

# Al-Mg 二元系合金の熱力学的解析と スピノーダル線を含む状態図の決定

古後 翔佑\*・岩岡 秀明\*\*・廣澤 渉一\*\*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 5 (2017), 173-178  
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

## Thermodynamic assessment and determination of phase diagram including spinodal lines in Al-Mg binary alloy

Shosuke KOGO\*, Hideaki IWAOKA\*\* and Shoichi HIROSAWA\*\*

Although several thermodynamic modelling have been carried out for the Al-Mg alloy system, no previous thermodynamic descriptions could calculate the metastable phase diagram of  $L_{12}$ -type ordered GP zones ( $Al_3Mg$ ). In this study, Calphad-type thermodynamic assessment of Al-Mg binary alloys was performed to determine not only the miscibility gap but also the spinodal lines of GP zones. The Gibbs energies of fcc-Al solid solution and ordered GP zones were expressed by a four-sublattice model (split compound energy formalism), and a complete thermodynamic description was obtained from available experimental data; e.g. miscibility gap of GP zones or equilibrium phases, and thermal quantities of mixing enthalpy and activity. The calculated miscibility gap and spinodal lines could satisfactorily reproduce experimentally reported reliable data, and thus the equilibrium between fcc-Al solid solution and ordered GP zones was successfully evaluated for the first time.

(Received October 21, 2016 Accepted April 16, 2017)

**Keywords:** aluminum-magnesium alloy; phase diagram; spinodal line; Calphad method; thermodynamics

### 1. 緒 言

近年、巨大ひずみ加工により比較的容易に結晶粒をサブミクロンオーダーまで微細化できるようになったことを受けて、巨大ひずみ加工した時効硬化型アルミニウム合金に時効処理を施し、結晶粒微細化強化と析出強化を並立させる試みが進められている<sup>1),2)</sup>。しかしながら、従来合金と同様の時効処理を施すと、転位や結晶粒界上に粗大な安定相が析出して時効硬化能が抑制されることが多く、著者らはこのような問題を克服する方策を提案してきた。例えば、高圧ねじり加工を施した2091 (Al-Li-Cu) 合金の場合、スピノーダル分解を利用することで超微細粒内にナノ析出物を均一分散できることを見出し、超微細粒を有する時効硬化型合金は、スピノーダル分解が生じる合金組成や時効温度で材料を作り込むことで、結晶粒微細化強化と析出強化の並立を実現できている<sup>1),2)</sup>。そのため、スピノーダル分解が生じるとされる他のアルミニウム合金 (例えばAl-Mg合金) でも同様の実験を行いながら機構の妥当性を検証するとともに、合金組成や時効温度を決定するためのスピノーダル線の位置を正確に知る必要が生じている。

一般に、スピノーダル分解を実験的にとらえる手法としては、X線小角散乱測定やTEM組織観察などが挙げられるが、報告されている溶解度ギャップやスピノーダル線の位置には大きなばらつきがあり、そのため信頼できる実験データを用いた熱力学的計算によって、これらを決定することが期待されている。近年Calphad法に基づいたスピノーダル線の計算結果が報告されているが<sup>3),4)</sup>、例えばAl-Mg合金に対してはfcc-Al固溶体のギブスエネルギーは計算されているものの<sup>5),6)</sup>、 $L_{12}$ 型規則構造をもつGPゾーンのギブスエネルギーは評価できておらず、いまだに準安定状態図の詳細はわかっていない。そこで本研究では、fcc構造からなる両相を4副格子モデル (スプリットコンパウンドエナジーモデル split compound energy formalism) で表現することで、 $L_{12}$ 相への規則化を考慮したギブスエネルギーを再評価し、Al-Mg二元系合金のスピノーダル線を含む状態図を明らかにすることを目的とした。

\*横浜国立大学大学院工学府システム統合工学専攻大学院生 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5) Graduate Student, Department of Systems Integration, Graduate School of Engineering, Yokohama National University (79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

\*\*横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 (横浜市) Division of Materials Science and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University (Yokohama-shi, Kanagawa)

## 2. 実験データとその信頼性

### 2.1 平衡状態図に関する相平衡データ

#### 2.1.1 Al-rich 側

液相線データは熱分析<sup>7)~10)</sup> や組織観察<sup>11), 12)</sup> により測定されており、それぞれ $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲内で一致している。固相線データはSiebelら<sup>13)</sup>による比抵抗測定、Schurmannら<sup>11)</sup>やStillerら<sup>12)</sup>による組織観察により測定されたものがそれぞれよく一致している。また、上述した熱分析の結果から共晶温度が $450^\circ\text{C}$ であることがわかっているが、共晶温度における液相線の組成については正確な値は得られていない。これは、 $37\sim 46\text{at}\%\text{Mg}$ にかけて状態図が平坦になっており、熱分析での検出が困難なためである。この組成については、過去の熱力学的解析において、共晶温度における液相線の組成が $38\text{at}\%\text{Mg}$ であった、という結果を参考にした<sup>15)</sup>。

fcc-Al相へのMgの溶解度は種々の方法で測定されており<sup>11), 13), 16), 17)</sup>、各データに大きな差は見られない。また、Siebelら<sup>13)</sup>による格子定数測定により、最大固溶限は $18.6\text{at}\%\text{Mg}$ であるとされた。

