

放射光イメージングプレートシステムを用いた 高温反応の *in situ* 観察技術

木村 正雄*・今福 宗行*・黒崎 将夫*²・
藤井 史朗*³・森本 康秀*²

In Situ Observation Technique of High-temperature Reactions Using a
New Image-plate System at Synchrotron Radiation

Masao KIMURA, Muneyuki IMAFUKU, Masao KUROSAKI,
Siro FUJII and Yasuhide MORIMOTO

Synopsis : A new system has been developed for *in situ* observation of phase transformation at high temperatures. Changes in powder diffraction patterns from a heated specimen can be measured continuously by scanning an image plate located behind a slit. A heating system is designed for a sheet specimen (ca. 5×6 mm²) using Joule-heating, and it can heat the specimen up to 1100K at a rate up to 160K/sec, where effects of thermal expansion are minimized by a mechanism releasing stress.

This system was applied to Zn-coated steel. At temperatures higher than the melting point of Zn, different types of Fe-Zn intermetallics formed sequentially through rapid inter-diffusion. Changes in phase and crystallographic structure were monitored with a time resolution less than a few seconds. It has been found that an addition of a small amount of elements, such as P, into Fe changes an incubation time before the alloying reaction starts. This system has been shown to have the potential for application to *in situ* observation of other reactions at high temperatures.

Key words: *in situ* X-ray diffraction; galvanizing; phase transformation; synchrotron radiation.

1. 緒言

放射光は、波長選択性、指向性、高輝度、偏光特性など、従来の実験室光源にはない特徴を備えたX線源であり、様々な材料研究に活用されている^{1,2)}。特に、波長選択性と高輝度という特徴を活用することにより、高温での反応を *in situ* (その場) 観察することが可能となる。そこで、試料の雰囲気を制御する特殊チャンバーと各種検出器を組合わせた光学系を用いて様々な構造解析法が行われている。

X線回折法により、結晶構造の変化を *in situ* 観察するためには、広い角度範囲に観察される回折X線 (Debye-Scherrer ring) を同時に観察する必要がある。それを実現する代表的な方法 (光学系) として以下の三つが挙げられる。

- (A) 多数の回折X線を real time で観察可能な多次元検出器を用いる方法、
- (B) 多数の回折X線を real time で観察可能なエネルギー分散型検出器を用いる方法、
- (C) 露光が必要な film 型の検出器をスキャンさせて測定する方法。

(A), (B) は長時間の変化を高精度で観察するのに適しており、(A) の例として、一次元型検出器である位置敏感型検出器 (Position-Sensitive Proportional Counter) と超高温チャンバーを組合わせたシステム³⁾ がある。

それに対して、(C) は時間分解能に制約があるが、比較的簡便な光学系で測定できるのが特徴である。(C) の例として、イメージングプレート (Image Plate, IP^{4,5)}) と高温チャンバーを組合わせたシステム^{6,7)} がある。

さらに (C) では、加熱等の実験の前後に二次元の回折図形写真 (Debye-Scherrer ring の全体) を同一の光学系で測定可能なために、結晶粒が大きい試料 (反応後に大きくなる場合も含めて) について、その回折線を見落とすことのないようチェックすることができるのが大きな利点となる。

本報では、放射光と上記 (C) の方法を組み合わせた *in situ* 観察手法について報告する。この手法による測定例として、熔融 Zn めっきの合金化過程の高温でのその場観察の結果を述べ、最後に本手法の発展性についても触れたい。

平成10年7月1日受付 平成10年7月24日受理 (Received on July 1, 1998; Accepted on July 24, 1998)

* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 3-35-1 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211-0065)

* 2 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵(株)君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

