



Title	Al基三元合金の凝固パスの解析
Author(s)	大笹, 憲一; Ohsasa, Kenichi; 大宮, 光裕 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 163-172
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42337
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_163-172.pdf



A 1 基三元合金の凝固パスの解析

大笹 憲一* 大宮 光裕**
工藤 昌行* 大参 達也*

(平成4年9月18日受理)

Analysis of Solidification Path of Aluminum Base Ternary Alloy

Kenichi OHSASA, Mitsuhiro OHMIYA,
Masayuki KUDOH and Tatsuya OHMI
(Received September 18, 1992)

Abstract

Solidification paths of Al-Ge-Si and Al-Cu-Si ternary alloys under the conditions of the equilibrium and non-equilibrium solidification were analyzed on the basis of thermodynamic calculation. Sub-regular solution model was used to describe the Gibbs free energy of the phases in the ternary alloys. The excess free energy of the phases were calculated from the interaction parameters of the binary systems which construct the ternary systems. The changes in fraction solid and compositions of ternary solution phases during the solidification of the ternary alloys were calculated. As a result, the experimentally obtained temperatures such as the start of solidification, the start of eutectic and the end of solidification agreed well with the calculated non-equilibrium solidification path.

1. 緒 言

合金の凝固プロセスを制御するためにはその凝固パスを正確に知ることが必要である。しかし二元系合金の場合には平衡状態図から凝固パスを比較的簡単に決定することができるが、実用合金の多くは多成分系であり、凝固パスを決定することは簡単ではない。本研究では、多元系合金の凝固の基礎として、三元系合金の凝固パスを、熱力学計算に基づいて解析することを試みた。対象とした合金は、Al-Ge-Si 合金および Al-Cu-Si 合金の二種類である。これらの合金を対象とした理由は、前者の Al-Ge-Si 合金の場合は、この三元系を構成する各二元系が二共晶、一全率固溶体と比較的簡単な構造であり、その解析が比較的容易なため最初の解析対象として適していること、および Al-Si 系鑄造用合金の初晶および共晶 Si 相の形態改良機構を理解する上で、この合金の凝固挙動に関する関心が最近生じてきたため¹⁾²⁾である。また Al-Cu-Si 合金は、自動車用エンジンの金型鑄物に多く使われている AC8C 鑄造用合金の基本成分であり、この三元合金の凝固パスの解析から、実用合金である AC8C の凝固挙動を知ることが目的としている。

* 金属工学科 金属工学第三講座

** 現在 北海道拓殖銀行

2. 方 法

2.1 相平衡の熱力学計算方法

A-B-C 三元合金の各相の自由エネルギーを正則溶体近似により表すと次のようになる。

$$G = {}^{\circ}G_A X_A + {}^{\circ}G_B X_B + {}^{\circ}G_C X_C + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) + {}^{\text{EX}}G \quad (1)$$

ここで、各成分元素を i で表すと、 ${}^{\circ}G_i$ 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 ${}^{\text{EX}}G$ 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。

$${}^{\text{EX}}G = \Omega_{AB} X_A X_B + \Omega_{BC} X_B X_C + \Omega_{AC} X_A X_C \quad (2)$$

定数 Ω は各二元系における相互作用パラメータであり、近年盛んになってきた計算状態図 (CALPHAD) に用いられている準正則溶体近似モデルでは温度と組成の関数として表現される³⁾。本計算に用いた二元相互作用パラメータは Al-Si, Al-Ge, Al-Cu, Ge-Si, Cu-Si 系の各二元系の計算状態図で評価された値⁴⁾⁻⁹⁾を採用した。自由エネルギー G が (1) 式で与えられる時、A-B-C 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。

$$\mu_A = G - X_B \partial G / \partial X_B - X_C \partial G / \partial X_C \quad (3-1)$$

$$\mu_B = G + (1 - X_B) \partial G / \partial X_B - X_C \partial G / \partial X_C \quad (3-2)$$

$$\mu_C = G - X_B \partial G / \partial X_B + (1 - X_C) \partial G / \partial X_C \quad (3-3)$$

