単軸変形をうけたNi結晶の分子動力学シミュレーション†

米田知行* 飛田守孝** 榊原 精***

Molecular Dynamics Simulation of Ni Crystals under Uniaxial Deformation

by

Tomoyuki YONEDA*, Moritaka HIDA** and Akira SAKAKIBARA***

Molecular dynamics simulation of Ni crystal under uniaxial elongation and compressive deformation was performed for NPH and NVE ensembles using Finnis-Sinclair and Morse potentials from the view point of deformation induced phase transformation. In the case of NPH ensemble using Morse and Finnis-Sinclair potentials, the structure breaks down immediately above the elastic limit of elongation. The fcc structure changes into the hcp structure with the deformation of simulation-cell under compressive stress. In the case of NVE ensemble using Morse and Finnis-Sinclair potentials under tensile deformation, slip deformation occurs in the plastic region, and the strain does not recover even though the stress is removed. Under the compressive stress, the structure is deformed by slip and becomes the twin like crystal structure elastically.

Key words : Molecular dynamics, Ensemble, Potential, Structural change

1 緒 言

変形誘起による相転移についてはマルテンサイト変態をはじめとして一軸変形とせん断変形の素過程が複雑に作用するメカニカルアロイング中の固溶化や金属間化合物の形成、さらにはそれに引き続くアモルファス化などが知られている。さらに変形は不均一変形の開始となる局所場での相転移、例えば原子空孔の析出(ボイドの形成)²⁾、双晶の発生^{3),4)}、金属間化合物のマルテンサイト変態^{5),6)}、 ω 相等の中間相の逆変態⁷⁾、アモルファスの過冷液体化などを生じさせ、そこが破壊の前駆体形成場所となるべく極端な局所変形を誘発し、クラックの核形成へと受け継がれていくとみなされる。局所変形は合金において顕著に生ずるが、純金属においても加工によるナノクリスタル化過程で変形誘起の相転移があっても不思議ではない。Milstein⁹⁾やParrinello^{10),11)}らの計算はその先駆的な仕事と見なされる。現在、この種の微視的領域における現象を実験的に調べることは極めて困難である。最近著しい発展を示してきた分子動力学によるシミュレーションが局所変形の相転移論的アプローチを推進させることは極めて意義深い。破壊のクラック形成に着目した研究をする前に、まず局所変形に対する理解を深めなければ破壊研究の新しい発展は望めない。本報では、Ni結晶で一軸引張および圧縮変形をMorseポテンシャルとFinnis-Sinclair¹²⁾らによるポテンシャルを使い、比較的少ない原子数という大きな制約のもとで、2種類のアンサンブルの分子動力学シミュレーションを行った場合、変形誘起の構造変化に及ぼす相違について報告する。特にここ

では、ポテンシャルの違い、アンサンブルとモデルを変化させたときに計算結果に及ぼす解析条件の効果について触れたい。

2 アンサンブルとモデル結晶

2・1 アンサンブル

Parrinello & Rahmanにより提唱された圧力一定の方法(これをNPHアンサンブルと略称する)と、変形時にボアソン比(0.36)⁹⁾を用いる方法(これをNVEアンサンブルと略称する)をそれぞれFig. 1(a)と(b)の結晶モデルに適用する。NPHアンサンブルでは、格子定数 a_0 として一辺 $5a_0$ の面心立方構造を持つ500個の原子からなる基本セルを構成し、 x , y , z 軸方向に周期境界条件を課した。応力を x 方向に加え、各応力において100タイムステップ(0.375 ps)の緩和を行い、0.154 GPaずつ応力値を変化させて挙動を追跡した。方程式の数値計算には4次の予測子-修正子法を用いた。

NPHアンサンブルにおいては原子の運動方程式は次

(a) NPH ensemble model. (b) NVE ensemble model.

Fig. 1. Model of simulation.

