擬基底状態解析による2元金属間化合物の 欠陥構造の予測

細田 秀樹* 篠田 哲守**
鈴木 朝夫*** 三島 良直****

*東京工業大学工学部金属工学科

**株式会社日立製作所日立研究所

***北海道大学工学部金属工学科

****東京工業大学精密工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 5 (1994), pp. 483-487

Prediction of the Type of Defect Structures in Binary Off-stoichiometric Intermetallic Compounds by Pseudo-Ground State Analysis

Hideki Hosoda*, Tetsumori Shinoda**,
Tomoo Suzuki*** and Yoshinao Mishima****

*Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo

**Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi

***Department of Metallurgical Engineering, Hokkaido University, Sapporo

****Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama

A method for predicting the type of defect structures in a binary intermetallic compound is proposed based on the comparison of internal energies of a crystalline solid having a certain defect structure at the pseudo-ground state, *i.e.* at near 0 K. These defects are structurally introduced with deviation from stoichiometry. The internal energy can be estimated by taking only the nearest neighbor atoms into account. This simple method can be applied to Kurnakov and Daltide type compounds as well as of Berthollide type. The predicted results are in good agreement with the experimental data in literatures.

(Received November 30, 1993)

Keywords: defect structure, intermetallic compound, internal energy, Kurnakov type, Daltide type, Berthollide type, off-stoichiometry

I. 緒 言

化学量論組成からずれた組成を有する化合物では、それぞれの原子が占めるべき原子位置、すなわち各副格子に完全に固有の原子を配列させることはできない。このため非化学量論組成においてはなんらかの点欠陥が導入される。この種の点欠陥を欠陥構造といい、次の3種に分類できる。すなわち(1)不足原子副格子に他種原子が配置できないために生ずる組成的な空孔、(2)不足種の原子サイトへの過剰種の原子の配置、(3)過剰原子の格子間への侵入、である。これらをそれぞれ順に(1)構造欠陥(空孔型欠陥)、(2)反構造欠陥(置換型欠陥)、(3)侵入型欠陥、と呼ぶ。水素、炭素、窒素などの原子半径が金属原子に比べ非常に小さい元素を化合物構成元素とする場合は侵入型欠陥を取りうる。しかし通常の金属および金属間化合物の場合では、格子間原子の形成エネルギーは空孔の形成エネルギーの数倍を必

要とするため、格子間原子の濃度は空孔のそれと比較し非常に小さいため無視できる。したがって、一般の金属間化合物の非化学量論組成における欠陥構造は空孔型欠陥か置換型欠陥のどちらかであると見なせる。

欠陥構造のタイプにより金属間化合物の諸性質に対する影響の異なることが知られている。たとえば空孔型欠陥をとる化合物では、純金属またはその固溶体中に熱的に導入される空孔濃度(融点付近で 10^{-4} 程度)をはるかに上回る多量の組成的な原子空孔がたやすく導入される⁽¹⁾⁽²⁾。このため原子拡散が起こりやすく、クリープ抵抗等の高温の機械的性質に大きな影響を与える⁽³⁾⁽⁴⁾。このため、目的とする金属間化合物が化学量論組成からずれた組成を有する場合においてどちらの欠陥構造タイプを有するかは、金属間化合物の材料設計にとり非常に重要なデータとなる。

実験的に非化学量論組成の欠陥構造を知るためには広い組成範囲にわたるX線測定や密度測定を行う必要がある⁽²⁾。しか

しこの実験は多くの労力と時間が必要であり、さらに目的の化合物が広い単相存在領域を有する必要もあるため実験が事実上不可能である場合が多い。

本研究では化学量論組成からのずれにより導入される金属間化合物の欠陥構造のタイプ分類を、相安定性を議論する場合に最も一般的かつ根本的な手法である熱力学により判定する手法を構築し、さらにこの手法により任意の2元組成金属間化合物の欠陥構造の予測を行い、金属間化合物の材料設計における基礎データを確保することを目的とする。このため本研究では、化合物の結晶構造にとらわれず、化合物生成エネルギーと各サイト間の空孔形成エネルギーから欠陥構造を予測するという非常に一般化した予測手法の確立を行うこととした。

