HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al-Ge-Si三元系平衡状態図の計算
Author(s)	大宮, 光裕; 大笹, 憲一; 大参, 達也 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 156, 11-19
Issue Date	1991-07-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42284
Type	departmental bulletin paper
File Information	156_11-20.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第156号（平成3年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University No. 156 (1991)

Al－Ge－Si三元系平衡状態図の計算

大宮光裕　大笹憲一
大参達也　工藤昌行

（平成3年3月26日受理）

Calculation of Equilibrium Phase Diagram of Al-Ge-Si Ternary System

Mitsuhiro OHMIYA, Ken-ichi OHSASA, Tatsuya OHMI
and Masayuki KUDOH

(Received March 26, 1991)

Abstract

The equilibrium phase diagram of the Al-Ge-Si ternary system was calculated by the CALPHAD method. The sub-regular solution model was used to describe the Gibbs free energy of the ternary solution phases such as liquid, fcc and diamond solid solutions. The excess free energy of ternary solution phases were calculated from the interaction parameters of the three binary systems which construct the ternary system. In order to confirm the validity of the calculated phase diagram, a thermal analysis of an Al-24.0% Ge-16.5%Si ternary alloy was carried out and the Ge content of primary crystals in the solidified alloy was measured by an electron probe micro analyzer. As a result, the obtained values of the temperature and the Ge content well agreed with the calculated ones. Furthermore, the solute redistribution under the conditions of the equilibrium and non-equilibrium solidification were analyzed, and relationship between the temperature and the fraction of solid of the ternary alloy was quantitatively estimated.

1. 緒　　言

Al-Siを基本成分とする鋳造用合金の材料特性は晶出する初晶あるいは共晶Si相の形態によって大きく規定される。そのため，その形態の改良（モディフィケーション）に関して多くの研究が行われている。具体的な改良の方法としてはNa等のアルカリ金属や希土類元素の添加があり，また最近複合鋳込み[1]による方法等が試みられている。これらの方法による改良機構を理解する上で，固体の結晶構造がSiと同じダイヤモンド構造であるGeを含むAl-Ge-Si三元系合金の凝固挙動に関する関心が最近生じてきた[2)3)]。しかし，この系の三元系状態図に関する報告は現在までのところほとんど見あたらない。そこで本研究では，Al-Ge-Si三元系平衡状態図を熱力学的計算によって決定することを試みた。また得られた状態図の妥当性を検証するために，熱分析実験とEPMAによる初晶濃度の測定を行い，計算状態図との比較を行った。さらに，得られた計

金属工学科　金属工学第三講座

算状態図を用いて，溶質の固相内拡散が完全である平衡凝固過程および固相内拡散がない非平衡凝固過程における液相および固相内の溶質濃度変化の解析を行った。

2. 方　　法

2. 1 状態図の計算方法

2. 1. 1 溶体の自由エネルギー

合金の各相の自由エネルギーを近似する熱力学モデルとして正則溶体近似法を用いた。正則溶体近似法によるA－B－C三元系合金の自由エネルギーGは次のように記述される。

$$G={}^{o}G_{A}X_{A}+{}^{o}G_{B}X_{B}+{}^{o}G_{C}X_{C}+RT(X_{A}\ln X_{A}+X_{B}\ln X_{B}+X_{C}\ln X_{C})+{}^{EX}G \quad (1)$$

ここで，各成分元素をiで表すと，${}^{o}G_{i}$は純粋な各成分の1モルあたりの自由エネルギー，X_{i}は各成分の原子分率，Rは気体定数，Tは温度(K)である。また${}^{EX}G$は理想溶体からのずれを表す過剰自由エネルギーであり，正則溶体近似では次のようになる。

$${}^{EX}G=\Omega_{AB}X_{A}X_{B}+\Omega_{BC}X_{B}X_{C}+\Omega_{AC}X_{A}X_{C} \quad (2)$$

