

陽子加速器標的用のタングステン合金の評価と製造工程の最適化

EVALUATION OF TUNGSTEN ALLOYS FOR PROTON ACCELERATOR TARGET AND OPTIMIZATION OF MANUFACTURING PROCESSES

石田正紀[#], 武智英明, 牧村俊助, 栗下裕明

Masaki Ishida[#], Hideaki Takechi, Shunsuke Makimura, Hiroaki Kurishita

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

Abstract

J-PARC conducts a wide range of research using muons generated from graphite targets. Studies involving extremely rare particle events require efficient muon production, which can be achieved using high-density targets. Tungsten (W), with its high density (19.25 g/cm³) and high melting point (3422°C), is a promising candidate material. However, it has known drawbacks, including recrystallization embrittlement and irradiation-induced embrittlement. To address these issues, KEK is collaborating with industry to develop a Toughened Fine-Grained Recrystallized Tungsten alloy (TFGR-W). To optimize the manufacturing process, we evaluated the effect of ball size (5 mm and 10 mm) used in the mechanical alloying process through X-ray analysis. The results indicated that 5 mm balls are more suitable for achieving higher alloying efficiency and lower impurity levels. Furthermore, a batch of TFGR-W intended for delivery to CERN was pre-evaluated using SEM/EDS, which revealed structural anomalies. The TFGR-W was subsequently re-manufactured using 5 mm balls, resulting in a higher-quality TFGR-W product that was successfully delivered to CERN.

1. 緒言

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) と日本原子力研究開発機構 (JAEA) が共同で運営する世界最高クラスの陽子ビーム生成が可能な研究施設である。陽子ビームにより生成した中性子、ニュートリノ、ミュオンなど多彩な二次粒子を用いて素粒子物理学、物質科学、生命科学など幅広い研究が展開されている。その 1 つが J-PARC ハドロン実験施設で行われている COMET (COherent Muon to Electron Transition) 実験である。この実験では、ミュオンの極めて稀な崩壊過程(確率 10^{-54})である、ミュオン-電子転換の探索を目的とし、現在の標準理論を超える新たな物理法則の発見を目指している[1, 2]。

極低確率で起こる素粒子事象を捉えるためには、効率的なミュオンの生成・捕獲・輸送が不可欠である。そのために、陽子ビームの大強度化、輸送用電磁石及び検出器の高性能化と並んで重要な課題が、ミュオン生成標的の高密度化である。現在のグラファイト標的に替わる材料として期待されているのがタングステン(W)である。W は高密度 (19.25 g/cm³)、高融点 (3420°C) の金属で、密度はグラファイト(約 1.8 g/cm³) の 10 倍以上であり、標的材料として優れた特性を有する。W を用いることで二次粒子の空間的広がりや抑制され、ミュオンの捕獲・輸送効率が大きく向上すると期待される[3]。しかし、W は粒界の弱さに起因する脆性材料であるという弱点を有し、詳細は後述するが、約 1200°C への加熱で起こる再結晶脆化、高エネルギー粒子の衝突による照射脆化という特性が標的材料への応用の大きな障壁となっている。そこで、KEK 素粒子原子核研究所を中心に、高温かつ高エネルギー陽子ビームの照射でも脆化しにくい粒界強化・微細粒・ナノ粒子分散型再結晶タングステン合金

(Toughened Fine-Grained Recrystallized W: TFGR-W) の開発を産学連携で進めている。実際に TFGR-W は、高い耐熱性と照射耐性を有しており、Antiproton Decelerator (AD) target として欧州合同原子核研究機関 (CERN) に提供され、反物質研究に用いられている。

標的材料開発の促進のためには、製造工程の最適化による効率的合金製造と合金品質の向上・安定化が重要である。ここでは、①X線分析法による TFGR-W-TaC 試作合金粉末の評価とその結果に基づく製造工程の最適化事例、②SEM/EDS による CERN 提供用 TFGR-W-TiC の品質評価とその結果に基づいた再製造による品質向上事例、について述べる。

2. TFGR-W と製造法の概要[4, 5]

前述のとおり、W は高密度・高融点ではあるが、粒界が弱く、延性に乏しい脆性材料である。脆性自体は熱間圧延などの強塑性加工により改善できるが、約 1200°C まで加熱すると強塑性加工の効果が消失し、再結晶脆化が起こる。また、高エネルギー粒子の照射によっても、原子の弾き出しに起因する格子欠陥(照射欠陥)の蓄積による照射脆化が顕著に起こる。TFGR-W は、遷移金属炭化物を W の弱い粒界に偏析させて、粒界強化したものである。これまで炭化チタン(TiC)を用いたものが研究され、1650°C に加熱後も室温で延性を有し、かつ高い曲げ強度を示すことが分かっている。また、微細粒・ナノ粒子分散組織が照射欠陥のシンクサイト(逃げ場)として機能するため、照射にも高い耐性を持つ。

