

課題番号 : 2021A-E05 (ナノプラ課題番号 JPMXP09A21AE0005、JAEA 課題 2021A3647)
利用課題名 (日本語) : 4d 遷移元素の添加により生じる六方晶チタン中の局所変位の観察
Program Title (English) : Local distortion resulting from the partial substitution by 4d-transition-metal elements in hexagonal titanium alloys
利用者名(日本語) : 池田陽一¹⁾, 橋本勇輝¹⁾, 梅本好日古¹⁾, 北澤崇文¹⁾, 辻卓也²⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) : Y. Ikeda¹⁾, Y. Hashimoto¹⁾, Y. Umemoto¹⁾, T. Kitazawa¹⁾, T. Tsuji²⁾, D. Matsumura²⁾
所属名(日本語) : 1) 東北大学金属材料研究所, 2) JAEA
Affiliation (English) : 1) Institute for materials research, Tohoku University, 2) JAEA
キーワード : チタン合金、局所構造、EXAFS

1. 概要 (Summary)

金属材料中の局所的なひずみは、例えばマルテンサイト変態などの構造相転移の発生と密接な関係があり、内因的に様々な材料特性に影響を与えるため、その局所変位の大きさを実験的に評価し、物性への影響を解明することは、金属材料特性の効果的で効率的な制御方法の確立に必要である。しかしながら、合金中に添加された不純物元素周りの局所ひずみは、少量かつ非周期的な変位となるため、通常の回折法による観測は原理的に難しい。そこで元素選択的に局所状態を得ることができる EXAFS による観測を試みている。

今回は、六方晶チタン中に添加した 4d 遷移金属不純物周りの局所変位の大きさと、その元素依存性を明らかにするために、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析法による直接観測を行った。これに関連し、近年、第一原理計算により [1]、六方晶あるいは体心立方晶チタン中に添加された不純物元素周りの構造 (第一配位・第二配位の結合距離) は、元素に依存して定性的な違いがあることが指摘された。例えば六方晶チタンに対してイットリウム Y 等を添加した場合は a 軸、c 軸共に伸長し、その一方で、モリブデン Mo 等を添加した場合は、添加元素周りで両軸共に収縮すると言われている。今回の測定結果は、第一原理計算の結果を判定的に再現し、EXAFS は局所構造観測に有効であることが示された。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

チタン中に添加された 4d 遷移金属周辺の原子変位の大きさと、その元素依存性を明らかにするために、EXAFS 実験を行った。測定用の試料として、純チタン金属に 4d 遷移金属元素 (Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag) を 1at% 添加した合金をアーク溶解法により合成

した。4d 遷移金属の添加量は、添加元素間の相関が無視でき (パーコレーション閾値よりも十分に小さい)、かつ、添加元素が希薄となるように、最近接の 12 サイトが 90% 程度の割合でチタンのみとなるような添加濃度を二項分布関数から予測して決定した。実験に用いた試料の厚み t は、各々の吸収端近傍の X 線に対して、透過率が 1.5% ($\mu t \sim 4.2$, edge jump は 0.3~0.5 程度) となるように切断・研磨加工により調整した。EXAFS 実験は BL14B1 において、透過法により行った。ベンディングマグネットから来た放射光を Si(311) 二結晶モノクロメータにより単色化し、試料前後に設置したイオンチャンバーにより入射および透過 X 線強度を測定することで、4d 遷移金属の吸収スペクトルを得た。標準的な CCR 冷凍機を用い、室温以下 30K 程度までの EXAFS スペクトルを測定し、one shell 模型により吸収端元素周りの局所変位の大きさと、その温度依存性を評価した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

今回の実験により、室温以下の 50K までの温度範囲において、用意した全ての試料の EXAFS スペクトルを得ることに成功した。実験により得られた重み付き EXAFS スペクトルと、その Fourier スペクトルを図 1 に示す。イットリウムのスペクトルは、不純物 (Y₂O₃) 混入による影響が大きいため、本図からは除いた。Fourier スペクトルの 0.25nm 付近の明瞭なピークは、第一、第二近接配位の原子によるもので、その位置は Zr から原子番号が増えるにつれて減少し、Ru で最小となった後、Pd、Ag では増加し、Zr と同程度となった。原子変位の定量的な評価をするために、得られた EXAFS スペクトルを one shell 模型により分析した。ここでは当初の予測に基づき、第一、第二配位は全てチタンで占有されると仮定した。その結果、図 2 に示すように、純チタン

