

## 研究論文

## Pを含まないAl-17%Si合金における塊状Si相の形成

豊田 充潤\* 森中 真行\*

## Research Article

J. JFS, Vol. 88, No. 10 (2016) pp. 631 ~ 637

## Formation of Coarse Si Phase in Al-17%Si Alloy without P

Michihiro Toyoda\* and Mayuki Morinaka\*

In order to reduce weight in automobile parts, the use of hypereutectic Al-Si system alloys with high fluidity is considered. For these alloys, the presence or absence of coarse Si phase makes a large difference in the abrasion resistance. In this study, Al-17% Si alloy with no P was cast in sand mold and permanent mold, and investigations were conducted on the presence/absence of coarse Si phase in the obtained ingot.

Primary Si phase crystallized on the contact site of the mold in the sand mold and permanent mold. In the permanent mold, eutectic cells with dendritic-coupled growth were observed. The coarse Si phase had a tendency to crystallize at the top and around it. We were able to clarify the formation of the coarse Si phase based on undercooling due to concentration of solute.

**Keywords :** hypereutectic Al-Si alloy, eutectic cell, solute concentration, undercooling, coarse Si

## 1. 緒 言

現在、自動車および自動車の装置部品の軽量化のために薄肉鋳物が求められている<sup>1~4)</sup>。薄肉鋳物には、流動性に優れる過共晶 Al-Si 系合金の利用が考えられる<sup>5)</sup>。過共晶 Al-Si 系合金が流動性に優れる理由のひとつとして、過冷凝固を行うことが関係するものと考えられている<sup>6~8)</sup>。特に、P を含まない過共晶 Al-Si 系合金は、大きな過冷が生じやすいことが報告されている<sup>9)</sup>。過冷の多少は初晶 Si 相のサイズあるいは有無と関係しているものと思われる。このため、鋳物の耐摩耗性が変化する可能性がある<sup>10)</sup>。よって、初晶 Si 相を利用するにしろ回避するにしろ、その晶出挙動を明らかにしておくことが望ましい。

過共晶 Al-Si 系合金における初晶 Si 相の晶出挙動に関して、P の有無および核生成と成長を区別しながら、従来の研究を簡単にまとめると次のようであろう。Becker の理論<sup>11)</sup>に基づくと、核生成は系の局所的なエネルギー変化にともなう、エンブリオのサイズ変化の問題とされている。そこでは、過冷時における固相と液相の自由エネルギー差  $\Delta G$  を駆動力としてエネルギー不利の山を越えることにより、核生成が生じるとされている。P を含

む合金の場合、溶湯中に存在する微小な AlP 結晶の格子定数 ( $a=0.5451\text{nm}$ ) が、今から凝固しようとする Si 相 ( $a=0.5428\text{nm}$ ) に近いこと、AlP が Si 相の異質核として作用することから、核生成は極めて容易とされている<sup>12,13)</sup>。このため、過冷  $\Delta T$  はわずかでよいことが知られている。よって、金型のように大きな過冷が生じやすい鋳型はもちろんのこと、砂型のように小さな過冷しか生じない鋳型においても、容易に初晶 Si 相が核生成されるのであろう<sup>14)</sup>。

他方、初晶 Si 相が核生成した後、結晶と認識されるサイズに成長するためには、過冷が大き過ぎない方がよいものと考えられている。理由のひとつは、核に付着する Si 原子の拡散速度が溶湯温度に関係するためとされている<sup>15)</sup>。また、もうひとつの理由は、過冷が大き過ぎると共晶凝固が選択されるからであろう<sup>9,16)</sup>。しかしながら P を含む合金の場合、前述したように、多くの初晶 Si 相が核生成されることになろう。このため、共晶凝固は選択されにくいものと考えられる。よって、過冷が生じにくい砂型だけでなく、過冷が生じやすい金型においても、比較的容易に初晶 Si 相が形成されやすいものと思われる。ただし、チラーのような著しい急冷を行うと、成長速度が増加することにより界面温度が低下し、共晶成長に転じる場合がある。この現象

受付日：平成28年5月11日，受理日：平成28年8月5日 (Received on May 11, 2016; Accepted on August 5, 2016)

\* アイシン・エイ・ダブリュ(株) AISIN AW Co., Ltd.

は初晶 Si フリーゾーンとして知られている<sup>9)</sup>。しかしながら、通常は適量の P を添加して<sup>17)</sup>、形成される AIP が溶湯中に分散するような温度条件<sup>18)</sup>が選ばれることから、初晶 Si 相が分散したマイクロ組織を得られるであろう。よって、従来から P を添加した合金に関する多くの報告<sup>19~23)</sup>は、初晶 Si 相の有無を論じるのではなく、晶出した初晶 Si 相の形態やサイズおよび分布が論じられているものと考えられる。

