

# 陽電子寿命測定と第一原理計算から視えてきた ハイエントロピー合金 CoCrFeMnNi 中の空孔形成と 移動のエンタルピー

杉田一樹<sup>1)</sup> 水野正隆<sup>2)</sup> 荒木秀樹<sup>3)</sup> 白井泰治<sup>4)</sup>,\*\*

## 1. はじめに

これまでの金属材料の設計思想とは異なる、全く新しい概念を持った金属材料として High Entropy Alloy (HEA) が近年注目されている。HEA は 5 種類以上の元素がそれぞれ 5 ~ 35 at% の組成で配合された固溶体合金で FCC 単相および BCC 単相もしくはその混相と定義されている<sup>(1)</sup>。従来の固溶体合金の設計思想は、ある一種類の金属元素を母相とし、そこに少量の合金添加元素を加えて固溶させ、母材の特性を改善するというものであるが、HEA は配合する元素の種類を増やすことによる高エントロピー効果により、全く新しい特性を持った固溶体合金を作り出すというコンセプトに基づいている。大格子ひずみ、低拡散性、元素のカクテル効果等によって、高強度、高靱性、優れた高温特性などの発現が期待されている。

HEA 中の拡散については、放射性トレーサーや拡散対を用いた実験により研究が進められている。Tsai らは拡散の活性化エネルギー  $Q$  を融点  $T_m$  で規格化した  $Q/T_m$  が HEA では純金属や従来の固溶体合金と比較して有意に高いこと<sup>(2)</sup>を報告しており、低拡散性 (sluggish diffusion) の論拠になっている。一方で活性化エネルギーや拡散係数を直接比較した場合は大きな差が見られないことが指摘されており<sup>(3)</sup>、HEA 中の原子拡散が本当に遅いのかどうかについては議論の余地がある。

本稿では、Cantor 合金として広く知られる、典型的な FCC 単相固溶体 HEA である等モル  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  (以降、CoCrFeMnNi) 合金中の原子空孔の移動エンタルピー、形成エンタルピーを決定し、CoCrFeMnNi 合金中の原子拡散についての基礎的理解が可能になったので紹介する。

## 2. 陽電子寿命法による原子空孔挙動の解析

### (1) 原子空孔の移動エンタルピーの評価

CoCrFeMnNi 合金と、比較用に準備した 3 元系の  $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{40}$  (以降、CrFeNi) 合金をアーク溶製した。いずれも FCC 単相組織を有していた。溶製後 1100°C 34 h 溶体化処理を行った試料に対して電子線照射を施した。CoCrFeMnNi 合金、CrFeNi 合金の溶体化材に対する照射量はそれぞれ  $1.8 \times 10^{-4}$  dpa,  $1.3 \times 10^{-4}$  dpa であり、照射中に温度が上昇しないよう試料は水冷した。電子線照射された試料に対して、100°C から 25°C ごと 1 h の等時焼鈍を施し、回復挙動を陽電子寿命法により調査した。図 1 に電子線照射後の回復焼鈍材の平均陽電子寿命を示す。CoCrFeMnNi 合金、CrFeNi 合金の溶体化材の平均陽電子寿命はそれぞれ 108, 107 ps であった。この陽電子寿命は構成元素の完全結晶における陽電子寿

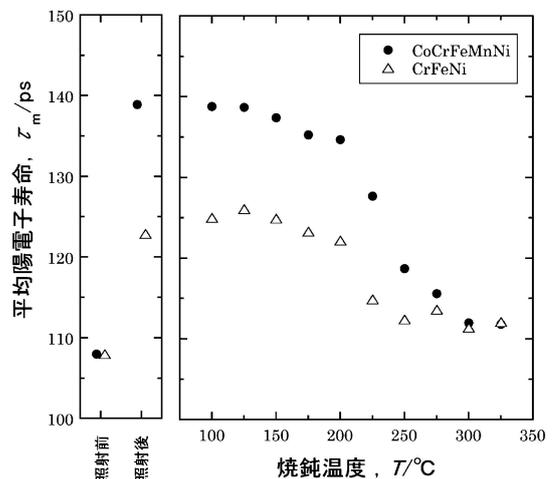


図 1 CoCrFeMnNi 等モル HEA 合金および  $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{40}$  合金の電子線照射材の等時焼鈍過程における平均陽電子寿命変化。