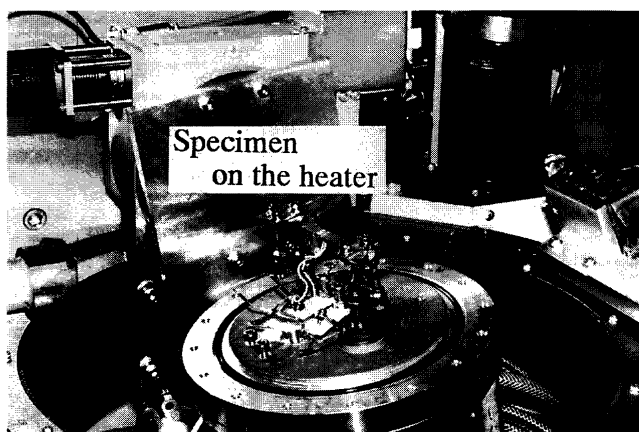


Fig. 1. View of the heating chamber for *in situ* observation.

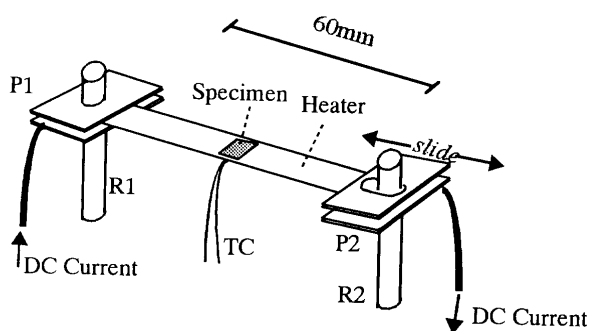


Fig. 2. Schematic diagram of the specimen holder. The specimen is placed on the Pt-heater. Both ends of the heater are supported by Cu-holders (P1 and P2), and P2 can slide. This minimizes the effects of the thermal expansion of the heater during heating.

2. 実験方法⁸⁾

2.1 急速加熱炉

板状試料を急速に加熱する方法として、ヒーターに通電した際に生じるジュール熱を用いる方式を採用した。これは、比較的簡単な機構で大きな昇温速度を達成できること、広い角度範囲のX線回折図形の測定が可能、等の理由による。但し、密閉式の加熱炉を使った加熱法に比べて試料温度の均一性が劣る場合があるので注意が必要である。

種々の試行・予備実験の結果完成した加熱炉の全体の様子を Fig. 1 に、加熱試料付近の詳細を Fig. 2 に示す。大きな昇温速度を達成するためには試料加熱部の熱容量を最小限にする必要がある。そのため、試料サイズをX線回折図形の測定に必要な結晶粒数が確保できる $5 \times 6 \times 0.2$ mm とし、これを白金シートのヒーター上に白金線で固定した。ヒーターを銅の電極 (P1, P2) で挟みこみ、ヒーターの固定と通電を行った。

加熱に伴う熱膨張を緩和し、試料位置の移動を最小限にすることは高温X線回折の重要なポイントである。ここでは、電極の一方 (P1) を固定し、他方 (P2) をスライド式の溝により可変するようにした。これにより、シンプルな

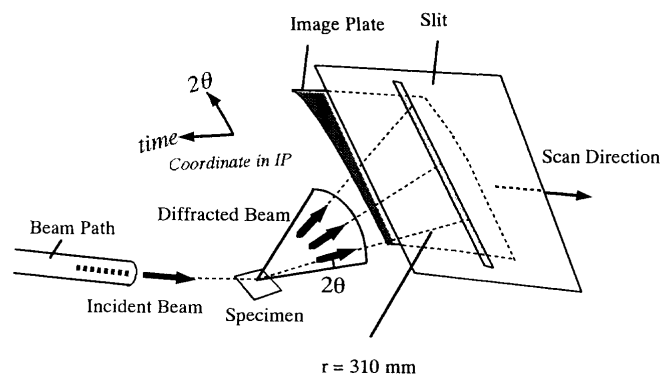


Fig. 3. Geometry of the present system.

