分子動力学法によるき裂先端の変形素過程の解析*

手塚 明 則^{*1}Activation Analysis of Primitive Deformation at the Crack Tip Based
on Molecular Dynamics SimulationsAkinori TEZUKA^{*2}^{*2} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
AIST Tsukuba Central 2, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8568 Japan

Primitive deformation at the crack tip is an example of activation process. Performing a series of Monte Carlo and molecular dynamics hybrid simulations for the {110} <110>-crack in bcc crystal, it is observed that two primitive deformations, dislocation nucleation and expansion of hcp transition region, take place stochastically. Controlling the temperature and the strain of the system, the activation energy and the rate constant prefactor are determined. It is predicted that the effective brittle-ductile transition temperature becomes much lower than the activation energy (divided by Boltzmann constant) of dislocation nucleation when the observation time becomes of the order of millisecond.

Key Words: Molecular Dynamics, Fracture Criterion, Dislocation, Computational Mechanics, Monte Carlo, Deformation, Crack, Activation Energy, Rate Constant

はじめに

材料の微視的破壊メカニズムの解析における中心的な課題の1つに、き裂先端における変形・破壊開始の条件と微視的挙動を決定することがある。一般に、き裂先端においては複数の微視的な変形破壊素過程が混在し、その結果金属における脆性-延性転移の様な巨視的な破壊挙動の変化が現れる。

そのクライテリオンは、Rice と Thomson によって弾性論的立場から定式化された。き裂先端における転位ループの発生は活性化過程であり、高温ではすべりによるき裂の鈍化が可能となり延性的になるとされた。従って転位ループ発生時の活性化エネルギーに相当する温度が脆性-延性転移温度となるが、 α 鉄において 2.2 eV と予測されるなど、実験値に比較してきわめて大きな値となる問題があった⁽¹⁾。その後、模型に含まれるパラメータに対して妥当な範囲で人為的変更を加えることによって、より低い転移温度が得られることが示された⁽²⁾。

一方、分子動力学法による脆性-延性転移のシミュレーションも行われており、Rice-Thomson の予測よりはるかに現実的だが、いまだ実験値よりは高い転移温度が観測されている⁽³⁾。また、分子動力学シミュレーションより得られた微視的知見に基づいて Rice-

Thomson のクライテリオンを精密化する試みもなされている^{(4),(5)}。

本論文では変形素過程の速度定数に関する議論に基づき、実験的に通常用いられる観測時間領域においては活性化エネルギーに比べてはるかに低い温度において転位が生成し得ることを示す。Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus(RRKM) の速度論によって変形が起こるひずみは観測時間の関数となり、活性化エネルギーだけでなく速度定数前因子が定量的議論において重要な物理量となる。

まず α 鉄を念頭においてモンテカルロ法と分子動力学法を組み合わせた計算機シミュレーションを行う。多数回のシミュレーションによって、き裂先端における変形素過程に対する活性化エネルギーと速度定数前因子が他の模型の助けなしに決定される。次にこれらの値を用いて長時間の系の挙動を予測する。また、より大きな系の挙動についても議論される。

1. 活性化過程

引張応力下の材料は熱力学的準安定状態と考えられ、エネルギー障壁を越える活性化過程によって確率的に変形が起こる。RRKM 理論にもとづき、1つの変形素過程が単位時間あたりに起こる確率(速度定数) α' は、

$$\alpha' = \alpha e^{-\beta E_a}, \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad (1)$$

* 原稿受付 2002年5月7日。

^{*1} 正員, 産業技術総合研究所(〒305-8568 つくば市梅園1-1-1 中央第2)。

E-mail: tezuka.akinori@aist.go.jp

で与えられる。ここで、 T は系の温度、 E_a は活性化エネルギー、 α は速度定数前因子、 k_B は Boltzmann 定数である。

変形前の状態は統計力学における(準安定)正準集合をなしていることが仮定されている。主要な温度依存性は Boltzmann 因子 $e^{-\beta E_a}$ で記述され、前因子 α の温度依存性は Boltzmann 因子に比べて小さいと考えられる⁽⁶⁾。本論文の解析では α は近似的に定数と見なす。また、 E_a は引張ひずみの増大に伴って急速に減少する関数である。

