

# 修士論文

## ナノ多結晶体の内部不均一性に関する 局所格子不安定性解析

指導教員：富田 佳宏

067T395N 樋口 昌宏

2008 年 2 月

神戸大学大学院 自然科学研究科 博士課程前期課程 機械工学専攻

# Master's Thesis

## Local Lattice Instability Analysis on Inhomogeneity in Nano-Polycrystals

Masahiro HIGUCHI

February 2008

Department of Mechanical Engineering,  
Graduate School of Science and Technology,  
Kobe University, Kobe, Japan

# 要約

内部不均一を有する系の変形挙動を，原子弾性剛性係数  $B_{IJ}^\alpha$  の正值性の観点から議論する研究の一環として，2次元状解析モデルで結晶粒形状および寸法の異なるナノ多結晶を対象とした種々の分子動力学シミュレーションを行った．まず，無負荷平衡状態における系の  $\det B_{IJ}$  および局所の  $\det B_{IJ}^\alpha$  の平均が，結晶粒形状や寸法でどのように変化するかを調べた．次に，結晶寸法を変えたナノ多結晶の単軸引張シミュレーションを行い，0.2% 耐力には粒形状および寸法の影響が少ないこと，ポロノイ分割した多結晶では，最大応力が粒径 10nm 近傍でピークとなること，等を明らかにした．最後に，引張変形下における不安定原子の物理的描像を明らかにするため，結晶寸法約 10nm のナノ多結晶について， $\det B_{IJ}^\alpha$  の正負および局所構造の対称性から同定した fcc, hcp, その他の欠陥 (other) で原子を分類して，その割合および応力変化を詳細に検討した．その結果，(1) 無負荷における  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の不安定原子の多くは other である，(2) fcc, other の不安定原子は無負荷で応力 0 であるのに対し，粒界部の小数の不安定 hcp 原子が高い静水圧引張応力を示す，(3) 0.2% 耐力ひずみを超えると，粒内に積層欠陥が発生するため fcc hcp の間で割合の変化を生じるが，other はほとんど変わらない，(4) 0.2% 耐力ひずみを超えると other の不安定原子のみが増加する．これは構造上「非結晶」な原子の割合は変わらないまま，それらの原子が不安定となっていくことを意味する，(5) (2) で述べた不安定 hcp 原子の応力は常に他より高いが，0.2% 耐力ひずみを超えると急減した．これは3次元のナノ多結晶ではみられず，また2次元でも引張方向に垂直な粒界のないナノ多結晶ではみられない，等を明らかにした．

# Summary

As a series of studies which discuss the deformation behavior of inhomogeneous systems based on the positive definiteness of atomic elastic stiffness coefficients,  $B_{IJ}^\alpha$ , we have conducted several molecular dynamics simulations on nano-polycrystals with different grain shapes and sizes, as the two-dimensional model. First, we have discussed the change in  $\det B_{IJ}$  for the whole the crystal and the average of  $\det B_{IJ}^\alpha$  by grain shape and size before loading. Then, the several nano-polycrystals with different grain sizes are subjected to uniaxial tension, revealing that 0.2% proof stress is not influenced by the grain shape and size, and the polycrystals with Voronoi grains show the highest maximum stress at the grain size of 10nm. The last, in order to clarify the physical meaning of unstable atoms under tensile deformation, we have classified all the atoms by the positive/negative of  $\det B_{IJ}^\alpha$ , and local crystallographic structures, i.e. fcc, hcp, and the other defect judged by CNA, in the simulations of polycrystals with grain size of 10nm. It reveals the followings; (1) many of the negative  $\det B_{IJ}^\alpha$  atoms at  $\varepsilon_{yy} = 0$  are neither fcc nor hcp, but the other disordered defects, (2) the initial residual stresses on the unstable fcc and unstable other defects are zero at  $\varepsilon_{yy} = 0$ . On the other hand, the fraction of the unstable hcp atoms is very small but shows very high positive hydrostatic stress, (3) beyond the strain of 0.2% proof stress, stacking faults are emitted from grain boundaries leading to the change in the ratio between fcc and hcp atoms. The ratio of the other defects stays almost constant throughout tension, (4) the number of unstable atoms increase only in the other defects, after the strain for 0.2% proof stress. This means that the ratio of the other defects does not change, but the stable  $\rightarrow$  unstable transition takes place in the defects, (5) the unstable hcp atoms always show highest stress during tension, while the stress shows rapid drop at the strain of 0.2% proof stress. This stress drop is not observed neither in the three-dimensional nano-polycrystals nor in the two-dimensional polycrystals which have no grain boundary normal to the tensile direction.

# 目次

第1章 緒論	1
第2章 解析手法	5
2.1 分子動力学法	5
2.2 原子埋め込み法ポテンシャル	6
2.3 速度スケージング法	8
2.4 領域分割による高速化手法	9
2.5 動径分布関数	11
2.6 ポロノイ分割	12
2.7 局所格子不安定性解析	13
2.7.1 弾性剛性係数と格子不安定性	13
2.7.2 原子応力ならびに原子弾性係数	13
第3章 無負荷平衡状態における局所格子不安定性	17
3.1 シミュレーション方法	17
3.1.1 解析モデル	17
3.1.2 結晶寸法の定義	19
3.1.3 初期緩和シミュレーション	20
3.1.4 アモルファス構造の作成ならびに構造評価	20
3.2 シミュレーション結果および考察	21
3.2.1 不安定原子の分布	21
3.2.2 不安定原子に生じる応力	24
3.2.3 粒界および結晶内部の不安定原子	25
3.3 結言	28

第4章 引張変形下の力学応答ならびに内部構造変化	29
4.1 シミュレーション方法	29
4.2 シミュレーション結果および考察	31
4.2.1 応力-ひずみ関係	31
4.2.2 0.2% 耐力および最大応力の結晶寸法依存性	32
4.2.3 引張変形時の原子構造変化	33
4.3 結言	35
第5章 引張変形下の力学応答と不安定原子の力学状態	36
5.1 解析モデルおよびシミュレーション方法	36
5.2 シミュレーション結果および考察	38
5.2.1 応力-ひずみ関係	38
5.2.2 不安定原子に生じる応力	39
5.2.3 結晶構造毎の応力変化	40
5.2.4 結晶構造と不安定原子	41
5.2.5 引張軸に垂直な粒界原子の力学状態	42
5.3 結言	44
第6章 結論	46
参考文献	48
関連講演論文	52
謝辞	67

# 第1章

## 緒論

物質を原子レベルで制御することで、革新的な材料・デバイスの開発を目指すナノテクノロジーが注目されている<sup>(1)-(3)</sup>。ナノテクノロジーの対象範囲はIT, バイオ, 医療など各種産業の広範な分野の基盤に関わるものであり, 今後の科学技術の発展に大きく寄与することからその重要性は非常に高い。材料分野においても, 新規機能材料の創製に向けナノテクノロジーに大きな期待が寄せられている。炭素原子単体でも多様な物質(グラファイト, ダイヤモンド, フラーレン, カーボンナノチューブ)が存在するように, 原子レベルでの構造変化は材料特性に大きな変化をもたらす。材料の微細組織を積極的に制御することで, 材料が持つ固有の特性を極限まで引き出そうという試みがなされている。金属材料におけるナノテクノロジーとしては, 結晶粒をナノメートルレベルまで微細化したナノ多結晶体が挙げられる。

ナノ多結晶体は1980年代の中頃に Gleiter らが10 ナノメートル以下の鉄の超微粉末から凝縮して作成したのが始まりとされる<sup>(4)</sup>。Gleiter らはX線散乱や Mössbauer 効果, 磁気測定等を通して, 従来の粗大結晶粒からなる多結晶体とは異なる新しい固体構造を持つことを報告している。実際, ナノ多結晶体は特異な力学特性を示すことが知られている。従来の粗大粒からなる多結晶体では, 結晶粒を微細化すると転位運動の障害となる結晶粒界の割合が増加し, 低温において降伏応力や変形応力が増加する硬化現象を生じる。この硬化現象は Hall-Petch の関係として古くから経験的に知られている。しかしながら, ナノサイズまで微細化した多結晶体では, 図 1.1 に模式的に示すように, 逆に軟化する逆 Hall-Petch の関係が報告されている<sup>(5),(6)</sup>。Chokshi らは

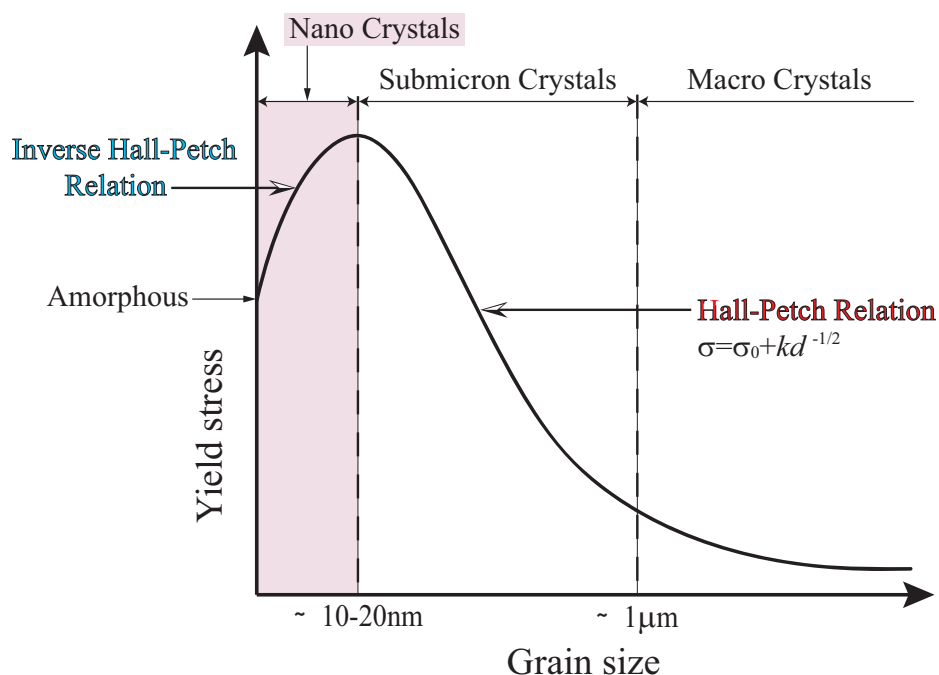


Fig.1.1 Change in yield stress by grain size.

ナノ結晶構造を有する Cu および Pd の試験片に対して硬さ試験を行い、6 ~ 16nm の粒径範囲で微細化に伴う軟化現象を確認した<sup>(5)</sup>。また、McFadden らは Ni, Al 合金 (1420-Al) および Ni<sub>3</sub>Al のナノ多結晶体について超塑性の検討を行い、Ni はこれまでよりも 470K 低い  $0.36T_m$  (ここで、 $T_m$  は融点) で、また Ni<sub>3</sub>Al についてはミクロ結晶性領域よりも 450K も低い温度で超塑性を示すことを報告している<sup>(7)</sup>。Al 合金についても  $1 \times 10^{-1} 1/s$  という高ひずみ速度条件下で超塑性が発現する。过らは ARB 法による強ひずみ加工を用いて作成したサブミクロンサイズの種々の Al 多結晶体について単軸引張試験を行い、耐力およびひずみ硬化指数に Hall-Petch の関係を確認したが、粒径  $1\mu m$  以下では延性の低下が生じることを報告している<sup>(8)</sup>。これらナノ多結晶体特有の力学特性の発現は、粒界割合の増大による粒間変形の促進によって、従来の粗大粒多結晶体とは異なる独自の变形メカニズムを持つためと考えられている。

試料作製および実験観察の困難さを避け、またモデルを単純化することで支配的なメカニズムを切り分けるには、分子動力学法に代表される計算機シミュレーションが有効である。Schjøtz らは、分子動力学法により Cu ナノ多結晶体の単軸引張解析を行



い、粒界領域の体積占有率の増加がナノ多結晶体を軟化させることを報告している<sup>(9)</sup>。中谷らは Al ナノ多結晶体について、積層欠陥の生成を伴う部分転位によるすべりが主たる変形を担うことを確認し、粒の回転に伴う変形集合組織の発現について報告している<sup>(10)</sup>。Van Swygenhoven らは、大角粒界と小角粒界をそれぞれ多く含む 2 種類の Ni について、粒径 3~12nm の範囲で、密度、粒界密度および過剰エンタルピーを比較し、個々の粒界特性が塑性変形下の挙動に大きく影響する可能性を示している<sup>(11)</sup>。下川らは、六角形粒を有する粒径 5~80nm の Al ナノ多結晶体について単軸引張解析を行い、粒内変形および粒間変形に対する変形抵抗の関係から、最高強度を実現する最適粒径は 30nm 近傍であることを報告している<sup>(12)</sup>。

著者らのグループでは、局所格子安定性<sup>(13)</sup>という独自の視点から、ナノ多結晶体やアモルファス等の内部不均一を有する系の力学応答を議論してきた<sup>(13)-(21)</sup>。局所格子安定性は、各原子位置におけるエネルギーの空間勾配に相当する物理量(原子弾性剛性係数  $B_{IJ}^{\alpha}$ )の正值性を議論するもので、 $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$  の正負で単結晶表面からの転位の発生<sup>(13),(16)</sup>や微視的へき開の発生<sup>(14)</sup>、ナノインデンテーションにおける圧子下の転位発生<sup>(22)</sup>などが評価できることが示されている。3次元立方体セルをボロノイ分割または格子状に分割したナノ多結晶体と、アモルファスを対象とした詳細な検討では<sup>(18)-(21)</sup>、(1)無負荷平衡状態において  $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$  の「不安定な」原子は、ナノ多結晶体では静水圧引張状態に、アモルファスでは静水圧圧縮状態にあること、(2)ナノ多結晶体およびアモルファスいずれにおいても、 $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$  の原子は周囲よりも大きく変形し高い応力を示す「弱い」部分であること、等を明らかにしている。

本研究では、様々な結晶粒形状および寸法の Ni ナノ多結晶体について、薄板状セルに周期境界条件を適用した 2次元状モデルで検討する。3次元から 2次元への移行は、本質から逆行するように思われるかもしれないが、3次元では観察困難な内部の現象が 2次元にすることで観察が容易になること、Hall-Petch から逆 Hall-Petch への遷移粒径(10~20nm)が扱えること、等の利点がある。また 3次元から 2次元への単純化により、3次元との本質的違いが明確になるものと期待される。以下、各章の概略を示す。

第 2 章では解析手法について概説する。分子動力学法の基礎方程式を示し、原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルの概要について述べる。そして、

局所不安定性の評価を行うための局所格子不安定性解析について概説する．第3章では，種々の結晶寸法のナノ多結晶体およびアモルファスの作成と初期緩和シミュレーションを行った後，無負荷平衡状態における系ならびに局所の安定性を評価し，結晶寸法ならびに形状による変化を検討する．第4章では，寸法の違うナノ多結晶体の単軸引張シミュレーションを行い，0.2%耐力および最大応力の粒寸法依存性について検討する．第5章では， $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$ の基準だけでなく局所構造の対称性から結晶，非結晶そして積層欠陥等に分類して，引張変形下のナノ多結晶体中の不安定原子の物理的描像を明らかにする．最後に，第6章で本研究の総括を述べる．

## 第2章

### 解析手法

本章では，分子動力学法の基礎方程式を示し，本研究で原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルの概要について説明する．続いて分子動力学計算における温度制御のために用いた速度スケールリング法，領域分割による高速化手法について述べる．さらに，アモルファス金属の原子構造を解析するために用いた動径分布関数，また多結晶作成の際に用いたポロノイ分割について説明する．最後に，局所の安定性を評価するために用いた局所格子不安定性解析について概説する．

#### 2.1 分子動力学法

分子動力学法 (Molecular Dynamics Method; MD)<sup>(23),(24)</sup> は，系を構成する個々の原子についてニュートンの運動方程式

$$m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}^\alpha \quad (2.1)$$

を作成し，これを数値積分することによって全原子の運動を追跡する手法である．ここで  $t$  は時間， $\mathbf{r}^\alpha$ ， $m^\alpha$  はそれぞれ原子  $\alpha$  の位置ベクトル及び質量である．原子  $\alpha$  に作用する力  $\mathbf{F}^\alpha$  は，系全体のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  の空間座標についての勾配ベクトルとして次式のように求められる．

$$\mathbf{F}^\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2.2)$$

式 (2.1) の数値積分には，Verlet の方法<sup>(23)</sup> が簡便で高精度が得られるため MD 法で

はよく用いられる．時刻  $t + \Delta t$  と  $t - \Delta t$  での原子  $\alpha$  の位置ベクトル  $\mathbf{r}^\alpha(t \pm \Delta t)$  を Taylor 展開すると，

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.4)$$

となる．ここで， $\mathbf{v}^\alpha$  を時刻  $t$  における原子  $\alpha$  の速度とすると，

$$\frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} = \mathbf{v}^\alpha(t) \quad (2.5)$$

であり，式 (2.1) と式 (2.5) を，式 (2.3) および式 (2.4) に代入すると，

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^3) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) - \Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^3) \quad (2.7)$$