(熱容量が小さな) 機構で上記目的を達成することができた。電極の支持棒 (R1, R2) は絶縁体により加熱炉に固定されており、電極・支持棒は水冷されている。本加熱炉では、160K/sec 以上の昇温速度で急速加熱が可能である。

試料の温度は、X線回折の測定中はヒーター裏側につけた熱電対により測定した。試料とヒーター裏側の温度差は、X線回折の測定前に、試料の全面に数カ所熱電対を直接とりつけ、ヒーター裏側の熱電対の温度差を広い温度範囲で測定し補正した。試料表面の中央と端の温度差は、773K で 5K 以内であり、測定領域内では十分な均一性が得られていると理解した。

2.2 X線回折図形の連続観察システム

上記したように、X線回折法により *in situ* 観察する方法として、IP をスキャンさせて回折線を測定・記録する方式を用いた。入射X線と回折X線のつくる回折面に平行な方向に開溝部をもつスリットの背後でIPをスキャンさせることにより、回折X線 (Debye-Scherrer ring の一部) の変化を連続的に測定・記録する (Fig. 3)。IP のスキャン速度を制御することにより時間分解能が決定され、スキャン速度が大きいと時間分解能は向上するが、IP の単位面積あたりに計測される photon 数が減少し回折強度が弱くなる。実際の実験では、試料の反応時間と結晶性の兼ね合いから条件を決めることになる。Fe-Zn 系の実験に用いた典型的な値は、スリット幅 = 3 mm, IP のスキャン速度 = 0.5 mm/s で、平均的な時間分解能は 6 sec に相当する。

実際の測定には、 400×200 mm の大きさのIPを、曲率 $r = 310$ mm のホルダーに保持して使用した。回折角度の測定範囲は $\Delta 2\theta = 74$ degree である。 $\Delta 2\theta = 0$ の位置は、

- ピンホールを通したダイレクトビームをIPで測定、
- 加熱実験の昇温時の熔融直前のZnのピークを内標準とする、の2つの方法を併用して決定した。

実験は筑波にある高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設のBL3A⁹⁾で行った。X線はSi(111)の二結晶モノクロメーターで分光され、必要に応じて全反射ミラーによる高調波の除去を行った。侵入深さと回折図形の分解能を考慮して用いるX線の波長として、 $\lambda = 0.0800, 0.1541$ nm を選

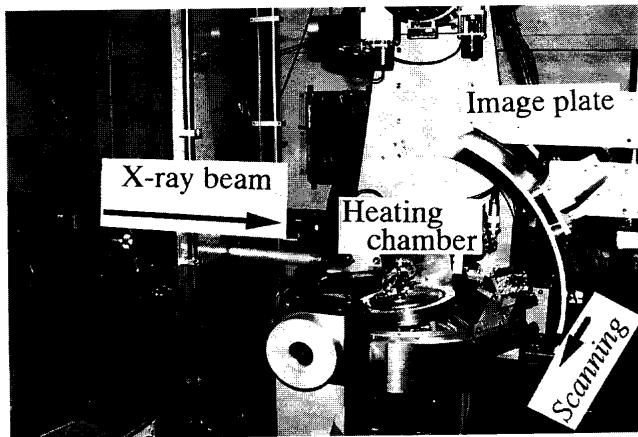


Fig. 4. View of the present system.

択した。

急速加熱炉は4軸ゴニオメーターの ϕ -ステージに固定され、X線の試料への入射位置、角度をそれぞれ、0.01 mm, 0.001 degree 以下の精度で制御可能である。IPのような多次元検出器では、散乱、蛍光X線等のノイズをいかに低減するかが大きなポイントになる。そこで、X線がHeガスで置換したビームパス内を通過するようし、光路からの散乱X線がIPに入らないように光学系を設計した(Fig. 4)。

実験は試料をヒーター上に設置し、ビーム位置を確認した後、IP前のスリットなしでDebye-Scherrer ringの全体を測定した。そして試料中に回折に寄与する十分な個数の結晶粒が存在することを確認した。合金過程のin situ観察実験は、(A) 急速加熱炉の温度制御、(B) IPのスキャン、(C) X線導入シャッターの開閉、のすべてを同期させて行った。実験終了後、IP前のスリットなしでの測定を行い、合金化に伴う集合組織を確認した。IPの実際の回折強度と読み取り強度の差のばらつきを抑えるために、すべてのIPの読み取りは測定完了後、一定時間(約900sec)経過してから行った。読み取り間隔(=ピクセルのサイズ)は100 mmで、回折角度の読み取り精度は $\Delta 2\theta = 0.018$ degreeに相当する。