に比べて、両端の元素 (Y, Ag) 周りの結合長は局所的に伸長する傾向があり、真ん中の元素 (Mo, Ru) では局所的に収縮する傾向があることが明らかになった。また観測された局所変位の元素依存性は、図 2 に示す比較から明らかなように、第一原理計算の結果を定性的に再現することがわかった。実験的に評価された結合長の変化率は、 $\pm 7\%$ 程度となっており、この値は計算予測の 2 倍程度となっている。EXAFS から評価された結合長は、X 線回折実験から評価される原子間距離と比較して、若干短く評価される傾向があるものの、このような違いを生じる原因は、明らかにはなっていない。実験や解析上の問題点を含めて原因を考察している。添加元素間の相関効果であれば、添加濃度の違う試料に対して同様の実験を行い、結果を比較することで判定ができると思われる。

図 1 を見ると、特に Ru や Mo では、EXAFS スペクトルのひずみが大きく、これは他の元素以上に局所構造にひずみがあることを示唆している。実際に、X 線回折実験からは、Ru については六方晶相と体心立方晶相の混晶となっていることがわかっており、これらの結果は、Ru は他元素と比べて、チタンにおけるマルテンサイト変態(bcc-hcp)を抑制する効果を持つことを示唆する。今後、得られた結果の温度依存性の分析から、各添加元素周りの結合力の評価を行い、チタン金属におけるマルテンサイト変態への影響を考察し、論文にまとめる予定である。

Results : atom dependence of EXAFS & its Fourier spectrum

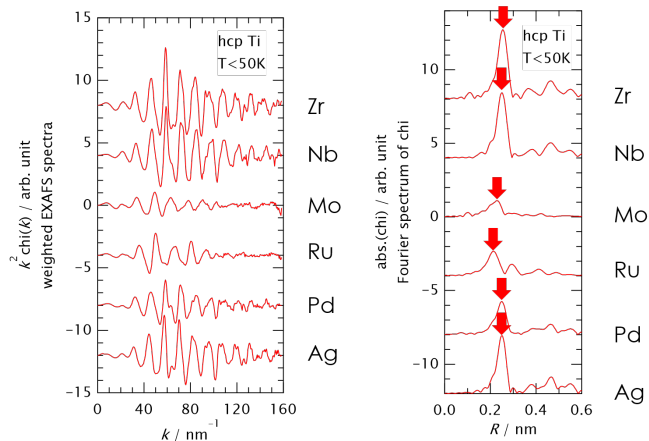
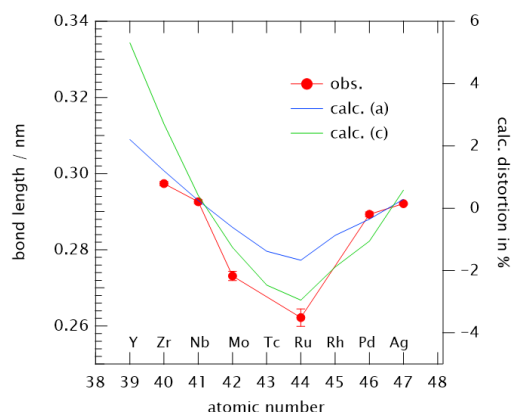


図 1 重み付き EXAFS スペクトルとその Fourier ス

ペクトルの元素依存性。

Results : atom dependence of bond length (EXAFS)



森永氏の豊田理研報告書より引用転載。
https://www.toyotariken.jp/wp-content/themes/test_web/toyota_report/70/f-03.pdf

図 2 チタン中における添加原子とチタン原子の結合距離と、第一原理計算による局所変位の元素依存性の比較。計算値は図中記載の文献より引用転載[1]。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献

[1] M. Morinaga, “A quantum approach to alloy design: an exploration of material design and development based upon alloy design theory and atomization energy method”, Elsevier (2018), and references therein.

謝辞

本研究は新学術研究領域『ハイエントロピー合金: 元素の多様性と不均一性に基づく新しい材料の学理』公募研究 (課題番号: 19H05164 課題名: 中性子回折によるハイエントロピー合金の局所構造解析、及び 21H00139 課題名: 量子ビームによるハイエントロピー合金の局所化学構造の可視化) の支援のもとで行われました。