

## 放射光X線による非鉄~鉄合金の 凝固組織観察技術の確立と応用

安田秀幸<sup>1</sup>、柳楽知也<sup>1</sup>、吉矢真人<sup>1</sup>

杉山明<sup>2</sup>、上杉健太郎<sup>3</sup>、梅谷啓二<sup>3</sup>、梶原堅太郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻

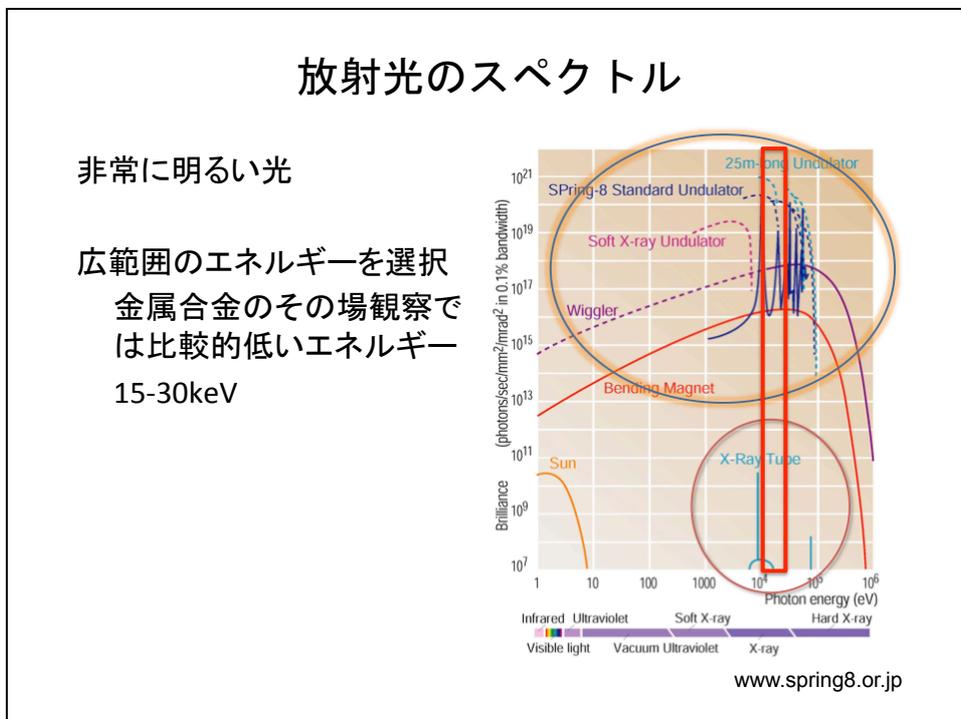
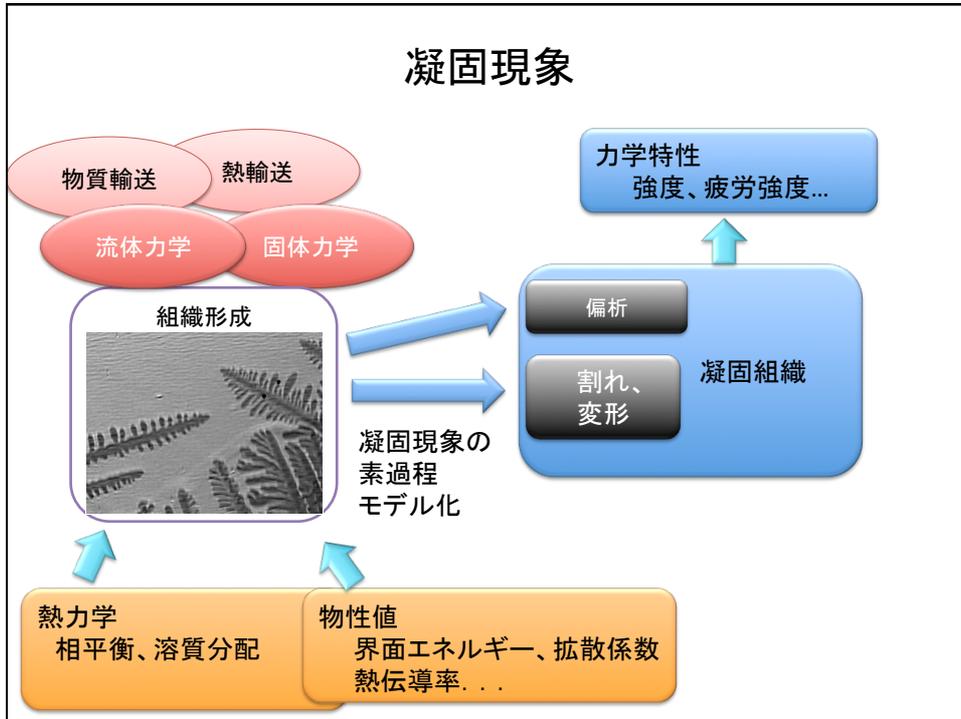
<sup>2</sup>大阪産業大学

<sup>3</sup>JASRI/SPring-8

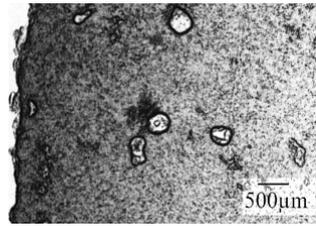
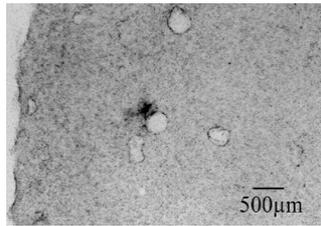
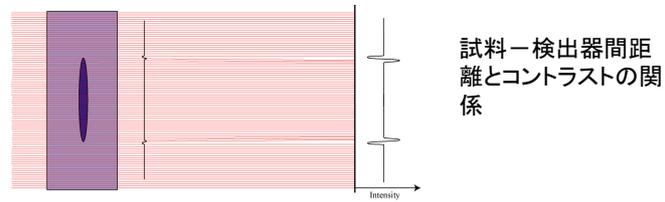


