

Title	分子動力学法を用いた単元系アモルファス金属の変形機構と強度評価
Author(s)	中谷, 敬子
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3128995">https://doi.org/10.11501/3128995</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

分子動力学法を用いたアモルファス金属の  
変形機構と強度評価

平成8年12月

中 谷 敬 子

## 目 次

<b>第1章</b>	<b>序 論</b>	<b>1</b>
1.1	アモルファス金属の研究の現状	1
1.2	アモルファス金属の作成方法	2
1.3	アモルファスの構造の特徴	2
1.4	力学的特性	5
1.5	破壊	9
1.6	原子レベルのコンピュータシミュレーション	11
1.7	論文の概要	13
	第1章の文献	14
<b>第2章</b>	<b>アモルファス金属の力学的特性評価のためのシミュレーション手法</b>	<b>21</b>
2.1	緒 言	21
2.2	分子動力学法	21
2.3	原子間ポテンシャル	25
2.4	原子応力の評価	29
2.5	応力一定の分子動力学法	31
	2.5.1 温度一定の分子動力学法	34
2.6	アモルファス金属の原子構造とその変化の解析手法	35
	2.6.1 Voronoi 多面体解析	35
	2.6.2 動径分布関数	37
2.7	変形による原子構造の変化の解析	39
	2.7.1 トラジェクトリ	39
	2.7.2 平均二乗変位	39
	2.7.3 不均一変位	40
2.8	重みづけ空間平均による変位, ひずみ, および, 応力の評価	41
2.9	降伏条件	43
2.10	アモルファス金属の弾性特性の評価	43
	2.10.1 マイクロメカニクス的アプローチ	43
	2.10.2 複合則	46
	2.10.3 アモルファスの弾性定数の評価法	46
2.11	結 言	48
	第2章の文献	49
<b>第3章</b>	<b>アモルファス金属の生成シミュレーション</b>	<b>53</b>

3.1	緒言	53
3.2	解析モデルと方法	54
3.3	解析結果	55
3.3.1	原子配置の変化	55
3.3.2	動径分布関数	57
3.3.3	Voronoi 多面体解析	58
3.3.4	冷却速度依存性	72
3.4	結言	74
	第3章の文献	74
<b>第4章</b>	<b>アモルファス金属の変形シミュレーション</b>	<b>77</b>
4.1	緒言	77
4.2	単軸引張による力学特性の評価	78
4.2.1	解析モデルと方法	78
4.2.2	単軸引張変形時の応力—ひずみ関係	79
4.2.3	変形に伴う原子構造の変化	85
4.3	変形による原子構造変化が誘発する弾性定数と強度の低下	100
4.3.1	変形の分子動力学解析	100
4.3.2	弾性定数の解析	102
4.3.3	解析結果	103
4.4	自由表面を有する微小試験片の単軸引張変形	122
4.4.1	解析モデルと方法	123
4.4.2	応力—ひずみ関係	124
4.4.3	非弾性変形	125
4.4.4	公称応力および真応力値とひずみの関係	132
4.5	結言	134
	第4章の文献	137
<b>第5章</b>	<b>モード I き裂先端近傍場の微視的変形挙動の検討</b>	<b>139</b>
5.1	緒言	139
5.2	き裂を含むモデルに対する負荷	140
5.3	き裂モデルの作成	141
5.4	解析結果	142
5.4.1	き裂先端部の原子の再配列	142
5.4.2	き裂先端開口変位とき裂成長	143

5.4.3	き裂先端場の変位, 応力, および, ひずみの分布	144
5.4.4	き裂先端近傍の周方向応力の分布	144
5.5	結 言	153
	第5章の文献	153
<b>第6章</b>	<b>総 括</b>	<b>155</b>
<b>付録 (I)</b>	<b>fcc 結晶体中の転位発生 の温度依存性の解析</b>	<b>157</b>
I.1	結 言	157
I.2	解析方法	158
I.2.1	分子動力学法	158
I.2.2	Mode II 型き裂のモデル化	158
I.2.3	系の温度	159
I.3	解析結果	159
I.3.1	分子動力学計算の結果	159
I.3.2	系のエネルギーの変化と臨界応力拡大係数の定義	159
I.3.3	準静的な場合の臨界応力拡大係数の評価	162
I.3.4	有限温度の場合の臨界応力拡大係数の評価	162
I.3.5	転位発生時刻のジャンプ	162
I.4	結 言	166
	付録 (I) の文献	166
<b>付録 (II)</b>	<b>分子動力学法による転位運動特性の検討</b>	<b>169</b>
II.1	一様応力場でのせん断応力と運動速度の関係式の導出	169
II.1.1	結 言	169
II.1.2	解析モデルと解析方法	170
II.1.3	解析結果と考察	173
II.1.4	結 言	180
II.2	結晶中のモード II 型き裂先端からの転位の発生と運動	181
II.2.1	結 言	181
II.2.2	解析モデルと解析方法	182
II.2.3	解析結果と考察	185
II.2.4	結 言	193
	付録 (II) の文献	195

謝 辞	197
関連発表論文	199

# 第1章 序 論

## 1.1 アモルファス金属の研究の現状

近年のめざましい科学技術の進歩は、新材料の開発が契機となっているものが多く、さらにこれらの技術革新も新材料の機能や性能面の向上によって支えられているといっても過言ではない。そして、多くの研究者によって、新材料の開発、設計がなされている<sup>(1)</sup>。このような状況にあつて、機能、強度ともに優れた特性を持つアモルファス材料は近年の新材料の話題のひとつであり、最近のエレクトロニクスや航空宇宙などの諸分野における重要性の高い新材料として注目されている<sup>(2)(3)</sup>。

アモルファス材料はガラスに代表されるように決して新しい材料ではない。1960年に Duwez ら<sup>(4)(5)</sup>が、融解した Au-Si 合金を急冷することにより、アモルファス状態が得られることを見出したのが、アモルファス金属の研究の発端である。

その約 10 年後、Pond および、Maddin ら<sup>(6)</sup>による遠心急冷法、Chen ら<sup>(7)</sup>、および、Babic ら<sup>(8)</sup>による双ロール法などの製造技術の確立により、それまで微小な薄片のサンプルでしか得られなかったものが、リボン状の材料を製作することが可能となり、実用化に向けて注目されることになった。

さらに 3 年後、Chen と Polk は、Kavesh によって発明されたプロセスを用いて、高強度で高じん性の鉄基のアモルファス金属のワイヤーを作ること成功し<sup>(9)</sup>、結晶状態ではぜい性的性質を示す合金が、アモルファス化することにより、強く、しかも、延性的性質を示すことを見出した<sup>(10)</sup>。この急速な一連の互いに関連する同時期の研究成果を契機として、アモルファス金属の機械特性に関する研究は急速に拡大、発展し、冶金学の技術の新分野を生み出した<sup>(11)</sup>。数多くのアモルファス合金が発見されるとともに、超耐食性<sup>(12)</sup>や、高透磁性<sup>(13)(14)</sup>などのように次々と興味深い性質が明らかにされ、実用化が期待できる新材料としてアモルファスに注目が集まることとなった。

アモルファス金属の応用分野の中で最も実用化が進んでいるのは、磁性材料としての用途であり、トランス鉄芯材料、磁気ヘッド材料、遅延線材料、磁気分離材料などの多くの方面への応用が試みられ、例えば、磁気特性と耐摩耗性に優れたコバルト系アモルファス合金が、磁気ヘッド材料としてすでに広く用いられている。また、そのほか、優れた力学的特性を活かして、ロープワイヤ、タイヤコード、コンクリート強化材料、ばね材、ひずみセンサなどとして、幅広く利用されている。

特に、このアモルファスの力学的特性は、結晶における常識とは異なっており、降伏点が高く、弾・完全塑性的な高延性を示すことが知られている。しかしながら、アモルファ

## 2 第1章 序 論

ス金属の構造のランダムさゆえに結晶規則構造において有効であったさまざまな構造解析手法は適用できず、その特性の出現機構については定説がない。アモルファス金属の特異な力学的特性の出現のメカニズムに着目した研究はまだ始まったばかりであり、メカニズムを解明すること、および、それを基礎として材料設計を行ない特性を向上させることが、強く要請されている。この様な背景と昨今のコンピュータの性能向上をうけて、理論や実験で詳細を知ることが困難なアモルファス金属の様々な特性を、原子レベルのシミュレーションにより明らかにしようとする試みを実施されつつある<sup>(15)-(17)</sup>。

### 1.2 アモルファス金属の作成方法

固体状態では、原子が規則的に配列した結晶構造がエネルギー的に安定である。通常の金属は多結晶構造を持っているので、従来の金属材料の研究開発においては結晶体が主対象であり、例えば、高強度合金開発においては、結晶粒や組織の微細化が最重要課題とされている。しかしながら、アモルファス金属は、このような結晶体が持つ原子の長周期の規則性が全く失われており、その原子構造は、結晶質合金における規則的構造とは異なり、稠密ランダム充填構造となっている。そのため、方位によって原子配列の稠密性が異なったり、転位や結晶粒界などの種々の格子欠陥が形成されやすい結晶質合金に比べて、微視的原子配置は不均一であるが、巨視的には均一で等方的であるとみなすことができる。

アモルファス金属は、通常、融解した状態から結晶化せずに固化する温度(ガラス転移温度)以下まで急速に冷却することにより得られる。純金属をアモルファス化するためには約  $10^{10}$  K/s 以上の超急冷が必要であるとされ、現時点ではこれは事実上不可能である。しかしながら、合金の場合には、 $10^5 \sim 10^6$  K/s 程度の冷却速度でアモルファスとなるものが多い。ただし、全ての合金がアモルファス化するわけではなく、アモルファス化の是非は合金の構成元素の種類とその組成比に強く依存する。

アモルファス金属の生成方法には、(1) 化学反応(化学メッキ)や電気化学反応(電解メッキ)を利用する化学的または電気化学的方法、(2) 真空蒸着やイオンスパッタリングなどにより、はじき出された原子を基板上に付着させ、超急冷で固化させる、気相からの急冷法、および、(3) 液相からの急冷法(液体急冷法)が挙げられる。液体急冷法は、現在最も多用されている方法であり、最近の作成技術の進歩により、薄膜、リボン、細線など、多くの形状の試料が得られるようになっている<sup>(18)</sup>。

### 1.3 アモルファスの構造の特徴

アモルファスは、急激な環境(例えば温度)変化のために、内部構造が熱平衡状態に追従できなくなって、構成原子の運動および配置が凍結されてしまった状態であると考えられる。



言い換えると、凍結過程のどの時点でどのような運動や配置が凍結されるかによって、巨視的にはアモルファスという呼称でひとまとめされるものであっても、微視的な構造は異なっていることが考えられ、ガラス転移の微視的機構、すなわち、ガラス転移過程における原子レベルの構造変化を解明することは、この意味で最も重要な課題である。

X線回折の結果から、アモルファス金属には、短距離秩序は存在するが、長期距離秩序は存在しないこと、また、光学顕微鏡、および、走査型電子顕微鏡の観察により、アモルファス構造の巨視的な均質性が確認されている。

アモルファス金属の構造を調べるために、実験では、回折像を詳細に検討し、動径分布関数(二体分布関数) $g(r)$ を求める。コンピュータシミュレーション結果からも、動径分布関数を計算することが可能であり、 $g(r)$ は、アモルファス構造の非晶質性を検討する上で、重要な役割を果たしている。

アモルファス金属において、動径分布関数は、鋭い第一の山(ピーク)となだらかな第二ピークを持ち、その第二ピークが二つの部分ピークに分裂することが知られている。Kristensen は、アルゴンの高速冷却過程のシミュレーションを行ない、動径分布関数(二体分布関数) $g(r)$ の変化を観察し<sup>(19)</sup>、実験結果と同様に、 $g(r)$ の第二ピークが二つの部分ピークに分裂することを確認している。以後、多くの研究者によって $g(r)$ が詳細に調べられている<sup>(20)</sup>。

アモルファス金属には、クラスタにより形成される短距離秩序があると考えられるが、従来のX線回折像を用いた実験で得られる $g(r)$ は、平均化された一次元の情報であり、並進対称性のないアモルファス構造の局所的な三次元原子構造を明確に見通すことは極めて困難である。しかしながら、巨視的には均一とみなせる場合においても、アモルファス状態が部分部分によって局所的にゆらいでいると予測され、この局所的不均一性は、非弾性変形機構や拡散現象に大きく影響すると考えられる。

これまでアモルファスの原子構造に対しては、いくつかの構造モデルが提案されている。最も初期のアモルファス金属のモデルとしては、Bernalによって導入された単元系剛体球に対する稠密ランダム充填(Dense Random Packing; DRP)の概念が挙げられる<sup>(21)</sup><sup>1</sup>。

Bernalは、Fig. 1-1に示すような、4つの基本的な空孔のタイプ(Bernal空孔と呼ばれる)を提案し、主に存在するものは、8面体と、三角プリズムである予測した。後に、Bernalのモデルは、彼の後継者であるFinneyらにより検討され、軟体球を用いてDRP構造を作ると、四面体、および、八面体のみ存在することが確認された<sup>(25)</sup>。実際のアモルファス金属では、空孔は、ゆがんだものが多いと考えられるが、Ashbyによって行われたモデル計算<sup>(26)</sup>、および、Polkによる検討<sup>(27)</sup>によって、DRPモデルは実験で得られる密度を与えていることが確認されている。さらに、Polkは、2種類以上のサイズの異なる球形の原子

<sup>1</sup>これは後に、アモルファス金属が全て合金であることを考慮して多元系に対しても拡張された<sup>(22)-(24)</sup>。

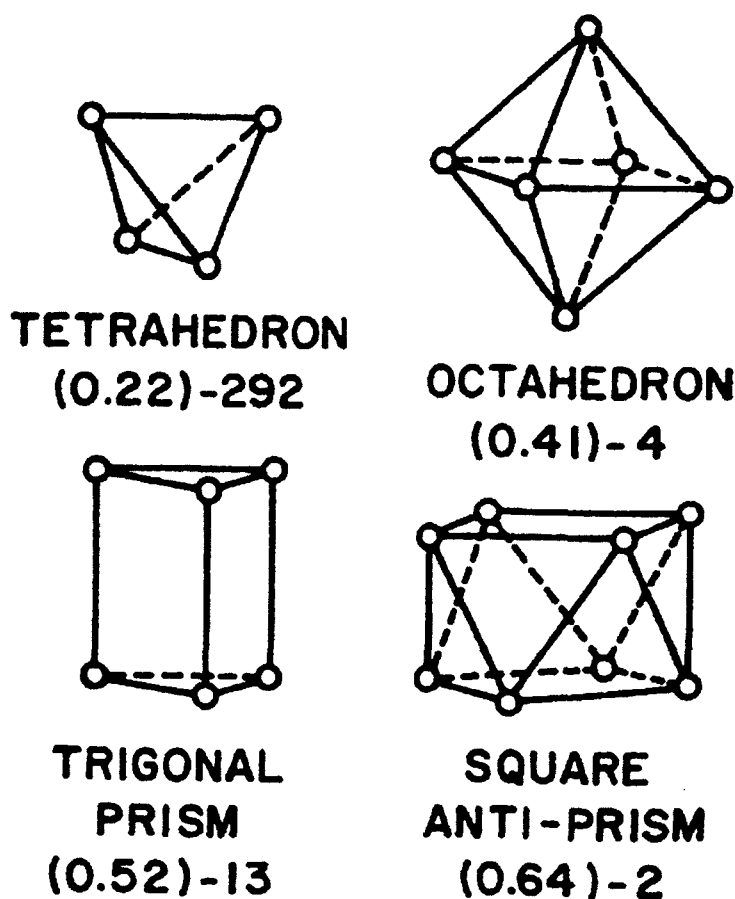


Fig. 1-1 Typical idealized Bernal's holes in DRP model<sup>(25)</sup>.

のランダムな充填では、大きな球の集合体 (collection) に存在する空孔は、更に小さい球で満ちていると解釈している<sup>(28)</sup>。

アモルファス金属の電気抵抗のように、このような構造の幾何的、または、トポロジー的な記述によってのみで直接的に説明されものもあるが、その他の大部分の特性は、幾何学的構造だけでは理解することは難しい。Egami ら<sup>(29)</sup>は、各原子で定義された微視的応力 (原子レベル応力) が、液体、および、ガラスにおける原子配置の局所的な変動を示すのに効果的なパラメータであり、ガラス遷移<sup>(30)</sup>、ガラス形成能 (formability)<sup>(31)</sup>、構造緩和<sup>(32)</sup>、および、変形特性<sup>(33)</sup> を理解する際に有効であることを示している。Egami と Aur は、アモルファスおよび結晶 (fcc, および, bcc) の二元系の合金に対し、コンピュータシミュレーションを行ない、原子レベルの微視的応力を評価し、この原子レベル応力がアモルファス状態の本質的な構造上の特性を表していると結論づけている<sup>(34)</sup>。この微視的応力は、原子間力が知られている時のみ計算される間接的な構造パラメータであり、現在は、原子間力顕微鏡を用いた実験研究が始まったばかりであるが、コンピュータシミュレーションに

よれば、有益な情報を手軽に得ることが可能となる。

このように、アモルファス構造における多体相関が実験的に観察可能な二体相関の中にもどのように反映されているかを接点にして、回折実験とコンピュータシミュレーションは車の両輪となってアモルファス金属の構造の理解に向かって進みつつある。

#### 1.4 力学的特性

**経験的知見と問題点** 微視的にみれば、アモルファス金属中の原子のまわりの隣接原子の数や原子間距離は一定ではないが、巨視的(長距離的)にみた場合には、平均化されて等方的な性質を示すようになる。弾性特性のようにマクロ的な構造に依存する性質の場合には、アモルファス金属は、等方体として挙動すると考えて良い。したがって、たとえば、立方晶の場合には、独立した三つの弾性定数を考えなければならないが、アモルファス金属は、通常の等方体の仮定を用いて二つの弾性定数で表示できる。アモルファス金属の弾性係数は、アモルファス金属が通常リボン状でしか得られないために、定量的な評価は難しいが、アモルファス金属のせん断弾性係数  $G$  および、縦弾性係数(Young 率)は同一組成の合金の結晶状態よりも約 30% 低く、主要組成の純金属と比較しても、Young 率  $E$ 、せん断弾性係数  $G$ 、および、体積弾性率  $B$  は結晶金属のそれぞれの値よりも約 30~50% 低い。これに対して、Poisson 比  $\nu$  や  $B/G$  値は結晶金属とほとんど変わらない。

非弾性特性や強度について言えば、結晶状態ではぜい性的性質を示す合金が、アモルファス化することにより、延性的性質を示してせん断で破断するといった、特異的な特徴を示すことが知られている<sup>(10)</sup>。アモルファス金属では、降伏前に、線形の弾性的な挙動から逸脱して特徴的な非弾性挙動をすること観察される。低温の引張試験においては、局所化したせん断帯が形成され、大規模な塑性変形が起こる前に破壊する。そして破面には、塑性流動の証拠であるベインパターンが見られる<sup>(10)(35)-(39)</sup>。一方、圧縮試験においては、ひずみの増加につれて最大値に達した後、ひずみ硬化がない、すなわち、流動応力が一定の下で、広範囲の巨視的降伏が起こる。同様の振舞いは、高温での引張試験においても観察されている<sup>(36)</sup>。塑性変形のこれらの特徴が、パラジウム基<sup>(10)(35)-(37)(40)(41)</sup>、鉄基<sup>(38)(42)</sup>のアモルファスで観察されることから、合金組成に敏感ではなく<sup>(43)</sup>、全てのアモルファス金属に共通の変形メカニズムが存在すると考えられている。さらにこのメカニズムは、アモルファス金属に限らず、アモルファスポリマーなどにも見られる。したがって、アモルファスの変形の理論を調べるための理想的な材料として、特に、アモルファス金属が注目を集め、強い興味を持たれてきた<sup>(41)(44)-(48)</sup>。

アモルファス金属の力学的挙動は広く研究され、弾性および塑性の主要な特性は、多くのレビューにおいて解説されている<sup>(51)-(54)</sup>。アモルファス金属の弾性的特徴のひとつに擬弾性が大きいことが挙げられる。つまり、引張試験において、引張荷重が大きくなるにつ

れて、引張荷重-伸び曲線は直線からずれるが、荷重を除くと再び回復する。ただし、単なる非線形弾性ではなく、ヒステリシス曲線を描く。このループの面積に相当するエネルギーは、不安定な内部原子の運動に費やされたことになる。この量は、通常の結晶金属よりも一桁大きく、全伸び量の1~2%程度にもなる<sup>(35)</sup>。これは、不規則な原子配列の中に存在する不安定原子が、外部応力下で変位することによると説明される。すなわち、荷重の一部が、動きやすい原子によって緩和される結果、荷重と試験片の伸びが比例しないことになる。この擬弾性は、たとえば、アモルファス金属の引張荷重-伸び曲線<sup>(41)(49)</sup>に明確に現われる。

最近、Hirsherら<sup>(55)</sup>、および、Yanら<sup>(56)</sup>は、スパッタリングにより生成したアモルファス薄膜のX線回折強度を調べる実験を行ない、変形時に非等方性が現われることを見出し、局所構造の詳細な検討の重要性が明らかになってきている。しかしながら、並進対称性のないアモルファス構造の複雑さのため、現在の回折実験では、構造上の非等方的な原子の詳細に関する直接的な情報を得ることはできず、巨視的な塑性変形と原子レベルの微視的メカニズムの関連を明確に理解することが大きな課題となっている<sup>(57)-(61)</sup>。

結晶体においては、こういった塑性変形の微視的な素過程は格子転位の動きであり、電子顕微鏡やX線を用いた計測によって実体のある存在として見ることができる。

一方、アモルファス金属においては、変形はすべり帯に沿って優先的に発生し<sup>(37)(62)</sup>、本質的な構造変化がすべり帯で発生することが実験により示されている。しかしながら、アモルファス金属では、回折実験によってひずみ場が検出できないので、実験的に塑性変形の素過程を知る手立ては極めて乏しい。

**塑性変形のメカニズムの理論モデル** 塑性変形の微視的過程に関しては、つぎのようなモデルが考えられているが、まだ推測の域をでない<sup>(44)(47)(63)(64)</sup>。Turnbullらは、高ひずみ領域でせん断粘性が著しく低下するという、いわゆる、自由体積モデルの概念を基本として変形を説明し<sup>(65)</sup>、この考え方に基づいて、ベイン組織の生成理由を考察している<sup>(66)</sup>。また、Leamyらは断熱せん断変形の考え方を提案している<sup>(10)</sup>。

一方、変形時に生じる、せん断ステップの観察から、転位型変形機構も提案されている。Gilmanは、Leavengoodらが提案した転位モデル<sup>(67)</sup>を発展させ<sup>(68)</sup>、Ashbyらは、シリコンに対するものと同様な網目状構造のモデルを提案した<sup>(69)</sup>。また、Liは、アモルファス構造中に正および負の刃状転位の集合体を考えた転位格子モデルを提案し、アモルファス金属の不均一変形の特徴を説明できるとした<sup>(75)</sup>。これらの転位のBurgersベクトルは、最近接原子間距離よりもはるかに大きく、巨視的なすべり帯の伝播の結果として生成される。

ArgonとKuoは、塑性変形の機構を説明するために、2つの異なる半径のシャボン玉からなる泡モデルを考え、このモデルの変形の観測に基づいて<sup>(44)(45)</sup>、せん断変態(shear transformation)による流動モデルを提案し、非弾性はせん断変形に起因すると説明した

Table 1-1 Models for mechanisms of plastic deformation in Amorphous metal

粘性流動メカニズム	自由体積モデル 断熱変形モデル
構造上の欠陥メカニズム	転位モデル 転位-格子モデル 分離 (disjunction) モデル

(46). その後、これらの結果は、変形プロセスを駆動するポテンシャルエネルギーとして、泡間ポテンシャルを仮定したコンピュータシミュレーションによって追試されている<sup>(70)</sup>.

一方、Masumoto と Maddin<sup>(35)(51)</sup>や、Leamy ら<sup>(10)</sup>によって、変形は、大きな応力集中を生じている領域の粘性流動として起こっており、非弾性変形による断熱発熱による粘性の減少によって助長されるとする実験的主張がなされている。このようにして、表 1-1 に示すようなアモルファス金属における基本的な微視的変形のいくつかのモデルが提案され、その塑性変形の理論は発展してきた。引張試験による検討によって、高温でのアモルファスの変形が液体のような流動により生じているという、粘性流動理論が実証されている<sup>(65)(71)-(73)</sup>。実験から仮定されたモデルを用いて、Polk らは、配向の無秩序、または、平均原子体積の増加により更に秩序の乱れた構造の出現が、変形を生み出すと主張する変形プロセスを示し<sup>(71)-(74)</sup>、この考え方が、変形の微視的なメカニズムを説明するために、Spaepen らによって採用されている<sup>(65) 2</sup>。

アモルファス金属中に人為的に転位を導入するシミュレーションは、Chaudhari らによっても行なわれ、転位に相当するひずみが存在しうることが確認されている<sup>(76)(77)</sup>。アモルファス中の転位が結晶中の転位と本質的に異なる点は、Burgers ベクトルが任意の値を取りうることその他、アモルファス中では、構造緩和によって応力場が緩和できるので、転位芯は任意の大きさを取りうることである。従って、アモルファス中では、正負の転位が移動消滅することなしに、転位のひずみ場の回復がその場で起こりうる。

**塑性変形のメカニズムのシミュレーションモデル** コンピュータを用いて現象を忠実に記述する研究が進められている。アモルファス構造のせん断変形を調べた最初のものの一つとして、Maeda , および、Takeuchi によって行われた二次元のモデルを用いた研究が挙げられる<sup>(57)</sup>。彼らは、泡モデルで観察された現象と同様、変形が、構造における‘空孔’の周辺における強く局所化された変形の連鎖反動的な増殖によって進むと結論づけた<sup>(45)</sup>。

<sup>2</sup>さらに、このモデルは、Spaepen<sup>(43)</sup>により、局所的なせん断が、自由体積 (free volume) 領域における原子の跳躍 (jump) によって生み出され、安定した状態において、動的な平衡は自由体積の生成と消滅で維持されると予測によって、定量的に発展させられた。

さらに、三次元のアモルファス系のせん断変形のコンピュータシミュレーションも多くなされている<sup>(58)(60)(61)</sup>。Srolovitz らによって、アモルファス金属の塑性変形を検討するために、相互作用が中心力形のポテンシャルで表される原子からなる単元系モデルを用いて、アモルファス金属のせん断変形のコンピュータシミュレーションが行われた<sup>(78)</sup>。計算された応力-ひずみ曲線は、実験結果<sup>(36)(50)</sup>と定性的に良く一致しており、実際にパラジウム基<sup>(36)(37)</sup>、鉄基<sup>(38)</sup>のアモルファス合金において観察されているように、応力-ひずみ曲線は、降伏点でほとんど水平の状態になり、その後、流動応力は徐々に低下することが示されている。さらに、原子レベル応力による局所的な原子構造の特徴づけを用いて、構造上の欠陥の概念<sup>(29)(79)</sup>を採用することによって局所的な変形を解析し、塑性変形に深く関わる不均一な原子運動の領域は、自由体積理論に基づくモデルの仮定とは対照的に、局所的な密度変動との関連は見つからなかったが、 $\tau$ -defects と呼ばれる高いせん断応力の領域と関連し、変形の中に形成されるこれらの欠陥は、負荷応力によって維持され、そして、局所化された粘性流動が発展する周辺に応力集中させるものとして作用すると主張した。彼らのアプローチは、焼なましによる構造緩和の解析に対して非常に示唆に富んでいることが証明され<sup>(32)(79)</sup>、変形の研究<sup>(60)(61)</sup>に使われている。

また、アモルファスの塑性せん断の二次元のコンピュータシミュレーションにおいて、せん断変態 (shear transformation) が観察された<sup>(48)</sup>。さらに、Tomida と Egami は、非弾性変形を受けたアモルファス金属の構造上の非等方性を研究するために、二体ポテンシャルを仮定した<sup>(80)(81)</sup>単元系および二元系のアモルファスモデルを用いて変形の分子動力学シミュレーションを行なっている。その結果、アモルファス構造は、6次の結合配向異方性 (bond orientational anisotropy; BOA) と関連している 4面体 (tetrahedral)、および、20面体 (icosahedral) クラスタのような局所的な構造上の単位の結合配向秩序 (bond orientational order; BOO) に基づくとし、また、非弾性の開始を原子結合の局所的な再配列によって説明した<sup>(82)</sup>。

二体ポテンシャルを用いた、Weaire ら<sup>(58)</sup>、Yamamoto ら<sup>(83)</sup>、および、Knuyt ら<sup>(84)</sup>の研究によって、アモルファス合金の弾性定数の低下にこの局所的再配列が大きな影響を及ぼすことが確認された。さらに、Suzuki らは、Weaire らの研究が、ひずみよっても正方形を維持するようなクラスタを考えている点に着目して、アモルファス金属のせん断変形のシミュレーションを行ない、稠密ランダム充填構造のトポロジーは、せん断変形に対して不安定であり、せん断弾性係数が結晶状態と比べて明らかに軟化し、Cauchy の関係が成立しなくなるのは非弾性が原因であることを示した<sup>(85)</sup>。1991年になって、Knuyt らは、彼ら自身が以前行なったアモルファス合金のせん断弾性係数特性の計算に対し<sup>(84)(86)</sup>、アモルファス金属のせん断弾性係数  $G$  に対する解析的な式を求め、これが、比率  $G_{\text{crystal}}/G_{\text{amorphous}}$  (アモルファスのせん断弾性係数で割った結晶のせん断弾性係数) に対し、実験に良く一致することを示した<sup>(87)</sup>。

コンピュータシミュレーションには、粒子の数、および、時間スケールにおける制限があるものの、実験的結果と結びつけることのできる直観的イメージを導く情報を提供するという大きな利点がある。

変形のシミュレーションは、二次元で行なわれた後<sup>(45)(57)</sup>、より現実に近い三次元モデルに関して行なわれているが<sup>(33)(59)(61)(88)</sup>、いずれも絶対零度のシミュレーションであり、得られた結果に対する解釈も研究者によって異なるが、いずれの場合も、局所的な原子の集団運動が塑性変形の素過程であると結論づけられている。

## 1.5 破壊

一般に破壊は、延性破壊とぜい性破壊に分類され、前者は、き裂が発生する前、および、伝播時に発生する塑性変形が特色であり、後者はほとんど変形を伴わない高速のき裂伝播が特徴である。アモルファス金属のじん性(toughness)は、一般には、 $K_{Ic}$ で比較する。アモルファス金属の試験片は現在リボンでしか得られていないため、切欠き付き試験片の曲げ試験から理論的に求められ<sup>(40)(89)</sup>、パラジウム基アモルファス合金では、約  $60\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、鉄基のアモルファス合金では、約  $93\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ を超える非常に高い破壊じん性値<sup>(10)(35)(90)-(94)</sup>を持つと見積られている。強度が同程度の高張力鋼(マレージング)のじん性値は、約  $9 \sim 11\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、アモルファス金属が高強度でありながら、驚くべき高いじん性値を持っていることが分かる。この高じん性は、アモルファス金属の原子構造の影響から、き裂伝播が非常に困難であることに起因している。

アモルファス金属の破断は、引張りのような一軸応力下ではぜい性的に生じ、ある応力以上で、ほとんど塑性伸びを示さずに突然に起こる<sup>(95)</sup>、本来、アモルファス金属は、ぜい性材料ではなく、むしろ、顕著な延性材料である<sup>(35)(37)(96)</sup>。それにも関わらず、引張試験において塑性伸びがわずかしか起こらないのは、アモルファスの原子構造にその理由がある。アモルファス金属に変形を与えると、結晶面が存在しないため、原子の集団運動により変形しなければならない。しかし、一旦、原子の集団運動が起こると、これに対する抵抗力(加工硬化)がないため局所的に変形が進行し、最後にその面上で破断する。巨視的に見ると破壊がへき開的に起こっているように見える場合においても、微視的には、せん断変形が最終的な破壊を引き起こすので<sup>(97)</sup>、その流動応力が破壊において大きな役割を担う。そして、この破壊のメカニズムは、理想的な Griffith き裂型のものではなく、Dugdale モデル<sup>(98)</sup>に対応すると考えられ、局所的降伏応力を考慮した Dugdale モデルにより予測できる。

1970年代に入り、この現象を解明するため、アモルファス金属の引張破壊、および、流動応力を扱う研究が進められた<sup>(95)</sup>。アモルファスパラジウム・シリコン合金の引張破壊が、き裂先端に塑性域を持つき裂の伝播に基づいて説明され<sup>(35)</sup>、Leamyらによって、パ

ラジウム・シリコンアモルファス合金の破断面が、引張軸に対し  $45^\circ$  をなしており、滑らかな (smooth) 領域と、局所的なくびれと突起のある河川模様 (river pattern), あるいは、ベイン模様の、2つの形態論的に明白に異なる領域の存在が観察されている<sup>(10)</sup>。この結果から、始めに、局所的なくびれと滑らかな領域を生み出す大きな局所的な塑性せん断が起こり、次に、塑性流動が局所化されたひずみ集中によって発生し、最終的に断熱せん断によって破壊が開始するという仮説が提案された。そのような表面形態論、および、破壊プロセスは、鉄基などの他のアモルファス合金においても観察されており<sup>(10)(35)</sup>、それらがアモルファスの金属の本質的な特性であることを示唆している。これらの実験結果は、滑らかな領域が純せん断によって生み出されるということ、ベイン領域が引張成分を含んだせん断によって生み出されるということ、そして、ベインパターンが微小き裂または介在物が開始点となって引き起こされる可能性を示しているが、流動の開始、伝播、および、破断に関係する詳細な検討のためには、さらなる実験データが必要とされた。

**破壊の実験** Kimura と Masumoto は、パラジウム基アモルファス合金における V ノッチ曲げ変形をすべり線場の応力解析で特徴づけ、ひずみ非硬化材料としてのアモルファス固体の不均一塑性変形のモデルを提案した。彼らの測定した二次元の塑性領域のサイズと真応力との関係は、Dugdale モデルの予測と良く一致しており、平面ひずみ下の試料において、一般的な降伏変形パターンは、塑性ヒンジを示し、実験による変形パターンと Green のすべり線場理論からの結果が良く一致することから、アモルファスが von Mises の基準に従うことが定量的に示されている<sup>(40)</sup>。

一方、実験的に、アモルファス金属における塑性流動は、本質的にひずみ非硬化<sup>(37)</sup>、および、せん断変形領域の中での構造上の変化<sup>(51)(99)</sup>によって特徴づけられる。じん性の定量的理解に不可欠な微視的な現象を理解するためには、現実の破壊過程における局所的な初期破壊を調べることは重要である。アモルファス金属における不均一の塑性流動の動的特性は、その動力学が原子の局所的再配列の容易さに依存しているため、合金組成に大きく依存する。

Kimura と Masumoto は、アモルファス合金における不均一流動のための臨界せん断応力を評価し<sup>(100)</sup>、すべり帯の前方への移動度に関して破断の際のせん断き裂伝播の速度をモデル化し、よく知られた応力集中部前方の弾塑性域の分布を示し、ノッチを含む試料における巨視的破壊挙動は、Hill のすべり線場に基づく臨界引張の基準により説明できることを示した<sup>(89)</sup>。

**破壊のメカニズム解明のための微視的モデル** アモルファス金属の破壊実験による定量的研究によって、巨視的破壊じん性値が報告され<sup>(101)–(104)</sup>、また、延性–ぜい性遷移への構成関係式の影響<sup>(105)</sup>および、剛性の低下に関わる塑性不安定を意味するベインパターン



の形成のメカニズムが示されている<sup>(39)(66)(106)</sup>。しかしながら、延性の構造敏感性の物理的解釈が示されておらず、このような冶金学的、かつ、巨視的なアプローチには限界がある。

原子構造について仮定することによって、微視的なメカニズムに対するいくつかのモデルが、降伏応力<sup>(68)(69)(75)</sup>、あるいは、均一変形から不均一変形への遷移<sup>(43)(44)</sup>等を予測するために提案されている。ひずみ硬化のない弾塑性挙動を示すアモルファス金属は、強度を、破壊応力よりもむしろ降伏応力と関連づけるべきであるという観点から、アモルファス金属における強度特性と流動特性との関連については多くの議論がなされている<sup>(35)(37)(96)</sup>。

一方、アモルファス金属における、構造緩和が誘起する結晶化、および、ぜい化<sup>(35)(92)(107)(108)</sup>、急冷によるぜい化<sup>(26)</sup>、水素吸収によるぜい化<sup>(109)</sup>そして低温ぜい化<sup>(91)</sup>など、様々な要因による破壊特性の変化が詳しく実験的に研究されている。これらの現象に付随する延性の低下あるいはぜい性への遷移は、主として、すべりの過程を抑制するものとして説明される。

**破壊のメカニズム解明のためのシミュレーションモデル** 前述のように、変形、および、破壊現象は、主として巨視的観点から実験的に研究され、定量的に検討されている。しかしながら、材料内の不均一の原子の挙動をその場観察することは大変難しい。

一方、最近、古典力学に基づいて、原子系のダイナミックスを多体問題の運動方程式を、数値的に解くことによって追跡することが可能になってきており、変形特性、および、材料の破壊を理解するために役立つようになってきた。多くの研究者らによって、コンピュータを用いた原子レベルのシミュレーションがなされているが<sup>(110)(111)</sup>、最近、相原らは、より精度のよい多体ポテンシャルを用いて、単軸引張の下でのアモルファス合金の変形、および、破壊の分子動力学シミュレーションを行ない<sup>(112)</sup>、延性の機械的挙動を実現し、原子論の観点からの分子動力学法を用いた研究が、材料科学、および、工学分野への応用が重要であることを示しており、今後ますます、多種多様のシミュレーションが、アモルファス金属の破壊じん性のメカニズムを十分に理解するために必要とされている。

## 1.6 原子レベルのコンピュータシミュレーション

以上に述べて来たように、アモルファス金属の変形機構、および、高強度発現のメカニズムは多くの理論的、および、実験的研究をもってしても、十分明確に解明できたとは言えない。そのような状況にあつて、コンピュータシミュレーションによる方法は極めて重要である<sup>(113)</sup>。

コンピュータを援用した研究は、実験的、そして、理論的研究以外の第三のアプローチとして注目され、液体、ガラス、アモルファス固体、および、液晶のように非晶質材料の研究においてとりわけ有益であり、実際に、この新しい研究方法は、工学にいくつかの大

躍進をもたらした<sup>(114)</sup>.

コンピュータシミュレーションの手順は大まかに言えば、第一に、ある規則に基づいた物理的システムの構築、第二に、その系の様々な物理的特性の測定(あるいは計算)、および、分析、という2つのステップからなる。最初のステップは、理論的にまたは実験的に決定されたポテンシャルによって相互作用する多くの粒子から成るシステムを構築し、このような系の時間発展を、確率論的または決定論的に決めることによりなされる。確率論的な方法として、ミクロカノニカルアンサンブルの熱平衡状態を求める Metropolis のアルゴリズムが、広く受け入れられており<sup>(115)</sup>、モンテカルロシミュレーションの代表的なものとなっている。一方、決定論的な方法の代表的なものとして、粒子がニュートンの方程式に基づいて振舞う古典力学に従うと仮定する分子動力学 (molecular dynamics; MD) シミュレーション<sup>(116)</sup>が挙げられる。コンピュータの高速化、大容量化によって、MD シミュレーションは、これまでの、理論的な解析的方法によっては予期しなかった現象を発見することになった。この成功の理由のひとつは、コンピュータシミュレーションでは、超高圧や、超高速といった極端な系を扱うことができることや、原子の位置やその速度といった、多くの種類の物理的特性を曖昧さなく測定できるといった利点から、実験的、または、理論的手法では取扱いが困難な領域に対して有効範囲持っていることにある。また、複雑な現象に対して、理論的解析的な手法を用いる場合には、ある種のモデル化や近似を用いて解決しなければならないが、コンピュータシミュレーションは、本来、複雑系に対してさえ近似を用いずに議論することができ、モデル化の過程で見落としがちな重要な要因を余すところなく採り入れることができる。

とはいえ、コンピュータの能力と計算時間の兼ね合いから、現在のコンピュータシミュレーションでは、現実の問題を忠実に実行できるわけではなく、モデル化が必要であり、その影響を十分に考慮して考察が行なわれるべきである。

本論文では、アモルファス金属の変形機構について検討を加えるが、用いるひずみ速度が大きいので、シミュレーションでは、実験的に達成できるひずみ速度よりも著しく高いひずみ速度での変形を与えていることになっている。Srolovitzらは、変形シミュレーションにおけるひずみ速度の影響が結果に与える影響について調べている<sup>(78)</sup>。その結果、応力-ひずみ関係、変形メカニズム共に定性的な差異はなかったが、降伏応力は、大きいひずみ速度の場合には大きく評価されることを示している。その他の研究においても、力学的変形のモデル化は、変形メカニズムが正しく表現されるが、降伏応力、および、流動応力は、実験よりもかなり高い値につながるものが一般に知られている<sup>(117)(118)</sup>。また、アモルファス金属の変形は、高温では均一変形であるが、ある温度以下では不均一の状態になりせん断帯を形成し、延性破壊する、という強い温度依存性があること<sup>(43)(53)(54)</sup>にも注意をはらわなければならない。さらに、コンピュータシミュレーションが有限の観測時間に

有限サイズの系に対して実行されていることに気をつけなければならず、これらの制限の効果を最小限にする技術の開発も研究されなければならない。

上述のいくつかの問題点はあるものの、これらのいくつかはコンピュータ性能の急速な進歩により解決される性質のものであり、従来よりもはるかに複雑な材料のメカニズムの解明の必要性から、今後、ますます、コンピュータに援用された科学によって担われる役割が重要になるであろうということが予測される。

## 1-7 論文の概要

アモルファスの変形のメカニズムは理解されておらず、実用化の観点から、その解明が急務である。本論文では、分子動力学法を用いた原子集合体のダイナミクス of 直接シミュレーションを実施し、これまで、理論的、実験的にアプローチすることが難しかったランダム系の問題に対して、微視的原子配置の動的変化を詳細に検討することにより、アモルファス材料中に出現・消滅する秩序・無秩序構造の幾何学的な情報と力学量としての材料の強度との関連を追求することを通じて、アモルファス金属に特有の変形機構の解明と力学特性の評価を行なう。

現在、国内外において、実用材料への応用とさらなる高性能化への期待から機械的特性について実験的研究が精力的になされている。一方、急冷によるアモルファスの生成と安定構造の再現性について分子動力学法により検討した研究も多い。しかしながら、これらの研究の多くは、Lennard-Jones ポテンシャルなどのモデルポテンシャルを用いており、実際の材料についてその力学特性を検討した例は少ない。また、本論文の主目的である微視的構造変化過程の解明によって巨視的力学特性を明らかにするといった着想で、アモルファス中に出現する(幾何学的な)規則構造と力学的性質の関連について詳細に検討した研究はあまりない。

また、本論文においてこれまで知られなかったアモルファス金属の変形機構を解明することを通じて、定量的な材料強度評価が可能になるだけでなく、逆にその変形機構を制御することを考えることにより、高性能の材料を設計できるといった、将来に向けての展開の可能性が今後ますます高まり、工学的にも大きな寄与をもたらすことが期待できる。

本論文の目的は、アモルファス金属の非弾性変形から破壊に至る過程の微視的変形のメカニズムが、アモルファス特有のランダムな原子配列の中に出現・消滅する局所的な規則構造のダイナミクスであるという仮説に基づき、このような原子のダイナミクスを直接知ることのできる分子動力学法を用いて、アモルファス構造を作製し、得られた構造に対し機械特性を評価し、原子集合体モデルの中の原子レベルの構造変化を詳細に調べることにより、巨視的力学特性の出現のメカニズムを明らかにすることにある。

本論文は、6章と付録から構成される。

序論に続く第2章では、シミュレーションの基礎となる理論およびシミュレーションの方法について述べる。

第3章では、鉄結晶の融解・急冷の分子動力学シミュレーションを行ない、アモルファス構造を生成し、得られた準結晶安定構造に対して、動径分布関数の分析やVoronoi多面体解析を行ない、得られた構造の非晶質性を検討する。

第4章では、アモルファス金属の変形のMDシミュレーションを行なう。二軸引張(圧縮)下での、低応力域(弾性変形下)での、構造の安定性、局所的な応力、ひずみ、弾性定数の不均質性について研究する。特に、不安定な原子の拡散により起こるアモルファス特有の擬弾性のメカニズムについて検討する。次に、非弾性変形が大きい場合に対するシミュレーションを行ない、その結果から、Voronoi多面体解析により、アモルファス中にある特徴的な原子配置である13原子20面体のクラスタの回転・生成・消滅といった原子配列の変化を調べる。この構造変化は、巨視的変形が進行するための素過程として現れると考えている。具体的には、まず、第4.2節では、単軸引張および圧縮のMDシミュレーションを行ない、変形時のアモルファスの構造変化の特徴について検討する。そして、第4.3節では、内部構造の変化に着目した、強度、および、多軸応力下での強度評価を行ない、降伏曲面等を用いて単軸引張荷重による内部構造変化に着目した強度および弾性定数の評価を行なう。最後に第4.4節では、自由表面を有するモデルの単軸引張シミュレーションを行ない、変形時の原子の局所的な集団運動を検討する。

第5章では、モードI型き裂先端場近傍の微視的変形挙動の検討を行なう。

第6章は、本論文の総括である。

また、付録Iでは、結晶構造における高温における熱活性化エネルギーを静力学的な理論を修正するために、fcc結晶の $K_I^{CR}$ の温度依存性を調べ、付録IIでは、転位の運動を記述する様々な法則を原子集合体のMDシミュレーションによって検討を行なう。

## 第1章の文献

- (1) (社)日本機械工業連合会, (財)金属系材料研究開発センター, “金属系新素材開発における電算機支援システムに関する, 調査研究”, (1990), 94-159.
- (2) 増本 健, 金属, “アモルファス金属の最近の動向 - 実用材料としての興味 -”, 45-6 (1975), 59-64.
- (3) 桑野 幸徳, “アモルファス - その不可思議な非晶質物質-”, 講談社, (1984).
- (4) Duwez, P., Willens, R.H. and Klement, W., “Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys.”, *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 1136-1137.
- (5) Klement, W., Willens, R.H. and Duwez, P., “Non-Crystalline Structure in Solidified Au-Si Alloys.”, *Nature*, **187** (1960), 869-879.
- (6) Pond, E. and Maddin, R., “A Method of Producing Rapidly Solidified Filamentary Castings.”, *Trans. Metall. Soc., AIME*, **245** (1969), 2475-2476.

- (7) Chen, H.S. and Miller, C.E., "A Rapid Quenching Technique for the Preparation of Thin Uniform Films of Amorphous Solids", *Rev. Sci. Instrum.*, **41** (1970), 1237-1238.
- (8) Babic, E., Girt, E., Krsnik, R., Leontic, B. and Zoric, I., "Production of Large Samples of Ultra-Rapidly Quenched Alloys of Al by means of a Rotating Mill Device." *J. Phys. E*, **3** (1970), 1014-1015.
- (9) Polk, D.E. and Chen, H.S., "Formation and Thermal Properties of Glassy Ni-Fe Based Alloys.", *J. Non-Cryst. Solids*, **15** (1974), 165-173.
- (10) Leamy, H.J., Chen, H.S. and Wang, T.T., "Plastic Flow and Fracture of Metallic Glass", *Metall. Trans., A*, **3**(1972), 699-708.
- (11) 増本 健 編, 鈴木 謙爾, 藤森 啓安, 橋本 功二, "アモルファス金属の基礎", (1980), オーム社.
- (12) 奈賀 正明, 橋本 功二, 増本 健, "クロムを含む非晶質鉄合金の耐食性", 日本金属学会会誌, **38** (1974), 835-841.
- (13) Fujimori, H., Masumoto, T., Obi, Y. and Kikuchi, M., "On the Magnetization Process in an Iron-Phosphorous-Carbon Amorphous Ferromagnet", *Japan. J. Appl. Phys.* **13** (1974), 1889-1890.
- (14) Egami, T., Flanders, P.J. and Graham, C.D. Jr., "Low-Field Magnetic Properties of Ferromagnetic Amorphous Alloys", *Appl. Phys. Lett.*, **26** (1975), 128-130.
- (15) 増本 健 編, "非晶質金属の特性", 日本金属学会会報 (特集号) **15** (1976), 151-153.
- (16) 増本 健, 深道 和明 編, "アモルファス合金 — その物性と応用 —", (1981), アグネ社.
- (17) 日本物理学会編, "ランダム系の物理学", (1981), 培風館.
- (18) 椎木 一夫, 工藤 実弘, "非晶質金属はいかに作られるか", 材料科学, **15** (1978), 141-146.
- (19) Kristensen, W.D., "Computer-simulated Amorphous Structures (I). Quenching of A Lennard-Jones Model System.", *J. Non-Cryst. Solids*, **21** (1976), 303-318.
- (20) Yamamoto, R. and Doyama, M., "The Polyhedron and Cavity Analyses of a Structural Model of Amorphous Iron", *J. Phys. F*, **9-4** (1979), 617-627.
- (21) Bernal, J.D., "Geometry of the Structure of Monatomic Liquids", *Nature*, **185** (1960), 68-70.
- (22) Cochrane, R.W., Harris, R. and Plischke, M., "Role of Structure in Amorphous Magnetic Materials: Dense Random Packing of Hard Spheres of Two Sizes.", *J. Non-Cryst. Solids*, **15** (1974), 239-249.
- (23) Boudreaux, D.S. and Gregor, J.M., "Structure Simulation of Transition-Metal Metalloid Glasses. III", *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), 5057-5061.
- (24) Cargill, G.S., "Amorphous Rare Earth Metal-Transition Metal Alloys", "Amorphous Materials: Modeling of Structure and Properties"; (ed. by Vitek, V.), (1983), 15-31, TMS-AIME, Warrendale, PA.
- (25) Finney, J.L. "Random Packings and the Structure of Simple Liquids. I. The Geometry of Random Close Packing", *Proc. Roy. Soc. London*, **A319** (1970), 479-493.
- (26) Logan, J. and Asby, M.F., "Mechanical Properties of Two Metallic Glasses", *Acta metall.*, **22** (1974), 1047-1054.
- (27) Polk, D.E., "The Structure of Glassy Metallic Alloys.", *Acta metall.*, **26** (1972), 485-491.

- (28) Cargill, G.S., "Dense Random Packing of Hard Spheres as a Structural Model for Noncrystalline Metallic Solids", *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 2248-2250.
- (29) Egami, T., Maeda, K. and Vitek, V., "Structural Defects in Amorphous Solids; A Computer Simulation Study", *Phil. Mag., A*, **41** (1980), 883-901.
- (30) Egami, T. and Srolovitz, D., "Local Structural Fluctuations in Amorphous and Liquid metals : a Simple Theory of the Glass Transition" , *J. Phys. F*, **12** (1982), 2141-2163.
- (31) Egami, T. and Waseda, Y., "Atomic Size Effect on the Formability of Metallic Glasses.", *J. Non-Cryst. Solids*, **64** (1984), 113-134.
- (32) Srolovitz, D., Egami, T. and Vitek, V., "Radial Distribution Function of Anelastic Bond-Orientational Anisotropy in Amorphous Solids.", *Phys. Rev., B*, **24** (1981), 6936-6944.
- (33) Srolovitz, D., Vitek, V. and Egami, T., "An atomistic study of deformation of amorphous metals", *Acta metall.*, **31-2** (1983), 335-352.
- (34) Egami, T. and Aur, S., *J. Non-Cryst. Solids*, "Local Atomic Structure of Amorphous and Crystalline Alloys : Computer Simulation", **89** (1987), 60-74.
- (35) Masumoto, T. and Maddin, R., "The Mechanical Properties of Palladium 20 at. % Silicon Alloy Quenched from the Liquid State." , *Acta metall.*, **19** (1971), 725-741.
- (36) Megusar, J., Argon, A.S. and Grant, N.J., "Plastic Flow and Fracture in  $Pd_{80}Si_{20}$  near  $T_g$ " , *Mater. Sci. Eng.*, **38** (1979), 63-72.
- (37) Pampillo, C.A. and Chen, H.S., "Comprehensive Plastic Deformation of a Bulk Metallic Glass." , *Mater. Sci. Eng.*, **13** (1974), 181-188.
- (38) Mulder, A.L., Drijver, J.W. and Radelaar, S., "Creep and Isoconfigurational Flow of Metglas 2826A" , *J. Phys.*, **41** (1980), C8-843 - C8-845.
- (39) Takayama, S. and Maddin, R., "Fracture of amorphous Ni-Pd-P alloys", *Phil. Mag.*, **32-2** (1975), 457-470.
- (40) Kimura, H. and Masumoto, T., "Deformation and fracture of an amorphous Pd-Cu-Si alloy in V-notch bending tests - I; Model mechanics of inhomogeneous plastic flow in non-strain hardening solid", *Acta metall.*, **28** (1980), 1663-1677.
- (41) Maddin, R. and Masumoto, T., "The deformation of Amorphous Palladium-20 at. % Silicon", *Mater. Sci. Eng.*, **9** (1972), 153-162.
- (42) Davis, L.A. and Yeow, Y.T., "Flow and Fracture of a Ni-Fe Metallic Glass" , *J. Mater. Sci.*, **15** (1980), 230-236.
- (43) Spaepen, F., "A microscopic Mechanism for Steady State Inhomogeneous Flow in Metallic Glasses.", *Acta metall.*, **25** (1977), 407-415.
- (44) Argon, A.S., "Plastic Deformation in Metallic Glasses", *Acta metall.*, **27** (1979), 47-58.
- (45) Argon, A.S. and Kuo, H.Y., "Plastic Flow in a Disordered Bubble Raft (an Analog of a Metallic Glass.)" , *Mater. Sci. Eng.*, **39** (1979), 101-109.
- (46) Argon, A.S. and Kuo, H.Y., "Free Energy Spectra for Inelastic Deformation of five Metallic Glass Alloys.", *J. Non-Cryst. Solids*, **37** (1980), 241-266.
- (47) Fujimori, H., "*Amorphous Metallic Alloys*"; (ed. by Luborsky, F.E.), (1983), 300, Butterworths, London.
- (48) Deng, D., Argon, A.S. and Yip, S., "Simulation of Plastic Deformation in a Two-Dimensional Atomic Glass by Molecular Dynamics IV" , *Philos. Trans. R. Soc., A*, **329**

- (1989), 613-640.
- (49) Kimura, H., Murata, T. and Masumoto, T., "Viscoelastic Behavior of Amorphous Metals", *Sci. Rep. RITU*, **A26** (1977), 270-282.
- (50) Soshiroda, T., Koiwa, M. and Masumoto, T., "The Internal Friction and Elastic Modulus of Amorphous Pd-Si and Fe-P-C Alloys.", *J. Non-Cryst. Solids*, **22** (1976), 173-187.
- (51) Masumoto, T. and Maddin, R., "Structural stability and mechanical properties of amorphous metals", *Mater. Sci. Eng.*, **19-1** (1975), 1-24.
- (52) Gilman, J.J., "Mechanical behavior of metallic glasses.", *J. Appl. Phys.*, **46-4** (1975), 1625-1633.
- (53) Davis, L.A., "*Metallic Glasses*", (1980), 190, ASM, Metals Park, OH.
- (54) Argon, A.S., "*Glass: Science and Technology*", **5** (1980), 79, Academic Press, New York.
- (55) Hirscher, M., Egami, T. and Marinero, E.E., "Atomic Study of Magnet-Optical Amorphous Thin Films Using Synchrotron Radiation", *J. Appl. Phys.*, **67** (1990), 4932-4934.
- (56) Yan, X., Hirscher, M., Egami, T. and Marinero, E.E., "Direct Observation of Anelastic Bond-Orientational Anisotropy in Amorphous  $Tb_{26}Fe_{62}Co_{12}$  Thin Films by X-ray Diffraction.", *Phys. Rev., B*, **43** (1991), 9300-9303.
- (57) Maeda, K. and Takeuchi, S., "Computer simulation of deformation in two-dimensional amorphous structures", *Phys. Stat. Sol., A*, **49-2** (1978), 685-696.
- (58) Weaire, D., Ashby, M.F., Logan, J. and Weins, M.J., "On the Use of Pair Potentials to Calculate the Properties of Amorphous Metals", *Acta metall.*, **19** (1971), 779-788.
- (59) Yamamoto, R., Matsuoka, H. and Doyama, M., "A Three-Dimensional Computer Simulation for the Tensile Deformation of Amorphous Iron" *Phys. Stat. Sol., A*, **51** (1979), 163-172.
- (60) Kobayashi, S., Maeda, K. and Takeuchi, S., "Computer simulation of atomic structure of Cu/sub 57/Zr/sub 43/ amorphous alloy", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48-4** (1980), 1147-1152.
- (61) Maeda, K. and Takeuchi, S., "Atomistic process of plastic deformation in a model amorphous metal", *Phil. Mag., A*, **44-3** (1981), 643-656.
- (62) Galligan, J.M., "Fivefold Symmetry and Disclinations", *Scripta metall.*, **6** (1972), 161-164.
- (63) Taub, A.I., "Stress-Strain Rate Dependence of Homogeneous Flow in Metallic Glasses.", *Acta metall.*, **28** (1980), 633-637.
- (64) Steif, P.S., Spaepen, F. and Hutchinson, J.W., "Strain Localization in Amorphous Metals.", *Acta metall.*, **30** (1982), 447-455.
- (65) Spaepen, F. and Turnbull, D., "A Mechanism for the Flow and Fracture of Metallic Glasses", *Scripta metall.*, **8** (1974), 563-568.
- (66) Spaepen, F., "On the Fracture Morphology of Metallic Glasses.", *Acta metall.*, **23** (1975), 615-620.
- (67) Leavengood, W.C. and Vong, T.S., "Spiral Dislocation on Glass Fracture Surfaces", *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 1416-1421.
- (68) Gilman, J.J., "Flow via Dislocations in Ideal Glasses.", *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 675-

679.

- (69) Ashby, M.F. and Logan, J., "The Dislocated Random-Network : Dislocation and Disjunctions" , *Scripta metall.*, **7** (1973), 513-522.
- (70) Argon, A.S. and Shi, L.T., "Analysis of plastic flow in an amorphous soap bubble raft by the use of an inter-bubble potential" , *Phil. Mag.*, *A*, **46-2** (1982), 275-94.
- (71) Cohen, M.H. and Turnbull, D., "Molecular Transport in Liquids and Glasses" , *J. Chem. Phys.*, **31** (1959), 1164-1169.
- (72) Cohen, M.H. and Turnbull, D., "On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition." , *J. Chem. Phys.*, **52** (1970), 3038-3041.
- (73) Polk, D.E. and Turnbull, D., "Flow of Melt and Glass Forms of Metallic Alloys" , *Acta metall.*, **20** (1972), 493-498.
- (74) Turnbull, D. and Cohen, M.H., "Free-Volume Model of the Amorphous Phase : Glass Transition" , *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 120-125.
- (75) Li, J.C.M., "Dislocations in Amorphous Metals" , *Metallurgical Trans.*, *A*, **16** (1985), 2227-2230.
- (76) Chaudhari, P., Levi, A. and Steinhardt, P., "Edge and Screw Dislocation in an Amorphous Solid" , *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979), 1517-1520.
- (77) Shi, L.T. and Chaudhari, P., "Computer Simulation of Dislocationlike Motion in Lennard-Jones Amorphous Solid." , *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983), 1581-1583.
- (78) Srolovitz, D., Vitek, V. and Egami, T., "An Atomistic Study of Deformation Amorphous Metals" , *Acta metall.*, **31-2** (1987), 335-352.
- (79) Srolovitz, D., Maeda, K., Takeuchi, S., Egami, T. and Vitek, V., "Local structure and topology of a model amorphous metal" , *J. Phys. F*, **11** (1981), 2209-2219.
- (80) Johnson, R.A., "Interstitials and Vacancies in  $\alpha$  Iron" , *Phys. Rev.*, *A*, **134** (1964), 1329-1336.
- (81) Egami, T. and Vitek, V., "*Amorphous Metals*"; (ed. by Bitek, B.), (1983), 127, Metal Society of AIME, Warrendale, PA.
- (82) Tomida, T. and Egami, T., "Molecular-dynamics study of structural anisotropy and anelasticity in metallic glasses" , *Phys. Rev.*, *B*, **48** (1993), 3048-3057.
- (83) Yamamoto, R., Hoshiai, T., Matsuoka, H., Taira, H. and Doyama, M., "The Calculations of the Heat of Crystallization and Bulk Modulus of Glassy Iron" , *Phys. Stat. Sol.*, *A*, **46** (1978), 671-674.
- (84) Knuyt, G., Schepper, L. De and Stals, L.M., "Calculation of elastic constants for an amorphous metal and the influence of relaxation" , *J. Phys. F: Metall. Phys.*, **16** (1986), 1989-2006.
- (85) Suzuki, Y. and Egami, T., "Shear Deformation of Glassy Metals: Breakdown of cauchy relationship and Anelasticity" *J. Non-Cryst. Solids*, **75** (1985), 361-366.
- (86) Knuyt, G., Schepper, L. De and Stals, L.M., "Calculation of Some Metallic Glass Properties, Based on the Use of a Gaussian Distribution for the Nearest-Neighbour Distance." , *Phil. Mag.*, *B*, **61** (1990), 965-988.
- (87) Knuyt, G., Stals, L.M., Schepper, L. De and Ceuninck, W. De, "Calculation of the Shear Modulus Properties of Amorphous Alloys" *Mat. Sci. Eng.*, *A*, **133** (1991), 261-264.
- (88) Kobayashi, S., Maeda, K. and Takeuchi, S., "Computer Simulation of Deformation of Amorphous  $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ " , *Acta metall.*, **28-12** (1980), 1641-1652.



- (89) Kimura, H. and Masumoto, T., "Deformation and Fracture of an Amorphous Pd-Cu-Si alloy in V-notch Bending Tests - II; Ductile-Brittle Transition", *Acta metall.*, **28** (1980), 1677-1693.
- (90) Chen, H.S. and Wang, T.T., "Mechanical Properties of Metallic Glasses of Pd-Si Based Alloys", *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 5338-5339.
- (91) Pampillo, C.A. and Polk, D.E., "The strength and Fracture Characteristics of Fe, Ni-Fe and Ni-Base Glasses at Various Temperature.", *Acta metall.*, **22** (1974), 741-749.
- (92) 増本 健, 木村 久道, "非晶質鉄合金 (Fe-P-C) の引張性質について", 日本金属学会誌, **39** (1975), 133-141.
- (93) Chen, H.S. and Polk, D.E., "Mechanical Properties of Ni-Fe Based Alloy Glasses.", *J. Non-Cryst. Solids*, **15** (1974), 174-178.
- (94) Davis, L.A., Ray, R., Chou, C.P. and O'Handley, R.C., "Mechanical and Thermal Properties of  $Fe_{80}B_{20}$  Glass.", *Scripta metall.*, **10** (1976), 541-546.
- (95) Pampillo, C.A., "Flow and fracture in amorphous alloys", *J. Mater. Sci.*, **10-7** (1975), 1194-1227.
- (96) Davis, L.A. and Kavesh, S., "Deformation and Fracture of an Amorphous Metallic Alloy at High Pressure", *J. Mater. Sci.*, **10-3** (1975), 453-459.
- (97) Pampillo, C.A. and Reimschuessel, A.C., "The Fracture Topography of Metallic Glasses.", *J. Mater. Sci.*, **9** (1974), 718-724.
- (98) Dugdale, D.S., "Yielding of Steel Sheets Containing Slits", *J. Mech. Phys. Solids*, **8** (1960), 100-104.
- (99) Chen, H.S., "Plastic Flow in Metallic Glasses under Compression", *Scripta metall.*, **7** (1973), 931-936.
- (100) Kimura, H. and Masumoto, T., "A Model of the Mechanics of Shear-Crack Propagation in Tearing for Amorphous Metals. I. Critical Shear Stress for Inhomogeneous Flow", *Phil. Mag., A*, **44-5** (1981), 1005-1020.
- (101) Kimura, H. and Masumoto, T., "Fracture Toughness of Amorphous Metals", *Scripta metall.*, **9-3** (1975), 211-222.
- (102) Davis, L.A., "Fracture of a Ni-Fe Base Metallic Glasses", *J. Mater. Sci.*, **10** (1975), 1557-1564.
- (103) Ast, D.G. and Krenitsky, D., "Fracture Toughness and Yield Strength of Annealed Ni-Fe Base Metallic Glasses", *Mater. Sci. Eng.*, **23** (1976), 241-246.
- (104) Davis, L.A., "Fracture Toughness of Metallic Glasses", *Metall. Trans*, **10** (1979), 235-240.
- (105) Chen, H.S., "Ductile-Brittle Transition in Metallic Glasses", *Mater. Sci. Eng.*, **26** (1976), 79-82.
- (106) Argon, A.S. and Salama, M., "The Mechanism of Fracture in Glassy Materials Capable of some Inelastic Deformation", *Mater. Sci. Eng.*, **23** (1976), 219-230.
- (107) Takayama, S. and Maddin, R., "Mechanical behaviour of partially crystallized amorphous alloys", *J. Mater. Sci.*, **11-1** (1976), 22-26.
- (108) Luborsky, F.E. and Walter, J.L., "Stability of Amorphous Metallic Alloys.", *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 3648-3650.
- (109) Nagumo, M. and Takahashi, T., "Hydrogen Embrittlement of some Fe-base Amorphous Alloys", *Mater. Sci. Eng.*, **23-2-3** (1976), 257-259.

- (110) Doyama, M. and Yamamoto, R., "Computer Simulation of Amorphous Metals", *Amorphous Materials: Defects and Mechanical Properties*; Ed. by Vitek, V., (1983), 243-263, TMS-AIME, Warrendale, PA.
- (111) 堂山 昌男, 山本 良一 編, "計算材料科学", (1987), 海文堂.
- (112) Aihara, T. Jr., Kawazoe, Y. and Masumoto, T., "Molecular Dynamics Simulations of Dformation and Fracture in Metallic Materials", *Proc of Int. W.S. on Modelling and Simulation for Materials Design for Materials Design (CMSMD'96)*; (ed. by Nishijima, S., Onodera, H.), (1996), 1991-1196, Jpn. Inst. Metals.
- (113) 上田 顯, "コンピュータシミュレーション- マクロな系の中の原子運動 -", (1990), 203-207, 朝倉書店.
- (114) Yonezawa, F., "Computer-Simulation Methods in the Study of Noncrystalline Materials", *Science*, **260** (1993), 635-639.
- (115) Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A. and Teller, E., "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1087-1092.
- (116) Noše, S., "Prog. Theor. Phys. Suppl.", **103** (1991), 1-46.
- (117) Vitek, V., "Review Paper - Theory of the Core Structures of Dislocations in Body-Centered-Cubic Metals -", *Cryst. Latt. Defects*, **5** (1974), 1-34.
- (118) Vitek, V. and Yamaguchi, M., "Interatomic Potentials and Crystalline Defects"; (ed. by Lee, J. K.), (1981), 223, Am. Inst. Min. Engrs.

## 第2章 アモルファス金属の力学的特性評価のための シミュレーション手法

### 2.1 緒言

材料の変形メカニズムを原子レベルの計算機シミュレーションによって解明し、発現する特性を予測する試みは、計算機の登場以来、多くの研究者によってなされている<sup>(1)-(3)</sup>。シミュレーションの基礎となる理論の確立および効率のよい手法の開発に加えて、近年の著しい計算機の性能向上に伴い、計算機シミュレーションは研究方法だけでなく、現象解明の着眼点のスケールまでも変えつつある。そして、これまで不可能とされてきた時間的、空間的に、より現実に近い規模の問題の取り扱いが可能となり、複雑多岐にわたる現象の本質の解明に計算機シミュレーションの果たす役割がますます期待されている。

アモルファス金属の力学的特性は、原子レベルのランダムな構造と密接に関連していると考えられるが、このアモルファス金属に固有の特性の発現メカニズムの解明においては、時々刻々の原子ひとつひとつの状態変化が追跡できる原子レベルシミュレーション手法の一つである分子動力学 (molecular dynamics ; MD) 法が有効であると考えられる。

本章では、分子動力学法を用いたシミュレーションの概要と、得られた系の特性を評価するために用いる種々の原子構造解析の手法について述べる。

### 2.2 分子動力学法

分子動力学法は、古典的な力学法則にしたがって運動する粒子の集合体が位相空間中に描く軌跡を計算する方法と定義される<sup>(4)</sup>。本論文では、アモルファス金属の原子構造を取り扱うので、以後、原子集合体について考えることにする。個々の原子は、内部自由度を持たないと仮定する。ある  $N$  個の原子系の状態は、位相空間上の点といい、 $6N$  個のベクトル成分の組  $(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2, \dots, \mathbf{q}^N, \mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2, \dots, \mathbf{p}^N)$  で与えられる。ここで、 $\mathbf{q}^\alpha$ ,  $\mathbf{p}^\alpha$  は、それぞれ、ある原子  $\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, N$ ) の位置ベクトルと運動量ベクトルを表す。いま、 $N$  個の原子に働く力、 $\mathbf{F}^1, \mathbf{F}^2, \dots, \mathbf{F}^N$  は、位相空間上の点が規定されれば一意に決まるものとする。このとき、ある初期時刻  $t = 0$  で位相空間上の出発点を与えられていれば、以後、決定論的にその時間発展を追跡することができる。

実際のシミュレーションでは、系内、あるいは、系の外との相互作用に関して、さまざまな拘束条件が課せられ、その条件下での計算が行なわれる。原子数  $N$ 、系の体積  $V$  が規定される以外に、拘束条件がなく、原子に働く力が保存力である場合、全系のポテンシャ

ルエネルギーと運動エネルギーの和である全エネルギー  $E$  は一定となる。  $E$  は初期条件から決まるので、  $NVE$  一定の分子動力学法と呼ばれる。このような  $NVE$  が規定される系は、統計力学では、小正準集団 (マイクロカノニカル集団) と呼ばれる。

さて、本論文では、一種類の原子から成る単元系を扱うので全ての原子の質量は等しく、その値を  $m$  とすれば、運動方程式は次式のように表される。

$$\frac{d^2 q_i^\alpha}{dt^2} = \frac{F_i^\alpha}{m} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \dots\dots\dots (2.1)$$

3次元空間における原子の運動では、成分  $i = 1, 2, 3$  であり、  $x, y, z$  に対応する。また、以後、下付き添字  $i, j, k$  などは特にことわらない限り、全てベクトル、テンソルの成分を表し、Einstein の総和規約を適用する。式 (2.1) は  $3N$  個の連立2階常微分方程式となるが、一般的な場合には解析的には解けないため、数値的に積分して時々刻々の原子の位置と速度を求める。そして、これらの時系列データを解析して所要の量を計算し、系の巨視的な性質、系内に生じている現象の特徴を調べる。

運動方程式の数値積分法として、分子動力学シミュレーションでは、簡便で高精度が得られるだけでなく、安定性においても優れている Verlet の方法<sup>(5)</sup> がしばしば用いられる。しかしながら、速度の評価において、精度が悪いという欠点がある。そのため、後述する温度一定の分子動力学法などのように、式 (2.1) の右辺の力の計算に速度に関する項が含まれるような場合は、シミュレーション結果の精度が悪くなる可能性がある<sup>(6)(7)</sup>。そこで、本研究では、Verlet の方法と並んでよく使われる Gear の方法<sup>(8)</sup> を用いる。

様々な精度の Gear の方法のうち、本論文では以下に述べる5次精度の公式を用いている。式 (2.1) の右辺の  $F_i^\alpha$  は一般に、全ての原子の位置と速度、  $q_j^\beta, \dot{q}_j^\beta$  の関数である。そこで、まず、次に示す、ステップ  $n$  での  $\alpha$  番目の原子の  $i$  成分に関する次のようなベクトル  $\mathbf{Y}_i^{\alpha\{n\}}$  を考える。

$$\mathbf{Y}_i^{\alpha\{n\}} = \left( q_i^{\alpha\{n\}}, \Delta t \dot{q}_i^{\alpha\{n\}}, \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \ddot{q}_i^{\alpha\{n\}}, \frac{1}{3!} (\Delta t)^3 q_i^{\alpha(3)\{n\}}, \frac{1}{4!} (\Delta t)^4 q_i^{\alpha(4)\{n\}} \right)^T \dots (2.2)$$

ここで、  $\Delta t$  は時間増分を表し、  $\dot{q}_i^{\alpha\{n\}}, \ddot{q}_i^{\alpha\{n\}}, \dots, q_i^{\alpha(k)\{n\}}$  は、それぞれ、  $q_i^{\alpha\{n\}}$  の  $1, 2, \dots, k$  階の時間微分を表す。また、右肩の  $T$  は転置を表す。  $n+1$  ステップの値を次式で予測し、

$$\tilde{\mathbf{Y}}_i^{\alpha\{n+1\}} = \mathbf{B} \mathbf{Y}_i^{\alpha\{n\}} \dots\dots\dots (2.3)$$

予測した値  $\tilde{\mathbf{Y}}_i^{\alpha\{n+1\}}$  を用いて、式 (2.1) 右辺の  $F_i^\alpha$  に代入し、

$$\mathbf{Y}_i^{\alpha\{n+1\}} = \tilde{\mathbf{Y}}_i^{\alpha\{n+1\}} + \mathbf{b} \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \left( \frac{\tilde{F}_i^\alpha}{m} - \ddot{q}_i^{\alpha\{n+1\}} \right) \dots\dots\dots (2.4)$$

で修正する。ここで、  $\tilde{F}_i^\alpha$  は予測した  $\tilde{\mathbf{Y}}_j^{\beta\{n+1\}}$  を用いて計算した  $F_i^\alpha$  の値、すなわち、

$$\tilde{F}_i^\alpha = \tilde{F}_i^\alpha \left( \tilde{\mathbf{Y}}_x^{1\{n+1\}}, \tilde{\mathbf{Y}}_y^{1\{n+1\}}, \dots, \tilde{\mathbf{Y}}_z^{N\{n+1\}} \right) \dots\dots\dots (2.5)$$

である。式(2.3)で表されるものを予測子、式(2.4)で表されるものを修正子という。 $\mathbf{B}$ は

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \dots\dots\dots(2.6)$$

であり、修正子ベクトル $\mathbf{b}$ は、

$$\mathbf{b} = \left( \frac{19}{120}, \frac{3}{4}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{12} \right) \dots\dots\dots(2.7)$$

のように選ぶ。式(2.2)の中には加速度以上の高次の時間微分 ( $q_i^{\alpha(3)\{n\}}, q_i^{\alpha(4)\{n\}}$  などの項) が現われるが、それらの値の物理的意味を解釈することは困難を伴うので、実際の計算では次のようなベクトル $\mathbf{X}_i^{\alpha\{n\}}$ について考える。

$$\mathbf{X}_i^{\alpha\{n\}} = \left( q_i^{\alpha\{n\}}, (\Delta t)\dot{q}_i^{\alpha\{n\}}, \frac{1}{2}(\Delta t)^2\ddot{q}_i^{\alpha\{n\}}, \frac{1}{2}(\Delta t)^2\ddot{q}_i^{\alpha\{n-1\}}, \frac{1}{2}(\Delta t)^2\ddot{q}_i^{\alpha\{n-2\}} \right)^T \dots(2.8)$$

$\mathbf{Y}_i^{\alpha\{n\}}$ と $\mathbf{X}_i^{\alpha\{n\}}$ は、

$$q_i^{\alpha\{n-1\}} = q_i^{\alpha\{n\}} - \dot{q}_i^{\alpha\{n\}}\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{q}_i^{\alpha\{n\}}(\Delta t)^2 \dots\dots\dots(2.9)$$

$$q_i^{\alpha\{n-2\}} = q_i^{\alpha\{n\}} - 2\dot{q}_i^{\alpha\{n\}}\Delta t + 2\ddot{q}_i^{\alpha\{n\}}(\Delta t)^2 \dots\dots\dots(2.10)$$

の関係から、変換行列 $\mathbf{T}$ を用いて、次式のように関係づけることができる。

$$\mathbf{X}_i^{\alpha\{n\}} = \mathbf{T}\mathbf{Y}_i^{\alpha\{n\}} \dots\dots\dots(2.11)$$

ここで、 $\mathbf{T}$ は、

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -3 & 6 \\ 0 & 0 & 1 & -6 & 24 \end{pmatrix} \dots\dots\dots(2.12)$$

同様に、 $\mathbf{B}$ と $\mathbf{b}$ に対応する行列 $\mathbf{A}$ と $\mathbf{a}$ は、

$$\mathbf{A} = \mathbf{T}\mathbf{B}\mathbf{T}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \frac{19}{12} & -\frac{5}{6} & \frac{1}{4} \\ 0 & 1 & \frac{23}{6} & -\frac{8}{3} & \frac{5}{6} \\ 0 & 0 & 3 & -3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots(2.13)$$

$$\mathbf{a} = \mathbf{T}\mathbf{b} = \left( \frac{19}{120}, \frac{3}{4}, 1, 0, 0 \right)^T \dots\dots\dots(2.14)$$

となり，最終的な予測子 - 修正子のアルゴリズムは，

$$\tilde{\mathbf{X}}_i^{\alpha\{n+1\}} = \mathbf{A}\mathbf{X}_i^{\alpha\{n\}} \dots\dots\dots(2.15)$$

$$\mathbf{X}_i^{\alpha\{n+1\}} = \tilde{\mathbf{X}}_i^{\alpha\{n+1\}} + \mathbf{a} \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \left( \frac{\tilde{F}_i^\alpha}{m} - \ddot{q}_i^{\alpha\{n+1\}} \right) \dots\dots\dots(2.16)$$

で与えられる．ここで， $\tilde{F}_i^\alpha$ は， $\tilde{\mathbf{X}}_j^{\beta\{n+1\}}$ を用いて評価した  $F_i^\alpha$ の値を意味する．

$$\tilde{F}_i^\alpha = F_i^\alpha \left( \tilde{\mathbf{X}}_x^{1\{n+1\}}, \tilde{\mathbf{X}}_y^{1\{n+1\}}, \dots, \tilde{\mathbf{X}}_z^{N\{n+1\}} \right) \dots\dots\dots(2.17)$$

以上のような方法で，原子ひとつひとつの運動方程式を積分し，時々刻々の原子の位置と速度を求める．瞬間ごとの各原子の位置と速度を用いて得られる巨視的性質のもとになる物理量は，ゆらぎながら変化しているが，シミュレーションを進めると，ある程度の時間が経過するとほぼ一定値のまわりでゆらぐようになる．この物理量がそれぞれ一定値のまわりでゆらぎ始めたとき，系は熱力学的に熱平衡状態に入ったと考える．そして，系のすべての物理量（たとえば温度，エネルギー，圧力など）は，それぞれ対応する物理量を熱平衡状態の範囲内で平均したものとして計算する．

この平均は，統計力学でいう長時間平均に対応し，原子の座標と運動量の関数である物理量  $Q(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) \equiv Q(t)$  の長時間平均は，

$$\langle Q \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q(t) dt \dots\dots\dots(2.18)$$

で定義される．巨視的性質として，通常の実験で観測される量に対応するのは，この長時間平均値である． $Q(t)$  の熱平衡状態に達する時刻を  $t_R$  とすれば，積分  $\int_0^{t_R} Q(t) dt$  は有限だから， $T \rightarrow \infty$  のときこの積分の  $\langle Q \rangle$  への寄与は無視できる．

MD法では，運動方程式を十分に長い時間が経過した時刻  $t_M$  まで積分して得られる時系列データより，長時間平均式 (2.18) の代わりに，時刻  $t_R$  以降の時間平均

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{t_M - t_R} \int_{t_R}^{t_M} Q(t) dt \dots\dots\dots(2.19)$$

を用いる．具体的には， $t_R$  経過後のある時刻を  $t_0$  とし， $t_0$  から  $\Delta\tau$  経過ごとの  $N_s$  個の離散的な時刻での  $Q(t)$  の値を求め，その加算平均を  $\langle Q \rangle$  とする．すなわち，

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{n=0}^{N_s-1} Q(t_0 + n\Delta\tau) \dots\dots\dots(2.20)$$

物理量が一原子あたりの量の場合，原子  $\alpha$  についてのその量を  $Q^\alpha(t)$  と表せば，平均  $\langle Q_p \rangle$  は，

$$\langle Q_p \rangle = \frac{1}{N_s N} \sum_{n=0}^{N_s-1} \sum_{\alpha=1}^N Q^\alpha(t_0 + n\Delta\tau) \dots\dots\dots(2.21)$$