II. 理 論

1. 基本仮定

熱力学によれば、自由エネルギーの最も低い状態が最も安定に出現する。よって原理的には、組成、温度、圧力を定めれば出現する構造を決定できる。しかし現状では、Bragg-Williams(B-W)近似から第一原理計算までのいかなる計算手法においてもあらかじめ出現可能性のある結晶構造を決め、それらの自由エネルギーを計算し比較を行わねば出現する結晶構造を求められない。本研究においても結晶構造はあらかじめ分かっており、また組成に依存せず常に特定の結晶構造を有する単相の化合物が生成すると仮定する。また温度により必ず空孔等の配列の乱れが導入されるが、このような配列のエントロピーによる欠陥を排除するためほぼ絶対零度での相安定性を議論することにする。ここではほぼということばを使用した理由は、熱力学第三法則によれば、絶対零度での相は純粋でなくてはならず、よって組成領域は幅を持たないという要請が存在するためである。ほぼ絶対零度という条件において化合物は組成幅を有し、かつ実際には必ず存在する空孔および規則構造の乱れを排除できる。このような条件を以後、「擬基底状態(pseudo-ground state)」と呼ぶこととする。また高温においても配列のエントロピーによる原子空孔と組成的に導入される原子空孔では通常の非化学量論組成では後者が非常に多く、前者は濃度的に無視できる。このような条件下で化学量論組成からのずれにより導入される欠陥構造を、化合物の全生成自由エネルギーの計算・比較により決定することとするが、以下に本研究における基本仮定を簡条書で記す。なお、ここで自由エネルギーとはヘルムホルツの自由エネルギーを意味する。

- (1) 生成する金属間化合物は常に一定の規則構造を有する。
- (2) 表面エネルギーの影響は無視できる。
- (3) ほぼ0 Kの状態を考慮し、このため自由エネルギーにおけるエントロピー項を無視する。
- (4) 導入される空孔は無秩序に入るとし、空孔対などは考慮しない。
- (5) 必ずエネルギー的に安定となる欠陥構造のみが生成する。

ここで、仮定(3)より自由エネルギーは内部エネルギーに等しい。

なお、さらに計算を単純化するため以下の条件も付与する。

(6) 純金属の原子空孔の生成エネルギーはその結晶構造によらないとする。

(7) 規則格子中の空孔生成自由エネルギーは最近接原子種にのみ依存する。

(8) 合金の生成熱は実測値を採用するか、または Miedema による合金の生成熱の計算法により求める⁽⁵⁾。

(9) 置換型欠陥が生成する場合、その欠陥原子を含む最近接原子で構成される部分(以下これをセルと呼ぶ)はすべて同一の過剰種の元素からなると仮定する。

純金属の内部エネルギーは結晶構造にほとんど依存しないことは実験・計算上確認されている事実である⁽⁶⁾⁽⁷⁾。また異なる結晶構造間のエネルギー差も凝集エネルギーの1/1000程度といわれるため⁽⁸⁾、化合物生成熱も結晶構造に依存しないと考えることも十分な近似となる。

化合物生成熱の測定値は実験者および実験法によりかなりの差を生じる場合がある。このため実験による測定値が存在しないかあるいは信頼できないと考えられる場合には、半経験式ながら非常に多くの実験結果とよく一致し、また実験されていない系についても十分良い精度で生成熱を予測できる Miedema の式による生成熱の採用が系統的で正確かつ簡便であるため使用することとした。

次に計算に必要な各種パラメータを以下のように定義する。ここではA原子とB原子の割合が化学量論組成で $x:y$ である金属間化合物 A_xB_y を問題とする。以下に示す記号はすべて1 molあたりのエネルギーとする。

