

微細組織制御のための中性子回折

—中性子透過能に優れた治具開発によるパラダイムシフト—

茨城大学 フロンティア応用原子科学研究センター

助教 小貫 祐介

(2018年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018047-C2)

キーワード：中性子回折, 高温変形, 合金設計

1. 研究の目的と背景

熱間および冷間における鍛造・圧延などの塑性加工プロセスは、形状付与だけでなく、微細組織制御工程としての意義を併せ持つ。具体的には組織均一化、結晶粒径微細化、集合組織の破壊もしくは付与などを目的として行われるが、これらの変化が「いつ・どのように」進行するかについては未だ不明な点が多い。これらを明らかにすることで更なる高性能化のための微細組織制御が可能になると期待される。このためには、実際に変形が進行している最中の「その場測定」による動的な情報取得が有効である。筆者らは、J-PARC MLF に設置された飛行時間型中性子回折計「iMATERIA」を用いた、中性子回折を利用した変形機構の調査を行うための解析技術を開発してきた¹⁾。これまでの研究では、マグネシウム合金における集合組織測定から、従来室温での活動は限定的と言われていた柱面すべり系の活動が支配的な状況下でも 20%程度の最大伸びが生じることを示した²⁾。また、人口骨格として利用される組成の異なるコバルト合金の塑性加工性の違いについて、主たる原因が加工誘起マルテンサイト変態の頻度の違いによるものであることを明らかにした³⁾。これらは変形後の材料についての測定に基づくものであるが、最近、その場測定のための変形試験機を導入した。

変形試験中のその場中性子回折測定のメリットは、以下の様な事が考えられる。第一に、変形実験から各種測定への試料準備プロセスが不要である。これは試料準備プロセスにおける試料の性状変化を考慮しなくてもよいという大きな利点をもたらす。例えば加工誘起マルテンサイトは、顕微鏡観察のための研磨過程によっても導入され得る。また、鉄鋼の高温相であるオーステナイトのように実験後の冷却で変態により失われてしまう相の観察は、その場観察でしか成し得ない⁴⁾。第二に、中性子回折特有の X 線回折や顕微鏡観察に対するメリットとして、表面の状態に結果が左右されにくいという点が挙げられる。鉄鋼中の Mn のように加熱によって試料から揮発する元素を含む材料の場合は、表面と材料内部で化学組成が異なるため、表面観察の結果と試料全体の振る舞いに齟齬が見られることがある⁵⁾。

第三のメリットは、我々が開発している回折計「iMATERIA」の特徴として、固定された試料の集合組織をごく短時間で測定できる点である。図 1 に示すように、

iMATERIA は多数の検出器を様々な方向に備え、回折強度の方位依存性を測定するのに適した装置である¹⁾。

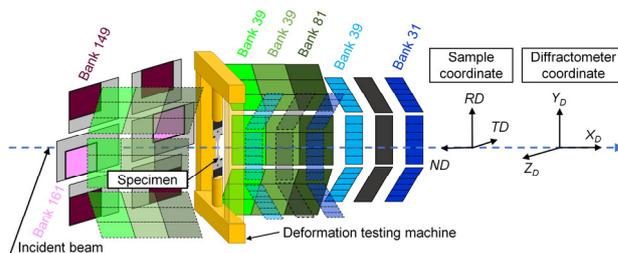


図 1 i 中性子回折計 iMATERIA の模式図。

工業的な材料製造プロセス、例えば鍛造や圧延などは、単軸圧縮変形と同様に複数の治具で試料を挟み込んで「押し潰す」変形である。したがって変形中は材料の大部分は治具に覆われているため、目視による観察すら容易ではない。放射光 X 線や中性子の回折・散乱、および電子顕微鏡観察の分野においては、「その場測定・観察」は近年のキーワードであるが、これまでに開発された技術は主として引張試験のような、変形部がオープンでビーム径路確保が容易な変形様式への適用が大半であった。iMATERIA においても、引張変形中のその場観察実験は盛んに実施されている⁶⁾。しかしながら引張試験という様式そのものが性能評価試験という性格が強いため、機能・強度発現メカニズムの研究には適するが、微細組織形成プロセスのメカニズム研究には必ずしも最適ではない。これを行うためには、大きなひずみを与えることが出来る治具による挟み込み変形におけるその場観察が最も有効である。

