

## 非化学量論 $Fe_{<3+X>}Ga_{<1-X>}$ 合金の $D0_3$ 型規則化と相分離

松村, 晶  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

幸, 洋二  
株式会社神戸製鋼所 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

沖, 憲典  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17678>

---

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 9 (1), pp.7-13, 1987-07-25. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン：

権利関係：

非化学量論  $\text{Fe}_{3+x}\text{Ga}_{1-x}$  合金の  $\text{DO}_3$  型規則化と相分離

松村 晶\*・幸 洋二\*\*・沖 憲典\*

(昭和62年3月31日 受理)

 **$\text{DO}_3$ -type Ordering and Phase Separation in Off-Stoichiometric  $\text{Fe}_{3+x}\text{Ga}_{1-x}$  Alloys**

Syo MATSUMURA, Yohji YUKI and Kensuke OKI

Ordering reaction of  $\text{DO}_3$  type and phase separation in off-stoichiometric  $\text{Fe}_{3+x}\text{Ga}_{1-x}$  alloys were investigated by means of electron microscopy. Two types of sequence of ordering with phase separation from disordered A2 to  $(\text{A2}+\text{DO}_3)$  state were found on isothermal annealing at 873 K within the  $(\text{A2}+\text{DO}_3)$  phase field. The phase separation in an alloy with 21.9 at% Ga proceeds by nucleation and growth of the ordered  $\text{DO}_3$  domains in the disordered matrix, while in an alloy with 22.5 at% Ga the  $\text{DO}_3$  ordered phase once prevails with numerous antiphase boundaries, and then the disordered A2 phase precipitates along the antiphase boundaries. Furthermore, during isothermal annealing within the  $(\text{A2}+\text{L1}_2)$  phase field, the  $\text{DO}_3$ -type ordering also takes place previous to the formation of  $\text{L1}_2$  phase. In the alloys with 21.9 and 22.5 at% Ga, once the single phase state of  $\text{DO}_3$  is realized at 773 K, whereas in an alloy with lower Ga content of 21.3 at% the  $\text{DO}_3$  phase appears locally in the form of droplets at 833 or 773 K.

## 1. 緒 言

多くの鉄系合金で、基本となる結晶格子点上を成分原子が交互に規則的に配列する規則相が見いだされている。この中で、Fe-Al や Fe-Si 合金は規則相が出現する代表的な合金として知られており、その相状態や規則化過程について多くの研究がなされている<sup>1),2)</sup>。Fe 基合金で最も頻繁に出現する規則構造は、bcc を基本の結晶格子として第1隣接原子間で異種原子が規則配列した B2 構造 (CsCl 型構造:  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) と、さらに加えて第2隣接原子間においても規則化した  $\text{DO}_3$  構造 ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) が挙げられる。これらの規則構造の化学量論組成は  $\text{A}\cdot\text{B}\cdot 2$  元合金の場合、それぞれ AB と  $\text{A}_3\text{B}$  であり、B2 と  $\text{DO}_3$  の規則構造を Fig. 1 に示す。bcc の不規則 A2 相から B2 相への規則化は  $a/4\langle 111\rangle$  の並進対称性の喪失に、さらに B2 から  $\text{DO}_3$  への規則化は  $a/2\langle 100\rangle$  の並進対称性を失うことに対応する<sup>2)</sup>。ここで  $a$  は Fig. 1 に示した16個の格子点をもつ立方晶の格子定数である。したがって、不規則状態から規則相が生成される場合、規則相は喪失した並進対

称性に対応する変位ベクトルで互いに関係づけられる逆位相ドメインに分割される。すなわち、隣接する B2 相のドメイン間には  $a/4\langle 111\rangle$  の変位ベクトルをもつ逆位相境界 (APB) が、 $\text{DO}_3$  相の場合は  $a/4\langle 111\rangle$

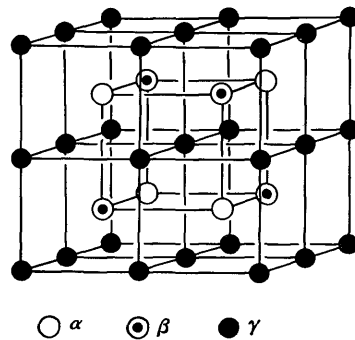


Fig. 1  $\text{DO}_3$  ordered structure. The bcc basic lattice is divided into three sublattices,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ . In B2 type ordered structure, the  $\alpha$  and  $\beta$  sublattices are equivalent.

