

# Pt<sub>3</sub>Al , Pt<sub>3</sub>Ga における相安定性

猪飼 茂\*\*・梶島 郁雄\*・石井 友之\*・清宮 義博\*\*\*

## The effect of phase stability in Pt<sub>3</sub>Al and Pt<sub>3</sub>Ga

by Shigeru IKAI, Ikuo KAJISHIMA, Tomoyuki ISHII  
and Yoshihiro OYA-SEIMIYA

It is confirmed that there exist three modifications for both intermetallic compounds Pt<sub>3</sub>Al and Pt<sub>3</sub>Ga. The L1<sub>2</sub> phase being stable at the Al-or Ga-rich side of stoichiometry is the high temperature phase and the tetragonally distorted L1<sub>2</sub> phase, D0<sub>c</sub> being stable at Pt-rich side is the low temperature phase. Besides these two forms it is found that there is an intermediate D0<sub>c</sub> phase, an isotype of U<sub>3</sub>Si. Both of the transformation L1<sub>2</sub> → D0<sub>c</sub> and D0<sub>c</sub> → D0<sub>c</sub> are martensitic in nature.

### 序 文

Pt-Al と Pt-Ga の状態図は Pt あるいは Ga の増加につれて出現する相が順次同じであり、よく似ている。双方の状態図とも全組成領域についての報告は Guex と Feschatte によるものであるが<sup>(1)</sup>, これらの合金系に関連する文献はそのほかにも数編報告されている<sup>(2)(3)(4)(5)</sup>。また, Pt<sub>3</sub>Al と Pt<sub>3</sub>Ga 相の近傍での相関係については Chattopadhyay と Schubert によって補足修正されている<sup>(6)(7)</sup>。Fig. 1 はこれらの Pt 側状態図について最も信頼性の高い報告を基に合成したものである。それによれば Pt<sub>3</sub>Ga と Pt<sub>3</sub>Al が 2 つの結晶構造を持つことは明らかである。正方晶系にゆがんだ L1<sub>2</sub> 相は化学量論的組成よりも Pt の多い側で安定であり、通常の L1<sub>2</sub> 相は Al と Ga の多い側 30at% にいたるまで安定である。しかし, Fig. 1 (a), (b) で点線で示したように, Pt<sub>3</sub>Al と Pt<sub>3</sub>Ga 近傍の相境界についてはまだ確立されていない。

最近いくつかの L1<sub>2</sub> 化合物で、常温以下に温度が下がるにつれて顕著な強さの増加が見い出されており、その現象は bcc 金属において通常見られるそれと同様である。この異常挙動の典型的な例は, L1<sub>2</sub> 相の Pt<sub>3</sub>Al で観察されている。一方, 常温以上の温度域での Pt<sub>3</sub>Al, Pt<sub>3</sub>Ga の L1<sub>2</sub> 相に見られる異常挙動を支配する因子を明らかにするには, 正方晶系 L1<sub>2</sub> 相に対する立方晶系 L1<sub>2</sub> 相の相安定性を明確にしておく必要がある。さらに以前報告された論文の中で, 正方晶系にゆがんだ L1<sub>2</sub> 構造の仲間に対する結晶構造の記述のしかたに混乱が生じていることを指摘されており, これを明確にする必要がある。