### 内容

- 放射光を利用したイメージング
  - 目的
  - 観察方法の紹介
- 多結晶化の機構：核生成と溶断 Sn合金（モデル物質）
  - タービンプレードなど
  - モデル化に必要な実証データ
- 結晶粒微細化のための素過程：核生成と溶断 Al合金
  - 核生成と溶断 Al合金
- 鉄鋼材料における凝固と $\delta/\gamma$ 変態
  - 吸収コントラストにより固液界面の検出
  - $\delta/\gamma$ 変態（包晶凝固）
  - 新たなデンドライト溶断機構
  - デンドライト成長の定量化とその応用
  - 2次元濃度分布の計測
- 固液共存体の変形：バンド状偏析など
  - 固体の変形、液体の流動との差異

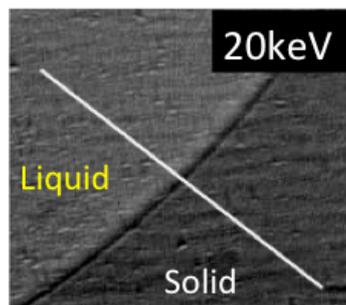


## Phase contrast (干渉による像)



異相界面を強調した像を得ることができる

## 屈折コントラスト

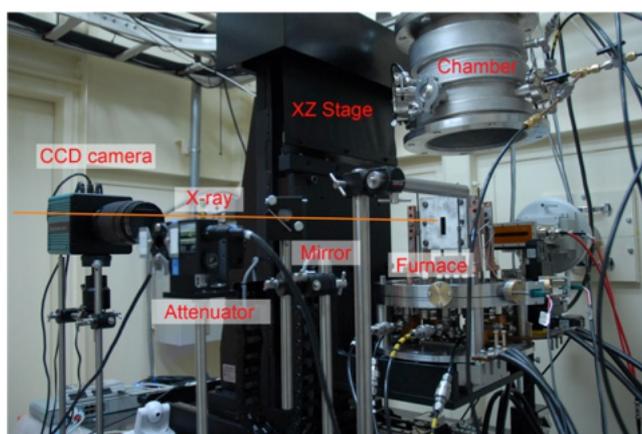


Solid / liquid interface  
of (pure) Fe  
Density difference (4%)  
caused contrast.

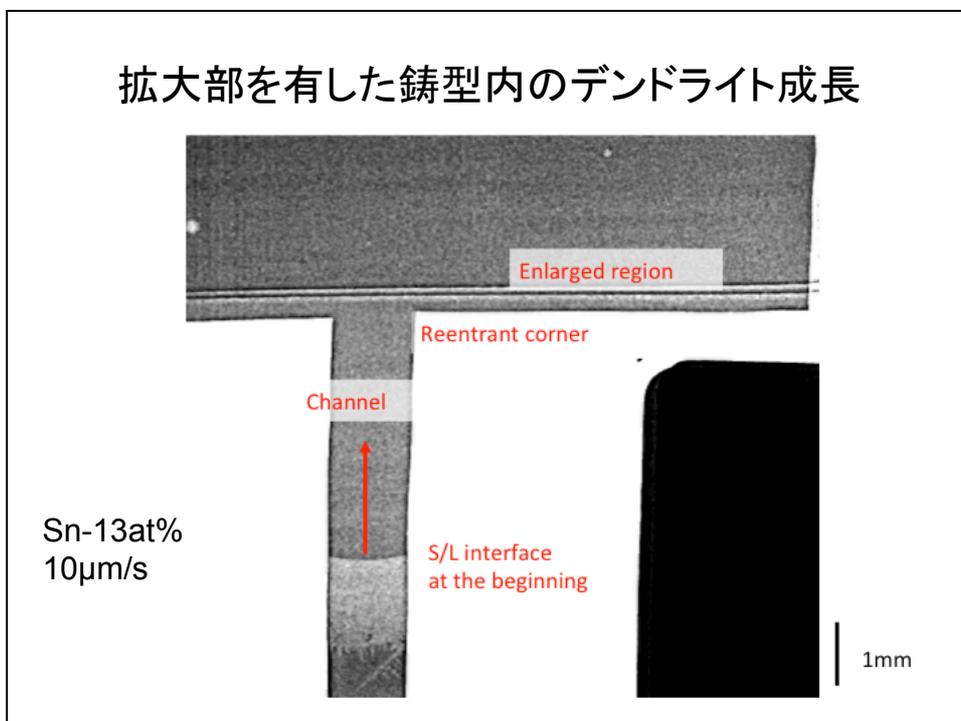
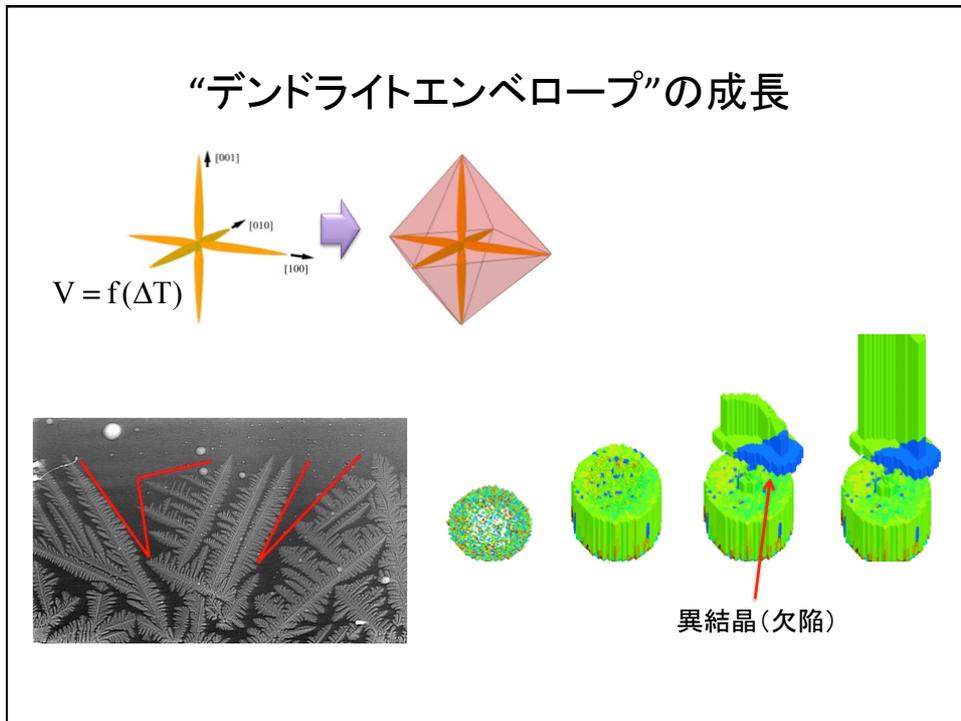
## 放射光を利用した凝固現象の観察

