金属材料の相変態過程のその場観察
—凝固を中心に—

大阪大学大学院工学研究科
知能・機能創成工学専攻
安田　秀幸

内容

- 放射光を利用したその場観察イメージング
  - 吸収コントラスト
  - 屈折コントラスト
- 利用しているビームライン
- マクロ観察例（分解能：10μm程度）
  - デンドライト成長、組織形成
  - 偏析形成
- ミクロ観察例（分解能：2μm程度）
  - デンドライト形態の計測

その場観察イメージング

- トポグラフィー（Topography）
  - 結晶のブラッグ反射のイメージング
  - 結晶内の格子欠陥、格子歪みの観察
- **吸収像（Absorption contrast）**
  - 吸収係数の分布
  - 濃度、密度分布の観察
- **屈折像（Phase contrast）**
  - 光速が密度に依存
  - 位相差による干渉
  - 内部の相境界の観察

吸収コントラスト

- 物質固有の質量吸収係数の差を利用
- X線の吸収差を利用したコントラスト
  - 濃度、密度
  - 単色光により高コントラスト
- 定量的な観察が可能
  - 濃度分布、密度分布など

吸収像の観察方法の比較

	Synchrotron X-ray	Micro focus X-ray
エネルギー	10-100keV (15-30keV)	40-220keV (70-180keV)
単色化	白色、単色	白色
平行度	極めて高い	低い（線源径：＞数μm）
透過能力	低い	高い
輝度	極めて高い	低い

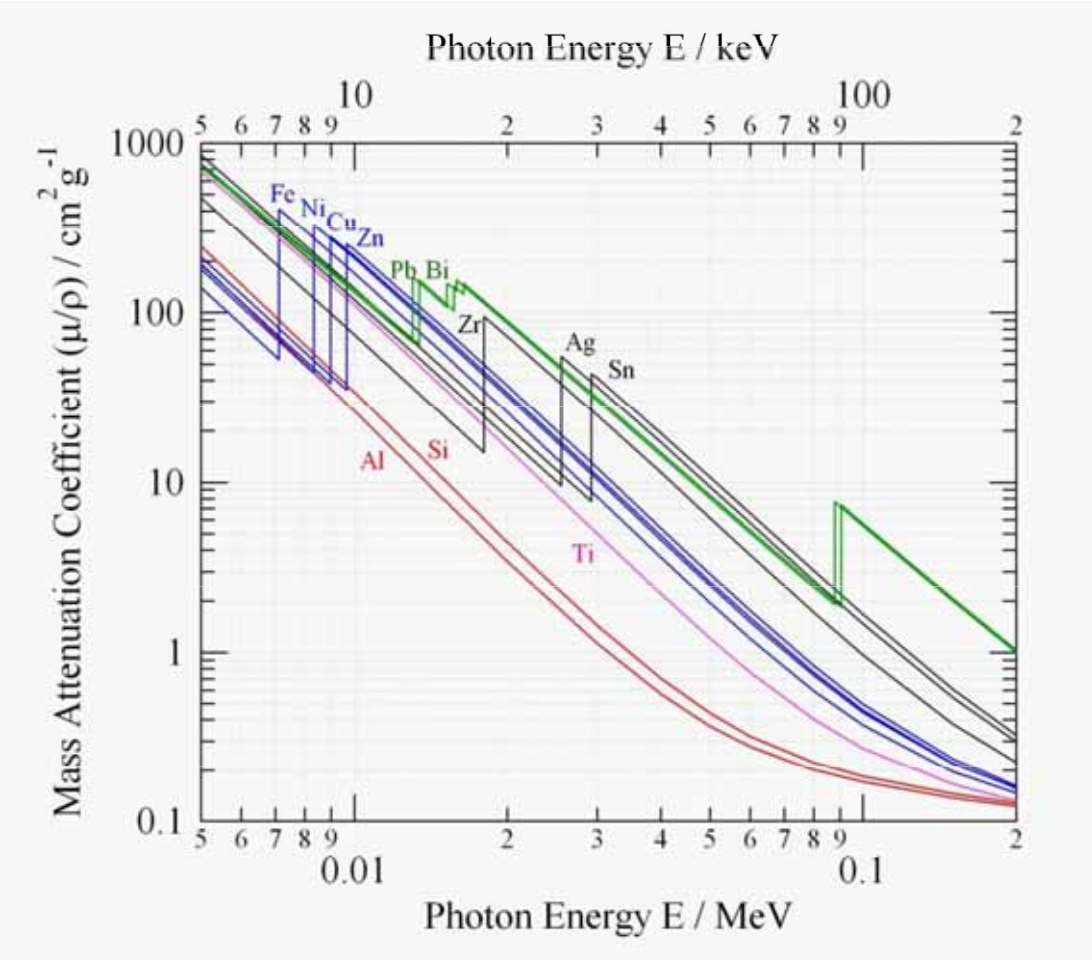
放射光の特徴

- 高空間分解能観察
- 高時間分解能

その場観察に求められる条件

- 観察対象のスケール
  - 試料サイズ（厚さ、面積）
  - 時間スケール（露光時間、フレームレート）
- ビームラインの選択
  - 例：BL-20B2、BL-20XU
- X線エネルギーの選択
  - 十分な透過X線強度
    - 空間分解能、時間分解能
  - 十分なコントラスト
    - 濃度分布など材料内の情報

