Al-Zn-Mg(-Ag) 合金の耐力および伸びに及ぼす 粒界近傍の析出組織の影響

小椋 智*・廣澤 渉一**・里 達雄**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 11 (2006), pp. 644-650

Effects of precipitate microstructures near grain boundaries on strength and ductility in Al-Zn-Mg(-Ag) alloys

Tomo OGURA*, Shoichi HIROSAWA** and Tatsuo SATO**

The relationship between strength, ductility and precipitate microstructures in the vicinity of grain boundaries was evaluated for Al-4.9%Zn-1.8%Mg(-0.3%Ag) (in mass%) alloys using transmission electron microscopy (TEM), three-dimensional atom probe (3DAP) and tensile test. In the ternary alloy aged at 433K, larger widths of precipitate free zones (PFZ) were observed by TEM and elongation was smaller, regardless of the size of grain boundary precipitates. On the other hand, in the ternary and Ag-added alloys aged at 373 and 393K, elongation was larger due to both of the much smaller widths of PFZ and the much smaller size of grain boundary precipitates. These suggest that the presence of PFZ is harmful to the fracture of the investigated alloys. The measured proof stress and elongation were correlated to the width of PFZ and size of grain boundary precipitates, enabling a quantitative prediction of tensile properties from the corresponding microstructural parameters. Furthermore, on the basis of a 3DAP analysis result of the grain interior region where Ag atoms are condensed within nanoclusters of Zn and Mg, it was also proposed that Ag atoms around grain boundaries efficiently trap Zn and Mg atoms, resulting in the prevention of both solute depletion and widening of PFZ.

(Received May 2, 2006 Accepted July 27, 2006)

Keywords: precipitate free zone, Al-Zn-Mg(-Ag) alloy, tensile test, 3DAP, precipitate hardening

1. 緒 言

アルミニウム合金の主要な強化法として、過飽和固溶体に時効処理を施し、結晶粒内に析出物を微細分散させる析出強化法が工業的に広く用いられている。ところで、時効処理した合金を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察すると、結晶粒内には多数の微細析出物が形成されるにもかかわらず、結晶粒界に沿って析出物のほとんど形成されない無析出帯 (PFZ) が観察されることが多い。Al-Zn-Mg 系合金は時効処理によって高強度を有するようになるが、粒界への応力集中により粒界破壊が生じやすくなるため、延性や靱性が低いことが問題となっている¹⁾。PFZ を含む粒界近傍組織と粒界破壊との関係については、すべり変形が析出物の存在する粒内よりも PFZ 内部でおこりやすいため、塑性変形が PFZ 内部で優先的に生じ、強度や延性が低下するという報告がある^{2),3)}。一方、PFZ は粒界での応力集中を緩和する役割を果たし、強度および延性の増大に寄与するという報告⁴⁾ や PFZ は機械的性質に影響を与えないという報告⁵⁾ もあり、いまだ統一的な解明に至っていない。この理由として、粒界破壊を引き起こす要因には粒界上に形成する粒界析出物の影響もあり^{6)~8)}、

PFZ と粒界析出物の影響を明確には分離していなかったことが挙げられる。したがって、強度や延性などの引張特性を PFZ 幅や粒界析出物サイズなどの組織パラメータと定量的に結び付けることは、本系合金の粒界破壊機構の解明につながるだけでなく、粒界近傍組織を最適に制御し、合金の特性向上を図るために不可欠である。

また、最近時効硬化性アルミニウム合金を高強度化する試みの一つとして、合金にマイクロアロイング元素を添加し、GP ゾーンや中間相などの析出強化相の形成速度やサイズ、分布状態を有効に制御する手法が提案されている^{9),10)}。本系合金に及ぼすマイクロアロイング元素の効果に関して、たとえば Ag を微量添加すると時効硬化が促進され、PFZ 幅が著しく減少することがこれまでに報告されている^{11)~15)}。また著者らは過去の研究¹⁴⁾ で、Ag を微量添加すると Al-Zn-Mg 合金の結晶粒界近傍における溶質濃度の低下が著しく抑制されることを見出し、規則化パラメータによる原子間の相互作用によって、Ag 原子が Zn や Mg 原子をトラップするために、析出物がより高密度で存在する組織が形成されるものと考えた。しかしながら、引張特性への影響やそのメカニズムについては十分明らかにされていない。