から求まる．ここで  $\Delta\tau$  は時間増分  $\Delta t$  のある倍数にとる．

### 2.3 原子間ポテンシャル

式(2.1)の右辺に現われるある時刻での原子に働く力  $F_i^\alpha$  は、通常、全ポテンシャルエネルギー  $\Phi$  の空間勾配とし、

$$F_i^\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i^\alpha} \dots\dots\dots (2.22)$$

により計算されると考えられる。分子動力学シミュレーションでは、この原子間に働く力の記述が得られる結果に直接関わる。原子間に働く力は、本来、電子を介した原子間の相互作用として評価されるべきものである。原子核の運動を古典的であるとし、電子の運動に比べて十分に遅いとする断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似) においては、原子の配置が決まれば、そのまわりの電子の状態および、全ポテンシャルエネルギーが決まるので、その空間勾配から原子に働く力を計算することができる。与えられた条件下で、原子が力を受けて運動すれば、再びエネルギー状態が変化する。第一原理分子動力学法と呼ばれる方法の多くは、このような原子-電子系エネルギー評価を通じて、原子に働く力を精度よく評価しようとする方法である。一方、古くからは、モデルの簡便さと、計算結果との因果関係のわかりやすさから、ポテンシャルエネルギーを原子の配置により決まる関数として表現する方法が用いられてきた。二体ポテンシャルは最も簡便に記述されたものであり、これまでに、Lennard-Jones(L-J)ポテンシャル、Johnsonポテンシャル、Born-Mayerポテンシャル、Morseポテンシャルなどが、理論的研究やシミュレーションなどに広く用いられてきた。こうしたポテンシャルの関数形や含まれるパラメータは、一般に、完全結晶の性質、弾性定数、格子定数を満足するように、また、凝集エネルギー、原子空孔の形成エネルギーなどの材料の基本的特性のいくつかをなるべく再現できるように決定されていることが多い。二体ポテンシャルを用いると、解析上の扱いは非常に簡便になる。しかしながら、ポテンシャルが二体原子間ポテンシャルの総和で表されるとする対相互作用の近似を用いたモデルでは、得られる弾性定数テンソルの特性に関して、実際の材料では必ずしも成立しない Cauchy の関係が成立してしまうこと<sup>(9)</sup>や、通常、凝集エネルギーの約 1/3 とされる原子空孔形成エネルギーが凝集エネルギーと等しくなる、などの不都合な点が生じる。

この不都合を避けるために、密度依存項をもつ経験的二体ポテンシャルが提案されているが、その場合の、密度依存項は、全体積や平均密度の関数であり、局所的な変数ではあらわされていないため、局所的な密度変化が本質である、格子欠陥や表面、界面(結晶粒界)といった不均質構造に対しては適用に限界がある<sup>(10)</sup>。こうした不合理な性質を改善すると共に、より精度の良い材料特性を再現するために、埋め込み原子法 (embedded atom method; EAM)<sup>(11)</sup>や、有効媒質法 (effective medium theory; EMT)<sup>(12)(13)</sup>など多体ポテンシャルが提案されている。

埋め込み原子法の代表的なものに、Finnis と Sinclair<sup>(14)</sup>, または、Daw と Baskes<sup>(15)(16)</sup>により提案された多体ポテンシャルがあり、その基本的な特性について、熱膨張、温度依存性、フォノン分散曲線、安定性などの面から、理論的検証がなされている<sup>(17)</sup>. そして、このポテンシャルを用いて、水素が引き起こすせい性破壊特性、表面、空孔、粒界構造、転位運動、および、転位と介在物や粒界との相互作用、非晶質材料の材料特性などがMD法やモンテカルロ法 (Monte Carlo 法; MC 法) によってなされている<sup>(18)</sup>. 埋め込み原子法と呼ばれるのは、多体相互作用として原子のまわりに、ある平均的電子分布状態を考え、その中に原子を埋め込むことにより生じる効果が導入されていることによる。

本論文においては、主として、Finnis と Sinclair により提案された多体ポテンシャル (FS ポテンシャルと省略する) を用いる。この場合、全ポテンシャルエネルギーが次のように二体力項 $\Phi_P$ と多体 ( $N$ -Body) 力項 $\Phi_N$ の和で表されると考える。

$$\Phi = \Phi_P + \Phi_N \dots\dots\dots (2.23)$$

$$\Phi_P = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \phi(q^{\alpha\beta}) \dots\dots\dots (2.24)$$

$$\Phi_N = - \sum_{\alpha=1}^N f(\rho^\alpha) \dots\dots\dots (2.25)$$

$$\rho^\alpha = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \rho(q^{\alpha\beta}) \dots\dots\dots (2.26)$$

ここで、任意の原子 $\alpha, \beta$ に対して、 $q^{\alpha\beta} = |\mathbf{q}^{\alpha\beta}|$ ,  $q_i^{\alpha\beta} = q_i^\alpha - q_i^\beta$ である。FSポテンシャルでは、 $\rho^\alpha$ は重なり積分の平方和であり、 $\rho^\alpha$ はtight-binding理論による結果と解釈される。この時、 $\Phi_N$ はバンドエネルギーを表し、 $\Phi_P$ は核間の相互作用を表している。これらの式に含まれる関数の形およびパラメータは、格子定数、弾性定数、凝集エネルギー、原子空孔形成エネルギー、そして、場合によっては、積層欠陥エネルギーなどが実験結果と一致するように決定される。このようにして構成される多体ポテンシャルは、近似的にせよ、電子を介した原子間の相互作用の考えを取り入れた形となっており、二体ポテンシャルよりも、ミクロ現象の再現性に関して一般性が高いと考えられる。その上、任意の原子間距離の汎関数表現になっているために、計算上の取り扱いが容易である。

多体ポテンシャルに対して、式(2.22)で表される原子 $\alpha$ に働く力の $i$ 方向成分は、

$$\begin{aligned} F_i^\alpha &= - \frac{\partial \Phi}{\partial q_i^\alpha} \\ &= - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left[ \phi'(q^{\alpha\beta}) - \{f'(\rho^\alpha) + f'(\rho^\beta)\} \rho'(q^{\alpha\beta}) \right] \frac{q_i^{\alpha\beta}}{q^{\alpha\beta}} \dots\dots\dots (2.27) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで、



$$\phi'(r) = \frac{d\phi}{dr}, \quad f'(\rho) = \frac{df}{d\rho}, \quad \rho'(r) = \frac{d\rho}{dr} \dots\dots\dots (2.28)$$

である。

本論文では、鉄原子からなるアモルファスに対し、相互作用ポテンシャルとして、FSポテンシャルを採用する。このFSポテンシャルの基本的な表式を示す。FSポテンシャルでは、埋め込み関数  $f(\rho)$  は、

$$f(\rho) = \sqrt{\rho} \dots\dots\dots (2.29)$$

のように平方根の形が用いられる。結晶構造がbcc構造である $\alpha$ -鉄に対して、FinnisとSinclair<sup>(14)</sup>によって与えられた関数形は、

$$\rho(r) = \begin{cases} A^2\{(r-d)^2 + \beta(r-d)^3/d\}, & r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases} \dots\dots\dots (2.30)$$

$$\phi(r) = \begin{cases} (r-c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2), & r \leq c \\ 0, & r > c \end{cases} \dots\dots\dots (2.31)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \beta &= 1.8, & d &= 3.569745 \text{ \AA}, & A &= 1.828905 \text{ eV}, \\ c &= 3.4 \text{ \AA}, & c_0 &= 1.2371147, & c_1 &= -0.3592185, & c_2 &= -0.0385607 \end{aligned}$$

で、これらの数値は実験結果と合うように選ばれている。

次に、このポテンシャルから評価される各原子ごとの応力、弾性定数について検討する<sup>(14)(16)(19)(20)</sup>。ここでは、静力学的に扱うことにし、系の内部エネルギーはポテンシャルエネルギー $\Phi$ のみとみなすこととする。平衡点近傍で、外力を受けて原子位置がわずかに変化した状態を考える。変形状態は、後述の方法により、ひずみ $\varepsilon_{ij}$ で代表できるとして、あるひとつの原子に着目して、それを含む体積 $V$ のセルを考え、内部エネルギーを $\varepsilon_{ij}$ でTaylor展開する。

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_{ij}}\varepsilon_{ij} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \dots\dots\dots (2.32)$$

応答が弾性的であるとすると、内部エネルギーはひずみエネルギーであると考えることができる。

いま、古典弾性論とのアナロジーから、第二項は単位セルの応力 $\tau_{ij}$ 、第三項は、単位セルの弾性定数 $C_{ijkl}$ と関係づけられ、単位セルの体積を $V$ とすると、

$$\Phi = \Phi_0 + V\tau_{ij}\varepsilon_{ij} + \frac{1}{2}VC_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \dots\dots\dots (2.33)$$

と書くことができる。

単位セルの一樣な変形を考えて、任意の $\alpha, \beta$ 原子間の相対位置ベクトルの成分 $q_{0i}^{\alpha\beta}$ が変形を受けて、 $q_i^{\alpha\beta}$ になったとすると、微小ひずみテンソル $\varepsilon_{ij}$ を用いて、

$$q_i^{\alpha\beta} \simeq (\delta_{ij} + \varepsilon_{ij})q_{0j}^{\alpha\beta} \dots\dots\dots (2.34)$$

と表される。この関係から、ある任意の二体間距離の汎関数 $\mathcal{F}$ のひずみ成分 $\varepsilon_{ij}$ による偏微分は、

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q^{\alpha\beta}} \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta}}{q^{\alpha\beta}} \right) \dots\dots\dots (2.35)$$

で計算できる。

FSポテンシャルでは、 $\Phi$ は任意の二原子間距離 $q^{\alpha\beta}$ の汎関数として表されるので、応力に対して、

$$\tau_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left[ \left\{ \phi'(q^{\alpha\beta}) - 2f'(\rho^\alpha)\rho'(q^{\alpha\beta}) \right\} \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta}}{q^{\alpha\beta}} \right] \dots\dots\dots (2.36)$$

という式を得る。原子1個あたりの平均体積をさらに $V_a = V/N$ とおき、

$$\tau_{ij}^\alpha = \frac{1}{2V_a} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left[ \left\{ \phi'(q^{\alpha\beta}) - 2f'(\rho^\alpha)\rho'(q^{\alpha\beta}) \right\} \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta}}{q^{\alpha\beta}} \right] \dots\dots\dots (2.37)$$

とおくと、

$$\tau_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \tau_{ij}^\alpha \dots\dots\dots (2.38)$$

と表される。

一方、弾性定数は、

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \\ &= \frac{1}{V} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left\{ \phi''(q^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'(q^{\alpha\beta})}{q^{\alpha\beta}} \right\} \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta} q_k^{\alpha\beta} q_l^{\alpha\beta}}{(q^{\alpha\beta})^2} \right. \\ &\quad - \sum_{\alpha=1}^N f'(\rho^\alpha) \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left\{ \rho''(q^{\alpha\beta}) - \frac{\rho'(q^{\alpha\beta})}{q^{\alpha\beta}} \right\} \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta} q_k^{\alpha\beta} q_l^{\alpha\beta}}{(q^{\alpha\beta})^2} \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha=1}^N f''(\rho^\alpha) \left\{ \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \rho'(q^{\alpha\beta}) \frac{q_j^{\alpha\beta} q_l^{\alpha\beta}}{q^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\substack{\gamma=1 \\ \gamma \neq \alpha}}^N \rho'(q^{\alpha\gamma}) \frac{q_i^{\alpha\gamma} q_k^{\alpha\gamma}}{q^{\alpha\gamma}} \right\} \right] \dots\dots\dots (2.39) \end{aligned}$$

応力と同様にして，原子1個あたりの弾性定数を，

$$\begin{aligned}
 C_{ijkl}^{\alpha} = & \frac{1}{V_{\alpha}} \left[ \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left\{ \frac{1}{2} \left( \phi''(q^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'(q^{\alpha\beta})}{q^{\alpha\beta}} \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. - f'(\rho^{\alpha}) \left( \rho''(q^{\alpha\beta}) - \frac{\rho'(q^{\alpha\beta})}{q^{\alpha\beta}} \right) \right\} \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta} q_k^{\alpha\beta} q_l^{\alpha\beta}}{(q^{\alpha\beta})^2} \right. \\
 & \left. - f''(\rho^{\alpha}) \left\{ \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \rho'(q^{\alpha\beta}) \frac{q_j^{\alpha\beta} q_l^{\alpha\beta}}{q^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\substack{\gamma=1 \\ \gamma \neq \alpha}}^N \rho'(q^{\alpha\gamma}) \frac{q_i^{\alpha\gamma} q_k^{\alpha\gamma}}{q^{\alpha\gamma}} \right\} \right] \dots\dots\dots (2.40)
 \end{aligned}$$

とおくと，

$$C_{ijkl} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N C_{ijkl}^{\alpha} \dots\dots\dots (2.41)$$

と表される。

平衡状態における固体では，原子の位置は，ある格子点まわりにゆらぐ程度であり， $\tau_{ij}^{\alpha}$ ，および， $C_{ijkl}^{\alpha}$ は，近似的には，原子 $\alpha$ の存在する局所的な領域の応力，および，弾性定数を与えると考えることができるので， $\langle \tau_{ij}^{\alpha} \rangle$ ， $\langle C_{ijkl}^{\alpha} \rangle$ は，サイト $\langle q^{\alpha} \rangle$ の応力，弾性定数を与えると考えることができる。そこで，本論文では，これらの量を原子応力，原子弾性定数と呼ぶことにする。静力学的な観点から導入される式(2.36)，式(2.39)で与えられる応力，および，弾性定数は，Born項と呼ばれる。

2.4 原子応力の評価

アモルファス金属の力学特性を調べる上で，応力の評価が重要である。第2.3節では，弾性論とのアナロジーから準静的な場合についての応力の評価式について述べた。ここでは， $NVE$ アンサンブルに対する有限温度の応力の評価式を導出する。

一般には，何らかの運動拘束を原子系に加える有限の大きさの境界が存在する場合は，原子は，境界から受ける相互作用の他，以下に示すように境界からの作用力を受ける。ここでは，体積 $V$ のセル内で運動する $N$ 個の原子系を対象として検討してみる。原子どうしの相互作用による力 $F_i^{\alpha}$ 以外に，セルの内壁との衝突で受ける壁からの力 $W_i^{\alpha}$ も含めて，原子 $\alpha$ の $i$ 方向に働く力を $G_i^{\alpha}$ とおくと，運動方程式は，

$$m \frac{d^2 q_i^{\alpha}}{dt^2} = G_i^{\alpha} (= F_i^{\alpha} + W_i^{\alpha}) \dots\dots\dots (2.42)$$

である。原子 $\alpha$ の位置ベクトルの $j$ 方向成分 $q_j^{\alpha}$ を，式(2.42)の両辺に乗じて，式(2.18)によって長時間平均を作る。

$$\frac{1}{T} \int_0^T m \frac{d^2 q_i^{\alpha}}{dt^2} q_j^{\alpha} dt = \frac{1}{T} \int_0^T G_i^{\alpha} q_j^{\alpha} dt$$

部分積分を行なうと,

$$\frac{1}{T} \left[ m \frac{dq_i^\alpha}{dt} q_j^\alpha \right]_0^T - \frac{1}{T} \int_0^T m \frac{dq_i^\alpha}{dt} \frac{dq_j^\alpha}{dt} dt = \frac{1}{T} \int_0^T G_i^\alpha q_j^\alpha dt \dots\dots\dots (2.43)$$

第1項の括弧[]内は任意の時刻で有限の値をとるので、 $T \rightarrow \infty$  とすれば零になる。したがって,

$$- \left\langle m \frac{dq_i^\alpha}{dt} \frac{dq_j^\alpha}{dt} \right\rangle = \langle G_i^\alpha q_j^\alpha \rangle \dots\dots\dots (2.44)$$

を得る。N個の原子について和をとると,

$$- \left\langle \sum_{\alpha=1}^N m \frac{dq_i^\alpha}{dt} \frac{dq_j^\alpha}{dt} \right\rangle = \left\langle \sum_{\alpha=1}^N G_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle \dots\dots\dots (2.45)$$

$G_i^\alpha = F_i^\alpha + W_i^\alpha$  の関係を式(2.45)に代入し,

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^N W_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle = - \left\langle \sum_{\alpha=1}^N m \frac{dq_i^\alpha}{dt} \frac{dq_j^\alpha}{dt} \right\rangle - \left\langle \sum_{\alpha=1}^N F_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle \dots\dots\dots (2.46)$$

を得る。 $-W_i^\alpha$  は内壁が原子 $\alpha$ から受ける*i*方向の力であるが、すべての原子から受けるこの*i*方向の力の平均を壁の単位面積あたりに変換したものは応力ベクトルの*i*方向成分に釣り合う。つまり、内壁上に位置ベクトル $\mathbf{r}$ の面積要素  $dS$  を考え、その外向き法線ベクトルを  $\mathbf{n}$  とすれば、 $dS$  が受ける平均的な力の*i*方向成分は、Cauchyの応力公式より、 $\sigma_{ik} n_k dS$  と釣り合う。したがって、これと位置ベクトル  $r_j$  との積を内壁全体  $\partial V$  にわたって積分したものが、式(2.46)と釣り合わなければならないから、

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^N W_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle = \int_{\partial V} \sigma_{ik} n_k r_j dS \dots\dots\dots (2.47)$$

が成立する。積分は、内壁面にわたっての面積分である。

Gaussの発散定理により、式(2.47)の右辺は、

$$\int_{\partial V} \sigma_{ik} n_k r_j dS = \int_V (\sigma_{ik} r_j)_{,k} dV = \int_V (\sigma_{ik,k} r_j + \sigma_{ik} r_{j,k}) dV = \int_V \sigma_{ij} dV \dots\dots\dots (2.48)$$

ここで、釣り合い方程式  $\sigma_{ik,k} = 0$  が満足されているものとし、また、 $r_{j,k} = \delta_{jk}$  などの関係を用いている。セル内で応力  $\sigma_{ij}$  が一定であると考えると、結局、

$$\left\langle \sum_{\alpha=1}^N W_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle = V \sigma_{ij} \dots\dots\dots (2.49)$$

である。したがって、式(2.46)より、応力  $\sigma_{ij}$  は、

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left[ - \left\langle \sum_{\alpha=1}^N m \frac{dq_i^\alpha}{dt} \frac{dq_j^\alpha}{dt} \right\rangle - \left\langle \sum_{\alpha=1}^N F_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle \right] \dots\dots\dots (2.50)$$

となる．さらに， $V_a = V/N$ とおくと，

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\alpha=1}^N \left( -mv_i^\alpha v_j^\alpha - F_i^\alpha q_j^\alpha \right) \right\rangle \dots\dots\dots (2.51) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{V_a} \left\langle -mv_i^\alpha v_j^\alpha - F_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \sigma_{ij}^\alpha\end{aligned}$$

ただし，

$$\sigma_{ij}^\alpha = \frac{1}{V_a} \left\langle -mv_i^\alpha v_j^\alpha - F_i^\alpha q_j^\alpha \right\rangle \dots\dots\dots (2.52)$$

であり， $v_i^\alpha = dq_i^\alpha/dt$ とおいている．

FS ポテンシャルに対する力  $F_i^\alpha$  の式 (2.27) を式 (2.52) に代入して，

$$\sigma_{ij}^\alpha = \left\langle \frac{1}{V} \left[ -mv_i^\alpha v_j^\alpha + \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left[ \phi'(q^{\alpha\beta}) - \{f'(\rho^\alpha) + f'(\rho^\beta)\} \rho'(q^{\alpha\beta}) \right] \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^\alpha}{q^{\alpha\beta}} \right] \right\rangle \dots (2.53)$$

すなわち，原子応力は，

$$\sigma_{ij}^\alpha = \left\langle \frac{1}{V_a} \left[ -mv_i^\alpha v_j^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left\{ \phi'(q^{\alpha\beta}) - 2f'(\rho^\alpha) \rho'(q^{\alpha\beta}) \right\} \frac{q_i^{\alpha\beta} q_j^{\alpha\beta}}{q^{\alpha\beta}} \right] \right\rangle \dots\dots\dots (2.54)$$

を得る．式 (2.54) の右辺の  $\langle \rangle$  内の値を原子応力の瞬間値と呼ぶことにする．

式 (2.37) の  $\tau_{ij}^\alpha$  を比較すると， $mv_i^\alpha v_j^\alpha/V_a$  という原子の運動速度に関する項が加わった他は全く同じ表式であることが分かる．実際，室温程度の固体においては，通常，式 (2.54) の第一項の寄与は小さく，

$$\sigma_{ij}^\alpha \simeq \tau_{ij}^\alpha \dots\dots\dots (2.55)$$

とみなすことができるので，以後，本論文では，両者を明確には区別しないで用いることにする．また，後で述べる体積変化を許容する MD シミュレーションでは，体積  $V$  のゆらぎによる項の寄与が現われるが，ここでは，その影響は小さいと考えることにする．

## 2.5 応力一定の分子動力学法

Andersen によって提案された，拡張系を考えることにより，圧力一定条件を実現する分子動力学法<sup>(21)</sup>は，Parrinello と Rahman により，応力一定の条件下での分子動力学法に一般化された．本論文では，応力一定のもとで力学特性を評価することが必要なので，以下にその詳細について述べる．

単位セルは，平行 6 面体の形状であると考えられる．単位セルの頂点のひとつを原点とし，そこで交わっている 3 つの辺が右手系の斜方座標系の基底ベクトルと対応するとする．これらの基底ベクトルは，直角座標成分で，

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= (a_x, a_y, a_z) \\ \mathbf{b} &= (b_x, b_y, b_z) \dots\dots\dots (2.56) \\ \mathbf{c} &= (c_x, c_y, c_z) \end{aligned}$$

と表されるものとする。これらのベクトル成分で構成されるマトリックス  $\mathbf{h}$

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \dots\dots\dots (2.57)$$

を考え、原子  $\alpha$  の実際の位置ベクトル  $\mathbf{q}^\alpha$  に対して、

$$q_i^\alpha = h_{ij} s_j^\alpha \dots\dots\dots (2.58)$$

と置く。  $s^\alpha$  は規格化された位置ベクトルである。

セル全体の応力テンソル  $\mathbf{S}$  が規定されるもとの原子系の運動と単位セルの運動の連成問題を考える。この系のラグランジュアン (Lagrangian)  $L$  は、

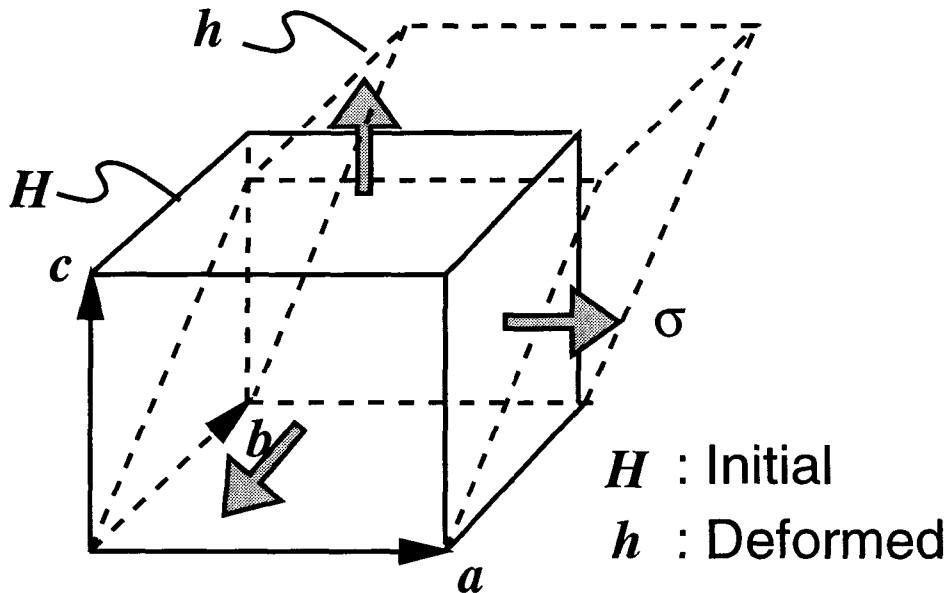


Fig. 2.1 Schematic figure of external force.

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m v_i^\alpha v_i^\alpha - \Phi + \frac{1}{2} W \dot{h}_{ij} \dot{h}_{ij} - pV - V_0 (s_{ij} - p\delta_{ij}) E_{ij} \dots\dots\dots (2.59)$$

と表される。ここで、  $v_i^\alpha$  は原子  $\alpha$  の速度で、

$$v_i^\alpha = \dot{q}_i^\alpha = h_{ij} \dot{s}_j^\alpha \dots\dots\dots (2.60)$$

$\Phi$  はポテンシャルエネルギー、  $W$  はセルの仮想質量、  $V_0$  は初期状態でのセルの体積、  $V$  は、セルの体積である。また、  $\delta_{ij}$  は Kronecker のデルタである。  $\mathbf{E}$  は Green-Lagrange のひずみテンソルで、

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \frac{\partial u_j}{\partial X_i} + \frac{\partial u_k}{\partial X_i} \frac{\partial u_k}{\partial X_j} \right) \dots\dots\dots (2.61)$$

ここで、変位  $u_i$  は、現配置の座標  $x_i$  と基準配置の座標  $X_i$  の差で、

$$u_i = x_i - X_i = (h_{ik}(\mathbf{H}^{-1})_{kj} - \delta_{ij})X_j \dots\dots\dots (2.62)$$

と表される。ただし、 $\mathbf{H}$  および  $\mathbf{h}$  は、変形前および変形後の平行 6 面体の基底ベクトルからなるマトリックスである。したがって、

$$\frac{\partial u_i}{\partial X_j} = h_{ik}(\mathbf{H}^{-1})_{kj} - \delta_{ij} \dots\dots\dots (2.63)$$

これを、式 (2.61) に代入して整理すると、

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left[ (\mathbf{H}^{-1})_{ki} h_{mk} h_{ml} (\mathbf{H}^{-1})_{lj} - \delta_{ij} \right] \dots\dots\dots (2.64)$$

を得る。ここで、計量テンソル  $\mathbf{G}$

$$G_{ij} = h_{ki} h_{kj} \dots\dots\dots (2.65)$$

を導入すると、

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left[ (\mathbf{H}^{-1})_{ki} G_{kl} (\mathbf{H}^{-1})_{lj} - \delta_{ij} \right] \dots\dots\dots (2.66)$$

となる。  $V_0$  および  $V$  はそれぞれ、

$$V_0 = \det(\mathbf{H}) = \frac{1}{6} e_{ijk} e_{lmn} H_{il} H_{jm} H_{kn}$$

$$V = \det(\mathbf{h}) = \frac{1}{6} e_{ijk} e_{lmn} h_{il} h_{jm} h_{kn}$$

である。ここで、 $e_{ijk}$  は交代記号である。

Euler-Lagrange の方程式を考えると、以下の式を得る。

$$\ddot{s}_i^\alpha = -\frac{1}{m} (\mathbf{G}^{-1})_{ij} \frac{\partial \Phi}{\partial s_j^\alpha} - (\mathbf{G}^{-1})_{ij} \dot{G}_{jk} s_k^\alpha \dots\dots\dots (2.67)$$

ペア汎関数形のポテンシャルを用いる場合、

$$\ddot{s}_i^\alpha = -\frac{1}{m} (\mathbf{G}^{-1})_{ij} F_k^\alpha h_{kj} - (\mathbf{G}^{-1})_{ij} \dot{G}_{jk} s_k^\alpha \dots\dots\dots (2.68)$$

$$\begin{aligned} \ddot{h}_{ij} = & \frac{1}{W} \left[ \sum_{\alpha=1}^N m v_i^\alpha \dot{s}_j^\alpha - \frac{\partial \Phi}{\partial h_{ij}} - p V (h^{-1})_{ji} \right. \\ & \left. - h_{ik} (\mathbf{H}^{-1})_{kl} (S_{lm} - p \delta_{lm}) (\mathbf{H}^{-1})_{jm} V_0 \right] \dots\dots\dots (2.69) \end{aligned}$$

Finnis-Sinclair ポテンシャルでは、

$$\begin{aligned} \ddot{h}_{ij} = & \frac{1}{W} \left[ (\sigma_{ik} - p \delta_{ik}) V (\mathbf{h}^{-1})_{jk} - h_{ik} (\mathbf{H}^{-1})_{kl} (S_{lm} - p \delta_{lm}) (\mathbf{H}^{-1})_{jm} V_0 \right] \\ = & \frac{V}{W} \left[ (\sigma_{ik} - p \delta_{ik}) (\mathbf{h}^{-1})_{jk} - h_{ik} \frac{V_0}{V} (\mathbf{H}^{-1})_{kl} (S_{lm} - p \delta_{lm}) (\mathbf{H}^{-1})_{jm} \right] \dots\dots\dots (2.70) \end{aligned}$$

平衡状態では、式 (2.70) の右辺の平均値は零である。  $S_{lm}$  と現配置における Cauchy 応力  $T_{ij}$  との間には、

$$T_{ij} = \frac{V_0}{V} h_{ik} (\mathbf{H}^{-1})_{kl} S_{lm} (\mathbf{H}^{-1})_{jm} \dots\dots\dots (2.71)$$

なる関係があるから、このとき、

$$\langle \sigma_{ij} \rangle \simeq \langle T_{ij} \rangle \dots\dots\dots (2.72)$$

となり、外部応力が内部応力と釣り合う。計算の過程では、次のハミルトニアンが保存される。

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2} m v_i^\alpha v_i^\alpha + \Phi + \frac{1}{2} W h_{ji} h_{ij} + p(V - V_0) + V_0(S_{ij} - p\delta_{ij})E_{ij} \dots\dots\dots (2.73)$$

### 2.5.1 温度一定の分子動力学法

NVE 一定の小正準集団に対応する分子動力学法では、微視的状态が定常状態になった後での長時間平均値で計算される温度  $T$  の値が必ずしも、制御したい目的の値とはならない。これは、体系の全エネルギー  $E$  は初期条件によって一意に決まり、不変であるが、原子の初期位置と速度の設定によっては熱平衡状態から離れていることがあり得るからである。このような場合、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの間でエネルギーの交換が起こり、温度が目的の値から離れていく。この温度設定の困難を避けるために、運動方程式を積分して時系列データを作成していく過程で、目的の温度に戻るように、全原子の速度ベクトルの大きさのある割合でときどき一律に増加(減少)させる。これを速度スケールリングによる温度制御と呼ぶ。具体的には、目的温度を  $T_0$  として、 $0 \leq a \leq 1$  の係数  $a$  を導入して、

$$(v_i^\alpha)_{\text{modified}} = \left[ 1 + a \left( \sqrt{\frac{3Nk_B T_0}{2E_k}} - 1 \right) \right] v_i^\alpha \dots\dots\dots (2.74)$$

により目的温度が達成できる。しかしながら、運動エネルギー  $E_k$  はもともと時間変動を持つから、定常的な時系列の区間でも平均温度のまわりにゆらぎを持つため、結局、小正準集団での分子動力学法においては、温度  $T$  は厳密な意味で制御することはできない。

温度をパラメータとして入力すれば、自動的にその値に向かって系が自動的に緩和するように体系を拡張する試みは、1980年代に入って始まり、温度一定のMD法<sup>(22)(23)</sup>が開発されている。ここでは、温度一定のMD法として、1984年に能勢によって考案された拡張系の方法を採用するので、その要点を述べる。

カノニカル集団は、温度  $T$  の熱浴と熱平衡にある体系の集団であって、体系は熱浴とエネルギーのやりとりをすることによって温度を一定に保つ。能勢の拡張系の方法では、無限大の自由度を持つものとする熱浴を、ただひとつの自由度を持ち、考える原子系と接触している仮想的な体系とみなす。この熱浴を表す体系の運動を表す変数を  $s$ 、 $\zeta$  とすれば、拡張系における運動方程式は次のような連立微分方程式となる。



$$m \frac{dq_i^\alpha}{dt} = p_i^\alpha \dots\dots\dots (2.75)$$

$$\frac{dp_i^\alpha}{dt} = F_i^\alpha - \zeta p_i^\alpha \dots\dots\dots (2.76)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left\{ \sum_{\alpha=1}^N \frac{p_i^\alpha p_i^\alpha}{m_i^\alpha} - 3Nk_B T_0 \right\} \dots\dots\dots (2.77)$$

$$\frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = \zeta \dots\dots\dots (2.78)$$

ただし、 $T_0$ は指定されている温度で、 $Q$ は熱浴を表す自由度1の体系の仮想質量を意味する。この連立微分方程式の組に従う自由度  $(3N + 1)$  の全体系では、次式の量 $\tilde{H}$ が保存量となっていることが示される。

$$\tilde{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^\alpha p_i^\alpha}{2m_i^\alpha} + \Phi(\{\mathbf{q}\}) + \frac{1}{2} Q \zeta^2 + 3Nk_B T \log s \dots\dots\dots (2.79)$$

定常な時系列記録については時間についての1次微分量の平均は0であるから、上の運動方程式から得られる  $N$  原子系全運動エネルギーの平均値  $\langle E_k \rangle$  は正しく  $(3Nk_B T_0/2)$  であることが、式(2.77)から保証される。

## 2.6 アモルファス金属の原子構造とその変化の解析手法

完全結晶では、各原子に割り当てられる原子胞(占有体積)は、すべて同等の立体と考えることができ、結晶格子の周期性と一対一に対応した特有のものである。しかしながら、液体を急冷することにより作成されるアモルファスはランダムな原子配置を有しており、短距離秩序は存在しているものの、長距離秩序性はない。そのため、個々の原子の原子胞の幾何学的特徴は互いに異なっている。本節では、この配置の幾何学的特徴を調べる際に有効な構造解析について述べる。

### 2.6.1 Voronoi 多面体解析

ある着目している原子と他の任意の原子とを結ぶ線分の2等分面が作る最も内側の多面体を Voronoi 多面体 (Voronoi polyhedron) と呼ぶ<sup>(24)</sup>。表面に位置するもの以外のすべての原子は、それぞれの原子を中心とした Voronoi 多面体を持ち、空間は原子の個数分の Voronoi 多面体で分割される。一般には、Voronoi 多面体は有限個の不定形の多角形面で構成されており、多角形の辺数と面の数の分布、および、Voronoi 多面体の体積から、中心原子をとり囲む隣接原子群との空間的配置の相関を知ることができる。特に、その幾何学的特徴は、構成する多角形の種類と個数によって表される。そこで、個々の多面体を構成

する面の形状と数から  $(n_3, n_4, n_5, n_6)$  多面体と表示する. ここで,  $n_3, n_4, n_5, n_6$  は, それぞれ, 3, 4, 5, 6 角形の面の数である.

Fig. 2-2(a) および (b) に典型的な結晶構造の隣接原子配置とそれぞれの中心原子の Voronoi 多面体を, (c) に正 20 面体の Voronoi 多面体と, その中心原子と隣接原子の配置を示す. いずれも左側に隣接原子配置を, 右側にその Voronoi 多面体を示している.

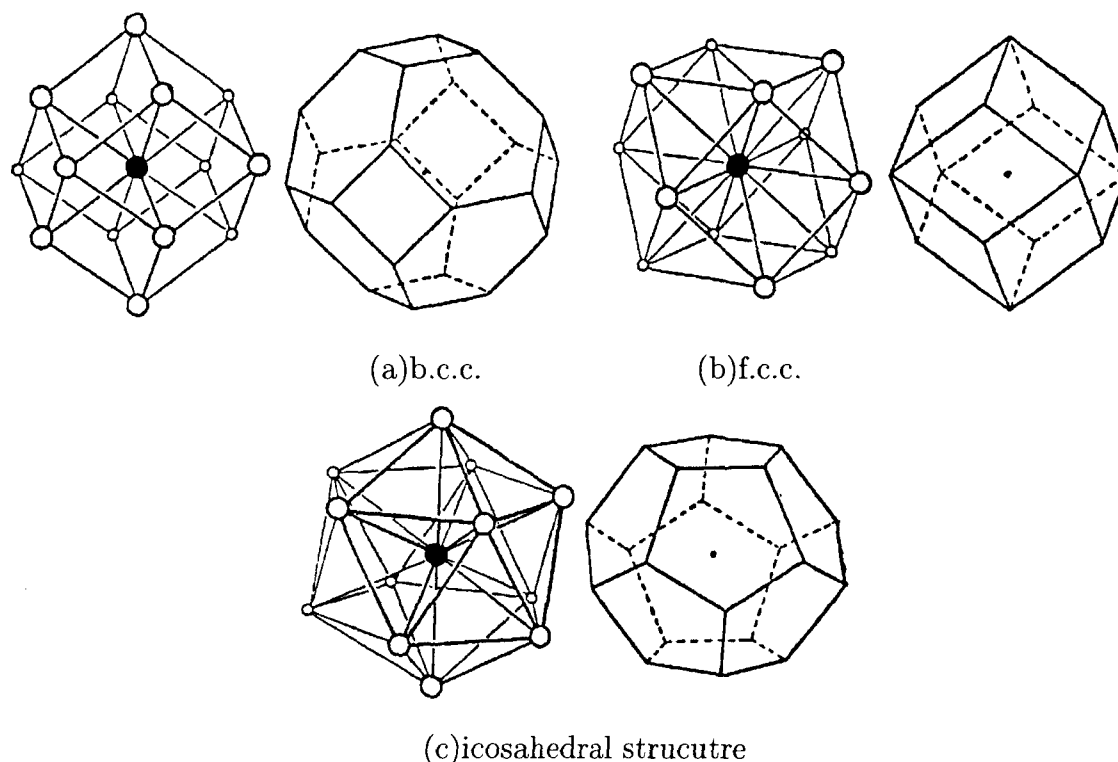


Fig. 2-2 Typical clusters and Voronoi polyhedral structures<sup>(25)</sup>.

特に, これらのうち, (c) に示されている中心原子の原子胞は, 5 回対称性を持ち, すき間なく空間を埋め尽くすことが不可能で, 長距離秩序構造を作ることができない<sup>(25)</sup>. 第3章で示すように, このようなタイプの, Fig. 2-3 に示すような, それだけでは長距離秩序を満足し得ない Voronoi 多面体である, 5 角形面 (擬 5 回対称) をもつ  $(0,0,12,0)$  Voronoi 多面体 (icosahedron) が空間に多く分布し, 連結しあっているのが, 3 次元の単元系アモルファス構造の本質と考えられる. 同様に多くの 5 角形面から成る Voronoi 多面体を持つ, アモルファス中に特徴的な原子クラスター構造を Fig. 2-4 に示す.

本論文では, 次節以降で, 完全な  $(0, 0, 12, 0)$  Voronoi 多面体でなくとも, 5 角形面が多数 (6 面以上) からなる多面体の個数を調べることにより, 構造の非晶質性の検討を行なう.

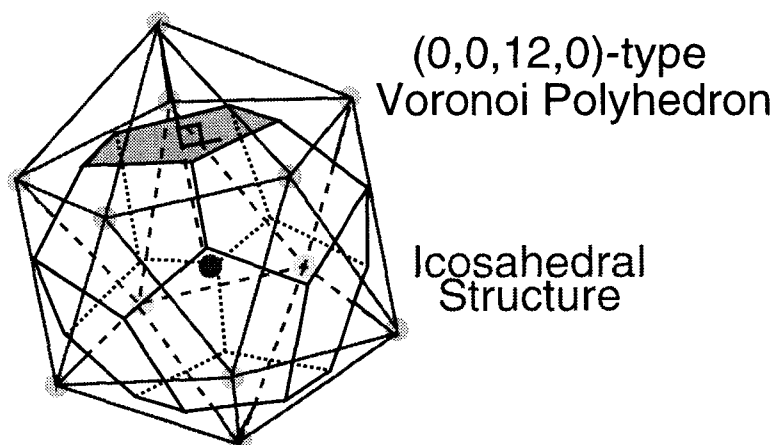


Fig. 2.3 (0,0,12,0)-type Voronoi polyhedron.

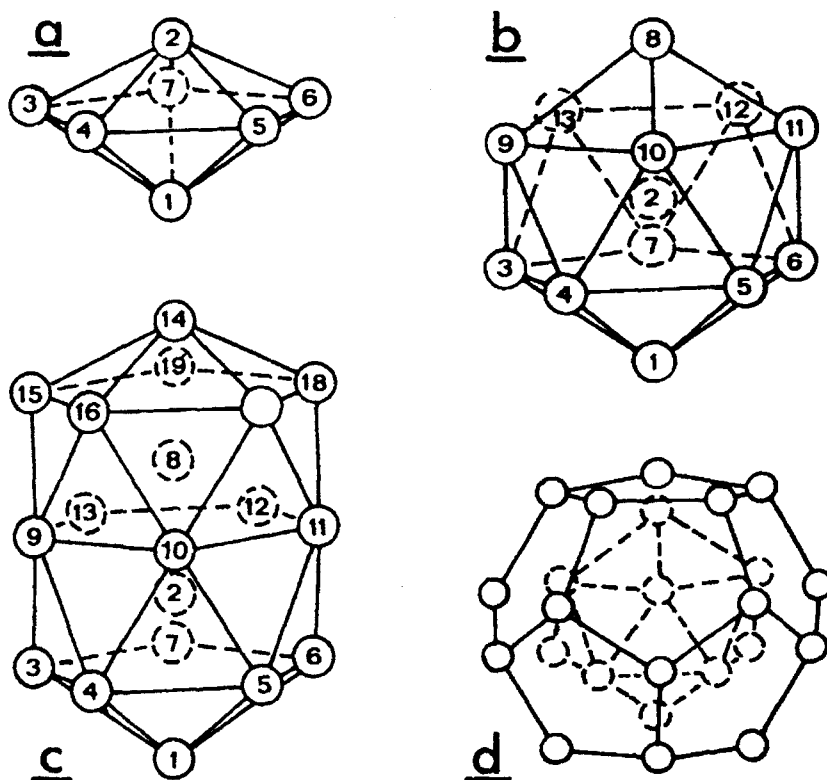


Fig. 2.4 Noncrystalline models: *a* pentagonal bipyramid(7 atoms), *b* icosahedron (13 atoms), *c* double icosahedron (19 atoms), *d* dodecahedron (33 atoms), obtained by adding one atom on each face of a 13-atom icosahedron<sup>(26)</sup>.

### 2.6.2 動径分布関数

着目する原子からある距離  $r$  離れた位置に原子が存在する確率を考える。完全結晶中では、原子は、規則的配置の平均位置を中心として熱振動している。従って、原子の存在確

率は格子点上で最大となり格子点から離れるにつれて確率は急速に減少する。この結晶構造を反映する原子の分布はX線などを照射して得られる回折像に対応し、実験の結果からも、各格子点位置に鋭いピークを持つことが示されている。しかしながら、アモルファス金属や液体、気体のように周期的な規則構造を持たず、方向性がなく、マクロに見れば均質とみなせる構造では、第一隣接原子に相当する位置に、ある程度の幅を持ったピークが現れる。ただし、アモルファスでは、第二ピークが分裂するという特徴的な性質がある<sup>(27)</sup>。

このような、平均の原子配置の特徴は、2体相関関数  $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 、あるいは、二体分布関数  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  に現れる。 $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は2個の原子を体積要素  $d\mathbf{r} = (dx \times dy \times dz)$  と  $d\mathbf{r}' = (dx' \times dy' \times dz')$  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、二体分布関数は1個の原子が  $\mathbf{r}$  に存在する時、位置  $\mathbf{r}'$  の体積要素  $d\mathbf{r}'$  内に存在する平均原子数を  $\rho g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}'$  に等しいと置くことによって定義される。 $d\mathbf{r}'$  内の平均原子数  $\rho d\mathbf{r}'$  は体積要素  $d\mathbf{r}'$  の大きさが同じであれば、 $\mathbf{r}'$  をどこに取っても変わらない。ところが、位置  $\mathbf{r}$  に他の原子が存在するという条件下で、 $\mathbf{r}'$  に原子が存在する条件付き確率をあらわすのが  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  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、

$$\int_V \int_V n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')d\mathbf{r}'d\mathbf{r}'' = \frac{N!}{(N-2)!} \dots\dots\dots (2.80)$$

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、

$$n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \rho^2 g(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \dots\dots\dots (2.81)$$

の関係があることが示される<sup>(28)</sup>。均質で等方的な配置とみなせる場合には、 $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \equiv r$  のみの関数、 $g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = g(r)$  となる。特に、 $g(r)$  を動径分布関数と呼ぶ。

MD法で得られた原子の座標データから動径分布関数  $g(r)$  を求めるには、 $n_\alpha(r, t)$  を時刻  $t$  に原子  $\alpha$  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原子数とし、 $n_\alpha(r, t)$  の平均を、式(2.21)にしたがって、

$$\langle n(r) \rangle = \frac{1}{N_s N} \sum_{l=0}^{N_s-1} \sum_{k=1}^N n_\alpha(r, t_0 + l\Delta\tau) \dots\dots\dots (2.82)$$

によって求め、

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle \Delta r}{4\pi r^2 \rho} \dots\dots\dots (2.83)$$

により、 $g(r)$  を求めることができる。

動径分布関数は、原子の空間的な配置のひとつの側面を表している。先にも触れたが、液体急冷によって得られた材料における動径分布関数  $g(r)$  の第二ピークの分裂がX線回折の実験により発見され、そのことが、金属アモルファス状態の基本的特徴とされており、アモルファス構造を確認する上でも重要な役割を担っている。

## 2.7 変形による原子構造の変化の解析

Voronoi 多面体解析や動径分布関数の評価は、変形による構造変化の解析においても有効であるが、ここでは、その他のいくつかの方法について述べる。

### 2.7.1 トラジェクトリ

緩和あるいは変形過程や、き裂先端場での原子の運動の詳細な検討は、ある基準時刻での位置と移動後の原子の位置を線分で結ぶことにより、局所的な運動や、クラスタ構造、変形メカニズムなどを調べることで行なわれる。アモルファスの変形は、局所的な原子の集団運動がその素過程であるといわれており、そのようなメカニズムの解明に有効であると思われる。

### 2.7.2 平均二乗変位

一般に、平均二乗変位 (mean square displacement ; MSD) は、ある時刻  $t$  の原子  $\alpha$  の位置ベクトル  $\mathbf{q}^\alpha(t)$  とする時、

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{l=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{q}^\alpha(t+t_0+l\Delta\tau) - \mathbf{q}^\alpha(t_0+l\Delta\tau)]^2 \dots\dots\dots (2.84)$$

と定義されるとする。MSD と時刻との関係から、自己拡散係数などの値が計算できる。本論文では、平均二乗変位 (MSD) を式 (2.84) で  $N_s = 1$  とおいた場合、すなわち、

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{q}^\alpha(t+t_0) - \mathbf{q}^\alpha(t_0)]^2 \dots\dots\dots (2.85)$$

と定義し、この値の評価により、原子配置の不可逆的な運動を敏感に抽出できることを利用して、変形体の弾性限の評価や、緩和の程度の確認に用いる。

このように定義した平均二乗変位を評価する際には、その基準とする点をどこにとるかに注意しなければならない。その例をシミュレーション結果として、急冷速度の異なるアモルファス生成過程のシミュレーションにより得た2種類のアモルファスを用いて、緩和計算を行ない、MSD の変化を調べた結果を Fig. 2.5、および、Fig. 2.6 に示す。Fig. 2.5 で、時刻  $t = 0$  を基準にし、緩和計算を行なうと、Case 1(急冷速度  $\dot{T} = -10^{14}$  K/s) と Case 3(急冷速度  $\dot{T} = -10^{13}$  K/s) では、平衡状態に達するまでの MSD の値が、Case 1 の方が大きい。そして、 $t = 40$  ps で両者ともほぼ一定となっているが、Case 1 の方が変動が大きいことがわかる。

この部分を取り出し、 $t = 40$  ps を原点と取ったのが Fig. 2.6(a) である。しかしながら、Fig. 2.6 で示すように、時刻  $t = 40$  ps を基準として評価しなおすと、Fig. 2.6(b) のように両者の変動にほとんど差が見られないことが分かる。

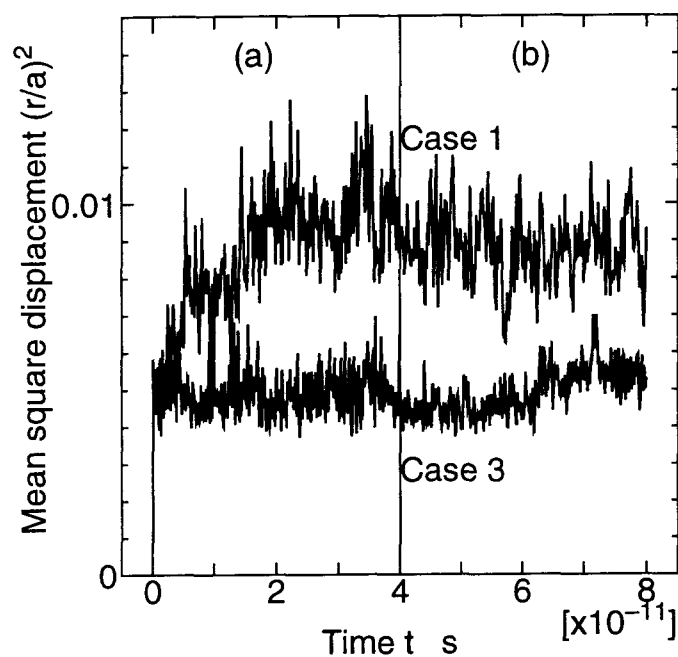


Fig. 2.5 Mean square displacement under relaxation.

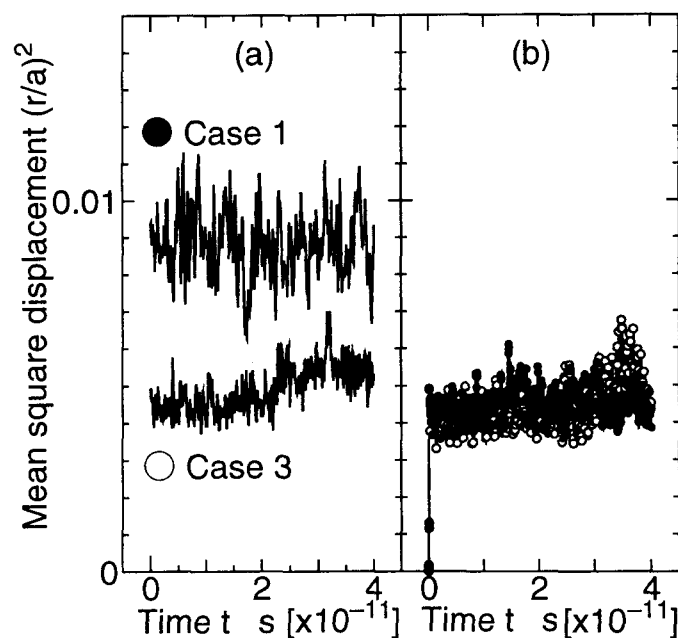


Fig. 2.6 Mean square displacement; (dependency of initial positions).

### 2.7.3 不均一変位

各変形状態ステップにおける原子位置の変化を示すために、ある基準となる時刻のセルの座標系を  $\mathbf{h}_a$ 、原子 $\alpha$ の位置ベクトルを  $\mathbf{q}_a^\alpha$  とし、現在のセルの座標系を  $\mathbf{h}_b$ 、原子 $\alpha$ の位

置ベクトルを $q_b^\alpha$ とし, 原子 $\alpha$ の非均一変形量 $u^\alpha$ を次式で定義する.

$$u^\alpha = h_a h_b^{-1} q_b^\alpha - q_a^\alpha \dots\dots\dots(2.86)$$

この式で評価される $u^\alpha$ は, セルの変形に伴って, 原子 $\alpha$ の正規化座標が変化しない場合に0となり, そのような一様変形からのずれが大きいほど, その絶対値は大きくなる. これにより, アモルファスの変形に特徴的な, 局所的な原子の運動を考察することが可能となる.

2.8 重みづけ空間平均による変位, ひずみ, および, 応力の評価

アモルファス金属では, 原子オーダーでランダムな構造を持っているために, 平均的な一般の連続体としての場の量, 変位, ひずみ, および, 応力を評価しようとする, 場所によって最隣接原子間距離のオーダーで大きく変動するため, 評価が困難である. そこで, 評価したい点Pの場の量は, 点Pからある距離内にある評価可能な点での値の平均値として計算する. ただし, この時, 単なる加算平均を取るのではなく, Fig. 2.7 に示すような距離により値が減少する重みづけ関数を考えて重みづけ平均を取る.

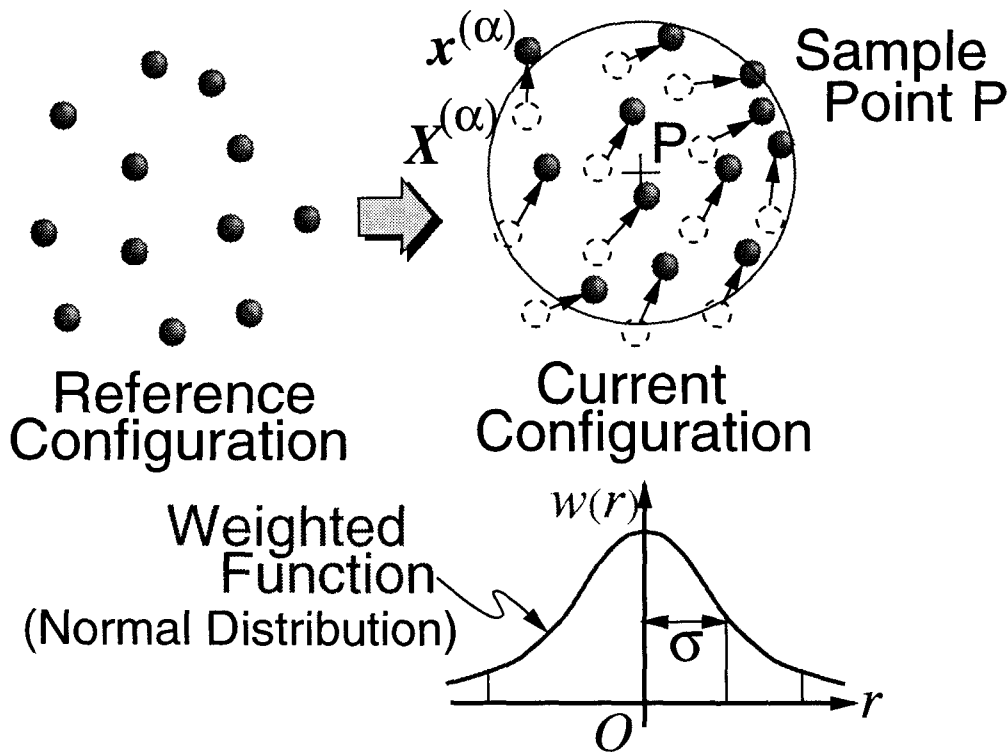


Fig. 2.7 Displacement of Individual Atom ( $\alpha$ ).

例えば, 原子 $\alpha$ の変位  $u_i^\alpha$ は,

$$u_i^\alpha = q_i^\alpha - q_{0i}^\alpha \dots\dots\dots(2.87)$$

で評価されるので, ある評価点位置  $x_i^P$ での変位  $u_i(x^P)$ は,

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}^P) = \sum_{\alpha} w(|\mathbf{q}^{\alpha} - \mathbf{x}^P|) \mathbf{u}^{\alpha} V^{\alpha} \dots\dots\dots (2.88)$$

で計算する．重みづけ関数を  $w(r)$  として，ここでは適切に分散をとった正規分布関数を選ぶ．

微小ひずみは，

$$(\varepsilon_{ij})_P = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)_P + \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)_P \right] \dots\dots\dots (2.89)$$

として計算されるので，超導関数の考え方から，

$$\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)_P = - \sum_{\alpha} u_i(\mathbf{x}^P) \frac{\partial w(|\mathbf{q}^{\alpha} - \mathbf{x}^P|)}{\partial x_j} V^{\alpha} \dots\dots\dots (2.90)$$

として求めることができる．

一方，サンプル点を Fig. 2.8 のように格子状に選び，式 (2.88) で求めた変位から，差分法により偏微分して算出することも可能である．この時，

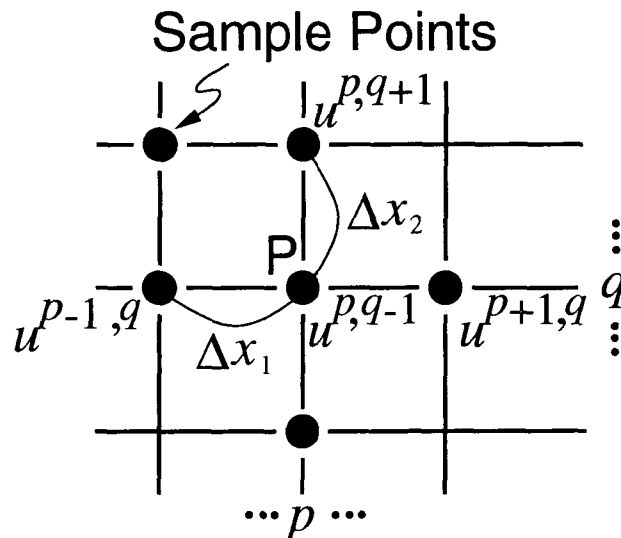


Fig. 2.8 Definition of Strain.

$$\left\{ \begin{aligned} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_1} \right)_P &= \frac{u_i^{p+1,q} - u_i^{p-1,q}}{2\Delta x_1} \\ \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_2} \right)_P &= \frac{u_i^{p,q+1} - u_i^{p,q-1}}{2\Delta x_2} \end{aligned} \right. \dots\dots\dots (2.91)$$

と近似する．両者は適切な格子を選ぶことにより同様の結果を与える．

また，応力も同様に原子応力  $\sigma_{ij}^{\alpha}$  の重みづけ平均によって計算する．平均化された応力  $\bar{\sigma}$  は，

$$\bar{\sigma}^{\alpha} = \sum_{\beta} w(|\mathbf{x}^{\beta} - \mathbf{x}^{\alpha}|) \sigma^{\beta} V^{\beta} \dots\dots\dots (2.92)$$

として計算される．



## 2.9 降伏条件

アモルファス金属の非弾性特性は、結晶体とは異なり、加工硬化がないと言われている。すなわち、完全弾塑性に近い挙動を示し、単軸の負荷では最高荷重点を降伏点と考えることができる。これを拡張して、二軸変形の場合、主応力空間の応力ベクトル  $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$  が極大となる点、すなわち、 $\max|\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3|$  を降伏点と考える。主応力空間での応力経路と降伏点を模式的に書くと、Fig. 2-9 のようになる。後の議論では、 $\Pi$  面上への投影によって議論する。また、静水圧成分 (図中の OH に相当する) の依存性についても検討する。

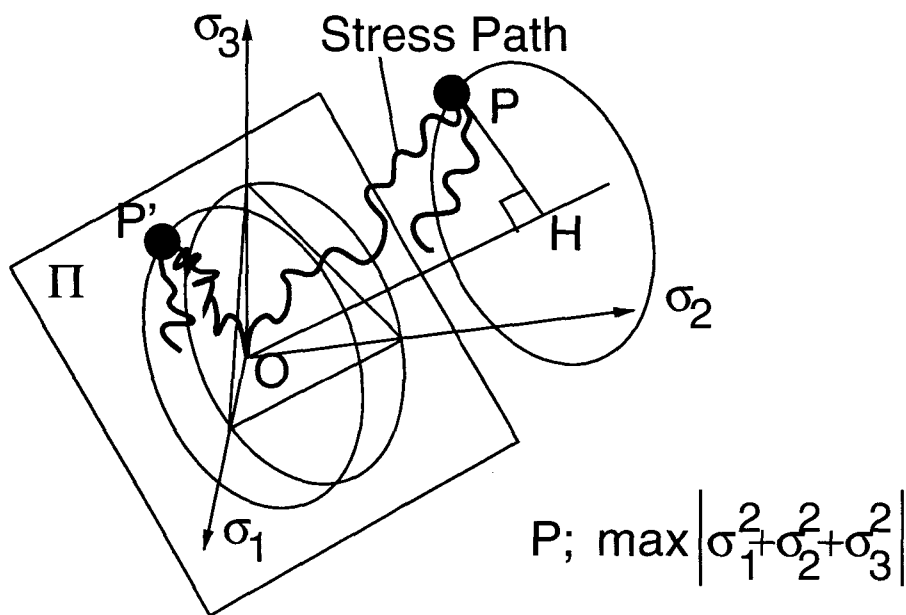


Fig. 2-9 Schematic figure of yield path and definition of yield point on  $\Pi$  plane.

## 2.10 アモルファス金属の弾性特性の評価

### 2.10.1 マイクロメカニクスのアプローチ

本節では、アモルファス金属の内部の原子配置構造と巨視的力学特性を関連づける方法のひとつとしてマイクロメカニクスに基づく方法について述べる。

マイクロメカニクスでは、巨視的性質を、材料を構成するさまざまな微小要素の性質、あるいは、挙動に対するある平均操作によって推定する。そして、微視構造の特性を表現する代表体積要素 (representative volume element ; RVE) の考えを導入する。微視構造がランダムであっても、粗視化してみれば場所ごとにほぼ同じ構造を持ち、統計的均質性 (statistical homogeneity) が仮定できる場合、十分大きな寸法の RVE の平均挙動が巨視的な性質を与えることが証明されている<sup>(29)</sup>。

アモルファス金属は、微視的にみれば原子レベルでランダムな構造を有しているが、巨視的にみれば、均一であるとみなすことができる。このような材料を巨視的均一性 (macroscopic homogeneity), あるいは、準均一性 (quasi-homogeneity) を有する材料と呼ぶ。このような材料においては、RVE の寸法をある程度以上に大きくとれば、統計的均質性を有しているとみなすことができる。

巨視的均一性を有する材料の巨視的な特性を、微視的な構造と局所的な特徴から予測するための理論的な研究は、多結晶体に対して多く試みられている<sup>(30)</sup>。ここでは、多結晶体の弾性定数についての代表的な取扱いについて述べ、アモルファス金属を巨視的均一性を有する不均質弾性体として取り扱う考え方について述べる。

RVE の巨視的応力  $\bar{\sigma}_{ij}$ , ひずみ  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  は、RVE 内の場の体積平均によって求められる。つまり、

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{ij} &= \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} dV \dots\dots\dots(2.93) \\ \bar{\varepsilon}_{ij} &= \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij} dV \end{aligned}$$

となる。実際、領域内の各点での応力  $\sigma_{ij}$ , ひずみ  $\varepsilon_{ij}$  の体積平均  $\bar{\sigma}_{ij}$ ,  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  は、体積平均定理により、 $V$  内で、物理場を一様な応力場、あるいは、ひずみ場を仮定して得られる応力、ひずみと一致する。材料が、巨視的にみて線形弾性的にふるまうものとする、巨視的な応力  $\bar{\sigma}_{ij}$  とひずみ  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  の関係として、

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{ij} &= D_{ijkl}^{\text{macro}} \bar{\varepsilon}_{kl} \dots\dots\dots(2.94) \\ \bar{\varepsilon}_{kl} &= C_{ijkl}^{\text{macro}} \bar{\sigma}_{kl} \end{aligned}$$

と表すことができる。ここで、 $D_{ijkl}^{\text{macro}}$ ,  $C_{ijkl}^{\text{macro}}$  は、巨視的弾性テンソル、巨視的コンプライアンステンソルである。これらの値を評価する方法の中でもっとも基本的なものに、Voigt モデルと、Reuss モデルがある。Voigt モデルでは、材料の内部の任意の点でのひずみは、巨視的ひずみ  $\bar{\varepsilon}_{ij}$  に等しいと考えて、

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= D_{ijkl} \varepsilon_{kl} \\ &= D_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl} \dots\dots\dots(2.95) \end{aligned}$$

この体積平均をとることにより、

$$\bar{\sigma}_{ij}|_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}} = \bar{D}_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl} \dots\dots\dots(2.96)$$

を求める。ここで、 $\bar{\sigma}_{ij}|_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}}$  は  $\varepsilon = \bar{\varepsilon}$  の条件下での応力の体積平均をとることを意味する。また、 $\bar{D}$  は体積平均であり、次式で表現できる。

$$\bar{D}_{ijkl} = \frac{1}{V} \int D_{ijkl} dV \dots\dots\dots(2.97)$$

式(2.96)の巨視的弾性テンソル $\bar{D}_{ijkl}$

$$D_{ijkl}^V \equiv \bar{D}_{ijkl} \dots\dots\dots(2.98)$$

を Voigt の弾性テンソルと呼ぶ。

一方、Reuss モデルでは、材料内部の任意の点での応力 $\sigma_{kl}$ が、巨視的応力 $\bar{\sigma}_{kl}$ に等しいと  
おいて、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= C_{ijkl}\sigma_{kl} \\ &= C_{ijkl}\bar{\sigma}_{kl} \dots\dots\dots(2.99) \end{aligned}$$

この体積平均をとることにより、

$$\bar{\varepsilon}_{ij}|_{\sigma=\bar{\sigma}} = \bar{C}_{ijkl}\bar{\sigma}_{kl} \dots\dots\dots(2.100)$$

を計算する。ここで、 $\bar{\varepsilon}_{ij}|_{\sigma=\bar{\sigma}}$  は、 $\sigma = \bar{\sigma}$ の条件下でのひずみの体積平均をとることを意味する。また、 $\bar{C}_{ijkl}$ は、次式で表現できる。

$$\bar{C}_{ijkl} = \frac{1}{V} \int C_{ijkl}dV \dots\dots\dots(2.101)$$

式(2.100)の、巨視的コンプライアンステンソル $\bar{C}_{ijkl}$

$$C_{ijkl}^R \equiv \bar{C}_{ijkl} \dots\dots\dots(2.102)$$

を Reuss のコンプライアンステンソルと呼ぶ。応力ひずみ関係の式(2.100)の逆関係を考えたとき、すなわち、

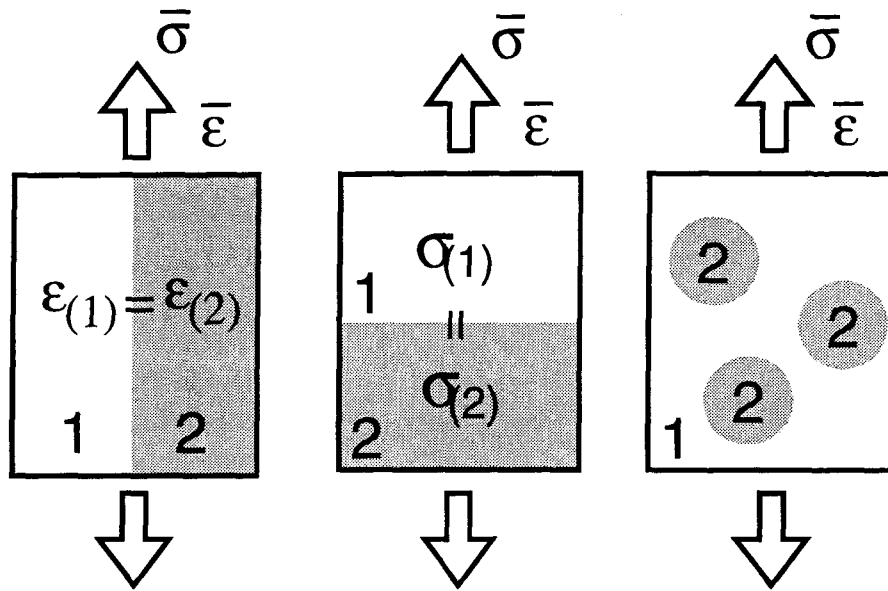
$$\bar{\sigma}_{ij} = D_{ijkl}^R \bar{\varepsilon}_{kl}|_{\sigma=\bar{\sigma}} \dots\dots\dots(2.103)$$

の $D_{ijkl}^R$ を Reuss の弾性テンソルと呼ぶ。一般に、

$$D_{ijkl}^V \neq D_{ijkl}^R \dots\dots\dots(2.104)$$

であり、両者は巨視的弾性定数の評価に関して両極端な場合にあたる。

Voigt モデルと Reuss モデルの意味を考えるために、一次元的な引張に対する概念図を Fig. 2.10 に示す。



(a) a Voigt model

(b) a Reuss model

(c) a complex model

Fig. 2.10 Schematic figure of Voigt and Reuss models.

体積平均のモデルでは、内部の構造の複雑さの影響を取り込むためにさまざまな平均公式が提案されている。

### 2.10.2 複合則

複合材料の巨視的特性の評価において、しばしば、複合則と呼ばれる考え方が用いられる。そこでは、 $N$  個の材料から構成される複合材料に対して、ある特性値  $P$  を評価するために、次のような計算を行なう。材料  $i$  の特性値を  $P_i$ 、体積を  $V_i$ 、 $i = 1, 2, \dots, N$  とする時、

$$\bar{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N P_i V_i + \frac{1}{V^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N P_{ij} V_i V_j \dots\dots\dots (2.105)$$

として求められる特性  $\bar{P}$  が、その材料の全体の特性を与えると考えられる。ここで、 $P_{ij}$  は、材料  $i$  と材料  $j$  との相互作用に関する定数、 $V$  は、全体の体積である。特に、式 (2.105) が第 1 項のみ、すなわち、 $P_i V_i$  の線形和で与えられる場合、複合則は、式 (2.93) を離散化したものと類似した形式を与える。

### 2.10.3 アモルファスの弾性定数の評価法

第 3 章では、アモルファスの力学特性を調べるために、( $y$  軸方向への) 単軸引張に対する 3 種類の弾性係数、すなわち単軸の応力ひずみ関係  $\sigma_{22} = E_2 \epsilon_{22}$  を考え、それらを比較考察している。本節では、その弾性係数の計算方法について述べる。

変形の MD シミュレーションの結果から得る弾性係数  $E_2^{(0)}$  周期境界条件を仮定した MD シミュレーションで、セルに任意の変形を与えれば、セルに作用する応力は次に示す式 (2.106) で計算される。

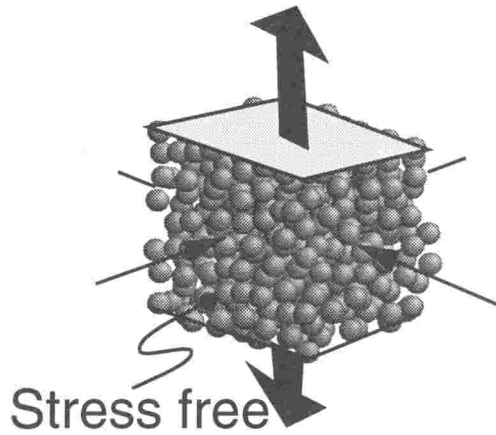


Fig. 2-11 Condition of deformation under uniaxial loading in molecular dynamics simulation. Along the tensile direction, control of length of unit cell, and along the other direction, control using Parrinello-Rahman's pressure control algorithm.

$$\sigma_{ij}^{(0)} = \frac{\sum_{\alpha} \sigma_{ij}^{\alpha} V^{\alpha}}{\sum_{\alpha} V^{\alpha}} \dots\dots\dots (2.106)$$

また、ひずみは、式 (2.64) で表される。再掲すると、

$$\varepsilon_{ij}^{(0)} = E_{ij} = \frac{1}{2} [(\mathbf{H}^{-1})_{ki} h_{mk} h_{ml} (\mathbf{H}^{-1})_{lj} - \delta_{ij}]$$

として計算される。

$y$  方向への単軸の引張変形を加え、残りの二軸、 $x$  軸方向と  $z$  軸方向は、応力一定のもとに伸縮するものとして、MD シミュレーションを行ない、これらの応力、ひずみの時間変化を追跡し、応力ひずみ関係を得る。格子の振動のオーダーの周期を最小周期として、変動するが、縦弾性係数は、応力ひずみ線図の傾きから、

$$E_2^{(0)} = \left. \frac{\partial \sigma_{22}^{(0)}}{\partial \varepsilon_{22}^{(0)}} \right|_{\varepsilon_{ij}^{(0)}=0} \dots\dots\dots (2.107)$$

として得られる。

平衡状態の MD シミュレーションによる評価  $E_2^{(1)}$  平衡状態の MD 計算において、ポテンシャルのひずみに対する 2 階微分から計算される原子弾性定数を系全体にわたって平均することにより求められる弾性係数を考える。

先に示した弾性定数の表式 (2.39) の値を平衡状態での MD 計算を実施して評価し、その長時間平均をとれば、アモルファス金属の平衡状態における構造に対する弾性定数を得ることができる。すなわち、

$$C_{ijkl}^{(1)} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha=1}^N C_{ijkl}^{\alpha} \right\rangle \dots\dots\dots (2.108)$$

$y$  方向への単軸引張を考える。すなわち、

$$\sigma_{11} = \sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{13} = \sigma_{31} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = \sigma_{33} = 0 \dots\dots\dots (2.109)$$

の条件のもとで、 $\sigma_{22}$  と  $\varepsilon_{22}$  を関係づける定数  $E_2^{(1)}$  は、

$$E_2^{(1)} = C_{22} + \frac{1}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} [C_{12}(C_{13}C_{23} - C_{12}C_{33}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{11}C_{23})] \quad (2.110)$$

と表される。ここで、簡単のため、 $C_{ijkl}^{(1)}$  の添字の組、 $ij, kl$  を

$$\begin{array}{cccccc} 11 \rightarrow 1, & 22 \rightarrow 2, & 33 \rightarrow 3, & 23 \rightarrow 4, & 32 \rightarrow 4, & \\ 31 \rightarrow 5, & 13 \rightarrow 5, & 12 \rightarrow 6, & 21 \rightarrow 6 & & \end{array} \quad (2.111)$$

のように対応させる、Voigt の記号を用いている。

不均質弾性体近似による方法  $E_2^{(2)}$  空間的に離散的に分布する原子の集合体としてのアモルファス金属を近似するモデルとして、以下のような不均質弾性体を考え、有限要素法を用いて外力と変形を計算し、巨視的な弾性係数を評価する方法が考えられる。アモルファス金属中の個々の原子  $\alpha$  の原子弾性定数  $C_{ijkl}^{\alpha}$  をその原子の位置  $\mathbf{q}^{\alpha}$  近傍の弾性特性を代表すると考える。各原子を中心原子とする Voronoi 多面体で空間を分割し、その多面体の弾性特性を中心原子の原子弾性定数によってモデル化する方法が、最も自然であると考えられるが、ここでは、簡単のため領域を  $n_x \times n_y \times n_z$  個の直方体に分割し、直方体の弾性定数が直方体の重心点に最も近い原子の弾性定数  $C_{ijkl}^{\alpha}$  の値で表されるとする。そして、この直方体を有限要素法の 3次元 8 節点アイソパラメトリック要素とし、Fig. 2.12 に示すように上下面せん断自由の条件で、引張変形の解析を行なうことにより得られる荷重変位関係から縦弾性係数  $E_2^{(2)}$  を評価することができる。このようなモデルを用いた解析によれば、平均操作を行なうことなく微視的な内部構造の不均一変化を近似的に考慮して、巨視的特性を評価することができる。

### 2.11 結 言

本章では、分子動力学の基本的な方法論について述べ、それをふまえて原子応力等の評価式を導出した。また、第3章以降で実施するアモルファス金属の生成過程シミュレーショ

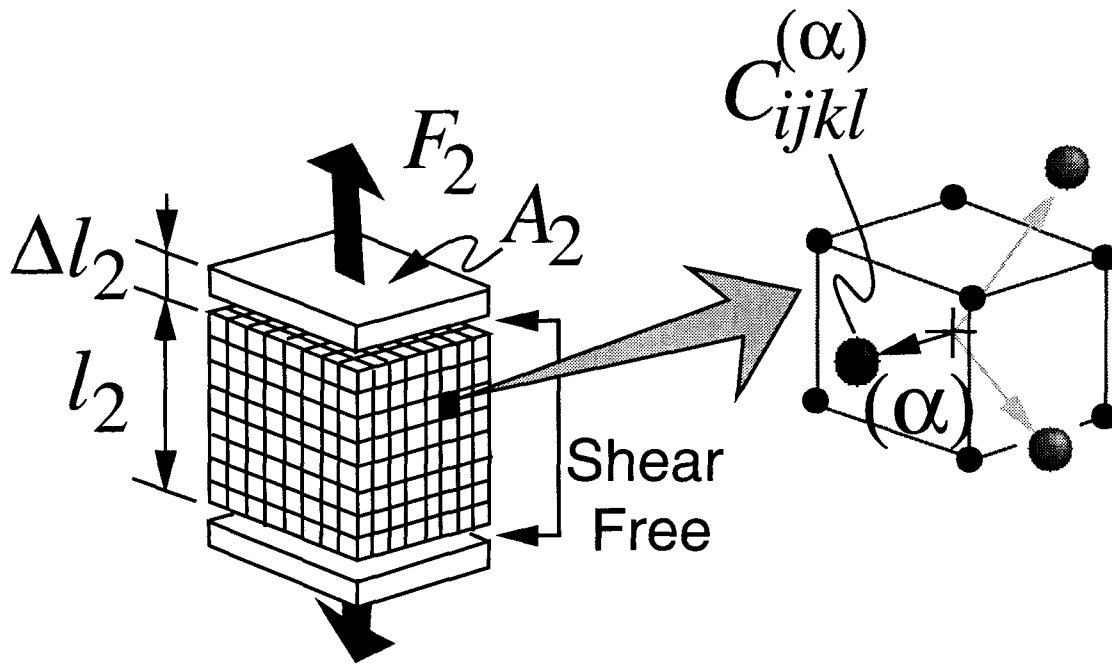


Fig. 2-12 FEM model for calculation elastic constant.

ン、変形、および、き裂先端場のシミュレーションのための基礎となる式と、用いる具体的な検討手法、特に、第5章のき裂先端場の構造解析の際に用いる、アモルファスの不均質構造を評価するのに用いる、重みづけ空間平均による変位、ひずみ、および応力の評価法について述べた。さらに、第4章での弾性定数の検討において用いるマイクロメカニクス的アプローチからの、アモルファスの弾性定数の評価法についても言及した。

## 第2章の文献

- (1) MD シミュレーションの先駆的研究として、例えば、Wood, W.W. and Jacobson, J.D., "Preliminary Results from a Recalculation of the Monte Carlo Equation of State of Hard Spheres.", *J. Chem. Phys.*, **27**, (1957), 1207-1208. , および, Alder, B.J. and Wainwright, T.F., "Phase Transition for a Hard Sphere System." *J. Chem. Phys.*, **27**, (1957), 1208-1209.
- (2) 解説・展望として、例えば、松宮 徹, "材料科学・工学への分子動力学の適用に関する最近の研究動向", 鉄と鋼, **74-5** (1988), 753-763. , および, 松宮 徹, "分子動力学法の材料研究への適用", 材料, **40-452** (1991), 509-518.
- (3) アモルファスの変形シミュレーションとして、例えば、Kobayashi, S., Maeda, K., and Takeuchi, S., "Computer Simulation of Deformation of Amorphous  $Cu_{57}Zr_{43}$ ", *Acta Metall.*, **28-12** (1980), 1641-1652.
- (4) Heermann, D.W., 小澤 哲, 篠嶋 妥, "シミュレーション物理学", (1990), 15-55 , シュプリンガーフェアラーク東京.
- (5) Verlet, L., "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Prop-

- erties of Lennard-Jones Molecules.”, *Phys.Rev.,B*, **159-1** (1967), 98-103.
- (6) 岡田 勲, 大澤 映二, “分子シミュレーション入門”, (1989), 海文堂.
- (7) Berendsen,H.J.C., Van Gunsteren,W.F., “Proceeding, enrico Fermi school on Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems”, ed.by Ciccotti,G., Hoover,G, (1986), 43, North Holland.
- (8) Gear,G.W., “Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential equations”,(1971), Prentice-Hall INC.
- (9) Kittel,C., “Intoroduction to Solid State Physics 2nd Ed.”, (1975), 95, 丸善.
- (10) 澁谷 陽二, “原子間ポテンシャルとその選定”, 第2回初心者のための分子動力学講習会, (1996), 40-64, 日本材料学会.
- (11) 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.
- (12) Jacobsen,K.W., Nørskov,J.K., and Puska,M.J., “Interatomic Interaction in the Effective-medium Theory”, *Phys.Rev.,B*, **35-14** (1987), 7423-7442.
- (13) Jacobsen,K.W., “Bonding in Metallic Systems: An Effective-Medium Approach”, *Comments Cond.Mat.Phys.*, **14-3** (1988), 129-161.
- (14) Finnis,M.W. and Sinclair,J.E., “A simple emprical N-body potential for transition metals”, *Phil.Mag.,A*, **50-1** (1984), 45-55.
- (15) Daw.M.S. and Baskes,M.I., “Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals”, *Phys.Rev.Lett.* **51** (1983), 1285-1288.
- (16) 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.
- (17) Ackland,G.J., Tichy,G., Vitek,V., and Finnis,M.W., “Simple N-body potentials for the novel metals and nickel” , *Phil.Mag.,A*, **56-6** (1987), 735-756.
- (18) Foiles,S.M. and Daw,M.S., “Application of the Embedded Atom Method to  $Ni_3Al$ ”, *J.Mater.Res.*, **2-1** (1987), 5-15.
- (19) Mathur,S.S., Sharma,Y.P. and Gupta, P.N., “Lattice Theory of Second- and Third-Order Elastic Constants of Aluminum, Copper, and Nickel”, *J.Appl.Phys.*, **42-13** (1971), 5335-5342.
- (20) Johnson,R.A., “Relationship between Two-Body Interatomic Potentials in a Lattice Model and Elastic Constsnts”, *Phys.Rev.*, **6-6** (1972), 2094-2100.
- (21) Andersen,H.C., “Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature”, *J.Chem.Phys.*, **72-4** (1980), 2384-2393.
- (22) Nosé,S., “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, *J.Chem.Phys.*, **81** (1984), 551-519.
- (23) Nosé,S. and Yonezawa,F., “Isothermal-Isobaric Computer Simulations of Melting and Crystallization of a Lennard-Johns System”, *J.Chem.Phys.*,**84-3** (1986), 1803-1814.
- (24) 上田 顯, “コンピュータシミュレーション - マクロな系の中の原子運動-”, (1990), 203-207, 朝倉書店.
- (25) 田中 實, “アモルファス構造の統計幾何学”, 計算物理学と計算化学 (田中 實, 山本 良一 編), (1988), 98-116 , 海文堂,



- (26) Farges, J., de Feraudy, M.F., Raoult, B. and Torchet, G., "Noncrystalline structure of argon clusters. I. Polyicosahedral structure of  $Ar_N$  clusters,  $20 < N < 50$ ", *J.Chem.Phys.*, **78-8** (1983), 5067-5080.
- (27) 金森 順次郎, 米沢 富美子, 川村 清, 寺倉 清之, "固体 - 構造と物性", (1994), 225-241, 岩波書店.
- (28) 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.
- (29) 京谷 孝史, 堀 宗朗, "岩石力学の新しい展開 - ミクロからマクロまで - 3. 岩石・岩盤の力学的諸問題への適用 - マイクロメカニクスおよび均質化法", *材料*, **45-4** (1996), 465-471.
- (30) 例えば, Bishop, J.F.W, and Hill, R, "A theory of the Plastic Distortion of a Polycrystalline Aggregate under Combined Stress", *Phil.Mag.*, **42** (1951), 414-427.

