

非化学量論 Cu_3Pd 合金の規則化ならびに 不規則化による電気抵抗の変化

三 井 和 博

Change in Electrical Resistivity During Ordering and
Disordering in Off-Stoichiometric Cu_3Pd alloys

Kazuhiro MITSUI

Abstract

The change in electrical resistivity during continuous heating in Cu-15at\%Pd alloys annealed at various temperatures and then quenched were investigated. The electrical resistivity of fully ordered samples in this alloy increased with increasing temperature and then decreased dramatically near the order-disorder transition temperature (T_c). Therefore, the electrical resistivity in ordered state at temperatures near T_c became higher than that in disordered state. The electrical resistivity of disordered samples repeated an increase and a decrease with increasing temperature and as a result, two peaks were formed on the electrical resistivity curve. The differential thermal analysis revealed that the first peak and the second peak on the electrical resistivity curve of disordered samples were attributed to ordering and subsequent disordering during continuous heating. It was found through observation by electron microscope that such behavior of electrical resistivity takes place at early stage of ordering, at which the degree of long-range order is considerably small.

1. 緒 言

Kurunakov 型の金属間化合物は規則合金とも呼ばれ、高温の不規則状態から温度を下げていくと、ある温度以下で成分原子が規則的な配列をとる状態へ転移する。この温度は規則-不規則転移温度と呼ばれ、これを境に電気抵抗、熱電能およびヤング率などの諸物性は大きく変化する¹⁻³⁾。中でも電気抵抗の変化は測定が比較的容易なことから、規則-不規則転移温度を決める上で広く用いられてきた^{4,5)}。

規則化に伴う電気抵抗の変化は多くの場合、電気抵抗が減少する方向へ進むが、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、電子の平均自由行程が長くなるためである⁶⁾。しかしながら、著者はおおよそ 10 at% 程度 Cu 高濃度側の非化学量論組成に、 Li_2 型

の規則相を形成する Cu_3Pd 合金において、電気抵抗が規則化により一旦増加した後に減少するという挙動を見出した^{7,8)}。ある種の合金では規則-不規則転移温度付近で電気抵抗の増大する挙動が報告されているが、これは短範囲規則状態の存在によるもので、電気抵抗の増加は規則-不規則転移温度より 100 K 程度高い温度まで続く^{9,10)}。また近年武沢らは、Fe-Pd 系合金の電気抵抗が規則化によって本質的に増加することを報告している^{11,12)}。しかしいずれの場合も、 Cu_3Pd 合金に見られる挙動とは異なっており、この合金に認められる電気抵抗の増加の原因については現在のところ明確ではない。

本研究では Cu_3Pd 合金の電気抵抗が規則化によって一旦増加する挙動を、試料の熱処理条件を系統的に変化させて調べ、さらに示差熱分析や透過電子顕微鏡による規則状態の観察を通して詳細に検討することによって、この挙動が長範囲規則状態の極めて初期の段階で起こることを明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料の作製および熱処理

合金試料は、原料に純度 99.99% の Cu と純度 99.95% の Pd を用い、非消耗電極式アーク溶解炉によりアルゴン雰囲気中、水冷銅ハース上で溶製した。本研究で溶製した合金の組成は Cu-15 at%Pt である。溶製したインゴットは室温でロール圧延した後、石英管内に真空封入し、1170 K で 360 分間の均質化熱処理を行った。

示差熱分析用の試料は、均質化処理を施した合金を直径約 3 mm、高さ約 4 mm 程度の円筒形に成形したもので、電気抵抗測定用の試料は合金の一部をさらに厚さ 0.2 mm 程度に圧延した後、幅約 2 mm、長さ約 70 mm 程度に成形したものである。またこの残りの薄板を直径約 3 mm にうち抜いたものを電子顕微鏡観察用の試料とした。さらにこれらの試料は酸化を防ぐため石英管内に真空封入して以下に述べる熱処理を行った。

電気抵抗測定用の試料については Fig. 1 に示す 8 種類の熱処理を行った。すなわち規則-不規則転移温度 (T_c) 以上から急冷不規則化する 3 種類の熱処理と、一度不規則化した後再び T_c 以下の温度で所定の規則化処理を行う 5 種類の熱処理である。

電子顕微鏡観察用の試料については、電気抵抗の測定結果に対応させて 3 種類の熱処理を行った。すなわ

ち 973 K で 10 分間保持した後、水中急冷を行い、さらにこれをそれぞれ 743 K, 685 K および 535 K の温度で 120 分間保持して規則化させる 3 種類の熱処理である。

2.2 測定方法

示差熱分析はセイコー電子工業製 SSC-5500, TG/DTA300 を用い、2~5 K/min 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 0.2~0.3 g とし、中性体にはアルミナの粉体を用いた。

