ハイエントロピー合金における粒界からの転位放出現象: 粒界を構成する原子組成の不均質性の影響†

塩谷 光平* 新山 友暁** 下川 智嗣**

Dislocation Emission from Grain Boundaries in High-Entropy Alloys: Influence of Atomic Compositions at Grain Boundaries

by

Kohei SHIOTANI*, Tomoaki NIHYAMA** and Tomotsugu SHIMOKAWA**

High-Entropy Alloys (HEAs) are alloys in solid solution with five or more elements and exhibit excellent mechanical properties. However, the mechanism has not been fully understood yet. Because general grain boundaries (GBs) contain various size of atomic free volume, a deviation of atomic compositions at GBs may appear in HEAs by replacing atoms with different atomic sizes to reduce atomic free volume at GBs. In this study, the influence of the deviation of atomic compositions at GBs on dislocation emission from GBs in HEAs is investigated through two dimensional atomic simulations. Various equiatomic HEAs with five elements are modeled by a modified Morse (two body atomic) potential. Thermal equilibrium GBs at finite temperatures are obtained by hybrid Monte Carlo-molecular dynamics simulations. As results, GBs in HEAs mainly consist of two elements with the minimum and maximum atomic size and the critical stress to emit dislocations from the GBs increases as the deviation of atomic compositions becomes large.

Key words:

High-entropy alloys, Grain boundary, Dislocation, Molecular dynamics, Monte Carlo method, Grain boundary segregation

1 緒 言

ハイエントロピー合金 (High-Entropy Alloys, 以下 HEA とする) は、ほぼ等量ずつの多成分元素から構成される固溶体合金である^{1), 2)} 一般的には 5 成分以上の構成元素を混合することで従来の合金では達成できないほど高い混合のエントロピーを有することができ、その結果、相分離や化合物の形成を抑制し高濃度多元固溶体状態が得られると理解されている。HEA の構成元素の原子サイズの違いから結晶格子は一般にひずんでおり、このことが HEA の力学特性に影響を与えていると考えられている。例えば、Okamoto らは格子のひずみを表す平均原子変位パラメータと降伏応力に正の相関があることを見出している³⁾。また、HEA の多くは低い積層欠陥エネルギーを示し、高強度と高延性の両立を実現していることが報告されている⁴⁾。このように HEA は優れた力学特性を示すことが報告されており、HEA に特有な多成分性との関係が議論されているが、その発現メカニズムについては未だ解明されていない。

この HEA の高強度特性を生み出す要因として、結晶粒界への原子偏析が候補として考えられる。粒界とは 2 つの異なる方位を持つ結晶粒の界面であり、転位のすべり面の連続性を壊すため転位運動の障害物となり強度を増加させる。これは一般的な金属材料と HEA に共通した性質である。一方で、この粒界を形成する原子は結晶構造の並進対称性を有していないため、結晶領域の原子に比べて大小様々な自由体積

を持ち得る。この自由体積は粒界エネルギーや粒界からの転位放出応力と強い相関があることが報告されており^{5)~7)}、粒界の自由体積は多結晶金属材料の力学特性に影響を与える。一方で、HEA は大小様々なサイズ (原子半径) の原子種 (元素) で構成されるため、粒界領域においては、自由体積の大きさに見合った原子が粒界を構成することで粒界全体の自由体積を減少させ、結果として粒界を安定化させる作用を生むことが考えられる (例えば、自由体積が大きくなる空隙の大きな格子位置にはサイズの大きな原子が、自由体積が小さくなるスポットには小さなサイズの原子が配置されるなど)。このとき、粒界を構成する原子種の組成比率は偏っていることになり、粒界偏析に類似した状況が発生することが予想される。実際に HEA の粒界に特定の原子種が偏析する傾向があることは、3 次元アトムプローブを用いた実験においても確認されており⁸⁾、粒界偏析が異相形成の起点⁹⁾や破壊じん性¹⁰⁾に及ぼす影響が検討されている。このような原子サイズの多様性に起因した粒界偏析が HEA の粒界を介した塑性現象に影響を与え、HEA の優れた力学特性を生み出している可能性がある。

そこで本研究では、HEA の粒界から転位が放出される現象に着目し、HEA 特有の多成分性 (原子サイズの多様性) が粒界偏析を発生させ、その偏析が転位放出の臨界応力に影響することを、等組成比率の 5 元系 HEA の原子シミュレーションにより検討する。まず、様々な原子半径を有する多元

† 原稿受理 令和元年 7 月 25 日 Received July 25, 2019 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 学生会員 金沢大学 自然科学研究科 機械科学専攻 〒920-1192 金沢市角間町
Division of Mechanical Science and Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192.

