

# 溶融金および金-銅合金中の希薄亜鉛の活量測定

杉野重明\* 堀 隆志† 萩原久人‡

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 7 (1992), pp. 779-784

## Activity of Zinc in Molten Gold and Gold-Copper Alloy

Shigeaki Sugino, Takashi Hori and Hisato Hagiwara

College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai

The activities of Zn in dilute solution with molten Au and Au-Cu alloy have been measured by the use of an isopiestic method at 1423 K, and the first and second order interaction parameters between Zn and Cu in molten Au have been determined.

Additions of Cu to Au-Zn binary alloy increase the activity of Zn. The activities of Zn in the Au-Cu-Zn ternary molten alloys are well expressed by Wagner's relation taken into account the second order terms, in the composition range  $N_{Zn} + N_{Cu} \leq 0.10$ . It has been demonstrated that the quadratic formalism proposed by Darken is valid for this system in the composition range,  $N_{Cu} \leq 0.08$  and  $N_{Zn} < 0.07$ .

Activity coefficient of Zn at infinite dilution of Zn in Au-Cu binary solvent varies with  $N_{Au}/N_{Cu}$  smoothly, and seems to be qualitatively in accordance with the prediction from the equation formulated by Richardson.

(Received February 17, 1992)

**Keywords:** activity of zinc, dilute solution, gold-zinc alloy, gold-copper-zinc alloy, interaction parameter, isopiestic method, vapor pressure of zinc

## I. 緒 言

溶融 Au-Zn 2 元系合金の Zn の活量は Raoult の法則から非常に大きく負に偏倚しており<sup>(1)</sup>, 蒸気圧測定により Zn 希薄な濃度範囲での Zn の活量を正確に測定するためには格別の配慮が必要と思われる。著者らは以前より等圧法を用いて銅合金中の希薄 Zn の活量測定を行っており、十分正確な測定結果を得ることができた<sup>(2)(3)</sup>。本報では Zn 希薄な濃度範囲における溶融 Au-Zn 2 元系および Au-Cu-Zn 3 元系合金の Zn の活量測定結果を報告する。溶融 Au-Zn 2 元系の活量測定に関しては、今までにいくつかの報告があるが<sup>(4)-(6)</sup>, 本報で扱った温度および濃度範囲での実測値は見当らないようである。

## II. 実験方法

Au-Zn 2 元系および Au-Cu-Zn 3 元系溶融合金中の Zn の活量を等圧法を用いて決定した。この方法は温度  $T_S$  における 2 元または 3 元系合金の Zn の蒸気圧と温度  $T_R$  (ただし  $T_S > T_R$ ) における純 Zn の蒸気圧とが等しくなるまで

保持したのち、合金の Zn 含有量を求め、合金組成と活量との関係を決定する方法である。Zn の活量値  $a_{Zn}$  は、既知の純 Zn の蒸気圧と温度との関係<sup>(7)</sup>を用いて、 $T_S$  と  $T_R$  両温度によって決定される。実験装置と測定方法の詳細は以前の報告<sup>(2)</sup>に記載されているので、ここでは簡単に述べる。

### 1. 出発合金について

本実験で出発合金として用いた Au-Cu 2 元合金の組成を **Table 1** に示す。Au rich 側では Cu の原子分率  $N_{Cu}$  を

Table 1 Compositions of starting alloys for the isopiestic measurements.

Alloy number	$N_{Au}$	$N_{Cu}$
1	1.00	0.00
2	0.98	0.02
3	0.96	0.04
4	0.94	0.06
5	0.92	0.08
6	0.90	0.10
7	0.70	0.30
8	0.50	0.50
9	0.30	0.70
10	0.10	0.90

\* 大阪府立大学工学部

† 大阪府立大学大学院生, 現在: 千住金属工業(株)

‡ 大阪府立大学工学部, 現在: 大阪府立大学名誉教授

0~0.10まで0.02毎に(合金番号1~6), Au-Cu中間濃度領域では $N_{Cu}$ を0.3~0.9の間で0.2毎に(合金番号7~10)変化させた。これらの合金は、それぞれ4N純度の成分金属を所定の組成に配合し透明石英管中に真空封入して溶解し作製した。得られた合金を約300~400mg程度の小片に切断して等圧法実験に供した。