温度、圧力一定の条件下で A-B-C 三元系の α 相と β 相が平衡する条件は次式で表される。

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} \quad (4-1)$$

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} \quad (4-2)$$

$$\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\beta} \quad (4-3)$$

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、タイラインを計算することが出来る。計算は Gauss-Seidel 法を用い、数値計算により行った。

2.2 凝固パスの解析方法

実際の合金凝固は、固相内拡散が十分に行われなため非平衡に進行し、凝固パスは平衡状態図から予想されるものとは異なってくる。本研究では、合金凝固の両極端のケースとして、固相内拡散が完全で平衡状態図に従う平衡凝固パスと、固相内拡散の全くない非平衡凝固パスの両者に関して解析を行った。

平衡凝固パスは次の手順で計算した。まず、二相共存領域である初晶凝固区間では、各等温断面で合金の初期組成を通るタイラインを熱力学計算で求める。タイラインが決まると、タイライン両端の組成と初期組成との間のレバールールに基づいて固相率を決定できる。そして温度を段階的に降下させて計算することにより、固相率および液相と固相の濃度の推移、すなわち凝固パスを描くことができる。三相が平衡する共晶凝固区間では、共役三角形の各頂点組成と初期組成との間の重心関係から固相率が決まり、同様に温度降下に伴う凝固パスを解析できる。

非平衡凝固パスは Scheil モデル¹⁰⁾に基づいて解析した。計算手順は次のとおりである。最初に、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る。この時、 ΔT に伴う固相率変化を Δf_s 、液相の各成分の濃度変化をそれぞれ ΔX_i^L 、 ΔX_j^L とすると、固相内拡散がない場合は次の関係が成り立つ。

$$X_i^L(1-k_0^P)\Delta f_s = (1-f_s)\Delta X_i^L \quad (5-1)$$

$$X_j^L(1-k_0^P)\Delta f_s = (1-f_s)\Delta X_j^L \quad (5-2)$$

ここで k_0^P は初晶の平衡分配係数、 f_s は固相率である。三元系合金の場合には平衡分配係数は一定ではなく、温度および組成の関数になるので、逐次熱力学計算により決定する必要がある。ここで、(5)式は二つの式に対して未知数が Δf_s 、 ΔX_i^L 、 ΔX_j^L の三つでありこのままでは解けない。しかし、合金の液相組成は液相面と ΔT 温度降下した時の等温面との交線 (液相線) 上に位置するので、等温断面図上で(5)式を満たすタイラインを液相線上で探すことにより解くことができる。具体的な計算方法としては、逐次代入法を用いてタイラインを決定した。

凝固が進行して液相の濃度の軌跡が共晶曲線と交差すると共晶凝固が開始し、三相共存領域に入る。この場合には(5)式に代わって次式が成立する。

$$X_i^L(1-k_0^P)\Delta f_s^P + X_i^L(1-k_0^S)\Delta f_s^S = (1-f_s)\Delta X_i^L \quad (6-1)$$

$$X_j^L(1-k_0^P)\Delta f_s^P + X_j^L(1-k_0^S)\Delta f_s^S = (1-f_s)\Delta X_j^L \quad (6-2)$$

ここで、 k_0^S は第二相の平衡分配係数、 Δf_s^P および Δf_s^S はそれぞれ初晶相および第二相の固相率増分である。共晶凝固の場合には、液相の濃度は共晶曲線に沿って変化するので、温度が決まると ΔX_i^L 、 ΔX_j^L は熱力学計算から既知となり、(6)式の連立方程式を解くことにより、未知数 Δf_s^P および Δf_s^S の値を得ることができる。

