解説

高圧力下におけるアルミニウム合金中の拡散と状態図

南埜 宜俊*・山根 寿己*・荒木 秀樹*

Diffusion and phase diagrams of aluminum alloys at high pressures

Yoritoshi MINAMINO*, Toshimi YAMANE*
and Hideki ARAKI*

1. はじめに

超高圧という極限状態においては、材料の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および物質が出現する可能性があり、材料科学に新生面が開かれると期待される。また、工業的には新素材の開発が永年にわたり行われているが、その開発には従来の方法とは異なった手法が必要である。その一つの方法として高圧力の利用がある。高圧力を利用した物質合成では、特に人工ダイヤモンドと立方晶ボロンナイトライドの合成がよく知られている。日本では、直径1 cmで5~9カラットという大型合成ダイヤモンド単結晶の量産技術が確立され、半導体の実装に用いられるボンディングツールや半導体デバイス用放熱基板として製品化されている¹⁾。

しかし、技術的に研究が困難であるために高圧力下の材料研究は進んでおらず、世界的にも研究者人口は少ないといえるが、日本以外に米国でのGeneral Electric社、ソ連での高圧物理研究所、ポーランドでは科学アカデミーの高圧研究所、南アフリカの国立材料研究所等が有名で研究が精力的に進められている。物質合成は、原子の移動と反応を伴い、非平衡状態で終るか又は平衡状態へと近づくことからなり、高圧力下の物質合成の基礎として高圧力下の拡散現象と状態図の研究は重要な意義を持っている。また、高圧力下の拡散研究は拡散機構に対する重要な情報である活性化体積を与えてくれる²⁾。

ここでは、アルミニウムに関係する高圧力下の拡散現象と状態図研究について基礎的な研究成果をまとめる。

2. 高圧研究の歴史

表1に高圧力研究の歴史について示す。高圧力研究は1662年のBoyleの法則の発見に始まるというてよいが、

20世紀前半までは大きな進歩はない。しかし、Bridgmanのノーベル賞受賞とダイヤモンド合成以来、地球科学分野のみならず高圧力下の材料物性の研究は飛躍的に進歩した。これらの研究には、圧縮率、抵抗、超伝導、熱伝導、状態図、拡散、磁性等が含まれるが、高圧力下の物質合成の基礎となる原子の拡散現象と状態図の研究の歴史は比較的浅い。

1913年に高圧力下の固体内の拡散現象の報告³⁾が行われてから31年後の1944年に、RadavichとSmoluchowskiによってAl-Cu系合金の拡散に対する圧力の影響⁴⁾が調べられ、高圧力下のアルミニウム中の拡散研究の最初の報告といえる。現在では、拡散係数の圧力依存性から決定される活性化体積より拡散機構を同定する研究がよくなされている。その対象はPb, Ti, Na中の高速拡散であり、その拡散機構の同定のためになされている⁵⁾。アルミニウムについては、アルミニウム中の拡散係数のArrheniusプロットの曲がり方が興味深いことから⁶⁾高圧力下の拡散研究が報告されている。

一方、金属材料の相平衡への圧力効果は報告が始まって約1世紀が過ぎているが⁷⁾、研究の多くは純金属を対象としており、合金に関係する研究は非常に少ない。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も行われた²⁾。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。

高圧力技術は金属加工技術と複合され、数多くの技術に広範囲に応用されている。高圧押出加工、高圧鋳造法、高圧焼結法、熱間等方圧成形法(HIP)、爆発成形法などがある。HIPは粉末冶金製品の空隙を潰すことにより、真密度焼結品を作るために開発されたが、高価で時間がかかるために完全に等方圧でなくとも安価に真

* 大阪大学工学部(吹田市)。Faculty of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka).