本研究は, Pt fcc 固溶体 (γ) 相ならびに化合物相の格子定数を明らかにすると同時

\*\* 高分解能分析電子顕微鏡センター教授 熱工学

\*\*\* 同助手, 金属材料,\* 理工学部 機械工学科教授 熱工学, 機械材料

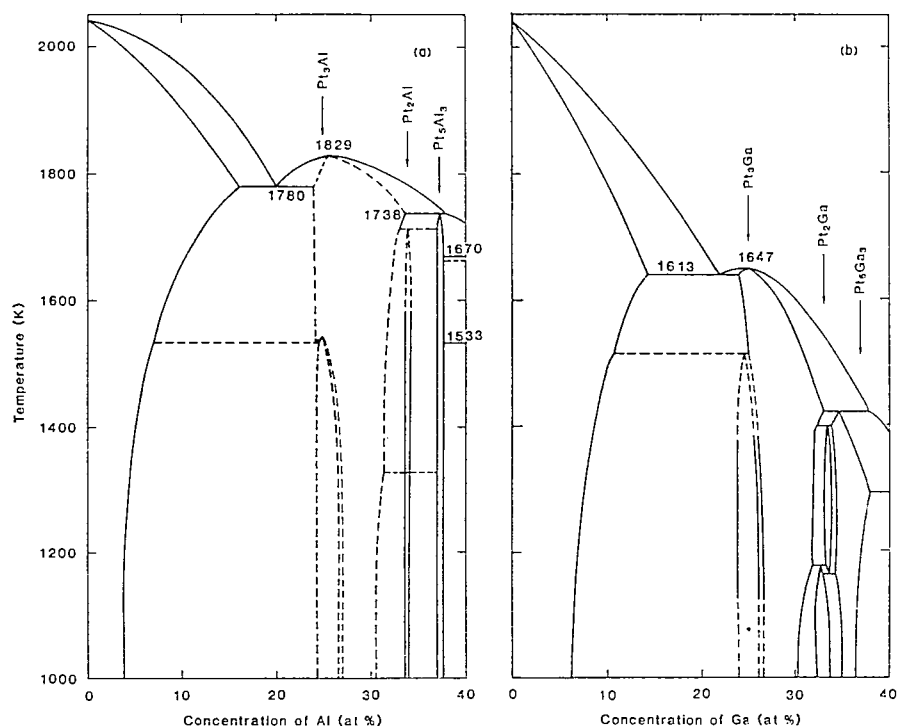


Fig. 1 a and b The Pt-rich portion of (a) the Pt-Al and (b) the Pt-Ga phase diagram previously proposed<sup>(1)</sup>

に、 $\text{Pt}_3\text{Al}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Ga}$  の相安定性に関係している状況をはっきりさせることである。また類似点を持つ Pt-Al と Pt-Ga 2 成分系状態図をいっしょに扱ったのは、結晶学的な面と  $\text{L}_{12}$  化合物の相安定性の比較検討のための情報源として期待できるからである。

### 実験方法

溶解原料は純度 99.9% の白金板と 99.99% のアルミニウムのインゴットそして 99.999% の粒状ガリウムである。所定の成分に秤量した原材料は繰返しアーク溶解を行ない、均一になるように務めた。試料の重量減は高々 0.05% であるため化学分析は行なわず配合組成をもって試料の組成とした。すべての試料について 1273K で 0.6Ms の均質化処理を施したのち水冷した。示差熱分析は理学電機製 Thermoflex DTA を用い約 0.5g の円柱状試料により、加熱と冷却速度は 0.167K/s で測定した。熱膨張測定については理学電気製 Termoflex TMA を用いることにより求めた。試料は直径 2mm 長さ 10mm に成形した丸棒で、中性体としてはアルミナを用いた。加熱冷却速度は 0.167K/s である。各相の不変系反応に関する組成は、熱分析での熱効果による反応ピークの変化によって見積もることができる。

X 線回折は  $\text{Cu K}\alpha$  線のモノクロメータを用いた理学電機製ガイガーフレックス RAD-IA デイフラクトメータにより主に測定した。金属間化合物については、砕くことにより得られた均質な 100 メッシュの粉末試料を回折試料とした。なお粉末試料は石英

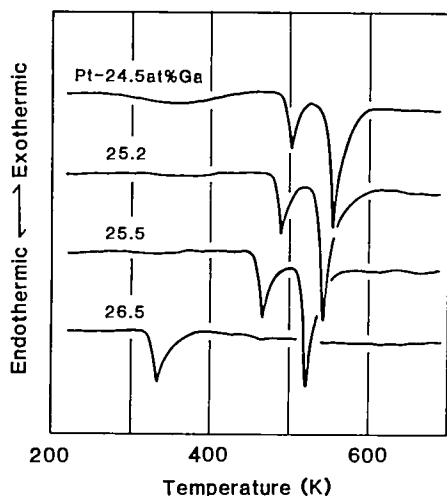


Fig. 2 Some example of DTA curves in Pt-Ga alloys.

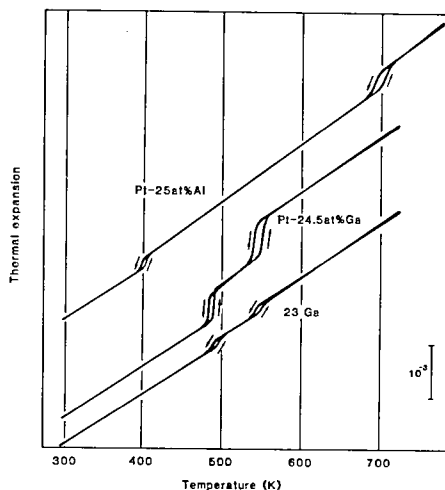


Fig. 3 Some examples of thermal dilatation curves in Pt-Al and Pt-Ga alloys.

