

高圧力下の状態図



研究ノート

山根 壽 己*

材料工学の上から高圧が注目されだしたのはダイヤモンドの合成に成功してからであろう。図1¹⁾はBundyが発表した炭素の圧力P—温度Tの状態図である。平衡状態では常温1気圧ではダイヤモンド相は存在しない筈であるが2000°K10万気圧のような高温高圧下でNi、FeまたはNi—Fe合金を溶媒として溶解している炭素の析出結晶成長によりダイヤモンドを得ている。また合成に成功しているもう1つは立方晶窒化ボロン(cBN)があるがMg₃N₂に含浸BNは1400°Cで約5.5GPa(55000気圧)以上で立方晶窒化ボロン(hBN)がcBNになる。BNのP—T状態図を図2²⁾に示す。ダイヤモンド、cBN共に非常に硬い材料で、工業用材料とし

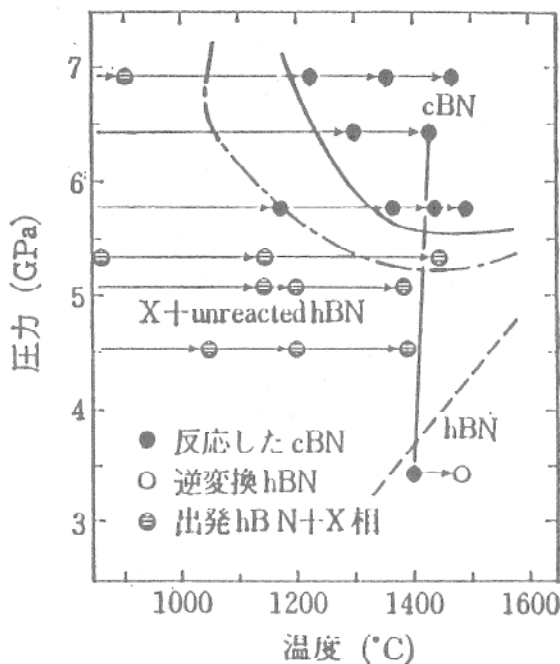


図2 X線観察からえられたMg₃N₂含浸BN系のP—T図²⁾

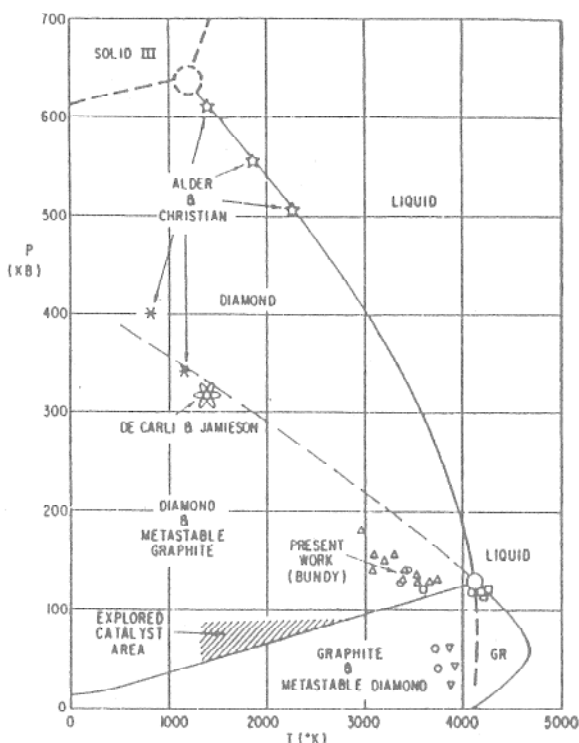


図1 Bundyによる炭素の状態図¹⁾

での用途も広く、高圧合成で得られる貴重な材料である。一般に高圧高温で存在する相はヒステリシスを利用することにより常圧室温にもたらし出すことが出来ると言われている。

上述はいずれも1成分系での話である。一成分系のP—T状態図、相転位の研究は比較的多く、状態図集にもなっている程である。然しながら2元系の状態図となるとその研究の数はさして多くなく、研究を発表する国は南アフリカとソ連位のものである。実用上ならびに工学の上から見ても2元系の状態図の重要性は言うまでもない。私の研究室ではAl—Si、Al—Mg、Al—Ag、Al—Ge、Al—Cu、Fe—Cr、Fe—Mo、Fe—W、Fe—Tiの他Co—Cr、Al—Tiなどの系の全組成或は1部の組成の高圧力下の状態図を反応拡散を利用して作成して来ている。その研究方法と得られたいくつかの例を紹介する。

