論文 Cu - Zn - X (X = Pb, Ag, Au) 3 元系溶融合金の活量測定*

Supachai Surapunt¹ Rodriguez R. Vazquez² 板垣乙未生³

Activity Measurements in Liquid Cu - Zn - X (X = Pb, Ag, Au) Ternary Alloys

by Supachai SURAPUNT¹, Rodriguez R. VAZQUEZ¹ and Kimio ITAGAKI¹

1. Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Aoba - ku, Sendai 980

As a fundamental study of new zinc smelting processes in which liquid copper is used to recover zinc in a liquid Cu - Zn alloy, activity measurements in the liquid Cu - Zn - Pb, Cu - Zn - Ag and Cu - Zn - Au ternary alloys were conducted at 1,075 K using an isothermal isopiestic method.

Activity of zinc in the Cu - Zn - Pb system forming a wide miscibility gap in the liquid phase represented a very large negative deviation from a Raoultian behavior. The isoactivity lines showed a good agreement with the tie - lines of the miscibility gap. On the other hand, the activities of zinc in the Cu - Zn - Ag and Cu - Zn - Au systems forming electron compounds in the solid phase represented negative deviations from the Raoultian behavior. The deviation in the Cu - Zn - Au system was much larger than that in the Cu - Zn - Ag system, owing to the large difference in the electronegativity factor between the systems.

A Redlich - Kister polynomial formula with the first order for expressing the excess molar free energy of mixing as a function of the alloy compositions was applied to the ternary systems, and the constants in the formula were determined by a regression analysis of the obtained data. The vapor pressure over the ternary melts was estimated at 1,423 K, using the derived constants.

KEY WORDS: Cu - Zn - Pb Ternary Alloy, Cu - Zn - Ag Ternary Alloy, Cu - Zn - Au Ternary Alloy, Activity Measurement, Isothermal Isopiestic Method, Vapor Pressure

1. 緒 言

数気圧以上の高圧下で亜鉛焼鉱を炭素還元すると金属亜鉛が融体として得られることが、以前から、熱力学計算により示唆されていたが、実用条件下では融体としての収率が低く(気相に行く部分が多く)、その具体化は困難視されていた。そこで、著者らは、溶銅のように亜鉛の活量を下げるものを循環媒体として用いて融体の収率を上げる「亜鉛の高圧還元融体採取法」と称するプロセスを提案した¹⁾。また、溶銅を循環媒体として用い、亜鉛硫化精鉱から金属亜鉛を直接的に得る「Warner 法」と呼称されるプロセスが、亜鉛の新製錬法として提案されている²⁾。

溶銅を循環媒体として用いるこれらのプロセスの基礎研究として、銅と亜鉛をベースとする合金融体からの亜鉛、鉛、鉄などの分離技術や合金、マット、スラグ、ガスなどの溶錬諸相間における諸元素の分布挙動など、循環媒体として用いられる銅の合金融体に関する研究が重要である。これらの基礎研究の一環として、報告者らは、銅と亜鉛をベースとする Cu - Zn - X 3 元系合金融体 (X: Fe, Pb, As, Ag, Au, Cd など) の成分活量を測定し、循環媒体として用いられる銅の合金融体の熱力学データの集積とそのデータベース化を進めている。本報では、Cu - Zn - Pb, Cu - Zn - Ag および Cu -

Zn - Au 3 元系合金融体の活量を 1,075 K で測定した結果について報告する。

なお、Cu - Zn³⁾⁻⁶⁾, Ag - Zn⁷⁾⁻⁹⁾, Au - Zn⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾, Pb - Zn¹²⁾⁻¹⁴⁾ などの 2 元系合金融体の活量データは存在しているが、杉野と萩原¹⁵⁾ による亜鉛の低濃度域 ($N_{Zn} < 0.08$) における Cu - Zn - Au 合金のデータを除いて、これらの 3 元系合金融体の活量データは報告されていない。

