高温高速液滴による皮膜形成素過程の分子動力学解析* (液滴の偏平過程と原子挙動)

清水 淳^{*2}, 大村 悦二^{*2}, 小林 圭史^{*3}
清島 祥一^{*4}, 江田 弘^{*1}

Molecular Dynamics Analysis on Elementary Process of Coating by High-Temperature and High-Speed Droplet (Flattening Process and Atomic Behavior of Droplet)

Jun SHIMIZU^{*5}, Etsuji OHMURA, Yoshifumi KOBAYASHI,
Shoichi KIYOSHIMA and Hiroshi EDA

^{*5} Department of Systems Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University,
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki, 316-8511 Japan

In order to clarify the flattening process of the high-temperature and high-speed droplet due to its impact on the substrate in an atomic level, a three-dimensional molecular dynamics simulation was conducted. The droplet and the substrate were assumed to consist of pure aluminum, and Morse potential was postulated between a pair of aluminum atoms. By visualizing the analytical result, the processes of melting and solidification, temperature distribution, deformation velocity and potential energy of atoms of the droplet were clarified. As a result, following conclusions were obtained: (1) The transfer of the droplet atoms to the horizontal direction in flattening process increases in proportion to the horizontal distance from the central axis of the droplet. (2) The solidification of the droplet starts from the outside edge of the droplet, and finishes as the flattening ratio increases.

Key Words: Coating, Droplet, Flattening, Solidification, Substrate, Thermal Spraying, Pulsed Laser Deposition, Molecular Dynamics, Computer Simulation

1. 結 論

溶射⁽¹⁾を代表とする高温高速液滴の堆積を利用した皮膜形成法は広く利用されている。とくに、比較的厚い皮膜形成が短時間でこなえることから、難加工性の機能性材料の皮膜形成に利用されることが多い^{(2)~(5)}。

一方、従来の溶射よりも3桁程度小さいオーダ、すなわち数nm~数十nmオーダの高温高速液滴を利用し、微細な皮膜を形成しようというPLD(パルスレーザデポジション)の技術も利用されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。基材に衝突する液滴が微小になり、形成される皮膜組織がち密になればなるほど、皮膜強度は増すため、電子・磁気・光学用超精密デバイスなどに適用するには都合がよくなるといえる。

形成された皮膜の密着性や残留応力、その他の物性を把握するには、その素過程である液滴の偏平挙動を知ることが重要である。そういった考えのもと、液滴の偏平についてこれまで多くの研究がなされてきた^{(8)~(17)}。それらにおいては、異なる仮定の力学モデルが複数提案されており、一方、限られた材質と条件については、熱流体力学計算と実験が報告されている。しかしながら、それらの結果は必ずしも一致しておらず、いまだに液滴の偏平を満足に推定できる理論は見つかっていない。その理由として、衝突・偏平過程では、形状変化が急峻なため理論的な取り扱いが難しく、また、数~数十 μm 程度の液滴の数 μs における挙動を実験的に検証することが困難なためである。

そこで著者は、従来の連続体モデルと異なり、急峻な物理変化に柔軟に対応できる原子モデルを用いて、高温高速液滴の偏平過程を解明するのが最適であると考えた。ただし、原子モデルにも、取り扱える原子数に限りがあり、異種原子間のポテンシャルが必ずしも明らかでないなどの問題がある。しかし、原子モデル

* 原稿受付 2004年2月19日。

^{*1} 正員、茨城大学工学部(☎316-8511 日立市中成沢町4-12-1)。

^{*2} 正員、大阪大学大学院工学研究科(☎565-0871 吹田市山田丘2-1)。

^{*3} トーカロ(株)(☎658-0013 神戸市灘区深江北町4-13-4)。

^{*4} 計算力学研究センター(☎142-0041 東京都品川区戸越1-7-1)。

E-mail: jshimizu@mx.ibaraki.ac.jp

Fig. 1 Model for molecular dynamics analysis

を用いたこのような研究はまだなされていないので、現象の新たな解明を試みることにした。本報はその初段階として、原子間ポテンシャルの明らかなアルミニウム (Al) 原子を用い、球状の高温高速 Al 液滴が平坦な Al 基材へ衝突することによる偏平過程を分子動力学解析した。