定数Ωは各二元系における相互作用パラメーターである。近年さかんに行われるようになってきた状態図の計算[4)~6)]においては，この相互作用パラメーターを温度と組成の関数とし，報告されている状態図や各種熱力学的データに基づいてその係数の値が決定される。そして，実験データのとぼしい部分や，実験が困難な高温領域の状態図を，このパラメーターを使って計算するのが計算状態図（CALPHAD）の手法である。そのため，この方法を「準正則溶体近似」と呼ぶこともある[7)]。現在行われている状態図の計算では，(2)式における二元相互作用パラメーターに加えてさらに三元系に固有の相互作用パラメーターを付加する例[8)~10)]が多い。この三元相互作用パラメーターは，自由エネルギーのより精度の高い近似を可能にするが，しかし，物理的な意味はとぼしいパラメーターである。本計算では三元相互作用パラメーターは導入せず，二元相互作用パラメーターのみを用いて計算を行うKohlerの方法[5)9)]を適用した。計算に用いた二元相互作用パラメーターはAl-Si，Al-GeおよびGe-Si系の各二元系の計算状態図で評価された値[12)~15)]を採用した。i-j二元系における相互作用パラメーターは二元系の組成X_{j}の関数として次のように表される。

$$\Omega_{ij}=A_{ij}+B_{ij}(1-2X_{j})+C_{ij}(1-6X_{j}+6X_{j}^{2}) \quad (3)$$

(3)式の係数A_{ij}，B_{ij}，C_{ij}は一般に温度の関数として表される。ここで，i，jはAl，Ge，Siの各成分元素を表す。計算に用いた各係数の値をTable. 1に示す。また(1)式の${}^{o}G_{i}$の計算に用いた，液相状態を基準とした時の純粋成分の各構造間の自由エネルギー差（Lattice stability parameter）をTable. 2に示す。

Table. 1 Sub-reguler solution parameters (J/mol)[10)~13)]

		liquid	fcc	diamond
Al-Si	A	−10695.4−1.823T	−200−7.594T	89138-31.445T
	B	−4274.5+3.044T	0	0
	C	660.7−0.460T	0	0
Al-Ge	A	−11463.5−4.765T	−4979.6−0.208T	10758.4−12.599T
	B	−316.1−0.305T	426.5	−329.3
	C	−3218.3−1.441T	660.6	58.9
Ge-Si	A	6.50		3.50

Table. 2 Lattice stability parameters (J/mol)[11)～13)]

	liquid	fcc	diamond
Al	0	−10792+11.56T	30.0T
Si	0	12.12T	−50600+30.0T
Ge	0	5021.0+8.368T	−36954.0+30.51T

2. 1. 2 平衡条件

自由エネルギーGが(1)式で与えられる時，Al-Ge-Si 三元系合金を構成する各成分の化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\mu_{Al}=G-X_{Ge}\partial G/\partial X_{Ge}-\partial G/\partial X_{Si} \quad (4)$$

$$\mu_{Ge}=G+(1-X_{Ge})\partial G/\partial X_{Ge}-X_{Si}\partial G/\partial X_{Si} \quad (5)$$

$$\mu_{Si}=G-X_{Ge}\partial G/\partial X_{Ge}+(1-X_{Si})\partial G/\partial X_{Si} \quad (6)$$

温度，圧力一定の条件下で Al-Ge-Si 三元系の α 相と β 相が平衡する条件は次式で表される。

$$\mu^{\alpha}_{Al}=\mu^{\beta}_{Al} \quad (7\,a)$$

$$\mu^{\alpha}_{Si}=\mu^{\beta}_{Si} \quad (7\,b)$$

$$\mu^{\alpha}_{Ge}=\mu^{\beta}_{Ge} \quad (7\,c)$$

温度 T が決まると(7)式は組成のみの関数になる。この連立方程式を解くことにより平衡する二相間の組成が求まり，タイラインを描くことが出来る。しかし，(7)式は組成に関して非線形な関数になっているので，数値計算により解くことが必要になる。本研究では数値計算法としてガウスーザイデル法を用いて計算を行った。

