電子顕微鏡による Al-1.6 at%Cu 合金における $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態の研究

呂 忱* 藤田 廣志** 田口 英次***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 2 (1991), pp. 110-117

An Electron Microscope Study of $\theta' \rightarrow \theta$ Phase Transformation in Al-1.6 at%Cu Alloys

Chen Lu*, Hiroshi Fujita** and Eiji Taguchi***

Details of the $\theta' \rightarrow \theta$ phase transformation in an Al-1.6 at%Cu alloy have been investigated by high resolution electron microscopy including *in-situ* experiments. The results obtained are summarized as follows.

(1) Growth of θ' -phase occurs by movement of both the incoherent interfaces and ledges of the stepped structure on θ -phase coherent interfaces, and a large coherent strain is induced at the growth front so that the interfacial dislocations are formed.

(2) θ -phase crystals are frequently formed at the intersection between two θ' -phase structures.

(3) θ -phase crystals of rod-shape grow to platelets with a large aspect ratio by absorbing the θ' -phase nearby, but the interfaces of both structures are separated from each other in general.

(4) The interface of θ -phase crystals has also a stepped structure whose main component is one of the $\{110\}_\theta$ planes of the θ -phase, and its average orientation is inclined at about 13° against one of the $\{100\}_\alpha$ planes of the matrix aluminum in this alloy. The average orientation widely changes in the foil specimens by *in-situ* aging in general.

These results are discussed from a viewpoint of the interfacial energy based on the orientation relationships among the matrix, θ' - and θ -phase structures.

(Received June 13, 1990)

Keywords: θ' -phase, θ -phase, phase transformation, interface, stepped structure, aluminum-copper alloy

I. 緒 言

時効性合金の析出過程は、G. P. ゾーン(一種の原子・クラスター)→中間相→平衡相の過程をとることが多い。Al-Cu 低濃度合金(<2.5 at%Cu)はその代表的なものである。この合金の析出過程は古くより注目され、その初期には X 線法を中心に⁽¹⁾、最近では、透過電子顕微鏡法⁽²⁾⁻⁽³⁾(以下電顕)とか、FIM 法を用いた原子構造の直接観察⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、オージェ電子分光法による荷電子の挙動の研究⁽⁷⁾など、幅広い研究がなされている。それにもかかわらず、各段階における相変態機構とその成長過程の詳細については以下のように不明な点が多い。①初期時効条件と G. P. ゾーンにおける Cu 原子の凝集状態との関係、②凝集した Cu 原子集団の時効による変化、特に中間相 θ' への転移過程、および③ θ' 相から平衡相 θ 相への相変態機構。

これらの問題の中で、本研究では主として $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態について調べた。この問題については、すでに透過電顕法によるその場観察が行われている⁽⁸⁾が、当時は低電圧であったために現象が試料厚さの効果を強く受けている可能性があり、また分解能も十分とはいえなかった。本研究では、超高電圧および高分解能電顕によるその場観察を中心として、結果の信頼度を高めると共に、原子尺度の観察を行った。

II. 試料および実験方法

試料には Al-1.6 at%Cu の $\{100\}$ 面方位の単結晶を用い、放電加工機による直径 3 mm、厚さ 130 μm の円盤を切り出した。これを 800 K で 36 ks の溶体化処理をした後、氷水中に焼き入れ、種々の温度と時間で時効処理を行った。その後、 HClO_4 (20 vol%) + CH_3COOH (80 vol%) の

* 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University, Suita)

** 大阪大学工学部材料物性工学科、現在：近畿大学理工学総合研究所 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita. Present address: Research Institute for Science and Technology, Kinki University, Higashi-Osaka)

*** 大阪大学工学部材料物性工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

混合液でジェット研磨を行い、 C_2H_5OH (80 vol%) + $HClO_4$ (20 vol%) の混合液を用いて、電圧 30 V、液温 208 K で仕上げ研磨を行い、電顕用試料とした。以後特に薄膜時効とことわらない限り、試料はこうにバルクの状態で時効したものである。 θ 相の核形成段階の試料については、日立 H-800 型 200 kV 電顕内での加熱実験を行い、 $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態とその後の成長過程をその場観察した。さらに、H-9000 型 300 kV 高分解能電顕を用いて、 θ 相と母相との界面を高分解能で観察した。その際、高分解能用の結像条件には軸上照射を用いた。

