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)井上 秀行^{*1}, 赤星 保浩^{*2}
原田 昭治^{*2}, 長原 秀健^{*1}Molecular Dynamics Simulation of Temperature-Dependent
Tensile Fracture of Nanoscale Polycrystal
(An Analysis of Temperature Dependence)Hideyuki INOUE, Yasuhiro AKAHOSHI,
Shoji HARADA and Hidetake CHOBARA

The tensile fracturing process of a nanoscale polycrystalline pure iron, which was newly developed in a previous paper for MD simulation analysis, was examined. The simulation analysis was performed in the temperature range from 100 K to 700 K. Temperature dependences of tensile strength σ_B and Young's modulus are first studied, and σ_B is found to decrease with increasing temperature. Regarding the fracture mechanism, defects are generated on the grain boundaries as the strain increases at room or low temperature, until the defects reach a cross point of three grain boundaries. Moreover, transgranular defects are generated as the strain increases. At high temperature, the fracture is caused by grain boundary diffusion and large-scale slip formation near the grain boundaries, which finally leads to the defect formation. In other words, increasing temperature results in the fracture mode transition from a cleavage fracture to a ductile one.

Key Words: Molecular Dynamics, Polycrystal, Pure Iron, Grain Boundary, Slip, Grain Boundary Diffusion, Morse Potential, Tensile Strength

1. 緒言

微小欠陥の疲労解析など欠陥の発生および成長挙動を調べる場合には、複数の結晶粒間の干渉を無視できない。ミクロンオーダーまたはそれ以下のオーダーの結晶体の破壊は、拡散や粒界溝形成など交差粒界の挙動が破壊の引き金となっており、マクロな粒界の移動および破壊のメカニズム、すなわち粒界近傍の原子の挙動は、分子動力学法（以下MD法と称す）で調べることが有効である。このような背景の下、欠陥発生メカニズムを調べるために、これまで材料工学の分野ではMD法を用いて、粒界を有する双結晶の解析が盛んに行われている^{(1),(2)}。従前からの研究では単一粒界の解析が主流であるが、複数の粒界が交わる部分が特に欠陥の起点になりやすいことから、最近では、岩崎ら⁽³⁾によって3重交差粒界、4重交差粒界を有するナノスケール多結晶体の解析も行われるようになり、交差する粒界を用いた解析が行われ、より複雑な粒界問題へのMDの適用が試みられている。実験においてもナノ結晶の研究⁽⁴⁾は盛んに行われており、原子レベルでのナノスケール多結晶体に関する研究は必要不可欠であ

る。さらに、これまでのシミュレーションモデルでは、粒界の形状は直線的であり、曲線的な粒界は採用されていない。実際の粒界は後者の方が一般的であり、そのような形状を持つ粒界を採用したモデルで解析することが必要不可欠である。そこで著者は、先にナノスケール多結晶体を作成するための独自の手法を開発した^{(5),(6)}。前報では作成したFe多結晶体の熱力学的性質を調べた結果について報告した。

本研究では、2次元単結晶体との比較を行いながら、2次元Feナノスケール多結晶体の機械的性質と、欠陥発生および成長過程における破壊形態についての多結晶体の特性を調べる。さらに、100Kから700Kまでの温度範囲において引張解析を行うことにより多結晶体の破壊形態の温度依存性を調べる。

2. 解析対象および解析条件

ナノスケール多結晶体の作成法については前報⁽⁶⁾で詳述したので、ここではその詳細は省略する。図1、図2および表1に、前報で作成した多結晶体の解析対象の初期状態、解析対象内のエネルギー分布、および引張解析における解析条件をそれぞれ示す。図2より、解析対象には7個の結晶粒および粒界が存在していることが分かる。以降ではこれらの粒界について、隣接

* 1994年9月9日 分子/原子モデルを用いる材料強度評価シンポジウムにおいて講演、原稿受付 1995年2月6日。

*1 正員、九州工業大学大学院 (〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1)。

*2 正員、九州工業大学工学部。

Fig. 1 Initial state of analysis body

Fig. 2 Energy distribution of analysis body. (Light shows low potential energy, and shade shows high potential energy. Each encircled number shows consecutive number of grain.)