\*材料開発工学専攻

\*\*材料開発工学専攻修士課程 (現在 ㈱神戸製鋼所)

と  $a/2 < 100$  型の APB が存在する。相転移に関する Landau-Lifshitz の条件<sup>3)</sup>によると、このような対称性の変化が伴う A2-B2, B2-DO<sub>3</sub> 規則-不規則転移は 2 次の相転移となる可能性をもち、Fe-Al, Fe-Si 合金はそれぞれの転移温度において 2 次転移的な挙動を示すことが知られている<sup>2)</sup>。

ところで、近年これらの Fe-Al<sup>4), 5), 6), 7)</sup>, Fe-Si<sup>8), 9), 10)</sup> の合金の熱平衡状態に、それぞれ (A2+B2), (A2+DO<sub>3</sub>) および (B2+DO<sub>3</sub>) といった、規則相が他の規則相あるいは不規則相と共存する 2 相領域が存在することが明らかとなった。さらに、単相状態にある合金をこれらの 2 相領域内で焼鈍した場合に、拡散を素過程として、相分離と規則化の 2 種類の原子再配列運動が互いに影響を及ぼし合いながら進行する様子が電子顕微鏡により観察されている<sup>11), 12), 13)</sup>。このような規則相を含む 2 相領域の出現は、合金が持つ強い規則化の傾向が原因であると考えられている。すなわち、合金組成が規則構造の化学量論組成からずれた場合に、強い規則化の傾向により全体が低い規則状態となるよりは部分的に化学量論組成に近く高い規則度をもつ領域を作る方が、自由エネルギーを低くすることができるためである<sup>11), 13), 14)</sup>。したがって、そこで見られる相変態は規則化によって誘発されることとなり、その過程において規則化と相分離がどのような相関をもって進行するかは、それぞれの合金により変化するものと考えられる。そのため、規則化が関与する相分離現象についてより深い理解を得るためには、多くの合金系についてその規則化・相分離過程を実験的に検討する必要がある。

本研究で取り上げた Fe-Ga 合金は Fe-Al, Fe-Si 系と同じように DO<sub>3</sub> 相が出現する系であることが知られているが、その平衡状態図はかなり複雑で未だに確定されていない<sup>15), 16)</sup>。Fig. 2 に Köster ら<sup>15)</sup> によって提案されている Fe-Ga 系状態図の一部を示す。本合金系では bcc を基本格子とした A2 不規則相, B2 規則相, DO<sub>3</sub> 規則相のほかに、hcp を基本とする DO<sub>19</sub> 規則相や fcc を基本とする L1<sub>2</sub> 規則相も出現し、それらの 2 相共存領域を含めて複雑な状態図となっている。Fig. 2 を見ると 22at% Ga 組成の 900 K 付近の温度に (A2+DO<sub>3</sub>) 2 相領域が、またそれより低い温度域に (A2+L1<sub>2</sub>) 領域が存在している。ところで、有働ら<sup>17)</sup> は、A2 単相状態にある Fe-22.2at% Ga 合金を (A2+L1<sub>2</sub>) 領域である 773 K で焼鈍した場合に、

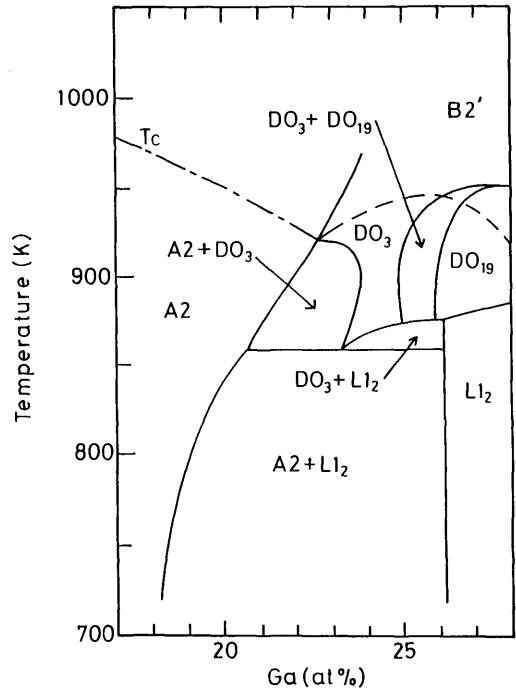


Fig. 2 An iron-rich side of Fe-Ga phase diagram proposed by Köster *et al.*<sup>15)</sup>

