

# Pt-Ge 2 成分系状態図に関する研究

清宮 義博\*

## The Platinum-Germanium Phase Diagram

by Yoshihiro OYA-SEIMIYA

The Pt-Ge binary phase diagram proposed by Jain and Bhan is reinvestigated. The revision hereby made is as follows :  $Pt_2Ge$  forms from liquid via a peritectic reaction,  $Pt_3Ge_3$  has little homogeneity range,  $Pt_3Ge_2$  has no solid transformation and  $Pt_3Ge$  having a wide homogeneity range forms from liquid via a peritectic reaction. The crystal structure of  $Pt_3Ge$  is confirmed to be a monoclinically distorted  $DO_c$ -Type, which is an isotype of  $Pt_3Si$  low temperature form.

### 緒言

$L1_2$  型金属間化合物の強さの温度依存性には2つの特徴的な挙動があることはよく知られている。その一つは  $Ni_3Al$  に代表される温度の増加に伴って強さが増す、いわゆる強さの正の温度依存性である。そしてもう一つは  $Pt_3Al$  に観察される常温以下に起きる現象で、温度の減少に伴って強さが増加するというものである<sup>(1)(2)</sup>。これら2つの特異な塑性変形挙動が、他の GCP 相に対する  $L1_2$  相の相安定性に密接に関係しており、それらの相関性について説明できることはすでに著者らによって指摘されている<sup>(1)(3)(4)</sup>。

$L1_2$  相に見られる機械的性質の特異な挙動についての最近の興味は、Pt 族での元素 A と B-亜族の元素 B との組合せによって構成された合金系の相関係についてより詳細な知識を得ることである。それらのほとんどの  $A_3B$  化合物は、 $L1_2$  型かそれに関連した結晶構造である。本節はこれまでの一連の研究のひとつとして、主に結晶構造と均一組成領域など  $Pt_3Ge$  の相安定性に密接に関係する情報を得ることである。 $Pt_3Ge$  相に関するいくつかの矛盾、すなわち、均一領域と結晶構造の形態及び液相から直接  $Pt_3Ge$  が形成するなどの違いを明らかにし Pt-Ge 2 成分系状態図での相の構成を可能にすることが目的である。

全組成域にわたる Pt-Ge 2 成分系におけるこれまでの研究は Jain と Bhan<sup>(5)</sup> の報告であるが、充分なものとは言えない。Fig.1 は Jain と Bhan らによって報告された Pt-Ge 2 成分系状態図を基に、Ellner ら<sup>(6)</sup> による Pt(fcc) 固溶体の Ge の固溶限の拡がり、 $Pt_3Ge$  が広い均一組成領域などの修正を加えて部分的に改訂した状態図である。また、

