



アモルファス金属の変形挙動と局所格子不安定性に関する分子動力学的研究

西村, 正臣

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2009-03-25

(Date of Publication)

2014-07-10

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4613

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004613>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

アモルファス金属の変形挙動と局所格子不安定性
に関する分子動力的研究

平成 21 年 1 月

神戸大学大学院自然科学研究科

西村 正臣

目次

第1章 緒論	1
1.1 アモルファス金属	1
1.1.1 ガラス形成能と局所構造	1
1.1.2 機械的特性と変形機構	2
1.1.3 分子動力学法による検討	3
1.2 局所格子不安定性解析	4
1.3 本論文の構成	5
第2章 解析手法	7
2.1 緒言	7
2.2 分子動力学法	7
2.2.1 原子埋め込み法ポテンシャル	8
2.2.2 速度スケーリング法	11
2.2.3 領域分割による高速化	12
2.3 局所構造の解析手法	13
2.3.1 動径分布関数	13
2.3.2 Voronoi 多面体解析	15
2.4 局所格子不安定性解析	17
2.4.1 弾性剛性係数による安定性評価	17
2.4.2 原子弾性剛性係数	18
2.5 結言	20
第3章 引張変形下の局所構造変化と局所格子不安定性	21
3.1 緒言	21
3.2 解析条件	22

3.2.1	アモルファス構造の作成	22
3.2.2	初期平衡状態の構造評価	22
3.2.3	引張条件	24
3.3	解析結果	24
3.3.1	応力 - ひずみ関係ならびに原子配置変化	24
3.3.2	局所構造変化	26
3.4	局所格子不安定性による検討	28
3.4.1	無負荷平衡状態における局所格子不安定性	29
3.4.2	変形下の局所格子不安定性	30
3.5	結言	35
第4章	引張条件の違いと系ならびに局所の格子不安定性	36
4.1	緒言	36
4.2	解析条件	37
4.2.1	応力制御方法	37
4.2.2	引張条件	37
4.3	解析結果および考察	38
4.3.1	Case(I) : ひずみ制御による引張 (横方向応力零)	38
4.3.2	Case(II) : 応力制御による引張 (横方向応力零)	44
4.3.3	Case(III) : ひずみ制御による引張 (横方向変位拘束)	46
4.4	結言	49
第5章	アモルファス金属とナノ多結晶体の不均一性に関する格子不安定性解析	52
5.1	緒言	52
5.2	静力学解析	53
5.2.1	解析条件	53
5.2.2	解析結果	54
5.3	分子動力学解析	56
5.3.1	解析条件	56

5.3.2	無負荷平衡状態における安定性	57
5.3.3	応力 - ひずみ関係	58
5.3.4	降伏時の局所の安定性	60
5.3.5	降伏応力と系の安定性	61
5.4	結言	63
第6章	Ni 単元系アモルファスでの不安定原子の役割	65
6.1	緒言	65
6.2	解析条件	66
6.3	単軸引張の解析結果	66
6.3.1	応力 - ひずみ関係と不安定原子の割合変化	66
6.3.2	不安定原子に生じる応力とその役割	67
6.3.3	不安定原子と変形の可逆性	69
6.4	単軸圧縮の解析結果	73
6.4.1	応力 - ひずみ関係と不安定原子の割合変化	73
6.4.2	不安定原子に生じる応力とその役割	73
6.5	結言	76
第7章	Ni と Al の不安定原子の違い	77
7.1	緒言	77
7.2	解析条件	78
7.3	無負荷平衡状態における違い	78
7.4	引張および圧縮変形下における違い	84
7.4.1	応力 - ひずみ関係	84
7.4.2	安定・不安定原子に生じる応力	84
7.4.3	不安定原子の割合変化	85
7.5	結言	89
第8章	結論	91

参考文献	95
関連学術論文・学術講演	106
謝 辞	112

第1章

緒論

1.1 アモルファス金属

アモルファス金属は、優れた耐食性、磁性、耐摩耗性など結晶金属とは異なる特性を持ち、磁気ヘッドや耐食めっき材料などに使用されてきた⁽¹⁾。ただし、これまでの製法では液体状態から 10^5K/s 以上の非常に高速な冷却によりアモルファス構造を得ていたため、バルク形状を得ることは難しく、 $100\mu\text{m}$ 以下の薄膜に限られていた⁽²⁾。そのため、高強度、高弾性限などの優れた機械的特性は知られていたものの、磁気性や耐食性などの機能特性を重視した応用、実用化に限られていた。1990年代頃から、これまでのアモルファス金属よりもはるかに低い冷却速度でガラス化する新たな合金組成が発見され、バルク形状の作成が可能となった⁽³⁾。例えば、Pd-Cu-Ni-P系合金では冷却速度 10^{-1}K/s でもガラス化し、寸法は 100mm 近くにも達する⁽⁴⁾。このように、ガラス形成能が高いアモルファス合金は、従来のアモルファス金属と区別して「バルク金属ガラス」と呼ばれている⁽⁵⁾。バルク金属ガラスの発見によって、工業的な応用の可能性が飛躍的に拡大し、構造材料としての応用も期待されている。

1.1.1 ガラス形成能と局所構造

井上らは、実験によって見出されてきた多くのバルク金属ガラスの生成条件を詳細に検討し、(1)3成分以上の合金系であること、(2)主構成元素間に12%以上の原子寸法差があること、(3)主構成元素が互いに負の混合熱を有すること、の3つの条件を

満たす合金系でガラス形成能が高くなるという「井上の3経験則」を提唱した⁽⁶⁾。これまで、この経験則に従うことによって、多くの組成でバルク金属ガラスが開発されている^{(3), (6)}。金属ガラスに対して、X線や中性子回折による詳細な構造解析が多数行われ^{(7)~(14)}、井上の3経験則を満たす合金系においては、結晶相の局所構造と大きく異なる局所原子配列の存在が確認されている。さらに、構造解析を基にした逆モンテカルロ(RMC)法や分子動力学法により作成した原子モデルの検討^{(15)~(20)}によって、13原子20面体クラスターやプリズムクラスターなどの短距離秩序構造⁽²¹⁾がアモルファス化には重要であることが示されている。すなわち、これらアモルファス特有の構造から結晶化するためには広範囲的な原子再配列が必要であるが、結晶構造との違いが大きいほど再配列を起こし難く、過冷却液体の結晶への変態が抑制されるために、ガラス形成能が大きくなるものと理解されている。また、数原子の短距離秩序構造とともに、それらをいくつか繋げ合わせたような中距離秩序の存在も指摘されている^{(20), (22)}。

1.1.2 機械的特性と変形機構

バルク金属ガラスの機械的特性については、ヤング率の1/50程度の高強度を持ち、同じレベルの引張強度で結晶合金と比べると約1/3の低ヤング率、約2%の高弾性限界、そして30~50MPa \sqrt{m} の破壊靱性などの共通特性が報告されている^{(6), (23)~(25)}。このように、バルク金属ガラスは優れた強度特性を有しているものの、構造材料としての実用化にはいくつかの問題が指摘されており、特に、常温の引張変形に対してほとんど塑性変形を示さない脆性的破壊挙動^{(26)~(28)}は、製品化における安全性の面で大きく問題視されている。これについては、ガラス内部にナノ微細結晶粒を分散させることによる改善⁽²⁹⁾などが示されているものの、脆性破壊のメカニズムは明らかではない。そもそも、アモルファス金属の変形メカニズムは、従来結晶金属材料に適用されてきた結晶塑性論や転位論の概念が通用しないために、未だ明らかになっていない部分が多い。従来から提案されている塑性変形メカニズムとしては、原子が隣接する空孔に飛び込むことで塑性流動が発生するという自由体積モデル⁽³⁰⁾などがあり、自由体積(free volume)に着目した研究^{(31)~(38)}も多くなされている。他にも、破壊断面やせん

断帯の詳細な観察⁽³⁹⁾，温度による塑性変形能の変化⁽⁴⁰⁾，変形に伴う局所原子配列の変化⁽⁴¹⁾など多くの実験的アプローチによって変形メカニズムが検討されている．しかしながら，3次元の詳細な原子構造や変形中の局所構造の変化などの動的な現象を実験的手法により追跡することは依然として困難であるため，原子構造を直接検討できる原子シミュレーションに対する期待は大きい．

1.1.3 分子動力学法による検討

原子レベルの変形・破壊機構を動的・連続的に観察する有力な手法として，分子動力学法がある．近年の計算機能力の向上にともない，分子動力学シミュレーションが直接扱える系の空間スケールは μm に達し，ナノ～サブミクロン領域の変形・破壊現象を観察する有用な手法として認知されている．分子動力学法によりアモルファス金属の変形挙動を検討した例として，Fe系の引張変形挙動の検討^{(42),(43)}，き裂進展挙動および結晶化の検討^{(44)~(46)}，Ni-Zr系の引張破壊挙動および表面の検討^{(47),(48)}，Cu-Zr系のせん断変形挙動の検討^{(49)~(51)}，などがある．ただし，分子動力学法によって得られた諸物性値から，変形の開始を決定づけるような臨界ひずみや臨界応力といったしきい値を求めたとしても，それらの値は原子間ポテンシャルを用いた「仮想材料」のシミュレーション結果であるために，ポテンシャルが変われば再びしきい値を求めなおす必要に迫られる．原子間相互作用を仮定せずに，量子力学に基づき逐次電子状態を計算する第一原理分子動力学の使用も考えられるが，膨大な計算量を必要とするために取り扱える原子数に限界があり，アモルファス金属のような不均一な系では構造特性の検討^{(52)~(55)}といったものに限定され，変形メカニズムの検討には適さない．そこで，本研究では，臨界応力やエネルギーのしきい値ではなく，エネルギーの2次微分に対応する原子弾性剛性係数の正值性で議論する局所格子不安定性解析を用いる．原子弾性剛性係数の値もポテンシャルに依存するものであるが，「正か負か」という明確な力学基準に基づいているために，たとえ異なるポテンシャルを用いた解析であっても，同一の視点での議論を可能とし，普遍的なメカニズムの抽出が期待できる．

1.2 局所格子不安定性解析

理想均一結晶（連続体）の不安定条件を解析的に求める方法として、格子不安定性解析⁽⁵⁶⁾がある。格子不安定は、外力下で変形している結晶格子が釣り合いを失い、外力の増加を必要とせずに変形が不安定に進行する現象を指している。すなわち、微小摂動に対して、結晶のエネルギーの1次微分が0という釣り合いを満たすだけでなく、2次微分が正でなければ安定な釣り合いでない、というものである。1970年代には、結晶の変形をブラベー格子で代表させて系のエネルギーの支配変数を限定し、系のエネルギーの2次導関数（ヘッシアン）を直接求めることにより、理想均一結晶変形における格子不安定性解析が活発に行われた^{(57)~(59)}。1990年代にはいると、Wang, Yipら^{(60), (61)}は、原子の熱振動などの結晶内部の不均一性を考慮することができなかった従来の理想均一結晶の格子不安定性解析を拡張し、系の弾性係数と応力によって表される弾性剛性係数⁽⁶²⁾（非線形弾性領域における応力 - ひずみ勾配）によって結晶の安定性を評価することを提案した。2001年に屋代ら⁽⁶³⁾は、Wangらの考えを局所評価に拡張し、個々の原子のエネルギー寄与より定義した原子応力、原子弾性係数から原子弾性剛性係数を求め、その正值性で各原子の安定性を評価する局所格子不安定性解析を提案した。これは、各原子位置において局所アフィン変形を仮定し、ひずみ摂動に対する局所の変形抵抗を第一近似的に評価しているものとみなすことができる。

局所不安定の開始については、厳密に系の全自由度に対するヘッシアンを求めて評価する方法^{(64)~(66)}、フォノンのソフト化条件に基づき不安定性を評価する方法^{(67), (68)}なども試みられている。前者は、原理的にはどのような系にも適用可能であるが、実際には原子数の増加に伴いヘッシアンが膨大となるため、現時点では比較的小規模な系に限られる。後者は格子力学に基づいているため、複雑な不均一構造をもつ系には適用できない。一方、局所格子不安定性解析は、ポテンシャル関数を用いた原子シミュレーションであれば、どのような系であっても局所安定性を容易に評価でき、単結晶細線表面からの転位発生^{(63), (69)}、横方向変形拘束下でのへき界き裂の進展^{(70), (71)}、ナノインデンテーション下で生じる転位バースト^{(72), (73)}などとの対応が報告されてい

る。ただし，これまでの局所格子不安定性解析の適用は，主として表面以外は欠陥のない結晶構造に対するものであり，アモルファス金属のような不均一な構造での検討はなされていない。

1.3 本論文の構成

本論文は，アモルファス金属の変形メカニズムを原子レベルから明らかにするために，分子動力学法を用いた種々の変形シミュレーションを行い，局所格子不安定性解析を用いることによって，新たな知見を得ようとするものである。また，結晶構造のみに適用されていた局所格子不安定性解析のアモルファス金属のような結晶格子を持たない不均一構造への適用性について模索するという側面も併せ持つ。本論文の各章の構成は以下のとおりである。

第2章では，解析手法について述べる。まず分子動力学法の基礎方程式を簡単に述べた後，原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルについて詳細を示す。また，分子動力学計算における温度制御方法と，領域分割による高速化手法についても説明する。続いて，アモルファス金属の原子構造を解析するために用いた，動径分布関数と Voronoi 多面体解析について述べる。さらに，局所格子不安定性解析について，弾性剛性係数による安定性解析を概説した後に，原子弾性剛性係数 B_{ij}^{α} の具体的な算出方法について述べる。

第3章では，これまで結晶体に適用が限られていた局所格子不安定性解析をアモルファス金属に適用する第一歩として，Ni, Al の二元系アモルファスについて，溶融 - 急冷シミュレーションによって作成した後，引張シミュレーションを行う。変形時の局所クラスターの構造変化を調べるとともに，局所不安定との関係について詳細に検討する。

第4章では，外部境界条件の違いによる変形挙動変化，ならびに系および局所の安定性（行列式の値）の変化を明らかにするために，ひずみ制御，応力制御それぞれによる引張シミュレーションを行う。また，引張軸に対して垂直方向の境界条件，なら

びに，引張速度の影響についても検討する．

第5章では，アモルファス金属の内部不均一性に関して，定量的な知見を得るために，立方体周期セルを細分化し結晶粒界の割合ならびに結晶寸法を変えたナノ多結晶と，アモルファス金属について種々の静力学・分子動力学解析を行い，系の弾性剛性係数の行列式の値 ($\det B_{ij}$) や $\det B_{ij}^{\alpha}$ の平均，分散などの視点から議論する．

第6章では，アモルファス金属における $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の「不安定原子」の力学状態ならびに変形時の役割を明らかにするために，Ni 単元系モデルアモルファスの単軸引張，引張 - 除荷 - 再引張，単軸圧縮の分子動力学シミュレーションを行い，不安定原子の割合変化，安定・不安定原子に生じる応力の違いなどを議論する．

第7章では，Al 単元系アモルファスについて第6章と同様の検討し，Ni と Al における不安定原子の役割の違いを明らかにする．ここで，両元素は，Ni が球状の価電子分布を持つのに対して，Al は電子分布に方向性を持ち共有結合（ボンド）的な性質を有しているという違いがある．

第8章では，本論文で得られた結果を総括する．

第2章

解析手法

2.1 緒言

本章では，本研究で用いる解析手法について述べる．分子動力学法の基礎理論や応用については多くの書に述べられているので，まず分子動力学法の基礎方程式を簡単に述べた後，原子間相互作用の評価に用いた原子埋め込み法ポテンシャルについて詳細を示す．また，分子動力学計算における温度制御方法と，領域分割による高速化手法についても説明する．続いて，アモルファス金属の原子構造を解析するために用いた，動径分布関数と Voronoi 多面体解析について述べる．さらに，局所格子不安定性解析について，弾性剛性係数による安定性解析を概説した後に，原子弾性剛性係数の具体的な算出方法について述べる．

2.2 分子動力学法

分子動力学法 (Molecular Dynamics Method ; MD 法)^{(74),(75)} は，系を構成する個々の原子についてニュートンの運動方程式

$$m^{\alpha} \frac{d^2 \mathbf{r}^{\alpha}}{dt^2} = \mathbf{F}^{\alpha} \quad (2.1)$$

を作成し，これを数値積分することによって全原子の運動を追跡する手法である．ここで t は時間， \mathbf{r}^{α} ， m^{α} はそれぞれ原子 α の位置ベクトル及び質量である．原子 α に

作用する力 F^α は系全体のポテンシャルエネルギー E_{tot} の空間座標についての勾配ベクトルから次式のように求められる．

$$\mathbf{F}^\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2.2)$$

式 (2.1) の数値積分には，Verlet の方法が簡便で高精度が得られるため MD 法ではよく用いられる．時刻 $t \pm \Delta t$ での原子 α の座標 $\mathbf{r}^\alpha(t \pm \Delta t)$ を Taylor 展開すると

$$\mathbf{r}^\alpha(t \pm \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) \pm \Delta t \frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}^\alpha}{dt^2} \pm \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}^\alpha}{dt^3} + O((\Delta t)^4) \quad (2.3)$$

となる．両式の和をとり式 (2.1) を代入すると

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha(t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^4) \quad (2.4)$$

を得る．これより，時刻 $t - \Delta t$ と t における全原子の位置を既知として，時刻 $t + \Delta t$ における任意の原子 α の位置を求めることができる．

2.2.1 原子埋め込み法ポテンシャル

式 (2.2) で示したように，原子 α に作用する力 F^α は系のエネルギー E_{tot} をポテンシャルとして決定される．したがって，系のポテンシャルエネルギー E_{tot} をいかに精度よく評価するかが重要となる．量子力学に基づき，電子や原子核のハミルトニアンから系のポテンシャルエネルギーを精密に求めて原子の運動を追跡する第一原理分子動力学法^{(76), (77)}も試みられているが，計算量が極めて膨大になるため，ごく少数の原子しか扱うことができず，変形・破壊のような多数の原子の動的挙動への直接的な適用は困難である．そこで，原子間相互作用を簡略評価する原子間ポテンシャルが通常用いられる．

原子埋め込み法 (Embedded Atom Method ; EAM)^{(78), (79)} は，Daw , Baskes らによって提案された原子間ポテンシャルであり，金属中の多体効果を良好に再現することから広く用いられている．EAM では密度汎関数理論に基づき，まず金属材料における系のポテンシャルエネルギー E_{tot} は原子を価電子雲中に埋め込むエネルギーと原子間の 2 体間相互作用の和で与えられるとする．さらに，埋め込みエネルギーは埋め込む位

置の電子密度にのみ依存すると仮定することによって，系全体のエネルギーは次式のように表わされる．

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha}^N F(\rho^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \phi(r^{\alpha\beta}) \quad (2.5)$$

ここで， ρ^{α} は原子 α の位置における電子密度， $F(\rho^{\alpha})$ は電子密度 ρ^{α} の位置に原子を埋め込むエネルギー， $\phi(r^{\alpha\beta})$ は距離 $r^{\alpha\beta}$ 離れた原子 α と β のクーロン相互作用である．また， ρ^{α} は周囲の原子 β からの寄与 $\bar{\rho}(r^{\alpha\beta})$ の重ね合わせで与えられると仮定し

$$\rho^{\alpha} = \sum_{\beta(\neq\alpha)}^{\text{neighbor}} \bar{\rho}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.6)$$

で評価する．

2種類以上の原子を含む系では，系のエネルギーは次式で表される．

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha}^N F_{t_{\alpha}}(\rho^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \phi_{t_{\alpha}t_{\beta}}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.7)$$

$$\rho^{\alpha} = \sum_{\beta(\neq\alpha)}^{\text{neighbor}} \bar{\rho}_{t_{\beta}}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.8)$$

ここで $F_{t_{\alpha}}(\rho^{\alpha})$ は原子種 t_{α} の埋め込みエネルギー関数， $\phi_{t_{\alpha}t_{\beta}}(r^{\alpha\beta})$ は原子種 t_{α} と t_{β} 間の2体間相互作用， $\bar{\rho}_{t_{\beta}}(r^{\alpha\beta})$ は原子種 t_{β} の電子密度関数である． $F_{t_{\alpha}}(\rho^{\alpha})$ は，埋め込む原子の種類 t_{α} にのみ依存し， ρ^{α} 電子密度 $\bar{\rho}_{t_{\beta}}(r^{\alpha\beta})$ の寄与をもたらす原子種 t_{β} には依存しない．したがって，単元系でも合金系でも関数 $F_{t_{\alpha}}(\rho^{\alpha})$ を用いて，埋め込みエネルギーを計算することが出来る．

Ni と Al の2原子系への適用を考える場合， $F_{\text{Ni}}(\rho)$ ， $F_{\text{Al}}(\rho)$ ， $\bar{\rho}_{\text{Ni}}(r)$ ， $\bar{\rho}_{\text{Al}}(r)$ ， $\phi_{\text{NiNi}}(r)$ ， $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ ， $\phi_{\text{NiAl}}(r)$ の関数形が必要となるが，

$$\tilde{\phi}_{\text{NiNi}}(r) = \phi_{\text{NiNi}}(r) - 2g_{\text{Ni}}\bar{\rho}_{\text{Ni}}(r) \quad (2.9)$$

$$\tilde{F}_{\text{Ni}}(\rho) = F_{\text{Ni}}(\rho) + g_{\text{Ni}}\rho_{\text{Ni}} \quad (2.10)$$

なるパラメーター g_{Ni} (または g_{Al}) を導入して関数形の変換を行っても，式(2.5)で Ni，Al それぞれ純金属系におけるエネルギーは変わらない．さらに

$$\tilde{\rho}_{\text{Al}}(r) = S_{\text{Al}}\bar{\rho}_{\text{Al}}(r) \quad (2.11)$$

$$\tilde{F}_{\text{Al}}(\rho) = F_{\text{Al}}(\rho/S_{\text{Al}}) \quad (2.12)$$

のように Al の価電子密度をスケールリングするパラメーター S_{Al} を導入して Ni 単原子系の電子密度の範囲に合わせる変換を施しても不変である。したがって, Ni, Al それぞれ単原子系で $F_{\text{Ni}}(\rho)$, $F_{\text{Al}}(\rho)$, $\bar{\rho}_{\text{Ni}}(r)$, $\bar{\rho}_{\text{Al}}(r)$, $\phi_{\text{NiNi}}(r)$, $\phi_{\text{AlAl}}(r)$ を決定した後に, Ni-Al 合金系のエネルギーに対し $\phi_{\text{NiAl}}(r)$, g_{Ni} , g_{Al} , S_{Al} を最適化することにより, Ni, Al それぞれ純金属系ならびに Ni-Al 合金系のエネルギーを正確に表すポテンシャル関数が決定できる。

Voter ら^{(80),(81)} は Ni, Al, Ni₃Al それぞれ単結晶に対して昇華エネルギー, 空孔形成エネルギー, 弾性定数, 格子定数等へのフィッティングを行い, $\bar{\rho}(r)$, $\phi(r)$ について以下の関数形を提案している。

$$\bar{\rho}(r) = S r^6 (e^{-\beta r} + 2^9 e^{-2\beta r}) \quad (2.13)$$

$$\phi(r) = D \{1 - \exp[-\alpha(r - R)]\}^2 - D - 2g\bar{\rho}(r) \quad (2.14)$$

式中のパラメーターの値は表 2.1, 2.2 に, 関数形を図 2.1 に示す。

$F_{\text{Ni}}(\rho)$, $F_{\text{Al}}(\rho)$ については, 原論文中でその具体的な関数形は示されていないが, Foiles⁽⁸²⁾ が提案している Rose らの純金属系の凝集エネルギー関数⁽⁸³⁾ を用いる方法で数値的に求めることが出来る。本研究では, この方法により埋め込みエネルギー関数を

Table 2.1 Potential parameters for $\bar{\rho}(r)$.

	$\beta (\text{\AA}^{-1})$	S
Ni	3.6408	1.0000
Al	3.3232	0.6172

Table 2.2 Potential parameters for $\phi(r)$.

	D (eV)	$\alpha (\text{\AA}^{-1})$	R (\AA)	g (eV \AA^3)
Ni-Ni	1.5335	1.7728	2.2053	6.5145
Al-Al	3.7760	1.4859	2.1176	-0.2205
Ni-Al	3.0322	1.6277	2.0896	0

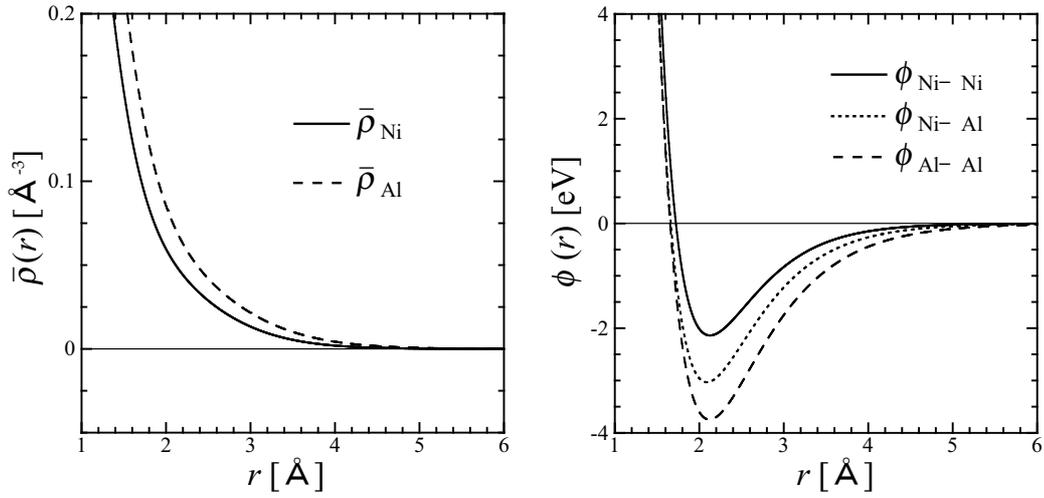


Fig.2.1 The functions of $\bar{\rho}(r)$ and $\phi(r)$ with scaling parameters in equations (2.9) and (2.11).

3 次のスプライン関数によりフィッティングした．フィッティング範囲は $0.0 \leq \rho \leq 1.0$ で，スプラインノードの間隔は $\Delta\rho = 0.01$ とした．

2.2.2 速度スケーリング法

分子動力学法における温度制御には，もっとも簡単で直接的な方法として速度スケーリング法^{(74),(75)}がよく用いられる．熱統計力学より系の運動エネルギー K は次のように系の温度と関連づけられる．

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.15)$$

ここで， m^{α} は原子 α の質量， \mathbf{v}^{α} は原子 α の速度， N は系の全原子数， k_B はボルツマン定数， T は系の温度である．式 (2.15) より，系の温度 T は原子速度を用いて，次のように求められる．

$$T = \frac{\sum m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha}}{3Nk_B} \quad (2.16)$$

設定温度が T_C ，式 (2.16) より求めたある時刻の温度が T のとき，速度スケーリング法では，各原子の速度 \mathbf{v}^{α} を $\sqrt{T_C/T}$ 倍し設定温度 T_C に近づける．ベルレ法では，

$$\Delta \mathbf{r}^{\alpha}(t + \Delta t) = \mathbf{r}^{\alpha}(t + \Delta t) - \mathbf{r}^{\alpha}(t) = \mathbf{r}^{\alpha}(t) - \mathbf{r}^{\alpha}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^{\alpha}(t)}{m} \quad (2.17)$$

を $\sqrt{T_C/T}\Delta r^a(t + \Delta t)$ で置き換えることに相当する．平衡状態では，能勢の方法⁽⁷⁴⁾など外部との熱のやりとりをする変数を考慮した拡張系の分子動力学法によって得られるカノニカルアンサンブルに一致することが示されている．

2.2.3 領域分割による高速化

式(2.5)からわかるように， N 個の原子からなる系では， E_{tot} の評価に $N \times (N - 1)$ 回の原子対の計算が必要となる．一方，実際の結晶中では近接原子による遮蔽 (screening) 効果により第二近接距離程度より離れた原子はほとんど作用を及ぼさないことが知られている．このため，分子動力学計算では相互作用打ち切り (カットオフ) 半径 r_c を導入し (図 2.2)，その半径内の原子からの寄与のみを考慮する．しかしながら，相互作用する原子対の検索に $N \times (N - 1)$ 回の試行を要するため，系が大きくなるにつれ計算負荷が飛躍的に増加する．これを避けるために r_c よりひとまわり大きい半径 r_{fc} (図 2.2) 内の原子をメモリーに記憶し， r_{fc} 内での原子対の探索とすることによりオーダー N の計算に近づける方法 (粒子登録法⁽⁷⁵⁾) がこれまでよく用いられてきた．しかしながら，粒子登録法では r_{fc} 半径より外の原子が r_c 内に達すると力の評価が適切でなくなるので，一定のステップ毎に登録粒子の更新 ($N \times (N - 1)$ 回の探査) を行わなければならない．このため，系がある程度の規模以上に大きくなると，粒子登録による高速化は登録更新の負荷により打ち消される．

領域分割法では，まず図 2.3 に模式的に示すようにシミュレートする系をカットオフ距離程度の格子状に分割する．ある原子に作用する力を評価する際には，その原子が属する領域 (図 2.3 の着色部) と隣接領域内 (図 2.3 の斜線部) の原子からカットオフ距離内の原子を探索する．原子が属する領域は，位置座標を領域ブロックの辺長 b_x, b_y で除した際の整数により判断できるので，領域分割そのものの計算負荷は小さい．領域分割法は，粒子登録法において登録更新の負荷が大きくなるような大規模な系の高速化に適している．

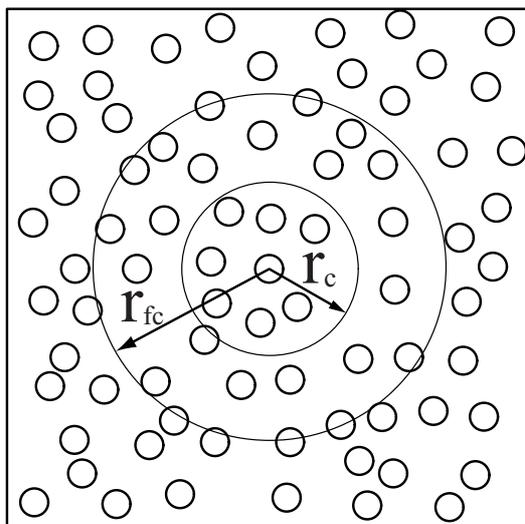


Fig.2.2 Schematic of bookkeeping method.