III. 実験結果

1. 電顕内その場加熱実験による $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態の動的観察

Fig. 1 は 443 K で 86.4 ks 時効した試料で得られた典型的な中間相 θ' の $\{100\}_{\theta'}$ 面格子像の一例で、母相の $\{200\}_\alpha$ 面間隔を基準として実測した c 軸の長さは従来測定されている 0.58 nm である。写真中 C で示した右端界面では、c 軸方向の格子常数の差によって、矢印で示すように導入された界面転位の配列が観察される。それと同時に上下の A および B の整合界面でも、特に A の部分に見られるように界面はそれほど明瞭でなく、頻度よく buffer layer⁽⁹⁾ が観察される。また C の部分の不整合界面では、その近傍、特に母相側に暗いコントラストが現れ、界

Fig. 1 Lattices images of θ' -phase interface. The bulk specimen was aged at 443 K for 86.4 ks.

面転位を介して θ' 相と母相の結晶面がうまく繋がるように互いに変位している。このことから、界面エネルギーの大きいことが分かるが、このように θ' 相の成長先端で格子欠陥および格子歪の多いことは θ' 相の成長機構および θ' 相から θ 相への相変態を調べる上で重要である[†]。なお、 θ' 相と母相との結晶方位関係は Fig. 1 から分かるように

$$[100]_{\theta'} // [001]_{\theta'} \quad [010]_{\theta'} // [100]_{\theta'}$$

である⁽¹⁰⁾。

Fig. 2 および 3 は、薄膜試料での θ' 相から θ 相への相変態過程のその場加熱実験による連続観察の例を示す。Fig. 2 は 2 枚の θ' 相が合体した部分に安定相 θ の核が形成する連続観察の一例で、試料には 523 K で 10.8 ks 時効したものを用い、これに薄膜時効を施した。写真(a)は合体する直前の 2 枚の θ' 相の様子を、(b)は右側の θ' 相がさらに成長して互いに垂直にぶつかっているところの様子を示す。写真(b)では両者の相遇点のところの母相に暗いコントラストが強く現れている。このことから、合体時にはその部分で局部的に結晶が激しく歪むことが分かる。次の写真(c)では、この合体部の右側の θ' 相の先端に θ 相が形成され、その成長と同時に(b)で左下隅に観察されていた θ' 相が合体部で急速に θ 相に吸収されていくことが分かる。倍率を下げた写真(d)~(f)では右側にあった θ' 相も急速に θ 相に吸収されている。Fig. 3 は 523 K で 10.8 ks 時効した試料を 673 K で更に薄膜時効した時の θ 相形成の過程で、符号 1 で示した θ' 相の左下部に θ 相が形成され、(a)~(f)で次第に成長していくことが分かる。それと同時に、符号 1 の θ' 相自体もその θ 相に吸収されていることが符号 2 で示した θ' 相の位置から判別することが出来る。

2. バルク試料中の $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態に伴う組織変化

Fig. 4 は、Fig. 1 と同様にバルク試料を 623 K で 0.3 ks 時効したものを、試料面を Al 母相の $\{100\}$ 面(以下 $\{100\}_\alpha$) 薄膜に仕上げて電顕観察した例である。この写真中、暗い複雑な型の輪として現れているものは試料面 $\{100\}_\alpha$ に平行に形成された θ' 相であり、 $\{100\}_\alpha$ 面に垂直なものは結晶面が Al 母相と同一のために θ' 相の周辺に整合歪のコントラストと共に ledge⁽¹¹⁾ のコントラストも現れている。これに対して、 θ は母相に対して対称性の悪い構造であるために頻度よく暗いコントラストを生ずるとともに、母相の $\{100\}_\alpha$ 面の 1 つにはほぼ 13 度の傾きをもつ棒

[†] C 界面では、界面転位と固溶銅原子との相互作用によって銅原子が界面へ凝集する速度は A, B 界面より早く、そのために、 θ' 相の成長は C 界面で迅速に行われる。その結果、C 界面近傍での銅原子濃度は母相よりむしろ低くなり、buffer layer は形成され難い。これに対して、A, B 界面は歪が少ないために全体としてその法線方向には成長し難く、C 界面と同性質の階段状構造の ledge の移動によってのみ成長は可能になる。そのために、この界面には界面エネルギーを減少させるための buffer layer は形成され易く考えられる。

Fig. 2 Successive stages of the $\theta' \rightarrow \theta$ phase transformation. A foil specimen was made by *in-situ* annealing at 643 K. The micrographs (d)~(f) were taken by a low magnification.

