高温融体の構造変化の熱力学

土 屋 良 海*

1. は じ め に

相転移は、転移点上で不連続を示すギブスの自由エネルギーの微係数の最低の次数によって分類される。典型的な1次の相転移である融解では、ギブスの自由エネルギーの1次微分で与えられる体積、エンタルピー、エントロピーが不連続的に変化する。2次の相転移では、これらの熱力学量は連続であるが自由エネルギーの2次微分量である定圧比熱、等温圧縮率、熱膨張係数が不連続的に変化する。相転移の分類は順次拡張することができるが、実際的には2次の相転移までが最も普通に観測される⁽¹⁾。

さて転移点における熱力学量の不連続はお互いに独立に起きるのではなく、普遍的な関係によって関係づけられている。1次の相転移では転移点で高温相と低温相のギブスの自由エネルギーが等しいことから、転移エントロピー(潜熱)と転移体積の比が圧力-温度平面上の相境界の接線の傾きを与える。この関係はクラペイロン-クラジウスの関係式として知られている。2次の相転移では転移点でエントロピーおよび体積が等しいという前提からエーレンフェストの関係式と呼ばれる3つの関係式が成立する。相転移点での定圧比熱、等温圧縮率、熱膨張率の飛びを各々 ΔC_P , $\Delta \kappa_T$, $\Delta \alpha_P$ とすると、

$$\Delta C_P / \Delta \alpha_P = TV(dP/dT) \quad (1)$$

$$\Delta \kappa_T / \Delta \alpha_P = (dT/dP) \quad (2)$$

$$\Delta C_P \Delta \kappa_T / \Delta \alpha_P^2 = TV \quad (3)$$

ここで (dT/dP) は圧力-温度平面上の相境界の接線の傾きを、 T , P , V は、各々温度、圧力、体積を表す。実際の2次の相転移では、潜熱は存在しないが転移点に近づくにつれて比熱が発散的に増大する場合がほとんどで λ 転移と呼ばれている。

ところで、高温融体でも固体の相転移に相当する現象が存

在するのであろうか。液体ヘリウムの超流動転移を除けば、液体中では熱力学的に定義される相転移を考えることは困難であるとするのが一般的な見方である。一方、近年高温融体の実験的な研究が進展し、温度組成の比較的狭い領域で構造(あるいは融体の状態)の急激な変化を示唆する熱力学的データと構造測定データの蓄積が進んでいる。固体の相転移では、秩序変数(オーダーパラメーター)の温度圧力変化を統計力学的に扱い相転移の普遍的なふるまいを定量的に論じることができる。しかし、高温融体における構造変化の理解は、固体の構造変化の理解に比べて、依然として定性的であり構造変化に伴う熱力学関数の振舞いも十分に明らかにされていない。高温融体の構造変化に対する熱力学関数の特徴はどのようなものであろうか、また上記のエーレンフェストの関係式に対応する普遍的な関係は存在するのであろうか。高温融体の構造変化に伴う熱力学応答関数(定圧比熱、等温圧縮率、熱膨張係数)の最近の実験結果を解説したい。

2. 拡張されたエーレンフェストの関係式

高温融体では熱力学的に定義される相転移が存在するかどうかは議論のあるところではっきりとはしていない。したがって、固体の相転移での一般的な議論をそのまま用いることは適当ではない。しかし、種々の実験特に回折実験の結果は、温度の変化によって連続的ではあるがかなり急激に構造が変化する融体が存在することを示している。そこで、高温融体の構造変化が、ある一つの変数 $C=C(T, P)$ で表されると仮定しよう。 C は圧力温度によって定まる融体の状態(配位数、結合距離等)を表し、 $C=0, 1$ は各々低温相と高温相に対応する。 $0 < C < 1$ の値は構造変化の途中の状態を表す。ギブスの自由エネルギーが $G(T, P, C)$ ⁽²⁾⁽³⁾の関数型を持つとすれば、熱力学的平衡条件

* 新潟大学助教授；理学部物理学科(〒950-21 新潟市五十嵐2-8050)

Thermodynamics of Structural Changes in Molten Alloys; Yoshimi Tsuchiya(Department of Physics, Faculty of Science, Niigata University, Niigata)