## 2. 測定条件

測定温度( $T_S$ )は1423 K一定, Zn浴温度( $T_R$ )は出発合金の組成に応じて705~978 Kの間で種々変化させた。平衡加熱時間は予備実験の結果から出発合金1~6については $6.048 \times 10^5$  s(7 d)が適当と認められ, 出発合金7は $T_R$ に応じて $3.456 \times 10^5$  s(4 d)~ $6.048 \times 10^5$  s(7 d), 合金8は $2.592 \times 10^5$  s(3 d)~ $3.456 \times 10^5$  s(4 d), 合金9では $2.592 \times 10^5$  s(3 d), 合金10は $1.728 \times 10^5$  s(2 d)~ $2.592 \times 10^5$  s(3 d)を採用した。その際 $T_R$ が低い程加熱時間を長くした。

出発合金1~5については、それぞれ各2個ずつ計10個の試片を1本の試料管に装入して同一加熱条件のもとで測定を行い, 出発合金6~10についてはそれぞれ単独にまたは隣り合った番号の2種類の合金を組合せて装入して測定した。

## 3. 合金組成の決定

出発合金の1423 Kでの蒸発損失の有無を確かめるために空実験を行った。試料管に出発合金のみを真空封入し(Znは装入せずに),  $T_S=1423$  K,  $T_R=713$  Kにて, 合金1~6については $6.048 \times 10^5$  s(7 d), 合金7~9については $4.32 \times 10^5$  s(5 d), 合金10は $1.728 \times 10^5$  s(2 d)保持したところ, 出発合金1(純Au)については加熱前後において質量変化は全く認められず, 合金2~6については当初合金質量400 mg当り0.1~0.2 mgの質量減少が認められ, 合金7~10については同じく0.2~0.3 mgの質量減少が認められた。純Auでは全く質量減が無いことから, Au-Cu合金での加熱後の質量減少は高温保持中における合金からのCuの蒸発によると考えられる。したがって加熱前後において $N_{Au}/N_{Cu}$ の値も変化するわけであるが, Cu含有量の最も少ない合金2(当初 $N_{Cu}=0.02$ )の場合でも加熱後の $N_{Cu}$ は0.0185に変化するだけで, 当初の $N_{Cu}$ が大になる程この変化割合は急激に減少する。したがって本実験ではCu蒸発による $N_{Au}/N_{Cu}$ の変化は無視した。等圧実験後のZn含有量は, 出発合金の質量損失を考慮に入れて, 加熱前後の合金の質量変化に基づいて計算で決定した。

## III. 実験結果

### 1. 出発合金1~5( $N_{Cu} \leq 0.08$ )についての結果

それぞれの出発合金を $T_S=1423$  Kにおいて $T_R$ —一定,

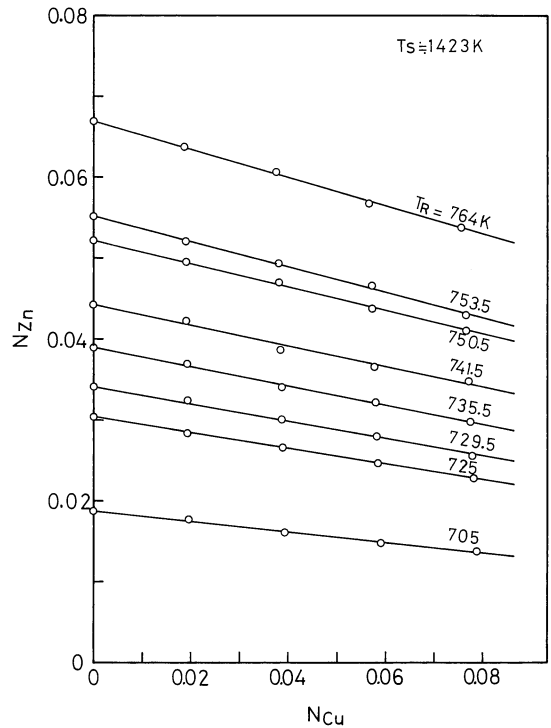


Fig. 1 Compositions of the Au-Cu-Zn ternary alloys of the same Zn activity at 1423 K.