まず全体が DO<sub>3</sub> 単相状態になった後に L1<sub>2</sub> 相が析出して最終的に (A2+L1<sub>2</sub>) の平衡状態となることを明らかにした。すなわち、Fig. 2 の状態図に現れている DO<sub>3</sub> 領域よりはるかに広い温度-組成領域で DO<sub>3</sub> 規則状態が出現し得ることになる。このような準安定な DO<sub>3</sub> 相の出現は Bras ら<sup>16)</sup> も指摘している。

本研究では不規則状態にある約 22at% Ga 組成の Fe-Ga 合金を (A2+DO<sub>3</sub>) ならびに (A2+L1<sub>2</sub>) 領域で等温焼鈍し、そのときに生ずる DO<sub>3</sub> 規則化・相分離過程について電子顕微鏡観察を行い、本合金における DO<sub>3</sub> 規則化と相分離の関係について検討を行った。

## 2. 実験方法

99.95%の電解鉄と99.99%のガリウムを高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解し、金型に铸込んで3種類の組成をもつインゴットとした。これらのインゴットを真空中で1173 K、3日間の均質化焼鈍した後、室温まで炉冷した。得られた合金の組成は、化学分析の結果それぞれ Fe-21.3, 21.9, 22.5at% Ga であった。以後これらの合金を Ga 組成の低い方から合

合金1, 2, 3と呼ぶ。均質化焼鈍を施したインゴットから放電加工機により厚さ約500 $\mu\text{m}$ の薄片を切り出し、エメリー紙で研磨して150 $\mu\text{m}$ 厚さとした後、再び放電加工機を用いて直径3mmのディスク状試料を得た。これらのディスク状試料を石英管に真空封入して1073Kで18ksの歪み取り焼鈍を施した。

歪み取り焼鈍の後、合金1 (21.3at%Ga) は873Kで79.2ks焼鈍して不規則状態とした後、一旦氷塩水中に焼き入れ、その後833Kもしくは773K ( $\text{A2}+\text{L1}_2$ 領域)で種々の時間焼鈍し、再び氷塩水中に焼き入れた。一方、合金2および3 (21.9, 22.5at%Ga)の試料は歪み取り焼鈍後、1073Kで79.2ks焼鈍することにより不規則状態とした後、直接873K ( $\text{A2}+\text{DO}_3$ 領域)もしくは773K ( $\text{A2}+\text{L1}_2$ 領域)の塩浴に焼き入れ、所定の時間保持した後、再び氷塩水に焼き入れた。それぞれの合金の熱処理温度をFig. 3に示す。

上記の熱処理を施した試料について、25%過塩素酸

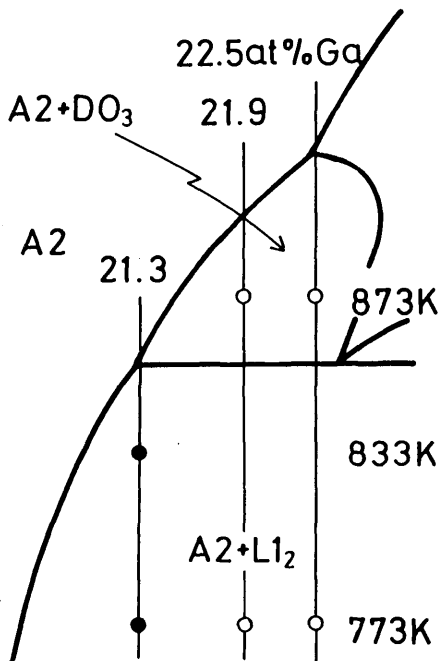


Fig. 3 Annealing temperatures for this study.