受理日:平成元年8月28日

表 1 高圧力研究の歴史

年代			
1600			
	1662	R. Boyle	Boyle の法則
	1672	J. Canton	水の圧縮試験
1700			
	1769	J. Watt	蒸気機関
	1787	J. A. C. Charles	PV=RT
1800			
	1802	L. J. Gay-Lussac	
	1859	J. P. Joule	断熱圧変化
	1861	T. Andrew	臨界点の発見
1900			
	1913	J. Johnston et al.	高圧下の固体内拡散の報告 アンモニア合成 (高圧下の化学工業)
	1935	L. R. Wert	高圧下のアルミニウム合金の時効
	1944	F. J. Radavich et al.	高圧下の Al-Cu 合金の拡散
	1946	P. W. Bridgman	高圧研究によるノーベル賞
	1955	G. E. in USA	ダイヤモンド合成
	1960		均一圧加工
	1962		金属の静水圧押し
近年			HIP, 高圧鋳造, 爆発成形, 高圧焼結, 自己燃焼, 拡散接合

密度焼結品を成形できる擬 HIP 法が開発されている。その他、軽金属を高圧ちっ素ガス中で自己燃焼させ軽金属のちっ化物を合成する方法が精力的に研究され、新素材開発としても多に期待される分野であろう。

3. 高圧力の発生

圧力の単位は工業的に“気圧または kgf/cm^2 ”, 学術的に“Pa”が用いられ 1 GPa はほぼ 10000 気圧に相当する。圧力は静的高圧力と動的高圧力に分類することができ、前者は圧縮を利用して得ることができ、後者は爆発または衝突による衝撃波を利用して得られる^{8),9)}。

静的高圧力は一定の圧力を長時間保持できる圧力であり、流体圧縮と固体圧縮法により得られる。流体圧縮法とはガスまたは液体を容器に導入し圧縮する方法であるが、構造的に安全性と圧力シール技術の限界より高圧力が得られず、0.3 GPa 程度の圧力がよく用いられている。また高温、大径、反応性ガス等の対策に困難な問題を抱えている。一方、固体圧縮法は高圧セル内に試料、ヒーター、熱電対、そして圧力媒体を組み込み高温高圧力を発生する方法であり、圧力媒体として固体が利用される。ピストン-シリンダー型装置、ベルト型装置、ブリッジマンアンビル型装置、多面体アンビル型装置、ダイヤモンドアンビル型装置等があり、2~10 GPa 程度の

高圧力が長時間にわたり得られ、高圧力下で試料を高温に加熱し保持できる。これらは物質合成、固相反応、相平衡、物理的性質の測定に最も一般的に用いられている。

動的高圧力の発生については、爆薬の爆発の際の圧力を直接利用した方法、爆薬の爆発ガスを利用して飛翔板を試料に衝突させる方法、磁場によるローレンツ力を利用する方法などがある。これらの方法で得られる圧力は 1000 GPa 程度の超高圧力に到達したという報告があるが、圧力発生時間は $\text{ms} \sim \mu\text{s}$ と非常に短い。

4. 高圧力下の拡散現象

拡散現象は Fick の第 1 法則で記述されることはよく知られている。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1)$$

ここで J は拡散流、 D は拡散係数、 C は濃度、 X は距離である。拡散速度を示す D を決定するために濃度の異なった合金を接合し拡散対とする。拡散対を高温で保持し、それらの合金間で拡散を生じさせると濃度分布は典型的な S 字曲線を示す。図 1 に 0 GPa (1 気圧であるが 0 GPa と記述する) と 2.4 GPa の圧力下で拡散焼鈍した Al-Mg 系の拡散対の濃度分布曲線の例を示す¹⁰⁾。拡散路離は 0 GPa のものに比べて 2.4 GPa のものは短く、

図1 0 GPaと2.4 GPaの圧力下で拡散焼鈍したAl-Mg系拡散対中の濃度分布曲線¹⁰⁾

図2 高圧力下のAl-Ag系アルミニウム合金中の拡散係数の温度依存性¹¹⁾

拡散が高圧力により大きく抑制されているのが分かる。

図2にAl-Ag系合金中の D の温度依存性を示す¹¹⁾。2.3 GPaの高圧力下の D は0 GPaの D の約1/10程度に低下している。高圧力下の拡散係数 $D(P)$ の温度依存性は次式で表される¹²⁾。

$$D(P) = D_0 \exp \left[- \left(Q(0) + P\Delta V \right) / RT \right] \quad (2)$$

