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*

井 上 秀 行^{*1}, 赤 星 保 浩^{*2}
原 田 昭 治^{*2}, 長 原 秀 健^{*1}Generation of Nanoscale Polycrystal in Molecular Dynamics
Simulation and Its ApplicationsHideyuki INOUE, Yasuhiro AKAHOSHI,
Shoji HARADA and Hidetake CHOBARA

A new method for generating nanoscale polycrystalline materials for molecular dynamics (MD) simulation analysis was proposed using pure iron. MD relaxation calculation was first performed on a cluster of single crystals, consisting of ninety atoms and having random orientation, and then the nanoscale polycrystal was obtained. In order to confirm the validity of the polycrystal generated, thermodynamic properties such as coefficient of thermal expansion and specific density were examined in the temperature range from 100 K to 3 000 K. The results obtained showed fairly good agreement with those reported by other investigators.

Key Words: Molecular Dynamics, Polycrystal, Pure Iron, Grain Boundary, Morse Potential, Melting Point, Coefficient of Thermal Expansion

1. 緒言

最近, 金属の転位生成およびき裂発生機構を原子レベルで解明するために分子動力学法(以下MD法と称す)が注目されてきている^{(1),(2)}. 材料工学の分野ではこれらの現象を捉えるために, 数十ナノスケールの解析対象を用いる. その際, 著者らの研究を含めこれまでの研究では解析対象への予き裂の挿入や, 原子層のある長さまでの除去を行い, その先端部からの転位や新たなき裂面の発生に注目して解析を行ってきた⁽³⁾. それらの解析では, 転位またはき裂を容易に発生させることができるが, き裂発生の根源を明らかにすることはできない. き裂発生メカニズムを明らかにするためには, 従来の理想的な欠陥とは異なるモデルの構築が必要である. またこれまでの研究の大半は単結晶体が解析対象であるのに対して, 実用材料が多結晶体であることから粒界を取り入れた解析が必要である. さらに微小き裂の疲労問題などき裂の発生および伝ば挙動を調べる場合には結晶粒界の影響を無視できない. 例えば, 電子パッケージ内の断線に見られるように, 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粒界の挙動が破壊の引き金となっており, 粒界を含む解析対象を用いてき裂発生の素過程についてMD解析を行うことは非常に興味深い.

このような背景から, これまでに粒界に関するMD解析が多く行われている^{(4),(5)}. それらの解析の多くは粒界が単一であるか, あるいは複数であっても平行な粒界の解析がほとんどであった. 最近, 岩崎ら⁽⁶⁾によって交差する粒界を用いた解析が行われ, より複雑な問題へのMDの適用が試みられている. 実験においてもナノスケール結晶の研究⁽⁷⁾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となってきた.

最近の粒界に関する研究のほとんどが双結晶体であることから, ナノスケール多結晶体をMD法援用により作成する手法は確立していない. そこで本研究では, 異なる方位を持った複数個のナノスケール単結晶体をMD緩和計算により凝集させて, 多結晶体を作成する手法を開発した. 本論文では, ナノスケール多結晶体の作成手法について示し, さらに作成したナノスケール多結晶体の妥当性を検証するため基礎的物性値(二体位置相関関数, 体積膨張率および密度)を算出し, 実験値との比較/検討を行う.

2. ナノスケール多結晶体作成

2. 1 解析条件 多結晶体には簡単化のために2次元モデルを採用する. 初めに図1に示すように複数個の単結晶体クラスタをそれぞれ原子が重ならないように配置する. そのクラスタの径は約2.0nm, 1単結晶体あたりに含まれるFe原子の数は約90個, 総単結晶体数は90個, 総原子数は7948個を採用する. 各単結

* 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.