吸収係数とエネルギーの関係



Mass absorption coefficient

$$\mu/\rho$$

物質固有の値であり、
結晶構造に依存せず、
質量のみで決まる

Transmission X-ray

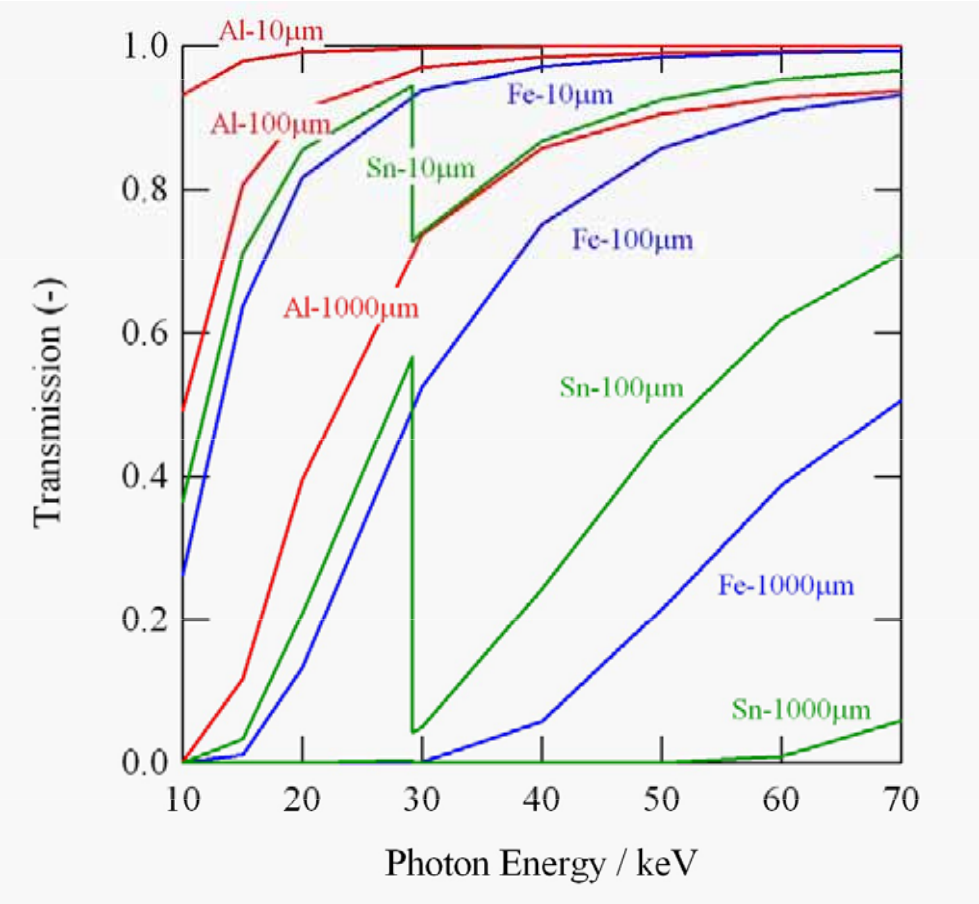
$$I = I_0 \exp\left[-(\mu/\rho)\rho' t\right]$$

ρ'　試料の密度

t　試料の厚さ

単色光を用いると、吸収端も利用した吸収係数の差を大きくできる

透過X線強度



Transmission X-ray

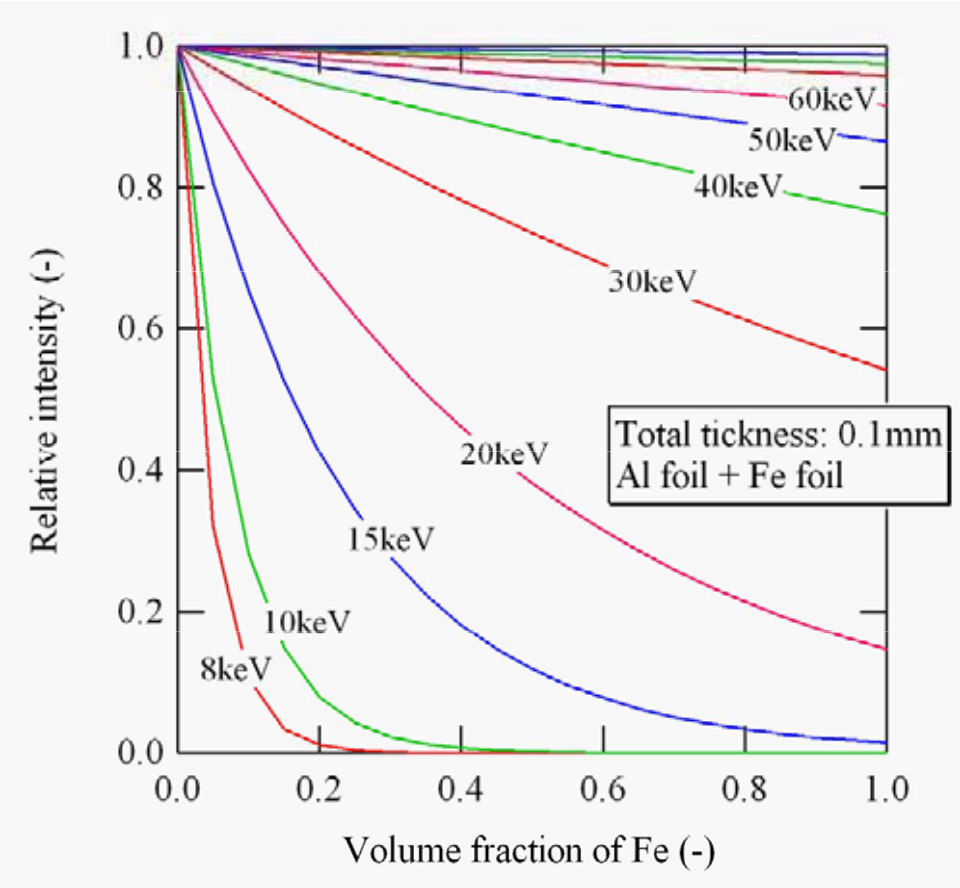
$$I/I_0 = \exp\left[-(\mu/\rho)\rho' t\right]$$