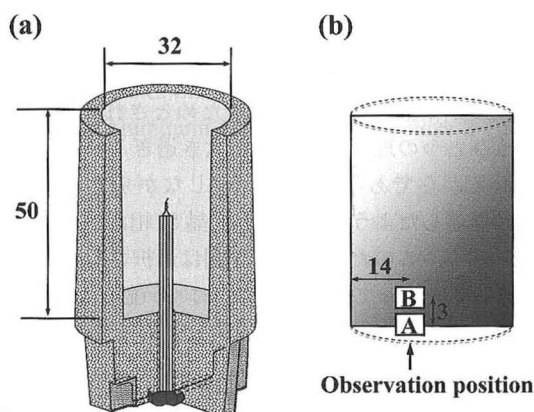
一方、P を含まない合金であっても、初晶 Si 相は鑄型面における大きな過冷により、核生成されやすいものと思われる。しかしながら、溶湯の内部における初晶 Si 相の核生成は容易でないものと考えられる。この場合、成長速度は比較的速くなりやすいものと思われる。すると、界面温度が低下することにより、共晶凝固が選択されやすいであろう。ただし、このような P を含まない過共晶 Al-Si 系合金の凝固に関する報告例は少ない。一例として、チラーを用いた一方向凝固の砂型に Al-17%Si 合金を注湯したところ、内部には初晶 Si 相が晶出せずに、共晶組織だけになったことが報告されている<sup>9)</sup>。また、その共晶組織はデンドライト状を呈した。しかしながら、P を含まない過共晶 Al-Si 系合金を、金型に注湯した場合の報告はまだないようである。そこで本研究では、金型に鑄造した P を含まない Al-17%Si 合金において発現する初晶 Si 相の塊状 Si 相の形成に関する検討を行った。

## 2. 実験方法

電気炉内に、釉薬(うわぐすり)を塗布していない 10 番黒鉛のつばを設置した。99.99%Al と 99.9999%Si を用いて、Al-17%Si 合金を 760°C で溶製した。発光分析法による

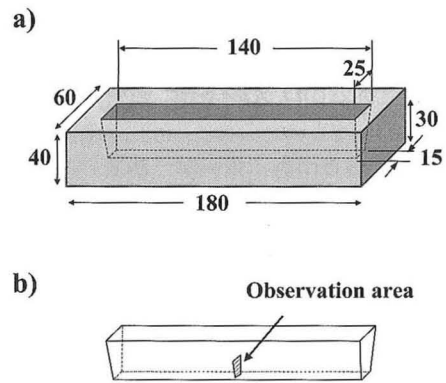
**Table 1 Chemical composition of specimen.**  
供試材の化学組成。

Alloy	Si	P	Na, Sr, Ca, Mg
Al-17%Si	16.8%	<0.5ppm	<0.5ppm



**Fig. 1 Schematic drawing of sand mold (a) and observed position (b) of the casting. (unit : mm)**

砂型の模式図 (a) と鑄物のマイクロ組織の観察位置 (b)。



**Fig. 2 Schematic drawing of permanent mold (a) and observed area (b) of the casting. (unit : mm)**

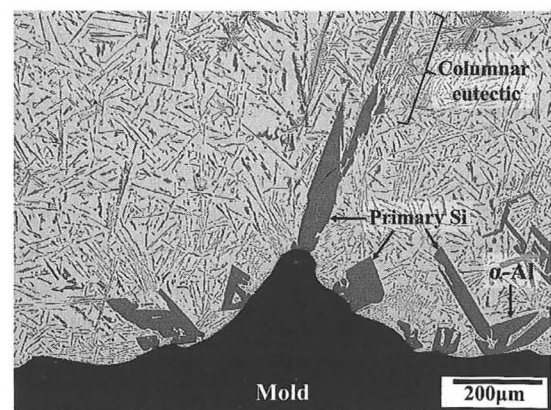
金型の模式図 (a) と鑄物のマイクロ組織の観察位置 (b)。

成分分析の結果、Table 1 に示すように、Si 量は 16.8%、P 量は検出下限の 0.5ppm 以下であった。セラミック製の棒を用いて攪拌を行った。鑄型は、比較のために Fig. 1 の a) に示す室温の砂型と、Fig. 2 の a) に示す鑄鉄製で室温の舟金型の 2 種類を用いた。これらの鑄型に、760°C の溶湯を黒鉛のつばから静かに鑄造を行った<sup>24)</sup>。凝固後の鑄物について、Fig. 1 の b) および Fig. 2 の b) に示す位置から、マイクロ組織を観察するための試料を切り出した。金属顕微鏡を用いてマイクロ組織を観察した。

## 3. 実験結果

### 3.1 砂型鑄物のマイクロ組織

砂型鑄物のマイクロ組織の観察結果 (Fig. 1 の (b) における A 位置) を Fig. 3 に示す。下端は鑄型接触面で、平滑でないことがわかる。100~200 $\mu$ m 程度のサイズの塊状 Si 相が下端から内部に向かって晶出していた。この塊状の Si 相は、鑄型接触面に晶出したことから、熱的過冷により核生成した初晶 Si 相と認識される。その表面部のほとんどは、10 $\mu$ m 程度の厚さの  $\alpha$ -Al 相により覆われていた。