する任意の結晶 i, j の結晶粒界を粒界 $_{ij}$ と表すことにする。例えば、図中の点線に漸近する粒界を粒界 $_{56}$ と表す。解析結果の比較のために行う単結晶体の解析には、9000個の原子を三角格子上に配置した解析対象を採用する。

原子間ポテンシャルはFe原子に対して、式(1)で表現されるMorse型ポテンシャル⁽⁷⁾を採用した。

$$\phi(r) = A \left\{ \exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r-r_0)] \right\} \quad , r \leq r_0$$

$$= A \left\{ \exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r-r_0)] \right\} \times \left[3 \left(\frac{r_1-r}{r_1-r_0} \right)^4 - 8 \left(\frac{r_1-r}{r_1-r_0} \right)^3 + 6 \left(\frac{r_1-r}{r_1-r_0} \right)^2 \right] \quad , r_0 < r \leq r_1 \quad (1)$$

$$= 0 \quad , r > r_1$$

ここで、 $A=0.816 \times 10^{-18} \text{J}$, $r_0=0.258 \text{nm}$, $\alpha r_0=3.76$, $r_1/r_0=1.4$ である。なおポテンシャルと力の算出には、前報⁽⁵⁾に提案したデータベース化を施して計算時間の短縮を図る。

3. 引張解析

3.1 ナノスケール多結晶体の機械的性質 多結晶体の引張解析では荷重を応力境界条件により与えるとチャック部で破断を生じる可能性が高い。そこで、本研究では変位境界条件により荷重を与えることとする。多結晶体の解析対象の最上層および最下層の

Table 1 Analysis conditions

Model	Fe polycrystal Fe single crystal
Temperature	300K
Number of atoms	7306 (polycrystal) 9000 (single crystal)
Mass of atom	$9.27358 \times 10^{-26} \text{kg}$
Time step	1.0 fs
Numerical integration of equation	Verlet's method
Potential function	Morse type potential
Strain rate	$1.0 \times 10^6 / \text{step}$
Step number for calculation	2.0×10^5 (strain of 20.0%)
Boundary conditions	X_1 : Periodic B. C. X_2 : Displacement B. C.

原子にそれぞれ全ひずみが12.0%になるまで X_2 方向に引張ひずみを与え、全ひずみに対する X_2 方向引張応力を調べる。なお、解析対象の負荷方向の寸法が小さいため、変位境界条件の影響が多結晶体中央部に表れる可能性がある。一方、単結晶体に対しても比較のため多結晶体と同様な解析条件を与えるものとする。ただし、単結晶体に対する引張方向は $\langle 112 \rangle$ 方向とする。なお X_2 方向応力は次式で表現される原子 i の X_2 方向応力成

分 σ_i^{22} の領域内平均⁽⁶⁾で表わされるものとする。

$$\sigma_i^{22} = \frac{1}{V_i} \left(-m_i v_i^2 v_i^2 + \frac{1}{2} \sum_j^{\text{neighbors}} \phi'(r_{ij}) \frac{r_{ij}^2 r_{ij}^2}{r_{ij}} \right) \quad (2)$$

ここで、 V_i 、 m_i はそれぞれ原子 i の体積および質量、 v_i^2 は速度の X_2 方向成分、 r_{ij}^2 は原子 ij 間距離 r_{ij} の X_2 方向成分である。図3に全ひずみの増加に対する引張応力の変化を示す。引張応力-ひずみ曲線は両結晶体とも単調増加→ピーク→単調減少の傾向を示すが⁸、単結晶の場合、引張応力がピークを示した後、応力は急激に低下するのに対し、多結晶体では漸減傾向を示している。このピークは欠陥発生時点に対応するが、ピーク後の曲線の形が異なるのは、後で述べるように、欠陥成長形態が異なるからである。表2に単結晶体および多結晶体の引張強さ σ_B を示す。引張強さ σ_B はそれぞれ26.5GPa（単結晶体、全ひずみ $\epsilon_2=8.2\%$ ）、12.8GPa（多結晶体、全ひずみ $\epsilon_2=6.2\%$ ）で、引張強さおよびその時の全ひずみは、いずれも単結晶の方が高い。この理由は、初期状態において単結晶体では無欠陥であるのに対して多結晶体では結晶粒内および粒界上に初期欠陥を有しており、それら近傍でポテンシャルエネルギーが高く不安定となっているためである。ところで、多結晶体の引張試験の結果⁽⁹⁾では引張強さは約460MPaであり、MD解析の結果は30倍以上の大きな値となった。このように計算値が実験値よりも非常に高