\* 高分解能分析電子顕微鏡センター 金属材料

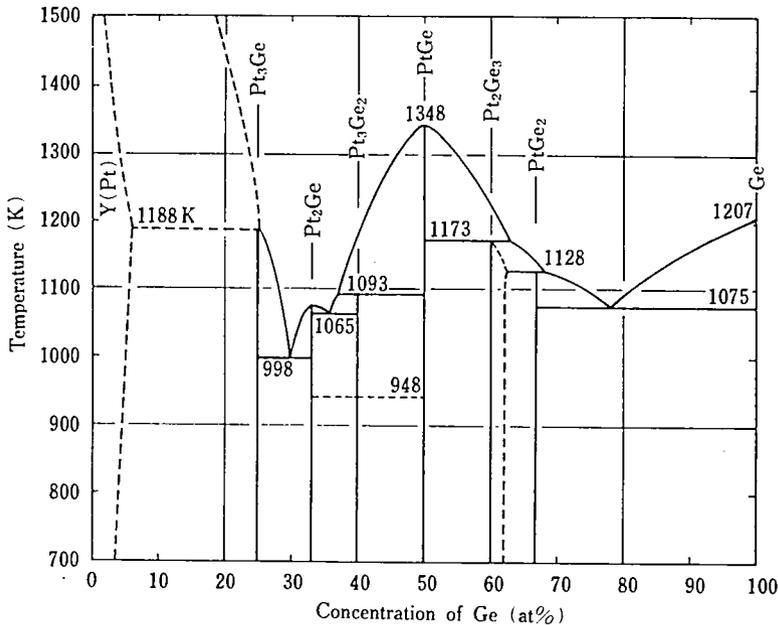


Fig. 1. The Pt-Ge phase diagram as proposed by Jain and Bhan<sup>5)</sup>

Schubert とその協同研究者らは 6 つの中間相の存在とそれぞれの結晶構造のちがいを明らかにするとともに、その結晶構造についても決定している。それらは  $\text{Pt}_3\text{Ge}^{(7)(8)(9)}$ ,  $\text{Pt}_2\text{Ge}^{(10)}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Ge}_2^{(7)(11)}$ ,  $\text{PtGe}^{(12)}$ ,  $\text{Pt}_2\text{Ge}_3^{(7)}$  および  $\text{PtGe}_2^{(7)}$  である。

なお、参考文献 8 において参考文献 7 で報告したいくつかのデータに印刷ミスがあるとして訂正している。

### 実験方法

溶解原料の純度は 99.9% の白金 (Pt), 99.999% のゲルマニウム (Ge) である。全ての合金は 10g の重さで、水冷された銅ハース上アルゴン雰囲気中アーク溶解により溶製した。溶解後の重量減は 0.05% 以下であり、ここに報告する合金の組成には影響ないものとした。溶製した試料は、合計 29 種類である。均質化処理については組成のちがいに応じて石英管に真空封入し、それぞれの温度で処理を行った。

相境界と不変形反応については X 線回折と示差熱分析などの金属組織学的観察によって決定した。平衡化温度と処理時間はまとめて Table 1 に示した。熱処理後、試料は石英管を割りながら水冷した。示差熱分析 (DTA) は理学電機製 Thermoflex 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。各相の不変系反応に関する組成は、DTA 曲線での熱的効果による反応ピークの変化によって見積ることができた。

X 線回折は  $\text{CuK}\alpha$  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-1A 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蝕した。

### 結果ならびに考察

新しく作製した Pt-Ge 2 元系状態図を Fig.2 に示す。代表的な DTA 曲線を Fig.3 に示す。Fig.4 は DTA により観察された不変系反応における熱的効果をもとめたもので、この図から共晶および共折反応の開始する組成を見積ることができる。Pt-Ge 2 元系では合計 7 つの 3 相共存不変系反応が起きることがわかる。これらの反応様式は Table 1 に列記し、見積った組成と温度についても合わせて示した。この Table により従来の状態図 (Fig.1) との間には様々な相違があることがわかる。最も大きな相違点は、Pt<sub>2</sub>Ge 相の形成に関するものである。それによれば液相から凝固するのではなく、1068K で L

Table 1 Invariant reactions in the Pt-Ge system.

No	Type	Reaction (at%)	Temperature (K)
1	Peritectic	L (28.5) + $\gamma$ (Pt) (6.6) = Pt <sub>3</sub> Ge (23.5)	1224 ± 3K
2	peritectic	L (35.0) + Pt <sub>3</sub> Ge (23.9) = Pt <sub>2</sub> Ge	1068
3	Eutectic	L (36.5) = Pt <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> + Pt <sub>2</sub> Ge	1056
4	peritectic	L (37.4) + PtGe = Pt <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	1080
5	peritectic	L (64.0) + PtGe = Pt <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	1152
6	peritectic	L (72.5) + Pt <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> = PtGe <sub>2</sub>	1101
7	Eutectic	L (78.0) = PtGe <sub>2</sub> + Ge	1043

