

“不均一・複合材料”の反応観察と計算科学への期待 ～構造材料での*in situ*観察を例に～

木村 正雄^{1,2)}

- 1) 高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所
- 2) 総合研究大学院大学(総研大)、高エネルギー加速器科学研究科、物質構造科学専攻

Photon Factory

2.5GeV



木村 正雄
第2回 SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会/
第5回 SPring-8先端利用技術ワークショップ @ Jul. 22, 2016, AP品川



“不均一・複合材料”の反応観察で必要なこと

【実験】

【計算】

(1) 相補的なマルチ計測

- ・ 微細組織 + 化学状態 例) 焼結鈹(Fe-Ca-O)の焼結・還元
- ・ 微細組織 + 結晶方位 例) 圧延鉄の再結晶

原理 → 現象

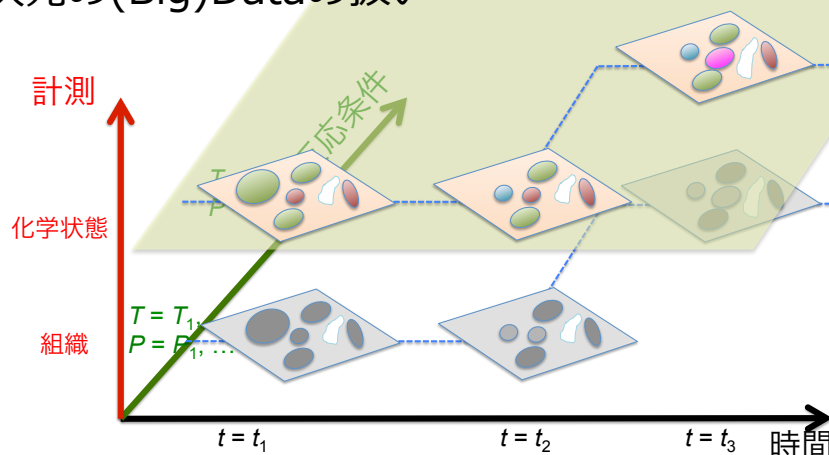
原理 ← 現象

(2) マルチスケール : nm~mm

得意

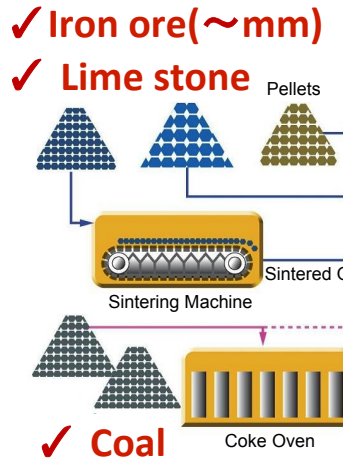
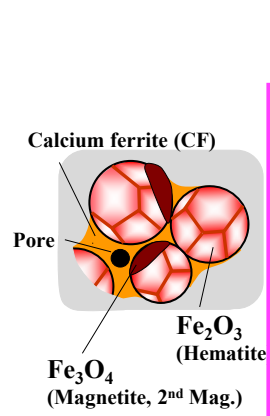
(3) 多次元の(Big)Dataの扱い

実験との融合

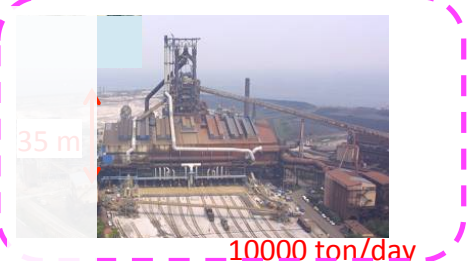
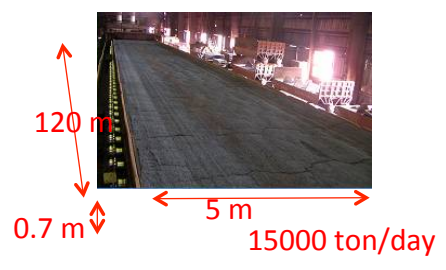
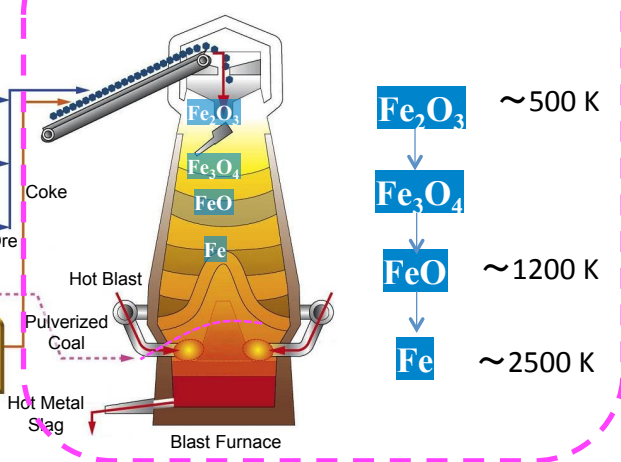


Iron-making Process: high temp., in gas, @ non-equilibrium

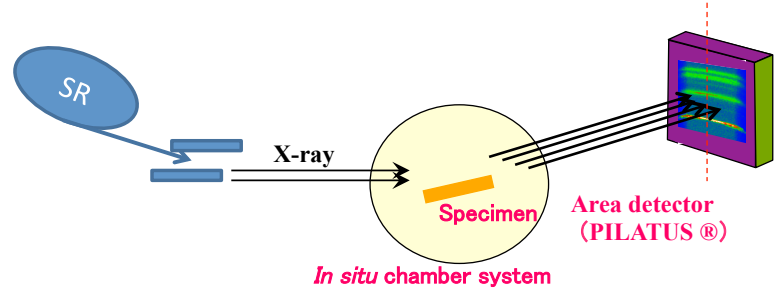
Sintering



Reduction

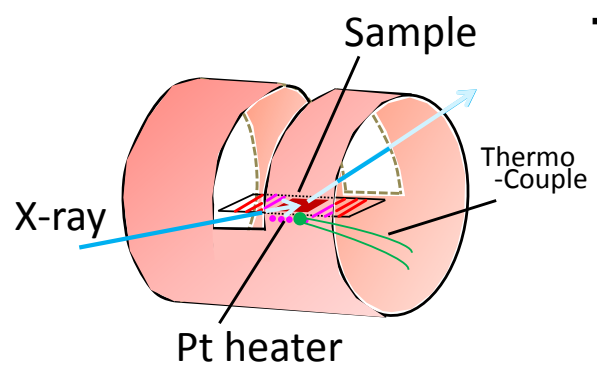


Quick-XRD

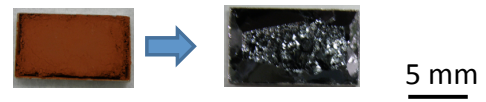


Kimura *et al*, CAMP-ISIJ, **25**,175(2012).
Kimura *et al*, ISIJ Int., **53**,No.12(2013).

