超伝導加速空洞用高純度ニオブの再結晶挙動と集合組織

山口 裕太^{1,*1} 泉 拓水^{1,*2} 湯浅 元仁¹ 宮本 博之^{1,*3} 山中 将²

¹同志社大学理工学部機械系学科

²高エネルギー加速器研究機構機械工学センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 7 (2018), pp. 262-268

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Recrystallization Behavior and Texture of High-Purity Niobium for SRF Cavity

Yuta Yamaguchi^{1,*1}, Takumi Izumi^{1,*2}, Motohiro Yuasa¹, Hiroyuki Miyamoto^{1,*3} and Masashi Yamanaka²

¹Department of Mechanical Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0394

²Mechanical Engineering Center, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba 305-0801

Deformation and recrystallization behavior of pure niobium was investigated in order to clarify the origin of its low hydro-formability despite its high ductility comparable with pure iron. Pure niobium exhibited lower strain hardening in cold rolling compared with pure iron. Furthermore, in post-deformation annealing, the hardness of niobium decreased monotonously with increasing temperature, and a typical sharp drop by recrystallization was not evident. This softening behavior was contrasted with the pure iron. It is suggested that niobium exhibits the so-called in-situ recrystallization because of its low elastic modulus and low accumulative plastic strain energy. The low hydro-formability of pure niobium sheets or tubes can be caused by its low strain hardening and in-situ recrystallization which is associated with this recovered residual rolled texture. [doi:10.2320/jinstmet.J2018010]

(Received February 13, 2018; Accepted April 3, 2018; Published May 11, 2018)

Keywords: pure niobium, strain hardening, texture, in-situ recrystallization, elastic modulus, SRF cavity

1. 緒 言

電子・陽電子の衝突による物理現象を観測する国際リニアコライダー (ILC) 計画では、高純度ニオブ製の扁平球状の空洞セルが連結した超伝導 9 セル加速器空洞が約 16000 個使用される^{1,2)}。加速器空洞は高純度ニオブ板をお椀状にプレス成形し、二つの成形品を電子ビーム溶接によりつき合わせて接合して単一セルとし、これを連結して製造している³⁾。一方、製造コスト低減を目的に、長尺の高純度ニオブ管から液压成形により、多数の空洞セルが連結した加速器空洞を一括で製造する方法の研究が行われている^{1,2)}。この成形法では液压成形と中間熱処理を数段階に分けて、金型を変えながら順次成形が行われる。このため従来法に比較して生産性が飛躍的に高くなる一方で、さらに高いバルジ成形性が要求される^{4,5)}。しかし高純度ニオブは液压成形に対する成形性が不十分であることが課題となっている。ニオブは BCC 構造であり、かつ融点から室温まで変態点をもたないため、同じ性質を持つフェライト系ステンレス鋼から予想して、加工後の熱処理では回復が進行し再結晶がしにくいことが考えられる。このため、一次素材である板や管は、その溶解時の粗大粒を継承し

た不均一な加工組織・結晶方位が残留した回復組織となりやすいことが予想される^{6,7)}。例えばフェライト系ステンレス鋼の場合、変態点を持たないために粗大な凝固組織が成長して、その後の加工熱処理後に残留したコロニーと呼ばれる類似方位をもつ結晶粒群が圧延方向に形成し、一次成形品である板や管の成形性の低下や成形時に現れるしわ状欠陥であるリジニングの原因となっている⁸⁻¹⁰⁾。

ニオブのもう一つの特徴はヤング率が 105 GPa と非常に低く、鉄の半分程度しかないことである (Fig. 1)¹¹⁾。一般的に金属のヤング率は融点にほぼ相関して高くなるが、ニオブは融点が 2793 K の高融点であるにもかかわらず、そのヤング率は非常に低い。低いヤング率は加工硬化性の低下を通してバル

Fig. 1 Relationship between Young's modules and melting point of BCC metals.

*1 同志社大学大学院生、現在：(株)小松製作所 (Graduate Student, Doshisha University, Present address: Komatsu Ltd.)

