

AuCu 合金の相転移と熱膨張挙動

安 楽 照 男^{1,2,*} 坂井原 巖³ 星 川 武² 谷 脇 雅 文¹

¹高知工科大学大学院工学研究科

²山本貴金属地金株式会社

³山本貴金属地金株式会社分析センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 5 (2008), pp. 311-316

© 2008 The Japan Institute of Metals

Phase Transitions and Thermal Expansion Behavior in AuCu Alloy

Teruo Anraku^{1,2,*}, Iwao Sakaiharu³, Takeshi Hoshikawa² and Masafumi Taniwaki¹

¹Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, Kochi 782-8502

²Yamamoto Precious Metal Co. Ltd., Osaka head office, Osaka 543-0015

³Yamamoto Precious Metal Co. Ltd., Analysis center, Kochi 781-5451

Thermal expansion behavior in a stoichiometric AuCu alloy was investigated from a point of view of a phase transition. Thermal expansion measurement was carried out from room temperature to 873 K at various heating and cooling rate. The crystal structures and the phase transitions were analyzed by X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry, respectively. The structure of the casted alloy was a disordered face-centered cubic and changed to a face-centered tetragonal structure or mixed structure of fcc and AuCu I after thermal expansion measurement. In the thermal expansion curves, break points were corresponded to order-disorder transition. During the heating process, three break points corresponding to three different ordering stages were observed. The activation energy for each stage was obtained using Kissinger method. It was considered that first and second stages are ascribed to the migration of excess vacancies induced by quenching, and third stage is predominated by self-diffusion.

(Received November 28, 2007; Accepted January 28, 2008)

Keywords: gold copper alloy, thermal expansion curve, order-disorder transition, activation energy, X-ray diffractometry, differential scanning calorimetry

1. 緒 言

Au-Cu 系合金は、機械的強度、化学的安定性、加工性に優れていることから歯科用、宝飾用、工業材料として用いられている。この系の合金は、高温域では全率固溶体であるが、組成によっては、ある温度以下で規則合金を形成することがよく知られている。化学量論組成 AuCu 合金(以下、AuCu 合金)の規則-不規則転移に関しては、これまでによく調べられている¹⁻⁷⁾。低温で安定な規則相として正方晶(以下 AuCu I)があるが、これは平衡温度の 658 K で長周期規則構造(以下 AuCu II)に相転移する。さらに AuCu II は、683 K で不規則相の面心立方構造(以下 fcc)に相転移する⁸⁾。fcc は、Au と Cu 原子が不規則的に配列しているのに対し、AuCu I は、Au と Cu 原子の層が(002)面に対して交互に積み重なっており、軸比(c/a)は、0.92 と報告されている⁹⁾。AuCu II は、AuCu I を基本とする一次元長周期構造であり 0, 1/2, 1/2 のずれを起こした逆位相をとり、単位胞は

AuCu I の 10 個分に相当する。

一般的な歯科用金合金は、AuCu 近傍の組成に異なる金属が数種類添加されており、鑄造で作製され、熱処理によって硬度が調整される。このときの硬化現象には、主として AuCu I の規則相が寄与している¹⁰⁾。この合金は規則化によって機械的強度が向上するが、一方で形状寸法の変化がもたらされ実用上問題となる場合がある。すなわち軟化、硬化処理後に体積変化が生じて、例えば歯科補綴物に用いた場合、形状不良が生じる¹¹⁾。これに関して、西村¹²⁾は、AuCu 合金の急冷および放冷鑄造体の熱膨張曲線に鑄造応力の解放が関わっていると報告している。また、那須ら¹³⁾は、Au-Ag-Cu-Pt 合金を用い、鑄型の違いにより鑄造収縮の阻害による応力解放で熱膨張曲線が変化すると述べている。しかし、このような合金系の熱膨張挙動には、相転移に伴う体積変化が、当然反映されていると推測されるが、これまでに規則-不規則転移と熱膨張挙動との関係を詳細にとらえた研究報告は少ない。

そこで本研究では、AuCu 合金の相転移と熱膨張挙動との関係を明らかにするために、鑄造体試料を作製し、結晶相の同定、熱量分析および熱膨張曲線の解析を行った。

* 高知工科大学大学院生および山本貴金属地金株式会社 (Graduate Student, Kochi University of Technology and Yamamoto Precious Metal Co. Ltd.)

