

入門講座

鋼の凝固入門-5

凝固現象のその場観察技術とその応用

Application of X-ray Radiography for Understanding Steel Solidification

京都大学大学院工学研究科
教授 安田秀幸
Hideyuki Yasuda

大阪大学大学院工学研究科
助教 柳樂知也
Tomoya Nagira

大阪大学大学院工学研究科
准教授 吉矢真人
Masato Yoshiya

大阪産業大学
教授 杉山 明
Akira Sugiyama

大阪大学大学院工学研究科
大学院生 中塚憲章
Noriaki Nakatsuka

京都大学大学院工学研究科
大学院生 森田周吾
Shugo Morita

1 はじめに

凝固の時間分解・その場観察とは、言うまでもなく凝固組織の形成過程をリアルタイムに観察することである。凝固した試料の研磨断面を光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡により観察する従来手法に比べて、凝固組織形成の時間発展を把握できる点が特長である。しかし、凝固現象をありのまま観察できれば、それを理解できるというのはあまりに刹那的である。むしろ、長所を生かしながら、理論・モデル、他の実験手法と連携しながら凝固現象にアプローチすることが必須である。

鋼の凝固のその場観察では、これまでにレーザー顕微鏡^{1,2)}とX線イメージング³⁾が利用されている。前者は、可視光領域の光学系を利用し試料表面の凝固現象を観察する手法であり、後者は試料を透過したX線あるいは試料中で回折したX線を観察する手法である。本稿では、X線イメージングにより鋼の凝固組織形成を紹介する。本入門シリーズにおける凝固基礎を視覚的に補足し、さらに現実の铸件における組織形成や欠陥発生理解の助けになれば幸いである。

2 X線イメージングによる時間分解・その場観察

金属材料の透過X線像の観察では10keV以上の硬X線領域の単色光の利用が必要であり、第3世代大型放射光施設が運用されるにつれて金属合金の凝固その場観察が報告されるようになった。鉄鋼材料の凝固その場観察に注目すると、X線トポグラフィ法によるFe-3mass%Si合金の平滑界面・セル界面の成長を観察した先駆的な研究⁴⁾が1989年に報告され

ているが、吸収イメージングによるFe-Si合金の凝固組織の時間分解・その場観察⁵⁾が報告されるまでほとんど実施されてこなかった。

透過X線の強度は、入射X線強度 I_0 、線吸収係数 μ 、試料の厚さ t を用いて次式のように表される。

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

合金の線吸収係数 μ は、質量吸収 $(\mu/\rho)_i$ 、質量密度 ρ_i 、質量分率 w_i を用いて

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

となる。ただし、添え字 i は構成元素を示している。普通鋼の凝固その場観察では、液相と固相の密度差(約4%)による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、試料厚さなどの最適化によりその場観察が可能になっている⁶⁾。

Fig.1はSPring-8のBL20B2、BL20XUで行われる凝固その場観察のセットアップである。真空チェンバー内に配置された試料を透過したX線を検出器により観察する単純なセットアップである。試料厚さは100-200 μm である。

Fig.2 (a) は等温に保持したときの純鉄の固液界面の透過像(18keV)であり、十分な露光時間を確保できるので、固液界面が明瞭に観察されている。Fig.2 (b) は冷却過程で凝固している固液界面の透過像であり、動的な観察のため露光時間が制約される。静的な像に比べるとS/N比は低下しているが、固液界面が十分に検出されている⁶⁾。現時点では、ピクセルサイズが5 μm 角程度(観察領域が約5mm角)の広視野では250fpsまでの高速な観察が可能になっている。ピクセルサ

イズが0.5 μm もしくは1 μm 角程度の高空間分解能観察では10fps程度である。

3 デンドライト形態と粗大化

Fig.3は、25ppmC鋼（極低炭素鋼、30 $\mu\text{m/s}$ ）と0.3mass% C鋼（40 $\mu\text{m/s}$ ）の成長しているデンドライトである³⁾。溶質量が少ない25ppmC鋼では、1次アームは太く、2次アームはあまり発達していない。25ppmC鋼の成長速度とほぼ同じである0.3mass% C鋼の1次アームは細く、先端の曲率半径も明らかに小さい。さらに、2次アームもよく発達しており、C濃度

