# 放射光を用いた金属材料の凝固・相変態のその場観察

公益財団法人高輝度光科学研究センター 産業利用推進室 小溝 裕一

#### Abstract

放射光の極めて高い輝度、指向性、単色性を利用することにより、回折データを高時間分解能で記録すること が可能となり、溶接中の凝固、変態、析出挙動がその場で観察できる。また、高輝度 X 線を利用すると、金属内 部の透過が可能であり、イメージング技術を用いて金属の溶融・凝固過程を直接観察することもできる。

ここでは、放射光を用いた金属材料の凝固・相変態のその場観察に関する研究成果を紹介する。

#### 1. はじめに

金属材料にとってX線を用いた分析技術は、X線回 折を中心として定性・定量分析、集合組織測定、残留 応力測定など、重要な解析手段の一つとして重用され ている。一方、X線光源の分野では、実験室装置の管 球光源に対し、はるかに指向性が高く、輝度が高い放 射光光源が登場したことで、質的に異なるレベルの解 析が可能となり、その応用範囲は格段に広がってきた。 この明るいX線を用いれば、物質の微小部・希薄試料 の測定やその場観察、時分割測定そしてマイクロビー ムによる局所部分の観察が可能となる。例えば、応力 測定の分野では、深さ方向の高精度のひずみ・応力分 布測定が可能となった。また、ごく微量の試料から高 精度のX線回折が可能であることから、試料採取の難 しい実用鋼材の表面さびを、そのままの状態で構造解 析することが可能となった。そして最も実験室系光源 との差異を発揮するのが、高速測定が可能なことであ る。この特徴を活かし、急熱・急冷現象である溶接中 のミクロ組織変化挙動を、X線的にその場観察するこ とが可能となってきた。また、高輝度X線を利用する と、金属内部の透過が可能であり、イメージング技術 を用いて金属の溶融・凝固過程を直接観察することも できる。

1990年代後半、米国 Lawrence Livermore 国立研 究所において、放射光を用いた溶接部の組織観察手法 が開発された[1-12]。放射光のもつ高輝度・指向性・単色 性を利用し、溶接時の局部の組織変化を短時間で測定 することが可能となった。Elmerらはこの方法で、C-Mn 鋼<sup>®</sup>や二相ステンレス鋼<sup>□□</sup>溶接熱影響部 (HAZ 部)

#### の組織形成状況を観察した。

一方、小溝らは、より高輝度の放射光、より高感度 の検出器を用いた溶接トーチ駆動型のその場観察シ ステムを開発した<sup>[13-33]</sup>。管球光源の X 線の約 1 億倍に も達する放射光の極めて高い輝度、指向性、単色性を 利用することにより、回折データを高時間分解能で記 録することが可能となり、溶接中の凝固、変態、析出 挙動がその場で観察できる。

## 2. 放射光 X 線回折による溶接部の凝固・相変態挙動 2-1 高時間分解 X 線回折装置の概要

時分割 X 線回折システムは第3世代の放射光施設 である SPring-8 内のアンジュレータビームライン (BL46XU)をプローブとして使用している。システ ムの模式図を図 1<sup>[20]</sup>に示す。計測機器への溶接熱の影 響を排除するため、4軸ゴニオメータ上に耐熱板と水 冷銅板を設置し、溶接試験はその上で実施している。 ステッピングモータのついたステージにより溶接ト ーチ (TIG) を駆動し、溶接中に放射光を照射し、回 折像をその場でイメージングプレートまたは2次元

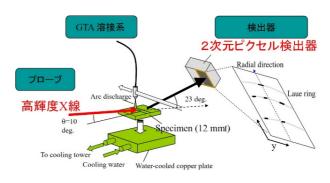


図 1 放射光を用いた高時間分解 X 線回折システム [20]

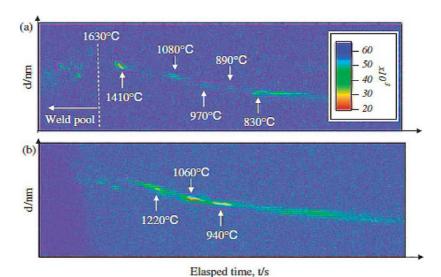


図 2 オーステナイト系ステンレス鋼の溶接凝固初期過程 $^{10}$ 。(a)  $\gamma$  200、(b)  $\gamma$  220

ピクセル検出器に記録できる。さらに熱電対にて溶融 金属部位を簡便に測温し、回折データとの対応を図っ た。空間分解能が 100 µm 幅、時間分解能が 0.01 秒 で、相変態を一方向凝固下で in-situ 観察できる画期 的なシステムである。

