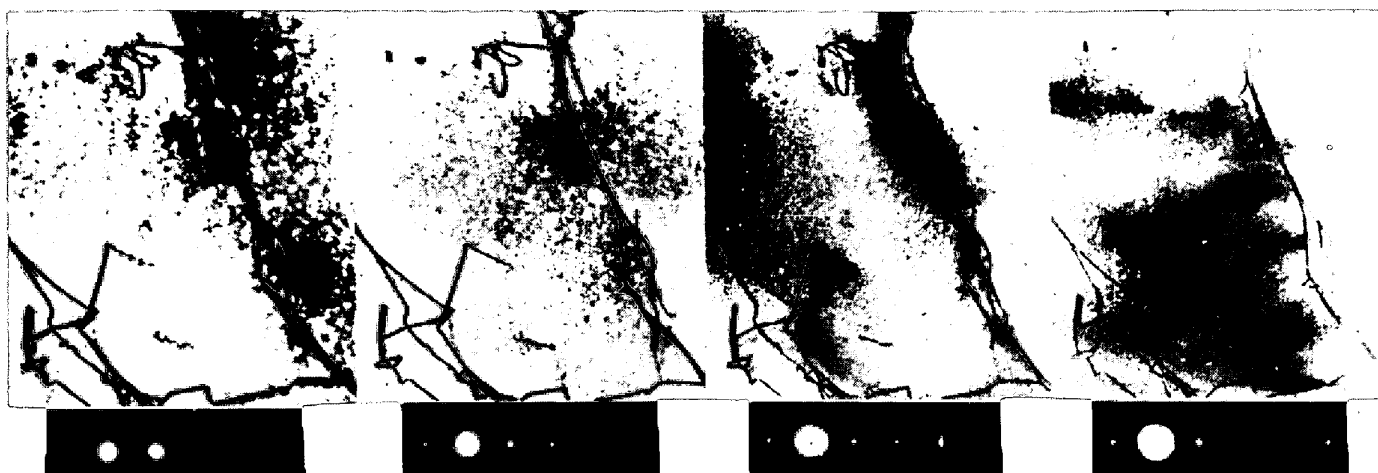


Fig. 9. Series of bright field image of dislocations in Al taken under strongly excited ($2n2n0$) reflection.

Table 4. The high voltage electron microscopes (larger than 500 kV EM) under operation in 1972.

| Year of completion | Type and voltages | Country | Universities or Institutes |
|--------------------|-------------------|----------|---|
| 1958 | SMH-350 | Japan | Chemical Res. Inst., Univ. Kyoto |
| 1962 | Toul-1 500 | France | CNRSBP, Toulouse |
| 1965 | HU-500 | Japan | Univ. Nagoya |
| 1965 | HU-500 | Japan | Inst. of Solid state Physics, Univ. Tokyo |
| 1965 | SMH-500 | Japan | Nat. Res. Inst. Metals |
| 1965 | SMH-500 | Japan | Chemical Res. Inst., Univ. Kyoto |
| 1966 | JEM-1 000 | Japan | JEOL Ltd. |
| 1966 | HU-1 000 | Japan | Cent. Res. Lab., Hitachi Ltd. |
| 1966 | AEI-750 | U. K. | Cavendish Lab., Univ. Cambridge |
| 1967 | RCA-1 000 | U. S. A. | U. S. Steel |
| 1968 | SMH-500 | Japan | Univ. Tohoku |
| 1968 | RCA-500 | U. S. A. | Univ. Virginia |
| 1968 | HU-650 | Germany | Max-Planck-Inst. fur Metallforschung |
| 1968 | HU-650 | U. S. A. | Univ. California |
| 1968 | HU-650 | Japan | Inst. Sci. & Ind. Res., Osaka Univ. |
| 1969 | JEM-1 000 | Sweden | Swedish Inst. for Metal Research |
| 1969 | AEI-1 000 | U. K. | A. E. R. E., Harwell |
| 1969 | AEI-1 000 | U. K. | Nat. Phys. Lab. |
| 1969 | AEI-1 000 | U. K. | Univ. Oxford |
| 1969 | HU-1 000 | U. K. | C. E. G. B., Berkley |
| 1969 | HU-650 | U. S. A. | Oakridge Nat. Lab. |
| 1969 | Toul-3 000 | France | CNRSBP |
| 1970 | AEI-1 000 | U. K. | Imperial College |
| 1970 | GESPA-1 000 | France | Office National d'Etudes et de Recherches Aerospatiales |
| 1970 | JEM-1 000 | DDR | Inst. Festkörperphysik und Elektronen Mikroskopie |
| 1971 | HU-3 000 | Japan | Univ. Osaka |
| 1971 | HU-650 | Japan | Univ. Hokkaido |
| 1971 | JEM-1 000 | U. S. A. | WADOCO |
| 1971 | GESPA-1 000 | France | Centre d'Etudes Nucléaires |
| 1971 | AEI-1 000 | U. S. A. | Univ. Wisconsin |
| 1971 | AEI-1 000 | U. K. | Univ. Birmingham |
| 1971 | AEI-1 000 | U. S. A. | Roswell Park Memorial Institute |
| 1972 | JEM-1 000 | U. S. A. | Univ. Colorado |
| 1972 | JEM-1 000 | Japan | Japan Atomic Energy, Res. Inst. |
| 1972 | HU-1 000 | Japan | Univ. Nagoya |
| 1972 | JEM-500 | Japan | Chemi. Res. Inst., Univ. Kyoto |
| 1973 | JEM-1 250 | Berghum | Univ. Antwerp |

SMH : Shimadzu Seisakusho ; HU : Hitachi Seisakusho Ltd. ; JEM : JEOL Ltd. ; AEI : AEI Sci. Instr. Co. ;
GESPA : GESPA Co. ; Toulouse : CNRSBP Co.

盤は標準の 100 kV 電顕と同型で、とくに操作盤は形、寸法ともに同一で、操作上何ら変わったところはない。高压電源、コック・クロフト型昇圧器と多段加速管が上部の高压タンク内にある。加速電圧は 100 kV から 1 000 kV まで連続的に変えられる。数段の標準電圧では、像の位置、明るさ、倍率が一定に保たれたまま、相互に変えられる。高压安定度は、レンズ電流とともに、数時間にわたり 10^{-5} の安定度が保たれる。

明視野像と暗視野像の対応は、超高压電顕の応用上重要であるが、球面収差の影響が少なく、対物絞りの位置のみ動かすことにより、分解能のよい高次の暗視野像が得られる。制限視野領域の減少のためには、回折レンズの下に第 2 制限視野絞りを設け、自動的に絞りの交換ができるようになっている。

さらに、超高压電顕の特長を生かすためには、

- i) 試料の広範囲での傾斜、回転に精度高くスムーズに働くゴニオメーター
- ii) 電顕内での試料の加熱、冷却、引張り装置や電磁場の発生装置²⁵⁾
- iii) 弱い低コントラスト像観察のためのイメージ・インテンシファイヤーと変化する現象の動的な記録装置²⁶⁾などの個々の開発およびその組み合わせの開発が重要である。

その詳細は文献にゆずり、最近の傾向にふれるにとどめる。ゴニオメーターとして、従来の対物レンズの大口径磁極の中に上から設置する Top entry Goniometer[†]

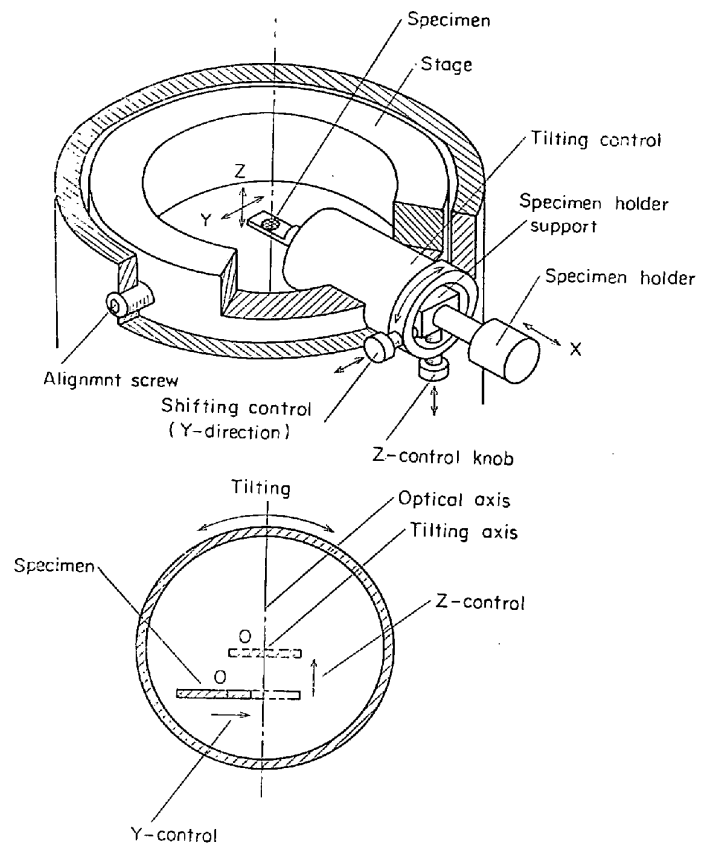


Fig. 10. Schematic diagram of side-entry goniometer (SEG).