複数の素過程が混在する場合は、各素過程が式(1)に従いつつ、変形が生ずるまでの時間は何らかの形の重ね合わせとなる。個々の素過程に対して未知量 α と E_a を決定することによって、広範囲な温度及び時間スケールにおける破壊条件と変形・破壊様相(どの素過程が優位となるか)の予測が可能となる。

2. シミュレーションの概略

2.1 系の構成 座標系を慣例に従ってき裂方向を x 軸方向に、き裂面を xy 平面に取り、bcc 結晶に $\{110\}\{110\}$ き裂(き裂面が $\{110\}$ 面、き裂前縁方向が $\{110\}$ 等価方向)を導入した系を用いる。 x 方向は自由境界、 z 方向は周期境界、 y 方向両端は完全拘束の固定原子層(各2層80原子)で、可動原子の数 N は 3176 個(x 方向40層、 y 方向80層、 z 方向2層)である。変形の基準となる状態は温度 0 K において全ての応力成分が 0 となる状態で、引張変形はこれに対して y 方向の変位のみを与える。

原子間相互作用としては、 α 鉄を念頭においた2体中心力3次関数ポテンシャル、

$$\phi(r) = \begin{cases} -\epsilon + \frac{K}{2}(r - \sigma')^2 \\ -\sqrt{\frac{K^3}{54\epsilon}}(r - \sigma')^3 & (r < r_c), \\ 0 & (r \geq r_c), \end{cases} \quad (2)$$

$$r_c = \sigma' + \sqrt{\frac{6\epsilon}{K}}, \quad (3)$$

を用いた。ここで、 $\phi(r)$ の極小点を与える距離が σ' 、極小値が ϵ であり、この点での2次微係数(バネ定数) K を $K = 61.0 \epsilon / \sigma'^2$ に選んだ。物理量は σ' 、 ϵ 、及び原子の質量 m を用いて無次元化表記する。 α 鉄と考えた場合の数値は以下の通りである：

$$\sigma' = 2.62 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad (4)$$

$$\epsilon = 1.40 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad (5)$$

$$m = 9.27 \times 10^{-26} \text{ kg}. \quad (6)$$

以下、ひずみ 0.0355、温度 $k_B T = 0.14 \epsilon$ の場合を例としてシミュレーション方法と結果の概略を示す。

Fig. 1 Change of stress σ_y during Monte Carlo simulation with the strain 0.0355 and the temperature $k_B T = 0.14 \epsilon$.

2.2 モンテカルロ法による正準集合の生成 まず、き裂が無い系で各原子位置を一様に y 方向に引張変形させ、そこから原子を抜き取ることによってき裂を導入する。次に、0 K での安定状態を求めるため、原子の速度を 0 にスケールしつつ冷却分子動力学を行い、状態 S_0 を生成する。 S_0 を初期状態として、温度を設定して Metropolis アルゴリズムによるモンテカルロ法によって、引張準安定状態よりなる Markov 鎖 ($S_1, S_2, S_3, \dots$) を生成する。これらは正準集合と同一視される。

n 番目の状態 $S_n = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ に対して状態 S_{n+1} の候補として試験されるのは、状態 S_n において1つの原子座標 $\mathbf{r}_k$ のみを $\mathbf{r}_k \rightarrow \mathbf{r}_k + d_M \mathbf{u}$ とした状態である。ここで、 $\mathbf{u}$ は各座標に対して $[-1, 1]$ の値を取る3次元一様乱数、乱数値の幅は $d_M = 0.05 \sigma'$ を用いた。

全ての可動原子の座標に対して上記の試験を1度ずつ行うことによって、状態 S_n から状態 S_{n+N} が生成される。この操作を 1 sweep と呼ぶことにして、モンテカルロ・ステップの単位とする。また、物理量の計算及び分子動力学法の初期状態として用いる時は、原子の運動量成分 p は各原子各成分に対して独立に Maxwell-Boltzmann 分布、

$$f_{MB}(p) = e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}, \quad (7)$$