* 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (大学院生) (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。Graduate Student, Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology (2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552). E-mail: tomo@mtl.titech.ac.jp

** 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (東京都)。Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo).

Table 1 Chemical compositions of Al–Zn–Mg(–Ag) alloys utilized in this work (mass%)

Alloy	Zn	Mg	Ag	Cu	Mn	Cr	Si	Fe	Al
Ternary alloy	4.86	1.78	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
Ag-added alloy	4.89	1.78	0.28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

Fig. 1 Isothermal aging curves of Al–Zn–Mg ternary and Ag-added alloys aged at (a) 373, (b) 393 and (c) 433 K^{(14),(15)}.

そこで本研究では、Al–Zn–Mg合金の結晶粒界近傍組織、特にPFZと粒界析出物に着目し、種々の時効処理を施すことで、また、マイクロアロイング元素としてAgを添加することでPFZ幅や粒界析出物組織を変化させ、これらが強度や伸びなどの引張特性にどのように影響するかを検討した。

2. 実験方法

供試材には、Table 1に示す組成をもつAl–Zn–Mg三元合金（以下、三元合金と称する）とマイクロアロイング元素としてAgを0.3mass%添加したAl–Zn–Mg–Ag合金（以下、Ag添加合金と称する）を用いた。各合金鑄塊を743Kにて172.8ks均質化処理を施し、続いて673Kでの熱間圧延後、板厚1.3mmまで（硬さ試験およびTEM観察用試験片）、または、1.0mmまで（引張試験用試験片）冷間圧延を施した。溶体化処理は743Kの塩浴中で3.6ks施し、氷水中に焼入れ後、373, 393, 433Kの各温度で所定の時間時効した。

硬さ試験はマイクロピッカース硬さ計を用いて行い、負荷荷重は0.5kg、負荷時間は15sとした。測定は7点行い、最大値と最小値の2点を除き、残り5点の平均を測定値とした。TEM観察用試料は、時効処理を施した試料を0.2mm厚以下まで表面を研磨し、20% HNO_3 +80% CH_3OH 溶液中（液温約233~253K）でツイングジェット電解研磨法によって作製した薄膜を用いた。TEM観察はJEM-3010を用い、加速電圧300kVで行った。さらに、引張試験はインストロン型万能試験機を用いて、変形速度（クロスヘッド速度）0.017mm/sとして室温で行い、また、破面はEPMA8705を用いて加速電圧20kVで観察した。

三次元アトムプローブ（3DAP）分析は、遅延線型検出器を装着した三次元アトムプローブ装置3DAPを用い、測定温度25K、パルスフラクション15%、パルス周波数1.5kHzの条件で行った。得られた3DAPマップ内の微小な溶質原子集合体、すなわちナノクラスタの解析は、任意の溶質原子間距離 d nm内に存在する N 個以上の溶質原子をすべて同一のクラスタ内に属する溶質原子としてクラスタを定義するmaximum separation法⁽¹⁶⁾を用いて行った。

3. 実験結果

3.1 時効硬化挙動

両合金の373, 393および433Kにおける時効硬化曲線をFig. 1に示す。測定時効時間（1209.6ks）内において、373K時効では両合金ともピーク時効には到らず、393K時効では両合金ともほぼピーク時効となった。また、433K時効では三元合金で86.4ks, Ag添加合金では32.4ksでピーク時効となり、その後過時効軟化が生じた。焼入れまま（A.Q.）では両合金ともほぼ同程度の硬さを示すが、その後の時効処理によって、三元合金よりもAg添加合金の方が時効硬化が促進することがわかった。なお、393および433K時効ではAg添加合金の方がピーク硬さが増大し、433K時効ではピーク硬さに達するまでの時間も短縮された。

3.2 TEM組織

各時効条件における粒界近傍のTEM組織をFig. 2に示す。時効条件はすべて亜時効段階であり、観察された析出物は制限視野回折図形より η' 相であることを確認した。三元合金では、373K時効においては粒界のごく近傍まできわめて微細な析出物が観察され、この段階ではPFZは認められなかった（Fig. 2(a)）。一方、393K時効では片幅50nm以下のPFZが観察され（Fig. 2(b)）、433K時効では片幅350~400nmの幅広のPFZが観察された（Fig. 2(c)）。これに対しAg添加合金では、373K時効に加えて、393K時効でも三元合金373K時効材と同様にPFZは認められず（Fig. 2(d), (e)）、さらには、433K時効でも片幅50nm以下のPFZが観察される程度であった（Fig. 2(f)）。