** 正会員 金沢大学 理工研究域 機械工学系 〒920-1192 金沢市角間町
Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192.

系モデルを急冷処理によって作成することで、結晶相から非晶質相に遷移する原子半径差の臨界値が存在する領域を求め、先行の実験結果との整合性を示す。次に、原子サイズのばらつきが大きくなるほど、粒界を構成する原子種の組成に偏りが発生し（粒界偏析）、主に最小および最大サイズの原子種で粒界が構成されることを示す。最後に、粒界を含む系の単軸圧縮変形解析を通じて、粒界を構成する元素組成比率が不均質になるほど粒界から転位が放出しにくくなることを示す。

2 解析手法

2.1 ハイエントロピー合金のモデリング

HEA を構成する原子種のサイズの多様性と粒界偏析の関係を調べるため、同程度のサイズの原子種から構成される HEA から、ばらつきが大きく異なるサイズの原子種で構成される HEA までの、様々な原子半径をもつ原子モデルを用いてシミュレーションを行う。近年、面心立方構造の FeNi-CrCoCu 系の原子間ポテンシャルが提案されているが¹¹⁾、このような系統的な調査をするためには、リアリスティックな原子間ポテンシャルよりも、むしろパラメータによる制御が可能なポテンシャルを用いた仮想的なモデルが適している。本研究では、5 つの元素（原子種）からなる 5 元系 HEA を対象とし、多様な原子半径をもつ多元系合金モデルを表現可能な原子間ポテンシャルを導入する。また、その原子サイズのばらつきを表現する量として以下の原子半径差を用いる。

2.1.1 原子半径差パラメータ Ye らは、実験により作製された 90 種類の多元系合金において、次式に示す原子半径差¹²⁾ δ を用いることにより組織の分類が可能であることを報告している¹³⁾。

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n c_j r_j} \right)^2} \quad (1)$$

ここで、 n は HEA を構成する原子種の数、 c_i 、 r_i はそれぞれ構成原子種 i のモル分率および原子半径である。 $0 \leq \delta \leq 5$ では fcc, bcc, あるいは hcp のような結晶構造が単一に存在する単相固溶体だが、 $4 \leq \delta \leq 8$ では、結晶構造が混在した多相固溶体だが、 $\delta \geq 8$ では非晶質が形成されることが報告されている¹³⁾。

2.1.2 原子間相互作用 本研究では対象を 2 次元系に単純化し、2 体間力ポテンシャルのパラメータを調整することで様々な原子サイズから構成される複数の多元系モデルを表現し、粒界偏析と転位放出現象の関係を原子サイズを変更することで系統的に調査する。

本研究では、原子間の相互作用を表現するために、shifted force ポテンシャルを用いる。これは 2 体間ポテンシャルである Morse ポテンシャル¹⁴⁾

$$\phi^{\alpha\beta}(r) = D^{\alpha\beta} \{ e^{-2a^{\alpha\beta}(r-r_0^{\alpha\beta})} - 2e^{-a^{\alpha\beta}(r-r_0^{\alpha\beta})} \} \quad (2)$$

を元に、計算効率を上げるためのカットオフ距離を導入したものである。ここで、 r は 2 原子間の距離である。また、 $D^{\alpha\beta}$ 、 $a^{\alpha\beta}$ 、 $r_0^{\alpha\beta}$ はそれぞれ原子種 α と β の間で働く原子

間力の特徴付けるパラメータで、凝集エネルギー、弾性定数、格子定数を決定するパラメータである。本研究では、 $D^{\alpha\beta}$ と $a^{\alpha\beta}$ はすべての組合せで同じ値を設定し、それぞれ $D = 8.16 \times 10^{-20}$ J および $a = 14.57 \text{ nm}^{-1}$ とする。この Morse ポテンシャルにカットオフ距離 r_c を導入し、下記のように r_c で原子間相互作用エネルギーとその勾配である原子間力が零になるように設計したものが shifted force ポテンシャル¹⁵⁾ である。

$$\phi_s^{\alpha\beta}(r) =$$

$$\begin{cases} \phi^{\alpha\beta}(r) - \phi^{\alpha\beta}(r_c) - (r - r_c) \frac{d\phi^{\alpha\beta}(r_c)}{dr} & (r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (3)$$

様々な δ をとる 5 元系 HEA の原子モデルを表現するために、原子種 α および β ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 5$) に対して原子間距離に影響を及ぼす原子半径 $r_0^{\alpha\beta}$ を以下のように設定する。中間の大きさの原子種 3 の $r_0^{33} = 0.4657 \text{ nm}$ を基準として、 $r_0^{\alpha\alpha} = r_0^{33} + (\alpha - 3)R$ のように設定した。この結果、原子種番号 α, β が大きくなるほど原子半径は大きな値をとることになる。ここで、 $k = 1, 2, \dots, 10$ に対して $R = \eta(k - 1)$ とすることで、10 種類の異なる原子半径差 δ を持つ原子モデルを作成した。ただし、 $\eta \simeq 0.067$ で、その結果 $\delta = 0 \sim 18.5$ の範囲をとる。異種原子間の $r_0^{\alpha\beta}$ は $r_0^{\alpha\beta} = (r_0^{\alpha\alpha} + r_0^{\beta\beta})/2$ のように、同種原子間の $r_0^{\alpha\alpha}$ の平均値とする。なお、カットオフ距離は、各モデルにおいて最も大きい r_0^{55} を用いて $r_c = 2.2r_0^{55}$ とした。

以上のように今回用いる原子間ポテンシャルは $r_0^{\alpha\beta}$ を変更することで様々な δ をもつ HEA を表現するが、その他の物性値（例えば凝集エネルギーや弾性定数）はほぼ一定のモデル材料となることを注記しておく。