\* 大阪大学大学院工学研究科 ; 1) 助教 2) 准教授 3) 教授 4) 名誉教授 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

\*\* 京都大学名誉教授

Evaluation of Vacancy Formation and Migration Enthalpies in CoCrFeMnNi High-entropy Alloy using Positron Lifetime Measurements and First-principles Calculations; Kazuki Sugita\*, Masataka Mizuno\*, Hideki Araki\* and Yasuharu Shirai\*,\*\* (\*Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. \*\*Kyoto University, Kyoto)

Keywords: high entropy alloys, positron annihilation, first-principles calculations, vacancy, defect

2018年 5月17日受理 [doi:10.2320/materia.57.323]

命(純 Fe 107 ps, 純 Ni 105 ps)とほぼ等しいことから, これらの陽電子寿命を CoCrFeMnNi 合金中の格子欠陥フリー状態での陽電子寿命  $\tau_f$  として以降の空孔濃度評価に用いた. 電子線照射材では平均陽電子寿命が溶体化材と比較して顕著に増加している. これは電子線照射によって, 試料中に原子空孔が導入されたことを示している. 電子線照射された試料の陽電子寿命スペクトルを2成分解析して得られる長寿命成分が, 空孔中で消滅する陽電子の寿命  $\tau_v$  と考えられる. CoCrFeMnNi 合金では  $\tau_v = 195$  ps, CrFeNi 合金では  $\tau_v = 187$  ps であった. このとき, CoCrFeMnNi 合金中でも他の金属と同様にトラッピングモデル<sup>(4)</sup>が成り立つと考えられるので, 空孔濃度  $C_v$  と平均陽電子寿命  $\tau_m$  との間には, 式(1)の関係が成立する.

$$\kappa = \mu C_v = \frac{1}{\tau_f} \frac{\tau_m - \tau_f}{\tau_v - \tau_m} \quad (1)$$

ここで  $\kappa$  は陽電子捕獲速度,  $\mu$  は陽電子捕獲速度と欠陥密度との比率を表す, 比捕獲速度である. 実験結果から得られた  $\tau_m, \tau_f, \tau_v$  を式(1)に代入することで CoCrFeMnNi 合金, CrFeNi 合金の陽電子捕獲速度  $\kappa$  はそれぞれ  $\kappa = 5.0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}, 2.7 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  と求められる. ここで CoCrFeMnNi 合金や CrFeNi 合金中の原子空孔の比捕獲速度として, 構成元素であり, 同じ FCC 構造を持つ, 純 Ni の単空孔の比捕獲速度  $2.2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ <sup>(5)</sup> を仮定すると, CoCrFeMnNi 合金, CrFeNi 合金の電子線照射後に残留していた原子空孔濃度はそれぞれ  $C_v = 2.3 \times 10^{-6}, 1.2 \times 10^{-6}$  と推定される. 図1に示すように, 電子線照射による原子空孔の導入により平均陽電子寿命は顕著に増加したが, その後の回復焼鈍過程では平均陽電子寿命の減少が観測されており, この過程では原子空孔濃度が減少している. 原子空孔が消滅するためには粒界や表面などの消滅場所(sink)への拡散が必要であるから, 回復過程における平均陽電子寿命変化は原子空孔の移動速度の情報を含んでいる. CoCrFeMnNi 合金, CrFeNi 合金どちらの合金においても200–250°Cの温度域で平均陽電子寿命が顕著に減少しており, 原子空孔の移動ステージがほぼ一致している. 両合金中の原子空孔の移動エンタルピーに顕著な差がないことは, この結果から明らかである. 次に両合金の移動エンタルピーを, Dryzek らの方法<sup>(6)</sup>を参考にして, 回復過程における原子空孔の濃度比の変化から算出した. 単空孔換算の空孔濃度比の変化は等温焼鈍過程における陽電子寿命測定結果を用いて式(2)のように求められる.

$$\frac{C_v(t, T)}{C_v^0} = \frac{\tau_m(t, T) - \tau_f}{\tau_m^0 - \tau_f} \frac{\tau_v - \tau_m^0}{\tau_v - \tau_m(t, T)} \quad (2)$$