電気抵抗の測定は試料の両端に約 0.2 A の電流を流し、直流電位差計法 (四端子法) により、5 K/min の昇温速度で行った。測定に際し、試料は両端に白金線をスポット溶接した後、直径約 6 mm のコイル状に巻いたものを石英棒に固定し、電気炉内の真空容器に設置した。また試料の温度は試料中央付近に配置した白金-白金ロジウム熱電対により測定を行った。なお計測はサプリングタイムを 5~10 秒とし、AD 変換器を通してコンピューターに取り込んで行った。

また熱処理による規則状態の変化を調べるため、逆位相領域 (APD) の形態を日本電子社製透過電子顕微鏡 JEM-2000CX により、加速電圧 200 kV で直接観察した。ただし電子顕微鏡観察用の薄膜試料は、所定の熱処理をほどこした円盤状の試片をエメリー紙により厚さ約 0.1 mm 程度にした後、リン酸水溶液を用い電

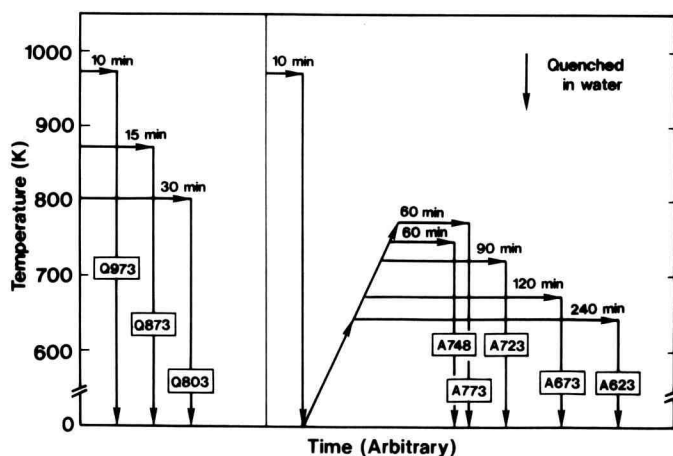


Fig. 1. Schematic illustration of heat treatment for each sample in Cu-15 at%Pt alloys. Capital letter in brackets indicates the heat treatment of quenching or annealing and subsequent number indicates the temperature of particular heat treatment.

界研磨を行い、さらにイオン研磨を行って作製した。

3. 実験結果

3.1 Cu-15 at%Pd 合金の示差熱分析曲線

Cu-Pd 系合金の Hansen による状態図を Fig. 2 に示す¹³⁾。α' は Ll₂ 型の規則構造をもつ合金相、α'' は Ll_{2-s} 型の長周期規則構造をもつ合金相である。また

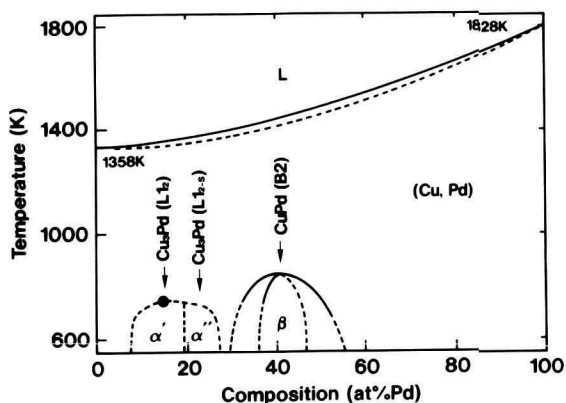


Fig. 2. Phase diagram of Cu-Pd system after Hansen. Solid circle gives the result obtained by DTA measurement in the present investigation.

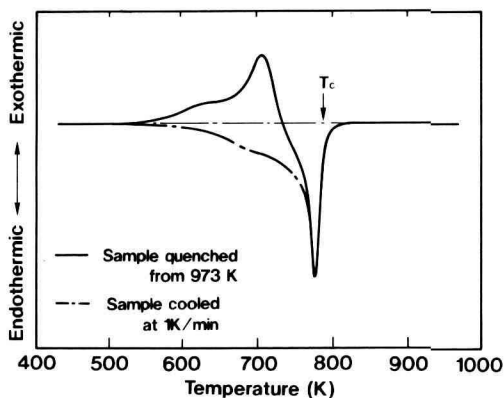


Fig. 3. DTA heating curves of fully ordered sample and disordered sample in Cu-15 at%Pd alloy, indicated by solid and dotted line, respectively. Heating rate for DTA measurement is 5 K/min. Arrow indicates the order-disorder transition temperature (T_c) in this alloy.

