

Science and Technology of Light Metals in the 21st Century

The Application of Calculated Phase Equilibria to Multi-Component Aluminum Alloys

Nigel Saunders*

Keywords: CALPHAD, phase formation, modelling, solidification, thermo-physical properties

1. Introduction

Aluminium alloys form one of the most widely used groups of materials in existence and they make products with wide ranging areas of application. In terms of experimentally determined phase equilibria, researchers such as Phillips¹⁾ and Mondolfo²⁾ have produced detailed reviews of the literature which provide industry standard publications. The reviews are based on extensive work done on binary and ternary phase diagrams and many of the key features of the phase diagrams are still accepted today.

However, although some important Al alloys are based on ternary systems (for example the 356/LM25 casting alloy based on Al-Mg-Si), they inevitably include small amounts of Cu, Mn, Fe, Ti etc., all of which can significantly modify the castability and final properties of the final product. The situation is exacerbated by the use of scrap material. It is therefore very useful to be able to predict phase equilibria in multi-component alloys. A means for doing this is provided by the CALPHAD method³⁾. The present paper provides a review of some of the published applications that have been made to Al alloys and looks forward to potential advances that may be made in the near future.

2. The CALPHAD method

The CALPHAD method has now become a well-established route for predicting phase equilibria in multi-component alloys³⁾. Its scientific basis lies in the mathematical description of the Gibbs energy of the various phases that exist in an alloy system. Minimisation methods are then applied so that the mixture of phases providing the lowest Gibbs energy for the alloy of choice is calculated. Thermodynamic calculations have often been perceived as rather theoretical and applicable only to simple systems. However, verification of CALPHAD predictions against multi-component alloys of many types has shown that the CALPHAD method can provide results that are very close to experimental observation³⁾.

There are now established models that can be used to describe the thermodynamic properties of many different types of

1. 緒 言

アルミニウム合金は、現在、各種材料の中でもっとも広く使用されているものの一つであり、広範な応用製品が作られている。実験的に求められた平衡状態図に関する情報に基づき、Phillips¹⁾やMondolfo²⁾のような研究者らにより、産業界において標準となるような詳細な総説・集録が著されている。それらは二元や三元状態図に関する広範な報告に基づいており、その状態図の主要点の多くは現在もなお受け入れられている。

しかし、いくつかの重要なアルミニウム合金は三元系に基づいているが（たとえば、356(LM25) 鋳造合金はAl-Mg-Si系に基づいている）、それらは不可避的に少量のCu, Mn, Fe, Tiなどを含んでおり、これら少量元素はすべて、鋳造性や最終製品の特性を著しく変える可能性をもっている。したがって多元系の状態図を予測できるということは、極めて有益なことである。これを行う方法がCALPHAD法³⁾である。ここでは、アルミニウム合金におけるこれまで報告のある適用例のいくつかをまとめて示し、近い将来における潜在的進展を期待したい。

2. CALPHAD 法

CALPHAD法はいまや多元系合金の状態図を予測するための十分に確立された手法となっている³⁾。その科学的基盤は、一つの合金系に存在する種々の相のGibbsエネルギーを数学的に表現することにある。次に、選ばれた合金に関して最小のGibbsエネルギーを与えるような相の混合状態となるように、最小化法が適用される。熱力学的計算はしばしば、ややもすると理論的であり、単純な系にしか適用できないと認識されてきた。しかし、多種の多元系に対するCALPHADの予測は、この方法が実験結果に極めて近い結果を与えることを証明してきた³⁾。

多くの異なった種類の相について、それらの熱力学的性質を記述するためのモデルは、いまや確立されている^{3)~5)}。どの種類のモデルにおいても、係数の入力が必要となるが、それらはデータベースに蓄積されている。そしてGibbsエネルギーの最小化を行うソフトウェアを用いて、これらデータ

* Thermotech Ltd., Surrey Technology Centre, The Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 5YG, U.K.

Received November 1, 1999

和訳：伊藤吾朗（茨城大学工学部機械工学科 〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1）

phase^{3)~5)}. All types of models require input of coefficients, which are held in databases. These databases are then accessed by software that performs Gibbs energy minimisation and complex multi-component calculations can be performed. There are now a variety of software packages for doing this and the recent review by Bale and Eriksson⁶⁾ provides a fairly comprehensive coverage of these.

It is only in recent years that attempts have been made to calculate phase equilibria for multi-component Al alloys. Previous work had tended to rely on modelling binary and ternary sub-systems, but this position has changed and predictions for complex Al alloys can now be routinely performed^{3),7)~9)}.

The CALPHAD method is based on predicting the thermodynamic properties of the higher-order system from those of the lower-component binary and ternary systems. This provides a very powerful methodology as information from binaries and ternaries can be used directly towards a quantitative prediction of multi-component behavior. Because of the importance of the lower order calculations it is instructive to view typical results for two ternary systems (Fig. 1) before proceeding to the main part of the paper concerning multi-component calculations.

3. Applications

3.1 3000 series alloys for Can Body Stock

Beverage cans provide one of the largest and most important areas of application for Al alloys and a critical component is the can body stock (CBS). The most prevalent alloys used for this application are 3000 series alloys and one of the most important features of these alloys is the breakdown, or partial breakdown, of the $Al_6(Fe, Mn)$ intermetallic phase (which is the predominant intermetallic formed during the casting process) to $\alpha-AlFeMnSi$. The interplay between α and Al_6Mn is critical, as the surface finish during fabrication of cans is much improved if α particles, rather than Al_6Mn , predominate^{10),11)}.

Fig. 2 shows the amount of each phase in a 3004 alloy as a function of temperature³⁾. It can be seen that during solidification the major intermetallic to form is Al_6Mn but, around the solidus, α forms on cooling and becomes the dominant inter-

ベースにアクセスし、複雑な多元系計算を行うのである。今ではこれを行うパッケージ・ソフトウェアが多種類あり、BaleとErikssonによる最近の総説⁶⁾には、それらがかなり包括的に収録されている。

多元系アルミニウム合金において計算により状態図を求めようと試みられてきたのは、ごく最近のことである。以前の研究では、二元系および三元系サブシステムをモデル化することに依存する傾向があったが、この状況は変化し、今では複雑なアルミニウム合金についての予測を日常的に行うことが可能になっている^{3),7)~9)}。

CALPHAD法は、二元系や三元系といった少ない成分系の熱力学的諸性質から、より多い成分系の熱力学的性質を予測することに基づいている。二元系や三元系の情報が多元系の挙動の定量的な予測に直接用いることができるため、この手法は、方法論的に極めて力強いものとなっている。低次の(少ない成分系の)計算が重要となるため、多元系の計算に関する本稿の主要な部分に入る前に、二つの三元系についての典型的な結果 (Fig. 1) を見ておくことが望ましい。