ここで  $C_v(t, T)$  は時間  $t$ , 絶対温度  $T$  における等時焼鈍後の原子空孔濃度,  $C_v^0$  は回復焼鈍前, ここでは電子線照射ままの試料の原子空孔濃度である.  $\tau_f$  は溶体化材の平均陽電子寿命値を用い, 空孔成分の陽電子寿命  $\tau_v$  については各温度の焼鈍後の空孔成分の陽電子寿命値を用いた. 以上のパラメータを代入することにより, 空孔濃度比の温度変化は図2のように求められる. 次に式(3)に示す, Dryzek らの板状試験片でのモデル式<sup>(6)(7)</sup>を用いることによって空孔の移動エンタ

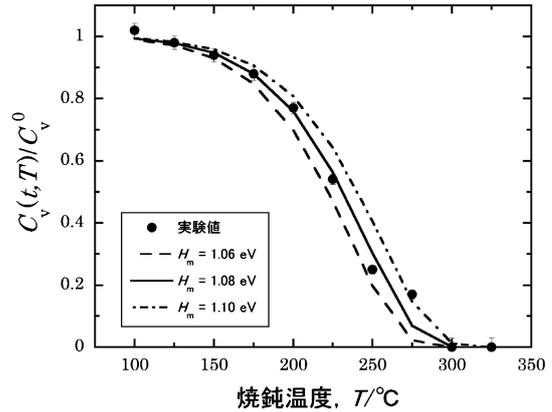


図2 CoCrFeMnNi 合金の空孔濃度比の焼鈍温度による変化.

ルピー  $H_m$  を評価した.

$$\frac{C_v(t, T)}{C_v^0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -D_0 \exp \left( -\frac{H_m}{k_B T} \right) \frac{n^2 \pi^2 t}{r^2} \right\} \quad (3)$$

ここで  $n$  は整数,  $r$  は有効結晶粒半径(sink までの距離),  $k_B$  はボルツマン定数である.  $D_0$  は拡散係数の前指数項であり, Le Claire の提唱する以下の式<sup>(8)</sup>を用いて求めた.

$$\ln(D_0(a^2 v_0)) = 0.22Q/RT_m \quad (4)$$

ここで  $a$  は格子定数,  $v_0$  はデバ依振動,  $R$  はガス定数である. 上記の式に  $k_B = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ,  $t = 3600 \text{ s}$ ,  $v_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  として代入した. 融点  $T_m$  については文献値を用い, CoCrFeMnNi 合金については  $T_m = 1553 \text{ K}$ <sup>(9)</sup>, CrFeNi 合金については  $T_m = 1697 \text{ K}$ <sup>(2)</sup> とした. 拡散の活性化エネルギー  $Q$  については CoCrFeMnNi 合金中の各元素で 270–313 kJ/mol<sup>(3)</sup> と報告されていること, Cr<sub>17.4</sub>Fe<sub>39.4</sub>Ni<sub>43.2</sub> 合金の各元素の重みつき平均が 302 kJ/mol<sup>(10)</sup> と報告されていることから, 両合金ともに 300 kJ/mol と仮定した.  $R$  と  $a$  はそれぞれ光学顕微鏡観察, X 線回折測定により求め, CoCrFeMnNi 合金については  $r = 20 \mu\text{m}$ ,  $a = 3.59 \text{ \AA}$  (0.359 nm), CrFeNi 合金については  $r = 30 \mu\text{m}$ ,  $a = 3.57 \text{ \AA}$  (0.357 nm) とした. 以上のパラメータを式(4)に代入することで, 拡散係数の前指数項  $D_0$  は CoCrFeMnNi 合金, CrFeNi 合金についてそれぞれ  $D_0 = 2.2 \times 10^{-4}, 1.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  と見積もられた. 純 Ni 中の自己拡散係数の前指数項  $D_0$  は  $(0.3-3.4) \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>(11)</sup> と, CoCrFeMnNi 合金中では  $10^{-5}-10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>(4)</sup> と報告されており, 式(4)から見積もられた値と良く一致する. 次に実験で得られた空孔濃度変化が式(3)の理論曲線を最も良く再現するように空孔の移動エンタルピー  $H_m$  を決定すると, CoCrFeMnNi 合金では  $H_m = 1.08 \text{ eV}$ , CrFeNi 合金では  $H_m = 1.09 \text{ eV}$  であった. これらの空孔の移動エンタルピーは, Cr<sub>17.4</sub>Fe<sub>39.4</sub>Ni<sub>43.2</sub> 合金についての電気抵抗測定による実験値 1.17 eV<sup>(10)</sup>, SUS321 鋼中の陽電子消滅ガンマ線ドップラー幅広がり法による実験値 1.215 eV<sup>(6)</sup> と比較して僅かに小さいものの, 概ね良く似た値である. また, 純 Ni では空孔の移動エンタルピーは 0.98, 1.04 eV<sup>(12)</sup> と報告されており, CoCrFeMnNi 合金の値はこ