すなわち一定のZn蒸気圧のもとで保持した後に生じたAu-Zn 2元およびAu-Cu-Zn 3元合金の組成, 換言すれば一定Zn活量値を示す合金組成を図示するとFig. 1が得られる。各プロットはそれぞれ4~6個の測定値の平均値であり, 個々の測定値間のばらつきは図の○印の範囲内に納まる程度であった。Au-Cu-Zn 3元系では, 同一Zn活量を示す合金のZn含有量はCu含有量の増加とともに低下し,  $N_{Zn}$ と $N_{Cu}$ との間に $N_{Zn}=A+BN_{Cu}$ なる直線関係が成り立つ。Table 2に実験条件と図の直線式とをまとめて示した。

本実験では, 用いた実験方法の性質上, Cu含有量を一定とした場合のZnの活量値と $N_{Zn}$ との関係を直接求める

Table 2 Summary of experimental data for starting alloys 1~5.

$T_S$ /K	$T_R$ /K	$a_{Zn} \times 10^4$	$N_{Zn}=A+BN_{Cu}$	
			$A \times 10^2$	$-B$
1422	764	2.1412	6.689	0.1731
1423	753.5	1.6392	5.524	0.1567
1422.5	750.5	1.5246	5.224	0.1446
1422	741.5	1.2138	4.425	0.1273
1422	735.5	1.0370	3.898	0.1188
1423	729.5	0.8778	3.408	0.1058
1424	725	0.7719	3.041	0.09743
1423	705	0.4434	1.881	0.06580

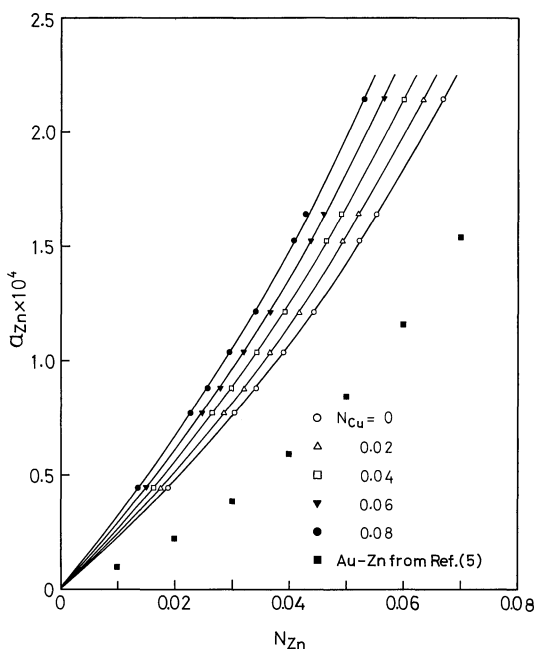


Fig. 2 Activity of Zn in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K.

ことができない。そこで Table 2 に示した  $N_{Zn}$  と  $N_{Cu}$  との直線式から  $N_{Cu}=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  それぞれ一定とした場合の  $a_{Zn}$  と  $N_{Zn}$  との関係の求め、一般的に用いられている活量曲線の形で図示した。Fig. 2 は 1423 K での活量曲線である。  $N_{Cu}=0$  に対する曲線 (○印) は Au-Zn 2 元系である。図には文献(5)から求められた同温度での Au-Zn 2 元系の Zn の活量値を ■印で示した。 Au-Zn 2 元系に Cu を添加すると Zn の活量は Cu 濃度の増加とともに増大する。

Fig. 3 に Zn の活量係数  $\gamma_{Zn}$  の自然対数と  $N_{Zn}$  との関係を図示した。本系において  $\ln \gamma_{Zn}$  と  $N_{Zn}$  との間には近似

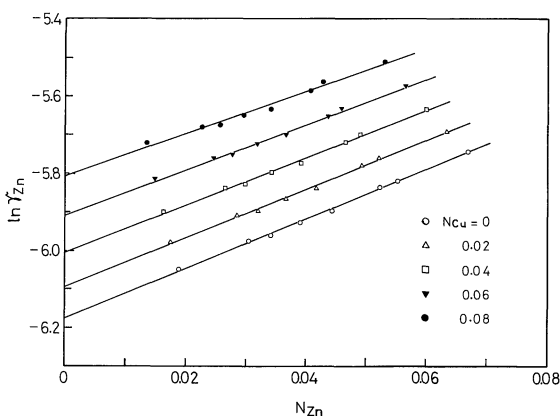


Fig. 3 Activity coefficient of Zn in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K.