A相とB相を接合させて、(例えばAlとAg

*山根壽己 (Toshimi YAMANE), 大阪大学工学部, 教授, 材料物性工学科, 工学博士, 材料組織学講座

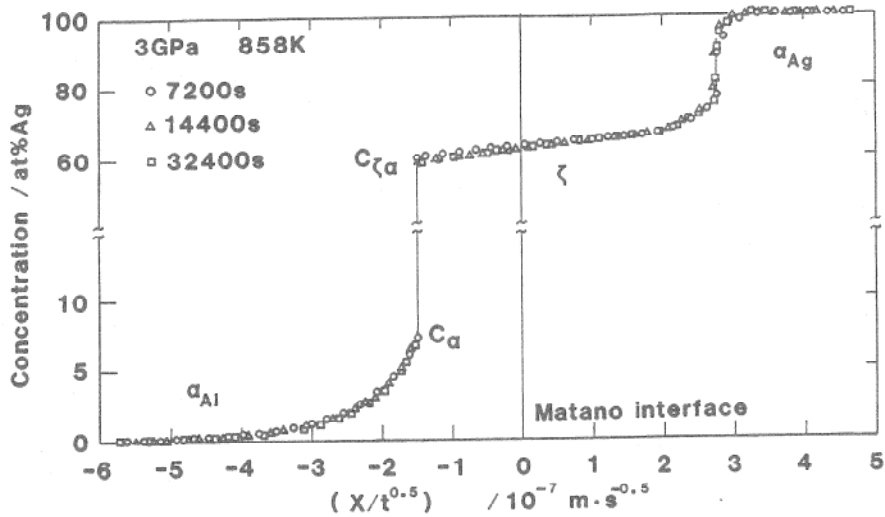


図3 Al-Ag系の反応拡散のAg濃度—距離(X)曲線を X/\sqrt{t} で整した関係、 t は反応拡散時間

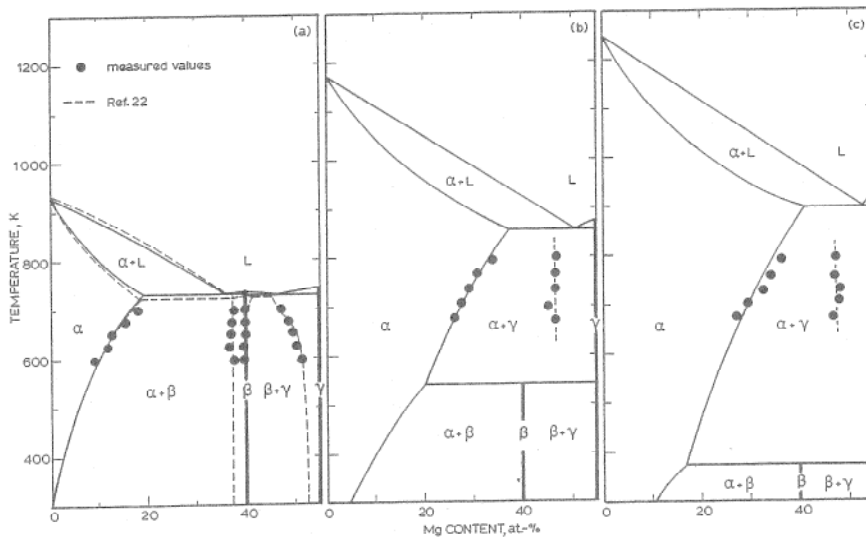


図4 Al-Mg系の高圧力下の状態図⁴⁾

(a) 真空中 (b) 2.2 GPa (c) 3.3 GPa (33000気圧下)

を接合させて) 高圧力下、高温度下で反応拡散を行なわせるとAよりB、遂にBよりAにそれぞれの成分が拡散し、中間濃度に中間相が存在すればそれら全中間相が生成する。図3³⁾にAlとAgを接合させ3 GPa (3万気圧)の下で858 Kで反応拡散を7.2, 14.4および32.4 K Sの間行なわせたあとのAg濃度—距離(X)曲線をAg濃度— X/\sqrt{t} (t : 拡散時間)として示したものである。反応拡散時間にかかわらずいずれも同一曲線上に並んでおり、局部平衡状態になっていることが分り、この相境界濃度は状態図の相境界濃度として用いて良い。この反応拡散は4 mmφのAlとAgの接合拡散試料をc BNの円筒の中に入れその外を黒鉛の円管で囲み上下