Fig. 3 $\theta' \rightarrow \theta$ phase transformation process. A foil specimen was made by *in-situ* annealing at 673 K. Micrographs (a) and (b) show the growth process of the θ' phase indicated by mark 1, and (c) shows the nucleation of the θ phase indicated by an arrow at the end of θ' phase indicated by mark 1, and (d)-(f) show the growth process of the θ phase indicated by an arrow.

Fig. 4 Relation between the θ' - and θ -phases formed in a bulk specimen aged at 623 K for 0.3 ks. The θ -phase crystals are indicated by arrows.

状またはアスペクト比の大きい板状析出物である。したがって、矢印で示したように、前述の θ' 相とは容易に判別できる。この Fig. 4 では、 θ 相の数は θ' 相のその約 15~20%ほどに到達している。ところで、Fig. 4 では試料表面に平行な θ' 相の形状は円盤状のものもあるが、歪

Fig. 5 Structures of the θ' - and θ -phases formed in a bulk specimen aged at 623 K for 0.3 ks. The θ -phase crystals are indicated by arrows.

Fig. 6 Structures of the θ' - and θ -phases in a bulk specimen aged at 623 K for 0.3 ks. The θ -phase crystals are indicated by arrows.

んだ形状のことが多い。そこで、母相の 3 つの $\{100\}$ 面に平行に切り出した試料を用いて、 θ' 相と θ 相の相関を調べたものを Fig. 5 および 6 に示す。これらの写真から、それぞれ次のことが分かる。① Fig. 5 (a)~(d) で見られるように、 θ 相(↑)は、Fig. 2 および 3 の薄膜試料時効の場合と同様に、その形成は必ず何れかの θ' 相の一部で起こる。②この際、 θ 相は 2 枚の θ' が相遇 (Fig. 5 (a))、または互いに極く近傍に存在する場所で形成される頻度が高い。③形成された θ 相の断面は、その初期には円形 (Fig. 5 (a) および (e)) または後述の平行四辺形を半分に切ったような三角形状 (Fig. 5 (d)) であるが、一般には平行四辺形状 (Fig. 5 (b) および (c)) であり、長手方向の形状を示す Fig. 5 (e) および (f) から分かるように、全体としては棒状またはアスペクト比の大きい平板状である。④ θ 相は形成と同時に母相を激しく歪ませ、バルク状態で形成されたものを電顕用薄膜に仕上げる際には、膜厚が或る程度薄くなると Fig. 5 (c) のようにしばしば試料から抜け落ちる。⑤長手に成長した θ 相では Fig. 5 (b), (d)~(f) で見られるように、その近傍にある θ' 相とは一見反発するように互いに離れて成長する。⑥ Fig. 6 で (a) と (b) は①の項に対応すると思われる θ と θ' 相との関係を、また (c) と (d) は⑤の項に対応すると思われるもので、(a) および (c) は θ 相が

試料面にはほぼ平行に、(b)および(d)は θ 相が試料面に垂直に近い状態にある場合の両者の関係を示している。⑦形成された θ 相と近傍の θ' 相は殆ど例外なく転位線で結ばれている(Fig. 5(b), (d)~(f)およびFig. 6(c))。これら転位線は θ 相の成長時のCu原子拡散と関係している可能性が強い。

3. θ 相の原子構造と界面組織

θ' 相と θ 相は化学組成は同一であるにもかかわらず、その原子構造は大きく異なり、母相に及ぼす格子歪もまた大きい。そこで、時効処理を行った試料について θ 相と母相との関係を高分解能電顕像で調べたのがFig. 7である。この写真から次のことが分かる。① θ 相の $\{110\}_\theta$ 面の1つは母相の $\{100\}_\alpha$ 面の1つと平行である。②両相の界面ではこの互に平行な結晶面とさらに θ 相の $\{100\}_\theta$ 面の1つ($\uparrow$)とによって階段状構造(ledge)を形成する。③この界面では、 θ 相の $\{110\}_\theta$ 界面に平行に θ' 相と類似した構造の緩和層(buffer layer)が単一矢印で示した如く形成される。ただし、その層の厚みは段階状構造のステップと同程度に止まる。④界面における階段状構造のテラスの長さ(したがって、界面全体の方位)は場所によって異なり、薄膜で時効処理を行った場合には界面に生ずる階段状構造も不明瞭となると同時に、大幅にその全体としての方位を変

