

アクチュエータ用強磁性形状記憶合金の開発

大阪大学・工・材料科学専攻 掛下知行、福田 隆、寺井智之

1. はじめに

多くの鉄基・銅基合金ならびにセラミックスにおいて現れるマルテンサイト変態は原子の拡散を伴わない典型的な一次の固相 - 固相変態である¹⁾。このマルテンサイト変態は温度・一軸応力ならびに静水圧などの外場に著しく影響を受けることは良く知られている²⁾。したがって、これら外場が変態に及ぼす影響を明確にすることは、相変態における主要な問題である熱力学・カインティクス・起源を理解する上で重要であるばかりでなく、この変態を利用した構造材料および機能性材料(スマート材料)の開発にも寄与するため、多くの研究がなされている。磁場もまたこのような外場のひとつである。事実、ロシアのSadovskyらは、マルテンサイト変態に及ぼす磁場効果について先駆的な研究を行った³⁾。著者らも、その磁場効果を系統的に調査し、幾つかの新しい現象を見出すと共に、その定量解析を行った。たとえば、変態温度の磁場依存性の定量解析ならびに磁場の印加・除去に伴いマルテンサイトが生成・消滅する磁気弾性マルテンサイトの実証および組織の磁場制御等である⁴⁾。

上述の現象はすべて高温相(母相)に磁場を印加すると低温相(マルテンサイト相)が生成する磁場誘起マルテンサイト変態に関連している。ところが、1996年にUllakkoらは、マルテンサイト相の結晶学的ドメイン(バリエント)が磁場により制御され、その結果巨大な歪が現れることをNi-Mn-Ga合金において見出した⁵⁾。その後、この現象はFe-Pd合金^{6,7)}・Fe₃Pt^{8,9)}・Ni-Mn-Al¹⁰⁾合金においても見出され、磁場によるバリエント変換の機構解明ならびに数%にも及ぶ大きな磁場誘起歪の応用に多くの関心が寄せられている。特に、新しい磁

歪材料として注目されている。

磁場によりバリエントが変換する理由を説明する前に、形状記憶合金における応力によるバリエント変換について簡単に説明する。形状記憶効果を示す合金は熱弾性型マルテンサイト変態をし、マルテンサイト相はナノ組織をもち、幾つかの結晶学的ドメイン(バリエント)から構成されている。一般に、バリエントは3次的に複雑に配置しているが、簡単のために、仮想的な2次元結晶において2種類のバリエントから構成されている場合を考える(Fig. 1)。温度を下げてマルテンサイト変態をさせると、全てのバリエントは、ほぼ同じ量だけ生成し、変態に伴う外形変化ができるだけ小さくなるように配置する(Fig. 1 a b)。これらバリエント間の界面は比較的容易に移動することが可能な双晶面になっている。したがって、外部から剪断応力を加えると、この界面が容易に移動してバリエントの変換が起き、その結果大きな歪が現れる(Fig. 1 b c)。この大きな歪は、高温相に戻すことにより消失する(Fig. 1 c a)。これが、通常の形状記憶効果である。

Ullakkoらは、このバリエント変換が磁場により可能である理由を結晶磁気異方性を考慮して以下のように説明した¹²⁾。磁場によりバリエント変換が起きる合金は、形状記憶効果を示すと共に強磁性である。これまでに報告されている強磁性形状記憶合金のマルテンサイト相は、正方晶であり、一軸結晶磁気異方性を有している。その磁気モーメントは、それぞれのバリエント内で Fig. 1(b)の矢印で示すように磁化容易軸方向を向いている。外部から磁場を印加すると、ゼーマン・エネルギーを減少させるように、磁気モーメントは磁場の方向に回転する。その際、磁気モーメントが容易軸方向と異なる方向となったバリエントは、磁気モーメントが容易軸を向いたバリエントに比べて、結晶磁気異方性エネルギーの分だけエネルギーの高い状態になり不安定となる。したがって、もしバリエント間の界面が容易に移動できるなら、この不安定なバリエントは、隣接する安定なバリエントと変換され、その結果大きな歪が現れる(Fig. 1 b c)。以上が、Ullakkoらによる説明である。