すなわち、

$$D(P) = D(0) \exp \left[- P\Delta V / RT \right]$$

$$D(0) = D_0 \exp \left[- Q(0) / RT \right] \quad (3)$$

$$Q(P) = Q(0) + P\Delta V \quad (4)$$

ここで D_0 は頻度因子、 R はガス定数、 T は温度、 $D(0)$ と $Q(0)$ は0 GPa下での D と Q 、 P は圧力、 $D(P)$ と $Q(P)$ は圧力 P 下での D と Q 、 ΔV は拡散の活性化体積である。(3)式に示されるように高圧力により $D(P)$ は $D(0)$ より $\exp \left[- P\Delta V / RT \right]$ だけ低下する。(2)式のようにArrheniusプロットに対して高圧力下の拡散係数 $D(P)$ はよい直線性があり、その傾きから拡散の活性化

図3 Al-Ag系アルミニウム合金中の拡散の活性化エネルギーの圧力依存性¹¹⁾

エネルギー Q が得られ、その Q を図3に示す¹¹⁾。(4)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。圧力が大きい場合は、(3)と(4)式にある圧力の項が無視できない程度になることを意味している。

アルミニウム中の拡散機構は空孔を媒介とする拡散機構で生じることは明らかであるが、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の多いところである。Seegerら¹³⁾は、常圧力下のアルミニウムの自己拡散のArrheniusプロットが770 K付近の温度で曲がりを持つとして、高温側で153 kJ/mol、そして低温側で123 kJ/molの Q を決定し、低温側では単空孔媒介拡散機構で、高温側では複空孔の寄与が大きいとしている。一方、Petersonら^{14), 15)}はLundyとFrandin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、アルミニウム中の不純物拡散では、平野ら¹⁶⁾とPetersonら¹⁴⁾の低温度から高温度にわたる精度よい測定より、Arrheniusプロットは曲がりをしていない。(これらの拡散機構と関連するArrheniusプロットの曲がりの問題点については、飯島により詳しく解説されている⁶⁾)。以上の拡散機構に関する重要な情報を与えてくれるのが活性化体積 ΔV である。

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中間状態(活性化状態)を必ず経なければならない¹⁷⁾。基底状態と活性化状態のエネルギーの差が Q であり、そのときの結晶の体積の差が ΔV である。原子が空孔媒介拡散機構で拡散するとき、 Q は空孔の形成エネルギー ΔH_f と移動の活性化エネルギー ΔH_m との和であり、同様に ΔV は形成の活性化体積 ΔV_f と移動の活

図4 Al-Mg系アルミニウム合金中の拡散係数の圧力依存性¹⁰⁾

性化体積 ΔV_m の和として表される。一方、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 より小さくなる。

ある温度 T における ΔV は、拡散係数を圧力 P で微分することにより得られる。

$$\partial \ln D(P) / \partial P = -\Delta V / RT \quad (5)$$

図4に示す D の対数は圧力に対して直線的に低下して

図5 アルミニウム中の拡散の活性化体積の温度依存性¹¹⁾

おり、その傾きより ΔV を評価すると約 $8.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ である¹⁰⁾。今までに報告されている拡散の活性化体積の結果を表2にまとめて示す^{10), 11), 18) ~ 29)}。それらを温度と共に示したのが図5である¹⁰⁾。

表2に示される ΔV_f^1 は、単空孔形成の活性化体積であり、 $(0.54 \sim 0.60) V_0$ である。計算では $(0.52 \sim 0.66) V_0$ と報告されている。ここで V_0 は原子モル体積である。 ΔV_f^1 は1モルの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のモル体積 V_0 に等しいであろうが、実際に