#### 2.1.2 化合物相

Al-Mg合金では $\beta, \epsilon, \gamma$ という3種類の化合物相の存在が知られている。 $\beta\text{-Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ 相( $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ 相と称されることもある)の組成は、X線回折測定より $38.5\sim 40.3\text{at}\%\text{Mg}$ であると報告されている<sup>18)~20)</sup>。また $\epsilon\text{-Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ 相は、化学分析により $42\pm 0.3\text{at}\%\text{Mg}$ の組成幅をもつとされており<sup>18)</sup>、 $305\pm 5\sim 405\pm 5^\circ\text{C}$ の温度域で形成することが明らかとなっている<sup>21)</sup>。さらに、 $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相については、Kawakami<sup>9)</sup>、Kurnakovら<sup>8), 17)</sup>の報告により、共晶温度の $450^\circ\text{C}$ において $45\sim 60.5\text{at}\%\text{Mg}$ の組成幅をもち、温度が下がるにつれて組成幅が狭まり、 $300^\circ\text{C}$ で $52\sim 60\text{at}\%\text{Mg}$ となることがわかっている。

#### 2.1.3 Mg-rich 側

液相線および固相線データはKawakami<sup>9)</sup>、Kurnakovら<sup>8)</sup>、Hume-Rotheryら<sup>22)</sup>により測定されており、それぞれよく一致している。また、Hansonら<sup>16)</sup>やKawakami<sup>9)</sup>は、Al-rich側の液相線を外挿することで共晶組成が $70\text{at}\%\text{Mg}$ となることを報告している。

hcp-Mg相へのAlの溶解度は、Schmidら<sup>23)</sup>やZacharowaら<sup>24)</sup>の行った格子定数測定により求められており、両者はよく一致している。

### 2.2 準安定状態図に関する相平衡データ

Al-Mg二元合金の時効析出過程はfcc-Al固溶体 $\Rightarrow$ GPゾーン(または $\beta''\text{-Al}_3\text{Mg}$ ) $\Rightarrow$  $\beta'$  $\Rightarrow$  $\beta$ とされており<sup>25), 26)</sup>、強化に寄与するGPゾーンが $L_{12}$ 型規則構造をもって析出することが知られている<sup>25)</sup>。

GPゾーンの準安定状態図に関する実験データはFig. 1のようにまとめることができる。溶解度ギャップデータは熱分析<sup>27)~30)</sup>、TEM組織観察<sup>30)~33)</sup>および超音波測定<sup>34)</sup>により求められており、熱分析の結果(Fig. 1中の $\blacklozenge$ )を除くデータはよく一致している。熱分析の結果が他のものと一致しない理由としては、Al中でのMgの拡散速度が遅いため、再溶解温度の測定値が分析時の昇温速度の影響を強く受けてしまうことが考えられる。また、スピノーダル線についても熱分析<sup>27), 29), 35), 36)</sup>、比抵抗測定<sup>29), 34), 37)~39)</sup>およびTEM組織観察<sup>38), 40)</sup>により報告されているが、各データは一致している

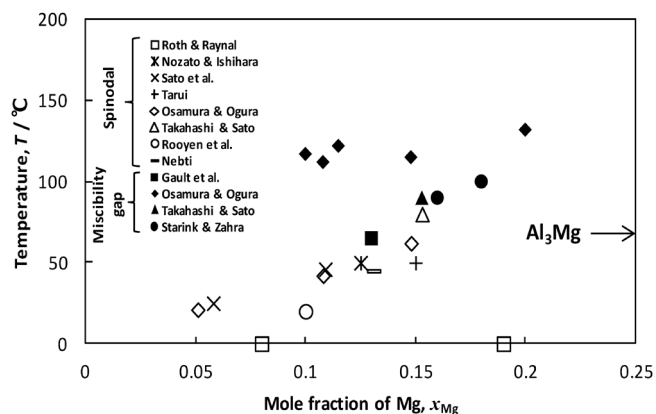


Fig. 1 Experimentally reported boundary positions for metastable phase diagram of GP zones ( $\text{Al}_3\text{Mg}$ ) in Al-Mg alloys. Plot of solid and open symbols hardly represents the miscibility gap and spinodal line, respectively.

とは言いがたい。そこで本解析では、準安定状態図に関する実験データとして、熱分析の結果を除く溶解度ギャップデータのみをフィッティングの対象とした。なお、溶解度ギャップの実験データにはGPゾーン周りの整合ひずみ場の影響も含まれているため、本解析で評価するギブスエネルギーには、弾性ひずみエネルギーの寄与も取り込まれていることになる。

### 2.3 熱的データ

液相における混合のエンタルピーは種々の方法で測定されているが<sup>41)~49)</sup>、中でも複数の温度で整合性のとれたデータを測定したAgarwalら<sup>43)</sup>の結果が最も信頼性が高いものと思われる。また、液相におけるMgの活量も測定されており<sup>44)~48), 50)~52)</sup>、それぞれの結果に大きな差は見られない。 $387^\circ\text{C}$ および $437^\circ\text{C}$ における固相中のMgの活量もBrownらによって測定されており<sup>53)</sup>、結果に矛盾は見られない。

## 3. 熱力学モデル

### 3.1 液相およびhcp相

液相とhcp相は溶体相として取り扱うことができるので、それぞれのギブスエネルギーを準正則溶体モデルに基づいて次式のように定式化した。

$$G_m = \sum_{i=\text{Al}, \text{Mg}} x_i {}^0G_i^\Phi + RT \sum_{i=\text{Al}, \text{Mg}} x_i \ln x_i + x_{\text{Al}} x_{\text{Mg}} L_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi \quad (1)$$

ここで、 $x_i$ は元素 $i$ のモル濃度(ただし、 $i$ はAlまたはMg)、 ${}^0G_i^\Phi$ は所定の結晶構造 $\Phi$ をもつ純物質 $i$ のギブスエネルギー(添え字の0は純物質を示す)、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度である。また、 $L_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi$ は相互作用パラメータであり、右辺第2, 3項は理想溶体からのずれを表す過剰ギブスエネルギーを表している。なお、 $L_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi$ の濃度依存性は次式のRedlich-Kister (R-K)級数<sup>54)</sup>を用いて表現した。

$$L_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi = {}^0L_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi + {}^1L_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi (x_{\text{Al}} - x_{\text{Mg}}) + {}^2L_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi (x_{\text{Al}} - x_{\text{Mg}})^2 + \dots \quad (2)$$