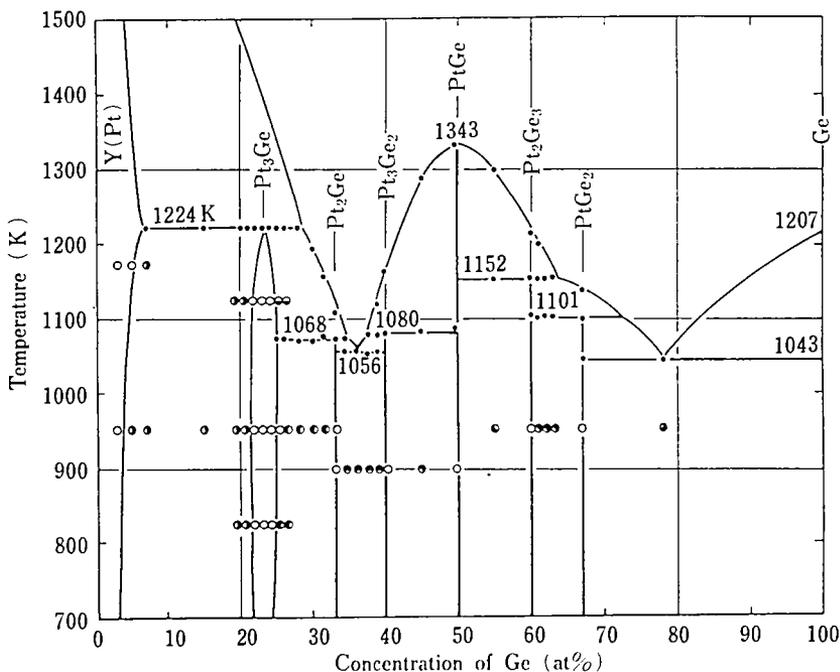


Fig. 2. The Pt-Ge phase diagram presently revised. Open mark indicates that the alloy is single phase, while half filled mark two phases. Dots on the phase boundaries are the results of DTA.

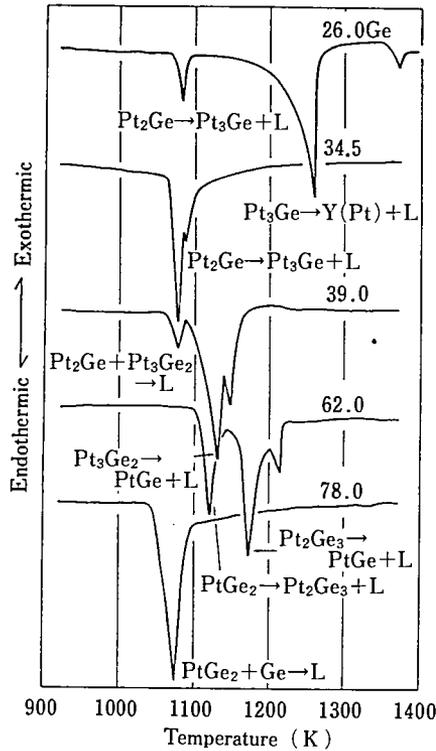


Fig. 3. Some examples of DTA heating curves of the Pt-Ge alloys.

$+Pt_3Ge \rightleftharpoons Pt_2Ge$  の反応式で表現されるように、液相を含む包晶反応から  $Pt_2Ge$  相が形成することが確認され、したがって Jain と Bhan によって報告された  $L \rightleftharpoons Pt_3Ge + Pt_2Ge$  の反応式で表わされる 998K での共晶反応は適切なものではない。

その他に見い出した相違点は次の通りである。

I) 本実験で決定した不変形反応の大部分は先に報告された値よりは 5~36K 高めである。II)  $Pt_3Ge_2$  に相変態は存在しない。これは参考文献 (5) で 948K に変態の存在が報告されているが、Fig.3 に示す 34.5at%Ge の DTA 曲線上に何らの変化も認められないことから証明することができる。III) Fig.5a から 5f の組織写真からも確認できるように  $Pt_2Ge_3$  はわずかな固溶体領域を持っている。IV) 1224K での  $L+(Pt) \rightleftharpoons Pt_3Ge$  の反応式で表わされる包晶反応から形成する  $Pt_3Ge$  は 22~24at%Ge までの広い均一組成領域を持っており、Ellner と Predel によって観察された結果<sup>(6)</sup> と一致する。なお、これらのことを示すために Fig.5a から 5f に種々の組成における組織写真を参考として示した。

