

L1₂ 型規則合金の規則化過程とそれに 伴う電気抵抗の変化

三 井 和 博

Ordering Process and Change in Electrical Resistivity
during Ordering in L1₂ Type Ordered Alloys

Kazuhiro MITSUI

Abstract

The ordering process in quenched Cu₃Au, Cu₃Pt and Cu₃Pd alloys having L1₂ type of ordered structure and the change in electrical resistivity during anisothermal annealing were investigated. Differential thermal analysis in thermally disordered alloys revealed that the ordering occurs in two stages irrespective of alloy system. The electrical resistivity of Cu₃Au and Cu₃Pt alloys decreased with proceeding the ordering and the temperature derivative of the electrical resistivity curve was in good agreement with the differential thermal analysis curve. On the contrary, the electrical resistivity in Cu₃Pd alloy increased at the early stage of ordering and then decreased with ordering. As the result, the temperature derivative of the electrical resistivity curve was so complex to evaluate the ordering process in Cu₃Pd alloy.

1. 緒 言

一般に合金固溶体では結晶格子内の原子の配列状態は自由に変化するが、金属間化合物と呼ばれるものでは成分金属の原子が互いに規則正しい配列をとる。従来こうした合金は実用材にとって有害な場合が多く、積極的な利用は避けられてきた。しかし、最近では金属間化合物そのものの持つ特異な性質を利用しようとする傾向が強く、形状記憶合金、水素吸蔵合金、各種磁性合金および超伝導材料などの金属系新素材はこの範疇に入る。

こうした合金の特性を制御する上では化合物相の相安定性や微細組織が重要な役割を果たすと考えられている。例えば、Wee ら¹⁾や Ochiai ら²⁾は L1₂ 型金属間化合物の強度の正の温度依存性が他の競合相に対する相対的な相安定性と密接な関係のあることを報告している。また合金中の微細組織については成分原子が規則的な配列をする過程すなわち、規則化過程が強く影響を与える^{3),4)}。しかしながら、このような規則化過程

については種々の合金で十分に理解されているとはいえない。これは主として規則化過程に影響を与える因子が多様で、お互いが複雑に関連しているためである⁵⁾。特に急冷温度による影響は合金系によって異なるため、種々の合金についてその影響を調べることは極めて重要である。

ところで、このような規則化過程を調べるためには規則-不規則転移温度 (T_c) をもち、熱的に不規則化することのできる Kurunakov 型の金属間化合物 (規則合金) が最も適している。また従来規則化過程に対する研究は示差熱分析⁶⁾、比熱測定^{7),8)} およびヤング率測定⁹⁾ などを通して行われてきた。

本研究では結晶格子の面心の位置とコーナーの位置を各成分原子が規則正しく占有した結晶構造をもつ L1₂ 型の規則合金すなわち、Cu₃Au, Cu₃Pt および Cu₃Pd 合金を用い、 T_c 以上の種々の温度から急冷した場合の規則化過程を示差熱分析により詳細に検討した。また熱分析では測定の際昇温速度を遅くすると、合金によっては相変態に伴う熱的变化をとらえることができないため、電気抵抗率の測定から同様な測定が可能か否かを調べた。

2. 実験方法

合金は純度 99.99% Cu と純度 99.9% の Au, Pt および Pd を溶解原料として用い、アルゴン雰囲気中で、高周波電気炉およびアーク溶解炉により溶製した。溶製した合金はロール圧延後、1170 K, 21.6 ks の均質化熱処理を行った。これをさらに $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ 程度の大きさに成形したものを示差熱分析用の試料とし、また厚さ 0.1~0.3 mm 程度に圧延し、さらに長さ 30~60 mm, 幅 2~3 mm に成形したものを電気抵抗測定用の試料とした。これらの試料はいずれも不規則化のため石英管内に真空封入し、規則-不規則転移温度 (T_c) 以上の所定の温度で 600 s 保持した後、水中に投入、石英管を破碎して急冷した。なお合金の組成は各合金の状態図上で $L1_2$ 相の T_c が最も高くなる組成すなわち、Cu-25at% Au, Cu-15at% Pt および Cu-15at% Pd である。

示差熱分析 (DTA) は理学電機製 Thermoflex およびセイコー電子製 SSC-5500, TG/DTA 300 を用い、0.05~0.33 Ks⁻¹ の昇温速度で行った。また測定は試料の酸化を防ぐためすべてアルゴン雰囲気中で行った。1 回の測定における試料の重量は約 0.2~0.3 g とし、中性体にはアルミナの粉末を用いた。