2.2 解析モデルと解析条件

本研究では、5 元系金属を液体状態から冷却する分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) シミュレーションを実行することで解析モデル（液体急冷モデル）を作成し、前節で述べた原子間ポテンシャルの有効性および粒界偏析発生を検証に用いる。また、粒界からの転位放出能力を検証するために、円環状の粒界を導入した原子配置を作成し、MD 法とモンテカルロ (Monte Carlo, MC) 法のハイブリッド手法を用いて熱平衡状態の HEA に相当する解析モデル（円環状粒界モデル）を作成する。

2.2.1 液体急冷モデル 前節でモデル化された 5 種類の原子を 2000 個ずつ、合計 $N = 10000$ の原子を十分に大きな解析領域に原子が重ならないように一様乱数を用いてランダムに配置する。その後、周期境界条件を適用し応力一定の条件下で分子動力学シミュレーションを用いて以下のような熱処理を加えた。

まず初期配置に対して 10 K で 10 ps の構造緩和を行い、次に 100 ps で 3000 K まで加熱する。その後 100 ps の間温度を保持することで原子を流動・混合させ、100 ps かけて再び 10 K まで冷却する。最後に 10 K で 10 ps の構造緩和を行った。ここで、3000 K はそれぞれのモデルにおいて融点

Fig. 1 Initial atomic configuration of a bicrystal model for simulations of dislocation emission from the grain boundary. The misorientation angle of the grain boundary is 30 degrees.

を上回る温度である。上記の熱処理過程は静水圧 100 MPa を負荷しながら行い（最終段階の構造緩和のみ 0 Pa とした）、冷却過程におけるボイドの生成を抑制する。温度制御は速度スケール法¹⁶⁾を用い、応力制御は Parrinello-Rahman 法¹⁷⁾を適用する。

原子半径差 δ と組織構造の関係を検討するために、2・1・2 項で述べたような 10 種類の異なる原子半径差 δ をもつ原子モデルに対して、上記の手順での解析モデル作成を行った。なお、最初のランダム配置のための乱数を変更することで、同じ δ をもつ 10 個の異なる初期配置を用意し、それらの組織解析結果の平均をもとに δ と組織の関係を議論する。

2・2・2 円環状粒界モデル 粒界から転位が放出するシミュレーションの初期配置としては、液体急冷モデルではなく Fig. 1 に示す円環状粒界モデルを用いる。これは、液体急冷で作成した HEA では δ ごとに異なる方位差や形態をもつ粒界が形成されてしまうため、粒界を構成する原子種以外の因子が転位放出現象に影響してしまうからである。これを避けるために、ある特定の原子配置を設定し、そこに配置される原子の半径を変えることで解析モデルを作成する。これによって、粒界の方位差および形態は同一でありながら、系の原子半径差 δ のみが異なるモデルを得ることができる。ここでは、全原子数を約 2500 とした 5 種類の原子をほぼ等量ずつ 2 次元三角形格子上にランダムに配置し、Fig. 1 のように、その内部の領域を回転させることで方位差が 30 度となるような円環状の粒界（図中の白線上）を導入した。原子半径は $\delta = 0, 2.06, 4.12$ および 6.15 を取るような 4 種類の系を用いた。

このようにして得られた原子配置においては各原子種が均等に分布しているが、実際にはエネルギー的な効果によって、粒界近傍ではその構造に対応したエネルギー的に有利な特定の原子種の比率が高まる可能性がある。このため、以下で述べる MC 法と MD 法を組み合わせた「ハイブリッド MC/MD 法」を用いて、温度 T における原子配置の熱力学的な平衡状態を獲得する。まず、MD 法により 100 ps の構造緩和計算を行い粒界構造を安定化させる。次に、無作為に 2 つの原子の位置を入れ替える。原子の入れ替え後

に MD 法により構造緩和を 10 ps 行い、原子の入れ替え前後の解析モデルのポテンシャルエネルギー差 ΔE を決定する。得られたエネルギーの変化量に対して、 $\Delta E \leq 0$ の場合には無条件でその原子位置交換を採択し、 $\Delta E > 0$ の場合には $\exp(-\Delta E/k_B T)$ の確率でその原子交換を採択する。ここで、 k_B は Boltzmann 定数である。なお、本研究では 2 原子の入れ替え試行（モンテカルロステップ）を 7320 回まで行い、温度は $T = 300 (= 0.12T_m)$, $1000 (= 0.4T_m)$, $2000 (= 0.8T_m)$ K を選んだ。ここで、 T_m は対象とする 4 種類の系の平均融点であり、 $T_m \simeq 2500$ K である。また、4 種類の δ をとる原子モデルに対して、用いる乱数列を変えることでそれぞれ 3 つの平衡配置を作製した。

このようにして得られる円環状粒界モデルに対して、MD 法を用いてひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、解析温度 1 K での x 方向および y 方向の単軸方向圧縮変形解析を行い、HEA 中の粒界の転位放出能力について検討する。

2・3 組織解析手法

2・3・1 無秩序パラメータ 得られた解析モデルの格子構造を同定するために、各原子の近傍領域での局所的な規則性を表現する無秩序パラメータ¹⁸⁾を用い、さらにその平均値を用いてその解析モデル全体での原子構造の秩序性を定量化する。