●は本実験で得られた Cu-15 at%Pd 合金の規則-不規則転移温度 (T_c) である。この合金の状態図はまだ十分に確立されているとは言えないが、少なくともこの組成では本実験の結果と良く一致していることがわかる。

Fig. 3 は Cu-15 at%Pd 合金の昇温での示差熱分析曲線を示したもので、実線は 793 K から急冷不規則化した試料に対するもの、また一点鎖線は 1 K/min で徐冷した試料に対するものである。急冷不規則化した試料では 530 K 付近で発熱を開始し 735 K 付近で吸熱に転じている。これは不規則化した試料が温度の上昇と共に規則化を開始し、その後さらに温度が高くなると不規則化に転じるためである。徐冷した試料では発熱は見られず、なだらかな吸熱が 750 K 付近まで続いた後急激な吸熱に転じており、1 次の相転移の特徴をよく現している。

3.2 徐冷および急冷試料の電気抵抗曲線

Cu-15 at%Pd 合金の昇温電気抵抗曲線および降温電気抵抗曲線を Fig. 4 に示す。測定は 1 K/min で徐冷規則化した試料を 5 K/min で矢印に沿って昇温し、そ

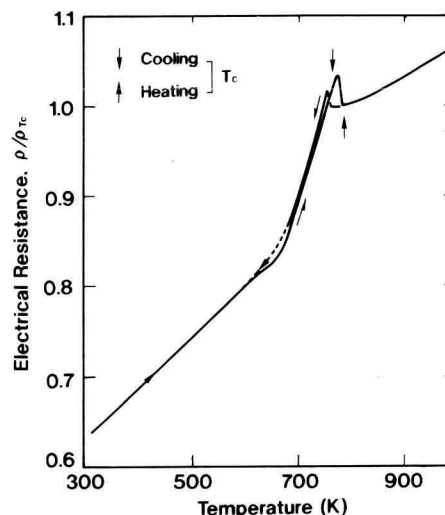


Fig. 4. Electrical resistivity curves obtained by continuous heating and subsequent cooling (at rate of 5 K/min) of Cu-15 at%Pd alloy ordered by cooling at 1 K/min, showing the appearance of small hysteresis between the ordering and disordering. ρ_{T_c} is the electrical resistance at T_c (785 K).

の後同じ速度で降温することによって行った。また試料によって電気抵抗の絶対値に多少のばらつきがあるため、縦軸の電気抵抗は規則-不規則転移温度での電気抵抗の値に対する比で表してある。この図では規則-不規則転移温度(T_c)に20~30 K 程度のヒステリシスが認められるが、昇温電気抵抗曲線および降温電気抵抗曲線の両者は全体として良く一致しており、 T_c 付近での電気抵抗は不規則化により急激に減少していることがわかる。

Fig. 5 は Fig. 3 に示した規則化した試料と急冷不規則化した試料との間の昇温電気抵抗曲線(5 K/min)の相違を示したものである。図中の一点鎖線は、この合金が規則化しないと仮定した場合に予想される電気抵抗の変化を示したもので、一般的には温度に対して直線的な変化を示す^{14,15)}。また P はこの一点鎖線と規則化した試料の電気抵抗曲線との交点である。この図から、規則化した試料では昇温と共に電気抵抗は増大し続け、 T_c 付近で急激に減少するのに対し、不規則化し

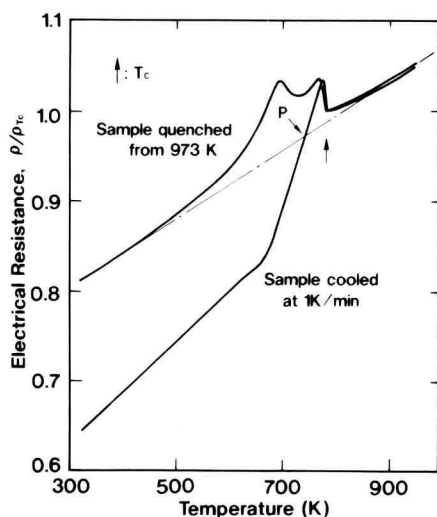


Fig. 5. Electrical resistivity curves obtained by continuous heating (at rate of 5 K/min) of ordered sample slowly cooled at 1 K/min and disordered sample quenched from 973K. Dotted line indicates the change in ρ/ρ_{T_c} during continuous heating when there is no chance for ordering in disordered sample. Arrow indicates the order-disorder transition temperature (T_c). Position P shows the intersection of the dotted line and the resistivity curve of ordered sample.