これらの合金よりは多少小さいものの、合金元素の数の増加によりそれほど顕著には変化していない。以上の結果より、CoCrFeMnNi合金の空孔の移動エンタルピーは、CrFeNi合金や純Niと比較して顕著な差が見られないことが明らかになった。

## (2) 空孔形成エネルギーの評価

前節と同様にCoCrFeMnNi合金、CrFeNi合金の溶体化材を準備した。溶体化材を石英管中に封入した後に1100–1250°Cで1h加熱後、氷水中で破碎し急冷することで熱平衡空孔を凍結した。焼き入れ材に機械研磨、電解研磨を施した後に陽電子寿命測定を行った。図3に焼き入れ材の平均陽電子寿命の測定結果を示す。CrFeNi合金の場合、1100°Cにおいては溶体化材と同等の平均陽電子寿命を示しているが、焼き入れ温度の上昇とともに平均陽電子寿命は顕著に増加し、1250°Cからの焼き入れでは50 psもの増加が見られた。陽電子寿命スペクトルの2成分解析を行った結果、単空孔に相当すると考えられる180 ps前後の欠陥成分が増加していることが明らかになった。このことからCrFeNi合金においては高温熱処理・急冷による単空孔の凍結が確認された。このときの原子空孔濃度は、式(1)を用いて評価することができる。アレニウスプロットを用いてCrFeNi合金の空孔濃度の焼き入れ温度依存性から空孔形成エンタルピー $H_f^v$ を見積もると、 $1.86 \pm 0.4$  eVであった。この値は純Niで報告されている1.73<sup>(13)</sup>、1.76<sup>(14)</sup> eVと比べて顕著な違いはない。

一方でCoCrFeMnNi合金では、焼き入れ温度が変化しても平均陽電子寿命の有意な増加は見られず、凍結空孔は検出されなかった。このことは融点直下である1250°Cにおいても熱平衡空孔濃度が検出下限界( $10^{-7}$ )以下であることを示唆している。CrFeNi合金と同等の空孔形成の前指数項を仮定した場合、空孔形成エンタルピーはおよそ2.1 eV以上であると推測される。以上の結果から、CoCrFeMnNi合金は

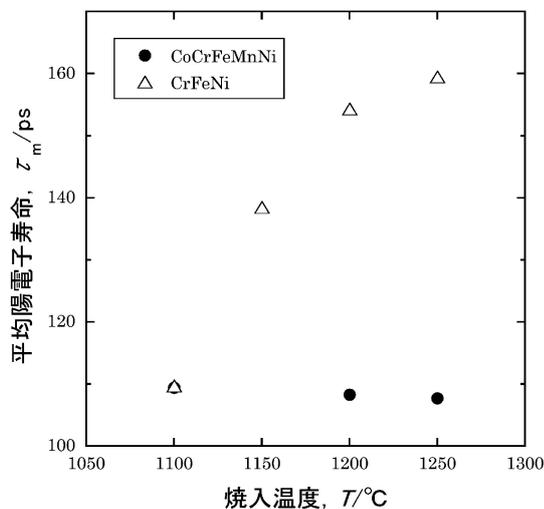


図3 CoCrFeMnNi合金およびCr<sub>15</sub>Fe<sub>45</sub>Ni<sub>40</sub>合金の焼入温度と平均陽電子寿命の関係。

