高圧力下における合金中の拡散と相平衡

南埜宜俊*・荒木秀樹*

Diffusion and Phase Equilibrium in Metal Alloys at High Pressures.

Yoritoshi MINAMINO* and Hideki ARAKI*

Abstract: The properties of materials are considerably changed by high pressures. Therefore, it is possible to obtain the different properties and materials from the usual ones if we apply the high pressure to synthesis of materials. Because metals are extracted from minerals, even intermetallic compounds in alloys have simpler properties and structures than the minerals. Conversely, this simplicity can help us understand the phenomena in alloys under high pressures. This article reviews the diffusion, solid reactions, phase transformations and phase equilibrium in alloys under high pressures.

1. はじめに

新素材の開発には従来の方法とは異なった手法が要求され、その一つの方法として高圧力の利用がある。超高圧という極限状態において、材料特性が大きく変化し常圧力では得ることができない特性及び物質が出現する可能性があり材料工学に新生面が開かれると期待される。近年の高圧力技術の進歩は、金属材料の分野において金属加工技術と複合され、高圧鋳造、爆発成形、CIP、HIP、擬HIP、SHS、高圧押し出し成形、合成、高圧焼結法、固相接合等に応用されている。

高圧力研究の対象となる金属材料分野の領域は圧縮率、電気抵抗、超伝導、熱伝導、状態図、拡散、磁性、合成等とあるが、我々は高圧力下での材料創製は基本的には原子の移動(拡散)と反応(反応拡散)で生じ、析出と相変態等を伴い準安定または平衡状態(相平衡)に近づいて終了するとの立場より研究を行ってきた。金属は鉱物より抽出されたもので、原子の結合も金属結合でありその結晶構造も単純なものが多い。合金においても金属間化合物は比較的複雑な形態をとるが、鉱物に比べるとその構造や現象は単純である。また逆にこれらの単純さが現象の理解を容易にする利点と考えている。ここでは、金属材料の一分野ではあるが、合金中の拡散と相平衡に対する高圧力の影響に関する研究成果について紹介したい

2. 高圧力下の合金中の拡散

1944年にRadavichとSmoluchowski¹⁾はAl-Cu系合金に7000気圧の圧力を負荷し約30%の拡散係数の減少を報告した。これは高圧力下の合金中の拡散研究の最初の報告といえる。今日では、その対象は一般金属中の拡散現象のみならず、Pb、Ti、Na中の高速拡散、拡散係数のArrheniusプロットの曲がりを示すbcc金属の異常拡散、金属中でのC、O、N原子の侵入型拡散等にまで広がり、拡散過程に関係する欠陥と拡散機構についての情報を与えてくれる活性化体積に関する研究がよくなされている。高圧力下の拡散係数の温度依存性は次式で表される²⁾。

$$D(P) = D(0)\exp(-P\Delta V/RT) \quad (1)$$

$$D(0) = D_0\exp\left(\frac{-Q(0)}{RT}\right) \quad (2)$$

$$Q(P) = Q(0) + P\Delta V \quad (3)$$

ここで $D(0)$ と $D(P)$ は0GPaと圧力 P 下での D 、 $Q(0)$ と $Q(P)$ は0GPaと圧力 P 下での活性化エネルギー Q 、 D_0 は頻度因子、 ΔV は拡散の活性化体積である。例として拡散係数の温度依存性をFig. 1に示す³⁾。Al-Ag系合金中の D はArrheniusプロットに対して各圧力ともよい直線性示しているが、拡散が高圧力により大きく抑制されているのがわかる。(1)式に示されるように、2.3GPaの高圧力により $D(P)$ は $D(0)$ より $\exp(-P\Delta V/RT)$ すなわち約1/10程度だけ低下している。 D の温度依存性より得られる拡散の活性化エネルギー Q の圧力依存性をFig. 2に示す³⁾。(3)式に示されるように、 Q は高圧力と共に $P\Delta V$ 量だけ直線的に増大している。これは、高圧力下の活性化エネルギーは原子が完全結晶中の正常な位置からsaddle pointの位置(活性化状態)にジャンプするときの結晶の体積膨張分に相当した

1995年9月13日受理

* 大阪大学工学部材料物性工学科

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1, Yamadaoka, Suita, 565Osaka, Japan

Fig. 1 Temperature dependence of Ag diffusion coefficients in Al at various pressures³⁾.

Fig. 2 Pressure dependence of activation energies of Ag diffusion in Al³⁾.