- **Dendrites** of **Sn**-Pb alloys (Mathiesen et al, 1999)
- **Dendritic** and **eutectic** in **Al**-Cu alloys (Mathiesen et al, 2002)
- Al-Ni + **Topography** (Thi et al, 2003)
- **Fragmentation** at enlarged region (Yasuda et al, 2004) 溶断  
柱状晶/等軸晶
- **Coarsening** in Sn-Bi (Li et al, 2004)
- CET in Al-Ni (Mangelinck-Noel et al, 2005) 偏析
- CET & fragmentation (**meso-segregation**) (Mathiesen et al, 2005, 2006)
- Fragmentation due to **solute-rich melt flow** (Ruvalcaba et al 2007)
- Strain, **yeild stress of Al alloys** + Topo (Buffet et al, 2007, Reinhart et al, 2008) アーム強度
- Dendrites of **Fe**-Si-Al alloys (Yasuda et al, 2009)
- **Flow**, Segregation & fragmentation <μ-focus>(Boden 2010)
- Sn-Bi & Sn-Pb @Shanghai SR (Wang, 2010) せん断変形
- Dendrite of **Carbon Steel** (Yasuda et al, 2011)
- **Deformation** of Al-Cu alloys & Fe-C alloys (Gouray et al, 2011, Nagira et al, 2011)

## Setup of observation



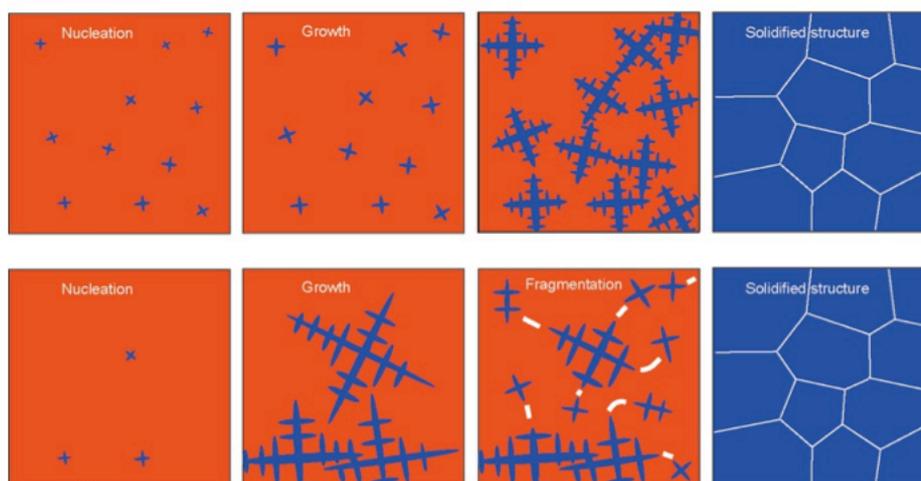
BL20B2	Bending magnet	5x5mm <sup>2</sup> (5x5μm <sup>2</sup> ),	Max 32fps
BL20XU	Undulator	1x0.7mm <sup>2</sup> (1x1μm <sup>2</sup> ),	Max 3fps
		5x5mm <sup>2</sup> (5x5μm <sup>2</sup> ),	Max 500fps
BL28B2	Bending magnet	2x2mm <sup>2</sup> -0.05x0.05μm <sup>2</sup>	1fps