ここで、 ${}^nL_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi$ (ただし、 $n=0, 1, 2, \dots$ )の温度依存性は ${}^nL_{\text{Al}, \text{Mg}}^\Phi = {}^jA^\Phi + {}^jB^\Phi T$ で表され、定数 ${}^jA^\Phi, {}^jB^\Phi$ が本解析におけるフィッティングパラメータとなる。

### 3.2 化合物相

$\beta$ -Al<sub>140</sub>Mg<sub>89</sub>相 (または $\beta$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>相) および $\varepsilon$ -Al<sub>30</sub>Mg<sub>23</sub>相は組成幅が非常に狭いので、化学量論化合物として取り扱った。化学量論化合物のギブスエネルギーは次式にて表される。

$$G_m^{Al_pMg_q} = p^0 G_{Al}^{fcc} + q^0 G_{Mg}^{hcp} + {}^0G_m^{Al_pMg_q} \quad (3)$$

ここで、右辺第1, 2項はそれぞれの結晶構造をもつ純Al, Mgのギブスエネルギー、第3項は純Al, Mgから化合物Al<sub>p</sub>Mg<sub>q</sub>が生成したときの生成ギブスエネルギーである。また、 ${}^0G_m^{Al_pMg_q}$ の温度依存性は ${}^0G_m^{Al_pMg_q} = A^{Al_pMg_q} + B^{Al_pMg_q}T$ で表され、定数 $A^{Al_pMg_q}$ ,  $B^{Al_pMg_q}$ が本解析におけるフィッティングパラメータとなる。

$\gamma$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>相は組成幅をもつ不定比化合物であるが、このギブスエネルギーは2種の異なる副格子からなる3副格子モデル ((Mg)<sub>5</sub>(Al, Mg)<sub>12</sub>(Al, Mg)<sub>12</sub>) を用いて表現できる<sup>55)</sup>。

$$G_m^\gamma = {}^{ref}G_m + {}^{mix}G_m + {}^{ex}G_m \quad (4)$$

基準となるギブスエネルギー ${}^{ref}G_m$ は、4種類の化合物 (各副格子を1種類の元素が占めた場合の組み合わせ)、すなわちMg<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>Mg<sub>12</sub>, Mg<sub>5</sub>Mg<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>5</sub>Mg<sub>12</sub>Mg<sub>12</sub>によって定義され、次式にて与えられる。

$${}^{ref}G_m = y_{Al}^2 y_{Al}^3 {}^0G_{Mg:Al:Al}^\gamma + y_{Al}^2 y_{Al}^3 {}^0G_{Mg:Al:Mg}^\gamma + y_{Al}^2 y_{Al}^3 {}^0G_{Mg:Mg:Al}^\gamma + y_{Al}^2 y_{Al}^3 {}^0G_{Mg:Mg:Mg}^\gamma \quad (5)$$

ここで、 $y_i^k$ は $k$ 番目の副格子の $i$ 濃度、 $y_{Al}^2 y_{Al}^3 {}^0G_{Mg:*,*}^\gamma$ は4種類の化合物のギブスエネルギーであり、コロンは副格子が異なることを表している。また、 ${}^{mix}G_m$ は混合のエントロピー (他項と表記を統一するため $G$ を用いた) であり、次式で与えられる。

$${}^{mix}G_m = 12RT[(y_{Al}^2 \ln y_{Al}^2 + y_{Mg}^2 \ln y_{Mg}^2) + (y_{Al}^3 \ln y_{Al}^3 + y_{Mg}^3 \ln y_{Mg}^3)] \quad (6)$$

さらに ${}^{ex}G_m$ は、副格子上で異なる元素の混合を許す場合の過剰ギブスエネルギーであり、R-K級数を用いて次式で与えられる。

$$\begin{aligned} {}^{ex}G_m = & y_{Al}^2 y_{Mg}^2 \left[ y_{Al}^3 \sum_{n=0}^2 {}^n L_{Mg:Al,Mg:Al} (y_{Al}^2 - y_{Mg}^2)^n \right. \\ & \left. + y_{Mg}^3 \sum_{n=0}^2 {}^n L_{Mg:Al,Mg:Mg} (y_{Al}^2 - y_{Mg}^2)^n \right] \\ & + y_{Al}^3 y_{Mg}^3 \left[ y_{Al}^2 \sum_{n=0}^2 {}^n L_{Mg:Al:Al,Mg} (y_{Al}^3 - y_{Mg}^3)^n \right. \\ & \left. + y_{Mg}^2 \sum_{n=0}^2 {}^n L_{Mg:Mg:Al,Mg} (y_{Al}^3 - y_{Mg}^3)^n \right] \quad (7) \end{aligned}$$

ここで、 ${}^n L_{Mg:Al,Mg:*,*}$  ( ${}^n L_{Mg:*,*Al,Mg}$ ) は2 (3) 番目の副格子上でのAlとMgの相互作用パラメータである。

また、最近接位置にある異種原子対の数から、4種類の化合物のギブスエネルギーは次式で表される。

$${}^0G_{Mg:Al:Al}^\gamma = 24 {}^0G_{Al}^{fcc} + 5 {}^0G_{Mg}^{hcp} + \Delta G_{Mg:Al:Al}^\gamma \quad (8)$$

$${}^0G_{Mg:Al:Mg}^\gamma = 12 {}^0G_{Al}^{fcc} + 17 {}^0G_{Mg}^{hcp} + \Delta G_{Mg:Al:Mg}^\gamma \quad (9)$$

$${}^0G_{Mg:Mg:Al}^\gamma = 12 {}^0G_{Al}^{fcc} + 17 {}^0G_{Mg}^{hcp} + \Delta G_{Mg:Mg:Al}^\gamma \quad (10)$$

$${}^0G_{Mg:Mg:Mg}^\gamma = 29 {}^0G_{Mg}^{hcp} + \Delta G_{Mg:Mg:Mg}^\gamma \quad (11)$$

