

種々の温度で熱処理した Ni-50at.%Pt 合金の昇温電気抵抗曲線

三井和博

基礎・教養教育センター

Heating Electrical Resistivity Curves of Ni-50at.%Pt alloys Annealed at Various Temperatures

Kazuhiro MITSUI (mitsui@gen.kanagawa-it.ac.jp)

Abstract

The electrical resistivity of Ni-50at.%Pt ordered and disordered by annealing at various temperatures and immediately quenched, is measured during continuous heating and results obtained are compared with electrical resistivity curves calculated by the Rossiter's equation from differential scanning calorimetry (DSC) data of each sample. The observation of electron microstructures and electron diffraction patterns for each sample is performed through the transmission electron microscope. The results of electrical resistivity measurements and electron diffraction reveal that other crystal structure different from the $L1_0$ type NiPt are formed during long heat treatment at lower temperature.

Key Words: Order-disorder transformation, Electrical resistivity, $L1_0$ type ordered alloy, NiPt alloy, Electron microscope.

1. 緒言

一般に規則合金の電気抵抗は規則化の進行とともに減少するが、これは規則化によって成分原子の配列の周期性が増大し、電子のイオンによる散乱が減少することによって、電子の平均自由行程が長くなるためである¹⁾。しかし、すでに報告されているように、室温で $L1_2$ 型の規則構造が安定となる Cu_3Pd 合金では、規則化状態でも不規則状態より電気抵抗が高くなる温度域があり、規則-不規則転移温度 (T_C) 直下で電気抵抗曲線上にピークを形成する²⁾。また、 $L1_2$ 型 Cu_3Pt 合金や DO_3 型 Fe_3Al 合金でも規則-不規則転移温度直下で電気抵抗が増加する挙動が認められる^{3,4)}。このように合金によっては規則化の過程で、電気抵抗が増加するものもある。このような電気抵抗変化の相違は、規則状態と不規則状態の電気抵抗の温度係数の相違に起因している。すなわち、 T_C 直下で電気抵抗が増加する合金の場合、規則状態で温度係数が増加し、高温で (温度) \times (温度係数) の値が残留抵抗の減少量を超え、全体の電気抵抗の値が不規則状態より大きくなるためである⁵⁾。一方この様な規則合金に対し、電気抵抗が増加する場合にも減少する場合にも、また結晶構造が異なる場合でも対応できる理論式が Rossiter によって提案されている⁶⁾。著者はこれまで $L1_2$ 、 DO_3 および $B2$ 構造をとる種々の規則合金の電気抵抗測定を通して、Rossiter の式に改善を加えることによって、さらに広範囲に応用できる電気抵抗の推定式を提

案した⁷⁾。

ところで、これまで著者らが研究を行ってきた合金とは結晶構造の異なる $L1_0$ 構造をとる NiPt 合金について、電気抵抗の測定を試みたが、その結果、既に報告されているものとは違い、電気抵抗測定から求められる転移温度が熱処理条件(時効処理温度や時間)によって異なることを見出した。

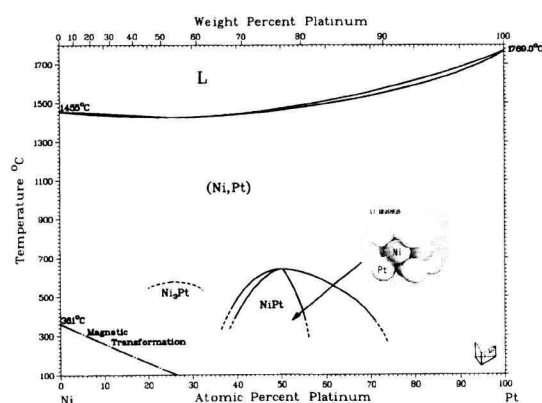


Fig. 1 Binary phase diagram of Ni-Pt alloy system equipped from "Binary phase diagram by T.B. Massalski.