2. 実験方法

実験方法として、等温等圧法を用いた。その原理は次のようである。いま、Cu - Zn - X (X = Pb, Ag, Au) 3 元系合金の主要な蒸気種は Zn(g) であり、Cu, Pb, Ag, Au などの他成分の蒸気種が無視できる場合を考える。Fig. 1 に示すように、異なった組成を有する二つの母合金を一樣な温度の閉管内に保持すると、管内の Zn(g) の蒸気圧が平衡値に達するまで、二つの合金間に亜鉛の移動が続く。Zn(g) の蒸気圧が平衡値に達したとき、合金 1 と合金 2 の亜鉛の活量, a_{Zn} は等しくなる。すなわち、

$$a_{Zn(1)} = a_{Zn(2)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

平衡到達後の合金を急冷し、化学分析ないしは秤量によってその組成を決定する。合金 1 の亜鉛の活量と組成の関係が知られている場合、(1)式に基づいて合金 2 の亜鉛の活量を求めることができる。ここでは、活量の知られている合金 1 を「参照合金」と呼ぶことにする。Cu - Zn - Ag 系の測定では、実験温度の 1,075 K でもかなり広い均一融体領域を有する Ag - Zn 2 元系合金を参照合金とし、Yazawa ら⁸⁾ が起電力測定法により求めている亜鉛の活量値を用いた。この系の活量に関しては、他に、Schneider ら⁷⁾ による蒸気

* 1993 年 12 月 24 日受付 1994 年 2 月 8 日受理 平成 5 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会(福岡)で一部発表

1. 東北大学研究生 素材工学研究所(金属学研究特別コース)

2. 元東北大学 JICA 研修員 素材工学研究所

3. 正会員 工博 東北大学教授 素材工学研究所

キーワード: Cu - Zn - Pb 3 元系合金, Cu - Zn - Ag 3 元系合金, Cu - Zn - Au 3 元系合金, 活量測定, 等温等圧法, 蒸気圧

Fig. 1 A schematic illustration of the isothermal isopiestic method.

圧測定データや Kameda⁹⁾ による起電力測定データがあり、いずれも Yazawa ら⁸⁾ の値とよく一致している。また、Cu-Zn-Pb 3 元系および Cu-Zn-Au 3 元系の活量測定の参照合金としては、溶融 Cu-Zn 2 元系合金を用いた。なお、この合金中の亜鉛の活量値として、本研究において Cu-Zn-Ag 3 元系の実験で定められたものを用いた。3 元系合金の亜鉛以外の成分の活量は、Gibbs-Duhem 式に基づいて亜鉛の活量データから算出することができる。

銅と第 3 成分 X のモル比 (N_{Cu}/N_X) が異なる母合金および参照合金をそれぞれ約 2.5 g 入れた 5~7 本の一端封じ石英管 (内径 8 mm, 高さ 50 mm) を内径 26 mm, 長さ 65~70 mm の透明石英容器中に真空封入し、1,075 K の一定温度に保持した。試料の平衡到達時間は合金濃度によって異なり、低亜鉛濃度の場合、72 h 前後の長時間を要した。平衡到達後、試料を石英容器ごと水中に落下急冷した。実験中および試料急冷中における亜鉛蒸気の凝縮を防止するため、試料封入容器の長さをできるだけ短くして、その温度均一性を高めるように努めた。しかし、 N_{Zn} が 0.9 を越える亜鉛の高濃度域では、亜鉛蒸気の凝縮を防ぐことができず、このような高濃度域での実験は断念した。

Cu-Zn-Ag 系および Cu-Zn-Au 系の急冷合金の組成は化学分析により決定した。Cu-Zn-Pb 系の 2 液相分離領域の場合には、実験前後の試料の重量変化に基づいて合金組成を決定した。なお、平衡後の合金の化学分析により、Cu, Ag, Au, Pb などの亜鉛以外の成分の揮発が本実験温度では無視できることを確認している。