外界に対する仕事量を含むことを意味し、圧力が大きい場合は、(1)と(3)式にある圧力の項が無視できないことを示している。

拡散速度を示す拡散係数 D を詳しく記述すると、原子空孔を媒介とする拡散機構では

$$D = zfa^2v \cdot \exp\left\{-\frac{(\Delta G_f + \Delta G_m)}{RT}\right\} \\ = zfa^2v \cdot \exp\left\{\frac{(\Delta S_f + \Delta S_m)}{R}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{(\Delta H_f + \Delta H_m)}{RT}\right\} \quad (4)$$

と表される⁴⁾。ここで z は配位数、 f は相関因子、 a はジャンプ距離、 v はジャンプ頻度、 ΔG_f と ΔG_m は欠陥(空孔な

Fig. 3 Pressure dependence of diffusion coefficients of Mg in Al⁵⁾.

ど)の生成と移動に関したGibbs自由エネルギー変化($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; H :エンタルピー、 S :エントロピー)、 R はガス定数、 T は温度である。(2)と(4)式の対比より、

$$D_0 = zfa^2v \cdot \exp\left\{-\frac{(\Delta S_f + \Delta S_m)}{R}\right\} \\ Q(0) = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (5)$$

が得られる。一方、(4)式と熱力学の関係式 $dG = VdP - SdT$ を用いて、 D の圧力依存性から拡散の活性化体積 ΔV が、

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m = -RT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T + RT \left\{ \frac{\partial \ln(zfa^2v)}{\partial P} \right\}_T \quad (6)$$

と導出される⁴⁾。ここで、(6)式の第2項は第1項の2~3%の大きさに過ぎず無視することができる。Al-Mg系の α 相中の拡散係数の圧力依存性をFig. 3に示す⁵⁾。 D の対数は圧力に対して直線的に低下しており、(6)式に従って拡散係数の圧力依存性より ΔV を決定することが出来る。この場合、その傾きより ΔV を評価すると約 $(8.8 \sim 8.9) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ である。

欠陥を含む拡散過程において、原子が拡散するとき完全結晶中の正常な位置(基底状態)から隣接する正常な位置(空孔媒介拡散機構では空孔の存在する位置)へジャンプする際に大きなエネルギーを持った活性化状態を必ず経なければならない。基底状態と活性化状態のエネルギーの差が活性化エネルギーであり、そのときの結晶の体積の差が活性化体積である。原子が空孔媒介拡散機構で拡散するとき、(6)式のように活性化体積は形成の活性化体積 ΔV_f と移動の活性化体積 ΔV_m の和として表される。

Table 1 Activation volumes in metals⁶⁾. (V_0 : molar volume).

structures	defects	ΔV_f	ΔV_m	ΔV
fcc	Monovacancy	0.7 V_0	0.2 V_0	0.9 V_0
	Divacancy	1.0 V_0	0.2 V_0	1.2 V_0
	Interstitial	0	0.2 V_0	0.2 V_0
bcc	Monovacancy	0.4 V_0	0.2 V_0	0.6 V_0
	Divacancy	0.8 V_0	0.2 V_0	1.0 V_0
	Interstitial	-0.2 V_0	0.2 V_0	0

Table 1に示されるように⁶⁾，結晶中の欠陥生成の ΔV_f は，欠陥の種類と結晶構造に依存している．欠陥が単空孔の場合， ΔV_f は単空孔の形成によって生じる体積増加であり，空孔のまわりを取り囲む格子が硬いままであれば原子体積 V_0 に等しいであろうが，例えば，アルミニウム中の空孔の隣接原子が格子定数で示すと空孔の近傍では約12%程内側に緩和するため ΔV_f は原子モル体積 V_0 よりも小さくなる⁷⁾．一方，欠陥の移動の活性化体積の評価は非常に難しいが，実験結果よりおよそ0.2 V_0 程度と報告されている． ΔV_m を0.2 V_0 とすると，Table 1の示すように各欠陥が寄与する拡散機構により生ずる拡散の活性化体積はそれぞれ異なった値を示す．さらに，次式が示すように単空孔と複空孔の寄与の程度も評価することができる⁸⁾．

$$\Delta V_{eff} = \frac{D_1}{D_1 + D_2} \Delta V_1 + \frac{D_2}{D_1 + D_2} \Delta V_2 \quad (7)$$

ここで D_1 ， D_2 ， ΔV_1 ， ΔV_2 はそれぞれ単空孔および複空孔機構の拡散係数と活性化体積である．侵入型拡散機構で拡散するときは ΔH_m と ΔV_m が重要な意味を持ち ΔH_f と