Keywords: thermodynamics, structural changes, molten alloys, Ehrenfest's relations

1995年4月10日受理

$$(\partial G/\partial C)_{TP}=0 \quad (4)$$

が成立するので、エントロピーは $S=S(T, P, C)$ 、エンタルピーは $H=H(T, P, C)$ 、体積は $V=V(T, P, C)$ と表される。これらから、直ちに、定圧比熱 C_P 、等温圧縮率 κ_T 、熱膨張率 α_P は、

$$C_P = C_P^0 + \delta C_P = (\partial H/\partial T)_{PC} + (\partial H/\partial C)_{TP}(\partial C/\partial T)_P \quad (5)$$

$$\kappa_T = \kappa_T^0 + \delta \kappa_T = -V^{-1}\{(\partial V/\partial P)_{TC} + (\partial V/\partial C)_{TP}(\partial C/\partial P)_T\} \quad (6)$$

$$\alpha_P = \alpha_P^0 + \delta \alpha_P = V^{-1}\{(\partial V/\partial T)_{PC} + (\partial V/\partial C)_{TP}(\partial C/\partial T)_P\} \quad (7)$$

で与えられることがわかる。これらの式は固体の λ 型相転移の場合にピバードが導いた式に対応している⁽¹⁾。各々の式の第1項は構造変化のない場合の定圧比熱、等温圧縮率、熱膨張率を表し、 δ で表した第2項は構造が変化することによる寄与を表している。構造が変化する温度・圧力領域では第2項が大きな温度変化を示すのに対して第1項の温度変化は体積膨張によってもたらされる程度の極めてゆるやかな変化であると考えられる。第2項の温度・圧力依存性は独立ではなく次の関係式を満たしていることを容易に示すことができる⁽⁴⁾。

$$\delta \kappa_T / \delta \alpha_P = (\partial T/\partial P)_C \quad (8)$$

$$\delta C_P / \delta \alpha_P = TV(\partial P/\partial T)_C \quad (9)$$

$$\delta \kappa_T \delta C_P / \delta \alpha_P^2 = TV \quad (10)$$

これらの関係式は式(1)～(3)のエーレンフェストの関係式をピバードが λ 転移に拡張したものと同等な関係式であり⁽¹⁾、構造が変化しそれを反映して熱力学応答関数が変わるときには変化分が互いに独立ではないことを示している。すなわち、 $(\partial T/\partial P)_C$ は圧力-温度平面上で構造が一定の曲線の接線の傾きを表し、その変化は $\delta \kappa_T$ 、 δC_P 、 $\delta \alpha_P$ の変化と比べてゆるやかと考えられるので、等温圧縮率と熱膨張率も定圧比熱と殆ど同じ温度・圧力依存性を示すことを述べている。例えば、定圧比熱に著しい温度変化が観測されたとすればそれに対応する変化が等温圧縮率と熱膨張率に現れなければならないことを意味している。 $\delta \kappa_T \delta C_P (TV)^{-1} / \delta \alpha_P^2$ はブリゴジン-デファイ比と呼ばれ⁽⁵⁾、通常は R と表される。 R は無次元量でありもし構造変化によって熱力学応答関数の異常がもたらされている場合には1となる。次のような簡単な考察によって $\delta \kappa_T$ は常に正であることが分かる。体積が収縮する構造変化は圧力を加えることにより進行する。逆に体積の増大をもたらす構造変化は加圧によって抑えられる。すなわち $(\partial V/\partial C)_{TP}(\partial C/\partial P)_T$ はどのような構造変化に対しても負であるから構造変化によってもたらされる等温圧縮率の寄与 $\delta \kappa_T$ は常に正である。したがって最後の関係式より δC_P もまた正であることがただちにわかる。一方、 $\delta \alpha_P$ は $(\partial V/\partial C)_{TP}$ の符号によって正にも負にもなり、体積が収縮する構造変化では負に膨張する構造変化では正になる。

3. 高温融体の熱力学応答関数

金属融体の定圧比熱は $3Nk_B$ (N : アボガドロ数, k_B : ボルツマン定数, $Nk_B=8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) + 体積膨張項