晶体の方位は一様乱数で求め、決定した方位に従い三角格子に原子を配置する。その後、NTPアンサンブルMD法（総原子数、温度および圧力一定のMD法）⁽⁸⁾により300Kの温度一定緩和計算を行い原子配置を安定させる。その時の解析条件を表1に示す。また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⁽⁹⁾を採用した。

$$\begin{aligned} \phi(r) &= A \{ \exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r-r_0)] \} & , r \leq r_0 \\ &= A \{ \exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r-r_0)] \} \\ &\quad \times \left[3 \left(\frac{r_1-r}{r_1-r_0} \right)^4 - 8 \left(\frac{r_1-r}{r_1-r_0} \right)^3 + 6 \left(\frac{r_1-r}{r_1-r_0} \right)^2 \right] & , r_0 < r \leq r_1 \\ &= 0 & , r > r_1 \end{aligned} \quad (1)$$

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。このポテンシャルの形状を図2に示す。図中の r_c はポテンシャルエネルギーのカットオフ距離を表す。なおポテンシャルと力の算出には、前報⁽¹⁰⁾に提案したデータベース化を施して計算時間の短縮化

を図る。

2.2 微結晶体の構造 MD緩和計算後の解析対象の構造を図3に示す。図1では解析対象中に隙間が多数存在していたが、緩和計算後は凝集により僅かだけになっている。その時のポテンシャルエネルギー分布を図4に示す。なお図中の濃淡はポテンシャルエネルギーの高低を示す。ポテンシャルエネルギーの高い部分が鎖状に存在しており、粒界と考えられるそれらを境に、7個程度の結晶粒を持つ結晶体ができていることが確認される。また各結晶粒内には複数の空孔が存在しており、ポテンシャルエネルギーがその分高くなっていることが分かる。なお図3、4において X_1 方向の左右の周期境界条件部は削除して表示している。また図4において X_2 方向の周期境界部も取り除いてエネルギー分布を表示している。以降の解析では図3に示した解析対象を用いる。

本研究では以下の条件を満たすものをナノスケール

Fig. 1 Initial configuration of single crystals with random orientation

Table 1 Analysis conditions

Model	Fe polycrystal
Temperature	300K
Number of atoms	7948
Mass of atom	$9.273588 \times 10^{-26} \text{kg}$
Time step	1.0 fs
Numerical integration of equation	Verlet's method
Potential function	Morse type potential
Step number for calculation	4.0×10^4
Boundary conditions (Making polycrystal process)	X_1 : Free B. C. X_2 : Free B. C.
(Thermal Expansion Process)	X_1 : Periodic B. C. X_2 : Periodic B. C.

Fig. 2 Shape of Morse type potential

Fig. 3 Analysis body after relaxation

Fig. 4 Energy distribution of analysis body (Light shows low potential energy, and shade shows high potential energy.
Each encircled number shows consecutive number of each sub-grain.)

多結晶体と定義し、非晶質体（アモルファス）や単結晶体と区別する。

- (1) 粒界や欠陥等の欠陥が存在する。
- (2) 結晶サイズが数十nm以上の単結晶粒から構成される。
- (3) 結晶（サブ結晶も含む）方位分布に一様性を持つ。
- (4) 異種原子の混入が可能である。

先に示した図3、4の原子配置とエネルギー分布から分かるように、結晶粒と結晶粒の間は明確な粒界として不連続線が存在する。これは図5(a)に示すようなRandallらが提唱した微結晶説⁽¹¹⁾による非晶質構造や、高分解能電子顕微鏡により観察されている結晶間のランダム構造とは異なる構造である。言い換えると、非晶質体では結晶を介する部分は境界層である。一方、本研究で得られた結晶体では境界線であり、むしろ、図5(b)の模式図に示すような通常多結晶体構造とほぼ同じ構造のものと見なせる。したがって(1)の条件を満たす。(2)の条件についても、図3から1結晶粒内で原子は規則的に配置していることが分かり、明白である。(3)の条件に関しては以下に各結晶粒の方位を算出することによって示す。初めに、結晶粒内の構造を調べる。緩和後の解析対象について各結晶粒内における結晶方位の変化を調べた。そ

Fig. 5 Comparison of microcrystal structure

の結果、結晶粒1と結晶粒6で内部の結晶方位に変化が起きていることが確認された。そこで結晶方位を算出するため、まず結晶粒をさらにサブ結晶に分割する。原子の配向により、1つのサブ結晶粒で基本的に3つの方位が決定できるが、その中で 0° から 60° の範囲に存在するものをそのサブ結晶の方位として定義することにする。本解析対象のサブ結晶方位の分布が一様性を示すとき、方位の平均値は 30.0° 、分散は 300.0° となる。図6にサブ結晶粒分割と算出した方位の結果を示す。図中の数字は算出した方位の番号、サブ結晶粒面積およびサブ結晶方位を示す。なおサブ結