Fig. 1 に T.B. Massalski による 2 元合金状態図集⁸⁾ から引用した Ni-Pt 系合金の状態図を示すが、この合金では、

Ni-50at%Pt 組成を中心に $L1_0$ 構造を形成する。この構造の形成範囲は必ずしも明確ではないが、室温付近では 30at%~80at%Pt 程度までと考えられる。また文献によっては、 $A1$ 構造と $L1_0$ 構造の 2 層共存領域を持つことが報告されている⁸⁾。特に $L1_0$ 構造が最も安定となる組成の Ni-50at%Pt 合金の転移温度は、Massalski によると 910 K 付近であるが、水谷による報告では 930 K 付近である⁹⁾。

この $L1_0$ 構造をとる他の規則合金としては CuAu が有名であるが、CuAu 合金の場合、温度によっては一定の周期でこの規則配列の位相が逆になる長周期規則構造をとるため¹⁰⁾、電気抵抗変化が 2 段かで生じることが知られている。しかし、熱処理によって転移温度が変化することはない。また、NiPt 合金の場合、CuAu 合金と同様な長周期結晶構造を取ることも考えられるが、この点については明確ではない。いずれにしてもこのような挙動をとる原因は、結晶構造の違いというよりは、この合金に固有な性質であると思われる。

そこで本研究では、 $L1_0$ 型の規則構造が最も安定となる Ni-50at%Pt 合金を用い、種々の温度で時効処理を行った後、直ちに急冷した試料について、昇温電気抵抗測定と示差走査熱量測定 (DSC 測定) を行った。その結果を用い Rossiter の式のパラメーターを決定し、さらに DSC 測定により求めた各試料の規則度パラメーター S の変化を使って、計算による昇温電気抵抗曲線を求め、実験結果と比較検討した。また、電気抵抗測定の結果と電子顕微鏡による微細組織の観察とをあわせ、 $L1_0$ 構造以外の結晶相が形成されているか否かについて検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作成

本研究で使用した合金試料は、純度 99.99% の Ni および Pt と純度 99.99% の Pt を用い、非消耗電極式アーク溶解炉により高純度アルゴン雰囲気中水冷銅ハース上で溶製した。作成した各合金の組成は、 $L1_0$ 型規則構造が最も安定となる Ni-50at%Pt である。溶製したインゴットは 1173 K で、6 時間保持することによって均質化熱処理を行い、その後炉冷した。

示差走査熱量測定 (DSC) 用の試料は、上記の合金試料からおよそ一辺 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 、高さ 2.5 mm 程度の直方体に成形したものを用いた。また、電気抵抗測定用の試料は、合金の一部をさらに 0.2 mm 程度まで冷間圧延後、およそ幅 2.0 mm~2.5 mm、長さ 60 mm~65 mm に成形したものを用いた。電子顕微鏡観察用の試料は、さらに 0.1 mm 程度の厚さにした薄板から直径 3 mm の円盤を打ち抜いて作成した。

これらの試料はいずれも酸化を防ぐため、石英管内に真空封入し、 T_c 以上の温度から室温までの種々の温度で所定の熱処理を行い、室温で凍結されている規則度 S が 0 から 1 までの範囲でいろいろな値になるようにした。

2.2 示差走査熱量測定

示差走査熱量測定 (DSC) は、セイコー電子工業製 SDM5500、DSC300 を用い、試料の酸化を防ぐため、高純度窒素ガス雰囲気中において、5 K/min の昇温速度で行った。一回の測定における試料の質量はおよそ 200 mg ~ 300 mg とし、標準試料には Pt の小片を用いた。

2.3 電気抵抗測定

電気抵抗の測定は、試料ホルダーを電気炉内の真空容器に設置し、直流電位差計法 (四端子法) により行った。また、試料は直径 6 mm のコイル状に巻き、両端に白金線をスポット溶接したものを用いた。測定に際し、通電する電流はおよそ 0.3~0.4 A とし、昇温速度は 5 K/min とした。なお、試料温度の測定は、試料中央部に設置した白金-白金 13%ロジウム熱電対により行った。

2.4 電子顕微鏡観察

試料の電子顕微鏡観察は、日本電子製 JEOL200CX 透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧 200 kV で行った。また、電子顕微鏡観察用の薄膜試料は、イオン薄膜装置で 30 時間ほどイオンビームを照射して作成した。

3. 実験結果および考察

3.1 各試料の昇温電気抵抗曲線

Fig. 2 は、種々の温度で熱処理を行った試料の昇温電気抵抗曲線である。図の横軸は温度、縦軸は各試料の有効断面積の違いによるばらつきを防ぐために、規則-不規則転移温度 (T_{cl} = 976 K) での電気抵抗の値に対する比で表している。図中の数字は各試料の熱処理温度で、1013 K の試料は、 T_{cl} 直上の温度で時効処理した後、直ちに急冷処理を行い、不規則化したものである。また、これよりもさらに高い温度から急冷した試料の昇温電気抵抗曲線は 1013 K の試料の結果とほぼ同様で、不規則状態の試料の昇温電気抵抗曲線はいずれの場合も同じになるので、ここでは示していない。