† 原稿受理 平成8年6月19日 Received June 19, 1996

* 岡山大学大学院 〒700 岡山市津島中, Graduate Student, Okayama Univ., Tsushimanaka, Okayama, 700

** 正会員 岡山大学工学部機械工学科 〒700 岡山市津島中, Dept. of Mech. Eng., Okayama Univ., Tsushimanaka, Okayama, 700

*** 岡山大学工学部機械工学科 〒700 岡山市津島中, Dept. of Mech. Eng., Okayama Univ., Tsushimanaka, Okayama, 700

式で表され、ポテンシャルから受ける力（右辺第一項）は次節で述べる。

$$m\ddot{\mathbf{s}}_i = -\sum_{j \neq i} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) - m\mathbf{G} \cdot \dot{\mathbf{G}} \cdot \dot{\mathbf{s}}_i$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j, \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$$

セルの形状 $\mathbf{h}$ の運動方程式は

$$M_w \ddot{\mathbf{h}} = \left[\sum_i m v_i v_i - \sum_{i,j \neq i} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij} - p\Omega \right] \cdot (\mathbf{h}^T)^{-1} - \mathbf{h} \Sigma$$

と表される。ここで v_i は i 番目の原子の速度、 m は原子の質量、 Ω は系の体積、 p は系に負荷される外部静水圧、 M_w はセルの壁の仮想的な質量である。 $\mathbf{G}$ は

$$\mathbf{G} = \mathbf{h}^T \cdot \mathbf{h}$$

$\mathbf{h}$ は基本セルの形状を表し、 $\mathbf{s}_i$ は

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{h} \cdot \mathbf{s}_i$$

なる関係により $\mathbf{r}$ を $\mathbf{h}$ で規格化したものであり、 $\mathbf{h}_0$ は緩和終了時のセルの形状である。 Σ は系に負荷される外部応力 $\mathbf{S}$ と関係づけられる値で、以下の式で表される。

$$\Sigma = \mathbf{h}_0^{-1} (\mathbf{S} - p) (\mathbf{h}_0^T)^{-1} \mathbf{r}_0$$

また変形により生じるひずみ ϵ は以下のように表される。

$$\epsilon = \frac{1}{2} ((\mathbf{h}_0^T)^{-1} \mathbf{G} \mathbf{h}_0^{-1} - 1)$$

NVE アンサンブルにおいては NPH アンサンブルと同様の基本セルのうち上下それぞれ 1 層の原子を固定し、この固定ブロックを変位させつつ、各変位で 100 タイムステップの緩和を行い、挙動を調べた。ここでは x, y 方向にのみ周期境界条件を課した。また基本セルの x, y 方向のサイズは z 方向の変位にしたがってボアソン比を用いて補正していった。方程式の数値計算は NPH アンサンブルと同様に 4 次の予測子-修正子法を用いた。

2.2 ポテンシャル

Finnis-Sinclair (FS) ポテンシャルは二体項と多体項の和であり、原子に作用する力は次のように表される。¹³⁾⁻¹⁶⁾

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_i} = -\left(\frac{\partial \phi_b}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \phi_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right)$$

$$= -\sum_{j=1}^N \{ V'(r_{ij}) - (f'(\rho_i) + f'(\rho_j)) \phi'(r_{ij}) \} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

ここで ϕ_b は二体項、 ϕ_N は多体項で、 $f(\rho)$ は埋め込み関数であり次のように表される。

$$f(\rho) = \sqrt{\rho}, \quad f'(\rho) = \frac{df}{d\rho} = \frac{1}{2\sqrt{\rho}}, \quad \rho_{ij} = \sum_j \phi(r_{ij})$$

今回用いたポテンシャル関数は次のように表される。¹⁴⁾

$$\phi(r) = \sum_{k=1}^2 A_k (R_k - r)^3 H(R_k - r)$$

$$V(r) = \sum_{k=1}^6 a_k (r_k - r)^3 H(r_k - r)$$

ここで $R_1 > R_2$, $r_1 > r_2 > r_3 > r_4 > r_5 > r_6$ である。また $H(x)$ は Heaviside のステップ関数で次のように表されるものである。

$$H(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ 1 & (x > 0) \end{cases}$$