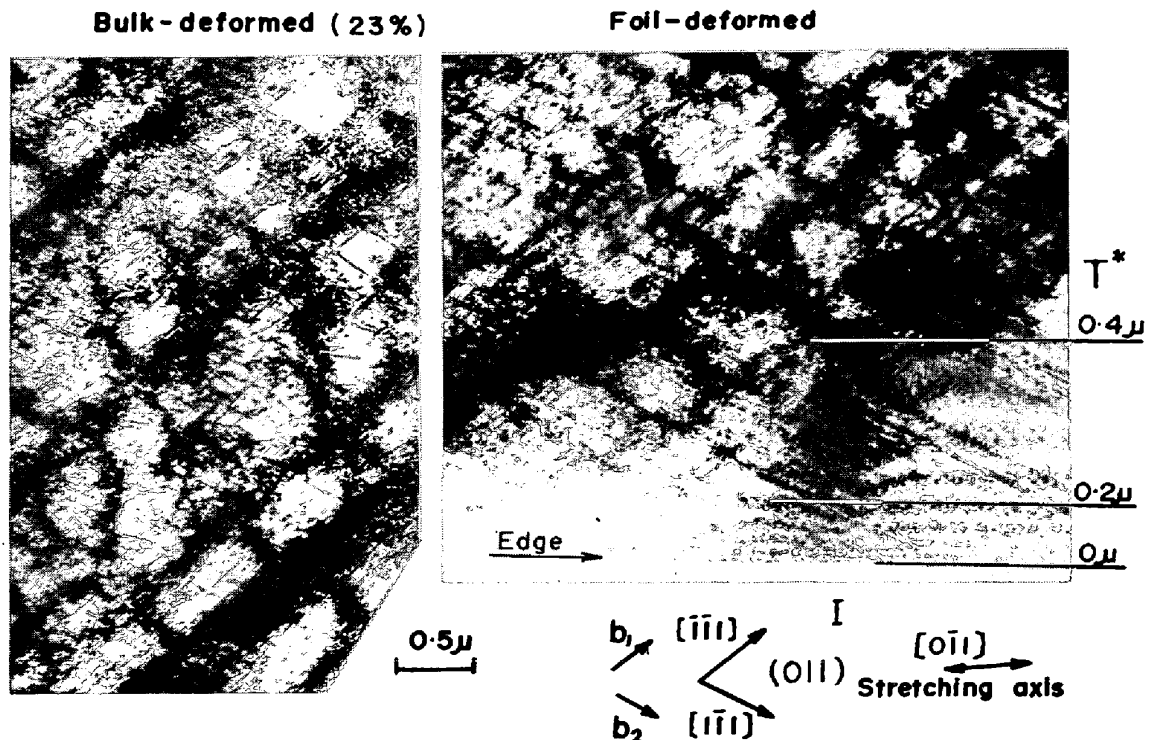


Fig. 11. Cell structures formed in a 23% elongated bulk (111)[0 $\bar{1}$ 1] crystal (a) and in the same crystal deformed in foil (b)²⁸⁾.

に代わつて、大間隙磁極に横から設置する Side entry Goniometer が開発されている。Fig. 10 は Side entry Goniometer (SEG) の構成図で、X 軸回りのスムーズな広範囲(±60 度)の傾斜、試料の X, Y 軸方向の移動とともに、垂直 Z 方向の移動ができる。したがつて、観測点 O を傾斜軸上に移動し、傾斜による観測点の移動をなくす

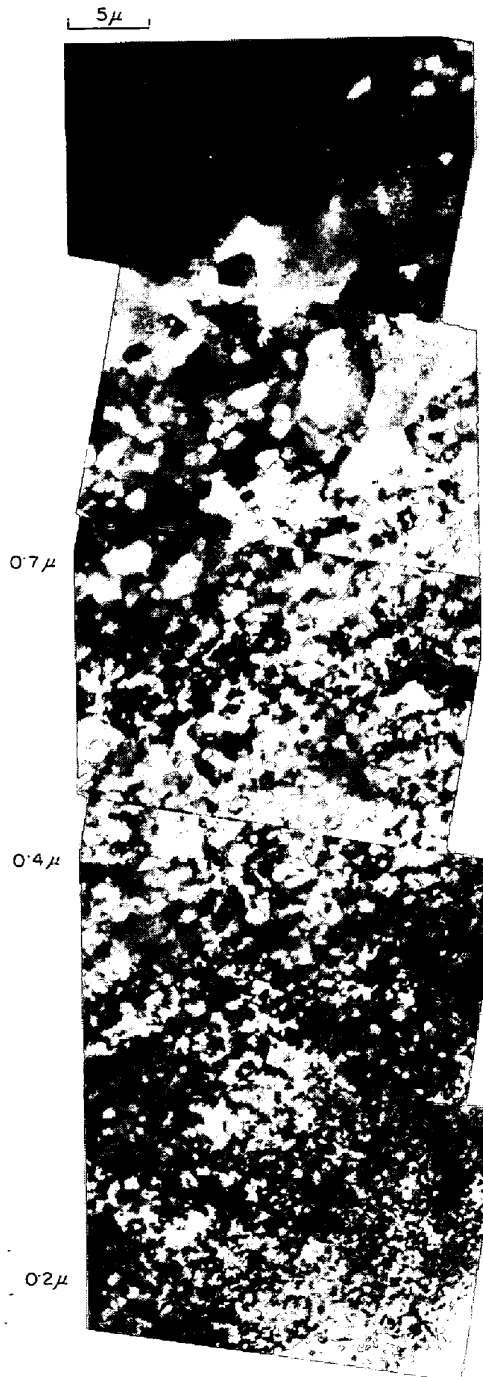


Fig. 12. Microstructures at a wedge-shaped part of 83% rolled Fe-Si single crystal with (111)[211] orientation after annealed at 880°C in foil state. Thickness of specimen in indicated in the left of the figure²⁹⁾.

ことが可能である。さらに、加熱、引張りなどの機構との組み合わせが構成上、容易であるなどの特長がある。

試料処理装置としては、He 温度までの冷却ステージ、高低温での引張り装置、温度、応力、伸びなどの自動記録装置が開発されている²⁶⁾。

さらに記録装置としては、撮像管として Vidicon, Image Orthicon, 録画には Video tape recorder が用いられている。

3. 鉄鋼材料学への応用

上述の超高圧電顕の特長を生かした、いくつかの金属材料への応用例について述べる。応用の第 1 は、観察試料の厚さによる現象の変化である。第 2 は、電顕的微小構造と材料の巨視的な物理的、機械的特性との関係である。最後に、材料のそれぞれの特性を助長するための微小構造の調整が残るであろう。

3.1 厚さ効果

はじめに、転位の分布や密度が薄膜にすることによりどう変化するかが注目された。Al のような材料では、約 1 μm 以下では転位の密度が減少するが、純鉄では 0.1 μm 以下まで密度変化は見い出されていない³⁾。これは、鉄鋼材料では、転位の周りの C, N などの不純物の零囲気による固着効果によるものであろう。しかし、加工による転位のセル構造の形成や再結晶などについては、明らかな厚さ効果があらわれる。

3.1.1 加工によるセル構造

Fig. 11 は Fe-3% Si 単結晶の 23% 伸長により形成される転位のセル構造と、薄膜試料を電顕内で直接伸長して形成されたセル構造を比較した例である²⁸⁾。薄膜の内部の厚いところではバルクな材料でのセル構造と同じ構造が見られる。しかし、薄膜の端の薄いところ、0.3 μm 以下ではセル構造は形成されない。したがつて、鉄鋼材料でも、薄膜での加工組織の観察には 0.5 μm 以上の試料が必要であろう。

3.1.2 再結晶

Table 5. Critical foil thickness sufficient to observe the same behavior as in bulk specimens.³⁾

| Measurement of dislocation density | Recrystallization | Martensitic transformation |
|--|----------------------------------|----------------------------|
| >0.8 μm for Al >0.1 μm for Fe (5 ppm C) | >1 μm for Al and Fe-3% Si | >1 μm for Cu-11.9% Al |
| Dynamic behaviors of dislocation | | |
| Cell formation | Three dimensional cell structure | |
| >1.5 μm for Al >0.4 μm for Fe-3% Si* | >3 μm for Al | |

* Furubayashi²⁸⁾

Fig. 12 は, (111) 面をもつ Fe-3% Si 単結晶を [211] 方向に 83% 圧延後, 電解研磨して薄膜を作り, 電顕内で 800°C まで加熱して観察された再結晶組織である²⁹⁾. 試料の厚さが 1 μ 以上の厚いところでは再結晶粒の発達が見られるが, これより薄いところには再結晶粒は形成されない. そして薄膜の端になるにしたがい, 結晶粒 (サブグレイン) は小さくなる.