#### 2-2 溶接時の溶融・凝固過程の観察

溶接時の凝固過程では液相から固相が生成する。イメージングプレートで検出したオーステナイト (y)系ステンレス鋼の凝固初期過程を図 2<sup>[16]</sup>に示す。まず、

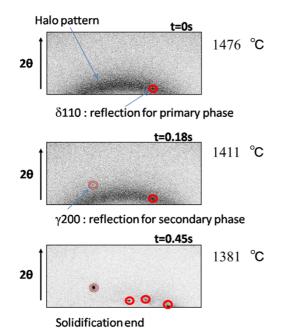


図3 液相状態から初晶、第二相が生成する様子 (14Cr-6Ni 鋼) [27]

エンブリオ状態と考えられるミスト状のランダムスポットが観察される。これが核となりデンドライトが成長する過程で、 $\gamma$  200 と  $\gamma$  220 の回折強度の極大値が交互に現れる現象が観察される。このような周期的変化はデンドライトの成長方向を軸とした回転に対応していると考えられる。図  $3^{\text{ICT}}$ に 2 次元ピクセル検出器でとらえられた 14 Cr-6Ni 鋼の凝固過程を示す。14 76° C では微弱なハローパターンから液相が存在していることが分かる。そこに初晶として $\delta$  110 の回折スポットが現れた。14 11° C では液相と $\delta$  相に加え、 $\gamma$  200 の回折スポットが観察され、三相が共存した包晶凝固過程と考えられる。さらに、温度が低下して1381° C になると、ハローパターンは消え、 $\delta$  相と $\gamma$  相の回折像のみとなる。すなわち、凝固が完了したと考えられる。

オーステナイト系ステンレス鋼と炭素鋼の凝固過程を図  $4^{\text{LSI}}$ に示す。(a)に示すオーステナイト系ステンレス鋼では、fcc 構造の  $\gamma$  相が初晶で現れ、 $1400^{\circ}$ C 以上の高温域で回折スポットが明滅する(a, b)。その後、 $\gamma$  相の回折スポットがリング状に点在するが(c)、第二相 bcc ( $\delta$  相)の回折スポットの出現により、 $\gamma$  相の回折スポットも凝集する(d)。 $\delta$  相と  $\gamma$  相の方位関係は、 $\delta$  200 と  $\gamma$  220 のなす角が、約5°であり、試料下方から約5°の傾斜で成長してきたデンドライトと試料面に平行に成長してきたデンドライトの間に、よく知られる K-S 関係、つまり  $\delta$  200// $\gamma$  220 の整合界面が形成されると推察される。

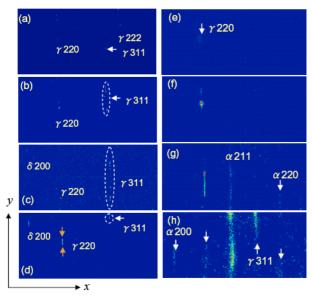


図 4 オーステナイト系ステンレス鋼(a-d)と炭素鋼(eh) の凝固・変態過程<sup>[28]</sup>。

- (a) 1430°C, (b) 1410°C, (c) 1380°C, (d) 500°C,
- (e) 1410°C, (f) 1130°C, (g) 750°C, (h) 450°C

一方、右に示す炭素鋼 (0.88%C) では、1410°C 付 近にブロードなミスト状の γ220 パターンが現れ、 面配向のまま急速に成長し回折強度を増す。その際、 1130℃ 付近まで輝点は等方的に凝集しながら高角度 側に移動する。その間、回折リング上を移動し、試料 面平行に近づく。その変化量は温度が低下するに従っ て大きくなる。1130℃ 付近からは、回折リング方向 にストリークが出現し、そのストリーク上を輝点が移 動する。これは、デンドライトの成長方位に対する角 度分布であり、常に方位が変動していることを示す。 750°C になると  $\alpha$  相の回折ピークが現れ、 $\gamma$  相の回 折強度が減少する。この γ 相の回折ピークは消滅せ ず、残留  $\gamma$  相と  $\alpha$  相の回折ピークが共存する。 最終 的にα相と残留γ相のリング状パターンが観察され る。これは組織の微細化によるものと推察される。さ らに、 $\delta$  相と  $\gamma$  相の方位関係は、それぞれの回折角 でリング状の広がりを示すものの、 $\alpha$ 200 と  $\gamma$ 220 の 最強点のなす角は、概ね 0°と推察されるため  $\alpha$ 200// $\gamma$ 220 である。これは、よく知られた K-S 関 係に一致する。