によりデンドライト形状は顕著に変化する。

この入門シリーズでは、すでに凝固界面の不安定について講義されている⁷⁾。成長する凝固界面が必ずしも等温面と一致せずに、セル界面からデンドライトへと遷移する現象は、組成的過冷却の概念により説明され、界面の凹凸のスケールを与えるパラメータとして中立安定条件がある。中立安定とは、いわば溶質分配が平滑界面を不安定にする寄与と界面エネルギー（曲率効果）が平滑界面を安定化する寄与が釣り合う条件である。中立安定条件により与えられる波長 λ_i は次式で与えられる。

$$\lambda_i = 2\pi \left[\frac{\Gamma}{mG_c} \right] \dots\dots\dots (3)$$

$$G_c = -\left(\frac{1}{k} - 1 \right) C_0 \frac{V}{D} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 Γ ：界面エネルギーを溶融エントロピーで割ったギブス・トムソン係数、 m ：液相線勾配（負）、 G_c ：凝固界面における溶質の濃度勾配（液相中）、 k ：溶質の分配係数、 V は成長速度、 D ：拡散係数、 C_0 ：溶質濃度である。

式(3)、(4)によると、25ppmCは0.3mass% Cに比べて中立安定条件が与える波長は大きくなる。つまり、界面に生じる乱れは長周期になり、Fig.3に示した極低炭素鋼と0.3mass% C鋼のデンドライトを理解することができる。

「炭素鋼」の一括りでデンドライト、さらには凝固組織を定性的に議論できても、定量的にはスケールの違いを考慮することが必要である。この入門シリーズの解説^{8,9)}も含めて考えると、例えば、高合金鋼では炭素鋼に比べて式(4)で示す溶質濃度勾配はより大きくなり、ギブス・トムソン係数がほぼ等しい場合、より微細なデンドライトが形成すると推測できる。

Fig.4は、冷却速度10K/minで0.3mass% C鋼を冷却したときのデンドライトアームの粗大化を観察した結果である。粗大化は、先端付近で2次アームが淘汰される過程（ステージI）と2次アームが合体する過程（ステージII）に分けられた。ステージIでは、2次アーム間隔は部分凝固時間のおよそ1/3乗に比例しているが、ステージIIでは部分凝固時間の1/3乗から大きく上方にずれている。当たり前ではあるが、デンドライトの形状は時々刻々と変化している。

光学顕微鏡観察により観察した2次アーム間隔から鋳片の冷却速度を評価する手法は広く利用されている。このような凝固組織観察では、2次アーム間隔は凝固条件により一意に決まるように扱われる（と誤解している）。光学顕微鏡のデンドライトは、「いつ」のデンドライトなのか？ その場観察と凝固組織を比較するとマイクロ偏析が顕在化する凝固末期

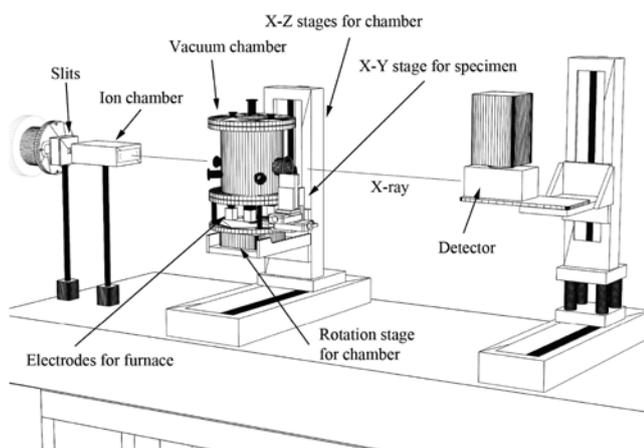


Fig. 1. Setup of in-situ observation for steel solidification.

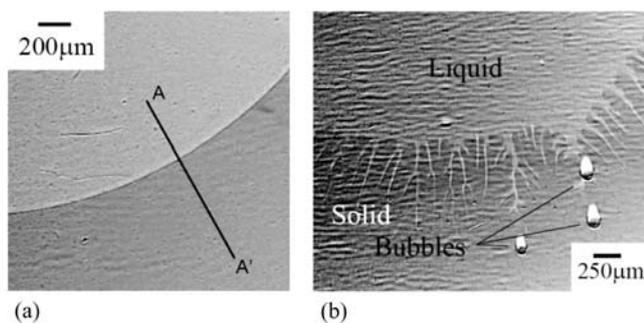


Fig. 2. (a) Static image of S/L interface and (b) dynamic image of S/L interface for pure Fe.