まず、解析モデル中のある原子 j に着目し、それを中心として半径 $r \leq 1.1r_0^{\alpha\beta}$ に存在する原子を j 番目原子の近傍原子とみなすことにする。ここで、 α は原子 j の原子種番号、 β はそれに近接する原子の原子種番号である。本研究では、この近傍領域の原子構造が規則的である場合に原子 j を「規則原子 (ordered atom)」、不規則な構造である場合には「不規則原子 (disordered atom)」と呼ぶことにする。この原子構造の規則・不規則性の定量的評価には、Hamanaka らが導入した無秩序変数 (disorder parameter) D_j を用いる¹⁸⁾。この無秩序変数は、原子 j の近傍原子が正六角形配置をとる場合には $D_j = 0$ となり、その配置が正六角形から外れるにしたがって大きな値をとる性質を持つ。本研究でのモデルは三角形格子を秩序構造としてもつため、小さな D_j をもつ原子が規則原子、大きなものが不規則原子となる。本論文では、様々な組織における D_j の分布を調査した結果から、 $0 \leq D_j \leq 1$ をとる場合に原子 j を規則原子、 $D_j > 1$ では不規則原子と分類することとした。解析モデルの中で規則原子および不規則原子と分類された原子の総数をそれぞれ N_O および N_D と表すことにする。

解析モデル全体の組織構造を識別するために、次式でのように D_j を解析モデル中の総原子数 N で平均化した無秩序パラメータ $\bar{D}$ を用いる。

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N D_j \quad (4)$$

2・3・2 原子混合度 解析モデルにおける粒界偏析の有無を検証するためには、モデル内の各構成原子種がどの程度混ざり合っているのかを空間領域ごとに定量的に評価する必要がある。本研究では、局所領域における配置のエントロ

ピー S_j を考え, これを理想混合状態での期待値で規格化することで, 原子混合の度合いを定量的に表現する指標とする.

無秩序変数で考えたように, 任意の原子 j を中心とした近傍領域内に含まれる原子に注目する. この近傍領域内の 1 原子あたりが有する配置のエントロピー S_j は Stirling の近似公式を用いて

$$\frac{S_j}{k_B} = - \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{M_j} \ln \frac{m_k}{M_j} \quad (5)$$

と表される. ここで, n は原子種数, M_j および m_k はそれぞれ原子 j の近傍領域に含まれる原子の個数および, 原子種 k の個数である. この S_j は近傍領域内の組成比率が均等である場合 (すなわち各原子種が均等に存在する場合) に大きな値を取り, 同種の原子が偏って多く存在すると小さな値をとる指標であり, 流体の混合状態を表現する指標としても用いられている¹⁹⁾.

各原子種が理想的に混合した配置における 1 原子あたりの配置のエントロピーは, 全体のモル分率 c_i に応じて確率的に原子が配置された状態での S_j の期待値として求められる. ここで, 近傍領域内の原子数が M であるときに, 各原子種の個数が $\mathbf{m} = (m_1, \dots, m_n)$ となる配置が見出される確率は

$$P(\mathbf{m}, M) = \left(\prod_{i=1}^n c_i^{m_i} \right) \frac{M!}{\prod_{k=1}^n m_k!} \quad (6)$$

となる. ここで, 式 (5) より S_j が $\mathbf{m}$ によって決まることに注意すると, 理想的な混合状態での S_j の期待値は次式によって求められる.

$$\langle S_j \rangle = \sum_{\mathbf{m}} S_j(\mathbf{m}) P(\mathbf{m}, M_j) \quad (7)$$

ここでの総和記号は $\sum_i m_i = M$ を満たすようなゼロ以上のすべての m_i についての和を取ることを意味している. この期待値は局所領域内に含まれる原子数 M および各原子種のモル分率 c_i のみによって決まり, 本研究における等モル分率 ($c_i = 1/n$) の 5 元合金系 ($n = 5$) においては $M = 5, 6, 7, 8, 9$ に対してそれぞれ $\langle S_j \rangle = 1.12, 1.20, 1.26, 1.31, 1.35$ の値が得られる. ここで, $\langle S_j \rangle$ は M とともに増大し $\ln n \simeq 1.60$ に漸近する.

本研究では, S_j を上記の期待値で規格化した量 S_j/S_j^* の系全体での平均値

$$\bar{s} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{S_j}{\langle S_j \rangle} \quad (8)$$

を系全体の混合の指標として用い, 原子混合度と呼ぶことにする. この $\bar{s}$ が 1 に近いときには理想的な混合状態を, 1 よりも小さい値を取る場合には相分離のように偏って配置されていることを意味する. さらに, 系全体の混合度合いだけでなく, 規則原子および不規則原子それぞれに対する混合度も計算する. このときには, 無秩序変数が $D_j \leq 1$ となる

Fig. 2 Disorder parameter $\bar{D}$ (squares) and the ratio of ordered atoms N_O/N (circles) as a function of atomic size difference δ . Phase transition from crystal to amorphous phase occurs between $6.15 \leq \delta_c \leq 14.38$.

N_O 個の原子全体に対して平均化して得られる原子混合度を規則原子全体の混合度 $\bar{s}_O$ とし, $D_j > 1$ となる N_D 個の原子に対する s_j の平均値を不規則原子全体の混合度 $\bar{s}_D$ とする.

