

X線吸収分光による高エントロピー合金の短距離秩序の検出

Survey of Short-Range Order in High Entropy Alloys by X-ray Absorption Spectroscopy

谷本久典^{1,*}, Yu Yue¹, 仁谷 浩明²

¹筑波大学数理物質科学研究科, 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

²物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisanori TANIMOTO^{1,*}, Yu Yue¹ and Hiroaki NITANI²

¹ University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, 305-8573, Japan

² Institute of Materials Structure Science, Photon Factory,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

従来の合金設計指針では、ベースとなる金属の性能向上・新規性付加のために%オーダーの添加物を加えるのが常套手段である。これに対して、複数の金属を等原子比混合した場合にはベース及び添加物の区別が出来ない。2004年にCantorら[1]やChenら[2]により5種類の金属を等比混合した固溶体が従来合金を凌駕する特性を示すことが報告され、その配置のエントロピーが大きいことからハイエントロピー合金(HEA)と呼ばれる新しい合金系として注目を浴びている[3]。固溶体のHEAでは、格子の原子配置は化学的にランダムなはずであるが、比較的低温における焼鈍で化学的短距離秩序が形成され、力学特性など影響を与えたとの報告もある。我々は代表的なHEAでCr,Mn,Fe,Co,NiからなるCantor合金やその構成元素からなるCrCoNi中エントロピー合金(MEA)において、焼鈍により電気抵抗が時間とともに増大する現象を報告している[4]。その原因としてL12規則構造のような化学的短距離秩序(CSRO)が形成されていると考えている。そこで本研究では、隣接原子の配置変化について情報を得ることが期待できるX線吸収分光(XAFS)を焼鈍による電気抵抗変化が観測される前後で測定した。

2 実験

アーク溶解で作製したCantor合金、またその構成元素からなるCrCoNi, MnCoNi中エントロピー合金(MEA)などのインゴットから棒状試料を切り出し、1100°C2時間焼鈍後に氷水中急冷による溶体化処理を行った。一部の合金系では単ロール液体急冷法を用いてリボン状薄膜も作製した。これらに対して573~973Kの等温焼鈍後に氷水中に急冷、4端子法にて電気抵抗測定を室温で行った。また、隣接原子の配置変化についてはKEK PF BL-12CにおいてXAFS測定から調べた。

3 結果および考察

図1に溶体化処理したCrCoNi-MEAの等温焼鈍による電気抵抗変化を示す[4]。673K~873Kでは時間とともに電気抵抗は増大、やがて飽和した。ここで焼鈍温度の低下で飽和までの時間は長くなり、飽和後の電気抵抗増加量は大きくなった。この時間変化は、温度依存する時定数 $\tau(T)$ を用いた緩和型関数、

$$\frac{R(t, T)}{R_0} = 1 + \alpha(T) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \right)$$

で説明可能である(図中破線)。図2は溶体化処理後、そして773K及び873Kでの焼鈍により電気抵抗に4%及び2.7%の増加が見られたCrCoNi-MEAに対するCr-K端のXAFS(XANES領域)スペクトルである。焼鈍で電気抵抗増加が見られた試料においても、乱雑FCC構造の溶体化処理材からスペクトルに差が見られない。ここで、通常のX線回折測定や電子線回折測定からも異相形成などは検出されておらず、また力学特性的にも強度の上昇は観測されていない[4]。これらのことを考え合わせると、秩序化のクラスターサイズはnm以上の析出物のようなサイズではなく、特定の原子対形成のようなごく短距離なものではないかと推定される。

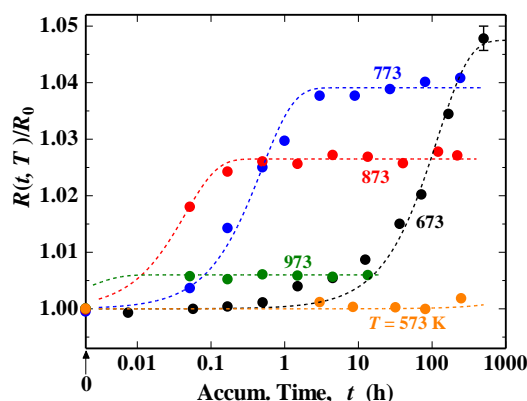


図1 CrCoNi-MEAの電気抵抗の等温焼鈍による時間変化。破線は温度変化する時定数を用いた緩和型関数での解析結果[4]。

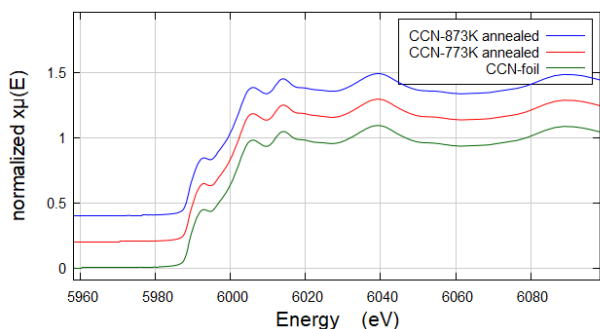


図2 CrCoNi-MEAのCr-K端に対する規格化されたX線吸収スペクトル。緑：溶体化処理材、赤：溶体化処理材に773K焼鈍で4%の電気抵抗増加したもの、青：溶体化処理材に873K焼鈍で2.7%の電気抵抗増加したもの、に対する結果。

4 まとめ

従来の合金を凌駕する力学物性が報告されているHEAやMEAで議論されている短距離秩序形成について、原子レベルで構造変化を反映しうる電気抵抗測定と隣接原子の配置変化の情報を得ることが期待できるXAFS測定から検討した。焼鈍による電気抵抗は何らかの短距離秩序形成を示すが、XAFS測定ではスペクトルに明確な変化は見られなかった。他の回折測定や力学特性評価の結果も踏まえると、特定の原子対形成のようなごく短距離の秩序が形成されていることが示唆された。

謝辞

HEAやMEAの試料準備や実験に関して、京都大学工学研究科の乾晴行教授及びその研究グループには大変お世話になりました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B Vincent, Mater. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 213.
- [2] T.K. Chen, T.T. Shun, J.-W. Yeh, M.S. Wong, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 193.
- [3] H. Inui¹, K. Kishida¹, Z. Chen, Mater. Trans., 63 (2022) 394-401.
- [4] L. Li, Z.H. Chen, S. Kuroiwa, M. Ito, K. Yuge, K. Kishida, H. Tanimoto, Y. Yu, H. Inui and E.P. George, Acta Mater. 243 (2023) 118537.

成果

1. 谷本 久典、YU YUE（招待講演）、「ハイエントロピー合金の電気抵抗から見た短距離秩序形成」、2023年日本金属学会秋期講演大会（富山大、2023.9.21）

* tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp