固体変形の分子動力学的研究*

泉 聡 志^{*1}, 小 竹 進^{*2}

Molecular Dynamics Study of Solid Deformation

Satoshi IZUMI and Susumu KOTAKE

With the molecular dynamics method, the molecular aspects of deformation are studied numerically to relate the molecular or lattice particle motion to the stress-strain characteristics. The forces acting on the particles are assumed by the Lennard-Jones potential for the purpose of obtaining the qualitative features of solid deformation. The effects of the temperature and lattice defect on the solid deformation are also investigated. The local stress has a predominant effect on the solid failure, with the maximum value independent of the temperature and the lattice defects.

Key Words: Molecular Dynamics, Tensile Properties, Kinetics, Solid Deformation Stress-Strain Relationships

1. 緒 言

転位・空孔・格子欠陥などは材料の性質を大きく左右するが、これらの発生機構については分子・原子レベルでの格子粒子の挙動を考えることが必要である。分子・原子レベルでの格子粒子の運動を実測することは量子効果を無視できる場合でも難しい。しかし、各粒子に働く力がわかっている場合は各粒子の運動を分子動力学的に算出することができ、この粒子の運動と材料の性質を結びつけることができる。このような手法は十分な粒子数と計算時間が必要なため近年の計算機の発達によって可能になった手法である。

本論文ではこの分子動力学の手法を用いて固体の引張変形における格子粒子の分子運動論的挙動を解析した。固体の格子粒子として理想的な完全結晶配列を仮定し、その引張変形条件下での粒子運動を数値解析し、それらの運動と巨視的意味での応力-ひずみ曲線との関係を調べた。さらに、これらの関係が固体の温度変化・格子欠陥によってどのように変化するかについても考察を行った。

分子動力学を用いて、圧力一定の条件で物質の形を変えるとき、圧力が一定になるように粒子の運動方程式自身に人工的な付加項をつける方法が提案されている⁽¹⁾。しかしこの方法は人工的付加項のために時系列的な計算結果に意味がないため粒子運動の時間的対応などをみるには適当でない。本論文ではこの方法は取らず、あくまでも運動方程式は変化させずに圧力を長いステップで平均することによってその値を決め制御する方法を用いた。

2. 固体変形の分子動力学

2・1 格子粒子モデル 固体の原子あるいは分子配列とその原子あるいは分子間に働くポテンシャルを正確に把握し記述することは困難であるが、ここではこうした原子・分子の動力学の挙動と固体変形の定性的な関係を把握することを目的として最も簡単な固体原子・分子の構造を仮定する。その意味でこれらの原子・分子を固体の格子粒子と呼ぶことにする。

粒子間のポテンシャルは一般に複雑であり正確なものかわかっていない場合が多いが、ここでは物理的な意味もはっきりしている二つのパラメータ($\varepsilon \cdot a$)で表される Lennard-Jones ポテンシャルを用い、しかも多粒子によるポテンシャルは二粒子ポテンシャルの加

* 原稿受付 平成4年4月15日。

^{*1} 学生員, 東京大学大学院 (〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)。

^{*2} 正員, 東京大学工学部。

算和で表されたとする。すなわち粒子 i に働くポテンシャル ϕ_i は次式で表される。

$$\phi_i = \sum_j \phi_{ij} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\phi_{ij} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで r_{ij} は粒子 i, j 間の距離である。

量子効果が無視できるとき、このポテンシャルを用いると、粒子 i の運動は次式で表される。

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = v_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$F_i = - \sum_{j(\neq i)} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{q_i - q_j}{r_{ij}}, \quad r_{ij} = |q_i - q_j| \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 m は粒子の質量、 q_i は粒子位置、 v_i は粒子速度、 F_i は粒子 i に働く力である。

次に、格子粒子の配列であるが、上式において粒子の初期位置 q_{i0} 、初期速度 v_{i0} を与えるとその全エネルギー（温度）に対応した時間平均的に平衡な配列に近づく。格子構造は三次元構造をとるのが一般的であるが、固体変形の定性的な機構を調べる上では二次元構造としても本質的な差異はないので、計算能率上二次元構造を仮定した。この場合式(2)のポテンシャルを用いると対象の温度範囲では面心格子構造をとる。具体的には 10×10 個、あるいは 20×20 個の粒子が無限個の粒子を模擬するために縦・横方向に周期境界条件を用い、縦方向 (y) に引張変形する。

