OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ナノ多結晶体の力学特性と変形機構の分子動力学法による研究
Author(s)	下川, 智嗣
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/408
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ナノ多結晶体の力学特性と変形機構の分子動力学法による研究

平成１３年１２月

下　川　智　嗣

ナノ多結晶体の力学特性と変形機構の分子動力学法による研究

平成１３年１２月

下　川　智　嗣

目　次

第 1 章　序　論 1
1.1　研究の背景 1
1.2　多結晶体力学モデルの変遷 4
1.3　ナノ多結晶体の原子シミュレーション 6
1.4　論文の目的と構成 11

第 2 章　分子動力学法による金属多結晶体の取り扱い 13
2.1　緒　言 13
2.2　分子動力学法 14
2.2.1　巨視的性質と微視的力学量およびアンサンブル 14
2.2.2　運動方程式 －圧力と温度の制御－ 14
2.2.3　運動方程式の数値計算法 16
2.2.4　初期条件と境界条件 22
2.2.5　カットオフ距離の導入と近接原子の取り扱い方 23
2.3　原子間ポテンシャル 25
2.3.1　ペアポテンシャルと多体ポテンシャル 25
2.3.2　有効媒質理論と原子埋め込み法 28
2.4　データ解析 33
2.4.1　構造・変形特性 33
2.4.2　弾性・非弾性特性 37
2.4.3　拡散特性 42
2.4.4　粒界特性 44
2.5　結　言 46

第 3 章　原子モデルによる結晶体の基本力学特性の評価 47
3.1　緒　言 47
3.2　等方化された弾性定数 48

3.3　積層欠陥エネルギーと拡張転位の幅 49
3.3.1　一般化積層欠陥エネルギー曲線 49
3.3.2　拡張転位の幅 51
3.4　双結晶モデルによる粒界エネルギーの評価 56
3.5　点欠陥と面欠陥の拡散特性 59
3.5.1　解析モデルと解析条件 59
3.5.2　解析結果 62
3.6　埋め込み原子法と有効媒質理論の各物性値に関する比較 65
3.7　結　言 66

第 4 章　ナノ多結晶体の内部構造と力学特性に関する解析 67
4.1　緒　言 67
4.2　解析モデルの作成 68
4.3　解析条件 70
4.4　解析モデルの特性評価 71
4.5　粒界特性と力学特性の関係 76
4.5.1　粒界の構造と特性 76
4.5.2　引張変形時の粒界すべりと粒界性格 81
4.6　単軸引張変形による力学特性の粒径依存性と変形メカニズム 84
4.6.1　粒径と強さの関係 84
4.6.2　変形メカニズムと積層欠陥エネルギーの関係 87
4.7　予負荷を受けたナノ多結晶体の異方性と内部構造の関係 106
4.7.1　繰返し負荷除荷変形 106
4.7.2　予ひずみを与えた後の変形の異方性 113
4.7.3　繰返し変形 123
4.8　結　言 126

第 5 章　ナノ多結晶体のくびれ変形と破壊のメカニズム 131
5.1　緒　言 131
5.2　解析モデルと解析条件 131
5.3　解析結果と考察 134
5.3.1　棒状試験片の力学特性 134
5.3.2　棒状ナノ多結晶体試験片の内部構造と形状の変化 137
5.3.3　局所くびれ発生・進展と破壊メカニズムの検討 140
5.3.4　温度上昇と局所変形の関係 146

5.4　結　言 149

第 6 章　結　論 151

付録 A　中心力を用いた理論的な積層欠陥エネルギーの評価 153

参考文献 156

謝　辞 167

関連発表論文 169

第 1 章

序　論

1.1　研究の背景

近年，金属材料の微視的構造と力学特性発現機構の関連を明らかにし，内部構造を積極的に制御することにより，優れた力学特性を有する材料を開発する方法が注目されている．結晶粒微細化は，その典型的な方法の一つである．多結晶体を構成する個々の結晶粒の粒径を小さくすれば，強度が増すことは Hall-Petch の関係として，古くから経験的に知られており，従来から材料開発の一つの大きな指針となっているが，結晶粒微細化の方法は，多元素を添加する方法や異質材料と複合化する方法に比べて，リサイクル性，環境親和性において優れており，特に重要視されている．

微細な結晶粒を得るためのよく知られた方法には，相変態や再結晶を利用する熱処理に基礎を置く方法があるが, 最近, 強ひずみ加工による方法が注目を集めている．この分野の精力的な研究により，製造技術は飛躍的な発展を見せており，HPT(High Pressure Torsion) 法[1]，ECAP(Equal-Channel Angular Pressing) 法[2]，繰り返し重ね接合圧延 (Accumulative Roll-Bonding; ARB) 法[3] をはじめとするさまざまな新しい方法が提案され，粒径が数 10 ナノメートルからサブミクロンオーダの微細な結晶粒からなる高強度の多結晶体が創成されるようになってきている．

一方，ナノメートルオーダの何らかの規則構造を有する材料はナノストラクチャードマテリアルと呼ばれる．先に述べた結晶粒微細化をさらに進め，結晶粒径をナノメートルオーダにまで微細化した多結晶体は，ナノ多結晶体と呼ばれる．ナノ多結晶体は，1980 年代の中頃に Gleiter らが 10 ナノメートル以下の鉄の超微粉末から凝縮して作成したのが始まりとされる[4]．Gleiter らは，X 線散乱や Mössbauer 効果，磁気測定などを通して，ナノ多結晶体が，従来の粗大結晶粒からなる多結晶体とは異なる新しい固体構造を持つことを報告し，以来，新しい機能材料・構造材料として強い関心が寄せられている．

ナノ多結晶体は，通常の粗大結晶粒とは異なる特性を示すことが多数報告されている．以下では，まず，実験により得られている内部構造の観察結果，変形機構，力学特性の測定結果について概観する．

内部構造と変形機構：透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope; TEM) を用いたナノ結晶体の内部構造に対しては，直接観察が多く行なわれている．Kizuka は，Au ナノ結晶に対して，ピエゾ素子を用いて圧縮，引張り，せん断変形を与え，通常知られている双晶変形の条件とは異なる条件における双晶変形を動的に観察している[(5)]．Furuta らは，Al 中に埋め込まれた 1~10nm の Xe ナノ結晶組織の観察を行ない，粒内を貫く形で存在する積層欠陥を確認し，これは，Shockely の部分転位により生じていると結論づけている[(6)]．Wu らは，Si の (110) 面に吸着させた 2~10nm の Pd と Ge ナノ結晶体中の欠陥について調べ，積層欠陥や双晶境界，Frank の部分転位を確認している[(7)]．Youngdahl らは，20~300nm のナノ結晶粒より構成される Cu ナノ多結晶体の変形を動的に観察し，得られた画像のコントラストの変化により，30nm 程度の粒径でも転位は運動し，粒内の双晶境界が転位運動の障害となることを確認しているが，顕著な粒界すべりが確認できないことから，ナノ多結晶体においても，転位による粒内変形は重要な変形メカニズムとなると結論づけている[(8)]．Ranganathan らは，平均粒径 6~7nm の Pd と Ti ナノ多結晶体の粒界や三重点の構造を観察し，考えている平均粒径程度では粒内に転位のような欠陥は観察されないが，双晶境界や積層欠陥といった面欠陥は存在することを確認している．また，9nm 程度の粒径では粒内に転位のような欠陥の存在を見出している．ここで，観測された最も大きな粒界の幅は 0.5nm 程度であり，三重点では大きく原子構造が乱れた領域が存在していることを示している[(9)]．

逆 Hall-Petch の関係： 1989 年，Chokshi らは Cu と Pd について 6~16nm の結晶粒の範囲でナノ多結晶体の硬さ試験を行なった結果，通常の Hall-Petch の関係に従わず，結晶粒微細化に伴う軟化現象を確認している[(10)]．この傾向は，その後も多くの報告があり[(11),(12),(13),(14)]，逆 Hall-Petch の関係 (inverse Hall-Petch relation) と呼ばれ，ナノ多結晶体特有の性質として認められている．図 1.1に，MA (Mechanical Alloying) 法により作成された Fe-TiN (TiN63vol%) および Ni-TiN (TiN20〜60vol%) の 2 相ナノ組織合金[(15)]，電着法により作成された Ni[(16)]，MA 法により作成された Fe[(17)]のそれぞれに対する粒径と硬さの関係を整理している．図より，いずれの材料に対しても，結晶粒微細化に伴い，結晶粒径が約 20nm 付近までは硬さは増加するが，約 20nm を超えて小さくなると逆に軟化する傾向が確認できる．

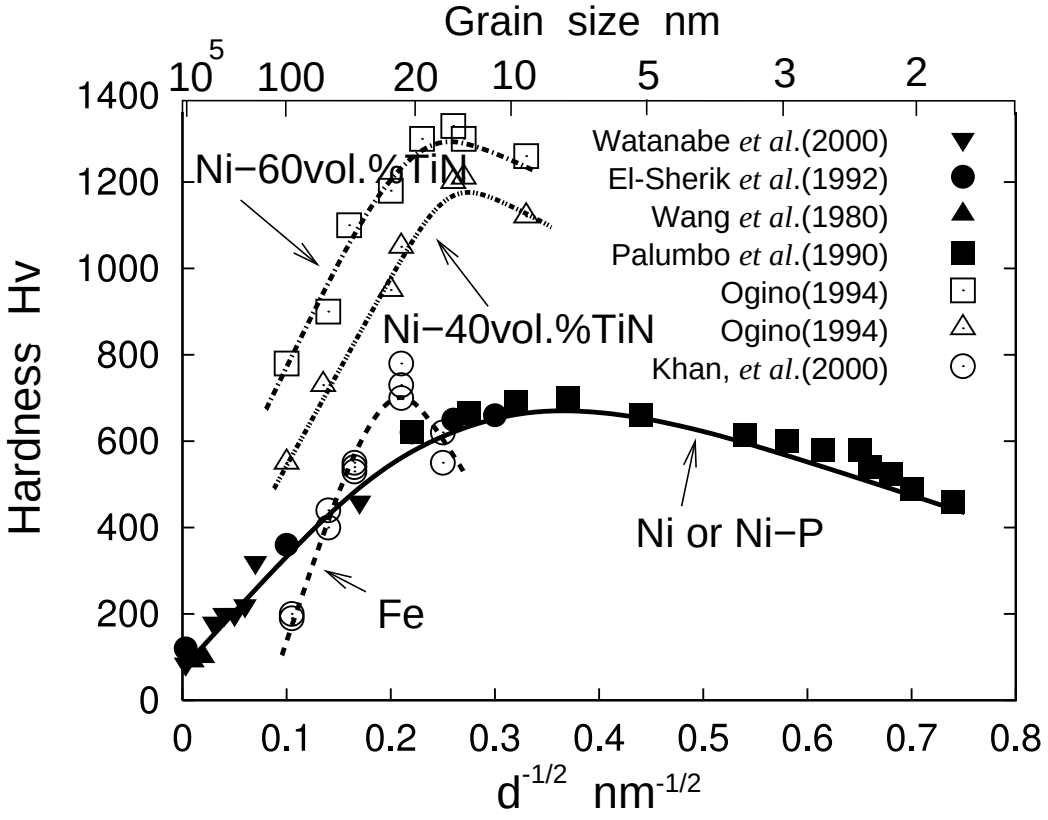


Fig. 1.1 Vicker's hardness versus $d^{-1/2}$ for nanocrystalline materials

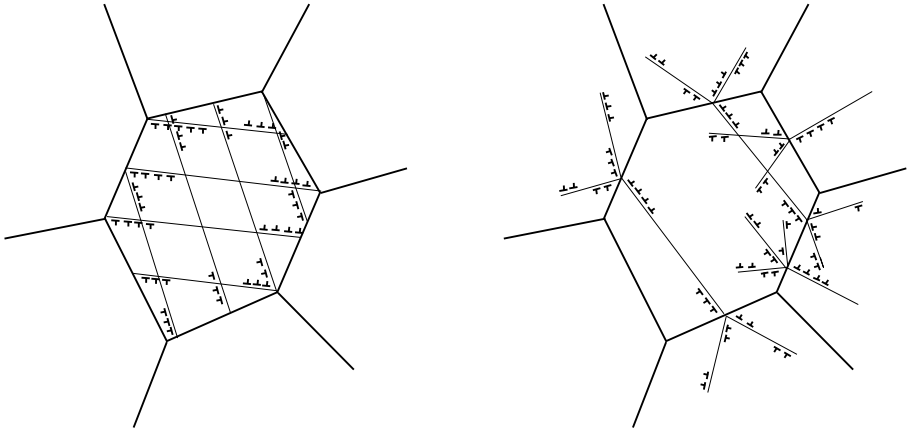
低温・高ひずみ速度下での超塑性：McFadden らは，Ni（電着法，平均粒径 20nm），Al 合金（1420-Al, HPT 法，平均粒径 100nm），Ni_3Al（HPT 法，平均粒径 50nm）のそれぞれのナノ多結晶について超塑性の研究を行ない，Ni ナノ結晶については，$0.36T_m$（ここで，T_m は融点）で，Al 合金については，1×10^{-1}1/s という高いひずみ速度下で，そして Ni_3Al については，通常の超塑性が生じる温度より 450K も低い温度で，それぞれ，超塑性を確認している(18)．このような結果より，粒界の割合が大きくなるナノ多結晶体では，低温においても粒界すべりが容易に生じると考えられ，粒界すべりが超塑性の重要な変形メカニズムの一つと考えられている．また，ナノ結晶の作成法の違いにより生じる初期欠陥が，超塑性に影響を及ぼすことも報告されている(19)．

延性の低下：Tsuji らは，強ひずみ加工の一つである ARB 法を用いて，平均粒径 200nm から 2μm の Fe と Al を作成し，単軸引張試験を行なっている(20),(21)．その結果，降伏強さ，引張強さは Hall-Petch の関係に従うが，粒径が 1μm よりも小さくなると，早期に塑性不安定が生じ，十分な延性を得ることができないことを示している．また，IF 鋼や Al では通常起こらないとされる降伏点降下現象も顕著に現われることを示している．

このほかにもナノ多結晶体が，力学特性の強い温度依存性[22),(23),(24]，低温でのクリープ現象[25),(26]，弾性定数の低下[27),(28]などの興味深い現象を示すことが報告されている．つまり，結晶粒径を数ナノメートルまで微細化することで，これまで経験的に知られていた粒径と力学特性の関係は成り立たなくなる．ナノ多結晶体の変形メカニズムを解明することは，材料自身の持つ固有の力学特性を見きわめると同時に，今後のナノ構造材料の開発やその特性予測の一助となると考えられる．このような背景から，ナノ多結晶体を表現する力学モデルを構築し，ナノ多結晶体が示す特異な力学特性や変形メカニズムの解明を計算機シミュレーションを用いて行なう必要があると考える．

1.2　多結晶体力学モデルの変遷

多結晶体をランダムな方位からなる単結晶の集合体とし，その力学特性が位置や方位によらない巨視的均一性を有していると仮定できる場合，弾性定数，塑性変形，強度の粒径依存性などは単結晶の特性と結びつけて考察することができる[29]．ここで，弾性定数と塑性変形に関しては，従来から各結晶粒がひずみ一定，もしくは応力一定で変形すると仮定した対照的なモデルが提案されている．巨視的均一性を仮定できる場合，多結晶体の弾性定数は，多結晶体を構成する全ての結晶粒に対し，ひずみ一定（Voigt モデル），もしくは，応力一定（Reuss モデル）と仮定し，それぞれ，単結晶の弾性定数とコンプライアンスの配向平均を用いることで，等方化された弾性定数（巨視的弾性定数）を求めることができる[30]．このとき，それぞれの仮定のもとで求められた巨視的弾性定数は多結晶体の弾性定数の上界，下界となる．塑性変形に対しては，古典的には多結晶体を構成する個々の結晶粒のひずみを一定と仮定する Taylor の考え方と，応力を一定とする Sachs の考え方がある．Taylor[31]は，単結晶の変形と多結晶体の変形を結びつける三つの近似を導入している．第一は，巨視的な塑性ひずみ増分と個々の結晶粒の塑性ひずみ増分を等しいとするものであり，このとき，各結晶粒を均一に変形させるため，少なくとも五つの独立したすべり系の活動を要求する．第二は，全てのすべり系が，同じ分解せん断応力 τ で活動するというものであり，第三は，実際に活動する五つのすべり系は，必要な仕事 $\tau\sum\gamma$（γ は各すべり系のせん断ひずみ）が最小になるように決定されるというものである．Taylor の理論は Bishop と Hill により理論的な根拠が与えられている[32]．これに対し，Sachs は多結晶体中で応力一定を仮定し，個々の結晶粒は単結晶のように単すべり系で変形する理論を提案した[33]．その後，この理論は Leffers により修正され，主すべり系のすべりが粒界にたどり着いたときに生じるパイルアップ応力は，隣接粒に二次すべり系を発生させることで緩和されるという機構を，修正 Sachs モデル (the modified Sachs model) として



(a)Taylor model (b)modified Sachs model

Fig. 1.2 Deformation patterns according to (a) the Taylor model and (b) the modified Sachs model

提案している[34]．このモデルは，応力（粒界に蓄積される応力）とひずみ（転位の発生）の変換を基礎としており，実験値に対してよい一致を示す．図 1.2に Taylor モデルと修正 Sachs モデルの概念図を示す．

つぎに，強度の粒径依存性を表現する力学モデルについて述べる．結晶粒界は転位運動の障害となるため，結晶粒微細化に伴う粒界割合の増加は，低温において，多結晶体の降伏応力や変形応力の増大に結びつく．経験的に多結晶体の強度と粒径 d の関係は次式で表わすことができ，Hall-Petch の関係[35),(36]と呼ばれている．

$$\sigma_Y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \tag{1.1}$$

ここで，σ_Y は降伏応力，σ_0 は摩擦応力，K は粒径に依存しない定数となる．この関係式は以下の考え方より導出できるとされる．

(a) 転位の蓄積モデル　巨視的に見た多結晶体の降伏は，まず，降伏しやすい大きな結晶粒から降伏を開始し，それが隣接する結晶粒の降伏を次々と引き起こすことにより生じると考えられる．より詳細に言えば，結晶粒界に蓄積された転位群による応力集中が一定値に達したときに，隣の結晶粒にすべりを引き起こすことになる．粒径が小さくなるほど，粒内で作動する Frank-Read 源により増殖される転位の数は減少し，粒界近傍での転位の蓄積による応力集中の値が小さくなる．この値が隣の結晶粒ですべりを発生させるために必要な値となるためには，大きな外力が必要となり，降伏強さは大きくなる．

(b) 転位密度モデル　Ashby は，多結晶体の各結晶粒の変形を一つのすべり系における一様変形と，粒界領域における不均一変形に分類した[37]．一様変形の間は統計的に蓄積された転位 (statistically stored dislocations) の密度 ρ^s は増加し，粒内に加工硬化を引き起こす．また，ある粒の集合領域において，一様応力下で変形する場合に生じる隣接粒と

のすき間や重なりは，幾何学的に必要な転位 (geometrically necessary dislocations) の密度 ρ^{g} を導入することで修正される．このとき，ρ^{g} は粒径が小さくなるほど増加し，ρ^{s} に比べて ρ^{g} が支配的な場合，転位密度と強度の関係は式 (1.1) に帰着する．

このような現象論的理論に基づき，ナノ多結晶体の力学特性を解明する試みも多くなされている．Lian らは，ナノ多結晶体の降伏応力と粒径の平方根の逆数の関係と，弾性定数と粒径の関係を得るために，各粒内に一つ存在する Frank-Read 源にかかる力が臨界応力に達したときに全体が降伏すると仮定し[38]，Masumura らは，粒径分布を考慮し，大きな粒に対しては通常の Hall-Petch の関係を，小さな粒に対しては Coble クリープを適用して[39]，それぞれ実験結果に対してよい一致を示している．Kim らは，ナノ多結晶体を，転位密度の発展に基づく粘塑性特性を示す結晶相と，1nm の幅を持つ粒界拡散により変形する粒界相に分割し，簡単な複合則を用いて粒径とひずみ速度依存性について検討を行なっている[40),(41]．Song らは，粒界を母相とし，ナノ結晶粒を析出物として取り扱い，粒界の変形抵抗として結晶粒の体積率を用いて，得られた粒径と硬さの関係と実験結果がよく一致することを示している[42]．Khan らは，ナノ多結晶体の降伏後の応力とひずみの関係を，粒径，温度，ひずみ速度の依存性を考慮した構成式を用いて検討している[17]．

以上のように，結晶と粒界の複合材料モデルや転位運動の粒径依存性といった，変形の素過程を組み合わせて，ナノ多結晶体の力学特性を再現し，そこで生じる変形を系統的に整理することは可能である．しかしながら，ナノ結晶では粒内に転位はほとんど安定して存在できないことから，転位を統計的に取り扱うことはできず，また，粒界領域での現象が全体の力学特性に影響を与えることから，個々の転位や粒界の特徴を考慮する力学モデルの構築が不可欠であると考えられる．

1.3　ナノ多結晶体の原子シミュレーション

前節までで述べているように，粒界の体積比が大きくなるナノ多結晶体は，結晶粒の変形だけではなく，粒界やその会合部での変形との兼ね合いにより力学特性が決定すると予測できる．つまり，ナノ多結晶体の力学特性を検討するには，個々の粒界の性格を考慮した粒界領域の変形（粒界すべり，粒界移動)[43]や転位と粒界の相互作用などを，原子を直接取り扱い，適切な境界条件のもと，仮定した原子間相互作用の表現できる枠組で自然に取り扱うことができる原子シミュレーションが有力な道具として考えられる．また，近年の飛躍的なコンピュータの発展により，大規模な原子系を取り扱えるようになり[44),(45]，数ナノメートルの結晶粒からなるナノ多結晶体モデルをそのままのスケールで計算機内に構築し，計算機実験を行なうことが可能となっている．このような背景のもと，これまで

に分子動力学法を用いたナノ多結晶体の変形機構，力学特性に関する多くの研究が行なわれている．以下に，これまでの関連研究について述べる．

内部構造：緩和状態におけるナノ多結晶体の内部構造やナノ結晶が安定して存在できる粒径に関する研究が行なわれている．たとえば，Chen はナノ多結晶体モデルの作成法として，空間に代表点を配置し，Voronoi 分割することで結晶粒の形状を決定する方法を提案している．この作成法により得られるナノ多結晶体モデルの粒界体積比や密度の低下などが，実験値とよく対応することを報告している[46),(47)]．Sasajima らは 2 次元ナノ結晶の緩和計算を行ない，ある臨界粒径よりも小さいときは単結晶構造となり，臨界粒径よりも大きなときは，粒界，空孔，刃状転位を有する安定なナノ結晶構造を示すことを報告している[48)]．Bording らは Ge のアモルファス中に異なる粒径の Ge ナノ結晶粒を埋め込んで，融点の半分の温度で臨界粒径を求めたところ，2nm よりも小さい場合，結晶粒はアモルファスに吸収されることを示している[49)]．Chen らは 2 次元 α-Fe の凝固過程における転位の発生する臨界粒径を 9nm と評価し，実験値とよく対応していることを示している[50)]．Kalia らは，Si_3N_4 ナノ結晶を焼結することで多結晶体を作成し，低温では多くの空孔が存在することを示した．また，空孔率と弾性定数の関係を調べ[51)]，動的破壊現象を解析し，アモルファス状態である界面が，き裂の直進を抑え，分岐を促す要因となることを示している[52)]．

拡散特性：準安定状態である粒界を多く含むナノ多結晶体の拡散はマクロ特性に大きく影響すると考えられているため，拡散の研究も行なわれている．Heinisch は Ni の埋め込み原子法を用いて二つのナノ粒子を 945K で焼結を行なった結果，表面拡散により界面はくびれを形成し，得られた拡散係数が実験値とよく対応していることを示している[53)]．Ogawa は ZrO_2 多結晶体の高温における格子拡散と粒界拡散について検討している[54)]．Szpunar らは Ni の $\langle 100 \rangle$ 軸回りのねじり粒界によるナノ結晶多層膜の熱膨張と水素拡散を調べ，その結果，空孔は熱膨張にほとんど影響を与えず，空孔を多く含むと考えられる inert gas condensation 法により作成されるナノ多結晶体の大きな熱膨張率は，固有なものであることを確認している．また，粒界付近での高い拡散係数を確認している[55)]．

延性： Iwasaki らは 2 次元の Al ナノ結晶モデルと双結晶モデルの引張変形シミュレーションを行ない，温度が高いほどそれぞれ延性は増し，原子の再配列が生じるナノ結晶の方がその傾向はより顕著であることを示している[56)]．D'Agostino らは，Ni ナノ多結晶体に対して大きな引張応力を与えたとき，通常の多結晶体の約 8 倍の伸びを示し，超塑性の可能性を示している[57)]．

粒界移動や粒界すべり，粒の回転：Inoue らは 2 次元 Fe ナノ結晶モデルを作成し，その熱力学的性質を調べ[58]，さまざまな温度で引張解析を行なった結果，温度上昇に伴う破壊機構の遷移を指摘し，高温領域では，粒界拡散や粒界すべりを確認している[59]．Tajima らは 2 次元モデルを用いて引張変形解析を行ない，個々の粒の回転や並進運動がナノ結晶の変形を支配すると報告している[60]．Schiøtz らは多層膜状に積み重ねたワイヤ状の Cu ナノ多結晶体の引張変形解析を行ない，新しい粒界が発生し，その後，粒界が移動することで結晶粒の形状が変化することを示し，応力–ひずみ関係より粒界が力学特性に大きく影響を与えることを示している[61]．また，Nakatani らは，Al ナノ多結晶体を作成し，単結晶中の拡張転位の幅とナノ多結晶体の平均粒径は同程度に近づき，積層欠陥の生成を伴う部分転位によるすべりが主たる変形機構となることを確認し，粒の回転に伴う変形集合組織が現われることを述べている[62]．

結晶粒径と強度の関係：Nakatani らは，3 次元 bcc-Fe ナノ多結晶体の引張強さに対する粒径依存性を検討し，通常の Hall-Petch 則が成り立たないことを示している[63]．Heino らは Cu ナノ多結晶体を作成し，せん断変形を与え，粒径の微細化に伴う軟化現象を示している[64]．Schiøtz らは Cu ナノ多結晶体を作成し，単軸引張解析を行ない，逆 Hall-Petch の関係を示している．そこでは，主な変形は局所的に生じる粒界すべりであり，結晶内の転位運動は少ないことを確認し，結晶粒微細化に伴う軟化現象は粒界領域の大きな体積比によるものであると報告している[65]．その後，温度，ひずみ速度，空孔率の影響を検討し，近年の実験結果との比較を行なっている．また，温度上昇に伴い弾性，塑性域で軟化する傾向があり，空孔の存在がナノ結晶を軟化させることを示している[66]．Van Swygenhoven らは，平均粒径が 3~5nm の Ni ナノ多結晶体に対して一定の単軸応力を加えた結果，粒界すべり，粒界移動，粒の回転を確認し，転位は存在しないことを示している．また，粒界粘性を考慮することで，ひずみ速度と粒径の逆数が線形関係になることを示している[67),(68]．その後，さまざまな温度と荷重条件のもとで検討し，界面の熱活性化過程が一般的な非線形粘性現象に結びつくことを報告している[69]．

積層欠陥エネルギーと変形機構：Yamakov らは，Al ナノ多結晶体の粒界から発生する拡張転位について検討を行ない，拡張転位の幅が積層欠陥エネルギーだけでなく，加えられた外力に依存することを示している．ある臨界粒径よりも小さい場合は，部分転位のみで結晶すべりを生じ，粒内に積層欠陥を生成し，反対に臨界粒径よりも大きな場合は完全転位により結晶すべりを生じることを確認している[70]．Van Swygenhoven らは，平均粒径 3~12nm の異なる積層欠陥エネルギーを持つ Cu と Ni ナノ多結晶体について塑性応答に

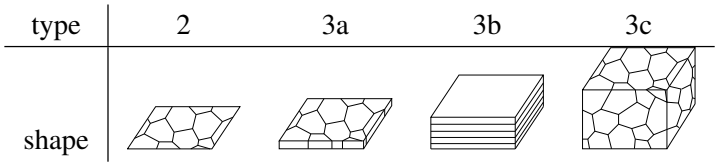
対する検討を行なっている．そこでは，粒径が小さいときは粒界のみで変形が生じているが，Cu については 8nm，Ni については 12nm で積層欠陥が粒内に発生することを確認し，この部分転位のすべり系は必ずしも Schmid 因子に従わず，また，三重点より発生することを報告している[71),(72)]．

粒界特性と力学特性：Nakatani らは，2 次元の正六角柱形状の結晶粒で構成されるナノ多結晶体を作成し，結晶方位差により特徴づけられる各三重点の性質の違いが，延性，脆性変形を引き起こす要因であることを示している[63)]．Phillpot らは，Cu が溶解した状態の基本セル内に八つのランダムな方位を持つ小さな結晶粒を配置し，その結晶粒を核として結晶化させてナノ多結晶体を作成し，熱膨張率，弾性定数ともに等方的な性質を示すことを確認し，それぞれの粒界はほぼ同じ幅，同じエネルギーを示すことを報告している[73)]．Wolf らは，Si ナノ多結晶体の粒界は本質的にアモルファス状の Si と区別がつかないことを示している[74)]．Keblinski らは，再結晶を用いて最大粒径 7.3nm までの Si ナノ多結晶体を作成し，その粒界の構造がアモルファス状の Si とほぼ変わらないことを示した．また，このことより，Si ナノ多結晶体は結晶粒と結晶粒間のアモルファス相の 2 相系として取り扱うことができると提案している[75)]．その後，再結晶を用いて作成した Pd ナノ多結晶体は，それぞれの粒界の幅やエネルギーがほとんど均一であることを示した．また，ナノ多結晶体の粒界エネルギー分布は通常の粒界エネルギー分布よりも幅が狭く，高エネルギーに偏っていることを示している[76)]．Van Swygenhoven らは，粒界の構造に着目し解析を行なっている．大角粒界，もしくは，小角粒界を多く含む平均粒径が 3~12nm の Ni ナノ多結晶体の密度，粒界密度，粒界エネルギーを比較し，個々の粒界特性が塑性変形に大きく影響する可能性を示している[77)]．巨視的に均一な構造，もしくは集合組織を持つ Cu と Ni ナノ多結晶体の粒界構造の特徴が，通常の多結晶体と同様な粒界構造を持つことを示している[78)]．また，粒界や三重点のエンタルピーを計算し，エネルギー的に両者はよく一致し，ナノ多結晶体の特性を理解するには粒界の幅を考慮する必要があることを示している[79),(80),(81)]．

表 1.1に，分子動力学法を用いて行なわれたナノ多結晶体の研究の歴史をまとめている．分子動力学法を用いてナノ多結晶体の研究が始まった当初は，簡単な原子間相互作用を用いて，理想化されたモデルを取り扱うものが多いことがわかる．しかし，コンピュータの発展とともに，現状では，粒界や表面の特徴をよく再現できる多体ポテンシャルを用いて大規模な計算が可能となり，逆 Hall-Petch の関係，粒界移動，粒界すべり，粒内における積層欠陥の生成などの実際に観測されている現象をシミュレートすることが可能となっている．このように，実際のナノ多結晶体の特徴長さをそのまま原子モデルで取り扱うこと

Table 1.1　History of study on nanocrystalline materials by using molecular dynamics method

year		author	material	potential	grain size nm	total atoms	type
1994	3	Iwasaki[56]	Al	Morse[a]	2		3a
	4	Chen[46),(47)]	Fe	FS[b]	0.9~1.7		3c
	12	Wolf[82]	Cu	L-J	0.8~2.7	16,328	3c
1995	2	Inoue[58),(59)]	Fe	Morse[c]	2	7,948	2
	2	Phillpot[73]	Cu	L-J	4.3	55,296	3c
1996	5	Kalia[51),(52)]	Si_3N_4	3-body[d]	6	1,085,616	3c
	6	Keblinski[75]	Si	SW[e]	3.8~7.3		3c
	7	Schiøtz[61]	Cu	EMT[f]		361,568	3b
	-	Tajima[60]		L-J		1,839	2
	-	Heinisch[53]	Ni	EAM[g]	2.5	1,534	3b
	-	Wolf[74]	Si	SW[e]	0.8~2.7		3c
1997	4	Ogawa[54]	ZrO_2	Born-Mayer[h]	5		3a
	7	Van Swygenhoven[67),(68)]	Ni	FS[i]	3-5.5	100,000	3c
	9	Chen[50]	α-Fe	Johnson[j]	7.62~12.78	17,923	3a
	11	Tsuruta[83]	Si_3N_4	3-body[d]	5.6	1,131,732	3c
	-	Sasajime[48]		L-J			2
1998	2	Schiøtz[65]	Cu	EMT[f]	3.28~6.56	100,000	3c
	-	Nakatani[63]	bcc-Fe	FS[b]	2.8~5.16	12,036	3a, 3c
1999	3	Nakatani[62]	Al	EMT[f]	5.8	551,011	3c
	4	Szpunar[55]	Ni	EAM[k]		1,040	3b
	4	Keblinski[76]	Pd	EAM[l]	6		3c
	4	Van Swygenhoven[71]	Ni, Cu	SMA-TB[i]	3~12	1,200,000	3c
	10	Heino[64]	Cu[g]	EMT[f]	1.8~13	200,000	3c
	11	Schiøtz[66]	Cu	EMT[f]	3.28~13.2	1,000,000	3c
2000	4	Van Swygenhoven[78]	Cu, Ni	EAM[m,n]	5.2~12	1,000,000	3c
2001	4	Yamakov[70]	Al	EAM[o]	20~70	1,021,000	3a
	-	Shimokawa(present study)	Al	EAM[n],EMT[f]	5	1,403,169	3c



[a] Stohnham, A. M., *et al.*, *Handbook of Interaction Potential*, Vol. 2 Metals, (1981).
[b] Finnis, M. W., *et al.*, *Philos. Mag.*, **50**-1(1984), 45-55.
[c] Ishida, Y., *et al.*, *Sur. Sci.*, **144**(1984), 253-266.
[d] Vashishta, P., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 858.
[e] Stillinger, F. H., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **31**(1985), 5262.
[f] Jacobsen, K. W., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 7423-7442.
[g] Daw, M. S., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **29**(1984), 6443-6453.
[h] Dwivedi, A., *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **79**(1989), 218.
[i] Cleri, F., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 22.
[j] Johnson, R. A., *Phys. Rev.*, **A134**(1964), 1329.
[k] Foiles, S. M., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **33**(1986), 7983.
[l] Foiles, S. M., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **40**(1986), 5909.
[m] Baskes, M. I., *et al.*, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **5**(1997), 651.
[n] Mishin, Y., *et al.*, *Phys. Rev. B*, **59**(1999), 5.
[o] Ercolessi, F., *et al.*, *Europhys. Lett.*, **26**(1994), 583.

ができるので，分子動力学法を用いたシミュレーションは計算機実験として位置づけることができ，ナノ多結晶体の変形メカニズムの解明に対する有力な手法の一つとなり得ると考えられる．しかしながら，超塑性やクリープなどの変形機構として考えられる粒界拡散や体積拡散といった長時間現象を，大規模な系において追跡することは，難しい問題を伴う．そのため，ナノ多結晶体の力学特性を解明するには，新しいモデル計算手法の提案とともに，実験結果や直接観察して得れた情報や，素過程の組み合わせによる力学モデルにより得られる結果と，分子動力学法を用いた計算機実験により得られる結果の両方を照らし会わし，比較検討することが必要であると考えられる．

1.4 論文の目的と構成

本論文の目的は，ナノ多結晶体の変形および力学特性の発現機構を分子動力学シミュレーションにより明らかにすることである．ナノ多結晶体では結晶粒径が数ナノメートルとなるので，拡張転位の幅と結晶粒径の幅が同程度となり，拡張転位の幅を支配するパラメータの一つである積層欠陥エネルギーがナノ多結晶体の変形メカニズムに深く関わっていると考えられる．そこで，異なる積層欠陥エネルギーを示す原子間相互作用を用い，内部構造の比較を行なう．一つは，Al を表現し，積層欠陥エネルギーを正当に評価する原子埋め込み法 (embedded atom method; EAM)[84]であり，もう一つは Al を再現し，積層欠陥エネルギーを過小評価する有効媒質理論 (effective medium theory; EMT)[85]である．

本論文は，六つの章により構成される．以下に各章の目的と概要を記す．

第 2 章では，分子動力学法と本解析で用いる有効媒質理論と原子埋め込み法の原子間相互作用について述べる．また，シミュレーションで獲得されるミクロ量を用いて，構造特性およびマクロ特性を評価する方法について述べる．

第 3 章では，Al の基本力学特性の評価を行なう．まず，巨視的等方性，均一性を仮定する多結晶体の巨視的（等方化された）弾性定数を応力一定とひずみ一定の条件で求める．つぎに，一般化積層欠陥エネルギー曲線を求めて，等方弾性を仮定した転位論により得られる拡張転位の幅と分子動力学法により計算される幅の比較を行なう．また，双結晶の粒界エネルギーを計算し，方位差と粒界エネルギーの関係を検討する．最後に，点欠陥と面欠陥の拡散機構について検討を加える．

第 4 章では，周期境界条件を適用したナノ多結晶体モデルを作成し，三つの現象について検討する．第一に，粒界の構造と力学特性，変形メカニズムとの関連を明らかにする．ここでは，粒径の異なる三つのモデルを用いて，粒界厚さの粒径依存性を調べ，粒界方位差と粒界エネルギー，粒界比体積の関係を調べる．さらに，最も大きな平均粒径 (5.8nm)

のモデルを用いて単軸引張変形シミュレーションを行ない，粒界構造特性と粒界すべりとの関連に検討を加える．第二に，力学特性の粒径依存性と積層欠陥エネルギーの違いに起因する変形メカニズムについて検討を加える．まず，単軸引張解析をひずみ速度の異なる三つの条件で行ない，応力–ひずみ関係のひずみ速度依存性と粒径依存性について調べ，最大応力値と欠陥体積比との関係を比較する．また，積層欠陥エネルギーの違いに起因する変形機構の違いを示し，内部構造変化，スイッチング機構について検討を加える．第三に，ナノ多結晶体の内部構造変化と力学的な異方性の関係について検討する．まず，繰返し負荷除荷変形を行なうことで，積層欠陥エネルギーの違いにより影響を受ける内部構造変化と強さの回復について検討する．つぎに，内部構造の異方性が力学特性に及ぼす影響を調べるために，予負荷を与えたナノ多結晶体に，さまざまな方向に変形を与えることで，内部構造と力学特性が示す異方性の関係を検討する．

第 5 章では，周期境界条件を適用しない棒状ナノ多結晶体モデルを用いて，単軸引張解析を行ない，変形メカニズムとくびれ発生機構の関係，破壊メカニズムについて検討する．真応力–ひずみ関係や，試験片の形状変化，最小断面積の変化を調査することで，くびれ発生と変形メカニズムの関係を検討する．また，積層欠陥エネルギーの違いにより生じる内部構造の違いが，破断に至るまでの変形メカニズムに及ぼす影響を検討する．最後に，塑性変形により生じる温度上昇と材料の軟化について調査を行なう．

第 6 章では，第 3 章から第 5 章までに得られた結果を総括し，ナノ多結晶体の変形メカニズム・力学特性について検討する．

第 2 章

分子動力学法による金属多結晶体の取り扱い

2.1 緒　言

本章では，本研究で用いる解析手法について述べる．分子動力学法は個々の原子の動きを追跡できる空間的，時間的な解像度を持つため，粒界構造や転位の運動などナノ多結晶体のユニークな変形機構と深く関わる現象を理解するための有効な道具となりうる．一般的なものについては，概念や理論が多くの書[86),(87),(88),(89),(90),(91),(92),(93),(94)] で述べられているので，最低限の記述に留める．まず，原子レベルの情報と巨視的な物理量をどのようにして関連づけるかを述べ，圧力一定を表現する運動方程式の導出，そして，数値積分法である Verlet の差分法と Gear 法について述べる．さらに原子間ポテンシャルについて，ペアポテンシャルと多体ポテンシャルの比較を行ない，本解析で用いる有効媒質理論と原子埋め込み法について述べる．

つぎに，原子シミュレーションにより獲得されるミクロ情報から金属多結晶体の特性を評価するデータ解析法を示す．第一に，構造・変形特性に着目する．ここでは，各原子の局所構造の識別法や，転位や粒界すべりなどの変形領域の特定法について述べる．第二に，弾性・非弾性挙動について検討し，巨視的弾性定数や積層欠陥エネルギー，拡張転位の幅の評価法を述べる．第三に，拡散特性について述べ，最後に，粒界構造に着目して，粒界面厚さ，粒界方位差の評価法を示す．

2.2 分子動力学法

2.2.1 巨視的性質と微視的力学量およびアンサンブル

いま，N 原子系（系を原子の集合として考える）を考え，$6N$ 次元の相空間中の点を$\mathbf{\Gamma}$とする．平衡状態において巨視的な性質 $\mathfrak{A}$（圧力や内部エネルギーなど）は，式 (2.1) に示すように，対応する微視的力学的量 $\mathfrak{a}$（系内の原子の位置や運動量によってきまるもの $\mathfrak{a}(\mathbf{\Gamma}(t))$）の十分に長い時間平均を用いて表現することができる．

$$\mathfrak{A}_{\mathrm{obs}} = \langle\, \mathfrak{a} \,\rangle_{\mathrm{time}} = \langle\, \mathfrak{a}(\mathbf{\Gamma}(t)) \,\rangle_{\mathrm{time}} = \lim_{t_{\mathrm{obs}}\to\infty} \frac{1}{t_{\mathrm{obs}}} \int_0^{t_{\mathrm{obs}}} \mathfrak{a}(\mathbf{\Gamma}(t))\mathrm{d}t \tag{2.1}$$

また，Gibbs により時間平均に代わるものとしてアンサンブル (ensemble) 平均が提案された．つまり，巨視的パラメータで規定される考えている系と同等な熱力学的状態である多くの微視的状態 $\mathbf{\Gamma}$ の集合を考え，その出現確率 $\rho_{\mathrm{ens}}(\mathbf{\Gamma})$ を用いて，

$$\mathfrak{A}_{\mathrm{obs}} = \langle\, \mathfrak{a} \,\rangle_{\mathrm{ens}} = \langle\, \mathfrak{a} \,|\, \rho_{\mathrm{ens}} \,\rangle = \sum_{\Gamma} \mathfrak{a}(\mathbf{\Gamma})\rho_{\mathrm{ens}}(\mathbf{\Gamma}) \tag{2.2}$$

として巨視的物理量を求めることができる．ここで，$\rho_{\mathrm{ens}}(\mathbf{\Gamma})$ は，適用するアンサンブル（たとえば，カノニカルアンサンブル (NVE) や等温等圧アンサンブル (NPT) など）に対して，それぞれに対応する分布が決まるものである．モンテカルロ法 (Monte Calro method) は，この考えが基本となっている．

Hamilton 系の分子動力学法は，Newton の運動方程式を解くことで，分布関数 ρ_{NVE} に対応する微視的状態 $\mathbf{\Gamma}$ の時間発展を追跡する．いま，分布関数が時間によらず一定とすると，微視的状態 $\mathbf{\Gamma}$ の軌跡は時間発展とともに，考えている熱力学量を一定とする位相空間内に存在する点をすべて通過するので，時間平均とアンサンブル平均による巨視的物理量 $\mathfrak{A}$ は等しくなり（エルゴードの仮定），次式で表わすことができる．

$$\mathfrak{A}_{\mathrm{obs}} = \langle\, \mathfrak{a} \,\rangle_{\mathrm{ens}} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\mathrm{obs}}} \mathfrak{a}(\mathbf{\Gamma}(\tau)) \tag{2.3}$$

つまり，分子動力学法では，取り扱いたいアンサンブルに従うような運動方程式を作り，式 (2.3) の右辺の $\mathfrak{a}(\mathbf{\Gamma}(\tau))$ を正確に求めることで，巨視的性質を表現する．

2.2.2 運動方程式 －圧力と温度の制御－

本論文では，Parrinello-Rahman 法による圧力制御を用いて，解析モデルの緩和計算や単軸変形に対する垂直方向のセル長の伸縮を実現する．また，温度制御法として，速度ス

ケーリング法を用いる．以下にまず，Parrinello-Rahman 法の基本的な考えを示し，運動方程式を導出する．

Parrinello と Rahman は，直方体とする基本セルを等方的に変形させて圧力を制御する Andersen の方法[95]を拡張し，基本セルの大きさに加えて，形状をも変化できるようにして圧力を制御する方法を提案した[96),(97),(98]．まず，基本セルの形状は，各辺を表わす三つのベクトル $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ を用いて 3×3 行列 $\boldsymbol{h}$ により表現する．このとき，系の体積 V は

$$V = \det|\boldsymbol{h}| = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) \tag{2.4}$$

により求まる．また，α 原子の位置 $\boldsymbol{r}^\alpha$ は，3×3 行列 $\boldsymbol{h}$ と，0 から 1 の値をとるベクトル $\boldsymbol{q}^\alpha$ を用いて，

$$\boldsymbol{r}^\alpha = \boldsymbol{h}\boldsymbol{q}^\alpha \tag{2.5}$$

と表わせる．ここで，$\dot{\boldsymbol{r}}^\alpha \simeq \boldsymbol{h}\dot{\boldsymbol{q}}^\alpha$ とし，セルの変位増分 $\dot{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{q}^\alpha$ は考えない．計量テンソル $\boldsymbol{G}$ を，

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{h}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{h} \tag{2.6}$$

とすることで，α, β 原子間の距離 $(r^{\alpha\beta})^2$ は

$$(r^{\alpha\beta})^2 = (\boldsymbol{q}^\alpha - \boldsymbol{q}^\beta)^{\mathrm{T}}\boldsymbol{G}(\boldsymbol{q}^\alpha - \boldsymbol{q}^\beta) \tag{2.7}$$

と表現できる．つまり圧力制御は，Newton の運動方程式に従う NVE アンサンブルを表わす系の一般化座標に基本セルの形状を表わす $\boldsymbol{h}$ を導入し，Hamilton 関数 $\mathcal{H}_{\mathrm{NVE}}$ に仮想的に導入された系の体積変化に伴うポテンシャルエネルギーとそれに対応する運動エネルギーとを付けたすことで，圧力一定となるアンサンブルに拡張し，実施する．ここで，静水圧 p_0 が一定の仮想系における Hamilton 関数 $\mathcal{H}'$ は，原子間相互作用にペアポテンシャル $\phi(r)$ を用いた場合，

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N} m^\alpha \dot{\boldsymbol{q}}^{\alpha\mathrm{T}}\boldsymbol{G}\dot{\boldsymbol{q}}^\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N} \phi(r^{\alpha\beta}) + \frac{W}{2}\mathrm{Tr}(\dot{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{T}}\dot{\boldsymbol{h}}) + p_0 V \tag{2.8}$$

で表わすことができる．W は基本セルの変形に対する質量に相当する量である．ここで，仮想系の $\boldsymbol{q}^\alpha$ と $\boldsymbol{h}$ に正準共役な運動量 $\boldsymbol{p}^{\alpha\prime}, \boldsymbol{L}$ はそれぞれ，

$$\boldsymbol{p}^{\alpha\prime} = m^\alpha \boldsymbol{G}\dot{\boldsymbol{q}}^\alpha \tag{2.9}$$

$$\boldsymbol{L} = W\dot{\boldsymbol{h}} \tag{2.10}$$

となるので，$\boldsymbol{q}^\alpha$ と $\boldsymbol{p}^{\alpha\prime}$ に対する仮想系の正準方程式を用いると，

$$\dot{\boldsymbol{q}}^\alpha = \frac{1}{m^\alpha}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{p}^{\alpha\prime} \tag{2.11}$$

$$\dot{\boldsymbol{p}}^{\alpha\prime} = -\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N} \frac{\partial\phi(r^{\alpha\beta})}{\partial \boldsymbol{r}^{\alpha\beta}}\frac{\boldsymbol{G}(\boldsymbol{q}^\alpha - \boldsymbol{q}^\beta)}{r^{\alpha\beta}} \tag{2.12}$$

が得られ，式 (2.11) に対して時間微分を行ない，式 (2.12) を代入することで，式 (2.13) に示す運動方程式を導出することができる．

$$\ddot{\boldsymbol{q}}^{\alpha} = -\frac{1}{m^{\alpha}} \sum_{\beta=1,\, \beta\neq\alpha}^{N} \frac{\partial\phi(r^{\alpha\beta})}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\boldsymbol{q}^{\alpha} - \boldsymbol{q}^{\beta}}{r^{\alpha\beta}} - \boldsymbol{G}^{-1}\dot{\boldsymbol{G}}\dot{\boldsymbol{q}}^{\alpha} \tag{2.13}$$

同様にして，$\boldsymbol{h}$に対する運動方程式も次式で表わすことができる．

$$\ddot{\boldsymbol{h}} = \frac{1}{W}(\boldsymbol{P} - p_0\boldsymbol{I})\boldsymbol{\sigma} \tag{2.14}$$

ここで，$\boldsymbol{\sigma}$ と $\boldsymbol{P}$ は，

$$\boldsymbol{\sigma} = V(\boldsymbol{h}^{\mathrm{T}})^{-1} \tag{2.15}$$

$$\boldsymbol{P} = \frac{1}{V}\left(\sum_{\alpha=1}^{N} m^{\alpha}\boldsymbol{h}\dot{\boldsymbol{q}}^{\alpha}(\boldsymbol{h}\dot{\boldsymbol{q}}^{\alpha})^{\mathrm{T}} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\, \beta\neq\alpha}^{N} \frac{\partial\phi(r^{\alpha\beta})}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q}^{\alpha} - \boldsymbol{q}^{\beta})(\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q}^{\alpha} - \boldsymbol{q}^{\beta}))^{\mathrm{T}}}{r^{\alpha\beta}}\right) \tag{2.16}$$

であり，$\boldsymbol{\sigma}$ は基本セルの大きさや形状に関する情報であり，$\boldsymbol{P}$ は応力テンソルに対応する．本論文では，基本セルにはたらく応力のせん断成分を制御しないため，$\boldsymbol{h}$の対角成分以外は零とする．

また，温度を制御する方法として，熱浴系を含む仮想系を考えて，その時間スケールを調整して制御する能勢の方法[99]もあるが，本論文では，直観的で簡便である速度スケーリング法を用いる．これは，ある時刻 t_{c} において，強制的に原子の速度をスケーリングし，設定温度 T_{b} にする方法である．対象とする原子の速度（運動量）より，時刻 t_{c} における瞬間の温度 T を計算し，式 (2.17) を用いて速度を変更する．

$$v_i^{\alpha\prime} = v_i^{\alpha}\left(\frac{T_{\mathrm{b}}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.17}$$

2.2.3　運動方程式の数値計算法

2.2.2項で述べた運動方程式を数値積分することで，原子運動の時間発展を追跡する．ここでは，まず NVE 一定アンサンブルに対する，式 (2.18) に示す Newton の運動方程式を解くための数値計算法を述べる．

$$f_i^{\alpha} = -\frac{\partial\Phi}{\partial r_i^{\alpha}} = m^{\alpha}\frac{\mathrm{d}^2 r_i^{\alpha}}{\mathrm{d}t^2} \tag{2.18}$$

ここで，Φ は系のポテンシャルエネルギーである．本解析では，速度 Verlet の方法と予測子－修正子法である Gear 法を用いる．

【差分法】

Verlet 法

粒子の座標 $r_i^\alpha(t \pm \Delta t)$ を Taylor 展開すると次式を得る．

$$r_i^\alpha(t \pm \Delta t) = r_i^\alpha(t) \pm \Delta t \frac{\mathrm{d}r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t} + (\Delta t)^2 \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}^2 r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^2} \pm (\Delta t)^3 \frac{1}{3!} \frac{\mathrm{d}^3 r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^3} + O\left((\Delta t)^4\right) \quad (2.19)$$

得られた両式の和をとり，式 (2.18) を代入すると次式を得る．

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = 2r_i^\alpha(t) - r_i^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{f_i^\alpha(t)}{m^\alpha} + O\left((\Delta t)^4\right) \quad (2.20)$$

高次項を無視して，

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = 2r_i^\alpha(t) - r_i^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{f_i^\alpha(t)}{m^\alpha} \quad (2.21)$$

を座標に対する時間積分公式として用いる方法を Verlet 法 (Verlet method) という．座標に対する誤差のオーダは $(\Delta t)^4$ である．Verlet 法で必要とする配列は $9N$ となる．速度が必要な場合は，通常，式 (2.19) の差をとることにより得られる表式から，

$$v_i^\alpha(t) = \frac{1}{2\Delta t}\left[r_i^\alpha(t + \Delta t) - r_i^\alpha(t - \Delta t)\right] \quad (2.22)$$

で計算でき，誤差のオーダ $(\Delta t)^2$ で評価される．

速度 Verlet 法

式 (2.21) に示される Verlet 法をそのまま用いれば，大きな値 $r_i^\alpha(t - \Delta t)$ と小さな値 $(\Delta t)^2 f_i^\alpha(t)/m^\alpha$ を同時に加算していくため数値計算上桁落ちが生じる．そこで，次式に示すように変形する．

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = r_i^\alpha(t) + \Delta t v_i^\alpha(t) + (\Delta t)^2 \frac{f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha} \quad (2.23)$$

$$v_i^\alpha(t + \Delta t) = v_i^\alpha(t) + \Delta t \left(\frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) + f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha}\right) \quad (2.24)$$

式 (2.23), (2.24) を順に用いて時間積分を実行する方法を速度 Verlet 法 (velocity Verlet method) という．式 (2.24) は，1 次の Adams-Moulton の公式に対応する．速度 Verlet 法は，本質的に式 (2.21) と等価であり，必要とする記憶容量は等しいが，桁落ちを抑えられ，また，座標と同時刻の速度を得るための追加計算をする必要がない利点がある．実際に計算するには，中間の速度 $v_i^\alpha(t + \Delta t/2)$ を導入して，

$$v_i^\alpha\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i^\alpha(t) + \Delta t \frac{f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha} \quad (2.25)$$

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = r_i^\alpha(t) + \Delta t v_i^\alpha\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (2.26)$$

を求める．更新された座標 $r_i^\alpha(t+\Delta t)$ を用いて，$t+\Delta t$ における加速度を計算し，速度を更新する．

$$v_i^\alpha(t+\Delta t) = v_i^\alpha\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t\frac{f_i^\alpha(t+\Delta t)}{2m^\alpha} \tag{2.27}$$

【予測子－修正子法】

Gear 法

粒子の座標 $r_i^\alpha(t+\Delta t)$ の Taylor 展開

$$\begin{aligned} r_i^\alpha(t+\Delta t) = r_i^\alpha(t) &+ \Delta t\frac{\mathrm{d}r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t} + (\Delta t)^2\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^2} \\ &+ (\Delta t)^3\frac{1}{3!}\frac{\mathrm{d}^3r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^3} + (\Delta t)^4\frac{1}{4!}\frac{\mathrm{d}^4r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^4} + \cdots \end{aligned} \tag{2.28}$$

は，展開の項を増やすことにより打ち切り誤差を小さくすることが期待できる．この式は，$\mathrm{d}^3r_i^\alpha(t)/\mathrm{d}t^3$, $\mathrm{d}^4r_i^\alpha(t)/\mathrm{d}t^4$ などの加速度以上の高次の時間微分を含んでおり，これらの項の扱いは困難を伴い効率が悪い．そこで，

N-表式 ：式 (2.28) のように，同時刻 t の座標，速度，加速度，高次の時間微分項を用いる表式.

を，多段解法の表式，

C-表式 ：時刻 $t, t-\Delta t, t-2\Delta t, \cdots$ といった現在から過去の時刻における座標のみを用いる表式.

F-表式 ：時刻 t の座標，速度，加速度に加えて，時刻 $t-\Delta t, t-2\Delta t, \cdots$ の加速度を用いる表式.

に変換することにより使いやすい公式を得る．

各表式は互いに関連しており，変換行列 $\boldsymbol{T}$ を用いることで変換することができる．ここでは，N-表式の Gear の公式について示し，F-表式への変換について述べる．

まず，時刻 t での α 粒子の i 方向成分に関する組，

$$\begin{aligned} \boldsymbol{Y}_i^\alpha(t) = \Bigg(& r_i^\alpha(t),\ \Delta t\frac{\mathrm{d}r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t},\ (\Delta t)^2\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^2}, \\ & (\Delta t)^3\frac{1}{3!}\frac{\mathrm{d}^3r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^3},\ (\Delta t)^4\frac{1}{4!}\frac{\mathrm{d}^4r_i^\alpha(t)}{\mathrm{d}t^4}, \cdots \Bigg)^{\mathrm{T}} \end{aligned} \tag{2.29}$$

を N-表式を表わすベクトルとして定義する．式 (2.30) を予測子とし，時刻 $t+\Delta t$ の値を予測する．

$$\tilde{\boldsymbol{Y}}_i^{\alpha}(t+\Delta t) = \boldsymbol{B}\boldsymbol{Y}_i^{\alpha}(t) \tag{2.30}$$

予測した値 $\tilde{\boldsymbol{Y}}_i^{\alpha}(t+\Delta t)$ を用いて，式 (2.18) 左辺の f_i^{α} を評価し，次式を修正子として修正値を計算する．

$$\begin{aligned}\boldsymbol{Y}_i^{\alpha}(t+\Delta t) &= \tilde{\boldsymbol{Y}}_i^{\alpha}(t+\Delta t) \\ &\quad + \boldsymbol{b}\frac{1}{2}(\Delta t)^2\left(\frac{f_i^{\alpha}(\tilde{\boldsymbol{Y}}(t+\Delta t))}{m^{\alpha}} - \frac{\mathrm{d}^2\tilde{r}_i^{\alpha}(t+\Delta t)}{\mathrm{d}t^2}\right)\end{aligned} \tag{2.31}$$

式 (2.30)，(2.31) を用いる方法を N-表式 Gear 法といい，ベクトル $\boldsymbol{Y}_i^{\alpha}$ の組の数 p に対して，p-値 N-表式 Gear 法という．ここで，N_{D} 次元の系に対し，

$$\tilde{\boldsymbol{Y}}(t+\Delta t) \equiv \left(\tilde{\boldsymbol{Y}}_1^1(t+\Delta t), \cdots, \tilde{\boldsymbol{Y}}_{N_{\mathrm{D}}}^N(t+\Delta t)\right) \tag{2.32}$$

とおいている．以下に，N-表式 Gear 法に関して，$p = 4, 5, 6$ に対する予測子マトリクス $\boldsymbol{B}$ と，修正子列ベクトル $\boldsymbol{b}$ を示す．

p	$\boldsymbol{B}$	$\boldsymbol{b}$
4	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\left(\frac{1}{6}, \frac{5}{6}, 1, \frac{1}{3}\right)^{\mathrm{T}}$
5	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\left(\frac{19}{120}, \frac{3}{4}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{12}\right)^{\mathrm{T}}$
6	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\left(\frac{3}{20}, \frac{251}{360}, 1, \frac{1}{18}, \frac{1}{6}, \frac{1}{60}\right)^{\mathrm{T}}$

次に，F-表式を表わすベクトル，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{X}_i^{\alpha}(t) = \Bigg(& r_i^{\alpha}(t),\ \Delta t\frac{\mathrm{d}r_i^{\alpha}(t)}{\mathrm{d}t},\ (\Delta t)^2\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 r_i^{\alpha}(t)}{\mathrm{d}t^2}, \\ & (\Delta t)^2\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 r_i^{\alpha}(t-\Delta t)}{\mathrm{d}t^2},\ (\Delta t)^2\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 r_i^{\alpha}(t-2\Delta t)}{\mathrm{d}t^2}, \cdots\Bigg)^{\mathrm{T}}\end{aligned} \tag{2.33}$$

を考える（ここで，時刻 t のベクトル $\boldsymbol{X}_i^\alpha(t)$ には，時刻 $t-\Delta t, t-2\Delta t$ といった過去の時刻における加速度成分が含まれていることに注意する）．$\boldsymbol{Y}_i^\alpha(t)$ と，$\boldsymbol{X}_i^\alpha(t)$ は，次式のように関係づけることができる．

$$\boldsymbol{X}_i^{\alpha\{n\}} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{Y}_i^{\alpha\{n\}} \tag{2.34}$$

ここで，変換行列 $\boldsymbol{T}$ は，

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & -3 & 6 & -10 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & -6 & 24 & -80 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & -9 & 54 & -270 & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \end{pmatrix} \tag{2.35}$$

である．

$\boldsymbol{B}$ と $\boldsymbol{b}$ に対応する行列 $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{a}$ は，

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{B}\boldsymbol{T}^{-1} \tag{2.36}$$

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{b} \tag{2.37}$$

の変換により求めることができ，最終的に，$\boldsymbol{X}_i^\alpha(t)$ に対する予測子－修正子法は，

$$\tilde{\boldsymbol{X}}_i^\alpha(t+\Delta t) = \boldsymbol{A}\boldsymbol{X}_i^\alpha(t) \tag{2.38}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{X}_i^\alpha(t+\Delta t) = {} & \tilde{\boldsymbol{X}}_i^\alpha(t+\Delta t) \\ & + \boldsymbol{a}\frac{1}{2}(\Delta t)^2\left(\frac{f_i^\alpha(\tilde{\boldsymbol{X}}(t+\Delta t))}{m^\alpha} - \frac{\mathrm{d}^2\tilde{r}_i^\alpha(t+\Delta t)}{\mathrm{d}t^2}\right) \end{aligned} \tag{2.39}$$

となり，F-表式 Gear 法とよばれる公式が得られ，$\boldsymbol{X}_i^\alpha(t)$ のベクトルの成分の数 p に応じて，p-値 F-表式 Gear 法[100]とよばれる．ここで，

$$\tilde{\boldsymbol{X}}(t+\Delta t) \equiv \left(\tilde{\boldsymbol{X}}_1^1(t+\Delta t), \cdots, \tilde{\boldsymbol{X}}_{N_\mathrm{D}}^N(t+\Delta t)\right) \tag{2.40}$$

とおいている．

また，単に Gear 法 (Gear method)，Gear の予測子－修正子法 (Gear's predictor-corrector method) といえば，式 (2.38)，(2.39) を用いて時間積分を行なう方法を指すことが多い．以下に，F-表式 Gear 法に関して，$p = 4, 5, 6$ に対する予測子マトリクス $\boldsymbol{A}$ と，修正子列ベクトル $\boldsymbol{a}$ を示す．

p	$\boldsymbol{A}$	$\boldsymbol{a}$
4	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \frac{4}{3} & -\frac{1}{3} \\ 0 & 1 & 3 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\left(\frac{1}{6}, \frac{5}{6}, 1, 0\right)^{\mathrm{T}}$
5	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \frac{19}{12} & -\frac{5}{6} & \frac{1}{4} \\ 0 & 1 & \frac{23}{6} & -\frac{8}{3} & \frac{5}{6} \\ 0 & 0 & 3 & -3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\left(\frac{19}{120}, \frac{3}{4}, 1, 0, 0\right)^{\mathrm{T}}$
6	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \frac{323}{180} & -\frac{22}{15} & \frac{53}{60} & -\frac{19}{90} \\ 0 & 1 & \frac{55}{12} & -\frac{59}{12} & \frac{27}{12} & -\frac{3}{4} \\ 0 & 0 & 4 & -6 & 4 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\left(\frac{3}{20}, \frac{251}{360}, 1, 0, 0, 0\right)^{\mathrm{T}}$

数値積分法の比較

よい数値計算のアルゴリズムは以下の条件を満足させるものと考えられる[86].

- 高速かつ多くのメモリを要求しないこと.
- 大きなタイムステップ Δt を使うことができること.
- 可能な限り正解の軌跡に従うこと.
- エネルギーと運動量の保存則を満足させ，時間反転可能であること.
- アルゴリズムが簡単で，プログラム化しやすいこと.

ここでは，Verlet の差分式と予測子－修正子法である Gear の方法の比較を行なう．Verlet 法，速度 Verlet 法，5 次精度の Gear 法に必要とする記憶容量はそれぞれ，$9N$, $9N$, $18N$ である．これより，Verlet の差分式は Gear 法に比べて必要とする記憶容量が少ないことがわかる．しかしながら，精度は 5 次の Gear 法が最も優れている．また，これまでの研究より，小さなタイムステップでは，Gear の方法は安定であることが示されているが，タイムステップを大きくすると誤差が一定方向に蓄積していき，発散していくことが確認されている．これに対して，Verlet の差分法はタイムステップを大きくとっても非常に安定である．これは，対象としている系が Hamilton 系の場合，Verlet の差分法は，Hamilton の運動方程式の解の時間発展を厳密に保存する 2 次のシンプレクティック差分法の枠組にあり，エネルギー保存則が成り立つためである[94),(101),(102]．つまり，Verlet の差分式は，タイムステップを大きくとることができ，時間反転が可能で，また，非常に安

定であることがわかり，Gear の方法に比べて優れている．Verlet の差分式の中でも同時刻の座標と速度が求めることができる速度 Verlet 法が，現時点で最も優れているアルゴリズムであると考える．

しかしながら, 式 (2.13) のような圧力一定を表す運動方程式の場合, 加速度 $f_i^\alpha(t+\Delta t)/m^\alpha$ の評価に，速度 $v_i^\alpha(t+\Delta t)$ が必要となり，厳密には Verlet の差分法では評価ができないことに注意しなくてはならない．本研究では，一部，5 次精度の Gear 法を用いているが，安定性，多くの記憶容量を必要としないことから速度 Verlet 法を用いる．加速度 $f_i^\alpha(t+\Delta t)/m^\alpha$ の評価に速度の値が必要となる場合について，速度 Verlet 法を用いるときは，速度 $v_i^\alpha(t+\Delta t/2)$ を用いて計算する．

2.2.4　初期条件と境界条件

各粒子の初期座標と初期速度は以下のように決定する．初期座標については，対象とする系を考慮して決定すればよい．取り扱う原子の格子間距離に注意を払い，隣接原子が近すぎないように配慮する必要がある．一方，初速度については，速度の大きさ $|\boldsymbol{v}|$ として次式のような Maxwell-Boltzmann 分布を用いる．

$$g(|\boldsymbol{v}|) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT}|\boldsymbol{v}|^2\right) \tag{2.41}$$

ここで，$g(|\boldsymbol{v}|)$ は $|\boldsymbol{v}|$ の分布を表す確率密度関数であり，T は原子系の設定温度である．具体的には速度ベクトルの x，y，z 成分 v_x^α，v_y^α，v_z^α が平均値：零，標準偏差：$(kT/m^\alpha)^{1/2}$ の正規分布となるように各原子にランダムな速度を与える．この正規乱数は Box-Muller 法によって作成する．この方法は，2 個の正規乱数（平均値：零，標準偏差：$(kT/m^\alpha)^{1/2}$）w_j と w_{j+1} を，2 個の [0, 1) 区間の一様乱数 u_j と u_{j+1} より次式に従って作成する．

$$w_j = \left(\frac{kT}{m^\alpha}\right)^{1/2} (-2\ln u_j)^{1/2}\cos(2\pi u_{j+1}) \tag{2.42}$$

$$w_{j+1} = \left(\frac{kT}{m^\alpha}\right)^{1/2} (-2\ln u_j)^{1/2}\sin(2\pi u_{j+1}) \tag{2.43}$$

得られた正規乱数を下に示すように順に各原子の速度 v_i^α に割り当てる．

$$\begin{array}{cccccccc} \cdots & w_{j-1} & w_j & w_{j+1} & w_{j+2} & w_{j+3} & \cdots \\ \cdots & v_z^{\alpha-1} & v_x^\alpha & v_y^\alpha & v_z^\alpha & v_x^{\alpha+1} & \cdots \end{array}$$

以上より各原子に Maxwell-Boltzmann 分布に従う速度を与える．ここで，平均値零で

ある正規乱数を用いたが，一般にこのように生成した速度に対して，系全体の速度の総和が零でなく，系の重心がある方向に移動することになる．そこで，次式に示すように全原子の速度を修正する．

$$\hat{v}_i^{\alpha} = v_i^{\alpha} - \frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N} v_i^{\alpha} \tag{2.44}$$

周期境界条件

孤立系に現われる表面依存性をなくし，事実上無限大のサイズの系を取り扱うために図2.1のハッチングで示した基本セル中の原子のみを計算対象とし，基本セルと全く同じ原子配置をしたイメージセルを基本セルの周囲に配置する．基本セルからイメージセルに出ていく原子は，反対側にあるイメージセルから基本セルに侵入する．このとき取り扱う原子数は，一定に保たれる．また，基本セルの境界付近の原子は隣接するイメージセル中の原子と相互作用を行なう．

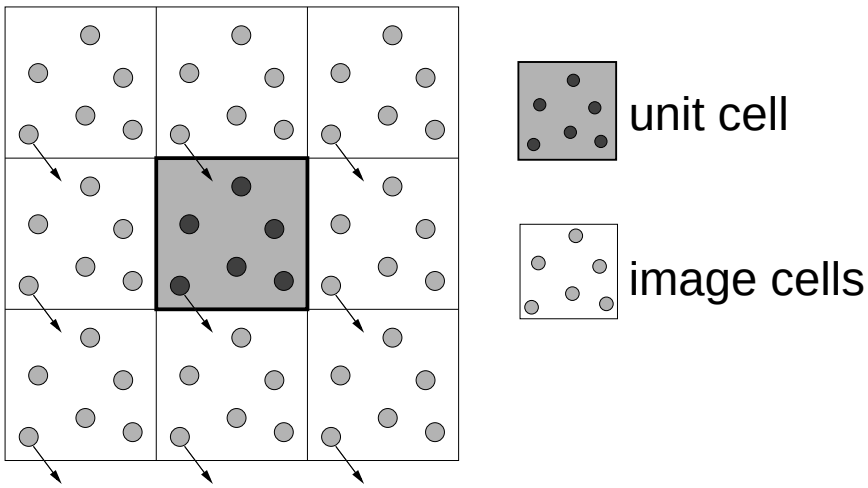


Fig. 2.1 Periodic boundary condition

2.2.5 カットオフ距離の導入と近接原子の取り扱い方

カットオフ距離

本研究では，近距離ポテンシャルのみを用いるため，ある程度離れた原子配置からは影響を受けないと仮定するカットオフ距離を導入する．こうすることで，カットオフ距離内の原子間相互作用のみを計算すればよく，原子が受ける力を計算する演算量が飛躍的に減少する．

近接原子の取り扱い方

粒子登録法：カットオフ距離を導入することで，それ以遠の原子間相互作用を計算することは無意味となるが，系が大きいと各原子対の距離がカットオフ距離 r_c 以内にあるかどうかを計算するのに多大な時間が必要となる．それを避けるために，原子間相互作用する可能性のある原子の組み合わせをあらかじめリストに登録しておくことが有効である．このような方法を粒子登録法 (bookkeeping method) と呼ぶ.