バルクな材料での現象と同じものが観察される厚さの限界値を Table 5 に示す³⁾.

3.2 転位の増殖と相互作用

転位の増殖とその相互作用は加工硬化の基礎過程である. 個々の運動する転位に注目して, ジョグ, 双極子, ループなどの発生, 相互作用の連続的観察は, 超高压電顕に特有な研究分野である. 金材技研のグループにより, 鉄および鉄合金単結晶について, 多くの研究が発表されている.

Fig. 13 は Fe-3% Si の単一転位方位の単結晶における転り帯の成長過程を示す³⁰⁾. すべての転位は一つのバーガスベクトルに平行なラセン転位で, 試料の両面に

達している. 刃状転位は, 動きが早く, 記録されていない. 転り帯の周辺部に, つぎつぎに新しい転位の転りがおこり, 転り帯が成長していることが観察される. 個々の転位の転りの軌跡の方向から, 転り面はほとんど (011) であるが, 全体として (011) 面からはずれている. 転り帯の周辺部に向かい, しばしば交叉転りが起こっているためであろう. そのため矢印で示されるようなカस्प, 双極子, 転位ループを伴っており, それが新しい転位の増殖源となっている. 運動するラセン転位からの増殖過程の例が Fig. 14 に示されている³⁰⁾. a) の過程では, カस्प A および B が転位の運動をさまたげている. 各カस्पはジョグを伴っていると考え, 転位の運動に伴いカस्पが双極子に, つぎに転位からはずれて, 転位ループを作っていることが理解される. b) の過程では, 2 つの転位が両側から近づいているので, 両転位のバーガスベクトルは逆の向きである. また, ジョグ C は転位にそつた保存運動によつて表面にぬけ出している. b)-7 で両転位が重なつて, 一部分消滅しているのは, 交叉転りによるのでであろう. c) の過程では, ラセン転位は,

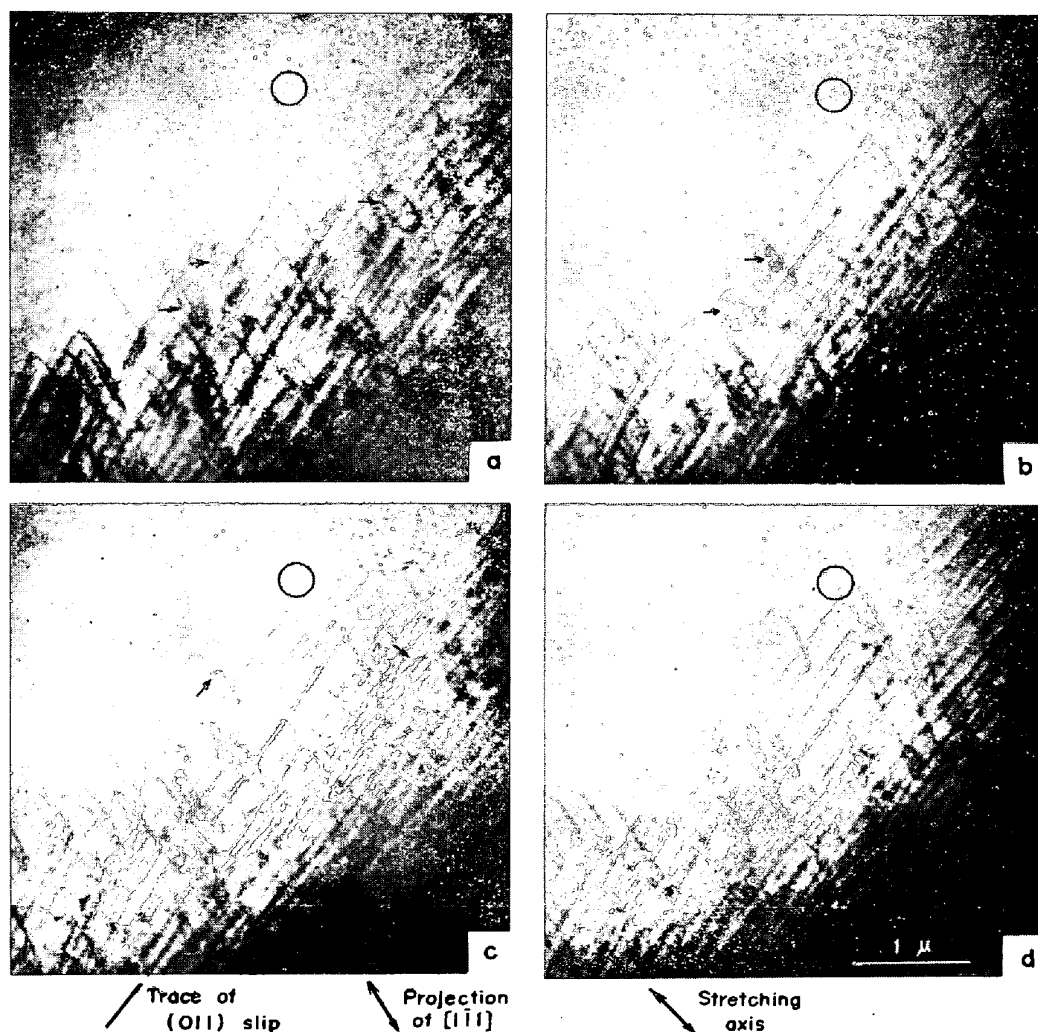


Fig. 13. Growth of slip band in Fe-3% Si crystal oriented in single slip direction³⁰⁾.