**Fig. 3 Microstructure of sand mold casting (contact site of mold). Position "A" in Fig. 1 (b).**

砂型鑄物のマイクロ組織 (鑄型接触部)。図 1 の (b) の A 位置。

中央部の初晶 Si 相から上方に、共晶セルが成長していた。Fig. 4 は共晶セルを拡大して観察した結果 (Fig. 1 の (b) における B 位置) である。図中に多くみられる矩形の晶出物は柱状の共晶セルと思われる。それらは、ほぼ上方に向かって成長したようである。しかしながら、一方向凝固ではないことから、3 次元的には斜めに成長しているものもあると思われる。このため、図中に丸印で示したように、柱状の共晶セルの断面と思われるものが観察された。これより、マクロ的に柱状に観察される共晶セルは、板状の共晶 Si 相を組み合わせた複雑な構造のようである。柱状の共晶セルを構成する共晶 Si 相の間隔は数  $\mu\text{m}$  程度と比較的狭い。他方、柱状の共晶セルどうしの間を埋める共晶 Si 相の間隔は  $10\mu\text{m}$  程度と比較的広い。Fig. 5 は、それらの共晶セルの先端部のひとつを拡大して観察したものである。30 $\mu\text{m}$  程度の厚さの基板から、共晶 Si 相間隔が数  $\mu\text{m}$  程度と比較的狭い相間隔の共晶 Si 相が、角錐状に成長している様子が観察された。

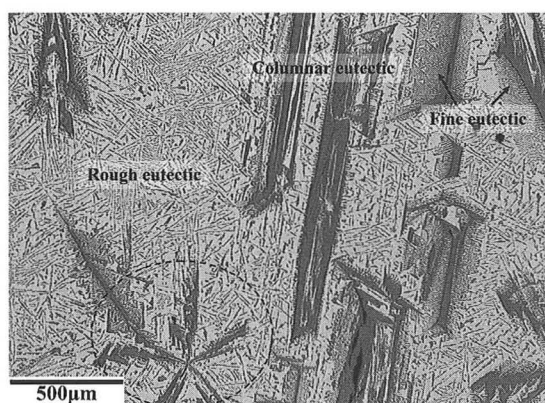


Fig. 4 Microstructure of sand mold casting (3mm inner). Position "B" in Fig. 1 (b).

砂型鋳物のマイクロ組織 (3mm 内部)。図 1 の (b) の B 位置。

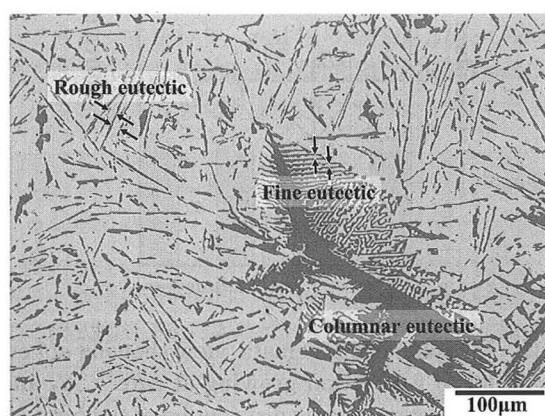


Fig. 5 Microstructure of sand mold casting (tip of columnar eutectic cell). Arrow shows interlamellar spacing (fine / coarse) of eutectic cell.

砂型鋳物のマイクロ組織 (柱状共晶セルの先端部)。矢印は共晶セルの相間隔 (粗細) を示している。

### 3.2 金型鋳物のマイクロ組織

金型鋳物のマイクロ組織の観察結果を Fig. 6 に示す。試料の下端は金型に接触していた面である。金型に接触していた面は砂型の場合ほどではないものの、必ずしも平滑ではない<sup>14)</sup>。また、金型の接触部には、破線で半円状に示した領域が形成されていた。図中に a と記した位置を拡大して観察した結果を Fig. 7 に示す。多数の微細な粒状と思われる Si 相が認められた。その詳細な形態は不明であるが、類似の実験<sup>25)</sup> の観察結果によれば棒状および球状とされている。これは最初、板状に凝固した共晶 Si 相が、エアーギャップの形成時に内部の熱の伝達により棒状化し、やがて球状化したものと考えられている<sup>25)</sup>。前述したように、金型に接触していた面が必ずしも平滑でないことは、エアーギャップが形成された証拠であろう。

半円状の領域の外側には、法線状に多数の柱状の組織が観察された。このように柱状に観察されたものは、おそらく紙面に平行に存在する組織であろう。他方、数例を図中に実線の丸印で示したものは、紙面に平行でない組織の断

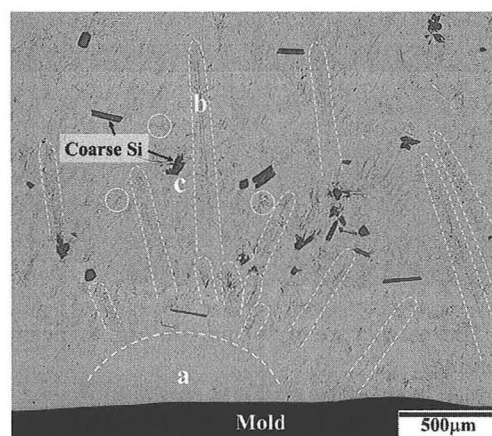


Fig. 6 Microstructure of permanent mold casting (contact site of mold).