ΔV_f を必要としないため，侵入型拡散機構の ΔV は空孔型の ΔV よりかなり小さくなる．このように，活性化体積は拡散機構を判定する重要な情報となる．

fcc金属ではAl, Au, Ag, Cu等の拡散が最も詳しく研究されているが，ここではAlの拡散機構の検討を述べる⁹⁾．Al中の拡散は空孔を媒介とする拡散機構で生じることは明らかにされている．しかし，熱平衡の原子空孔数は温度と共に増加し，Alの融点近傍ではその濃度が 10^{-3} 程度まで上昇するため，熱平衡においても空孔対すなわち複空孔が存在しうる．このことから，拡散に寄与する空孔が単空孔であるか複空孔であるか議論されてきた．Seegerら¹⁰⁾は，Alの自己拡散のArrheniusプロットが770K付近の温度でわずかに曲がりを持つとして，低温側では単空孔媒介拡散機構であるが融点近傍では複空孔の寄与が50%に達すると主張している．一方，Petersonら^{11),12)}は，LundyとFrändinのデータとボイドの消滅過程の解析からArrheniusプロットは11桁にわたり直線であるとし複空孔の寄与が大きいとは考えられないとしている．さらに，Al中の不純物拡散では，低温度から高温度にわたる精度よい測定ではArrheniusプロットは曲がりを示していない^{11),13)}．拡散機構の手掛かりとなる活性化体積をFig. 4に温度と共に示す³⁾．Alの ΔV は(0.44~1.36) V_2 の範囲に広がっているのがわかる．Butcherら¹⁴⁾による高圧力下のクリープ研究では複空孔の寄与が考え難い低温にも関わらず ΔV は複空孔媒介拡散機構を示す1.36 V_0 であり，BeyelerとAdda¹⁵⁾によるトレーサー拡散からは1.29 V_0 が得られている．一方，転位の焼鈍研究とNMRによる拡散の ΔV の

研究からは単空孔媒介拡散機構を示す(0.44~0.87) V_0 の値が得られている¹⁶⁾．Al中の不純物拡散の ΔV は約(0.8~0.9) V_0 であり，単空孔拡散機構が支配的な領域及びその領域の上限に存在する．このことは比較的高温である約900Kの温度においてもAl中の不純物原子の拡散は主として単空孔を媒介として拡散していることを示している．この不一致についてEngardtら¹⁷⁾は測定に用いられたAlの純度が関係し，5N~6Nの高純度Alでは複空孔媒介拡散機構を示す大きな ΔV ，一方，4N~5NのAlでは単空孔媒介拡散機構を示すモル体積以下の ΔV であると指摘している．このことは，Al中に不純物が存在すると，空孔は空孔と空孔が結合して複空孔

Fig.4 Activation volume for diffusion in Al³⁾.

の形態で存在するより単空孔で存在するか空孔と不純物と結合し空孔-不純物対を形成する傾向が強いと解釈でき、空孔-空孔の結合エネルギーと空孔-不純物原子の結合エネルギーが重要な役割を果たしていると類推される。

Table1に示されるようにbcc構造で単空孔が寄与するとき ΔV は $0.6V_0$ であるが、アルカリbcc金属のNaでは、その活性化体積が $0.52V_0$ と報告されている¹⁸⁾。また、Fe-V系のbcc構造の α 相中の相互拡散の ΔV は $0.45V_0$ から $0.6V_0$ を示している¹⁹⁾。bcc金属の拡散の ΔV はfcc金属のそれに比べて小さい。これは、bcc金属中の空孔及び拡散の活性化状態でのSaddle pointにおけるまわりの原子による緩和が大きいことを示している。

空孔媒介拡散機構以外では、fcc金属のPb中のPb原子の ΔV は約 $0.7V_0$ であり単空孔が寄与する拡散機構で拡散が生じているが、Pb中の高速拡散を示すCu, Au, Ni, Zn原子の ΔV は約 $0.2V_0$ と低く、空孔を必要としない格子間拡散機構の様なものでそれらの拡散が生じていると考えられている²⁰⁾。また、bcc構造の α -FeとV中に侵入型位置を占めるO, C, N原子の活性化体積は、ほぼ0から $0.2V_0$ と小さい値であり、侵入型拡散機構で拡散することを示している²¹⁾。

3. 高圧力下の異種金属間の反応

異種金属間の反応によって、拡散領域に中間相が生成される反応拡散は物質合成が反応をとまなう場合に重要な現象である。高圧下の反応拡散としてはアルミニウム系が最も多く報告されており、Al-Ag²²⁾、Al-Cu²³⁾、Al-Mg²⁴⁾、Al-Ni²⁵⁾⁻²⁷⁾、Al-U系^{25),28)-30)}があげられる。Al-Ag系の反応拡散による ζ 相の成長への高圧力の影響の結果の例をFig. 5に示す²²⁾。各圧力下での ζ 相の成長は放物線則に従っているが、3.0GPaの高圧力は0GPaのものとは比べて約1/4程度に相成長を抑制している²²⁾。 ζ 相中の拡散の ΔV は $0.74V_0$ そして ζ 相の成長の ΔV は $0.67V_0$ であることから ζ 相の相成長は単空孔媒介拡散機構に支配されていることがわかる。一般に圧力は拡散現象を抑制し拡散が律速する相成長は同様に圧力により抑制されるものである。

