



AichiSR

高圧下で合成された微量試料の放射光粉末 X 線回折測定 ： 高圧合成した多成分遷移金属化合物の低温 XRD 測定および熱膨張

張 仲景, 佐々木 拓也, 丹羽 健, 長谷川 正
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧合成法, ハイエントロピー材料, 低温 XRD, 熱膨張挙動

1. 背景と研究目的

近年, 高い配置エントロピーによって安定化した多成分系の物質が「ハイエントロピー材料」として材料分野で盛んに研究されている[1]. 例えば, 5 種類の元素を等原子濃度で混合した fcc 系ハイエントロピー合金 CrMnFeCoNi は従来の固溶体合金では見られない優れた力学特性を示す[2]. このような元素の多様性と不均一性に基づく概念は金属合金だけでなく, セラミックス分野での新材料創製でも注目されている. 本研究では, ハイエントロピーセラミックス材料としてハイエントロピー窒化物に着目した. ハイエントロピー窒化物では金属窒化物の高靱性や耐熱性などの機能向上が期待されている. そこで, 本実験課題では新規ハイエントロピー窒化物の合成及びハイエントロピー化による物性への影響の解明を目的に, 高圧合成法によって合成された多成分遷移金属窒化物の放射光 X 線回折測定および低温 XRD 測定を行い, 熱膨張挙動を評価した.

2. 実験内容

試料の高温高圧合成には DIA 型マルチアンビルプレス高圧力発生装置を使用した. 出発試料に使用する多成分合金には 5, 6 族遷移金属 V, Cr, Nb, Mo, Ta, W のうち 5 種類を等モル比でアーク溶解した合金を使用した. 出発試料としてアーク溶解した多成分合金を粉砕し, 塩化アンモニウム NH_4Cl と合金: NH_4Cl = 1:2 のモル比になるように Ar 雰囲気グローブボックス内で 1 時間混合した. 金属組成の異なる 6 種類の出発試料を充填した高圧試料セルを 6 GPa まで加圧し, 試料セル内のグラファイトヒーターへの電圧を印加により 800-1200 °C で 60 分間加熱を行った. 加熱終了後, 常圧まで減圧し, 高圧試料セルから試料を回収した. 得られた試料は粉砕し, -160 °C から 60 °C の温度範囲での放射光粉末 X 線回折測定により相定数および格子定数の評価を行った.

3. 結果および考察

6 種類の異なる合金 (VCrNbMoTa, VCrNbMoW, VCrNbTaW, VCrMoTaW, VNbMoTaW, CrNbMoTaW) と塩化アンモニウムを反応させた試料の放射光粉末 XRD 測定を行った. XRD パターンから全ての試料が単相ではなく, 多相で存在していることが明らかとなった. また, 共通に存在する NaCl 型および WC 型の窒化物について, 低温 XRD 測定の結果から熱膨張係数を計算した. 測定した温度範囲におけるハイエントロピー窒化物の格子定数変化は少なく, 体積温度変化の関係を線形近似でフィッティングした結果, 熱膨張係数は $1.0 \sim 1.4 \times 10^{-5} / \text{K}$ であった. この値は過去測定したハイエントロピー酸化物の熱膨張係数 $3.4 \times 10^{-5} / \text{K}$ より低い値であった. これは窒化物の高い体積弾性率が関連していると推察され, 今後それぞれ元素の影響に関する評価を行う予定である.

4. 参考文献

- [1] H. Inui, K. Kishida, and Z. Chen, *Mater. Trans.*, **63**, 394–401 (2022).
- [2] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, and R.O. Ritchie, *Science*, **6**, 1153 (2014).