

Al-Cu二元系合金鋳物におけるCu濃度3Dマッピング

三瓶, 貴裕
豊橋技術科学大学大学院工学研究科機械工学専攻

戸田, 裕之
豊橋技術科学大学機械工学系

上杉, 健太郎
高輝度光科学研究センター

竹内, 晃久
高輝度光科学研究センター

他

<https://hdl.handle.net/2324/1812229>

出版情報 : Journal of Japan Foundry Engineering Society. 85 (4), pp.205-209, 2013-04-01. 日本鋳造工学会
バージョン :
権利関係 :



研究論文

Al-Cu 二元系合金鋳物における Cu 濃度 3D マッピング

三瓶 貴裕* 戸田 裕之** 上杉健太郎***
竹内 晃久*** 鈴木 芳生*** 小林 正和**

Research Article

J. JFS, Vol. 85, No. 4 (2013) pp. 205 ~ 209

Three-Dimensional Copper Concentration Mapping in Al-Cu Binary Alloy Castings

Takahiro Sanpei*, Hiroyuki Toda**, Kentaro Uesugi***
Akihisa Takeuchi***, Yoshio Suzuki*** and Masakazu Kobayashi**

Three-dimensional element concentration mapping of Al-Cu alloy was carried out using the K-edge subtraction imaging technique. Spatial inhomogeneity of copper concentration was evaluated using a solution heat-treated sample. The average value of copper concentration was 1.57% for the whole sample. From the observation of three-dimensional images, the copper concentration seems to be homogenized by the solution treatment. By evaluating several unit cubes of 20 μm in one side, the variation of the copper concentration which varies between 1-2% was obtained. The three-dimensional concentration mapping revealed in more detail than before that homogenization by solution treatment at high temperatures for a long time appears to be insufficient. Furthermore, the influence of sample size was also evaluated by applying the K-edge subtraction imaging technique to materials with the same composition but different sample sizes.

Keywords : Aluminum-copper alloy; Solution heat- treatment; X-ray tomography; K-edge subtraction imaging; Element concentration mapping

1. 緒 言

合金元素の不均一な分布が材料特性の評価にとって重要な場合には、SEM-EDXを用い、試料表面で2次元(2D)的な元素濃度マッピングを計測することは一般的である。一方、3次元(3D)的な元素濃度の分布が重要である時には、SEM-EDXとシリアルセクションングを組み合わせることで化学成分の3D分布を得ることができる。しかしながら、シリアルセクションングでは、研磨をして材料を少しずつ除去しながら2D画像を取得するので、4D(3D+時間軸)観察による動的な現象の評価には対応できない。

ところで、X線マイクロトモグラフィ(CT)は、比較的大きな試料を用い、リーズナブルな空間分解能を担保しながら4D観察が実施できる唯一のイメージング技法である¹⁻²⁾。X線CTで得られる3D画像は、基本的にX線吸収係数の3D分布を濃淡画像として表現したものになる³⁾。したがって、2成分系の材料では、X線CTによる3D画像から、そのまま化学成分の3Dマッピングが得られる。ここで著者らは、これまで主として医学分野で定性的な3D元素マッピングに使われていたK吸収端差分イメージング法⁴⁾に注目した。そして、シンクロトロン放射光施設で

得られるX線エネルギー範囲にK吸収端が存在する元素の3D濃度分布を得る方法を開発し、材料工学の諸問題に適用してきた⁵⁻⁶⁾。これにより、従来は意識されていなかった様な均質化熱処理後の微妙な濃度ゆらぎが存在することが確認されている⁶⁾。

本研究では、合金元素濃度の分布が不均一であると考えられるアルミニウム合金鋳物へK吸収端差分イメージング法を適用するために、実用上問題となるいくつかの事柄について検討を行った。特に、X線の透過吸収に係わる試料サイズの影響及び、鋳物材料で問題となる局所的な濃度のゆらぎについて検討を行った。

2. 実験及び解析方法

2.1 供試材

使用合金はAl-x%Cu二元系合金(x=2, 5)である。これらそれぞれの合金は、2008年と2010年の2回のSPrig-8放射光実験で用いた試料である。本研究ではこれら2つのデータを合わせて、解析・検討を行っている。これらはいずれも、材料調合時の母合金の組み合わせ割合に基づく仕込み組成である。Al-2%Cu二元系合金に塩浴を用いて807Kで21.6ksecの溶体化処理を施し、オイルバスを用