毎ステップおきにリストを更新することは効率が悪いので，実際に登録するのは r_c よりも大きな半径 R_c 距離内の組み合せとする．R_c とリストの更新周期 $n\Delta t$ の設定においては，理論的に最も安全な設定をするならば，速度の最大値 v_{max} を示す原子に対して，更新周期 $n\Delta t$ の間に移動する距離が $R_c - r_c$ よりも小さくなるようにする必要がある．しかしながら，金属などの固体を取り扱うときは，原子は振動しているため同一方向に長距離移動することはほとんどないと考えられる．高温時の拡散現象や転位による隣接原子関係の変化を考慮し，実際は，もう少し R_c を小さく，n を大きくとることができる．

n ステップの計算が終了すればリストを再登録をし，次の n ステップは新規登録した原子からの力のみを計算する．登録に要する時間は，N^2 に比例するが，登録した後の力の計算は N に比例するので，N が大きいほど計算時間は短縮される．

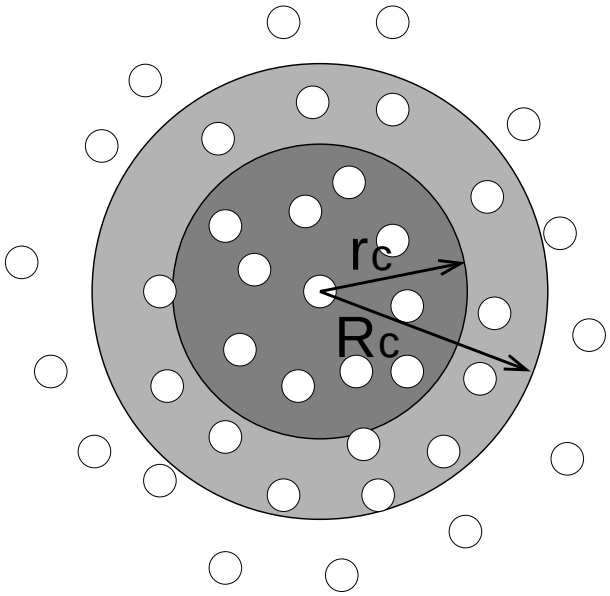


Fig. 2.2　Bookkeeping method

ブロック分割法：粒子登録法では，取り扱う系の原子数 N が大きくなるにつれて登録に要する時間が N^2 に比例して増大する．そこで，基本セルを r_c よりも大きな部分セルに分割し，各原子をそれぞれのブロックに対応させる．カットオフ距離 r_c 以遠の距離を計算

する必要はないので，原子間相互作用を計算する α 原子を含むブロックと，その隣接ブロックに含まれる原子との距離を計算するだけでよい．この手法をブロック分割法 (block decomposition method), サブセル法 (sub-cell method) と呼ぶ.

本論文においては，原子系が大きいときは，ブロック分割法を用いて R_c 内の組み合せをリストに登録し，その後，$n\Delta t$ 間はこのリストを用いて r_c 内の相互作用を計算する．n ステップの計算が終了後，ブロック分割法を用いて，R_c 内の組み合せをリストに再登録する．このようにすることで，N^2 オーダの計算を行なう必要がなくなり，リスト登録にかかる時間を大幅に短縮することができる.

2.3 原子間ポテンシャル

原子の動きを忠実にシミュレートすることができれば，計算機中のナノ多結晶体モデルは実際に生じる力学特性や変形機構を忠実に再現できる．原子にはたらく力を求めるには，原理的に多体の Schrödinger 方程式を解くことで決定することができる．しかしながら，多電子系を厳密でなくとも精度よく近似して解くことは事実上困難である．Born-Oppenheimer の断熱近似を仮定すると，原子の運動を電子状態の計算部分とに切り離して計算することが可能となり，電子間の相互作用を密度汎関数理論に基づき一電子近似を用いることで系の電子状態を求めることができる．得られた電子状態から原子にはたらく力を計算し，この値を用いることで第一原理分子動力学法を行ない原子の時間発展を追求できる．この手法は Car と Parrinello のアイデアにより飛躍的な発展をみせている[(103)].

しかしながら，電子状態から原子にはたらく力を決定する場合に対して，時間的，空間的に大規模な計算を行なうには現時点で限界がある．そこで，系の原子配置により各原子が受ける力を決定する理論的で計算コストのかからない原子間相互作用の導入が有効となる．以下にその代表例として，ペアポテンシャルと多体ポテンシャルの概念を示し，それぞれの利点と欠点を簡単に述べ，本解析で使用する原子埋め込み法と有効媒質理論について説明を行なう.

2.3.1 ペアポテンシャルと多体ポテンシャル

ペアポテンシャルは二つの原子座標の情報のみを用いることで原子間相互作用を決定するため，計算量が少なく，取り扱いが簡単ではあるが，金属を取り扱うときは以下のような欠点を持っている.

- 通常の金属では，空孔形成エネルギーは凝集エネルギーの約 30%程度であるが，ペアポテンシャルではこの二つのエネルギーをほぼ等しい値で評価してしまう．
- 凝集エネルギーに比べて融点を過大評価する傾向にある．
- 実際の金属の表面はバルク中に比べて結合する原子の数が少なくなり，縮むことで結合を補おうとするが，ペアポテンシャルでは表面における緩和構造が外側に広がる．
- 通常 van der Waals 結晶やイオン結晶で成り立つ Cauchy の関係 $C_{12} = C_{44}$**が成り立つ．
- d 軌道を含む方向性の強い結合を取り扱えない．

Cauchy の関係は以下のようにして確認できる．ペアポテンシャルの系全体のエネルギー $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{pair}}$ は次式で書き表わすことができる．

$$E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{pair}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\phi(r^{\alpha\beta}) \tag{2.45}$$

弾性定数 c_{ijkl} は式 (2.46) で求めることができる．

$$\begin{aligned} c_{ijkl} &= \frac{1}{V}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{pair}}}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}} \\ &= \frac{1}{2V}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\left\{\phi''(r^{\alpha\beta}) - \frac{1}{r^{\alpha\beta}}\phi'(r^{\alpha\beta})\right\}\frac{r_i^{\alpha\beta}r_j^{\alpha\beta}r_k^{\alpha\beta}r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \end{aligned} \tag{2.46}$$

ここで，$\mathcal{F}$ は Helmholtz の自由エネルギーであり，絶対零度に対してはひずみエネルギー $E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{pair}}$ に帰着する．上式より，例えば c_{xxyy} と c_{xyxy} は区別ができないため，Cauchy の関係が成立することになる．このペアポテンシャルの欠点を補うために，系全体の体積に依存する項を導入するなどの提案がなされている(104)が，次に述べる局所密度の概念を導入した多体ポテンシャルを用いることで欠点を克服することができる(105)．

** 応力テンソル，および，ひずみテンソルの対称性より，弾性定数 c_{ijkl} のうち i,j と k,l に対してそれぞれ独立な成分は 6 成分存在し，それを C_{IJ} と表記することを Voigt 表記とよぶ．

i (or k)	j (or l)	I (or J)
x	x	1
y	y	2
z	z	3
y	z	4
z	x	5
x	y	6

.

多体ポテンシャルには, 有効媒質理論 (effective medium theory; EMT)[106),(107),(85),(108),(109),(110)], 埋め込み原子法 (embedded atom method; EAM)[111),(112),(113)], タイトバインディングモデルの 2 次モーメント近似に基づいたモデル (Finnis-Sinclair 法など[114),(115),(116)]) などがあるが, それぞれの全エネルギーは式 (2.47) という共通の形式で書き表すことができる. ここで, 右辺第 1 項は 2 体相互作用であり, 第 2 項 F は ρ^α の汎関数である. ρ^α は式 (2.48) で求めることができ, α 原子周辺の疎密を表わす. つまり局所密度の概念は第 2 項により実現される.

$$E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{many}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\phi(r^{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha=1}^{N}F(\rho^\alpha) \tag{2.47}$$

$$\rho^\alpha = \sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\tilde{\rho}(r^{\alpha\beta}) \tag{2.48}$$

多体ポテンシャルを用いることで, α 原子が受ける力の i 方向成分 F_i^α, 応力成分 σ_{ij}, 弾性定数 c_{ijkl} はそれぞれ, 式 (2.49), (2.50), (2.51) により算出することができる.

$$F_i^\alpha = -\frac{\partial E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{many}}}{\partial r_i^\alpha} = -\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\left[\phi'(r^{\alpha\beta}) + \tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta})\left\{F'(\rho^\alpha) + F'(\rho^\beta)\right\}\right]\frac{r_i^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \tag{2.49}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \frac{1}{V}\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\varepsilon_{ij}} = \frac{1}{V}\frac{\partial E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{many}}}{\partial\varepsilon_{ij}}\\ &= \frac{1}{2V}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\left[\phi'(r^{\alpha\beta}) + 2\tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta})F'(\rho^\alpha)\right]\frac{r_i^{\alpha\beta}r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}}\end{aligned} \tag{2.50}$$

$$\begin{aligned}c_{ijkl} &= \frac{1}{V}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{many}}}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}}\\ &= \frac{1}{V}\sum_{\alpha=1}^{N}F''(\rho^\alpha)\left\{\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta})\frac{r_i^{\alpha\beta}r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}}\right\}\left\{\sum_{\gamma=1,\,\gamma\neq\alpha}^{N}\tilde{\rho}'(r^{\alpha\gamma})\frac{r_k^{\alpha\gamma}r_l^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}}\right\}\\ &\quad+\frac{1}{V}\sum_{\alpha=1}^{N}F'(\rho^\alpha)\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\left\{\tilde{\rho}''(r^{\alpha\beta}) - \frac{1}{r^{\alpha\beta}}\tilde{\rho}'(r^{\alpha\beta})\right\}\frac{r_i^{\alpha\beta}r_j^{\alpha\beta}r_k^{\alpha\beta}r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2}\\ &\quad+\frac{1}{2V}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\left\{\phi''(r^{\alpha\beta}) - \frac{1}{r^{\alpha\beta}}\phi'(r^{\alpha\beta})\right\}\frac{r_i^{\alpha\beta}r_j^{\alpha\beta}r_k^{\alpha\beta}r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2}\end{aligned} \tag{2.51}$$

上述したように, 局所密度の考えを表現する多体効果は $F(\rho^\alpha)$ の項であり, 特にその曲率により, 局所密度の効果を特徴づけられる. また, 式 (2.51) より Cauchy の関係が成り立たないことが確認できる. このように, 多体ポテンシャルでは, 局所密度の概念を導入し, ペアポテンシャルよりも金属の特徴をよく再現できる. しかしながら, 一般的に以下のような問題点が挙げられる.

- 凝集エネルギーと表面エネルギー, 空孔形成エネルギーの比率を正しく再現できない.
- fcc 構造と hcp 構造のエネルギー差や積層欠陥エネルギーがカットオフ距離に依存する.
- d 軌道が空もしくは完全に満たされていない金属の取り扱いは困難である.

上記の欠点を克服するために，Baskes らにより埋め込み原子法に角度依存する電子密度項を取り入れる試み[117][118]がなされ，修正埋め込み原子法 (modified embedded atom method; MEAM)[119]に拡張されている.

2.3.2　有効媒質理論と原子埋め込み法

本研究では，二つの多体ポテンシャルを用いる．一つは，Jacobsen らにより経験的な値を用いずに定式化された有効媒質理論（以後, EMT-J と呼ぶ）であり，もう一つは，Mishin らにより非弾性的な構造変化を伴う現象と密接に関係する物性値をフィッティングした原子埋め込み法（以後，EAM-M と呼ぶ）である．以下にそれぞれの考え方や特徴を示す.

有効媒質理論

有効媒質理論[120]の基礎理論を以下に述べる．金属中に存在するある原子は遮へい効果のため隣接原子の詳細な情報を得ることはできない．そこで，対象としている原子の環境を実在の結晶や表面に配置するのではなく，ある単純な母体 (host) に挿入すると仮定することができる．有効媒質理論では，その母体を均質な電子ガスとし，結合エネルギーはその均質な電子ガスに原子を埋め込むのに必要なエネルギーとする．ここで，均質な電子ガスを表現するパラメータは，その密度であり，これだけを用いることにより実在の多原子構造中にある原子の環境を表現する．系の全エネルギーは密度汎関数理論に基づいて，次式 (2.52) で与えられる[110].

$$E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{EMT}} = \sum_{\alpha=1}^{N} [E_{\mathrm{c}}(\bar{n}^{\alpha}) + \Delta E_{\mathrm{AS}}^{\mathrm{corr}}(\bar{n}^{\alpha}, \sigma_2^{\alpha})] + \Delta E_{\mathrm{1el}} \tag{2.52}$$

ここで，E_{c} は密度 $\bar{n}^{\alpha}$ の均質な電子ガス中に原子 α を埋め込むのに必要なエネルギーである．$\Delta E_{\mathrm{AS}}^{\mathrm{corr}}$ は原子を球と仮定したことによる修正項であり，対象としている系が完全な fcc 構造ならば零である．この項は C_{44} のような局所的な体積が変化しない均質変形のときの寄与を表現する．最後の項 ΔE_{1el} は 1 電子エネルギー (the one-electron energy) と呼ばれ，原子を均質ではない電子ガス中に埋め込むときに必要となり，遷移金属を取り扱うときに考慮する．なお，非遷移金属のような自由電子中の原子にはほとんど寄与しないので，本論文では考慮しない.

本論文では Jacobsen らにより定式化された式 (2.53) を用いる[85]．解析対象はアルミニウムとするため 1 電子エネルギー項は考慮されていない．

$$E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{EMT-J}} = \sum_{\alpha=1}^{N} [E_{\mathrm{c}}(\bar{n}^{\alpha}) + \Delta E_{\mathrm{AS}}^{\mathrm{corr}}(\bar{n}^{\alpha}, \sigma_2^{\alpha})] \tag{2.53}$$

ここで，右辺第 1 項と第 2 項は式 (2.54) から式 (2.60) により与えられる．

$$E_{\mathrm{c}}(\bar{n}^{\alpha}) = E_0 + E_2\left(\frac{\bar{n}^{\alpha}}{n_0} - 1\right)^2 + E_3\left(\frac{\bar{n}^{\alpha}}{n_0} - 1\right)^3 \tag{2.54}$$

$$\bar{n}^{\alpha} = n_0 \exp(\eta s_0)\left(\frac{\sigma_1^{\alpha}}{12\gamma_1}\right)^{\frac{\eta}{\beta\eta_2}} \tag{2.55}$$

$$\sigma_1^{\alpha} = \sum_{\beta=1,\ \beta\neq\alpha}^{N} \exp(-\eta_2 r^{\alpha\beta})\theta(r^{\alpha\beta}) = \sum_{\beta=1,\ \beta\neq\alpha}^{N} \sigma(r^{\alpha\beta}) \tag{2.56}$$

$$\theta(r^{\alpha\beta}) = \frac{1}{1 + \exp\{\zeta(r_{\mathrm{c}}^{\mathrm{EMT-J}} - r^{\alpha\beta})\}} \tag{2.57}$$

$$\Delta E_{\mathrm{AS}}^{\mathrm{corr}}(\bar{n}^{\alpha}, \sigma_2^{\alpha}) = \xi(\bar{n}^{\alpha} - \bar{n}^{\mathrm{fcc}}(\sigma_2^{\alpha})) \tag{2.58}$$

$$\bar{n}^{\mathrm{fcc}}(\sigma_2^{\alpha}) = n_0 \exp(\eta s_0)\frac{\sigma_2^{\alpha}}{12\gamma_2} \tag{2.59}$$

$$\sigma_2^{\alpha} = \sum_{\beta=1,\ \beta\neq\alpha}^{N} \exp\left(-\frac{\eta}{\chi} r^{\alpha\beta}\right)\theta(r^{\alpha\beta}) \tag{2.60}$$

ここで，式 (2.57) は α 原子の電子密度である $\bar{n}^{\alpha}$ を決定する σ_1^{α} が本解析で用いるカットオフ距離 $r_{\mathrm{c}}^{\mathrm{EMT-J}}$ で滑らかに消滅させるために導入する．表 2.1に Jacobsen らによって求められたアルミニウムに対するパラメータを示す．ここで，各パラメータは実験値を用いず第一原理的に決定されているため，有効媒質理論は非経験的ポテンシャルの一つと位置づけられることがある．本研究ではカットオフ距離 $r_{\mathrm{c}}^{\mathrm{EMT-J}}$ を 5.743Åとし，第 3 隣接原子までの相互作用を考慮する．

原子埋め込み法

Daw と Baskes により提案された原子埋め込み法[121),(111),(112),(113)]では，原子系の全エネルギーを式 (2.61) に示すように 2 体項 $\phi^{\mathrm{EAM}}(r^{\alpha\beta})$（原子 α,β 間の距離 $r^{\alpha\beta}$ の関数）と多体項 $F(\rho^{\alpha,\mathrm{EAM}})$（原子 α の位置での電子密度 $\rho^{\alpha,\mathrm{EAM}}$ の関数で与えられる埋め込みエネルギー）との和で表現できるものとし，いくつかの物性値を表現するように関数形状やパラメータが決定される[122)(123)]．

Table 2.1　Parameters of EMT interatomic potential for aluminum[85]

parameter	value	unit
n_0	0.007	bohr^{-3}
s_0	3.000	bohr
η	2.000	bohr^{-1}
η_2	1.270	bohr^{-1}
ξ	1280	eV/bohr^{-3}
E_0	−3.28	eV
E_2	1.12	eV
E_3	−0.35	eV
γ_1	1.0416	
γ_2	1.0664	
$r_{\mathrm{c}}^{\mathrm{EMT-J}}$	10.13	bohr
χ	1.809	
ζ	−15.0	

1 bohr=0.52918×10^{-10}m, 1 eV=1.60219×10^{-19}J

$$E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{EAM}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\phi^{\mathrm{EAM}}(r^{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha=1}^{N}F^{\mathrm{EAM}}(\rho^{\alpha,\mathrm{EAM}}) \tag{2.61}$$

$$\rho^{\alpha,\mathrm{EAM}} = \sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N}\tilde{\rho}^{\mathrm{EAM}}(r^{\alpha\beta}) \tag{2.62}$$

ここで，有効媒質理論の式 (2.53) と原子埋め込み法の式 (2.61) は，共に 2 体汎関数ポテンシャルであり，この意味で数学的に同程度の近似となっているが，前者では，関数は経験値を用いずに導出されるのに対し，後者は関数のパラメータの決定に経験値を用いる点に基本的な考え方の違いがある．その意味で原子埋め込み法は半経験的ポテンシャルと呼ばれる．

本研究では Mishin らにより提案されたアルミニウムの原子埋め込み法[84]を用いる．彼らは原子間ポテンシャルを構成する関数に 3 次スプライン関数を用い，積層欠陥エネルギーや空孔移動エネルギーなど，非弾性的な構造変化を伴う現象と密接に関係する物性値を表現しうるようにパラメータを決定し，EAM ポテンシャルを構築している．Mishin らにより与えられた代表点を通るように 3 次スプライン関数でフィッティングした $\phi^{\mathrm{EAM-M}}(r)$，$\tilde{\rho}^{\mathrm{EAM-M}}(r)$，$F^{\mathrm{EAM-M}}(\rho)$ の形状を，それぞれ図 2.3，図 2.4，図 2.5に示す．

ここで，計算を効率的に行なうためにフィッティングする代表点は考える区間を等分配した点とする．カットオフ距離 $r_c^{\mathrm{EAM-M}}$ は 6.287Åであり，第 4 隣接原子までの相互作用を考慮する．

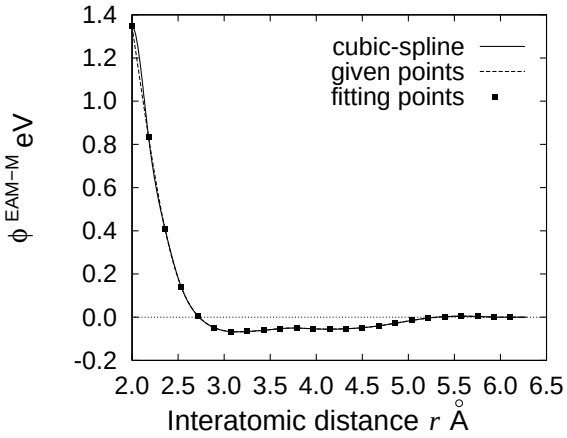


Fig. 2.3 Shape of the $\phi^{\mathrm{EAM-M}}(r)$

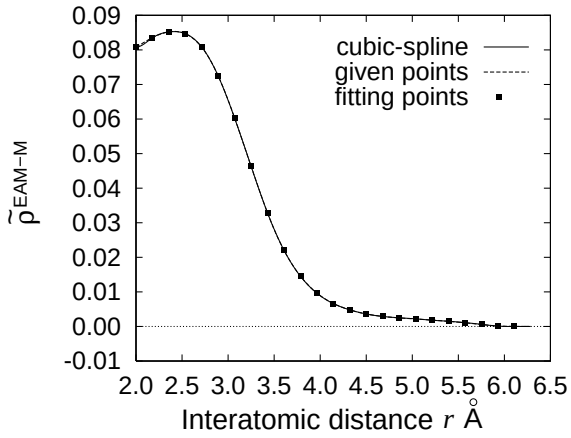


Fig. 2.4 Shape of the $\tilde{\rho}^{\mathrm{EAM-M}}(r)$

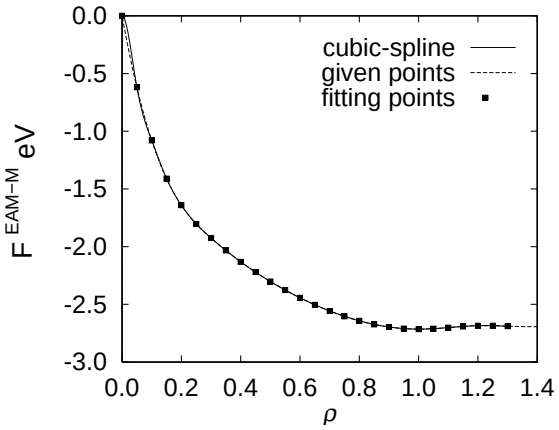


Fig. 2.5 Shape of the $F^{\mathrm{EAM-M}}(\rho)$

有効 2 体ポテンシャルによる比較

式 (2.47) で表わすことができる多体ポテンシャルを可視化する方法の一つとして有効 2 体ポテンシャル (effective two-body potential)[124]がある．有効 2 体ポテンシャルとは，完全結晶に対する平衡電子状態において，埋め込み関数の傾きが零となるように 2 体ポテンシャルと埋め込み関数を変換し，2 体ポテンシャルに帰着させたポテンシャルを指す．ここで，式 (2.49), 式 (2.50), 式 (2.51) において $F'(\hat{\rho}) = 0$ とすると（ここで，$\hat{\rho}$ は平衡状態における電子密度である），原子の受ける力と応力は有効 2 体ポテンシャルだけで決定されるため，有効 2 体ポテンシャルはバルク状態の特性をよく再現できる経験的な 2 体ポテ

ンシャルとなる[*†]．このように式 (2.47) を変換して得られる形式を標準形式 (normalized form) と呼ぶことがある．このような標準形式を用いることにより，合金などの多成分系のパラメータフィッティングを容易にすることができる[125),(126),(127),(128),(129)]．

式 (2.47) の形式は以下のように変換することにより，標準形式に変換することができる．ここで，$\hat{\rho}^{\alpha}$ は平衡時における α 原子サイトの電子密度である．

$$\phi_{\mathrm{eff}}(r^{\alpha\beta}) = \phi(r^{\alpha\beta}) + 2\tilde{\rho}(r^{\alpha\beta})F'(\hat{\rho}^{\alpha}) \tag{2.63}$$
$$F_{\mathrm{eff}}(\rho^{\alpha}) = F(\rho^{\alpha}) - \rho^{\alpha}F'(\hat{\rho}^{\alpha}) \tag{2.64}$$

ここで，式 (2.61) で表わされる EAM-M は式 (2.47) と同等なため, 式 (2.63)，式 (2.64) を用いて標準形式に変換できる．

また，式 (2.53) で表わされる EMT-J は式 (2.65) で表わすことができ，これを式 (2.47) の形に変換したものが，式 (2.66)，式 (2.68)，式 (2.69) である．それを標準形式に変換したものが，式 (2.70)，(2.71) である．ここで，$\hat{\sigma}_1^{\alpha}$ は平衡時における σ_1^{α} の値である．

$$E_{\mathrm{tot}}^{\mathrm{EMT-J}} = \sum_{\alpha=1}^{N} [E_{\mathrm{c}}(\bar{n}^{\alpha}) + \Delta E_{\mathrm{AS}}^{\mathrm{corr}}(\bar{n}^{\alpha}, \sigma_2^{\alpha})] \tag{2.65}$$
$$= \sum_{\alpha=1}^{N} [F^{\mathrm{EMT-J}}(\sigma_1^{\alpha}) + \sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N} \phi^{\mathrm{EMT-J}}(r^{\alpha\beta})] \tag{2.66}$$
$$\sigma_1^{\alpha} = \sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N} \sigma(r^{\alpha\beta}) \tag{2.67}$$
$$\phi^{\mathrm{EMT-J}}(r^{\alpha\beta}) = -\alpha n_0 \exp(\eta s_0)\frac{1}{12\gamma_2}\sum_{\beta=1,\,\beta\neq\alpha}^{N} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta}r^{\alpha\beta}\right)\theta(r^{\alpha\beta}) \tag{2.68}$$
$$F^{\mathrm{EMT-J}}(\sigma_1^{\alpha}) = E_{\mathrm{c}}(\sigma_1^{\alpha}) + \alpha n_0 \exp(\eta s_0)\left(\frac{\sigma_1^{\alpha}}{12\gamma_1}\right)^{\eta/\beta\eta_2} \tag{2.69}$$

$$\phi_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{EMT-J}}(r^{\alpha\beta}) = \phi^{\mathrm{EMT-J}}(r^{\alpha\beta}) + \sigma(r^{\alpha\beta})F^{\mathrm{EMT-J}\prime}(\hat{\sigma}_1^{\alpha}) \tag{2.70}$$
$$F_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{EMT-J}}(\sigma_1^{\alpha}) = F^{\mathrm{EMT-J}}(\sigma_1^{\alpha}) - \sigma_1^{\alpha}F^{\mathrm{EMT-J}\prime}(\hat{\sigma}_1^{\alpha}) \tag{2.71}$$

式 (2.63) と式 (2.70) がそれぞれ EAM-M と EMT-J の有効 2 体ポテンシャルであり，図 2.6にそれぞれの形状を示す．参考のために Al を表現する Morse ポテンシャル[130]についても併せて示す．EMT-J に比べて，3 次スプラインを用いて多くの物性値をフィッティングしている EAM-M の有効 2 体ポテンシャル関数の形状は複雑であり，複数の変曲点を含んでいることがわかる．

[*†] ただし，ペアポテンシャルの枠組にあるので，Cauchy の関係が成立してしまうことに注意する．

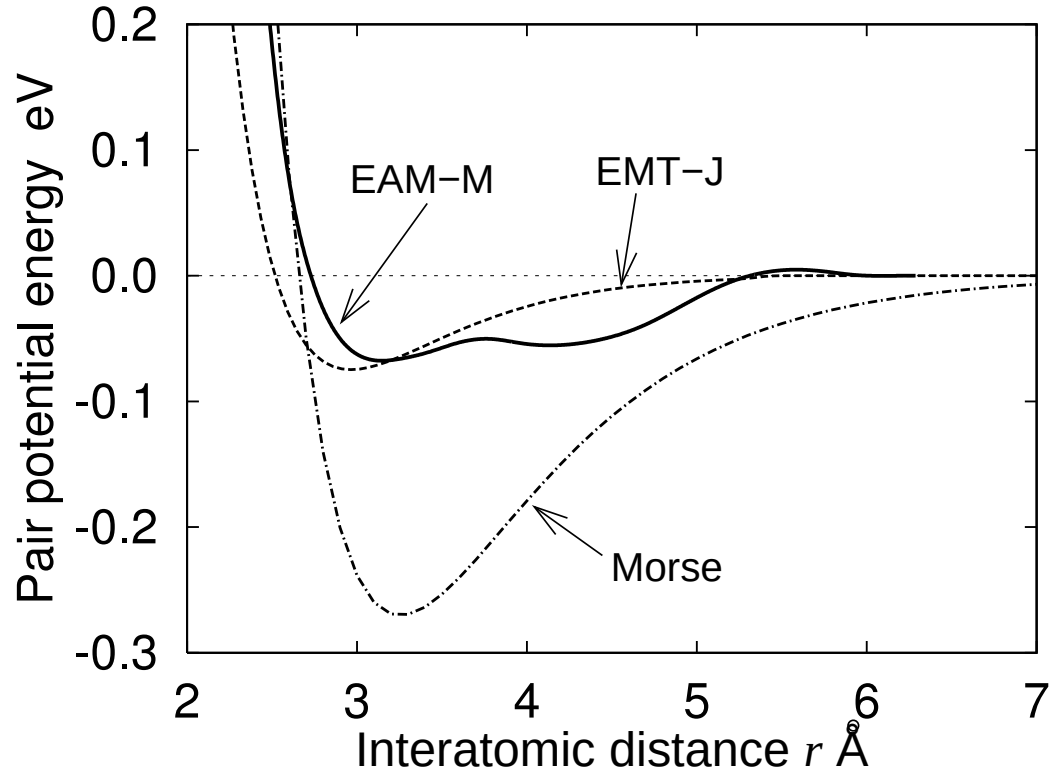


Fig. 2.6 Comparison between shapes of effective pair potentials of $\phi_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{EAM-M}}$ (EAM-M), $\phi_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{EMT-J}}$ (EMT-J) and Morse potential for Al

2.4 データ解析

ここでは，分子動力学シミュレーションにより得られる原子の情報を用いて，金属多結晶体のさまざまな特性を解析する手法について述べる．

2.4.1 構造・変形特性

局所構造の識別

ナノ多結晶体の内部構造や変形機構を検討するためには，解析モデルを構成する個々の原子の示す局所構造を識別する必要がある．本論文では，個々の原子に対して，CNA(common neighbor analysis)[131),(132),(133)]を用いて局所構造を評価する．この手法では，着目原子 A とその一つの隣接原子 B に対して，原子 A と原子 B の共有隣接原子の幾何学的なパターンを四つの指標 (I, J, K, L) を用いて識別する．1 番目の指標 I は，原子 A と隣接原子 B が結合しているなら 1, 結合していないならば 2 とする．2 番目の指標 J は，

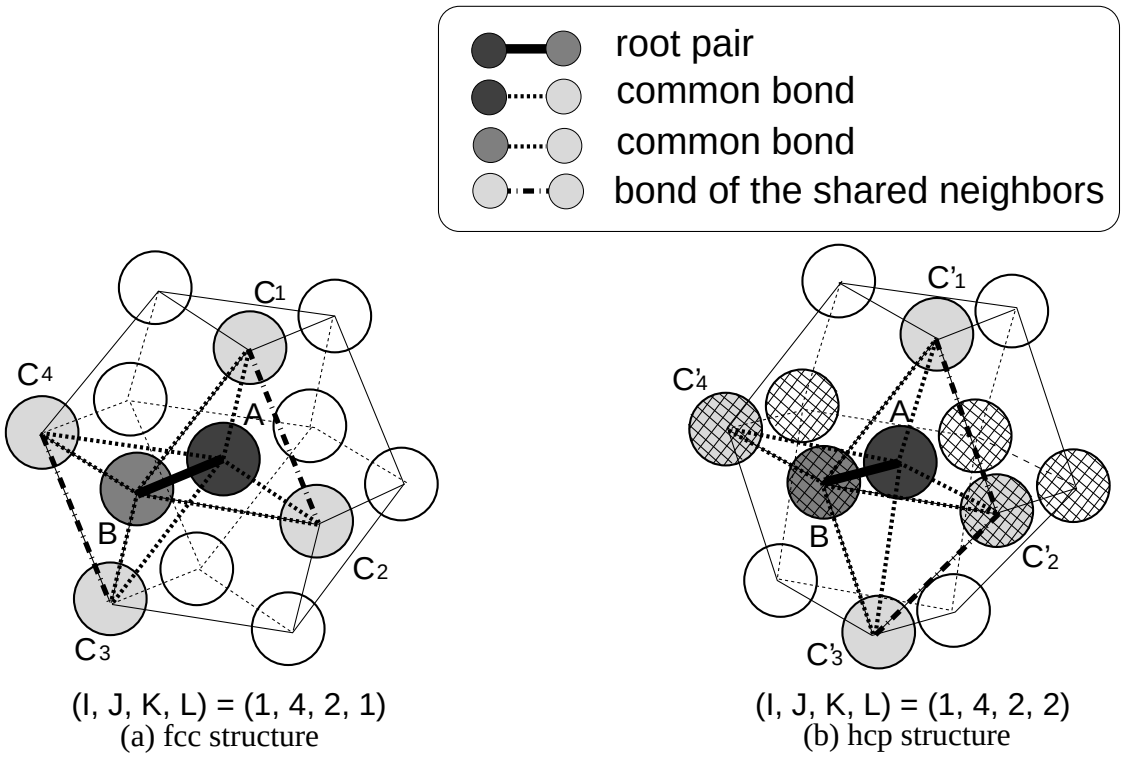


Fig. 2.7　Atomic configuration of fcc and hcp structure of near-neighbors. Thick lines show bonds which are used to distinguish atomic structures.

原子 A と原子 B に共通して結合する原子の数とする．3 番目の指標 K は，共有する原子中に存在する結合の数とする．4 番目の指標 L は，共有する原子中に存在する結合の形と数の独立した数となる．本論文では，この方法を用いて，個々の原子を fcc 原子，hcp 原子，その他の欠陥原子に分類する．以下に fcc 構造と hcp 構造の具体的な識別法を示す．

図 2.7(a) に fcc 構造を示す着目原子 A とそれに隣接する 12 個の原子を示し，(b) には hcp 構造の着目原子 A とそれに隣接する 12 個の原子を示す．まず，(a) の fcc 構造の場合を考える．着目原子 A と隣接原子 B は結合しているので，I=1 となる．つぎに，着目原子 A と隣接原子 B に共通して結合している原子 C を残りの 11 個の隣接原子から見つけ出す．本論文では，結合の判断は，カットオフ距離 $1.1r_{1\mathrm{st}}$ を用いて判断する．$r_{1\mathrm{st}}$ は第 1 隣接原子間距離であり，fcc 結晶の動径分布関数（後述する）を用いて決定する．このとき，共通して結合する原子 C は四つ存在するので J=4 となる．つぎに，この四つの共有原子 $C_1 \sim C_4$ のうち，$C_1 - C_2, C_3 - C_4$ は結合しているので，K=2 となる．また，$C_1 - C_2$, $C_3 - C_4$ の結合の形は同じなので，L=1 となる．すなわち，(I, J, K, L)=(1, 4, 2, 1) となる．残り 11 個の隣接原子を原子 B としても，全て同じ (1, 4, 2, 1) の結合状態にある．図 2.7(b) に示す hcp 構造では，隣接原子 B をクロス模様のない原子に設定した場合，(1, 4, 2,

1) と同じ結合状態を示す．クロス模様の原子を B とした場合，原子 A と B の共通原子 C′ の数は四つとなり，J=4 となる．この四つの共有原子 $C'_1 \sim C'_4$ のうち，$C'_1 - C'_2, C'_2 - C'_3$ は結合しているので，K=2 となる．ここで，共有原子は $C'_1 - C'_2 - C'_3$ と C'_4 に分けて考えることができ，それぞれは，独立しているので L=2 となる．すなわちこの場合，(I, J, K, L)=(1, 4, 2, 2) となる．これらの結果より，着目原子 A が (1, 4, 2, 1) の結合状態を 12 個所有していれば，原子 A は fcc 構造をしていることになり，着目原子 A が (1, 4, 2, 1) の結合状態を 6 個，(1, 4, 2, 2) の結合状態を 6 個所有している場合は，hcp 構造を示すことになる．

ナノ多結晶体を取り扱う本研究においては，fcc 原子は完全結晶中の原子，hcp は積層欠陥や双晶面近傍の原子，その他の欠陥原子は粒界や転位芯，原子空孔の近傍原子と判断することができる．

静的構造因子

NVE アンサンブル一定における欠陥を含まない結晶構造の融点を決定するために，式 (2.72) に示す静的構造因子 $S(\boldsymbol{k})$ を評価する．ここで，$S(\boldsymbol{k})$ が零に近づくほど，逆格子ベクトル $\boldsymbol{k}$ で表される周期を持つ結晶構造が失われることになる．

$$S(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} |\exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}^{\alpha})| \tag{2.72}$$

動径分布関数

動径分布関数は，結晶のような規則構造や液体やアモルファス相など不規則な構造を特徴づける物理量である．本論文では，ナノ多結晶体モデルと fcc 単結晶構造の動径分布関数の形状を比較し，ナノ多結晶体の構造やその中に存在する粒界の構造の検討を行なう．

物理的な意味は，ある原子に着目して，その粒子を中心とする半径 r の無限に薄い球殻のなかに存在している周囲の粒子の密度のアンサンブル平均と，系全体の平均数密度 ρ との比を表わす．完全結晶中では，原子は規則的配置を中心として熱振動をしているので，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．また，等方で均質な場合，例えば，流体やアモルファス，集合組織をとらないランダムな方位を示す粒により構成される多結晶体などは，r を無限大に大きくとると，動径分布関数は 1 に漸近する．

分子動力学法で得られた原子の座標のデータから動径分布関数 $g(r)$ を求めるには，以下のようにする[87]．$n^{\alpha}(r,t)$ を時刻 t に原子 α 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，

$$\langle n(r)\rangle = \frac{1}{N_s N}\sum_{l=0}^{N_{s-1}}\sum_{\alpha=1}^{N} n^{\alpha}(r, t_0 + l\Delta\tau) \tag{2.73}$$

によって求め，

$$g(r) = \frac{\langle n(r)\rangle}{4\pi r^2 \rho \Delta r} \tag{2.74}$$

により，$g(r)$ を求めることができる．ここで，ρ は系全体の数密度である．

重みづけ空間平均したひずみ

ある時刻 t の座標データだけを用いて，転位の生じた結晶すべり面や，粒界すべりの生じた粒界を特定することは困難である．そこで，本論文では，重みづけ空間平均したひずみ成分をスカラー化した相当ひずみを導入する[134]．ある時刻 Δt_1 間で着目する原子近傍で変位こう配が大きいとき，相当ひずみは大きな値を示し，変形の生じた領域を容易に特定することが可能となる．以下に実際の計算方法を示す．

分子動力学法では各ステップの原子の座標から変位を求めることができる．しかしながら，各原子は熱振動を起こしながら移動しているため，短いステップ幅では変位場は著しく不均一となっており，ひずみとしてとらえることは非常に困難である．そこで，基準点周りに重みづけ平均を行なうことで，局所的な場としての情報に変換する．考え方を図 2.8に示す．ここで，P は評価を行なう点，X_i^{α} は変形前の座標，x_i^{α} は変形後の座標である．P 点の座標を r_i^{P} とする．各原子の変位 u_i^{α} は次式で表される．

$$u_i^{\alpha} = x_i^{\alpha} - X_i^{\alpha} \tag{2.75}$$

ここで，重みづけ関数として，次式で表される 3 次元の正規分布 (分散：ς^2) を用い，式 (2.75) の各原子の変位 u_i^{α} に乗じて和をとることによって，P 点周りの重みづけ平均した変位 u_i^{P} を求める．

$$w(|\boldsymbol{\Lambda}^{\alpha\mathrm{P}}|) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\varsigma}\right)^3 \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{\Lambda}^{\alpha\mathrm{P}}|^2}{2\varsigma^2}\right) \tag{2.76}$$

$$\Lambda_i^{\alpha\mathrm{P}} = x_i^{\alpha} - r_i^{\mathrm{P}} \tag{2.77}$$

$$u_i^{\mathrm{P}} = \sum_{\alpha=1}^{N} u_i^{\alpha} w(|\boldsymbol{\Lambda}^{\alpha\mathrm{P}}|) V^{\alpha} \tag{2.78}$$

ここで，$\Lambda_i^{\alpha\mathrm{P}}$ は原子 α と基準点 P の i 方向成分の距離であり，V^{α} は原子 α の体積である．式 (2.78) の重みづけ平均した変位を微分することによりひずみ

$$\varepsilon_{ij}^{\mathrm{P}} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial u_i^{\mathrm{P}}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^{\mathrm{P}}}{\partial x_i}\right]$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}[u_i^\alpha \Lambda_j^{\alpha\mathrm{P}} + u_j^\alpha \Lambda_i^{\alpha\mathrm{P}}]\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\varsigma}\right)^3 \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{\Lambda}^{\alpha\mathrm{P}}|^2}{2\varsigma^2}\right)\frac{V^\alpha}{\varsigma^2} \tag{2.79}$$

を求める．さらに今回は通常テンソル量であるひずみに対し，次式に示すスカラー量である相当ひずみを導入する．

$$\bar{\varepsilon}^{\mathrm{P}} = \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\varepsilon_{ij}^{\mathrm{P}}\varepsilon_{ij}^{\mathrm{P}}} \tag{2.80}$$

本論文では，基準点 P を着目する原子の座標とし，ς は 2Åとし，基準点 P より 6Å内に存在する原子について重みづけ平均を行なうこととする．

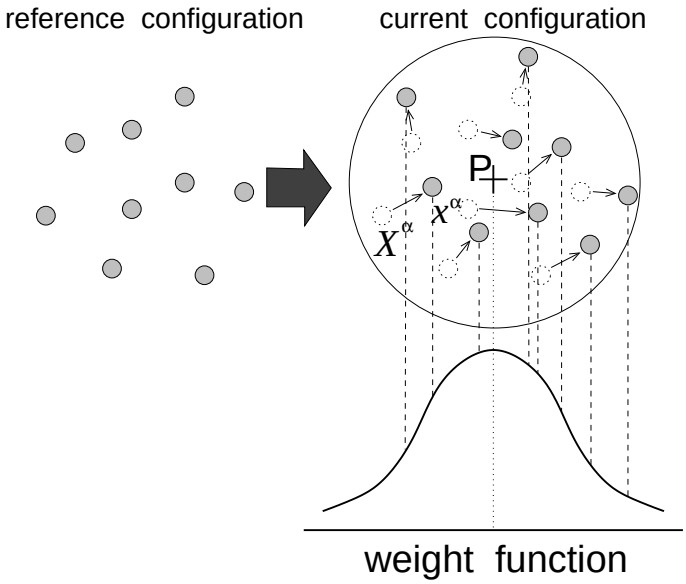


Fig. 2.8 Schematic figure for calculation of weighted mean field

2.4.2 弾性・非弾性特性

縦弾性係数

応力 $\{\sigma\} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy})^{\mathrm{T}}$ と，ひずみ $\{\varepsilon\} = (\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}, \gamma_{xy})^{\mathrm{T}}$ を関係づける弾性行列 $[\boldsymbol{E}]$ の成分を，緩和により得られた各試料の原子配置から計算される式 (2.51) に示す Born の弾性係数テンソルの成分として評価する．次に，$[\boldsymbol{E}]$ に対するコンプライアンス行列 $[\boldsymbol{D}] = [\boldsymbol{E}]^{-1}$ の成分を計算し，その成分 D_{11}, D_{22}, D_{33} を用いて，座標軸方向の縦弾性係数

$$E_x = 1/D_{11}, E_y = 1/D_{22}, E_z = 1/D_{33} \tag{2.81}$$

を評価する．

等方化された弾性定数

本論文で用いるナノ多結晶体モデルの弾性特性を検討するために，式 (2.81) により求めたナノ多結晶体モデルの各縦弾性係数と，巨視的均一性を仮定した多結晶体モデル中を，ひずみ一定とする Voigt の方法と応力一定とする Reuss の方法により得られる等方化された弾性定数（巨視的弾性定数）との比較を行なう．以下に，⟨001⟩ を軸方向に選んだ単結晶における弾性係数 C_{11}，C_{12}，C_{44} を用い，Voigt の方法（ひずみ一定）と Reuss の方法（応力一定）により得られる巨視的弾性定数の評価方法を示す[30]．

Voigt モデルでは，ひずみが多結晶体内で一定とし，Reuss モデルでは，応力が一定と仮定するので，

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{micro}} = c_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\varepsilon_{kl}^{\mathrm{micro}} = c_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\varepsilon_{kl}^{\mathrm{macro}} \quad \text{(for Voigt model)} \tag{2.82}$$

$$\varepsilon_{ij}^{\mathrm{micro}} = s_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\sigma_{kl}^{\mathrm{micro}} = s_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\sigma_{kl}^{\mathrm{macro}} \quad \text{(for Reuss model)} \tag{2.83}$$

とおくことができる．いま，上付き添字の micro は微視的な値（たとえば，個々の結晶粒が示す値）であり，macro は巨視的な値を意味している．$c_{ijkl}(\Omega)$, $s_{ijkl}(\Omega)$ はそれぞれ配向が Ω である結晶粒の弾性係数とコンプライアンスを表わす．体積平均 ⟨ ⟩ をとることで，微視的な応力とひずみは巨視的な値と等しくなり，

$$\langle\sigma_{ij}^{\mathrm{micro}}\rangle = \sigma_{ij}^{\mathrm{macro}} = \langle c_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\rangle\varepsilon_{kl}^{\mathrm{macro}} \quad \text{(for Voigt model)} \tag{2.84}$$

$$\langle\varepsilon_{ij}^{\mathrm{micro}}\rangle = \varepsilon_{ij}^{\mathrm{macro}} = \langle s_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\rangle\sigma_{kl}^{\mathrm{macro}} \quad \text{(for Reuss model)} \tag{2.85}$$

となる．ここで考える多結晶体は巨視的等方性を仮定しているので，それぞれ弾性定数とコンプライアンスの体積平均は，配向平均 $\bar{c}_{ijkl}$, $\bar{s}_{ijkl}$ に置き換えることが可能となり，

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{macro}} = \bar{c}_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\varepsilon_{kl}^{\mathrm{macro}} = c_{ijkl}^{\mathrm{V}}\varepsilon_{kl}^{\mathrm{macro}} \quad \text{(for Voigt model)} \tag{2.86}$$

$$\varepsilon_{ij}^{\mathrm{macro}} = \bar{s}_{ijkl}^{\mathrm{micro}}(\Omega)\sigma_{kl}^{\mathrm{macro}} = s_{ijkl}^{\mathrm{R}}\sigma_{kl}^{\mathrm{macro}} \quad \text{(for Reuss model)} \tag{2.87}$$

と表わせる．添字 V と R はそれぞれ Voigt の方法と Reuss の方法による値を意味している．

立方晶の単結晶に対して，体積弾性係数 B^{c} とせん断弾性係数 G_1, G_2 は，次式で評価することができる．

$$B^{\mathrm{c}} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \frac{1}{3(S_{11} + 2S_{12})} \tag{2.88}$$

$$G_1 = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} \tag{2.89}$$

$$G_2 = C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \tag{2.90}$$

$$A = \frac{G_2}{G_1} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{2.91}$$

A は非等方性因子であり，立方異方性の程度を表わす物性値である．A が 1 のときは等方性を有しており，1 から外れるほど立方異方性の程度が大きくなる．

ここで，立方晶の多結晶体に対して配向平均した $\bar{c}^{\mathrm{micro}}_{ijkl}$, $\bar{s}^{\mathrm{micro}}_{ijkl}$ は，C_{IJ} と S_{IJ} を用いて，

$$c^{\mathrm{V}}_{ijkl} = \bar{c}^{\mathrm{micro}}_{ijkl} = \lambda^{\mathrm{V}}\delta_{ij}\delta_{kl} + 2\mu^{\mathrm{V}}I_{ijkl} \tag{2.92}$$

$$\lambda^{\mathrm{V}} = \frac{C_{11} + 4C_{12} - 2C_{44}}{5},\ \mu^{\mathrm{V}} = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{2.93}$$

$$s^{\mathrm{R}}_{ijkl} = \bar{s}^{\mathrm{micro}}_{ijkl} = s^{\mathrm{R}}_{1}\delta_{ij}\delta_{kl} + 2s^{\mathrm{R}}_{2}I_{ijkl} \tag{2.94}$$

$$s^{\mathrm{R}}_{1} = \frac{S_{11} + 4S_{12} - 2S_{44}}{5},\ s^{\mathrm{R}}_{2} = \frac{S_{11} - S_{12} + 3S_{44}}{5} \tag{2.95}$$

と表現でき，それぞれの巨視的な体積弾性率 B^{V}, B^{R} とせん断弾性係数 G^{V}, G^{R} は，式 (2.89) と式 (2.90) を用いて，

$$B^{\mathrm{V}} = B^{\mathrm{R}} = B^{\mathrm{c}} \tag{2.96}$$

$$G^{\mathrm{V}} = \frac{1}{5}(2G_1 + 3G_2),\quad G^{\mathrm{R}} = \frac{5G_1G_2}{3G_1 + 2G_2} \tag{2.97}$$

で与えられる．さらに，巨視的な縦弾性係数 E^{V}, E^{R} と Poisson 比 ν^{V}, ν^{R} は B^{V}, B^{R}, G^{V}, G^{R} を用いて，次式で評価できる．

$$E^{M} = \frac{9B^{M}G^{M}}{3B^{M} + G^{M}},\quad \nu^{M} = \frac{E^{M}}{2G^{M}} - 1\quad (M = \mathrm{V\ or\ R}) \tag{2.98}$$

これらで求まる E^{V}, E^{R} は，上限値（ひずみ一定）と下限値（応力一定）をそれぞれ示し，実際の多結晶体の E は通常この範囲内にあることが知られている．

一般化積層欠陥エネルギー曲線

fcc 結晶において，積層欠陥エネルギーは，拡張転位の幅や双晶構造の形成エネルギーに直接関係し，加工硬化などの非弾性変形の特徴に対して重要なパラメータである．また，マクロレベルにおいて，塑性変形は転位の連続分布を仮定した理論で取り扱うことができるが，近年の製造技術の発達により，結晶粒径がミクロ ~ ナノレベルまで微細化可能となり，粒内に欠陥があまり存在しない場合は，離散的な転位の挙動を考えることが重要である．

これらのことを評価する手法として，一般化積層欠陥エネルギー曲線 (generalized stacking fault(GSF) energy curve)[135),(136)]がある．図 2.9にその概略図を示す．

まず，fcc 完全結晶領域に対し，ある (111) 面で領域を二つの部分領域に分け，Burgers ベクトル $\boldsymbol{b}$ による結晶すべりを考える．このとき，完全転位が Shockley の部分転位 $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$ に分割されて結晶すべりが生じるため，結晶すべりは図中の (I)→(II)→(III) の順で生じる．ここで，(I) の状態から積層欠陥を生成する (II) の状態に移るまでに，(II′) の不安定

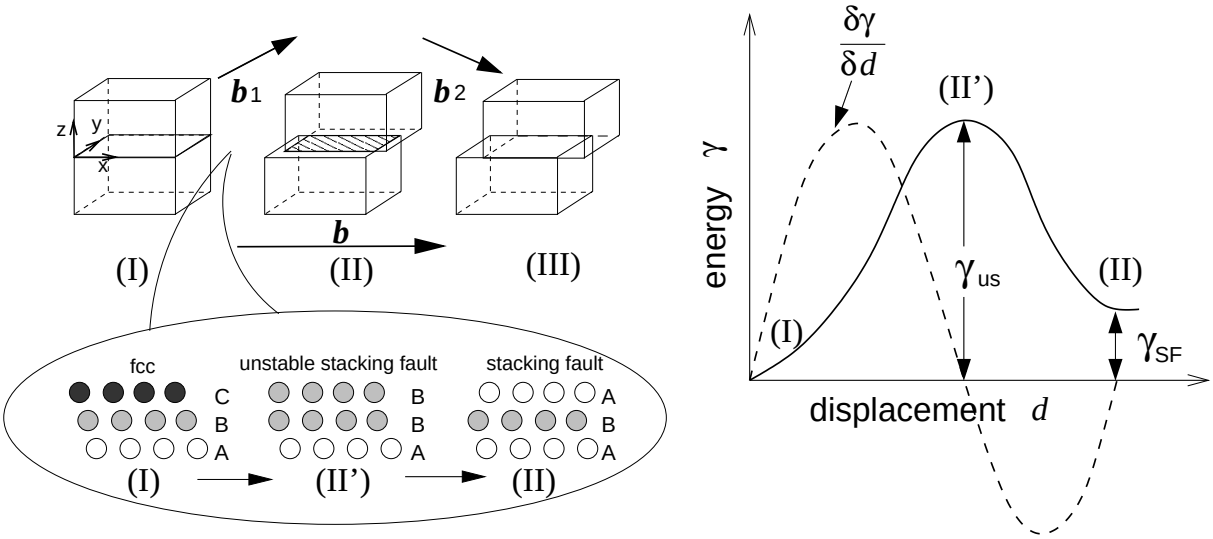


Fig. 2.9　Schematic of a perfect crystal slip occurred by two slips in the direction of a Shockley partial dislocations, and generalized stacking fault energy curve

積層欠陥 (unstable stacking fault) の状態を通過する．図 2.9 の右側に，単位面積当たりのエネルギー変化を示す．エネルギーが最大となる状態 (II′) のときのエネルギーの値が不安定積層欠陥エネルギー γ_{us} であり，状態 (II) のときのエネルギーが積層欠陥エネルギー γ_{SF} である．ここで，理想的な完全結晶に転位を生じさせるのに必要な幾何学的条件を考慮する必要はあるものの，γ_{us} を用いて転位の発生条件を評価することができると考えられる．また，状態 (I) から状態 (II) の間に存在する GSF エネルギー曲線の変曲点で，結晶をすべらすのに必要なせん断力は最大となることがわかる（図 2.9の点線に必要なせん断力とせん断変位の関係を示す）．また，Rice はき裂からの転位発生モデルを考えて，この不安定積層欠陥エネルギー γ_{us} と表面エネルギー γ_{s} の関係が材料が示す脆性もしくは延性特性を支配するパラメータの一つであると提案している[137]．

拡張転位の幅

結晶粒径がナノメートルオーダまで微細化されるナノ多結晶体では，拡張転位の幅と結晶粒径の大きさが同程度となり，通常の粗大な多結晶体の結晶粒とは異なる変形メカニズムを示すと考えることができる．ここでは，次章において実際に原子モデルを用いて評価する拡張転位の幅（二つの Shockley の部分転位芯間の距離）を比較検討するために，等方弾性体中における理論的な拡張転位の幅の解析解を示す．

面心立方結晶の完全転位は，積層欠陥を挟んで二つの部分転位に分解した方がエネルギー的に安定となる．このとき，二つの部分転位間の距離 ω は，部分転位間に作用する力

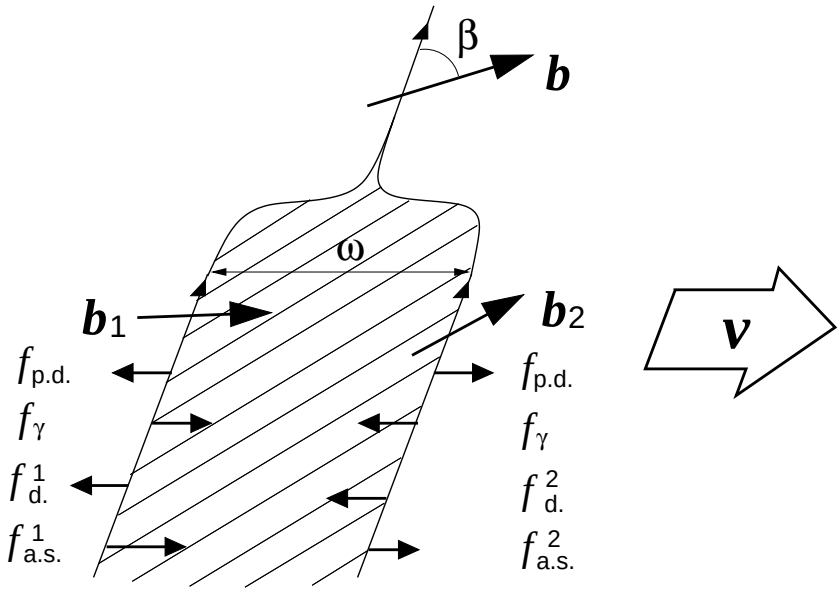


Fig. 2.10 An extended dislocation moving with velocity v. ω is the width of extended dislocation, $f_{\mathrm{p.d.}}$ is the repulsive interaction force between the partials, f_γ is the force exerted by the stacking fault, $f^1_{\mathrm{d.}}$ and $f^2_{\mathrm{d.}}$ are the damping forces on the moving partials and $f^1_{\mathrm{a.s.}}$ and $f^2_{\mathrm{a.s.}}$ are the forces on $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, respectively, because of the applied stress.

のつり合いで決定される（図 2.10参照）．外部から力を受けない場合（転位は定常状態にある），ω は部分転位間の斥力 $f_{\mathrm{p.d.}}$ と積層欠陥の張力 f_γ とのつり合いで求めることができる．外部から力を受ける場合，ω は，部分転位間の斥力と積層欠陥の張力に加えて，運動しようとする転位に働く抵抗力 $f^1_{\mathrm{d.}}, f^2_{\mathrm{d.}}$ と，各部分転位のすべり方向に対する分解せん断力 $f^1_{\mathrm{a.s.}}, f^2_{\mathrm{a.s.}}$ とのつり合いで求めることができる．

ここで，等方弾性体を仮定した外力を受けていない状態の拡張転位の幅の理論値 ω_{th} は式 (2.99) より評価することができる．

$$\omega_{\mathrm{th}} = \frac{G\boldsymbol{b}_{\mathrm{p}}^2}{8\pi\gamma_{\mathrm{SF}}}\frac{2-\nu}{1-\nu}\left(1-\frac{2\nu\cos 2\beta}{2-\nu}\right) \tag{2.99}$$

ここで，γ_{SF} は積層欠陥エネルギー，G はせん断弾性率，ν は Poisson 比，$\boldsymbol{b}_{\mathrm{p}}$ は部分転位の Burgers ベクトルであり，β は完全転位の Burgers ベクトルと転位線とのなす角度である．β が 0° のとき，らせん転位に相当し，90° のときは刃状転位に相当する．

2.4.3　拡散特性

粒界領域などの非平衡相を内部に含むナノ多結晶体において，拡散現象はナノ多結晶体の変形を支配する一つの重要なメカニズムである．以下では，第 3 章で述べる点欠陥と面欠陥を有するモデルを用いて拡散特性を評価するための基礎理論について述べる．

平均二乗変位と拡散係数

自己拡散係数 D_s は Einstein の公式,

$$D_\mathrm{s} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t}\langle \Delta r^2(t)\rangle \tag{2.100}$$

を用いて評価する．ここで $\langle \Delta r^2(t)\rangle$ は基準時刻 t での平均二乗変位である．拡散現象を取り扱うには長時間のシミュレーションが必要であるため，大規模な系を取り扱うことが困難となる．そこで，空間平均を時間平均に置き換えて，統計精度を高める．そのため，平均二乗変位は,

$$\langle \Delta r^2(t)\rangle = \frac{1}{N_\mathrm{s}} \sum_{l=0}^{N_\mathrm{s}-1} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} [\boldsymbol{r}^\alpha(t + t_0 + l\Delta\tau) - \boldsymbol{r}^\alpha(t_0 + l\Delta\tau)]^2 \tag{2.101}$$

によって計算する．ここで，N_s は平均をとるステップ数であり，大きくとるほど統計精度が上がる．$\Delta\tau$ はサンプル間の時間間隔であり，大きくとるほど，サンプルは互いに統計的に独立となる．t_0 はサンプル開始時刻である．平均二乗変位 $\langle \Delta r^2(t)\rangle$ はシミュレーション開始直後付近を除いて，時間に対してほぼ線形に増加し，自己拡散係数はその傾きから求めることができる[*‡].

活性化エネルギーの評価

空孔形成エネルギー： N 原子からなる周期境界条件を適用した十分な大きさを持つ原子系に対して，式 (2.102) に示すように，原子一つを取り除いたときのエネルギー変化より空孔形成エネルギー E_v^f を求める[*§].

$$E_\mathrm{v}^\mathrm{f} = E_1 - \frac{N}{N-1}E_2 \tag{2.102}$$

E_1 は，N 原子からなる完全結晶のポテンシャルエネルギーの値であり，E_2 は原子一つを取り除いたときのポテンシャルエネルギーの値である．

[*‡] シミュレーション開始直後は各原子は慣性があるので，等速運動を行なう．そのため，平均二乗変位は t^2 に比例する．

[*§] 空孔形成エネルギーは，表面を有する結晶体中から一つ原子を取り除き，その原子を表面に再配置したときに生じるエネルギー差から求めることができるが，本研究では，原子間ポテンシャルが表現する表面特性の影響を除外するために式 (2.102) を用いて空孔形成エネルギーを評価する．

空孔移動エネルギー：空孔を導入した原子系に対して，図 2.11 に示すように空孔に隣接するある一つの原子を空孔サイトに向けて移動させたときのエネルギー変化を調べることで，空孔移動エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{m}}$ を求めることができる．

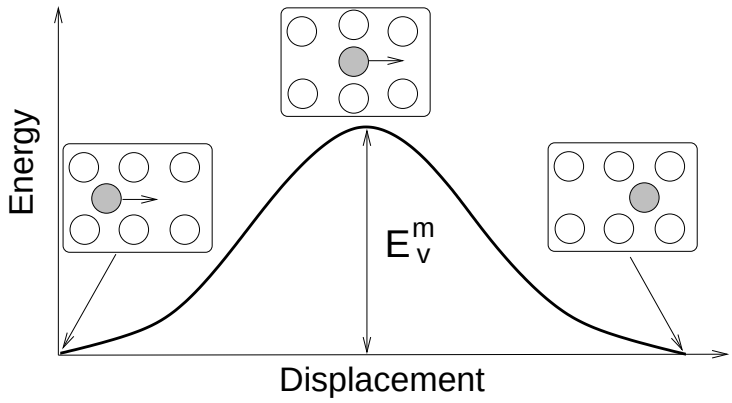


Fig. 2.11 Illustration of vacancy migration energy $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{m}}$

拡散係数と温度：拡散現象は熱活性化過程として扱うことができると考えられ，拡散係数 D と温度 T の関係は次式で与えられる．

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \tag{2.103}$$

ここで，Q は活性化エネルギー，T は絶対温度，k は Boltzmann 定数，D_0 は定数である．式 (2.103) は次式のように変形できる．

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{kT} \tag{2.104}$$

$\ln D$ (もしくは，$\log D$) と $1/T$ の関係をプロットすれば，活性化エネルギー Q を求めることができる．

ジャンプ頻度：拡散の素過程である，空孔と空孔に隣接する原子との位置交換に着目する．fcc 結晶構造では，空孔周りに 12 個のジャンプ可能な原子が存在し，すべての拡散機構が空孔周りのジャンプ機構によるとすると，次式が成り立つ．

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{Q_{\mathrm{J}}}{kT}\right) \tag{2.105}$$

Γ は単位時間辺りの空孔のジャンプ数であり，Γ_0 は定数，Q_{J} は活性化エネルギーである．ここで，式 (2.105) は式 (2.104) と同様に式変形が可能であり，系内にすでに空孔が存在している場合，活性化エネルギー Q_{J} は空孔移動エネルギーとみなすことができる．

2.4.4　粒界特性

近年の観測技術の発達に伴い, OIM (Orientation Imaging Microscope)[138]を用いて, 個々の粒界の特性を考慮した多結晶材料の開発が盛んに行なわれている[43]．また，粒界を多く含むナノ多結晶体では，個々の粒界性格がマクロな力学特性に大きく影響を与えると考えられる．以下では，粒界面厚さ，粒界方位差の評価法について述べる．

粒界面厚さ

体積 V の空間に，空間を埋め尽くす等多面体の形状をした平均粒径 d_{G} の結晶粒が配置されているとする．粒界厚さ b_{GB} が一定と仮定とすると，粒界の欠陥原子の体積占有率 f_{GB} は次式で表現できる．

$$\begin{aligned} f_{\mathrm{GB}} &= \frac{d_{\mathrm{G}}^3 - (d_{\mathrm{G}} - b_{\mathrm{GB}})^3}{{d_{\mathrm{G}}}^3} \\ &= 1 - \left\{ 1 - \left(\frac{d_{\mathrm{G}}}{b_{\mathrm{GB}}} \right)^{-1} \right\}^3 \end{aligned} \tag{2.106}$$

式 (2.106) は，粒界の幅で無次元化した粒径 $d_{\mathrm{G}}/b_{\mathrm{GB}}$ と f_{GB} との関係である．

ここで，原子系の解析モデルの体積 V に対して，結晶粒が n_{G} 個存在するとすると，平均粒径は $d_{\mathrm{G}} = (V/n_{\mathrm{G}})^{1/3}$ とおくことができる．解析モデルの総原子数 N_{total} と fcc 原子数 N_{fcc} を用いることで，f_{GB} は $1 - N_{\mathrm{fcc}}/N_{\mathrm{total}}$ と計算でき，式 (2.106) を b_{GB} について解くことにより，平均粒界厚さの近似値 $\bar{b}_{\mathrm{GB}}$ を評価するための次式を得る．

$$\bar{b}_{\mathrm{GB}} = \left(\frac{V}{n_{\mathrm{G}}} \right)^{\frac{1}{3}} \times \left\{ 1 - (1 - f_{\mathrm{GB}})^{\frac{1}{3}} \right\} \tag{2.107}$$

$$= \left(\frac{V}{n_{\mathrm{G}}} \right)^{\frac{1}{3}} \times \left\{ 1 - \left(\frac{N_{\mathrm{fcc}}}{N_{\mathrm{total}}} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \tag{2.108}$$

粒界方位差

粒界構造は，(i) 粒界面を挟む二つの結晶粒の方位関係（方位差），(ii) 粒界面の法線ベクトルの方向，(iii) 粒界面を挟む二つの結晶粒の相対的な並進位置関係，によって規定される．このうち，(ii)，(iii) は局所的な緩和や構造変化により変化できるが，(i) は粒界を挟む結晶粒全体の挙動にかかわっているため容易に変化することはなく，方位差が本質的に粒界性格を特徴づけると考える．

結晶粒界の方位差は, 以下のようにして求める[139],[140],[141],[138],[142],[143],[144],[145],[146],[147],[148],[149]．まず，図 2.12に示すように，ある方位を基準にとり，材料基準座標系 $\boldsymbol{X}$ を設定する．

次に，各結晶粒 $\mathfrak{g}$ ごとに材料基準座標系と同じ方位を基準とする結晶粒座標系 $\boldsymbol{x}^{\mathfrak{g}}$ を設定する．結晶粒座標系 $\boldsymbol{x}^{\mathfrak{g}}$ を回転させて材料基準座標系 $\boldsymbol{X}$ と一致させる回転行列 $\boldsymbol{M}^{\mathfrak{g}}$ を，結晶粒 $\mathfrak{g}$ の方位行列とする．粒界をはさむ結晶粒 A と結晶粒 B の方位行列 $\boldsymbol{M}^{\mathrm{A}}$, $\boldsymbol{M}^{\mathrm{B}}$ を一致

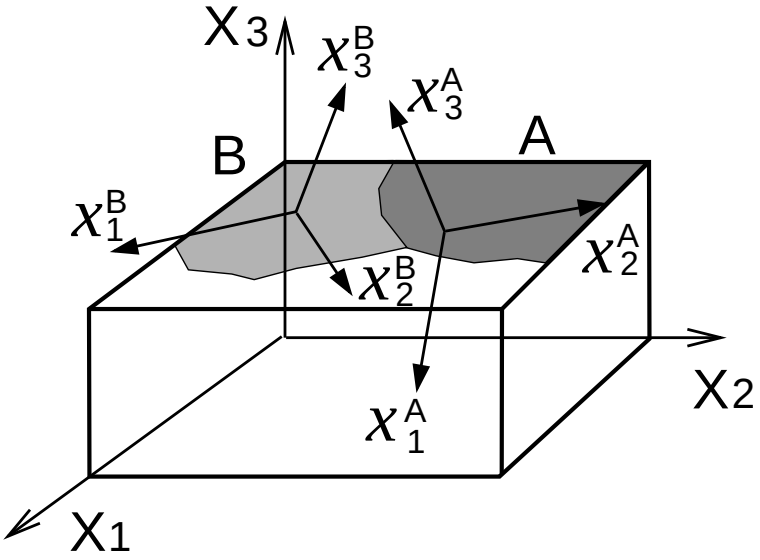


Fig. 2.12 Relation between a coordinate of material and coordinates of crystal grains

させる回転行列 $\boldsymbol{R}^{\mathrm{AB}}$ を

$$\boldsymbol{R}^{\mathrm{AB}} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{32} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} = \boldsymbol{M}^{\mathrm{A}}(\boldsymbol{M}^{\mathrm{B}})^{-1} = \boldsymbol{M}^{\mathrm{A}}(\boldsymbol{M}^{\mathrm{B}})^{\mathrm{T}} \tag{2.109}$$

で評価する．回転行列 $\boldsymbol{R}^{\mathrm{AB}}$ は，その固有値は 1 で，対応する固有ベクトルを回転軸とする角度 Θ^{AB} の回転を表わしている．固有ベクトルは

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{32} - r_{23} \\ r_{13} - r_{31} \\ r_{21} - r_{12} \end{pmatrix} \tag{2.110}$$

と求まり，この固有ベクトルに垂直なベクトル $(-K, H, 0)$ と，このベクトルを回転行列 $\boldsymbol{R}^{\mathrm{AB}}$ により回転させたベクトル (H', K', L') との回転角 (式 (2.111)) が方位差 Θ^{AB} となる．

$$\Theta^{\mathrm{AB}} = \cos^{-1} \frac{-KH' + HK'}{\sqrt{K^2 + H^2}\sqrt{H'^2 + K'^2 + L'^2}} \tag{2.111}$$

$$= \cos^{-1} \frac{r_{11} + r_{22} + r_{33} - 1}{2} \tag{2.112}$$

fcc 結晶格子の対称性によって $\boldsymbol{M}^{\mathrm{A}}$, $\boldsymbol{M}^{\mathrm{B}}$ の選択に複数の候補が現われる．つまり，結晶粒 A の結晶粒座標系を固定したとき，結晶粒 B の結晶粒座標系は最大 24 個（ここでは立方晶とし，右手系のみ考える）に展開されるので，この中で Θ^{AB} が最小になるものを選び，粒界方位差の評価値とする．

2.5　結　言

本章では，分子動力学法の概要について述べた．また，本解析で用いる原子埋め込み法と有効媒質理論について説明を加え，本論文で用いる金属多結晶体の特性を評価するためのデータ解析法について示した．

第 3 章

原子モデルによる結晶体の基本力学特性の評価

3.1 緒　言

多結晶体の変形機構や力学特性は，複数の素過程となる現象の協同現象が関連する．そのため，本章では，ナノ多結晶体の変形シミュレーションを実施する前に，ナノ多結晶体の変形を考える上で基本となる力学特性や変形の素過程の重要なものについて，本論文で用いる原子間相互作用 EAM-M と EMT-J を用い，検討する．また，それぞれの原子間相互作用により得られる結果を比較することで，各ポテンシャルの性質をまとめる．

ここでは，まず，各ポテンシャルに対し立方異方性を検討し，等方化された弾性定数（巨視的弾性定数）を評価する．つぎに，結晶粒の変形に対して重要なパラメータである積層欠陥エネルギーについて，一般化積層欠陥エネルギー曲線を用いて評価し，各ポテンシャルの示す積層欠陥エネルギーを求める．積層欠陥エネルギーは拡張転位の幅を支配する物性値のため，原子モデルを用いて評価される拡張転位の幅と，等方弾性を仮定した転位論により得られる拡張転位の幅を比較する．つぎに，双結晶モデルを用いて粒界エネルギーを求め，実験値との比較を行ない，各ポテンシャルが表現する粒界エネルギーを比較する．最後に，原子の自己拡散特性に着目し，結晶中の空孔による拡散特性と $\Sigma 5$ 粒界の拡散特性を比較する．