Table 3 First and second order interaction parameters in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K.

$\ln \gamma_{Zn}^0$	$\epsilon_{Zn}^{Zn}$	$\epsilon_{Zn}^{Cu}$	$\rho_{Zn}^{Zn}$	$\rho_{Zn}^{Cu}$	$\rho_{Zn}^{ZnCu}$
-6.175	6.41	3.87	0	8.96	-2.86

的に直線関係が認められる。

Au-Cu-Zn 3 元系の希薄 Zn に対する Wagner の式<sup>(8)</sup>は 2 次までの項を考慮すると

$$\ln \gamma_{Zn} = \ln \gamma_{Zn}^0 + \epsilon_{Zn}^{Zn} N_{Zn} + \epsilon_{Zn}^{Cu} N_{Cu} + \rho_{Zn}^{Zn} N_{Zn}^2 + \rho_{Zn}^{Cu} N_{Cu}^2 + \rho_{Zn}^{ZnCu} N_{Zn} N_{Cu} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{Zn}^j &= \left( \frac{\partial \ln \gamma_{Zn}}{\partial N_j} \right)_{N_{Zn}=0, N_{Cu}=0} \\ \rho_{Zn}^j &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_{Zn}}{\partial N_j^2} \right)_{N_{Zn}=0, N_{Cu}=0} \quad (j=Zn, Cu) \\ \rho_{Zn}^{ZnCu} &= \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_{Zn}}{\partial N_{Zn} \partial N_{Cu}} \right)_{N_{Zn}=0, N_{Cu}=0} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

で表される。 Fig. 3 に引かれた直線の切片と勾配の値を用いて式(2)に基づいて求めた  $\ln \gamma_{Zn}^0$  および相互作用母係数の値を Table 3 にまとめた。

### 2. 出発合金 6~10 ( $0.1 \leq N_{Cu} \leq 0.9$ ) についての結果

$N_{Au}/N_{Cu}$  が 9/1, 7/3, 5/5, 3/7, 1/9 なる Au-Cu 2 元合金を出発合金とした等圧法実験の結果を Fig. 4 に示す。こ

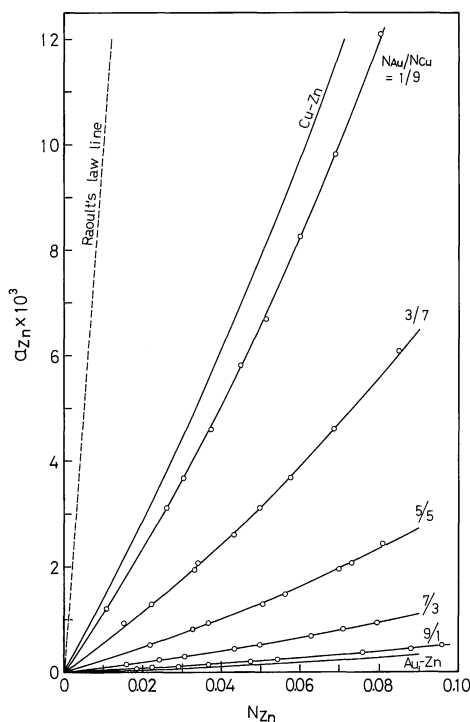


Fig. 4 Activity of Zn in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K.