受付日：平成24年9月7日，受理日：平成25年2月6日 (Received on September 7, 2012; Accepted on February 6, 2013)

* 豊橋技術科学大学大学院工学研究科機械工学専攻

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology

** 豊橋技術科学大学機械工学系

Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology

*** 公益財団法人高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute

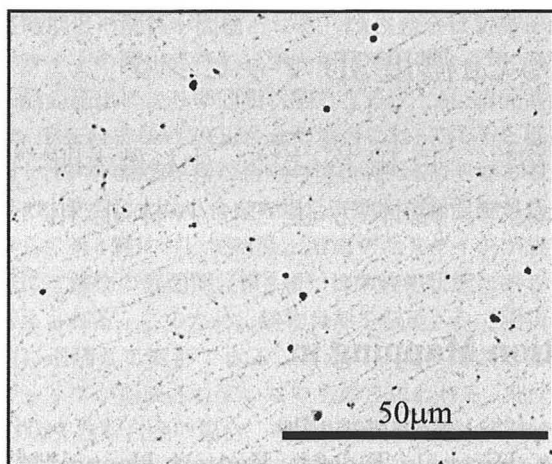


Fig. 1 Optical microstructure of Al-2Cu alloy.

いて453Kで28.8ksecの時効処理を行なった。その後、厚さ60 μm 、幅180 μm 、高さ150 μm の試料を準備した。Al-5%Cu合金は、鑄放し状態のままとし、厚さ210 μm 、幅250 μm 、高さ300 μm の試料を準備した。Fig. 1は熱処理後のAl-2%Cu合金の光学顕微鏡によるミクロ組織学写真である。分散粒子等はほとんど見られず、添加した銅は、ほとんどが固溶原子ないし時効析出物の形で分布していると推定される。本研究では、時効析出物の分布の粗密、固溶元素の偏析及び分解能以下の分散粒子の偏在などによって生じる、銅合金の局所的な不均一分布について評価を行う。

2.2 X線CT

実験は、第3世代放射光施設SPring-8のビームラインBL20XUの高分解能X線CTセットアップを用いて行なった。セットアップは、高精度回転ステージと高分解能検出装置から構成されている。検出装置はCCDカメラ(2000 $\times$ 2000pixels)、光学レンズ($\times 20$)及びシンチレータ($\text{Lu}_2\text{SiO}_3:\text{Ce}$)で構成されている。X線エネルギーは、元素濃度分布を求める銅のK吸収端の直上と直下(9.038keVと8.938keV)である。試料と検出器の距離は7mm。光源から試料までの距離は242mである。試料は、0.12°ステップで180°回転させ、1500枚の透過像を得た後、畳み込み逆投影法で3D画像に再構成した。得られた3D画像のvoxelサイズは(0.5 μm)³である。

2.3 K吸収端差分イメージング

Fig. 2に銅のK吸収端近傍における吸収スペクトルを示す⁷⁾。銅のK吸収端をはさむ前述の2つのエネルギーでは、銅のX線吸収係数が約7倍変化するのに比べて、アルミニウムのX線吸収係数は約7%しか変化しない。K吸収端直上及び直下のエネルギーで撮像した2枚の画像の画素差分を行い、さらに若干の補正を行うことで、銅の濃度分布のみによって濃淡を生じる3D画像を得ることができる⁵⁻⁶⁾。式(1)は、その計算式である。

$$C_{\text{Cu}} = \frac{\Delta\mu}{\mu_{\text{above Cu K-edge}} - \mu_{\text{below Cu K-edge}}} \times \frac{\rho_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Alloy}}} \quad (1)$$