($=TV\alpha_P^2/\kappa_T$)に近い値をとり温度変化も融点の極近傍を除いて小さい⁽⁶⁾。熔融状態で定圧比熱が大きな温度変化を持つ元素は融点直上の Te⁽⁷⁾ ($T_m=723 \text{ K}$) および S⁽⁸⁾ (液体 S の λ 転移, $T_C=433.2 \text{ K}$, については後で触れる)のみである。Te の定圧比熱は融点直上で約 $34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であるが温度の上昇につれて急速に減少し他の高温融体と同様に温度によらないほぼ一定になる⁽⁹⁾。過冷却状態の Te では比熱は急激に増大し 626 K で極大値 $64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に達し更に冷却するにつれて急激に減少し大きなピークをつくる⁽¹⁰⁾。ほとんどの高温融体の比熱は過冷却状態が進むにつれて単調に増大し、ピークをとる例は Te を除いては見つかっていない⁽¹¹⁾。Te に同族の Se あるいは S を加えると比熱のピークは高温側に移動する。一方液相温度は低温側に移動するので比熱のピークを熱平衡液体の状態で観測できるようになる。熱膨張率はモル体積の温度依存性の測定から、また等温圧縮率は音速 v_s を測定し質量密度 ρ 、定圧比熱 C_P 、熱膨張率 α_P を使って熱力学の関係式 $\kappa_T = (\rho v_s^2)^{-1} + TV\alpha_P^2 C_P^{-1}$ から求め

図1 液体 Se-Te 2 元合金の熱力学応答関数。
 κ_T : 等温圧縮率, C_P : 定圧比熱, α_P : 熱膨張率。
数字は Se の原子%。

図2 液体 S-Te 2 元合金の熱力学応答関数。
 κ_T : 等温圧縮率, C_P : 定圧比熱, α_P : 熱膨張率。
 数字は S の原子%。

ることができる。図 1, 2 に各々 Te-Se, Te-S 系 2 元融体の熱力学応答関数の実験結果を示した⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。定圧比熱と等温圧縮率は共にほぼ同じ温度でピークをとる。一方、熱膨張率は同じ温度領域で負のピークとなっている。式(5)~(7)の第2項が第1項に比べて大きい温度依存性を持つとすれば、式(8), (9)は、各々、定圧比熱、等温圧縮率を熱膨張率に対してプロットすれば直線的に変化しそれら傾きが式(10)を満たすことを示している。図 3, 4 に示したようにそれらのプロットは、ほぼ直線的に変化し傾きの積は式(10)を満足している⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。温度-圧力平面上的構造が一定の曲線の傾き $(\partial T / \partial P)_C$ は圧力下の実験がなされていない場合でも、熱力学的な関係式

$$(\partial \alpha_P / \partial P)_T = -(\partial \kappa_T / \partial T)_P \quad (11)$$

あるいは

$$(\partial C_P / \partial P)_T = -TV\{\alpha_P^2 + (\partial \alpha_P / \partial T)_P\} \quad (12)$$

から見積もられる熱膨張率あるいは定圧比熱のピーク温度の圧力変化から独立に評価することができる。Te-Se 系に対する熱力学応答関数のピーク位置を表 1 にまとめている。このデータから計算された $(\partial T / \partial P)_C$ の値は図 3 の直線で描いたように等温圧縮率-熱膨張率のプロットの傾きと良く一致し

図3 液体 Se-Te の κ_T - α_P , C_P - α_P プロット。
 κ_T - α_P プロットの直線は表 1 のデータからの計算値。

ている⁽⁴⁾。

図 5 に熔融 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の熱力学応答関数の温度依存性を示した⁽¹⁵⁾。Te-Se, Te-S 系に比べて熱力学応答関数の変化は極めて狭い温度領域で起きている。したがって構造が急激に変化する領域での式(5)~(7)の第1項の温度変化は Te-Se 系や Te-S 系に比べて小さいと考えられる。体積膨張率に対するプロットを図 6 に示した。定圧比熱、等温圧縮率共に熱膨張率に対して直線的に変化する。傾きは各々 $-(0.241 \pm 0.001) \times 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$, $-(0.601 \pm 0.005) \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。これらとピークの温度 $T = 680 \text{ K}$, 体積 $V = 21.45 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いてプリゴジン-デファイ比 R を計算すると、 $R = 1.00 \pm 0.01$ である。 $(\partial T / \partial P)_C$ の値から $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ の加圧によって 24 K 程度ピークが低温に移動することを示している⁽¹⁵⁾。熔融 Ga_2Te_3 と In_2Te_3 もまた同様な熱

図4 液体 S-Te の κ_T - α_P , C_P - α_P プロット. κ_T - α_P プロットの直線は C_P - α_P プロットの傾きから式(8)(9)を使って計算した値.