可視光、X 線および電子線は治具を透過できないため、上記の挟み込み変形の観察は困難であるが、中性子は多くの金属材料をセンチメートルオーダーで透過する。このため唯一希望が持たれる手法がその場中性子回折ということになる。しかしながら治具を中性子線が通過するときには、治具からの中性子散乱も生じる。これを試料由来のものとは解析的に分離することは、一般に容易ではない。そのため、現状治具を介した挟み込み変形における動的な微細組織変化の追跡は、中性子を用いた場合でもビーム径路に治具が干渉しない限定的な条件下で行われている。上述の iMATERIA を用いた集合組織・相分率測定では、100 を超え

る多数の異なる位置に設置された検出器を利用するため、治具と中性子経路の干渉は不可避である。

以上の背景から、その場中性子回折によって治具挟み込み変形中の微細組織評価を行うためには、ビーム径路上に存在していても、中性子ビームの吸収やノイズ発生をほとんど起こさない、いわば中性子的に「透明」な材料を治具として使う必要があると考えた。これが実現すれば、その場中性子回折実験のデザインの自由度は大幅に拡張することになる。

上述の背景を受けて、本研究では中性子に対して透明であり、かつ高温強度の高い治具材料を開発することを目的とした。中性子回折の起こりやすさを表すコヒーレント散乱長は元素（同位体）により固有であるが、Tiなどは負の値を持つ。これを正の散乱長を持つ他元素と混合し固溶体合金とすると、合金の散乱長は単純に組成で重みづけした平均値となる。すなわち、コヒーレント散乱長がゼロの合金を作ることが出来る。このような組み合わせは様々なものが考えられるが、高温変形治具として十分な強度、耐熱性を持っているものを探索する必要があった。

2. 実験方法

2.1 合金の試作

ゼロ散乱長の達成が可能と目される組成の合金を作製し、その機械的性質を調査するために、アーク溶解装置を用いて少量鋳造を行った。実験を行った組成と完全に固溶体であると仮定した場合のコヒーレント散乱長を表1に示す。なお中性子回折での試料容器等に広く用いられる純バナジウムのコヒーレント散乱長は-0.38であり、これと同程度もしくはそれ以下のコヒーレント散乱長と、高温強度を兼ね備える合金を目標とした。 $V_{90}Cr_5Ti_5$ は、バナジウム基の耐熱合金であり、原子炉部品としての応用可能性から過去の研究報告が比較的豊富であった^{7,8)}。残りの合金は近年研究が盛んなBCC構造のハイエントロピー合金に近い組成を持つものである。多様な元素をほぼ等量混合することにより固溶体相が得られるハイエントロピー合金は、高温での特性に優れると言われている⁹⁾。混合エントロピー ΔS_{mix} を最大化するためには、5元素を等量配合する必要があるが、ここでは平均コヒーレント長の絶対値を小さくするために組成を調整した。 $Ti_{32}V_{28}Nb_{10}Zr_{10}Al_{20}$ はハイエントロピーであることを重視し、 $\Delta S_{mix}/R = 1.50$ (Rは気体定数)となる5元系合金、 $Ti_{38}V_{30}Nb_{10}Al_{22}$ は $S/R = 1.29$ でありミディアムエントロピー合金であるが、コヒーレント散乱長の最小化を重視した組成である。

表1 合金組成とコヒーレント散乱長。

組成	コヒーレント散乱長 (fm)
$V_{90}Cr_5Ti_5$	-0.33
$Ti_{32}V_{28}Nb_{10}Zr_{10}Al_{20}$	+0.90
$Ti_{38}V_{30}Nb_{10}Al_{22}$	+0.04

2.2 治具の製作

上記の検討を踏まえ、組成は $V_{90}Cr_5Ti_5$ 最適と判断し、実際の治具として使用するために $V-5Cr-5Ti$ (mass%)合金のインゴットを作製した。VおよびTiは熔融により酸素を不純物として包含しやすく、またルツボ材料と反応を起こす可能性も指摘された。このため本合金の作製は物質・材料研究機構 (NIMS) に技術代行業を依頼し、共用設備である水冷銅ルツボ高周波誘導溶解設備を用いて鋳造した。この装置を用いることで、不活性雰囲気中であつ磁気浮上した状態で溶解・凝固が可能となり、不純物の少ない材料の製造に成功した。