2. 解析モデル

図 1 に三次元解析モデルを示す。基材は Al の (001) を表面とし、それは well-defined な表面をもつものとする。いま、ある原子 i について、質量を m 、時刻 t における位置ベクトルを $\mathbf{r}_i(t)$ 、他の原子から受ける力の合力を $\mathbf{F}_i(t)$ とすれば、運動方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) \quad (1)$$

が成り立つ。力ベクトル $\mathbf{F}_i(t)$ は、

$$\mathbf{F}_i(t) = - \sum_{j \neq i} \text{grad} \phi_{ij} \quad (2)$$

で与えられる。 ϕ は原子間距離に依存する原子間ポテンシャルで、添字 j は、 i 以外の原子を示す。式 (1) の数値積分には Leap-Frog 法を用い、1 ステップの時間刻みは 3 fs とする。

できるだけ多くの原子数を扱うため、Al-Al 原子間のポテンシャル ϕ には、比較的计算時間を要しない次式のモースポテンシャル⁽¹⁸⁾を採用する。

$$\phi(r) = D[\exp\{-2\alpha(r-r_0)\} - 2\exp\{-\alpha(r-r_0)\}] \quad (3)$$

ここで、 r は二原子間の距離、 D は解離エネルギー、 α はポテンシャル係数、 r_0 は平衡距離である。ここでは文献 (18) に記載されているアルミニウムのパラメータである $D=0.2703$ eV、 $\alpha=1.1646$ Å⁻¹、 $r_0=3.253$ Å を用いる。

基材の解析領域は、 x, y, z 方向の順に $100a \times 100a \times 5a$

Table 1 Simulation parameters

Droplet	Aluminum (Al)
Substrate	Aluminum (Al, $a = 0.4$ nm)
Analyzed area of substrate	$100a \times 100a \times 5a$ ($40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$)
Inter-atomic potential	Morse
Initial temperature T	$T_D = 1500$ K (Droplet) $T_S = 300$ K (Substrate)
Diameter of droplet d	12.4 nm (55505 atoms)
Droplet velocity V_D	2500 m/s

(a はアルミニウムの格子定数、 $a = 0.4$ nm) とする。ここで、基材の深さ方向の厚みは $5a$ と比較的小さいものの、 V_D が 2500 m/s 以下の場合のシミュレーション⁽¹⁹⁾から、液滴の偏平率と基材の塑性変形の規模は V_D に比例して増加することが確認されているため、この速度領域ではシミュレーションの妥当性は十分確保されているとみなされる。なお、連続体モデルによる検討⁽⁸⁾においても、低い衝突速度に相当する、低レイノルズ数の領域では、レイノルズ数に比例して偏平率は増加する結果が得られている。

基材の解析領域の上方は自由表面、解析領域の外側の自由表面以外については、温度制御原子層として 1 格子定数ぶんだけ原子を配置する。1 格子定数ぶんという選択は、温度制御層の規模をそれより増加させても、温度制御および力学的エネルギーを散逸させる効果はほとんど変わらなかったことによる。解析領域に力学的エネルギーの上昇を伴う場合は、エネルギーはこの領域から散逸する。温度制御原子層よりも外側は完全剛体とする。雰囲気圧力は考慮せず、真空中での検討とする。

基材および液滴双方とも、初期状態を得るのに、まず、最小ポテンシャルエネルギー原理を考慮して、絶対零度における最安定配置を求める。つぎに熱膨張を考慮し、各所望温度における平均速度ベクトルを各原子にランダムに与えたあと、速度スケールリングを行いながら分子動力学計算し、約 2000 ステップで初期原子配置を得る。これにより得られた原子の速度はマクスウェル分布し、初期原子配列は熱平衡状態にあることを確認している⁽²⁰⁾。

3. 解析結果および考察

表 1 に本報で検討した分子動力学シミュレーションの条件を示す。ここでは、液滴の温度を Al の融点 (953 K) よりも 550 K 程度高い $T_D = 1500$ K、直径を $d = 12.4$ nm (原子数 55,505 個)、衝突速度を $V_D = 2500$ m/s とした場合について、液滴の衝突・変形挙動を検討する。ここで、偏平過程ないし偏平後における液滴の最大直径を D と