しかし、Al-U系ではLeClaireら²⁹⁾によると圧力と共に Al_3U 相の相成長率が増大し、圧力は相境界濃度に大きな影響を与えるが拡散係数に殆ど影響しないとの報告がある。Castleman²⁸⁾の詳細な研究によると同様に Al_3U 相の成長は圧力により促進され放物線則に従うが、この相成長の促進は圧力による相境界濃度の変化によるのではなく拡散により生じたKirkendall voids (Kirkendall voidsが拡散領域に生じると、生成相界面での剥離または拡散できる有効面積が減少するため、拡散による物質の流れと相成

Fig.5 Effect of high pressure on growth of ζ phase between Ag and Al metals²²⁾.

長は見かけ上遅くなる)が圧力により機械的に閉じて消滅することによるものと明らかにしている。圧力によりKirkendall voidsが消失することはAl系以外ではAg-Sb³¹⁾、Cu-Tl³²⁾、Ni-Nb系³³⁾でも報告されておりAl-U系に限られたものでない。

Al-Cu系では純銅とアルミニウムの常圧力下の固相反応で生じる相以外に高圧力下ではさらに β 相が銅側に生成することが確認されている²³⁾。一方、Al-Mg系では高圧により反応相が消失するのが報告されている²⁴⁾。常圧力下では金属間化合物相の β 相と γ 相が観察されるが高圧力下では γ 相のみであり高圧力により β 相が不安定になり消失している。これは後で述べる高圧力下の相平衡と関連しており、2.2GPaの高圧力により β 相が不安定になり包析反応により消失したためである。

4. 高圧力下の合金中の相変態

高圧力下での純金属での相変態の研究対象は主に高压相の出現、その結晶構造と特性の解明、相変態温度の圧力依存性等に集中しているといっても過言でない。一方、合金においても規則-不規則変態温度の圧力依存性の研究³⁴⁾などの報告があるが相変態の速度論的な立場からの報告も多い。ここでは、相変態速度に及ぼす高圧の影響に絞って紹介したい。

合金中の相変態速度に及ぼす高圧の影響が調べられたのは、Al合金、Pb合金、Fe合金中の時効効果を対象とした1935年のWertの研究が最初であろう³⁵⁾。鉄合金でのオーステナイト相からのパーライト変態については、高圧力によりパーライトの生成速度は非常に遅れることが報告されている³⁶⁾。高圧力下で得られる等温変態図は常圧力下のものと同形を示すが、変態開始時間は圧力により非常に長時間側に移るとともにわずかに低温側に下がる。このことから、高圧力下においては、成長速度の遅

Fig.6 Optical microstructure after aging at 648K for 28.8ks at 0, 0.52 and 2.1GPa⁴⁰⁾.

延にくらべて核発生速度が大きく影響を受けたものと推察されている。また、高圧力下におけるマルテンサイト変態については、マルテンサイト変態開始温度(M_s 点)が約40K/GPaの低下を示すと共に、熱力学的計算から M_s 点の計算を行い高圧力下の M_s 点の予測がなされている³⁷⁾。最近では、掛下ら³⁸⁾は等温マルテンサイト変態速度に及ぼす静水圧効果の理論的予測に成功している。

HilliardとCahn³⁹⁾によって、Al-4.5mass%Cu合金の θ 相の連続析出に対する高圧効果が調べられている。それによると、676Kの温度において3GPaの圧力により析出速度が1/40に減少し、その原因として過冷度(駆動力)に対する圧力効果はほとんどなく、拡散速度もしくは界面移動に対する圧力効果が主体で、析出の活性化体積が $0.7V_0$ であったことからAl中のCuの拡散が θ 相析出の律速段階であるとしている。一方、不連続析出がAu-30at%Ni合金とPb-7.5mass%Sn合金で調べられており、析出速度が圧力に対して大きな影響を受けず拡散への圧力効果から期待されるものよりその効果は小さいと報告している。しかし、南埜ら⁴⁰⁾によるCu-9at%In合金での不連続析出では、Fig. 6に示すように、粒界から発生した不連続析出は高圧力により大きく抑制されている。常圧に比べると2.1GPaの高圧力は成長速度を約1/5に減少させ、最大成長速度を示す温度を高温側に移動させている。成長速度 G の圧力依存性を次式に示すように、駆動力 ΔF 、先進粒界の幅 δ 、粒界拡散係数 D_G 、ラメラ間隔 L の各因子の圧力依存性で評価し検討した結果より、不連続析出の成長速度は粒界拡散係数の圧力による低下と先進粒界が圧力に対して敏感な構造を持ちその幅が大きく減少したことによることを明らかにした。

$$\frac{\partial \ln G}{\partial P} = \frac{\partial \ln(-\Delta F)}{\partial P} + \frac{\partial \ln \delta}{\partial P} + \frac{\partial \ln D_G}{\partial P} - \frac{2 \partial \ln L}{\partial P} \quad (8)$$

