

(様式第5号)

シンクロトロン放射による HPT 加工を施した
B2 型金属間化合物材料の微細構造解析
Microstructural Characterization of B2-type Intermetallic Compounds
Subjected to HPT Deformation by Synchrotron Radiation

松田光弘¹⁾、志田賢二²⁾、Michal Kerber³⁾、Thomas Waitz³⁾
Mitsuhiro Matsuda¹⁾、Kenji Shida²⁾、Michal Kerber³⁾、Thomas Waitz³⁾,

¹⁾熊本大学大学院自然科学研究科、²⁾熊本大学工学部、³⁾University of Vienna
^{1, 2)} Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University
³⁾ University of Vienna

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

強加工を施した B2 型 $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金に対して、シンクロトロン放射を利用した X 線ラインプロファイルによる微細構造解析を行った。規則格子反射を含む B2 構造と B33 構造を有する加工誘起マルテンサイト相の回折ピークに加え、アモルファス化を示唆するブロードなピークが認められた。さらに Williamson-Hall プロットにより、Coherently scattering domain サイズは約 25~50nm と算出することができた。

(English)

It is aim of the present paper to clarify the microstructural features by using synchrotron radiation in a B2 type $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ alloy subjected to severe plastic deformation. Some peaks corresponding to the superlattice reflections of B2 structure and B33 martensite are existed. Slight halo pattern indicating the amorphization is also observed. Based on the synchrotron experiments, Williamson-Hall plots yield a coherently scattering domain size from 25 to 50 nm.

2. 背景と目的

構造・機能材料として活用されている金属間化合物材料に対して、ECAP 法や HPT（高圧ねじり）加工により巨大なひずみを加えると、結晶粒微細化および不規則化、アモルファス化などの組織変化が生じることで知られている。なかでも単純な結晶構造を有する B2 型合金において HPT 加工を施すと、代表的な Fe-Al 合金では規則度が低下し、ナノドメイン構造が存在する¹⁾が、Ni-Al 合金では規則度を維持したまま結晶粒が微細化する²⁾。また形状記憶合金として知られる Ti-Ni 合金においては結晶粒の微細化に伴い相変態が抑制され、アモルファス化が生じる³⁾。このように同じ B2 型金属間化合物においても巨大なひずみの導入に伴う組織変化は劇的に異なる。したがって、この原因を追究し、新たな理論を構築するためにも、種々の B2 型金属間化合物に対して HPT 加工を施し、それら試料について、規則度、結晶子サイズ、局所的なひずみ分布など精密な微細構造解析を行う必要があるが、従来の X 線管球を用いた回折装置では輝度や回折強度が低く、さらに局所領域の計測も不可であり、正確な構造解析が実施できない。

本課題では、我々が開発した加工誘起マルテンサイト変態による高延性（室温での引張延性：約 24%）B2 型 $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金⁴⁾に対して、HPT 加工を施した際の構造と組織変化についてシンクロトロン放

射を利用した X 線回折ラインプロファイル解析により調査するとともに、各構成相の安定性についても検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

供試材としてArアーク溶解により $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金を作製し、Ar雰囲気中、1173Kで3.6ksの溶体化処理後、氷水焼入れを施した。次にディスク状の試験片(φ6mm, 厚さ0.7mm)を作製し、8GPa-① 5turns, ② 80turnsの条件にてHPT加工を行った。得られた試料はXRD (Cu $K\alpha$ 線) およびシンクロトン放射 ($\lambda = 0.16313$ nm) により構造解析を行うとともに、FIB加工により薄膜化し、TEM観察に供した。

「多結晶材X線回折データ」

試料名: Zr-Co-Ni合金 (φ6mm, t = 0.7mm, ディスク形状)

測定温度: 室温のみ, 2θ 角度範囲: $20^\circ \sim 100^\circ$ 程度,

測定精度: 0.01° , 雰囲気: 大気中

「測定装置等」

測定はBL15に設置されている多軸回折計SmartLabを用いて行う (Fig. 1)。試料台に試料を設置し、 θ - 2θ 測定を行う。試料台はX-Y並進ステージとして、試料でのX線の照射位置を変えて順次測定を行う。

試料からの蛍光X線をなくしてバックグラウンドを低減するため、X線のエネルギーは7.6keVとした。

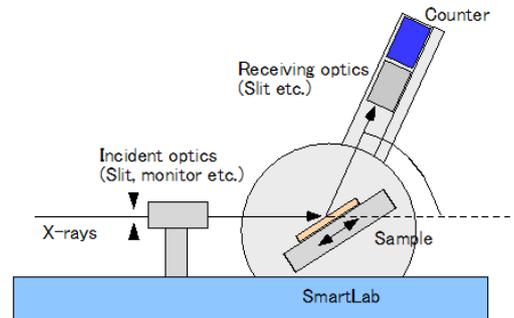


Fig. 1 Schematic illustration of XRD.

