溶融銀-スズ系合金の熱力学的性質

亀田和夫* 吉田芳男* 坂入専司*

Thermodynamic Properties of Liquid Silver-Tin Alloys

Kazuo Kameda*, Yoshio Yoshida* and Senzi Sakairi*

Thermodynamic properties in liquid silver-tin alloys have been determined for $N_{\text{Sn}}=0.27 \sim 0.80$, over the temperature range of 636~983 K, by the following E.M.F. method:

Activities of tin show both positive and negative deviations from Raoult's law, and a_{Sn} values agree well with the data measured by Chowdhury *et al.* but differ from those of Laurie *et al.* and the others. Activities of silver exhibit negative deviations from Raoult's law over the whole concentration range.

It was observed that the anomalous behaviors in $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$ and $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}$ at approximately $N_{\text{Sn}}=0.35$ are affected by the phase diagram of this system, suggesting that these strongly concentration dependent anomalies are related to the existence of ζ, ϵ compound clusters in the melt.

It can be clearly seen that the anomalous fluctuations in the values of $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$ and $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}$ at approximately $N_{\text{Sn}}=0.65 \sim 0.70$, and possibly also at $N_{\text{Sn}}=0.55$ in the experimental result of Laurie *et al.* are difficult to rationalize.

(Received January 7, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 8 (1980), pp. 858~863

I. 緒 言

溶融合金の性質を知るため、また金属溶錬の基礎として、溶融金属中における金、銀の挙動、ならびに溶融金、銀中における各種金属元素の挙動について、熱力学的研究を行ってきた^{(1)~(5)}。最近、金、銀、銅などのIB貴金属は遷移金属的な性質を強く残しているという考えが有力なように⁽⁶⁾⁽⁷⁾、その合金の挙動は一般に複雑であり、溶液論的にも興味を持たれる。本研究は、溶融 Au-Sn 系⁽⁴⁾、溶融 Cu-Sn 系合金⁽⁸⁾の熱力学的諸量に見られるような特異現象が溶融 Ag-Sn 系においても存在するかどうかを確認する目的で KCl-LiCl 系溶融塩電解質を用いた起電力法で実験した。

また、Laurie ら⁽⁹⁾は起電力法およびカロリメトリーによる実験結果から、スズのモル分率を N_{Sn} とすると、 $N_{\text{Sn}}=0.55$ 附近および $N_{\text{Sn}}=0.65 \sim 0.70$ 附近における $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$ 、 $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}$ に特異な変化が存在すると報告しているが、Ag-Sn 系状態図⁽¹⁰⁾や密度⁽¹¹⁾、表面張力⁽¹²⁾などの物性値からは、これらの組成で異常が現われることの説明が困難なので、再実験が必要ではなからうかと考えた。

従来の報告としては、Kawakami⁽¹³⁾は 1323 K で $N_{\text{Sn}}=0.18 \sim 0.78$ 、Kleppa⁽¹⁴⁾は 723 K、 $N_{\text{Sn}}=0.06 \sim 0.25, 0.64 \sim 0.99$ 、Laurie ら⁽⁹⁾は 827 K、 $N_{\text{Sn}}=0.61 \sim 0.84$ 、板垣、矢沢⁽¹⁵⁾は 1243 K、 $N_{\text{Sn}}=0.09 \sim 0.80$ の条件でカロリメトリー

を用いて混合熱を測定している。また、Frantik と McDonald⁽¹⁶⁾は 645~875 K、 $N_{\text{Sn}}=0.30 \sim 0.90$ 、Laurie ら⁽⁹⁾は 650~1000 K で $N_{\text{Sn}}=0.025 \sim 0.90$ 、Nozaki ら⁽¹⁷⁾は 1100~1300 K、 $N_{\text{Sn}}=0.23 \sim 0.84$ 、Chowdhury と Ghosh⁽¹⁸⁾は 825~1111 K、 $N_{\text{Sn}}=0.20 \sim 0.90$ 、Iwase ら⁽¹⁹⁾は 1023~1273 K、 $N_{\text{Sn}}=0.10 \sim 0.90$ の範囲で起電力法により活量をはじめとする熱力学的諸量を測定している。また Yamaji らは 1423 K、 $N_{\text{Sn}}=0.091 \sim 0.95$ について Knudsen cell と Mass spectrometer の組合せにより熱力学的諸量を測定している。Lauermann らは溶融 Ag-Sn 系合金の密度⁽¹¹⁾を 1086~1509 K について、表面張力⁽¹²⁾を 1013~1509 K について測定し、 $N_{\text{Sn}}=0.25$ 附近で特異な挙動を示すことを確認しているが、その他の組成では異常を認めていない。

