解説

アルミニウム合金の液相線温度および
共晶温度の推定法

香川 明男*

Estimation methods of liquidus and eutectic
temperatures of aluminum-based alloys

Akio KAGAWA*

1. はじめに

溶解- casting-凝固という鋳物の製造過程において、液体と固体が共存する凝固の過程は、鋳造性や種々の鋳造欠陥の発生などの問題を取扱う上で重要な現象である。鋳造性は合金組成以外に合金の凝固様式にも強く依存し、液相線温度、固液共存温度範囲や共晶温度^{*1}など、状態図とも密接に関連している¹⁾。また、鋳造割れや引け巣の発生も、固・液相の組成や特性のほか、デンドライト間の結合が生じて固相と同様な収縮挙動を示す温度範囲や固液共存域で液相流動可能な温度範囲に関連している¹⁾。このように、凝固に関連した問題を議論する上で、液相線温度、固相線温度や共晶温度などの状態図的な情報は非常に基本的な情報である。

アルミニウム合金の基本となる Al 2 元系合金においては、 α -Al 相に対する合金元素の溶解度は液相に対する溶解度よりもかなり小さい系が多い^{2)~4)}。けい素、マグネシウム、銅やニッケルなど、小さな平衡分配係数をもつ元素は凝固の進行とともに融液中に濃縮する傾向が強いために、凝固温度範囲や共晶温度にも影響を及ぼす。また、多元系合金における溶質元素の平衡分配係数は、溶質元素間の相互作用のために 2 元系での値とは異なる。このため、これらの元素を含む多元系合金の液相線温度、固相線温度や共晶温度を 2 元系状態図から予測することは難しい。そこで、多元系合金におけるそれらの温度をどのように評価すればよいのかという問題が生じるが、熱力学データを使った比較的簡便な計算法を紹介

するのが本解説の目的である。

多元系合金の凝固においては、固相と液相間での溶質元素の分配挙動を知ることが必要になる。通常の冷却速度においては、固液界面においては熱力学的な平衡関係が成り立つことから、固相と液相中の溶質元素の平衡濃度は相平衡条件から知られる。

平衡状態図は相平衡条件を温度と組成の関係として表したものであるから、液相線温度、固相線温度や共晶温度も相平衡条件から求めることができる。通常、平衡状態図には固・液相中の溶質元素の平衡濃度を結んだ線(タイライン)は示されていないが、タイラインで示される固・液相の平衡濃度の状態図上の軌跡が、それぞれ固相面および液相面であるから、それらの情報を知るための基本となるデータは相平衡に関する熱力学データである。したがって、多元系合金に関する熱力学データが知られれば、多元系平衡状態図に関する液相線温度や固相線温度などの情報は知られることになるが、状態図の全濃度範囲にわたって、そのような温度や組成を計算することはきわめて煩雑になり、計算に必要な熱力学データも十分揃っていない系が多い。通常必要な、状態図に関する情報は低溶質濃度域のものであるので、本稿では低溶質濃度の Al 基合金を対象とした。以下においては、まず Al 基多元系合金における溶質元素の平衡分配係数を実験ならびに熱力学的データを使った計算によって求める方法について述べ、つぎに平衡分配係数を使った液

*1 多元系合金における 2 元共晶線の温度を本稿では“共晶温度”と呼ぶことにする。

* 長崎大学工学部材料工学科 (長崎市)。Department of Materials Science and Engineering, Nagasaki University (Nagasaki-shi, Nagasaki)。

受理日:平成4年10月9日

相線温度, 固相線温度ならびに共晶温度を算出する方法について解説し, 最後にそれらの計算を組み込んだ, 水素気泡の生成を予測するための計算機シミュレーションの例を紹介する。なお以下の基本式の導出の詳細は参考文献を参照されたい。

2. 溶質元素の固液間での平衡分配係数^{5)*2}

Al-i-j 3 元系において固相 (S) と液相 (L) が平衡しているとき, 元素 i に関する熱力学的平衡条件から元素 i の固液間での平衡分配係数 $P_i^{S/L} (=N_i^S/N_i^L)$ は次式で与えられる。

$$P_i^{S/L} = (P_i^{S/L})^* \exp [(e_i^{iL}N_i^L + e_i^{iL}N_j^L) - (e_i^{iS}N_i^S + e_i^{iS}N_j^S)] \quad (1)$$

$$(P_i^{S/L})^* = (\gamma_i^L/\gamma_i^S) \exp \{(\mu_i^L - \mu_i^S)/RT\} \quad (2)$$

ここで, $(P_i^{S/L})^*$ は Al-i 2 元系での元素 i の無限希薄における平衡分配係数であり, $\gamma_i^L, \mu_i^L, e_i^{iL}$ および γ_i^S は, それぞれ $v(=S, L)$ 相における元素 i の, 無限希薄における活量係数, 純粋状態の化学ポテンシャル, 自己相互作用係数および元素 i-j 間の相互作用係数, N_i^S と N_j^S は, それぞれ v 相における元素 i, j のモル分率, R と T は, それぞれガス定数と絶対温度である。

