

放射光 X 線イメージングを利用した 炭素鋼の凝固現象の解明

柳 楽 知 也¹⁾ 安 田 秀 幸^{**} 吉 矢 真 人²⁾

1. はじめに

一般的に金属材料は、凝固過程において、デンドライト成長、デンドライトの競合、デンドライトアームの溶断と粗大化および体心立方格子から面心立方格子への相変態などの様々な組織変化を経て、最終的な凝固組織に至る。また、成分元素が不均一の偏析や割れなどの铸造欠陥は、それらの凝固現象の中で形成される。そのため、凝固後の組織観察や化学分析だけでなく、凝固の組織形成過程を観察するその場観察からも、凝固組織の形成機構が検証されてきた。低融点の金属合金や金属と類似した凝固形態を有する透明有機物などのモデル材料を対象とした凝固その場観察は古くから行われ、凝固理論の構築や铸造欠陥機構の解明に大きく貢献してきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。凝固現象をありのままに観察できるその場観察は、組織形成に関する実証的な知見を与える非常に強力なツールの一つである。ただし、モデル材料では、実際の高融点の金属材料との物性値の違いなどから正確に組織形成を模擬することは困難である。近年、高融点の金属合金を対象としたその場観察技術の開発が進んでおり、例えば、レーザー顕微鏡を利用した鉄鋼材料の試料表面の凝固その場観察が報告されている⁽⁴⁾。

一方、SPring-8などの第三世代大型放射光施設において、硬 X 線単色光の X 線イメージングを利用した金属合金の凝固その場観察が盛んに行われるようになってきた。これまでに Sn 合金、Al 合金、Zn 合金を対象にデンドライト成長・粗大化、デンドライトアームの溶断などの時間分解その場観察が実施され、凝固の基礎現象の検証が行われている⁽⁵⁾⁻⁽¹⁴⁾。また、固体と液体が共存した組織にせん断を付与した時の変形現象⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾や静磁場下での組織形成⁽¹⁸⁾のその場観察など、適用範囲は拡大している。また、1500°Cを越える高融点の鉄鋼材料を対象にその場観察技術も構築され、炭素鋼⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾から铸铁⁽¹⁹⁾に至る幅広い炭素濃度の鉄鋼材料における凝固その場観察が可能となっている。本稿では、放

射光 X 線イメージングを利用した炭素鋼の凝固その場観察手法およびその場観察によって得られた炭素鋼のデンドライトや包晶凝固の特徴について紹介する。

2. 放射光 X 線を利用した時間分解その場観察

図 1 は、鉄鋼材料の凝固その場観察装置の外観である⁽¹²⁾。真空チャンバー内に設置されたカーボンヒータの炉内に試料セルが配置されている。このセル内で試料が液相においても均一な厚さ(100-200 μm)で保持されている。試料セルの詳細については、文献(12)を参照されたい。上流側から X 線の経路上にスリット(整形用)、イオンチャンバー(X 線強度の測定)、真空チャンバー、X 線検出器が配置されている。真空チャンバーの観察窓から試料セル内の観察試料を透過した X 線は、後方に配置された X 線検出器に到達し、透過像が撮像される。

ここで、X 線イメージングによる透過像の撮影原理について簡単に述べる。透過 X 線の強度 I は、入射 X 線強度 I_0 、線吸収係数 μ 、試料の厚さ t を用いて次式で表される。

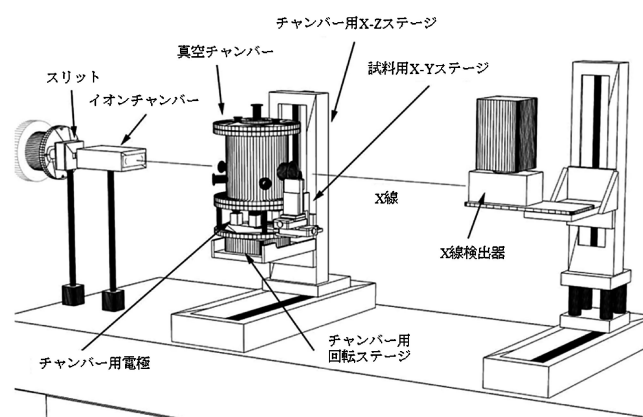


図 1 X 線イメージングを利用した鉄鋼材料の凝固その場観察装置⁽¹²⁾。

* 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻；1)助教 2)准教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 京都大学教授；大学院工学研究科材料工学専攻