*2 同志社大学学生 (Undergraduate Student, Doshisha University)

*3 Corresponding author, E-mail: hmiyamot@mail.doshisha.ac.jp

ジ成形性を低下させる直接的な原因となるだけでなく、再結晶の駆動力である転位の自己エネルギーを低下させるため、再結晶組織やその集合組織の形成に影響することが予想される¹²⁻¹⁴⁾。このように純ニオブは鉄や炭素鋼に比べて再結晶組織や集合組織が非常に得にくい材料であることが予想されるが、ニオブは希少金属であることから、これまで合金元素と利用されることが多いため、構造材料としての再結晶挙動や成形性に関する研究は非常に少ない。

そこで本研究では、高純度ニオブの上記の特徴を念頭に冷間圧延および焼鈍時のマイクロ組織・集合組織の特徴と軟化機構を鉄との違いに着目して明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

(株)アルバックより提供された寸法 $3.5^l \times 120^w \times 400^t$ mm の高純度ニオブ板(純度99.99%, RRR464)を供試材として用いた。化学組成を Table 1 に示す。またニオブとの比較材料として(株)ニラコ製の寸法 $5.0^l \times 100^w \times 100^t$ mm の高純度鉄板(純度99.99%)を用いた。供試材の加工硬化能を評価するために初期ひずみ速度 $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 引張試験を行った。引張試験片は JIS 5 号試験片の1/5サイズのものとし、ワイヤーカット放電加工により切り出した。

本研究では、圧延加工後、熱処理を行うことによりニオブの変形・再結晶挙動を評価した。供試材を $3.5^l \times 50^w \times 100^t$ mm の寸法で切り出し、井本特殊冶金(株)の2段圧延機を用いて冷間圧延を行った。初期板厚は3.5 mm であり、厚さ0.175 mm(圧延率95%)まで冷間圧延を行った。以下では冷間圧延後の試料を冷延材とし、圧延方向をRD、軸方向をTD、ロールと接している表面の方向をNDと呼ぶ。冷延材の再結晶挙動を評価するために、赤外線電気炉を用いて623~1173 K(50 K 刻み)の各温度で120 s 保持したのちに炉冷する焼鈍熱処理を行った。以下、熱処理後の冷延材を焼鈍材とする。冷延材、焼鈍材の硬さはビッカース硬さ試験により評価した。試験は荷重2.94 Nとし、保持時間は15 sで試料のTD面に対して行った。各試料について10ヶ所測定し、その平均値をビッカース硬さとして採用した。

冷延材、焼鈍材の組織観察は光学顕微鏡を用いて行った。各試料のTD断面を観察面とし、エメリー紙#80~#2000で湿式研磨し、ダイヤモンド研磨剤とOPSを用いたバフ研磨を行い鏡面仕上げした。その後ニオブに対してはフッ化水素酸10 mL、硝酸20 mLの混合溶液、鉄に対してはナイトール液(エタノール10 mL、硝酸1~2 mLの混合溶液)を用いてエッチングを行い、直ちに観察を行った。結晶方位分布測定は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)および電子線後方散乱回折(Electron backscattering Diffraction: EBSD)

法により行った。EBSD法においては冷延材と焼鈍材のTD断面中心部付近を測定した。冷延材と焼鈍材の極点図、冷延材の転位密度をX線回折装置(X-ray diffraction: XRD)により測定した。

3. 結果および考察

3.1 加工硬化能の評価

Fig. 2 にニオブと鉄の公称応力-公称ひずみ線図、真応力-真ひずみ線図を示す。Fig. 2(b)の真応力-真ひずみ線図からニオブと鉄の応力と加工硬化率の関係を求めたものを Fig. 3 に示す。ニオブおよび鉄ともにひずみの増加とともに加工硬化率は低下するが、ニオブは鉄に比べて加工硬化率の減少が早いことが確認できた。

冷延材の圧延率とビッカース硬さの関係を Fig. 4 に示す。いずれの冷延材も圧延率の上昇に伴ってビッカース硬さが概ね増大しているが、その増加率はニオブの方が鉄よりも小さく、引張試験の加工硬化率の結果と同様に、高ひずみ域においてもニオブの加工硬化性が鉄と比較して小さいことを示している。加工硬化性、すなわち変形応力は主に転位の内部応力が支配的要因であるため、転位の応力場の強さを決める弾

Fig. 2 (a) Nominal strain-nominal stress curves and (b) true stress-true strain curves of the as-received niobium and iron sheets.

Table 1 Chemical composition and purity of niobium specimen.

	Analytical element (ppm)												RRR
	C	O	N	Fe	Mo	Si	Ta	Ti	W	Zr	H	Nb	300K/9.5K
Top	<10	<10	<10	<10	<10	<10	80	<5	<10	<10	2		
Bottom	10	<10	<10	<10	<10	<10	110	<5	<10	<10	1	Bal.	464

Fig. 3 Relationship between the work hardening rate and true stress of the as-received niobium and iron sheets.