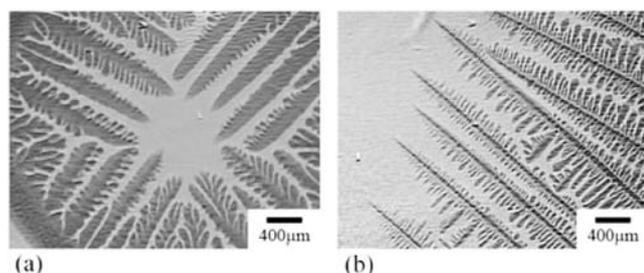


Fig. 3. Snapshots of steel dendrites. (a) 25ppmC and (b) 0.3mass% C.

のデンドライトが光学顕微鏡で観察されており、Fig.4ではおよそ120-150sの組織に対応している。つまり、デンドライトが消滅する直前のデンドライトが化学腐食により再び現れる。

ここでは、もっとも単純な凝固現象を紹介した。鑄造プロセスにおける欠陥の低減や無害化などでは、一般的で定性的な理解では太刀打ちできない課題が多く、具体的かつ定量的な特徴を体系化するその場観察が寄与できる場面も多い。

4 包晶凝固・デルタ/ガンマ変態

鋼の凝固を特徴づける現象は包晶凝固である。Fig.5に示すように包晶凝固は、 δ 相/ γ 相/液相の3重点の形状と物質輸送の観点からふたつの形態に分類されている。一つは γ 相中の炭素の拡散が成長を律速する包晶変態であり、もう一つは3重点付近で δ 相の溶解と γ 相の成長が液相中の炭素の拡散を介して起こる包晶反応である。界面エネルギー¹⁾に注目すると、固液界面は 0.2J/m^2 程度であるのに対して、 δ/δ 粒界ならびに δ/γ 粒界の界面は、それぞれ 0.47J/m^2 、

0.45J/m^2 (ただし、0%Sへ外挿した値) である。 δ/δ 、 δ/γ の界面エネルギーは固液界面エネルギーの2倍以上であり、この関係が3重点の形状に影響している。最近、その場観察によりこれらの変態・反応とは違った「包晶凝固」が存在することも明らかになりつつある。

Fig.6 (a) は0.45mass%C鋼の凝固過程 (冷却速度10K/min) である^{3,10,11)}。初晶 δ 相のデンドライトが下部から成長し、デンドライト先端が上部に到達する前に δ 相デンドライトの根本から先端に向かって δ 相が γ 相に変態した。液相と δ 相の共存状態で γ 相の生成が起こっており、先に述べた包晶変態・反応が起こっている。このような凝固形態はその場観察以前でも容易に想像できる。

一方、Fig.6 (b) のように冷却速度50K/minで凝固させたケースでは、 γ 相の生成がないまま δ 相の凝固がほぼ終了し、包晶温度から数10K以上過冷した状態で δ 相が γ 相へ固相変態した。変態後の組織において白い領域は体積変化により生じたくぼみであり、多数の黒い領域は γ 相に生じたひずみにより至る所でブラッグ条件を満たしたために生じている。高時間分解能観察によると、 δ/γ 界面の移動速度は数10mm/sから数100mm/sであり、過冷した δ 相中で γ 相が成長している¹¹⁾。 δ/γ 界面エネルギーは相対的に高く、 L/δ 界面は必ずしも γ 相の核生成サイトにならない。その結果、 δ 相は容易に γ 相の単相領域まで過冷し、 δ 相の凝固に続いて δ 相から γ 相への固相変態が容易に選択されることを示唆している。

すでにこの入門シリーズで多相凝固における相・組織選択が紹介されているが、典型的な多相凝固である鋼の凝固では多様な凝固・変態モードが存在している。さらにこの多様な組織形成は鑄造欠陥とも密接に関係している可能性がある。オーステナイトとフェライトを使った多様な熱処理とそれを支える科学的な基盤を考えると、鋼の凝固には未開拓の領域が眠っている可能性がある。

5 固液共存領域の変形

鑄片の割れは典型的な鑄造欠陥である。しかし、融点直下の延性に富む固相と流体である液相の混合体 (固液共存体) が、どうして脆化するのか (割れるのか)、その機構は理解さ

