解 説

高圧力下のアルミニウム基二元合金状態図と拡散

山根 壽己*・南埜 宜俊**・荒木 秀樹**

Binary aluminum base phase diagrams and diffusion under high pressure

Toshimi YAMANE*, Yoritoshi MINAMINO** and Hideki ARAKI**

1. はじめに

1成分系の物質を高圧力下に置くと、その物質の物性の変化とともに、結晶構造が変化(変態)して、違った結晶構造を形成する。その有名な例がダイヤモンドの高圧合成と、常圧で六方晶系のh-BNを高圧下で立方晶系のc-BNへの変態合成である。現在では、CIP (Cold isostatic pressing), HIP (Hot isostatic pressing), SHS (Self-propagating high temperature synthesis)や爆発成形、固相接合など広く高圧力を利用されている。金属と合金の圧延中の変形抵抗は約1000~10000気圧である。また、金属の押出成形では約10000気圧もの圧力が、爆発成形では100万気圧もの圧力が作用する。

ここでは、筆者らが研究してきた高圧力下のAl基二元系状態図とAl固相内拡散について述べる。

2. 高圧力下の二元系状態図

Al系二元系合金の高圧力下の状態図は部分状態図も含めるとAl-Ag¹⁾, Al-Cr²⁾, Al-Cu³⁾, Al-Ge⁴⁾, Al-Mg⁵⁾, Al-Mn⁶⁾, Al-Si⁷⁾, Al-Ti⁶⁾, Al-Zn^{8),9)}の9つの系を筆者らは研究してきている。

2.1 実験状態図の作成方法

高圧力下の実験は手間がかかるので、1つの実験でできるだけ多くの実験データを得たい。そのための方法の1つが反応拡散の利用である。図1に示すように、純 α と純 β を拡散対として T_0 の温度で反応拡散を高圧力下で行わせる。 T_0 の温度における $\alpha/\alpha+\beta$ と $\beta/\alpha+\beta$ の相境界濃度が反応拡散距離-濃度曲線より求まる。この方法は中間相が多数存在すると相境界濃度がそれに応じて求まる。この反応拡散は溶質原子が濃度の濃い方から低い方に流れており、平衡状態でない。したがって、平衡状態図にこれら相境界濃度を用いてよいことを証明する必要がある。そのためには、種々の時間 t において、同温度、同圧力下で反応拡散を行い、俣野界面からの拡散

図1 高圧力下で温度 T_0 における反応拡散による二元系状態図の相境界濃度の決定法(右図)と合金法による相境界濃度の決定法(左図)

距離 x -溶質濃度プロファイルを Boltzmann のパラメータ $x/t^{0.5}$ で整理をした場合、反応拡散温度が同じであれば、拡散時間が違っても1つの曲線の上に乗っている。これは原子の流れはあっても局部平衡が保たれており、相境界濃度を平衡状態図を描く上に用いてよいことを示している。図2はAlとAgを拡散対として3 GPa, 858 K で7.2, 14.4, 32.4 ks 反応拡散を行わせた後の反応拡散プロファイルをまとめたもので、時間に関係なく、拡散の濃度プロファイルは同じ曲線の上に乗っている。もう1つの平衡状態図を決める方法は二元系合金を高温高圧力下に長時間保持して、平衡状態になった後、図1左側に示すように母相 α と析出相組成濃度を測定して、状態図上に相境界濃度を描く。反応拡散法と合金法を併用することにより、高圧力下の二元系状態図を求めることができる。

2.2 実験装置

筆者らが用いている高圧発生装置は12MNの圧縮プレスである。この高圧発生装置は(株)神戸製鋼所の浅田研究所で開発されたものである。立方体の高圧カプセルの断面図を図3に示す^{4),5),7)}。試料は $\phi 4$ mm×高さ5 mmである。反応拡散を行わせるときは、 $\phi 4$ mm×高さ2.5 mmの組成の異なる2つの試料を合わせて高さ5 mmと

* 広島工業大学機械工学科 (広島市)。Department of Mechanical Engineering, Hiroshima Institute of Technology (Hiroshima-shi, Hiroshima)。