た試料では昇温と共に電気抵抗は一旦増加した後僅かに減少し、再び増加してから T_c 付近で急激に減少しており、決して一点鎖線より低くならないことがわかる。また規則化した試料でも P 点より高温では一点鎖線よりも電気抵抗が高くなっている。これらの挙動は規則化によって電気抵抗が一時的に増加することを意味しており、 Cu_3Au 合金など一般に知られている規則合金の電気抵抗変化とは異なる¹⁶⁾。さらにいずれの試料でも T_c 以上の温度から 900 K 程度までは、一点鎖線より僅かに電気抵抗が高くなっているが、これと同様な挙動は Cu_3Au 合金などでも見出されている⁹⁾。

3.3 試料の熱処理による昇温電気抵抗曲線の相違

Fig. 6 は試料の熱処理条件による昇温電気抵抗曲線の相違を示したもので、図中の番号は Fig. 1 に示した試料の番号である。この図の 623 K で焼鈍した試料(A623)の昇温電気抵抗曲線は全体として Fig. 5 の徐冷試料の場合と類似しているが、ここでは室温付近の電気抵抗がさらに低くなっている。これは Fig. 5 の徐冷試料がまだ十分に規則化されていなかったことを示

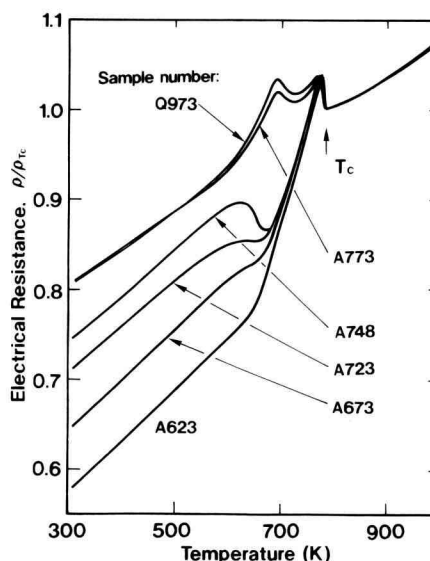


Fig. 6. The difference between heating electrical resistivity curves of samples tempered under various conditions. Numbers in this figure are the sample number shown in fig. 1. The increase in ρ/ρ_{T_c} during ordering can be observed only in samples of Q973 and A773.

すものである。また 773 K で焼鈍した試料 (A773) では、急冷不規則化した試料 (Q973) の場合とほぼ類似しているが、A773 の方が規則化に伴う電気抵抗の増加は僅かに減少している。さらに 748 K で焼鈍した試料 (A748) では、630 K から電気抵抗が減少を開始し、680 K で再び上昇していることがわかる。この試料の室温での電気抵抗の値は十分規則化した試料 (A623) よりもなかり高いことから判断すると、このような電気抵抗の減少は規則化がまだ十分に進んでいないため、温度の上昇と共に規則化がさらに進行したことによると考えられる。その後の電気抵抗の増加は、温度が上昇することによって不規則化が進行するためである。また、さらに低い温度で焼鈍した試料では、焼鈍温度が下がるにつれて室温付近での電気抵抗の値が減少し、それに伴って 630 K ~ 700 K の間に認められる電気抵抗の減少も消失することがわかる。

この図で重要なことは、748 K 以下の温度で焼鈍した試料では、規則化に伴う電気抵抗の増加が認められないことである。一般に焼鈍温度を低くし、焼鈍時間

を長くするほど、長範囲規則度が発達するようになることから、こうした挙動は電気抵抗の増加が長範囲規則度のかかなり低い、すなわち十分規則化が進行していない段階のみで起こることを示していると考えられる。

Fig. 7 は T_c 以上の種々の温度から急冷して不規則化した試料の昇温電気抵抗曲線で、図中の番号は Fig. 1 の試料番号である。また一点鎖線は各試料の電気抵抗曲線における 328 K での接線で、Q973 と Q873 の試料ではいずれも 870 K 以上の高温で再び電気抵抗曲線と接している。これは、この 2 つの試料の急冷操作ではほぼ十分に不規則化できたことを示すものである。3 つの曲線はいずれも同様な変化を示すが、試料 Q803 では低温側での電気抵抗の値がかなり高く、一点鎖線は T_c 直上で電気抵抗曲線と交差している。また交点の温度は、ほぼこの試料の急冷温度に等しい。従って、この試料の低温側での電気抵抗の値が他の試料と比べ若干高目なのは、急冷操作によって 803 K での試