ここで、 C_{Cu} は銅濃度、 $\Delta\mu$ はK吸収端直上直下での線吸

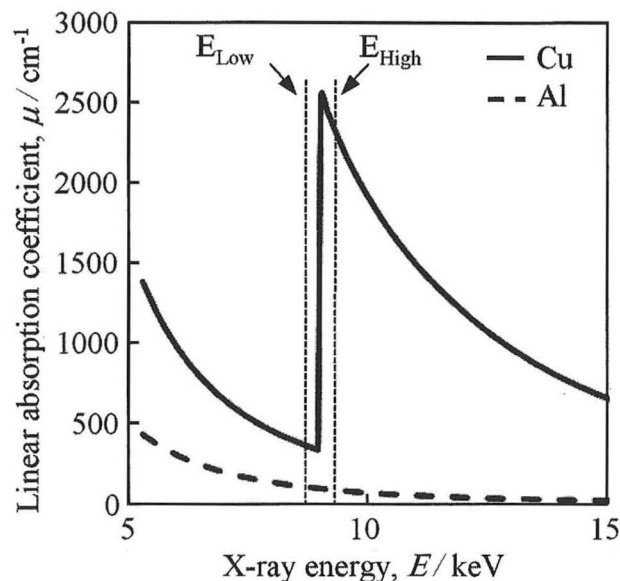


Fig. 2 Absorption spectra of aluminum and copper near K absorption edge of copper. E_{Low} and E_{High} on X-ray energies that have beam-selected for K-edge subtraction imaging experiment.

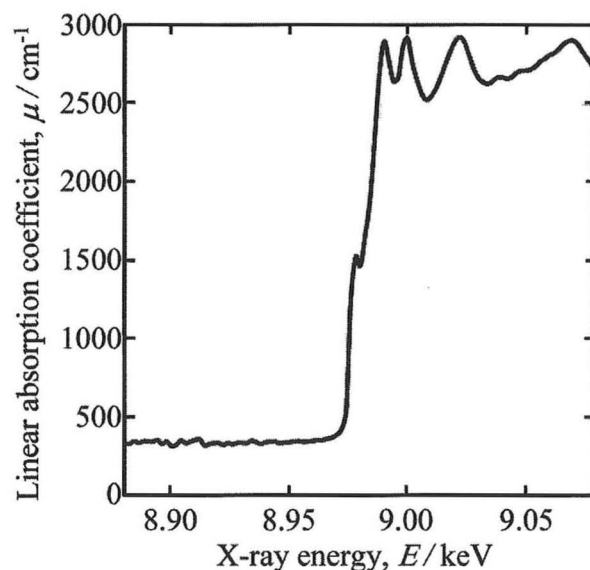
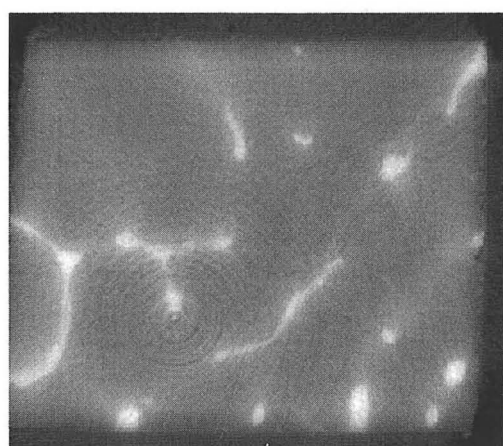
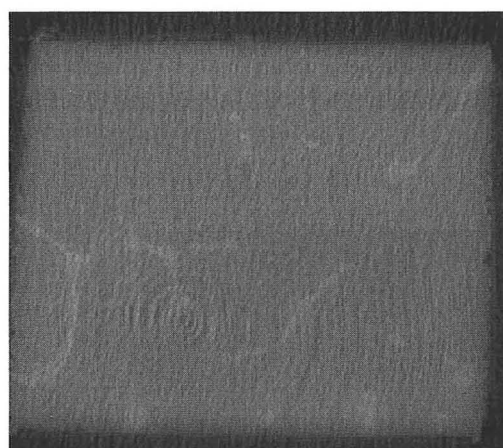
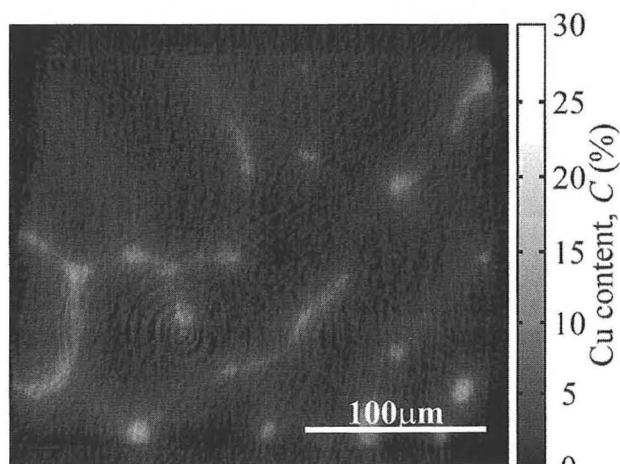


Fig. 3 Measured absorption spectrum of pure copper in vicinity of K-edge of copper.