** 大阪大学工学部 (吹田市)。Dept. of Materials Science and Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka)。

受理日:平成6年5月16日

図2 AlとAgを拡散対として3 GPaで858 Kで7.2, 14.4, 32.4 ks 反応拡散後の濃度プロファイルを Boltzmann 変数で整理した結果¹⁾

図3 高圧力下で加熱用セルの断面図。上下の加圧アンビルを通して黒鉛に通電加熱する。左右の加圧アンビルを通して熱電対で温度測定をする

する。試料を潤滑剤の役をする窒化ボロン BN の中に入れ、この BN を通電加熱用の黒鉛ヒーターに挿入する。この黒鉛ヒーターを一辺20 mm の立方体の pyrophyllite の中央に開けた $\phi 8$ mm の孔の中に挿入する。この高圧カプセルを前後、左右、上下の6方向から、WC を Co で焼結した立方体アンビルで圧縮する。上下のアンビルと黒鉛管を通る電流で加熱を行い、圧力は $\text{Bi(I)} \rightarrow \text{Bi(II)}$ (室温で2.55 GPa) と $\text{Bi(II)} \rightarrow \text{Bi(III)}$ (室温で2.70 GPa) の変態で較正をしている。

2.3 固溶限への圧力効果

二元系でA相への固溶限 x^A の圧力 P への依存性は、次式で示される¹⁰⁾。

$$x^A(P) = x^A(P_0) + P \frac{dx^A}{dP} \quad (1)$$

$$\frac{dx^A}{dP} = -x^A \frac{dV^A/dx^A - (V^B - V^A)}{(x^B - x^A)RT} \quad (2)$$

ここで、 V^A , V^B はAとB相のモル体積、 x^A と x^B は温度 T でのAとB相の平衡固溶濃度で、 $x^A < x^B$ である。 R はガス定数で P_0 は常圧、 P は高圧を示す。(2)式より

- (1) $dV^A/dx^A > 0$ で $V^B < V^A$ のとき、A相の固溶限は高圧により減少する。

図4 Al-Ag系の1気圧と高圧力下における状態図¹⁾

図5 Al-Mn系の1気圧と2.1 GPaにおけるAl中のMnの固溶度曲線⁶⁾

- (2) $dV^A/dx^A < 0$ で $V^B > V^A$ のとき、A相の固溶限は高圧により増大する。
- (3) $dV^A/dx^A > 0$ で $V^B > V^A$ 、または、 $dV^A/dx^A < 0$ で $V^B < V^A$ のときは、高圧力下でのA相の固溶限は、 $dV^A/dx^A - (V^B - V^A)/(x^B - x^A)$ の正負によって増大、減少が変わる。しかし、 dV^A/dx^A と $(V^B - V^A)/(x^B - x^A)$ の差が小さいとすると、A相の圧力による固溶限の変化は小さい。

図4にAl-Ag系¹⁾、図5にAl-Mn系⁶⁾、図6にAl-Ti系⁶⁾を示すが、いずれも圧力により固溶限が小さくなる系で、上述のカテゴリー(1)に入る系である。高圧力下で固溶限が広がる系はAl-Cr系(図7)³⁾、Al-Ge系(図8)⁴⁾、Al-Mg系(図9)⁵⁾、Al-Si系(図10)⁷⁾があり、これらはカテゴリー(2)に入る。カテゴリー(3)に入るのはAl-Cu系(図11)³⁾で圧力による固溶限変化は小さい。

2.4 中間相への圧力効果

中間相は一般的に硬く体積圧縮率が固溶体よりも小さく、圧力の効果を受けることが小さい。図3のAl-Ag

図6 Al-Ti系の1気圧と2.1 GPaにおけるAl中へのTiの固溶度曲線⁶⁾

図7 Al-Cr系の1気圧と2.1 GPaにおけるAl中へのCrの固溶度曲線²⁾

系の ζ 相と $\zeta+\alpha$ 相相境界濃度は圧力を加えてもほとんど変化をしていない。これに対してAl-Mg系の β 相は特異な挙動をする。図9に見られるように高圧力下では β 相は高温で存在しなくなり、圧力とともに包析反応は低温に移動している。 β 相の結晶構造は単位格子に1173個の原子を含む複雑なfccと言われており¹¹⁾、中間相としては不安定な存在のためではないかと考えられる。