2.3 試料

合金化溶解亜鉛めっき鋼板は、自動車用途を中心に広く使用され、その製造プロセスは還元雰囲気中で焼鈍した鋼板を溶解Zn浴に浸漬し、所定のめっき付着量に溶解Znをワイピング除去した後、合金化加熱炉で加熱することによりFe-Znの合金化反応を生じさせる。この合金化反応の制御は、鋼板の品質性能を確保する上で重要である。合金化反応を支配する因子として、(a) 合金化加熱パターン、(b) 溶解Zn浴中に含まれる微量のAlの量、(c) 鋼板に含まれる添加元素、が挙げられる¹⁰⁾。本実験では(c)の影響を調べるために、純鉄と微量のPを添加した材料についてその差異を調べた。試料の組成をTable 1に示す。

試料は、試料原板として板厚0.7 mmの電解純鉄(試料FE)、および、P添加した電解純鉄(試料FEP)を用いた。

Table 1. Atomic concentrations of specimens. (wt%)

Name	P	C	Si	Mn	S	Al	Fe
FE	<0.001	0.0024	<0.001	<0.001	0.0002	0.04	matrix
FEP	0.09	0.0016	<0.001	<0.001	0.0002	0.04	matrix

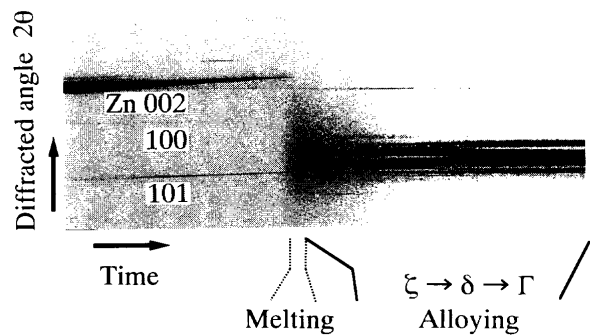


Fig. 5. Intensity data recorded on IP for specimen FE. The degree of blackening is proportional to the X-ray intensity.

これらの試料をアルカリ脱脂後、ラボの溶融めっき装置により、 $N_2-10\text{vol}\%H_2$ 雰囲気中1083Kで180 sec保持した後冷却し、733KのZn-0.15mass%Alに3秒間浸漬してめっきを行い、 N_2 ガスワイピングにてめっき付着量を 60 g/m^2 程度に調整した後、直ちに室温まで冷却した。さらに試料の一方の面を測定面とし、試料自体の熱容量を小さくするため、全体の試料厚みが約0.2 mmとなるまで裏面を機械研磨した。試料の大きさは $5 \times 6 \times 0.2$ mmである。

3. 実験結果および考察

Fig. 5は試料FEを加熱した際に測定されたIPの強度データ($\lambda = 0.0800$ nm)の一部を濃淡で表示したものである。加熱パターンは、713Kまでは4.4 K/sec, 733Kまでは0.2 K/secの速度で昇温した。Fig. 5の縦方向は回折角度(結晶構造に関する情報)、横方向が経過時間に対応する。

試料温度が上昇しZnが融解することにより、Znの明瞭な回折線が消失し液体からの非常にブロードな回折線が生じている。そして、Znの溶解が生じてから約5 sec後に合金化反応が開始していることが明確に観察されている。合金化の時間軸の基準として、この溶解が生じた瞬間をゼロとした。

回折線の時間変化を定量的に調べるために、IPの強度データの解析を行った。IPの読み取り間隔(100 mm)、スリットの幅(3 mm)、スリットのスキャン速度(0.5 mm/s)を考慮して、時間軸方向に5ピクセルの平均をとり回折強度とした。試料FEのIP強度データ(Fig. 5)から求めた結果をFig. 6に示す($\lambda = 0.0800$ nm)。Fig. 6は回折強度をその面間隔(Lattice spacing)に対してプロットしたもので、横軸は回折角度 2θ と対応するようにとってある。回折線の分解