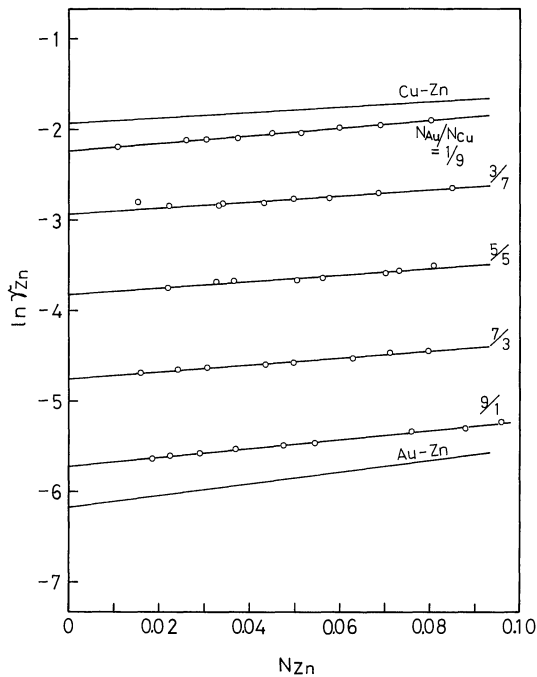


Fig. 5 Activity coefficient of Zn in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K.

れは Au-Cu-Zn 3 元系合金の 1423 K における Zn の活量曲線である。図の一番下の曲線は前述の Au-Zn 2 元系のものであり、最も上の曲線は Cu-Zn 2 元系の活量曲線<sup>(2)</sup>である。Au-Cu-Zn 3 元系において、 $N_{Au}/N_{Cu}$  が減少するに従い Zn の活量は急激に増大する。Fig. 5 は Fig. 4 の結果を活量係数の自然対数と  $N_{Zn}$  との関係に書き改めたものである。Fig. 3 の場合と同じように、この場合も  $\ln \gamma_{Zn}$  と  $N_{Zn}$  との間には直線関係が認められる。

#### IV. 考 察

##### 1. Zn 希薄な熔融 Au-Zn 2 元系合金中の Zn の活量および活量係数

本実験では  $N_{Zn}$  が 0.07 以下の濃度範囲での Au-Zn 2 元系の Zn の活量値を 1423 K で測定した。本実験値と直接比較できるような文献値はない。矢澤ら<sup>(5)</sup>は温度 925~1165 K,  $N_{Zn}=0.15\sim0.90$  の範囲で EMF 測定を行い、熔融 Au-Zn 合金が  $N_{Zn}<0.4$  の領域で正則溶液であると仮定して、 $RT \ln \gamma_{Zn} = -83.7N_{Au}^2$  (kJ/mol) なる関係式を与えた。この関係を用いて計算した 1423 K での Zn の活量値を Fig. 2 に ■印で示した。矢澤らの式から求める活量値は本実験値の約 1/2.2~2/3 程度の値となる。また、 $\ln \gamma_{Zn}$  の値は本実験値 -6.175 に対し、矢澤らの式から求められた値は -7.07 である。Zn 無限希薄における活量係数  $\gamma_{Zn}^0$  の値に換算すると本実験値は  $2.08 \times 10^{-3}$ 、矢澤らの式からの値は  $8.48 \times 10^{-4}$  となる。これらの値は決してよい一

致を示しているとは云い難い。不一致を招く原因の 1 つは、実際に測定が行われた温度および濃度範囲を大きく越えて実測値を外挿し、実測していないあるいは実測不可能な領域における推定値を得ることの難しさにあると考えられる。今 1 つの原因として、文献(5)の著者自らが実験結果からは Au-Zn 系は正則溶液とは認められないと述べているにもかかわらず、結果の解析に際して正則溶液と仮定して上記の関係式を求めたことが挙げられるであろう。本実験は 1423 K 単一温度で行ったものであり、本実験の結果からは熔融 Au-Zn 系合金の正則性について議論することはできない。

##### 2. Au-Cu-Zn 3 元系合金 ( $N_{Cu} \leq 0.08$ , $N_{Zn} < 0.07$ ) に対する Wagner の式の適用

2 次までの項を考慮した Wagner の式(1)と本実験で求めた相互作用母係数の値(Table 3)を用いて計算した 1423 K における  $\ln \gamma_{Zn}$  の値と実験値との比較を Fig. 6 に示す。図の実線が式(1)による計算値であり、プロットは実験値である。全溶質濃度  $N_{Zn} + N_{Cu}$  の値が 0.10 以下の領域では計算値と実験値とは良い一致を示すが、全溶質濃度がそれより大きくなると両者の差は大きくなる。また  $N_{Cu}=0.08$  になると一致の程度は悪くなる。このように Au を溶媒とした Au-Cu-Zn 3 元系熔融合金中の Zn の活量係数は  $N_{Zn} + N_{Cu}$  の値が 0.10 以下の濃度範囲で 2 次の相互作用母係数を考慮した Wagner の式で十分正確に表示することができる。