この現象は強弾性体や強誘電体において重要である結晶学的ドメイン(バリエント)と強磁性体において重要であるマグネティックドメインに関連する現象である。言い換えるなら、この現象は電子系と格子系の相互作用にその本質があるといえるであろう。我々は、バリエント磁場によるバリエント変換機構について明確にさせるため、3種類の強磁性形状記憶合金 Fe-Pd, Ni₂MnGa, Fe₃Pt 単結晶を用いて、そのマルテンサイト変態ならびに磁場誘起歪について詳細に調べた。

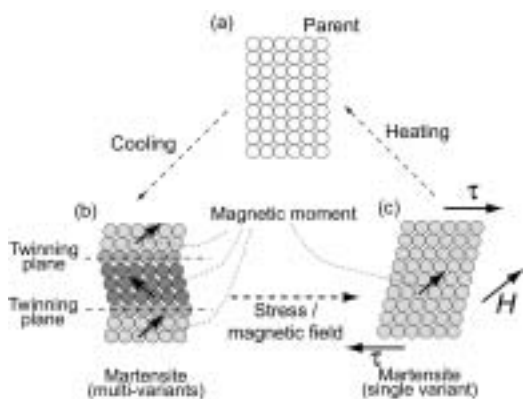


Fig. 1 Schematic illustration showing rearrangement of variants by shear stress τ and

2. Fe-Pd 合金の磁場誘起巨大歪

Pd濃度が約29.5から32at.%のFe-Pd合金は焼入れにより高温相であるA1型構造を室温付近まで凍結できる。これらの合金は室温付近から冷却すると、A1型構造の母相から通称f.c.t.と呼ばれる正方晶系の構造(格子としてはb.c.t.である)へと熱弾性型マルテンサイト変態をする^{14,15}。このマルテンサイト変態は2次に近く、変態に伴う体積変化と変態温度ヒステリシスは極めて小さい。マルテンサイト相の $[001]_M$ は、母相の3つの等価な $[100]_P$, $[010]_P$ または $[001]_P$ のいずれか1つとほぼ平行となるため、マルテンサイト相には3種のバリエントが生成する(ここで添え字のMはマルテンサイトを、Pは母相を意味する)。各バリエント間の界面は $\{101\}_M$ 双晶面である¹⁵。また、この合金の母相は強磁性(キュリー点は約600K)を示すと共にインバー効果を有することは良く知られている¹⁶。一方、この合金のマルテンサイト相は母相と同様に強磁性を示し、磁化容易軸は a 軸である。

このFe-Pd合金の磁場によるバリエント変換は、Jamesらにより初めて見出された⁶。しかしながら、彼らが報告した

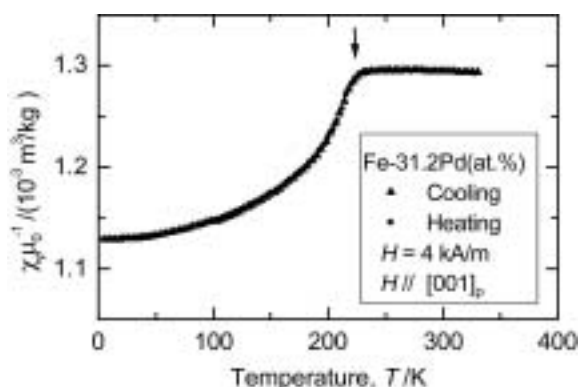


Fig.2 Temperature dependence of magnetic susceptibility of an Fe-31.2Pd(at.%) alloy.

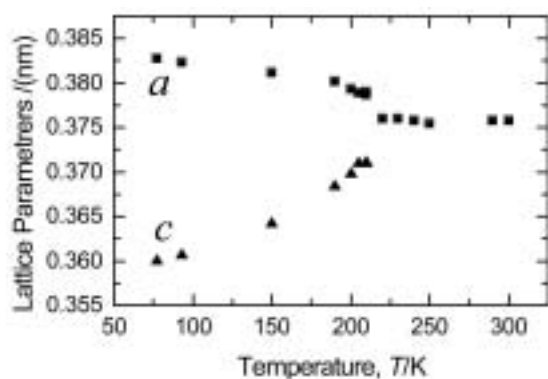


Fig. 3 Temperature dependence of lattice parameters of Fe-31.2Pd alloy.