となる．両式の和と差をとると，

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) + \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^4) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + O((\Delta t)^3) \quad (2.9)$$

が得られる．これより，時刻  $t + \Delta t$  での位置ベクトルと  $t$  での速度は

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha(t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^4) \quad (2.10)$$

$$\mathbf{v}^\alpha(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t)\} + O((\Delta t)^2) \quad (2.11)$$

と求められる． $t + \Delta t$  での座標を求めるには2つの時刻  $t$  と  $t - \Delta t$  での座標が必要である．初期の計算 ( $t = 0$ ) では  $t = \Delta t$  での座標  $\mathbf{r}^\alpha(\Delta t)$  は式 (2.6) と初速度から求められる． $\mathbf{r}^\alpha(\Delta t)$  と  $\mathbf{r}^\alpha(0)$  が既知であれば，式 (2.10) を繰り返し適用することにより各粒子の座標を求められる．

## 2.2 原子埋め込み法ポテンシャル

式 (2.2) で示したように，原子  $\alpha$  に作用する力  $\mathbf{F}^\alpha$  は系のエネルギー  $E_{\text{tot}}$  をポテンシャルとして決定される．したがって，系のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  をいかに精

度よく評価するかが重要となる．量子力学に基づき，電子や原子核のハミルトニアンから系のポテンシャルエネルギーを精密に求めて原子の運動を追跡する第一原理分子動力学法も試みられているが，計算量が極めて膨大になるため，変形・破壊のような多数の原子の動的挙動への直接的な適用は困難である．そこで，原子間相互作用を簡略評価する原子間ポテンシャルが通常用いられる．

原子埋め込み法 (Embedded Atom Method ; EAM)<sup>(25),(26)</sup> は，Daw , Baskes らによって提案された原子間ポテンシャルであり，金属中の多体効果を良好に再現することから広く用いられている．EAM では密度汎関数理論に基づき，まず金属材料における系のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  は原子を価電子雲中に埋め込むエネルギーと原子間の 2 体間相互作用の和で与えられるとする．さらに，埋め込みエネルギーは埋め込む位置の電子密度にのみ依存すると仮定することによって，系全体のエネルギーは次式のように表す．

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} F_{\alpha}(\bar{\rho}_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \phi_{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.12)$$

ここで， $\bar{\rho}_{\alpha}$  は原子  $\alpha$  の位置における電子密度， $F_{\alpha}(\bar{\rho}_{\alpha})$  は電子密度  $\bar{\rho}_{\alpha}$  の位置に原子を埋め込むエネルギー， $\phi_{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})$  は距離  $r^{\alpha\beta}$  離れた原子  $\alpha$  と  $\beta$  のクーロン相互作用である．また， $\bar{\rho}_{\alpha}$  は周囲の原子  $\beta$  からの寄与  $\rho_{\beta}(r^{\alpha\beta})$  の重ね合わせで与えられると仮定し

$$\bar{\rho}_{\alpha} = \sum_{\beta(\neq\alpha)}^{\text{neighbor}} \rho_{\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.13)$$

で評価する．

Voter ら<sup>(27),(28)</sup> は Ni 単結晶に対して昇華エネルギー，空孔形成エネルギー，弾性定数，格子定数等へのフィッティングを行い， $\rho(r)$ ， $\phi(r)$  について以下の関数形を提案している．

$$\rho(r) = S r^6 (e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}) \quad (2.14)$$

$$\phi(r) = D \{1 - \exp[-\alpha (r - R)]\}^2 - D - 2 g \rho(r) \quad (2.15)$$

式中のパラメーターの値は表 2.1，2.2 に示す． $F_{\alpha}(\bar{\rho}_{\alpha})$  は原論文<sup>(29)</sup> と同様に Rose らの凝集エネルギー関数<sup>(30)</sup> を用いて数値的に求め，3 次のスプライン関数によりフィッ

ティングした．フィッティング範囲は  $0.0 \leq \bar{\rho} \leq 1.0$  で，スプラインノードの間隔は  $\Delta\bar{\rho} = 0.01$  とした．

Table 2.1 Potential parameters for  $\rho(r)$ .

	$\beta (\text{\AA}^{-1})$	$S$
Ni	3.6408	1.0000

Table 2.2 Potential parameters for  $\phi(r)$ .

	$D (\text{eV})$	$\alpha (\text{\AA}^{-1})$	$R (\text{\AA})$	$g (\text{eV } \text{\AA}^3)$
Ni-Ni	1.5335	1.7728	2.2053	6.5145

## 2.3 速度スケーリング法

分子動力学法における温度制御には，もっとも簡単で直接的な方法として速度スケーリング法<sup>(23),(24)</sup>がよく用いられる．熱統計力学より系の運動エネルギー  $K$  は次のように系の温度と関連づけられる．

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.16)$$

ここで， $m^{\alpha}$  は原子  $\alpha$  の質量， $\mathbf{v}^{\alpha}$  は原子  $\alpha$  の速度， $N$  は系の全原子数， $k_B$  はボルツマン定数， $T$  は系の温度である．式(2.16)より，系の温度  $T$  は原子速度を用いて，次のように求められる．

$$T = \frac{\sum m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha}}{3Nk_B} \quad (2.17)$$

設定温度が  $T_C$ ，式(2.17)より求めたある時刻の温度が  $T$  のとき，速度スケーリング法では，各原子の速度  $\mathbf{v}^{\alpha}$  を  $\sqrt{T_C/T}$  倍し設定温度  $T_C$  に近づける．ベルレ法では，

$$\Delta \mathbf{r}^{\alpha}(t + \Delta t) = \mathbf{r}^{\alpha}(t + \Delta t) - \mathbf{r}^{\alpha}(t) = \mathbf{r}^{\alpha}(t) - \mathbf{r}^{\alpha}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^{\alpha}(t)}{m} \quad (2.18)$$

を  $\sqrt{T_C/T} \Delta \mathbf{r}^{\alpha}(t + \Delta t)$  で置き換えることに相当する．平衡状態では，能勢の方法<sup>(23)</sup>など外部との熱のやりとりをする変数を考慮した拡張系の分子動力学法によって得られるカノニカルアンサンブルに一致することが示されている．

## 2.4 領域分割による高速化手法

式(2.12)からわかるように、 $N$ 個の原子からなる系では、 $E_{\text{tot}}$ の評価に $N \times (N-1)$ 回の原子対の計算が必要となる。一方、実際の結晶中では近接原子による遮蔽 (screening) 効果により第二近接距離程度より離れた原子はほとんど作用を及ぼさないことが知られている。このため、分子動力学計算では相互作用打ち切り (カットオフ) 半径  $r_c$  を導入し (図 2.1)、その半径内の原子からの寄与のみを考慮する。しかしながら、相互作用する原子対の検索に  $N \times (N-1)$  回の試行を要するため、系が大きくなるにつれ計算負荷が飛躍的に増加する。これを避けるために  $r_c$  よりひとまわり大きい半径  $r_{fc}$  (図 2.1) 内の原子をメモリーに記憶し、 $r_{fc}$  内での原子対の探索とすることによりオーダー  $N$  の計算に近づける方法 (粒子登録法<sup>(24)</sup>) がこれまでよく用いられてきた。しかしながら、粒子登録法では  $r_{fc}$  半径より外の原子が  $r_c$  内に達すると力の評価が適切でなくなるので、一定のステップ毎に登録粒子の更新 ( $N \times (N-1)$  回の探査) を行わなければならない。このため、系がある程度の規模以上に大きくなると、粒子登録による高速化は登録更新の負荷により打ち消される。

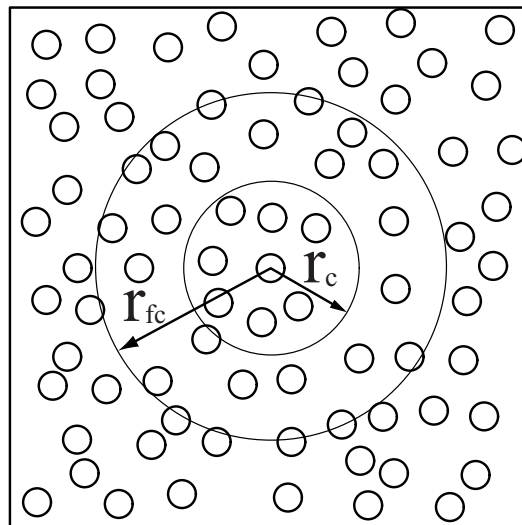


Fig.2.1 Schematic of bookkeeping method.

そこで本解析では計算負荷の増大なく効率よく  $r_{fc}$  内の原子対を探索可能な領域分割法を用いる．領域分割法では，まず図 2.2 に模式的に示すようにシミュレートする系をカットオフ距離程度の格子状に分割する．ある原子に作用する力を評価する際には，その原子が属する領域（図 2.2 の着色部）と隣接領域内（図 2.2 の斜線部）の原子からカットオフ距離内の原子を探索する．原子が属する領域は，位置座標を領域ブロックの辺長  $b_x, b_y$  で除した際の整数により判断できるので，領域分割そのものの計算負荷は小さい．領域分割法は，粒子登録法において登録更新の負荷が大きくなるような大規模な系の高速化に適している．

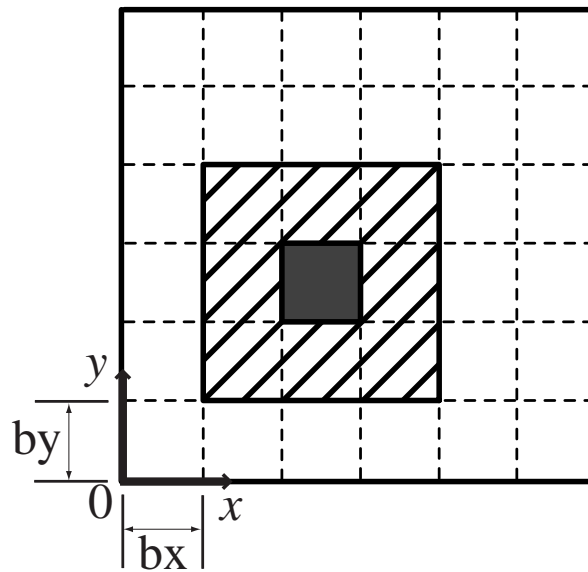


Fig.2.2 Schematic of domain decomposition.



## 2.5 動径分布関数

結晶のように規則的な格子配置を取らず、均質で一様とみなせる液体やアモルファスのような構造では、どの点をとってみても、原子の平均密度は同じである。つまり、一体の分布関数は場所によらず数密度  $N/V (\equiv \rho)$  に等しい一定値をとる<sup>(24)</sup>。

液体やアモルファス中の原子配置の特徴は、2体相関関数  $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  や動径分布関数  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  に現れる。 $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は2個の粒子を体積要素  $d\mathbf{r}$  と  $d\mathbf{r}'$  内に見出す確率が  $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$  に比例するように定義される。これに対し動径分布関数は1個の粒子が  $\mathbf{r}$  に存在するとき、位置  $\mathbf{r}'$  の体積要素  $d\mathbf{r}' = (dx', dy', dz')$  内に存在する平均粒子数を  $\rho g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}'$  に等しいとおくことによって定義される。 $d\mathbf{r}'$  内の平均粒子数  $\rho d\mathbf{r}'$  は体積要素  $d\mathbf{r}'$  の大きさが同じであれば、 $\mathbf{r}'$  をどこにとっても変わらない。ところが、位置  $\mathbf{r}$  に他の粒子が存在したとき、その影響が  $\mathbf{r}'$  に存在する粒子にどう現れるかを表わすのが  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  である。 $n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$  を体積  $V$  について  $\mathbf{r}'$  と  $\mathbf{r}''$  で積分した値が

$$\int \int n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')d\mathbf{r}'d\mathbf{r}'' = \frac{N!}{(N-2)!} \quad (2.19)$$

となるように規格化すると、 $g(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$  との間には  $N/V$  を一定に保って  $N \rightarrow \infty$  としたとき

$$n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \rho^2 g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.20)$$

の関係があることが示される<sup>(31)</sup>。均質等方で一様とみなせる場合、相対ベクトル  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}''$  をどのように平行移動したり回転させても  $n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$  は変わらないから  $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \equiv r$  のみの関数となる、つまり

$$g(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = g(r) \quad (2.21)$$

が成立する。また

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0 \quad (2.22)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (2.23)$$

の関係がある。(2.22)式はすでに粒子が存在する位置に他の粒子が入り込めなくなる  
こと、(2.23)式は2粒子が遠く離れると、互いに存在する影響がなくなってしまうこ  
とを示している。

MD 計算により得られた粒子の座標のデータから動径分布関数を求めるには以下の  
ようにする。 $n_k(r, t)$  を時刻  $t$  に粒子  $k$  を中心とした半径  $r - \Delta r/2$  と  $r + \Delta r/2$  の2球  
面ではさまれた球殻中の粒子数とする。 $n_k(r, t)$  の平均  $\langle n(r) \rangle$  を求めると<sup>(24)</sup>,

$$\langle n(r) \rangle = \rho g(r) 4\pi^2 \Delta r \quad (2.24)$$

であるので、これより  $g(r)$  が得られる。

## 2.6 ボロノイ分割

本研究では多結晶モデルの作成にボロノイ分割を用いる。ボロノイ分割とは平面上  
に配置された無数の点群において母点と呼ばれる幾つかの点を選び、点群内の点をど  
の母点に最も近いかによって分割する手法である。分割される領域のことをボロノイ  
領域と呼び、ボロノイ領域の境界線をボロノイ境界、またはボロノイ辺と呼び、その  
交点をボロノイ点と呼ぶ。ボロノイ分割の一例を図 2.3 に示す。

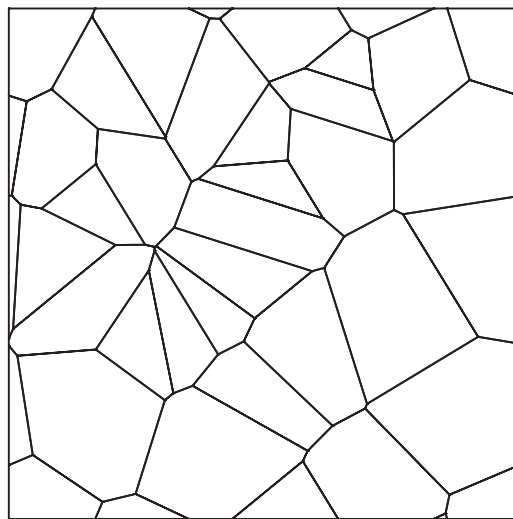


Fig.2.3 Voronoi division.