い値を示したのは、計算では不純物が存在しないこと、結晶粒サイズが非常に小さいこと、ひずみ速度が桁違い大きいことなどに起因するためであると考えられる。

次に $\epsilon_2 < 2.0\%$ の領域で、応力とひずみの関係を直線回帰してヤング率 E を求めた。結果を表2に示す。単結晶体と多結晶体のヤング率 E はそれぞれ、355GPaおよび285GPaと算出され、多結晶体のヤング率は単結晶体のそれよりも小さくなっており、実験値206GPa⁽⁹⁾と比較すると結晶粒サイズの違いや不純物の有無を考慮すると妥当な値であることが分かる。

Fig. 3 Tensile stress versus total strain

Table 2 Tensile strength and Young's modulus

	Tensile strength, σ_B	Young's modulus, E
Single crystal	26.5 GPa	355 GPa
Polycrystal	12.8 GPa	285 GPa
Experiment ⁽⁹⁾	0.46 GPa	206 GPa

(a) Initial state

(b) $\epsilon_2=6.2\%$ (defect generation)

(c) $\epsilon_2=6.4\%$

(d) $\epsilon_2=7.2\%$

Fig. 4 Defect growth process after defect generation (Polycrystal, 300K)

Fig. 5 Defect growth process after defect generation
(Single crystal, 300K)

3. 2 欠陥発生および成長特性 多結晶体と単結晶体における新たな欠陥発生およびその成長過程の変形状態を調べた。なお解析温度は300Kとする。図4 (a) ~ (d) に多結晶体の初期状態、欠陥発生時 (全ひずみ $\epsilon_2 = 6.2\%$) およびその成長過程 (同6.4%, 7.2%) での変形状態図を示す。また図5 (a) ~ (c) に単結晶体の欠陥発生時 (全ひずみ $\epsilon_2 = 8.2\%$) とその成長過程 (同8.4%, 9.2%) での変形状態図を示す。なお両図において個々の原子の移動が確認しやすいように X_2 方向に濃淡を加えて表示した。すなわち、単結晶体では原子層毎に、多結晶体では2原子層毎に濃淡を加えた。

まず、き裂発生時において、多結晶体の場合、図4 (b) のように全ひずみ $\epsilon_2 = 6.2\%$ で粒界₆₇上から欠陥が発生している。また結晶粒6が時計回りに回転していることも分かる。一方単結晶体では、図5 (a) のように、変形が集中するポテンシャルエネルギーの高い部分から欠陥が発生している。次に多結晶体における、全ひずみ $\epsilon_2 = 6.4\%$ の状態では、図4 (c) のように粒界₅₆上で欠陥が成長し、粒界の交差点まで到達している。

また粒界₂₄で欠陥が発生、成長している。さらに、粒界₆₇上ではせん断変形が確認できる。単結晶体では、図5 (b) のように、欠陥は、欠陥先端部ですべりを繰り返しながら成長していることが分かる。最後に、多結晶体の解析において、全ひずみの増加に伴い $\epsilon_2 = 7.2\%$ の状態では、図4 (d) のように、多結晶体内の粒界欠陥は粒界の交差点で停留し欠陥先端が鈍化している。また、粒界₆₇上ではき裂が発生している。さらに結晶粒6内で欠陥が発生/成長していることが観察される。一方、単結晶体では図5 (c) のように、同じひずみ増分に対して多結晶体よりも急速に欠陥が成長していることが分かる。これは多結晶体のように粒界交差部分での欠陥の成長が阻止されることがないためである。

3. 3 温度依存性 本節ではナノスケール多結晶体の破壊の温度依存性について調べる。解析温度を100K, 300K, 500K, 700Kの4種類に設定する。

図6に引張過程における引張応力と全ひずみの関係を示す。応力 σ_2 は全ひずみ ϵ_2 の増加とともに上昇している。そして全ひずみがそれぞれ100Kで $\epsilon_2 = 5.5\%$, 300Kで $\epsilon_2 = 6.2\%$, 500Kで $\epsilon_2 = 6.1\%$ そして700Kで 5.7% に達したとき、応力の降下が認められた。

次に各温度での引張変形状態を、300Kで σ_2 のピーク値が見られた全ひずみ $\epsilon_2 = 6.2\%$ を基準にして比較する。その結果を図7 (a) ~ (d) に示す。100Kでは、同図 (a) のように各粒界上で欠陥が発生して、粒界₅₆上での欠陥が主欠陥として成長していることが分かる。

