

Fe系合金凝固過程のその場観察技術の開発と応用

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 教授 安田秀幸

1. はじめに

「観察」は、いうまでもなく科学の基本であるが、ダイナミックスを観察する手段を持たないことが、研究分野の発展や展開の障壁になっている例は少なくない。融点が高く、可視光に対して不透明である鉄鋼材料における凝固組織制御もその一つと考えられる。例えば、連続鋳造をはじめ凝固プロセスは、鋳片品質に大きな影響を与えるプロセスであり、品質向上、生産性向上のために、介在物、偏析、割れなど革新すべき課題があるが、高温現象である鋼の凝固ならびに欠陥形成過程を実証的に理解する手段がないことが障壁となっている。

SPring-8 など第三世代放射光と呼ばれる放射光施設では、高輝度の硬 X 線領域の単色光が利用できるため、金属材料を対象にデンドライトなどのマイクロ組織のスケールより十分に厚い試料の吸収像においても十分な透過強度が得られ、高い空間分解能の X 線イメージングが可能である。さらに、高空間分解能・高時間分解能検出器の開発や X 線光学系の改良により、Sn 合金、Al 合金の凝固過程のその場観察 (Time-resolved X-ray imaging) が報告されている [1-13]。放射光を用いたイメージング技術は金属材料を始めとした材料の凝固・結晶成長過程の観察に応用できる環境が整いつつある。しかし、比較的高融点である鉄鋼材料の凝固過程の観察は、試料セルなどの技術的困難さのためまったく報告されていなかった。本研究では、鉄鋼材料の凝固過程の観察技術を開発し、凝固現象の実証的理解を可能にするツールとして利用することを目指した。

凝固過程のその場観察を行うことの意義は、対象とする材料の「個性」を理解できる点にある。金属材料の多くはデンドライト形態で凝固することは周知の事実であるが、界面エネルギー、拡散係数などの物性値により決まるデンドライトの形状 (先端の曲率半径、アーム間隔、フラグメンテーション (溶断) のしやすさ、粒界やアーム間などのマイクロ偏析の形態など) は材料の「個性」が反映されている。高度な組織制御を実現するには、多くの材料に共通する特徴だけでなく、その材料の「個性」を知ることが重要になる。凝固過程の観察は、個性を実証的に理解できる手段であり、本研究を通じて Fe 合金の観察が可能になりつつある [14,15]。

具体的な研究内容は、以下の通りである。

- 1) 鉄鋼材料を対象として、放射光を利用した凝固のその場観察 (吸収コントラスト) を可能にする凝固観察炉、試料セル構造などの実験技術の基礎を確立する。
- 2) 固相と液相の吸収コントラストが比較的大きい Fe-Si 系合金のその場観察を行い、比較的小さいコントラストの大きい鉄鋼材料の凝固観察に必要な技術を確立する。
- 3) その場観察された画像を解析し、デンドライトアーム間などの濃度分布測定などへの応用を試みる。
- 4) 開発した技術を基礎に、広汎な鉄鋼材料の凝固現象を観察するための技術的課題を明確にし、今後の展開を明らかにする。

2. その場観察手法の開発

2.1 炉、試料セルの開発

鉄鋼材料の凝固過程の観察において求められる実験技術は、1) X 線の透過が可能で

あり、かつ、1600°C程度まで昇温可能な炉、2) 溶鋼の厚さを約 100 μ m 程度に保持でき、かつ、透過イメージを劣化させることなく X 線を十分に透過する試料セル、3) 時間分解 X 線イメージングに最適な X 線光学系、4) 濃度分布などを評価するための透過画像の解析手法である。

本研究では、2つのタイプの炉を試作し、鉄鋼材料の X 線イメージングに適した炉構造を検討した。一つは、大気中あるいは酸化雰囲気中使用できる MoSi_2 を発熱体として用いた炉であり、これまで Sn 合金、Al 合金のその場観察に用いられてきた炉と基本的には同じ構造である。この場合、試料セルが試料と大気の遮断を行う。もう一つは、真空あるいは不活性雰囲気中使用できるグラファイトを発熱体として用いた炉である。この場合には、試料セルと大気との遮蔽の必要がない。試作した炉で検証した結果、後者の炉構造が鉄鋼材料の観察には適しているとの結論に至った。後者の炉を用いた結果について以下に説明する。