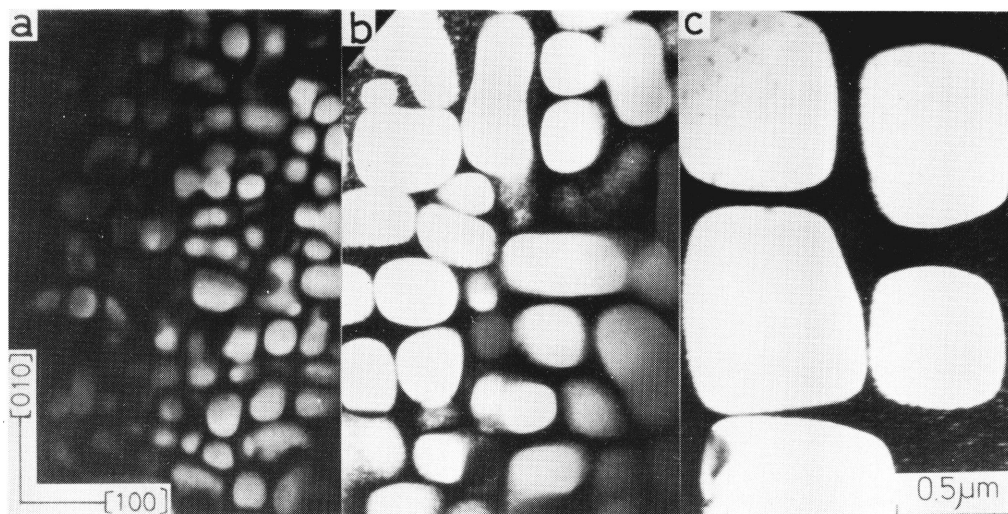
メタノール溶液を用いて約260Kでジェット法による電解研磨を行い、電子顕微鏡観察用薄膜試料を得た。電顕観察は九州大学超高压電子顕微鏡室のJEM-200Bを用いて、加速電圧200kVのもとで行った。

### 3. 実験結果ならびに考察

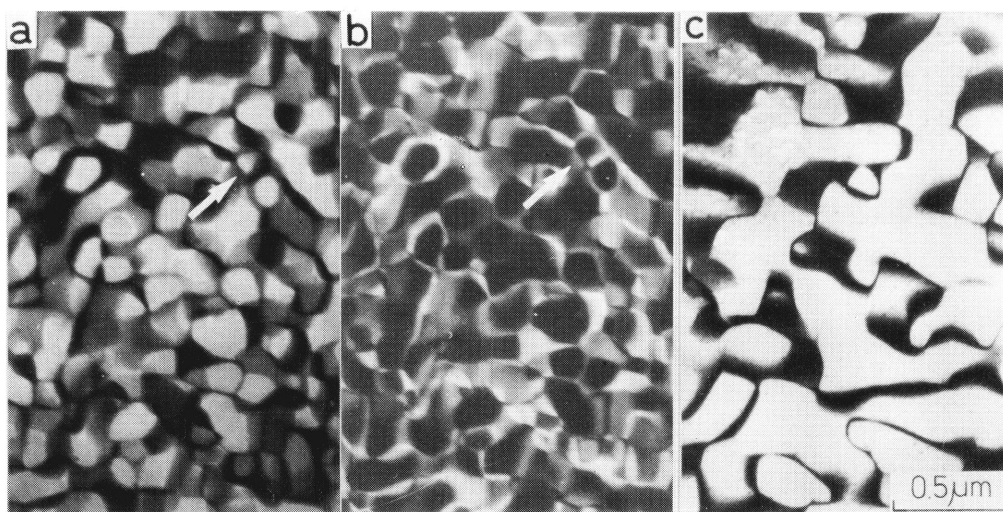
#### 3.1 ( $\text{A2}+\text{DO}_3$ ) 領域内での相分離

不規則化処理を施した合金2 (21.9at%Ga)を873Kで等温焼鈍したときに見られる構造変化をFig. 4に示す。これらは電子線を試料の[001]方向に沿って入射したときの200規則格子反射を用いて結像した暗視野像であり、 $\text{DO}_3$ 規則相が白いコントラストとして観察されている。873Kでの焼鈍によりA2不規則マトリックス中に球状の $\text{DO}_3$ 相が核生成して、時間とともに成長していることがわかる。このとき $\text{DO}_3$ ドメインの形状は、成長とともに徐々に $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った立方体状へと変化している。この形状変化は、結晶の弾性的性質が異方性をもっており、 $\langle 100 \rangle$ 方向が最も柔らかいため引き起こされているものと考えられる。