TFGR-W の製造は、金属技研(株)との共同研究により実施している。製造は次の 4 工程からなる(Fig. 1)。①粉末調合。高純度 W と遷移金属炭化物の粉末を真空炉でベーキングして脆化促進不純物である酸素、窒素の濃度を低減させる。②メカニカルアロイング(MA)工程。TZM(Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C)製容器に原料粉末と TZM 製ボールを封入し、三軸加振型ボールミルによって、原

[#] masaki.ishida@kek.jp

料粉末を合金・ナノサイズ化する。①、②の作業は、酸素濃度 1 ppm 以下の高純度グローブボックス内で行う。③プラズマ焼結装置 (Ed-Pas) により 1500~1600°C で加圧焼結し、④続けて同装置で 1650°C での低速超塑性変形 (粒界すべり処理) を施すことで、添加遷移金属炭化物の粒界偏析を促進させて TFGR-W とする。

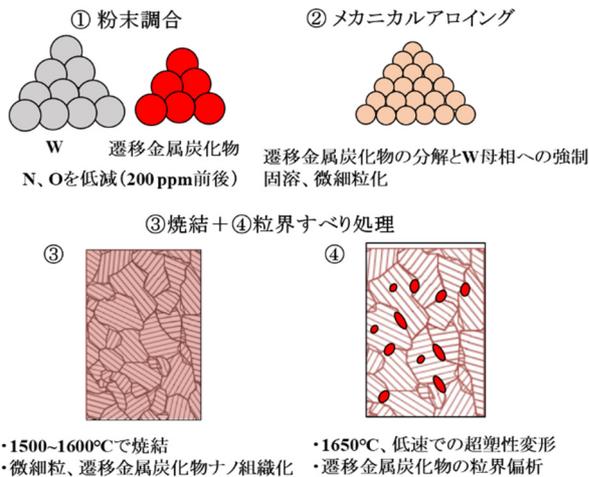


Figure 1: Manufacturing process of TFGR-W.

3. MA 工程の評価と最適化

3.1 概要

これまで、主に 10 mm 径のボールを使用して MA を実施していたが、TZM 製容器及びボールに由来する不純物 (Mo) の混入が課題となっていた。Mo 濃度の低減を含む MA 工程の最適化を目的とし、ボール径 (5 mm ($\phi 5$), 10 mm ($\phi 10$)) と MA 時間が、合金製造に与える影響を評価した。評価内容は、① Mo 濃度、② 合金化過程、③ 微細化過程の 3 点である。試料は 3.3 w% で TaC を添加した W-3.3TaC 試作合金粉末である。これは TiC と比較して耐熱性の向上を期待したものである。MA していない原料粉末、 $\phi 5$ 、 $\phi 10$ それぞれで 24、48、72、96 時間 (h) MA したものを、合計 9 種類の粉末を用意した。評価には蛍光 X 線分析装置 (XRF) 及び X 線回折装置 (XRD) を用いた。

3.2 XRF による不純物 (Mo) 濃度の評価

ボール径の違いによって Mo 濃度を低減できるか評価した。測定には、XRF ((株) 島津製作所 EDX-8000) を使用した。加速電圧 15 kV (対象: C-Sc) / 50 kV (対象: Al-U) とし真空条件で測定した。半定量分析にはファンダメンタルパラメータ法を用いた。

各試料の XRF スペクトルより計算した半定量値は Table 1 のとおりである。 $\phi 5_0h$ 、 $\phi 10_0h$ は MA していない原料粉末を分析したものである。 $\phi 5$ 、 $\phi 10$ ともに MA 時間とともに Mo 濃度が増加している。しかし、 $\phi 10$ では約 1.7 w% まで上昇するのに対し、 $\phi 5$ では 0.9 w% 程度で留まっている。この結果より、Mo 濃度の観点からは、 $\phi 5$ の方が適していることが分かった。