## 第3章 アモルファス金属の生成シミュレーション

### 3.1 緒言

アモルファス金属の製造法<sup>(1)(2)</sup>の中でも最も一般的に用いられる液体急冷法では、原材料を一旦、融解し、その後、急冷して、ランダムな原子構造を持つアモルファス状態を得る。実験では一種類の金属ではアモルファス化はされていないが、その素過程を調べるためコンピュータシミュレーションにおいては、従来から、単元系金属に対する研究が盛んである<sup>(3)-(5)</sup>。最近では、埋め込み原子法、多体ポテンシャルの開発を受けて、多元系合金に対しても、多くの研究がなされている<sup>(6)(7)</sup>。

特に、最近のアモルファス金属の実用化の急速な拡大により、アモルファス化の基準、および、そのメカニズムは、興味深い主題として、集中的、かつ系統立った研究がますますエスカレートしている<sup>(8)</sup>。液体からアモルファスへの状態遷移は、数ナノ秒程度の短い時間で起こるため、実験によりその過程を詳細に観察することは極めて難しい。

このような実験的に観測が困難であり、かつ、複雑な現象であるアモルファスの生成機構の検討に対しては、コンピュータシミュレーションが有力な手段となり得る可能性を持っている<sup>(9)-(11)</sup>。特に、原子レベルからの現象の検討は、有力な視点であり、液体からアモルファス構造への遷移の研究において既に広く行なわれており<sup>(12)(13)</sup>、原子レベルの応力テンソルを用いて、力学的視点から、液体、および、アモルファスの構造を調べる試みがなされ<sup>(14)-(17)</sup>、最近では、Kulpらが、分子動力学シミュレーションによって、原子レベル応力が、体積、および、エネルギーよりも、アモルファス化を表現するためのはるかに良いパラメータであることを示し、局所的な原子構造の特性を表現することによって、遷移の本質的な理解につながることを示している<sup>(18)</sup>。

ここでは、アモルファス金属の生成機構と力学特性の基本的知見を得るために、単元系鉄結晶 (bcc 鉄) をアモルファス構造生成の出発点とし、分子動力学法を用いて、結晶を高温まで加熱し融解させた後、急冷して凝固させる過程の原子レベルシミュレーションを行なう。アモルファス金属に特有の性質は、原子の空間配置に関連すると考えられるので、まず、原子の空間的分布を表す動径分布関数の検討、および、短距離秩序の立体的な特徴を抽出する Voronoi 多面体解析を通じて、アモルファス構造の生成過程での原子レベルの空間構造の変化を追跡する。さらに、得られたアモルファス構造に対して、力学量としての応力と微視的空間構造を表す Voronoi 多面体の関連について検討する。

## 3.2 解析モデルと方法

アモルファス金属生成のための加熱，急冷のプロセスを，第2.5節で述べた体積変化を許容する Parrinello - Rahman のアルゴリズム<sup>(19)</sup>を用いた圧力一定下での MD シミュレーションにより解析する．Finnis と Sinclair によって提案されている FS ポテンシャル<sup>(20)</sup>によって相互作用する鉄原子集合体を考える．常温での最安定配置である bcc 構造の格子点に原子を配置し， $x$ ， $y$ ， $z$  軸をそれぞれ， $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$  方向に取り，一辺， $17.2\text{\AA} = 6a$  (ここで  $a = 2.8665\text{\AA}$  は格子定数である) の立方体を基本セルとする．各方向に周期境界条件を設定することにより，無限大の大きさのバルクとしての系を取扱う．解析モデルおよび解析条件を Table 3-1 に示す．

Table 3-1 Model of analysis

Number of atoms	$N = 432$
Size of unit cell	$17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA}$
Lattice constant	$2.8665 \times 10^{-10}\text{ m}$
Mass of an atom	$9.27376 \times 10^{-26}\text{ kg}$
Time increment	$2.0 \times 10^{-15}\text{ s}$
External pressure	$1.0 \times 10^5\text{ Pa}$
Mass of wall	$20m = 1.85 \times 10^{-23}\text{ kg}$ ( $m$ is mass of an atom)

温度制御は第2章の式(2.74)で示した方法で，速度スケーリング<sup>(21)</sup>により行なう．ここでは，式(2.74)の  $a$  は 0.5 としている．目標温度の変化を Fig. 3-1 に示す．まず，初期温度  $T_0 = 300\text{ K}$  の結晶状態の系を，区間(a)では，十分に高温 ( $T_1 = 5100\text{ K}$ ) まで， $\dot{T}_h = 10^{14}\text{ K/s}$  として目標温度を徐々に上昇させることにより加熱後，区間(b)では，4psの間，目標温度を 5100K に保持し，続いて，区間(c)で，温度制御をしないで，4ps 間緩和する．次に，区間(d)では，Table 3-2 に示すような異なる 2 つの冷却速度  $\dot{T}_{rq}$  の場合について解析する．300K まで冷却後，安定な原子配置を得るために，区間(e)では，温度制御をしないで 4ps の間緩和を行なう．

Table 3-2 Cases of analysis

Case	Velocity of rapid quenching $\dot{T}_{rq}\text{ K/s}$
1	$-1 \times 10^{14}$
2	$-1 \times 10^{13}$

なお，区間(a)~(d)では，セルの極端な形状変化が生じないように，セルは立方体のまま変化するものとし，式(3.1)の様に平均化した応力が外力とつりあうものとしてシミュレーションを行なう．

$$p = \frac{1}{3}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \dots\dots\dots (3.1)$$

ここで、 $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ , および、 $\sigma_z$ は、それぞれ  $x$  軸,  $y$  軸, および、 $z$  軸に沿う応力成分である。最後に、区間 (f) の 4ps 経過後以降は、式 (3.1) による応力の平均化をやめ、各軸の回転は許容しないが、各軸ごとに伸縮するという条件で、44ps 間の温度制御をしない緩和を行なう。

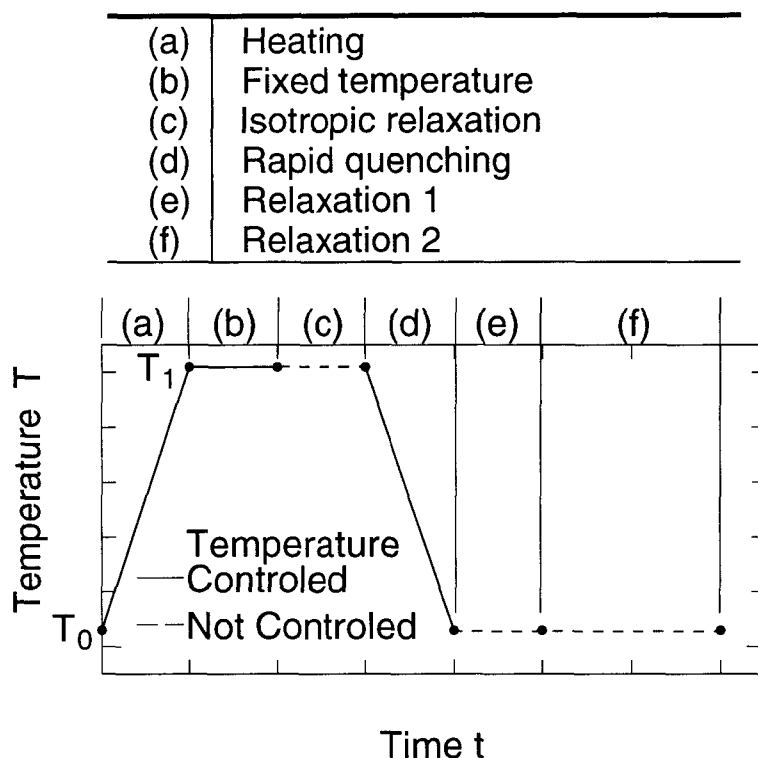


Fig. 3-1 Control of temperature during the process of heating and rapid quenching

### 3.3 解析結果

#### 3.3.1 原子配置の変化

Case 1 の融解・凝固過程の体積と温度の関係を Fig. 3.2 に示す。加熱過程 (図中の A - C 間) において、低温領域 (図中 A-B 間) では温度上昇とほぼ比例して体積が増加した後、B 点で不連続なジャンプ状の体積増加を生じる。このときの温度を融点  $T_m$  と定義する。本シミュレーションで用いたモデルでは、 $T_m \simeq 2800$  K となる。融解後 (B'-C 間) は、固体の場合 (A-B 間) と異なる体積変化率で膨張を続ける。急冷過程 (図中 C-D 間) には、融点を下回っても体積変化の不連続は起こらず (C' 点)、準安定的な過冷却液体となって収縮し、 $T_g \simeq 0.89T_m$  付近で、温度に対する体積変化率が結晶状態と同じ値になる (C'-D 間)。  $T_g$  はガラス転移点と考えることができ、液体状態から固体状態への相転移が起こっていると考えられる。加熱時の特徴的な体積変化の不連続、および、ガラス転移点前後での体積変化率の変化の傾向は、能勢らによる Lennard-Jones ポテンシャルを仮定したアルゴン原子系のアモルファスの結果<sup>(9)</sup>とよく対応している。なお、Case 2 でも、同様の結果が得られている。

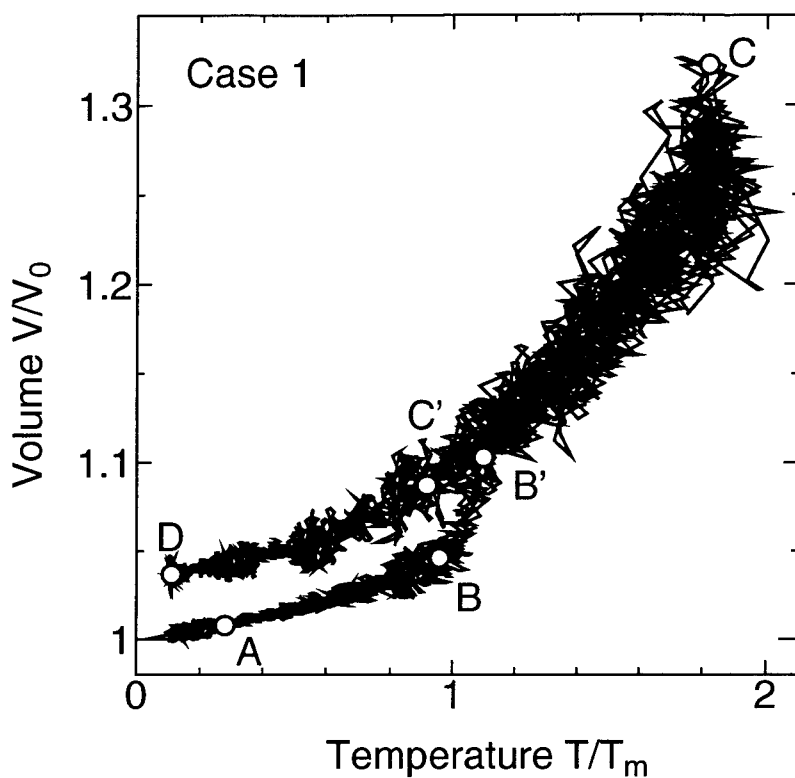


Fig. 3-2 Relation between temperature and volume during the process of heating and rapid quenching (Case 1)

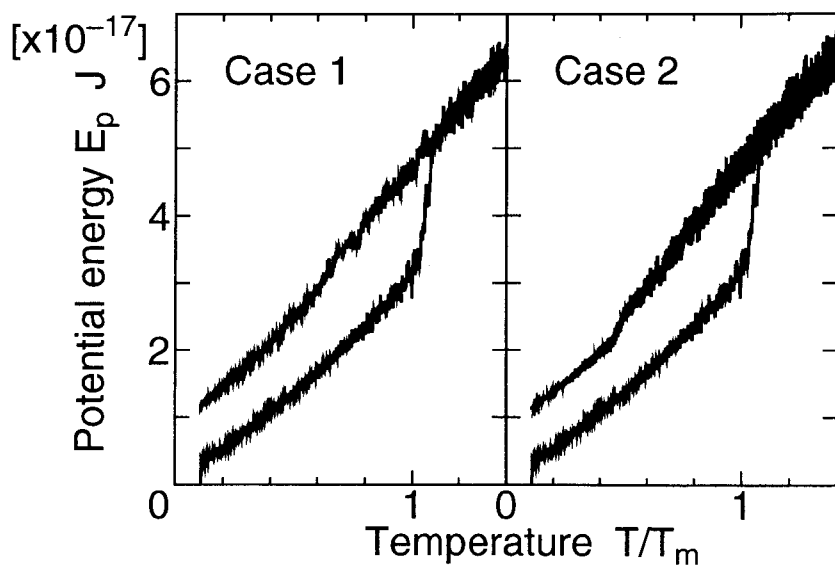


Fig. 3-3 Change of potential energy during the process of heating and rapid quenching

Case 1, 2 のポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 3-3 に示す。ここで、ポテンシャルエネルギーの値は、完全結晶の絶対零度での値を基準としている。体積変化と同様に加熱時は

融点  $T_m$  付近で不連続に変化し、急冷時は連続したポテンシャルエネルギーの減少を示す。この傾向は、Luらによって得られた結果<sup>(22)</sup>によく対応している。また、急冷後の構造は、初期結晶状態のポテンシャルエネルギーに比べ、約  $0.5 \times 10^{-17} \text{J}$  程度の高い値を持っていることから、結晶に比べて不安定な準安定構造であることが分かる。急冷時の変化を詳細に調べると、Case 1では、 $0.6 \sim 0.7T_m$ の温度で、小さなギャップによるポテンシャルエネルギーの低下がみられる。

Fig. 3-4は、Fig. 3-2中の状態A、B、C、Dにおける、一方向から平面に投影した原子配列を示している。完全結晶から温度上昇させると、状態Aでは、格子点まわりに振動し始め、融点直前の状態Bでは、その振動は結晶格子点近傍で揺らぐ程度の大きさとなる。十分高温の状態Cでは、体積膨張を伴ったランダムな液体状態に近い構造を示すようになり、急冷後、状態Dの様なアモルファス構造が得られる。

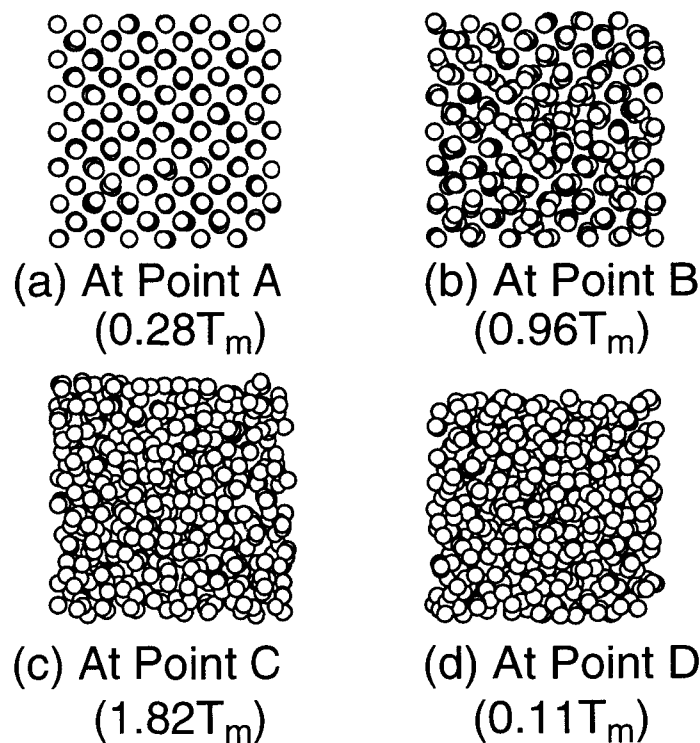


Fig. 3-4 Atomic arrangement (Case 1)

### 3-3-2 動径分布関数

動径分布関数<sup>(23)</sup>  $g(r/a)$ は、第2-6-2節で述べたように、ある原子のまわりの原子の分布の等方的な構造を特徴づける。Case 1について、結晶状態の材料を加熱し、融解後、急冷することによって、局所的な安定構造を持つアモルファス構造に至るまでの動径分布関数の温度に対する変化をFig. 3-5に示す。図中では、各温度に対応する動径分布関数のグラフの縦軸の原点を平行移動して表示している。

初期状態では、動径分布関数は結晶構造を示す格子点位置に鋭いピークを持つ形状であるが、加熱し、温度が上昇するのに伴い、動径分布関数の第一ピークの幅が広がり、第二ピーク以降のピークも平滑になる傾向が現われる。これは、系が液体状態に変化したことを示している。高温の液体状態での緩和の後の、急冷により生成された固体において、実験的に確認されているアモルファス構造に対する典型的な特徴である第二ピークの分裂<sup>(24)</sup>が見られる。

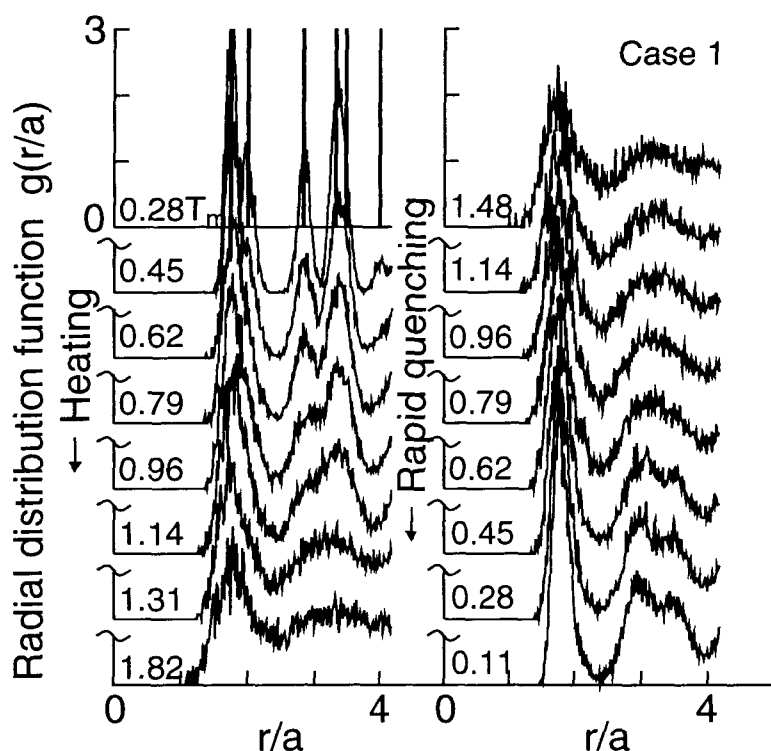


Fig. 3-5 Radial distribution function (Case 1)

### 3-3-3 Voronoi 多面体解析

各瞬間での原子配置(スナップショット)から求めたVoronoi多面体の数 $N_{(n_3, n_4, n_5, n_6)}$ の変化を調べる。Fig. 3-6は、bcc構造を意味する(0, 6, 0, 8)多面体と、それと近縁関係にある(0, 4, 4, 6)多面体、および、5角形面を6つ以上有する多面体、(0, 0, 12, 0)に示している。

初期状態では、全ての原子がbcc構造を意味する(0, 6, 0, 8)多面体を持っている。加熱による体積変化に伴い、ひずんだbcc構造に対応する(0, 4, 4, 6)多面体が現れる。さらに加熱すると、これら、bcc構造に関係する多面体は、融点近傍で急激に減少し、代わって、5角形面を6つ以上有する多面体( $n_5 \geq 6$ )の個数が増加する。その後、急冷すると、5角形面を多く持つ多面体がさらに増加し、急冷が終了した時点では、長周期結晶構造を取り得ない5角形面(擬5回対称面)を6つ以上持つ多面体が全体の90%となっている。さらに、5角形だけで構成される12面体である(0, 0, 12, 0)多面体も全体の15%を占めており、急

冷により生成された構造は、長距離秩序性を持たないアモルファス構造であることが分かる。この多面体と  $n_5 \geq 6$  である多面体が急増する時期は一致している。(0, 0, 12, 0) 多面体の中心原子のまわりには、12個の隣接原子が存在し、中心原子を含めて13原子20面体クラスタを形成するから、ほとんどの原子がこのクラスタに参与していることが分かる。

また、急冷後の12ps間の緩和によっても Voronoi 多面体の個数は小さなゆらぎは存在するもののほとんど変化せずに、準安定な定常状態に達していることが分かる。

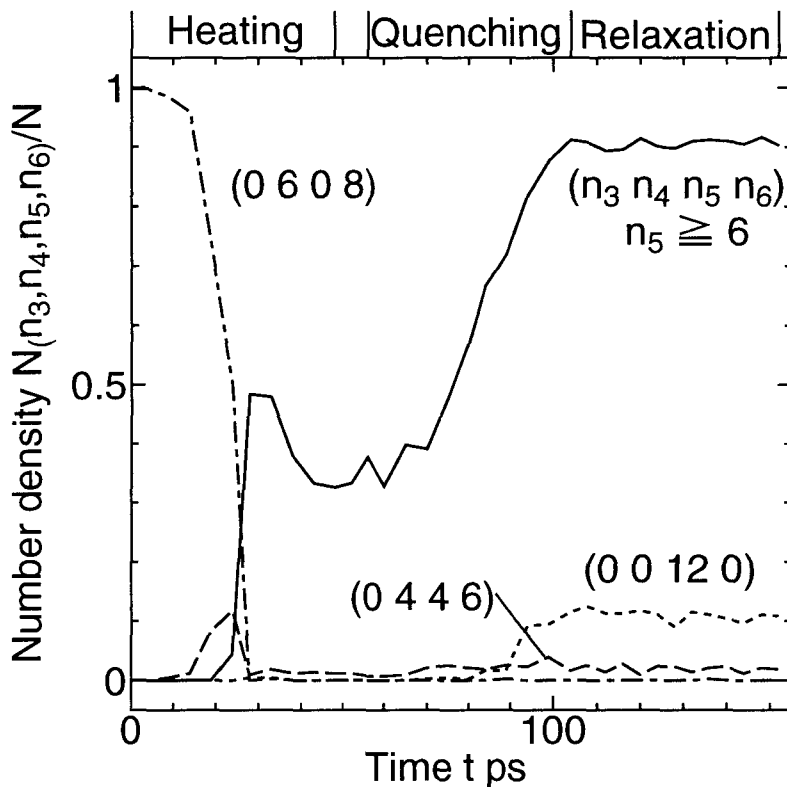


Fig. 3-6 Number of Voronoi polyhedra (Case 1)

Fig. 3-6 中の急冷過程において、アモルファス金属において特徴的な Voronoi 多面体である、(0,0,12,0) 多面体の個数が、70ps( $T = 0.61T_m$ ) から増加し始めている。この増加の開始点は、Fig. 3-3 で見られた、 $0.7T_m \sim 0.6T_m$  の間の急冷時の小さなギャップによるポテンシャルエネルギーの低下に対応している。また、Fig. 3-5 に示される様にポテンシャルエネルギーのギャップが起こる前の温度  $0.79T_m$  では、動径分布関数の第二ピークに分裂が観察されなかったが、温度  $0.62T_m$  では、第二ピークに分裂の兆候が見え始めていることがわかる。

しかしながら、急冷時の温度  $0.7T_m$  の時点で Fig. 3-5 に示す動径分布関数が、既に明瞭な第二ピークの分裂の兆候を示すこと、さらに、Fig. 3-2 に示す急冷時の体積変化率が、ガラス転移点  $T_g \approx 0.89T_m$  より低温では、融点に達するまでの結晶の体積変化率とほぼ同じ値を取っていることから、エネルギーギャップを生じた時は既に、モデルは、固体状態で



あったと考えられ、ここでは、ガラス転移点を越えて固体となったモデルが、実験でも確認されている構造緩和<sup>(25)</sup>を起こし、多くの(0,0,12,0) Voronoi多面体を持つ、より安定なアモルファス構造に構造変化し、急激にポテンシャルエネルギーが低下したと考えられる。

原子レベルの応力分布とその時間変化 力学量としての応力に注目して<sup>(26)</sup>、各原子位置における微視的応力について考える<sup>(27)</sup>。Fig. 3-1の区間(f)で4ps経過後の時刻で、任意に選んだ原子の応力成分10psの時間変化を、Fig. 3-7(Case 1)と、Fig. 3-8(Case 2)に、また、各応力成分の40psにわたる変動の平均値と標準偏差をTable 3-3(Case 1)、Table 3-4(Case 2)に示す。いずれの応力も平均値近傍で揺らぐ程度であり、垂直成分よりも、せん断応力の方がそのゆらぎが小さい。この結果から、時間平均で系の局所的特性を代表させることができると考えられる。そこで、Fig. 3-1の区間(f)の始まる時刻から4ps経過後以降の40ps間の全原子の応力成分の時間平均を考え、その応力成分の第一不変量に対応する、等方成分(静水圧軸)力 $\sigma_{hy}$ と、偏差応力の第二不変量に関連するvon Misesの相当応力 $\sigma_{eq}$ の分布を検討する。また、Voronoi多面体の種類に応じて分類し、Voronoi多面体の体積の分布、および、応力の分布との関連を調べる。なお、結果はヒストグラムで示し、以下では、応力分布、および、体積分布について、平均値と標準偏差を計算する。さらに、平均値と標準偏差がこれらの値となるような正規分布を実曲線で示す。

Table 3.3 Distribution of stress at an atom during relaxation calculation after rapid quenching. (Case 1)

stress	Average GPa	Standard deviation $\tau$ GPa
$\tau_{xx}$	23.1	4.3
$\tau_{yy}$	13.3	4.6
$\tau_{zz}$	9.2	5.4
$\tau_{xy}$	9.4	2.8
$\tau_{yz}$	-8.0	2.7
$\tau_{zx}$	7.2	2.6

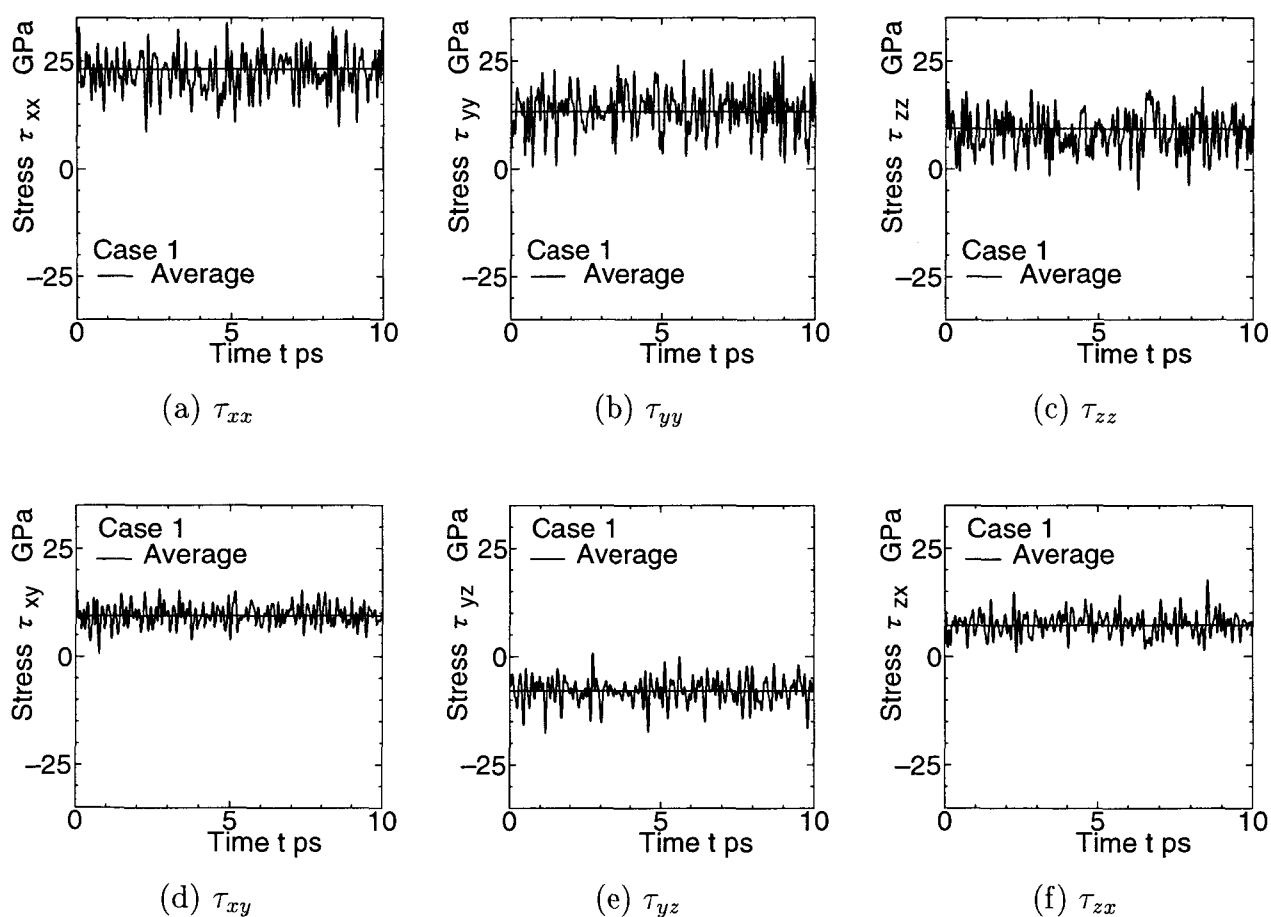


Fig. 3.7 Distribution of stress at an atom (Case 1)

Table 3-4 Distribution of stress at an atom during relaxation calculation after rapid quenching. (Case 2)

stress	Average GPa	Standard deviation $\tau$ GPa
$\tau_{xx}$	-15.9	4.9
$\tau_{yy}$	17.2	6.2
$\tau_{zz}$	15.4	4.4
$\tau_{xy}$	0.4	2.3
$\tau_{yz}$	-0.8	2.5
$\tau_{zx}$	9.5	2.3

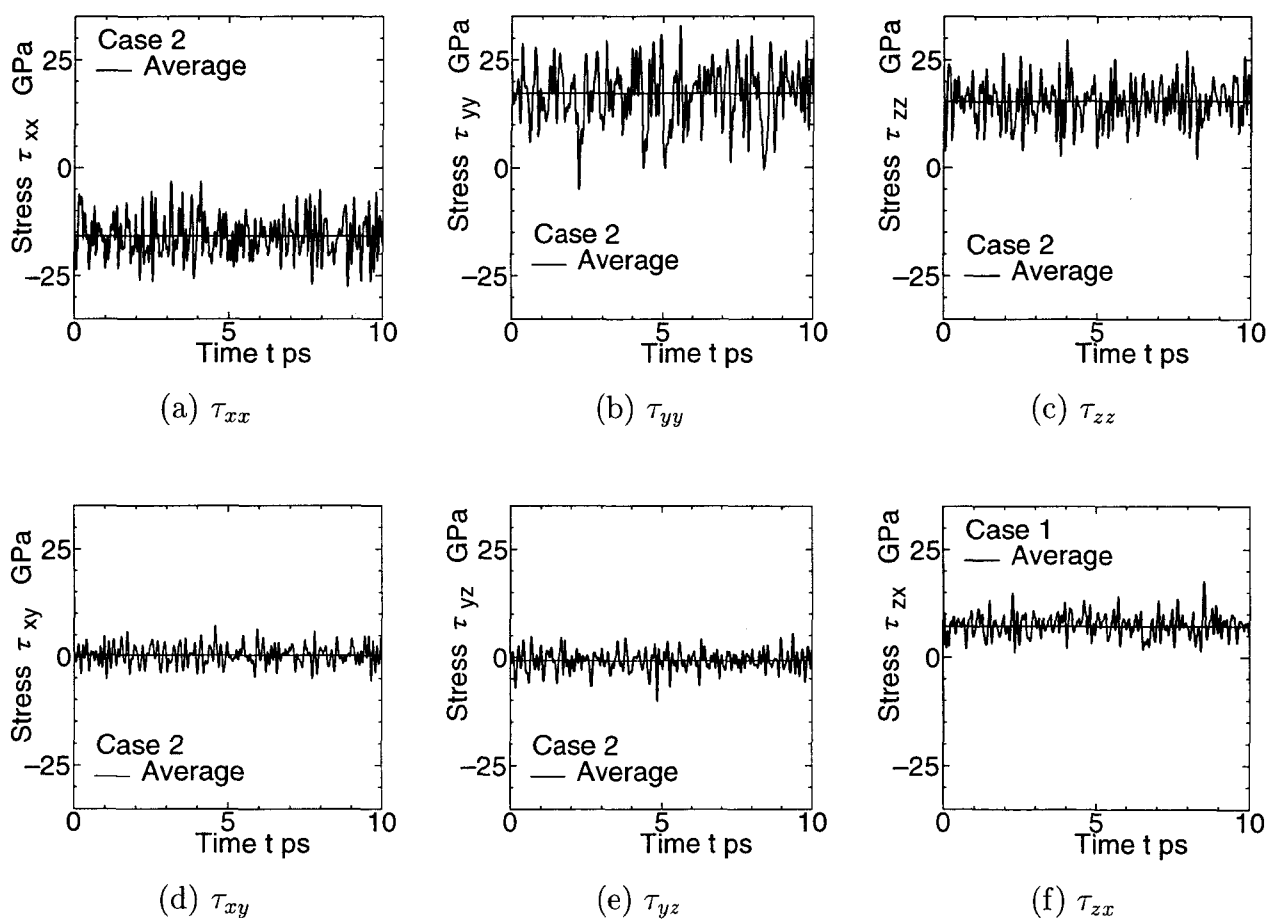


Fig. 3-8 Distribution of stress at an atom (Case 2)

静水圧応力と相当応力の分布を Case 1 および Case 2 に対して、それぞれ Fig. 3-9 および Fig. 3-10 に示す。共に、平均値のまわりに正規分布するとみなしてよく、静水圧応力の平均値は外力が作用していないことを反映して零、また、相当応力は 25GPa となっている。

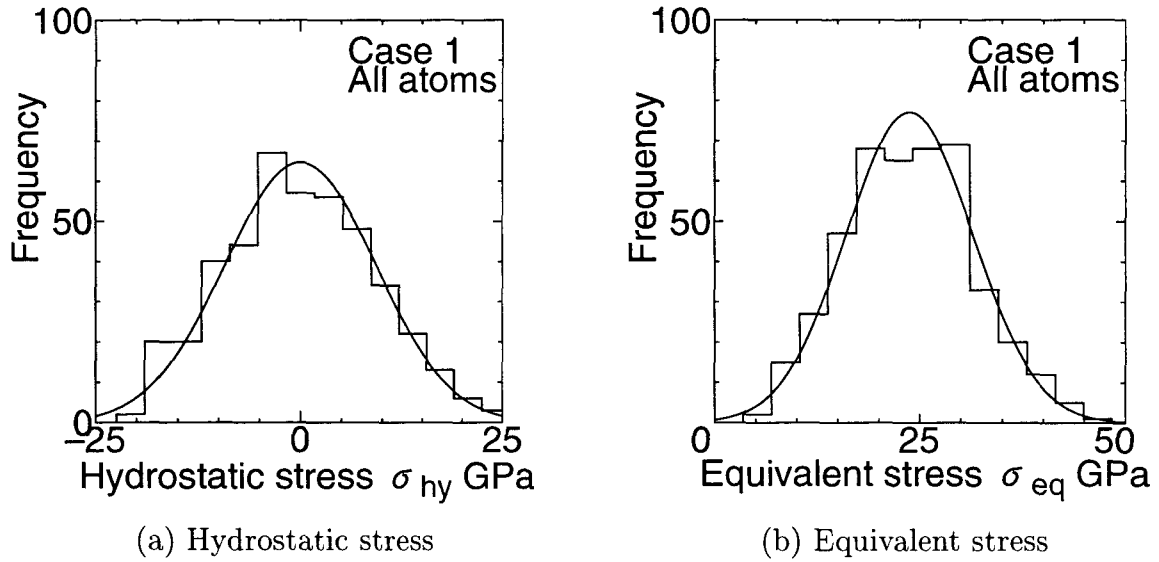


Fig. 3-9 Distribution of stress (Case 1)

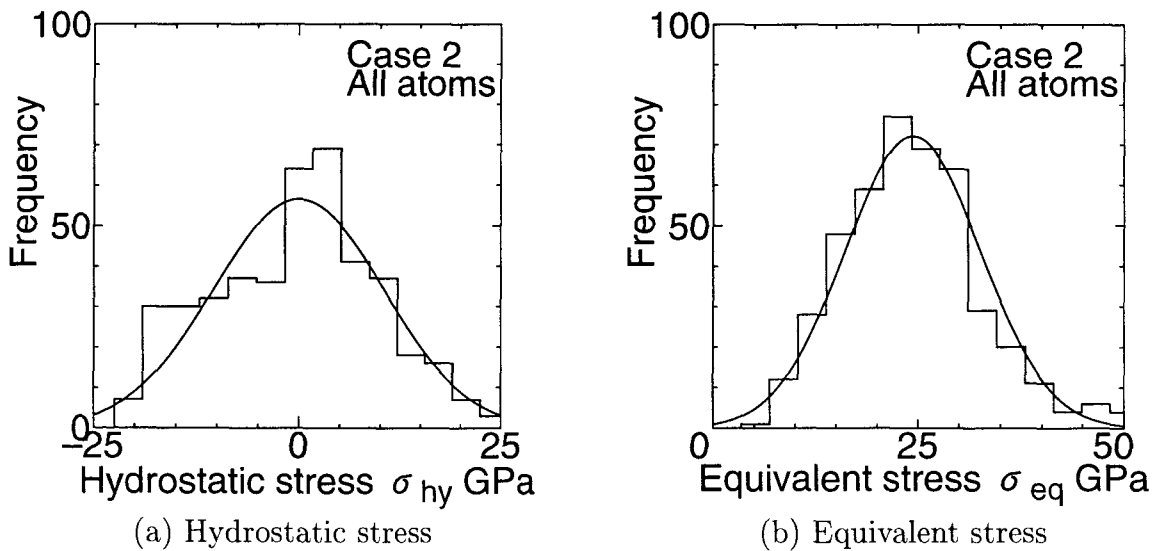


Fig. 3-10 Distribution of stress (Case 2)

Fig. 3-1 の区間 (f) の緩和の最終ステップの原子配置のスナップショットから得られる Voronoi 多面体のうち、多数含まれる数種類の多面体に対して、応力分布を調べた結果を Case 1 に対して Fig. 3-11 に、Case 2 に対して Fig. 3-12 にそれぞれ示す。また、その平均値と標準偏差を Table 3-5 および Table 3-6 に示す。  $N_{\text{voroi}}$  は、対応する Voronoi 多面体の個数を表す。Table 3-5 から、静水圧成分  $\sigma_{\text{hy}}$  は系全体の平均ではほとんど 0 であるが、Voronoi 多面体の種類ごとの平均値と分布の広がり様々は様々であり、(0, 0, 12, 0) 多面体では、約 15GPa の圧縮応力が発生しており、その標準偏差も他の多面体に比べて小さい。アモルファスの微視的な構造を特徴づけるこの多面体を持つ原子に負の平均応力が作用していることは注目される。

Table 3-5 Distribution of hydrostatic stress and equivalent stress (Case 1)  
[GPa]

Type	$N_{\text{voroi}}$	$\sigma_{\text{hy}}$		$\sigma_{\text{eq}}$	
		$\bar{\sigma}_{\text{hy}}$	$s(\sigma_{\text{hy}})$	$\bar{\sigma}_{\text{eq}}$	$s(\sigma_{\text{eq}})$
(0,1,10,2)	62	-4.736	4.619	24.637	8.122
(0,0,12,0)	48	-13.954	3.969	18.755	5.862
(0,0,12,2)	30	5.595	4.262	29.457	6.559
(0,2, 8,4)	36	1.070	4.741	26.288	7.793
(0,1,10,3)	35	3.883	4.191	27.054	6.749
(0,3, 6,4)	33	-5.162	3.943	21.407	6.403
System	432	0.000	0.922	23.746	0.773

Table 3-6 Distribution of hydrostatic stress and equivalent stress (Case 2)  
[GPa]

Type	$N_{\text{voroi}}$	$\sigma_{\text{hy}}$		$\sigma_{\text{eq}}$	
		$\bar{\sigma}_{\text{hy}}$	$s(\sigma_{\text{hy}})$	$\bar{\sigma}_{\text{eq}}$	$s(\sigma_{\text{eq}})$
(0,0,12,0)	74	-14.982	3.325	19.985	6.410
(0,1,10,2)	55	-3.063	4.668	23.987	7.207
(0,0,12,2)	45	4.764	3.804	32.413	9.004
(0,1,10,3)	39	3.324	4.119	26.918	7.265
(0,2, 8,4)	31	2.347	5.037	25.289	8.021
System	432	0.001	10.410	24.334	8.255

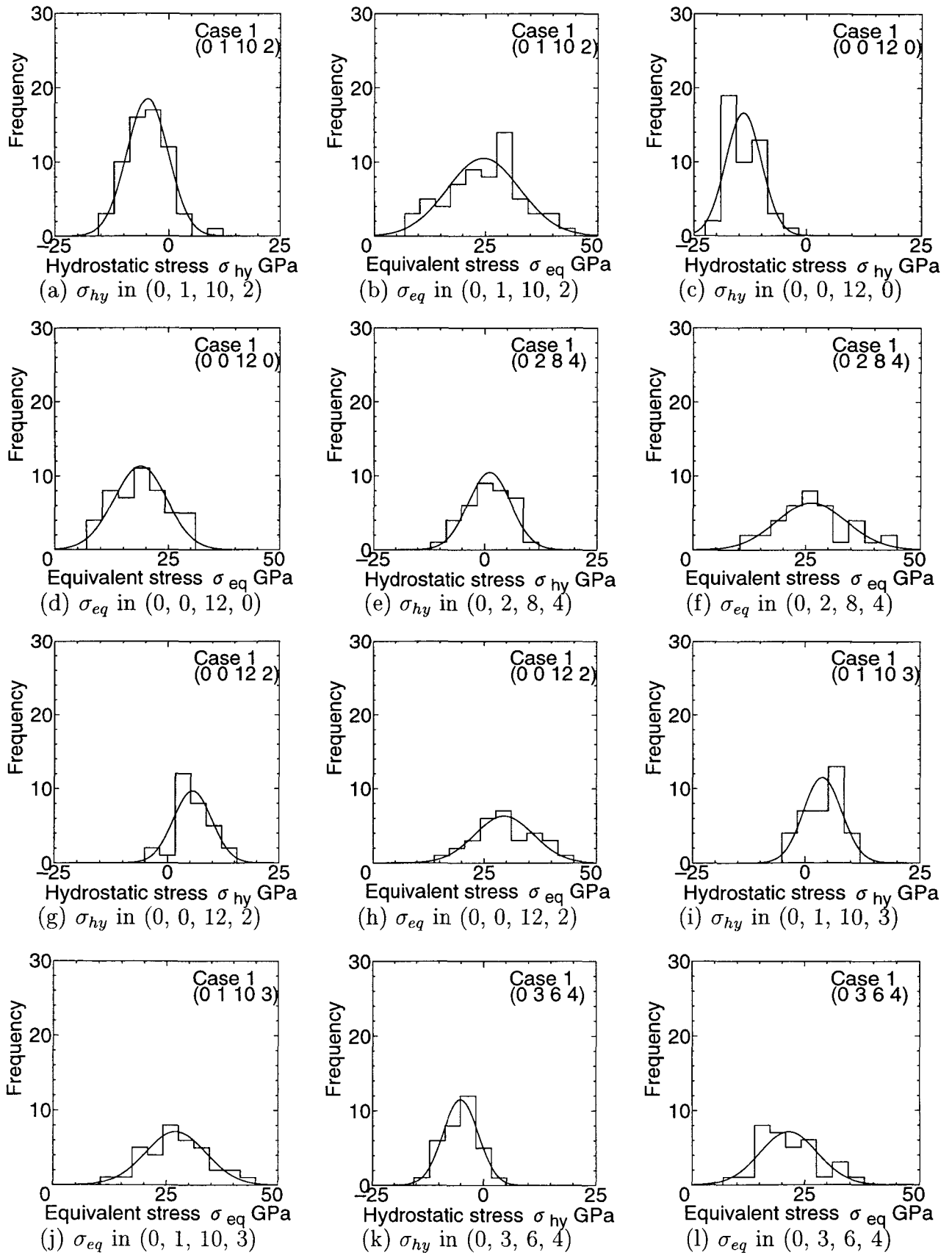


Fig. 3.11 Distribution of stress in main Voronoi polyhedrons (Case 1)

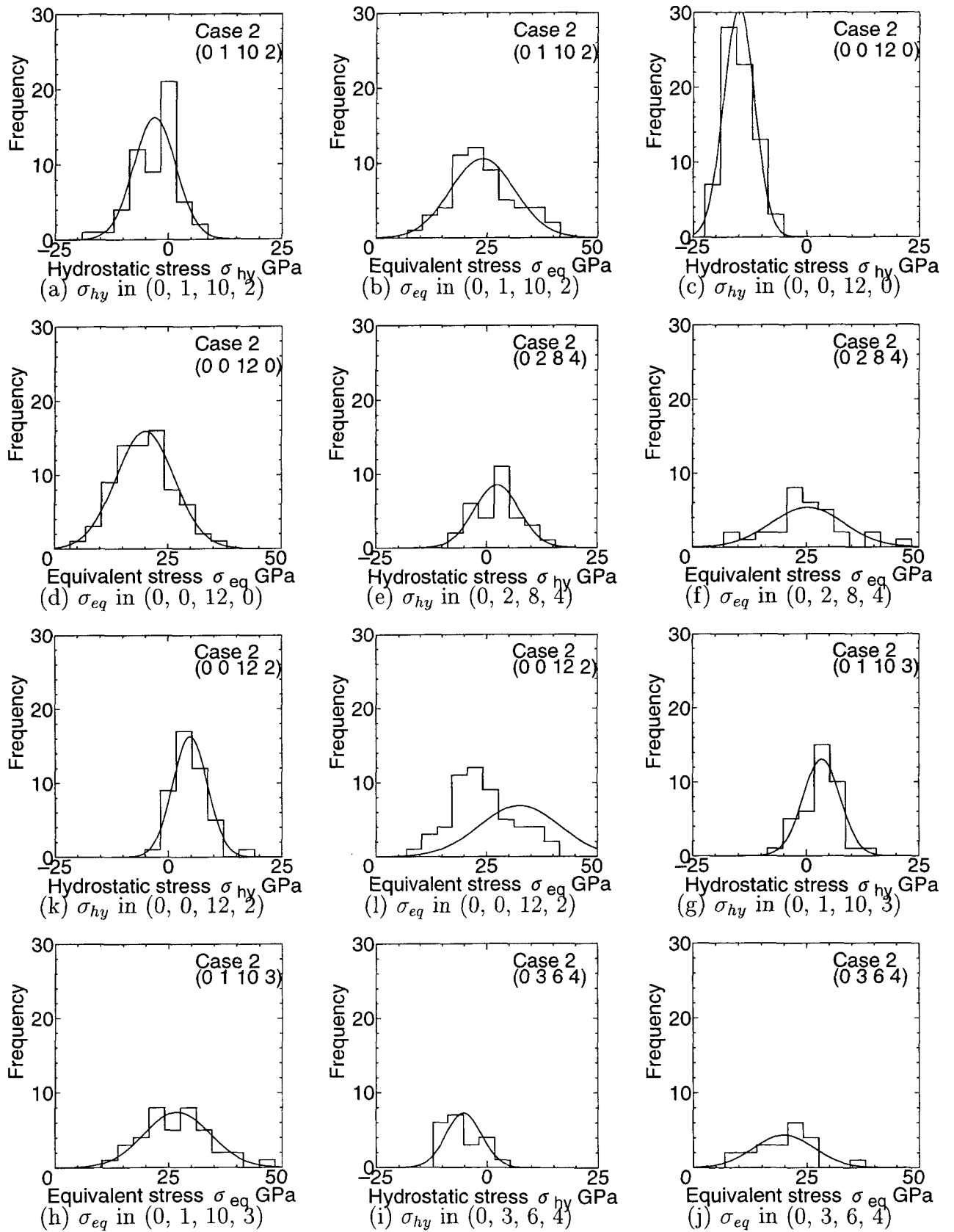


Fig. 3-12 Distribution of stress in main Voronoi polyhedrons (Case 2)

**Voronoi 多面体の体積と内部応力の相関** 全ての原子についての Voronoi 多面体の体積分布を Fig. 3-13 に、Voronoi 多面体の種類別に見た体積分布を Case 1 および Case 2 それぞれ、Fig. 3-14 および Fig. 3-15 に示す。また、その平均値と標準偏差を Table 3-7 に示す。体積は完全結晶構造での 1 原子あたりの体積  $V_{\text{cryst}}$  で無次元化してある。系全体の平均値は、結晶構造の場合よりも大きい 1.04 である。Fig. 3-14 および Fig. 3-15 に取り上げた Voronoi 多面体は、いずれも  $n_5 \geq 6$  である様なアモルファスに固有なものであるが、(0, 0, 12, 0) 多面体のみが、ほかのものに比べて著しく体積が小さいことが分かる。

また、静水圧成分、および、相当応力成分の応力分布と Voronoi 多面体の体積の分布の相関係数の比較を Table 3-8, Fig. 3-16 および Fig. 3-17 に示す。Table 3-8 から、Voronoi 多面体の体積と静水圧成分の間には、体積が大きいほど応力が高いという強い正の相関があるが、相当応力と体積の相関はほとんどないことが分かる。

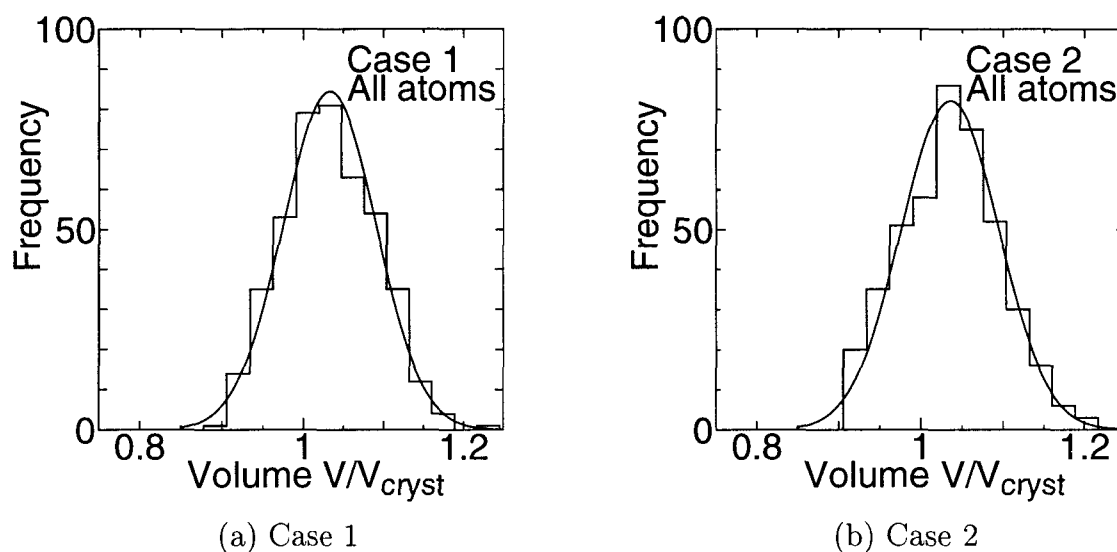


Fig. 3-13 Distribution of volume (system)

Table 3-7 Distribution of Voronoi polyhedron volume

Type	$\bar{V}/V_{\text{cryst}}$		$s(V/V_{\text{cryst}})$	
	Case 1	Case 2	Case 1	Case 2
(0,0,12,0)	0.959	0.956	0.034	0.026
(0,1,10,2)	1.004	1.024	0.033	0.029
(0,0,12,2)	1.058	1.046	0.034	0.029
(0,1,10,3)	1.059	1.051	0.045	0.023
(0,2, 8,4)	1.042	1.047	0.034	0.036
System	1.033	1.035	0.058	0.059



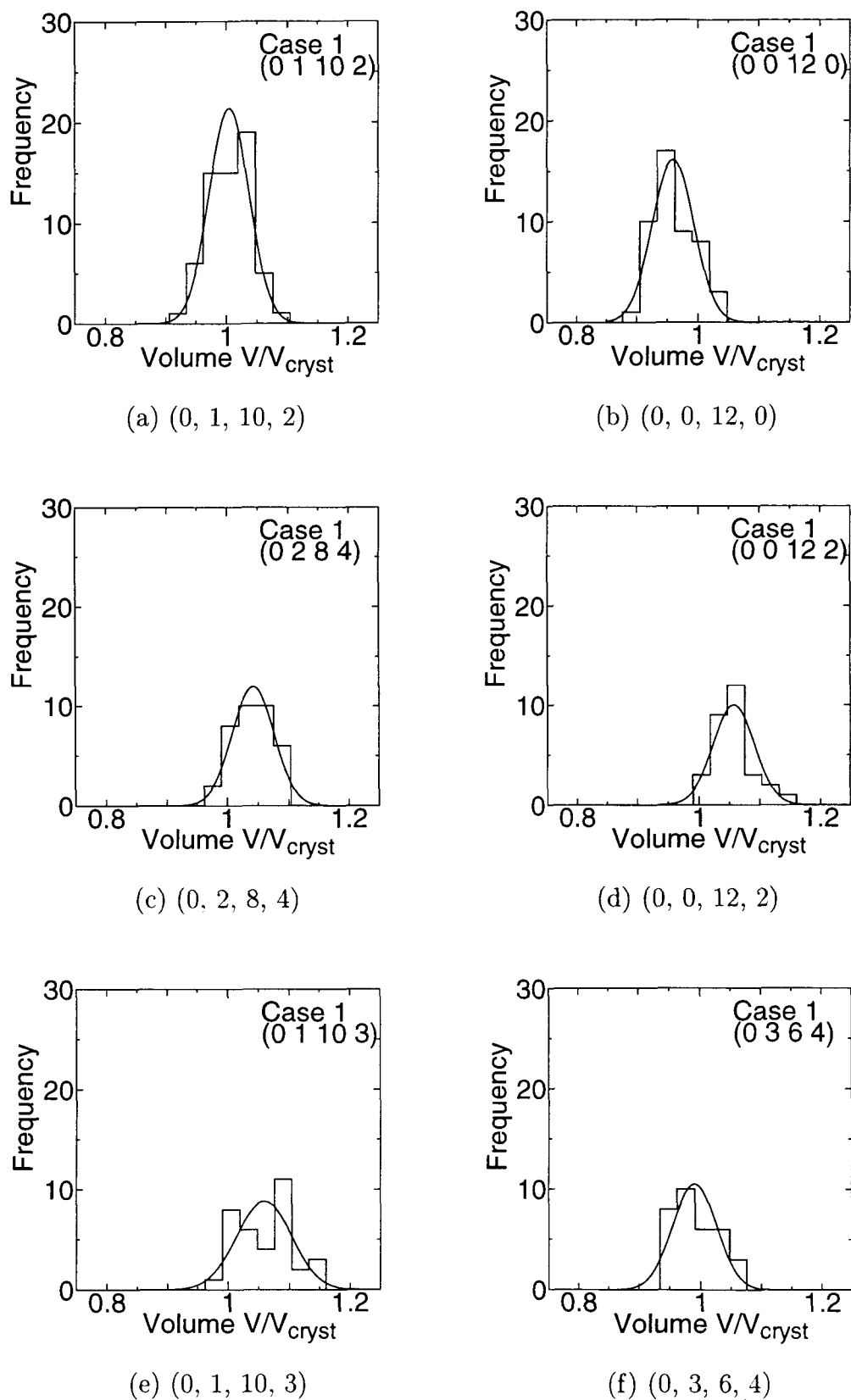
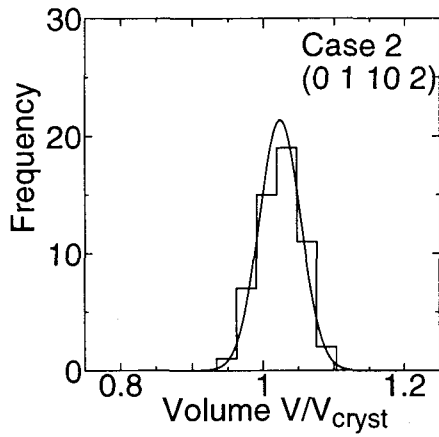
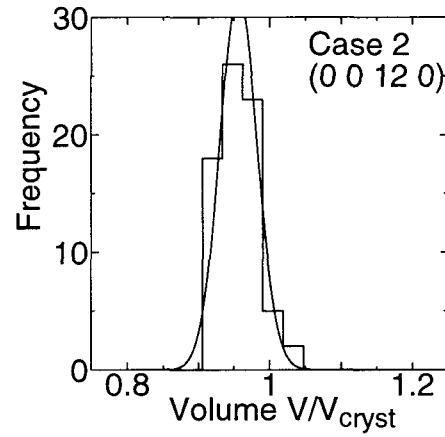


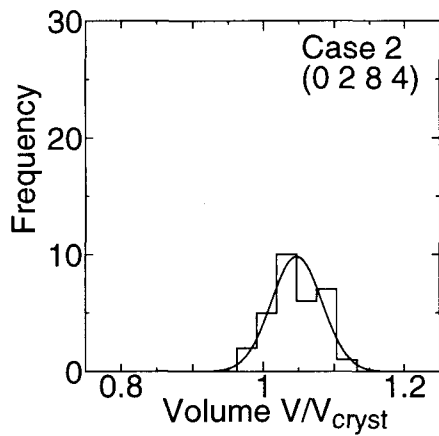
Fig. 3-14 Distribution of volume about Voronoi polyhedron (Case 1)



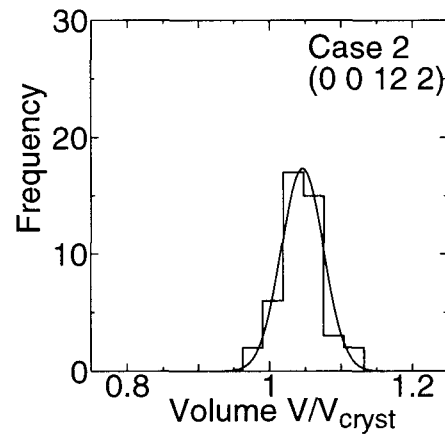
(a) (0, 1, 10, 2)



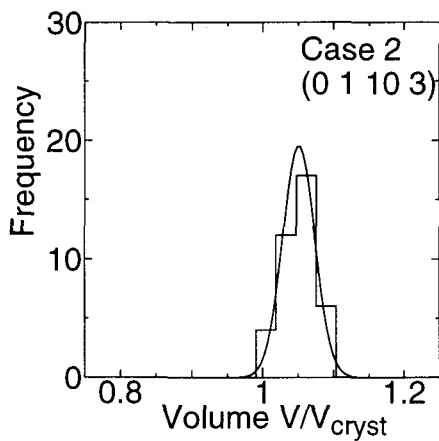
(b) (0, 0, 12, 0)



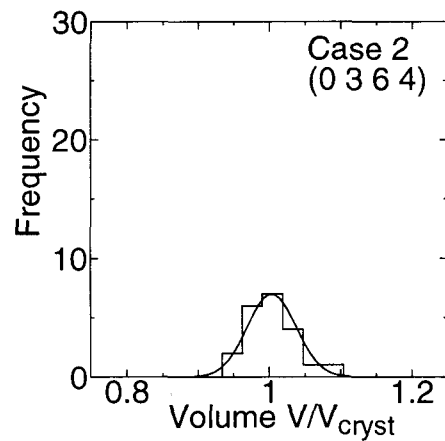
(c) (0, 2, 8, 4)



(d) (0, 0, 12, 2)



(e) (0, 1, 10, 3)

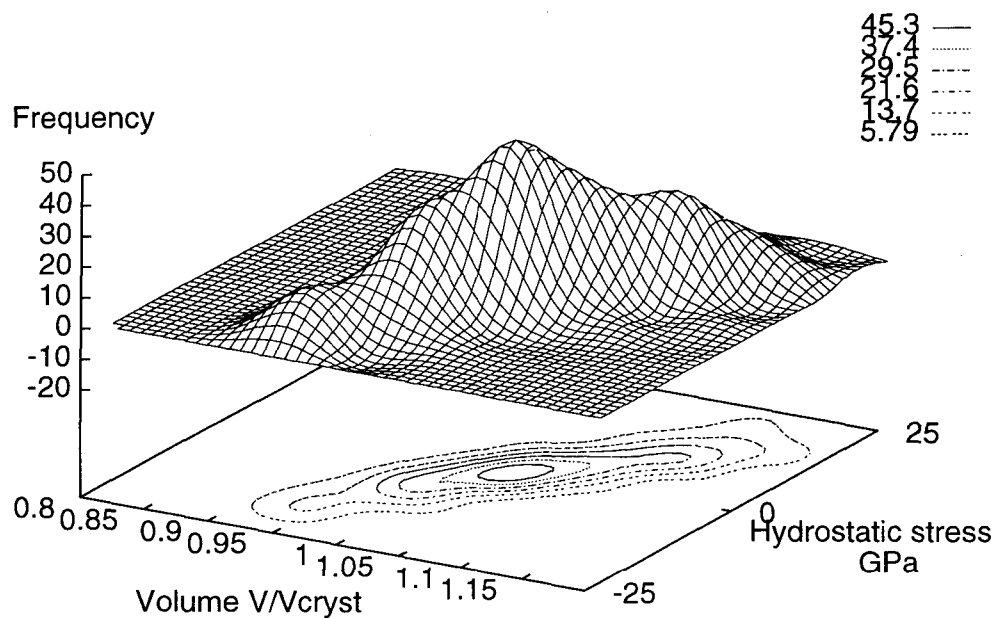


(f) (0, 3, 6, 4)

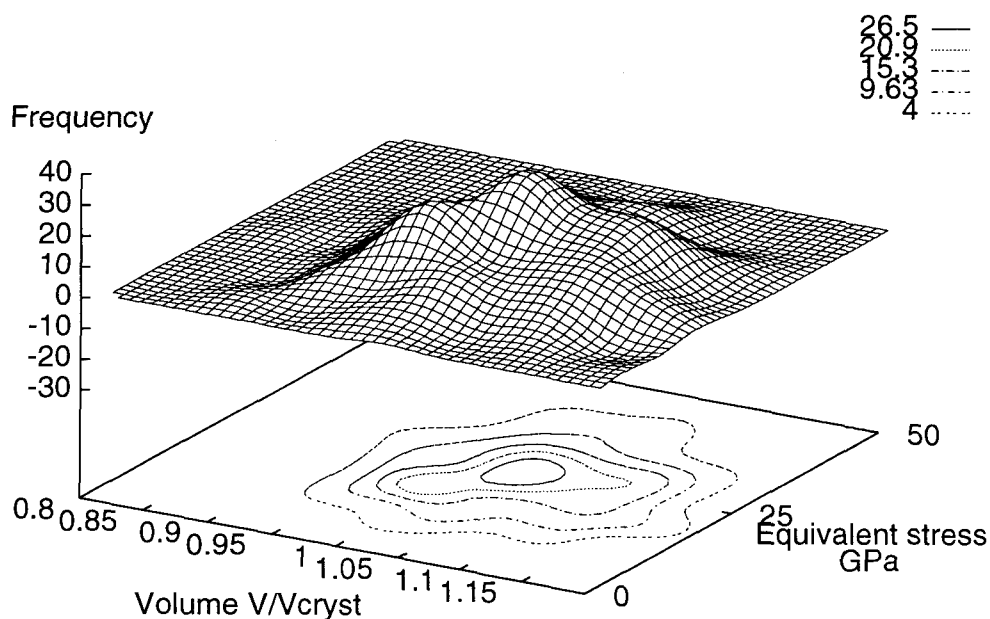
Fig. 3-15 Distribution of volume about Voronoi polyhedron (Case 2)

Table 3-8 Correlation coefficient between stress and volume

Case	$\sigma_{hy}$	$\sigma_{eq}$
Case 1	0.87664	-0.00047
Case 2	0.91720	0.00006

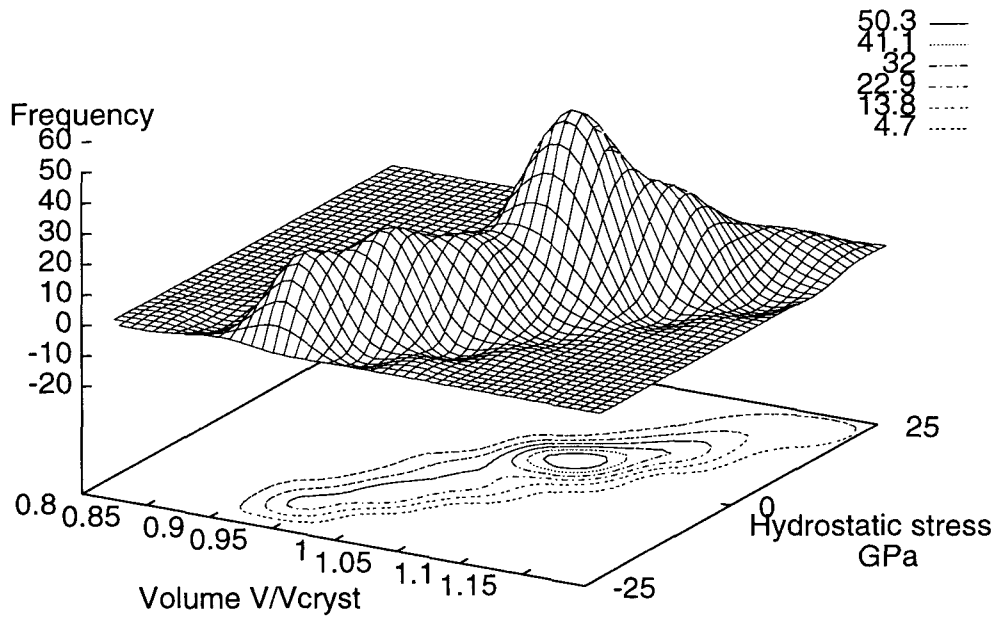


(a) Hydrostatic stress

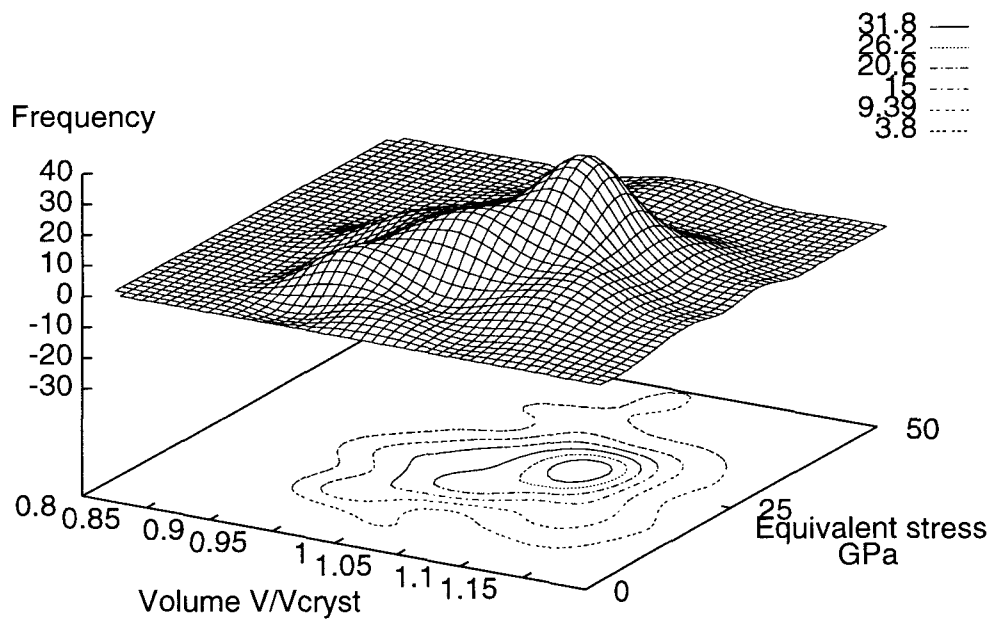


(b) Equivalent stress

Fig. 3-16 Relation of Voronoi volume and stress (Case 1)



(a) Hydrostatic stress



(b) Equivalent stress

Fig. 3.17 Relation of Voronoi volume and stress (Case 2)

## 3.3.4 冷却速度依存性

冷却速度による生成過程と生成したアモルファスの性質の違いについて、平均二乗変位、動径分布関数、および、Voronoi 多面体解析を通じて検討する。

平均二乗変位 (MSD) は、第2.7.2節で述べたように、不安定原子の不可逆的な運動を敏感に抽出できる。Fig. 3.1 の区間 (f) で4ps 経過後の時刻を  $t_0$  に取り、調べた MSD を Fig. 3.18 に示す。完全結晶に比べ、変位は大きいものの、Case 1, 2 とも、MSD は一定値近傍にゆらぐ程度であり、急冷速度が速い (Case 1) のほうが安定位置に到達するまでの時間が長くかかっているものの、最終的には、Case 1, 2 両方とも安定な構造となっていることが分かる。

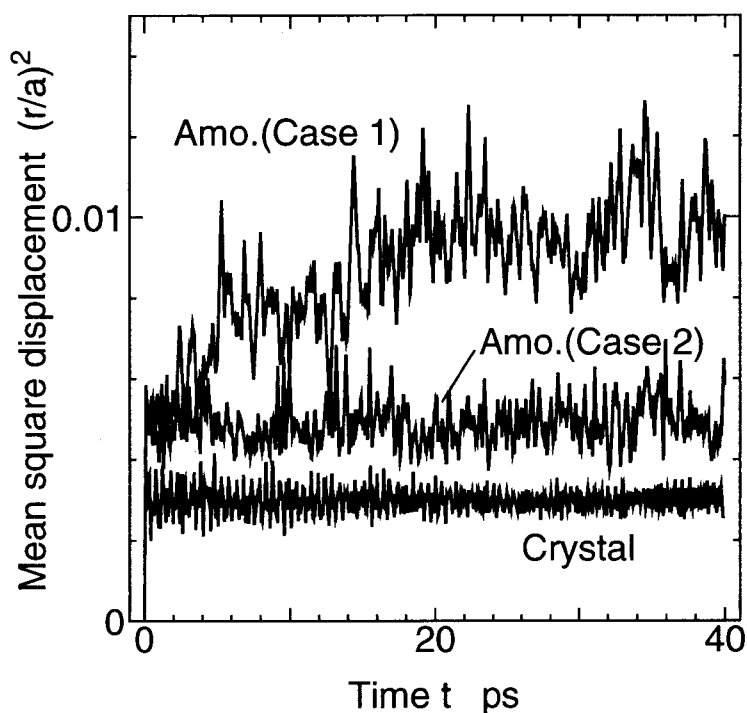
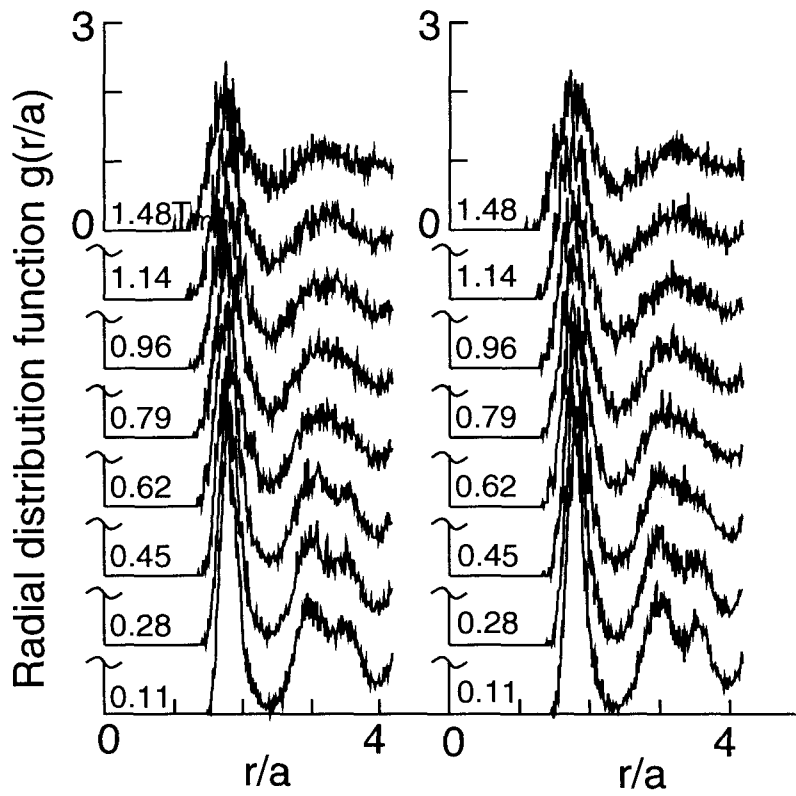


Fig. 3.18 Mean square displacement during the process of relaxation.

冷却速度が異なる Case 1, 2 の動径分布関数の変化を Fig. 3.19 に示し、Voronoi 多面体の数の変化を Fig. 3.20 に示す。加熱・急冷過程においては温度を、緩和過程では緩和の開始時刻を零とした時間を横軸にとっている。Fig. 3.19, Fig. 3.20 から、同一温度での動径分布関数の形はほとんど同じで、特定の Voronoi 多面体の個数もほぼ一致する。このように、いずれの検討事項に対しても、Case 1, Case 2 の間には大きな差異は見られないことが分かる。



(a) Case 1 (b) Case 2

Fig. 3-19 Radial distribution function due to compare between Case 1 and Case 2

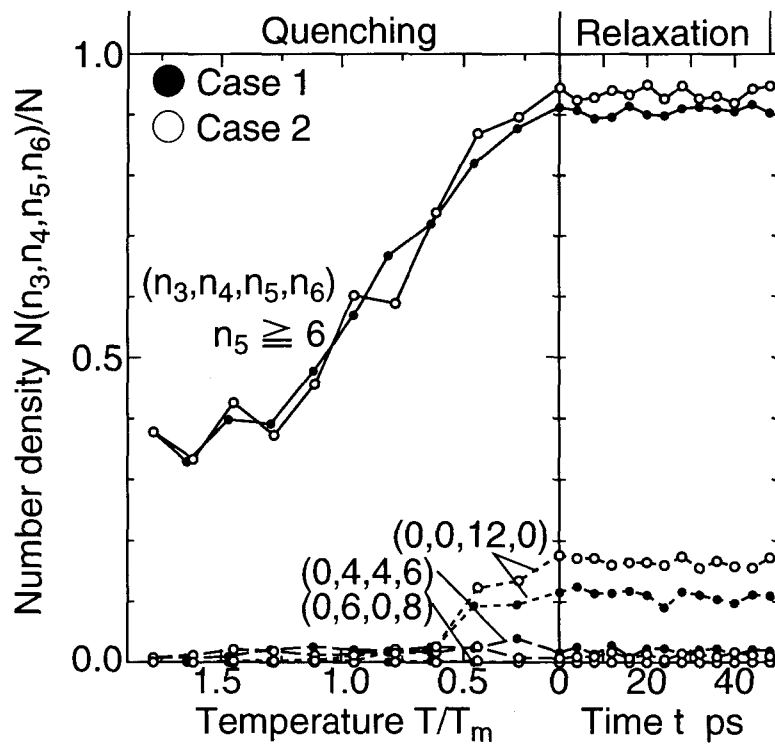


Fig. 3-20 Effect of rapid quenching velocity on the number of Voronoi polyhedra

## 3.4 結 言

分子動力学法を用いて、鉄結晶を液体状態まで加熱した後、急冷するプロセスのシミュレーションを行ない以下の結論を得た。

1. (a) 緩和中の平均二乗変位の変化は小さく、常温で安定した構造が得られていること、
  - (b) 結晶に比べ体積、ポテンシャルエネルギーがやや大きいこと、
  - (c) 動径分布関数の第2ピークが分裂していること、
  - (d) 5回対称面を多く持つ Voronoi 多面体が多数含まれること、
- など、様々な角度からの検討結果により、急冷後得られた構造は、アモルファス構造であると結論づけられる。
2. 全ての原子の Voronoi 多面体の体積と微視的内部応力の分布の検討から、静水圧応力と Voronoi 多面体の体積との間には強い相関が認められる。また、アモルファス中に多く含まれる (0, 0, 12, 0) Voronoi 多面体の体積は他の種類の多面体に比べて小さく、かつ、そこでは大きな圧縮の静水圧応力が生じている。このように、多面体の幾何学的特徴により分類することにより、その体積と応力の分布には一定の傾向が現れる。

## 第3章の文献

- (1) 椎木 一夫, 工藤 実弘, “非晶質金属はいかに作られるか”, 材料科学, **15** (1978), 141-146.
- (2) 増本 健 編, “アモルファス金属の基礎”, (1988), 23, オーム社.
- (3) Hsieh, H. and Yip, S., “Defect-induced crystal-to-amorphous transition in an atomistic simulation model” *Phys. Rev. Lett.*, **59-24** (1987), 2760-1763.
- (4) Kristensen, W.D., “Computer-simulated Amorphous Structures (I). Quenching of A Lennard-Jones Model System.”, *J. Non-Cryst. Solids*, **21** (1976), 303-318.
- (5) Yamamoto, R. and Doyama, M., “The Polyhedron and Cavity Analyses of a Structural Model of Amorphous Iron”, *J. Phys. F*, **9-4** (1979), 617-627.
- (6) Sabochick, M.J. and Lam, N.Q., “Radiation-induced amorphization of ordered intermetallic compounds CuTi, CuTi<sub>2</sub>, and Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>: A molecular-dynamics study”, *Phys. Rev., B*, **43-7** (1991), 5243-5252.
- (7) Sabochick, M.S. and Lam, N.Q., “Amorphization of crystalline CuTi: roles of chemical disordering and nonequilibrium lattice defects”, *Scr. metall.*, **24-3** (1990), 565-570.
- (8) 井上 明久, 日本金属学会会報, “アモルファス合金作製技術”, **35-3** (1996), 244-249.
- (9) Nosé, S. and Yonezawa, F., “Structural Transformations in Solid Nitrogen at High Pressure.”, *Solid. State Commun.*, **56-12** (1985), 1005-1008.
- (10) Nosé, S. and Yonezawa, F., “Isothermal-isobaric computer simulations of melting and crystallization of a Lennard-Jones system”, *Solid. State Commun.*, **56-12** (1985), 1009-1013.