(1) 式の右辺の指数項中の N_i^S と N_j^S は Al-i-j 3 元系の値であり未知数であるので, (1) 式だけでは平衡分配係数 $P_i^{S/L}$ は決定できない。しかし, 元素 j についても同様の式が得られ, それらの式を元素 i, j の平衡分配係数を使って書き直すと以下の式が得られる。

$$P_i^{S/L} = (P_i^{S/L})^* \exp [(e_i^{iL} - e_i^{iS}P_j^{S/L})N_i^L + (e_j^{iL} - e_j^{iS}P_j^{S/L})N_j^L] \quad (3)$$

$$P_j^{S/L} = (P_j^{S/L})^* \exp [(e_j^{jL} - e_j^{jS}P_i^{S/L})N_j^L + (e_i^{jL} - e_i^{jS}P_i^{S/L})N_i^L] \quad (4)$$

これらの式において, 液相の元素 i, j のモル分率 N_i^L と N_j^L を合金の初期濃度として与えると, $(P_i^{S/L})^*$,

$(P_j^{S/L})^*$ ならびに相互作用係数 ($e_i^{iL}, e_i^{iS}, \dots$) が知られれば, 未知数は $P_i^{S/L}$ と $P_j^{S/L}$ の 2 つになり, (3) 式と (4) 式を連立して解くことにより, 元素 i, j の平衡分配係数 $P_i^{S/L}$ と $P_j^{S/L}$ が求められる。上式の $(P_i^{S/L})^*$ あるいは $(P_j^{S/L})^*$ は (2) 式から計算されるが, Al 基 2 元系平衡状態図からもおおよその値を知ることができる。図 1 に示すように, $(P_i^{S/L})^*$ と元素 i の原子番号との間には周期性がみられる。この関係から未知元素の $(P_i^{S/L})^*$ を推定することができる。次に (3), (4) 式の指数項中の元素 i, j の自己相互作用係数ならびに元素 i-j 間の相互作用係数は Al 基 2 元系あるいは 3 元系の熱力学データの文献値から知られる。表 1 に平衡分配係数の計算に必要な熱力学データが与えられている文献^{6)~31)}を示した。表中の丸囲みの文献は 3 元系のデータで, 他は 2 元系のものである。この表からもわかるように, Al-i-j 3 元系における元素 i-j 間の相互作用係数の文献値は特定の系に限られている。そこで, Al-i 系と Al-j 系の 2 元系データを使って, Al-i-j 3 元系での元素 i-j 間の相互作用係数 $\epsilon_{ij}^i(\text{ternary})$ を推定する式として, Lupis らの式³²⁾ ((5) 式), 正則モデル³²⁾ ((6) 式) および Wagner の式³³⁾ ((7), (8) 式) の適用を検討した。

$$\epsilon_{ij}^i(\text{ternary}) =$$

$$Z_{Al} \left\{ 1 - \left[\frac{(1 - \epsilon_i^i(\text{Al})/Z_{Al})(1 - \epsilon_j^j(\text{Al})/Z_{Al})}{(1 - \epsilon_i^i(j)/Z_j)} \right]^{1/2} \right\} \quad (5)$$

$$\epsilon_{ij}^i(\text{ternary}) = 1/2 \{ \epsilon_i^i(\text{Al}) + \epsilon_j^j(\text{Al}) - \epsilon_i^i(j) \} \quad (6)$$

$$\epsilon_{ij}^i(\text{ternary}) = \pm \{ \epsilon_i^i(\text{Al}) \epsilon_j^j(\text{Al}) \}^{1/2} \quad (7)$$

$$\epsilon_{ij}^i(\text{ternary}) = \pm | \epsilon_i^i(\text{Al}) \epsilon_j^j(\text{Al}) |^{1/2} \quad (8)$$

ここで, $\epsilon_i^i(\text{Al})$ および $\epsilon_j^j(\text{Al})$ は, それぞれ Al-i 2 元系と Al-j 2 元系における元素 i および元素 j の自己相互作用係数, $\epsilon_i^i(j)$ は i-j 2 元系における元素 i の自己相互作用係数である。(5) 式の Lupis の式の配位数 Z_{Al} と Z_j の値は通常 8~11³⁴⁾ の範囲にあるので, ここでは 10 とした³²⁾。

表 2 に, これらの式から算出した Al 基および Cu 基 3 元合金における溶質元素間の相互作用係数の計算値と文献値を示した。Lupis の式では $\epsilon_i^i(j)$ の値が 10 を超える場合には平方根の値が負になり, 適用できない場合がある。また, Lupis の式と正則モデルの式で与えられる相互作用係数の絶対値は Wagner の式による値より大きく, Wagner の式の値は実測値より幾分小さくなる傾向がみられる。以下の平衡分配係数の計算においては, 正則モデルと Wagner の式による相互作用係数を用いた。

図 1 Al-i 2 元系における元素 i の平衡分配係数 $(P_i^{S/L})^*$ と原子番号の関係

*2 本稿では, 固相と液相の元素 i の濃度をモル濃度で表した場合の平衡分配係数を $P_i^{S/L}$ と表記し, 重量%で表した場合の平衡分配係数を $k_i^{S/L}$ と表記することとする。