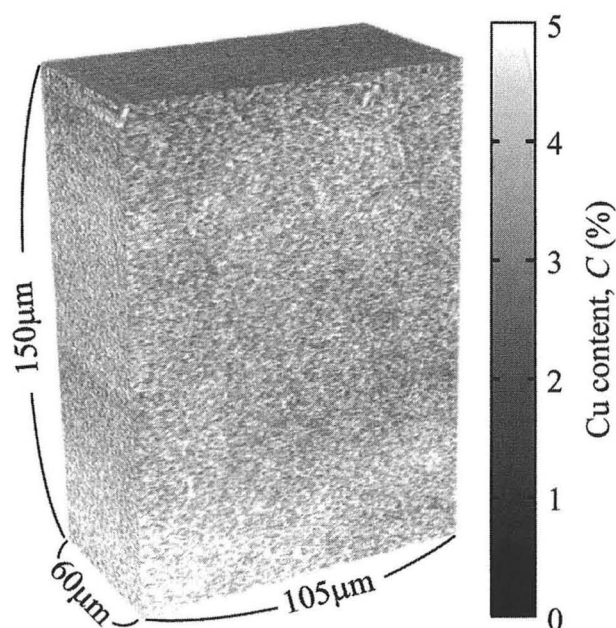
収係数の差 (cm^{-1})、 $\mu_{\text{above Cu K-edge}}$ と $\mu_{\text{below Cu K-edge}}$ は、それぞれ銅のK吸収端の直上と直下での線吸収係数 (cm^{-1})、 ρ_{Cu} と ρ_{alloy} は、それぞれ銅と合金の密度 (g/cm^3)である。式(1)を用いた、画素差分を行う際の注意点として、2つの画像の位置合わせを精密に行う必要がある。

なお、K吸収端差分イメージング法で用いる吸収端直上と直下のX線エネルギー(2.2節で前述)を決定するため、純銅(99.99%、厚さ5 μm)を用いて銅の吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルをFig. 3に示す。銅のK吸収端から右側に広がるEXAFS領域に注目すると、線吸収係数が大きく振動していることがわかる。しかし、

(a) 9.038keV ($>$ Cu K-edge)(b) 8.938keV ($<$ Cu K-edge)

(c) Subtracted image

Fig. 4 Virtual cross sections taken at (a) 9.038 keV, (b) 8.938 keV in the as-cast Al-5%Cu alloy. Note that the K-edge of copper lies between 9.038 and 8.938 keV. (c) Shows the identical cross section obtained by subtracting (b) from (a) in which copper concentration is shown as grey scale.

**Fig. 5** 3D copper concentration map in Al-2%Cu alloy.

吸収端直上エネルギー (9.038keV) の付近ではその振動が収束し、再現性の高い吸収係数の計測が行えるX線エネルギーを選定していることが確認できる。

3. 実験結果及び考察

3.1 濃度分布の計測結果

Fig. 4に鋳放し材 (Al-5%Cu) のK吸収端直上及び直下の仮想断面像、及びそれらを画素差分して得られた2D画像を示す。**Fig. 4 (a)**と**(b)**の画像では、銅濃度に対応して明暗が異なることがわかる。**Fig. 4 (a)**と**(b)**では、基底アルミニウム部分の明るさが若干異なる。これは、前述の8.938keVと9.038keVにおけるアルミニウムのX線吸収係数の違い(約7%)に相当する。画素差分後の**Fig. 4 (c)**では、基底部分は暗くなり(低銅濃度に相当)、 Al_2Cu 晶出相部分のみが明るく写っている。この濃淡は、コンターバーに示されている銅濃度に定量的に対応している。