管に真空封入し、種々の温度と時間に保持した後水冷した。光学顕微鏡による組織観察については沸騰王水により腐食した。

#### 結果ならびに考察

Fig. 2 と Fig. 3 は  $Pt_3Al$  と  $Pt_3Ga$  近傍の組成域の Pt-Al, Pt-Ga 合金の示差熱分析曲線と熱膨張曲線の代表的な例を示したものである。両図を比較すると加熱曲線の 2 つの吸熱ピークに対応して熱膨張曲線にも 2 段階の体積収縮が認められ、いずれの結果からも 2 つの相変態が起きていることが確認できる。Pt の多い側に現われる  $Pt_3Al$  と  $Pt_3Ga$  の中間相と低温相は、Fig. 1 で予想された値よりかなり低い温度で生成し、そのうち中間相はこれまでに報告されたことがなく、ここでは高温相、中間相、低温相のそれぞれに  $\gamma'$ ,  $\gamma_1'$ ,  $\gamma_2'$  のように表わすことにする。

DTA(示差熱分析)と熱膨張測定により確認されたこれらの変態温度について、Al または Ga の濃度に対して示したのが Fig. 4 と Fig. 5 である。両図とも、変態温度は Pt の多い側では一定であり、Pt 固溶体  $\gamma$  と各  $\gamma'$  相との 2 相共存領域では Pt の増加に伴って DTA の吸熱ピークがはっきりしなくなる。20at%Al と 22at%Ga 合金の高温 X 線回折を行なったが、これによれば、 $L1_2$  相は約 773K でも安定に存在することを示しており、このことは Fig. 4 と Fig. 5 の結果と一致する。 $\gamma_1'$  として示した中間相は Pt-Al, Pt-Ga の両合金系とも安定組成領域は狭く、また存在温度範囲も狭い。幸いなことに本実験では中間相の組織を直接調べることができる。なぜならば  $\gamma_1'(Pt_3Ga)$  相が 26.5at%Ga 合金においてのみ室温で得ることが出来るからである。Fig. 6 (a) と (b) には Pt-Ga 合金系の  $\gamma'$  と  $\gamma_2'$  相の組織写真を示す。 $\gamma' \rightarrow \gamma_1'$  と  $\gamma_1' \rightarrow \gamma_2'$  のいずれの相変態によって生ずる組織にもはっきりした縞模様がみられることから、マルテンサイト変態によるものであると考えられる。しかしそれぞれの組織を分離して見ることは困難である。すなわち沸騰王水によって  $\gamma_1'$  相をエッチングする際に、その腐食温度で安定な  $\gamma'$

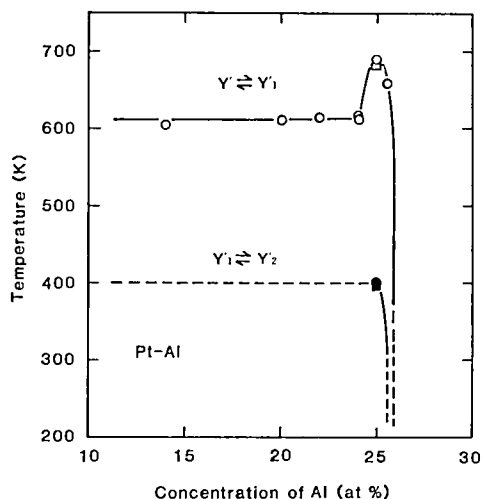


Fig. 4 Composition dependence of the transformation temperatures of  $\gamma' \rightarrow \gamma_1'$  and  $\gamma_1' \rightarrow \gamma_2'$  in Pt-Al alloys, circle marks are obtained by DTA and square marks by dilatometry.

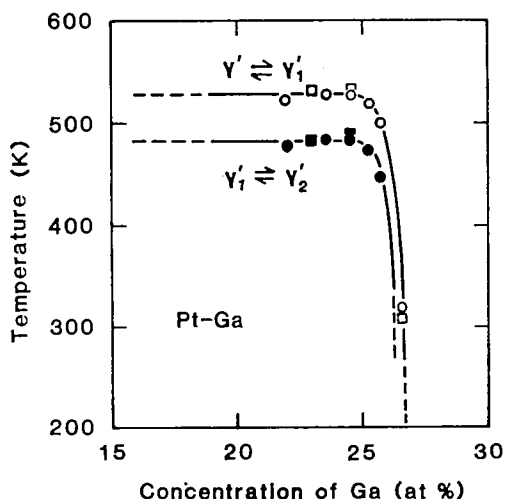


Fig. 5 Composition dependence of the transformation temperatures of  $\gamma' \rightarrow \gamma_1'$  and  $\gamma_1' \rightarrow \gamma_2'$  in Pt-Ga alloys, circle marks are obtained by DTA and square marks by dilatometry.

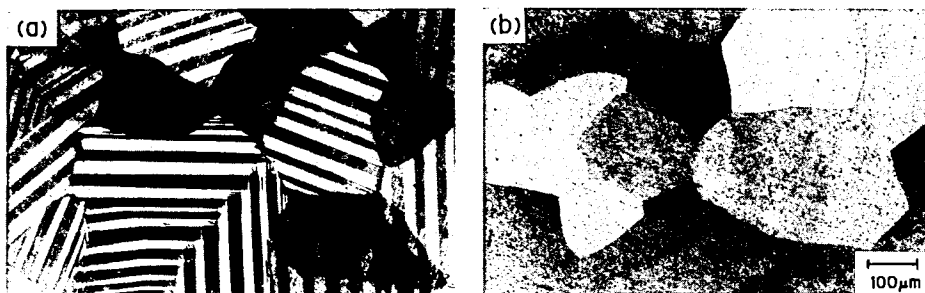


Fig. 6 a and b Optical micrographs of (a) Pt-25.5at.%Ga and (b) Pt-27.0at.%Ga alloys solution-treated at 1278K for 167h and furnace cooled.