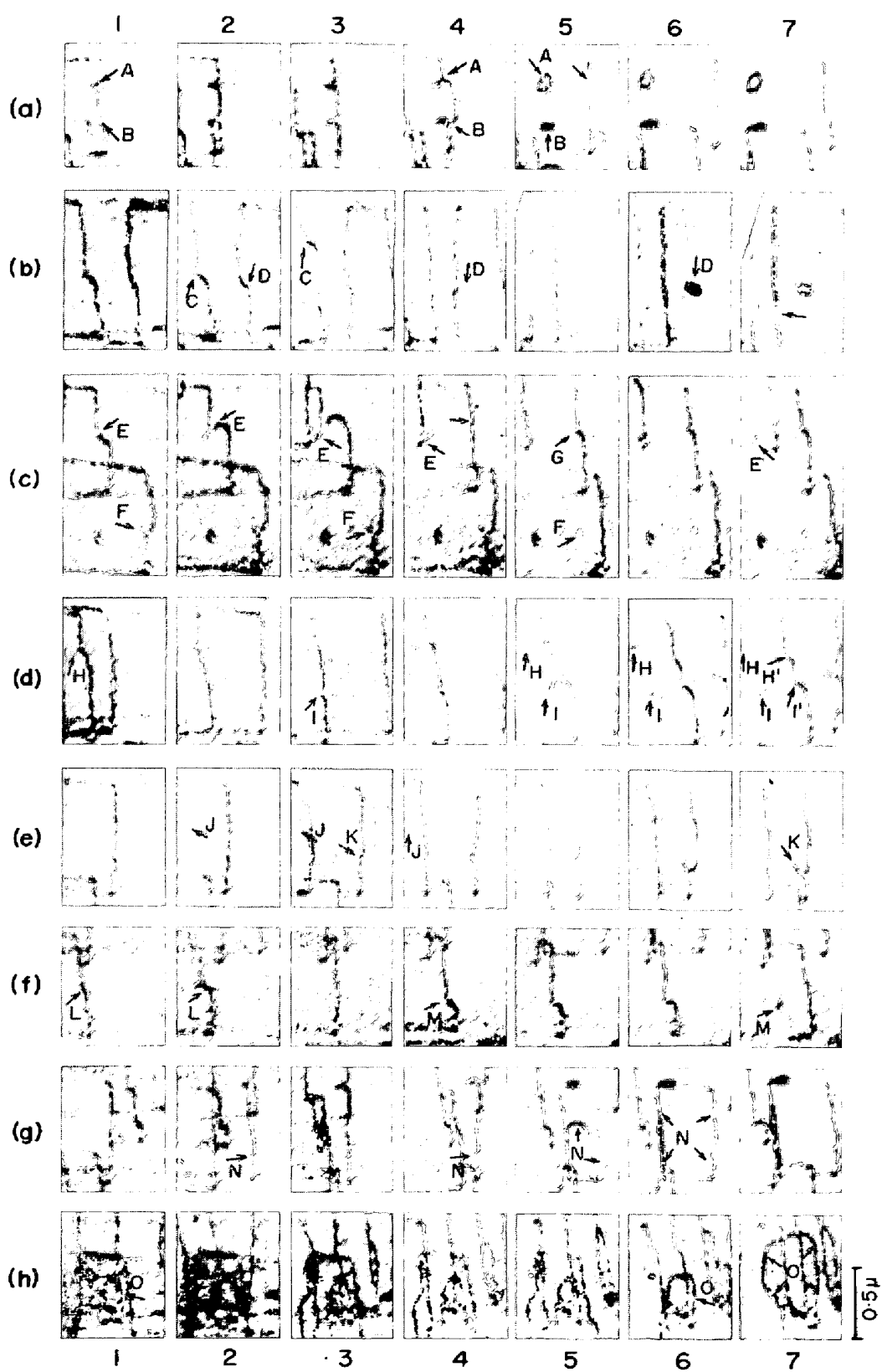


Fig. 14. Elementary processes of the formation of dislocation loops and multiplication of dislocations³⁰⁾.

カスプから転位ループを発生した後も、なおカスプを残し、つぎつぎに転位ループを発生する源となつている。転位ループが、後からくる転位と相互に作用しあつていることは、c), e), f) の過程でみられる。g) の過程での N, h) 過程での O で示されるような大きい転位ループは拡大して、転位の増殖となつている。

3.3 転位の運動速度の応力依存性

井村ら²⁵⁾は、i) 一定の断面積をもつ薄膜試料、ii) 応力-歪曲線が記録できる引張り装置、iii) 電顕像のビデオテープ記録 (VTR) を組み合わせ、応力-歪曲線上の各点における、個々の転位の運動速度を観測することに成功した。なお、この観測は、応力-歪曲線の記録とともに、応力や歪速度のスムーズな調節、試料の方向を微調整できるゴニオメーターなどの諸条件が整つてはじめて可能になつたものである。Fe-3% Si 単結晶について、せん断応力 13 kg/mm² での刃状転位の運動過程が Fig. 15 に示されている。60 コマ/sec の VTR から再生したもので、1 sec 間隔の連続写真である。刃状転位、A, C, G, H は上から下へ、B, D, E, F は下から上に走つている。2つの転位群は同じ方向の、しかし反対符号のバーガスベクトルをもつていることがわかる。

この写真から測定した、個々の転位の運動速度を応力に対し、両対数目盛で示したのが Fig. 16 である。測定値は 1 回の引張り試験から得たものである。ラセン転位の運動は、巨視的降伏までほとんど観測されず、降伏後は

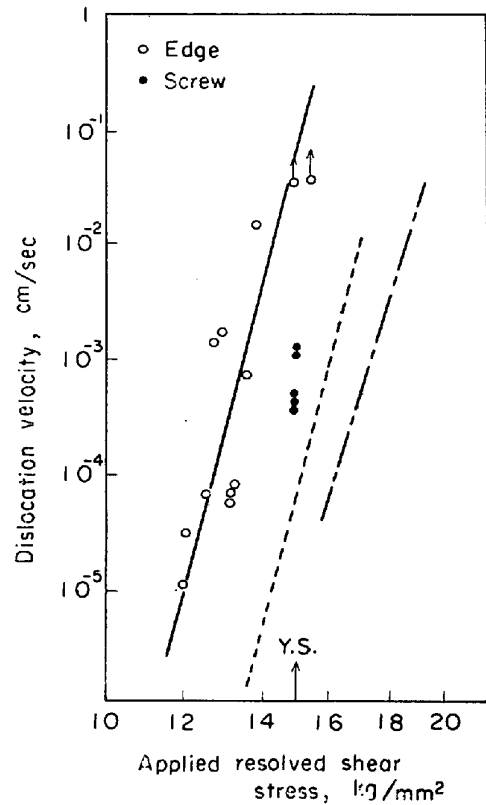


Fig. 16. Dislocation velocity, measured from motion individual dislocations, as a function of applied resolved shear stress. Broken line for edge dislocation by stein and low and dot-dash line for screw dislocation by Moon and Vreeland²⁵⁾.

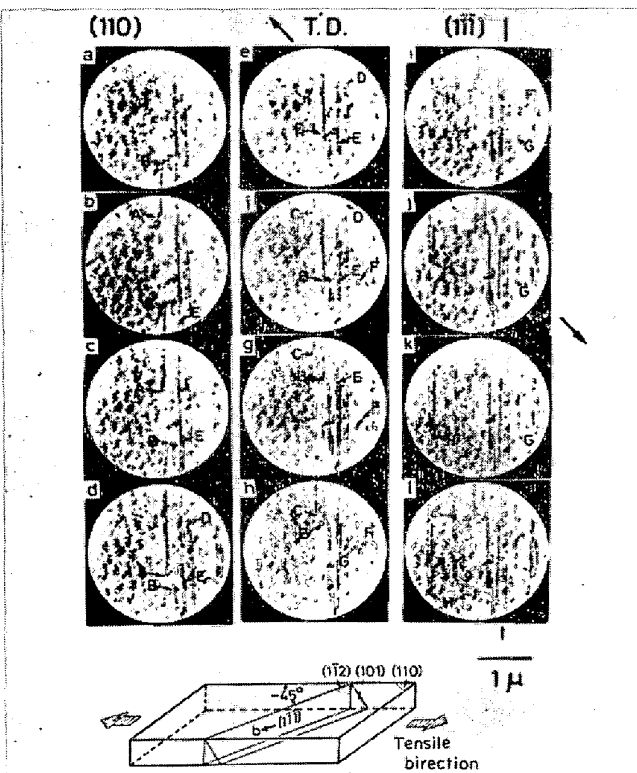


Fig. 15. Example of motion of edge dislocations in Fe-3% Si crystal under 13 kg/mm², pre-yield region²⁵⁾.

り帯の中で交叉りやほかの転位との相互作用で、段階的に起こつたので、速度は決められなかつた。刃状転位については、バラツキはあるが、図のように速度は $v = (\tau/\tau_0)^m$ であらわされる。τ は応力、 $\tau_0 = 16 \pm 0.5$ kg/mm², $m = 35 \pm 5$ の値が得られる。上の関係式は、従来の腐食法³¹⁾による転位孔の観測から得られたものと同じであるが、 τ_0 が小さい。しかし、転位速度は 10³ 倍も大きい。この速度の違いは、測定法の違いによる。すなわち、転位孔による測定が段階的運動の平均値であるのに対し、上の観測は個々の転位の自由運動の速度である。

3.4 降伏応力の転位密度依存性

降伏応力 τ が転位密度 ρ に対し

$$\tau = \tau_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho} \dots \dots \dots (9)$$

τ₀: 転位のり摩擦力, G: 剛性率, α: 常数

の関係にあることはよく知られている³²⁾。

純鉄単結晶についての測定結果が Fig. 17 に示してある³³⁾。いずれも (7) 式にしたがい直線関係にあるが、傾斜 α は結晶方位や観測温度により異なつている。引張り軸 [100] および [110] 単結晶の 23°C での観測値は 1 本の直線で示され、α は 0.3 で KEH の観測値と一致し

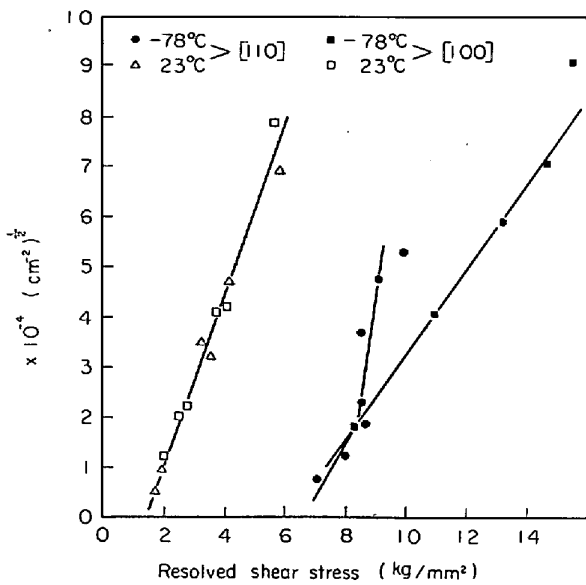


Fig. 17. Square root of average dislocation density as a function of applied resolved shear stress³³⁾.