Fig. 6 Area and orientation of each subgrain generated
(Area of each subgrain is normalized by area of subgrain 1)

晶粒面積は方位 1 (図中左端最上部に位置するサブ結晶粒) を算出したサブ結晶の面積を 1 にした時の値を示す。方位の平均値は 28.9°, 分散は 366.1°² となり, (3) の条件の条件をほぼ満たしている。(4) の条件に関しては, Fe 原子の幾つかを他原子で置き換えても本質的には多結晶構造であることから明らかである。

以上のとおり, 条件 (1) から (4) を満たしていることより本論文で採用した解析対象を多結晶体と見なし, 以後この結晶体をナノスケール多結晶体と称す。

3. ナノスケール多結晶体構造の熱力学的性質

3. 1 二体位置相関関数 作成した解析対象について NTP アンサンブル MD 法による解析結果から二体位置相関関数⁽¹²⁾を用いて熱力学特性を調べる。温度を 100K から 2000K まで変化させたときの構造変化を調べる。ここで, 二体位置相関関数を算出するための最大距離は原子間で力を及ぼしあう距離の最大値とし,

Morse 型ポテンシャルのカットオフ値を採用する。孤立原子を除く原子の度数分布を図 7 に示す。100K では, 原子の分布は格子定数付近でピークとなりほぼ格子定数の距離の原子が集中して存在していることが分かる。解析温度が上昇するにしたがって, ピーク値が下がり, 格子定数より小さいまたは大きな原子間距離で原子の存在確率が高くなる傾向がある。これは周知のとおり温度上昇に伴い原子の動きが活発となるためである。また 1400K 以上では形状がほぼ一致していることが分かる。この理由はカットオフ距離内外への原子の移動がスムーズに行われることにより, そのピーク値が保たれているからである。さらに詳しく調べるために温度上昇に伴う原子間距離の分散と平均原子間距離を算出した。その結果を図 8 に示す。約 1400K までは分散および平均原子間距離は急速に増加している。その後, 分散は約 1900K まで緩やかに上昇を続けそれ以降は飽和している。一方, 平均原子間距離は約 1500K 以降では, 緩やかな増加となっている。これらの結果は, 原子が, 領域内に平均的に分布している状態になっていることを示している。すなわち, この多結晶体の構造が, 約 1400K から約 1900K の間で変化していることが分かる。

3. 2 体積膨張率および密度の温度依存性

ここでは, 単結晶と多結晶の体積膨張率および密度の熱的変化の解析を行う。体積には次式で表されるポリノミ多面体で近似する⁽¹³⁾。

$$V_i = \frac{4\pi}{3}(a_i)^3 \quad (2)$$

ここで

Fig. 7 Temperature dependence of pair correlation function

Fig. 8 Change of Dispersion and mean interatomic distance with increasing temperature

$$a_i = \sum_{j=1}^N (r_{ij})^{-1} / 2 \sum_{j=1}^N (r_{ij})^{-2} \quad (3)$$

である。また、温度上昇に伴い原子の動きが活発になり、原子群から飛び出して、いずれの原子からも力を受けない孤立原子が存在するようになる。これらの原子に対しては式(2)の適用は不可能である。そこで、孤立原子の体積はカットオフ距離を直径とする球体積を採用する。また体積膨張率 ϵ_v は次式によって定義される⁽¹⁴⁾。

$$\epsilon_v = \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{T - T_0} \quad (4)$$

ここで V_0 および V はそれぞれ温度 T_0 および T での体積を表す。図9に体積膨張率の温度に対する変化を示す。同図中の実線および点線はそれぞれナノスケール多結晶および単結晶体の3000Kまでの解析結果で、プロット点は多結晶体についての実験値⁽¹⁴⁾を表す。単結晶体は温度上昇に伴い体積膨張率は増加するが実験値よりも小さい値となっている。一方多結晶体の体積膨張率は実験値に近い値となっており、多結晶体の体積膨張率が妥当な値であることが示唆される。