3.2　等方化された弾性定数

本論文では，原子埋め込み法 EAM-M と有効媒質理論 EMT-J を用いてナノ多結晶体モデルを構築するが，ここでは，各ポテンシャルに対して立方晶の三つの独立な弾性定数 C_{11}, C_{12}, C_{44} を用いて，巨視的均一性を仮定した等方化された弾性定数（巨視的弾性定数）を評価する．ここで求まる値は，原子モデルを用いて評価される拡張転位の幅と，簡単のために等方弾性論により評価される拡張転位の幅を比較する場合や，次章で作成するナノ多結晶体モデルの縦弾性係数との比較を行なうために用いる．

まず，表 3.1に式 (2.51) を用いた EAM-M, EMT-J の静力学的平衡状態における fcc Al 単結晶の三つの独立な弾性定数 C_{11}, C_{12}, C_{44} と実験値[150]を示す．これより，弾性定数をフィッティングパラメータとしている EAM-M は実験値とよい一致を示すことがわかる．これに対して EMT-J は C_{12}, C_{44} に対して実験値よりも大きな値を示す．

Table 3.1　Elastic constants for aluminium

	C_{11} GPa	C_{12} GPa	C_{44} GPa
EAM-M	111.9	61.2	31.8
EMT-J	104.8	80.3	42.6
Experiment[150]	114	61.9	31.6

つぎに，式 (2.91) を用いて評価した非等方性因子 A と，式 (2.97), 式 (2.98) を用いて評価した巨視的縦弾性係数 $E^{\mathrm{V}}, E^{\mathrm{R}}$ とせん断弾性係数 $G^{\mathrm{V}}, G^{\mathrm{R}}$, Poisson 比 $\nu^{\mathrm{V}}, \nu^{\mathrm{R}}$ を表 3.2に示す．非等方性因子の実験値は 1.21 であり，EAM-M は単結晶の立方異方性が小さいことがわかるが，EMT-J は反対に立方異方性が大きいことが理解できる．巨視的縦弾性係数やせん断弾性係数に対しても，EAM-M は Voigt 平均と Reuss 平均により求まる値がほぼ等しいことがわかる．これに対して，EMT-J では，立方異方性が強いため，巨視的弾性定数の値に大きな差がある．

Table 3.2　Macroscopic elastic moduli of EAM-M and EMT-J

	A	E^{V}	E^{R}	G^{V}	G^{R}	ν^{V}	ν^{R}
		GPa	GPa	GPa	GPa		
EAM-M	1.25	77.9	77.1	29.2	28.9	0.33	0.34
EMT-J	3.48	82.0	59.4	30.5	21.4	0.35	0.39

3.3 積層欠陥エネルギーと拡張転位の幅

3.3.1 一般化積層欠陥エネルギー曲線

ここでは，EAM-M と EMT-J の積層欠陥エネルギーの評価を一般化積層欠陥エネルギー曲線を用いて行なう．

解析モデルと解析条件

図 2.9に示す x 軸，y 軸，z 軸をそれぞれ $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[111]$ 方向に設定し，各辺の長さを $28\sqrt{2}/2a_0$, $35\sqrt{6}/6a_0$, $45\sqrt{3}/3a_0$ として原子を配置した解析モデルを用いる．ここで，a_0 は格子定数である．x 軸，y 軸方向には周期境界条件を適用する．z 軸方向について解析モデルを半分に分割し，fcc 結晶の $[\bar{1}10]$ 方向の完全転位に対する $\langle\bar{2}11\rangle$ の部分転位の方向に，z>0 の領域に含まれる原子に対して徐々にすべり変位を与えてエネルギー変化を計算する．このとき，z<0 に含まれる領域は固定する．x, y 方向のすべり変位量が

$$u_x = \frac{\sqrt{3}}{2}\Delta u, \quad u_y = \frac{1}{2}\Delta u \tag{3.1}$$

のとき積層欠陥に対応し，その過程のエネルギー変化が一般化積層欠陥エネルギー曲線となる．ここで，Δu は $[\bar{2}11]$ 方向のすべり変位量であり，$1/\sqrt{6}\, a_0$ である．

解析結果

図 3.1に EMT-J ポテンシャルと EAM-M ポテンシャルを用いて計算した積層欠陥生成過程のエネルギー変化[135]を示す．比較のために，Hartford により密度汎関数法による結果[151]および，実験値[152][153]を併せて示す．さらに，式 (3.1) で表わされる積層欠陥に対応する構造では，積層欠陥面に垂直な z 方向にのみ自由度を与え，共役勾配法により緩和計算を行なう．得られた結果を表 3.3に示す．これより，EAM-M は積層欠陥エネルギー γ_{SF} が実験値や密度汎関数法により得られた結果とよい一致を示していることがわかり，EMT-J は Al の積層欠陥エネルギーを過小評価していることがわかる．また，EMT-J は不安定積層欠陥エネルギー γ_{us} の値も EAM-M に比べて小さいことから，積層欠陥を生成するのに必要なエネルギーも小さいことがわかる．

角度依存項を考慮しない EAM-M や EMT-J のような多体ポテンシャルでは，多体項の値は，隣接原子の配置に対する依存性が大きいが，積層欠陥を構成する原子は hcp 構造であるため，最隣接原子数は fcc 構造の値と同じとなるため，積層欠陥エネルギーの値は多体項よりもむしろ 2 体項がより支配的となる．このことを付録 A で示す．

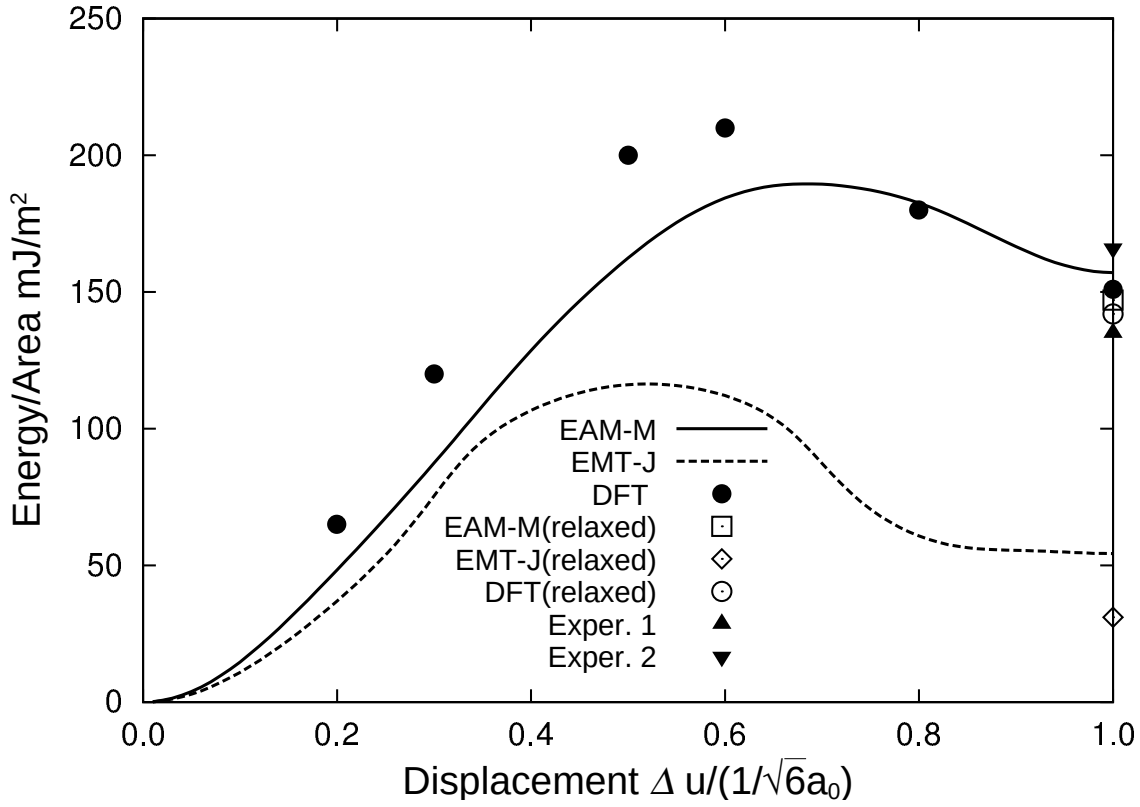


Fig. 3.1　GSF (Generalized Stacking Fault) energy curve

Table 3.3　Unstable stacking fault energy and intrinsic stacking fault energy for EAM-M, EMT-J and DFT (Density Functional Theory) of aluminium

	γ_{us} mJ/m^2	γ_{SF} mJ/m^2	γ_{SF} (relaxed) mJ/m^2
EAM-M	188	158	147
EMT-J	110	54	31
Hartford *et al.* (DFT)[151]	213	153	142
Experiment	–	–	135[152], 166[153]

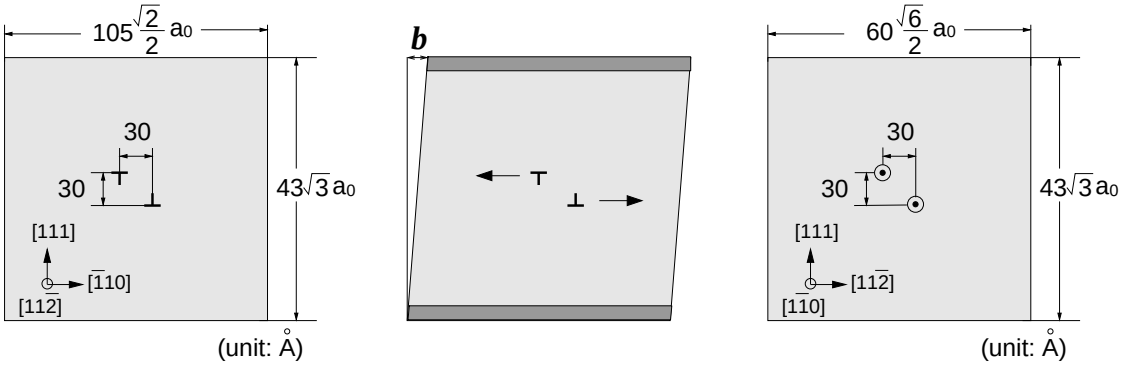
3.3.2 拡張転位の幅

積層欠陥エネルギーの異なる原子埋め込み法 EAM-M と有効媒質理論 EMT-J を用いて，原子モデルにより刃状転位とらせん転位に対する拡張転位の幅を求める．また，等方弾性を仮定した転位論に基づく解析解との比較を行なう．

解析モデルと解析条件

等方弾性体と仮定した理論的な拡張転位の幅は，式 (2.99) を用いて求める．このとき，せん断弾性係数 G とポアソン比 ν は表 3.2に示す巨視的等方性を仮定して求めた値を用いる．

つぎに原子モデルを用いて拡張転位の幅を評価する解析モデルを以下に示す．まず刃状転位に対するモデルを図 3.2(a) に示す．[111], [$\bar{1}$10] 方向に約 300Å, [11$\bar{2}$] 方向に約 25Å の基本セル中に原子を配置し，[11$\bar{2}$] 方向に周期境界条件を適用し，その他の面は自由表面とする．このモデルに対して温度一定で緩和計算を行ない，外力のない状態での拡張転位の幅を求める．つぎに，緩和後の原子配置に対して，図 3.2(a) の右側に示すようにせん断ひずみ 0.0095（下端に対して上端が 1 Burgers ベクトル分ずれていることに相当する）を与え，上下各 10Å程度の原子を固定し，せん断応力下での拡張転位の幅を求める．らせん転位に対しては，図 3.2(b) に示す方向に座標軸を設定し，刃状転位のモデルとほぼ同じ寸法に原子を配置し，[1$\bar{1}$0] 方向のみに周期境界条件を適用する．同符号のらせん転位を図のように配置した場合，各転位は距離に反比例して反発力を受けることになる．これらのモデルを用いて，EAM-M, EMT-J について，分子動力学法により，それぞれ 20K, 300K の条件で緩和計算を行なう．



(a)edge dislocation (b)screw dislocation

Fig. 3.2 Schematic of two dislocations model

解析結果

Voigt 平均，Reuss 平均により等方化することで得られる弾性特性を用いて，解析的に評価した拡張転位の幅を表 3.4に示す．添字 V, R はそれぞれ Voigt 平均, Reuss 平均を用いた結果を表わし，添字 AE は結晶の異方性を考慮した場合のらせん転位の値を示す[154]．積層欠陥エネルギーの大きな EAM-M は，拡張転位の幅が格子定数の 2 倍にも満たないことが理解でき，完全転位はほとんど拡張しない．これに対して積層欠陥エネルギーの小さな EMT-J では，拡張転位の幅が，ナノメートルオーダまで広がることになる．

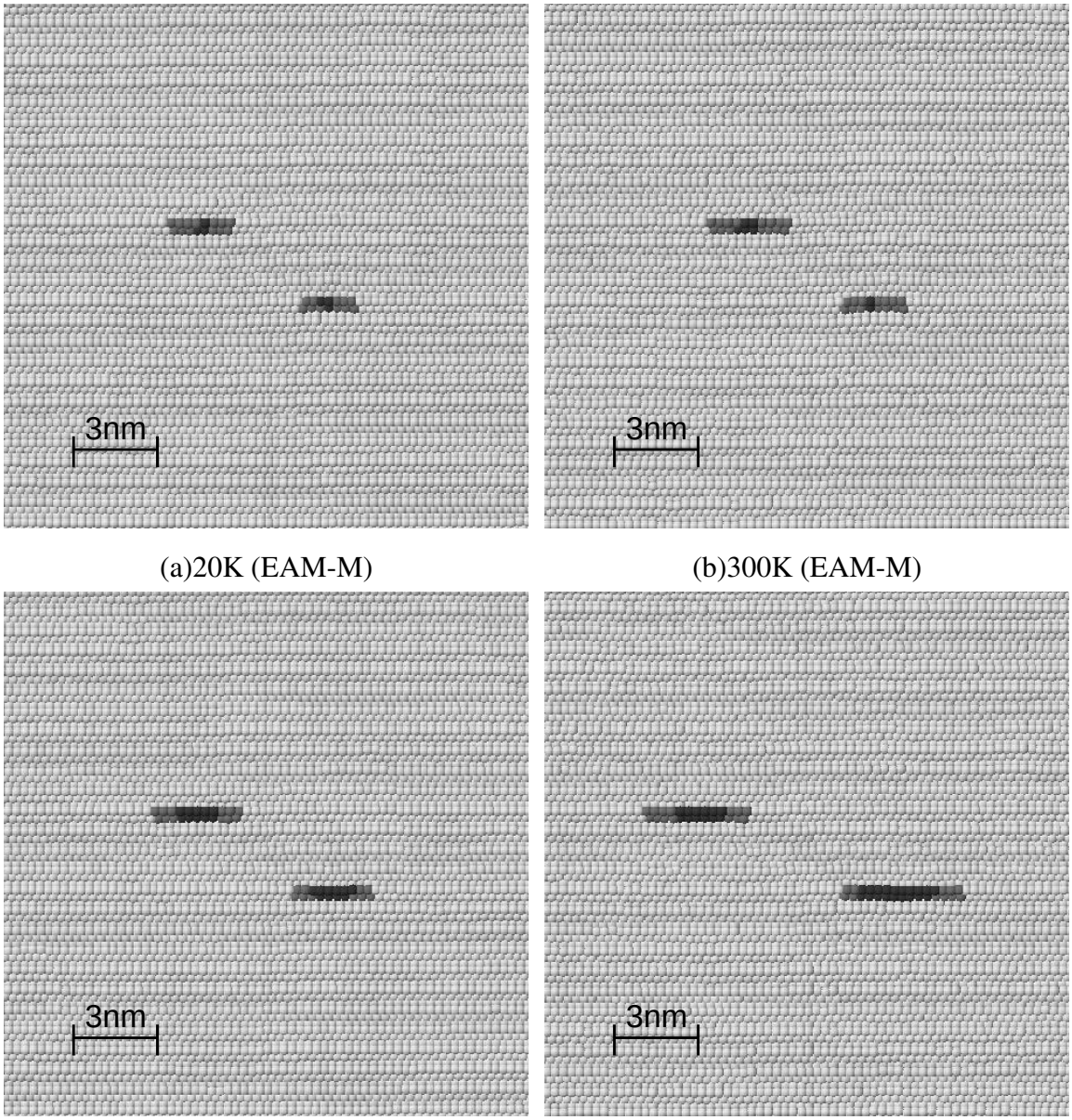
Table 3.4　Distances between the partials of a screw or a edge dislocation

	$\omega^{\mathrm{V}}_{\mathrm{edge}}$	$\omega^{\mathrm{R}}_{\mathrm{edge}}$	$\omega^{\mathrm{V}}_{\mathrm{screw}}$	$\omega^{\mathrm{R}}_{\mathrm{screw}}$	$\omega^{\mathrm{AE}}_{\mathrm{screw}}$
EAM-M	7.6	7.5	3.2	3.2	3.1
EMT-J	37.9	30.0	15.5	10.1	8.8

(unit:Å)

分子動力学法を用いた結果を図 3.3, 3.4, 3.5に示す．ここで，原子の色の薄い順に fcc 構造，欠陥構造，hcp 構造とする．その識別法には，CNA (common neighbor analysis) を用いる．ここでは，転位芯が中間色で表示され，積層欠陥面が濃い色で表示されるている．図 3.3(a), (c) に外力を受けない 20K における刃状転位の原子配置を示す．各転位間の位置関係は，等方弾性を仮定した転位論による結果と同様にほぼ 45° の角度をなして定常状態となる．拡張転位の幅は解析値と同様に，EAM-M はほとんど拡張しておらず，EMT-J は 3nm 弱の幅で拡張していることがわかる．また図 3.3(b), (d) より，温度上昇により部分転位芯の大きさは影響を受けないが，拡張転位の幅や部分転位間の距離はやや広がる傾向にあることがわかる．

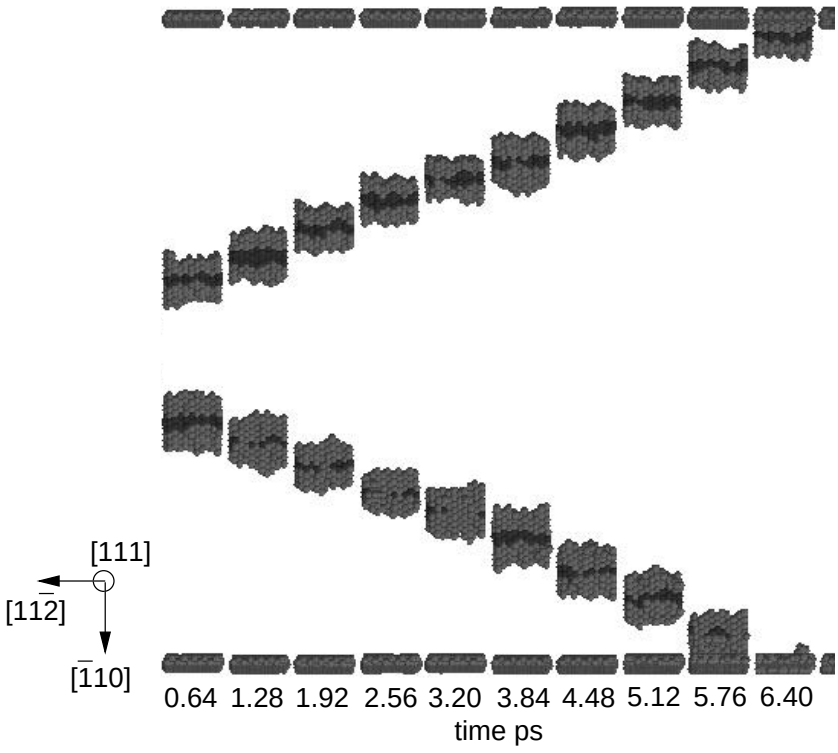
図 3.4にせん断ひずみを与えたときの 300K における刃状転位の運動を [111] 方向から示す．ここでは，欠陥原子と hcp 原子のみを示し，fcc 構造原子は表示しない．図から拡張転位の幅は外力を加えない場合とほぼ等しく，転位は一定の幅を保って運動していることが確認できる．これは，完全転位の Burgers ベクトルの方向とせん断力の方向が一致しているため，二つの部分転位が受ける力は等しくなり，拡張転位の幅は外力の影響を受けないためである．しかしながら，一般的に外力を加えた場合，対の部分転位のそれぞれにかかる力は，それぞれの Burgers ベクトルの方向により異なるので，多結晶体中の各結晶粒を運動する転位の拡張する幅は異なることになる[155),(156)]．図より転位の速度は，EAM-M の場合，およそ 1700m/s^2 であり，EMT-J の場合，およそ 1300m/s^2 である．また，EMT-J の場合，表面に近づくほど，表面の影響を受け，拡張転位の幅が広がることがわかる．



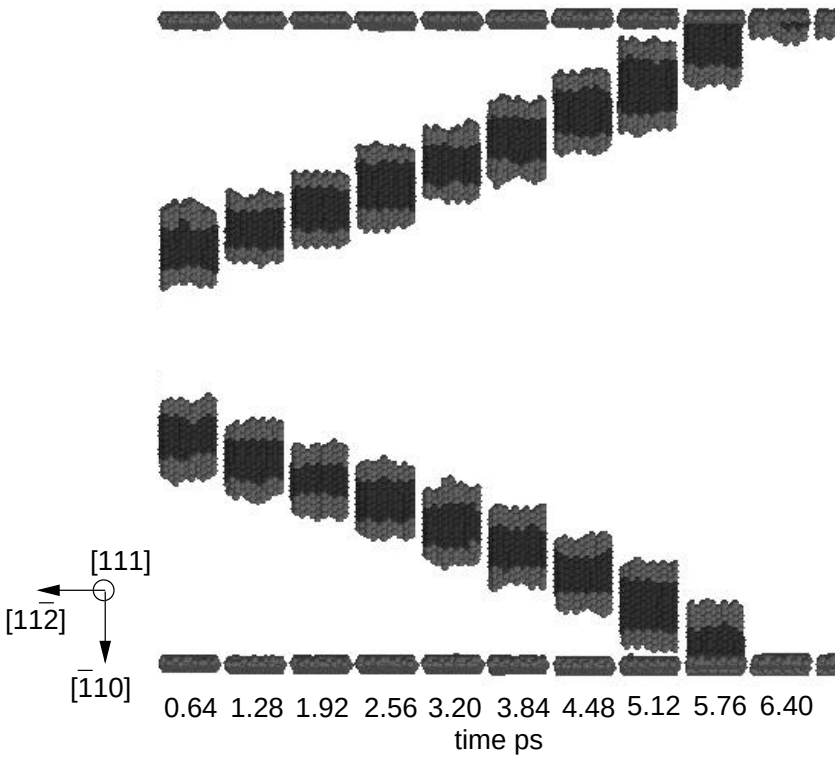
(a)20K (EAM-M) (b)300K (EAM-M)

(c)20K (EMT-J) (d)300K (EMT-J)

Fig. 3.3 Atomistic configuration of partials of edge dislocations for EAM-M and EMT-J in 20K and 300K



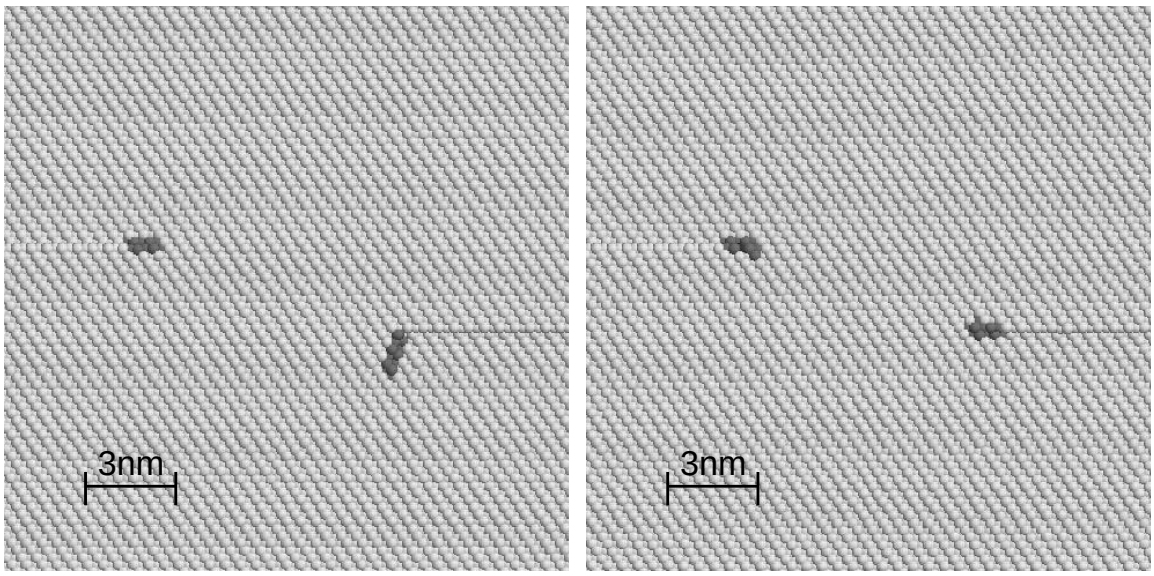
(a) EAM-M, 300K



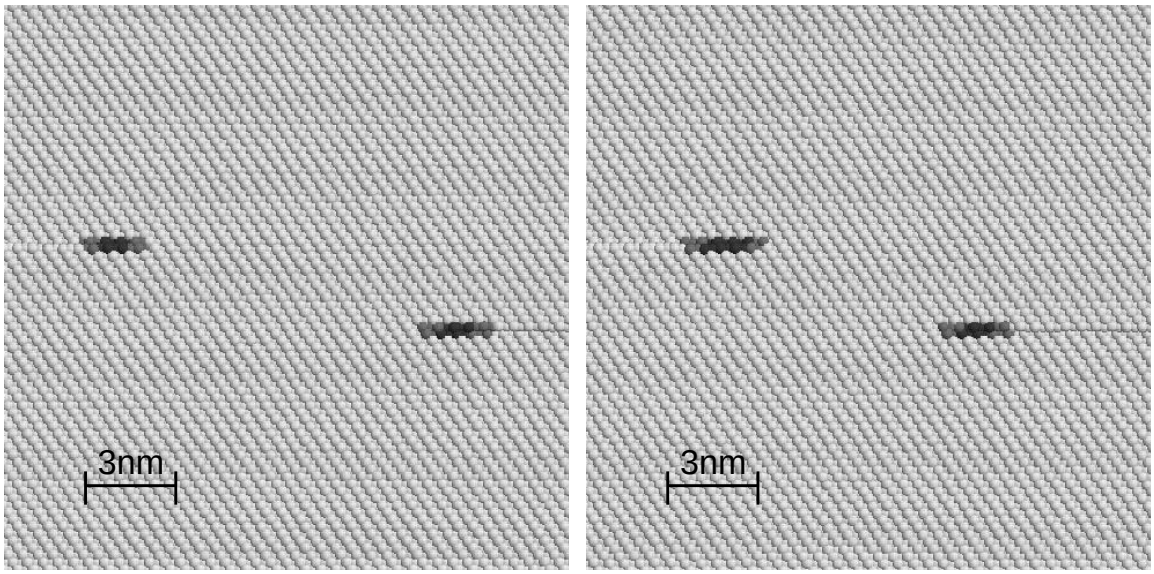
(b) EMT-J, 300K

Fig. 3.4　Atomistic configuration of extended dislocations moving toward surface

図 3.5にらせん転位の結果を示す．同符号のらせん転位を二つ配置したため，表面に向かい運動しているが，EAM-M の場合ほとんど拡張しておらず，そのため，20K において交差すべりを生じていることが確認できる．また，EAM-M と EMT-J の両方に対して，刃状転位よりもらせん転位の方が拡張転位の幅が狭いことが確認でき，原子モデルを用いたシミュレーション結果と理論に基づく解析解は，共に同様な結果を示すことが確認できる．



(a)20K (EAM-M) (b)300K (EAM-M)



(c)20K (EMT-J) (d)300K (EMT-J)

Fig. 3.5 Atomistic configuration of partials of screw dislocations for EAM-M and EMT-J in 20K and 300K

3.4　双結晶モデルによる粒界エネルギーの評価

Mishin らの EAM-M ポテンシャルは，複数の物性値にフィッティングするようにパラメータを決定しており，パラメータ決定の際に考慮した物性値はよく再現するものの，フィッティングしていない構造に対して評価する値に物理的な意味はない．それに対して，有効媒質理論に基づく EMT-J は，パラメータの選択に経験的な値を用いていないため，結晶構造から乱れた粒界や表面の構造に対してもよい再現性を示す．そこで，EAM-M でフィッティングを行なっていないさまざまな粒界構造に対して，粒界エネルギーを算出し，EMT-J のそれと比較を行なう．ここでは，⟨100⟩, ⟨110⟩, ⟨111⟩ を回転軸とする対称傾角対応粒界について回転角と粒界エネルギーの関係を調べる．

解析モデルと解析条件

表 3.5，3.6，3.7に，対象とする粒界の回転角 Θ と Σ 値を示す．

Table 3.5　Cases of ⟨100⟩ tilt grain boundary

Θ [deg]	36.9	22.6	28.1	16.3	43.6	18.9	12.7
Σ	5	13	17	25	29	37	41

Table 3.6　Cases of ⟨110⟩ tilt grain boundary

Θ [deg]	109.5	70.5	140.1	38.9	50.5	129.5
Σ	3A	3B	9A	9B	11A	11B
Θ [deg]	86.6	93.4	153.5	26.5	31.6	148.4
Σ	17A	17B	19A	19B	27A	27B
Θ [deg]	59.0	121.0	160.0	20.1		
Σ	33A	33B	33C	33D		

Table 3.7　Cases of ⟨111⟩ tilt grain boundary

Θ[deg]	21.8	32.2	13.2	38.2	42.1
Σ	7	13	19	21	31
Θ[deg]	9.4	27.8	44.8	16.4	46.8
Σ	37	39	43	49	57

図 3.6は，⟨110⟩ 軸対称対応傾角粒界の Σ3A の解析モデルを示しており，回転角 $\Theta = 109.5°$ である．原子系には周期境界条件を適用し，基本セルに二つの粒界を置く．モデルサイズは，粒界間の相互作用が無視できる程度に大きく，かつ，周期的構造をとるための幾何学的条件（粒界の回転軸と回転角により異なる）を満たすように決めるため，総原子数は 2000 から 10000 原子程度と個々のモデルにより異なる．初期の原子配置において，粒界部の原子対の距離が近すぎる（本解析では第 1 隣接原子間距離の 7 割とする）場合は，その一方の原子を取り除く．つぎに，圧力一定下で速度スケーリングによる温度制御を行なう分子動力学法を用いて，20K （初期状態）で 10ps 緩和し，その後 20ps の間 -1.0×10^{12}K/s で 0K まで温度を下げ，30ps 緩和する．緩和の最終段階 2ps の時間平均を用いてポテンシャルエネルギーを評価し，完全結晶のポテンシャルエネルギーとの差から単位面積あたりの粒界エネルギーを評価する[157]．

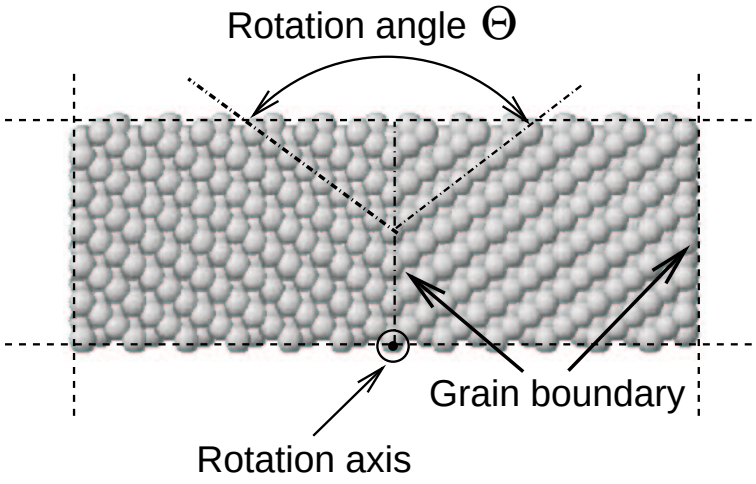


Fig. 3.6 Simulation model of Σ3A of ⟨110⟩ tilt grain boundary

解析結果

図 3.7, 3.8, 3.9に，それぞれ，⟨100⟩, ⟨110⟩, ⟨111⟩ を回転軸とする対称傾角対応粒界について回転角と粒界エネルギーの関係を示す．

二つの原子間ポテンシャルの示す粒界エネルギーの角度依存性はよい一致を示している．また，⟨110⟩ 軸対称傾角対応粒界の Σ3A，Σ11A でエネルギーが小さくなる傾向は実験結果[158]と一致している．さらに，EAM-M ポテンシャルを用いた ⟨100⟩ 軸対称傾角対応粒界の Σ5 の値は 0.454J/m^2 であり，第一原理により算出された値 0.458J/m^2[159]とよく一致している．ポテンシャルの選択の違いによる顕著な差は，⟨110⟩ 対称傾角対応粒界の Σ3A と Σ33D で見られる．Σ33D では，EMT-J ポテンシャルによる値が EAM-M の約 2 倍となっている．また，Σ3A は，エネルギーの絶対値は小さいが，結晶の塑性に対して大

きく影響を及ぼす積層欠陥エネルギーと密接に関連している．

以上より，EMT-J と EAM-M の持つ物理的意味は異なるが，それぞれ粒界の構造をよく再現していると考えることができる．

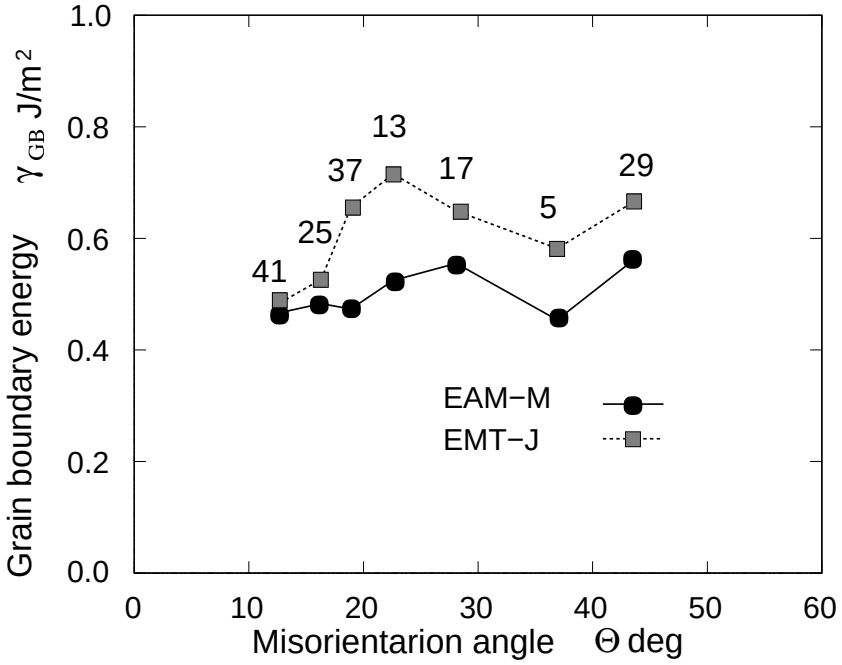


Fig. 3.7　⟨100⟩ tilt grain boundary energy

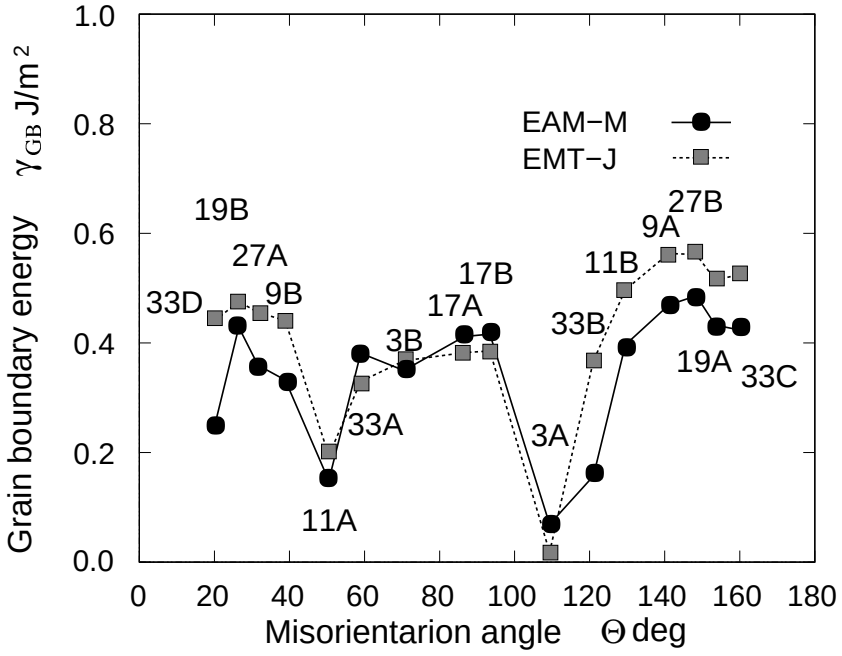


Fig. 3.8　⟨110⟩ tilt grain boundary energy

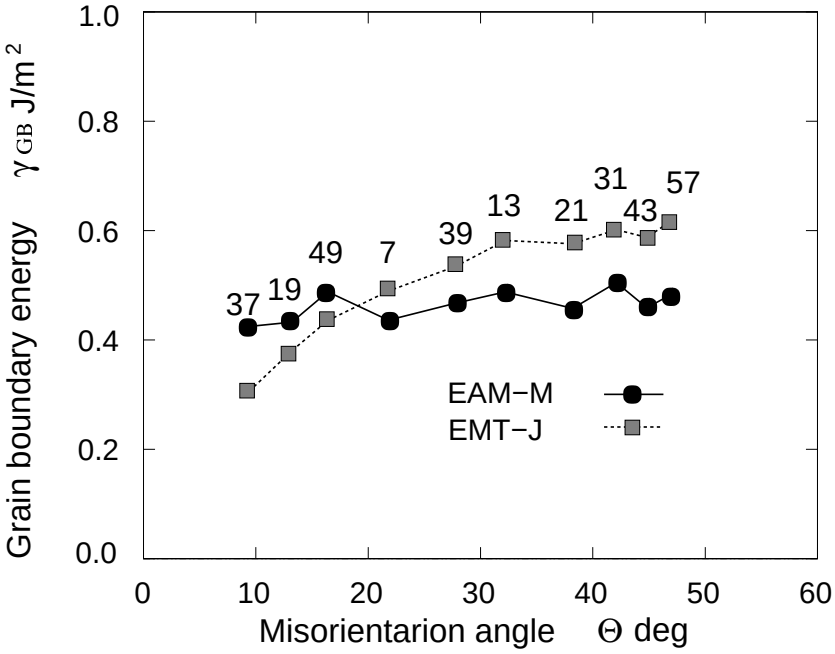


Fig. 3.9 ⟨111⟩ tilt grain boundary energy

3.5 点欠陥と面欠陥の拡散特性

粒界領域の体積比が大きいナノ多結晶体においては，粒界拡散は変形を支配する一つの重要なメカニズムであると考えられる．そこで，ここでは，原子モデルを用いて結晶中の点欠陥の移動による体積拡散特性と粒界拡散特性について検討を加える．まず，点欠陥において，静的に求めた空孔移動エネルギーの値と動的に求めた空孔移動エネルギーの値との比較を行ない，分子動力学法による拡散特性評価の妥当性を検討する．つぎに，面欠陥として⟨100⟩軸の Σ5 傾角対応粒界を用いて，拡散シミュレーションを行ない，粒界拡散特性と体積拡散特性との比較を行なう．

3.5.1 解析モデルと解析条件

融点の決定

本節では，EAM-M と EMT-J の温度と拡散係数の関係を比較するため，それぞれの融点により温度を正規化する．融点の定義と評価法を以下に示す．

⟨100⟩方向を各軸方向に設定した周期境界条件を適用した基本セルに原子を配置する．ここでは，結果の系のスケール依存性を確認するために，原子数が 500 と 1372 の二つのモデルを作成する．この系の温度を 2.2.2項で述べた速度スケーリングの方法を用いて，

1×10^{13}K/s で温度を上昇させる．0K における体積を初期体積とし，解析中は体積一定とする．このとき，各瞬間に対して，式 (2.72) に示す静的構造因子を求める．ここでは，逆格子ベクトル $\boldsymbol{k}$ を $4\pi/a_0(0, 0, 1)$ とする．溶解の過程では，静的構造因子の値が急激に減少するという性質を用いて，本研究の原子シミュレーション系における融点を決定する．

点欠陥の拡散

空孔形成エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$ の求め方を以下に示す．周期境界条件を適用した 4000 原子よりなる完全結晶の解析モデルを作成する．このときの系のポテンシャルエネルギーを E_1 とする．つぎに，原子一つを取り除き，体積一定の条件下で共役勾配法により緩和計算を行なう[**]．このときの系のポテンシャルエネルギーを E_2 とする．式 (2.102) を用いて空孔形成エネルギーを評価する．

空孔移動エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{m}}$ は以下に示す三つの方法により求める．

a. 原子の移動に伴うエネルギー変化：空孔を導入した解析モデル（ここでは，空孔形成エネルギーを計算するために作成した解析モデルと同じものを用いる）に対して，空孔に隣接した原子一つを空孔に向けて移動させることに伴うエネルギー変化を求めることで，空孔移動エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{m}}$ を求める．このとき，移動方向に対する垂直方向成分は，共役勾配法を用いて構造緩和を行なう．このようにして得られる空孔移動エネルギーを以下では $E_{\mathrm{v,a}}^{\mathrm{m}}$ で表わす．

b. 分子動力学法による平均二乗変位：空孔を一つ導入した，一辺約 30Åの周期境界条件を仮定した 1439 個より構成される解析モデルを作成する．600K, 800K, 1000K の各温度に対して，温度・圧力一定の緩和計算を行ない初期状態を作成する．その後，この初期状態に対して NVE アンサンブルを用い，式 (2.101) を用いて平均二乗変位を求め，各温度の拡散係数を計算する．ここでは，式 (2.101) に必要なパラメータ N_{s} と $\Delta\tau$ をそれぞれ 1000 と 40fs とする．各温度 T により得られた拡散係数 D と式 (2.104) の関係を用いて，活性化エネルギー Q を求める．ここでの Q は空孔移動エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{m}}$ に対応する．このようにして得られる空孔移動エネルギーを以下では $E_{\mathrm{v,b}}^{\mathrm{m}}$ で表わす．

c. ジャンプ頻度：b と同じモデルを用いて，空孔の平均ジャンプ回数をカウントし，式 (2.105) を用いて，空孔移動エネルギーを求める．本論文では，基準配置からの変位が最隣接原子距離の 0.9 倍以上となる場合を空孔のジャンプとして定義し，数えているジャンプ数に 1 を加え，その後，その原子の基準配置を更新する．このようにして得られる空孔移動エネルギーを以下では $E_{\mathrm{v,c}}^{\mathrm{m}}$ で表わす．

[**] 十分に大きな原子系のとき，空孔形成エネルギーの値に対する基本セルの体積変化の寄与は小さくなり，体積一定として求めた値と体積変化を考慮して求めた値はほぼ等しくなる[104]．

面欠陥の拡散

図 3.10に Σ5 対応粒界モデルを示す．原子数は 1170 個であり，基本セルの寸法は l_x=19.21Å, l_y=51.23Å, l_z=20.25Åとする．拡散係数を計算するための初期状態を以下のようにして作成する．まず，全方向に対して周期境界条件を適用し，600K, 800K, 1000K の三つの温度に対して，温度・圧力一定の緩和計算を行ない各温度に対する基本セルの寸法を決定する．その後，y 方向を自由表面とし，温度一定の緩和計算を行なう．つぎに，図 3.10に示す両端の色の濃い原子を固定し，さらに緩和計算を行ない初期状態を作成する．各温度に対応する初期状態を用い，NVE アンサンブルを仮定した分子動力学シミュレーションを行ない，各温度に対する界面付近の中間色の粒界原子の平均二乗変位を評価し，拡散係数 D_{GB} と活性化エネルギー Q_{GB} の値を計算する．ここで，粒界原子は，界面から l_y の長さの 10% の領域に含まれる原子とする．

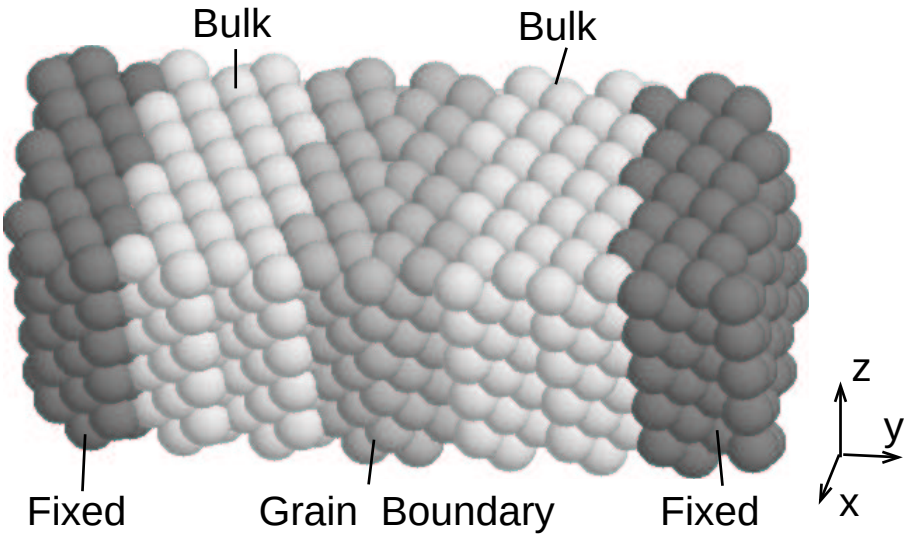


Fig. 3.10　Atomic arrangement of a model with Σ5 tilt grain boundary

3.5.2　解析結果

融点

図 3.11に静的構造因子と温度の関係を示す．これより EAM-M, EMT-J のそれぞれに対して，モデルの大きさによらず静的構造因子が急激に小さくなる温度がほぼ等しいことがわかる．ここでは，静的構造因子が 0.1 のときの温度を融点と定義する．本論文では，EAM-M, EMT-J の融点 T_{m} はそれぞれ 1670K, 1750K とする．

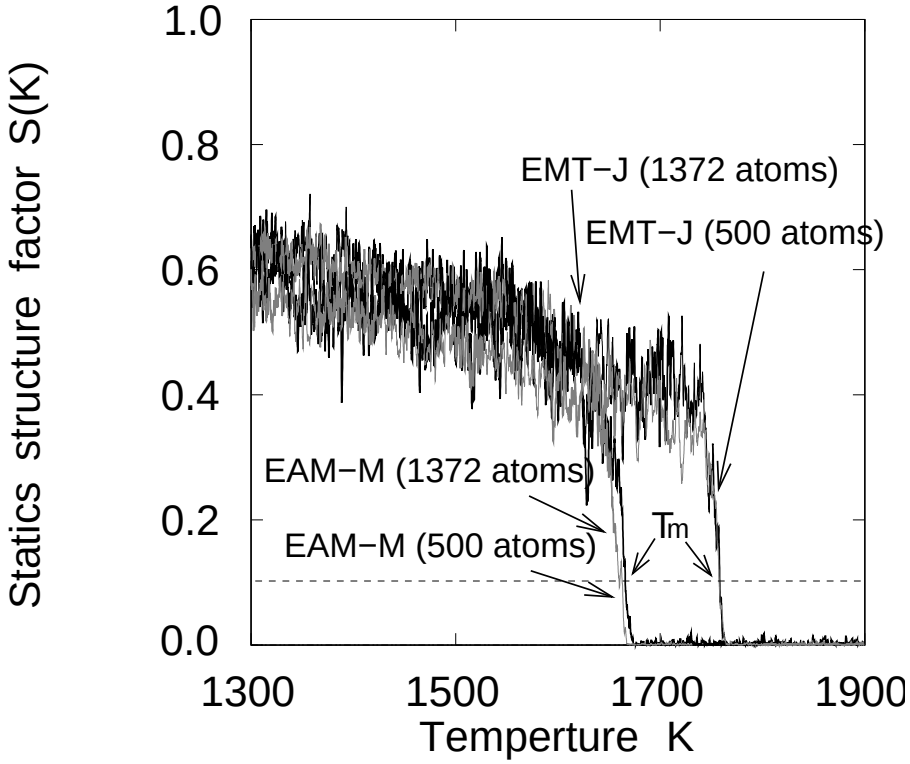
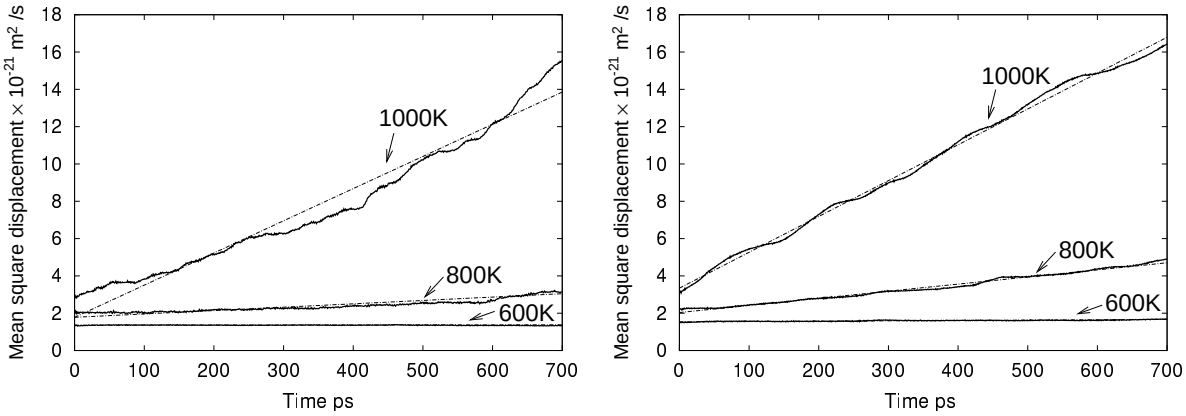


Fig. 3.11　Static structure factor as a function of temperature

拡散シミュレーション

点欠陥に対する結果を以下に示す．図 3.12に 600K, 800K, 1000K に対する平均二乗変位を示す．また，表 3.8に平均二乗変位の傾きから求めた拡散係数 D_{v} を示す．平均二乗変位の傾き（図 3.12中の破線）は 700ps までの間のデータに対して最小自乗法を用いて計算する．また，表 3.9には 700ps 間に空孔がジャンプした回数を示す．

つぎに，Σ5 粒界に対する結果を以下に示す．図 3.13に，図 3.10に示す粒界領域の 600K, 800K, 1000K に対する平均二乗変位を示す．図より EMT-J の方が EAM-M に比べて，各温度において，大きな値を示していることがわかる．また，平均二乗変位の傾きから得ら



(a) EAM-M (b) EMT-J

Fig. 3.12 Mean square displacement of a model with one vacancy

Table 3.8 Diffusion coefficient of a model with one vacancy

Diffusion coefficient	600K	800K	1000K
$D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{EAM-M}}$ m^2/s	5.51×10^{-15}	3.01×10^{-13}	2.23×10^{-12}
$D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{EMT-J}}$ m^2/s	3.28×10^{-14}	6.35×10^{-13}	3.20×10^{-12}

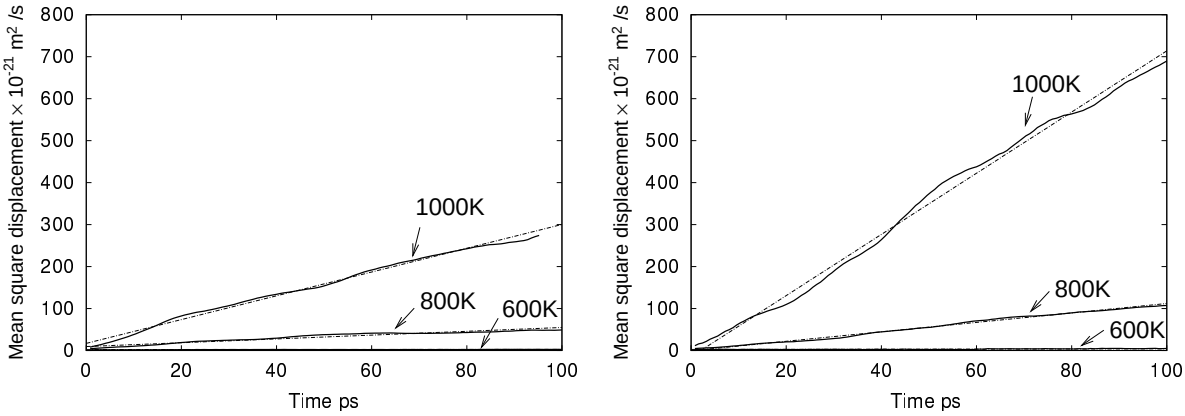
れる拡散係数を表 3.10に示す.

得られた結果を以下にまとめる．表 3.11に空孔形成エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$, 空孔移動エネルギーを原子移動に伴うエネルギー変化より求めた値 $E_{\mathrm{v,a}}^{\mathrm{m}}$, 平均二乗変位より求めた値 $E_{\mathrm{v,b}}^{\mathrm{m}}$, ジャンプ頻度より求めた値 $E_{\mathrm{v,c}}^{\mathrm{m}}$ を示し，Σ5 粒界の活性化エネルギー Q_{GB} を示す．また，図 3.14に拡散係数と融点で正規化した温度の逆数の関係を示す.

静的に求めた空孔移動エネルギー $E_{\mathrm{v,a}}^{\mathrm{m}}$ と分子動力学法により求めた空孔移動エネルギー $E_{\mathrm{v,b}}^{\mathrm{m}}$, $E_{\mathrm{v,c}}^{\mathrm{m}}$ はよく対応していることがわかり，空孔の拡散現象は，原子空孔の移動に対する断熱障壁を熱活性化過程で乗り越える機構により説明できることがわかる．ジャンプ数を用いた評価法により得られた $E_{\mathrm{v,c}}^{\mathrm{m}}$ は，平均二乗変位のときに相殺される同じ格子点に戻る場合もカウントするため，活性化エネルギーは $E_{\mathrm{v,b}}^{\mathrm{m}}$ よりも小さな値を示すことが理解できる.

Table 3.9 Number of jump

	600K	800K	1000K
EAM-M	2	21	277
EMT-J	4	55	279



(a) EAM-M　　(b) EMT-J

Fig. 3.13　Mean square displacement of a model with Σ5 grain boundary

Table 3.10　Diffusion coefficient of Σ5 tilt grain boundary

Diffusion coefficient	600K	800K	1000K
$D_{\mathrm{GB}}^{\mathrm{EAM-M}}$ m^2/s	5.24×10^{-13}	7.57×10^{-11}	4.72×10^{-9}
$D_{\mathrm{GB}}^{\mathrm{EMT-J}}$ m^2/s	2.45×10^{-12}	1.88×10^{-10}	1.21×10^{-9}

Σ5 粒界の拡散係数は，空孔を含む系の拡散係数よりも大きな値を示すことが確認できる．しかしながら，Σ5 粒界の活性化エネルギー Q_{GB} の方が空孔を含む系の活性化エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{m}}$ よりも大きい．これは，以下のように解釈できる．まず，最も温度の高い 1000K においても，Σ5 粒界の構造を保っており，融解はしていない．つぎに，今回の Σ5 粒界モデルの粒界領域に大きな空孔は存在していないため，粒界領域で拡散するためには，複数の原子が同時にジャンプする必要がある．このことは，拡散現象に対する活性化エネルギーの値が大きくなることを示している．つまり，異なる結晶方位を示す二つの結晶粒間の界面においても，ミスフィットが小さく，大きな隙間が存在しない場合では，粒界拡散しにくいことが理解できる．EMT-J と EAM-M の各値を比較した場合，顕著な差は空孔形成エネルギーの値である．これに対して，空孔移動エネルギーや，Σ5 粒界の活性化エネルギーは比較的よい一致を示している．

Table 3.11　Vacancy formation energy, vacancy migration energy and activation energy for Σ 5 tilt grain boundary

	$E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$	$E_{\mathrm{v,a}}^{\mathrm{m}}$	$E_{\mathrm{v,b}}^{\mathrm{m}}$	$E_{\mathrm{v,c}}^{\mathrm{m}}$	Q_{GB}
EAM-M	0.66	0.69	0.79	0.62	0.88
EMT-J	1.12	0.58	0.62	0.54	0.80

(unit : eV)

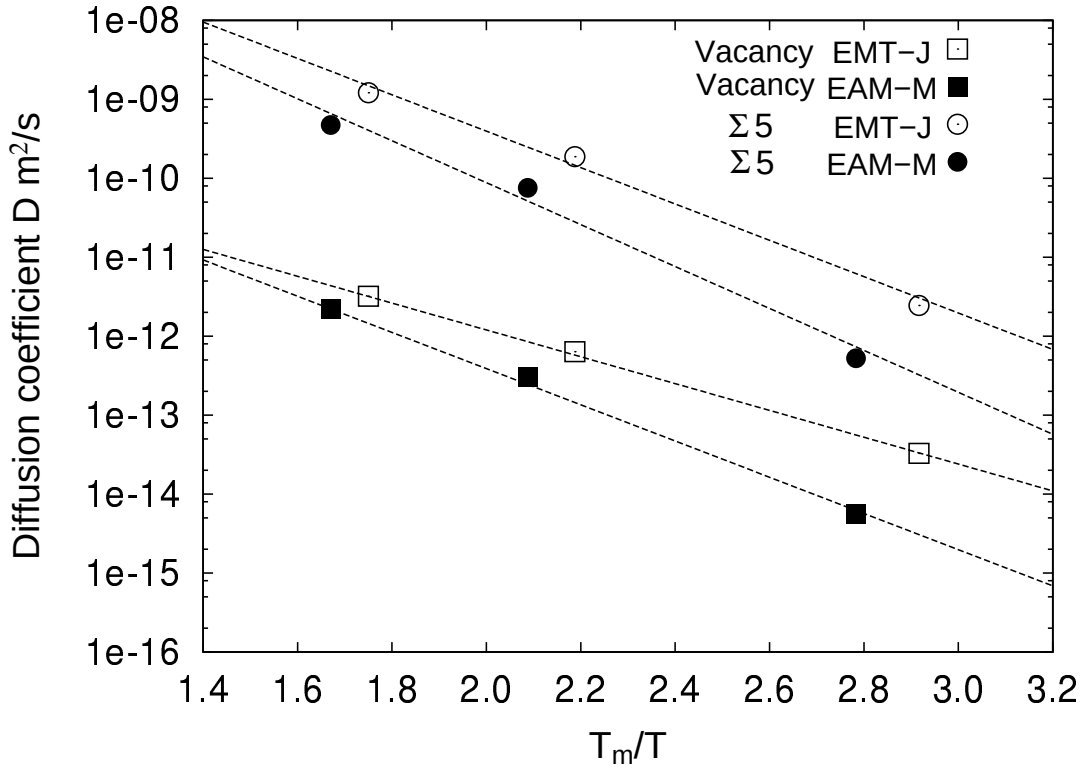


Fig. 3.14　Diffusion coefficient as a function of T_{m}/T

3.6　埋め込み原子法と有効媒質理論の各物性値に関する比較

表 3.12に EMT-J ポテンシャルと EAM-M ポテンシャルの格子定数 a_0, 凝集エネルギー E_0, 体積弾性率 B, 弾性定数 C_{11}, C_{12}, C_{44}, 非等方因子 $A = 2C_{44}/(C_{11}\text{-}C_{12})$ を示し，空孔形成エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{f}}$，空孔移動エネルギー $E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{m}}$，表面エネルギー $\gamma_{\mathrm{s}}(110)$，$\gamma_{\mathrm{s}}(100)$，$\gamma_{\mathrm{s}}(111)$，積層欠陥エネルギー γ_{SF} を示す．表 3.12から，これらの実験値をパラメータ決定の際に考慮している EAM-M ポテンシャルに比べ，EMT-J ポテンシャルによる評価値は弾性定数の成分 C_{12}, C_{44} を 30%程度過大評価し，非等方性因子については実際の Al よりも大きな値を示すことがわかる．また，表面エネルギーにおいては，表面の構造が密なほどエネルギーが低くなるといった共通の傾向を示す．

ここで比較した物性値に関して言えば，EAM-M と EMT-J の最も大きな違いは，積層欠陥エネルギーの値である．つまり，この二つの原子間相互作用を用いて，ナノ多結晶体モデルの変形シミュレーションを実施すれば，積層欠陥エネルギーの違いに起因する変形メカニズムが顕著に現われると考えることができる．

Table 3.12 Lattice constant, cohesive energy, elastic constants, anisotropy factor, vacancy formation energy, vacancy migration energy, surface energy and stacking fault energy compared with experimental values

Interatomic potential	a_0 Å	E_0 eV	B GPa	C_{11} GPa	C_{12} GPa	C_{44} GPa	A
EAM-M	4.050	−3.36	78.1	111.9	61.2	31.8	1.25
EMT-J	4.026	−3.28	88.5	104.8	80.3	42.6	3.48
Experiment	4.05[160]	−3.36[161]	79[150]	114[150]	61.9[150]	31.6[150]	1.21

Interatomic potential	E_v^f eV	E_v^m eV	$\gamma_s(110)$ mJ/m^2	$\gamma_s(100)$ mJ/m^2	$\gamma_s(111)$ mJ/m^2	γ_{SF} mJ/m^2
EAM-M	0.66	0.69	1006	943	870	147
EMT-J	1.12	0.58	974	906	848	31
Experiment	0.68[162]	0.65[163]	980[164]	980[164]	980[164]	135,[152] 166[153]

3.7 結　言

本章では，原子モデルを用いて金属多結晶体で生じる現象の素過程を評価した．本論文で用いる原子埋め込み法 EAM-M は Al の積層欠陥エネルギーを正当に評価し，有効媒質理論 EMT-J は積層欠陥エネルギーを過小評価するため，EAM-M はほとんど転位は拡張しないのに対して，EMT-J は大きな幅で拡張することを示した．また，双結晶モデルを用いて粒界エネルギーと方位差の関係を調べた結果，実験結果や第一原理計算の結果ともよく一致することを確認した．点欠陥と面欠陥に対して拡散特性を評価し，各ポテンシャルの示す活性化エネルギーの値はよく一致することを確認した．これらのことより，EAM-M と EMT-J の最も顕著な違いは積層欠陥エネルギーであり，この二つのポテンシャルを用いてナノ多結晶体の変形シミュレーションを実施することにより，積層欠陥エネルギーの違いに起因する変形メカニズムの差を明らかにすることができると考えられる．

第 4 章

ナノ多結晶体の内部構造と力学特性に関する解析

4.1 緒　言

近年，強ひずみ加工などにより多結晶体の結晶粒径を微細化することを通じて力学特性の向上を目指した材料開発が，盛んに行なわれている．特に，粒径をナノメートルオーダまで微細化したナノ多結晶体[4]は，従来の粗大結晶粒からなる多結晶とは異なるユニークな性質を示す[15]ことで注目を集めており，力学特性に関しては，強度の粒径依存性が Hall-Petch の関係に従わないこと[10][17]や，比較的低温・高ひずみ速度下で超塑性が発現すること[18]が報告されている．

このような特性を示す第一の理由として，ナノ多結晶体は，粒界の体積占有率が大きく，さらに，粒界面厚さの効果が無視できなくなることが挙げられる．ナノ多結晶体の示すマクロ特性は，多結晶を構成する粒そのものだけでなく粒界特性の影響を強く受けると考えられている．近年，Orientation Imaging Microscope (OIM)[138]が開発され，個々の結晶粒界の方位差などの幾何学的特徴（粒界性格と呼ばれる）を定量的に評価することが可能となり，粒界性格を変形機構や力学特性と関連づける研究が行なわれている[43],[16],[165],[166]．

一方，第二の理由として変形メカニズムの寸法効果が挙げられる．例えば，微細粒径の結晶粒から構成されるナノ多結晶体は，粗大粒からなる多結晶体で通常みられるようなサブ組織を粒内に形成することができないため，変形に伴う内部構造の変化，および，力学特性の変化が，粗大粒多結晶体とは異なると考えられる．最近の実験結果[7]によると安定な積層欠陥の存在が確認されており，主すべり系の積層欠陥は共役すべり系のすべりを妨害するようにはたらくので，変形に伴って多結晶全体の力学特性は強い異方性を示すようになると考えられる．

本章では，平均粒径が異なる三つの Al ナノ多結晶体モデルを作成し，それらの構造特性と力学特性を検討する．周期境界条件を仮定し，自由表面を有しないバルクモデルを対象とし，個々の結晶粒は無欠陥の完全結晶とし，粒界領域にも空隙を持たない理想的なものを考える．粒界厚さの粒径依存性，また，粒界方位差と粒界エネルギー，粒界比体積の関係を調べる．さらに，平均粒径の異なる三つのモデルのうち，平均粒径が最も大きいモデルに対して単軸引張変形シミュレーションを行ない，粒界構造特性（粒界方位差，粒界エネルギー，粒界比体積）と粒界すべりとの関連を明らかにする．また，シミュレーションは Mishin らにより提案された原子埋め込み法ポテンシャル (EAM-M) および Jacobsen らにより提案された有効媒質理論ポテンシャル (EMT-J) を用いて行ない，両者の結果の比較を通じて積層欠陥エネルギーの違いに起因する変形メカニズムについて検討を加える．最後に，ナノ結晶の内部構造変化が引き起こす力学的な異方性の発現機構について検討する．

4.2　解析モデルの作成

実験的に得られるナノ多結晶体の構造は，創成のプロセスに強く依存することが知られている．例えば，GC (gas condensation) 法により作成されたナノ多結晶体は，MA (mechanical alloying) 法で作成されたものに比べて粒界部に多くの空隙を有することが知られている．いくつかの研究では，実際の創成プロセスを模擬した焼結[51]や融解[75]のシミュレーションにより，ナノ多結晶体の原子モデルの生成が行なわれている．このようなシミュレーションでは粒界領域に空隙ができたり，粒内に欠陥が生じる．しかしながら，準安定構造を出発点とした計算は，シミュレーション時間が現実の時間スケールに比べて短いことから，必ずしも現実系を忠実に模擬しているとはいえず，また，多様な構造を含むモデルを用いた解析は，現象の理解をより難しくする．そこで，本論文では，理想的なナノ多結晶体モデルを用いることとし，Voronoi 分割により結晶粒の形状を決定する方法を採用する．この作成法は非晶質体に分布している結晶核形成サイトからの結晶成長する一つのモデルと解釈できる．また，初期状態において，偏った内部応力が発生しないこと，目標粒径を得やすいことなどの利点が挙げられる．以下に Voronoi 分割を用いた作成法を示す．

一辺が l_x, l_y, l_z の直方体を基本セルとし，周期境界条件を仮定する．x, y, z 軸を直方体の辺と一致するようにとり，基本セルを図 4.1に示すように，x, y, z 軸の方向にそれぞれ n_x，n_y, n_z，合計，$n_{\mathrm{G}} = n_x n_y n_z$ の領域に分割する．さらに，分割した各領域内に一辺が e_x, e_y, e_z の直方体の領域（図 4.1の点線で囲まれた領域）を作り，各分割した領域の中心

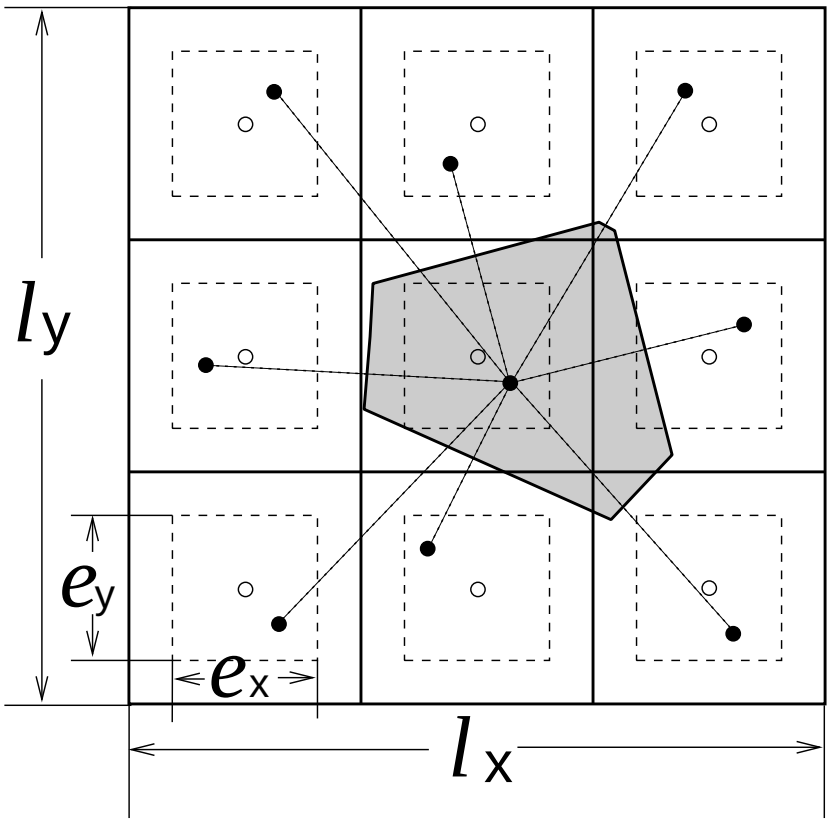


Fig. 4.1 Shape of crystal grain by using a Voronoi construction in the case of two dimension

点（図 4.1の白丸）を，一辺が e_x, e_y, e_z の直方体の領域内で無作為に動かした点（図 4.1の黒丸）を各結晶粒の代表点とする．ここで，e と l の比が 0.25 から 0.5 となるようにすれば，粒径分布が，通常の多結晶体が示す対数分布に近づく[47]．これらの代表点を用いて基本セルを Voronoi 分割することにより個々の結晶粒が占める空間を決定する．この空間に結晶粒ごとに異なるランダムな配向を持つ Al の fcc 基本格子を配置する．粒界近傍では，原子間距離が極端に小さい原子対が現われ，不都合が生じる．そこで原子間距離が，fcc の第 1 隣接原子間距離の 0.7 倍未満の原子対のうち，一つの原子を取り除く操作を行なう．ここでは，一辺を約 21〜22 nm とする基本セルを用いて，結晶粒 n_{G} が，48, 125，216 の三つのモデルを考え，それぞれ，Model 1，Model 2，Model 3 とする．ここで，(n_x, n_y, n_z) をそれぞれ，$(4,4,3)$, $(5,5,5)$, $(6,6,6)$ とする．系の全原子数はそれぞれ，551,011，595,200，583,730 である．

分子動力学法を用い Parrinello-Rahman の圧力制御を用いて，基本セルの座標軸の法線方向の圧力を 0GPa と制御する．このとき，せん断方向の変形は考慮しない．速度スケーリング法で温度を一定 (300K) に保つ条件下で 50ps の緩和計算を行なう．1 時間増分は 2fs とする．以上の要領で，平均粒径の異なる三つのモデルに対し，二つの異なる原子間