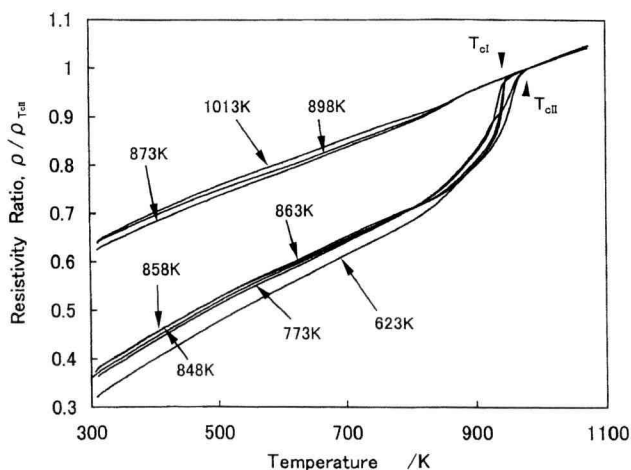


Fig. 2. Heating electrical resistivity ratio curves of disordered and partially ordered samples prepared by quenching from various quenching temperatures in Ni-50at%Pt alloy.

この図ではいずれの試料でも、室温付近から 800 K くらいまでは、やや湾曲が見られるものの電気抵抗の値が温度に対して、およそ直線的に増加している。この増加は、温度の上昇による格子の熱振動によるもので、800 K 付近までは試料の規則状態に大きな変化がないことを示している。また、室温付近の電気抵抗の値は、熱処理温度が増加するにつれ高くなっているが、これは熱処理温度が高いほど到達できる規則度が低くなるためである。この図の重要な特徴 1 つは、試料の熱処理温度 873 K と 863 K の 10 K の違いで、電気抵抗の値に急激な差がみられることである。この原因は、このわずかな温度差の間で試料の平衡規則度パラメータに著しい変化が生じているためと考えられる。このような現象は 1 次の相転移などで見られる。また、もうひとつの特徴は、転移温度が時効処理温度で異なっていることである。すなわち、熱処理温度が 873 K、773 K および 623 K の試料では、電気抵抗曲線が大きく屈曲する温度すなわち、規則-不規則転移温度がおよそ 925 K の T_{cl} であるのに対し、773 K と 623 K の試料では、その温度はおよそ 976 K の T_{cl} となり、50 K 程度の差が生じている。このような熱処理違いによる、転移温度の相違は、形成される規則相が熱処理温度によって異なっている可能性を示唆している。

3.2 各合金の昇温 DSC 曲線

Fig. 3 は、種々の温度で熱処理を行った試料の昇温 DSC 曲線である。それぞれの曲線は上から 898 K、848 K、798 K、773 K、623 K で熱処理を行った試料の DSC 曲線である。測定の上昇速度は電気抵抗測定の場合と同じ 5 K/min で、この図の横軸は温度、縦軸は任意に取った熱量変化で、上側が発熱を、下側が吸熱を示す。

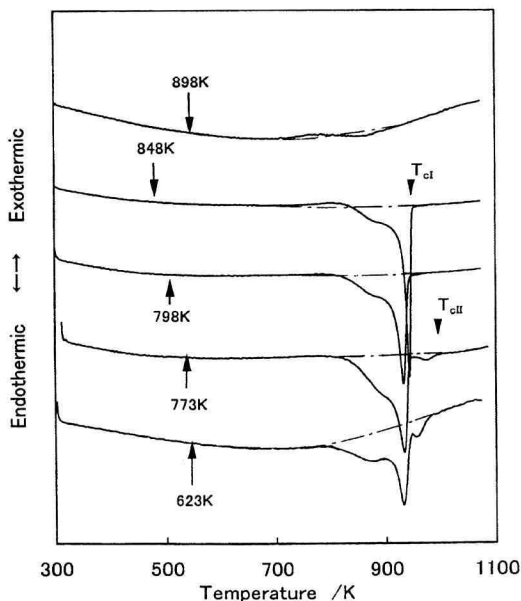


Fig. 3. Heating DSC curves of disordered and partially ordered samples prepared by quenching from various quenching temperatures in Ni-50at.%Pt alloy.