II. 実験方法

銀塩化物とスズ塩化物の標準生成自由エネルギーの間に差があることを利用して、次のような可逆濃淡電池を構成して、その起電力を測定した。

次式により起電力 E から合金中のスズ成分の活量 a_{Sn} を求めることができる。

$$\Delta \bar{G}_{\text{Sn}} = RT \ln a_{\text{Sn}} = -2FE \quad (2)$$

ここで $\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}$ はスズの部分モル自由エネルギー、 R は気体定

* 岩手大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka)

数, T は絶対温度, F はファラデー定数, またスズイオンの原子価は 2 価が安定に存在することが塩化物の生成自由エネルギーのデータから確かめられた. 実験装置および方法はこれまで^{(1)~(4)}述べたものとほとんど同じなので詳細については省略する. 実験装置は内径 45 mm の透明石英管内に電池を組み, これをカンカル炉中において PID 方式による温度制御系を用いて ± 0.5 K に制御する. ガスは精製乾燥したアルゴンを用いた. 合金試料は 99.99% の粒状銀と 99.999% のスズを洗浄乾燥してから細片にして用いた. 電解質は特級試薬の KCl と LiCl を 42 mol : 58 mol の割合に配合し, これに特級試薬の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SnCl_2 として 96.0% 以上) から作成した SnCl_2 を約 6 mass% 加え, 充分混合してから 473 K で 72 ks 真空脱水してのち, 洗浄アルゴンガス雰囲気に取り替え, 773 K で 14.4 ks 加熱溶解し, 冷却後粉碎してデシケータ中に保管して使用した. 次に電池を組立てて密閉し, 473 K で 86.4 ks 真空脱水し, その後アルゴンガスに取り替えてから昇温し, 所定温度に保ち, 起電力が充分安定するのを確かめてから測定を行った. 636~983 K の温度範囲では起電力の安定性は非常に良好で, 種々の温度について昇温あるいは降温後平衡に達せしめた測定値は同一直線上にプロットされ, 再現性も良好であった.

III. 実験結果および考察

1. 熔融銀 - スズ系合金の活量

まず, 熔融純スズを両極として起電力を測定したが, 同じ温度における測定の繰り返しの公算誤差を加えて測定結果を示すと, 773 K の場合 0 ± 0.029 mV, 973 K の場合 0 ± 0.054 mV 程度であり, これを電位ゼロと考えても差支えないことが確かめられた. 測定した起電力と温度の関係を Fig. 1 に, また起電力と温度の関係を各組成について計算した結果を Table 1 に示す. 起電力と温度とは直線関係にあり, N_{Sn} の減少とともに, また, 温度の上昇とともに起電力が増加している. また起電力の温度勾配は $N_{\text{Sn}} = 0.80 \sim 0.33$ の範囲では, 合金中のスズの含有率が減少するにつれて増加しているが, $N_{\text{Sn}} = 0.27$ の場合は温度勾配は傾向が逆になり $N_{\text{Sn}} = 0.33$ の場合より減少している. また, 本実験では $N_{\text{Sn}} = 0.27$ よりも銀側の組成と $N_{\text{Sn}} = 0.80$ よりもスズ側の組成では精度よく測定できなかった. Table 1 に示した精度は直線のまわりの測定値のパラッキを公算誤差で示したものである.

スズの活量は式 (2) により算出し, さらに銀の活量は次の Gibbs-Duhem の積分式に基づいて算出した

$$\ln \gamma_{\text{Ag}} = -\alpha_{\text{Sn}} N_{\text{Sn}} N_{\text{Ag}} - \int_{N_{\text{Ag}}=1}^{N_{\text{Ag}}=N_{\text{Ag}}} \alpha_{\text{Sn}} dN_{\text{Ag}} \quad (3)$$

但し, γ は活量係数, $\alpha_{\text{Sn}} = \ln \gamma_{\text{Sn}} / (1 - N_{\text{Sn}})^2$

873 K および 973 K におけるスズおよび銀の活量と組成の関係を Fig. 2 に示した. この系のスズの活量はラウール

Fig. 1 Temperature dependence of the electromotive force of liquid Ag-Sn alloys.