2. 実験方法

AuCu 合金は、高純度(純度 99.99%以上)の金および銅を用い、この組成を高周波誘導加熱炉アルゴン雰囲気中で溶解した。得られた鋳塊の化学分析を行い、組成比は、Au50.46 at.%, Cu49.54 at.%であった。この後の試料の処理については、実験結果で述べる。

結晶相の同定は、X 線回折(以下、XRD)装置(JDX-3500, NIHON DENSHI)を用い、熱膨張試料の側面を測定した。測定条件は、電圧 30 KV, 電流 100 mA, ステップ角度 0.006° , サンプル時間 0.72 sec, 回折角 $2\theta = 30 \sim 55^\circ$ とした。また、内部標準試料として Si を用いて角度を補正した。熱量分析は、示差走査熱量測定(以下、DSC)装置(DSC8230, RIGAKU)を用い、アルゴン雰囲気内で昇降温速度 1, 2, 5, 10 K/min で 823 K まで昇温しさらに室温まで降温した。熱膨張測定は、熱機械分析装置(TMA8310, RIGAKU)を用い、昇降温速度 1, 2, 5, 10, 20 K/min で 873 K まで昇温しさらに室温まで降温した。なお、熱膨張測定は、酸化を防ぐため 1%の水素を混合したアルゴン雰囲気中で行った。

3. 実験結果

3.1 試料表面

AuCu 合金の鋳塊を圧延し、板材とした後、約 10×10 mm に切断した。電気抵抗炉を用いて板材をアルゴン雰囲気中の黒鉛のつぼ中、1323 K で溶解し鉄製鋳型(室温)に鋳込み四角柱の鋳造体を作製した。鋳造体の結晶相は、XRD 結果より fcc 単相であることを確認した。また表面を研磨しつつ XRD 測定を実施したところ、(111)と(200)回折線のピーク高さ比(I_{200}/I_{111})が変化し、表面から約 0.2 mm の深さではほぼ一定の比率になった(Fig. 1)。このことから、表面を 0.2 mm 研削した試料(形状: $3.8 \times 3.8 \times 20$ mm)を測定試料とした。熱膨張測定と XRD 測定は、同一の試料を用い、DSC 測定は、同一鋳造体から切断した小片(10 mg)を用いて実施した。

また、fcc 相および規則相の格子定数を測定するために歪の影響の少ない粉末を用いた。AuCu 合金鋳造体から約 100 μm の粉末を作製し、溶体化処理および時効処理を行った。823 K で 1 h 熱処理後、氷水急冷した試料を溶体化処理試料とし、溶体化処理後、623 K で 2 h 熱処理したものを時効処理試料とした。これらの結晶相の格子定数を XRD パターンより求めた。溶体化処理試料は fcc 単相であり $a = 0.3875$ nm, 時効処理試料は AuCu I 単相であり $a = 0.3959$ nm, $c = 0.3679$ nm を示した。fcc \rightarrow AuCu I への相転移による平均線収縮率は、格子定数から 0.3%であった。

3.2 示差走査熱量測定曲線

Fig. 2 に 1, 2, 5, 10 K/min 昇降温速度の DSC 曲線を示す。昇温過程では、まず、発熱ピークに続いて 2 つの吸熱ピークが現れた。550 K 付近に現れる発熱ピークは、規則化

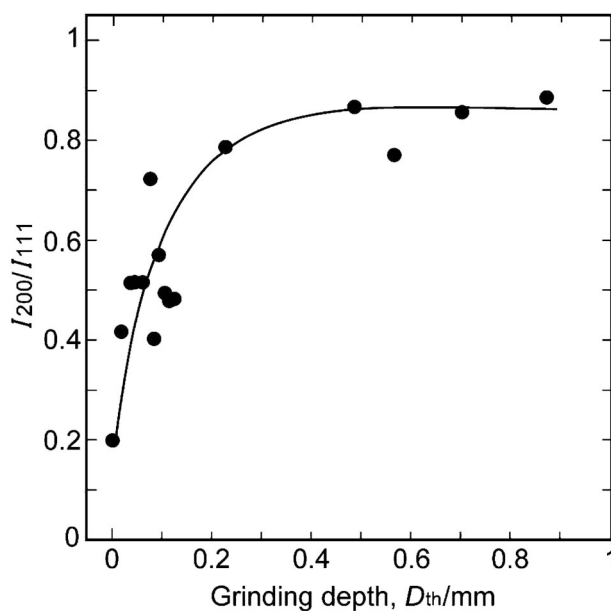


Fig. 1 Change of the XRD intensity ratio (I_{200}/I_{111}) against the grinding depth in the rod sample.