本解析では、これらの化合物の生成ギブスエネルギー $\Delta G_{Mg:i,j}^\gamma$ を $\Delta G_{Mg:i,j}^\gamma = \Delta H_{Mg:i,j}^\gamma - \Delta S_{Mg:i,j}^\gamma T$ で表し、それぞれの化合物の生成エンタルピー、生成エントロピー $\Delta H_{Mg:i,j}^\gamma$ ,  $\Delta S_{Mg:i,j}^\gamma$ を、本解析におけるフィッティングパラメータとした。

### 3.3 fcc構造からなる相

2.2節で述べたように、本系合金ではfcc-Al固溶体からL1<sub>2</sub>型規則構造をもつGPゾーンが析出する。そのため、GPゾーンの準安定状態図を計算するためにはfcc-Al固溶体だけでなく、L1<sub>2</sub>型規則構造相のギブスエネルギーも評価する必要がある。本解析では、fcc構造からなる両相を(Al, Mg)<sub>0.25</sub>(Al, Mg)<sub>0.25</sub>(Al, Mg)<sub>0.25</sub>型の4副格子モデル (スプリットコンパウンドエナジーモデル<sup>56)</sup>) によって記述することで、L1<sub>2</sub>相への規則化を考慮したギブスエネルギー $G_m^{order-split}$ を評価した。なお、当該モデルでは、 $G_m^{order-split}$ を不規則相のギブスエネルギー $G_m^{disorder}$ と規則化によるギブスエネルギー変化 $\Delta G_m^{order}$ との和

$$G_m^{order-split} = G_m^{disorder} + \Delta G_m^{order} \quad (12)$$

として記述するが、4つの副格子がそれぞれ等価であるために、モデルは対称的となる。また、これらの副格子は規則相であるL1<sub>2</sub>相 (Al<sub>3</sub>Mg, AlMg<sub>3</sub>), L1<sub>0</sub>相 (AlMg) および不規則相を表現するために用いており、このとき3種類の規則相のギブスエネルギーはそれぞれ次式のようになる。

$$G_{Al:Al:Al:Mg}^{4sl} = G_{Al:Al:Mg:Al}^{4sl} = \dots = G_{Al:Mg}^{4sl} = 3u + \Delta G_{Al_3Mg} \quad (13)$$

$$G_{Al:Al:Mg:Mg}^{4sl} = G_{Al:Mg:Al:Mg}^{4sl} = \dots = G_{Al_2Mg_2}^{4sl} = 4u \quad (14)$$

$$G_{Al:Mg:Mg:Mg}^{4sl} = G_{Mg:Al:Mg:Mg}^{4sl} = \dots = G_{AlMg_3}^{4sl} = 3u + \Delta G_{AlMg_3} \quad (15)$$

ここで、 $u$ はレシプロカルパラメータ<sup>56), 57)</sup>であり、短範囲規則化の寄与を記述するために導入した。

$$L_{Al,Mg:Al,Mg:*,*}^{4sl} = L_{Al,Mg:*,*Al,Mg:*,*}^{4sl} = \dots = L_{rec}^{4sl} = u \quad (16)$$

また、 $\Delta G_{Al_3Mg}$ ,  $\Delta G_{AlMg_3}$ は各規則相の生成ギブスエネルギーであり、温度の一次関数として表される (それらの各係数が本解析におけるフィッティングパラメータとなる)。

式(12)において規則相が不規則化する場合を考える。すべての副格子で成分量が等しくなるため ( $y_{Mg}^1 = y_{Mg}^2 = y_{Mg}^3 = y_{Mg}^4 = x_{Mg}$ )、不規則相のギブスエネルギー $G_m^{disorder}$ は規則相のギブスエネルギー $G_m^{order}$ を用いて次式で表される。

$$G_m^{disorder}(\{x_{Mg}\}) = G_m^{order}(\{y_{Mg}^k = x_{Mg}\}) \quad (17)$$

したがって、不規則相の相互作用パラメータは

$${}^0L_{Al,Mg}^{disorder} = G_{Al_3Mg}^{4sl} + 1.5G_{Al_2Mg_2}^{4sl} + G_{AlMg_3}^{4sl} + 1.5L_{rec}^{4sl} + 4{}^0L^{4sl} \quad (18)$$

$${}^1L_{Al,Mg}^{disorder} = 2G_{Al_3Mg}^{4sl} - 2G_{Al_2Mg_2}^{4sl} + 4{}^1L^{4sl} \quad (19)$$

$${}^2L_{Al,Mg}^{disorder} = G_{Al,Mg}^{4sl} - 1.5G_{Al_2Mg_2}^{4sl} + G_{AlMg_3}^{4sl} - 1.5L_{rec}^{4sl} + 4{}^2L^{4sl} \quad (20)$$

のようになり、規則相のギブスエネルギーと関連付けることができる。ここで、 ${}^nL^{4sl}$ は、相互作用が各副格子で独立すると仮定したときに、いずれか1つの副格子上で混合を許す場合の相互作用（第2近接相互作用）の寄与を表す。

$${}^nL_{Al,Mg}^{4sl} = {}^nL_{*Al,Mg}^{4sl} = \dots = {}^nL^{4sl} \quad (21)$$

なお、本解析では $L_{rec}^{4sl}=u$ および ${}^nL^{4sl}$ をそれぞれ温度の一次関数として表し、各係数をフィッティングパラメータとした。