$H_{(A_xB_y)}$: この金属間化合物の化学量論組成における結晶内部エネルギー

$H_{v(A)}$: 化合物中のA原子サイトの空孔形成エネルギー

$H_{v(B)}$: 化合物中のB原子サイトの空孔形成エネルギー

H_A : 純金属Aの結晶内部エネルギー

H_B : 純金属Bの結晶内部エネルギー

$\Delta H_{(A_xB_y)}$: 化合物の生成熱

$H_{(SD,i)}$: i 原子($i=A, B$)が過剰な場合の非化学量論組成での空孔型欠陥を有する化合物の結晶内部エネルギー

$H_{(ASD,i)}$: i 原子($i=A, B$)が過剰な場合の置換型欠陥を有する非化学量論組成での結晶内部エネルギー

2. 内部エネルギーおよび空孔形成エネルギーの導出

以上の仮定の基に、次の方法で内部エネルギーを導出する。

$H_{(A_xB_y)}$ は

$$H_{(A_xB_y)} = x \cdot H_A / (x+y) + y \cdot H_B / (x+y) + \Delta H_{(A_xB_y)} \quad (1)$$

と表される。ここで H_A, H_B は凝集エネルギー、 $\Delta H_{(A_xB_y)}$ は化合物の生成熱として一般に測定される値である。

化合物中の空孔形成エネルギーは、第一近似として純金属における最近接原子の空孔形成エネルギーの和で表されると考える。すなわち純金属Aの空孔形成エネルギーを $E_{v(A)}$ 、純金属Bのそれを $E_{v(B)}$ とし、 i サイトの最近接原子としてA原子が m 個、B原子が n 個存在する場合、 i サイトの空孔形成エネルギー、 $H_{v(i)}$ は

$$H_{v(i)} = (m \cdot E_{v(A)} + n \cdot E_{v(B)}) / (m+n) \quad (2)$$

として表されたとする。この式の是非については後に考察す

る。

3. 欠陥構造判別理論

以上より非化学量論組成における各欠陥構造を有する結晶の内部エネルギーを計算する。合金組成を化学量論組成より A 原子が過剰な組成、つまり A と B の比が $x+a:y$ であるとする。ここで a は正数である。

欠陥構造に関する熱力学的理論の構築にあたり、最も注意を要することは、空孔型欠陥の存在する単位胞(セル)と置換型欠陥の存在するセルの生成自由エネルギーの大小判断により欠陥構造が決定できない点である。この理由は両化合物の全原子数が異なってしまうためである。Fig. 1 に模式的に A 原子と B 原子の数が $x+1$ および $x-1$ である AB 型化合物の欠陥構造を示す。このように同じ原子数においても欠陥構造のタイプにより生成する点欠陥の数と全格子点数が異なる。また計算において原子濃度や格子点数を変数として取り扱う場合も十分に注意が必要である。すなわち、欠陥構造の取扱いに際し最も注意しなければならない点は質量保存則であることを強調しておく。

(1) 空孔型欠陥を生成する場合の内部エネルギー

空孔型欠陥を含む化合物の生成エネルギーを計算する方法を以下に示す。初めに過剰成分である A 原子に見合う分の規則格子が生成する。この場合に B 原子は $(x+a)y/x$ モル必要であるが、実際には y モルしか存在し得ないため、過剰な ay/x モルの B 原子を表面に移動させ、その後過剰原子を取り除くという操作で空孔を形成させる。この操作により表面エネルギーは変化しないとすると、空孔型欠陥を形成する化合物の全生成自由エネルギー $H_{(SD,A)}$ は次の式で表される。

$$\begin{aligned} H_{(SD,A)} &= \{(x+a)(x+y)H_{(A_xB_y)}/x \\ &\quad + a \cdot y(H_{v(B)} - H_B)/x\} / \{(x+a+y)\} \\ &= \{(x+a)(x+y)H_{(A_xB_y)} + a \cdot y(H_{v(B)} - H_B)\} \\ &\quad / \{x(x+y+a)\} \end{aligned} \quad (3)$$

Fig. 1 Schematic illustrations of defect structures in an offstoichiometric A-rich AB type compound constructed by 16A atoms ($x=15, x+1$) and 14B atoms ($x-1$). (a) structure defect (vacancy-type defect), (b) anti-structure defect (substitution-type defect).