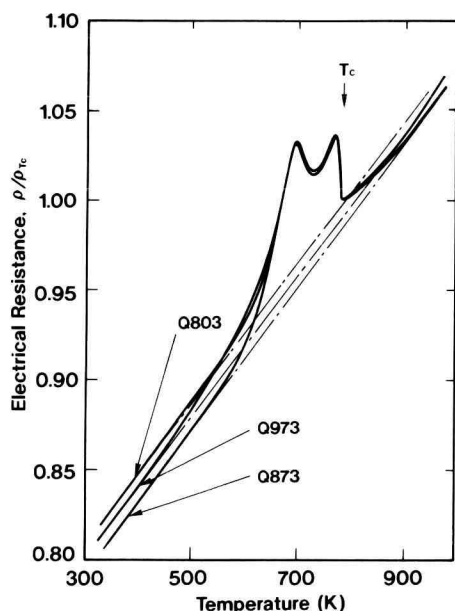


Fig. 7. Heating electrical resistivity curves of samples quenched from various temperatures above T_c , showing that ρ/ρ_{Tc} at lower temperatures below 500 K in the sample Q803 is considerably higher than that in other samples. Dotted lines have the same meaning as in fig. 5.

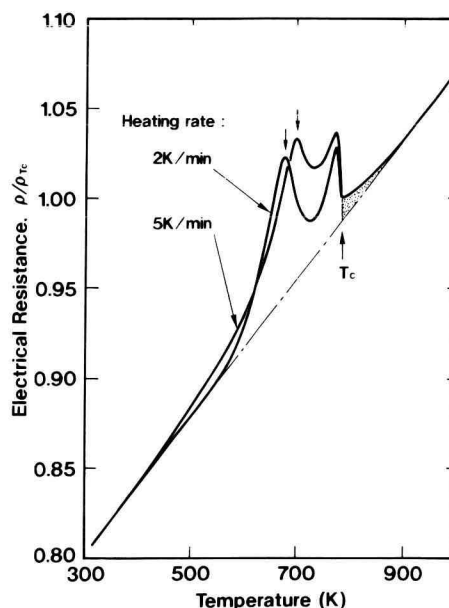


Fig. 8. Effect of heating rate on electrical resistivity curve of the disordered sample Q973, showing tendency that the increase in ρ/ρ_{Tc} during ordering and disordering decreases with decreasing heating rate. The shady area in this figure suggests the existence of shortrange order at higher temperatures above T_c .

料内部の状態が室温までそのまま持ちきたらされたためと考えられる。

3.4 不規則化した試料の電気抵抗曲線におよぼす昇温速度の影響

Fig. 8は急冷不規則化した試料を2 K/min および5 K/min の2つの昇温速度で測定したときの電気抵抗曲線を比較したものである。図中の影を付けた部分は既に Fig. 5で述べたように、 T_c 以上の温度で電気抵抗の値が一点鎖線より高くなる領域を示したもので、短範囲規則状態の存在を示唆している^{9,10}。曲線の全体的な傾向はいずれの場合も同様であるが、電気抵抗の増加によって形成される2つのピークは2 K/min で測定した曲線の方が鋭くなっている。またいずれの場合も T_c は同じであるが、低温側のピークは矢印で示してあるように、2 K/min で測定した曲線の方が低温側へシフトしている。これは昇温速度が遅いためにより低い温度でも規則化が進行するためであると考えられる。この図で特に注意すべき点は、昇温過程で生じる電気抵抗の増加が昇温速度が遅いほど減少する傾向にあることである。このことは、さらに遅い昇温速度で測定した場合あるいは平衡状態における測定では、このような電気抵抗の増加が起こらない可能性のあることを示している。

4. 考 察

4.1 規則化過程と電気抵抗の変化

電子の運動は原子のポテンシャルの周期性に強く影響されるため、2種類の異なる原子が規則化によって不規則な配列から規則的な配列へと変化するとき、電気抵抗は既に述べたように多くの場合減少する⁶⁾。しかしながら、ある種の合金では T_c 近傍の温度で電気抵抗に増加を生じることが知られている。これは主として規則化が試料の微細組織や電子状態に特異な変化を生じる場合で、以下のような原因が考えられている。

(1) 規則化の開始に先立って、長範囲にわたる規則構造を形成せずに異種原子対の結び付きが増加する短範囲規則状態が発達し、この異種原子対のランダムな配列が残留電気抵抗を増加する¹⁰⁾。

(2) 規則状態での電気抵抗の温度変化率が不規則状態より大きいため、規則状態の電気抵抗が低温度で不規則状態より低くても、高温になるに連れてより多く増大し、ついには逆転して不規則状態より高くなる¹⁷⁾。

(3) 合金のフェルミ面が規則化によって形成された規則ブリルアン・ゾーンと接触し、変形するためにフェルミ面の有効面積が減少し、伝導電子の数が減少することによって電気抵抗が増加する¹²⁾。