バリエント変換による歪は約0.6%であり、この歪の大きさは、完全なバリエント変換が行われたとして得られる値と比べると、およそ1桁小さい。著者らは、磁場によりバリエント変換が完全に行われることをf.c.t.構造が低温まで安定し得るFe-31.2Pd(at.%)合金単結晶において見出した⁷。この結果を以下に述べる。

Fe-31.2Pd(at.%)合金の帯磁率の温度依存性を調べると、Fig. 2に示すように、225 K付近の温度でA1構造の母相から正方晶のマルテンサイト相への変態にともなう帯磁率の急激な低下が現れる。Fig. 3に示すように、X線回折により求めた母相(300K)の格子定数は $a_{300K} = 0.3758$ nmである。また、マルテンサイト相の軸比 c/a は温度低下に伴い小さくなり、77 Kにおける格子定数は $a_{77K} = 0.3828$ nm, $c_{77K} = 0.3599$ nm ($c/a = 0.940$)である。

上述した磁化容易軸と格子定数からバリエント変換に伴う歪の大きさを評価することができ、それを以下に示す。マルテンサイト相の磁化容易軸は a 軸であり、この a 軸は母相の $\langle 001 \rangle_P$ 方向のいずれか1つに対応する。したがって、1つの $[001]_P$ 方向について考えると、その方向は、2つのバリエントにとっては容易軸(a 軸)であり、残りの1つのバリエントにとっては困難軸(c 軸)となる。最大の歪は測定方向 $[001]_P$ に c 軸を向いた単一バリエントの試料が測定方向に a 軸を向いたバリエントに完全に変換した場合に現れ、その大きさは、 $[001]_P$ 方向への約6%の膨張となる。以下に無磁場下でマルテンサイト変態をさせた後に磁場を印加してバリエント変換させた結果を示す。

最初に試料を300 Kから77 Kまで無磁場下で冷却した。その際、マルテンサイト変態に伴って試料は $[001]_P$ 方向に収縮し、全歪量は $(\Delta l/l)_{cool} = -1.2\%$ となった。この状態では3種類のバリエントが混在している。このうち、容易軸(a 軸)が磁場を印加する方向($[001]_P$ 方向)を向いたバリエントの割合(f_a)は、

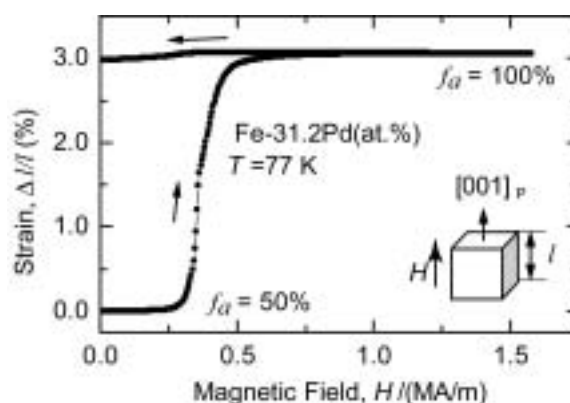


Fig. 4 Magnetic field-induced strain of Fe-31.2Pd(at.%) alloy at 77K. After cooling down to 77K without magnetic field, a magnetic field is applied parallel to the $[001]_P$ direction, and the strain is measured in this direction.

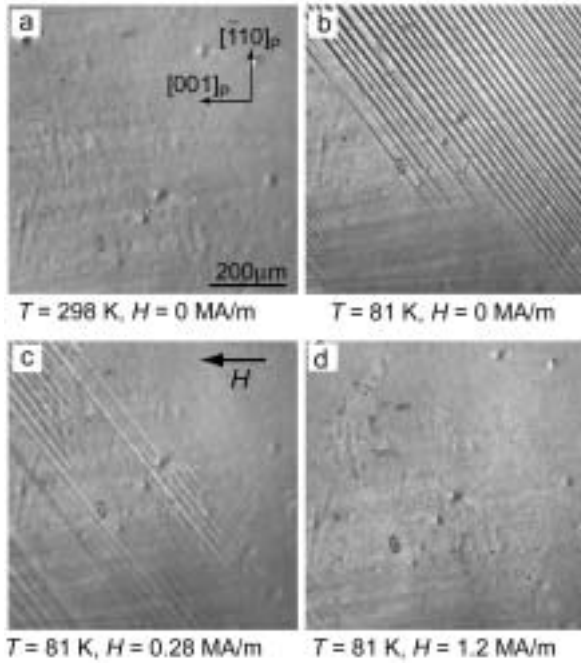


Fig. 5 Optical micrographs showing conversion of variants by magnetic field in an Fe-31.2Pd(at.%) alloy. (a) Parent phase at 298 K. (b) Martensite phase with surface relief at 81 K. (c) An intermediate state of rearrangement of variants. (d) Rearrangement of variants has been completed.