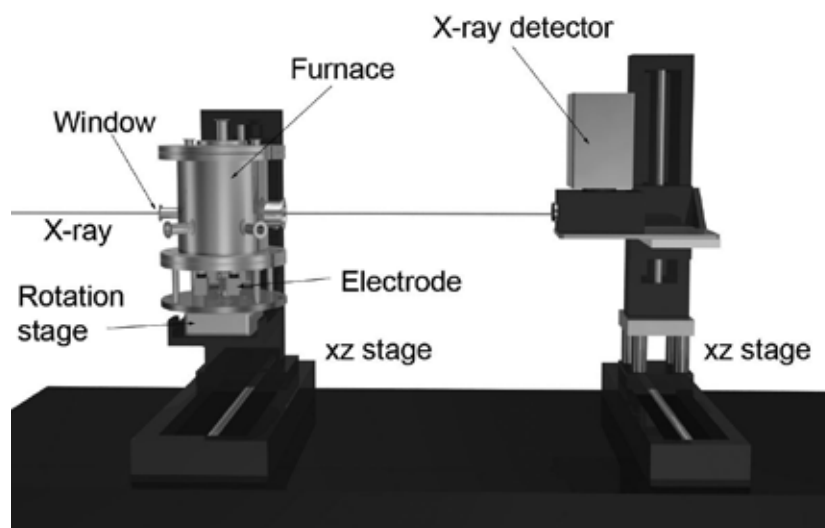


Figure 1 観察装置のセットアップ

Figure 1 は、開発したその場観察装置のセットアップである。真空容器にはポリイミド膜を用いた X 線透過用の窓が前後の設置されている。XZ ステージにより、観察位置を調整できるようになっている。真空容器の後ろに X 線検出器を設置している。試料と X 線検出器の距離は 0.6-1m である。試料と X 線検出器の距離が長くなるにつれて、X 線の干渉により生じる屈折コントラストが強調されるイメージが得られる。金属合金の固液界面はなだらかな形状をしているため屈折コントラストは弱い。したがって、試料と X 線検出器の距離が透過像の質にはほとんど影響しないため、炉からの輻射によって X 線検出器にダメージを与えない距離として 0.6-1m を選択している。

Figure 2 は真空容器中の炉の模式図である。グラファイト発熱体の周辺を BN 板が取り囲んだ構造になっている。グラファイト発熱体ならびに BN 板の X 線を透過する部分には穴が開けられており、X 線は炉の発熱体、断熱材を透過しない構造になっている。この構造により、透過 X 線像の劣化を抑制することができる。試料セルは、高純度で緻密な Al_2O_3 (150 μ m)、BN(1mm)、 Al_2O_3 製ネジから構成されている。 Al_2O_3 (熱膨張率は正)、BN (熱膨張率は負) の熱膨張差により、加熱状態で試料厚さが変化しない構造になっている。また、溶鋼の表面張力は大きいいため、100 μ m 厚の融液を保持した場

合、融液表面には表面張力により 0.01MPa の圧力が生じる。この圧力により Al_2O_3 (150 μm) が著しく変形しない構造になっている。

また、試作した炉では、発熱体にグラファイトを用いているため、炉内の酸素ポテンシャルは $2\text{C}+\text{O}_2=2\text{CO}$ の平衡関係により決まり、実験条件では溶鋼の融液表面が酸化することはなく凝固観察は可能であった。しかし、今後、酸素ポテンシャルを制御した条件で観察を行う必要がある場合には改良が必要である。

