

金属材料工学への高圧力の利用と研究



研究ノート

山根 寿己*, 南 埜 宜 俊**

1. はじめに

ハイテクノロジーとしての新素材開発が年々盛んになっている。その新素材の開発は従来の方法とは異なった手法が要求される。一つの方法として高圧力の利用があり、特に高圧力による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。金属系新素材開発としても多いに期待される分野である。表1

に高圧力研究の歴史について示す。20世紀前半までは大きな進歩はないが、Bridgemanのノーベル賞授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。金属材料のみに限ると、研究の多くは純金属を対象としており、合金に係る研究は非常に少ない。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

年代	研究者	研究内容
1600		
1662	R. Boyle	Boyleの法則 (PV=一定)
1700		
1762	J. Canton	水の圧縮試験 蒸気機関
1769	J. Watt	
1787	J.A.C. Charles	PV=RT
1800		
1802	L.J. Gay-Lussac	断熱圧変化 臨界点の発見
1859	J.P. Joule	
1861	T. Andrew	
1900		
1913	J. Johnston et al.	高圧力下の固体内の拡散の最初の報告 アンモニア合成 (高圧力下の化学工業)
1944	F.J. Radavich et al.	高圧力下のAl-Cu系の拡散 (0.7GPa)
1946	P.W. Bridgman	高圧力の研究にてノーベル賞
1952	N.H. Nachtrieb et al.	高圧力下のNaの自己拡散の報告以後、研究報告が多くなされている。
1955	G.E.	ダイヤモンドの合成
1960		均一圧加工
1962		金属の静水圧押し
近年		HIPによる金属とセラミックの焼結 拡散接合 高圧力下のセラミック-金属接合 超伝導体材料の合成等 高圧力下での発熱化学反応の利用 爆発成形

*山根寿己 (Toshimi YAMANE), 大阪大学工学部, 金属材料工学科, 教授, 工学博士, 金属組織学

**南埜宜俊 (Yoritoshi MINAMINO), 大阪大学工学部, 金属材料工学科, 助手, 工学博士, 金属組織学

成分系合金への高圧力の影響は複雑になり新しい材料合成の可能性が大きく広がる。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 (物質の合成は原子の移動と反応をとめない非平衡状態で終るかまたは平衡状態へと近づく)

の研究は、1913年に高圧力下の個体内の拡散現象の報告が行われてから現在まで続いている。高圧力下の合金の状態図研究は少なく1960年頃から鉄系合金で始められた。1970年代以降は高圧力技術の進歩と共にこの分野の研究成果も蓄積され、最近では高圧力技術と金属材料技術の結合である高圧押し出し加工、熱間静水圧圧縮法(HIP)、高圧焼結法、爆発成形法などがあり数多くの技術に応用されている。ここでは物質合成の基礎的な研究である拡散現象と状態図研究について紹介する。

2. 高圧力下の拡散

ほとんどの固体金属結晶では、原子は空孔を媒介とする機構で結晶内を拡散する。空孔とは結晶内の原子が存在しない格子点に相当し、空孔に隣接する原子は空孔と互いにその位置を交換することにより拡散する。高圧力下の拡散研究は拡散に寄与する空孔の大きさや形態について情報を与える。統計熱力学によると圧力P下の原子の拡散する速さを示す拡散係数D(P)は

$$D(P) = D_0 \exp [(-Q(O) + P\Delta V) / RT] \quad (1)$$

と表される。ここで D_0 は頻度因子、Rはガス定数、Tは温度、 $Q(O)$ は0GPa下での拡散の活性化エネルギー、 ΔV は拡散の活性化体積であり、原子が拡散するとき完全結晶中の正常な位置から隣接する位置(空孔の存在する位置)へジャンプする際に生じる結晶の体積膨張に相当する。図1にAl-Ag系のD(P)の温度依存性を示す。(1)式のように温度の逆数 $1/T$ に対してD(P)の対数はよい直線性があり、3.3GPa(3.3万気圧)までの圧力下において同様の温度依存性を示している。これらの直線の傾きより活性化エネルギーが決定でき、図2に示すように活性化エネルギーは高圧力と共に増大している。 ΔV は正值なので高圧力によりD(P)は低下し活性化エネルギーは増大する。