3. 応 用

3.1 缶胴体用3000系アルミニウム合金

飲料缶は最大でかつもっとも重要なアルミニウム合金の応用分野の一つであり、その主要な部材は缶胴体材 (CBS, Can Body Stock) である。現在この用途にもっともよく用いられているのが3000系合金である。この系の合金でもっとも重要な様相の一つに、 casting過程で支配的に形成される金属間化合物相である $Al_6(Fe, Mn)$ 金属間化合物相が、 $\alpha-AlFeMnSi$ 化合物に変化する点が挙げられる。 α 化合物粒子が Al_6Mn 化合物よりも支配的になった場合に、製造過程における表面仕上げ状況が著しく改善されるため、両化合物の相互作用は極めて重要である^{10),11)}。

Fig. 2に3004合金における各相の量を温度との関係で示した³⁾。凝固過程において生成する主な化合物相は Al_6Mn であるが、固相線温度近傍では、冷却中に α が生成し、極めて広い温度域にわたって支配的な化合物相となる。アルミニウム合金の凝固においては、平衡が達成されることはほとんどないことがわかっているが、それでもなお、凝固中の限られた逆拡散 (3.3節参照) を考慮すると、 Al_6Mn が凝固中の

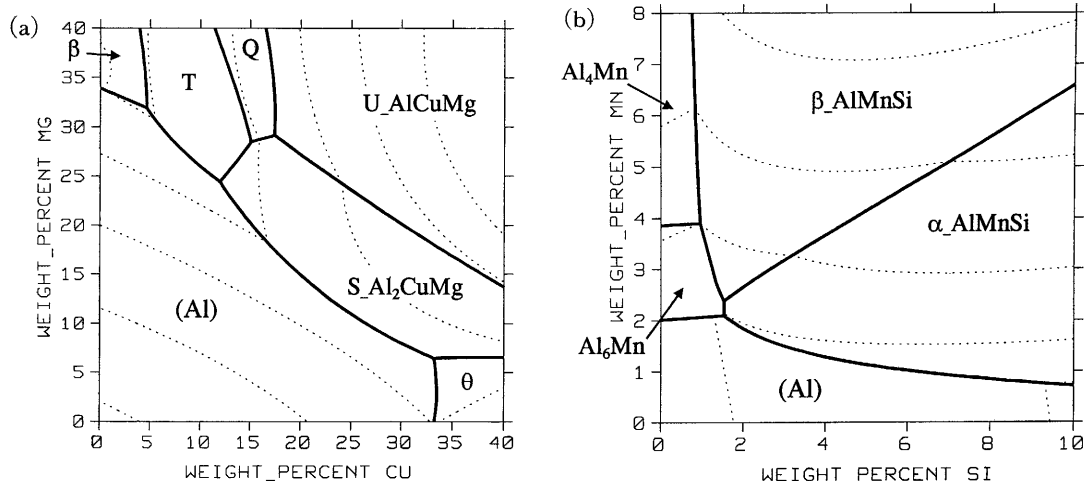


Fig. 1 Calculated liquidus projection for (a) Al-Cu-Mg and (b) Al-Mn-Si.

metallic over a significant temperature range. It is recognised that solidification in Al alloys rarely proceeds to equilibrium but even taking into account limited back diffusion during solidification (see section 3.3) Al_6Mn is still the predominant phase formed during solidification. As the temperature is lowered Mg_2Si is formed at the expense of α which is to be expected because of the strong affinity of Mg_2Si for Si. The competition between α and Mg_2Si is recognised and it has been proposed that Mg_2Si particles formed during initial processing act as nucleation sites for the formation of α which grows by the release of Si from the dissolving Mg_2Si particles¹¹⁾.

It is clear that the calculations show most of the major features of phase formation in these types of alloy. The $\text{Al}_6\text{Mn}/\alpha$ competition is clearly seen as is the competition between Mg_2Si and α . Further, the results are also quantitatively close to experimental observation. For example, the amount of α predicted to form during high temperature heat treatment in a AA3004 alloy is close to that measured experimentally by Cama et al¹²⁾. Marshall¹¹⁾ reported results for the closely related AA3104 alloy where the transition from Mg_2Si to α is observed somewhere between 350 and 400°C. Calculations suggest this transition occurs in the temperature range 360–440°C, which is again in rather good agreement with observation.

CALPHAD calculations can now be used to enhance understanding of the effect of composition changes on phase formation in this alloy as well as providing information on Thermo-physical properties such as heat capacity that can be utilised for process modelling.

3.2 T/ MgZn_2S equilibria in 7000 series alloys

Probably the most complex type of Al alloys are the 7000 series of alloys. They are based on the Al–Cu–Mg–Zn quaternary system and the solubility of the various elements in Al is quite substantial. This allows high levels of solute to be taken into solution before subsequent low temperature ageing treatments produce a series of potent hardening reactions. The hardening reactions are based on three phases, or the metastable forms of these phases. (1) η , which is based on the binary Mg–Zn Laves compound but also exists in Al–Cu–Mg, (2) $\text{T}_{\text{AlCuMgZn}}$, which exists in both the Al–Cu–Mg and Al–Mg–Zn systems, and (3) $\text{S}_{\text{Al}_2\text{CuMg}}$ (as in a AA2024 alloy). In 7000 alloys the Zn/Mg ratio is considered most critical in deciding the type of precipitation reaction that takes place¹³⁾.

In practice 7000 alloys achieve maximum hardness due to the precipitation of the metastable phases that are related to the stable counterparts η , T and S. At present, thermodynamic descriptions for these phases do not exist. However, because of the inherent relationship between the metastable and stable forms of the compounds, it is reasonable to expect the metastable precipitate that forms will closely follow the respective stable type predominant in the alloy. Also, a number of important questions connected with processing are directly related to the stable forms; for example solution and intermediate heat treatment temperatures and phase formation during non-equilibrium solidification. It is therefore of value to look at a series of calcula-

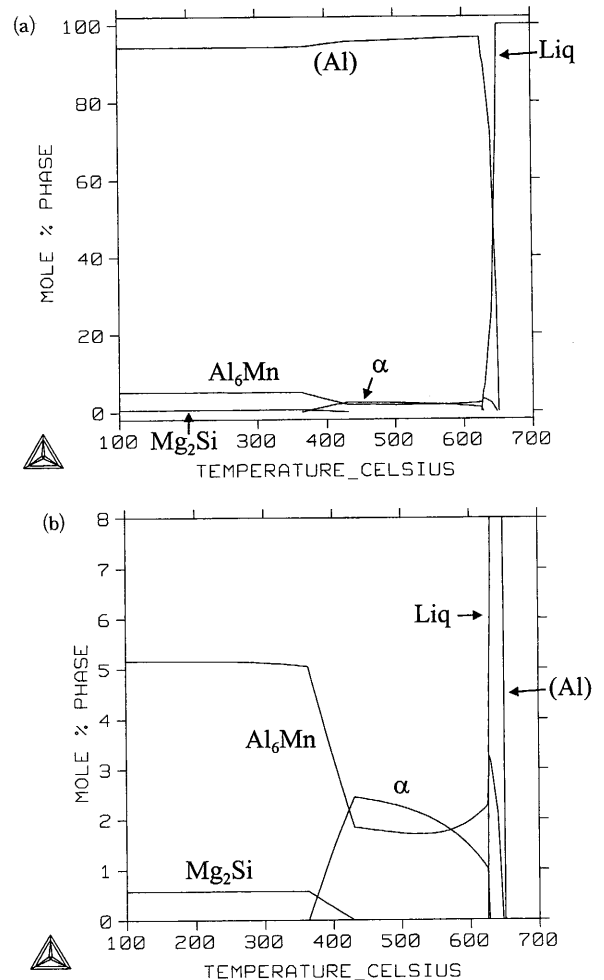


Fig. 2 (a) Calculated phase % vs. temperature plot for a AA3004 alloy and (b) Expanded region of Fig. 2a.