鋳塊は1100°C予熱後の熱感鍛造と溝圧延により角棒状へと加工され、機械加工により酸化物層を取り除いて図2に示すような $\phi 30$ mmの丸棒とした。



図2 作製した $V-5Cr-5Ti$ 合金の外観。

これを分割し、図3に示す圧縮試験治具を作製した。入射中性子が治具へ直接照射された際のバックグランド上昇が懸念されたため、入射側には中性子吸収材であり、かつ耐熱性に優れた B_4C 焼結体のスリットを取り付けた(図3丸棒治具の裏側に相当する)。このスリットと $V-Cr-Ti$ 治具を保持する部分はSUS630で製作した。

2.3 高温変形中のその場中性子回折実験

本研究で開発した治具の実証実験として、 $Fe-15mol\%Ga$ 合金の単軸圧縮変形試験を行った。変形中の120 s毎に得られた中性子回折情報から、集合組織を解析し、その変遷を調査した。解析法の詳細については、既報の引張変形の場合⁶⁾と同様であるため、ここでは割愛する。



図3 高温圧縮治具および試料の外観図。

3. 結果と考察

3・1 合金種の選定

表1に示した合金のうち、ハイエントロピー合金系の2種については、500HVを超える、工具鋼相当の優れたビッカース硬度を示した。しかしながら靱性を著しく欠き、切断のためのバイス固定において割れてしまうことが頻発した。この靱性のなさはZrリッチのデンドライト構造と粒界偏析に由来するものと思われ、これを破壊することを目的に高温鍛造を試みた。しかしながら高温においても靱性改善が見られず、鑄塊はばらばらとなってしまった。このため、治具としての形状へ成形することは困難であった。

以上の事実からハイエントロピー合金系の利用をあきらめ、V-Cr-Ti合金を用いることにした。V-Cr-Ti合金は原子力材料としてその特性について比較的多くの文献があり、BCC合金でしばしば問題となる延性・脆性遷移温度と組成の関連も調査されていた^{7,8)}。合金元素が多いほど固溶体合金の強度は高まるが、室温で脆性的となる。これは機械加工等において問題となる可能性があった。このため、合金元素添加量はこれを回避できるV-5Cr-5Tiとした。これらは似通った原子量を持つため、原子分率としても質量分率としてもほとんど組成は変わらない。このため製作時の混乱が起りにくいV-5mass%Cr-5mass%Tiを目標組成とすることにした。

鍛造後のビッカース硬さは200HV、これを900℃で4時間熱処理した際の硬さは156HVであった。図4にEBSD測定によって捉えた熱処理前後の微細組織を示す。硬度変化のわりに粒径などの大きな変化は見られず、硬度

の違いは回復による転位密度の低下によるものと思われる。150~200HVという硬度はおおむね工業用2種純チタンやステンレス鋼程度であるが、Smithらが示すように、この合金は高温でも降伏強度が大きく減少しないという特徴がある⁹⁾。この強度発現メカニズムと、実際に筆者の作製した合金の高温強度は現在調査中であるが、これを信じれば高温で著しく強度を失う材料(ほとんどの材料はそうである)については適用可能であると結論した。