表2 アルミニウム中の拡散の活性化体積

Quantity	$\Delta V/V_0$	Methods	Temperature (K)	References
ΔV_{Al}	0.70	NMR	667~772	19)
ΔV_{Al}	0.74	Creep	0.3~0.5Tm	20)
ΔV_{Al}	0.87	"	0.5~0.6Tm	20)
ΔV_{Al}	0.44~0.87	Dislocation annealing	~562	21)
ΔV_{Al}	1.36	Creep	536~563	22)
ΔV_{Al}	1.29	Tracer diffusion	713~883	23)
ΔV_{Al}	0.85	Thermodynamic model		24)
ΔV_f^1	0.54	Thermoelectric power	R.T.~900	25)
ΔV_f^2	0.96	"	R.T.~900	25)
ΔV_f^1	0.60	Resistivity	600~700	25)
ΔV_f^2	1.45	"	800~	25)
ΔV_f^1	0.62	Quenched in resistivity	693	26)
ΔV_f^1	0.55~0.66	Pseudopotential model	20~900	27)
ΔV_f^1	0.519	Pseudopotential model		28)
ΔV_m^1	0.343	"		28)
ΔV_m^1	0.18	Annealing of excess	604	29)
ΔV_m^2	0.17	quenched resistivity	853	29)
$\Delta V_{\text{Ag in Al}}$	0.80~0.81	Interdiffusion	698~897	11)
$\Delta V_{\text{Mg in Al}}$	0.88~0.90	"	690~877	10)
$\Delta V_{\text{Zn in Al}}$	0.84~0.94	"	757~881	18)

は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 V_0 よりも小さい³⁰⁾。 ΔV_f^2 は複空孔のそれであり(0.96~1.45) V_0 が得られており、 ΔV_f^2 値は ΔV_f^1 値の約2倍程度の大きさを持っている。単空孔の移動の活性化体積 ΔV_m^1 は実験値で0.18 V_0 であり、計算値は0.343 V_0 である。複空孔の移動の活性化体積 ΔV_m^2 は0.17 V_0 であり、単空孔のそれとほとんど同じ大きさを持つ。これらを結び付けると、単空孔を媒介する拡散機構では拡散の活性化体積の値は(0.72~0.86) V_0 、同様に複空孔媒介拡散機構には(1.13~1.62) V_0 、そして侵入型拡散機構による拡散であれば活性化体積は0.18 V_0 となる。

実際、アルミニウムの ΔV は(0.44~1.36) V_0 の範囲に広がっているのがわかる。Butcherら²²⁾による高圧力下のクリープ研究より、低温にも関わらず複空孔媒介拡散機構を示す1.36 V_0 が得られている。BeyelerとAdda²³⁾による高温でのトレーサー拡散の圧力依存性より1.29 V_0 が得られており、これらの値からはアルミニウムの拡散には複空孔の大きな寄与が期待される。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の(0.44~0.87) V_0 の値が得られている²¹⁾。この不一致についてEngardtら¹⁹⁾は、測定に用いられたアルミニウムの純度が関係していると指摘している。すなわち、5N~6Nの高純度アルミニウムでは複空孔媒介拡散機構を示す大きな ΔV 、一方、4N~5Nのアルミニウム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。また、アルミニウム中の銀原子¹¹⁾、マグネシウム¹⁰⁾、亜鉛原子¹⁸⁾の拡散の活性化体積は約(0.8~0.9) V_0 である。図5に示されるようにそれらの原子の活性化体積は単空孔拡散機構が支配的な領域およ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の温度においてもアルミニウム中の不純物原子の拡散は単空孔を媒介として拡散し、複空孔の寄与の程度が低いといえる。すなわち、アルミニウム中に不純物が存在すると、空孔は、空孔と空孔が結合した複空孔の形態で存在するよりも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く、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。