電気抵抗の測定は直流電位差計法 (四端子法) により、真空中で 0.167 Ks⁻¹ の昇温速度で行った。測定の際通電した電流は約 0.4 A とし、サンプリングは 10 秒毎に行い、三和計器製デジタルマイクロボルトメータ-8800 PM により記録した。なおリード線には直径 0.3 mm の白金線を用い、小型スポット溶接器により直接試料に取り付けた。

3. 結果および考察

3.1 急冷不規則化した合金の規則化過程

(1) Cu₃Au 合金

急冷不規則化した合金の示差熱分析 (DTA) では、昇温と共にまず規則化による発熱ピークが現れ、それに続いて不規則化による急熱ピークが現れる。Fig. 1 は種々の温度から急冷不規則化した Cu₃Au (Cu-25at% Au) 合金を 0.167 Ks⁻¹ の昇温速度で加熱したときの DTA 曲線である。この図の 695 K から急冷した試料では 2 つの発熱ピークが認められ、規則化が 2 段階で進行していることがわかる。これは急冷不規則化の際に過剰空孔が凍結され、原子の拡散が十分におこりえな

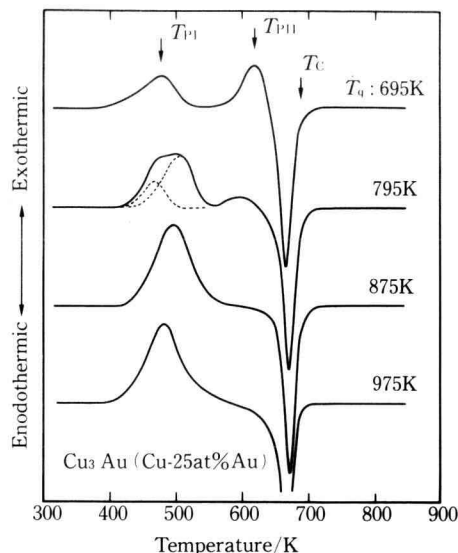


Fig. 1. Differential thermal analysis curves of Cu₃Au (Cu-25at% Au) alloy quenched from various temperatures. Dashed line means that exothermic peak of stage I can be regarded as an overlapping of two different peaks. T_q and T_c are quenching and order-disorder transition temperatures. T_{PI} and T_{PII} are peak temperatures for the stage I and the stage II orderings.

い低い温度でも、過剰空孔の移動・消滅の過程で規則化が促進されるためである¹⁰⁾。以後、低温側の規則化をステージ I、高温側の規則化をステージ II と呼ぶ。また各曲線との比較からわかる全体的な特徴は、ステージ I による発熱ピークが急冷温度の上昇と共に大きくなり、ついにはステージ I の発熱ピークのみになることである。これは急冷温度が高くなるほど凍結される過剰空孔の濃度が高くなり、ステージ I における過剰空孔の移動・消滅の過程での規則化、特に微細な逆位相領域 (APD) の形成がほぼ完了するためである。

ここで注意すべきことは 795 K から急冷した試料では、ステージ I の発熱ピークが 2 つのピークの重ね合わせになっていると見なせることである。図中では、この合金の発熱ピークの基本形を組み合わせることによって分離した 2 つのピークを破線で示してある。このように急冷温度によってステージ I の発熱ピークがさらに 2 つのピークから成ると言うことは、複数の規則化過程が競合していると考えるべきであろう。

一般に過剰空孔はその濃度が高くなるにつれ複空孔

などの空孔集合体を形成し易くなるが¹¹⁾, 形成した集合体は安定化して消滅し難くなる¹²⁾。そのため空孔集合体が分解または2次欠陥を残して消滅するには, より高い温度を必要とする。従って, Cu₃Au 合金では急冷温度の上昇とともに過剰空孔の濃度が増大し, 規則化に関与する空孔の種類も単空孔からより複数個の空孔集合体へと変化するため, その中間のところで2つのピークが重なってくるものと考えられる。

このことは空孔濃度が増大し規則化が短時間で進行した場合, 発熱ピークは見かけ上低温側へ移動するにもかかわらず, 695 K と 795 K との間では 795 K のステージ I を1つのピークと見た場合, 高温側へ移動することからもわかる。また, さらに高温の 1000 K 以上から急冷した場合には, 逆に規則化が著しく遅くなることが知られており¹³⁾, この合金のステージ I や II の温度では形成した空孔集合体が他の空孔を取り込んで安定化するため, かえって規則化を妨害すると考えられる¹⁴⁾。