表1 液体 Se-Te 2 元合金の熱力学応答関数のピーク温度. 10^8 Pa のデータは Te に対しては式(12), 合金に対しては式(13)を使った計算値.
(単位: K)

原子%Se	α_P	C_P	κ_T	10^8 Pa
Te	626	626	626	599
10	668	—	—	—
20	723	728	713	589
30	781	783	773	745
40	858	863	843	815
50	946	948	928	897
60	1041	1048	1028	987

力学応答関数の特徴を持つことが明らかにされている⁽¹⁶⁾.

前節で示したように Te-Se 系, Te-S 系, $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の熱力学応答関数の「異常な」温度変化は拡張されたエーレンフェ

図5 液体 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ と液体 Te の熱力学応答関数.

図6 液体 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の κ_T - α_P , C_P - α_P プロット.

ストの関係を満たし, これが温度の上昇による構造変化によってもたらされると結論できる. これらの融体の回折実験による研究の例として $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の例を図7に示した⁽¹⁷⁾. $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の構造因子 $S(Q)$ には低温でいわゆるはっきりしたプレピークが認められるが温度の上昇によってプレピークが消失するとともに第二ピークの近傍も著しい温度変化を示し確かに構造変化が起きていることを示している.

いわゆる液体半導体と呼ばれるカルコゲン, カルコゲン多価金属合金の以外の例として図8と9に $\text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50}$ の熱力学応答関数の温度依存性と定圧比熱-体積膨張率, 等温圧縮率-

図7 液体 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の構造因子 $S(Q)$. 塗りつぶした部分がブレイク.

図8 液体 $\text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50}$ の熱力学応答関数.
 κ_S : 断熱圧縮率.

図9 液体 $\text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50}$ の κ_T - α_p , C_p - α_p プロット.

体積膨張率のプロットを示した⁽¹⁸⁾. Cd-Sb 合金は古くから構造変化によって熱力学的電気的性質の異常がもたらされるものと考えられているが⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾回折実験による直接的な証拠は今まで得られていない. 各々のプロットの傾きからプリゴジーンデファイ比 R を求めると実験精度の範囲で1となり構造変化が確かに起こっていることを示している. 熱力学応答関数の温度依存性が知られていない場合には, 組成依存性について同様な解析を行うことができる. Cd-Sb 合金と類似の性質を示す Zn-Sb 2 元合金融体の定圧比熱, 等温圧縮率, 体積膨張率の組成依存性を図10に示した⁽²³⁾⁽²⁴⁾. 50原子% Sb 近傍の極大あるいは極小は温度の上昇につれて消滅し単調な組成変化に近づく. Zn と Sb の熱力学応答関数の温度変化は小さいので, もし50原子% Sb で単調な組成変化からの偏差を式(5)~(7)の第2項と考えてプリゴジーンデファイ比 R を計算すると確かに1に近い値を取ることがわかる⁽²³⁾.

一方, Tl-Te 2 元合金液体の熱力学応答関数は図11に示したように Zn-Sb 2 元合金融体と同様に Tl_2Te 組成でカスプを取るが, このカスプに対してプリゴジーンデファイ比 R 計算すると $R=4.5$ となり構造変化に期待される1とは大幅に異なる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾. この解析と対応して Tl_2Te 構造因子 $S(Q)$ はほとんど温度依存性を示さない⁽²⁷⁾.

図12と13に液体 S の実験結果と比熱-熱膨張率のプロットを示した⁽¹⁴⁾. 液体 S の λ 転移は S の 8 員環分子が開裂し鎖状分子に重合する過程と考えられている⁽²⁸⁾. 比熱-熱膨張率

図10 液体 Zn-Sb 2 元合金の 853 K の熱力学応答関数の組成依存.