金型鋳物のマイクロ組織 (鋳型接触部)。

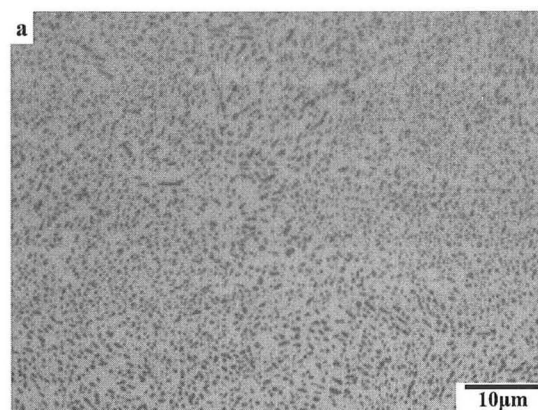


Fig. 7 Microstructure of "a" part in Fig. 6 (permanent mold casting).

図 6 における a 部のマイクロ組織 (金型鋳物)。

面と思われる。このように成長方向がランダムになるのは、本供試材が一方凝固でないためであろう。紙面と平行に成長する柱状の組織のうち、図中にbと明記した位置を拡大して観察した結果を Fig. 8 に示す。共晶 Si 相と共晶  $\alpha$ -Al 相が隣り合ってラメラ状に成長した共晶セルであると思われる。その幹は、おおよそ法線状に伸長しているようである。また、幹から2次枝が成長したものと考えられる。さらに3次枝が観察された。よって、共晶セルは、板状の共晶 Si 相を組み合わせたデンドライト状を呈しているようである。それらの先端部および間隙に、P を含まない合金であるにも関わらず初晶 Si 状の塊状 Si 相が散見された。Fig. 9 は一例として、Fig. 6 に c と明記した塊状 Si 相を拡大して観察した結果である。塊状 Si 相の表面部から、図中に破線で明記した範囲において、共晶が放射状に協調成長<sup>26,27)</sup>していた。

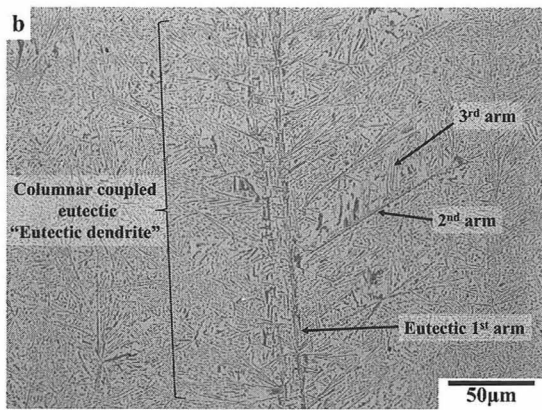


Fig. 8 Microstructure of “b” part in Fig. 6 (permanent mold casting).

図6におけるb部のマイクロ組織(金型鑄物)。

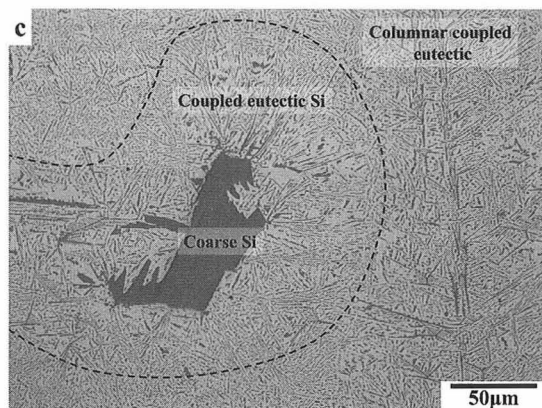


Fig. 9 Microstructure of “c” part in Fig. 6 (permanent mold casting).

図6におけるc部のマイクロ組織(金型鑄物)。

4. 考 察

4.1 砂型鑄物における柱状の共晶セルの成長

砂型鑄物の内部において、柱状の共晶セルが観察され

た。この柱状の共晶セルについての検討をおこなう。鑄型接触面において、初晶 Si 相および隣接する  $\alpha$ -Al 相が核生成<sup>28)</sup>した後 (Fig. 3), 砂型の表面はバインダーの燃焼によって崩壊し始めたものと思われる<sup>29)</sup>。この状態において、初晶 Si 相および  $\alpha$ -Al 相から内部の熱的な中心部に向かって、共晶が成長したものと思われる。そのためには、共晶凝固が発現できる温度まで、溶湯はほぼ平均組成のまままで過冷したものと考えられる。その温度を Fig. 10 の状態図に示した c 温度 (以下、 $T_c$  と略す) とする。共晶凝固は Si 相と  $\alpha$ -Al 相が並列して協調成長することにより行われる。この際、固溶体合金であれば、固液界面の前方に溶質が堆積することが知られている。しかしながら、共晶が凝固す

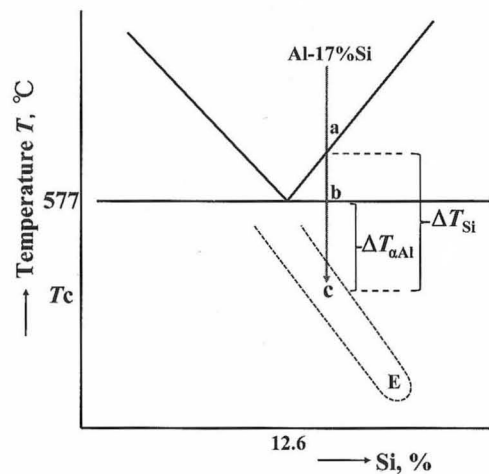


Fig. 10 Schematic diagram showing coupled eutectic occurs when undercooled in sand mold casting.