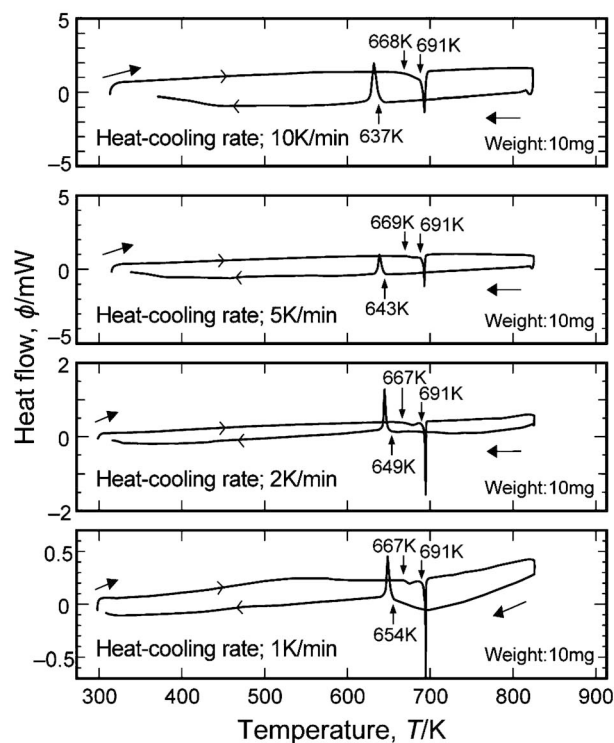


Fig. 2 Change in DSC curve by the measurement conditions of the rod sample.

に対応していると考えられるが、曲線が緩やかなため開始および終了温度を決定することはできなかった。Battezzatiら¹⁴⁾は、熔融急冷した試料の DSC 曲線上の 373–623 K で規則化による緩やかな発熱ピークを確認しており、この結果とはほぼ一致した。引き続いて現れる吸熱ピークのうち低温側の小さなピーク(1 次ピーク)は、AuCu I \rightarrow AuCu II の相転移^{14–16)}に、そして高温側のピーク(2 次ピーク)は AuCu II \rightarrow fcc の相転移に対応している。吸熱の 1 次ピークは小さく、

10 K/min 以上の昇温速度で識別不能となった．このことは AuCu I と AuCu II は結晶格子が類似しており¹⁶⁾，また AuCu I → AuCu II の相転移のエントルピー値も小さい¹⁷⁾ことが影響していると考えられる．

降温過程の発熱ピークは，既報告^{14,18)}と同様に 1 つであり fcc → AuCu I の相転移に対応する．降温過程では，fcc → AuCu II の相転移は起らず直接 fcc → AuCu I に相転移することが報告されている^{14,19)}．また降温過程で fcc → AuCu II の相転移が起きるためには，663 K で長い潜伏時間が必要であることも報告されている⁵⁾ことから，本研究の DSC 測定条件下では，fcc → AuCu II の相転移は起こらないと考えられる．

Table 1 に昇降温速度に伴う転移温度 (T_c) と既報告値を示す．転移温度 (T_{c1Heat} , T_{c2Heat} , T_{cCool}) は，補外開始温度とした^{16,20)}．それぞれの転移温度は，おおむね既報告値と一致した．また，昇温過程の転移温度 (T_{c1Heat} , T_{c2Heat}) は，状態図⁸⁾の転移温度の 658 K (AuCu I → AuCu II)，683 K (AuCu II → fcc) より高くなった．昇温過程の転移温度 (T_{c1Heat} , T_{c2Heat}) は，昇降温速度によらず一定であるのに対し，降温過程の転移温度 (T_{cCool}) は低温側にずれた．昇温過程の転移温度のずれは，降温過程の転移温度のずれより少ない変化であることが報告されており¹⁸⁾，本研究でも同じであった．

3.3 熱膨張曲線および X 線回折パターン

Fig. 3 に 1, 10, 20 K/min の昇降温速度に伴う熱膨張曲線を示す．曲線上には，規則-不規則転移に起因すると考えられる屈曲点(膨張および収縮)が観察された．屈曲点は，昇降温速度の増大とともに昇温過程で高温側に，降温過程で低温側にシフトした．昇降温の屈曲点にずれがあるが，相転移は固体中の原子移動により起こることから，時間的な遅れを伴うため昇温と降温でずれを生じたものであろう²¹⁾．

Fig. 4 に熱膨張測定前後の XRD 結果を示す．図中の A_{200C} は，fcc の (200) の反射ピーク面積を表し， A_{200T} ， A_{002T} は，AuCu I の (200) と (002) の反射ピーク面積を表す．測定前では fcc 単相であり，1 K/min の昇降温速度で熱膨張測定した後は，AuCu I の単相となった．しかし 10, 20 K/min の昇降温速度の場合では，AuCu I と fcc の混相となり，昇降温速度の増大とともに fcc 相が増加し，20 K/min では，fcc 相が約 30% 混在していた．降温速度が速い場合，高温の安定相である fcc 相が室温まで残るものと考えられる．熱膨張測定後の線収縮率は，0.21~0.24% であり，先に求めた平均線収縮率の 0.3% より小さい値であった．この理