0.88%C 鋼の  $\gamma$  相のスポットの変位( $\Delta \theta$ )、動径 方向の位置から面間隔変化(均一ひずみ)を見積もり、 半値幅 (FWHM) から結晶子サイズおよび不均一ひず みを推察した。その結果を図 5 に示す。溶融池内で

は大きな変化はないものの、溶融池/マトリックス界 面で一端面間隔は広がる。極大を過ぎると、均一ひず みは急激に開放され、その後、次第に緩和されて結晶 性が向上する。一方、結晶子サイズおよび不均一ひず みは均一ひずみの挙動と異なり、1000℃程度までは 急激に向上し、その後、半値幅の減少は緩慢になり、 1000℃ までに結晶子サイズがほぼ決定されると考え られる。つまり、ランダムに発生したひずみは急激に 開放され結晶子が成長するが、熱膨張に依存した均一 なひずみは温度に伴って緩和される。このような回折 パターンの変化は相変態や組織形態の影響により鋼 種によって様々である。これらのストリークや回折ス ポットの明滅、変位やブロードニングから晶出タイミ ングのみならず急冷凝固過程でのデンドライト成長 に関する情報が得られる。

凝固速度が速くなると、平衡状態から推定される凝 固モードと異なる凝固過程を示すことがある。図 6<sup>23</sup> に示す SKD61 相当の熱間工具鋼は、平衡状態図から 考えると液相から δ フェライトが晶出し、第二相と して γ オーステナイトが生成する、いわゆる FA モ

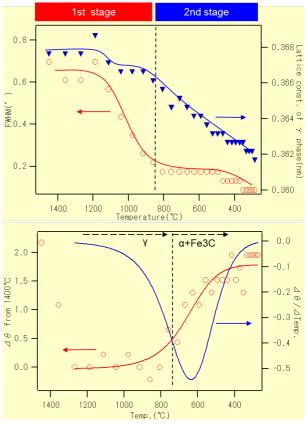


図5 凝固過程におけるオーステナイト相の結晶子サイ ズの温度変化四

ード凝固すると予測される。図 7(a)<sup>23</sup>の TIG 溶接時には FA モード凝固であるが、レーザ溶接のような冷却速度の速い溶接時には、(b)に示すようにオーステナイト単相凝固である A モード凝固となる。凝固モード遷移によりオーステナイト初晶となり、P および S などの固相線温度低下を誘発する不純物元素が液相中に排出され、低融点の残留液相が凝固の最終段階で樹間に偏析し、液相の存在時間が長くなることによって高温割れが生じやすくなると考えられる。

#### 2-3 溶接時の相変態の観察

凝固過程からさらに温度が低下すると、固相変態過程を観察することができる。図  $8^{100}$ は純チタン溶接時の bcc 構造の  $\beta$  相から hcp 構造の  $\alpha$  相に変態するときの回折パターンの光子数の積算値から見積もった  $\beta$  相と  $\alpha$  相の相比を示す。0.85 秒以内に bcc 相の全てが hcp 相に変態した。

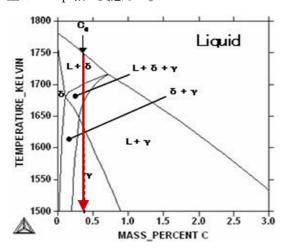


図 6 熱間工具鋼 SKD61 の状態図<sup>[23]</sup>

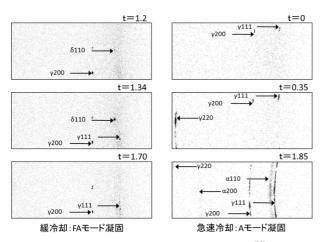


図7 急速凝固による凝固モード遷移 23

0.45%C 鋼の冷却中の fcc(111)および bcc(110)回 折パターンを図 9<sup>18</sup>に示す。オーステナイトから変態 した bcc 相の回折像幅は、最初狭いが、途中から急に 幅が大きくなる。これは bct 構造のマルテンサイトの 生成によるひずみ増加を反映したものと考えられる。