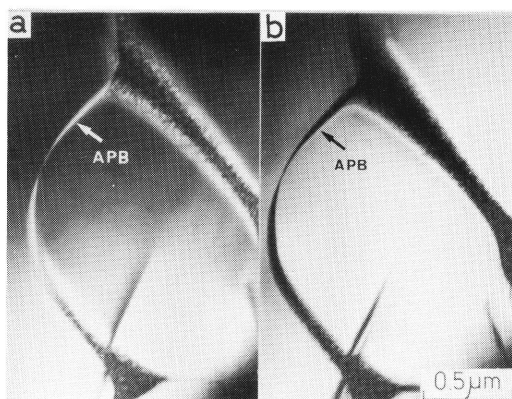
一方、これよりGa組成の高い合金3 (22.5at%Ga)を同じく873Kで短時間焼鈍したときの111規則格子反射による暗視野像をFig. 5に示す。この中で、(a)と(b)は0.06ks焼鈍した試料の同一視野をわずかに回折条件を変化させて観察したものである。(a),(b)を比較すると両者の間で黒白のコントラストがほぼ全域で逆転しており、両方とも暗くなっている領域は見あたらない。この結果は、試料全体が $\text{DO}_3$ 規則状態となっており、(a)中の暗いバンド状のコントラストは $\text{DO}_3$ 相の逆位相境界(APB)であることを示している<sup>18)</sup>。 $\text{DO}_3$ ドメインの形状は等方的であり、Fe-Al合金で見られるような、いわゆるスイスチーズ構造を呈している。0.18ks焼鈍した試料(c)では0.06ks焼鈍した(a),(b)と比較して $\text{DO}_3$ ドメインは成長しているが、不規則A2相の析出は見られない。合金3を同じ温度でさらに長時間焼鈍したときにみられる111暗視野像の一例をFig. 6に示す。(a),(b)は110ks焼鈍した試料の同じ領域を、Fig. 4(a),(b)と同様に、回折条件をわずかに変えて観察した結果である。110ksの焼鈍により $\text{DO}_3$ ドメインは3~4 $\mu\text{m}$ 径ほどに成長している。Fig. 6(a),(b)を比較すると $\text{DO}_3$ ドメインの境界で黒白のコントラストの逆転が部分的にしか生じていない。図中に矢印で



**Fig. 4** 200 dark-field images of Fe-21.9 at%Ga annealed at 873 K for (a) 0.18, (b) 3.6 and (c) 60 ks.



**Fig. 5** 111 dark-field images of Fe-22.5 at%Ga annealed at 873 K for (a), (b) 0.06 and (c) 0.18 ks. Photographs (a) and (b) are taken from a same region of the specimen, and a slight difference in diffraction condition causes reversion of contrast in the photographs, which indicates the specimen is in the single phase state of DO<sub>3</sub>-type order.



**Fig. 6** 111 dark-field images from a same region of Fe-22.5 at% Ga annealed at 873 K for 110 ks. There is a slight difference in diffraction condition between the images (a) and (b).

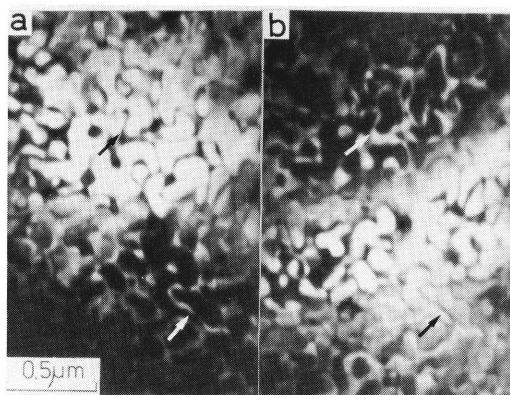
示したコントラストの逆転が生じている箇所は APB であると考えられる。一方、両写真とも暗くなっているバンド状の領域の中には微細な粒状のコントラストが見られる。この粒状コントラストは焼鈍温度からの焼き入れの過程で形成された微細な DO<sub>3</sub> ドメインに対応し<sup>17)</sup>、暗いバンド状の領域は焼鈍温度873 Kでは不規則 A2 状態であったものと考えられる。しかも、この領域はコントラストの逆転が生じている APB の箇所と平滑に連結しており、A2 相は DO<sub>3</sub> 相の APB 上に析出しているものと考えられる。このように、不規則状態にあった合金 3 (22.5at%Ga) を873 Kで焼鈍すると、合金 2 (21.9at%Ga) の場合と異なり、まず A2→DO<sub>3</sub> の規則化が起こり試料全体が DO<sub>3</sub> 単相状態となった後に、DO<sub>3</sub> 相の APB に沿って不規則 A2 相が析出する。