表1 平衡分配係数の計算に必要な熱力学データの文献

Element	Li	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
H	6	6	6, 7	6						6	
Li			8, ⑨								
B			⑩		⑩						
C			11	12	11	11	11	11	11		
Mg			8, ⑬, 14, 15	⑬					16		
Al	8, ⑨	8, ⑬, 14, 15		12, ⑬, 17	⑩, 18	18, ⑱	18, 20	8, 15, 18, ⑲	8, 18, 21	8, 15, 18	15, 17, 22
Si		⑬	12, ⑬, 17		12	12	12	12	12	12, 23, ⑳	17
Ca			16						16		
Ti			⑩, 18	12		25	26	25	27	26	
Cr			18, ⑲	12	25		26	⑲, 28	28	26	
Mn			18, 20	12	26	26		26	26	26	
Fe			8, 15, 18, ⑲	12	25	⑲, 28	26		28	26	
Co			18	12	27	25, 28	26	25, 28	27, 28	26	
Ni		16	8, 18, 21	12	27	28	26	28		26, 29	30
Cu			8, 15, 18	12, 23, ㉑	26	26	26	26	26, 29		31
Zn			15, 17, 22	17					30	31	
Ga			15								
Ge			8								
Sr			8, 16								
Y			8								
Zr	⑨		⑨								
Nb			18	12	27	25		25	27	26	
Mo			18	12	27	25		25	27		
W			18	12	27	25		25	15, 27		

○ : Ternary

表2 Al基およびCu基金融融液における溶質元素間の相互作用係数
(Al基合金: T=933 K, Cu基合金: T=1473 K)

Al-i-j	$\varepsilon_i^{\text{IL}}$ (Al-i)	$\varepsilon_j^{\text{IL}}$ (Al-j)	$\varepsilon_i^{\text{IL}}(j)$ (i-j)	$\varepsilon_i^{\text{IL}}$ (ternary)			obs.
				Lupis	Regular	Wagner	
Al-Cu-Mg	-0.8	-0.8	-	-	-	-0.8	-
Al-Cu-Si	-0.8	0.8	12	-	-5.5	1.2	-
Al-Cu-Ni	-0.8	-1.1	-2.3	0.1	0.2	0.9	-
Al-Cu-Zn	-0.8	-2.0	7.4	-12	-5.1	-1.3	-
Al-Mg-Si	-0.8	1.8	18	-	-8.5	-1.2	-
Al-Mg-Ni	-0.8	-1.1	6.6	-8.8	-4.3	-0.9	-
Al-Mg-Zn	-0.8	-2.0	-	-	-	-1.3	-
Al-Si-Ni	1.8	-1.1	41	-	-20	-1.4	-
Al-Si-Zn*	2.4	-1.7	-1.9	1.4	1.3	2.0	2.0±0.2*
Al-Ni-Zn	-1.1	-2.0	5.2	-6.7	-4.2	-1.5	-
Cu-Zn-Ni	3.8	-1.1	5.2	-2.0	-1.3	-2.0	2.4±2.8**
Cu-Zn-Co	3.8	-4.9	-	-	-	4.3	6.8±2.0**
Cu-Zn-Fe	3.8	-6.0	-	-	-	4.8	7.0±1.8**

*T=1053 K, Ref. (17)

**Ref. (31)

また計算に用いた熱力学データの文献値を表 3 に示した。

このようにして算出した平衡分配係数の精度を検証するために、表 4 に示す Al 基 3 元および多元合金について、固液共存状態から急冷した試料を作製し、急冷前の固相部と液相部の溶質濃度を X 線マイクロアナライザ (EPMA) で測定して、それらの濃度の比として平衡分配係数を求めた。図 2 は固液共存状態から急冷した試料を作製する実験に使用した装置³⁵⁾を示したもので、表 4 に示した亜共晶組成の合金、約 3 g を高純度アルミナ製のつぼ中で溶解したのち、固液共存領域内の温度に冷却し、その温度に一定時間保持する。その後、図中のストップを引き上げて、固液共存状態の試料をつぼの底に開けた穴から焼入れ媒体 (水、油など) 中に落として急冷する。この際、固液共存状態での保持温度の選定においては以下の点に留意する必要がある。(1) 焼入れ時に固液共存状態の試料が十分な流動性を保持していること。(2) 固相と液相中の溶質元素濃度の平衡ができるだけ短時間で達成できること。(3) 急冷試料の固・液相中の溶質元素濃度を EPMA で測定するときに、固相中心部が焼入れ時の液相からの溶質拡散 (バックディフュージョン) の影響を受けないだけの十分な大きさを有している

図 2 固液共存状態からの急冷試料の作製に使った装置

ことである。そのためには固相分率は 10% 程度が適当である。また、保持時間については、最も小さな拡散係数をもつ溶質元素について固相中心までほぼ均一とみなせる濃度になる時間を選定する³⁶⁾。図 3 に Al-Cu-Mg 3