砂型鑄物において過冷時に協調共晶が生じることを示す模式図。

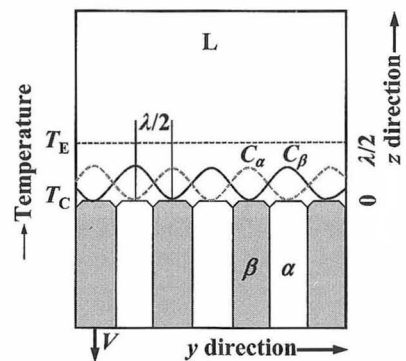


Fig. 11 In sand mold, schematic view showing  $\alpha/\beta$  eutectic parallel to  $y$ -direction growing at rate  $V$ .  $C_\alpha$  and  $C_\beta$  represent the concentration distribution of the front of the  $\alpha$  and  $\beta$  of the solid-liquid interface ( $z=0$ ) schematically. There is no density difference forward from  $z=\lambda/2$ .

砂型において、 $y$ 方向に並列した  $\alpha/\beta$  共晶が、速度  $V$  で成長することを示す模式図。 $C_\alpha$  と  $C_\beta$  は固液界面 ( $z=0$ ) の前方の  $\alpha$  と  $\beta$  の濃度分布を模式的にあらわしている。 $z=\lambda/2$  よりも前方には濃度差がない。

る場合には、並列する $\alpha$ 相と $\beta$ 相の前方において相互拡散が生じるとされている。その様子を説明するための模式図をFig. 11に示した。この図は、ノンファセット/ノンファセット合金の溶湯が共晶温度 $T_E$ から少し過冷した $T_c$ において $\alpha$ 相と $\beta$ 相に分離し、 $y$ 方向に並列する様子を模式的に示している。固液界面は速度 $V$ で定常的に成長している。このような場合、固液界面( $x=0$ )において $\alpha$ 相から $\beta$ 原子が、また、 $\beta$ 相から $\alpha$ 原子がそれぞれ前方に排出される。そして、隣接する相に向かって $y$ 方向に拡散するとされている。 $y$ 方向の濃度勾配は各相の中央でゼロになる。このため、固液界面の前方には、図中に曲線で示したように、 $\alpha$ 原子と $\beta$ 原子の周期的な濃度勾配が存在するものと考えられている。これらの濃度勾配により相互拡散が生じる成長方向( $x$ 方向)の距離は、固液界面( $x=0$ )から相間隔 $\lambda$ の半分と同じ距離( $x=\lambda/2$ )とされている<sup>30</sup>。一方、Al-17%Si合金において、この距離内で相互拡散が生じるためには、ファセット凝固する共晶Si相とノンファセット凝固する共晶 $\alpha$ -Al相の成長速度が均衡することが必要であろう。結晶の成長速度に影響を及ぼす要因のうち、キネティクス(kinetics)を考える。すると、共晶Si相はファセット界面で成長することから、ノンファセット界面の共晶 $\alpha$ -Al相よりも相対的に付着速度は遅いものと思われる。それらの両相の成長速度が均衡するのは、平衡状態図に共晶点で示される12.6%Siおよび577°Cであろう。しかしながら、前述したように、供試溶湯は平均組成(17%Si)のまま過冷したものと思われる。Al-17%Si合金が共晶凝固を行うためには、物質保存則よりSi相の厚さが増加する必要がある。すると、この場合にはSi原子の付着量が増加することから、Si相の成長速度は相対的に遅くなるものと推察される。このため、共晶温度(577°C)では協調成長することができなかつたのであろう。そこで、少し過冷した温度である $T_c$ において、協調成長が生じたものと考えられる。 $T_c$ は、Al-17%Si合金が共晶凝固を行う際、Si原子とAl原子が同程度に付着することのできる温度と認識できる。すなわち、 $\alpha$ -Al相の過冷度 $\Delta T_{\alpha Al}$ (Fig. 10の $T_b - T_c$ )と、Si相の過冷度 $\Delta T_{Si}$ (Fig. 10の $T_a - T_c$ )とが、 $\alpha$ -Al相とSi相を同じ速度で結晶成長させるためのキネティクスに関して、ほぼ等しい状態なのであろう<sup>31</sup>。Mollardら<sup>32</sup>は、このような共晶以外の組成において共晶凝固が生じる温度を調査し、その範囲をカップルドゾーンと呼んだ。図中には、その領域(E)の一部を模式的に示した。