(2) 置換型欠陥を生成する場合の内部エネルギー

置換型欠陥を生成する場合には過剰の A 原子が B 原子サイトに置換する。この置換により A, B サイト比を変化させないためには A サイトには A 原子は $x+xa/(x+y)$, B サイトには A 原子は $ya/(x+y)$, B 原子はすべてである y という割合で各原子が配置しなければならない。基本仮定(9)に基づき置換型欠陥を形成する時の全生成自由エネルギー $H_{(ASD)}$ は、置換が起きたセルをすべて A 原子のみと見なすことができるので、

$$H_{(ASD,A)} = \{(x+y)H_{(A_xB_y)} + a \cdot H_A\} / (x+y+a) \quad (4)$$

と示される。

(3) 欠陥構造判別式の導出

上記の、式(3), (4)により各欠陥構造の生成自由エネルギーが求まる。出現する欠陥タイプは結晶の全生成自由エネルギーが最小となる構造であるため、空孔型欠陥となるか置換型欠陥となるかは式(3)と式(4)の大小で決められる。空孔型欠陥と置換型欠陥のエネルギー差を J とすると、 J の正負により欠陥タイプが求まる。欠陥構造判別式 J を以下に定義する。

$$\begin{aligned} J &= H_{(SD,A)} - H_{(ASD,A)} \\ &= \{(x+a)(x+y)H_{(A_xB_y)} + a \cdot y(H_{v(B)} - H_B)\} \\ &\quad / \{x(x+y+a)\} \\ &\quad - \{(x+y)H_{(A_xB_y)} + a \cdot H_A\} / (x+y+a) \\ &= \{a(x+y)H_{(A_xB_y)}/x + a \cdot yH_{v(B)}/x - a \cdot y \cdot H_B/x - a \cdot H_A\} \\ &\quad / (x+y+a) \\ &= \{a(x+y)H_{(A_xB_y)}/x + a \cdot y \cdot H_{v(B)}/x - a(x \cdot H_A + y \cdot H_B)/x\} \\ &\quad / (x+y+a) \\ &= a\{(x+y)H_{(A_xB_y)} + y \cdot H_{v(B)} - (x \cdot H_A + y \cdot H_B)\} / \{x(x+y+a)\} \\ &= a\{(x+y)\Delta H_{(A_xB_y)} + y \cdot H_{v(B)}\} / \{x(x+y+a)\} \end{aligned} \quad (5)$$

($\because \Delta H_{(A_xB_y)} = H_{(A_xB_y)} - (x \cdot H_A + y \cdot H_B) / (x+y)$)

ここで $a/x(x+y+a)$ の値は正であるため、式(5)は以下の式の正負に依存する。

$$J' = (x+y)\Delta H_{(A_xB_y)} + y \cdot H_{v(B)} \quad (6)$$

欠陥構造の判別式である J' の値が負の場合は空孔型欠陥が安定に生成し、正の場合は置換型欠陥が安定となることがわかる。つまり J' の値の正負により安定に生成する欠陥構造タイプを決定できる。式(6)によると生成する欠陥構造は、合金の生成熱と空孔形成エネルギーにのみに依存することがわかる。

III. 結果と考察

1. 予測結果および欠陥構造出現傾向

式(6)による種々の化合物における欠陥構造のタイプの判別結果を Table 1 に示す。SD として示す場合は空孔型欠陥 (structure defect) であり、ASD として示す場合は置換型欠陥 (anti-structure defect) である。また()により示した結果は実験結果である。なおそれぞれの化合物の生成熱については、Miedema らによる計算結果と種々の実験結果とを比較・検討した一連の論文⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾より妥当と考えられる値を採用した。Table 1 により、実験結果と本モデルによる計算結果がかなりよく一致することがわかる。したがって本予測式より、実測値がない化合物についても十分良い精度で欠陥タイプを求めることができる結論できる。また判別式 J' により、化合物生成