14Cr-5Ni鋼のマルテンサイト変態前後  $\gamma$  311 の回 折ピークの変化を詳細に調査した結果を図  $10^{|3|}$ に示す。最初に((a) 231°C)  $\gamma$  311 のスポットが  $\phi$  0.56° 検出された。マルテンサイト変態開始後((b))、 $\gamma$  311 のスポットが徐々に左右方向に  $\phi$  1.65°と  $\phi$  2.84°伸びた((f)で点線で示したのは(a)の  $\gamma$  311 スポットである)。また、 $\alpha$  211 がマルテンサイト変態直後((b))のスポット状から徐々にリング状に変化したことも観察された((c)、(d)、(e)、(f))。観察された  $\gamma$  311 スポットがリング状に伸びるということはオーステナイト結晶粒の(311)が、局所的に入射方向を軸として、左右に 3°以下回転したと考えられる。一つのオーステ

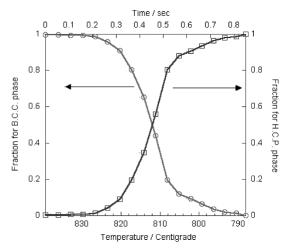


図8 純チタン溶接部のβ→α相変態挙動<sup>®0]</sup>

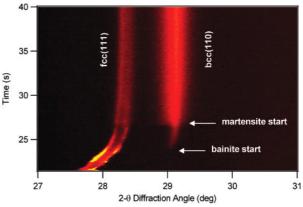


図9 0.45%炭素鋼冷却中における fcc(111)および bcc(110)回折パターンの変化<sup>®</sup>

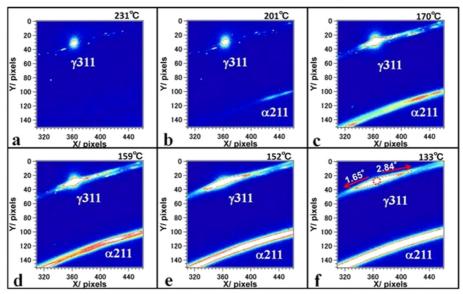


図 10 14Cr-5Ni 鋼のマルテンサイト変態前後の  $\gamma$ 311 回折ピークの変化  $^{\mbox{\tiny [3]}}$ 

ナイト粒から生成したラスマルテンサイトは K-S 関 係  $(\gamma(111)//\alpha'(110))$  を満足する。つまり、一つの マルテンサイト粒の同じパケット中の各ブロックは 一つのオーステナイトの最密面と平行することが分 かっている。そのため、一つのオーステナイト粒内で のマルテンサイト変態量が増加するだけで、マルテン サイト α110 の X線回折像はリング状にはならない。 マルテンサイト変態進行に従って γ311 回折がスポ ット状からリング状に変化した理由は、マルテンサイ ト変態が進むとともに、母相オーステナイト相がマル テンサイト変態の影響を受けて変形に伴う格子回転 が起こるためと考えられる。

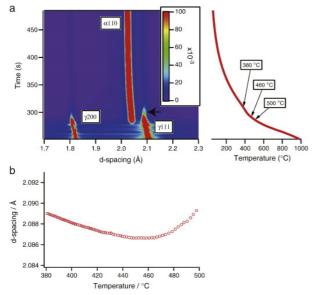


図 11 0.06%炭素鋼冷却中における格子間隔の変化 321

図 11<sup>[32]</sup>は 0.06%C 鋼の y → α 変態時の格子間隔の 変化を示したものである。温度の低下により格子は単 調に縮むはずであるが、460℃以下では逆に膨張して いる。これはオーステナイト中に炭素が濃化すること によるものと考えられ、このような炭素分配挙動から 島状マルテンサイト (M-A) 組織の生成メカニズムを 議論することができる。

3. 放射光X線イメージングによる溶融金属の凝固過程 金属材料の透過 X 線像の観察では 10 keV 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。普通鋼の凝 固その場観察では、炭素のX線吸収係数は鉄に比べて 無視できるほど小さいため、濃度変化に応じたコント ラストの画像を得ることができない。従って、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[3436]。