支配相となる。温度が低くなると、 α がなくなる代わりに Mg_2Si 相が形成されるが、このことは Si にとっての Mg_2Si の強固な相互親和力によって予測される。 α と Mg_2Si の競合が観察されており、最初のプロセスにおいて形成された Mg_2Si 粒子が α 形成の核生成サイトとして作用し、 α は再固溶する Mg_2Si 粒子から Si が放出されることにより成長すると提案されている¹¹⁾。

この種の合金において、相形成の主要な様相のほとんどは、計算により示されることが明らかである。 Al_6Mn と α の競合は、 Mg_2Si と α の競合同様に、明瞭に認められている。さらに、計算結果は定量的にも、実験的観察結果に近いものとなっている。たとえば、AA3004合金を高温で熱処理した場合に生じると予測される α の量は、Cama¹²⁾により実験的に測定された量にほぼ等しい。Marshall¹¹⁾は、3004と極めて関係の深い AA3104合金について、 Mg_2Si から α への移行は350°C~400°C程度の温度で観察されるという実験結果を報告している。計算でも、この移行は360°C~440°Cの温度範囲で起こると提案されており、ここでも計算が実際の観察とかなりよい一致を示している。

CALPHAD 法による計算は、プロセスのモデル化に使用可能な比熱などの熱物性値に関する情報を与えるだけでなく、今では、この合金における相の形成に及ぼす組成の影響に関する理解を深めるのにも用いることができるようになって

tions for 7000 alloys to observe how the calculated diagrams vary as the composition of the alloys is changed³⁾.

Fig. 3 show the precipitation behavior of the 3 major hardening phases, η , T and S, as well as ϵ -AlCrMnMg and Mg_2Si , for a series of high strength 7000 series alloys with Zn:Mg ratios as given in Table 1. For simplicity, other phases that may appear, such as Al_6Mn , α etc., have not been included. AA7049 represents the alloy with the highest Zn:Mg ratio and the hardening phase, as expected, is almost completely η . As the Zn:Mg ratio in the AA7050 alloy is reduced to 2.7 the η /T competition is still won easily by η but, due to the high levels of Cu in this alloy, it is also significantly prone to the formation of S_{Al_2CuMg} . The 7075 alloy has a lower Zn:Mg ratio of 2.3. Although still predominantly hardened by η , some T phase appears below 200°C and it is noted that the level of S phase is reduced. Both of these effects are due to the reduction of Cu levels in AA7075. This means that less S phase is formed, which releases Mg, and effectively means that more Mg is available in the alloy. One is therefore forced to consider the concept of an *effective* Zn:Mg ratio which is potentially affected by the level of Cu in the alloy and also Si which will react with Mg to form Mg_2Si . The final alloy, AA7079, has the lowest Zn:Mg ratio at 1.3, well below a value of 2 which is considered the critical point at which the T phase is favoured. As would be expected the main precipitation now occurs by the T phase.

ている。

3.2 7000系アルミニウム合金における T/MgZn₂/S の平衡

アルミニウム合金の中でもっとも複雑な種類の合金は、おそらく7000系合金であろう。この系の合金は、Al-Cu-Mg-Zn 四元系を基本とし、各合金成分のアルミニウム中への固溶限はかなり大きい。このため、低温での時効処理により一連の潜在的硬化反応が起こる以前に、合金元素が高い濃度で母相中に固溶することが可能となる。硬化反応は、次の三つの相あるいはそれらの準安定相に基づいている。(1) η : Mg-Zn 二元系のラーベス化合物が根源になっているが Al-Cu-Mg 系にも存在する、(2) T(AlCuMgZn): Al-Cu-Mg 系にもまた Al-Mg-Zn 系にも存在する、(3) S(Al₂CuMg): AA2024 合金の場合と同様。7000系合金においては、起こる析出反応の種類を決める上で、Zn/Mg 比がもっとも重要と考えられている¹³⁾。

現実には、7000系合金の最高硬さは、安定相 η , T, S に関連する準安定相の析出により得られる。現在のところ、これら準安定相に関する熱力学的データは存在しない。しかし、これら化合物の安定相と準安定相の間には元来深い関係があるため、形成される準安定相を、その合金において支配的な安定相に対応すると予測するのは、理にかなっている。さらに、たとえば溶体化処理温度や、中間熱処理温度、非平衡凝固過程における相の形成など、製造工程に関係したいくつかの重要な問題は、安定相に直接関係している。したがっ