Fig. 2 Deformation process of droplet and traveling distance of atoms in horizontal direction

するとき、偏平率 ξ を D/d で定義する。 V_D の値をいくつか変えてシミュレーションを行い、偏平率 $\hat{\xi}$ を検討したところ、 $V_D = 2500$ m/sの場合、 $\hat{\xi} = 2.36$ と、以下に具体的に図示するように、十分偏平したとみなせる結果となった。そこで、本報では $V_D = 2500$ m/sとした。解析結果は、液滴および基材の原子配列と移動距離、速度、温度、応力状態を視覚化して表示する。また、力学的エネルギーの変化過程などを定量的に評価する。

3・1 液滴の偏平過程における原子挙動 上述の条件下でシミュレーションを行なった場合における、液滴および基材原子の挙動と水平方向の移動距離を図2に示す。カラースケールは液滴原子の水平方向の移動距離を表わしている。液滴と基材を区別し色分けして表示し、液滴と基材表面が接触する時間を $t = 0$ とした。なお、図2以降のスナップショットは、液滴の中心線を含む断面を表示することにする。

図2(a)から、衝突界面において、液滴はもちろんのこと、基材が顕著に塑性変形する様子がわかる。さらに、

Fig. 3 Trajectory of some atoms in droplet

液滴の変形は衝突界面に集中しており、液滴の幅(最大直径)はまだ増加していないこともわかる。続く図2(b)～(d)からは、液滴が偏平していく過程、および液滴と基材の接触界面において、液滴が偏平する力が摩擦力となり、基材表面原子が液滴の外周方向へ押しのけられ移動する様子がうかがえる。以下、この現象を除去と呼ぶ。図2(e)、(f)を比較すると、図2(f)の液滴の高さがわずかに低くなっているものの、幅(最大直径)はほとんど変わっていないことがわかる。このことから、図2(e)の状態において、偏平はすでに終了していると思なうことができる。図2(f)の状態から60 ps経過した図2(g)から、全体的に原子が規則的に配列している様子がわかる。これは凝固のみならず完全に偏平が終了した様子を示す。また、偏平後における液滴の外周部分の盛り上がりは、摩擦により除去される基材表面原子の堆積がベースになっていること、および液滴の偏平は中心軸に関してほぼ軸対称に生じることが理解できる。

液滴と基材の接触界面において、液滴が偏平する力が摩擦力となって基材表面原子が除去され、それらの原子の堆積に起因して、偏平後に液滴外周部分が盛り上がるという現象は、従来の連続体モデルでは、基材の変形は考慮されておらず、説明できないことである。分子動力学解析によってはじめて明らかになった現象である。

偏平過程における液滴内部の原子の移動(流動)を把握するため、液滴内部の代表的な位置における原子の軌跡を描いた結果を図3に示す。図4は、偏平に伴う原子の水平方向の移動距離を、原子の初期配置との関係で示したものである。これから、液滴中の原子の水平方向への移動は、液滴中心線(鉛直線)から遠ざかるにつれて大きくなること、および水平方向の中心線から若干下の位置にある原子が最も水平方向へ移動すること

Fig. 4 Relationship between initial position of atoms and their traveling distance in horizontal direction

Fig. 5 Change of deformation ratio with time

Fig.6 Velocity of atoms in horizontal and vertical directions (v_x, v_z)

がわかる

図 5 に液滴の初期の直径に対する縦方向と横方向の変形率(前者は H/d , 後者は偏平率 $\xi = D/d$)の経時変化を示す。基材との接触から 1.5 ps 程度遅れて偏平が始まると、偏平率は 7 ps までほぼ単調に増加するが、それ以降は緩やかに増加し、10 ps には最大に到達し偏平は終了している。一方、縦方向の変形率は、4.5 ps まで単調に減少しているが、それ以降緩やかになり、12 ps で最小になっている。このことから、水平方向に比べ高さ方向の変形の終了は若干(2 ps 程度)遅れており、偏平(偏平率の増加)が終了した後も、液滴の凝固収縮は進むことが理解できる。

3・2 原子の移動速度とエネルギー変化 図 6 は、各原子の水平方向および垂直方向の移動速度(v_x, v_z)