(1)式を圧力Pで微分することによりDの圧力依存性が得られる。

$$\partial \ln D(P) / \partial P = -\Delta V / RT \quad (2)$$

図3に示す拡散係数の対数は圧力に対して直

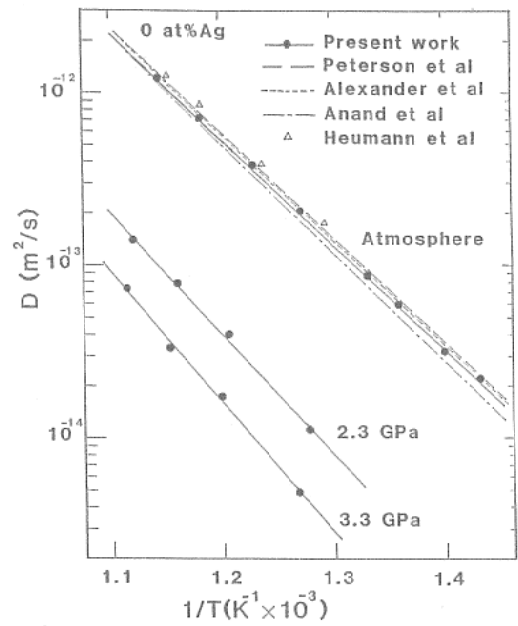


図1 Al-Ag系合金の α 相中の拡散係数の温度依存性²⁾

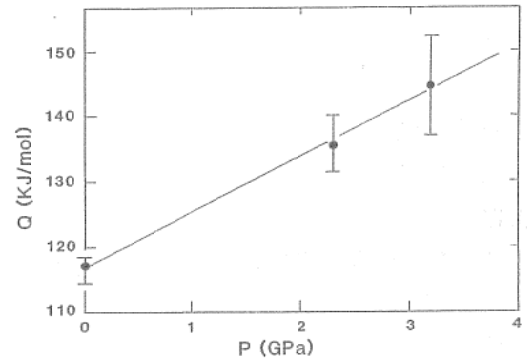


図2 Al-Ag系合金の α 相中の活性化エネルギーの圧力依存性²⁾

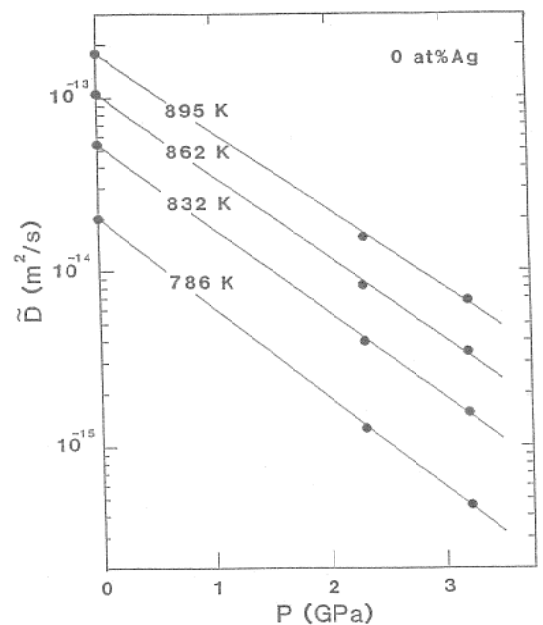


図3 Al-Ag系合金の α 相中の拡散係数の圧力依存性²⁾

線的に低下しており、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。この大きさは図4に示すように単空孔 (single vacancy) を媒介として拡散する領域にあり、単空孔が2個結合して生成される複空孔 (divacancy) の寄与は殆どないことを示している。