Table 1 Types of defect structure in various offstoichiometric intermetallic compounds predicted by eq. (5), derived by the pseudo-ground state analysis. In the table, ASD stands for anti-structure defect and SD for structure defect, K for Kurnakov type compound, B for Berthollide type, D for Daltinide type, $\Delta H_{(A_2B_2)}$ is the formation energy of a compound A_2B_2 , and $H_{v(i)}$ ($i=A$ and B) is the vacancy formation energy at site i , estimated by using eq. (2).

Note that notations in the parenthesis are the experimental results.

Compound A: B	Structure	Type	$\Delta H_{A_2B_2}$ kJ/mol	$H_{v(A)}$ kJ/mol	$H_{v(B)}$ kJ/mol	A-rich side	B-rich side	Ref.
TiC	B1	B	-93	—	140	SD (SD)	—	(20)
NiTi	B2	B	-35	115	140	ASD	ASD	—
NiAl	B2	B	-65	115	63	SD (ASD)	SD (SD)	(1)
CoAl	B2	B	-55	120	63	ASD (ASD)	SD (SD)	(2)
PdAl	B2	B	-85	125	63	SD (ASD)	SD (SD)	(21)
NiGa	B2	B	-38	115	63	ASD (ASD)	SD (SD)	(21) (22)
FeAl	B2	B	-25	135	63	ASD (ASD)	ASD (—)	(23)
TiAl	L1 ₀	B	-38	89	114	ASD (ASD)	ASD (ASD)	(24)
CuPt	L1 ₁	K	-10	113	113	ASD	ASD	—
Ni ₃ Al	L1 ₂	B	-38	98	115	SD (ASD)	ASD (ASD)	(25)
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	K	-25	114	140	ASD —	ASD (ASD)	(26)
Al ₃ Ti	D0 ₂₂	D	-37	90	63	SD	ASD	—

エネルギーが大きくかつ空孔形成エネルギーが小さいほど空孔型欠陥構造が安定になりやすいこと、および少ない化合物構成原子サイトにおいて空孔が生成しやすいことが明らかである。すなわち置換型欠陥を安定化するためには、(1)化合物生成エネルギーを小さくすること、(2)空孔形成エネルギーの大きな元素を用いること、(3)原子数比の小さい原子を過剰にすること、などが考えられる。Paulingによれば、化合物生成エネルギーは電気陰性度の差に依存するため⁽¹⁴⁾、電気陰性度の差の小さい周期律表において隣接する原子間の化合物などでは、どちらの非化学量論組成においても置換型欠陥を形成しやすいと考えられる。また遷移金属などの空孔形成エネルギーの大きい元素を多く含む場合、およびA₃B型化合物などのB原子過剰側では置換型欠陥を形成しやすいと考えられる。これはB2型金属間化合物NiAlおよびCoAlが、遷移金属であるNi、Co過剰側において置換型欠陥を生成するのに対し、空孔形成エネルギーの小さいAl過剰側において空孔型欠陥となること⁽¹⁾⁽²⁾を定性的に説明する。また、GCP(Geometrically Closed Pack)あるいはbccを基調とする単純な結晶構造を有するA₃B型化合物の、非化学量論組成における欠陥構造が空孔型であることが実験的に示されている例は著者らの知る限りでは見あたらない。これはMiedemaらの生成熱の計算式⁽⁵⁾からも明らかなように、一般的にA₃B型化合物の生成熱はAB型に比べて小さいためで

あると考えられる。また、Al₃Tiを例とするように、本計算で空孔型欠陥が予測される化合物は、状態図からの判断では実際にはline compoundである場合が多い⁽¹⁵⁾。これは空孔型欠陥は高いエネルギーを有するため、化学量論組成からの組成のずれに伴い化合物の生成自由エネルギーが急激に高くなる(不安定になる)ため、二相分離型になりやすいことが原因と考えられる。すなわち実際的には、空孔型欠陥が認められる化合物は高い規則化エネルギーを有するAB型化合物がほとんどであるといえる。さらに、規則-不規則変態を有するKurnakov型化合物は規則化エネルギーが低いために非化学量論組成において置換型欠陥となることが予測される。