次に熱処理後のAl-2%Cuの銅濃度の3D像を**Fig. 5**に示す。この領域での平均の銅濃度は1.57%であり、SEM-EDXにより行ったマクロな分析結果の1.72%と比較的良好一致している。一見、材料中の銅濃度分布は長時間及び高温での溶体化処理により均質化されているように見える。そこで、**Fig. 6**に示すように、微小な領域(一辺20 μm の立方体)をランダムに10ヶ所サンプリングし、各微小領域中の銅濃度の分布を**Fig. 7**で評価した。この20 μm は空間分解能の約1万倍に相当し、フォトンノイズなどの影響を受けず統計的に有利な解析ができる、なるべく小さな立方体サイズとして採用した。**Fig. 7**の10本のヒストグラムのピークは、1~2%に分散している。このうち、No. 4のピークは比較的低く、また幅も広がっている。但し、他の9本のヒストグラムも、3%程度にわたって広く裾を引

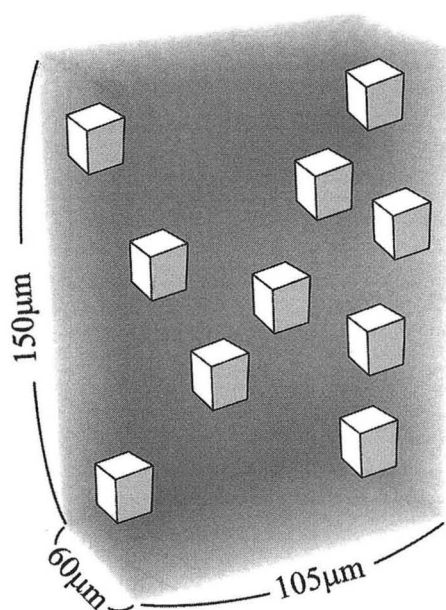


Fig. 6 Ten different regions where local variation of copper concentration is evaluated in the Al-2%Cu alloy. Note that each region is cubic and one side is 20μm.

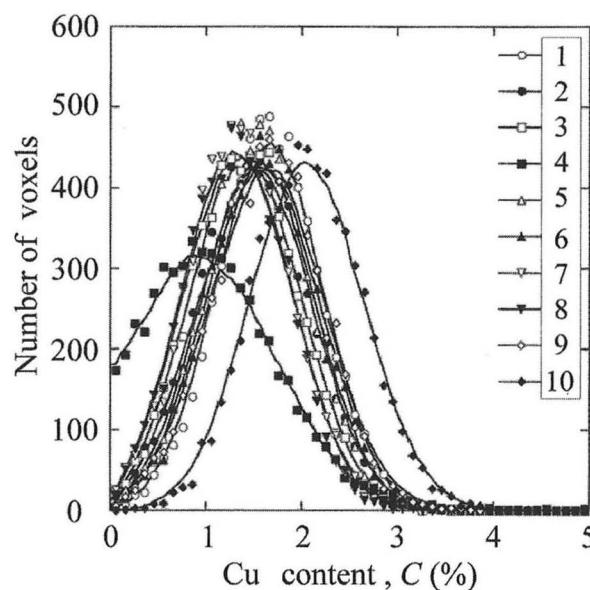


Fig. 7 Variation of copper content in above 10 extracted regions in the Al-2%Cu alloy. The regions are indicated in Fig. 6.