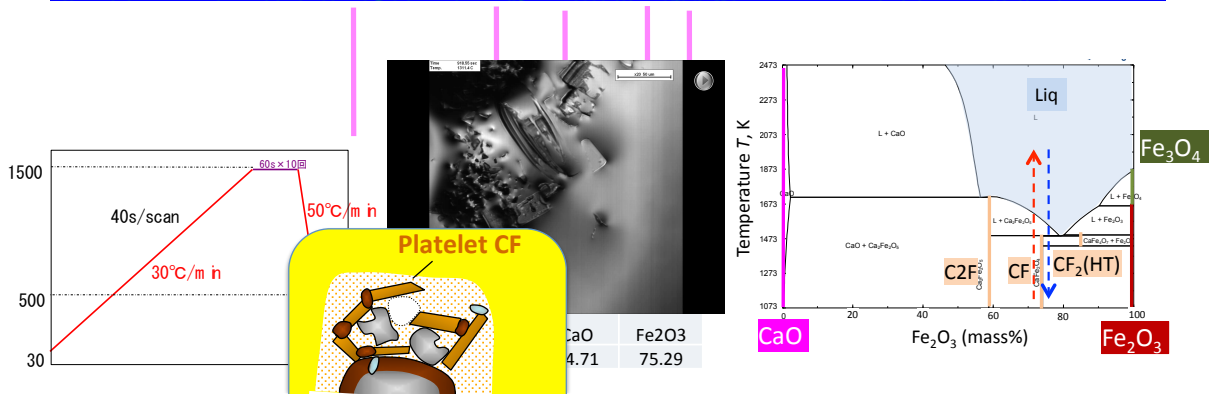
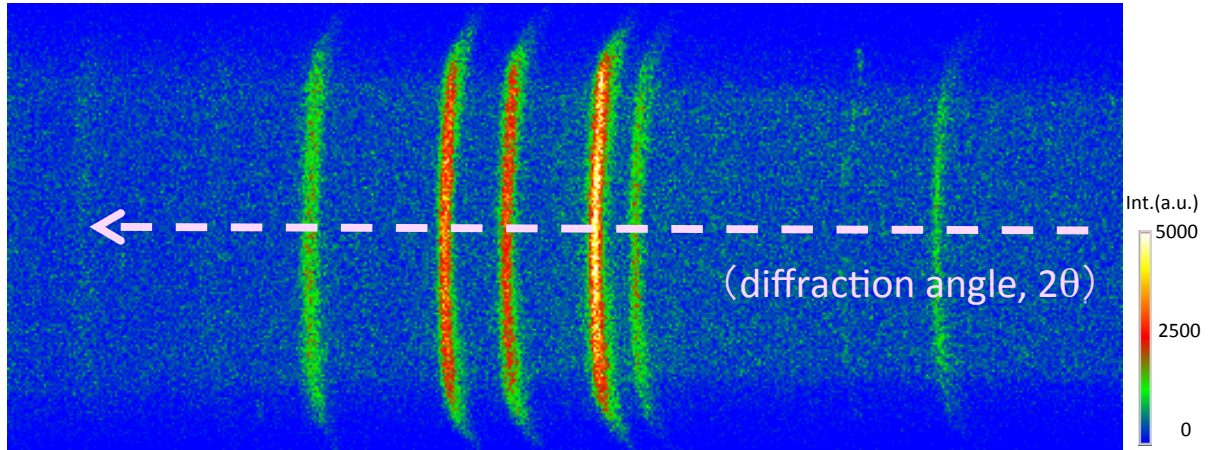
- Typical conditions:
- Exposure time: **2-20s**
 - $2\theta = 23.5 \sim 46.5^\circ$
 - $\lambda = 0.1779 \text{ nm}$ (~Co K α)
 - Beam size $0.5\text{mm}^H \times 1\text{mm}^V$



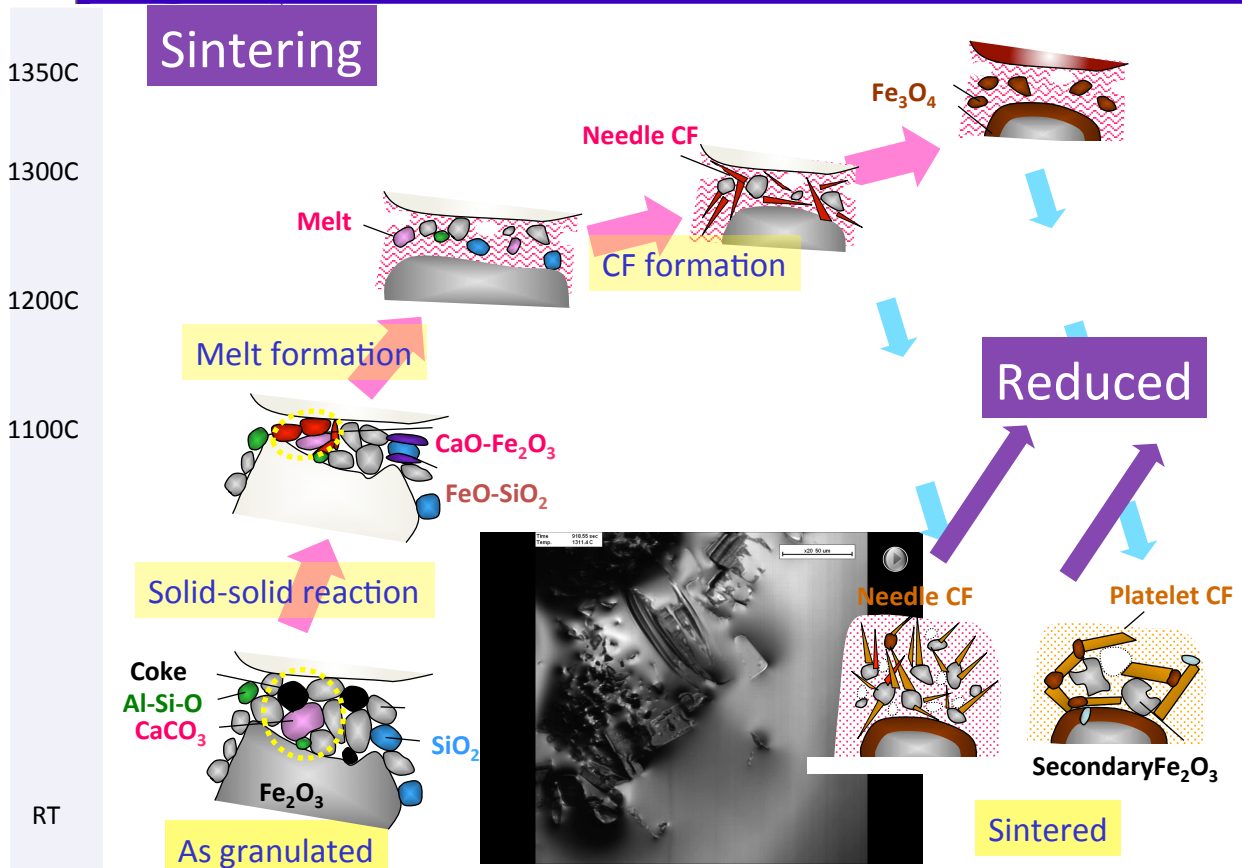
- heating: **RT ~ 1773K**
in air, He/H₂, He/O₂,...
+40°/min, cooling -50°/min
- Specimen: powder, pellet, sheet
- In solid & liquid



In situ observation of sintering by "Quick-XRD"

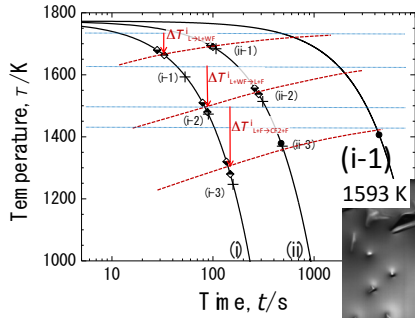


Microstructure changes in liquid-phase sintering



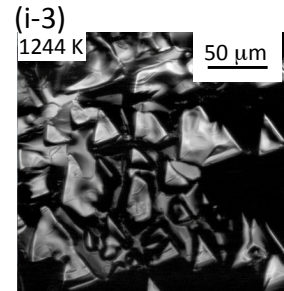
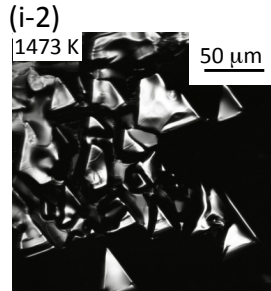
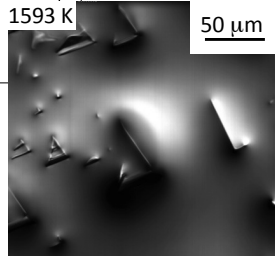
酸化物融液からの析出・相変態 @ 非平衡条件

Kimura *et al*, ISIJ Int., 53, No.12(2013).