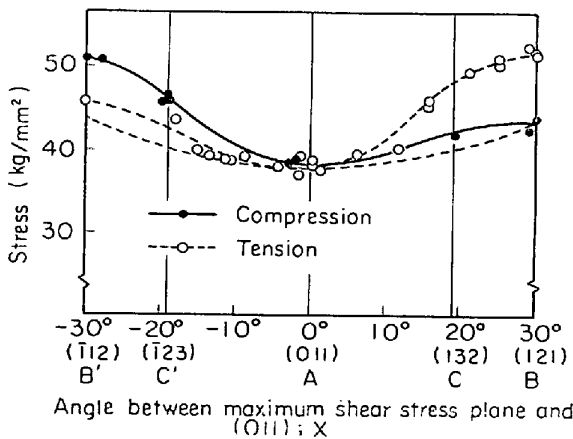


Fig. 18. Orientation dependence of yield stress in tensile and compression test of single crystals, Fe-4.4% Si alloy³⁵⁾.

ている。-78°C の観測値は α が大きく 0.6 である。[110] 結晶については、10% 以上の伸びの範囲では α が 0.3 より小さい傾向にある。池田³³⁾は、それぞれの観測条件での転位分布を観察し、 α の値と比較した。その結果、 α の値は、転位が一様に分布している場合は、セル構造のような不均一分布の場合にくらべて大きいことを見出した。この結果、低温における加工硬化は主として、転位群の切り合いによるものと結論した。

また、井形³⁴⁾は Fe-Cr 合金の定常クリープ状態における転位の特性——大部分がラセン転位——と転位密度を測定して、定常クリープ速度はラセン転位の迂回運動をとめている大きいジョグの上昇運動に支配されると結論している。

3.5 体心立方金属の降伏応力の結晶方位依存性

鉄および鉄合金のような体心立方格子結晶の金属では、降伏応力は特異な結晶方位依存性を示す³⁵⁾。

第1は、{110}〈111〉迂回系に対し臨界せん断応力の Schmid 法則が成立しない。第2は {112}〈111〉迂回系の臨界せん断応力は迂回の向きにより異なる³⁵⁾。Fig. 18 は Fe-4.4% Si 単結晶の降伏応力の結晶方位による変化を示す。これらの単結晶においては、最大せん断応力の方向は同じ $[1\bar{1}1]$ で、最大せん断応力面が (011) から (132), (121) 方向、または $(\bar{1}23)$ ($\bar{1}12$) 方向に変化している。すなわち、結晶方位は (011) を中心に対称的に変化している。しかし、降伏応力は、(011) 方位に対し対称的でない。降伏応力曲線が、引張りと圧縮で (011) 方位に対し、左右に逆転していることは、迂回変形の向きにより、応力が異なることを示している。最大応力面が $(\bar{1}23)$ と (132) の間の方位では観察される迂回面は同一の (011) であつたので、Schmid の法則にしたがえば、降伏応力は図の対称的な破線にそつて変化するはずであるが、とくに引張りにおける (132) 側、圧縮における $(\bar{1}23)$ 側は、測定値が大きい。(112) 方位と (121) 方位は迂回面が {112} であつたが、迂回の向きにより降伏応力に 2 kg/mm² もの違いがある。

これらの結果を転位構造から理解するために、1.5% 圧縮後の各試料について、迂回面に平行な薄膜試料を作り、超高圧電顕で観察した。典型的な転位分布の例を Fig. 19 に示す。ほとんどの転位は、ラセン転位で、カスプ、トレイルや転位ループ、デブリを伴い、それらのバーガスpekトルは同一であつた。しかし、各試料の間に転位分布の差があることが明らかである。(011) 試料では、長い直線状の平行なラセン転位が大部分であるが、(123) 試料では、トレイルや双極子転位が増し、刃状転位成分が増加している。又転位ループやデブリも増加している。この結果は、(011) 方位から {123} 方位に近づくにしたがい、交叉迂回面に対するせん断応力が増加し、交叉迂回の頻度が増すと考えると理解できる。

交叉迂回により発生するジョグ、トレイル、転位ループがラセン転位の運動におよぼす抵抗力 τ_d は

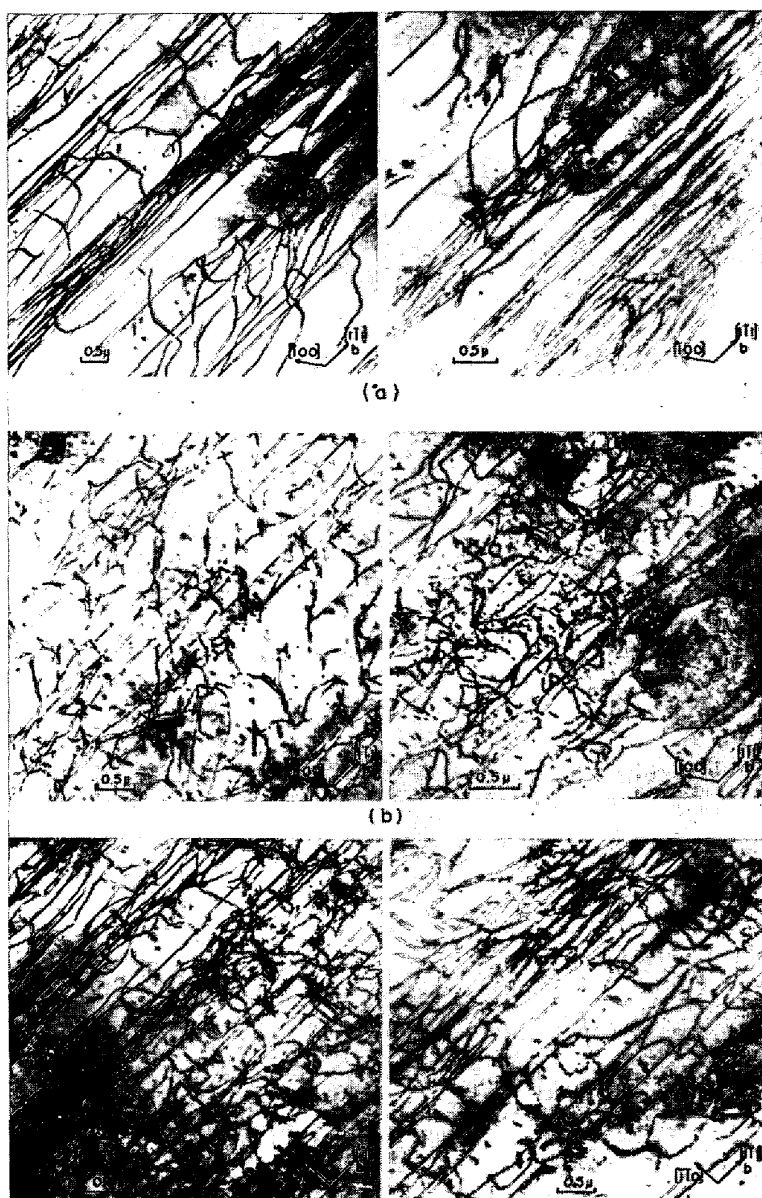
$$\tau_d = nE/b \dots\dots\dots (10)$$

n : 単位長さの転位に対するトレイルの数

E : トレイル単位長さ当りのエネルギー

であらわされる³⁶⁾。この値は n の観測値により (011), (123) 方位でそれぞれ 1.2 kg/mm², 4.2 kg/mm² と計算され、その差 3 kg/mm² は測定結果とよく一致している。

($\bar{1}12$), (121) 方位の間には転位分布について、めだつた差はみとめられない。2 方位間の降伏応力の大きい差は圧縮の応力は (121) 方位で双晶変形の向きに働き、($\bar{1}12$) 方位では逆向きに働くことから理解される。引張り変形と圧縮変形ではせん断応力の向きが逆になること



a) (011) plane in specimen oriented to have maximum Schmid factor on (011)[$\bar{1}\bar{1}$] system.
 b) (011) plane in specimen oriented to have maximum Schmid factor on ($\bar{1}23$)[$\bar{1}\bar{1}$] system.
 c) (121) plane in specimen oriented to have maximum Schmid factor on (121)[$\bar{1}\bar{1}$] system.
 d) (112) plane in specimen oriented to have maximum Schmid factor on ($\bar{1}12$)[$\bar{1}\bar{1}$] system.