(併進運動成分)をカラースケールで示した結果である。

この結果より、液滴の垂直方向の速度成分が、衝突に伴い水平方向成分に変換されていく様子がよくわかる。とくに、図 6(a)(b)より、衝突点近傍では、液滴内のみならず基材表面の原子まで 1 km/s 程度の速度に達しており、基材にも激しい変形が起きている様子がわかる。図 6(d)に至ると、水平方向と垂直方向の原子の移動速度すなわち変形速度がほぼ同じ程度になる。この時点で偏平はほぼ終了している。

偏平過程における熔融状態と凝固状態の判別、および偏平後における残留ひずみの状態を理解するため、各原子の瞬間的なポテンシャルエネルギーを評価した。図 7 は、各時刻における原子のポテンシャルエネルギーを示している。このポテンシャルエネルギーは、ひ

Fig. 7. Deformation process of droplet and potential energy of atoms

ずみエネルギーに相当し、結晶性が崩れている部分、および表面の極近傍において増加する。ここで、ポテンシャルエネルギーは、300 K の熱平衡状態の材料内部における状態をゼロとみなしている。図 7 では、材料の原子配列とポテンシャルエネルギーを参考に、非晶質と結晶質との境界を実線で分割しており、材料が再結晶しているか否かが大雑把に判定できるようにした。ここでは、結晶配列を明確に把握できるよう液滴の中心軸から右側を拡大して表示した。この場合、前述のように、液滴の中心軸を境にほぼ軸対称の変形が起きているとみなされるため、このような表示を用いた。

衝突初期の図 7(a)によると、衝突界面において、0.5 eV を超える顕著なポテンシャルエネルギーの上昇がみられ、その領域が溶融ないし顕著にひずんでいる様子がわかる。とくに、上述した液滴の偏平に伴う摩擦の影響を受ける基材内部の領域では、塑性変形を生じているため、顕著なポテンシャルエネルギーの上昇が

Fig. 8. Deformation process of droplet and temperature of atoms

みられる。上述したように、基材表面原子が液滴の偏平に伴う摩擦力で除去され堆積するので、図 7(a)の青線と図 2(b)を比較すると、元の結晶のままである領域と再結晶した領域の境界は、液滴原子と基材原子の界面とは異なることがわかる。すなわち、再結晶領域には液滴原子のみでなく、液滴の偏平によって除去された基材表面原子も含まれている。このような現象も、分子動力学解析によってはじめて明らかになったことといえる。続く図 7(b)から、衝突界面がさらに広がり、0.5 eV を超える高いポテンシャルエネルギーを示す領域が拡大していく様子が確認できる。一方、図 7(c)になると、それまでは結晶性を有していなかった液滴の外周部分の原子配列が、基材の結晶配列にならうように配列するように変化しており、液滴の外周部分から中心方向に向けて再結晶、すなわち凝固が進行し始めている様子がみてとれる。このことは同時に、このような液滴の外周部分の凝固により、液滴の偏平は終了するとい

うことを示している。図 7(d)からは、液滴の最上部以外のほとんどがすでに凝固している様子がわかる。また、上述の液滴の偏平による摩擦の影響を最も顕著に受ける部分において凝固するまでに最も時間を要することがうかがえる。偏平後の図 7(e)では、全体が完全に凝固している様子が把握できる。また、液滴の偏平プロセスが比較的激しかったにもかかわらず、残留している転位は 1 つしかみられないことからわかるように、ひずみはほとんど残留しないことも理解できる。

図 8 は、各時刻における原子の温度分布を示している。一般に、本来温度は時間的・空間的平均で表わされるべきであるが、ここでは液滴と基材の温度の変化を大雑把に把握するため、個々の原子の瞬間的な温度をあえて表示した。なお、ここに示した原子の温度は、並進運動による運動エネルギーの上昇ぶんを減じて表示してある。図 8 においても、図 7 と同様に再結晶している部分とそうでない部分を実線で区別し表示した。

図 8(a),(b)から、液滴の偏平が進むにつれ、基材の高温の原子が増加し、偏平とほぼ同様な速度で液滴から基材へ熱が伝導していく様子がよく理解できる。上述の液滴の偏平に伴う摩擦により塑性変形を生じる部分の温度上昇が顕著になっている様子もわかる。一方、図 8(c)からは、液滴の外周において、Al の溶融温度よりも大幅に低い温度の部分がみられることから、温度の観点からも、その部分から凝固し液滴の偏平は終了すると判断できる。図 8(d),(e)からは、再結晶、すなわち凝固が進んでいく様子が明確に理解できる。

