

# 高圧力下の Al-Si 系状態図\*

藤 城 郁 哉\*\* 三 井 寿 雄\*\*  
妹 尾 允 史\*\*\* 赤 尾 勝\*\*\*

## High Pressure Phase Diagram of Al-Si System

by

Ikuya FUJISHIRO, Hisao MII, Masafumi SENOO and Masaru AKAO

(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

A phase diagram of Al-Si system in the hypoeutectic region at 28 kb has been composed. A girdle-type high pressure device was used to press and heat the specimens, and an electric resistance method to detect the phase transitions. The characteristic figures obtained are as follows ;

(1) The melting point of pure Al has been elevated to 840°C at 28 kb from 660°C at 0 kb giving 6.4°C/kb as for the pressure derivative. The figures are very close to the experimental value of Jayaraman and also agrees approximately with a value 5.5°C/kb calculated from the Clausius-Clapeyron's thermodynamical relation.

(2) The eutectic temperature of this system has been elevated from 577°C at 0 kb to 660°C at 28 kb giving 3.0°C/kb as for the pressure derivative. This value agrees fairly well with the calculated value 2.5°C kb.

(3) The solid solubility of Si at the eutectic temperature has been broadened to 7.0 at. % at 28 kb from 1.6 at. % at 0 kb. This value is comparable to the solubility 8.5 at. % calculated under the assumption of the dilute solid solution model using  $-5.5 \times 10^{-24} \text{cm}^3/\text{atom}$  as the change of molar volume per solute atom.

(Received Apr. 1, 1971)

## 1 緒 言

多元系の相平衡に対する圧力の効果については、酸化物、硫化物、珪酸化合物等の造岩物質に関する多くの化学量論的な研究がある。また合金系の圧力効果についても、すでに Au-Cu, Fe-Ni, Fe-Si, Fe-C 系における共析点の移動や固溶域の拡大に関する報告がみられる<sup>\*1</sup>。

Al-Si 系合金は常圧では共晶温度において、Al 側に 1.59 at. % Si の固溶がみられるが、Si 側にはほとんど固溶しない。この合金は 11.3 at. % Si において 577°C に共晶点をもち、この組成に近い合金はシルミンとして鋳物用に供されることはよく知られるところである。

本論はこのような Al-Si 系合金の高圧力下の状態図を実験的にもとめ、これに熱力学的な検討を加えることを目的としたものである。

## 2 実 験

### 2・1 試料

この実験に使用した試料は次の手順で作られたものである。あらかじめ NaOH 10% 水溶液および HNO<sub>3</sub> 10% 水溶液で洗浄した高純度 Al(99.99%) および Si (99.999%) を所定の組成比に調合し、NaF と NaCl の混合フラックスを使いアルミナするつば中で溶融させた。これを内径 3 mm のパイレックスガラスの中に吸引して凝固させ、ガラスを除去したのち直径 0.45 mm の細線に線引きし、350~400°C で 3 時間ひずみ取り焼なましをおこなった。供試した試料中の Si 量を湿式分析した結果、1.1 at. %, 2.5 at. %, 3.7 at. %, 7.0 at. %, 11.4 at. % および 14.9 at. % であった。この分析の誤差は Si 量の ± 5 % 以内である。

試料の組織写真の一部を Fig. 1 に示す。Si 量が増すにつれて Al 中の Si 固溶相 ( $\alpha$  相) が減少し、結晶粒界に析出する Si 量が増すのがみられる。Fig. 2 に Si 量とマイクロビッカースかたさの関係を示したが、Si 量が増すにしたがって次第にかたくなっている。

### 2・2 圧力セル

加圧にはガードル形高圧力発生装置を使用した。この装置は直径 12.4 mm、高さ 19 mm の円筒形圧力

\* 原稿受理 昭和46年4月1日

\*\* 正 会 員 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

\*\*\* 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

\*1 二元系の圧力温度状態図については金子武次郎らによる集録記事がある<sup>1)</sup>。

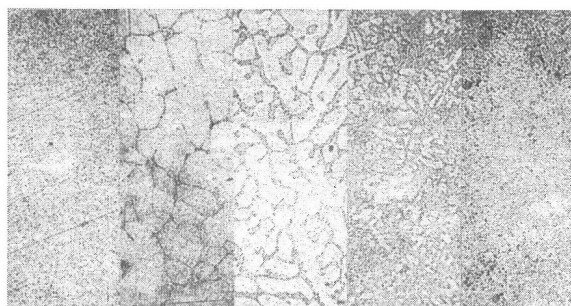


Fig. 1. Photomicrographs of the specimen ( $\times 200 \times \frac{1}{2}$ ).

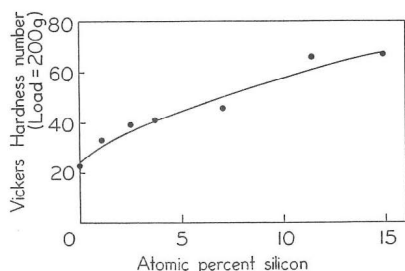


Fig. 2. Relation between Si atomic fraction and Vickers hardness.

