

課題番号 : 2020A-E03 (ナノプラ課題番号 JPMXP09A20AE0003、JASRI 課題番号 3647)
利用課題名 (日本語) : 高強度ミディアムエントロピー合金における局所構造と材料強度特性の相関関係の検証
Program Title (English) : Search for non-trivial relationship between material properties and local structure in high-strength medium entropy alloys
利用者名 (日本語) : 池田陽一¹⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) : Yoichi. Ikeda¹⁾, Daiju Matsumura²⁾
所属名 (日本語) : 1) 東北大学金属材料研究所, 2) 日本原子力科学研究開発機構
Affiliation (English) : 1) Institute for materials research, Tohoku university, 2) JAEA.
キーワード :

1. 概要 (Summary)

複数の異種原子が結晶学的に等価なサイトをランダムに占有する不規則合金において、3 種以上の元素が等モル比率で占有する合金は、近年、ハイエントロピー(ミディアムエントロピー)合金と呼ばれ、これまでの合金にはない強さとネバさを合わせ持つ特性を示すことから、応用上も基礎科学としても興味をもたれている。当該合金における材料特性の原因の一つは、サブナノメートル程度の局所的な原子の偏り(短距離規則化の形成)による影響に興味をもたれている。従来の合金との局所構造の違いは、実験的に明らかではなく、原子分布やその分散などを実験により解明することが望まれている。今回は、ミディアムエントロピー合金(TCoNi; T=Cr, Mn, Fe)に対して SPring-8 BL14B1 を持った拡張X線吸収端微細構造解析を行い、原子間の相対距離(結合距離)とその平均二乗相対変位(MSRD; Debye-Waller 因子)の比較をすることで、3 種合金の最近接から次近接程度の相関距離における局所構造の違いの解明を目指した。

まず測定方法(蛍光法と透過法)による影響を調べたところ、両者の結果は定性的に一致することがわかった。結合距離については、エラーバーの範囲で概ね一致するものの、透過法により評価した MSRD の値は、蛍光法に比べて大きくなる傾向があり、最大で30%程度のずれがあることが分かった。次にコバルトを最近接に配置した簡単な one shell 模型により分析したところ、絶対零度に外挿した MSRD の大きさは FeCoNi で最も小さく、MnCoNi、CrCoNi は同程度となり、何らかの違いを捉えることに成功した。しかしながら、定量性については構造モデルに依存するため、観測された違いが有意な差であるか否かについては、今後の課題となっている。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

測定試料はアーク溶解法により作製し、放電加工と研磨によって 10~20 μm 程度の箔状試料に加工した。その後、加工ひずみを除去するためにアルゴン雰囲気中 1100°C で 2 時間の焼鈍を行い、急冷した試料を測定に用いた。試料は専用の銅製ホルダにアピエゾン N グリスで固定し、冷凍機に取りつけた。

EXAFS 実験は SPring-8 BL14B1 において行った。ベンディングマグネットから来た放射光を Si(111)二結晶モノクロメータにより単色化し、試料へ入射した。試料前後に置いたイオンチャンバーにより、入射X線強度と透過X線強度を計測することで、透過法によりX線吸収スペクトルを得た。測定した結果は Athena および Artemis により分析し、原子間の相対距離(結合長)とその平均二乗相対変位(MSRD)を one shell 模型により評価した。静ひずみと動的変位(熱振動)の寄与を分けるために、closed-cycle 型冷凍機により試料を冷却し、吸収スペクトルの温度変化を 30K 程度から室温までの範囲で調べた。冷凍機やホルダの熱収縮によりX線照射位置が温度変化するため、温度安定化後に透過率の場所依存性を調べ、極力、透過強度が等しくなる位置で吸収スペクトルの測定を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

今回の透過法による結果と、以前行った蛍光法による結果の違いをみるために、室温における MnCoNi の各吸収端の EXAFS スペクトルを単純な one shell 模型により分析して比較した。図 1 にフィッティング結果を示す。ここで、Ni/Ni などは吸収原子(core)/配位原子(surrounding)を意味し、モデルによる影響をみるために、全ての組み合わせについて分析を行った。図中の黒棒は透過法、白抜き棒は蛍光法による結果を示しており、それぞれの図の縦軸は上から

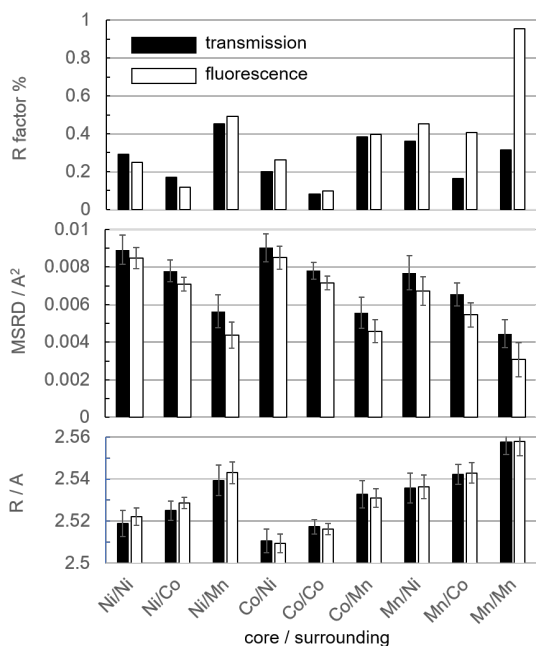


Fig. 1 Fitting results with a simple one-shell model on MnCoNi. (top) reliability factor [%], (middle) MSRD [$\text{\AA}^2$], and (bottom) bond length [$\text{\AA}$].