2.3 熱分析実験

本解析の精度を検討するために、Al-Ge-Si および Al-Cu-Si 三元合金の熱分析実験を行った。合金試料約200g を電気炉内で内径20mm 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測温し、冷却曲線上に現れた凝固開始温度、共晶開始温度および凝固終了温度と計算で求めた温度との比較検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 Al-Ge-Si 三元合金の凝固パス

Fig. 1 は、初期組成 Al-25.5% Ge-16.0% Si 合金 (これ以降の濃度は質量%で表す) の凝固過程での液相およびダイヤモンド固溶体の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。状態図中に太い実線でそれぞれ示しているのが液相と固相の濃度の軌跡で、その間を結ぶ細かい実線は初晶と液相間の平衡関係を示すタイラインである。平衡凝固過程では、1034K 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、801K で共晶曲線と交差し共晶反応が開始する。一方、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 が幾分多く濃化しながら推移し、Fig. 1 ではほとんど重なっているために区別が困難だが、平衡凝固より 2 K 低い799K で共晶曲線と交差する。この合金の熱分析実験により実測した共晶開始温度は799K であり、固相内拡散がない場合と完全に一致する。次に、凝固終了温度は平衡凝固パスでは744K、一方、非平衡凝固では Al-Ge 二元共晶点まで液相が濃化し、693K で

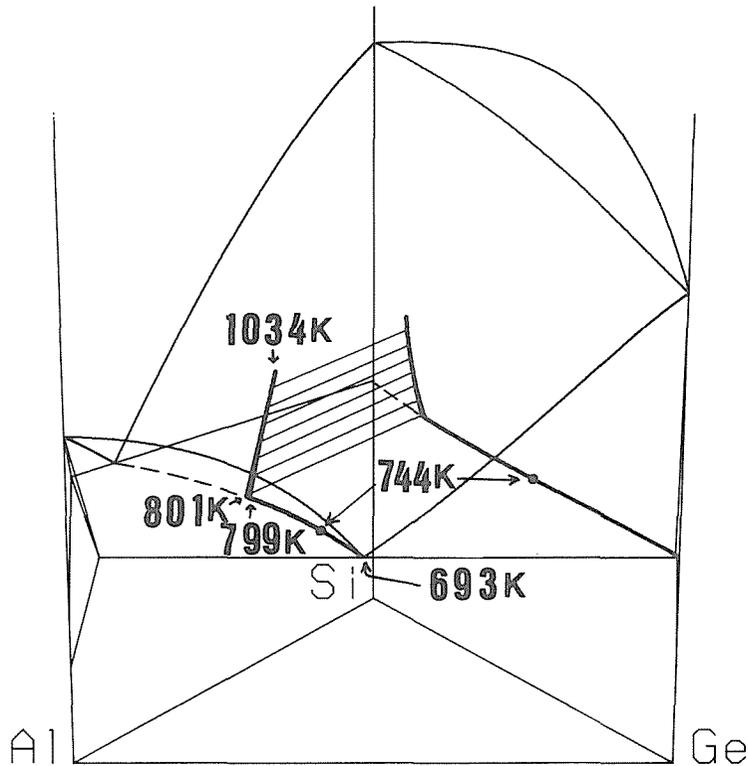


Fig. 1 Solidification paths of Al-25.5%Ge-16.0%Si alloy superimposed on the ternary phase diagram.

凝固終了する。これに対し、実測の凝固終了温度は693Kであり、この場合も非平衡凝固パスは実測値と完全に一致している。このことから、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。このことは、ダイヤモンド固溶体内における極めて小さい拡散係数(1149~1661KにおけるSi中のGeの拡散係数は $2.0 \times 10^{-23} \sim 7.7 \times 10^{-16} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$)¹¹⁾から考えても妥当な結果と言える。