また、一点鎖線は各試料のベースラインである。

この図では、898 K で熱処理した試料（明瞭な発熱のピークを形成せず、ほとんど則化していない試料）を除き、いずれの場合も T_{cl} (930 K) 付近で、すどい吸熱のピークを形成することがわかる。また、十分規則化した試料では発熱のピークは認められないが、この T_{cl} の吸熱ピークは低温側にやや広がり、高温側には Fig. 2 および Fig. 3 に示した T_{cII} に対応する、別の小さな吸熱ピークを伴うようになることがわかる。この小さなピークに対応する吸熱は、僅かではあるが、798 K で熱処理を行った試料でも認められ、熱処理温度 773 K ではやや低いピーク状に現れている。これら 2 つの吸熱ピークが現れる温度は、すでに述べたように Fig. 1 の電気抵抗の高温側の転移温度 T_{cII} と対応しており、 $L1_0$ 構造とは異なる規則相が形成している可能性がある。

3.3 昇温過程中的規則度パラメータの変化

規則合金の昇温過程中的電気抵抗変化を推定するためには、昇温中の規則度パラメータ S の変化を求める必要がある。

規則合金の規則度パラメータの値は、近似的には 3.2 で述べた DSC 測定から以下の式で求めることができる²⁾。

$$S^2 = (Q_{\text{endo}} - Q_{\text{extho}}) / Q_{\text{ord}}$$

ここに、 Q_{endo} は各試料の DSC 曲線から求めた吸熱量、 Q_{extho} は各試料の DSC 曲線から求めた発熱量、 Q_{ord} は 623 K の低温で熱処理し、最も規則化した試料の DSC 曲線から求めた吸熱量である。

そこで、Fig. 3 のピーク面積から吸発熱量を求め、最も規則化した試料の吸熱面積を基準に、それとの比から昇温中の S の変化を求めた結果を Fig. 4 に示す。

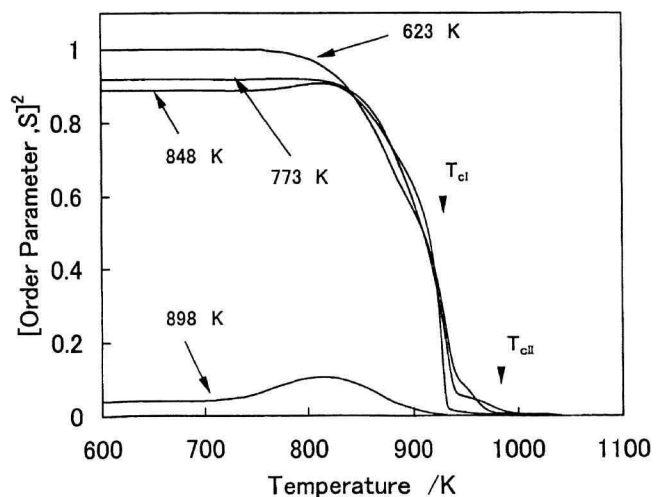


Fig. 4. Change in order parameter S of each sample during continuous heating, deduced from areas of exothermic and endothermic peaks in Figure 3.

図の横軸は温度、縦軸は S の 2 乗にとってある。また、図中の数字は各試料の熱処理温度である。898 K で熱処理した試料を除いていずれの場合も規則度パラメーター S は熱処理温度が高くなるにつれ急激に減少し、 T_{Cl} 以上ではほぼ 0 になるが、623 K と 773 K で時効した試料では、 T_{Cl} に到達するまでは 0 にはならない。これは、すでに述べたように DSC 曲線の高温側に小さな吸熱ピークが形成されたことを反映した結果である。また、これら 3 つの試料については、850 K 以上から T_{Cl} までの温度範囲ではほぼ同様な挙動を取ることがわかる。