また、すべての試料において粒界上に粒界析出物が観察された。そこで、これらの粒界析出物のサイズを画像解析によって定量評価した。本研究では、粒界析出物のサイズ r_s は、TEM観察により得られた粒界析出物面積を円に換算した際の相当半径として定義した。得られた各時効条件における粒界析出物の平均サイズをFig. 3に示す。PFZが認められないか、あるいはほんのわずかに認められる場合は粒界析出物サイズは小さく、また、時効時間の増加に伴うサイズの増加

Fig. 2 TEM images around grain boundaries in Al-Zn-Mg ternary ((a)–(c)) and Ag-added ((d)–(f)) alloys aged at 373K for 86.4 ks ((a), (d)), 393K for 86.4 ks ((b), (e)) and 433K for 10.8 ks ((c), (f))^{14),15)}.

Fig. 3 Average size of grain boundary precipitates in Al-Zn-Mg ternary ((a)–(c)) and Ag-added ((d)–(f)) alloys aged at 373K ((a), (d)), 393K ((b), (e)) and 433K ((c), (f)).

もきわめて小さい (Fig. 3(a), (b), (d), (e), (f))。一方, PFZ 幅の広い三元合金 433K 時効材 (Fig. 3(c)) では, 時効初期の粒界析出物サイズは他の条件とほぼ等しいが, 時効時間の増加に伴って粒界析出物サイズは著しく増大し, 過時効段階 (259.2ks) では亜時効段階 (10.8ks) の約 2.8 倍もの大きな析出物サイズを示した。

3.3 引張特性および破面形態

各時効温度で種々の時間時効処理を施した両合金の引張特性を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は縦軸に 0.2% 耐力 (以下, 耐力と称す), 横軸に破断伸び (以下, 伸びと称す) を示す。なお, 各プロットは引張試験を行った試験片 3 本の平均値であり, A.Q. からの時効の進展を実線で示している。三元合金においては, PFZ 幅の広い 433K 時効材では, 時効時間の増加に伴って耐力の増加および伸びの減少が生じ, 過時効段階では耐力および伸びがともに減少した。一方, 373K ならびに 393K 時効材は 433K 時効材と比較してグラフの右上側に位置しており, 耐力と伸びの両方がより優れていることがわかる。Ag 添加合金においても PFZ が確認されなかった 373 および 393K 時効材は 433K 時効材に比べグラフの右上側にプロットが位置しており, また, 433K 時効材も三元合金の 433K 時効

Fig. 4 Relationship between 0.2% proof stress and elongation to fracture in (a) Al-Zn-Mg ternary and (b) Ag-added alloys aged at 373, 393 and 433K for various aging times¹⁵⁾. Each line starting from A.Q. (as-quenched) corresponds to the sequence of aging times.

材と比較してグラフの右上側に位置していた。そのため, 同じ耐力レベルで比較すると, 例えば三元合金および Ag 添加合金 373K 時効材は, 三元合金 433K 時効材に比べて 2 倍以上もの伸び値を示すことが確認された。Fig. 5 に, ほぼ同程度の耐力を示した試料の破断面組織, 伸び値および組織パラメータを示す。耐力が約 200MPa レベルである三元合金の 433K 時効材と Ag 添加合金 373K 時効材では, いずれも粒内破壊が主であった (Fig. 5(c), (d))。一方, 耐力が約 250MPa レベルにおいては, 三元合金 433K 時効材が粒界破壊を引き起こしているのに対し (Fig. 5(a)), 三元合金 373K 時効材は伸び値が 2 倍以上も大きく, 粒内破壊を維持していることがわかった (Fig. 5(b))。

3.4 3DAP 組織

より時効初期段階における Ag 添加の影響を明らかにするため, 3DAP を用いてナノクラスタ形成挙動を調べた。PFZ 形成に大きな差が生じた 393K 時効材の結晶粒内におけるナノクラスタの 3DAP マップを Fig. 6 に示す。ただし, maxi-