Table 1 Temperature dependence of E and dE/dT for liquid Ag-Sn alloys relative to pure liquid tin.

N_{Sn}	$E^* = a + bT$	dE/dT (10^{-5} V/K)
0.800	$E = -1.85 \times 10^{-3} + 1.04 \times 10^{-5} T \pm 0.139 \times 10^{-3}$	1.04
0.750	$E = -2.58 \times 10^{-3} + 1.36 \times 10^{-5} T \pm 0.139 \times 10^{-3}$	1.36
0.700	$E = -4.66 \times 10^{-3} + 1.82 \times 10^{-5} T \pm 0.056 \times 10^{-3}$	1.82
0.650	$E = -6.59 \times 10^{-3} + 2.30 \times 10^{-5} T \pm 0.078 \times 10^{-3}$	2.30
0.600	$E = -9.69 \times 10^{-3} + 2.92 \times 10^{-5} T \pm 0.139 \times 10^{-3}$	2.92
0.550	$E = -13.58 \times 10^{-3} + 3.68 \times 10^{-5} T \pm 0.315 \times 10^{-3}$	3.68
0.500	$E = -15.09 \times 10^{-3} + 4.31 \times 10^{-5} T \pm 0.276 \times 10^{-3}$	4.31
0.450	$E = -17.67 \times 10^{-3} + 5.02 \times 10^{-5} T \pm 0.197 \times 10^{-3}$	5.02
0.400	$E = -22.13 \times 10^{-3} + 6.08 \times 10^{-5} T \pm 0.318 \times 10^{-3}$	6.08
0.370	$E = -27.58 \times 10^{-3} + 7.14 \times 10^{-5} T \pm 0.323 \times 10^{-3}$	7.14
0.350	$E = -32.11 \times 10^{-3} + 8.13 \times 10^{-5} T \pm 0.497 \times 10^{-3}$	8.13
0.330	$E = -29.97 \times 10^{-3} + 8.21 \times 10^{-5} T \pm 0.196 \times 10^{-3}$	8.21
0.270	$E = 3.82 \times 10^{-3} + 6.43 \times 10^{-5} T \pm 0.348 \times 10^{-3}$	6.43

E^* in V : T in K

則よりスズ側では正に, 銀側では負に偏倚するが, その程度はあまり大きくない. また銀の活量は全組成範囲にわたり負に偏倚するが, これもその程度はあまり大きくない. また温度が上昇するにつれて活量がラウール則に近づくという活量の一般的傾向と一致する. なお, 873 K, $N_{\text{Sn}} = 0.27$ の場合は固相範囲であるが, 液相のデータを直線的に外挿して求めた値である.

Fig. 3 に Ag-Sn 系状態図⁽¹⁰⁾を示す. この系は, $N_{\text{Sn}} = 0.50$ よりもスズ側では液相線がやや凸にふくらんでおり, この影響でスズの活量を正に偏倚させており, 一方, 銀側には ζ, ϵ などの 2 次固溶体が存在しており, この影響でスズの活量を負に偏倚させているものと考えられる. なお, $N_{\text{Sn}} = 0.27 \sim 0.80$ の組成範囲における○印は本実験の測定値から求めた液相線, $N_{\text{Sn}} = 0.33 \sim 0.45$ 附近の液相線は

Fig. 2 Activity curves in the Ag-Sn system.

Fig. 4 Activity curves in the Ag-Sn system.

-----△----- G.H. Laurie *et al.* (827 K)
 -----×----- P.J.R. Chowdhury *et al.* (900 K)
 -----▲----- M. Iwase *et al.* (1073 K)
 -----□----- T. Nozaki *et al.* (1100 K)
 -----○----- This study (973 K)

Fig. 3 Phase diagram of Ag-Sn system.