4. 実験結果と考察

HPT 加工を施したディスク状の試験片中心部(center) および中心から 1mm, 2mm, 2.5mm の位置をシンクロトン測定に供した。その結果, Fig. 2 に示すように 5turns 材の各種位置において, B2 構造を示す規則格子反射や加工誘起に伴う B33 構造のマルテンサイトの回折ピークが観察されることから規則度は保たれているものと考えられる。また回折角 $30^\circ \sim 50^\circ$ にかけて回折ピークがブロードになっており, アモルファス化している可能性も示唆された。そこで, 結晶質ピークおよびブロードな非晶質ピークそれぞれの積分強度比から結晶化度を算出した結果, 約 5%の非晶質相が存在することがわかった。

さらに回折ピークの半値幅を利用した Williamson-Hall 法 ($\beta \cos \theta / \lambda = 2\varepsilon \sin \theta / \lambda + K / D$) により不均一ひずみ (strain) と Coherently Scattering Domain (CSD) size を算出した結果, Fig. 3 に示すように 5turns および 80turns 材の中心部から円周部にかけて CSD は約 20~50nm, ひずみは約 0.01~0.02 を示すことがわかった。

また 80turns 材 (試料位置 $r = 2$ mm) を TEM 観察した結果, 結晶粒が微細化した不均一な組織となっており, 電子線回折パターンからアモルファス相に基づくハローリングが見られ, プロファイル (Profile analysis of the selected area diffraction patterns: PASAD) 解析による CSD サイズは約 26nm であった。以上のように, シンクロトン放射と TEM 観察の結果は良い一致を示すことから, 両手法を組み合わせることで, 各試料部位での詳細な微細構造解析が可能であるといえる。

先行研究により B2 型 $Zr_{50}Co_{50}$ 合金に HPT 加工を施すと⁵⁾, HPT 材はいずれもアモルファス化は見られず, B2 構造の回折ピークのみが観察され, 結晶粒が断片化していた。したがって, 本研究結果と比較すると, 巨大なひずみの導入に伴う加工誘起マルテンサイト変態とアモルファス化には関連性があるものと考えられる。

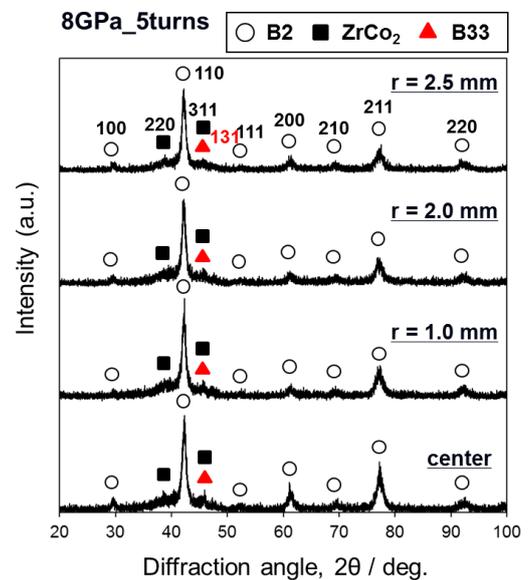


Fig. 2 Profiles of synchrotron radiation along the radius from center of $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ sample deformed by HPT (8GPa, N = 5).

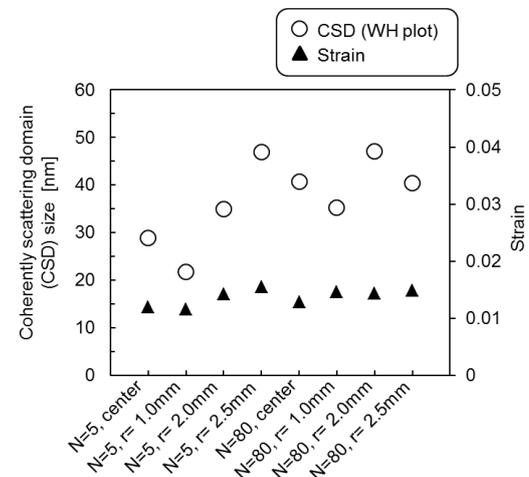


Fig. 3 The coherently scattering domain (CSD) size and strain calculated by the Williamson-Hall plot of synchrotron radiation along the radius from center of $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ sample deformed by HPT (8GPa, N = 5, 80).

5. 今後の課題

今回、同一サンプル内での微小領域における構造解析が可能であったことから、他の B2 型金属間化合物（例えば、Zr-Co-Pd 合金、Ni-Al 合金など）についても HPT 加工を施し、それら組織変化についてシンクロトロン放射による X 線ラインプロファイル解析を実施する予定である。さらに他の合金への応用展開として、種々形状記憶合金についても適用を試みる。

6. 参考文献

- 1) D. Geist, C. Gammer, C. Rentenberger, H. P. Karnthaler, J. Alloys Comp. 621 (2015) 371-377.
- 2) C. Mangler, C. Gammer, H. P. Karnthaler, C. Rentenberger, Acta Mater. 58 (2010) 5631-5638.
- 3) T. Waitz, V. Kazykhanov, H. P. Karnthaler, Acta Mater. 52 (2004) 137-147.
- 4) M. Matsuda, K. Hayashi, M. Nishida, Mater. Trans. 50 (2009) 2335-2340.
- 5) M. Matsuda, C. Ebner, A. Panigrahi, M. Kerber, C. Rentenberger, T. Waitz, Abst. 2015 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals and Materials, p.336.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- 1) “HPT 加工を施した B2 型 ZrCo 合金と $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金の微細構造解析” 松田光弘, 志田賢二, 隅谷和嗣, C. Ebner, A. Panigrahi, M. Kerber, C. Rentenberger, T. Waitz, 日本金属学会 2016 年春期（第 156 回）大会（口頭発表）。
- 2) “シンクロトロンと TEM による強加工 $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金の微細構造解析” 坂上拓哉, 松田光弘, 志田賢二, 高島和希, 隅谷和嗣, M. Kerber, T. Waitz, 日本金属学会 2016 年春期（第 156 回）大会（ポスター発表）。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

B2 型金属間化合物、X 線回折ラインプロファイル、Williamson-Hall 法

9. 研究成果公開について（注：※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2015 年度実施課題は 2017 年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2016 年 10 月）