- (11) 能勢 修一, 米沢 富美子, “アモルファス固体の計算機実験”, 固体物理, **23-1** (1988), 22-32.
- (12) Cargill, G.S., “Amorphous Rare Earth Metal-Transition Metal Alloys”, *Amorphous Materials: Modeling of Structure and Properties*; (ed. by Vitek, V.), (1983), 15-31, TMS-AIME, Warrendale, PA.
- (13) 下野 昌人, 小野寺 秀博, “分子動力学法による Ti-Al 二元系非晶質合金生成条件の検討”, 第1回 分子動力学シンポジウム講演論文集, (1985), 1-6, 日本材料学会.
- (14) Egami, T. and Srolovitz, D., “Local Structural Fluctuations in Amorphous and Liquid metals : a Simple Theory of the Glass Transition” , *J.Phys.F*, **12** (1982), 2141-2163.
- (15) Chen, S.P., Egami, T., and Vitek, V., “Local fluctuations and ordering in liquid and amorphous metals”, *Phys.Rev.,B*, **37-5** (1988), 2440-2449.
- (16) Visscher, P.B. and Logan, W.T., “Stress as an Order Parameter from the Glass Transition.”, *Phys.Rev.,B*, **42**, (1990), 4779-4782.
- (17) Egami, T., Maeda, K. and Vitek, V., “Structural Defects in Amorphous Solids; A Computer Simulation Study”, *Phil.Mag., A*, **41** (1980), 883-901.
- (18) Kulp, D.T., Egami, T., Luzzi, D.E., and Vitek, V., “A molecular dynamics study of atomic level stress distributions in defective intermetallics” , *J.Alloy.Comp.*, **194** (1993), 417-427.
- (19) Parrinello, M. and Rahman, A., “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method”, *J.Appl.Phys.*, **52-12** (1981), 7182-7190.
- (20) Finnis, M.W. and Sinclair, J.E., “A simple empirical N-body potential for transition metals”, *Phil.Mag., A*, **50-1** (1984), 45-55. (Erratum *ibid*, **53-1** (1986), 161.)
- (21) 堂山 昌男, 山本 良一 編, “計算材料科学”, (1987), 4-13, 海文堂.
- (22) Lu, J. and Szpunar, J.A., “Molecular-Dynamics Simulations of Rapid Solidification of Aluminum”, *Acta.metall.mat.*, **41-8** (1993), 2291-2295.
- (23) 金森 順次郎, 米沢 富美子, 川村 清, 寺倉 清之, “固体 - 構造と物性”, (1994), 238-241, 岩波書店.
- (24) 文献 (21) の 21 ページ.
- (25) Chen, H.S., “The influence of structural relaxation on the density and Young’s modulus of metallic glasses”, *J.Appl.Phys.*, **49-6** (1978), 3289-3291.
- (26) Srolovitz, D., Maeda, K., Takeuchi, S., Egami, T. and Vitek, V., “Local structure and topology of a model amorphous metal”, *J.Phys.F*, **11** (1981), 2209-2219.
- (27) イーゲルスタッフ (廣池 和夫, 守田 徹 訳), “液体論入門”, (1971), 202, 吉岡書店.



## 第4章 アモルファス金属の変形シミュレーション

### 4.1 緒言

前章では、結晶の融解・凝固過程の分子動力学シミュレーションによって、得られたアモルファス構造について検討した。本章では、そこで生成されたアモルファス構造体の変形試験の分子動力学シミュレーションを実施し、力学特性の評価を行ない、さらに、変形に伴って生じる原子構造の変化と力学特性との関連について検討する。

鉄系アモルファス金属は優れた磁気特性を持つ材料として良く知られているが、同時に、巨視的には降伏点が高く、かつ、高延性を示し、力学的にも優れた特性を有していることが多くの実験により示されている<sup>(1)(2)</sup>。しかしながら、その特有の性質の出現機構については様々な理論が提唱されているものの定説がないのが現状である。アモルファス構造に特有の複雑さのために、結晶構造に対しては有効であった原子配列の規則性を利用した種々の実験手法あるいは理論をそのまま適用することができないことがメカニズムの解明を難しくしている大きな原因のひとつと考えられる。

近年、理論的にも実験的にも検討が難しい、アモルファス金属の複雑な内部構造に起因する特有の機能・力学特性の出現機構の解明に対して、コンピュータシミュレーションによる方法が有望視され<sup>(3)</sup>、多くの問題に適用されている<sup>(4)-(7)</sup>。Takeuchiら<sup>(8)</sup>は、絶対零度でアモルファスの塑性変形のコンピュータシミュレーションを実施して、原子の運動の詳細な検討を行ない、原子クラスターの局所的なせん断変形を確認している。また、Knuytら<sup>(9)</sup>は、コンピュータシミュレーションによってアモルファスの弾性係数の変化に原子の再配列(内部変位)が重要な役割を果たすことを示している。また、Tomidaら<sup>(10)</sup>は、アモルファス金属の非弾性変形に伴う構造異方性について検討を行なっている。このようにアモルファスの変形挙動、力学特性の評価に関する分子動力学法を用いた研究は、広く行なわれているが、変形による内部構造の変化としての損傷とその力学特性の変化を関連づけた検討は十分にはなされていない。

そこで、本章では、第3章の結晶の融解・凝固の分子動力学シミュレーションによって得たアモルファス構造を用いて、その基本的な力学特性と変形機構を探るためにさまざまな条件のもとでの変形のシミュレーションを実施する。

まず、3方向に周期境界条件を用いたバルク材に対してシミュレーションを行なう。単軸引張による応力—ひずみ関係から力学特性を定量的に評価するとともに、変形時の内部の原子構造変化を詳細に検討する。また、引張予負荷を受けたアモルファス金属の弾性定数の低下と予変形による原子構造の変化との関連について検討する。さらに、予負荷を受

けた材料の単軸，および，2軸の引張圧縮変形解析を行ない，巨視的に現われる降伏条件と予負荷のレベルとの関連について検討する．

次に，自由表面を持つモデルにおける変形を解析し，局所的な原子の集団運動と変形挙動について検討する．

## 4.2 単軸引張による力学特性の評価

### 4.2.1 解析モデルと方法

変形のシミュレーションのためのアモルファス構造モデルを作成するために，第3章で述べた方法で，bcc構造を持つ $\alpha$ 鉄の完全結晶の加熱・急冷のMDシミュレーションを行なう．アモルファス生成のための解析条件をTable 4-1に示す．Table 4-2に示す3種類の異なる冷却速度で温度制御を行なって，高温状態から300Kまで急冷した後，温度の制御をやめて緩和計算を行なった結果，得られた3種類のアモルファス構造(Model 1~3)について検討する．得られたアモルファスに関して基本セル寸法を初期の完全結晶と併せてTable 4-3に示す．

Table 4-1 Condition of creation of amorphous model.

Number of atoms	$N = 432$
Initial temperature	300 K
Size of initial cell	$17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA}$
Interatomic potential	Finnis-Sinclair potential <sup>(12)</sup>
Lattice constant ( $\alpha$ Fe)	$a = 2.8665\text{\AA}$
Mass of Fe atom	$0.927376 \times 10^{-24}$ kg
Increment of time step	$2.0 \times 10^{-15}$ s
External stress	$1.0 \times 10^5$ Pa
Mass of wall	$1.85 \times 10^{-23}$ kg

Table 4-2 Models for analysis.

Model	Velocity of rapid quenching $\dot{T}_{\text{rq}}$ K/s
Model 1	$-1 \times 10^{14}$
Model 2	$-5 \times 10^{13}$
Model 3	$-1 \times 10^{13}$

Table 4-3 Size of unit cell.

Model		Length of side ( $l_x \times l_y \times l_z$ )	Volume per atom
Crystal		$17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA}$	$11.777\text{\AA}^3$
Amorphous	Model 1	$17.355\text{\AA} \times 17.468\text{\AA} \times 17.376\text{\AA}$	$12.194\text{\AA}^3$
	Model 2	$17.539\text{\AA} \times 17.349\text{\AA} \times 17.331\text{\AA}$	$12.207\text{\AA}^3$
	Model 3	$17.956\text{\AA} \times 17.376\text{\AA} \times 17.495\text{\AA}$	$12.635\text{\AA}^3$

Fig. 4-1 に示すように,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸をそれぞれ, 便宜上, 加熱前の結晶構造に対して  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  方向に選んでいる. 加熱・急冷のシミュレーションは, 基本セルの回転およびせん断変形を拘束した条件で行なっているので,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸は互いに直交しているが, Table 4-3 のように, 最終的に得られたアモルファス構造では, それぞれモデルで基本セルの各方向の一辺の長さ(および体積)は, 異なっている.

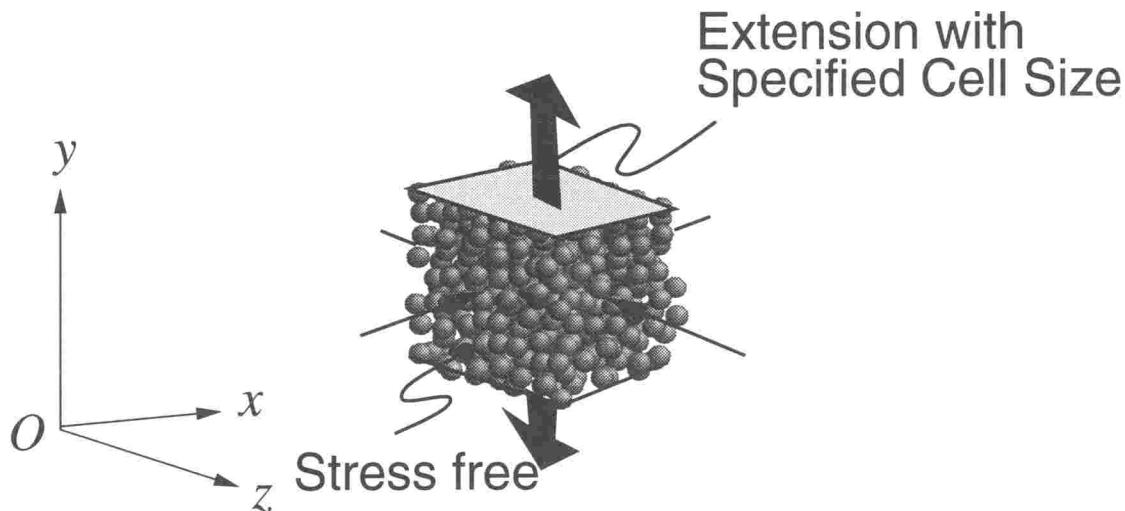


Fig. 4-1 Condition of uniaxial loading.

単軸変形シミュレーションは, 引張方向の基本セルの一辺の長さを一定速度で変化させて, 引張方向に垂直な残りの二辺の伸縮を, それぞれの面に垂直な方向の(平均)垂直応力が零となるように, 第2.5節で述べた圧力一定の方法(Parrinello - Rahman のアルゴリズム<sup>(11)</sup>)で制御することにより行なう. 単軸変形の検討に対しては, 特に明示して述べていない限り,  $y$  方向を引張方向とするが, 材料の異方性を検討するために,  $x$  および  $z$  方向への引張変形解析も行なう.

ここでは, いずれのモデルに対しても引張方向に垂直なセルの向かい合う面の相対変形速度を 20 m/s とする. これに対応するひずみ速度は, モデルの初期のセル寸法によって正確な値は異なるが, ここで考えているモデルでは,  $\dot{\epsilon} \doteq 10^{10} \text{s}^{-1}$  に相当する.

#### 4.2.2 単軸引張変形時の応力—ひずみ関係

まず, アモルファス金属の力学特性を調べるために, 単軸引張変形シミュレーション過程での応力とひずみの評価を行なう. 公称応力と公称ひずみの関係を調べるために応力およびひずみは, それぞれ, 第2 Piola-Kirchhoff の応力  $\mathbf{S}$ , および, Green-Lagrange のひずみ  $\boldsymbol{\epsilon}$  で評価する.

引張変形に対し、急冷速度の異なる3種類のモデル, Model 1, Model 2, Model 3 に対する引張方向応力と引張方向ひずみとの関係, および,  $y$  方向への引張変形に対して引張軸に垂直な横方向 ( $x, z$  方向) ひずみと引張方向 ( $y$  方向) ひずみとの関係を, Model 1, Model 2, Model 3 に対して, それぞれ, Fig. 4-2, および, Fig. 4-3, Fig. 4-4, および, Fig. 4-5, Fig. 4-6, および, Fig. 4-7 に示す. 比較のために, bcc 完全結晶に対して, 引張方向 ( $y$  方向) を  $[100]$  にとり,  $x, z$  方向をそれぞれ,  $[001]$   $[010]$  にとった場合, 引張方向 ( $y$  方向) を  $[110]$  にとり,  $x, z$  方向をそれぞれ,  $[1\bar{1}0]$   $[001]$  にとった場合, 引張方向 ( $y$  方向) を  $[111]$  にとり,  $x, z$  方向をそれぞれ,  $[11\bar{2}]$   $[1\bar{1}0]$  にとった場合の結果について併せて示している<sup>1</sup>.

Fig. 4-2, および, Fig. 4-4 から, Model 1, および, Model 2 については, 互いに直交する三方向への引張変形によって得られた応力—ひずみ関係にわずかの不一致がみられるが, Fig. 4-6 に示す Model 3 の場合には, 互いに直交する三方向への引張変形の結果が, 他の2つのモデルに比べて, 比較的よく一致しており, 応力—ひずみ関係は, 等方的であるとみなすことができる. このことから, 以後とくにことわらないかぎり, 最も等方的な性質を有していると考えられる Model 3 についてより詳しく検討を進めることにする.

ひずみ量が小さく, 応力—ひずみ関係が直線近似できる領域では, 変形は弾性的であると考えられるので, ここでは, ひずみ $\varepsilon$ が, 0.04 以下の領域では, 弾性変形であると仮定し, 最小二乗法を用いて Young 率および Poisson 比を算出する. その結果を Table 4-4 に示す.

Table 4-4 Elastic properties for amorphous and crystal model.

	Amorphous (Model 3)		
Tensile direction	$x$	$y$	$z$
Young modulus $E$ [GPa]	147.33	146.40	133.13
Poisson ratio $\nu$	0.27	0.25	0.28
	Crystal		
Tensile direction	$[100]$	$[110]$	$[111]$
Young modulus $E$ [GPa]	100.32	216.66	258.17

変形シミュレーションの結果から, アモルファスの弾性特性を調べると, Fig. 4-6 および, Table 4-4 から, 変形初期の Young 率  $E$  は, 結晶の  $[100]$  方向と  $[111]$  方向との中間の値, 約 142.3GPa ( $y$  方向は, 146.4GPa) をとることがわかった. また, Fig. 4-7 から,  $\varepsilon$  が, 0.1 までは, Poisson 比は, 得られたデータからは正確な評価は難しいが, ほぼ一定で,  $\nu = 0.26 \sim 0.35$  であり,  $\varepsilon$  が, 0.1 以降は,  $\nu \cong 0.5$  となり, ほぼ体積一定の変形を示す.

<sup>1</sup> 図中, 結晶構造モデルにおいて,  $(100)$  などに見られるような最高荷重点以降のなだらかな応力の低下時には, p.88 の Fig. 4-9(A) の (b) にあるように, ひずみが  $\varepsilon = 0.2$  に達しても, ほぼ格子点近傍でゆるぐ程度であり, 転位のような欠陥構造は確認されなかった.

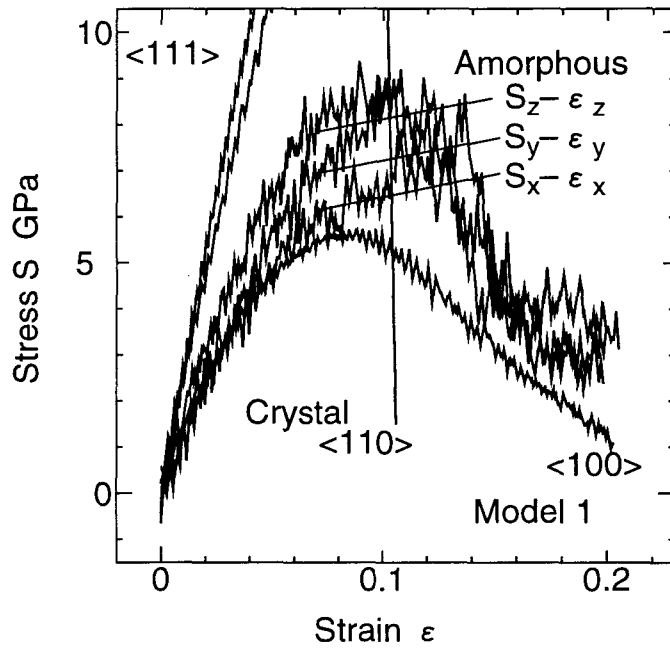


Fig. 4-2 Stress-strain relation (Model 1).

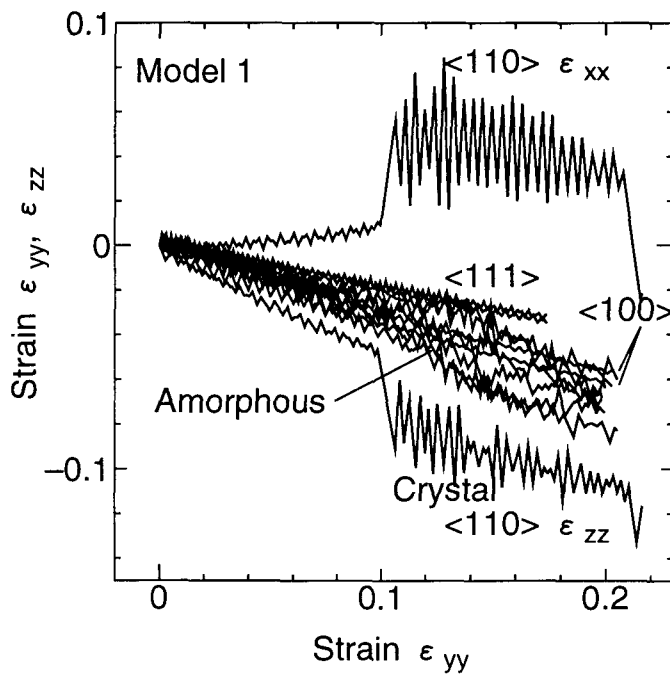


Fig. 4-3 Strain-strain relation (Model 1).

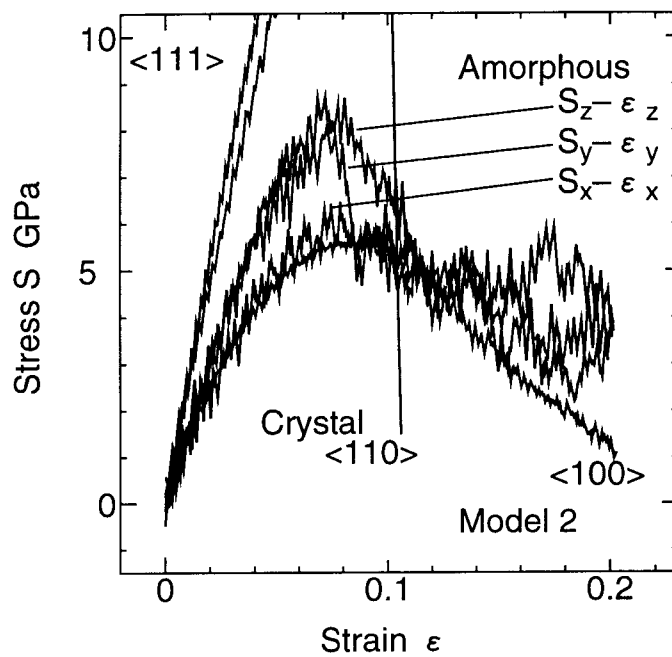


Fig. 4.4 Stress-strain relation (Model 2).

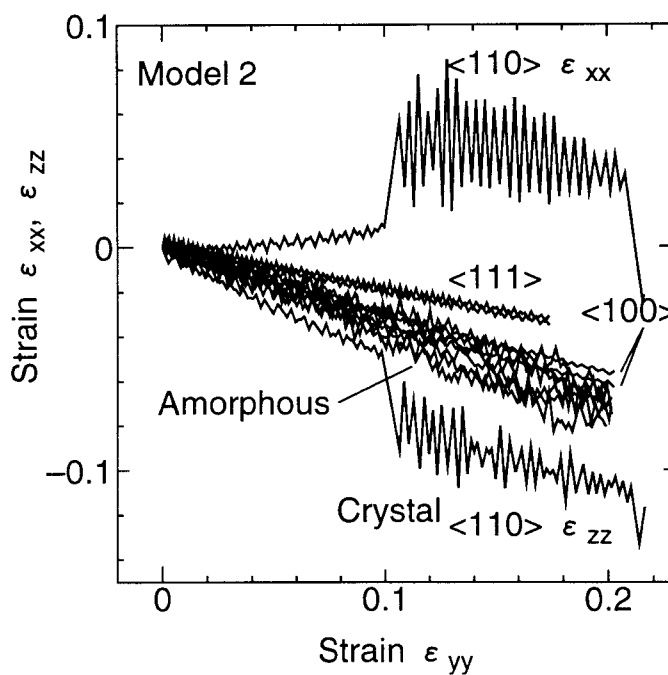


Fig. 4.5 Strain-strain relation (Model 2).

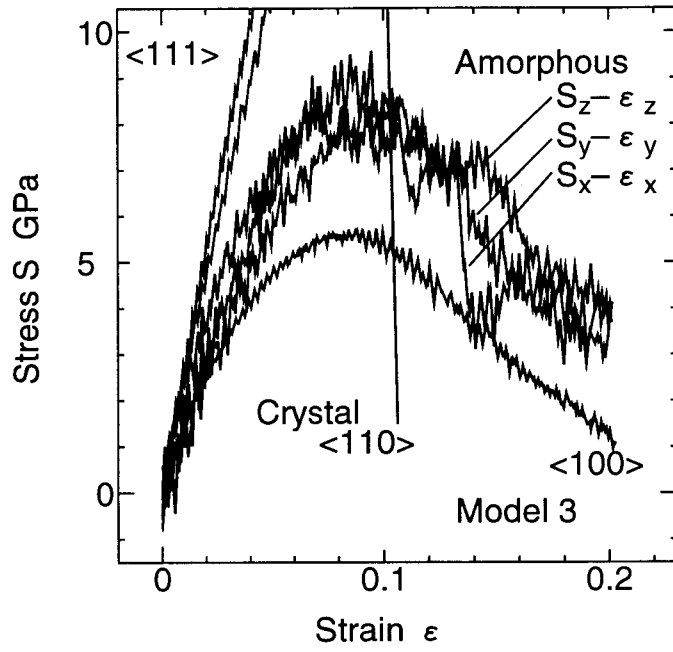


Fig. 4.6 Stress-strain relation (Model 3).

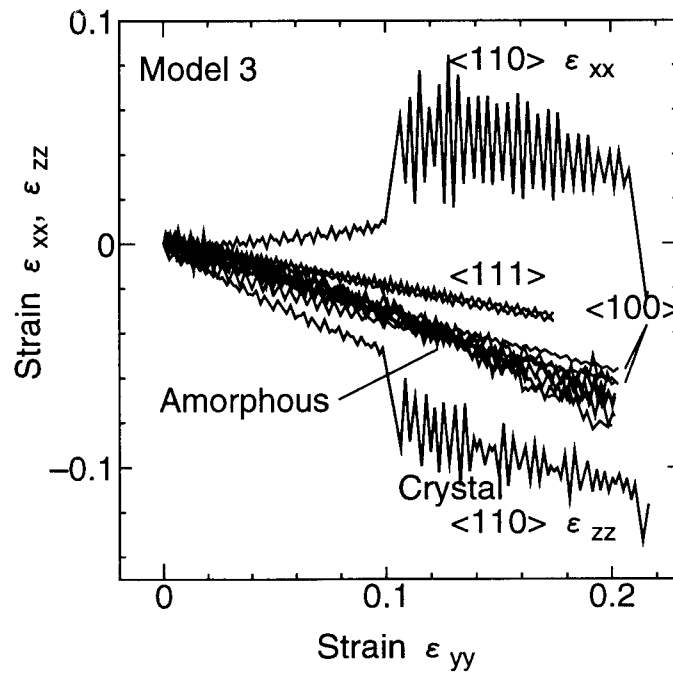


Fig. 4.7 Strain-strain relation (Model 3).

多結晶体の巨視的弾性特性との比較 個々の結晶粒が完全結晶からなる多結晶体の結晶粒がランダムな方位に配置している結晶体の弾性特性を表現する代表量として、巨視的 Young 率  $E^{\text{macro}}$ 、および、巨視的 Poisson 比  $\nu^{\text{macro}}$  を、Voigt の平均および、Reuss の平均の2つの平均化手法で求め、それぞれ、上つき添字 V, R をつけて、 $E^{\text{V}}$ 、 $E^{\text{R}}$ 、 $\nu^{\text{V}}$ 、 $\nu^{\text{R}}$  と表す。これらの値と、原子レベルでランダムな構造を持っていると考えられるアモルファス金属のモデル Model 3 に対するシミュレーション結果得られた Young 率  $E^{\text{amo.}}$ 、Poisson 比  $\nu^{\text{amo.}}$  とを Table 4-5 に示し比較する。

結果から、Voigt の平均および、Reuss の平均によって得られた等方の巨視的 Young 率のいずれよりもアモルファスの Young 率は小さいことがわかる。一般にアモルファスの弾性係数は、同組成の結晶状態の場合よりも約 30% 小さくなるという実験事実があり、本解析の結果と定性的に一致する。

Table 4-5 Macro elastic constant and MD results.

Model	Young modulus $E$	Poisson ratio $\nu$	$E^{\text{amo.}}/E^{\text{macro}}$
Polycrystal			
(Voigt's average)	$E^{\text{V}} = 239.08 \text{ GPa}$	$\nu^{\text{V}} = 0.27$	0.6
(Reuss's average)	$E^{\text{R}} = 207.37 \text{ GPa}$	$\nu^{\text{R}} = 0.30$	0.7
Amorphous	$E^{\text{amo.}} = 142.29 \text{ GPa}$	$\nu^{\text{amo.}} = 0.26$	

応力—ひずみ関係のひずみ速度依存性について 上で述べたこれまでの引張変形のシミュレーションでは、基本セルの引張方向の一辺のサイズを一定速度で連続的に増加させる方法を用いている。ここでは、ある瞬間に基本セルの一辺の長さを  $\Delta\epsilon = 0.004$  に対応する分だけステップ関数状に増加させて、20ps 間緩和するというステップを繰り返すことにより、シミュレーションを実施する。このときのひずみ速度は、約  $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  であり、これは、先のシミュレーションの約 50 分の 1 の低速変形になっている。また、先のシミュレーションは、系が非平衡な状態のまま強制的に変形を与え続ける計算方法であり、応力、ひずみなどの諸量は、瞬間ごとのスナップショットでの値をサンプルして評価していたが、ここでの方法では、緩和時間の間に平衡状態に達するので、平衡状態での時間平均により評価する。

結果を、Fig. 4-8 に示す。折れ線は、先の高速度変形の場合について、ある間隔で取り出した原子配置のスナップショットにより計算される応力、ひずみのサンプルを直線で結んだものである。一方、“●”，“△”，“○” は、それぞれ、Model 1, Model 2, Model 3 に対して、低ひずみ速度で階段状に変形を与えるシミュレーションで、緩和計算の長時間平均により評価した応力、ひずみをプロットしたものである。両シミュレーション結果はほぼ一致するが、詳細にみれば差があることがわかる。この差は、シミュレーション実施方法による差、および、ひずみ速度の差によるものと考えられるが、後者の影響について言えば、



ひずみ速度が大きい程，同一のひずみに対して応力は大きな値をとる傾向があり，弾性特性にひずみ速度依存性があることがわかる．しかしながら，Model 3ではその差はほとんど認められず，本解析程度の速度の違いでは，速度依存性はほとんどないと考えられる．

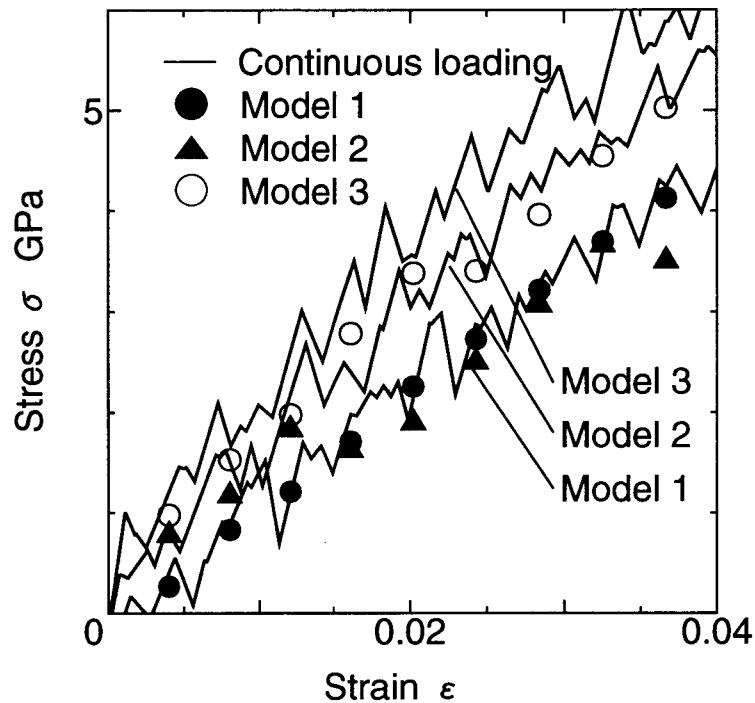


Fig. 4.8 Averaged stress-strain relation.

#### 4.2.3 変形に伴う原子構造の変化

前節までは，アモルファスモデルの引張変形シミュレーションの結果として得られる基本セル全体の応力—ひずみ関係を現象論的に検討してきた．さらに，分子動力学法の結果を詳細に検討することにより内部構造の変化との関係が明らかになると考えられる．とくに，アモルファス構造においては，非弾性特性のみならず，通常の単結晶では必ずしも構造敏感な特性ではない弾性特性においても，不均質な内部構造に深く関わるものとなる．本節では，アモルファスモデル Model 3の  $y$  方向への引張変形シミュレーションにおける原子構造の変化を調べる．

**原子配置の変化** Fig. 4.9 に，完全結晶体の [100] 方向への引張変形，および，アモルファス構造体の引張変形，それぞれの，初期状態および変形最終段階のひずみ  $\epsilon = 0.2$  での原子配置を示す．図から，完全結晶体では，結晶構造が壊れることなくほぼ一様変形が進行していること，また，アモルファス構造体においては，き裂や大きな空孔の生成は見られないことがわかる．

変形途中の原子配置を詳細に調べるために、アモルファスモデル Model 3 について変形に伴う原子位置の変化の 1.6ps ごとのスナップショットを Fig. 4-10 に示す。この図からも、原子の数密度はほぼ一様であり、き裂や大きな空孔の生成、また、変形に伴う結晶化などは認められない。

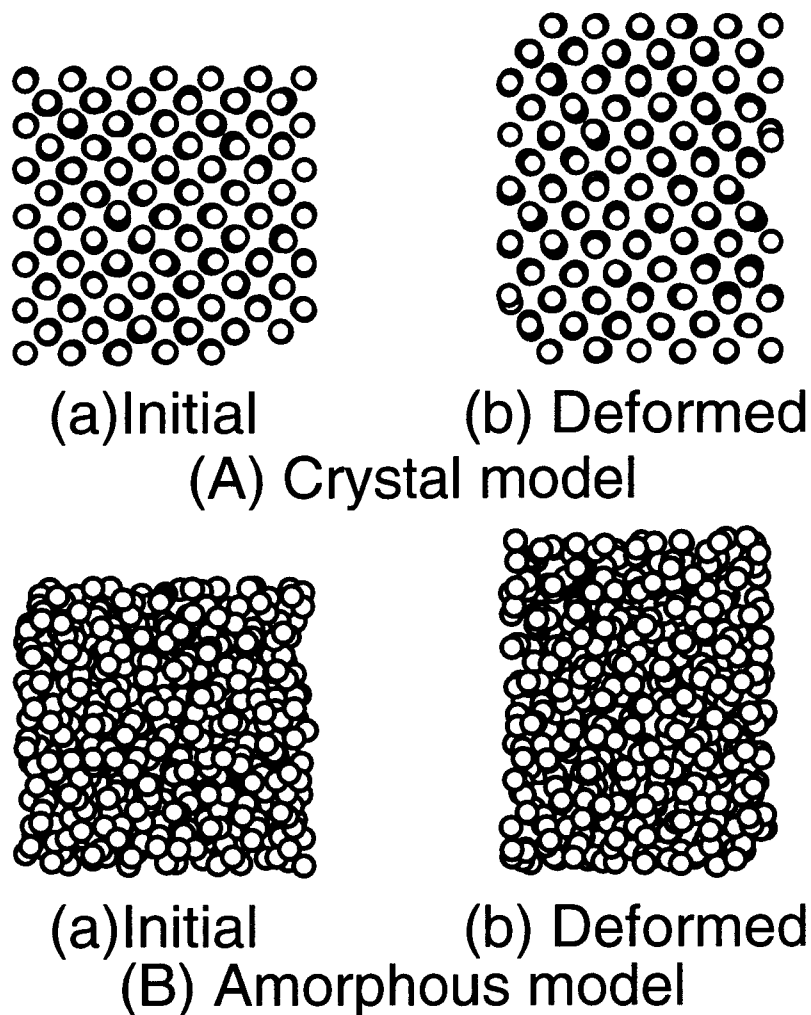


Fig. 4-9 Deformation for axial stress (Model 3); (a) $\epsilon = 0.0$ , (b) $\epsilon = 0.2$

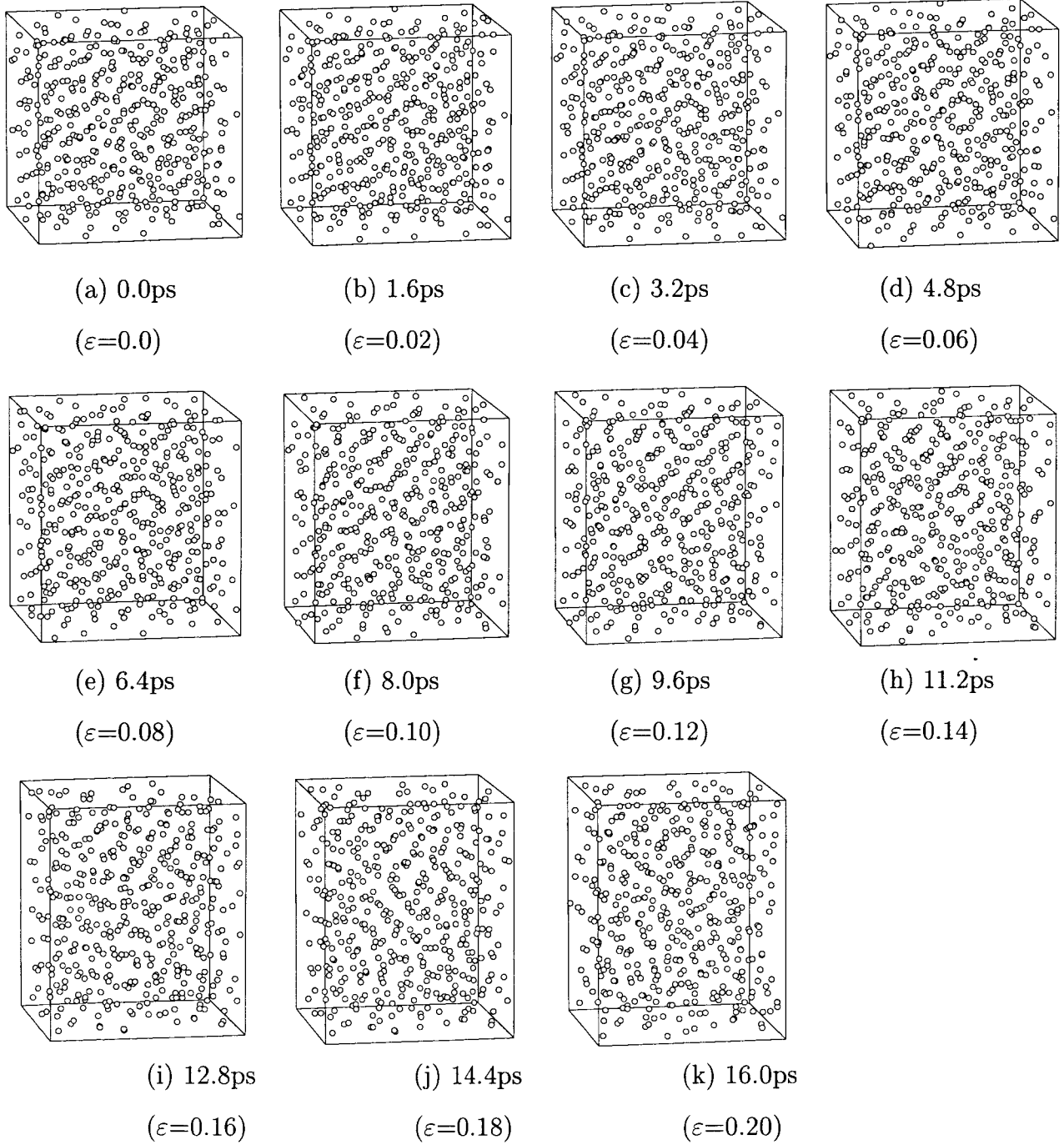


Fig. 4-10 Snapshot of atomic arrangement under uni-axial deformation (Model 3).

次に、構造変化の推移をとらえるために、Fig. 4-10の各時刻のスナップショット間の原子の動きを調べることにする。時刻  $t = t_a$  での原子位置  $q_i^\alpha(t_a) = h_{ij}(t_a)s_j^\alpha(t_a)$  と、時刻  $t = t_b$  での原子位置  $q_i^\alpha(t_b) = h_{ij}(t_b)s_j^\alpha(t_b)$  との差は、原子の変位を意味するが、基本セル全体が均一に変形することによる変位を含んでいるため、座標系の原点の選び方によって、その値が変化するので、変形を記述する指標として必ずしも適切ではない。そこで、不均一変位を意味する量として、 $u_i^\alpha = h_{ij}(t_b)(s_j^\alpha(t_b) - s_j^\alpha(t_a))$  を評価することにする。その値が、あるしきい値以上の原子に対して、 $q_i^\alpha(t_b)$  と、 $q_i^{\prime\alpha} = h_{ij}(t_b)s_j^\alpha(t_a)$  とを直線で結ぶことによって時間閉区間  $[t_a, t_b]$  での不均一変位の大きい原子の軌跡(トラジェクトリ)として表すことにする。ここでは、bcc 結晶構造の最近接原子間距離の25%をしきい値として、Fig. 4-10に対応して、 $\Delta t = t_b - t_a = 1.6\text{ps}$ (ひずみ  $\Delta\varepsilon = 0.02$  に相当) の間の不均一変位がこのしきい値以上の原子のみを選択し、Fig. 4-11に示す。“○”は、現時刻  $t_b$  での原子の位置  $q_i^\alpha(t_b)$  を表しており、直線は、 $q_i^\alpha(t_b)$  と  $q_i^{\prime\alpha}$  を結んだものである。

Fig. 4-11から、最高荷重点に達する前の  $\varepsilon = 0.06$  においてもいくつかの不均一変位の大きい原子が存在することがわかる。さらに変形が大きくなり、最高荷重点を越えた後の  $\varepsilon = 0.1$  付近から再び大きな集団的な移動が起こる。このように、アモルファスの変形は初期に起こる不安定原子の拡散と、最高荷重点直後からの多数の原子の集団運動といった2つの段階を経ることがわかる。変形に伴うこの2段階の原子運動の特徴は、Model 1において、より顕著に確認されたので、Model 3に加えて、Model 1のトラジェクトリをFig. 4-12に示しておく。

**平均二乗変位** アモルファスモデル Model 3 の  $y$  方向への引張変形シミュレーションの結果得られる、第2-7-2節の式(2-84)で評価される、変形に伴う不均一平均二乗変位(MSD)をFig. 4-13に示す。 $\varepsilon = 0.1$ の最高荷重点やや手前では、応力—ひずみ曲線ではすでに非線形を示している領域であるが、実質的に引張方向ひずみ  $\varepsilon = 0.09$  程度までは、不均一MSDの増加は小さく、変形は弾性的であることがわかる。 $\varepsilon = 0.05$  付近で階段状の増加が観察されるが、これは、Fig. 4-11に見られた変形初期段階の拡散的な原子運動に対応している。また、最高荷重点である  $\varepsilon = 0.1$  を越える変形によって、不均一MSDは著しく増大することがわかる。これは、Fig. 4-11にみられた集団的な原子の運動に対応することがわかる。不均一MSDは、単調に増加しており、大きく減少することはないから、Fig. 4-11においてみられた、不均一変位の大きな原子は、非可逆的変形を引き起こしていることがわかる。一方、Fig. 4-14は、Model 3の不均一MSDについて、 $y$  方向への引張変形シミュレーションの結果に加えて、 $x$  あるいは、 $z$  方向への引張変形シミュレーションの結果について併せて示している。これら異なる3方向への引張変形シミュレーションの結果は、よく一致しており、このことと、応力—ひずみ関係が良く一致することから、非弾性的な応答においても等方的な性質を有していると考えられることができる。

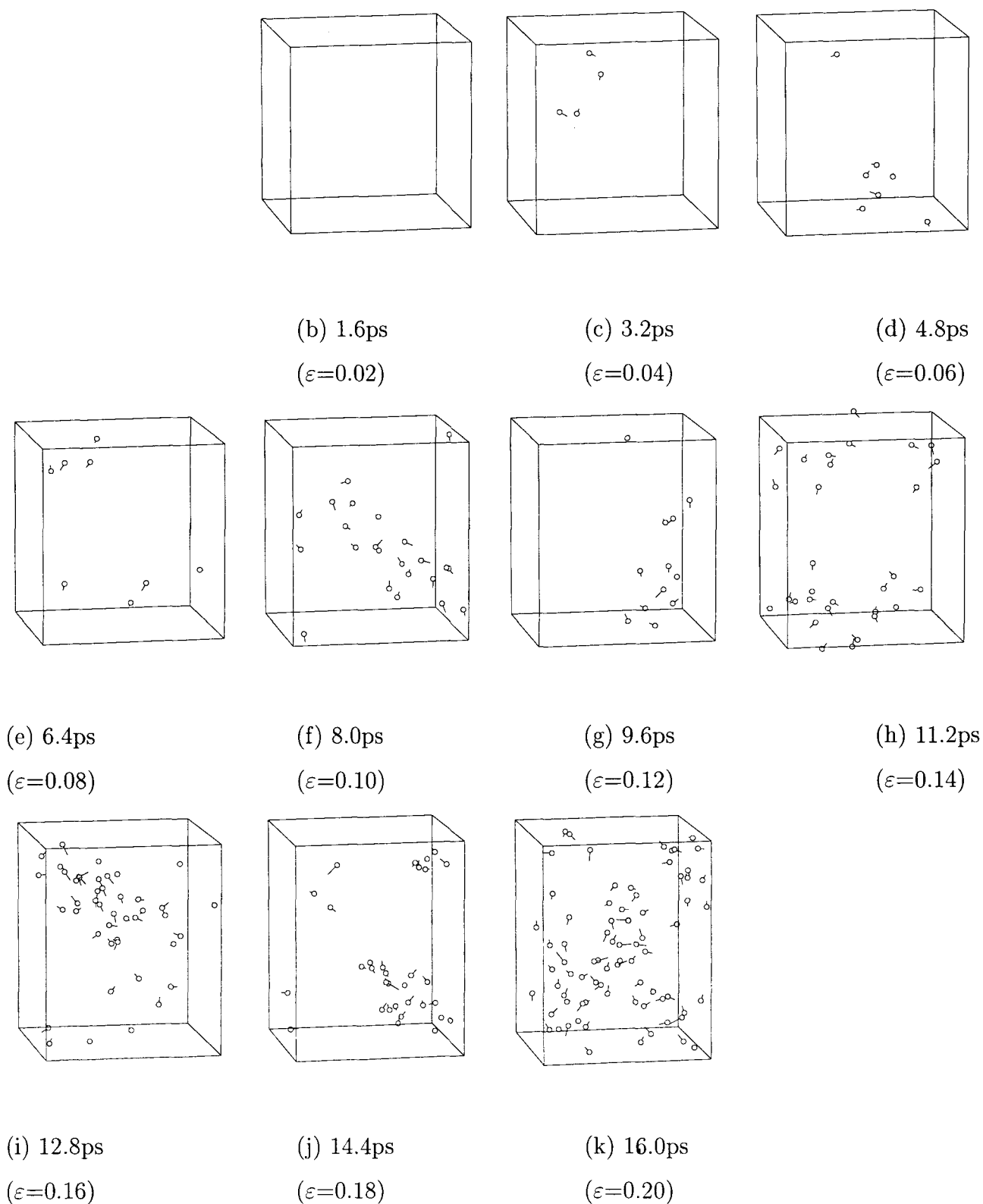


Fig. 4.11 Trajectory of deformation (Model 3).

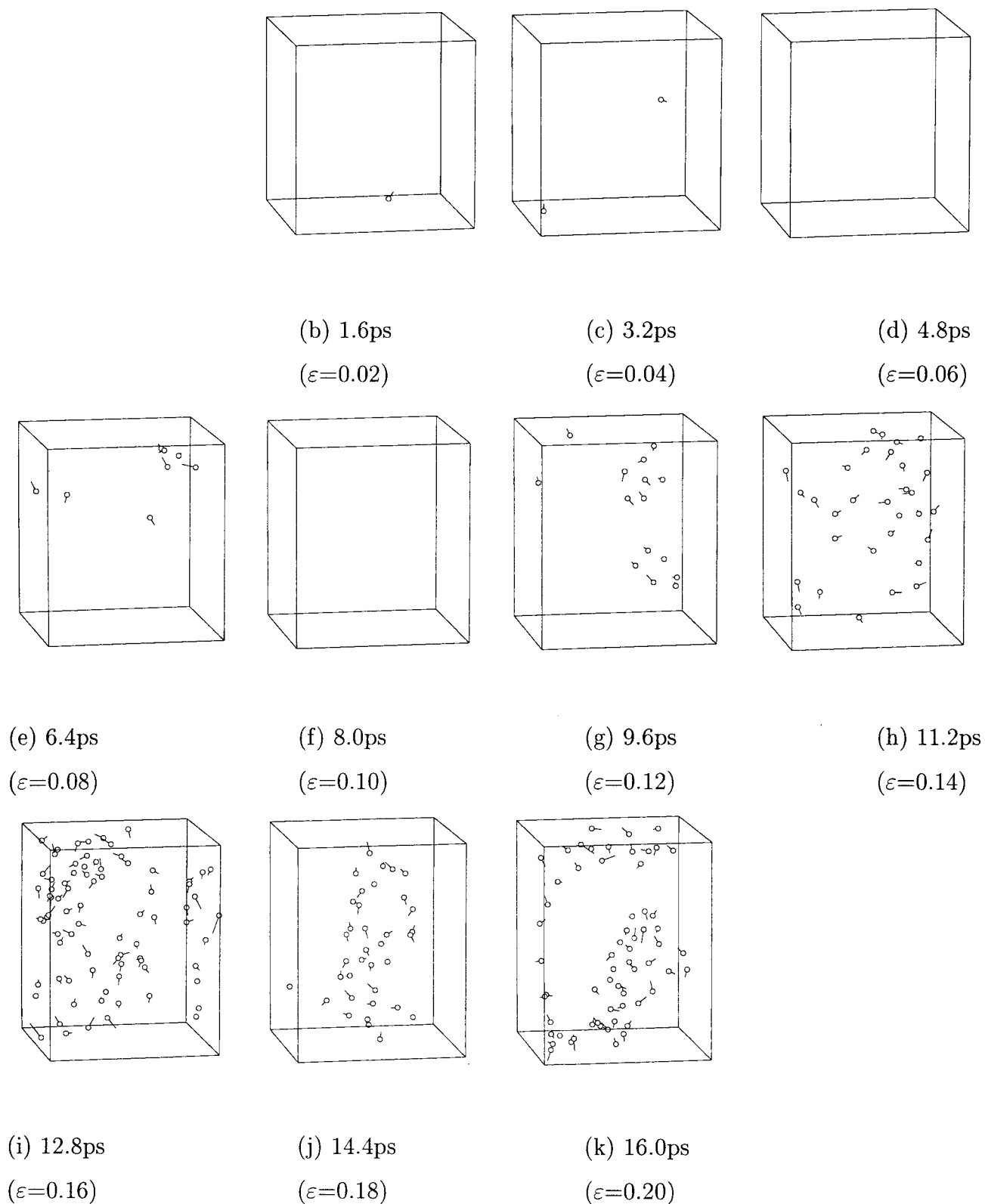


Fig. 4.12 Trajectory of deformation (Model 1).

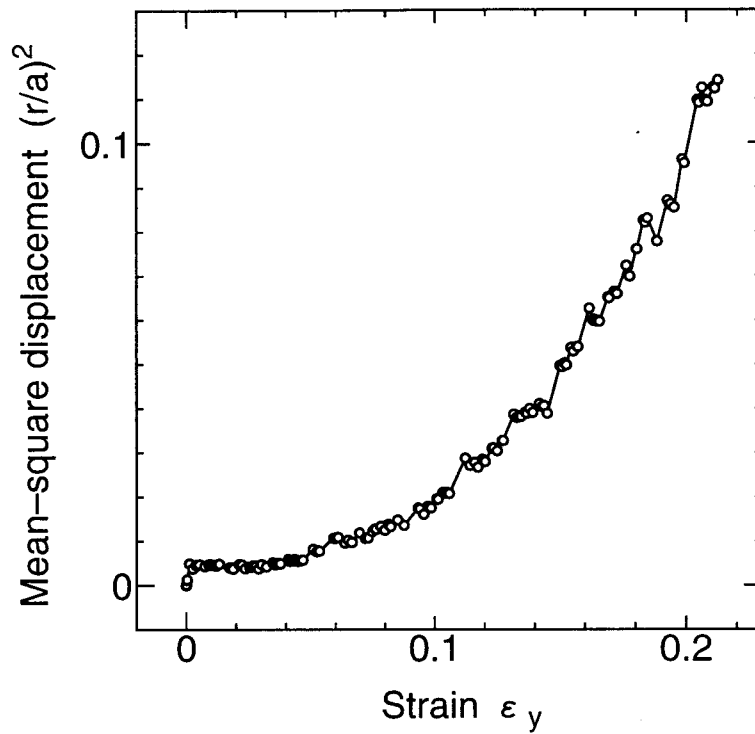


Fig. 4.13 Mean square displacement under deformation along  $y$  axis (Model 3).

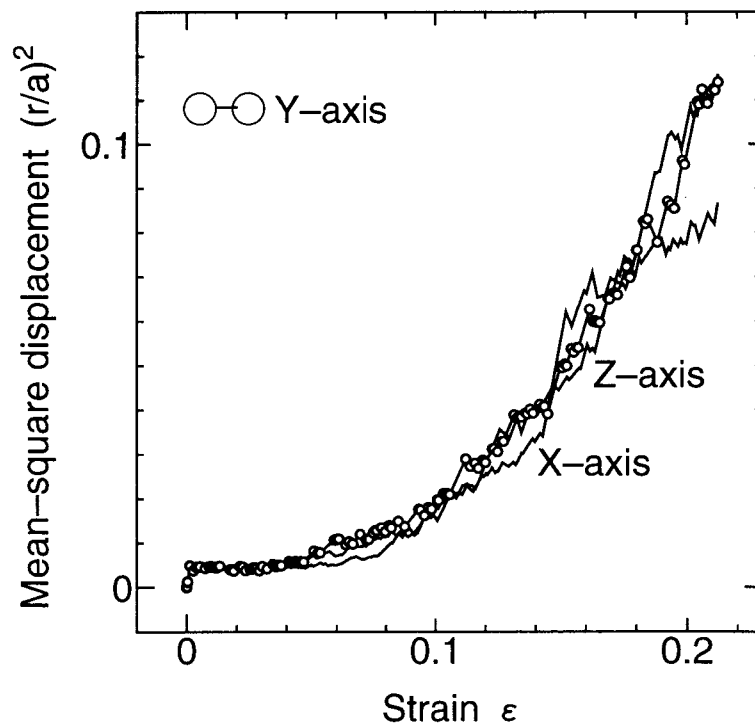


Fig. 4.14 Mean square displacement under deformation along  $x, y, z$  direction (Model 3).

**動径分布関数** アモルファスの変形に伴う動径分布関数の変化を bcc 完全結晶の  $[100]$  方向への引張変形に対する結果と比較して Fig. 4.15 に示す. 変形前の状態での動径分布関数の形は, 完全結晶では, 鋭いピークを有しているのに対して, アモルファスにおいては,

鋭い第一ピークと二つの局所的なピークを持つなだらかな第二ピークからなっている。変形が進行するにつれて、完全結晶においては、その動径分布関数の形に変化が見られる。Fig. 4.9 からわかるように、結晶体ではここで考えている変形最終段階のひずみ  $\varepsilon = 0.2$  まで均一に変形が進行しており、動径分布関数の形態の変化は、ピークは鋭いまま、変形による原子間の距離の変化に応じて、ピークの分裂や形状変化はグラフ横方向への平行移動によって生じたものと考えられる。一方、アモルファスにおいては、変形進行後、ひずみ  $\varepsilon = 0.2$  まで、動径分布関数の第一ピークは鋭く、第二ピークは二つに分裂したままであり、その形態にほとんど顕著な変化はみられない。

このように系全体の動径分布関数の評価から、平均的な原子構造は、初期状態から、変形後もまったく変化していないことがわかる。すなわち、変形によってアモルファス構造が結晶化するわけではなく、変形後も非晶質性を有しているといえる。

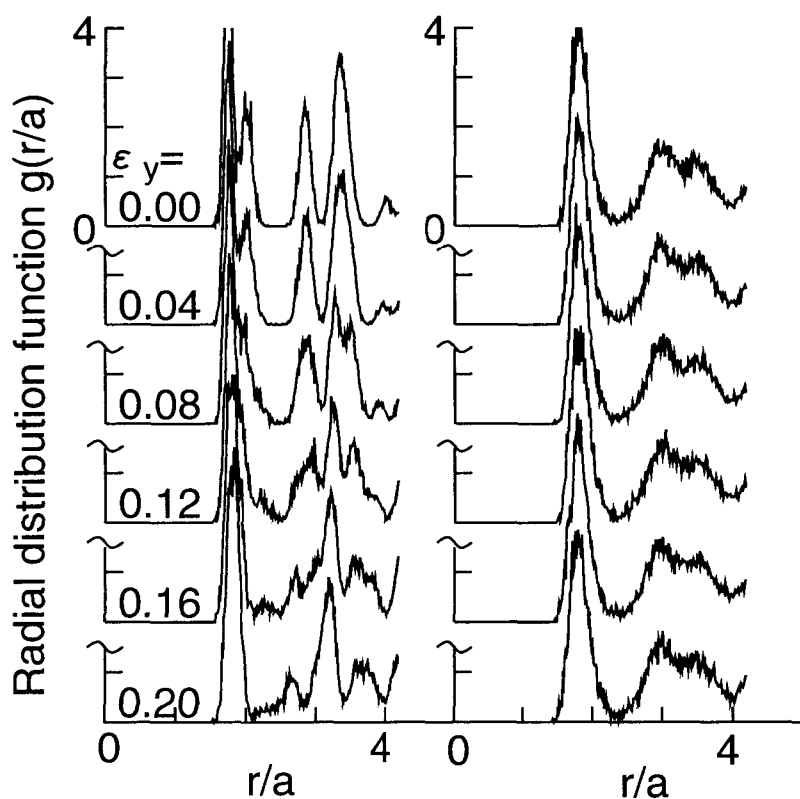


Fig. 4-15 Change of radial distribution function.

**Voronoi 多面体解析** 変形シミュレーションのある瞬間の原子配置に対して Voronoi 多面体解析を実施し、多面体の種類を、多面体の面の総数とその構成 ( $n_3, n_4, n_5, n_6$ ) によって分類し、各瞬間においてその個数の多いものから順に、10 種類を、変形前の初期状態について Table 4-6 に、変形の過程でのスナップショットについては、Table 4-7、および、Table 4-8 に示す。表では、分布をわかりやすくするために、“\*”で、ヒストグラムを示し



ている。表からわかるように、初期状態において、アモルファス構造に特徴的に見られる13原子20面体の原子クラスタの中心原子に対応する(0, 0, 12, 0)Voronoi多面体の個数が他の多面体よりもとびぬけて多いが、変形が大きくなると徐々に減少することがわかる。

変形に伴う(0, 0, 12, 0)Voronoi多面体の空間分布の変化をFig. 4-16に示す。図から、原子配置の変化にともなって一度消滅した(0, 0, 12, 0)多面体が再び出現する場合もみられるが、全体として(0, 0, 12, 0)多面体は、消滅することがわかる。

Fig. 4-17は、変形による完全結晶とアモルファスにおける代表的な多面体の個数の変化を示している。Fig. 4-17(a)に示すbcc結晶体については、変形が進むにつれてbcc構造特有の(0, 6, 0, 8)Voronoi多面体は、減ってはいるものの、これと近縁関係にある(0, 4, 4, 6)多面体の個数が増しており、さらに変形が大きくなっても、非結晶性を示す5角形面を多く持つ多面体はあまり増加していないことから、非晶質構造になったわけではないことがわかる。一方、アモルファス中の特徴的なVoronoi多面体の種類について、変形に伴う個数の変化をFig. 4-17(b)に示す。アモルファスにおいては、変形の進行にしたがって、(0, 0, 12, 0)Voronoi多面体は変形前の個数の52%に減少しているものの、5角形面を多く持つ多面体 $((n_3, n_4, n_5, n_6), n_5 \geq 6)$ は、95%程度存在しており、非晶質性は保たれているといえる。そして、このことは、変形によって動径分布関数の形態が不変であったことと密接に関係していると考えられる。

Table 4-6 Changes of number of Voronoi polyhedra at initial state.

$f$	$(n_3, n_4, n_5, n_6)$	num	
$t=0.0\text{ps}, \varepsilon=0.0$		$T=305.299\text{K}$	
12	(0, 0, 12, 0)	74	*****
13	(0, 1, 10, 2)	55	*****
14	(0, 0, 12, 2)	45	*****
14	(0, 1, 10, 3)	39	*****
14	(0, 2, 8, 4)	31	*****
15	(0, 1, 10, 4)	30	*****
13	(0, 3, 6, 4)	21	*****
15	(0, 0, 12, 3)	13	*****
15	(0, 2, 8, 5)	12	*****
12	(0, 2, 8, 2)	10	*****

Table 4.7 Changes of number of Voronoi polyhedra during deformation. (1/2)

$f$	$(n_3, n_4, n_5, n_6)$	num	
$t=1.6 \text{ ps}, \varepsilon=0.01849$ $T=293.711\text{K}$			
12	(0, 0, 12, 0)	68	*****
13	(0, 1, 10, 2)	45	*****
14	(0, 0, 12, 2)	45	*****
14	(0, 1, 10, 3)	39	*****
14	(0, 2, 8, 4)	28	*****
15	(0, 1, 10, 4)	24	*****
13	(0, 3, 6, 4)	18	*****
12	(0, 2, 8, 2)	12	*****
14	(1, 1, 8, 3)	12	*****
15	(0, 2, 8, 5)	12	*****
$t=3.2 \text{ ps}, \varepsilon=0.03731$ $T=299.954\text{K}$			
12	(0, 0, 12, 0)	68	*****
13	(0, 1, 10, 2)	55	*****
14	(0, 0, 12, 2)	39	*****
14	(0, 2, 8, 4)	37	*****
14	(0, 1, 10, 3)	32	*****
15	(0, 1, 10, 4)	26	*****
13	(0, 3, 6, 4)	18	*****
15	(0, 0, 12, 3)	16	*****
15	(0, 2, 8, 5)	14	*****
12	(0, 2, 8, 2)	12	*****
$t=4.8 \text{ ps}, \varepsilon=0.05647$ $T=310.230\text{K}$			
12	(0, 0, 12, 0)	67	*****
13	(0, 1, 10, 2)	54	*****
14	(0, 2, 8, 4)	41	*****
14	(0, 0, 12, 2)	38	*****
15	(0, 1, 10, 4)	33	*****
14	(0, 1, 10, 3)	31	*****
13	(0, 3, 6, 4)	23	*****
15	(0, 2, 8, 5)	15	*****
12	(0, 2, 8, 2)	14	*****
15	(0, 0, 12, 3)	14	*****
$t=6.4 \text{ ps}, \varepsilon=0.07596$ $T=300.532\text{K}$			
12	(0, 0, 12, 0)	62	*****
13	(0, 1, 10, 2)	43	*****
14	(0, 1, 10, 3)	31	*****
14	(0, 2, 8, 4)	31	*****
14	(0, 0, 12, 2)	30	*****
13	(0, 3, 6, 4)	26	*****
15	(0, 1, 10, 4)	26	*****
14	(1, 1, 8, 3)	12	*****
15	(0, 2, 8, 5)	12	*****
15	(0, 0, 12, 3)	11	*****
$t=8.0 \text{ ps}, \varepsilon=0.09579$ $T=326.899\text{K}$			
13	(0, 1, 10, 2)	58	*****
12	(0, 0, 12, 0)	53	*****
14	(0, 2, 8, 4)	38	*****
14	(0, 1, 10, 3)	27	*****
14	(0, 0, 12, 2)	25	*****
13	(0, 3, 6, 4)	23	*****
15	(0, 2, 8, 5)	19	*****
15	(0, 1, 10, 4)	17	*****
15	(0, 0, 12, 3)	14	*****
13	(0, 2, 8, 3)	13	*****

Table 4-8 Changes of number of Voronoi polyhedra during deformation. (2/E)

$f$	$(n_3, n_4, n_5, n_6)$	$num$	
$t=9.6ps, \epsilon=0.1160 \quad T=339.970K$			
13	(0, 1, 10, 2)	59	*****
12	(0, 0, 12, 0)	42	*****
14	(0, 2, 8, 4)	40	*****
14	(0, 1, 10, 3)	31	*****
13	(0, 3, 6, 4)	25	*****
15	(0, 2, 8, 5)	21	*****
14	(0, 0, 12, 2)	19	*****
15	(0, 1, 10, 4)	16	*****
15	(0, 0, 12, 3)	15	*****
14	(1, 1, 8, 3)	11	*****
$t=11.2ps, \epsilon=0.1365 \quad T=363.300K$			
13	(0, 1, 10, 2)	57	*****
14	(0, 2, 8, 4)	45	*****
12	(0, 0, 12, 0)	30	*****
14	(0, 1, 10, 3)	29	*****
13	(0, 3, 6, 4)	26	*****
15	(0, 1, 10, 4)	21	*****
15	(0, 2, 8, 5)	20	*****
12	(0, 2, 8, 2)	16	*****
13	(0, 2, 8, 3)	13	*****
14	(0, 0, 12, 2)	12	*****
$t=12.8ps, \epsilon=0.1573 \quad T=369.191K$			
13	(0, 1, 10, 2)	57	*****
13	(0, 3, 6, 4)	39	*****
14	(0, 2, 8, 4)	39	*****
14	(0, 1, 10, 3)	35	*****
12	(0, 0, 12, 0)	32	*****
14	(0, 0, 12, 2)	19	*****
14	(0, 3, 6, 5)	16	*****
15	(0, 2, 8, 5)	13	*****
15	(0, 3, 6, 6)	13	*****
15	(0, 0, 12, 3)	11	*****
$t=14.4ps, \epsilon=0.1785 \quad T=382.777K$			
13	(0, 1, 10, 2)	54	*****
14	(0, 2, 8, 4)	40	*****
13	(0, 3, 6, 4)	33	*****
12	(0, 0, 12, 0)	26	*****
15	(0, 1, 10, 4)	25	*****
14	(0, 3, 6, 5)	24	*****
14	(0, 1, 10, 3)	21	*****
15	(0, 2, 8, 5)	17	*****
14	(0, 0, 12, 2)	16	*****
14	(0, 4, 4, 6)	13	*****
$t=16.0ps, \epsilon=0.2 \quad T=448.429K$			
13	(0, 1, 10, 2)	45	*****
14	(0, 2, 8, 4)	40	*****
12	(0, 0, 12, 0)	35	*****
13	(0, 3, 6, 4)	32	*****
14	(0, 0, 12, 2)	25	*****
14	(0, 1, 10, 3)	21	*****
14	(0, 3, 6, 5)	18	*****
15	(0, 2, 8, 5)	16	*****
15	(0, 0, 12, 3)	14	*****
15	(0, 1, 10, 4)	14	*****

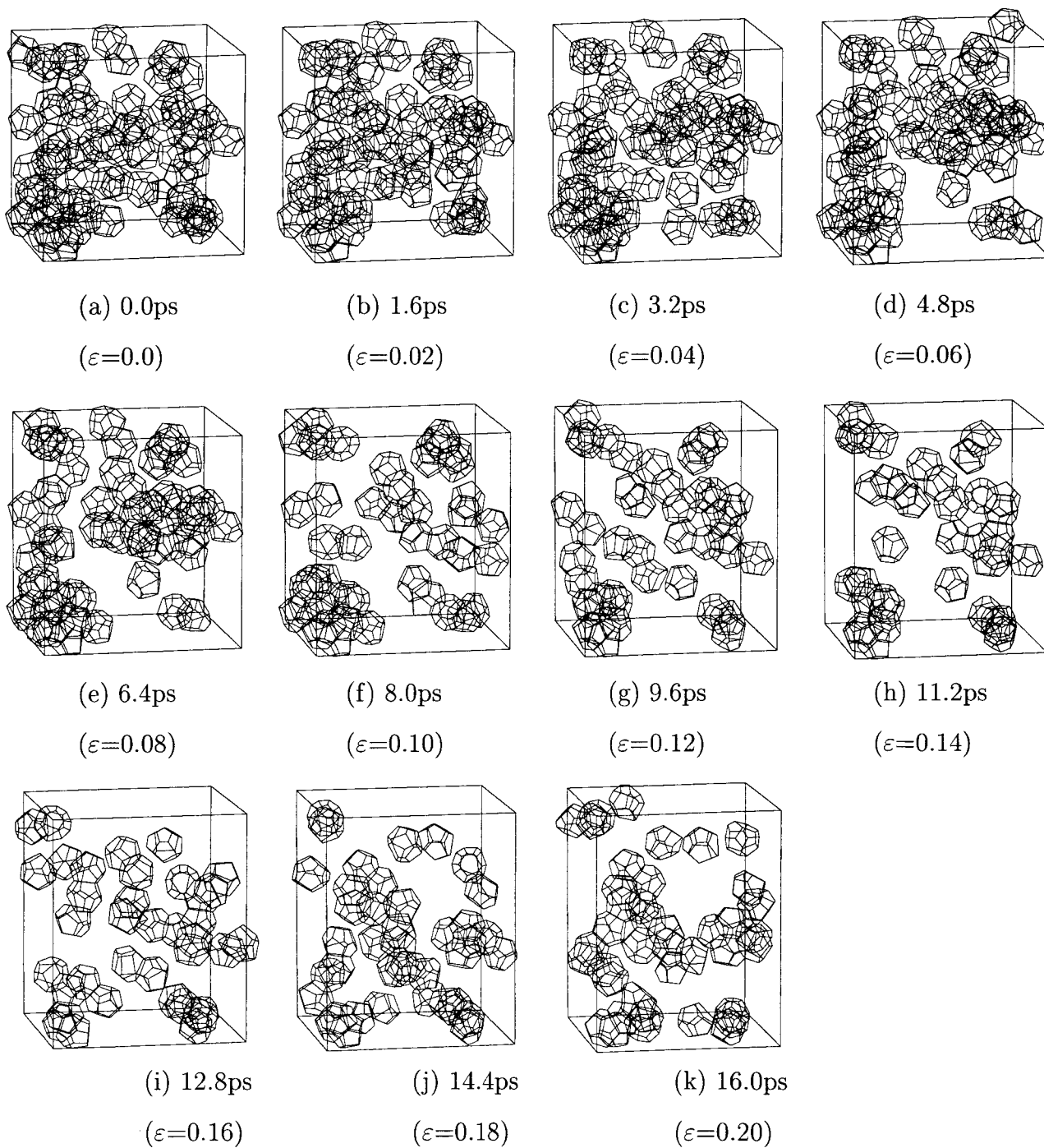


Fig. 4-16 Distribution of (0, 0, 12, 0) Voronoi polyhedra (Model 3).

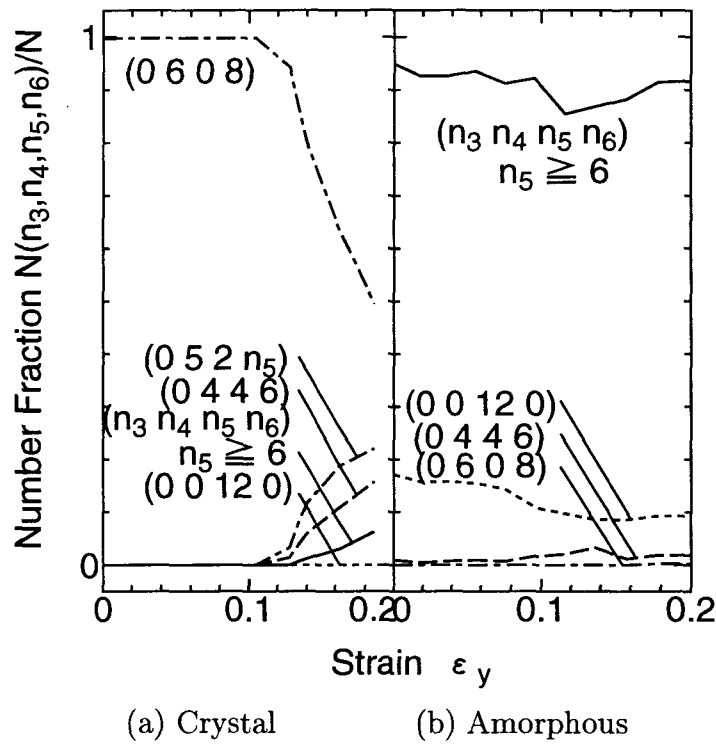


Fig. 4.17 Number of Voronoi polyhedra (Model 3).

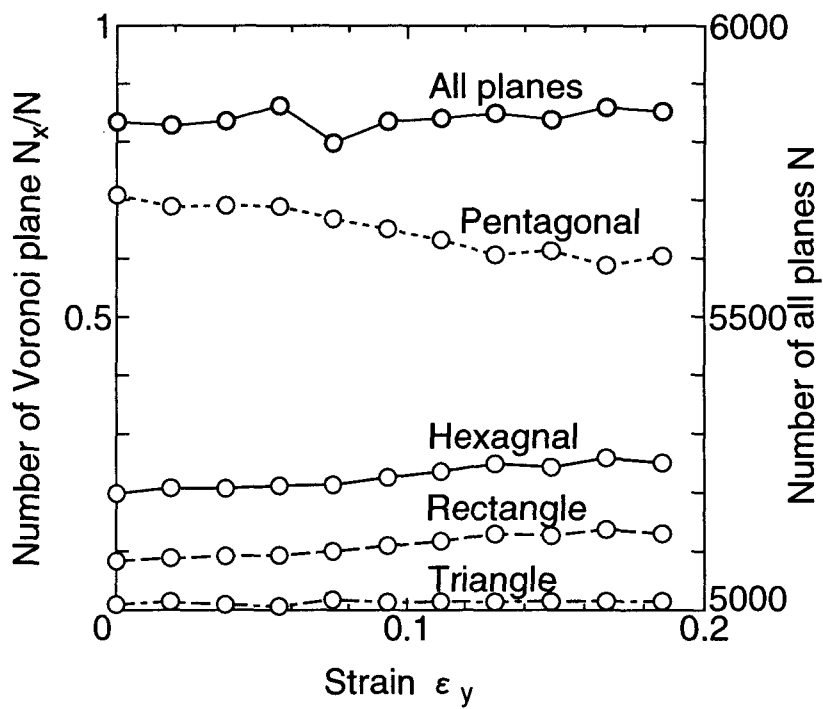


Fig. 4.18 Number of Voronoi plane (Model 3).

Fig. 4.18 は、多面体の種類ではなく、Voronoi 多面体解析によって得た多面体の面について、3 角形、4 角形、5 角形、6 角形のものについてその面数の変化を調べたものである。

グラフの右軸に、全面数を示しており、グラフの縦軸(左軸)は、各多角形の面数と全面数との比を表している。全面数はシミュレーションを通じて、約5700個でほぼ一定である。また、5角形の面数が、3角形、4角形、6角形に比較してかなり多い。5角形面は、5角形ピラミッド型のクラスタの存在を意味しており、このことは、長周期構造を実現し得ない5回対称構造が多く存在することに密接に関係しているため、シミュレーションを通じてアモルファス構造の特徴を保持したままであると考えられる。詳細に見ると、5角形面の総数は徐々に減少しているが、(0, 0, 12, 0)多面体の減少の割合に比べてその変化の割合は小さい。

**特徴的な原子配置の変化と変形機構** Model 3の $t=8.0\text{ps}$ から $9.6\text{ps}$ の間の原子の位置の変化の詳細を調べた結果、見られた原子のクラスタ構造の特徴的な変化の例をFig. 4-19, Fig. 4-20に示す。変形前を小円で、変形後を大円で表示している。また、原子間を結ぶ線は、3次元的位置関係をわかりやすくするために、鉄結晶の最近接原子に近い距離にある原子どうしを結んだものである。Fig. 4-19では、ある原子間の結合の手と別の手との角度が大きく変化し、せん断変形が生じているのに対し、Fig. 4-20では、5角形ピラミッド型のクラスタ部分の構造は剛体的に回転していることがわかる。

アモルファス構造には、20面体構造の頂点部の5角形ピラミッド型のクラスタ、および、20面体が2つ結合したクラスタなどのまとまった原子集合の並進および回転が多く観察される。さらに、先に述べたように、変形に伴って、(0, 0, 12, 0)多面体の減少の割合に比べて5角形面の総数の変化の割合は小さいことから、5角形ピラミッド型クラスタの生成・消滅が起こっており、20面体およびその結合クラスタが壊れて、別の多様な5角形ピラミッド型クラスタが出現するような変形が生じていることが予想される。この機構の可能性を示すクラスタの崩壊と生成の一例として、Model 3の $t=8.0\text{ps}$ から $9.6\text{ps}$ の間の原子の位置の変化をFig. 4-21に示す。Fig. 4-21(a)は、薄灰色の原子が、 $t=8.0\text{ps}$ の時、濃灰色の原子が、 $t=9.6\text{ps}$ の時の原子配置を示し、その間の経過時間 $\Delta t$ は $1.6\text{ps}$ であり、ある距離以上近いものは原子どうしを線で結んで表示している。Fig. 4-21(b)は、分かりやすさのために、(a)において色分けしている消滅・生成した5角形ピラミッド型クラスタに関連する原子だけを抜きだしたものを示している。Fig. 4-21(b)から、3つの原子が灰色の位置から黒色の位置へ移動したことに伴い、最も薄い色で表示している5角形構造が消滅し、代わりに、濃い直線で結んで示している5角形構造、および、一頂点が欠けてはいるものの、その後の変形の進行に伴って、5角形構造になり得る可能性のある構造が生じていることが分かる。Fig. 4-17で示されるように、変形するにつれて、初期のアモルファス構造中に多数含まれる(0, 0, 12, 0)Voronoi多面体の個数が50%も減少するのに比べ、5角形面を多く持つ多面体はほとんど減少しないことから、こうした原子配置の変化が頻繁に起こっていると考えられる。そして、この変形が、非晶質性を失うことなく原子構造が変化

するための変形機構であると考えられる。

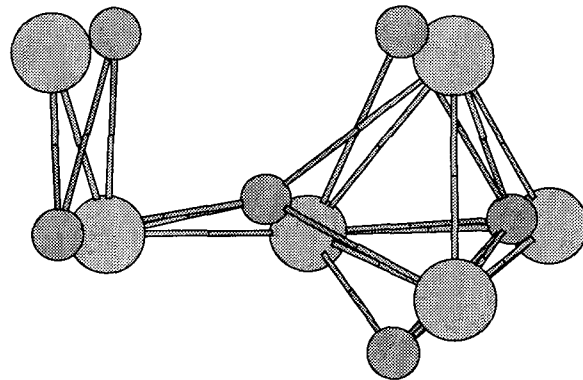


Fig. 4-19 Atomic group motion in shear deformation.

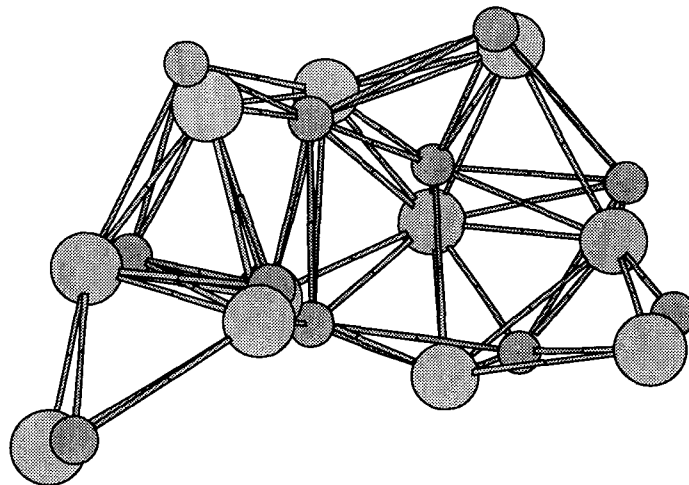


Fig. 4-20 Atomic group motion in rotation deformation.

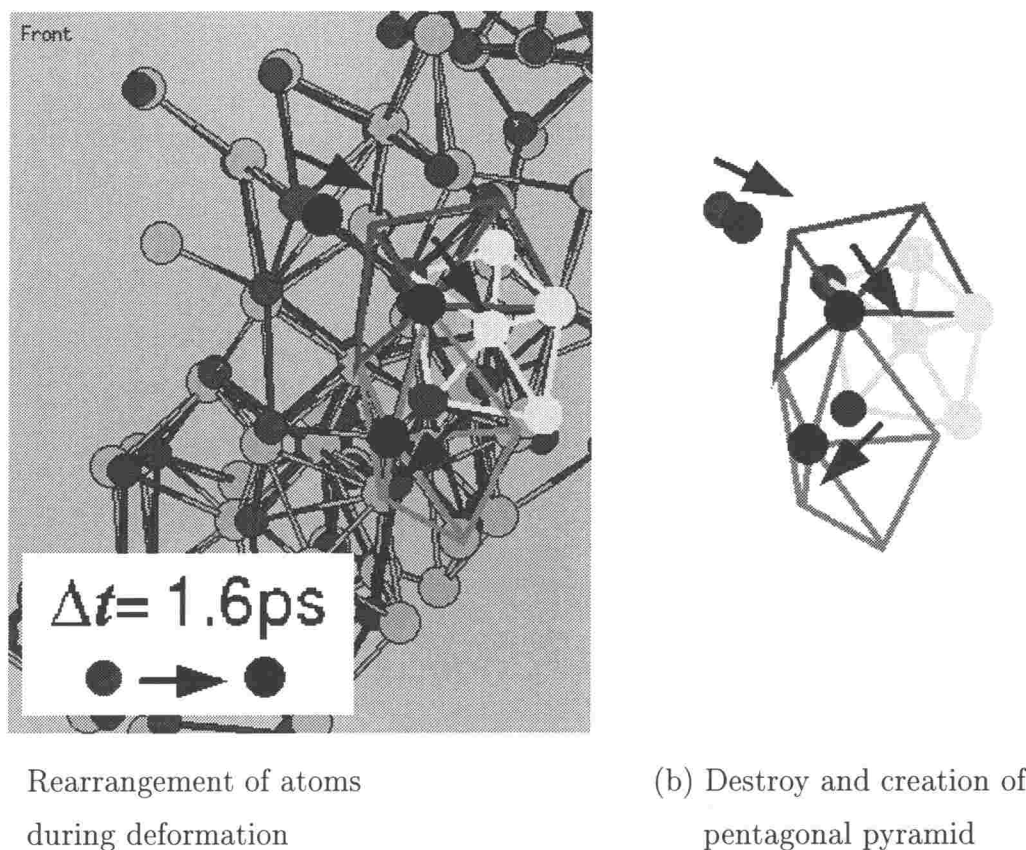


Fig. 4.21 Atomic rearrangement under deformation.