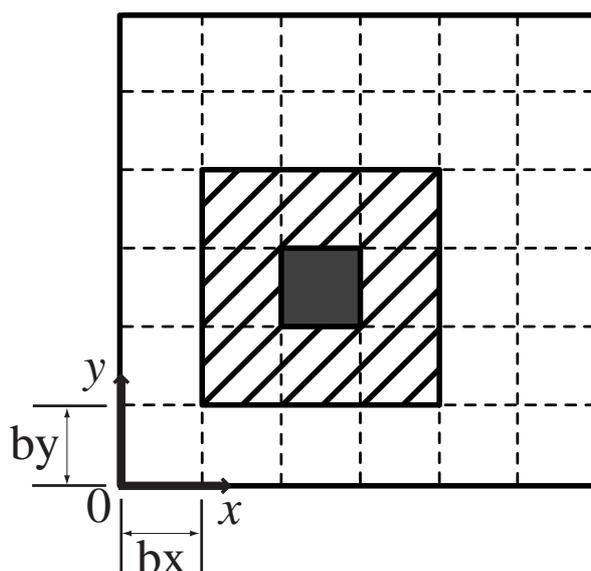


Fig.2.3 Schematic of domain decomposition.

2.3 局所構造の解析手法

2.3.1 動径分布関数

結晶のように規則的な格子配置を取らず、均質で一様とみなせる液体やアモルファスのような構造では、どの点をとってみても、原子の平均密度は同じである。つまり、

1 体の分布関数は場所によらず数密度 $N/V (\equiv \rho)$ に等しい一定値をとる⁽⁷⁵⁾ .

液体やアモルファス中の原子配置の特徴は、2 体相関関数 $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ や動径分布関数 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に現れる . $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は 2 個の粒子を体積要素 $d\mathbf{r}$ と $d\mathbf{r}'$ 内に見出す確率が $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ に比例するように定義される . これに対し動径分布関数は 1 個の粒子が \mathbf{r} に存在するとき、位置 \mathbf{r}' の体積要素 $d\mathbf{r}' = (dx', dy', dz')$ 内に存在する平均粒子数が $\rho g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に等しくなるような関数 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ と定義される . $d\mathbf{r}'$ 内の平均粒子数 $\rho d\mathbf{r}'$ は体積要素 $d\mathbf{r}$ の大きさが同じであれば、 \mathbf{r}' をどこにとっても変わらない . ところが、位置 \mathbf{r} に他の粒子が存在したとき、その影響が \mathbf{r}' に存在する粒子にどう現れるかを表わすのが $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ である . $n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ を体積 V について \mathbf{r}' と \mathbf{r}'' で積分した値が

$$\int \int n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')d\mathbf{r}'d\mathbf{r}'' = \frac{N!}{(N-2)!} \quad (2.18)$$

となるように規格化すると、 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ との間には N/V を一定に保って $N \rightarrow \infty$ としたとき

$$\int \int n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \rho^2 g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.19)$$

の関係があることが示される⁽⁸⁴⁾ . 均質等方で一様とみなせる場合、相対ベクトル $\mathbf{r}' - \mathbf{r}''$ をどのように平行移動したり回転させても $n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ は変わらないから $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \equiv r$ のみの関数となる、つまり

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(r) \quad (2.20)$$

が成立する . また

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0 \quad (2.21)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (2.22)$$

の関係がある . (2.21) 式はすでに粒子が存在する位置に他の粒子が入り込めなくなること、(2.22) 式は 2 粒子が遠く離れると、互いに存在する影響がなくなってしまうことを示している .

分子動力学法で得られた原子の座標データから動径分布関数を求めるには、原子 α を中心とした半径 $r - \Delta r/2$ と $r + \Delta r/2$ の 2 球面で挟まれた球殻中の原子数 $n^\alpha(r)$ の平均を

$$n(r) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N n^\alpha(r) \quad (2.23)$$

によって求めることで、

$$g(r) = \frac{n(r)\Delta r}{4\pi r^2\rho} \quad (2.24)$$

により、 $g(r)$ を求めることができる。

2.3.2 Voronoi 多面体解析

他の原子よりも原子 α に近い点からなる領域を原子 α の Voronoi 領域という。この領域は凸多面体を形成するので、これを Voronoi 多面体という。すべての原子は各自の Voronoi 多面体を持ち、空間は原子の個数だけの Voronoi 多面体に分割される。作図で求めるには、原子 α とその周囲に存在する任意の原子とを直線で結び、その 2 等分面を作ると、 α に近い側の領域が原子 α の Voronoi 多面体を与える。多元系においては、原子半径の違いを考慮して、2 等分面ではなく重み付けをした面によって Voronoi 多面体を評価する試み⁽⁸⁵⁾もあるが、本研究で用いる Ni と Al 原子の半径差は 10% 程度であり、重み付けした結果との差はわずかであるので、本研究では 2 元系の解析においても 2 等分面で評価している。

Voronoi 多面体を調べることにより隣接原子群との局所的な空間的配置を知ることができる。配置の特徴は Voronoi 多面体の体積、面の数、面を構成する多角形の種類とその数などによって表される。そこで n_α ($\alpha = 3, 4, 5, \dots$) を α 角形の個数とし、指標 (n_3, n_4, n_5, \dots) によって表す。面の総数 $f = \sum_\alpha n_\alpha$ は Voronoi 多面体を形成する隣接原子数と一致する。これらを用いて、 $f(n_3, n_4, n_5, n_6)$ のように各原子位置における Voronoi 多面体を表す。図 2.4 に fcc, bcc, および、アモルファス金属に特有の局所構造とされる 13 原子 20 面体クラスターの原子構造とその Voronoi 多面体を示す。

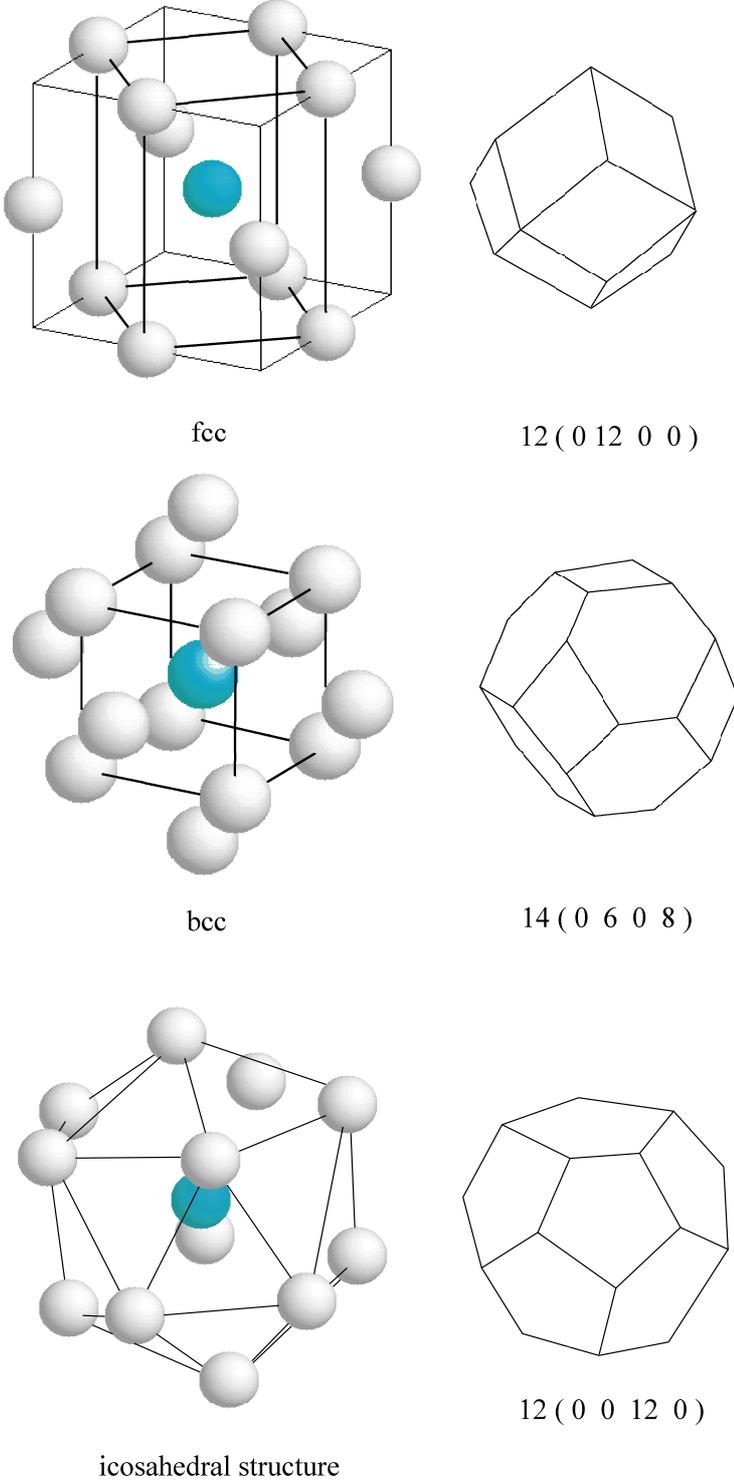


Fig.2.4 Typical Voronoi polyhedral structures in fcc, bcc and icosahedral structure.

2.4 局所格子不安定性解析

非線形弾性体の応力 - ひずみ係数である弾性剛性係数を用いて，完全結晶の弾性限界を評価する手法が Wang らにより提案された⁽⁶⁰⁾．これを局所評価に適用し，各原子位置における原子応力，原子弾性係数から原子弾性剛性係数を求め，その正值性で各原子の安定性を評価する手法が局所格子不安定性解析 (Local Lattice Instability Analysis; LLIA) である⁽⁶³⁾．本節では，弾性剛性係数の正值性に基づく安定性解析について概説し，EAM ポテンシャルにおける原子弾性剛性係数の算出法について述べる．

2.4.1 弾性剛性係数による安定性評価

応力 σ_{ij} および弾性係数 C_{ijkl} は，等温過程では

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right), \quad C_{ijkl} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right) \quad (2.25)$$

と定義される⁽⁶²⁾．ここで， F は Helmholtz の自由エネルギー (断熱過程では内部エネルギー U)， V は結晶の体積， η_{ij} は平衡状態 (無負荷とは限らない) からの仮想的な微小ひずみである．一方，無負荷平衡状態を基準とするひずみ ε_{ij} と応力 σ_{ij} の関係は，2つの平衡状態間の変形を考えて導出される次の弾性剛性係数によって表される⁽⁶²⁾．

$$\begin{aligned} B_{ijkl} &\equiv \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) \\ &= C_{ijkl} + (\sigma_{il} \delta_{jk} + \sigma_{jl} \delta_{ik} \\ &\quad + \sigma_{ik} \delta_{jl} + \sigma_{jk} \delta_{il} - 2\sigma_{ij} \delta_{kl}) / 2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

ここで， δ_{ij} はクロネッカーのデルタである．すなわち， B_{ijkl} は非線形弾性における応力-ひずみ関係の勾配を表す．Wang, Yip らは，ひずみの対称性を考慮したテンソル $B_{ijkl}^{\text{sym}} \equiv (B_{ijkl} + B_{lkji})/2$ の正值性によって結晶の安定性を評価することを提案している⁽⁶¹⁾． $\det B_{ijkl}^{\text{sym}} \geq 0$ であれば安定， $\det B_{ijkl}^{\text{sym}} < 0$ であれば不安定である．すなわち，変形抵抗の喪失点が不安定の物理的描像である． B_{ijkl}^{sym} は Voigt 対称性⁽⁶²⁾ を有するので，独立な成分は 21 であり，Cartesian 座標における自由指標の 6 つの組み合わせ $ij = 11, 22, 33, 23, 31, 12$ について， $i = 1 \sim 6$ と自由指標を割り当て直し，

$B_{ij}(i, j = 1 \sim 6)$ のように 6×6 行列として表すことができる (Voigt 表記) . B_{ij} を用いれば上述の不安定条件は $\det B_{ij} < 0$ と表される .

2.4.2 原子弾性剛性係数

局所の安定性を評価するための原子弾性剛性係数 B_{ijkl}^α の算出に必要な原子応力 σ_{ij}^α ならびに原子弾性係数 C_{ijkl}^α は, 各原子周りの微小ひずみに対するポテンシャルエネルギーの 1 次, 2 次変化量として導出される .

原子応力

簡単のため, 結晶の内部エネルギー U が系全体のポテンシャルエネルギー E_{tot} に等しいとする . このとき, 応力は平衡状態からの微小ひずみ η に対するポテンシャルエネルギーの単位体積当たりの変化として与えられる ⁽⁶²⁾ .

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij}} \quad (2.27)$$

ここで, V は平衡状態における系の体積であり, 下付添字のローマ文字はテンソルのデカルト座標成分を表す . (2.27) 式の微分を求めるため, 平衡状態からの仮想的な均一変形を考える . 結晶内の原子 α の位置ベクトルは仮想変形のヤコビ行列 J によって

$$\mathbf{r}^\alpha = J \bar{\mathbf{r}}^\alpha \quad (2.28)$$

と変化する . ここで, 「 $\bar{\quad}$ 」は仮想ひずみによる変形前の値を示す . これより, 原子 α と原子 β の間の距離 $r^{\alpha\beta}$ には

$$(r^{\alpha\beta})^2 = \bar{r}_i^{\alpha\beta} G_{ij} \bar{r}_j^{\alpha\beta} \quad (2.29)$$

なる関係が成立する . ただし, $G_{ij} = J_{ki} J_{kj}$ である . 仮想変形の Lagrange ひずみテンソル η_{ij} は

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} [G_{ij} - \delta_{ij}] \quad (2.30)$$

であり, その微小量

$$d\eta_{ij} = \frac{1}{2} dG_{ij} \quad (2.31)$$

と式 (2.29) の関係から次の関係が得られる .

$$\frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{\bar{r}_i^{\alpha\beta} \bar{r}_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (2.32)$$

これより EAM ポテンシャルにおける応力は次式で評価される

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial r^{\alpha\beta}} \right) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ [F'(\rho^{\alpha}) + F'(\rho^{\beta})] \bar{\rho}'(r^{\alpha\beta}) + \phi'(r^{\alpha\beta}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ F'(\rho^{\alpha}) \bar{\rho}'(r^{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \phi'(r^{\alpha\beta}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

ここで、各原子位置における原子応力を

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{V/N} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ F'(\rho^{\alpha}) \bar{\rho}'(r^{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \phi'(r^{\alpha\beta}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (2.34)$$

と定義すると、系の応力は

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N \sigma_{ij}^{\alpha} \quad (2.35)$$

となる .

原子弾性係数

弾性係数も応力と同様に $U \approx E_{\text{tot}}$ の場合には

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \quad (2.36)$$

であるので、平衡状態からの仮想均一変形を考えると EAM ポテンシャルにおける弾性係数は以下ようになる .

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{kl}} \frac{\partial}{\partial r^{\alpha\beta}} \left(\sum_{\alpha} \sum_{\gamma(\neq\alpha)}^N \left\{ F'(\rho^{\alpha}) \bar{\rho}'(r^{\alpha\gamma}) + \frac{1}{2} \phi'(r^{\alpha\gamma}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\gamma} r_j^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \right) \\ &= \frac{1}{V} \left[\sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N F'(\rho^{\alpha}) \left\{ \bar{\rho}''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\bar{\rho}'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right. \\ &\quad + \sum_{\alpha}^N F''(\rho^{\alpha}) \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \bar{\rho}'(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\gamma(\neq\alpha)}^N \bar{\rho}'(r^{\alpha\gamma}) \frac{r_k^{\alpha\gamma} r_l^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \right\} \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ \phi''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

応力と同様に，各原子位置における原子弾性係数を以下のように定義する．

$$\begin{aligned}
C_{ijkl}^{\alpha} = & \frac{1}{V/N} \left[\sum_{\beta(\neq\alpha)}^N F'(\rho^{\alpha}) \left\{ \bar{\rho}''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\bar{\rho}'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right. \\
& + F''(\rho^{\alpha}) \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \bar{\rho}'(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\gamma(\neq\alpha)}^N \bar{\rho}'(r^{\alpha\gamma}) \frac{r_k^{\alpha\gamma} r_l^{\alpha\gamma}}{r^{\alpha\gamma}} \right\} \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ \phi''(r^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right] \quad (2.38)
\end{aligned}$$

これより，系の弾性係数は

$$C_{ijkl} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} C_{ijkl}^{\alpha} \quad (2.39)$$

のように原子弾性係数の平均となる．

原子弾性剛性係数

以上で定義した原子応力，弾性係数から，原子弾性剛性係数は以下で評価できる．

$$\begin{aligned}
B_{ijkl}^{\alpha} = & C_{ijkl}^{\alpha} + (\sigma_{il}^{\alpha} \delta_{jk} + \sigma_{jl}^{\alpha} \delta_{ik} \\
& + \sigma_{ik}^{\alpha} \delta_{jl} + \sigma_{jk}^{\alpha} \delta_{il} - 2\sigma_{ij}^{\alpha} \delta_{kl})/2 \quad (2.40)
\end{aligned}$$

Wang らによる提案⁽⁶¹⁾に従い，Voigt 対称性をもたせた $B_{ijkl}^{\alpha \text{sym}} \equiv (B_{ijkl}^{\alpha} + B_{lkji}^{\alpha})/2$ を用いて安定性評価を行う．以降では $B_{ijkl}^{\alpha \text{sym}}$ を Voigt 表記した B_{ij}^{α} を原子弾性剛性係数として用いる．

2.5 結言

本章では，分子動力学法について概説し，解析に用いる原子埋め込み法ポテンシャル，速度スケール法，高速化手法について説明を加えた．さらに，原子構造の解析手法として，動径分布関数と Voronoi 多面体解析について示した．最後に，弾性剛性係数による安定性評価と原子弾性剛性係数による局所格子不安定性解析について説明し，EAM ポテンシャルにおける具体的な原子弾性剛性係数の算出法について述べた．

第3章

引張変形下の局所構造変化と 局所格子不安定性

3.1 緒言

アモルファス金属には 13 原子 20 面体やプリズムクラスターなど特有の短距離秩序構造が存在しており，それらの存在がガラス形成能と密接に関係していることが知られている．すなわち，これらアモルファス特有の構造から結晶化するためには広範囲的な原子再配列が必要であるが，結晶構造との違いが大きいほど再配列を起こし難く，過冷却液体の結晶への変態が抑制されるために，ガラス形成能が大きくなるものと理解されている．一方で，ガラス形成能が大きな合金系においては，塑性変形能が低下するといった報告もなされているために，これらの短距離秩序構造が，変形メカニズムといかに関係しているかは重要な検討課題といえる．

本章では，これまで結晶体に適用が限られていた局所格子不安定性解析をアモルファス金属に適用する第一歩として，Ni, Al の二元系アモルファスについて，溶融 - 急冷シミュレーションによって作成した後，引張シミュレーションを行う．第 2 章で述べた構造解析により，変形時の局所クラスターの構造変化を調べるとともに，局所不安定との関係について詳細に検討する．

3.2 解析条件

3.2.1 アモルファス構造の作成

大きさ $10.63\text{nm} \times 10.63\text{nm} \times 10.63\text{nm}$ (Ni_3Al 単結晶の $30 \times 30 \times 30$ 格子に相当) の立方体セル中に, Ni 原子および Al 原子を $3:1$ の割合で fcc 格子点上にランダムに配置した. 総原子数は $108,000$ 個である. まず, 全方向に周期境界条件を適用し, 3000K で 10000fs ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$) の分子動力学計算を行って溶融させた. その後, 300K まで冷却速度 $-2.0 \times 10^{13}\text{K/s}$ で急冷却し, 300K において 15000fs の緩和計算を行った. このとき, 各セル辺長は垂直応力が零になるように制御している. 温度は速度スケールリング法により制御した. 数値積分は Verlet 法を用いて行い, 積分の時間ステップは 1fs とした.

3.2.2 初期平衡状態の構造評価

図 3.1 に 3000K で溶融した状態における動径分布関数, および急冷・緩和シミュレーション後の平衡状態における動径分布関数を示す. 急冷・緩和後の動径分布関数には, アモルファス金属特有の第 2 ピークの分岐が現れている. また, この二つのサブピークの位置 r_2, r_3 は, 第 1 ピークの位置 r_1 に対して, $r_2/r_1 = 1.73$, $r_3/r_1 = 1.96$ となり, サブピークの大小関係と共に Fe 蒸着アモルファス膜の実験値⁽⁸⁶⁾ とほぼ一致する.

図 3.2 は溶融前の初期配置 (fcc), 溶融時, そして急冷・緩和後の平衡状態それぞれにおける代表的な Voronoi 多面体の種類の全体に占める割合である. 急冷・緩和後の構造では, 溶融液体時の分布と, fcc 単結晶の分布との中間的な分布を呈する. 特に, 結晶時に存在しない五角形面のみで構成される $(0, 0, 12, 0)$ など, アモルファス構造にみられる五角形面を多く持つ多面体の増加が確認できる.

以上の動径分布関数ならびに Voronoi 多面体解析により, 溶融 - 急冷シミュレーションにより得られた構造はアモルファス構造であると結論付けられる. なお, 応力制御によってシミュレーションセルはわずかに膨張し, 一辺 11nm 程度になっている.

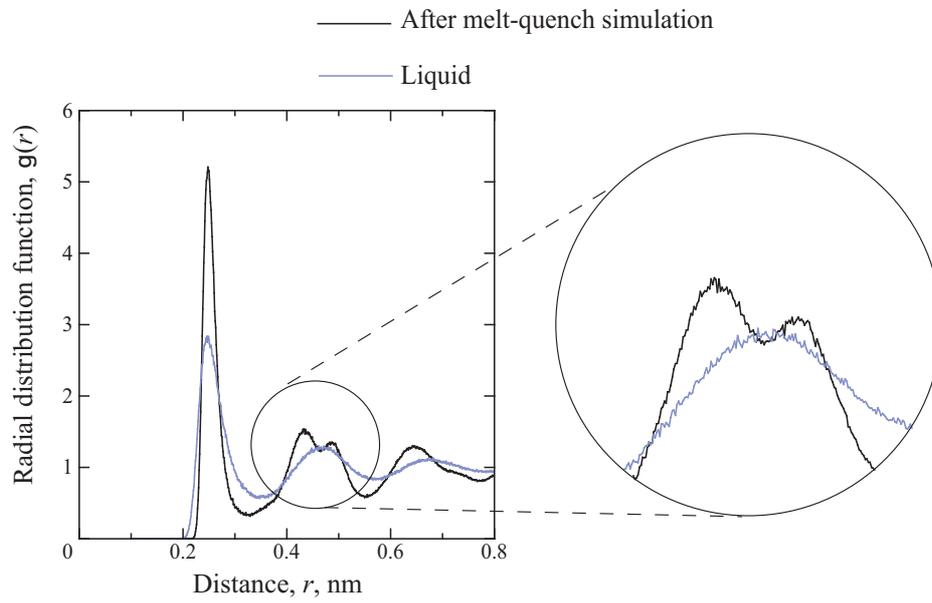


Fig.3.1 Radial distribution functions.

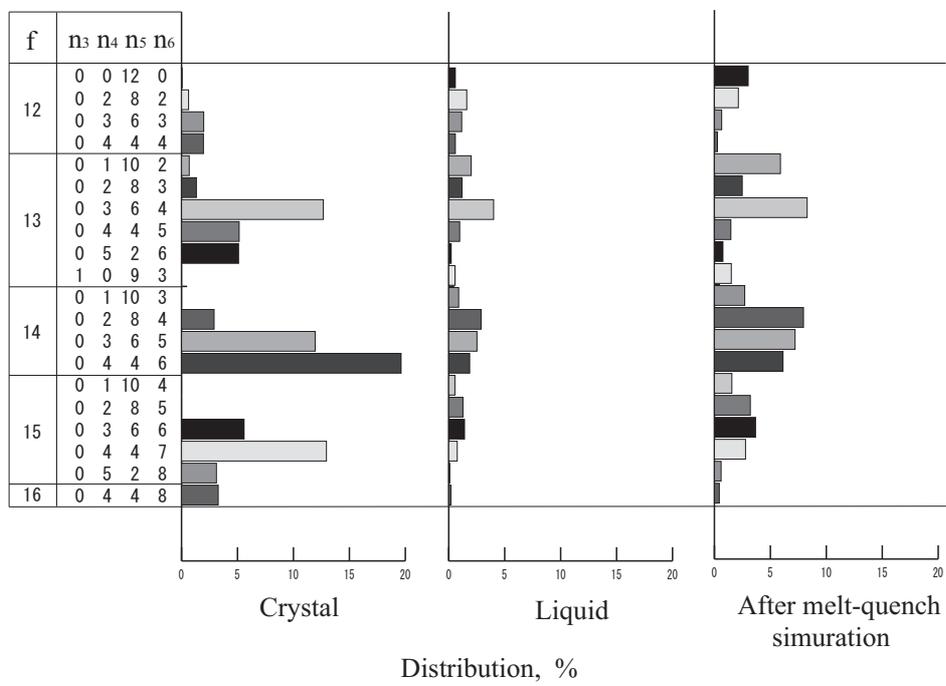


Fig.3.2 Distribution of typical Voronoi polyhedra.

3.2.3 引張条件

前節で得られたアモルファス構造を初期構造とし，全方向周期境界条件の下で z 軸方向に引張るシミュレーションを行った．引張はひずみ制御で行い，全原子間の z 方向距離を均等に拡げることでひずみを与えた．ひずみは毎ステップ増加させており，ひずみ速度に換算すると $1.0 \times 10^{10}/\text{s}$ となる．引張中は Poisson 収縮による x, y 軸の垂直応力が零になるようにセル辺長を制御した．温度は 300K とし，他の条件は 3.2.1 節と同じとした．

3.3 解析結果

3.3.1 応力 - ひずみ関係ならびに原子配置変化

引張シミュレーションにより得られた応力 - ひずみ関係を図 3.3 に示す．図には，溶解前の fcc 単結晶を 300K で 10000fs 緩和計算し，同じ条件で引張りを与えた結果も併せ

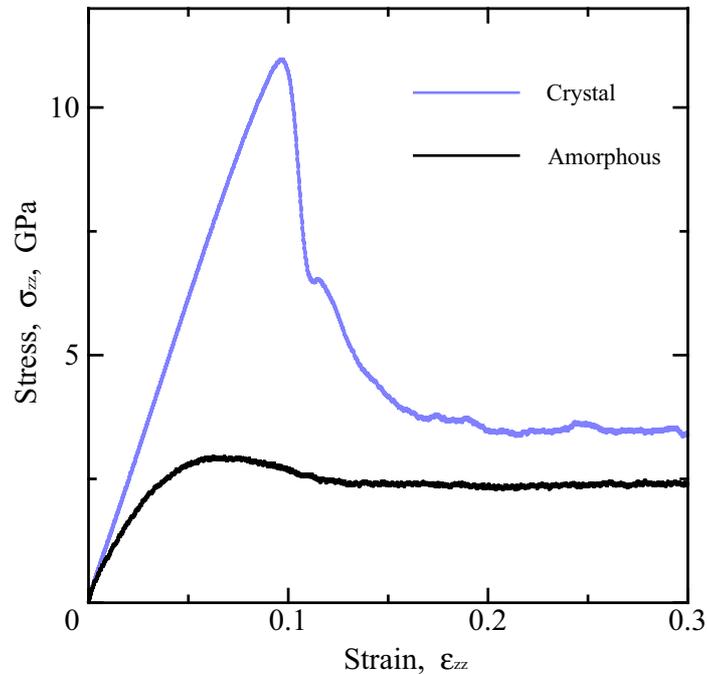


Fig.3.3 Relationships between stress and strain.

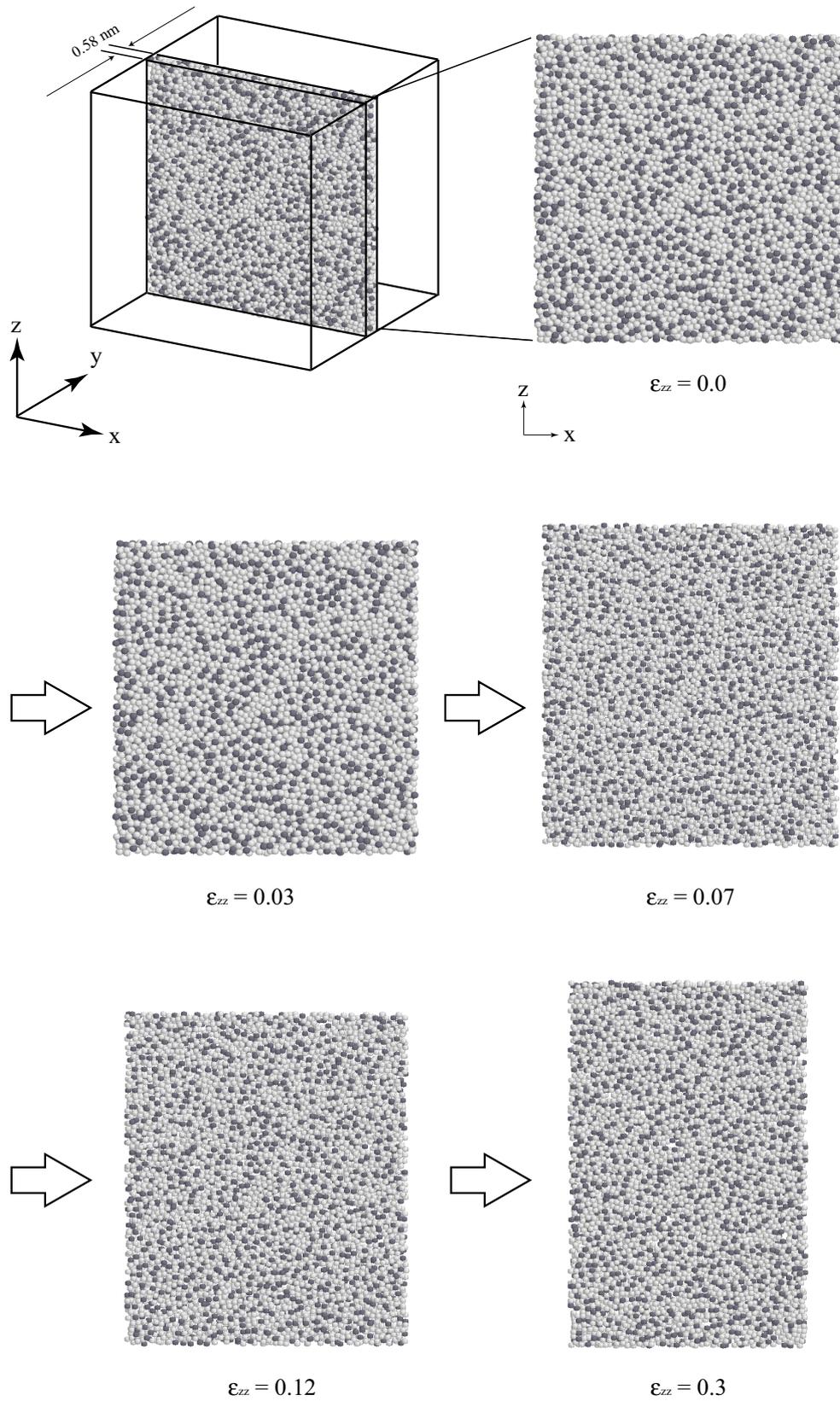


Fig.3.4 Snapshots of atoms under tension.