に従う乱数として生成する。

図1に、モンテカルロ・ステップに対する系の y 方向の応力 σ_y の変化の例を示す。 σ_y から判断すると、

500 sweep 程度で準安定状態へ緩和している。また、他の応力成分及び全エネルギーの変化からもこの程度で緩和していることが観測された。この例では、5000 sweep 後の状態で転位の生成が観測され、その後すべりが進行して σ_y は減少している。モンテカルロ過程中的変形の起こり易さは準安定状態の安定性の大きさを反映していると考えられるが、活性化エネルギーや速度定数前因子が定量的にどの様に記述されるかは知られておらず、分子動力学シミュレーションによる寿命の測定が必要となる。

応力及びエネルギーの値から判断して準安定状態に熱緩和しており、かつ特定の変形が進行していない範囲から 100 sweep 毎に連続して最大 60 個の状態を抽出して分子動力学シミュレーションの初期状態とする。図 1 では、1000 sweep から 4900 sweep の間の 40 個の状態を採用した。分子動力学法の初期状態とするために、 y 方向の平均のひずみは 0.0337, 0.0346, 0.0351, 0.0355 の 4 つの場合、温度は $0.005\epsilon \leq k_B T \leq 0.20\epsilon$ の範囲で設定した。

2.3 分子動力学法による寿命の測定 分子動力学シミュレーションではエネルギー一定、変位一定の状態を保って $\tau_{max} = 100 \sqrt{m\sigma'^2/\epsilon}$ の間保持し、この間に変形が起こった場合はその時刻 t を測定する。モンテカルロ法によって生成された準安定状態 S_i を初期状態としてシミュレーションを行うと、各状態が少しずつ異なるため t は確率分布する。累積分布関数は速度定数 α' を用いて、

$$F(t) = 1 - e^{-\alpha' t}, \quad (8)$$

の様に指数分布となると予測される。

変形が観測された時刻を昇順に並べ替えたものを t_i ($t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_n$) とすると、 $F(t)$ は、データ点 $F(t_i) = i/(n+1)$, ($i = 1, 2, \dots, n$) で近似的に記述される。 t_i 対 $-\ln(1 - F(t_i))$ のグラフの傾きから α' が求められる。図 2 に、観測された $F(t_i)$ の例を示す。

実際には最大観測時間 τ_{max} の間に変形が観測されない場合がある。 n_d 個が時刻 t_i ($t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_{n_d}$) で変形し、 n_{ud} 個が変形しなかった場合、 α'^{-1} に対する最尤推定値は、式、

$$\alpha'^{-1} = \frac{1}{n_d} \left(\sum_{i=1}^{n_d} t_i + n_{ud} \tau_{max} \right), \quad (9)$$

によって決定される。図 2 の例では、40 個の初期状態に対し変形が観測されたのは 22 個で、式 (9) による推定値は、 $\alpha'^{-1} = 115 \sqrt{m\sigma'^2/\epsilon}$ であった。

未知量 α 及び E_a を求めるために、系の温度のみを変えて上記のモンテカルロ・シミュレーション及び

Fig. 2 The distribution function for the lifetime of metastable state until dislocation nucleation with the strain 0.0355 and the temperature $k_B T = 0.14\epsilon$. The slope is identified with the rate constant.

分子動力学シミュレーションを繰り返し、 α' の温度依存性を決定する。式 (1) より、 β 対 $\ln \alpha'(\beta)^{-1}$ のグラフの傾きから E_a が、切片から $\ln \alpha^{-1}$ が求められる。

3. 変形形態

多数の分子動力学シミュレーションにより観測されたき裂近傍の原子挙動は以下の通りである。系が準安定状態にある間、き裂先端近傍に hcp 相変態域が発生し大きさの揺動が見られた (図 3 (a))。その後、変形が起こる場合に観測された変形挙動は以下の 3 通りに分類される。