また本研究では、Cu-Zn-Au 系の液相線および Cu-Zn-Pb 系の 2 液相分離領域を実験により 1,075 K の温度で決定した。Cu-Zn-Au 系の液相線組成は、光学顕微鏡による急冷試料の組織観察を行い、初晶の有無を調べて決定した。Cu-Zn-Pb 系の 2 液相分離領域は、石英細管を介して注射器により溶融分離相のそれぞれから試料を吸引採取し、その全量を化学分析することによって決定した。

3. 実験結果

3・1 Cu-Zn-Pb 系

Cu-Zn-Pb 3 元系溶融合金の 1,075 K における亜鉛の等活量線ならびに状態図を Fig. 2 に示した。溶融 Zn-Pb 2 元系合金では 2 液相領域が存在することが知られており、2 液相が消失し均一相となる臨界温度および臨界組成は、それぞれ、1,071 K および $N_{Zn} = 0.72$ と報告されている¹⁶⁾。本実験は、この臨界温度の直上でなされており、Fig. 2 に示されるように、Cu-Zn-Pb 3 元系平面図のかなり広い組成域に渡って、鉛に富んだ液相 L_1 と亜鉛に富んだ液相 L_2 の 2 液相分離領域が存在している。Fig. 2 には、Chang ら¹⁷⁾ により報告されている偏晶反応組成を一点鎖線 AB で示したが、この線より上側には 2 液相分離領域が、この線より下側には、 α , β , γ 相などの固相合金と液相 L_1 との 2 相共存領域が存在している。

Fig. 2 Iso-activity lines of zinc (—○—) and phase relations (—●—) in the liquid Cu-Zn-Pb ternary alloys at 1,075 K.

このように、亜鉛の低組成から高組成に至るかなり広大な 2 液相分離領域が存在するため、亜鉛の活量は、組成全般に渡って Raoult 則からのかなり著しい正偏倚を呈している。また、2 液相分離領域において、亜鉛の等活量線は直線的な変化を示しており、2 液相境界組成上の L_1 と L_2 を結んだ共扼線の挙動と非常によく対応している。

鉛および銅の活量は、Gibbs-Duhem 式を適用し亜鉛の活量データを用いて算出できるが、均一融体領域が狭いため、Darken¹⁸⁾ や Schuhmann¹⁹⁾ などの通常の図的解析法を適用することは困難であった。

3・2 Cu-Zn-Ag 系

Cu-Zn-Ag 3 元系溶融合金の 1,075 K における亜鉛の等活量線を Fig. 3 に示した。Chang ら¹⁷⁾ により報告されている液相線を Fig. 3 に一点鎖線で併示している。また、3 元系に対する Gibbs-Duhem の関係式 (Darken の方法¹⁸⁾) を用いて 1,075 K における銅および銀の活量を求めた結果を、それぞれ、Fig. 4 および Fig. 5 に示す。これらの活量の標準状態は銅および銀の純粋液体である。なお、Darken の方法を使用するときに必要な Cu-Zn 2 元系および Ag-Zn 2 元系の無限希薄溶液中の銅および銀の活量係数は Hultgren らの推奨値²⁰⁾ ($\gamma^{\circ}_{Cu} = 0.24$, $\gamma^{\circ}_{Ag} = 0.20$) を用いている。

Cu-Zn 系および Ag-Zn 系は固相で β , γ , δ などの電子化合物を形成しており¹⁶⁾、合金元素間の親和力²⁰⁾ がかなり大きいため、銅および銀の活量は、Raoult 則からのかなり著しい負の偏倚を呈している。また、亜鉛の等活量線が Fig. 3 の底辺の Cu-Ag 軸にはほぼ平行な形状を呈しているが、これは、Cu-Zn 間と Ag-Zn 間における化学親和力が類似することに起因するものと考えられる。