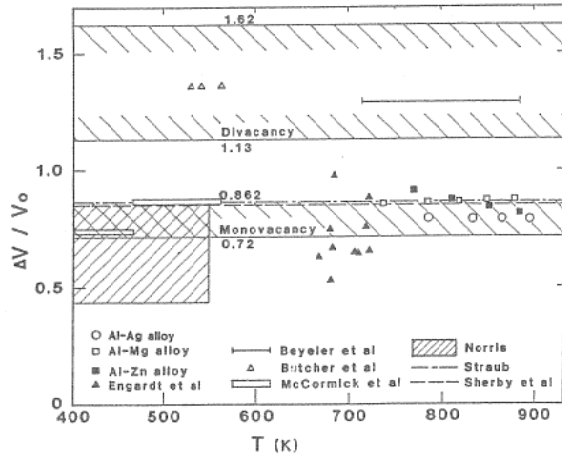


図4 Al合金中の拡散の活性化体積; V_0 はAlのモル体積²⁾

異種金属間の反応により生成される相への高圧力の影響については、生成相の成長を大きく抑制することになるが、Al-Mg系では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する³⁾。一方、常圧力下では存在しない相が高圧力下で生成するというPb-Sb系もある。

3. 高圧力下の状態図

拡散により生成した相の組成や相境界濃度を詳しく測定すると状態図を作製することが出来る。状態図は合金の存在状態を示す地図のよう

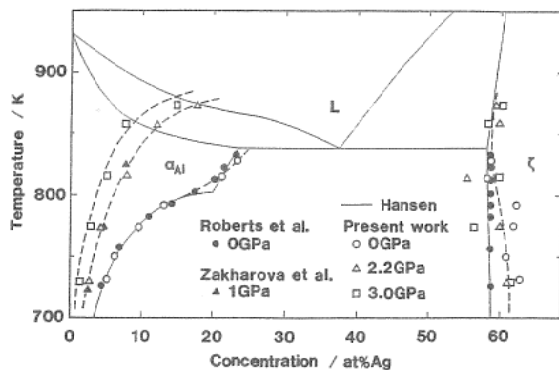


図5 Al中のAgの図溶度⁴⁾

なものであり材料開発には欠くことの出来ないものである。図5にAl中のAg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。高圧力によりAg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。更に高温側では常圧力で融解しているものが、高圧力下で高温でも融解せず安定に存在している。金属の融点や共晶温度が高圧力により上昇することは、一定体積中の2相が共存する物質の圧力変化を示すClausius-Clapeyron式より理解できる。

$$dT_0/dP = T_0 \Delta V_{A-B} / \Delta H_{A-B} \quad (3)$$

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} は相変態にともな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、たいていの金属の固液変態温度は圧力と共に上昇する。一方、固溶度が圧力により変化するのは次の式で評価できる。

$$\partial X_A / \partial P = [(V_B - V_A) / (X_B - X_A) - \partial V_A / \partial X_A] / [\partial^2 F(X_A, P) / \partial X_A^2], \quad (4)$$

ここで X_A はA相の固溶度、 V_A と V_B はA相とB相のモル体積、 F はA相の自由エネルギー関数である。この式の分母は正值であることから固溶度の圧力依存性の正負は(6)式の分子中の $(V_B - V_A) / (X_B - X_A)$ と $\partial V_A / \partial X_A$ 項の大きさに依存する。 $(V_B - V_A) / (X_B - X_A)$ と $-\partial V_A / \partial X_A$ がともに負値のとき、 $\partial X_A / \partial P$ は大きな負値をもち高圧力により固溶度を大きく減少させる。図6のAl-Ag系がこれに対応する。 $(V_B - V_A) / (X_B - X_A)$ 、 $(X_B - X_A)$ と $-\partial V_A / \partial X_A$ が互いに異符号のとき、それらの項は打ち消しあい $\partial X_A / \partial P$ は正值または負値をとるがその絶対値は小さい。圧力による固溶度の変化をほとんど示さないAl-Mg系とAl-Cu系がこの場合に当たる。両項がともに正值の場合は $\partial X_A / \partial P$ 値は大きな正值であるためその固溶度は圧力により大きく広がる。Al-Si系がこれに対応し、

常圧力下では最大1.6at.%Siの固溶度しか持たないものが2.8GPaでは8.5at.%Siまで広げる。高圧力を用いて合金の固溶度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を制御することができ、金属組織制御工学の点からも興味深い。