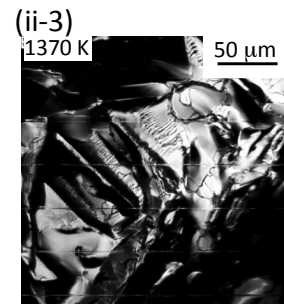
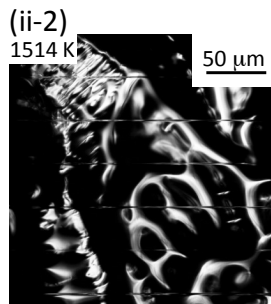
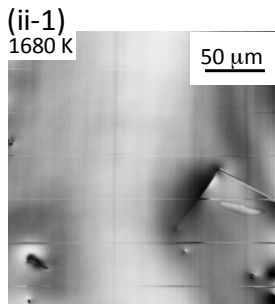


→フェイズフィールド法による
組織形成過程の計算

Cooling
-3.3K/s(200°C/min)



Cooling
-8.3x10⁻¹K/s (50°C/min)



木村 正雄

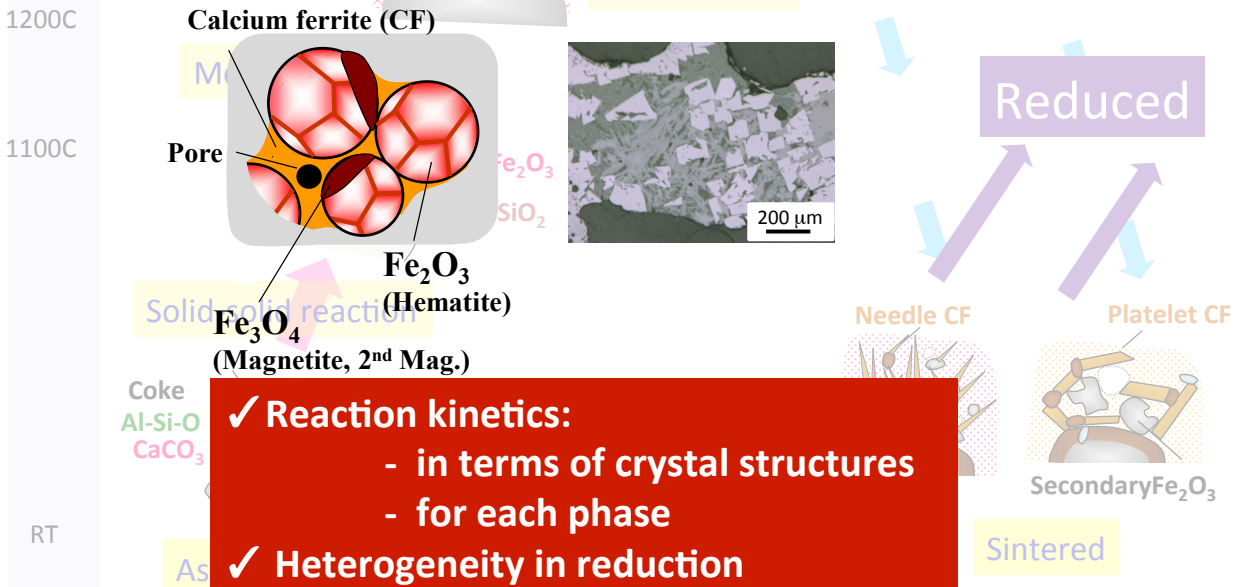
第2回 SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会/
第5回 SPring-8先端利用技術ワークショップ @ Jul. 22, 2016, AP品川



Reduction of iron-ore sinters: motivation

- ✓ High reducibility & low reduction degradation in a blast furnace
- ✓ Analysis of quenched : chemical composition, microstructure
- ✓ Few *in situ* observation

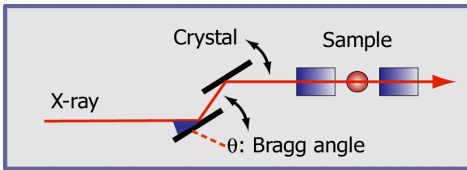
Bristow and Water (BHP, Trans. Instn Min. Metall., 100, C1, 1991)



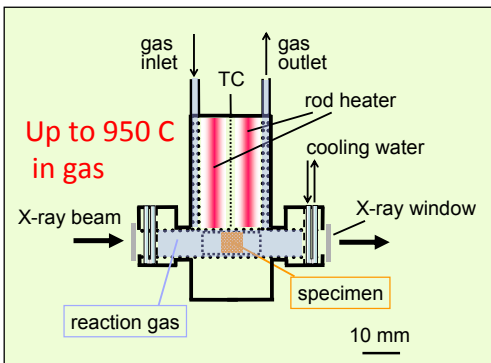
Radial Distribution by XAFS (X-ray Absorption Fine Structures)

Exp. Setup

Quick-XAFS Time resolution < few sec.

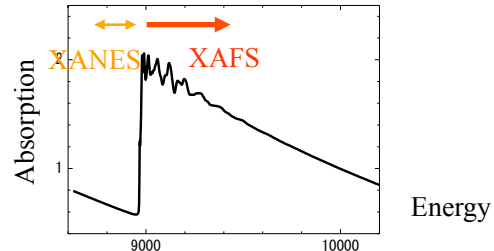
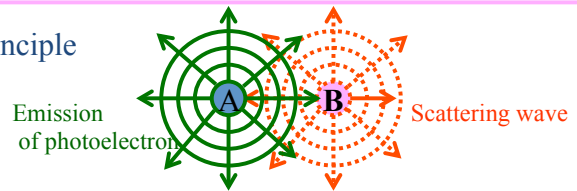


The continuous energy scanning mode allows flexible adjustment of the experimental time-resolution during fast measurements



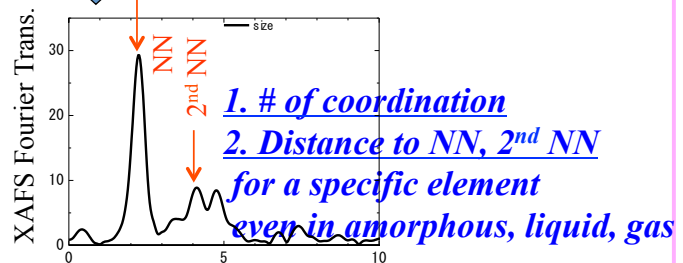
Kimura et al, 2013

Principle

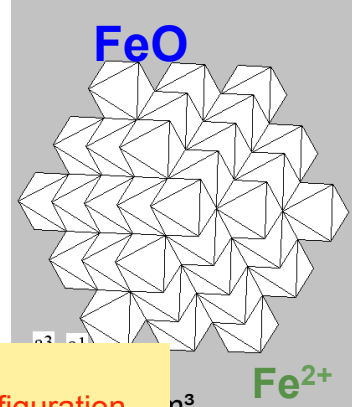
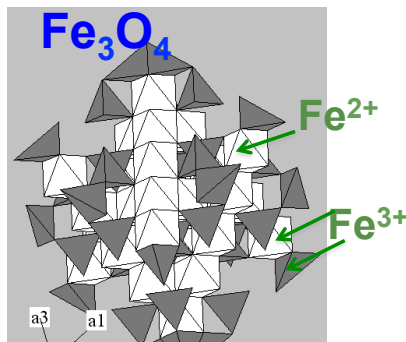
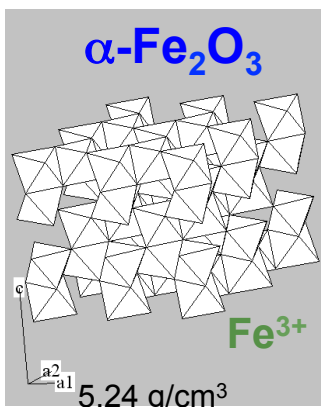