Fig.2 の Pt-Ge 2 元状態図にはターミナル相の他に 6 つの中間相が存在する。Table 2 に、これらの相の結晶構造を要約した。Pt 固溶体は 1224K で最大限 6.6at%Ge まで溶け込み、液相と反応して  $Pt_3Ge$  を生ずる包晶反応を持っていることが認められ、低温度域での Ge の固溶限は約 3.5at%Ge に減少している。Fig.6 に組成の関数としての Pt 固溶

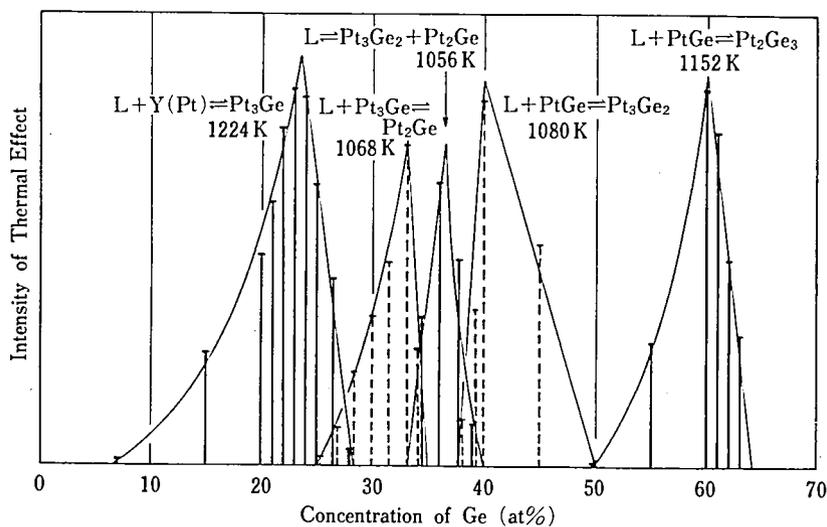


Fig. 4. Intensity of the thermal effects on DTA heating curves associated with invariant reactions in the Pt-Ge system.

Table 2 Crystal structure and lattice parameter of the phases in the Pt-Ge binary system.

Phase	Structure	Lattice Parameter ( $10^{-1}\text{nm}$ )	Reference	Rmark
$\gamma$ (Pt)	Al(Gu)	$a=3.930$ (Pt) $\sim 3.920$ (5at%Ge)	Present Work	Fig.6
$\text{Pt}_3\text{Ge}$	monoclinic $\text{D}_{0c}$ type	$a=7.923, B=7.771, c=5.516$ $B=44.7$	Present Work	Fig.8(23at%Ge)
	$\text{D}_{0c}$ ( $\text{U}_3\text{S}_1$ )	$a=5.499, c=7.933$	Mayer & Schubert	Fig.8
$\text{Pt}_2\text{Ge}$	C22 ( $\text{Fe}_2\text{P}$ )	$a=6.68, c=3.53$	Ellner & Predel	Fig.8(metastable)
			Schubert	
$\text{Pt}_3\text{Ge}_2$	related to the C22 or B31 type	$a=7.549, b=6.854, c=12.240$ $a=7.544, b=3.423, c=12.236$	Present Work	Fig.7(40at%Ge)
			Heinrich & Schubert	Fig.7
			Bhan & Schubert	(not exist)
$\text{PtGe}$	B31 ( $\text{MnP}$ )	$a=6.088, b=5.732, c=3.701$	Pfisterer & Schubert	
$\text{Pt}_2\text{Ge}_3$	resembling the B31 type with order vacancies	$a=16.430, b=3.378, c=6.221$ $a=16.440, b=3.378, c=6.220$ $a=16.441, b=3.377, c=2.909$	Bhan & Schubert	
			Jain & Bhan	
			Schubert	
$\text{PtGe}_2$	C35 ( $\text{CaCl}_2$ )	$a=6.185, b=5.767, c=2.908$	Bhan & Schubert	
Ge	A4 (C)	$a=5.6574$	Straumanis & Aka	

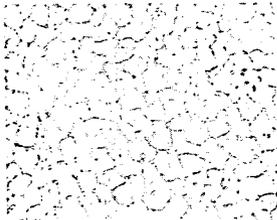


Fig. 5a 26.0at.% Ge alloy heat treated for 40 h at 953 K and water quenched, exhibiting a two phase structure of  $Pt_3Ge$  and  $Pt_5Ge_8$ .