左図:
Al　10μm、100μm、1000μm
Fe　10μm、100μm、1000μm
Sn　10μm、100μm、1000μm

検出器に十分な強度のX線が入射するX線エネルギー範囲を選択する必要

金属材料では、硬X線領域（10-数100keV）が必要

透過X線の吸収コントラスト



試料厚さ: 1000μm

$$\frac{I(Fe-Al)}{I(Al)}$$

透過X線強度の相対的変化
純Alの透過強度を基準

透過X線強度のFeの体積分率依存性

傾きが大きいほど、高いコントラストの吸収像が得られる

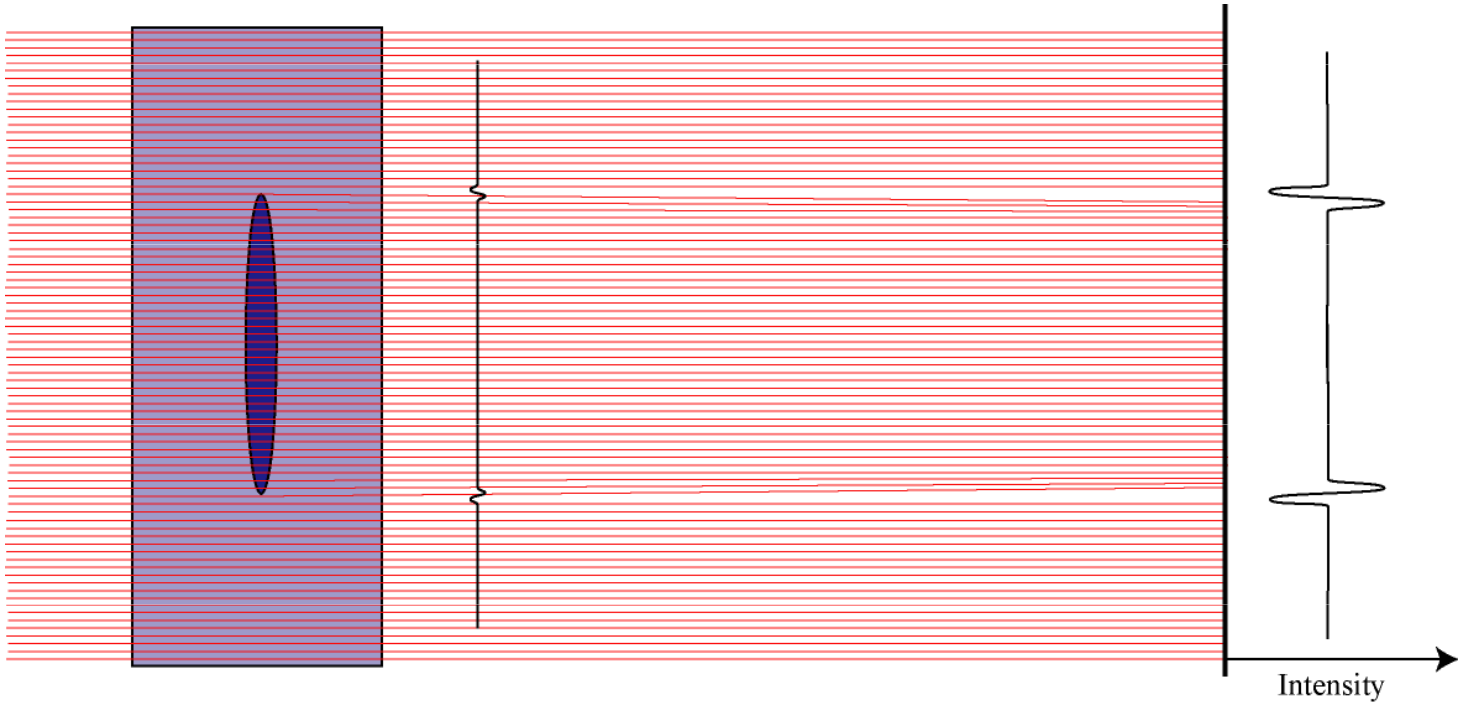
屈折コントラスト

- X線の光速が、密度により変化する
- 真空中に比べて、物質中では光速が遅くなる

- 物質中の境界を強調したイメージング
  - 吸収係数差が小さい系でも観察可能
    - Al-Si系、Fe-C系など実用合金も対象

屈折コントラストの模式図

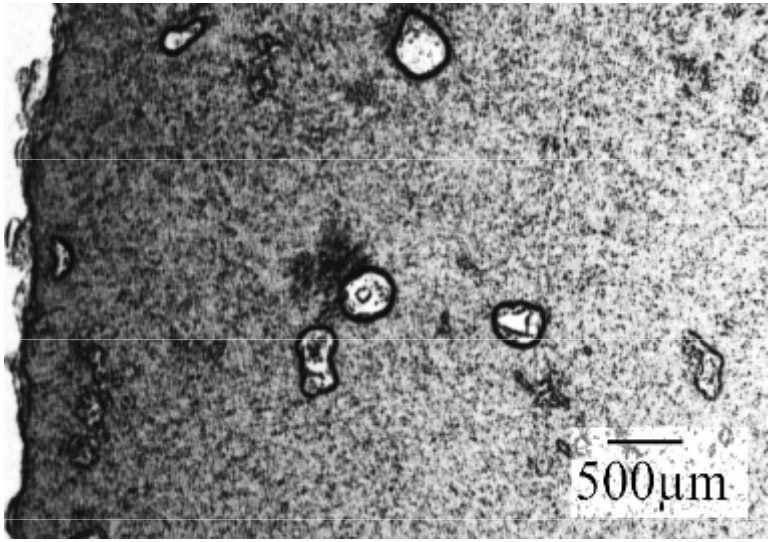
平行度の高いX線を利用すると、干渉により
屈折コントラストによる境界の観察が可能