### 4.3 変形による原子構造変化が誘発する弾性定数と強度の低下

前節では、アモルファス構造体の引張変形の分子動力学シミュレーションを行ない、力学的特性の評価、および、内部構造変化の検討を行なった。得られた応力—ひずみ関係から、ひずみの増加に伴って応力は増加するが、ある最高荷重点を境にして、応力が低下することがわかった。これは、ある種の軟化現象として、理解することができ、そこでは変形に誘起された内部構造の変化(損傷)が基本セル全体としてみた巨視的な力学特性の変化を引き起こしていると考えられる。本節では、変形による内部構造変化としての損傷とその力学的特性の変化を関連づけるために、引張予荷を受けたアモルファス金属の弾性定数および降伏応力の変化と変形に伴う原子構造の変化との関連について検討する。

#### 4.3.1 変形の分子動力学解析

本節では、第3章で述べたbcc鉄の加熱・急冷シミュレーションの方法で第4.2節に述べた条件で、作成した3種類のモデルの中で、最も等方的な性質を有していると考えられる冷却速度  $\dot{T}_{\text{rq}} = -10^{13} \text{ K/s}$  で急冷したモデル、Model 3を用いて、検討を行なうこととする。



予負荷—除荷による材料モデルの生成  $y$  方向への引張変形による予負荷を受けた材料モデルを作るために、アモルファスモデル Model 3 の  $y$  軸方向への単軸引張変形シミュレーションの負荷経路の途中のいくつか点を除荷の開始点とし、引張変形を実現するために加えた基本セルの一辺の長さの変化に対する拘束とは逆向きの変化を拘束として加えて圧縮変形させることにより、除荷のシミュレーションを実施する。Fig. 4.22 は、負荷—除荷の過程のひずみと時間の関係を模式的に示したものである。ここでは、引張方向 ( $y$  方向) の応力をモニターし、応力が零になれば、除荷が終了したと判断し、圧縮変形のための基本セルの一辺の長さの拘束を解除して、まず設定温度 300 K の下で十分に緩和させた後、温度制御を行わずに、さらに十分に緩和する。様々なレベルで予負荷を受けた材料モデルを作るために、この過程をいくつかの除荷開始点に対して行なう。なお、ここでも、セルの応力、ひずみは、それぞれ、第 2 Piola—Kirchhoff の応力 (本節では、 $\sigma$  と表す)、および、Green—Lagrange のひずみ  $\epsilon$  により評価する。

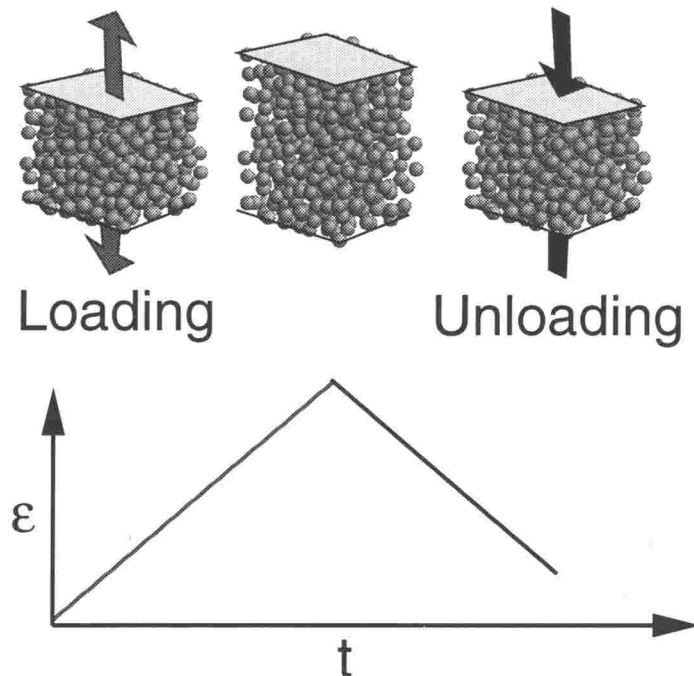


Fig. 4.22 Method of loading and unloading test by constraint of strain.

単軸・二軸変形シミュレーション 予負荷のレベルが、材料特性に与える影響、および、予負荷の方向に関係した異方性を検討するために、単軸および二軸の引張または圧縮再変形を与える。初期材料、および、予負荷を与えた後に除荷した材料に対して、ここでは、第 4.2.1 節で述べた方法による、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向への単軸変形シミュレーションに加えて、Fig. 4.23 に模式的に示すように、二軸変形シミュレーションを実施する。二軸変形のシミュレーションは、適当に基本セルの二辺の長さ (Fig. 4.23 で灰色で示している互いに向

かい合う2面の間の距離)を一定速度で変化させて、残りの一辺に垂直な面の(平均)応力が零となるように Parrinelo—Rahman のアルゴリズムで変形を制御することにより行なう。

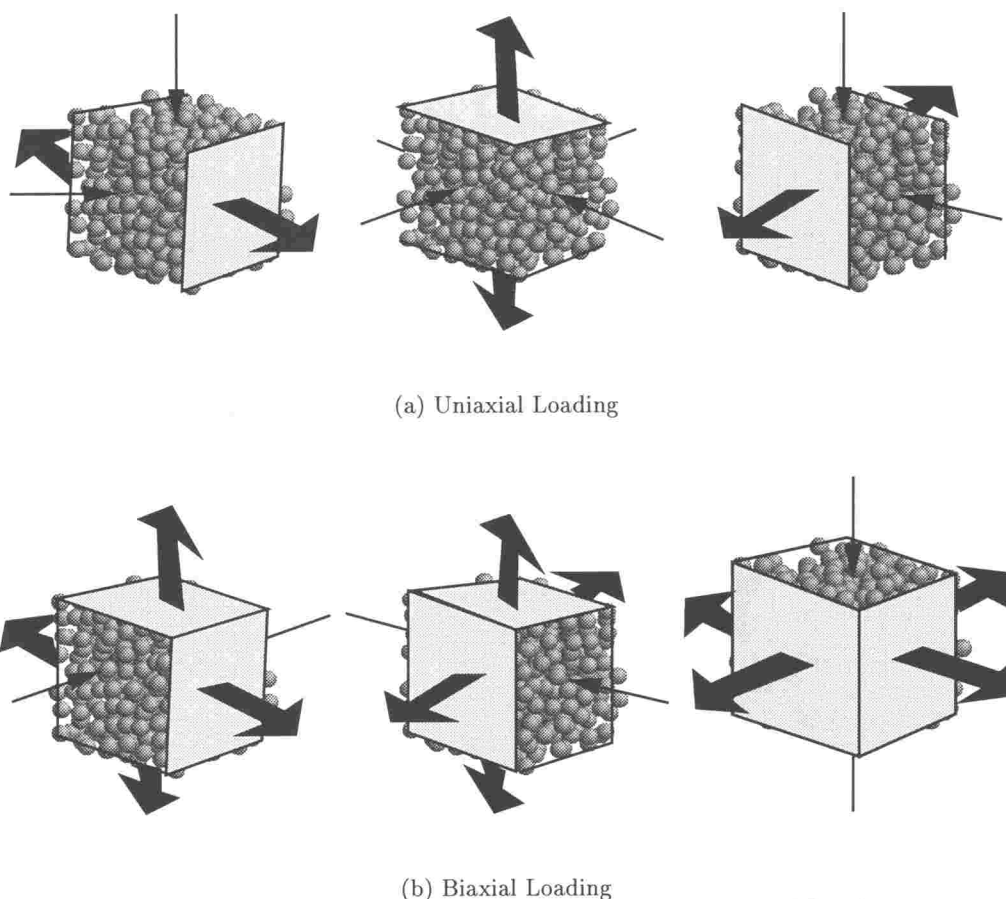


Fig. 4-23 Schematic figures for uniaxial and biaxial loading.

**降伏点の定義** これまで、単軸の引張負荷のシミュレーションでみてきたように、加工硬化特性を示さないアモルファス構造において最高荷重点は、顕著な内部構造変化を生じる大きな非弾性変形の開始点を意味し、強さをあらわすひとつの尺度であると考えられる。そこで、ここでは、この点を降伏点と呼ぶことにし、予負荷のレベルが異なる材料モデルに対する単軸の再負荷シミュレーションにおける降伏応力の値を評価する。一方、二軸の引張または圧縮再変形シミュレーションについては、単軸の最高荷重点の概念を拡張し、基本セルに働く応力成分から評価した主応力を $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ として、3つの主応力を成分とするベクトル $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ の大きさが極大となる点を降伏点と呼ぶことにする。

#### 4.3.2 弾性定数の解析

予負荷—除荷により作られた材料モデルに対する単軸の再変形の分子動力学シミュレーションにより得られる応力とひずみの時系列データから見かけの巨視的 Young 率が得られる。ここで、Young 率は、ひずみ $\varepsilon$ が0~0.04の間の応力—ひずみ曲線において、最小二乗

法を用いて直線近似したものの傾きから求める。その値と内部構造との関連を知る目的で以下の2種類の異なる方法で計算される Young 率を評価する。

**原子弾性定数と巨視的弾性定数** まず、各々の材料モデルに対して平衡状態での分子動力学解析により原子弾性定数および基本セル全体の巨視的弾性定数を調べる。巨視的弾性定数は、一様なひずみに対するポテンシャルエネルギーの曲率として定義されるとする。この定義では、セル全体の巨視的弾性定数は、原子 $\alpha$ の原子弾性定数 $^{(13)}C_{ijkl}^{(\alpha)}$ の加算平均(複合則)として評価されることを意味する。引張方向の Young 率は、この巨視的弾性定数から計算される。

**不均質線形弾性体としての検討** 一方、内部に不均質な構造を有する材料においては不均一なひずみ分布が生じるので、均一なひずみを仮定した複合則は一般には成立しない。そこで、各材料モデルを不均質線形弾性体とみなし、その巨視的な弾性特性を力学的および幾何学的に整合性のとれた形で評価するため、具体的に次のような有限要素法(FEM)による解析を行なう<sup>(14)</sup>。基本セルを連続体とみなし、512個の8節点ソリッド要素で分割し、要素の弾性特性を要素重心に最も近い位置に存在する原子弾性定数によって与え、引張軸に垂直な面上の節点に、せん断自由の条件の下で引張方向変位を与えて解析する。解析結果の荷重—変位関係から巨視的 Young 率を求める。

### 4.3.3 解析結果

#### 予負荷—除荷による非弾性変形

$y$  軸方向への引張変形シミュレーションの結果得られた応力—ひずみ曲線と負荷経路途中に設けた除荷開始点 A, B, C, D, E, および、除荷経路を Fig. 4-24 に示す。また、点 A, B, C, D, E の応力, ひずみを Table 4-9 に示す。点 A, B, C, D, E で、除荷した結果、得られたモデルを、それぞれ M1, M2, M3, M4, M5 とする。これらは、それぞれ、弾性範囲内、最高荷重点直前、最高荷重点直後、最高荷重点後さらに変形を与えた場合、最高荷重点後のさらに大きな変形を与えた場合となっている。Fig. 4-25 は、それぞれの材料モデルを生成したときの負荷—除荷の過程を実線で、その後の緩和過程を記号“○”で示している。なお、比較のため予変形を受けていない初期構造を M0 と呼ぶことにし、併せて検討する。

Fig. 4-24 と Fig. 4-25 から、点 A, B, C で除荷した場合には残留ひずみはほぼ零である。一方、点 D, E で除荷した場合には、大きな残留ひずみが生じ、大きな予負荷を与えることによって顕著な内部構造変化を生じることがわかる。アモルファス金属の特徴の一つとして擬弾性的性質が結晶金属より顕著であることが挙げられる<sup>(15)(16)</sup>。点 C で除荷した場

合は最終的には、ほぼ初期状態に戻ってはいるが、除荷直後は、負荷時の曲線とは異なったパスを経由しており、一般に、擬弾性が、応力により不安定原子が変位するためであると理解されている<sup>(17)</sup>ことから、このC点を境に、内部構造変化が生じていると考えるよい。

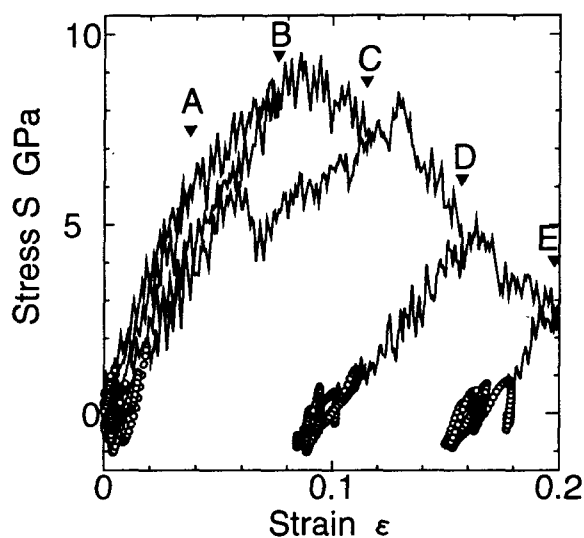


Fig. 4-24 Stress-strain diagram (loading and unloading).

Table 4-9 Materials created by unloading.

Model	Unloading point		
	Strain $\epsilon$	Stress $\sigma$ GPa	Point on loading path
M0	0.0000	0.00	Original point
M1	0.0373	6.0	A
M2	0.0760	8.4	B
M3	0.1160	7.5	C
M4	0.1573	4.6	D
M5	0.2000	3.0	E

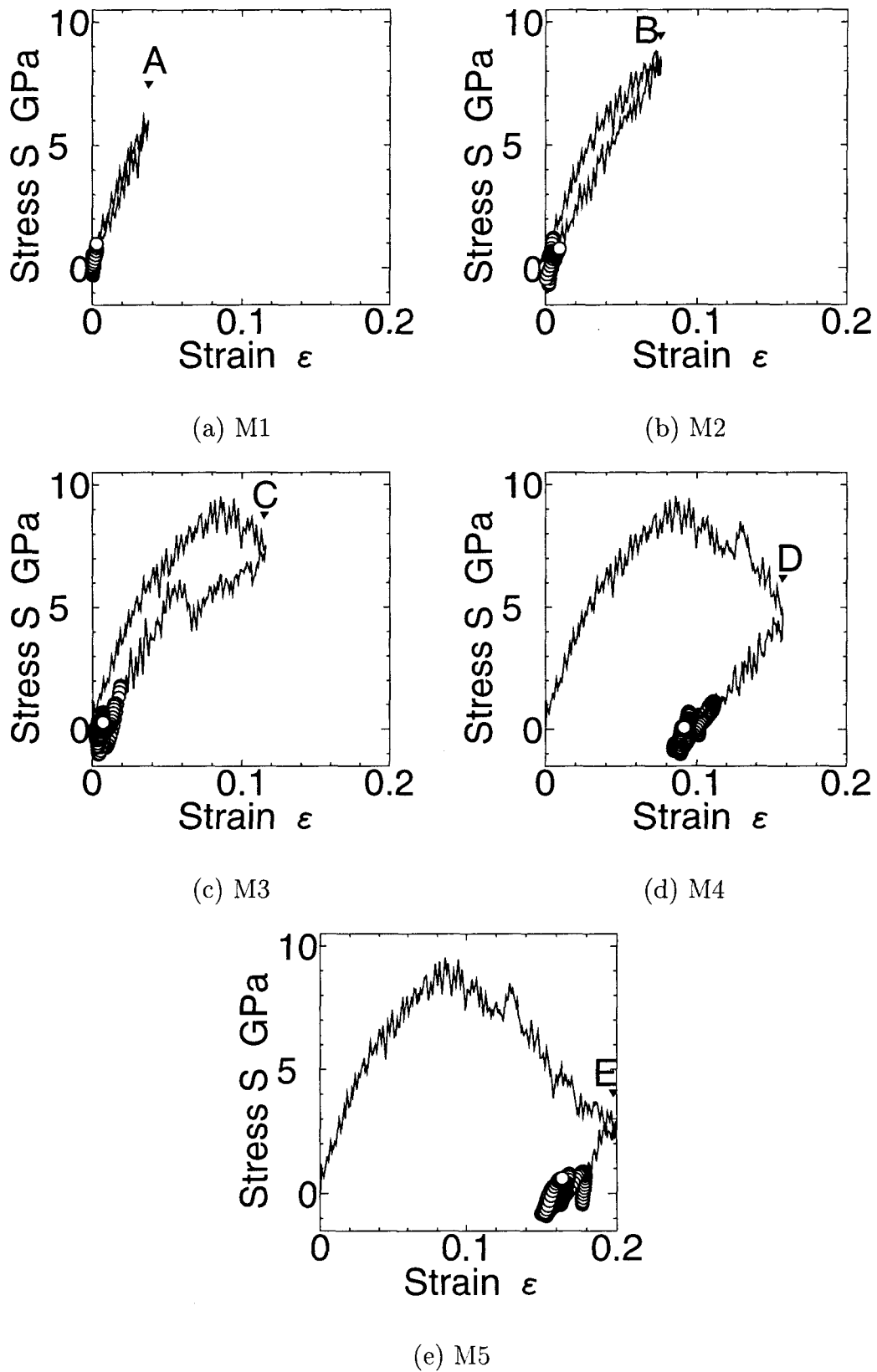


Fig. 4-25 Making various reloading-models which damaged various levels. Solid lines mean the calculation of deformation (loading and unloading), circle marks means calculation of relaxation.

負荷—除荷時のポテンシャルエネルギーの変化を，Fig. 4-26 に示す．負荷によりポテンシャルエネルギーは上昇，除荷によって減少するが，点 A, B, C で除荷した場合には，ポテンシャルエネルギーの値が初期構造の値とほぼ等しくなり，モデル M1, M2, M3 は初期の構造 M0 と同程度力学的に安定であるといえるが，点 D, E で除荷した，M4, M5 ではポテンシャルエネルギーの値は，初期構造 M0 に比べて大きく，構造が不安定な別の準安定構造に変化したことがわかる．

さらに，体積の変化を，Fig. 4-27 に示す．予負荷時に最高荷重点までは体積は増大するが，除荷によって体積は減少し，Table 4-10 に示すように，生成された材料モデルの体積はいずれも初期状態 M0 の体積とほとんど一致していることがわかる．原子構造からは，数密度が極端に小さい領域は見当たらず，M4, M5 のポテンシャルエネルギーが高い理由は，ボイド状の欠陥などの発生に伴う表面エネルギーの増加に起因するものではなく，密な状態での原子配列の構造変化にあると考えられる．

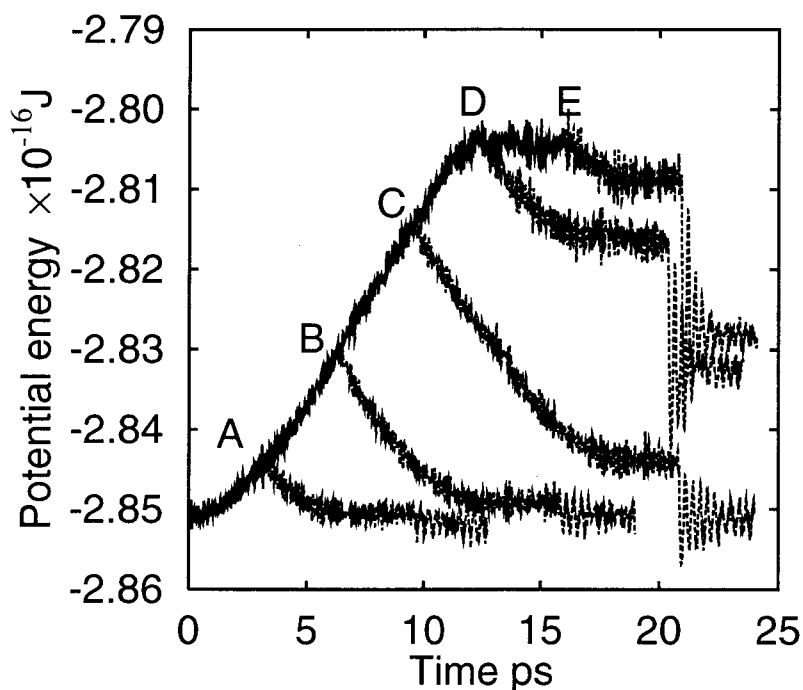


Fig. 4-26 Change of potential energy for each model during processes of loading and unloading.

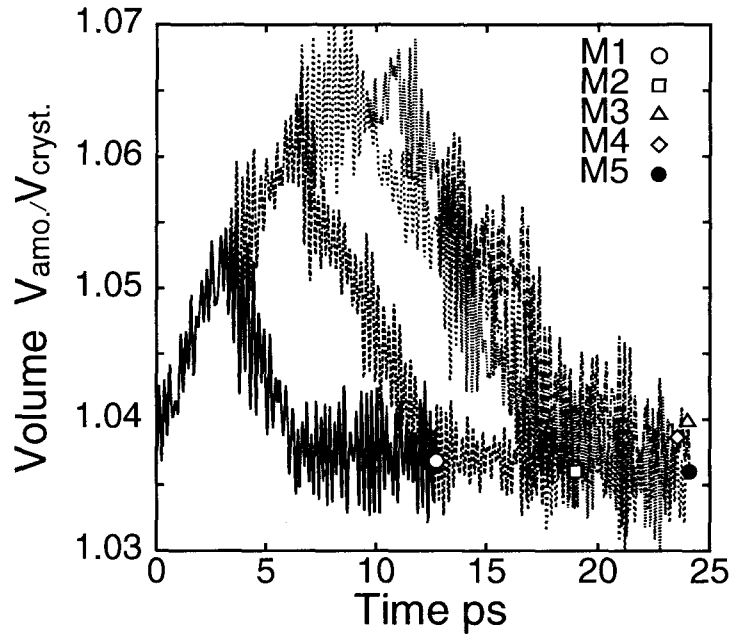


Fig. 4.27 Change of volume for each model during processes of loading and unloading.

Table 4.10 Average of volume.

Model	Volume $V_{\text{Amorphous}}/V_{\text{Crystal}}$
M0	1.0355
M1	1.0373
M2	1.0370
M3	1.0356
M4	1.0364
M5	1.0384

#### 弾性定数の評価

材料モデル M0~M5 に対する引張再負荷時の、応力—ひずみ関係を Fig. 4.28 に示す。ここで、

(I) 単軸引張再変形の MD 計算を行なった結果得られた応力—ひずみ関係 (折れ線)。

を検討するために、以下の各方法で計算される応力—ひずみ関係;

- (II) 内部の個々の原子の初期正規化座標 $s_{a0}$ の値は変化せず、セルの形状のみが、初期のセル形状(状態行列 $\mathbf{H}$ )から、(I)のMD計算において得られた幾つかの時刻でのセルの形状(状態行列 $\mathbf{h}$ )に変化したと仮定して、仮想的な均一変形を実現した時の応力—ひずみ関係(小さい記号“ $\Delta$ ”, “ $\bullet$ ”, “ $\circ$ ”, “ $\blacksquare$ ”, “ $\square$ ”, “ $\blacktriangle$ ”(それぞれ, M0, M1, M2, M3, M4, M5 に対応している.)).
- (III) 4.3.2節で述べた平衡状態のMD計算により求めたセル全体の巨視的弾性定数をもとに計算した応力—ひずみ関係(実直線).
- (IV) 不均質弾性体のFEM解析により求めた応力—ひずみ関係(破線).

を併せて示す.

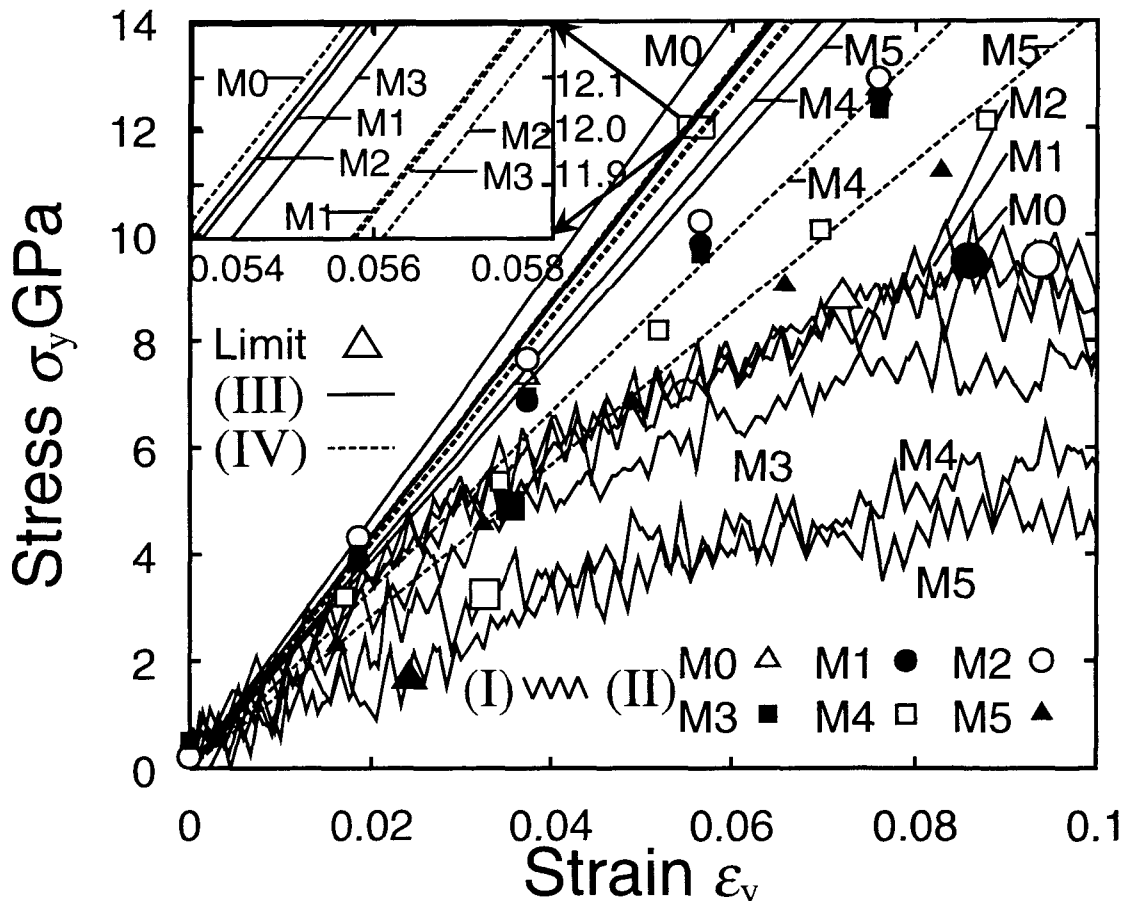


Fig. 4.28 Stress-strain relationship for MD results, elastic constants defined by some modeling((II)~(III)) and FEM modeling, and elastic limit.

特に、(I)、(III)、および、(IV)の違いの検討を容易にするために、Fig. 4.29に各材料モデルごとの応力—ひずみ関係を示している。



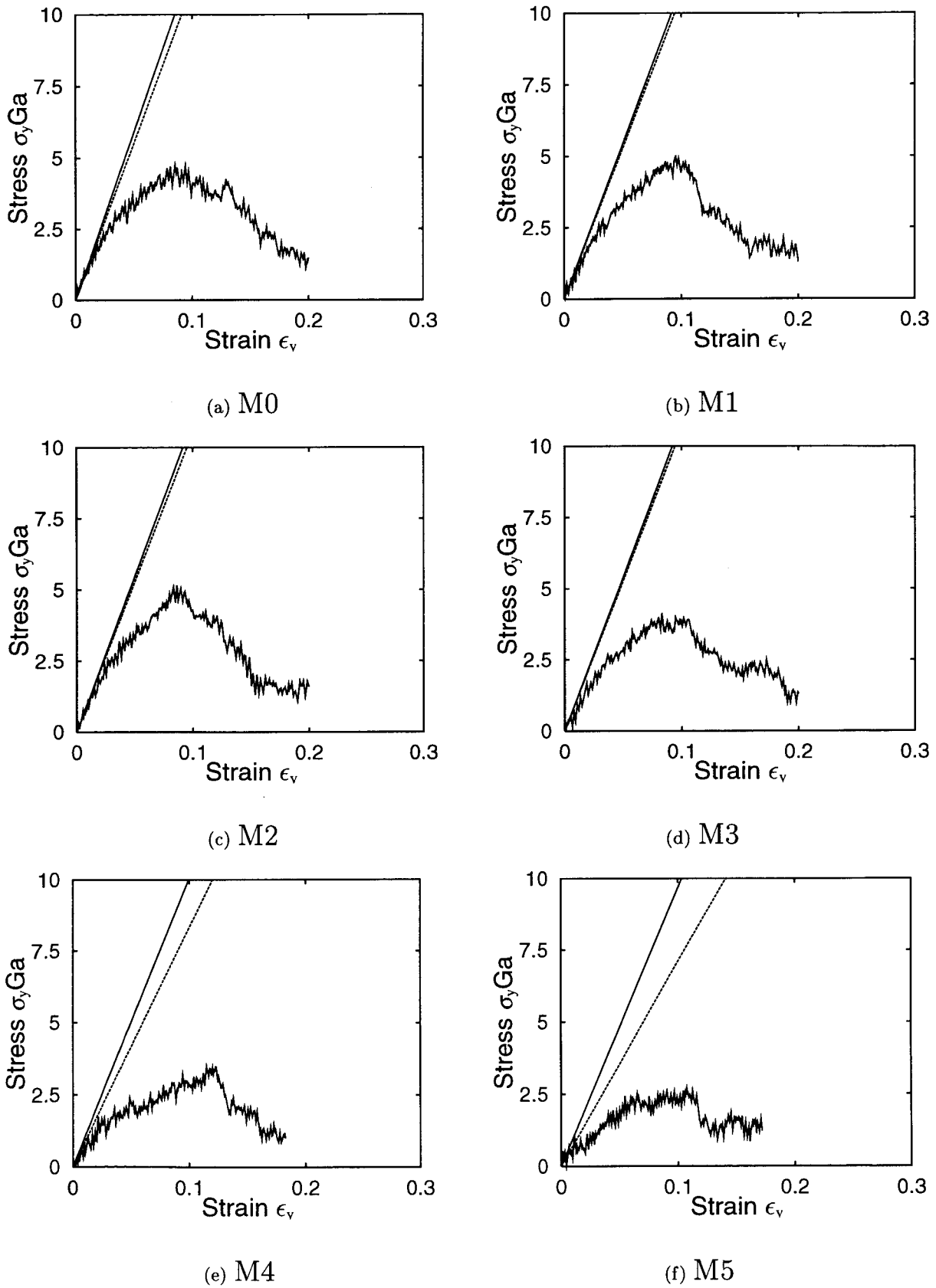


Fig. 4.29 Stress-strain Relation (Reloading).

(I), (II), (III), (IV)の各方法の結果それぞれに対して、材料モデルM0および予負荷—除荷によって残留ひずみがほとんど零であったM1, M2では、初期の縦弾性係数はほぼ同一であるとみなせるが、M3, M4, M5の順に予負荷のレベルが大きくなるにつれて、縦弾性係数の値(剛性)が小さくなっていることがわかる。しかしながら、(III)では、その縦弾性係数の減少の割合は、(I)のそれに比べて小さく、M0~M3に比べ、M4, M5が極端に剛性が低下しているという(I)の傾向を十分に説明しているとはいえない。一方、(IV)は、(I)の傾向を表現している結果が得られている。

そして、(III)と(IV)を比較するとM0~M3ではほぼ同じ縦弾性係数で一致しているが、M4, M5ではその差が顕著である。これは、初期のアモルファス構造においては、複合則が仮定できるが、過度に予負荷により構造が変化した材料モデルM4, M5ではもはや複合則で力学的特性を的確に表現できなくなっていることを意味している。

また、(I)と(II)は、M0~M3では、小さい変形の範囲で良く一致しているが、変形が大きくなった時には、その差が顕著になっていると考えられる。これは、小さい変形の時には均一とみなせる変形が起こっていて、変形が大きくなると原子の非弾性的な組み換えが生じるためと考えられる。一方、M4, M5においては、小さい変形の範囲で、すでに(I)と(II)の差が大きく初期段階で局所的な剛性の違いによると考えられる原子の不均一変形が生じていることがわかる。一方、MD解析の結果(I)は、低応力域では、材料モデルM0, M1, M2においては、(III), (IV)と良い一致を示すが、材料モデルM3, M4, M5では、(IV)に比べて剛性が低いという結果が得られている。これは、応力—ひずみ関係が見かけ上線形とみなせる領域で、原子の不均一な変位や配列の変化が生じていると考えられる。このことを詳細に検討するために、次項で平均二乗変位による検討を行なう。

平均二乗変位を用いた弾性限の検討 材料モデル M0 から M5 に対して、 $y$  方向に引張—除荷を加えて、除荷の開始点のひずみを徐々に大きくした計算を行ない、平均二乗変位の変化を調べる。Fig. 4-30(a) のように除荷後の残留ひずみが 0.01 以下で、かつ、平均二乗変位の値の除荷後と負荷時の最初のピーク値との差が  $0.001a^2$  以下である場合を弾性とみなし、Fig. 4-30(b) のように、その条件を満たさなくなった範囲を、弾性限界 (非可逆変形の開始点) とする。

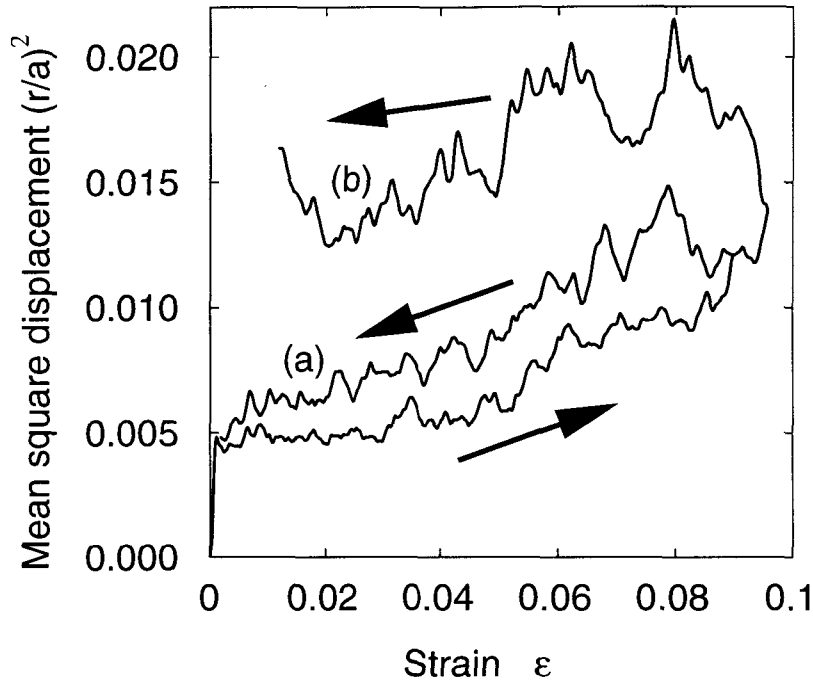


Fig. 4-30 Rule of definition elastic limit by M.S.D..

Table 4-11 Mean square displacement (loading and unloading).

Model	Maximum strain in elastic region $\epsilon$	
	M1	0.086
M2	0.094	0.0119
M3	0.035	0.0072
M4	0.033	0.0061
M5	0.024	0.0082

Table 4-11 に、材料モデルに対し、平均二乗変位を用いて求めた弾性限界を示す。さらに、これらの結果を、材料モデル M0, M1, M2, M3, M4, M5 に対して、それぞれ、“ $\Delta$ ”、“ $\bullet$ ”、“ $\circ$ ”、“ $\blacksquare$ ”、“ $\square$ ”、“ $\blacktriangle$ ”で、Fig. 4-28 に記入している。これらは、先の応力—ひずみ関係を示す記号と区別するために、より大きい記号で示している。この結果から、M0, M1, M2 では、弾性限界は最高荷重点近くで、弾性範囲が大きいものに対し、M4, M5 では、極端に小さくなっていることがわかる。

原子弾性定数とその行列式の分布 予負荷による構造の変化を検討するために、材料モデル M0~M5 について、個々の原子弾性定数を評価する。引張方向 ( $y$  方向) の特性に最も密接に関連する原子弾性定数の成分  $C_{222}^{(\alpha)}$  の値の原子ごとの分布の代表例を、系の全原子に対して白抜きの棒グラフで、また、後の考察のために (0, 0, 12, 0) 多面体の中心原子に対して灰色塗りの棒グラフで Fig. 4-31 に示す。図では、2 例しか示していないが M0 から M5 と予負荷のレベルが大きくなっても、全原子に対する分布の形態とその平均値 (すなわち、複合則により求めたセル全体の巨視的弾性定数) はほとんど減少しないことがわかる。このことは、Fig. 4-28 で (III) の直線の傾きが材料モデルによらずほぼ一定であることを意味する。

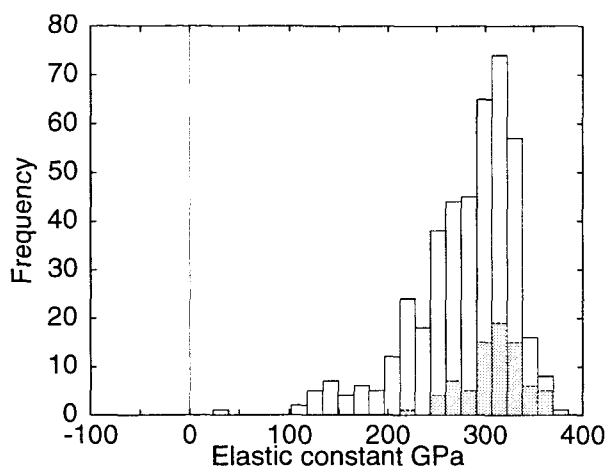
一方、原子ひとつひとつの応力—ひずみ関係を

$$\{\sigma\} = [C] \{\varepsilon\} \dots\dots\dots(4.1)$$

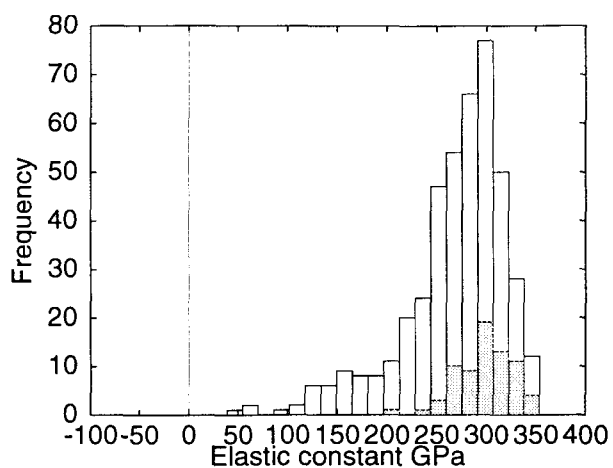
で表現した場合の

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & Sym. & & & C_{66} \end{bmatrix} \dots\dots\dots(4.2)$$

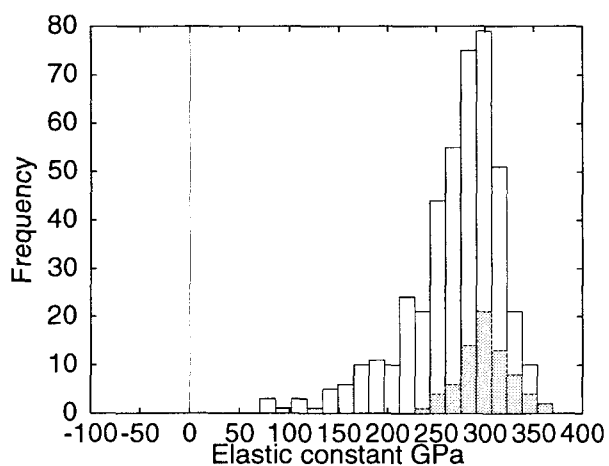
で表される、原子弾性定数行列  $C$  の行列式の値について、Fig. 4-31 と同様に原子ごとの分布を Fig. 4-32 に示す。ここで、Voigt の表記を用いている。行列式の値が小さいと剛性が低く、不安定であることを示していると考えられるが、Fig. 4-32 で明らかのように、予負荷のレベルが大きくなるにつれ、剛性の高い (0, 0, 12, 0) Voronoi 多面体の中心原子が減少し、それに伴い、行列式の値が小さい、すなわち、力学的に不安定な原子の個数が増していることがわかる。その傾向は、予負荷レベルの大きな、M4 および M5 において顕著であり、Fig. 4-29 で、M4, M5 において、FEM 解析の結果および MD 解析の結果得られた応力—ひずみ関係が、複合則から大きくずれて、弾性係数が低下している直接的な理由は、20 面体クラスターの崩壊によって、行列式の値が零に近い不安定な原子の個数が増大したことによると考えられる。



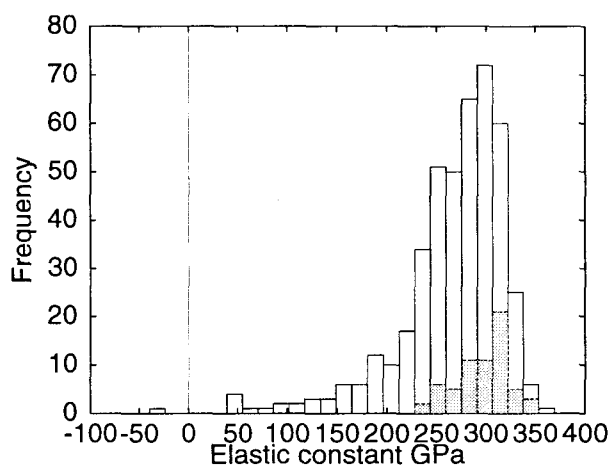
(a) M0



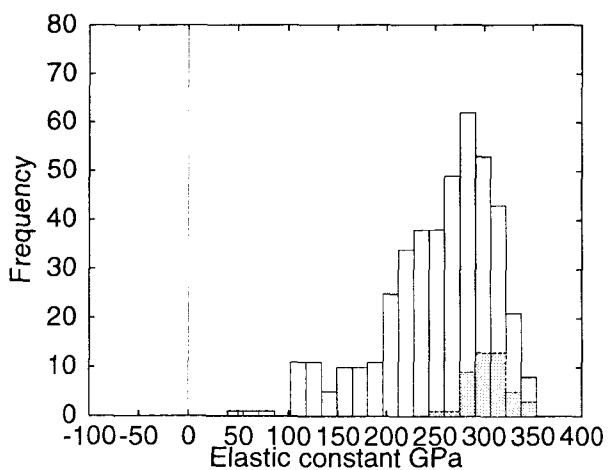
(b) M1



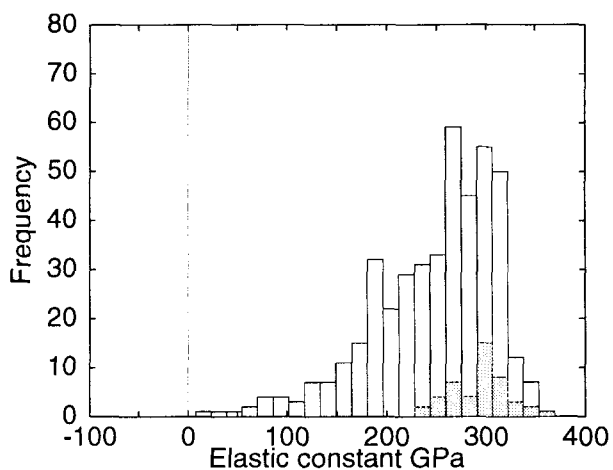
(c) M2



(d) M3

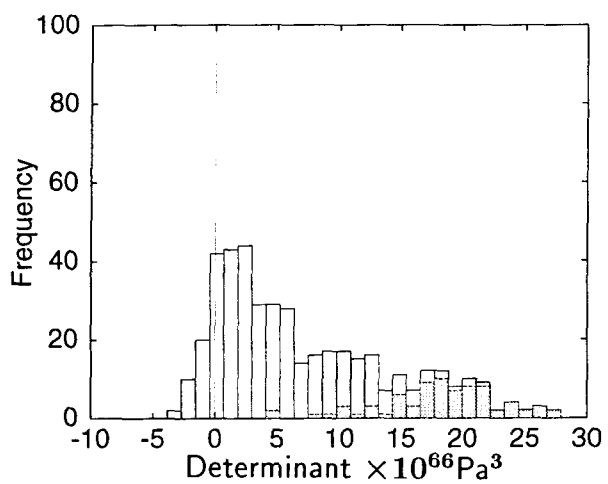


(e) M4

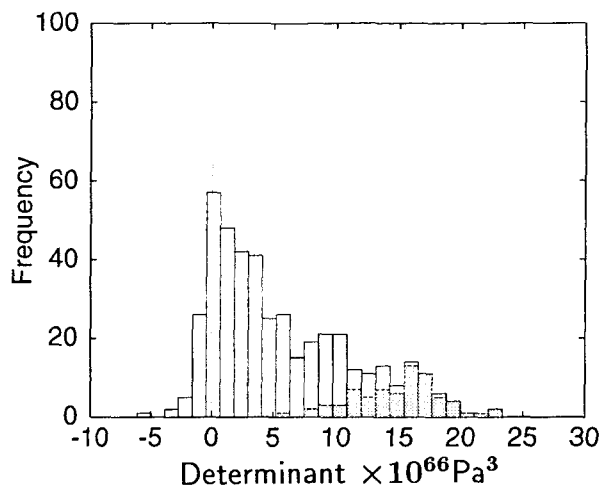


(f) M5

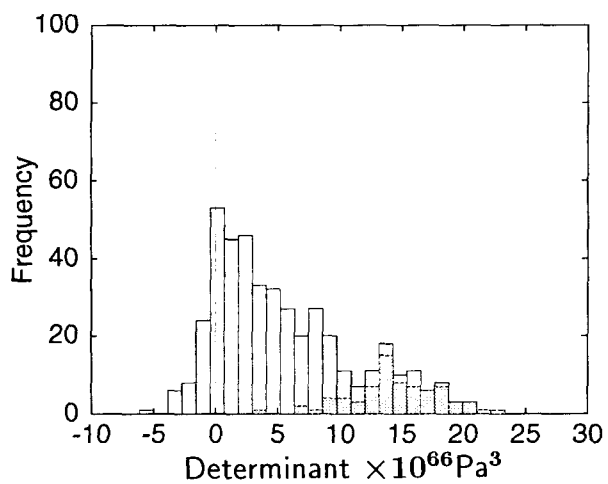
Fig. 4-31 Component  $C_{2222}^{\alpha}$  of atomic elastic constant.



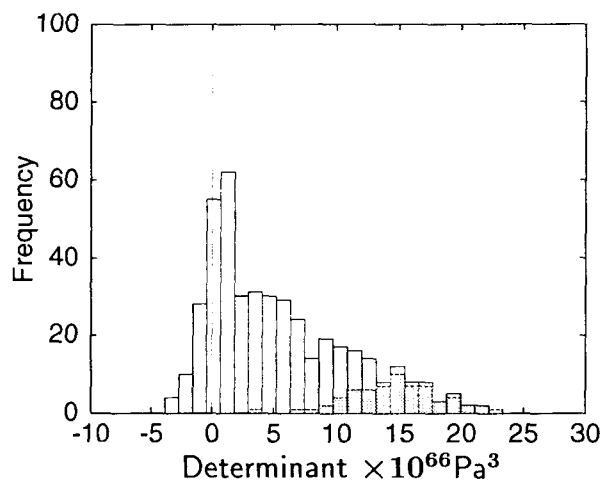
(a) M0



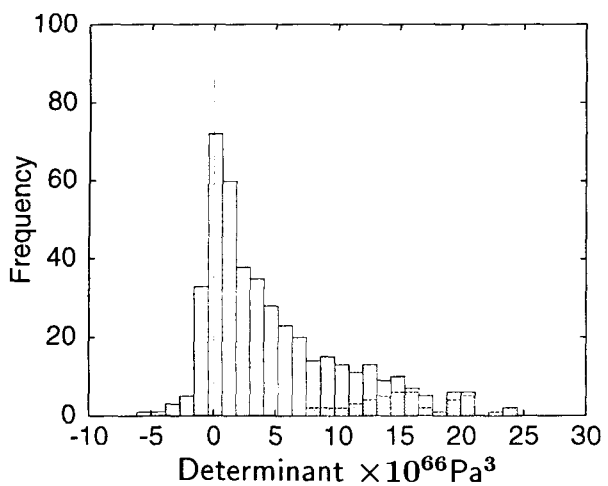
(b) M1



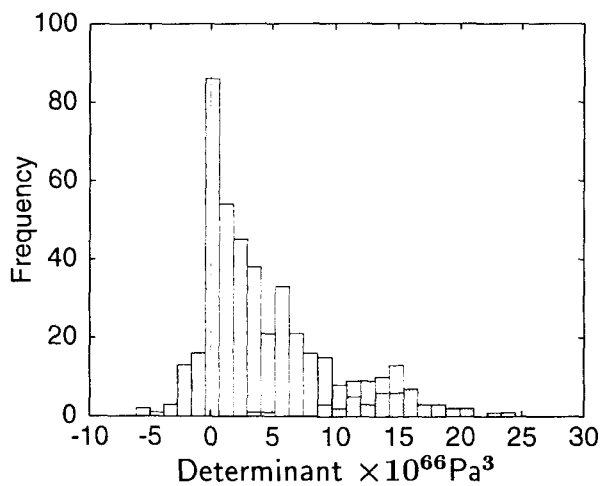
(c) M2



(d) M3



(e) M4



(f) M5

Fig. 4.32 Determinant of the atomic elastic constants matrix  $|C|$ .

### 単軸および二軸引張荷重の再負荷時の特性

II面上の降伏曲面 初期材料 M0, および, 予負荷を受けた材料モデル, M1~M5 に対し, 単軸および二軸の引張および圧縮再変形を行なう. 単軸引張再負荷の場合については, Fig. 4.29 にすでに示している. 単軸圧縮再負荷の結果を結果を, 予負荷—除荷の過程とともに Fig. 4.33 に示す. また, この結果得られる降伏点<sup>2</sup>を Table 4.12 に示す. 引張の場合, 再負荷時の応力—ひずみ関係は, 除荷時のものとほぼ一致し, 先に述べたように, 材料 M4 および M5 では, 初期の Young 率が減少する結果が得られているが, 圧縮の場合にも, 評価された Young 率の値は引張変形時とほぼ一致し, 引張変形と同様に, 材料 M4 および M5 で, Young 率は減少する. これらの結果から, 引張予負荷により材料 M4 および M5 内部構造に生じた損傷は, 引張方向に対する一方向の損傷ではなく, 予負荷が圧縮方向にも同じように影響していることが分かる. また, 全てのケースを通じて, 圧縮変形に対する結果得られた降伏応力 (応力の絶対値の最大値) は, 引張変形に対する結果と比べると大きな値となった.

次に, 二軸引張変形の場合について検討する. この場合, 二軸の方向ではセルの軸方向の変形速度を 0, 5, 10, 20 m/s の組合せで変化させる. このとき, 残りの一軸は軸に垂直な面にはたらく圧力一定となるように変動する. Fig. 4.34 は, 二軸変形時の典型的な応力の変化 (法線方向成分とせん断成分) を示したもので, 降伏点近傍では応力のせん断成分は軸法線方向成分に比べてその値が無視できると考えられる. いずれのケースにおいても概ねこのような近似を適用することが可能であることが確認できたので, ここでは, 2つの変形方向に垂直な面の法線方向の応力と, 残りの一軸に垂直な面の法線方向応力である  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  を, 主応力  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  とみなすことにする.

Table 4.12 Stress and strain at maximum loading points.

Model	Tencil direction					
	X axis		Y axis		Z axis	
	$\epsilon$	$\sigma$	$\epsilon$	$\sigma$	$\epsilon$	$\sigma$
Initial	0.0693	8.79	0.0916	9.22	0.1032	8.36
0	0.0679	8.57	0.0979	9.69	0.1129	9.00
1	0.0743	8.57	0.0986	9.77	0.1000	9.82
2	0.0886	9.43	0.0886	8.15	0.1621	8.87
3	0.0586	6.52	0.1505	3.26	0.0129	6.95
4	0.1086	6.43	0.2704	3.47	0.3143	3.47

<sup>2</sup>p.111 の”平均二乗変位を用いた弾性限の検討”において, 平均二乗変位の変化を調べることによって, 除荷によって完全に元通りの原子配置にもどる範囲を弾性限として考えたが, アモルファス構造において, その範囲は極めて小さい. ここでいう降伏応力は, 先に定義したように, 弾性限とは異なることに注意する.

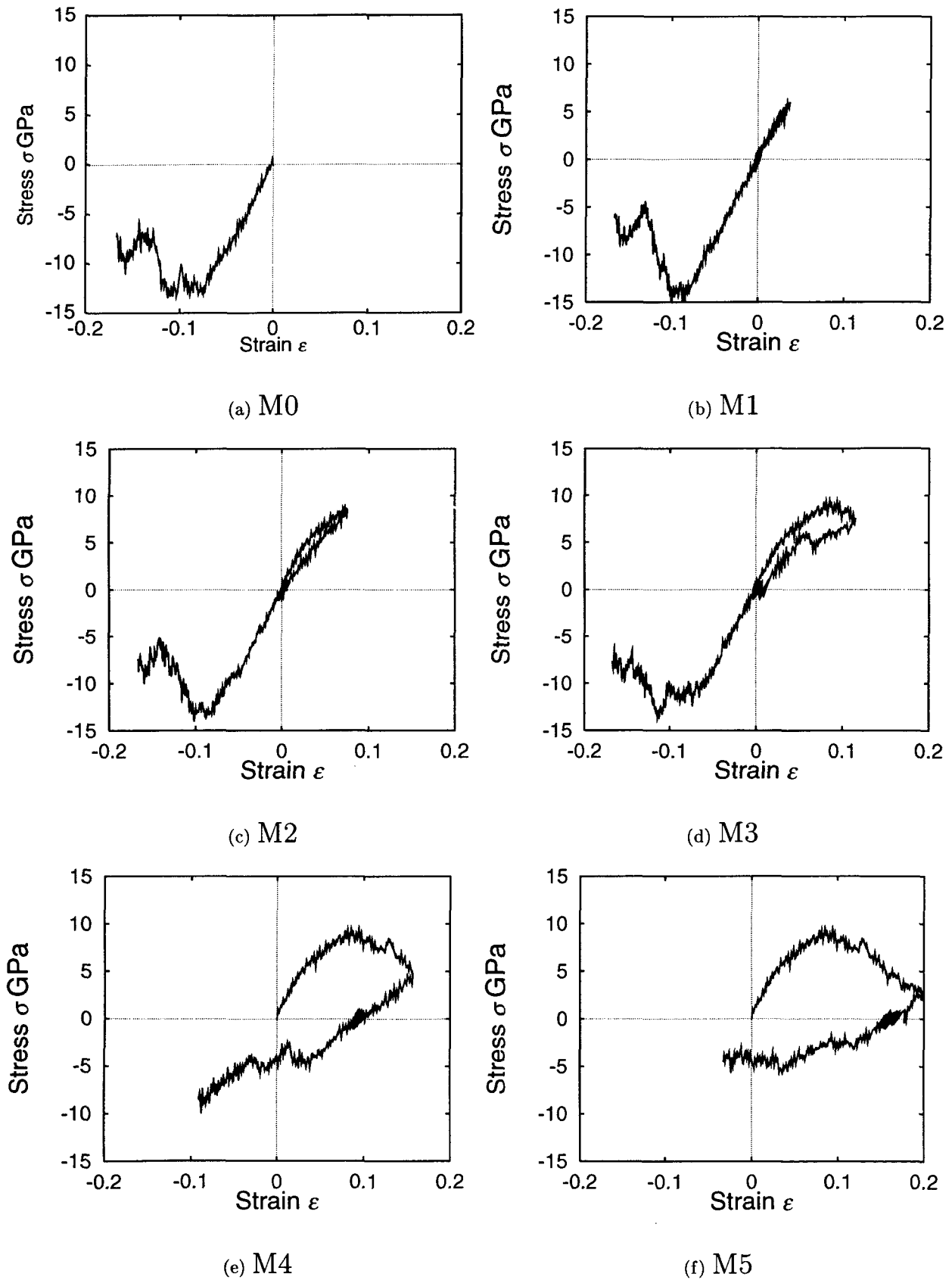


Fig. 4.33 Stress-strain relation for uni compress loading.



Fig. 4-35, および, Fig. 4-36 は $\Pi$ 面に現れる応力負荷経路をいくつかの例を示したものである. シミュレーションは変形を与えることにより行なっているため, 必ずしも変形量と応力は比例しない. 単軸変形の場合には, 単軸負荷になっていること, 2軸変形の場合には, 降伏応力付近で負荷方向が変化し, 比例負荷でなくなることがわかる.

このような結果をもとに, 前述の方法で降伏点を評価し, 得られた降伏点の応力状態を $\Pi$ 面にプロットした結果をそれぞれ Fig. 4-37, Fig. 4-38 に示す.  $\Pi$ 面上の中心からの半径は, 相当応力  $\sigma_{eq} = \sqrt{3J_2}$  ( $J_2$ は偏差応力の第二不変量) を意味している.

引張および圧縮いずれの場合に対しても, 材料 M1~M3 では降伏曲線は $\Pi$ 面上ではほぼ真円であり, 等方的であるが, 材料 M4, M5 では, 予負荷を受けた  $y$  方向の減少が著しく, 材料全体が非等方的に損傷を受けていることがわかる. 引張および圧縮いずれの場合に対しても, 降伏点を滑らかに結んだ線である降伏曲線は, 材料 M1~M3 では $\Pi$ 面上ではほぼ真円であり, 等方的で, von Mises の降伏条件に近い基準で降伏すると考えられるが, 材料 M4, M5 では, その降伏曲線は全般的に小さくなっており, 特に, 予負荷を受けた  $y$  方向の減少が著しく, 材料全体が非等方的に損傷を受けていることがわかる. また, 圧縮と引張を比較すると, 圧縮時の方が降伏曲線が大きいことが分かる.

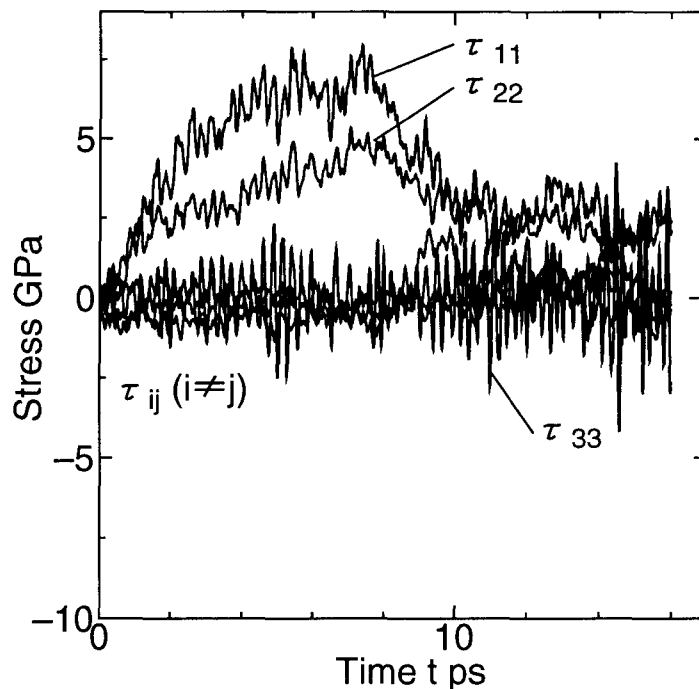


Fig. 4-34 Shear stress under bi-axial loading for Model M4.

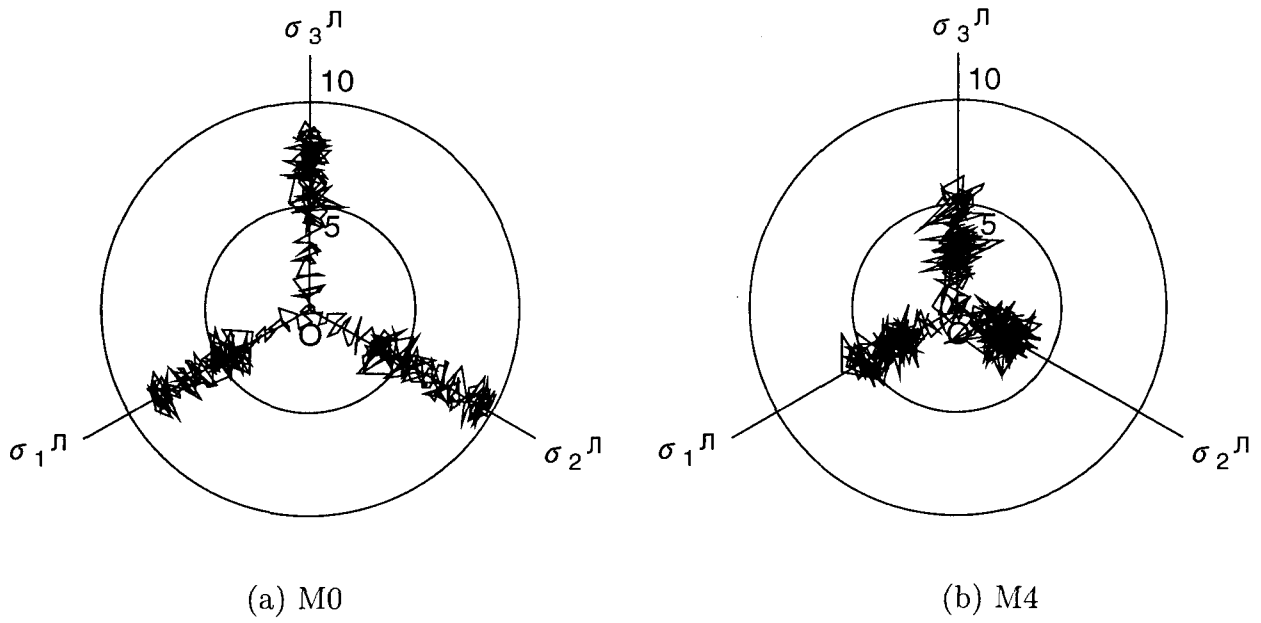


Fig. 4-35 Loading path under uni-axial loading.

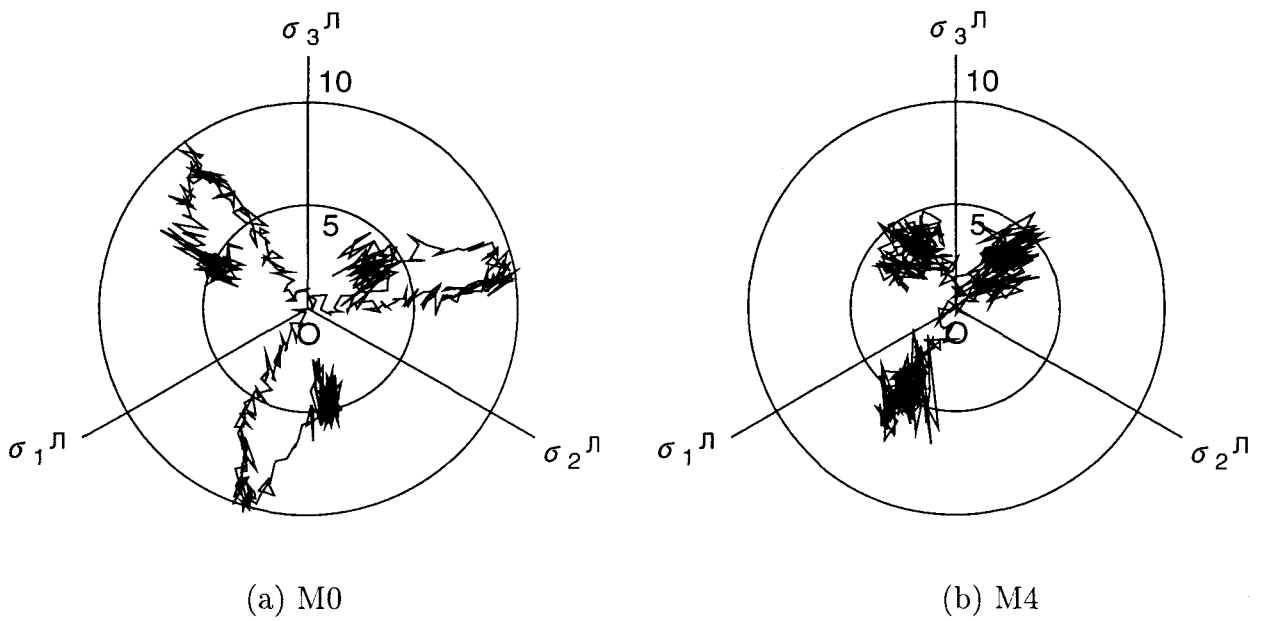


Fig. 4-36 Loading path under bi-axial loading.

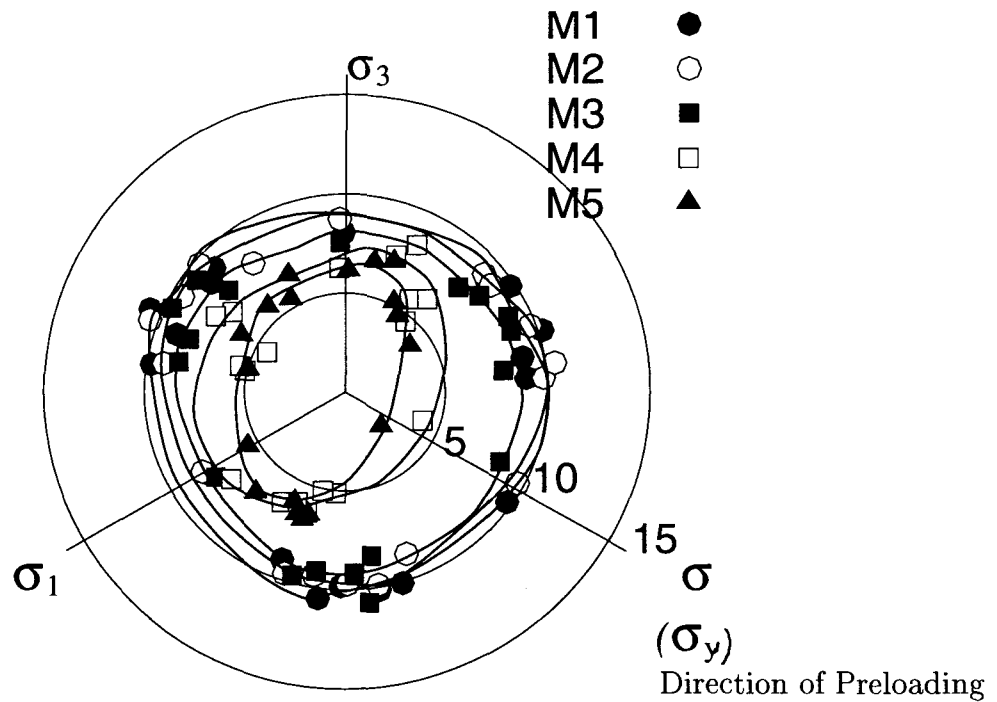


Fig. 4-37 Yield curve on  $\Pi$  plane (tensile loading).

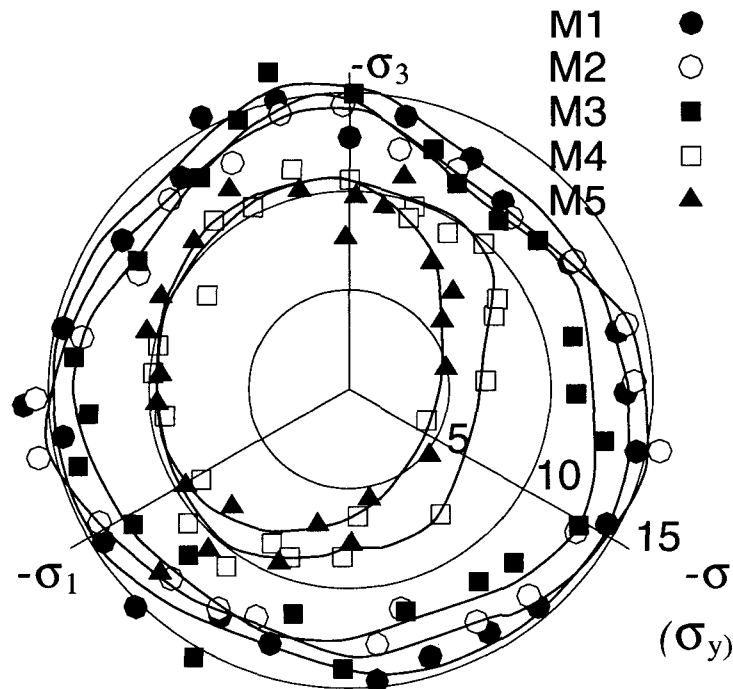


Fig. 4-38 Yield curve on  $\Pi$  plane (compress loading).

降伏応力の静水圧応力依存性 Fig. 4-39は、降伏時の応力状態を、静水圧応力 $\sigma_m$ と相当応力 $\sigma_{eq}$ の関係として表示している。この結果、静水圧応力の影響は顕著で、引張再変形を与える場合と圧縮再変形を与える場合とを比較すれば圧縮再変形を加えた場合の方が、降伏応力は大きく、負の静水圧応力下では強度が増す結果が得られている。

これらの結果の定性的な概略図を Fig. 4-40 に示すが、図から分かるように、平均応力が大きくなると、降伏応力は減少する傾向にあり、結果的に、降伏曲面は、損傷を受けたモデルでは、内側に小さくなる。

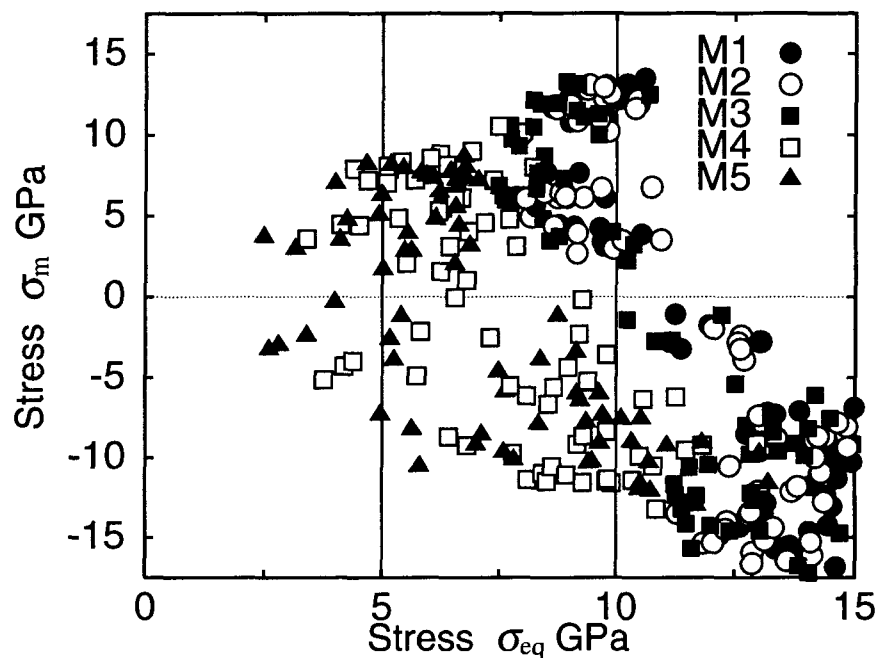


Fig. 4-39 Hydrostatic stress–equivalent stress.

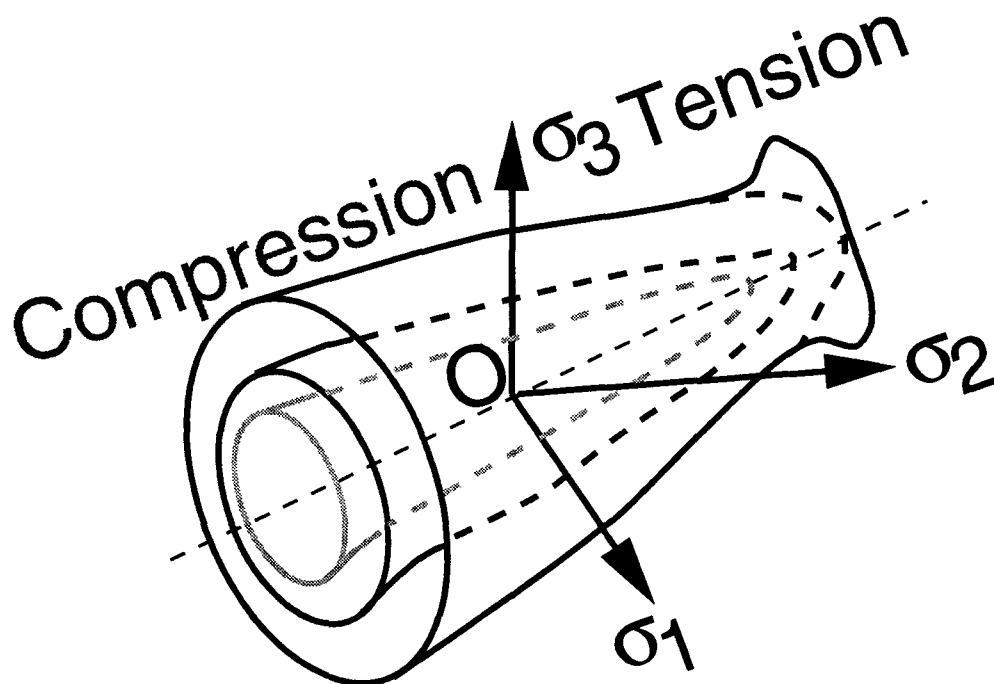


Fig. 4-40 Schematic figure of yield surface.

## 変形に伴う原子構造の変化—Voronoi 多面体解析による検討—

除荷後の Voronoi 多面体解析 (0, 6, 0, 8), (0, 4, 4, 6), (0, 0, 12, 0) 多面体および、5 角形面を 6 つ以上有する多面体 ( $n_5 \geq 6$ ) のそれぞれについて、個数を総原子数で除したものを Table 4-13, および, Fig. 4-41 に示す. ここで, (0, 6, 0, 8), (0, 4, 4, 6) 多面体は, bcc 結晶構造において出現頻度の高い多面体であり, 一方, 多面体の 5 角形面は, 並進対称構造をとりえない 5 回対称構造に関連しており, アモルファスの短距離秩序を特徴づけているので, 5 角形面を多数持つ多面体が多い構造は, 並進対称性が欠如していることを意味する. 特に (0, 0, 12, 0) 多面体は, アモルファス構造中に多数みられる 13 原子 20 面体構造の中心原子の多面体である.

Table 4-13 Number of Voronoi polyhedra.

Model	(0, 4, 4, 6)	(0, 6, 0, 8)	(0, 0, 12, 0)	$n_5 \geq 6$
M0	0.012	0.000	0.157	0.928
M1	0.014	0.000	0.148	0.928
M2	0.012	0.000	0.155	0.938
M3	0.035	0.000	0.104	0.875
M4	0.042	0.000	0.044	0.843
M5	0.035	0.000	0.062	0.852

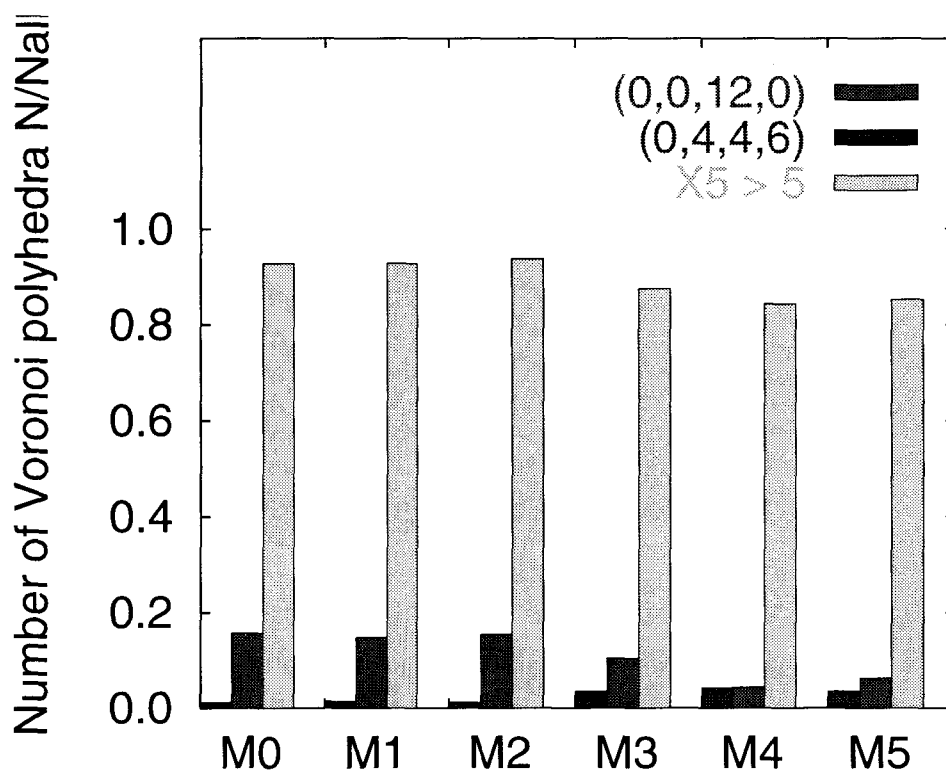


Fig. 4-41 Compare the number of Voronoi polyhedra under various damage-level models.

材料モデル M0~M3 において、(0, 0, 12, 0) 多面体の全体に占める割合は大きく、さらに、この値は、多面体の中心原子だけについて調べたものであるので、13 原子 20 面体構造の形成に関与している原子の総数は総原子数の大部分を占めることになり、典型的なアモルファス構造を持っていることがわかる。

材料 M0~M2 においては、15%程度存在していた、(0, 0, 12, 0) の多面体の個数は、材料 M3 では、10%程度に減少し、材料 M4, M5 では、5%程度に減少している。一方、結晶構造の核となりうる (0, 4, 4, 6) は、やや増加しているものの全体に占める割合は小さく、 $n_5 \geq 6$  の多面体はその総数は減少しているものの多数を占めていることから、変形によって生じた構造変化は、並進対称性のある結晶性のものに変化したわけではないこと、その非晶質性は失われていないが、初期の 13 原子 20 面体構造を多数有することによる特性が失われている可能性があることを示唆している。

さらに、Fig. 4-31 および、Fig. 4-32 からわかるように、(0, 0, 12, 0) 多面体の中心原子において弾性定数行列の成分  $C_{2222}^{(\alpha)}$  と行列式の平均値は系の全原子のそれよりもいずれも大きい。予負荷によって (0, 0, 12, 0) 多面体をつくる 13 原子 20 面体構造が壊れて減少したことが、巨視的弾性定数の低下の原因となっていると考えられるが、もし複合則によって評価するならば、この効果は小さくなく、先に述べたように巨視的弾性定数はほとんど低下しない。しかしながら、実際には、既に述べたようにこの構造に対して複合則を適用することは適当ではない。そして、Fig. 4-32 からわかるように、(0, 0, 12, 0) 多面体構造の崩壊は、行列式の値が極端に小さい不安定原子を生み出し、Fig. 4-30 に示した応力—ひずみ関係 (I), (IV) で、材料モデル M4, M5 の剛性が著しく低下することの直接の原因となっていると考えられる。

#### 4-4 自由表面を有する微小試験片の単軸引張変形

実際に、液体急冷法で生成されるアモルファスの形状はリボン状であり、幅および長さ比べてその厚さが極めて小さい。このような形状を有する実際のリボン状の試験片の引張試験では、表面不安定などの影響を受け、非弾性変形の開始点に寸法効果が現われたり、非弾性変形のメカニズムそのものが、バルク材料とは異なって試験片の形状に依存している可能性があると考えられる。例えば、引張変形荷重下でのその破壊のモードは、試験片表面の一端から発生した非弾性変形を起点に、引張方向のモード I と面外せん断型のモード III の混合モードとなることが報告されている<sup>(18)</sup>。

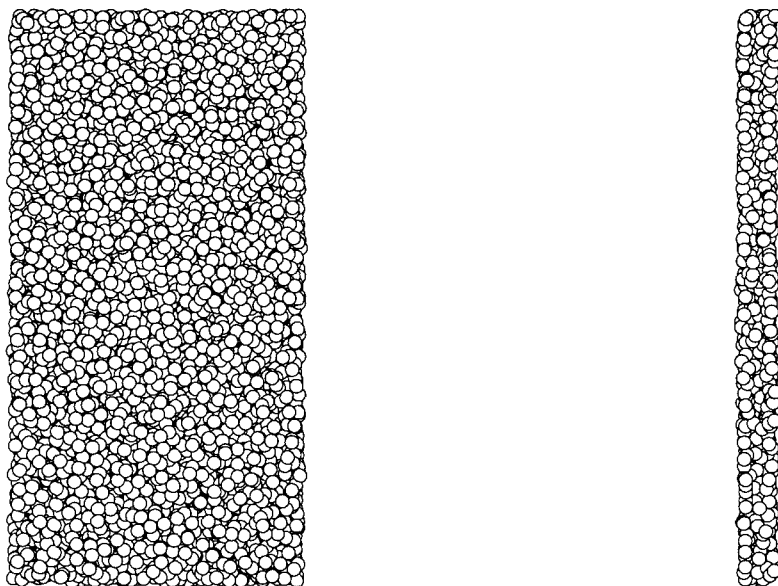
前節までは、アモルファス構造体の全方向に周期境界条件を仮定したバルクモデルとしての検討を行ってきた。周期境界条件は、少数の原子系で、表面の効果を排除し、バルク内部の状態をシミュレートするのに有効な方法であり、これまでみてきたようにそのシミュレーション結果から有効な知見を導くことができる。しかしながら、このような周期

境界条件を仮定したモデルでは、原子は、周期性を維持するモードでしか運動できないように拘束を受けているため、大きな領域にわたっての原子の集団運動が生じにくくなっている可能性がある。また、現実におこっている可能性がある表面を起点とした現象についての考察を困難にしている。

そこで、本節では、現実に行われている変形に対するメカニズム、および、試験片形状から来る力学特性および変形挙動に対する基本的知見を得るために、試験片断面のアスペクト比が大きく、かつ、自由表面を有するアモルファスモデルを用いて、単軸引張変形の試験の分子動力学シミュレーションを行なう。

#### 4.4.1 解析モデルと方法

**微小試験片モデル** シミュレーションに用いるモデルは、第3章の冷却速度  $T_{rq} = -10^{13} \text{K/s}$  で急冷した全方向に周期境界条件を仮定したモデル Model 3 をもとにしている。その基本セルとその周りのイメージセルを含めた無限体のアモルファス構造から、適当な大きさの領域を切り出す方法によって引張変形のシミュレーションのための試験片を作成する。ここで、Model 3 の基本セルの一辺の長さは、Table 4-3 に示したとおり、 $x$  方向、 $y$  方向、 $z$  方向に対して、それぞれ  $17.956 \text{Å}$ 、 $17.376 \text{Å}$ 、 $17.495 \text{Å}$  であり、それぞれの方向に、基本セルの一辺の長さの 5 倍、10 倍、0.5 倍の長さの辺を持つ直方体として、原子数 10800 個からなる微小試験片モデルを考えることにする。試験片の初期原子配置を Fig. 4-42 に示す。



(a) Projection on  $xy$ -plane

(b) Projection on  $yz$ -plane

Fig. 4-42 Small specimen for tensile deformation analysis.