In Situ Observation of Solidification Behaviors in Carbon Steels Using Synchrotron X-ray Imaging; Tomoya Nagira*, Hideyuki Yasuda** and Masato Yoshiya* (*Department of Adaptive Machine Systems, Osaka University, Suita. **Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *in-situ observation, steel, X-ray imaging, dendrite growth, peritectic solidification*

2014年 7 月 2 日受理[doi:10.2320/materia.53.467]

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (1)$$

また、線吸収係数は、構成元素 i の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_i$ と質量密度 ρ_i 、平均密度 $\bar{\rho}$ 、質量分率 ω_i を用いて、次式となる。

$$\mu = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \rho_i = \bar{\rho} \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \omega_i \quad (2)$$

式(1)、(2)から、試料中の構成元素の質量吸収係数と質量密度の積の差、すなわち濃度もしくは密度変化によって吸収コントラストを得ることができる。炭素鋼の場合、炭素の X 線吸収係数は鉄に比べて無視できるほど小さいため、濃度変化に応じたコントラストの画像を得ることができない。従って、液相と固相の約 4% の密度差によって吸収コントラストを観察する必要があり、X 線エネルギーや試料の厚さの最適化により、その場観察は実現可能となっている。

その場観察の実験は、大型放射光施設 SPring-8 のイメージングのビームラインである 20B2 および 20XU で行われている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。ピクセルサイズが約 5 μm 角、観察視野が約 5 mm 角の比較的マクロな観察では最大 250 fps (露光時間 4 ms) の観察が可能であり、デンドライト成長や後述する包晶凝固における δ/γ 界面の移動のその場観察に利用されている。さらに、輝度の高いアンジュレーターと呼ばれる光源を利用した場合には、ピクセルサイズが 0.5–1 μm 角、フレームレートが約 10 fps (露光時間 0.1 s) の高空間分解能観察も可能であり、デンドライト先端の曲率測定やデンドライトアームの溶断過程の観察などに利用されている⁽²²⁾。

3. 炭素鋼のデンドライトの観察例

図 2 に一例として (a) 極低炭素鋼 (Fe–25 ppmC) と (b) 高炭素鋼 (Fe–0.45 mass% C) のデンドライト成長のスナップショットを示す⁽¹²⁾。極低炭素鋼のデンドライトの特徴として、二次アームに比べて一次アームが太い。溶質濃度が低いので、デンドライトアームの粗大化が急速に進行する。一方、高炭素鋼の場合、デンドライトの一次アームは細く、先端の曲率半径も小さくなる。また、二次アームが十分に発達している。このように炭素濃度によって、デンドライトの形態は大きく影響を受ける。つまり、金属合金は、デンドライト成長する点では同じであるが、偏析などの铸造欠陥の形成に関係するスケールや形状は、合金種・濃度に強く依存している。そのため、従来の有機物などのモデル材料ではなく、注

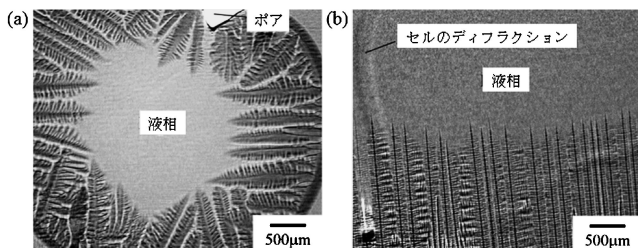


図 2 (a) 極低炭素鋼 (Fe–25 ppmC) および (b) 高炭素鋼 (Fe–0.45 mass% C) のデンドライト成長のスナップショット⁽¹²⁾。

目している金属材料の組織の形成過程をモデル実験であるその場観察により直接把握できる意義は大きい。

また、X 線イメージングのもう一つの特徴として、透過 X 線強度から、濃度分布をリアルタイムで測定できることが挙げられる。透過 X 線強度は、試料の線吸収係数と厚さに依存 (式(1)) するが、線吸収係数は、結晶構造に関係なく、密度と組成により決まる (式(2))。例えば、デンドライト前方に排出される溶質濃度の変化を時間分解で評価することができる。Fe–Si 合金における液相中の Si 濃度の計測が行われており、溶質濃化層がデンドライト成長に及ぼす影響が検証されている⁽²³⁾。