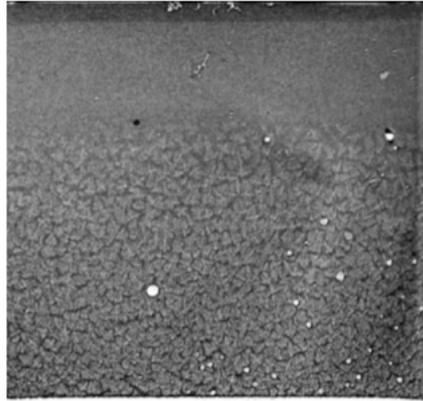
## 内容

- 放射光を利用したイメージング
  - 目的
  - 観察方法の紹介
- 多結晶化の機構：核生成と溶断 Sn合金（モデル物質）
  - タービンプレードなど
  - モデル化に必要な実証データ
- 結晶粒微細化のための素過程：核生成と溶断 Al合金
  - 核生成と溶断 Al合金
- 鉄鋼材料における凝固と $\delta/\gamma$ 変態
  - 吸収コントラストにより固液界面の検出
  - $\delta/\gamma$ 変態（包晶凝固）
  - 新たなデンドライト溶断機構
  - デンドライト成長の定量化とその応用
  - 2次元濃度分布の計測
- 固液共存体の変形：バンド状偏析など
  - 固体の変形、液体の流動との差異

## 結晶粒の形成 核生成と溶断

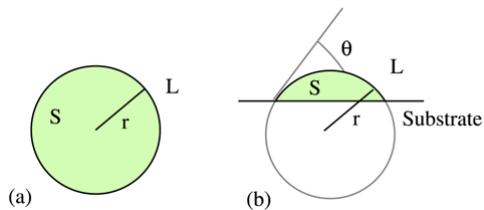


## 核生成・成長・結晶粒形成の例

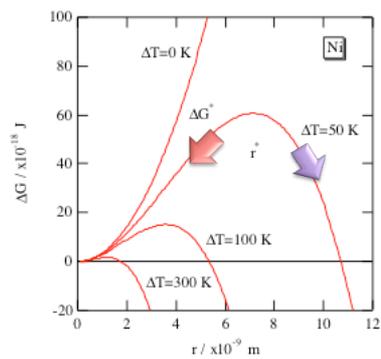


Al-15Cu-1.24Ti-0.64B

## 均一核生成、不均一核生成



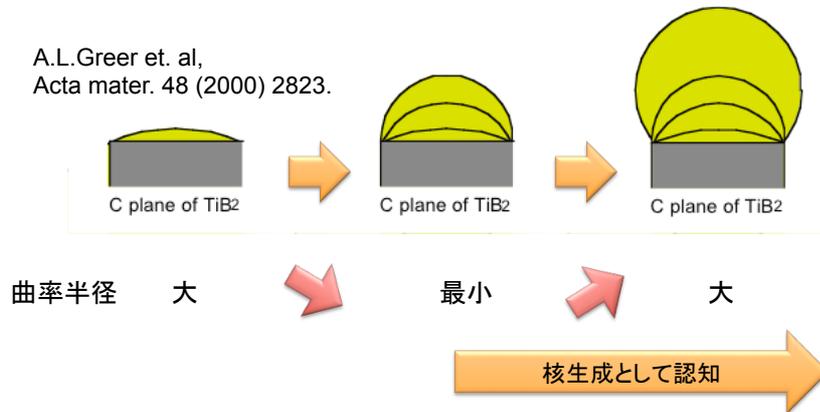
- 核生成サイトは、核の体積を減少
- 曲率半径は変化しない
- 曲率半径以上を有したエンブリオができる確率過程が核生成



ポロシティ、 $\alpha$ -Alの核生成はほぼ同時  
確率論的というよりは決定論的

## Free growth model (成長が律速)

A.L.Greer et. al,  
Acta mater. 48 (2000) 2823.

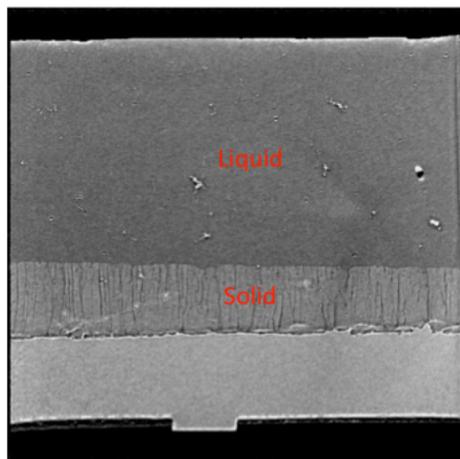


- 核生成サイトと固相の相性（ぬれ性、整合性）は非常に良い（必須）
- 固相（核）が成長を開始する温度は、サイトの大きさにより決まる
- サイトのサイズが大きいほど、低い過冷度で成長