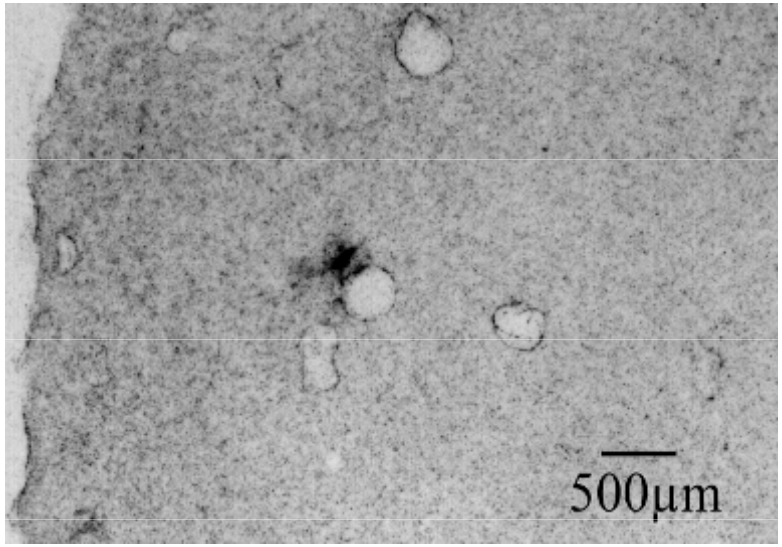
試料－検出器間距離とコントラストの関係

異相界面を強調した像を得ることができる

Al合金（AC4C）のX線透過像



屈折コントラスト
＋
吸収コントラスト



吸収コントラスト

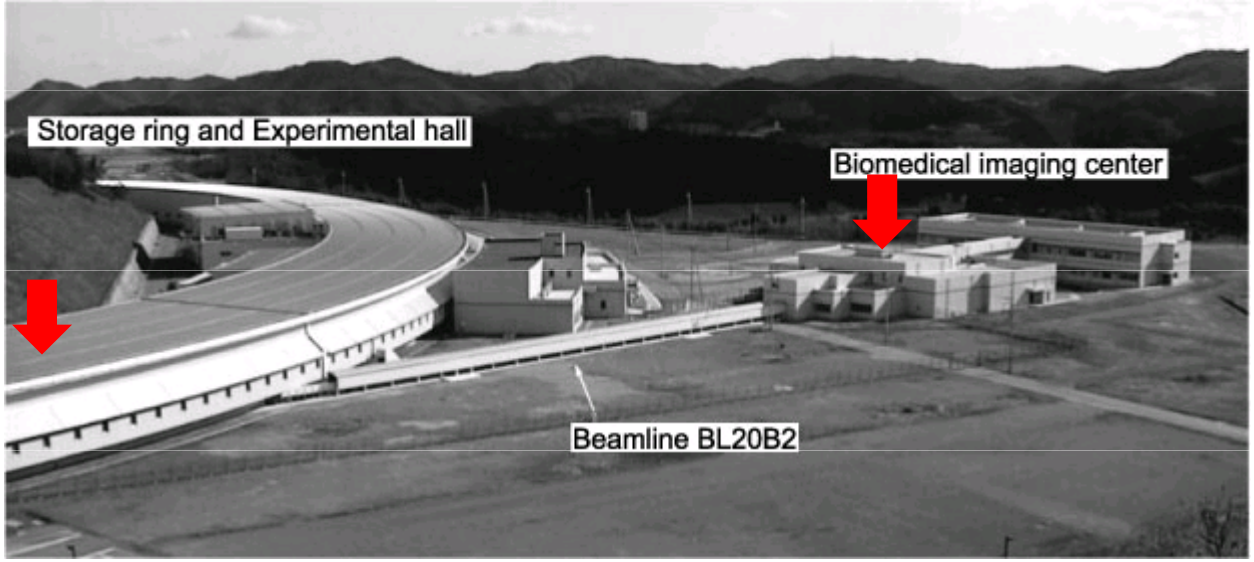
H.Yasuda, Osaka University

ビームラインおよび検出器

- BL20B2
  - 5~100 keV, 200 mm (H)×15 mm (V)
- BL20XU
  - 5-100keV, 2mm (V) x 4 mm(H)

- サチコン
  - ピクセル:4x4μm^2 ,観察:4x4mm^2
  - ピクセル:10x10μm^2 ,観察:1x1mm^2
  - フレームレート:32fps
- 可視光変換型CCDカメラ
  - ピクセル:0.5x0.5μm^2 ,観察:0.5x0.5mm^2

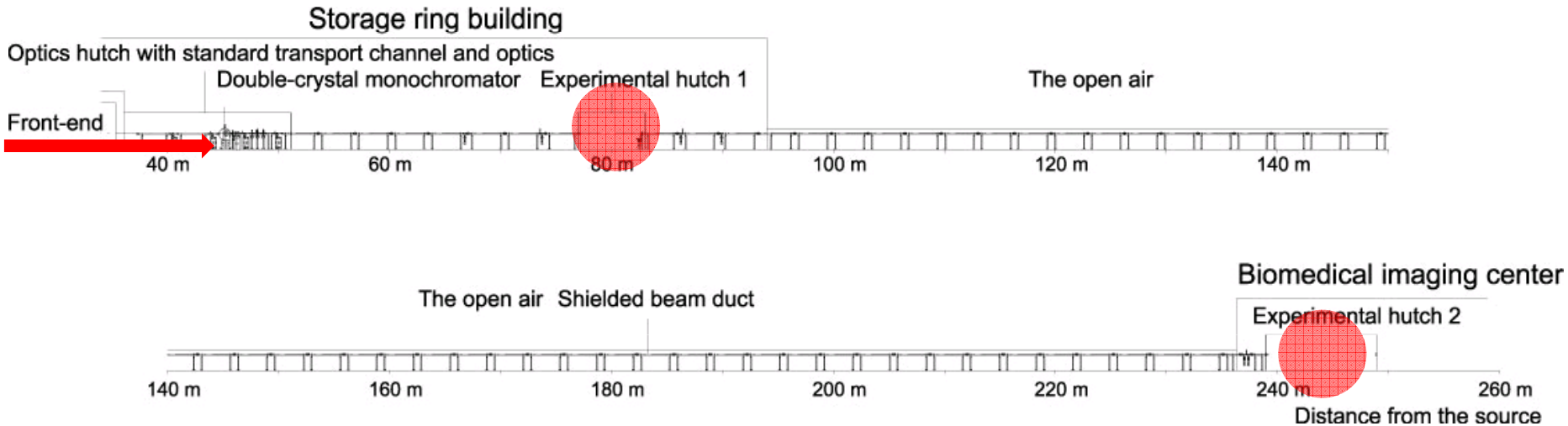
BL20B2 Experimental Hatch



Critical energy	28.9 keV
Beam divergence	1.5 mrad (Horizontal)0.06 mrad (Vertical)
Energy range	Si 311 : 8.4 ~ 72.5 keVSi 111 : 5.0 ~ 37.5 keVSi 511 : 13.5 ~ 113.3 keV
Beam size 1	about 75 mm (H) × 5 mm (V) in the experimental hutch 1 located in the experimental hall (Si 311)
Beam size 2	about 300 mm (H) × 20 mm (V) in the hutches located in the biomedical imaging center (Si 311)