2.5 高圧力下の状態図計算

ここではAl-Zn系を例に高圧力下の二元系状態図の計算を示す。0気圧下のa-b二元系のz相の自由エネルギーはKaufman-Nesor¹²⁾によると、

$$G^z(0, T, x_a^z) = {}^0G_a^z x_a^z + {}^0G_b^z x_b^z + RT \{x_a^z \ln(x_a^z) + x_b^z \ln(x_b^z)\} + {}^{\infty}G^z \quad (3)$$

図8 Al-Ge系の1気圧(a)、2.2 GPa(b)、2.6 GPa(c)における状態図⁴⁾。●：本研究，△○□■：他の文献値

ここで、aとbは二元系の元素の種類を、zはある相を示す。 ${}^0G^z$ は純元素のモル当たりの自由エネルギー、 x^z はモル分率 ($x_a^z + x_b^z = 1$)、 R はガス定数、 ${}^{\infty}G^z$ 過剰自由エネルギーで、正則溶体近似では、

$${}^{\infty}G_{ab}^z = \Omega_{ab}^z (T, x_b) x_a^z x_b^z \quad (4)$$

で示される。(4)式の Ω_{ab}^z は相互作用パラメータである。0.1 MPaでAl-Zn系状態図の計算に用いられている熱力学データを表1に示す¹³⁾。1気圧下の状態図計算はこれらの自由エネルギーを用いてそれぞれの相の化学ポテンシャルが等しい条件で相が共存するのでその解を求める。

高圧力下のz相の自由エネルギー $G^z(P, T, x_b^z)$ は0気圧での自由エネルギー $G^z(0, T, x_b^z)$ と高圧力項のエネルギーの和として表される。

図9 Al-Mg系の真空中(a), 2.2 GPa (b) と3.3 GPa (c)における状態図⁵⁾

図10 Al-Si系の真空中(a)と2.1 GPa (b)における状態図⁷⁾

$$G^z(P, T, x_b^z) = G^z(0, T, x_b^z)$$

$$+ \int_0^P V^z(P, T, x_b^z) dP \quad (5)$$

ここで、 $V^z(P, T, x_b^z)$ は z 相のモル体積である。このモル体積は圧力 P と温度 T 依存性を有しているのので(6)~(9)式で示す。

$$V^z(P, T, x_b^z) = {}^0V_a^z(P, T)x_a^z + {}^0V_b^z(P, T)x_b^z + {}^{ex}V_{ab}(x_b) \quad (6)$$

$${}^0V_E^z(P, T) = {}^0V_E^z(P_0, T_0) \{1 + {}^TK_E^z(T - T_0)\} \times (1 - {}^PK_E^zP) \quad (7)$$

$${}^{ex}V_{ab}(x_b) = {}^V\Omega_{ab}(x_b)x_ax_b \quad (8)$$

$${}^V\Omega_{ab}(x_b) = K_{x0} + K_{x1}(x_b - x_a) \quad (9)$$

ここで、(6)式の V_a と V_b は元素 a と b のモル体積であり、 ${}^{ex}V_{ab}$ は過剰モル体積である。(7)式の T_0 は z 相の基準温度で室温であり、 P_0 は1気圧である。 ${}^TK^z$ と ${}^PK^z$

図11 Al-Cu系の高圧下でのAl中へのCuの固溶度³⁾

は体積熱膨張係数と体積圧縮係数、添字 E は元素 a 又は b を示す。計算に用いたモル体積、温度と圧力依存性の係数を表2に示す。(8)式中の ${}^V\Omega_{ab}$ は理想混合モル体積からのずれを示すパラメータで、(9)式の K_{x0} と K_{x1} は温度、圧力に依存しない定数である。計算に用いたモル体積はAlのfcc相と液相、Znのhcp相と液相のモル体積でそれらの温度依存性と圧力依存性については文献値を用いた^{14)~16)}。AlのhcpとZnのfcc相は実在しないため、Alのhcp相のモル体積はZn-Al固溶体の格子定数のAlの濃度依存性¹⁴⁾を純Alまで外挿している。この相の温度依存性と圧力依存性の係数はZnのhcpと同じ値としている。Znのfcc相のモル体積はAlの固溶体の格子定数のZnの濃度依存性¹⁷⁾を純Znまで、外挿して、モル体積を求めた。この相の温度依存性と圧力依存性の係数はAlのfccの値と同じとしている。