2. 従来の理論との比較

Hume Rotheryは1原子当たりの価電子数である電子原子比(e/a : electron atom ratio)が化合物の結晶構造に大きく影響を与える因子であることを一連の研究により示し、 e/a により結晶構造が定まるとされる化合物を電子化合物と呼んだ⁽¹⁶⁾。電子化合物の観点からはbcc相の安定存在領域は e/a 値として1.5以下である。このためbcc基調であるB2型NiAlではNiの価電子数を0とするとNi原子の過剰な組成では置換型欠陥が生成するが、価電子数3であるAl原子が過剰な場合には e/a 値を増加させないためにNiサイトに価電子の無い空孔が生成するといわれる。しかし e/a の影響に対する正確な説明は未だ無いようである⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

一方、ラーベス相を例とするように、合金の結晶構造が原子寸法と大きく関係することも良く知られた事実である⁽¹⁹⁾。原子寸法の観点からは、大きな原子がより小さな原子サイトに侵入することは困難である。このためNiAlにおいては原子半径の小さなNiは隙間の大きいAlサイトに侵入できるため置換型欠陥を生成するが、AlはNiサイトに侵入できないために空孔型欠陥となる。このように従来の研究では、非化学量論組成における欠陥構造に対して定性的な説明はつくものの、種々の化合物に対して適用できるものではない。この点、本計算手法は熱力学による相安定性の計算であるため、その構造判別の根拠は明瞭であり、定量的な判断が可能である。

3. 本手法の適合条件および問題点

本モデルでは置換型欠陥が生成する場合、過剰原子がクラスターになると考えたため(基本仮定(9))、化学量論組成化合物と純金属の2相分離型に類似する。しかし現実にはこうではない化合物も多い。L1₂型Ni₃Alの場合、Al原子サイトの最近接原子はNiが12個でありAl原子は存在しない。ここでNi過剰な場合にNi原子がAlサイトに置換するときには、Alサイトを中心としたセルはすべてNiで占められるため本モデルに適合する。しかしAl過剰な場合には、Niサイトの最近接原子はNiが8個、Alが4個であるため、置換が起こる際に同種原子同士のクラスターが生成するとは考えられない。このためTable 1の予測と実験結果が不一致になったものと考えられる。

本モデルは厳密にはAB型B1、B2構造、A₃B型D0₃、L1₂、D0₁₉構造などのA原子過剰側な場合に相当するケースにしか適合しない。本モデルに十分に適合しない化合物について、よ

り精度良く欠陥構造を判別するためには別のモデルを考える必要がある。またモデル的に適合すると考えられる B2 型で、かつ規則化エネルギーの高い NiAl の Ni 過剰側における予測による欠陥構造は空孔型である。しかし実験的には置換型であることが判明している (Table 1 参照)⁽¹⁾。これは空孔形成エネルギーを純金属におけるそれに基づき算出したため (式 (2) 参照) であると考えられる。このため空孔形成エネルギーについても化合物に適応した計算手法が必要である。

以上のような欠点はあるものの、異種原子同士が強く結合しており、同種原子同士の結び付きはあまり強くない化合物では第一近似として同種原子同士の結び付きを無視しても十分な近似と考えられるため、本手法により結合の強固な Berthollide 型、Daltide 型化合物であればおよそその欠陥タイプの傾向が把握できると考えられる。また結合の強固でない化合物は化合物生成エネルギーが低いためにエネルギーの高い空孔型欠陥を取りうることは無いと考えられる。

IV. 結 論

非化学量論組成においては必ず欠陥構造が存在する。この欠陥構造は化合物の種々の性質に大きく影響を与えるが、未だ出現する欠陥構造を定量的にかつ簡便に予測する判別手法は存在しない。このため本研究では任意の結晶構造を有する2元金属間化合物の欠陥構造タイプを理論的に判別する手法を提案し、実際に予測を行った。本研究において得られた結論を以下に要約して示す。