Fig. 5 Comparison of fracture surfaces under the same levels of $\sigma_{0.2}=250$ MPa ((a) and (b)) and $\sigma_{0.2}=200$ MPa ((c) and (d)) in Al-Zn-Mg ternary ((a), (b) and (c)) and Ag-added (d) alloys. The corresponding elongation ϵ , width of PFZ W and size of grain boundary precipitates r_s are also listed.

num separation 法¹⁶⁾ によるクラスタ解析に必要な d および N については、焼入れま (A.Q.) 材の結果をもとに、両合金ともに $d=0.42$ nm, および $N=10$ atoms を設定した。0.6 ks という短時間時効においても、両合金においてすでに直径 4 nm 以下のナノクラスタが形成していることがわかる。Fig. 6 のナノクラスタについての定量的な解析結果を **Table 2** に示す。Ag を添加すると、形成されるナノクラスタの数密度および体積率が增大することがわかる。また、クラスタの組成として、例えば Zn/Mg 比を見ると、両合金ともに安定相である η 相の Zn/Mg 比 (=2) よりも小さな値となっており、Maloney らの結果¹³⁾ とほぼ一致した。

4. 考 察

4.1 Ag 添加の影響

時効硬化曲線 (Fig. 1) および TEM 組織 (Fig. 2) より、三元合金に Ag を添加すると時効硬化が促進され、PFZ 幅が減少することがわかった。これらは、すでに Polmear¹¹⁾ や Baba ら¹²⁾, Maloney ら¹³⁾ および著者ら^{14),15)} が報告している。そして、本研究で適用した 3DAP 分析により、Ag を添加すると形成されるナノクラスタの数密度および体積率が增大することが実験的にわかった。そこで、結晶粒内におけるナノクラスタの形成挙動解析結果 (Fig. 6, Table 2) をもとに、結晶粒界近傍での析出組織変化を **Fig. 7** のように考察した。まず、焼入れ直後では両合金とも過飽和固溶体状態にあり、また、多量の焼入れ過剰空孔を含んでいる (Fig. 7(a), (c))。続いて時効すると、三元合金では粒界近傍に存在する Zn や Mg 原子は析出相として核生成・成長する前に粒界に拡散して、粗大な粒界析出物を形成し、同時に幅の広い PFZ を生じる (Fig. 7(b))。一方、Ag 添加合金では三元合金で起こる Zn や

Table 2 Quantitative evaluation of nanoclusters formed in the grain interior region of the Al-Zn-Mg ternary and Ag-added alloys aged at 393 K for 0.6 ks

	Al-Zn-Mg ternary alloy	Ag-added alloy
Number density (m^{-3})	1.9×10^{24}	5.4×10^{24}
Average size (atoms/cluster)	20.5	17.7
Volume fraction (%)	0.21	0.79
Zn/Mg ratio	1.4	1.4

Mg のクラスタリングに加えて、Ag を含む Zn および Mg のナノクラスタが優先的に形成し、粒界に拡散する Zn や Mg 原子は少なくなる。そのために粒界析出物サイズは小さく、また PFZ 幅も狭くなる (Fig. 7(d))。このような Ag 原子による異質核生成作用は、Al 中の Zn-X 原子間および Mg-X 原子間相互作用エネルギー (X はマイクロアロイ元素)^{17),18)} によって合理的に解釈することができる。すなわち、Ag は他の元素と比較して Zn ならびに Mg と強い引力作用があることが示され、3DAP 分析で検出された Zn-Mg-Ag クラスタ (Fig. 6(b)) が、Zn-Ag 間および Mg-Ag 間の強い相互作用によって形成されたものであることがわかる。

4.2 組織パラメータが引張特性に及ぼす影響

Fig. 4 において、A.Q. のプロットから左上に進む曲線が時効時間の進展に伴う引張特性、すなわち耐力および伸びの変化を表していた。そのため、例えば三元合金 433 K 時効材の曲線と比較して、他の曲線がすべてグラフの右上側を推移していることから、時効温度を低下させること、または Ag を微量添加することにより、本系合金の強度および延性バラン

Fig. 6 Three-dimensional atom maps of the nanoclusters formed in the grain interior region of (a) the Al–Zn–Mg ternary and (b) Ag-added alloys aged at 393 K for 0.6 ks. Spherical points show Zn, Mg and Ag atoms, respectively.