で示している．単結晶では線形に応力が上昇し，ひずみ 0.1 近傍でピーク応力 11.0GPa を示す．その後，多数の転位が発生し応力が急減した．一方，アモルファス金属は引張初期から非線形性が現れている．ひずみ 0.07 近傍でピーク応力 3.0GPa を示したのち，わずかに応力が低下し，その後は一定応力で変形が進行した．

図 3.4 に種々の引張ひずみ下におけるアモルファスの原子配置変化を示す．Ni 原子を薄く，Al 原子を濃く着色している．また，図中に模式的に示すように，セル中心の厚さ 0.58nm の薄板領域の原子のみ表示している．本シミュレーションでは全方向に周期境界を適用しているため，せん断帯のような系全体を横断する変形を生じることができないが，単結晶の場合はすべり面に沿った転位の発生が多数観察されたのに対して，アモルファスの場合は，顕著な原子配置の変化がなく変形が進行している．ピーク応力を示したひずみ 0.07 の前後でも顕著な変化は認められない．

3.3.2 局所構造変化

引張変形下における局所の原子構造変化を詳しく調べるために，各ひずみ状態における動径分布関数ならびに Voronoi 多面体を調べた．図 3.5 に動径分布関数の変化，図 3.6 に Voronoi 多面体分布率の変化を示す．動径分布関数は変形全体を通じてほとんど変化がみられない．Voronoi 多面体も，多面体の種類毎にわずかな増減があるが，顕著な変化は認められない．すなわち，アモルファス特有の短距離秩序を保ちつつ変形が進行している．

次に，各原子の移動量により局所変形を評価することを試みた．ひずみ制御および横方向の応力制御による原子移動を除き，局所変形による移動のみを抽出するために，セル辺長で無次元化して原子移動量を評価した．図 3.4 で示した薄板領域中において $\varepsilon_{zz} = 0.0$ の初期状態から $\varepsilon_{zz} = 0.18$ まで， $\Delta\varepsilon_{zz} = 0.02$ 間の各原子の移動量とその方向をベクトルとして図 3.7 に示す．応力ピーク前の $\varepsilon_{zz} < 0.04$ では大きく移動した原子はない．一方，ピーク前の $\varepsilon_{zz} = 0.04 \sim 0.06$ で一部集団的に移動した領域が現れる． $\varepsilon_{zz} = 0.06 \sim 0.08$ の図 (d) 以降は，応力のピーク点以降の変形となるが，大きな原子移動があちこちで見られるようになる．これらの局所的な原子移動は，渦状の軌跡を描いており，クラスターの回転等を生じていることが示唆される．

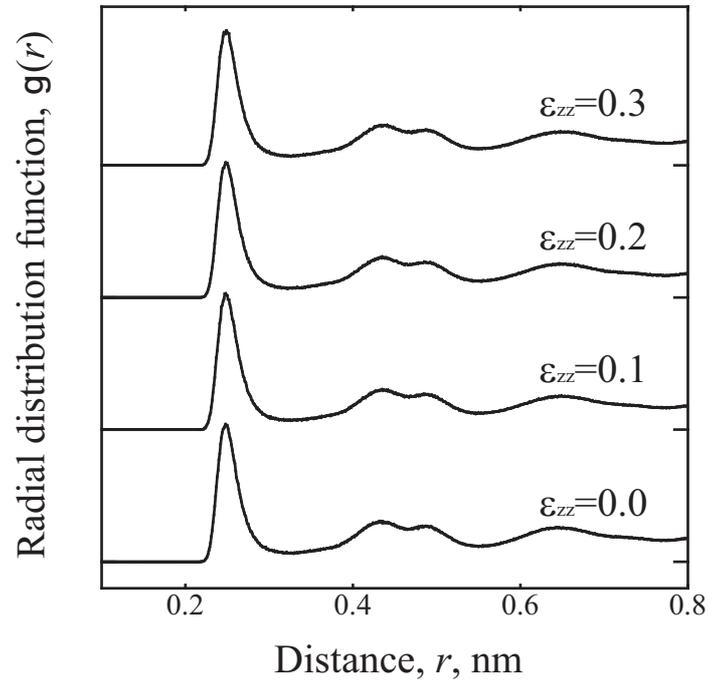


Fig.3.5 Change in radial distribution function.

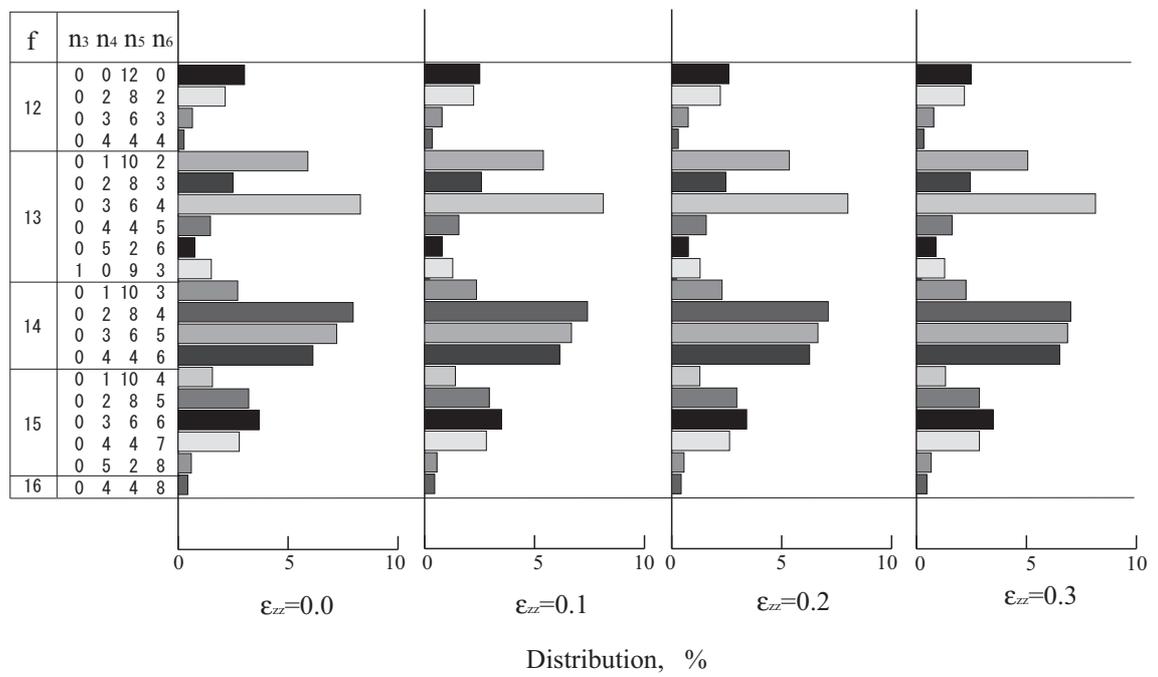


Fig.3.6 Change in the distribution of typical Voronoi polyhedra.

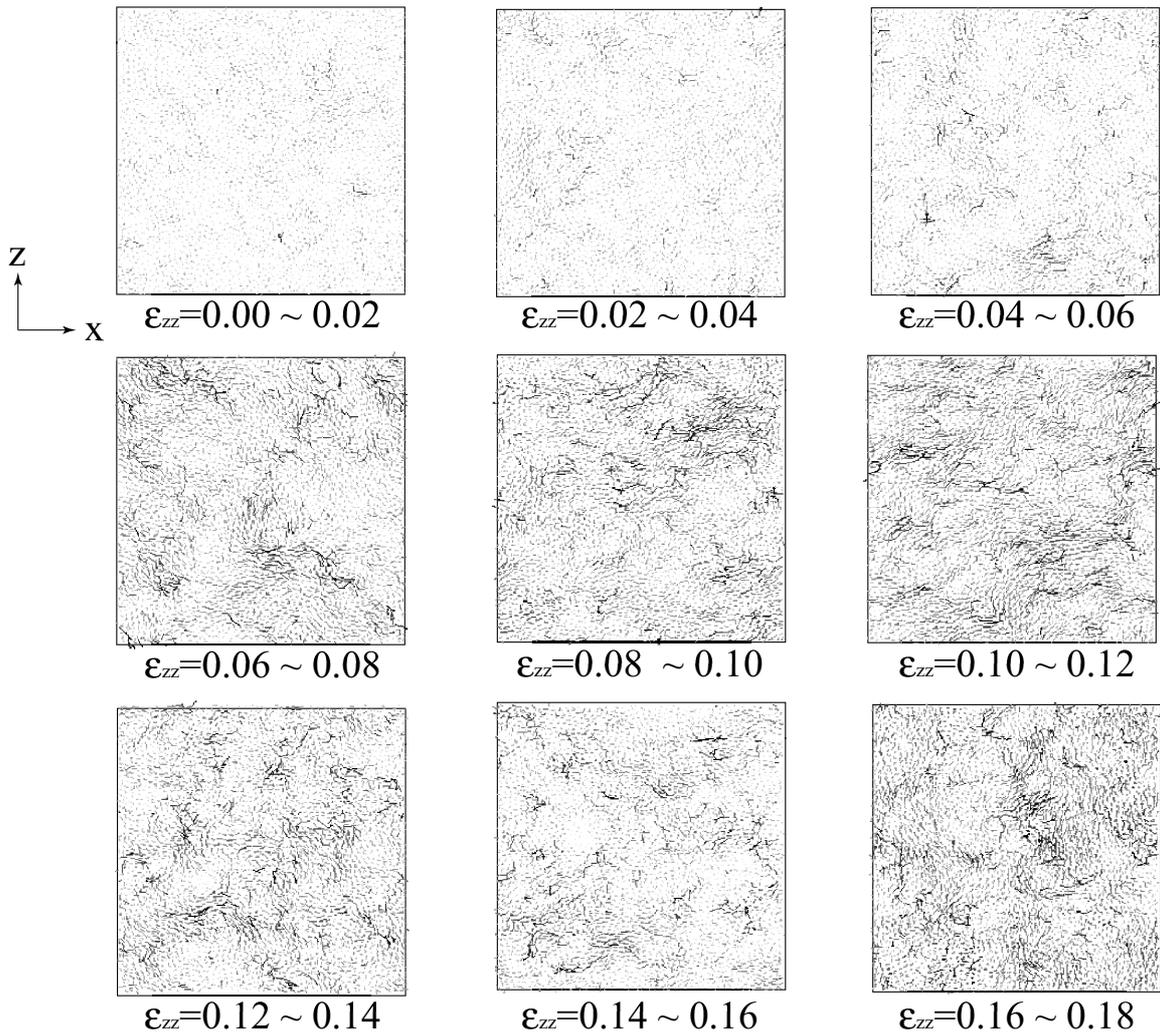


Fig.3.7 Trajectory of atom motion during tension.

3.4 局所格子不安定性による検討

前節で示した，局所変形を生じた部分がどのような力学状態にあったのかを明らかにすることが，アモルファス金属の変形メカニズムの解明に必要である．しかしながら，様々な局所応力状態で生じた変形について，臨界応力のような定量的なクライテリアを見出すことは困難である．そこで，2.4節に示したように，各原子位置における原子応力，原子弾性係数から 6×6 行列の原子弾性剛性係数マトリックス $[B_{ij}^\alpha]$ を求

め，その行列式の正值性から局所の安定・不安定を判別する．

3.4.1 無負荷平衡状態における局所格子不安定性

引張前の平衡状態における原子弾性剛性係数 B_{ij}^α を求めて局所の安定性を評価した．図 3.8 は，図 3.4 で示した薄板領域中の原子において $\det B_{ij}^\alpha < 0$ となった原子を濃く着色して示したものである．単結晶の場合⁽⁶³⁾ と異なり，無負荷の状態においても“不安定”と判定された原子が多数存在する．一方，すべての原子弾性剛性係数の平均として求められる系全体の安定性 ($\Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$) の値は $2 \times 10^{12} \text{GPa}^6$ となり正值である．したがって，図 3.8 の局所不安定を打ち消すような高い安定性を有する原子が存在するはずである．そこで，各原子について評価した $\det B_{ij}^\alpha$ の値を，その原子を中心とした Voronoi 多面体毎に整理して図 3.9 に示す．図の横軸は $\det B_{ij}^\alpha$ の平均で，その原子数の割合は先の図 3.6 に示した Voronoi 多面体の割合に対応する．アモルファスに特徴的な五角形面のみで構成される $(0,0,12,0)$ クラスターの安定性が極めて高いこと

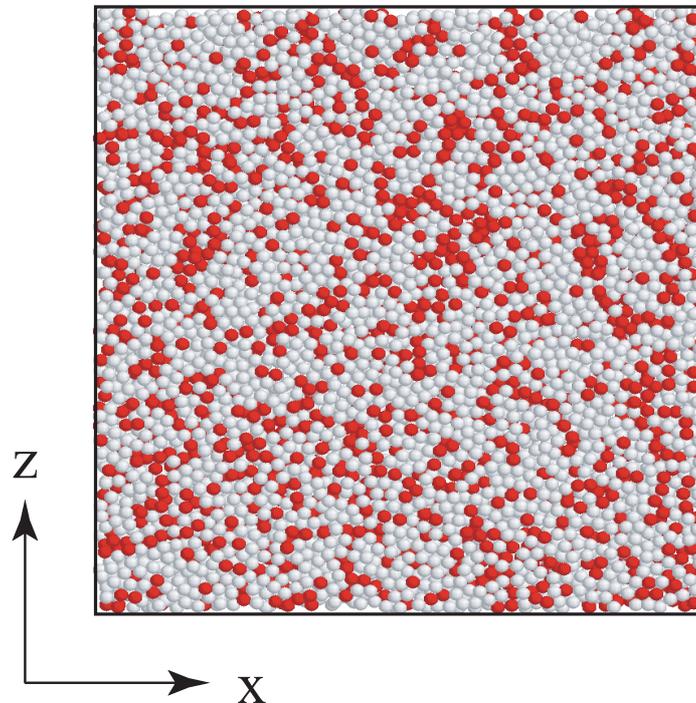


Fig.3.8 Unstable atoms of $\det B_{ij}^\alpha < 0$ under initial equilibrium at $\varepsilon = 0.0$.

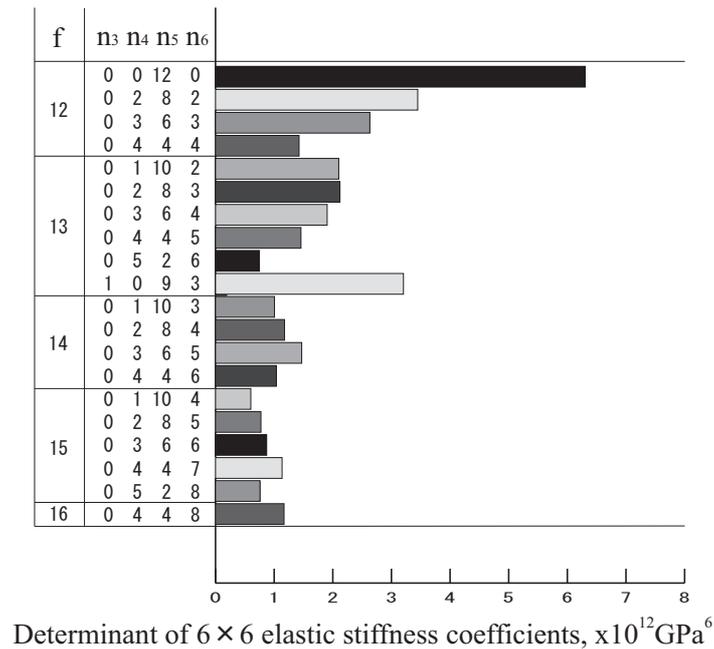


Fig.3.9 Stability($\det B_{ij}^\alpha$) of center atom in Voronoi polyhedra.

がわかる．また， $(0,0,12,0)$ の近縁関係にある多面体である $(0,2,8,2)$ 、 $(1,0,9,3)$ の安定性も他に比べ高い．後述するように，図3.8で示した“不安定な”原子はクラスターの境界原子であり，クラスター中心の安定性により系全体としては安定となる．

3.4.2 変形下の局所格子不安定性

図3.10は，引張変形下におけるアモルファスおよびfcc単結晶それぞれの，系全体の安定性($\Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$)の変化である．単結晶では弾性変形領域において急激に減少し，負になった時点で転位が発生し降伏する．転位が導入されると系の安定性は回復し， $\varepsilon_{zz} = 0.15$ 以降はほぼ一定の値で変形が進行する．完全結晶におけるこの変化は，欠陥のない完全結晶が均一変形して系の不安定に達した後，内部不均一を有する系への遷移を示している．一方，初期から内部不均一を有するアモルファス金属では， $\varepsilon_{zz} = 0.0$ における系の安定性は完全結晶に比べて低い．引張りにより，系の安定性は減少するが，ピーク応力を示すひずみ0.07で底値を示し，負になることはなくほぼ一定の値を保って変形が進行した．

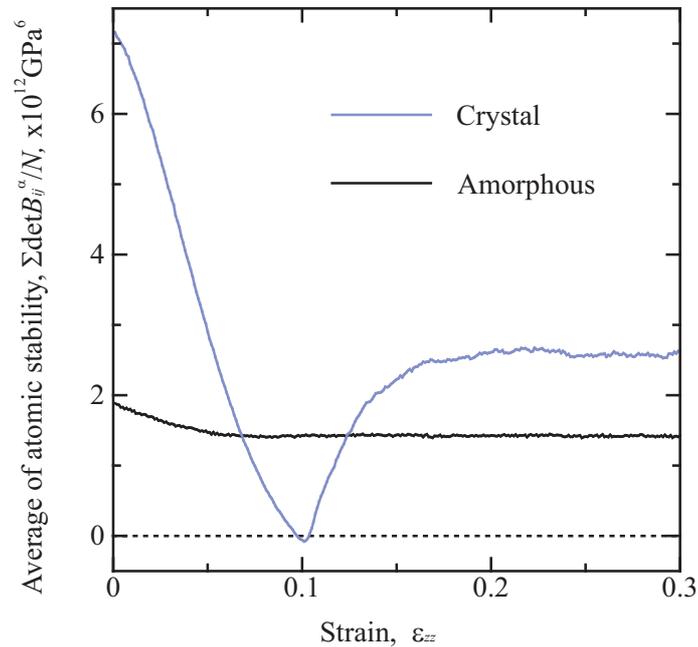
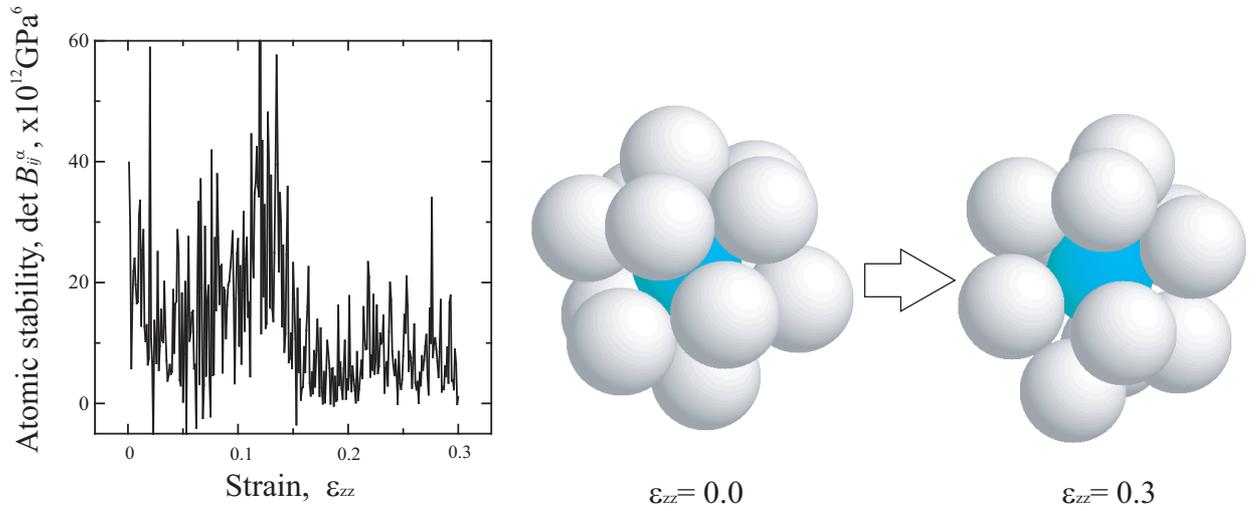


Fig.3.10 Change in the system stability of amorphous and crystal under tension.

もっとも高い安定性を有する $(0,0,12,0)$ クラスタについて、ひずみ $0.0 \sim 0.3$ における中心原子の $\det B_{ij}^\alpha$ の変化ならびに周囲の原子配置変化を調べた例を図 3.11 に示す。図 (a) は中心原子の $\det B_{ij}^\alpha$ の変化、(b) は $\varepsilon_{zz} = 0.0$ ならびに $\varepsilon_{zz} = 0.3$ におけるクラスタの原子配置である。 $\det B_{ij}^\alpha$ のゆらぎは非常に大きいため、 $\varepsilon_{zz} = 0.0$ 近傍においては、図 3.9 で示した $(0,0,12,0)$ クラスタの平均値 (約 $6 \times 10^{12} \text{ GPa}^6$) よりずっと高い値 (約 $20 \times 10^{12} \text{ GPa}^6$) を示している。中心原子が常に高い安定性を示すこのクラスタは、クラスタ構造を保ったまま左下の原子を中心に回転をするような挙動を示した。図 3.12 は、このクラスタを構成する外殻原子の $\det B_{ij}^\alpha$ の変化の例である。クラスタの外殻原子の半分程度は、図中 (a) に示すように変形中常に 0 近傍の値をとる不安定な原子であった。すなわち、その原子を中心としたクラスタが定義できないクラスタの“境界原子”であり、図 3.8 で示した不安定原子に対応する。一方、いくつかの外殻原子は図 (b) に示すように変形中に一時的に高い値を示した。すなわちその原子を中心とした別のクラスタ構造が一時的に構成されたことが示唆される。

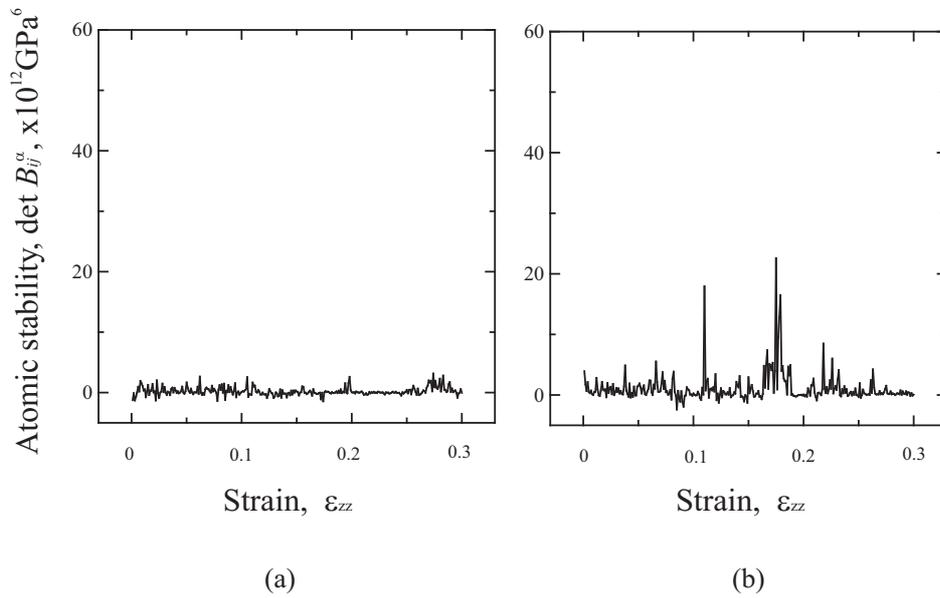
$\varepsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.3$ の変形中に、中心原子の安定性が低下した $(0,0,12,0)$ クラスタの例



(a) Change in the atomic stability of the center atom of a (0,0,12,0) cluster.

(b) Configuration of the cluster.

Fig.3.11 Stability of the center atom and deformation of a (0,0,12,0) cluster.

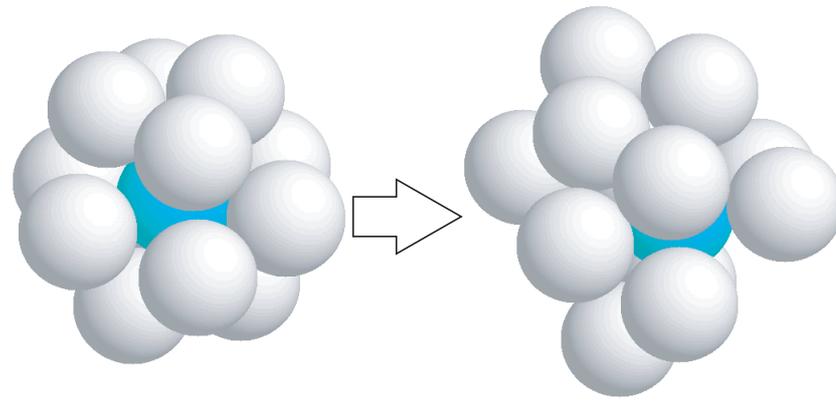


(a)

(b)

Fig.3.12 Change in the atomic stability of outer-shell atom of a (0,0,12,0) cluster.

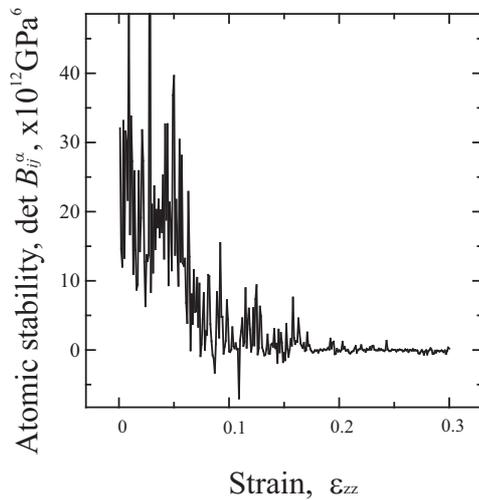
を図 3.13 に示す . 図中 (a) は原子配置の変化 , (b) は中心原子の $\det B_{ij}^\alpha$ の変化 , (c) は中心原子についての Voronoi 多面体解析における面数変化 , である . 図 (a) より , $\varepsilon_{zz} = 0.0$



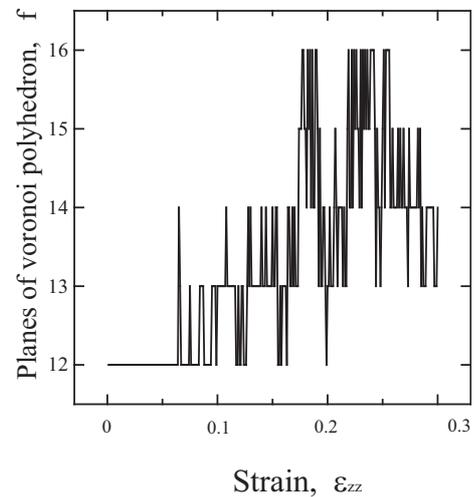
$$\varepsilon_{zz} = 0.0$$

$$\varepsilon_{zz} = 0.1$$

(a) Collapse of local icosahedron.



(b) Change in the atomic stability of the center atom of the collapsed cluster.

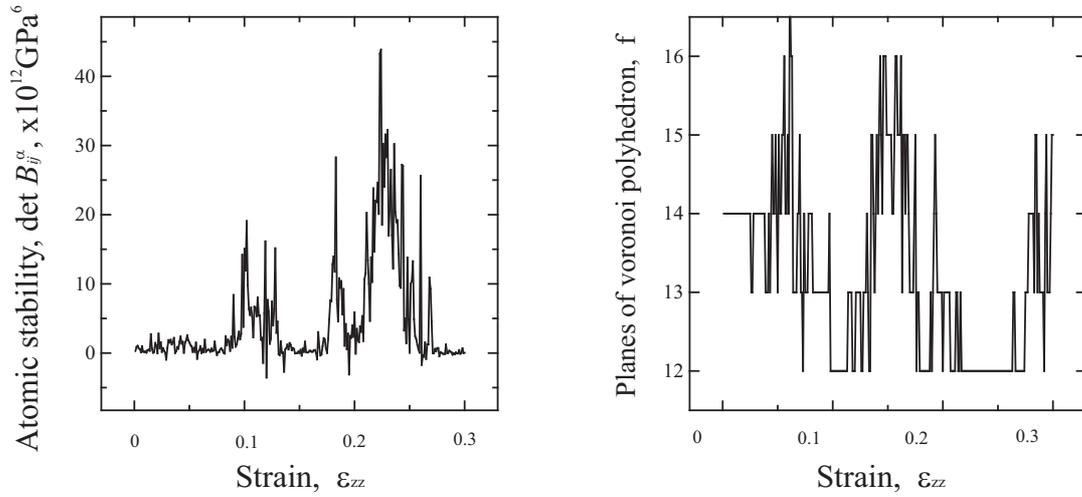


(c) Change in planes of Voronoi polyhedron.

Fig.3.13 Change in the atom migration, atomic stability and Voronoi polyhedron.

において形成されていたクラスター構造が、 $\varepsilon_{zz} = 0.1$ の時点で崩壊していることがわかる。このため、薄墨色で着色した中心原子に関する Voronoi 多面体の面数が変化するが、(c) で面数が変化する時と、(b) の安定性が 0 近傍の値となるひずみがほぼ対応していることが分かる。

また、 $\varepsilon_{zz} = 0$ ではクラスターの中心でない原子が、変形中一時的に $(0,0,12,0)$ クラスターの中心原子となった例を図 3.14 に示す。図中 (a) は $\det B_{ij}^{\alpha}$ の変化、(b) は Voronoi 多面体解析における面数変化である。 $\varepsilon_{zz} = 0$ の時点ではこの原子を中心にクラスター



(a) Change in the atomic stability.

(b) Change in planes of Voronoi polyhedron.

Fig.3.14 Change in the atomic stability and Voronoi polyhedron.

は形成されていないが, $\epsilon_{zz} = 0.10 \sim 0.12$ と $\epsilon_{zz} = 0.17 \sim 0.27$ の間, この原子を中心 (0,0,12,0) クラスタが一時的に形成されたことが Voronoi 多面体の面数の変化からわかる. 図 (a) で $\det B_{ij}^{\alpha}$ が著しく高い値をとるときと, 図 (b) でクラスタ構造をとるときとが一致している. このように, 原子弾性剛性係数の正值性により, アモルファス構造中のクラスタの崩壊や再形成が評価できる.