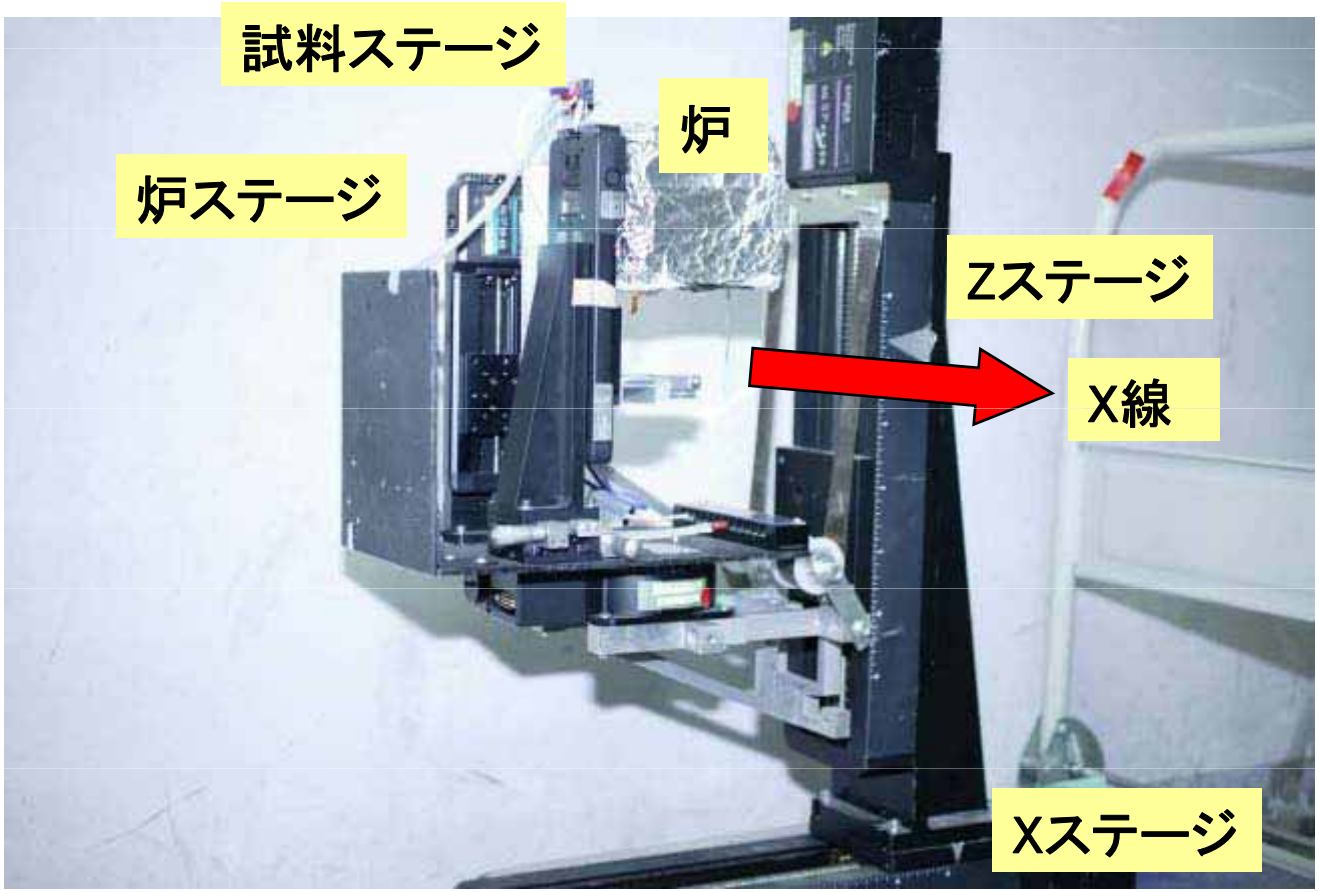
H.Yasuda, Osaka University

BL20XU Experimental Hatch

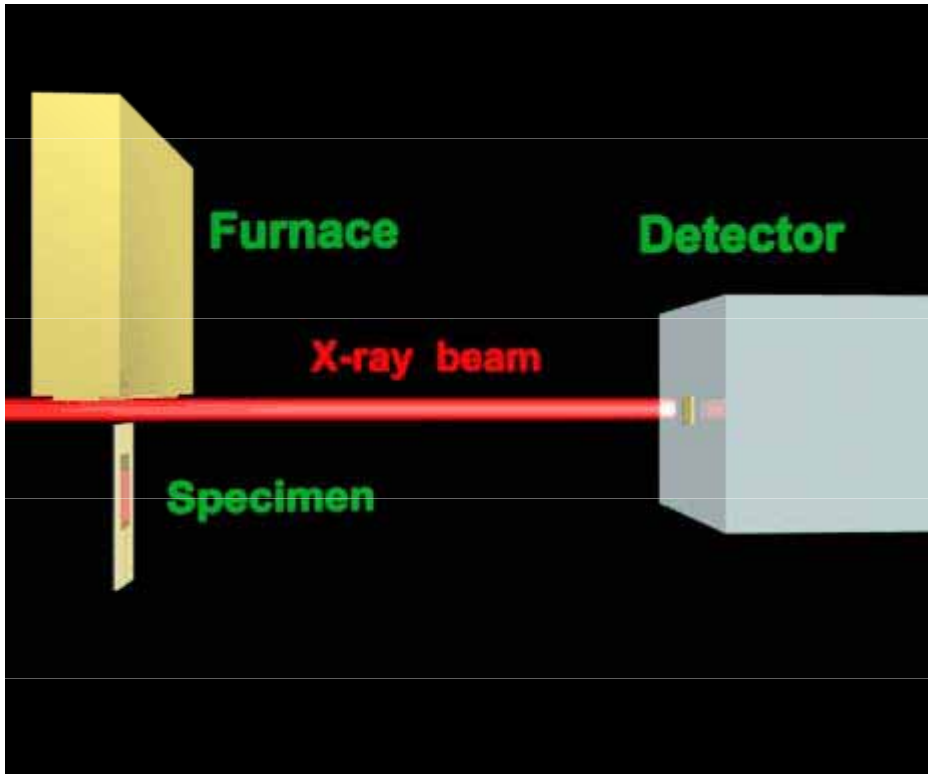


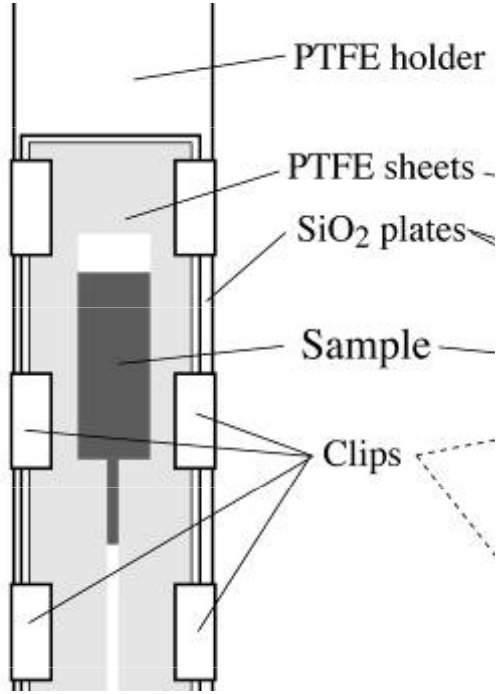
Energy range	Si 111 : 7.62 ~ 37.7 keV Si : 23 ~ 113 keV
Beam size 1	At 80m, 0.7 mm (V) x 1.4 mm (H)
Beam size 2	At 240m, 2mm (V) x 4 mm(H)

観察に利用する炉（低温用）の外観