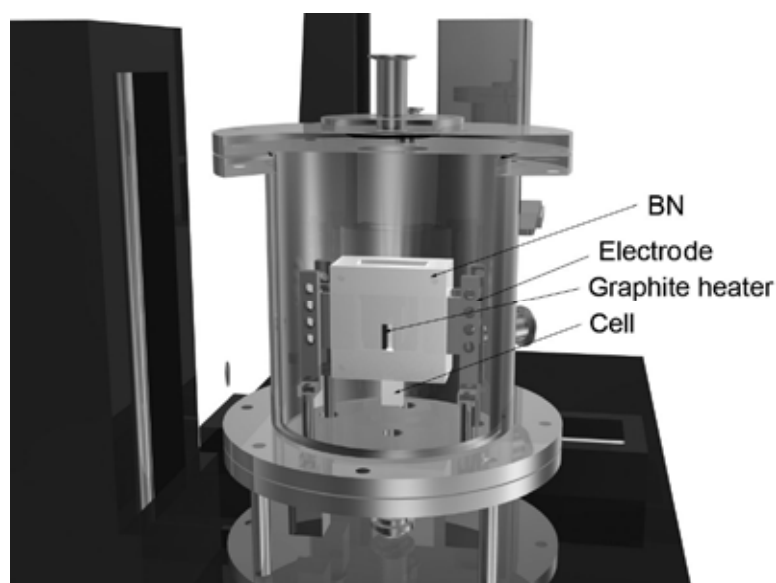


Figure 2 観察炉の構造

Table 1 Fe-Si-Al 合金の観察条件

	Fe-Si-Al
Composition	Fe-10at%Si-0.5at%Al
Partition coefficient	0.74
Dimension	7mm x 7mm x 100 μm
X-ray energy	16 keV – 25 keV
Detector	X-ray direct-sensing pickup tube SATICON [16]
Pixel size	4 μm x 4 μm
Cell	Al_2O_3 (150 μm) / Fe-Si-Al / Al_2O_3 (150 μm)
Atmosphere	Vacuum (10^{-1} torr)

3. 観察結果

3.1 Fe-Si-Al 合金のその場観察

Fe-10at%Si-0.5at%Al 合金は、Fe と Si、Al の X 線吸収係数が大きく異なるため、Si あるいは Al 濃度により試料の X 線吸収が大きく変化する。固相と液相では Si、Al の分配が異なるため、固液界面でコントラストが大きく、液相中の Si、Al 濃度変化も計測できる可能性のある合金系である。観察条件を Table 1 に示す。観察は、SPring-8 の BL-20B2 ビームラインで行った。X 線の検出にはサチコンと呼ばれる直接変換型検出器を用いており、観察領域ならびにピクセルサイズは、それぞれ 4mm x 4mm、4 μm x 4 μm である。

実質的な空間分解能は $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ である。したがって、デンドライト成長する凝固の観察に適した条件になっている。また、時間分解能は $0.5\text{-}1\text{fps}$ である。

Figure 3 は、 $\text{Fe-}10\text{at}\%\text{Si-}0.5\text{at}\%\text{Al}$ 合金の凝固過程の観察例である。観察領域の下部で $\delta\text{-Fe}$ が核生成し (Fig.3(a))、デンドライトが形成される様子が明瞭に観察された。さらに凝固が進行するとデンドライト同士がぶつかり、デンドライトアームの粗大化、結晶粒界の形成も観察できた (Fig.3(b)-(d))。Figure 3(d)の上部の白い部分は凝固末期に凝固収縮により凝固遅れ部の液相が他の領域に流動することにより生じている。厚さ $100\ \mu\text{m}$ の試料中でも流動が容易に生じていることが分かった。本研究で開発した炉・試料セルにより Fe 系合金でも凝固過程が観察できることが明らかになった。