由として混相の割合や試料の結晶配向などの影響が考えられる．

Fig. 5 に 1, 2, 5, 10 K/min 昇温速度に伴う熱膨張曲線を示す．DSC 測定では検出できなかったが，この熱膨張曲線には，室温から約 600 K 間に 3 つの屈曲点が観察される．これらは，fcc 相からの規則化が 3 段階で起こることに対応していると考えられる．1 K/min 昇温速度では，400 K, 455 K, 548 K に小さな屈曲点が観察され，低温側から第 1 ステージ，第 2 ステージ，第 3 ステージとする．各ステージの屈曲点は，昇温速度の増大とともに高温側にシフトした．また，1 K/min 昇温速度では，各ステージの屈曲点が明確

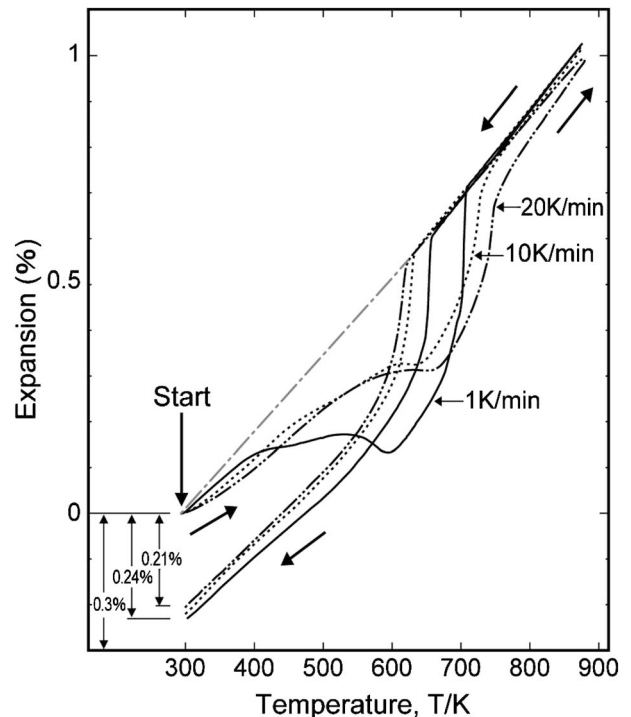


Fig. 3 Comparison of thermal expansion curve with change of heat-cooling rate for the rod sample.

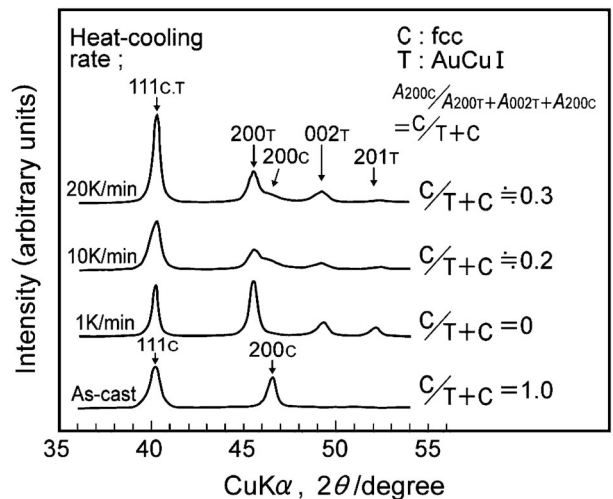


Fig. 4 XRD patterns of the rod sample after thermal expansion measurement with various heat-cooling rates. The C/T + C denotes the ratio of A_{200C} to $(A_{200T} + A_{002T} + A_{200C})$.

Table 1 Transition temperatures (T_c) obtained from DSC measurement.

Authors	Mass	Scanning rate (K)	T_{c1} (K) Heating	T_{c2} (K) Heating	T_{c3} (K) Cooling
Bonneaux ¹⁸⁾	φ5, 40–50 μm	5		694.7	639
Feutelais ¹⁶⁾	200–300 mg	0.2, 0.5	670.5 ± 1	695.1 ± 0.5	
This study	10 mg	1	667	691	654
	10 mg	2	667	691	649
	10 mg	5	669	691	643
	10 mg	10	668	691	637