表 3 平衡分配係数、液相線温度および共晶温度の計算に使用した熱力学データ

Alloy system	Lattice stability coefficient, W_i^*	$\ln (\gamma_i^L/\gamma_i^S)$	self-interaction coefficient, ε_i^{iv}
Al-Cu (18)	$W_{Cu} = 1570/T - 1.157$	$-0.047 - 2558/T$	$\varepsilon_{Cu}^{CuL} = 2013/T - 2.92 + (5033/T + 7.95) N_{Cu}^L$ $\varepsilon_{Cu}^{CuS} = 1216/T + 0.78$
Al-Si (17)	$W_{Si} = 2.209 - 152/T$ $-0.5259 \ln T + 0.000232 T - 21287/T^2$	$-0.034 - 729/T$	$\varepsilon_{Si}^{SiL} = -5155/T + 7.32 + (46970/T - 43.6) N_{Si}^L$ $\varepsilon_{Si}^{SiS} = 902/T + 0.62$
Al-Mg (8, 13)	$W_{Mg} = 198/T + 7.897$ $-1.353 \ln T + 0.0007083 T$	$1.447 - 2078/T$	$\varepsilon_{Mg}^{MgL} = -5726/T + 5.35 + (15115/T - 9.25) N_{Mg}^L$ $\varepsilon_{Mg}^{MgS} = -4050/T + 2.503$
Al-Ni (4, 18)	$(P_{Ni}^{SL})^* = 0.042$	—	$\varepsilon_{Ni}^{NiL} = 29.411 - 4622/T - 0.0335 T + 6.5704 \times 10^{-6} T^2$ $\varepsilon_{Ni}^{NiS} = 51.855 - 36125/T - 0.0335 T + 6.5704 \times 10^{-6} T^2$
Al-Zn (17)	$W_{Zn} = 66/T + 7.554$ $-1.28 \ln T + 7524 \times 10^{-4} T + 5007/T^2$	$-0.214 - 238/T$	$\varepsilon_{Zn}^{ZnL} = 0.527 - 2370/T + (0.351 + 1033/T) N_{Zn}^L$ $\varepsilon_{Zn}^{ZnS} = -0.262 - 3395/T + (1.287 + 1923/T) N_{Zn}^S$

$$*W_i = (\mu_i^L - \mu_i^S)/RT$$

表 4 固液共存状態からの急冷実験に使用した合金の組成と液相線温度ならびに保持温度

Specimen	Cu	Mg	Si	Ni	Liquidus temp. (K)	Holding temp. (K)
	(mass%)					
Al-4Cu-3Mg	4.1	2.7	—	—	912	904
Al-4Cu-3Si	4.0	—	3.0	—	900	887
Al-4Cu-3Ni	3.9	—	—	3.1	911	899
Al-4Cu-1.5Mg-2Ni	4.0	1.4	—	2.0	908	900
Al-4Cu-1Mg-2Si-1Ni	3.9	0.9	1.9	1.0	908	901

図3 固液共存状態から急冷した(a) Al-Cu-Mg合金と(b) Al-Cu-Mg-Ni合金の組織と溶質元素の濃度分布

元系合金と Al-Cu-Mg-Ni 4 元系合金の急冷試料について、EPMA により溶質元素の濃度分布を測定した例を示した³⁶⁾。これらの合金では初晶 α 相中の溶質元素の濃度はいずれも液相（微細な共晶組織）中の濃度よりも低く、それらの平衡分配係数（固相部の濃度を液相部の平均濃度で割った値）は 1 よりずっと小さいことから、いずれの元素も凝固時に液相に濃縮する傾向が強いことがわかる。図の固液界面近傍の固相部には、急冷時に固相表面に晶出した微細な α 相や前述のバックディフュージョンのために溶質濃度の不均一な分布がみられる。そのため、このような実験手法で精度良く平衡分配係数を求めるためには固相の溶質濃度は固相中央部で測定し、液相の溶質濃度も固液界面から十分離れたところで

図4 Al 基多元合金における溶質元素の平衡分配係数の実測値と a) Wagner の式あるいは b) 正則モデルの式を用いて求めた計算値の対応関係
 $k_{Cu}^{S/L}$: ● (36), ○ (37), $k_{Mg}^{S/L}$: ■ (36), □ (37), □ (38), $k_{Si}^{S/L}$: ▲ (36), △ (37), $k_{Ni}^{S/L}$: ▼ (36), $k_{Zn}^{S/L}$: ◇ (38).

測定する必要がある。図4に、このような実験から得られた溶質元素の平衡分配係数の実測値ならびに Al-Cu-Mg-Si 合金³⁷⁾と Al-Mg-Zn 合金³⁸⁾の文献値と、Wagner の式（図4a）あるいは正則モデル（図4b）を用いて求めた、それらの平衡分配係数の計算値の対応関係を示した。図中の濃度の低い溶質元素においては、1:1 の関係からの比較的大きなずれがみられるが、それ以外のプロットでは Wagner の式を用いた計算値の方が実測値との間に良好な一致がみられる。そこで、以下の液相線温度と共晶温度の計算においては、Wagner の式による相互作用係数を使って求めた平衡分配係数を採用した。

3. アルミニウム合金の液相線温度の計算³⁶⁾

通常の Al 基多元系合金は Al-i ($i = \text{Cu, Si, Mg, Li}$ など) 2 元系をベースにした合金であり、その他の添加元素の濃度は比較的低い。このような場合には多元系合金の液相線温度は Al-i 2 元系の液相線が第 3 元素 j の添加により、どのように変化するかがわかれば、各々の添加元素の影響の総和としてもとめられる。

図5 液相線温度の計算値 (a) PC 法, (b) PD 法) と実測値の対応関係

● Al-Cu-i (i=Mg, Si, Ni), ■ Al-Cu-Mg-Ni, ▲ Al-Cu-Mg-Si-Ni, ○ Al-Cu-Mg-Si (37).