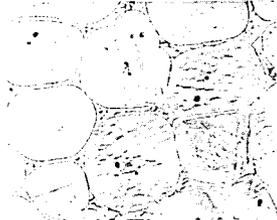


Fig. 5b 26.0at.% Ge alloy heat treated for 10 h at 1123 K and water quenched, exhibiting a two phase structure of  $Pt_3Ge$  and liquid.



Fig. 5c 33.3at.% Ge alloy heat treated for 40 h at 953 K and water quenched, exhibiting  $Pt_3Ge$  single phase structure.



Fig. 5d 36.0at.% Ge alloy heat treated for 40 h at 896 K and water quenched, exhibiting a  $Pt_3Ge$ - $Pt_5Ge_8$  eutectic structure.

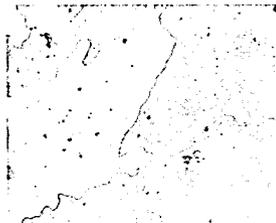


Fig. 5e 40.0at.% Ge alloy heat treated for 40 h at 953 K and water quenched, exhibiting  $Pt_5Ge_8$  single phase structure.

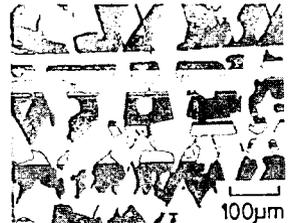


Fig. 5f 78.0at.% Ge alloy heat treated for 2 h at 1123 K and furnace cooled, exhibiting a  $PtGe_2$ -Ge eutectic structure.

Fig. 5 to f. Optical micrographs of several Pt-Ge alloys. alloys.

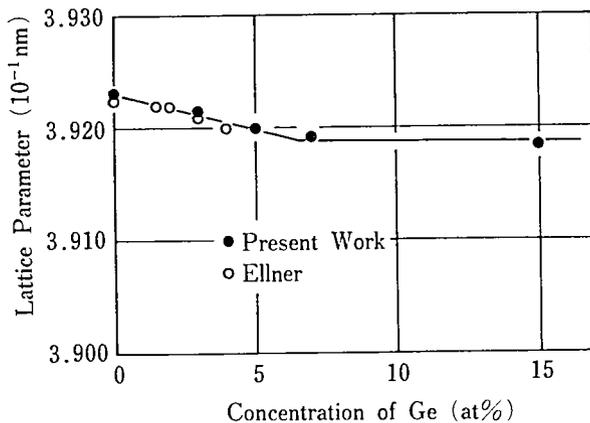


Fig. 6. Composition dependence of lattice parameter of the Pt-Ge primary solid solution, with the data previously reported<sup>17)</sup>.

体の格子定数変化を Ellner の結果<sup>(14)</sup> と一緒に示した。この図によれば本研究結果は彼らの結果とよく一致している。Ge の濃度の増加に伴って Pt 固溶体 (fcc 相) の格子定数は減少し、その固溶限は 6.6at%Ge と見積ることができ、この結果は DTA で得られた値と一致する。Ellner は Pt 族の金属と B-亜族元素との合金系における fcc 相の結晶構造と熱力学的性質との間の関係を議論している<sup>(15)(16)(17)</sup>。三島らは<sup>(18)</sup>B-亜族を溶質とし、fcc 遷移金属および貴金属を溶媒とする固溶体の格子定数を系統的に調べ、電子・原子比