化させる。Fig. 8は薄膜試料を時効処理した時の一例で、Aのように界面全体としての方位のすべてが $\{100\}_\alpha$ の1つと一致するものから、Bの矢印で示した部分のように $\{100\}_\alpha$ に30度も傾いているものまで現れる。

上述のように、バルク試料を加熱して形成された θ 相の界面には階段状構造が現れるが、この構造はFig. 6(b)および(d)のledge部分に生じた界面転位と考えられる像から分かるように θ 相の析出初期から界面全体に形成される。なお、Fig. 6(d)で写真の上下方向に現れている縞模様は、 θ 相界面に現れた等厚干渉縞で、この θ 相が試料を上下方向に貫通した柱状であることが分かる。また、Fig. 7から分かるように、 θ 相内部には何らの組成も現れない。

IV. 考察および結論

本実験で得られた結果を要約すると次の如くなる。(a) θ' 相の成長先端には界面転位が存在し、母相の歪は大きい。(b)既に報告した如く⁽¹¹⁾、 θ' 相は双晶のようにその $\{100\}_\theta$ の1つを主成分とする階段状構造を形成し、それらが同一面に沿って移動することによって成長する。(c) θ 相は θ' 相が交差した場所で形成され易い。その場合の核形成は θ' 相内で起きる。(d) θ 相は棒状またはアスペクト

Fig. 7 Lattice images and an electron diffraction pattern of the interface between Al matrix and θ -phase. The $\{100\}$ planes and buffer layers formed on $\{110\}$ of θ -phase are indicated by double and single arrows respectively.

Fig. 8 The θ -phase formed in a foil specimen by *in-situ* aging at 643 K.

比の大きい板状に成長するが、成長は隣接する θ' 相を吸収する形で行われる。ただし、成長するにつれてそれら θ' 相の界面と θ 相の界面は僅かながら離れた形をとる。(e) θ 相は母相と一組の $\{100\}$ 面を共有するが、そのバルク材時効時の界面は、この合金では一般に母相の $\{100\}_a$ 面の 1 つに約 13 度の傾きを持つ。また、この θ 相の界面は θ 相の $\{110\}_\theta$ の 1 個と $\{100\}_\theta$ の 1 つより構成され、全体の傾きはバルク試料では上述のように約 13 度と一定しているが、薄膜を時効した場合には広範な角度をとる。以上の結果の中、項目(a)と(b)より、 θ' 相はその不整合界面の比率を増大させないため、長手方向には成長し易いが、安定な界面からなる厚さ方向には成長し難いこと。また、項目(e)より、整合歪の大きい界面は階段状構造をとること、およびそれら階段状構造の移動が θ 相の成長に関係していることが分かる。

これらの結果から $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態の機構を以下に考察する。

1. θ 相と Al 母相との方位関係

$\theta' \rightarrow \theta$ 相変態の機構について考える前に、まず θ 相と Al 母相との関係を考えてみる。Fig. 9 はこれら θ' (b), θ (c) および Al 母相(a)の結晶構造を示したものであるが、3 者に共通なことは、①いずれの結晶構造にも Al 原子のみで構成された結晶面があり、②その面はつねに Al 母相の 1 組の $\{100\}_a$ 面と平行で、③その面上の Al 原子の配列も非常に類似していることである。もちろん、これら Al 原子間距離は近くに存在する Cu 原子の位置と配位数によって影響はうけるが、 $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態にはこのような Al 母相の 1 組の $\{100\}_a$ 面が基本となると考えられる。ところ

で、Fig. 9(a) および (b) で見られる如く、Al 母相と θ' 相に関しては Cu 原子の存在による影響を緩和層⁽⁹⁾で緩和すること以外は、両者間の適合性は極めて良好なことが理解できる。しかし、c 軸方向の格子常数が大きく異なることから、 θ' 相の成長は $(001)_\theta$ 面に沿う階段状構造の ledge の移動によって行われることが容易に理解できる。

