研究論文

Al-0.25 mass%Sc 合金の時効析出

佐野 直幸*・曹 亨鎬**
平野 賢一***・桜井 利夫*

Precipitation study of an Al-0.25 mass%Sc alloy

Naoyuki SANO*, Hyung-ho JO**
Ken-ichi HIRANO*** and Toshio SAKURAI*

The precipitation process during aging at 573 K of an Al-0.25 mass%Sc alloy has been investigated by means of electrical resistivity and hardness measurements, transmission electron microscopy (TEM) and atom-probe field ion microscopy (AP-FIM). It was found that spherical particles of the Al_3Sc phase having the L_{12} structure precipitate homogeneously from beginning. The coarsening of the particles follows the Lifshitz-Wagner rule after the completion of the nucleation-and-growth stage, and the particles have the coherency with the matrix even in the over-aged state. The composition of the precipitates was measured using the AP-FIM. The Sc concentration of the precipitates was less than the equilibrium value (25 at.%) at the early stage of aging and reached to 25 at.% upon over-aging.

Keywords: precipitation, Al-base alloy, Ostwald ripening, atom-probe field ion microscopy, L_{12} structure

(Received December 12, 1988)

1. 緒 言

Sc の Al に対する固溶度は他の遷移金属 (Ni, Fe など) 同様, 非常に小さい¹⁾が少量の Sc の導入が著しい時効硬化性をもたらすことが報告されている^{2), 3)}。したがって Al-Sc 系は新たな実用アルミニウム合金として大きな可能性をもっており, また既存のアルミニウム合金への添加元素としての Sc の役割も注目される。Al-Sc 2 元系の状態図は文献⁴⁾などに求めることができるが Al-Sc 合金の析出過程の研究報告は非常に少なく, 現在のところ, まだ確立されているとはいえない。Drits ら²⁾は固溶限以上の Sc を含むチルキャストした試料において L_{12} 型規則格子構造をもつ平衡相 Al_3Sc が不連続析出することを報告している。また溶体化処理後時効した場合には母相に整合な Al_3Sc が析出することが Blake と Hopkins によって報告されている³⁾。一般に合金の機

械的性質を改善しようとする場合, 不連続析出は好ましい形態ではない。したがって完全に溶体化できる組成の合金を用いて過飽和固溶体からの (連続) 析出過程を調べることが重要である。Al-Sc 合金を溶体化処理の後, 低温に焼き入れて比較的低温で時効すると微細で均一に分布した Al_3Sc が均一核生成によって析出することが期待され, この析出相が Al-Sc 合金の著しい時効硬化能を担っていると考えられる。そこで本研究では Al-0.25 mass%Sc 合金の析出過程を明らかにするため, 電気抵抗測定, 硬さ測定, 透過電子顕微鏡による研究に加えて個々の原子を観察同定することができるアトム・プローブ・フィールド・イオン顕微鏡による研究を行った。

2. 実験方法

Al-Sc 合金はアルミナをつばを用いてアルゴンガス雰囲気中で高純度アルミニウム (純度 99.999%) と母合金

* 東京大学物性研究所 (東京都)。The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo (Minato-ku, Tokyo)。

** 東北大学工学部材料物性学科 (仙台市) [現在: 韓国鉱業製錬(株)研究所 (韓国)]。Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University (Sendai-shi, Miyagi) [Present: Research Center, Korea Mining and Smelting Co., Ltd, (Seoul, Korea)]。

*** 東北大学工学部材料物性学科 (仙台市)。Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University (Sendai-shi, Miyagi)。

(Al-2.1 mass%Sc)を高周波溶解して作製した。インゴットを773 Kにて7日間均一化焼鈍した後圧延、スウェーピングおよび線引きにより各測定法に適した形状の試料を作製した。試料の分析組成はAl-0.25 mass%Scであった。各種形状に成形された試料をアルゴンガス雰囲気中で910 Kにて1時間溶体化処理後、氷水中に焼き入れた。焼き入れ後ただちにアルゴンガス雰囲気中で573 Kにて種々の時間時効した。電気抵抗測定用試料（ワイヤー）は石英ホルダーに取り付けた状態で上述の熱処理を行った。硬さ測定用試料（ディスク）、透過電子顕微鏡用試料（フォイル）およびアトム・プローブ・フィールド・イオン顕微鏡用試料（ワイヤー）はバイレックスガラス管にアルゴンガス封入し熱処理した。