(2) Cu₃Pt 合金

Fig. 2 は Cu₃Pt (Cu-15at% Pt) 合金について Fig. 1 と同様な測定を行った結果である。この合金は T_c が Cu₃Au 合金に比べてかなり高く 1010~1020 K であるため, それ以下の温度では不規則化することができない。このため Fig. 2 に示されている温度から急冷した

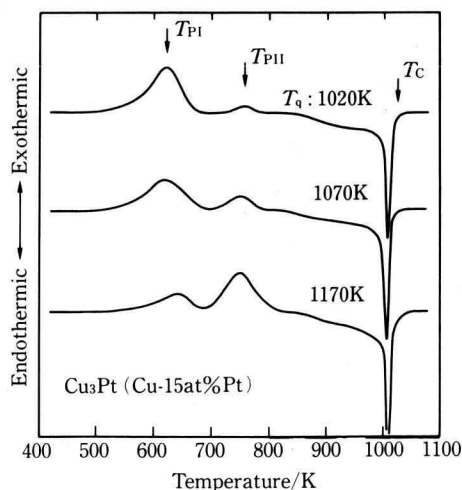


Fig. 2. Differential thermal analysis curves of Cu₃Pt (Cu-15at%Pt) alloy quenched from various temperatures. The notations are the same as in Fig. 1

試料では, いずれも非常に高い濃度の過剰空孔が凍結されていると予想される。

試料はいずれの場合も2つの発熱ピークが認められ, 急冷温度が高い程ステージ I の発熱ピークが減少し, ステージ II の発熱ピークが増大する傾向にある。これは明らかに Fig. 1 の Cu₃Au 合金の場合とは逆であるが, 上述したように過剰空孔の濃度が非常に高くなっていることを示すもので, Cu₃Au 合金を 1000 K 以上の高温から急冷した場合と同様な状況にあると考えられる¹⁴⁾。すなわち, 急冷中やその後の規則化中に空孔集合体を形成して安定化するため, ステージ I の段階では十分に規則化が進行しなくなると考えられる。これらの挙動は久恒ら^{15), 16)}によって報告されている L₁ 型の CuPt 合金の場合と類似している。1170 K から急冷した試料のステージ I が高温側へ移動しているのもこのためであろう。

それでは 1020 K 以下の温度から急冷した場合, Fig. 1 の Cu₃Au 合金と同様な挙動は認められるであろうか。このことは T_c から考えて, Cu₃Pt 合金で調べることはできない。しかしながら, 著しく性質の類似した合金から推測することはできる。

(3) Cu₃Pd 合金

Cu₃Pd (Cu-15at% Pd) 合金は Pt と同族の Pd を成分元素とする Cu 合金で, Cu₃Pt 合金と同様に化学量論組成から 10at% ほど Cu 高濃度側へずれた位置に L₁ 型の規則格子を形成する。また化学量論組成の近旁では L₁_{2-s} 型の長周期規則構造を形成し, Cu₃Pt 合金と極めて類似しているが, T_c は Cu₃Pt 合金より 300 K 程低い。ここではこのことを利用して, 600~1000 K までの温度から急冷した場合の規則化過程を Cu₃Pd 合金を用いて調べた。その結果を Fig. 3 に示す。

いずれの試料でも2つの発熱ピークが認められ, Cu₃Pt 合金と同様であるが, ステージ I はステージ II の発熱よりも著しく小さく, また両者の発熱ピークは非常に接近しており, この点では Cu₃Pt の場合とは大きく異なっている。この合金ではステージ I の発熱ピークは明瞭でないが, 全体的な傾向としては急冷温度が上昇するにつれステージ I の発熱ピークは増大しており, Fig. 1 の Cu₃Au 合金と同じ傾向であることがわかる。

以上のことから, 急冷不規則化した合金の規則化過程は合金系によってかなり相違はあるものの, 1000 K 程度までは急冷温度の上昇とともにステージ I の規則

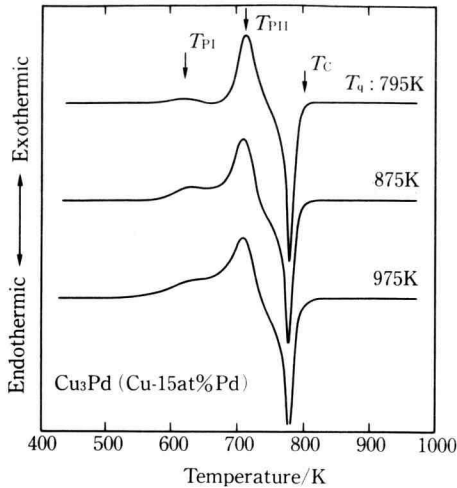


Fig. 3. Differential thermal analysis curves of Cu_3Pd (Cu-15at%Pd) alloy quenched from various temperatures. The notations are the same as in Fig. 1.