$$f_a a_{77K} + (1 - f_a) c_{77K} = a_{300K} (1 + (\Delta l / l)_{cool})$$

から求めることができる。この式に、前述の格子定数を代入すると、 f_a は約 50 % となる。(もし、3 種類のバリエントが等量生成するならば、この値は 67% である。実測値がこの理想値と異なるのは、試料中に存在する欠陥に由来すると考えられる。)

引き続き、 $[001]_p$ 方向に磁場を印加して、 $[001]_p$ 方向の歪を測定した結果を Fig. 4 に示す。この図からわかるように、試料は約 0.25 MA/m の磁場から伸び始め、約 0.75 MA/m の磁場で飽和(約 3.1%)している。この飽和値を $(\Delta l / l)_{field}$ とすると、

0.75 MA/m の磁場下における f_a の値は、

$$f_a a_{77K} + (1 - f_a) c_{77K} = a_{300K} (1 + (\Delta l / l)_{cool} + (\Delta l / l)_{field})$$

から求めることができ、その値は約 100 % となる。このことは、困難軸(c 軸)が磁場方向を向いたバリエントは、容易軸(a 軸)が磁場方向を向いたバリエントへと完全に変換されたことを意味している。その後、磁場を除去すると、試料は約 0.1 % 収縮した。通常の磁歪の値は 10^{-6} から 10^{-4} 程度であるので、この収縮もまた、バリエントの変換によるものであると考えられる。この収縮がバリエント変換だとすると、 f_a の値にして 1 % 程度の変換量に対応する。

このような、磁場によるバリエント変換は、磁場中でノマルスキー型微分干渉法を用いた光学顕微鏡で直接観察することができる。それを Fig.5 に示した。磁場ならびに結晶の方位は図中に示してある。母相状態において表面を電解研磨し

ているため、母相表面は Fig. 4(a)に示すように平坦である。試料を無磁場でマルテンサイト変態温度以下に冷却すると、マルチバリエントの状態となるため、Fig. 5(b)に示すように表面起伏が現れる。ここで左上から右下へと走っているトレースは $\{101\}_M$ 双晶面である。磁場を $[001]_p$ 方向に印加すると、Fig. 5(c)に示すようにバリエント変換に伴い、暗部の領域が広がりはじめ。さらに磁場を強くすると、最終的には Fig.3(d)に示すように、バリエント変換が完了し、左上から右下へと走っている $\{101\}_M$ 双晶面のトレースは完全に消失した。この磁場中での光学顕微鏡観察の結果は、Fig.4 の磁場誘起歪の結果と良く対応している。

3. Ni_2MnGa の磁場誘起巨大歪

Ni_2MnGa は $T_c = 378$ K 以下で、強磁性であり約 202 K で $L2_1$ 型 (ホイスラー構造) の母相から正方晶のマルテンサイト相へと変態することが、Webster らにより見出された(厳密には、 Ni_2MnGa のマルテンサイト相は単斜晶であると報告されているが^{18,19}、以下では擬正方晶として取り扱う)。また、この合金が形状記憶効果を示すことは、1992 年に Kokorin らにより見出された²⁰。Ullakko らはこの Ni-Mn-Ga 系の合金において磁場によるバリエント変換が起こり得ると予想し、事実 0.1% もの磁場誘起歪が現れることを 1996 年に報告した⁵。その後、Tickel らは 4.3% の磁場誘起歪が現れることを $M_s = 263$ K、 $T_c = 358$ K の $Ni_{51.3}Mn_{24.0}Ga_{24.7}$ 合金において見出した²¹。さらに、Murray らは 6% もの歪が現れることを $M_s = 318$ K、 $T_c = 368$ K の $Ni_{49.8}Mn_{28.5}Ga_{21.7}$ 合金において見出した²²。著者らは、バリエント変換の機構解明のためには、基本組成である等原子比組成の Ni_2MnGa 合金における磁場によるバリエント変換の研究が必要であると考え調査し、以下に示す結果を得た¹³。