相に変態してしまうからである。したがって中間相である  $\gamma_1'$  相の今後の研究はこの特性を考慮した上で行なう必要がある。Fig. 7 は Pt-27.0at%Ga, Pt-26.5at%Ga, Pt-25.2at%Ga の各組成域で形成する  $\gamma'$ ,  $\gamma_1'$ ,  $\gamma_2'$  各相を粉末法によって得られた X 線回折図形であり, Pt-27.0at%Ga 合金は  $L1_2$  型結晶構造であることがわかる。この図に見られる指数付けは ( ) でくくったものが立方晶の格子より求めたもので, これ以外は正方晶の格子を基調に求めたものである。Pt-26.5at%Ga ( $\gamma_1'$ ) と Pt-25.2at%Ga ( $\gamma_2'$ ) 合金の X 線回折図形で  $L1_2$  構造の基本回折線と超格子回折線のほかに, いくつかの余分なピークを見出すことが出来る。 $\gamma_2'$  相の X 線回折図形の特徴としては (100) と (200) 反射に

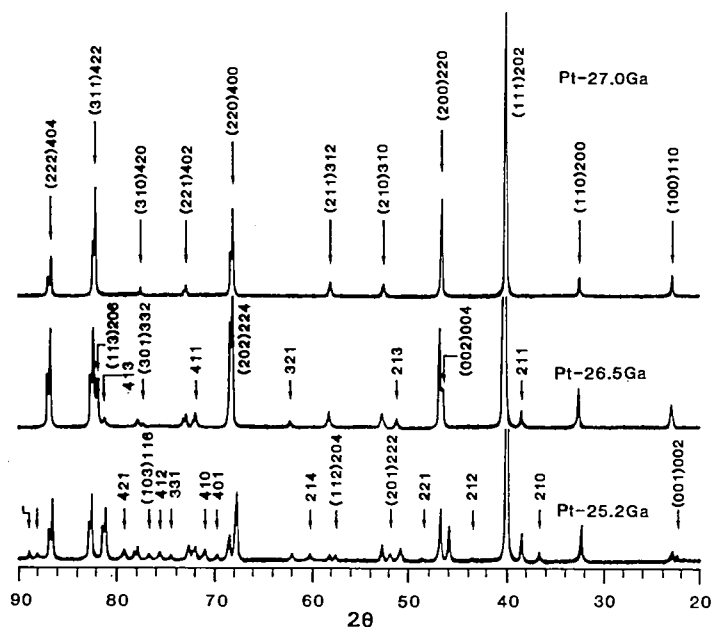
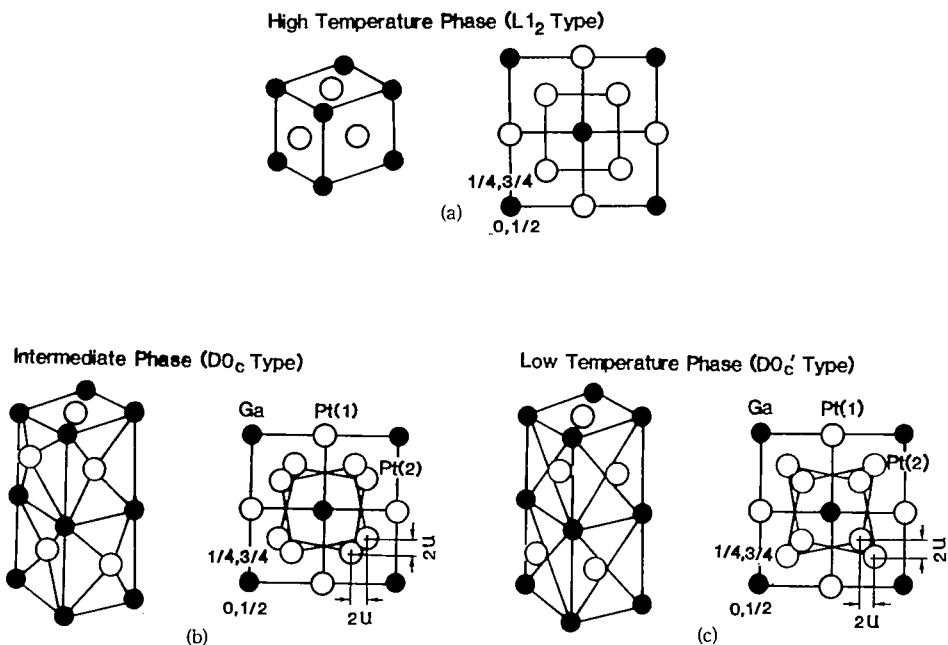


Fig. 7 Comparison of powder diffraction patterns of the high temperature phase ( $\gamma'$ ) of Pt-27.0at.%Ga, the intermediate phase ( $\gamma_1'$ ) of Pt-26.5at.%Ga and the low temperature phase ( $\gamma_2'$ ) of Pt-25.2at.%Ga.