図11 液体 Tl-Te 2 元合金の 1073 K の熱力学応答関数の組成依存.

図12 液体 S の熱力学応答関数. 433 K のピークは λ 点に対応する.

図13 液体 S の C_p - α_p プロット.

のプロットより求まる $(\partial T / \partial P)_C$ は $-1.7 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であり, これは光吸収係数の圧力変化から求められた λ 転移点の圧力変化の実験結果と良く一致している⁽²⁹⁾. 尚, 等温圧縮率に定圧比熱や熱膨張率のピークに対応する変化が現れていないのは, λ 転移の緩和時間が数十 s と非常に長いため振動数が 10 MHz 程度の超音波の音速から求めた等温圧縮率には構造変化による効果が直接に反映されないためである.

4. 構造変化と 2 液相分離

図 1, 2 で示したように Se-Te 系や S-Te 系では熱力学応答関数のピークが Se や S の濃度が増加するにつれて高温側に移動する. これは温度一定で組成 x を変化させると構造が変化することを意味している. 濃度揺らぎに対する 2 元混合融体の安定性は次の式で与えられる $S_{CC}(0)$ から見積もることができる.

$$S_{CC}(0) = Nk_B T / (\partial^2 G / \partial x^2)_{TP} \quad (13)$$

$S_{CC}(0)$ が大きくなる領域では濃度揺らぎは増大し, 発散する点で 2 相に分離する. ギブスの自由エネルギーが $G(T, P, C)$ の関数型をとる場合には

$$(\partial^2 G / \partial x^2)_{TP} = (\partial^2 G / \partial x^2)_{TPC} + (\partial^2 G / \partial x \partial C)_{TP} (\partial C / \partial x)_{TP} \quad (14)$$

となる⁽¹⁴⁾. 構造変化を示さない 2 元融体では右辺は第 1 項のみでありこれは常に正であるが, 構造変化を起こす融体では第 2 項が付け加わりこの項は常に負となる. したがって, 構造が変化する組成領域では必ず $\partial^2 G / \partial x^2$ が小さくなり $S_{CC}(0)$ すなわち濃度揺らぎは増大する. もし第 2 項の絶対値が十分に大きくなれば $\partial^2 G / \partial x^2$ は負となり融体は濃度揺らぎに対して不安定となり 2 液相分離が出現する. このようなメカニズムによる高温融体の 2 液相分離が S-Te で出現する.

図14に S-Te の状態図を示した⁽¹⁴⁾. S-Te 融体では平衡液相線の 300 K 以上高温の 39.1 原子% S, 988 K を中心とする極狭い組成温度領域で閉環の 2 液相分離が出現することを筆

図14 S-Te 2 元系の状態図。斜線部分は 2 液相分離領域、これを通る実線は熱膨張率に極小が現れる温度を示す。

者が実験と理論の両面から明らかにした。2 液相分離までには至らないものの温度を上昇させると Se-Te 系では熱力学応答関数がピークを示す領域で Se-Te 原子対に分離傾向が現れることが高分解能中性子散乱の実験で明らかにされている⁽³⁰⁾。構造変化によってもたらされる 2 相分離は構造変化を示す高温融体だけの特異な現象ではない。G(T, P, C) の形のギブスの自由エネルギーからわかるように、組成を変化させたときに 2 元系の構造もっと一般的には状態が急激に変化しそれによってギブスの自由エネルギーが影響される場合には必ずその領域で濃度揺らぎは増大する。磁気転移や規則転移に起因する固体の特異な 2 相分離については西沢による第37回本田記念講演に詳しく議論されている⁽³¹⁾。

5. お わ り に

これまでに得られた実験結果は高温融体の構造変化によってもたらされる熱力学応答関数が拡張されたエーレンフェストの関係式を満足していることを示している。これらの関係式は普遍的な熱力学的関係式であって、融体の熱力学応答関数のうち構造変化によってもたらされる部分は必ずこれを満足しなければならないので、これらの関係式は含まれる物理量の測定値の信頼性のめやすを与えるものとなる。2 元融体のうち、いわゆる化合物形成液体と呼ばれる合金液体に対して混合熱や比熱のモデル計算が多数行われているが、等温圧縮率や熱膨張率の計算は行われていない。そのようなモデルでは融体中で形成された化合物の割合が温度変化を示すの