3・3 Cu-Zn-Au 系

Cu-Zn-Au 3 元系溶融合金の 1,075 K における亜鉛の等活量線と液相線を Fig. 6 に示した。また、Gibbs-Duhem の関係式 (Darken の方法¹⁸⁾) を用いて導出された 1,075 K における銅および金の等活量線を、それぞれ、Fig. 7 および Fig. 8 に示す。なお、計算に必要な Cu-Zn 2 元系および Au-Zn 2 元系の無限希薄溶液中の銅および金の活量係数は Hultgren らの推奨値²⁰⁾ ($\gamma^{\circ}_{Cu} = 0.24$, $\gamma^{\circ}_{Au} = 1.0 \times 10^{-3}$) を用いている。

Au-Zn 系は、Cu-Zn 系よりも電気陰性度の差が大き²¹⁾、元

素間の親和力に及ぼす electronegativity factor の寄与が大きいので、金側の亜鉛の活量は、銅側に比べて、Raoult 則からの負偏倚

Fig. 3 Iso-activity lines of zinc in the liquid Cu - Zn - Ag ternary alloys at 1,075 K.

の程度が著しい。この結果、亜鉛の等活量線は Fig. 6 の底辺の Cu-Au 軸に対して右上がりの形状を呈している。

Fig. 6 Iso-activity lines of zinc (-O-) and liquidus points (-●-) in the liquid Cu - Zn - Au ternary alloys at 1,075 K.

Fig. 4 Iso-activity lines of copper in the liquid Cu - Zn - Ag ternary alloys at 1,075 K (standard state: liquid copper).

Fig. 7 Iso-activity lines of copper in the liquid Cu - Zn - Au ternary alloys at 1,075 K (standard state: liquid copper).

Fig. 5 Iso-activity lines of silver in the liquid Cu - Zn - Ag ternary alloys at 1,075 K (standard state: liquid silver).

Fig. 3 Iso-activity lines of gold in the liquid Cu - Zn - Au ternary alloys at 1,075 K (standard state: liquid gold).

Table 1 Coefficients of a Redlich - Kister polynomial expression for ΔG^{XS} (1,075 K) in joule.

System	$L^{(0)}$	$L^{(1)}$	System	D_{ijk}	$D_{ij}^{(1)}$	$D_{ik}^{(1)}$	$D_{jk}^{(1)}$
(i - j)			(i - j - k)				
Zn - Cu	-21480	30	Zn - Cu - Pb	-59420	-57730	147680	-95970
(i - k)			Zn - Cu - Ag	-71940	146040	-156260	98460
Zn - Pb	17500	2940	Zn - Cu - Au	-60970	36530	24060	22180
Zn - Ag	-23430	6630					
Zn - Au	-108750	25340					
(j - k)							
Cu - Pb	20680	1660					
Cu - Ag	14040	450					
Cu - Au	-24050	-110					

(i: Zn, j: Cu, k: Pb, Ag, Au)

4. Redlich - Kister の多項表示式の適用

i - j - k 3 元系合金の過剰積分混合自由エネルギー ΔG^{XS} は、Redlich - Kister の多項表示式²²⁾として、次式で書き表すことができる。

$$\Delta G^{XS} = N_i N_j \sum_{\nu=0}^n L_{ij}^{(\nu)} (N_i - N_j)^\nu + N_i N_k \sum_{\nu=0}^n L_{ik}^{(\nu)} (N_i - N_k)^\nu + N_j N_k \sum_{\nu=0}^n L_{jk}^{(\nu)} (N_j - N_k)^\nu + N_i N_j N_k \left\{ \sum_{\nu=0}^n D_{ij}^{(\nu)} (N_i - N_j)^\nu + \sum_{\nu=0}^n D_{ik}^{(\nu)} (N_i - N_k)^\nu + \sum_{\nu=0}^n D_{jk}^{(\nu)} (N_j - N_k)^\nu \right\} \dots (2)$$