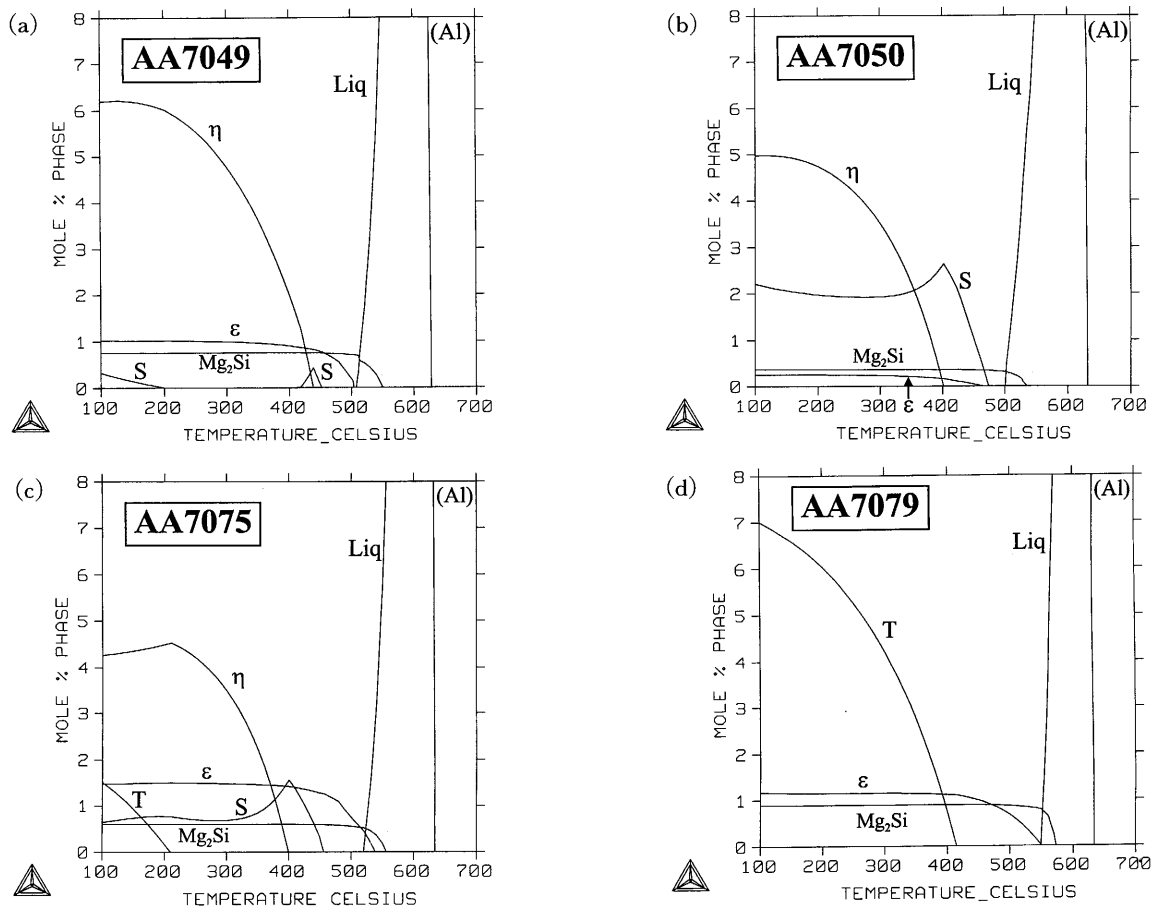


Fig. 3 Calculated phase % vs. temperature plots for a 7000 series alloys (a) AA7049, (b) AA7050, (c) AA7075 and (d) AA7079.

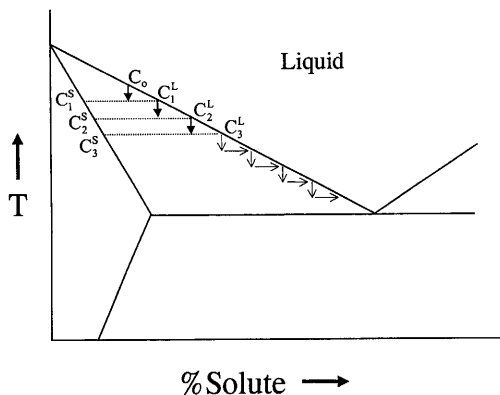


Fig. 4 Schematic representation of solidification occurring under 'Scheil-Gulliver' conditions.

As mentioned previously, the predominant hardening in these alloys may be controlled by the metastable forms of the various phases. However, it is clear that the calculations have allowed a very quick scan to be made of the major precipitation type and this must have significant bearing on the formation of the metastable forms. Furthermore, the role of Cu and Si can be better understood as can the effect of the various minor elements on the 'insoluble' compounds.

3.3 Solidification

Al alloys exhibit complex solidification patterns that can be predominantly eutectic or dendritic in nature depending on alloy type. Small amounts of minor impurities can give rise to the formation of unwanted intermetallic phases, immediately complicating the position concerning the use of scrap materials. Transitions between the various intermetallic phases can also be quite composition dependent. Even in commercially pure Al there are transitions between Al₃Fe and the metastable Al₆Fe that are not always simple to understand¹⁴⁾.

It has been shown that the complex solidification paths and transitions between intermetallics during solidification can be predicted to a high degree of accuracy in Al alloys using the so-called Scheil-Gulliver model^{3),7),15),16)}. The process that physically occurs can be envisaged in the following way¹⁵⁾ (Fig. 4). A liquid of composition C₀ is cooled to a small amount below its liquidus to T₁. It precipitates out solid with a composition C₁^s and the liquid changes its composition to C₁^l. However, on further cooling to T₂ the initial solid cannot change its composition due to lack of back diffusion and it is effectively 'isolated'. A local equilibrium is then set up where the liquid of composition C₁^l transforms to a liquid of composition C₂^l and a solid with composition C₂^s is precipitated onto the original solid with composition C₁^s. This process occurs continuously during cooling and, when k < 1, leads to the solid phase becoming lean in solute in the centre of the dendrite and the liquid becoming more and more enriched in solute as solidification proceeds. Eventually, the composition of the liquid reaches that of the eutectic and final solidification occurs via this reaction.

Any appearance of secondary phases can be easily taken into account if it is assumed that no back diffusion occurs in them.

Table 1 Composition and Zn/Mg ratio of various 7000 series alloys after Polmear¹³⁾. Values for Si, Fe and Mn relate to maximum values

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Zn/Mg
AA7049	0.25	0.35	1.5	0.2	2.5	7.7	0.15	3.1
AA7050	0.12	0.15	2.3	0.1	2.3	6.2	0.04	2.7
AA7075	0.4	0.5	1.6	0.3	2.5	5.6	0.23	2.2
AA7079	0.3	0.4	0.6	0.2	3.3	7.6	0.18	1.3

て、合金成分が変化したときに計算状態図がどのように変化するかを観察するために、7000系合金に関する一連の計算を見ることは重要である³⁾。

Table 1 に示した Zn : Mg 比をもつ一連の高強度7000系合金について、三つの主要硬化相である η, T, S の析出挙動を、ε-AlCrMnMg および Mg₂Si とともに Fig. 3 に示した。便宜上、Al₆Mn や α-AlFeMnSi など出現する可能性のある他の相はこの図には含まれていない。AA7049合金は Zn : Mg 比が最高の合金の代表であるが、硬化相は予想通り、ほぼ完全に η である。Zn : Mg 比が AA7050合金においては2.7にまで低くなっているが、それでも η と T の競合に関しては、依然 η がかなり支配的である。しかしこの合金では Cu 量が多いため、S(Al₂CuMg) の生成傾向も明瞭に認められる。7075合金では Zn : Mg 比はさらに低く、2.3であり、硬化は依然 η により支配的に得られるが、200°C以下の温度で T 相が出現するとともに、S 相の比率が下がることが注目される。この二つの影響は、AA7075合金において、Cu 量が少ないためである。このことは S 相の生成量が少なくなり、Mg が放出され、この合金において実質的により多くの Mg が相形成に関与することを意味する。したがってこの合金においては、Cu 量および Si 量 (Si は Mg と反応して Mg₂Si を形成する) により潜在的に影響される“有効” Zn : Mg 比という概念を考慮しなければならない。最後に、AA7079合金は1.3と最も低い Zn : Mg 比をもつが、この値は T 相が優先的に生成するための臨界の値と考えられている2よりも十分低い。そしてこのことから予想されるように、この合金では主な析出は T 相に関係している。