#### 4. パラメータの最適化

上記の熱力学モデルを用いた計算結果が2.1~2.3節で述べた実験データをよく再現できるように、各相のフィッティングパラメータを最小二乗法により最適化した。パラメータの最適化はThermo-calcのParrotモジュールおよびPANDATのPan-Optimizerを用い、Fig. 2に示す手順で行った。また、 ${}^0G_{Al}^{fcc}$ 、 ${}^0G_{Mg}^{hcp}$ の値はDinsdale<sup>58)</sup>によって評価されたものを用い、パラメータの初期値はfcc構造からなる相を除いてZhongら<sup>5)</sup>のデータを使用した。

#### 5. 解析結果および考察

##### 5.1 平衡状態図計算

最適化されたフィッティングパラメータはTable 1のようになり、このパラメータセットを用いて計算したAl-Mg二元系平衡状態図をFig. 3に示す。計算結果を実験データと比較すると、 $\epsilon$ 相の形成上限温度が実験データよりも若干高め

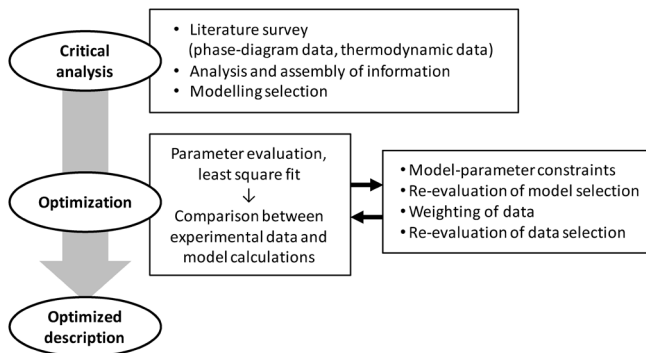


Fig. 2 Procedure of thermodynamic assessment in this study.

になっているが、それ以外についてはよく再現できている。また、700°Cでの液相における混合のエンタルピーの計算結果はFig. 4のようになり、実験データをよく再現できている。さらに、650°Cおよび800°C、ならびに387°Cおよび437°Cにおける液相中または固相中のMgの活量はFig. 5およびFig. 6のようになり、それぞれの計算結果は実験データをよく再現

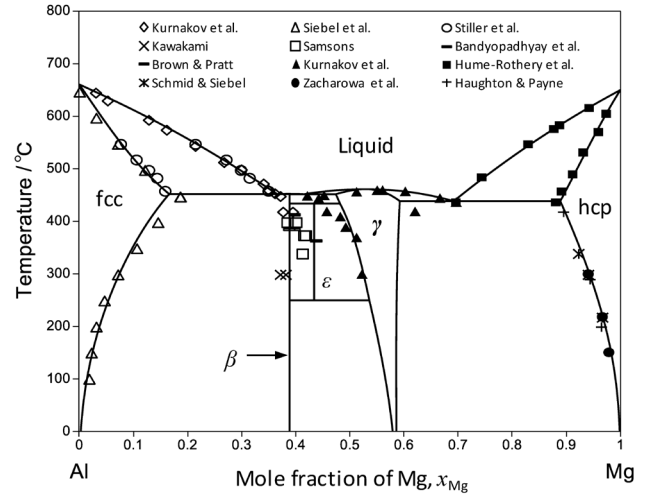


Fig. 3 Comparison between calculated (solid lines) and experimentally reported (plot of symbols) Al-Mg equilibrium phase diagrams.

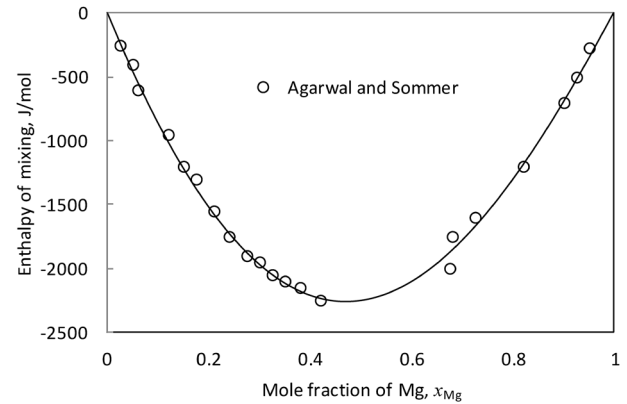
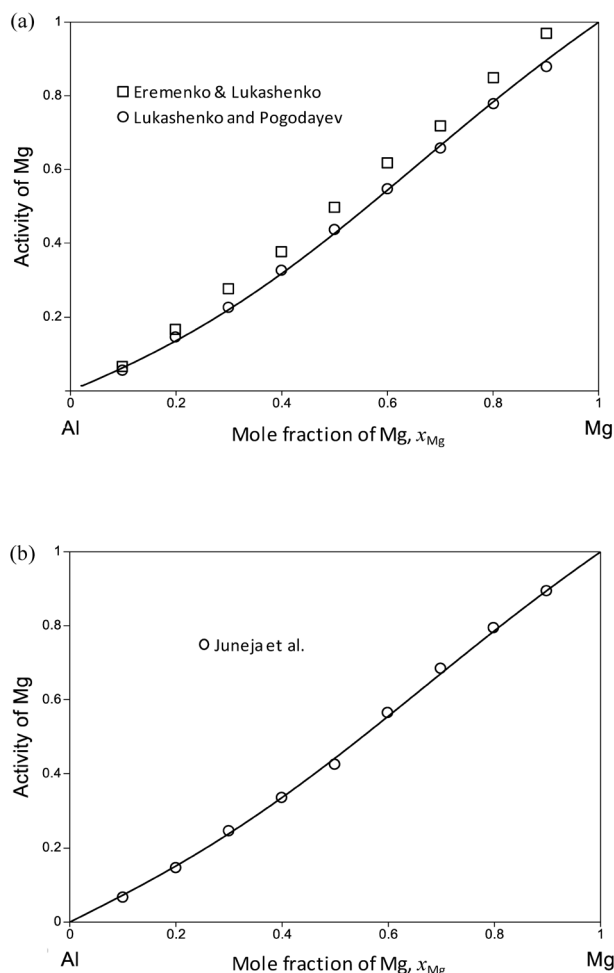