ここで、 N_i , N_j , N_k は、それぞれ、i, j, k 成分のモル分率、 $L_{ij}^{(\nu)}$, $L_{ik}^{(\nu)}$, $L_{jk}^{(\nu)}$ は、それぞれ、i - j, i - k, j - k 2 元系合金の ν 次 ($\nu=0, 1, 2, \dots, n$) のべき数に対する定数項、 $D_{ij}^{(\nu)}$, $D_{ik}^{(\nu)}$, $D_{jk}^{(\nu)}$ は i - j - k 3 元系合金の ν 次のべき数に対する定数項である。

(2)式において、 $n=0$ ($\nu=0$) と置いた場合が正則溶液に相当する。また、準正則溶液では $n=1$ ($\nu=0, 1$) であり、この場合、(2)式は次のように書き表される。

$$\Delta G^{XS} = N_i N_j L_{ij}^{(0)} + N_i N_j L_{ij}^{(1)} + N_i N_k L_{ik}^{(0)} + N_i N_k L_{ik}^{(1)} + N_j N_k L_{jk}^{(0)} + N_j N_k L_{jk}^{(1)} + N_i N_j N_k \{ D_{ijk} + D_{ij}^{(1)} (N_i - N_j) + D_{ik}^{(1)} (N_i - N_k) + D_{jk}^{(1)} (N_j - N_k) \} \dots (3)$$

ここで、 $D_{ijk} = D_{ij}^{(0)} + D_{ik}^{(0)} + D_{jk}^{(0)}$ である。

本研究では、(3)式に基づいて実験結果の整理を試みた。亜鉛の活量 a_{Zn} 、活量係数 γ_{Zn} 、部分モル混合自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{Zn}$ 、過剰部分モル混合自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{Zn}^{XS}$ と ΔG^{XS} の関係は次式で与えられる。

$$\Delta \bar{G}_{Zn} = RT \ln a_{Zn} = RT \ln \gamma_{Zn} N_{Zn} \dots (4)$$

$$\Delta \bar{G}_{Zn}^{XS} = RT \ln \gamma_{Zn} = \Delta G^{XS} + (1 - N_{Zn}) \left(\partial \Delta G^{XS} / \partial N_{Zn} \right)_{N_j/N_k} \dots (5)$$

(5)式中の $(\partial \Delta G^{XS} / \partial N_{Zn})_{N_j/N_k}$ は、 $N_j/N_k = \text{一定}$ の条件下における微分項である。ここで、 N_j , N_k は、それぞれ、亜鉛以外の第2成分、第3成分のモル分率である。

最小自乗法による回帰分析を行い、(3), (4), (5) 式に基づき、Cu - Zn - Pb, Cu - Zn - Ag, Cu - Zn - Au 3 元系溶融合金の 1,075 K の温度における定数項 L および D の値を求めた結果を Table 1 に示す。ここで、添え字の i, j, k は、i = Zn, j = Cu, k = Pb, Ag, Au である。なお、 $L_{CuPb}^{(0)}$, $L_{CuPb}^{(1)}$, $L_{CuAg}^{(0)}$, $L_{CuAg}^{(1)}$, $L_{CuAu}^{(0)}$, $L_{CuAu}^{(1)}$ の値は、それぞれ、Hultgren ら²⁰⁾ による Cu - Pb, Cu - Ag, Cu - Au 2 元系合金の活量データを用いてあらかじめ算出している。回帰分析には、亜鉛の等活量線上の約 50 個のデータを用いたが、計算値と実測値との間の標準偏差 σ は、Cu - Zn - Pb 系: 150 J, Cu - Zn - Ag 系: 200 J, Cu - Zn - Au 系: 320 J であ

Fig. 9 Iso-activity lines of zinc ($a_{Zn} = 0.63, 0.71, 0.81$ and 0.88) and phase relations in the liquid Cu - Zn - Pb ternary alloys at 1,075 K which were derived on the basis of a Redlich - Kister polynomial expression for ΔG^{XS} (●, ○, ● and ×: experimental data).