Al-25.5%Ge-16.0%Si合金の固相率の変化に伴う固液界面における液相およびダイヤモンド相のGe濃度の変化をFig. 2, Fig. 3にそれぞれ示す。初晶凝固区間では平衡と非平衡はほぼ一致しているが、固相率約0.15で共晶が開始すると両者は大きく異なってきて、非平衡凝固の方が固液界面の液相およびダイヤモンド相のGeがより濃化する傾向を示している。特に非平衡におけるダイヤモンド相内での濃化は著しく、結果として大きなマイクロ偏析(コアリング)が生じることを示している。ここで、実線で示した非平衡の場合には、固相率約0.79までしか示していないが、これは、この固相率に達した時点でAl-Ge二元共晶が開始するからである。

Al-25.5%Ge-16.0%Si合金の固相率の変化に伴うGeの平衡分配係数の変化をFig. 4に示す。固相率約0.15までの初晶凝固区間では平衡、非平衡ともほぼ一致しているが、共晶が開始すると両者の値は大きく異なってくる。

Fig. 5はAl-25.5%Ge-16.0%Si合金の温度と固相率の関係を示したものである。初晶凝固区間では平衡と非平衡の値はほとんど一致しているが、共晶が開始するとその差が大きくなってきて、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になる。そして平衡では744Kで

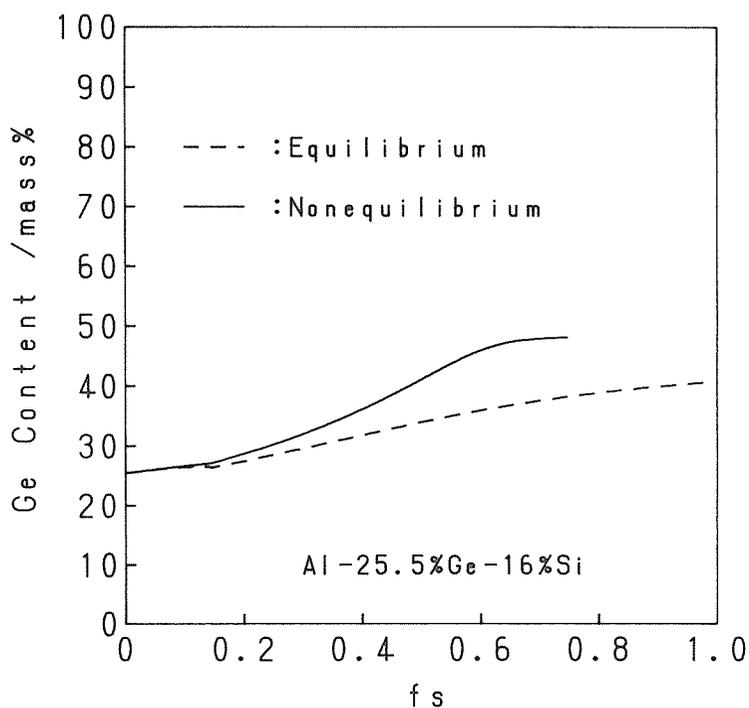


Fig. 2 Change in the germanium concentration in the liquid during solidification of Al-25.5%Ge-16.0%Si alloy.