3.5 結言

これまで結晶体に適用が限られていた局所格子不安定性解析をアモルファス金属に適用する第一歩として、Ni-Alの2元系アモルファス合金を溶融 - 急冷シミュレーションによって作成し、単軸引張シミュレーションを行った。変形時におけるクラスター構造の変化を調べるとともに、局所格子不安定性との関係について議論した。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 動径分布関数ならびに Voronoi 多面体解析により、溶融 - 急冷シミュレーションにより得られた平衡構造はアモルファスであることが示された。
- (2) 引張シミュレーションにおけるアモルファスの応力 - ひずみ関係は、引張初期から非線形性が現れた。 $\varepsilon_{zz} = 0.07$ でピーク応力 3.0GPa を示した後、わずかに応力が低下し、以降 $\varepsilon_{zz} = 0.3$ まで一定応力で変形が進行した。
- (3) 変形下において、動径分布関数および Voronoi 多面体を調べた結果、いずれも大きな変化はなく、アモルファス金属特有の短距離秩序が保たれたまま変形が進行していることが示された。
- (4) 原子弾性剛性係数の正值性を調べた結果、 $\varepsilon_{zz} = 0.0$ の平衡状態でも多数の不安定原子が存在した。しかしながら、(0,0,12,0) 多面体などアモルファスに特徴的なクラスターの中心原子は高い安定性 ($\det B_{ij}^\alpha$) を示し、系全体の安定性 ($\sum \det B_{ij}^\alpha / N$) は正となった。
- (5) Voronoi 多面体毎の安定性を評価した結果、(0,0,12,0) クラスタが最も高い $\det B_{ij}^\alpha$ の値を有することが示された。
- (6) 原子弾性剛性係数の行列式 ($\det B_{ij}^\alpha$) の変化を追跡することにより、クラスター構造の崩壊、変化を把握できることが示された。

第4章

引張条件の違いと 系ならびに局所の格子不安定性

4.1 緒言

前章において，変形中の13原子20面体クラスターの崩壊ならびに再構成などの局所構造変化が原子弾性剛性係数の変化によって評価できることなどを明らかにした．しかしながら，完全結晶の場合⁽⁶³⁾とは異なり，アモルファス金属では，系の弾性剛性係数の行列式 ($\det B_{ij}$) は変形中に負になることはなく，応力 - ひずみのピーク，すなわち「巨視的な」降伏と， $\det B_{ij}$ の変化に明確な関連は認められなかった．その理由として，ひずみ制御で引張シミュレーションを行っていることが考えられる．すなわち，各時刻において系のひずみを「固定」する境界条件となっているため，力学的な釣り合いから生じる不安定挙動が抑制されている可能性がある．弾性剛性係数は内部エネルギーにのみ依存する物理量であるため，外部仕事を含めたエネルギーバランスを考慮したものではない．

本章では，外部境界条件の違いによる変形挙動変化，ならびに系および局所の安定性（行列式の値）の変化を明らかにするために，ひずみ制御，応力制御それぞれによる引張シミュレーションを行った．また，引張軸に対して垂直方向の境界条件，ならびに，引張速度の影響についても検討した．

4.2 解析条件

4.2.1 応力制御方法

応力制御の方法として、直方体セルの形状マトリックス h の運動方程式も考慮する拡張系の分子動力学法^(87, 88)などが挙げられるが、ここでは前章で用いた方法を改良した独自の方法により制御する。すなわち、各原子の座標ならびにセル辺長のスケールリングを、制御応力と各時刻の系の応力の差に応じて次式で行う。

$$z(t) = z(t) * (1 - (\sigma_{zz} - \sigma_{zz}^{\text{app}})/W) \quad (4.1)$$

$$L_z(t) = L_z(t) * (1 - (\sigma_{zz} - \sigma_{zz}^{\text{app}})/W) \quad (4.2)$$

ここで、 $z(t)$ および $L_z(t)$ はそれぞれ時刻 t における原子の z 座標およびセルの z 方向長さ、 σ_{zz} は時刻 t における応力の z 方向成分、 σ_{zz}^{app} は制御応力である。本研究では Verlet 法による数値積分（式 (2.3), (2.4)）を用いているので、1 ステップ前の z 座標も時刻 t の応力でスケールする。 W は応力制御の「重み」であり、これを無限大にしてセルを固定、もしくは一定速度で引張り続けるのがひずみ制御による引張りである。なお、前章までの解析条件でも、横方向の Poisson 収縮の制御において、 $W = 1000.0$, $\sigma_{zz}^{\text{app}} = 0$ として x, y 方向に式 (4.1), (4.2) を適用している。本章では、 z 方向の応力制御引張の重みも $W = 1000.0$ とした。

4.2.2 引張条件

解析対象のアモルファス構造は、前章と同様に Ni_3Al の混合比率で溶融 - 急冷シミュレーションによって作成した。ただし、本章では原子弾性剛性係数の熱振動によるゆらぎを極力排除し、引張条件の影響のみを抽出するため 10K まで急冷・緩和した系を対象とする。引張時の温度も 10K 一定とし、速度スケールリングにより制御した。

引張軸に垂直方向の境界条件については、これまでと同様に Poisson 収縮を考慮した応力制御条件 ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$) に加えて、Poisson 収縮を考慮しない変位拘束条件 ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$) についても考慮した。また、それぞれの条件につき 3 通りの引張速度

Table 4.1 Loading conditions and strain/stress rates.

Case(I)	Case(II)	Case(III)
Strain control with Poisson' contraction ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$)	Stress control with Poisson' contraction ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$)	Strain control without Poisson' contraction ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$)
$\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8/s$	$\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{10} \text{GPa/s}$	$\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8/s$
$\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^9/s$	$\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{11} \text{GPa/s}$	$\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^9/s$
$\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}/s$	$\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{12} \text{GPa/s}$	$\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}/s$

を考慮した．行ったシミュレーションの引張条件をまとめて表 4.1 に示す．分子動力学法において，バルク材中の一部を模した引張条件として一般的に用いられているのは Case(I) の引張条件である．Case(II) によりひずみ制御と応力制御の違い，Case(III) により横方向の境界条件の違いについてそれぞれ検討した．

応力制御では，系の応力上昇が制御応力に追従できなくなる（応力鈍化）と，式 (4.1)，(4.2) によりますます原子間距離・セル寸法が拡大する．したがって，個々の原子挙動よりもスケーリングによる変形が支配的になり，応力 - ひずみ曲線の折れ曲がり点以降の原子配置・変形挙動に物理的な意味はない．Case(II) の応力制御のシミュレーションでは，系の不安定変形直前までの B_{ij}^{α} の行列式の変化などを議論し，内部の変形挙動は議論の対象としない．

4.3 解析結果および考察

4.3.1 Case(I) : ひずみ制御による引張（横方向応力零）

応力 - ひずみ関係

Case(I) のシミュレーションにより得られた応力 - ひずみ関係を図 4.1 に示す．いずれのひずみ速度も引張初期 ($\varepsilon_{zz} < 0.01$) の傾きは同じである．しかしながら，ひずみ速度の最も大きい $\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}/s$ はその後，他の 2 つから大きくずれて高応力側の曲線を示す． $\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8, 1.0 \times 10^9/s$ の曲線は， $\varepsilon_{zz} = 0.033$ までほぼ同じ経路をたど

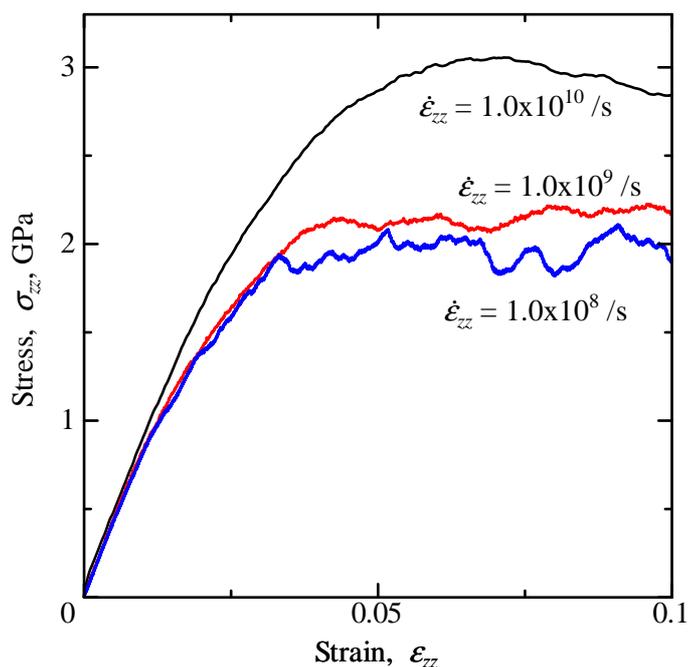


Fig.4.1 Stress-strain curves under strain control with Poisson' contraction.

る．応力上昇が鈍化した後の流動変形領域では，ひずみ速度が大きい $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^9 /s$ のほうが高応力側の経路を示す．一方， $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8 /s$ では鋸歯状の応力増減が現れており，局所構造緩和による「系の不安定」が明確になっている．

引張変形下における初期からの体積変化率を図 4.2(a) に，ポテンシャルエネルギーの変化を図 4.2(b) に示す．体積変化の曲線が応力 - ひずみ関係と非常によく対応している．Case(I) では，各ひずみでの z 方向のセル長さはどのひずみ速度でも同じなので，体積変化の差は横方向の収縮によるものである．その変化が応力 - ひずみ曲線と対応していることに注目されたい．ひずみ速度が小さい引張りでは，横方向変形による十分な構造緩和によってポテンシャルが低い密な安定構造をとりつつ変形が進行する．ひずみ速度が大きくなると引張り方向への伸びが支配的となり，十分な構造緩和が行われないため，体積もポテンシャルもひずみ速度が小さい条件よりも大きな値を示す．

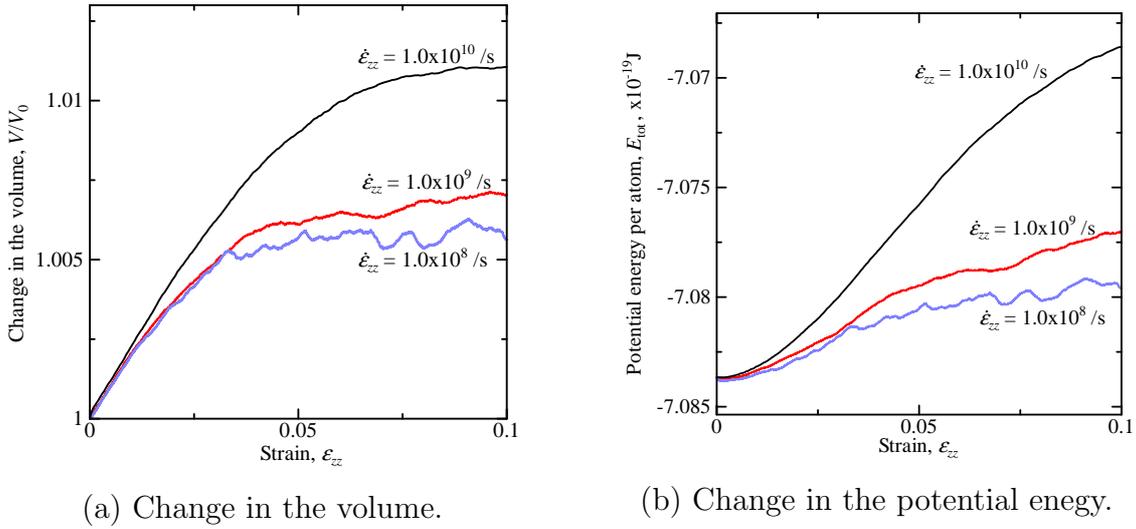


Fig.4.2 Change in the volume and the potential energy under strain control with Poisson's contraction.

系と局所の安定性変化

各ひずみ速度での引張りにおける，系の弾性剛性係数の行列式 ($\det B_{ij}$) ならびに原子弾性剛性係数の行列式の平均 ($\Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$) の変化を図 4.3 に示す．弾性剛性係数の各成分 B_{ij} は原子弾性剛性係数の各成分 B_{ij}^α の平均であるが，完全結晶以外の不均一な系では $\det B_{ij} \neq \Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$ である．前章では $\Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$ を系全体の安定性を代表する値として議論していた (図 3.10) が，本章では系全体と局所の安定性をより詳細に検討するべく両者を区別する．初期平衡状態 (左端の値) において， $\det B_{ij}$ の値は $5.23 \times 10^{12} \text{GPa}^6$ ， $\Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$ の値は $2.17 \times 10^{12} \text{GPa}^6$ と初期から大きな差がある．なお，本章では 10K に制御しているために， $\Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$ の値も前章の 300K での解析 (図 3.10) と異なる． $\det B_{ij}$ ， $\det B_{ij}^\alpha$ の平均のどちらも引張りによって低下し，応力 - ひずみ曲線を横軸に関して鏡像にしたような変化を示す．応力一定の流動変形に遷移すると，行列式の値も底値を示しほぼ一定のまま変形が進行する．変形中， $\det B_{ij}$ と $\Sigma \det B_{ij}^\alpha / N$ の差はほとんど縮まることはない．

局所変形と局所格子不安定性

前章で示したように，アモルファス金属の内部では，わずかな構造変化が各所で生じることで全体の変形を吸収しているものと考えられる．ひずみ速度が小さい場合に

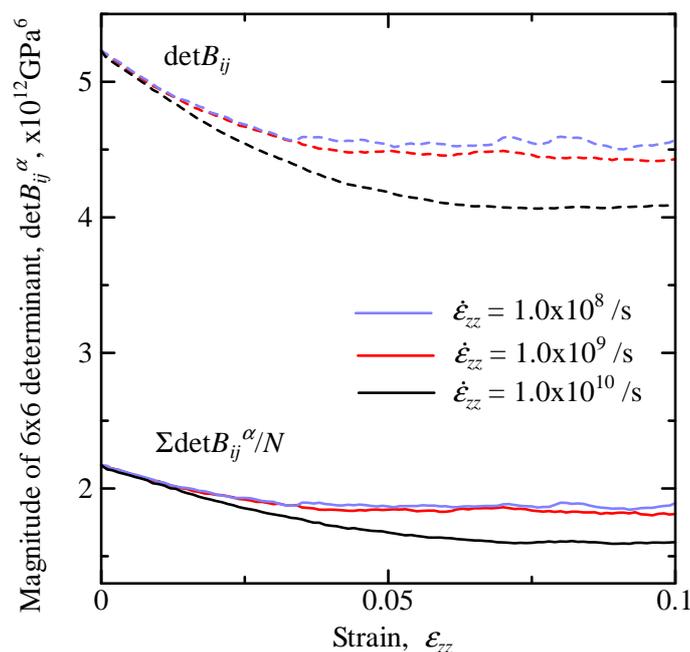


Fig.4.3 Change in stabilities under strain control with Poisson' contraction.

においてもその傾向は変わらず，系全体を横断するせん断帯の様な変形集中部は見られなかった．しかしながら，前述のように，ひずみ速度が小さくなると系全体のスケールリングの影響が少なくなり，内部構造緩和による応力低下が応力 - ひずみ曲線に明確に現れる（図 4.1 の鋸歯状の応答）．また，応力低下と対応して系および局所の安定性（行列式の値）が回復（上昇）している（図 4.3 のゆらぎ）．

そこで，ひずみ速度が最も小さい引張りについて，局所の構造変化と $\det B_{ij}^{\alpha}$ が負の「不安定原子」の分布について検討する．図 4.4(a) に示した $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8 /s$ の引張下の応力 - ひずみ関係において，図中拡大した最初の顕著な応力低下（矢印で示したひずみ 0.033 ~ 0.036）の間の原子移動をベクトルで図 4.4(b) に示す．図 (b) は前章の図 3.4 で説明したように平板領域をとって示したものであるが，この領域は無作為に選んだものではなく，最も大きな原子移動量を示した原子を含む xz 平板領域である．図 (b) 中に示した位置において特に大きな原子移動が生じている．図 4.4(b) で示した領域について，応力急減前後の， $\epsilon_{zz} = 0.033$ および 0.036 における原子配置を図 4.5 ならびに図 4.6 に示す．前者は $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子を濃く着色して示し，後者は各原子を中心とするカットオフ半径内 ($r_c = 0.56$ の球状領域) における不安定原子の割

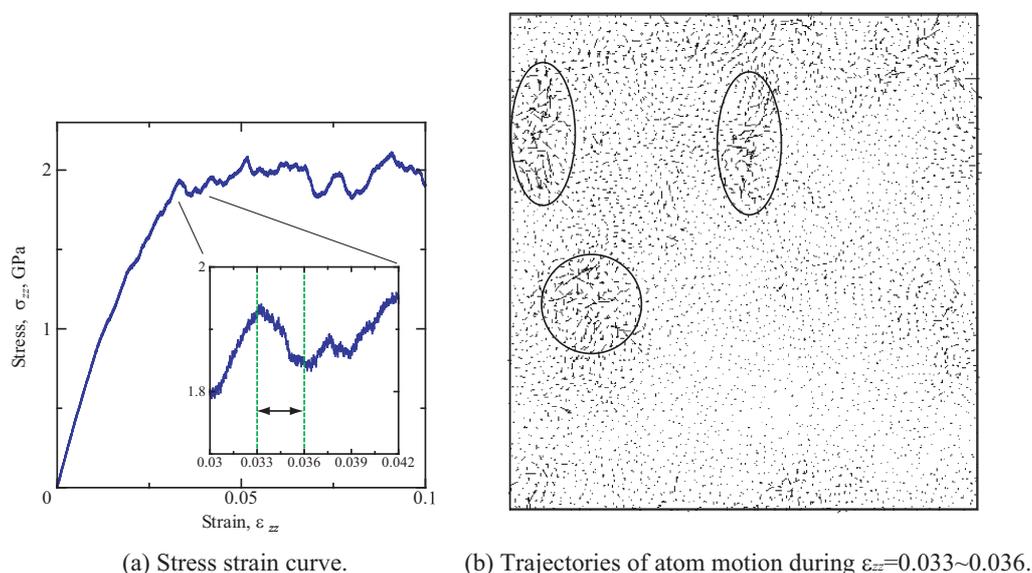


Fig.4.4 Migration of atoms during stress relaxation.

合 ($N_{r_c}^{inst}/N_{r_c}$) に応じて濃淡で着色している．それぞれの図中における は図 4.4(b) のそれと対応する．図 4.5 で左右の図を見比べると，色が変化している原子が各所にて多数見受けられる．つまり，不安定 → 安定，安定 → 不安定のどちらの遷移もいろいろな場所で生じている． で囲った箇所では確かに不安定 → 安定となる原子が認められるが，例えば左下の で囲った部分でも同様の変化を生じており，明確に図 4.4(b) の原子移動と結びつけることは出来ない．一方，周囲の不安定原子の割合の図 4.6 では，大きく原子移動を生じた の領域では $\varepsilon_{zz} = 0.033$ において不安定原子の「密度」が高く，それを解消するような構造緩和が最初の応力低下をもたらしたことがわかる．

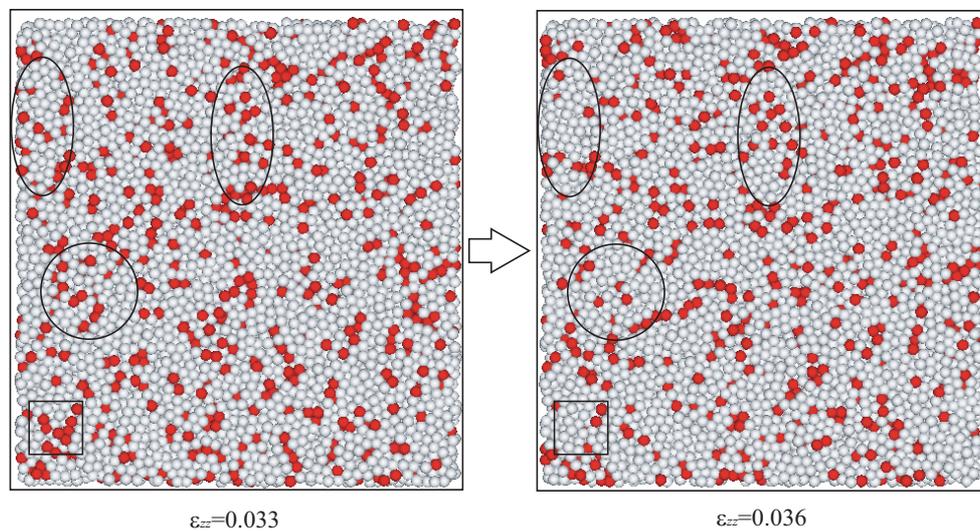


Fig.4.5 Snapshots of unstable atoms under $\varepsilon_{zz} = 0.033$ and $\varepsilon_{zz} = 0.036$.

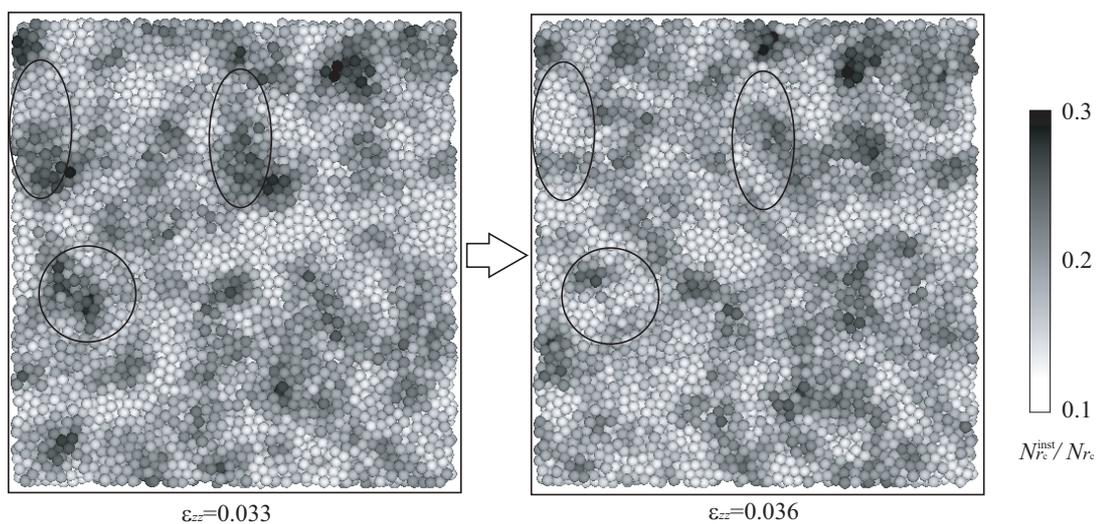


Fig.4.6 Ratios of unstable atoms within cutoff sphere under $\varepsilon_{zz} = 0.033$ and $\varepsilon_{zz} = 0.036$.

4.3.2 Case(II) : 応力制御による引張 (横方向応力零)

応力 - ひずみ関係

Case(II) の引張りにより得られた応力 - ひずみ関係を図 4.7 に示す．なお，応力制御による引張りでは急激にひずみが増加し短時間に大きな伸びを示したので，(a) $\varepsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.1$ ，(b) $\varepsilon_{zz} = 0 \sim 30$ でスケールを変えて示している．また，図 (a) には前節のひずみ制御により得られた結果についても破線にて同時に示す． $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{12}$ GPa/s での引張りは $\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}$ /s と， $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}, 1.0 \times 10^{11}$ GPa/s はそれぞれ $\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8, 1.0 \times 10^9$ /s の応力 - ひずみ曲線と初期は対応するが， $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}$ GPa/s より大きな応力速度では $\varepsilon_{zz} = 0.02$ 近傍からズレを生じ，いずれもひずみ制御の Case(I) よりも高応力を示す．一方，最も応力速度の小さい $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}$ GPa/s の引張りでは，Case(I) の $\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^9$ /s の引張りで，応力が最初のピークを示し流動変形は始める点までほぼ同じ経路を示した．応力制御による引張では，応力上昇が鈍化し始めると式 (4.1)，(4.2) により伸びが加速するため，短時間で図 (b) に示したような高ひずみへ変形する．そのため，応力制御の速度を小さくするにしたがって，(b) のよう

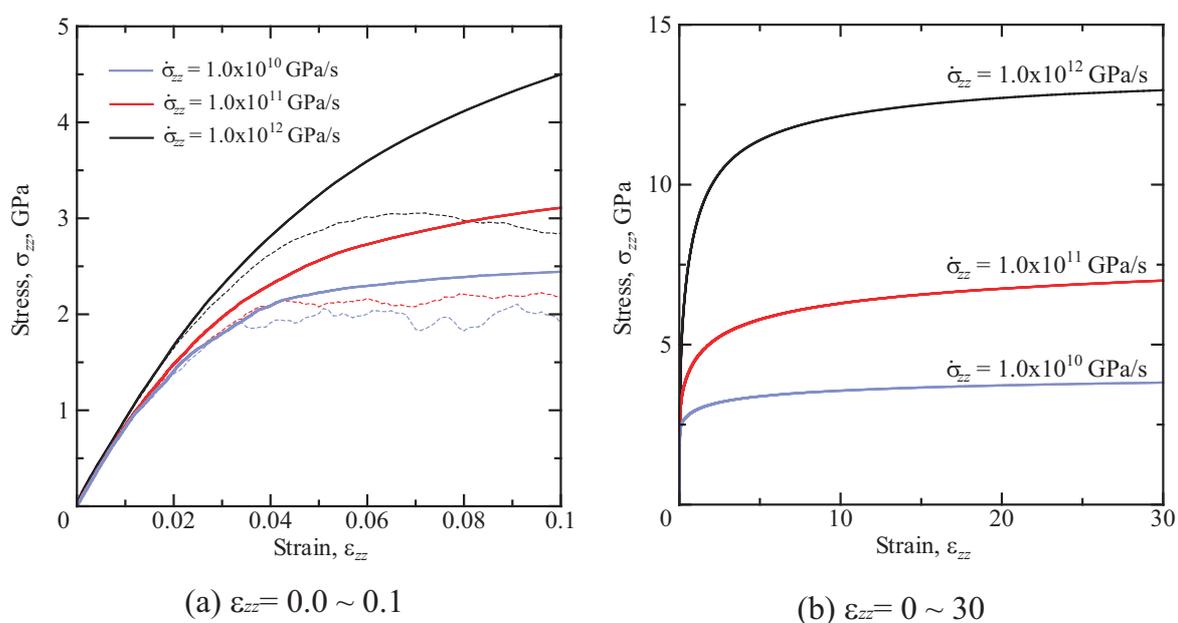


Fig.4.7 Stress-strain curves under stress control with Poisson' contraction.

に同じひずみでも低い応力となる．すなわち，応力制御速度を極限まで小さくすれば，完全弾塑性のような応力 - ひずみ曲線に近づくと考えられるが，計算機能力の限界から $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}$ GPa/s 以下のシミュレーションは現時点では困難である．

系および局所の安定性変化

Case(II) における系と局所の弾性剛性係数の行列式の値の変化を図 4.8 に示す．図 4.7 と同様に (a) と (b) でひずみの範囲を変えて示している．(a) の引張り初期においては Case(I) のひずみ制御の場合と同じく，弾性剛性係数の行列式の値の変化は応力 - ひずみ曲線を横軸について反転させたような傾向を示す．応力速度が最も大きい $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{12}$ GPa/s では，(b) に矢印で示した $\varepsilon_{zz} = 2.2$ において，各原子の $\det B_{ij}^{\alpha}$ の平均が負となっているが，他は，系および局所ともに行列式の値は負になることはない． $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{12}$ GPa/s での引張下において， $\det B_{ij}^{\alpha}$ の平均が負となった時の構造を動径分布関数によって評価したところ，アモルファス金属特有の第 2 ピークの分岐がなくなり，液体状態に近い分布となっていた．しかしながら，4.2.2 節で述べたように応力制御が支配的となった後での変化であり，単に原子配置のスケールングによ

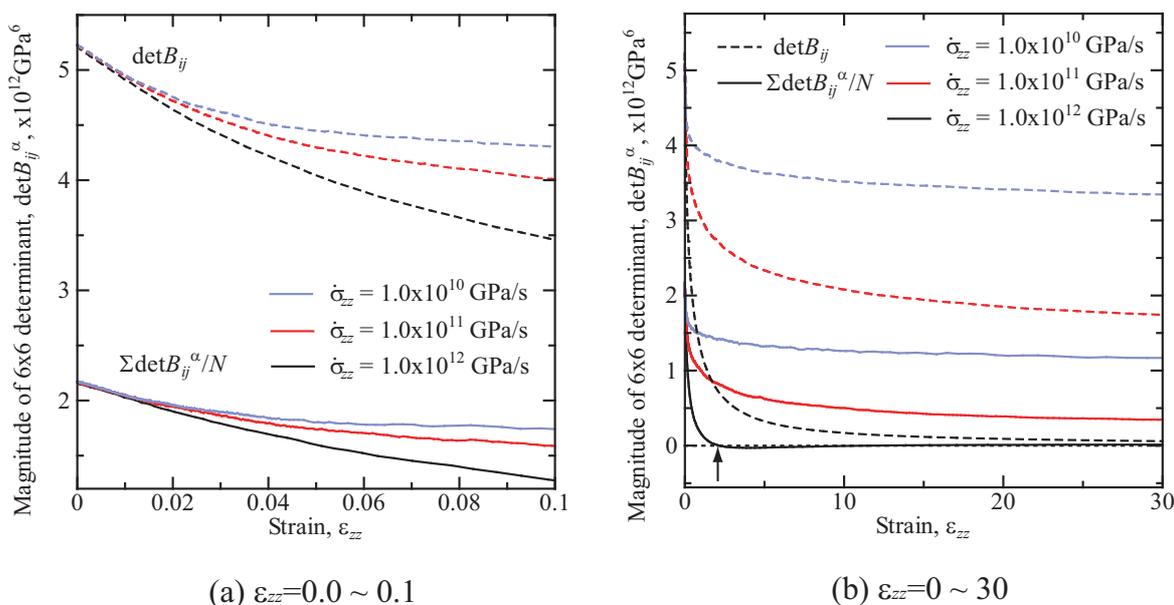


Fig.4.8 Change in stabilities under stress control with Poisson' contraction.