図 12<sup>[35]</sup>は SPring-8 の BL20B2、BL20XU で行われ た凝固その場観察のセットアップである。真空チャン バー内に設置されたカーボンヒータの炉内に試料セル か配置されている。このセル内で試料が液相において も均一な厚さ (100-200 μm) で保持されている。上 流側からX線の経路上にスリット(整形用)、イオン チャンバー (X線強度の測定)、真空チャンバー、X線

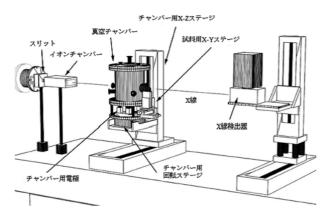


図 12 X 線イメージングを利用した鉄鋼材料の凝固その場観察装置<sup>[35]</sup>

検出器が配置されている。真空チャンバーの観察窓から試料セル内の観察試料を透過した X 線は、後方に配置された X 線検出器に到達し、透過像が撮像される。

 $\delta$ - $\gamma$  変態の組織形成に関する基礎的な知見を得るために、X線イメージングを利用して、炭素鋼の $\delta$ - $\gamma$  変態のその場観察を行った結果を図  $13^{[36]}$ に示す。図 13は Fe-0.45 mass%C合金における冷却速度(a) 0.16 K/s および、(b) 0.83 K/s の場合に観察された $\delta$ - $\gamma$  変態のスナップショットである。冷却速度 0.16 K/s の場合(図 13(a))、初晶の $\delta$ 相のデンドライトが成長(111s)し、固液共存領域において、 $\delta$ 相のデンドライトが観察領域内の下部から上部に向けて、 $\gamma$ 相へと変態(133s)後、 $\gamma$ 相の成長(160s)が観察された。このように固液共存領域で $\gamma$ 相が形成される形態は、一般的な包晶反応・変態である。

一方、冷却速度 0.83 K/s の場合(図 13(b))、通常の包晶反応・変態とは異なるモードの変態過程が観察された。  $\delta$  相のデンドライトが成長(23s)し、包晶温度近傍では  $\gamma$  相は生成せず、ほぼ完全に  $\delta$  単相で凝固(145s)した後、 $\delta$  相から  $\gamma$  相へおよそ 1 秒以内でマッシブ的に変態(146s)した。変態直後の組織は、体積変化によって形成された多数の窪んだ白い領域やブラッグの反射条件を満たす多数の黒い領域が観察されている。

このような直接観察から、核生成と成長機構、凝固 組織の成長予測など凝固理論の検証やモデル構築の 研究が進展するものと期待される。

### 4. おわりに

溶接・接合は、固体・液体・気体にさらにプラズマも関与する複雑な事象であり、高温から低温まで様々な状態を扱うなど条件が複雑に絡み合い、これまで現場の経験則や過去のデータから推測し、論理や数値などで必ずしも明確に説明できない暗黙知によって制御してきた現象も多い。これを明示的・客観的に捉えるため、溶接・接合の現場で起こる事象を物理工学のアプローチからさらに、諸現象の原理原則、本質をモデル化して、現実の課題を解決することが重要であると考えている。放射光によるその場観察技術はそのための重要な武器である。今後は複数のキャラクタライゼーション手法を組み合わせた新たな進歩も期待したい。