○ : E.M.F. Measurements in this study

Hansen の状態図⁽¹⁰⁾の液相線よりも若干低温側にずれている。Fig. 4 は Laurie ら⁽⁹⁾, Chowdhury と Ghosh⁽¹⁸⁾, Iwase ら⁽¹⁹⁾, Nozaki ら⁽¹⁷⁾, 本実験のスズの活量をそれぞれ 827 K, 900 K, 1073 K, 1100 K, 973 K について示した。本実験値は Chowdhury と Ghosh⁽¹⁸⁾の値と全体的に一致しており、また温度差を考慮しても Iwase ら⁽¹⁹⁾の結果とは傾向は似ているが、全組成にわたり一致しているとはいえないが、また Laurie ら⁽⁹⁾の値とは $N_{\text{Sn}}=0.60$ 附近より銀の高組成側で、Nozaki ら⁽¹⁷⁾の値とは $N_{\text{Sn}}=0.70$ 附近よりスズの高組成側では一致しているとはいえない。

Fig. 5 は 873 K ならびに 973 K におけるスズの α 関数を示す。 α 関数は傾斜した曲線を示し、正規溶液的な挙動を示すとはいえない。

2. その他の熱力学的諸量

測定した起電力値から熱力学的諸量を導いた。まず、973 K における混合自由エネルギーを Fig. 6 に示す。 ΔG^{id}

Fig. 5 α function for tin in liquid Ag-Sn alloys.

に比べて ΔG は負の値がわずかに大きく、銀とスズは混合することがわかる。ピーク値は $N_{\text{Sn}}=0.40$ 附近において -7.18 kJ/mol を示した。Fig. 7 は 973 K における混合熱を示す。 $N_{\text{Sn}}=0.50$ 附近よりもスズの高組成側ではわずかながら正の値すなわち吸熱を示し、 $N_{\text{Sn}}=0.50$ 附近よりも銀の高組成側では負の値すなわち発熱を示すが、これもその程度はあまり大きくない。また、 $N_{\text{Sn}}=0 \sim 0.27$, $N_{\text{Sn}}=0.80 \sim 1.00$ の値は本実験の ξ 関数の外挿値から計算で求めた値である。ピーク値は $N_{\text{Sn}}=0.73$ 附近で $\Delta H_{\text{max}} = 0.69 \text{ kJ/mol}$, $N_{\text{Sn}}=0.20$ 附近で $\Delta H_{\text{min}} = -2.07 \text{ kJ/mol}$ を示した。Fig. 8 は本実験および板恒ら⁽¹⁵⁾の ξ 関数を示

Fig.6 Free energy of mixing in the liquid Ag-Sn system (973 K)

Fig.7 Heats of mixing in the molten Ag-Sn system (973 K).
---- Calculated from the extrapolated values of ξ function (973 K)

す。両者とも傾向がよく似ている。すなわち、スズの高組成側の $N_{\text{Sn}}=0.40\sim 0.80$ では 2 次式で示され、銀の高組成側の $N_{\text{Sn}}=0.27\sim 0.40$ では 1 次式で示される。また銀の高組成側で急激に負に大きくなっており、単調な 1 次式で示される Au-Sn 系合金の ξ 関数⁽⁴⁾とは異なった挙動をする。 ξ 関数と混合熱を N_{Ag} の関数として求め次に示す。

$N_{\text{Sn}}=0.27\sim 0.40$ の場合

Fig.8 ξ function in the Ag-Sn system.

--- x --- K. Itagaki *et al.* (1243 K)
— o — This study (973 K)

Fig.9 Heats of mixing in the molten Ag-Sn system.

----- T. Yamaji *et al.* (By mass spectrometer: 1423 K)
----- K. Itagaki *et al.* (By calorimetry: 1243 K)
----- T. Nozaki *et al.* (By galvanic cell: 1100 K)
----- F. E. Wittig (By calorimetry: 1100 K)
----- This study (973 K)
----- Calculated from the extrapolated values of ξ function (973 K)

$$\xi/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=28026-51272N_{\text{Ag}}$$

$$\Delta H/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=28026N_{\text{Ag}}-79298N_{\text{Ag}}^2+51272N_{\text{Ag}}^3$$

$N_{\text{Sn}}=0.40\sim 0.80$ の場合

$$\xi/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=2999+11640N_{\text{Ag}}-35568N_{\text{Ag}}^2$$

$$\Delta H/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=2999N_{\text{Ag}}+8641N_{\text{Ag}}^2-47208N_{\text{Ag}}^3+35568N_{\text{Ag}}^4$$