観察装置のセットアップ、試料セルの例





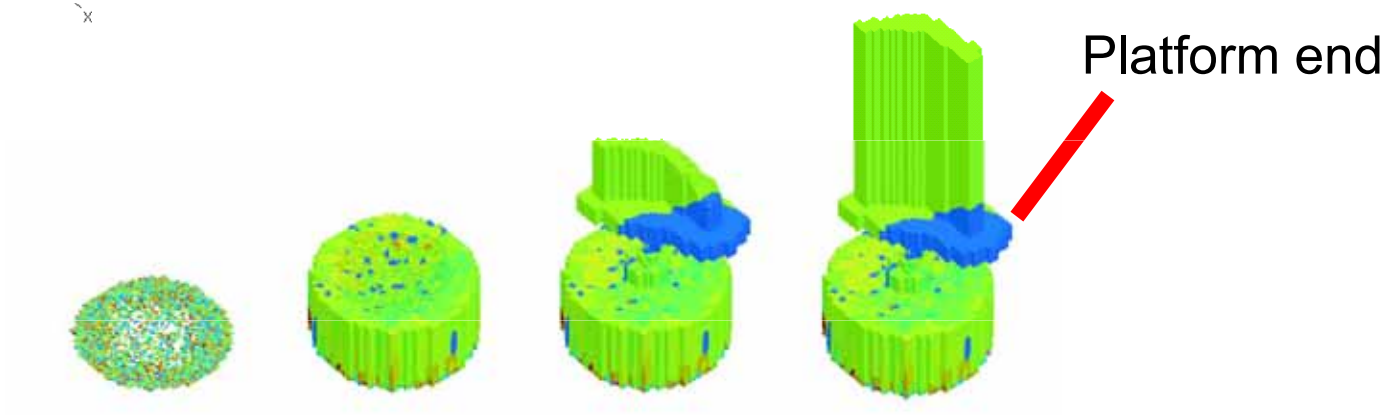
Mold with a re-entrant channel

Alloy system:	Sn-Bi alloy
Thickness:	50-100um
Re-entrant Channel:	1mm - width
Enlarged region:	10mm - width
	10-20 mm – length

H.Yasuda, Osaka University

異結晶の生成機構

結晶方位が異なる異結晶（一種の鋳造欠陥）は、しばしばタービンブレードのプラットフォームエンドに発生する



考えられる発生機構:

■デンドライト前方での異結晶の核生成

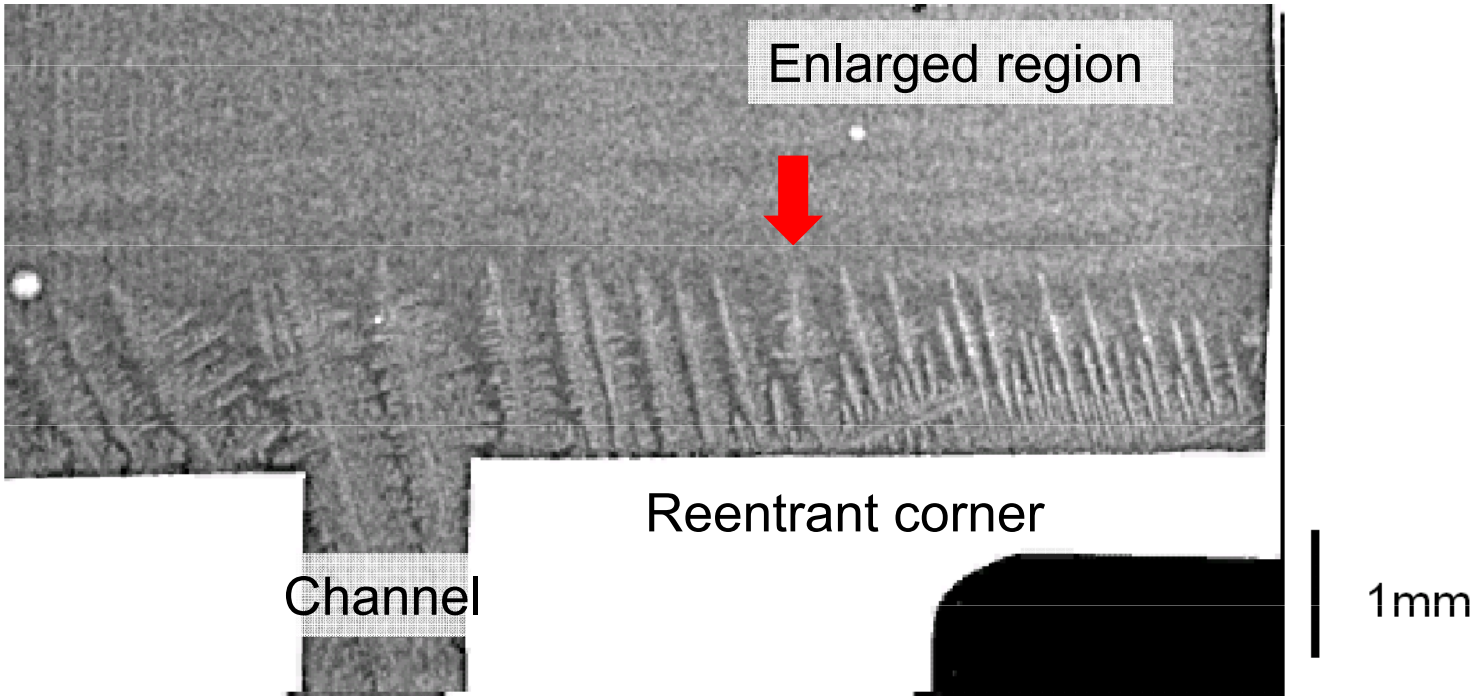
■デンドライトアームのフラグメンテーション（溶断）による異結晶の生成

鋳造方案の最適化、シミュレーションのための物理モデルの構築には、生成メカニズムを理解することが重要である。
しかし、凝固組織観察では、生成機構を判断できない。

拡大形状を有した鋳型内のデンドライト成長

BL20B2

Sn-13at%Bi alloy　Pulling rate: 10um/s

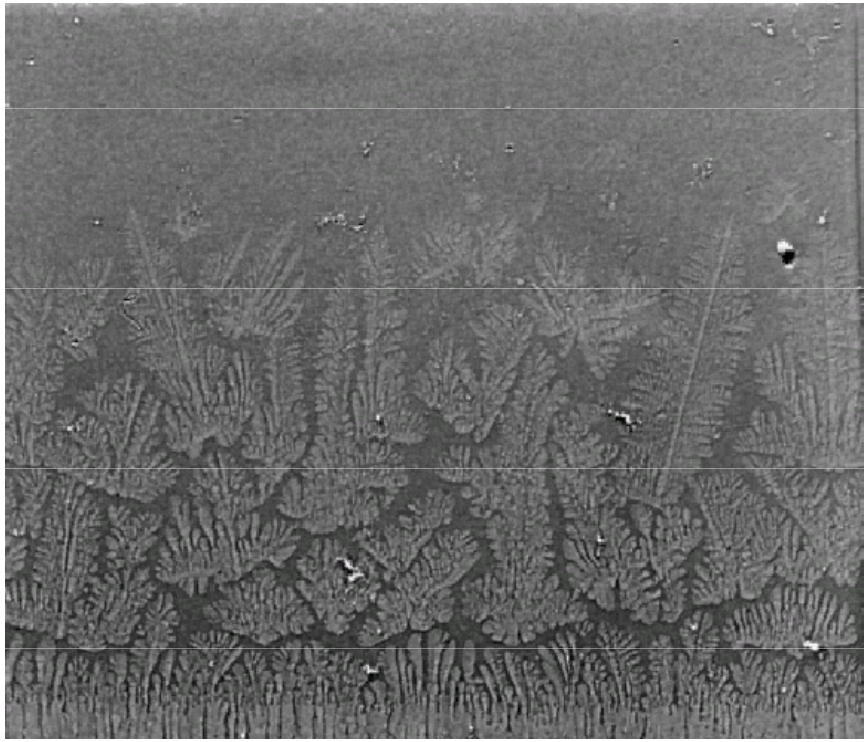


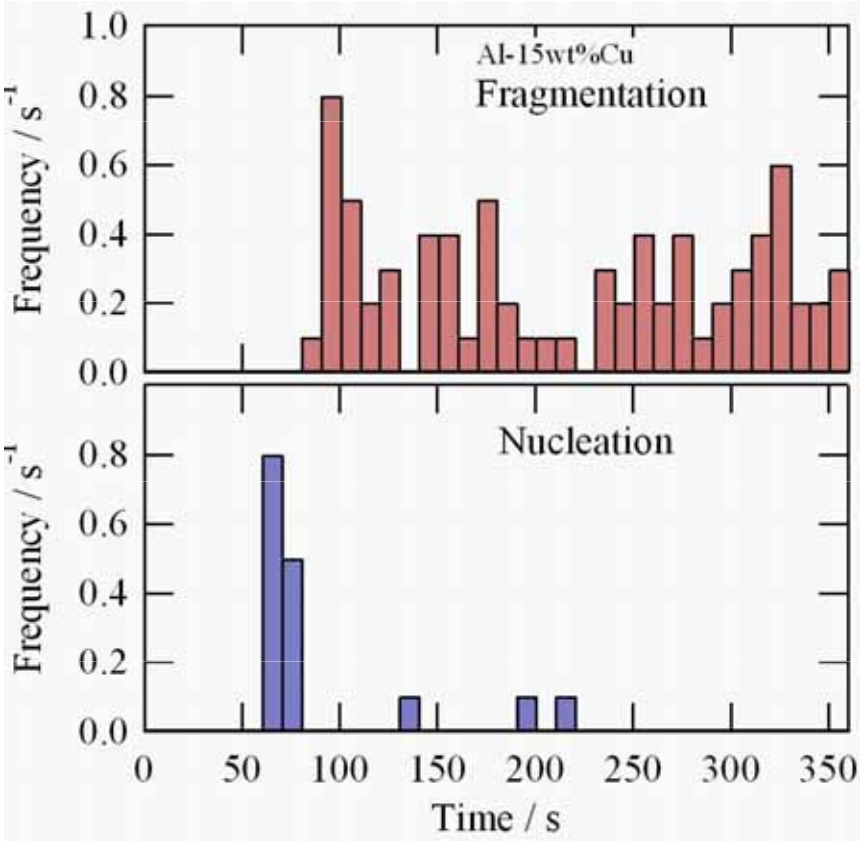
拡大部において、
フラグメンテーションにより異結晶が発生する現象を観察

フラグメンテーションも異結晶生成に寄与

H.Yasuda, Osaka University

Al-15Cu合金の観察例





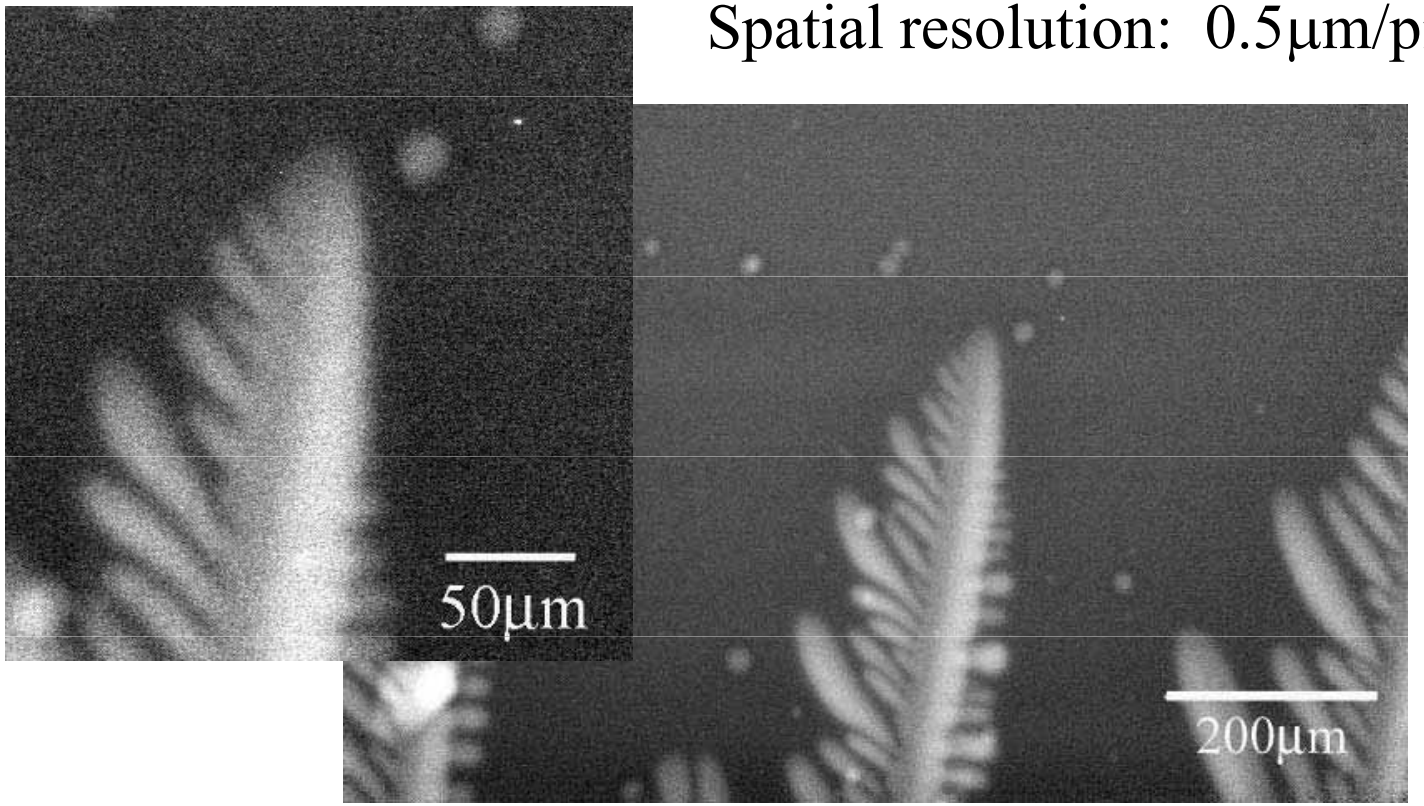
その場観察により、核生成頻度、フラグメンテーション頻度を定量的に評価