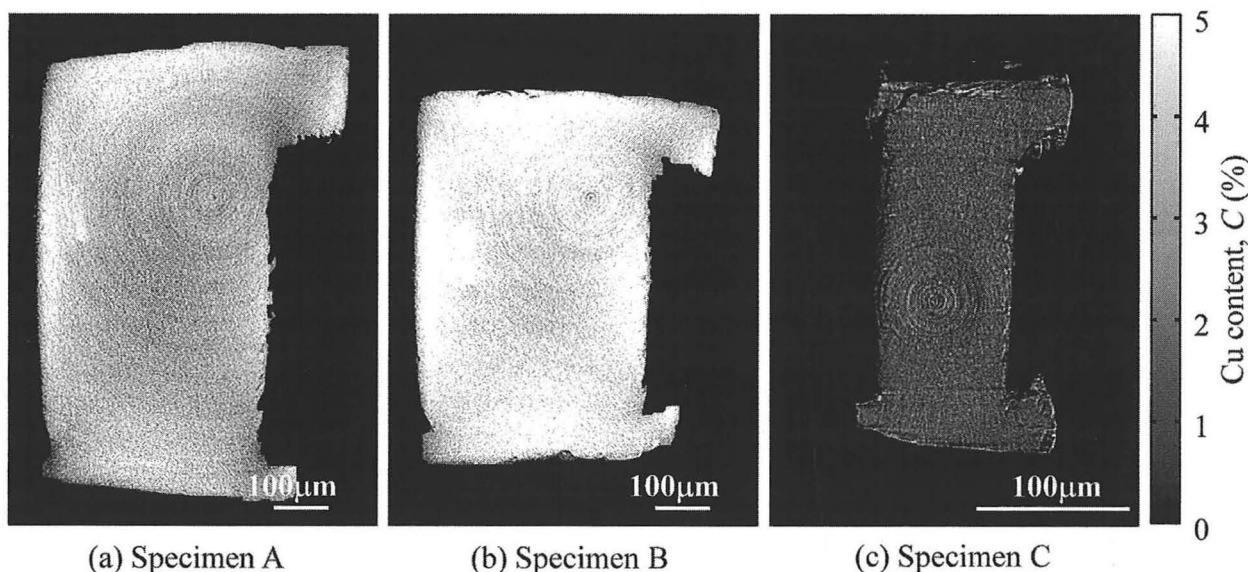


Fig. 8 Appearances of copper concentration in three Al-2%Cu specimens (A~C) different X-ray transmission lengths.

いており、微小領域内にも大きな銅濃度の分布があることがわかる。特に濃度の低い1つの領域では、近傍に未固溶の晶出物が残留するなどの理由で、均質化が不十分で、かつ濃度も低くなっているものと思われる。前報では⁶⁾、この手法の検出能が0.5%程度と、SEM-EDXと同等か、それ以上である事が明らかになった。Fig. 7でも、比較的低濃度の供試材できれいに銅濃度分布が評価できており、銅を含む多くの鑄造用合金の評価にこの手法が有効である。

ところで、X線イメージングではフォトン数の平方根に比例するフォトンノイズが避けられない³⁾。また、本研究のように低エネルギーでイメージングする場合には透過

率が低下し、相対的にS/N比が低下することも懸念される³⁾。そこで次節では、試験片サイズの影響を評価した。

3.2 試験片サイズと濃度分布の関係

Fig. 8は、サイズが異なる3つの試料で計測した銅濃度分布を特定の仮想断面として示した。また、Fig. 8で示した断面における銅濃度分布をヒストグラムの形でFig. 9に示す。Fig. 8 (a) と (b) のように試料サイズが大きな場合、試料の中央部と周辺部では濃度にむらがあることがわかる。また、全体に銅濃度が高く計測されていることがわかる。Fig. 8 (a) と (b) では、平均的なX線の透過長さがそれぞれ490μm及び430μmであり、8.938keVでの透過

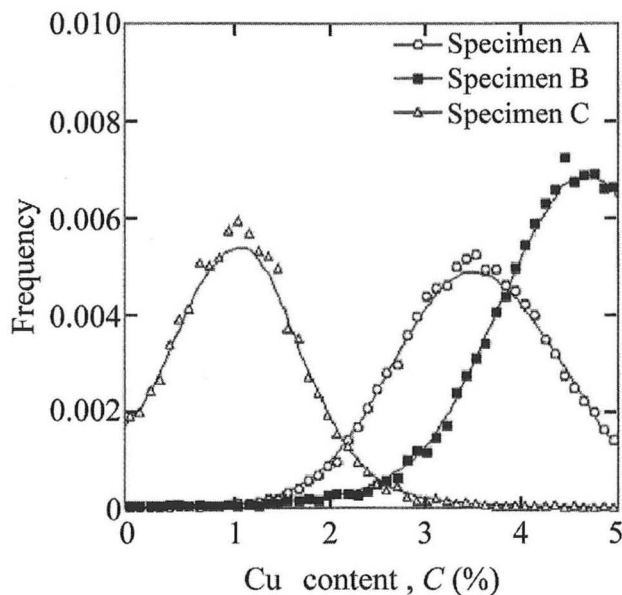


Fig. 9 Histograms of copper content corresponding to three specimens shown in Fig. 8.