拡散領域に中間相が生成される反応拡散は、物質合成が反応を伴う場合に重要な現象である。アルミニウム系では、Al-Ag³¹⁾、Al-Cu³²⁾、Al-Mg³³⁾、Al-Ni^{34)~36)}、Al-U系^{34), 37)~39)}の反応拡散に対する圧力の影響が報告されている。

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例を図6に示す。各圧力下での ζ 相の成長は放物

図6 高圧力下のAl-Ag系の反応拡散による ζ 相の相成長³¹⁾
(a) 0 GPa (b) 3.0 GPa

線則に従っているが、3.0 GPaの高圧力は0 GPaのものと比べて約1/4程度に相成長を抑制している³¹⁾。Al-Ni系では反応生成相として NiAl_3 と Ni_2Al_3 相があり、Castlemanら³⁵⁾によると相成長率は圧力と共に低下するとされているが、Subramanyamら³⁴⁾によると圧力効果はほとんどなく、相境界濃度の変化も認められないとしている。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³⁸⁾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はほとんど影響しないとの報告がある。Castleman³⁷⁾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、生成相界面でのみはく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。反応拡散でKirkendall voidsが圧力により消失することは、Al系以外ではAg-Sb⁴⁰⁾、Cu-Sb⁴¹⁾、Ni-Nb系⁴²⁾でも報告されており、Al-U系に限られたものでない。

図7 高圧力下の Al-Mg 系の反応拡散により生じた反応相³⁹⁾
(a) 0 GPa (b) 3.3 GPa

図8 純アルミニウムの圧力—温度状態図⁴⁵⁾

Al-Cu 系では純銅とアルミニウムの常圧力下の固相反応^{43),44)}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³²⁾。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³⁹⁾。図7に示すように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状態図と関連している。

5. 高圧力下の状態図

一成分系の高圧力下の状態図、すなわち P-T 状態図の研究は比較的多く状態図集が出版されている⁴⁵⁾。しかしながら、高圧力下の2元系状態図の研究は少ない。

純アルミニウムの P-T 状態図を図8に示す。アルミニウムの融点は圧力と共に直線的に上昇している。この上昇率 dT_m/dP は 65 K/GPa である。最大 6 GPa まで研究がなされているが、高圧相は見出されていない⁴⁵⁾。しかし、Lam ら⁴⁶⁾は密度関数法と非経験的自己無どう着擬ポテンシャル法により、アルミニウムの高圧相の存在の可能性を計算している。アルミニウムの fcc, bcc, hcp 構造の全エネルギーを比較することにより 0~200 GPa では fcc 構造、200~400 GPa では hcp 構造、400 GPa 以

図9 自由エネルギー曲線と状態図への高圧力の影響²⁾

上では bcc 構造が安定であるとしている。これは実験的に確認されていないので、このような高圧相が存在するかどうかは疑わしいが、もしそれらが存在し、常圧まで hcp または bcc 構造のアルミニウムをもたらしることが可能であれば、アルミニウムの興味深い特性が発見されるかもしれない。

アルミニウムの添加元素として重要なマグネシウム、銅、亜鉛はアルミニウムと同様の P-T 状態図を示し、融点は圧力と共に上昇し、 dT_m/dP は 70 K/GPa, 40 K/GPa, 45 K/GPa である⁴⁵⁾。シリコンはアルミニウムと異なり圧力と共に融点が低下する。その dT_m/dP は -60 K/GPa である。金属の融点が圧力により変化することは、Clausius-Clapeyron 式より理解できる⁴⁷⁾。

$$dT_0/dP = T_0 \Delta V_{A-B} / \Delta H_{A-B} \quad (6)$$

ここで T_0 は A 相から B 相への相変態の温度、 ΔV_{A-B} と ΔH_{A-B} は相変態に伴う体積変化とエンタルピー変化である。 ΔH_{A-B} を低温安定相から高温安定相への変化で吸収される熱と考えると、 ΔH_{A-B} はつねに正である。融解の場合の ΔV_{A-B} は物質により正の場合も負の場合も存在するが、半金属の Si, Ge 等を除いてほとんどの金属の ΔV_{A-B} は正であるので、たいいていの金属の固液変態温度は圧力と共に上昇する。