これに対して、Al 母相と θ 相では条件が大きく異なり、Fig. 10 に示したようになる。この図の左半分は純 Al 母相と θ の間の界面の原子構造を画いたものであるが、図から分かるように、 $\{110\}_\theta$ と $\{100\}_a$ の格子常数の差は、 $(0.429 - 0.404) \text{ nm} = 0.025 \text{ nm}$ であるのに対して、 $\{100\}_\theta$ と $\{110\}_a$ のそれは $(0.607 - 0.517) \text{ nm} = 0.09 \text{ nm}$ であり、後者の方が大きいために、その長さは相対的に短くなる。しかも、前者は Fig. 10 の右半分に示したように、Al 母相の Cu 原子濃度が増加するほど減少するため、この面の長さはさらに長くなり得る。その結果、析出に伴う格子歪が容易に緩和できる薄膜試料の時効では、界面における Cu 原子濃度は大幅に変化できるために、 θ 相の全体として界面は Fig. 8 に示した如く大幅変化するものと考えられる。

2. $\theta' \rightarrow \theta$ 相変態機構

この両相では、化学組成は Al: Cu = 2: 1 と不変であり、しかも Al 母相に対して共に一組の $\{100\}_a$ を共有する共通の性質を持っている。また、共に界面ではその近傍に $\{100\}_a$ に平行な緩和層を形成することも類似している。更に θ 相は laves 相であり、Al 原子層と Cu 原子層は Fig. 9 に見られるように互に回転して、Al-Al 原子間距離は縮小する反面、Al-Cu 原子間距離は増大する。そのため、

Fig. 9 Crystal structures of Al matrix (a), θ' -phase (b) and θ -phase (c).

Fig. 10 Schematic illustration of atomistic structure of θ -phase interface.

Fig. 11 Schematic illustration of growth process of θ -phase.

$\theta' \rightarrow \theta$ 相変態は Cu 濃度が同一な θ' 相の一部で起こり易い。この際、2 枚の相異なる系の θ' 相の相遇したところが Cu

原子数も多く、格子歪も大きいため、Al および Cu 原子が動き易くなり、 θ 相の核形成場所となる可能性が非常に大きくなると考えられる。Fig. 11 および Fig. 12 はこの過程を図示したものである。まず形成される θ 相は Al 母相に対して体積変化が大きいため棒状となり、成長初期では 2 枚の θ' 相の相遇場所近傍が有利となる。ただし、この際には、Al 地の $\{100\}_{\theta}$ 面の 1 つと平行な $\{110\}_{\theta}$ 面の 1 つは、Fig. 10 のように整合歪が比較的小さいため、その面を中心として界面は Fig. 7 のような階段状構造を形成すると考えられる。

Fig. 11 および Fig. 12 で中央の棒状のものがその θ 相の形成初期を表わし、つづいて成長につれて界面に階段状構造が形成されると共に θ 相は円柱状となる。この際、図の 1 方向 ($[100]_{\theta}$) では整合歪の少ないことから成長は早く、円柱状はこの方向に伸びる。この際、 $n([010]_{\theta})$ および $m([011]_{\theta})$ 方向では θ 相と Al 母相との結晶構造の関係を示した Fig. 12 から分かるように $(011)_{\theta}$ 面の方が $(010)_{\theta}$ 面より Al 母相に対して整合度が悪いので、階段構造はより発達し、各テラスの長さも短くなる。したがって、これら ledge の移動による θ 相の成長は Fig. 11 の m 面の方が n 面より容易となり、 θ 相の断面は Fig. 12 のように平行四辺形状になると考えられる。

一方、 $[100]_{\theta}$ の方向に伸び、 $\{011\}_{\theta}$ 面に形成される ledge は、 $(010)_{\theta}$ の界面エネルギーを下げるため、Fig. 13 に示したように局所的に集合して長手の $[100]_{\theta}$ の方向に沿って大きい ledge を形成すると考えられる。このことが θ 相の成長軸 $[100]_{\theta}$ が Al 母相の $[001]_{\alpha}$ よりずれる理由で、勿論 Cu 原子濃度にも影響されるが、本合金では 5~7 個の ledge が集合して約 20 nm 程度の大きい間隔でゆるやかに傾いた ledge を形成したと考えられる。