##### 3. Au-Cu-Zn 3 元系への quadratic formalism<sup>(9)</sup>の適用

Cu および Zn が希薄な Au-Cu-Zn 3 元系に対して quadratic formalism をあてはめると

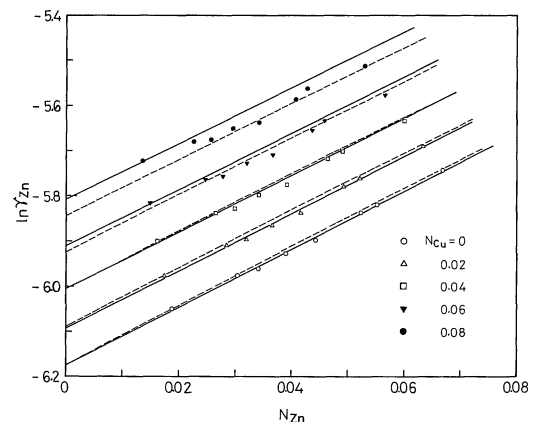


Fig. 6 Comparison of the activity coefficients of Zn calculated from Eq. (1) (solid line) and from Eq. (8) (broken line) with experimental values in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K.

$$\ln \gamma_{Au} = \alpha_{AuZn} N_{Zn}^2 + \alpha_{AuCu} N_{Cu}^2 + (\alpha_{AuZn} + \alpha_{AuCu} - \alpha_{ZnCu}) N_{Zn} N_{Cu} \quad (3)$$

$$\ln (\gamma_{Zn} / \gamma_{Zn}^{\circ}) = -2\alpha_{AuZn} N_{Zn} + (\alpha_{ZnCu} - \alpha_{AuZn} - \alpha_{AuCu}) N_{Cu} + \alpha_{AuZn} N_{Zn}^2 + \alpha_{AuCu} N_{Cu}^2 + (\alpha_{AuZn} + \alpha_{AuCu} - \alpha_{ZnCu}) N_{Zn} N_{Cu} \quad (4)$$

$$\ln (\gamma_{Cu} / \gamma_{Cu}^{\circ}) = -2\alpha_{AuCu} N_{Cu} + (\alpha_{ZnCu} - \alpha_{AuZn} - \alpha_{AuCu}) N_{Zn} + \alpha_{AuZn} N_{Zn}^2 + \alpha_{AuCu} N_{Cu}^2 + (\alpha_{AuZn} + \alpha_{AuCu} - \alpha_{ZnCu}) N_{Zn} N_{Cu} \quad (5)$$

となる。式(4)を変形して

$$\ln (\gamma_{Zn} / \gamma_{Zn}^{\circ}) + \alpha_{AuZn} N_{Zn} (2 - N_{Zn}) - \alpha_{AuCu} N_{Cu}^2 = (\alpha_{ZnCu} - \alpha_{AuZn} - \alpha_{AuCu}) N_{Cu} (1 - N_{Zn}) \quad (6)$$

式(6)の左辺を縦軸に、 $N_{Cu}(1 - N_{Zn})$ の値を横軸にとって図を描き原点を通る直線関係が得られれば quadratic formalism が成り立つことを意味する。本実験の結果から、1423 K における  $\ln \gamma_{Zn}^{\circ}$  および  $\alpha_{AuZn}$  の値はそれぞれ  $-6.175$  および  $-3.371$  であり、 $\alpha_{AuCu}$  および  $\ln \gamma_{Cu}^{\circ}$  (in Au) の値は Edwards と Brodsky の報告<sup>(10)</sup> より同温度でそれぞれ  $-2.182$ ,  $-2.179$  と求められた。これらの値と本実験による Zn の活量係数の測定値を用いて式(6)に従って図を描くと Fig. 7 のごとく、原点を通る直線関係を示すと見なすことができる。引かれた直線の勾配より  $(\alpha_{ZnCu} - \alpha_{AuZn} - \alpha_{AuCu}) = 4.294$  となる。このように Au を溶媒とする Au-Cu-Zn 3 元系溶融合金は  $N_{Cu} \leq 0.08$ ,  $N_{Zn} < 0.07$  の濃度範囲内で quadratic formalism に適合すると考えられる。