ピークの分離が見られる。これは格子が正方晶系にゆがんだために2つの反射に分離しているもので基本的には $L1_2$ と一致している。 $\gamma_2'$ ( $Pt_3Ga$ )は本実験の結果と Chattopadhyey と Schubert<sup>(6)</sup> らによって得られた結果とよく一致しており、その結晶構造は $D0_c'$ 型に属し、また Kimmel も同様の結果を報告している<sup>(12)</sup>。低温相である $Pt_3Al$ の $\gamma_2'$ 相が $Pt_3Ga$ の $\gamma_2'$ 相と同形の $D0_c'$ 型であることはすでに見出されている。 $D0_c$ と $D0_c'$ 型の原子配列は $L1_2$ 型を基準に Fig. 8 に示すとともに、 $D0_c'$ の原子位置については Table 1 に示した。Fig. 7 におけるミラー指数( $hkl$ )は正方晶の格子に属するものであり、Fig. 8 に見られるように $L1_2$ 単体格子の4倍の体積を持っている。ここで正方晶系格子に関する指数( $h'k'\ell'$ )に立方晶の格子に関する指数( $hkl$ )からの変換方法は下記の通りである。

$$h' = (k + \ell)/2, \quad k' = (h - k)/2, \quad \ell' = 2 \times \ell$$

観察された $\gamma_2'$ ( $Pt_3Ga$ )と $\gamma_2'$ ( $Pt_3Al$ )各相の単位胞の大きさは、Chattopadhyey と Schubert<sup>(6)</sup> によって得られた結果と合わせて Table 2 に示してある。面心位置にある原子の移動量 $u$ については本実験では測定しなかった。しかし Chattopadhyey と Schubert は電子密度を考慮した“Residual factor”により $\gamma_2'$ ( $Pt_3Ga$ )では $u$ を $u = 0.02$ と見積っている。中間相として Fig. 7 で明らかにした $\gamma_1'$ ( $Pt_3Ga$ )は(100)反射の広がり(200)反射の分離が見られることから、これもまた $L1_2$ が正方晶系に変形した



**Fig 8** Pictorial view (left) and atomic arrangement in the  $L1_2$ ,  $DO_c$  and  $DO'_c$  structures projected down (001). Open circles Pt atoms filled circles Ga atoms.

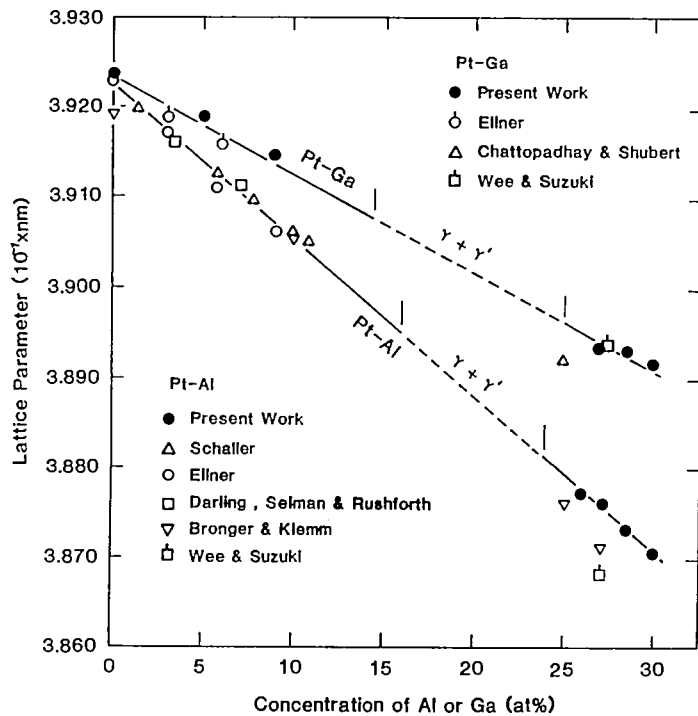
**Table 1.** Atomic positioning of  $DO'_c$  crystal structure. refer to Fig. 8c.