単軸引張解析 Fig. 4.42 に示す初期原子配置に対し、温度による影響を調べるために低温  $T_0 = 50\text{K}$  と、高温  $T_0 = 300\text{K}$  の2種類の設定温度を考えることにし、それぞれ、Case LD, Case HD と表すこととする。温度を設定するために、まず、 $y$  軸方向のセルの変形を拘束した状態で、目的温度に温度制御を行なって、3.2 ps の間、緩和計算を行なう。なお、ここで時間増分は、 $\Delta t = 2.0 \times 10^{-15} \text{ s}$  とする。

ここで行なう単軸引張のシミュレーションでは、 $y$  軸方向を引張軸とし、 $y$  方向には周期境界条件を適用し、 $x, z$  軸方向は自由表面とする。ここで、計算機上では、周期境界条件を、全ての方向に適用し、引張方向に対して垂直な  $x, z$  方向には、基本セル内とそれを取り囲むイメージセル内の原子とが相互作用しない程度に単位セルの大きさを十分に大きくとるので、実質的には引張方向のみに周期境界条件を適用していることになっている。単軸引張変形は基本セルの  $y$  方向の寸法を一定速度で増加させることにより行なう。ここでは、第4.2節で検討した全方向に周期境界条件を仮定したモデルと同じひずみ速度にするために、ここでは、基本セル間の  $y$  方向の一辺の長さを 200 m/s で、伸長させる。なお、温度制御は、設定時のみ行ない、その後の変形シミュレーションにおいては、温度制御は行なわない。

#### 4.4.2 応力—ひずみ関係

Fig. 4.43 に、Case LD, および、HD の応力—ひずみ関係を示す。ここでは、応力  $\sigma_2$  は、全ての原子の原子応力の  $y$  軸法線方向成分  $\sigma_2^a$  の平均値で、ひずみ  $\varepsilon_2$  は、基本セルの  $y$  方向の一辺の変化量を初期状態の辺長で除した量で評価している。

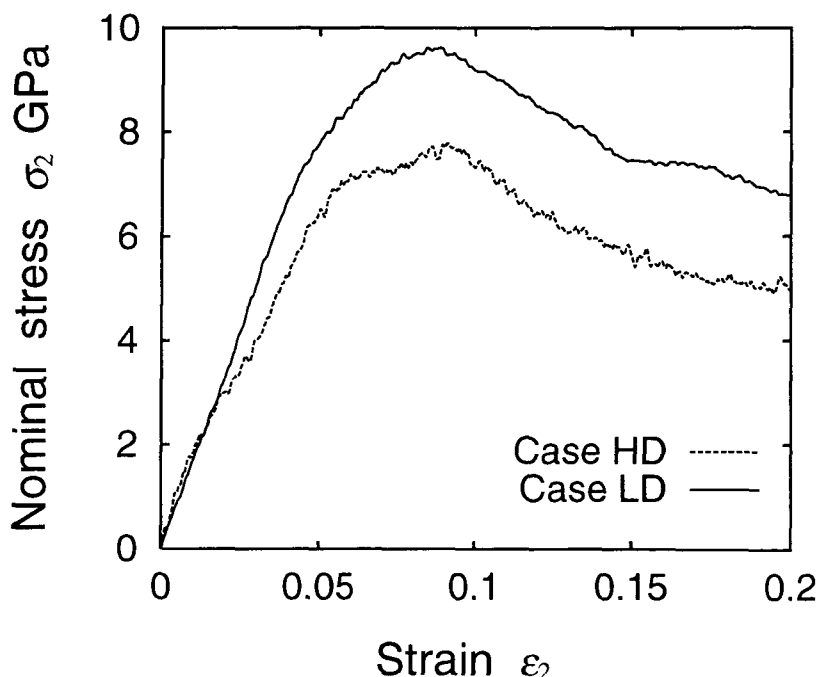


Fig. 4.43 Relationship between nominal stress and strain.



ひずみ $\varepsilon_2 = 0 \sim 0.02$ の区間では、Case LD, Case HD ともに、ひずみの増加とともに応力はほぼ線形に単調増加し、両ケースの応力—ひずみ曲線はほぼ一致する。また、Case LD は、ひずみ $\varepsilon_2 = 0.02 \sim 0.04$ の区間でも、線形性を示す。一方、Case HD では、ひずみ 0.025 近傍で、一度、剛性が低下し、Case LD との一致はなくなる。その後、ひずみ 0.03 近傍で、Case HD で、剛性が再び増加し応力が増加する。

いずれの場合にもひずみ 0.05 近傍で非線形性が顕著になり剛性が低下し、ひずみ 0.1 近傍で最高荷重点となりその後応力は減少する。

Case LD, と Case HD を比べると、Case LD では、0.025 から 0.03 近傍の剛性の低下以降、Case HD よりも同一のひずみに対する応力値が小さく、約 75 から 85%になるが、両者の応力—ひずみ曲線の特徴は、良く一致している。

#### 4.4.3 非弾性変形

**原子配置の変化と不均一変位** 引張変形のシミュレーション過程で生じる不均一変形を調べるために、原子の変位成分から均一な変形に対応する部分を除いた不均一変位を考える。ここでは、 $y$ 方向のみ周期構造を考え、 $x$ 方向と $z$ 方向に垂直な面は、自由表面としているので、 $y$ 軸に垂直な断面内で、弾性変形の間、原子の存在する領域は、Poisson 収縮し、さらに、非弾性変形によって変位する。このような不均一変位の $x$ 方向、 $z$ 方向の成分は、基本セル内で均一変形を仮定した位置からの差といった形で導入されるこれまでに用いてきた定義(式(2.2))からは評価できない。ここでは、不均一変位の引張方向( $y$ 方向)成分、

$$u_2 = h_{22}(t_a)(s_2(t_b) - s_2(t_a)) \dots\dots\dots (4.3)$$

のみについて評価を行なうことにする。

原子配置のスナップショットを、Case HD, LD に対して、それぞれ、Fig. 4.44, 4.45 に示す。図で、原子の濃淡は、基準時刻 $t_a$ を引張変形を加える前のひずみ零の初期時刻とした時に、式(4.3)で評価される各原子の不均一変位の $y$ 方向成分 $u_2$ の大きさを表しており、変位が零のものを白色とし、1Å以上を黒色で示し、0Åから、1Åの間のものについては、灰色の濃淡によりその大きさを示している。

いずれの場合においても、引張方向成分を調べているにもかかわらず、表面近傍の原子の不均一変位の大きい原子がやや多く、表面近傍で緩和が起こっていることがわかる。

低温のCase LDでは、Fig. 4.44(a), (b)にみられるように、最高荷重点までは、不均一変位の大きな原子はほとんどみられず、均一に変形が進行していることがわかる。

一方、Case HDでは、Fig. 4.45(a), (b)からわかるように、ひずみ 0.047ですでに、表面近傍で、大きな不均一変位の原子が現われており、このことが、先に述べた剛性の低下と応力—ひずみ関係の線形関係からのずれの原因となっていると考えられる。

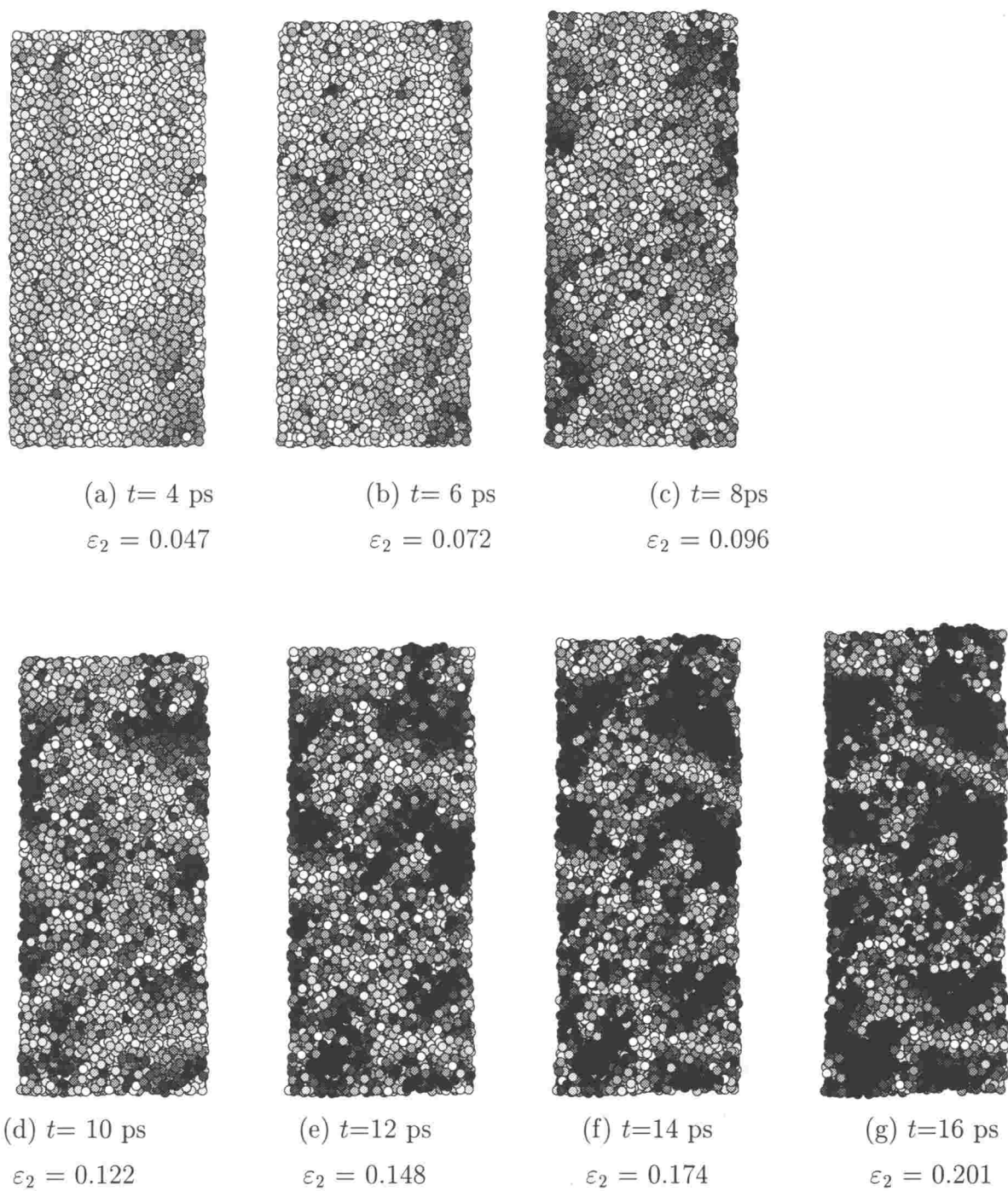


Fig. 4.44 Non-elastic displacement for Case LD.

さらに、最高荷重点後の変形についてみると、Case HDでは、表面を起点として不均一変位の大きい領域が引張軸方向に対して、帯のように斜め約  $38^\circ$  に横切っていて、自由表面にくびれが現われていることがわかる。一方、Case LDでも、同様な不均一変位の大きい領域の発生がみられるが、Case HDでみられたほど局所化しているわけではなく、全領域にわたって広がっている。

なお、本解析の範囲では、厚さ ( $z$ ) 方向の変化は小さく、また、き裂の発生および破壊は認められなかった。

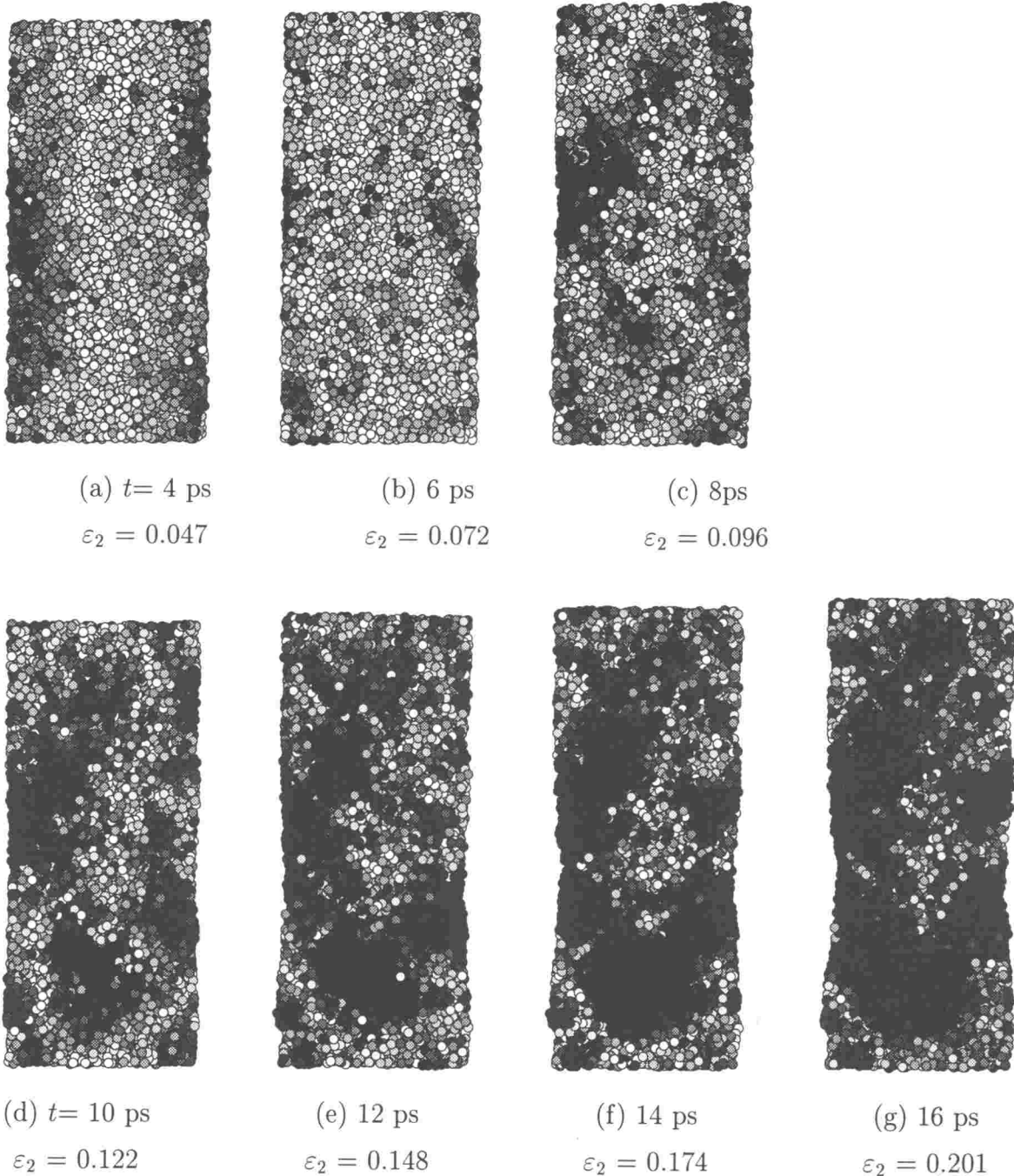


Fig. 4.45 Non-elastic displacement for Case HD.

ある時間間隔での原子の不均一運動 先に示した初期状態を基準時刻とした、不均一変位による検討では、変形の初期状態からの累積をみてきたことになっている。ここではある時間間隔を設けて、その時間間隔の中の原子の運動を調べる。現在の時刻  $t = t_b$  から、 $\Delta t_{ab}$  前の  $t = t_a$  での位置を基準として、不均一変位を調べ、 $\Delta t_{ab}$  は、2ps としている。

Fig. 4-46, および, Fig. 4-47 に, Case LD, および, Case HD の原子位置の変化とともに, 2ps 前の配置からの不均一変位を示す. 原子の色は 2ps 前の配置を基準とした不均一変位の  $y$  方向成分  $u_2$  の大きさを表していて, ここでは, 0 Å を白色で, 5Å 以上のものを黒色で示し, 0 ~ 5Å のものについては, その大きさに応じて, 灰色の濃淡をつけて示している. Case HD, Case LD とともに, Fig. 4-46, および, Fig. 4-47 から大きな非均一変形領域が帯のように斜めに横切っていることがわかる. また, 不均一変位が大きい変形領域では持続的に局所変形が進行していることがわかる.

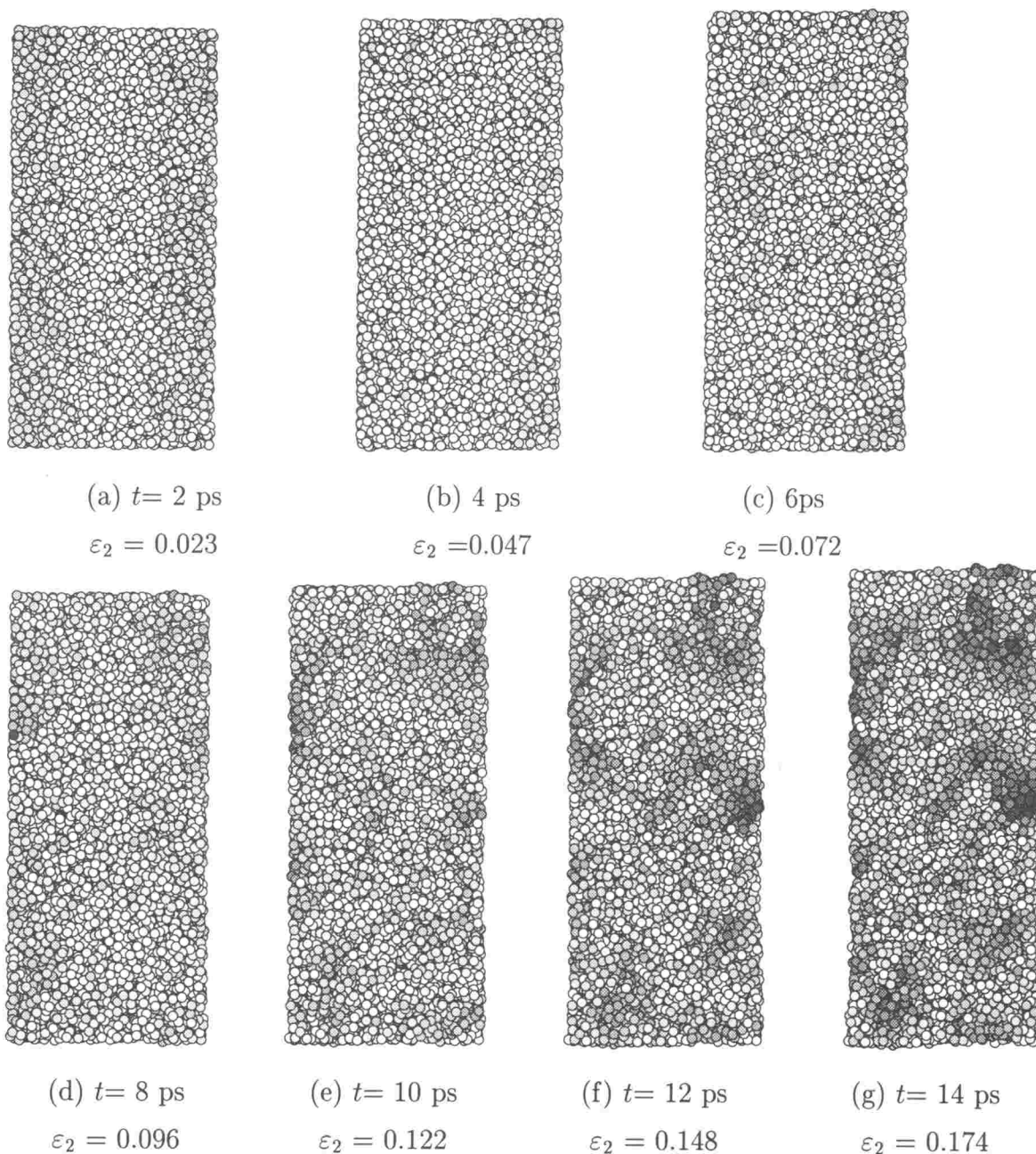


Fig. 4-46 Non-elastic displacement for Model LD (Black=5 Å).

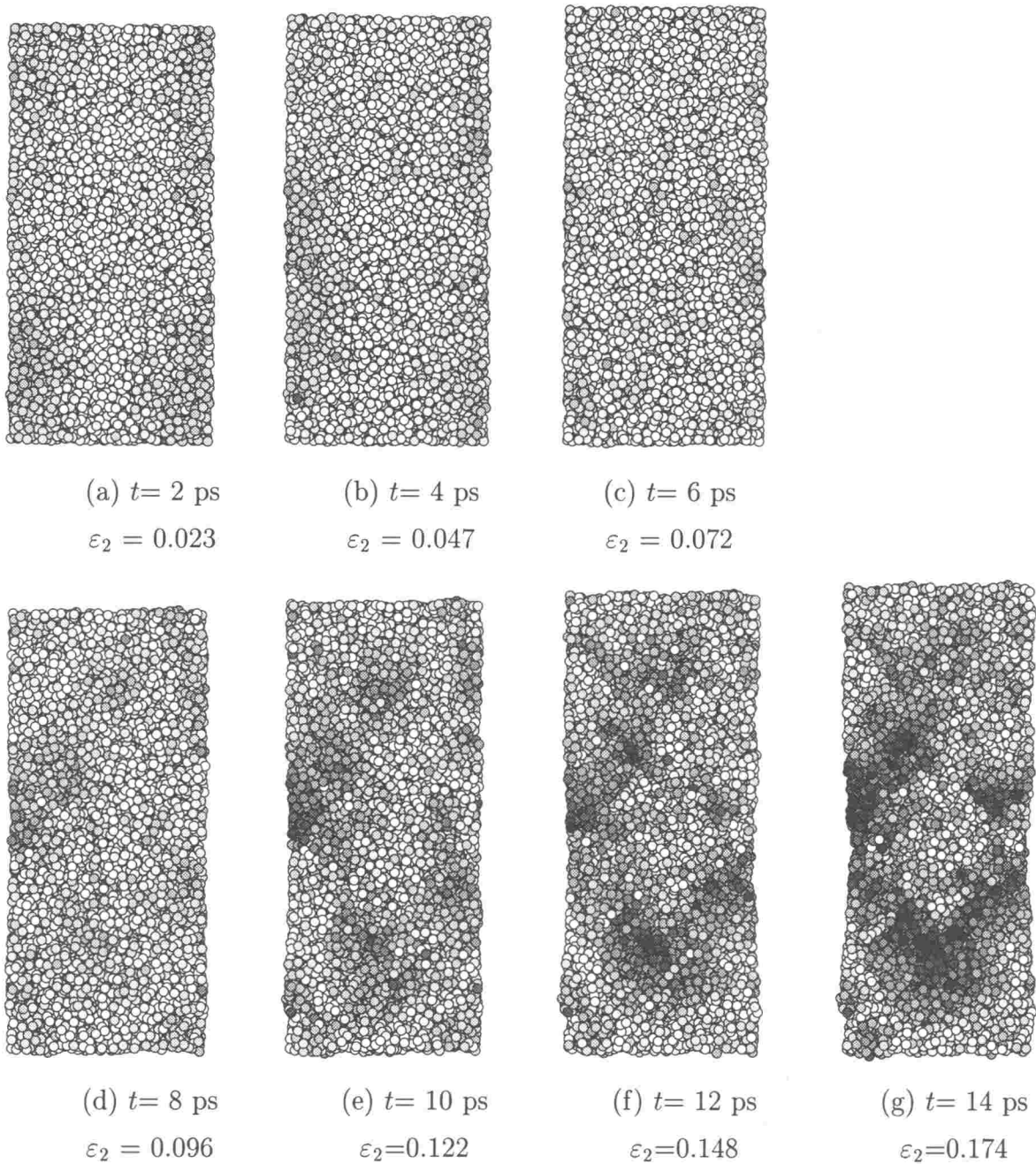
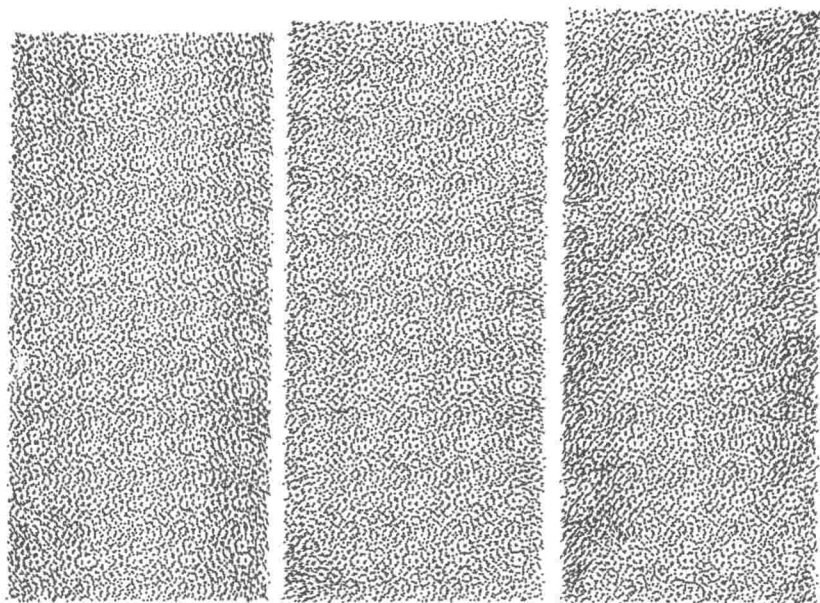


Fig. 4.47 Non-elastic displacement for Model HD (Black=5 Å).

次に、各原子に対して、現在の時刻  $t = t_b$  での位置  $q_i(t_b)$  と、 $\Delta t_{ab}$  前の  $t = t_a$  での位置を直線で結んだものを考える。ただし、ここでも、均一変形による変位成分を除去するために、 $t = t_a$  での原子位置  $q_i(t_a)$  のかわりに、

$$q'_i = h_{ij}(t_b) s_j(t_a) \dots\dots\dots (4.4)$$

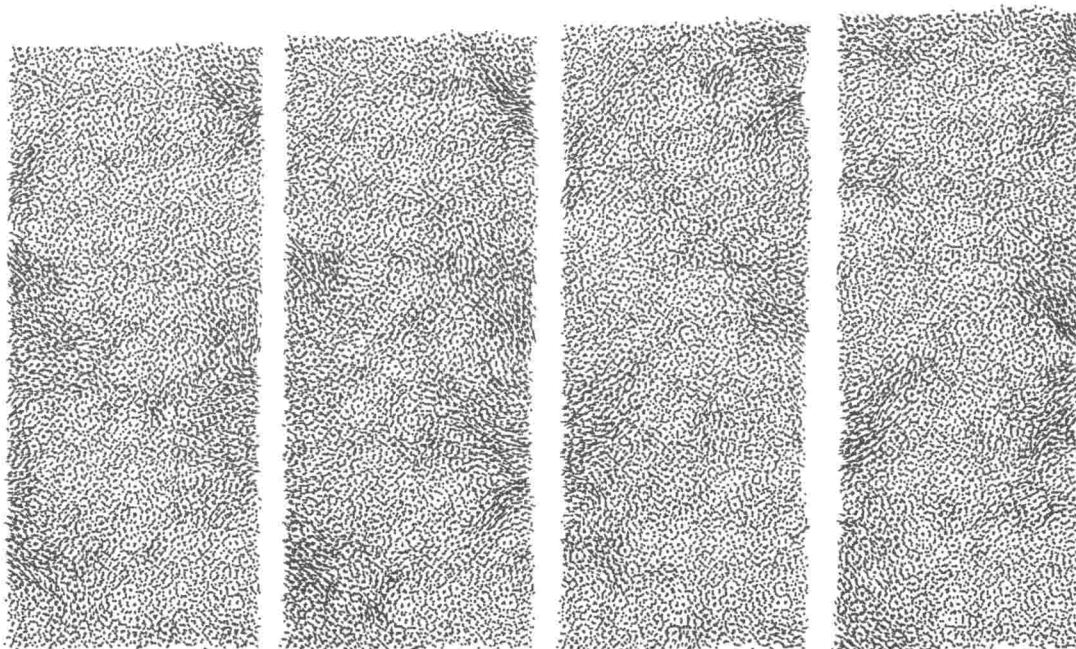
を用いている。ここでは、 $\Delta t_{ab}$  は、2ps としている。Fig. 4.48 および Fig. 4.49 に、Case LD および Case HD に対する式 (4.4 で表される不均一変位のトラジェクトリを示す。また、Fig. 4.49 での原子の流れをポンチ絵にしたものを、Fig. 4.50 に示す。



(a)  $t= 4$  ps  
 $\varepsilon_2 = 0.047$

(b)  $t= 6$  ps  
 $\varepsilon_2 = 0.072$

(c)  $t= 8$  ps  
 $\varepsilon_2 = 0.096$



(d)  $t= 10$  ps  
 $\varepsilon_2=0.122$

(e)  $t= 12$  ps  
 $\varepsilon_2=0.148$

(f)  $t= 14$  ps  
 $\varepsilon_2=0.174$

(g)  $16$  ps  
 $\varepsilon_2 = 0.201$

Fig. 4-48 Trajectory for Case LD during  $\Delta t_{ab}(=2\text{ps})$ .

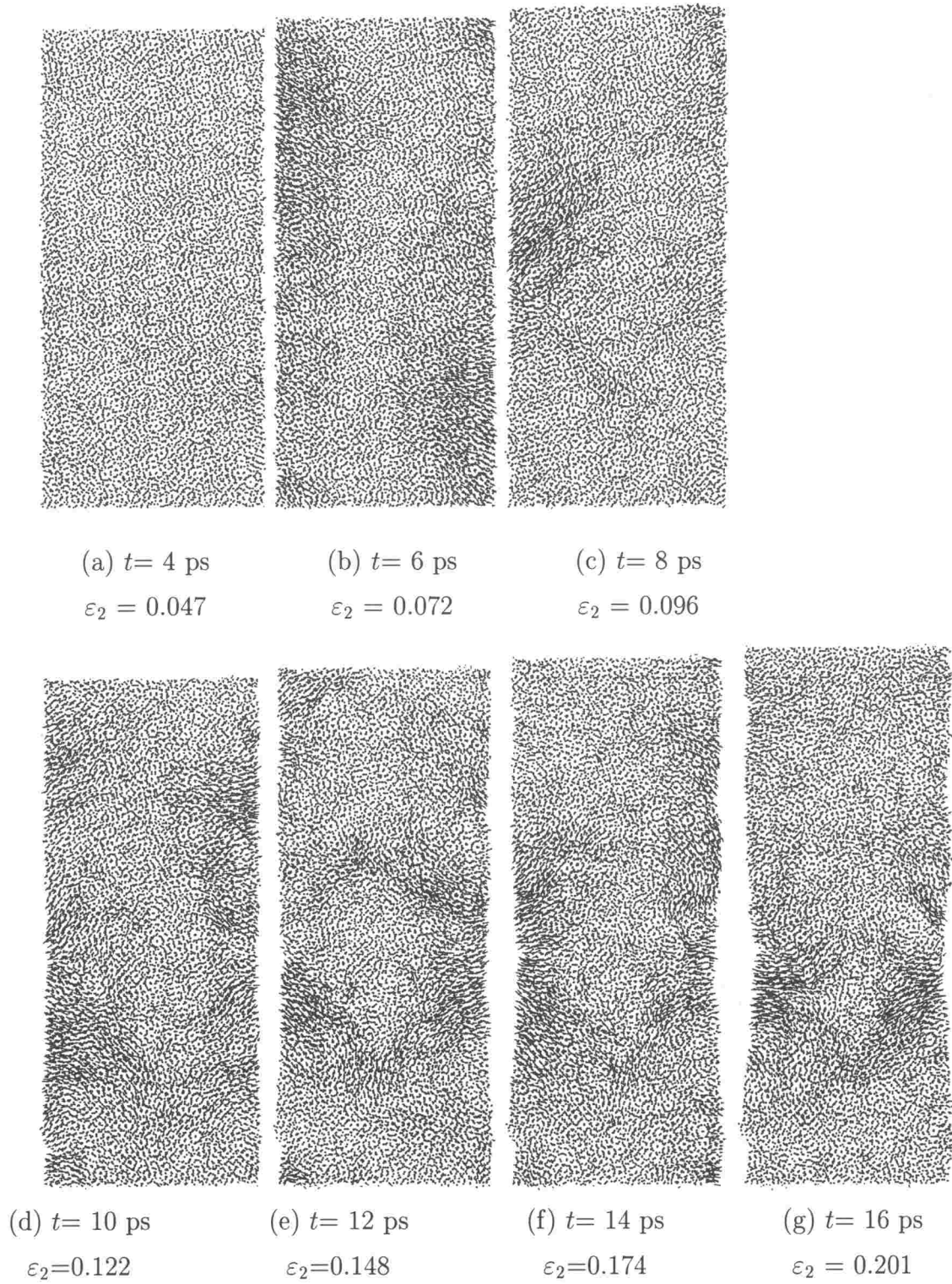


Fig. 4.49 Trajectory for Case HD during  $\Delta t_{ab}(=2\text{ps})$ .

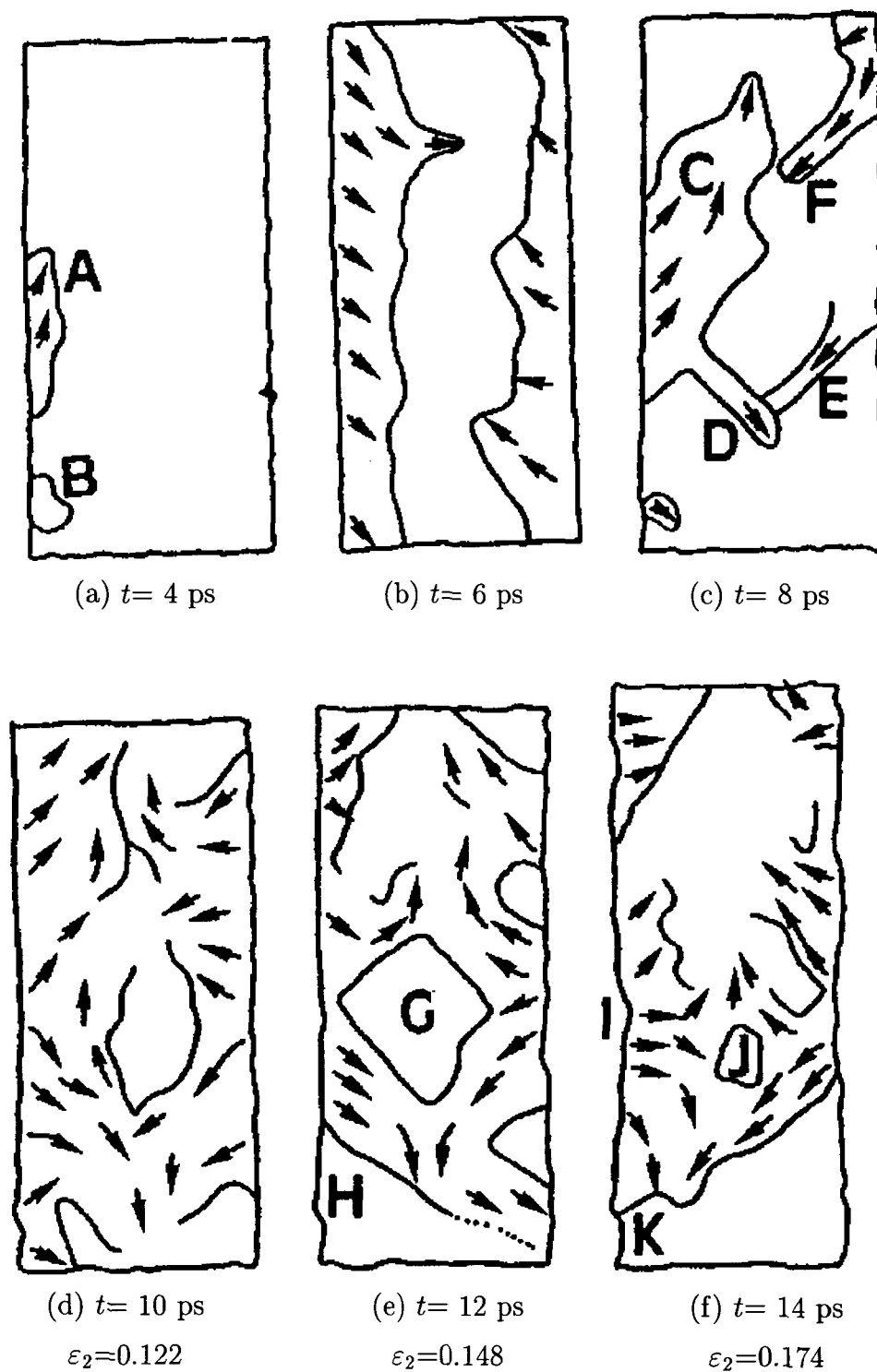


Fig. 4-50 Schematic figure of trajectory for Case HD.

Fig. 4-49 と Fig. 4-50 の比較から, Case HD について, 詳細な検討を加える. (a) の場合には, すべての原子の不均一変位はほとんどないが, 左側の表面の中央部の長さ約  $40\text{\AA}$  の領域 (図中 領域 A で示す), および下方の小さな領域 (領域 B) の不均一変位が他の領域に比



べて大きくなっている。(b)では、左右両表面から  $19\sim 23\text{\AA}$  に渡って内部に入り込むような変形が起こっている。左表面からの不均一変形は斜めに右下に向かって、右表面からのものは、左上に向かって生じている。セルの内部の原子の不均一変位はほとんど零である。(c)では、表面緩和の不均一変形は一旦止まり、(a)で乱れが大きかった左側の表面中央部の領域にほぼ一致する表面から、引張軸に対して、約  $38^\circ$  をなして、約  $46\text{\AA}$  の幅で右上への原子の集団運動(領域C)が起こっている。この運動領域は、セル内部の中央付近にまで及んでいる。また、この集団的運動をしている原子とその近隣の運動していない原子との領域の境目は明確である。さらに、この大きな運動領域とは別に、いずれも引張軸に  $\pm 38^\circ$  をなす幅約  $7\text{\AA}$  で長さはセル内部の中央近傍まで達する程度である局所的な不均一変位の大きい領域(領域D, E, F)が存在する。

(d), (e) とひずみが大きくなるにつれ、その不均一変位の大きい領域は拡大する。特に、(e)では、左右の局所的な集団運動がセル内部のほぼ中央まで達し、引張軸の方向に向きを変えている様子がわかる。また、引張軸の方向に  $\pm 38^\circ$  をなす局所的な不均一変位の大きい原子の集団運動の4つの領域に囲まれて、一辺約  $43\text{\AA}$  の菱形の不均一変位がほとんどない原子からなる領域(領域G)が発生している。さらに、右表面中央部から左下に向かっての不均一変位の集団運動の方向の延長上であるところの左表面下方で段状のくびれ(領域H)が生じている。その後もあたかも液体のように原子は集団運動を続け、(f)では、引張軸に対し、 $\pm$ 約  $38^\circ$  をなす4本の集団運動はさらに速度を増し、左右の各表面の2つの集団運動領域の交差する表面で最大深さ約  $7.8\text{\AA}$  の局所的なくびれ(領域I)が起こっている。また、各表面からの4つの原子の集団運動領域に囲まれた原子の領域(領域J)は、小さくはなったものの集団運動の速度が増したにもかかわらず、境界をもったままであり、不均一変位はほとんど零である。また、(e)で述べた右側表面中央部から左下に向かって集団運動していた領域は、左表面に貫通し、段状のくびれ部分(領域K)はこの集団運動による変形領域の現れであったことがわかる。

#### 4.4.4 公称応力および真応力値とひずみの関係

ここで、変形後もアモルファスの密度に大きな変化はないものとして、最小断面積を求め、これを用いて真応力を求める。

Fig. 4-51 に示すように、最小断面積は変形が進むにつれ減少する。真応力と公称応力のずれは最高荷重点以降で顕著となる。Fig. 4-52 および Fig. 4-53 は、公称応力および最小断面積の変化を考慮して算出した真応力値とひずみの関係を示している。○印は、432個の基本セルに対して、すべての方向に周期境界条件を仮定した、いわば、無限大のサイズのバルクモデルに対する結果を示している。このモデルでは、 $y$  軸方向のセルサイズを変位制御で規定することにより引張変形を実現し、 $x, z$  方向のセル長さが応力を零とする条件

のもとに変化する。最大応力はともに約10GPaとほぼ一致している。Case HDでは、ひずみ $\epsilon=0.05$ を過ぎた付近で、公称応力の増加率が大きく減少しているが、これは、Fig. 4-49 (b) および Fig. 4-50 (b) からわかるように表面の全部分の緩和によるものと思われる。また、最高荷重点の前後でバルクモデルよりも小さな公称応力を示すが、これは、自由表面を有するために表面付近の原子が運動しやすく、最小断面積が減少したことによると思われる。

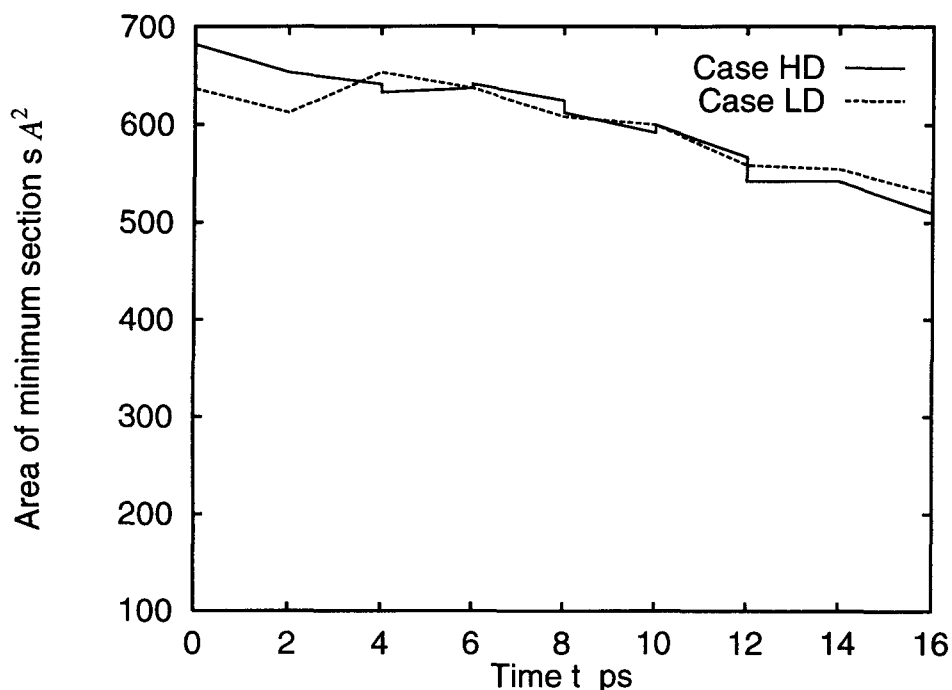


Fig. 4-51 Area of minimum section - time relation.

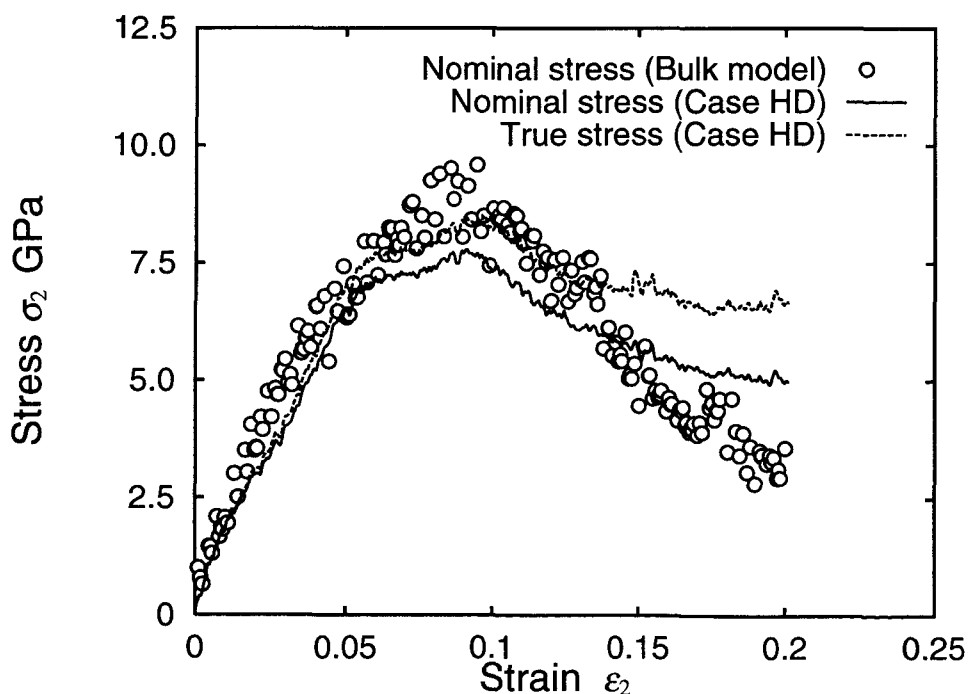


Fig. 4-52 Stress - strain relation (Case HD).

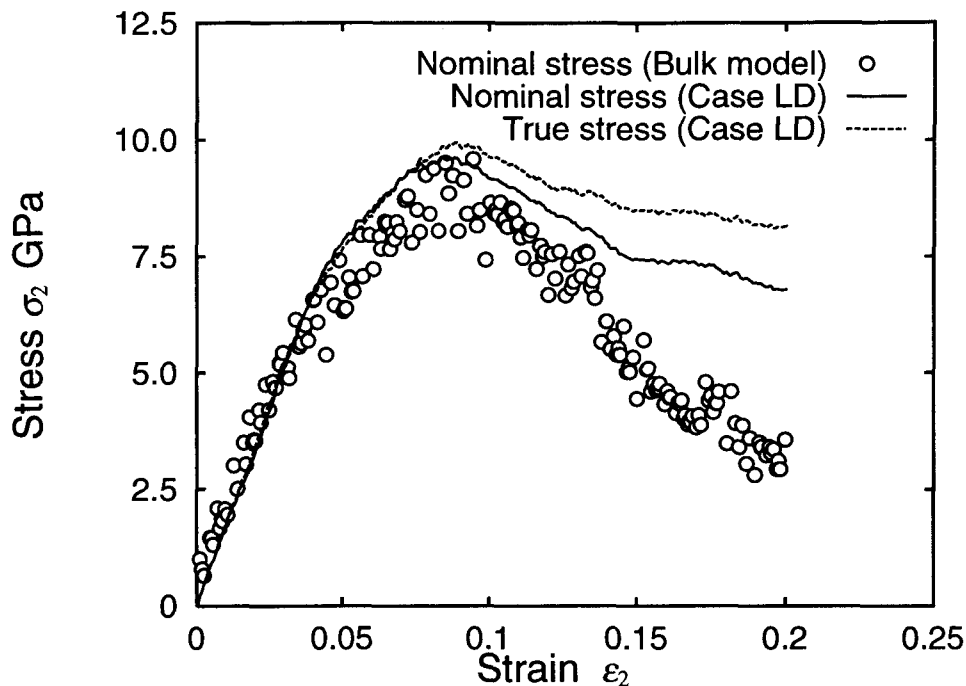


Fig. 4.53 Stress - strain relation (Case LD).

Fig. 4.53によれば、Case HDに比べ低温であるCase LDの場合について、バルクモデル、公称応力および真応力は線形弾性の範囲内でよく一致している。線形弾性範囲を超えるとバルクモデルよりもやや大きな値を示すが、これは、低温であるために原子が動きにくいことによると思われる。しかしながら、最高荷重点はオーダー的には一致している。

#### 4.5 結 言

FSポテンシャルに基づいて相互作用するとして $\alpha$ 鉄をモデル化した原子集合体について、分子動力学法を用いて、高温で加熱融解後、急冷して得られた安定したアモルファス構造体に対し、分子動力学法による変形シミュレーションを行ない、構造変化、力学特性について検討を加えた。

第4.2節では、単軸引張による力学特性の評価について検討し、次のような結論を得ている。

1. 動径分布関数およびVoronoi多面体解析からひずみ $\epsilon=0.2$ まで変形させても、見かけ上は、結晶・アモルファスともに初期構造の特性を保ったままであった。しかしながら、結晶では均一変形が生じているが、アモルファスにおいては、構造変化が生じており、両者は全く異なる挙動をしていることがわかった。
2. シミュレーションの結果得たアモルファスのYoung率は146.4GPaであり、 $\alpha$ 鉄の多結晶体を仮定した場合の巨視的なYoung率に比べ、30~40%小さい値となり、実験結果を定性的に説明する結果となった。

3. 変形時の原子の運動の検討から、最高荷重点に達する前に拡散的な運動が生じるが、その後、大きな運動は現れなくなり、最高荷重点を越えてから再び破壊までの連続した大きな移動を生ずるといった、2段階の原子運動が見られた。
4. アモルファスの変形時の原子移動の検討によって、20面体構造の崩壊と新しい5角形ピラミッドクラスタの生成がみられた。このメカニズムによって13原子20面体クラスタが崩壊しても、5回対称性を有する構造の出現によって、非晶質性が保持されると考えられる。

第4.3節では、変形による原子構造変化が誘発する弾性定数と強度の低下についての詳細な検討により以下の結論を得た。

1. 単軸引張荷重を負荷し、最高荷重点前の点で除荷した場合には、材料はほぼ初期の状態に戻る。ただし、わずかな応力—ひずみの関係のずれが現われ、完全にはもとの原子配置には戻らない。また、最高荷重点を越えてから除荷した場合には、非弾性変形が残り、構造変化が生じる。この時、最高荷重点を越える変形によりアモルファス金属は構造変化を起こし、除荷によって、初期のアモルファスよりも準安定な構造となっているが、体積に大きな変化は見られなかった。
2. 予負荷によりアモルファス金属の弾性定数は低下する。内部構造に新たな不均一性を生じることによって生じるこの低下は、結晶体に対して通常用いられる個々の原子が一樣な変形を受けているとして計算される弾性定数の評価法(複合則)では評価できない。しかしながら、不均質弾性体としての扱いで、力学的に幾何学的に整合性のとれた解析を行なうことによって、弾性定数の低下を説明することができる。
3. 予負荷によりアモルファス金属の強度(降伏応力)は減少する。特に予負荷を受けた方向においてその傾向は顕著であり強度に異方性が現れるが、予負荷を受けていない方向に対しても強度の低下が認められる。また、圧縮の静水圧のもとでは強度が増す。
4. 変形によりアモルファス金属内部の短距離秩序に関連する13原子20面体構造の個数は減少する。このことは、弾性定数、降伏応力の低下などの力学的特性の変化に関わる直接の原因であると考えられる。

第4.4節では、現実のリボン状アモルファス試験片の単軸引張試験における変形のメカニズムに対する検討の第一歩として、試験片断面のアスペクト比が大きい、自由表面を有するモデルにおけるアモルファス金属の変形について分子動力学法を用いて検討を加え、以下の結論を得ている。

1. 弾性的に Poisson 収縮した後、試料表面から引張軸方向に対してある角度の方向に局所的な不均一変形を生ずる。この点は温度が比較的高い場合には最高荷重点や手前近傍で顕著に現れはじめる。

2. この不均一変形は、原子が集団的に運動することにより出現しており、各原子は、液体の流動運動のようにふるまう。この結果、表面の局所くびれと段が出現する。
3. 断面積の変化を考えて得られた真応力を用いると、原子の不均一変位が顕著になる最大荷重点までの範囲では、自由表面を有するモデルおよび周期境界条件を仮定したバルクモデルにより得られる応力—ひずみ曲線は、ほぼ一致する。最高荷重点をこえると、バルクと自由表面を有するモデルとの間には、その応力値に差異が生じる。この差は、バルクモデルでは周期境界条件により原子の集団的運動にある種の拘束が加わっていることによると考えられる。

#### 第4章の文献

- (1) 増本 健 編, “アモルファス金属の基礎”, 23, (1988) オーム社.
- (2) 増本 健 ほか, “第65回 金研夏期講習会テキスト”, (1994).
- (3) 北川 浩, “分子動力学法 — 構成論と物質論の間は埋められるか —”, 応用数理, 5 (1995), 370-383.
- (4) Nosé, S. and Yonezawa, F., “Isobaric-Isothermal molecular dynamics study on the glass transition of a Lennard-Jones system”, *Solid.State.Commun.*, 56-12 (1985), 1005-1008.
- (5) 田中 實, “アモルファス構造の統計幾何学”, 計算物理学と計算化学, (田中 實, 山本良一 編), (1988), 98-116, 海文堂.
- (6) Aihara, T. Jr., Aoki, K. and Masumoto, T., “Computational study of structural change through the glass transition in an amorphous and liquid Zr-Ni alloy”, *Scripta Meta.*, 28 (1993), 1003-1008.
- (7) Aoki, K. M. and Yonezawa, F., “Constant pressure molecular dynamics simulations of the crystal-specific transition in systems of anisotropic soft-core molecules as a model for liquid crystals.” *J.Non-Cryst.Solid.*, 156-158 (1993), 986-990.
- (8) Takeuchi, S. and Maeda, K., “Microscopic Mechanism of Plastic Deformation in Metallic Glasses”, *Key Eng.Mater.*, 13-15 (1987), 749-760.
- (9) Knuyt, G., Schepper, L. De and Stals, L. M., “Calculation of elastic constants for an amorphous metal and the influence of relaxation”, *J.Phys.,F*, 16-12 (1986), 1989-2006.
- (10) Tomida, T. and Egami, T., “Molecular-dynamics study of structural anisotropy and anelasticity in metallic glasses”, *Phys.Rev.,B*, 48 (1993), 3048-3057.
- (11) Parrinello, M. and Rahman, A., “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method”, *J.Appl.Phys.*, 52-12 (1981), 7182-7190.
- (12) Finnis, M. W. and Sinclair, J. E., “A simple empirical N-body potential for transition metals”, *Philos.Mag.,A*, 50 (1984), 45-55. (Erratum *ibid*, 53 (1986), 161.)
- (13) Bassani, J. L., Vitek, V. and Alber, I., “Atomic-level Elastic Properties of Interfaces and Their Relation to Continua”, *Acta metall.mater.*, 40 (1992), S307-S320.
- (14) 瀬口 靖幸, 北川 浩, 富田 佳宏, “有限要素法の基礎”, (1984), 日刊工業新聞社.
- (15) Masumoto, T., “Mechanical Characteristics of Amorphous Metals”, *Sci.Rep.RITU*, A26 (1977), 246-262.

- (16) 竹内 伸, “アモルファス金属の機械特性”, 固体物理, **20-8** (1985), 123-129.
- (17) 増本 健, 深道 和明 編, “アモルファス合金- その物性と応用 -”, 第6章, (1981), アグネ.
- (18) 増本 健 編著, “アモルファス金属の基礎”, (1986), 201, オーム社.

## 第5章 モード I き裂先端近傍場の微視的変形挙動の検討

### 5.1 緒言

液体急冷法により得られたリボン状のアモルファス金属の単軸引張試験を行なうと、わずかな塑性伸びを示した後、表面からき裂が発生、伝ぱし、ぜい性的に破壊することが知られている<sup>(1)</sup>。この見かけ上のぜい性的な破壊のプロセスは、アモルファス金属の合金組成比に依存しない本質的な特性である<sup>(2)(3)</sup>。

一方、これまでに述べてきたように、アモルファス金属は、高い降伏点を示すにも関わらず、その変形能は極めて優れていることが知られており<sup>(2)(4)(5)</sup>、本質的には延性材料と位置付けることができる。

一見、相反するように思えるこの事実は、次のように説明される。すなわち、アモルファス金属においては、通常の結晶体で見られる変形の進行に伴う転位の相互作用に起因する加工硬化<sup>(6)</sup>が、見られないため、ひとたびすべりが生じると、その領域が損傷を受け剛性および降伏応力が低下し、原子の集団的な運動に対する抵抗が著しく減少する。そして、変形領域が極度に局所化することにより、永続的なすべり変形が起こり、一種のラプチャーのような破断形態を示すと考えられている<sup>(7)</sup>。特に、アモルファスリボンにおいては、試験片の厚さがその幅、長さ比べて極めて小さく、平面応力状態に近いモードで破壊が起こり、これは一般の材料でも良く知られているように、破断面は、引張軸に対し、 $45^\circ$ をなし、破壊様式は、モード I とモード III の混合モードとなる。このように、アモルファス金属、特に、リボン状の試験片を用いた引張試験による実験は、その形状に大きく依存し、多くの実験的研究の観察では、せん断変形が最終的な破壊を引き起こしていることが確認されている<sup>(2)(3)(8)</sup>。

前章までで、分子動力学法を用いて、結晶の融解・凝固過程の原子レベルでのシミュレーションにより、安定なアモルファス構造を得た後、応力分布と微視的空間構造の関連について検討した<sup>(9)</sup>。さらに、変形を受けたアモルファス金属の損傷について論じた。き裂先端では、高い応力分布状態になっていると同時に、損傷を受けていると考えられる。本章では、これまでに作成したアモルファス構造体を用いて、き裂先端近傍の微視的変形場のモデルを作成し、このモデルを用いてモード I 型の荷重条件下での応力場の検討および変形挙動を調べ、結晶体とは異なるアモルファスの破壊に関して、その基本となるメカニズムに検討を加える。

5.2 き裂を含むモデルに対する負荷

アモルファスは、第3章で述べたように、巨視的には、等方均質材料とみなすことができる。したがって、き裂先端近傍における応力、ひずみおよび変位の分布を考察するにあたり、その変位が線形変形の範囲内程度に微小であると仮定すれば(さらには、小規模降伏の仮定が成立するとすれば)、線形弾性体の破壊挙動として扱ってよい。

そのような扱いの下での、Fig. 5.1 に示されるき裂先端近傍の3種類の变形様式に対するき裂先端近傍の変位(成分  $u_x, u_y, u_z$ ) は、次のように表される<sup>(10)</sup>。

- モード I(開口型変形)

$$\begin{Bmatrix} u_x \\ u_y \end{Bmatrix} = \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \frac{K_I}{G} \begin{Bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \left( \frac{\kappa-1}{2} + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \right) \\ \sin \frac{\theta}{2} \left( \frac{\kappa+1}{2} - \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \right) \end{Bmatrix} \dots\dots\dots (5.1)$$

- モード II(面内せん断型変形)

$$\begin{Bmatrix} u_x \\ u_y \end{Bmatrix} = \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \frac{K_{II}}{G} \begin{Bmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \left( \frac{\kappa+1}{2} + \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \right) \\ \cos \frac{\theta}{2} \left( -\frac{\kappa-1}{2} + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \right) \end{Bmatrix} \dots\dots\dots (5.2)$$

- モード III(面外せん断型変形)

$$u_z = \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \frac{2K_{III}}{G} \sin \frac{\theta}{2} \dots\dots\dots (5.3)$$

ここで、 $K_I, K_{II}, K_{III}$  は、応力拡大係数、 $r$  はき裂先端からの距離、 $\theta$  は、き裂進展方向から反時計まわりにとった角度であり、 $G$  は、横弾性係数で、

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \dots\dots\dots (5.4)$$

であり、また、 $\kappa$  は、平面ひずみ問題において、

$$\kappa = 3 - 4\nu \dots\dots\dots (5.5)$$

である。したがって、単軸引張変形によりアモルファスの力学特性である縦弾性係数 (Young 率)  $E$  と Poisson 比  $\nu$  が与えられれば、応力拡大係数  $K_I, K_{II}, K_{III}$  に対応するき裂先端近傍の変位を計算することができる。

以下の解析ではモード I 型き裂の変形挙動を扱う。まず、 $K_I^{init}$  に対応する変位を初期開口のために全原子に与えて、初期温度を設定し、温度制御した後、温度制御をやめて十分緩和するといった一連の分子動力学シミュレーションを行なった後に、き裂モデルの周期境界条件を仮定していない方向の周縁の表面からカットオフ距離  $r_c$  (FS ポテンシャルでは、3.57 Å) の厚さの範囲に含まれている原子に対し、設定した応力拡大係数  $K_I$  により式 (5.1) から計算される変位を与え、各ステップで境界の原子を変位制御して解析を行なう。



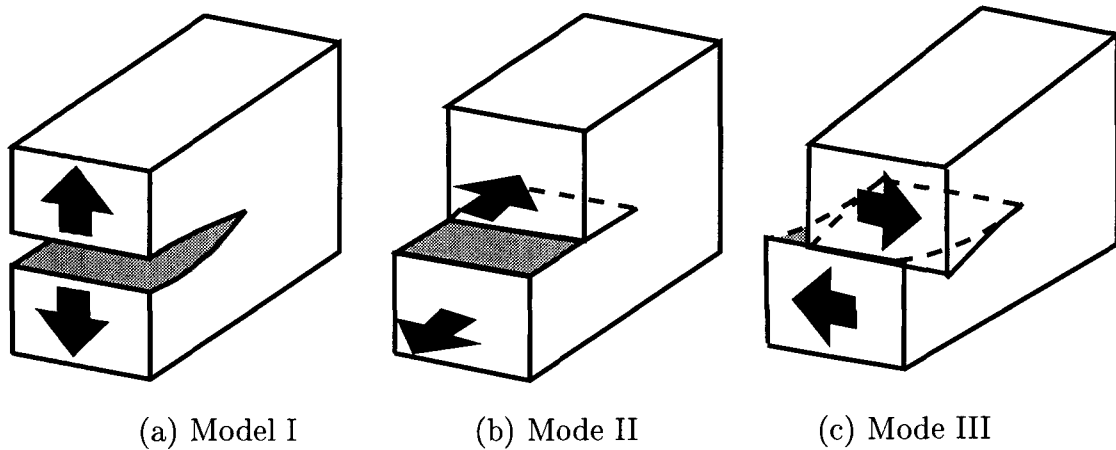


Fig. 5.1 Typical deformation mode of crack tip

### 5.3 き裂モデルの作成

コンピュータ上で得られたアモルファス構造中のき裂先端場の解析を行なった結果について検討する。

材料特性は、第4.2.2節のTable 4.4にある  $y$  方向への単軸引張変形に対する特性値である、Young 率  $E = 146.4\text{GPa}$  を用い、Poisson 比は  $x$ ,  $y$ , および、 $z$  方向への単軸引張で得られた値の平均である、 $\nu = 0.26$  を用いる。

まず、第3章で、加熱・急冷過程のMDシミュレーションにより生成した Fig. 5.2(a) に示すアモルファス構造を、その基本セルがイメージセルを含めて周期的に並べられた Fig. 5.2(b) に示す系から濃く色分けされている領域(半径は、 $r = 70\text{\AA}$  であり、基本セルの約4倍に対応する)円柱領域を切り出し、き裂先端近傍の微視的変形場のモデルを作成する。全原子に線形弾性解(式(5.1))にしたがって、 $K_I = K_I^{\text{init}} = 0.758\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  に対応する変位を与え、Fig. 5.2(c) の様な、初期き裂を作る。系全体の原子数は、22251個である。この初期き裂モデルに対し、半径方向の外表面からカットオフ距離の範囲に存在する2206個の原子の運動を拘束し、10ps間の緩和計算を行なう。き裂前縁に沿う厚さ方向には周期境界条件を仮定する。

また、Fig. 5.3に、緩和計算の間のポテンシャルエネルギーの変化を示す。Fig. 5.3から、十分に緩和が行なわれたものと判断し、緩和して得たき裂モデルに境界原子の変位を、

$$K_I = K_I^{\text{init}} + \dot{K}_I t \dots\dots\dots(5.6)$$

で表現される  $K_I$  値により、式(5.1)から計算される値に規定して、モードI型の負荷を与える。ここで、 $\dot{K}_I = 0.505 \times 10^{10}\text{MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{s}$  とする。

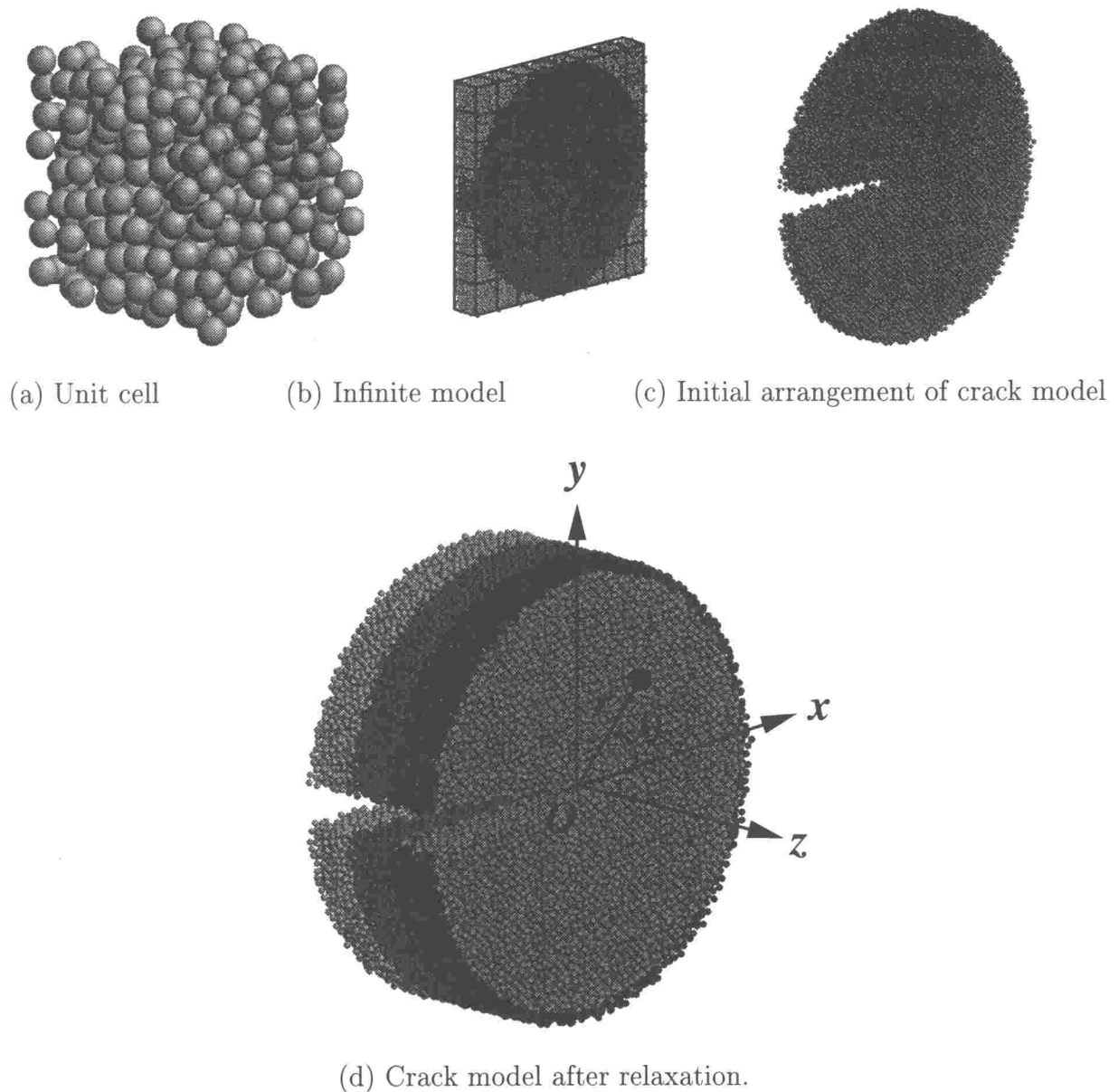


Fig. 5-2 Crack model

## 5.4 解析結果

### 5.4.1 き裂先端部の原子の再配列

Fig. 5.4 は、変形に伴うき裂先端部の原子構造の変化を示している。原子の濃淡は、原子の特徴的な移動を見やすくするために設けたものである。変形が大きくなると、き裂先端は進展すると共に鈍化し、この部分に、局所的せん断変形が見られる。しかしながら、原子結合の切断、あるいは、転位や変形双晶の発生といった、結晶中のき裂先端場の変形機構<sup>(11)</sup>とは、全く異なったメカニズムで変形を生じていることがわかる<sup>1</sup>。

<sup>1</sup>この局所的せん断変形は、後に Fig. 5.8 で示す von Mises の相当ひずみの大きいき裂先端近傍の領域で確認され、先端から離れると、ひずみが解放され、すべりは消滅する。

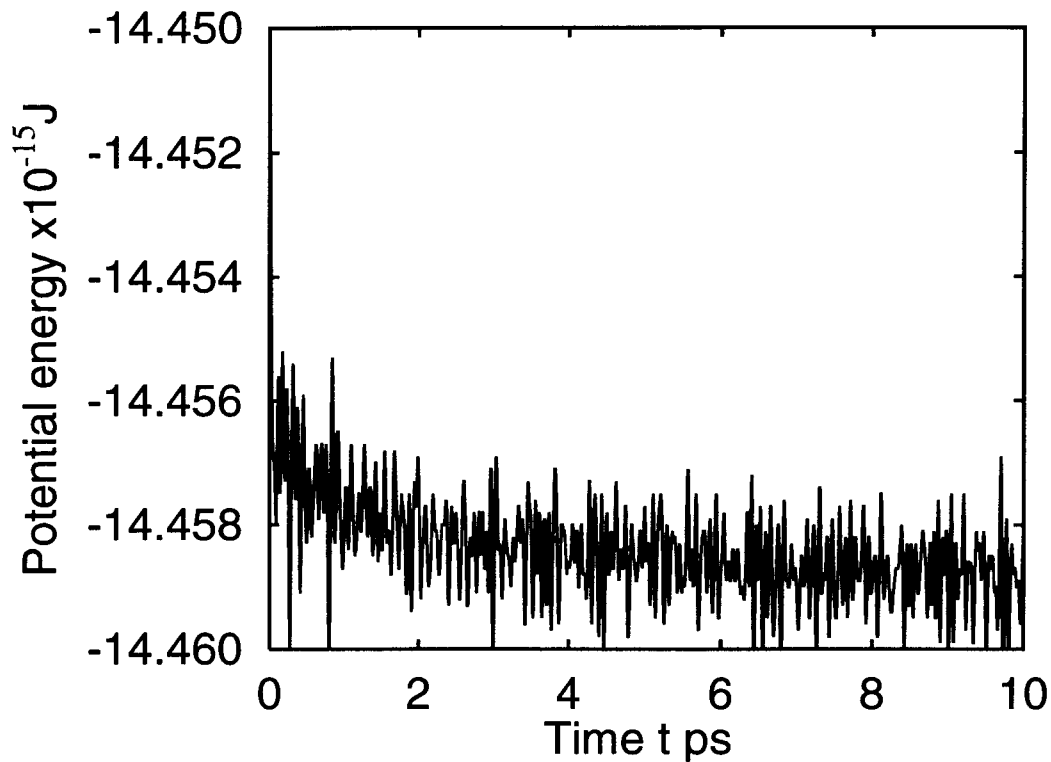


Fig. 5-3 Change of potential energy during relaxation

#### 5.4.2 き裂先端開口変位とき裂成長

次に、き裂先端開口変位 (crack tip opening displacement; CTOD) とき裂進展 (成長) 量を Fig. 5-5 のように定義する。ここで初期き裂先端位置を原点とし、図のように  $x$  軸の負の方向に  $\Delta x$  をとり、 $-\Delta x \leq x \leq 0$  の範囲でき裂面をはさんで上下の任意の原子の対をつくり、その最小値を CTOD と定義する。また、 $-\Delta y/2 \leq y \leq \Delta y/2$  の範囲の原子のうち  $x$  座標の最小値をき裂進展量として定義している。ここでは、 $\Delta x = r_c$ 、 $\Delta y = r_c/2$  としている。CTOD の変化とき裂成長量を Fig. 5-6 に示す。共に負荷が大きくなるにつれ、徐々に増加し、特に、き裂の成長にはステップ状の増加が見られる。

また、CTOD は、線形破壊力学によれば、式 (5.7) に示すように、 $K_I$  の二乗に比例し、その係数は降伏応力  $\sigma_y$  と、Young 率  $E$  によって評価できる。特に、平面ひずみ状態の Dugdale モデルを仮定した場合、

$$\text{CTOD} = \frac{1 - \nu^2}{E} \frac{K_I^2}{\sigma_y} \dots\dots\dots (5.7)$$

と表すことができる。式 (5.7) の  $\sigma_y$  に、第 4 章で得たアモルファスの初期降伏応力  $\sigma_y = 9.22$  GPa を代入することにより評価した値を、Fig. 5-6 に曲線で示している。変形が大きくなると、MD シミュレーションの結果と、Dugdale モデルの予測の間にややずれがみられるが、変形初期には、両者はよく一致することが分かる。変形が大きい場合のずれは、第 4

章でも述べたように、変形が大きくなると、降伏応力は損傷によって小さくなると考えられることや、き裂先端の鈍化が顕著になることなどが原因と考えられる。

Fig. 5.7 は、CTOD き裂成長とポテンシャルエネルギーおよび運動エネルギーの変化を対応させている。Fig. 5.7 から、外力による仕事はポテンシャルエネルギーを増大させること、き裂が成長する時ポテンシャルエネルギーが一部解放され、運動エネルギーが増大することが分かる。

#### 5.4.3 き裂先端場の変位、応力、および、ひずみの分布

アモルファス金属においては、原子構造の不均一性を反映して、応力、ひずみといった力学量は局所的に変動が大きく。ここでは、第2.8節で述べた平均化の方法を用いて、平滑化することにより、き裂先端場のひずみ、応力を評価した結果を示す。なお、重みづけ関数として用いる3次元正規分布の標準偏差は、応力を評価する場合は、 $2r_c$ とし、ひずみを評価する場合は、 $r_c$ としている。

**相当ひずみ分布** き裂先端部の局所的な変形の程度を評価するために、相当ひずみの分布を調べる。Fig. 5.8 から、負荷が大きくなると、き裂先端からき裂面上下の垂直方向に、高ひずみ域が広がることが分かる。この結果は、Fig. 5.9 に示すように、Gurson 材料モデル<sup>(12)(13)</sup>を用いて行なわれた有限要素解析の青木らの結果<sup>(14)</sup>と定性的に良く対応している。

**静水圧応力分布** き裂先端場の静水圧応力の分布を Fig. 5.10 に示す。き裂先端前方に円形状の応力の等方成分が大きい領域が現れ、負荷の増大とともに広がっていくことが分かる。

**相当応力分布** Fig. 5.11 は、von Mises の相当応力の分布を示している。負荷の増大とともに、き裂先端から上下に高応力域が広がるが、き裂先端が鈍化すると先端部の応力は下がる。

#### 5.4.4 き裂先端近傍の周方向応力の分布

Fig. 5.12 は、き裂前方 ( $\theta = 0$ ) の周方向応力成分  $\sigma_\theta(\sigma_y)$  の分布をき裂前縁を原点として示したものである。また、その角度  $\theta$  についての依存性を横軸を対数で引き直して示したものが、Fig. 5.13 である。負荷が小さい時は、き裂先端近傍を除き、線形弾性解とほぼ一致する。一方、負荷が大きくなると、き裂先端の応力が減少し、(Fig. 5.6 から読み取られる)CTOD 値の2倍あたりまで線形弾性解と一致しない領域は広がる。青木らによって示された Gurson 材料モデルに対するき裂先端における周方向応力分布を、Fig. 5.14 に示すが、アモルファス金属に対して得られた青木らの結果は定性的にはよく対応している。