Fig.9 は混合熱であるが、Yamaji と Kato⁽²⁰⁾、板垣と矢沢⁽¹⁵⁾、Wittig と Gehring⁽²¹⁾、Nozaki ら⁽¹⁷⁾、本実験

の値を併せて示した。 $N_{\text{Sn}}=0.80$ よりもスズの高組成側では各測定値は大体よい一致を示すが、これよりも銀の高組成側では Yamaji と Kato⁽²⁰⁾、板垣と矢沢⁽¹⁵⁾、Wittig と Gehring⁽²¹⁾の値は大よそ一致しており、本実験値もこれらの値におおよそ近似した結果を示すが、Nozaki ら⁽¹⁷⁾の値はこれら 4 者の値とは差異がみられる。 Fig. 10 は 973 K における $\Delta\bar{G}_{\text{Sn}}$, $\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$, $\Delta\bar{S}_{\text{Sn}}$ を示す。 $\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$, $\Delta\bar{S}_{\text{Sn}}$ とも $N_{\text{Sn}}=0.33\sim 0.35$ 付近で符号の変化を伴う特異な変化を示す。また $\Delta\bar{G}_{\text{Sn}}$ には特異現象が認められなかった。また本実験では $\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$ と $\Delta\bar{S}_{\text{Sn}}$ について Laurie ら⁽⁹⁾が起電力法とカ

Fig. 10 Partial molar properties of tin in liquid Ag-Sn alloys (973 K).

ロリメトリーにより報告している $N_{\text{Sn}}=0.55$ 付近と $N_{\text{Sn}}=0.65\sim 0.70$ 付近では特異な挙動が認められなかった。

Fig. 11 は本実験および Laurie ら⁽⁹⁾のスズカロリメトリーによる $\Delta\bar{S}_{\text{Sn}}^{\text{XS}}$ を示す。本実験では $N_{\text{Sn}}=0.35$ 付近でやはり符号の変化を伴う特異な変化が表われる。また、Laurie ら⁽⁹⁾は $N_{\text{Sn}}=0.65\sim 0.70$ 付近に異常を認めているが、本実験ではこの組成付近では特異な変化がみられなかった。 Fig. 12 は $\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$ であるが、Frantik と McDonald⁽¹⁶⁾, Laurie ら⁽⁹⁾, Yamaji と Kato⁽²⁰⁾、本実験の値を併せて示した。Laurie ら⁽⁹⁾の値を除けば各測定値とも $N_{\text{Sn}}=0.65$ 付近よりもスズの高組成側では大よそ一致した値を示すが、銀の高組成側では各測定値は一致しているとはいえない。本実験値は $N_{\text{Sn}}=0.55$ 付近で $\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$ の勾配に小さな変化が見られ、 $N_{\text{Sn}}=0.35$ 付近に符号の変化を伴う特異な変化が表われた。また本実験値は全組成範囲にわたり Yamaji らの値⁽²⁰⁾と傾向が似ており、Yamaji らも $N_{\text{Sn}}=0.40$ 付近で $\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$ の値に符号の変化を伴う特異な変化を認めている。 Fig. 3 の Ag-Sn 系状態図に示したよう

Fig. 11 Excess partial molar entropies in the liquid Ag-Sn system.

Fig. 12 A comparison of partial heats of solution of tin in liquid Ag-Sn alloys.

- ▲--- R.O. Frantik *et al.* (By galvanic cell : 875 K)
- △--- G.H. Laurie *et al.* (By galvanic cell : 827 K)
- G.H. Laurie *et al.* (By calorimetry : 827 K)
- T. Yamaji *et al.* (By mass spectrometer : 1423 K)
- This study (973 K)

に、銀の高組成側には ϵ とした 2 次固溶体が存在しており、この影響が融体になってもクラスターなどの形で強く残っているものと考えられる。また、Lauermann らは溶融 Ag-Sn 系合金の密度⁽¹¹⁾を 1086~1509 K、表面張力⁽¹²⁾を 1013~1509 K の温度範囲で測定し、2 次固溶体 ϵ に相当する $N_{\text{Sn}}=0.25$ 付近で特異な挙動が存在することを確認しているが、その他の組成では異常の存在を認めていない。

IV. 結 言

溶融 Ag-Sn 系合金の活量をはじめとする熱力学的諸量を起電力法によって求めた結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) 組成範囲 $N_{\text{Sn}}=0.27\sim0.80$ 、温度範囲 636~983 K で起電力測定を行ったが、この測定範囲内では起電力の安定性は非常に良好で再現性もあった。起電力と温度の関係は 1 次式で示された。本実験の測定値から求めた $N_{\text{Sn}}=0.33\sim0.45$ 付近の液相線は Hansen の状態図⁽¹⁰⁾の液相線よりも若干低温側にずれていた。