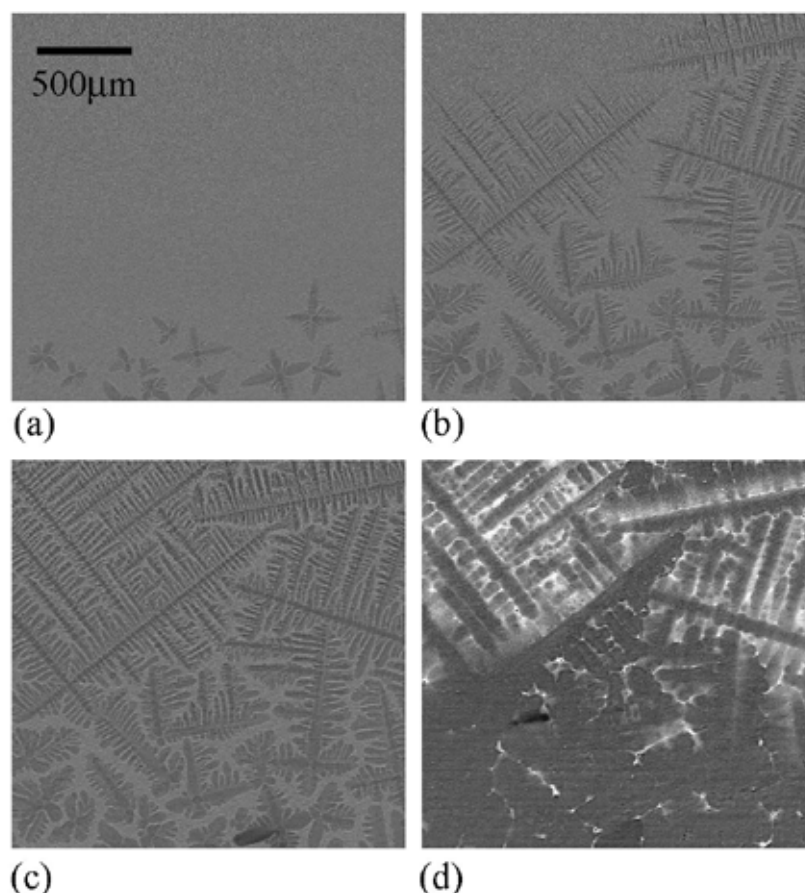


Figure 3 $\text{Fe-}10\text{at}\%\text{Si-}0.5\text{at}\%\text{Al}$ 合金の凝固過程の X 線イメージ 冷却速度： $25\text{K}/\text{min}$
(a) 20s, (b) 30s, (c) 40s and (d) 300s.

Figure 3 に示したような凝固過程の透過 X 線強度は次式で表される。

$$I_s / I_0 = \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}}) \exp[-\mu_s(x, y) t_s(x, y)]. \quad (1)$$

I_0 は入射 X 線強度であり、 μ ならびに t はそれぞれ線吸収係数と厚さである。添え字の s 、 cell はそれぞれ試料、セル (Al_2O_3) である。

偏析の評価のための解析手法を説明する。凝固開始前の液相状態の透過 X 線強度は、

$$I_L / I_0 = \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}}) \exp[-\mu_L t_s(x, y)]. \quad (2)$$

となる。式(1)と式(2)より、

$$I_L / I_S = \exp\left[\left[\mu_s(x,y) - \mu_L\right] t_s(x,y)\right] \quad (3)$$

が得られる。この操作により試料セルの吸収の影響を除去し、 I_L/I_S は液相と固相の線吸収係数の差と試料厚さのみに依存する。このような画像処理を行ったイメージを Fig.4 に示す。