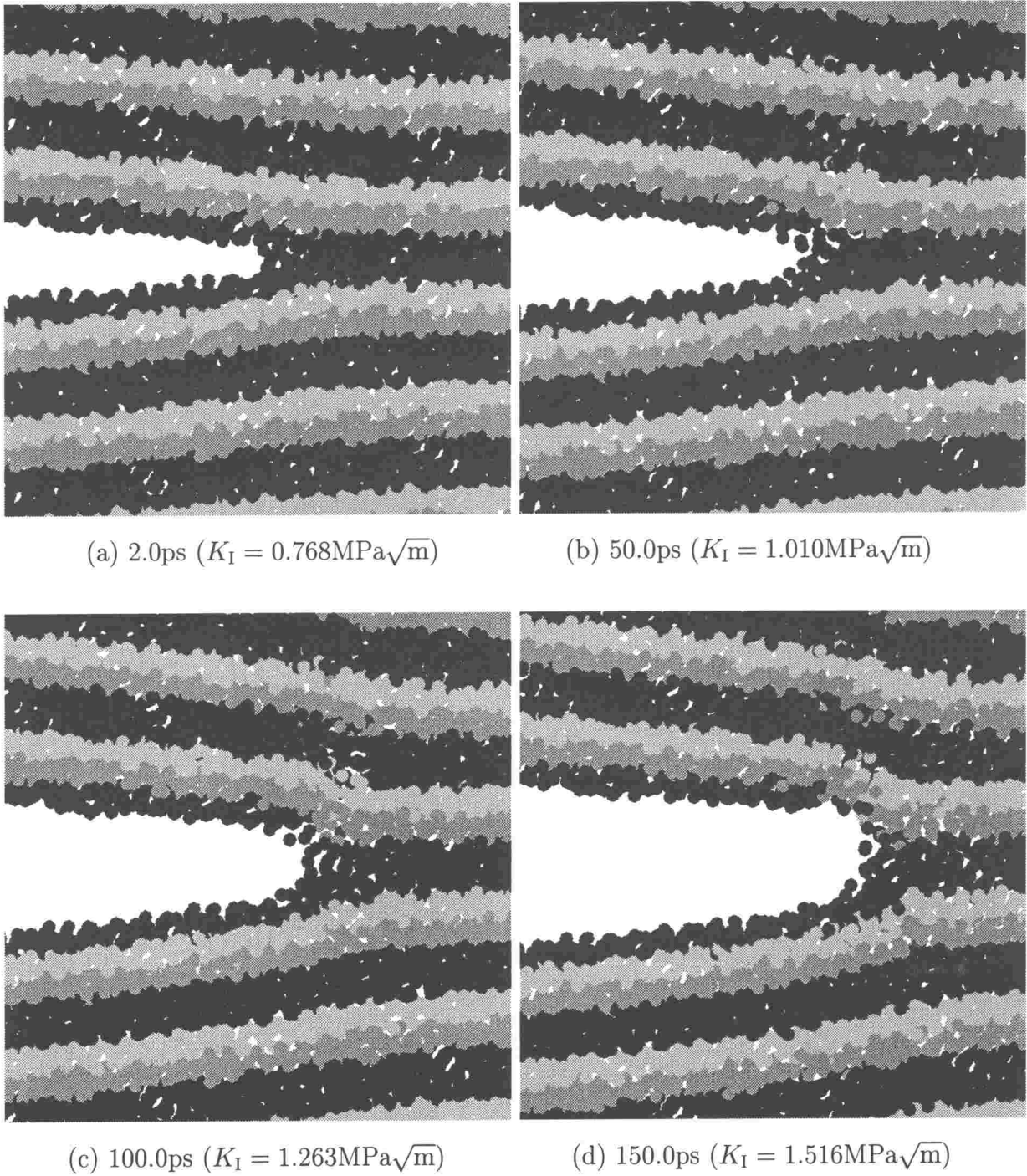


Fig. 5.4 Rearrangement of atoms near crack tip

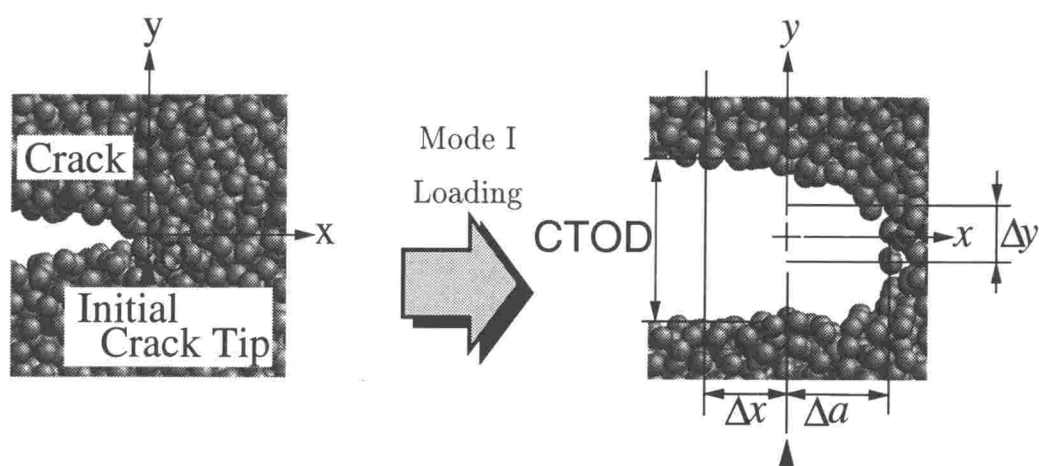


Fig. 1-5 Definition of CTOD and crack growth

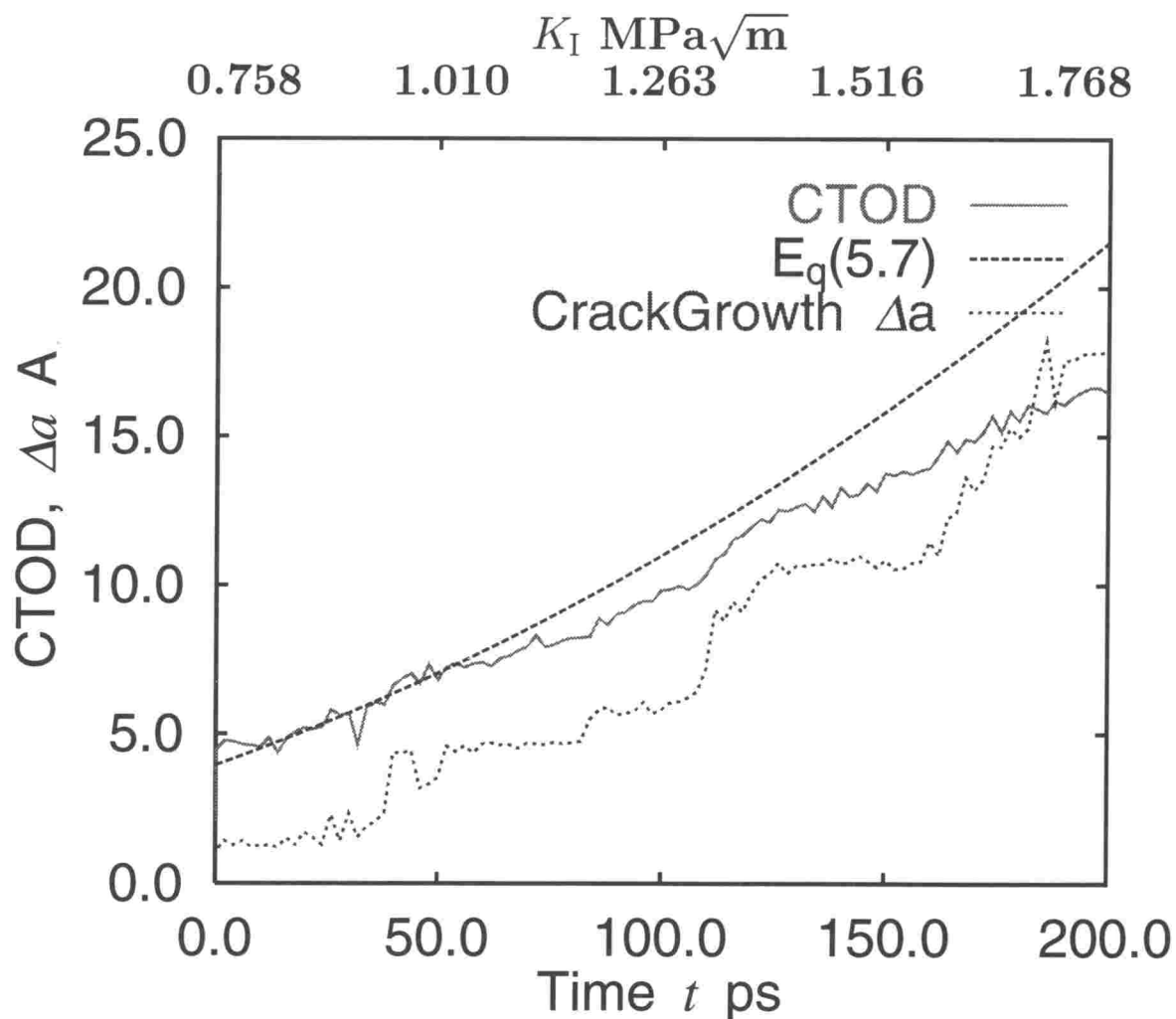


Fig. 1-6 Change of crack tip opening displacement

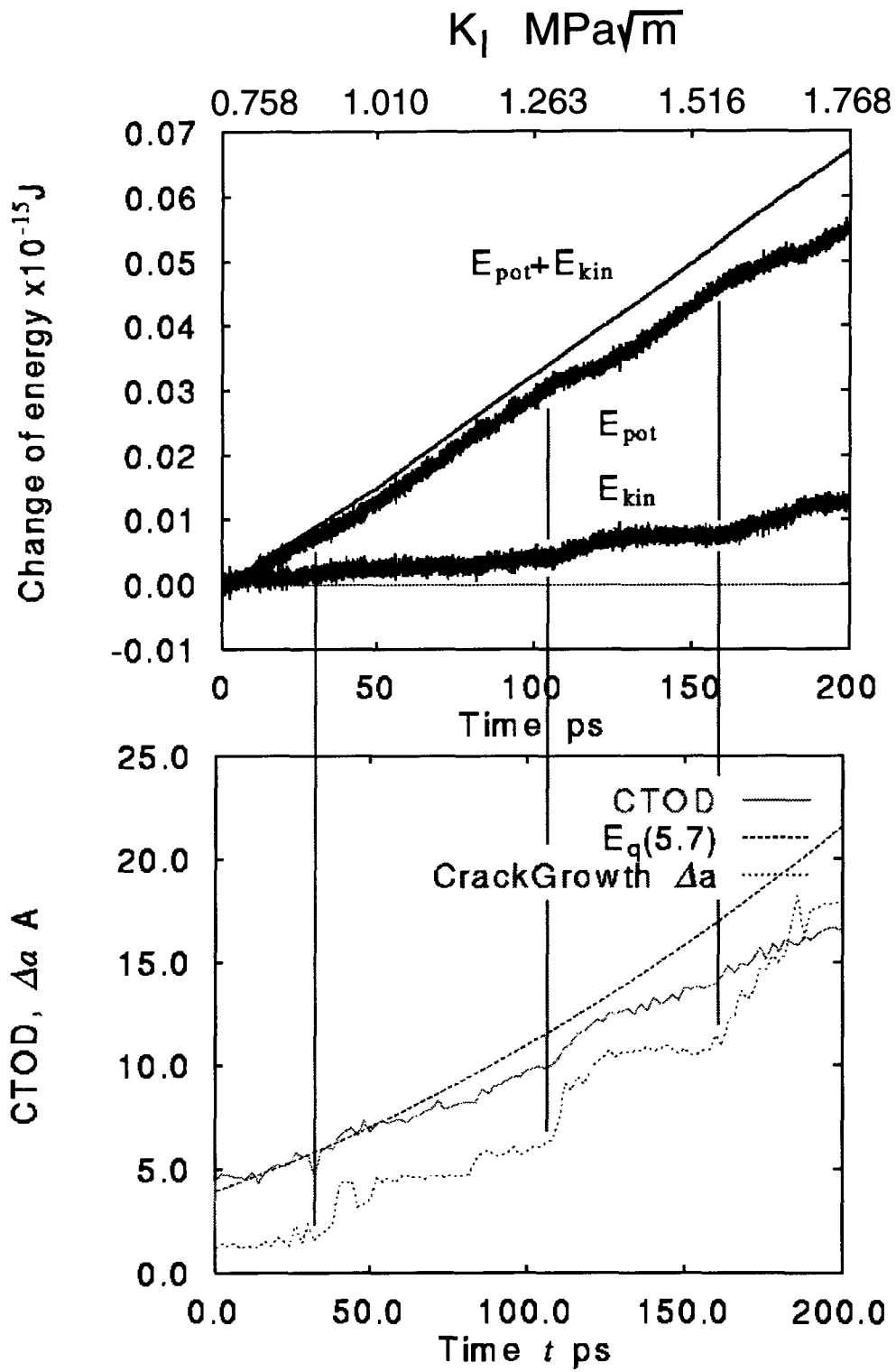
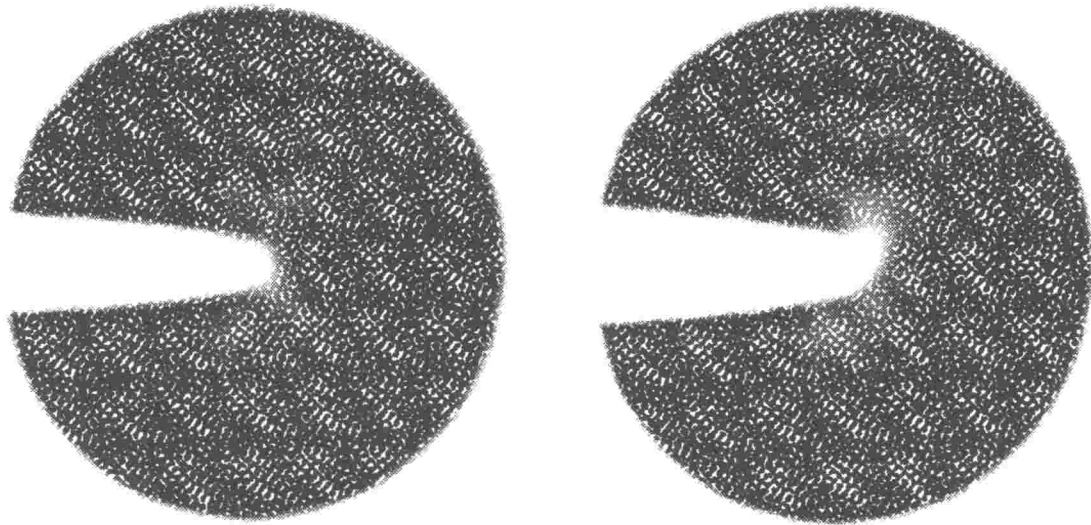
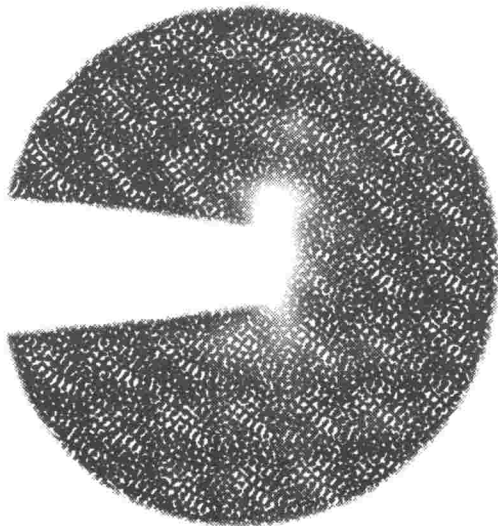


Fig. 5-7 Relationship between crack propagation and energy

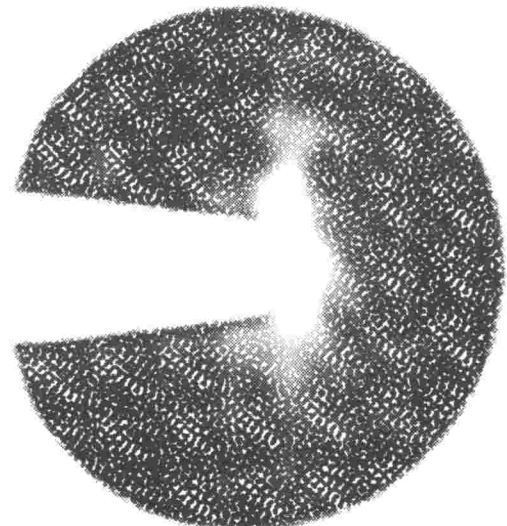


(a)  $t = 2.0\text{ps}$   
( $K_I = 0.768\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )

(b)  $t = 50.0\text{ps}$   
( $K_I = 1.010\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



(c)  $t = 100.0\text{ps}$   
( $K_I = 1.263\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



(d)  $t = 150.0\text{ps}$   
( $K_I = 1.516\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



Fig. 5-8 Distribution of von Mises' equivalent strain



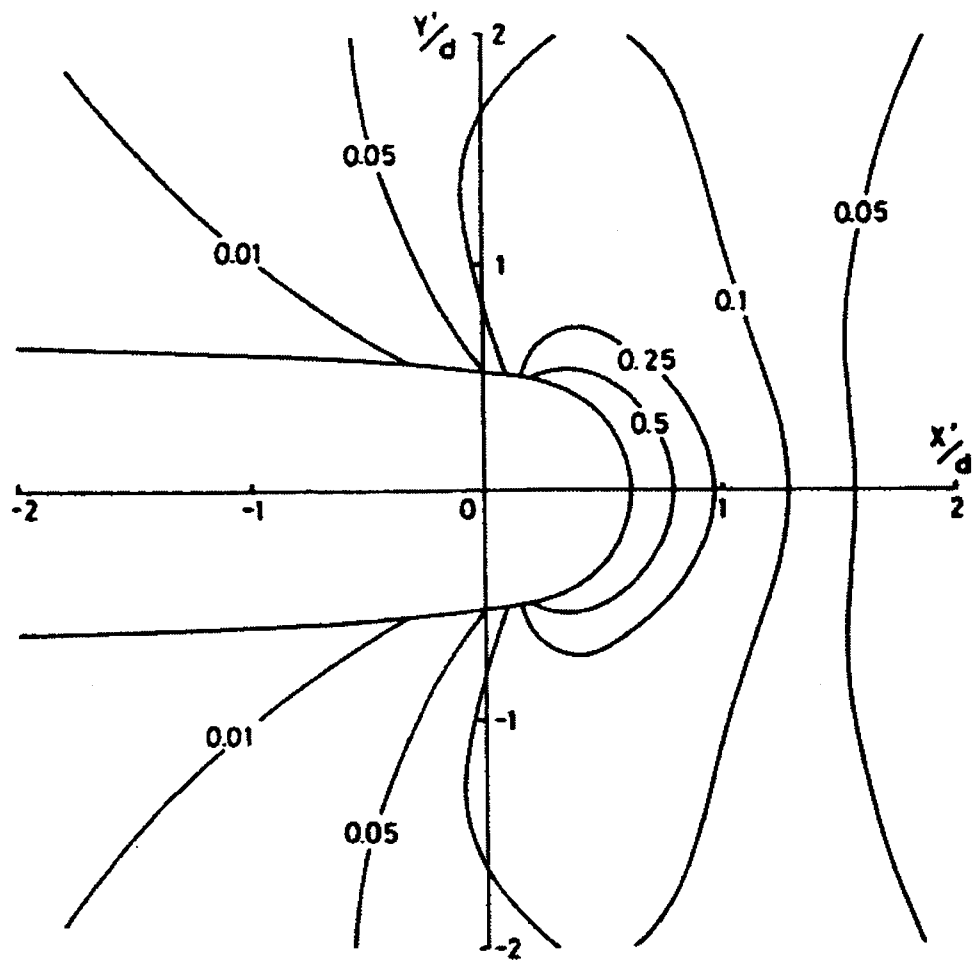
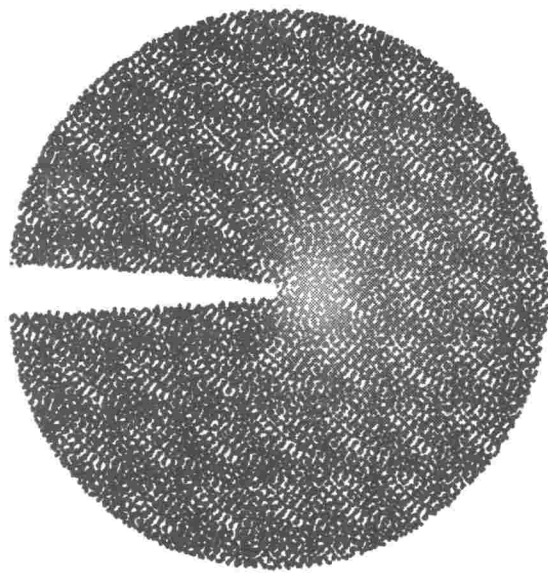
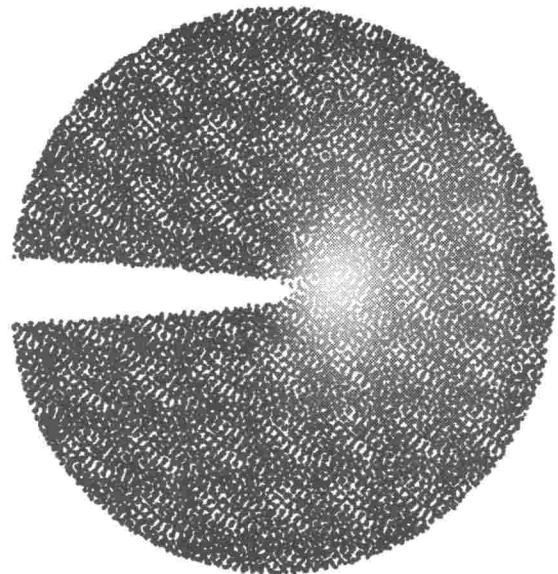


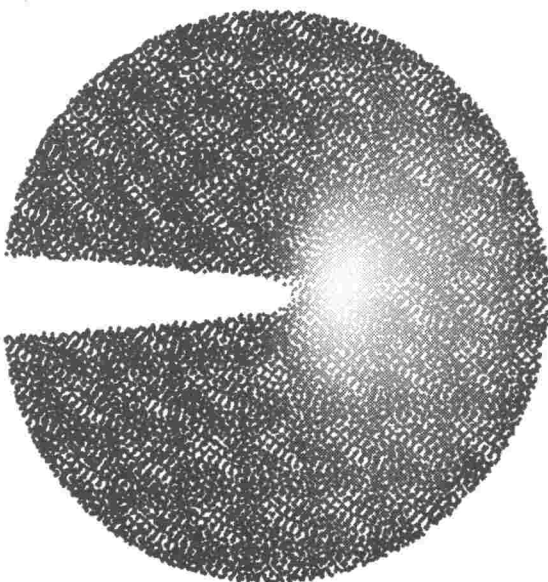
Fig. 5-9 Distribution of equivalent plastic strain near the crack tip (Gurson material)<sup>(14)</sup>.



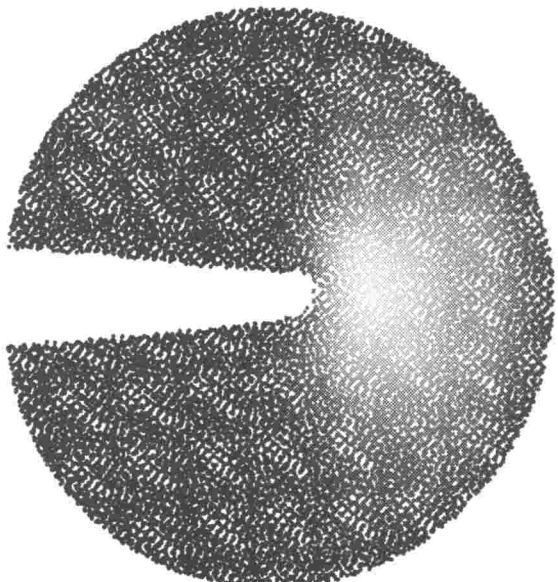
(a)  $t = 2.0\text{ps}$   
( $K_I = 0.768\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



(b)  $t = 50.0\text{ps}$   
( $K_I = 1.010\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



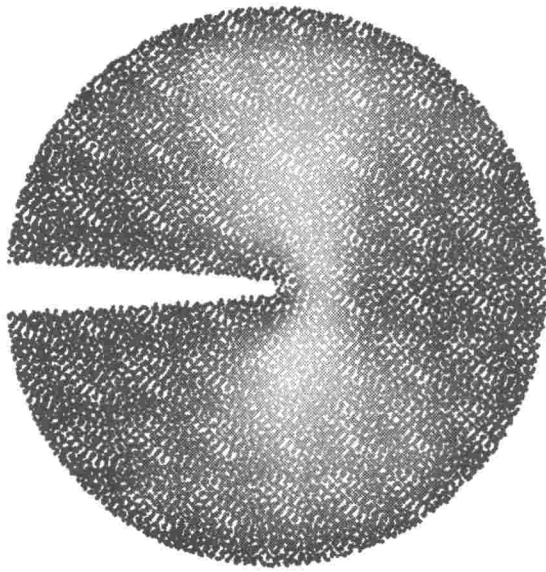
(c)  $t = 100.0\text{ps}$   
( $K_I = 1.263\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



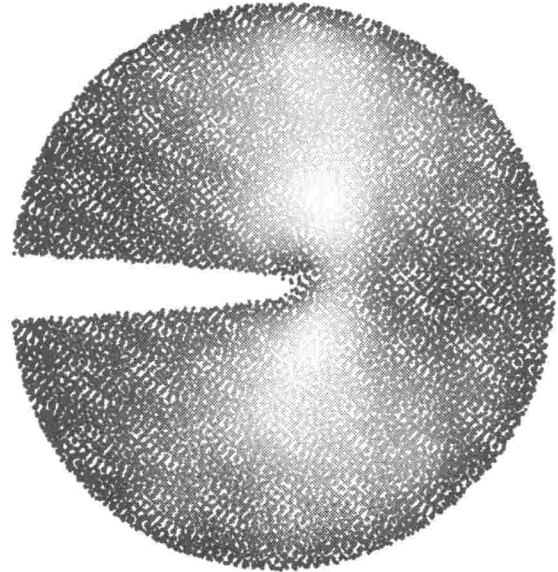
(d)  $t = 150.0\text{ps}$   
( $K_I = 1.516\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )



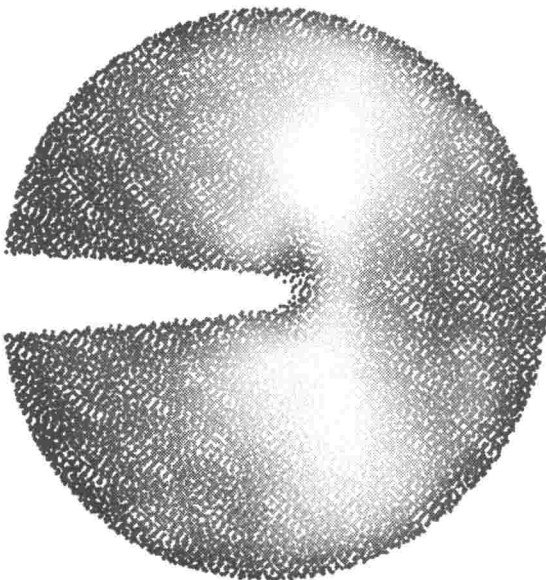
Fig. 5.10 Distribution of hydrostatic stress



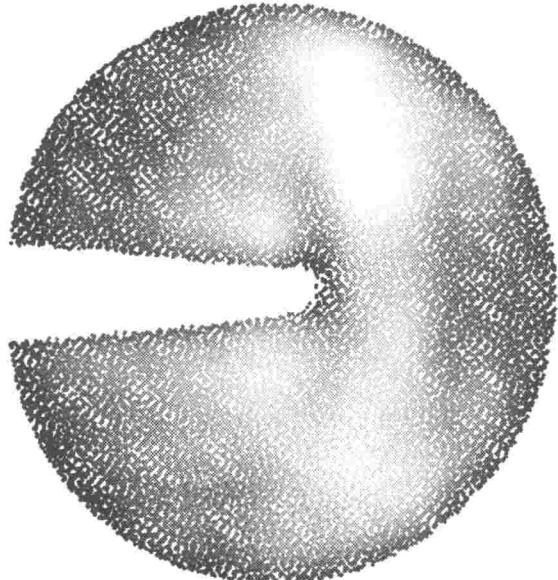
(a)  $t = 2.0\text{ps}$   
 $(K_I = 0.768\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$



(b)  $t = 50.0\text{ps}$   
 $(K_I = 1.010\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$



(c)  $t = 100.0\text{ps}$   
 $(K_I = 1.263\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$



(d)  $t = 150.0\text{ps}$   
 $(K_I = 1.516\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$



Fig. 5.11 Distribution of equivalent stress

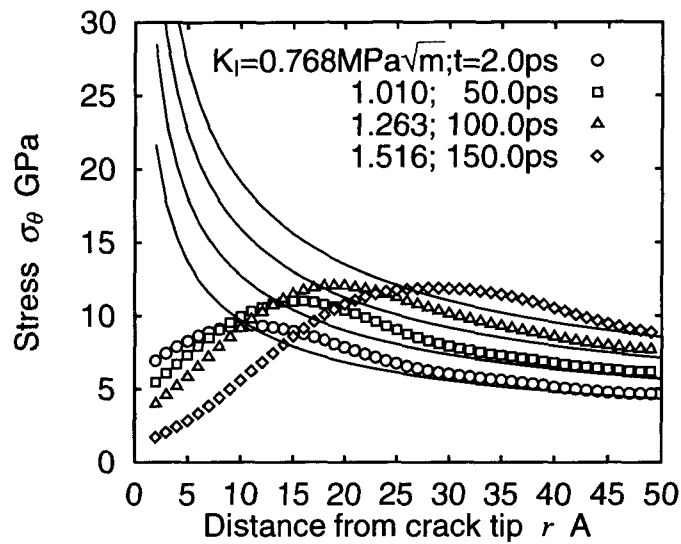


Fig. 5-12 Distribution of radial stress near crack tip

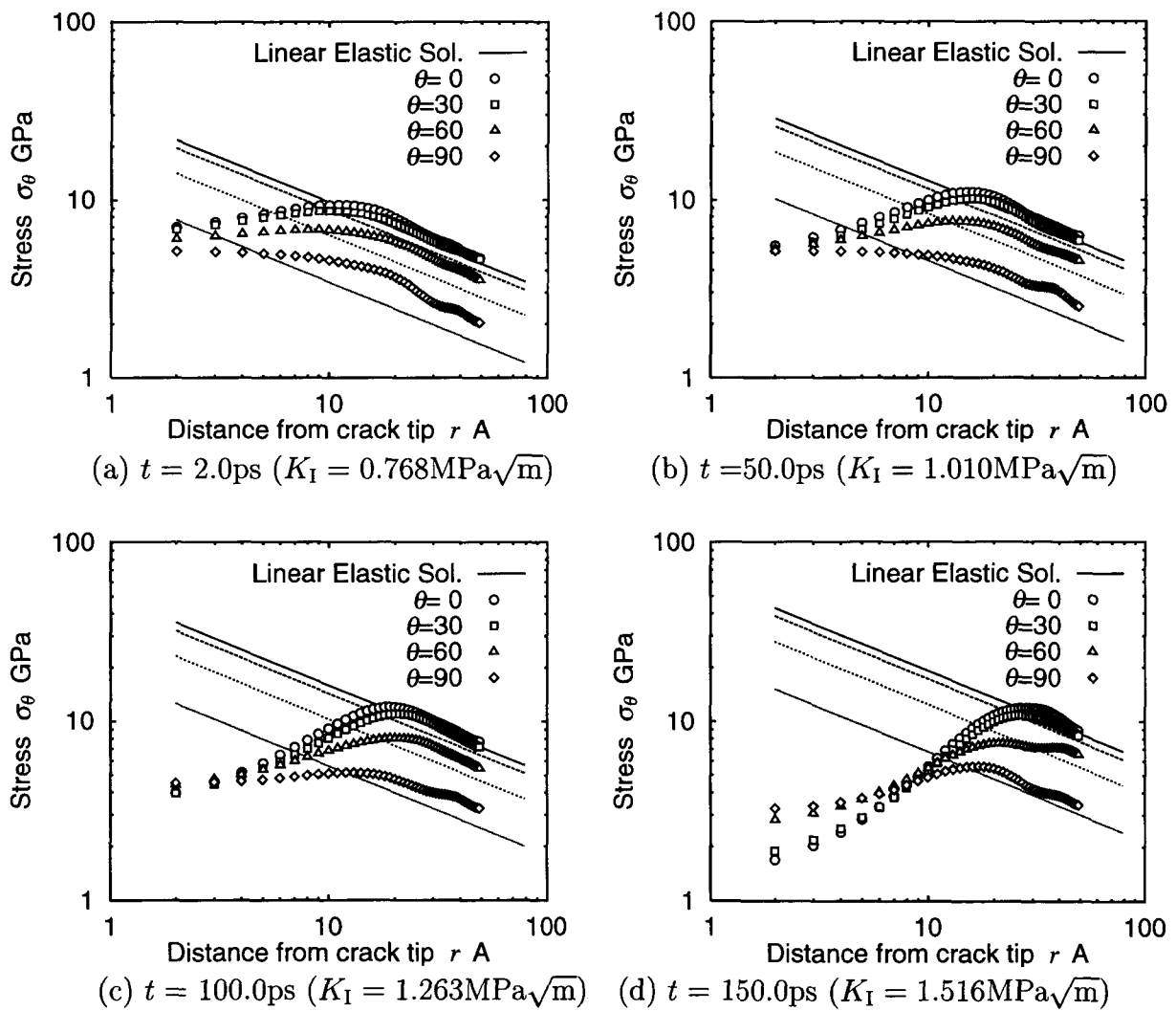


Fig. 5-13 Distribution of radial stress near crack tip (logarism plot)

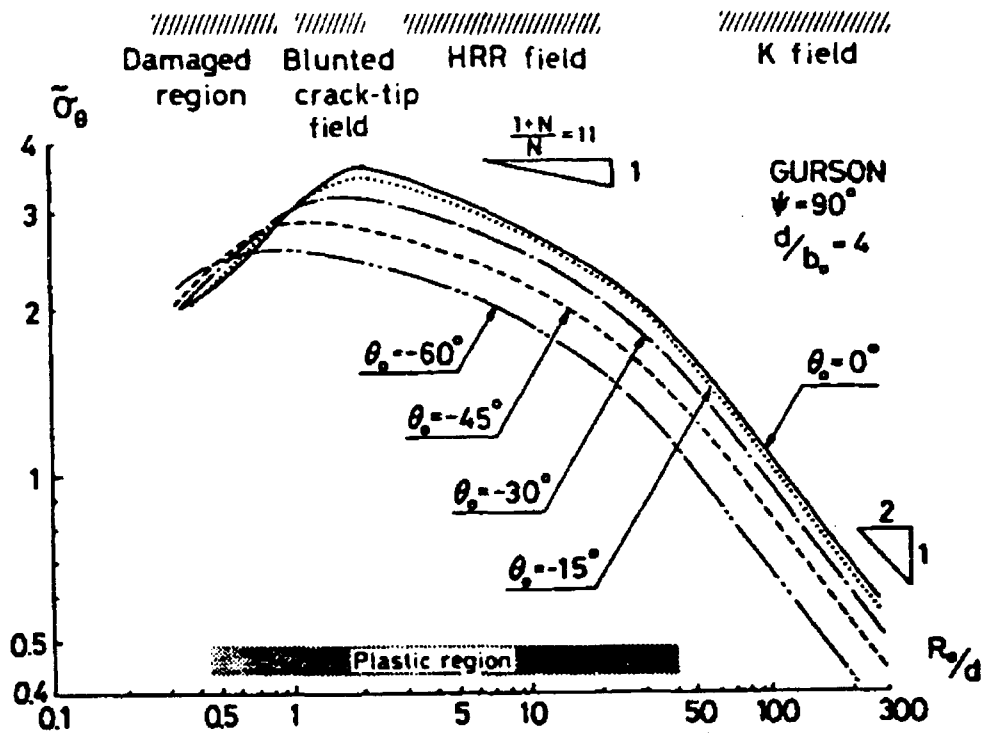


Fig. 5.14  $\sigma_\theta$  variation on various radial lines (Gurson material)<sup>(14)</sup>.

## 5.5 結 言

アモルファス金属中のき裂先端近傍の微視的変形場のモデルを作成し、モード I 型の荷重条件下での変形挙動を調べ、以下の結論を得た。

1. 変形が大きくなると、き裂先端は進展とともに鈍化し、この部分に、せん断変形が見られる。しかしながら、原子結合の切断、あるいは、転位の発生、変形双晶の発生といった、結晶体中のき裂先端場の主要な変形機構として知られているものとは全く異なったメカニズムで変形が生じていることを確認した。
2. 重みづけ平均した相当ひずみ、および周方向応力のき裂先端場の分布は、Gurson モデルを用いて青木らによって行なわれた損傷力学の有限要素解析の結果と定性的に良く一致する。

## 第 5 章の文献

- (1) Pampillo, C.A., "Flow and fracture in amorphous alloys", *J. Mater. Sci.*, **10-7** (1975), 1194-1227.
- (2) Masumoto, T. and Maddin, R., "The Mechanical Properties of Palladium 20a/o Silicon Alloy Quenched from the Liquid State.", *Acta metall.*, **19** (1971), 725-741.
- (3) Leamy, H.J., Chen, H.S. and Wang, T.T., "Plastic Flow and Fracture of Metallic Glass", *Metall. Trans., A*, **3** (1972), 699-708.

- (4) Pampillo, C.A., Chen, H.S., "Comprehensive Plastic Deformation of a Bulk Metallic Glass.", *Mater.Sci.Eng.*, **13** (1974), 181-188.
- (5) Davis, L.A., and Kavesh, S., "Deformation and fracture of an amorphous metallic alloy at high pressure", *J.Mater.Sci.*, **10-3** (1975), 453-459.
- (6) 大橋 一利, "破壊のメカニズム", (1987), 丸善.
- (7) 増本 健 編, 鈴木 謙爾, 藤森 啓安, 橋本 功二, "アモルファス金属の基礎", (1980), オーム社.
- (8) Pampillo, C.A., Reimschuessel, A.C., "The Fracture Topography of Metallic Glasses.", *J.Mater.Sci.*, **9** (1974), 718-724.
- (9) 中谷 敬子, 北川 浩, 中谷 彰宏, "分子動力学法による単元系アモルファス金属の微視的空間構造と内部応力の評価", 機講論 A 編, (1996), 847-852.
- (10) 岡村 弘之, "線形破壊力学入門", (1976), 21-30, 培風館.
- (11) Sieradzki, K., Dienes, G.J., Paskin, A., and Massoumzadeh, B., "Atomistics of Crack Propagation.", *Acta metall.*, **36-3** (1988), 651-663.
- (12) 北川 浩, "塑性力学の基礎", 3 章, (1985), 日刊工業新聞社.
- (13) 山田 嘉昭, "塑性力学", (1965), 45-66, 日刊工業新聞社.
- (14) 青木 繁, 岸本 喜久雄, "昭和 63 年度科研費補助金 (総合研究 (A)) 研究成果報告書 "き裂先端場近傍の延性破壊挙動に関する解析的研究", (1988), 105-129.

## 第6章 総括

本論文では、分子動力学法を用いて、 $\alpha$ 鉄の結晶体の加熱・急冷過程のシミュレーションにより、アモルファス構造を生成し、得られたモデルを用いて、アモルファス金属の機械特性を評価し、さらに、モードI型き裂の破壊に対して検討を加えた。

第1章では、アモルファス金属の歴史的背景、その材料特性、特に、結晶体とは異なる特異な構造と、それが原因となって発現する機械特性、および、その実用対象について、多くの論文を引用しながら、紹介し、さらに、本論文における研究の目的と意義について述べた。

第2章では、分子動力学法の基本的事項について、シミュレーションにおけるその位置づけ、具体的な解析手法を示し、あわせて、力学特性を評価するための方法について述べた。

第3章では、結晶構造からアモルファス構造を作成するための、加熱・急冷過程のシミュレーション結果について述べた。 $\alpha$ 鉄結晶を加熱・急冷し、過冷却状態を経て得られた構造に対し、構造解析、および、Voronoi多面体解析を行ない、得られた構造がアモルファス構造であることを確認した。また、全ての原子のVoronoi多面体の体積と微視的内部応力の分布の検討を行なった。

第4章では、第3章のシミュレーションにより得られたアモルファス金属に対し、単軸および二軸の、引張および圧縮試験のシミュレーションを実施し、その変形時のアモルファスの構造変化の特徴について検討し、原子クラスタに着目した、変形メカニズムの可能性を示唆した。また、系全体の最高荷重点を非弾性変形開始点(降伏点)とみなして、力学特性を評価し、予負荷を受けたことによる剛性の低下について検討し、降伏点の履歴依存性を調べた。また、実際の引張試験における試験片の形状を考慮して、自由表面を持つモデルについて、単軸引張変形のシミュレーションを行ない、変形時の原子の動きに着目して、変形のメカニズムを考察した。

第5章では、アモルファス金属中のき裂先端近傍の微視的変形場のモデルを作成し、モードI型の荷重条件下での変形挙動を原子の運動、き裂先端近傍の応力、および、ひずみ分布を詳細に調べることにより、アモルファスの変形機構を結晶体のそれと比較して、異なったメカニズムで起こっていることを確認した。さらに、Gurson材料を用いて行なわれている損傷力学モデルと比較し、相当ひずみ、および周方向応力の分布の結果が定性的に一致することを確認した。

これらの検討を通じて、アモルファス金属の機械的特性はその原子構造と密接に関係があることがわかった。目的の特性を引き出すためには、液体状態からの急冷速度、緩和時

間、温度、変形条件、あるいは、合金の組成比などの条件をコントロールすることになるが、そのためには、原子構造、および、その安定性に関するかなりのさらに詳細な情報が必要である。今後、高分解顕微鏡、フィールドイオン顕微鏡による観察、および、Mössbauer、ESCA、SEM、IMMEなどの実験技術のさらなる発展によって、アモルファス構造、および、それらの塑性変形メカニズムに関する詳細な情報が提供されるであろうが、同時に、本論文で実施したようなコンピュータシミュレーション(分子動力学法)を用いて原子の挙動を詳細に調べ、原子の空間的配置の幾何学的特徴と微視的内部応力のような力学量との関連をさらに詳細に探求していくことを通じて、アモルファス固有の変形機構を明らかにできる可能性が期待される。原子レベルからのMDシミュレーションは、変形、および、破壊の微視的挙動を詳細に検討できるが、必ずしも、シミュレーション技術で全ての情報を得られるわけではない。しかしながら、たとえ、シミュレーションが完全に実験結果を再現していなくても、従来の実験結果からは得られない新しい情報や、考え方を提案できることは有益であり、今後も、実験とシミュレーションの結果を総合的に判断することで、新たなメカニズムの解明や、材料開発が期待できると思われる。



## 付録 (I) fcc 結晶体中の転位発生の温度依存性の解析

### I.1 緒 言

結晶体中に巨視的にはすべりによる塑性変形を伴って起こる延性破壊の最も微視的な素過程は、き裂先端からの転位発生であると考えられる。

北川らは、モード I 型のき裂先端近傍の原子モデルにもとづく分子動力学法の結果と結晶塑性理論に基づく連続体モデルの解析結果を比較し、モード I, II のき裂先端からの刃状転位の発生と結晶塑性論を組み込んだ有限要素解析のすべり帯が良く対応すること<sup>(1)(2)(3)(4)(5)</sup>、および、モード III き裂先端から発生するらせん転位の運動の軌跡が Rice と Nikolic<sup>(6)</sup> の結晶塑性論によるすべり帯と良く一致することをみてきた<sup>(7)</sup>。このように、き裂先端からの転位発生と結晶のすべり変形のスケールを越えた比較を通じて、両モデルはよい対応を示すことがわかってきた。

一方、き裂先端近傍の原子スケールの応力場は、き裂先端近傍数原子を除いて、線形弾性解と良く一致し、また、転位発生後においてさえもき裂先端、転位芯を除いてき裂と転位の相互作用を考えた線形弾性解と良く一致することを示した。

このように結晶塑性論、弾性論ともに大胆な仮定を導入していながらも、ある一面においては、原子レベルの微視的様相を的確に抽出したモデルになっていることは興味深い。

しかしながら、転位発生の基準を評価にはもはや十分ではない。これまで、Rice と Thomson<sup>(8)</sup>が、材料を連続体とみなした取り扱いから延性-ぜい性転移を論じ、その中で転位の発生条件について述べている。さらに、Cheung ら<sup>(9)</sup>は、モード I 型き裂に対して分子動力学解析を行ない Rice-Thomson のモデルの改良を試みている。北川らは、モード II き裂先端からの転位の発生条件について、臨界応力拡大係数  $K_{II}^c$  の分子動力学解析の結果と静力学的にエネルギー障壁をこえる基準とする Rice の理論的研究<sup>(11)</sup>とが良く対応することを示している<sup>(5)(10)</sup>。しかしながら、準静的な扱い(絶対零度付近)での評価にとどまっておき、高温においては、障壁をこえる際の熱活性化過程が問題となり、静力学的な理論を修正する必要がある。このような現象を直接的に調べる場合にも MD 法が有効であると考えられる。ここでは、 $K_{II}^c$  の温度依存性を分子動力学法を用いて検討した結果について述べる。

## I.2 解析方法

### I.2.1 分子動力学法

ここでは、モデル材料として fcc 銅を対象とすることにして、次に示す Ackland ら<sup>(12)</sup>による Finnis-Sinclair 型ポテンシャルを用いる。

### I.2.2 Mode II 型き裂のモデル化

Fig. I-1 のように、初期き裂を、fcc 銅単結晶中に、完全結晶の原子配置に原子空孔のシートを作る方法でモデル化し、 $x, y, z$  軸をそれぞれ、き裂進展方向、き裂面法線方向、き裂前縁方向とするモード II 形の荷重を受けるき裂を考える。(き裂前縁  $[110]$ , き裂面  $(\bar{1}11)$ ) にとる。この方向は、き裂先端から転位が発生し、 $x$  軸上 ( $\{111\}$  面上) を運動する方向である<sup>(5)(10)</sup>。 $z$  方向は周期境界条件を適用し、その最小周期の二層について解析を行なう。基本的には、Fig. I-1 の size1 の領域で (領域サイズの影響を検討する場合のみ size2, size3 についても) 解析を行なう。

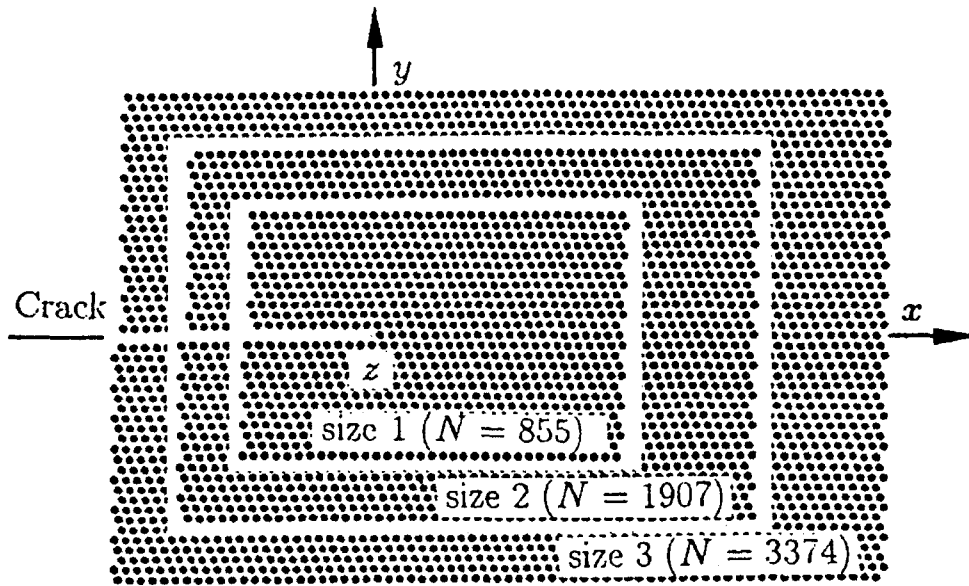


Fig. I-1 Model of analysis

荷重負荷の境界条件として、モード II の応力拡大係数  $K_{II}$  に対応する結晶方位に依存した異方性を考慮した線形弾性解により得られる変位に基づいて、境界原子の速度を規定する変位規定を用いる<sup>(13)</sup>。まず、時刻  $t = 0$  において初期応力拡大係数  $K_{II}^{init} = 0.12 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  に対応する変位を全原子に与え、以後、境界原子に応力拡大係数の時間変化率  $\dot{K}_{II}$  に対応する速度を与える

$$K_{II} = K_{II}^{init} + \dot{K}_{II}t \dots\dots\dots (I-1)$$

ここで、 $\dot{K}_{II} = 0.005\text{MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{ps}$  としている。なお、変位規定の場合、境界原子の  $z$  方向変位は零とする。原子の質量は、 $m = 1.05522 \times 10^{-25}(\text{kg})$  で、時間ステップを  $\Delta t = 5 \times 10^{-15}\text{s}$  として解析を進める。運動方程式 (1) の時間積分には、ここでは、5次精度の Gear の方法<sup>(14)</sup>を用いる。系全体のエネルギー保存量をモニタしながら解析を進める。

### I.2.3 系の温度

$N$  原子系の温度を、運動エネルギー  $E_{\text{kinetic}}$  から、次式、

$$T = \frac{2E_{\text{kinetic}}}{3Nk_B}, \dots\dots\dots (\text{I-2})$$

とする。 $(k_B)$  は Boltzmann 定数)。個々の原子  $\alpha$  に基準温度  $T_{\text{ref}}$  に対応する Maxwell 分布に従うランダムな速度  $v_{\text{ref}}^\alpha$  を与え、温度  $T_0$  に対応する原子の初期速度をスケールリングで、すなわち、

$$v_0^\alpha = v_{\text{ref}}^\alpha \sqrt{T_0/T_{\text{ref}}} \dots\dots\dots (\text{I-3})$$

で与える。ここでは、異なる乱数列 (rand0~3) を用いる。解析中は温度制御は行わず、緩和後の運動エネルギーから得られる温度の長時間平均を系の温度  $T$  とする。

## I-3 解析結果

### I.3.1 分子動力学計算の結果

解析の結果、いかなる条件においても本質的にはぜい性的な破壊は見られず、き裂先端から刃状転位が発生し、 $x$  軸上を運動する。この方位は、き裂先端を通る3つの  $\{111\}$  面のうち、き裂先端から同一距離の円弧上で、週-半径方向のせん断応力が最大の方位である。らせん転位は Shockley の半転位にわかれる傾向にあることが知られているが、ここで発生している転位も積層欠陥を作る部分転位であり完全転位ではない。今考えているモデルでは境界原子の拘束が強いため大きな原子配置のずれが取り扱えないためである。

### I.3.2 系のエネルギーの変化と臨界応力拡大係数の定義

変形が弾性的である間は系に加えた仕事は下に凸の二次関数の形で増加し、系の温度上昇はほとんど生じず、ポテンシャルエネルギー(ひずみエネルギーに対応する)が増加する。

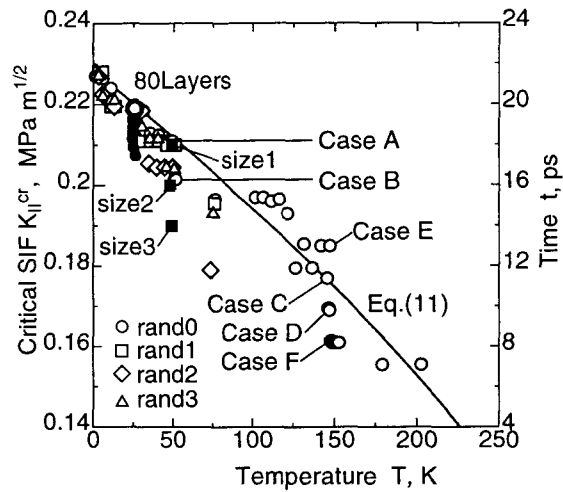
き裂先端から転位が発生するとポテンシャルエネルギーが解放され、その散逸により系は不可逆的な挙動を示し、階段関数状に急激な温度上昇がみられる。その後、温度はほぼ一定になる。また、ポテンシャルエネルギーの変化には、転位発生のためのエネルギー障壁が認められる。ここでは、転位の発生点において、仕事の変化を示す曲線の傾きが変化し、二

次曲線からのずれが顕著に変化する点を転位の発生点と定義している。なお、ここでは  $K_{II}$  を変位で変化させていて、この傾きは、一般化した力に関連するから、降伏と弾塑性挙動の最も微視的な素過程の応答を示すと考えられる。

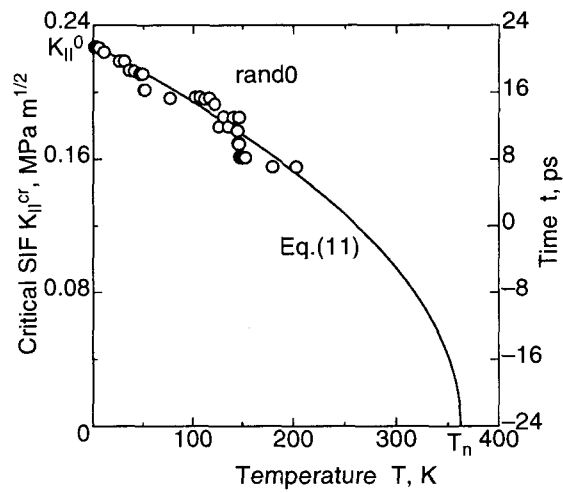
$K_{II}^{cr}$  と  $T$  の関係を Fig. I-2 (a) に示す。■は領域寸法による差を、○□◇△はそれぞれ rand0~3 を、◎は、size1 で厚さ方向に 80 層のモデルでの結果を、●は、 $T = 26$  K 付近での異なる初期条件での解析結果を示している。

Fig. I-2 (a) から、解析領域サイズが大きくなるほど転位発生が早いことがわかる。

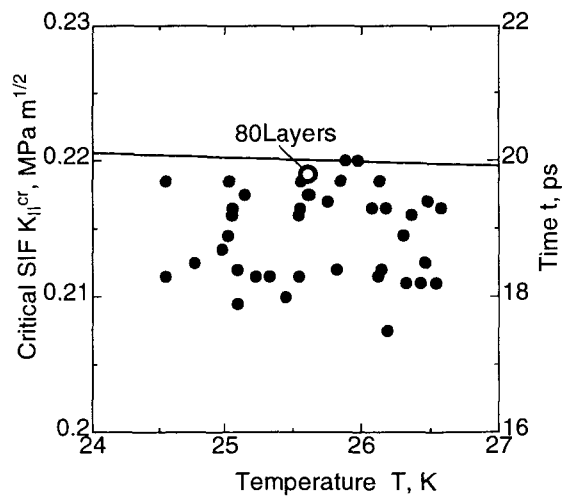
Fig. I-2 (a) の●の部分拡大した図 (Fig. I-2 (c)) によれば、 $T = 26$  K 付近での  $K_{II}^{cr}$  の値は再現性がある。初期条件 (Fig. I-2 (b) ○□△◇) によってばらつきがあるものの  $K_{II}^{cr} - T$  の傾向には再現性がある。



(a) Result for various condition by MD.



(b) Fitting curve given by the least square method.



(c) An enlargement of figure (a) around  $T = 26\text{K}$ .

Fig. I-2 Critical stress intensity factor vs. temperature by MD.

### I-3-3 準静的な場合の臨界応力拡大係数の評価

Rice によれば、エネルギー的な考え方から臨界応力拡大係数は、

$$K_{II}^{cr} = \sqrt{\frac{2\mu\Gamma_{us}}{1-\nu}} \dots\dots\dots (I-4)$$

で与えられる<sup>(11)</sup>. いま、横弾性係数  $\mu$  をき裂面(転位の移動面)方向の  $\tau_{xy}$  と  $\gamma_{xy}$  の係数 41GPa とし、ポアソン比  $\nu$  は、Voigt 平均を用いて等方化した値 0.32 を用い、FS ポテンシャルに対して計算した不安定エネルギー  $\Gamma_{us} = 0.37 \text{ J/m}^2$  を代入すると、 $K_{II}^{cr} = 0.21 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  となる. 低温での MD 計算の結果は、 $K_{II}^{cr} \doteq 0.22 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  であり、これは上に評価した Rice の理論とよく一致しているといえる.

### I-3-4 有限温度の場合の臨界応力拡大係数の評価

ここで、転位発生が、外力によるひずみエネルギー( $K_{II}^2$  に比例するとする)の分だけもとのエネルギー障壁  $\Delta U_0$  より、小さくなった障壁  $\Delta U$ ,

$$\Delta U = \Delta U_0 \left(1 - \frac{K_{II}^2}{K_0^2}\right) \dots\dots\dots (I-5)$$

をのりこえる熱活性化<sup>(15)</sup>で起こるとすると、その確率  $P(T)$  は、

$$P(T) = C \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right), \dots\dots\dots (I-6)$$

ここで、 $K_0$ ,  $C$  は定数である.  $P(T)$  がある値になったときに実際に転位発生が観測されるとすれば、 $K_{II}^{cr}$  は、

$$K_{II}^{cr} = K_{II}^0 \sqrt{1 - \frac{T}{T_n}} \dots\dots\dots (I-7)$$

と表わされる. ここで、 $K_{II}^0$  は  $K_{II}^{cr}$  の絶対零度での値、 $T_n$  は、無負荷で転位が発生する温度である. MD 解析の結果 (Fig. I-2 (a) ○) から、最小二乗法により、 $K_{II} = 0.228 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $T_n = 362 \text{ K}$  を得る (Fig. I-2 (b)).  $T_n$  は銅の融点 1359K に比べても小さい値であるが、 $K_{II}^0$  は妥当な結果と考えられる. さらに、この関係を示した実線 (Fig. I-2) は大まかにみて  $K_{II}^{cr}$  の温度依存性を良く表現している.

### I-3-5 転位発生時刻のジャンプ

一方、rand0 で温度を変化させた場合に転位発生時刻に離散的な跳躍が見られる (例えば、49.3K と 50.3K (以後、Case A, B と呼ぶ) で約 2ps の跳躍) Fig. I-3 はき裂先端近傍の原子 (P,Q) 間の相対位置と運動量の位相線図を表わすが、Case B での転位の発生前 (●) は Case A, B の軌跡にほとんど差がないのに、その後の運動 (○) は大きく異なり Case A の転位発生時刻が遅れる. また、非常に短時間の間に転位の発生が起こり、転位が発生して、新たな安定配置に移動する間、転位発生と移動に要する時間は原子振動周期のオーダーである.

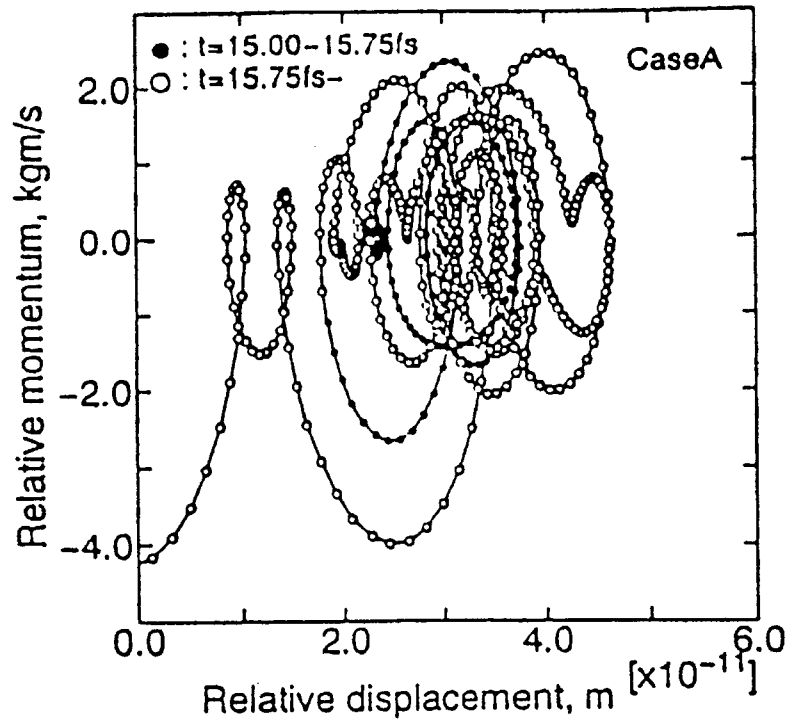
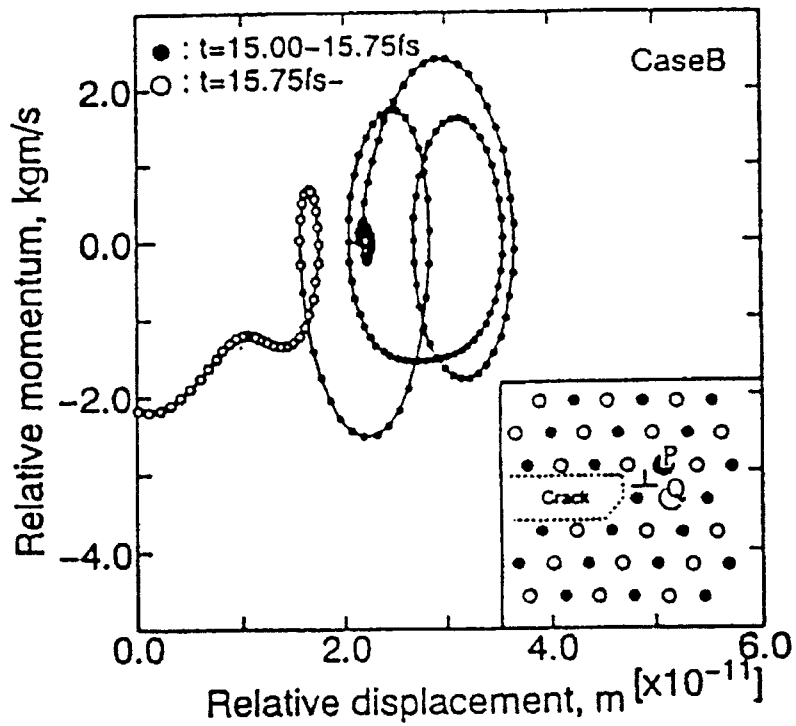
(a) Case A ( $T = 49.3$  K)(b) Case B ( $T = 50.3$  K)

Fig. I-3 Phase diagram; relative momentum vs. relative displacement of two atoms P and Q arranged face-to-face with the crack-tip.

Fig. I-4 は最大エントロピー法によるき裂先端近傍原子の相対運動量の周波数解析結果である。格子振動の最小周期は 130.9fs で、190.5, 363.6fs にもピークが見られる。跳躍量はこれらの格子振動の周期に比べて大きい。Fig. I-3 の位相空間上の同じ領域近傍から新たな安定配置に移ることから、これらの異なる振動モードの重ね合わせによるうなりの周期が跳躍時間に関係するものと思われる。

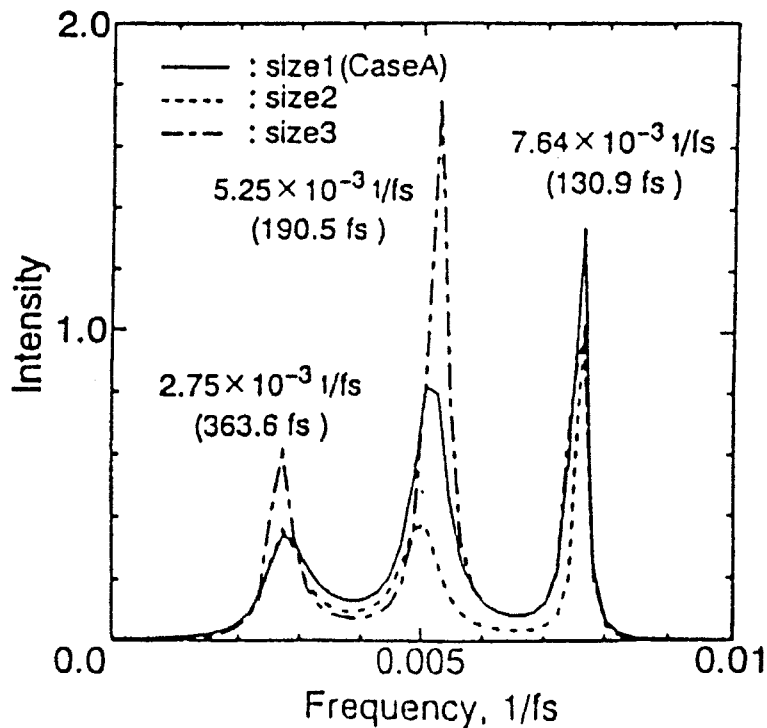


Fig. I-4 A frequency spectrum of variation of relative momentum in two atoms P and Q obtained by the maximum entropy method.

Fig. I-5 は、 $T = 145.7, 146.8, 147.0, 147.7$  K の場合のき裂先端近傍の応力 $\tau_{xx}$ ,  $\tau_{xy}$  変化について示したものである。転位発生時刻の定義から、実際に転位が発生して境界原子にその情報が伝達されるまでの時間を考慮すると、転位発生時刻の約 0.5ps 前に応力値が大きく変化しているのがわかる。転位発生は、本質的には応力 $\tau_{xy}$  の変化に関係すると考えられるが、跳躍量は応力 $\tau_{xx}$  の変動周期に関係しており、ある程度 $\tau_{xy}$  の値が外力により増加するとともに $\tau_{xx}$  の応力の変動が加わって、圧縮応力のピーク時に転位発生が起こっていることがわかる。



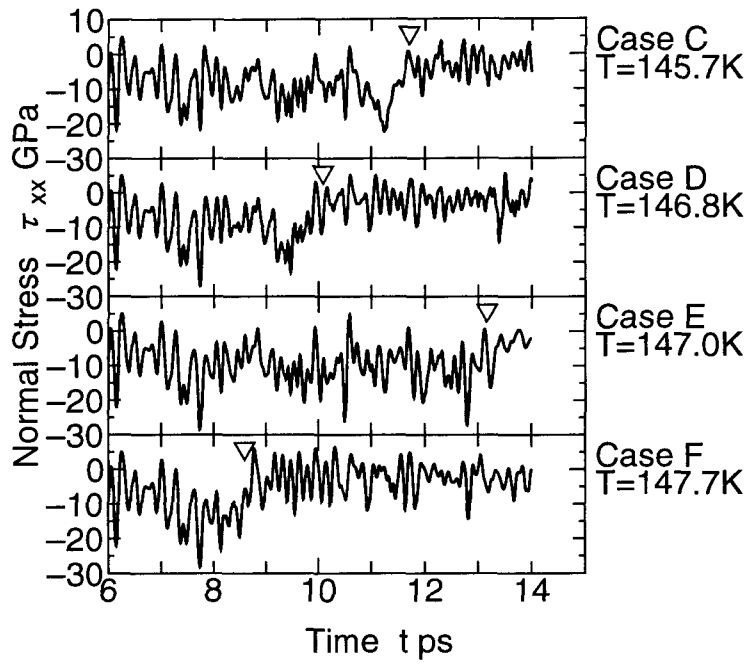
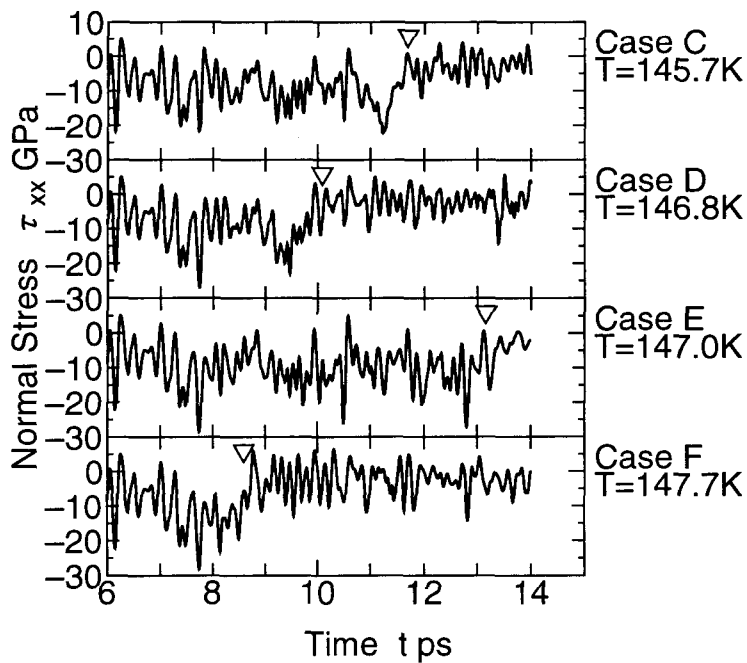
(a) Normal stress  $\tau_{xx}$ (b) Shear stress  $\tau_{xy}$ 

Fig. I-5 Transitions of the atomic scale stress  $\tau_{xx}$  and  $\tau_{xy}$  around  $T = 145 \sim 148\text{K}$  (Case C~F in Fig. I-2(a)). Symbol  $\nabla$  indicates the time at which the dislocation nucleation is observed.

## I-4 結 言

原子モデルによる直接的な分子動力学シミュレーションによりき裂先端からの転位発生基準となる臨界応力拡大係数の温度依存性を調べた。低温で準静的とみなせる場合には、MDの解析による臨界応力拡大係数はRiceの理論によってうまく説明されることがわかった。一方、温度の上昇とともに、臨界応力拡大係数は減少するが、この傾向は熱活性化過程を考えることにより説明できることがわかった。また、温度変化にともない、転位発生時刻にステップ状の急激な変化がみられたが、この跳躍量は原子の格子振動の周期に比べて大きく、格子振動のうなりの周期、または、系内を伝播する応力波に起因すると考えられる。

## 付録(I)の文献

- (1) Kitagawa, H. and Nakatani, A., "Microstructural Aspects of Crack Extension in a Crystalline Material (A Molecular Dynamic Study)", *Proc. 6th Int. Conf. Mechanical Behavior of Materials*, **1**, (ed. by M. Jono and T. Inoue), (1991), 111-116, Soc. Mater. Sci., Japan.
- (2) 北川 浩, 中谷 彰宏, "結晶体中のき裂先端場の微視的変形機構(分子動力学計算と結晶すべり有限要素解析の比較)", 日本機械学会講演論文集(第68期 通常総会講演会), **A-910-17** (1991), 474-476.
- (3) Kitagawa, H. and Nakatani, A., "Crystal Plasticity Model and Molecular Dynamics (Numerical Simulation of Plane Strain Inhomogeneous Deformation)", *Constitutive Relations for Finite Deformation of Polycrystalline Metals* (ed. by R. Wang and D. C. Drucker), (1992) 220-233, Springer-Verlag, Beijing.
- (4) 北川 浩, 中谷 彰宏, "分子動力学法により得られるき裂先端場の検討", 日本機械学会講演論文集(関西支部 第250回 講演会), No.914-3 (1991), 75-77.
- (5) 北川 浩, 中谷 彰宏, 澁谷 陽二, "結晶構造体に対する計算力学モデルの検討([III], モード II き裂先端場の原子構造の解析)", 日本機械学会論文集 A 編, **59-564** (1993), 1834 - 1841.
- (6) Rice, J.R. and Nikolic, R., "Anti-Plane Shear Cracks in Ideally Plastic Crystals", *J. Mech. Phys. Solids*, **33-6** (1985), 595-622.
- (7) 北川 浩, 中谷 彰宏, "結晶構造体に対する計算力学モデルの検討([II], 面外せん断荷重下のき裂先端の微視的変形場の分子動力学シミュレーション)", 日本機械学会論文集 A 編, **59-557** (1993), 256-262.
- (8) Rice, J.R. and Thomson, R., "Ductile versus Brittle Behaviour of Crystals", *Philos. Mag.*, **29**(1974), 73-97.
- (9) Cheung, K.S., Argon, A.S., and Yip, S., "Activation analysis of dislocation nucleation from crack tip in  $\alpha$ -Fe", *J. Appl. Phys.*, **69-4**(1991), 2088-2096.
- (10) Kitagawa, H., Nakatani, A. and Shibutani, Y., "Molecular Dynamics Study of Crack Processes Associated with Dislocation Nucleated at the Tip", *Mater. Sci. Eng, A* **176** (1994), 263 - 269.
- (11) Rice, J.R., "Dislocation Nucleation from a Crack Tip : An Analysis Based on the Peierls Concept", *J. Mech. Phys. Solids*, **40-2** (1992), 239-271.

- (12) Ackland,G.J., Tichy,G., Vitek,V., and Finnis,M.W., “Simple N-body potentials for the novel metals and nickel”, *Philos.Mag.,A*, **56-6** (1987), 735-756.
- (13) Sih,G.C., Paris,P.C. and Irwin,G.R., “On Cracks in Rectilinearty in Potassium and Iron Single Crystals”, *Int.J.Fract.Mech.*, **1** (1965), 189-203.
- (14) 樋渡 保秋, “非晶質の分子動力学”, 固体物理, **24-8** (1989), 242-252.
- (15) 深井有, “拡散現象の物理”, (1988), 106, 朝倉書店.

## 付録(II) 分子動力学法による転位運動特性の検討

### II-1 一様応力場でのせん断応力と運動速度の関係式の導出

#### II-1.1 緒言

巨視的に見ると塑性変形として認識される結晶体の非弾性変形は、あるしきい値を越える外力のもとでの系のポテンシャルエネルギーの解放と熱エネルギーへの変換を伴って起こり、微視的に見ると発生したあるいは内在している転位の運動や応力誘起変態などの原子配置の不可逆的な組変わりを素過程としている。とくに、塑性変形における前者の役割は大きく、微視的な転位の運動の検討が、材料の力学特性の評価の第一歩であると考えられる。

さて、従来の線形弾性論に基づく転位論においては、特異性を示す転位芯の構造を覆い隠すことによりモデル化している。しかしながら、高速変形時の塑性波の伝播特性や、変形のひずみ速度依存性を考える際には、転位運動の慣性力や摩擦力の評価が重要であり、転位の動力学的な特性の検討には古典弾性論的転位論だけではその本質にせまり得ない。

このような転位の動力学的特性は、Frenkel-Kontorova モデルをはじめとする様々な数理モデルによる検討がなされている<sup>(1)</sup>。一方、田中らは、2体ポテンシャルによって相互作用が記述される系の分子動力学シミュレーションによって、転位速度の外力依存性を調べ、さらに、転位の運動方程式が、Brown 運動を表現する Langevin 方程式によって記述されることを示している<sup>(2)</sup>。このことは、数理モデルでのアプローチの妥当性のコンピュータシミュレーションによる実証といえる。

しかしながら、一般に実際の材料における原子間の相互作用は、より複雑であり、現実のすべり変形の素過程としての転位の運動を考える際には、計算機シミュレーションに頼らざるを得ない。

北川らは、これまでの MD 法を用いた研究において、き裂先端近傍の原子スケールでの解析を行ない、結晶塑性モデルにもとづく連続体の解析との対応について議論し、モード I あるいは、モード II き裂先端からの刃状転位の発生と運動が、結晶塑性論に基づく有限要素解析により得られたすべり変形とよく対応すること<sup>(3)-(5)</sup>、また、モード III き裂先端から発生したらせん転位の運動は、結晶塑性論によって表される完全塑性材料中の Rice と Nikolic の漸近解析<sup>(6)</sup>による予測と良い一致をみることが示されている<sup>(7)</sup>。さらに、fcc 結晶体のモード II 型き裂先端からの転位発生基準に関して、転位発生時の臨界応力拡大係数を MD 法を用いて評価し、その結果が Rice による基準<sup>(8)</sup>と良く一致することを確認して

いる<sup>(5)(9)</sup>。このように、き裂先端場の解析を通じて、MD解析が、結晶体の力学特性を評価する上で一つの有効なツールとなり得ることを主張してきた。

また、刃状転位どうしの相互作用により不動転位が形成され、き裂核が形成されるメカニズムの解明についても検討が加えられている<sup>(10)</sup>。しかしながら、実際の材料の転位密度を考えると、多くの転位の相互作用を計算するためには、膨大なスケールの系を扱わなければならない。また、転位の運動は、たかだか原子スケールの段差の長距離にわたる伝播であることからわかるように、原子レベルのシミュレーションによってすべての現象を理解するには、極めて大きな系の取扱いを必要とすることがわかる。このような困難を克服するために、近年、メゾ領域の力学モデルとして離散転位動力学法が注目されている<sup>(11)(12)</sup>。ここでは、多数の転位からなる系を考えて、他の転位との相互作用と外力により連続体中の転位に働く力を評価と、その力によってある運動法則のもとでの転位の運動とを連成させてシミュレーションを行なう。

さて、ここで、問題となるのは転位の運動を支配する法則である。従来の研究の多くは、経験的知見あるいは、実験結果を説明するために提案されているモデルを用いている。しかしながら、実験において観察される転位線の運動には、他の転位あるいは、格子欠陥との相互作用の効果が既に含まれており、完全結晶中に置かれた転位それ自身の運動法則とは異なっている。そして、本来、他の欠陥との相互作用は、力学的な解析によりはじめて組み込まれるものであり、転位自身の運動特性にそのことを含めてしまうとモデルは自己矛盾を起こしていると言わざるをえない。

本研究の目的は、転位の運動を記述する様々な法則を原子集合体の直接シミュレーションである分子動力学法によって導出できることを示すことにある。本論文では、その第一歩として離散転位動力学法において最も重要な、外力下の転位の運動の運動法則について分子動力学法により検討を行なう。具体的には原子間の相互作用が多体ポテンシャルによって特徴づけられるbcc鉄中の{112}面上のバーガースベクトル $\mathbf{b} = [111]/2$ の刃状転位の動力学的性質をMD法を用いて検討するために、完全結晶中に転位を導入したモデルに対し、異なる一様なせん断応力負荷のもとでの転位の運動を調べる。

## II.1.2 解析モデルと解析方法

ここでは、同種原子を扱うので全て同じ値であると仮定している。 $\Phi$ は、系の全ポテンシャルエネルギーを意味し、ここでは材料として、bcc結晶構造を有する鉄単結晶を考え、原子間の相互作用として、2体汎関数表現の多体ポテンシャル<sup>(13)</sup>を用いる。このポテンシャルの関数表現のパラメータとして、格子定数( $a = 2.8665 \times 10^{-10} \text{m}$ )や弾性定数などのバルク特性を表現するようにFinnisとSinclairらによって決定された値を用いる<sup>(13)</sup>。ここで行なう分子動力学シミュレーションでは、実際のシミュレーションを実施する前に平

平衡状態への緩和計算を行なうが、その初期条件として、時刻  $t = 0$  で、各原子を線形弾性論による変位の解析解を用いて配置し、速度を初期設定温度(ここでは、室温の  $T = 300\text{K}$  とする)に対応する Maxwell 分布になるように定める。

運動方程式の積分は時間ステップを  $\Delta t = 2.5 \times 10^{-15} \text{ s}$  として、5次の Gear の方法<sup>(14)</sup> を用いる。系に加えた仕事を考慮して全エネルギーが保存されているかどうかを解析を通じてモニターする。

**一様なせん断応力中の転位運動の解析** 一様なせん断応力が負荷されるもとの bcc 鉄中の刃状転位の運動速度の応力依存性を MD 法により検討する。bcc 構造に対しては、48組の独立なすべり系があるとされるが、ここでは、 $\{112\}$  面をすべり面とし、バーガースベクトル  $\mathbf{b} = \langle 111 \rangle / 2$  の刃状転位についてシミュレーションを実施する。解析では、座標軸  $x, y$  と、 $z$  は、それぞれ、結晶学的方位  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , と  $[1\bar{1}0]$  方向にとり、それぞれ、ここで考えている刃状転位のバーガースベクトルの方向、転位の運動面の法線方向、転位線方向に対応している。厚さ方向  $z$  方向は、結晶構造を作るための最小周期である 2 原子層のみを考え、周期境界条件を仮定し、層間の原子の相互作用は厳密に考慮するが、原子の  $z$  方向の運動は拘束し、 $x, y$  面内でのみ運動するとして、二次元解析を行なう。

$z$  方向だけでなく、転位のすべり方向 ( $x$  方向) にも、周期境界条件を仮定し、モデル中央部に線形弾性解を用いて転位を導入する。結果的に無限に並ぶ転位列に対するシミュレーションを実施していることになるが、ある程度の距離だけ離れているこれらの転位どうしの力学的相互作用によりつくられる応力の影響は小さいと考えてよい。

Fig. II-1 にこのようにして転位を導入したモデルを示す。ここで、 $y$  方向の 1 層あたりの原子数は、転位を導入した面(すべり面)を境にして、上半分が 50 層、下半分が 49 層となっていて、総原子数 ( $N = 1683$ ) の系となっている。

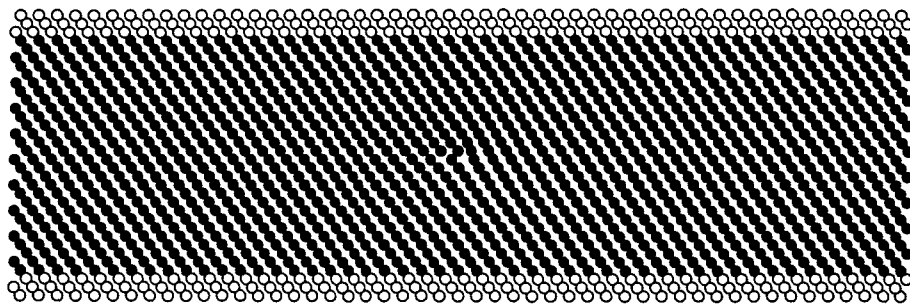


Fig. II-1 Model for analysis.

図において、黒丸で示した原子は、MD シミュレーションにより自由に運動する原子で、

白丸で示した原子(自由表面からポテンシャルのカットオフ距離内にある上下各3層に属するもの)は、 $y$ 方向変位を拘束し、 $x$ 方向のみに自由に動けるものとする。

**最安定配置探索と緩和計算** Fig. II-1の原子配置を基準にして、 $x$ 、 $y$ 方向に独立に一様膨張収縮した配置に全原子を変位させた後、図中に白丸で示した原子を先に述べた条件で拘束し、平衡状態への緩和計算を行ない、系のポテンシャルエネルギーの停留値を調べる。

この計算を $x$ 、 $y$ 方向の様々な倍率に対して試行的に行なって、系のポテンシャルエネルギーがほぼ最小となる構造を原子系の初期配置とする。

**せん断応力の負荷** つぎに、せん断応力を負荷し、シミュレーションを行なう。せん断応力は、Fig. II-1で白丸で示した原子にせん断応力の大きさに応じたある一定の力を与えることにより行なう。この時、緩和の時と同様 $y$ 方向の変位は零に拘束する。原子に与える力を計算するために、まず、転位を導入する前の完全結晶を考え、Fig. II-2のように反双晶方向に一様なせん断ひずみ $\gamma$ を与えた原子配置を考える。Fig. II-2において、せん断変形を与える前の原子配置を黒丸で、せん断変形を与えた後を白丸で示している。

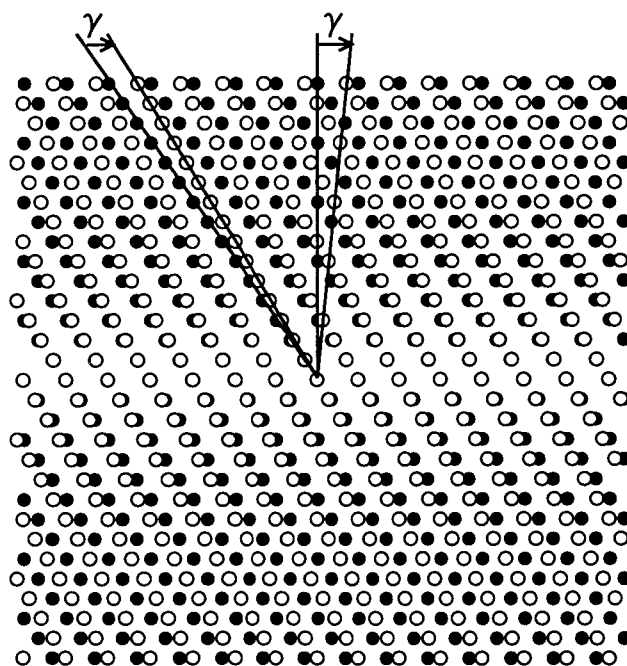


Fig. II-2 Simple shear deformation.