次に多結晶体および単結晶体の密度を算出する。密度は原子質量を式(2)で表される体積で除して求める。表2に300Kにおけるそれぞれの結晶体の密度および実験値⁽¹⁴⁾を示す。同表から明らかなように解析値は実験値と比較して大きな値となっている。これは本解析対象が2次元であり、構造的にBCC構造よりも密度が高いことから理解できる。次に密度の温度依存性を調べるために温度上昇による密度の変化を解析する。図10に温度に対する密度比の変化を示す。横軸は温

度、縦軸は300Kにおける密度 ρ_0 で各温度での密度 ρ を規格化した値を示す。以降この値を密度比と称する。多結晶体ならびに単結晶体の密度比の変化は実験値のような急激な変化は見られず、融点の温度を特定することはできなかった。これは本解析対象が2次元で相転移しにくいためであると考えられる。そこで、便宜上融点の温度を純鉄の融点における密度比(0.891)に対応する温度と仮定して、多結晶体ならびに単結晶体に対する融点の温度を求めた。その値を表2に示す。多結晶体の融点は単結晶体の融点に比べてかなり低く、実験値に近い値となった。

4. 結言

方位の異なる複数個の単結晶クラスタをそれぞれ原子が重ならない程度に配置し、それをMD法により緩和計算させて複雑な構造を持つナノスケール多結晶体を作成した。そしてその結晶体の持つ特性を調べるためにその構造と熱力学的性質を解析し、以下の結論を得た。

(1) 作成した結晶体の構造において、数十ナノメートル以上の原子配置の規則性を持つ微結晶が存在し、複数の微結晶の間は粒界で隔てられている。また微結晶の持つ方位を調べると、その平均値から、方位の分

Table 2 Density at 300K and melting point

	Polycrystal	Single crystal	Experiment ⁽¹⁴⁾
Density [$\times 10^3$ kg/m ³]	10.214	10.330	7.873
Melting point [K]	1820	2950	1809

Fig. 9 Variation of coefficient of thermal expansion with increasing temperature

Fig. 10 Variation of specific density with increasing temperature

布に一様性を持つ構造であることが認められた。すなわちこの結晶体が多結晶体であることが確認できた。

(2) 解析対象の熱的構造変化を調べるために、温度に対する平均原子間距離および原子間距離の分散を調べ、解析対象が1400K前後から非常に原子が動きやすい構造に変化することが観察された。

(3) 体積膨張率の熱的変化は実験値と比較して定性的に妥当であることを示した。また定量的にも良好な値となることをが分かった。

(4) 本解析対象が2次元構造であるため相転移しにくく、密度比の変化からは融点の温度を特定することはできなかった。そこで、密度比(0.891)に相当する温度を融点と仮定して、多結晶体ならびに単結晶体に対する融点の温度を求めた。

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) Kohlhoff, S., Gumbsch, P. and Fischmeister, H. F., Crack Propagation in b.c.c. Crystals Studied with a Combined Finite-Element and Atomistic Model, *Philos. Mag.*, A, **64**, (1991), 851 - 878.
- (2) 北川・中谷・渋谷, 結晶構造体に対する計算力学モデルの検討, 機論, **59-564**, A (1993), 1834 - 1841.
- (3) 井上・赤星・原田, 機論, 分子動力学法援用による破壊記述パラメータ, **60-578**, A (1994), 2236 - 2241.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) Gleiter, H., Structure and Properties of Nanometer-Size Materials, *Phase Transitions*, **24-26** (1990), 15 - 34.
- (8) 例えば, 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, 160.
- (9) 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.
- (10) 井上・赤星・原田・長原, 機講論, No. 940-39, (1994), 63 - 68.
- (11) 例えば, 井村 健, 表面・薄膜分子設計シリーズ 8(アモルファス薄膜の評価), 共立出版 (1989).
- (12) 例えば, 岡田勲, 大澤映二, 分子シミュレーション入門, 海文堂 (1990), 81.
- (13) Srolovitz, D., Maeda, K., Vitek, V. and Egami, T., Structural Defects in Amorphous Solids, *Philos. Mag.*, A, **44-4**, (1981), 847 - 866.
- (14) 金属データブック改訂2版, 日本金属学会, 12/15.