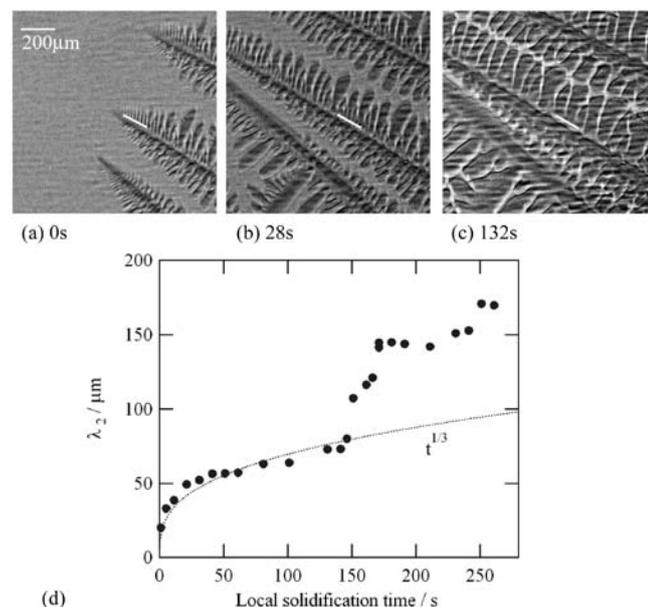


Fig. 4. Snapshots of dendrites in Fe-0.3mass%C steel. Cooling rate: 10K/min.

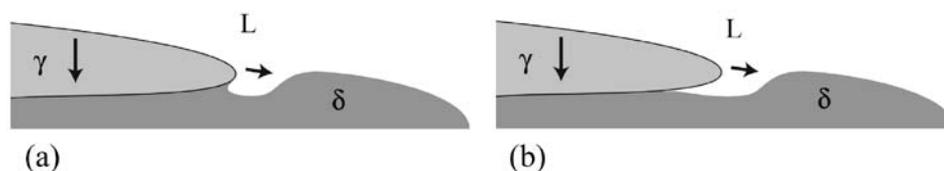


Fig. 5. Schematic illustration of triple-point junction in the peritectic solidification.

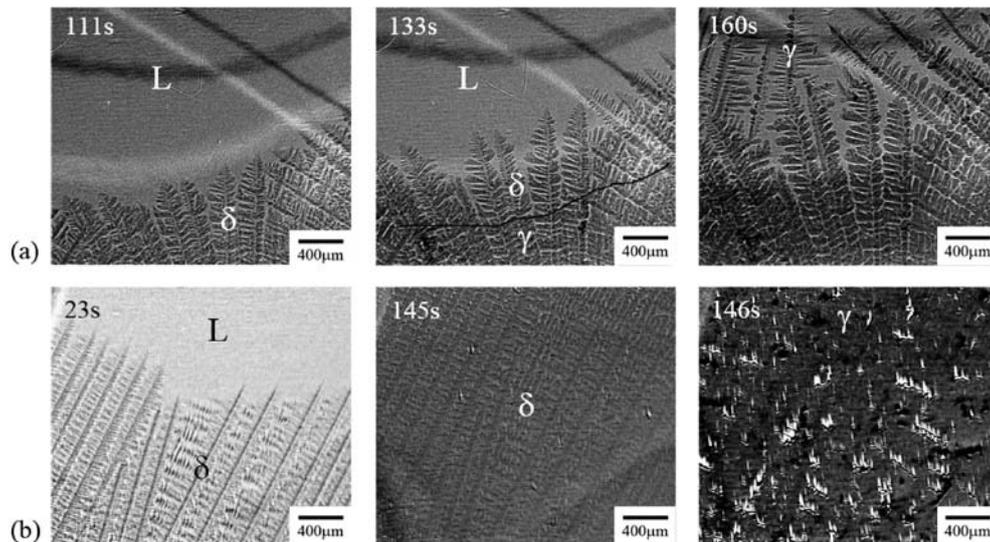


Fig. 6. Peritectic transformation modes observed in Fe-0.45%C-0.6%Mn-0.3%Si alloy (mass%) by X-ray imaging⁹⁾. (a) Peritectic-like mode at a cooling rate of 0.167K/s and (b) massive-like mode at a cooling rate of 0.83K/s.