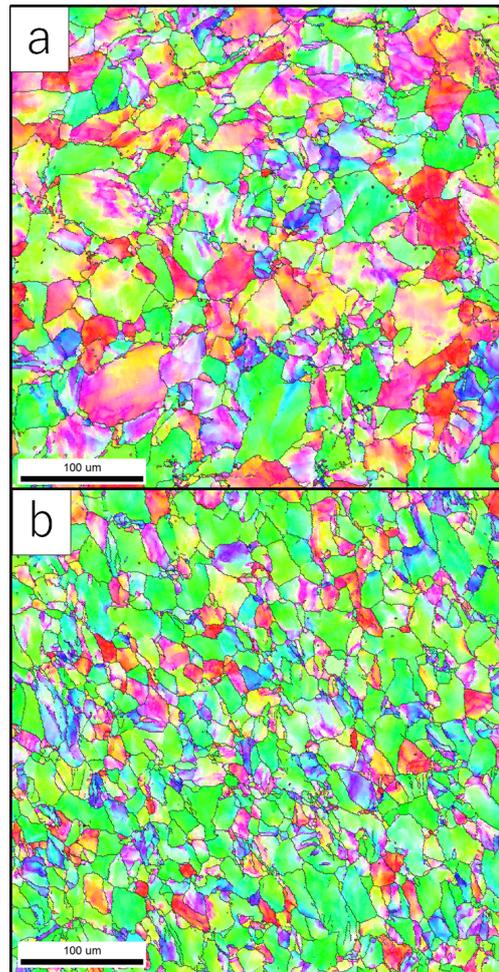


図4 (a) 鍛造後および(b)900℃で4時間の熱処理した後のV-5Vr-5Ti合金の微細組織。

3・2 圧縮変形中その場中性子回折実験

図3に示した治具を用いて、その場中性子回折実験を行った。試料は筆者が過去の研究¹⁰⁾で用いたFe-15mol%Ga合金とした。この合金は室温で150HV以下の強度であり、高温での降伏応力は高々数十MPaであることが分かっていたので、強度に不安要素のある本研究の開発治具でも問題なく変形できると考えた。

実験結果の前に実験後の治具の状態について述べておく。これまでに900℃における高温変形実験を5回行っているが、治具全体にクラックや変形は全く認められない。

実験は Ar 雰囲気中で行っているが、多少混入する酸素により表面酸化が生じた。図3に見られるように、図2で見られるような銀白色は失われたが、即座に性能が損なわれる程度のものではない。試料接触部についても目視および指触により検知できるような変形はなく、結果的には今回の実施条件では治具として十分に機能したと結論できる。

中性子回折実験としては、回折線経路に治具が重なる検出器によるデータも十分に解析に堪えるものであることが確認された。懸念された治具による多重散乱線は一切見られず、吸収の影響は補正により取り扱いが可能なレベルであった。図5は Fe-15Ga 試験片をセットし、加熱前に測定された iMATERIA BANK 99 において測定された回折図形である。これに見られるように α -Fe、すなわち試料の結晶以外にノイズのピークが見られるが、これらは入射スリットとして取り付けた B_4C によるものであることを確認している。今回開発した V 合金が中性子的に「透明」な材料とすれば、 B_4C は中性子を完全に吸収して遮る「黒色」材料として、中性子関連の装置開発には頻りに用いられている材料である。

このような材料のブラッグ回折ピークが見られることは、予想していなかったが、これはかえって無かった方が良かったようである。実験手法的には、今後も改善が必要である。

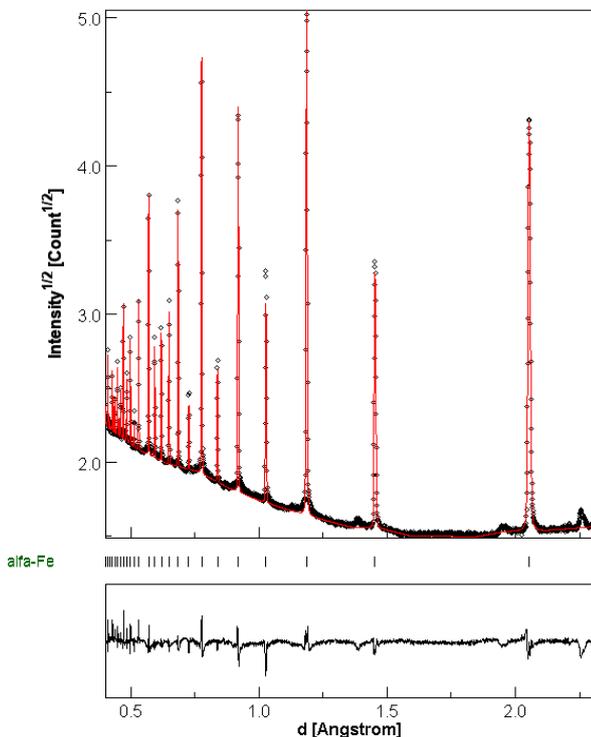


図5 開発した V 合金治具に設置した状態で測定した Fe-15mol%Ga の回折図形。

図6は回折データより計算された、高温変形中の圧縮軸への結晶軸配向を示す逆極点図である。BCC 金属の室温で

の変形では、すべり変形に伴う結晶回転の結果として、ひずみ増加に伴い $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ の両者の発達が見られるのが普通である。しかしながら、筆者らが過去に報告しているように、高温では変形条件にもよるが $\langle 111 \rangle$ の発達は抑制され、 $\langle 001 \rangle$ の圧縮軸への配向が強くなる¹¹⁾。特に変形後半ほどその傾向が強くなる。これは $\langle 001 \rangle$ 配向を持つ結晶粒が変形中に粗大化するため、筆者らは優先動的結晶粒成長と呼んでいる。