## 2.7 局所格子不安定性解析

### 2.7.1 弾性剛性係数と格子不安定性

応力  $\sigma_{ij}$  および弾性係数  $C_{ijkl}$  は，等温過程では

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right), \quad C_{ijkl} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right) \quad (2.25)$$

と定義される<sup>(32)</sup>．ここで， $F$  は Helmholtz の自由エネルギー（断熱過程では内部エネルギー  $U$ ）， $V$  は結晶の体積， $\eta_{ij}$  は平衡状態（無負荷とは限らない）からの仮想的な微小ひずみである．一方，無負荷平衡状態を基準とするひずみ  $\varepsilon_{ij}$  と応力  $\sigma_{ij}$  の関係は，2つの平衡状態間の変形を考えて導出される次の弾性剛性係数によって表される<sup>(32)</sup>．

$$\begin{aligned} B_{ijkl} &\equiv \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) \\ &= C_{ijkl} + (\sigma_{il} \delta_{jk} + \sigma_{jl} \delta_{ik} \\ &\quad + \sigma_{ik} \delta_{jl} + \sigma_{jk} \delta_{il} - 2\sigma_{ij} \delta_{kl})/2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

ここで， $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタである．すなわち， $B_{ijkl}$  は非線形弾性における応力-ひずみ関係の勾配を表す．Wang, Yip らは，ひずみの対称性を考慮したテンソル  $B_{ijkl}^{\text{sym}} \equiv (B_{ijkl} + B_{lkji})/2$  の正值性によって格子不安定性を評価することを提案している<sup>(33)</sup>． $\det B_{ijkl}^{\text{sym}} \geq 0$  であれば安定， $\det B_{ijkl}^{\text{sym}} < 0$  であれば不安定である．すなわち，変形抵抗の喪失点が不安定の物理的描像である．なお， $B_{ijkl}^{\text{sym}}$  は Voigt 対称性<sup>(32)</sup>を有するので， $B_{ijkl}^{\text{sym}}$  を Voigt 表記した  $6 \times 6$  行列  $B_{IJ}$  を用いれば上述の不安定条件は  $\det B_{IJ} < 0$  と表される．

### 2.7.2 原子応力ならびに原子弾性係数

局所の安定性を評価するための原子弾性剛性係数  $B_{IJ}^\alpha$  の算出に必要な微視的応力ならびに弾性係数は，各原子周りの微小ひずみに対するポテンシャルエネルギーの1次，2次変化量として導出される．

応力

簡単のため，結晶の内部エネルギー  $U$  が系全体のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  に等しいとする．このとき，応力は平衡状態からの微小ひずみ  $\eta$  に対するポテンシャルエネルギーの単位体積当たりの変化として与えられる<sup>(32)</sup>．

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij}} \quad (2.27)$$

ここで， $V$  は平衡状態における系の体積であり，下付添字のローマ文字はテンソルのデカルト座標成分を表す．(2.27) 式の微分を求めるため，平衡状態からの仮想的な均一変形を考える．結晶内の原子  $\alpha$  の位置ベクトルは仮想変形のヤコビ行列  $J$  によって

$$\mathbf{r}^\alpha = J \bar{\mathbf{r}}^\alpha \quad (2.28)$$

と変化する．ここで，「 $\bar{\cdot}$ 」は仮想ひずみによる変形前の値を示す．これより，原子  $\alpha$  と原子  $\beta$  の間の距離  $r^{\alpha\beta}$  には

$$(r^{\alpha\beta})^2 = \bar{r}_i^{\alpha\beta} G_{ij} \bar{r}_j^{\alpha\beta} \quad (2.29)$$

なる関係が成立する．ただし， $G_{ij} = J_{ki} J_{kj}$  である．仮想変形の Lagrange ひずみテンソル  $\eta_{ij}$  は

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} [G_{ij} - \delta_{ij}] \quad (2.30)$$

であり，その微小量

$$d\eta_{ij} = \frac{1}{2} dG_{ij} \quad (2.31)$$

と式 (2.29) の関係から次の関係が得られる．

$$\frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{\bar{r}_i^{\alpha\beta} \bar{r}_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (2.32)$$

これより EAM ポテンシャルにおける応力は次式で評価される

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial r^{\alpha\beta}} \right) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ [F'(\rho^\alpha) + F'(\rho^\beta)] \bar{\rho}'(r^{\alpha\beta}) + \phi'(r^{\alpha\beta}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ F'(\rho^\alpha) \bar{\rho}'(r^{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \phi'(r^{\alpha\beta}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

ここで，各原子位置における原子応力を

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{V/N} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ F'(\rho^{\alpha}) \tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \phi'(r^{\alpha\beta}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (2.34)$$

と定義すると，系の応力は

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N \sigma_{ij}^{\alpha} \quad (2.35)$$

となる．

弾性係数

弾性係数も応力と同様に  $U \approx E_{\text{tot}}$  の場合には

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \quad (2.36)$$

であるので，平衡状態からの仮想均一変形を考えると EAM ポテンシャルにおける弾性係数は以下ようになる．

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= \frac{1}{2V} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{kl}} \frac{\partial}{\partial r^{\alpha\beta}} \left( \sum_{\alpha}^N \sum_{\gamma(\neq\alpha)}^N \left\{ F'(\rho^{\alpha}) \tilde{\rho}'(r^{\alpha\gamma}) + \frac{1}{2} \phi'(r^{\alpha\gamma}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\gamma} r_j^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \right) \\ &= \frac{1}{V} \left[ \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N F'(\rho^{\alpha}) \left\{ \tilde{\rho}''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right. \\ &\quad + \sum_{\alpha}^N F''(\rho^{\alpha}) \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\gamma(\neq\alpha)}^N \tilde{\rho}'(r^{\alpha\gamma}) \frac{r_k^{\alpha\gamma} r_l^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \right\} \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ \phi''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right] \quad (2.37) \end{aligned}$$

応力と同様に，各原子位置における原子弾性係数を以下のように定義する．

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^{\alpha} &= \frac{1}{V/N} \left[ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N F'(\rho^{\alpha}) \left\{ \tilde{\rho}''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right. \\ &\quad + F''(\rho^{\alpha}) \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\gamma(\neq\alpha)}^N \tilde{\rho}'(r^{\alpha\gamma}) \frac{r_k^{\alpha\gamma} r_l^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \right\} \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ \phi''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right] \quad (2.38) \end{aligned}$$

これより，系の弾性係数は

$$C_{ijkl} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N C_{ijka}^{\alpha} \quad (2.39)$$

のように原子弾性係数の平均となる．

以上で定義した原子応力，弾性係数から，原子弾性剛性係数は以下で評価できる．

$$B_{ijkl}^{\alpha} = C_{ijkl}^{\alpha} + (\sigma_{il}^{\alpha}\delta_{jk} + \sigma_{jl}^{\alpha}\delta_{ik} + \sigma_{ik}^{\alpha}\delta_{jl} + \sigma_{jk}^{\alpha}\delta_{il} - 2\sigma_{ij}^{\alpha}\delta_{kl})/2 \quad (2.40)$$

Wang らによる提案<sup>(33)</sup>に従い，Voigt 対称性をもたせた  $B_{ijkl}^{\alpha\text{sym}} \equiv (B_{ijkl}^{\alpha} + B_{lkji}^{\alpha})/2$  を用いて安定性評価を行う．以降では  $B_{ijkl}^{\alpha\text{sym}}$  を Voigt 表記した  $B_{IJ}^{\alpha}$  を用いて原子弾性剛性係数を表す．

## 第3章

# 無負荷平衡状態における 局所格子不安定性

本章では，原子弾性剛性係数  $B_{IJ}^{\alpha}$  が負となった「不安定な」原子の分布および系全体としての剛性との関係を明らかにするため，結晶寸法および形状を様々に変えたナノ多結晶および，アモルファスの無負荷平衡状態について検討する．不安定原子の粒寸法による分布および割合の変化と不安定原子の応力状態，局所密度等について議論する．

### 3.1 シミュレーション方法

#### 3.1.1 解析モデル

図 3.1 に模式的に示すように，大きさ  $53.89\text{nm} \times 54.87\text{nm} \times 1.74\text{nm}$  の薄板状セルを解析領域とする．この薄板状セルを，周期境界条件の下で 2 次元ボロノイ分割および規則分割して多結晶形状を作成する．その後，薄板状セルの厚さ方向は fcc の  $[01\bar{1}]$  方向に固定して，結晶方位を平面内でランダムに回転させた Ni 結晶格子を粒内に充填した．このとき，セル内の結晶粒数を変えることで，平均結晶寸法の違う種々の多結晶を作成した．図 3.2 に作成したナノ多結晶の例を示す．原子数は系によりばらつきはあるが約 50 万である．

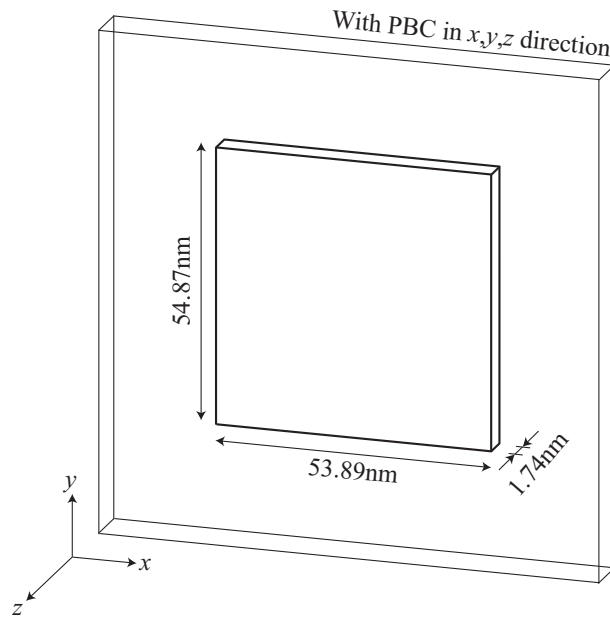


Fig.3.1 Simulation cell.

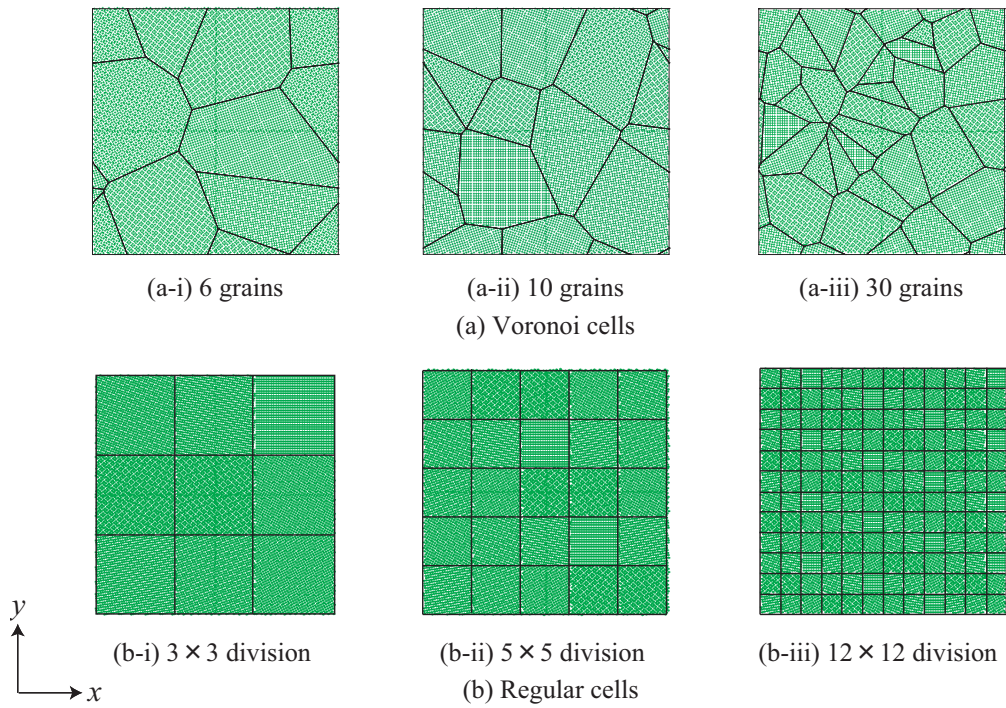


Fig.3.2 Polycrystals with Voronoi and regular grains.



### 3.1.2 結晶寸法の定義

ポロノイ分割されたナノ多結晶体の代表寸法を以下のように定義した．図 3.3 に模式的に示すように系の各結晶粒を，面積（体積）の等しい円形結晶粒に置き換えることで寸法（直径）を算出し，セル内の全結晶粒の寸法を平均したものをその解析セルの代表結晶寸法とする．fcc 結晶における原子容  $\Omega$  は

$$\Omega = \frac{la^3}{4} \quad (3.1)$$

である．ここで， $la$  は初期格子長さである．粒内の原子数を  $N$  とすると，粒の体積  $V$  は

$$V = N\Omega \quad (3.2)$$

となる．これを薄板の厚さ  $t$  で除せば表面積  $S$  が得られる．したがって，これに等しい面積の円形結晶粒は

$$\pi r^2 = S = \frac{V}{t} \quad (3.3)$$

となる．これより

$$r = \sqrt{\frac{N\Omega}{\pi t}} \quad (3.4)$$

を求め，代表結晶寸法  $d = 2r$  とした．

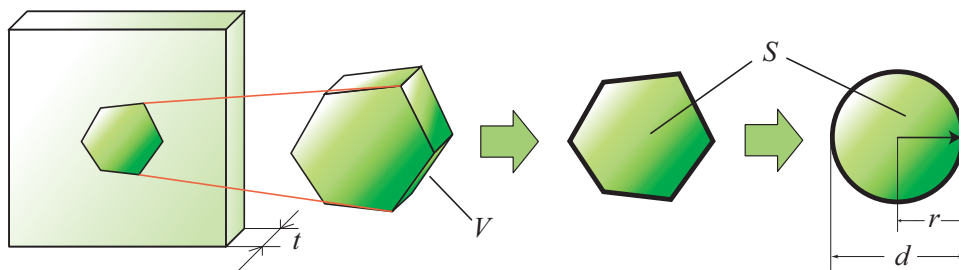


Fig.3.3 Evaluation of representative grain diameter for polycrystals.

### 3.1.3 初期緩和シミュレーション

作成した各多結晶体について，全方向の垂直応力が零になるように各セル辺長をスケールしながら 5ps の初期緩和シミュレーションを行った．温度は 10K とし，速度スケールにより制御した．(2.1) 式の数値積分は Verlet 法 (式 (2.10)) により行い，積分の時間ステップ  $\Delta t$  は  $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$  とした．得られた無負荷平衡状態において，原子弾性剛性係数の行列式  $\det B_{IJ}^\alpha$  を全ての原子について評価するとともに，系の弾性剛性係数の行列式  $\det B_{IJ}$  を求めた．

### 3.1.4 アモルファス構造の作成ならびに構造評価

比較のために，同一寸法の薄板セルにアモルファス構造を作成した．まず Ni 原子を fcc 格子点上に配置した後，全方向周期境界条件を適用して 3000K で 10ps の分子動力学計算を行って溶融させた．その後 10K まで冷却速度  $-1 \times 10^{14} \text{ K/s}$  で急冷却し，さらに 10K で 5ps の緩和シミュレーションを行った．図 3.4 に 3000K で溶融した状態における動径分布関数，および急冷・緩和シミュレーション後の平衡状態における動径分布関数を示す．急冷・緩和後の動径分布関数には，アモルファス金属特有の第 2 ピークの分岐が現れている．また，この二つのサブピークの位置  $r_2, r_3$  は，第 1 ピークの位置  $r_1$  に対して， $r_2/r_1 = 1.75, r_3/r_1 = 1.98$  となり，サブピークの大小関係と共に Fe 蒸着アモルファス膜の実験値<sup>(34)</sup> とほぼ一致する．

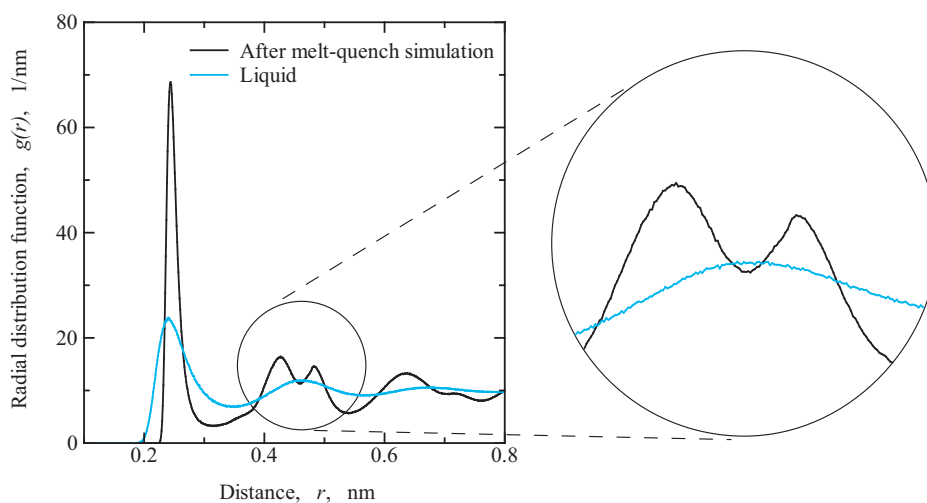


Fig.3.4 Radial distribution functions.

## 3.2 シミュレーション結果および考察

### 3.2.1 不安定原子の分布

図 3.5 に原子弾性剛性係数の行列式  $\det B_{IJ}^\alpha$  が負となった不安定原子の分布の例を示す．ポロノイ分割ならびに規則分割の各多結晶体それぞれについて，結晶寸法が同程度のものを寸法が大きい系，小さい系，その中間から選び示している．図中に濃く着色した原子が  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  となった不安定原子であり，その多くは粒界部分に点在している．

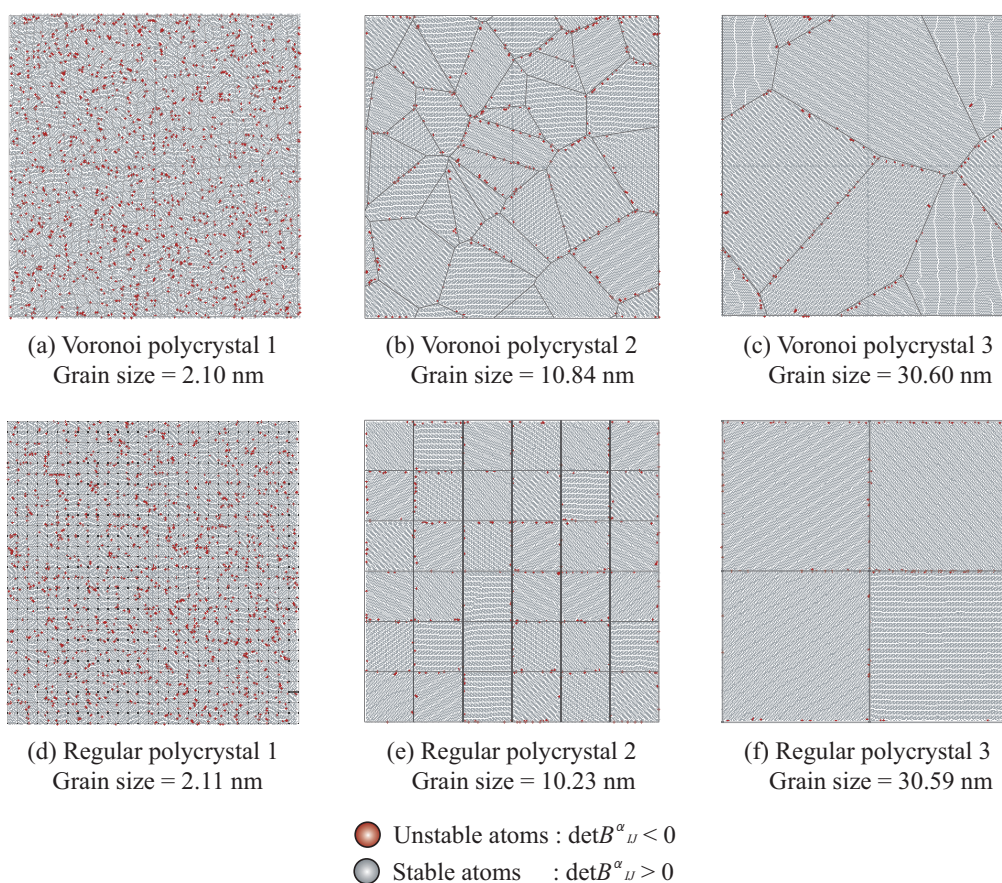


Fig.3.5 Snapshots of unstable(dark shade) and stable(light shade) atoms.