reliability factor(%), MSRD (単位は $\text{\AA}^2$)、結合長(単位は $\text{\AA}$)となっている。図からわかるように、両者の結果は定性的に一致することが分かる。特に結合長については、誤差の範囲で定量的にも一致している。一方、MSRD については、透過法により評価した値は、蛍光法の結果に対して、最大で 30%程度大きくなっており、モデルによらず一様に大きくなっていることが明らかとなった。この違いは、測定法の違いによる何らかの系統誤差、あるいは蛍光法に用いたバルク試料と、透過法に用いた箔状試料の特性の違いによると考えられる。1100℃で行った熱処理により加工によるひずみを取り切れていないとすると、透過法で用いた試料を箔状に加工した際に与えた塑性ひずみが蛍光法のバルク試料に比べて大きく、その影響が MSRD に反映されている可能性がある。

配位原子が全てコバルトとなるような極端な状態は、現実的にはほぼ起こりえないものの、図 1 に示すように、Co を配位原子としたモデルの R 因子は他の原子より場合よりも小さく、特に Co/Co の組み合わせの R 因子は最も小さく、EXAFSスペクトルを再現している。この結果は、当該合金は3種の異種原子からなる不規則合金であるが、原子サイズが似通っているため、平均値に近い原子(MnCoNi の場合は Co)を配位原子においた単純な構造

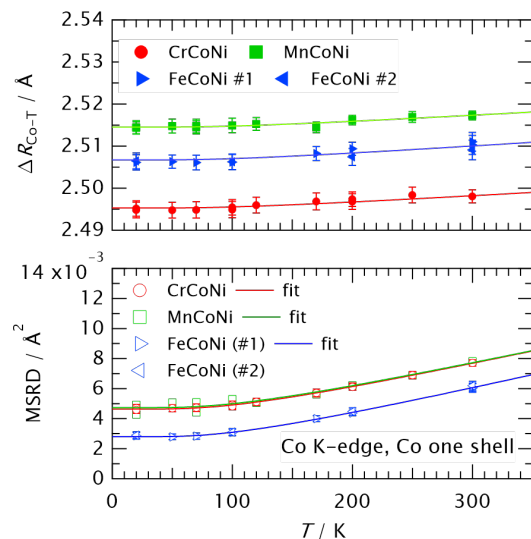


Fig. 2 Temperature dependence of (top) bond length and (bottom) MSRD on CrCoNi (circles), MnCoNi (rectangles) and FeCoNi (triangles). The solid lines in the figure are the fitting results with the Einstein model.

モデルであっても EXAFSスペクトルを再現できてしまうことを意味する。そこで今回の分析では、吸収原子と配位原子をコバルトにした単純な one shell モデルを用いて結合長と MSRD を評価し、それらの温度変化を比較した。図2に MnCoNi、FeCoNi、CrCoNi に対して評価した結合長と MSRD の温度依存性を示す。結合長の温度変化は通常の熱膨張を示し、大まかには Einstein 模型により再現される。3種合金の結合長の違いは格子定数の違いを反映しており、X線回折実験の結果と定性的に一致する。MSRDの温度変化についても同様の模型により再現でき、それぞれの合金で評価されたEinstein温度は $\theta_E = 307(10)$ K (Mn)、 $297(1)$ K (Fe)、 $305(1)$ K (Cr)となった。エラーの小さい FeCoNi と CrCoNi を比較すると大凡 10 K 程度の差があり、これは結合エネルギーの違いを反映していると考えられる。また静的ひずみの大きさは、それぞれの合金において $\sigma_0^2 = 0.045(2)$ $\text{\AA}^2$ (Mn)、 $0.005(3)$ $\text{\AA}^2$ (Fe)、 $0.0441(3)$ $\text{\AA}^2$ (Cr)と評価された。MnCoNi とCrCoNi の静的ひずみの大きさは、FeCoNiと比較して大凡一桁大きく、局所的にはひずんでいる可能性が示唆される。今回のような評価方法が有効であれば、熱処理などにより特性を変えた同じ合金に対して実験を行うことで、材料特性と局所構造の相関を検証することができる。しかしながら結合長やMSRDの定量性の議論を行

うためには、それぞれの評価値が EXAFS スペクトルの解析時に用いる構造モデルに依存するため、今後は、現実的な構造モデルの検討や、モデルによらない解析方法を考える必要がある。特に材料科学のプロブとするためには解析ツール(構造モデリングや多元素系の分析モデル)のさらなる拡充が望まれる。なお、中性子全散乱実験からは少なくとも MnCoNi においては最近接程度の相関距離ではひずんでおり、かつ原子に偏りのある局所構造を示唆する結果が得られている。一方で、CrCoNi と FeCoNi については平均構造からの明確なずれは検出されていない。2 つの実験結果の差の原因は現時点でわかっていないため、今後、この問題についても検証を進める予定である。

4. その他・特記事項 (Others)

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)の支援のもとで行われました。