このうち(1)の場合は T_c 以上の温度で見られることが多く、本合金でも Fig. 8に示したように T_c 以上で電気抵抗の増加が認められることから、短範囲規則状態による影響のあることは確かであろう。しかしながら、 T_c 以下での急激な電気抵抗の増加が何に原因しているかについては明確ではない。そこで格子の熱振動による電気抵抗の増加分を少しでも取り除くために、室温付近での電気抵抗の値と熱処理温度（ここでは、急冷温度として示す）との間の関係を調べた。その結果を Fig. 9に示す。試料の熱処理温度での状態が急冷操作によって室温までもちきたらされているとすれば、この関係はより本質的な電気抵抗の変化の挙動を示すはずである。図中の○と●はそれぞれ473 Kと328 Kでの電気抵抗と熱処理温度との関係を示したもので、いずれの場合も同様な挙動を示しており、2つの重要な特徴が認められる。その1つは T_c 以上で一点鎖線より電気抵抗が高くなっている領域（影を付けてある領域）が Fig. 8の影を付けた領域とよく対

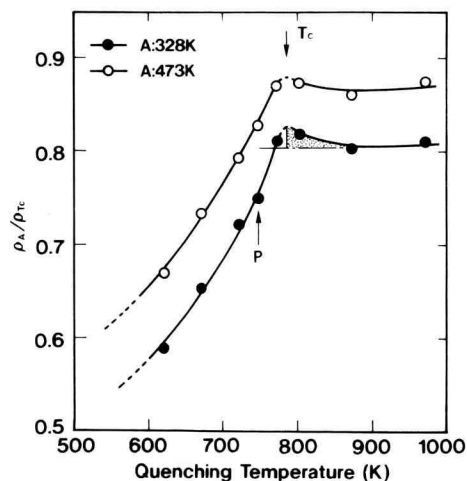


Fig. 9. The relation between ρ_{rt}/ρ_{T_c} at 328 K and 473 K and quenching temperature, i.e. temperature of heat treatment in fig. 7 and fig. 8, showing that the ρ_{rt}/ρ_{T_c} in this alloy essentially decreases with ordering. The shady area corresponds to that in fig. 8.

応していることである。このような挙動は Cu₃Au 合金でも報告されており¹⁰⁾、それによるとこの影を付けた部分の温度範囲で短範囲規則状態が発達していると考えられる。もう1つは T_c 直下での電気抵抗の急激な増加が認められず、Fig. 5 の P 点に対応する温度では電気抵抗がかなり低下していることである。このことはこの合金の電気抵抗が本質的には規則化によって減少することを示すものであり、この減少は長範囲規則度の変化に対応して生ずるものと考えられる。

4.2 電気抵抗の増加と長範囲規則度

Fig. 9 に示される結果と Fig. 5 の結果を比較すると、低温では不規則状態より低い電気抵抗が高温では不規則状態より高くなることを示しており、電気抵抗の増加は (2) で示した理由に起因しているように思われる。しかしまた、Fig. 6 を見る限り規則化や不規則化が起こらない低温度側での電気抵抗の温度変化率が、十分規則した試料の場合、特に大きくなっているとも思われない。

そこで低温度側での電気抵抗の温度変化率と熱処理温度との関係を調べるため、328 K での $d(\rho/\rho_{T_c})/dT$ を急冷温度に対してプロットした。その結果を Fig. 10 に示す。この図から $d(\rho_{328}/\rho_{T_c})/dT$ は温度が上昇するに連れ急速に減少し、 T_c 以上では一定になることが

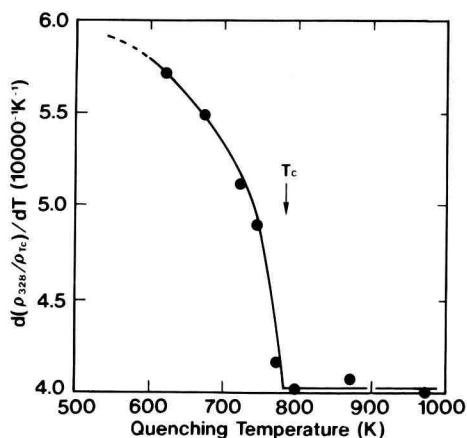


Fig. 10. The relation between $d(\rho/\rho_{T_c})/dT$ at 328 K and quenching temperature, i.e. temperature of heat treatment in fig. 7 and fig. 8, suggesting that the $d(\rho_{328}/\rho_{T_c})/dT$ changes depending on the degree of long-range order in the sample.