次に、各相の凝固の順序についての検討を試みる。そのための模式図をFig. 12に示した。①鑄型壁で初晶Si相が晶出し、その周囲を② $\alpha$ -Al相が取り囲むように成長したのと思われる。そこから共晶凝固に転じ、③狭いSi相間隔の共晶セル(Columnar coupled eutectic)が柱状に成長したのであろう。最終的に、それらの共晶セルの間隙を④広いSi相間隔の共晶相(Eutectic cell (rough))が埋めるように成長したものと類推される。ここでは、③と④の共晶セルにおけるSi相間隔の違いを議論する。平均組成

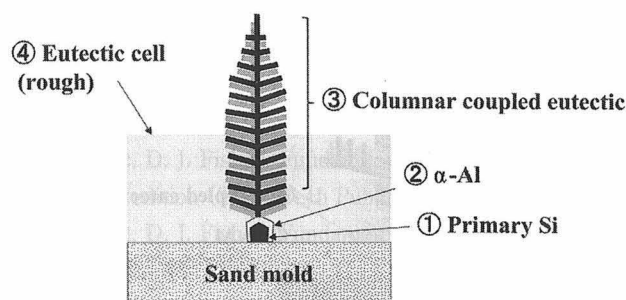


Fig. 12 Schematic drawing of solidification in sand mold.

砂型における凝固の模式図。

(17%Si)の溶湯から成長する共晶セルは、前述したように、共晶組成(Al-12.6%)の液相から成長する場合に比較して、ファセット成長を行うSi相が厚くなるものと推察される。このため、Si原子がSi結晶の表面において無秩序に彷徨する酔歩(random walk)<sup>15)</sup>および2次元核生成が生じるには、相応の余分な拡散時間が必要になるであろう。その拡散時間を $t$ 、Si原子の拡散速度を $D$ 、Si相間隔を $\lambda$ とすると、 $\lambda=2(Dt)^{1/2}$ の関係<sup>33)</sup>より、Si相間隔 $\lambda$ が狭くなったものと考えられる。また、この砂型鑄物における共晶セルは、固液界面の移動速度 $V$ (以下、単に $V$ と略す)が比較的遅かったものと思われる。これに関連して、 $V$ が速い固溶体合金の場合、溶質が側面に堆積しやすいことが知られている<sup>34)</sup>。この場合、 $G/V$ が小さいことから界面が不安定となり、デンドライト状を呈するとされる。しかし、 $V$ が遅ければ、溶質が側面に堆積しにくいことが知られている。この場合、 $G/V$ が大きいことから界面は安定となり、セル状を呈するとされる。本実験の砂型鑄物における共晶セルの $V$ も比較的遅いと考えられることから、溶質はあまり側面に堆積しなかつたものと思われる。その結果、セル状を呈した固溶体合金の場合と同様に、側面に2次枝が形成されることなく、ほぼ柱状に成長することができたものと考えられる(③)。このような柱状の共晶セルの存在は、従来から知られている<sup>35, 36)</sup>。例えば、山田ら<sup>37)</sup>はAl-24%Si合金におけるSi相が柱状を呈し、その断面は花卉状であることを報告した。津田ら<sup>38)</sup>は、このようなSi相の形態を羽毛状と呼んだ。あるいは、津村<sup>39)</sup>はフェザー晶と呼んだ。また、このような柱状の共晶セル③の成長にともなう凝固潜熱の放出により、残留液相の温度は上昇するであろう。このため、最終的な残留液相が共晶凝固を行う際の $V$ は、柱状の共晶セルの場合に比較すると遅くなったものと思われる。その結果、 $\lambda^2 V = \text{constant}$ の関係<sup>40)</sup>より、最終的に残部をマトリックス的に埋めた共晶セルのSi相間隔 $\lambda$ は、柱状の共晶セルに比較すると広くなったものと考えられる(④)。

#### 4.2 金型鑄物における塊状Si相の形成

金型鑄物の場合、Pを含まない合金であるにも関わらず、内部に初晶Si状の塊状Si相が観察された。そこで、その形成機構の検討を試みる。そのための凝固の模式図として

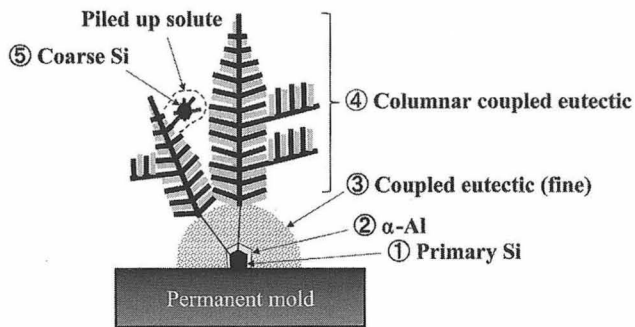


Fig. 13 Schematic drawing of solidification in the permanent mold (Al-17%Si Alloy without P).

金型における凝固の模式図 (P を含まない Al-17%Si 合金).

