105 相変態を考慮した強度解析のための原子間ポテンシャル

An Interatomic Potential for Strength Analysis taking the Effects of Phase Transformation into Account

〇正 保川 彰夫(日立)

Akio YASUKAWA, Hitachi, Ltd., Automotive Products, 2520 Takaba, Hitachinaka, Ibaraki, 312-8503, Japan

An interatomic potential applicable to strength analysis taking the effects of phase transformation into account is investigated. Temperature and heat of transformation, elastic constants, lattice constants, and binding energy of α and β phase of tin (Sn) are calculated by using a Tersoff-type interatomic potential function. It is found that the calculated values coincide well with the experimental values when the proper potential parameter values are used.

Key Words: Computational Mechanics, Atomistic Simulation, Phase Transformation, Interatomic potential, Tin

1. 緒言

各種装置の構造強度解析の精度を向上し、信頼性を向上するためには、原子レベルシミュレーションによる材料挙動の解明が、有効な手段となることが期待されている⁽¹⁾。なかでも材料の相変態挙動を考慮した解析は、各種装置の信頼性を考える上で重要な課題となっている。

変態を考慮した解析に原子レベルシミュレーションを適用するためには、材料の変態温度、変態の潜熱、弾性定数、格子定数、結合エネルギーなどを再現できる適切な原子間ポテンシャルが必要である。これまでに、Tersoff型ポテンシャル関数⁽²⁾を用いて適切なポテンシャルパラメータ値を設定することにより、各種材料の弾性率、格子定数、結合エネルギーなどを再現できることが明らかになっている⁽³⁾。本報告では、さらに変態温度、変態の潜熱を再現できるような原子間ポテンシャルパラメータ設定について検討する。具体例としては、同素変態を生じる元素である錫を取り上げる。

(a) α -Sn (b) β -Sn

Fig. 1 Atomic arrangements

2. Tersoff型原子間ポテンシャル関数

Tersoff型原子間ポテンシャル関数⁽²⁾は次のように表わされる。

$$U = \sum_i \sum_j u_{ij} / 2 \quad (1)$$

$$u_{ij} = f_c(r_{ij}) [A \exp(-\lambda r_{ij}) - b_{ij} B \exp(-\mu r_{ij})] \quad (2)$$

$$b_{ij} = [1 + (\beta \sum_k \zeta_{ijk})^n]^{-1/(2n)} \quad (3)$$

$$\zeta_{ijk} = f_c(r_{ik}) \cdot \exp[\mu_{ij}^m (r_{ij} - r_{ik})^m] \cdot \{1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2]\} \quad (4)$$

ここに、 U は解析対象領域の全ポテンシャルエネルギー、 $\sum_i$ は解析対象領域内部の原子 i についての加算、 $\sum_j$ は i 以外の原子についての加算、 $\sum_k$ は原子 i と j 以外の原子についての加算、 u_{ij} は原子 i と j の間の結合エネルギー、 r_{ij} は原子 i と j の間の距離、 θ_{ijk} は結合 ij と ik の間の角度、 $f_c(r)$ は打ち切り関数で

$$f_c(r) = 1 \quad (r \leq R) \quad (5)$$

$$f_c(r) = 1/2 + (1/2) \cos[\pi (r-R)/(S-R)] \quad (R < r < S) \quad (6)$$

$$f_c(r) = 0 \quad (r \geq S) \quad (7)$$

また、 $A, B, \lambda, \mu, \beta, n, m, c, d, h, R, S$ は原子の種類によって値の決まる定数(ポテンシャルパラメータ)である。

本関数では配位数の影響が考慮されている。さらに文献⁽¹⁾の方法で拡張することにより、電荷移動の影響を考慮できる。

3. 原子間ポテンシャルに基づく変態温度の解析

材料が α 相から β 相に変態する場合を考える。変態温度 T_t においては、 α 相と β 相のギブズ自由エネルギーの差 ΔG が0となる。すなわち、

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \quad (8)$$

ここに、 ΔH は変態の潜熱(吸熱量)、 T は絶対温度、 ΔS はエントロピーの変化である。 ΔS は、固相変態の場合、原子の熱振動の振動数の変化によって生じ、次式で表わされる⁽⁴⁾。

$$\Delta S = k_B \cdot \ln(\prod_i v_{\alpha i} / \prod_i v_{\beta i}) \quad (9)$$

ここに、 k_B はボルツマン定数、 $v_{\alpha i}$ と $v_{\beta i}$ はそれぞれ α 相と β 相における原子振動の i 番目の基準モードの振動数であり、 $\prod_i$ はすべての基準モードに関して積をとることを表わす。

平均場近似⁽⁴⁾を採用すれば、原子の種類が一種類の場合には、式(9)は次のように簡単化できる。

$$\Delta S = N \cdot k_B \cdot \ln(k_{\alpha 1} \cdot k_{\alpha 2} \cdot k_{\alpha 3} / k_{\beta 1} \cdot k_{\beta 2} \cdot k_{\beta 3}) / 2 \quad (10)$$

ここに、 N は原子数である。 $k_{\alpha 1}, k_{\alpha 2}$ と $k_{\alpha 3}$ は、 α 相の中の一つの原子に着目し、周囲の原子を平均位置に固定して考えたとき、3自由度の振動をする着目原子の、3つ基準モードに対応するバネ定数である。 $k_{\beta 1}, k_{\beta 2}$ と $k_{\beta 3}$ は β 相に関する同様な量である。