図 3.6 に各分割の多結晶体における  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子の割合を示す．縦軸に系全体の原子数に対する不安定原子の割合をとり，横軸には 3.1.2 節で示した代表結晶寸法  $d$  をとっている．なお，アモルファスは欠陥構造の究極として結晶寸法  $d = 0\text{nm}$  の位置にプロットしている．特に  $d = 5\text{nm}$  より小さな寸法では微細化するにつれ不安定原子の割合が急激に増加している．Voronoi と規則分割で結晶粒の形状による差異はない． $d \rightarrow 0$  の極限にアモルファスにおける不安定原子の割合があるようにも見えるが，印の最小の  $d (=0.55\text{nm})$  より小さな粒径は，単位格子と同程度となるため，厚さ方向を  $[01\bar{1}]$  方向に固定する条件では作成不能な寸法である．

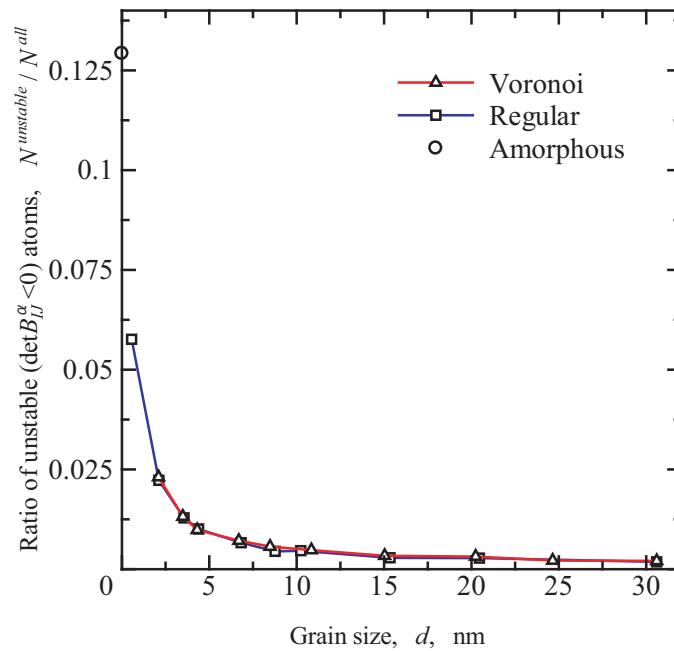


Fig.3.6 Change in the ratio of unstable( $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ ) atoms by grain size (before loading).

図 3.7 に原子弾性剛性係数の行列式  $\det B_{IJ}^\alpha$  の平均と，系の弾性剛性係数の行列式  $\det B_{IJ}$  の結晶寸法による変化を示す．系の弾性剛性係数  $B_{IJ}$  は個々の原子弾性剛性係数  $B_{IJ}^\alpha$  の平均であるが，一般に  $\det B_{IJ} \neq \Sigma \det B_{IJ}^\alpha / N$  である． $\det B_{IJ}^\alpha$  の平均は先の  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子割合を反映して結晶粒が小さくなるにつれ減少し，粒形状による差異 (Voronoi と規則格子の違い) も見られない．一方，系全体の  $\det B_{IJ}$  は系全体としての変形に対する剛性  $B_{IJ}$  の変化を反映し，ポロノイ分割した系では内部不均一によるばらつきを生じている．ただし，全体的にはいずれも  $d = 10\text{nm}$  近傍で最大値をとり，それより大きな  $d$  では  $\det B_{IJ}$  はわずかに減少している．Ni 系合金のナノ多結晶において，Hall-Petch から逆 Hall-Petch へと変化する結晶寸法は  $10 \sim 20\text{nm}$  であることが報告されている<sup>(35)</sup>．ただし，本解析結果は引張る前の無負荷平衡状態での値であるため，現時点で直接結びつけられるものではない．図 3.6 と同様， $\det B_{IJ}$ ， $\det B_{IJ}^\alpha$  の平均いずれも結晶寸法が小さくなるにつれアモルファスのそれに近づいている．ただし，先述のように規則分割可能な最小の  $d = 0.55\text{nm}$  ではアモルファスのそれとは一致していない．3次元の解析<sup>(14)-(21)</sup>では結晶粒を細分化していくと最終的にはアモルファスのそれに一致することが報告されているが<sup>(18)</sup>，本解析では2次元状の薄板セルで板厚方向を  $[01\bar{1}]$  に固定しているためこのような差を生じたものとする．

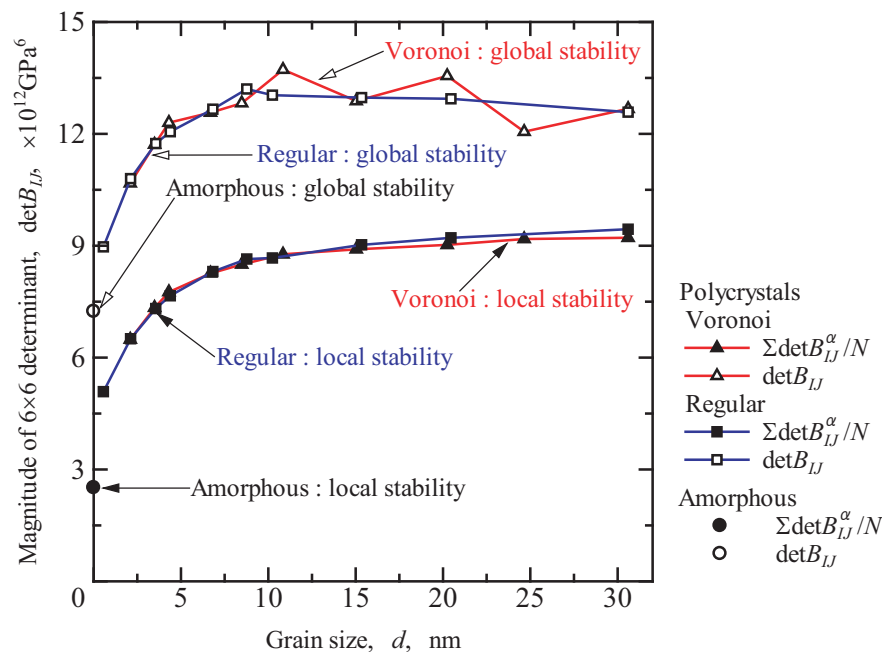


Fig.3.7 Change in global and local stabilities by grain size (before loading).

### 3.2.2 不安定原子に生じる応力

3次元の解析において、 $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ の正值性にに基づき「安定な」原子と「不安定な」原子に生じる応力を分けて評価した結果、無負荷平衡状態ではナノ多結晶体中の不安定原子には静水圧引張応力が、アモルファスのそれには静水圧圧縮応力が生じていることが報告されている<sup>(20)</sup>。本解析で対象とした薄板状セルの、無負荷平衡状態において $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ の原子に働く各方向垂直応力の平均値を、結晶寸法を横軸にとって示したものが図3.8である。3.1.3節で述べたように、系全体の平均応力はいずれも0に制御されている。アモルファスならびに、 $d = 5\text{nm}$ までのナノ多結晶体は、 $x, y$ と $z$ 方向の周期境界の違いに関わらず、応力の異方性は強くなく、3次元のときと同様にナノ多結晶体の $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ の原子には引張応力が、アモルファスには圧縮応力が生じている。一方、図3.6において $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ の原子割合が収束しはじめる $d = 5\text{nm}$ より粒寸法が大きいナノ多結晶体では異方性が大きくなり、また平均粒径の違いによるばらつきも顕著となっている。このばらつきは、結晶寸法が大きくなるとセル内の結晶粒数が少なくなり、その特定の結晶方位ならびに粒界構造の寄与が強くなったためと考えられる。また、規則分割した系の $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ の原子に生じる応力はポロノイ分割のそれより常に大きい。これは規則分割した系では $x, y$ 方向に粒界が連続しているためと考えられる。

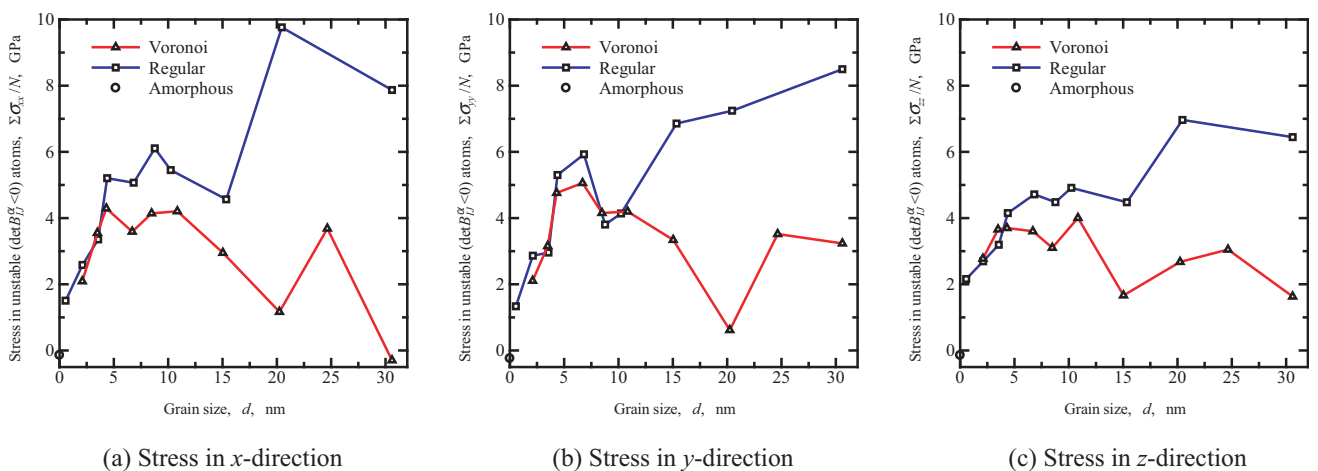
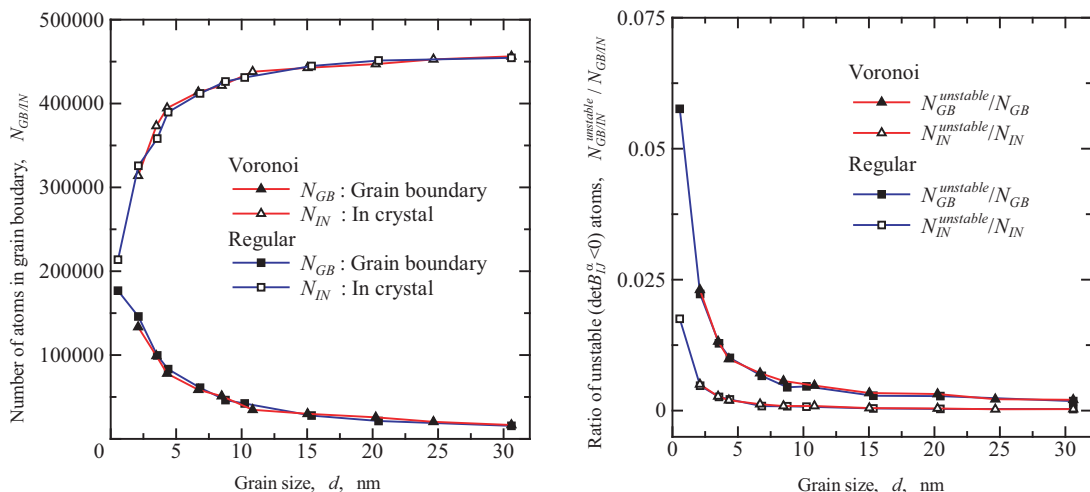


Fig.3.8 Normal stress on unstable( $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ ) atoms (before loading).

### 3.2.3 粒界および結晶内部の不安定原子

先述のように多結晶体における不安定原子の多くは粒界部分に存在するが、図 3.5 では粒径が小さくなると、結晶粒内にも少なからず不安定原子が存在している。粒界と結晶内部におけるそれぞれの不安定原子について議論するため、CNA(Common Neighbor Analysis)<sup>(36)</sup> により粒界原子と結晶粒内原子に分けて検討を行う。CNA により判断した粒界原子数および粒内原子数の粒径による変化を図 3.9(a) に示す。また図 3.9(b) には、粒界と結晶内部における不安定原子数をそれぞれの原子数で除して求めた不安定原子の割合を示す。同程度の寸法を持つ Voronoi と Regular では、粒界および粒内の原子数に大きな差異は見られない。寸法が小さくなると、粒内原子は粒界原子の増加に伴い減少するが、不安定原子の割合は増加する。 $d = 5\text{nm}$  よりも小さな寸法では特に高い割合を示しており、 $d = 2\text{nm}$  の系における結晶粒内に存在する不安定原子の分布を図 3.10 に示す。緑色で示した粒内不安定原子は、桃色の粒界近傍に存在していることが分かる。結晶寸法が大きな系においてもその数は少ないが、同様に結晶内部で不安定となる原子は粒界近傍に位置している。以上より、結晶粒内でも粒界近傍の原子は不安定となる可能性があり、寸法が小さくなると粒界近傍の粒内原子が増えるため、結晶部分における不安定原子の割合が高まったと考えられる。



(a) Number of atoms at grain boundary/in crystal

(b) Ratio of  $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$  atoms at grain boundary/in crystal

Fig.3.9 Change in the number of atoms(grain boundary or crystal) and the ratio of unstable( $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$ ) atoms by grain size.

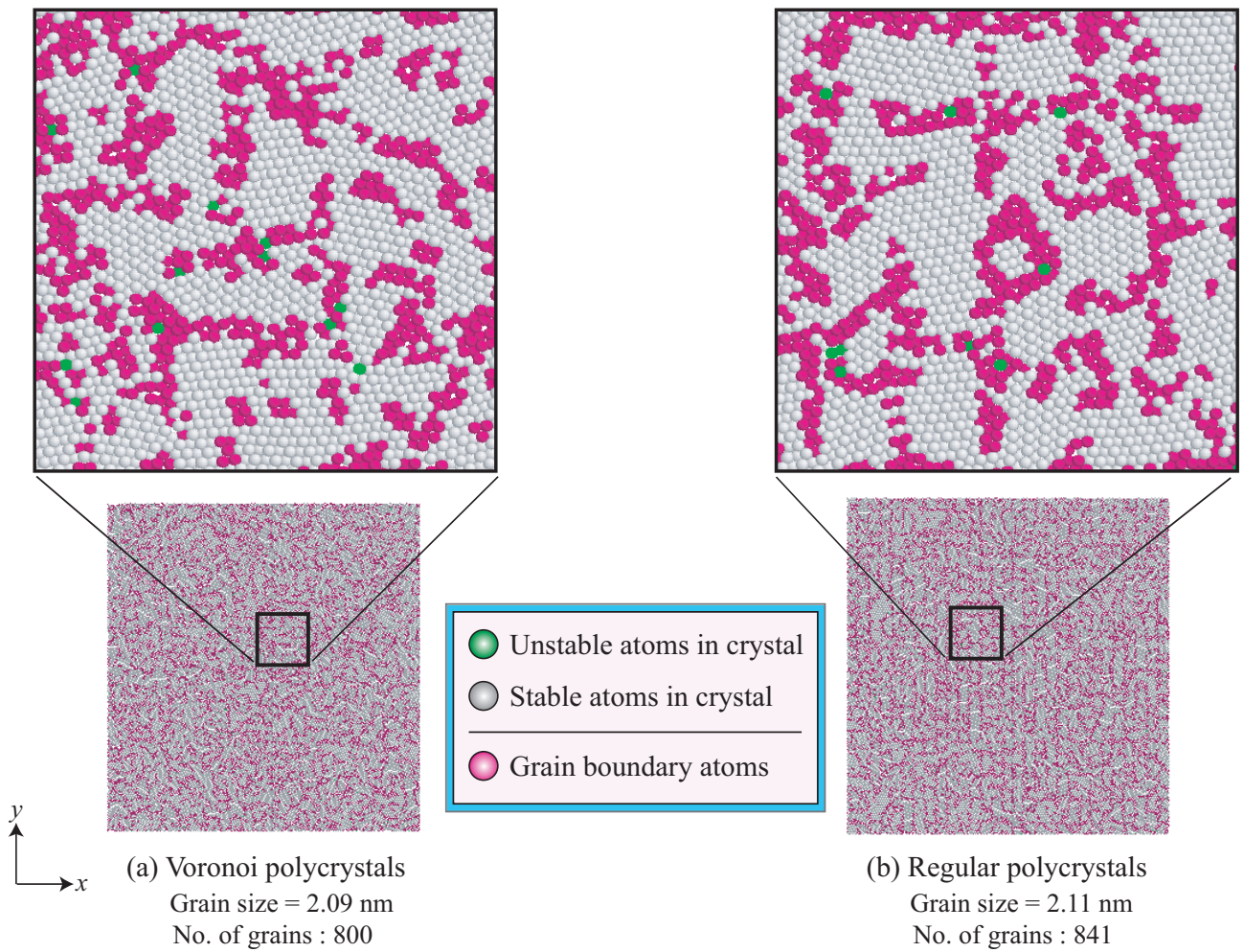


Fig.3.10 Snapshots of unstable( $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ ) atoms in crystal.