3.4 Rossiter の式による電気抵抗変化の推定

一般に金属の電気抵抗は、温度に依存しない項と温度に比例して増加する項との和として表すことができる¹²⁾。

$$\rho(T) = \rho_0 + (d\rho/dT)T \quad (1)$$

ここに、 ρ_0 は残留抵抗（絶対 0 度での電気抵抗の値）である。

また、規則合金の場合は残留抵抗や電気抵抗の温度係数が、合金の規則度パラメーター S に依存するため、 S の関数となるような式が Rossiter⁶⁾ により提供されている。本研究の測定結果に合わせるため、転移温度にける電気抵抗の値との比の形で表すと、この式は温度係数が一定となる場合は、以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \rho S(T)/\rho_{Te} &= \rho_0(1)/\rho_{Te} + \\ &\{ \rho_0(0)/\rho_{Te} \} (1-S^2)/(1-AS^2) + \\ &\{ \xi(0)/\rho_{Te} \} T/(1-AS^2) \cdots (2) \end{aligned}$$

ここに、 $\rho_0(1)$ は、 $S=1$ での残留抵抗、 $\rho_0(0)$ は $S=0$ での残留抵抗の値、 $\xi(0)$ は $S=0$ での温度係数の値である。また、 A は $S=0$ と $S=1$ での温度係数の値から求められるパラメーターである。

そこで、具体的に実測結果から各パラメーターの値を求めて (2) 式を完成させると、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} \rho S(T)/\rho_{Te} &= 0.879 + 0.393 (1-S^2)/(1-0.278S^2) \\ &+ 5.3 \times 10^{-4} T / (1-0.278S^2) \cdots (3) \end{aligned}$$

しかしながら、本合金の場合はすでに示した Fig. 2 からわかるように、300 K から 700 K にかけてわずかに湾曲している。これは合金の成分元素である Ni の電気伝導に d 電子が寄与しているためであるが、これを考慮した厳密な式を求めることは困難なので、曲線の湾曲を生じるような近似式を求める必要がある。ここでは、700 K 付近までは規則化や不規則化はほとんど進行しないため、温度変化による格子振動の増加のみが影響していると考え、室温から 700 K までの電気抵抗曲線が一致するような近似式を求めた。その結果、(3)式に代わる以

下の式が得られた。

$$\begin{aligned} \rho S(T)/\rho_{Te} &= 0.879 + 0.393 (1-S^2)/(1-0.278S^2) \\ &+ (5.7 \times 10^{-4} + 4.5 \times 10^{-5}(300-T)) \\ &\times T / (1-0.278S^2) \cdots (4) \end{aligned}$$

Fig. 5 に、848 K で熱処理した試料（DSC 曲線で低温側の大きな吸熱ピークのみが現れる試料）について、(4) 式を用いて計算した結果と実測結果との比較を示す。図中の印は、低温度側の転移温度 T_{Cl} を示す。

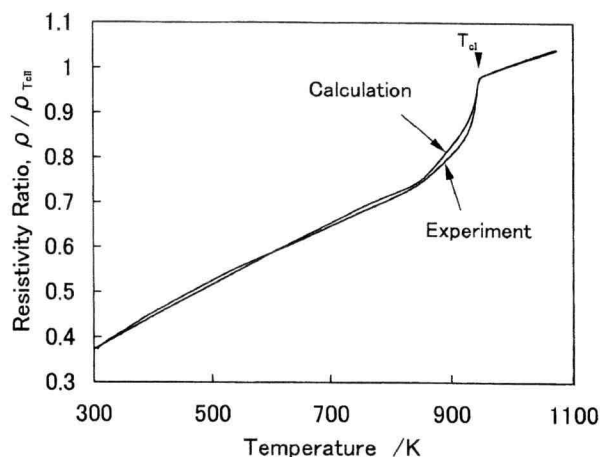


Fig. 5. Comparison between resistivity curves obtained by calculation using equation (4) and experiment for the sample annealed at 848K.

厳密にみるならば計算結果は、低温度側では 400 K ~ 600 K の温度範囲で、実測結果よりもやや低く、高温側の 900 K 付近では実測結果よりもやや高くなっているが、全体としては 300 K ~ 1100 K までの全温度範囲において、計算結果は実測結果とよく一致している。

一方、DSC 曲線の吸熱ピークが 2 つ現れ、見かけ上、昇温による不規則化が 2 段階で進行しているように見える、623 K で熱処理した試料について、Fig. 5 と同様な比較を行った結果を Fig. 6 に示す。ただし、この場合の計算では転移温度には T_{Cl} の値を用いている。