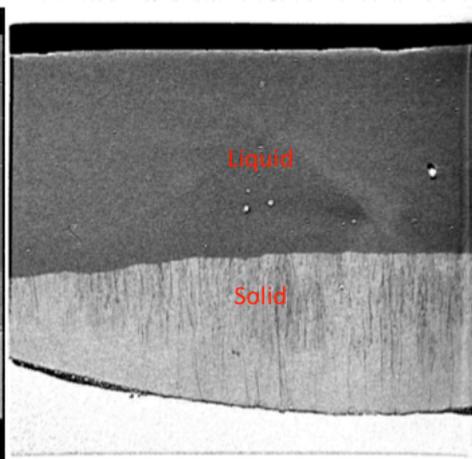
## Al-15Cu + Ti-B

Al-15wt%Cu

Al-15wt%Cu-1.2wt%Ti-0.6wt%B



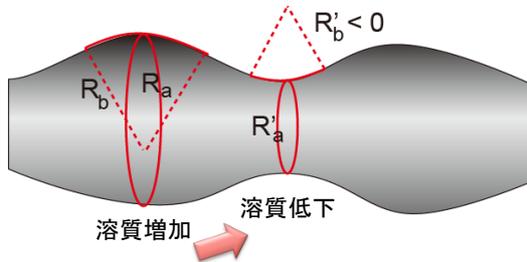
4mm x 4mm



4mm x 4mm

Pulling rate: 10um/s

### 溶断の機構



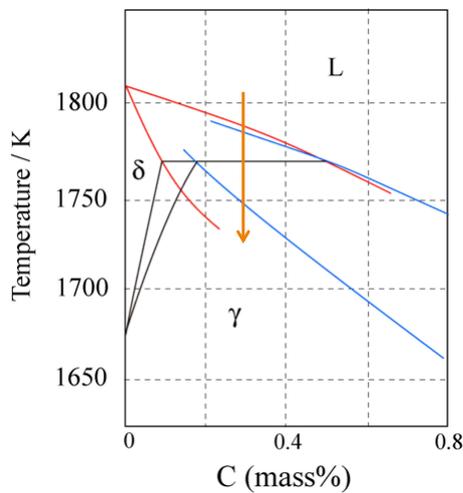
$$\Delta T_{\text{curvature}} = \frac{\sigma}{\Delta S_f} \left( \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_b} \right)$$

- 曲率効果（界面エネルギー）により、「くびれ」が進行
- くびれ速度は、界面エネルギー、溶質輸送により決まる
- 流動は、1) 溶質輸送を促進、2) 濃化液相の輸送
- 変形により亜粒界の形成、亜粒界の溶解

溶断を促進する例：

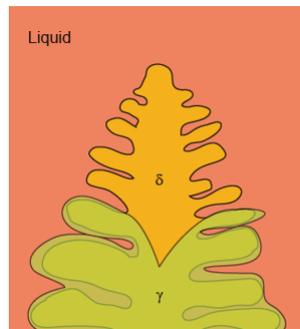
1. 急冷で細いデンドライトを形成し、その後、緩冷却（溶断時間の確保）
2. 緩冷却時に局所的な強制対流（振動、超音波）

### Fe-C系合金の凝固

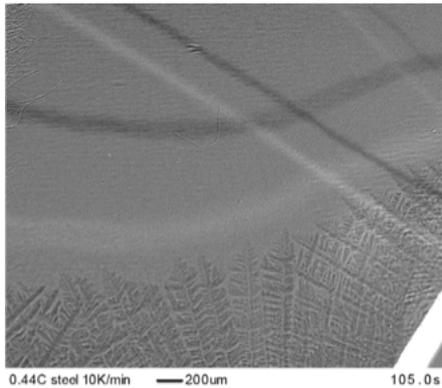


包晶凝固(L+δ->γ)

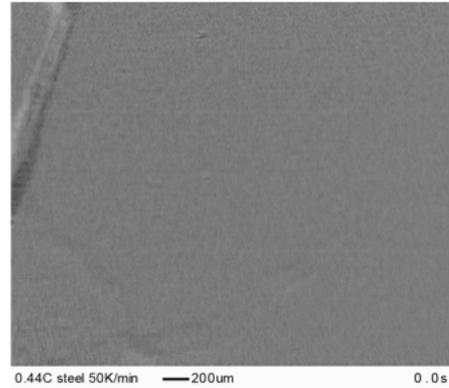
マッシュ変態(δ->γ)



### Fe-0.45mass%C鋼のδ/γ変態



130s~  
δ相と液相の共存領域で  
γ相が形成



145s  
δ相からγ相が直接形成

### γ相の核生成が困難な理由

核生成サイト

γ/δ界面エネルギーは  
比較的大きい

$$\sigma_{L/\delta} = 0.2 \text{ J / m}^2$$

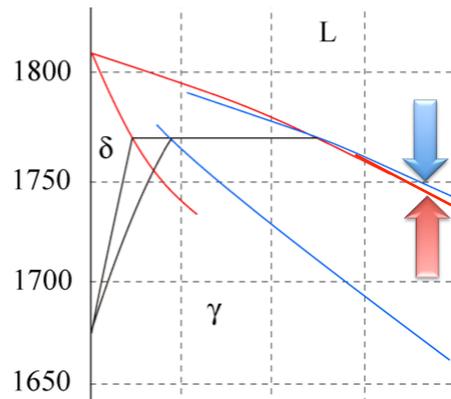
$$\sigma_{L/\gamma} = 0.3 \text{ J / m}^2$$