図 3.5 に示したように、すべての粒界原子が  $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$  となっているわけではない。「欠陥の中の欠陥」ともいえるべき粒界中の不安定原子の局所構造についてさらに議論するため、「安定な」粒界原子と「不安定な」その局所密度を評価した(図 3.11(a))。また結晶粒内についても同様に評価し図 3.11(b) に示す。ここで、局所密度は各原子からカットオフ半径内に存在する原子体積から求めたものを平均化して示している。安定原子の局所密度は結晶部と粒界の構造の違いから差異が生じているが、結晶粒内、粒界いずれにおいても、不安定原子は同程度の局所密度を示して安定原子のそれよりも低い。これは結晶内部の不安定原子が粒界近傍に存在することから、粒界またはその近傍には局所構造の違いから特に疎な部分が存在し、そこに位置する原子が不安定原子として評価されていることを意味する。不安定原子として明らかになった粒界およびその近傍の特に疎な部分は、負荷時の系の力学応答に何らかの影響を及ぼすことが予想され、これについては第 5 章で検討する。

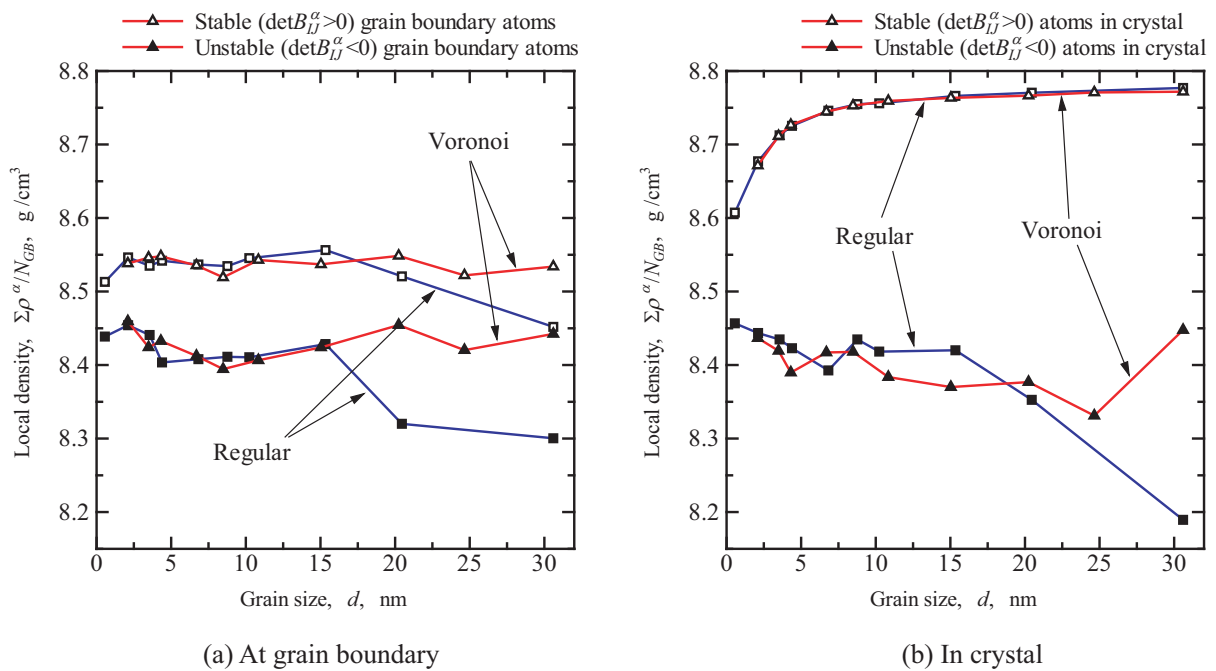


Fig.3.11 Change in the local density by grain size.

### 3.3 結言

ナノ多結晶体の変形メカニズムを原子レベルから明らかにするため、分子動力学法を用いて初期緩和シミュレーションを行い、無負荷平衡状態における局所格子不安定性について検討を行った。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 原子弾性剛性係数の行列式 ( $\det B_{IJ}^\alpha$ ) が負と評価される不安定原子は、ナノ多結晶体中では粒界部分に存在し、微細化による粒界増加に伴いその数は増加する。
- (2) ナノ多結晶体の  $\det B_{IJ}^\alpha$  の平均 (局所の安定性) は粒界割合に応じて変化し、分割による差異なく微細化に伴い単調に減少する。系の弾性剛性係数の行列式  $\det B_{IJ}$  (系の安定性) には分割による差異が見られ、また各分割とも結晶寸法 10nm 近傍で最大値となった。ナノ多結晶体の  $\det B_{IJ}$ 、 $\det B_{IJ}^\alpha$  の平均とも微細化によりアモルファスに近づくが、いずれも高い値となる。
- (3) 無負荷平衡状態においても多結晶体中の不安定原子には正の各方向垂直応力が、アモルファス中の不安定原子には負のそれが生じる。薄板状セルのため、寸法が大きくなると各方向応力に異方性が生じる。また特定の結晶粒および粒界構造の寄与から、系によるばらつきが大きく表れる。寸法が大きな系では規則分割の系がボロノイよりも高い応力を示した。
- (4) 微細化に伴い粒界では不安定原子の割合が高まり、粒界割合の増加に伴って粒界近傍の結晶粒内原子が増えることで、結晶部でも不安定となる原子が増加する。
- (5) 無負荷平行状態における不安定原子は、粒界および粒界近傍の結晶部に存在し、他の安定な粒界原子に比べ周囲の構造が疎であることが示された。

## 第4章

# 引張変形下の力学応答 ならびに内部構造変化

本章では，寸法の異なるナノ多結晶およびアモルファスについて単軸引張シミュレーションを行い，その力学応答と内部構造変化について検討する。0.2% 耐力により評価した弾性限界，ならびに引張変形中の最大応力について，結晶粒の寸法および形状による違いを議論する。

### 4.1 シミュレーション方法

前章で得られた無負荷平衡状態のナノ多結晶とアモルファスについて， $y$  軸方向に引張るシミュレーションを行った。引張はひずみ制御で行い，全原子間の  $y$  方向距離を均等に拡げることでひずみを与えた。毎ステップ与える微小ひずみ増分は  $\Delta\varepsilon_{yy} = 1.0 \times 10^{-6}$  であり，ひずみ速度に換算すると  $1.0 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  となる。引張中は Poisson 収縮を考慮し，横方向の応力が零 ( $\sigma_{xx} = \sigma_{zz} = 0$ ) となるようにセル寸法を制御した。計算時間は 30ps とし，他の条件については前章と同じとした。計算時間の問題から，すべてのナノ多結晶への引張を行ったのではなく，表 4.1 に示す同程度の結晶寸法を持つ 5 組の系について行った。無負荷平衡状態における各系の原子配置を CNA により結晶部分 (fcc)，積層欠陥 (hcp)，それ以外 (other) と分けて着色したものを図 4.1 に示す。

Table 4.1 Simulation groups for tensile simulation.

Group Name	GS30	GS20	GS10	GS4	GS2
Model type & No.	Voronoi 1	Voronoi 2	Voronoi 3	Voronoi 4	Voronoi 5
No. of grains	4	9	30	200	800
Grain size [nm]	30.59	20.24	10.84	4.30	2.09
No. of atoms	472 752	472 787	472 640	472 528	447 300
Model type & No.	Regular 1	Regular 2	Regular 3	Regular 4	Regular 5
No. of grains	4	9	36	196	841
Grain size [nm]	30.59	20.45	10.23	4.38	2.11
No. of atoms	470 008	472 619	473 270	472 878	471 695

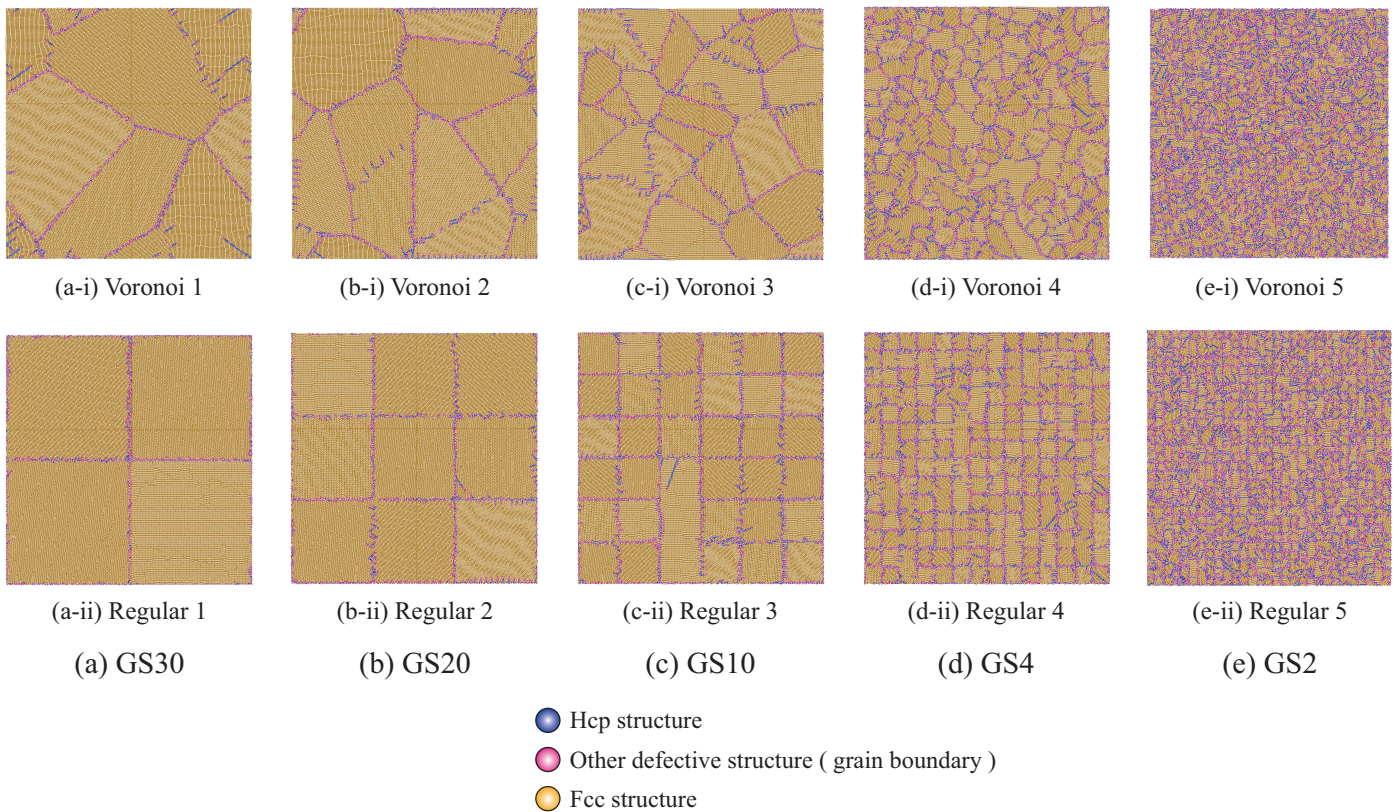


Fig.4.1 Snapshots of atoms in the simulation groups with different grain size (GS).

## 4.2 シミュレーション結果および考察

### 4.2.1 応力-ひずみ関係

引張シミュレーションにより得られた応力-ひずみ関係を，表 4.1 のグループ (GS) 毎に図 4.2 に示した．図中にはアモルファスの応力-ひずみ曲線を細線で示している．図中の直線は，最小二乗近似により求めた  $\varepsilon_{yy} = 0 \sim 0.01$  の範囲の平均勾配である．この勾配，すなわち初期弾性応答は，結晶粒寸法が大きくなるにつれ急になる傾向がある．ただし，Voronoi 分割した系では GS10 の勾配がもっとも急で，GS20, 30 と粒が大きくなるにつれ再び勾配がゆるやかになっている．応力-ひずみ曲線は，この初期応答の直線から外れはじめた後は，系によって様々に複雑な挙動を示し，Voronoi および Regular の結晶粒形状，および寸法などに統一した傾向は見出せない．アモルファスは最も小さな (緩やかな) 初期応答を示し，定常流動変形時いずれの多結晶体よりも低い応力を示した．

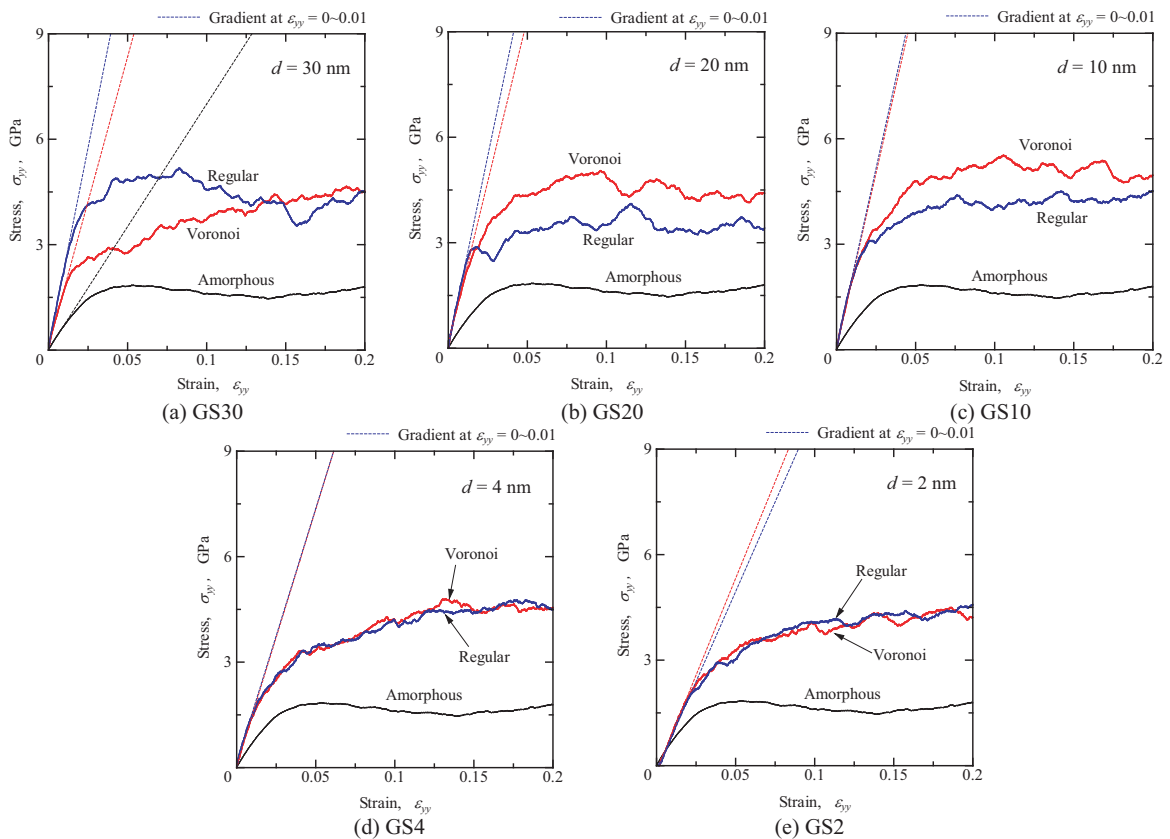


Fig.4.2 Stress-strain curves.