ポテンシャル EAM-M と EMT-J を用い，表 4.1に示す試料 1A から試料 3B までの 6 個の試料を作成する．

Table 4.1　Specimens of nanopolycrystal

Specimen	Model	Interatomic potential
Specimen 1A	Model 1	EAM-M
Specimen 1B	Model 1	EMT-J
Specimen 2A	Model 2	EAM-M
Specimen 2B	Model 2	EMT-J
Specimen 3A	Model 3	EAM-M
Specimen 3B	Model 3	EMT-J

4.3　解析条件

【単軸引張解析：条件 I 〜 条件 III】

基本セルの引張方向（z 方向）の一辺の長さ（緩和計算後の引張変形解析の初期に l_z^0）の増分 Δl_z を，ひずみ増分 $\Delta\varepsilon$ に対応する量 $\Delta l_z = l_z^0 \Delta\varepsilon$ だけ変化させ，固定し，320fs 緩和するという一連の操作を繰返し，単軸引張解析を行なう．ここでは，表 4.2に示す三つの場合について検討し，以後それぞれ，条件 I, II, III と呼ぶ．なお，緩和中の温度は速度スケーリング法により 300K に制御し，Parrinello-Rahman の方法[96]により引張軸と垂直な方向の法線応力成分 σ_{xx}, σ_{yy} が零となるように一辺の長さを制御する．

Table 4.2　Condition of tensile load

	increment of strain $\Delta\varepsilon$	strain rate 1/s
Condition I	4×10^{-3}	1.250×10^{10}
Condition II	1×10^{-3}	3.125×10^{9}
Condition III	4×10^{-4}	1.250×10^{9}

【繰返し負荷除荷変形解析：問題 Ⓐ】

図 4.2(a) に示すように，それぞれ z 方向に引張変形を与える．その後，引張りひずみが 0.1 に達したとき，ひずみ増分の符号を反対にし，z 方向応力が零になるまで除荷を行なう．これを 1 プロセスとする．除荷後，約 10ps 緩和計算を行ない，緩和後の原子配置を初期状態として，2 回目のプロセスを実行する．ここでは，3 プロセス実行する．変形は単軸引張解析を同様な方法で実施し，初期の基本セルの一辺の長さに対し，ひずみ増分を

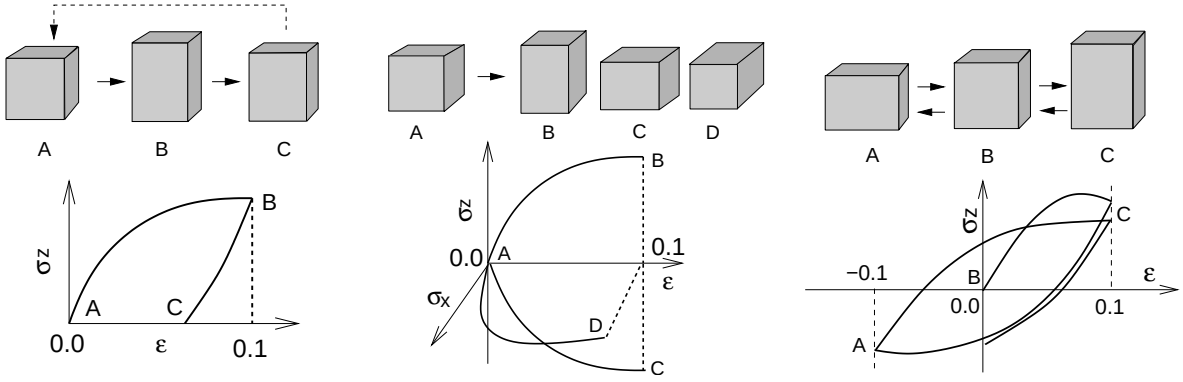
$\Delta\varepsilon$=1×10^{-3} とする．ひずみ速度は条件 II と同じ $3.125 \times 10^9$1/s とし，温度は 300K 一定，荷重方向に垂直な方向の法線応力成分 σ_{xx}, σ_{yy} が零となるように制御する．

【予ひずみを与えた後の変形解析：問題 Ⓑ】

負荷除荷変形 1 プロセス後の z 方向に予ひずみを受けた試料 1A, 1B と予ひずみを受けていない試料 1A, 1B の四つのモデルに対して，z 方向引張り，x 方向引張り，z 方向圧縮変形をひずみ 0.1 まで行なう．ひずみ速度は条件 II と同じ $3.125 \times 10^9$1/s とし，温度は 300K 一定，荷重方向に垂直な方向の法線応力成分 σ_{xx}, σ_{yy} が零となるように制御する．

【繰返し変形解析：問題 Ⓒ】

試料 1A, 1B に対して，z 方向引張変形を与え，その後，ひずみが 0.1 に達したとき，ひずみ増分の方向を逆転させて圧縮変形を行なう．z 方向ひずみが –0.1 に達すると，再度ひずみ増分の符号を逆転して引張変形を行なう．ひずみ速度は条件 II と同じ $3.125 \times 10^9$1/s とし，温度は 300K 一定，荷重方向に垂直な方向の法線応力成分 σ_{xx}, σ_{yy} が零となるように制御する．



(a) Problem Ⓐ (b) Problem Ⓑ (c) Problem Ⓒ

Fig. 4.2 Deformation process

4.4 解析モデルの特性評価

緩和計算後の試料の原子配置を図 4.3に示す．ここで，各原子構造の識別には CNA 法を用い，fcc 構造（淡いグレー），hcp 構造（濃いグレー）を識別し，その他の構造を欠陥構造（中間の濃さのグレー）に分類する．

表 4.3に緩和後の平均セル長，平均粒径 ($d_G = (V/n_G)^{1/3}$)，欠陥原子の割合 f_{GB}（ここでは，fcc 構造以外の原子の割合とし，hcp 構造を含む），hcp 構造となる原子の割合 f_{hcp} を

示す．また併せて，座標軸方向の縦弾性係数 E_i と各試料内の結晶領域の弾性係数 E_i^{C} と欠陥領域の弾性係数 E_i^{D} を示す．ここで，$i = x, y, z$ である．E_i は，式 (2.51) において個々の原子の占有体積が場所によらず一定とみなせる場合, 欠陥原子の割合 f_{GB}, E_i^{C}, E_i^{D} を用いて次式で表される．

$$E_i = (1 - f_{\mathrm{GB}})E_i^{\mathrm{C}} + f_{\mathrm{GB}}E_i^{\mathrm{D}} \qquad (i = x, y, z) \tag{4.1}$$

構造特性

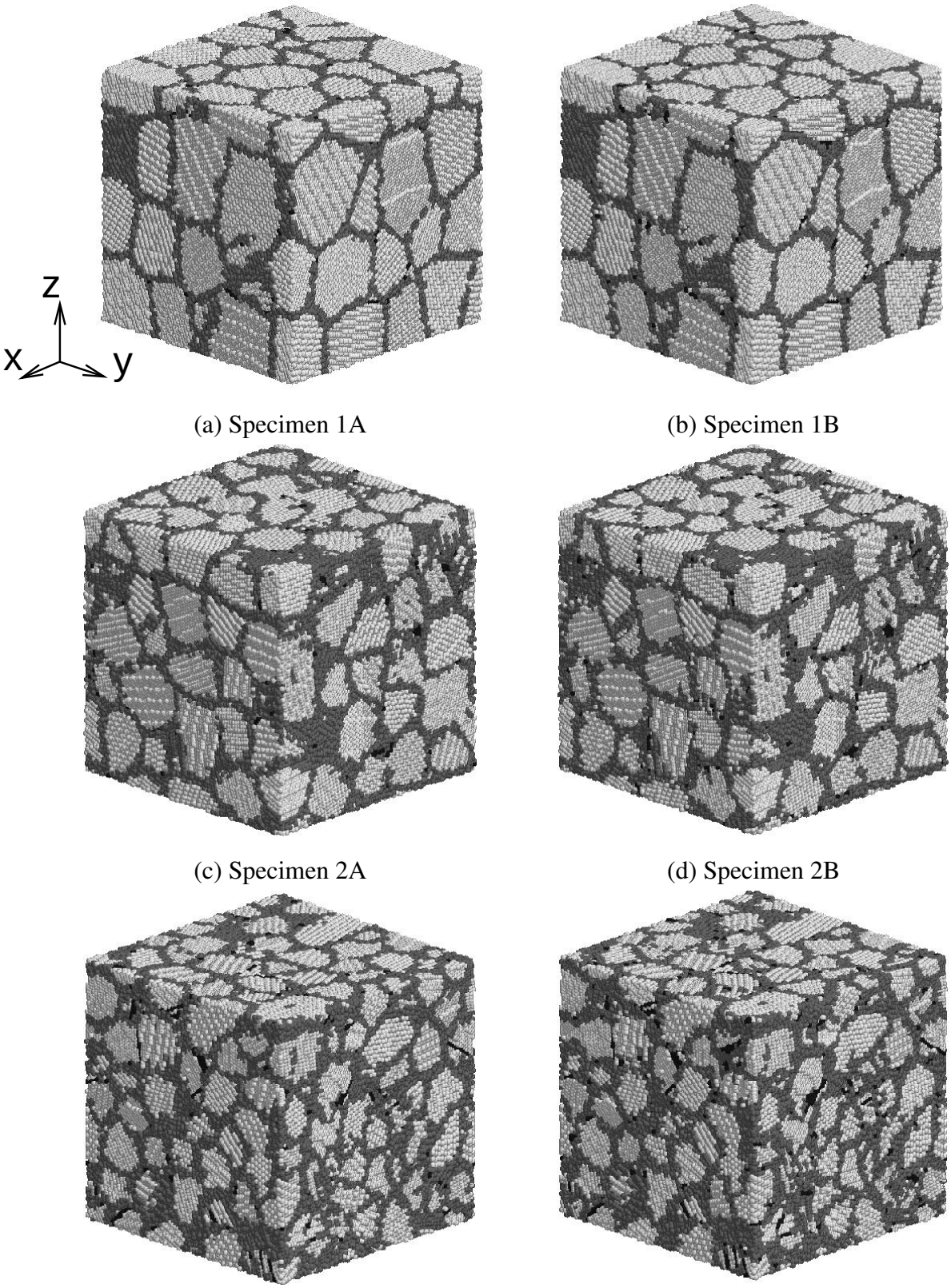
図 4.3の構造を調べた結果，作成したすべての試料において，粒内転位や大きな空孔などの欠陥は存在しない**．しかしながら，平均粒径の小さな試料 3A, 3B では，粒内に hcp 構造よりなる面欠陥が多数存在していることが確認できる．また，緩和計算中に大きな粒成長や粒界移動なども起きていないことから，異なる原子間相互作用 EAM-M, EMT-J を用いた試料間で初期結晶粒形状はほぼ同一とみなすことができる．

Table 4.3　Properties of relaxed models

Specimen	1A	2A	3A	1B	2B	3B
Mean cell length l, Å	211	216	215	209	215	213
Mean grain size d_{G}, nm	5.8	4.3	3.6	5.8	4.3	3.6
Pro. of defect atoms f_{GB}	0.312	0.407	0.486	0.329	0.436	0.515
Pro. of hcp atoms f_{hcp}	0.004	0.008	0.016	0.008	0.016	0.026
Elastic modulus E_x, GPa	74.1	72.4	71.7	71.5	67.1	67.0
$(E_x^{\mathrm{C}}, E_x^{\mathrm{D}})$	(75.3, 71.5)	(74.0, 70.0)	(74.0, 69.3)	(73.2, 68.1)	(68.4, 65.3)	(68.5, 65.6)
Elastic modulus E_y, GPa	74.5	73.8	73.2	72.8	71.0	71.2
$(E_y^{\mathrm{C}}, E_y^{\mathrm{D}})$	(75.6, 71.9)	(75.5, 71.3)	(75.6, 70.6)	(74.6, 69.2)	(73.3, 67.9)	(74.2, 68.4)
Elastic modulus E_z, GPa	74.2	74.0	73.0	71.8	71.3	70.2
$(E_z^{\mathrm{C}}, E_z^{\mathrm{D}})$	(75.3, 71.7)	(75.7, 71.5)	(75.2, 70.6)	(73.4, 68.6)	(73.8, 68.1)	(72.7, 67.8)

表 4.3から，平均結晶粒径が小さくなるほど，欠陥原子の割合が増加しており，試料 3A, 3B では全原子の約半分が欠陥構造，すなわち粒界や粒界の会合部となっている．また，同じ結晶粒径で，原子間相互作用の違いによる試料 A, B による欠陥原子の体積分率の差は小さいが，EMT-J により原子間相互作用する試料 B の方が，EAM-M により相互作用する試料 A に比べて欠陥原子の数を多く含み，同様に積層欠陥エネルギーを過小評価する EMT-J により相互作用する試料 1B, 2B, 3B の方が試料 1A, 2A, 3A に比べて hcp 構造原子を多く含むことが確認できる．

** 図 4.3(a), (b) の yz 面の左上方などに存在する大きな欠陥原子の集合は，粒界面である．



(a) Specimen 1A (b) Specimen 1B

(c) Specimen 2A (d) Specimen 2B

(e) Specimen 3A (f) Specimen 3B

Fig. 4.3 Atomic configuration obtained by relaxation computation

原子体積とサイトポテンシャルエネルギー

図 4.4に，各試料の結晶原子と欠陥原子に対する平均原子体積と平均サイトポテンシャルエネルギーの関係を示す．原子体積は Voronoi 分割により得られる空間の体積とする．結晶の値については添字 C を，欠陥の値については添字 D をつける．それぞれは，300K の完全結晶の値により無次元化している．図より，各試料に含まれる fcc 構造と判断された原子は，完全結晶の値とよく一致している．エネルギーが少し高く評価されているのは，粒界近傍の結晶原子の寄与によるものと考えられる．欠陥と判断された原子の平均サイトポテンシャルエネルギーは，多少の粒径依存性を示しているものの，原子間相互作用の違いによらず，ほとんど同じ値を示していることが確認できる．しかしながら，欠陥原子の平均原子体積は，EMT-J を用いる場合に比べて，EAM-M を用いる場合の方が大きく評価される傾向があることがわかる．

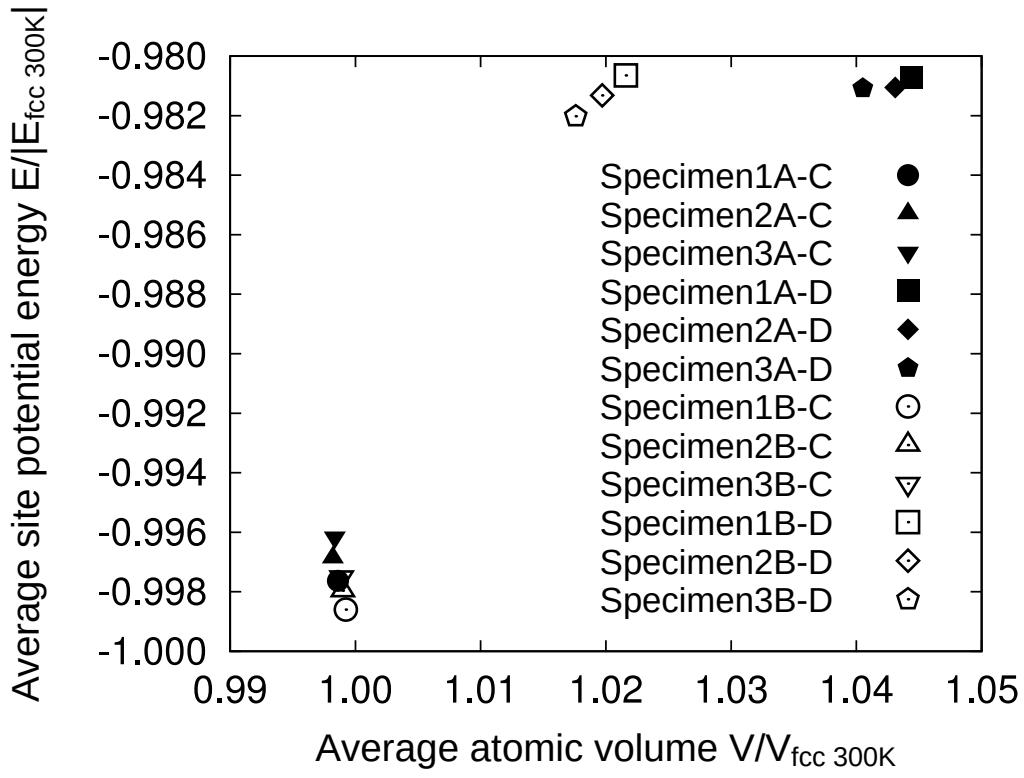
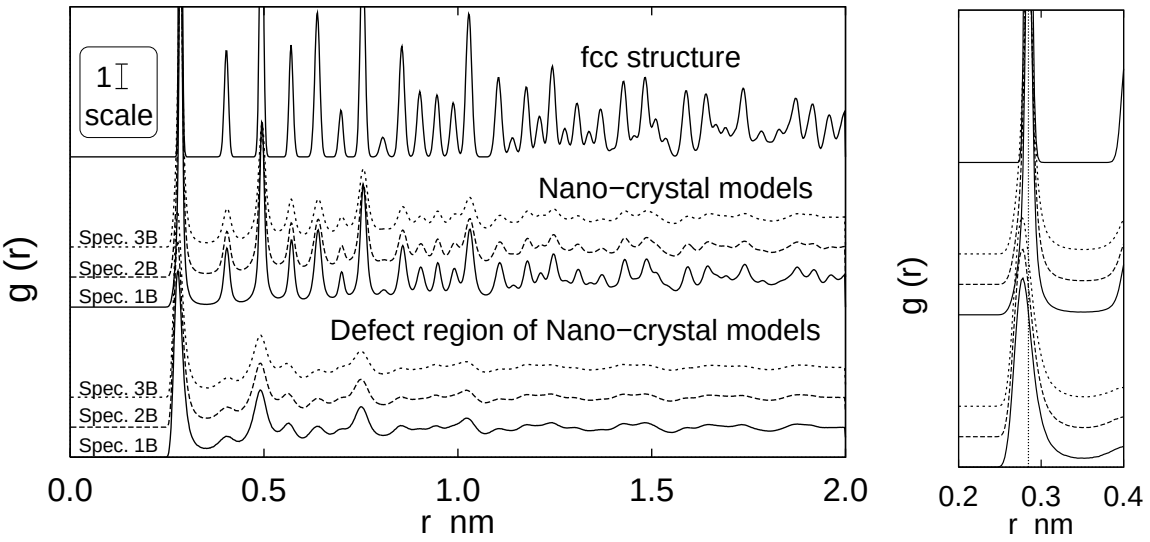


Fig. 4.4　Relation between average site potential energy and average atomic volume of specimens, which are normalized by the values of single fcc structure at 300K.

動径分布関数

図 4.5(a) に試料 1B, 2B, 3B（それぞれ 300K）の全体と欠陥（粒界）領域に対する動径分布関数を示す．比較のため fcc 単結晶 (300K) も併せて示す．1nm 程度までは fcc 単結晶と同様な分布を示すが，遠方になるにつれてなだらかな形状となり，特に粒径が小さいほどその傾向は顕著である．また粒界領域の分布では，第 2 ピークが非常に小さくなり，図 4.5(b) より第 1 ピークの位置が fcc 構造の最隣接距離よりも小さくなる傾向がある．

また，第 1 ピークと第 2 ピークの間の動径分布関数の値は，完全結晶では零を示し，第 1 隣接原子と第 2 隣接原子の間に原子は存在しないが，ナノ多結晶体モデルでは零とはならない．このことは，第 1 ピークと第 2 ピークの間の位置にも原子は存在することを意味している．このような傾向は非晶質構造に見られる[134]．また，約 0.8nm 以降から遠方になるにつれてなだらかな形状となる．この 0.8nm という値は，次節で述べる粒界面厚さの値とよく対応している．



(a) 0~2 nm (b) 0.2~0.4 nm

Fig. 4.5 Radial distribution function of the initial configuration of the analyzed models and fcc structure at 300K

力学特性

表 4.3により，個々の試料で各座標軸方向の縦弾性係数は方向によらず，ほぼ同一の値とみなすことができ，また，ここには示していないが弾性テンソルの成分 C_{ijkl} もほぼ等方性を有していると考えられるので，全ての試料は巨視的等方性を有していると考えることができる．粒界領域の平均弾性係数 E_i^{D} は，結晶領域の平均弾性係数 E_i^{C} に比べて，小さいことがわかる．

巨視的弾性係数との比較

各試料の E_x, E_y, E_z の値を第 3 章で求めた Voigt 平均と Reuss 平均により求めた巨視的弾性係数 $E^{\mathrm{V}}, E^{\mathrm{R}}$ と比較する．ここで，表 4.3に示す各試料の縦弾性係数は 300K における値のため，巨視的弾性係数も 300K での平衡状態における fccAl 単結晶の三つの独立な弾性定数を用いて評価する．それぞれ，EAM-M, EMT-J に対して，$E^{\mathrm{V}}_{300\mathrm{K}}$ は 74.0GPa, 72.9GPa であり，$E^{\mathrm{R}}_{300\mathrm{K}}$ は 73.3GPa, 51.9GPa である．このことから，各試料の縦弾性係数は，Voigt 平均に近い値を示していることが確認できる．

一方，Born の弾性定数テンソルの評価は，各原子回りの均一な微小変位こう配を仮定したことと等価で，Voigt 平均で仮定しているひずみ一定条件での平均特性に対応すると考えられる．理想的なモデルでは，理論的には各試料の弾性係数の評価値は Voigt 平均 E^{V} と等しくなると考えられる．試料 1A, 試料 1B の弾性係数は $E^{\mathrm{V}}_{300\mathrm{K}}$ にほぼ等しい値となっており，粒径が小さくなるほど弾性係数は $E^{\mathrm{V}}_{300\mathrm{K}}$ よりも小さい値を示す．これは，ナノ多結晶体では粒界領域の体積効果が無視できず，粒界部分の弾性定数が結晶部分に比べて小さいため．粒径が小さいほどその粒界領域の体積効果が大きくなる結果と解釈できる．

4.5　粒界特性と力学特性の関係

本節では，粒界面厚さ，粒界方位差分布，粒界特性の方位差依存性について評価を行ない，引張変形時の粒界すべりと粒界性格の関係について検討を加える．

4.5.1　粒界の構造と特性

粒界面厚さ

図 4.6に，表 4.3の平均粒径 d_{G} と欠陥原子の割合 f_{GB} を，式 (2.107) に代入し，求めた平均粒界厚さ $\bar{b}_{\mathrm{GB}}$ と平均粒径 d_{G} との関係を示す．ここでは，Schiøtz らの Cu ナノ多結晶体モデル[66]，Swygenhoven らの Cu, および Ni ナノ多結晶体モデル[71]に対する結果も併せて示している．後二者の研究では，本研究と同様に Voronoi 分割により結晶粒の形状を決定する方法で解析モデルを作成し，CNA を用いて欠陥原子の割合を評価している．図 4.6より，平均粒界厚さは平均結晶粒径の大きさに顕著には依存せず，約 0.6nm から 0.8nm 程度であることが確認できる．このことは，図 4.5(b) に示す粒界領域の動径分布関数が約 0.8nm 程度からなだらかになる傾向とよく対応していることがわかる．実験的にも，式 (2.107) を用いて評価した粒界の幅と欠陥原子の体積比の関係はよく一致することが確認されている[167]．

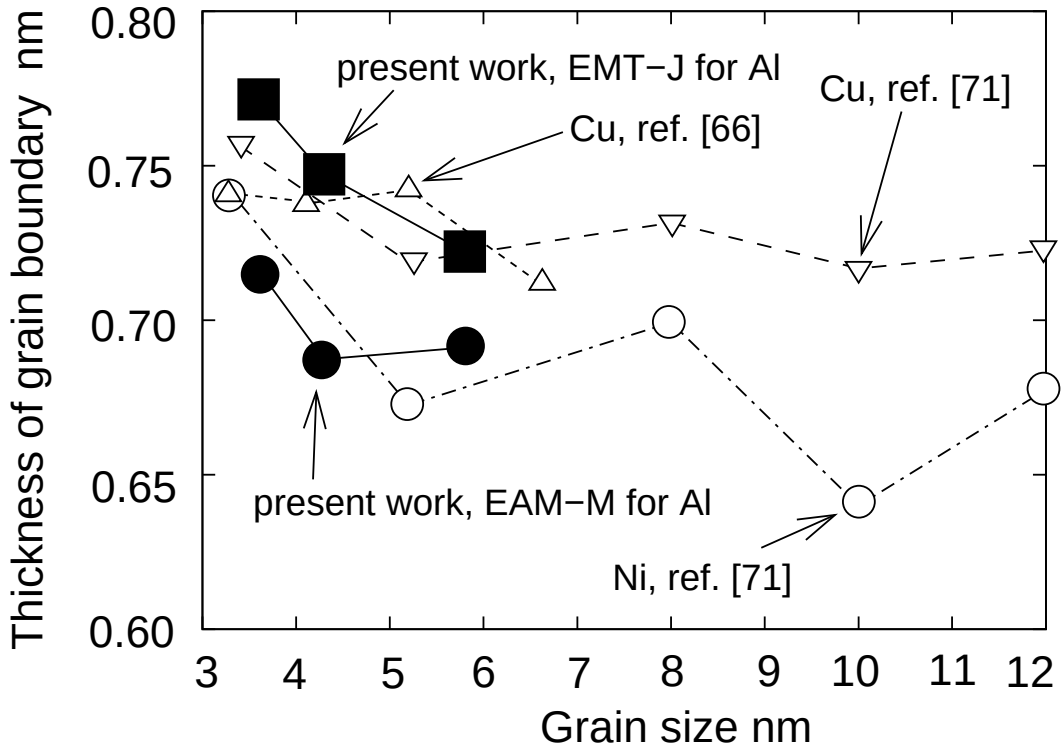


Fig. 4.6 Relation between average grain size and thickness of grain boundary of nanocrystal simulation models which is estimated by using equation (2.107)

粒界方位差分布

表 4.4に各試料に対して，CNA により欠陥と判断された 20 個以上の原子より構成される粒界の数を示す．同じ結晶粒径のモデルに対し，EAM-M と EMT-J で粒界数はほぼ一致していることから，初期構造の有意な差がないことがわかる．これらの各粒界の方位差を式 (2.112) を用いて求め，図 4.7に方位差分布を示す．比較のために，実際の構造とは無関係に一様乱数を用いて二つの単位ベクトルの組を逐次発生させて，それを一致させる回転行列から方位差を求める方法を繰返し，サンプルすることにより得られた方位差分布を併せて示している．これは，全く集合組織を取らないランダムな構造に対応する．粒界の数が少ない試料 1A, 1B では統計誤差が大きく，ばらつきが少しあるものの，いずれの試料も無作為抽出して生成されたモデルとみなすことができる．

Table 4.4 Number of grain boundaries which consist of over 20 atoms

Specimen	1A	2A	3A	1B	2B	3B
Number of g. b.	323	861	2099	325	863	2093

平均サイトポテンシャルエネルギー・平均比体積の方位差依存性

各試料について，20 個以上の原子より構成される粒界に対して，図 4.8(a) に平均サイトポテンシャルエネルギー $\bar{E}^{\mathrm{P}}_{\mathrm{GB}}$ と方位差 Θ，図 4.8(b) に平均比体積 $\bar{v}_{\mathrm{GB}}$ と方位差の関係を示す．ここで，サイトポテンシャルエネルギーは 300K における完全結晶の値により無次元化を行なっている．

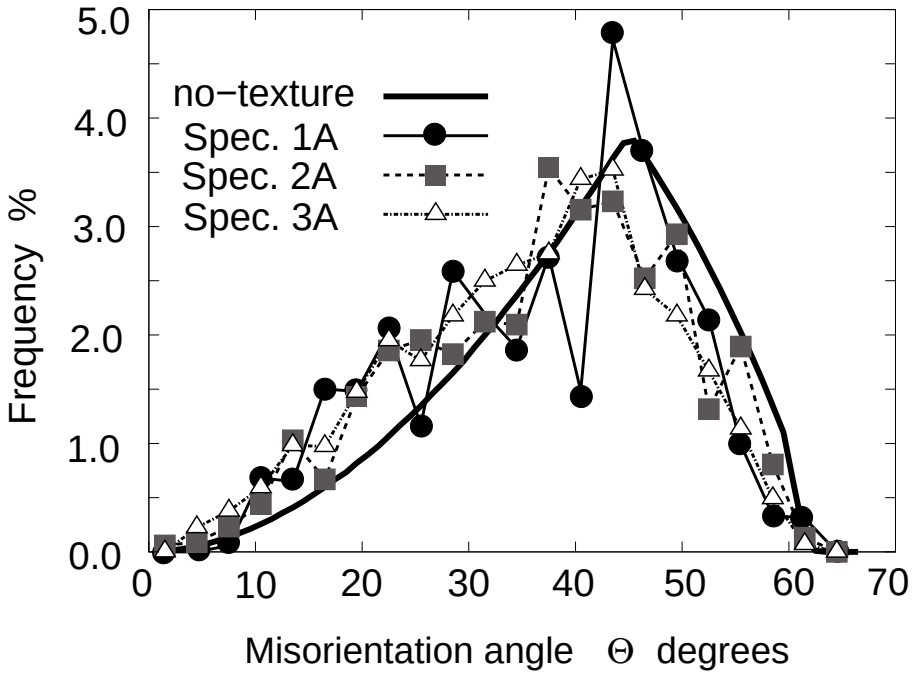
図 4.8(a) に示す粒界の平均比サイトポテンシャルエネルギーと方位差の関係は，各試料において，よい一致を示している．また，粒径依存性については，粒径が小さくなるほど，エネルギーが小さくなる傾向があるが，顕著な粒径依存性は見られないことがわかる．図 4.4でも確認できるように EAM-M は EMT-J に比べて平均比体積を大きく評価するが，この関係に対する方位差の依存性はほとんど見られず，図 4.8(b) の平均比体積と方位差の相対的な関係は同様な傾向を示す．また，平均比体積の粒径依存性については，サイトポテンシャルエネルギーと同様な結果を示す．

平均比サイトポテンシャルエネルギーと平均比体積は，方位差が 20° 未満ではともに角度の増加とともに増加する傾向を示すが，20° 以上では，一定値のまわりに，一定幅の範囲でばらつきが見られるが，角度にほとんど依存しないことが確認できる．

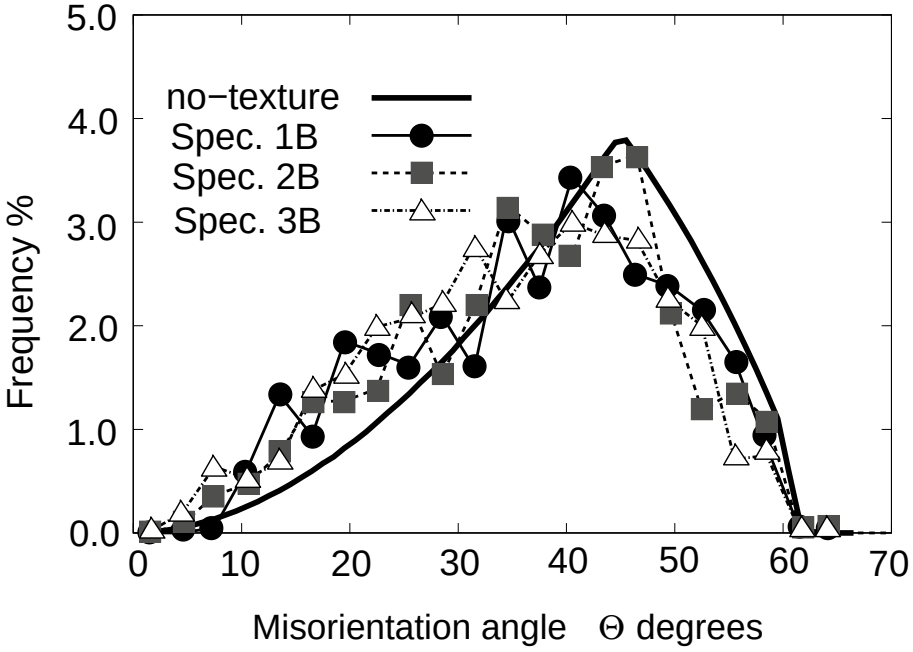
ナノ多結晶体中の小角粒界の構造

図 4.9に試料 1A において最小の粒界方位差を示す粒界の原子構造を示す．欠陥原子を濃いグレーで示しており，二つの中間濃度のグレーに階調をつけて各結晶粒 A, B の違いを示している．図 4.9(a) から界面部に島状の離散的に分布した欠陥が確認できる．図 4.9(b) は粒界面で切断し結晶粒 B を取り除いたものである．この図から，欠陥が粒界転位（線欠陥）であることが確認できる．

一般に，粒界方位差が 15° 未満の粒界は小角粒界，それ以上の方位差の粒界は大角粒界と分別できるとされ，方位差が小さいとき，粒界構造は刃状転位やらせん転位の適切な配置で表現されるが，約 15° 以上の粒界になると転位芯が近づきすぎこのような転位モデルでは表現できなくなるとされている．図 4.9の結果は，方位差の小さい粒界では転位の配置により表現できるという従来の知見と一致する．そして図 4.8の結果は，方位差が大きくなるにつれて粒界転位の密度が増し，20° 以上では，粒界転位モデルで表現できなくなることに対応していると解釈できる．このように，ナノ多結晶体においても粒界構造は通常の多結晶体で知られている小角粒界と大角粒界に大別でき，それらに本質的な構造の差があることがわかる．

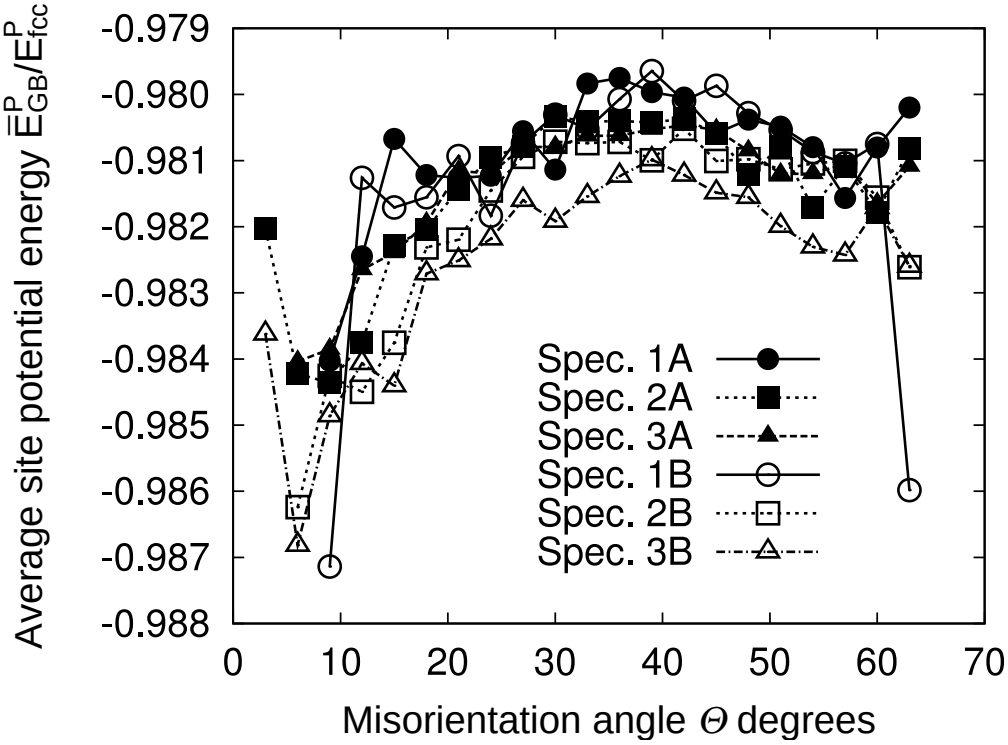


(a) EAM-M

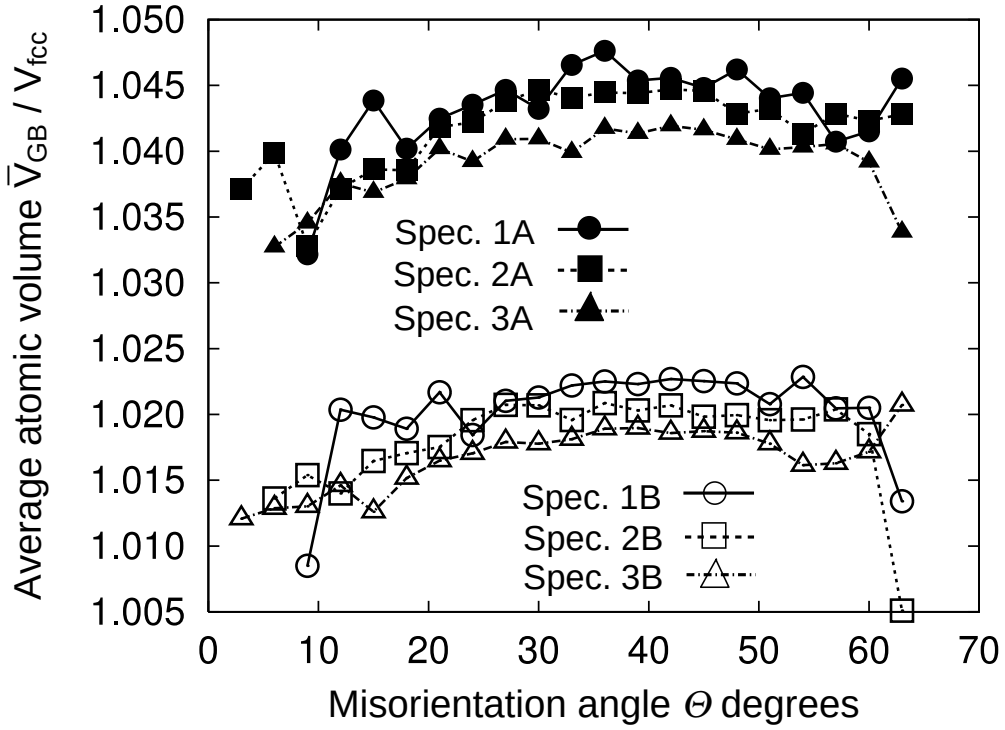


(b) EMT-J

Fig. 4.7 Grain boundary misorientation distributions of Model 1,2 and 3 in comparison with the ideal no-texture model



(a) average site potential energy in grain boundary



(b) average specific volume in grain boundary

Fig. 4.8　Dependence of average site potential energy in grain boundary and average specific volume of grain boundary on misorientation angle Θ

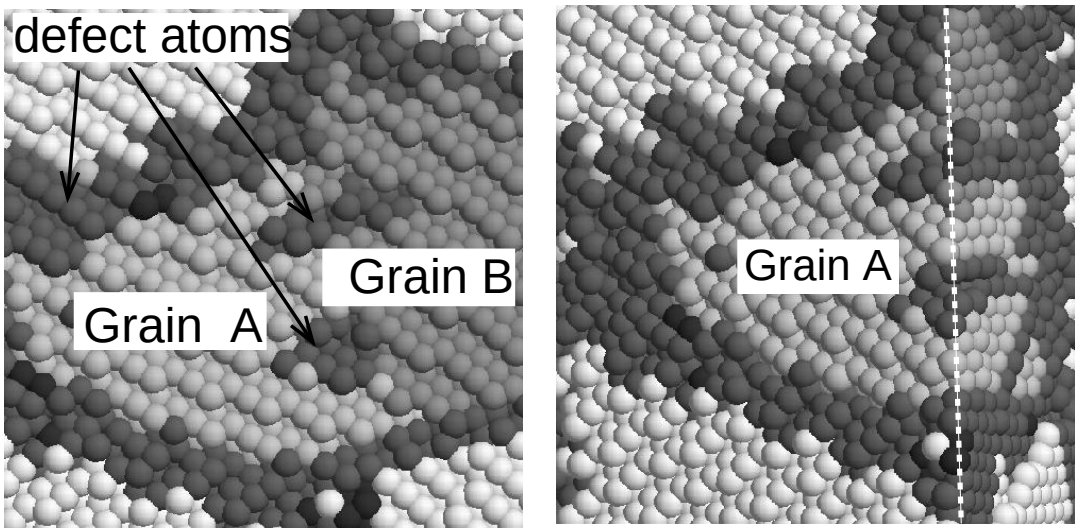
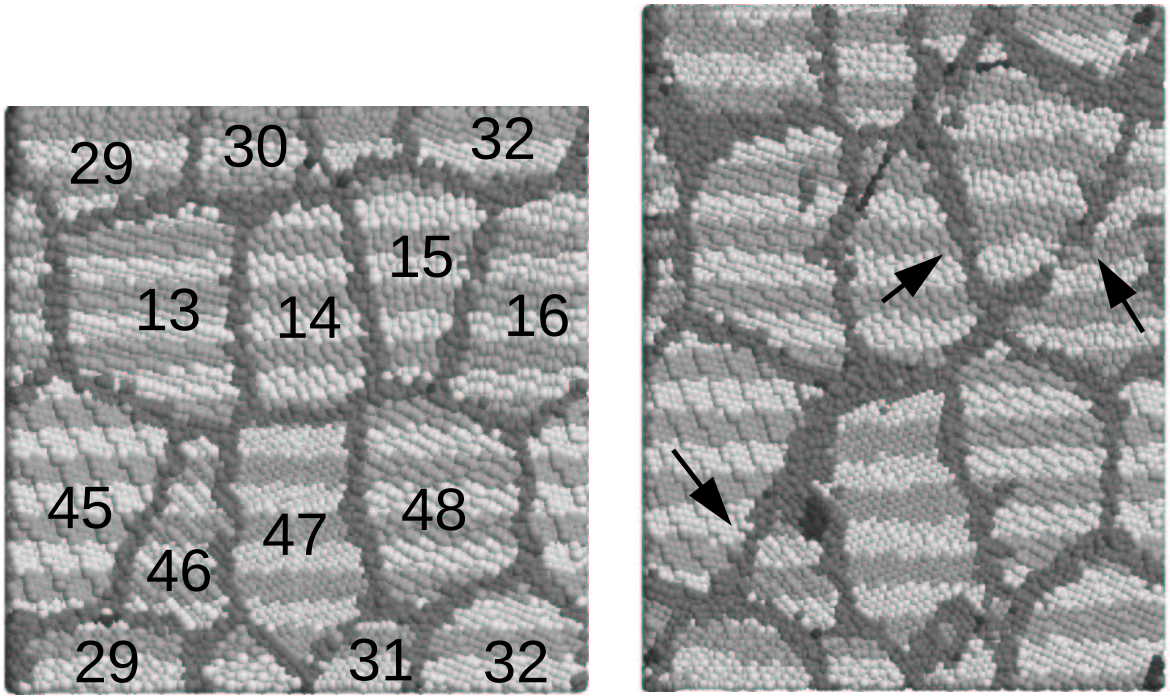


Fig. 4.9 Grain boundary structure of the minimum misorientation angle in specimen 1A. Θ is 7°.

4.5.2 引張変形時の粒界すべりと粒界性格

これまで検討してきた粒界性格（粒界エネルギー，比体積，方位差）と実際の粒界すべり変形機構の関連を調べる．ここでは，試料 1A を用い，解析条件 III を用いて引張変形解析を行なう．図 4.10は，試料 1A のある断面の変形前後（(a) は初期状態，(b) はひずみ 0.2）の原子配置を示す．ここで，各原子構造の識別には CNA 法を用い，図 4.3と同様に fcc 構造（淡いグレー），hcp 構造（濃いグレー）を識別し，その他の構造を欠陥構造（中間の濃さのグレー）に分類する．また，粒界近傍で生じるすべり変形を把握するために，fcc 構造に対しては，初期状態の座標を用いて横縞模様をつけている．図中の結晶粒内にある数字は以下の議論で参照するための結晶粒の番号であり，たとえば，結晶粒 15 と結晶粒 32 の間の粒界は粒界 15–32 のように表わすことにする．図 4.10(b) より，矢印で示した粒界 14–15, 粒界 15–16, 粒界 45–46 で顕著に縞模様のずれが認められている．

図 4.11は，前節の図 4.8に示したデータの中で，試料 1A のものを粒界平均サイトポテンシャルエネルギー $\bar{E}^{\mathrm{P}}_{\mathrm{GB}}$ と平均比体積 $\bar{v}_{\mathrm{GB}}$ との相関関係をプロットしたものである．図から，$\bar{E}^{\mathrm{P}}_{\mathrm{GB}}$ と $\bar{v}_{\mathrm{GB}}$ には正の相関があることがわかる．三角でプロットしたものは図 4.10に示す断面に現われている粒界を示す．ここで，各粒界の特性を整理するために，図 4.11を三つのグループにわける．まず，図 4.8の中から EAM-M により原子間相互作用する試料 1A, 2A, 3A のデータを取り出し，図 4.12のハッチングで示すように，20° 以上の大角粒界が示すサイトポテンシャルエネルギーと比体積は，それぞれ -5.225×10^{-19}J から -5.215×10^{-19}J の範囲と，1.040 から 1.048 の範囲に入っている．この上下界の値



(a)ε = 0.0　　(b)ε = 0.2

Fig. 4.10　Atomic arrangement colored by atomic structure of specimen 1A

を用いて図 4.11 のマップを三つのグループに領域分割する．グループ①はポテンシャルエネルギー，比体積ともに図 4.12で小角粒界の値を示すものであり，グループ③はそれぞれの値がともに大角粒界の値を超えるものである．その他の粒界をグループ②とする．図 4.10(a) に示した粒界のなかで，グループ① とグループ③ に含まれる粒界の番号を図 4.11に示す．

図 4.10の初期状態の粒界に対して，図 4.13(a) は各粒界の方位差の値が 20° 未満か 20° 以上かによる違いを示し，図 4.13(b) には，それぞれの粒界が図 4.11の領域のどのグループに属するかを模式的に示している．

図 4.10(b) で矢印で示した粒界すべりが起きている粒界 14–15, 粒界 45–46 は, 図 4.13(b) からわかるように，いずれも初期構造においは，粒界エネルギー，平均原子体積の大きな粒界に対応している．また粒界 15–16 でも著しい縞模様のずれが認められたが，これは初期状態の粒界 15–16 と比較すると，粒界の位置が移動していることより粒界すべりではなく，粒界移動によるものである．この粒界は図 4.13(a) より小角粒界であり，通常の多結晶体では小角粒界で必ずしも容易に起こるとは限らない粒界移動がナノ多結晶体で生じていることになる．また，逆に粒界 15–32, 粒界 45–48 は図 4.13より方位差が大きくグループ③ に非常に近いにもかかわらず，粒界すべりがほとんど見られていないが，これは

この粒界面の法線が引張軸にほぼ平行もしくは垂直で，粒界すべりに対する Schmid 因子が小さかったためであると考えられる．

以上の結果をまとめると，エネルギーレベルが高く，結晶に比べて比体積の大きい粒界において粒界すべりが起こりやすいことがわかる．

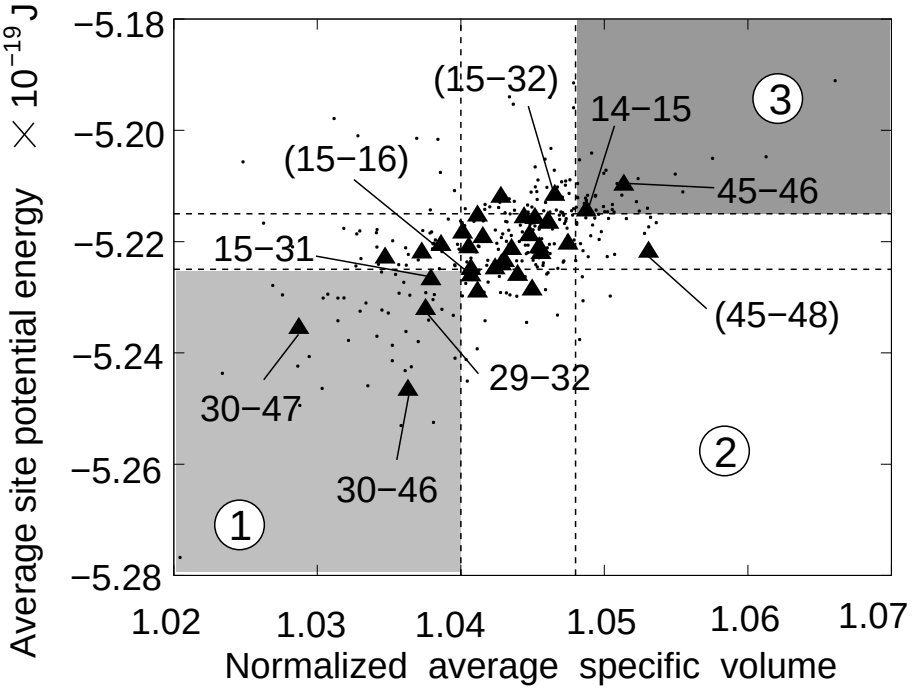
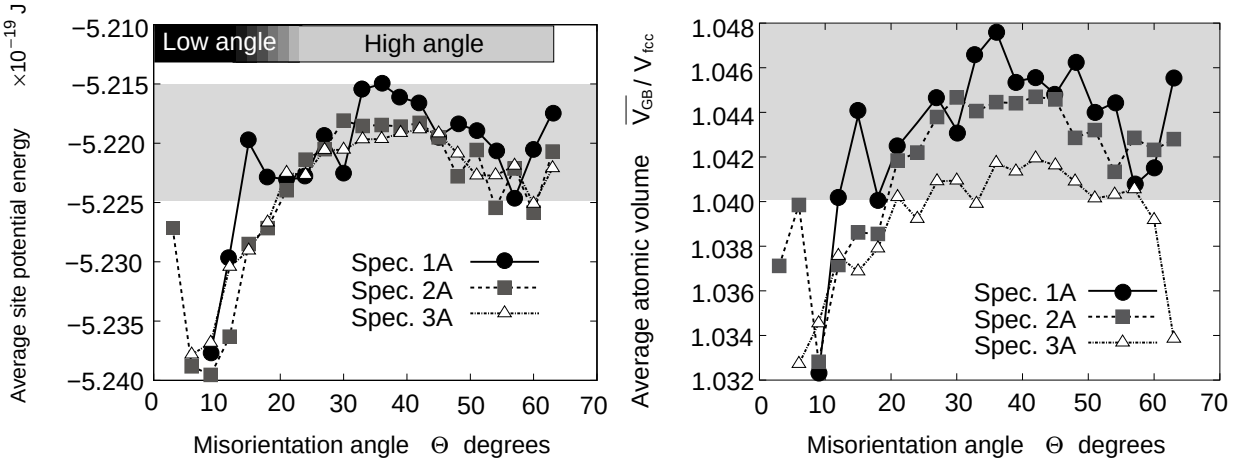
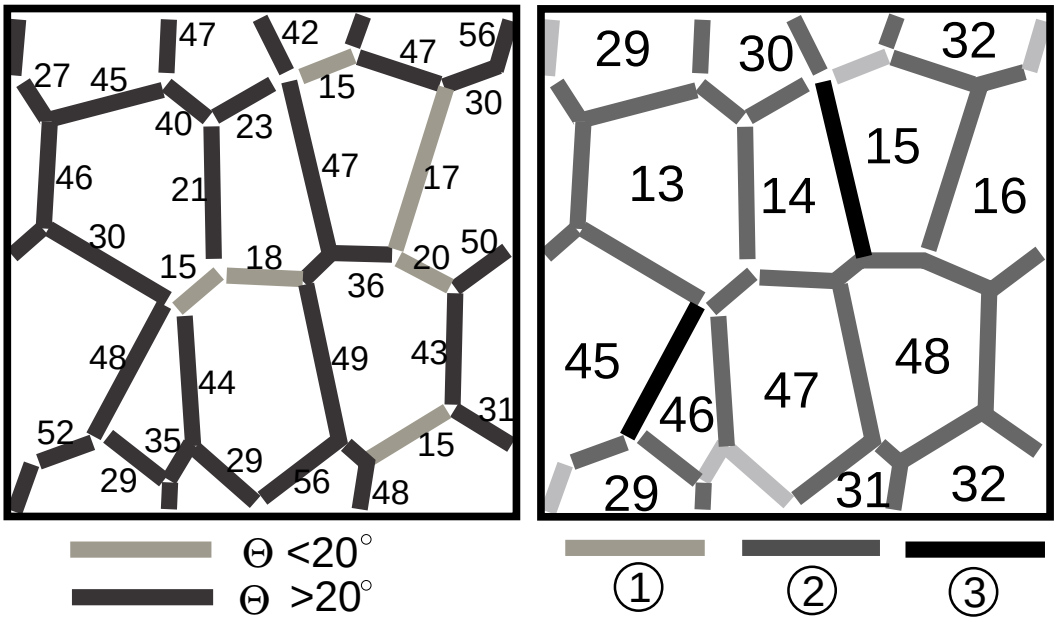


Fig. 4.11 Relation between grain boundary energy and specific volume of each grain boundary of specimen 1A



(a)average site potential energy (b) average specific volume

Fig. 4.12 Dependence of average site potential energy in grain boundary and average specific volume of grain boundary on misorientation angle Θ



(a) misorientation angle　　(b) grain boundary property

Fig. 4.13　Misorientation angle and grain boundary property in the cross section shown in Fig. 4.10

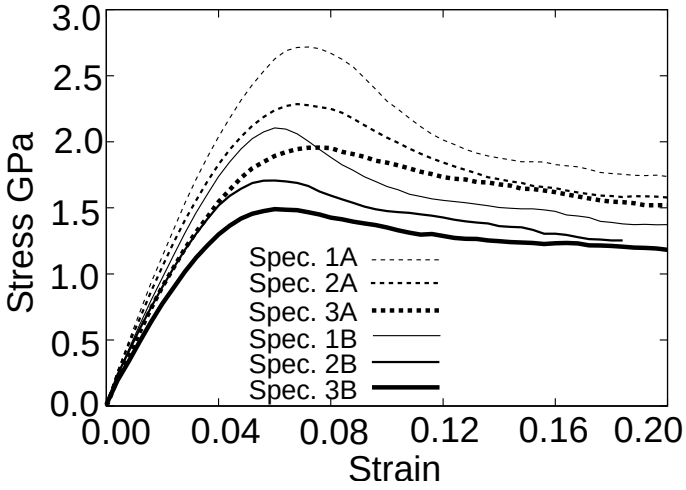
4.6　単軸引張変形による力学特性の粒径依存性と変形メカニズム

本節では，条件 I, II, III について，試料 1A から 3B に対する単軸引張解析を行ない，強度の粒径依存性，積層欠陥エネルギー差に起因する変形メカニズムの違いについて検討を加える．

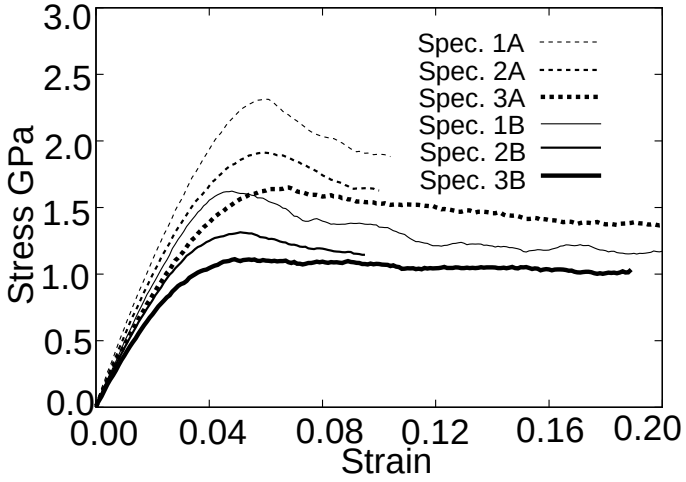
4.6.1　粒径と強さの関係

ひずみ速度・粒径依存性

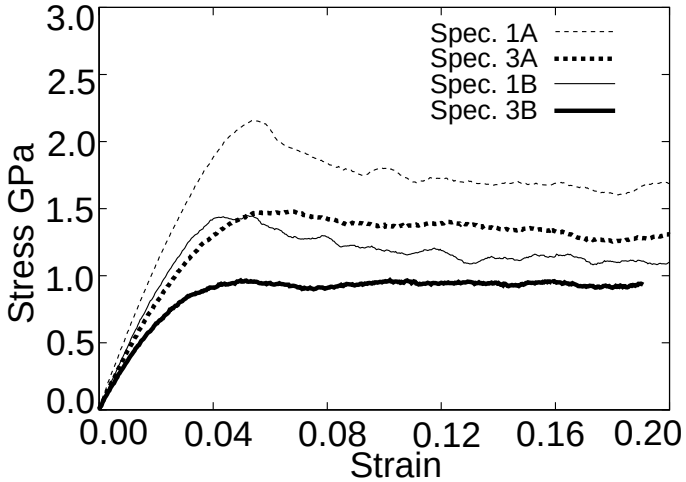
図 4.14に条件 I, II, III について各試料に対する応力–ひずみ曲線を示す．変形初期の弾性域の立上り部分では応力ひずみ曲線の傾きについて試料間の差は小さく，ほぼ表 4.3の値と一致する．一方，変形が進行するに従い傾きが減少することがわかる．また，この傾向は平均粒径が小さいほどより顕著であり，最高荷重点，流動応力も平均粒径が小さいほど小さくなることがわかる．また，ひずみ速度が小さいほど，最高荷重点，流動応力の値が小さくなり，平均粒径が大きいほど，また，ひずみ速度が大きいほど，最高荷重点後に解放される応力値が大きくなる．最高荷重点後，ほぼ一定の流動応力で変形が進行していることが確認できる．



(a) Condition I



(b) Condition II

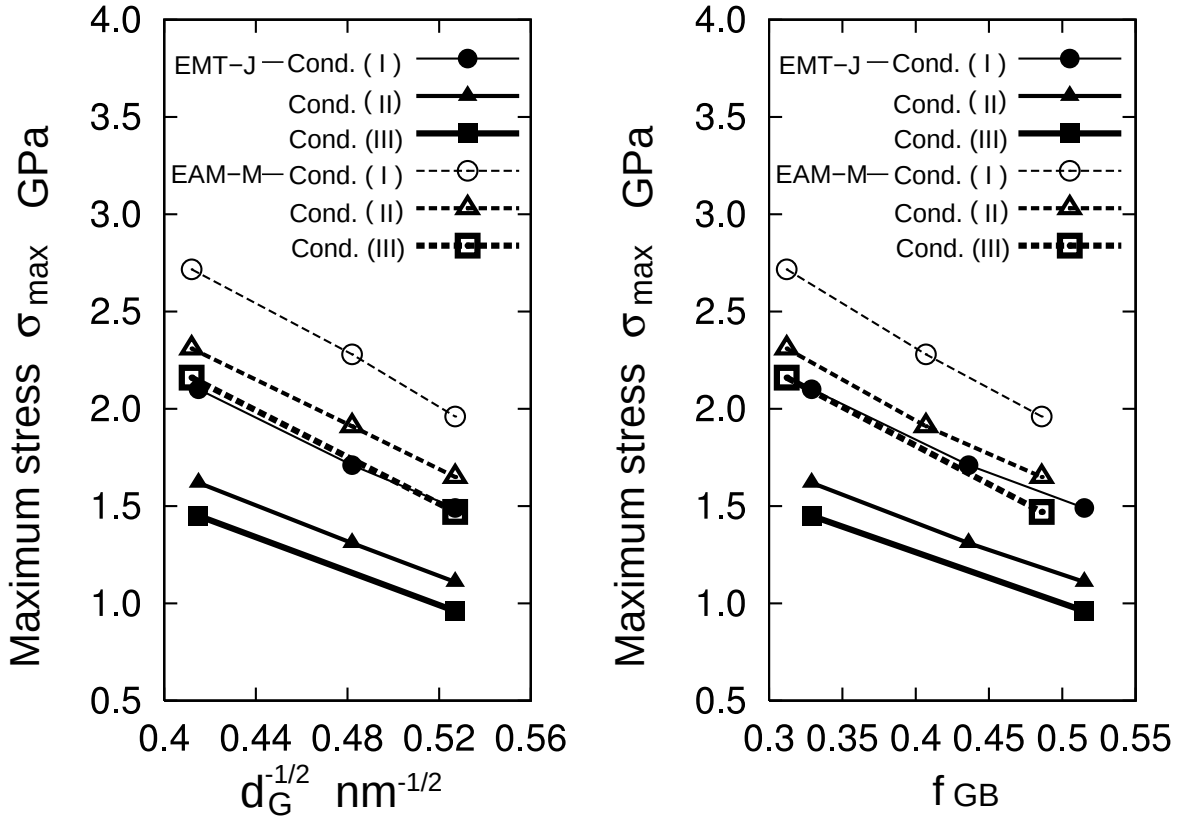


(c) Condition III

Fig. 4.14 Stress-strain curve for each specimen

強さと粒径の平方根の逆数，欠陥体積率の関係

図 4.15(a) に最高荷重点の応力値 $\sigma_{\max}$ と平均粒径 d_{G} の平方根の逆数 $d_{\mathrm{G}}^{-1/2}$ との関係を示す．Hall-Petch 則とは逆の傾向，すなわち，結晶粒の微細化に伴う軟化現象が見られ，$\sigma_{\max}$ と $d_{\mathrm{G}}^{-1/2}$ は，ほぼ線形関係にあることが確認できる．$\sigma_{\max}$ が $d_{\mathrm{G}}^{-1/2}$ の線形関数として減少する関係は，逆 Hall-Petch の関係と呼ばれ，実験でも多くの材料で粒径が 20nm 以下になると現われることが知られている[17),(15),(16)]．一方，図 4.15(b) は $\sigma_{\max}$ と初期状態における欠陥原子の割合 f_{GB} の関係を示している．図 4.15(b) は，図 4.15(a) と同様の右下がりの直線傾向を示す．



(a) $\sigma_{\max}$ versus $d_{\mathrm{G}}^{-1/2}$　　(b) $\sigma_{\max}$ versus f_{GB}

Fig. 4.15　Maximum stress as a function of (a) $\mathrm{d}^{-1/2}$ and (b) proportion of defect atoms

第 2 章の式 (2.106) を再掲する．

$$f_{\mathrm{GB}} = 1 - \left\{ 1 - \left(\frac{d_{\mathrm{G}}}{b_{\mathrm{GB}}} \right)^{-1} \right\}^{3} \tag{4.2}$$

上式から評価した，f_{GB} と $(d_{\mathrm{G}}/b_{\mathrm{GB}})^{-1/2}$ の関係を図 4.16に示す．ここで，b_{GB} は粒界の幅である．さらに，ここで考えている試料 1A から 3B までの f_{GB} に対応する点を矢印で

示している．f_{GB} と $(d_{\mathrm{G}}/b_{\mathrm{GB}})^{-1/2}$ が S 字状の曲線となるが，ここで扱った粒径の範囲ではほぼ線形関係とみなせることがわかる．

ナノ多結晶体に特有の逆 Hall-Petch の関係の物理的解釈についてはまだ決定的な定説がないが，平均粒径と欠陥領域の体積率の関係に着目して逆 Hall-Petch の関係を説明する試みもある[42),(41)]．ここでの結果は，$\sigma_{\max}$ と f_{GB} の線形関係，すなわち，粒界の体積効果による軟化が本質的であり，逆 Hall-Petch の関係は，f_{GB} と $(d_{\mathrm{G}}/b_{\mathrm{GB}})^{-1/2}$ の線形関係を通じてもたらされた見かけ上のものであるという仮説を支持するものとなっている．

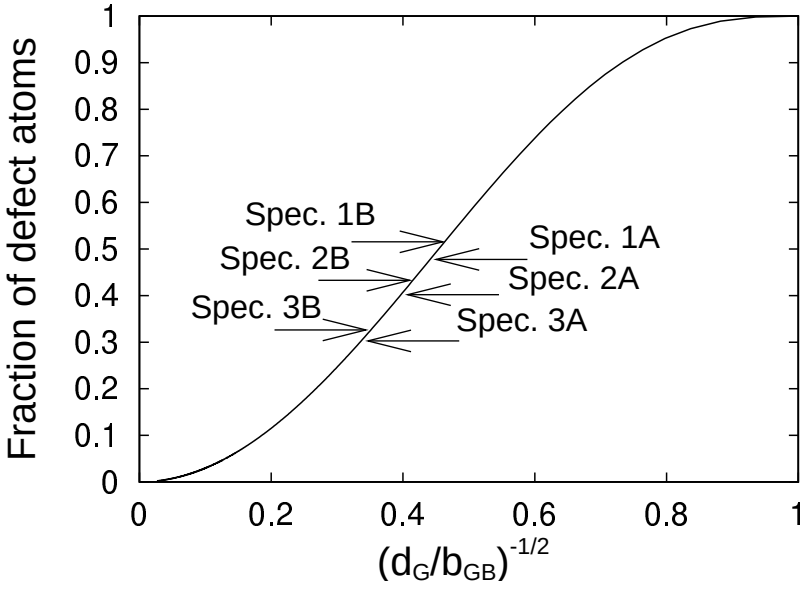


Fig. 4.16　Fraction of defect atoms as a function of $(d_{\mathrm{G}}/b_{\mathrm{GB}})^{-1/2}$

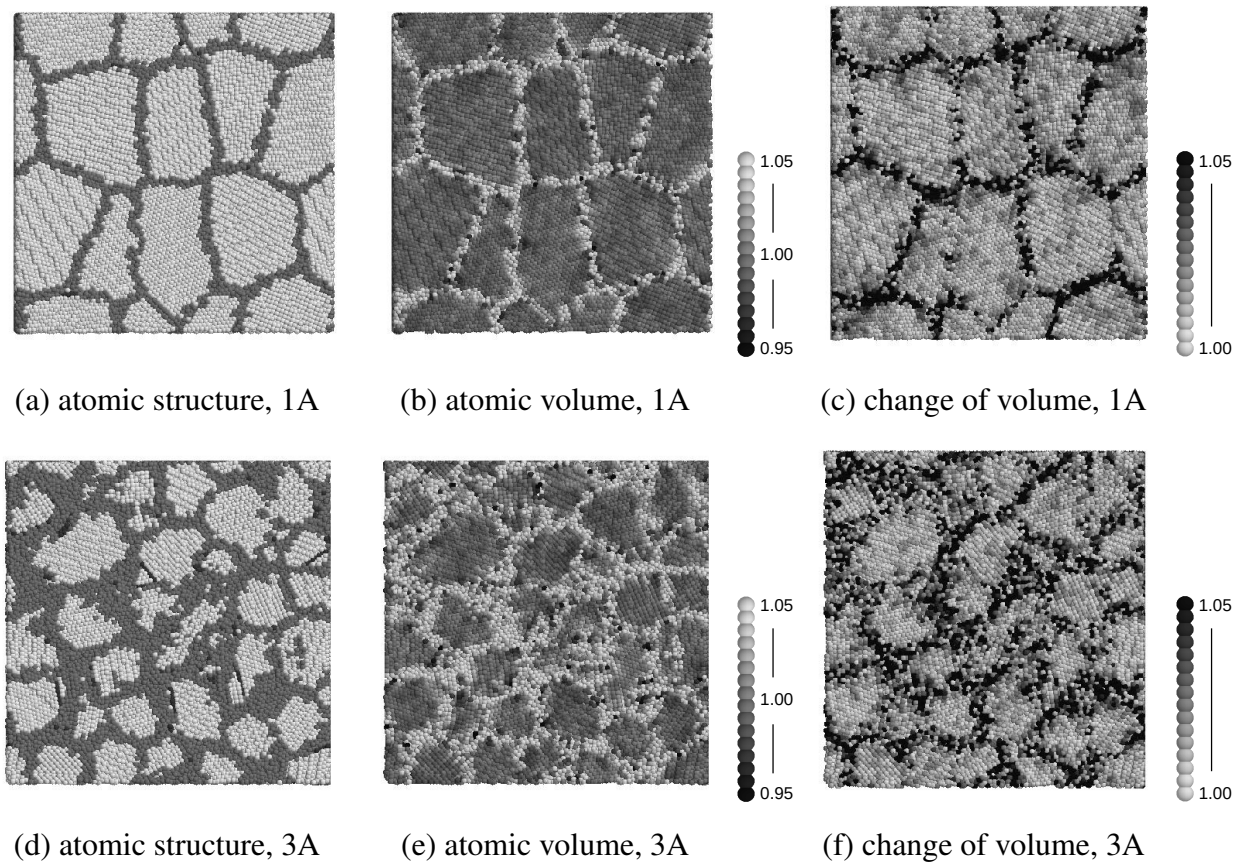
4.6.2　変形メカニズムと積層欠陥エネルギーの関係

変形初期段階の剛性の低下と非弾性変形

図 4.14から，ナノ多結晶の引張変形において応力–ひずみ曲線に非線形性が現われ，見かけの剛性が低下することがわかる．類似した立上り部分の非線形性は完全単結晶の引張解析時にも見られ，これはポテンシャルの非調和性に起因して現れる．しかしながら，本解析の応力値は単結晶の理想強度に比べて小さい．ここでは，そのメカニズムを検討する．

図 4.17に条件 III における試料 1A と 3A の引張軸と平行なある断面の，(a), (d) に初期状態における原子構造を示し，(b), (e) に初期状態における原子体積分布を示し，(c), (f) に初期構造からひずみ 0.04 間に変化した原子体積の絶対値の分布を示す．ここで，(a), (d)

の原子構造の識別には CNA を用いて，色の濃い原子の順に hcp 構造，欠陥構造，fcc 構造とする．(b), (e) の原子体積分布については，各原子に対して Voronoi 分割を行なうことで原子体積を求め，300K における fcc 完全結晶における原子体積を 1 として，0.95 から 1.05 までの範囲を色分けして示す．色が薄いほど大きな原子体積を示す．また，(c), (f) の原子体積の変化については，原子体積の変化率の絶対値に対して，5%の変化までを色分けする．濃い色の原子ほど変形後の体積変化が大きいことを示す．図より，試料 1A, 3A ともに，欠陥（粒界）と判断された領域の原子体積が大きいことが確認できる．また，粒界の中には fcc 結晶の原子体積よりも小さな体積を示す領域が存在することが確認できる．(c), (f) のひずみ 0.04 の引張変形を与えたときの原子体積変化より，原子体積が変化しているほとんどの領域が粒界領域であることがわかる．つまり，ひずみ一定の条件で基本セル全体に変形を加えるが，局所的な弾性定数が完全結晶よりも小さな粒界領域では，結晶領域よりも大きな変形をしていることになる．



(a) atomic structure, 1A　(b) atomic volume, 1A　(c) change of volume, 1A

(d) atomic structure, 3A　(e) atomic volume, 3A　(f) change of volume, 3A

Fig. 4.17　Atomic arrangement on a cross section of specimen 1A and 3A on condition III, colored by (a), (d)atomic structure, (b), (e)atomic volume and (c), (f)absolute value of density change in ε from 0.00 to 0.04

つぎに，最高荷重点までの変形機構を検討するために，試料 1A（条件 III）に対して，ひずみ 0.05 で，$\Delta\varepsilon$ の符号を反転させてシミュレーションを続けることにより除荷を行なう．応力–ひずみ曲線を原子配置とともに，図 4.18に示す．図 4.18中の (a) に示す初期断面の原子に対し，グレースケールで各原子の相当ひずみ量に応じた濃淡をつけたものを図 4.18中の (b), (c) に示す．ここで，濃いグレーの原子ほどひずみが大きく，その近傍で構造が乱れていることを示している．