Ni 原子における各パラメーター値は次のようになる。これらのパラメーターは実験により求められた格子定数、凝集エネルギー、弾性定数、空孔形成エネルギー、積層欠陥エネルギーにあうように決定されている。

$$a_1 = 29.057085, \quad a_2 = -76.04625, \quad a_3 = 48.08920$$

$$a_4 = -25.96604, \quad a_5 = 79.15121, \quad a_6 = \text{Not fitted}$$

$$r_1 = 1.2247449, \quad r_2 = 1.1547054, \quad r_3 = 1.1180065$$

$$r_4 = 1.000000, \quad r_5 = 0.8660254, \quad r_6 = 0.7071068$$

$$A_1 = 60.537985, \quad A_2 = -80.12414$$

$$R_1 = 1.2247449, \quad R_2 = 1.1180065$$

R_k, r_k の単位は格子定数 $a_0 = 3.524 \times 10^{-10}$ (m) であり、 A_k, a_k は eV の単位となるように取られている。

Morse ポテンシャルは

$$\phi = D [\exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)]]$$

ここで Ni 原子における各パラメーター値は以下のようである。¹⁷⁾

$$D = 3.5059 \times 10^{-18} \text{ (J)}, \quad \alpha a_0 = 8.7660 \times 10^{-10} \text{ (m)},$$

$$r_0 = 0.71727 \times a_0 \text{ (m)}$$

a_0 は格子定数であり、これらの値はすべて 0 K における値である。

3 計算・解析結果と考察

NPH アンサンブルにおいては、はじめに各原子に微小変位を与え、温度スケールリングによって系の温度を 350 K まで上昇させた。その後、系の重心、各原子の速度の補正を行い緩和させ応力負荷前の状態を定めた。NVE アンサンブルにおいては、初期条件として原子位置およびボルツマン分布に従う速度を用い、NPH と同様に 350 K まで上昇させ、その後緩和させた。緩和終了後、 $\langle 001 \rangle$ 方向に引張りまたは圧縮荷重 (NVE アンサンブルに対しては変形) を加え原子の位置と速度の変化を調べた。一軸引張りおよび圧縮の応力ひずみ関係を Fig. 2 に示す。ここで NPH アンサンブルではデータのばらつきが殆どないのに対し NVE アンサンブルではかなりの揺らぎがある結果となった。また Fixed Block を 2 原子層とすると計算値のばらつきが大きくなり安定した結果が得られなかった。

なお周期境界条件を用いず NVE アンサンブルの Morse ポテンシャルで計算を試みたが、引張変形でひずみが 1 % に満たないところで破断となった。その他、変形軸に垂直に $\Sigma 5$ 粒界を含む解析も行っているが、¹⁸⁾ ここではバルクモデルについてのみ結果を記す。

3.1 引張変形時

Fig. 2 中の破線で表した室温での実験によるヤング率 $E_{300\text{K}} = 1.198 \times 10^{11}$ (Pa) と比較して、良い一致が得られた。なお本文中において、この破線に沿う状態を弾性域とし、それからはずれば塑性域とする。NPH アンサンブルでは、塑性域において応力を除去してもひずみが急増したままであった。NVE アンサンブルにおいては塑性域までひずみを増加させた後、逆にひずみを減少させると弾性変形時の曲線に戻らず塑性ひずみを残したま

Fig. 2. Stress-strain relation.