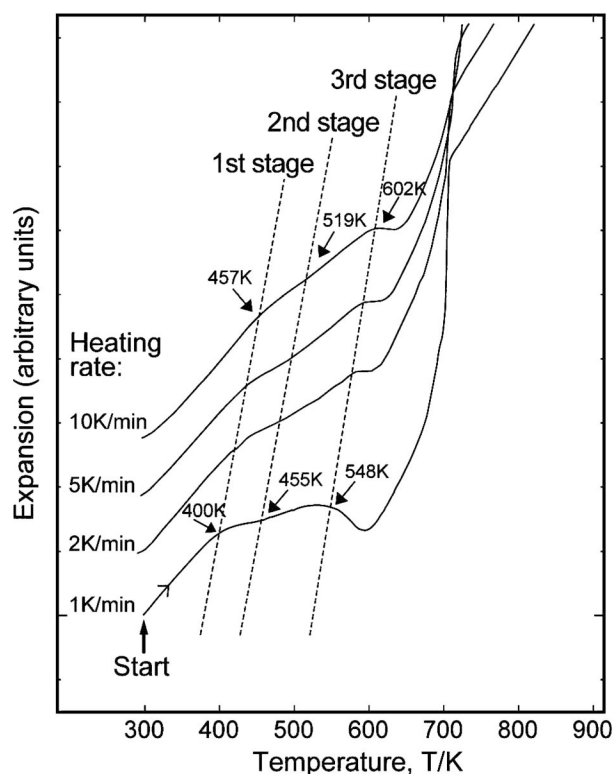


Fig. 5 Change of the three stages in the thermal expansion curve with heating rate.

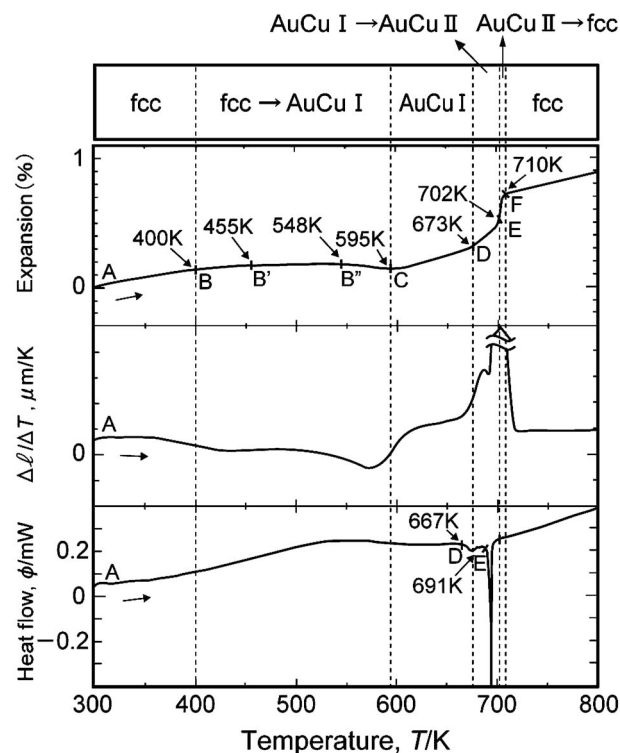


Fig. 6 Comparison of break points in thermal expansion curve, $\Delta l/\Delta T$ and DSC curves during heating (1 K/min).

に現れたが昇温速度の増大とともにこれらは不明瞭になった。

4. 考 察

4.1 熱膨張曲線と相転移との関係

Fig. 6 は昇温過程, Fig. 7 は降温過程の熱膨張曲線 (1 K/min) および熱膨張曲線の温度微分曲線, DSC 曲線 (1 K/min) を示す。これらと XRD の結果から熱膨張曲線と相転移との関係を以下のように対応できる。

昇温前の casting 体の結晶相は, XRD 結果より fcc 相であった。従って AB 間は, fcc 相の膨張である。その後の昇温過程では, DSC 曲線で緩やかな発熱ピークと熱膨張曲線の温度微分曲線の変曲点に対応していることから, BC 間は, fcc → AuCu I の相転移の収縮に対応する。この温度区間は, 先に述べた 3 段階のステージで, B, B', B'' がその屈曲点である。CD 間は, AuCu I 相の膨張を示す。Bonneaux ら²²⁾は, $\phi 3$ mm の試料を用い *In-situ* による電子顕微鏡観察で 1 K/min 昇温速度の場合, 623 K で AuCu II の相転移が始まり 689 K で終了, 689 K で fcc の相転移が始まり 696 K で終了していることを述べている。本研究からも, DSC 曲線で 2 つの吸熱ピークと熱膨張曲線の温度微分曲線の変曲点に対応していることから, DE 間は AuCu I → AuCu II, EF 間は AuCu II → fcc の相転移に相当すると考えられる。また, 熱膨張曲線と DSC 曲線による相転移の温度のずれの原因としては, 試料の大きい熱膨張の方が温度の遅れを受けやすいことが考えられる。F 点以上は, fcc 相の膨張である。