図 4.18から除荷後に 0.006 程度の永久伸びが確認できる．また，除荷の過程で応力–ひずみ曲線はほぼ直線である．また，図 4.18(b), (c) から，大きな相当ひずみを示す原子が粒界領域に局在していることが確認でき，除荷後においても粒界領域で初期からの構造が変化していることから，永久伸びは粒界領域での非弾性変形によるものと考えることができる．この負荷レベルでは，後述するように hcp 原子の増加はまだ確認できず，転位の発

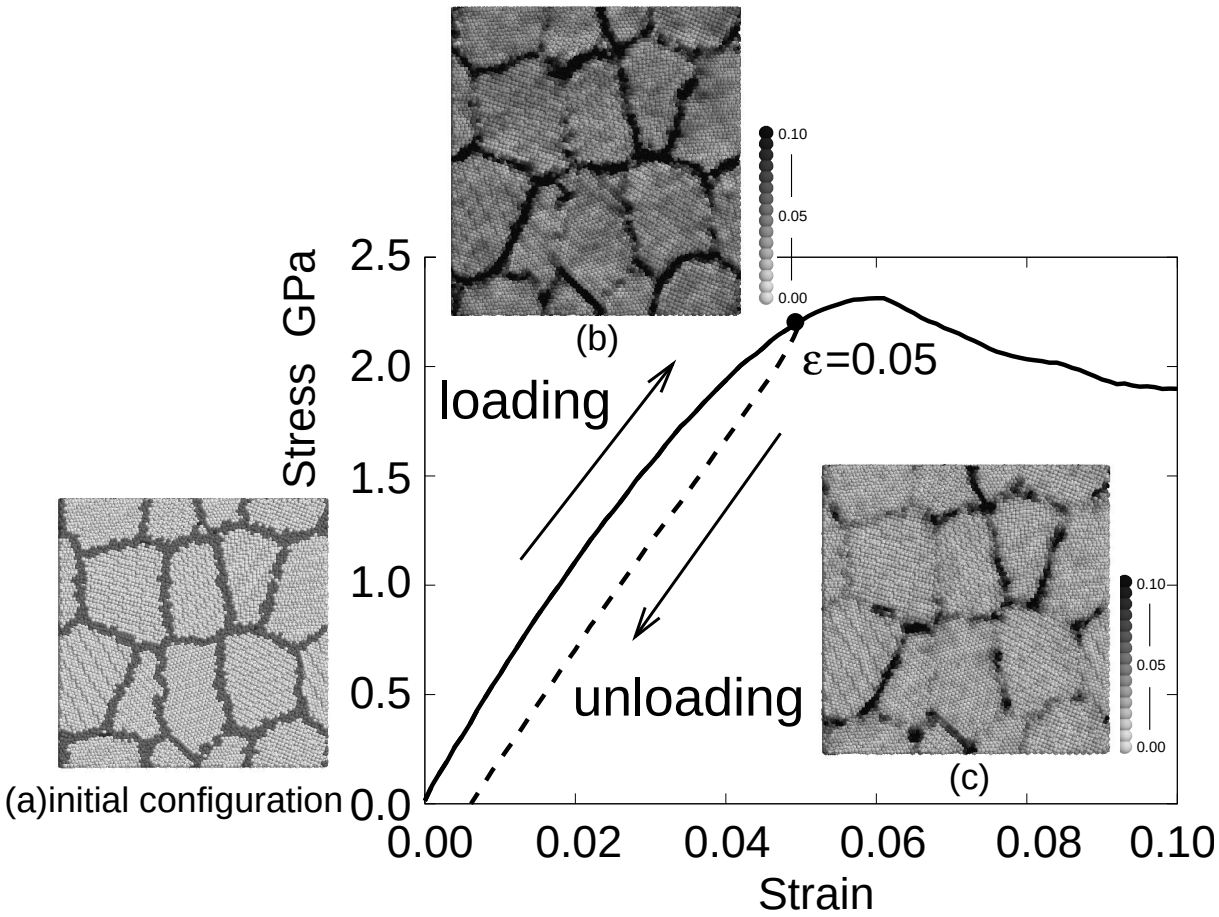


Fig. 4.18 Stress-strain curve in loading/unloading processes of Specimen 1A on Condition III and atomic configuration colored by atomic structure at (a)ε = 0.00 and equivalent strain at (b)ε = 0.05 and (c)after unloading

生する粒内の結晶すべりに必要な応力レベルよりも小さいことがわかる．つまり，粒内変形が起こる前に粒界領域で局所的な非弾性変形が起こり，見かけ上の弾性域で剛性が低下することがわかる．実際，この領域中での除荷シミュレーションの結果，永久ひずみが確認でき，非弾性変形が起きている．このことは，図 4.14で見られるように，粒界領域の割合が大きい，小粒径のモデルで見かけの剛性の低下が顕著であることを説明する．

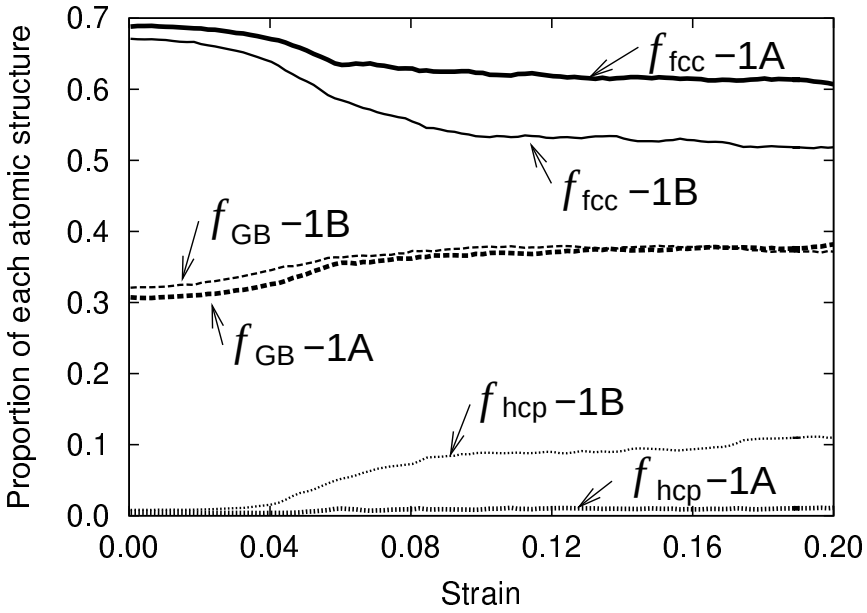
積層欠陥エネルギーと変形メカニズム

a. 引張変形下の内部構造の変化：図 4.19に条件 III の試料 1A, 1B, 3A, 3B の fcc 原子の割合 f_{fcc}, 欠陥原子の割合 f_{GB}, hcp 原子の割合 f_{hcp} の変化を示す．初期の欠陥原子の割合 f_{GB} は，粒径が小さい試料 3A, 3B は，1A, 1A に比べて大きく，EMT-J により相互作用する 1B, 3B は，EAM-M により相互作用する 1A, 3A よりも大きいことがわかる．この傾向は hcp 原子の割合 f_{hcp} についても同様である．引張変形に伴う各構造の割合の変化については以下の通りである．図 4.14(c) に示す応力–ひずみ関係と比較すると，最高荷重点付近までは，欠陥原子の割合 f_{GB} はやや増加するが，hcp 原子の割合 f_{hcp} はほぼ一定値を保っている．その後，最高荷重点直前付近から欠陥構造原子の割合は増加する．このとき，平均粒径の大きな試料 1A, 1B の方が，3A, 3B よりも増加の割合は大きい．hcp 原子の割合 f_{hcp} については，EMT-J ポテンシャルを用いる試料 1B, 3B で，その増加が著しく，特に，粒径が大きい試料 1B は，3B に比べその増加が大きい．EAM-M ポテンシャルを用いる場合，粒径の小さい試料 3A では hcp 原子の割合にほとんど変化はないが，粒径が大きい試料 1A では，試料 1B に比べると小さいものの，hcp 原子の割合がやや増加していることがわかる．その後，変形が大きくなるにつれて，各原子構造の割合はほぼ一定値を保つことがわかる．

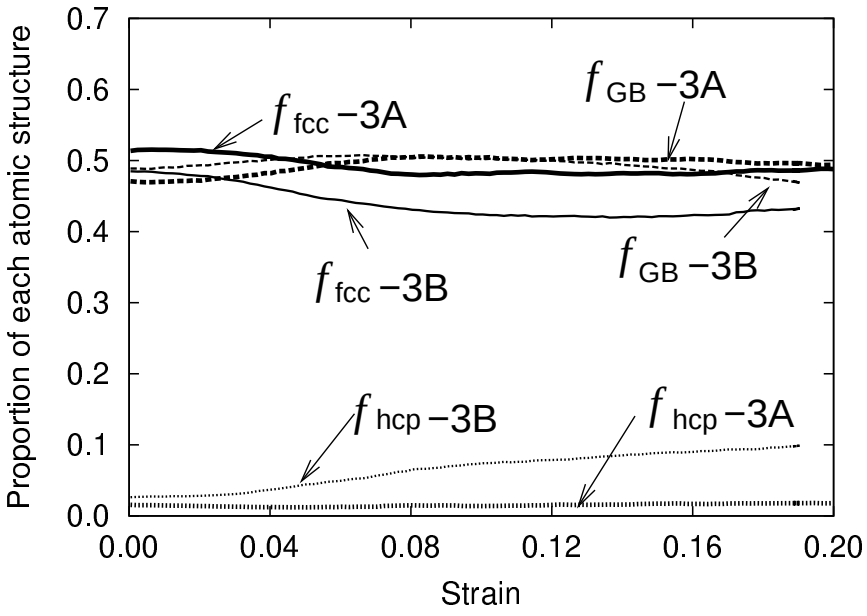
以上のことから，積層欠陥エネルギーが異なる試料 1A, 3A と試料 1B, 3B を比較した場合，変形が進行するにつれて，hcp 原子構造の変化が大きく異なり，積層欠陥エネルギーの小さい EMT-J ポテンシャルを用いたシミュレーションでは hcp 原子の増加が著しいことがわかる．

b. 粒内変形と粒界変形：図 4.20，図 4.21に条件 III の初期状態とひずみ 0.08, 0.18 の状態における試料 1A, 1B と，試料 3A, 3B の引張軸と平行なある断面の原子配置を示す．原子は，CNA により，hcp 原子（濃いグレー），欠陥原子（中間の濃さのグレー），fcc 原子（淡いグレー）に分類している．

まず試料 1A, 1B について検討する．図 4.20(a), (b) より初期状態において，結晶内部に欠陥は存在しておらず，結晶粒の形状もほぼ同等なものであることがわかる．(c), (d) に



(a)Specimen 1A and 1B



(b)Specimen 3A and 3B

Fig. 4.19 Change of proportion of atomic structure of fcc, defect and hcp as a function of strain on the condition III

示す最高荷重点後のひずみ 0.08 では，試料 1A の結晶粒内部に少量の hcp 構造原子が確認できるのに対して，試料 1B では，粒内に多くの hcp 原子が生成されている．そのほとんどは，積層欠陥を構成している原子である．その後，図 4.20(e), (f) に示すひずみ 0.18 の状態では，試料 1A にはほとんど粒内に欠陥は存在しておらず，ひずみ 0.08 に存在していた hcp 原子が fcc 原子に構造変化しているのに対して，試料 1B については，ひずみ 0.08 の状態と同様に粒内に多くの積層欠陥を有していることがわかる．図 4.21に示す試料 3A, 3B についても同様な傾向が見られる．実験的にも積層欠陥エネルギーの小さい Pb や Au では，ナノ結晶内に積層欠陥が存在することが観察されている[(5),(6),(7)]．以上の結果をまとめると，以下のようになる．積層欠陥エネルギーの小さな EMT-J は拡張転位の幅を大きく表現し，本解析モデルの結晶粒径とほぼ同程度の大きさとなるため，ナノ結晶の結晶すべりは完全転位を構成する二つの部分転位のうち，先頭に生じる部分転位のみで生じることになり，後続の部分転位の運動を伴わない．つまり，結晶すべりの生じた面は積層欠陥となる．

また，EAM-M により相互作用する試料 1A, 3A は，比較的，初期の結晶粒の形状を保っているが，EMT-J により相互作用する試料 1B, 3B は初期の結晶粒形を変えて変形が進行していることがわかる．

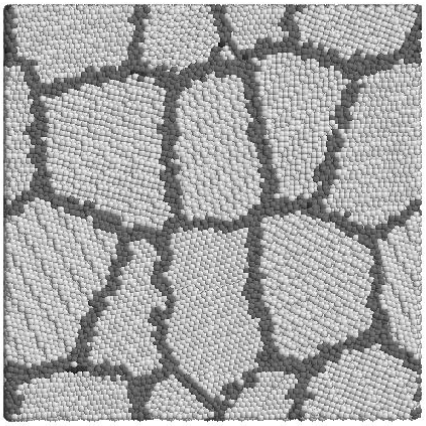
初期構造を基準とし，引張りひずみ 0.08, および 0.18 間の原子の変位から求めた各原子まわりの相当ひずみを，それぞれ図 4.22，図 4.23に示す．ここで，相当ひずみの大きさを 0.0 から 0.3 までのグレースケールで示している．図 4.22(a), (c) より，図 4.20の試料 1A のスナップショットでは結晶粒内に欠陥が確認できない領域に局所的に相当ひずみの大きい線状の領域が認められ，これは完全転位による結晶すべりであることがわかる．また，図 4.23に示すように，粒径の小さな試料 3A においては，相当ひずみの大きい原子はほとんどが粒界領域に分布しており，粒内の結晶すべりに比べ，粒界部の変形が支配的であることがわかる．

図 4.24に，fcc 結晶原子の相当ひずみ分布を示す．ここで，相当ひずみ 0.15, 0.25 付近に見られるピークはそれぞれ，部分転位，完全転位によるものが主である．これより，積層欠陥エネルギーの大きい試料 1A については，粒内の結晶すべりはほとんどが完全転位であり，粒径の小さい試料 3A については，ひずみ 0.08 ではほとんど結晶すべりは生じていないが，ひずみ 0.18 では，完全転位による結晶すべりが発生していることがわかる．また，積層欠陥エネルギーの小さな試料 1B については，ひずみ 0.08 で，結晶すべりの多くは部分転位であり，ひずみ 0.18 では，完全転位に対応する相当ひずみ値を示す原子が多く現われている．

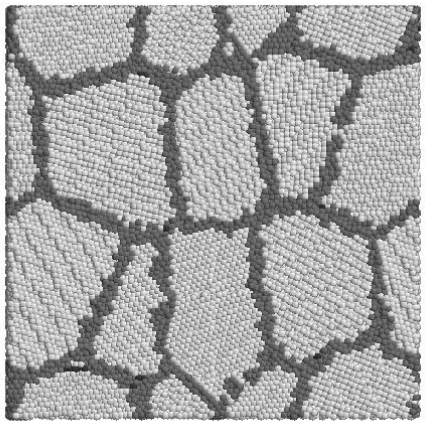
以上の結果より，積層欠陥エネルギーの大きな試料 1A, 3A の結晶すべりのほとんどは完全転位により生じていることが確認できる．また，結晶粒径の小さな試料 3A では，粒界領域が主となり変形が進行していることがわかる．一方，積層欠陥エネルギーの小さな試料 1B, 3B では，結晶すべりのほとんどが部分転位により生じており，粒内に多くの積層欠陥を生成することになる．しかしながら，図 4.19に示すように，変形が大きくなるに伴い，hcp 原子の割合は一定値を保つので，hcp 原子の数を保存するような機構で結晶すべりが生じていることになる．

図 4.25に，ひずみ 0.18 における引張軸に平行な，ある原子面の結晶構造（hcp 構造を含む）と欠陥構造を識別し，粒界近傍における結晶粒の相対的なずれを確認するために，ひずみ 0 の初期状態にマーカーとし，濃淡の縞模様をつけ，その後の変化を追跡している．ここでは 4 色に色分けしており，薄い色の原子の順に fcc 構造①, 欠陥構造①, fcc 構造②, 欠陥構造②となる．図 4.25(a), (b) には，粒界領域で縞模様に大きなずれが生じており，粒界すべりが生じていることがわかる．また，平均粒径が小さな試料 3A, 3B については，(c), (d) より，多数の粒界で小さなずれが確認できる．また，この傾向は試料 1B よりも 1A，3B よりも 3A で，より顕著である．以上のように，粒界すべりがナノ多結晶体の主要な変形機構の一つであることがわかる．

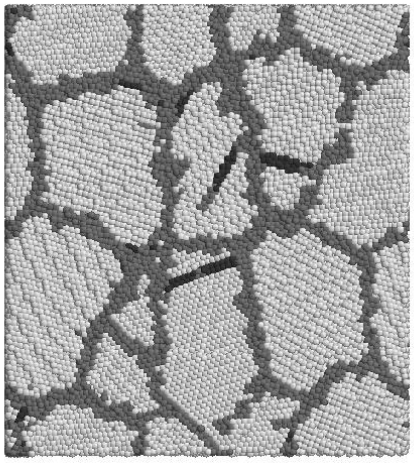
c. 変形集合組織：図 4.26に試料 1A, 1B, 3A, 3B のそれぞれに対して，ひずみ 0.00, 0.08, 0.18 における逆極点図（ステレオ投影図）を示す．ここでは，CNA により fcc 構造と判断された各原子の結晶座標に対する引張軸の方向を投影しており，濃い色の領域ほど互いに同一の引張軸方向を示す原子の存在割合が大きいことを意味している．初期状態において，試料 1A, 1B，または，試料 3A, 3B の分布はよく一致していることがわかる．多結晶体の引張変形の場合，引張軸は頂点 [$\bar{1}$11], [001] に向かうことが実験的に知られている[168]．引張軸が [$\bar{1}$11] と [001] の間の方向に向かい移動することは，各結晶粒が結晶すべりに伴い結晶方位が回転していることに対応する．試料 1A と 1B を比べた場合，1B の方が引張軸の分布が頂点 [$\bar{1}$11] と頂点 [001] で作られる辺に偏っていることが確認できる．このことは，1B の方が 1A よりも結晶すべりにより結晶方位が回転していることになる．同様な傾向が 3A と 3B の比較においても成り立つ．これまでの検討をあわせて考えると，試料 1A, 3A が，結晶方位を変化させない変形により試料 1B, 3B とマクロ的に同じひずみを得ることができる一つの主要な機構として，結晶粒の相対的な位置を変化させる粒界すべりが考えられる．この変形機構の違いは，第 3 章で述べたように，図 3.1より，EAM-M ポテンシャルの理想せん断強度が EMT-J ポテンシャルの場合に比べて大きく，前者は粒内の結晶すべりが後者に比べて起こりにくいためと考えられる．



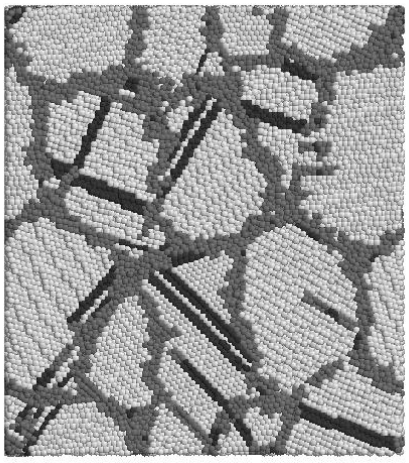
(a) Specimen 1A, ε=0.00



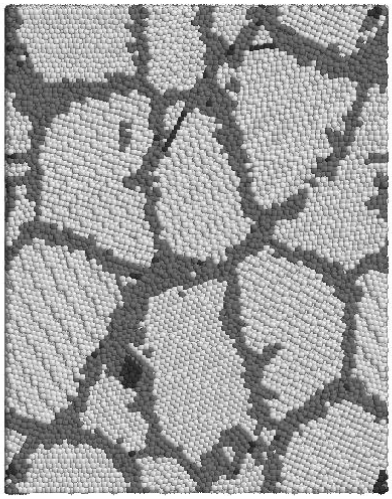
(b) Specimen 1B, ε=0.00



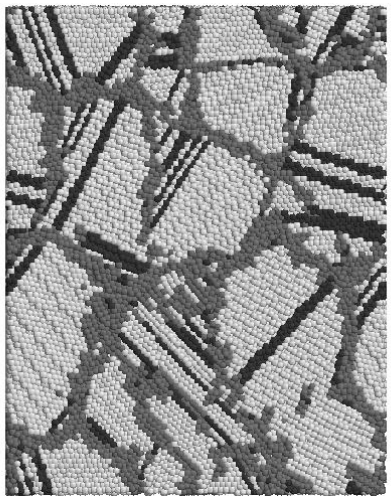
(c) Specimen 1A, ε=0.08



(d) Specimen 1B, ε=0.08

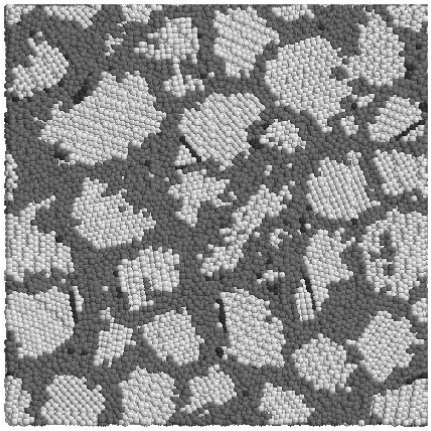


(e) Specimen 1A, ε=0.18

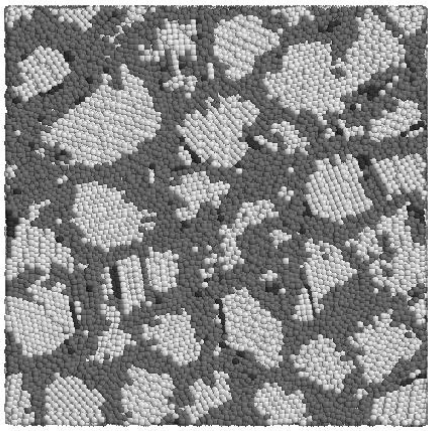


(f) Specimen 1B, ε=0.18

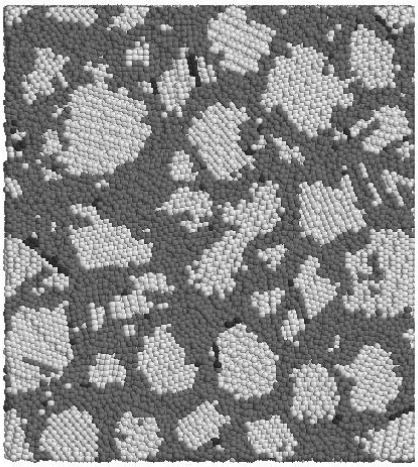
Fig. 4.20　Atomic configuration in cross sections of specimen 1A and 1B in ε=0.00, 0.08 and 0.16 on the condition III



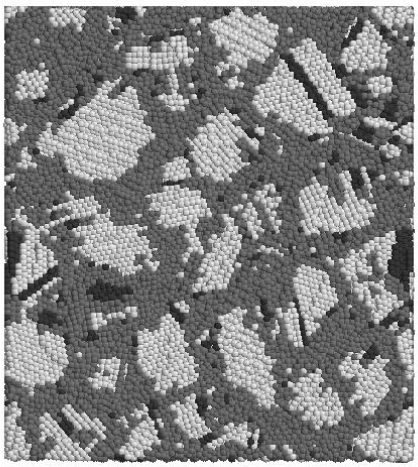
(a) Specimen 3A, ε=0.00



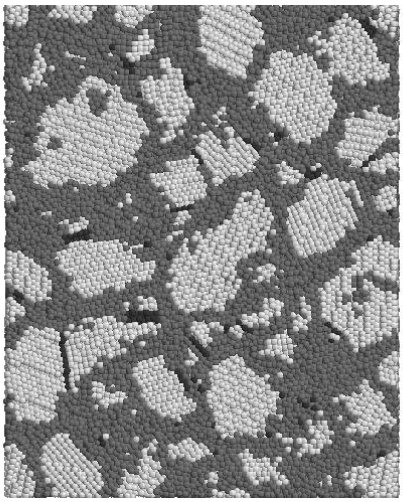
(b) Specimen 3B, ε=0.00



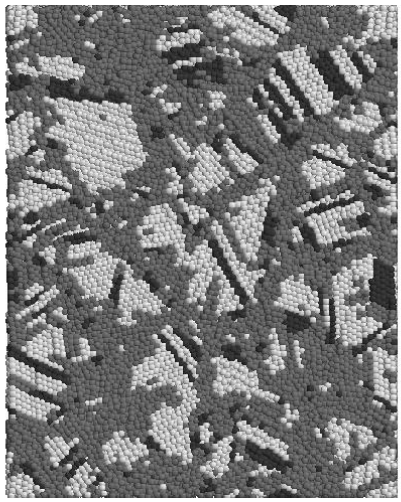
(c) Specimen 3A, ε=0.08



(d) Specimen 3B, ε=0.08

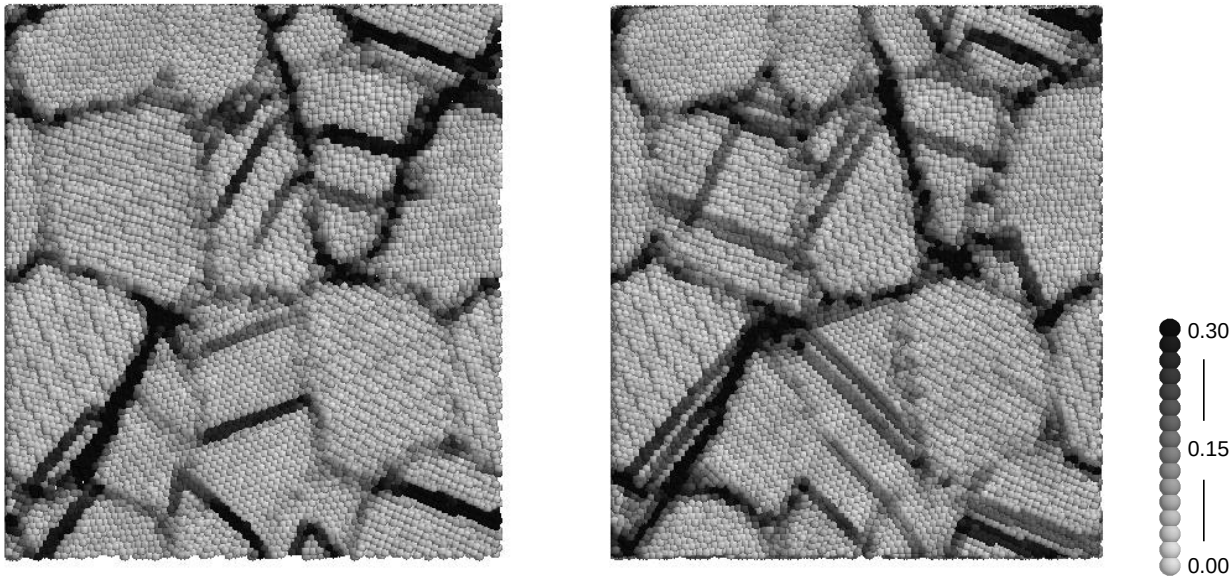


(e) Specimen 3A, ε=0.18

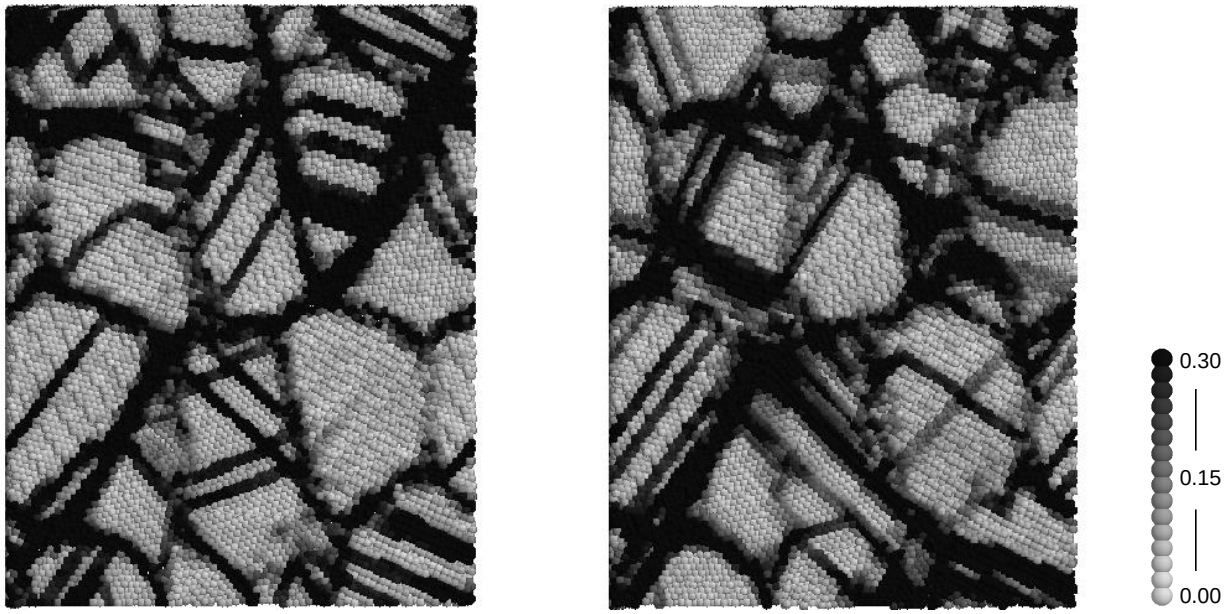


(f) Specimen 3B, ε=0.18

Fig. 4.21 Atomic configuration in cross sections of specimen 3A and 3B in ε=0.00, 0.08 and 0.16 on the condition III

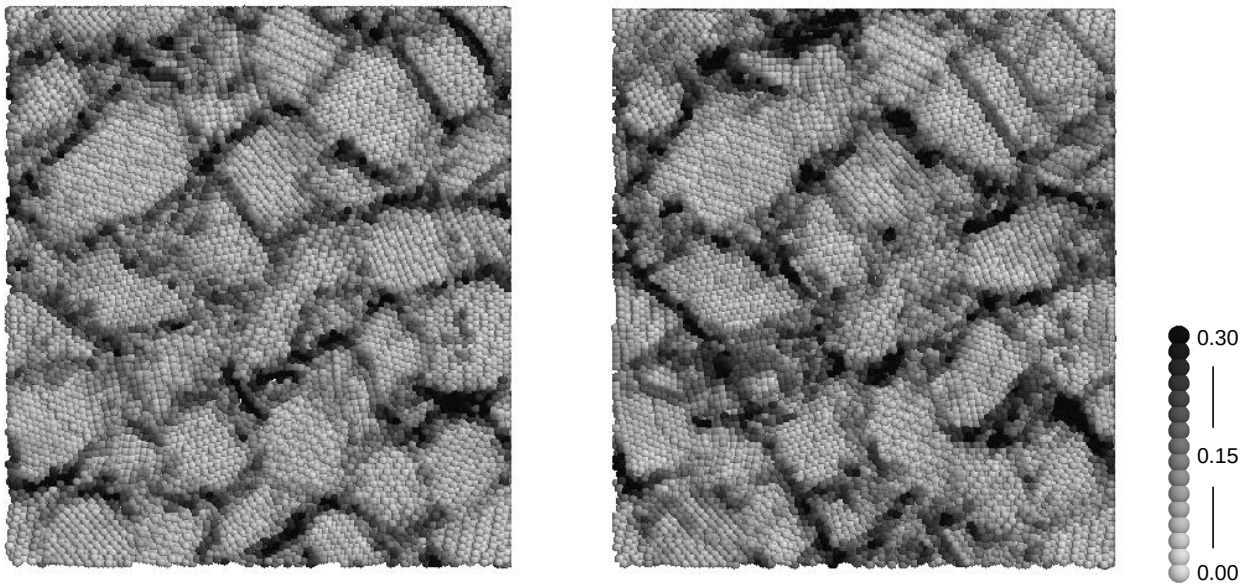


(a) Specimen 1A, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.08　(b) Specimen 1B, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.08



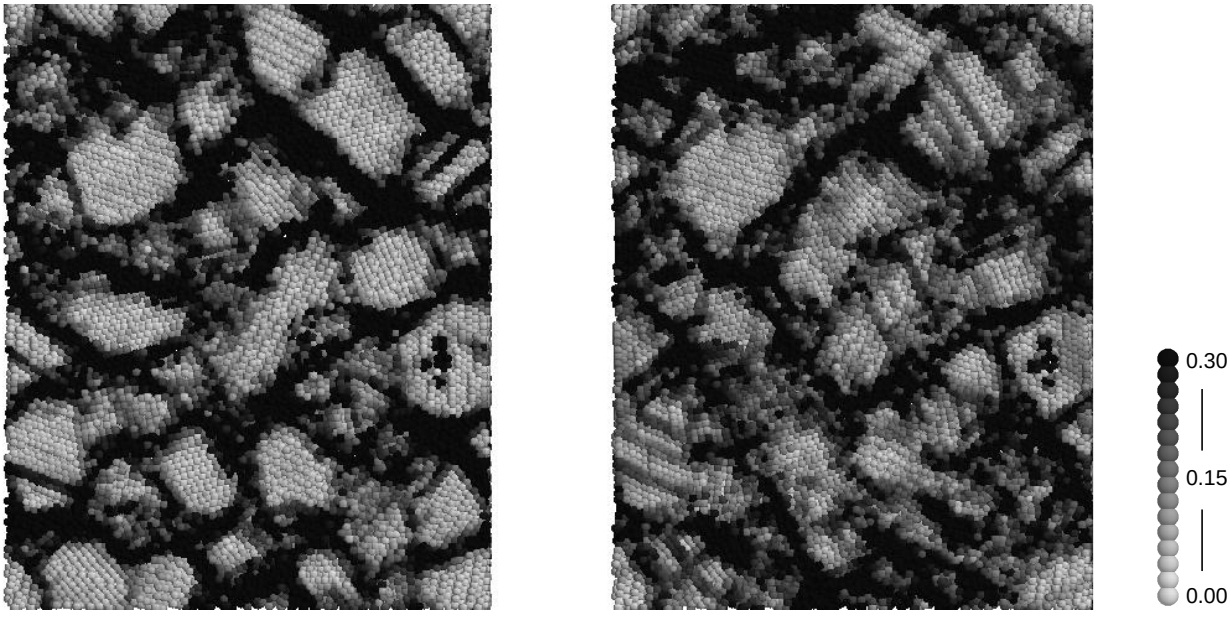
(c) Specimen 1A, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.18　(d) Specimen 1B, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.18

Fig. 4.22　Atomic configuration colored by equivalent strain between $\bar{\varepsilon}$:0.00〜0.08 in cross sections of Model 1 and 3 on the condition III



(a) Specimen 3A, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.08

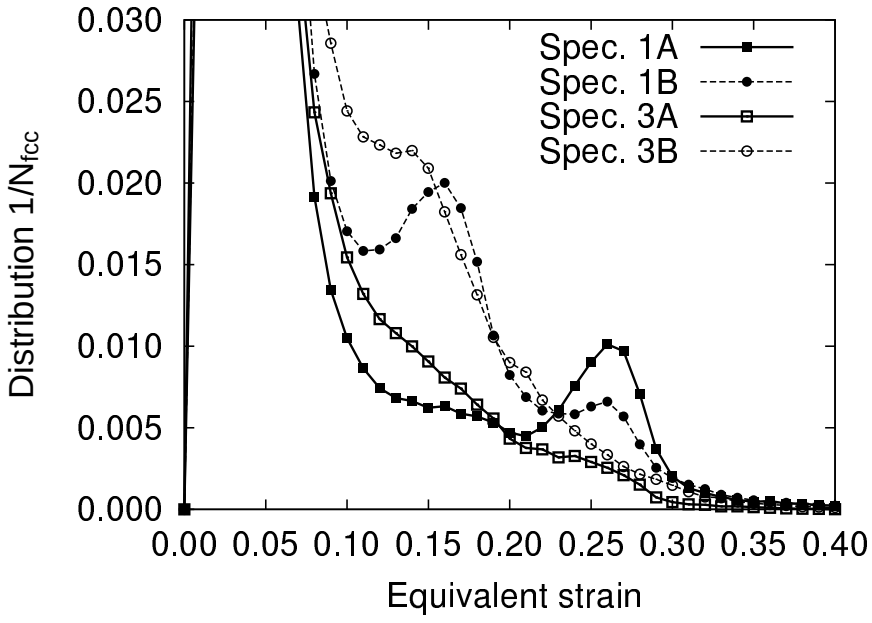
(b) Specimen 3B, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.08



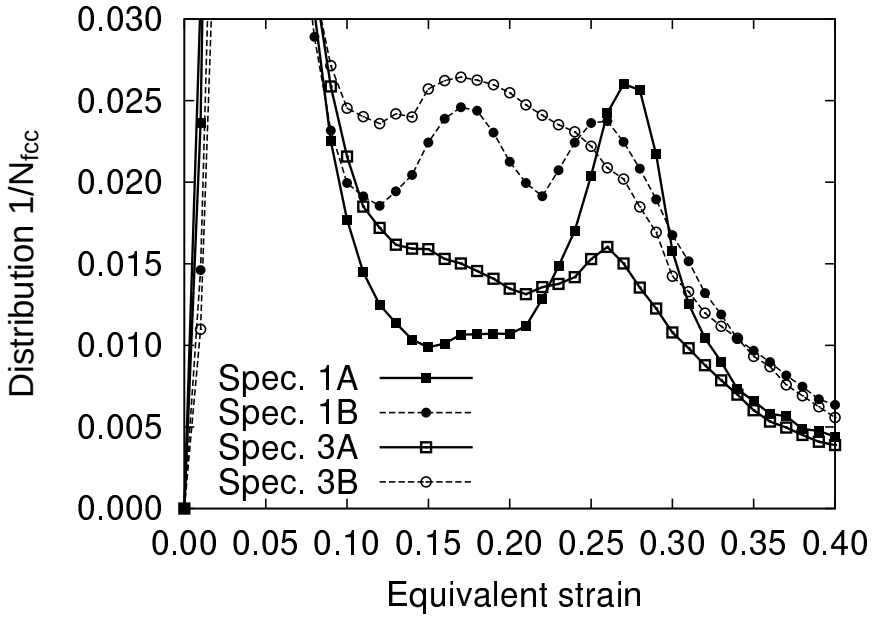
(c) Specimen 3A, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.18

(d) Specimen 3B, $\bar{\varepsilon}$: 0.00 ~ 0.18

Fig. 4.23 Atomic configuration colored by equivalent strain between $\bar{\varepsilon}$:0.00〜0.08 in cross sections of Model 1 and 3 on the condition III

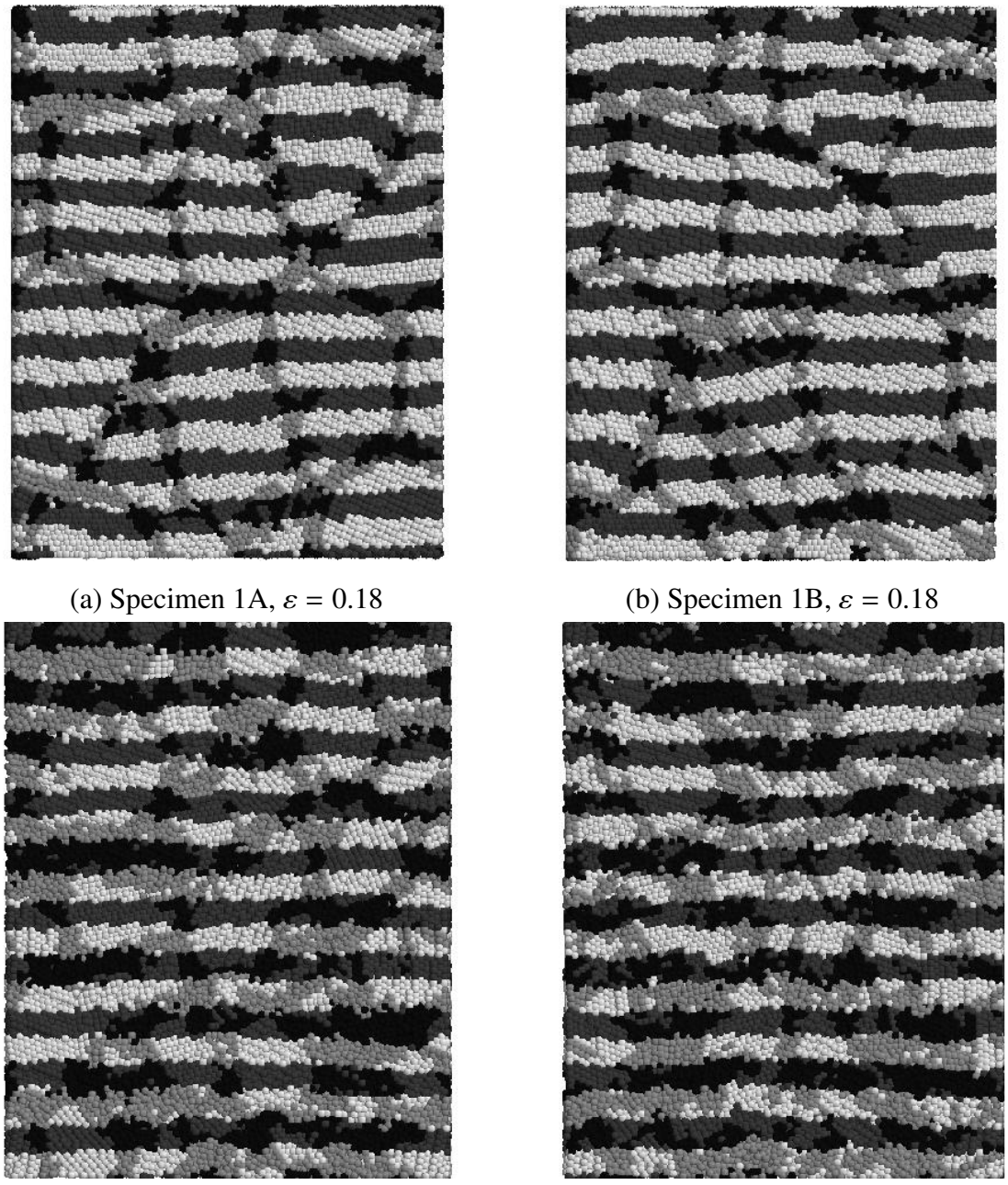


(a) $\varepsilon = 0.08$



(b) $\varepsilon = 0.18$

Fig. 4.24　Distribution of equivalent strain of fcc atoms in $\varepsilon = 0.08, 0.18$



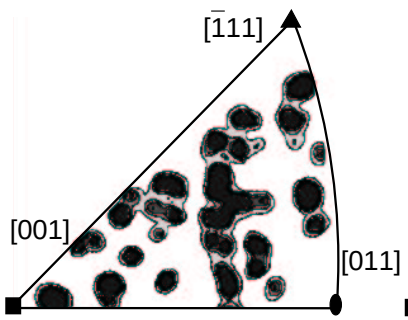
(a) Specimen 1A, $\varepsilon = 0.18$

(b) Specimen 1B, $\varepsilon = 0.18$

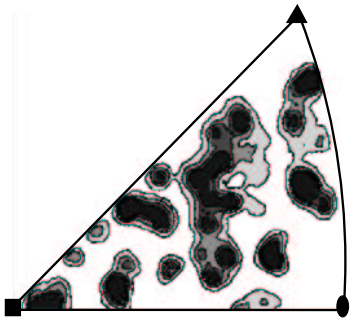
(c) Specimen 3A, $\varepsilon = 0.18$

(d) Specimen 3B, $\varepsilon = 0.18$

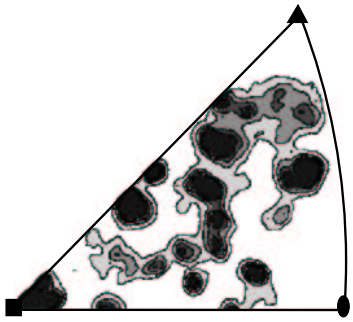
Fig. 4.25 Atomic configuration colored by two tone lateral stripes in cross sections of specimen 1A, 1B ,3A and 3B on the condition III



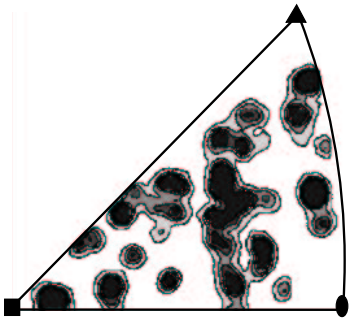
(a) Specimen 1A, $\varepsilon = 0.00$



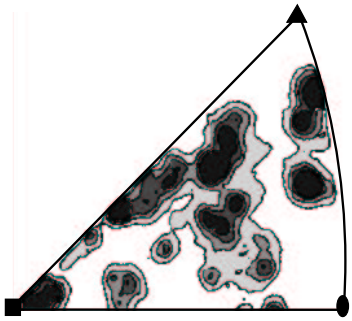
(b) Specimen 1A, $\varepsilon = 0.08$



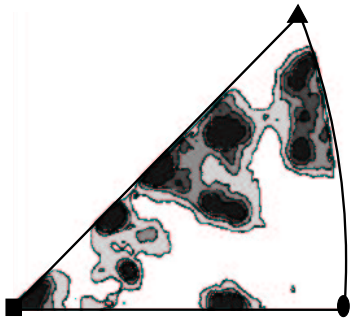
(c) Specimen 1A, $\varepsilon = 0.18$



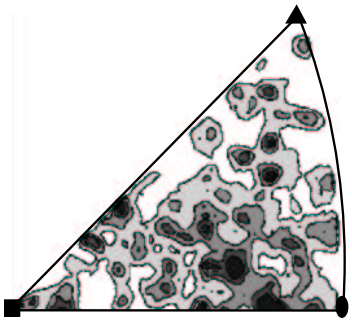
(d) Specimen 1B, $\varepsilon = 0.00$



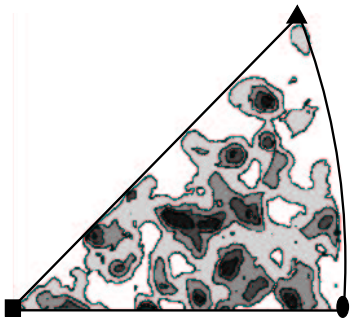
(e) Specimen 1B, $\varepsilon = 0.08$



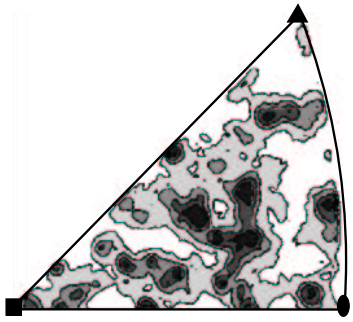
(f) Specimen 1B, $\varepsilon = 0.18$



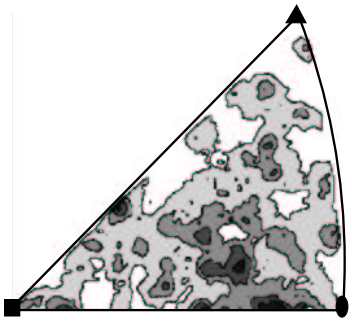
(g) Specimen 3A, $\varepsilon = 0.00$



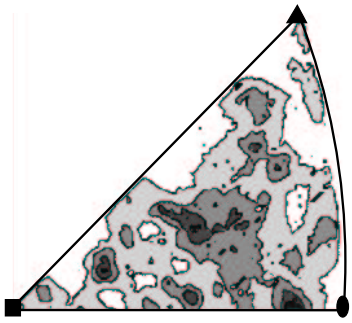
(h) Specimen 3A, $\varepsilon = 0.08$



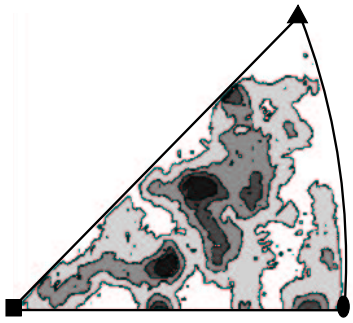
(i) Specimen 3A, $\varepsilon = 0.18$



(j) Specimen 3B, $\varepsilon = 0.00$



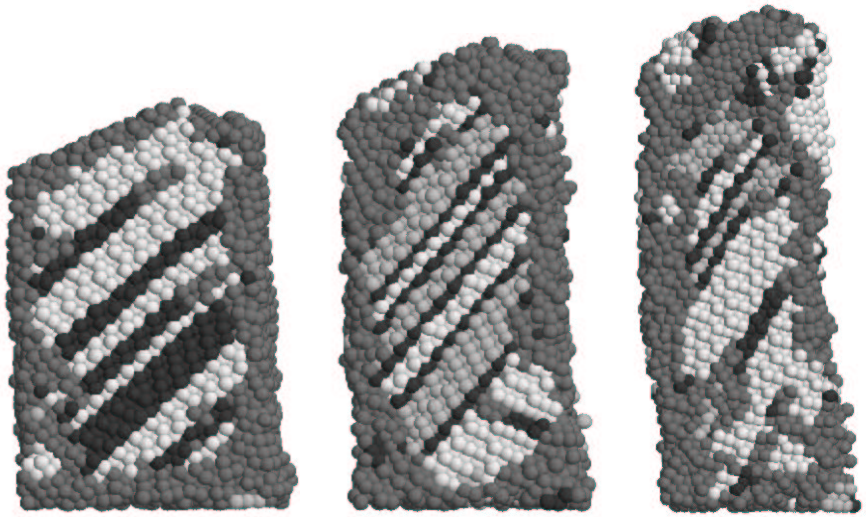
(k) Specimen 3B, $\varepsilon = 0.08$



(l) Specimen 3B, $\varepsilon = 0.18$

Fig. 4.26　Distribution of tensile axis in the unit triangle of each specimen on the condition III

d. 部分転位によるすべりと粒回転：図 4.27に条件 I, 試料 1B におけるある結晶粒の各原子構造の変化を示す．図 4.28には，この結晶粒の標準ステレオ三角形内の引張軸の軌跡を示す．図 4.27(a) より部分転位による結晶すべりが生じ，粒内に多くの積層欠陥が発生していることが確認できる．その後，図 4.27(b) のように積層欠陥に隣接する 原子面に沿って同じ方向の部分転位による結晶すべりが生じ，変形双晶が生じる．このとき，引張軸は部分転位による結晶すべりに伴う結晶粒の回転によって $[\bar{2}11]$ 方向に連続的に移動するが，双晶構造の発生により，図 4.28 の破線の円に不連続に跳び移る．この新たに発生



(a)$\varepsilon = 0.1$　(b)$\varepsilon = 0.3$　(c)$\varepsilon = 0.5$

Fig. 4.27　Atomic configuration of the grain in Specimen 1B on the condition I

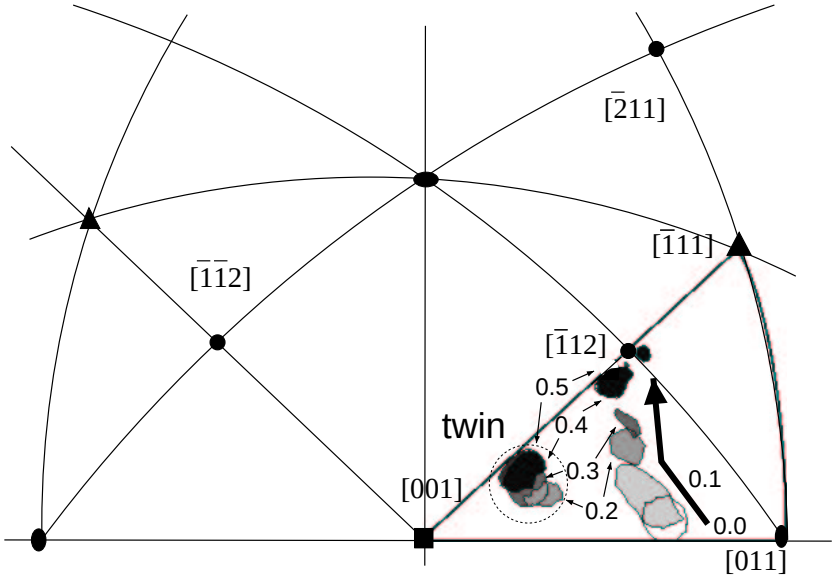


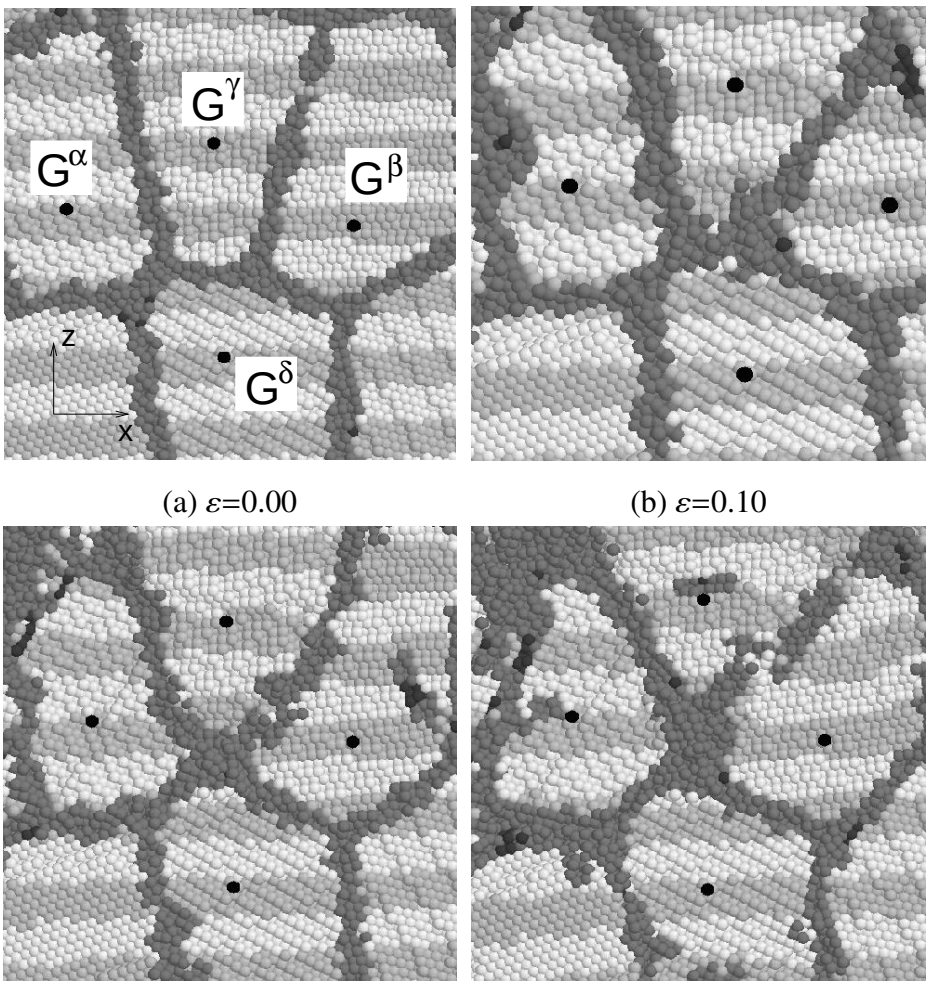
Fig. 4.28　Path of the tensile axis in the unit triangle of the grain in Specimen 1B on the condition I

した引張軸を示す原子を，fcc 構造と欠陥構造を表わす原子の色の中間色で示す．これより，破線の円の領域は双晶構造によるものであることが確認できる．図 4.27(c) では双晶構造に対応する領域が小さくなっているが，これは，先の部分転位と対をなす後続の部分転位の運動によるすべりが発生し，結果として完全転位の運動によるすべりと等価な変形が生じたことを意味する．このように多結晶体中に，粒内すべりと粒の回転によるあたかも自由表面を有する単結晶の全体変形のような変形機構が現われるためには，境界での不整合を緩和する機構が必要であり，ナノ多結晶体中に多く存在する粒界と粒界会合部の変形（粒界すべりや粒界移動） がその役割を担っていると考えられる．

粒スイッチング

図 4.29に条件 III，試料 1A の引張軸に平行なある断面の変形過程を示す．ここで，グレースケールの意味は図 4.10と同じである．図中の黒丸は，各結晶粒の移動を理解するために，初期状態に粒 G^{α}, G^{β}, G^{γ}, G^{δ} の中心付近にある原子をそれぞれ五つ選び出し，各ひずみ状態に対してその座標値の平均を代表点として示したものである．図から結晶粒の隣接関係は変形が進行するにつれて変化することがわかる．初期に粒 G^{α} と粒 G^{β} の間には粒 G^{γ} と粒 G^{δ} が存在し，粒 G^{δ} と粒 G^{γ} の間には鉛直方向を法線とする粒界面が存在しているが，図 4.29(c) で見られるように，変形とともに四つの粒が一点で X の文字のように交差し，その後，粒 G^{δ} と粒 G^{γ} の間に粒 G^{α}, G^{β} が入り込む形となり，接近した粒 G^{α} と粒 G^{β} の間には水平方向を法線とする粒界面ができる．このような変形メカニズムは図 4.30(a)〜(c) に示す Ashby と Verrall のスイッチング機構[169]に対応していると考えられる．このモデルは，粒が大きく変形することなく，粒界すべりと拡散アコモデーションとにより，結晶粒の物理的性質を維持したまま，隣接粒の配置を変化させることで，大変形可能となるモデルである．以下では，本シミュレーションにより生じたナノ多結晶体における図 4.29の変形メカニズムを検討する．

図 4.31は，図 4.29(a) に示す粒 G^{γ} と粒 G^{δ} の黒丸の z 方向ひずみと，粒 G^{α} と粒 G^{β} の黒丸の x 方向ひずみに対する各方向における基本セルのひずみとの差を示す．傾きが零のとき，この領域のひずみ速度は基本セルのひずみ速度と等しいことを意味し，正の傾きを示すときは，基本セルよりも大きなひずみ速度で変形が進行していることを意味する．また図中に x 方向ひずみ，z 方向ひずみと全体の引張りひずみの関係を表わす図を併せて示す．図 4.32には，図 4.29に含まれる領域（以後この領域を領域 (S) と呼ぶ）の局所的な応力–ひずみ関係を示す．ここで，図 4.31と図 4.32より，変形過程は三つのステージに分けることができる．ステージ I は図 4.32の全体の応力–ひずみ曲線の最高荷重点付近までの領域であり，また，領域 (S) の応力–ひずみ関係は全領域のものと一致している．基本セ



(a) ε=0.00 (b) ε=0.10

(c) ε=0.15 (d) ε=0.25

Fig. 4.29 Switching of neighbor grains in the region (S)

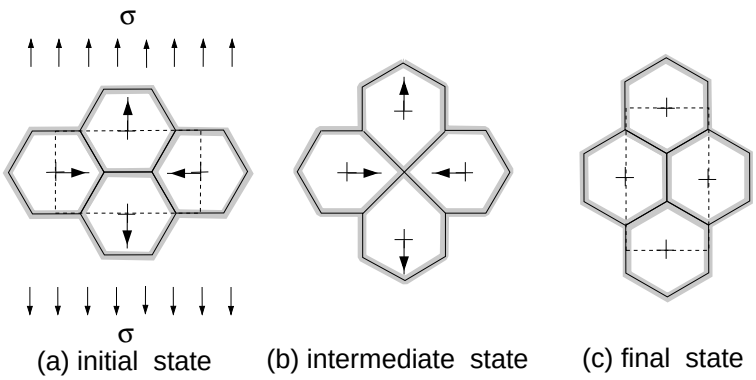


Fig. 4.30 Switching mechanism of Ashby and Verrall

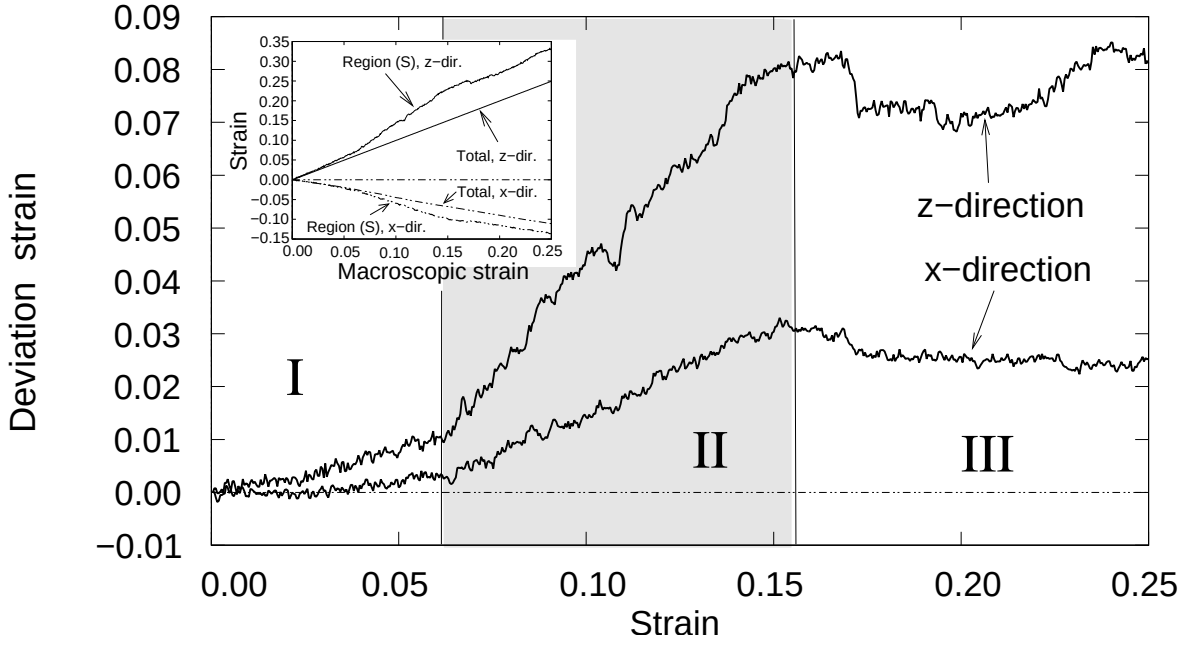


Fig. 4.31　Deviation strain from macroscopic strain in the region (S)

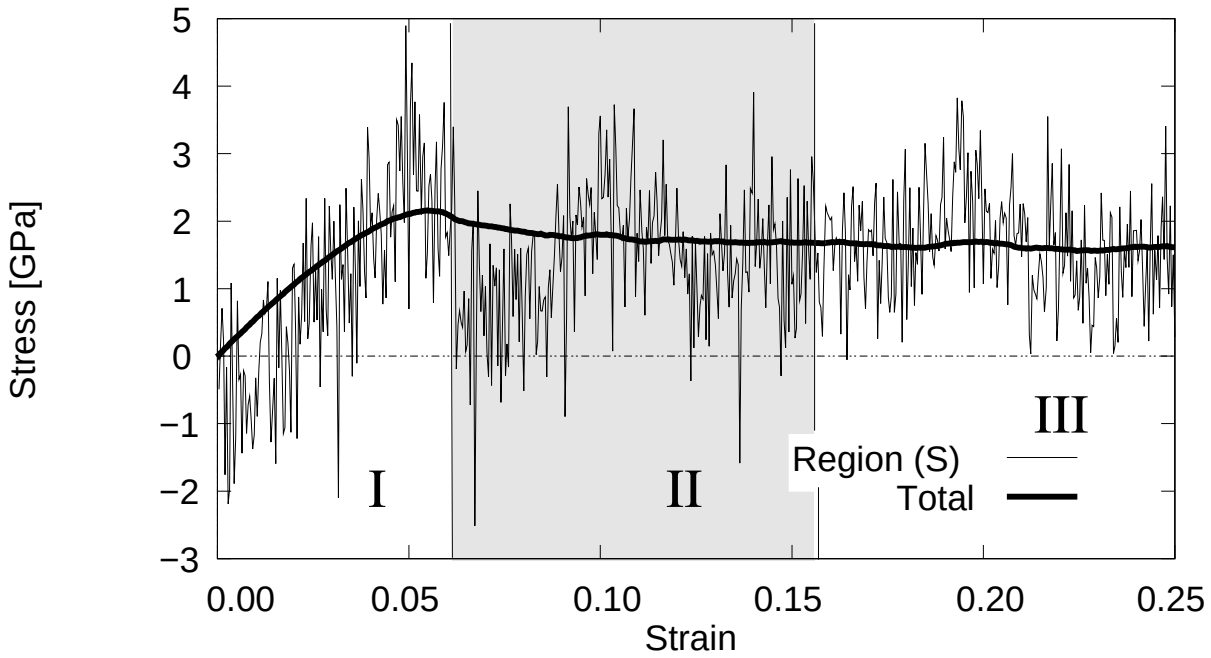
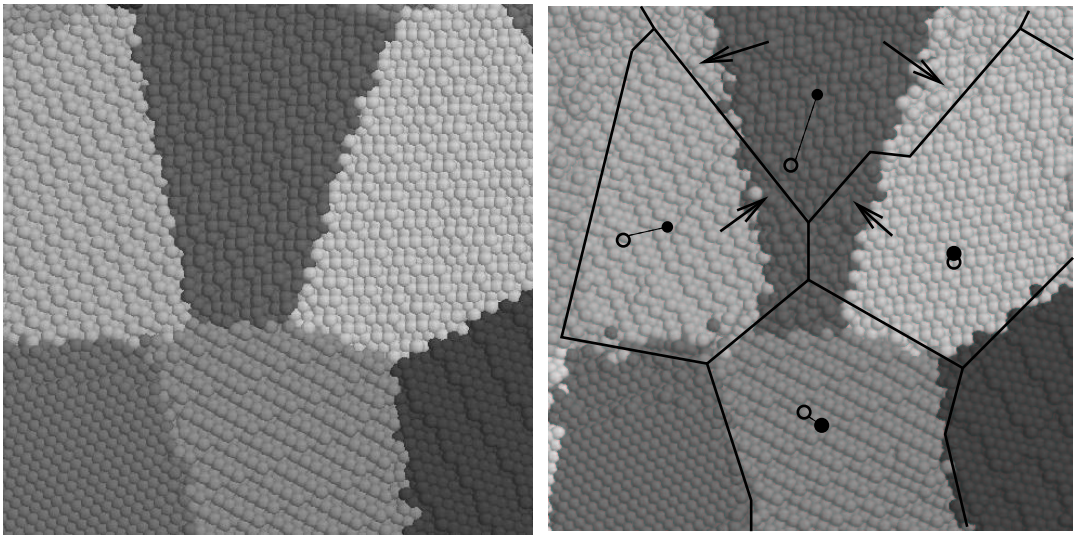


Fig. 4.32　Stress–strain curve in the region (S), in comparison with macroscopic s–s curve

ルのひずみ速度よりも大きなひずみ速度を示すステージ II では，図 4.29より，初期状態における粒 G^{γ} と粒 G^{δ} 間の粒界は z 方向に垂直に存在するが，変形が進行するにつれて，粒 G^{α} と粒 G^{β} の粒界の幅が狭まり，粒 G^{γ} と粒 G^{δ} が離れていくことが確認できる．このとき，領域 (S) の引張応力は急激に低下している．また，粒 G^{α} に対して粒 G^{γ} が大きく粒界すべりを起こし，粒 G^{β} と粒 G^{γ} の間の粒界が粒 G^{β} のほうに移動していることがわかる．その後，ステージ III では，領域 (S) 内のひずみ速度は再び巨視的ひずみ速度と同程度の値を示すようになり，領域 (S) の応力も巨視的応力と一致する．このとき，図 4.29(d) から，粒 G^{α}，G^{β}，G^{γ}，G^{δ} 間の四重点の領域は引張方向に伸びていることが確認できる．

図 4.33に図 4.29(a), (d) の状態に対し，初期配属粒ごとに濃淡をつけて示す．ここで，初期配属粒とはモデル作成時に同じ結晶粒を構成していた原子の集合体である．また，図 4.33(b) には，図 4.29(d) による実際の粒界位置の概略を実線でスケッチし，結晶粒の代表点の初期位置を白丸，変形後の位置 (ε=0.25) を黒丸で示している．

図から変形前後で初期配属粒の隣接関係は変化しておらず，原子配置は巨視的に見ればほぼ一様に変形していることがわかる．このことは，Ashby と Verrall のスイッチング機構で必要とされる拡散現象はほとんど生じず，むしろ粒界すべりに付随して生じる粒界移動が起きていることがわかる．つまり，ここで観察された機構は，最終的な結晶粒の配置や粒界構造は Ashby と Verrall のモデルと一致するが，変形機構の詳細は Ashby と Verrall のスイッチングモデルで仮定されているものとは異なっている．微細な結晶粒からなる多結晶では小さな粒界移動により容易に隣接粒の関係を変化させることができるので，ここで見られたスイッチング機構は，ナノ多結晶体の変形に有利であると考えられる．



(a) ε=0.00　　(b) ε=0.25

Fig. 4.33　Atomic configuration colored by original grains in the region (S)

4.7　予負荷を受けたナノ多結晶体の異方性と内部構造の関係

4.7.1　繰返し負荷除荷変形

本項では，試料 1A, 1B に対して，問題 Ⓐ の変形プロセスを与え，力学特性の変化と内部構造変化の関係と，そのメカニズムについて検討を加える．

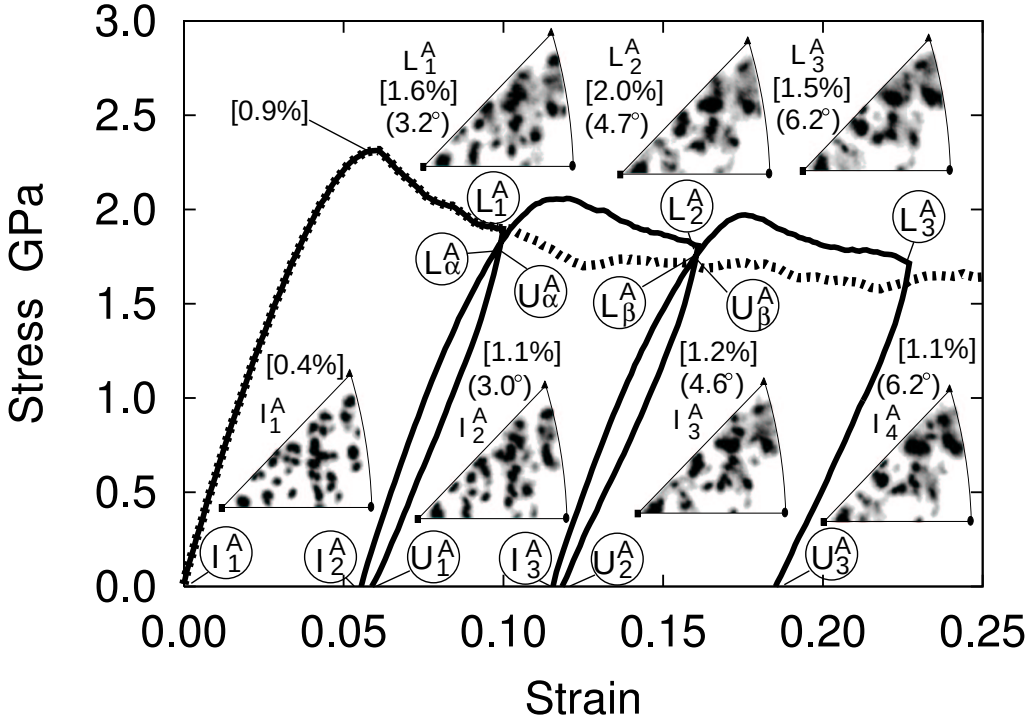
力学特性と構造変化

図 4.34に繰返し負荷除荷変形における試料 1A, 1B の応力–ひずみ関係を実線で示し，比較のために条件 II の単軸引張解析の結果を点線で示す．図中の丸の中の I_n，L_n，U_n はそれぞれ緩和後の初期状態，荷重負荷後，除荷後を示し，n は負荷除荷試験の回数を示す．また，負荷もしくは除荷過程において同じひずみと応力を示す状態を α，β とする．それぞれの状態に対して，標準ステレオ三角形内の引張軸の分布を併せて示す．また，角括弧の値は hcp 原子の割合であり，丸括弧の値は初期状態 I_1 からの結晶方位の平均回転角である．回転角はそれぞれの状態の方位行列を用いることで評価する(138)．3 回行なう負荷除荷過程において，初期状態 I_1 の基本セルの長さを基準とした各プロセスのひずみ速度を表 4.5に示す．除荷後の基本セル長さに違いがあるため，各プロセスにおける真のひずみ速度に差が生じるが，その影響は小さく，ほぼ無視できる．図 4.35には，hcp 構造原子の全原子数に対する割合の変化を荷重負荷除荷試験時間に対して示す．太い実線は負荷過程を示し，細い淡色の実線は除荷過程の変化を示す．

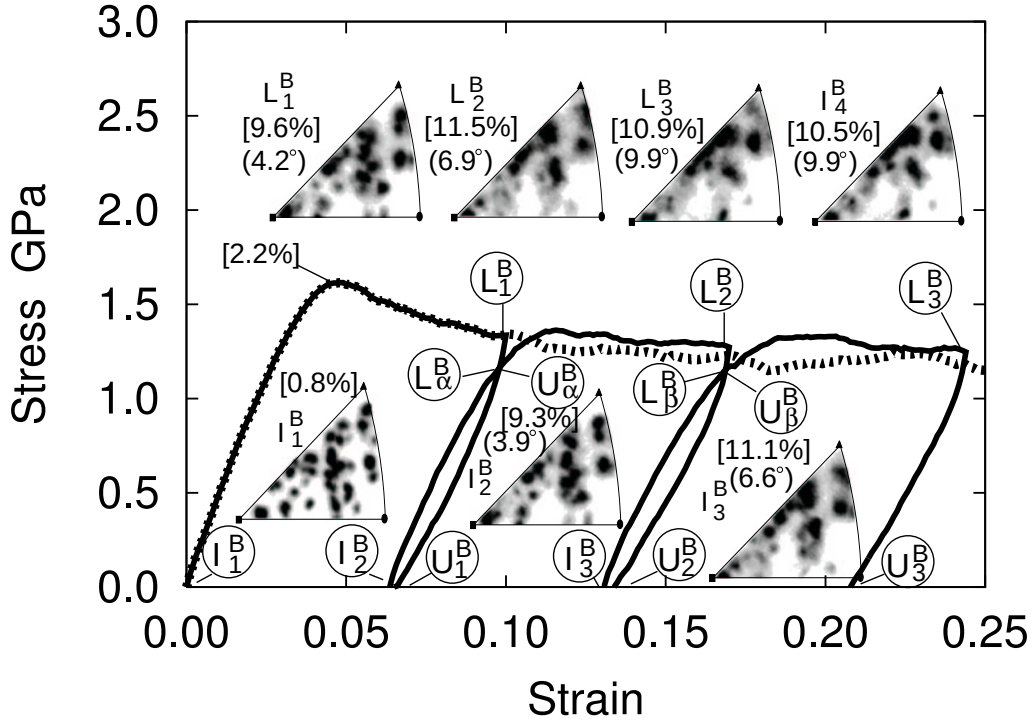
Table 4.5　Strain rate in the case regarded initial cell length as initial relaxed state $\mathsf{I}_1^{\mathsf{A}}$ or $\mathsf{I}_1^{\mathsf{B}}$

	Specimen 1A			Specimen 1B		
process	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
$\Delta\varepsilon$	0.00100	0.00106	0.00112	0.00100	0.00106	0.00113
strain rate $\times 10^9$ 1/s	3.125	3.298	3.485	3.125	3.325	3.534

図 4.34より，積層欠陥エネルギーの高い EAM-M により原子間相互作用する試料 1A では，除荷を開始する点 $\mathsf{L}_n^{\mathsf{A}}$ の流動応力と次のプロセスの最大荷重点の値が異なっており，また，点線で示す単軸引張解析の流動応力よりも，2 プロセス目，3 プロセス目の流動応力の方が大きいことから，除荷により強度が回復していることが確認できる．これに対し，積層欠陥エネルギーの低い EMT-J により原子間相互作用する試料 1B では，各プロセスにおける流動応力の値と点線で示す単軸引張りの流動応力の値がほぼ等しいことが確認できる．また，図 4.35より，4.6節で示した単軸引張解析の結果と同様に，結晶粒内に欠



(a) Specimen 1A with high stacking fault energy



(b) Specimen 1B with low stacking fault energy

Fig. 4.34 Stress–strain curves and distributions of tensile axis in unit triangle. Values of parentheses show mean rotation angles from initial configuration I_1 and values of brackets shows the fraction of hcp atoms.