せん断ひずみ $\gamma$ を与えた時に、表面から順に第1層、第2層、第3層の原子(Fig. II-1の境界原子に対応するもの)に生じる不釣り合いな力を計算し、この力を相殺するための反力を計算する。転位を導入したモデルでは、上の境界部分の3層は、1層あたり50個、下は、49

個の原子からなっているので、境界条件として、境界原子の、 $x$  方向に、これらの反力の  $x$  方向成分の値をそれぞれ、 $(50+49)/(50+50)$  倍と、 $(50+49)/(49+49)$  倍することにより加える。このようにして、全体の合力を零に釣合わせる。なお、境界原子の  $y$  方向変位は、零に拘束する。さらに、せん断応力  $\tau$  をこれらの境界原子に与える力の上3層(あるいは、下3層)のみの合力をモデル  $x-z$  断面積で除した値としてと定義する。

**転位位置の検出** 転位の運動をモニターするために、転位位置を曖昧さなく定義することが望ましい。ここでは、すべり面を介して上と下との最近接原子の  $x$  方向相対変位  $\Delta u$  が、転位の通過前後で、は約  $b$  (ここで、 $b$  はバーガースベクトルの大きさ) だけ変化することを利用して、 $\Delta u = (1/2 + n)b$  (ここで  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) となる位置を転位位置と定義することにする。

### II-1-3 解析結果と考察

**系の安定配置への緩和計算** Fig. II-9 に、初期配置から系のサイズを一様に膨張収縮させたときのポテンシャルエネルギーの変化を示す。

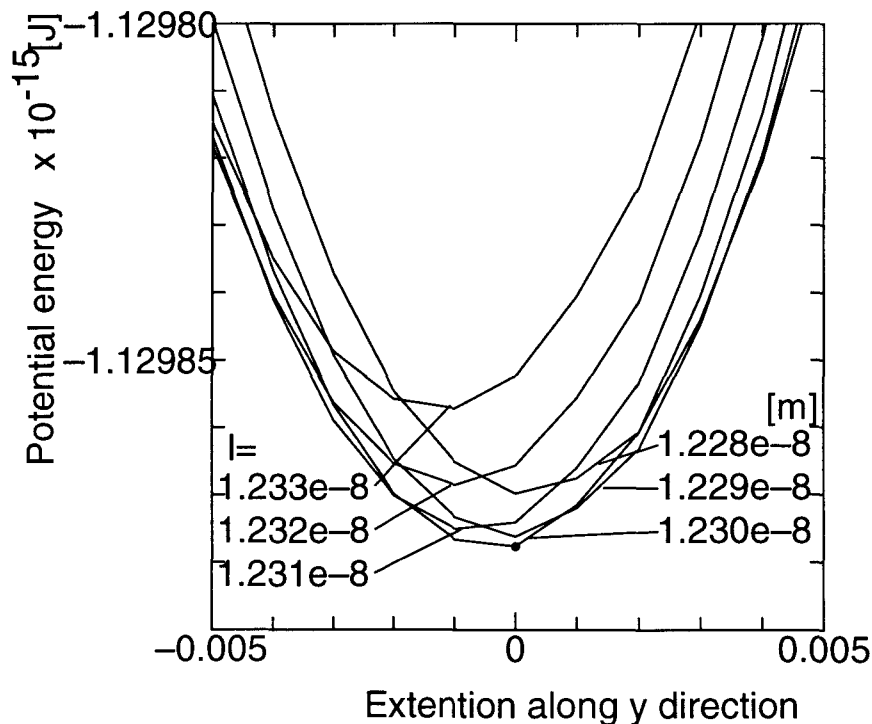


Fig. II-3 Minimizing of Potential Energy.

図中、 $l$  は、解析セルの  $x$  方向の長さで、 $l = 1.23 \times 10^{-8} \text{m}$  かつ、 $y$  方向に沿う引張圧縮が零の時(約  $4.0 \times 10^{-9} \text{m}$  に対応)が最もポテンシャルエネルギーが低い値となったので、以後の解析では、これを解析する系の大きさとして採用する。



境界条件の決定 つぎに、境界条件を得るためにせん断変形を与えた時の最外層 (1st layer), 第2層 (2nd layer), 第3層 (3rd layer) の反力の  $x$  方向成分とせん断ひずみとの関係を Fig. II-4(a) に示す. 図から, せん断ひずみ  $\gamma = 0$  においても不釣合力が生じることがわかる. これは境界の自由表面になったことによるものである. バルク材料中の転位の挙動を解析するためには, これを打ち消す力と, 純粋なせん断ひずみ  $\gamma$  に対応する力を同時に加えなければならない. これを荷重条件 (i) とする. しかしながら, 自由表面による効果によって生じる不釣合力は, Fig. II-4(a) からわかるように, 第3層の値は小さいが, 第1層は正の符号, 第2層は負の符号のせん断変形を生じさせる値から比べて大きな値となっている. これを打ち消す拘束力を加えると, 格子振動による配置の変化などに対して不安定となる可能性があり, 安定に解析を進める上で境界条件として必ずしも好ましくないと考えられる.

そこで, せん断ひずみ零の時, 1, 2, 3層の反力が, 零になるようにグラフを縦軸に沿って平行移動させた, Fig. II-4(b) のような力を考え, これを打ち消すような力を境界各層の原子に与えるという荷重条件 (ii) を考える. この条件の物理的な解釈は, 自由表面の効果による不釣合力により境界原子が安定位置に変位した後, 改めてせん断変形を与えることの近似になっていると考えられる.

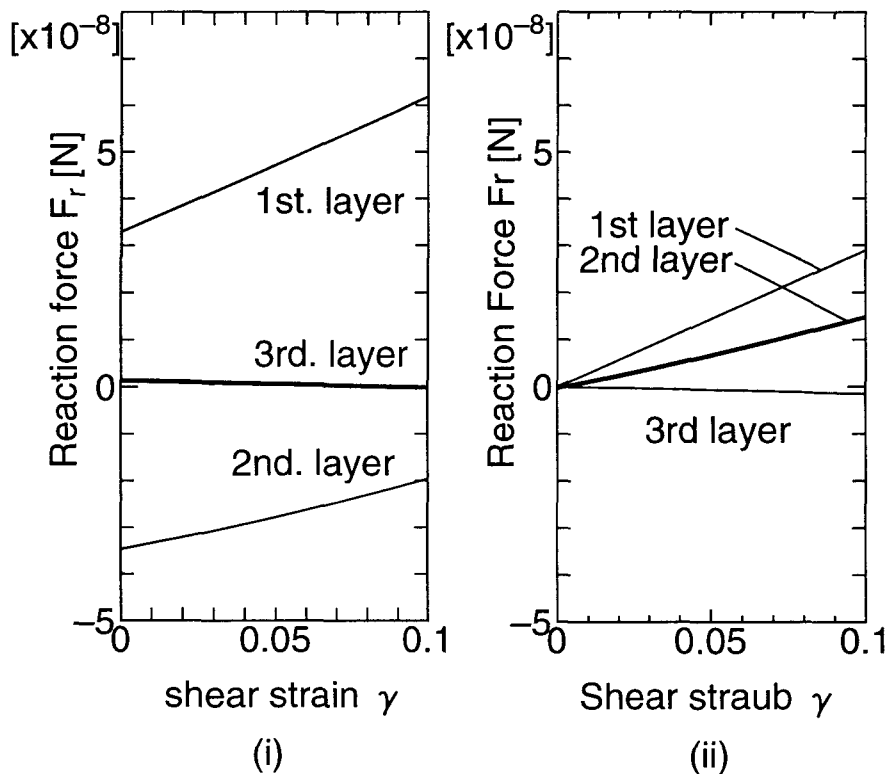


Fig. II-4 Reaction force.

Fig. II-5 に、せん断応力と断ひずみの関係を条件 (i) を白丸で、条件 (ii) を黒丸で示す。一般的には $\gamma$ を与えた時の不釣り合いには、自由表面の効果による不釣り合いとせん断変形による不釣り合いが両方含まれていて、これらは非線形性が顕著な場合にはこのような分離はできないが、Fig. II-5 から、変形が小さい場合には、反力とせん断ひずみの間にほぼ線形性が成り立つと考えてよいので、以下では、Fig. II-4(ii) の荷重条件 (ii) で境界各層の原子に力を与え、シミュレーションを実施する。

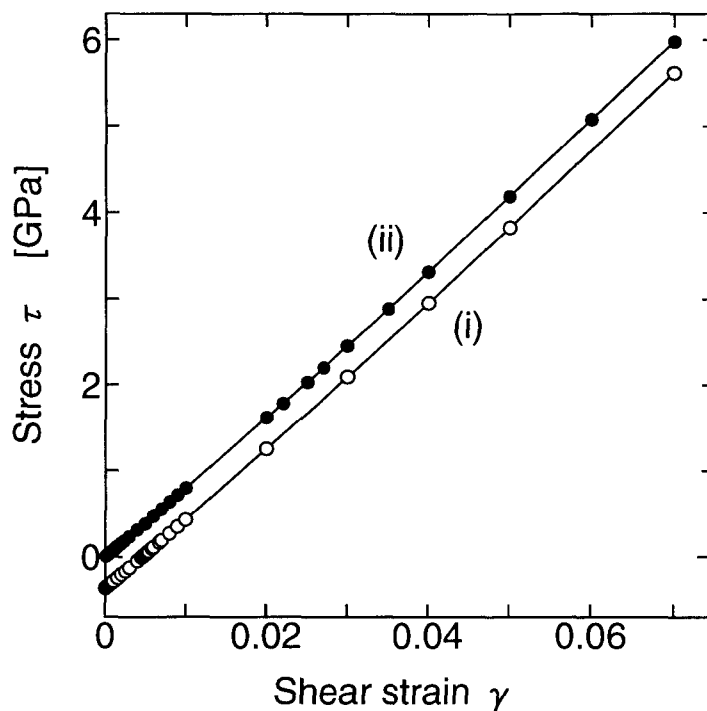


Fig. II-5 Shear stress vs. shear strain.

**転位位置の検出** Fig. II-6 に、6.0GPa の大きなせん断応力を加えた時の転位位置の転位位置の検出の例を示す。周期境界条件では、解析セルの端から出ていった転位が反対の端から入ってくるため、長時間にわたって転位の運動を追跡できる。図では、転位位置が2ps 後と約5.6ps 後の2度原点に戻っていることがわかる。これをセルの  $x$  方向長さだけ矢印のように平行移動することによって全体の運動の様子がわかる。平行移動後のグラフで、セルの端に相当する部分で、不連続が現れているが、これは、相対位置を調べる近接原子対の取り方を、セルの左端から順にとっていることにより生じる誤差である。しかしながら、図からわかるように誤差は微小であり、しかも累積するものではないので、本研究で扱う問題においては精度上の問題はほとんどないと考えられる。このように、ここで用いた考え方で転位位置を自動的に検出できる。

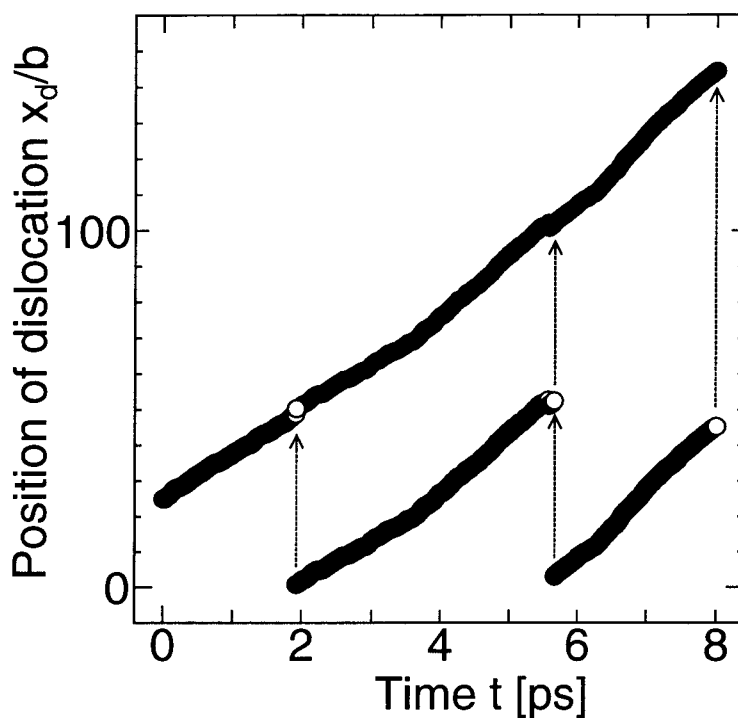


Fig. II-6 Movement of dislocation.

無負荷時の転位のゆらぎ運動 Fig. II-7に、無負荷時の転位の運動を示す。ここで、転位の位置  $x_d$  を示している。図から、無負荷時の転位が格子振動の影響を受けて数百フェムト秒の周期で微小なゆらぎ運動をしていることがわかる。このように、外力を加えない場合でも転位は簡単に運動することがわかる。Fig. II-8に、シミュレーション途中のいくつかの瞬間の原子配置を示す。Fig. II-8から、転位芯構造が、初期の弾性解 (Fig. II-1 参照) に比べて、バーガースベクトルの方向に  $3 \sim 5b$  程度に広がっていることがわかる。

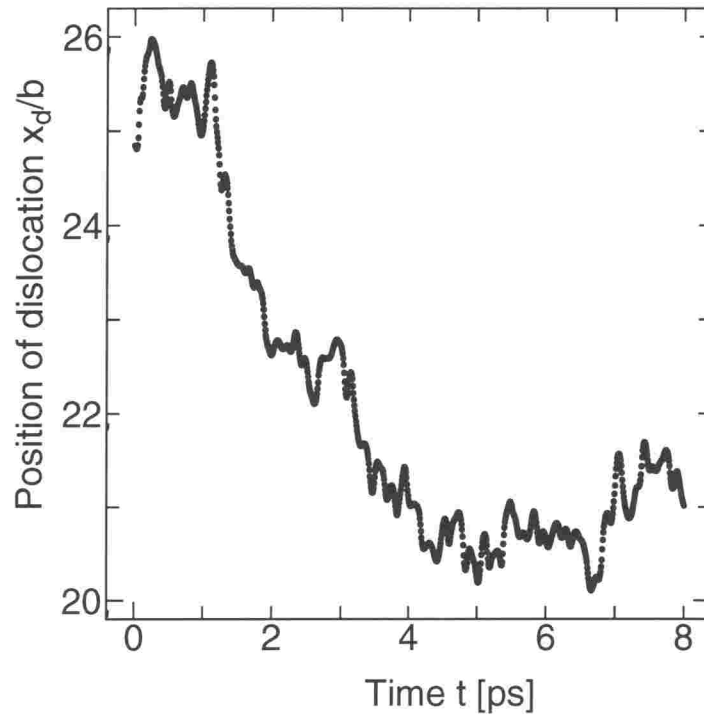


Fig. II-7 Motion of dislocation under free shear stress.

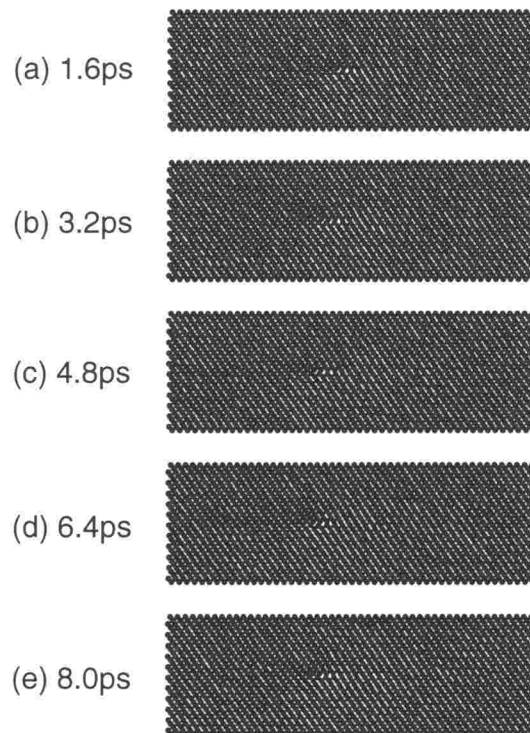


Fig. II-8 Atomic arrangements (Snap shots).

せん断応力負荷時の転位運動 次に, Fig. II-9 に,  $\tau = 0.0079 \sim 0.1578 \text{ GPa}$  の範囲で変化させたときの, 一定のせん断応力下での転位位置の時間変化を示す. 転位は, せん断応力が大きい程, 速く運動することがわかる. 低応力の場合, 転位は大きくゆらぎながら進むが, 応力が大きい場合, ゆらぎは小さく, 一定の助走区間を超えるとほぼ等速で運動することがわかる. さらに, 図には示していないが,  $\tau$  が,  $0.1578 \text{ GPa}$  よりも大きい場合にもほぼ一定の速度で運動する結果が得られている.

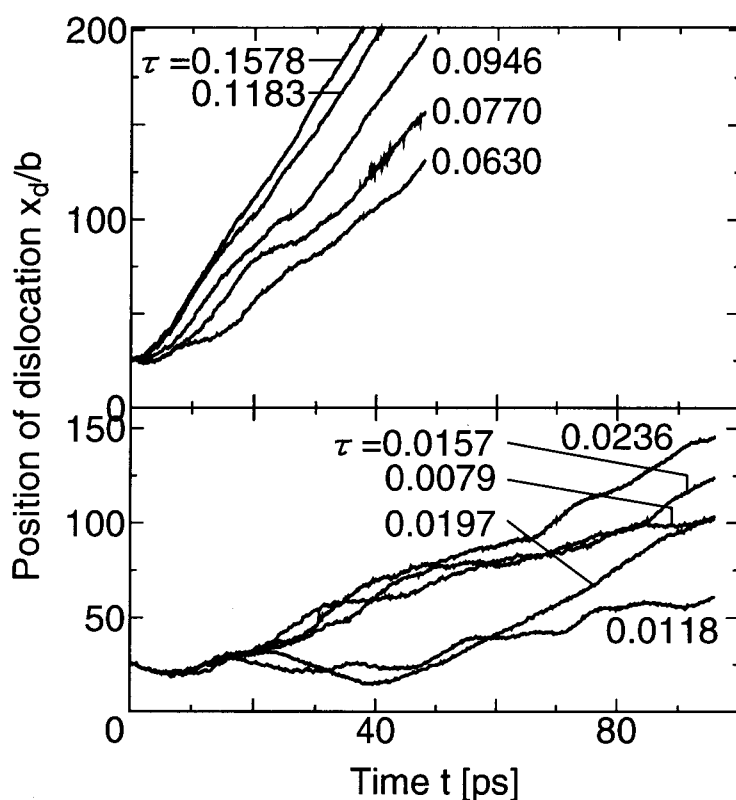


Fig. II-9 Motions of dislocation under shear stresses (GPa).

転位の運動と外力の関係 Fig. II-9 の転位位置と時間の関係における直線部分の傾きから転位速度を求め, せん断応力との関係として, Fig. II-10 に示す. 比較のために,  $\alpha$  鉄に対する負荷応力とらせん転位と刃状転位の速度の関係についての Urabe らの実験値<sup>(15)</sup>をあわせて示している. 図から, 実験でみられる低応力側での負荷せん断応力  $\tau$  と転位の速度  $v_d$  の線形関係と高応力側での音速への収れんが本解析においても認められる. ただし, 転位の速度が音速に近い高応力域では, シミュレーションにおいては, 温度が高くなることによる影響が現れるため結果の定量的な比較は困難である.

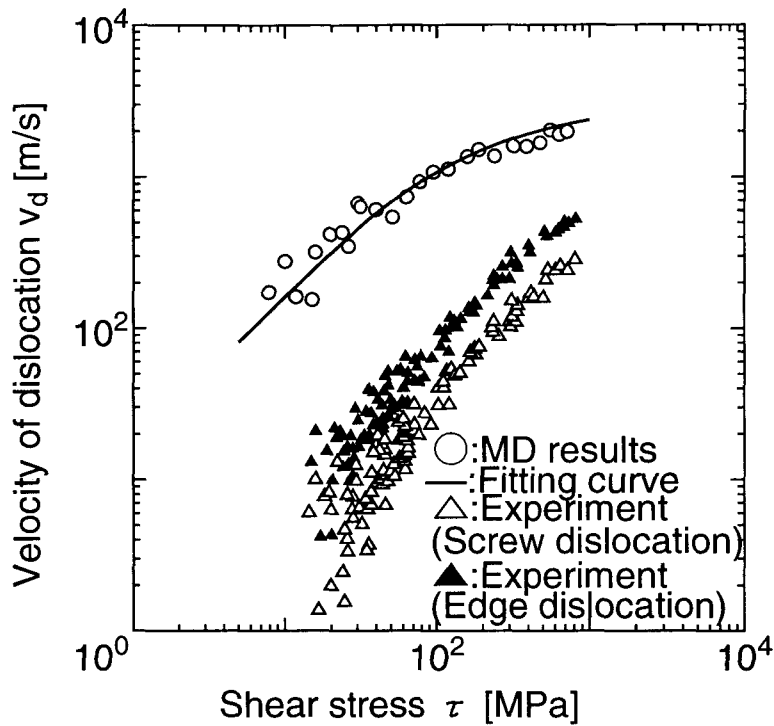


Fig. II-10 Shear stress vs. velocity of dislocation.

転位速度とせん断応力の関係式の導出 多くの材料に対して，転位速度の応力依存性は  $v_d = D_1 \tau^{D_2}$  (ここで， $D_1, D_2$  は定数) で，表されることが確かめられている<sup>(16)</sup>．ここでは，これまでの MD シミュレーションの結果を用いて，離散転位動力学モデルのための転位の運動法則の導出を試みる．

低応力側での  $\tau$  と  $v_d$  (以下単に  $v$  と書く) の線形関係と，高応力側での収れんを考慮して，計算結果の全ての領域において，応力-速度関係が次式で表現できると仮定する．

$$\log v = C_1 \tanh(C_2 \log \tau + C_3) + C_4 \dots\dots\dots (II-1)$$

ここで， $\tau$  と  $v$  の単位は，それぞれ，Pa と m/s であるとする．これら， $C_1, \dots, C_4$  のパラメータを決定する．まず，外力が大きくなれば，転位の速度は，音速に漸近する ( $\tau \rightarrow \infty$  の時， $v_d \rightarrow v_s$ )，と仮定すると，次式を要求する．

$$\log v_s = C_1 + C_4 \dots\dots\dots (II-2)$$

ここで  $v_s = \sqrt{\mu/\rho} = 3114 \text{ m/s}$  は，横波の音速である． $\mu$  は，横弾性係数で，ここでは， $xy$  面内でのせん断応力とせん断ひずみを関係づける係数  $\mu_{xy} = 0.7563 \times 10^{11} \text{ Pa}$  と等しいとしている．また， $\rho$  は密度で， $7.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  である．次に，低応力側で通過点  $(\tau_0, v_0) = (9.0 \times 10^6 \text{ Pa}, 1.45 \times 10^2 \text{ m/s})$  を  $\tanh$  関数の原点とおくと，

$$C_2 \log \tau_0 + C_3 = 0 \quad \dots\dots\dots (II-3)$$

$$\log v_0 = C_4 \quad \dots\dots\dots (II-4)$$

を得る。さらに、低応力側では転位の速度とせん断応力との間に線形関係が成り立つと仮定すると、

$$\left. \frac{d \log v_d}{d \log \tau} \right|_{\tau=\tau_0} = C_1 C_2 = 1 \quad \dots\dots\dots (II-5)$$

を得るので、式(II-2)～式(II-5)より、各係数は表 II-1 のように決定される。

Table II-1 Fitting parameter of MD results.

$C_1$	1.331951
$C_2$	0.7507786
$C_3$	-5.221096
$C_4$	2.161358

式(II-1)に表 II-1 の係数を代入して、この結果を Fig. II-10 に曲線で示す。ここでパラメータ決定の過程で用いた仮定は、物理的解釈に意味があるものばかりではないが、関係式は MD シミュレーションの結果を良好に表現するものとなっている。

なお、低応力側での線形関係から、その抵抗係数 $\beta$ として、

$$\beta|_{\tau=\tau_0} = \left. \frac{\tau b}{v_d} \right|_{\tau=\tau_0} = 1.54 \times 10^{-5} \text{Ns/m}^2 \quad \dots\dots\dots (II-6)$$

が得られ、Urabe らの刃状転位に対して得られた実験結果<sup>(15)</sup>  $\beta = 3.4 \times 10^{-4} \text{Ns/m}^2$  と比較して、約 22 倍程度動きやすいという結果が得られた。

この差は、実験においては、実際の結晶中の転位の運動を阻害するさまざまな因子の存在により説明されると考えられるが、本研究の目的は、観測では複雑な要因が相乗的に関連していて、個々の要因に分離することができない問題に対して、分子動力学法の有効性を示すことにあるので、積極的に捉えるべきものであると考える。

## II-1-4 結 言

分子動力学シミュレーションにより、bcc 鉄中の転位の運動について調べ、一様応力場の転位の解析から次の結論を得た。

1. 外力に対する転位の運動は、実験で知られている、低応力域における線形関係、および高応力域での収れんの傾向を定性的には再現した。また、定量的には実験で知られているよりも、転位は約 22 倍程度動きやすい結果となったが、この差は、本研究で用いたモデルが実験と異なり他の欠陥との相互作用を含んでいないことによると考えられる。

2. シミュレーション結果の傾向を表現する実験式を提案し、MD シミュレーションの結果に従い、パラメータを決定した。提案した実験式は MD シミュレーション結果を良好に表現する。

以上のシミュレーションから、これまで主として実験結果などをもとに導入されている離散転位動力学法における転位の運動を記述する方程式のうち、外力と転位速度の関係式を、ミクロな領域のシミュレーションである分子動力学法によって導出できることがわかった。ここでは、半経験的ポテンシャルを用いたシミュレーションを実施したが、より精度の良いポテンシャルを持ち込むことによりさらに精度良い関係式が導出できるものと考えられる。

また、離散転位動力学モデルにおいて、転位間の近接相互作用や、き裂先端からの転位発生などを支配する法則についても十分な解明がなされていないのが現状であり、実験では、多様な現象が複合して起こっているためにメカニズムの分離が困難なこれら問題に対しても、今後このような分子動力学シミュレーションを用いて、素過程を記述する法則を導く一連の方法が確立されるものと期待される。

## II-2 結晶中のモード II 型き裂先端からの転位の発生と運動

### II-2-1 緒言

金属材料の破壊は、巨視的には、ぜい性、延性の二つの様式に分類されるが、最もシンプルな考え方に立てば、どちらも、微視的にはき裂先端近傍の原子配置の動的な組み換えりであり、ぜい性破壊と延性破壊は、それぞれ、原子レベルで視ると原子間結合の切断によるへき開と、き裂先端からの転位の発生によるき裂の鈍化に対応すると考えることもできるであろう。しかしながら、巨視的にみてへき開的に振る舞うき裂においても、多くの場合、先端に微小な塑性域を伴っていることが知られており、き裂先端から発生する転位が破壊における重要な役割を演じていると考えられる。このような場合、巨視的な破壊の様式はき裂先端近傍場で形成される欠陥の分布構造によって支配される塑性域の伝播の是非によって決まると考えられる。

さて、き裂先端近傍の転位とき裂の相互作用場を線形弾性論を用いて記述し、その相互作用場において転位の受ける力を評価して転位の分布の静力学的平衡配置を求めた結果、き裂先端近傍に無転位領域 (Dislocation Free Zone; DFZ) が存在することは理論的に示され、実験においても確認されている<sup>(17)</sup>。このことは、適切な境界条件を仮定したき裂先端近傍の無欠陥の原子集合体に対する分子動力学シミュレーションを正当化する。ただし、ここで問題となるのは、その境界条件である。実際は、DFZ を取り囲む欠陥の分布構造 (転位の集合組織など) によって応力拡大係数が遮蔽されており、このような DFZ 内の力学



的状況を正確に把握して、その情報をもとにき裂先端場のMDシミュレーションを実施することによってはじめて、材料強度の定量的評価が可能になると考えられる。

DFZを扱った多くの理論的な解析では、き裂進展方向の1次元問題を取り扱っているが、実際のき裂先端のDFZについては、離散転位動力学(Discrete Dislocation Dynamics; DDD)法<sup>(11),(12)</sup>などを用いた直接シミュレーションが有効であると考えられる。DDD法による検討を行なうためには、き裂先端から転位が発生する基準となる臨界応力拡大係数などの値および、き裂との相互作用場での転位のその後の運動について定量的に評価する必要がある。

北川らは、fcc結晶体に対してモードII負荷のもとでのき裂先端変形場の分子動力学シミュレーションを行ない、転位発生基準となる臨界応力拡大係数を評価し、その結果がRiceによる基準<sup>(8)</sup>と良く一致していることを示している<sup>(10),(5)</sup>。また、有限温度での転位発生基準の臨界応力拡大係数の低下についても熱活性化過程の考え方により説明できることを示している<sup>(9)</sup>。

しかしながら、fcc結晶におけるき裂先端からの転位発生のシミュレーションでは、転位は積層欠陥面を作る部分転位となって現れるので、発生後の運動の詳細を検討する場合のモデルとしては複雑な要因が関連するので適当ではない。そこで、ここでは、bcc結晶体モードII荷重下き裂先端からの転位発生についてのシミュレーションを行なう。まず、その発生基準となる応力拡大係数を評価し、さらに、発生後の転位の運動に対して、き裂先端近傍場の転位が受ける力を線形弾性論を用いて評価し、付録Iで述べたように、すでに得られた一様応力場での転位の運動を記述する方程式と組み合わせることによって、き裂先端応力場での転位の運動について検討を加える。

## II.2.2 解析モデルと解析方法

解析対象として、bcc結晶構造を有する鉄単結晶を考え、原子間の相互作用として、FinnisとSinclairにより提案された多体ポテンシャル<sup>(13)</sup>を用いる。分子動力学シミュレーションの基本的な方法は、付録Iと同様であるとする。

ここでは、取り扱う総数 $N$ 個からなる原子集合体に、十分に大きなき裂を有する材料のき裂先端ごく近傍部分としての意味を持たせるために、次のような初期条件・境界条件を考える。

まず、ひずみのない完全結晶を目的の配向に回転させた後、き裂先端位置および、き裂面を決定し、き裂先端まわりの原子集合体部分のみを取り出す。ここで、き裂面の上下で原子間の相互作用がないように、き裂面上下にポテンシャルのカットオフ距離の半分以内の距離の間にある原子を取り除くことによりき裂をモデル化し、格子点上に置かれた全ての原子に対して、計算を短時間で効率良く行なうために初期の応力拡大係数 $K_{II}^{init}$ を規定し

て無限体中のき裂にモード II の負荷を与えたときに格子点において生じる変位を、結晶方位に関する異方性を考慮した線形弾性解<sup>(18)</sup>により求め、その変位をもとに原子の初期位置を決定する。また、初期設定温度は、 $T_0 = 300$  K とし、これに対応して Maxwell 分布にしたがうランダムな初速度を全原子に与える。

次に、境界条件として、き裂面を除く外周の自由表面部分からポテンシャルのカットオフ距離内にある原子を境界原子とし、これらの境界原子には、シミュレーションの間を通じて、応力拡大係数  $K_{II}$  が、

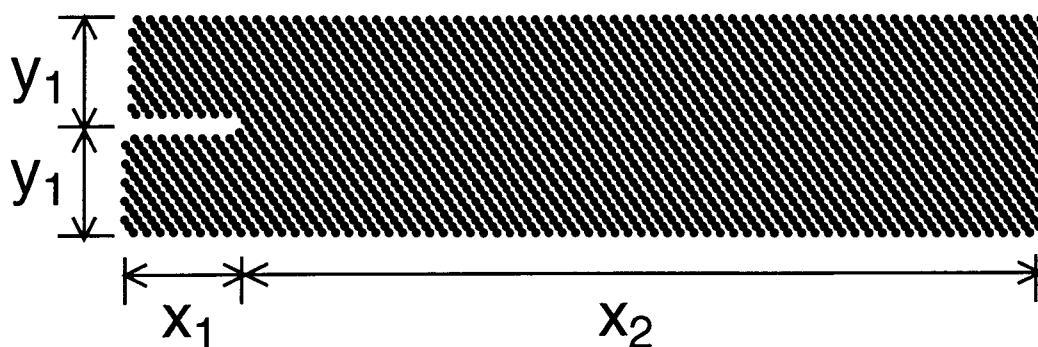
$$K_{II} = K_{II}^{\text{init}} + \dot{K}_{II} \cdot t \dots\dots\dots (II-7)$$

で表わされる負荷に相当する変位をもとに、全原子の初期配置を決めた時と同様な方法でその位置を規定する。ここで、 $\dot{K}_{II}$  は、応力拡大係数の時間変化率、 $t$  は、シミュレーション開始以後の時刻を意味する。なお、シミュレーションの間を通じて温度制御は行なわない。

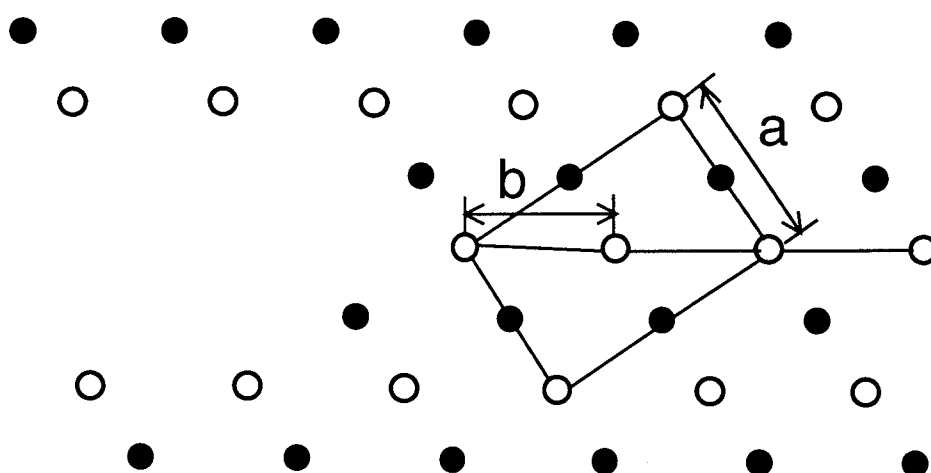
Fig. II-11(a) に解析モデルの一例を示す。Fig. II-11(b) は、き裂先端の詳細部を示している。“○”、“●” は、厚さ方向に異なる原子層に属する原子を意味している。 $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向を、それぞれ、き裂の進展方向、き裂面法線方向、き裂前縁の方向とし、この図のように、それぞれ、結晶学的方位  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $[\bar{1}10]$  方向に対応する方位にとる。ここで、考えているモデルに面内せん断を加える方位は、 $\mathbf{b} = \langle 111 \rangle / 2$  の刃状転位がき裂先端から発生することを意図して配置されている。ここでは、この配置と負荷方向の組を方向 I と呼ぶ。これに対して、ここで考えている以外にもう一つの方向、すなわち、 $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向を、それぞれ、結晶学的方位  $[111]$ ,  $[11\bar{2}]$ ,  $[\bar{1}10]$  方向に対応させて(この配置は、方向 I に対して、 $x-z$  面に関して鏡面对称な配置である)、同じ方向に面内せん断を負荷する方向が考えられる。この配置を方向 II と呼ぶことにする。もし、 $\mathbf{b} = \langle 111 \rangle / 2$  の刃状転位がき裂先端から  $x$  方向に発生すれば、前者は、反双晶方向、後者は双晶方向の運動と呼ばれる運動をすることになるはずである。

なお、厚さ方向 ( $z$  方向) は、結晶構造を作るための最小周期である 2 原子層のみを考え、周期境界条件を仮定し、層間の原子の相互作用は厳密に考慮するが、原子の  $z$  方向の運動は拘束し、 $x, y$  面内でのみ運動するとして、二次元解析を行なう。

初期条件として、時刻  $t = 0$  の初期応力拡大係数を、 $K_{II}^{\text{init}} = 0.2 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  に設定する。また、解析領域サイズの影響の検討のために表 II-2 に示すような 4 種類の解析領域サイズ、Size L, A, B, C それぞれに対して解析を行なう。表中、 $x_1, y_1, x_2$  は、Fig. II-11(a) に示す部位の寸法である。また、表 II-3 に示すように、変形速度依存性の検討のために、応力拡大係数の時間変化率が、 $\dot{K}_{II} = 0.01, 0.05, 0.025 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  のように異なる場合について考え、それぞれ、モデルサイズの記号に 0, 1, 2 の記号をつけて、Case L0, A0, A1, ..., C2 のように表記するものとする。転位の位置は、すべり面上下の原子の相対変位を調べることによって、付録 I と同様な方法で、その値が不連続に変化する場所によって定義する。



(a) Crack model for analysis



(b) Detail near crack tip

Fig. II-11 Model for analysis.

Table II-2 Size of models.

Size	length [Å]			N
	$x_1$	$y_1$	$x_2$	
L	20	20	300	4490
A	20	20	150	2378
B	30	30	150	3669
C	40	40	150	5241

Table II-3 Cases of analysis.

Case	Size	$K_{II}$ [MPa $\sqrt{m}$ /ps]
L0	L	0.01
A0	A	0.01
A1	A	0.005
A2	A	0.0025
B0	B	0.01
B1	B	0.005
B2	B	0.0025
C0	C	0.01
C1	C	0.005
C2	C	0.0025

### II-2-3 解析結果と考察

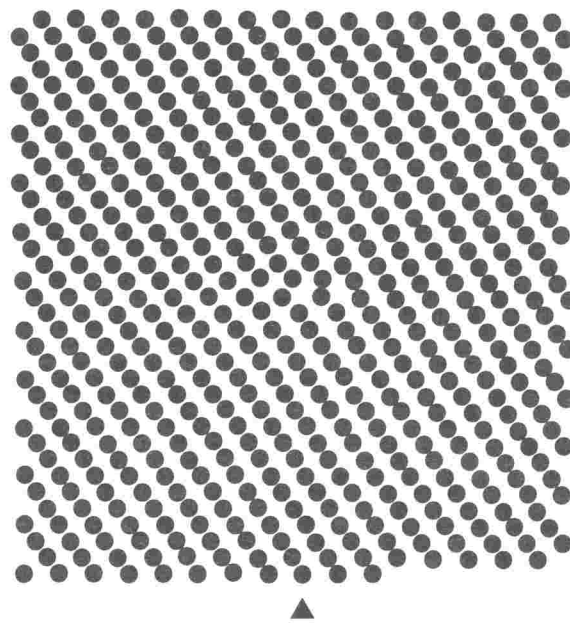
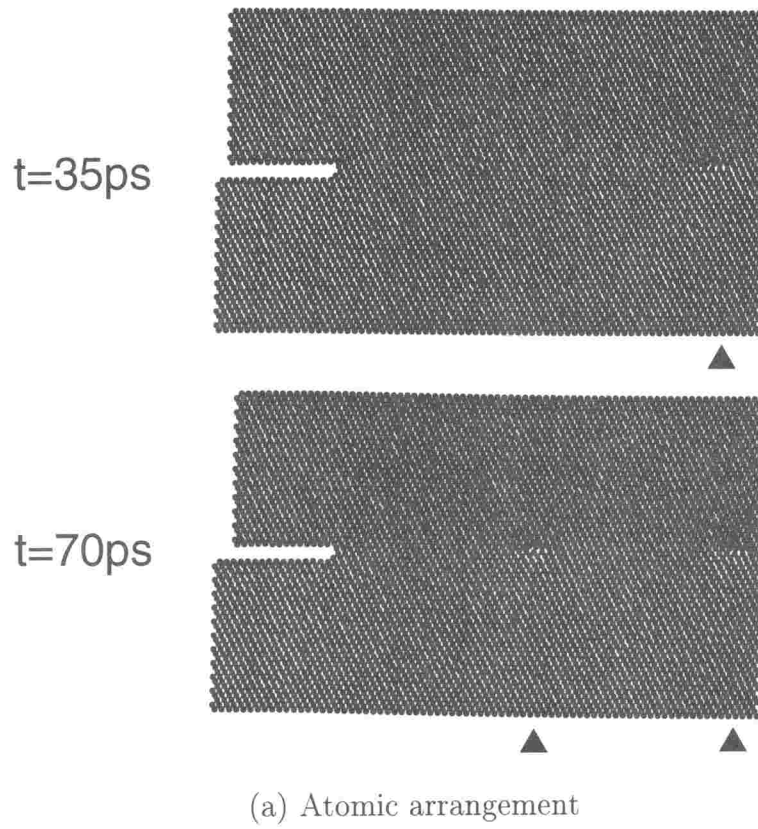
**双晶方向と反双晶方向** まず、小さなモデルを考えて、き裂モデルに、方向 I, II それぞれに対して、モード II 型のせん断応力を負荷した場合の、典型的な原子構造の変化について Fig. II-12 に示す。

図からわかるように、方向 I の負荷では、き裂先端から転位が発生し、境界の拘束の影響を受けて止まる。さらに荷重を加えていくと 2 番目の転位が発生する。一方、方向 II で負荷した場合、き裂先端から双晶変形が起こる。さらに負荷を大きくしていくと、転位に変わる。ここでは、以後、最初から転位が発生する方向 I について検討を進める。

**き裂先端からの転位の発生と運動** 方向 I のモード II 型応力の負荷下で、解析した全てのケースにおいて、Fig. II-12 と同様に、き裂前縁面内の  $x$  軸の方向に  $\{\bar{1}\bar{1}2\}$  面をすべり面とする Burgers ベクトル  $\mathbf{b} = [111]/2$  の刃状転位がき裂先端から発生し、 $x$  軸方向に運動するという結果が得られた。

Fig. II-13(a) に応力負荷下の原子配置の例として、Case C0 の原子配置のある時刻における瞬間的な原子配置 (スナップショット) を示す。ここで、“▲” は、転位の位置を示している。 $K_{II} = 0.55\text{MPa}\sqrt{m}$  ( $t = 35\text{ps}$ ) では、転位の発生が見られ  $x$  方向に移動しているのがわかる。さらに、 $K_{II} = 0.9\text{MPa}\sqrt{m}$  ( $t = 70\text{ps}$ ) では、2 番目の転位が発生している様子が見られる。なお、き裂先端から発生した刃状転位の芯構造を、Fig. II-13(b) に示す。図から、転位芯が約  $4b$  程度に広がっていることがわかる。ここで、 $b$  は、Burgers ベクトルの大きさで、 $b = |\mathbf{b}| = \sqrt{3}a/2 = 2.483 \times 10^{-10}\text{m}$  (ただし  $a$  は格子定数で、 $a = 2.8665 \times 10^{-10}\text{m}$ ) である。





(b) Detail of the emitted dislocation

Fig. II-13 Atomic arrangement.

転位発生時の臨界応力拡大係数 Fig. II-14 に、転位の位置と、外力として加えた応力拡大係数の関係を示している。図から、Size A と Size B,C とでは、転位の運動の特徴に違いがあることがわかる。つまり、Size B,C では、転位は発生後一気に境界付近まで到達するといった挙動を示すのに対し、最も小さいモデルである Size A では、 $x_d/b = 30$  近傍で転位の速度が減少することがわかる。これは、Size A では、境界の  $y$  方向の影響が顕著であるが、Size B,C 程度の大きさを考えればその影響はほとんどなくなっていることを意味している。なお、Size B,C では、2 番目の転位の発生がみられた。

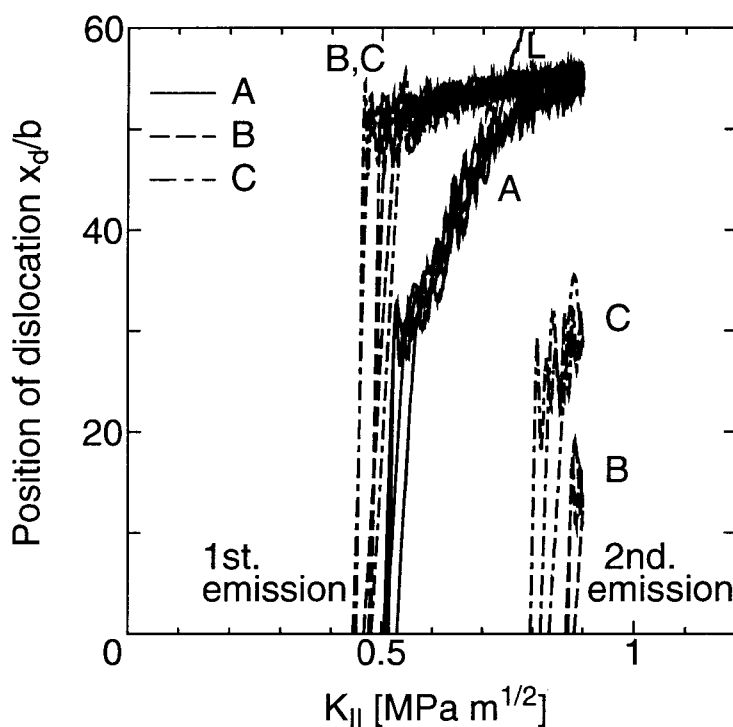


Fig. II-14 Motion of dislocation ( $x_d/b$  vs.  $K_{II}$ ).

次に、転位発生時の臨界応力拡大係数  $K_{II}^{cr}$  の Case ごとの詳細にみるために、その値を表 II-4 に示す。なお、Size B,C においては、 $K_{II}^{cr} = 0.8 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  付近で、2 番目の転位が発生したが、応力拡大係数は、もはや定量的に意味をなさないので、ここでは、最初に発生した転位について議論することにする。

Table II-4  $K_{II}^{cr} [\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}]$ .

Size	$K_{II} [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{ps}]$		
	0.01	0.005	0.0025
L	0.52	—	—
A	0.51	0.51	0.51
B	0.47	0.48	0.48
C	0.48	0.44	0.45

詳しく見るとサイズが大きくなるほど転位の発生する臨界応力拡大係数はやや小さくなり、わずかにサイズ依存性がみられる。しかしながら、常温 (300K) での本シミュレーションで得られた転位が発生する臨界応力拡大係数のサイズおよび応力拡大係数の時間変化率に対する依存性は無視できる程度であり、 $K_{II}^{cr} = 0.5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  でほぼ一定とみなすことができる。

さて、Rice は、モード II 型き裂先端からの転位発生を決定する臨界応力拡大係数は、次式で与えられることを示している(8)。

$$K_{II}^{cr} = \sqrt{\frac{2\Gamma\mu}{1-\nu}} \dots\dots\dots (II-8)$$

ここで、 $\Gamma$ はすべり面の不安定エネルギー、 $\mu$ は横弾性係数、 $\nu$ はポアソン比である。

そこで、 $\Gamma$ を評価するために、Fig. II-15 に示すように、すべり面を挟んで上下に原子の集団ブロックを考え、このブロックを剛体的に並進的に動かして、ブロックを拘束するのに必要な力の変化および、ポテンシャルエネルギーの変化を調べる。

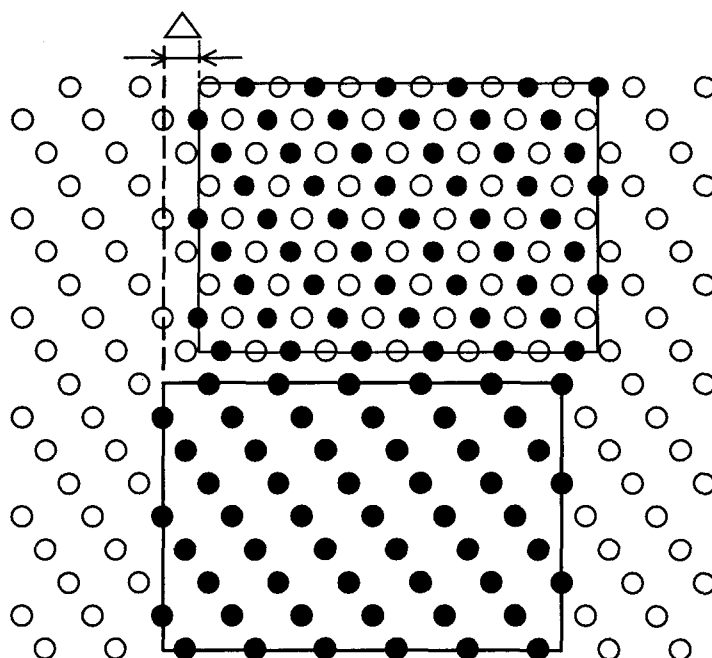


Fig. II-15 Unstable stacking fault energy.

力をすべり面の単位面積あたりに換算した応力およびすべり面単位面積当たりのポテンシャルエネルギーと上下の相対変位 $\Delta$ の関係をそれぞれ Fig. II-16(a), (b) に示す。



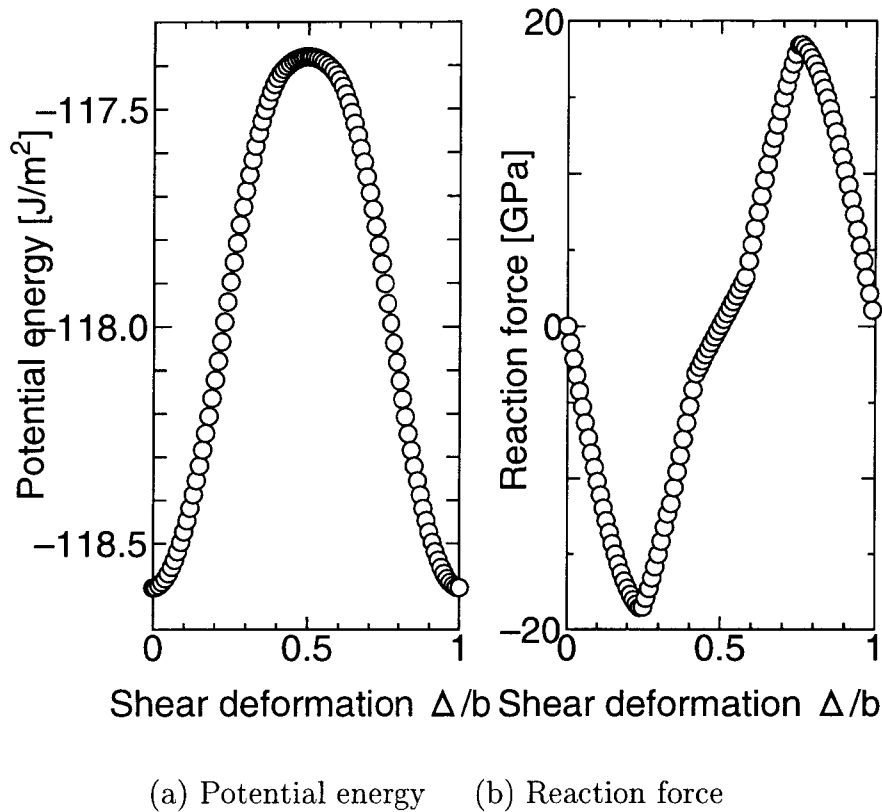


Fig. II-16 Potential energy and reaction force under shear deformation.

Fig. II-16 (a) から Finnis-Sinclair ポテンシャルにおける理想せん断応力  $\tau_{ideal}^{(FS)}$  は 18.6GPa であることがわかる. この値は, Frenkel の正弦関数で近似した  $\tau_{ideal}^{(F)}$ ,

$$\tau_{ideal}^{(F)} = \frac{b\mu}{2\pi h} = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi}\mu = 25.6\text{GPa} \dots\dots\dots(\text{II}\cdot 9)$$

に比べて小さい. ここで,  $h$  は, すべり面を挟んだ原子の層間距離であり, 横弾性係数  $\mu$  は, ここでは,  $x-y$  面内でのせん断応力とせん断ひずみを関係づける係数  $\mu_{xy} = 0.7563 \times 10^{11}\text{Pa}$  と等しいとしている.  $\tau_{ideal}^{(FS)}$  と  $\tau_{ideal}^{(F)}$  の差は, 前者が Fig. II-16(b) の  $\Delta = 0.5b$  近傍で, 折れ曲がりがあるのに対し, 後者が, 完全な正弦関数を仮定しているためと考えられる.

また, Fig. II-16(a) から,  $\Gamma = 1.22\text{J/m}^2$  を得る. この  $\Gamma$  の値を式 (II-8) に代入し, ポアソン比が Voigt の平均,  $\nu = 0.27$  で与えられるとすると  $K_{II}^{ff} = 0.50345 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  を得る. この結果は, MD 解析結果と良く一致し, すでに得られている fcc 結晶に対する結論と同様, bcc 結晶においても, MD シミュレーションの結果は, Rice の理論によりうまく説明されることがわかる.

発生直後の転位の速度  $K_{II}$  の大きさの違いにより Case によって転位の発生時刻には差がある. そこで, Fig. II-17 に転位位置の関係と時間の関係を, 転位発生時刻を基準とし,

最初の転位発生時刻を横軸下の 0ps に、2 番目の転位の発生時刻を横軸上の 0ps の位置にそろえて示すことにする。図から、転位は、発生直後には、ほぼ等速で運動することがわかる。そこで詳細に検討するために、転位発生直後の速度を図の初期立上り部分の傾きから求めた結果を表 II-5 に示す。

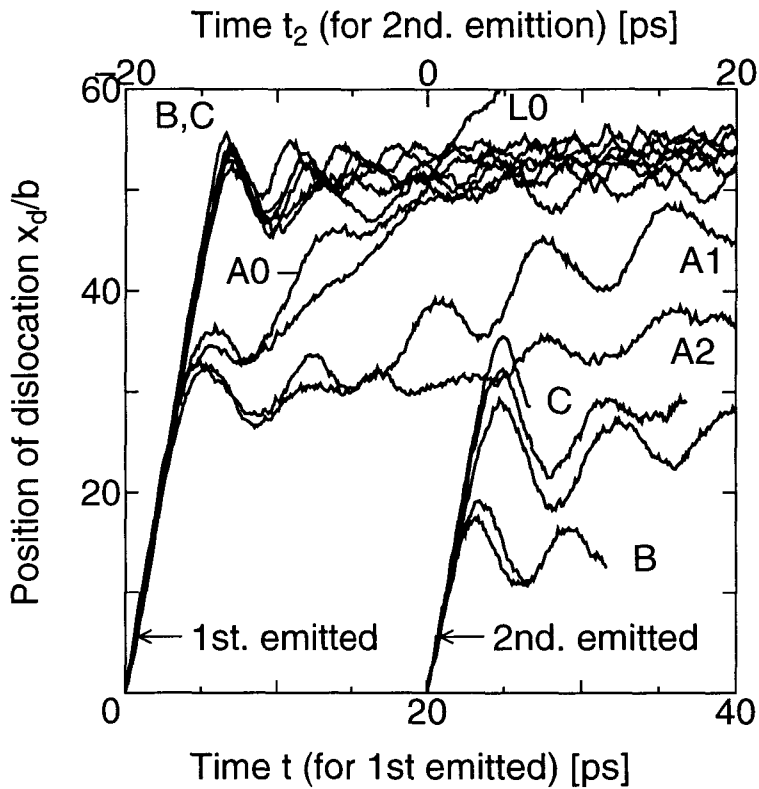


Fig. II-17 Motion of dislocation ( $x_d/b$  vs.  $t_e$ ).

Table II-5 Initial velocity of emitted dislocation.

Size	$K_{II}$ [MPa $\sqrt{m}$ /ps]		
	0.01	0.005	0.0025
L	2032.9	—	—
A	2064.2	2117.8	2027.5
B	2057.7	2061.3	2061.3
C	2257.0	2032.0	2047.2

表からわかるように、発生直後の速度は、モデルサイズおよび負荷速度によらず一定であり、本モデルのせん断波の速度、 $v_s = 3114 \text{ m/s}$  の約 2/3 倍であることがわかる。そして、また、この値は、付録 I の完全結晶中の転位運動のシミュレーションにおける転位速度の最大値にはほぼ一致していることがわかる。

なお、転位の運動は、発生直後は等速度的に運動するが、き裂進展方向にサイズを大きくとった Case L 以外は、境界部分 ( $x_d/b = 60$ ) に近づくにつれてモデルのき裂前方の変位を拘束している原子の影響を受けて転位の運動が鈍る。また、Size A においては、先に述べたように  $y$  方向のサイズの影響を受けて Size B,C よりも早く減速する。

き裂と転位の相互作用場での転位の運動 線形弾性論では、き裂先端からき裂面内の距離  $x_d$  前方にある転位に働く力  $f_d$  は、

$$f_d = \frac{K_{II}b}{\sqrt{2\pi x_d}} - \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \frac{1}{x_d} \dots\dots\dots (II-10)$$

で表わされる<sup>(19)</sup>。ここで、右辺第 1 項は、き裂まわりの応力場を示し、第 2 項は、き裂先端が自由表面であることに起因する転位の虚像力である。

さらに、ここで用いているモデルでは、き裂先端から距離  $l$  で原子を拘束していることになっているのでその効果をあらわす鏡像力として、第 3 項目に新たな項を加え、

$$f_d = \frac{K_{II}b}{\sqrt{2\pi x_d}} - \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left( \frac{1}{x_d} + \frac{1}{l-x_d} \right) \dots\dots\dots (II-11)$$

として、与えられると考えられる。これらのき裂先端の転位にはたらく力を Fig. II-18 に模式的に示す (図では、比較のために、式 (II-10)、(II-11) の第 1 項のみの場合についても示している)。図から、転位にはたらく力は、き裂先端ごく近傍では、負の符号をもち、転位の発生に対して障害となる方向にはたらくが、その後零となる点を過ぎると、正の符号に転じ、最大の値を越えた後、値は徐々に減少する。さらに、式 (II-11) の第 3 項に加えられる場合、壁面近くで、力は急に減少し、零になり、今度は、負の符号となり、固定境界原子から反発力を受ける。

さて、付録 I で、一様応力場中の転位の運動の分子動力学シミュレーションにより、負荷せん断応力と転位速度の関係が、Fig. II-10 のようになるという結果を得ている。図で、“○” は MD シミュレーションの結果を示している。さらに、これらの結果を、式 (II-1) で近似し、転位の速度  $v_d$ 、せん断応力  $\tau$  の単位を、それぞれ  $\text{m/s}$ 、 $\text{Pa}$  としたとき、式中のパラメータの値は、表 II-1 で表わされるとするとすれば、図中曲線で示すものとなる。ここでは、き裂先端場においてもこの式が成り立つと仮定する。

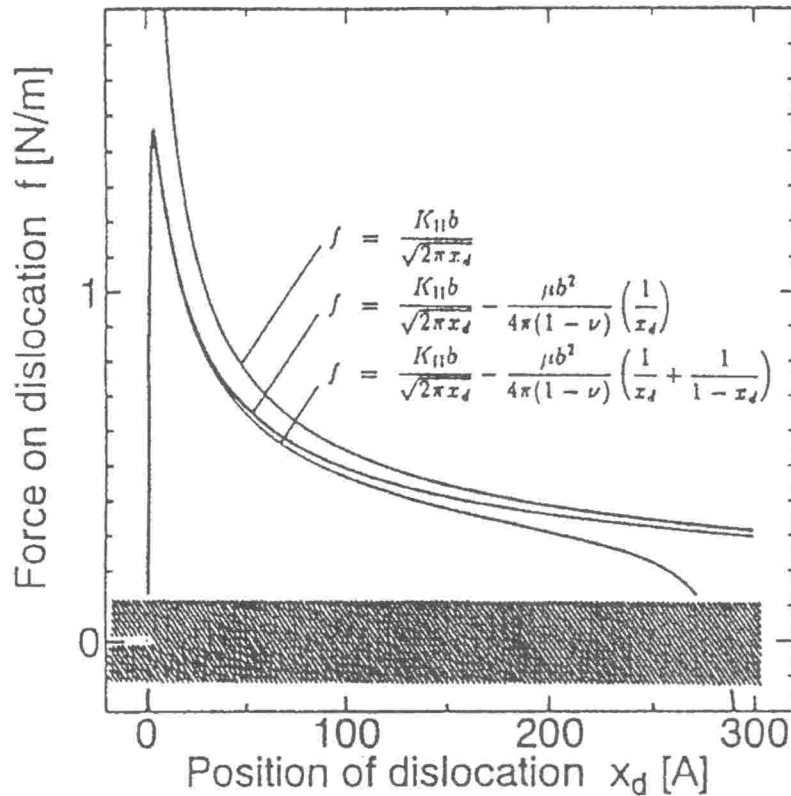


Fig. II-18 Force field caused by crack - dislocation interaction.

き裂先端場の分子動力学シミュレーション結果において、転位が発生した直後に、転位がき裂先端から Burgers ベクトルの大きさだけ離れたところ  $x_d = b$  に到達した時刻を  $t_0$  とし、 $x_d|_{t_0} = b$  を初期条件として、ある時刻  $t$  での応力拡大係数は、式 (II-7) で与えられるとして、式 (II-7) を式 (II-11) に代入して、さらに、Peach-Koehler の式<sup>(20)</sup>から  $f_d = \tau b$  と考えて、式 (II-1) に代入することによって得られる常微分方程式を、4 次の Runge - Kutta 法を用いて数値積分し、 $x_d$  について解く。Case A0, B0, C0 に対して行なった数値積分により得られた  $x_d$  と  $t$  の関係を、Fig. II-19 に実線で示す。図中の “○” は、MD シミュレーションの結果を示している。き裂先端場の力学的場を用いた結果は、境界拘束の影響が顕著な Case A0 を除き、転位発生直後の運動の MD シミュレーション結果をよく再現し、式 (II-1) は、き裂先端の高い応力域での転位運動を極めてよく再現することがわかる。

#### II.2.4 結 言

分子動力学シミュレーションにより、bcc 鉄中のモード II き裂先端からの転位の発生とその後の転位の運動について調べ、以下の結論を得た。

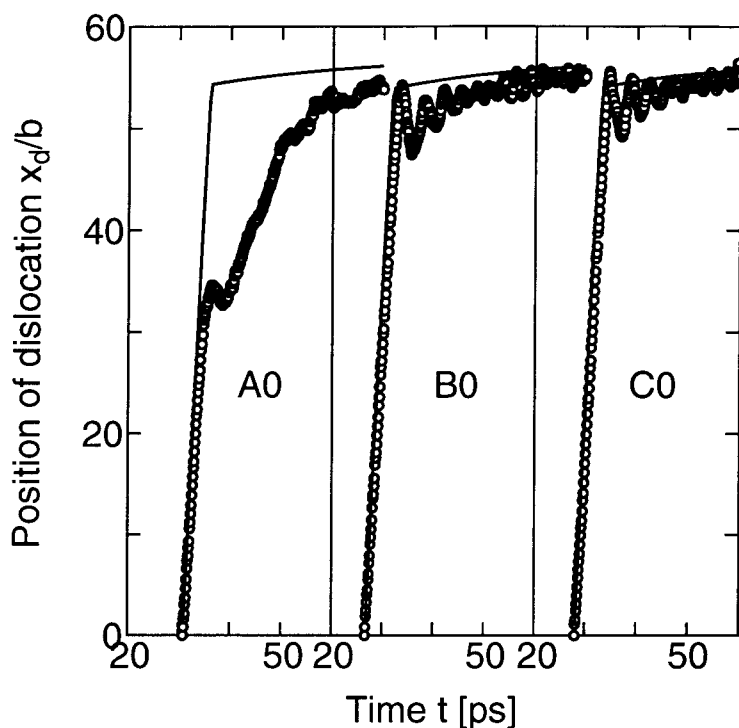


Fig. II-19 Numerical simulations of dislocation motion.

1. 転位発生基準である臨界応力拡大係数  $K_{II}^*$  は、解析条件によらずほぼ一定であり、解析から得られた  $K_{II}^*$  は、Rice 理論による基準と良く一致し、理論を裏付ける結果となった。
2. 発生直後の転位の速度は解析条件に依存せず、せん断波の速度の約  $2/3$  でほぼ一定となった。この値は、一様せん断応力中の転位運動のシミュレーションにおいて高応力域で得られた最も高速な運動速度とほぼ一致した。
3. 一様せん断応力下での MD シミュレーションの結果をもとにした転位の負荷応力と速度の関係を表す近似式と、き裂先端近傍の空間的に非一様な応力場において転位の受ける力を表す式とを、連立して数値積分を行なうことにより得た転位の位置と時間の関係は、き裂先端場の MD シミュレーション結果をよく表現している。この結果は、離散転位動力学シミュレーションにおいて、複雑な応力場での転位の運動の発展式として、式 (II-1) のような一様せん断応力中の MD シミュレーションの結果が有効となりうる可能性を示したものといえる。

ここで行なった MD シミュレーションは、理想的なモード II 負荷が加わった場合のものであり、現実の複雑な欠陥構造を有している材料に対してそのまま当てはまるものではない。しかしながら、このような理想的な条件で、通常連続体力学では取り扱いが困難な

き裂からの転位発生という基本的なプロセスを MD 法によって定量的に追求し、一方では、き裂先端近傍のもう一段階スケールの大きいメゾスケールの構造のシミュレーションを DDD 法などによって実施し、き裂先端を取り囲む領域の力学的状態を可能な限り厳密に評価し、同時に理想的なマイクロモデルの境界条件という形で還元することによって、ミクロとマクロを連成させたシミュレーションが可能となるものと期待される。

## 付録 (II) の文献

- (1) 例えば, Munakata, T. and Igarashi, A., "Exact Equation of Motion for a Dislocation in a Two Dimensional Lattice.", *Phys. Rev., B*, **46-21** (1992), 13786-13791.
- (2) 田中 敬子, 東村 武則, 北川 浩, "分子動力学法を用いた転位運動の解析", 第 17 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム論文集, (1993), 7-8.
- (3) Kitagawa, H. and Nakatani, A., "Microstructural Aspects of Crack Extension in a Crystalline Material (A Molecular Dynamic Study)", *Proc. 6th Int. Conf. of Mechanical Behavior of Materials*, **1**, (ed. by M. Jono and T. Inoue), JSMS, (1991), 111 - 116, Pergamon Press.
- (4) Kitagawa, H. and Nakatani, A., "Crystal Plasticity Model and Molecular Dynamics (Numerical Simulation of Plane Strain Inhomogeneous Deformation)", "*Constitutive Relations for Finite Deformation of Polycrystalline Metals*", (ed. by R. Wang and D. C. Drucker), (1992), 220-233, Springer-Verlag, Beijing.
- (5) Kitagawa, H., Nakatani, A., and Shibutani, Y., "Molecular Dynamics Study of Crack Processes Associated with Dislocation Nucleated at the Tip", *Mater. Sci. and Eng., A*, **176-1** (1994), 263-269.
- (6) Rice, J. R. and Nikolic, R., "Anti-Plane Shear Cracks in Ideally Plastic Crystals.", *J. Mech. Phys. Solids*, **33-6**, (1985) 595-622.
- (7) Kitagawa, H. and Nakatani, A., "Computational Modelling for Materials with Crystalline Structure (Molecular Dynamic Simulation of Microscopic Crack Tip Field under Antiplane Shear Loading)", *JSME Int. J., A*, **38-1** (1995), 1-8.
- (8) Rice, J. R., "Dislocation Nucleation from a Crack Tip: An Analysis Based on the Peierls Concept", *J. Mech. Phys. Solids*, **40-2** (1992), 239-271.
- (9) Nakatani, A., Kitagawa, H., Shibutani, Y., and Nakatani, K., "Molecular Dynamics Study on Ductile Crack Process (Effect of Temperature on Dislocation Nucleation)", *Mater. Sci. Res. Int.*, **1-1** (1995), 11-16.
- (10) Kitagawa, H., Nakatani, A. and Shibutani, Y., "Molecular Dynamics Study of Crack Initiation", *Proc. Int. Seminar on Microstructures and Mechanical Properties of New Engineering Materials (IMMM'93)*, (ed. by M. Tokuda and M. Senoo), (1993), 19-26, Mie Academic Press.
- (11) Lubarda, V. A., Blume, J. A. and Needleman, A., "An Analysis of Equilibrium Dislocation Distributions.", *Acta Metal. Mater.*, **41-2** (1993), 625-642.
- (12) Giessen, E. van der and Needleman, A., "Discrete Dislocation Plasticity : A Simple Planar Model.", *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **3** (1995), 689-735.
- (13) Finnis, M. W. and Sinclair, J. E., "A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals", *Philos. Mag., A*, **50-1** (1984), 45-55. (Erratum *ibid*, **53-1** (1986), 161.)
- (14) 樋渡 保秋, "非晶質の分子動力学", 固体物理, **24-3** (1989), 242-252.

- (15) Urabe, N. and Weertman, J., "Dislocation Mobility in Potassium and Iron Single Crystals.", *Mater. Sci. Eng.*, **18** (1973), 41-49.
- (16) 日本金属学会, "結晶塑性", (1977), 11章, 丸善.
- (17) Ohr, S.M., "Dislocation-Crack Interaction", *J. Phys. Chem. Solids*, **48-11** (1987), 1007-1014.
- (18) Sih, G.C., Paris, P.C. and Irwin, G.R., "On Cracks in Rectilinearly Anisotropic Bodies.", *Int. J. Fract. Mech.*, **1** (1965), 189-203.
- (19) Rice, J.R. and Thomson, R., "Ductile versus Brittle Behaviour of Crystals", *Philos. Mag.*, **29** (1974), 73-97.
- (20) 例えば, 鈴木 秀次 監修, "金属の強さ", 72, (1981) アグネ.

## 謝 辞

本研究は著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中に大阪大学工学部 北川 浩 教授 のご指導のもと、行なったものです。北川 浩 教授 には、本論文の研究テーマの設定から終始一貫して懇切丁寧なるご指導を賜わり、激励いただきましたことに深い敬意と心からの謝意を表します。

本論文を作成するにあたり懇切なご教示、貴重なお助言を賜わりました大阪大学工学部 久保 司郎 教授、大阪大学工学部 馬越 佑吉 教授に深く感謝いたします。

著者が所属する研究室の先生方、特に、中谷 彰宏 講師には、終始適切なお指導と激励を賜わり、深く感謝いたします。また、機械系の先生方、澁谷 陽二 助教授(現、神戸大学工学部)、ならびに、参加させて頂いた多くの研究会での先生方のご助言と激励に心から感謝致します。

問題点の指摘、文献紹介を含む有益な助言をいただいた、尾方 成信 助手、大学院の小西 晴之 氏、および、齋藤 賢一 氏に心から感謝いたします。

また、論文をまとめる際して数々の便宜をはかっていただいた香川 さゆり 事務官、および、松川 理恵子 事務官(現、大阪大学工学部化学系園田研究室)にお礼申し上げますとともに、大学院の窪田 章宏 君をはじめとする北川研究室のメゾグループとの議論、および、研究室の皆さんのご協力のもと十分な環境で研究を進めることができましたことに感謝いたします。

さらに、本研究の遂行に際し、日本学術振興会特別研究員に対する文部省科学研究費補助金を受けたことをここに記し、謝意を表します。

最後に、本学にて北川 浩 教授のもとで研究する機会をお与え頂いた多くの方々、および、本論文を作成するにあたり、精神面で大きく支えて頂いた神戸大学の瀬口 郁子 先生に心からお礼申し上げます。また、全面的に協力してくれたパートナー、中谷 彰宏と、家族にこの場を借りてお礼を申し上げます。



## 関連発表論文

学術雑誌等(紀要は除く)に発表した論文(掲載を決定されたものを含む)

1. Akihiro Nakatani, Hiroshi Kitagawa, Yoji Shibutani, Keiko Nakatani, "Molecular Dynamics Study on Ductile Crack Process (Effect of Temperature on Dislocation Nucleation)", *Material Science Research International, Vol.1, No.1* (1995), pp.11-16.  
(付録 II)
2. 中谷敬子, 北川浩, 中谷彰宏, "分子動力学法による単元系アモルファス金属の微視的空間構造と内部応力の評価", No.62-595 日本機械学会論文集 A 編, (1996), pp.847-852. (第 3 章)
3. 中谷敬子, 北川浩, 中谷彰宏, "分子動力学法による単元系アモルファスの力学特性評価- 原子構造変化が誘発する弾性定数および強度の低下の検討 -", 日本材料学会論文集 (1996)(掲載予定). (第 4 章)
4. 中谷彰宏, 北川浩, 中谷敬子, "分子動力学法による転位運動特性の評価- モード II 型き裂先端から発生する転位の運動 -", 日本材料学会論文集 (1996)(掲載予定). (付録 II)
5. 中谷彰宏, 北川浩, 中谷敬子, "分子動力学法による転位運動特性の評価- 離散転位力学のためのせん断応力と運動速度の関係式の導出 -", 日本材料学会論文集 (1996)(掲載予定). (付録 II)

国際会議において口頭発表した論文

1. Keiko Nakatani, Hiroshi Kitagawa and Akihiro Nakatani, "Molecular Dynamics Study on the Behavior of Deformation of Single-Component Amorphous under Uniaxial Loading", *JIM '95 Fall Annual Meeting(117th) in Hawaii*,(1995), pp.335. (第 4 章)
2. Keiko Nakatani, Hiroshi Kitagawa and Akihiro Nakatani, "Molecular Dynamics Study of Deformation Mechanism and Damage in Single-Component Amorphous", *3rd. Asia-Pacific Symposium on ADVANCES IN ENGINEERING PLASTICITY AND ITS APPLICATION (AEPA '96)*, (1996)pp.489-494. (第 4 章)

## 国内学会において口頭発表した論文

1. 田中敬子, 東村武則, “分子動力学法を用いた転位の模擬的生成と運動”, 日本金属学会 第 111 回秋期講演大会講演概要集, (1992). (付録 II)
2. 田中敬子, 東村武則, “分子動力学法を用いた転位の模擬的生成と運動”, 日本機械学会 第 6 回 P-SC211 材料強度評価のための分子動力学法に関する調査研究分科会参考資料, (1992). (付録 II)
3. 中谷彰宏, 北川 浩, 田中敬子, “き裂先端近傍の応力場における転位運動の分子動力学解析”, 日本機械学会関西支部 第 69 期定時総会講演会, No.944-1, (1994), pp.257-259. (付録 II)
4. 田中敬子, 東村武則, 北川 浩, “分子動力学法を用いた転位運動の解析”, 日本機械学会関西支部 第 17 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム論文集, (1993), pp.7-8. (付録 II)
5. 田中敬子, 中谷彰宏, 北川 浩, “き裂先端近傍の応力場における転位運動の分子動力学解析”, 日本機械学会 第 14 回 P-SC211 材料強度評価のための分子動力学法に関する調査研究分科会 参考資料, (1994). (付録 II)
6. 中谷敬子, 中谷彰宏, 北川 浩, “き裂先端から発生した転位運動の分子動力学解析”, 日本機械学会 原子/分子モデルを用いる材料強度評価シンポジウム論文集, No.940-39, (1994), pp.73-78. (付録 II)
7. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “分子動力学法によるアモルファス金属の生成と強度評価”, 日本機械学会関西支部 第 18 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム論文集, (1994), pp.31-34. (第 3 章)
8. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “分子動力学法を用いた単元系アモルファス構造生成と変形挙動の解析”, 日本機械学会 第 72 期通常総会講演会講演論文集, No.95-1, (1995), pp.168-169. (第 3,4 章)
9. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “単元系アモルファスの分子動力学法による研究(原子クラスタに着目した変形メカニズムの検討)”, 第 8 回計算力学講演会講演論文集, No.95-4, (1995), pp.479-480. (第 4 章)
10. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “多軸応力下でのアモルファス金属の強度(分子動力学法による評価)”, 日本機械学会関西支部 第 19 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム論文集, (1995), pp.59-62. (第 4 章)
11. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “単元系アモルファスの分子動力学法による研究(自由表面を有するモデルにおけるすべり変形の解析)”, 日本材料学会 第 1 回分子動力学シンポジウム講演概要集, (1995), pp.7-12. (第 4 章)

12. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “分子動力学法による単元系アモルファスの強度の評価(静水圧応力および偏差応力依存性の検討)”, 日本機械学会 第73期通常総会講演会講演論文集 (II), No.96-1 (1996), pp.404-405. (第4章)
13. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “分子動力学法を用いた単元系アモルファスの力学特性の評価(巨視的弾性係数の内部構造依存性の検討)”, 日本機械学会 第74期全国大会講演論文集 (I), No.96-15 (1996), pp.65-66. (第4章)
14. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “分子動力学法を用いた単元系アモルファスのき裂先端場での微視的変形の解析(モードI型き裂の進展と応力分布の検討)”, 日本機械学会関西支部 第20回NCP研究会・機械の強度と形態研究懇話会瀬口靖幸先生記念シンポジウム論文集, (1996), pp.23-24. (第5章)
15. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “非晶質金属のき裂先端近傍の変形機構の分子動力学法による研究”, 日本材料学会 第2回分子動力学シンポジウム講演論文集, (1996), pp.24-29. (第5章)
16. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “アモルファス金属の原子構造変化に起因する弾性定数の分子動力学法を用いた評価”, 材料力学談話会, (1997.2), (講演予定). (第4章)
17. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, 中野眞明, “非晶質金属のき裂先端場の力学パラメータの検討”, 日本機械学会関西支部 第74期通常総会講演会, (1997.3), (講演予定). (第5章)
18. 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, “分子動力学法を用いた単元系アモルファス金属の破壊機構の研究(モードI型き裂先端近傍の力学場の検討)”, 日本機械学会 第74期通常総会講演会, (1997.4), (講演予定). (第5章)

#### 研究の一部を担当した論文・その他の特記事項

1. 東村武則, 田中敬子, “分子動力学法を用いた転位の模擬的生成と運動”, 第48回日本物理学会春期講演大会, (1993). (付録II)
2. 中谷彰宏, 北川 浩, 澁谷陽二, 田中敬子, “き裂先端からの転位生成の分子動力学解析(転位発生基準の温度依存性について)”, 第6回計算力学講演会, (1993). (付録II)
3. 中谷彰宏, 北川 浩, 中谷敬子, “分子動力学法によるアモルファス金属の力学特性の評価”, 日本機械学会 関西支部第70期定時総会講演会フォーラム(2), (1995). (第4章)
4. Akihiro Nakatani, Hiroshi Kitagawa, Yoji Shibutani, and Keiko Nakatani, “Atomistic Simulation on Motion of Dislocation from Crack Tip”, *Mechanical Behaviour of*

*Materials – VII Proceedings of the 7th International Conference*, (1995),pp.460-461.

(付録 I)

5. 中谷彰宏, 中谷敬子, 北川 浩, “単元系アモルファスの分子動力学法による研究 (モード I き裂先端近傍場の微視的変形場の微視的変形挙動の検討)”, 日本機械学会 第 8 回計算力学講演会講演論文集, No.95-4,(1995),pp.487-488. (第 5 章)
6. 中谷彰宏, 北川 浩, 中谷敬子, “アモルファス金属のき裂先端場の分子動力学法による検討”, 日本機械学会第 45 回応用力学連合講演会, (1996),pp.349-350. (第 5 章)
7. 堀田裕, 北川 浩, 中谷彰宏, 中谷敬子, “剛体クラスタモデルを用いる分子動力学法によるアモルファス金属の構造変化の検討”, 日本機械学会関西学生会平成 7 年度卒業研究発表講演会前刷集 (1996), pp.8. (第 3 章)
8. 堀田 裕, 北川 浩, 中谷彰宏, 中谷敬子 “単原子系アモルファスの基本的幾何学構造についての一考察”, 日本材料学会 日本材料学会 第 2 回分子動力学シンポジウム講演論文集, (1996), pp.81-85. (第 3 章)
9. 中野眞明, 北川 浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 中谷敬子, “原子モデルを用いたアモルファス金属中のき裂先端場近傍の J 積分の検討”, 日本機械学会関西学生会平成 8 年度卒業研究発表講演会前刷集, (1997.3), (講演予定). (第 5 章)