Fig. 7 の降温過程の G 点までは, fcc 相の収縮である。降

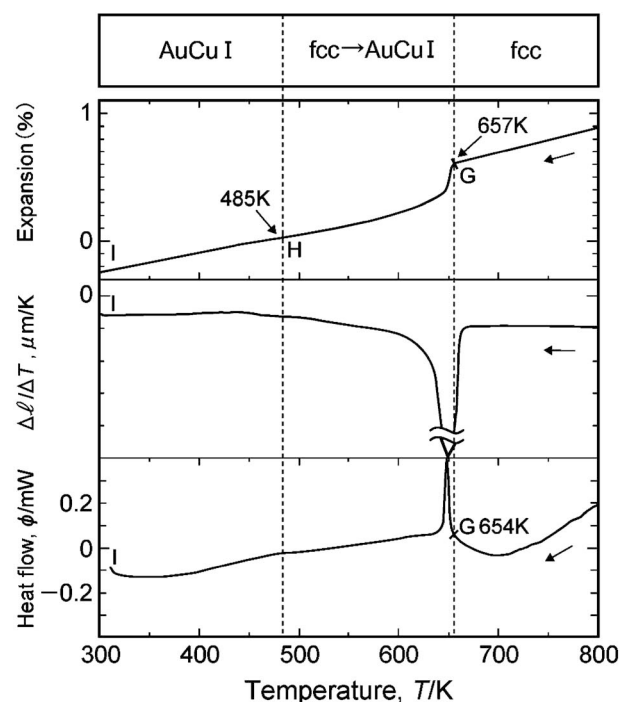


Fig. 7 Comparison of break points in thermal expansion curve, $\Delta l/\Delta T$ and DSC curves during cooling (1 K/min).

温過程における fcc 相からの相転移は, 熱膨張曲線の温度微分曲線の変化と DSC 曲線において 1 つの発熱ピークであることから fcc → AuCu I へ相転移することを先に述べた。これらのことから, GH 間は, fcc → AuCu I の相転移に対応すると考えられる。熱膨張測定後は, XRD 結果より AuCu I 相であることを本研究より確認していることから, H から I

の室温までは、AuCu I 相の降温に伴う一定の収縮を示すといえる。また、降温過程では、特に試料の大きい熱膨張の方が昇温過程より温度の遅れを受けやすいことが考えられる。

以上のことから、本研究において熱膨張曲線の屈曲点は、すべて相転移に対応することが確認できた。しかし、西村¹²⁾や那須ら¹³⁾が報告しているように応力の解放に対応する熱膨張曲線の変化は見られなかった。本研究では、鉄製鋳型に四角柱の形状に鋳込んだ試料を採用した。このために応力の蓄積が少なかったためであると考えられる。

4.2 3段階規則化

焼入れした AuCu 合金の規則転移について、熱膨張係数の測定で 2 段階の変化²³⁾や電気抵抗測定で 3 段階の変化²⁴⁾が報告されている。3 段階の規則化は、他の規則合金においても報告されており、Cu₃Au の比熱測定²⁵⁻²⁷⁾や CuPt の電気抵抗測定^{28,29)}などから調べられている。本研究において、昇温熱膨張曲線から鋳造体の規則化は、3 段階の変化であることを確認できた。

昇温熱膨張曲線から 3 段階規則化の活性化エネルギーを評価することができる。活性化エネルギー E は、Kissinger 法³⁰⁾によって次式から得られる。

$$d \ln (\Phi / T^2) / d(1/T) = -E/k$$

ここで Φ は昇温速度、 T はステージの温度、 k は Boltzmann 定数である。Fig. 8 は、第 1, 第 2, 第 3 ステージに対する $\ln(\Phi/T^2)$ と $1/T$ の関係を示す。活性化エネルギーは、第 1, 第 2, 第 3 ステージでそれぞれ、55.8, 64.4, 99.3 kJ/mol であった。

Table 2 に、これまでに求められている規則化による活性化エネルギーを記載した。報告値の違いは、規則化温度の違いや試料条件、焼入れ温度の影響により異なっているものと推測される。本研究により求められた第 3 ステージの活性化エネルギーは 99.3 kJ/mol である。AuCu 合金の fcc 相の拡散の活性化エネルギーは、771-1059 K で 94-115 kJ/mol と報告されており³¹⁾、第 3 ステージの値はこれに近い。第 1, 第 2 ステージの活性化エネルギーはそれぞれ、55.8, 64.4 kJ/mol であり、第 3 ステージのおおよそ 1/2 程度である。急冷した Cu₃Au や Cu₃Pt の規則化で詳細に解説されている³²⁾ように、鋳造時に凍結された過剰空孔が相転移に寄与しているものと考えれば、これらの値は妥当である。Dienes ら³³⁾の報告値は、測定温度から第 3 ステージの規則化に対応するものと考えられるが、著者らの求めた値より大きい。彼ら³³⁾は、焼入れ処理を 873 K (溶体化処理時間 1 min) から行っており、不規則化が十分に進行しなかったことが考えられる。Kuczynski ら²⁾、Chandra ら³⁴⁾、Khobaib ら³⁵⁾の報告値は、規則化温度は多少異なるが本研究で求めた第 1 ステージの値に近い。Kuczynski ら²⁾の報告では、活性化エネルギーは、焼入れ温度に影響を受けやすく、688 K (20 h) より 923 K (20 h) の方が低いと述べている。Chandra ら³⁴⁾も、同じ焼入れ温度 923 K (20 h) で処理した試料を用いており、Kuczynski ら²⁾の報告値とほぼ同じである。著者らが求めた 3 つのステージの活性化エネルギーは、Hisatsune ら²⁴⁾の値にかなり近い。彼らは、Stage I は過剰