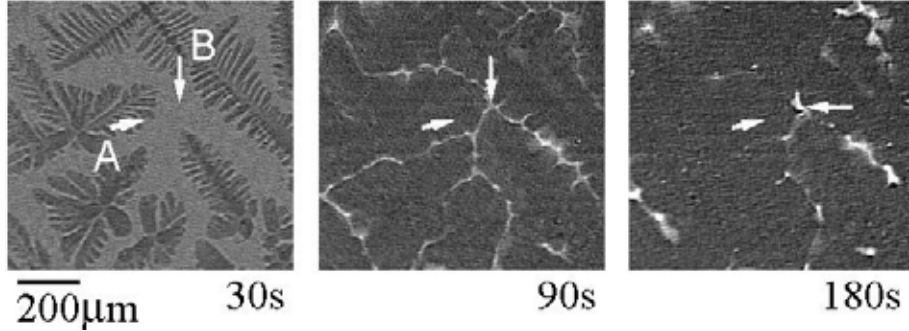


Figure 4. 式(3)により規格化された X 線像 左矢印先端が Point A、右矢印の先端が Point B であり、濃度変化を解析した位置を示す

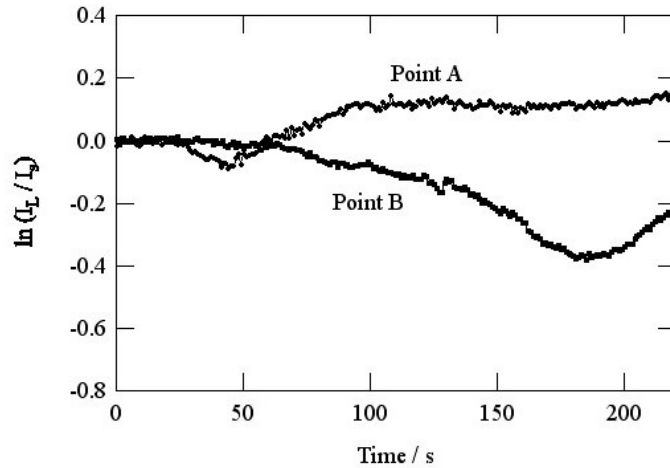


Figure 5. 式(3)により規格化された X 線強度 矢印は濃度変化を解析した位置を示す

デンドライトアーム間、粒界間で画像強度が変化している様子が観察された。Fe-Si 合金の試料の線吸収係数は次式で表される。

$$\mu_s = \rho \left\{ \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Fe} (1 - w_{Si}) + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Si} w_{Si} \right\} = \rho \left\{ \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Fe} + \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Si} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Fe} \right] w_{Si} \right\}. \quad (4)$$

ここで、 w_{Si} は Si の質量分率であり、濃度が低い Al は無視している (Al の線吸収係数は Si とほぼ同じであり、低濃度の Al を無視しても大きな誤差を生じない)。一方、凝固前の液相のみの線吸収係数は、Si 濃度が均一であり、

$$\mu_L = \rho_L \left\{ \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Fe} + \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Si} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Fe} \right] w_{Si}^0 \right\}. \quad (5)$$

となる。ここで、Si 濃度による液相密度の変化が無視できると仮定すると、凝固過程の試料と凝固前の線吸収係数の差は、

$$(\mu_s - \mu_L) \approx \rho_L \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Si}} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Fe}} \right] (w_{\text{Si}} - w_{\text{Si}}^0) \quad (6)$$

となる。凝固過程で試料厚さが変化していないとすると、式(3)により解析された Fig.4 の画像における輝度は、Si 濃度に対応している。したがって、解析画像の輝度変化を測定することにより、偏析形成を凝固進行に伴いながら観察できることになる。このような測定は、従来の凝固組織観察ではできない。

Fig.5 は、Fig.4 の矢印の部分（2次 dendrite アーム間、粒界間）の輝度変化である。2次 dendrite アーム間である Point A の偏析は、20s 付近から開始し、Si 濃度は単調に増加し（輝度は単調に減少）、40s で凝固が終了した。凝固終了後は輝度が高くなり、周辺の固相と区別できない状態になった。つまり、2次アーム間の偏析は、凝固終了後の固相内拡散によりほぼ消滅することが明らかになった。一方、粒界間の偏析である Point B に注目すると、dendrite が到達する前である 40s から Si の濃化が開始している。これは2次 dendrite アーム間で濃化した Si が dendrite アーム間だけでなく dendrite 前方に輸送されていることを示している。さらに、dendrite が到達した後も偏析が消滅することなく、偏析が残った。dendrite アーム間に比べて偏析の程度も高くなっていた。今後、このような dendrite 成長時の偏析変化を定量的に評価したデータを用いれば、偏析モデルの構築、実験結果との比較を通じたモデルの妥当性評価などが可能になり、信頼性の高い実用的なモデルが構築できると期待される。