電気抵抗測定は通常の四端子法により試料を液体窒素中に保持して行った。硬さはビッカース微小硬度計（荷重500 g）により6点平均の測定値をとった。透過電子顕微鏡用試料はHNO₃:H₂O=9:1の電解浴で双ジェット研磨により作製し、JEOL-200Bによって観察した。アトム・プローブ・フィールド・イオン顕微鏡の試料チップはHNO₃の電解浴、交流4 Vにて作製した。フィールド・イオン顕微鏡観察は試料チップを約40 Kに冷却し、結像ガスには $\sim 10^{-2}$ PaのH₂, He, およびNeを用いた。アトム・プローブ分析に用いた装置はエネルギー収束・飛行時間型アトム・プローブで、本合金中に現れる析出物の組成の決定を行った。各時効条件について10~30個の析出物の分析を行いその平均値をとった。本装置の詳細およびフィールド・イオン顕微鏡全般については文献^{5),6)}に詳しい。アトム・プローブ分析は 4×10^{-8} Paの超高真空中で行われ試料チップ温度は40 K, パルス比 [V(P)/V(DC)] は0.2~0.3であった。ただし、V(DC)は試料チップの保持電圧、V(P)はイオンの飛行時間を測定するタイマーを起動させるトリガーパルスの電圧である。

3. 実験結果

3.1 電気抵抗測定

Fig. 1はAl-0.25 mass%Sc合金を焼き入れ後573 Kにて時効した場合の電気抵抗の変化を時効時間 t に対してプロットしたものである。電気抵抗は潜伏期を経た後単調に減少している。これは析出物の核生成・成長によって母相中のSc濃度が減少してゆくことを表している。時効時間が 10^4 sよりも大きい領域では時効時間と共にわずかに減少していく。異なるSc濃度の試料を用いて焼き入れ直後のそれぞれの電気抵抗を測定し、ScのAl中での残留抵抗を求めたところ $3.8 \mu\Omega\text{cm/at}\%$ (77 K) となった (Fig. 2)。この値を用いて電気抵抗の測定値を母相中のSc濃度に換算することができる。Gibbs-

Fig. 1 Electrical resistivity change during aging at 573 K of an Al-0.25 mass%Sc alloy.

Fig. 2 Specific resistivity of super-saturated solid solution of Al-Sc alloys quenched from 910 K, as a function of Sc concentration.

Thomson の式および Lifshitz-Wagner の式を用いると、等温時効中に析出物が粗大化の過程にあるときの母相中の溶質濃度 C は時効時間 t と次式の関係にあることが示される^{7),8)}。

$$C - C_e = (kt)^{-1/3} \quad (1)$$

ここで C_e は時効温度における母相中の平衡溶質濃度、 k は定数である。母相中の Sc 濃度を $t^{-1/3}$ に対してプロットしたのが Fig. 3 である。 $t > 3 \times 10^5$ s の長時間側では直線性が見られ、析出物の粗大化が起こり、それが Lifshitz-Wagner のオストワルド成長の理論^{9),10)}に従っていることがわかる。すなわち、Fig. 1 の長時間で見られた電気抵抗のわずかな減少は析出物の粗大化によるものである。

3.2 硬さ測定

時効時間に対するビッカース微小硬さの変化を Fig. 4 に示す。時効時間 10^4 s で最高値に達した後の硬度の減少はきわめて緩やかである。このことは本合金が 573 K というアルミニウム合金としては高温での時効において

Fig. 3 The Sc concentration in the matrix of an Al-0.25 mass%Sc alloy aged at 573 K, as a function of aging time $t^{-1/3}$.

Fig. 4 Age-hardening curve of an Al-0.25 mass%Sc alloy during aging at 573 K.

過時効状態に至るのにきわめて長い時間を必要とすることを意味している。

3.3 透過電子顕微鏡 (TEM) およびフィールド・イオン顕微鏡 (FIM) 観察

573 K にて 6×10^3 s 時効した試料の TEM 像 (明視野像) を **Fig. 5** に示す。非常に微細な析出粒子が母相中に均一に分散している様子がわかる。(110) 回折パターンでは超格子反射は不明瞭である。**Fig. 6** は 573 K にて 6×10^4 s 時効した試料の TEM 像である。析出物周辺の整合ひずみによるコーヒー豆状のコントラストが観察される。**Fig. 7** は、**Fig. 6** と同様な時効条件の試料の FIM 像である。電界イオン顕微鏡では試料ティップの表面原子層を電界蒸発によって順次、はく離していくため試料ティップ内部に存在する析出粒子が表面に露出してくる。さらに電界蒸発を進めると析出粒子自身もその最外層から一原子層ずつはく離していくので FIM 像を次々に観察することによって析出粒子の断面形状を調べることができる。また析出粒子中の溶質濃度は母相のそれと著しく異なるので、結像ガスに対する結像能の差に

Fig. 5 Transmission electron micrograph with the (110) orientation diffraction pattern of an Al-0.25 mass%Sc alloy aged at 573 K for 6×10^3 s.