いま, Al-i 2 元系合金に第3元素jを添加したとき, アルミニウムと元素iについての平衡条件から, 2 元系の液相線上の元素iの濃度変化 ΔN_i^L を与える次式の関係が導かれる。

$$\frac{\Delta N_i^L}{N_i^L} = \left\{ \frac{(P_i^{S/L} - P_{Al}^{S/L}) N_{Al}^L}{(1 - P_i^{S/L})} - \epsilon_j^{iL} N_i^L \right\} / (1 + \epsilon_i^{iL} N_i^L) \quad (9)$$

これより, 第3元素jの添加による Al-i 2 元系の液相線温度の変化 $\Delta T_L(j)$ は Al-i 2 元系の液相線勾配を m_L とすれば, 次式で与えられる。

$$\Delta T_L(j) = m_L \Delta N_i^L \quad (10)$$

たとえば, Al-Cu 合金に第3元素として Mg を添加した場合, Al-Cu 2 元系平衡状態図の液相線上で, 合金の Cu 濃度に対応する点における接線の勾配から m_L の値が得られ, その点の温度における第3元素 Mg (モル分率 N_{Mg}^L) の添加による液相線の Cu 濃度の変化 (ΔN_{Cu}^L) が(9)式から求められる。多元系での液相線温度 T_L は, Al と Cu 以外の溶質元素が微量な場合は次式のように各溶質元素の影響の総和で与えられる。

$$T_L = T_L^0 + m_L (\sum \Delta N_i^L) \quad (11)$$

以上は溶質元素の平衡分配係数を使った液相線温度の計算法(PC)であるが, これと比較するために, 各々の溶質元素jについて, Al-j 2 元系平衡状態図から元素

jの濃度に対応する液相線温度の変化量 ΔT_j を読み取り, それらの元素の影響の総和から以下の(12), (13)式により液相線温度を求めた。したがって, この方法(PD)は溶質元素間の相互作用をゼロとした場合の計算値を与えることになり, 元素i-j間の相互作用を考慮したPC法との比較から溶質元素間の相互作用の効果を評価できる。

$$T_L = 933 - \sum \Delta T_j \quad (12)$$

$$\Delta T_j = 933 - T_L (Al-j) \quad (13)$$

図5に, これらの方法による液相線温度の計算値と実測値との比較を示した。実測値の測定精度 (± 3 K) を考慮すれば, 低溶質濃度の合金 (●, ▲, ■ 印) では両者の間に比較的良好な一致がみられるが, 高溶質濃度の合金 (○ 印) では PD 法 (図5b) において比較的大きなばらつきがみられる。このことは, 高濃度合金では溶質元素間の相互作用を無視できないことを示している。PC 法では(11)式から液相線温度と液相線の溶質元素濃度の関係が得られる。これより固相線は, 液相線の溶質濃度にそれらの元素の平衡分配係数をかけた値, すなわち固相線の溶質元素濃度, と温度の関係として求められる。

4. Al-Si 系および Al-Cu 系合金の共晶温度の計算^{36), 39)}

図6に Al-Si 系の共晶近傍の状態図を示した。この図から知られるように, 共晶温度ならびに共晶組成は初晶 α -Al を晶出する液相線 (AB) と初晶 Si を晶出する液相線 (BC) との交点 B の温度と組成で与えられる。共晶温度近傍では, 曲線 AB, BC は直線で近似でき, それぞれ(14), (15)式のように表すことができる。

$$T^{L(\alpha)} = a N_{Si}^{L(\alpha)} + b \quad (14)$$

$$T^{L(Si)} = c N_{Si}^{L(Si)} + d \quad (15)$$

ここで, $T^{L(\alpha)}$ および $T^{L(Si)}$ は液相線 AB と BC の温度であり, $N_{Si}^{L(\alpha)}$ および $N_{Si}^{L(Si)}$ はそれらのモル分率で表した Si 濃度である。上式の定数 $a \sim d$ は図6の状態図から知られる。第3元素 X が添加されたときの $N_{Si}^{L(\alpha)}$ と $N_{Si}^{L(Si)}$ の変化をそれぞれ $\Delta N_{Si}^{L(\alpha)}$, $\Delta N_{Si}^{L(Si)}$ とし, 勾配 a, c は変化しないとすると, 以下の式が得られる。

$$T^{L(\alpha)} = a (N_{Si}^{L(\alpha)} - \Delta N_{Si}^{L(\alpha)}) + b \quad (16)$$

$$T^{L(Si)} = c (N_{Si}^{L(Si)} - \Delta N_{Si}^{L(Si)}) + d \quad (17)$$

Al-Si-X 3 元系の共晶温度 T_E (共晶組成 N_E^L) においては, $T^{L(\alpha)} = T^{L(Si)} = T_E$, $N_{Si}^{L(\alpha)} = N_{Si}^{L(Si)} = N_E^L$ であるから, (16), (17)式を T_E と N_E^L の連立方程式として解けば, 第3元素の添加による共晶温度と共晶組成の変化を与える以下の式が得られる。

$$\Delta T_E = \{ac/(a-c)\} (\Delta N_{Si}^{L(\alpha)} - \Delta N_{Si}^{L(Si)}) \quad (18)$$

$$\Delta N_E = \{a/(c-a)\} \Delta N_{Si}^{L(\alpha)} - \{c/(c-a)\} \Delta N_{Si}^{L(Si)} \quad (19)$$