3 結果と考察

3.1 原子半径差 δ と組織の関係

異なる原子半径差 δ をとる 10 種類の原子モデルを用いて作成された 10 個の液体急冷モデルに対して, 無秩序変数および原子混合度を計算した. この結果から, δ と固体構造の関係を議論する事で本研究の原子モデルが HEA の妥当なモデルであることを検証し, さらに粒界を構成する原子の組成比率に注目することで粒界偏析が起こり得ることを示す. なお, 本論文では, 規則原子として分類される原子の割合が高い解析モデルを結晶相 (Crystal phase) として分類し HEA として見なす. 一方で不規則原子として分類される原子の割合が高い解析モデルを非晶質相 (Amorphous phase) であると分類する.

3.1.1 結晶相から非晶質相への固体構造の遷移 Fig. 2 に, 液体急冷モデルにおける無秩序パラメータ $\bar{D}$ と原子半径差 δ の関係および, 規則原子の数比率 N_O/N と原子半径差 δ の関係を示す. これより, δ の増加に伴い $\bar{D}$ は増加し, 規則原子の割合は減少する傾向が確認できる. この傾向は $6.15 \leq \delta \leq 14.38$ で急激に強くなっており, この領域内において結晶相から非晶質相へ遷移する転移点 δ_c の存在があると考えられる.

このように結晶および非晶質相として判定された解析モデルの組織構造の詳細を見るために, $\delta = 2.06, 8.21, 14.38$ をとる 3 種類の液体急冷モデルの一部のスナップショットを Fig. 3 に示した. 図の (a), (b), (c) では原子種によって色付けをしており, 原子半径が大きいもののほど白色に近くなるように着色している. これより, 一見すると 5 種類の原子は明確な偏りを示しておらず, δ に関わらず全体としては混ざり合っているように観察される. 一方で同図の (d), (e), (f) ではこれらと同じ原子配置に対して, 無秩序変数 D_j を用いて色付けをしている. 図に示されるように δ の増加に伴い, 大きな D_j を持つ原子が増加していることがわかる. Fig. 2 で

Fig. 3 Atomic configurations after thermal treatment: (a)(d) $\delta = 2.06$, (b)(e) $\delta = 8.21$, (c)(f) $\delta = 14.38$. Atomic colors in (a)(b)(c) and in (d)(e)(f) represent the atomic size and disorder variable D_j , respectively.

結晶相と判定された $\delta = 2.06$ をとるモデルでは不規則原子は粒界を構成する原子となっており, $\delta = 8.21$ では粒界の幅が広がっていることが確認できる. 非晶質相と判定された $\delta = 14.38$ では, 実際にほとんどの原子構造が明らかに三角形格子からずれていることが確認できる. これらの結果から, 原子半径差 δ の増加に伴い局所的な原子構造には秩序がなくなり, 次第に不規則な構造に遷移していくことが確認できる.

この液体急冷モデルで得られた結晶相から非晶質相への転移領域は, Ye らによる実験結果 ($\delta_c \approx 8$)¹³⁾ とよく一致している. このことから, 本研究で導入した原子間ポテンシャルを用いた 2 次元原子シミュレーションにおいても, 原子半径差 δ と組織 (とくに粒界) の関係を検討することが可能であると判断できる.

3・1・2 粒界を構成する原子の特徴組成 ここでは, 規則原子および不規則原子と判定された原子種の割合について検討することで, 粒界を構成する原子種の組成に偏りがあることを調査する.

Fig. 4 に, 液体急冷モデルにおいて (a) 規則原子および (b) 不規則原子と分類された原子種の数比率と原子半径差 δ の関係を示す. 図中の 5 種類のプロットはそれぞれ 5 つの原子種 (element) に対応し, その原子種番号 α が大きいほどその原子種の原子半径は大きい.

まず, 結晶相について検討する. この範囲内では, 不規則原子は粒界を構成する原子に対応することを注記しておく. Fig. 4(a) より, この範囲では規則構造をとる原子種の組成比率には大きな偏りは発生していないことがわかる. 一方で, Fig. 4(b) より, $\delta < 8.21$ の範囲で不規則構造をとる原子種 (すなわち粒界を構成する原子種) の組成は大きな偏りを示しており, 最小と最大の原子半径をもつ原子種の割合が高くなっている. このことから, 熱処理により作成した HEA の粒界には, 原子半径の異なる原子種が均等に存在するのではなく, 最小と最大の半径をもつ原子種が粒界に偏析していることが示唆される. またその偏析傾向は δ の増加に伴い顕著になっている. この偏析傾向は粒界に存在する自由体積の大きさに応じて生じていると推測できるが, その定量的な評

Fig. 4 Each element ratio of (a) ordered atoms and (b) disordered atoms as a function of atomic size difference δ . Grain boundaries (disordered atoms) in crystal phases less than δ_c consist mainly of the two elements with minimum and maximum atomic size.

価は今後の検討課題とする.

$\delta > 8.21$ の範囲では不規則原子と分類される原子種の組成はほぼ等比率になっていることがわかる [Fig. 4(b)]. これは母相が非晶質相となるため [Fig. 2], 全体が不規則原子とみなされるようになることから理解できる. 一方で, 規則原子を構成する原子種は, δ の増加に伴い最小原子半径をもつもの (element 1) が支配的になっているが [Fig. 4(a)], これは非晶質領域に原子種 1 からなる規則構造の析出物が生じるためである.