図から明らかなように、計算による昇温電気抵抗曲線は 300 K ~ 800 K にかけて実測による昇温電気抵抗曲線と非常によく一致していることがわかる。しかしながら、800 K ~ T_{Cl} までの電気抵抗の値は実測結果よりかなり高い値を示しており、また、 T_{Cl} での屈曲は明瞭ではない。これは、DSC 曲線から求められる T_{Cl} から T_{Cl} までの吸熱量がかなり小さいにもかかわらず、電気抵抗変化のほうは比較的大きいため、熱量変化と電気抵抗変化を (4) 式で関係付けられないことを意味している。したがって、この場合不規則化が 2 段階で進行すると考えるより、すでに述べたように転移温度が、 T_{Cl} となるような $L1_0$ 以外の規則相が形成したためと考えるほうが妥当であろう。このことを確かめるためには、転移温度が一つのみ現れる場合と 2 つ現れる場合の、異なる温度で熱処理した試

料の電子顕微鏡観察を行う必要がある。

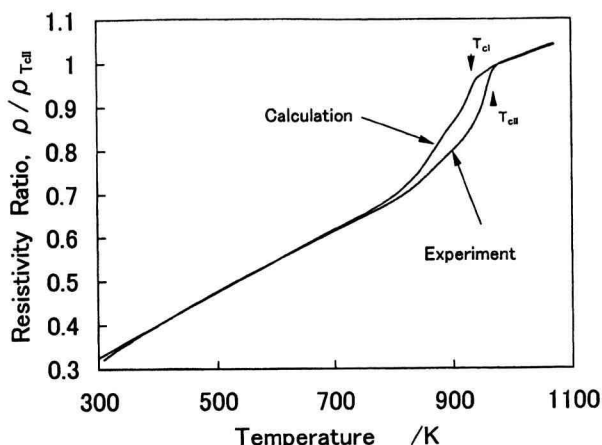
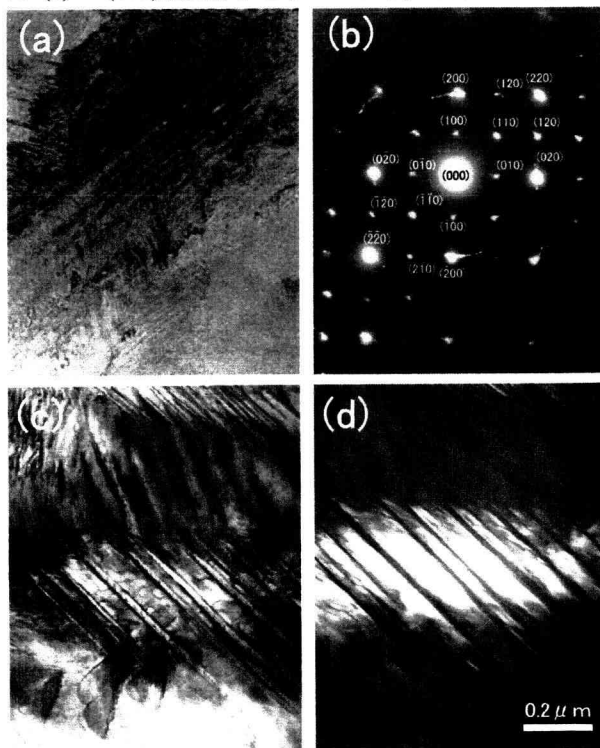


Fig. 6. Comparison between resistivity curves obtained by calculation using equation (4) and experiment for the sample annealed at 623 K.

3.5 電子顕微鏡による逆位相領域および電子線回折像の観察

Fig. 7 は、Ni-50at.%Pt 合金を 848 K, 259.2 ks で等温時効した試料について、観察を行った電子顕微鏡写真で、(a)が明視野像、(b)が (a) 周辺領域からの制限視野電子線回折像、(c)は (a) 周辺のほかの領域の明視野像、(d)は (c) の(110)規則格子斑点による暗視野像である。また、



電子線に垂直な試料面の方位は<001>である。

Fig. 7. Electron micrographs of sample annealed at 848K. (a) is bright field image, (b) is selected area electron diffraction pattern of (a), (c) is bright field image of area different from (a) and (d) is dark field image of (c), with (110) super lattice spot.