既述のように、これらの合金の主たる硬化は、種々の相に対応する準安定相により決まる。しかし、計算のおかげで、構成する主な析出相 (安定相) の種類を非常に迅速に、全体を通して見ることができるようになったのは明らかである。そしてこのことは、準安定相の形成に深い関係をもつはずである。さらに、Cu や Si の役割は、種々の微量元素の“不溶性”化合物に及ぼす影響と同じように理解したほうがよいことがわかる。

3.3 凝固

アルミニウム合金は合金の種類に依存して、主に共晶型かデンドライト型の複雑な凝固形態を示す。少量の不純物は、望ましくない金属間化合物相の形成をもたらすことがあり、このことはただちに、スクラップ材を使用する立場を複雑にする。種々の金属間化合物相の間の相変化も極めて強く組成に依存しうる。工業用純アルミニウムにおいても、Al₃Fe と準安定相の Al₆Fe との間の相変化があり、これは常に簡単に理解できるとは限らない¹⁴⁾。

Therefore, all transformations can be accounted for including the final eutectic solidification. A further and very significant advantage of using a thermodynamic approach is that the heat evolution during solidification is a straightforward product of the calculation. The limit to the ‘Scheil-Gulliver’ simulation is that some back diffusion will take place but, if the degree is small, good results may still be obtained.

This section will be divided into three parts. (1) A detailed comparison between prediction and experiment for fraction solid transformed during solidification for a variety of different types of Al alloys. (2) Examples of the prediction of the latent heat produced during non-equilibrium solidification. (3) The results of a simulation of the solidification of a 356/LM25 alloy using a finite difference solidification package¹⁷⁾ will be shown demonstrating the high level of accuracy that can be obtained using predicted latent heat/CP information.

3.3.1 Comparison of experimental and predicted fraction solid transformed during non-equilibrium solidification

As part of an extensive experimental programme, Backerud et al.¹⁸⁾ examined nearly 40 Al alloys. Their work provides f_s vs. temperature curves for all alloys studied and detailed informa-

いわゆる Scheil-Gulliver モデルを用いれば、複雑な凝固過程や凝固中の金属間化合物間の相変化も高い精度で予測できることが示されている^{3),7),15),16)}。物理的に起こる過程は以下のように見ることができる¹⁵⁾ (Fig. 4)。組成 C_0 の液相が、その液相線温度よりわずかに低い T_1 まで冷却される。その液相から、組成 C_1^S の固相が晶出し、液相の組成は C_1^L に変化する。しかしさらに低温の T_2 まで冷やされても、最初に晶出した固相は、逆拡散がほとんど起こらないため、その組成を変化させることができず、実質的に“孤立”する。そこで局所的平衡が達成され、組成 C_1^L の液相は組成 C_2^L の液相に変化し、組成 C_2^S の固相が元の固相 (組成 C_1^S) の上に晶出する。この過程は、冷却中に連続的に起こり、 k (平衡分配係数) < 1 の場合、デンドライトの中心部において溶質原子濃度が低くなり、一方液相中の溶質濃度は、凝固の進行とともにますます高くなる。そしてついには、液相の組成は共晶組成となり、最終的にこの共晶反応により凝固する。

第二相中での逆拡散が起こらないと仮定すると、第二相のどのような出現も容易に考慮することができる。それゆえ、最終の共晶凝固を含むすべての相変態が説明できる。熱力学的アプローチを用いることのさらに大きな利点は、凝固中の熱発生は計算の直接的な産物であるということである。

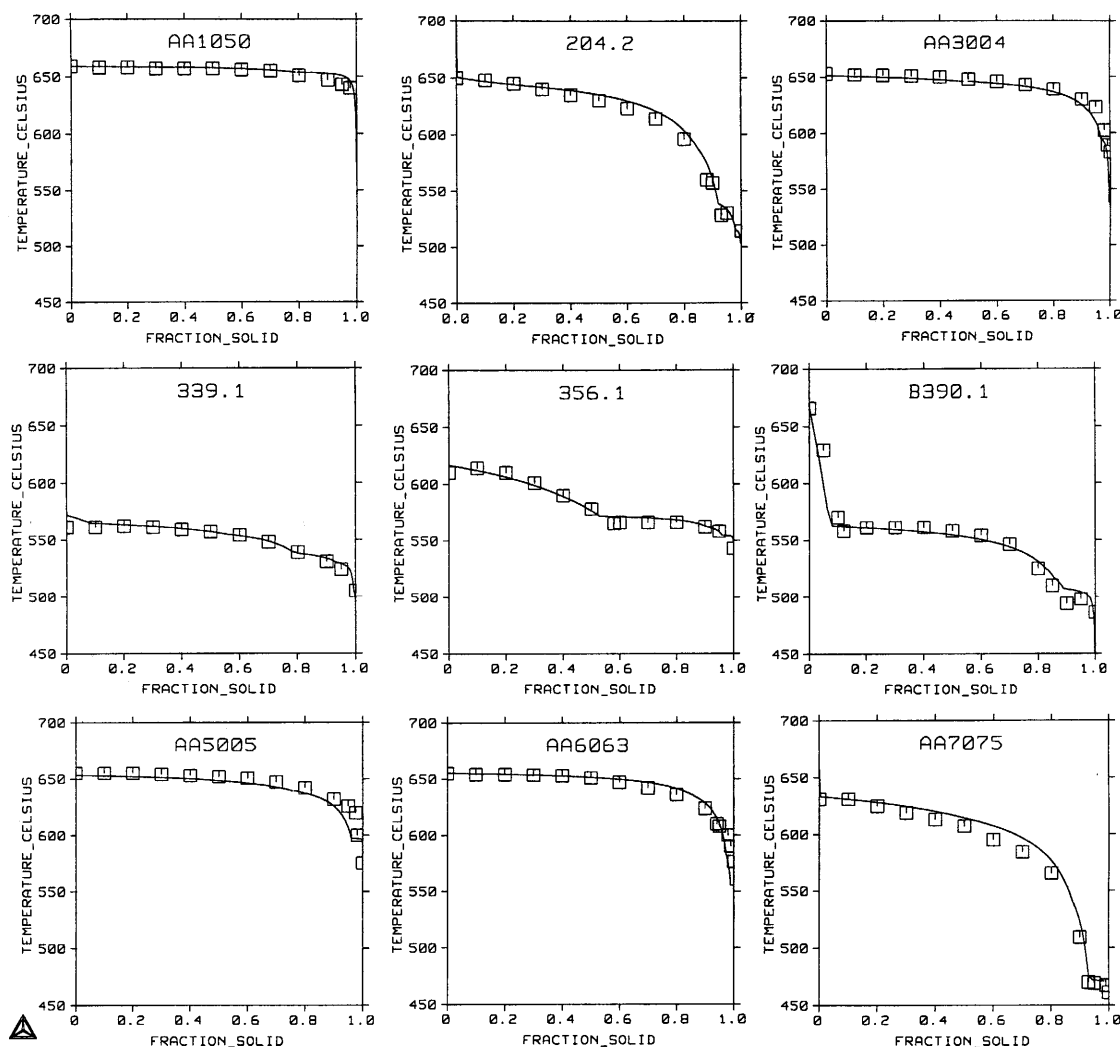


Fig. 5 Fraction solid vs. temperature plots for various Al alloys calculated under ‘Scheil-Gulliver’ conditions with experimental results (\square) of Backerud et al.¹⁸⁾ shown for comparison.

tion on the phases formed during solidification. All of the alloys studied by Backerud et al.¹⁸⁾ have been modelled and the predicted results for both f_s vs. temperature and phase formation compared^{15),16)}. Fig. 5 shows comparisons for 9 of these alloys which encompass most of the major type of Al alloys.