$$\sigma_{\delta/\gamma} = 0.7 \text{ J / m}^2$$

$$\sigma_{\gamma/\gamma} = 0.4 \text{ J / m}^2$$

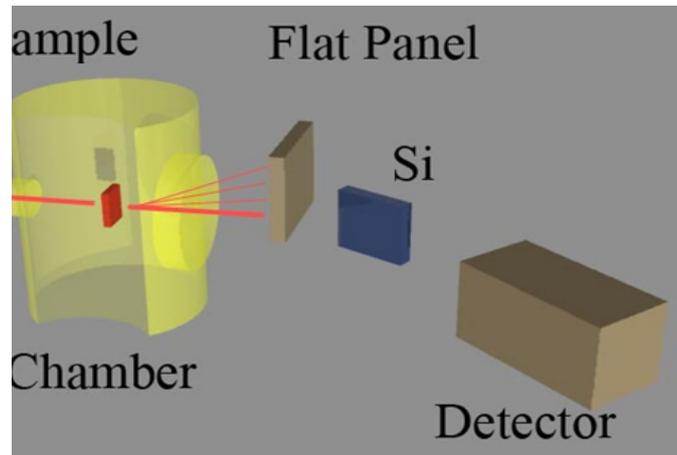
L/δ界面は、  
γ相の核生成サイトとして  
機能しない

過冷度

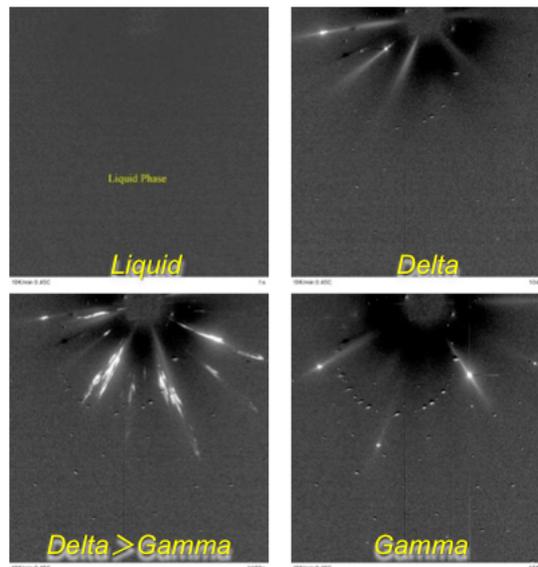


L/δの平衡が成立  
L→γの駆動力は小さい  
( $\Delta T < 10\text{K}$  @  $1494^\circ\text{C}$ )

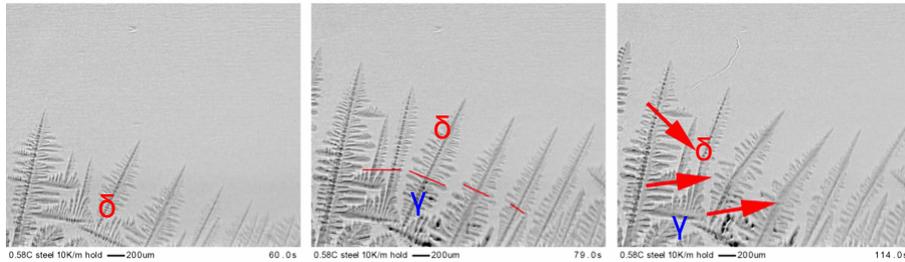
白色X線の回折（ラウエ回折）  
-透過像観察と組み合わせて-



Laue pattern (S45C, 10K/min)



## $\delta/\gamma$ 変態に関係した溶断



- Fragmentation occurred at  $\delta/\gamma$  boundary when the  $\delta/\gamma$  interface moved to the bottom (temperature slightly increased).
- The reverse  $\delta/\gamma$  transformation initiated the fragmentation.
- The fragmentation is synchronized. All the dendrites in the observation area were simultaneously fragmented at an isothermal plane ( $\delta/\gamma$  interface).

## “wet” boundary between $\delta$ and $\gamma$

$$\sigma_{L/\delta} = 0.2 \text{ J / m}^2$$

$$\sigma_{L/\gamma} = 0.3 \text{ J / m}^2$$

$$\sigma_{\delta/\gamma} = 0.7 \text{ J / m}^2$$

$$\sigma_{\gamma/\gamma} = 0.4 \text{ J / m}^2$$



$$\sigma_{\delta/\gamma} > \sigma_{L/\delta} + \sigma_{L/\gamma}$$

Interfacial energy: L.H. van Vlack 1951, W.Kurz & D.J.Fisher 1989

- ✓ Liquid film could exist even if  $T < T_p$ . (Growth toward the tip,  $dT/dt < 0$ )
  - ✓ Too thin to be detached.
- ✓ Liquid layer (i.e. 10  $\mu\text{m}$  or more in thickness) was produced in the reverse peritectic reaction. (Growth back to the root,  $dT/dt > 0$ )
  - ✓ Can be detached.
- ✓ *In some cases, the fragmentation might passively be used for grain refinement before we know?*
- ✓ *The fragmentation can actively be used for grain refinement?*

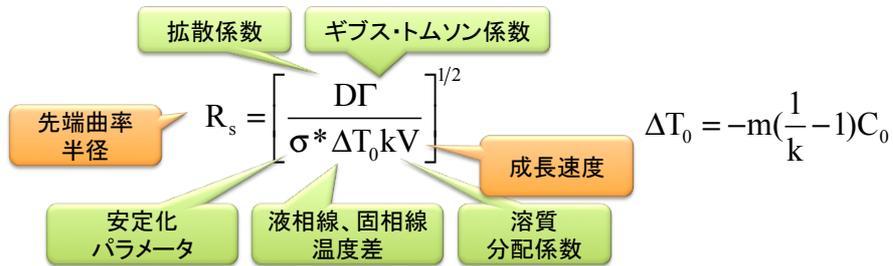
## デンドライト成長モデル



Solutal field  $\frac{C^* - C_0}{C^*(1 - k_0)} = I_V(P_c) \quad P_c = \frac{RV}{2D}$

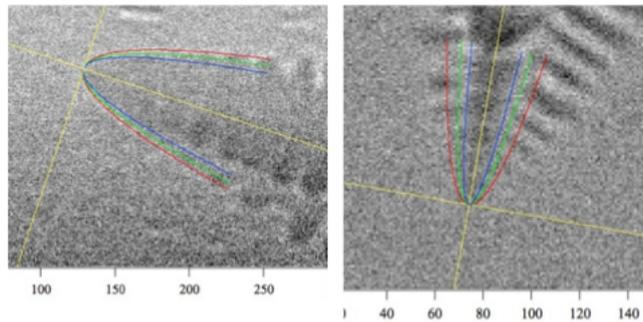
Marginal stability  $R = \lambda_s \quad (\text{Stability parameter})$