2. 2 実験方法

計算状態図の精度を検討するために，初期組成が Al-24.0%Ge-16.5%Si の試料約 180 g を電気炉内で内径 20 mm のアルミナるつぼを用いて溶解し，約 4.5×10^{-2}K/s の冷却速度で冷却して熱電対により熱分析を行った。凝固終了後円筒状の試料を約 8 mm 間隔で 5 個のスライス状試料に切断し，得られた各試料の横断面を研磨して組織を顕出し，試料横断面に観察される初晶の Ge 濃度を EPMA で分析した。測定した各元素の X 線の相対強度に補正計算[16)]を行って Ge 濃度に換算した。EPMA の測定に当たっては，最初に晶出した固相の組成をとらえるために，試料外周部から中心に向かって成長している片状の初晶を選び，その外周側の部分を測定した。この理由は，この初晶がるつぼ壁で最初に生成し，その後試料中央に向かって成長したと考えられるからである。一つの試料につき約 6 個の初晶を選びその濃度を測定し，全体で 30 個の初晶濃度を測定した。得られた濃度値の中で Ge の濃度が最も小さい値を最初に晶出した固相の濃度とみなした。

3. 結果および考察

3. 1 計算状態図

Al-Ge-Si 三元系状態図の 773 K～1073 K の温度において計算した等温断面図を Fig. 1 (a)～(d) に示す。高温の (a) 1073 K および (b) 973 K は，初晶のダイヤモンド構造の固溶体 (β) と液相 (L) のみが共存する温度範囲である。図中の実線は，固相と液相の平衡組成を示すタイラインである。さらに温度が低い (c) 873 K では，Al 側の領域でも fcc 構造の固溶体 (α) と液相 (L) とが共存するようになる。温度が最も低い (d) 773 K では液相，fcc 相，ダイヤモンド相の三相が共存する共晶の三角形領域が現れる。この共晶の三角形領域の温度による変化を Fig. 2 に