$$\chi(k) = \sum \chi_i(k)$$

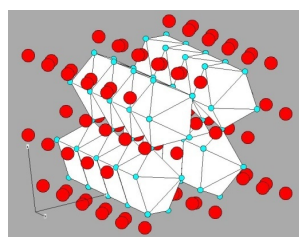
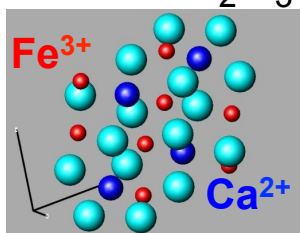
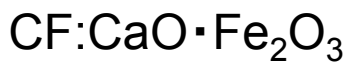
$$\chi_i(k) = A_i(k) \sin(2kR_i + \delta_i(k))$$



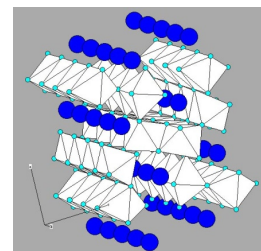
Crystal structures of Ca-Fe-O composing sinters



Reaction rate:
? Fe²⁺ or Fe³⁺ & atomic configuration
? Effects of Ca



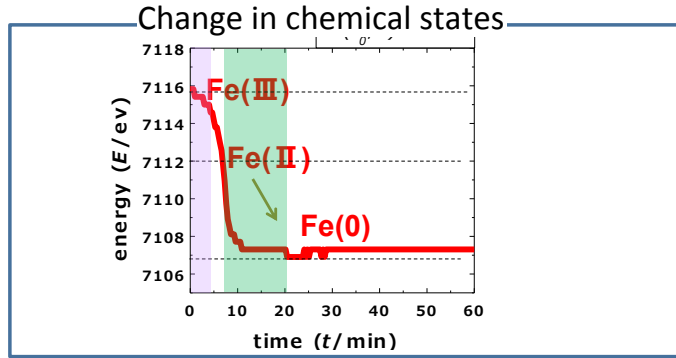
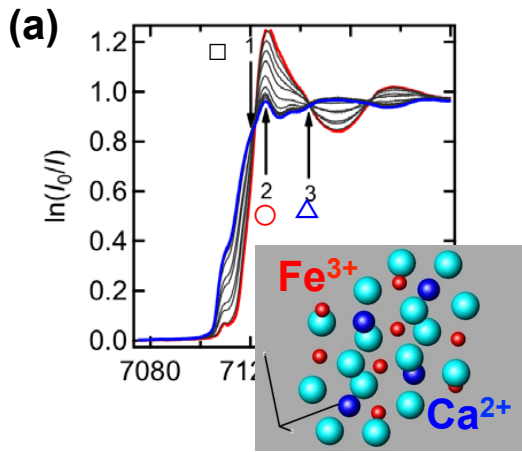
Ca-O (8配位)



Fe-O (6配位)

Reduction of CaFe_2O_4

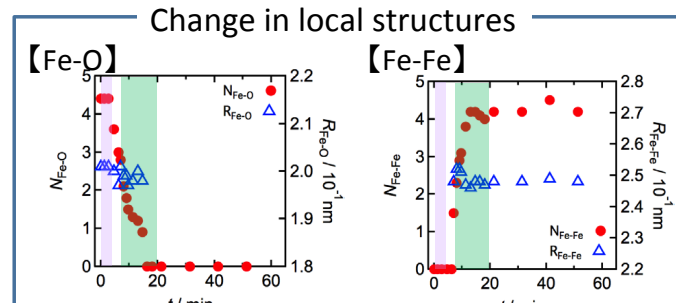
Kimura et al, J.Phys. Conf. Ser., Vol.190 012163 (2009)
Kimura et al, J.Phys. Conf. Ser., Vol. 712 (2016) 012077.



| Time (t/min) | Rate constant (min ⁻¹) | Reaction |
|--------------|------------------------------------|--|
| 0-3 | $k_{\text{III-II}}$ | $\text{Fe(III)} \Rightarrow \text{Fe(II)}$ |
| 5-20 | $k_{\text{II-0}}$ | $\text{Fe(II)} \Rightarrow \text{Fe(0)}$ |

Incubation time (~3 min.)

$$k_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}} \sim 1.5 > k_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0} = 0.21$$



Reaction rates:

- ✓ Fe^{2+} or Fe^{3+}
- ✓ atomic configuration (arrangement, diffusion)
- ✓ Fe cluster formation w/ Ca



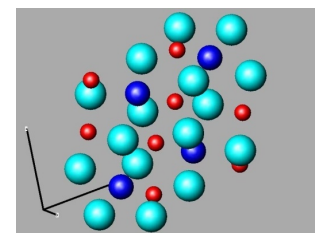
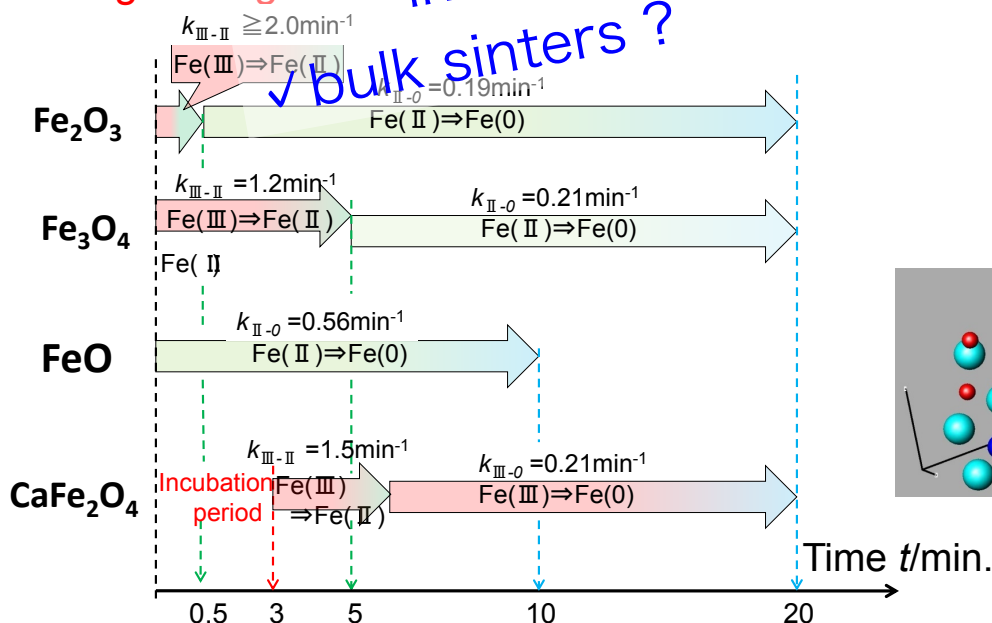
第2回 SPring-8材料構造
第5回 SPring-8先端利

Summary of reduction kinetics

Kimura et al, J.Phys. Conf. Ser., Vol.190 012163 (2009)
Kimura et al, J.Phys. Conf. Ser., Vol. 712 (2016) 012077.