4. 包晶凝固のその場観察

Fe–C 系での包晶凝固では、 δ 相から γ 相への変態において約 1% の体積収縮が起こる。数 100 K の熱収縮に相当する体積変化であり、この急激な体積変化は、連続铸造法において铸片の表面縦割れなどの铸造欠陥と関係していると指摘されている⁽²⁴⁾。

δ – γ 変態の組織形成に関する基礎的な知見を得るために、X 線イメージングを利用して、炭素鋼の δ – γ 変態のその場観察が行われている。図 3 は Fe–0.45 mass% C 合金における冷却速度 (a) 0.16 K/s および (b) 0.83 K/s の場合に観察された δ – γ 変態のスナップショットである⁽¹⁴⁾。冷却速度 0.16 K/s の場合 (図 3(a))、初品の δ 相のデンドライトが成長 (111s) し、固液共存領域において、 δ 相のデンドライトが観察領域内の下部から上部に向けて、 γ 相へと変態 (133s) 後、 γ 相の成長 (160s) が観察された。このように固液共存領域で γ 相が形成される形態は、一般的な包晶反応・変態である。一方、冷却速度 0.83 K/s の場合 (図 3(b))、通常の包晶反応・変態とは異なるモードの変態過程が観察された。 δ 相のデンドライトが成長 (23s) し、包晶温度近傍では γ 相は生成せず、ほぼ完全に δ 単相で凝固 (145s) した後、 δ 相から γ 相へおよそ 1 秒以内でマッシブ的に変態 (146s) した。変態直後の組織は、体積変化によって形成された多数の窪んだ白い領域やブラッグの反射条件を満たす多数の黒い領域が観察されている。

図 4 は、Fe–0.3 mass% C 合金において、液相線から約 80 K 過冷した時に起こった δ – γ 変態過程の δ/γ 界面の移動を 250 fps で高速撮影した X 線透過像である⁽¹⁴⁾。図中の線が δ/γ 界面を表している。 δ 単相から δ – γ 変態が起こり、 δ/γ 界面が観察領域内の右上から左下へと約 25 mm/s の速度で移動している。移動速度はおよそ数 10 mm/s から 200 mm/s の範囲内であり、 γ 相の成長速度は、 δ 相のデンドライトの成長速度 (数 100 $\mu\text{m}/\text{s}$) よりも著しく速いことが分かる。変態時に δ 相は平衡状態図上で γ 相の単相領域に位置しており、 δ 単相から γ 相への変態は、溶質の再分配を必要としない。

δ 単相で凝固する低炭素鋼だけでなく、亜包晶、過包晶組成においても、冷却速度に依存することなく、マッシブ的な

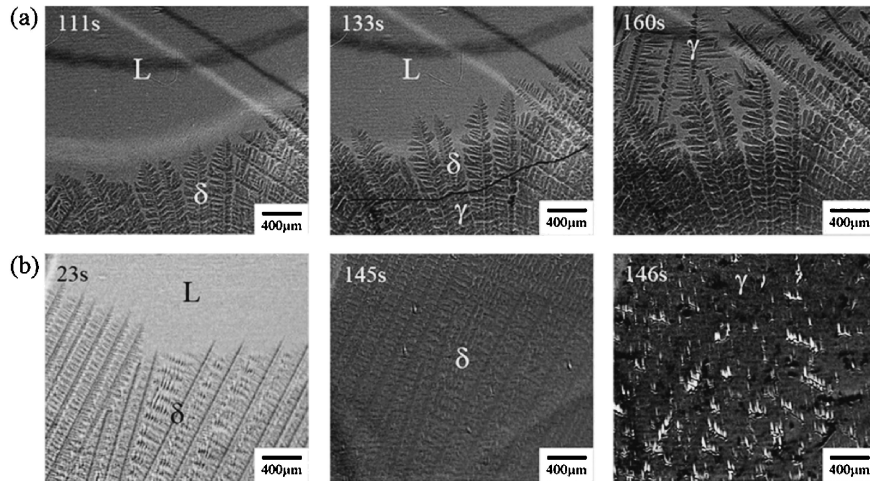


図3 Fe-0.45 mass% C の δ - γ 変態のその場観察 (a) 冷却速度 0.16 K/s, 通常の包晶反応・変態 (b) 冷却速度 0.83 K/s, マッシブ的な変態⁽¹⁴⁾.