Low  $P_c$  低成長速度では、



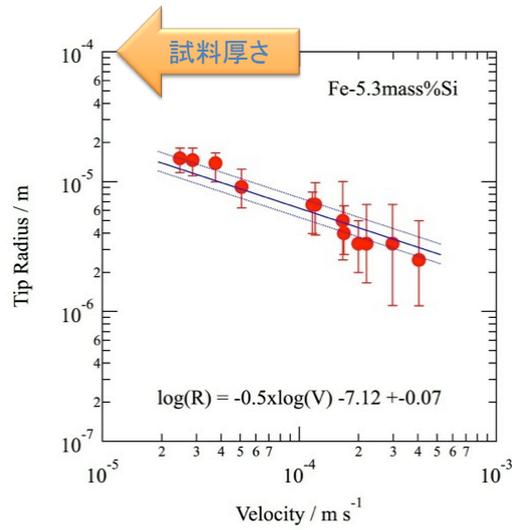
Free growth: Lipton, Glicksman, Kurz (LGK) / Lipton, Kurz, Trivedi (LKT)  
 Constrained growth: Kurz, Giovanola, Trivedi (KGT)

## Measurement of tip radius (Fe-Si)



- Dendrite tip is assumed to be spheroidal shape.
- Accuracy of measurement is improved by fitting the tip shape to parabolic curve.
  - As small as several nm.

### 先端曲率半径と成長速度

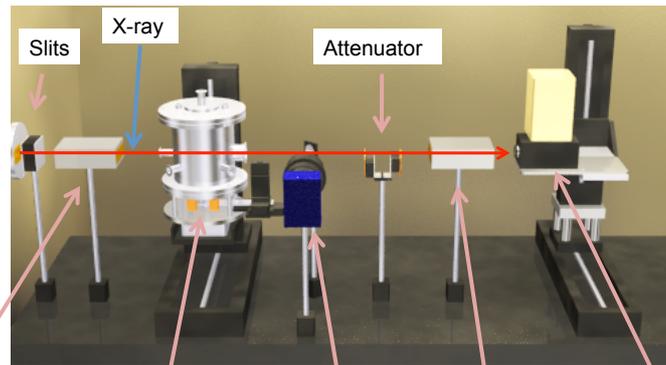


$$R_s \approx \left[ \frac{D\Gamma}{\sigma^* \Delta T_0 kV} \right]^{1/2}$$

モデルの妥当性を確認  
(予想された事実)

定量的関係から物性値が  
もとめられないか？

### 時間分解2次元濃度分布測定 (Fe-Si alloys)



- Ion chamber (i0)  
To measure intensity of incident X-ray beam
- Specimen  
in cell made of BN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under vacuum or Ar atmosphere
- CCD camera  
To measure temperature of specimen (average temperature)
- Ion chamber (i)  
To measure intensity of transmission X-ray beam
- X-ray detector  
To observe microstructure evolution

### Image processing for quantitative evaluation

Transmission image (before solidification)	$I_L = I_0 \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}}) \exp[-\mu_L t_s(x, y)]$	
Transmission images (during solidification)	$I_s = I_0 \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}}) \exp[-\mu_s(x, y) t_s(x, y)]$	
Transmission image (specimen cell)	$I_C = I_0 \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}})$	Thickness
Direct beam	$I_0 = I_0(x, y)$	Absorption coefficient

### X-ray transmission intensity

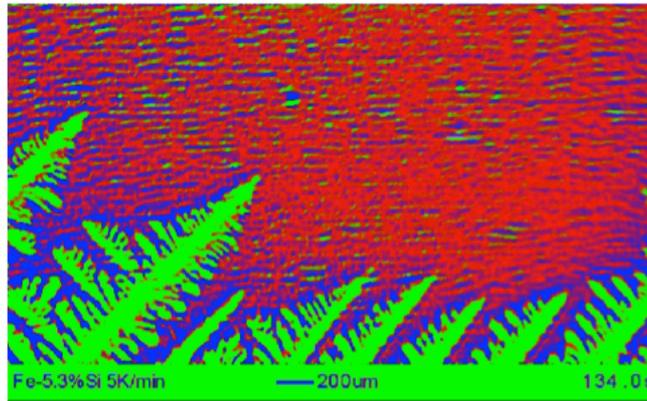
Transmission images (during solidification)	$I_s / I_0 = \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}}) \exp[-\mu_s(x, y) t_s(x, y)]$	
Transmission image (before solidification)	$I_L / I_0 = \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}}) \exp[-\mu_L t_s(x, y)]$	
Transmission image (specimen cell)	$I_C / I_0 = \exp(-\mu_{\text{cell}} t_{\text{cell}})$	

$$I_s / I_L = \exp[-\{\mu_s(x, y) - \mu_L\} t_s(x, y)] \quad I_C / I_L = \exp[\mu_L t_s(x, y)]$$

Conventional X-ray imaging

X-ray absorption coefficient	$\frac{\ln(I_L / I_S)}{\ln(I_C / I_L)} = \frac{\mu_s(x, y) - \mu_L}{\mu_L}$
concentration	$(\mu_s - \mu_L) \approx \rho_L \left[ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Si}} - \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Fe}} \right] (w_{\text{Si}} - w_{\text{Si}}^0)$