Fig. 4 Relationship Vickers hardness and rolling reduction in the as-rolled niobium and iron specimens.

性率(ヤング率)と転位密度の増加率で決まる。そのため、ニオブの低い加工硬化性は低い転位密度または弾性率に起因すると考えらえる。

3.2 再結晶挙動と組織変化

冷延圧延後の焼鈍時の再結晶挙動を評価するために、圧延率60%、95%時の冷延材を種々の温度で焼鈍熱処理を行った。焼鈍材の各温度での熱処理後の硬さを Fig. 5 に示す。Fig. 5 (b)より圧延率95%の時、ニオブと鉄はそれぞれ 1073 K、823 K 付近で軟化が完了した。この軟化温度の差は融点に起因することが示唆される。金属材料の再結晶温度は、材料の融点を T_m として $0.4 \sim 0.5 T_m$ であることが知られている。ニオブと鉄の融点はそれぞれ 2793 K、1809 K であり、再結晶温度は 1117~1397 K、724~905 K であることが予想される¹¹⁾。Fig. 5 の軟化曲線から推定できる再結晶温度は概ねこの範囲内であり、軟化開始温度の差は融点に大きく影響されることが確認できた。Fig. 5(a)より圧延率60%の時、ニオブと鉄はそれぞれ 1123 K、873 K で軟化した。この場合も融点に応じた軟化温度の差があった。しかしニオブの硬さは熱処理温度の上昇とともに単調に減少し、再結晶による典型的な急激な軟化を示さなかった。このゆるやかな軟化挙動は鉄とは対照的であった。圧延率60%、95%の冷延材の焼鈍過程における組織写真を Fig. 6-9 に示す。鉄は軟化前の温度で伸長した組織の中に再結晶核が生じ、それが徐々に加工組織を侵食し、軟化後には等軸状の組織に変化していることが明確である。これに対してニオブの60%圧延では、温度上昇とともに転位

Fig. 5 Relationship between Vickers hardness and annealing temperature in the niobium and iron specimens after cold rolling with reduction of (a) 60% and (b) 95%.

Fig. 6 Micrographs of the annealed niobium specimens after cold rolling with reduction of 60%.

ピットが消失するとともに、湾曲した結晶粒界が平面状に変化し、ひずみが消失していくのが認識できるが、核形成と成長が明確でなく、どこから再結晶が開始して終了したのかが、

Fig. 7 Micrographs of the annealed iron specimens after cold rolling with reduction of 60%.

Fig. 8 Micrographs of the annealed niobium specimens after cold rolling with reduction of 95%.

Fig. 9 Micrographs of the annealed iron specimens after cold rolling with reduction of 95%.

Fig. 10 Relationship between the softened fraction and the recrystallized fraction for the annealed niobium and iron specimens after cold rolling with reduction of (a) 60% and (b) 95%.

光学顕微鏡写真からは判断できない。また、鉄に比べて伸長した組織が焼鈍過程において多く残留する傾向が見られる。ニオブの90%圧延では、加工組織と再結晶組織の顕著な変化が確認された。冷延材の焼鈍過程における軟化率と Fig. 6-9 から算出した再結晶率の関係を Fig. 10 に示す。圧延率60%冷延材において鉄は再結晶の進行に概ね対応して軟化している一方で、ニオブには軟化初期では再結晶に先行して軟化のみが進行する。つまりニオブは再結晶に先行して回復による軟化が大きいことが示唆される。圧延率が95%の冷延材の場合では、60%に比べてニオブは再結晶による軟化の程度が大きくなっているが、鉄に比べて回復による軟化の程度が高いことが明らかになった。

3.3 集合組織の変化

冷延材および焼鈍材の結晶方位マップと逆極点図を Fig. 11 に示す。いずれの冷延材も優勢な方位は $\langle 100 \rangle // \text{ND}$ 方位、 $\langle 111 \rangle // \text{ND}$ 方位であった。つまりニオブは鉄の圧延集合組織と定性的に一致していることがわかった。

次に軟化後を見ると、圧延率60%ではニオブは鉄に比べて方位のばらつきが少なく、圧延後の優先方位である $\langle 100 \rangle // \text{ND}$ 方位が残留していることがわかった。結晶方位マップから $\langle 100 \rangle // \text{ND}$ 方位は比較的粗大で伸延した結晶粒であることがわかる。 $\langle 100 \rangle // \text{ND}$ 方位は圧延安定方位で、転位密度が低いために再結晶が生じにくく、熱処理後も初期方位を継承して圧延に進展した結晶粒群として残留しやすい¹⁵⁾。ニオブ

Fig. 11 Orientation image maps and invers pole figures of the as-received sheets, 60 and 95% cold rolled specimens and annealed specimens after 60 and 95% cold rolling.