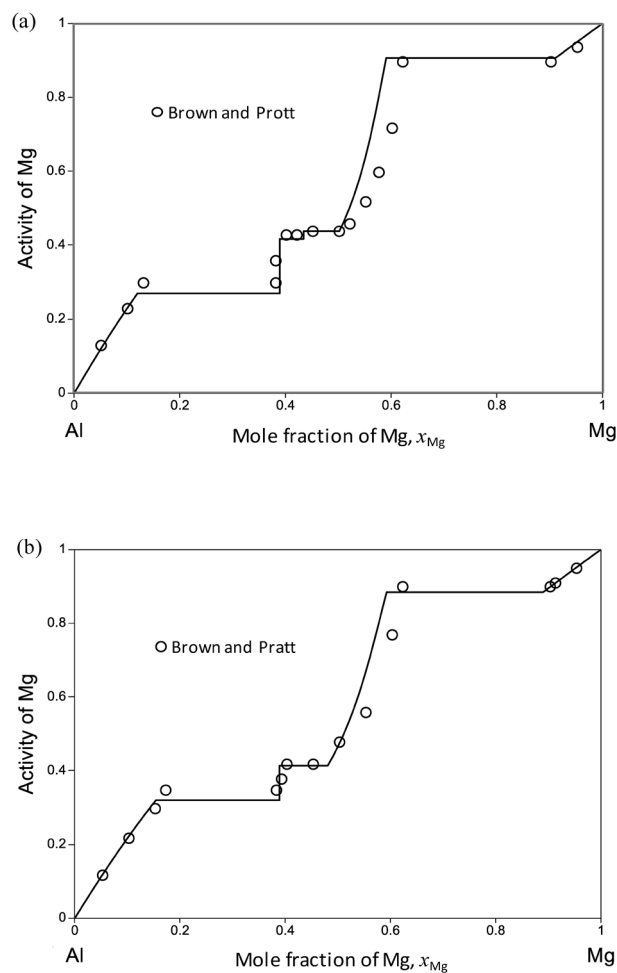
Fig. 4 Comparison between calculated (solid line) and experimentally reported<sup>43)</sup> (plot of symbols) mixing enthalpy of Al-Mg alloy liquid at 700°C.

Table 1 Optimized parameters derived from thermodynamic assessment in this study.

Liquid	${}^0L_{Al,Mg}^{Liquid} = -9019 + 4.794T$ , ${}^1L_{Al,Mg}^{Liquid} = -1093 + 1.412T$ , ${}^2L_{Al,Mg}^{Liquid} = 494$
fcc	$L_{rec}^{4sl} = -7100 + 7.85T$ , $\Delta G_{Al,Mg}^{4sl} = 1500 - 3T$ , $\Delta G_{AlMg_3}^{4sl} = -1000$ , ${}^0L^{4sl} = 2960 - 1.56T$ , ${}^1L^{4sl} = {}^2L^{4sl} = 0$
hcp	${}^0L_{Al,Mg}^{hcp} = 4336 - 2.863T$ , ${}^1L_{Al,Mg}^{hcp} = -449 - 0.135T$ , ${}^2L_{Al,Mg}^{hcp} = -1063$
$\beta$	$G_m^\beta = 140{}^0G_{Al}^{fcc} + 89{}^0G_{Mg}^{hcp} - 803.385 + 105.238T$
$\epsilon$	$G_m^\epsilon = 30{}^0G_{Al}^{fcc} + 23{}^0G_{Mg}^{hcp} - 170832 - 8.047T$
$\gamma$	${}^0G_{Mg:Al:Al}^\gamma = 24{}^0G_{Al}^{fcc} + 5{}^0G_{Mg}^{hcp} - 8360 - 20.339T$ , ${}^0G_{Mg:Al:Mg}^\gamma = 12{}^0G_{Al}^{fcc} + 17{}^0G_{Mg}^{hcp} + 180556 - 138.069T$ , ${}^0G_{Mg:Mg:Al}^\gamma = 12{}^0G_{Al}^{fcc} + 17{}^0G_{Mg}^{hcp} - 103596 + 22.121T$ , ${}^0G_{Mg:Mg:Mg}^\gamma = 29{}^0G_{Mg}^{hcp} + 139371 - 87.319T$ , ${}^0L_{Mg:*Al:Mg}^\gamma = 113100 - 14.500T$



**Fig. 5** Comparison between calculated (solid lines) and experimentally reported<sup>(45), (48), (50)</sup> (plot of symbols) activity of Mg in Al-Mg alloy liquid at (a) 650°C and (b) 800°C.



**Fig. 6** Comparison between calculated (solid lines) and experimentally reported<sup>(53)</sup> (plot of symbols) activity of Mg in Al-Mg alloy at (a) 387°C and (b) 437°C.