Reaction rate:

- ✓ Fe^{2+} or Fe^{3+} , and atomic configuration
- ✓ neighboring Ca^{2+} intrinsic to each phase



木村 正雄



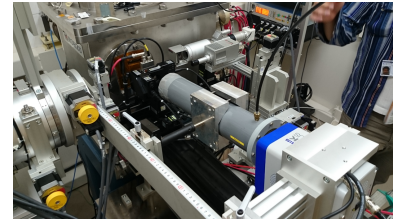
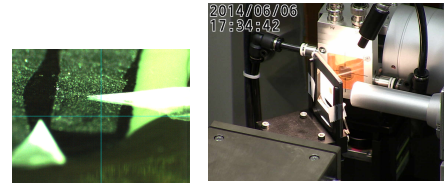
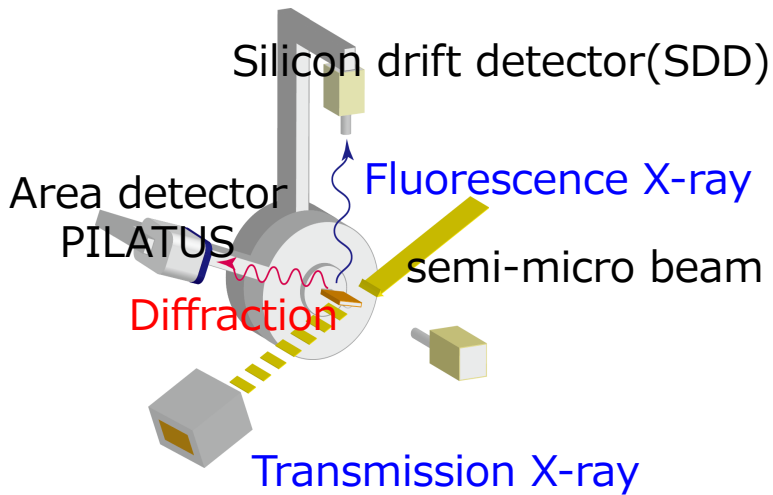
第2回 SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会/
第5回 SPring-8先端利用技術ワークショップ @ Jul. 22, 2016, AP品川



Chemical-state mapping at PF, BL-15A1

for chemical state mapping w/ 20um beam

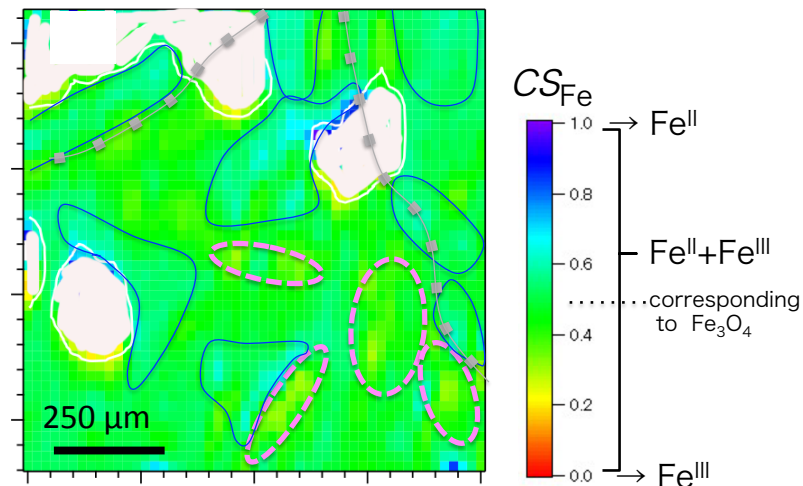
- ~2013: designed
2014: commissioning exp.



KEK, IMASM, 2014



Chemical state & Microstructure



Chemical state of Fe



木村 正雄

第2回 SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会/
第5回 SPring-8先端利用技術ワークショップ @ Jul. 22, 2016, AP品川

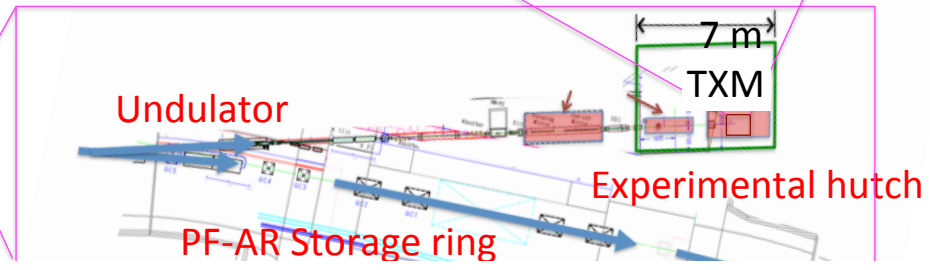
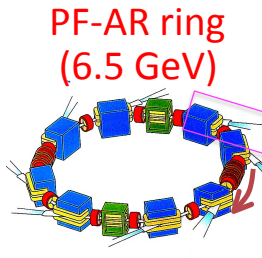
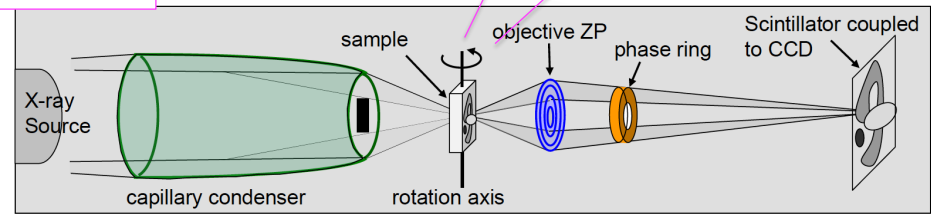
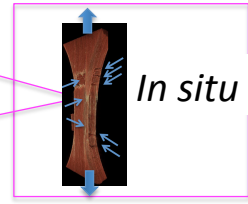
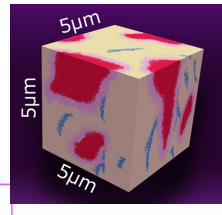


Full-field XAFS-CT for microstructure & chemical state mapping

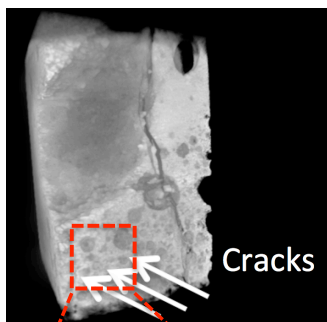
- ✓ Microstructures and chemical states by AXS
- ✓ In situ : applied stress & high temperature

- ✓ Morphology
- ✓ Stress mapping
- ✓ Chemical state mapping

3D imaging
of chemical states
w/ <50nm resolution

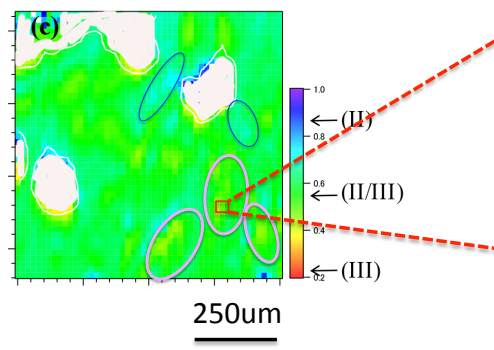


What can we expect to obtain w/ XAFS-CT ?