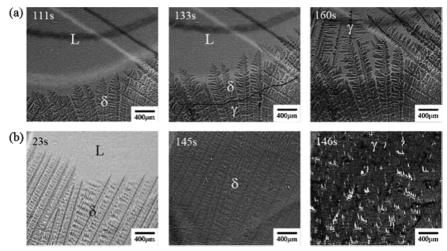


図 13 Fe-0.45%C の δ-γ 変態のその場観察<sup>[36]</sup>
(a) 冷却速度 0.16 K/s、通常の包晶反応・変態、

(b) 冷却速度 0.83 K/s、マッシブ的な変態

### 参考文献

- [1] J. W. Elmer, J. Wong and T. Ressler: *Metall. Mater. Trans. A* **29** (1998) 2761-2773.
- [2] J. W. Elmer, J. Wong and T. Ressler: *Metall. Mater. Trans. A* **32** (2001) 1175-1187.
- [3] J. W. Elmer, T. A. Palmer and J. Wong: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 1941-1947.
- [4] J. W. Elmer and T. A. Palmer: *Metall. Mater. Trans. A* **37** (2006) 2171-2182.
- [5] J. W. Elmer, T. A. Palmer, W. Zhang, B. Wood and T. DebRoy: *Acta Mater.* 51 (2003) 3333-3349.
- [6] W. Zhang, J. W. Elmer and T. DebRoy: Sci. Technol. Weld. Join. 10 (2005) 574-582.
- [7] J. W. Elmer, J. Wong and T. Ressler: *Scripta Mater.* **43** (2000) 751-757.
- [8] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, W. Zhang and T. DebRoy: *Weld. J.* **83** (2004) 244s-253s.
- [9] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, W. Zhang and T. DebRoy: J. Appl. Phys. 95 (2004) 8327-8339.
- [10] S. S. Babu, J. W. Elmer, J. M. Vitek and S. A. David: *Acta Mater.* 50 (2002) 4763-4781.
- [11] T. A. Palmer, J. W. Elmer and S. S. Babu: *Mat. Sci. Eng. a-Struct.* **374** (2004) 307-321.
- [12] J. Wong, T. Ressler and J. W. Elmer: J. Synch. Rad. 10 (2003) 154-167.
- [13] Y. Komizo, T. Osuki, M. Yonemura and H. Terasaki: *Trans. JWRI* 33 (2004) 143-146.
- [14] T. Osuki, M. Yonemura, K. Ogawa, Y. Komizo and H. Terasaki: Sci. Technol. Weld. Join. 11 (2006) 33-42.
- [15] Y. Komizo, H. Terasaki, M. Yonemura and T. Osuki: *Trans. JWRI* **34** (2005) 51-55.
- [16] M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and A. Kitano: *Mater. Trans. JIM* 47 (2006) 310-316.
- [17] H. Terasaki, Y. Komizo, M. Yonemura and T. Osuki: *Metall. Mater. Trans. A* 37 (2006) 1261-1266.
- [18] 小溝裕一、寺崎秀紀、米村光治、小簿孝裕:溶接学 会論文集 **24** (2006) 57-64.
- [19] M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and H. Toyokawa: *Mater. Trans. JIM* 47 (2006) 2292-2298.
- [20] 小溝裕一、寺崎秀紀:鉄と鋼 94 (2008) 1-5.
- [21] 小溝裕一:溶接学会誌 77 (2008) 290-295.
- [22] Y. Komizo, H. Terasaki, M. Yonemura and T. Osuki: *Weld. in the World* **52** (2008) 56-63.

- [23] T. Hashimoto, H. Terasaki and Y. Komizo: Sci. Technol. Weld. Join. 2008 13 (2008) 409-414.
- [24] H. Terasaki, T. Yamada and Y. Komizo: ISIJ Int. 48 (2008) 1752-1757.
- [25] H. Terasaki, K. Yanagita and Y. Komizo: Q. J. JWS 27 (2009) 118s-121s.
- [26] D. Zhang, H. Terasaki and Y. Komizo: Acta Mater. 58 (2010) 1369-1378.
- [27] Y. Komizo and H. Terasaki: Sci. Technol. Weld. Join. 16 (2011) 79-86.
- [28] M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato, H. Toyokawa and A. Nozaki : J. Applied Physics 107 (2010) 013523.
- [29] 米村光治、小薄孝裕、寺崎秀紀、小溝裕一、佐藤真 直、豊川秀訓: 鉄と鋼 **93** (2007) 138-144.
- [30] 寺崎秀紀、小溝裕一、西野文裕、池田勝彦:溶接学会論文集 **25** (2007) 122-127.
- [31] 張朔源、寺崎秀紀、小溝裕一: 鉄と鋼 **96** (2010) 691-697.
- [32] H. Terasaki, Y. Yamamoto, Y. Komizo: *Materials Letters* **65** (2011) 1745-1748.
- [33] H. Terasaki and Y. Komizo: *Scripta Materialia* **64** (2011) 29-32.
- [34] 安田秀幸、柳楽知也、杉山明、吉矢真人、中塚憲章、上杉健太朗、梅谷啓二:ふえらむ 15 (2010) 9-16.
- [35] H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, N. Nakatsuka, A. Sugiyama, K. Uesugi and K. Umetani: *ISIJ Int.* 51 (2011) 402-408.
- [36] 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.

### 小溝 裕一 KOMIZO Yu-ichi

(公財) 高輝度光科学研究センター 産業利用推進室 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

TEL: 0791-58-0991

e-mail: komizo@spring8.or.jp