で、当然比熱の温度変化に対応する変化が等温圧縮率や熱膨張率に現れなくてはならない。今後比熱だけではなく等温圧縮率や熱膨張率に対する計算が同時になされれば高温融体中の化合物形成の理解はさらに進展するものと考えられる。また C と表した秩序変数を定量的に見積ることができれば、Se や Te などのカルコゲン元素を含む液体半導体で現れる半導体-金属転移と構造変化の相関の解明も期待される。今までに観測された構造変化を示す高温融体の $\delta\alpha_p$ はすべて負である。すなわち、温度の上昇によって体積収縮を示す構造変化だけが見いだされている。この原因は必ずしも自明ではないことを指摘して最後にしたい。

新潟工科大学 柿沼藤男助教授には、比熱のデータについて有益な議論をしていただいたことを感謝いたします。

文 献

- (1) A. B. Pippard: *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, (1964).
- (2) R. O. Davies and G. O. Jones: *Advances in Phys.*, **2**(1953), 370.
- (3) Y. Tsuchiya and E. F. W. Seymour: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**(1985), 4721.
- (4) Y. Tsuchiya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**(1991), 960.
- (5) I. Prigogine and R. Defay: 化学熱力学, 妹尾学訳, みすず書房, (1977).
- (6) T. Iida and R. I. L. Guthrie: *the Physical Properties of Liquid Metals*, Oxford Science Publications (1988).
- (7) R. A. Medzhidov and S. M. Rasulov: *Izv. Akad. Nauk*, **11**(1975), 646.
- (8) Von H. Braune and Möller: *Z. Naturforsch.*, **99**(1954), 210.
- (9) J. H. Perepezko and J. S. Paik: *J. Non-Cryst. Solids*, **61 & 62**(1984), 113.
- (10) F. Kakinuma and S. Ohno: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(1987), 619.
- (11) Y. Tsuchiya: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **3**(1991), 3161.
- (12) Y. Tsuchiya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**(1988), 3851.
- (13) F. Kakinuma, S. Ohno, K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158**(1993), 691.
- (14) Y. Tsuchiya: *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**(1992), 4335.
- (15) Y. Tsuchiya: *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158**(1993), 700.
- (16) Y. Tsuchiya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**(1988), 2425.
- (17) C. Bergman, C. Bichara, R. Bellissent, R. Ceolin, J. P. Gaspard and P. Chieux: *Ann. Fis.*, **B86**(1990), 138.
- (18) Y. Tsuchiya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**(1995), 159.
- (19) T. E. Faber: *Introduction to The Theory of Liquid Metals*, Cambridge at the University Press, (1972), 526.
- (20) R. Geffken, K. L. Komarek and E. Miller: *Trans. Metal. Soc. AIME*, **239**(1967), 1151.
- (21) M. R. Main, A. Mikula, K. L. Komarek and W. Neuman: *Z. Metallkd.*, **77**(1986), 133.
- (22) G. Schick and K. L. Komarek: *Z. Metallkd.*, **65**(1974), 112.
- (23) Y. Tsuchiya and S. Kanai: *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158**(1993), 433.
- (24) I. B. Rubin, K. L. Komarek and E. Miller: *Z. Metallkd.*, **65**(1975), 191.
- (25) K. Kakinuma, S. Ohno and K. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**(1991), 1257.
- (26) Y. Tsuchiya and F. Kakinuma: *J. Phys. Condens. Matter.*, **4**(1992), 2117.
- (27) Y. Waseda: *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill International Book Company, (1980), 172.
- (28) B. Meyer: *Chem. Rev.*, **76**(1976), 367.
- (29) K. Bröllos and G. M. Schneider: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **78**(1974), 296.
- (30) M. Misawa and K. Suzuki: *J. de Phys.*, **C8**(1980), 203.
- (31) 西澤泰二: 日本金属学会会報, **31**(1992), 389.