化が優勢になり、それ以上の温度では逆にステージ I では十分な規則化ができなくなることがわかる。そしてその原因は、主として過剰空孔の濃度および、空孔集合体の形成にあると考えられる。

3.2 規則化に伴う電気抵抗変化

(1) Cu_3Au 合金

Fig. 4 は Cu_3Au (Cu-25at% Au) 合金の温度に対する電気抵抗率の変化を示したもので、実線は急冷不規則化した試料を 0.167 K s^{-1} の昇温速度で加熱した場合、一点鎖線はその後高温から冷却した場合の高温電気抵抗率曲線である。一点鎖線を見ると高温から冷却した場合、温度の低下とともに電気抵抗率は直線的に減少し、 T_c で急速な減少に転じた後、再び直線的な減少へと変化していくことがわかる。この最初の直線的な減少は格子の熱振動による電子の散乱が温度の低下とともに減少するためで、2 番目の T_c 以下での急速な減少は規則化によるためである。

一般に多くの合金では、規則化によって各原子の配列の位相がそろってくると、電子の平均自由行程が増大し、電気抵抗は減少する^{(17), (18)}。特にこの合金では電子の平均自由行程の影響が大きく寄与していると考えられる。ただし、 T_c 以上でわずかに電気抵抗率が增加するのは、短範囲規則による残留抵抗の増加によるた

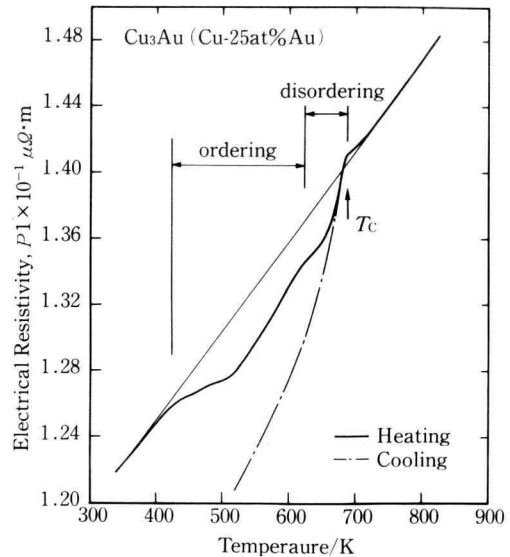


Fig. 4. Electrical resistivity curves obtained by continuous heating and subsequent cooling of Cu_3Au alloy quenched from 795 K. T_c is the order disorder transition temperature.

めと考えられている⁽¹⁹⁾。

急冷不規則化した試料では低温で不規則状態が維持されているため、370 K 付近までは T_c 以上での電気抵抗率曲線の延長線（図中には細線で示してある）上にある。その後、温度の上昇とともに規則化が進行し、電気抵抗率はこの直線からはずれて減少を示すが、さらに温度が上昇すると不規則化に転じ、電気抵抗率は急速に増加し冷却曲線と重なる。この変化で特に注意すべきことは、電気抵抗率の規則化による減少が単調ではなく、2 段階で進行していることであり、ちょうど Fig. 1 の DTA 曲線に対応していると考えられる。この点については後節で詳述する。

(2) Cu_3Pt 合金

Fig. 5 は急冷不規則化した Cu_3Pt (Cu-15at% Pt) 合金の高温電気抵抗率曲線である。実線および一点鎖線の全体的な変化の傾向は Cu_3Au 合金の場合と同じであるが、この合金では規則化による電気抵抗率の減少が著しく大きい。これは規則状態での電気抵抗率の値が小さいと言うよりはむしろ、不規則状態すなわち、合金化による電気抵抗率の増加が大きいためである。合金の電気抵抗は成分原子の原子半径や原子価に依存し、各原子間でのこれらの差が大きいほど大きくな