3・1・3 粒界近傍領域における原子混合 前節で HEA の粒界は, 5 種類の原子種によって均等に構成されているのではなく, その組成には偏りがあることが理解できた. ここでは本論文で導入した原子混合度 $\bar{s}$ を用いて, 粒界近傍で各原子がその第 1 隣接原子とどの程度混ざり合っているかを定量的に評価する.

Fig. 5 に, 各解析モデルにおける規則原子, 不規則原子ごとの原子混合度 $\bar{s}_O$, $\bar{s}_D$ と原子半径差 δ の関係を示す. 大きな傾向として結晶相では $\bar{s}_O > \bar{s}_D > 1$, 非晶質相では $\bar{s}_D > 1 > \bar{s}_O$ であることがわかる. 結晶相における不規則原子が粒界を構成する原子であることを思い出すと, HEA の粒界は結晶領域に比べて相対的に相分離状態に近くっており, 同種の原子が隣接するようにして粒界を構成する傾向をもつことがわかる. その傾向は $\delta = 4.12$ で最も顕著となり, その後 δ の増加に伴い $\bar{s}_D$ は 1 に近づく. さらに非晶質相では $\bar{s}_D$ は 1 を超え, 理想混合状態よりも過剰に混ざり合っている状況になっている.

$\delta = 4.12$ で $\bar{s}_D$ が最小値を示す理由は, 粒界領域の幅と関係があると推測できる. 通常の結晶粒界の幅は 1~3 原子程度であり, 結晶方位差にその粒界構造は強く影響を受ける. このような粒界は結晶方位差に起因する固有のフラストレーションを有するが, 原子サイズにばらつきがある場合は, 特定のサイズの原子種が偏析することでこれを緩和することができる. その結果, $\bar{s}_D$ は低下する. しかしながら, さらに δ が増大すると, 不規則構造がより安定化するため

Fig. 5 Relationship between atomic mixing ratios, $\bar{s}_O$ for ordered atoms and $\bar{s}_D$ for disordered atoms, and atomic size difference δ .

粒界領域の幅は厚みを増し、その内部には結晶方位差とは無関係な不規則構造をとる領域が生まれる [Fig. 3(d)(e)]. このような内部領域の不規則性は、結晶方位差に起因するフラストレーションを吸収することができるため、 δ が十分大きい領域では、粒界に原子が偏析する必要がなくなり、結果として $\delta = 4.12$ で $\bar{s}_D$ は最小値をとるのであると考えることができる。

3・1・4 HEA の粒界に対する原子半径差の影響 上記の結果から、HEA の粒界に対して原子半径差 δ は以下のような影響を持つことがわかった。

- δ の増加に伴い HEA の粒界を構成する原子種の組成は、最小または最大原子半径をもつ原子種の割合が多くなる。
- δ の増加に伴い HEA の粒界を構成する原子には相分離のような偏りが生じており、理想混合状態とは異なっている。

このように、HEA の粒界は一般的な単相の粒界とは異なり粒界の組成原子種に偏りが見られる。この偏析が HEA の力学特性に及ぼす影響を検討するために、次節では HEA の粒界から転位が放出する現象を検討する。

3・2 粒界構造が転位放出能力に及ぼす影響

HEA の粒界から転位が放出する現象を調査するためには、様々な原子半径差 δ に対して結晶学的に同じ粒界で比較を行う必要がある。このために、ハイブリッド MC/MD 法を実行することによって、同一方位差・同一形状の粒界を含み δ のみが異なるような原子で構成される円環状粒界モデルを作成する。これによって得られたモデルに対して MD 法で圧縮変形シミュレーションを実施し、粒界偏析が転位放出に及ぼす影響を明らかにする。

3・2・1 円環状粒界モデルの粒界構造特性 HEA の粒界からの転位放出現象を調べる前に、ハイブリッド MC/MD 法で得られる円環状粒界モデル内の粒界が、前節の液体急冷モデル内の粒界と同じような組成特性を有しているかについて確認を行う。

Fig. 6 に、 $\delta = 2.06$ をとる原子モデルに対して $T = 300, 1000, 2000$ K でハイブリッド MC/MD 法を適用したときの、

Fig. 6 Potential energy changes of the HEA model with $\delta = 2.06$ at different temperatures.

解析モデルの全ポテンシャルエネルギーの変化を示す。モンテカルロステップの増加に伴いポテンシャルエネルギーは減少するが、その減少速度は徐々に減少し飽和しようとする傾向が見られる。解析温度が低いほどその減少速度は大きく飽和値は低くなることが確認できる。この挙動は、低温であるほどエネルギーを優先した原子配置を取ろうとし、高温下では配置のエントロピーの寄与が大きくなることを反映していると解釈できる。

Fig. 7 に、円環状粒界モデルの粒界を構成する原子（不規則原子）の組成比率と原子半径差 δ の関係を示す。ここで、 $\delta = 0$ においても、粒界を形成する原子種は等比率になっていないが、これは粒界を形成する原子の個数が少なくなっていることに起因した揺らぎである。Fig. 7(a) は $T = 300$ K の結果である。これより、解析温度が低い状態の粒界では、 δ の増加に伴って最小および最大原子半径をもつ原子種の存在比率が高くなることがわかる。一方でより解析温度の高い状態 ($T = 2000$ K) においては、同様の偏析傾向が確認できるもののその傾向は小さくなっている [Fig. 7(b)]. これより、HEA の粒界偏析の傾向は δ だけでなく、解析温度にも

Fig. 7 Each element ratio of disordered atoms as a function of atomic size difference δ at (a) 300 K and (b) 2000 K after hybrid MC/MD simulations. Disordered atoms consisting of grain boundaries are mainly composed of the two elements with minimum and maximum atomic size at 300 K, but the ratio decreases at 2000 K.