CrFeNi合金と比較して高い空孔形成エンタルピーを示すことが明らかになった。

## 3. 第一原理計算による原子空孔挙動の解析

### (1) 空孔形成エンタルピーの第一原理計算

本稿ではSpecial Quasi-random Structure (SQS)<sup>(15)</sup>を用いてCoCrFeMnNi合金における空孔形成エンタルピーの第一原理計算を行った。ある固溶体合金において、近接原子の原子種の分布状態は平均的にその固溶体合金の組成と一致すると考えられる。SQSは限られた原子数の周期的なモデルで近接原子の平均的な分布状態を固溶体合金の組成に近づけることによりランダムな分布状態を再現する手法である。SQSはなるべく少ない原子数でランダムな分布状態を再現させるためにプリミティブ・セルを基にした非等方なセルになっている場合が多い。スーパーセルを利用した欠陥の計算を行う場合、スーパーセル間の欠陥同士の相互作用を少なくするため、計算可能な範囲で大きなサイズのスーパーセルを用いることが望ましく、欠陥の分布を等方向にするため、スーパーセルの形状は等方的なものがよい。そこで本稿ではFCC構造のプリミティブ・セルを各方向に5倍した125原子からなるスーパーセルを用いて、5元系合金のSQSのモデルの構築を行った。CoCrFeMnNi合金にはFe原子などスピン分極を示す原子が含まれているため、スピン分極を考慮した計算が必要になるが、熱平衡空孔が導入される温度域ではスピンの向きが乱れた常磁性状態になっていると考えられる。そこで、同じく125原子のスーパーセルを用いて作成した2元系のSQSモデルを用いて、初期のスピン配置としてUpとDownをランダムな状態で配置した。空孔形成エンタルピーを計算するには、空孔として取り除いた原子の化学ポテンシャルを求める必要がある。本稿では5元系から1元素を抜いた各4元系の計算を同様の方法で行い、求めるべき構成元素を抜いた4元系との相平衡を考えて、化学ポテンシャルが濃度に比例すると仮定して計算した。第一原理計算には平面波擬ポテンシャル基底を用いたプログラムであるVASPコード<sup>(16)(17)</sup>を利用し、交換相関ポテンシャルにはPerdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>(18)</sup>を用いた。各原子のポテンシャルには全電子計算の手法であるBlochのPAW法<sup>(19)(20)</sup>を用いて、平面波のカットオフ・エネルギー350 eVで計算を行った。図4に本稿で作成した125原子のSQSモデル(SQS125)と、Zaddachらによる20原子のSQSモデル(SQS20)<sup>(21)</sup>における原子体積と全エネルギーの関係を示す。CoCrFeMnNi合金は38 Kまで強磁性であり、スピングラスの状態を経て93 K以上で常磁性になるとの報告がある<sup>(22)</sup>。20原子のSQS(図4(a))では原子数が少ないため強磁性と常磁性の差が上手く表現できていないが、125原子のSQSは、強磁性が基底状態となる結果を再現している。表1に各元素のスピン分極の平均値を示す。強磁性の計算は、全ての原子のスピンが同じ向きになっている状態が初期値となっているが、Crは強磁性の場合でも反転するスピンの多

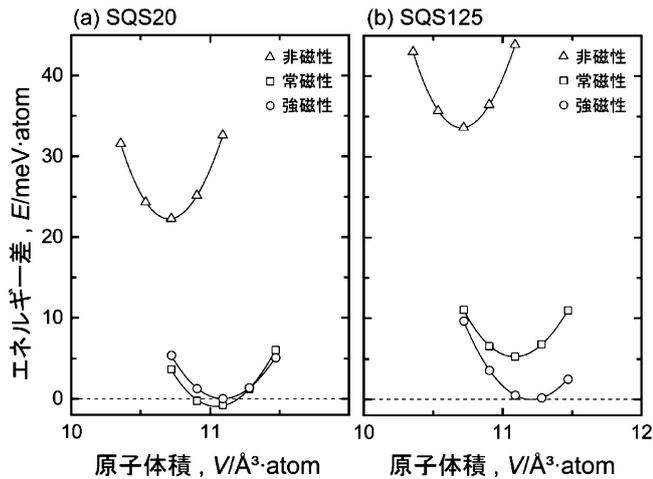


図4 CoCrFeMnNi合金における体積とエネルギーの関係：(a) 20原子のSQSモデル<sup>(20)</sup>，(b) 125原子のSQSモデルを利用した場合。

表1 CoCrFeMnNi合金における各元素の平均磁気モーメント。

	平均磁気モーメント ( $\mu_B$ )			
	強磁性		常磁性	
	Up	Down	Up	Down
Cr	0.399	0.868	0.327	0.451
Mn	1.167	0.943	1.123	0.854
Fe	1.797	0.164	0.742	1.009
Co	0.653	0.016	0.207	0.319
Ni	0.189	0.007	0.025	0.081