Fe-Al や Fe-Si 合金でみられる相分離過程<sup>11), 12), 13), 19)</sup> も、本合金の場合と同様に合金組成に依存して変化しており、溶質原子の濃度が高い合金では一度規則単相状態になった後に主に APB に沿って不規則相が析出するのに対し、低組成合金では不規則マトリックス中に規則ドメインが直接核生成して相分離が進行する。Fe-Al 合金の相分離過程についての熱力学的考察は Allen ら<sup>13)</sup>、江口ら<sup>1), 14), 20)</sup> によって Landau 型の自由エネルギーモデルを用いてそれぞれなされており、このような相分離過程の組成依存性は状態図中の 2 相領域内においても準安定な規則-不規則転移線が存在すると考えることにより説明されている。すなわち、

Fe-Al 合金の (A2+B2) ならびに (A2+DO<sub>3</sub>) 2 相領域内に A2-B2, B2-DO<sub>3</sub> の 2 次転移線が延長でき、その線より低温もしくは高組成側では高温相の単相状態は規則化に対して不安定となり、まず全体が一旦規則化した後に相分離を行う。一方、規則-不規則転移線より高温もしくは低組成側では高温相は準安定となるので、核生成-成長型の相分離が進行すると考えられている。同様な考察を Fe-Ga 系に当てはめると、873 K では Ga 組成が21.9at%と22.5at%の間に DO<sub>3</sub> の規則転移線が存在することになる。DO<sub>3</sub> 相は、緒言で述べたように、B2 相を高温相としてさらに規則化した状態を考えることができるため、Fe-Al, Fe-Si 合金では A2-B2 と B2-DO<sub>3</sub> の転移線がそれぞれ存在し、前者は後者に比べて常に高温ならびに低組成側に位置している。しかしながら、Fe-Ga 合金の場合、22at%Ga 組成付近で B2 規則状態が見いだされておらず、**Fig. 4, 5** を見ても規則化の途中で B2 規則状態が実現することは確認されていない。したがって、本合金の (A2+DO<sub>3</sub>) 2 相共存領域内に存在すると考えられる DO<sub>3</sub> 規則転移線が Fe-Al 合金の場合と同じように 2 次転移的性格を持っており、さらに Allen らと江口らのモデルがそのままの形で本合金にも当てはめることができるかどうかは疑問である。

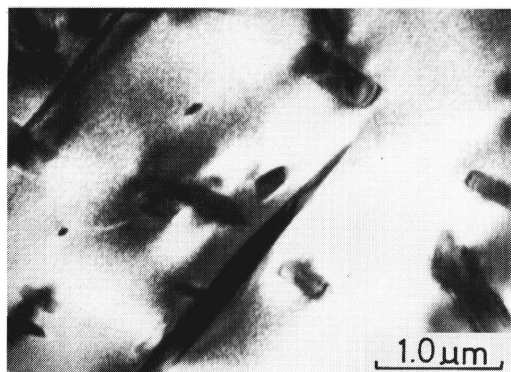
### 3.2 (A2+L1<sub>2</sub>) 領域での DO<sub>3</sub> 規則化

**Fig. 7** に不規則化処理を施した合金 2 (21.9at% Ga) を773 Kで1 ks 焼鈍したときの111暗視野像を示す。(a), (b) 両写真は試料の同じ領域をわずかに回折条件を変えて観察した結果である。両写真間で黒白



**Fig. 7** 111 dark-field micrographs from Fe-21.9 at% Ga annealed at 773 K for 1 ks, under slightly different diffraction conditions.

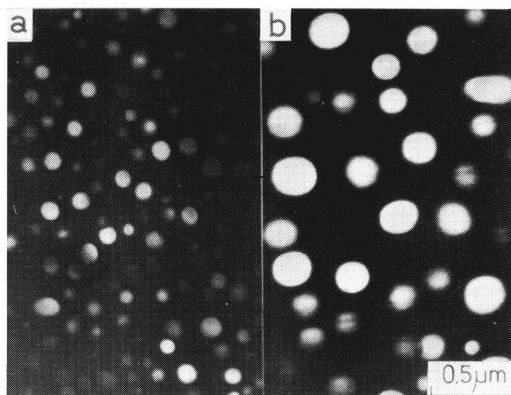
のコントラストがほぼ逆転しており、この試料は全体が DO<sub>3</sub> 規則状態にあることがわかる。さらに焼鈍を続けると DO<sub>3</sub> ドメインは成長し、**Fig. 8** 中で黒いコントラストで観察されるように、L1<sub>2</sub> 規則相が析出してくる。同様な変態過程は合金 3 (22.5at%Ga) を同じく 773 K で焼鈍した場合にも観察された。このように合金 2, 3 を 773 K で焼鈍すると、まず全体が DO<sub>3</sub> 規則状態となり、その後 DO<sub>3</sub> 相中に L1<sub>2</sub> 相が析出す