Fig. 13 を示した、溶湯が室温の金型に注湯されると、異物質である鑄型の接触部において、大きな熱的過冷により初晶 Si 相が核生成されたものと思われる (①)。この際、初晶 Si 相から排出された Al 原子は、拡散速度の問題から初晶 Si 相の周囲に堆積して拡散境界層を形成したものと考えられる<sup>9)</sup>。この Al 原子の拡散境界層も金型の大きな冷却能によって核生成され、初晶 Si 相を取り囲むように  $\alpha$ -Al 相が凝固したものと推察される (②)<sup>14)</sup>。その後、成長速度が比較的速いことから、初晶 Si 相と  $\alpha$ -Al 相は共晶凝固に転じ、狭い共晶 Si 相間隔で放射状 (半円状) に協調成長したのであろう (③)<sup>25)</sup>。そして、おそらく固液界面が Fig. 6 に示した a 領域の円弧上に到達した時、準固相状態 (内部に液相が存在するものの、凝固殻が鑄物としての強度を持ち始めた状態) になったものと思われる。このため、鑄物は凝固収縮を開始して、金型との間にエアギャップが生じたものと推察される。これにより等温保持が行われ、狭い相間隔で小さな板状に凝固した共晶 Si 相は、棒状化および分断して球状化したものと類推される<sup>25)</sup>。

金型接触面に半円状の共晶セルが形成された後、その外側に Fig. 6 および Fig. 8 に示したような、複数の柱状の共晶セルが法線状に成長したものとされる (④)。これらの柱状の共晶セルには、前項に述べた砂型鑄物の場合と異なり、2次枝および3次枝が認められた。このため、いわば「共晶デンドライト」のような形態を呈しているものと推察される。また、この共晶セルの2次枝の形成には  $V$  が関係しているものと思われる。前項に述べた砂型鑄物のように  $V$  が遅い場合、共晶は並列する  $\alpha$ -Al 相と Si 相の横方向 (Fig. 11 の  $y$  方向) の拡散に依存した成長を行うであろう。これに対して、比較的抜熱能が大きい金型鑄物の場合、 $V$  が支配的となって結晶を成長させたものと思われる。その結果、横方向の原子の拡散だけでは  $V$  に追従できず、成長方向 (Fig. 11 の  $z$  方向) の前方に原子が堆積し始めたものと考えられる。このような変化に関連して、共晶相間隔  $\lambda$  と  $V$  の関係が調査され、ある臨界値  $V_c$  を境として両者の関係が不連続になる現象が報告されている<sup>41)</sup>。あるいは、片状黒鉛鑄鉄における黒鉛形状の D 型化も同様の現

象の結果かも知れない<sup>42)</sup>。やはり、黒鉛相間隔  $\lambda$  と  $V$  の関係が調査され、ある臨界値  $V_c$  を境として両者の関係が不連続になることが報告されている<sup>43, 44)</sup>。よって、これらの臨界値  $V_c$  を、固液界面の前方に溶質が堆積し始める  $V$  とみなすことができよう。この場合、隣り合ってラメラ状に協調成長する両相のうち、おそらくファセット凝固する Si 相の成長がキネティックスの関係から相対的に遅くなっているものと推察される<sup>45)</sup>。

このような場合、仮に、成長する共晶セルの幹の前方に溶質が堆積した場合、融点の問題から成長が停滞することになる。これを避けるため、幹の先端部は錐状を呈したものと推察される。実際、錐状の形態がデカンテーションにより観察されている<sup>9)</sup>。これにより、ノンファセットの初晶  $\alpha$ -Al 相の先端部 (回転放物体) と同様に、排出された溶質を側方に掻き分けているものと思われる。その側方に堆積した溶質の濃度を局部的に考えると、おそらく平均組成 (17%Si) よりも高濃度であろう。溶湯温度が変化しないにも関わらず、このように局部的な溶質の濃化が生じると、過共晶側の液相線は Si 濃度の増加にともない、その温度が上昇する側であることから、大きな過冷が生じてることになる。これにより、側方 (円周方向) の固液界面が不安定になり、やがて、2次枝および3次枝が形成されたものと捉えることができる。

また、それ以上に溶質が堆積する場合があるものと思われる。その結果、局部的に高濃度の溶質溜まりが形成されたものと推察される (Fig. 9 の破線で明記した領域)。この溶質溜まりと思われる部分が凝固すると、物質保存則より塊状の Si 相 (⑤) が形成され得る可能性があるものと考えられる。この場合、塊状 Si 相は核生成したものではなく、溶質溜まりが共晶凝固の際、塊状に成長したものと考えられる。これが、P を含まない合金であるにも関わらず、鑄物の内部において初晶 Si 状の塊状相が形成された機構であると思われる。なお、Fig. 8 に一例を示したように、いずれの塊状 Si 相にも、その表面部から協調成長する共晶が観察された。仮に、これがその場で核生成した初晶 Si 相であれば、その周囲には一方向核生成ルール<sup>14, 46, 47)</sup> に従って  $\alpha$ -Al 相が形成されたであろう。しかしながら、実際には  $\alpha$ -Al 相は形成されていない。このことから、共晶が層状に成長している途中で、溶質溜まりが塊状に凝固した後、元の層状に戻ったためと説明されよう。