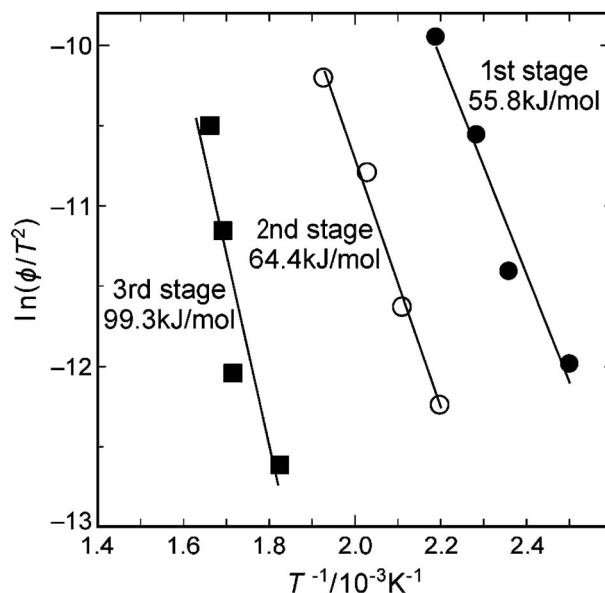


Fig. 8 Kissinger plots for 1st, 2nd and 3rd stages obtained from thermal expansion curves.

Table 2 A list of the activation energies related to ordering of AuCu.

Authors	Method	Temperature (K)	Activation energy (kJ/mol)
Dienes ³³⁾	Resistivity	523-633	122.2
Kuczynski ²⁾	Resistivity	373-673	41.8-58.6
Chandra ³⁴⁾	Resistivity	423-573	38.5
Khobaib ³⁵⁾	Diffusion	573-623	44.9
Hisatsune ²⁴⁾	Resistivity	293-380	79.5
	Resistivity	350-460	63.6
	Resistivity	460-600	110
This study	Thermal expansion	400-457	55.8
	Thermal expansion	455-519	64.4
	Thermal expansion	548-602	99.3

空孔の移動、Stage IIIは単空孔の移動、Stage IIは Stage I より低い値であることから、移動性のある多くの欠陥であると考えられると述べている。しかしながら、本研究で求められた第 2 ステージの値は、第 1 ステージより大きく彼らの解釈には議論が残る。第 1 ステージの値が彼らの Stage I の値より小さい理由としては、本研究では、溶融状態から直接金型に鋳込んで作製していることが影響していると考えられる。すなわち融点直下 (1162 K)⁸⁾での原子空孔濃度は 10^{-4} のオーダーであり、彼らの実験の約 30 倍程度大きい。その結果、鋳造後も多くの過剰空孔が凍結され、低い活性化エネルギーが求められた可能性がある。

5. 結 言

化学量論組成 AuCu 合金の鋳造体の規則-不規則転移を主に熱膨張曲線によって解析し以下の結論を得た。

(1) DSC 曲線の昇温過程の 2 つの吸熱ピークは、AuCu I → AuCu II, AuCu II → fcc の相転移、降温過程の発熱ピークは、fcc → AuCu I に対応した。また、昇温過程の転移温度は、昇温速度によらず一定で、降温過程の転移温度はその増

大により低温側にシフトした。

(2) 熱膨張曲線に規則-不規則転移に起因する屈曲点(膨張と収縮)が観察され, 昇降温速度の増大とともに, 高温側(昇温過程)および低温側(降温過程)にシフトした。また, 熱膨張測定前の結晶相は fcc 相であり, 熱膨張測定後は AuCu I あるいは fcc と AuCu I の混相であった。

(3) 熱膨張曲線の昇温過程の屈曲点は, $\text{fcc} \rightarrow \text{AuCu I} \rightarrow \text{AuCu II} \rightarrow \text{fcc}$ の相転移に対応し, 降温過程は, $\text{fcc} \rightarrow \text{AuCu I}$ の相転移に対応していると考えられた。