Fig. 6 Transmission electron micrograph with the (001) orientation diffraction pattern of an Al-0.25 mass%Sc alloy aged at 573 K for 6×10^4 s.

Fig. 7 Field ion micrograph of an Al-0.25 mass%Sc alloy aged at 573 K for 6×10^4 s, imaged with Ne + H₂ mixture. Two Al₃Sc precipitates are imaged brightly (arrows).

よって FIM 像では析出相と母相とで明暗のコントラストを生じる。**Fig. 7** では析出物 (矢印で示す) は明るくイメージされている。電界蒸発を繰返していくと析出相

Fig. 8 Transmission electron micrograph with the (110) orientation diffraction pattern of an Al-0.25 mass%Sc alloy aged at 573 K for 6×10^5 s.

Fig. 9 Field ion micrograph of an Al-0.25 mass%Sc alloy aged at 573 K for 6×10^5 s, imaged with He; a) a brightly imaging precipitate observed on the (200) plane, b) another precipitate observed on the (111) plane.

の像の形状（断面形状）が小さな円から次第に大きくなっていき最大円となった後で再び小さくなっていくのが観察された。この結果は、本合金の析出物が球状であることを示唆するものである。析出物と母相との界面で、結晶面を示す同心円が連続であることが見受けられ、析出物が母相と整合関係にあることがはっきりわかる。また(001)回折パターン（Fig. 6）には強い超格子反射が見られる。したがって観察された析出物は $L1_2$ 型規則格子構造をもった Al_3Sc 相であると考えられる。573 K にて 6×10^5 s 時効した試料の TEM 像を Fig. 8 に示す。析出物が 6×10^4 s 時効中に見られるものよりも大きく成長している様子が見られる。コーヒー豆状のコントラス

Fig. 10 The atomic arrangements of the Al_3Sc phase, having the $L1_2$ structure.

トは依然として観察されている。(110)回折パターンは超格子反射を示している。Fig. 9 に示す FIM 像は、 6×10^5 s 時効した試料において(111)面および(200)面近傍に現れた析出物を観察したものである。 Al_3Sc は $L1_2$ 型規則格子構造をもつので、(200)面に積み重なった結晶面の組成は Fig. 10 のように交互に 0-50-0-50-at%Sc となるはずである。さらに析出物中の Sc 原子のみが明るく結像すると考えられるので、(200)面について電界蒸発によって一原子面ずつはぎ取りながら析出物を観察していくと、明るく結像する結晶面と暗く結像する結晶面とが交互に現れることが期待される。他方、析出物が 25 at%Sc という化学量論組成を維持している限り、(111)面上に現れる析出相の各(111)面における Sc 濃度は 25 at% と一定になるはずである。したがって、(111)面上に観察される析出粒子においては順次電界蒸発させていっても暗く結像する結晶面は決して観察されないことになる（Fig. 10 参照）。Fig. 9 においては(200)面上に現れた析出粒子の内側では、暗く結像する結晶面（正確には結晶面の縁を示す同心円）が交互に現れており、一方(111)面上の析出粒子ではその内側に見られる同心円はすべて明るく結像している。このことは析出相が Al_3Sc の組成をもっていることを示唆する。しかしながら、FIM 像だけから、正確な Sc 濃度を求めることはできない。573 K にて 6×10^6 s 時効した試料の FIM 像を Fig. 11 に示す。 6×10^6 s というかなり長時間の時効をした後でも、析出粒子は依然として母相との整合関係を保持している。

3.4 アトム・プローブ分析

析出物のアトム・プローブ分析は selected area 分析法によった。この分析法は、一つの析出粒子の分析を行うごとにプローブ・ホールを分析しようとする析出粒子の中心にくるように設定する手法である。本実験の場合のように析出粒子の大きさがプローブ・ホールの投影直径よりも十分に大きな場合は、電界蒸発後にプローブ・ホ

Fig. 11 Field ion micrograph of an Al-0.25 mass% Sc alloy aged at 573 K for 6×10^6 s, imaged with Ne. An Al_3Sc precipitate is imaged brightly at the center (arrow).