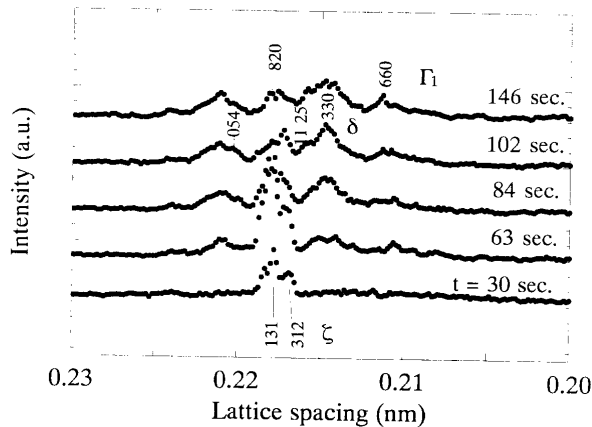


Fig. 6. Time evolution of diffraction pattern during the alloying process.

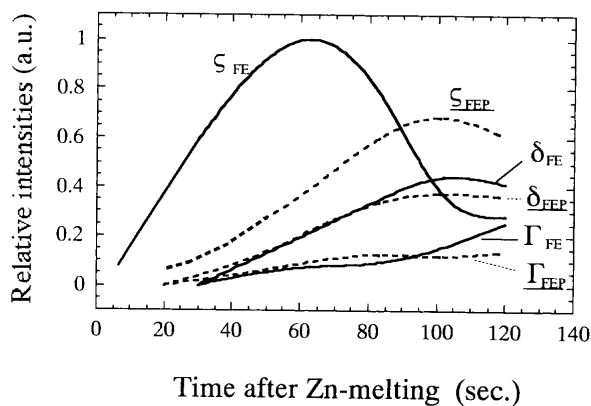
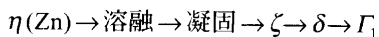


Fig. 7. Change of relative intensity of the strongest peak of each phase for the specimens FE and FEP.

能を向上させるために、必要に応じて $\lambda=0.1541$ nmでの測定も行った(この場合、X線の試料への侵入深さは小さくなる)。これらの結果を報告されているJCPDS等の結晶構造データと比較したところ、合金化により生じた金属間化合物相の変化として以下の通りであることが確認された。(Fig. 6 中には各合金相の代表的な回折線の指数を示してある。)



このようにして同定された各相の最強線の相対強度の時間による変化を調べた(Fig. 7)。Fig. 7中、実線が試料FEを、波線が試料FEPの結果である。これから以下のことが明らかになった。

(1) Znの溶融後、合金化開始(ζ 相の生成開始)までの時間(incubation time)は、試料FEが約5 sec、試料FEPが約25 secである。 ζ 相の分率が最大になるのは、試料FEが約65 sec、試料FEPが約100 secである。

(2) 高Fe濃度の金属間化合物である δ 相が生成されるタイミングは、試料FE、試料FEPでは大差がない。

(3) さらに高Fe濃度の金属間化合物である Γ_1 相は、試料FEPでは相分率がほとんど増加しない。

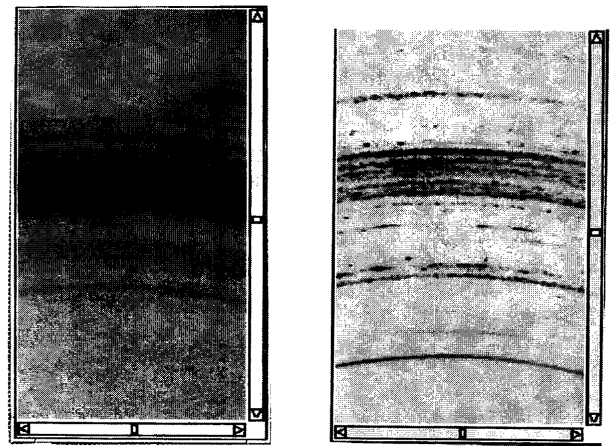


Fig. 8. Parts of Debye-Scherrer rings of specimens FE and FEP measured after heated.

