

0 at. % 2.5 at. % 7.0 at. % 11.4 at. % 14.9 at. %

Fig. 1. Photomicrographs of the specimen ($\times 200 \times \frac{1}{2}$).

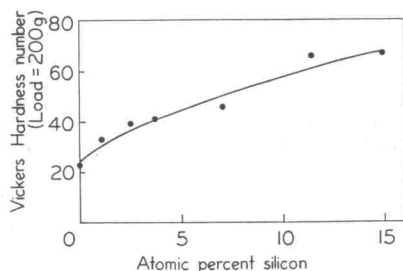


Fig. 2. Relation between Si atomic fraction and Vickers hardness.

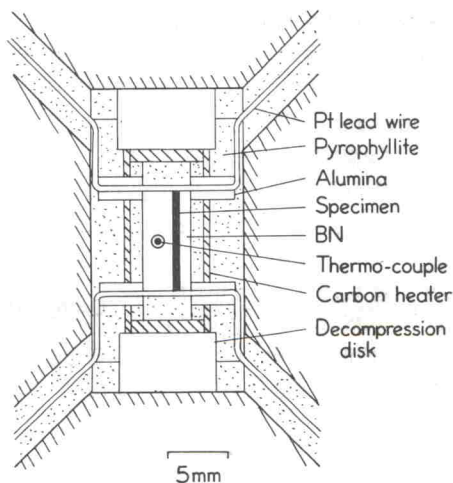


Fig. 3. High pressure cell.

室をもつ。圧力室内にそう入した測定用圧力セルの概要をFig. 3に示す。外径 12.4 mm のパイロフィライト円筒の内部に、外径 7 mm の円筒状グラファイトヒータをそう入し、その中に外径 6 mm のパイロフィライト円筒をはめ合わせる。その内部にさらに外径 3.7 mm、高さ 5.5 mm の BN (窒化ホー素) の円柱をつめ、その中心から 1 mm 離れた位置に前節で述べた Al-Si 試料を入れる。同じく中心から 1 mm 離れた軸対称の位置に試料温度測定用の Pt/Pt 13% Rh 熱電対をそう入する。一般に熱起電力は圧力の影響を受けるものであるから厳密にはその補正が必要であるが、

補正そのものが圧力セル内の圧力分布と温度分布に依存するので簡単でない。したがってここでは特に圧力効果の補正はおこなわなかった。抵抗測定および温度測定のための導線の取り出しは、予備実験の結果にかんがみ、断線や絶縁不良をおこし易い裸のままとせず、外径 2 mm のアルミナ碍管に入れたうえザウエルアイゼンセメントで固定し保護したうえでとり出した。

発生圧力とプレス荷重の関係は Bi_{I-II} (25.4 kb) および Bi_{II-III} (27 kb) の変態によって検定した。すなわち実験時のセルと全く同一構造のセルに、Al-Si 試料のかわりに Bi の細線を入れて検定した。発生圧力と荷重の関係は圧力セルの構成、円錐形ガスケット部の性状等によって変化するのが普通である。圧力セル各部の加工精度が悪いと発生圧力に大きな影響を与えるのみでなく、加圧時の塑性変形が大きくなり、導線や熱電対線の切断やグラファイトヒータとの短絡の原因にもなるので十分な加工精度が保たれるよう配慮した。

2.3 実験方法

高圧セルの中に封じ込まれた試料の相変態を検出するには、顕微鏡組織観察法、X線回折による構造解析法、潜熱を検知する DTA 法および変態に伴う電気抵抗の変化を検出する方法などがあげられる。これらの手段のうち、組織観察法ないしX線回折法は特別なセルを用いる必要があり、ガードル形高圧装置による実験ははなはだ困難である。抵抗法や DTA 法はともにこの形式の高圧セルの中で実験することが可能であるが、本実験においては一貫して電気抵抗法を採用した。

試料抵抗は四端子法により、ケルビンダブルブリッジ (YEW-2752) を用いて測定した。測定に際しては、極性変換により試料と導線の間の熱起電力や接触点の局部電池による誤差を除去した。

常圧力下の予備実験の結果をFig. 4に示す。これは Al 1.1 at. % Si を炉中に入れ、 2.5°C/hr の加熱速度でゆっくり加熱してその電気抵抗変化を測ったものである。固溶限度温度 543°C 、固相温度 616°C および液相温度 659°C を得た。これらの値は Hansen の表に

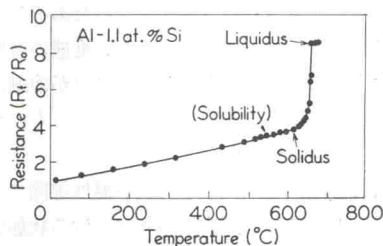


Fig. 4. Temperature-electrical resistance curve of Al-1.1 at. % Si alloy at 0 kb.