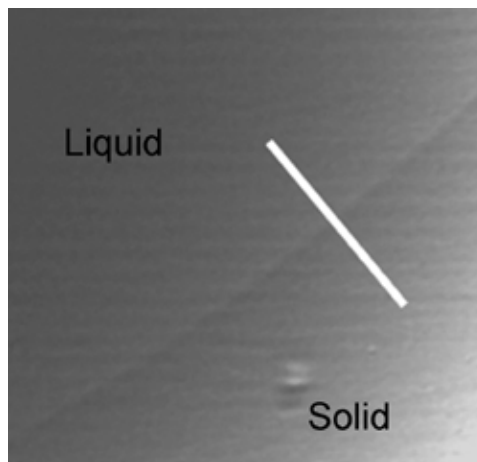


Figure 6 純鉄（電解鉄）の固液界面 右下が固相、左上が液相

3.2 純鉄の固液界面の観察

Fe-C 合金の凝固現象を観察する場合、C の X 線吸収係数は Fe の吸収形成に比べて著しく小さく、C の吸収は無視できる。また、Fe と Mn の吸収係数の差は小さい。そのため、Fe-C 合金の凝固観察を行うためには、溶質濃度による X 線吸収の差ではなく、固相と液相の密度差により生じる X 線吸収の差を検出する必要がある。Fe の凝固収縮量は 4% であり、Fe-C 合金の観察では 4% の密度差を有意な輝度の差として検出できるセットアップが必要となる。一方、溶質を含まない純鉄の固液界面の観察が可能になれば、広汎な鋼種で凝固が観察できることになる。そこで、純鉄の固液界面の観察を試みた。

Figure 6 は、純鉄（電解鉄）の固液界面を 19keV の X 線で観察した結果である。試料厚さ、X 線エネルギーの調整により、固液界面を観察することが可能になった。

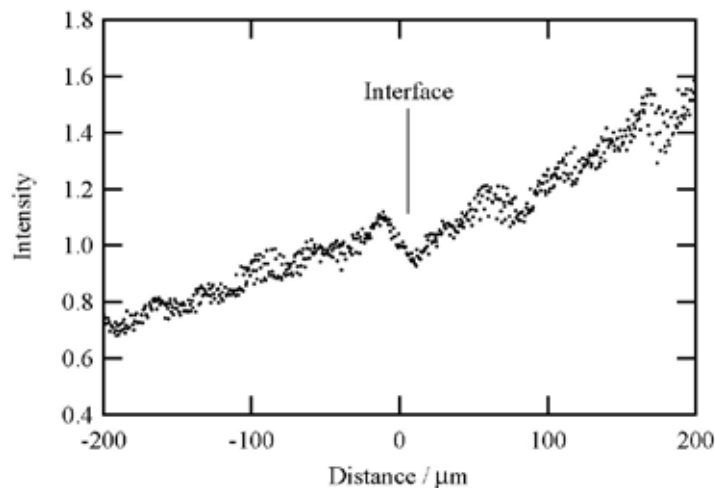


Figure 7 固液界面付近の X 線透過像の輝度変化 (Figure 6 の白線部分)

Figure 7 は、Fig.6 の白線部の輝度変化である。固液界面付近では 10%以上の輝度の差がある。また、界面のマイナス側で輝度が増加、プラス側で輝度が減少する傾向が見られるが、これは平行な入射 X 線が干渉して生じる屈折コントラストであり、屈折コントラストも界面の観察に有効であることが明らかになった。

この結果は固液の密度差が 4 %程度あれば本研究で開発した観察系を用いて界面の検出が可能であり、Fe-C 系など広汎な合金系で凝固観察が可能であることを示唆している。

4. まとめ

本研究では、放射光を利用した Fe 系合金凝固のその場観察技術の開発とその応用を目指して研究を行った。

- 1) 鉄鋼材料の融液を保持し、透過 X 線イメージを劣化させない炉、試料を開発することができた。今後、試料厚さ、凝固方向の制御が可能になれば、多様な観察実験に応用できると考えられる。
- 2) 固相と液相の吸収コントラストが比較的大きい Fe-Si-Al 合金のその場観察を行い、Fe 系合金において初めてデンドライト成長を明瞭に観察することができた。
- 3) Fe-Si-Al 合金の X 線透過像を解析することにより、液相中の Si 濃度を評価できることを明らかにした。X 線検出器の定量性を改善すれば、Si 濃度の 2次元定量測定が可能になると考えられる。また、デンドライトアーム間、粒界間の偏析形成過程を評価し、2次アーム間の偏析は凝固完了後、固相内拡散で消滅する様子を明らかにした。粒界間の偏析は、デンドライトの到達以前に開始され、凝固後も残る様子が観察された。今後、実証的な偏析モデルの構築に寄与できると考えられる。
- 4) 純鉄の固液界面の観察が開発した技術で可能であることを明らかにした。この結果により、今後、広汎な鉄鋼材料の凝固観察が期待される。