液滴の偏平現象に対する従来の連続体モデルでは、基材を剛体とみなすという単純な仮定が設けられてきた⁽⁶⁾⁻⁽¹⁷⁾。しかし、図 7, 8 に示したように、結晶-非結晶境界の挙動は複雑で、このような単純な仮定とは大きく異なることが本研究によって明らかとなった。

連続体モデルにおける固液界面のより現実的な取り扱い、今後の検討課題といえる。

4. 結 言

純金属の高温高速液滴が同じ材質の基材へ衝突し偏平する過程を、アルミニウムを対象として分子動力学解析した。ここでは、初期温度が融点より 550 K 程度高い粒径十数 nm の液滴が、速度が 2500 m/s で衝突する場合を取り扱った。解析結果を可視化し、液滴の形状、変

形速度、温度分布、ポテンシャルエネルギーなどの変化過程を通じ、液滴の衝突・変形・凝固を調べた。得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 本条件において、偏平率は 2.36 となった。
- (2) 偏平過程の液滴原子の水平方向への移動は、液滴中心線(鉛直線)から遠ざかるにつれて大きくなり、最終的なスプラット断面は中央が凹んだ形となる。
- (3) 液滴と基材の接触界面において、液滴が偏平する力が摩擦力となって基材表面原子が除去され、それらの原子の堆積に起因して、偏平後に液滴外周部分が盛り上がる。
- (4) 液滴の外周部より凝固は始まり、これは偏平の終了を示している。
- (5) 偏平後の液滴は、基材の結晶配列にならって再結晶化し、ひずみはほとんど残留しない。
- (6) スプラットの固相、液相境界は従来の連続体モデルで採用されてきた仮定とは異なる複雑な挙動を示す。

文 献

- (1) 日本溶射協会編, 溶射技術ハンドブック, (1998) 新技術開発センター。
- (2) 工藤唯輔, 溶射技術, 12, 3 (1993) 75.
- (3) 榊 和彦, 溶射技術, 20, 2 (2000) 32.
- (4) 本多 啓三・高橋 雅士・松本 一秀, 塑性と加工, 41, 468 (2001) 8.
- (5) 浜谷秀樹, 溶射技術, 21, 3 (2000) 39.
- (6) D.B. Chrisey and G.K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, (1994), John Wiley & Sons.
- (7) V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, G.E. Jellison, Jr., A.A. Puretzky and D.B. Geohegan, Appl. Phys. Lett., 73, (1998) 2591.
- (8) J. Madejski, Int. J. Heat Mass Transfer, 19 (1976) 1009.
- (9) J. P. Delplanque and R. H. Rangel, J. Mat. Sci., 32 (1997) 1519.
- (10) M. Pasandideh-Fard, Y. M. Qiao, S. Chandra and J. Mostaghimi, Phys. Fluids, 8, 3 (1996) 650.
- (11) M. Pasandideh-Fard, R. Bhola, S. Chandra and J. Mostaghimi, Int. J. Heat Mass Transfer, 41 (1998) 2929.
- (12) H. Hukunuma and A. Ohmori, Proc. 7th NTSC, (1994) 563.
- (13) H. Jones, J. Phys. D, Appl. Phys., 4 (1971) 1657.
- (14) G. Trapaga and J. Szekeley, Metall. Trans., 22B, (1991) 901.
- (15) G. Trapaga and J. Szekeley, Metall. Trans., 23B, (1992) 701.
- (16) 西岡映二・福本昌宏, 溶接学会論文集, 16, 4 (1998) 437.
- (17) 西岡映二・福本昌宏, 溶接学会論文集, 18, 2 (2000) 262.
- (18) L. A. Girifalco & V. G. Weizer, Phys. Rev., 114 (1959) 687.
- (19) 清水 淳・小林圭史・清島祥一・大村悦二, 精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2001) 244.
- (20) 清水 淳・大村悦二・江田 弘, トライボロジスト, 41 (1996) 1009.