は軟化とともに結晶方位の変化は見られるが、 $\langle 100 \rangle$ //ND 方位結晶粒を中心に鉄に比べて方位が残留する傾向にある。圧延率95%焼鈍材の場合、ニオブと鉄は再結晶による方位変化が確認された。高い加工度においてもニオブには回復による軟化が鉄に比べて高いことを3.2節で述べたが、再結晶による $\langle 100 \rangle$ //ND 方位の減少またはランダム化が確認された。

Fig. 11 で示した SEM による EBSD 解析では位置情報が得られるが、測定範囲が狭いため測定場所によるバラツキが問題となる。そこで X 線回折を用いた極点図の解析を行った。圧延率70%冷延材、焼鈍材の $\{100\}$ 極点図を Fig. 12 に示す。焼鈍前後で比較すると、ニオブは鉄に比べて $\langle 100 \rangle$ //ND 方位の結晶粒が多く残留する傾向にあり、EBSD 解析から示唆された結果と同様の傾向を確認することができた。しかし、結晶方位の変化は鉄と比較して小さいものの、ランダム化しており、再結晶による方位変化は生じていると考えられる。

3.4 ニオブの再結晶挙動

再結晶の速さを決める因子は、再結晶核の形成密度(頻度)とその成長速さと考えることができる。再結晶核は方位差の大きな転位セルと仮定すると、転位密度の増加により再結晶核の形成密度は高くなると考えられる。再結晶核の成長速さについては未再結晶部と再結晶部の粒界の移動速度により決定されると考えられる。粒界の移動速度 v は、粒界移動の駆動力 P 、粒界の移動度 M を用いて以下の式で表される。

$$v = M \cdot P$$

駆動力 P はひずみエネルギーであり、転位の自己エネルギーと転位密度の積に等しい。このように、核形成密度や粒界移動速度は転位密度の増加とともに高くなるはずであり、再結晶前の加工組織の結晶粒径等に差異がないと仮定すると、ニオブは鉄に比べて転位密度が低いことが予想される。

そこで XRD から得られるピーク値を用いて Williamson-Hall

Fig. 12 $\{100\}$ pole figures of the cold rolled specimens with reduction of 70% and subsequently annealed specimens.

Fig. 13 Dislocation densities calculated by Williamson-Hall method in the specimens after cold rolling with reduction of 60% and 95%.

Fig. 14 Diffusion coefficient in an Arrhenius plot of the niobium and iron.

法¹⁶⁾により冷延材の転位密度を算出した。Fig. 13よりニオブと鉄はいずれも圧延率の上昇に伴って転位密度が増加しているが、同一のひずみで比較すると、予想に反してニオブは鉄よりも転位密度が2倍程度高く、転位が堆積しやすいことがわかった。これは、緒言で述べたニオブのもつ低い弾性率に起因することが推測される。弾性率が低いニオブでは転位間の反発力が弱く、交差すべりおよび転位の対消滅が制限される。これにより転位密度が高くなったことが考えられる。転位の蓄積による総ひずみエネルギーは近似的に $\alpha \rho b^2$ (α, μ, b, ρ はそれぞれ定数、転位密度、剛性率、バーガースベクトルの大きさ)、と近似すると、ニオブの剛性率は鉄の約半分であるが、転位密度が2倍なので、再結晶駆動力である加工後の総ひずみエネルギーはほぼ同レベルと考えることができる。

そこで、粒界の移動速度 v を決めるもう一つの因子である

粒界の移動度 M に着目した。粒界の移動度は拡散係数と粒界性格で決まる。したがって鉄とニオブで粒界性格分布に大きな差はないと仮定すると拡散係数が高い方が粒界移動度が高く、再結晶の進行が速くなると考えられる。Fig. 14にニオブと鉄の拡散係数をアレニウスプロットで表したグラフを示す¹¹⁾。ニオブと鉄を同じ融点比で比較しても、鉄よりもニオブの拡散係数が低いことは明らかである。このことから、ニオブは再結晶粒の粒界の移動度が小さくなることが考えられる。ニオブは弾性率が低いことに起因して冷間圧延後の転位密度が鉄に比べて高くなり、ひずみエネルギーは鉄との差は小さい。しかし、拡散係数が低いことから粒界の移動度が小さくなるため再結晶の進行速さが低くなることが示唆された。