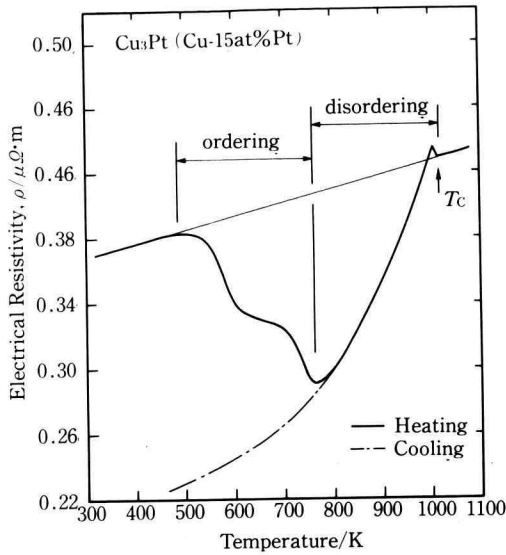


Fig. 5. Electrical resistivity curves obtained by continuous heating and subsequent cooling of Cu₃Pt alloy quenched from 1070 K. The notation is the same as in Fig. 4.

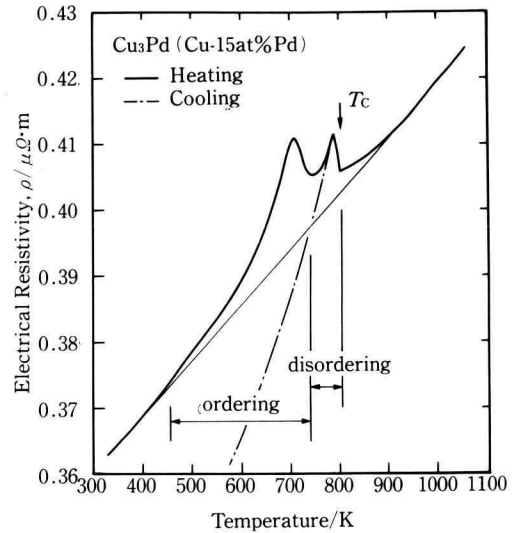


Fig. 6. Electrical resistivity curves obtained by continuous heating and subsequent cooling of Cu₃Pd alloy quenched from 875 K. The notation is the same as in Fig. 4.

る²⁰⁾。Auの原子価はCuと同程度と見なせるのに対し、Ptの原子価はCuと異なるため、この合金では合金化による電気抵抗率の増加が大きくなっている。

このようにCu₃Pt合金では規則状態と不規則状態とで電気抵抗率の差が大きいため、規則化による電気抵抗率の減少が2段階で進行する様子が明瞭になっている。これはFig. 2の795 Kから急冷した試料のDTA曲線と対応すると考えられる。

ところで、この合金の電気抵抗率変化には重要な特徴がある。それはT_c近旁で電気抵抗率が一旦不規則状態での値以上に増加し、その後減少するため小さなピークを形成することである。この電気抵抗率の増加はCu₃Au合金の場合とは異なり、T_cより低温であること、またX線回折により長範囲規則度が十分に発達していることが確かめられていることなどから²¹⁾、短範囲規則によるものとは考えられない。このことは規則化によって電気抵抗を増加させる因子が含まれていることを示すものであり、Au₃Cu合金²²⁾で知られている現象と関係するものと思われる。これについては次節で論じる。

(3) Cu₃Pd合金

Cu₃Pd (Cu-15at% Pd) 合金について Fig. 4 および

Fig. 5と同様な測定を行った結果をFig. 6に示す。この図ではCu₃AuやCu₃Pt合金とは明らかに異なる2つの特徴がある。その1つは実線および一点鎖線のいずれの場合もT_c近旁で、不規則状態での電気抵抗率の値をこえる著しい増加が認められることである。これは非常に顕著になってはいるが、Cu₃Pt合金に見られる挙動と本質的には同じものと考えられる。もう1つは不規則状態から昇温した場合、規則化によって電気抵抗率が減少せずに増加することである。このような挙動は、Cu₃Pd合金では規則化によって電気抵抗率を増加させる因子が相対的に強く作用しているためと考えられる。またここではFig. 3のステージIとIIに見られるような2段階の規則化過程は明瞭ではない。

ところで、一点鎖線に示されている冷却過程での電気抵抗率曲線の変化は、T_c直下で一旦増加を示すもののその後は減少し、500 Kでは不規則状態での値より十分低いことがわかる。このことはまだ十分に規則化する前の段階で電気抵抗率の増加が生じることを示すものである。

3.3 規則化による電気抵抗率の増加

先に述べたように規則合金の多くは、規則化によっ

て電気抵抗率の減少を示すが、一部の合金、特に $\text{Au}_3\text{Cu}^{22)}$ や $\text{Pd}_3\text{Fe}^{23)}$ などの合金では逆に電気抵抗率の増加を示すことが知られている。中でも Pd_3Fe 合金の場合、磁気転移温度以上の各温度で不規則状態よりも高くなり、減少に転じることはない。この原因として武沢ら²³⁾は、規則化により不規則 Brillouin Zone の内側に新しい規則 Brillouin Zone が形成され、これが Fermi 面と接触し Fermi 面の有効面積を減少させることになり、伝導電子の実質的な数を減少させるためとしている。これに対し、平林ら²⁴⁾は Au_3Cu 合金の電気抵抗率を 120 K 以下の温度で測定を行った場合はそのような増加が認められないことから、この問題を電子論にまでほりさげることなく、規則状態と不規則状態とで電気抵抗率の温度勾配に差があるため、格子の熱振動に起因しているとした。

金属や合金の電気抵抗率、 ρ に対する基本式は以下の形で書き表すことができる²⁵⁾。

$$\rho = \frac{1}{\sigma}, \quad \sigma = \int \left(\frac{1}{12\pi^3} \right) \left(\frac{e^2}{h} \right) \lambda dS_F$$

ここに、 σ は電気伝導度、 λ は電子の平均自由行程、 e は電子の電荷そして S_F は Fermi 面の有効面積である。この式からわかるように、電気抵抗率は主として λ と Fermi 面の有効面積 S_F に依存する。したがって、ここで重要になるのは規則化による λ の変化 $\Delta\lambda$ と S_F の変化 ΔS_F のどちらが大きい、小さいかすなわち、 $\Delta\lambda < \Delta S_F$ となるかあるいはその逆となるかである。また実際に電気伝導に預かる電子の数が温度にどの程度影響されるかについては明確でないが、電子の平均自由行程 λ については明確な温度依存性が知られている²⁵⁾。このことはまた $\Delta\lambda$ が温度に依存する可能性のあることを示すもので、合金によっては高温で $\Delta\lambda < \Delta S_F$ となることが十分考えられる。この場合には、武沢らおよび武藤らの両者の主張が含まれる結果となり、高温で $\Delta\lambda$ の値が小さくなるにつれ、 ΔS_F の効果がより明瞭になると考えられる。ただし、この点についてはさらに詳しく検討する必要がある。

いずれにしても、規則化の進行に伴って電気抵抗率の増加する合金がある以上、電気抵抗測定による規則化過程の評価は合金系によって異なってくることが予想される。したがって、ここではさらに電気抵抗率の変化と規則化過程との対応を DTA 曲線との比較から検討する必要がある。

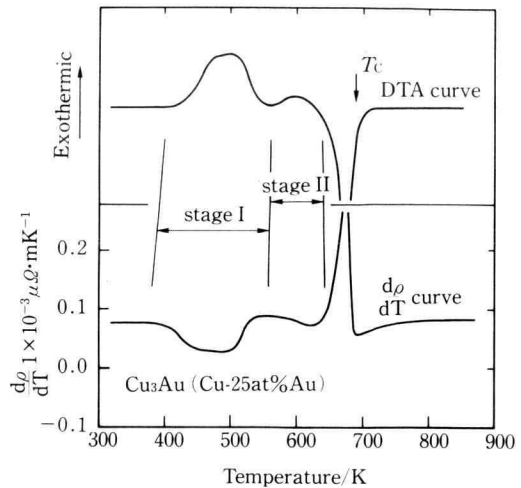


Fig. 7. Relation between the differential thermal analysis (DTA) curve and the temperature derivative of electrical resistivity (ρ) curve in Cu_3Au alloy. Upper curve is the same DTA curve as that of the sample quenched from 795 K in Fig. 1 and lower curve is the temperature derivative ($d\rho/dT$) of ρ -curve in Fig. 4.

3.4 規則化過程と電気抵抗率変化との対応

(1) Cu_3Au 合金

規則化過程と電気抵抗率変化との対応を調べるため、DTA 曲線と電気抵抗率の温度微分、 $d\rho/dT$ の温度による変化（以後 $d\rho/dT$ 線と呼ぶ）とを比較する。Fig. 7 は Cu_3Au 合金について Fig. 1 の 795 K から急冷した試料の DTA 曲線と Fig. 4 の温度微分から求めた $d\rho/dT$ 曲線を比較したものである。これを見ると DTA 曲線のステージ I および II での発熱ピークと $d\rho/dT$ 曲線の負側の 2 つのピークとがよく対応し、全体としてはちょうど $d\rho/dT$ 曲線の中立線で上下を逆にしたものが、DTA 曲線と同形態であることがわかる。しかしながら、両者が完全に一致しているわけではなく、 $d\rho/dT$ 曲線の各ピークは低温側になるほど、DTA 曲線に比べて低温側へずれていく傾向がある。この原因については現在のところまだ明確になっていない。また T_c 直上で $d\rho/dT$ が負側へと減少しているのは、短範囲規則による電気抵抗率の増加があるためである。以上のことから Cu_3Au 合金については、まだ若干の問題は残っているものの、電気抵抗率の測定から規則化過程を評価できると思われる。