Structure	$DO'_c$ type
N=16	
Ga:	(0, 0, 0) (0.5, 0.5, 0) (0, 0, 0.5) (0.5, 0.5, 0.5)
Pt(1):	(0.5, 0, 0) (0, 0.5, 0) (0.5, 0, 0.5) (0, 0.5, 0.5)
Pt(2):	(0.25-u, 0.25-u, 0.25) (0.25+u, 0.75-u, 0.25) (0.75+u, 0.75+u, 0.25)
	(0.75-u, 0.25+u, 0.25) (0.25+u, 0.25+u, 0.75) (0.25-u, 0.75+u, 0.75)
	(0.75-u, 0.75-u, 0.75) (0.75+u, 0.25-u, 0.75)

構造であることがわかる。 $\gamma'_1$  にもいくつかの余分なピークが見られるが、 $\gamma'_2$  相のそれよりは少ない。 $DO_c$  格子上的での原子の位置関係を Fig. 8(b) に示したが、Table 1 に示すように観察結果とよく一致している。このような結果から  $\gamma'_1$  の結晶構造は  $U_3Si$  と同じ  $DO_c$  型であることがわかる。しかしながら  $\gamma'_1(Pt_3Ga)$  の場合には正方晶化の度合である軸比  $c/a$  は Table 2 に示すように  $U_3Si$  のそれよりは非常に小さく  $L1_2$  を変換した単位格子よりは大きい。少なくとも  $\gamma'_1(Pt_3Ga)$  の面心位置にある原子の位置を表すパラ

**Table 2.** Summary of the crystal structures and tetragonal unit cell dimensions of  $\text{Pt}_3\text{Al}$  and  $\text{Pt}_3\text{Ga}$  phases with the data previously reported<sup>(3)(4)(6)(13)</sup>.

No	Type	Reaction (at%)	Temperature(K)
1	Peritectic	$\text{L}(28.5) + \gamma(\text{Pt})(6.6) \rightleftharpoons \text{Pt}_3\text{Ge}(23.5)$	$1224 \pm 3\text{K}$
2	Peritectic	$\text{L}(35.0) + \text{Pt}_3\text{Ge}(23.9) \rightleftharpoons \text{Pt}_2\text{Ge}$	1068
3	Eutectic	$\text{L}(36.5) \rightleftharpoons \text{Pt}_3\text{Ge}_2 + \text{Pt}_2\text{Ge}$	1056
4	Peritectic	$\text{L}(37.4) + \text{PtGe} \rightleftharpoons \text{Pt}_3\text{Ge}_2$	1080
5	Peritectic	$\text{L}(64.0) + \text{PtGe} \rightleftharpoons \text{Pt}_2\text{Ge}_3$	1152
6	Peritectic	$\text{L}(72.5) + \text{Pt}_2\text{Ge}_3 \rightleftharpoons \text{PtGe}_2$	1101
7	Eutectic	$\text{L}(78.0) \rightleftharpoons \text{PtGe}_2 + \text{Ge}$	1043



**Fig. 9** Composition dependence of lattice parameters of the Pt-Al and Pt-Ga solid solutions ( $\gamma$ ) and the  $\text{Pt}_3\text{Al}$  and  $\text{Pt}_3\text{Ga}$  ( $\gamma'$ ), with the data reported previously<sup>(3)(4)(6)(14)to(17)</sup>.

メータ  $u$  は  $\text{U}_3\text{Si}$  で報告されている  $u=0.019$  よりはかなり小さいと思われる。  
 Fig. 9において fcc 固溶体 ( $\gamma$ ) と  $\text{L}_{12}$  相 ( $\gamma'$ ) の格子定数を Al および Ga の濃度に対してプロットすると同時にすでに報告されている値についても示した。総合的にみて格子定数は双方とも良く一致している。 $\text{Pt}_3\text{Al}$  と  $\text{Pt}_3\text{Ga}$  の  $\gamma'$  相の格子定数変化は  $\gamma$  fcc 固溶体の Al と Ga の原子重量の割合に対して直線に外挿した線に乗ることがわかる。こ