### 4.2.2 0.2% 耐力および最大応力の結晶寸法依存性

非線形変形の開始点を，通常の引張試験における 0.2% 耐力に従って評価した．図 4.2 の初期応答直線を  $\varepsilon_p = 0.002$  シフトさせ，その直線と応力-ひずみ曲線の交点から 0.2% 耐力を求めた．また， $\varepsilon_{yy} = 0 \sim 0.2$  の範囲内で示した最大応力を評価し，0.2% 耐力とともに粒寸法を横軸にとって図 4.3 に示した． $d = 30\text{nm}$  の系 (GS30) を除き 0.2% 耐力には形状の違いによる差異は見られず，また  $d = 5 \sim 20\text{nm}$  の範囲では寸法依存性も小さい．また Voronoi では  $d = 10\text{nm}$  で最大応力がピークを示し，この点で Hall-Petch から逆 Hall-Petch へと移行しているようにみえるが，Regular では GS20 の最大応力が最も低くなりそのような傾向は見られない．特に， $d = 30\text{nm}$  の Regular の系は 0.2% 耐力，最大応力ともに Regular 中で最大となっており，結晶粒の少ない系におけるばらつき<sup>(18)</sup>によるものと考えられる． $d = 5\text{nm}$  より小さな寸法では 0.2% 耐力，最大応力に Voronoi と Regular で差異はなく，ともに単調減少してアモルファスに近づいているが，アモルファスのそれよりも高い値をとっている．

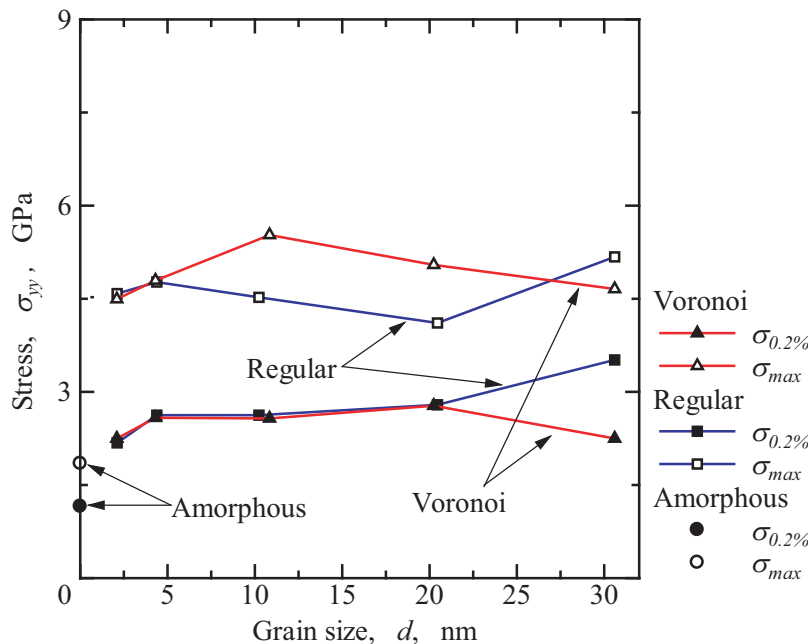


Fig.4.3 Change in the 0.2% proof stress and maximum stress by grain size.

### 4.2.3 引張変形時の原子構造変化

図 4.2 に示したように，応力-ひずみ曲線は複雑に変動している．応力変動と内部構造変化を明らかにするため， $d = 30\text{nm}$  の Regular の系について詳細に検討した．図 4.4 にその応力-ひずみ曲線を再掲し，(a)~(i) 各点における原子配置を，CNA により判断した原子構造 (hcp, fcc, その他の欠陥構造) に従って着色し図 4.5 に示した．ここで，図上部に示したように，系全体よりも一回り小さな四角 (図中の最上部) の範囲を拡大して示している．なお図 4.5 の (a)~(i) は図 4.4 のひずみに対応している．図 4.5(a) より，粒界部分は青の hcp 原子とピンクの欠陥原子からなる．0.2% 耐力のひずみ (図 4.5(b)) において，粒界を起点として積層欠陥 (hcp) が結晶内部に発生している．また，粒内の積層欠陥の端点はピンク色に着色されており，部分転位の芯である．(b) から (f) までの遷移領域では粒内に多数の積層欠陥を生じている．ここで，図 4.4(c)~(d) の間で応力停滞 最上昇しているが，図 4.5 の (c) をみると右下の粒内に積層欠陥を生じておらず，(d) ではみられる．このことから，結晶方位の関係でもっとも変形抵抗の高かった右下の結晶粒に転位を発生する応力が図 4.4 の (d) のピークであったことが分かる．最大応力を示す (f) まで，他の結晶粒では 2 つのすべり系が駆動しているが，右下の粒は 1 すべり系のみである．また (f) までは初期の粒界構造を保っている．一方，最大応力を示した (f) 以降は，図中 (f)~(i) に白抜き矢印で示したように粒界が変形に伴い移動している．

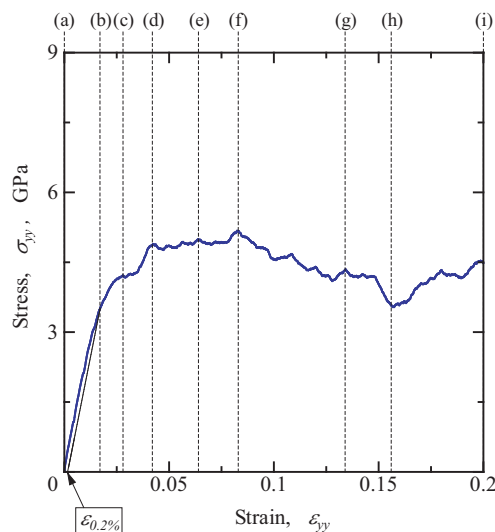


Fig.4.4 Stress-strain curves on regular polycrystal of GS30.

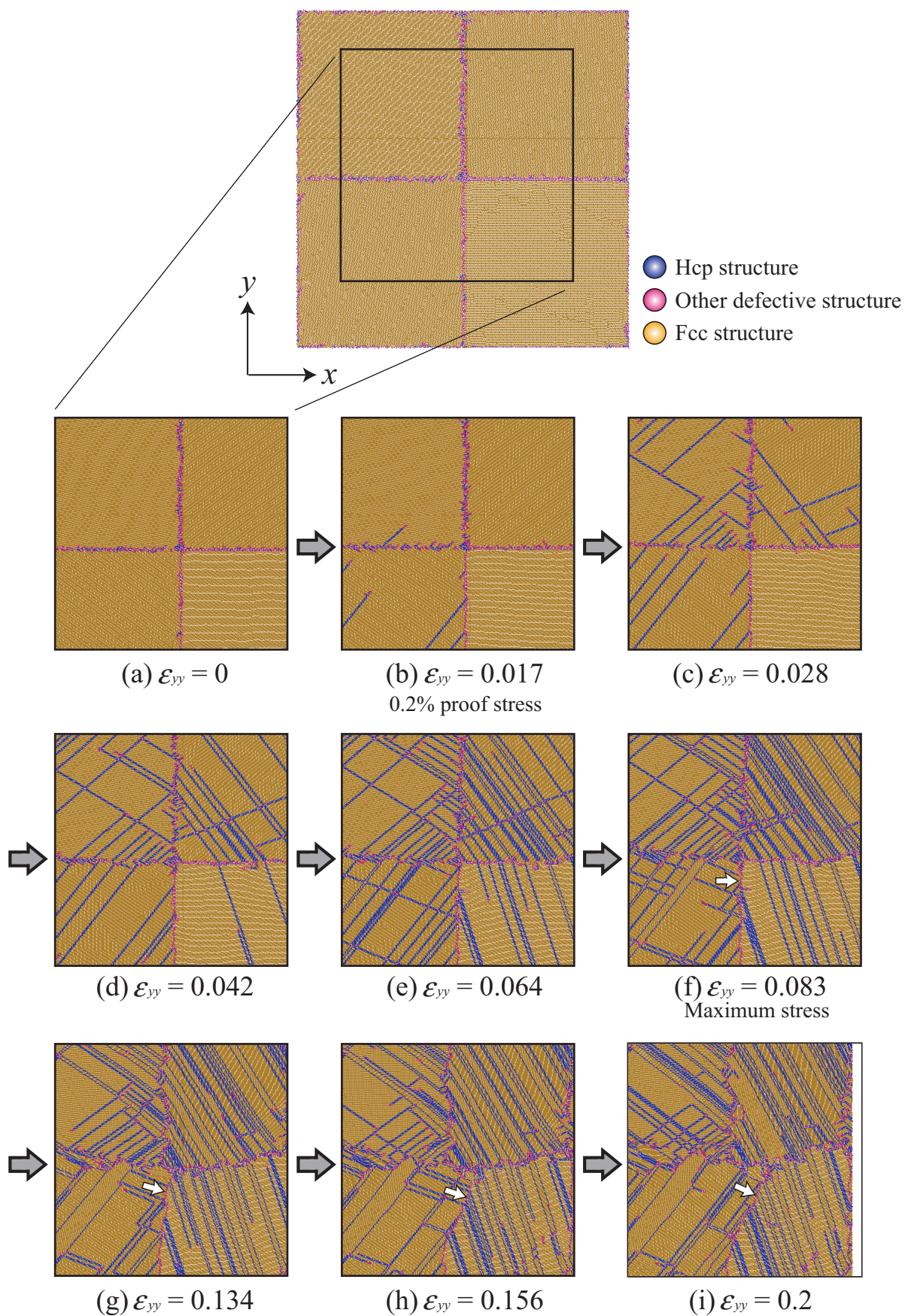


Fig.4.5 Snapshots of hcp, fcc and other defective atoms.



## 4.3 結言

引張変形下の応力-ひずみ応答の寸法依存性，ならびに内部構造変化を明らかにするために，ナノ多結晶体およびアモルファスについて単軸引張シミュレーションを行った．得られた結果を要約して以下に示す．

- (1)  $\varepsilon_{yy} = 0 \sim 0.01$  の初期弾性応答は，規則分割したナノ多結晶体は結晶寸法が小さくなるにつれ変形抵抗が減少（勾配が緩やかになる）傾向が見られた．
- (2) Voronoi 分割した系では， $d \leq 10\text{nm}$  では (1) と同じ傾向であったが， $10\text{nm}$  よりも大きな寸法では結晶寸法が大きくなっても初期勾配が減少した．
- (3) アモルファスは最も小さな初期勾配を示した．
- (4) 初期勾配の直線から逸脱し始めた後の応力-ひずみ応答は，系によって様々に複雑な応答を示し，結晶寸法等による統一的な傾向は認められなかった．
- (5) 0.2% 耐力および最大応力と結晶粒径の関係を調べた結果，0.2% 耐力には粒形状（Voronoi と Regular）の影響が少なく， $d = 30\text{nm}$  の系を除きほぼ一致した．また最大応力は，ポロノイ分割の多結晶体では寸法  $10\text{nm}$  でピークを示し，Hall-Petch から逆 Hall-Petch への移行が見られたが，Regular 分割ではそのような傾向は見られなかった．
- (6) CNA 解析により引張変形下の原子構造変化を観察し，0.2% 耐力近傍から積層欠陥が発生していること，最大応力を示した点以降では粒界構造自体の変化を生じることが示した．

## 第5章

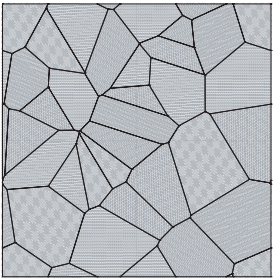
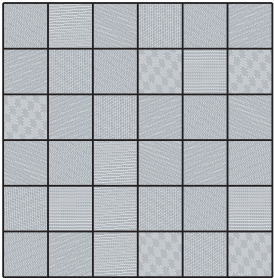
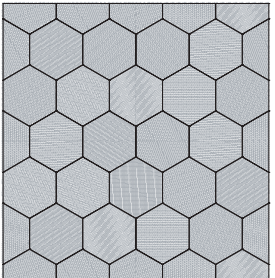
# 引張変形下の力学応答と不安定原子の力学状態

本章では、結晶寸法約 10nm のナノ多結晶体について、引張変形下の力学応答と不安定原子の割合や分布の変化について検討する。不安定原子に生じる応力および割合の変化を局所構造ごとに評価し、系の応力-ひずみ曲線に表れる変化との関係を議論する。なおボロノイ分割および規則分割した多結晶体に加え、新たに正六角形分割した多結晶体についても検討を行う。

### 5.1 解析モデルおよびシミュレーション方法

解析モデルには 4.1 節で示した GS10 の多結晶体 (Voronoi, Regular) を用いた。また両者の中間の結晶形状として、大きさ  $51.96\text{nm} \times 54.0\text{nm} \times 1.74\text{nm}$  のセルを粒寸法約 10nm の正六角形分割した系も対象とした。各多結晶体の初期構造を表 5.1 に示す。正六角形分割の多結晶体は 3.1.1 節と同様の手順で作成し、3.1.3 節に示した条件で初期緩和を行った。無負荷平衡状態の各多結晶体を初期状態とし、前章と同様の条件で単軸引張シミュレーションを行った。

Table 5.1 The tensile simulation models of polycrystals.

Type of Polycrystal	Voronoi	Regular	Hexagon
Simulation Cell			
Cell Size	53.89nm × 54.87nm × 1.74nm		51.96nm × 54.0nm × 1.74nm
Grain Size	10.84nm	10.23nm	10.91nm
No. of Atoms	472 640	473 270	448 385
No. of Grains	30	36 (6 × 6)	30

## 5.2 シミュレーション結果および考察

### 5.2.1 応力-ひずみ関係

図5.1に得られた応力-ひずみ曲線を示す．図中には初期弾性応答として，最小二乗近似により求めた  $\varepsilon_{yy} = 0 \sim 0.01$  の範囲の平均勾配を破線で示す．Voronoi および Regular については図4.2(c)と同じものである．初期の線形応答には，結晶粒形状による差は小さい．その後，ゆらぎながらの応力上昇は，ボロノイ分割の系が最も高い応力を示し，規則分割および六角形分割の多結晶体では， $\varepsilon_{yy} = 0.025$  近傍で生じる小さなピークにわずかに差が見られるが， $\varepsilon_{yy} = 0.06$  近傍までの応力変動に大きな差はない．

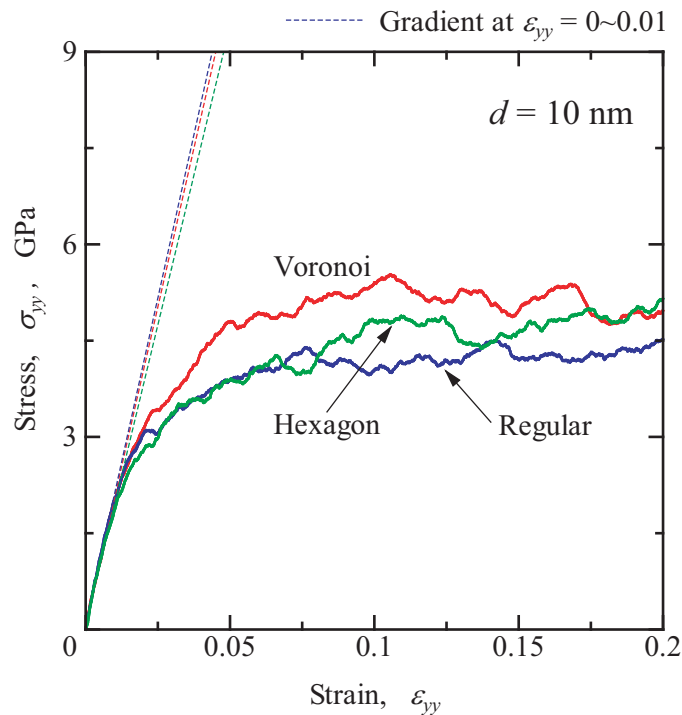


Fig.5.1 Stress-strain curves.