なお、以下の数値計算においては、その結果に仮定したポテンシャルの範囲内で一般性を持たせるために次のような無次元化を行っている。すなわち、長さは a 、時間は $a\sqrt{m/24\epsilon}$ 、速度は $\sqrt{24\epsilon/m}$ 、ポテンシャルは 24ϵ 、圧力は $12\epsilon/a^2$ 、温度は $12\epsilon/k$ (k : ボルツマン定数) で無次元化する。

2.2 固体の引張変形 引張変形は巨視的な固体内圧力、温度が一定の条件で行われるものとする。圧力・温度一定の条件での分子運動を考えなければならない。一般に、圧力テンソル P_{ij} 、応力テンソル σ_{ij} は分子粒子運動と次のように関連づけられる⁽²⁾。

$$P_{ij}V = \sum_{n \in V} m \overline{v_i^n v_j^n} + \sum_{n \in V} \overline{x_j^n F_{jn}^n} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma_{ij}V = \sum_{n \in V} m \overline{v_i^n v_j^n} + \sum_{n \in V} \overline{x_j^n F_{jn}^n} - PV \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 V : 体積、 m : 質量、 P : 圧力、 F_{jn} : 体積、 V 内の粒子による粒子間力であり、 $\overline{\quad}$ は時間平均を表す。また領域内の応力分布を測る量として局所応力が次のように定義される⁽³⁾。

$$\sigma_i V = NkT + \overline{x_i^n F_{in}^n} - PV \quad \dots\dots\dots (8)$$

圧力は体積を変えることによって制御することがで

きる。 L_x, L_y は x, y 方向の粒子配列ユニットの長さとし、設定する圧力を P_{set} とすれば、

$$L_x(1 + \alpha_x(P_{xx} - P_{\text{set}})) \rightarrow L_x \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$L_y(1 + \alpha_y(P_{yy} - P_{\text{set}})) \rightarrow L_y \quad \dots\dots\dots (10)$$

と V_x, L_y を変化させることによって設定圧力を維持することができる (α_x, α_y は適当な定数である)。

圧力テンソルは式(6)により粒子運動の時間平均量として定義され、したがって、ある時間ステップ (N_{av}) の平均量として圧力が求まり、これに基づいて $V_x \cdot V_y$ を変化させ、これを繰返して (回数: N_{re}) 圧力を設定圧力に保たなければならない。

温度一定条件は粒子速度を一律に増減する方法を用いた。すなわち、粒子 i の速度を v_i とするとき

$$(\sum v_{i0}^2 / \sum v_i^2) v_i \rightarrow v_i \quad \dots\dots\dots (11)$$

とする。 $\sum v_{i0}^2$ は初期設定速度に対応する値である。

3. 固体引張の計算手法

3.1 初期状態の作成 引張りを行う前にまず外圧と内圧が等しい状態つまり応力が零の状態を作らなければならない。ここで外圧は変動が10%程度に納まる無次元圧力 0.1 (一層近似でアルゴン換算 40 MPa) に決め (以下設定圧力という)、圧力一定の手法を使い $P_{xx} = P_{yy} = 0.1$ となるように L_x, L_y を十分に緩和した。

3.2 引張方法 引張りは等温状態で y 軸方向の単軸引張り (ここでは 0.2%) を行った後、応力および x 軸方向の形状の緩和を行った。引張方向よりせん断応力は生じないのでこれを無視した。

3.3 形状 (x 方向) の緩和 引張りを y 軸方向に行うので x 軸方向の応力は零になる。引張りの後 P_{xx} を圧力一定の方法で設定圧力を保つように緩和し、主応力 σ_y を求める。ここで P_{xx} が十分に設定圧力の値に緩和されたかどうかを判別するパラメータとして

$$h = (\overline{P_{xx}} - P_{\text{set}})^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