(2) スズの活量はスズの高組成側ではラウール則より正に、銀の高組成側では負に偏倚するが、その程度は大きくない。また、銀の活量は全組成範囲にわたり負に偏倚するが、これもその程度は大きくない。また温度が上昇するにつれて活量がラウール則に近づくという活量の一般的傾向と一致した。

(3) 973 K における混合自由エネルギーは ΔG^{id} に比べて負の値がわずかに大きくピーク値は $N_{\text{Sn}}=0.40$ 付近において -7.18 kJ/mol を示した。

(4) 973 K における混合熱は $N_{\text{Sn}}=0.50$ 付近よりも高スズ側ではわずかながら正の値を示し、 $N_{\text{Sn}}=0.50$ 付近よりも高銀側では負の値を示すがこれもあまり大きくない。ピーク値は $N_{\text{Sn}}=0.73$ 付近において $\Delta H_{\text{max}}=0.69 \text{ kJ/mol}$ 、 $N_{\text{Sn}}=0.20$ 付近において $\Delta H_{\text{min}}=-2.07 \text{ kJ/mol}$ を示した。

(5) 本実験では $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$ 、 $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}$ の特異な変化が $N_{\text{Sn}}=0.35$ 付近に表われたが、 $\Delta \bar{G}_{\text{Sn}}$ にはこれらの特異現象は認められなかった。また、本実験では $\Delta \bar{H}_{\text{Sn}}$ 、 $\Delta \bar{S}_{\text{Sn}}$ について

Laurie ら⁽⁹⁾が報告している $N_{\text{Sn}}=0.55$ 付近と $N_{\text{Sn}}=0.65\sim0.70$ 付近には異常が認められなかった。また Ag-Sn 系状態図⁽¹⁰⁾や密度⁽¹¹⁾、表面張力⁽¹²⁾などの物性値の測定結果からも、これらの組成で異常が現われることの説明は困難である。

本研究を行うにあたり御指導を賜った東北大学工学部阿座上竹四教授の厚意に心から謝意を表する。

文 献

- (1) 亀田和夫、阿座上竹四、亀田満雄：日本金属学会誌，**38**(1974)，434.
- (2) 亀田和夫、坂入専司、吉田芳男：日本金属学会誌，**40**(1976)，387.
- (3) 亀田和夫、阿座上竹四：日本金属学会誌，**40**(1976)，1087.
- (4) 亀田和夫、坂入専司、吉田芳男：日本金属学会誌，**41**(1977)，950.
- (5) 亀田和夫、吉田芳男、坂入専司：岩手大学工学部研究報告，**30**(1977)，117.
- (6) N.Engel：Trans. ASM，**57**(1964)，610.
- (7) N.Engel：Acta Met.，**15**(1966)，557.
- (8) 阿座上竹四、矢沢 彬：日本鉱業会誌，**86**(1970)，377.
- (9) G. H. Laurie, A. W. H. Morris, J. N. Pratt：Trans. Met. Soc. AIME，**236**(1966)，1390.
- (10) M. Hansen and K. Anderko：Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958)，52.
- (11) I. Lauermann and G. Metzger：Z. Phys. Chem. (Leipzig)，**216**(1961)，37.
- (12) I. Lauermann, G. Metzger and F. Sauerwald：Z. Phys. Chem. (Leipzig)，**216**(1961)，42.
- (13) M. Kawakami：Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.，**16**(1930)，915.
- (14) O. J. Kleppa：Acta Met.，**3**(1955)，255.
- (15) 板垣乙未生、矢沢 彬：日本金属学会誌，**32**(1968)，1294.
- (16) R. O. Frantik and H. J. McDonald：Trans. Electrochem. Soc.，**88**(1945)，253.
- (17) T. Nozaki, M. Shimoji and K. Niwa：Ber. Bunsenges. Physik. Chem.，**70**(1966)，207.
- (18) P. J. Roy Chowdhury and A. Ghosh：Met. Trans.，**2**(1971)，2171.
- (19) M. Iwase, M. Yasuda, S. Miki and T. Mori：Trans. JIM，**19**(1978)，654.
- (20) T. Yamaji and E. Kato：Met. Trans.，**3**(1972)，1002.
- (21) F. E. Wittig and E. Gehring：Naturwiss.，**47**(1960)，57.