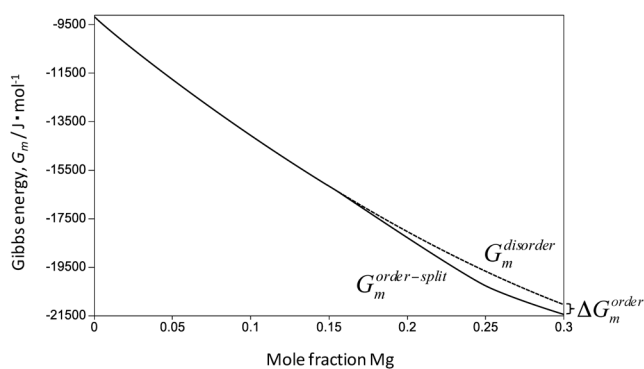
している。以上より、今回評価した不規則相のギブスエネルギー  $G_m^{disorder}$  は平衡状態図に関する実験データを非常によく再現できており、fcc-Al固溶体のギブスエネルギーとして適切に評価されたものと考えられる。

### 5.2 準安定状態図計算

**Fig. 7**に、50°CにおけるAl-rich側のギブスエネルギー組成曲線を示す。L1<sub>2</sub>相への規則化を考慮したギブスエネルギー  $G_m^{order-split}$  は高Al濃度側において二相分離型の曲線となっており、その共通接線を与える接点ならびに変曲点の温度依存性より、GPゾーンの溶解度ギャップならびにスピノーダル線を**Fig. 8**のように描くことができる。実線で示した溶解度ギャップは、2.2節で述べた溶解度ギャップの実験データ<sup>(27), (28), (30), (31)</sup>をよく再現できており、L1<sub>2</sub>相への規則化を考慮したギブスエネルギー  $G_m^{order-split}$  が妥当に評価されたものと考えられる。一方、破線で示したスピノーダル線についても、45°C以上の温度域でNebtiら<sup>(35)</sup>やSatoら<sup>(36)</sup>の実験データをよく再現しており、ばらつきの大きい45°C以下の温度域に対しても、初めてその位置を明示することに成功した。

## 6. 結 言

Al-Mg二元合金で形成するGPゾーンの準安定状態図を計算するために、fcc-Al固溶体ならびにL1<sub>2</sub>型規則構造相のギブスエネルギーを4副格子モデル（スプリットコンパウンド



**Fig. 7** Gibbs energy-mole fraction of Mg curves calculated by the utilize four-sublattice model (split compound energy formalism) at 50°C. W-type curve with contact points (on the common tangent) and inflection points can be observed for  $G_m^{order-split}$ , enabling the miscibility gap and spinodal curves of GP zones to be determined.

エネルギーモデル)で記述し、L1<sub>2</sub>相への規則化を考慮したギブスエネルギー  $G_m^{order-split}$  の評価を行った。計算結果は平衡状態図や準安定溶解度ギャップ、混合のエンタルピー、活量などに関する実験データをよく再現できており、評価されたギブスエネルギーは妥当であったと言える。また、L1<sub>2</sub>相への規則化を考慮したギブスエネルギー  $G_m^{order-split}$  が、二相分離型

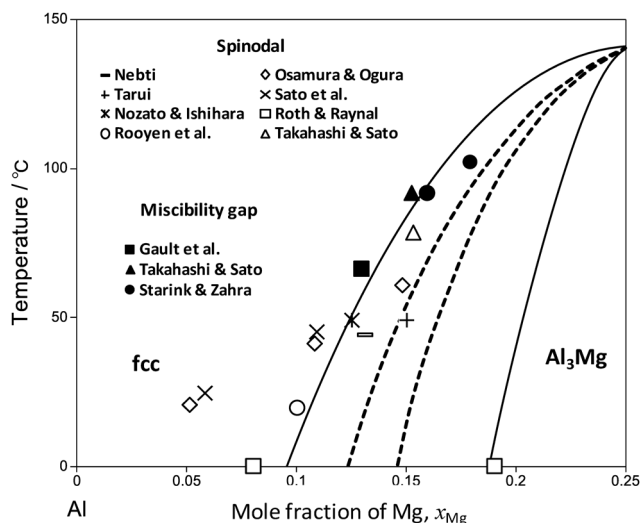


Fig. 8 Calculated miscibility gap (solid lines) and spinodal lines (broken lines) of GP zones ( $\text{Al}_3\text{Mg}$ ). Experimentally reported data<sup>27), 29), 30), 33)~40)</sup> is also shown.

のギブスエネルギー-組成曲線をもつことから、GPゾーンのスピンodal線も計算することができ、実験による検出が困難な本系合金の準安定状態図の全容を初めて明らかにすることに成功した。

#### 謝 辞

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 産学共創基礎基盤研究「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」の支援を受けて行われたものであり、ここに深甚なる謝辞を表します。また、物質・材料研究機構の阿部太一博士には、熱力学的解析に関しての有意義なご助言を賜り、心より感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) S. Hirokawa, T. Hamaoka, Z. Horita, S. Lee, K. Matsuda and D. Terada: *Metall. Mater. Trans. A*, **44** (2013), 3921–3933.
- 2) 廣澤渉一, 唐 永鵬, 堀田善治, 松田健二, 李 昇原, 寺田大将: *まてりあ*, **55** (2016), 45–52.
- 3) C. Li, C. Niu, Z. Du, C. Guo and Y. Jing: *Calphad*, **34** (2010), 120–128.
- 4) Y. Jing, C. Li, Z. Du, F. Wang and Y. Song: *Calphad*, **32** (2008), 164–170.
- 5) Y. Zhong, M. Yang and Z.-K. Liu: *Calphad*, **29** (2005), 303–311.
- 6) P. Liang, H. L. Su, P. Donnadieu, M. G. Harmelin, A. Quivy, G. Effenberg, H. J. Seifert, H. L. Lukas and F. Aldinger: *Z. Metallk.*, **89** (1998), 536–540.
- 7) D. Hanson and M. L. V. Gayler: *J. Inst. Met.*, **24** (1920), 201–232.
- 8) N. S. Kurbakov and Mischeeva: *Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal.*, **10** (1938), 37–66.
- 9) M. Kawasaki: *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, (1936), 727–747.
- 10) E. Butchers and W. Hume-Rothery: *J. Inst. Met.*, **71** (1945), 291–311.
- 11) E. Schurmann and A. Fischer: *Giessereiforschung*, **29** (1977), 107–113.
- 12) W. Stiller and H. Hoffmeister: *Z. Metallk.*, **70** (1979), 817–824.
- 13) G. Siebel and H. Vosskuehler: *Z. Metallk.*, **31** (1939), 359–362.
- 14) E. Butchers, G. V. Raynor and W. Hume-Rothery: *J. Inst. Met.*, **69** (1943), 209–228.
- 15) J. L. Murray: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **3** (1982), 60–74.