り、これらの 3 元系合金に対する(3)式の適用性がかなり良好なことが窺われる。

Table 1 の定数項 L および D の値を用いて Cu - Zn - Pb 3 元系溶融合金の 1,075 K における亜鉛の等活量線および 2 液相分離領域を計算した結果を Fig. 9 に実線で示したが、実測値を良く再現できることが分かる。

5. 1,423 K における亜鉛蒸気圧の推算

高圧還元融体採取法や Warner 法など、溶銅を媒体として用いる亜鉛の乾式新製錬法の基礎データとして、1,423 K 前後の高温度における亜鉛の蒸気圧が重要であるが、このような高温域において合金中の亜鉛の蒸気圧を測定することは極めて難しい。そこで、Table 1 で示される Redlich - Kister 式の定数項が亜鉛の低濃度域でも適用できると仮定して、1,423 K における Cu - Zn - Pb, Cu - Zn - Ag, Cu - Zn - Au 3 元系溶融合金中の亜鉛の蒸気圧を全濃度域において推算した。

過剰積分混合自由エネルギー ΔG^{XS} は、積分混合熱 ΔH および過剰積分混合エントロピー ΔS^{XS} の関数として次式、

$$\Delta G^{XS} = \Delta H - T \Delta S^{XS} \dots (6)$$

で与えられるので、 ΔS^{XS} の絶対値が小さく、温度変化があまり大きくない場合には、 ΔG^{XS} の温度による変化も小さくなる。したがって、このような場合には、Redlich - Kister 式の定数項 L および D の温度に対する変化も小さい。Cu - Zn - Pb, Cu - Zn - Ag, Cu - Zn - Au 3 元系合金を構成する Cu - Zn, Cu - Pb, Cu - Ag, Cu - Au, Ag - Zn, Au - Zn 2 元系溶融合金の ΔS^{XS} の最大値は $-2.4 \sim -1.8$ J/K·mol の範囲内に収まっており²⁰⁾、これらの 2 元系合金の 1,073 K と 1,423 K における ΔG^{XS} の差は最大でも 7 % 程度である。これらの 3 元系合金の ΔS^{XS} の絶対値もかなり小さいものと考えられるので、本研究により 1,075 K で求められた定数項 L および D の値を用い、1,423 K におけるこれらの合金中の亜鉛の蒸気圧を算出しても、大きな誤りはないと思われる。

1,423 K の温度で算出された Cu - Zn - Pb, Cu - Zn - Ag, Cu - Zn - Au 3 元系溶融合金中の亜鉛の等活量線、それぞれ、Fig. 10, 11, 12 に示した。なお、亜鉛の活量の標準状態である純液体亜鉛の蒸気圧は Hultgren ら²⁰⁾ の推奨値を用いている。これらの図

Fig. 10 Isobars of zinc gas over the Cu - Zn - Pb ternary melts at 1,423 K.

Fig. 11 Isobars of zinc gas over the Cu - Zn - Ag ternary melts at 1,423 K.

Fig. 12 Isobars of zinc gas over the Cu - Zn - Au ternary melts at 1,423 K.

に基づいて、亜鉛の乾式新製錬法における亜鉛揮発工程の物質収支や熱収支などを検討することができる。

6. 結 言

高圧還元融体採取法や Warner 法など、溶銅を循環媒体として用いる亜鉛の乾式新製錬法の基礎研究として、Cu - Zn - Pb, Cu - Zn - Ag, Cu - Zn - Au 3 元系溶融合金の亜鉛の活量を等温等圧法により 1,075 K の温度で測定した。結果は、以下のように要約される。

(1) Cu - Pb - Zn 3 元系溶融合金では、2 液相分離領域が広い組成域に渡り存在しているため、亜鉛の活量は Raoult 則からのかなり著しい正偏倚を示した。活量測定により定められた 2 液相分離組成は、状態図測定の結果とよく一致した。