The comparison between the phases observed by Backerud et al.¹⁸⁾ and those predicted is also very good. There are usually more than 3 phases other than Al formed in any given alloy and, in some, as many as 8. The success rate for predicting these is >90%. There are phases predicted to appear which are not observed, but these mainly occur in the last 1–2% of solidification and of these the great majority are predicted to form in the last 0.5% of solidification. This would be consistent with the breakdown of ‘Scheil-Gulliver’ conditions, but may also be because the amount of phase being formed is so small that it would not be observed anyway.

3.3.2 Examples of predicted latent heat of solidification

One of the most important factors in solidification modelling packages, such as PROCAST or MAGMASOFT, is the latent heat/ C_p evolution of the alloy during solidification. This is strongly dependent on alloy composition and within a given composition specification for a casting alloy such as 356/LM25 can significantly change. To measure this property can be difficult and time consuming before even considering questions concerning the accuracy of the measurement.

One of the advantages of the thermodynamic modelling presented here is that the latent heat/ C_p evolution is straightforwardly obtained and calculations for three distinctly different types of Al alloy are shown in Fig. 6. The first is a complex eutectic alloy 339–1, where a multiplicity of compounds is formed during solidification. The second is 356/LM25, one of the most common of the hypoeutectic casting alloys, while the third is a long freezing range alloy AA7075.

3.3.3 Simulation of temperature vs. time profiles during ingot casting of a 356/LM25 alloy

Heat evolution calculated via the CALPHAD route has been input into a finite difference numerical heat transfer solidification model¹⁷⁾ used to simulate the casting of a LM25/356 alloy¹⁹⁾. Fig. 7 shows the casting used by Spittle et al.¹⁹⁾ with position of thermocouples used to monitor the time/temperature history during solidification. Fig. 8(a) shows temperature vs. time profiles measured from all six thermocouple positions that can be compared with the casting simulation using calculated latent heat/ C_p data (Fig. 8(b)). The calculated plot is in good agreement with experiment, with the primary Al and Si eutectic regions differentiated clearly. The calculation provided an excellent source of input data for and was considered superior to that obtained from the simple assumptions usually used when no input data was available¹⁹⁾. Later work²⁰⁾ showed the use of calculated thermodynamic input provided an accuracy of result comparable to that obtained when using experimentally determined latent heat/ C_p values. It was concluded, therefore, that calculated values could be substituted in their place.

Scheil-Gulliver モデルに基づく計算の限界は、逆拡散がいくぶんかは起こるのであろうという点であるが、もしその度合いが少なければ、やはりよい結果が得られることになる。

この節は以下の三つの部分に分かれている。(1)多くの異なる種類のアルミニウム合金において、凝固中に変態し終わった固相の比率について、予測と実験とを詳細に比較する。(2)非平衡凝固中に発生する潜熱を予測した例を示す。(3)有限差分法凝固シミュレーション・パッケージ・ソフトウェアを用いた356(LM25)合金の凝固のシミュレーション結果により、予測された潜熱(C_p)の情報を用いて高い精度が得られることを示す。

3.3.1 非平衡凝固中の固相率に関する実験と計算との比較

広範な実験計画の一部として、Backerudら¹⁸⁾は40近いアルミニウム合金について検討した。これには、対象となったすべての合金について f_s (固相率)と温度の関係を表す曲線、および凝固中に生じる相に関する詳細な情報が示されてい

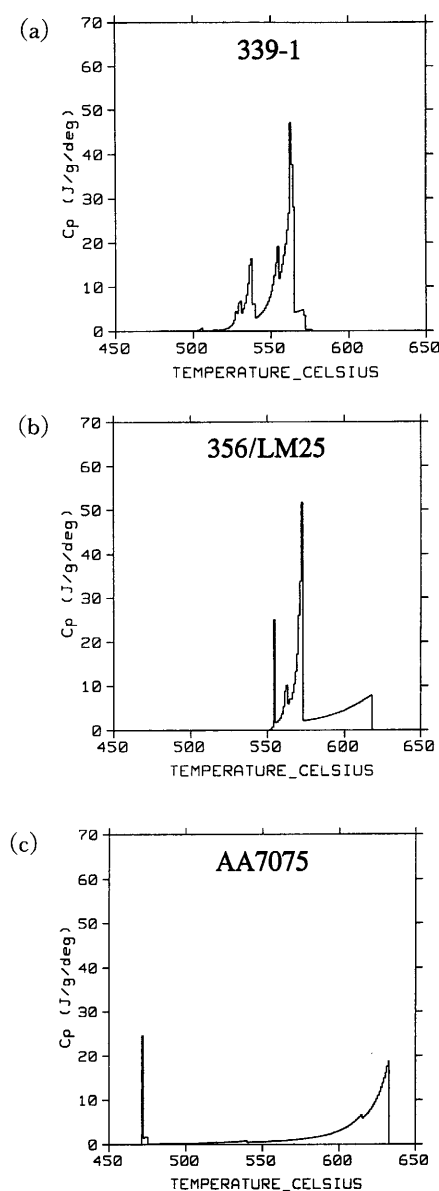


Fig. 6 Plots of latent CP of solidification for three Al alloys, (a) 339–1, (b) 356/LM25 and (c) AA7075.

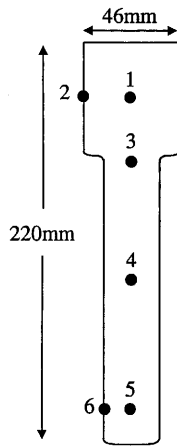


Fig. 7 Sand mold used by Spittle et al.¹⁹⁾ with positions of thermocouples.

4. Future work

Much of the work presented in this paper results from calculations using a thermodynamic database with the following elements Al, B, C, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, V, Zn, Zr described in previous publications^{3),7),15)}. This database probably provides the greatest elemental coverage presently available for Al alloys and covers most alloy types. The inclusion of C and B further means that it can also be used for analysing grain refining additions. However, elements such as Li and Ag need to be added to cover important classes of hardenable alloys. There is also a need to include elements such as Na, P and Sr that are added quite regularly to casting alloys. Such work is on going and an enhanced capability for new elements will be achieved in the coming years.