謝辞

本研究は、J F E 2 1 世紀財団の技術研究助成（2007 年度）により実施されたものであり、深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Mathiesen RH, Arnberg L, Mo F, Weitkamp T, Snigirev A. Time resolved x-ray imaging of dendritic growth in binary alloys. *Phys. Rev. Lett.* 1999;83:5062.
- [2] Mathiesen RH, Arnberg L, Ramsoskar K, Weitkamp T, Rau C, Snigirev A. Time-resolved X-ray imaging of aluminum alloy solidification processes. *Metall. Mater. Trans. B* 2002;33:613.
- [3] Yasuda H, Ohnaka I, Kawasaki K, Sugiyama A, Ohmichi T, Iwane J, Umetani K. Direct observation of stray crystal formation in unidirectional solidification of Sn-Bi alloy by X-ray imaging. *J. Cryst. Growth* 2004;262:645.
- [4] Mathiesen RH, Arnberg L. Stray crystal formation in Al-20wt.% Cu studied by synchrotron X-ray video microscopy. *Mater. Sci. Eng. A* 2005;413:283.
- [5] Mathiesen RH, Arnberg L. X-ray radiography observations of columnar dendritic growth and constitutional undercooling in an Al-30wt%Cu alloy. *Acta Mater.* 2005;53:947.
- [6] Ohnaka I, Yasuda H, Sugiyama A, Ohmichi T. Direct observation of casting and solidification. *Trans. Ind. Inst. Metals* 2005;58:603.
- [7] Schenk T, Thi HN, Gastaldi J, Reinhart G, Cristiglio V, Mangelinck-Noel N, Klein H, Hartwig J, Grushko B, Billia B, Baruchel J. Application of synchrotron X-ray imaging to the study of directional solidification of aluminium-based alloys. *J. Cryst. Growth* 2005;275:201.
- [8] Li B, Brody HD, Black DR, Burdette HE, Rau C. A compact design of a temperature gradient furnace for synchrotron microradiography. *Measurement Science & Technology* 2006;17:1883.
- [9] H.Yasuda, I.Ohnaka, A.Sugiyama, T.Nagira, N.Tsukihara, K.Kawasaki, K.Umetani, Time-resolved imaging of the microstructure evolution during dendritic solidification by using synchrotron radiation, *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes – XI*, (2006) 375-382
- [10] Ruvalcaba D, Mathiesen RH, Eskin DG, Arnberg L, Katgerman L. In situ observations of dendritic fragmentation due to local solute-enrichment during directional solidification of an aluminum alloy. *Acta Mater.* 2007;55:4287.
- [11] Yasuda H, Ohnaka I, Dhinda BK, Nagira T, Umetani K, Uesugi K, Tsuchiyama A, Nakano T, Control of Monotectic Solidification by a High Static Magnetic Field, *Trans. Ind. Inst. Met.*, 60 (2007) 75-78
- [12] Reinhart G, Buffet A, Nguyen-Thi H, Billia B, Jung H, Mangelinck-Noel N, Bergeon N, Schenk T, Hartwig J, Baruchel J. In-Situ and real-time analysis of the formation of strains and microstructure defects during solidification of Al-3.5 wt pct Ni alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 2008;39A:865.
- [13] Yasuda H, Yamamoto Y, Nakatsuka N, Nagira T, Yoshiya M, Sugiyama A, Ohnaka I, Umetani K, Uesugi K, In-situ observation of nucleation, fragmentation and microstructure evolution in Sn-Bi and Al-Cu alloys, *Int. J. Cast Met. Res.* 2009; 21; 125.
- [14] Yasuda H, Yamamoto Y, Nakatsuka N, Nagira T, Yoshiya M, Sugiyama A, Ohnaka I, Umetani K, Uesugi K, In-situ observation of solidification phenomena in Al-Cu alloy and Fe-Si-Al alloy, *Int. J. Cast Met. Res.* (2009) in press

- [15] Yasuda H, Yamamoto Y, Yoshiya M, Nakatsuka N, Nagira T, Sugiyama A, Ohnaka I, Observation of the Segregation by using Time-resolved X-ray Imaging, Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes – XII, (2009) in press.
- [16] Umetani K., Yagi N, Suzuki Y, Ogasawara Y, Kajiya F, Matsumoto T, Tachibana H, Goto M, Yamashita T, Imai S, Kajihara Y, Proc. SPIE, 2000; 3977; 522.