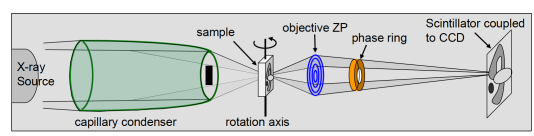


Morphology (3D)
+ Chemical state (1D)
→ powerful for heterogeneity

Chemical state of Fe

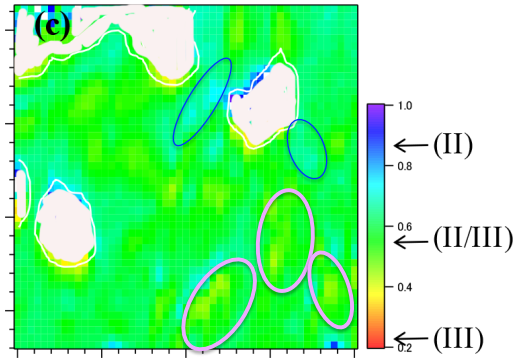


2D @ BL-15A



Chemical state & Microstructure

Chemical state of Fe



Persistent Homology



PCA analysis



Finding reaction sites!

Chemical state of Fe



木村 正雄
 第2回 SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会/
 第5回 SPring-8先端利用技術ワークショップ @ Jul. 22, 2016, AP品川



“不均一・複合材料” の反応観察で必要なこと

【実験】

【計算】

(1) 相補的なマルチ計測

- ・ 微細組織 + 化学状態 例) 焼結鋳(Fe-Ca-O)の焼結・還元
- ・ 微細組織 + 結晶方位 例) 圧延鉄の再結晶

原理 → 現象

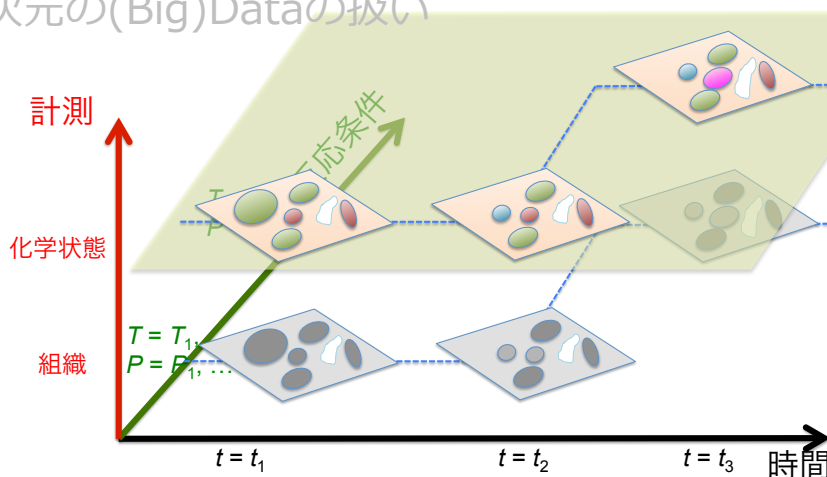
原理 ← 現象

(2) マルチスケール : nm~mm

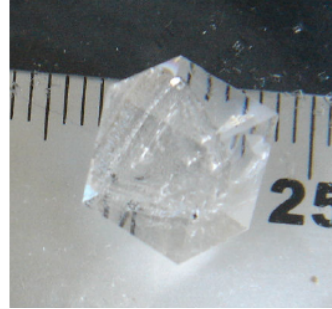
得意

(3) 多次元の(Big)Dataの扱い

実験との融合



Precipitation of NaCl (@elementary school)



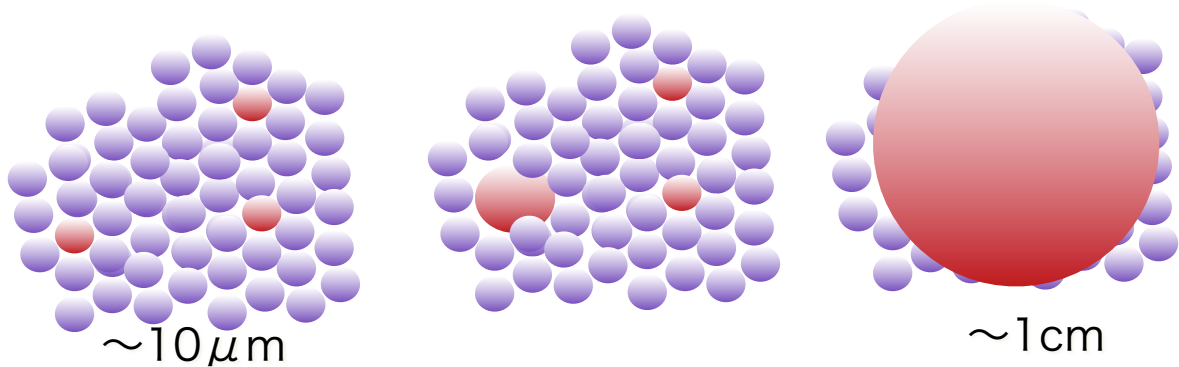
http://www2e.biglobe.ne.jp/~shinzo/jikken/NaCl_cubic/NaCl_cubic.html



木村 正雄
第2回 SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会/
第5回 SPring-8先端利用技術ワークショップ @ Jul. 22, 2016, AP品川



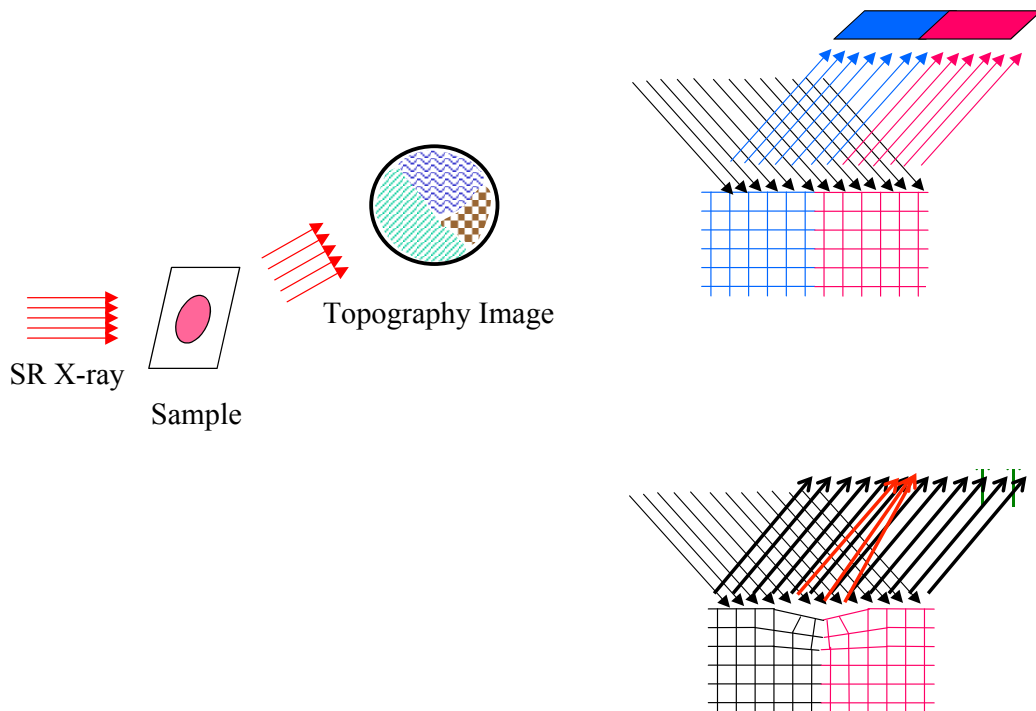
Grain Growth



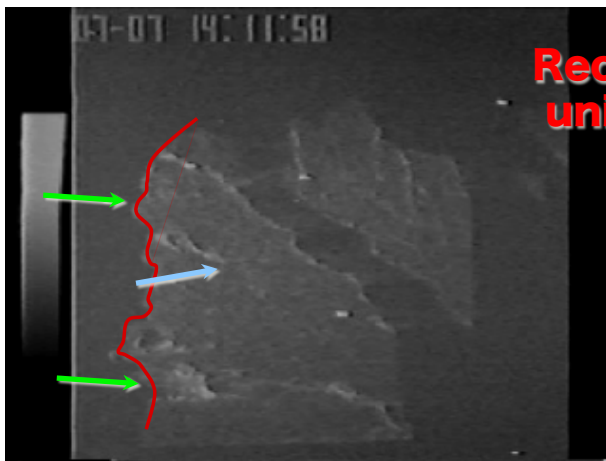
木村 正雄
第2回 SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会/
第5回 SPring-8先端利用技術ワークショップ @ Jul. 22, 2016, AP品川



X-ray topography for imaging of grain & strain



In situ observation of recrystallization by SR



Recrystallization is NOT uniform nor steady.