によって整理できると述べており、本実験結果もこれに従っていることがわかる。

Bhan と Schubert<sup>(7)</sup> は  $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  の結晶構造を斜方晶系の一つである B31-type に関連した構造であると指摘し、Jain と Bhan<sup>(5)</sup> は 948K で  $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  が固相変態を持つことを報告した。さらに Jain と Bhan は  $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  の低温で形成される相は超格子で、単位格子の b 軸を 2 倍にしたものであると提案した。Heinrich と Schubert によれば  $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  の結晶構造は、 $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  に特有の構造であると報告している<sup>(11)</sup>。これを確かめるために、 $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  について 2 つの異なった温度、すなわち、1273K と 873K で平衡化した後急冷した X 線回折実験を行った。チャート上では双方に熱処理の差は見られない。ここで得られた粉末 X 線チャートは、先に報告されているデータと合せて Fig.7 に示す。この図に示すよう

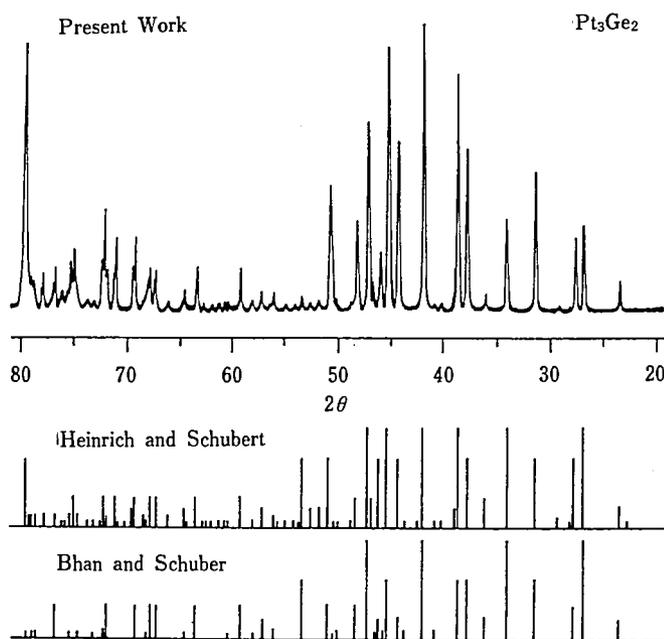


Fig. 7. Comparison of the powder diffraction pattern of  $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  presently determined with that previously reported<sup>(7)(11)</sup>.

にここで得られた X 線回折結果は Heinrich と Schubert が報告した回折線の特徴と同一であると判断できる。一方、Table 2 に示した Bhan と Schubert によって提案された結晶構造の存在を確認することはできなかった。Bhan と Jain<sup>(5)</sup> によって報告されている同一の熱処理条件で、本研究で  $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$  の固相変態を検出できなかった理由は不明である。

本実験で得られた結果と先に報告されたデータを合わせて Table 3 に列記したように、 $\text{Pt}_2\text{Ge}$ 、 $\text{Pt}_3\text{Ge}_2$ 、 $\text{PtGe}$  と  $\text{Pt}_2\text{Ge}_3$  の全ての結晶構造は、NiAs 型 (B8) 結晶構造を基に、原子のずれ、空孔、置き換えにより表現することができる。

$\text{Pt}_3\text{Ge}$  においても低温と高温の 2 つのタイプの結晶構造が存在することが報告されている。Ellner と Predel によれば、低温で形成される相は  $\text{L1}_2$  構造が単斜晶系にゆがんだ

構造であり、 $Pt_3Si$ の低温相と同じ結晶構造である。また、高温で形成される相は $L1_2$ 相が正方晶系にゆがんだ構造であるとしている。しかしながら、本実験で種々の熱処理を行なった $Pt_3Ge$ についてのDTA曲線とX線回折図形上にはこのような固相変態の存在を見出すことはできない。Fig.8に先に報告されたものと共に $Pt_3Ge$ のX線粉末回折図形を示す。この図から1100Kより急冷した場合の $Pt_3Ge$ 相の結晶構造はMayerと