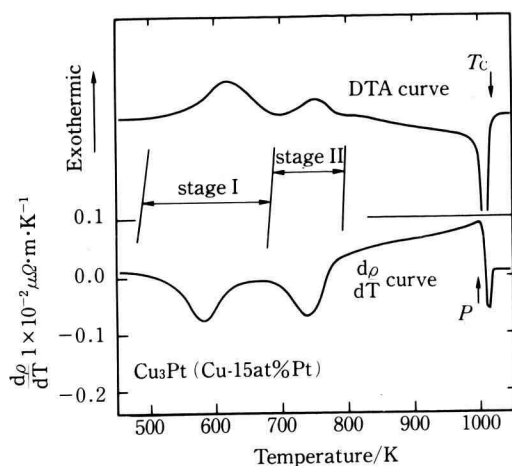


Fig. 8. Relation between the differential thermal analysis (DTA) curve and the temperature derivative of electrical resistivity (ρ) curve in Cu_3Pt alloy. Upper curve is the same DTA curve as that of the sample quenched from 1070 K in Fig. 2 and lower curve is the temperature derivative ($d\rho/dT$) of ρ -curve in Fig. 5.

(2) Cu_3Pt 合金

Fig. 8 は Cu_3Pt 合金について、Fig. 2 の 1070 K から急冷した試料の DTA 曲線と Fig. 5 の温度微分から求めた $d\rho/dT$ 曲線と比較したものである。ここでもステージ I および II の発熱ピークと $d\rho/dT$ 曲線の負側のピークはよく対応していることがわかる。また不規則化による吸熱ピークも T_c 直下の不連続点、 P までよく対応している。 P から T_c までの間では $d\rho/dT$ は負側へ不連続に変化している。この変化は極めて不自然に見えるが、温度は DTA 曲線とほぼ一致している。しかしながら、この合金でも Cu_3Au 合金の場合と同様に、 $d\rho/dT$ 曲線の各ピークは低温側になるほど低温側へずれていく傾向があり、今後さらに検討する必要がある。以上のことから Cu_3Pt 合金でも、電気抵抗率変化が T_c 直下で小さなピークを形成すること、および各発熱ピークが低温側へずれることを考慮すれば、全体の変化は十分 DTA 曲線と対応するものであると結論できる。

(3) Cu_3Pd 合金

Fig. 9 は Cu_3Pd 合金について、Fig. 3 の 875 K から急冷した試料の DTA 曲線と Fig. 6 の温度微分から求めた $d\rho/dT$ 曲線と比較したものである。この合金で

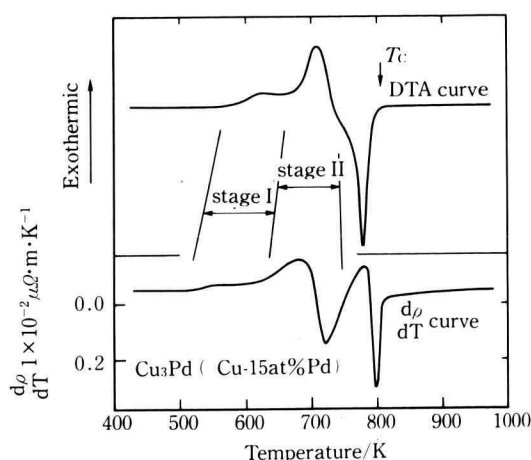


Fig. 9. Relation between the differential thermal analysis (DTA) curve and the temperature derivative of electrical resistivity (ρ) curve in Cu_3Pd alloy. Upper curve is the same DTA curve as that of the sample quenched from 875 K in Fig. 3 and lower curve is the temperature derivative ($d\rho/dT$) of ρ -curve in Fig. 6.