ま応力が減少した。どちらのアンサンブルを用いた場合でも FS ポテンシャルを用いた方が Morse ポテンシャルの場合より弾性域が広い応力値を示した。これは FS ポテンシャルが多体ポテンシャルであり、Morse の二体ポテンシャルよりも原子の配位を保持する力が強いからではないと思われる。それは、Fig. 2 において応力が塑性域にはいるところでポテンシャルエネルギーも急変し、このポテンシャルエネルギーの絶対値を比較すると、FS ポテンシャルのほうが 0.07 (無次元量) だけ Morse ポテンシャルより大きいことからもうなづける。

結晶構造の変化に着目すると、NPH アンサンブルでは塑性域で立方セル形状が斜方性を急激に増し、引き続き急速な破壊に至った (Fig. 3)。他方、NVE アンサンブルでは塑性域に入ったところで {111} 面を滑り面とする滑り変形が確認できた (Fig. 4)。これは x - y 平面でスライスしながら原子変位を調べることによって確認できた。生じた滑りは、応力を除去しても残ったままであった。この同じ滑りは現象はどちらのポテンシャルについても生ずることが分かった。

3・2 圧縮変形時

NPH アンサンブルではひずみ約 6 % 辺りから急激に圧縮ひずみが増加した。ひずみ約 26 % 辺りからは、それ以前のものとは異なる新たな勾配が現れた。その後、圧縮応力を徐々に除去しても元の曲線には戻らず、ほぼそのひずみを保ったままであった。NVE アンサンブルでは、ひずみ約 10 % までは直線的に応力が変化するが、その後ひずみに伴う応力値の変化が小さくなり、更にひずみが増加すると NPH アンサンブルと類似した大きな勾配での応力変化を示した。しかし NPH アンサンブルとは異なり、この大きな勾配を示している状態からひずみを除去すると、ひずみ増加時の曲線とほぼ同じ軌跡をたどって元のセル形状にもどった。

NPH アンサンブルでは、引張変形時と同じく FS ポテンシャルを用いた方が高い応力値まで弾性域を保ち、引張りと同様 FS ポテンシャルの方が塑性変形しにく

Fig. 3. Configuration of atoms in the plastic region under tensile loading using FS potential in NPH ensemble.

Fig. 4. Configuration of atoms in the plastic region under tensile deformation using Morse potential in NVE ensemble, and scheme of the slip plane.

いようである。他方、NVE アンサンブルでは、FS ポテンシャルの場合の方が絶対値の小さい応力値までしか応力とひずみが比例しなくなるが、この非線形域も圧縮変形に対して可逆的で真の塑性域に入っていないので、引張変形の場合と矛盾はないように思われる。

結晶構造の変化に着目すると、NPH アンサンブルでは、どちらのポテンシャルを用いた場合でも、圧縮応力を負荷し応力とひずみの関係に新たな傾きが現れたところで fcc から hcp 構造への構造相転移が見られた (Fig. 5)。これは Parrinello らが Morse ポテンシャルを用いての結果と同様であると見なされる。しかしここで解析条件、例えば応力負荷後の緩和時間を 2 倍にし、重心等の補正の回数を 2 分の 1 にする等を変えると Fig. 5 (b) の状態までしか変化しなかった。NVE では、hcp への転移は見られないが、立方晶から単斜晶的な単位胞への変形とともに、Morse ポテンシャルでは圧縮方向と平行な (100) 面で双晶的構造を誘発した。FS ポテンシャルでは (010) 面を双晶面とする変形双晶が明白に認められる (Fig. 6)。構造変化は、ポテンシャルの相違よりもアンサンブルの相違に依存している。両アンサンブルでのこの相違は、NPH アンサンブルでは基本セルの変形を許すのに対して、NVE アンサンブルではそれを認めない事と Fixed Block を用いるという拘束条件の違いにより生じたと考えられる。上記より相変態 (双晶も含む) は、圧縮成分によって起こりやすいことが分かる。Ni の積層欠陥エネルギーは Cu の約 3 倍^{14), 20)}であるので、双晶変形が形成されにくいはずである。双晶変形が形成されたことから、圧縮変形が積層欠陥エネルギーを低下させる作用があるとすれば実験的に検証せねばならない重要な課題を、分子動力学法は与えたことになる。相転移の立場からすれば、引張りおよび圧縮変形の両者に

(a) The statement before compressive deformation.
(b) At 15% compressive deformation.
(c) At 26% compressive deformation.