自由エネルギーと2元系状態図への高圧力の影響については、概略図(図9)により典型的な例を示す²⁾。熱力学の相律が示唆するよう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多成分系合金への高圧力の影響は複雑になる。Gibbs の自

図10 高圧力下の Al-Si 系状態図⁴⁸⁾
(a) 0 GPa (b) 2.1 GPa

由エネルギー G は、

$$G = U - TS + PV \quad (7)$$

と表される⁴⁷⁾。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。常圧力下では固相および液相の体積は気体に比べて小さいことにより、 PV 項は U および TS 項に対して無視できるが、高圧力下では U および TS 項の大きさに近くなる。すなわち、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。図 9(a) に示されるようにモル体積が濃度に対して複雑な変化をしない（理想溶体に近い）場合には、高圧力により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 α 相の体積が β と γ 相の体積より小さいために高圧力下では α 相が最も安定であり、その存在領域を広げている。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ある。例として全率固溶体を形成する合金系が高圧力により、共析または共晶型の状態図に変化する様子を図 9(b) に示す。

図10に Al-Si 系の高圧力下の状態図を示す⁴⁸⁾。測定値は、合金平衡法と拡散対法により決定されたものである。高圧力下の状態図計算は、(7)式からもわか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。

図11 高圧力下の Al-Ge 系状態図⁵¹⁾

図12 高圧力下の Al-Mg 系状態図³³⁾
(a) 0 GPa (b) 2.2 GPa

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 0 GPa の 1.58 at%Si から 2.1 GPa での 4.9 at%Si と約 3 倍に広がる。また、7 GPa 下で 973 K での熱処理により 18 at%Si の α 相合金を作製し、超伝導の臨界点温度が約 11 K であったという報告がなされている⁴⁹⁾。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。常圧力下で過共晶合金である 13.7 at%Si 合金を高圧力下で凝固させると、その組織に初晶として α -Al 相が観察されるという白柳⁵⁰⁾の報告のように、圧力により Al-Si 合金が過共晶から亜共晶組織に変化することは、共晶点が圧力により高濃度側へと移動することと関係している。

図11に Al-Ge 系の状態図を示す⁵¹⁾。Al-Ge 系の状態図は Al-Si 系と類似しており、固溶度は圧力により広がり、共晶点も高濃度側へと移動していく様子がよくわかる。10 GPa 以上で 25~37 at%Ge の組成では、高濃度 α -Al 相と高圧相が平衡することが報告されている⁴⁹⁾。

図13 高圧力による β 相合金の分解³³⁾ 図14 高圧力下の Al-Ag 系状態図⁵³⁾

図12に Al-Mg 系の状態図を示す³⁶⁾。0 GPa 下の状態図では Al と Mg の間には β 相と γ 相が安定に存在しているが、2.2 GPa の高圧力下では β 相が圧力のために不安定になり、常圧力下で見られなかった包析反応により、高温側で消失し低温部で存在することが計算されている。図13に示すように、 β 合金は高温高圧下の焼鈍により α 相と γ 相に分解している。アルミニウムへのマグネシウムの固溶度は広がっているのが図12に見られるが、Zakharova ら⁵²⁾によると 1 GPa までの圧力ではこの固溶度は減少すると報告している。この違いは 1 GPa では β 相が安定に存在しているのでアルミニウムは β 相と平衡し、高圧の 2 GPa 以上では β 相が不安定で存在しないため、アルミニウムは γ 相と平衡するためであると考えられる。

図14にアルミニウム中の銀の固溶度、すなわち α 相の存在範囲への高圧力の影響を示す⁵³⁾。高圧力により銀の固溶度は著しく減少し、 α 相の存在範囲が狭くなっている。さらに高温側では常圧力で融解しているものが、高圧力による共晶温度の上昇のため、高温でも融解せず安定に存在している。同様に、Al-Zn 系でも固溶度が減少するとされている⁵⁴⁾。図15の 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