- (1) 擬基底状態における任意の結晶構造を有する化合物の欠陥構造を、結晶内部エネルギーに基づいて判別する理論を構築した。
- (2) 本理論により種々の金属間化合物の欠陥構造を予測した。その予測結果はかなりの精度で実験事実を反映する。
- (3) 本理論の成立条件に適合する非化学量論組成化合物であれば、その欠陥構造のタイプは化合物生成エネルギーと空孔形成エネルギーにのみ依存する。これらの制御が可能であれば、欠陥構造を制御することが可能である。

本研究の遂行にあたり、北海道大学工学部金属工学科 毛利哲雄先生から数多くの御助言を頂いたことに感謝の意を表します。

文 献

- (1) A. J. Bradley and A. H. Taylor: Proc. Roy. Soc., **A152**(1937), 56.
- (2) A. J. Bradley and G. C. Seager: J. Inst. Met., **64**(1939), 81.
- (3) W. H. Hagel: *Intermetallic Compounds*, ed. by J. H. Westbrook, John Wiley & Sons, New York, (1967), 377.
- (4) G. F. Hancock and B. R. McDonnell: Phys. Stat. Sol. (a), **4**(1971), 143.
- (5) A. R. Miedema, P. F. de Chatel and F. R. de Boer: Physica, **100B**(1980), 1.
- (6) A. R. Miedema, F. R. de Chatel and R. Boom: CALPHAD, **1**(1977), 341.
- (7) L. H. Bennett: *Theory of Alloy Phase Formation*, AIME, The Met. Soc Warrendale, (1979), 390.
- (8) 毛利哲雄:「材料科学における状態図・相変態の基礎と応用」, 金属学会セミナー, 日本金属学会, (1992), 23.
- (9) F. R. de Boer, R. Boom and A. R. Miedema: Physica, **101B**(1980), 294.
- (10) F. R. de Boer, R. Boom and A. R. Miedema: Physica **113B**(1982), 18.
- (11) R. Boom, F. R. de Boer, A. K. Nissen and A. R. Miedema: Physica, **115B**(1983), 285.
- (12) A. K. Nissen, A. R. Miedema, F. R. de Boer and R. Boom: Physica, **151B**(1988), 401.
- (13) A. K. Nissen, A. R. Miedema, F. R. de Boer and R. Boom: Physica, **152B**(1988), 303.
- (14) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, Cornell Univ. Press, New York, (1960), 91.
- (15) *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, ed. by T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker, ASM, Metals Park, (1986), 225.
- (16) W. Hume-Rothery: *The Metallic State*, Oxford, (1931), 328.
- (17) M. Cohen and V. Heine: Advances in Physics, **7**(1958), 395.
- (18) H. Hume-Rothery and D. J. Roaf: Phil. Mag., **6**(1961), 55.
- (19) F. Larves: *The Theory of Alloy Phases*, ASM, Cleveland, (1956), 124.
- (20) H. J. Goldschmidt: *Interstitial Alloys*, Plenum Press, New York, (1967).
- (21) R. J. Wasileski, S. R. Butler and J. E. Hanlon: J. Appl. Phys., (1968), 58.
- (22) M. Ettenberg, K. L. Komarek and E. Miller: *Ordered Alloys*, ed. by B. H. Kear, C. T. Sims, N. S. Stoloff and J. H. Westbrook, (1969), 49.
- (23) A. J. Bradley and A. H. Jay: J. Iron Steel Inst., **125**(1932), 339.
- (24) R. P. Elliott and W. Rostoker: Acta Met., **2**(1954), 884.
- (25) O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki: Met. Trans. A, **12A**(1981), 1647.
- (26) 村上 敬, 白井泰治, 山口正治: 日本金属学会秋期大会一般講演概要, (1992), 289.