ールを通過して検出器に到達するイオンはすべて析出粒子中からのものとみなしてよい。1つの析出物から検出された Sc 原子の数は分析した析出物の大きさによって異なるが、おおむね50~200個であった。

573 K での時効によって生成した析出物の Sc 濃度を時効時間に対してプロットしたのが、**Fig. 12** である。○はその時効条件で生成した析出相の Sc 濃度の平均値である。析出粒子の原子・プローブ分析ではたかだか1000個程度の原子しか数えられないので、その組成決定には統計的誤差 (δ) が入ることが避けられない。 δ は次式で与えられる⁶⁾。

$$\delta(\%) = (1/N) \sqrt{(n_A n_B / N)} \times 100(\%) \quad (2)$$

ここで N は析出粒子から検出された総原子数、 n_A および n_B は、それぞれ析出粒子から検出された A 原子数および B 原子数である。 δ は、原子・プローブ分析された一つ一つの析出粒子の Sc 濃度について求められるものである。すなわち、 i 回目に原子・プローブ分析された析出粒子の Sc 濃度は $C_i^{\text{Sc}} \pm \delta_i$ と表すことができる。**Fig. 12** 中の ○ は $(\sum_{i=1}^n C_i^{\text{Sc}}) / n$ の値であり、エラーバーは $C_i^{\text{Sc}} \pm \delta_i$ の値の最大値と最小値の範囲を示している。Al-Sc 2 元系平衡状態図⁴⁾が示すところでは、573 K における平衡析出相は Al_3Sc であり Sc 濃度は 25 at% である。ところが原子・プローブ分析の結果 (**Fig. 12**) では、いずれの時効条件においても析出物中の Sc 濃度は 25 at% 以上を示している。また、析出物中の Sc 濃度は時効時間が 6×10^5 s までは増加し約 35 at% に達している。

4. 考 察

Al-0.25 mass% Sc 合金の析出過程は透過電顕および FIM 観察によれば、単純に $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ の形を取り、 β は L_{12} 型規則格子構造をもった Al_3Sc 相でありこれが最初

Fig. 12 The Sc concentration of the precipitates formed in an Al-0.25 mass% Sc alloy aged at 573 K, as a function of aging time.

から均一に析出し、他の Al 合金に見られるような準安定相や G.P. ゾーンの形成はないようである。析出粒子は球状で母相とは整合関係にある。析出物および母相の結晶構造はともに fcc であり、その類似性ゆえになんら準安定相の形成を介さずに直接 Al_3Sc 相が析出してくるものと考えられる。さらに析出物は母相と整合のまま L_{12} 構造をもって生成するので、その核生成のエネルギーは大きなものではないであろう。したがって均一核生成が起こるであろう。核生成-成長段階を終了すると析出物は Lifshitz-Wagner の理論に従って粗大化段階に入る。いずれの段階においても、透過電顕および FIM 観察による限り、 Al_3Sc 相以外の準安定析出相は観察されなかった。

このように Al-0.25 mass% Sc 合金の析出過程は非常に単純なものと考えられるが、一方析出相 Al_3Sc の原子・プローブ分析ではまったく予期しない結果が得られた。**Fig. 12** に示すように、析出物の Sc 濃度は時効の初期段階においては 27 ± 4 at% であり、その後時効時間の増大と共に 35 ± 3 at% へと増加している。Al-Sc 2 元系平衡状態図⁴⁾によれば Al_3Sc の固溶領域はなく化学量論組成値においてしか存在しないようである。今回の原子・プローブ分析の結果は従来の研究報告からはまったく予想されなかったのである。しかしながら **Fig. 12** に示した原子・プローブ分析の結果は次の二つの点で問題がある。

(1) TEM 観察において L_{12} 型規則格子構造を示すスポットが得られているにもかかわらず析出物中の Sc 濃度が 25 at% 以上を示している。

(2) 時効時間の増大と共に析出物の Sc 濃度は増大して行き、ある一定値に達しているように見える ($\sim 10^5$ s : $\sim 35 \pm 3$ at% Sc)。

Fig. 13 Depth concentration profile of the equilibrium precipitate, Al_3Sc formed in an Al-0.25 mass%Sc alloy aged at 673 K for 6×10^4 s.