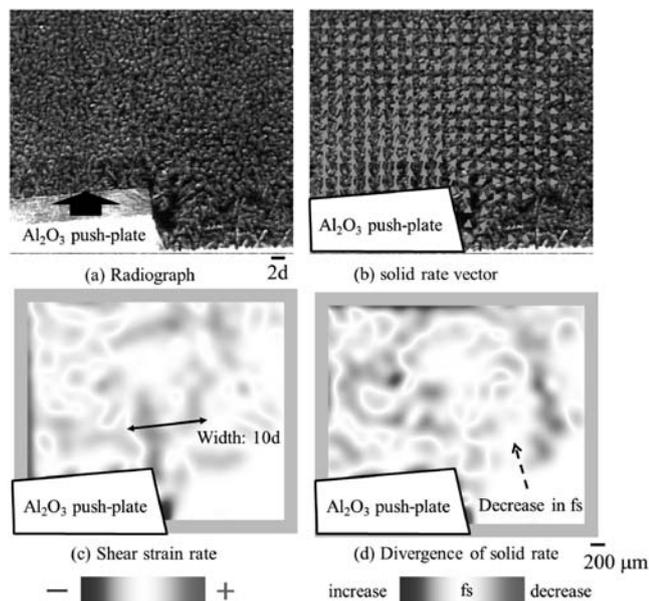


Fig.7. (a) Radiograph of semi-solid Al-Cu alloys before 0.5d increment of push-plate motion. (b) Solid displacement rate, (c) shear strain rate, (d) divergence of solid rate in a 0.5d increment of the push-plate motion. The divergence of solid rate corresponds to the solid fraction (f_s).

れているとは言い難い。また、なぜ、固液共存体が不均一変形を起こし、せん断面に偏析が生じるのか、その機構についても不明な点が多い。時間分解・その場観察はこのような課題へのアプローチとしても応用されている¹²⁻¹⁷⁾。

Fig.7 (a) は、Al-Cu合金の固液共存体に左下からAl₂O₃板を9.3d分(平均結晶粒径:d)挿入して変形を起こした後のX線透過像である^{14,15)}。固相粒子の速度ベクトル(Fig.7 (b))によると、Al₂O₃板の上方では上方向に、右側では右方向に固相粒子が移動しており、Fig.7 (c)に示すようにAl₂O₃板の右

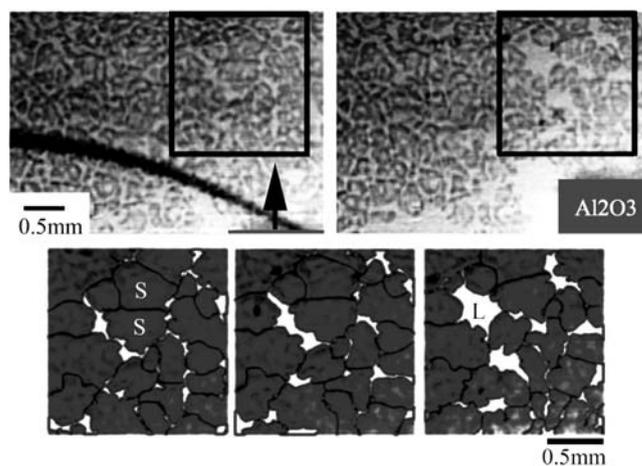


Fig.8. Deformation of semi-solid Fe-2C specimen^{13,14)}. Upper: microstructure before and after a 2d increment of the push-plate motion. Lower: rearrangement of solid grains and local decrease in the solid fraction.

上にせん断変形が局在化している。さらに、せん断変形が局在化する領域においてFig.7 (d)のように固相率が減少している。

固液共存体のみかけ粘度は、固相率が増加するにつれて大きくなる。せん断力が作用する領域で一旦、局所的に固相率が低下すると、その領域のみかけ粘度の低下によりせん断速度が増大する。せん断速度が増大すると、固相粒子間の力学的な相互作用も増加し、固相粒子間隔が増加する(固相率が低下する)。つまり、固液共存体はせん断に対して不安定であり、本質的に不均一変形を起こす。この固液共存体の不均一変形と偏析形成の関係は、物理モデルでも明らかにされている¹⁶⁾。