- 16) D. Hanson and M. L. V. Gayker: *J. Inst. Met.*, **24** (1920), 201–232.
- 17) N. S. Kurnakov and V. I. Mischeeva: *Izv. Seki. Fiz.-Khim. Anal.*, **13** (1940), 201–208.
- 18) S. Samson: *Acta Crystallogr.*, **19** (1965), 401–413.
- 19) J. A. Brown and J. N. Pratt: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2743–2750.
- 20) P. Schwellinger, J. Warlimont and H. Zogg: *Proc. Intl. Conf. Martensitic Transf. ICOMAT*, (1979), 24–29.
- 21) N. C. Goel, J. R. Cahonn and B. Mickelsen: *Metall. Trans. A*, **20** (1989), 197–203.
- 22) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor: *J. Inst. Met.*, **63** (1938), 201–226.
- 23) E. Schmid and G. Siebel: *Z. Phys.*, **85** (1933), 37–41.
- 24) M. I. Zacharowa and W. K. Tchikin: *Z. Phys.*, **95** (1935), 769–774.
- 25) T. Sato and A. Kamio: *Mater. Sci. Eng. A*, **146** (1991), 161–180.
- 26) M. J. Starink and A.-M. Zahra: *Philos. Mag. A*, **76** (1997), 701–714.
- 27) R. Nozato and S. Ishihara: *Trans. Japan Inst. Met.*, **21** (1980), 580–588.
- 28) F. Thoyama, H. Okuda, K. Osamura and H. Shingu: *Proc. 91st Annual Meeting of Japan Inst. Metals*, Z. Yamamoto, ed., (1982), 145.
- 29) K. Osamura and T. Ogura: *Metall. Trans. A*, **15** (1984), 835–842.
- 30) M. J. Starink and A.-M. Zahra: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3381–3397.
- 31) 高橋恒夫, 里 達雄: *日本金属学会誌*, **50** (1986), 133–140.
- 32) M. J. Starink and A.-M. Zahra: *Philosophical Magazine A*, **76** (1997), 701–714.
- 33) T. Sato and A. Kamio: *Mater. Sci. Eng. A*, **146** (1991), 161–180.
- 34) C. Gault, A. Dauger and P. Boch: *Acta Metall.*, **28** (1980), 51.
- 35) M. V. Rooyen, J. A. Sinte Maartensduk and E. J. Mittemeijer: *Metall. Trans. A*, **19** (1988), 2433–2443.
- 36) S. Nebti, D. Hamana and G. Cizeron: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 3583–3588.
- 37) T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: *Metall. Trans. A*, **13** (1982), 1373–1378.
- 38) T. Tarui and K. Watanabe: *Bulletin of Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.*, **110** (1982), 89–98.
- 39) 里 達雄, 高橋恒夫, 飯泉 仁, 土井健治: *軽金属*, **34** (1984), 110–114.
- 40) 高橋恒夫, 里 達雄: *日本金属学会誌*, **50** (1986), 133–140.
- 41) M. Kawakami: *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **19** (1930), 521.
- 42) G. I. Batalin, V. E. Soloskij and T. B. Shimanskaja: *Ukr. Khim. Zh. SSSR*, **37** (1971), 397.
- 43) R. Agarwal and F. Sommer: *Z. Metallk.*, **82** (1991), 118–120.
- 44) Y. J. Bhatt and S. P. Garg: *Metall. Trans., B, Process Metall.*, **7** (1976), 271–275.
- 45) J. M. Juneja, K. P. Abraham and G. N. K. Iyengar: *Scr. Metall.*, **20** (1986), 177–180.
- 46) G. R. Belton and Y. K. Rao: *Metall. Trans. AIME*, **245** (1969), 2189–2193.
- 47) B. L. Tiwari: *Metall. Trans. A*, **18** (1987), 1645–1651.
- 48) E. E. Lukashenko and A. M. Pogpdayev: *Russ. Metall.*, **5** (1971), 69–72.
- 49) Z. Moser, W. Zakulski, K. Rzyman, W. Gasior, Z. Panek, I. Katayama, T. Matsuda, Y. Fukuda, T. Iida, Z. Zajackowski and J. Botor: *J. Phase Equilibria*, **19** (1998), 38–47.
- 50) V. N. Eremenko and G. M. Lukashenko: *Ukr. Khim. Zh. SSSR*, **28** (1962), 462–466.
- 51) A. Schneider and E. K. Stoll: *Z. Elektrochem.*, **47** (1941), 519.
- 52) M. Y. Vyazner, A. G. Morachevskii and A. Y. Taits: *Zh. Prikl. Khim.*, **44** (1971), 722–726.
- 53) J. A. Brown and J. N. Pratt: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2743–2750.
- 54) O. Redlich and A. T. Kister: *Ind. Eng. Chem.*, **40** (1948), 345–348.
- 55) I. Ansara, N. Dupin and B. Sundman: *Calphad*, **21** (1997), 171–218.
- 56) 阿部太一: *材料設計計算工学 計算熱力学編*, 内田老鶴圃, (2011), 64.
- 57) T. Abe and B. Sundman: *Calphad*, **27** (2003), 403–408.
- 58) A. T. Dinsdale: *Calphad*, **15** (1991), 317–425.