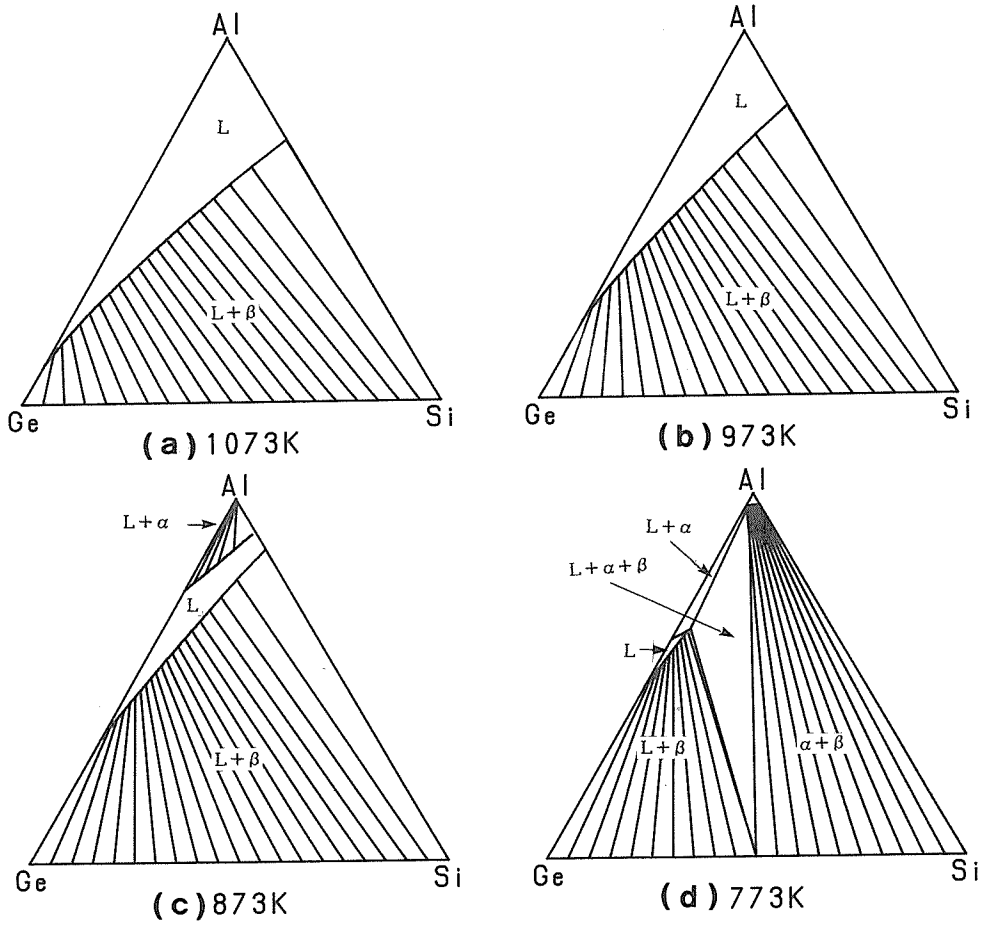

Fig. 1 Calculated isothermal sections of Al-Ge-Si ternary phase diagram. (a)1073K, (b)973K, (c)873K, (d)773K

示す。温度の低下と共に共晶の領域は三元状態図上の Al-Ge 側に移動している。この時，図中に太い実線で示した三角形の頂点の軌跡は，fcc 相＋液相領域の液相面とダイヤモンド相＋液相領域の液相面との交線であり，共晶が開始する組成を表す線である。この交線を三元系状態図の Ge-Si 二元系面に投影したものが Fig. 3 である。図中の実線は本研究による計算結果であり，Al-Si 二元合金の共晶温度 850 K から Al-Ge 二元合

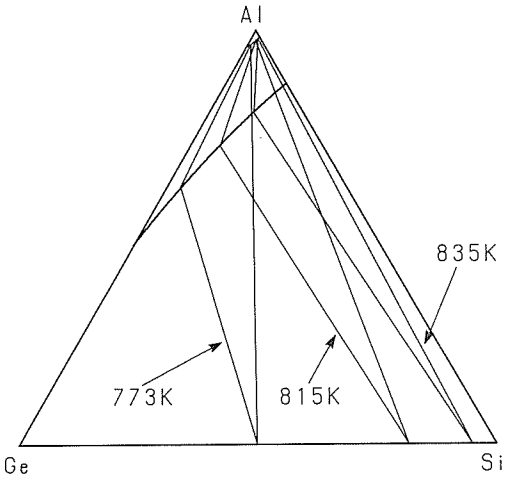

Fig. 2 Projection of eutectic tie triangles on Al-Ge-Si ternary phase diagram.

金の共晶温度 693 K まで Ge 濃度の増加と共に減少している。また図中の黒丸は Song らが凝固後の Al-Ge-Si 合金試料の EPMA 測定結果から決定した実測値[2] である。両者は良く一致し，共晶凝固温度区間での計算状態図の妥当性が確認できた。

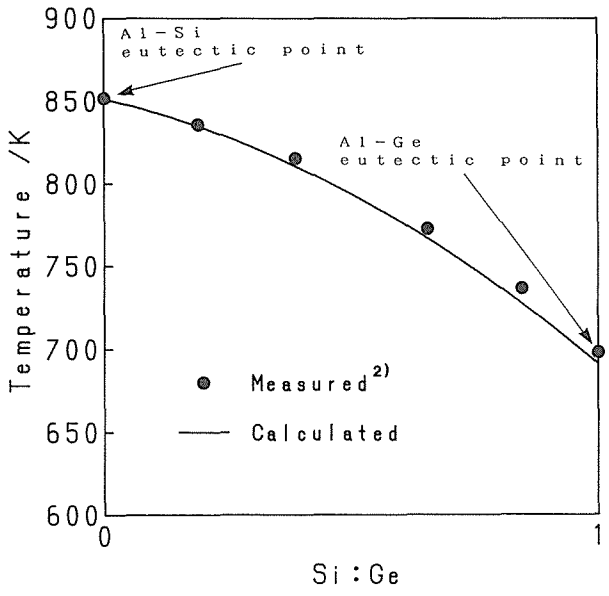

Fig. 3 Monovariant temperature curve from binary Al-Si eutectic point to binary Al-Ge eutectic point in the Al-Ge-Si ternary system.