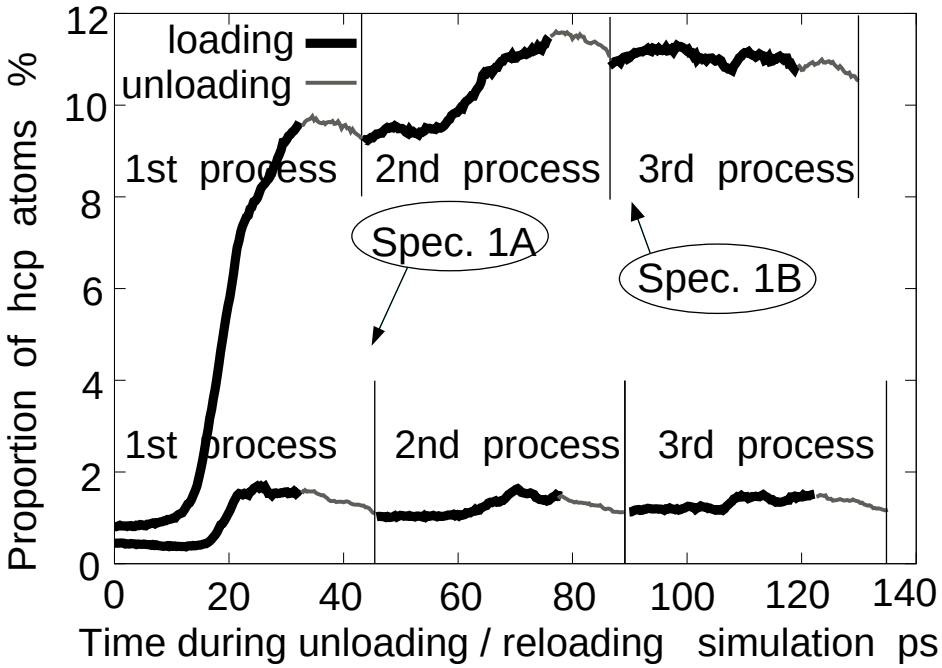


Fig. 4.35　Change of hcp atoms as a function of simulation times

陥がない状態で負荷を加えると，試料 1A に比べて試料 1B では，粒内に積層欠陥を生成するため，hcp 原子の割合が急激に増加する．しかしながら，除荷過程においては，hcp 原子の数は減少する．hcp 原子の割合の変化を全体的に見ると，試料 1A は，2 プロセス，3 プロセスにおいて，hcp 原子の数はほぼ平衡状態に達し，試料 1B では，2 プロセス目に多少増加するものの平衡状態に達することがわかる．

つぎに，内部の組織について考える．負荷により，結晶方位差は増大する．それに対し，除荷することで結晶方位差は除荷前と同じか，わずかに減少していることが確認できる．また，試料 1A と 1B を比べると，試料 1B でより結晶方位が回転しており，優先すべり系に対する結晶粒内の変形量が試料 1A よりも大きいと考えることができる．

変形履歴の影響

a. 変形の不可逆性 : 先に述べたように，試料 1A では除荷することで強さが回復する．しかし，通常の多結晶体では除荷開始時の流動応力と次の負荷プロセスの降伏点は一般的に等しい．ここでは，強さ回復メカニズムについて検討するために，1 プロセス目の除荷曲線と 2 プロセス目の負荷曲線の交点である U_α^A，L_α^A の内部構造を比較する．図 4.36(a) に除荷時 U_α^A，(b) に無負荷時 I_2^A，(c) に再負荷時 L_α^A の状態の荷重方向と平行なある断面を原子構造により色分けしたものを示す．ここで，グレースケールの意味は，図 4.10と同じである．除荷時の図 (a) において，粒内に存在する欠陥にマークし，それぞれを D_a から D_g

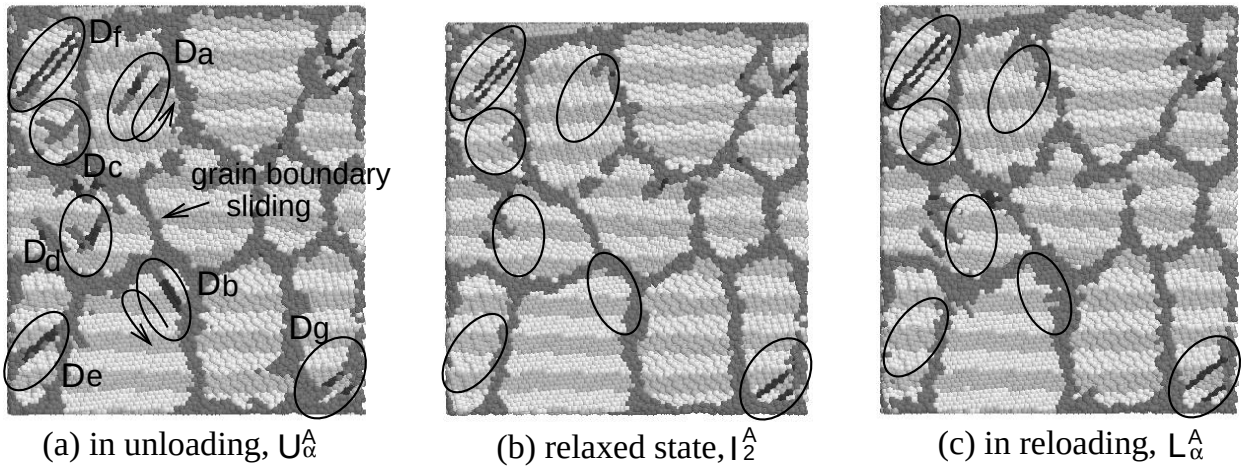


Fig. 4.36 Atomic configuration in a cross section of specimen 1A in the mechanically same states, U_α^A and L_α^A.

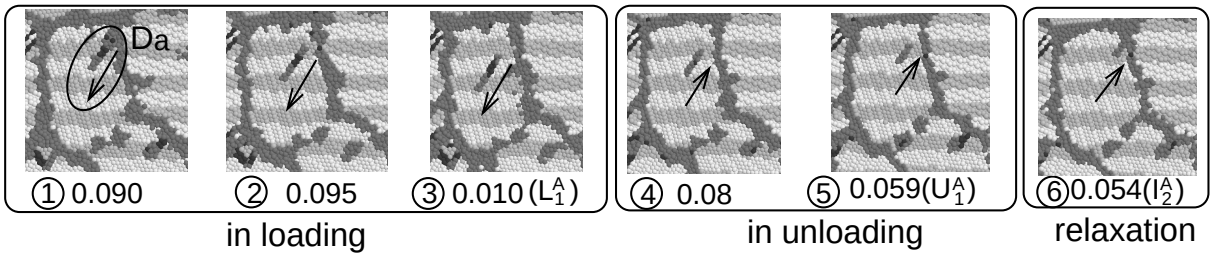


Fig. 4.37 Movement of the dislocation D_a in Fig. 4.36

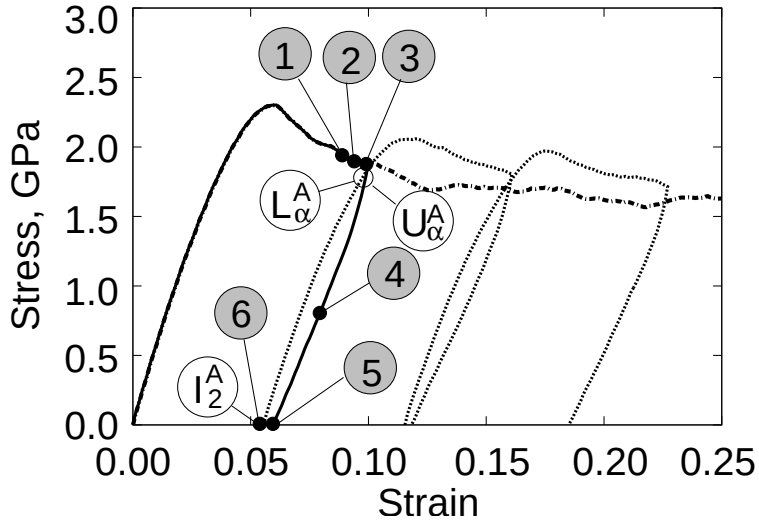


Fig. 4.38 Relation between stress-strain curve of specimen 1A and the movement of the dislocation of D_a in Fig. 4.37

とする．除荷時 U_α^A で粒内に存在している欠陥は，無負荷状態 I_2^A では，欠陥 D_f と D_g を除いて，fcc 構造に変化しており，U_α^A と同じ応力，ひずみ状態となる再負荷時 L_α^A では，D_c 部に欠陥構造が認められるものの，他の部分では依然，欠陥構造は確認できない．

図 4.37に図 4.36の欠陥 D_a の領域近傍の構造変化を時系列で追跡した結果を示す．図 4.38には，それぞれの構造に対する状態を応力–ひずみ曲線に対応させて示す．図より，負荷時に粒界より発生した転位は対面の粒界に向かい粒内を運動するが，除荷開始後，転位の発生サイトに向かって戻り，その後，発生サイトに吸収される．また，結晶粒が小さいために，後続の転位発生によるパイルアップが不可能であることもわかる．つまり，試料 1A においては，除荷後の再負荷プロセスにおいて，粒内にほとんどの欠陥を含まないため，結晶すべりに必要な外力の値は初期状態 I_1^A の時とほぼ同等となり，小さな外力では結晶すべりによる変形が生じないので，強さが回復することになる．

b. 弾性の非等方性：図 4.39に各無負荷状態 I_n における，x, y, z 軸方向の縦弾性係数を示す．それぞれの値は，原子配置を用いた Born の弾性定数から解析的に評価している．これより，各方向の縦弾性係数はほぼ一定であることが確認できる．試料 1B についてより詳細に見ると，1 プロセス終了後，弾性係数はやや低下するが，これは，粒内に完全結晶よりもやや小さい弾性定数を示す積層欠陥が多く発生したためである．その後，引張方向の E_z^B がやや増加する傾向にあるが，これは図 4.34に示す標準三角形内の引張軸の分布が試料 1A よりも試料 1B の方が顕著に斜辺方向に移動したことによる異方性の発現から理解することができる．試料 1B では，粒内の結晶すべりに伴う粒回転が生じているため，試料 1A に比べて変形集合組織の形成が著しいためである．

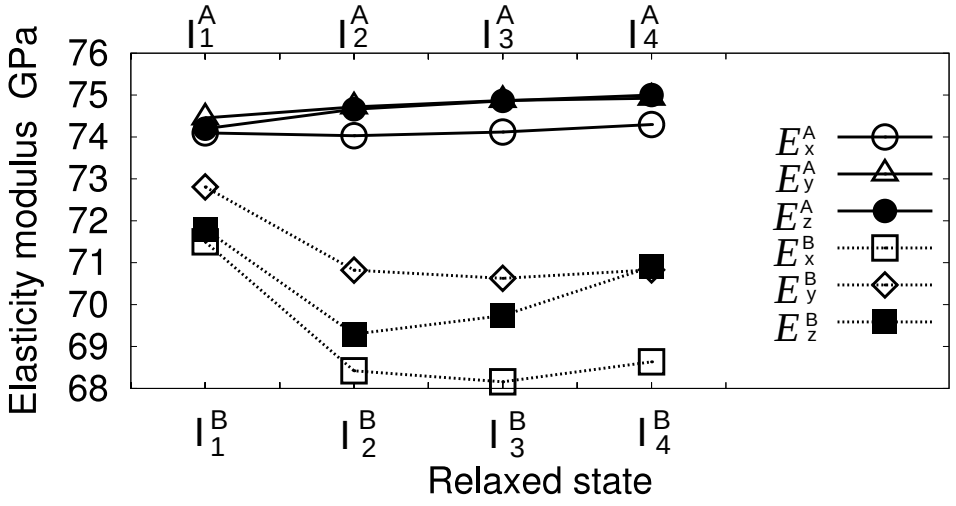


Fig. 4.39　Change of elasticity modulus E_x, E_y, E_z in each relaxed state.

c. 欠陥と剛性の関係：図 4.40に各無負荷状態 I_n のセル長さを基準とした応力–ひずみ曲線を重ねて示す．図より，1 プロセス目よりも 2，3 プロセス目において，見かけの剛性が低下していることが確認できる．また，この低下は試料 1B についてより顕著である．この現象を理解するために，図 4.41(a) に試料 1B の $\mathrm{I}_2^{\mathrm{B}}$ におけるある断面の原子構造を示し，(b) にはひずみ 0.00 から 0.02 における相当ひずみを示す．これより，(a) において粒内に残存している積層欠陥 R^{B} で，ひずみ 0.02 までに結晶すべりが生じていることが確認できる．初期状態において，結晶粒内部に欠陥がない 1 プロセス目では，ひずみ 0.02 まで結晶すべりは生じていないが，積層欠陥が内部に残存しているときは，その欠陥面で優先的に結晶すべりが発生し，見かけの剛性が低下する．

図 4.42に 3.3.1項で示した積層欠陥生成過程におけるエネルギー変化（A から B）と積層欠陥面に隣接する層に沿った結晶すべりのエネルギー変化（C から D）を示す． これより，完全結晶の領域で結晶すべりが起こるよりも，積層欠陥面に隣接する面で結晶すべりが起こる方がエネルギー障害が小さく，容易であることが理解できる．特に，ここで用いている EAM-M ポテンシャルと EMT-J ポテンシャルでは，カットオフ距離をそれぞれ，6.287Åと 5.743Åにしているため状態 C と状態 D のエネルギー差は表現できない．つまり，結晶内部に積層欠陥が存在していれば，それは，新たな結晶すべりの発生を促すサイトとなりうると考えられる．

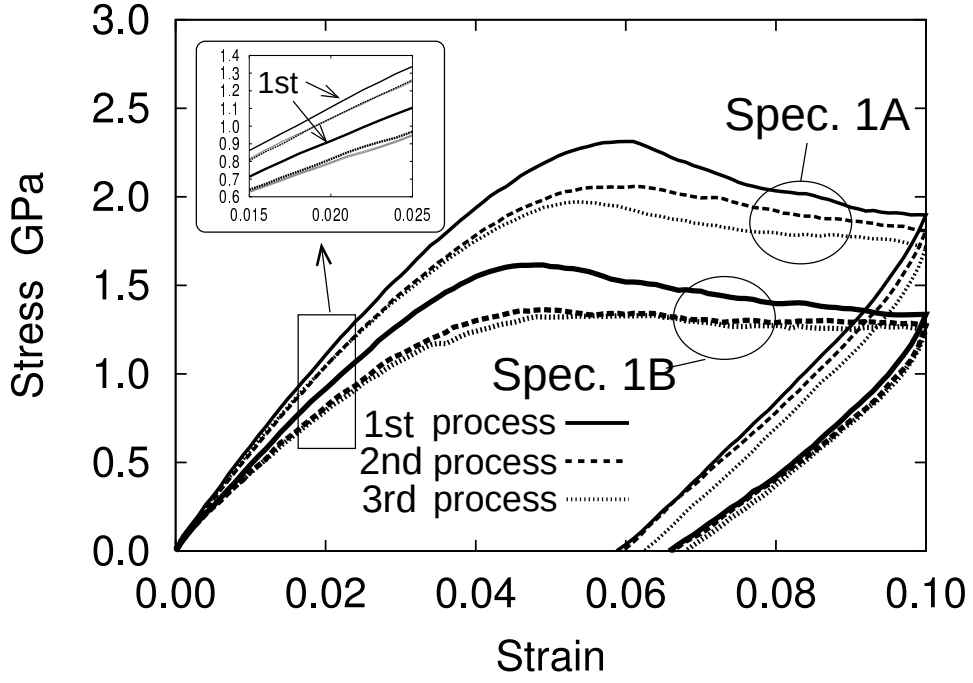
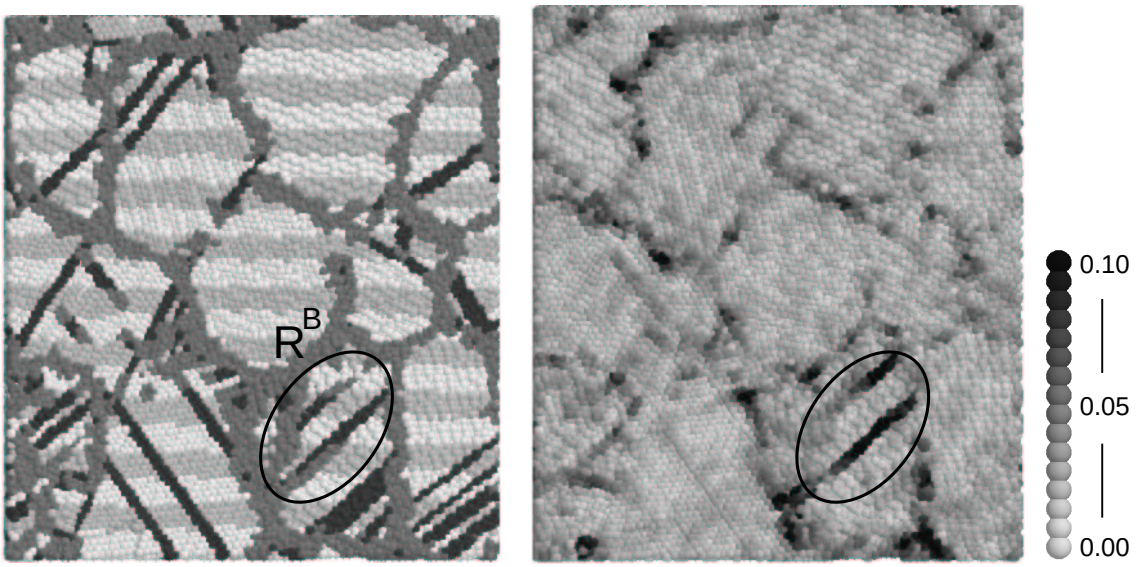


Fig. 4.40　Stress–strain curves. (Strain is the nominal by using the size of I_n as a reference state.)



(a) relaxed state, I_2^B　　(b)equivalent strain, ε : 0.00(I_2^B)~0.02

Fig. 4.41　Atomic arrangement of specimen 1B in the relaxed state I_2^B and opening of crystal slip in the early reloading process.

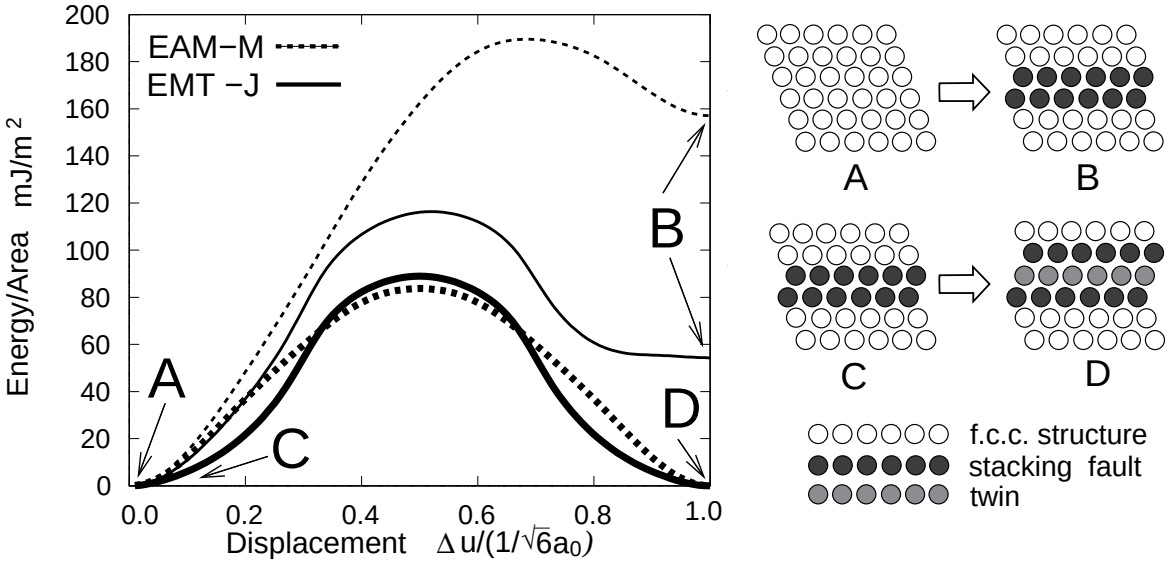


Fig. 4.42　Energy change of crystal slips. Stacking fault energy and mechanical twin energy.

4.7.2　予ひずみを与えた後の変形の異方性

本項では，試料 1A, 1B に対して，問題 Ⓑ の変形プロセスを与え，変形後の内部構造変化と力学的な異方性の発現機構について検討を加える．

予ひずみを受けた解析モデル

図 4.43(a)，(c) に示す試料 1A，1B に対して，ひずみが 0.1 になるまで z 方向に引張変形を与え，その後，除荷を行ない，数 ps 緩和計算を行なう．得られた予ひずみを受けた状態が図 4.43(b)，(d) である．図で原子の濃淡は図 4.3と同じ約束で示している．ここで，

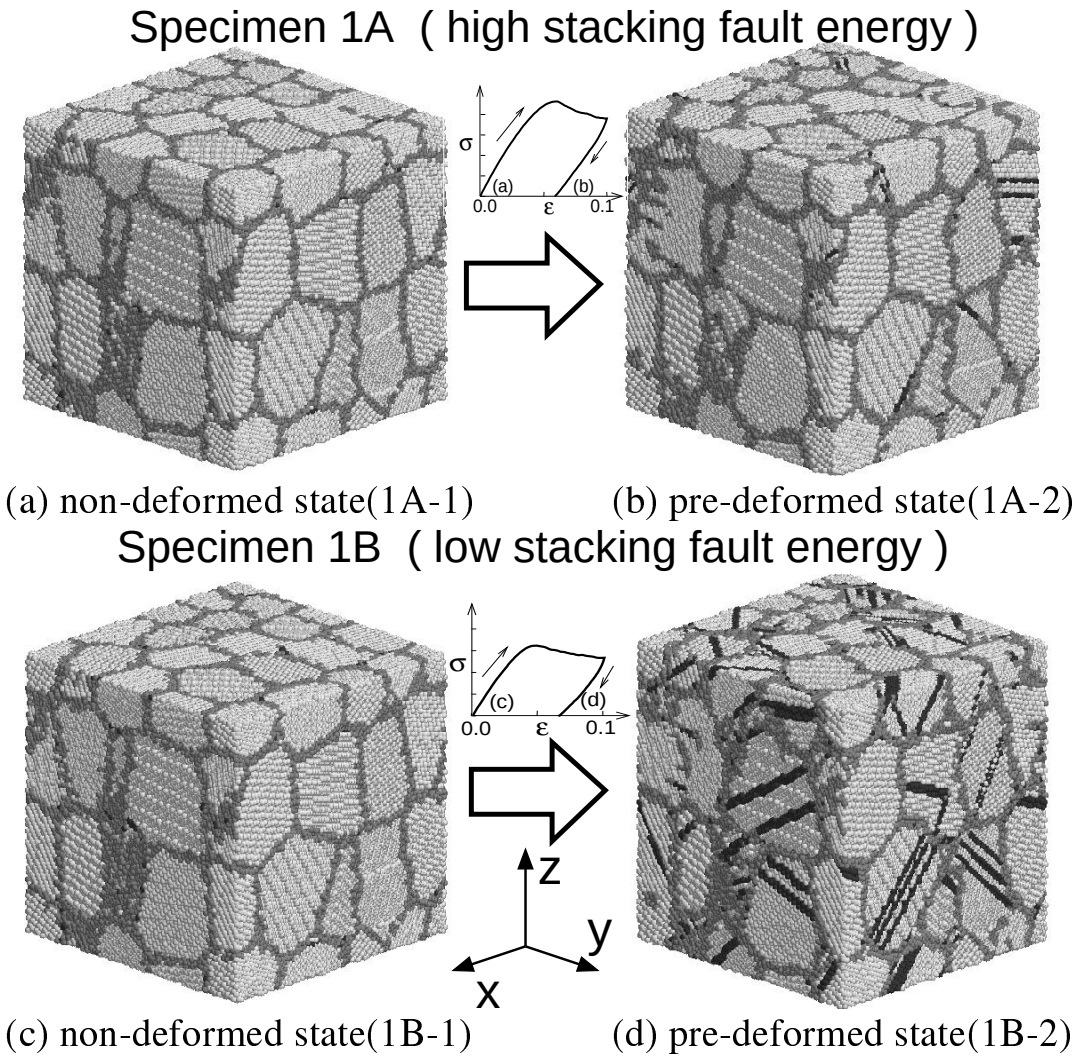


Fig. 4.43　Atomic configurations of non-deformed(1A-1, 1B-1) and pre-deformed(1B-1, 1B-2) states of each model

予ひずみを受けていない状態を試料 1A-1, 1B-1 とし，予ひずみを受けた状態を試料 1A-2, 1B-2 とし区別する．試料 1B-2 では粒内に濃い色の原子面が多く確認でき，積層欠陥が多く残存していることがわかる．また，表 4.6に各モデルの弾性定数（原子配置に対する Born の弾性定数より，解析的に評価），hcp 原子，欠陥原子の割合，体積比を示す．試料 1B において，予ひずみを受けた状態では，各弾性定数が低下しているが，これは EMT-J ポテンシャルは hcp 構造の弾性定数が fcc 構造よりも小さいことから説明できる．各モデルにおいて，弾性定数は初期状態と予ひずみを受けた状態で，顕著な異方性は生じていないといえる．つぎに，ここで作成した試料 1A-1, 1B-1, 1A-2, 1B-2 を用いて，変形解析を行なう．

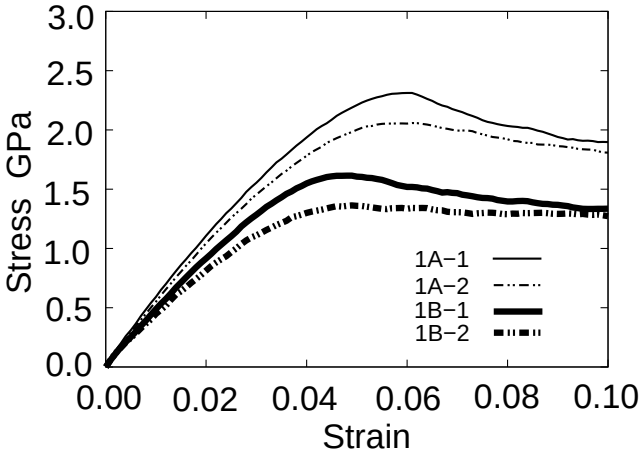
Table 4.6　Properties of non-deformed(1A-1, 1B-1) and pre-deformed(1A-2, 1B-2) models

Specimen	1A-1	1A-2	1B-1	1B-2
E_x GPa	74.1	74.0	71.5	68.4
E_y GPa	74.5	74.7	72.8	70.8
E_z GPa	74.2	74.7	71.8	69.3
hcp atoms %	0.4	1.0	0.8	9.2
defect atoms %	30.7	33.5	32.1	35.1
Volume/$V_{ini.}$	1	1.0015	1	0.9986

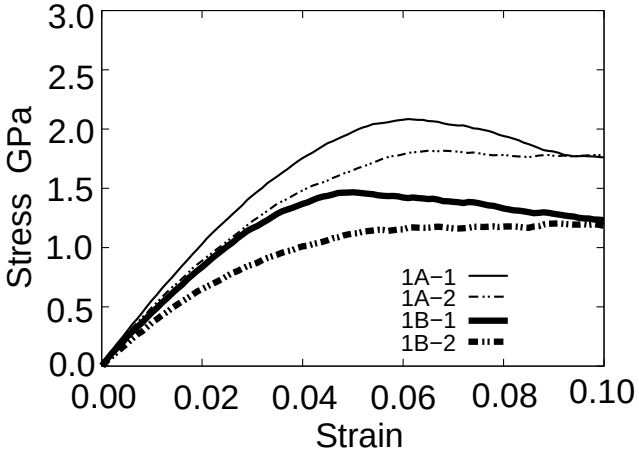
力学異方性と内部構造変化

図 4.43に示す初期状態 1A-1, 1B-1 と予ひずみを受けた状態 1A-2, 1B-2 に対して，① z 方向引張り，② x 方向引張り，③ z 方向圧縮試験をそれぞれ行ない，力学特性と内部構造変化を比較する．図 4.44にそれぞれの応力–ひずみ曲線を示す．細い実線が 1A-1, 細い破線が 1A-2, 太い実線が 1B-1, 太い破線が 1B-2 の結果である．図より，予ひずみを受けた状態 1A-2, 1B-2 では，粒内に欠陥がほとんど存在しない初期状態 1A-1, 1B-1 に比べて解析的に求めた弾性定数はほぼ等しいにも関わらず，見かけの剛性が低下していることが確認できる．このことは，内部に積層欠陥を多く含むモデル B でより顕著である．また，荷重負荷方向の違いにより剛性の低下の特徴が異なることがわかる．すなわち z 軸方向引張り，x 軸方向引張り，z 軸方向圧縮の順で剛性の低下が著しくなる．最高荷重点の応力値についても，同様な低下が認められるが，ひずみ 0.1 付近の流動応力は，予ひずみを与えた状態の値と，与えていない状態の値はほぼ同じ値になる．

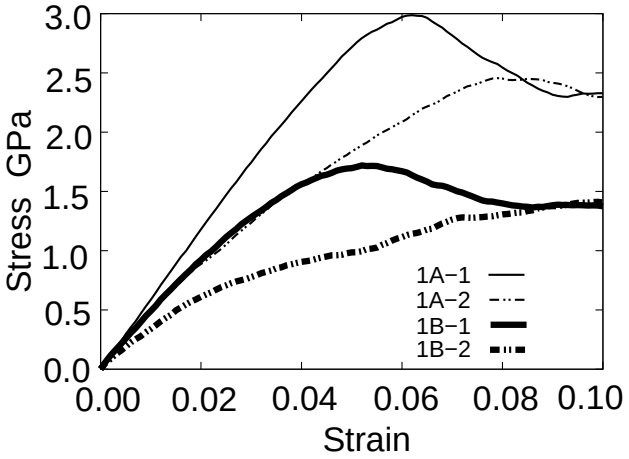
図 4.45(a) に 1A-1, 1B-1 について，(b) に 1A-2, 1B-2 についての hcp 構造（積層欠陥）の割合の変化を示す．図から，予ひずみを受けていない状態である図 4.45(a) では，それ



(a)z-tensile deformation



(b)x-tensile deformation

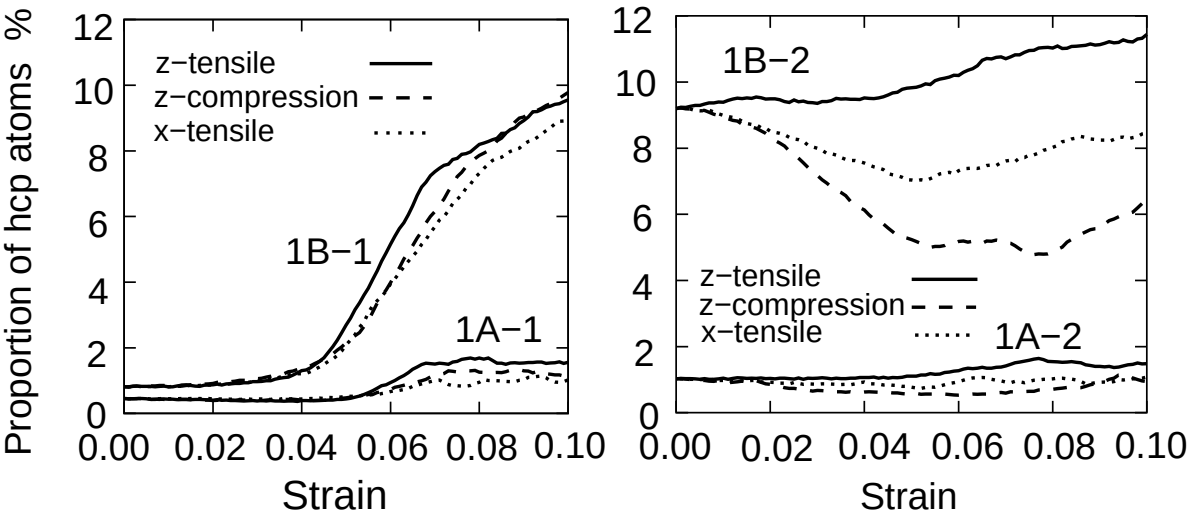


(c)z-compressive deformation

Fig. 4.44 Stress-strain curve in comparison with non-deformed states(1A-1, 1B-1) and pre-deformed states(1A-2, 1B-2)

ぞれ最高荷重点近傍まで hcp 構造の割合は一定であり，積層欠陥の生成を伴う結晶すべりによる変形はほとんど確認されない．しかしながら，最高荷重点近傍以降，hcp 原子は増加し，部分転位による結晶すべりにより，積層欠陥が生じていることがわかる．このとき，変形方向に関係なく，hcp 原子の数はほぼ同程度となる．これに対し，予ひずみを受けた状態からの再負荷では，変形当初から hcp 構造の割合が変化していることが確認できる．z 方向引張りでは増加傾向にあるが，x 方向引張り，z 方向圧縮では一度は減少し，その後増加していることが確認できる．この傾向は x 方向引張りよりも，z 方向圧縮でより顕著となる．また，試料 1A よりも試料 1B でこの傾向はより顕著である．

以上のように，ある方向に予ひずみを受けたナノ多結晶体では，内部の欠陥構造に偏り（方向性）が生じ，力学的な異方性を示すことがわかる．



(a)non-deformed state　　(b)pre-deformed state

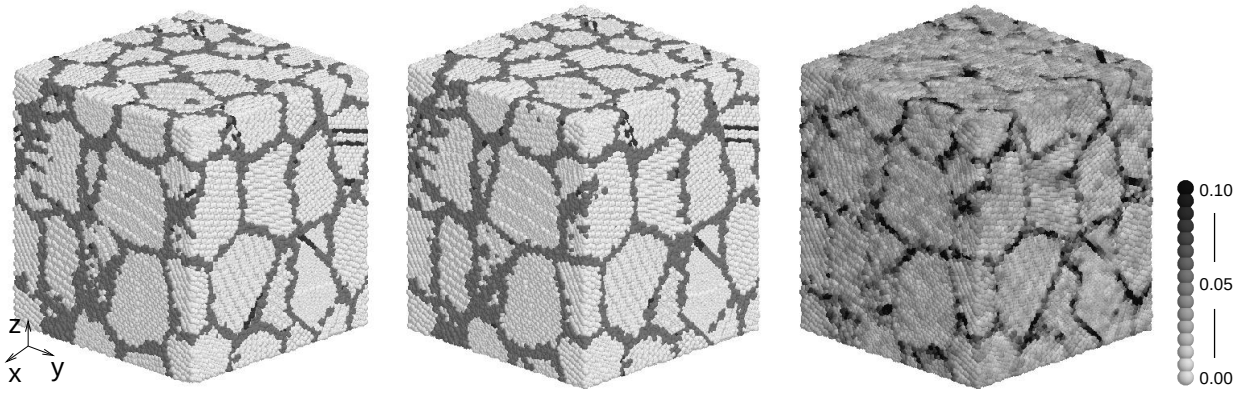
Fig. 4.45　Change of proportion of hcp atoms

力学異方性発現メカニズム

a. 積層欠陥と結晶すべりの関係： 図 4.46, 4.47に予ひずみを与えた 1A-1, 1B-1 に対して，z 方向に再負荷を与えたときの，ある断面の原子配置を示す．(a) は初期状態の構造，(b) はひずみ 0.03 における構造を示しており，図 4.3 と同じ約束で色分けしている．図 (c) はひずみ 0.03 における構造に対し，ひずみ 0.00 から 0.03 間における相当ひずみの値により色分けしたものである．図 4.46, 4.47と同様に，図 4.48, 4.49には，1A-1, 1B-1 に対して，予ひずみを与えた z 方向と反対に圧縮変形を与えた結果を示す．

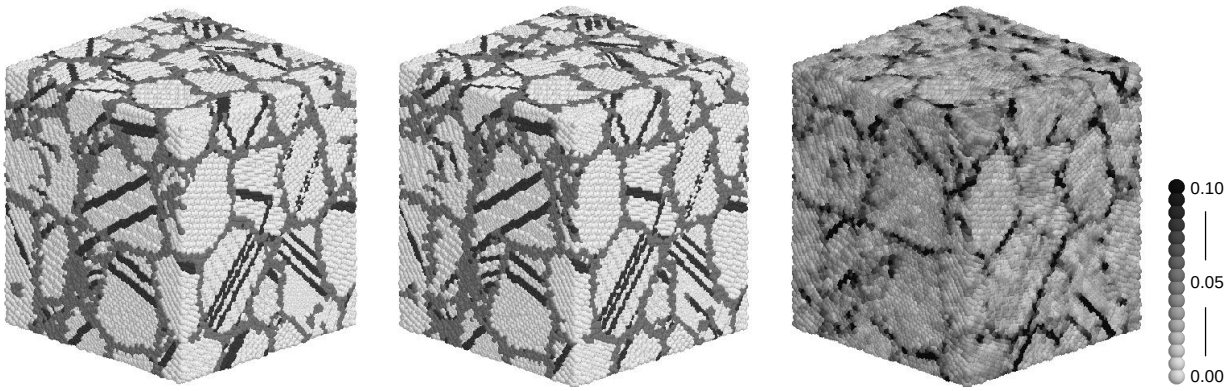
予ひずみを与えない試料 1A-1, 1B-1 では，4.6節で述べたように，ひずみ 0.00 から 0.03 までに結晶すべりは生じず，非弾性変形は粒界領域のみで起こる．図 4.46, 4.47より，予

ひずみを与えた方向に再負荷を与える場合，4.7.1項で示したように積層欠陥に隣接する面で結晶すべりが生じることや，積層欠陥を打ち消すような後続の部分転位が生じることで見かけの剛性が低下する．このとき，粒内に多くの積層欠陥を有する試料 1B でより低下の程度は大きくなる．予ひずみを与えた方向と逆の方向に圧縮変形を与えた場合，図 4.44(c) に示すように，剛性の低下率はさらに大きくなる．このとき，図 4.48, 図 4.49に示すように，粒内に存在していた積層欠陥を消滅させるように結晶すべりが生じることがわかる．つまり，予負荷を与えたときに粒内に積層欠陥を生成しながら運動した部分転位が，圧縮変形を行なうことで，生成した積層欠陥面に沿い，逆向きに運動し，もとの結晶構造に回復することが確認できる．



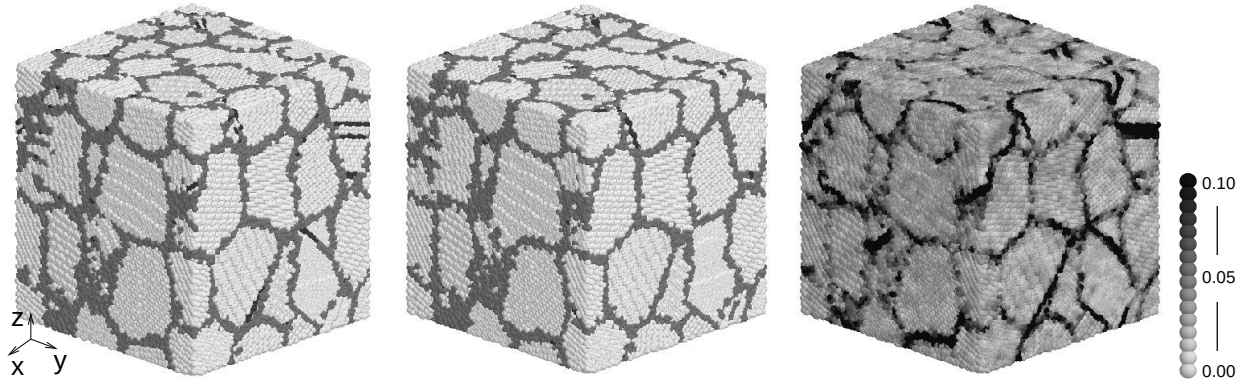
(a) ε = 0.00　(b) ε = 0.03　(c) equivalent strain

Fig. 4.46　Atomistic arrangement of specimen 1A-2 colored by (a), (b) atomistic structure and (c) equivalent strain under tensile deformation at ε : 0.00 ~ 0.03



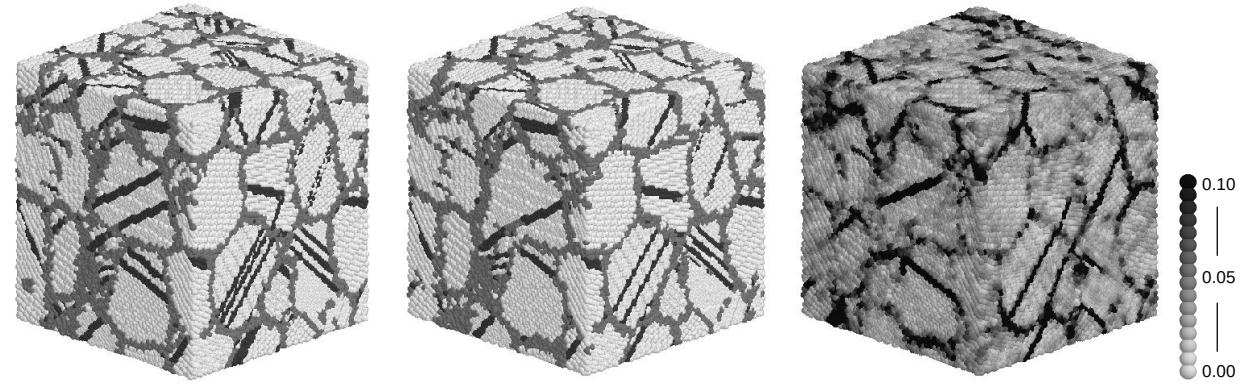
(a) ε = 0.00　(b) ε = 0.03　(c) equivalent strain

Fig. 4.47　Atomistic arrangement of specimen 1B-2 colored by (a), (b) atomistic structure and (c) equivalent strain under tensile deformation at ε : 0.00 ~ 0.03



(a) ε = 0.00　　(b) ε = 0.03　　(c) equivalent strain

Fig. 4.48　Atomistic arrangement of specimen 1A-2 colored by (a), (b) atomistic structure and (c) equivalent strain under compressive deformation at ε : 0.00 ~ 0.03



(a) ε = 0.00　　(b) ε = 0.03　　(c) equivalent strain

Fig. 4.49　Atomistic arrangement of specimen 1B-2 colored by (a), (b) atomistic structure and (c) equivalent strain under compressive deformation at ε : 0.00 ~ 0.03

以上の結果をまとめて，図 4.50に試料 1B の x 軸に垂直なある断面の原子配置の変化を示し，図 4.51に積層欠陥，変形双晶による変形機構を図 4.50と対比して模式的に示す．図 4.50(a) は予負荷を受けていない状態，図 4.50(b) は予負荷を与えた状態，図 4.50(c) は z 方向引張り ε=0.04 の状態，図 4.50(d) は z 方向圧縮 ε=0.04 の状態に対応している．予負荷を受けた後，除荷した状態からの再引張りに対しては，積層欠陥面に隣接した面がすべることにより双晶構造を形成していることが確認できる．これは，図 4.42に示すように，欠陥のない領域に結晶すべりを生じさせることよりも，積層欠陥面に隣接する面で結晶すべりを生じさせることがエネルギー的に容易であることから理解できる．また，圧縮に対

しては，図 4.50(d), 4.51(d) より，予負荷を与えたときに生じた積層欠陥面が，もとの結晶構造に回復するように逆方向の結晶すべりが生じる．このようにナノ多結晶体の基本メカニズムとしての積層欠陥を伴うすべりは，無拡散的におこる一種の変態・逆変態的な可逆な要素を含んでいると考えられる．

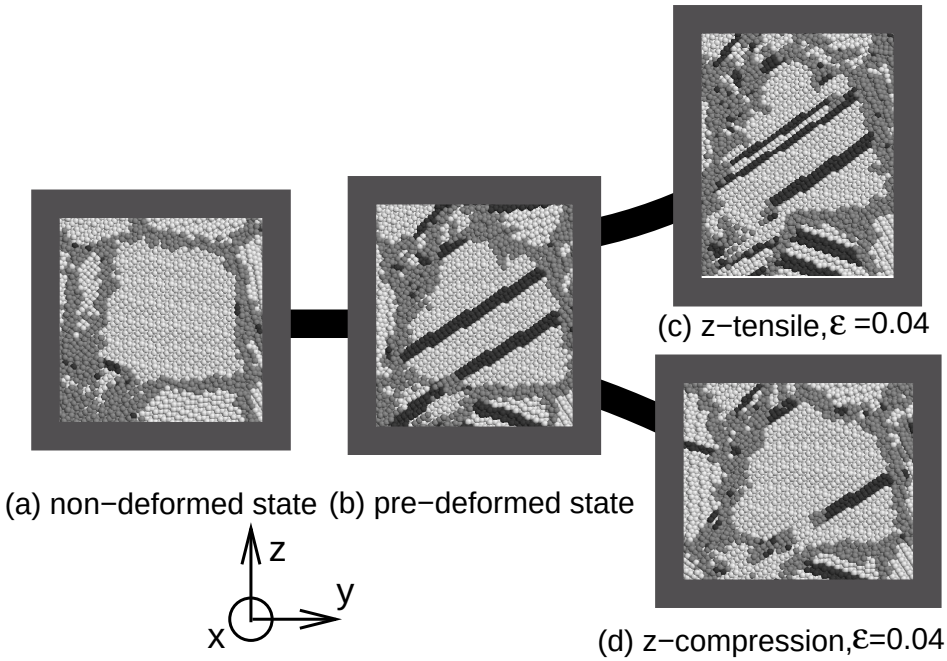


Fig. 4.50　Change of internal structures (stacking fault) under different loading processes of specimen 1B

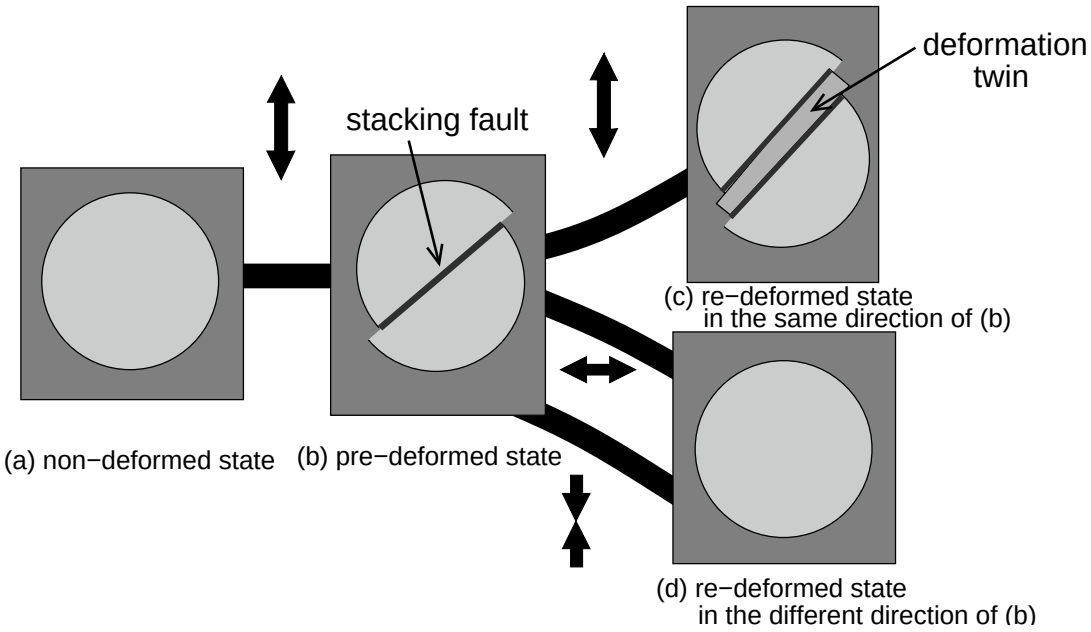


Fig. 4.51　Schematic of deformation mechanism of nanocrystalline materials

b. 不動転位と結晶すべりの関係：積層欠陥エネルギーの大きな試料 1A において，結晶すべりの多くは完全転位により生じる．ここでは，試料 1A 内のある結晶粒 G^C を図 4.52に示す二つの視点から観察し，欠陥原子（淡色）と hcp 原子（濃色）のみを表示することで完全転位の運動を追跡し，完全転位による力学異方性発現について検討する．図 4.53(a) は，初期状態 1A-1 に予負荷を与えて 1A-2 にするまでの応力–ひずみ曲線を示している．図中の①~⑥に対応する結晶粒 G^C 内の転位の運動を，P 点から観察したものを図 4.54に，Q 点から観察したものを図 4.55に示す．また，図 4.53(b) は，試料 1A-2 に圧縮変形を加えたときの応力–ひずみ曲線であり，同様に，図中の①~⑥に対応する結晶粒 G^C 内の転位の運動を，P 点から観察したものを図 4.56に，Q 点から観察したものを図 4.57に示す．

図 4.55から，負荷を与えている状態で，粒界の会合部付近より転位が発生していることがわかる．その後，反対側の粒界に向かい運動し，反対の粒界に達したとき，図 4.54⑥のように，完全に粒界に吸収されずに他のすべり系の部分転位との間の相互作用により，Cottrell の不動転位を形成して粒内に蓄積されていることが確認できる．その後，予負荷を与えた試料 1A-2 に圧縮変形を加えたとき，図 4.56, 図 4.57から，粒内に不動転位として存在していた転位が，この転位の発生源である粒界に戻ることがわかる．このとき，図 4.53(b) から，転位が動き出す応力値は，図 4.53(a) に示す粒界から発生させる値よりも小さいことがわかり，粒内に不動転位として留まっている転位が力学異方性を発現させる一つの要因であると考えられる．

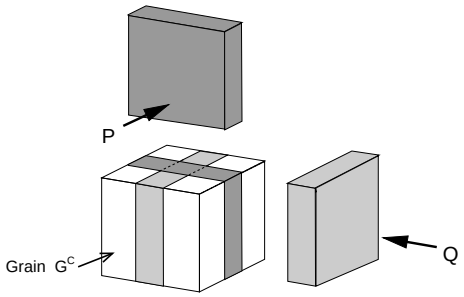
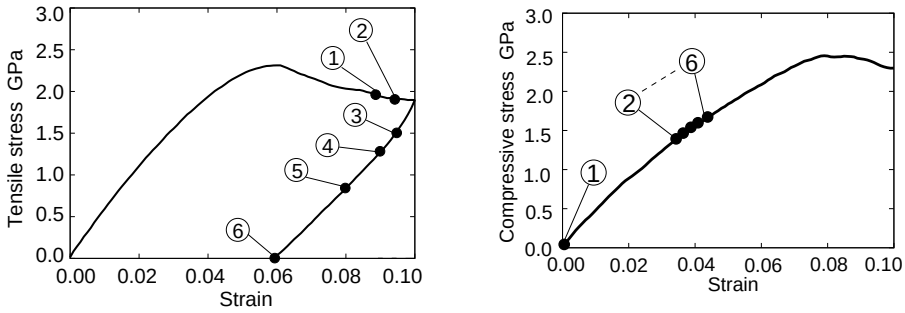


Fig. 4.52　Observation area of the grain G^c at the view point from P or Q



(a) tensile deformation of 1A-1　　(b) compressive deformation of 1A-2

Fig. 4.53　Comparison between the state of dislocation and the value of stress

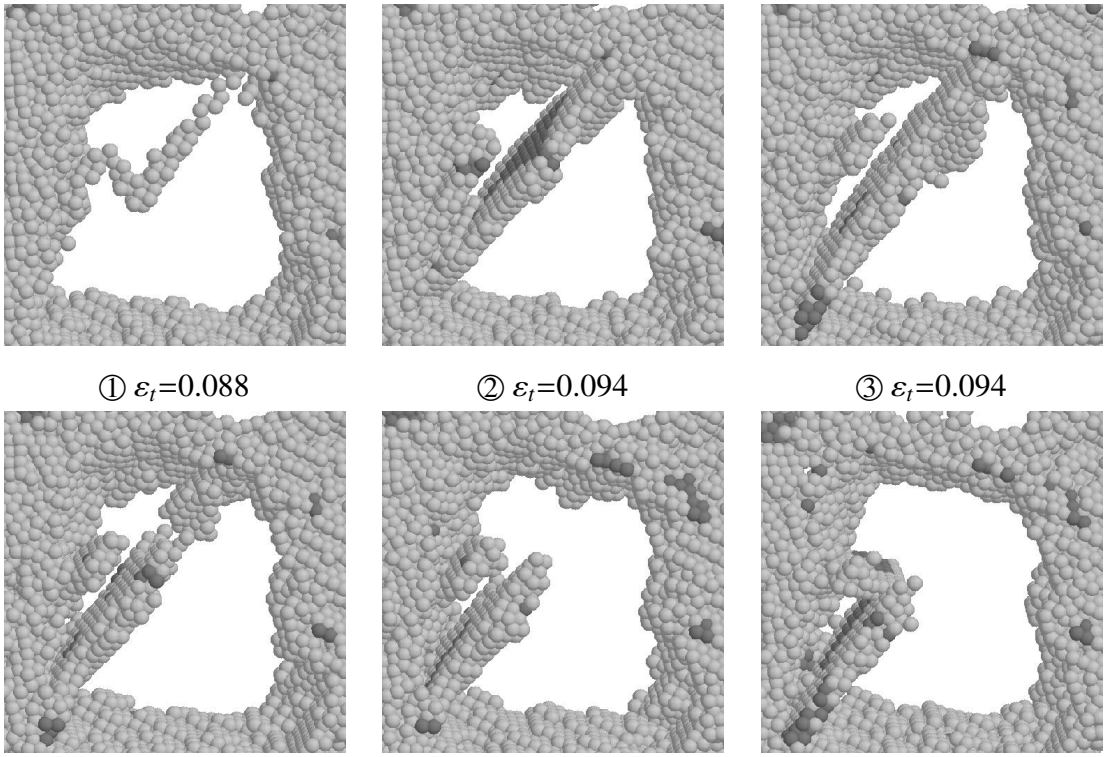


Fig. 4.54　Movement of the dislocation in the grain G^C at the view point from P (Fig. 4.53(a))

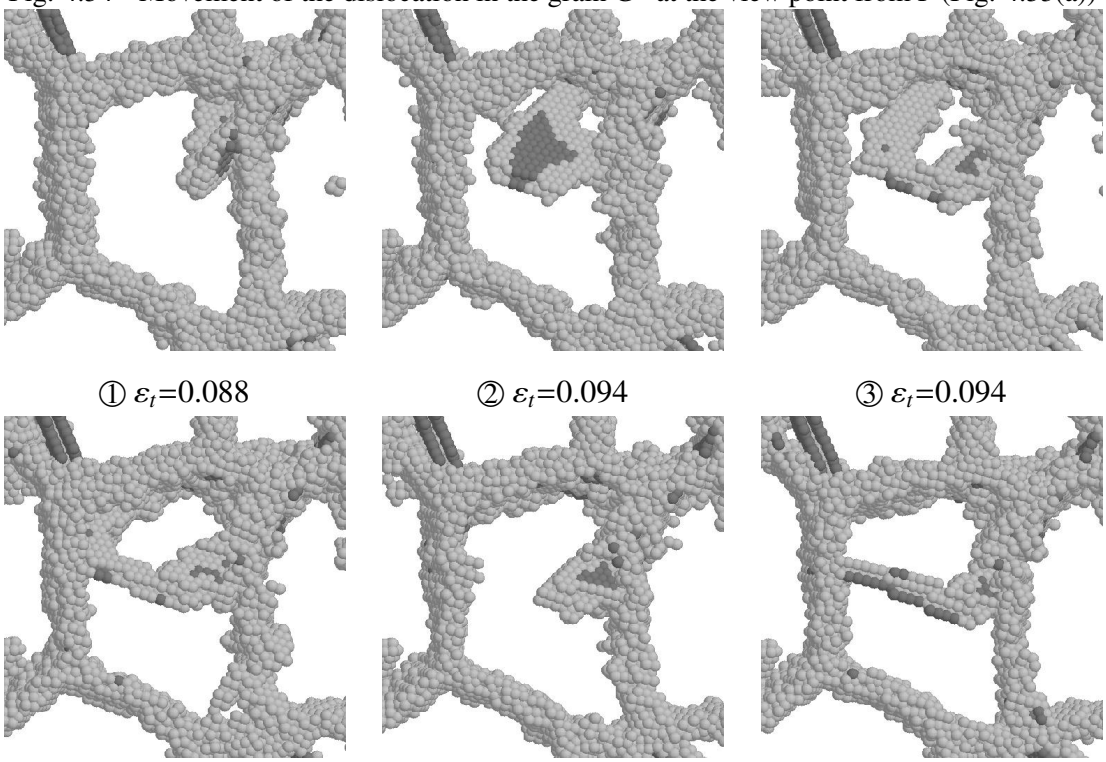


Fig. 4.55　Movement of the dislocation in the grain G^C at the view point from Q (Fig. 4.53(a))

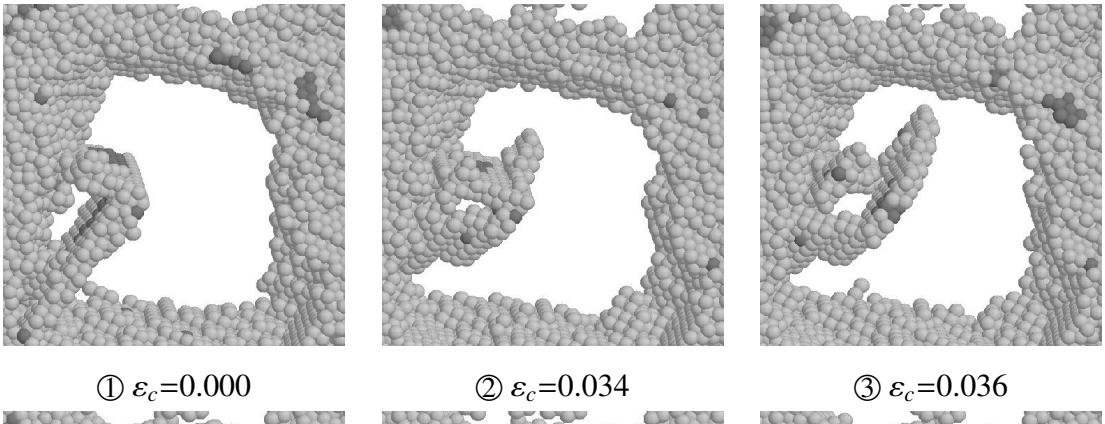


Fig. 4.56　Movement of the dislocation in the grain G^C at the view point from P (Fig. 4.53(b))

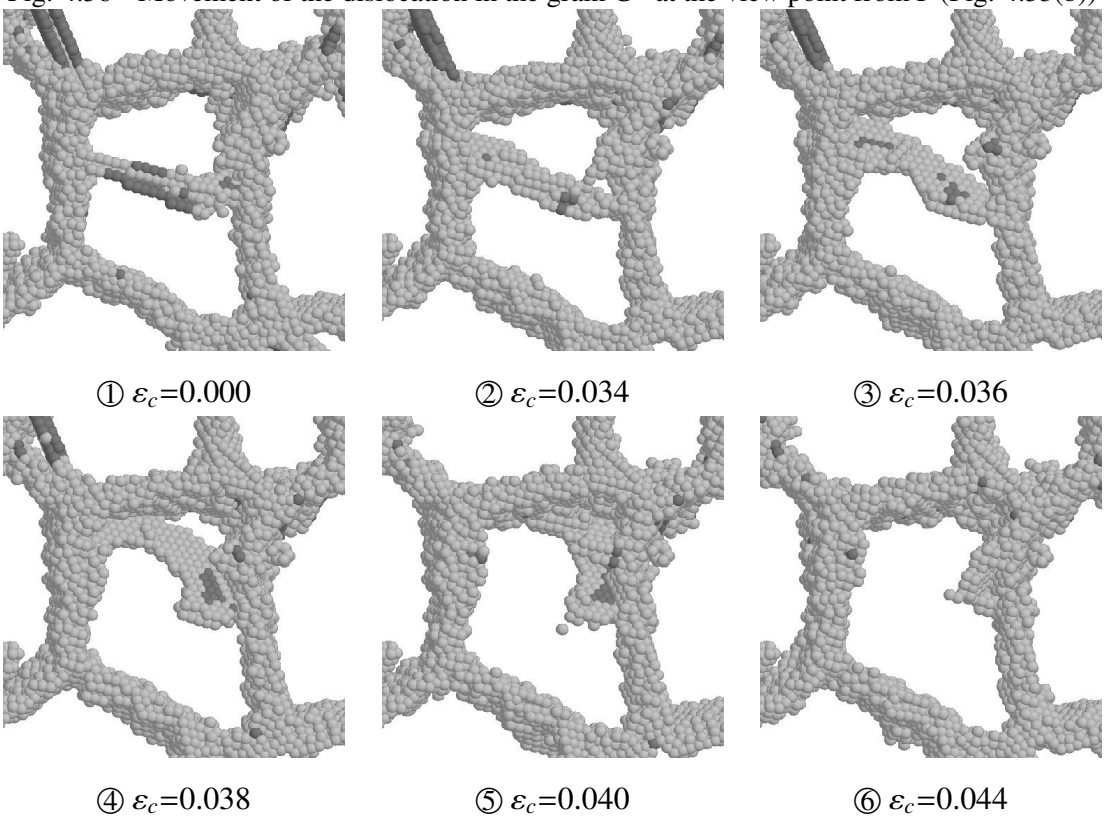


Fig. 4.57　Movement of the dislocation in the grain G^C at the view point from Q (Fig. 4.53(b))

4.7.3 繰返し変形

金属材料は繰返し負荷によりその内部組織が変化すると考えられる．力学特性に着目すると，繰返し硬化 (cyclic hardening) や繰返し軟化 (cyclic softening) があり，それらはヒステレシスループ (hysteresis loop) を測定することで観測される．繰返し硬化は，よく焼鈍された高純度材に典型的であり，繰返し軟化は，転位の再配列と対消滅を起こす加工硬化や析出硬化された材料に見られる．また，積層欠陥エネルギーが大きく，交差すべりが容易な金属では，飽和応力は履歴や前加工硬化の程度には依存せず，塑性ひずみ振幅と試験温度に依存する．これに対して，積層欠陥エネルギーが小さいとき，飽和転位組織への到達が遅くなり，加工履歴や熱履歴に敏感になる．一般的に繰返し硬化や軟化現象は，繰返し変形当初に見られ，それ以後は定常的な挙動を示す．本項では，試料 1A, 1B に対して，問題 © の変形プロセスを与え，ナノ多結晶体の繰返し変形のシミュレーションを実施し，構造変化を調べる．

ヒステレシスループと構造変化

図 4.58に試料 1A に対する応力–ひずみ曲線（ヒステレシスループ）を示し，図 4.59にひずみ −0.1, 0.0, 0.1 の状態における逆極点図を示す．試料 1B に対する同様の結果を図 4.60, 図 4.61に示す．図 4.58から試料 1A の 1 サイクル目と 2 サイクル目の圧縮変形において，加工軟化が確認できるが，試料 1A, 1B ともに，ほぼ定常的な力学特性を示すことがわかる．また，図 4.59, 図 4.61から，標準ステレオ三角形内の荷重を受ける軸は引張変形のとき，三角形の斜辺に向かい移動し，圧縮変形のときは，[011] の方に向かい移動することがわかる．また，ひずみ 0.0 の状態である①, ⑨の引張軸の分布を比較すると，試料 1A よりも試料 1B の方が，顕著な引張軸の移動を示す．このことは，試料 1B の方が，変形集合組織を形成しやすい変形をしていることがわかる．

図 4.62(a) に欠陥原子の割合の変化を，(b) に hcp 原子の割合の変化をひずみの関数として示す．図より，周期的な内部構造変化が確認でき，hcp 原子の変化においては，ひずみ 0.0 を中心にして増減を繰返している．つまり，負荷をかけて増加した積層欠陥の数は，負荷方向を反対にすると，負荷方向のセル長さが初期状態と同じ大きさになるまで，積層欠陥の数は減少し，その後，セル長さが初期状態と異なり始めると，増加していくことを意味している．積層欠陥面は変形の可逆な要素を含んでいることが考えられる．このように，結晶粒が拡張転位の幅と同程度まで微細化されたナノ多結晶体において，転位は粒内に蓄積されず，セル組織を形成しないため，加工硬化を起こしにくい．また，粒内に生じ