アモルファスの結晶化に対する高圧の影響はPd₈₀Si₂₀系

⁴¹⁾、Fe-B系⁴²⁾で報告されている。これらの材料の結晶化は圧力により遅れることが観測されている。彼らによると、この遅延は結晶化の拡散が圧力により低下したものととしている。

以上のように、高圧力による相変態への作用は複雑であるが、相変態の熱力学的な要因と相変態の動力学的な要因に作用すると考えられる。高圧が作用すると考えられる要因を列挙すると、熱力学的要因として、(1)相平衡、(2)相変態の駆動力、(3)転位、粒界等の欠陥のエネルギー等があげられる。また、動力学的要因としては(1)拡散速度、(2)界面反応、(3)相変態又は析出形態、(4)熱履歴等が考えられる。このような多くの因子が関与する相変態自身が複雑であることから、圧力効果を受けた相変態速度の因子の同定と定量的な評価は一般的には困難であろう。

5. 高圧力下の相平衡

金属材料の相平衡への圧力効果の研究は約1世紀前に始まったが⁴³⁾、その研究の多くは純金属を対象としており、一成分系の高圧力下の状態図研究は比較的多く状態図集が出版されている⁴⁴⁾。一方、高圧力下の合金の状態図の精力的な研究は1960年頃から鉄系合金で始められ、測定と共に熱力学より高圧力下の状態図計算の試み⁴⁵⁾も行われ、1970年代以降もこの分野の研究は続けられ成果が蓄積されているが、残念ながら、高圧力下の2元系状態図のデータの蓄積量は少ない。

高圧力下の金属、半金属元素に対する圧力効果から、岩崎⁴⁶⁾によると元素を3つのグループに分けることができる。(1)常圧力の構造が高圧力においても安定であるもの：Al, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, In, Pb, Zn, Cd, Na, K, V, Nb, Mo等、(2)常圧力下において多形を示し、その変態温度に著しい圧力依存性を示すもの：Sr, La, Pu, U等、(3)高

Fig.7 Experimental data and calculated lines in the phase diagram of Al-Si system at a)0GPa and b)2.1GPa⁴⁷⁾.

圧力下で変態を起こし、常圧力下とは異なる構造に変わるもの：Mg, Ti, Pr, Nd, Fe, Ba, Hg, Si, Sn, Bi, Te, Ga, Ge, Ce 等がある。これらの分類から、より対称性の高い構造をもち金属特性の強い元素が高圧力下で安定であるが、対称性の低い構造で金属的特性の薄い元素は変態を起こしやすいことが指摘されており、合金においてもこの傾向がみられる。しかし、多成分系合金への高圧力の影響は、熱力学の相律が示唆する様に合金成分が増えるほど材料の熱力学的自由度は増すので単純な純金属と違って複雑になる。

2 元系状態図への高圧力の影響についての例として Al-Si 系の高圧力下の状態図を Fig. 7 に示す⁴⁷⁾。高圧力によりアルミニウム中へのシリコンの固溶度は大きく広がり、最大固溶度は 0GPa の 1.58at%Si から 2.1GPa の 4.9at%Si と約 3 倍の広がりがある。共晶温度は圧力により上昇し、共晶濃度は高シリコン側へと移動している。高圧力下の状態図計算は、次式に示されるように常圧力下で測定された自由エネルギーに PV 項を考慮して高圧力下の自由エネルギーを評価し平衡する 2 相の濃度を計算することによりなされている。実線は状態図計算の結果であり測定値とよい一致を示している。Gibbs の自由エネルギーは

$$G = U - TS + PV \quad (9)$$

と表される。ここで U は内部エネルギー、 S はエントロピー、 V は相のモル体積である。常圧力下では固相及び液相の体積は気体に比べて小さいことより PV 項は U 及び TS 項に対して無視できるが、高圧力下では U 及び TS 項の大きさに近くなる。即ち、熱的に安定な相はある条件においては最小の自由エネルギーを持つことから、高温で低圧下ではエントロピー項が大きいので低密度構造が有利である。しかし、高圧力下では PV 項が重要になり安定相は高密度で高配位数を持つ構造が有利となる。Al-Si 系合金はモル体積が濃度に対して複雑な変化をせず、高圧力により Al-Si 系状態図はその形状に大きな変化を示さず各相の存在領域を変えることになる。ここでは、Si がダイ