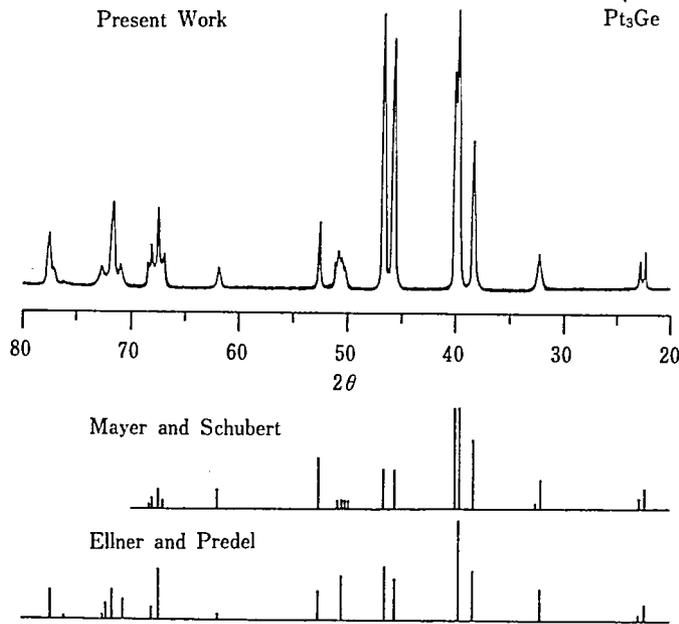


Fig. 8. Comparison of the powder diffraction of  $Pt_3Ge$  presently obtained with that previously reported<sup>(6)(7)</sup>.

Schubertの報告通り、単斜晶系にゆがんだ $L1_2$ 構造であることは明らかである。この結果はEllnerとPredel<sup>(6)</sup>の結論が間違っていることを示している。しかしながら彼等の結論は973Kの高温下で行なったX線回折と熔融状態から急冷した合金を室温でX線回折した結果を基に得られたものである。

したがって正方晶系にゆがんだ $Pt_3Ge$ 相の結晶構造は、Table 2に要約したように液体超急冷によって得られた準安定相であると結論することができる。 $U_3Si$ 型結晶構造と呼ばれている正方晶系にゆがんだ $L1_2$ 構造については研究者により定義が異なり、混乱がある。KimmelとNadiv<sup>(19)</sup>およびKimmel<sup>(20)</sup>は $U_3Si$ 型結晶構造を $DO_c'$ 型と $DO_c$ 型に分類し、2つを区別する必要性を報告している。

$L1_2$ 構造は2種類の原子層からなり、AとB原子が等しく規則的に配列した原子層とA原子だけが占める原子層が、 $\langle 001 \rangle$ 方向に交互に積層した構造である。 $\langle 001 \rangle$ 方向にそって正方晶にゆがんでいるのは面心位置にあるA原子同士が回転し移動することによって引き起こされたものである。 $DO_c$ と $DO_c'$ の2つの異なったタイプの結晶構造が生ずる手順については、それぞれにA原子からなっている列とB原子からなっている

列が $\langle 001 \rangle$ 方向にそった軸上で回転しているところに違いがある。これらの結晶構造については $DO_c$ 型<sup>(20)</sup>に属する $U_3Si$ と $DO_c'$ 型に属する $Pt_3Ga$ <sup>(21)</sup>と $Pt_3Al$ <sup>(21)</sup>について報告されている。 $Pt_3Ge$ についてSchubert<sup>(9)</sup>は、何等かの原因で正方晶にゆがむかわりに単斜晶系に格子がゆがむことや、Pt族の金属と4B-亜族元素とのあいだでできる化合物について報告している。それによれば $Pt_3Ge$ が安定な状態では $L1_2$ 構造が単斜晶系にゆがんだ $DO_c$ 型構造で、 $Pt_3Si$ <sup>(22)</sup>とも同じ構造であり、化学量論的組成からPtの多い側に均一領域がずれることについても報告している。