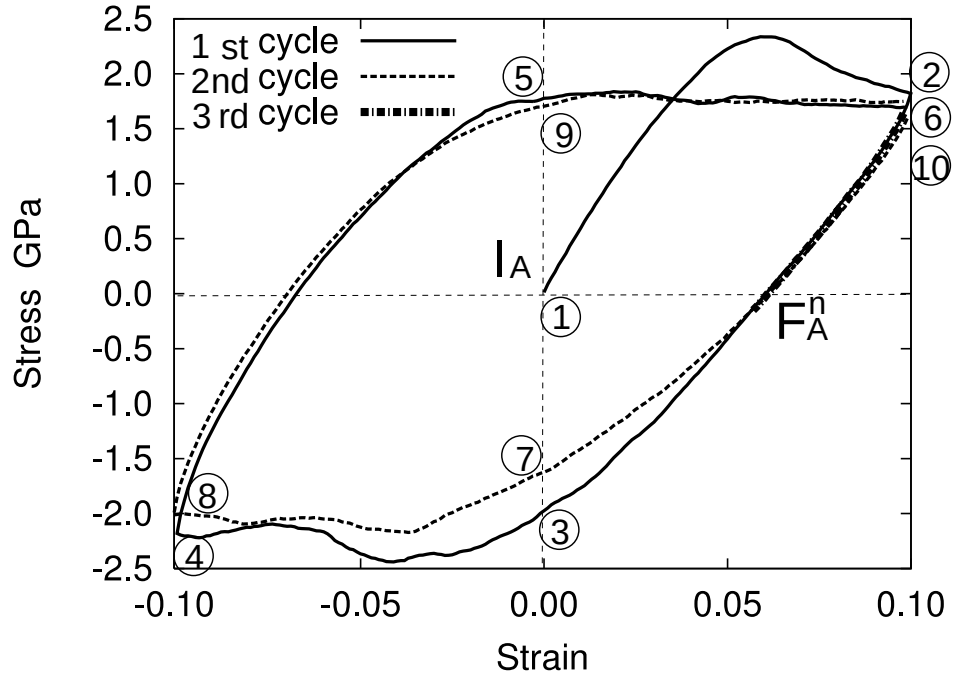


Fig. 4.58　Hysteresis loop of Specimen 1A

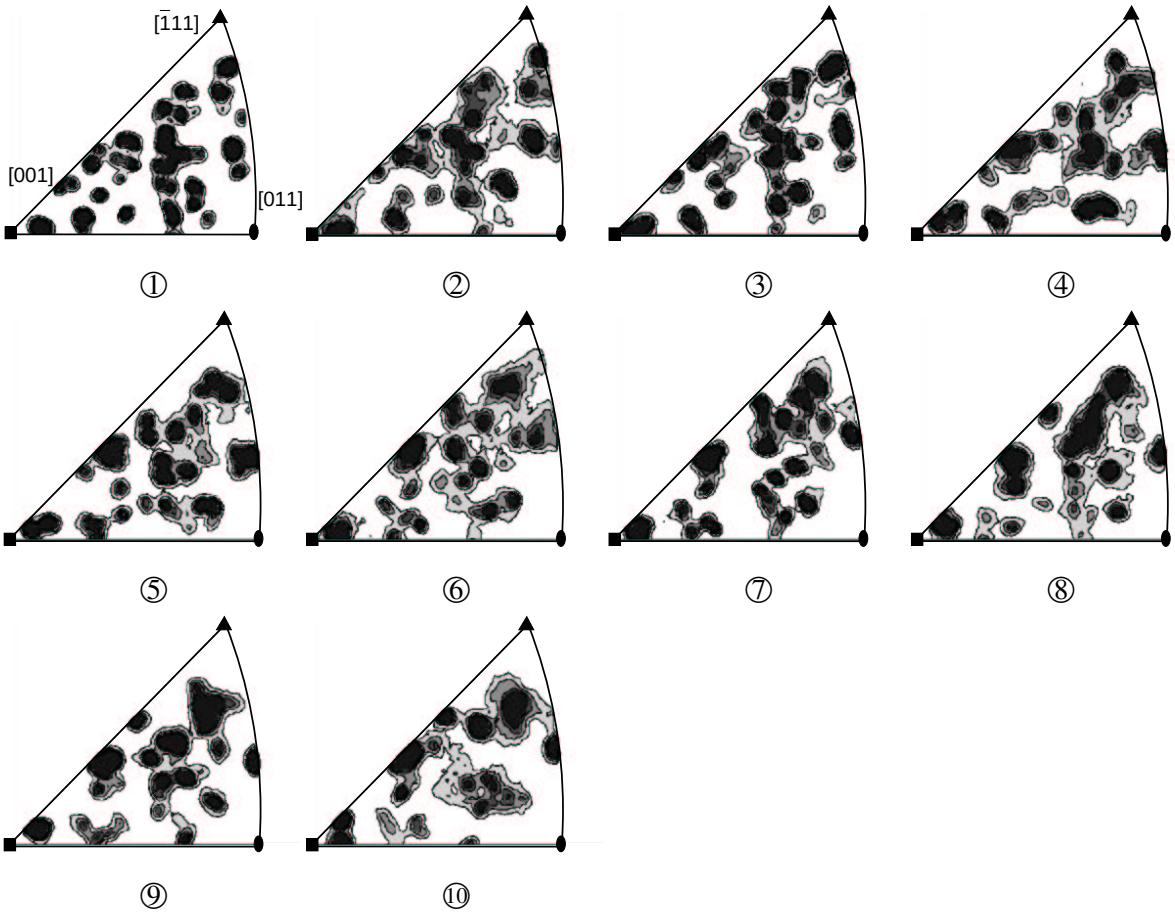


Fig. 4.59　Distribution of tensile axis in the unit triangle of Specimen 1A

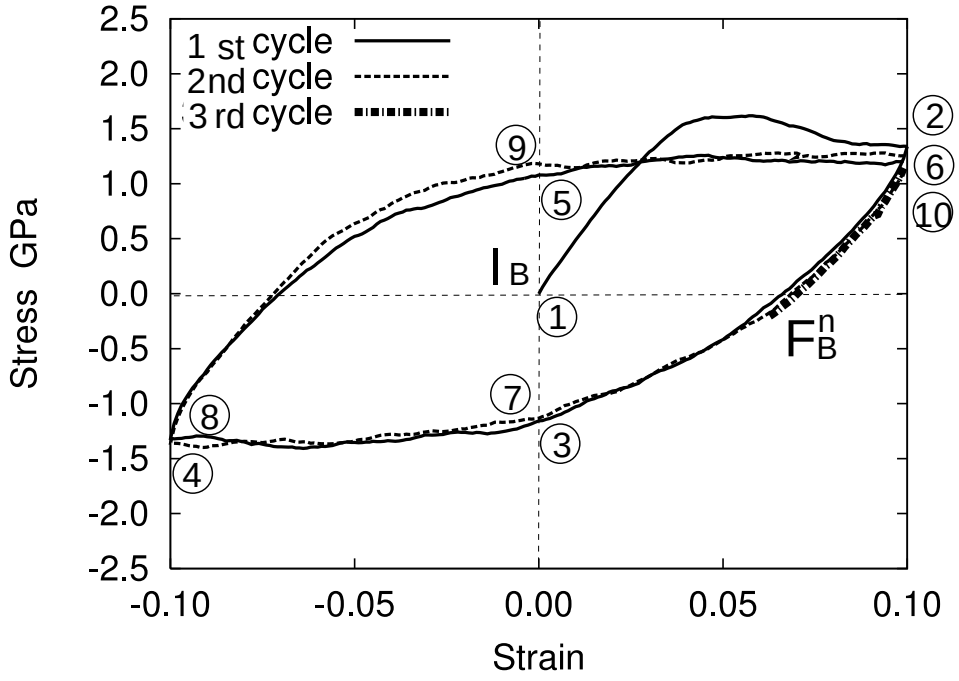


Fig. 4.60　Hysteresis loop of Specimen 1B

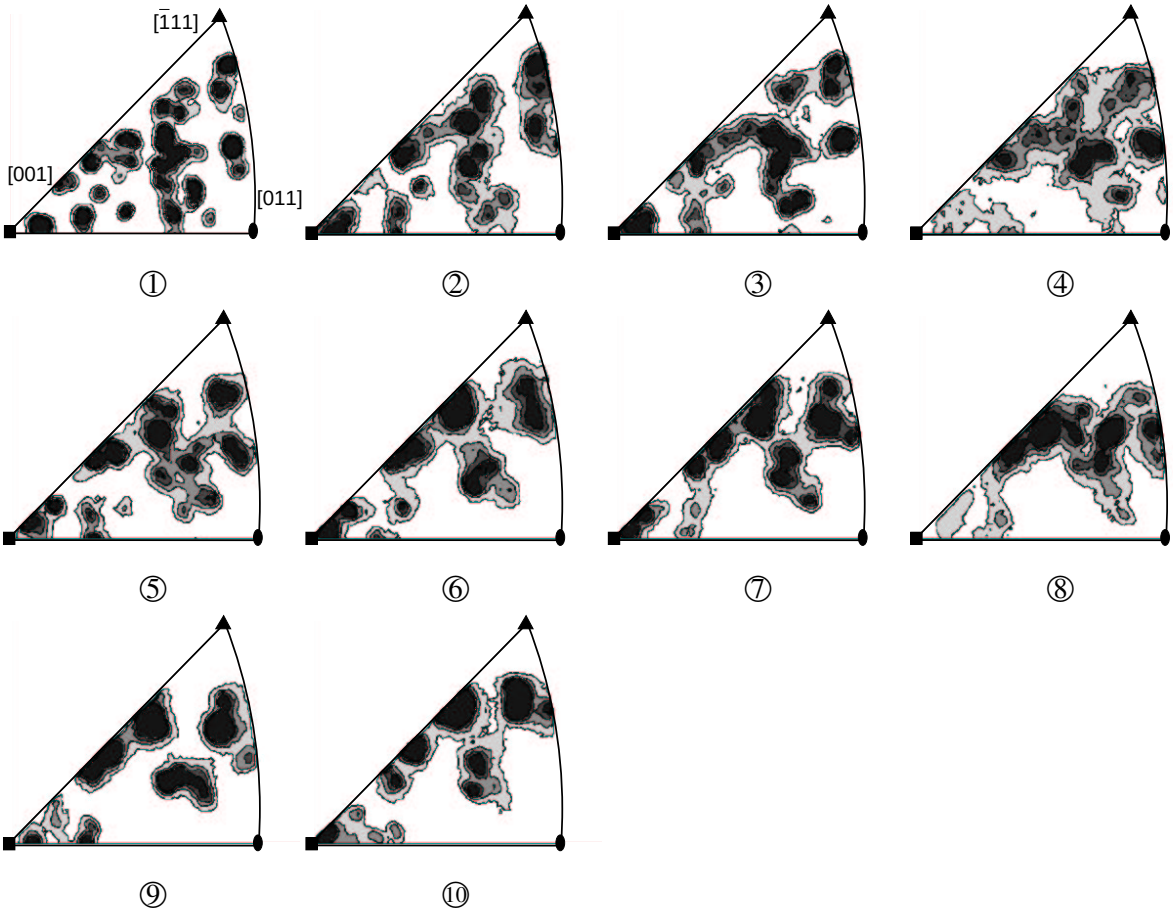
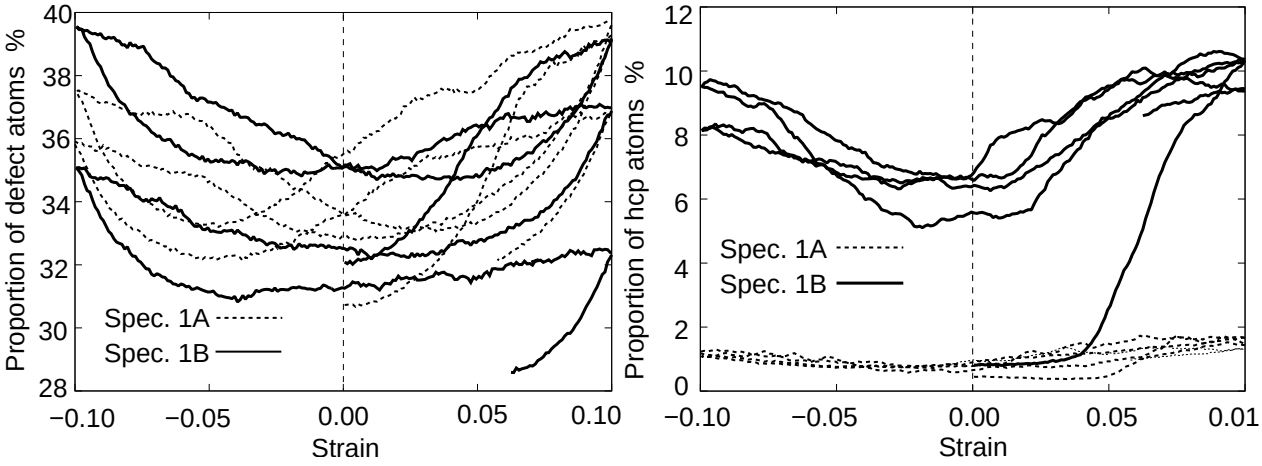


Fig. 4.61　Distribution of tensile axis in the unit triangle of Specimen 1B

る積層欠陥は二次すべり系の障害となるものの，同一方向のすべり系に対しては，結晶すべりを促す起点として機能すると考えることができる．これらの結論は，前項までの議論と合致している．



(a)defect atoms　　(b)hcp atoms

Fig. 4.62　Change of proportion of each structure

Bauschinger 効果

図 4.63に示すように一度加工硬化させた材料 (OAB) を，圧縮変形させたとき (BCD), その時の降伏応力や変形応力は再度引張変形 (CEF) を行なう場合に比べて小さくなることが知られている．このように加工硬化に異方性が存在することを Bauschinger 効果と呼ぶ．これは，結晶粒界，セル粒界，不動転位，析出物や介在物への転位の集積による逆応力（予変形とは逆方向に作用する内部応力）の発生に起因すると考えられている[170]．

図 4.64(a), (b) に試料 1A と試料 1B の図 4.63に対応する応力–ひずみ曲線を示す．CD′ が圧縮変形を表わし，C′D″ は一度 C の状態で緩和計算を数 ps 行なった後に圧縮変形を行なったものを表わす．試料 1B では，見かけの剛性は低下していることが確認できるが，変形応力は再引張変形の場合に比べてほぼ同程度を示している．基本的に粒内に転位が蓄積していないので，先に述べたようなメカニズムでの Bauschinger 効果は確認できないことがわかる．

4.8　結　言

本章では，分子動力学法を用いて，まず，ナノ多結晶体中の粒界構造について，方位差，平均サイトポテンシャルエネルギー，平均比体積を用いて定性的，定量的に評価し，また，単軸引張解析による粒界構造と粒界すべりの関係を検討した．つぎに，平均粒径の異なる

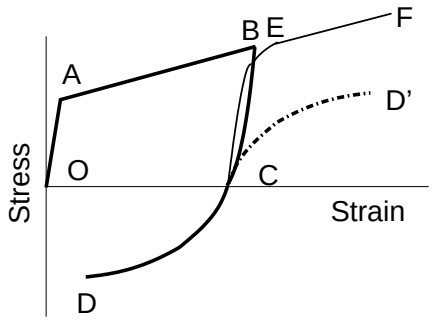
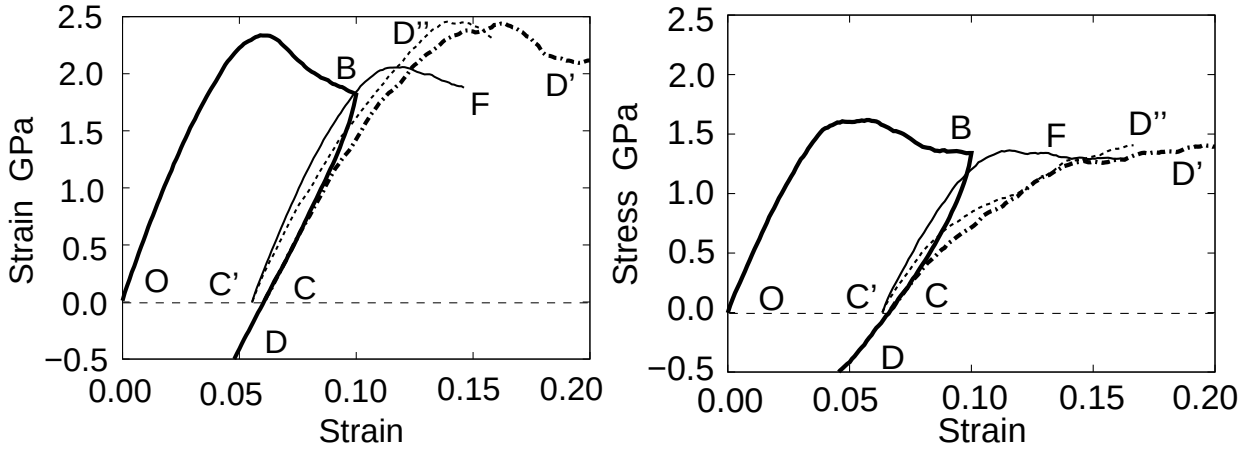


Fig. 4.63　Schematic of stress–strain curve explaining for Bauschinger effect



(a) Specimen 1A　　(b) Specimen 1B

Fig. 4.64　Stress–strain curve

三つのモデルを用いて単軸引張変形を行なうことにより，強度の粒径依存性と引張荷重下での変形メカニズムに対して検討を加え，最後に，ナノ多結晶体の内部構造と力学特性の関係を調査するために，三つの異なる変形シミュレーションを実行した．原子間相互作用として Al の積層欠陥エネルギーを異なる値に評価する有効媒質理論 (EMT-J) と原子埋め込み法 (EAM-M) を用い，それぞれの結果を比較した．得られた結果を以下に示す．

a. 粒界構造について

a-1: Voronoi 分割を用いて結晶粒の形状を決定した本解析モデルに対して，平均粒径と欠陥体積比の関係を用いることで求めた平均粒界厚さは，平均粒径の違いによらず約 0.6nm から約 0.8nm 程度の大きさである．

a-2: 粒界の平均サイトポテンシャルエネルギー，平均原子体積と方位差の関係より，15 ° から 20 ° 付近で粒界の特性が変化することにより，通常の多結晶体のように，ナノ

多結晶体にも小角粒界と大角粒界に本質的な構造特性に違いがある．

a-3: 粒界エネルギー，平均原子体積の大きな粒界で粒界すべりが優先的に発生する．

個々の粒界構造に反映したミクロスケールにおける変形機構を制御することは，マクロスケールにおける力学特性の改善につながると考えることができる．このような観点から，特に，粒界をより多く含むナノ多結晶体については，結晶方位差などの粒界特性を考慮した材料設計が，今後，必要となると考えられる．

b. 強度と粒径の関係と変形メカニズムについて

b-1: 強度の粒界依存性に関して，逆 Hall-Petch の関係が成立する．この微細化に伴う軟化現象は粒界の体積効果によるものであると考えられ，粒界がナノ多結晶体の全体の強度に大きく影響していることがわかる．

b-2: 平均粒径が小さいほど，粒内変形（結晶すべり）よりもむしろ粒界領域での変形が主となる．

b-3: 拡張転位の幅と結晶粒径の関係により，結晶すべりのメカニズムが変化し，変形機構，変形組織が大きく影響を受ける．つまり，積層欠陥エネルギーはナノ結晶材料において，最も重要な物性値の一つであることがわかる．

b-4: 結晶粒径がナノメートルオーダなので，粒界の幅が変形機構に大きく関与する．粒界すべりに付随して生じる粒界移動による粒のスイッチングがみられる．

c. 内部構造と力学特性の異方性について

c-1: 結晶粒内に欠陥がない状態に対して負荷を与え，その後荷重を取り除き，再負荷を与えたとき，積層欠陥エネルギーが大きな場合は，強さが回復する．これは，負荷中に発生した粒内を運動している完全転位が，除荷することで粒内に蓄積されることなく再び粒界に吸収されるため，結晶粒内に欠陥はほとんど存在せず，初期状態に回復するためである．

c-2: 結晶すべりが部分転位により生じる場合，予負荷を与えた状態では粒内に多くの積層欠陥が存在する．このとき，再負荷を与えると見かけの剛性が低下することがわかる．これは，粒界から完全結晶中に転位を発生させるよりも小さな変形応力により，積層欠陥に隣接する面で結晶すべりが生じるためである．

c-3: 予負荷を与え，粒内に積層欠陥が存在する場合，予負荷と異なる方向に再負荷を与えることで，大きな力学異方性を示す．特に，予負荷を与えた方向と反対方向に負荷を与えたときに顕著となる．これは，予負荷のときに生じた積層欠陥を元の構造に戻すように部分転位が生じ，変形するためである．繰返し変形を与えた場合，ひずみの絶対値が大きくなるほど積層欠陥の数は増加し，零に近づくにつれて減少する．このことからも，基本メカニズムとしての積層欠陥を伴うすべりは，無拡散的におこる一種の変態・逆変態的な可逆な要素をも含んでいると考えられる．

c-4: ナノ結晶粒内に転位を蓄積することはエネルギー的に困難であるが，不動転位の形で粒内に存在することが可能である．こうした不動転位も力学異方性を示す一つの要因として考えられる．

第 5 章

ナノ多結晶体のくびれ変形と破壊のメカニズム

5.1 緒　言

多結晶体を微細化することにより，延性，じん性を失うことなく強度を増すことが可能となる．しかしながら，粒径が数マイクロからナノメートルオーダまで微細化されると，延性を失う（脆性破壊によってではなく，不安定な局所変形による破壊によるものである.）ことが報告されている[20]．これは，前章で行なった周期境界条件を適用した解析モデルのシミュレーションは，材料の持つバルク特性に対する知見を獲得することに適したものと考えられるが，変形に対する拘束があり，表面を起点とする不安定変形や局所すべり変形などのいくつかの現象を捉えるのには必ずしも適当ではない．そこで，本章では，棒状に加工した微小ナノ多結晶体試験片を作成し，単軸引張解析を行なうことで，くびれ変形と破壊のメカニズムを検討する．

5.2 解析モデルと解析条件

解析モデル

ナノ多結晶体を等方弾性体と仮定し，図 5.1に示すモデルを用いた軸対称問題の解を用いて，解析モデルの形状を決定する．軸対称モデルの寸法は図に示す通りであり，ここでは，P_2=38nm, P_3=9nm, P_4=13nm とし，P_1 のみを変化させることで，チャッキング部分と平行部分間の断面積が変化する部分の曲率半径を変化させて，応力集中を評価する．解析は 8 節点のアイソパラメトリック要素を用い，x 方向に 20，z 方向に 40 分割を行ない，総要素数 800，総節点数 2521 のモデルを用いて軸対称問題の有限要素解析を行なう．

チャッキング部分と平行部分の間の形状は式 (5.1) により決定する．検討する H_1 ~H_4 の四つのサンプルに対して，表 5.1に用いた P_1 の値を示す．

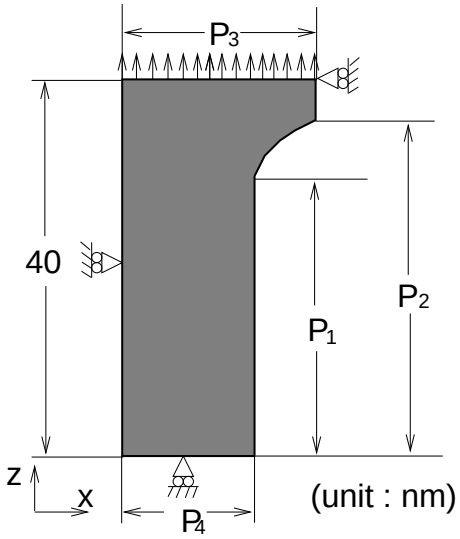


Fig. 5.1　Shape of a specimen

$$x = 9 + 4\left(\frac{z - P_1}{38 - P_1}\right)^2 \qquad \text{[nm]} \tag{5.1}$$

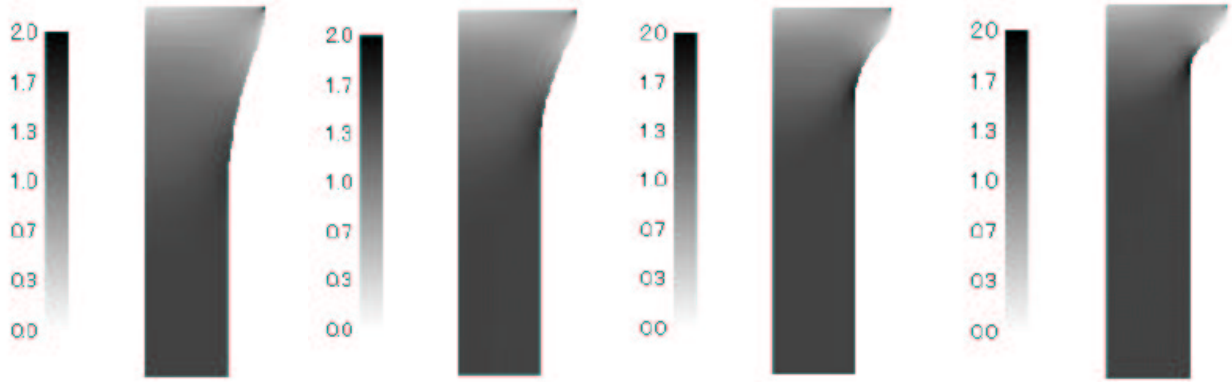
Table 5.1　Parameter P_1

sample	H_1	H_2	H_3	H_4
P_1	20	25	30	33

(unit : nm)

図 5.2に各サンプルの相当応力分布を示す．各相当応力は上端の変位固定節点の合力を試片中央の断面積で割って求めた応力値により正規化している．図から，試験片の曲率が大きいほど応力集中の程度は小さくなる．そこで，以下では，サンプル H_1 の形状を用いてナノ多結晶体モデルを作成する．

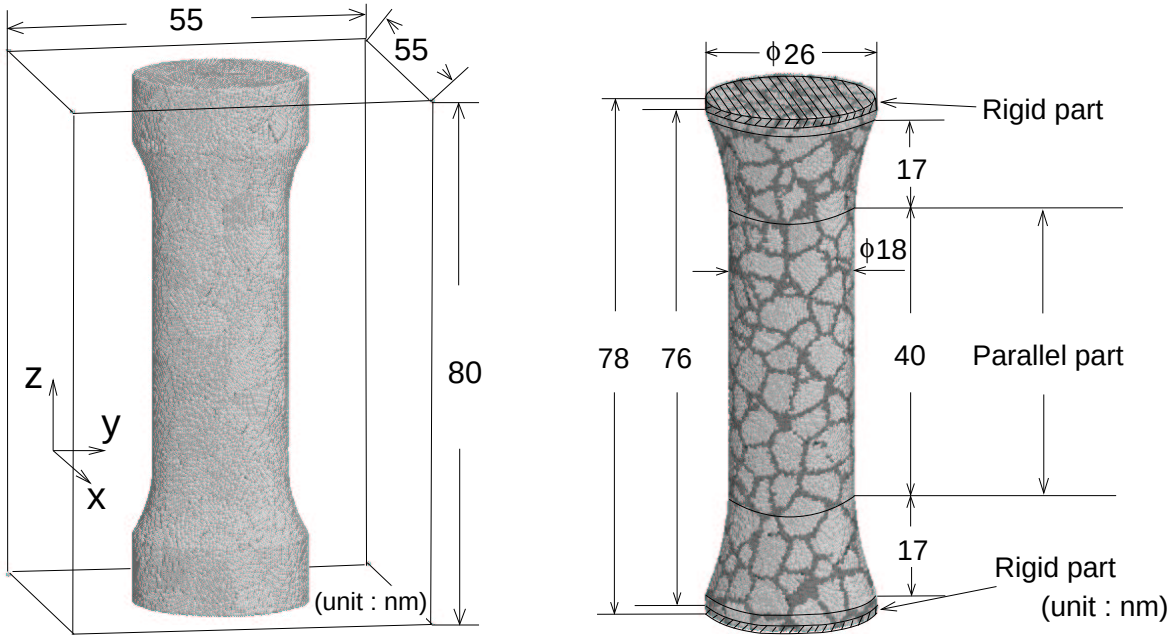
解析モデルの作成法を以下に示す．周期境界条件を適用した 55 nm × 55 nm × 800 nm の基本セルを用いて，Voronoi 分割により結晶粒形状を決定した平均粒径 5 nm のバルク状ナノ多結晶体を作成する．まず，サンプル H_1 の寸法よりも少し大きい試験片 H_1' を切り出し（図 5.3(a) 参照），緩和計算を 100ps 行なう．このとき，軸方向には周期境界条件を適用し，σ_z=0 となるように辺長を制御する．また温度は速度スケーリング法により 300K 一定とする．その後，図 5.3(b) に示すようにサンプル H_1 の寸法に試験片を切り出し，先程と同様に 26ps 緩和計算を行なう．最後に，周期境界条件を外し，試験片上下端の固定層の原子を固定し，数 ps 緩和計算する．このとき，温度一定としている．EAM-M



(a) sample H_1　(b) sample H_2　(c) sample H_3　(d) sample H_4

Fig. 5.2　Normalized equivalent stress

を用いた場合を試験片 4A, EMT-J を用いた場合を試験片 4B とする．それぞれのモデルの原子数は 1,403,169，1,391,712 個である．原子構造の識別には CNA(Common Neighbor Analysis)[133]を用い，濃い色の原子順に，hcp 構造，欠陥構造，fcc 構造とする．



(a) sample H_1'　(b) Specimen 4A

Fig. 5.3　Shape and dimensions of specimens

引張解析条件

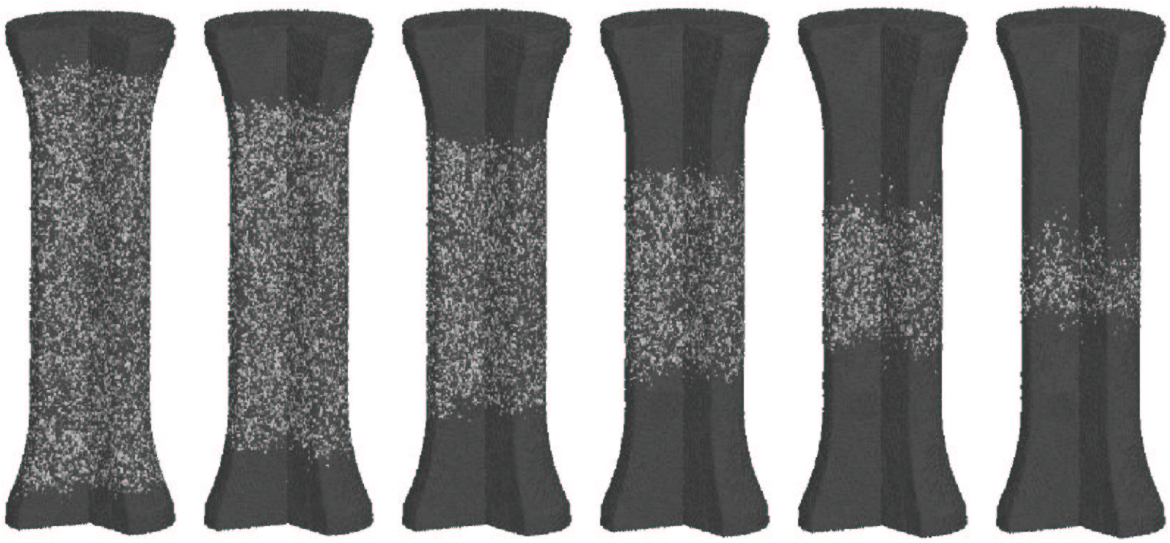
図 5.3(b) に示す解析モデルの固定端に含まれる原子の速度を規定する．ここでは，50 m/s，100 m/s の二通りを考える．それぞれ，ひずみ速度に換算すると，1.3×10^9, 2.6×10^9 1/s である．変形解析中は温度制御を行なわない．初期温度は試験片 4A を 100m/s で変形させるモデルのみ 200K とし，その他のモデルでは 300K とする．

5.3　解析結果と考察

5.3.1　棒状試験片の力学特性

弾性波の伝ぱ

試験片 4A に 100m/s で引張変形を加える問題における棒状試験片内を伝ぱする弾性波の速度を評価する．図 5.4に，初期原子配置から変位の引張方向成分の絶対値を 0Å~0.1Å まで 12 等分して濃度を変えて色分けしたものを示す．値が大きいほど原子は濃い色で表わされる．図より変位を与える固定端より弾性波が試料中央部に向かい進行していることが確認できる．また，試料内には方位の異なる結晶粒や粒界が多く存在するが，弾性波は試料中をほぼ均等に伝ぱしていることがわかる．図より伝ぱ速度を求めた結果，およそ 5300m/s となる．また，0.1Åよりも小さな振幅に対して測定した結果もほぼ同等な値を示す．このとき弾性波が試料中央に伝わるときの引張りひずみの公称値は 0.016 である．



(a) 1ps　(b) 2ps　(c) 3ps　(d) 4ps　(e) 5ps　(f) 6ps

Fig. 5.4　Atomic arrangement of Specimen 4A colored by absolute values of displacement from the initial configuration

ここで，用いるナノ多結晶体モデルを無限に広がる等方弾性体と仮定した場合，前章で用いたバルク状のナノ多結晶体モデルの試料 1A の平均縦弾性係数 $E = 74\mathrm{GPa}$ と Poisson 比 $\nu = 0.34$, 密度 $\rho = 2633\mathrm{kg/m^3}$ を用いて，縦波と横波により伝わる弾性波の速度を評価すると，

縦波（体積変化の波）の速度 $v_{\mathrm{p}} = \sqrt{\dfrac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\dfrac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} = 6577\mathrm{m/s}$

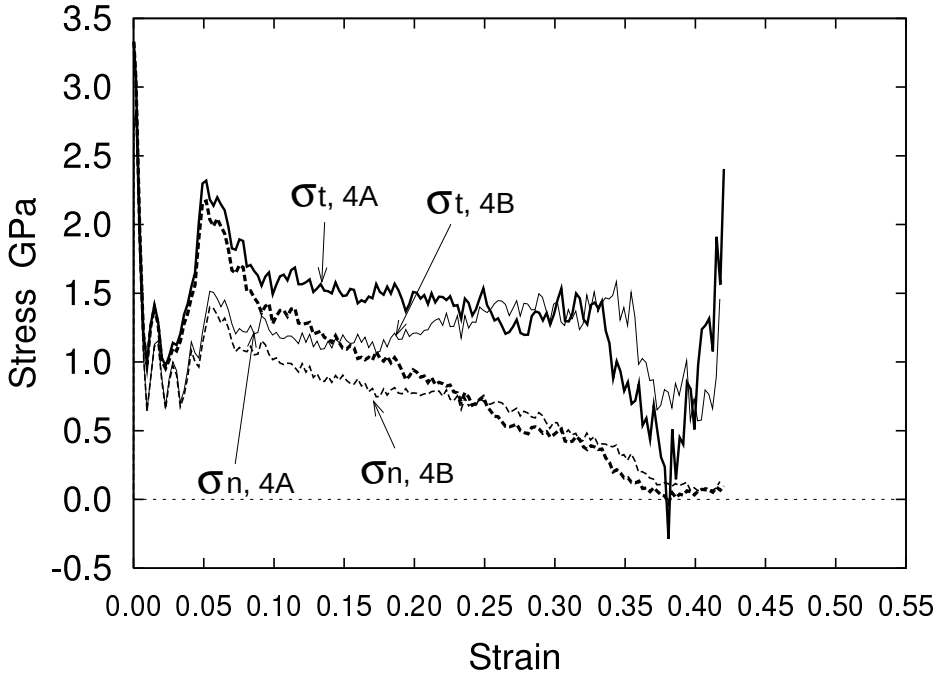
横波（形状変化の波）の速度 $v_{\mathrm{s}} = \sqrt{\dfrac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\dfrac{E}{2\rho(1+\nu)}} = 3237\mathrm{m/s}$

となる．ここで，ρ は密度，λ と μ は Lamé の定数である．これより，本解析で使用する棒状ナノ多結晶体モデル中を伝ぱする弾性波の速度は，理想的な連続体モデルの縦波の伝ぱ速度に比べて小さいことがわかる．これらは，表面，粒界等の影響のためと考えられる．

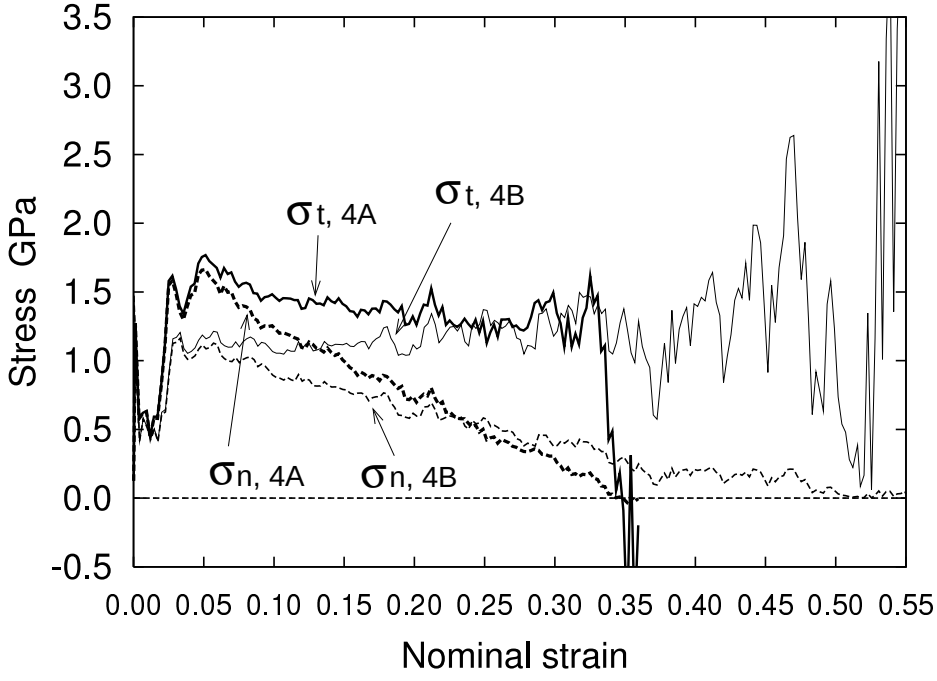
応力–ひずみ関係

図 5.5(a) に引張速度 100m/s, (b) に引張速度 50m/s に対する，公称 σ_{n}，真応力 σ_{t} と公称ひずみ ε_{n} の関係を示す．ここで，引張応力は試験片の上端，下端の固定端に加わる力の平均値を試験片の断面積で割って算出する．初期の平行部の断面積を用いる場合を公称応力とし，変形進行中の最小断面積を用いる場合を真応力とする．実線が真応力を表わし，点線が公称応力を表わす．図 (a), (b) より，引張速度が大きいほど，引張開始直後（ひずみ 0.05 付近）に応力のピークが確認できる．また，同じ引張速度下において，試料 4A の方が，試料 4B に比べて最大荷重点で大きな値を示し，最大応力の値は 1GPa~2.5GPa 程度となる．この試料間の違いの大小関係は，前章までの周期境界条件を適用したモデルの結果と同じ傾向である．変形がさらに進行すると，公称応力は徐々に低下していくことが確認できる．一方，真応力は，積層欠陥エネルギーの大きな試料 4A では徐々に減少していくが，積層欠陥エネルギーの小さな試料 4B では徐々に増加する傾向にあり，加工硬化に類似した現象が確認できる．また，公称応力の変化を見ると，いずれの試料に対しても，最高荷重点以後，$\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{n}}/\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{n}}$ が負となり，局所的に変形が進行すると考えられる．

図 5.6に引張速度 50m/s, 100m/s に対する最小断面積減少率と真応力の関係を示す．図より，試料 4A は断面積が減少するにつれて真応力は低下し，試料 4B は徐々に真応力の値が増加し，最小断面積の減少率が 0.6 付近で，それぞれの流動応力が等しい値を示すことがわかる．引張速度が 100m/s のとき，試料 4A, 4B ともに，最小断面積減少率がおよそ 0.7 から 0.8 で，荷重を受け持たなくなるが，50m/s のときは，最小断面積減少率が零に近づくまで，固定端は抵抗を受け続け，変形が準静的に近いことがわかる．



(a) v=100m/s



(b) v=50m/s

Fig. 5.5 Relation between true stress and nominal stress of Specimen 4A and 4B as a function of nominal strain

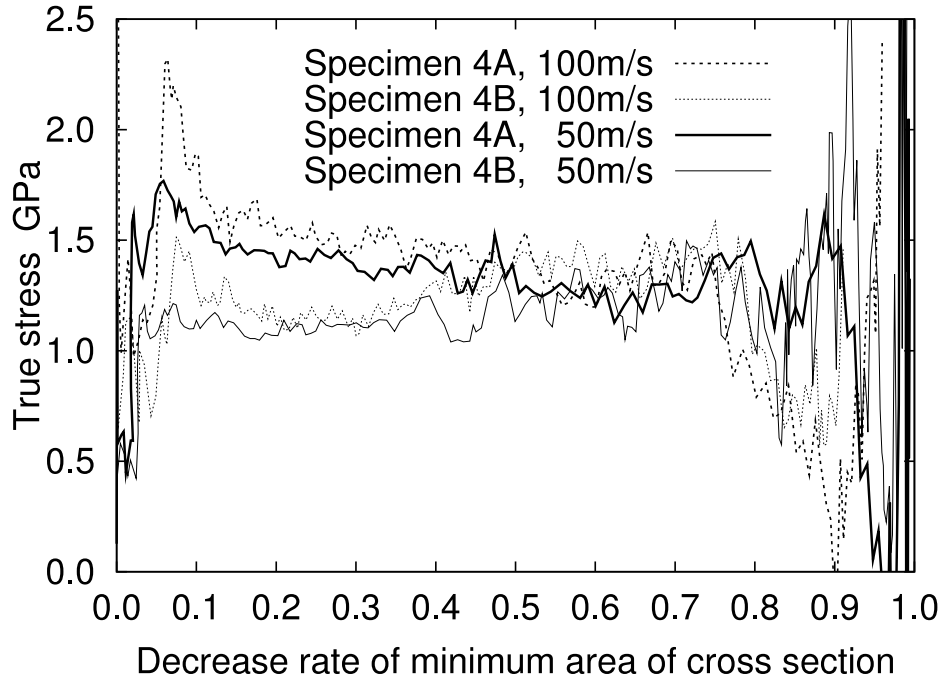
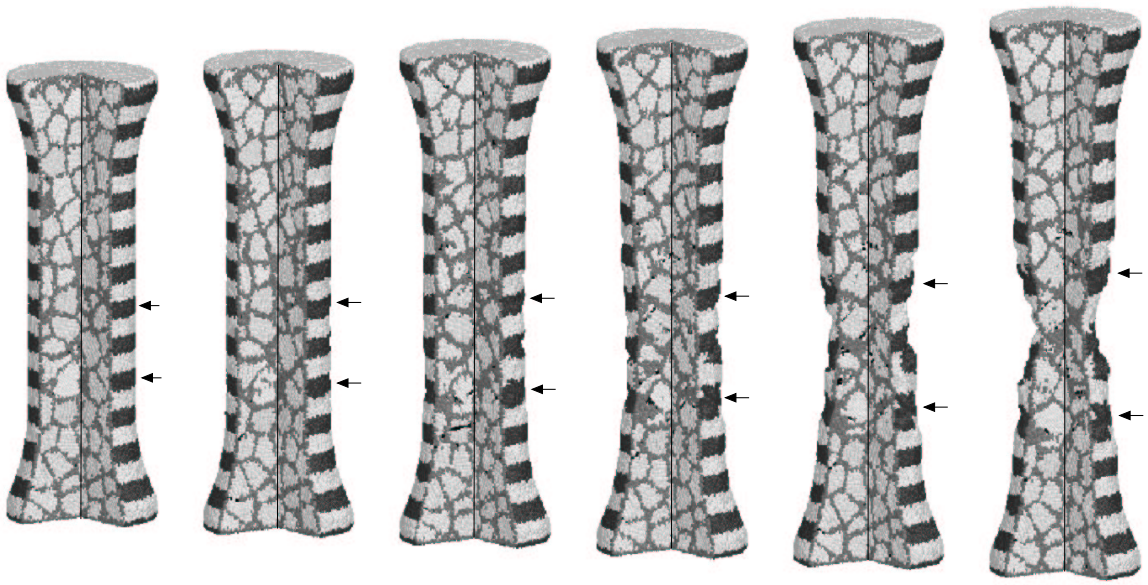


Fig. 5.6 True stress of Specimen 4A and 4B as a function of decrease rate of minimum area of cross sections of each specimen

5.3.2 棒状ナノ多結晶体試験片の内部構造と形状の変化

図 5.7に試料 4A，図 5.8に試料 4B の引張速度 50m/s における形状変化を示す．ここでは，表面を初期状態においてマーキングした縞模様により色分けし，断面を原子構造により色分けする．原子の識別には CNA を用い，薄い色の原子順に fcc 構造，欠陥構造，hcp 構造とする．また，それぞれの状態に対する欠陥原子の割合と hcp 原子の割合も併せて示す．ここで，試料の表面は欠陥として識別されている．初期状態における hcp 原子の割合は試料 4B の方が 4A よりも大きく，引張りひずみが大きくなるにつれて，試料 4A はほとんど変化しないが，試料 4B では約 4% 増加し，常に 6% 程度の値を示すことがわかり，結晶粒内に多くの積層欠陥，双晶境界が確認できる．欠陥原子の割合は，試料 4A と 4B では，初期状態において同程度の値を示し，共にひずみ 0.1 までやや増加し，その後減少する．矢印をつけた範囲で主に変形が進行していることがわかり，試料 4A は，ひずみ 0.365 で，試料 4B は，ひずみ 0.55 付近で破断する．

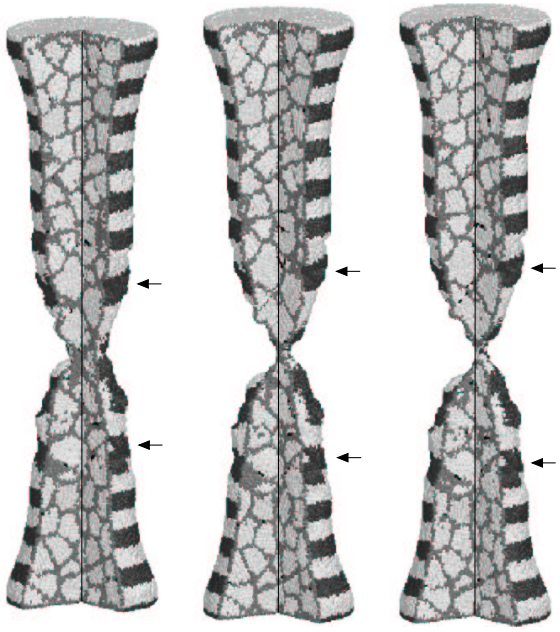
図 5.9にそれぞれ最小断面積 A_{min} の変化と公称ひずみの関係を示す．なお，各ひずみに対応する最小断面積は初期状態の最小断面積 $A_{0\mathrm{min}}$ で正規化している．ひずみ 0.1 まで



def : 40.08%　def : 41.85%　def : 42.50%　def : 41.79%　def : 41.64%　def : 40.16%

hcp : 0.30%　hcp : 0.37%　hcp : 0.64%　hcp : 0.65%　hcp : 0.66%　hcp : 0.70%

(a) ε = 0.00　(b) ε = 0.05　(c) ε = 0.10　(d) ε = 0.15　(e) ε = 0.20　(f) ε = 0.25

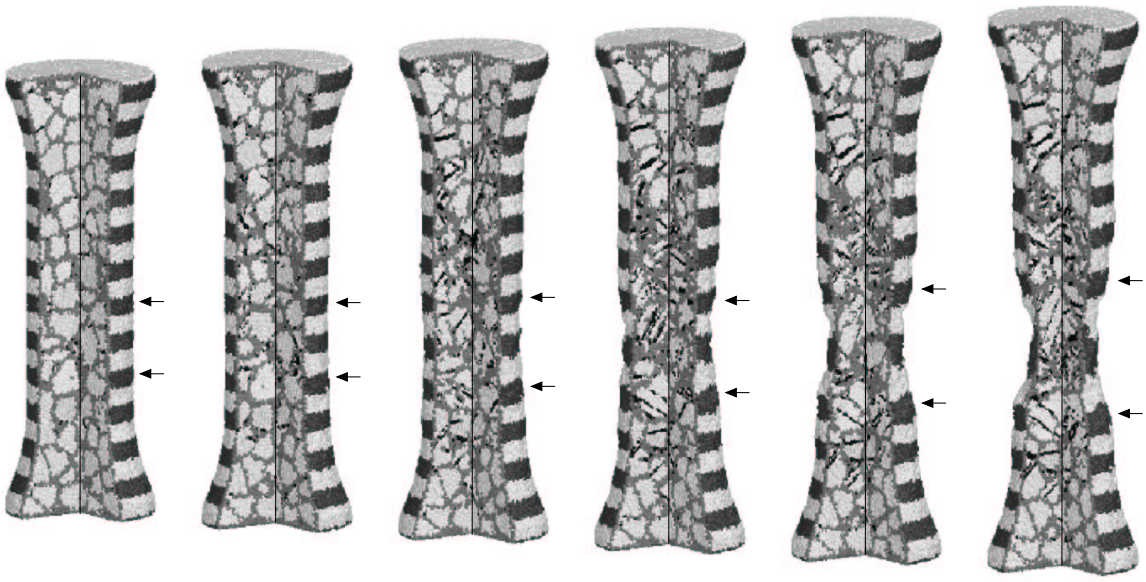


def : 39.07%　def : 38.33%　def : 38.22%

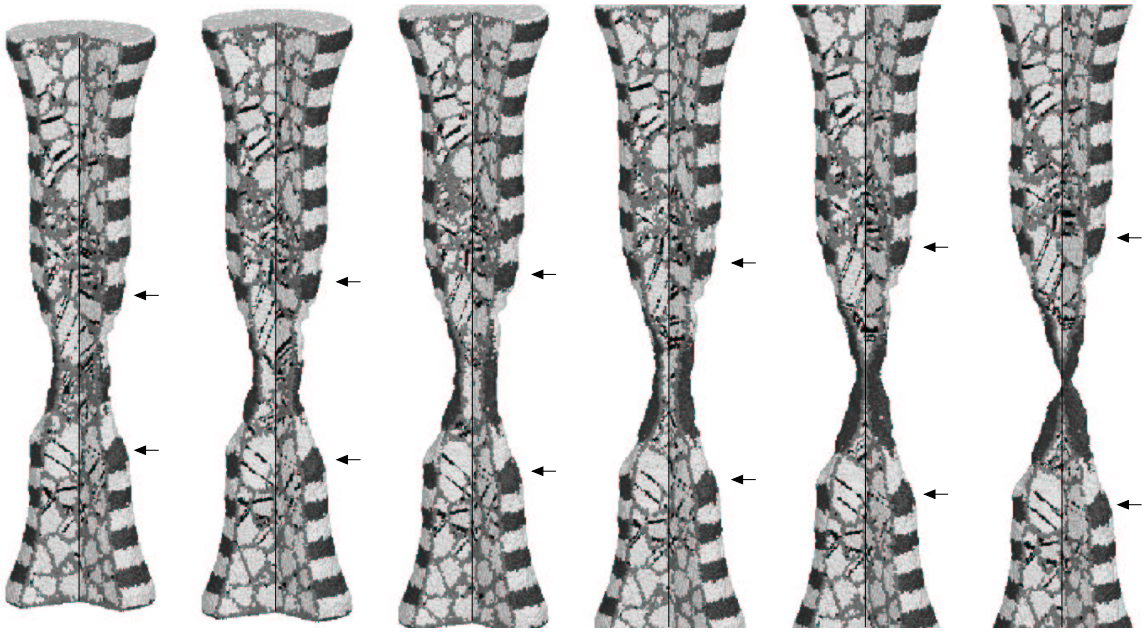
hcp : 0.67%　hcp : 0.67%　hcp : 0.66%

(g) ε = 0.30　(h) ε = 0.35　(i) ε = 0.365

Fig. 5.7　Atomic arrangement of Specimen 4A in v=50m/s



def : 40.31% hcp : 2.07% (a) ε = 0.00
def : 41.77% hcp : 3.39% (b) ε = 0.05
def : 42.06% hcp : 5.60% (c) ε = 0.10
def : 41.51% hcp : 6.18% (d) ε = 0.15
def : 40.02% hcp : 6.39% (e) ε = 0.20
def : 38.97% hcp : 6.36% (f) ε = 0.25



def : 38.56% hcp : 6.00% (g) ε = 0.30
def : 37.99% hcp : 5.86% (h) ε = 0.35
def : 37.34% hcp : 5.75% (i) ε = 0.40
def : 36.96% hcp : 6.02% (j) ε = 0.45
def : 36.61% hcp : 5.99% (k) ε = 0.50
def : 36.21% hcp : 5.97% (l) ε = 0.55

Fig. 5.8 Atomic arrangement of Specimen 4B in v=50m/s

は，すべての条件ともに最小断面積の値がよく一致していることがわかる．その後，引張速度が小さい方が断面積の減少率が大きくなる．引張速度が 100m/s の場合，試料 4A, 4B の断面積の変化率はよく一致しているが，50m/s の場合，ひずみ 0.23 付近で，試料 4B の減少率は小さくなり，その後，ひずみ 0.37 付近で更に減少率は小さくなることがわかる．

図 5.10に各ひずみ状態に対する断面積の値を示す．横軸は試料の中心からの距離とする．また，ひずみ 0.35 に対する各試料の形状を比較するために，太い実線で示す．ひずみ 0.05 までは，試料の形状から，ほぼ一様に変形していることが確認できる．その後，ひずみ 0.10 以降では，試料の断面積の値は一様ではなくなり，変形の局所化が進む．図 (b) に示す試料 4B，100m/s の場合，くびれが 2 箇所で生じ，ひずみ 0.25 まで進展するが，その後は試料の中央部のくびれが進展する．(c), (d) より，50m/s のとき，試料 4A のくびれの形状は，試料 4B に比べて鋭くなっており，試料 4B のくびれは試料全体に広がることがわかる．

5.3.3　局所くびれ発生・進展と破壊メカニズムの検討

局所くびれ発生・進展機構

図 5.11に，引張速度 50m/s における試料 4A の平行部における，ある断面の原子配置と図 5.7の矢印で挟まれた領域の逆極点図を示し，図 5.12にはひずみ増分 0.05 間での相当ひずみ増分を濃淡により示している．濃い色の原子ほどその近傍で変位こう配が大きなことを意味する．図 5.13，図 5.14には試料 4B について示す．図 5.10(c), (d) より，試料内でほぼ均質に断面積が変化していたひずみ 0.05 までは，図 5.11(b)，図 5.13(b) より表面に凹凸は観測できず，試料 4A においては，図 5.12(a) より粒界領域にのみ変位こう配の大きな原子が存在し，また，試料 4B においては，図 5.14(a) より粒内に結晶すべりが生じていることが確認できる．

ひずみ 0.10 においては，表面に多くの凹凸が観測できる．試料 4A は，図 5.12(b) の相当ひずみ分布より，凹凸の発生は粒界すべりにより生じていることが確認できる．これに対して，試料 4B は，図 5.13(c), 図 5.14(b) より，粒界すべりに付け加えて結晶すべりにより生じている．またこのとき，試料 4B において，平行部全体に結晶すべりが発生し，積層欠陥が粒内に多く存在している．その後，伸びが増すにつれて，変形が局所化する．積層欠陥エネルギーの大きな試料 4A については，変形は粒界領域に集中しており，粒界すべりによりくびれが進展する．また，図 5.11より，初期状態の結晶粒の形状を比較的保っており，逆極点図上の引張軸は，ほとんど移動しておらず，結晶粒の回転は起きていないことがわかる．これに対して，積層欠陥エネルギーの小さな試料 4B では，結晶すべりが

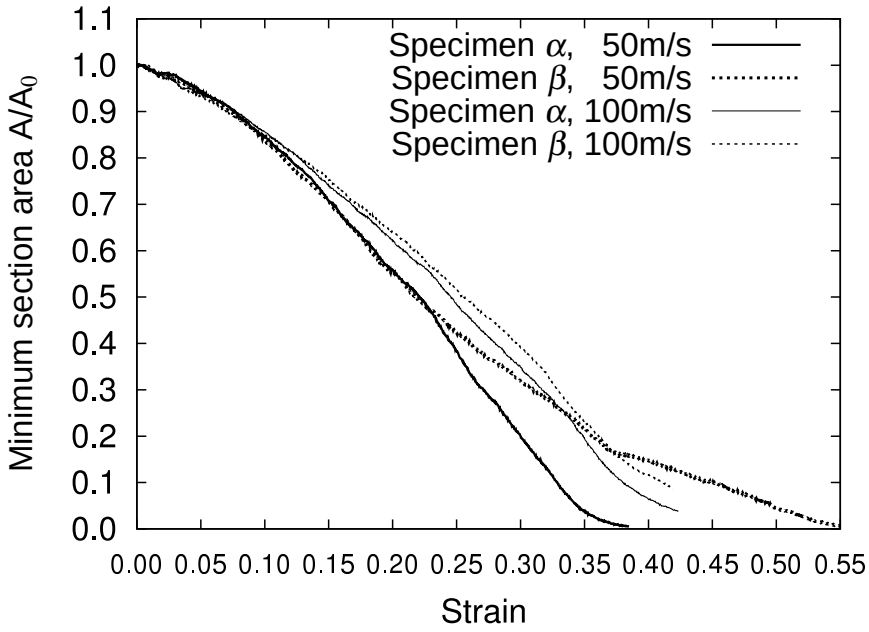
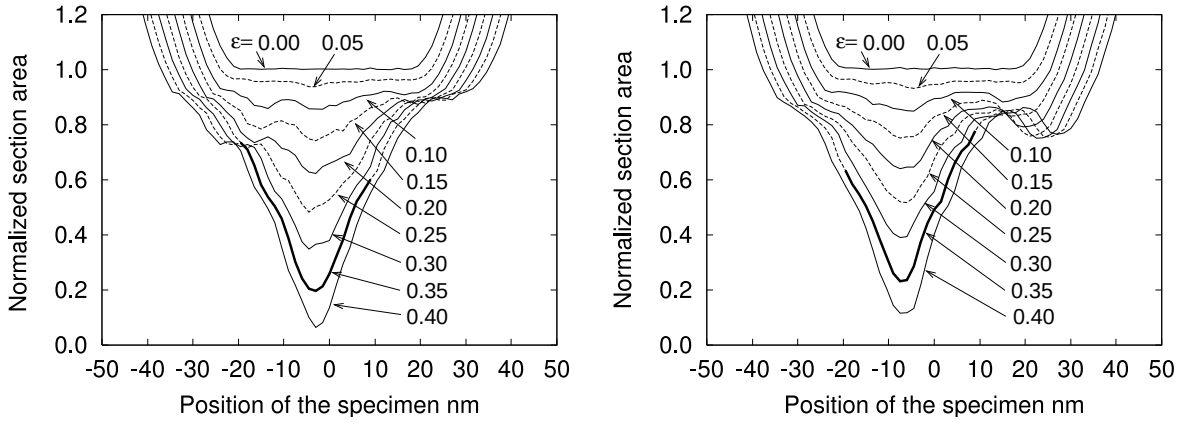
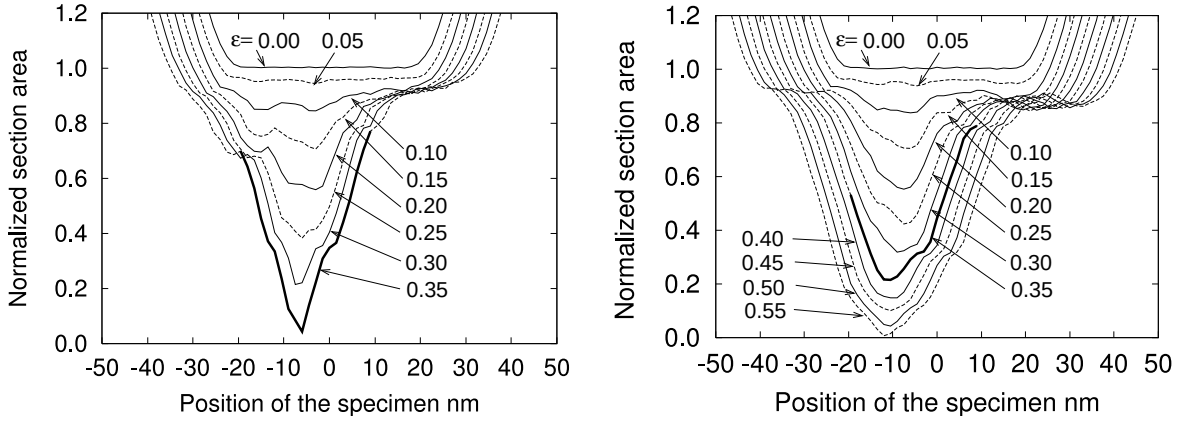


Fig. 5.9 Change of minimum section area of each specimen as a function of nominal strain, v=50m/s, 100m/s



(a) Speciman 4A, v=100m/s

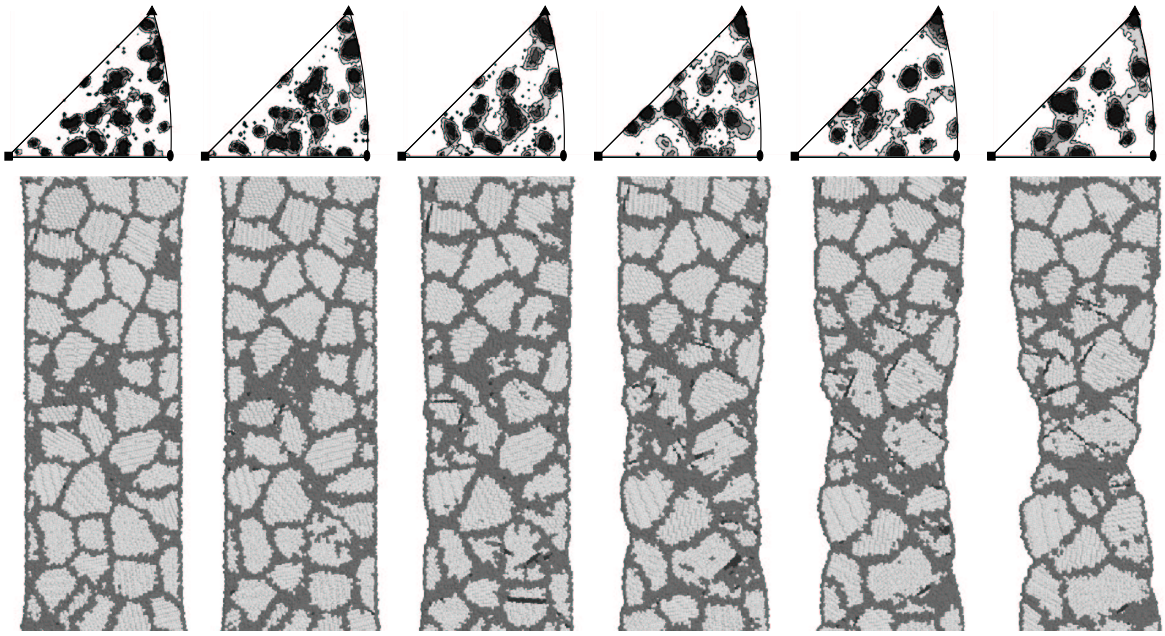
(b) Speciman 4B, v=100m/s



(c) Speciman 4A, v=50m/s

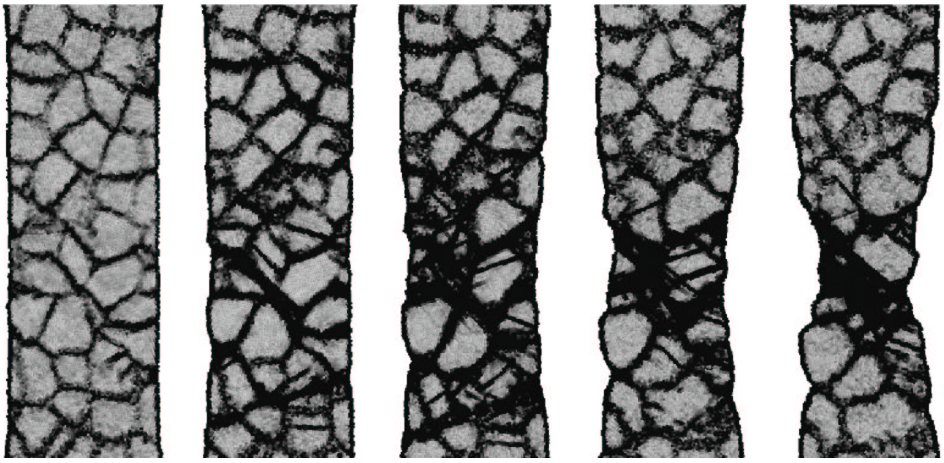
(d) Speciman 4B, v=50m/s

Fig. 5.10 Normalized area of a cross section of each specimen



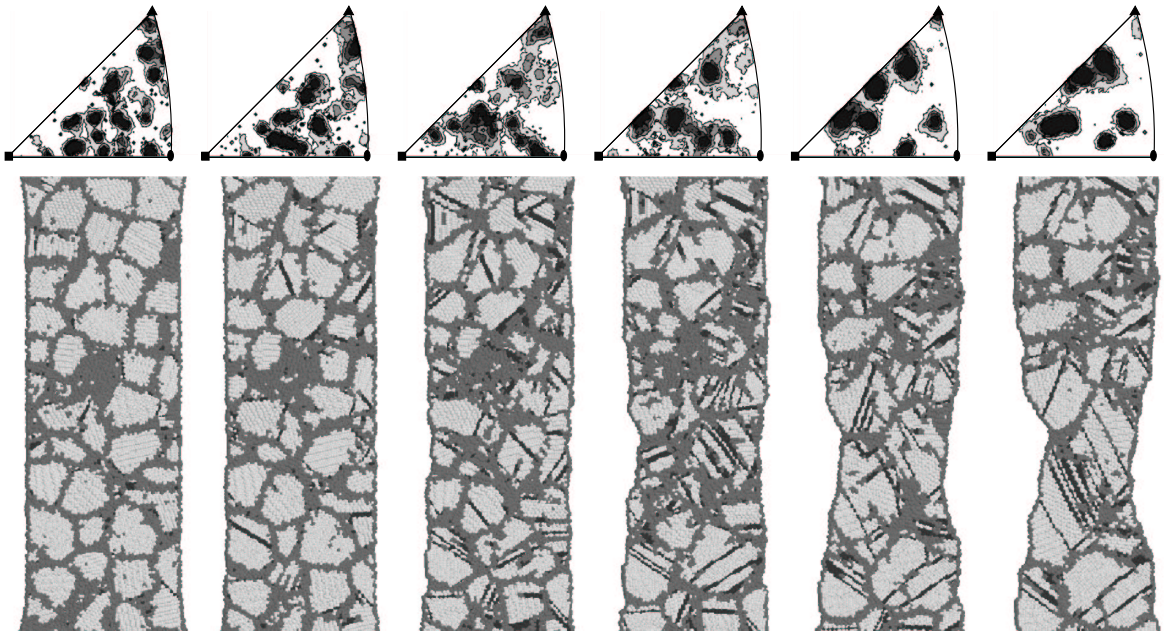
(a)ε=0.00　(b)ε=0.05　(c)ε=0.10　(d)ε=0.15　(e)ε=0.20　(f)ε=0.25

Fig. 5.11　Change of atomic configuration in cross sections of Specimen 4A and distribution of tensile axis in the unit triangle at v=50m/s



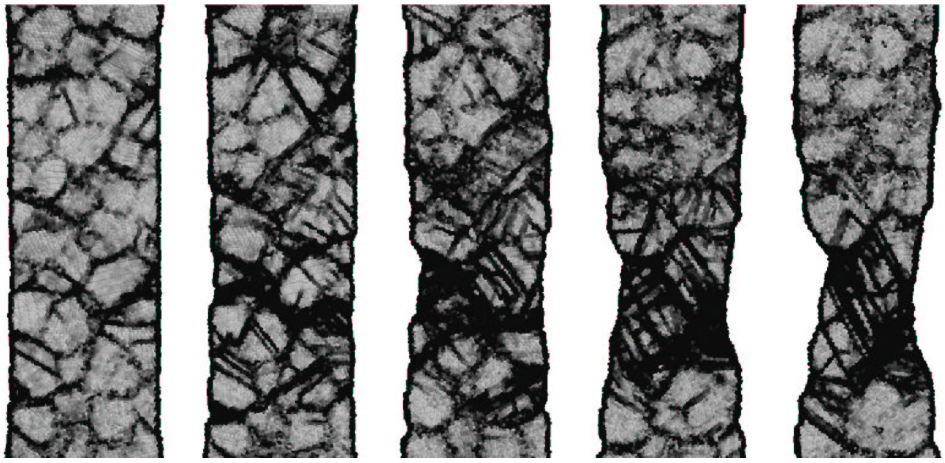
(a)ε=0.05　(b)ε=0.10　(c)ε=0.15　(d)ε=0.20　(e)ε=0.25

Fig. 5.12　Atomic configuration in cross sections of Specimen 4A colored by equivalent strain for $\Delta\varepsilon$=0.05 at v=50m/s



(a)ε=0.00 (b)ε=0.05 (c)ε=0.10 (d)ε=0.15 (e)ε=0.20 (f)ε=0.25

Fig. 5.13 Change of atomic configuration in cross sections of Specimen 4B and distribution of tensile axis in the unit triangle at v=50m/s



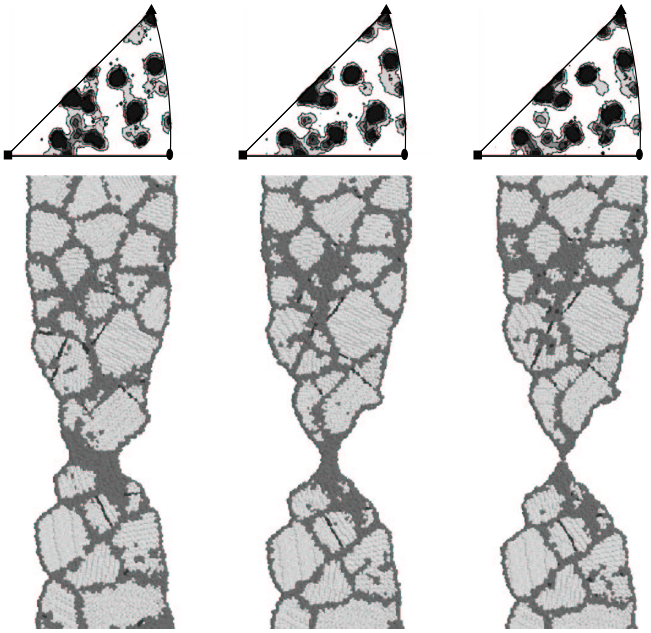
(a)ε=0.05 (b)ε=0.10 (c)ε=0.15 (d)ε=0.20 (e)ε=0.25

Fig. 5.14 Atomic configuration in cross sections of Specimen 4B colored by equivalent strain for $\Delta\varepsilon$=0.05 at v=50m/s

局所的に生じ，くびれが進展している．そのため，粒内にある積層欠陥が二次すべり系などの障害となり，加工硬化のように真応力で評価する流動応力が増加する傾向にある．ひずみが 0.20 以降，引張軸が標準三角形の斜辺に向かい移動し，内部構造が変化していることがわかる．