Fig. 6 The relationship between the tensile stress and the total strain at different temperatures

また結晶粒形状はほとんど変化しておらず、結晶粒内での欠陥の増殖および新たな欠陥の発生は認められない。300Kでは、同図(b)のように粒界₅₆上で欠陥が発生している。また、粒界₅₆は X_1 方向と平行になるように変形していることが分かる。その他の粒界も初期状態から形状が変化していることが認識される。また結晶粒5内で欠陥が発生しているようすが観察できる。さらに温度が高い、500Kでは、同図(c)に示すように欠陥がスポット状に発生している。同時に粒界上の原子の運動が活発になっており、原子配置がかなり乱

れているようすが観察される。さらに最高解析温度である700Kになると、同図(d)のように欠陥発生は明確に捉えられないが、粒界付近の原子の拡散現象が顕著に見られ、粒界が乱れていることが分かる。

以上に述べたように、温度上昇に伴ない欠陥の発生および成長過程が変化していることが解析により明らかになった。特に高温解析(700K)で見られた大規模な粒界拡散や粒界すべりは、通常のクリープの実験結果⁽¹⁰⁾と符合している。

次に各温度で20万ステップ、全ひずみ $\epsilon_2=20.0\%$ まで

(a) 100K

(b) 300K

(c) 500K

(d) 700K

Fig. 7 Deformation state at each temperature
(Total strain of 6.2%)

(a) 100K

(b) 300K

(c) 500K

(d) 700K

Fig. 8 Deformation state at each temperature
(Total strain of 20.0%)

引張解析を行い破壊形態を調べた。その結果を図 8 (a) ~ (d) に示す。100Kでは粒界₅₆で発生した欠陥は粒界₂₃, 粒界₆₇上で成長し, その後粒内へ, へき開で成長しているようすが観察される。300Kでは粒界のすべり変形により欠陥が成長し, さらに500Kでは欠陥先端の鈍化が確認された。700Kでは欠陥発生は粒界部で起こっているが, その後粒界の大規模なすべりと粒界近傍の原子の拡散により, 欠陥が直線上に並ぶようすが観察される。

4. 結言

ナノスケール多結晶体について, 100Kから700Kまでの温度範囲で引張解析を行い, 多結晶体の破壊形態の温度依存性を調べた。その結果より, 以下の結論を得た。

(1) 300Kの多結晶体引張過程において, 欠陥は粒界上の初期欠陥から生起する。また発生した粒界上の欠陥は, 全ひずみ増加に伴い, 粒界上を成長し, 粒界交差部分に到達すると停留する。さらに全ひずみを増加させると, 粒内き裂が発生する。

(2) 温度上昇に伴いへき開破壊からせん断破壊に遷移し, 欠陥先端が鈍化する。

(3) 高温解析では大規模な粒界拡散や粒界すべりが見られ, 通常のクリープの解析結果と符合する。

最後に, 本研究の一部は(財)倉田記念科学技術振興会からの助成金により行われたことを記す。ここに厚く御礼申し上げる。

参考文献

- (1) Kwok, T., Ho, P. S. and Yip, S., Molecular-Dynamics Studies of Grain-Boundary Diffusion. I. Structural Properties and mobility of point defects, *Phys. Rev. B*, **29-10** (1984), 5354 - 5362.
- (2) Plimpton, S. J. and Wolf, E.D., Effect of Interatomic Potential on Simulated Grain-Boundary and Bulk Diffusion: A Molecular Study, *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 2712 - 2721.
- (3) 岩崎, 佐々木, 千葉, 阿部, 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, **60-578, A** (1994), 2377 - 2382.
- (4) Gleiter, H., Structure and Properties of Nanometer-Size Materials, *Phase Transitions*, **24-26** (1990), 15 - 34.
- (5) 井上・赤星・原田・長原, 分子動力学法によるBCC鉄ナノスケール多結晶体の破壊シミュレーション, 機講論, No. 940-39, (1994), 63 - 68.
- (6) 井上・赤星・原田・長原, 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, 投稿中
- (7) Ishida, Y., Mori, M. and Hashimoto, M., Molecular Dynamical Calculation of Crack Propagation in Segregated Grain Boundaries of Iron, *Suf. Sci.*, **144** (1984), 253 - 266.
- (8) 小竹, 分子熱流体, (1990), 丸善.
- (9) 化学便覧 基礎編 改訂 4 版 II-26, 日本化学会, 26.