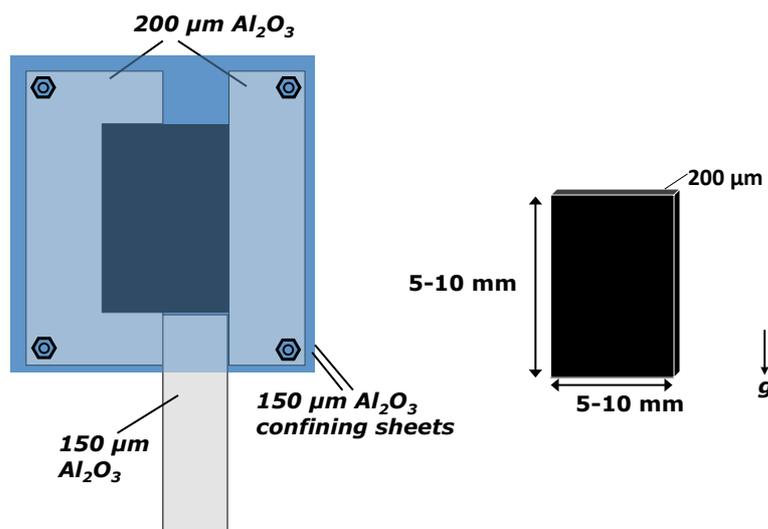
### Fe-5.3mass%Si (5K/min)の組成イメージ



- 非対称な枝分かれ
- 非対称な拡散層の形成

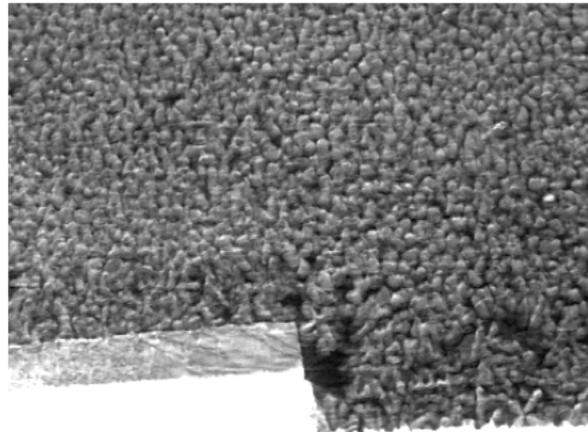
溶質の排出により局所的な対流が、溶質輸送を支配している可能性

### せん断変形用セルの構造



### Al-15wt.%Cuのせん断

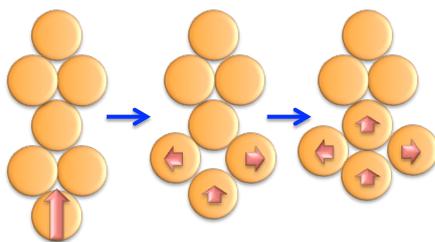
(アルミナ挿入速度36 $\mu$ m/s)



Trans. Img    -100um    0.000s

### なぜ固相粒子間で応力は伝播しない？ -等方的応力の発生機構-

法線ひずみ速度の伝播

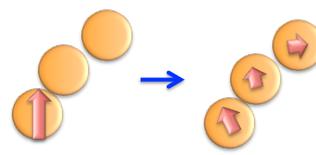


再配列により、力(応力)が分散

$$\dot{\epsilon}_{11} + \dot{\epsilon}_{22} + \dot{\epsilon}_{33} < 0 \text{ (固相率増加)}$$



せん断ひずみ速度の伝播



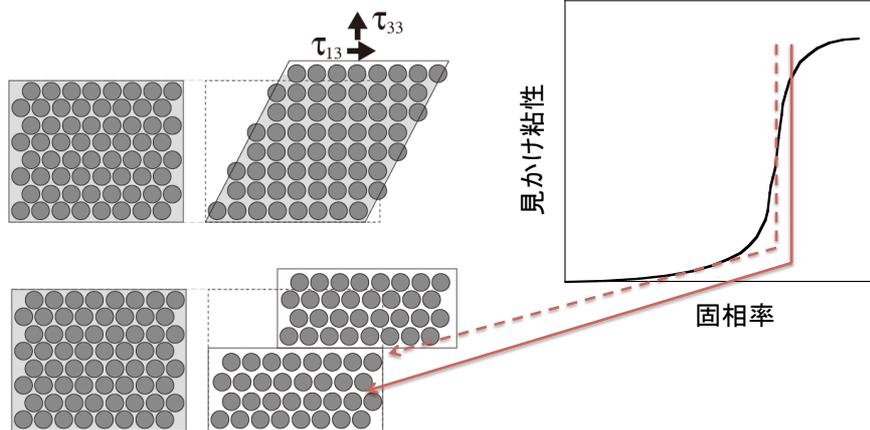
衝突により、力(応力)が分散

$$\dot{\epsilon}_{\text{shear}} \neq 0 \text{ (せん断ひずみ速度あり)}$$



等方的応力が発生していると思わせる

## 偏析帯の形成機構（不安定性） 2



## まとめ

- 放射光を利用したイメージング
  - 素過程の把握、モデル化
  - 観察方法の紹介
- 多結晶化の機構：核生成と溶断      Sn合金（モデル物質）
  - 溶断
  - 核生成（決定論的、自由成長モデル）
- 結晶粒微細化のための素過程：核生成と溶断      Al合金
  - 核生成と溶断      Al合金
- 鉄鋼材料における凝固と $\delta/\gamma$ 変態
  - 吸収コントラストにより固液界面の検出
  - $\delta/\gamma$ 変態：包晶凝固、マッシュ      後者が支配的
  - $\delta/\gamma$ 界面でのデンドライト溶断
  - デンドライト成長の定量化      物性値評価
  - 2次元濃度分布の計測      時間分解
- 固液共存体の変形：バンド状偏析など
  - 固液共存体特有の変形
  - せん断に対する不安定性と偏析形成