図6 Al-Si系の共晶近傍の状態図

これらの式の $\Delta N_{\text{Si}}^{L(\alpha)}$ および $\Delta N_{\text{Si}}^{L(\text{Si})}$ の値は先に述べた(9)式と同様の式から計算できる。Al-Si-X系において第3元素Xの濃度が小さいときには、(18)式は簡単になり、次式で与えられる³⁶⁾。

$$\Delta T_E (\text{K/at}\% \text{X}) = 4.07 (P_x^{S/L} - 1.12) \quad (20)$$

表5に、Al-Si-X系とAl-Cu-X系についての計算結果を文献値とともに示した。Al-Cu系においては、 θ (Al_2Cu)相と液相間での第3元素の平衡分配係数 $P_x^{\theta/L}$ が限られた系でしか報告されていないので、ここでは測定値が文献に与えられているAl-Cu-Mg系³⁷⁾とAl-Cu-Si系³⁷⁾について計算を行った。表の実測値^{(17),(37),(40)~(42)}は3元系状態図における2元共晶線の平均勾配を示すものであり、計算値は第3元素の低濃度域での2元共晶線の勾配であることから厳密には両者は幾分異なるものと考えられるが、計算値と文献値との間には良好な一致がみられる。

5. アルミニウム合金の凝固における水素ガス気泡生成の計算機シミュレーション

鋳物におけるガス欠陥の発生は融体に溶けているガス元素の平衡圧と気泡の核生成・成長に必要なガス圧の大小関係で一般に議論される。融体の2原子分子のガス元素濃度と平衡圧の関係はジーベルツの法則によって表され、平衡圧はガス元素濃度の2乗に比例して増大する。したがって、ガス気泡の生成を議論するためには、凝固の過程においてガス元素が液相にどの程度濃縮されるかが問題であり、そのためには凝固開始温度(液相線温度)と凝固終了温度(固相線温度あるいは共晶温度)ならび

表5 アルミニウム合金の共晶温度に及ぼす合金元素の影響

Alloy system Al-i-j	Alloying element j	ΔT_E (K/at% j)		Ref.
		Cal.	Exp.	
Al-Si-j	Cu	-4.1	-3.9	(37)
			-4.2	(41)
	Mg	-3.6	-3.7	(37)
			-3.5	(40)
	Ni	-4.5	-	
	Zn	-2.6	-2.2	(17)
	Li	-0.9	-0.6	(42)
Al-Cu-j	Mg	-4.1	-5.0	(37)
	Si	-3.9	-3.9	(37)
			-4.2	(41)

にガス元素の固液間での平衡分配係数を知る必要がある。以下においては、これらの温度と平衡分配係数の計算の応用例を示す。アルミニウム合金におけるガス欠陥の原因となるガス元素は水素であり、液相の水素溶解度に比べて固相の水素溶解度は非常に小さいため、凝固の進行とともに液相中の水素濃度は急激に増大する。水素のように拡散能の大きな元素の固・液相中の濃度変化は以下の平衡凝固の式が適用できる。

$$[\%H]^L = [\%H]_0 / \{1 - f_s(1 - k_H^{S/L})\} \quad (21)$$

$$[\%H]^S = k_H^{S/L} [\%H]^L \quad (22)$$

ここで、 $[\%H]_0$ と f_s は、それぞれ溶湯の水素初期濃度および固相分率である。

これらの式中的の水素の平衡分配係数 $k_H^{S/L}$ は固相と液相の水素溶解度の比として与えられる。純アルミニウムの水素溶解度については、Rausley⁴³⁾、Eichenauer⁴⁴⁾、Talbot⁴⁵⁾やOpieら⁴⁶⁾の報告があるが、ここでは液相の水素溶解度はOpieらの式を採用した。

$$\log [\text{ppmH}]^L = 2.571 - 2550/T \quad (23)$$

また、水素の平衡分配係数は次式で与えられるTalbotのデータを使った。

$$\log k_H^{S/L} = 181/T - 1.369 \quad (24)$$

(23)式と(24)式から、Al-Cu-Mg-Si系合金の液相および固相の水素溶解度は以下の式で与えられる。

$$\log [\text{ppmH}]^L = 2.571 - 2550/T + e_{\text{H}}^{\text{Cu}} [\% \text{Cu}]^L + e_{\text{H}}^{\text{Mg}} [\% \text{Mg}]^L + e_{\text{H}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}]^L \quad (25)$$

$$\log [\text{ppmH}]^S = 1.202 - 2369/T + e_{\text{H}}^{\text{Cu}} [\% \text{Cu}]^S + e_{\text{H}}^{\text{Mg}} [\% \text{Mg}]^S + e_{\text{H}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}]^S \quad (26)$$