(1)についてはアトム・プローブ分析における定量性の問題¹¹⁾がまず考えられる。すなわち母相に比べてSc濃度の大きい析出物がFIM像で明るく観察されることから、Sc原子の蒸発電界強度はAl原子のそれよりも高いと考えられる。したがってアトム・プローブ分析において、Al原子が優先蒸発している可能性がある。つまり、いくつかのAl原子は検出器を動作させるトリガー・パルス電圧と同期せずに電界蒸発してしまい、その結果見掛け上Sc濃度が大きく現れてくる。単にSc濃度が予想される値(25 at%)よりも大きいということであればアトム・プローブ分析の結果はこうしたartifactで説明でき、析出物の真の組成は25 at%Scとも考えられる。蒸発電界強度の低い原子が優先蒸発してしまって正しい組成が得られないというケースはアトム・プローブ分析においてはときたま見られる現象であるが、パルス比 $[V(P)/V(DC)]$ を大きく取ることによってこのartifactは解決できる。一般に適当なパルス比を設定するためには既知の組成の試料の過飽和固溶体を種々のパルス比においてアトム・プローブ分析して、その結果から正しい組成を与えるパルス比の最低値を求めることが行われる。概して $V(P)/V(DC) > 0.15$ であればよいことが知られている。本実験で用いたAl-0.25 mass% (0.15 at%) Sc合金では溶質濃度が小さすぎてこのような手続きを行うことが困難であったので、パルス比を十分に大きく(0.2~0.3)設定している。またパルス比を0.2とした場合と0.3とした場合とで分析結果にはこれといった相違は見られなかった。

そこで、さらに高温の673 K (400°C)で 6×10^4 s時効した試料中に形成される析出相のアトム・プローブ分析を行った。本時効条件では析出相は平衡状態図が示すところの平衡相 Al_3Sc と考えられるので、これをリファレンス値とみなし得ると仮定した。分析条件は573 K時効

と同じにとり、真空中で、パルス比は0.2である。その結果をFig. 13に示す。析出物中のSc濃度はFig. 13の傾きから 34 ± 2 at%と求められた。この値はFig. 12における析出物中のSc濃度の飽和値とよく一致している。すなわち673 K 6×10^4 s時効した試料中に形成される析出物は、573 Kで 6×10^5 s以上時効した試料中の析出物と同程度のSc濃度をもつことがわかる。この結果はアトム・プローブ分析による析出物中のSc濃度が大きいほうにシフトしてしまっていることを示している。673 K時効で得られたデータをもとに、34%を25%とみなすと(calibration factorとして25/34を乗じる)、Fig. 12の飽和一定値はほぼ25%とみなすことができ、析出物が L_{12} 型規則格子構造を持ちその組成が化学量論値であるという考えに合わせることができる。

析出物中のSc濃度の絶対値の決定は現段階では困難であるが同一分析条件で得られた各時効条件でのデータの比較は可能である。準安定相の熱力学的考察によれば、その溶質濃度は平衡相のそれよりも高いと考えるのが妥当である¹²⁾。しかしながら本実験の結果では平衡状態に近いと考えられる状況においての方が析出物中の溶質濃度が高くなっており、またAl-Sc 2元系では現在までのところ準安定相が形成されるという報告はない。析出相 Al_3Sc が時効のかなり進んだ段階まで、母相と整合関係を保ち得るということから考えて Al_3Sc 相の生成以前にさらに界面エネルギーの小さい準安定相を形成する必要性はあまりないといえるだろう。

Fe-Cu 2元系において析出相が漸次その溶質濃度を増大させ純Cuあるいは純Feに到達することがアトム・プローブ分析で報告されている^{13),14)}。平衡状態図によれば過飽和の母相からは純Cuの析出が予想されるが、Goodmanら¹³⁾はFe-1.4 at%Cu合金を500°Cで時効したときの相分解の過程を調べている。FIM像の観察も合わせて行い、析出物はそのサイズが ~ 40 Åに達するまではbccの母相と整合に生成していることを見いだした。また最高硬さを与える時効条件(500°C, 3 h)では平均サイズ24 Åの析出粒子が母相と整合に生成していてそのCu濃度は約50 at%と平衡濃度に比して著しく低く、Cu濃度が平衡値100%に達するときには過時効状態にあることが示された。さらに彼らは、熱力学的に種々のパラメータを仮定、計算し析出核の組成が60~90% Cuの範囲にあることを示唆している。これは彼らの実験結果と一致している。また、Honoら¹⁴⁾はCu-1.2 at%Fe合金を500°Cで時効したときの相分解をアトム・プローブFIMにより調べ、やはり析出物中のFe濃度が60 at%から平衡値100%に漸次近づいていくことを示している。