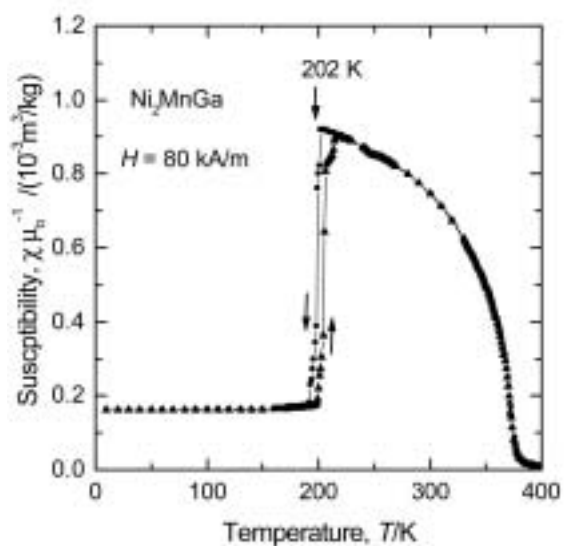


Fig. 6 Temperature dependence of magnetic susceptibility of Ni_2MnGa .

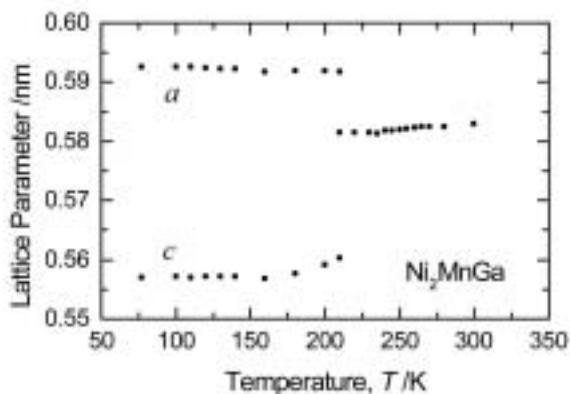


Fig. 7 Temperature dependence of lattice parameters of Ni_2MnGa .

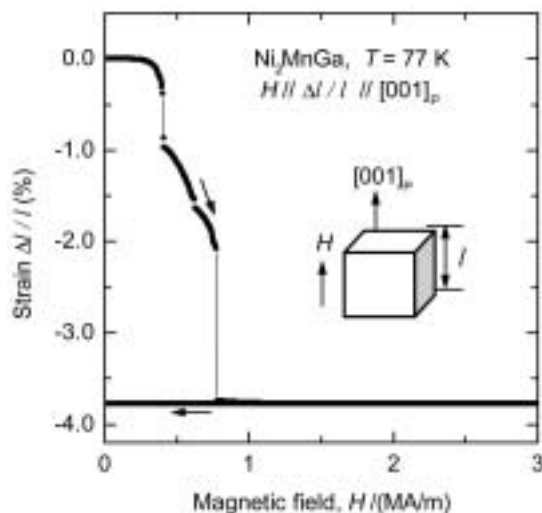


Fig. 8 Magnetic field-induced strain of an Ni_2MnGa alloy at 77K. After cooling down to 77 K without magnetic field, magnetic field is applied parallel to the $[001]_p$ direction, and the strain is measured in this direction.

Fig. 6 に示す Ni_2MnGa 単結晶の帯磁率の温度依存性より求めたキュリー温度 T_c は 376 K であり、マルテンサイト変態開始温度は 202 K である。Fig. 7 に示すように、X 線回折により求めた母相の格子定数は $a_{300\text{K}} = 0.582 \text{ nm}$ であり、マルテンサイト相の 77 K における格子定数は $a_{77\text{K}} = 0.592 \text{ nm}$, $c_{77\text{K}} = 0.557 \text{ nm}$ ($c/a = 0.940$) であり、これまでの報告結果と良く一致している^{17,18)}。また、マルテンサイト相の磁化容易軸は c 軸となっている。

これらの格子定数と磁化容易軸から、バリエーションに伴う歪の大きさを Fe-Pd 合金と同様にして求めることができる。最大の歪は測定方向 $[001]_p$ に a 軸を向いた単一バリエーションの試料が測定方向に c 軸を向いた単一バリエーションに完全に変換した場合に現れ、その大きさは $[001]_p$ 方向への約 6% の収縮となる。以下に無磁場でマルテンサイト変態をさせた後に磁

場を印加してバリエーション変換させた結果を示す。

最初に試料を 300 K から 77K まで無磁場で冷却した。この冷却に伴う $[001]_p$ 方向への全歪量は $(\Delta l/l)_{\text{cool}} = -0.01\%$ となった。77K において、容易軸 (c 軸) が磁場を印加する方向 ($[001]_p$ 方向) を向いたバリエーションの割合 f_c は約 29% となる。