式(8)に式(10)を代入して変形すれば、変態温度 T_t は

$$T_t = 2\Delta h / [k_B \ln(k_{\alpha 1} \cdot k_{\alpha 2} \cdot k_{\alpha 3} / k_{\beta 1} \cdot k_{\beta 2} \cdot k_{\beta 3})] \quad (11)$$

ここに、 Δh は原子一個あたりの変態潜熱である。この式を計算するのに必要な Δh 、 $k_{\alpha 1}$ 、 $k_{\alpha 2}$ 、 $k_{\alpha 3}$ 、 $k_{\beta 1}$ 、 $k_{\beta 2}$ と $k_{\beta 3}$ の値は、前節の原子間ポテンシャルと次の式を用いることにより、数値的に計算することができる。

$$\Delta h = (U_{\beta} - U_{\alpha}) / N \quad (12)$$

$$k_{\alpha i} = \partial^2 U_{\alpha} / \partial x_i^2 \quad (13)$$

$$k_{\beta i} = \partial^2 U_{\beta} / \partial x_i^2 \quad (14)$$

ここに、 U_{α} と U_{β} は、それぞれ α 相と β 相の原子配置における式(1)の計算値、 N は解析対象領域の原子数、 x_i は i 番目の基準モードの方向への原子の変位量を表す。

Fig. 2 Relationship between potential parameter β and temperature of transformation T_t of Sn

4. ポテンシャルパラメータ値の設定

次の目的関数 f を最小とするようなポテンシャルパラメータの値を山登り法で求める。

$$f = \{ \sum_i \eta_i \cdot [(y_i - y_{oi}) / y_{oi}]^2 \}^{1/2} \quad (15)$$

ここに、 η_i は重み係数、 y_i と y_{oi} は i 番目の物性値の計算値と実測値である。物性値としては、変態温度、変態潜熱、結合エネルギー、格子定数、弾性定数を考える。変態温度と変態の潜熱の計算法については、前節で示した。結合エネルギー、格子定数、弾性定数の計算法については、既報⁽³⁾で述べた。

5. 錫への適用

錫(Sn)は、図1に示す原子配置の α -Snと β -Snの間で同素変態することが知られている。この錫に前節までの手法を適用した結果、表1に示すパラメータ値が得られた。この値を得る際に、まずパラメータの初期値は既報⁽³⁾の方法で与え、さらに式(15)を用いてパラメータ A 、 B 、 μ 、 β 、 n と c を変化させた。 λ については、Morse関数の考え方を用いて、 $\lambda = 2\mu$ とした。その他のパラメータは固定とした。ポテンシャルのカットオフ距離 R と S は、 β -Snの第2近接原子と第3近接原子の間で、かつ α -Snの第1近接原子と第2近接原子の間にくるように設定した。多体影響の強さを表すパラメータ β は変態温度 T_t に敏感に影響することがわかった(図2参照)ので、最終的に細かいステップで収束させた。

表1のパラメータ値を用いて各種物性値を計算した結果を、実測値⁽⁴⁾と比較して表2に示す。表2より、各種物性値の計算

値と実測値の間に、総合的によい一致が得られていることがわかる。

Table 1 Potential parameters of Sn

No.	Parameters	Values
1	A (J)	73.5×10^{-18}
2	B (J)	8.67×10^{-18}
3	λ (1/m)	1.986×10^{10}
4	μ (1/m)	0.993×10^{10}
5	β	0.011306
6	n	1.26
7	m	1
8	c	9.5
9	d	1
10	h	— 0.333
11	R (m)	3.3×10^{-10}
12	S (m)	3.7×10^{-10}

Table 2 Calculated and measured values of properties of Sn

No.	Properties	Calculated	Measured ⁽⁴⁾	Error(%)
1	T_t	291	291	0
2	Δh	2.92	3.47	-16
3	u_{β}	503	503	0
4	a_{α}	6.60	6.89	-4
5	a_{β}	5.83	5.83	0
6	c_{β}	3.16	3.18	-1
7	c_{11}	96.2	82.7	16
8	c_{33}	83.6	103.1	-19
9	c_{44}	16.3	27.0	-40
10	c_{66}	17.4	28.2	-38

T_t : temperature of transformation (K)

Δh : heat of transformation ($\times 10^{-21}$ J/atom)

u_{β} : binding energy of β -Sn ($\times 10^{-21}$ J/atom)

a_{α} : lattice constant of α -Sn ($\times 10^{-10}$ m)

a_{β} 、 c_{β} : lattice constants of β -Sn ($\times 10^{-10}$ m)

c_{11} 、 c_{33} 、 c_{44} 、 c_{66} : elastic constants of β -Sn (GPa)

6. 結言

Tersoff型原子間ポテンシャル関数を用いて、パラメータ値を適切に設定して計算することにより、変態温度、変態潜熱、弾性定数、格子定数、結合エネルギーについての計算値が実測値とよく一致することを、錫を例として示した。

参考文献

- (1) Yasukawa, A., JSME International journal, A(1996), 313.
- (2) Tersoff, J., Phys. Rev., B, 38-14(1988), 9902.
- (3) 保川、機械学会茨城講演会講演論文集, (2000-9-22), 97.
- (4) 日本化学会編、化学便覧基礎編Ⅱ(1966)