

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成 24 年度採択分
平成 27 年 3 月 27 日現在

マイクロアロイングの科学と材料組織ベースの
凝固ダイナミクスの構築

Development of microalloying science and solidification dynamics
on the basis of microstructure evolution

課題番号：24226018

安田秀幸（YASUDA HIDEYUKI）

京都大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

本研究では、放射光の特長を生かした時間分解・その場観察、微量元素の蛍光 X 線マッピングにより従来獲得ができなかった凝固組織形成、微量元素の分布と状態を実証的に明らかにする。鉄鋼材料、Al 合金、Sn 合金を観察の対象としているが、普遍的な凝固ダイナミクスの学理を構築し、マイクロ/マクロを統合した凝固モデルの確立を目指している。

研究分野：理工系・工学・材料工学・金属生産工学

キーワード：融体・凝固

1. 研究開始当初の背景

金属材料の多くが製造される凝固プロセスでは、デンドライトの組織形成ダイナミクス（ミクロ）と液相の流動や固相の移動・変形のダイナミクス（マクロ）が相互に影響しながら多様な現象を引き起こすため、組織制御・欠陥抑制には凝固現象の理解が重要である。しかし、高融点の金属材料がどのように凝固するかを観察する有効な手段がなかったため、凝固ダイナミクスの理解は不十分である。また、変形・偏析の制御に有効な微量元素添加による組織制御（マイクロアロイング）は経験的手法に頼っている。この課題を解決できる実験手法を開発して、課題解決に駆使することが望まれてきた。

2. 研究の目的

金属材料を対象にデンドライトの発達・粗大化・溶断および固相・液相の移動・変形といった凝固ダイナミクスの素過程をその場観察により定量化し、マイクロ組織形成とマクロ変形・偏析を実証的に統合したモデルを構築する。特に、固液共存体の脆化、不均一変形と偏析、凝固とそれに続く固相変態も含めた変形機構に注目している。また、マイクロアロイングでは、凝固組織改質機構の解明から能動的な変形・偏析制御に展開する。

3. 研究の方法

放射光を用いた時間分解・その場観察、蛍光 X 線分析手法の開発に取り組み、凝固現象の観察に利用する。また、放射光を用いた蛍光 X 線分析により微量元素のマッピングを行う。いずれの手法も、第 3 世代放射光施設 SPring-8 の特徴である非常に輝度の高い放

射光を利用した観察／測定手法である。また、観察を補完する目的で、粒界エネルギーなどを材料計算科学により明らかにする。

これらのデータを基礎にマイクロ/マクロ統合モデルの構築と検証を行う。さらに、微量元素の分析などを利用し、組織制御の基本となるマイクロアロイングの科学的基盤の構築を目指す。

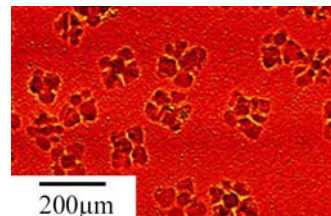


図 1 Al-Si 合金の等軸晶形成[4]

4. これまでの成果

(a) X 線イメージングによる凝固ダイナミクスのその場観察

図 1 は、従来観察ができなかった Al-Si 二元系合金の等軸晶形成である [4]。微細化剤 TiB_2 の添加による等軸晶の核生成と成長を定量的に把握できるようになった。また、静磁場や超音波を印加した条件での凝固組織の変化も直接知ることができるようになった。

鋼では、包晶反応により凝固が進行すると考えられてきたが、本研究では、過冷したデルタ相が固相状態でガンマ相に変態するマシプ的変態も選択されることを明らかにした。この現象は、デルタ相（高温相，bcc

構造)と液相界面が、ガンマ相(低温相, fcc)の核生成サイトとならないために起こると考えられている。

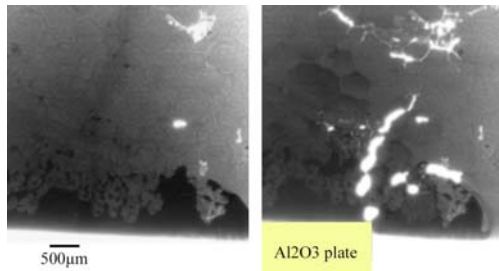


図2 Fe-0.45C (固相率 93%)の割れ形成[5]

また、特異な力学的性質がある、液相と固相が混合した固液共存体の変形は、欠陥形成と関係している。変形過程のその場観察により変形機構を明らかにしてきた。図2は、Fe-0.45C 鋼の固液共存体(固相率 93%)に「割れ」が発生する過程の観察である[5]。クラックが伝播するのではなく、固相粒子の回転など(再配列)により生じた隙間に液相が流れこまない結果、「割れ」が生じている。このような固液共存体の力学挙動から凝固時の偏析や割れなどの casting defects を理解するための科学的基盤が確立されつつある。