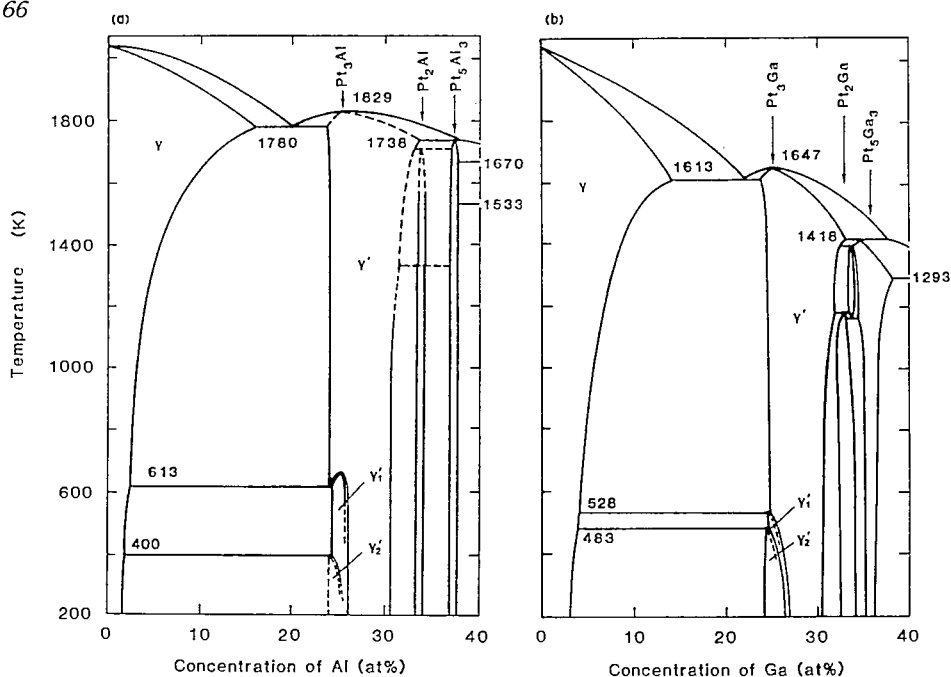


Fig. 10 a and b Revised Pt-rich portion of (a) the Pt-Al and (b) the Pt-Ga phase diagram.

のような直線関係は Ni-Al と Ni-Ga の各合金系でも同様に見られたが, Ni-Si と Ni-Ge の各合金系ではこのような傾向は認められず  $\gamma'$  相において格子の収縮が生じている。すなわち, Ni-Si と Ni-Ge 合金の  $\gamma'$  相の格子定数は, 外挿によって求められるその組成に対応する fcc 不規則相の値よりは小さい。残念ながら, Pt-Si と Pt-Ge の各合金系は  $L_{12}$  相を持たず, この傾向が 2 元素においても保たれているのかどうかを調べることはできない。

最後に, Pt-Al と Pt-Ga 2 成分系における Pt の多い部分について本実験結果を基に構成した状態図を Fig. 10(a)(b) に示す。  $\gamma$  固溶体領域と  $L_{12}$  相  $\gamma'$  の均質領域の広がりについて見ると, Pt-Al と Pt-Ga 2 成分系状態図において  $A_3B$   $L_{12}$  化合物の均質領域は化学量論的組成より組成比の少ない元素の方に広がっている。  $A_3B$  化合物の安定組成領域は最近接距離に密接に関係している。ここでは,  $A_3B$  化合物が形成するための条件について,  $A_3B$  化学量論的組成近傍における自由エネルギー曲線の形状によって表される非対称指数  $P$  の値と相領域の関係について簡単に述べることにする。ここで非対称指数  $P$  は  $P = 2 - 2/3(H_{AA} - H_{BB})/V_{AB}$  と定義される。  $V_{AB}$  は

$$V_{AB} = H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB})$$

と表われ,  $A-B$  系の規則化エネルギーである。  $-1 < P < 1$  でエンタルピーの最少値が化学量論的組成において生ずる。従来報告されている状態図から総合的に種々の  $L_{12}$  相の安定領域を調べてみると  $P$  値の序列は  $-1 < P(\text{Ni}_3\text{Si}) < P(\text{Ni}_3\text{Ge}) < P(\text{Ni}_3\text{Al}) < P(\text{Ni}_3\text{Ga}) < 0 < P(\text{Pt}_3\text{Ga}), P(\text{Pt}_3\text{Al}) < 1$  となっている。

$P$  の明確な値は Ni 基  $L_{12}$  化合物に対する第 3 元素の置換挙動の実験から正確に決定



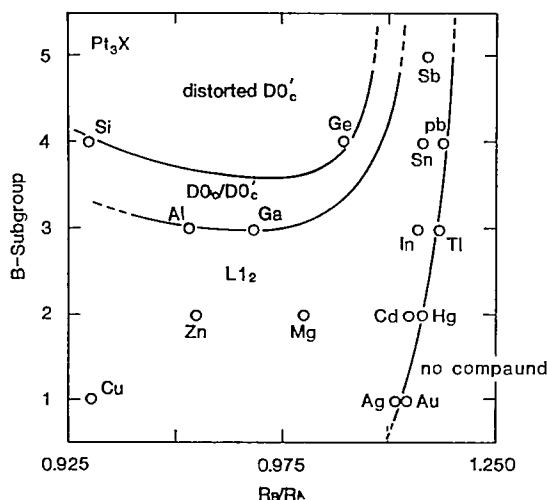


Fig. 11 Relation between the B-Subgroup and the atomic radius ratio for platinum-based L1<sub>2</sub> alloys