率はそれぞれ0.8%及び1.5%となる。一般に、均一なX線吸収係数の分布を仮定すると、 μD (μ : 吸収係数, D : 試料径) $=2 \sim 2.22$ の時、フォトン数が一定ならSN比が極大となり、SN比一定なら最少の露出時間となる³⁾。この条件は、透過率11~14%に相当する。平均透過長さが大きなFig. 8 (a)で、より大きな濃度むらが見られる。もちろん、この濃度むらは実体の試料の濃度分布の不均一性を反映したものではなく、虚像（アーティファクト）である。一方で、Fig. 8 (c)の場合には、平均透過長さ及び透過率は190 μm 及び15%であり、適正な値に近くなっている。Fig. 8 (c)では試料断面は長方形のようにになっているが、この長辺の透過率は17%であり、理想的には160 μm 径の円柱ないしは115 μm 角の角柱になっている事が望ましい。

ところで、Fig. 8 (c)の画像では、試料上部に白く光る点の列が見える。これらは、試料端部の面粗れ部で生じたX線の屈折により生じたアーティファクトに起因する誤測定である³⁾。また、Fig. 8 (a)~(c)のいずれにも同心円状の模様が見られる。これはリングアーティファクトと呼ばれるものに起因し、やはり実体の濃度分布を反映したものではない³⁾。これは、主としてX線の計測中（数十分）のドリフトやX線輸送管のシール材（カプトン窓）の欠陥等により、発生する。これらは、いずれも試料調整や計測の調整である程度は避けられるが、実際に除去することはできない。したがって、特に注目する対象のマイクロ組織がこ

の様なアーティファクトにかからないか、意識して確認する必要がある。

4. 結 言

K吸収端差分イメージング法をアルミニウム合金に適用した。Al-2%Cu合金等、比較的低濃度の合金中の銅濃度を精密に計測することができた。鋳物中の合金元素濃度は、溶体化処理を十分に高い温度で長時間行っても、尚不均一であり、強度や伸び、疲労き裂伝播等に大きな影響を与えるものと推察される。このような複雑な挙動と対応付けることができる元素濃度3Dマッピングを得ることが示された。この手法はアーティファクトやX線の屈折の影響等、X線イメージング特有の注意点はあるものの、熱処理、製造欠陥、力学的性質とマイクロ組織の関係等、様々な応用が期待される。

謝辞

本研究の内容は、SPRING-8の課題（2008A1104, 2010B1188）である。また、科研費基盤（A）：20246102のサポートを記して感謝する。

参考文献

- 1) H. Toda, E. Maire, S. Yamauchi, H. Tsuruta, T. Hiramatsu, M. Kobayashi: *Acta Mater.*, **59** (2011), 1995-2008
- 2) H. Toda, I. Sinclair, J.Y. Buffiere, E. Maire, K. H. Khor, P. Gregson and T. Kobayashi: *Acta Mater.*, **52** (2004) 1305-1317
- 3) 戸田裕之, 小林正和, 鈴木芳生, 竹内晃久, 上杉健太郎: *顕微鏡* **44** (2009) 199-205
- 4) E. Rubenstein, R. Hofstadter, H. D. Zeman, A. C. Thompson, J. N. Otis, G. S. Brown, J. C. Giacomini, H. J. Gordon, R. S. Kernoff, D. C. Harrison and W. Thomlinson: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986), 9724-9728
- 5) H. Toda, T. Nishimura, K. Uesugi, Y. Suzuki, M. Kobayashi: *Acta Mater.*, **58** (2010), 2014-2025.
- 6) H. Toda, K. Shimizu, K. Uesugi, Y. Suzuki, M. Kobayashi: *Mater. Trans.*, **51** (2010), 2045-2048.
- 7) X-Ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables: <http://www.nist.gov/pml/data/ffast/index.cfm>
- 8) 日高達真, 戸田裕之, 小林正和, 上杉健太郎, 小林俊郎: *軽金属* **58** (2008) 58-64
- 9) 小林正和, 戸田裕之, 川井祐児, 小林俊郎, 上杉健太郎, David S. Wilkinson, Eric Maire, 青木義満: *日本金属学会誌* **71** (2007) 181-186