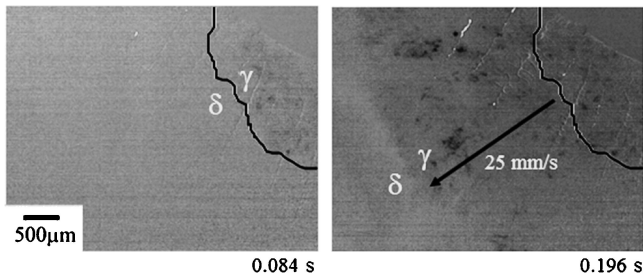


図4 Fe-0.3 mass% C のマッシブ的な変態過程における δ/γ 界面の移動⁽¹⁴⁾.

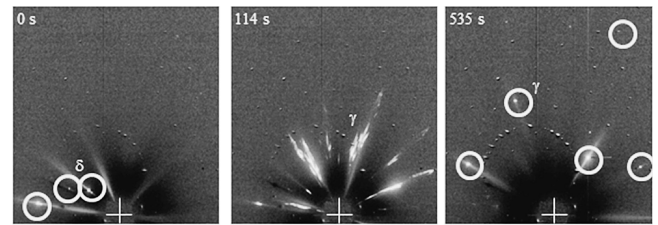


図5 Fe-0.45 mass% C のマッシブ的な変態過程における δ 相と γ 相のラウエ回折パターン⁽¹⁴⁾.

変態が観察されている。 δ 相は、液相線から100°C以上過冷して、マッシブ的な変態が起こる場合もあり、 γ 相の核生成は、非常に困難であることを示唆している。さらに γ 相の核生成に関する δ/γ 界面エネルギー(0.7 J/m²)は、L/ δ の界面エネルギー(0.2 J/m²)とL/ γ の界面エネルギー(0.3 J/m²)の和よりも大きい⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。つまり、 δ 相は、 γ 相の優先的な核生成サイトでない可能性があり、 γ 相の核生成が困難であれば、通常の包晶反応・変態が起こりにくいことになる。

5. X線イメージング/X線回折によるその場観察・結晶方位測定

結晶学的な観点からマッシブ的な変態の特徴を調査するために、X線イメージングの δ - γ 変態のその場観察と同時に時間分解白色X線回折(ビームライン 28B2)が行われている。X線のビームサイズは、300×300 μm^2 である。図5は、Fe-0.45 mass% C合金における δ - γ 変態の時間分解X線回折のラウエパターンである⁽¹⁴⁾。0 sにおいて丸印で示される回折点が、 δ 相のデンドライトを示している。114 sで δ 相単相からマッシブ的な変態が起こった時、 δ 相の回折点が完全に消失し、5-10°に広がった γ 相の回折点が出現した。その後、冷却過程において、 γ 相の粗大化が進行し、535 s後

には、丸印で示しているように、歪みがほとんどない球形に近い別の γ 相の回折点へと遷移していた。それぞれの相の回折点より、 δ 相の最密面の{110}面と γ 相の最密面の{111}面が一致する傾向にあったが、マルテンサイト変態に見られるK-S関係のような方位関係は存在していない。

X線イメージングと白色X線回折のその場観察・結晶方位測定の組み合わせは、組織形成過程の理解だけでなく、結晶方位の時間発展や結晶方位関係なども把握することができる。従来の凝固組織観察に比較して、より多くの実証的データに基づいて組織や铸造欠陥の形成を理解できる。

6. おわりに

炭素鋼の凝固その場観察は、Fe-C系において、 γ 相が δ 相と液相の反応により生成する包晶凝固以外にも組織形成のルートがあることを明らかにした。凝固後の組織観察から推定した凝固過程には、ブラックボックス的な部分があり、材料組織の制御やプロセスにおいて、常識とされてきた凝固の基礎現象を検証する重要性や未知なる凝固現象の発見の可能性など、その場観察が担う役割は大きい。さらに、凝固その場観察に基づいた熱物性値の推定⁽²²⁾、物理モデルの構築⁽²⁷⁾など凝固シミュレーションの基礎となる知見も得られつつある。