3.3 XRD による合金化・微細化の評価

TFGR-W の製造では、MA において遷移金属炭化物

Table 1: Semi-quantitative Values of W-3.3TaC Powder by XRF

試料	W [w%]	Ta [w%]	Mo [w%]
$\phi 5_0h$	95.37	4.63	0.00
$\phi 5_24h$	94.68	4.56	0.76
$\phi 5_48h$	94.62	4.52	0.86
$\phi 5_72h$	94.65	4.45	0.91
$\phi 5_96h$	94.59	4.49	0.93
$\phi 10_0h$	94.61	5.39	0.00
$\phi 10_24h$	94.67	4.54	0.78
$\phi 10_48h$	94.10	4.39	1.51
$\phi 10_72h$	93.99	4.37	1.64
$\phi 10_96h$	93.99	4.35	1.66

の分解及び強制固溶が適切に進行することが重要である。また、最終的に微細粒・ナノ粒子分散組織を得るためには粉末の十分な微細化も必要となる。合金化については、強制固溶による W の結晶格子のサイズ変化に着目し、格子定数を求めることで評価した。微細化については結晶子サイズにより評価した。結晶子サイズとは、粒子を構成する最小の単結晶の大きさであり、W の場合は粒界で区切られた 1 つドメインサイズ (結晶粒径) に対応する。測定には XRD (Spectris (株) Malvern Panalytical Aeries) を使用した。条件は次のとおり。光学系: 集中法、X 線管球: Cu (40 kV, 15 mA)、Step size: 0.02° 、Time per step: 30 s、Beta-filter: Ni、Soller slits: 0.04 rad、Divergence slit: 1° 、Beam mask: 13 mm。回折パターンのピーク位置から格子定数、ピーク幅から結晶子サイズを Pawley 解析により求めた [6]。リファレンスとして、Crystallography Open Database (COD): 96-900-8559 Tungsten を使用した。

$\phi 5$ で 0~96 h MA した試料の回折パターンを見ると、24h の時点で TaC ピーク強度の低下、パターン全体でピークのブロード化が急激に起き、その後の変化は緩やかとなっている (Fig. 2)。 $\phi 10$ でも同様の傾向を示した。これは MA 初期に、粉末の微細化が急激に進行していることを意味する。過去の Mo と TiC における MA による微細組織化の研究でも同様の傾向が確認されている [7]。

W-3.3TaC の格子定数を MA 時間に対してプロットすると、 $\phi 5$ 、 $\phi 10$ ともに最初の 24h で一旦低下し、その後 MA 時間に応じて徐々に大きくなっている (Fig. 3(a))。比較として W 粉末のみを MA した際の格子定数も併せてプロットすると、初期の格子定数の低下は、W 粉末のみでも起きており、これは機械的な圧縮応力に起因するものと考えられる。格子定数の増加は、W (1.37 Å) より原子半径が大きい Ta (1.43 Å) の置換型固溶と炭素の侵入型固溶 (いずれも強制固溶) によるものと考えられ、合金化の進行を意味している。W 粉末のみを MA しても格子定数の増加は見られない。 $\phi 5$ の方が格子定数の増加の度合いが大きいことから、効率的な合金化が可能と考えられる。MA 時間について、 $\phi 10$ において 96 h で格

子定数が若干低下している。この結果は、Mo 濃度の結果と併せて考えると、W より原子半径の小さい Mo (1.36 Å) の混入が原因と予想している。φ 5 においても MA 時間を長くしすぎると Mo 濃度の上昇が考えられるため、MA は 96 h 程度が望ましいと判断した。

続いて、W-3.3TaC の結晶子サイズを MA 時間に対してプロットすると、φ 5、φ 10 とともに MA 時間に応じて小さくなっており (Fig. 3(b))、微細化の進行を確認した。材料の微細化により降伏強度が増大することが古くから知られており (ホール・ペッチの関係)、また照射耐性の観点からも十分な微細化により、微細粒・ナノ粒子分散組織を形成することが重要である。これまでの TFGR-W-TiC の MA 粉末では、~200 Å 程度の結晶子サイズとなっており [5]、96 h の MA ではほぼ同程度 (約 250 Å) の大きさになることが分かった。微細化のスピードは φ 10 の方が速いが、96 h では φ 5 と φ 10 の結晶子サイズは同程度であった。この結果より、96 h 程度 MA すれば、φ 5 と φ 10 で微細化に大きな差は無いことが分かった。

3.5 MA 工程の評価と最適化のまとめ

MA 工程におけるボール径 (5 mm (φ 5)、10 mm (φ 10)) と MA 時間が、合金化に与える影響を評価した。不純物 (Mo) 濃度は MA 時間とともに増加するが、合金化及び微細化の観点から MA 時間は 96 h 程度が望ましいと分かった。φ 5 と φ 10 の各結果を比較すると、Mo 濃度: φ 5 < φ 10、合金化: φ 5 > φ 10、微細化: φ 5 ≒ φ 10 であり、φ 5 の方が Mo 濃度は低く、効率的な合金化が可能であると分かった。

