

時間分解 X 線イメージングによる
Cu-Sn 合金の凝固その場観察
Time-resolved and In-situ Observation of Solidification in
Cu-Sn Alloys

西村 友宏, 小森 康平, 浦川 裕翔
Tomohiro Nishimura, Kohei Komori, Yutaka Urakawa

(株)神戸製鋼所
Kobe Steel, Ltd.

Cu-Sn 合金の凝固過程や包晶反応の特徴を明らかにすることを目的として、時間分解 X 線イメージングによって凝固その場観察を行った。BL20B2 の高輝度単色光を用い、毎秒 1 枚の時間分解で凝固過程を撮影した。平衡凝固では凝固過程で包晶反応が生じる Cu-22Sn(mass%)合金の凝固その場観察に成功した。また、凝固過程における FCC から BCC への変態では、BCC が多結晶になる特徴を有していることが明らかとなった。

キーワード： Cu-Sn 合金、時間分解 X 線イメージング、包晶反応

背景と研究目的：

銅合金の多くは溶解、鑄造、熱処理、圧延の工程を経て製品となる。各工程において、製品中に偏析や割れなどの欠陥が形成する場合があります。これは製品特性低下の一因となり得る。製品特性を向上させるためには、偏析、割れ、介在物などの欠陥を低減させる必要となる。例えばマクロ偏析は熱処理や圧延での低減が困難であり、製品特性に直接影響を与える。また、マクロ偏析を低減させるために、熱処理や圧延に過剰に負荷が生じ、コストアップの一因となっている場合もある。そのため、マクロ偏析の低減は、製品特性向上や工程最適化によるコストダウンへと繋がるのが期待できる。マクロ偏析に限らず、割れや介在物なども凝固と密接に関連しているため、凝固過程の理解は鑄造欠陥低減技術確立に繋がる。

凝固過程を理解する研究手法としては、室温の組織観察が基本となり、これまで多くの知見が獲得されてきた。しかし、凝固時の現象が室温に残されているとは限らないため、凝固組織形成過程には未だ不明な点が残されている。例えば、Cu-Sn 合金では、凝固条件によっては Sn が負偏析(最終凝固部で Sn 濃度が低下)する逆偏析が形成することが指摘されている。これは、Cu-Sn 二元系状態図から考えられるマクロ偏析(正偏析)とは逆の傾向であり、その形成機構には未だに不明な点が多い。そこで、逆偏析の形成過程の解明には、凝固過程の実証的理解が必要となる。

放射光を用いた時間分解 X 線イメージングによる凝固その場観察が、凝固現象を把握する上で有効な手法である[1]。これまで、鉄鋼材料、Al 合金、TiAl 合金などで凝固過程の観察が行われており、多くの知見が蓄積されてきた。そのため、Cu-Sn 合金においても、凝固その場観察によって凝固過程を解明できる可能性がある。そこで本研究では、時間分解 X 線イメージングによる Cu-Sn 合金の凝固その場観察を行い、凝固過程を明らかにすることを目的としている。

実験：

X 線の上流側から、1)光源、2)モノクロメーター、3)X 線シャッター・スリット、4)吸収板、5)真空チャンバー(加熱炉+試料)、6)検出器(モノクロメーター、フラットパネル)を配置した。

試料を室温から加熱し、完全に熔融した段階で温度保持した。その後、10 K/min~50 K/min の速度で冷却し、毎秒 1 枚の時間分解で凝固過程を観察(透過像)した。また、透過像の撮影と同時に、フラットパネルにより回折像の観察も行った。透過像からは組織の時間変化、回折像からは結晶構造の時間変化の情報を獲得できる。加熱炉内には温度勾配は殆ど付いていないため、試料内の温度はほぼ均一である。

Sn 濃度を 10 mass% ~ 40 mass%の間で変化させた Cu-Sn 二元系合金を観察対象とした。試料

形状は 8 mm x 8 mm x 0.1 mm とした。X 線エネルギーは 28 keV とした。透過像の空間分解能は 1 ピクセル 2.74 μm である。試料を透過し十分な透過強度を確保できる高輝度で高平行度な単色光は SPring-8 以外では使用できないため、他の放射光施設での実施は行っていない。

結果および考察：

一例として Cu-22Sn 合金の凝固過程を示す。50 K/min で冷却したときの凝固過程を撮影した透過像と回折像が図 1 である。過熱度は 10 K とした。なお、Cu-Sn 二元系状態図によると、FCC で凝固開始後、包晶反応により BCC が形成する凝固過程を経る。図 1(a)は冷却開始前で試料全体が液相である。試料が溶融した際に試料中に穴が空いたため、試料形状が乱れた。図 1(a)から毎秒 1 枚で撮影を開始した。このとき、回折像では、液相からの回折点がブロードな形状で観察された。

図 1(a)の 10 秒後から冷却を開始し、42 秒後(図 1(b))の時点で FCC での凝固過程が観察された。回折像では、液相からの回折点が残っていた。図 1(c)に示す通り、包晶反応は生じずに 93 秒後まで凝固が進行した。図 1(c)の時点では凝固は完了しておらず、固液共存状態であった。この時点において、回折像では回折点が数個出現した。