4. 結 論

高純度ニオブと高純度鉄の冷間圧延後および焼鈍後の組織・集合組織、軟化挙動を調査した結果、以下の知見を得た。

(1) 冷間圧延において、ニオブは鉄に比べて硬さの上昇率が低く、加工硬化が生じにくいことを確認した。

(2) 冷延圧延後、ニオブは鉄に比べて回復による軟化の割合が大きく、焼鈍後も集合組織の変化が小さく、 $<100>/ND$ 方位で構成された圧延集合組織が残留する傾向が高い。

(3) ニオブは鉄に比べて弾性率が低いために冷間圧延後の転位密度が約 2 倍高くなった。ニオブの弾性率は鉄の半分であることを考えると、再結晶の駆動力である総ひずみエネルギーは両者に大きな差はないと考えられる。一方はニオブの拡散係数は鉄に比べて低いことから、粒界の移動度が小さくなるため再結晶の進行が鉄に比較して遅くなり、回復により軟化しやすいと考えられる。

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の中堅・中小企業への橋渡し研究開発促進事業の研究助成金により行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Nagata, N. Abe, H. Masui, S. Shinozawa, J. Nagakubo, H. Murakami, H. Inoue, M. Yamanaka and E. Kano: Proc. 16th KEK Mechanical Engineering Workshop, (High Energy Accelerator Research Organization, 2015) pp. 77-80.
- 2) T. Nagata, N. Abe, S. Shinozawa, J. Nagakubo, H. Murakami, T. Tajima, H. Inoue and M. Yamanaka: Proc. 14th KEK Mechanical Engineering Workshop, (Particle Accelerator Society of Japan, 2013) pp. 77-80.
- 3) W. Singer: Hydrogen in Matter (AIP Conference Proceedings) **837**(AIP Publishing, 2006) pp. 51-63.
- 4) W. Singer, H. Kaiser, X. Singer and G. Weichert: Proc. 10th Workshop on RF Superconductivity, (High Energy Accelerator Research Organization, 2001) pp. 170-176.
- 5) S. Balachandran, R. C. Elwell, D. Kang, R. E. Barber, T. R. Bieler and K. T. Hartwig: IEEE Transactions on Applied Superconductivity **23**(2013) 7100904.
- 6) H. F. G. Abreu, S. S. M. Tavares, S. S. Carvalho, T. H. T. Eduardo, A. D. S. Bruno and M. H. Prado da Silva: Mater. Sci. Forum **539-543**(2007) 3436-3441.
- 7) K. T. Hartwig, J. Wang, D. C. Baars, T. R. Bieler, S. N. Mathaudhu and R. E. Barber: IEEE Transactions on Applied Superconductivity **17**(2007) 1305-1309.
- 8) M. Brochu, T. Yokota and S. Satoh: ISIJ Int. **37**(1997) 872-877.
- 9) H.-C. Chao: Metall. Trans. **4**(1973) 1183-1186.
- 10) C. S. Costa Viana, A. L. Pinto, F. S. Candido and R. G. Matheus: Mater. Sci. Technol. **22**(2006) 293-300.
- 11) The Japan Institute of Metals and Materials: *Metal Data Book (Kinzoku deta bukku)*, (Maruzen Publishing, Tokyo, 2010) p. 11, pp. 20-23, p. 31.
- 12) D. Baars, H. Jiang, T. R. Bieler, A. Zamiri, F. Pourboghrat and C. Compton: *Applications of Texture Analysis*, (The American Ceramic Society, 2008) pp. 391-398.
- 13) D. Baars, T. R. Bieler, K. T. Hartwig, H. Jiang, C. Compton and T. L. Grimm: JOM **59**(2007) 50-55.
- 14) T. R. Bieler, N. T. Wright, F. Pourboghrat, C. Compton, K. T. Hartwig, D. Baars, A. Zamiri, S. Chandrasekaran, P. Darbandi, H. Jiang, E. Skoug, S. Balachandran, G. E. Ice and W. Liu: Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams **13**(2010) 031002.
- 15) N. Tsuji, T. Shinmiya, Y. Saito and M. Muraki: ISIJ Int. **38**(1998) 380-389.
- 16) G. K. Williamson and R. E. Smallman: Philos. Mag. **1**(1956) 34-46.