

う容積変化  $\Delta V_{S \rightarrow L} = -1.08 \text{ cm}^3/\text{mol}$  を得る. したがって共晶組成の熔融に伴うエンタルピー変化  $\Delta H_{S \rightarrow L}$  および容積変化  $\Delta V_{S \rightarrow L}$  はそれぞれ  $3540 \text{ cal/mol}$ ,  $0.43 \text{ cm}^3/\text{mol}$  となり, これを(1)式に代入すれば共晶温度の圧力係数  $dT/dP$  として  $2.5^\circ\text{C}/\text{kb}$  を得る. 本実験で得られた値は  $dT/dP = 3.0^\circ\text{C}/\text{kb}$  であるが, 共晶組成が  $11.3 \text{ at.}\% \text{ Si}$  から  $17.5 \text{ at.}\% \text{ Si}$  へと移動していることを考えると, 実験値は按分法による計算値とかなりよく一致する.

3・2 固溶限界の圧力効果

Fig. 6 にみられるとおり本実験の結果は圧力によって固溶領域が広がることを示している. このような実験の傾向についても熱力学的な検討を必要とする.

希薄固溶体の近似が成り立つ範囲では圧力  $P$ , ケルビン温度  $T$  のもとで  $n$  個の原子が固溶した場合のモル当たりの Gibbs の自由エネルギーの変化  $\Delta G$  は次式で表わされる.

$$\Delta G(n, p, T) = n\Delta E + nP\Delta V - nT\Delta S_V - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2)$$

ここで  $\Delta E$ ,  $\Delta V$  および  $\Delta S_V$  はそれぞれ1原子が固溶した場合の内部エネルギー, モル容積および振動のエントロピーの変化分であり,  $N$  および  $k$  はそれぞれアボガドロ数およびボルツマン常数である. 平衡状態では,  $(\partial \Delta G / \partial n)_{P,T} = 0$  が成り立つので固溶 Si 原子の濃度を  $C(P, T)$  とすると次式が成り立つ.

$$C(P, T) = \frac{n(P, T)}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_V}{k}\right) \exp\left[\frac{-(\Delta E + P\Delta V)}{kT}\right] \quad (3)$$

したがって固溶限界の圧力効果は,

$$\frac{\partial \ln C}{\partial P} = \frac{1}{kT} \left( T \frac{\partial \Delta S_V}{\partial P} - \frac{\partial \Delta E}{\partial P} - P \frac{\partial \Delta V}{\partial P} - \Delta V \right) = - \frac{\Delta V}{kT} \quad (4)$$

となり, 常圧下の固溶濃度を  $C(P_0, T)$  とすると圧力下の濃度は次式で示される.

$$C(P, T) = C(P_0, T) \exp\left[\frac{-\Delta V(P - P_0)}{kT}\right] \quad (5)$$

H. J. Axon<sup>9)</sup> らは X線回折により常温(25°C)常圧力下の Al-Si 固溶相中の Si 量と格子定数の関係を報告している. これから固溶に伴う  $\Delta V$  の値を計算すると  $-5.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$  となる. この値が温度によって変化しないと仮定し, 常圧力下の Hansen の  $C(P_0, T)$  から(5)式を使って 28 kb における固溶限界を計算

した結果を Fig. 6 の一点鎖線に示す. この結果をみると共晶温度における固溶限は  $8.5 \text{ at.}\%$  となり, 固相線から推定した値  $7.0 \text{ at.}\%$  とほぼ一致する. またこの考察からも圧力による固溶相の拡大が説明できる.

4 結 言

Al-Si 合金について Al 側亜共晶領域の状態図を電気抵抗法により圧力 28 kb において求め, 次の知見を得た.

(1) 純 Al の融点は加圧により, 0 kb, 660°C から 28 kb, 840°C に上昇し, その圧力こう配は  $6.43^\circ\text{C}/\text{kb}$  であった. この値は常圧における文献値と Clausius-Clapeyron の式によって計算された圧力こう配  $5.5^\circ\text{C}/\text{kb}$  とほぼ一致する.

(2) 共晶温度は  $577^\circ\text{C}$  から  $660^\circ\text{C}$  に上昇し, その圧力こう配は  $3.0^\circ\text{C}/\text{kb}$  となった. 常圧における共晶組成の熔融に伴う  $\Delta H_{S \rightarrow L}$  および  $\Delta V_{S \rightarrow L}$  の値を Al および Si のモル比から推定すると, 共晶温度の圧力こう配は  $2.5^\circ\text{C}/\text{kb}$  となり本実験の測定値に近い値を得る.

(3) 共晶温度における固溶限界は  $1.6 \text{ at.}\%$  から  $7.0 \text{ at.}\%$  に拡大するが, これは常温常圧力における格子定数から求めた固溶に伴う一原子当たりの容積変化  $-5.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$  を使って希薄固溶体の近似により計算した値  $8.5 \text{ at.}\%$  とほぼ一致する.

(昭和45年10月5日 第12回高圧討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 金子武次郎, 三浦成人, 大橋正義, 阿部峻也, 金属学会会報, **9**, 231 (1970).
- 2) Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys", 132 (1958) McGraw-Hill, New York.
- 3) Kubaschewski, O., Trans. Faraday Soc., **45**, 931 (1949).
- 4) Jayaraman, A., W. Klement, Jr., R. C. Newton, and G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 7 (1963).
- 5) Klement, W., and A. Jayaraman, Phys. Rev., **130**, 540 (1963).
- 6) Wagman, D. D., "American Institute of Physics Handbook", 4-154 (1957) McGraw-Hill, New York.
- 7) Wagner, C., "Thermodynamics of Alloys," Addison-Wesley, Massachusetts.
- 8) Huebener, R. P., "Lattice Defects in Quenched Metals", Edited by R. M. J. Cotterill *et al.*, 569 (1965) Academic Press, New York.
- 9) Axon, H. J., D. Phil, and W. Hume-Rothery F. R. S., Proc. Roy. Soc. of London, **193**, 1 (1948).