これらの式中的の銅、マグネシウムおよびけい素と水素との相互作用係数 e_{H}^{Cu} 、 e_{H}^{Mg} および e_{H}^{Si} はLinら⁴⁷⁾によって報告されているX-H (X=Cu, Mg, Si, Li)系の水素の活量係数のデータから得られる以下の式を使い、固相と

図7 アルミニウム合金の凝固における固液相中の水素濃度変化
 a) Al-4.5 mass% Cu 合金
 b) Al-4.5 mass% Cu-1 mass% Mg 合金
 c) Al-4.5 mass% Cu-1 mass% Si 合金

液相の相互作用係数は等しいとした。

$$e_{\text{H}}^{\text{Cu}} = 0.01256 + 9.464/T \quad (27)$$

$$e_{\text{H}}^{\text{Mg}} = 0.01724 + 14.68/T \quad (28)$$

$$e_{\text{H}}^{\text{Si}} = -0.03106 + 82.84/T \quad (29)$$

また、(25)、(26)式の固・液相中の溶質濃度は Scheil の式⁴⁷⁾で与えられるとした。

$$[\%X]^L = [\%X]_0 (1 - f_s)^{(k_X^{S/L} - 1)} \quad (30)$$

$$[\%X]^S = k_X^{S/L} [\%X]^L \quad (31)$$

図7にAl-4.5 mass% Cu合金とそれに1 mass%のマグネシウムあるいはけい素を添加した合金について、水素初期濃度を0.1 ppmとしたときの計算結果を示した。液相の水素濃度 (HL) は液相線以下の温度で固相の晶出とともに急激に上昇し、Al-4.5 mass% Cu合金では約570°Cで溶解度 (HL*) に到達する。図の斜線の部分は

図8 水素気泡生成の臨界水素濃度とデンドライトアームスペースの関係

液相が水素で過飽和状態になることを示している。液相の水素濃度と平衡する水素の平衡圧 (PH_2) はジューベツ則に従って上昇し、水素濃度が溶解度に達した時点で1気圧になる。一方、マグネシウムあるいはけい素を添加した合金では液相線温度が低下し、さらにそれらの元素の添加によって液相への水素の濃縮傾向が小さくなるため、Al-4.5 mass% Cu合金の凝固が完了する共晶温度 (548°C) では液相の水素濃度は溶解度以下になる。しかし、マグネシウムとけい素は凝固の進行とともに液相に濃縮するため共晶凝固温度が低下し、水素の濃縮傾向が中位のマグネシウムを添加した合金では共晶温度近傍で過飽和状態になる。液相の水素濃度と平衡する水素の平衡圧を Pe (atm) とすると、水素気泡が生成する条件は次式で与えられる⁴⁸⁾。

$$Pe > P + 4\sigma/f_L d_1 \quad (32)$$

ここで P は溶湯圧、 σ は表面張力、 f_L は液相分率、 d_1 は一次デンドライトアームスペースである。図8に、種々の水素初期濃度を含むこれらの合金について、同様の計算により共晶温度において到達する最大の水素平衡圧を求め、それより水素気泡が生成する臨界水素濃度をデンドライトアームスペースの関数として図示した。ここで溶湯圧は1気圧とし、表面張力の値はPoirierらの推奨値を使った⁴⁹⁾。この図よりマグネシウムは最大水素圧を低下させる効果があるにも拘わらず、マグネシウムを添加した合金ではデンドライトアームスペースの小さな領域で水素気泡生成の臨界水素濃度はAl-Cu合金よりも幾分小さくなる。これはマグネシウムの添加によって共晶温度における(32)式の液相分率が大きくなるためで、けい素を添加した合金においても同様に(32)式で与えられる気泡生成に必要な平衡圧は低下するが、この場合はけい素の添加による最大水素圧を低下させる効果の方が大きいため臨界水素濃度はAl-Cu合金よりも大きくなり水素気泡の生成を抑制する効

果が生じる。

このような水素気泡の生成は合金組成や凝固組織のほか凝固収縮量の大小などにも左右されるため非常に複雑な現象ではあるが、Al 基多元系合金における水素気泡の生成を取扱う上で、基本的に重要なのは液相への水素の濃縮傾向、すなわち平衡分配係数が溶質元素によってどのように変化するかを知ることであろう。さらに液相への水素の濃縮が進行する凝固温度範囲（液相線温度および共晶温度）が水素気泡が形成するか否かを大きく左右することにも留意する必要がある。

6. おわりに

凝固に関連した問題において基本的に重要な溶質元素の平衡分配係数と液相線温度、固相線温度、共晶温度などの状態図的な情報が、とくに多元系合金に関しては非常に限られているため、本稿では、これまで著者らが行ってきた熱力学的理論式をベースにしたそれらの情報の評価法について紹介した。以上、述べてきた評価法の適用は、現状では熱力学データが十分揃っている系のみに限られる。さらに、本稿では対象としなかった高溶質濃度の多元系合金への適用においては、高次の相互作用係数が必要になる。今後、それらのデータベースの整備とともに、このような評価法の適用濃度範囲の拡張やそれに伴う改良ならびに幅広い種類の合金への適用についての実験的な裏付けも必要になるとと思われる。