## 5. 結 論

本研究では、P を含まない Al-17%Si 合金を室温の砂型と金型に鑄造した。得られた鑄物における塊状 Si 相の有無についての検討を行った。

砂型鑄物および金型鑄物において、初晶 Si 相は鑄型接触部に晶出した。金型鑄物において、デンドライト状に成長する共晶セルが観察された。その先端部および間隙に塊状 Si 相が形成された。塊状 Si 相の生成について、溶質の濃化による過冷に基づいて説明することができた。

## 参考文献

- 1) 山縣裕：鑄造工学 **76** (2004) 967
- 2) 永田信, 末永高弘：鑄造工学 **80** (2008) 667
- 3) 浅井宏一：鑄造工学 **82** (2010) 407
- 4) 水野慎也：鑄造工学 **82** (2010) 420
- 5) 磯部俊夫, 久保田昌男, 北岡山治：鑄物 **47** (1975) 345
- 6) 舟窪辰也, 織田和宏, 安斎浩一, 新山英輔：鑄物 **67** (1995) 716
- 7) 織田和宏, 舟窪辰也, 安斎浩一, 新山英輔：鑄物 **67** (1995) 722
- 8) 舟窪辰也, 織田和宏, 安斎浩一, 新山英輔：鑄造工学 **69** (1997) 737
- 9) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **87** (2015) 117
- 10) K. Löhberg, E. Schulz: *Z. Metallkunde* **43** (1952) 50
- 11) R. Becker: *Annalen der Physik* **32** (1938) 128
- 12) K. Löhberg: *Z. Metallk.* **45** (1954) 656
- 13) C. R. Ho, B. Canter: *Acta Metall.* **43** (1995) 3231
- 14) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **88** (2016) 393
- 15) 藤田英一：金属物理 (アグネ技術センター) (1996) 199
- 16) 松原英一郎, 田中功, 大谷博司, 安田秀幸, 沼倉宏, 古原忠, 辻伸泰：金属材料組織学 (朝倉書店) (2011) 67
- 17) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **88** (2016) 185
- 18) 甲藤晴康, 橋本暁生, 北岡山治, 鞘師守, 塩田正彦：軽金属 **52** (2002) 18
- 19) 梶山正孝, 佐藤純一：鑄物 **37** (1965) 209
- 20) 久恒中陽, 西田司：軽金属 **15** (1965) 25
- 21) 川崎瀬雄：鑄物 **41** (1969) 434
- 22) 田上道弘, 芹田陽：軽金属 **23** (1973) 1
- 23) 権田峰夫, 溝内政文, 安達充：軽金属 **32** (1982) 20
- 24) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **87** (2015) 627
- 25) 豊田充潤, 森中真行：鑄造工学 **88** (2016) 518
- 26) 小林紘二郎, 新宮秀夫, 尾崎良平：軽金属 **20** (1970) 247
- 27) 小林紘二郎, 新宮秀夫, 尾崎良平：軽金属 **21** (1971) 183
- 28) H. K. Feng, S. R. Yu, Y. L. Li, L. Y. Gong: *J. Mater. Process. Technol.* **208** (2008) 330
- 29) 山縣裕, 村瀬一真, 安達充, 橘洋志, 小岩井修二：鑄造工学 **88** (2016) 141
- 30) W. Kurz, D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, 4th revised edition (Trans Tech Publications) (1998) 93
- 31) W. Kurz, D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, 4th revised edition (Trans Tech Publications) (1998) 108
- 32) F. R. Mollard, M. C. Flemings: *Trans. Met. Soc. AIME* **239** (1967) 1526
- 33) 森中真行, 豊田充潤：鑄造工学 **86** (2014) 823
- 34) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers; *Acta Metall.* **1** (1953) 428
- 35) S. T. Chiu: *Z. Metallkunde* **52** (1961) 414
- 36) Y. P. Telang: *Modern Castings* **43** (1963) 232
- 37) 山田銑一, 小林兄太郎, 姫紅剛, 塚原茂男：軽金属 **52** (2002) 174
- 38) 津田昌利, 江川勝一：鑄物 **45** (1973) 573
- 39) 津村善重：アルミニウム合金 (1976) (金属通信社) 1
- 40) K. A. Jackson, J. D. Hunt: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966) 1129
- 41) 中江秀雄, 宋基敬, 藤井英俊：軽金属 **42** (192) 287
- 42) 土屋大樹, 重野勝利, 川島浩一, 森中真行：鑄造工学 **88** (2016) 624
- 43) 藤川貴朗, 中村幸吉, 炭本治喜：鑄造工学 **69** (1997) 297
- 44) 藤川貴朗, 中村幸吉, 炭本治喜, 木口昭二：鑄造工学 **69** (1997) 643
- 45) W. Kurz, D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, 4th revised edition (Trans Tech Publications) (1998) 154
- 46) B. E. Sundquist, L. F. Mondolfo: *Trans. Met. Soc. AIME* **221** (1961) 157
- 47) B. E. Sundquist, L. F. Mondolfo: *Trans. Met. Soc. AIME* **221** (1961) 607