て原子がばらばらにされた結果で物理的な意味はない．Case(I) と同じく系および局所の弾性剛性係数とも，最も重要な応力 - ひずみ曲線の鈍化を予測できるような明確な基準（例えば下限値や初期からの減少量など）は認められない．

4.3.3 Case(III)：ひずみ制御による引張（横方向変位拘束）

応力 - ひずみ関係

Case(III) の引張りによって得られた応力 - ひずみ曲線を図 4.9 に示す．Case(I) の Poisson 収縮を考慮した引張りの場合は，引張り初期からひずみ速度依存性が見られたが，Case(III) ではひずみ速度による違いは，応力急減するひずみとそのときの最大応力のみである．またその差も $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8 / \text{s}$ と $10^9 / \text{s}$ ではほとんどない．Case(III) では全方向のセル長さを拘束しているために，十分な緩和時間をとっても Case(I) の図 4.2 で示したような体積変化を伴う構造緩和が生じない．そのため，ひずみ速度の条件が異なっても，内部状態は大きく変わらないまま変形が進行していると理解できる．

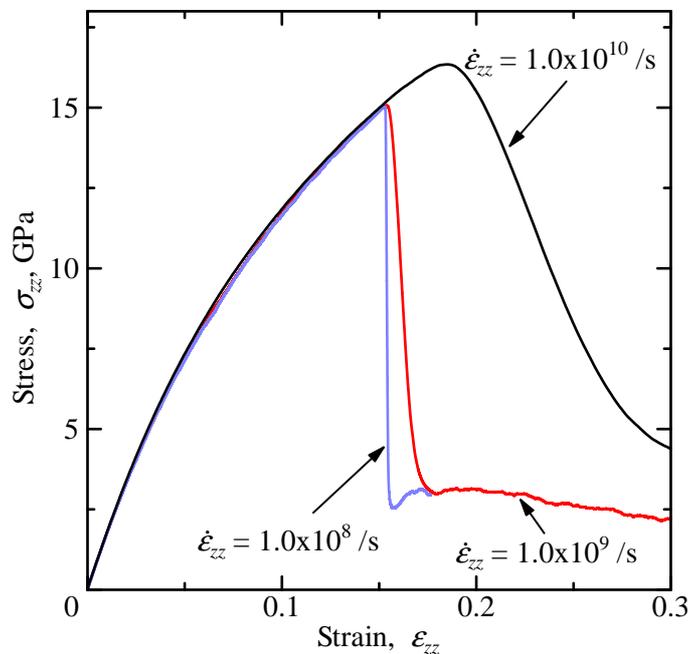


Fig.4.9 Stress-strain curves under strain control without Poisson' contraction.

ボイドの発生

図 4.10 に応力低下後の原子配置を示す．いずれの引張りにおいても図に示すように原子欠損部（ボイド）が見られ，ボイドの発生・成長により応力が急減した．表示した断面は，いずれも最初にボイドを生じた座標を含む平板領域のものである． $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8, 1.0 \times 10^9/s$ の引張りでは，(a),(b) に示すように，最初に発生したボイドが球状に大きく成長している．一方， $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}/s$ では，(c) の矢印のように，最初に発生した位置以外でも多数のボイドが見られた．これは，ひずみ速度が速いために，一つのボイド成長で系全体の応力緩和を生じる前に，延伸によって別の箇所でもボイドが発生したためである．

系および局所の安定性変化

Case(III) での系ならびに局所の弾性剛性係数の行列式の値の変化を図 4.11 に示す．横方向を変位拘束した場合は， $\det B_{ij}$ も $\det B_{ij}^0$ の平均も引張直後から大きく減少し，応力が急減するひずみにおいて，両者は非常に 0 に近い値となっている．初期の系と局所の平均との差が小さくなっているのは，3 軸引張に近い本条件下において，各原子の力学状態がみな等しくなり不均一性がなくなっていることを示唆している．それ

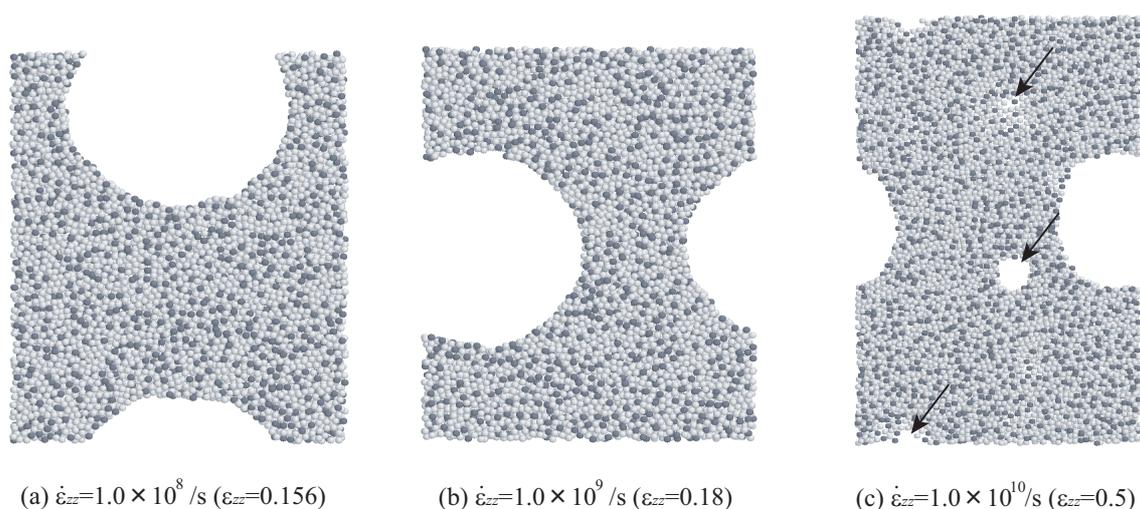


Fig.4.10 Snapshots of atoms after the stress drop.

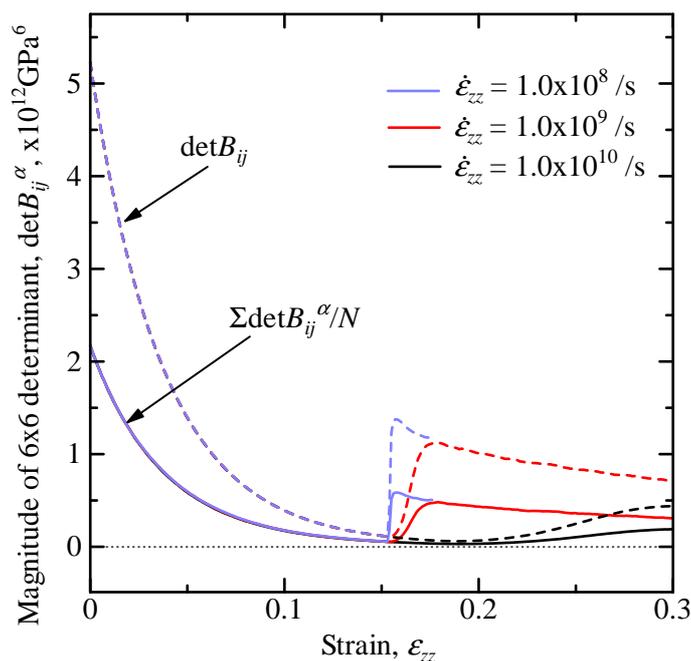


Fig.4.11 Change in stabilities under strain control without Poisson' contraction.

でも， $\det B_{ij}$ ， $\det B_{ij}^{\alpha}$ の平均とも負とならないのは，均一に近い状態の中でもやはりアモルファスの $\det B_{ij}^{\alpha}$ は結晶のそれに比べて値のばらつきが大きく，最も弱い部分から「局所不安定」としてポイドが発生したものと考えられる．系全体の弾性剛性係数，または，各原子のその平均値では，系の応力 - ひずみ応答における変化を予測することはやはり困難である．

図 4.12 に，ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8 /s$ および $10^9 /s$ の引張の応力が急減する直前 ($\epsilon_{zz} = 0.153$) における原子配置を，ポイド発生位置 (丸で囲った部分) を含む断面について示す．図 4.6 と同様に，各原子を中心としたカットオフ半径内で評価した不安定原子の割合 ($N_{r_c}^{inst} / N_{r_c}$) で着色している．ポイド発生部では不安定原子の割合が周囲に比べて高いことがわかる．ただし，同じように不安定原子の割合が高い部分はあちこちに見受けられ，他に比べなぜこの部分からポイドが発生したのかは確率・統計的な検討がさらに必要と考える．

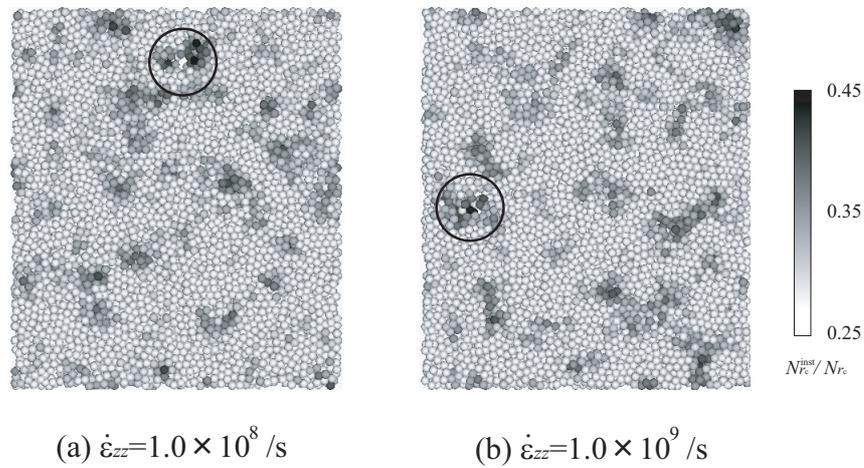


Fig.4.12 Ratio of unstable atoms within cutoff sphere before the stress drop.

4.4 結言

引張り条件の違いによる変形挙動と局所格子不安定性の変化を調べるために、前章で用いたひずみ制御での引張り (Case(I)) に加え、応力制御による引張り (Case(II))、横方向変形を拘束したひずみ制御での引張り (Case(III)) の3通りのシミュレーションを行った。それぞれの引張り条件において、引張速度を変化させ、系の安定性 ($\det B_{ij}$) および局所の安定性 ($\det B_{ij}^\alpha$) の平均の変化などを詳細に検討した。得られた結果を要約して以下に示す。

Case(I) : ひずみ制御による引張り (横方向応力零)

- (1) $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8, 1.0 \times 10^9 /s$ ではほぼ等しい応力 - ひずみ曲線となったのに対し、 $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10} /s$ では高応力側の経路をとり最大応力が過大評価される。
- (2) 最もひずみ速度の小さな $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8 /s$ では、応力上昇 - 鈍化後の流動変形において、応力 - ひずみ曲線に鋸歯状の応力増減、すなわち局所変形による系の不安定挙動が明確になった。
- (3) (2) の応力低下時の内部構造ならびに $\det B_{ij}^\alpha < 0$ の不安定原子の分布変化を調べ

た結果，不安定原子が多く集まった部分で構造緩和を生じ，安定化していることが観察された．

- (4) 系の $\det B_{ij}$ ，ならびに， $\det B_{ij}^\alpha$ の平均の変化を調べたが，いずれも負とはなっておらず，系の応力低下時におけるこれらの値はまちまちであった．

Case(II)：応力制御による引張り（横方向応力零）

- (1) 最も小さな応力速度 $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}$ GPa/s での引張りのみ，Case(I) の $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8, 1.0 \times 10^9$ /s と応力 - ひずみ曲線の折れ曲がり点が一致した．それより大きな応力速度ではいずれも高応力側にオーバーシュートした．
- (2) 応力速度の最も大きな $\dot{\sigma}_{zz} = 1.0 \times 10^{12}$ GPa/s では，折れ曲がり以降の「動的な」引張り時に $\det B_{ij}^\alpha$ の平均が負となった．動径分布関数を調べた結果，内部が液体構造になったことが示された．ただし，応力制御のスケーリングにより「人為的に」原子間隔が広げられた結果であり，物理的重要性はない．
- (3) (2) を除き，Case(II) においても折れ曲がり点以前は $\det B_{ij}$ ， $\det B_{ij}^\alpha$ の平均とも負になっていない．また，Case(I) 同様，折れ曲がり時の値はまちまちで，統一的な傾向は見えない．

Case(III)：ひずみ制御による引張り（横方向変形拘束）

- (1) 応力 - ひずみ曲線にひずみ速度による変化はない．いずれも非線形に応力上昇して最大応力を示した後，急激な応力低下を示す． $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8, 1.0 \times 10^9$ /s ではほぼ同じピーク応力・ひずみを示したのに対し，Case(I) と同じく， $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}$ /s のみ最大応力・ひずみが大きくなった．
- (2) Case(III) ではボイドの発生・成長により応力の大幅な急減を生じていた．
- (3) $\det B_{ij}$ ， $\det B_{ij}^\alpha$ の平均の変化を調べた結果，Case(I), (II) と異なり，引張りによって両者の差がなくなるとともに，いずれも非常に 0 に近い値となったときに応力急減を生じていた．これは，3 軸引張りに近い負荷条件であるため，各原子の

力学状態が等しくなったことを意味する．それでも完全結晶と異なり， $\det B_{ij}$ ， $\det B_{ij}^\alpha$ の平均いずれも負にならないのは，各原子の $\det B_{ij}^\alpha$ のばらつきが結晶に比べ大きいためと考えられる．

以上，様々な引張条件で系の不安定挙動と局所不安定性の関係を見出そうと検討したが， $\det B_{ij}$ ， $\det B_{ij}^\alpha$ の平均の変化からは不安定挙動を予測できない．ただし，Case(III)のシミュレーションでは横方向の拘束によって変形モードが劇的に変化することを見出した．実際のアモルファス金属がほとんど延性を示さないのに対し，多くのMDシミュレーションでは横方向の制御によって「水あめのように」流動変形している．Case(III)はその対極にあるが，実際の境界条件に近い可能性もある．

第5章

アモルファス金属とナノ多結晶体の不均一性に関する格子不安定性解析

5.1 緒言

前章までの検討で，系の応力 - ひずみ応答を議論するには内部不均一性を定量的に評価しなければならないことが示された．ここで，第3章の図 3.10 において，転位が導入された結晶がアモルファスより高い $\det B_{ij}$ の値で流動変形していたことに再度注目したい．アモルファスと，結晶寸法を変えることで粒界割合を変えたナノ多結晶体を比較すれば，内部不均一性の定量的な検討につながる可能性がある．

そこで本章では，立方体周期セルを細分化して結晶粒を小さくし，粒界部分の割合を増加させたナノ多結晶体を対象として，まず $\det B_{ij}$ に及ぼす結晶の寸法や方位等の影響に関する統計的な指針を得るべく，緩和計算を行わない静力学解析による検討を行う．次に，分子動力学による緩和計算をいくつかのナノ多結晶体について行い，無負荷状態における $\det B_{ij}$ と $\det B_{ij}^\alpha$ を求めて完全結晶およびアモルファスのそれと比較する．最後に，引張シミュレーションを行い，不均一性の増加に伴う降伏応力の変化，ならびに，系および局所の安定性（行列式の値）の変化について議論する．

5.2 静力学解析

本章で対象とするナノ多結晶では，周期セルの寸法，結晶粒分割，結晶方位が主たる構造因子となる．これらを「一つのケーススタディ」だけで議論しないためには統計的な扱いが必要である．しかしながら，すべて分子動力学解析で検討するには膨大な時間がかかり得策ではない．そこで本節では，結晶方位による $\det B_{ij}$ のばらつき，セル寸法ならびに結晶粒寸法による $\det B_{ij}$ の変化を，静力学解析により検討する．

5.2.1 解析条件

前章までの解析では，実際のアモルファス金属が2元系以上であることを踏まえ，NiとAlの2元系についてシミュレーションした．しかしながら，多元系で多結晶構造を作成すると，粒界による不均一性のみならず，元素分布による不均一性も加わる．そこで本章では，問題の切り分け（単純化）のため，Niのみの単元系を対象とした．図5.1に模式的に示すように，一辺が L の立方体セルを解析対象とし，全方向に周期境界条件を適用する．fccの $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向を x, y, z 軸とすると粒界のない完全結晶となるが，結晶方位を回転させて周期境界を適用すると一辺 L の結晶粒が周期的に並んだ擬似多結晶となる（図5.1(b)）．立方体セルを2分割，3分割， \dots と細分化していき，それぞれの結晶方位をランダムに設定しナノ多結晶体を作成した．立方体セルの辺長 L は $10a, 15a, 20a, 30a, 50a$ の5パターンに設定した（ a はNiの格子長さ 0.352 nm ）．結晶分割は結晶粒の一辺 d が $1.5a$ 程度になるまで行った．なお，粒界部分における原子の重なりを避けるために，粒界部分の幅を $0.2a$ としてそれより内側の原子は排除している．この幅はfccの最近接原子間距離 $a/\sqrt{2}$ の4分の1程度であり，原子間斥力が急増する前の値として選択した．各 L, d の組み合わせにおいて，乱数により20パターンの多結晶体を作成し，系全体の弾性剛性係数を評価して $\det B_{ij}$ の平均ならびに標準偏差を求めた．

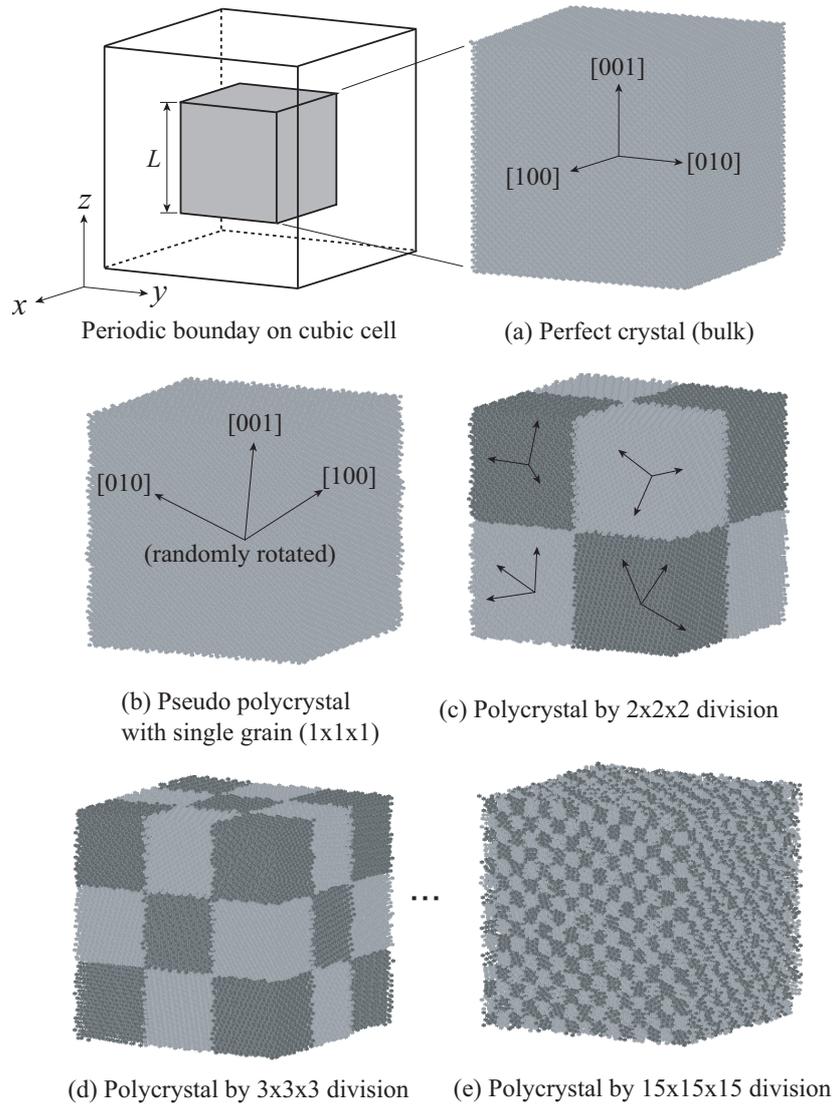


Fig.5.1 Pseudo-polycrystals by cell subdivision.

5.2.2 解析結果

図 5.2 に結晶粒の寸法変化に伴う系の弾性剛性係数の変化を示す．図では横軸に結晶粒径 d ，縦軸に $\det B_{ij}$ の値をとって示している．エラーバーは標準偏差の範囲を示す．また，完全結晶の $\det B_{ij}$ の値を破線で示している．各セル L のプロットにおいて，右端が $d = L$ の擬似多結晶であり，それより左側が $d = L/2, L/3 \dots$ の多結晶体の $\det B_{ij}$ となる．同一の結晶粒が周期的に並んだ擬似多結晶では，結晶方位によるばらつきが大きく， L が小さい系ではそれが顕著となる． $d = L/2$ の結晶分割で結晶方

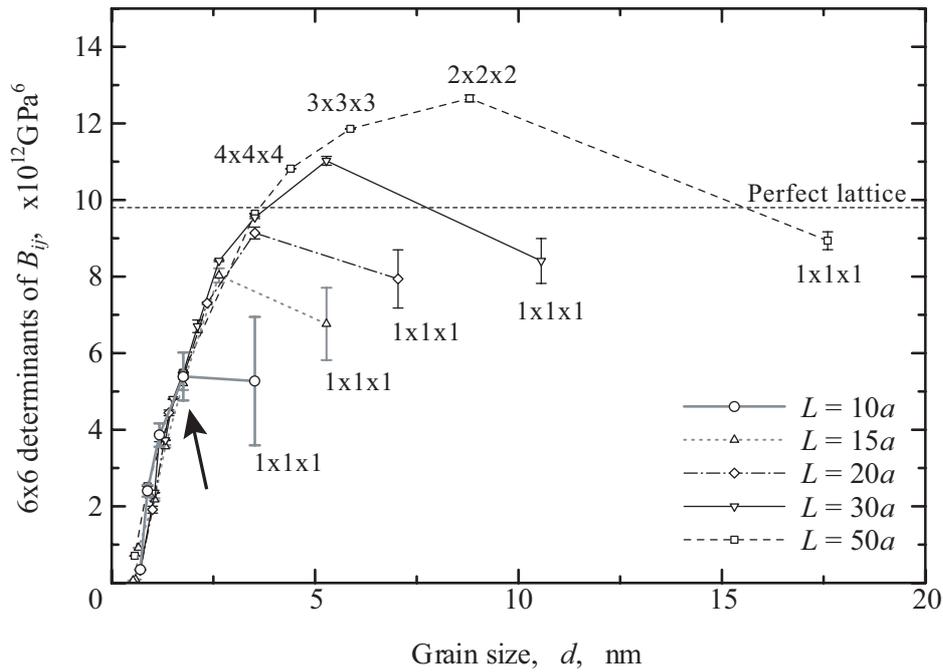


Fig.5.2 Change in global stability by grain subdivision (static analysis).

位によるばらつきはほとんどなくなる。ただし、セル寸法が小さくなると2分割の系でも方位によるばらつきが見られる(図中矢印, $L = 10a$ のエラーバー)。いずれの L においても, $d = L/2$ の結晶粒分割で $\det B_{ij}$ が最も高くなり, その後は粒数の増加とともに単調に減少する。 $L > 20a$ の系では, 複数の結晶粒を有する系の $\det B_{ij}$ が, 完全結晶の $\det B_{ij}$ より高くなっている。これは, 系内に結晶方位の異なる結晶粒を複数有するためと考えられる。アフィン変形に対して, 完全結晶および $d = L$ の擬似多結晶では結晶格子は同一方向にひずむ。一方, $2 \times 2 \times 2$ の多結晶体では各結晶粒内の格子は互いに異なった方向にひずみ, その不整合が変形抵抗の増加をもたらす。 $3 \times 3 \times 3$ 以上の分割における $\det B_{ij}$ の単調減少は, 粒界割合の増加による「軟化」である。なお, 本解析では $d = 0.6 \text{ nm} (< 2a)$ で0となっているが, これは作成した結晶構造の緩和を行わずに $\det B_{ij}$ を評価したためである。 $d = 2a$ 以下の分割では液体状態の第二近接距離(約 0.5 nm)程度で結晶方位がランダムに変更され, かつ構造緩和していないので流体状態と同様の「無秩序な」状態となり系の安定性は0となる。

5.3 分子動力学解析

5.3.1 解析条件

$L = 30a$ のセルについて、分子動力学による初期緩和計算、無負荷平衡状態における $\det B_{ij}$ および $\det B_{ij}^\alpha$ の評価、ならびに引張シミュレーションを行った。前節の静力学解析において、結晶方位によるばらつきは大きくないことが示されたので、20 パターンある粒径 d の各多結晶体のうち1つだけを用いてシミュレーションを行った。また、第3章と同様の手順で $L = 30a$ の周期セルに作成した Ni 単元系アモルファスに対しても無負荷平衡状態における $\det B_{ij}$, $\det B_{ij}^\alpha$ の評価ならびに引張シミュレーションを行った。解析した系を表 5.1 に整理して示す。

まず、垂直応力が 0 となるようにセルの寸法を微調整しながら 10000fs の初期緩和計算を行った。熱揺動の影響を排除するため温度は 10 K とし、速度スケールングにより制御した。その後、緩和計算後の原子配置において、系の弾性剛性係数 B_{ij} ならびに個々の原子の弾性剛性係数 B_{ij}^α を算出し、 $\det B_{ij}$ ならびに $\det B_{ij}^\alpha$ の平均を求めた。

次に、それぞれの構造に対して引張りシミュレーションを行った。引張条件は第4章 Case(I) と同じ Poisson 収縮を考慮したひずみ制御による引張りで、ひずみ速度は $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{10}/s$ とした。ただし、前章までと異なり、シミュレーション中に系の応力が前ステップの値より低い値を示した場合は引張を停止し、そのひずみでの緩和計

Table 5.1 Simulation models.

Cell No.	1	2	3	4
No. of grains	1	8	27	64
Grain size [nm]	10.56	5.28	3.52	2.64
No. of atoms	105 869	103 702	101 585	99 542
Cell No.	5	6	7	8
No. of grains	125	3375	8000	amo.
Grain size [nm]	2.11	0.70	0.53	–
No. of atoms	97 461	74 275	83 124	108 000

算を継続させた．これにより，系のエネルギーを逐次極小にしながらひずみを与える準静的な引張条件となり，降伏点が明確となる．本節では，特に無負荷平衡状態と降伏点における系および局所の安定性（行列式の値）について議論する．

5.3.2 無負荷平衡状態における安定性

図5.3は無負荷平衡状態における $\det B_{ij}$ ならびに $\det B_{ij}^\alpha$ の平均の変化を，横軸に結晶粒径をとって示したものである．図中には完全結晶の $\det B_{ij}$ （完全結晶ゆえ $B_{ij} = B_{ij}^\alpha$ ），ならびに，アモルファスの $\det B_{ij}$ および $(\sum \det B_{ij}^\alpha)/N$ の値を破線で示している．系の安定性 ($\det B_{ij}$) の結晶分割による変化は， $d = L/5$ までは前節の解析結果とほぼ一致する．一方， $d < 1.8$ nm の多結晶は緩和計算によって $\det B_{ij}$ が0の液体状態から安定性が回復し，アモルファスの $\det B_{ij}$ と同じまたはやや低い値となった．一方，局所の安定性 ($\det B_{ij}^\alpha$) は，粒界部分で負または0近傍の値をとるため，その平均 ($\sum \det B_{ij}^\alpha)/N$ は粒界の割合の増加とともに単調に減少し，アモルファスのそれに収束

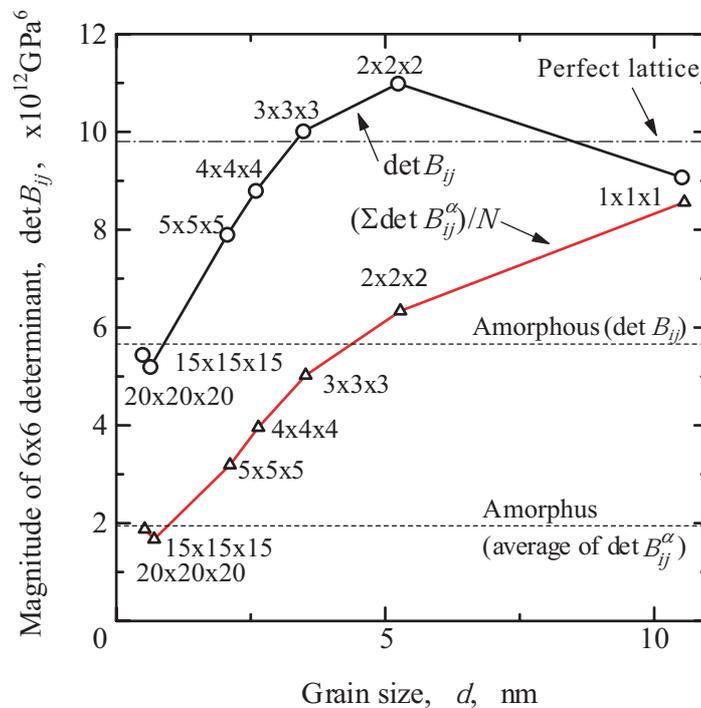


Fig.5.3 Change in stabilities by grain subdivision (molecular dynamics analysis).

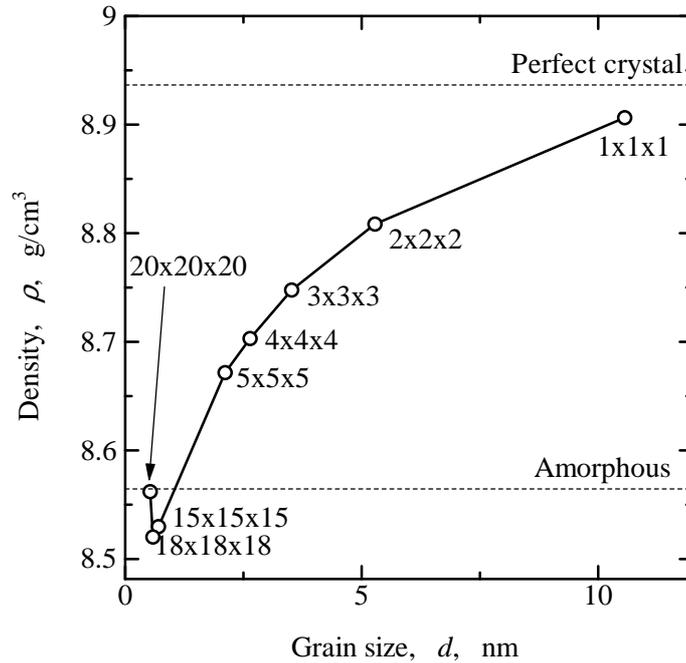


Fig.5.4 Change in density by grain subdivision.