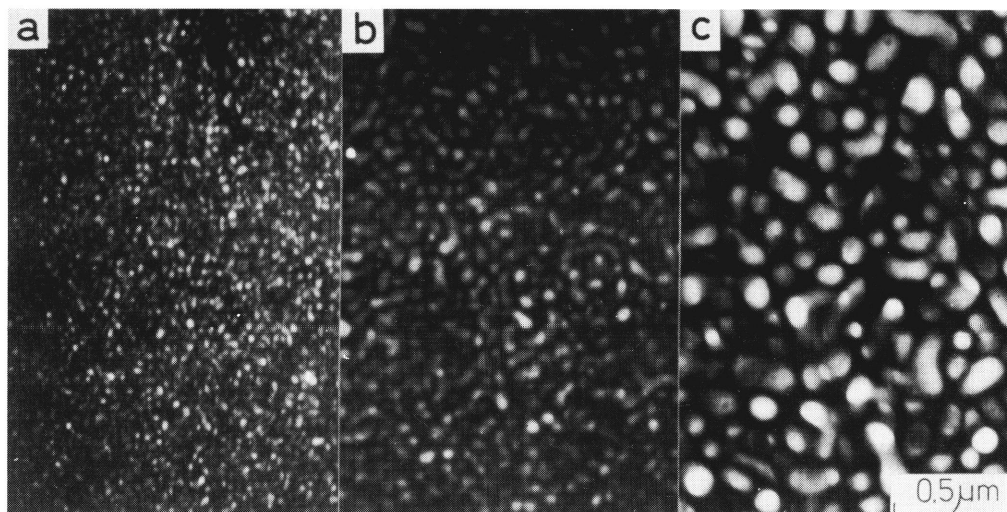
**Fig. 8** Dark-field images taken with 111 reflection from DO<sub>3</sub> phase in Fe-21.9 at% Ga annealed at 773 K for 100 ks. L1<sub>2</sub>-precipitates are imaged with dark contrast.

る。有働ら<sup>17)</sup>の実験結果を参考にすると、L1<sub>2</sub>相が析出した後に DO<sub>3</sub>相が次第に不規則化して A2 相となり (A2+L1<sub>2</sub>) 状態に至るものと考えられる。

一方、合金 1 (21.3at%Ga) を 833 K および 773 K で焼鈍したときの組織変化をそれぞれ **Fig. 9, 10** に示す。どちらの温度においても A2 マトリックス中に DO<sub>3</sub> ドメインが析出、成長している様子が観察される。しかし、833 K の場合は DO<sub>3</sub> ドメインの形状はほぼ球



**Fig. 9** 111 dark-field images from Fe-21.3 at% Ga annealed at 833 K for (a) 3.6 and (b) 36 ks.



**Fig. 10** 111 dark-field micrographs of Fe-21.3 at% Ga annealed at 773 K for (a) 0.36, (b) 3.6 and (c) 40 ks.

であるのに対し、773Kでは不定形となっている。この形状変化はおそらく析出する DO<sub>3</sub> 相の体積分率が773Kの方が多くなり、両相の量比が同程度になったためと考えられる。

以上のように、本合金は状態図中の (A2+L1<sub>2</sub>) 領域においても強い DO<sub>3</sub> 型の規則化傾向をもっており、Ga 組成が低い場合でさえも相分離をおこして局所的に DO<sub>3</sub> 相を形成する。河宮と安達<sup>21)</sup> は (Fe<sub>1-x</sub>Mx)<sub>3</sub>Ga 合金 (M=Cr, Co, Ni, Mn) の DO<sub>3</sub> 相の安定性について検討を行い、Fe<sub>3</sub>Ga の Fe 原子を他の遷移金属と置き換えることにより L1<sub>2</sub> 相の出現が抑えられて DO<sub>3</sub> 相が強くと安定化することを見いだしている。彼らはその原因として、Fe 原子とは異なる電子数と磁気モーメントをもつ原子が混入すると DO<sub>3</sub> 相の電子系のエネルギーが L1<sub>2</sub> のそれより低下することを指摘している。このとき、合金の原子1個当りの最外殻電子数が Fe<sub>3</sub>Ga のときより増加したときに DO<sub>3</sub> はより安定化すると述べている。この考察は DO<sub>3</sub> 構造を形成したときに Fe 原子サイトを異種原子が置換する場合であり、本研究の対象とした Ga 原子が Fe 原子に一部置換するような2元合金にこの考察をそのまま当てはめるのは問題があるが、Fe-Ga 合金が 22at% Ga 組成付近で強い DO<sub>3</sub> 型規則化の傾向をもつ理由として類似の効果が働いていることが考えられる。