(4) $\text{fcc} \rightarrow \text{AuCu I}$ の規則化過程は, 3 つのステージから成る。活性化エネルギーから, 第 1, 2 ステージでは, 凍結された過剰空孔の移動, 第 3 ステージでは自己拡散が支配的と考えられた。

文 献

- 1) M. Hirabayashi: J. Japan Inst. Metals **15**(1951) 565-571.
- 2) G. C. kuczynski, R. Hochman and M. Doyama: J. Appl. Phys. **26**(1955) 871-878.
- 3) R. Smith and J. S. Bowles: Acta Metall. **8**(1960) 405-415.
- 4) V. S. Arunachalam and R. W. Cahn: J. Mater. Sci. **2**(1967) 160-170.
- 5) G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, S. J. Jeng and C. M. Wayman: J. Mater. Sci. **21**(1986) 4395-4402.
- 6) M. Ohta, M. Nakagawa and K. Yasuda: J. Mater. Sci. **25**(1990) 5025-5028.
- 7) Y. Tanaka, K. Udoh and K. Hisatsune: Mater. Trans. **39**(1998) 87-94.
- 8) S. Nagasaki and M. Hirabayashi: *Nigen Goukin Jyoutaizu-Syu*, (Agune Gijyutu Center, Tokyo, 2001) p. 57.
- 9) M. Hirabayashi and S. Weissmann: Acta Metall. **10**(1962) 25-36.
- 10) H. Nishiyama, K. Nemoto and K. Nagayama: *Standard Sika Rikougaku*, (Gakkensyoin, Tokyo, 2000) pp. 165-169.
- 11) N. Nomoto and F. Nishimura: The Journal of the Japan Research Society of Dental Materials & Appliances **17**(1968) 1-6.
- 12) F. Nishimura: J. Stomatol. Soc. Jpn. **33**(1966) 5-29.
- 13) T. Nasu, N. Matsumoto and H. Noguchi: Journal of the Japan Society for Dental Apparatus and Materials **18**(1977) 124-131.
- 14) L. Battezzati, M. Belotti and V. Brunella: Scr. Mater. **44**(2001) 2759-2764.
- 15) M. Kamizawa, K. Yasuda, S. Aoki, Y. Miyajima and I. Hayashi: Journal of the Japan Society for Dental Apparatus and Materials **13**(1972) 102-111.
- 16) Y. Feutelais, B. Legendre and M. Guymont: Acta Metall. **47**(1999) 2539-2551.
- 17) R. A. Oriani and W. K. Murphy: J. Phys. Chem. Solids **6**(1958) 277-279.
- 18) J. Bonneaux and M. Guymont: Z. Metallk. **89**(1998) 384-387.
- 19) M. Guymont: Z. Metallk. **88**(1997) 452-454.
- 20) The Chemical Society of Japan: *Sin-jikkenn Kagaku Koza 9-1*, (Maruzen Co., Ltd., Tokyo, 1976) pp. 87-122.
- 21) S. Kohara: *Kinzoku Zairyou Gairon*, (Asakura Shoten, Tokyo, 2002) p. 43.
- 22) J. Bonneaux and M. Guymont: Intermetallics **7**(1999) 797-805.
- 23) M. Hirabayashi, S. Nagasaki and H. Maniwa: J. Japan Inst. Metals **14**(1950) 1-5.
- 24) K. Hisatsune, Y. Tanaka, K. Udoh and K. Yasuda: Intermetallics **3**(1995) 335-339.
- 25) M. Hirabayashi, S. Nagasaki and H. Kono: J. Appl. Phys. **28**(1957) 1070-1071.
- 26) H. Maniwa: Collected Abstracts of 14th annual of the Physical Society of Japan (1959) pp. 86-87.
- 27) H. Maniwa: Kinzokubuturi **6**(1960) 56-59.
- 28) K. Hisatsune: J. Japan Inst. Metals **42**(1978) 118-124.
- 29) K. Hisatsune, M. Ohta and M. Yamane: J. Japan Inst. Metals **43**(1979) 93-96.
- 30) H. E. Kissinger: Anal. Chem. **29**(1957) 1702-1706.
- 31) D. B. Butrymowicz, J. R. Manning and M. E. Read: J. Phys. Chem. Ref. Data **3**(1974) 527-602.
- 32) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: J. Japan Inst. Metals **28**(1989) 393-401.
- 33) G. J. Dienes: J. Appl. Phys. **22**(1951) 1020-1026.
- 34) T. Chandra and B. Ramaswami: Scr. Metall. **4**(1970) 175-181.
- 35) M. Khobaib and K. P. Gupta: Scr. Metall. **4**(1970) 605-609.