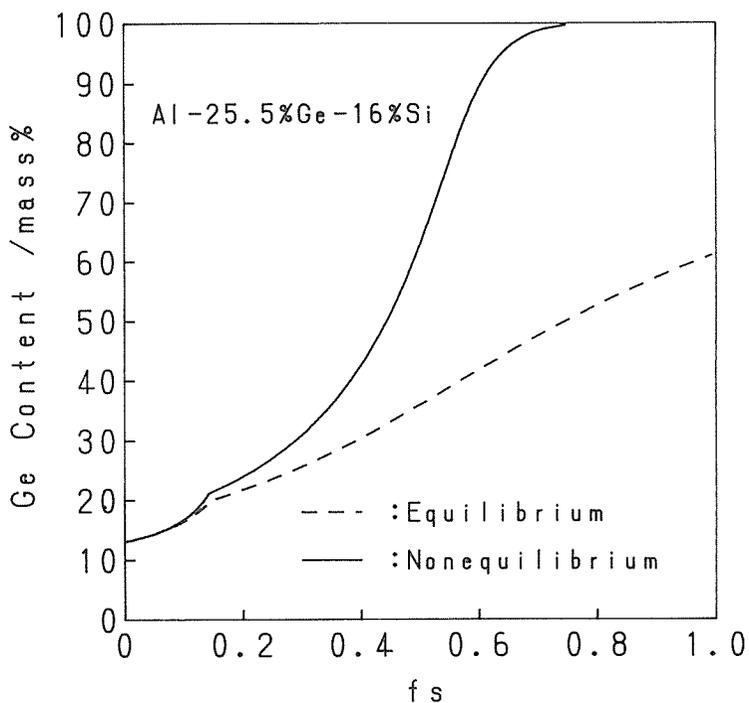


Fig. 3 Change in the germanium concentration in the diamond solid solution during solidification of Al-25.5%Ge-16.0%Si alloy.

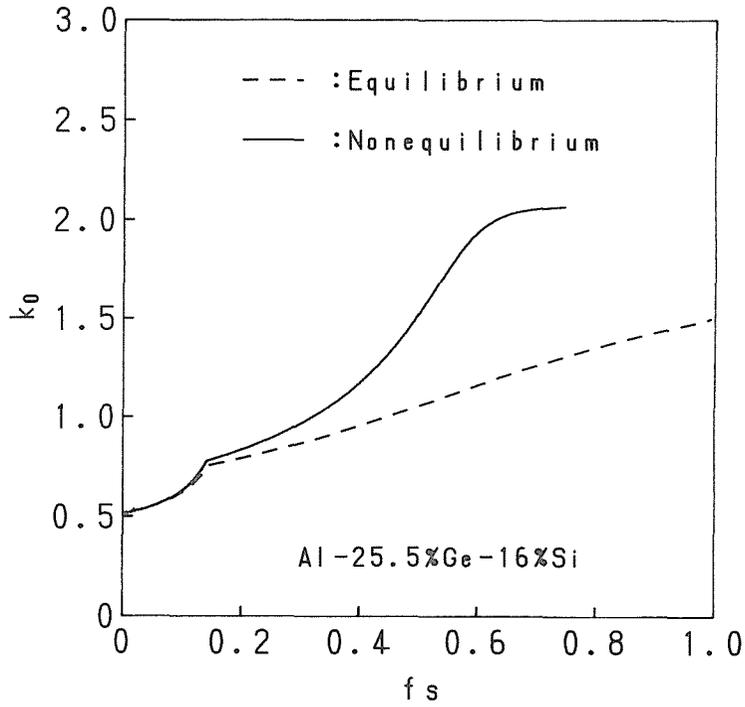


Fig. 4 Relationship between fraction solid and equilibrium partition coefficient k_0 for germanium of Al-25.5%Ge-16.0%Si alloy.