表2 CoCrFeMnNi合金における空孔形成エンタルピー。

	空孔形成エンタルピー (eV)	
	分布範囲	平均値
Cr	1.62-2.41	2.01
Mn	1.81-2.38	2.03
Fe	1.65-2.29	2.00
Co	1.69-2.25	2.00
Ni	1.90-2.22	2.04

数存在し、Mnも半分程度のスピンの反転している。Feは最も大きいスピン分極を示すが、反転するものは少なく、CoとNiはスピン分極が小さい。この結果は強磁性の状態においてもCrやMnは周辺の原子とスピン分極が反平行になる傾向がありCrはその傾向がより強いことを示している。

表2にCoCrFeMnNi合金における空孔形成エンタルピーの理論計算値を示す。純金属では空孔形成エンタルピーは融点に比例して大きくなることが知られており、CoCrFeMnNi合金の構成原子の融点はCrが1907°Cで最も高く、原子番号が増えるとともに低くなり、Niで1455°Cとなっている。報告されている空孔形成エンタルピーの実験値や理論計算値もおおよそこの傾向に従っているが、

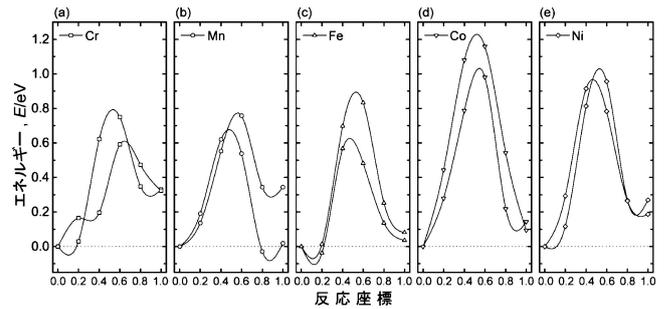


図5 CoCrFeMnNi合金における空孔への移動に伴うエネルギー変化：(a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Niが隣接する空孔に移動した場合。

CoCrFeMnNi合金では各元素の空孔形成エンタルピーの平均値は2.00~2.04 eVとほぼ一定の値を示している。空孔形成エンタルピーの分布幅はNiが0.33 eVと最も小さく、Crが0.79 eVと最も大きくなっている。表1に示したようにNiはスピン分極が小さいため、空孔形成エンタルピーの分布は主に近接原子種の分布により生じていると考えられる。一方、Crはスピンの近接原子と反平行になる傾向があり、空孔形成時に周辺のスピン分極に影響を与えるため、より大きな空孔形成エンタルピーの分布幅を持つと考えられる。Feも同様に分布幅が広がっているが、これはFeのスピン分極が大きいに起因していると考えられる。

## (2) 移動エンタルピーの第一原理計算

125原子からなるSQSモデルの全てのサイトについて原子空孔を導入した計算を行ったが、それらの中には原子空孔の移動の始点と終点になり得る組み合わせが150経路存在する。それらの中の10経路について、第一原理計算を用いたNEB(Nudged Elastic Band)法<sup>(23)(24)</sup>により計算した隣接する原子空孔への移動に伴うエネルギー変化を図5に示す。経験的なポテンシャルを利用した計算ではCoやNiの移動に伴うエネルギー障壁が高く、Mnが低いとの報告がある<sup>(25)</sup>。本研究の結果も同様の傾向が現れており、CrやMnに比べCoやNiの移動エンタルピーが高くなっている。第一原理計算により得られた10経路についてのエネルギー障壁の高さの平均値は0.89 eVであり、陽電子寿命測定から得られた空孔の移動エンタルピー1.08 eVと比較するとやや低い値となっているが、実験値との定量的な比較を行うには他の経路についても計算を行っていく必要がある。

## 4. おわりに

本稿では陽電子寿命法と第一原理計算を用いて、典型的なHEAであるCoCrFeMnNi合金について、原子空孔の移動エンタルピー、形成エンタルピーを求めた。陽電子寿命法により求めたCoCrFeMnNi合金の(平均)空孔移動エンタルピーには、CrFeNi合金や純Niと比較しても顕著な差が見られなかったが、第一原理計算による結果では空孔の移動を担