を使用した。この形状の緩和に際しては、圧力平均ステップ数 (N_{av})、緩和回数 (N_{re})、増分パラメータ α を定めなければならない。式(12)の h を評価に使って最適値を求め、以下の計算では主として $N_{av} = 2000$ 、 $N_{re} = \min \{10 \text{ 回} \}$ 、 $\alpha = 0.03$ を用いた。 N_{re} は 10 回を超えたところで h によって収束性を評価し、うまく緩和されるまで緩和を繰返した。

4. 計算結果

4.1 完全結晶の引張り 無次元温度 0.007 (アルゴム換算 10 K) での引張りの計算結果を図 1~3 に示す。図 1 は応力-ひずみ曲線である。図 2 は x ひずみ-

表 1 異なる温度・格子欠陥状態での縦弾性係数 E , ポアソン比 ν , 破壊応力 σ_c , 局所応力の最大値 $(\sigma_i)_{\max}$ (*20×20 個の格子モデル)

T	defect	E	ν	σ_c	$(\sigma_i)_{\max}$
0.007	none	5.20	0.28	0.303	0.49
0.014	none	4.69	0.28	0.254	0.44
0.021	none	4.02	0.26	0.195	0.43
0.007	1vacancy	5.12	0.27	0.288	0.49
0.007	2vacancies	4.76	0.28	0.276	0.46
*0.007	none	5.72	0.27	0.318	****

図 1 応力-ひずみ曲線 (温度を変化させたもの)

図 3 エネルギー曲線 (無次元温度 0.007)

図 2 x ひずみ- y ひずみ曲線 (温度を変化させたもの)

図 4 破断時の格子状態図 (図 1・A 点)
(周期境界条件に基づき周囲に同粒子を配置)

y ひずみ曲線, 図 3 はエネルギー曲線である。またひずみ 2% 付近の値での各物性値を表 1 に示す。ここでのひずみとは $L_x \cdot L_y$ を材料の長さとして捉えた変化率で定義した。

応力-ひずみ曲線はひずみが小さいときはほぼ直線的であるが, ひずみが大きくなると応力の増加が減少し, 最大値を取った後急激に応力は減少し破断に至る。この応力が減少する点 A (ひずみ 9.7%) では, それまで規則的であった格子配列に不規則性あるいは欠陥が生じ準安定状態が崩れ破断状態に至っていることがわかる (図 4)。また, 規則的に並んでいる点以前の状態より, 引張りと逆の方向に圧縮を施すと格子配置はだいたいもとの状態に戻り, これらの状態での格子運動が

準安定でありかつ弾性域であると判断できるが, いったん不規則な並びが生じてしまった格子に圧縮を施しても格子はもとの状態には戻らずそのまま破断に至ってしまう。また, この破断に至る現象は非常に不安定であり引張の履歴により破断点は変化してしまうので解析は非常に難しい。これらの破断現象に至るメカニズムは 4・5 節で考察する。

x ひずみ- y ひずみ関係において, いわゆるポアソン比 ν はひずみが小さいときは $\nu=0.28$ であるのに対して, ひずみが大きくなるに従い $\nu=0.12$ となる。

エネルギー曲線はほぼ二次曲線的に増加しており、温度一定の条件を考えればひずみエネルギーが蓄えられていることがわかる。

4.2 温度の影響 無次元温度を 0.014 (アルゴン換算 20 K), 0.021 (アルゴン換算 30 K) と変化させて、4.1 節と同様の引張試験を行った。それらの応力-ひずみ曲線を図 1 に、 x ひずみ- y ひずみ曲線を図 2 に示し、ひずみ 2% 付近の値での各物性値を表 1 に示す。縦弾性係数・破壊応力は温度の上昇に伴い減少するが、ポアソン比はほとんど変化しないことがわかった。格子の配列の変化など他の定性的特徴は温度が 0.007 の場合と比べあまり変わらない。

4.3 格子欠陥の影響 無次元温度 0.007 で中央に 1 個ないしは 2 個の欠陥 (空孔) を持つ格子の引張りをを行った。その応力-ひずみ曲線を図 5 に示し、またひずみ 2% 付近の値での各物性値を表 1 に示す。欠陥の増加に伴い縦弾性係数・破壊応力は減少し、ポアソン比はほぼ一定である。破断直前状態の格子状態を調べると主として欠陥付近で不規則性が生じており、他の部分に欠陥は生じていないことより、材料の破断は初期状態よりあった空孔がその原因となっていると考えられる。