### 5.2.2 不安定原子に生じる応力

3次元の解析では、 $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ の不安定原子に作用する応力は、 $\det B_{IJ}^\alpha > 0$ の安定原子のそれよりも高く「大きく変形」していることが報告された<sup>(20)</sup>。個々の不安定原子に生じる引張方向の原子応力 $\sigma_{yy}^\alpha$ を平均して評価し、系の応力-ひずみ曲線と併せて図5.2に示す。安定原子に生じる原子応力を平均したものは、系の応力-ひずみ曲線とほぼ等しいので省略している。前章で述べたように不安定原子の多くは粒界に存在するので、結晶内部に比べて周囲の原子が「疎」な状態にあり、 $\varepsilon_{yy} = 0$ で高い静水圧引張応力を示す<sup>(20)</sup>。ここで、3次元のナノ多結晶体( $d = 3.5 \sim 5.3\text{nm}$ )では不安定原子の初期応力は2~3GPaであったのに対し、2次元の本解析では4.5~6GPaと倍程度大きくなっている。引張変形時の応力も3次元と全く異なる挙動を示している。安定原子より常に高い応力を示しているのは同じであるが、3次元では系の応力-ひずみ関係を上にシフトさせたような応答であったのに対し、2次元では0.2%耐力を示すひずみ近傍で不安定原子の応力は最大となり、その後大きく減少した。前章の図4.5において、0.2%耐力のひずみから結晶内部に部分転位を生じていることからわかるように、不安定原子の応力ピークは粒界部分での変形が最大となった「弱い部分の変形限界」である。その後、粒界に積層欠陥が導入されると、厚さ方向に粒界が貫通している2次元周期セルでは応力の緩和が容易となり、3次元では見られない顕著な応力低下を生じたものと考えられる。

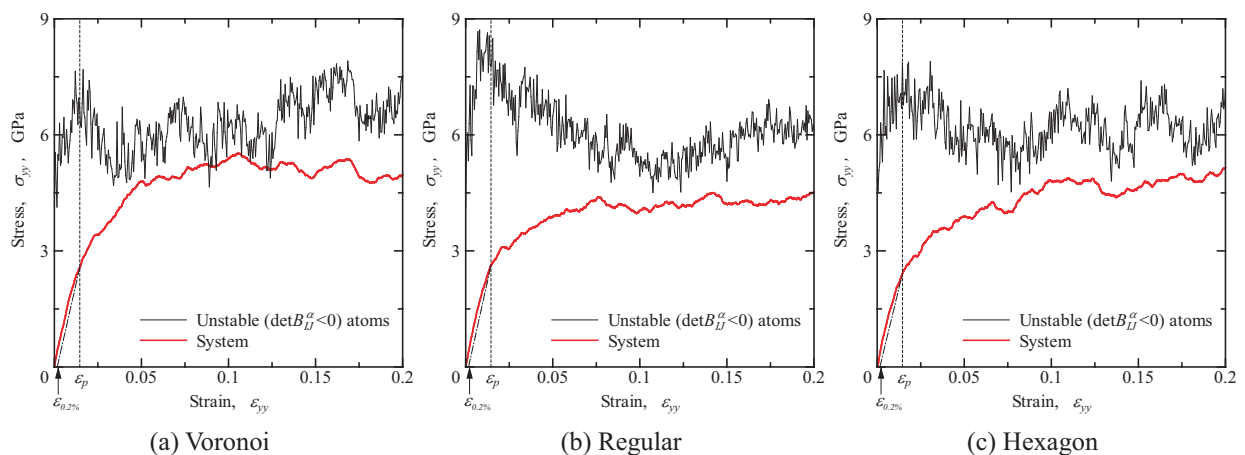


Fig.5.2 Stress-strain curves on system and unstable ( $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ ) atoms.

### 5.2.3 結晶構造毎の応力変化

CNA で fcc , hcp , その他の欠陥構造 (other) と判定した原子の割合変化を図 5.3 に示す . 図中には 0.2% 耐力を示すひずみを破線で示している . いずれの多結晶体も , 0.2% 耐力を示すひずみ近傍から積層欠陥 (hcp) が増加し , 結晶内部の fcc 構造原子が減少する . ひずみ 0.1 近傍で積層欠陥の増加が飽和し , fcc 構造原子の減少も収束しているが , これは図 5.1 の応力-ひずみ曲線で応力上昇が飽和し , 定常流動変形する領域に対応する .

$\det B_{IJ}^{\alpha}$  の正負ではなく , これらの局所構造別に平均応力を評価しその変化を示したものが図 5.4 である . いずれも  $\varepsilon_{yy} = 0$  の初期状態では hcp 構造原子が高い応力を示している . 図 4.5(a) で示したように , 粒界構造は hcp およびその他の欠陥構造の原子から構成されているが , 粒界においても高い引張応力を生じている部分とほぼ零の部分があることが分かる . 引張ひずみを与えると , 0.2% 耐力を示すひずみにおいて , hcp とその他の欠陥構造の原子の応力-ひずみ応答に折れ曲がりを生じる . 前節で述べたように , 初期の粒界構造を保ったまま変形を吸収する時の , 粒界部分の変形限界に対応するものと考えられる . その後は hcp と fcc 原子の担う応力との差が縮まり , その他の欠陥原子は常に低い応力を示す . 図 5.3 に示したように , 0.2% 耐力を示すひずみ以降は hcp 原子が増加するが , これは粒内に生じた積層欠陥によるものである . したがって

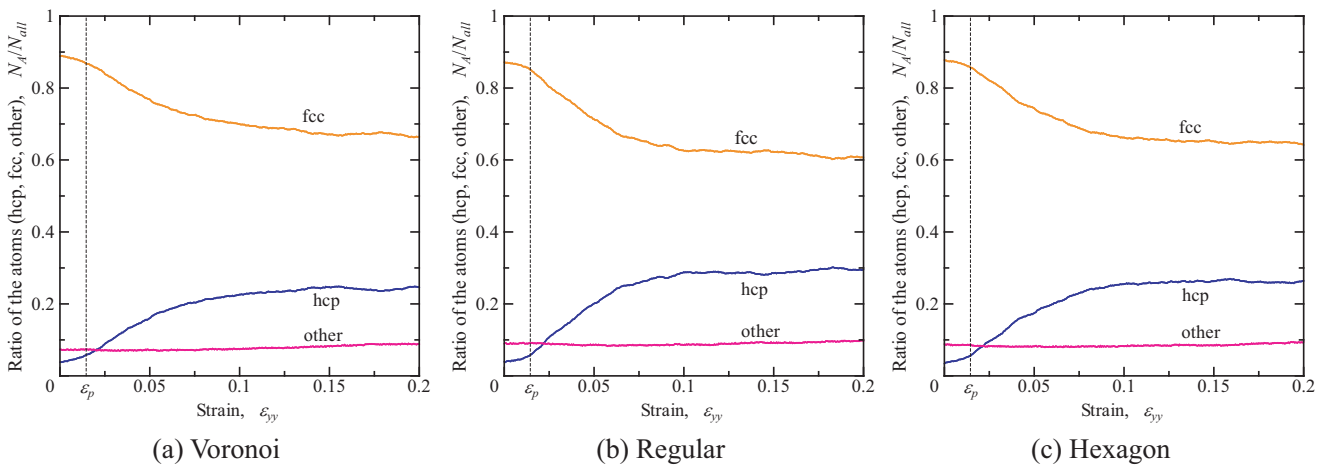


Fig.5.3 Change in the ratio of the fcc, hcp, other atoms judged by CNA.

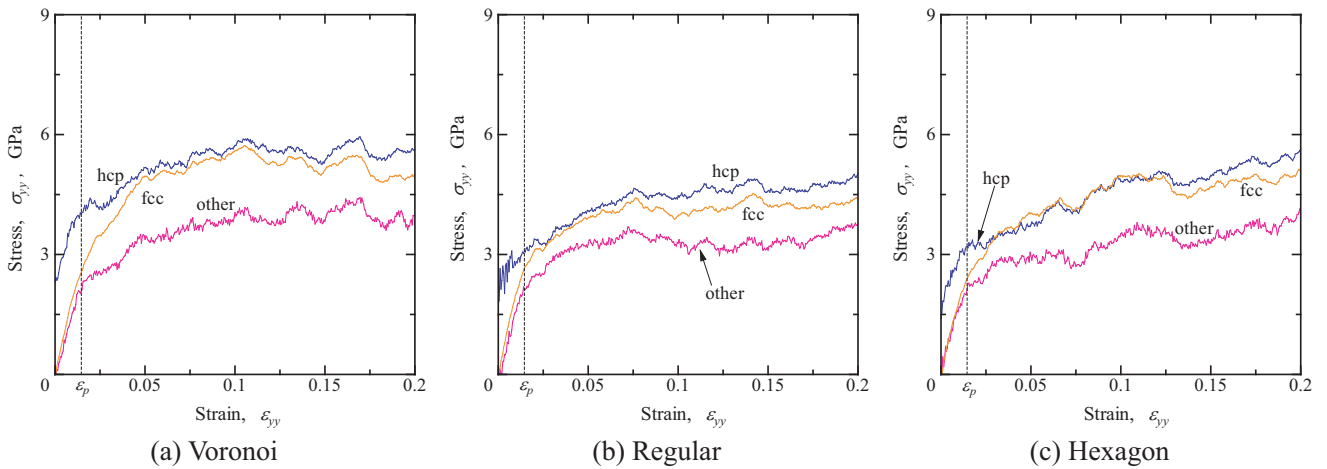


Fig.5.4 Stress-strain curves on the fcc, hcp, other atoms judged by CNA.

hcp 原子は粒界に属するものと粒内の積層欠陥の 2 つが存在する．後者の応力状態は周囲の fcc 原子と大きな差はない．このため，粒内に積層欠陥が生じはじめる 0.2% 耐力で hcp の応力が折れ曲がり，hcp 原子の増加とともに fcc の応力に近づく．その他の欠陥原子 (other) についても，粒内に多数の積層欠陥を生じはじめると，粒界部分の応力が緩和するため応力の折れ曲がりを生じたものと考えられる．

#### 5.2.4 結晶構造と不安定原子

図 5.3 では，fcc，hcp，その他の欠陥構造 (other) の原子数の割合変化を示したが， $\det B_{IJ}^\alpha$  が負となった原子の割合変化を，fcc，hcp，other で分けて示したものが図 5.5 である．図中には系の応力-ひずみ曲線も併記している． $\varepsilon_{yy} = 0$  における割合をみてわかるように， $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子のほとんどは fcc でも hcp でもない乱れた構造原子であることがわかる．0.2% 耐力のひずみ近傍まで不安定原子の割合はいずれもほとんど変化がなく，その後 other の不安定原子が顕著に増加していることから，fcc でも hcp でもない原子が  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  となっていることがわかる．fcc，hcp の  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子割合は，変形後期に増加しているが other に比べると小さい．以上総合すると，0.2% 耐力のひずみ以降の  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子増加は発生した部分転位の芯に対応するものと考えられる．しかしながら，ここまでの議論でいくつかの矛盾を生じる．それは図 5.2 では  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子に生じる応力が大きくて，図 5.4 では other の原子に生

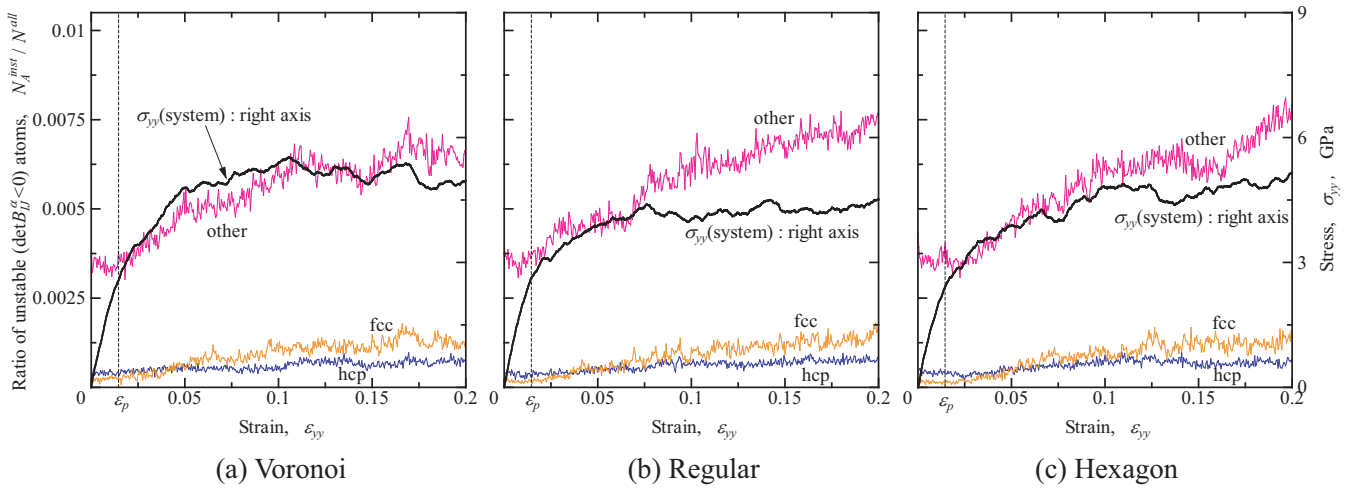


Fig.5.5 Change in the ratio of unstable ( $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ ) atoms in the fcc, hcp, other atoms judged by CNA.

じる応力が小さいこと， 図 5.5 の other の  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  原子の増加により転位芯の増加を示唆したが， 図 5.3 の other は増えていないこと， である．これらについて次節で詳細に検討する．

### 5.2.5 引張軸に垂直な粒界原子の力学状態

安定・不安定原子， fcc・hcp・その他の欠陥原子 (other) の各力学状態をさらに解明すべく， 図 5.4 で示した各構造原子の応力を， さらに  $\det B_{IJ}^\alpha$  の正負で分けて評価したものを図 5.6 に示す． 図中には系の応力-ひずみ曲線ならびに 0.2% 耐力のひずみを併記している． 図 5.5 で示したように， fcc， hcp で  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子は少ないため， 応力のゆらぎが大きい． fcc 構造でかつ  $\det B_{IJ}^\alpha > 0$  の原子の応力-ひずみ曲線は， 系のそれとほぼ一致している． 最も高い応力を示しているのは hcp で  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子である． hcp の中で安定な原子の応力は， 0.2% 耐力のひずみ以降は系の応力と一致しており， 先の議論のように結晶粒内の安定な積層欠陥に対応するものと考えられる． このように， 図 5.4 で示した hcp 原子の高い応力は， 少数であるが極めて高い応力の不安定 hcp 原子によるものであり， 図 5.2 の不安定原子の応力とも矛盾しない． ただし， Hexagon については 0.2% 耐力のひずみを超えても不安定 hcp 原子の応力は減少しておらず， 図 5.2 の傾向をもたらしたのは other の不安定原子である． ここで， Voronoi の不安定 hcp 原子の応力も， Regular に比べると応力減少が比較的小さい． Hexagon は



引張方向に垂直な粒界が存在せず, また Voronoi も Regular に比べると少ない. すなわち, hcp で  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子が引張方向に垂直な粒界で高い引張応力を示す局所構造である可能性がある.

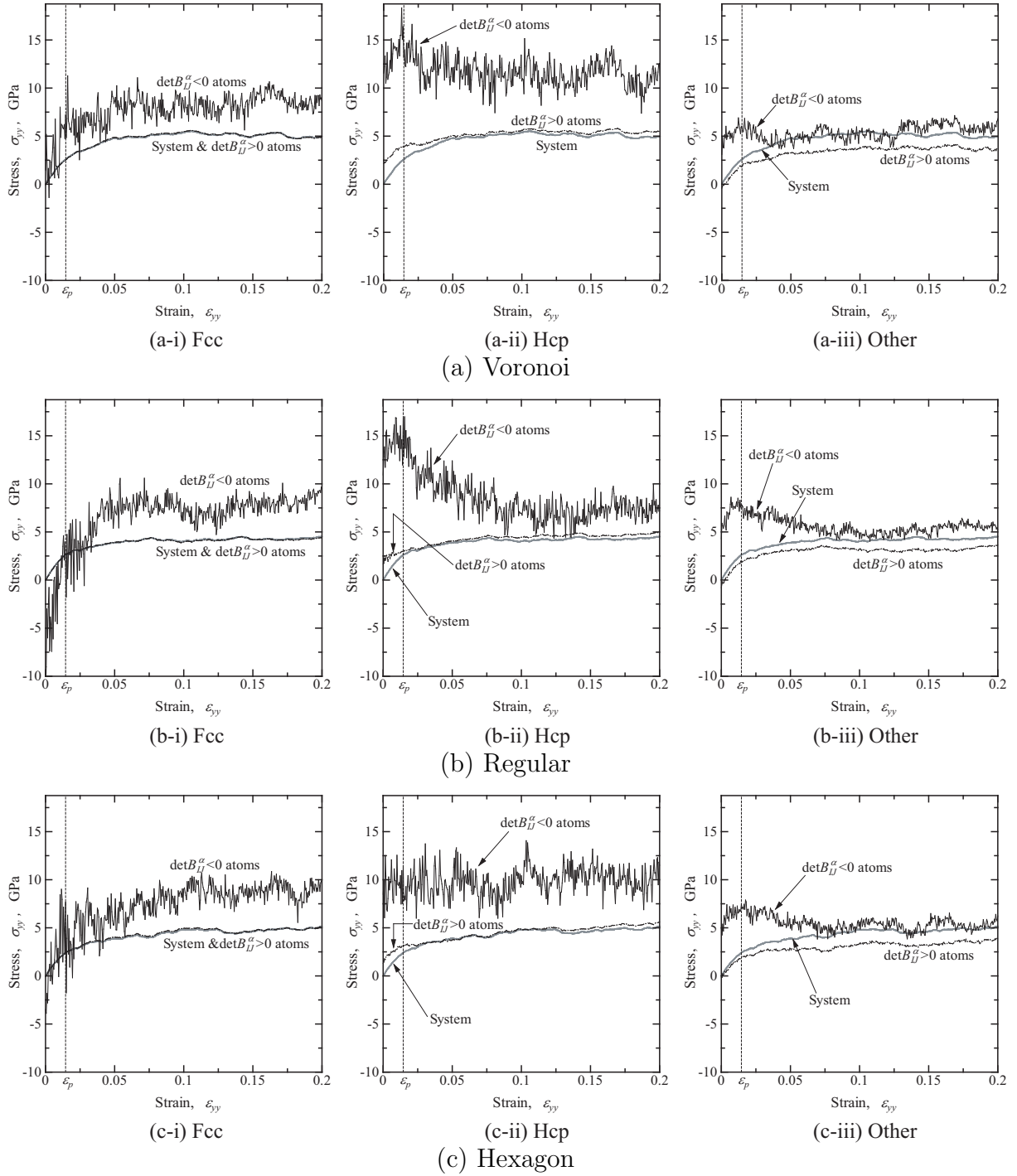


Fig.5.6 Stress-strain curves on system and unstable ( $\det B_{IJ}^\alpha < 0$ ) atoms in the fcc, hcp, other atoms judged by CNA.