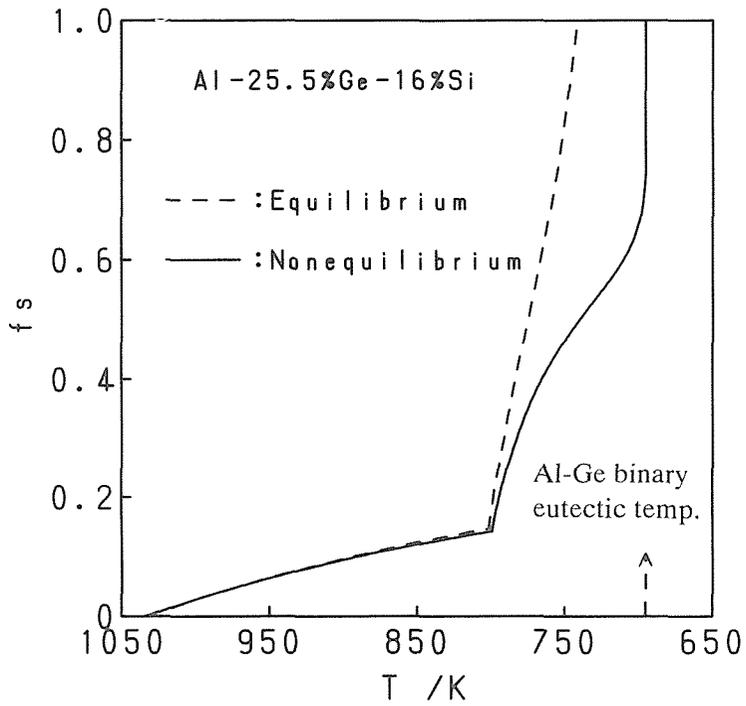


Fig. 5 Relationship between temperature and fraction solid of Al-25.5%Ge-16.0%Si ternary alloy.

固相率が1となって凝固が終了しているのに対して、非平衡では実際の冷却曲線で観察されたように693KのAl-Ge二元共晶温度に達して凝固終了している。

3.2 Al-Cu-Si 三元合金の凝固パス

Table 1 に実用合金である AC8C 合金の組成表を示す。AC8C 合金は表に示すように、多くの元素からなる多成分系であり、現段階ではすべての元素の影響を考慮して凝固パスを解析することは困難である。そこで AC8C 合金を構成する主要成分として、Al, Cu, Si の三元合金の凝固パスの解析を行った。

Table 1 Chemical composition of AC8C alloy.

Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Al
2.0~4.0	8.5~10.5	0.6~1.5	<0.50	<0.80	<0.50	<0.50	<0.20	Bal.

Fig. 6 は Cu と Si の濃度が AC8C 合金のそれとほぼ等しい Al-2.8%Cu-10.0%Si 三元合金の凝固過程での液相濃度変化を三元系状態図上に示したものである。この合金は計算では853Kで凝固が開始するが、熱分析で実測した凝固開始温度は850Kで両者は近い値を示している。その後、液相濃度は Si が濃化する方向に進み、平衡、非平衡どちらも844Kで共晶曲線と交差し、共晶が開始する。一方、実測の共晶開始温度は839Kで計算値の方が5 K 高いが、その差は小さい。その後液相濃度は共晶曲線に沿って変化し、平衡凝固の場合には797Kで凝固が終了する。一方、非平衡凝固の場合には、785Kまで凝固が継続し、この温度で三元共晶が生じて凝固終了する。これに対して実測では、788Kで三元共晶が生じ、非平衡凝固の結果とほぼ一致する。以上の結果から、置換型固溶体が晶出する合金の凝固パスは、非平衡凝固パスとほぼ一致することがわかる。

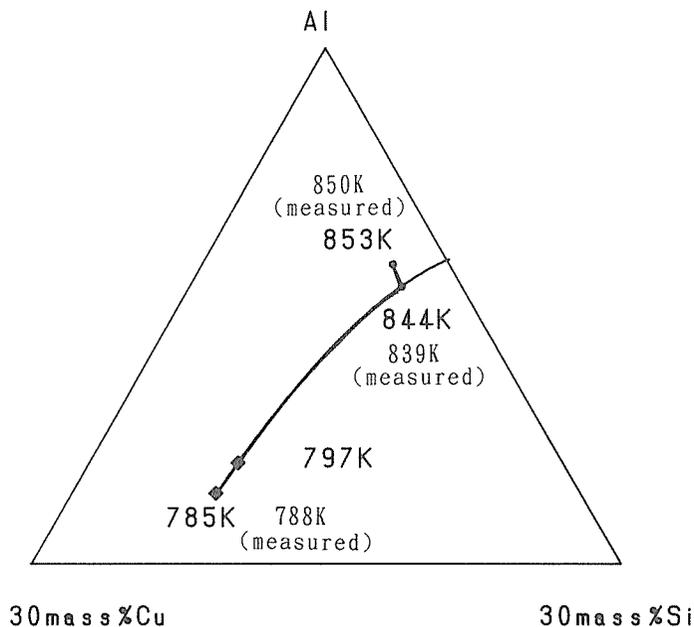


Fig. 6 Solidification paths of Al-2.8%Cu-10.0%Si alloy on the ternary phase diagram.