- >grain orientation
- >formation of sub-grainboundary
- >pinning

1mm

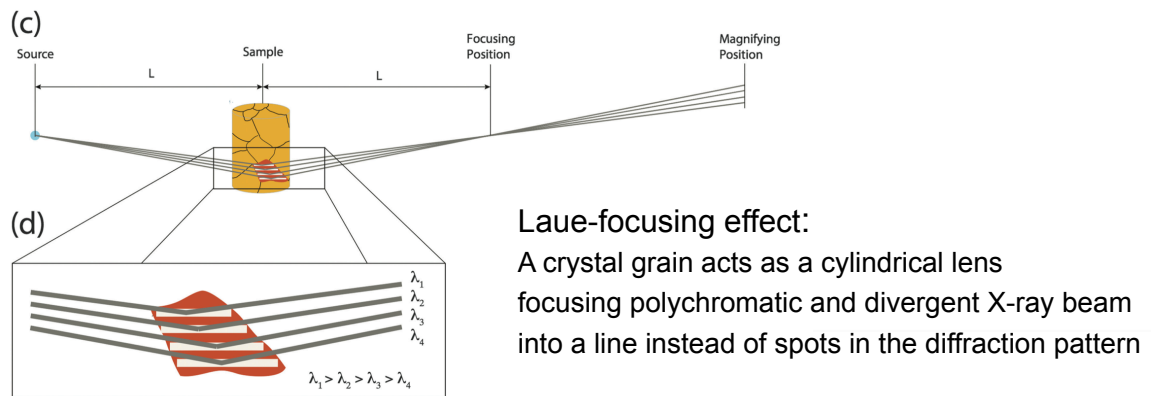
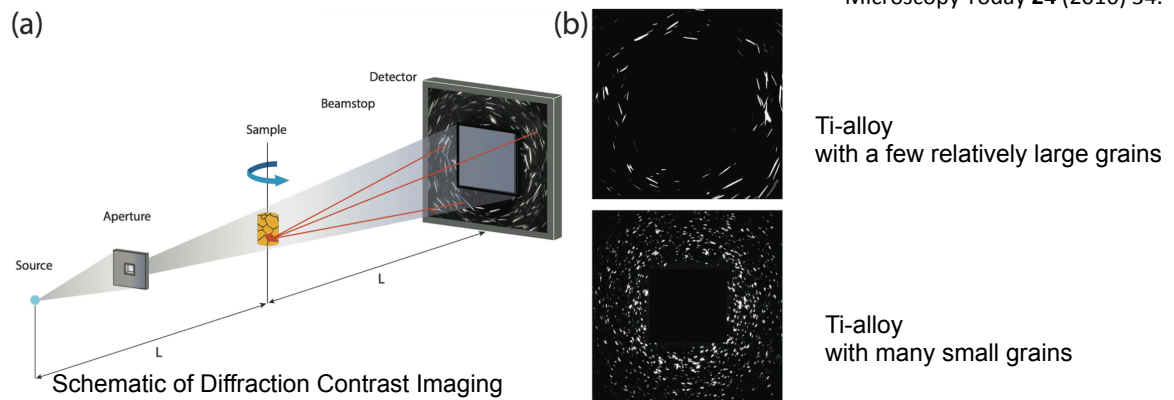
← Recrystallization

T=980 to 1060°C

Reference: Y.Ushigami et al., Grain Growth in Polycrystalline MAterials III(ed. H. Weiland et al., The Mineras, Metals & Materials Society), p.491, 1998

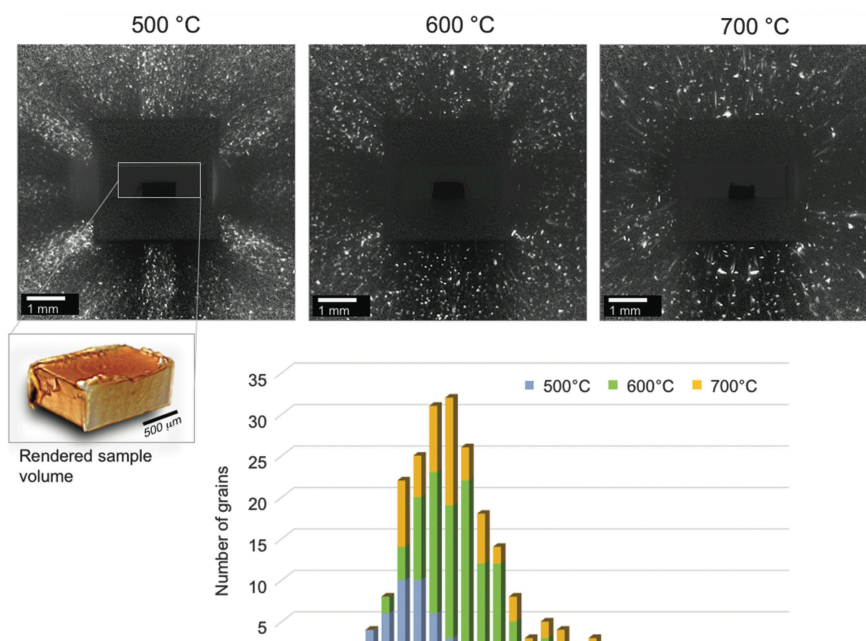
Diffraction Contrast Imaging

C. Holzner et al.,
Microscopy Today **24** (2016) 34.



Grain size distribution

C. Holzner et al., Microscopy Today **24** (2016) 34.



Model for Recrystallization

$$\frac{dR}{dt} = \alpha MP$$

$$= M\gamma \left(\frac{\alpha}{\underbrace{R_c}_{P_1}} - \frac{\alpha K}{\underbrace{R}_{P_2}} - \underbrace{KZ}_{P_3} \right)$$

α : geometrical factor

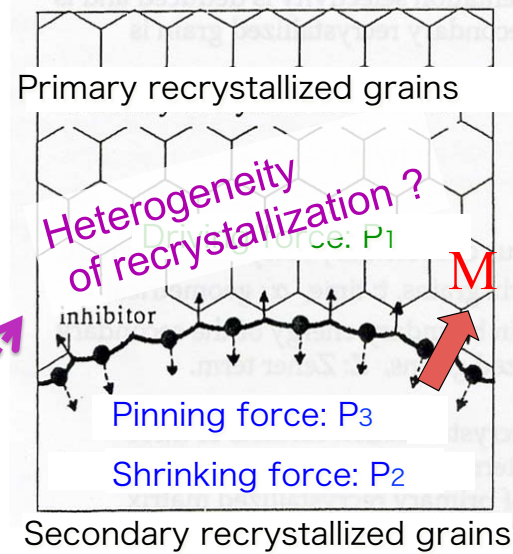
M: Mobility

P: Total driving force

$$K = E_{2nd}^{GB} / E_{primary}^{GB}$$

Z: Zener term (pinning)