Fig. 7 Schematic illustration of mechanisms of PFZ formation in the Al–Zn–Mg ternary ((a) and (b)) and Ag-added ((c) and (d)) alloys. The microstructural difference after aging ((b) and (d)); i.e. width of PFZ and size of grain boundary precipitates, is attributed to the heterogeneous nucleation effect by Ag atoms.

スが向上することがわかった。そこで本研究では、耐力や伸びなどの引張特性と PFZ 幅や粒界析出物のサイズなどの組織パラメータを対応付ける試みを行った。

Fig. 8 は、横軸に PFZ 幅、奥行き方向の軸に粒界析出物サ

イズ、縦軸に耐力をとり、対応する伸びを 10% 以下、10～15%、15～20%、20～25%、25% 以上と 5 つに区分けして異なる記号でプロットしたグラフである。PFZ 幅と粒界析出物サイズがともに小さい場合 (図中に ○ で囲む) は、耐力が増加

すると伸びが小さくなる傾向を示し、一方、PFZ 幅、粒界析出物サイズが大きくなるにつれて同程度の耐力に対して、伸びが低下していくのが読み取れる。これらの傾向をより明確に示すため Fig. 9 に耐力値が 170~280 MPa の範囲にある合金の粒界析出物サイズ、PFZ 幅および伸びの関係を示す。粒界析出物サイズが比較的小さい場合 ($r_s < 20$ nm) には、PFZ 幅の増加に伴って延性が低下する傾向を示し、時効初期における本系合金の引張特性に対して PFZ が悪影響を及ぼしていることがわかった。一方、粒界析出物サイズが粗大な場合

Fig. 8 Quantitative correlation between width of PFZ, size of grain boundary precipitates, 0.2% proof stress and elongation of Al-Zn-Mg ternary and Ag-added alloys under various aging conditions.

($r_s > 40$ nm) には、延性はそれほど PFZ 幅には依存せず、つねに低い伸び値を示した。これは、後述するように粒界析出物と母相との界面剥離が高温・長時間時効ほど起こりやすく、破壊様式が粒内破壊から粒界破壊に変化したためと考えられる (Fig. 5(a))。このように、PFZ 幅や粒界析出物サイズなどの組織パラメータと耐力や伸びなどの引張特性とを関係付けることにより、本系合金の延性を向上させるために必要

Fig. 9 Quantitative correlation between width of PFZ, size of grain boundary precipitates and elongation of Al-Zn-Mg ternary and Ag-added alloys at a level of $\sigma_{0.2} = 170\text{--}280$ MPa.

Fig. 10 Schematic illustration of deformation processes during (a) transgranular and (b) intergranular fractures in Al-Zn-Mg(-Ag) alloys.

な粒界近傍組織の最適制御の指針を見出すことができる。しかし、各パラメータを数式で統一的に関係付けるところまでは至っておらず、今後の課題となっている。

4.3 破壊様式の変化

Fig. 5で明らかとなった各合金の破壊様式も、上述した引張特性および組織パラメータから合理的に解釈することができる。粒内破壊、粒界破壊の2つの破壊様式が生じる際の微視的な破断プロセスをFig. 10に模式的に示す。すなわち、粒界析出物サイズが小さい三元合金亜時効材 (Fig. 5(b), (c)) や Ag 添加合金 (Fig. 5(d)) では、PFZ 内部で優先的にすべり変形が生じるものの、PFZ 自身の強度が粒内部と比較して十分高いために¹⁴⁾、き裂は粒内側へも伝播して粒内破壊となる。しかしながら、PFZ 幅の増加に伴って伸びが低下する (Fig. 10) ことから、やはり PFZ 内における優先的なすべり変形は本系合金の延性低下をもたらしているといえる。一方、粒界析出物サイズが大きい三元合金ピーク時効材 (Fig. 5(a)) では、PFZ 内部の溶質濃度の低下による固溶強化量の減少¹⁴⁾に加えて、粗大化した粒界析出物と母相との界面剥離が起こり、発生したボイドが PFZ 内部や粒界上で合体・成長して粒界破壊となると推定される。