ヤモンド構造で非常に疎な構造を持ち Al が fcc 構造と最密な構造をとることから高圧力下では Al の fcc 相が最も安定でありその存在領域を広げている。Al-Ge 系の状態図⁴⁸⁾も Al-Si 系と類似した傾向を示す。一方アルミニウム中の銀と Zn の固溶度は、高圧力により著しく減少し α 相の存在範囲が狭くなっている^{49), 50)}。Al-Cu 系ではアルミニウム中の銅の固溶度は同じ温度で比較するとあまり変化せず固溶度がわずかに広がる程度であるが最大固溶度では 0GPa の 2.57at%Cu から 6.6GPa では 8at%Cu へ大きく固溶度を広げている⁵¹⁾。このような固溶度の圧力による変化は Banova⁵²⁾ と妹尾⁵³⁾ によって計算されており、圧力により固溶度が広がるのは、Al-Au, Al-Be, Al-Cd, Al-Cu, Al-Fe, Al-Ga, Al-Ge, Al-Ni, Al-Sn, Al-Sb, Al-Si, Al-Ti, Al-V 系であり、減少する系として Al-Ag, Al-Ca, Al-Li, Al-Mg, Al-Mn, Al-Zn である。このようにアルミニウム合金は圧力により固溶度が増加するものが多い。高圧力を用いて合金の固溶限を変えることは固溶体強化法と結び付けることにより新しい高強度材料を得る可能性を持つ。更に材料の機械的特性や腐食等の化学的特性も変化させることができ、金属組織制御工学の点からも興味深い。

一方、モル体積が濃度に対して複雑な変化をする場合には、高圧力下で包晶、包析、共晶、共析反応が生じる可能性が指摘されている。モル体積が複雑に変化する例ではないが、Fe-Mo 系の高圧力下の状態図を Fig. 8 に示す⁵³⁾。0GPa の状態図が示すように Fe-Mo 系の γ -Fe は A_3 点と A_4 点を結ぶ γ -ループを形成する。剛体球モデルによる fcc 構造の γ -Fe と bcc 構造の α -Fe の原子充填密度はそれぞれ 74% と 68% である。3.2GPa の高圧力下においては高密度構造 γ -Fe の γ -ループは圧力とともに拡大し、ついに中間相と平衡することになり、 $\alpha \rightarrow \gamma + \mu$ の共析反応と $\gamma + \lambda \rightarrow \alpha$ の包析反応が生じる。このように高圧力により状態図は大きく変化することがわかる。

材料の存在状態は圧力(P)-温度(T)-組成(C)の 3 つのパラメータで規定されるが、従来の材料開発では、熱処理

Fig. 8 Phase diagrams in the Fe-rich side of Fe-Mo system at a) 0 GPa, b) 2.1 GPa and c) 3.2 GPa⁵³⁾.

条件や合金添加による改良すなわち T と C を変化させているに過ぎず、圧力を積極的に活用していない。材料開発に高圧力の利用を促進するために高圧力下における合金の存在状態を示す状態図の整備が是非とも必要である。

6. 最後に

高圧力は金属材料の特性を大きく変えることができる因子であるが、高圧力下の材料の知識の蓄積はまだまだ充分であるとはいえない。合金を中心にまとめたが、他の材料すなわち鉱物やセラミックスにおいて興味深いことが報告されている。高圧力により状態図が大きく変化したり、高圧力により新しい相が出現したり消失したりすることより、材料工学への高圧力の利用は大きな可能性を持っているといえよう。