Fig. 19. Dislocations in foils parallel to activated slip planes of compressed Fe-4.4 Si crystal³⁵⁾.

から、Fig. 18の結晶方位に対する降伏応力曲線が(011)方位を中心に逆転することもよく理解される。

3.6 再結晶集合組織の形成機構

再結晶集合組織の形成機構、とくに優先方位をもつた再結晶組織の形成機構については、2つの説があつた。すなわち再結晶核発生の初めから優先方位をもつという方向性核発生説(Oriented nucleation theory)と、無秩序に発生した再結晶核の中から、優先方位をもつたもの

だけが成長するという、方向性成長説(Oriented growth theory)である。長い間の論争に一応の結論が、超高压電顕の制限視野回折法を用いた観測により与えられた³⁷⁾。

Fe-3% Siの(111)[$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$]単結晶を83%冷間圧延し、600°C、1 minの熱処理後の再結晶粒の分布をFig. 20に示す、各再結晶粒の制限視野回折斑点から、この場合は0.4 μ までの再結晶粒または成長したサブグレインの方位が決定された。数回の熱処理後、(再)結晶粒の成長に伴う方位の分布の測定結果がFig. 21にまとめられている。1.5 μ 以下の(再)結晶粒の分布は(111)[$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$]方位から(011)[100]方位にまたがり、圧延組織の分布と同じである。1.5~3 μ の大きさで分布の変化がおこり、3 μ 以上の再結晶粒はほとんど(011)[100]方位に近く、シャープな再結晶組織を形成している。この結果は、圧延によつて形成された比較的無秩序な方位をもつ再結晶核の中から特定の方位をもつ再結晶粒がほかの方位に優先して成長することを示し、方向性成長説を立証したものである。

3.7 転位にそつ析出相

転位にそつての析出相の発生とその成長過程の連続観察の報告は、Al合金やCu合金に多いが、鉄鋼材料については少ない。ここではFe-3% Siの結晶粒界の析出相、おそらく準安定炭化物、の例をあげる³⁸⁾。析出物は刃状転位に比べラセン転位に形成しやすい。また、高角度粒界に比べ、低角度粒界の転位に形成しやすい。とくに低エネルギー粒界——双晶粒界、対応結晶粒界*(Coincidence lattice boundary)——に近い方位角をもつ粒界に付加的に存在する小角粒界転位にそつて析出しやすい、そのようすをFig. 22に示す。左上の平行な刃状転位からなる小傾角粒界には析出は少ない。他の粒界上のラセン転位には密に析出している。このことは粒界構造によつて析出や溶質原子の偏析が大きく影響されることを示している。

3.8 磁区分布と磁壁構造

強磁性体の各磁区を通過する電子線が曲げられることを利用して磁区分布や磁壁構造を観察する、いわゆる Lorentz Microscopy は、超高压電顕で、さらに有効になつた。そして、厚さ5000 Åまでの鉄蒸着膜で、磁壁の像からスピンの分布が論ぜられるようになった。

Fig. 23は厚さ2000 Åの鉄蒸着膜の90°磁壁像であ

* 粒界の格子点の多くが両側の結晶格子により共有される方位関係にある粒界(典型的なものは双晶粒界)は低エネルギーをもち、存在しやすいと考えられている。

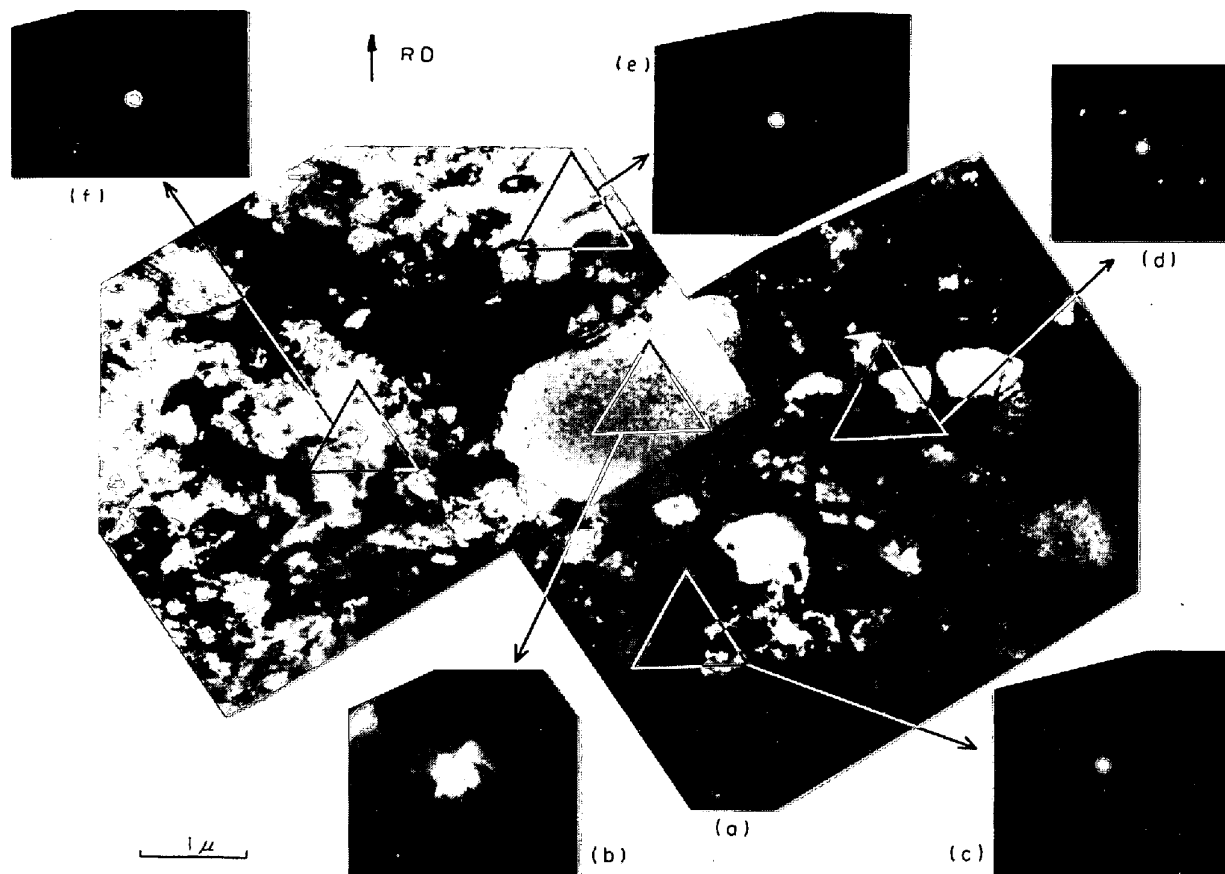


Fig. 20. Grains with various sizes observed at early stage of recrystallization in $(111)[2\bar{1}\bar{1}]$ Fe-3% Si crystal 83% rolled and 600°C-1 min annealed. (a) shows distribution of grains and (b) to (f) are diffraction patterns from corresponding areas³⁷⁾.

る³⁹⁾. この磁壁像は1つの壁にそつても、異なつた壁の間でも幅とコントラストに変化がある. これは、同図の直接電子線の屈折斑点 (Deflection pattern)* からも、90° 磁壁の幅の変化ではなくて、磁壁の試料面に対する傾きの変化 (90° から 45° まで) として理解できる.

Fig. 24 は、厚さ 2550 Å の鉄蒸着膜の 180° 磁壁像の非対称コントラストを示す³⁹⁾. 定性的に Bloch 磁壁内のスピンの方向変化が非対称であると考えられる. なお、磁区分布や磁壁構造の温度変化も観察されている.

3.9 電子線損傷

金属材料の電子線照射による Frenkel 対——空孔と格子間原子——の生成、その集合による 2 次欠陥については、Al, Cu やその合金についてよく研究されている⁴⁰⁾. 鉄鋼材料については、原子炉の中での中性子照射による空孔の発生の超高压電顕の観察はあるが⁴¹⁾、電子線による 2 次欠陥成長の直接観察は見あたらない.

4. 結 び

超高压電顕の特長、鉄鋼材料への応用例を通じ、超高压電顕が鉄鋼材料の微細組織と巨視的な特性の関連を明らかにする上に、非常に有用であることを示した. しかし、上述の結果は、将来開拓されることが期待される超高压電顕の広い応用研究の一端にすぎないと思う.