引き続き、 $[001]_p$ 方向に磁場を印加して、 $[001]_p$ 方向の歪を測定した結果を Fig. 8 に示す。試料は 0.3 MA/m の磁場で収縮し始め、0.8MA/m の磁場で歪は飽和している。この飽和値 $(\Delta l/l)_{\text{field}} = -1.2\%$ と格子定数より、0.8MA/m の磁場下における f_c の値を求めると、約 100% となる。すなわち、困難軸 (a 軸) が磁場方向を向いたバリエーションは、容易軸 (c 軸) が磁場方向を向いたバリエーションへとほぼ完全に変換されたことがわかる。磁場除去に伴う形状回復は 1×10^{-5} 程度であり、バリエーション変換は殆ど起きていない。再度磁場を 3.2 MA/m まで印加したが、その際に発生する歪もまた、 1×10^{-5} 程度であった。Fe-Pd 合金同様磁場中光学顕微鏡観察により、このバリエーション変換を確認している。

4. Fe_3Pt の磁場誘起巨大歪

Pt を 25at% 含む Fe-Pt 合金は、約 1100K 以上の温度から焼き入れると不規則 A1 型構造をとるが、それ以下の温度で時効すると $L1_2$ 型構造へと規則化する²³⁾。規則・不規則いずれの状態においても、 T_c 以下でインバー効果を示し、規則度の上昇と共に T_c は上昇する²³⁻²⁶⁾。これに対して、マルテンサイト変態温度は規則度の上昇に伴い低下する²⁷⁻²⁹⁾。このマルテンサイト変態挙動は規則度の上昇に伴いバースト型から熱弾性型へと変化する。特に、規則度が高い Fe_3Pt は通称 f.c.t. と呼ばれる正方晶の $L6_0$ 型構造へとマルテンサイト変態し、その変態は二次に近くなる³⁰⁾。以下に規則度の高い Fe_3Pt のマルテンサイト変態挙動と磁場誘起歪を示す。

Fe_3Pt の帯磁率の温度依存性を調べると、Fig. 9 に示すように、85 K 付近の温度で $L1_2$ 構造の母相から正方晶のマルテンサイト相への変態にともなう帯磁率の急激な低下が見られる。Fig. 10 に示すように、X 線回折により求めた母相(300K)の格

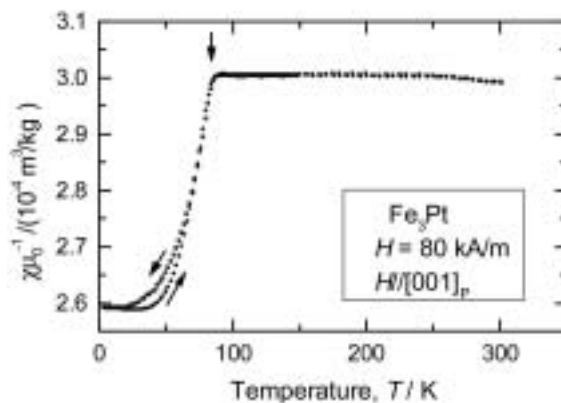


Fig.9 Temperature dependence of magnetic susceptibility of Fe_3Pt .

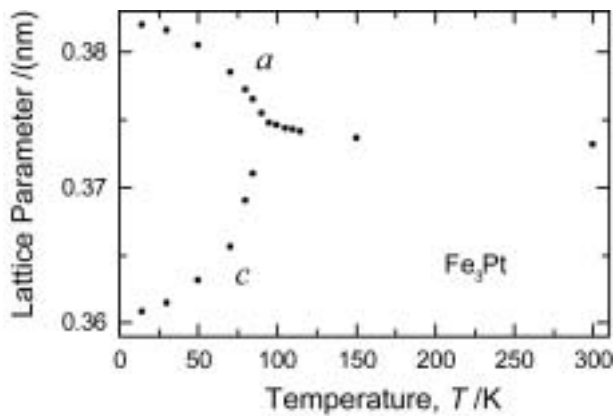


Fig. 10 Temperature dependence of lattice parameters of Fe₃Pt.