ところがその配向の強さは平均軸密度の4倍程度であり、10倍以上の値が見られた変形後試料の X 線回折測定の結果と一致しない。これは X 線測定が板厚中心断面に行われていたことに対し、中性子回折測定の結果には治具との接地面近傍の体積の寄与も含まれていることによると思われる。過去の研究により、こうした領域ではほとんど集合組織が発達しない、すなわち変形は不均一であり、ほとんど変形しない領域があることが分かっている。

このように、高温変形中のその場中性子回折測定は、試料全体の組成流動と関係した情報を与えることが明らかとなった。

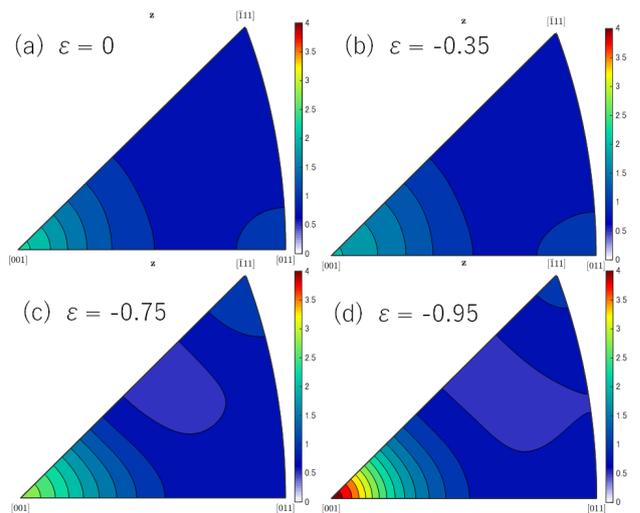


図6 900°C、初期ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件での単軸圧縮変形中のその場中性子回折実験により求めた、圧縮軸方向への結晶軸密度配向。

4. まとめ

中性子回折線経路にあっても回折実験の障害とならないような、中性子的に透明な材料であり、かつ高温強度を担保できる材料の開発を行った。当初想定していたミディアム～ハイエントロピー系合金では室温での脆性的なふるまいが制御できなかったことから、原子炉材料として研究事例のあった V-Cr-Ti 系合金を採用した。この合金は室温での強度はあまり高くないが、高温での強度減衰が小さいとされる。鉄系合金を用いた実証試験では高温圧縮変形中の集合組織変化を捉えるその場観察実験に成功した。

参考文献

- 1) Onuki, Y. et al.: Journal of Applied Crystallography, 1579-1584, (2016), 49.
- 2) 小貫祐介・星川晃範・佐藤成男・石垣徹: 軽金属, 628-633, (2016), 66.
- 3) Onuki, Y., Sato, S., Nakagawa, M., Yamanaka, K., Mori, M., Hoshikawa, A., Ishigaki, T. & Chiba, A.: Quantum Beam Science, (2018), 2.
- 4) Onuki, Y., Hirano, T., Hoshikawa, A., Sato, S., Tomida, T.: Metallurgical and Materials Transactions A, 4977-4986 (2019), 50.
- 5) Tomota, Y. et al., ISIJ International, 2125-2132, (2018), 58.
- 6) Onuki, Y., Sato, S.: Quantum Beam Science, (2021), 5.
- 7) Sakai, K., Satou, M., Fujiwara, M., Takahashi, K., Hasegawa, A., Abe, K.: Journal of Nuclear Materials 457-461, (2004), 329-333.
- 8) Simith, D.L., Billone, M.C., Natesan, K.: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 213-224, (2000), 18.
- 9) 當代光陽, 永瀬丈嗣・中野貴由: 軽金属, 14-23, (2020), 70.
- 10) Onuki, Y., Fujieda, S., Suzuki, S., Fukutomi, H.: ISIJ International, 755-757, (2017), 57.
- 11) 小貫祐介・岡安和人・福富洋志: 鉄と鋼, 177-183, (2012), 98.