3. 2 冷却曲線と組織

Fig. 4 に熱分析実験で得られた Al-24.0%Ge-16.5%Si 合金の冷却曲線，およびアルミナを中性体として用いた示差熱曲線を示す。試料は 1034 K で凝固が開始し，続いて 795 K で共晶反応が開始し，約 700 K で凝固が終了している。熱分析に用いた試料の凝固後の横断面の組織を Photo. 1 (a) に示す。初晶のダイヤモンド固溶体が試料内に板状に分散しているのが認められる。試料の中の白い円形の部分は，測温用の熱電対の絶縁管の痕跡である。Photo. 1 (b) に試料外周部に存在している初晶の顕微鏡による拡大写真を示す。この写真に見られるような板状の初晶を対象として EPMA による Ge 濃度の測定を行った。

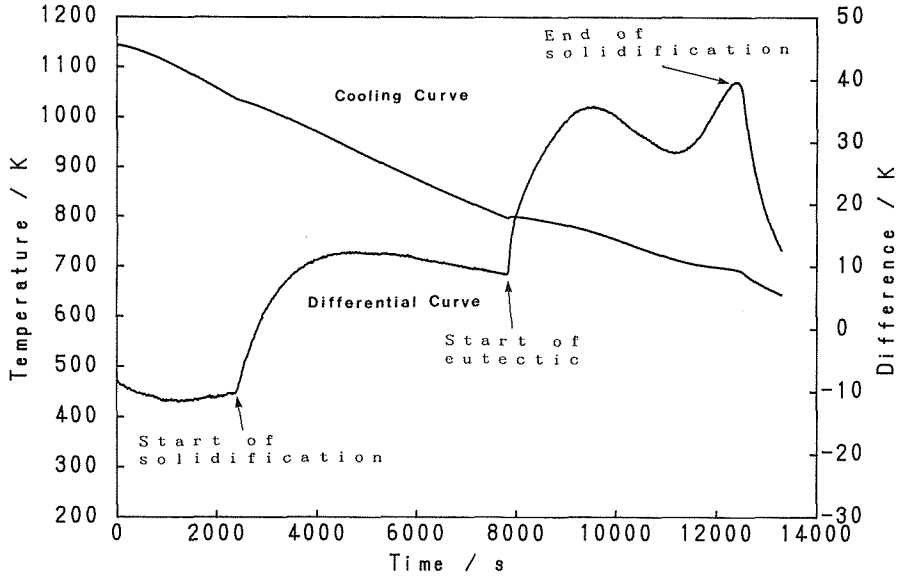

Fig. 4 Cooling and differentiation curves of an Al-24.0%Ge-16.5%Si ternary alloy.