微細化剤の影響などを定量的に評価できる

H.Yasuda, Osaka University

高空間分解能観察（Sn-Bi合金）

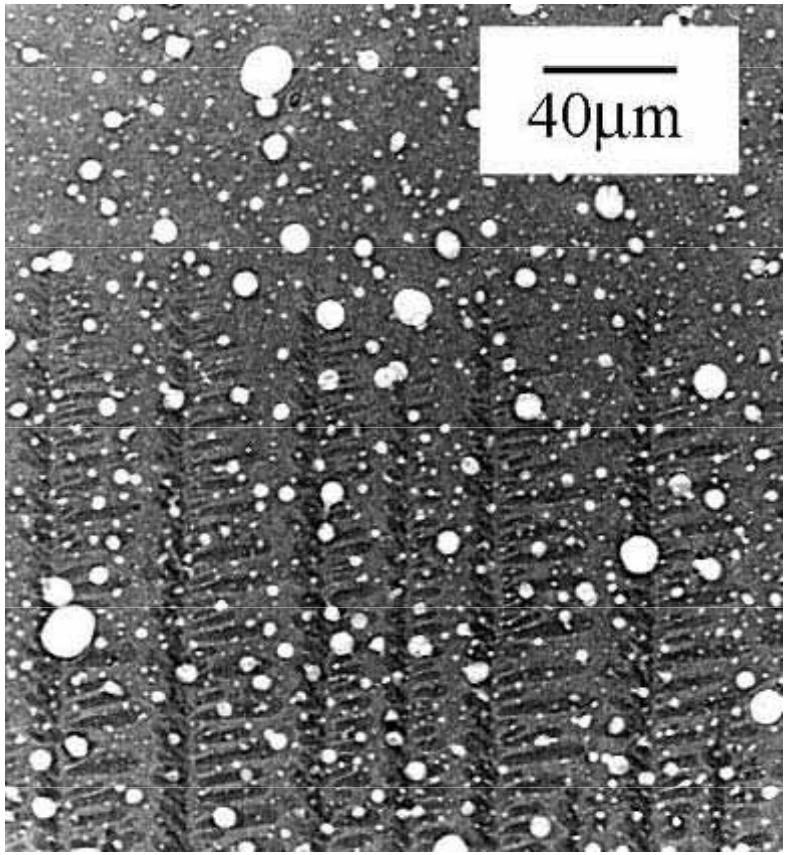
Spatial resolution: 0.5μm/pixel



検出器：0.5μm/pixel
デンドライト形状の計測、デンドライト周辺の濃度分布などの測定が可能になりつつある

H.Yasuda, Osaka University

高融点材料のその場観察への挑戦



Cu-10at%Si

長期利用課題(2007−2009)

Cu系、Ni系、Fe系合金の
凝固過程のその場観察

課題:
- 観察用高温炉
- セル構造

研究グループ

大阪大学
　安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人
　大学院生
大阪産業大学
　大中逸雄、杉山明
新居浜高専
　川崎宏一
高輝度光科学研究センター
　梅谷啓二、上杉健太朗

ここで紹介させていただいた成果は、上記の研究グループが、SPring-8の一般課題、長期利用課題により得た成果である。