Al-Sc 2元系合金においては熱力学的パラメータのデ

ータがまだ不十分であるため実験結果と計算結果との比較は困難である。しかしながら本合金においても過時効状態において析出相の Sc 濃度が平衡値に達している (Fig. 3, Fig. 4 および Fig. 12) という実験結果は興味深い。L1₂ 型規則格子構造の析出相が fcc 母相中に析出してくる本系合金のような場合、母相と析出相は同一結晶構造とみなしてよいので自由エネルギー組成図はいわゆる整合析出線を生み出す形のもの、すなわち凹部を二つもったものを考えてよい。したがって新相形成による自由エネルギー減少分 ΔG_v が正になる範囲は化学量論組成値を最大にしてそれよりも Sc 濃度の小さい組成の方に広がっていると考えられる。Fe-Cu 系のように析出核形成の活性化エネルギーが析出核組成にあまり依存しなければ、Al-Sc 系においても析出相の組成が初めから平衡値である必要はない。詳しい熱力学的パラメータのデータにもとづく計算とさらに詳細な実験が必要である。

5. 結 言

Al-0.25 mass%Sc 合金を 573 K にて種々の時間時効し、電気抵抗測定、硬さ測定、透過電子顕微鏡および FIM 観察、およびアトム・プローブ分析により、その析出過程を調べ以下の結論を得た。

(1) 析出相 Al₃Sc のアトム・プローブ分析では Al 原子の優先蒸発によって Sc 濃度が高めに計測されたが平衡相の “Al₃Sc” を標準値として校正を行い、時効時間の影響を調べた。その結果、時効時間の増大と共に析出相中の Sc 濃度が増加する傾向が観測され粗大化過程に入ると平衡値に達することが示された。

(2) 過飽和固溶状態からの析出はなんら結晶構造の異なる準安定相を介さずに最初から L1₂ 型規則格子構造をもった Al₃Sc 相が均一に核生成・成長する。

(3) 析出相 Al₃Sc は球状でその粗大化過程は Lifshitz-Wagner のオストワルド成長の理論に従う。また粗大化過程においても母相との整合関係は保持されている。

透過電子顕微鏡写真の撮影にあたっては東北大学大学院生斎藤英之氏の協力を得ました。アトム・プローブ分析にあたっては長谷川幸雄氏 (東京大学物性研究所)、寶野和博博士 (カーネギー・メロン大学) および H. W. Pickering 教授 (ペンシルベニア州立大学) らの協力、ご助言をいただきました。また本研究は財団法人軽金属奨学会の助成金によって支援されました。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) S. Fujikawa, M. Sugaya, H. Takei and K. Hirano: *J. Less-Comm. Metals*, **63** (1979), 87.
- 2) M. E. Drits, J. Dutkiewicz, L. S. Toropova and J. Salawa: *Crystal Res. Technol.*, **19** (1984), 1325.
- 3) N. Blake and M. A. Hopkins: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 2861.
- 4) R. P. Elliot and F. A. Shunk: *Bull. Alloy Phase Diagram*, **2** (1981), 222.
- 5) T. Sakurai, T. Hashizume and A. Jimbo: *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984), 38.
T. Sakurai, A. Sakai and H. W. Pickering: *Adv. Electronics & Electron Phys.*, Suppl **20**, Academic Press, (1988).
桜井：日本物理学会誌, **40** (1985), 709.
- 6) E. W. Muller and T. T. Tsong: *Field Ion Microscopy, Principle and Application*, Elsevier, New York and London, (1969).
R. Wagner: *Field Ion Microscopy in Materials Science, Crystal 6*, Springer-Verlag, New York, (1982).
- 7) A. J. Ardell: *Acta Met.*, **15** (1967), 1772.
- 8) 藤川, 及木, 平野: 軽金属, **29** (1979), 331.
- 9) I. M. Lifshitz and V. V. Slyuzov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961), 35.
- 10) C. Wagner: *Z. Electrochem.*, **65** (1961), 581.
- 11) 中村: 日本金属学会報, **25** (1986), 680.
- 12) M. Hillert: *Acta Met.*, **1** (1953), 764.
- 13) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low: *Met. Trans.*, **4** (1973), 2363, 2371.
- 14) K. Hono, H. W. Pickering and T. Sakurai: *Scripta Met.*, **22** (1988), 881.