Fig. 5. Type of the atomic translation in the x - y plane.

Fig. 6. Projection of x - y plane in the plastic region under compressive deformation in NVE ensemble.

NPH アンサンブルが優れているはずであるが、引張変形に対して不安定である点を改良する必要がある。

本研究では、ポテンシャルとして EAM を用いるところまで至っていないが FS ポテンシャルの場合との比較は興味のあるところである。特に NPH アンサンブルでの引張変形については、拡散効果をも考慮したボイドの生成を伴うシミュレーションが必要だと思われる。また変形条件としてせん断変形も試みる必要があり、更に合金による同様なシミュレーションも含めて、今後の課題としたい。

4 結 言

NPH アンサンブルと NVE アンサンブルの 2 種類の方法により、それぞれ Morse と FS のポテンシャルを使い、Ni 単結晶に対し一軸変形を行い次のような結果を得た。

(1) 引張変形において、弾性定数は等しいが、降伏応力は FS ポテンシャルの方が Morse ポテンシャルより大きい。

(2) 引張変形において、塑性域では NPH アンサンブルでは破壊するが、NVE アンサンブルでは滑り変形となる。圧縮変形において、NPH アンサンブルでは fcc から hcp への相変態が起こり、NVE アンサンブルでは弾性的に双晶的構造へ変形する。

(3) 以上より、基本セルの変形の自由度が大きい NPH アンサンブルでは、基本セルの変形を拘束している NVE アンサンブルより構造変化が起こりやすく柔軟性に富んでいるので相変態を伴う研究には適している。Finnis-Sinclair ポテンシャルは Morse ポテンシャルより構造変化を起こしにくく、弾性域を広げる傾向がある。

参 考 文 献

- 1) T. Suzuki, T. Ino and M. Nagumo, "Mechanical alloying", *Material Science Forum* **88-90**, 639 (1991).
- 2) A. L. Gurson, *J. Engng. Mater Technol. (Trans. ASME, Ser. H)*, **99**, 2 (1977).
- 3) 小川恵一, "結晶格子欠陥" (材料科学講座第 2 巻), 第 3 章 (1971) 朝倉書店.
- 4) S. Hanada and O. Izumi, *Met. Trans.*, **265**, 18A (1987).
- 5) 舟久保照康, "形状記憶合金", 第 2 章 (1984) 産業図書.
- 6) 蔣 小平, 飛田守孝, 竹元嘉利, 榊原 精, 藤井修三, *材料*, **45**, 411 (1996).
- 7) 竹元嘉利, 飛田守孝, 榊原 精, *日本金属学会*, **59**, 780 (1995).
- 8) M. Hida, Y. Takemoto, A. Sakakibara and H. Maeda, *J. Non-Cryst. Solids*, **144**, 196 (1992).
- 9) F. Milstein and B. Farber, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 277 (1980).
- 10) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182 (1981).
- 11) M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1196 (1980).
- 12) 上田 顕, "コンピューターシミュレーション", p. 29 (1990) 朝倉書店.
- 13) M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Philos. Mag.*, **50**, 45 (1984).
- 14) G. J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek and M. W. Finnis, *Philos. Mag.*, **56**, 735 (1987).
- 15) G. J. Ackland and M. W. Finnis, *Philos. Mag.*, **54**, 301 (1986).
- 16) G. J. Ackland and R. Thetford, *Philos. Mag.*, **56**, 15 (1987).
- 17) F. Milstein, *J. Appl. Phys.*, **44**, 3825 (1973).
- 18) 吉田一雅, 岡山大学大学院学位論文 (1995).
- 19) "結晶工学ハンドブック", p. 1113 (1971) 共立出版.
- 20) 鈴木秀次, "転位論入門" (1967) アグネ.