図 1(c)の 1 秒後に相変態が生じ、BCC が形成した。図 1(d)は相変態開始から 8 秒後の透過像である。透過像中に矢印に示した箇所では黒い領域(回折点)が観察された。これは、入射 X 線がブラッグの条件を満たして透過 X 線強度が低下した箇所である。また、ほぼ同時に回折像にて回折点が増加した。回折点の増加は、FCC よりも BCC の方が結晶粒の数が十分に多いことを示している。つまり、相変態によって微細な BCC が形成する特徴を有していることが明らかとなった。今回の観察結果は、包晶反応を理解する上で学術的に有益な知見になると期待される。

今後の課題：

22mass%Sn 以外の組成における凝固過程や包晶反応を解析し、Cu-Sn 合金における凝固過程の特徴を明らかにする。

参考文献：

[1] H. Yasuda et al., *ISIJ Int.*, **51**, 402 (2011).

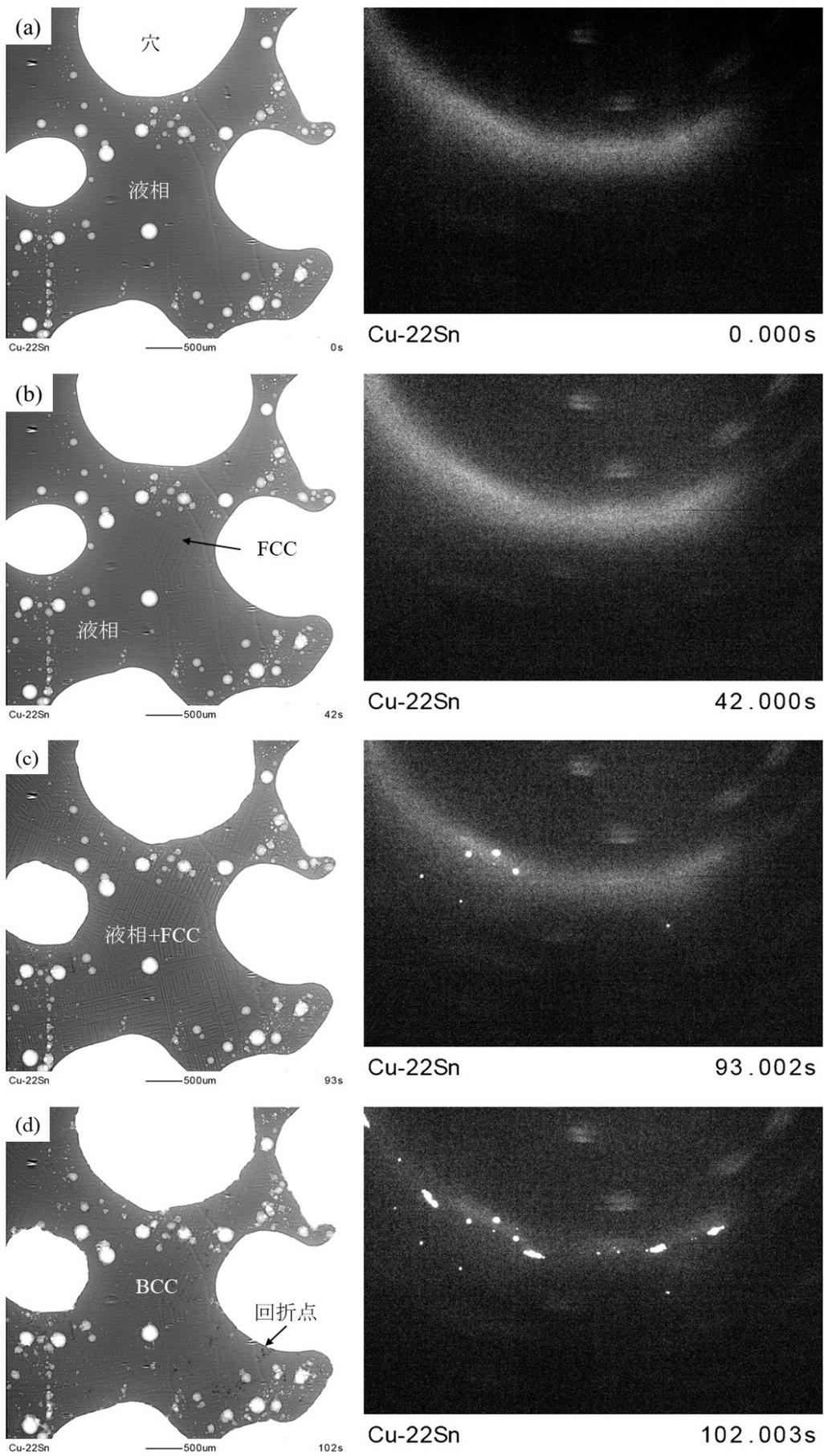


図1 Cu-22Sn 合金の凝固過程を撮影した透過像と回折像