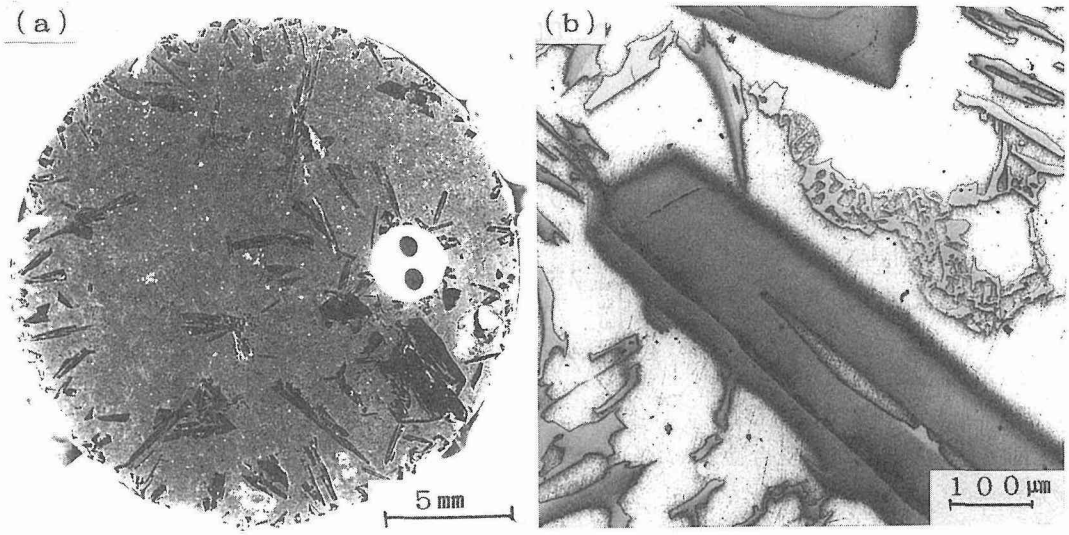

Photo. 1 Solidfield structure of an Al-24.0%Ge-16.5%Si ternary alloy.
(a)macrostructure, (b)micrograph of primary crystal

Fig. 5 は，Al-24.0% Ge−16.5% Si 合金の初期組成およびEPMAにより測定した初晶の濃度を三元系等温断面図上に示したものである(黒丸)。この初期組成の合金の凝固開始温度を計算状態図から求めると1035 K となり，実測の凝固開始温度1034 K とほぼ一致する。また，図中の破線は初期組成の合金液相と平衡する固相，すなわち初晶濃度を示すタイラインであり，計算による初晶濃度は14.1%Ge，一方，EPMAによる実測値は13.9%Geとなり，両者は極めて良く一致している。

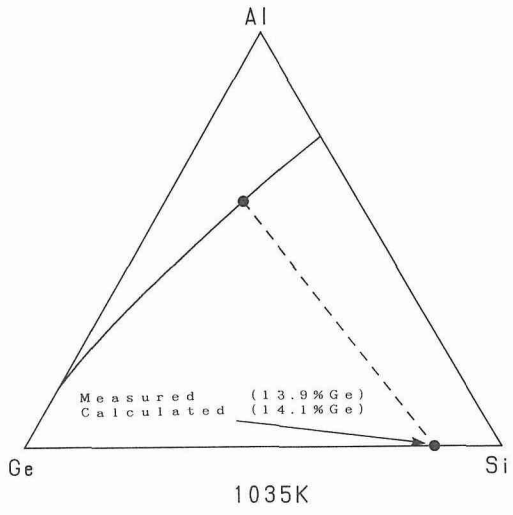

Fig. 5 Comparison between calculated and measured compositions of primary crystal of an Al-24.0%Ge-16.5%Si ternary alloy.

以上の結果から，初晶凝固の温度範囲における本計算状態図の精度が確認できた。

3. 3 合金凝固過程での溶質濃度変化

3. 3. 1 計算方法

溶質の固相内拡散が完全である平衡凝固過程での溶質濃度変化を計算する場合には，まず各温度断面で合金の初期組成を通るタイラインを試行法により求める。タイラインが決まると，任意の温度の合金の液相と固相の平衡濃度が決定し，温度変化に伴うその軌跡，すなわち凝固パスを描くことができる。

固相内拡散がない非平衡凝固の場合には，初期組成を基準にタイラインを決定することは出来

なくなる。この場合には，凝固開始温度から微小温度区間 ΔT（本計算では 1 K）ずつ温度を降下させ，ΔT の温度範囲では平衡に凝固が進行するとして解析を行った。すなわち，温度が ΔT 降下した後の液相，固相濃度および固相率の増加割合 Δf_s を初期組成を通るタイラインを求めることにより決定する。固相内拡散がないことから，凝固した固相部分はこの後の凝固には影響しないので，この時の液相濃度を新たな初期組成する。そして，次の ΔT 温度降下した後の平衡濃度および Δf_s をこの新しい初期組成を通るタイラインから決定する。この手順を繰り返すことにより，固相内拡散がない時の凝固パスを計算することが出来る。