図15 高圧力下の Al-Cu 系状態図⁵⁵⁾

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 0 GPa の 2.57 at%Cu から 6.6 GPa では 8 at%Cu へ大きく固溶度を広げている^{31), 55)}。

Banova ら⁵⁶⁾と妹尾⁵⁴⁾による計算では、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。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。さら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。

6. おわりに

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。アルミニウムを中心にまとめたが、他の金属材料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、金属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。

参考文献

- 1) 住友電気工業株式会社：住友電工ニュースレター，143 (1989)，2.
- 2) L. Kaufman: "Solids under High Pressure", W. Paul and D. M. Warschauer ed., McGraw-Hill, New York, (1963), p. 304.
- 3) J. Johnston and L. H. Adams: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **80** (1913), 328.

- 4) F. J. Radavich and R. S. Smoluchowski: *Phys. Rev.*, **65** (1944), 62.
- 5) 中島英雄：日本金属学会報，**22** (1983)，480.
- 6) 飯島嘉昭：日本金属学会報，**21** (1982)，705.
- 7) P. W. Bridgman: "The Physics of High Pressure", G. Bell & Sons, Ltd., London, (1952).
- 8) 日本化学学会編：“超高压と化学”，化学総説No. 22, 学会出版センター，東京，(1979)。
- 9) 日本材料学会編，“高压実験技術とその応用”，丸善，(1969)。
- 10) Y. Minamino, T. Yamane, A. Shimomura, M. Shimada, M. Koizumi and N. Ogawa: *J. Mater. Sci.*, **18** (1983)，2679.
- 11) 南埜宜俊，山根寿己，下村昭夫，島田昌彦，小泉光恵，小川紀之：軽金属，**34** (1984)，174.
- 12) L. A. Girifalco: "Metallurgy at High Pressures and High Temperatures", K. A. D. Gschneider, Jr., M. T. Hepworth and N. A. Parlee., Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1964)。
- 13) A. Seeger, D. Wolf and H. Mehrer: *Phys. Status Solidi* (b), **48** (1971)，481.
- 14) N. L. Peterson and S. J. Rothman: *Phys. Rev. B*, **1** (1970)，3264.
- 15) N. L. Peterson and S. J. Rothman: *Phys. Rev. B*, **17** (1978)，4666.
- 16) K. Hirano and S. Fujikawa: *Trans. JIM*, **17** (1976)，809.
- 17) P. G. Shewmon: "Diffusion in Solids", McGraw-Hill Book Co. New York, (1963)，40.
- 18) Y. Minamino, T. Yamane, M. Koizumi, M. Shimada and N. Ogawa: *Z. Metallkd*, **73** (1982)，124.
- 19) R. D. Engardt and R. G. Barnes: *Phys. Rev. B*, **3** (1971)，2391.
- 20) P. G. McCormic and A. L. Rouff: *J. Appl. Phys.*, **40** (1969)，4812.
- 21) D. I. R. Norris: *Acta Met.*, **14** (1966)，291.
- 22) B. M. Butcher, H. Hutto and A. L. Ruoff: *Appl. Phys. Letters*, **7** (1965)，34.
- 23) M. Beyeler and Y. Adda: *J. Phys.*, **29** (1968)，345.
- 24) O. D. Sherby, J. L. Robbins and A. Goldberg: *J. Appl. Phys.*, **41** (1970)，3961.