参 考 文 献

- 1) 北岡山治：軽金属，**42** (1991)，365.
- 2) M. Hansen and K. Anderko: 'Constitution of binary Phase Diagrams', (McGraw-Hill, New York, 1958).
- 3) W. G. Moffatt: 'The Handbook of Binary Phase Diagrams', (Genium Pub. Co., New York, 1983).
- 4) T. B. Massalski: 'Binary Alloy Phase Diagrams', (ASM, New York, 1986).
- 5) A. Kagawa and T. Okamoto: J. Mater. Sci., **19** (1984), 2306.
- 6) R. Y. Lin and M. Hoch: Metall. Trans., **20A** (1989), 1785.
- 7) D. E. Talbot: Inter. Metall. Rev., **20** (1975), 166.
- 8) J. J. Lee and F. Sommer: Z. Metallk., **76** (1985), 750.
- 9) N. Saunders: ibid., **80** (1989), 894.
- 10) F. H. Hayes, H. L. Lukas, G. Effenberg and G. Petzow: ibid., **80** (1989), 361.
- 11) L. Kaufman and H. Nesor: CALPHAD, **2** (1978), 295.
- 12) L. Kaufman: ibid., **3** (1979), 45.
- 13) D. Lüdecke: Z. Metallk., **77** (1986), 278.
- 14) D. Lüdecke and K. Hack: ibid., **77** (1986), 145.
- 15) Y. Waseda, S. Ueno and J. M. Toguri: ibid., **80** (1989), 406.
- 16) F. Sommer, J. J. Lee and B. Predel: ibid., **74** (1983), 100.
- 17) S. an Mey and K. Hack: ibid., **77** (1986), 454.
- 18) L. Kaufman and H. Nesor: CALPHAD, **2** (1978), 325.
- 19) N. Saunders and V. G. Rivlin: Z. Metallk., **78** (1987), 795.
- 20) J. L. Murray, A. J. McAlister, R. J. Schaefer, L. A. Bendersky, F. S. Biancaniello and D. L. Moffat: Metall. Trans., **18A** (1987), 385.
- 21) C. Colinet, A. Bessoud and A. Pasturel: Z. Metallk., **77** (1986), 798.
- 22) S. an Mey and G. Effenberg: ibid., **77** (1986), 449.
- 23) I. Arpshofen, M. J. Pool, U. Gerling, F. Sommer, E. Schultheiss and B. Predel: ibid., **72** (1981), 842.
- 24) M. Hoch: ibid., **78** (1987), 841.
- 25) L. Kaufman and H. Nesor: CALPHAD, **2** (1978), 55.
- 26) L. Kaufman: ibid., **2** (1978), 117.
- 27) L. Kaufman and H. Nesor: ibid., **2** (1978), 81.
- 28) L. Kaufman and H. Nesor: Z. Metallk., **64** (1973), 249.
- 29) S. an Mey: ibid., **78** (1987), 502.
- 30) W. Vogelbein, B. Predel and Y. A. Chang: ibid., **73** (1982), 530.
- 31) M. Rychlewski: ibid., **78** (1987), 214.
- 32) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: Acta Metall., **14** (1966), 1019.
- 33) C. Wagner: J. Chem. Phys., **19** (1951), 626.
- 34) S. Takeuchi: Bulletin Japan Inst. Metals, **5** (1966), 479.
- 35) A. Kagawa and T. Okamoto: J. Mater. Sci., **19** (1982), 135.
- 36) A. Kagawa and Y. Tabira: Mater. Trans. JIM, **32** (1991), 1076.
- 37) J. Lacaze, G. Lesoult, O. Relave, I. Ansara and J. P. Riquet: Z. Metallk., **78** (1987), 141.
- 38) W. Stiller and H. Hoffmeister: ibid., **70** (1979), 817.
- 39) A. Kagawa and T. Okamoto: J. Mater. Sci., **22** (1987), 643.
- 40) H. Phillips: J. Inst. Metals, **67** (1941), 257.
- 41) H. Hanemann and A. Schrader: Leg. des Aluminium, (1952).
- 42) M. D. Hanna and A. Hellawell: Metall. Trans., **15A** (1984), 595.
- 43) C. E. Ransley and H. Neufeld: J. Inst. Metals, **74** (1948), 599.
- 44) W. Eichenauer, H. Hattenbach und A. Pebler: Z. Metallk., **52** (1961), 682.
- 45) W. R. Opie and N. J. Grant: J. Metals, **188** (1950), 1237.
- 46) D. E. Talbot: Inter. Metall. Rev., **20** (1975), 166.
- 47) E. Sheil: Z. Metallk., **34** (1942), 70.
- 48) D. R. Poirier, K. Yeum and A. L. Maples: Metall. Trans., **18A** (1987), 1979.
- 49) D. R. Poirier and R. Speiser: ibid., **18A** (1987), 1156.