#### 4. 結 論

不規則 A2 状態にある非化学量論組成 Fe<sub>3+x</sub>Ga<sub>1-x</sub> 合金を (A2+DO<sub>3</sub>) ならびに (A2+L1<sub>2</sub>) 2相領域で焼鈍したときにみられる規則化・相分離過程について電子顕微鏡観察により検討し、次に述べる結論を得た。

(1) Fe-21.9, 22.5at% Ga 合金を (A2+DO<sub>3</sub>) 領域である873Kで焼鈍すると、21.9at% Ga 合金の場合は不規則 A2 母相中に直接 DO<sub>3</sub> 規則相が析出する過程で、一方 22.5at% Ga 合金の場合は一旦 DO<sub>3</sub> 規則単相状態となった後、逆位相境界に沿って不規則 A2 相が出現して相分離が進行する。

(2) 同じ Fe-21.9, 22.5at% Ga 合金を (A2+L1<sub>2</sub>) 領域の773Kで焼鈍すると、どちらも DO<sub>3</sub> 規則単相状

態となり、その後 DO<sub>3</sub> 相中に L1<sub>2</sub> 規則相が析出する。

(3) Fe-21.3at% Ga 合金を (A2+L1<sub>2</sub>) 領域である833Kおよび773Kで焼鈍すると、不規則 A2 母相中に DO<sub>3</sub> 規則相が析出し、(A2+DO<sub>3</sub>) 状態となる。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(奨励研究 A 57750600)によって行った。

#### 参 考 文 献

- 1) 松村 晶, 沖 憲典, 江口鐵男: 日本金属学会会報, **23** (1984), 87.
- 2) A. G. Khachatryan: Prog. Mater. Sci., **22** (1978), 1.
- 3) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Statistical Physics*, Pergamon, London, (1958), 430.
- 4) H. Okamoto and P. A. Beck: Met. Trans., **2** (1971), 569.
- 5) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher: Met. Trans., **3** (1972), 409.
- 6) K. Oki, M. Hasaka and T. Eguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **12** (1973), 1522.
- 7) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Met., **23** (1975), 1017.
- 8) H. Warlimont: Z. Metallk., **59** (1968), 595.
- 9) G. Schlatter and W. Pitsch: Z. Metallk., **66** (1975), 660.
- 10) P. R. Swann, L. Grånäs and B. Lehtinen: Metal Sci., **9** (1975), 90.
- 11) H. Sagane, K. Oki and T. Eguchi: Trans. Jpn. Inst. Met., **18** (1977), 488.
- 12) K. Oki, H. Sagane and T. Eguchi: J. de Phys., **C-7** (1977), 414.
- 13) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Met., **24** (1976), 425.
- 14) K. Oki, S. Matsumura and T. Eguchi: Phase Transitions, to be published.
- 15) W. Köster and Gödecke: Z. Metallk., **68** (1977), 661.
- 16) J. Bras, J. J. Couderc, M. Fagot and J. Ferre: Acta Met., **25** (1977), 1077.
- 17) 有働公一, 沖 憲典, 江口鐵男: 日本金属学会誌, **49** (1985), 337.
- 18) J. W. Edington: *Interpretation of Transmission Electron Micrographs: Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science Vol. 3*, MACMILLAN-Philips, London, (1975), 43.
- 19) 尾山 仁, 森村隆夫, 松村 晶, 沖 憲典: 日本金属学会昭和62年度春期大会講演概要, 196.
- 20) T. Eguchi, K. Oki and S. Matsumura: *Phase Transformations in Solids: Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **21** (1984), Elsevier, 589.
- 21) 河宮信郎, 安達健五: 日本金属学会シンポジウム“合金構造と相変態”予稿, (1984), 17.