は規則化によって電気抵抗率が增加するため、ステージ I の発熱ピークに対応して $d\rho/dT$ にわずかな増加のあることがわかる。これに対し、ステージ II の発熱ピークは $d\rho/dT$ 曲線の最初のピークと対応していないばかりでなく、曲線が複雑になっている。ステージ II のピークはむしろ Fig. 6 の電気抵抗率曲線の最初のピークと対応している。不規則化による吸熱ピークに関しても同様であり、 $d\rho/dT$ 曲線から規則化過程を推定する場合、各規則化過程と曲線の変化とを対応させるのには特に注意が必要で、規則化過程を正しく評価するためには問題がある。おそらく Cu_3Pd 合金の規則化過程の評価に対して $d\rho/dT$ 曲線を用いるためには、さらに詳細なデータを集める必要があろう。

4. 結 言

L1₂ 型の規則合金、 Cu_3Au 、 Cu_3Pt および Cu_3Pd について、急冷不規則化した状態からの規則化過程を DTA ならびに電気抵抗率の変化から詳細に検討した結果、以下の結論を得た。

(1) Cu_3Au 、 Cu_3Pt および Cu_3Pd 合金のいずれにおいても規則化は 2 段階で進行し、急冷中に凍結され

た過剰空孔の存在に強く影響される。

(2) ステージ I での規則化過程は過剰空孔の移動・消滅に伴うもので、急冷温度が高くなるにつれ、規則化に關与する過剰空孔の形態が単空孔から複空孔へと変化する。

(3) Cu_3Au 合金の電気抵抗率は規則化に伴って減少を示し、 Cu_3Pt 合金でも T_c 直下のわずかの温度範囲を除いては減少する。しかし、 Cu_3Pd 合金では規則化に伴って電気抵抗率は増加する。

(4) いずれの合金でも 2 段階規則化過程に対応した電気抵抗率の変化を示す。

(5) Cu_3Au および Cu_3Pt 合金では、 $d\rho/dT$ 曲線が DTA 曲線とよく対応することから、 $d\rho/dT$ 曲線を規則化過程の評価に用いることができる。

謝 辞

この研究を進めるにあたり、いろいろ便宜を図って下さった一般科の持田隆教授、小型スポット溶接器を都合して下さい工業化学工学科の宇梶剛教授に心から感謝するとともに、研究費の一部に 62 年度科学研究補助費(奨励研究 A)62750700 を充当使用したので、ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) D.M. Wee, O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki: *Acta Met.*, 28(1980), 301.
- 2) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: *Acta Met.*, 32(1984), 289.
- 3) A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto: *Met. Trans.*, 14A(1983), 1367.
- 4) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: *Phil. Mag.*, 53(1986), 357.
- 5) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: *Phil.*

Mag., in press.

- 6) J. Seki, M. Hagiwara and T. Suzuki: *J. Mater. Sci.*, 14(1979), 2404.
- 7) C. Sykes and H. Evans: *J. Inst. Met.*, 58(1936), 255.
- 8) M. Hirabayashi, S. Nagasaki and K. Kono: *J. appl. Phys.*, 28(1957), 1070.
- 9) K. Tanaka, H. Abe and H. Maniwa: *J. Phys. Soc. Japan*, 11(1956), 329.
- 10) P. Wright and J.C. Goodchild: *Proc. Phys. Soc.*, 79(1962), 196.
- 11) 木村 宏: 日本金属学会会報, 5(1966), 690.
- 12) J. Iida: *J. Phys. Soc. Japan*, 10(1955), 9; 769.
- 13) J.R. Brinkman C.E. Dixon and C.J. Meechan: *Acta Met.*, 2(1954), 38.
- 14) 間庭秀世: 金属物理, 6(1960), 10; 56.
- 15) 久恒邦博: 日本金属学会誌, 42(1978), 118.
- 16) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次: 日本金属学会誌, 43(1979), 93.
- 17) B. Roessler, D.T. Novick and M.B. Bever: *Trans. Met. Soc. AIME.*, 227(1963), 985.
- 18) E. Torfs, L. Stals, J. Landuyt, P. Delavignette and S. Amelinckx: *Phys. Stat. Sol.*, 22(1974), 45.
- 19) B.M. Korevaar: *Physica*, 25(1959), 1021.
- 20) J.B. Gibson: *J. Phys. Chem. Solids*, 1(1956), 27.
- 21) 三井和博: 修士論文(横浜国立大学), (1983).
- 22) M. Hirabayashi: *J. Japan Inst. Metals*, 16(1952), 62.
- 23) 武澤 隆, 横山 亨: 日本金属学会誌, 39(1975), 550.
- 24) M. Hirabayashi and Y. Muto: *Acta Met.*, 9(1961), 497.
- 25) J.M. Ziman: "*Principles of the theory of solids*", (London: Cambridge University Press), 1972), P. 208.