Al-2.8%Cu-10.0%Si 合金の固相率の変化に伴う固液界面における液相、および fcc 相の Cu と Si の濃度の変化を Fig. 7, Fig. 8 にそれぞれ示す。固相率が0.6くらいまでは平衡と非平衡はほぼ一致しているが、凝固が進行し、固相率が比較的高くなると両者の差が大きくなってきて、非平衡凝固の方が固液界面の液相および fcc 相の Cu がより濃化し、また Si は減少する傾向を示している。Al-2.8%Cu-10.0%Si 合金の非平衡凝固過程での固相率の変化に伴う Cu と Si の平衡分配係数の変化を Fig. 9 に示す。

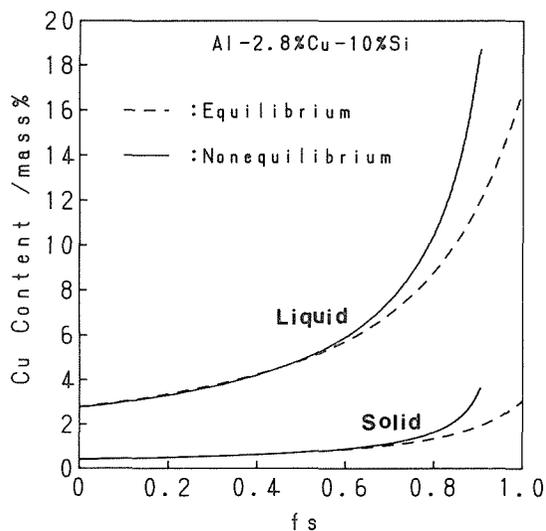


Fig. 7 Change in the copper concentrations in the liquid and solid during solidification of Al-2.8%Cu-10.0%Si alloy.

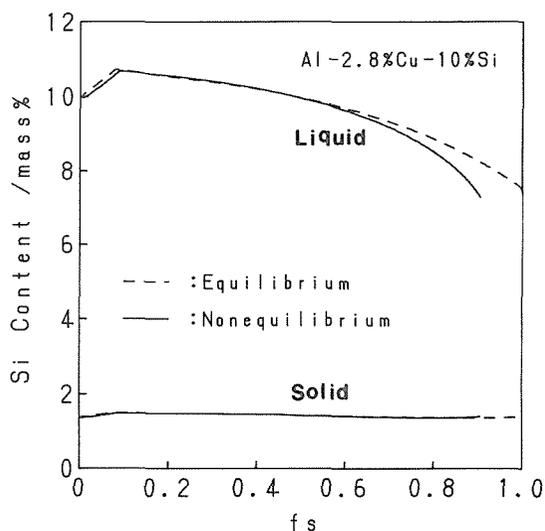


Fig. 8 Change in the silicon concentrations in the liquid and solid during solidification of Al-2.8%Cu-10.0%Si alloy.

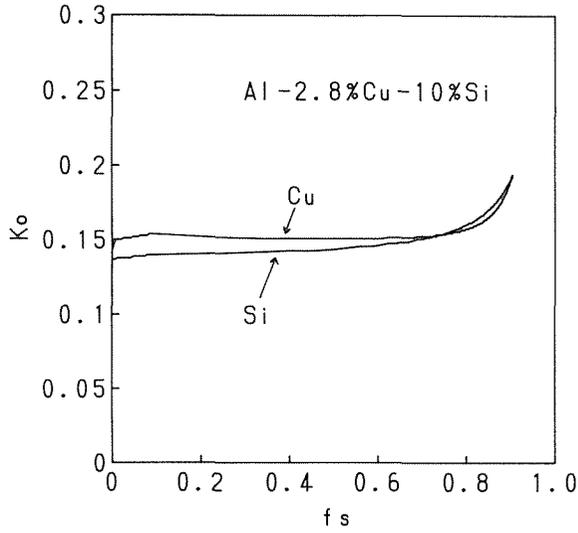


Fig. 9 Relationship between fraction solid and equilibrium partition coefficient k_0 for copper and silicon of Al-2.8%Cu-10.0%Si alloy.