4.4 原子個数の影響 10×10 個の引張りにおい

図 5 応力-ひずみ曲線 (欠陥数を変化させたもの)

図 6 応力-ひずみ曲線 (個数を変化させたもの)

てその原子個数の少なさ、境界の影響の程度を評価するため原子個数を 4 倍に増やした 20×20 個の格子の引張りを行った (無次元温度 0.007)。その結果の応力-ひずみ曲線を図 6 に、ひずみ 2% 付近の値での各物性値を表 1 に示す。曲線の性質・ポアソン比は変化しないが、破壊応力・縦弾性係数はともに 100 個の格子モデルよりも高い値となり個数の影響がみられる。格子配列の変化については 100 個モデルと同様破断直前より不規則な並び・空孔が生じ破断に至るという点では変わらないが、その現象を鮮明に見ることができる。図 7 は破断直前の y ひずみ 9% の状態図であるが、格子図右上部に配列のずれが見られる。図 8 は y ひずみ 9.2% の状態図であるが、 y ひずみ 9% の段階での配列のずれが空孔へと変化していることがわかる。空孔の大きさは 100 個の格子モデルと比べ大き

図 7 破断直前時の格子状態図
(ひずみ 9%・20×20 モデル)

図 8 破断時の格子状態図
(ひずみ 9.2%・20×20 モデル)

図 9 局所応力図 (格子欠陥が 2 個の場合)
[色が濃いほど応力が高い]

なものが生じ得、周期境界条件または個数の少なさの影響により 100 個モデルでは欠陥をつくる動きが妨げられる方向に力が働いていると考えられる。またこれらの結果より、塑性変形などの大規模な現象は本論文程度の個数での数値計算では不十分であり、個数を増やすかあるいは別の方法を考える必要があると思われる。

4.5 破断時の応力の考察 破断に至る現象は非常に不安定なため引張りの履歴によって破断点は変わってくる。またこの破断現象は、欠陥が生じることにより格子の安定が崩れ破断に至ることがわかったので、その応力の分布状態を知るため局所応力という定義 [式(8)] を用いて破断と応力の関係を考察する。

破断直前時の応力の分布を見ると無次元温度 0.007 など温度が低い場合、分布はほぼ一様となるが、温度が上昇するにつれ分布にばらつきが生じる。欠陥がある場合は図 9 に示すように欠陥付近に偏りが生じる。それぞれの場合で局所応力の最大値 $(\sigma_i)_{\max}$ を調べると表 1 のようになる。2000 step の平均値であるという点と圧力の変動を考慮すれば、局所応力の瞬間の最大値はほぼ同じ値をとると推測される。すなわち、引張りにより応力が増し局所応力の最大値がある値を越えるとその部分の準安定状態が崩れて、破断状態に至ると考えられる。温度が高い場合は応力分布のばらつきにより、欠陥がある場合は欠陥が作る応力分布の偏

りにより高い局所応力が発生し、より早く破断状態に至っていると考えられる。

5. 結 論

分子動力学を用いて固体の引張りの数値実験を行い、固体引張変形における格子粒子の分子運動論的挙動を調べ、固体の縦弾性係数・破壊応力に対する温度・格子欠陥の影響などを明らかにした。温度の上昇とともに縦弾性係数・破壊応力は低い値をとり、また格子欠陥数の増加によってもこれらの値は同様に低い値をとる傾向がある。一方ポアソン比は温度・格子欠陥に依存せずどの状態でもほとんど同じ値をとる。破壊応力についてはその破壊に至る原因は格子内の応力分布の偏りにあることがわかった。つまり温度の上昇に伴う応力分布の偏り・格子欠陥による欠陥付近の応力分布の偏りが降伏応力の減少を促していることがわかった。原子の個数・境界は定性的計算結果には直接影響を及ぼさないが、定量的には十分多い粒子数での計算が必要であることがわかった。

文 献

- (1) Andersen, H. C., *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 2384.
- (2) 小竹, 分子熱流体, (1990), 68, 丸善.
- (3) Wang, Z. G. and Landman, U. *Phys. Rev.*, **B, 44**(1991), 378.