3. 3. 2 平衡および非平衡凝固パス

Fig. 6 は，本実験で熱分析に用いた試料の初期組成，Al-24.0%Ge-16.5%Si を対象とし，この合金の初晶凝固過程での液相濃度変化を計算して三元系状態図上に示したものである。実線で示した平衡凝固過程では，1035 K の凝固開始から，液相内の溶質濃度は Al と Ge が濃化する方向に進み，800 K で共晶線と交差している。一方，破線で示した固相内拡散がない非平衡凝固過程の場合には，液相内の濃度変化は平衡の場合と比較して Ge がより多く濃化しながら推移し，794 K で共晶反応が開始している。Fig. 4 に示した実測の共晶開始温度は 795 K であり，固相内拡散が完全な場合と固相内拡散がない場合の間にある。しかし，実測の共晶温度と非平衡凝固での計算温度との差はわずかに 1 K でほぼ等しいことから，実際の凝固ではダイヤモンド固溶体内の固相内拡散はほとんど無視出来ると考えられる。

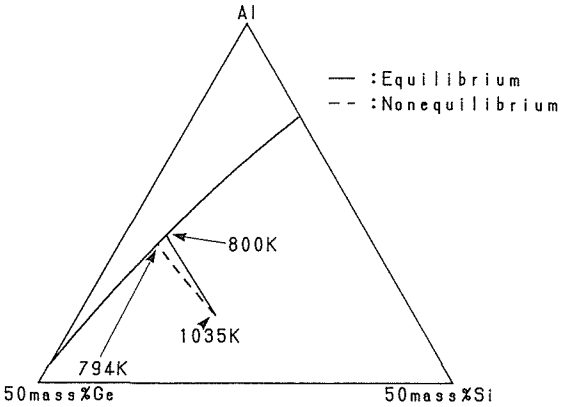

Fig. 6 Projection of solidification path of an Al-24.0%Ge-16.5%Si alloy on the ternary phase diagram.

Al-24.0% Ge-16.5% Si 合金の初晶凝固過程での固相率と液相および固相内の Ge 濃度との関係を Fig. 7 に示す。図中の濃度変化は，共晶反応が開始するまでを示してある。非平衡凝固の方が，液相，固相内の Ge がより濃化する傾向を示している。このような実際の凝固過程での溶質濃度変化の計算は，三元系合金のミクロ偏析の程度や共晶の生成量の予測を可能にす

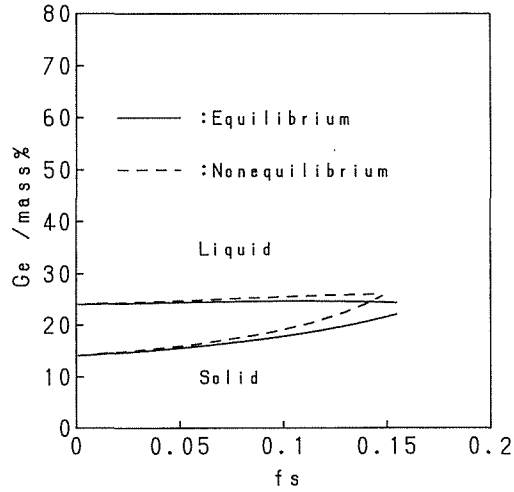

Fig. 7 Change in the germanium concentration in the liquid and the solid during solidification of an Al-24.0%Ge-16.5%Si alloy.