4. CERN 提供用 TFGR-W の品質評価

TFGR-W-TiC は、CERN の反物質研究に用いられる Antiproton Decelerator (AD) の新しい標的 material として、KEK-CERN 間の協定に基づき提供されている。適切な協定の履行、相互の研究推進のためにも、提供前に試料の正常性を確認する必要がある。ここでは、CERN に提供予定の 1.2 w% で TiC を添加した W-1.2TiC 焼結体における品質評価とその結果に基づく品質向上事例について述べる。

評価には、デジタルマイクロスコープ (DM: Leica Microsystems (株) DVM6)、エネルギー分散型 X 線分析装置付走査型電子顕微鏡 (SEM/EDS: 日本電子 (株) JSM-IT210) を用いた。最初に φ 10 ボールで MA して製造した試料 (W-1.2TiC-φ 10) を DM で観察したところ、一部に筋状の異常部が確認された (Fig. 4(a))。同じ試料を SEM/EDS で観察し、反射電子組成像 (COMPO image) を取得したところ、異常部では、微細粒・ナノ粒子分散組織が正常に形成されていないことが分かった (Fig. 4(b) (c))。同様に元素マッピング分析を行ったところ、異常部には Ti の粒が残っていた (Fig. 4(d))。この結果から、W-1.2TiC-φ 10 は MA による合金化・微細化が不十分と判断し、再製造を実施することとした。再製造では前項での知見を反映し、φ 5 ボールを使用して MA を実施した (W-1.2TiC-φ 5)。W-1.2TiC-φ 5 を DM、SEM/EDS で評価したところ、正常な微細組織の形成を確認し、異常部も確認されなかった (Fig. 5 (a) - (d))。EDS スペクトルより、W-1.2TiC-φ 10、φ 5 の Mo 濃度 (半定量値) を求めたところ、W-1.2TiC-φ 10: 約 1.4 w%、W-

1.2TiC-φ 5: 約 0.5 w% であり、最終製品の焼結体でも φ 5 ボールの使用で Mo 濃度を半分以下に低減できることが確認された。

W-1.2TiC の事前品質評価により、CERN に提供する前に異常を発見することができた。前項の知見に基づいた再製造を実施することで、正常かつより不純物濃度の低い、高品質な W-1.2TiC の提供につながった。今回得られた知見は、今後の効率的な合金製造及び合金品質の向上・安定化につながる重要なものである。

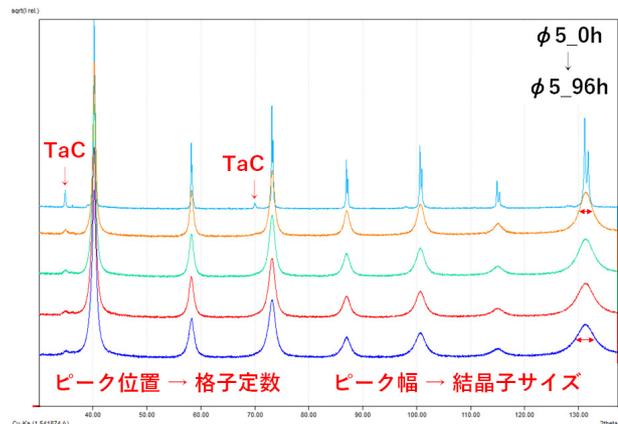


Figure 2: Manufacturing process of TFGR-W.