(1) 転位の生成と移動

き裂先端より転位が放出され、自由境界まで進行しステップを作る。図 3 (b) に移動中の転位を含む原子位置の例を示す。

(2) hcp 相変態によるすべり

き裂先端の hcp 相変態域が拡大して自由境界まで伸びる。その後、相変態域はき裂先端より解消して自由境界にステップが残る。

(3) hcp 相変態域の拡大

き裂先端の hcp 相変態域が拡大して自由境界まで伸びる。その後、変化なし。図 3 (c) に原子位置の例を示す。

(2) および (3) は、結晶構造の違いを除いて双晶変形と類似の様相を呈する。また、上記 3 者は明確に分離されるものではなく、中間的な変形形態も見られる。例えば、転位の生成と移動と判断されるもので

Fig. 3 Snapshots of deformation: (a) metastable state before deformation, (b) a dislocation is emitted from the crack tip, moving toward the free boundary to generate a step, (c) hcp transition region expands, to reach the free boundary. All of them are observed with the strain 0.0355 and the temperature $k_B T = 0.10\epsilon$.

も転位芯の広がりが大きく hcp 構造を有するものや、複数の刃状転位が集積したものも観察された。これらの転位芯領域をより拡大していったものが (2) の変形形態とも考えられる。しかし、準安定状態からの初期変形素過程としては (2) と (3) は同一視して良いであろう。今後両者をまとめて hcp 相変態域の拡大と呼ぶ。

変形開始後の系の変化は準安定状態に留まっている時間に比べてきわめて速やかである。特に転位は発生後 $10\sqrt{m\sigma'^2/\epsilon}$ 程度の時間で右端に到達し、運動の遅滞は観測されない。この事実より、き裂先端応力場中の転位移動におけるパイエルス障壁は消失しているか、きわめて小さくなっていると考えられる。また、全ての変形形態において、変形後の状態から変形前の状態への逆変化は観測されない。これは逆過程の活性化エネルギーが変形過程のそれに比べてきわめて大きいためである。

ここで用いた系では z 方向の周期境界条件により fcc への相変態は拘束されるが、大きな系ではその可能性を排除出来ない。また、ごくわずかに (2) で hcp 相変態の代わりに短時間双晶変形と見なせる構造変化を伴う場合が観測されたが、数が少ないために条件の特定あるいは E_a 及び α の決定は出来なかった。

図 4 に、変形形態のひずみ及び温度依存性を示す。hcp 相変態域の拡大は低温域で主な変形形態であるが、低ひずみ域ではあまり観測されていない。低ひずみ・

Fig. 4 Change of deformation mode as a function of strain and temperature. "D" ("P") denotes dislocation nucleation (expansion of hcp transition region) is observed over 80 % of deformed samples, respectively. "M" denotes these two modes are mixed with the ratio between 20 % and 80%. "X" denotes no deformation is observed.

Fig. 5 Lifetime as a function of temperature. Data in the case of fixed right-side boundary are also included. (a) all data are included, (b) magnified graph for the high temperature (dislocation mode) range.

高温領域では転位の生成と移動が主要な変形形態である。

変形が起こる確率はおおむね温度の上昇と共に増大するが、ひずみ 0.0337 における $k_B T = 0.1\epsilon$ の場合 (60 回中 1 回変形) と、 $k_B T = 0.14\epsilon$ の場合 (60 回中変形なし) など、変形回数が逆転する場合も現れた。これらは変形素過程が確率過程であることによるばらつきと考えられる。

4. 活性化エネルギーと速度定数前因子

図 5 に、寿命 α'^{-1} の温度依存性を示す。単一の変形形態と見なせる温度範囲において、個別に式 (1) に従っていることが分かる。ひずみ 0.0351 及び 0.0355 の場合、温度の上昇に伴って変形形態が明確に変化するが、中間部分の $\beta = 50\epsilon^{-1}$ から $\beta = 15\epsilon^{-1}$ でグラフが単純に折れ曲がらず寿命の再上昇が見られる。このことは 2 つの素過程が分岐比一定の単純な重ね合わせで分岐するのでなく、高温側における hcp 相変態域の拡大に対する何らかの抑制機構の存在を示唆する。

表 1 に、各素過程に対して図 5 の傾き及び切片から決定された活性化エネルギー及び速度定数前因子の逆数の値を示す。ひずみの変化に対して値の変化が単調でないのは、推定精度の不足によるものと思われる。高ひずみ域において、転位生成の活性化エネルギー E_D は hcp 相変態域の拡大の活性化エネルギー E_P より 1 桁程度大きく、転位の生成が高温でのみ起こり得ることを示している。

ひずみ 0.0346 における hcp 相変態域の拡大は、温

Table 1 List of the activation energy and inverse of the rate constant prefactor which are separately determined in two deformation modes. The values in the case of fixed right-side boundary are also transcribed (fix).