破壊メカニズム

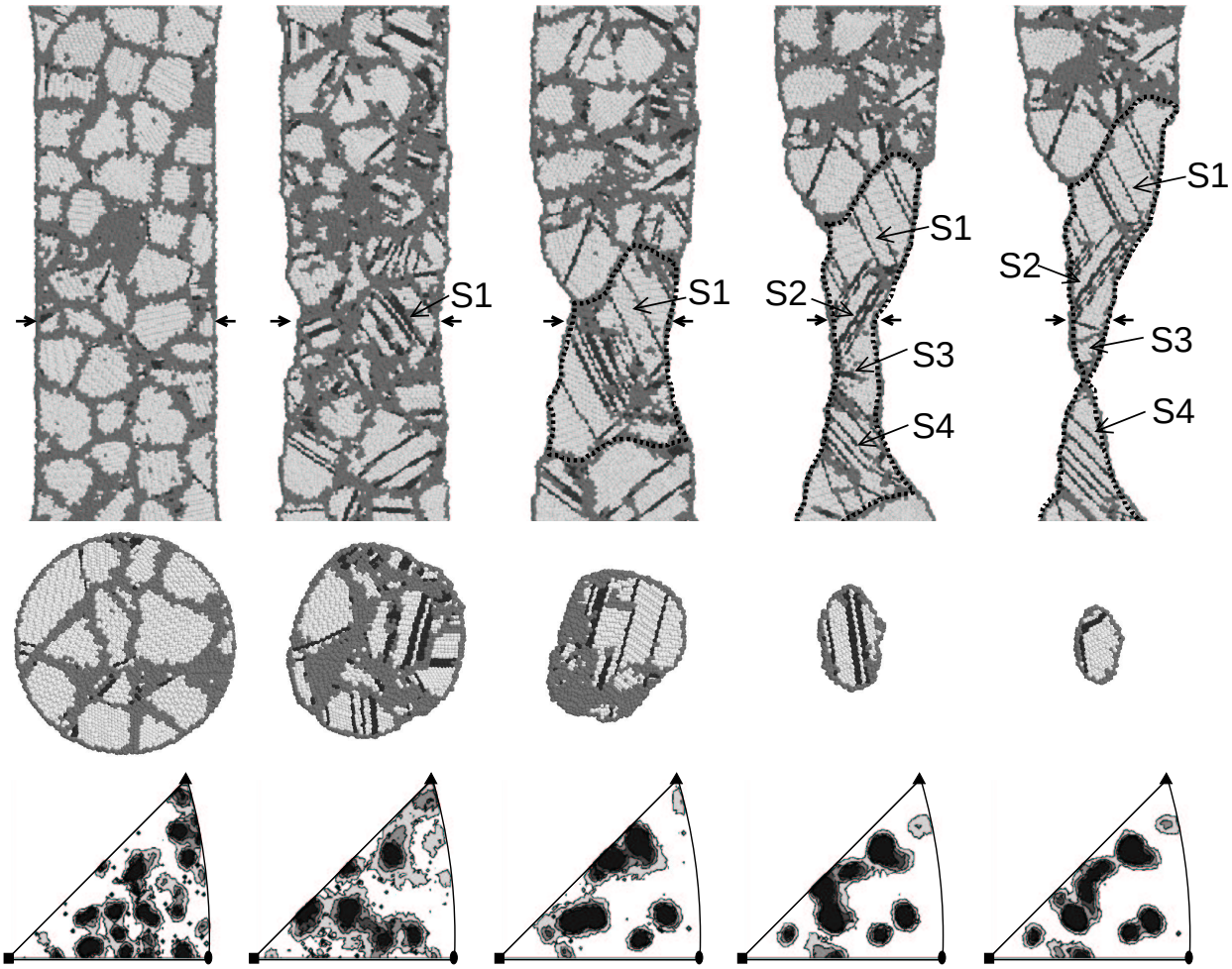
図 5.15に破断に至るまでの試料 4A の原子配置の変化と逆極点図を示す．積層欠陥エネルギーの大きな試料 4A は，粒界領域に集中して変形が進んでいることがわかり，結晶粒の形状はほぼ一定のままで，結晶方位を変えることなく粒界部で破断する．これに対して積層欠陥エネルギーの小さな試料 B では，粒内変形が主となり変形が進行する．



(a)ε=0.30　　(b)ε=0.35　　(c)ε=0.365

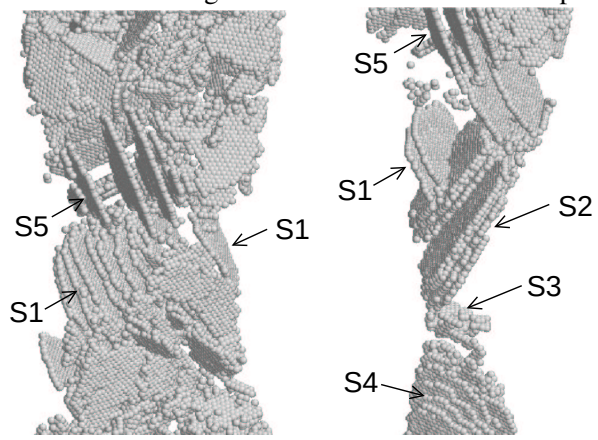
Fig. 5.15　Fracture of Specimen 4A at v=50m/s

図 5.16に試料 4B の引張軸に平行な断面と，引張軸に垂直な矢印の部分における断面の内部構造変化を示す．また，図 5.11の二つの矢印で挟まれた領域の逆極点図を示す．ここでは，濃い領域ほど結晶座標系からみた引張軸の方向が同じとなる原子が多いことを意味している．図中の S1~S4 は粒内に存在する積層欠陥により識別したすべり系を表わしている．ひずみ 0.15 において試料 B の全体にわたって積層欠陥が存在していることが確認できる．変形が大きくなると，試料中央部付近に存在する S1 のすべり系を持つ結晶粒が粒成長を起こし，くびれが進展する領域が S1 を主すべりとする粒界を含まない単一の結晶粒となることがわかる（ひずみ 0.25 において破線で囲まれた領域）．このとき，逆極点



(a)ε=0.00 (b)ε=0.15 (c)ε=0.25 (d)ε=0.45 (e)ε=0.55

Fig. 5.16 Atomic configuration of a cross section of Specimen 4B



(a)ε=0.25 (b)ε=0.45

Fig. 5.17 Stacking faults consisting of hcp atoms in the Specimen 4B

図の分布より重すべりを必要とする結晶方位になっていることが確認できる．図 5.17は試料 B の中央付近の hcp 構造の原子だけを表示したものである．これからもひずみ 0.25 において試料中央部付近では S1 をすべり系に持つ方位に単結晶化していることが確認できる．その後，図 5.16(d), (e) より，変形の進行する領域は破線で囲まれた部分となるが，S1 に対する共役なすべり系は積層欠陥が障害となり容易に生成することができず，加工硬化のような現象を生じる要因となることがわかる．その後，S1 とは異なるすべり系 S2, S3, S4 により変形が進行し，最終的に破断する．このとき，図 5.17(b) より，拡張転位の幅が粒径とほぼ同等の大きさとなると，複数のすべり系が同時に活動できないことがわかる．

5.3.4　温度上昇と局所変形の関係

図 5.18に引張速度 50m/s での試料 4A, 試料 4B の温度変化を示す．ほとんど塑性変形の生じていない最高荷重点以前では，顕著な温度上昇は見られないが，最大荷重点付近より塑性変形に伴う温度上昇が確認できる．図 5.19に，ひずみ 0.35 の状態における試料の荷重方向の局所温度分布を示す．これより，くびれ変形が進行している領域で，温度が上昇していることがわかる．

温度と強さの関係を検討するために，試料 1A, 1B を用いて，300K 温度一定，300K で温度制御なし，400K 温度一定，600K 温度一定のもと条件 II のひずみ速度により単軸引張変形を行ない，その結果を図 5.20，図 5.21に示す．図内の太い破線は温度制御を行なっていない場合の温度変化を示す．初期温度 300K のとき，温度制御を行なう場合と行なわない場合において，最高荷重点までは，ほぼ同じ応力とひずみの関係を示すことがわかり，このとき，温度制御をしていない場合の温度はやや増加する傾向にある．これは，完全な弾性変形をしているのではなく，粒界領域で生じている非弾性変形によるものと考えられる．その後，最高荷重点を過ぎて，温度制御をしない場合は，温度上昇に伴い軟化していくことがわかる．初期温度が 400K, 600K の場合，300K の場合に比べて最高荷重点までの応力–ひずみ曲線から，見かけの剛性が低下していることが確認できる．これは，温度が高いほど粒界領域の変形が容易になるためと理解できる．最高荷重点は 300K に比べて，EAM-M の場合，400K で約 95%, 600K で約 77% 程度の値を示し，EMT-J の場合，400K で約 94%, 600K で約 75% 程度の値を示し，最高荷重点後の流動応力の値も温度が上昇するにつれて，低下することがわかり，温度上昇に伴う軟化現象が確認できる．しかしながら，初期状態 300K で温度制御を行なわない場合，EAM-M に比べて，EMT-J の方は弱い温度依存性を示しており，流動応力はほぼ一定で変形が進行している．

以上の結果から，試料 4A, 4B は変形が試料中央付近に集中することにより局所的に試料中央付近の温度が上昇し，試料荷重方向に対して，温度の不均一化が生じる．高温になるほど軟化するため，より局所変形が進むことになる．また，EAM-M は，EMT-J に比べて，流動応力の温度依存性が大きいため，試料 4A は試料 4B に比べて，より変形が局所化すると考えられる．

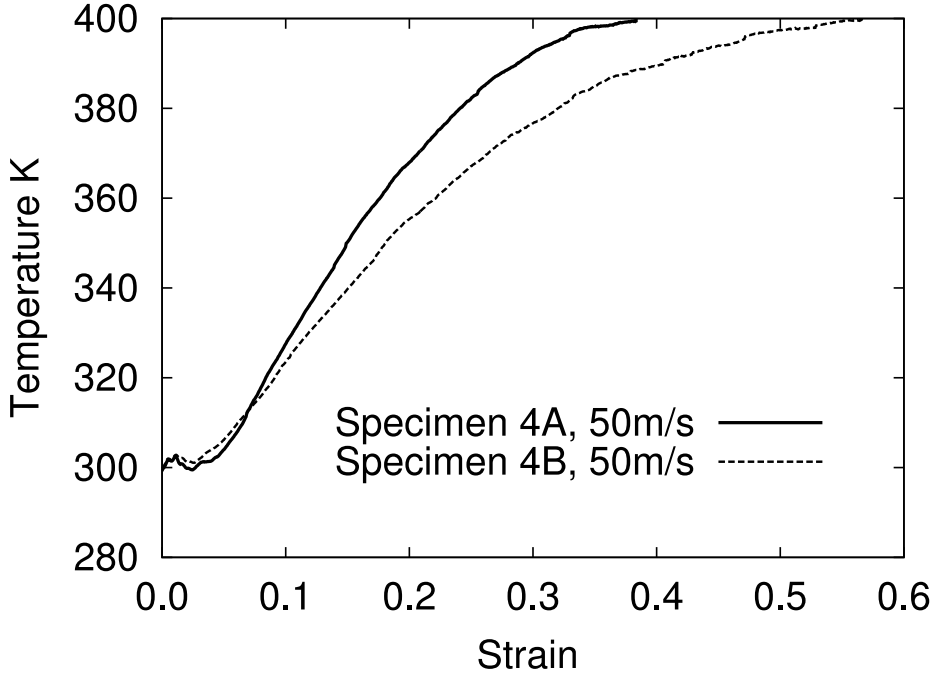


Fig. 5.18 Change of temperature of Specimen 4A and 4B, v=50m/s

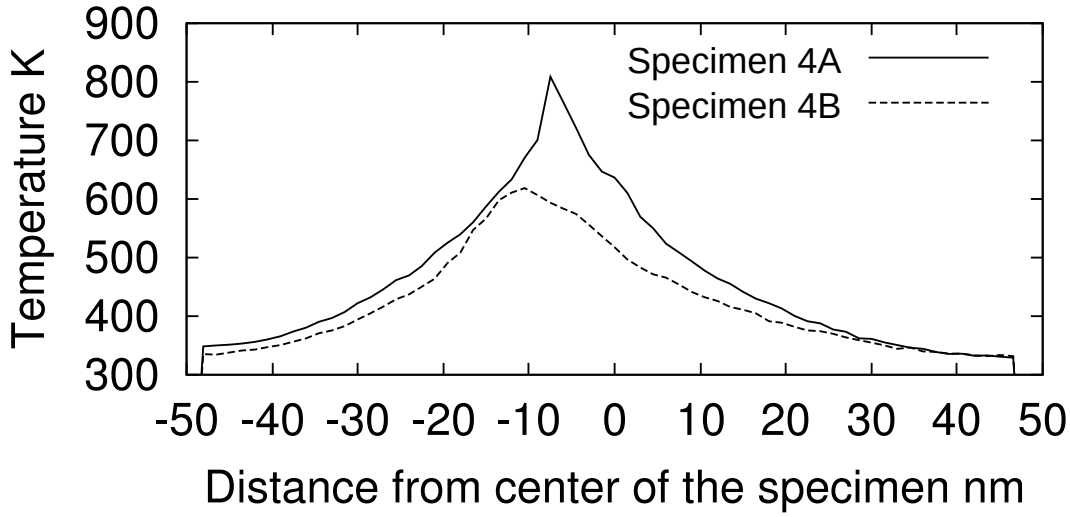


Fig. 5.19 Distribution of temperature of Specimen 4A and 4B in ε=0.35, v=50m/s

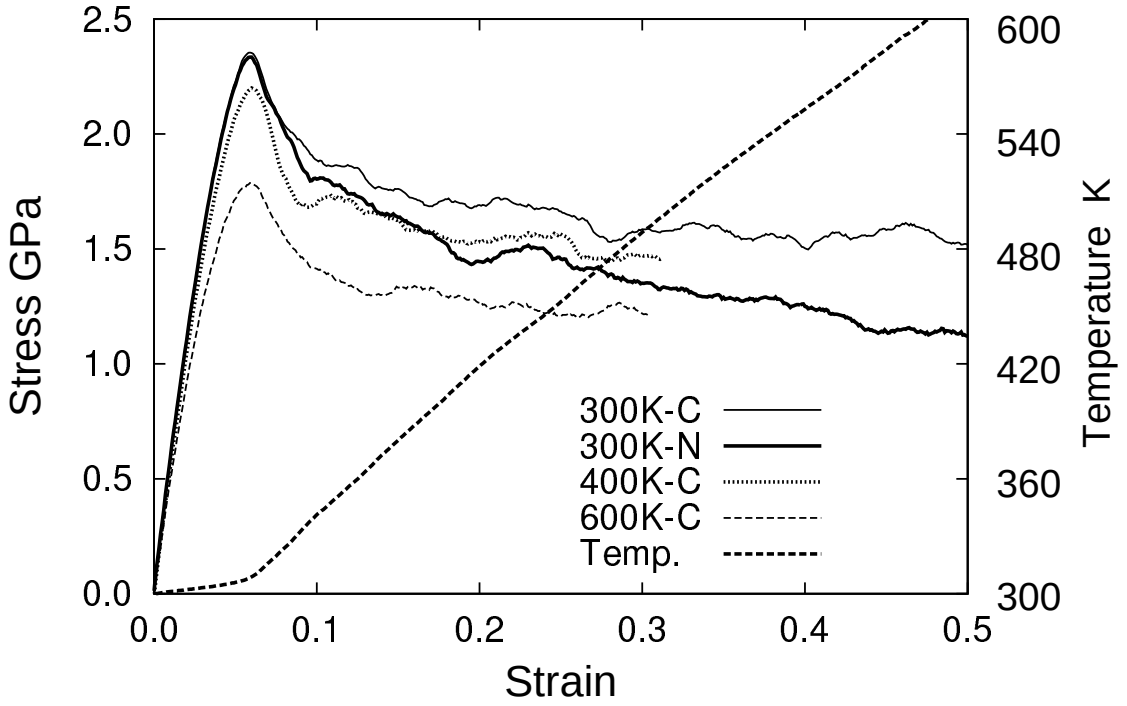


Fig. 5.20　Stress-strain curve of Specimen 1A

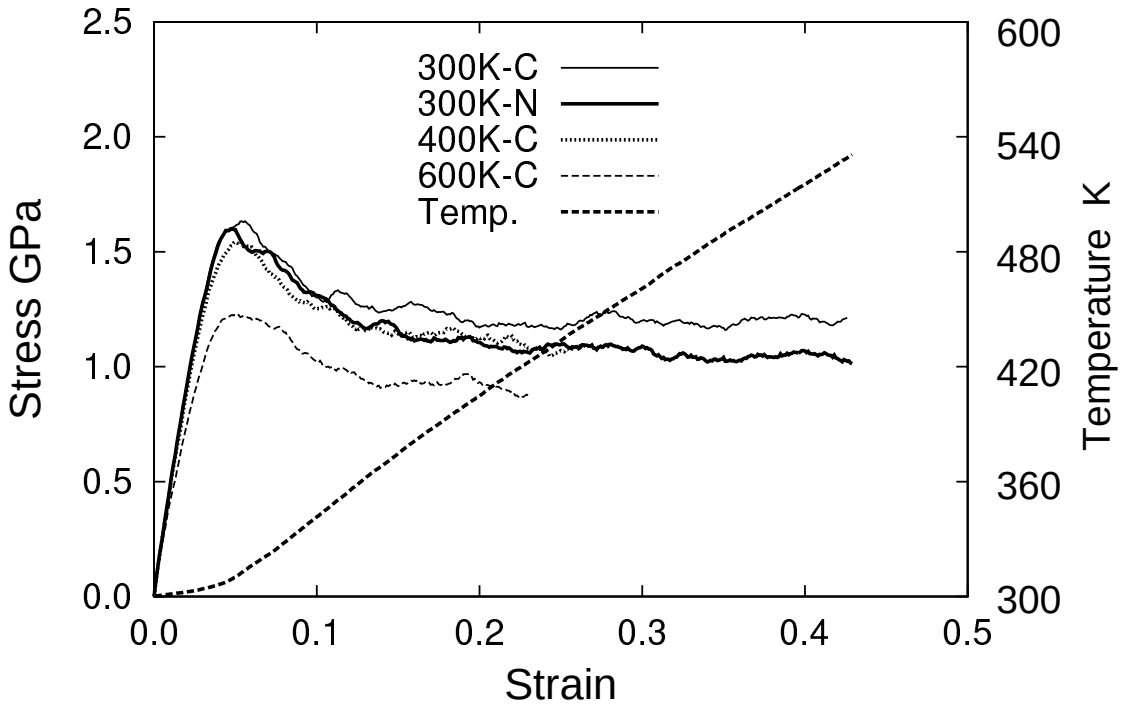


Fig. 5.21　Stress-strain curve of Specimen 1B

5.4 結　言

本章では，周期境界条件を適用しない棒状ナノ多結晶体モデルを作成し，単軸引張変形解析を行ない，くびれ変形と破壊現象の検討を行なった．解析モデルを伝ぱする弾性波の速度は，原子埋め込み法を用いた場合，およそ 5300m/s であり，無限に広がる等方弾性体と仮定した場合の縦波の約 80% の速度であることを確認した．また，単軸引張変形より得られる応力–ひずみ関係より，変形当初から塑性不安定性の条件を満たし，局所的に変形が進行することを確認した．真応力–ひずみ関係より，積層欠陥エネルギーが大きいときは，流動応力はひずみの増加に伴い減少していくが，積層欠陥エネルギーが小さいときは，流動応力はやや増加する傾向にあり，加工硬化のような現象を確認した．これは，粒内に存在する積層欠陥が二次すべり系の障害となるためと理解できる．試料中央付近でくびれを生じ，塑性変形の進行に伴う温度上昇がより変形を進行させることを確認した．

第 6 章

結　論

本論文では，分子動力学法を用いてナノ多結晶体の力学特性と変形メカニズムに検討を加えた．

第 1 章では，多結晶体の一般的な力学特性と力学モデルについて述べ，続いて，ナノ多結晶体が示すユニークな力学特性の分析とまとめを述べた．また，これまでの国内外のナノ多結晶体に関する研究動向について展望した．

第 2 章では，分子動力学法について述べ，続いて，アルミニウムの多体原子間相互作用を評価することの基礎となる原子埋め込み法と有効媒質理論から誘導される二つの原子間ポテンシャルについて述べ，分子動力学シミュレーションで獲得されるミクロ量から構造特性およびマクロ特性を評価する方法について述べた．

第 3 章では，ポテンシャルの選択に起因するアルミニウムの基本力学特性の評価の違いを検討することを目的として，双結晶モデルを用いた粒界エネルギーと方位差の関係と，空孔近傍と Σ5 粒界の拡散特性，積層欠陥エネルギーや拡張転位の幅について検討を加えた結果をまとめた．本論文で用いる原子埋め込み法はアルミニウムの積層欠陥エネルギーを正当に評価し，また，有効媒質理論では過小評価することを示し，それぞれの示す拡張転位の幅が異なることを確認した．

第 4 章では，ナノ多結晶体の内部構造変化と力学特性の評価をするために，周期境界条件を適用したバルクモデルを用いた変形シミュレーションの結果をまとめた．モデルに含まれる粒界特性と方位差の関係を調べ，小角粒界と大角粒界とに本質的な構造の違いがあることを示し，粒界構造と力学特性の関係を示した．また，巨視的な力学特性の粒径依存性を検討し，結晶粒微細化に伴う粒界体積比の増加が軟化現象の原因の一つであることを示した．さらに，積層欠陥エネルギーの違いに起因する変形メカニズムについて検討し，拡張転位の幅が粒径と同程度の場合，部分転位による結晶すべりが発生し，粒内に多数の

積層欠陥が残存することを示した．そして，粒内の積層欠陥の形成による構造異方性の発現が，力学異方性を引き起こす一つの要因となること，また，積層欠陥は変形の可逆的な要素となることを示した．

第 5 章では，自由表面を有するナノ多結晶体の変形の局所化と破壊メカニズムを検討するために行なった，棒状の微小試験片モデルを用いた単軸引張解析の結果について述べた．積層欠陥エネルギーが大きい材料モデルの場合，粒界すべりにより局所変形が進行し，粒界部で破断するが，積層欠陥エネルギーの小さい材料モデルでは，部分転位による結晶すべりが主となり，粒内に残存する積層欠陥が二次すべり系の活動を抑制することを示した．その結果，変形の局所化が抑制され材料全体の延性が向上することを示した．また，試料中央部付近より生じるくびれ変形が進行することにより試料内に温度こう配が生じ，更に変形領域の局所化が進行し，破断していくことを確認した．

ナノ多結晶体は結晶粒径が非常に小さいため，粒内に転位を安定に存在させることは困難であり，Frank-Read 源のような転位源を粒内に持つことはできず，転位を発生させるためには大きな力を必要とする．また，粒界の体積効果が無視できなくなることから，粒界領域で生じる変形，すなわち粒界すべりや拡散などが主な変形メカニズムとなると考えられる．ナノオーダまで微細化することで，粒界の体積比は急激に増加することから，粒界すべりの変形抵抗は低減し，微細化に伴う軟化現象を示すと考えることができる．また，面欠陥である積層欠陥を粒内に安定に存在させることができるため，強い構造異方性を持つことができ，積層欠陥を起点とする結晶すべりを生じさせることで，一種の拡散を伴わない可逆な変態機能を持つ材料開発の可能性を考えることができる．

今後，更に大規模な系を取り扱うことで，強さの粒径依存性が逆転する臨界粒径における変形メカニズムを解明し，原子シミュレーションが，材料の内部構造設計の一つの指針を与えることを強く期待する．

付録 A

中心力を用いた理論的な積層欠陥エネルギーの評価

結合の方向性を考慮しない中心力による原子間ポテンシャルを用いて，面心立方晶の理論的なイントリンジック積層欠陥エネルギー $\gamma_{\mathrm{SF}-2}$ は以下のようにして求めることができる[154]．完全結晶 (···ABCABC···) からイントリンジック積層欠陥 (···ABC|BCA···) が形成されたとき，その積層欠陥面を介して (111) 面の原子層の配列の順序が乱される．この不連続により生じるエネルギーを ψ_N とすると，その足し合わせにより積層欠陥エネルギーを決定することができる．図 A.1にイントリンジック積層欠陥の配置を示す．丸で囲んだ面は積層欠陥面である．ここで，欠陥面を介して不連続となっているのは，第 2，3 隣接面に関してはそれぞれ 2 組と 3 組である．

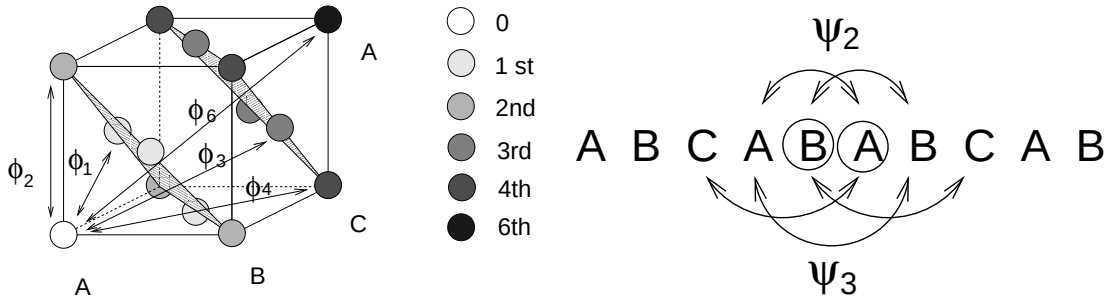


Fig. A.1　A representation of incorrectly stacked layers and ψ_N for a intrinsic

式 (A.1) はイントリンジック積層欠陥エネルギーと ψ_N の関係である．

$$\gamma_{\mathrm{SF}-2} = \sum_{N=1}^{\infty}[(3N-1)\psi_{3N-1} + 3N\psi_{3N}] = 2\psi_2 + 3\psi_3 + (0)\psi_4 + \cdots \tag{A.1}$$

ここで，欠陥に存在する原子の隣接原子との結合エネルギー ϕ_i を用いて，第 11 隣接原子

までの結合を考慮すると，ψ_N は式 (A.2) で求めることができる．

$$\begin{aligned}\psi_2 &= \phi'_3 - 3\phi_3 + 6\phi''_3 - 3\phi_4 - 6\phi_5 + 6\phi'_4 + 6\phi'_5 \\ \psi_3 &= -\phi_6 + 3\phi'_6 \\ \psi_N &= 0 \qquad\qquad N > 3\end{aligned} \tag{A.2}$$

表 A.1に，完全結晶におけて，ある原子と結合する原子対の位置と距離を示し，また，積層欠陥中の原子と結合する原子対の位置と距離を示す．ここで，r'_i, r''_i は第 i 隣接原子が積層欠陥を形成する過程により生じる新しい隣接原子対である．つまり，第 i 隣接原子との結合エネルギー ϕ_i が求まれば，式 (A.1) を用いて，積層欠陥エネルギーは式 (A.3) で求めることができる．第 2 隣接までの中心力を仮定し，結合の方向性を考慮しないとき，イントリンジックな積層欠陥エネルギーを作り出すことはできないことがわかる．同じことは，双晶エネルギーにも言える．つまり，このことから，積層欠陥エネルギーを評価するには原子間ポテンシャルのカットオフ距離が強く影響することが理解できる．

$$\gamma_{\mathrm{SF}-2} = 2\phi'_3 - 6\phi_3 + 12\phi''_3 - 6\phi_4 - 12\phi_5 + 12\phi'_4 - 3\phi_6 + 9\phi'_6 + 12\phi'_5 \tag{A.3}$$

Table A.1　Vectors connecting atom centers $\mathbf{r}_i$, their magnitudes, and the equivalent bond energy in FCC

Bond	$\mathbf{r}_i(\times 6)$	$\lvert\mathbf{r}_i\rvert(\times 6/a_0)$	Bond Ene.	EAM-M eV	EMT-J eV	Morse eV
r_1	⟨ 033 ⟩	$\sqrt{18}$	ϕ_1	$-42.9\ ^{\times 10^{-3}}$	$-737.8^{\times 10^{-3}}$	$-181.4^{\times 10^{-3}}$
r_2	⟨ 006 ⟩	$\sqrt{36}$	ϕ_2	−55.0	−62.8	−171.5
r'_3	⟨ 444 ⟩	$\sqrt{48}$	ϕ'_3	−40.2	−17.1	−93.2
r_3	⟨ 336 ⟩	$\sqrt{54}$	ϕ_3	−20.3	−9.5	−67.8
r''_3	⟨ 741 ⟩	$\sqrt{66}$	ϕ''_3	4.2	−0.2	−28.9
r_4	⟨ 660 ⟩	$\sqrt{72}$	ϕ_4	3.7	–	−15.0
r_5	⟨ 039 ⟩	$\sqrt{90}$	ϕ_5	–	–	–
r'_4	⟨ 11(10) ⟩	$\sqrt{102}$	ϕ'_4	–	–	–
r_6	⟨ 666 ⟩	$\sqrt{108}$	ϕ_6	–	–	–
r'_6	⟨ 774 ⟩	$\sqrt{114}$	ϕ'_6	–	–	–
r'_5	⟨ 24(10) ⟩	$\sqrt{120}$	ϕ'_5	–	–	–

ここではまず，Mishin らの原子埋め込み法[84]と Jacobsen らの有効媒質理論[85]に対して，ポテンシャルエネルギーへの寄与を，多体項と 2 体項に分割し，2 体項のみを考える．参考のため，Al を表現する Morse ポテンシャル[130]についても併せて考察する．ここでは，Morse ポテンシャルのカットオフ距離を $1.38a_0$ とし，変曲点 $(0.91a_0)$ よりも大きな

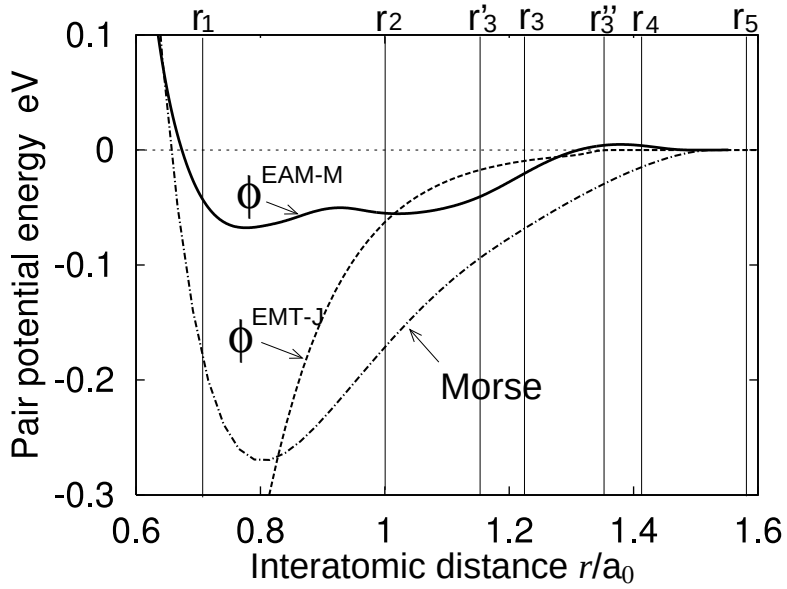


Fig. A.2　Relation between shapes of pair potential and distances of neighbor atoms

$1.07a_0$ から $1.38a_0$ までを Bézier 曲線を用いてカットオフ距離における結合エネルギーを零とする関数形状を決定する．上述したように，結合エネルギー ψ_N はペアポテンシャル ϕ_i により決定され（表 A.1参照），式 (A.3) を用いて，積層欠陥エネルギー $\gamma_{\mathrm{SF}-2}$ が決定される．図 A.2には，原子間距離 r を格子定数 a_0 で正規化した原子間ポテンシャルの関数形状を示し，表 A.2にそれぞれのポテンシャルの第 i 隣接原子との結合エネルギーの値を示す．EAM-M と EMT-J の 2 体項のみの寄与により評価した $\gamma_{\mathrm{SF}-2}$ は，多体項を含めて評価した γ_{SF} とよく一致していることがわかる．このことは，fcc 構造と hcp 構造の最隣接原子数が共に 12 個であることより，遠方の原子配置に鈍感な多体項，すなわち電子密度の影響を表現する項の値が大きく異ならないためと考えられる．つまり，積層欠陥エネルギーに対する多体項の寄与はほとんどなく，むしろ 2 体項による寄与が大きいことがわかる．また，カットオフ距離を $1.38a_0$ とした Morse ポテンシャルの積層欠陥エネルギー $\gamma_{\mathrm{SF}-2}$ は $-82\mathrm{mJ/m^2}$ となる．このことから，結合の方向性を考慮しない原子間ポテンシャルの積層欠陥エネルギーは，カットオフ距離だけでなく，関数の形状に強く影響を受けることが理解できる．

Table A.2　Intrinsic stacking fault energy by central-force model

	$\gamma_{\mathrm{SF}-2}$ mJ/m^2	γ_{SF} mJ/m^2
EAM-M	157	158
EMT-J	72	54
Morse	−82	–

参考文献

(1) Smirnova, N. A., Levit, V. I., Pilyugin, V. I., Kuznetsov, R. I., Davydova, L. S. and Sazonova, V. A., *Fiz. Met. Metalloved.*, **61**(1986), 1170.

(2) 堀田善治・古川　稔・Langdon, T. G.・根本　實, まてりあ, **37**(1998), 767–774.

(3) Saito, Y., Utsunomiya, H., Tsuji, N. and Sakai, T., Novel Ultra-High Straining Process for Bulk Materials – Development of the Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process, *Acta Mater.*, **47**–2(1999), 579–583.

(4) Birringer, R., Gleiter, H., Klein, H. P. and Marquardt, P., Nanocrystalline Materials, An Approach to a Novel Solid Structure with Gas-Like Disorder?, *Phys. Lett.*, **102A**–8(1984), 365–369.

(5) Kizuka, T., Atomistic Visualization of Deformation in Gold, *Phys. Rev. B*, **57**–18(1998), 11158–11163.

(6) Furuya, K., Mitsuishi, K., Ishikawa, N. and Allen, C. W., Imaging and Modeling of Nanocrystalline Xe in Al Containing Defects, *Mater. Sci. Eng. A*, **285**(2000), 85–90.

(7) Wu, Y., Takeguchi, M., Chen, Q. and Furuya, K., Defects and Their Movement in Pd and Ge Nanocrystals Characterized by Ultra-high Vacuum High Resolution Transmission Electron Microscope, *Appl. Sur. Sci.*, **159-160**(2000), 486–491.

(8) Youngdahl, C. J., Weertman, J. R., Hugo, R. C. and Kung, H. H., Deformation Behavior in Nanocrystalline Copper, *Scripta Mater.*, **44**(2001), 1475–1478.

(9) Ranganathan, S., Divakar, R. and Raghunathan, V. S., Interface Structures in Nanocrystalline Materials, *Scripta Mater.*, **44**(2001), 1169–1174.

(10) Chokshi, A. H., Rosen, A., Karch, J. and Gleiter, H., On the Validity of the Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials, *Scripta Metall.*, **23**(1989), 1679–1684.

(11) Fougere, G. E., Weertman, J. R., Siegel, R. W. and Kim, S., Grain-Size Dependent Hardening and Softening of Nanocrystalline Cu and Pd, *Scripta Metall. Mater.*, **26**(1992), 1879–1883.

(12) Nieman, G. W., Weertman, J. R. and Siegel, R. W., Microhardness of Nanocrystalline Palladium and Copper Produced by Inert-Gas Condensation, *Scripta Metall.*, **23**(1989), 2013–2018.

(13) Jang, J. S. C. and Koch, C. C., The Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Iron

Produced by Ball Milling, *Scripta Metall. Mater.*, **24**(1990), 1599–1604.
(14) Lu, K., Wei, W. D. and Wang, J. T., Microhardness and Fracture Properties of Nanocrystalline Ni-P Alloy, *Scripta Metall. Mater.*, **24**(1990), 2319–2323.
(15) 荻野喜清, ナノ組織材料の構造と性質, 鉄と鋼, **80**–11(1994), 807–812.
(16) 渡邊忠雄, 結晶粒微細化への新アプローチ, 日本金属学会編, 2000.
(17) Khan, A. S., Zhang, H. and Takacs, L., Mechanical Response and Modeling of Fully Compacted Nanocrystalline Iron and Copper, *Int. J. Plas.*, **16**(2000), 1459–1476.
(18) McFadden, S. X., Mishra, R. S., Valiev, R., Zhilyaev, A. P. and Mukherjee, A. K., Low-Temperature Superplasticity in Nanostructured Nickel and Metal Alloys, *Nature*, **398**(1999), 684–686.
(19) Mishra, R. S. and Mukherjee, A. K., Superplasticity in Nanomaterials, *Superplasticity and Superplastic Forming 1998 edited by A. K. Ghosh and T. R. Bieler*, (1998), 109–116.
(20) 伊藤良規・辻　伸泰・斎藤好弘・宇都宮裕・左海哲夫, 超微細結晶粒アルミニウムの焼鈍にともなう組織と機械的性質の変化, 日本金属学会誌, **64**–6(2000), 429–437.
(21) 辻　伸泰・斎藤好弘・南埜宜俊, 超微細結晶粒組織を有する鉄およびアルミニウムの強度と延性, 2001 年秋期大会日本金属学会講演概要, (2001), 121.
(22) Mishra, R. S. and Mukherjee, A. K., High Temperature Deformation Behavior of a Nanocrystalline Titanium Aluminide, *Scripta Mater.*, **34**–11(1996), 1765–1769.
(23) Bonetti, E., Campari, E. G., Bianco, L. D., Pasquini, L. and Sampaolesi, E., Mechanical Behaviour of Nanocrystalline Iron and Nickel in the Quasi-Static and Low Frequency Anelastic Regime, *Nanostruct. Mater.*, **11**–6(1999), 709–720.
(24) Huang, Z., Gu, L. Y. and Weertman, J. R., Temperature Dependence of Hardness of Nanocrystalline Copper in Low-Temperature Range, *Scripta Mater.*, **37**–7(1997), 1071–1075.
(25) Wang, N., Wang, Z., Aust, K. T. and Erb, U., Room Temperature Creep Behavior of Nanocrystalline Nickel Produced by an Electrodeposition Technique, *Mater. Sci. Eng.*, **A237**(1997), 150–158.
(26) Cai, B., Kong, Q. P., Lu, L. and Lu, K., Low Temperature Creep of Nanocrystalline Pure Copper, *Mater. Sci. Eng.*, **A286**(2000), 188–192.
(27) Shen, T. D., Koch, C. C., Tsui, T. Y. and Pharr, G. M., On the Elastic Moduli of Nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni Alloys Prepared by Mechanical Milling/Alloying, *J. Mater. Res.*, **10**–11(1995), 2892–2896.
(28) Krstic, V., Erb, U. and Palumbo, G., Effect of Porosity on Young's Modulus of Nanocrystalline Materials, *Scripta Metall. Mater.*, **29**(1933), 1501–1504.
(29) Hansen, N., Polycrystalline Strengthening, *Metall. Trans. A*, **16A**(1985), 2167–2190.
(30) 大南正瑛, マイクロメカニックス入門, オーム社, 1999.

(31) Taylor, G. I., Plastic Strain in Metals, *J. Inst. Metals.*, **62**(1938), 307–324.
(32) Bishop, J. F. W. and Hill, R., A Theory of the Plastic Dislocation of a Polycrystalline Aggregate under Combined Stresses, A Theoretical Derivation of the Plastic Properties of A Polycrystalline Face-Centered Metal, *Philos. Mag.*, **42**(1951), 414–427 and 1298–1307.
(33) Sachs, G., *Z. Verein. Deut. Ing.*, **72**(1928), 734–736.
(34) Leffers, T., *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures,* eds Hansen N. *et al*, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1981), 55–71.
(35) Hall, E. O., *Proc. Phys. Soc.*, **B64**(1951), 747–753.
(36) Petch, N. J., *J. Iron Steel Inst.*, **174**(1953), 25–28.
(37) Ashby, M. F., *Philos. Mag.*, **21**(1970), 399–424.
(38) Lian, J., Baudelet, B. and Nazarov, A. A., Model for the Prediction of the Mechanical Behaviour of Nanocrystalline Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **A172**(1993), 23–29.
(39) Masumura, R. A., Hazzledine, P. M. and Pande, C. S., Yield Stress of Fine Grained Materials, *Acta Mater.*, **46**–13(1998), 4527–4534.
(40) Kim, M. S., Suryanarayana, C., Kim, S. J. and Chun, B. S., Numerical Investigation of Mechanical Behaviour of Nanocrystalline Copper, *Powder Metall.*, **41**–3(1998), 217–220.
(41) Kim, H. S., Estrin, Y. and Bush, M. B., Plastic Deformation Behavior of Fine-Grained Materials, *Acta Mater.*, **48**(2000), 493–504.
(42) Song, H. W., Guo, S. R. and Hu, Z. Q., A Coherent Polycrystal Model for the Inverse Hall-Petch Relation in Nanocrystalline Materials, *Nanostruct. Mater.*, **11**–2(1999), 203–210.
(43) Watanabe, T. and Tsurekawa, S., The Control of Brittleness and Development of Desirable Mechanical Properties in Polycrystalline Systems by Grain Boundary Engineering, *Acta Mater.*, **47**–15(1999), 4171–4185.
(44) Abraham, F. F., Atomistic Simulations of Crack Propagation, *Proc. of Material Science for the 21st Century Vol. A*, (2001), 195–202.
(45) Vashishta, P., Bachlechner, M. E., Nakano, A., Campbell, T. J., Kalia, R. K., Kodiyalam, S., Ogata, S. and Shimojo, F., Multimillion Atom Simulation of Mechanical Behavior of Nanocrystrucured Materials, Interfaces, and Dynamics Oxidation, *Proc. of Material Science for the 21st Century Vol. A*, (2001), 213–219.
(46) Chen, D., Structural Modeling of Nanocrystalline Materials, *Comput. Mater. Sci.*, **3**(1995), 327–333.
(47) Chen, D., Computer Model Simulation Study of Nanocrystalline Iron, *Mater. Sci. Eng. A*, **190**(1995), 193–198.
(48) Sasajime, Y. and Okuda, S., Computer Simulation of the Structure of Nanocrystals, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 457*, (1997), 547–550.
(49) Bording, J. K. and Taftø, J., Molecular-Dynamics Simulation of Growth of

Nanocrystals in an Amorphous Matrix, *Phys. Rev. B*, **62**–12(2000), 8098–8103.

(50) Chen, Z. and Ding, J., Molecular Dynamics Studies on Dislocations in Crystallites of Nanocrystalline α-iron, *Nanostruct. Mater.*, **10**–2(1998), 205–215.

(51) Kalia, R. K., Nakano, A., Tsuruta, K. and Vashishta, P., Morphology of Pores and Interfaces and Mechanical Behavior of Nanocluster-Assembled Silicon Nitride Ceramic, *Phys. Rev. Lett.*, **78**–4(1997), 689–692.

(52) Kalia, R. K., Nakano, A., Omeltchenko, A., Tsuruta, K. and Vashishta, P., Role of Ultrafine Microstructures in Dynamic Fracture in Nanophase Silicon Nitride, *Phys. Rev. Lett.*, **78**–11(1997), 2144–2147.

(53) Heinisch, H. L., Computer simulations of nanoparticle interactions, *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder, The Minerals, Metals & Materials Society*, (1996), 299–310.

(54) Ogawa, H., A Molecular Dynamics Study on the High Temperature Deformation of Zirconia Polycrystals, *Mesoscopic Dynamics of Fracture,* ed Kitagawa, H. and Aihara Jr., T. and Kawazoe, Y., (New York: Springer), (1998), 155–163.

(55) Szpunar, B., Lewis, L. J., Swainson, I. and Erb, U., Thermal Expansion and Hydrogen Diffusion in Nanocrystalline Nickel, *Phys. Rev. B*, **60**–14(1999), 10107–10113.

(56) 岩崎富生・佐々木直哉・千葉矩正・阿部康夫, 分子動力学法を用いたナノ結晶アルミニウムの引張変形解析, 機論 B 編, **60**–578(1994), 2377–2382.

(57) D'Agostino, G. and Swygenhoven, H. V., Structural and Mechanical Properties of a Simulated Nickel Nanophase, *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 400*, (1996), 293–298.

(58) 井上秀行・赤星保浩・原田昭治・長原秀健, 分子動力学法によるナノスケール多結晶体の作成とその応用, 機論 A 編, **61**–588(1995), 1819–1824.

(59) 井上秀行・赤星保浩・原田昭治・長原秀健, 分子動力学法によるナノスケール多結晶体の引張解析 (解析温度依存性の解析), 機論 A 編, **61**–588(1995), 1813–1818.

(60) Tajima, J., Nishioka, K., Inai, N. and Takai, T., Molecular Dynamics Simulation for Deformation of Nanocrystals, *Mater. Sci. Forum*, **207-209**(1996), 661–664.

(61) Schiøtz, J., Rasmussen, T. and Jacobsen, K. W., Mechanical Deformation of Nanocrystalline Materials, *Philos. Mag. Lett.*, **74**–5(1996), 339–344.

(62) 中谷彰宏・北川　浩・下川智嗣, 分子動力学法によるナノ多結晶体の力学特性と引張荷重下における非弾性変形機構の検討, 機論 A 編, **66**–643(2000), 435–441.

(63) Nakatani, A. and Kitagawa, H., Microstructural aspects of tensile deformation in nano-crystalline material (a molecular dynamics study), *Proc. IMMM'97*, (1998), 71–78.

(64) Heino, P. and Ristolainen, E., Mechanical Properties of Nanoscale Copper under Shear, *Microelectronics Reliability*, **40**(2000), 435–441.

(65) Schøtz, J., Tolla, F. D. D. and Jacobsen, K. W., Softening of Nanocrystalline Metals at Very Small Grain Size, *Nature*, **391**(1998), 561–563.

(66) Schiøtz, J., Vegge, T., Tolla, F. D. D. and Jacobsen, K. W., Atomic-Scale Simula-

tion of the Mechanical Deformation of Nanocrystalline Metals, *Phys. Rev. B*, **60**–17(1999), 11971–11983.

(67) Swygenhoven, H. V. and Caro, A., Molecular Dynamics Computer Simulation of Nanophase Ni: Structure and Mechanical Properties, *Nanostruct. Mater.*, **9**(1997), 669–672.

(68) Swygenhoven, H. V. and Caro, A., Plastic Behavior of Nanophase Ni: A Molecular Dynamics Computer Simulation, *Appl. Phys. Lett.*, **71**–12(1997), 1652–1654.

(69) Swygenhoven, H. V. and Caro, A., Plastic Behavior of Nanophase Metals Studied by Molecular Dynamics, *Phys. Rev. B*, **58**–17(1998), 11246–11251.

(70) Yamakov, V., Wolf, D., Salazar, M., Phillpot, S. R. and Gleiter, H., Length-Scale Effects in the Nucleation of Extended Dislocations in Nanocrystalline Al by Molecular-Dynamics Simulation, *Acta Mater.*, **49**(2001), 2713–2722.

(71) Swygenhoven, H. V., Spaczer, M. and Caro, A., Microscopic Description of Plasticity in Computer Generated Metallic Nanophase Samples: A Comparison Between Cu and Ni, *Acta Mater.*, **47**–10(1999), 3117–3126.

(72) Swygenhoven, H. V., Spaczer, M., Caro, A. and Farkas, D., Competing Plastic Deformation Mechanisms in Nanophase Metals, *Phys. Rev. B*, **60**–1(1999), 22–25.

(73) Phillpot, S. R., Wolf, D. and Gleiter, H., Molecular-Dynamics Study of the Synthesis and Characterization of a Fully Dense, Three-Dimensional Nanocrystalline Material, *J. Appl. Phys.*, **78**–2(1995), 847–861.

(74) Wolf, D., Phillpot, S. R. and Keblinski, P., Atomistic Simulation of Nanocrystalline Materials, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 400*, (1996), 115–117.

(75) Keblinski, P., Phillpot, S. R., Wolf, D. and Gleiter, H., Amorphous Structure of Grain Boundaries and Grain Junctions in Nanocrystalline Silicon by Molecular-Dynamics Simulation, *Acta Mater.*, **45**–3(1997), 987–998.

(76) Keblinski, P., Wolf, D., Phillpot, S. R. and Gleiter, H., Structure of Grain Boundaries in Nanocrystalline Palladium by Molecular Dynamics Simulation, *Scripta Mater.*, **41**–6(1999), 631–636.

(77) Swygenhoven, H. V., Spaczér, M. and Caro, A., Characterisation of the Microstructure of Nanophase Ni: A Molecular Dynamics Simulation Study, *Nanostruct. Mater.*, **12**(1999), 629–632.

(78) Swygenhoven, H. V., Farkas, D. and Caro, A., Grain-Boundary Structures in Polycrystalline Metals at the Nanoscale, *Phys. Rev. B*, **62**–2(2000), 831–838.

(79) Caro, A. and Swygenhoven, H. V., Grain Boundary and Triple Junction Enthalpies in Nanocrystalline Matels, *Phys. Rev. B*, **63**(2001).

(80) Swygenhoven, H. V., Caro, A. and Farkas, D., A Molecular Dynamics Study of Polycrystalline Fcc Metals at the Nanoscale: Grain Boundary Structure and its Influence on Plastic Deformation, *Mater. Sci. Eng. A*, **309-310**(2001), 440–444.

(81) Swygenhoven, H. V., Caro, A. and Farkas, D., Grain Boundary Structure and its

Influence on Plastic Deformation of Polycrystalline Fcc Metals at the Nanoscale: A Molecular Dynamics Study, *Scripta Mater.*, **44**(2001), 1513–1516.

(82) Wolf, D., Wang, J., Phillpot, S. R. and Gleiter, H., Phonon-Induced Anomalous Specific Heat of a Nanocrystalline Model Material by Computer Simulation, *Phys. Rev. Lett.*, **74**–23(1995), 4686–4689.

(83) Tsuruta, K., Nakano, A., Kalia, R. K. and Vashishta, P., Dynamics of Consolidation and Crack Growth in Nanocluster-Assembled Amorphous Silicon Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**–2(1998), 433–436.

(84) Mishin, M. J., Farkas, D., Mehl, M. J. and Papaconstantopoulos, D. A., Interatomic Potentials for Monoatomic Metals from Experimental Data and *ab initio* Calculations, *Phys. Rev. B*, **59**–5(1999), 3393–3407.

(85) 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.

(86) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids,*Oxford Science Publications, 1987.

(87) 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－, 朝倉書店, 1990.

(88) 日本機械学会編, 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, コロナ社, 1996.

(89) 川添良幸・三上益弘・大野かおる, コンピュータ・シミュレーションによる物質科学分子動力学法とモンテカルロ法, 共立出版, 1996.

(90) 北川　浩・北村隆行・澁谷陽二・中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, 養賢堂, 1997.

(91) 神山新一・佐藤　明, 分子動力学シミュレーション, 朝倉書店, 1997.

(92) Hoover, Wm. G. 原著・小竹進監訳・志田晃一朗訳, 計算統計力学, 森北出版, 1999.

(93) 岡崎　進, コンピュータシミュレーションの基礎, 化学同人, 2000.

(94) 上田　顯, 計算物理入門 分子シミュレーションを中心に, サイエンス社, 2001.

(95) Andersen, H. C., Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *J. Chem. Phys.*, **72**–4(1980), 2384–2393.

(96) Parrinello, M. and Rahman, A., Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *J. Appl. Phys.*, **52**–12(1981), 7182–7190.

(97) Parrinello, M. and Pahman, A., Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study, *Phys. Rev. Lett.*, **45**–14(1980), 1196–1199.

(98) Parrinello, M. and Pahman, A., Strain Fluctuations and Elastic Constants, *J. Chem. Phys.*, **76**–5(1982), 2662–2666.

(99) Nosé, S., A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J. Chem. Phys.*, **81**–1(1984), 511–519.

(100) 樋渡保秋, 非晶質の分子動力学, 固体物理, **24**–3(1989), 242–252.

(101) 吉田春夫, シンプレクティック数値解法, 数理科学, **384**(1995).

(102) 中谷彰宏, 大阪大学大学院講義ノート (私信), (2000).
(103) Car, R. and Parrinello, M., Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.*, **55**–22(1985), 2471–2474.
(104) Baskes, M. I. and Melius, C. F., Pair Potentials for Fcc Metals, *Phys. Rev. B*, **20**–8(1979), 3197–3204.
(105) Manninen, M., Nieminen, R. M. and Puska, M. J., Introduction to Many-Atom Interactions in Solids, *Many-Atom Interactions in Solids (Springer Proc. Phys. 48)* ed Nieminen, R. M., Puska, M. J. and Manninen, M. J. (New York: Springer), (1990), 2–11.
(106) Nørskov, J. K., Covalent Effect in the Effective-Medium Theory of Chemical Binding: Hydrogen Heats of Solution in the 3*d* Metals, *Phys. Rev. B*, **26**–6(1982), 2875–2885.
(107) Manninen, M., Interatomic Interactions in Solids: An Effective-Medium Approach, *Phys. Rev. B*, **34**–12(1986), 8486–8495.
(108) Raeker, T. J. and DePristo, A. E., Corrected Effective-Medium Method. IV. Bulk Cohesive and Surface Energies of Second- and Third-Row Metals and Multilayer Relaxation of Al, Fe, and Ni, *Phys. Rev. B*, **39**–14(1989), 9967–9982.
(109) Häkkinen, H. and Manninen, M., The Effective-Medium Theory Beyond the Nearest-Neighbour Interaction, *J. Phys.*, **1**(1989), 9765–9777.
(110) Jacobsen, K. W., Stoltze, P. and Nørskov, J. K., A Semi-Empirical Effective Medium Theory for Metals and Alloys, *Surf. Sci.*, **366**(1996), 394–402.
(111) Daw, M. S. and Baskes, M. I., Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Phys. Rev. Lett.*, **50**–17(1983), 1285–1288.
(112) 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.
(113) Foiles, S. M., Baskes, M. I. and Daw, M. S., Embedded-Atom-Method Functions for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and Their Alloys, *Phys. Rev. B*, **33**–12(1986), 7983–7991.
(114) Finnis, M. W. and Sinclair, J. E., A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals, *Philos. Mag. A*, **50**–1(1984), 45–55.
(115) Cleri, F. and Rosato, V., Tight-Binding Potentials for Transition Metals and Alloys, *Phys. Rev. B*, **48**–1(1993), 22–33.
(116) Kallinteris, G. C., Papanicolaou, N. I., Evangelakis, G. A. and Papaconstantopoulos, D. A., Tight-Binding Interatomic Potentials Based on Total-Energy Calculation: Application to Noble Metals using Molecular-Dynamics Simulation, *Phys. Rev. B*, **55**–4(1997), 2150–2156.
(117) Baskes, M. I., Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, **59**–23(1987), 2666–2669.

(118) Baskes, M. I., Nelson, J. S. and Wright, A. F., Semiempirical Modified Embedded-Atom Potentials for Silicon and Germanium, *Phys. Rev. B*, **40**–9(1989), 6085–6100.

(119) Baskes, M. I., Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities, *Phys. Rev. B*, **46**–5(1992), 2727–2742.

(120) Jacobsen, K. W., The Effective-Medium Theory, *Many-Atom Interactions in Solids (Springer Proc. Phys. 48)* ed Nieminen, R. M., Puska, M. J. and Manninen, M. J. (New York: Springer), (1990), 34–47.

(121) Daw, M. S., The Embedded Atom Method: A Review, *Many-Atom Interactions in Solids (Springer Proc. Phys. 48)* ed Nieminen, R. M., Puska, M. J. and Manninen, M. J. (New York: Springer), (1990), 48–63.

(122) 高橋邦夫・納冨充雄・中野　隆・桃園　聡, Embedded Atom Method および Modified Embedded Atom Method における理論の変遷, 材料, **48**–9(1999), 982–986.

(123) 納冨充雄・高橋邦夫・中野　隆・桃園　聡, Embedded Atom Method および Modified Embedded Atom Method による多原子系エネルギの計算, 材料, **48**–9(1999), 987–990.

(124) Johnson, R. A., Implication of the Embedded-Atom Method Format, *Many-Atom Interactions in Solids (Springer Proc. Phys. 48)* ed Nieminen, R. M., Puska, M. J. and Manninen, M. J. (New York: Springer), (1990), 85–102.

(125) Kulp, D. T., Ackland, G. J., Šob, M., Vitek, V. and Egami, T., Many-Body Potentials for Cu-Ti Intermetallic Alloys and a Molecular Dynamics Study of Vitrification and Amorphization, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1**(1993), 315–333.

(126) Farkas, D., Interatomic Potentials for Ti-Al with and without Angular Forces, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2**(1994), 975–984.

(127) Farkas, D., Roqueta, D., Vilette, A. and Ternes, K., Atomistic Simulations in Ternary Ni-Ti-Al Alloys, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **4**(1996), 359–369.

(128) Ludwig, M., Farkas, D., Pedraza, D. and Schmauder, S., Embedded Atom Potential for Fe-Cu Interactions and Simulations of Precipitate-Matrix Interfaces, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **6**(1998), 19–28.

(129) Rohrer, C. L., Interatomic Potentials for Al-Cu-Ag Solid Solutions, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2**(1994), 119–134.

(130) Girifalco, L. A. and Weizer, V. G., Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals, *Phys. Rev.*, **114**–3(1959), 687–690.

(131) Clarke, A. S. and Jonsson, H., Structural Changes Accompanying Densification of Random Hard-Sphere Packings, *Phys. Rev. E*, **47**–6(1993), 3975–3984.

(132) Jonsson, H. and Andersen, H. C., Icosahedral Ordering in the Lennard-Jones Liquid and Glass, *Phys. Rev. Lett.*, **60**–22(1988), 2295–2298.

(133) Honeycutt, J. D. and Andersen, H. C., Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters, *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 4950–4963.

(134) 中谷敬子, 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, 学位論

文 (大阪大学), 1996.

(135) Zimmerman, J. A., Gao, H. and Abraham, F. F., Generalized Stacking Fault Energies for Embedded Atom FCC Metals, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **8**(2000), 103–115.

(136) Lu, G., Kioussis, N., Bulatov, V. V. and Kaxiras, E., Generalized-Stacking Fault Energy Surface and Dislocation Properties of Aluminum, *Phys. Rev. B*, **62**–5(2000), 3099–3108.

(137) Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A., Kioussis, N. and Herbranson, M., Tight-Binding Study of Stacking Fault Energies and the Rice Criterion of Ductility in the Fcc Metals, *Phys. Rev. B*, **61**–7(2000), 4894–4897.

(138) Adams, B. L., Wright, S. I. and Kunze, K., Orientation Imaging: The Emergence of a New Microscopy, *Metall. Trans. A*, **24A**(1993), 819–831.

(139) Brandon, D. G., The Structure of High-Angle Grain Boundaries, *Acta Metall.*, **14**(1966), 1479–1484.

(140) Brandon, D. G., Ralph, B., Ranganathan, S. and Wald, M. S., A Field Ion Microscope Study of Atomic Configuration at Grain Boundaries, *Acta Metall.*, **12**(1964), 813–821.

(141) Gertsman, V. Y., Tangri, K. and Valiev, R. Z., On the Grain Boundary Statistics in Metals and Alloys Susceptible to Annealing Twinning, *Acta Metall. Mater.*, **42**–6(1994), 1785–1804.

(142) Zhilyaev, A. P., Gertsman, V. Y., Mishin, O. V., Pshenichnyuk, A. I., Aleksandrov, I. V. and Valiev, R. Z., Grain Boundary Misorientation Spectra (GBMS) Determined by Real ODF in F.C.C-Materials Susceptible to Annealing Twinning, *Acta Metall. Mater.*, **41**–9(1993), 2657–2665.

(143) Adams, B. L. and Zhao, J., Discussion of the Representation of Intercrystalline Misorientation in Cubic Materials, *Acta Cryst.*, **A46**(1990), 620–622.

(144) Gertsman, V. Y. and Szpunar, J. A., On the Grain Boundary Character Distributions and Grain Boundary Network Topology (Grain Boundary Statistics in Materials Susceptible to Annealing Twinning, Revisited), *Scripta Mater.*, **38**–9(1998), 1399–1404.

(145) Morawiec, A., Calculation of Distribution of Grain Boundary Energy over Grain Misorientations, *Scripta Mater.*, **41**–1(1999), 13–18.

(146) Gertsman, V. Y., Zhilyaev, A. P., Pshenichnyuk, A. I. and Valiev, R. Z., Modelling of Grain Boundary Misorientation Spectrum in Polycrystals with Crystallographic Texture, *Acta Metall. Mater.*, **40**–6(1992), 1433–1441.

(147) 飴山惠, 透過型電子顕微鏡を用いた 2 結晶間の相対的方位関係の解析, 立命館大学理工学研究所紀要, –51(1992), 1–6.

(148) 飴山惠・柳田美由紀・時実正治, 菊池パターンを用いた相対的結晶方位解析の精度, 日本金属学会誌, **57**–6(1993), 726–727.

(149) Zaefferer, S., New Developments of Computer-Aided Crystallographic Analysis in Transmission Electron Microscopy, *J. Appl. Cryst.*, **33**(2000), 10–25.

(150) Simons, G. and Wang, H., *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Propertied,*MIT Press, Cambridge, MA, 1977.

(151) Hartford, J., Sydow, von B., Wahnström, G. and Lundqvist, B. I., Peierls Barriers and Stresses for Edge Dislocation in Pd and Al Calculated from First Principles, *Phys. Rev. B*, **58**–5(1998), 2487–2496.

(152) Dobson, P. S., Goodhew, P. J. and Smallman, R. E., *Philos. Mag.*, **16**–9(1967).

(153) Murr, L. E., *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys,* Addison-Wesley, Reading, MA, 1975.

(154) Hirth, J. P. and Lothe, J., *Theory of Dislocation,*Krieger, 1982.

(155) Bulatov, V. V., Richmond, O. and Glazov, M. V., An Atomistic Dislocation Mechanism of Pressure-Dependent Plastic Flow in Aluminum, *Acta Mater.*, **47**–12(1999), 3507–3514.

(156) Heino, P., Perondi, L., Kaski, K. and Ristolainen, E., Stacking-Fault Energy of Copper from Molecular-Dynamics Simulation, *Phys. Rev. B*, **60**–21(1999), 14625–14631.

(157) 齋藤賢一, 原子モデルを用いた結晶粒界の強度と拡散特性の研究, 学位論文 (大阪大学), 1996.

(158) Hasson, G. C. and Goux, C., Interfacial Energies of Tilt Boundaries in Aluminium. Experimental and Theoretical Determination, *Scripta Metall.*, **5**(1971), 889–894.

(159) Kitagawa, H., Saitoh, K. and Ogata, S., Molecular Dynamics Study on Stress-Induced Migration near Aluminum Grain Boundary, *International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Material Design (CMSMD'96)*, (1996), 184–190.

(160) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics,*Wiley, New York, 1986.

(161) *Handbook of Chemistry and Physics,* edited by Weast, R. C.,CRC, Boca Raton, FL, 1984.

(162) Schaefer, H. E., Gugelmeier, R., Schmolz, M. and Seeger, A., *Mater. Sci. Forum*, **15-18**–1987, 111.

(163) Balluffi, R. W., *J. Nucl. Mater.*, **69&70**(1978), 240.

(164) Murr, L. E., *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys,*Addison-Wesley, Reading, MA, 1975.

(165) Kumar, M., King, W. E. and Schwartz, A. J., Modifications to the Microstructural Topology in F.C.C. Materials through Thermomechanical Processing, *Acta Mater.*, **48**(2000), 2081–2091.

(166) Miodownik, M., Godfrey, A. W., Holm, E. A. and Hughes, D. A., On Boundary Misorientation Distribution Functions and How to Incorporate Them into Three-Dimensional Models of Microstructural Evolution, *Acta Mater.*, **47**–9(1999), 2661–

2668.
(167) Negri, D., Yavari, A. R. and Deriu, A., Deformation Induced Transformations and Grain Boundary Thickness in Nanocrystalline B2 FeAl, *Acta Mater.*, **47**–18(1999), 4545–4554.
(168) 長嶋晋一, 集合組織, 丸善, 1984.
(169) Ashby, M. F. I. and Verrall, R. A., Diffusion-Accommodated Flow and Superplasticity, *Acta Metall.*, **21**(1973), 149–163.
(170) 日本金属学会編, 金属加工, 日本金属学会, 1986.

謝　辞

本論文は著者が，大阪大学大学院工学研究科在学中に大阪大学工学部 北川 浩 教授のご指導のもと，行なったものであります．北川 浩 教授には，終始変わらぬ熱心なご指導を賜わり，スケールの大きな視点のもと，常に挑戦する気持ちを持つことの重要性を教えていただきました．また，大阪大学工学部 中谷 彰宏 助教授には，無知な著者に呆れることなく，一貫して献身的かつ懇切丁寧なるご指導をしていただきました．両先生の妥協なきご指導のもとで研究活動が行なえた 5 年間は，言葉では表現することのできない満たされた期間とすることができました．ここに，深甚な万謝をささげる次第であります．

本論文を作成するに際し，大阪大学工学部 南埜 宜俊 教授，久保 司郎 教授，澁谷 陽二 教授には，ご多忙な中，懇切なご教示，貴重なご助言を賜わりました．大阪大学工学部 辻 伸泰 助教授には，粒界方位差の評価法および結晶粒微細化に対して貴重なご教示と有意義な議論を賜わりました．大阪大学工学部 尾方 成信 講師には，研究生活だけではなく普段の生活にいたるまで親しくしていただき，常に励ましていただきました．同研究室の 比嘉 吉一 助手には，多くのご助言とご協力を賜わりました．これらの諸先生方に，深い敬意と心からの謝意を表します．また，参加させていただいた研究会において，多くの先生方から有益なご指摘とご意見をいただきました．厚く謝意を申し述べます．

本論文各章の研究をまとめるにあたっては，大阪大学工学部北川研究室諸氏の多大なご援助をいただきました．本論文第 3 章は，大阪大学工学部博士前期課程の 伊川 俊輔 氏の成果によるところが多く，感謝いたします．また，研究の遂行にあたって数々の便宜をはかっていただいた大阪大学工学部 乾 圭子 事務官，永田 幸子 事務官，蘆田 欣代子 事務補佐員 に心よりお礼申し上げます．また，同時期に博士後期課程を過ごした 侍 建偉 氏，松本 龍介 氏，さらには，多くの優れた先輩や後輩，そして同輩には，数々の有意義な議論をしていただき，そして常に励ましていただき，笑顔の絶えない研究生活を送ることができました．ここに，厚く謝意を申し述べます．

さらに，本研究の遂行に際し，日本学術振興会特別研究員として科学研究費補助金（特別研究員奨励費）を受けたことをここに記し，謝意を表します．

最後に，いつも著者のことを見守り続けてくれるかけがえのない家族，父 下川 精三郎，母 志磨子 と，二人の姉に心から深く感謝いたします．ありがとうございました．

関連発表論文

発表論文

- 中谷彰宏・北川　浩・下川智嗣, “分子動力学法によるナノ多結晶体の力学特性と引張荷重下における非弾性変形機構の検討”, 日本機械学会論文集, A 編, 66 巻, 643 号, (2000), pp. 435-411. （第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “ナノ多結晶体中の粒界の構造と力学特性に関する分子動力学法による研究”, 日本機械学会論文集, A 編, 投稿中. （第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “ナノ多結晶体が示す力学特性の粒径依存性と積層欠陥エネルギーに起因する変形メカニズムに関する分子動力学法による研究”, 日本機械学会論文集, A 編, 投稿中. （第 4 章）

国際会議

- Shimokawa, T., Nakatani, A. and Kitagawa, H., “Meso-Plasticity Study for Polycrystalline Material (Atomistic Simulation of Nano-Crystal)”, Proceeding of International Seminar on Numerical Analysis in Solid and Fluid Dynamics (IA’99), Osaka, Japan, 15-16 November 1999, pp. 87-94. (The first page described about the outline was written in English and the other pages were in Japanese.) （第 4 章）

- Shimokawa, T., Nakatani, A. and Kitagawa, H., “Grain Boundary Characteristics of Nano-Polycrystalline Materials using Molecular Dynamics Simulation”, Proceeding of 4th International Symposium on Intermaterials, Osaka, Japan, 6-7 February 2001, p. 39. （第 4 章）

- Shimokawa, T., Nakatani, A. and Kitagawa, H., “Molecular Dynamics Simulation on Mechanical Properties and Internal Structures of Nano-Crystalline Materials under Different Loading Processes”, Proceeding of Material Science for the 21st Century, Osaka, Japan, 21-26 May 2001, Vol. B, pp. 281-284. （第 4 章）

- Shimokawa, T., Nakatani, A. and Kitagawa, H., “Deformation and Fracture Mechanism of Round Bar Specimen of Nanocrystalline Materials by Molecular Dynamics Simulation”, WCCM V - Fifth World Congress on Computational Mechanics, Vienna, Austria, 7-12 July 2002. 発表予定.　（第 5 章）

国際会議（連名）

- Kitagawa, H., Shimokawa, T. and Nakatani, A., “Deformation Mechanism of Nano-Crystalline Material under Uniaxial Tension/Compression”, Abstract Book of 20th International Congress of Theoretical ans Applied Mechanics (ICTAM 2000), 27 August - 2 September 2000, p. 222.　（第 4 章）

国内学術講演会

- 中谷彰宏・下川智嗣・北川　浩・尾方成信・土橋謙祐, “分子動力学法によるナノ多結晶体の非弾性変形機構の検討”, 日本機械学会講演論文集（第 11 回計算力学講演会）, (No. 98-2), pp. 85-86.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “大規模分子動力学シミュレーションによるナノ多結晶体の変形機構の検討”, 第 22 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム講演論文集, pp. 31-32.　（第 4 章）

- 中谷彰宏・下川智嗣・北川　浩・尾方成信・土橋謙祐, “ナノ多結晶体の結晶すべりと粒界アコモデーションの関係に対する分子動力学法による研究”, 日本学術会議第 48 回理論応用力学講演会論文集, pp. 169-170.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “ナノ多結晶体の結晶すべりと結晶粒の回転メカニズムの分子動力学シミュレーション”, 日本機械学会講演論文集（1999 年度日本機械学会年次大会）, No. 99-1(II), pp. 45-46.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “FCC ナノ多結晶体の特異な粒回転と部分転位・積層欠陥の役割”**, 日本機械学会講演論文集（M&M’99 材料力学講演会）, No. 99-16, (1999-10), pp. 669-670.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “部分転位による結晶すべりがもたらすナノ多結晶体の特異な変形メカニズム”, 第 23 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム講演論文集, (1999-12), pp. 5-6.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “引張/圧縮を受けるナノ多結晶体中に生じるメゾスケール変形挙動”, 日本機械学会講演論文集（熱流体系および固体系のミクロシミュレーションに関する合同シンポジウム・第 5 回分子動力学シンポジウム）, No. 00-4, (2000-3), pp. 27-28.　（第 4 章）

** 日本機械学会材料力学部門優秀講演賞 受賞.

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “ナノ結晶の変形に対する結晶粒界の役割”, 日本機械学会講演論文集 (2000 年年次大会), No. 00-1, (2000-8), pp. 27-28.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “積層欠陥エネルギーの違いに起因するナノ多結晶の変形機構（埋め込み原子法と有効媒質理論との比較）”, 日本機械学会講演論文集（第 13 回計算力学講演会）, No. 00-17, (2000-11), pp. 637-638.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “分子動力学法を用いたナノ結晶体内に生じる粒界すべり機構の解明”, 第 24 回 NCP 研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム講演論文集, (2000-12), pp. 67-70.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “原子モデルを用いたランダム粒界特性評価”, 日本機械学会講演論文集（関西支部第 76 期定時総会講演会）, No.01-1(4), (2001-3), pp. 19-20.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “予負荷を受けたナノ多結晶体の異方性と内部構造の関係 (分子動力学法による研究)”, 日本機械学会講演論文集（M&M 2001 材料力学部門講演会）, No. 01-16, (2001-8), pp. 407-408.　（第 4 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “単軸引張りを受ける棒状ナノ多結晶体試験片の強度と変形機構に関する分子動力学シミュレーション”, 日本金属学会 2001 年秋期大会講演論文集, (2001-9), p. 505.　（第 5 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “単軸引張りを受ける棒状ナノ多結晶体の局所くびれ発生機構の検討（EMT, EAM を用いた分子動力学シミュレーション）”, 日本機械学会講演論文集（第 14 回計算力学講演会）, No. 01-10, (2001-11), pp. 411-412.（第 5 章）

- 下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩, “棒状ナノ多結晶体の塑性不安定挙動と延性破壊の分子動力学シミュレーション”, 第 51 回理論応用力学講演会, (2002-1). 発表予定.
（第 5 章）

受賞

- 平成 11 年度 日本機械学会材料力学部門優秀講演
下川智嗣・中谷彰宏・北川　浩,
”FCC ナノ多結晶体の特異な粒回転と部分転位・積層欠陥の役割”.

その他参考となる発表論文

- 中谷彰宏・北川　浩・下川智嗣, “微小複合材料の原子レベル表面創成機構の分子動力学法による研究”, 材料, 48 巻, 4 号, (1999), pp. 381-386.