さらに超高压電顕の応用研究の分野を広げるためには、装置としてはつぎのような進歩が必要であろう.

i) 超高压電顕自身の性能の向上とともに、応用分野の研究者にも使いやすい、信頼性と安全性の高い装置.

ii) それぞれの研究分野の目的に応じて、広い角度範囲で微調節のできるゴニオメーター、それに結びついた、加熱、引張り、冷却装置、さらに、電磁場発生装置、雰囲気室など、実験室で行なう材料の処理装置が、電顕の試料室に組み入れられ、試料の処理、観測条件が自由に選べること.

iii) 動的現象の記録装置として、イメージ・インテンシファイヤーや VT 記録装置の発達.

これらの応用研究者の要求も、現在、相当程度みたと

* 普通の電子回折像の直接電子線の方向の (000) 斑点が磁区内で曲げられ、数個の斑点にわかれる. Fig. 22 の場合 $\langle 100 \rangle$ 四方向の磁区により、4 つの斑点にわかれている. 斑点を結ぶ線は磁壁を通る電子線を示す.

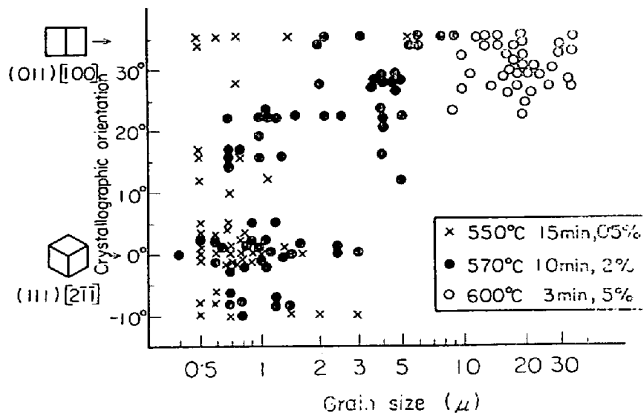


Fig. 21. Relation between orientation and size of recrystallized grains or grown sub-grains. Orientation indicates rotation angle from (111) [2 $\bar{1}\bar{1}$] towards (011) [100] around [0 $\bar{1}\bar{1}$] axis³⁷⁾.

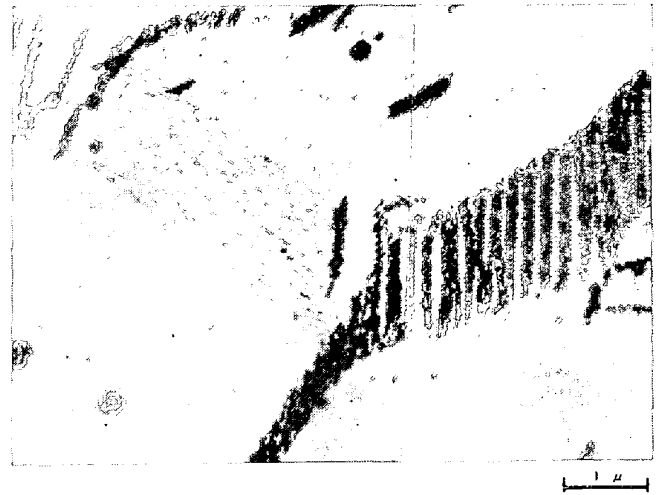


Fig. 22. Node of small-angle boundaries, showing remarkable dependence of precipitate density on the boundary structure³⁸⁾.

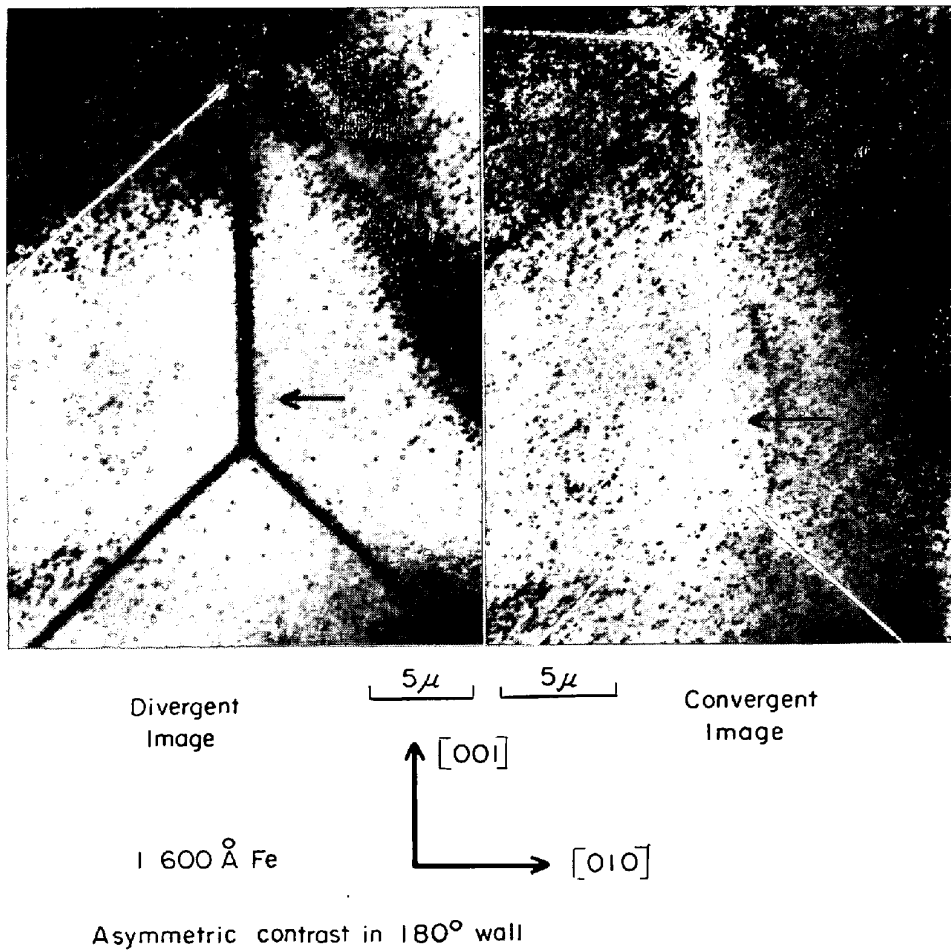


Fig. 23. Change of image contrast and width of 90° walls of a 2550 Å thick iron film, together with corresponding deflection pattern. a) convergent image, b) divergent image³⁹⁾

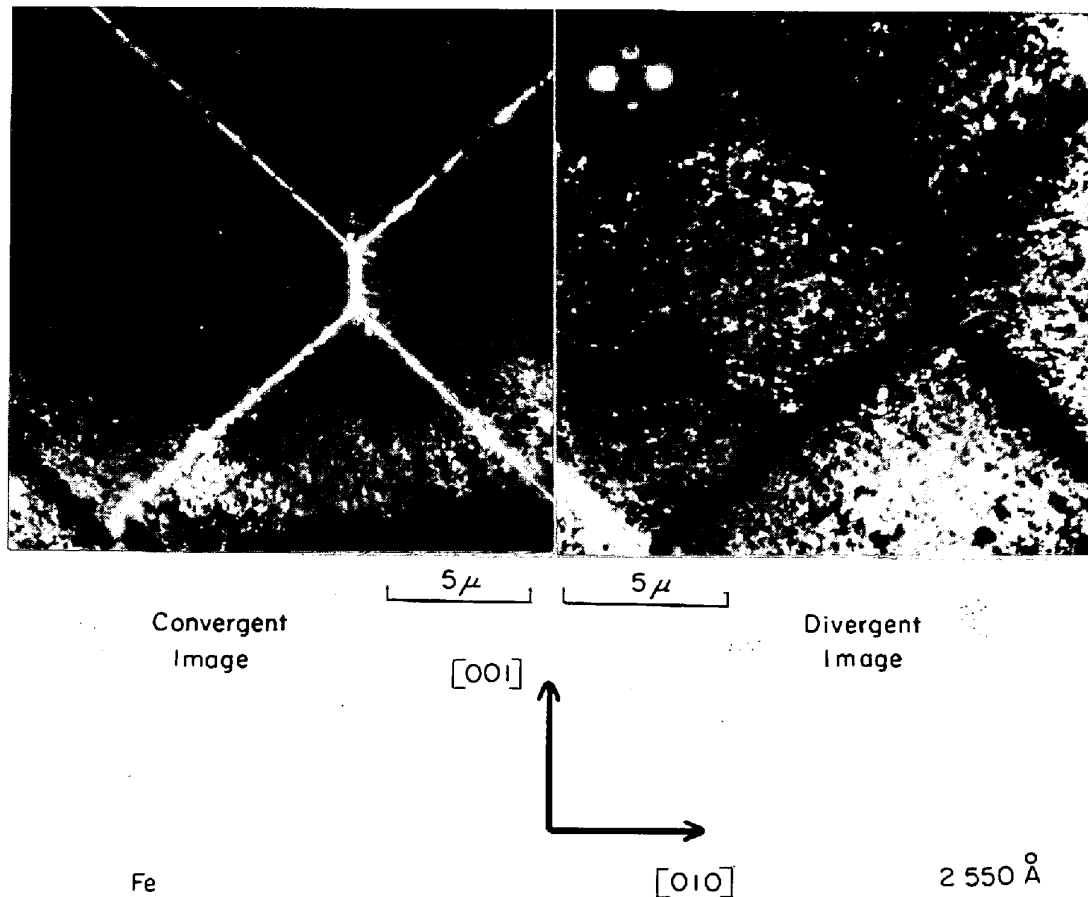


Fig. 24. Asymmetric contrast of 180° wall image of a 2550 \AA iron film³⁹⁾.