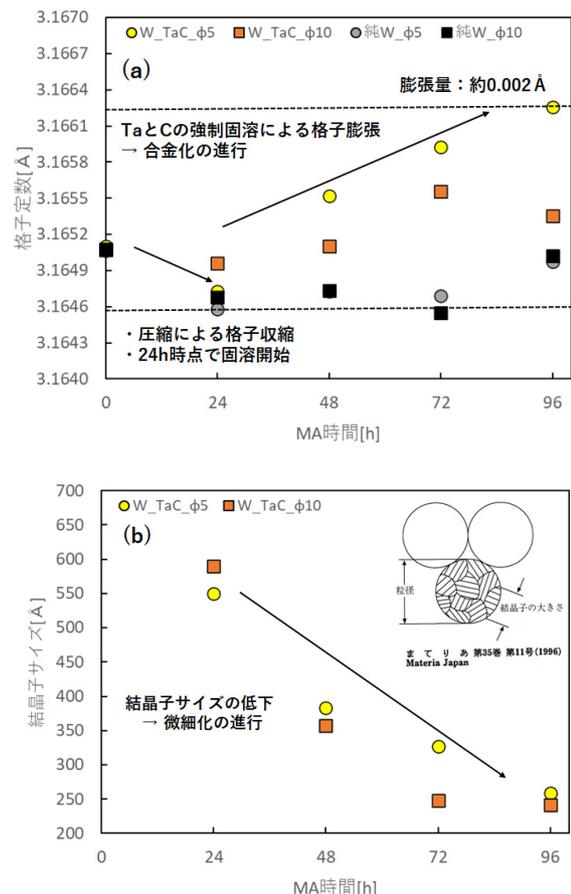


Figure 3: Changes in (a) lattice constant and (b) crystallite size depending on MA time and MA ball diameter.

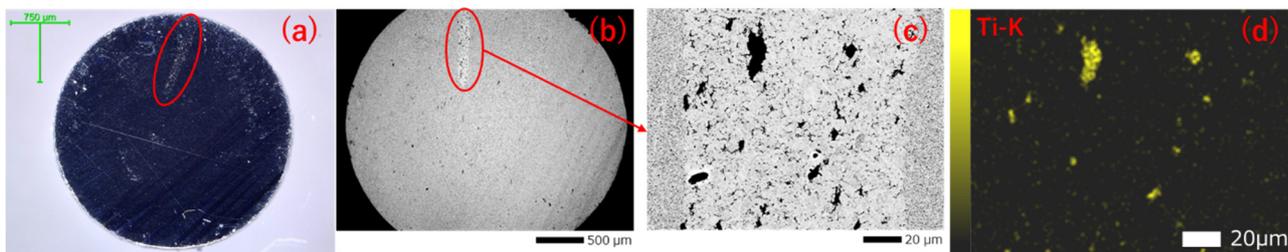


Figure 4: Images of W-1.2TiC (ϕ 10 MA). (a) DM image and (b) COMPO image by SEM/EDS of the whole sample. (c) Magnified COMPO image of abnormal area ($\times 800$). (d) Ti Elemental map of abnormal area ($\times 800$) by SEM/EDS.

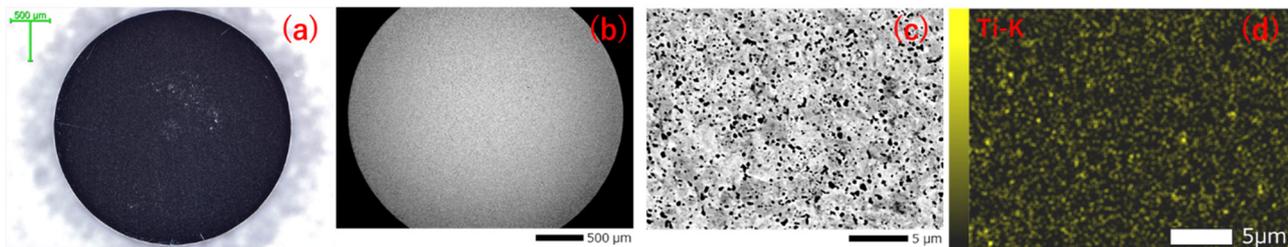


Figure 5: Images of remanufactured W-1.2TiC (ϕ 5 MA). (a) DM image and (b) COMPO image by SEM/EDS of the whole sample. (c) Magnified COMPO image of sample center ($\times 5000$). (d) Ti Element map of sample center ($\times 5000$) by SEM/EDS.

参考文献

- [1] ハドロン実験施設(HD)パンフレット,
<https://j-parc.jp/c/public-relations/brochure.html>
- [2] The COMET collaboration, "COMET Phase-I technical design report", Prog. Theor. Exp. Phys. 2020, 033C01.
doi:10.1093/ptep/ptz125
- [3] S Makimura *et al.*, "J-PARC COMET 標的の現状", Proceedings of the 17th Annual Meeting of Particle

- Accelerator Society of Japan September 2 - 4, 2020, Online, p.150-153.
- [4] S Makimura *et al.*, J. Plasma Fusion Res. Vol.95, No.8, 2019, p.365-369.
- [5] H Kurishita, J. Plasma Fusion Res. Vol.96, No.2, 2020, p.70-76.
- [6] 中井泉・泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際 第 3 版.
- [7] T Takida *et al.*, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. Vol.45, No.10, 1998, p.969-973.