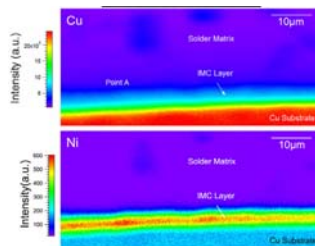


図3 Sn-0.5Cu 合金と Cu 基板界面の放射光を用いた蛍光 X 線分析の例[10]

(b) マイクロアロイングの科学

蛍光 X 線マッピングとその場観察により、Sr, Eu 微量添加による Al-Si 合金の共晶 Si 微細化, Mg 微量添加による Fe-C 系合金(鋳鉄)中のグラファイトの球状化が、相平衡関係と密接に関係していることが明らかになった。図3は Sn-Cu 系で 500ppmNi が化合物中に均一に固溶していることを示す蛍光線分析である[9]。Pb フリーはんだの Sn 合金での金属間化合物微細化でも同様の考え方で説明できることが明らかになりつつある。

5. 今後の計画

凝固ダイナミクスのモデルリング

その場観察により明らかになった材料組織スケールの変態挙動、変形挙動を抽象化する作業の検証を継続し、ミクロ/マクロ統合モデルの構築を行う。特に、従来まったく予想できなかったせん断帯の形成とバンド偏析の形成を再現するモデル・シミュレーション

を実現し、新しい学理の構築を目指す。

マイクロアロイングの科学

これまでの観察結果に基づいて、微量元素による凝固組織を制御する指針を得ることを目指す。さらに、凝固ダイナミクスの制御に結びつけ、凝固プロセスの発展に貢献する。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. “放射光を利用した金属合金における固液共存体のせん断変形とその場観察”, 柳楽知也, 安田秀幸, 杉山明, 吉矢真人, 他3名, *まてりあ* 51 (2012) 561. 日本金属学会まてりあ論文賞
2. “Characterization of shear deformation based on in-situ observation of deformation in semi-solid Al-Cu alloys and water-particle mixtures”, T. Nagira, H. Yasuda, M. Yoshiya, 他6名, *ISIJ int.*, 53 (2013) 1195.
3. “時間分解 X 線イメージングによる Mg 添加過共晶 Fe-3.8C-3.1Si 合金の凝固形態の観察”, 山根功士朗, 安田秀幸, 杉山明, 柳楽知也, 吉矢真人, 他4名, *鋳造工学*, 85 (2013) 760. 優秀論文賞 平成 26 年 5 月
4. “Real time synchrotron X-ray observations of solidification in hypoeutectic Al-Si alloys”, K. Nogita, H. Yasuda, T. Nagira, 他5名, *Mater Charact.*, 85 (2013) 136.
5. “In-situ observation of deformation in semi-solid Fe-C alloys at high shear rate”, T. Nagira, H. Yasuda, C. M. Gourlay, M. Yoshiya, A. Sugiyama, 他5名, *Metall Mater Trans A*, 45A (2014) 1415.
6. “Synchrotron Radiography Studies of Shear-Induced Dilation in Semisolid Al Alloys and Steels”, C.M. Gourlay, T. Nagira, H. Yasuda, 他4名, *JOM*, 66 (2014) 1415-1424.
7. “過共晶鋳鉄中のグラファイト成長に及ぼす Mg 量の影響とグラファイトの結晶学的特徴”, 山根功士朗, 杉山明, 柳楽知也, 吉矢真人, 安田秀幸, 他7名, *鋳造工学*, 86 (2014) 461. 論文賞平成 27 年 5 月(内定)
8. “Ni segregation in the interfacial (Cu,Ni)₆Sn₅ intermetallic layer of Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu ball grid array (BGA) joints”, G. Zeng, H. Yasuda, Q. Gue, K. Nogita, 他3名, *Intermetallics*, 54 (2014) 20.
9. “The influence of Ni and Zn additions on microstructure and phase transformations in Sn-0.7Cu/Cu solder joints”, G. Zeng, H. Yasuda, K. Nogita, 他4名, *Acta Mater*, 83 (2015) 357.
10. “Impact of melt convection induced by imposition of ultrasonic wave on dendrite growth in Sn-Bi alloy”, T. Nagira, N. Nakatsuka, H. Yasuda, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, *Mater Letter* (in press)

ホームページ等

<http://cast.mtl.kyoto-u.ac.jp/research.html>

凝固現象のビデオを公開しています