文 献

- 1) Radavich, F. J. and Smoluchowski, R. S. (1944): Influence of pressure on intermetallic diffusion. American Phys. Soc., **65**, 62.
- 2) Girifalco, L. A. (1964): Diffusion in solid at High pressures. In: K. A. D. Gschneider, Jr., Hepworth, M. T. and Parlee, N. A. (ed.): *Metallurgy at High Pressures and High Temperatures*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, pp. 260-279.
- 3) 南埜宜俊, 山根寿己, 下村昭夫, 島田昌彦, 小泉光恵, 小川紀之(1984): 高圧力下におけるAl-Ag合金中の相互拡散. 軽金属, **34**, 174-181.
- 4) Shewmon, P. (1989): *Diffusion in solids*. The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, pp. 68-86.
- 5) Minamino, Y., Yamane, T., Shimomura, A., Shimada, M., Koizumi, M. and Ogawa, N. (1983): Effect of high pressure on interdiffusion in an Al-Mg alloy. J. Mater. Sci., **18**, 2679-2687.
- 6) Lazarus, D. (1983): Diffusion under high pressures. In: *DIMETA-82, Diffusion in Metals and Alloys*, Diffusion and Defect Monograph Ser., No.7, Trans Tech. Pub. pp. 134-144.
- 7) Hassen, P. 著 (1981): 金属強度の物理学: 岸輝雄, 伊藤邦夫, 大塚正久, 栗林一彦, 共訳, アグネ, pp. 187-190.
- 8) Rein, G. and Mehrer, H. (1982): Effect of hydrostatic pressure and temperature on the self-diffusion rate in single crystals of silver and gold. Phil. Mag. A, **45**, 467-492.
- 9) 南埜宜俊, 山根寿己, 荒木秀樹(1989): 高圧力下におけるアルミニウム合金中の拡散と状態図. 軽金属, **39**, 921-929.
- 10) Seeger, A. Wolf, D. and Mehrer, H., (1971): Analysis of tracer and nuclear magnetic resonance measurements of self-diffusion in aluminium. Phys. Status Solidi (b), **48**, 481-496.
- 11) Peterson, N. L. and Rothman, S. J. (1970): Impurity diffusion in aluminum. Phys. Rev. B, **1**, 3264-3273.
- 12) Peterson, N. L. and Rothman, S. J. (1978): Isotope effect for diffusion of zinc and copper in aluminum. Phys. Rev. B, **17**, 4666-4673.
- 13) Fujikawa, S. and Hirano, K. (1971): Diffusion of gold and copper in aluminum. Trans. JIM, **12**, 434-441.
- 14) Butcher, B. M., Hutto, H. and Ruoff, A. L. (1965): Activation volume and energy for self-diffusion in aluminum. Appl. Phys. Letters, **7**, 34-35.
- 15) Beyeler, M. and Adda, Y. (1968): Determination des volumes d'activation pour la diffusion des atomes dans l'or, le cuivre et l'aluminium. J. Phys., **29**, 345-352.
- 16) Norris, D. I. R. (1966): The effect of pressure on the annealing of dislocation loops in aluminium. Acta Met., **14**, 291-296.
- 17) Engardt, R. D. and Barnes, R. G. (1971): Nuclear-magnetic-resonance determination of the activation volume for self-diffusion in aluminum. Phys. Rev. B, **3**, 2391-2400.
- 18) Nachtrieb, N. H., Weil, J. A., Catalano, E. and Lawson, A. W. (1952): Self-diffusion in solid sodium. II. the effect of