Fig. 8 Relationship between atomic mixing ratios $\bar{s}_D$ for disordered atoms and atomic size difference δ at three different temperatures after hybrid MC/MD simulations. The deviation of atomic compositions at GBs becomes more pronounced as temperature decreases.

依存していることが理解できる。このことは、自由エネルギーに対するエントロピーの寄与が温度に比例することから、自然に理解できる。

Fig. 8 に、 $T = 300, 1000, 2000$ K での粒界における原子混合度 $\bar{s}_D$ および原子半径差 δ の関係を示す。各 δ において、解析温度が低くなるほど $\bar{s}_D$ は減少しており、HEA の粒界は局所構造が同種原子で構成される傾向を持つことがわかる。またこの $\bar{s}_D$ は $\delta \approx 4$ において極小値をとっており、液体急冷モデルでの傾向と一致している [Fig. 5]。この $\bar{s}_D$ の低下は、粒界が特定の原子種により形成される粒界偏析に起因することが、Fig. 9 のスナップショットからも確認できる。

Fig. 9 は、 $\delta = 4.12$ をとるモデルにおける粒界の原子構造である。同図 (a) より、 $T = 300$ K での粒界には最小サイズの原子種 (黒色) と最大サイズの原子種 (白色) が多く含まれており、更に同種の原子同士が隣接する傾向が見られる。これに対して同図 (b) の $T = 1000$ K の粒界ではその傾向は小さくなっており、温度によって偏析効果が左右されることが改めて確認できる。

このようにハイブリッド MC/MD 法を用いて得た円環状粒界モデルの粒界は、HEA の構造特性を再現する液体急冷モデルの粒界特性とよく一致していることから、この円環状粒界モデルは HEA の粒界からの転位放出現象を解析するためのよいモデルとなることが結論できる。

Fig. 9 Temperature dependence of atomic compositions at grain boundaries in the HEA model with $\delta = 4.12$ at (a) 300 K and (b) 1000 K. At the lower temperature, the grain boundary contains many black (minimum atomic size) and white (maximum atomic size) colored atoms.

Fig. 10 Influence of the deviation of atomic composition ($\bar{s}_D$) on the critical stress to dislocation emission from grain boundaries (σ_{ys}/E). Open and solid symbols represent results by y -directional and x -directional compressive deformation tests, respectively. Plots of (a) and (b) correspond to the grain boundaries in Fig. 9 (a) and (b). Solid line represents an approximation line.

3・2・2 HEA の粒界と転位放出能力の関係 ハイブリッド MC/MD 法で得られた円環状粒界モデルに対して、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、解析温度 1 K で単軸方向に圧縮荷重を加え、粒界から転位が放出されたときの圧縮応力 σ_{ys} を測定する。ここでは粒界を構成する組成原子種の偏りを示す原子混合度 $\bar{s}_D$ と σ_{ys} の関係を検討する。なお、 δ が異なると解析モデルの弾性定数も変化するので、各応力ひずみ曲線の傾きからヤング率 E を算出し、 σ_{ys} を E で正規化した上で、異なる δ のモデル間での比較を行う。ヤング率は変形開始からひずみ $\epsilon = 0.2\%$ までの σ_{ys} を一次関数でフィッティングして得た値である。

Fig. 10 に、粒界から転位が放出されたときの正規化応力 σ_{ys}/E と粒界の原子混合度 $\bar{s}_D$ の関係を示す。プロットの形状の違いは原子半径差 δ 、大きさの違いはハイブリッド MC/MD シミュレーションにおける解析温度の違いであり、白抜き、黒塗りのプロットはそれぞれ y 方向、 x 方向の単軸圧縮において得られる値を意味している。なお、Fig. 9(a), (b) は、それぞれ Fig. 10 中のプロット (a), (b) のモデル中のスナップショットである。ここでグラフ中の直線はプロットデータから作成した近似直線である。Fig. 10 より、 $\bar{s}_D$ が小さくなるに伴い σ_{ys}/E が大きくなる傾向がみられる。つまり、HEA の粒界を構成する原子種の組成が不均質になり、粒界偏析が発生することで粒界から転位が放出しにくくなることを意味している。一方で、Fig. 10 のプロットからは、 δ と σ_{ys}/E の間に明確な相関は確認できないことに注意が必要である。このことは、粒界から転位が放出する現象は、原子半径差 δ のみでは整理できず、粒界の局所的な組成の偏りが重要な因子であることを意味している。

ここで、粒界の局所的な組成の偏りは温度に依存して変化しうることを思い出そう [Fig. 8]。このことは、HEA に熱処理を加えることで粒界の組成が変化することを意味しており、結果的に粒界を介した塑性現象を制御できる可能性が示唆される。