るので重要である。Fig. 8 は Al -24.0% Ge−16.5% Si 合金の温度と固相率の関係を示したものである。同一温度では非平衡凝固の方が平衡凝固に比較して小さい固相率となる。このように三元系合金の計算状態図が確立すると，実際凝固での凝固パスの計算が可能になり，その結果から，実用上極めて重要である温度と固相率の関係を決定することができる。

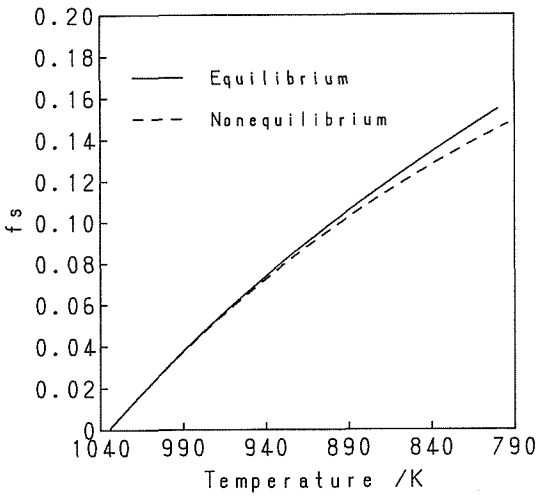

Fig. 8 Relationship between temperature and fraction solid of an Al-24.0%Ge-16.5%Si ternary alloy.

4. ま と め

Al-Ge-Si 三元系合金の状態図を熱力学的計算により求め，等温断面図を作成した。各相の自由エネルギーの計算には準正則溶体近似法を用い，三元系の過剰自由エネルギーは，三元系を構成する各二元系の相互作用パラメーターから計算した。得られた状態図の精度を確認するために，熱分析実験と EPMA による初晶濃度の測定を行い，計算状態図との比較を行った。その結果，Al-24.0% Ge-16.5% Si 合金の計算状態図による凝固開始温度は 1035 K，一方，実測した温度は 1034 K で両者は良く一致した。また同合金の計算による初晶濃度は 14.1%Ge，EPMA により実測した値は 13.9%Ge となり良い対応が見られ，計算状態図の精度が確認された。

次に，得られた計算状態図を用いて，溶質の固相内拡散が完全な平衡凝固および固相内拡散がない非平衡凝固過程での液相および固相内の溶質濃度変化の解析を行った。その結果，Al-24.0% Ge-16.5% Si 合金の計算による共晶開始温度は平衡凝固の場合には 800 K，一方，固相内拡散がない時は 794 K となった。それに対し，実測の共晶温度は 795 K と固相内拡散のない解析結果とほぼ一致し，実際凝固では固相内拡散はほとんど無視できることが明らかとなった。また，この溶質濃度変化の解析結果から，実用上重要である三元系合金の温度と固相率の関係を定量的に明らかにした。

参 考 文 献

1) 大参達也，工藤昌行：日本金属学会誌，54(1990)，P. 700
2) H. Song and A. Hellawell: Metall. Trans. A, 21A(1990), P. 733
3) 大参達也，工藤昌行：日本金属学会第 107 回講演大会概要，(1990)P. 297
4) L. Kaufman and H. Bernstein: Computer Calculations of Phase Diagram(1970) 〔Academic Press〕
5) 長谷部光弘，西沢泰二：日本金属学会報，11(1972)，P. 879
6) I. Ansara: Int. Metals Rev. , 238(1979), P. 20
7) 西沢泰二：日本鉄鋼協会西山記念技術講座，(1989)，P. 19

8) 西沢泰二，長谷部光弘：鉄と鋼，67(1981)，P. 1887
9) 西沢泰二，長谷部光弘：鉄と鋼，67(1981)，P. 2086
10) 山田　郎，梅田高照，木村康夫：鉄と鋼，76(1990)，P. 79
11) F. Kohler: monat. fur Chemie, 91(1960), p. 738
12) I. Ansara, J. B. Bros and M. Gambino: CALPHAD, 3(3)(1979), P. 225
13) J. L. Murry and A. J. McAlister: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5(1984), P. 74
14) R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5(1984), P. 180
15) A. J. McAlister and J. L. Murray: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5(1984), P. 341
16) 内山　郁，渡辺　融，紀本静雄：”X線マイクロアナライザー”，日刊工業新聞社，(1975)