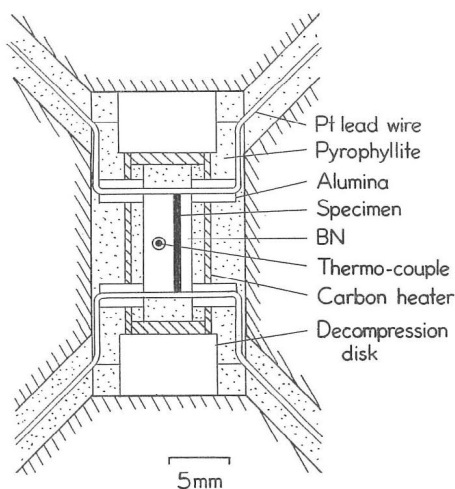


Fig. 3. High pressure cell.

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充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、 $2.5^{\circ}\text{C/hr}$  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。固溶限温度  $543^{\circ}\text{C}$ 、固相温度  $616^{\circ}\text{C}$  および液相温度  $659^{\circ}\text{C}$  を得た。これらの値は Hansen の表に

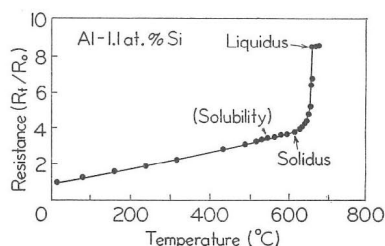


Fig. 4. Temperature-electrical resistance curve of Al-1.1 at.% Si alloy at 0 kb.

みられる値 540℃, 600℃ および 655℃ 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 0.3kb/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℃/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℃ 程度にした。融点をこえる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 濃度のもの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℃ 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。

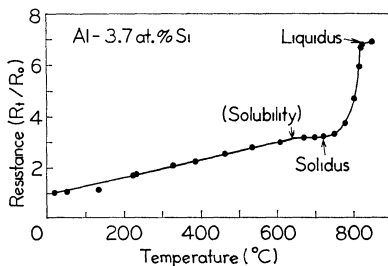


Fig. 5. Temperature-electrical resistance curve of Al-3.7 at. % Si alloy at 28 kb.

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℃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

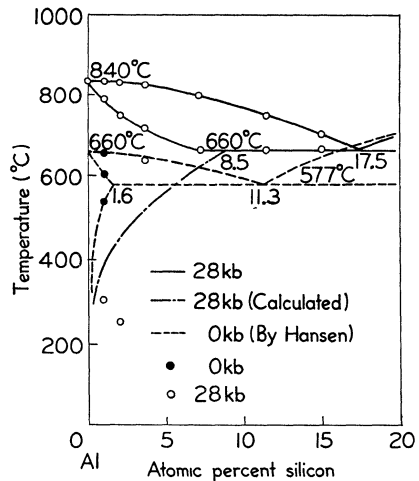


Fig. 6. High pressure phase diagram of Al-Si system and calculated solubility at 28 kb.

℃から 17.5 at. % Si, 660℃ 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℃ から 7 at. % Si, 660℃ 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  $\Delta V_{S \rightarrow L}$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), 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  $\Delta H_{S \rightarrow L}$  ( $\text{cal}/\text{mol}$ ) で表わせば,

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

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  $2550 \text{ cal/mol}$  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℃ 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<sup>4)</sup> らの純 Al の実測値  $6.4^\circ\text{C}/\text{kb}$  とよく一致する。

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<sup>5)</sup> 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  $11000 \text{ cal/mol}$  から Si の溶融に伴

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溶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  $2.5^\circ\text{C/kb}$  を得る。本実験で得られた値は  $dT/dP = 3.0^\circ\text{C/kb}$  であるが、共晶組成が  $11.3 \text{ at.}\%$  Si から  $17.5 \text{ at.}\%$  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。このような実験的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、

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

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 ( $25^\circ\text{C}$ ) 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,  $660^\circ\text{C}$  から 28 kb,  $840^\circ\text{C}$  に上昇し、その圧力こう配は  $6.43^\circ\text{C/kb}$  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  $5.5^\circ\text{C/kb}$  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  $3.0^\circ\text{C/kb}$  となった。常圧における共晶組成の溶融に伴う  $\Delta H_{S \rightarrow L}$  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  $2.5^\circ\text{C/kb}$  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

- 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).
- Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys", 132 (1958) McGraw-Hill, New York
- Kubaschewski, O., Trans. Faraday Soc., **45**, 931 (1949).
- Jayaraman, A., W. Klement, Jr., R. C. Newton, and G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 7 (1963).
- Klement, W., and A. Jayaraman, Phys. Rev., **130**, 540 (1963).
- Wagman, D. D., "American Institute of Physics Handbook", 4-154 (1957) McGraw-Hill, New York.
- Wagner, C., "Thermodynamics of Alloys," Addison-Wesley, Massachusetts
- Huebener, R. P., "Lattice Defects in Quenched Metals", Edited by R. M. J. Cotterill *et al.*, 569 (1965) Academic Press, New York.
- Axon, H. J., D. Phil, and W. Hume-Rothery F.R.S., Proc. Roy. Soc. of London, **193**, 1 (1948).