式(3)~(5)を用いれば、Au-Cu-Zn 3 元系の 1423 K における各成分の活量係数は  $N_{Cu} \leq 0.08$ ,  $N_{Zn} < 0.07$  の範囲内で

$$\ln \gamma_{Au} = -3.37 N_{Zn}^2 - 2.18 N_{Cu}^2 - 4.29 N_{Zn} N_{Cu} \quad (7)$$

$$\ln \gamma_{Zn} = 6.74 N_{Zn} + 4.29 N_{Cu} - 3.37 N_{Zn}^2 - 2.18 N_{Cu}^2 - 4.29 N_{Zn} N_{Cu} - 6.175 \quad (8)$$

$$\ln \gamma_{Cu} = 4.36 N_{Cu} + 4.29 N_{Zn} - 3.37 N_{Zn}^2 - 2.18 N_{Cu}^2 - 4.29 N_{Zn} N_{Cu} - 2.179 \quad (9)$$

で表される。

式(8)により計算した  $\ln \gamma_{Zn}$  の値を Fig. 6 に破線で示

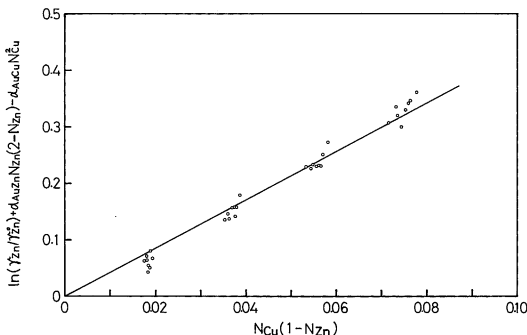


Fig. 7 Quadratic formalism fitting in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K.

した。計算値と実験値とはよく一致しているといえる。したがって他の 2 成分 Au と Cu の活量係数も式(7)および(9)で相当正確に推定できるものと考えられる。

#### 4. Au-Cu-Zn 3 元系の Zn 無限希薄における Zn の活量係数

Fig. 3 および Fig. 5 において引かれた直線の  $N_{Zn} = 0$  における切片の値は Au-Cu-Zn 3 元系の Zn 無限希薄状態での Zn の活量係数の自然対数であり、これらの値と  $N_{Cu}$  との関係を図示すると Fig. 8 となる。図に○印で示したのが本実験値であり、■印は著者らが以前に報告した Cu-Zn-Au 系の値<sup>(2)</sup>である。鎖線は図の両端の点を結ぶ直線を示している。本系の  $(\ln \gamma_{Zn})_{N_{Zn}=0}$  の値はこの直線より上に凸の曲線となる。

Random solution を仮定した Richardson の model<sup>(11)</sup> によれば、本系の  $(\ln \gamma_{Zn})_{N_{Zn}=0}$  は次式で表される。

$$(\ln \gamma_{Zn})_{N_{Zn}=0} = N_{Au} \ln \gamma_{Zn}^{\circ} (\text{in Au}) + N_{Cu} \ln \gamma_{Zn}^{\circ} (\text{in Cu}) - (\Delta G^{XS} / RT)_{N_{Au}/N_{Cu}} \quad (10)$$

ここで  $\Delta G^{XS}$  は Au-Cu 2 元系の混合の過剰自由エネルギーである。この式の右辺の第 1 項および第 2 項はそれぞれ Au-Zn 間および Cu-Zn 間の相互作用を表し、第 3 項は Au-Cu 間の相互作用を表している。1423 K における  $\Delta G^{XS}$  の値を文献(10)より求め、本実験による  $\ln \gamma_{Zn}^{\circ} (\text{in Au}) = -6.175$  および Cu-Zn 2 元系の同温度での  $\ln \gamma_{Zn}^{\circ} = -1.935$ <sup>(2)</sup> の値から、式(10)による  $(\ln \gamma_{Zn})_{N_{Zn}=0}$  の値を計算すると Fig. 8 の破線のごとくなる。計算値は実験値よりは若干大きな値を示すが、ともに両端を結ぶ直線より上に凸の形状を示しており、定性的な傾向は一致する。このことから、Au-Cu-Zn 3 元系の Zn の活量は、単に Zn と Au, Zn と Cu 間の相互作用のみによって決まるものではなく、Au と Cu 間の相互作用にも大きく影響を受けているものと考えられる。