At present, there is a need to properly account for the metastable hardening phases. If the requisite thermodynamic information were available, it would be quite straightforwardly possible to calculate metastable phase equilibria to help monitor the effect of alloy composition on hardening response. Further, it would be possible to integrate the CALPHAD calculations into kinetic and microstructure models so that time/temperature history can be accounted for. This would be particularly important for Al alloys with their complex hardening responses.

It is possible to estimate properties for phases such as θ' and θ'' , β' -Mg₂Si and η' from knowledge of metastable solvus measurements. However, the more complex behavior associated with GP zone formation should also be addressed. It has been speculated that GP zone formation Al-Cu alloys is associated with the formation of a metastable miscibility gap in the Al solid solution²¹⁾ and the present thermodynamic assessment for Al-Cu²²⁾ supports this proposal. However, it is noted that the GP solvus is displaced to significantly lower temperatures than predicted from a straightforward calculation of the miscibility gap. This would be consistent with elastic energy effects due to lattice mismatch that would displace the coherent solvus to lower temperatures. The general area of coherency effects on the formation of metastable precipitates represents an exciting challenge

る。Backerudらにより調べられたすべての合金をモデル化し、 f_s と温度の関係曲線および相形成の情報についての計算結果を実験結果と比較した^{15),16)}。Fig. 5には、それら多数の合金のうち、主要なアルミニウム合金をほとんど網羅した9合金について、比較した結果を示した。

Backerudら¹⁸⁾により観察された各相と計算により予測された相は非常によく対応している。Al以外に、通常どの合金においても3つ以上の相が、合金によっては8個もの相が存在する。これらを予測する成功率は90%より高い。観察されていないが出現が予測されている相があるが、これらは主に凝固の最後の1~2%の時期に現れ、さらにその大半は凝固の最後の0.5%の時期に形成することが予測されている。これは Scheil-Gulliver の条件が充たされなくなることに対応しているが、形成される相の量が、どんな手法をもってしても観察されないくらい少ないことによる可能性もある。

3.3.2 凝固潜熱の予測の例

PROCAST や MAGMASOFT など、凝固のモデル化のパッケージソフトにおいてもっとも重要な因子の一つは、凝固中の合金の潜熱 (C_p) の発生である。潜熱は、合金組成に強く依存し、356(LM25) など鑄造合金に関するある与えられた組成仕様の範囲内でも、かなり変化する。測定精度に関する問題を考慮しない場合でも、この物性値を測定するのは困難であり時間を要する可能性がある。

ここに示した熱力学的モデル化の利点の一つは、潜熱 (C_p) の発生を直接的に求める点である。三つの明らかに異なるアルミニウム合金に関する計算結果を Fig. 6 に示した。最初に示したのが、複雑な共晶合金339-1である。この合金では複数の化合物が凝固中に生成する。もっとも多く使用される亜共晶合金の一つである356(LM25)合金を二番目に挙げた。そして最後に凝固温度範囲の長いAA7075合金を示した。

3.3.3 356(LM25)合金の鑄造中の温度 vs. 時間曲線のシミュレーション

356(LM25)合金の鑄造についてシミュレートするために、CALPHAD法を利用して計算した熱発生データを、有限差分値熱伝達凝固モデル¹⁷⁾に入力した¹⁹⁾。Fig. 7に、Spittleら¹⁹⁾が凝固中の温度 vs. 時間履歴を計測するために用いた熱電対の位置を、鑄塊とともに示した。Fig. 8(a)には、6個すべての熱電対の位置において測定された温度 vs. 時間曲線を示した。これと比較できるように、Fig. 8(b)には、計算により求められた潜熱 (C_p) のデータを用いて鑄造過程をシミュレートした結果を示した。シミュレーションにより求められた曲線においても、初晶Alの温度領域と共晶温度域が明瞭に区別されており、実験結果とよい一致を示している。このようにCALPHAD法による計算は、利用可能な入力実験データがない場合に、シミュレーションで入力するためのよいデータを提供し、またよく用いられる単純な仮定から求めた入力データに比べて優れていると考えられた¹⁹⁾。その後の研究²⁰⁾では、計算により求めた熱力学的データを用いることにより、実験的に測定した潜熱 (C_p) の値を用いるのと同程度の精度の結果が得られることが示された。よって計算により求められた値は、実験による測定値の代わりに使用できるものと結論される。

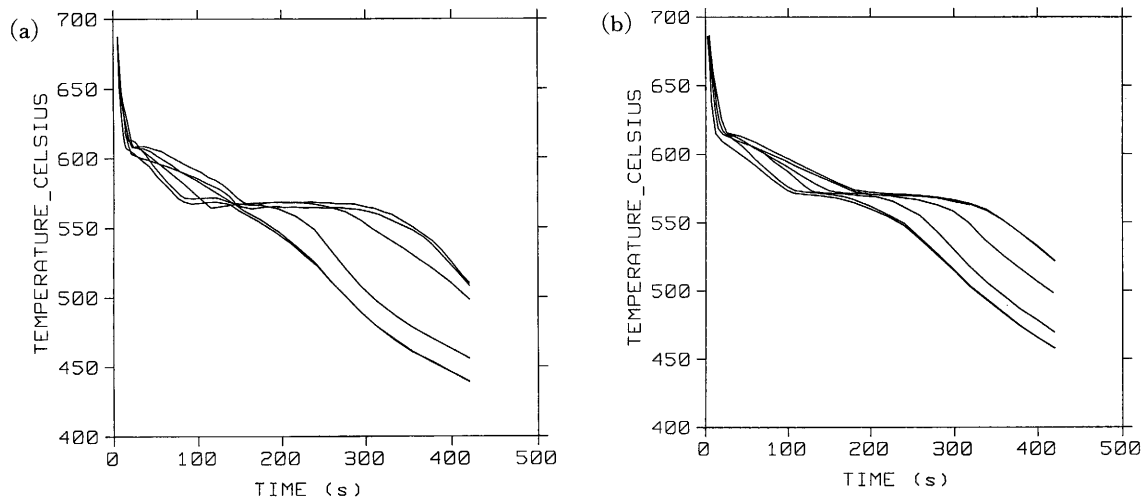


Fig. 8 (a) Experimental and (b) predicted thermal analysis curves¹⁹⁾ for a 356/LM25 alloy cast into sand mold as shown in Fig. 7.

and extension to the traditional CALPHAD approach. Such calculations have already been undertaken in other alloys systems, for example in steels²³⁾, and should be extended to Al alloys.