相平衡は各相の化学ポテンシャルが等しい条件、

$$\mu_m^A(x, T, P) = \mu_m^B(x, T, P) \quad (10)$$

$$\mu_n^A(x, T, P) = \mu_n^B(x, T, P) \quad (11)$$

で求める。ここで、 m, n は成分を μ^A, μ^B は A と B 相の化学ポテンシャルを示す。(10)と(11)式を計算することにより、0.1 MPaと2.1 GPaの二元系状態図を求めている。図12はAl-Zn二元系の0.1 MPaと2.1 GPaの実験点と計算状態図を示す。0.1 MPaの状態図は計算と実験はかなりよい一致を示し、高圧状態図では miscibility gap で差があるもののかなりのよい一致が認められる。

3. 高圧力下におけるAl固溶体内拡散

1944年にAl-Cu合金中のAlの拡散について、RadavichとSmoluchouskiが報告している。それによると、7000気圧で約30%拡散が遅くなることを観察している。拡散係数圧力依存性から求められる活性化体積は拡散機構の理解に対して大きな助けとなる。図13¹⁸⁾はAl/

表 1 1 気圧下の Al-Zn 状態図を計算するための熱力学的データ

Lattice stability $G(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1}$ (J mol⁻¹)

Phase	a	b	c	d · 10 ²	e · 10 ⁵	f
FCC	-10019.1	179.885	-31.3758	0.819645	-0.345883	180331
Al HCP	-4459.5	178.030	-31.3758	0.819645	-0.345883	180331
L	-785.1	177.381	-31.7482	0	0	0
FCC	-4178.2	98.818	-20.7359	-.625510	0	-41631
Zn HCP	-6459.2	100.512	-20.7359	-.625510	0	-41631
L	-3629.1	161.624	-31.3800	0	0	0

Excess Gibbs energy ${}^{\text{ex}}G^Z = \Omega_{ab}^Z X_a^Z X_b^Z$ (J mol⁻¹)
 $\Omega_{ab}^Z = A_{ab}^{(v)} + B_{ab}^{(v)} T$

Phase	ν	$A_{ab}^{(v)}$	$B_{ab}^{(v)}$
FCC	0	11014.8	-3.71812
	1	1546.9	1.60179
	2	-308.7	0
HCP	0	17047.8	-10.37525
L	0	10483.5	-4.74442
	1	-210.4	0.85139

表 2 Al-Zn 系のモル体積と体積熱膨張と体積圧縮率

Element	Phase	${}^0V_E^Z (10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol})$	${}^1K_E^Z (10^{-5}/\text{K})$	${}^PK_E^Z (10^{-11}/\text{Pa})$	$T_0 (\text{K})$
Al	FCC	9.91 ⁽¹⁴⁾	10.7 ⁽¹⁴⁾	1.68 ⁽¹⁶⁾	300
	HCP	12.73 ^(a)	9.98 ^(b)	1.80 ^(b)	300
	L	11.4 ⁽¹⁵⁾	10.7 ⁽¹⁵⁾	2.14 ⁽¹⁵⁾	933
Zn	FCC	9.36 ^(c)	10.7 ^(d)	1.68 ^(d)	300
	HCP	9.16 ⁽¹⁴⁾	9.98 ⁽¹⁴⁾	1.80 ⁽¹⁶⁾	300
	L	9.94 ⁽¹⁵⁾	16 ⁽¹⁵⁾	2.17 ⁽¹⁵⁾	692

$${}^v\Omega_{ab} = K_{X0} + K_{X1} (X_b - X_a)$$

Phase	$K_{X0} (10^{-7})$	$K_{X1} (10^{-7})$
L	0	0
FCC	2.31	-2.10
HCP	0	0

(a): by extrapolation from molar volume of HCP zinc to FCC aluminum.

(b): same as HCP zinc.

(c): by extrapolation from molar volume of FCC aluminum to HCP zinc.

(d): same as FCC aluminum.