5. 結 言

Al-4.9%Zn-1.8%Mg(-0.3%Ag) (mass%) 合金の結晶粒界近傍組織、特に PFZ と粒界析出物に着目し、種々の熱処理を施すことで PFZ 幅や粒界析出物サイズなどの組織パラメータを変化させ、得られた耐力や伸びなどの引張特性と対応させた。得られた結果を以下に示す。

(1) 373K で時効を行うと、三元合金および Ag 添加合金ともにきわめて微細な析出物が粒界のごく近傍まで形成し、PFZ はほとんど観察されなかった。また、これは 393K 時効を施した Ag 添加合金でも同様であった。一方、393K 時効を施した三元合金および 433K 時効を施した Ag 添加合金では、片幅 50nm 以下の PFZ が観察され、さらに 433K 時効を施した三元合金では、片幅 350~400nm の幅の広い PFZ が観察された。

(2) Ag を添加することにより、本系合金の結晶粒内で形成するナノクラスタの数密度、体積率が増加した。このことにより、Ag 添加による PFZ 幅および粒界析出物サイズの減少は、Ag を含むナノクラスタが形成されて粒界に拡散する Zn や Mg 原子数を低減させ、より粒界近傍まで析出組織が形成されるためと考えられる。このような Ag 原子による異質核生成作用は、Zn-Ag 間および Mg-Ag 間の強い引力作用によるものと解釈される。

(3) PFZ はそれ自体で本系合金の延性低下を引き起こし、また、粒界析出物サイズも延性に影響する。本系合金をより低温で時効処理したり、Ag を微量添加するなどして PFZ 幅を狭くし、同時に粒界析出物の成長を抑制すると、同一耐力でも2倍以上の伸びが得られる。

(4) PFZ 幅や粒界析出物サイズなどの組織パラメータと、耐力や伸びなどの引張特性を関係付けることは、本系合金の粒界近傍組織を最適に制御し、強度や延性の向上を図る指針となる。

最後に、本研究は 21 世紀 COE プログラム「産業化を目指したナノ材料開拓と人材育成」ならびに(株)日本アルミニウム協会の平成 15, 16, 17 年度研究助成事業の支援によるものであることを付記し、謝意を表す。また、(株)軽金属奨学会の教育研究資金ならびに NEDO/JRCM の「実用材料分野におけるナノメタル技術の研究開発」による支援にも併せて謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) たとえば、馬場義雄、吉田英雄：日本金属学会会報，**22** (1983)，115-120.
- 2) G. Thomas and J. Nitting: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 81-90.
- 3) A. J. Sendriks, P. W. Slattery and E. N. Pugh: Trans. ASM, **62** (1969), 815-.
- 4) N. Ryum: Acta Met., **16** (1968), 327-332.
- 5) 村木裕世，吉永日出男，幸田成康：軽金属，**19** (1969)，344-351.
- 6) T. Kawabata and O. Izumi: Acta Met., **24** (1976), 817-825.
- 7) A. K. Vasudean and R. D. Doherty: Acta Metall., **35** (1987), 1193-1219.
- 8) G. M. Ludtka and D. E. Laughlin: Metall. Mater. Trans., **13A** (1982), 411-425.
- 9) 里 達雄：ふえらむ，**6** (2001)，787-792.
- 10) T. Sato, S. Hirose, K. Hirose and T. Maeguchi: Metall. Mater. Trans., **34A** (2003), 2745-2755.
- 11) I. J. Polmear: Journal of Institute of Metals, **89** (1960-61), 51-59.
- 12) Y. Baba: Trans. JIM, **7** (1966), 224-234.
- 13) S. K. Maloney, K. Hono, I. J. Polmear and S. P. Ringer: Micron, **32** (2001), 741-747.
- 14) T. Ogura, S. Hirose and T. Sato: Sci. Tech. Adv. Mater., **5** (2004), 491-496.
- 15) T. Ogura, S. Hirose, A. Cerezo and T. Sato: Materials Science Forum, 519-521 (2006), 431-436.
- 16) M. K. Miller: Atom probe tomography, Analysis at the atomic level, Kluwer Academic/Plenum Publishers (New York), (2000), 158-160.
- 17) T. Hoshino and F. Nakamura: J. Metastable and Nanocrystalline Materials, 24-25 (2005), 237-240.
- 18) 廣澤渉一，中村文滋，里 達雄，星野敏晴：軽金属，**56** (2006)，621-628.