子定数は $a_{300K} = 0.3731$ nm であり、その値はインバー効果のため、温度低下に伴い大きくなる。マルテンサイト相は正方晶であり、軸比 c/a は温度低下に伴い小さくなる。14 K における格子定数は $a_{14K} = 0.3820$ nm, $c_{14K} = 0.3608$ nm ($c/a = 0.945$)である。

マルテンサイト相の磁化容易軸は c 軸であり、バリエーション変換に伴う最大の歪は、測定方向 $[001]_p$ に a 軸を向いた単一バリエーションの試料が測定方向に c 軸を向いた単一バリエーションに完全に変換した場合に現れ、その大きさは約 5%の収縮となる。以下に無磁場でマルテンサイト変態をさせた後に磁場を印加してバリエーション変換させた結果を示す。

最初に試料を室温から 4.2K まで無磁場で冷却した。300K から 4.2K まで冷却する間の $[001]_p$ 方向への全歪量は $(\Delta l/l)_{cool} = 0.3\%$ となった。4.2K において、 c 軸が $[001]_p$ 方向を向いたバリエーションの割合 ($f_{c/H}$) を求めると約 30% となる (もし、3 種類のバリエーションが等量生成するならば、この値は 33% である)。

引き続き、 $[001]_p$ 方向に磁場を印加して $[001]_p$ 方向の歪を測定した結果を Fig. 11 の曲線 A に示す。試料は 0.25 MA/m の磁場で収縮を始め、3.2MA/m の磁場では歪はほぼ飽和している。飽和値 $(\Delta l/l)_{field} = -2.3\%$ と格子定数より、3.2 MA/m の磁場下における f_c の値を求めると、約 70% となる。すなわち、磁場印加前の f_c が 30% であったから、40% 増加したことになる。興味深いことに、磁場を除去する際に曲線 B に示すように 0.6% もの歪が回復する。通常の磁歪の値は 10^{-6} から 10^{-4} 程度であることを考慮すると、この回復もまたバリエーションの再変換によるものであるといえる。この回復に伴い f_c は 70% から 60% に減少する。

次に極性を反転させて磁場誘起歪を再度測定した。その結果、Fig. 11 の曲線 C, D に示すように、試料は磁場印加の際に約 0.6% 収縮し、磁場除去の際にこの歪は回復した。極性を再度反転して磁場印加歪を測定しても、Fig. 11 の曲線 E, F に示すように、同様の結果が観察された。このように約 0.6% という回復可能な磁場による歪の値は、超磁歪材料である

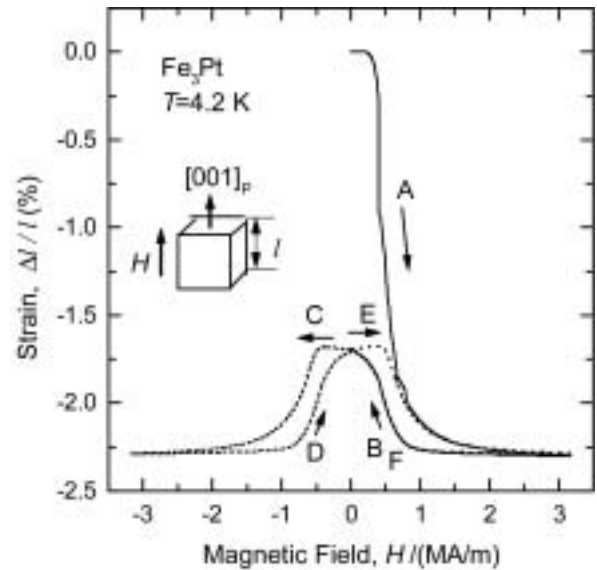


Fig. 11 Magnetic field-induced strain of Fe₃Pt at 4.2 K. After cooling down to 4.2 K without magnetic field, magnetic field is applied parallel to the $[001]_p$ direction and the strain is measured in this direction. Marks "A" to "F" indicate the sequence of the measurement.