γ : G.B. Energy



Reference: Y.Ushigami et al., Grain Growth in Polycrystalline Materials III(ed. H. Weiland et al., The Minerals, Metals & Materials Society), p.491, 1998

“不均一・複合材料”の反応観察で必要なこと

【実験】

【計算】

(1) 相補的なマルチ計測

- ・ 微細組織 + 化学状態 例) 焼結鈷(Fe-Ca-O)の焼結・還元
- ・ 微細組織 + 結晶方位 例) 圧延鉄の再結晶

原理 → 現象

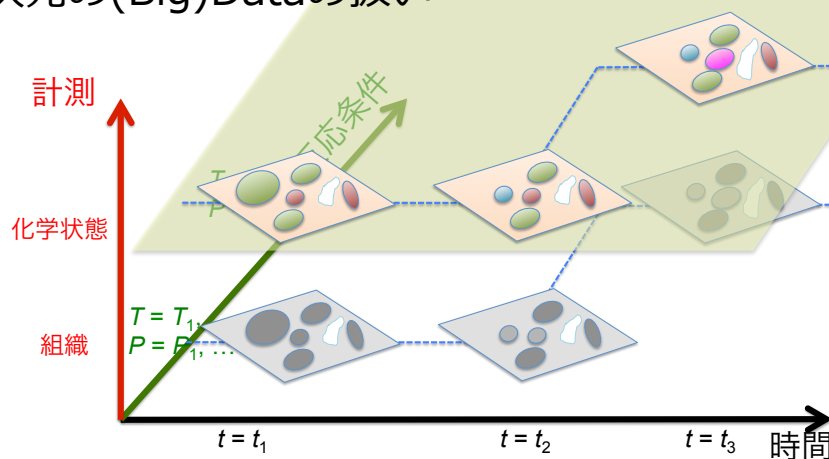
原理 ← 現象

(2) マルチスケール : nm~mm

得意

(3) 多次元の(Big)Dataの扱い

実験との融合



多次元の(Big)Dataの扱い

(1) Heterogeneityをどう定量化するか？定量化指標？

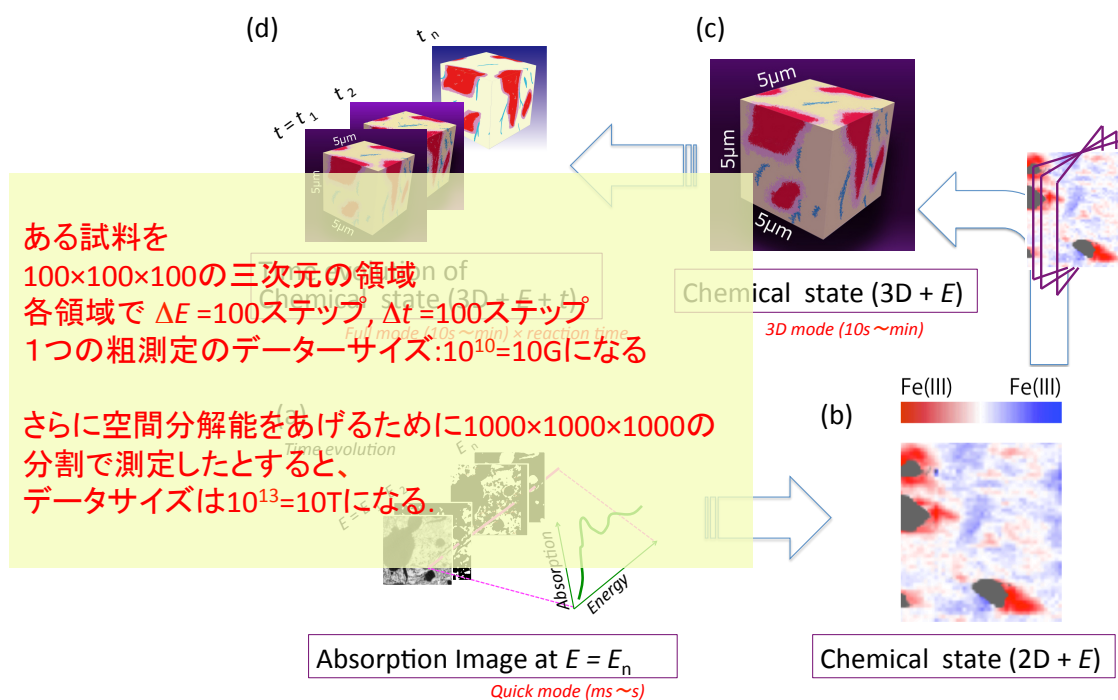
(2) マクロ物性and/orメカニズムと結びつける

- ・ 微細組織 + **化学状態** 例) 焼結鈷(Fe-Ca-O)の還元
 - (1) Persistent Homologyによる化学状態heterogeneityの指標化
 - (2) 亀裂(の起点)との相関あり？
- ・ 微細組織 + **結晶方位** 例) 圧延鉄の再結晶
 - (1) 結晶粒サイズと位置(分布)の指標化 (未)？
 - (2) 再結晶の起点サイトメカニズム (未)？

多次元の(Big)Dataの扱い

- (1) Heterogeneityをどう定量化するか？定量化指標？
- (2) マクロ物性and/orメカニズムと結びつける
- (3) Big Data を扱う方法論そのものの高度化が必要

「反応条件」「時間」「計測」に「空間のheterogeneity」を含めた6次元観察



“不均一・複合材料”の反応観察で必要なこと

【実験】

【計算】

(1) 相補的なマルチ計測

- ・ 微細組織 + 化学状態 例) 焼結鈹(Fe-Ca-O)の焼結・還元
- ・ 微細組織 + 結晶方位 例) 圧延鉄の再結晶

原理 → 現象

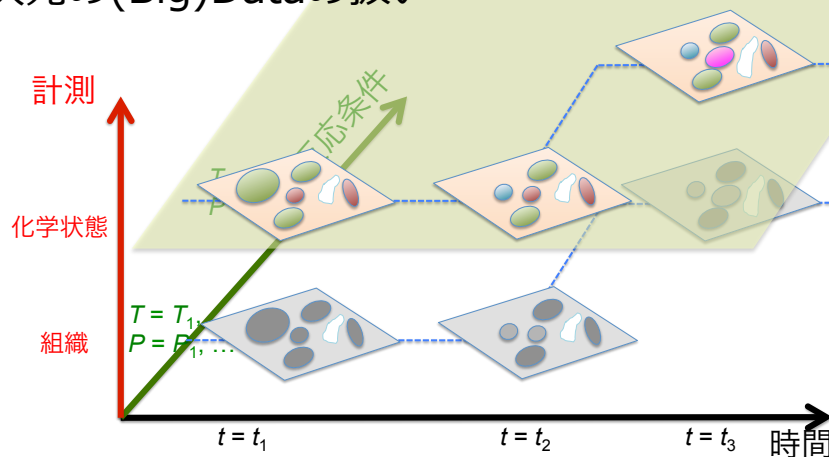
原理 ← 現象

(2) マルチスケール : nm~mm

得意

(3) 多次元の(Big)Dataの扱い

実験との融合



謝辞

共同研究者

高エネ研/物質構造科学研究所(PF) 武市泰男、丹羽尉博、君島堅一

新日鐵住金(株) 村尾玲子、富田美穂

東北大学 AIMR 平岡裕章、大林一平

Carl Zeiss C. Holzner

Acknowledgements

SIP-SM^{4I} (SIP国プロ「革新的構造材料」)



Dr. Yijin @ SSRL, USA