Strain	Dislocation		hcp Transition	
	E_D (ϵ)	α_D^{-1} ($\sqrt{m\sigma^{12}/\epsilon}$)	E_P (ϵ)	α_P^{-1} ($\sqrt{m\sigma^{12}/\epsilon}$)
0.0337	0.613	12.9	—	—
0.0346	0.325	27.1	—	5930†*
0.0351	0.215	38.9	0.0271	105
0.0355	0.216	22.4	0.0314	5.00
0.0346(fix)	0.402	10.5	—	—

* The value of α'^{-1} ; upper bound of α_P^{-1}

度 $k_B T = 0.05\epsilon$ でしか観測されていないので、 E_P 及び速度定数前因子の逆数 α_P^{-1} は推定出来ない。しかし、この温度における α'^{-1} の値は α_P^{-1} の上限を与える。さらに、ひずみ 0.0351 及び 0.0355 での E_P の値からひずみ 0.0346 においても $E_P \ll 0.05\epsilon$ と仮定すれば、 $\alpha_P^{-1} \simeq \alpha'^{-1}$ と考えられる。この様に、低ひずみ域における hcp 相変態域の拡大に関するデータの欠如は、 E_P の値の大きさよりも速度定数前因子の逆数 α_P^{-1} の値が大きいことによるものと思われる。

5. 外挿曲線

分子動力学でシミュレート可能な時間はきわめて短い。表 1 の数値を用いると、通常実験で行われる程度の観測時間をかけてひずみを増加させる引張試験を行う場合にどのような現象が起こるかを予測すること

が出来る。すなわち、式(1)で寿命 α'^{-1} を観測時間 τ_{obs} と同一視することによって、変形が起こるひずみを観測時間の関数として求められる。図6にこの関係を示す。観測時間及び温度について、系を α 鉄と見た場合の換算数値を併記した。

ここで、 $\tau_{obs} \simeq 10^{10} \sqrt{m\sigma'^2/\epsilon}$ 付近に注目して引張ひずみを0から増加させていった時の現象を予測してみる。この時 τ_{obs} はひずみ速度に対応する量となり、外挿曲線は変形が起こるひずみのひずみ速度依存性を表すと解釈出来る。

$k_B T = 0.05\epsilon$ においては、ひずみ0.0337より小さいひずみで既に転位の生成と移動が起こると予測される。 $k_B T = 0.03\epsilon$ においては、ひずみ0.0337程度で転位の生成と移動が開始すると予測される。これらの温度はひずみ0.0337における転位生成の活性化エネルギー $E_D = 0.613\epsilon$ と比較して1桁以上低い。 $k_B T = 0.01\epsilon$ においては、ひずみ0.0355に至っても転位の生成は起こり得ない。

一方、hcp相変態域の拡大に対する外挿曲線は $\tau_{obs} \simeq 10^{10} \sqrt{m\sigma'^2/\epsilon}$ でひずみ0.0351以下の点を通ると予測されるから、少なくともひずみ0.0351までにはこの変形が起こる。また、ひずみ0.0346における E_P がひずみに対して極端に増大しないという仮定の下では、このひずみでhcp相変態域の拡大が起こる。低ひずみ域における E_P 及び α_P^{-1} の値は得られていないから、高温で必ず転位の生成と移動が優位となると断定は出来ないが少なくとも $k_B T = 0.017\epsilon$ 以下ではhcp相変態域の拡大が優位となる。Rice-Thomsonのクライテリアでは E_D を脆性-延性転移温度と考えるが、ここで示したメカニズムによってこの観測時間領域における脆性-延性転移温度は最大で $k_B T = 0.017\epsilon$ まで低下する。