TERFENOL-D ($Tb_{1-x}Dy_xFe_2$) における磁歪³¹⁾の約 3 倍であり、非常に大きい。

5. おわりに

上述したように、3 種の合金の変態温度、磁化容易軸、磁場誘起歪の大きさを調べた。全ての合金において磁場によるバリエーション変換が起きるが、その挙動に相違がある。それは、磁場下で変換されるバリエーションの割合である。すなわち、Fe-31.2Pd(at.%) と Ni_2MnGa においては、磁場下で優位なバリエーションへとほぼ完全に変換されるが、Fe₃Pt においては、その割合は 70% に留まっており 100% にはならない。また、磁場除去の際に回復する歪も異なる。すなわち、Fe₃Pt では 0.6% もの歪が回復するのであるが、Fe-31.2Pd(at.%) 合金と Ni_2MnGa ほとんど回復しない。

これらの結果から、次の 2 つの疑問が起こる。第 1 の疑問は、Fe₃Pt でバリエーション変換が完全でない理由であり、第 2 の疑問は、Fe₃Pt では磁場印加の際に一度変換されたバリエーションが磁場除去の際に元に戻る理由である。以上の疑問を理解するためには、磁場が如何に非可逆過程である双晶界面移動に寄与するかを明確にする必要がある。磁場による界面移動の機構を理解するためには、まず、磁場によりマルテンサイトバリエーションを変換するのに必要な仕事と、応力によりバリエーション変換をするのに必要な仕事が等価であるかを評価する必要がある。さらに、バリエーション変換におよぼす、温度効果や結晶方位依存性なども明確にする必要がある、これらに関する実験は現在進行中である。

参考文献

- 1) 西山善次: "マルテンサイト変態 基本編"(丸善 1971)
- 2) J. R. Patel and M. Cohen: *Acta Metall.*, **1**, 531 (1953).
- 3) V. D. Sadovsky, L. V. Smirnov, Ye. Fokina, P. A. Malinen and I. P. Soroskin: *Fiz. Met. Metalloved.*, **27**, 918 (1967).
- 4) T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo and S. Endo: *Phase Transitions*, **70**, 65 (1999).
- 5) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1966 (1996).
- 6) R. D. James and M. Wutting: *Phil. Mag.*, **A 77**, 1273 (1998).
- 7) J. Koeda, Y. Nakamura, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26**, 215 (2001).
- 8) T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, S. Muto, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1502 (2000).
- 9) 掛下知行, 福田隆, 定免美保, 竹内徹也, 岸尾光二: 日本 AEM 学会誌, **8**, 433 (2000).
- 10) A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma and K. Ishida: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3054 (2000).
- 11) 藤田麻哉, 深道和明: 日本応用磁気学会誌, **25**, 66 (2001).
- 12) K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley: *Scr. Metall.*, **36**, 1133 (1997).
- 13) T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Takeuchi, K. Kindo, S. Endo and K. Kindo: *Mater. Trans.*, **43** (2002) in press.
- 14) M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **27**, 719 (1986).
- 15) S. Muto, R. Oshima, F. E. Fujita: *Scr. Metall.*, **21**, 456 (1987).
- 16) M. Matsui and K. Adachi: *Physica*, **B161**, 53 (1989).
- 17) P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak: *Phil. Mag.*, **B49**, 295 (1984).
- 18) L. Manosa, A. Planes, J. Zarestky, T. Lograsso, D. L. Schlagel and C. Stassis: *Phys. Rev.*, **B64**, 024305 (2001).
- 19) J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari: *Acta Mater.*, **48**, 3027 (2000).
- 20) V. V. Kokorin, V.V. Martinov and V. A. Chernenko: *Scripta Metal.*, **26**, 175 (1992).
- 21) R. Tickel and R. D. James: *J. Mag. Mag. Mat.*, **195**, 627 (1999).
- 22) S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley and T. A. Lograsso: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 886(2000).
- 23) A. E. Berkowitz, F. J. Donahoe, A. D. Franklin and R. P. Steijn: *Acta Metall.*, **5**, 1 (1957).
- 24) T. Sasaki and S. Chikazumi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 1732 (1979).
- 25) K. Sumiyama, M. Shiga and Y. Nakamura: *Phys. Stat. Sol.*, **A76**, 747 (1983).
- 26) F. Arae, H. Arimune, F. Ono and O. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3098 (1985).
- 27) D. P. Dunne and C. M. Wayman, *Metall. Trans.*, **A4**, 137 (1973).
- 28) T. Tadaki and K. Shimizu, *Scr. Metall.*, **9**, 771 (1975).
- 29) M. Umemoto and C. M. Wayman, *Metall. Trans.*, **A9**, 891 (1978).
- 30) S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita, *Metall. Trans.*, **A19**, 2723 (1988).
- 31) A. E. Clark, J. P. Teter, O. D. McMaster, *J. Appl. Phys.*, **63**, 3910 (1988)