Fig.8はFe-2mass%Cの固液共存体(平均粒径:310μm)に

Al₂O₃板を挿入したときの変形の様子であり¹³⁾、固相粒子間の相互作用を観察している。比較的固相率が低いため、固液共存体の変形は、おもに固相粒子の再配列(並進と回転)が担っている。つまり、変形に要する力は固相の再配列に必要な力である¹⁷⁾。□の領域を拡大した図では、いびつな固相粒子が回転すると周辺の粒子との距離が増加し、局所的に固相率が低下し、白い領域が増加している。

鋳片の表層部分でせん断変形の局在化により固相粒子間に隙間ができる場合、鋳片内部からの液相流入が不十分なため、外部から空気が侵入することがある。このとき侵入した気相により固相粒子は分断される。固相粒子の運動に対して液相の流動が追従できなくなり固相粒子が分断される現象が「脆化・割れ」である。

この入門講座では、今後、連続鋳造における欠陥形成も取り上げられるが、マクロスケールの鋳片の割れ・偏析と結晶粒スケールの固相の再配列に関係を見いだしていただければ幸いである。

謝辞

鉄鋼材料の凝固を対象とした時間分解・その場観察は、産発プロジェクト展開鉄鋼研究、SPRING-8の長期利用課題・一般課題、科学研究費補助金により実現した成果であり、これらの助成に対して感謝いたします。

参考文献

- 1) H.Yin, T.Emi and H.Shibata : ISIJ Int., 38 (1998) , 794.
- 2) H.Shibata, Y.Arai, M.Suzuki and T.Emi : Metall. Trans. B, 31B (2000) , 981.
- 3) 安田秀幸, 柳楽知也, 杉山明, 吉矢真人, 中塚憲章, 上杉健太郎, 梅谷啓二 : ふえらむ, 15 (2010) , 9.
- 4) T.Matsumiya, W.Yamada, T.Ohashi and O.Nittono : Metall. Mater. Trans.A, 18 (1987) , 723.
- 5) H.Yasuda, Y.Yamamoto, N.Nakatsuka, T.Nagira, M.Yoshiya, A.Sugiyama, I.Ohnaka, K.Umetani and K.Uesugi : Int. J. Cast Met. Res., 22 (2009) , 15.
- 6) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, N.Nakatsuka, A.Sugiyama, K.Uesugi and K.Umetani : ISIJ Int., 51 (2011) , 402.
- 7) 江阪久雄 : ふえらむ, 18 (2013) 9, 516.
- 8) 大笹憲一 : ふえらむ, 18 (2013) 10, 574.
- 9) 及川勝成 : ふえらむ, 18 (2013) 11, 631.
- 10) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, M.Uesugi, N.Nakatsuka, M.Kiire, A.Sugiyama, K.Uesugi and K.Umetani : IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng., 27 (2011) , 012084.
- 11) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, A.Sugiyama, N.Nakatsuka, M.Kiire, M.Uesugi, K.Uesugi, K.Umetani and K.Kajiwara : IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng., 33 (2012) , 012036.
- 12) C.M.Gourlay, K.Nogita, A.K.Dahle, amamoto, K.Uesugi, T.Nagira, M.Yoshiya and H.Yasuda : Acta Mater., 59 (2011) , 4043.
- 13) T.Nagira, C.M.Gourlay, A.Sugiyama, M.Uesugi, Y.Kanazawa, M.Yoshiya, K.Uesugi, K.Umetani and H.Yasuda : Scr. Mater., 64 (2011) , 1129.
- 14) 柳楽知也, 横田大和, 森田周吾, 安田秀幸, 吉矢真人, C.M.Gourlay, 杉山明, 上杉健太郎, 梅谷啓二 : 鉄と鋼, 99 (2013) , 141.
- 15) T.Nagira, H.Yokota, S.Morita, H.Yasuda, M.Yoshiya, C.M.Gourlay, A.Sugiyama, K.Uesugi and K.Umetani : ISIJ Int., 53 (2013) , 1195.
- 16) S.Morita, H.Yasuda, T.Nagira, C.M.Gourlay, M.Yoshiya and A.Sugiyama : IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng., 33 (2012) , 012053.
- 17) J.Fonseca, C.O'Sullivan, T.Nagira, H.Yasuda and C.M.Gourlay : Acta Materialia, 61 (2013) , 4169.

(2013年11月26日受付)