5. Conclusions

The current state of art of phase diagram calculations for Al alloys is well advanced. Calculations can now be routinely made for very complex alloys of most major types and an extensive number of examples have been shown in the present paper. Of particular note are the excellent results that can be obtained for solidification behavior both in terms of phase behavior and of subsequently calculated Thermo-physical properties. The calculations have been combined with both finite difference and finite element heat flow models and used for solidification modelling with excellent success. Suggestions for future work have been given which would extend the use of the CALPHAD method into areas not traditionally associated with thermodynamic calculations.

References

- 1) H. W. L. Phillips: Equilibrium Diagrams of Aluminium Alloy Systems, The Aluminium Development Assoc., London, UK, (1961).
- 2) L. F. Mondolfo: Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworths, London, (1976).
- 3) N. Saunders and A. P. Miodownik: CALPHAD—a Comprehensive Guide, Elsevier Science, Oxford, (1998).
- 4) M. Hillert: Computer Modelling of Phase Diagrams, (ed. L. H. Bennett), The Metallurgical Society, Pennsylvania, (1986), 1.
- 5) G. Eriksson and K. Hack: Met. Trans. B, **21B** (1990), 1013.
- 6) C. W. Bale and G. Eriksson: Canadian Met. Quarterly, **29** (1990), 105.
- 7) N. Saunders: Materials Science Forum, 217–222 (1996), 667.
- 8) P. Kolby: Proc. 4th Int. Conf. on Al-alloys: Their Physical and Mechanical Properties, (eds. T. H. Saunders Jr. and E. A. Starke Jr.), Georgia Institute of Technology, (1994), vol. 3, 2.
- 9) L. Kaufman: Computer Aided Innovation of New Materials II, (eds. M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka and R. Yamamoto), Elsevier Science, Amsterdam, (1993), 683.
- 10) P. N. Anyalebechi: Processing, Properties and Application of Metallic and Ceramic Materials, (eds. M. H. Loretto and C. J. Beevers), MCE publications, (1992), 219.

4. 今後の研究

本稿で示した研究の多くは、過去の文献^{3),7),15)}に記載されている Al, B, C, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, V, Zn, Zr といった元素を含む熱力学的データベースを用いて計算した結果である。このデータベースは、おそらく現在アルミニウム合金について利用できるものの中で、収録元素の範囲がもっとも広く、ほとんどの合金種を網羅している。さらに、C (炭素) や B (ほう素) を含んでいるということは、このデータベースを結晶粒微細化元素の添加に関する解析にも用いることができることを意味している。しかし、重要な時効硬化型合金をすべて網羅するためには、Li や Ag といった元素も加える必要がある。鑄造合金に通常添加される Na, P, Sr といった元素もまた含める必要がある。このような研究は現在なされており、近いうちに新しい元素が収録されるであろう。

現在、準安定硬化相を正しく考慮する必要がある。もし仮に、必要な熱力学的情報が利用できるようになれば、硬化挙動に及ぼす合金元素の影響を調査するために役立つ準安定平衡状態を計算することが、直接可能となろう。そうなればさらに、CALPHAD 法による計算を、速度論的および金属組織学的なモデルに組込むことができるようになり、時間と温度の履歴も考慮することが可能となろう。このことは、複雑な時効硬化挙動を示すアルミニウム合金においてとくに重要となろう。

θ' , θ'' , β' - Mg_2Si , η' といった相の特性は、準安定ソルバスの測定結果に関する知見から見積もることが可能である。しかし、G.P. ゾーン形成に伴うより複雑な挙動も記述しなければならない。Al-Cu 合金における G.P. ゾーン生成は、Al 固溶体における準安定溶解度曲線の形成と関係すると考えられている²¹⁾。そしてこの考えは、Al-Cu 合金に関する現在の熱力学的検討²²⁾により支持されている。しかし G.P. ゾーンソルバスは、準安定溶解度曲線から直接計算して予測した場合よりも、かなり低温側にずれることが指摘されている。このことは、整合ソルバスを低温側に移動させる効果をもつ格子ひずみによる弾性エネルギーの影響と対応するものと思われる。準安定相の形成に及ぼす整合性の影響に関する分野

- 11) G. J. Marshall: *Materials Science Forum*, 217-222 (1996), 19.
- 12) H. Cama, J. Worth, P. V. Evans, A. Bosland and J. M. Brown: *Solidification Processing 1997*, (eds. J. Beech and H. Jones, H.), University of Sheffield, UK, (1997), 555.
- 13) I. J. Polmear: *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*, 2nd Edn., Edward Arnold, London, (1989).
- 14) Y. Langsrud: *User Aspects of Phase Diagrams* (ed. F. H. Hayes), Institute of Metals, London, (1991), 90.
- 15) N. Saunders: *Light Metals 1997*, (ed. R. Huglen), TMS, Warrendale, PA, (1997), 911.
- 16) N. Saunders: *Solidification Processing 1997*, (eds. J. Beech and H. Jones), University of Sheffield, UK, (1997), 362.
- 17) S. G. R. Brown and J. A. Spittle: *The Foundryman*, 87 (1994), 107.
- 18) L. Backerud, E. Krol and J. Tamminen: *Solidification Characteristics of Aluminium Alloys: Vols. 1 and 2*, Tangen Trykk A/S, Oslo, (1986).
- 19) J. A. Spittle, S. G. R. Brown and M. Al Meshhedani: *Numerical Methods in Thermal Analysis IX*, (eds. R. W. Lewis and P. Durbetaki), Pineridge Press, (1995), 455.
- 20) J. A. Spittle, S. G. R. Brown and J. G. Sullivan: *Freezing Models for Simulating the Solidification of Multi-component Al-alloy Castings* (Paper Presented at the BCIRA Int. Conf., York, UK, 1-3 April, 1996).
- 21) J. Murray: *Int. Met. Reviews*, 30 (1985), 211.
- 22) N. Saunders: *COST 507 Thermochemical database for light metal alloys*, (ed. I. Ansara), EC-EUR 18499, Luxembourg, (1998), 28.
- 23) M. Grujicic and G. B. Olson: *CALPHAD*, 12 (1988), 405.

全体は、従来の CALPHAD 法の研究手法に画期的に挑戦し、これを発展させようとしている。このような計算は、たとえば鉄鋼材料など他の合金系ではすでに行われており、今後アルミニウム合金にも拡張される必要があろう。

5. 結 言

アルミニウム合金に関する状態図の計算の現在の状況は、すでに十分発達したものである。多くの極めて複雑な種類の合金に関する計算は、今や日常的に可能であり、多くの例を本稿で紹介した。相形成の挙動およびその後計算される熱物性の両方により得られる凝固挙動に関するすばらしい結果は、とくに注目に値する。この計算は、有限差分法および有限要素法の両方による熱移動モデルと組合され、凝固のモデル化に用いられ、大いに成功している。そして最後に、これまで伝統的に熱力学的計算と関係付けられてこなかった領域にも、CALPHAD 法を拡張して利用しようという、今後の研究に対する提案を行った。