している．なお，この $(\sum \det B_{ij}^\alpha)/N$ の変化は次の図 5.4 に示すように系の密度に対応している．アモルファスは種々の密度(自由体積)で準安定構造をとることが知られているが， $d = L/15$ の分割でアモルファスより低い安定性を示したのは，作成した構造の自由体積の違いによるものと思われる．

5.3.3 応力 - ひずみ関係

引張シミュレーションで得られた応力 - ひずみ関係を図 5.5 に示す． $d = L \sim L/20$ の多結晶体およびアモルファスの結果に焦点を当てているために，表示範囲から外れているが完全結晶に引張を与えた結果 ($\varepsilon_{zz} = 0.138$ でピーク応力 $\sigma_{zz} = 17.9$ GPa) も示している．引張初期の勾配は， $d = L$ の系を除いて $\det B_{ij}$ の値に対応している．すなわち， $d = L/2, L/3$ の系は完全結晶よりも高い変形抵抗を示し， $d = L/4$ 以下の微細な多結晶体は粒界部分の増加により変形抵抗が減少している． $d = L/15$ の系の応力 - ひずみ勾配が，アモルファスのそれより低いのも図 5.3 に示した $\det B_{ij}$ の大小関係と一致する．一方， $d = L$ の系では図 5.3 の $\det B_{ij}$ の大小関係と異なり，完全結晶

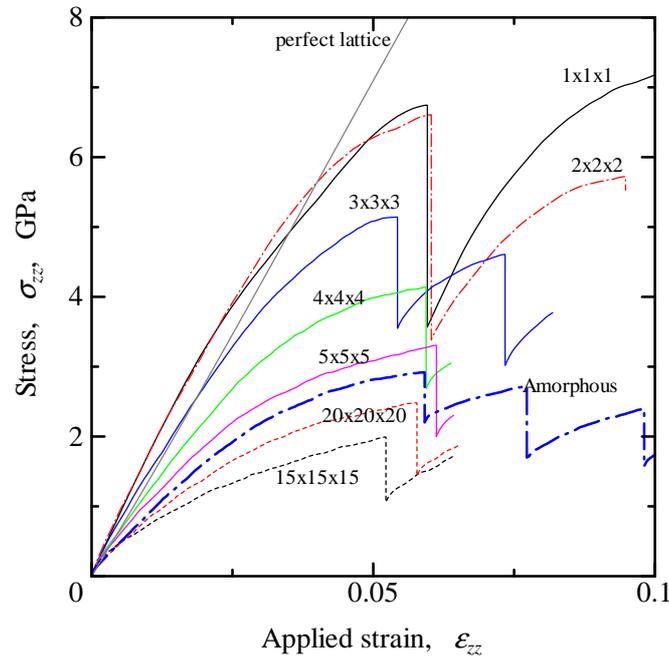


Fig.5.5 Stress-strain curves.

より高い変形抵抗を示した．弾性剛性係数 B_{ij} （無負荷平衡点近傍では弾性係数 C_{ij} に等しい）は座標軸に依存するため， $d = L$ の系では引張軸に対する結晶方位の違いが顕著に現れる．実際，本シミュレーションで作成した $d = L$ の系では， z 方向（3方向）の応力 - ひずみ勾配を表す C_{33} が 280.9 GPa であり，完全結晶の $C_{33}(= C_{11}, C_{22})$ の値 243.6 GPa に対して高い．なお，行列式 $\det B_{ij}$ は座標軸に依存しないので，この異方性は図 5.3 では現れない．

その後の応力 - ひずみ曲線では，結晶粒径 d が小さくなるにつれ非線形性が引張初期から現れるようになる．いずれもひずみ 0.05~0.06 で応力が急減する降伏挙動を示した．降伏時のひずみならびに応力を，結晶粒径 d で整理して図 5.6 に示す．降伏ひずみがアモルファスにおける値 ($\varepsilon_{zz} = 0.059$) の $+3.57\% \sim -11.6\%$ の範囲に収まっているのが興味深い．降伏ひずみに大きな差がないため，降伏時の応力は $\varepsilon_{zz} = 0$ における応力 - ひずみの勾配にほぼ対応している．したがって， $d = L$ の系を除いては図 5.3 で示した「引張前の」 $\det B_{ij}$ ならびに $(\sum \det B_{ij}^{\alpha})/N$ の大小関係ともほぼ対応する．

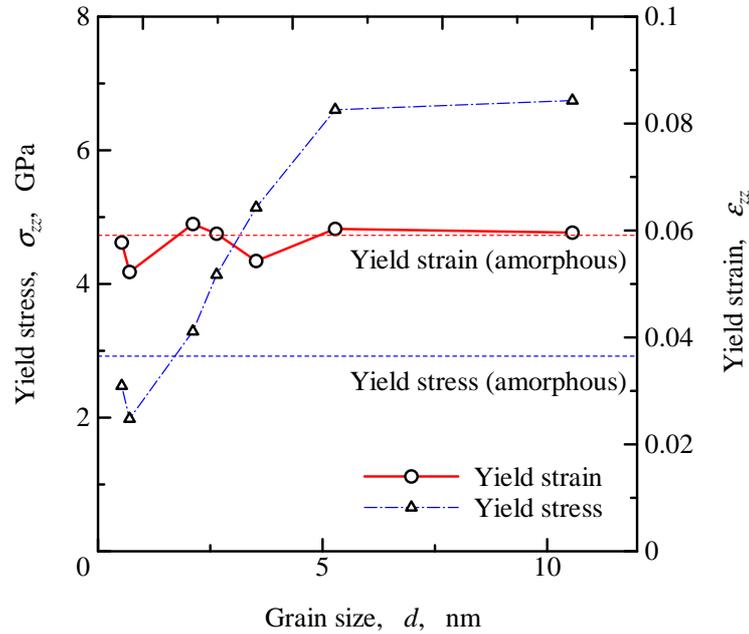


Fig.5.6 Yield stress and strain.

5.3.4 降伏時の局所の安定性

図 5.7 に降伏直前 (図 5.5 におけるピーク点) の原子配置において評価した $\det B_{ij}$ ならびに $\det B_{ij}^\alpha$ の平均の値を示す。アモルファス構造の降伏直前の $\det B_{ij}$ ならびに $(\sum \det B_{ij}^\alpha)/N$ も破線で示している。 $\det B_{ij}$ は、 $d = L$ および $d = L/2$ など結晶部分が多い多結晶体で大きく低下し、図 5.3 の初期の傾向とは異なっている。一方、 $(\sum \det B_{ij}^\alpha)/N$ は図 5.3 の初期の傾向を保ったまま全体的に低下している。しかしながら、降伏開始を予測するような共通する傾向は認められない。

図 5.8 は無負荷平衡状態および降伏直前での原子弾性剛性係数 ($\det B_{ij}^\alpha$) の分布である。結晶部分が多い系 ($d = L, L/2$ および $L/3$) では図中に矢印で示したように結晶部分と粒界部分のピークがあり、降伏直前には結晶部分の安定性が大きく低下して両者の分布が重なる。一方、 $d = L/15$ 以下の系では、 $\det B_{ij}^\alpha = 0$ 近傍のピーク部分の原子数に差が生じているものの、分布形状に大きな変化はない。特に $d = L/20$ の系では、 $\det B_{ij}^\alpha$ の分布にはほとんど変化なく降伏直前まで変形していることがわかる。また、 $\det B_{ij}^\alpha < 0$ となった原子数、 $\det B_{ij}^\alpha$ の全分布における $\det B_{ij}^\alpha < 0$ 部分の面積等を

評価したが，降伏時に共通する有意な関係は認められなかった．このように， $\det B_{ij}^\alpha$ の分布の変化にも降伏の予兆となる傾向は認められない．なお，図 5.8 で系によって分布の面積が異なるのは原子数の差による．

5.3.5 降伏応力と系の安定性

最後に，図 5.3 で示した無負荷平衡状態における $\det B_{ij}$ ならびに $\det B_{ij}^\alpha$ の平均の値から，図 5.7 の降伏直前におけるそれを引いたものを図 5.9 に示す．図中には図 5.6 で示した降伏応力も併せて示している．系の安定性の減少量 ($\Delta \det B_{ij}$) が降伏応力と非常によく対応している．一方，その限界値 (降伏時における $\det B_{ij}$ ，図 5.7) を支配するものはなにか，現時点では不明である．第 4 章においても検討したように，ひずみ制御・横方向応力零の境界条件では，横方向の自由度があるので，固定されたセル内での内部構造緩和が生じやすく $\det B_{ij}$ ， $\det B_{ij}^\alpha$ とともに回復しながら変形が進行する．応力急減を生じるのは，ひずみ増加による応力上昇を，内部構造緩和による応力減少が上回ったときであり，系全体の变形を吸収するような構造緩和を生じるときと考え

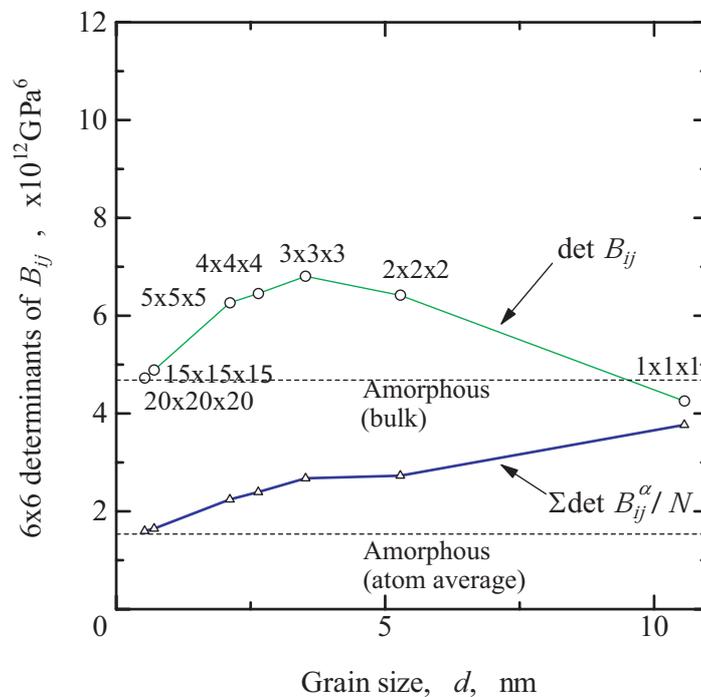


Fig.5.7 System and local stabilities at yield.

られる．そのクライテリアは，力学的な条件よりむしろ幾何学的な要請によるものであることが，応力急減を生じるひずみがあモルファスの値を中心にとどの多結晶体もほぼ同一の値をとっていること (図 5.5) から推測される．

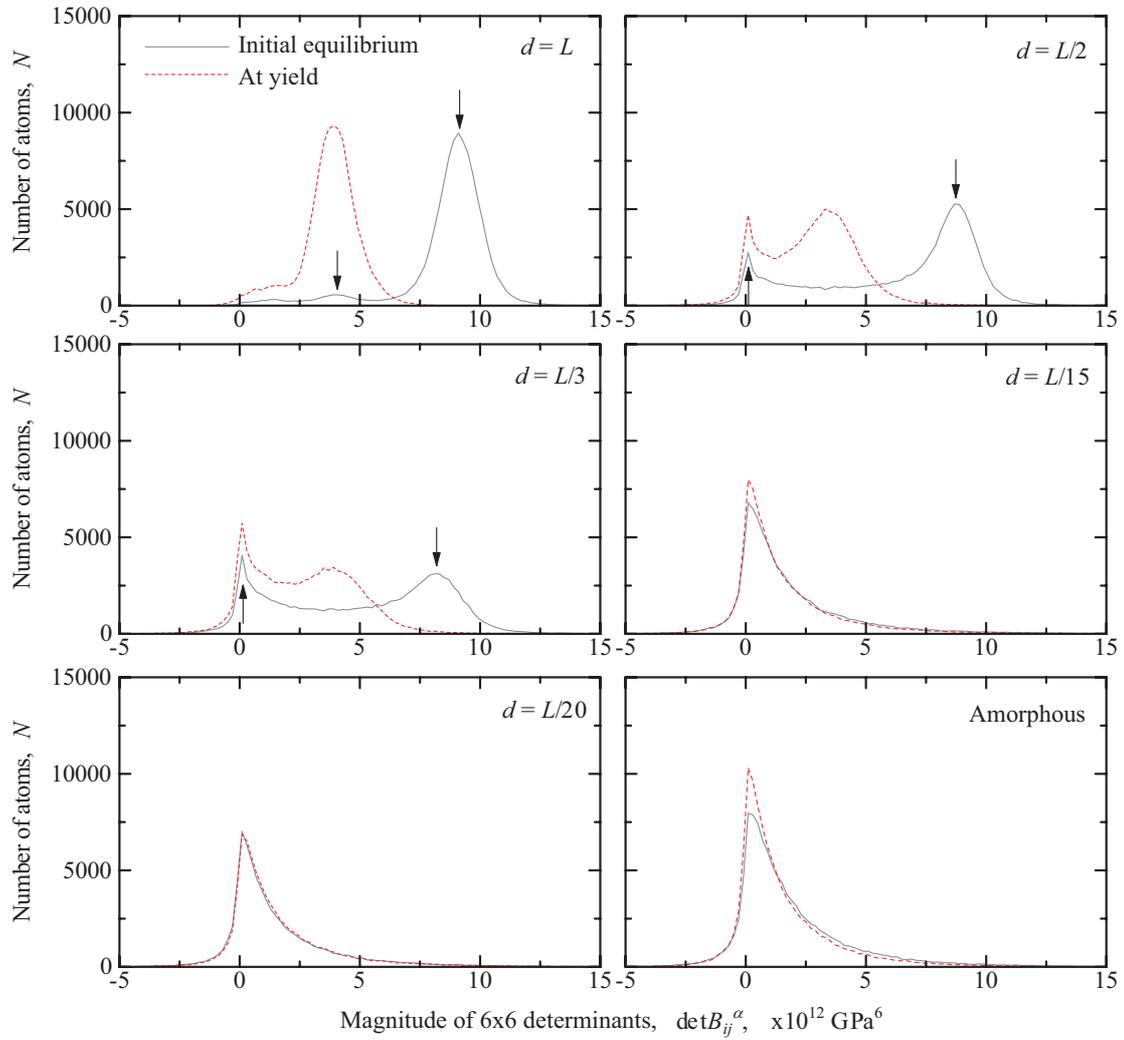


Fig.5.8 Change in distribution of $\det B_{ij}^{\alpha}$.

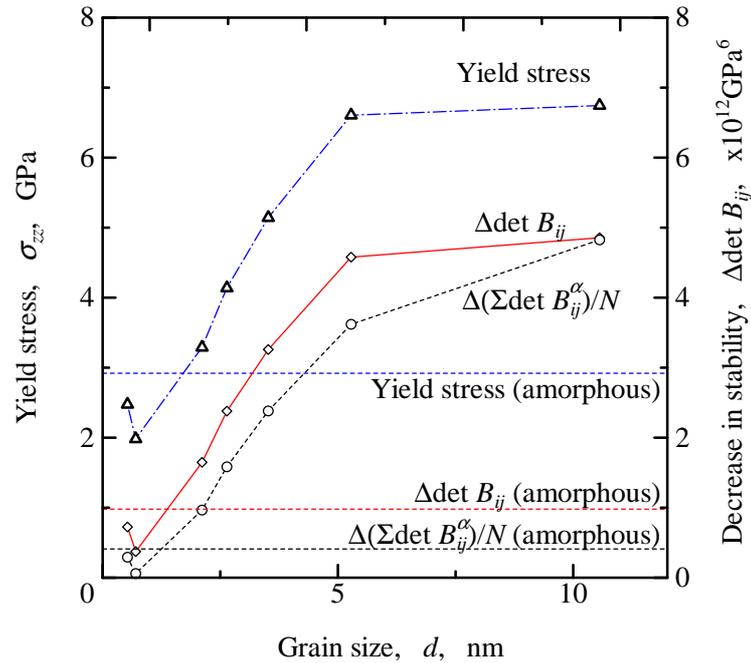


Fig.5.9 Decrease in global and local stabilities.

5.4 結言

アモルファス金属の内部不均一性に関して、定量的な知見を得るために、立方体周期セルを細分化し結晶粒界の割合ならびに結晶寸法を変えたナノ多結晶体と、アモルファス金属について種々の静力学・分子動力学解析を行い、系の安定性 ($\det B_{ij}$) ならびに局所の安定性 ($\det B_{ij}^\alpha$) による統一的な議論を試みた。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 系の弾性剛性係数の行列式 ($\det B_{ij}$) は $2 \times 2 \times 2$ 分割の多結晶体において最も高くなり、それ以上の分割では、粒数の増加とともに単調に低下した。
- (2) 原子弾性剛性係数の行列式 ($\det B_{ij}^\alpha$) の平均は粒数の増加とともに単調に低下し、アモルファスのそれに収束した。
- (3) 降伏ひずみは、いずれのナノ多結晶体もアモルファスのそれに近く、降伏応力は、 $d = L$ の擬ナノ多結晶体を除いては「引張前の」 $\det B_{ij}$ ならびに $\det B_{ij}^\alpha$ の大小

関係にほぼ対応した。

- (4) 原子弾性剛性係数の行列式 ($\det B_{ij}^\alpha$) の分布をみると、結晶粒径の大きなナノ多結晶体では、結晶部分と粒界部分にピークが存在しており、降伏時には、結晶部の $\det B_{ij}^\alpha$ が大きく低下した。
- (5) 結晶粒径が小さなナノ多結晶体の $\det B_{ij}^\alpha$ の分布は、アモルファスの分布形状とほぼ等しく、 $\det B_{ij}^\alpha = 0$ の近傍にピークを示した。降伏時には、ピーク部の原子数に差が生じているものの、大きな変化は認められなかった。
- (6) 系の弾性剛性係数の減少量 ($\Delta \det B_{ij}$) が結晶粒径の違いに伴う降伏応力の変化と非常によく対応していた。

第6章

Ni単元系アモルファスでの不安定原子の役割

6.1 緒言

前章において、結晶粒径を非常に小さくし、粒界割合（格子欠陥）を極限まで大きくしたナノ多結晶と、アモルファス金属の $\det B_{ij}$ の値、 $\det B_{ij}^\alpha$ の分布などが一致した。すなわち、アモルファス構造は格子欠陥の集合体と見なすことができる。ナノ多結晶のように規則的な原子配置の並びを有する系では、CNA（Common Neighbor Analysis）⁽⁹⁰⁾ などの構造解析によって粒界を「欠陥」として判別できる。一方、アモルファス構造では、局所構造が並進対称性を有していないため、ほぼ全てが「欠陥」である。しかしながら、これまで示してきたように、局所格子不安定性解析では均一なアモルファス構造中に $\det B_{ij}^\alpha < 0$ の「不安定な」原子の存在を見出す。「欠陥の中の欠陥」とも言うべき不安定原子の力学状態および変形時の役割を把握すれば、アモルファスの変形メカニズム解明に繋がる可能性がある。

本章では、前章で対象とした Ni 単元系アモルファスに対して、単軸引張りおよび単軸圧縮のシミュレーションを行い、局所格子不安定性解析によって、 $\det B_{ij}^\alpha$ が負の不安定原子の割合変化を調べるとともに、安定原子に生じる応力と不安定原子に生じるそれとを分けて評価することで、Ni アモルファス中の不安定原子の力学状態ならびに役割について議論した。

6.2 解析条件

前章で用いた，周期立方体セルに作成した Ni 単元系バルクアモルファスを解析対象とした．境界条件は第 4 章における Case(I) と同じく Poisson 収縮を考慮し，ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^8/\text{s}$ での z 方向への単軸引張シミュレーション，ならびに，単軸圧縮シミュレーション ($\dot{\epsilon}_{zz} = -1.0 \times 10^8/\text{s}$) を行い，応力 - ひずみ関係を求めるとともに，5000 fs (ひずみ 5×10^{-4}) 毎に記録した原子配置データを用いて格子不安定性解析を行った．温度はこれまでの検討と同様，熱揺動の影響を排除しひずみによる変化のみを抽出するため，いずれのシミュレーションも 10 K に制御している．なお，単軸引張シミュレーションにおいては，変形の可逆性を調べるために種々の引張ひずみからの除荷および再負荷シミュレーションも併せて行ったが，いずれもひずみ速度の大きさは $|\dot{\epsilon}_{zz}| = 1.0 \times 10^8/\text{s}$ としている．

6.3 単軸引張の解析結果

6.3.1 応力 - ひずみ関係と不安定原子の割合変化

図 6.1 に単軸引張下の応力 - ひずみ関係，ならびに， $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子の割合変化を示す．図中太い実線が応力 - ひずみ関係であり，右軸にそのスケールを示す．細い実線は，ひずみ $\epsilon_{zz} = 5 \times 10^{-4}$ 毎に評価した不安定原子の数 N^{inst} の変化であり，引張前の不安定原子の数 $N_0^{\text{inst}} = 13839$ からの差を，系全体の原子数 N で除して示している．引張前の不安定原子の割合は 13%程度である．引張ごく初期において，不安定原子は瞬間的に 0.1%程度増加しているが，その後振動しながら収束しており，図中①で示したひずみまでは，不安定原子はほとんど増加していない．応力 - ひずみ曲線の勾配がわずかに変化するのはこの①のひずみであり，この点から不安定原子の割合が増加する．ただし，②で示したひずみにおいて，一度小さなピークを示して不安定原子の増加は一時的に停滞する．このとき，応力 - ひずみ曲線は②のひずみでわずかに下に凸を示した後，③で示したひずみで顕著な折れ曲がり（ピーク）を示すなど，複

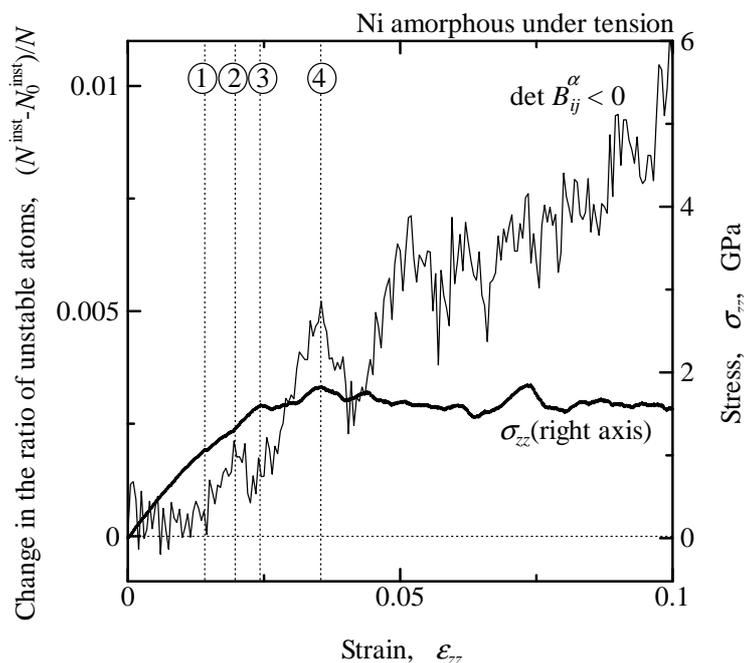


Fig.6.1 Stress-strain curve and change in the ratio of unstable atoms (uniaxial tension).

雑な応答を示している．応力 - ひずみ曲線と不安定原子の割合変化がもっとも明確な対応を示したのは④で示したひずみである．それ以降は，不安定原子の割合は鋸歯状に振動しながら増加するのに対し，応力 - ひずみ関係はほぼ一定の応力で変形が進行する流動変形領域となっており，両者の対応は不明確となる．

6.3.2 不安定原子に生じる応力とその役割

$\det B_{ij}^{\alpha} > 0$ の安定な原子， $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定な原子それぞれで分けて評価した垂直応力の変化を図 6.2 に示す．図中の①～④で示したひずみは，図 6.1 のそれと対応している．図の $\epsilon_{zz} = 0.0$ における値を見てわかるように，Ni 単元系アモルファスでは，不安定原子は約 0.3 GPa の静水圧圧縮応力状態にあり，引張に対して「相殺可能な」初期応力を有している．一方，不安定原子の数は約 13% と，系全体に対して無視できない割合であるため，安定原子の平均応力はわずかに引張側を示している．図中に基準として 0 GPa と -0.3 GPa の応力値を一点鎖線の水平線で示した．引張初期（①

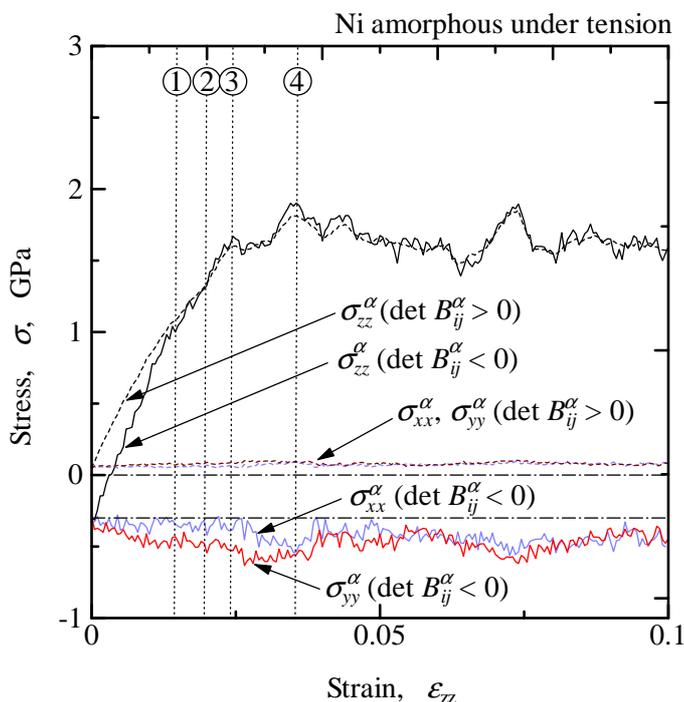


Fig.6.2 Change in normal stresses on stable and unstable atoms (uniaxial tension).

のひずみまで)では, $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子の σ_{zz}^{α} の応力増加の方が安定原子より大きく, ひずみ②において, 安定原子と不安定原子に生じる引張方向の応力に差がなくなる. 一方, 横方向応力については, 安定原子にはほとんど変化がないのに対し, 不安定原子では, σ_{xx}^{α} はほとんど変化せず -0.3GPa 近傍の値を示しているが, σ_{yy}^{α} はより圧縮側に変化している. ①のひずみまでは, 不安定原子の数が増えていないこと, 不安定原子の引張方向ならびに横方向の応力変化が大きいこと, などからこの領域は不安定原子近傍の「あそび」が変形を吸収しているものと推測される.

不安定原子の圧縮応力は, $\varepsilon_{zz} = 0$ では x, y, z 方向で差がないのに対し, 先述のように引張によって③のひずみまでは横方向応力 σ_{xx}^{α} と σ_{yy}^{α} の差が拡大する. すなわち, 不安定原子近傍の局所構造は, ③のひずみまでは x 方向に変化がなく, z 方向に引っ張られて y 方向に圧縮するという異方性を示している. 一方, ③のひずみ以降は σ_{xx}^{α} も圧縮側に変化しはじめ, 最大応力を示すひずみ④では両者が一致している. ①~③における不安定原子の増加 → 一時的な停滞は, この「 y 方向に圧縮しやすい」異方性を

保つような変形下で不安定原子が増加した上で、変形限界に達して別の変形経路（等方収縮）へと遷移したものと解釈できる。③のひずみにおける応力 - ひずみ曲線の顕著な折れ曲がりはこちらに対応する。

引張による、不安定原子の横方向平均応力の差は、大きなばらつき（分布）を有する $\sigma_{xx}^{\alpha}, \sigma_{yy}^{\alpha}$ のわずかな差に起因し、分布のヒストグラムを調べてもその違いを見出すことはできない。しかも、その異方性は変形を与えて初めて現れたもの（ $\det B_{ij}^{\alpha}$ の正值性を用いなければ全く見えない）であり、系が有する「欠陥」の「変形抵抗」を、全体で平均したものといえるだろう。系が無限に大きければ、原理的にはこの異方性は現れないはずであるが、有限の系に周期境界を適用したアモルファス構造では本解析のように「弱い方向」が存在し、これまで示してきたように遷移領域の応力 - ひずみ応答を複雑にするものと考えられる。

最大応力を示したひずみ④以降では、引張方向の応力には安定、不安定原子に差がなく、不安定原子の横方向応力は常にほぼ一定の圧縮応力を示している。一方で、図 6.1 からは流動変形領域では安定 → 不安定の遷移が多数生じていることが示されている。このことは、安定から不安定へと変わった原子の応力は、引張方向には変わらず、横方向応力が正から圧縮状態へと変化していることを示唆している。すなわち、引張軸に対して垂直方向に、安定原子近傍の局所構造が「つぶれる」ことで変形を吸収していることを意味している。

6.3.3 不安定原子と変形の可逆性

様々な引張ひずみからひずみを反転させて除荷した際の応力 - ひずみ応答を図 6.3 に示す。これまで通り、図中の①～④のひずみは図 6.1～6.2 に対応しているが、横軸のひずみの範囲は 0.06 までとして拡大して示している。引張ごく初期のひずみ 0.005 で除荷した場合、応力 - ひずみ曲線は引張時のそれに一致する（可逆変形）。一方、不安定原子が増加し始めるひずみ①から除荷した場合でも、永久ひずみが残留する。この永久ひずみは約 0.002 であり、①の変形が 0.2% 耐力に対応しているのが興味深い。ひずみ①、②とも除荷時の応力 - ひずみ関係はほぼ線形であるのに対して、ひずみ④および $\varepsilon_{zz} = 0.052$ (⑤) から除荷した場合はひずみ反転時に非線形な応答を示す。最大

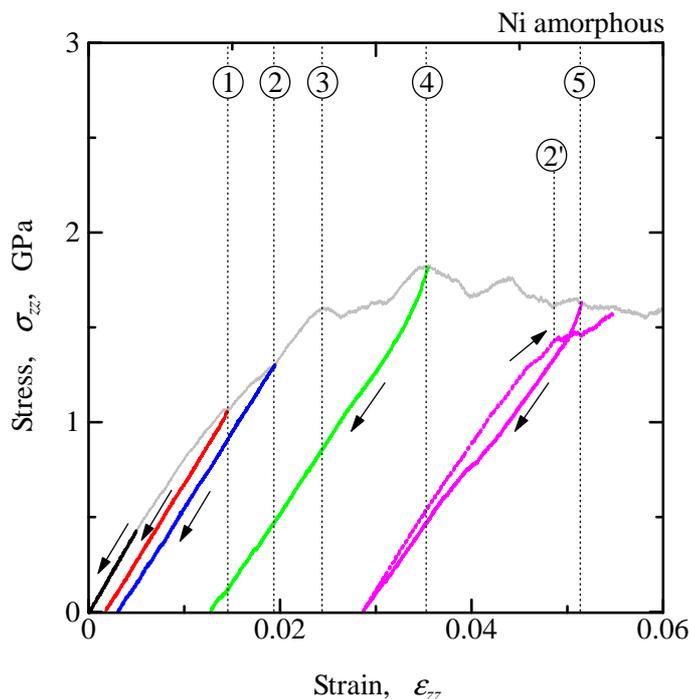
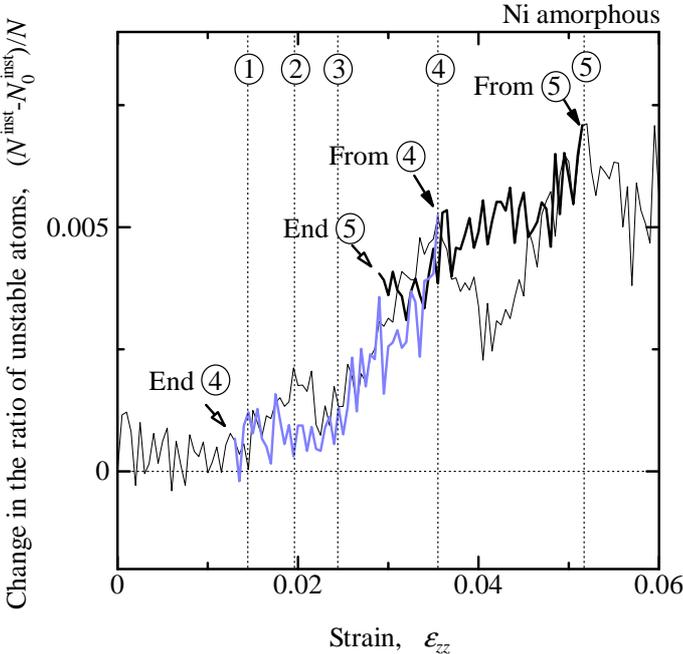


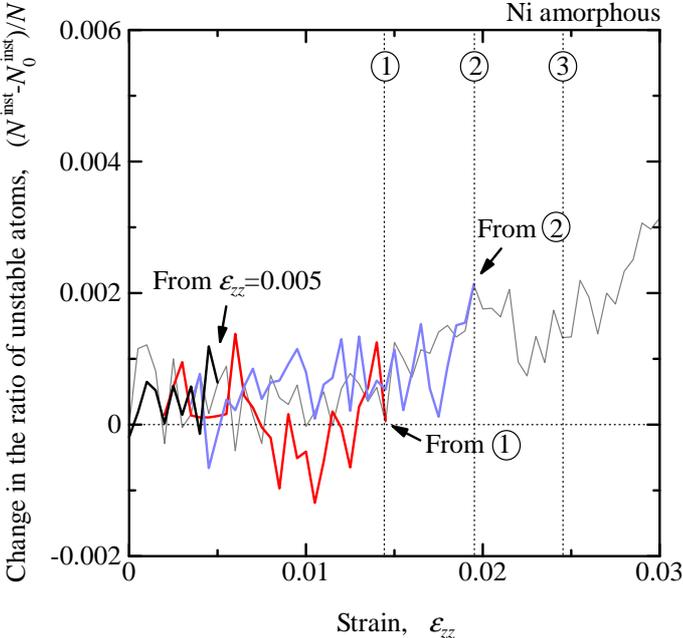
Fig.6.3 Stress-strain curves in the unloading and reloading process (uniaxial tension).