Fig. 10 より、 x 方向圧縮に対して y 方向圧縮の σ_{ys}/E は

$\bar{s}_D$ に鈍感である。本解析において粒界から放出される転位のバーガースベクトルがそれぞれの圧縮方向で反対符号となるが、一般的に粒界に存在する粒界転位と放出する格子転位のバーガースベクトルの関係は、転位放出現象に強く影響する⁷⁾。そのため x, y 方向の傾向が異なる原因として、今回用いた粒界を構成する粒界転位成分が考えられるが、円形粒界を用いたため非対称成分を多く含み粒界転位成分の特定が困難であった。今後粒界転位を特定できる対称傾角粒界等を用いて粒界偏析と粒界転位成分が転位放出現象に及ぼす影響を定量的に検討を加えていく。

4 結言

本論文では、ハイエントロピー合金 (HEA) の粒界から転位が放出する現象に対して、粒界を構成する原子種の組成比率の偏りが及ぼす影響を原子シミュレーションを用いて検討した。様々な原子半径差を有する HEA モデルを構築するために 2 次元問題に単純化し、原子間距離を調整可能な 2 体力ポテンシャルを用いて 5 元系合金モデルを表現した。得られた結果として、原子半径差が大きな HEA モデルほど、内部の粒界は最小および最大原子半径をもつ原子種から構成され、更に粒界組成に偏りが生じる傾向を確認した。粒界から転位を放出するために必要な応力は粒界組成の偏りが大きくなるほど大きくなり、HEA の粒界を介した塑性現象は粒界組成に強く影響を受けることを明らかにした。

本研究は、科学研究費補助金新学術領域 (課題番号 JP18H05453) の支援を受けて行われたものであり、ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight and A.J.B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multi-component alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 375-377, pp. 213-218 (2004).
- 2) J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, pp. 299-303 (2004).
- 3) N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui and E. P. George, "Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy - A scaling factor to predict solid solution strengthening", *AIP Advances*, Vol. 6, pp. 125008(1-8) (2016).
- 4) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George and R. O. Ritchie, "A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications", *Science*, Vol. 345, pp. 1153-1158 (2014).
- 5) D. Wolf, "Structure-energy correlation for grain boundaries in F.C.C. metals—I. Boundaries on the (111) and (100) planes", *Acta Metallurgica*, Vol. 37, pp. 1983-1993 (1989).
- 6) M.A. Tschopp, G.J. Tucker and D.L. McDowell, "Structure and free volume of $\langle 110 \rangle$ symmetric tilt grain boundaries with the E structural unit", *Acta Materialia*, 55, pp. 3959-3969 (2007).
- 7) T. Shimokawa, "Asymmetric ability of grain boundaries to generate dislocations under tensile or compressive loadings", *Physical Review B*, Vol. 82, p. 174122 (2010).
- 8) L. Li, Z. Li, A. K. da Silva, Z. Peng, H. Zhao, B. Gault and D. Raabe, "Segregation-driven grain boundary spinodal decomposition as a pathway for phase nucleation in a high-entropy alloy", *Acta Materialia*, Vol. 178, pp. 1-9 (2019).
- 9) K. G. Pradeep, N. Wanderka, P. Choi, J. Banhart, B. S. Murty and D. Raabe, "Atomic-scale compositional characterization of a nanocrystalline AlCrCuFeNiZn high-entropy alloy using atom probe tomography", *Acta Materialia*, Vol. 61, pp. 4696-4706 (2013).
- 10) Y. Zou, P. Okle, H. Yu, T. Sumigawa, T. Kitamura, S. Maiti, W. Steurer and R. Spolenak, "Fracture properties of a refractory high-entropy alloy: In situ micro-cantilever and atom probe tomography studies", *Scripta Materialia*, Vol. 128, pp. 95-99 (2017).
- 11) D. Farkas and A. Caro, "Model interatomic potentials and lattice strain in a high-entropy alloy", *Journal of Materials Research*, Vol. 33, pp. 3218-3225 (2018).
- 12) S. Fang, X. Xiao, L. Xia, W. Li and Y. Dong, "Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 321, pp. 120-125 (2003).
- 13) Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu and Y. Yang, "High-entropy alloy: challenges and prospects", *Materials Today*, Vol. 19, pp.349-362 (2016).
- 14) P. M. Morse, "Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels", *Physical review*, Vol. 34, pp.57-64 (1929).
- 15) S. Toxvaerd and J. C. Dyre, "Communication: shifted forces in molecular dynamics", *Chemical physics*, Vol. 134, p. 081102 (2011).
- 16) M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer simulation of liquids", Oxford University Press, New York (1987).
- 17) M. Parrinello and A. Rahman, "Crystal structure and pair potentials: A Molecular-Dynamics Study" *Physical Review Letters*, Vol. 45, pp. 1196-1199 (1980).
- 18) T. Hamanaka and A. Onuki, "Transitions among crystal, glass, and liquid in a binary mixture with changing particle-size ratio and temperature", *Physical review E*, Vol. 74, pp.011506(1-7) (2006).
- 19) M. Camesasca, M. Kaufman and I. M. Zloczower, "Quantifying fluid mixing with the Shannon entropy", *Macromolecular theory and simulations* 15, pp.595-607 (2006).