Fig. 10 は Al-2.8%Cu-10.0%Si 合金の温度と固相率の関係を示したものである。固相率が約0.6程度までは、平衡と非平衡の値はほとんど一致しているが、その後はその差が大きくなっている。そして平衡では797K で固相率が1 となって凝固が終了しているに対して、非平衡では785K の三元共晶温度に達して凝固終了している。このように多元系合金の凝固過程での温度と固相率の関係が得られることは、合金の鋳造時における湯流れ性やダイキャスト時の鋳型充填性の予測、あるいは半溶融凝固加工等を行う上で重要である。

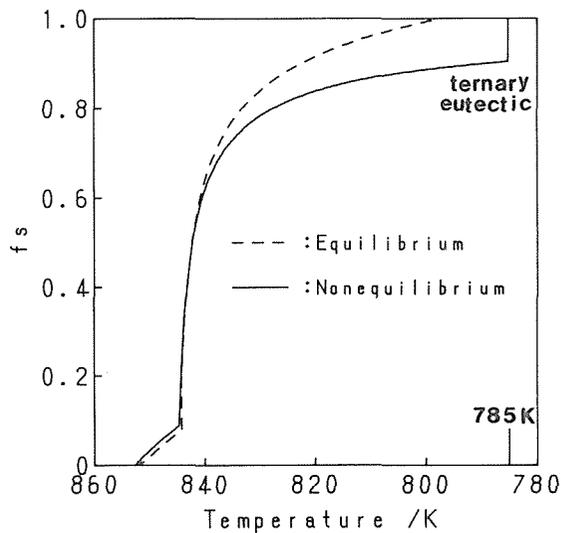


Fig. 10 Relationship between temperature and fraction solid of Al-2.8%Cu-10.0%Si ternary alloy.

4. 結 言

Al-Ge-Si および Al-Cu-Si 三元系合金の凝固パスを熱力学計算に基づいて解析した。凝固パスの解析は、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の二つの条件に関して行った。各相の自由エネルギーの計算は準正則溶体近似法を用いて行い、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。解析結果の妥当性を確認するために、熱分析実験を行い、解析結果との比較を行った。その結果、Al-25.5%Ge-16.0%Si 合金および Al-2.8%Cu-10.0%Si 合金どちらの冷却曲線も、非平衡凝固パスの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、この凝固パスの解析結果から、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, 田中康博, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **56** (1992), P. 96.
- 2) H. Song and A. Hellawell: Metall. Trans. A, **21A** (1990), P. 733.
- 3) 西沢泰二: 日本鉄鋼協会西山記念技術講座, (1989), P. 19.
- 4) I. Ansara, J. B. Bros and M. Gambino: CALPHAD, **3** (3) (1979), P. 225.
- 5) J. L. Murry and A. J. McAlister: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **5** (1984), P. 74.
- 6) R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **5** (1984), P. 180.
- 7) A. J. McAlister and J. L. Murray: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **5** (1984), P. 341.
- 8) J. L. Murry: International Metals Reviews **30** (1985), P. 211.
- 9) L. Kaufman: CALPHAD, **3** (1) (1979), P. 45.
- 10) E. Scheil: Z. Metallkd., **34** (1942), P. 70.
- 11) P. Dorner, W. Gust, A. Lodding, H. Odelius, B. Predel and U. Roll: DIMETA-82 Diffusion in Metals and Alloys [Proc. Conf.], Trans Tech Publications, (1983), 488.