- 25) R. R. Bourassa, D. Lazarus and D. A. Blackburn: *Phys. Rev.*, **165** (1968)，853.
- 26) R. M. Emrick and P. B. McArdle: *Phys. Rev.*, **188** (1969)，1156.
- 27) P. Audit and H. M. Gilder: *J. Nucl. Mater.*, **69+70** (1978)，641.
- 28) G. K. Straub: *J. Nucl. Mater.*, **69+70** (1978)，529.
- 29) B. J. Buescher and R. M. Emrick: *Phys. Rev. B*, **1** (1970)，3922.
- 30) P. Hassen 著，岸輝雄，伊藤邦夫，大塚正久，栗林一彦，共訳：“金属強度の物理学”，アグネ，(1981)，190.
- 31) Y. Minamino, T. Yamane, S. Ueno, M. Koizumi, N. Ogawa and M. Shimada: *Metal Sci.*, **18** (1984)，419.
- 32) 南埜宜俊：大阪大学学位論文，“アルミニウム合金中の拡散の研究”(1986)。
- 33) Y. Minamino, T. Yamane, T. Miyake, M. Koizumi and Y. Miyamoto: *Mater. Sci. and Tech.*, **2** (1986)，777.
- 34) D. Subramanyam, M. R. Notis and J. I. Goldstein: *Met. Trans. A*, **16A** (1985)，605.
- 35) L. S. Castleman and L. L. Seigle: *Trans. Met. Soc. AIME*, **212** (1958)，589.
- 36) S. Storchheim, J. L. Zambrow and H. H. Hausner: *J. Metals*, **6** (1954)，269.
- 37) L. S. Castleman: *J. Nucl. Mater.*, **3** (1961)，1.
- 38) A. D. LeClaire and I. J. Bear: *J. Nucl. Ener.*, **2** (1956)，229.
- 39) Y. Adda and M. Beyeler, A. Kirianenko and B. Pernot: *J. Metals*, **6** (1954)，269.
- 40) S. K. Behera and L. C. Brown: *Trans. TMS-AIME*, **242** (1969)，2343.
- 41) S. K. Behera and L. C. Brown: *Met. Trans.*, **1** (1970)，1032.
- 42) P. Y. Muramatsu, F. Rous and A. Vignes: *Trans. JIM*, **16** (1975)，61.
- 43) Y. Funamizu and K. Watanabe: *Trans. JIM*, **12** (1971)，147.
- 44) 諸住正太郎，菊池迪夫：軽金属，**32** (1982)，195.
- 45) E. Yu. Tonkov: "Phase Diagrams of Elements under High Pressure", Nauka Publish, Moscow, (1979) in Russian.
- 46) P. K. Ram and M. L. Cohen: *Phys. Rev. B*, **27** (1983)，5986.
- 47) R. A. Swalin 著，上原邦雄，笠原英志，佐田登志夫，篠崎譲，中山一雄，花田桂一，水野万亀雄，吉川弘之共訳：“固体の熱力学”，コロナ社，東京，(1969)。
- 48) 南埜宜俊，山根寿己，佐藤 務，宮本欽生，岡本平，荒木秀樹：軽金属，**38** (1988)，800.
- 49) V. F. Degtyareva, G. V. Chipenko, I. T. Belash, O. I. Barkalov and E. G. Ponyatovskii: *Phys. Stat. Sol.* (a), **89** (1985)，K127.
- 50) 白柳 格，西田義則，今井恒道，松原弘美，鈴木鎮夫：軽金属，**31** (1981)，726.
- 51) J. B. Clark, M. E. Thomas and P. W. Richter: *J. Less-Common Met.*, **132** (1987)，181.
- 52) M. I. Zakharova and V. A. II'ina: *Zhur. Fiz. Kim.*, **24** (1950)，714.
- 53) 南埜宜俊，山根寿己，上埜修司，小泉光恵，小川紀之，島田昌彦：日本金属学会誌，**48** (1984)，478.
- 54) 妹尾允史：塑性と加工，**27** (1986)，464.
- 55) 妹尾允史，藤城郁哉，野村由司彦：18回高压討論会概要 (1977)，73.
- 56) S. M. Banova, I. A. Korsunskaya, G. M. Kuznetsov and V. A. Sergeyev: *Phys. Met. Metall.*, **46** (1979)，58.