応力を示したひずみ④を「最大静摩擦力」と考えると、その後は動的な内部構造変化（流動変形）を生じるので、④、⑤でひずみを反転させたときは応答の遅れが生じて除荷初期に非線形性を示したものと推測される。⑤からの除荷については、応力0となってから再度引張を行った結果も示すが、再引張時は除荷時の応力 - ひずみ経路よりわずかに高応力側を示し、②'のひずみで応力上昇が鈍化した。このひずみについては後述する。

図 6.4 に除荷時の不安定原子の割合変化を示す。図 6.3 で示した除荷過程の全てを同一曲線上にプロットすると煩雑になるので、ひずみ④および⑤から除荷した際の変化を図 6.4(a) に、 $\varepsilon_{zz} = 0.005$ 、ならびに①および②から除荷した際のそれを拡大して図 6.4(b) に示す。黒矢印は除荷の開始点を、④、⑤のひずみからの除荷については除荷終了時（応力が零となったひずみ）の点を白抜き矢印で示している。細線は図 6.1 で示した引張時の不安定原子の割合変化である。全体的には引張時の曲線に沿って不安定原子の割合が減少している。ただし、⑤のひずみからの除荷では、除荷終了時において



(a) Unloading from Strains ④ and ⑤



(b) Unloading from $\epsilon_{zz} = 0.005$, Strains ① and ②

Fig.6.4 Change in the ratio of unstable atoms in the unloading process (uni-axial tension).

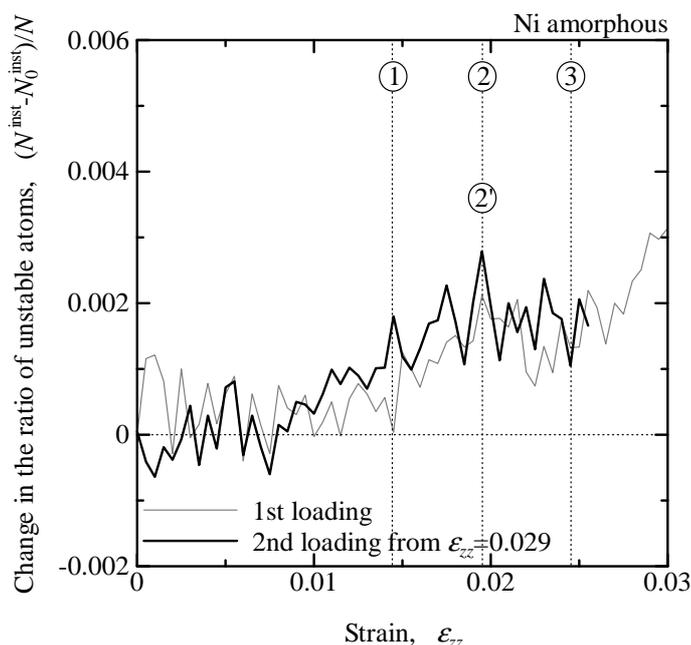


Fig.6.5 Change in the ratio of unstable atoms in the 1st and 2nd loading process (uniaxial tension).

も初期状態より 0.4%程度不安定原子が多い状態となっている。すなわち，再引張過程は，初期状態の異なるアモルファス構造の引張と見なすことができるので，図 6.4(a)の白抜き矢印⑤の値 ($\varepsilon_{zz} = 0.029$, 不安定原子の割合 0.4%) を図 6.1 の原点に一致させて表示させると図 6.5 のようになる。図中太線が原点をシフトさせた再引張時の不安定原子割合の変化であり，細線が図 6.1 のそれである。再引張時は $\varepsilon_{zz} = 0.007$ 近傍（初期セルをひずみの基準とすると 0.037）から増加しており，不安定原子が増加し始めるひずみは最初の引張と対応しないものの，不安定原子の増加が最初のピークを示すひずみ②が一致するなど，興味深い傾向が認められる。このひずみは，図 6.3 で示したように，再引張時に応力 - ひずみ応答が鈍化する点②である。

6.4 単軸圧縮の解析結果

6.4.1 応力 - ひずみ関係と不安定原子の割合変化

図 6.6 に単軸圧縮下の応力 - ひずみ関係を黒い実線で示す．単軸引張の結果（灰色の実線）と比較するため，圧縮ひずみ，応力を正として表示している．図中の記号①～④については後述する．単軸引張ほど顕著ではないが，①で示したひずみ近傍から応力増加が鈍化していることが，最小二乗近似により求めた $\varepsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.005$ の平均勾配（破線）からのずれとしてわかる．その後，引張時と同様に小さな応力ピークを示しながら応力鈍化 - 定常流動変形へと遷移する．定常流動変形時の応力には引張と圧縮の間に大きな差はない．

図 6.7 に単軸圧縮下の不安定原子の割合変化を黒い実線で表す．灰色の実線は単軸引張における変化である．両者は比較的似た変化を示している．図中の記号は図 6.6 で示したひずみに対応しており，①までは不安定原子がほとんど増加しない領域，②～④はその後不安定原子の割合変化に見られるピークを示している．図 6.7 を再度見ると，②～④のひずみ近傍では応力 - ひずみにも小さなピークを生じていることがわかる．ただし，単軸引張の場合に比べてピークは顕著でなく，ひずみ 0.1 までの全体的な変化を見れば不安定原子は単調に増加しているとも見える．

6.4.2 不安定原子に生じる応力とその役割

前節と同様に，安定，不安定原子毎に分けて評価した垂直応力の変化を図 6.8 に示す．圧縮ひずみを正として横軸にとり，縦軸は通常のように引張応力を正として表示している．また，図 6.2 と同様に 0GPa と -0.3GPa の応力値を，一点鎖線の水平線で示している．変形方向の応力 (σ_{zz}^{α}) を見ると，変形中常に不安定原子が高応力（絶対値の大きい）側を示している．注意深く観察すると，①のひずみにおいて不安定原子の σ_{zz}^{α} の勾配が変化（応力増加の鈍化）しているのに対して，安定原子のそれには大きな変化がない．不安定原子の横方向の応力変化を見ると，①のひずみから σ_{xx}^{α} の圧縮応力が回復することで異方性を生じている．その後，引張のときと同様に最大応力を

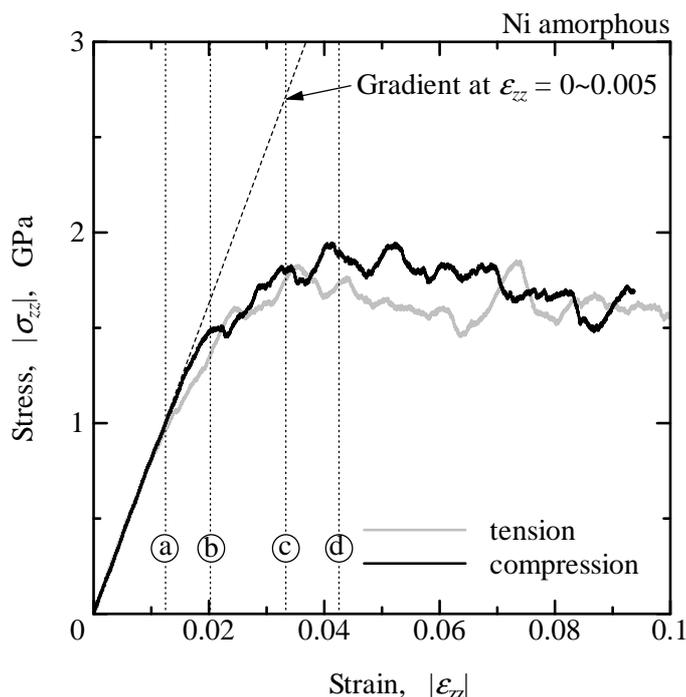


Fig.6.6 Relationship between compressive stress and strain (uniaxial compression).

示すひずみ④で横方向応力の異方性が消える．したがって，応力 - ひずみ曲線が鈍化 → 流動変形領域へと遷移する際の複雑な応答は，6.3.2 節で考察したように全体として「 y 方向に圧縮しやすい」初期構造の異方性に起因するものと考えられる．

最大圧縮応力を示すひずみ④以降は，引張の場合と同様に安定 → 不安定の変化が生じているにも関わらず，安定，不安定原子の横方向応力はほぼ一定である．したがって，横方向応力がほぼ 0 で z 方向に圧縮した状態から， x, y 方向にも圧縮状態で， z 方向にさらに圧縮した状態へと体積収縮に近い変化をすることで安定 → 不安定となっていることが推測される．すなわち，引張の時と同様に，定常流動変形時では安定原子の自由体積を消費して変形を吸収しているが，塑性変形の結果として「欠陥」が増加していることが，局所格子不安定解析により明らかとなる．

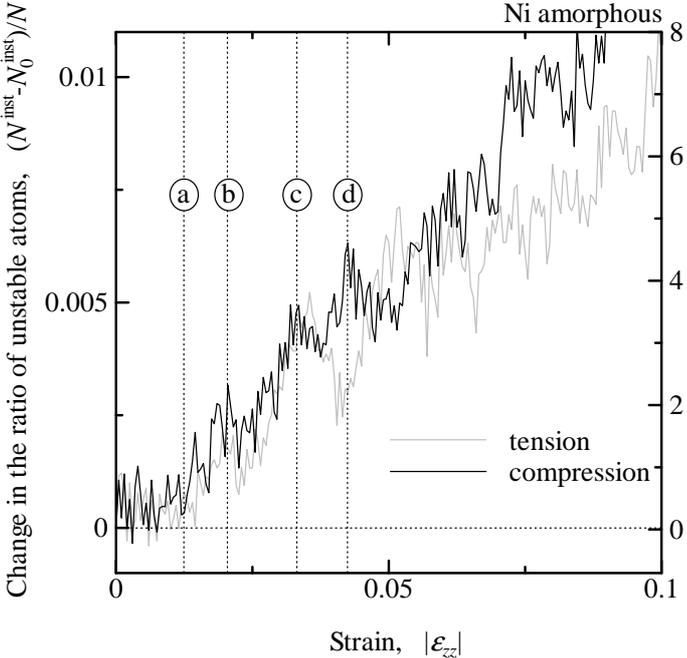


Fig.6.7 Change in the ratio of unstable atoms (uniaxial compression).

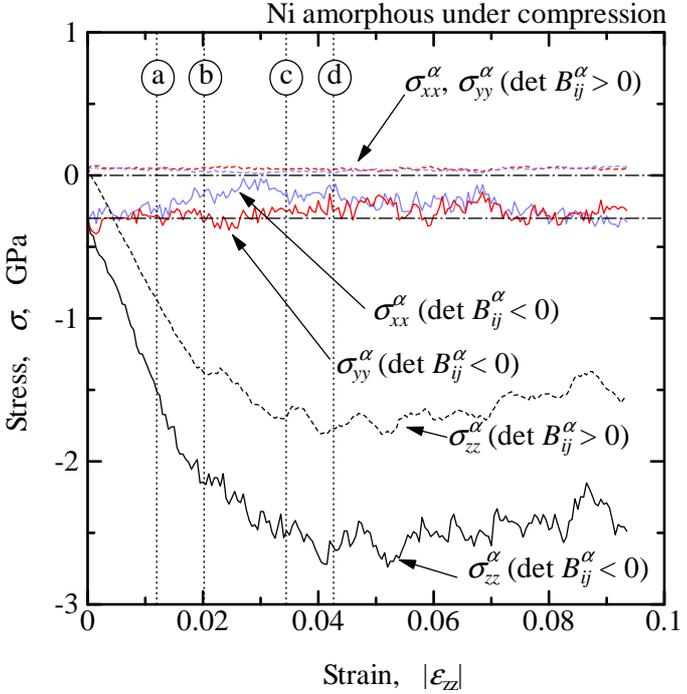


Fig.6.8 Change in normal stresses on stable and unstable atoms (uniaxial compression).

6.5 結言

アモルファス金属において、原子弾性剛性係数の行列式が負となる「不安定な」原子の力学状態および変形時の役割を検討するために、Ni 単元系モデルアモルファスの単軸引張、引張 - 除荷 - 再引張、単軸圧縮の分子動力学シミュレーションを行い、 $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子の割合変化を調べるとともに、安定原子に生じる応力と不安定原子のそれとに分けて評価した。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) $\det B_{ij}^{\alpha} > 0$ の安定原子と $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子それぞれに分けて応力を評価したところ、不安定原子は、初期圧縮応力状態にあることが示された。
- (2) 応力 - ひずみ曲線が初期の線形応答からずれ始めるひずみ近傍までは、不安定原子の割合は変化せずに、それ以降は不安定原子が増加した。
- (3) 引張りにおいては、(2) の不安定原子の割合が変化しないひずみまでは、不安定原子の引張方向の応力上昇が安定原子のそれよりも大きく、(2) のひずみで両者が一致し、それ以降は両者は同一の応力 - ひずみ応答を示した。
- (4) 引張り、圧縮のいずれにおいても、応力のピークまでの間に、不安定原子の横方向応力 σ_{xx}^{α} , σ_{yy}^{α} の応答に違いが見られ、 σ_{yy}^{α} が σ_{xx}^{α} よりも圧縮側を示した。ピーク応力以降の流動変形領域においては、このような異方性は見られなかった。
- (5) ピーク応力以後の流動変形領域においては、安定・不安定原子の応力変化には(3),(4)のような違いは見られず、安定 → 不安定遷移を多数生じることによって変形を吸収していた。

第7章

NiとAlの不安定原子の違い

7.1 緒言

前章において、Ni アモルファスでは、無負荷平衡状態において不安定原子は3軸圧縮応力状態にあること、引張初期の応力増加領域ではこの不安定原子の圧縮応力が変形バッファとして機能すること、応力一定で変形する流動変形領域では安定 → 不安定遷移を多数生じることで変形を吸収していること、等を明らかにした。第5章で対象としたNiナノ多結晶体の解析⁽⁹¹⁾においても、不安定原子の初期応力に違いがあるものの、不安定原子の増加、つまり欠陥の導入によって変形を吸収することが報告されている。

本章では、アモルファス金属中の不安定原子の役割を明確にするために、Al単元系アモルファスを解析対象としたシミュレーションを行い、前章のNi単元系アモルファスと比較する。この2つの元素は、どちらもfccの結晶構造を示すものであるが、Niが球状の価電子分布を持つのに対して、Alは電子分布に方向性を持ち共有結合（ボンド）的な性質を有しているという違いがある。まず、無負荷平衡状態における2種の単元系アモルファス中の不安定原子の力学状態および局所構造について検討する。続いて、Al単元系アモルファスに対して、単軸引張りおよび単軸圧縮シミュレーションを行うことで、アモルファス金属中の不安定原子の役割を明らかにするとともに、Niとの違いについて検討する。

7.2 解析条件

これまでと同様，溶融・急冷シミュレーションにより周期境界条件下の立方体セルに作成したバルクアモルファス構造を解析対象とする．解析セル内の原子数はNi, Alのいずれも108000とした．格子長さの違いから，10Kにおける緩和後の構造はNiアモルファスが一辺約10.8nm，Alアモルファスは一辺約12.4nmである．まず，無負荷平衡状態における安定，不安定原子の局所構造および力学状態について議論する．その後，前章のNiアモルファスでの解析と同条件の単軸引張および単軸圧縮シミュレーションをAlアモルファスに対して行い，Alアモルファス中での不安定原子の役割について議論し，NiとAlアモルファスでの違いについて検討した．

7.3 無負荷平衡状態における違い

図7.1に無負荷平衡状態における原子配置を示す．(a)がNiアモルファス，(b)がAlアモルファスであり，図中に濃く着色した原子は， $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ と評価された不安定原子である．Ni, Alいずれのアモルファスにおいても不安定原子は系全体に分布してい

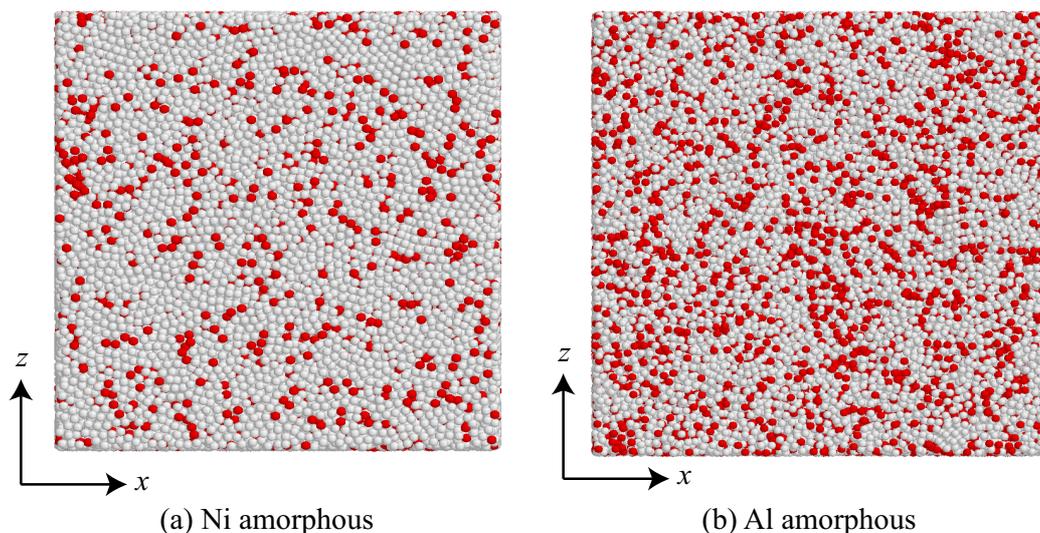


Fig.7.1 Snapshots of stable (light shaded) and unstable (dark shaded) atoms.

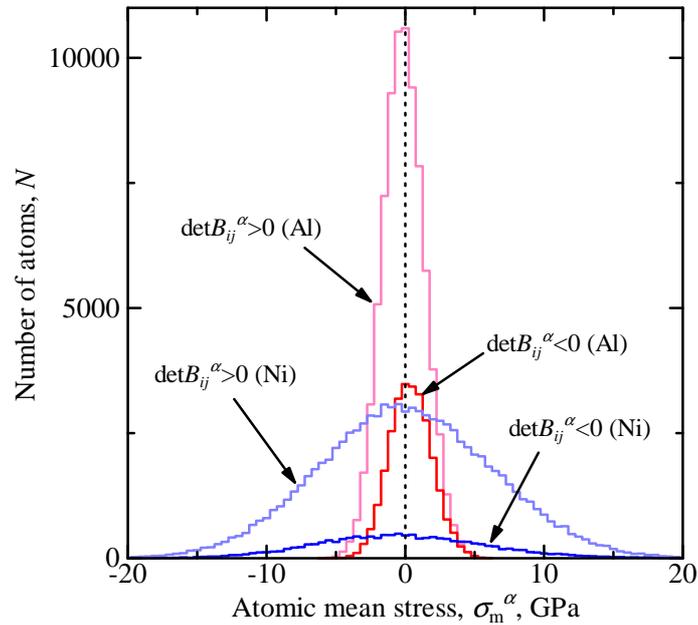


Fig.7.2 Distribution of atomic mean stress.

Table 7.1 Average and standard deviation of atomic mean stress.

		Average of stresses	Standard deviation
Ni	$\det B_{ij}^{\alpha} < 0$	-0.27GPa	6.12GPa
	$\det B_{ij}^{\alpha} > 0$	0.05GPa	6.27GPa
Al	$\det B_{ij}^{\alpha} < 0$	0.38GPa	1.51GPa
	$\det B_{ij}^{\alpha} > 0$	-0.13GPa	1.5GPa

る．しかしながら，図よりわかるように Al アモルファスでは不安定原子が Ni アモルファスよりも多く存在する．不安定原子の割合は，Ni アモルファスで 12.8% に対して，Al アモルファスでは 25.5% であり，Ni のおよそ 2 倍の不安定原子が Al には存在する．

図 7.2 に，Ni および Al アモルファス中での原子平均応力 σ_m^{α} の分布を不安定原子と安定原子にわけてヒストグラムにて示す．ヒストグラムは 0.5GPa 刻みで評価した．また，それぞれの平均の値および標準偏差の値を表 7.1 にまとめた．いずれの分布も正規分布の形状を呈している．Al の分布は Ni の分布に比べると幅が小さく，表 7.1 の標準偏差の値からもわかるように，応力のバラつきは小さい．各々の分布の平均値はほぼ 0 であるが，僅かに偏りがある．Ni アモルファスでは，前章において示したように，不

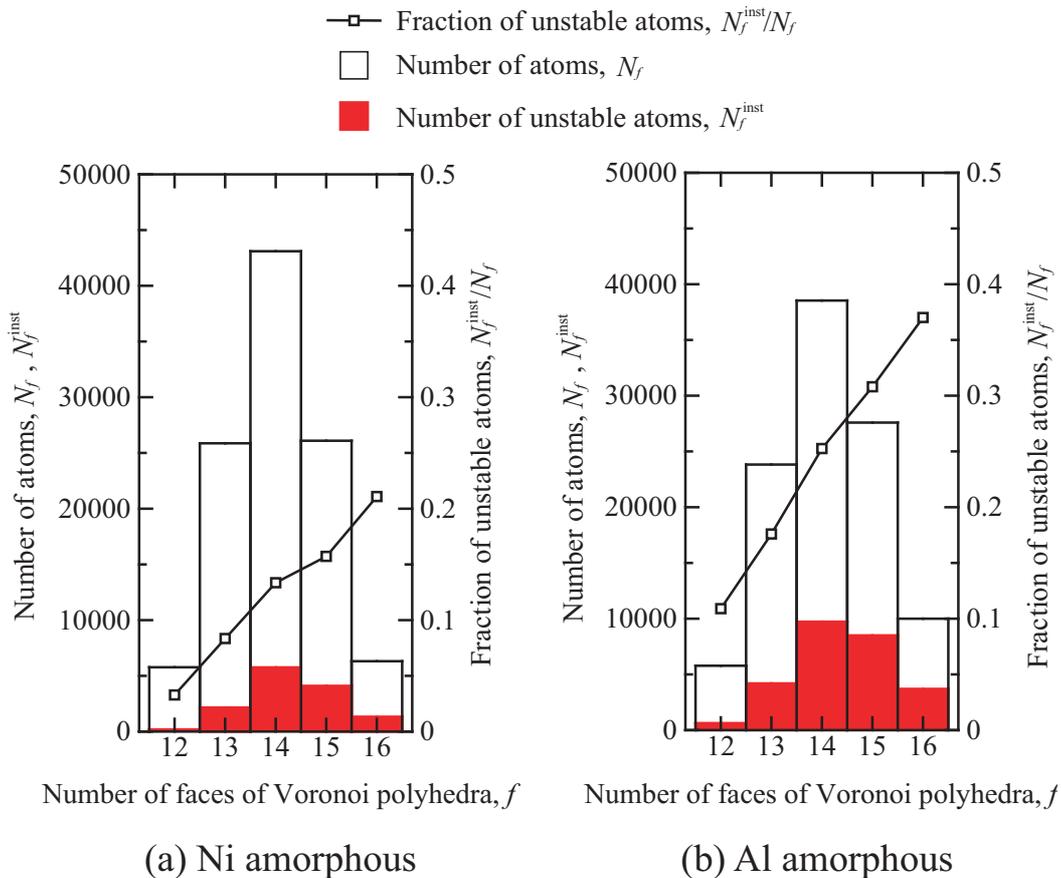


Fig.7.3 Number of Voronoi Polyhedra, that of unstable atom center, and the ratio of unstable/stable Voronoi Polyhedra.

安定原子の原子応力の平均は圧縮応力 (-0.27GPa) である．対して，Al アモルファスでは，不安定原子は引張応力 (0.38GPa) を示している．系の垂直応力を 0GPa に制御しているために，安定原子で平均した応力は不安定原子のそれとは異符号となり，Ni で引張応力，Al で圧縮応力を示す．

応力のバラつきについて，局所構造の違いから検討するために，全原子について Voronoi 多面体解析を行い，それぞれの多面体の面数の違いによって分類した．図 7.3 は，横軸に Voronoi 多面体の面数 ($f = 12 \sim 16$) をとり，縦軸 (左目盛り) にその面数をとる原子数 N_f ，および，そのうち $\det B_{ij}^\alpha < 0$ である原子数 N_f^{inst} をヒストグラムで示したものである．図中の折れ線は，各ヒストグラムにおける灰色部分 (不安定原子) の割合 N_f^{inst}/N_f を示したものである (右目盛り)．原子数，不安定原子の数いずれも 14

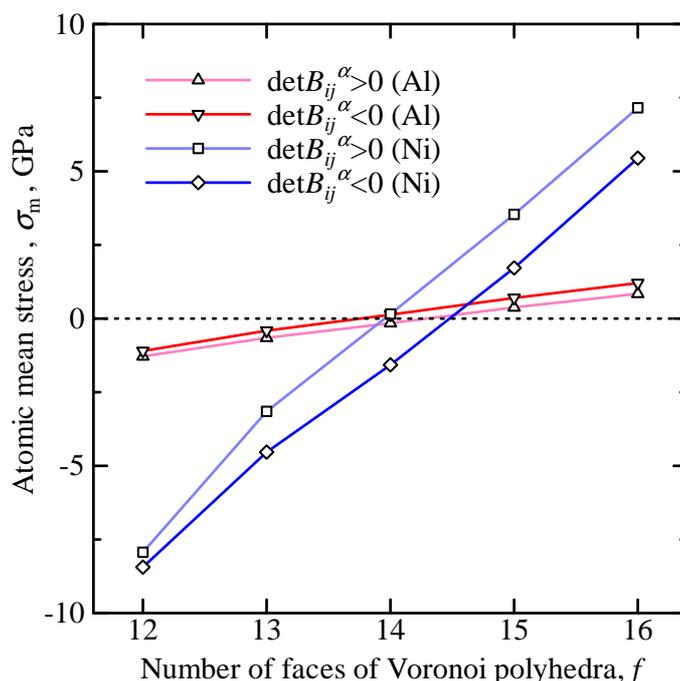


Fig.7.4 Change in atomic stress by the difference in the number of faces of Voronoi polyhedra.