- pressure. J.Chem. Phys., **20**, 1189-1195.
- 19) Hanneman, R. E., Ogilvie, R. E. and Catos, H. C. (1965): Effect of high pressure on the Fe-V system part I: chemical interdiffusion. Trans. Met. Soc. AIME, **233**, 691-699.
 - 20) Warburton, W. K. and Turnbull, D. (1975): Fast diffusion in metals. In: Nowick, A. S. and Burton, J. J. (ed.) : *Diffusion in solids, recent development*. Academic Press, New York, pp. 171-229.
 - 21) Ott, A. (1971): Effect of hydrostatic pressure on the diffusion of silver in indium. phys. stat. sol. (b), **43**, 213-219.
 - 22) Minamino, Y., Yamane, T., Ueno, S., Koizumi, M., Ogawa, N. and Shimada, M. (1984): Effect of high pressure on react diffusion in Al-Ag system. Metal Sci., **18**, 419-425.
 - 23) 南埜宜俊 (1986): アルミニウム合金中の拡散の研究, 大阪大学学位論文, pp. 89-95.
 - 24) Minamino, Y., Yamane, T., Miyake, T., Koizumi, M. and Miyamoto, Y. (1986): Effect of high pressure on diffusion reactions and phase diagram in Al-Mg system. Mater. Sci. and Tech., **2**, 777-783.
 - 25) Subramanyam, D., Notis, M. R. and Goldstein, J. I. (1985): Pressure effects in multiphase binary diffusion couples. Met. Trans. A, **16A**, 605-611.
 - 26) Castleman, L. S. and Seigle, L. L. (1958): Layer growth during interdiffusion in the aluminum-nickel alloy system. Trans. Met. Soc. AIME, **212**, 589-596.
 - 27) Storchheim, S., Zambrow, J. L. and Hausner, H. H. (1954): Solid state bonding of aluminum to nickel. J. Metals, **6**, 269-274.
 - 28) Castleman, L. S. (1961): Layer growth during interdiffusion on the aluminum-uranium alloy system. J. Nucl. Mater., **3**, 1-15.
 - 29) LeClaire, A. D. and Bear, I. J. (1956): The interdiffusion of uranium and aluminium. J. Nucl. Ener., **2**, 229-242.
 - 30) Adda, Y. and Beyeler, M., Kirianenko, A. and Pernot, B. (1960): Influence de la pression sur la diffusion dans les systemes U-Al, U-Cu, U-Ni. Mem.Sci.Rev.Metallurg. **57**, 423-434.
 - 31) Behera, S. K. and Brown, L. C. (1969): Stress-enhanced growth of Ag₃Sb in silver-antimony couples. Trans. TMS-AIME, **242**, 2343-2346.
 - 32) Brown, L. C., Sanderson, C. C. and John, C. St. (1966): Stress-enhanced diffusion in copper-tellurium couples. Trans. Met. Soc. AIME, **236**, 1589-1593.
 - 33) Muramatsu, P. Y., Rous, F. and Vignes, A. (1975): Influence de la pression sur la croissance des couches des composés intermetalliques dans les couples de diffusion niobium/nickel. Trans. JIM., **16**, 61-71.
 - 34) 岩崎 博 (1982): 高圧力下の規則合金. 金属物理セミナー, **5**, 129-140.
 - 35) Wert, L. R. (1935): The effect of high hydrostatic pressures on aging. Trans ASM, **23**, 633-643.
 - 36) 藤田充苗, 鈴木正敏 (1971): 鉄-炭素系合金および実用鋼の等温変態におよぼす圧力の影響. 鉄と鋼, **57**, 82-95.
 - 37) 藤田充苗, 内山郁, 鈴木正敏 (1974): 鉄-炭素系合金の高圧下におけるMS温度およびマルテンサイト組織. 鉄と鋼, **60**, 58-70.
 - 38) 掛下知行, 山岸昭雄, 遠藤将一 (1993): 等温vs.非等温マルテンサイト変態の統一的理解を与える新しい熱力学的アプローチ. 日本金属学会報, **32**, 591-600.
 - 39) Hilliard, J. E. and Cahn, J. W. (1960): The effect of high pressures on transformation rates. In: *Progress in very high pressure Research.*, Bundy, F. P. et al., (ed.), Proceedings of International Conference held at Bolton Landing, Lake George, New York, John Wiley & Sons, New York pp. 109-125.
 - 40) Yamane, T., Minamino, Y., Sumida, T., Miyamoto, Y. and Araki, H. (1991): Discontinuous precipitation in a Cu-In alloy under high pressure. Z. Metallkde., **82**, 957-960.
 - 41) Iwasaki, H. and Masumoto, T. (1978): Effect of high pressure on the crystallization of an amorphous Pd₈₀Si₂₀ alloy. J. Mater. Sci., **13**, 2171-2176.
 - 42) Ogawa, Y., Endo, S., Kiritani, M., Fujita, F. E. and Fukizawa, A. (1984): Effect of pressure on the crystallization of amorphous Fe-B alloys. Jap. J. Appl. Phys., **23**, 142-145.
 - 43) Bridgman, P.W. (1952): *The Physics of High Pressure*. G.Bell & Sons, Ltd., London, 1-29.
 - 44) Tonkov, E. Yu. (1979): *Phase Diagrams of Elements under High Pressure*. Nauka Publish, Moscow, in Russian.
 - 45) Kaufman, L. (1963): Phase equilibria and transformations in metals under pressure. In: *Solids under high Pressure*. Paul, W. and Warschauer, D. M., (ed.), McGraw-Hill, New York, pp. 304-356.
 - 46) 岩崎 博 (1974): 高圧力下における金属・合金の結晶構造. 日本金属学会報, **13**, 37-48.
 - 47) 南埜宜俊, 山根寿己, 佐藤 務, 宮本欽生, 岡本 平, 荒木秀樹 (1988): 21000気圧下のAl-Si系状態図の測定と計算. 軽金属, **38**, 800-806.
 - 48) Minamino, Y., Yamane, T., Araki, H., Adachi, T., Kang, Y. S., Miyamoto, Y. and Okamoto, T. (1991): Isobaric sections of the aluminum phase field in the Al-Ge phase diagram at high pressures up to 2.6 GPa. J. Mat. Sci., **26**, 5623-5630.
 - 49) 南埜宜俊, 山根寿己, 上埜修司, 小泉光恵, 小川紀之, 島田昌彦, (1984): Al中のAgの固溶限への高圧力の影響. 日本金属学会誌, **48**, 478-481.
 - 50) 康燕生, 荒木秀樹, 南埜宜俊, 山根寿己, 佐治重興, 東賢一, 宮本欽生 (1993): 高圧力下のAl-Zn系状態図. 日本金属学会誌, **57**, 990-997.
 - 51) 妹尾允史 (1986): 超高圧による材料特性の制御-熱処理条件の飛躍的な拡大. 塑性と加工, **27**, 464-472.
 - 52) Banova, S. M., Korsunskaya, I. A., Kuznetsov, G. M. and Sergeyev, V. A. (1979): Influence of high pressures on phase equilibria in the system aluminium-germanium. Phys. Met. Metall., **46**, 58-63.
 - 53) 南埜宜俊, 山根寿己, 荒木秀樹, 平木昭敏, 宮本欽生 (1988): 高圧力下のFe-Mo系のFe側状態図. **74**, 733-740.