わかる。このような変化は規則合金における長範囲規則度の変化と極めて類似したもので、電気抵抗の温度変化率が長範囲規則度と密接な関係をもつことを示している。しかし、十分規則化した状態での $d(\rho_{328}/\rho_{T_c})/dT$ の値は不規則状態での値の 1.5 倍程度しかなく、 T_c 近傍ではさらにこの値が小さくなることから判断すると、電気抵抗が (2) に示した理由で Fig. 9 の規則化による減少を越えて大きく増加するとは考え難い。また (3) に示した規則にブリルアン・ゾーンによる効果を考えた場合、電気抵抗が増加した後再び減少する挙動について十分な説明をすることができない。Fig. 10 の関係が長範囲規則度と対応していると考えられるならば、この合金で観察される電気抵抗の増加は、長範囲規則度が 0.3 以下という非常に低い値でしかないことと関係があるように思われる。

4.3 種々の温度での規則度の発達と微細組織の形態

Fig. 11 は T_c 以上の高温から急冷後種々の温度で焼鈍した試料の暗視野電子顕微鏡写真と写真中央での電子線回折像で、(a) は 743 K, (b) は 685 K, (c) は 533 K で 120 分間焼鈍した試料に対するものである。Fig. 11 (a) はかなり大きく成長した swirl-like の逆位相領域 (APD) が観察されるが、(001) など規則格子斑点の強度は (002) などの基本格子斑点の強度と比べ相対的に弱く、長範囲規則度が十分に発達していないことを示している。このことは 4.2 節で述べた考えを支持するものである。これに対し、Fig. 11 (b) では APD の形態は (a) と同様に swirl-like であるが、その大きさはかなり小さく、焼鈍温度が低いために APD が十分成長していないことがわかる。しかし、(011) などの規則格子斑点の強度は (022) 基本格子斑点と比べ (a) の場合より相対的に強く、長範囲規則度はかなり発達している。このような傾向は他の合金にも見られ、APD の成長が必ずしも長範囲規則度の発達に依存しないことがわかる。Fig. 11 (c) では APD は認められず、また規則格子斑点も観察されないことから、この焼鈍温度ではほとんど規則化しないことがわかる。

これらのことから少なくともこの合金は 533 K 以下の温度ではほとんど規則化しないが、急冷不規則化した試料の電気抵抗曲線の低温度側のピーク付近では、かなり長範囲規則度が発達するものと考えられる。また APD の成長は低温度側のピーク付近ではあまり進まないのに対し、高温側でのピークではかなり進む