### 5.3 結言

引張変形下における不安定原子の役割ならびに系の応答との関係を明らかにすることを目的として、結晶寸法約 10nm のナノ多結晶体について単軸引張シミュレーションを行い、 $\det B_{IJ}^\alpha$  の正值性ならびに CNA による結晶構造の観点から詳細に検討した。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1)  $\det B_{IJ}^\alpha$  の正負で応力を分けて評価した結果、3次元の場合と同様、 $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子の平均応力は静水圧引張状態にあることが示された。一方、引張下では 0.2% 耐力で不安定原子の応力が最大となり、その後減少するという 3次元とは異なる挙動を示した。
- (2) CNA により fcc, hcp, その他の欠陥 (other) と判定された原子の割合変化を調べたところ、0.2% 耐力のひずみ近傍から hcp が増加し、fcc が減少した。その他の欠陥原子は引張中ほぼ一定であった。
- (3) (2) で分類した原子毎に応力変化を調べた結果、 $\varepsilon_{yy} = 0$  で静水圧引張応力を示したのは hcp 原子であった。fcc, other は初期応力は 0 である。0.2% 耐力のひずみで hcp と other が同時に折れ曲がりを示し、その後 hcp の応力は fcc のそれに一致した。other はそれらより常に低い応力を示した。
- (4)  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子の割合変化を、(2) の分類で分けて調べたところ、 $\varepsilon_{yy} = 0$  では other が最も多く、fcc, hcp で  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の原子はほとんど 0 であった。引張時、0.2% 耐力ひずみまではいずれも変化せず、それ以降は other の不安定原子が顕著に増加した。
- (5) (1)~(4) は矛盾するようであるが、(2) の分類をさらに  $\det B_{IJ}^\alpha < 0$  の正負で分けてそれぞれの原子に生じる応力を分けて評価 (fcc, hcp, other × 安定・不安定の 6通り) した所、少ない不安定 hcp 原子に最も高い応力を生じていることが明らかになり、矛盾なく説明できることが示された。

- (6) 引張方向に垂直な粒界をもたないナノ多結晶体では0.2%耐力ひずみ時の不安定 hcp 原子の応力減少がみられなかった。このことは、不安定 hcp 原子が引張方向に垂直な粒界に特異な力学状態である可能性を示す。

## 第6章

### 結 論

本研究では，ナノ多結晶体の変形メカニズムについて，格子不安定性という独自の視点から解明することを目的として，分子動力学法により結晶寸法や粒形状を変えたナノ多結晶の引張シミュレーションを行った．以下に，得られた結果を総括する．

第2章では解析手法について説明した．始めに分子動力学法の基礎方程式を示し，原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルの概要について説明した．さらに，原子弾性剛性係数を用いて局所の安定性を評価する局所格子不安定性解析について概説した．

第3章では，結晶寸法および粒形状の違う種々のナノ多結晶体を作成して初期緩和シミュレーションを行い，原子弾性剛性係数  $B_{IJ}^{\alpha}$  が負となった「不安定な」原子の力学状態および局所構造の変化と，系の剛性との関係について検討した．また比較のため，溶融-急冷シミュレーションによりアモルファスを作成し，同様の検討を行った．その結果，ナノ多結晶体の  $\det B_{IJ}^{\alpha}$  の平均(局所の安定性)は粒界割合に応じて変化し，粒形状による差異なく微細化に伴い単調に減少すること，系の弾性剛性係数の行列式  $\det B_{IJ}$ (系の安定性)には粒形状による差異が見られるが，ポロノイ分割および規則分割ともに結晶寸法 10nm 近傍で最大値となること，ナノ多結晶体の  $\det B_{IJ}$ ， $\det B_{IJ}^{\alpha}$  の平均とも微細化によりアモルファスに近づくが，いずれも高い値となること，などを明らかにした．また，無負荷平衡状態においても不安定原子には，多結晶体中では正の各方向垂直応力が，アモルファス中では負のそれが生じることを示し，寸法が大きなナノ多結晶体に生じる各方向応力の異方性および系によるばらつきを明らかにした．さらに，微細化に伴って粒界および結晶内の不安定原子の割合が高まること，無負荷

平行状態における不安定原子は，粒界および粒界近傍の結晶部に存在し，他の安定な粒界原子に比べ周囲の構造が疎であることを示した．

第4章では，引張変形下の応力-ひずみ応答の寸法依存性，ならびに内部構造変化を明らかにするために，寸法の異なるナノ多結晶体およびアモルファスについて単軸引張シミュレーションを行った．初期弾性応答の応力-ひずみ勾配は，規則分割したナノ多結晶体では結晶寸法が小さくなるにつれ減少傾向を示すこと，ボロノイ分割した系では寸法 10nm で最大となって 10nm よりも大きな寸法では初期勾配が減少すること，アモルファスは最も小さな初期勾配を示すことを明らかにした．0.2% 耐力および最大応力と結晶粒径の関係を調べた結果，0.2% 耐力には粒形状の影響が少なく，最大応力にはボロノイ分割の多結晶体で，寸法 10nm 近傍での Hall-Petch から逆 Hall-Petch への移行が見られた．さらに CNA 解析により引張変形下の原子構造変化を観察し，0.2% 耐力近傍から積層欠陥が粒内に発生していること，最大応力を示した点以降では粒界構造自体の変化を生じることを示した．

第5章では，引張変形下における不安定原子の役割ならびに系の力学応答との関係を明らかにするため，結晶寸法約 10nm のナノ多結晶体について単軸引張シミュレーションを行い， $\det B_{IJ}^{\alpha}$  の正值性ならびに CNA による結晶構造の観点から詳細に検討した． $\det B_{IJ}^{\alpha}$  の正負だけでなく，fcc，hcp，その他の欠陥 (other) で分類すると，(1) 無負荷では  $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$  の原子の多くは other であり，fcc，hcp で  $\det B_{IJ}^{\alpha} < 0$  の原子は少ない，(2) fcc，other の不安定原子は無負荷で応力 0 であり，3次元の解析で報告した静水圧引張応力を示すのは，小数ではあるが粒界の不安定 hcp 原子である，(3) 0.2% 耐力ひずみを超えると不安定で other な原子割合が増える，(4) other 原子の割合自体は引張変形中ほぼ一定で，0.2% 耐力ひずみを超えると fcc の割合が減り，それに対して hcp が増える．これは粒内の積層欠陥増加に対応する，(5) (3) および (4) より，0.2% 耐力ひずみ以降に不安定となるのは主として「非結晶」な部分である，(6) 不安定 hcp 原子に生じる応力は常に高く，かつ 0.2% 耐力ひずみでピークを示し急減した．これは3次元では見られない現象であった，(7) 引張方向に垂直な粒界をもたないナノ多結晶体では (6) の不安定 hcp 原子の応力低下がみられず，引張方向に垂直な粒界を特徴づけるものである可能性がある，等を明らかにした．

## 参考文献

- (1) 川合知二, ナノテクノロジー入門, (2002), オーム社.
- (2) 平尾一之, 基礎から学ぶナノテクノロジー, (2003), 東京化学同人.
- (3) 平尾一之, ナノテクへの挑戦 人と技術で究極のものづくり, (2004), 東京化学同人.
- (4) Birringer, R., Gleiter, H., Klein, H. P. and Marquardt, P., Nanocrystalline Materials, An Approach to a Novel Solid Structure with Gas-Like Disorder?, *Phys. Lett.*, **102A-8**(1984), 365–369.
- (5) A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, On the Validity of the Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials, *Scripta Metall Mater*, **23**–10(1989), 1679–1683
- (6) G. E. Fougere, J. R. Weertman, R. W. Siegel and S. Kim, Grain-Size Dependent Hardening and Softening of Nanocrystalline Cu and Pd, *Scripta Metall Mater*, **26**–12(1989), 1879–1883
- (7) S. X. McFadden, R. S. Mishra, R. Valiev, A. P. Zhilyaev and A. K. Mukherjee, Low-Temperature Superplasticity in Nanostructured Nickel and Metal Alloys, *Nature*, **398**–6729(1999), 684–686.
- (8) 伊藤良規, 辻 伸泰, 斎藤好弘, 宇都宮裕, 左海哲夫, 超微細結晶粒アルミニウムの焼鈍にともなう組織と機械的性質の変化, 日本金属学会誌, **64**–6(2000), 429–437
- (9) Schiøtz, J., Tolla, F.D.D. and Jacobsen, K. W., Softening of Nanocrystalline Metals at Very Small Grain Size, *Nature*, **391**(1998), 561–563.

- (10) 中谷彰宏, 北川浩, 下川智嗣, 分子動力学法によるナノ多結晶体の力学特性と引張荷重下における非弾性変形機構の検討, 日本機械学会論文集, A 編, 66-643 (2000), 435-441.
- (11) H. Van Swygenhoven, M. Spaczér and Jacobsen, K. W., Characterisation of the Microstructure of Nanophase Ni : A Molecular Dynamics Simulation Study, *Nanostruct Mater*, **12**(1999), 631-636.
- (12) T. Shimokawa, A. Nakatani and H. Kitagawa, Grain-size Dependence of the Relationship between Intergranular and Intragranular Deformation of Nanocrystalline Al by Molecular Dynamics Simulations, *Phys. Rev. B*, **71**-224110 (2005), 1-8.
- (13) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 野田茂之, 面心立方晶の転位発生の分子動力学シミュレーションおよび前駆局所ひずみ集中の格子不安定条件による特性解析, 日本機械学会論文集, A 編, 64-626 (1998), 2583-2589.
- (14) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 引張軸に対して直角方向に拘束を受けるニッケル結晶のへき開破壊に関する原子レベル解析, 日本機械学会論文集, A 編, 63-615 (1997), 2380-2386.
- (15) 屋代如月, 金属結晶の変形と破壊の分子動力学シミュレーション並びに局所格子不安定性解析, 学位論文, 京都大学, (1998).
- (16) 屋代如月, 富田佳宏, 転位の発生および運動時の局所格子不安定性に関する分子動力学研究, 日本機械学会論文集, A 編, 67-656 (2001), 678-684.
- (17) 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 引張変形下のアモルファス金属における局所格子不安定性 : 分子動力学による検討, 材料, 54-10 (2005), 1053-1059.
- (18) 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 不均一系の大域的・局所的安定性 : ナノ多結晶とアモルファス金属の局所格子不安定性解析, 日本機械学会論文集, A 編, 73-726 (2007), 216-223.

- (19) 屋代如月, 西村正臣, 久馬雅彦, 富田佳宏, 不均一系の大域的・局所的安定性：外部境界条件に関する局所格子不安定性解析, 日本機械学会論文集, A 編, **73**–725 (2007), 66–72.
- (20) 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 単軸引張下のナノ多結晶体およびアモルファス金属の不安定挙動：局所格子不安定解析, 材料, **57**–2 (2008), 掲載予定.
- (21) 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, アモルファス金属の局所格子不安定解析：I . 単元系アモルファスにおける不安定原子の役割, 材料, (2008), 掲載予定.
- (22) Li, J., Van Vliet, K. J., Zhu, T., Yip, S. and Suresh, S., Atomistic Mechanisms Governing Elastic Limit and Incipient Plasticity in Crystals, *Nature*, **418** (2002), 307–310.
- (23) 北川浩, 渋谷陽二, 北村隆行, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, (1997), 養賢堂.
- (24) 上田顯, コンピューターシミュレーション, (1990), 朝倉書店.
- (25) Daw, M. S. and Baskes, M. I., Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Phys. Rev. Lett.*, **50**–17 (1983), 1285–1288.
- (26) Daw, M. S. and Baskes, M. I., Embedded-Atom Method : Derivation and Application to Impurities, Surfaces and Other Defects in Metals, *Phys. Rev. B*, **29**–12 (1984), 6443–6453.
- (27) Voter, A. F. and Chen, S. P., Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al and Ni<sub>3</sub>Al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **82** (1987), 175–180.
- (28) Voter, A. F., *Chapter 4* The Embedded Atom Method, John Wiley & Sons, (1994), 77–90.



- (29) Foiles, S. M., Calculation of the Surface Segregation of Ni-Cu Alloys with the Use of the Embedded-Atom Method, *Phys. Rev. B*, **32**-12 (1985), 7685–7693.
- (30) Rose, J. H., Smith, J. R., Guinea, F. and Ferrante, J., Universal Features of the Equation of State of Metals, *Phys. Rev. B*, **29**-6 (1984), 2963–2969.
- (31) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹, 液体の構造と物性 (1976), 岩波書店.
- (32) Wallace, P. C., Thermodynamics of Crystals, (1972), Wiley, Newyork.
- (33) Wang, J., Li, J., Yip, S., Phillpot, S. and Wolf, D., Mechanical Instabilities of Homogeneous Crystals, *Phys. Rev. B*, **52**-17 (1995), 12627–12635.
- (34) 増本健, アモルファス金属の基礎, (1982), オーム社.
- (35) 渡邊忠雄, 結晶粒微細化への新アプローチ, 日本金属学会編, (2000).
- (36) J. D. Honeycutt, and H. C. Andersen, Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters, *Journal of physical Chemistry*, **82** (1987), 4950–4963.

## 関連講演論文

- ▷ 樋口 昌宏・西村 正臣・屋代 如月・富田 佳宏, 不均一系の大域的・局所的安定性：ポロノイ・規則分割したナノ多結晶体の局所格子不安定性解析, 日本機械学会第 19 回計算力学講演会講演論文集, (2006), 637-638.
- ▷ 屋代 如月・西村 正臣・樋口 昌宏・富田 佳宏, ナノ多結晶体およびアモルファス金属の局所不安定解析, 第 12 回分子動力学シンポジウム講演論文集, (2007), 56-61.
- ▷ 屋代 如月・西村 正臣・樋口 昌宏・富田 佳宏, せん断変形を受けるナノ多結晶体およびアモルファス金属の局所格子不安定性解析, M&M2007 材料力学カンファレンス講演論文集, (2007), 500-501.
- ▷ 樋口 昌宏・西村 正臣・屋代 如月・富田 佳宏, ナノ多結晶体の局所格子不安定性解析：結晶粒形状の影響, 日本機械学会第 20 回計算力学講演会講演論文集, (2007), 255-256.
- ▷ 屋代 如月・西村 正臣・樋口 昌宏・富田 佳宏, アモルファス金属における不安定原子の役割：局所格子不安定性解析, 第 51 回日本学会議材料工学連合講演会講演論文集, (2007), 222-223.
- ▷ Kisaragi YASHIRO・Masaomi NISHIMURA・Masahiro HIGUCHI・Yoshihiro TOMITA, Local Lattice Instability Analysis on Nano-polycrystalline and Amorphous Metals: Role of Unstable Atoms under Tension, Compression and Shear, The 2nd International Conference on Heterogeneous Materials Mechanics, (2008), 講演予定.

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり，終始懇切丁寧な御指導賜りました富田佳宏教授に心より感謝致します．研究生生活を通じて，健全な見識と料簡について数多く学ぶことができ，今後の貴重な指針を享受することができました．また，研究活動を直接御指導くださり，迷妄な著者を座視することなく，一貫して熱心な御教示を頂きました屋代如月准教授に深く感謝致します．多くの的確かつ明敏な考察と，透徹した論理を導出する諸過程に触れることができました．この体験から大いに刺激を受けると共に，改めて自己鍛錬に励む必要性を感じました．浅学非才の著者が本修士論文を完成することができたのも，両先生のお陰であり，深甚に感謝をささげる次第であります．

また，研究内容について有益な議論と御助言を頂き，研究活動促進に貢献下さいました長谷部忠司准教授，高木知弘准教授（現 京都工芸繊維大学）に心から感謝致します．そして研究環境づくりに御尽力下さり，日々の小さな相談にも親切に耳を傾けてくださった古宇田由夫技術職員に心から御礼申し上げます．

同じ研究グループの先輩として，著者が大学四年生時から懇切克明に御助言・御支援頂きました西村正臣氏に万謝致します．研究室生活を送るにあたり，日頃から大変お世話になった神戸大学大学院自然科学研究科固体力学研究室の先輩，後輩諸氏に御礼申し上げます．そして三年間の研究室生活を充実と共に送ることができたのも，同輩である朝西誠君，久馬雅彦君，古賀裕君，田中克昌君の存在による処が大きく，感謝の念に堪えません．

最後に，6年間に及ぶ大学・大学院生活は，家族の温情ある理解と惜しめない支援のお陰で，様々な物事に触れて多くの事を学ぶことができた貴重な時間となりました．父 樋口宏と，母 容子をはじめとする家族の皆に，最大限の敬意と感謝の意を表してここに記します．ありがとうございました．

平成 20 年 2 月

樋口 昌宏