(2) Cu - Zn - Ag および Cu - Zn - Au 3 元系溶融合金の亜鉛の活量は、固相で存在する β , γ , δ などの電子化合物の影響により、Raoult 則からの負偏倚を示した。Cu - Zn 間と Ag - Zn 間の化学親和力が類似しているため、Cu - Zn - Ag 3 元系合金の亜鉛の等活量線は、3 元系組成平面図の Cu - Ag 軸にほぼ平行な形状を呈した。一方、Cu - Zn - Au 系では、Cu - Zn 間に比べて Au - Zn 間の化学親和力がかなり大きいので、亜鉛の等活量線は組成平面図上の Cu - Au 軸に対して右上がりの形状を示した。

(3) 過剰積分混合自由エネルギーを合金組成の関数で表す Redlich - Kister の多項式を用いて、本実験結果を整理することができた。また、この表示式に基づいて、1,423 K における亜鉛の蒸気圧を推算することができた。

引 用 文 献

- 1) 坂垣・矢澤：最近の亜鉛製錬の進歩と展望（日本鋅業会「硫化鋅の新しい処理法に関する技術研究委員会」編），p. 129 - 132, (1981)
- 2) Warner, N. A. : Trans. Inst. Min. Met., Vol. 92, C 147 - 152, (1983)
- 3) Downie, D. B. : Acta Met., Vol. 12, p. 875 - 881, (1964)
- 4) Everett, L. H., Jacobs, P. W. M. and Kitchener, J. A. : Acta Met., Vol. 5, p. 281 - 284, (1957)
- 5) Gerling, U. and Predel, B. : Z. Metallkde, Vol. 71, p. 158 - 164, (1980)
- 6) 阿座上・矢澤：日本鋅業会誌，Vol. 84, p. 1663 - 1668, (1968)
- 7) Schneider, A. and Schmid, H. : Z. Elektrochem., Vol. 48, p. 627 - 639, (1942)
- 8) Yazawa, A. and Gubcova, A. : Trans. Japan Inst. Metals, Vol. 11, p. 419 - 423, (1970)
- 9) Kameda, K. : Trans. Japan Inst. Metals, Vol. 28, p. 41 - 47, (1987)
- 10) Sacchetto, G. A., Bombi, G. G. and Fiorani, M. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 72, p. 80 - 84, (1968)
- 11) Ipsier, H., Krachler, R. and Komarek, K. L. : Z. Metallkde, Vol. 79, p. 725 - 734, (1988)
- 12) Predel, B. : Z. Physik. Chem., Vol. 20, p. 150 - 165, (1959)
- 13) Rosenthal, F. D., Mills, G. J. and Dunkerley, F. J. : Trans. AIME, Vol. 212, p. 153 - 161, (1958)
- 14) 幸塚・中井・森山：日本金属学会誌，Vol. 28, p. 407 - 412, (1964)
- 15) 杉野・萩原：日本金属学会誌，Vol. 50, p. 186 - 192, (1986)
- 16) Massalski, T. B. : Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio, (1990)
- 17) Chang, Y. A., Neumann, J. P., Mikula, A. and Goldberg, D. : Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper - Metal Systems, INCRA Monograph VI, The Metallurgy of Copper, International Copper Research Association, (1979)
- 18) Darken, L. S. : J. Amer. Chem. Soc., Vol. 72, p. 2909 - 2914, (1950)
- 19) Schuhmann, R. Jr. : Acta Met., Vol. 3, p. 219 - 226, (1955)
- 20) Hultgren, R., Orr, R. L., Anderson, D. and Kelley, K. K. : Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, New York, John Wiley and Sons, (1974)
- 21) Pauling, L. : The Nature of the Chemical Bond, 3rd. ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, (1960)
- 22) Redlich, K. and Kister, A. T. : Ind. Eng. Chem., Vol. 40, p. 345 - 348, (1948)