3. θ 相界面エネルギーの評価

今、温度を一定に保った時の θ 相の核形成を考えると、その θ' 相に対する θ 相の総自由エネルギー差 $\Delta E_T(\theta/\theta')$ は次のように表わされる⁽¹²⁾。

$$\Delta E_T(\theta/\theta') = \Delta E_V(\theta/\theta') + E_S(\theta/\theta') + E_L(\theta/\theta') + \alpha \Delta V(\theta/\theta')^m \quad (1)$$

ここで、 $\Delta E_V(\theta/\theta')$ は両者間の体積自由エネルギー差、 $E_S(\theta/\theta')$ は θ と θ' 相の界面エネルギー、 $E_L(\theta/\theta')$ は両相に

Fig. 12 Orientation relationships between the matrix (α), the θ' - and θ -phases.

Fig. 13 Schematic illustration of stepped structures of θ -phase interfaces.

における配位数の差による格子歪項, $\alpha\Delta V(\theta/\theta')^m$ は両相の全体積差 ΔV に依存する歪エネルギー項である。いま、2組の θ' 相の相遇点で θ 相の核形成が起きる場合には、まず Cu 原子の長距離拡散を必要としないため、 $E_L(\theta/\theta')$ は比較的小さくなり、核形成初期では $\alpha\Delta V(\theta/\theta')^m$ もまた小さい。したがって、右辺第 1 項の絶対値が、Al 母相 (α 相) に対するもの、 $|\Delta E_V(\theta/\alpha)|$ よりも小さくても、 E_S としては Fig. 9(c) で $(001)_\theta$ と $(001)_{\theta'}$ との整合を考えればよいので ΔE_T は十分負として大きい値をとり得る。ところが、 θ 相が大きくなるにつれて E_L 項は急速に消滅すると同時に、右辺第 4 項は急速に大きくなる。しかも、 θ 相は棒状となるために、 E_S としては、整合性の悪い Fig.

9(c) の $(010)_\theta$ と $\{100\}_\theta$ も考えねばならず、大きい値となり、結果として、 ΔE_T は負の値をとり難くなる。同様のことを θ 相と α 相との間で考えて見ると、 $\alpha\Delta V^m$ の項は θ' 相に対するより小さくなり、また θ 相は安定相であることから、 $|\Delta E_V(\theta/\alpha)| > |\Delta E_V(\theta/\theta')|$ となる。さらに、 E_S としては、 $(001)_\alpha$ と $(011)_\theta$ が主役となるので、 $E_S(\theta/\alpha) < |\Delta E_V(\theta/\alpha)|$ となり得る。以上の θ 相対 θ' 相と θ 相対 α 相の関係を比較すると、成長した θ 相の界面は Fig. 5 および 6 で見られるように、 θ' 相のそれと離れた方が有利になると考えられる。なお、成長した θ 相の階段状界面の詳細については別途報告する。

文 献

- (1) V. Gerold: Scripta Met., **22**(1988), 927.
- (2) V. A. Phillips: Acta Met., **23**(1975), 751.
- (3) G. Tomas and M. J. Whelan: Phil. Mag., **6**(1960), 1103.
- (4) M. Wada, H. Kita and T. Mori: Acta Met., **33**(1985), 1631.
- (5) K. Hono, T. Satoh and K. Hirano: Phil. Mag., **53**(1986), 495.
- (6) K. Hono, T. Hashizume, Y. Hasegawa, K. Hirano and T. Sakurai: Scripta Met., **20**(1986), 487.
- (7) H. Fujita, H. Nakayama and Y. Fuchida: Phil. Mag. A., **59**(1989), 4, 873.
- (8) 根本 実, 幸田成康: 日本金属学会誌, **27**(1963), 599.
- (9) H. Fujita, E. Taguchi and Chen Lu: J. Elect. Microsc., **37**, No. 6 (1988), 323.
- (10) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **82**(1953-54), 239.
- (11) 呂 忱, 田口英次, 藤田広志: 日本金属学会春期講演概要, (1988・4 月), 94.
- (12) H. Fujita: J. Electron Microscopic Tech., **3**(1986), 45.