されている<sup>(22)</sup>。この報告では少量成分の原子価の増加が L1<sub>2</sub> 相の均一領域に重要な影響をもつことを明らかにしている<sup>(19)</sup>。Pt の固溶体領域が高い原子価をもつ溶質原子の添加によって減少することはこれに密接に関連している。この原子価効果を示すのに最も良い例は Zn, Ga, Ge の固溶限の比較をすることである。それぞれの Pt 固溶体領域は 25at%Zn<sup>(23)</sup>, 14at%Ga<sup>(1)</sup>, 6.6at%Ge<sup>(6)(21)</sup> と報告されている。同様の状況が Ni の固溶限についても観察されている<sup>(24)</sup>。

しかしながら, Pt をベースとした化合物の相安定性に影響を与えるものとしては他にもある。例えば Pt をベースとした L1<sub>2</sub> 化合物と格子がひずんだ L1<sub>2</sub> 化合物は 3B-Subgroup 元素については安定であるが, 4B-Subgroup 元素の場合はひずんだ L1<sub>2</sub> 相だけが安定となる。つまり, Chattopadhyay と Schubert が指摘したように<sup>(6)(9)</sup>, 種々のひずんだ L1<sub>2</sub> 格子の A<sub>3</sub>B 化合物が生じやすいのは B 原子の原子半径が A 原子のそれより小さくなり, または B 原子の原子価が高くなった時に生じやすい。このことは少量成分が Si, Ge, Al, Ga の時に生ずる。一方 Pt-Sn<sup>(24)(25)</sup>, Pt-Pb<sup>(26)</sup>, Pt-In<sup>(15)(25)</sup> などの合金系になると, L1<sub>2</sub> 相だけが安定である。この関係を図にまとめて示したのが Fig. 11 である。

## 謝 辞

本研究は, 昭和 62 年度文部省科学研究費ならびに明星大学特別研究費の援助を受けて行なったものである。ここに心から謝意を表す。

## 参考文献

- 1) GUERX and FESCHOTTE, J-Less-Com. Met. 46 (1976), 101.
- 2) R. HUCH and W. KLEMM, Z. Anorg. Allge. Chem. 329 (1964), 123.
- 3) W. BRONGER and W. KLEMM, Z. Anorg. Allge. Chem. 319 (1962), 58

- 4) S. BHAN and K. SCHUBERT, Z. Metallkde. 51 (1960), 327.
- 5) S. BHAN and K. SCHUBERT, J. Less-Com. Met. 17 (1969), 73.
- 6) T. CHATTOPADHYAY and K. SCHUBERT, J. Less-Com. Met. 41 (1975), 19.
- 7) T. CHATTOPADHYAY, K. KHALAFF and K. SCHUBERT, Meta 11. 28 (1974), 1160.
- 8) Y. OYA and T. SUZUKI, Z. Metallkde. submitted.
- 9) D. M. WEE, O. NOGUCHI, Y. OYA and T. SUZUKI, Trans. Japan Inst. Met. 21 (1980), 237.
- 10) D. M. WEE, D. P. POPE and V. VITEK, Acta Met. 32 (1984), 829.
- 11) Y. OYA and T. SUZUKI, Z. Metallkde. 74 (1983), 21.
- 12) G. KIMMEL, J. Less-Com. Met. 59 (1978), 83.
- 13) D. De VOOGHT, G. VERNIERS and P. De MEESTER, J. Nucl. Mat., 46 (1973), 303.
- 14) S. DAPLING, L. SELMAN and R. RUSHFORTH, Platinom Metals Reviews 14 (1970), 124.
- 15) M. ELLNER, J. Less-Com. Met. 60 (1978), 15
- 16) H. J. SCHALLER, Z. Metallkde. 70 (1979), 318.
- 17) D. M. WEE and T. SUZUKI, Trans. Japan Inst. Met. 20 (1978), 634.
- 18) O. NOGUCHI, Y. OYA and T. SUZUKI, Met. Trans. A, 12 A (1981), 1647.
- 19) T. SUZUKI, Y. OYA and S. OCHIAI, Met. Trans. A, 15 A (1984), 173.
- 20) R. GoHLE and K. SCHUBERT, Z. Metallkde. 55 (1964), 503.
- 21) M. ELLNER and B. PREDEL, J. Less-Com. Met. 76 (1980), 181.
- 22) S. OCHIAI, Y. OYA and T. SUZUKI, Acta Met. 32 (1984), 289.
- 23) H. NOWOTNY, E. BAVAR, A. STEMAI and H. ITTNER, Monat. Chemie 84 (1953), 221.
- 24) K. SCHUBERT and E. JAHN, Z. Metallkde. 40 (1949), 399.
- 25) I. R. HARRIS, N. NARMAN and A. W. BRYANT, J. Less-Com. Met. 16 (1968), 427.
- 26) R. GAHAM, G. C. S. WAGHORN and P. T. DAVIES, Acta Cryst. 7 (1954), 634