系を α 鉄と考えた場合、我々の系における転位生成の活性化エネルギーは2000 K以上、シミュレーションで転位の生成と移動が観測された最も低い温度も、505 Kである。これらはいずれも実際の脆性-延性転移温度よりかなり高い。しかし、ここで述べた外挿曲線の方法を用いて静的引張試験のひずみ速度域に対応すると考えられる1msec程度の観測時間の場合を予測すると、ひずみ0.0337において室温で転位の生成と移動が観測されると予測され、転移温度は最大で170 Kまで低下し得る。従って、このメカニズムによって実際の脆性-延性転移温度が説明可能である。

6. 空間サイズの影響

分子動力学シミュレーションで扱う系の空間サイズ

Fig. 6 The extrapolation curves for the deformation strain as a function of observation time. The solid lines are for the dislocation mode, and the dashed lines are for the hcp transition mode. Data in the case of fixed right-side boundary are also included ("x" symbol).

は小さく、より大きな系の場合と挙動が異なるのではないかは、しばしば指摘される問題である。系が大きくなった場合の影響を部分系に対する拘束の強化と捉えるならば、右端を固定境界条件とした場合と比較することによって知見が得られる。ひずみ0.0346の場合について、モンテカルロ法で状態を生成した後、右端の2~3原子層を含む様にx軸方向の範囲を指定してこの中に含まれる原子を固定原子に置き換えて分子動力学シミュレーションを行った。結果は図5、表1、図6、に併記してある。

hcp相変態域の拡大は境界の固定原子層によって抑制されるため、転位の生成と移動のみ観測された。また、転位の移動は固定原子層の手前で停止するが、その他の点では転位挙動に差異は見られない。表1において、活性化エネルギーの値は自由境界の場合に比べてやや大きくなっているが、外挿値は $k_B T = 0.03\epsilon$ 程度以上の温度域で大きな影響を受けない(図6)。固定境界条件によって変形後の状態付近のポテンシャル構造は大きな変化を受けるが、準安定状態から転位生成の活性化状態に至る付近のポテンシャル構造には大きな変化が無いと考えられる。

以上より、転位の生成に関しては右端が自由境界の場合及び固定境界の場合共に、大きな系の小部分の挙動を良く反映していると考えられる。一方、大きな系ではhcp相変態域の拡大は小さな系の自由境界の場合

に比べて抑制されると考えられるため、転位の生成と移動がより優位となることが示唆される。

おわりに

本論文では、変形素過程を観測時間の関数として捉えることによって、脆性-延性転移温度が転位生成の活性化エネルギーに比べて大きく低下することを示した。モンテカルロ法と分子動力学法を組み合わせたシミュレーション法は、活性化過程と見なされる現象に関して分子動力学のシミュレーション時間に比べて長時間の現象を予測する有力な方法であると言える。より定量的には、原子間ポテンシャルの妥当性に加えて、転位ループの厚さ方向の大きさの影響⁽²⁾や、厚さ方向の材料の不均質性の影響⁽⁷⁾等を考慮する必要がある。この場合でも、本論文で議論された効果は転移温度の低下に独立に寄与すると考えられる。

文 献

- (1) Rice, J. R. and Thomson, R., *Phil. Mag.* **29**-1 (1974) 73-97.
- (2) Rice, J. R. and Beltz, G. E., *J. Mech. Phys. Solids* **42**-2 (1994) 333-360.
- (3) Cheung, K. S. and Yip, S., *Phys. Rev. Lett.* **65**-22 (1990) 2804-2807.
- (4) Cheung, K. S., Argon, A. S. and Yip, S., *J. Appl. Phys.* **69**-4 (1991) 2088-2096.
- (5) Cleri, F., Yip, S., Wolf, D. and Phillpot, S. R., *Phys. Rev. Lett.* **79**-7 (1997) 1309-1312.
- (6) Smith, S. C., *J. Phys. Chem. A* **104**-45 (2000) 10489-10499.
- (7) Xu, G., Argon, A. S. and Ortiz, M., *Phil. Mag. A* **75**-2 (1997) 341-367.