みられる値 540°C, 600°C および 655°C とほぼ一致している。

圧力下の実験はつぎの手順で行なった。まず 0.3 kb/min の速度で加圧し 28 kb に達したところで圧力を一定に保つ。ついで約 5°C/sec の割合で加熱, 所望の温度に達したのち 5 分間程度温度を一定に保ち, 熱平衡に達するのを待ち試料抵抗を測定する。変態点近傍では昇温速度をゆるめると同時に抵抗測定の温度間隔を最小 1~2°C 程度にした。融点をこえたと試料に不純物が溶けこむ恐れがあるので, 溶融後直ちに冷却固化させた。冷却時にも同様な測定をおこない, 変態の履歴, 加熱による試料の変化の程度を調べた。除圧後高圧セルを分解し, 試料配置および導線の絶縁状態等の点検を行なった。

3 結果および考察

28 kb における試料温度と抵抗の関係の一例を Fig. 5 に示す。いずれの Si 濃度のもも固相線および液相線では抵抗の温度係数に明確な変化が認められた。これに対して固溶限界に対応する抵抗変化はきわめてわずかであり, 加えて加圧による塑性変形あるいはその回復にともなう抵抗変化との区別が困難なこと, 液相線固相線に比べて温度が低いこと, 固溶限界を示す線が温度軸とほぼ平行であり温度を変えて固溶限界を検出することが困難なことなどの理由により, 300°C 以下の固溶限界に関する測定値の信頼性は液相線および固相線のそれに比べてはるかに劣るものと考えなければならない。

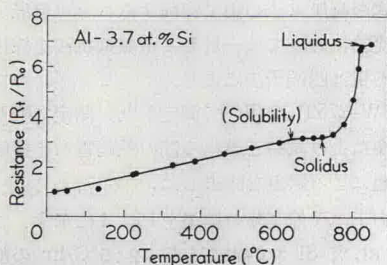


Fig. 5. Temperature-electrical resistance curve of Al-3.7 at. % Si alloy at 28 kb.

冷却時における抵抗変化は加熱時のそれと同様な経過を示したが, 溶融による形状変化のためその抵抗の絶対値は昇温過程は一致しなかった。変態の温度にも場合により数°Cの差が見られたが, これが溶融による試料の汚染によるものか変態の履歴によるものか区別することはできなかった。

得られた結果を整理して, 組成-温度線図で示したものが Fig. 6 である。圧力 28 kb における状態図を常圧力のそれと比較すると, 液相線および固相線は全体に高温高 Si 側へ移動し, 共晶点は 11.3 at. % Si, 577

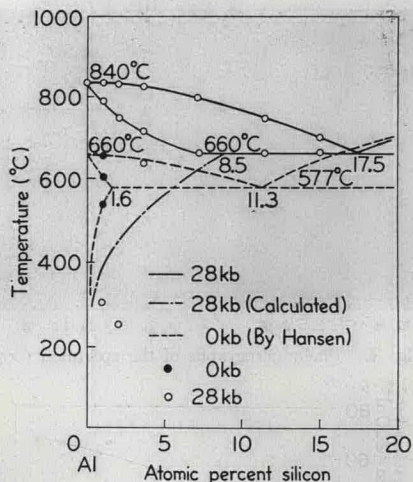


Fig. 6. High pressure phase diagram of Al-Si system and calculated solubility at 28 kb.

°C から 17.5 at. % Si, 660°C へと移動している。液相線の傾きは常圧力の場合とほぼ一致している。Al 側の Si 固溶量は高圧になるにしたがって増大し, 共晶温度における固溶量は 1.59 at. % Si, 577°C から 7 at. % Si, 660°C 近くまで増している。

3.1 融点および共晶温度の圧力効果

つぎに圧力によるこれらの変化に熱力学的な検討を加えたい。まず融点については, 相変態温度の圧力による変化を与える Clausius-Clapeyron の式は相変態のケルビン温度を T , 溶融にともなう容積変化を $\Delta V_{S \rightarrow L}$ (cm^3/mol), エントロピー変化を $\Delta S_{S \rightarrow L}$ ($\text{cal}/\text{deg mol}$), エンタルピー変化を $\Delta H_{S \rightarrow L}$ (cal/mol) で表わせば,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{23.9 \Delta V_{S \rightarrow L}}{\Delta S_{S \rightarrow L}} = \frac{23.9 T \Delta V_{S \rightarrow L}}{\Delta H_{S \rightarrow L}} \text{ (}^\circ\text{C/kb)} \quad (1)$$

となる。O. Kubaschewski によれば, 常圧力における純 Al の $\Delta V_{S \rightarrow L}$ は $0.63 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta H_{S \rightarrow L}$ は $2550 \text{ cal}/\text{mol}$ である。これらの数値を(1)式にいれれば常圧力における融点の圧力こう配として $dT/dP = 5.5^\circ\text{C}/\text{kb}$ が得られる。本実験における Al の融点は圧力 28 kb において 840°C であるから平均の dT/dP は $6.43^\circ\text{C}/\text{kb}$ となりこの計算値とほぼ一致する。また, この値は Jayaraman らの純 Al の実測値 $6.4^\circ\text{C}/\text{kb}$ ともよく一致する。

つぎに, 共晶温度の圧力依存性を求めるためには合金の $\Delta V_{S \rightarrow L}$ および $\Delta H_{S \rightarrow L}$ が必要である。Al 側にも Si 側にも固溶量が少ない場合には, 純 Al および純 Si の値をモル比で按分することによって近似的に $\Delta V_{S \rightarrow L}$ および $\Delta H_{S \rightarrow L}$ を求めることができる。W. Klement らの Si の高圧状態図から算定した Si の dT/dP の値 $-4.0^\circ\text{C}/\text{kb}$ および溶融に伴うエンタルピー変化 $\Delta H_{S \rightarrow L}$ の値 $11000 \text{ cal}/\text{mol}$ から Si の溶融に伴