これらのことは、Pの添加が(a)合金化の開始の抑制、(b)より高Fe濃度の金属間化合物の抑制、の二点の作用があり、特に前者の影響が大きいことを示している。

Fe-Zn系の合金化反応は、Fe-Znの相互拡散を伴う固相反応である。さらに溶融Znに含まれる微量のAlによりZn/Fe界面に Fe_2Al_5 相が生成しており¹²⁾、Fe-Zn-Al三元系の平衡状態および、粒界で起こる不均一反応の両方を考慮する必要がある。つまり、P添加の影響が上記の合金化のタイミングだけでなく、生成される金属間化合物相の結晶粒形態に及ぶ可能性がある。これを確認するために、実験後の試料のDebye-Scherrer ringの測定を行った(Fig. 8)。試料FE、FEP共に存在する δ 相のDebye-Scherrer ringを比較してみると試料FEPの方が非常に不均一である、つまり、結晶粒が優先配向(又は粗大化)していることを示している。このことは試料の断面の組織観察からも確認された。これらの事実は、P添加により、Fe-Zn合金化反応の起点、すなわち合金(金属間化合物)の結晶核生成が抑制され、その後の結晶成長が不均一粗大化していることを示唆していると考えられる。

4. 結言

高温での表面近傍での変化をその場観察するために、急速加熱炉と放射光を組合わせたイメージングプレートシステムを開発した。同システムをZnめっきの合金化初期過程の観察に応用したところ、数秒程度の結晶構造の変化が定量的に*in situ*観察可能であることが明らかになった。

他の*in situ*観察法と比べた特徴は、

- (1) 数秒程度の結晶構造の変化が定量的に*in situ*観察可能、
- (2) 連続的に回折線を記録するため、実験後の解析においてある範囲で時間分解能を変化させた解析が可能であ

る。

(3) 結晶粒が大きい試料(反応後に大きくなる場合も含めて)について、その回折線を見落とすことのないようチェックすることができる、

(4) 集合組織の変化も同一試料・光学系で測定可能、等である。

また放射光の波長選択性を活かして、侵入深さを考慮することによる depth-sensitive な解析や、異常分散現象を利用した element-sensitive な解析法への展開が可能である。そのため、本システムは、熔融を伴う現象や、溶液/鉄鋼表面の反応、等への広い応用が期待できる。

文 献

- 1) シンクロトロン放射光の基礎, 大柳宏之編, 丸善, 東京, (1996).
- 2) 放射光実験施設(フォトンファクトリー, 現状と成果), 高エネルギー物理学研究所, つくば(1995).
- 3) M.Kimura, K.Hashimoto and H.Morikawa: Proc. of The International Symp. on Ultra-high Temperature Materials, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Tokyo, (1991), 145.
- 4) Y.Amemiya, N.Kamiya and J.Miyahara: *Oyobuturi*, **55** (1986), 957.
- 5) Y.Amemiya and J.Miyahara: *Nature*, **336** (1988), 89.
- 6) F.Rizzo, S.Doyle and T.Wroblewski: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **97** (1995), 479.
- 7) T.Fujimura, J.Shimomura, S.Gomi, M.Katayama and Y.Kobayashi: *Materia Jpn.*, **6** (1995), 783.
- 8) M.Kimura, M.Imafuku, M.Kurosaki and S.Fujii: *J. Syn. Radiation*, **5** (1998), 983.
- 9) K.Kawasaki, Y.Takagi, K.Nose, H.Morikawa, S.Yamazaki and T.Kikuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992), 1023.
- 10) 電気めっき・溶融めっきの被膜構造解析と制御技術の最近の進歩, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997).
- 11) S.Gomi, T.Fujimura, J.Simomura, C.Kato, K.Mochizuki and M.Katayama: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1545.
- 12) Y.Morimoto, E.McDevitt and M.Meshii: *CAMP-ISIJ*, **3** (1997), 612.