Fig. 7 (a) に見られる筋状の組織はその幅がおおよそ 10 nm~50 nm 程度の微細な双晶と考えられる。Fig. 7 (b) の制限視野電子線回折像は、綺麗な正方形のパターンを示しており、電子線に垂直な面が<001>方向である。ここでは(200)、(220)といった基本格子斑点の他に(100)、(110)といった規則格子斑点が認められる。また、各回折斑点が非常に接近して分裂していることから、格子の軸比がわずかに異なった正方晶系と考えられ、L1₀型構造の規則相が形成されていると推定できるが、それ以外の結晶構造は認められない。

ところで、Fig. 7 (c) は (b) の制限視野電子線回折像が得られる (a) とは異なる領域での明視野像で、矢印で記した筋状のコントラストは双晶で、双晶の幅は、およそ 20 nm ~100 nm 程度である。また、ここでは双晶内に逆位相領域の細かいコントラストが見られ、L1₀型の NiPt 格子のドメインサイズがおおよそ 20 nm ~ 80 nm 程度であることがわかる。Fig. 7 (d) は (c) の(110)規則格子斑点による暗視野像で、双晶内の逆位相境界のコントラストが一部反転している。この写真からもわかるように、この合金では双晶が非常に多くみられ、L1₀型規則構造をとる場合の特徴を示している。以上のことを考慮すると、この温度で規則化した試料では、すでに報告されているような L1₀型の NiPt のみが形成されると考えられる。

一方、2つの吸熱ピークが観察される温度、773 K で 604 ks の熱処理を行った試料についての電子顕微鏡写真を Fig. 8 に示す (623 K では熱処理時間がかかりすぎるので 773K とした)。Fig. 8 の (a) が明視野像、(b) が (a) の制限視野電子線回折像、(c) は (a) 周辺のほかの領域の明視野像、(d) は (c) の(110)規則格子斑点による暗視野像である。また、電子線に垂直な試料面の方位は<112>である。

Fig. 8 (a) に見られる筋状の組織は Fig. 7 と同様な微細な双晶で、その幅はおおよそ 50 nm ~ 100 nm 程度である。試料全体にかなり多く見られる微細な双晶の存在は、この合金の結晶構造が Fig. 1 と同様に L1₀型の NiPt である可能性を示している。しかし、ここでは Fig. 8 (a) の双晶間に、Fig. 7 では認められない 5 nm 程度の微細な筋状のコントラストが認められる。

Fig. 8 (b) は (a) 周辺領域からの制限視野電子線回折像で、試料の状態があまり良くないため、2種類の結晶方位が認められる。また、(220)、(222)などの基本格子回折斑点や(110)、(201)などの規則格子斑点が認められ、この試料が十分に規則化していることがわかる。しかし、Fig. 8 では、矢印で記したような余分な回折斑点が認められるばかりでなく、これらの斑点の多くが<111>方向に拡散している特徴も認められる。この斑点の原因になっている結晶構造については、今のところまだ明確ではないが、L1₀型の NiPt 相とは異なる結晶相が形成していることを示すものと考えられる。

Fig. 8(c) は (b) の制限視野電子線回折像が得られる (a) とは異なる領域での明視野像である。矢印で記した

模様のように見えるコントラストは規則合金に特有な逆位相境界で、 $L1_0$ 型の NiPt 格子によるものと考えられる。ここにみられる逆位相境界は CuPd 合金¹³⁾ や FePd 合金¹⁴⁾ などで見られる丸型 (maze-like) の境界に属する。一方、この逆位相境界のほかに非常に微細な筋状コントラストが試料全体に見られ、ここでは□で記した領域に明瞭に認められている。この写真からは、筋の幅はおおよそ 5 nm 程度であることがわかる。