Al-3.5 at%Zn の相互拡散係数 D の温度 T への依存性を示し, Arrhenius の関係があり,

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (12)$$

で示される。ここで D_0 は振動数因子, Q は拡散のための活性化エネルギー, k は Boltzmann 定数, T は温度である。拡散係数 D は統計力学によると,

$$D = zfa^2\nu \exp(-\Delta G/kT) \\ = zfa^2\nu \exp\{-(\Delta G_f + \Delta G_m)/kT\} \quad (13)$$

で示される。ここで z は配位数, f は相関因子, a は原

子のジャンプ距離, ν は原子の単位時間当たりの熱振動数, ΔG_f と ΔG_m は原子空孔のような格子欠陥の生成と移動の Gibbs の自由エネルギー変化を示す。熱力学より $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ より,

$$D_0 = zfa^2(\Delta S/k), Q = \Delta H \quad (14)$$

が得られる。ここで ΔH はエンタルピー変化, ΔS はエントロピー変化を示す。(13)式の対数を圧力 P で微分すると,

図12 Al-Zn系の1気圧(a)と2.1 GPa (b)における状態図⁹⁾

$$(\partial \ln D / \partial P)_T = (\partial \ln (zfa^2v) / \partial P)_T - [\partial \{(\Delta G_f + \Delta G_m) / kT\} / \partial P]_T \quad (15)$$

また、 $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ の関係より、拡散の活性化体積 ΔV は、

$$\Delta V = \{ \partial (\Delta G_f + \Delta G_m) / \partial P \}_T = \Delta V_f + \Delta V_m \\ = -RT(\partial \ln D / \partial P)_T + RT \{ \partial \ln (zfa^2v) / \partial P \}_T \quad (16)$$

(16)式の右辺第2項は、第1項の2~3%で小さく、無視できるので、

$$\Delta V = -RT(\partial \ln D / \partial P)_T \quad (17)$$

の関係を得ることができる。原子が拡散するときに結晶中の1つの格子点(基底状態)から最近接の格子点で空孔の存在する格子点へジャンプする際に高いエネルギーの中間状態(活性化状態)を飛び越えなければならない。活性化体積は、基底状態と活性化状態の格子の体積の差である。原子が空孔媒介で拡散するときは、活性化体積 ΔV は空孔の形成の活性化体積 ΔV_f と空孔の移動の活性化体積 ΔV_m の和として表される。欠陥が単原子空孔のときは ΔV_f は単空孔の形成の体積であるが、空孔の周りでは空孔側にAlでは約12%緩和するので、 ΔV_f は母相のモル体積 V_0 より小さい。 ΔV_m は種々な実験結果より、 $0.2 V_0$ くらいである。表3¹⁹⁾は各種格子欠陥に対する拡散の活性化体積 ΔV と欠陥形成の活性化体積 ΔV_f を示す。これらの値は拡散の機構を知る上で極めて重要

図13 Al/Al-3.5 at % Zn 拡散対の1気圧, 2 GPa, 3 GPaにおける相互拡散係数の温度依存性¹⁸⁾

表3 活性化体積と拡張機構の対応

結晶構造	欠陥	ΔV_f	ΔV
fcc	Monovacancy	$0.7 V_0$	$0.9 V_0$
	Divacancy	$1.0 V_0$	$1.2 V_0$
	Interstitial	0	$0.2 V_0$
bcc	Monovacancy	$0.4 V_0$	$0.6 V_0$
	Divacancy	$0.8 V_0$	$1.0 V_0$
	Interstitial	$-0.2 V_0$	0

ΔV_f : 欠陥形成の活性化体積

ΔV : 拡散の活性化体積

V_0 : マトリックスのモル体積

である。

高圧力下の拡散係数 $D(P)$ の温度依存性は次式で示される。

$$D(P) = D_0 \exp \{ -Q(0) + P\Delta V \} / kT \quad (18)$$

$$Q(P) = Q(0) + P\Delta V \quad (19)$$

ここで、 $D(P)$ は圧力 P における拡散係数、 $Q(0)$ と $Q(P)$ は圧力 0 と P における拡散の活性化エネルギーである。図14²⁰⁾はAl-Mg中のMgの相互拡散係数の圧力依存性を示す。この図の勾配から(17)式により、活性化体積 ΔV を求めることができる。この値は約 $(8.5 \sim 8.7) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ である。Al母相のモル体積 $V_0 = 10.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ であるので、 $\Delta V/V_0 = 0.85 \sim 0.87$ 程度となり、単空孔媒介による拡散が起きていることになる。また、拡散の活性化エネルギー Q は圧力とともに増大しAl-Mg系では、図15²⁰⁾のようになり、 $\Delta V = (0.85 \sim 0.87) \times V_0$ とすると、(18), (19)式を満足している。