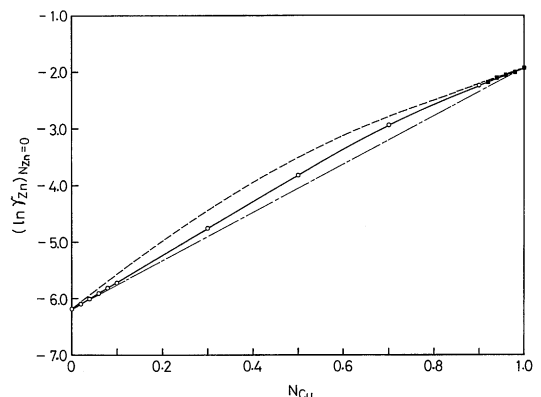


Fig. 8 Activity coefficient of Zn at infinite dilution in the Au-Cu-Zn ternary alloys at 1423 K. The broken line was calculated from Eq. (10).

## V. 結 言

Zn 希薄な熔融 Au-Zn および Au-Cu-Zn 合金中の Zn の活量を 1423 K で等圧法を用いて測定し、次のような結果を得た。

- (1) Au-Zn 2 元系の Zn 無限希薄状態での Zn の活量係数  $\gamma_{\text{Zn}}$  の値は 1423 K において  $2.08 \times 10^{-3}$  と求められた。
- (2) Au-Zn 系に Cu を添加すると Zn の活量は Cu 添加量とともに増大する。
- (3) Au-Zn 2 元系および Au-Cu-Zn 3 元系熔融合金における 1 次および 2 次の相互作用母係数の値を求めた。
- (4) Au-Cu-Zn 合金中の Zn の活量を 2 次までの項を考慮した Wagner の式で表示すると  $N_{\text{Zn}} + N_{\text{Cu}}$  の値が 0.10 以下の濃度範囲で十分な精度で実験値を表すことができた。
- (5) Au-Cu-Zn 3 元系熔融合金は  $N_{\text{Cu}} \leq 0.08$ ,  $N_{\text{Zn}} < 0.07$  の濃度範囲で Darken の提案した quadratic formalism に適合する。
- (6) Au-Cu-Zn 3 元系において  $N_{\text{Au}}/N_{\text{Cu}}$  の値を広範囲に変化させて希薄 Zn の活量を測定した。この場合の Zn の活量は Richardson の model で定性的に説明できる。

本論文をまとめるに際し、御指導・御鞭撻をいただいた

大阪大学教授 幸塚善作先生、大阪府立大学教授 山川宏二先生に深く感謝いたします。

## 文 献

- (1) R. Hultgren, P. D. Desai, M. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Metals Park, Ohio, (1973), 332.
- (2) 杉野重明, 萩原久人: 日本金属学会誌, **50**(1986), 186.
- (3) 杉野重明, 萩原久人ら: 日本金属学会誌, **50**(1986), 462, 1068.
- (4) A. Schneider and H. Schmid: *Z. Elektrochem.*, **48**(1942), 627.
- (5) A. Yazawa and A. Gubčová: *Trans. JIM.*, **11**(1970), 419.
- (6) U. Gerling and B. Predel: *Z. Metallkde.*, **71**(1980), 79.
- (7) O. Kubaschewski and E. L. Evans: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, (1955), 330.
- (8) C. Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley Press Inc., Cambridge, (1952), 51.
- (9) L. S. Darken: *Trans. AIME.*, **239**(1967), 80, 90.
- (10) R. K. Edwards and M. B. Brodsky: *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**(1956), 2983.
- (11) F. D. Richardson: *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, Vol. 1, Academic Press, London, (1974), 146.