図6にFe-Mo系のFe側状態図を示す⁵⁾。図中の実線はコンピュータによる状態図計算結果である。常圧力下ではFe-Mo系のFe側には約2at.%Moまで広がる γ ループがあり、それを取り囲むように α 相が最大22at.%Moの固溶体を形成し金属間化合物相(μ , λ , R相)と平衡している。2.1GPaの状態図では γ ループは高圧力により最大約5.3at.%Moまで広がり、 α 相の

固溶度は0.5~1at.%Mo程度減少している。約1150K付近の温度で α 相の存在濃度域は常圧力下に比べると狭くなり、その濃度幅は約1at.%Moになっている。3.2GPaでは γ ループは更に広がり、高温領域では γ 相は α 相と平衡しているが1023~1273Kの温度範囲で γ 相は金属間化合物相と平衡している。すなわち、Fe-Mo系の状態図は常圧力下で γ ループ型であるが高圧力により γ 縮小型に変化している。さらに測定点と計算結果は非常によく一致している。状態図研が測定結果から決定するだけでなく計算によっても予測できるようになったことは、今後の材料開発に大きな手助けとなるであろう。また、高圧力により状態図が大きく変化したり、ここでは示していないが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は金属工学への高圧力の利用は大きな可能性を持ち、今後大いに発展するといえる。

参考文献

- 1) K.A.D. Gschneider, Jr, M. T. Hepworth and N. A. Arlee: "Metallurgy at High Pressures and High Temperatures", Gordon and Breach Science. (1964) 260.
- 2) 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.
- 3) Y. Minamino, T. Yamane, T. Miyake, M. Koizumi and Y. Miyamoto: Mater. Sci. and Tech., 2 (1986) 777.
- 4) 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 48 (1984) 478.
- 5) 南埜宜俊, 山根寿己, 荒木秀樹, 平木明敏, 宮本欽生: 鉄と鋼, 投稿中

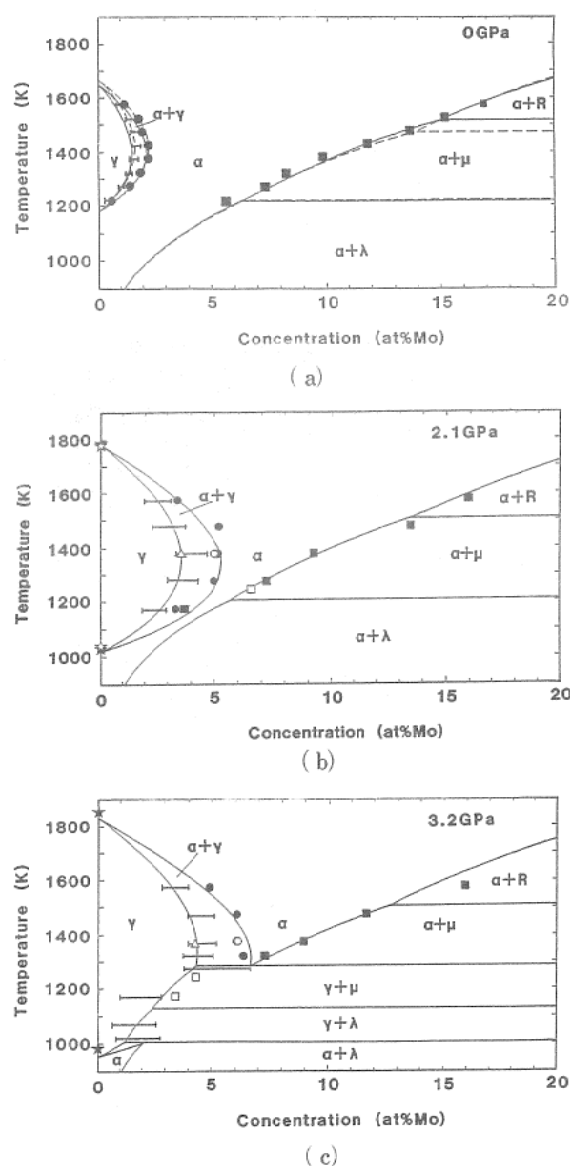


図6 高圧力下のFe-Mo系の状態図⁵⁾