図14 Al/Al-4.06 at% Mg 拡散対の Mg の相互拡散係数の圧力依存性²⁰⁾

4. おわりに

高圧力下の物性研究はまだ始まったばかりである。金属学の地図と言うべき高圧力下の状態図研究ではまだ入り口である。この方面の研究の一層の進展を願うものである。

ここに述べた Al の高圧力下の研究は財団法人金属奨学会の研究費の援助を受けて行われたものである。ここに厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 南埜宜俊, 山根壽己, 上埜修司, 小泉光恵, 小川紀之, 島田昌彦: 日本金属学会誌, **48** (1984), 478.
- 2) T. Yamane, Y. S. Kang, Y. Miyamoto, Y. Minamino and H. Araki: J. Mater. Sci. Lett., Submitted.
- 3) T. Yamane, Y. Minamino, T. Sato, E. Itaya, Y. Miyamoto and M. Koizumi: Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1989), 1269.
- 4) Y. Minamino, T. Yamane, H. Araki, T. Adachi, Y. S. Kang, Y. Miyamoto and T. Okamoto: J. Mater. Sci., **26** (1991), 5623.
- 5) Y. Minamino, T. Yamane, T. Miyake, M. Koizumi and Y. Miyamoto: Mater. Sci. Tech., **2** (1986), 777.
- 6) Y. Minamino, T. Yamane, H. Araki, N. Takeuchi, Y. S. Kang, Y. Miyamoto and T. Okamoto: Metall. Trans., **22A** (1991), 783.
- 7) 南埜宜俊, 山根壽己, 佐藤 務, 宮本欽生, 岡本平: 軽金属, **38** (1988), 800.
- 8) H. Araki, Y. Minamino, T. Yamane, K. Azuma, Y. S. Kang and Y. Miyamoto: J. Mater. Sci. Lett., **11** (1992), 181.
- 9) 康 燕生, 荒木秀樹, 南埜宜俊, 山根壽己, 佐治

図15 Al-Mg 系の相互拡散係数の活性化エネルギーの圧力依存性²⁰⁾

重興, 東 賢一, 宮本欽生: 日本金属学会誌, **57** (1993), 990.

- 10) L. Kaufman: "Solid under High Pressure", edited by W. Paul and D. M. Warschauer, McGraw-Hill Book Co. New York, (1963), 302.
- 11) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys", 2nd Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, (1958), 108.
- 12) L. Kaufman and H. Nesor: Metall. Trans., **6A** (1975), 2123.
- 13) S. A. Mey and G. Effenberg: Z. Metallkd., **77** (1986), 449.
- 14) W. B. Pearson: "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys". Pergamon Press, London, (1958), 389.
- 15) T. Iida and R. L. Guthrie: "The Physical Properties of Liquid Metals", Clarendon Press, Oxford, (1988), 67.
- 16) S. P. Clark, Jr., Editor: "Handbook of Physical Constants", Revised Edition, The Geological Society of American Inc., New York, (1966), 107.
- 17) W. B. Pearson: "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, London, (1958), 363.
- 18) Y. Minamino, T. Yamane, M. Koizumi, M. Shimada and N. Ogawa: Z. Metallkd., **73** (1982), 124.
- 19) D. Lazarus: DIMETA-82, Diffusion in Metals and Alloys, Diffusion and Defect Monograph Ser., No. 7, Trans Tech Publication, (1983), 134.
- 20) Y. Minamino, T. Yamane, A. Shimomura, M. Shimada, M. Koizumi, N. Ogawa and J. Takahashi: J. Mater. Sci., **18** (1983), 2679.
- 21) M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), p. 105.
- 22) E. Yu. Tonkov: Phase Diagrams of Elements under High Pressure, Nauka, Moscow, (1979), p. 110.