これらのゆがんだ $L1_2$ 相の存在は、相安定性の観点から次に述べる3つの特徴を持っている。第1は、多量成分の原子半径 $R_A$ は少量成分の原子半径 $R_B$ より大きい。このことはFig.6に示す $Pt_3Ge$ の場合にもあてはまる。第2に、安定存在領域は $A_3B$ 化学量論的組成から多量成分側にずれる傾向がある。Ptをベースとした化合物の中では $Pt_3Ga$ <sup>(21)</sup>、 $Pt_3Al$ <sup>(21)</sup>、 $Pt_3Si$ <sup>(22)</sup>と同様にここで示した $Pt_3Ge$ もこの傾向を明確に示している。第3はこれらの相の電子濃度による相安定性である。3B-亜族元素よりは4B-亜族元素を少量成分とする化合物の方がより広範囲に $L1_2$ 相を安定化させる領域が広がっている。これに対してPt-AlとPt-Ga合金における $L1_2$ 相は化学量論的組成よりもAlやGaの多い側の領域に見い出すことができる。 $U_3Si$ 系結晶構造の記述についての混乱をなくし、Pt-Al、Pt-Ga 2成分系での状態図の研究において $U_3Si$ と $Ir_3Si$ <sup>(23)</sup>の分類を含め、ゆがんだ $L1_2$ 相の結晶系の間関係と、 $Pt_3Al$ と $Pt_3Ga$ の多形変態にかかわる詳細は次報で述べる。

## 結言

Fig.2は本実験で得られた結果を基に作製したPt-Ge 2成分系状態図である。従来報告されている状態図に対して、次に述べる関係について修正を加えた。

- 1) Pt( $\gamma$ ) 固溶体は1224Kで最大6.6at%のGeを固溶し、溶液との包晶反応により $Pt_3Ge$ を形成する。
- 2) 1224Kから常温まで安定に存在する $Pt_3Ge$ 相は、 $L1_2$ 構造が単斜晶系に歪んだ結晶構造である。
- 3) Pt-Ge 2成分系に存在する7つの不変形反応のほとんどの温度は従来の値より5~36K高めである。
- 4) 従来報告されている $Pt_3Ge_2$ 相の948Kでの固相変態は存在しない。

## 参考文献

- (1) D.M.Weese, O.Noguchi, Y.Oya and T.Suzuki: Trans.Japan Inst.Met., 21(1980), 237.
- (2) D.M.Weese, D.P.Pope and V.Vitek: Acta Metall., 32(1984), 829.
- (3) Y.Mishima, Y.Oya and T.Suzuki: MRS Symposia Proceedings Vol.39, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys.C.C.Koch et al. (eds.), North-Holland, New York (1985), P263.
- (4) T.Suzuki and Y.Oya: J.Mater.Sci., 16(1981), 2737.
- (5) K.C.Jain and S.Bhan: Atrans.Ind.Inst.Met., 19(1960), 49.
- (6) M.Ellner and B.Predel: J.Less-Common Metals, 76(1980), 181.
- (7) S.Bhan and K.Schubert: Z.Metallkd., 51(1960), 327.
- (8) H.W.Mayer and K.Schubert: Z.Metallkd., 66(1975), 437.

- (9) K.Schubert : Z.Krist., 148(1978), 221.
- (10) K.Anderko and K.Schubert : Z.Metallkd., 44(1953), 307.
- (11) S.Heinrich and K.Schubert : J.Less-Common Metals, 45(1976), 125.
- (12) H.Pfisterer and K.Schubert : Z.Metallkd., 41(1950), 358.
- (13) Y.Oya and T.Suzuki : Z.Metallkd., (1983), 21.
- (14) T.Straumanis and N.Aka : J.Appl.Pys., 28(1952), 330.
- (15) M.Ellner : J.Less-Common Metals, 60(1978), 15.
- (16) M.Ellner : J.Less-Common Metals, 75(1980), 5.
- (17) M.Ellner : J.Less-Common Metals, 78(1981), 21.
- (18) Y.Mishima, S.Ochiai and T.Suzuki : Acta Metall., 33(1985), 1161.
- (19) G.Kimmel and S.Nadiv : Acta Cryst., B31(1975), 1351.
- (20) G.Kimmel : J.Less-Common Metals, 59(1978), P83.
- (21) T.Chattopadhyay and K.Schubert : J.Less-Common Metals, 41(1987), 19.
- (22) R.Gohle and K.Schubert : Z.Metallkd., 55(1964), 503.
- (23) Y.Oya, Y.Mishima and T.Suzuki : Z.Metallkd., 78(1987), 485.