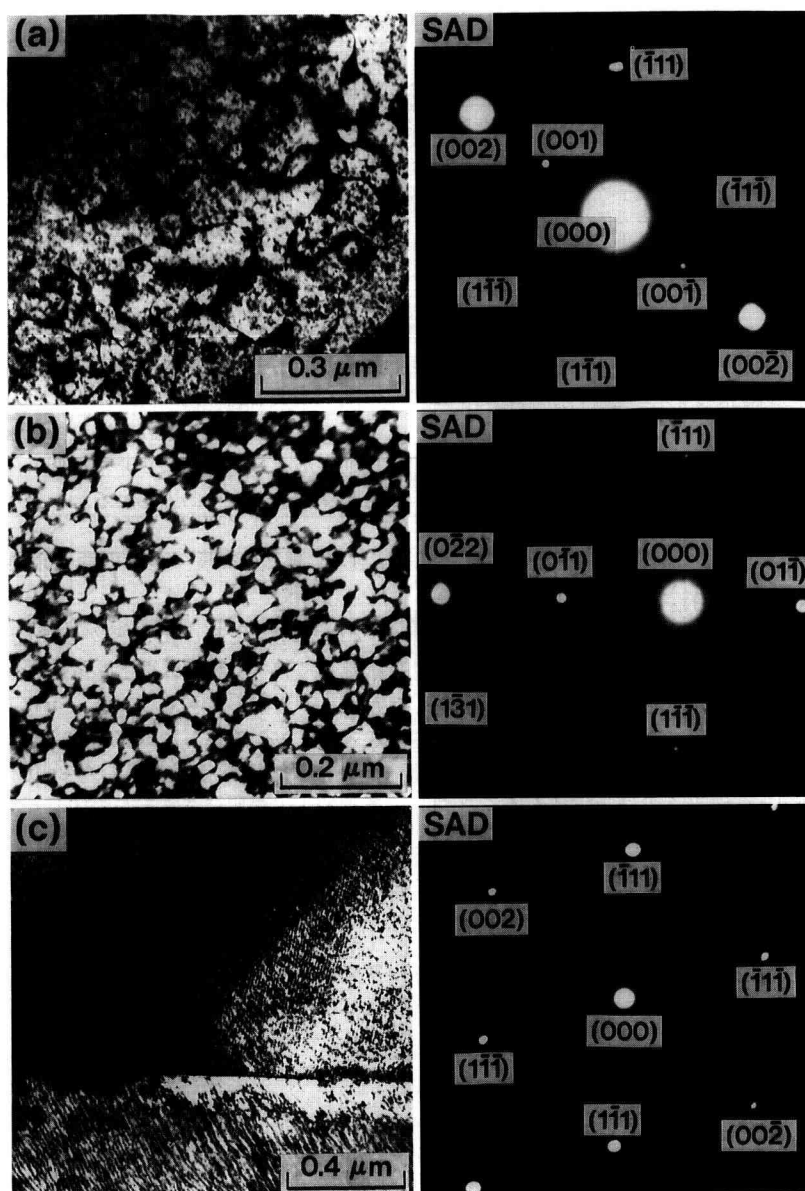


Fig. 11. Dark-field electron micrographs of APDs and selected area diffraction patterns in samples annealed at several temperatures, (a) at 743 K for 120 min, (b) at 685 K for 120 min and (c) at 533 K for 120 min. Foil normal and diffraction spot used are $[110]$ and $(00\bar{1})$ in (a), $[211]$ and $(0\bar{1}1)$ in (b) and $[110]$ and (002) in (c).

ことから考えて、電気抵抗の増加には APD の大きさはほとんど関係していないと見ることができる。従って、電気抵抗の増加は長範囲規則度が発達する過程での初期段階で、極めて規則度の低い状態のときにのみ起こると結論することができる。この原因については現在のところまだ明らかになっていないが、原子の配列が変化していく動的な過程で生じることも考えられるので、原因の解明に当たっては測定の際の昇温速度を系統的に変えた実験も必要であろう。

5. 結 論

示差熱分析、電気抵抗測定および電子顕微鏡観察により、Cu-15at%Pd 合金の規則化ならびに不規則化に伴う電気抵抗の変化を詳細に検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) Cu-15at%Pd 合金の徐冷規則化した試料の電気抵抗は、570 K 付近まで不規則状態の電気抵抗より低くなるが、それ以上の温度から T_c までの範囲では高くなる。

(2) 急冷不規則化した試料の電気抵抗は昇温と共に 500 K 付近から増加を開始し、670 K 付近で一旦減少した後再び増加し、 T_c 直下で急激に減少するが、全温度範囲で不規則状態より高くなる。

(3) T_c 以上の温度では徐冷規則化および急冷不規則化したいずれの試料でも、短範囲規則状態の存在によると見られる電気抵抗の増加がある。

(4) 低温度での電気抵抗と熱処理温度(急冷温度)との関係では、 T_c 直下での電気抵抗の急激な増加は認められない。

(5) 以上の結果ならびに T_c 直下で焼鈍した試料の電子線回折の結果、この合金の電気抵抗の異常な増加は長範囲規則状態が発達する過程の極めて初期の段階でのみ生じると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご便宜を図ってくださった一般科の持田教授ならびに工業化学工学科の宇梶教授に心から感謝すると共に、この研究に協力を惜しなかった工業化学工学科宇梶研究室の森下一君ならびに野中公嗣君に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) M. Hirabayashi, J. Japan Inst. Metals, **16**, 62 (1952).
- 2) 武沢 隆, 三輪孝志, 横山 亨, 日本金属学会誌, **51**, 285 (1987).
- 3) W. Koster, Z. Metallk., **32**, 145 (1940).
- 4) 久恒邦博, 日本金属学会誌, **42**, 118 (1978).
- 5) F. Burns and S.L. Quimby, Phys. Rev., **97**, 1567 (1955).
- 6) J.M. Ziman, "Principles of the theory of solids", (London, Cambridge University Press), (1972).
- 7) 三井和博, 木村 浩, 横山 亨, 武沢 隆, 日本金属学会昭和 60 年講演大会, (1985).
- 8) 三井和博, 神奈川工科大学研究報告 B, **13**, 229 (1989).
- 9) J.B. Gibson, J. Phys. Chem. Solids, **1**, 27 (1956).
- 10) B.M. Korevaar, Acta Met., **9**, 297 (1961).
- 11) 武沢 隆, 横山 亨, 日本金属学会誌, **39**, 550 (1975).
- 12) 武沢 隆, 横山 亨, 日本金属学会誌, **45**, 1112 (1981).
- 13) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", (New York: McGrawHill), p. 617 (1958).
- 14) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正治, 日本金属学会誌, **43**, 93 (1979).
- 15) R.E. Scott, J. Appl. Phys., **31**, 2112 (1960).
- 16) H.L. Yakel, J. Appl. Phys., **33**, 2439 (1962).
- 17) M. Hirabayashi and Y. Muto, Acta Met., **9**, 497 (1961).