れつつあるが、さらに厳しい要求にも応じられるようになり、超高圧電顕の特異な応用研究が、鉄鋼材料の品質の向上に役立つことを願つて止まない。小稿が参考になれば幸いである。

一般的な文献

超高圧電子顕微鏡の特長，その応用の解説

- 1) A. FRANKS and J. S. HALLIDAY: *Engineering*, (1961), p. 94~95
Plans for A Large Electron Microscope
- 2) 上田良二，榊米一郎: *科学*, 36 (1966), p. 114~122
超高圧電子顕微鏡
- 3) 藤田広志: *日本金属学会会報*, 5 (1966), p. 85~92
超高圧電子顕微鏡
- 4) 藤田広志: *金属*, 36 (1966), p. 48~53
金属の研究と超高圧電子顕微鏡
- 5) 東レ科学振興会春期講演会記録, (1966), p. 9~45
超高圧電子顕微鏡，その特徴と問題点 (上田良)
金属への応用 (田岡) 今後の発展のために (橋本宇)
- 6) V. E. COSSLETT: *Physics Today*, 21 (1968), p. 23~31

High-Voltage Electron Microscopy

- 7) 井村 徹: *物性*, (1969), p. 567~586
超高圧電子顕微鏡と応用研究の動向

- 8) G. THOMAS: Report on U.S.A.-Japan Seminar, Sept. 20~24, 1971
New Trends in High-Voltage Electron Microscopy

文 献

- 1) T. KOMODA: *Japan. J. Appl. Phys.*, 7 (1968), p. 27
- 2) H. HASHIMOTO, A. KUMAO, K. HINO, H. YOTSUMOTO, and A. ONO: *Japan. J. Appl. Phys.*, 10 (1971), p. 1115
- 3) 藤田広志: *日本金属学会会報*, 5 (1966), p. 85
H. FUJITA, Y. KAWASAKI, E. FURUBAYASHI, S. KAJIWARA, and T. TAOKA: *Japan. J. Appl. Phys.*, 6 (1967), p. 214
- 4) H. WATANABE, A. FUKUHARA, and K. KORA: *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Suppl. B-II (1962), p. 195
R. UYEDA: *ibid*; Suppl. B-II (1962), p. 155
神谷芳弘: *J. Electron Microscopy*, 19 (1970), p. 245
- 5) H. YOSHIOKA: *J. Phys. Soc. Japan*, 12 (1957), p. 618

- K. FUJIWARA: *ibid.*, 16 (1961), p. 2226
K. KORA and H. WATANABE: *ibid.*, 16 (1961), p. 580
H. HASHIMOTO, A. HOWIE, and M. J. WHELAN: *Phil. Mag.*, 5 (1960), p. 967
- 6) 古林英一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 343
7) H. HASHIMOTO, A. HOWIE, and M. J. WHELAN: *Proc. Roy. Soc. London A*, 269 (1962), p. 80
8) P. B. HIRSCH: *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Suppl. B-II (1962), p. 143
9) Y. KAMIYA: *J. Phys. Soc. Japan*, 4 (1969), p. 956
10) P. B. HIRSCH, A. HOWIE, R. B. NICHOLSON, D. W. PASHLEY, and M. J. WHELAN: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, (1965), p. 7
11) P. A. PLOC: AECL-3904 (1971) of Atomic Energy of Canada Ltd.
12) R. UYEDA and M. NONOYAMA: *Japan. J. Appl. Phys.*, 6 (1967), p. 557; *ibid.*, (1968), p. 209~208
13) G. THOMAS: *Phil. Mag.*, 17 (1968), p. 1097
14) H. FUJITA, T. TABATA, and K. YOSHIDA: Pre-Print of US-Japan HVEM Seminar (1971)
15) C. J. HUMPHREYS, L. E. THOMAS, J. S. LALLY, and R. M. FISHER: *Phil. Mag.*, 23 (1971), p. 87
16) C. J. HUMPHREYS: Proc. 25th Anniversary meeting of EMAG, *Inst. Phys.*, (1971), p. 12
17) R. UYEDA, G. DOPOUY, F. PERRIER, R. AYROLES, and A. BOUSQUET: *J. Electron Microscopy*, 12 (1963), p. 271
18) 日本電子KK, 特許
19) 小川, 井野, 赤堀, 田岡, 投稿中
20) M. J. MAKIN and J. V. SHARP: *J. Materials Sci.*, 3 (1968), p. 380
21) H. HASHIMOTO: Pre-Print of US-Japan HVEM Seminar (1971)
22) L. E. THOMAS: Pre-Print of US-Japan HVEM Seminar (1971)
R. OSIECKI, L. C. JONGHE, W. L. BELL, and G. THOMAS: *ibid.*
W. L. BELL: *ibid.*
23) D. WATANABE and O. TERASAKI: Pre-Print of US-Japan HVEM Seminar (1971)
24) D. J. H. COCKAYNE, I. L. F. RAY, and M. J. WHELAN: *Phil. Mag.*, 20 (1969), p. 1265
- 25) たとえば, 吉田 鎬: 日本金属学会誌, 2 (1963), p. 120
S. YOSHIDA: *J. Electron Microscopy*, 12 (1963) 2
H. SAKA, T. IMURA, and N. YUKAWA: *Japan. J. Appl. Phys.*, 10 (1971) 1
26) M. MAEDA, T. YAMAMOTO, M. WATANABE, and N. KITAMURA: *Japan. J. Appl. Phys.*, 9 (1970), p. 1183
井村 徹: 日本物理学会誌, 25 (1970), p. 815
27) J. F. KERRIDGE: *Phillips Bulletin*, Jan. (1969), 79.117/EM 32
28) E. FURUBAYASHI: *Trans. JIM, Suppl.*, 9 (1968), p. 939
29) E. FURUBAYASHI, H. FUJITA, and T. TAOKA: *Proc. 6th Int. Cong. Electron Microscopy* (1966), p. 415
30) E. FURUBAYASHI: *J. Phys. Soc. Japan*, 27 (1969), p. 130
31) D. F. STEIN and J. R. LOW, Jr: *J. Appl. Phys.*, 31 (1960), p. 362
32) A. S. KEH: *Phil. Mag.*, 12 (1965), p. 9
33) S. IKEDA: *J. Phys. Soc. Japan*, 27 (1969), p. 1564
34) N. IGATA, K. MIYAHARA, and T. TAOKA: *Jernkont. Ann.*, 155 (1971), p. 373
35) T. TAOKA, S. TAKEUCHI, and E. FURUBAYASHI: *J. Phys. Soc. Japan*, 19 (1964), p. 701
S. TAKEUCHI, E. FURUBAYASHI, and T. TAOKA: *Acta Met.*, 15 (1967), p. 1179
36) W. G. JOHNSTON and J. J. GILMAN: *J. Appl. Phys.*, 31 (1960), p. 632
37) E. FURUBAYASHI: *Trans. ISIJ*, 9 (1969), p. 222
38) E. FURUBAYASHI: *Proc. ICSTIS, Sec. 6, Trans. ISIJ, Suppl.*, 11 (1971), p. 1245
39) S. TSUKAHARA, H. KAWAKATSU, and T. TAOKA: *Jernkont. Ann.*, 155 (1971), p. 468
S. TSUKAHARA and H. KAWAKATSU: *J. Phys. Soc.*, 32 (1972), p. 1493
40) K. SHIRAIISHI, A. HISHINUMA, Y. KATANO, and T. TAOKA: *Jernkont. Ann.*, 155 (1971), p. 521
K. SHIRAIISHI, A. HISHINUMA, Y. KATANO, and T. TAOKA: *J. Phys. Soc. Japan*, 32 (1972), p. 964
41) J. J. LAIDLER: *JEOL News*, 10 e (1972)