に通電加熱出来るようにし、その外をパイロフェライトで囲み20mm×20mm×20mmの立方体の形にする。この立方体セルを六面方向から炭化タングステンWCで作ったアンビルで圧縮して加圧をし通電加熱をしてAlとAgの間に反応拡散を起させる。

Al—Mg系の状態図⁴⁾を図4に示す。真空中の状態図に比して2.2と3.3 GPa (33000気圧)下ではβ相領域が高温でなくなり、 $L \rightarrow \alpha + \gamma$ の共晶反応、低温で $\alpha + \gamma \rightarrow \beta$ の包析反応が生じ他方、αの固溶限は高濃度側に大きく移動している。

図5, 6, 7はFe—Moの系状態図⁵⁾を示す。0気圧でのFe—Mo系はγループ形成型となっ

ているが高压力下では γ ループが広がり、中間相領域とぶつかり3.2 GPaでは $\alpha \rightarrow \gamma + \mu$ の共析反応が高温で生じ、低温では $\gamma + \lambda \rightarrow \alpha$ の包析反応が生じる。これらの状態図の変化は1気圧の状態図計算に用いられて来たHelmholzの自由エネルギーに温度依存性と圧力依存性を物理量から導入した相の体積と圧力の積を加えたGibbsの自由エネルギーを用いることにより、高压下の状態図を求めると全く同じになる。図4~7の実線で示した状態図はこのような方法で求めた計算結果で、実測と良い一致を示している。

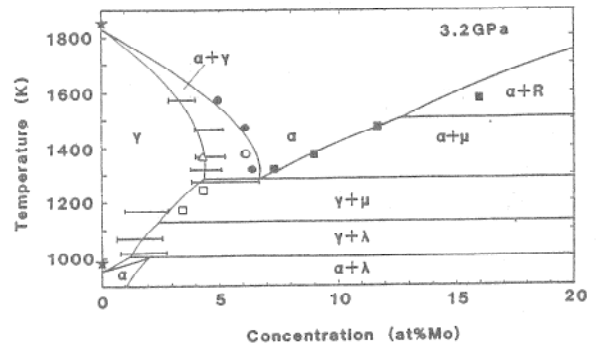


図7 3.2 GPaの圧力下でのFe-Mo系状態図⁵⁾

高高压下ではこのような状態図に大きな変化があることは塑性加工中の析出、高压容器内での組織変化が大きいことを示しており、利用される範囲は広いものと確信している。

参考文献

- 1) F.P. Bundy, J. Chem. Phys., 38 (1963), p. 631.
- 2) 極限状態の材料, 日本材料学会編 裳華房, 1987年9月発行, p. 169.
- 3) 南莖宜俊, 山根寿己, 上埜修司他, 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 478.
- 4) Y. Minamino, T. Yamane, T. Miyake et al., Materials Sci. & Technology, 2 (1986), p. 777.
- 5) 南莖宜俊, 山根寿己, 荒木秀樹他, 鉄と鋼, 76 (1988), p. 733.

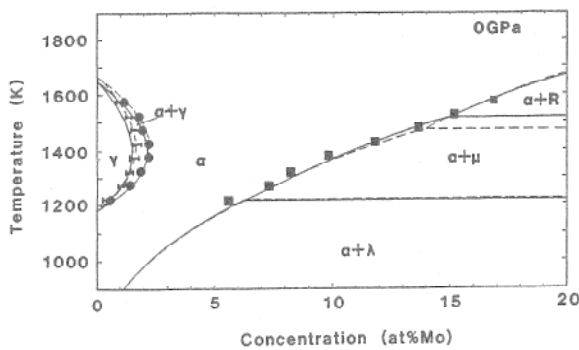


図5 1気圧におけるFe-Mo系状態図⁵⁾

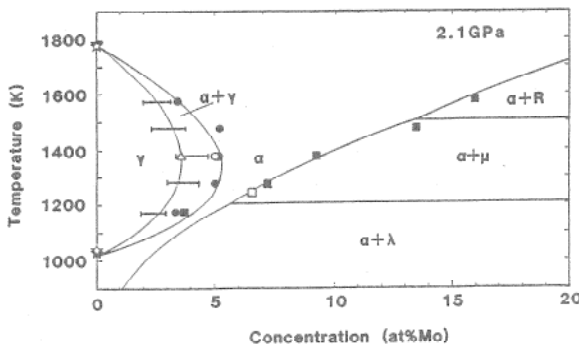


図6 2.1 GPaの圧力下でのFe-Mo系状態図⁵⁾