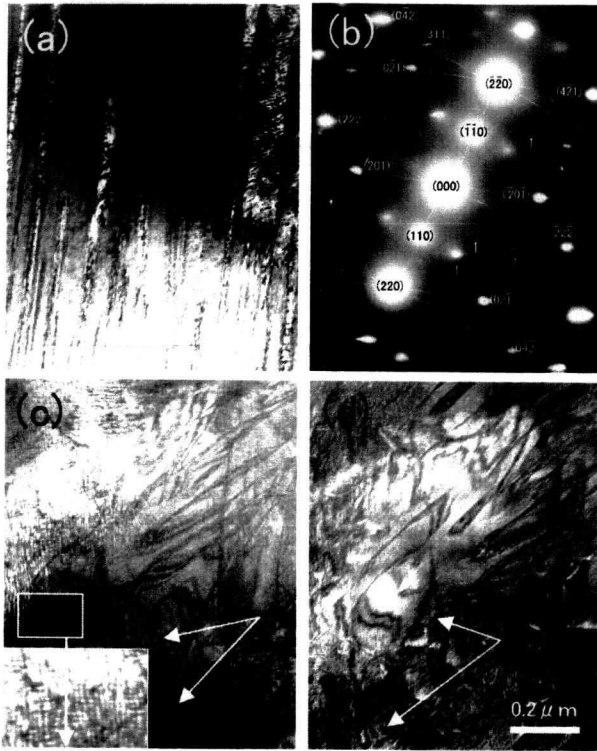


Fig. 8. Electron micrographs of sample annealed at 773K. (a) is bright field image, (b) is selected area electron diffraction pattern of (a), (c) is bright field image of area different from (a) and (d) is dark field image of (c), with (110) super lattice spot.

Fig. 8 (d) は(c)の(110)規則格子斑点による暗視野像で、逆位相境界のコントラストが反転している。ここでも(c)と同様な微細な筋状のコントラストが認められる。この筋状のコントラストは、ある原子面で結晶格子がずれるような変調構造を生じている可能性も考えられる。結晶構造およびその他の詳細を明らかにするためには、長時間の熱処理を伴う実験が必要である。

4. 結 言

5.

種々の温度で熱処理した Ni-50at%Pt 合金の昇温過程における電気抵抗測定および熱量測定を行い、昇温過程中的熱量変化から計算によって求めた昇温電気抵抗曲線と測定結果との比較・検討を行った。また、各熱処理によって形成される規則状態を調べるため電子顕微鏡により微細組織の観察を行った結果、以下のことが明らかに

なった。

- (1) Ni-50at%Pt 合金の電気抵抗は、基本的には規則－不規則転移温度直下で急激に減少するが、熱処理条件によって規則－不規則転移温度が異なる。
- (2) 必要なパラメーターを求めて得られる、Rossiter の式および示差走査熱量測定から求めた昇温中の規則度パラメーターの変化を用いた計算結果は、848 K で熱処理した試料に対しては測定結果とよく一致するが、773 K で熱処理した試料については測定結果とはかなり異なる。
- (3) これら 2 つの試料の電子顕微鏡観察および電子線回折の結果は、848 K で熱処理した試料では、 $L1_0$ 型の規則構造のみが、773 K で熱処理した試料では $L1_0$ 型の規則構造と、それ以外の規則構造が形成していることを示す。
- (4) 以上の結果を総合すると低温度で長時間の熱処理を行うと $L1_0$ 型の NiPt 規則構造が他の規則構造へ変化すると考えられる。

参考文献

- 1) E.P. Burns and S.L. Quimby, *Phys. Rev.*, **97**, 156(1955).
- 2) K. Mitsui, M. Takahashi and T. Bandai, *Phil. Mag. B*, **71**, 55 (1995).
- 3) K. Mitsui, *Res. Rep. Kanagawa Institute Technology*, **B**, **28**, 87(2004)
- 4) 三井和博, 日本金属学会秋期講演大会, 概要集, p. 488(2002).
- 5) K. Mitsui, *Phil. Mag. B*, **81**, p. 433(2001).
- 6) P.L. Rossiter, *J. Phys. F*, **10**, 1459(1980).
- 7) K. Mitsui, *Res. Rep. Kanagawa Institute Technology*, **B**, **29**, 117(2005), 三井和博, 日本金属学会秋期講演大会, 概要集, p. 488(2003).
- 8) T.B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", (American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073), p. 112(1986).
- 9) 水谷宇一郎, 日本金属学会誌, **45**, p. 608(2006).
- 10) A.B. Glossop and D.W. Pashley, *Proc. Roy. Soc., A*, **250**, 132(1959).
- 11) F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen, "Cohesion in Metals", (North-Holland), (1988).
- 12) P.L. Rossiter, "The electrical resistivity of metal and alloys."(Cambridge University press: Trumpington Street, Cambridge CB2 1Rp), p. 9(1987).
- 13) K. Mitsui, M. Takahashi, *Phil. Mag. Letter*, **68**, 137(1993).
- 14) T.Takezawa, K.Miwa and T.Yokoyama, *J. Jap. Inst. Metals*, **51**, 285 (1987).