面の Voronoi 多面体が最も多い。しかしながら、それぞれの多面体中の不安定原子の割合 (折れ線) を見ると、面数が多くなるにつれて割合が多くなっている。このことは、面数が少ない多面体構造よりも面数が多い多面体構造に不安定原子が多いことを示している。

Voronoi 多面体の面数によって分類したそれぞれの原子について、平均応力 σ_m^α を安定原子と不安定原子に分けて平均した値を図 7.4 に示す。Ni, Al いずれにおいても右上がりの傾向を示しており、Voronoi 多面体の面数が少ない構造ほど圧縮応力状態にある。これは、後に動径分布関数に示すように、面数が少ない構造ほど、最近接位置に原子が集まった密な構造であるからと考えられる。ただし、ここでも Al の応力差は Ni に比べると非常に小さく、局所構造の違いによるバラつきも少ない。同じ面数の多面体構造において安定原子と不安定原子の応力を比較すると、Ni では不安定原子は大きく圧縮側にシフトしているのに対して、Al ではわずかではあるが安定原子よりも引張側にシフトしている。とくに Ni における安定・不安定原子の応力差は大きく、系全

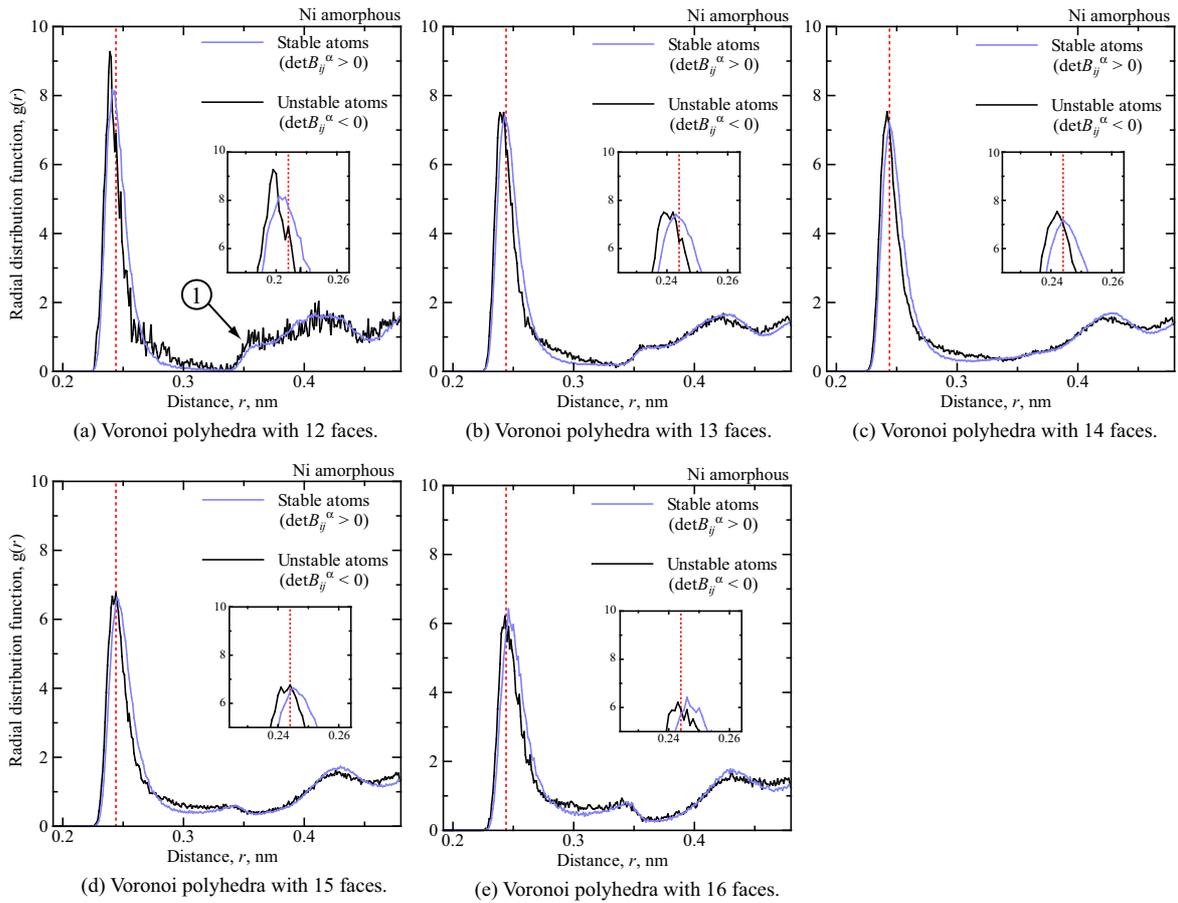


Fig.7.5 Radial distribution functions in Ni amorphous.

体で平均すると表 7.1 に示したようにわずかな差となり見えなくなるが，Voronoi 多面体（局所構造）毎に分けて評価すると数 GPa の大きな差を生じている．

面数で分けた各 Voronoi 多面体毎に，安定原子，不安定原子それぞれの原子を中心として評価した動径分布関数を図 7.5 および 7.6 に示す．図 7.5(a)~(e) に Ni アモルファス，図 7.6(f)~(j) に Al アモルファス，として (a)~(j) の通し記号を付して示している．横軸の右端にはそれぞれのカットオフ半径（Ni は 0.48nm，Al は 0.56nm），左端はカットオフ半径の 0.4 倍の値をとっている．各図中に，点線で示したのは系全体で評価した動径分布関数における第 1 ピークの位置である．また図中には，第 1 ピーク近傍を拡大した図も示した．Voronoi 多面体の面数の違いによる分布関数の違いは大きく 2 つの箇所に見える．1 つは，およそグラフ中心に位置する，Ni では 0.35nm 付近，Al で

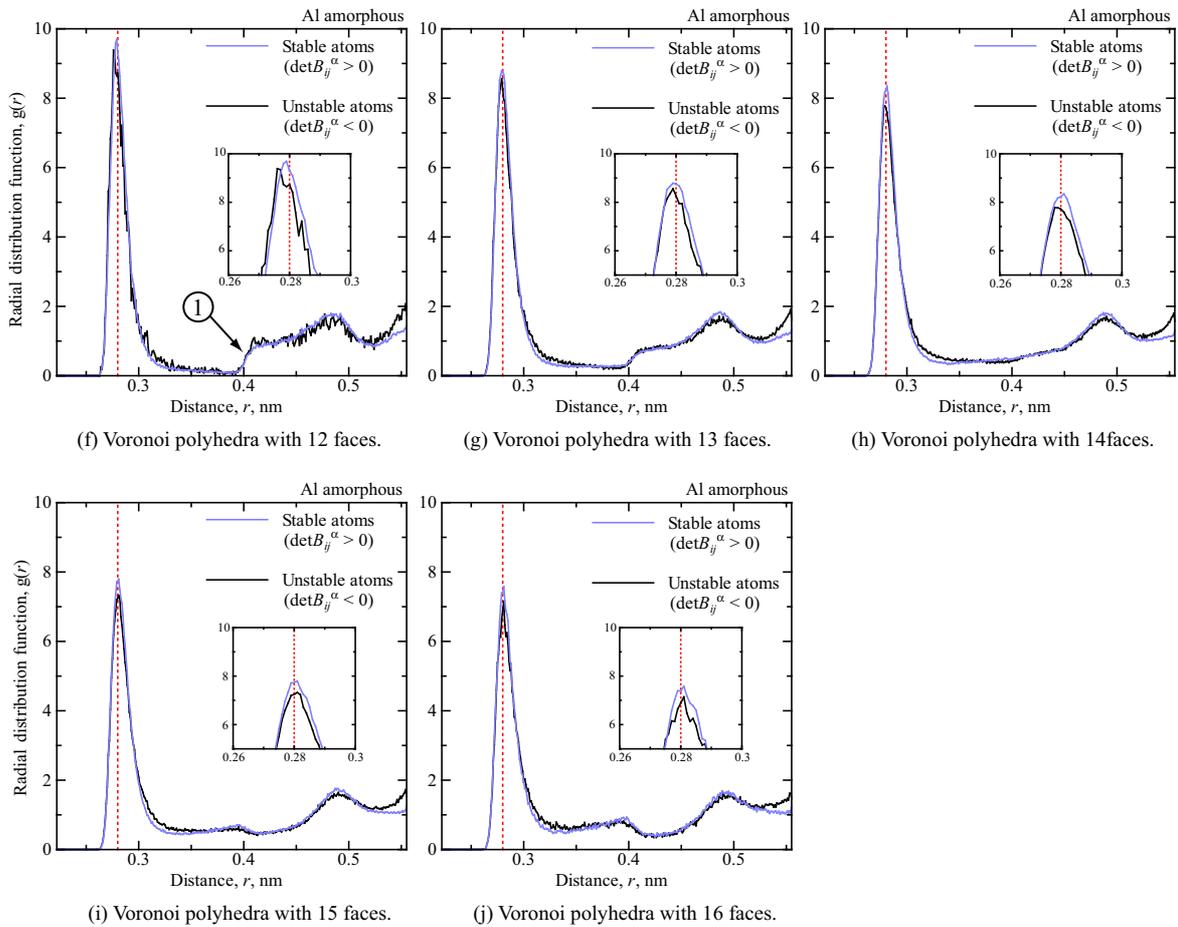


Fig.7.6 Radial distribution functions in Al amorphous.

は 0.4nm 付近における位置である（図 (a), (f) 中の①）。結晶構造のように最近接原子位置が明確ではなく、このグラフ中心部の位置以内の原子群の数が、Voronoi 多面体の面数を決定する。もう 1 つの大きな違いは、分布の第 1 ピークに現れる。第 1 ピークは最近接原子の変化を表しており、第 1 ピークが近くなる、つまり図の左側にシフトすると、原子間の結合距離が短くなることを意味する。また、第 1 ピークの値が大きくなることは最近接原子の配位数が多くなり原子密度が増すことを意味する。面数が少ない 12 面の多面体構造の (a), (f) では、近接原子が第 1 ピーク位置に密集しているのに対して、面数が多い 16 面の (e), (j) の分布では Voronoi 多面体を構成する原子数は多いにもかかわらず、原子が分散しており第 1 ピークが他の多面体よりも低くなる。つまり、第 1 ピークが最も大きい 12 面の Voronoi 構造は、原子が近接原子位置に

密集しており，いわばパッキングされたような状態である．そのために，図 7.4 で示したように面数が少ない構造ほど圧縮状態になると理解できる．対して，面数が多い構造では，周囲の原子が分散しているために，引張応力状態となる．不安定原子と安定原子との違いについて検討すると，わずかではあるが第 1 ピークに違いが現れている．拡大した第 1 ピークをみると，Ni では，いずれの Voronoi 多面体においても，不安定原子の第 1 ピークの方が安定原子のピーク位置よりも左側に位置している．すなわち，不安定原子のほうがより密な構造であり，図 7.4 で圧縮側にシフトしていたことが理解できる．対して，Al では，不安定原子と安定原子とで第 1 ピークの位置に大きな差はない．しかしながら，ピークの値は安定原子よりも不安定原子の方がわずかながら低い．これは，不安定原子の方が最近接位置に原子を見出す確率がわずかではあるが低く，安定原子よりも疎な局所構造（引張）となることを示唆している．このことは，図 7.4 の Al で不安定原子の応力がごくわずかに引張側を示したことに対応する．

7.4 引張および圧縮変形下における違い

7.4.1 応力 - ひずみ関係

Al アモルファスに対する引張りおよび圧縮により得られた応力 - ひずみ関係を図 7.7 に示す．Ni アモルファスについては，前章の図 6.6 と同じとなるので，本章では省略する．ただし，図 6.6 と図 7.7 とでは，応力のスケールが違うことに注意されたい．図 6.6 の Ni と同じく，図 7.7 の Al においても引張りと圧縮の応力ひずみ挙動に大きな違いはない． $\varepsilon_{zz} = 0.01$ 近傍から応力の鈍化が見られ，その後は，応力増減を繰り返しながら流動変形へと遷移する．流動応力についても引張りと圧縮に大きな差はみられない．

7.4.2 安定・不安定原子に生じる応力

Al アモルファスにおける各原子の垂直応力を， $\det B_{ij}^{\alpha} > 0$ の安定原子と $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子に分けて平均した値の変化を図 7.8 に示す．引張りでの変化を図 7.8(a)

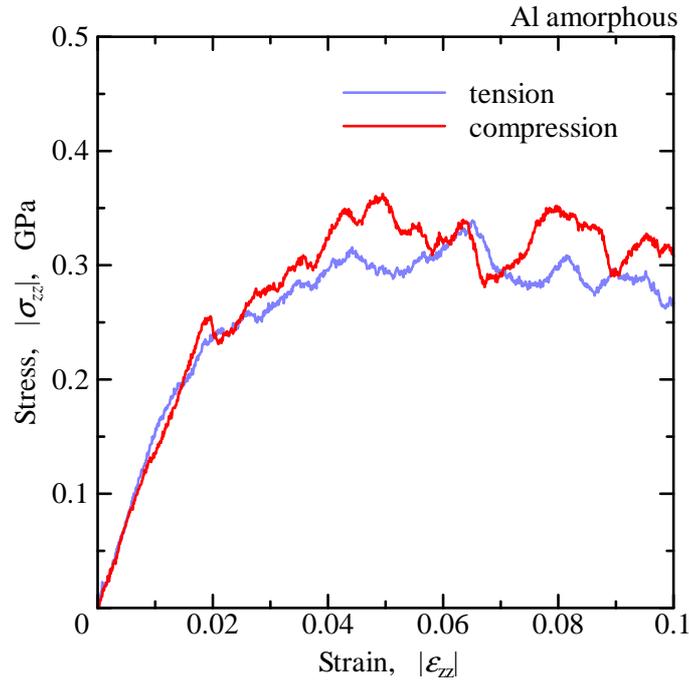
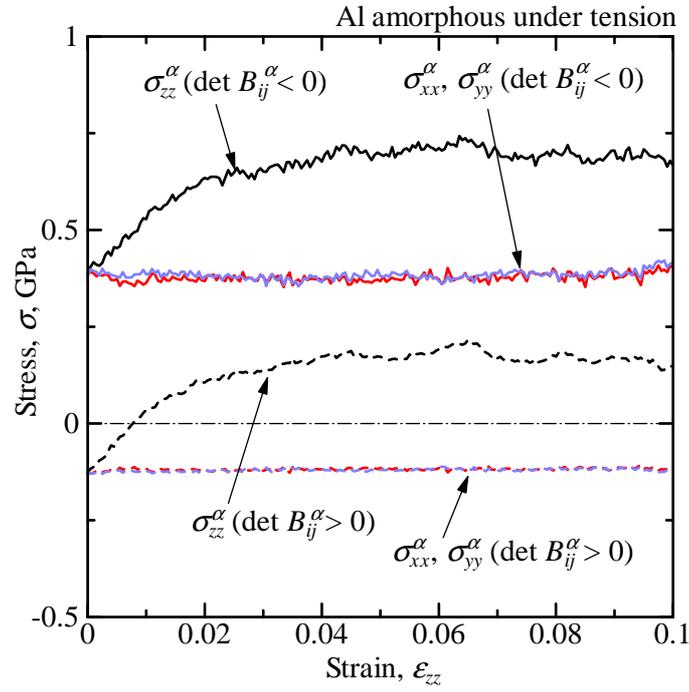


Fig.7.7 Stress-strain curves.

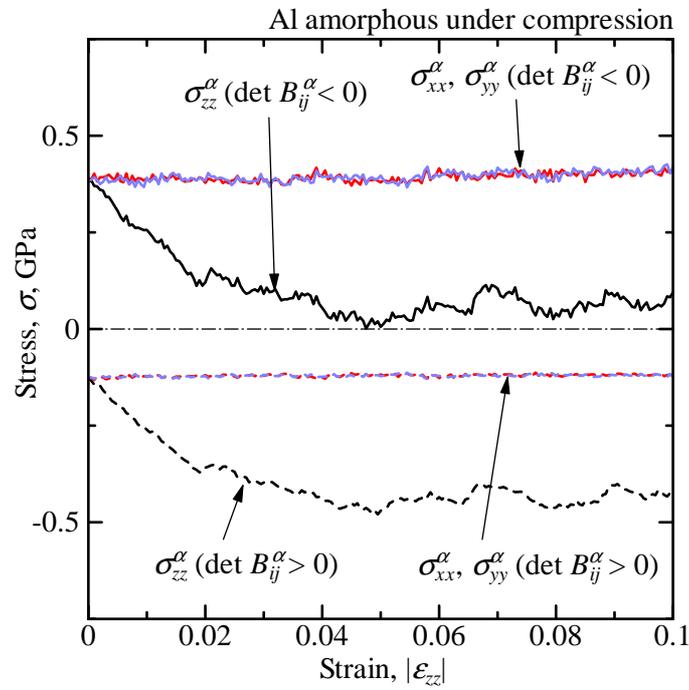
に、圧縮での変化を図 7.8(b) に示し、(b) の圧縮については圧縮ひずみを正として示している。7.3 節で述べたように Al では不安定原子は初期状態において 3 軸引張応力である。Ni の場合と異なり、不安定原子の垂直応力の変化は、引張・圧縮変形のいずれにおいても、安定原子のそれを全て引張側にシフトさせたようなものとなった。Ni では応力上昇 → 流動変形領域へ遷移する際の、複雑な応答が初期構造の「欠陥」の異方性に起因していることを前章で明らかにしたが、Al では変形中の横方向の応力 $\sigma_{xx}^{\alpha}, \sigma_{yy}^{\alpha}$ に異方性はほとんど見られず、安定原子、不安定原子いずれも、初期の値のまま変形が進行した。 σ_{zz}^{α} についても、安定原子、不安定原子の変化量などの比較をしたが大きな違いは見られなかった。

7.4.3 不安定原子の割合変化

図 7.9(a) に Ni アモルファス、(b) に Al アモルファスでの、引張および圧縮による不安定原子の割合の変化を示す。圧縮については圧縮ひずみを正にして横軸にとり、引張の結果と同時に示している。また、図中の一点鎖線は初期の割合を示しており、そ



(a) Al amorphous under tension.



(b) Al amorphous under compression.

Fig.7.8 Change in the stresses on stable and unstable atoms under uniaxial tension/compression in Al amorphous.

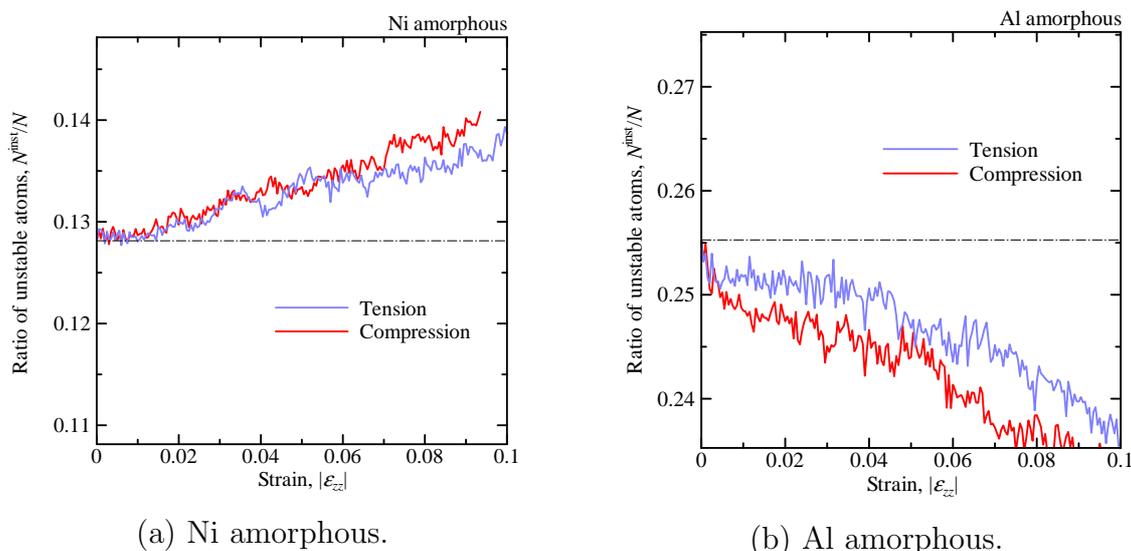
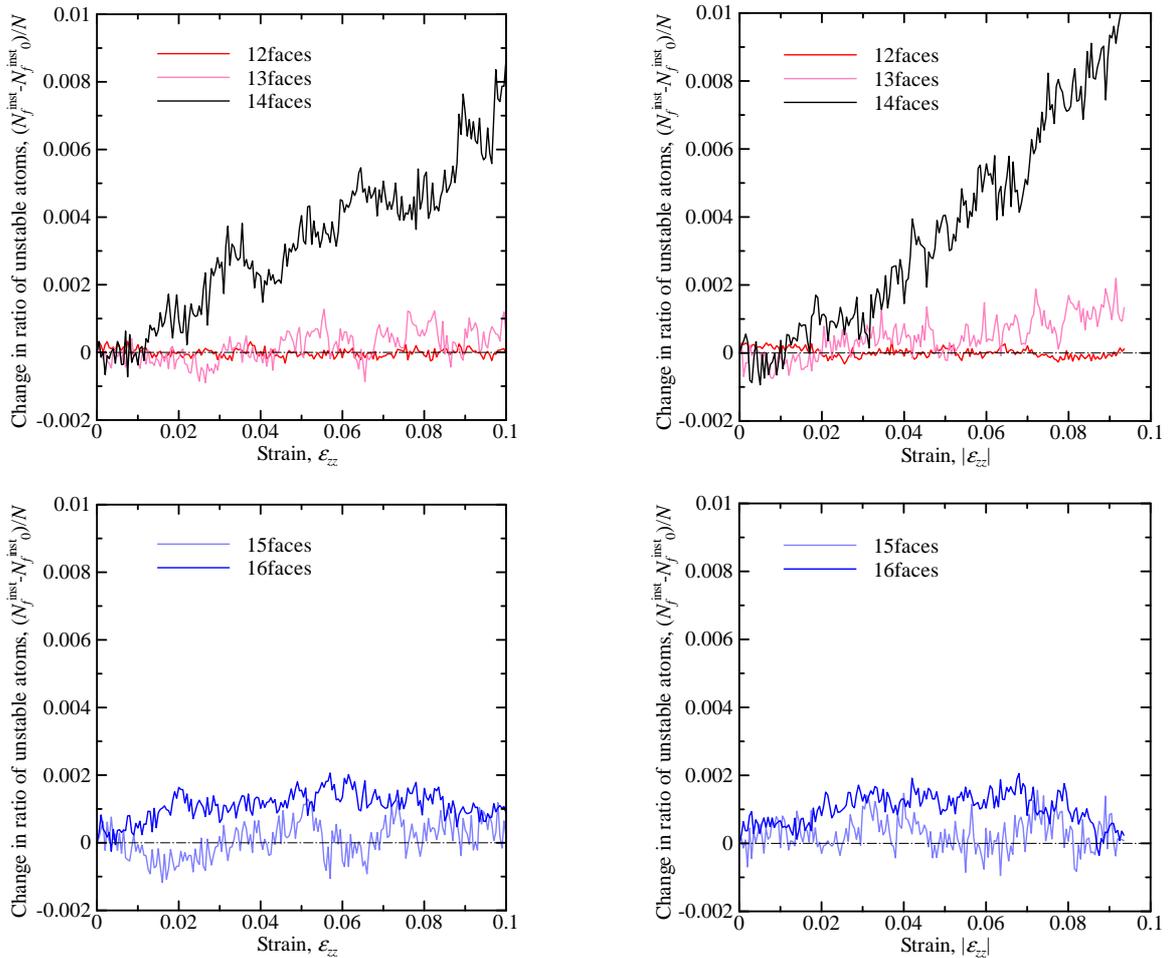


Fig.7.9 Change in the ratio of unstable atoms.

こから上下 2% の範囲を縦軸にとって示している。(a) の Ni では、前章でも示したように、引張時と圧縮時の不安定原子の割合変化はほぼ一致し、ひずみ約 0.015 以降に不安定原子が増加している。ナノ多結晶体⁽⁹²⁾の解析ではこの不安定原子が増加するひずみが 0.2% の永久ひずみを生じる点と一致することが示されている。Ni アモルファスの変形も、同様に安定 → 不安定の遷移によって進行しており、「欠陥」の導入により変形が吸収されていると捉えることができる。一方、(b) の Al においては、引張りと圧縮においてわずかに違いがあるものの、不安定原子の割合は単調に減少している。

不安定原子の変化をより詳細に検討するために、変形中の不安定原子の割合変化を Voronoi 多面体の面数によってさらに分けて図 7.10, 7.11 に示す。図 7.10 に Ni アモルファス、図 7.11 に Al アモルファスの結果を示し、それぞれ (a) に引張りの、(b) に圧縮の結果を示す。全ての変化を同時に示すと煩雑になってしまうために、上の図に 12~14 面、下の図に 15, 16 面の不安定原子の変化を示す。これら各変化の総和が図 7.9 に相当する。変形中は、不安定原子の割合だけではなく多面体構造全体の割合も変化するが、その変化は、最も多い 14 面体構造においても 1~2% と小さいため、図 7.10, 7.11 の各割合の母集団に大きな変化はないものとする。図 7.10 の Ni においては、引張、圧縮のいずれにおいても、14 面の Voronoi 多面体における不安定原子の増加が図 7.9(a) の全体の変化とほぼ対応している。16 面の Voronoi 多面体が $\varepsilon_{zz} = 0.02$ まで 0.1% ほ

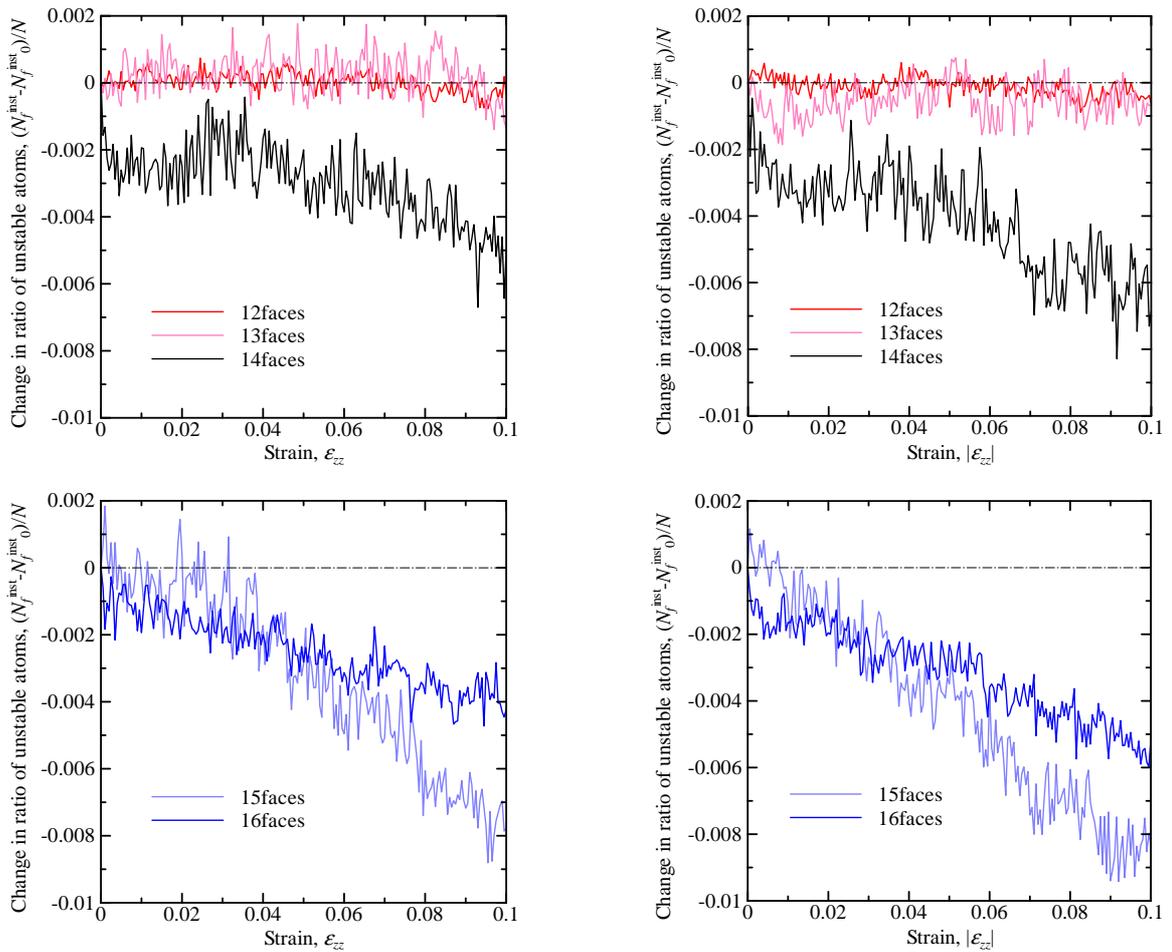


(a) Ni amorphous under tension.

(b) Ni amorphous under compression.

Fig.7.10 Changes in the ratio of unstable atoms about each Voronoi polyhedra in Ni amorphous.

どの増加を示すが、それ以後は、14面のVoronoi多面体以外の構造は変形中に大きく変化していない。一方、図7.11のAlにおいては、不安定原子の割合変化はVoronoi多面体によって大きく異なる。密にパッキングされた12面ならびに13面のVoronoi多面体では不安定原子の割合変化は小さくほぼ0である。その他の14~16面のVoronoi多面体では、不安定原子の割合が減少している。図7.3に示したように15面や16面の多面体は、14面に比べて絶対数が少ない。しかしながら、ひずみ0.1(図の右端)の時点で、不安定原子の割合変化は14面とほぼ同じかそれよりも多く減少している。この15面、16面は図7.4に示したように引張応力状態の原子であり、疎な局所構造を持つ。言い換えれば大きな自由体積を有するものである。したがって、Alアモルファス



(a) Al amorphous under tension.

(b) Al amorphous under compression.

Fig.7.11 Changes in the ratio of unstable atoms about each Voronoi polyhedra in Al amorphous.

における不安定 → 安定遷移は，従来のアモルファス金属の変形メカニズムとして考えられてきた自由体積を消費して変形を吸収するという概念と一致する。

7.5 結言

アモルファス金属中の不安定原子の役割を明確にするために，前章のNi単元系アモルファスに加えて，Al単元系アモルファスの単軸引張りおよび単軸圧縮シミュレーションを行い，それぞれのアモルファス中における $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子について無負荷平衡状態における力学状態および局所構造の違いを明確にするとともに，変形

中の役割について議論した。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 無負荷平衡状態における不安定原子の原子応力の平均は、Ni では圧縮応力であったのに対して、Al では引張応力を示した。
- (2) Ni, Al いずれにおいても、Voronoi 多面体の面数が多い疎な局所構造に不安定原子が多かった。
- (3) Voronoi 多面体（局所構造）毎に分けて評価しても安定、不安定原子の応力の大小関係は(1)と同じであった。
- (4) 動径分布関数を Voronoi 多面体毎に分けて評価した結果、Ni の不安定原子は安定原子よりも第1ピーク位置が高密度側にシフトしていた。Al の不安定原子では第1ピーク位置は変わらないがピークの高さがわずかに減少しており、周囲の原子の存在確率が小さくなっていた。
- (5) 引張・圧縮変形時の応力を安定と不安定原子それぞれで分けて評価した結果、Al アモルファスにおいては、Ni アモルファスで見られたような異方性や応力上昇の違いは見られずに、不安定原子の応力は、安定原子のそれを(1)の初期応力分だけ引張側にシフトさせたような変化を示した。
- (6) Ni アモルファスでは不安定原子の割合が増加して変形を吸収しているのに対して、Al アモルファスでは初期の不安定原子が減少して変形を吸収していた。
- (7) Al アモルファスの不安定 → 安定遷移は、特に大きな引張応力状態にある 15, 16 面の Voronoi 多面体構造の不安定原子に生じていた。

第8章

結論

ガラス形成能の高いバルク金属ガラスの発見により，アモルファス金属は工業的な応用の可能性が飛躍的に拡大し，構造材料としての応用も期待されている．一方で，アモルファス金属の変形メカニズムは依然として明らかになっていない．内部不均一なアモルファス金属の3次元の詳細な原子構造や変形中の局所構造の変化などの動的な現象を実験的手法により追跡することは困難であるため，原子構造を直接検討できる原子シミュレーションに対する期待は大きい．

本研究では，アモルファス金属の変形メカニズムを原子レベルから明らかにするために，分子動力学法を用いた種々の変形シミュレーションを行った．さらに，変形下における系の弾性剛性係数 ($\det B_{ij}$) や原子弾性剛性係数 ($\det B_{ij}^\alpha$) の変化，さらに $\det B_{ij}^\alpha < 0$ となる不安定原子の力学状態の変化について検討することにより，局所格子不安定性の観点からの知見を得ることを目指した．以下に，本論文で得られた結果を総括する．

第2章では，分子動力学法について概説し，解析に用いる原子埋め込み法ポテンシャル，速度スケーリング法，高速化手法について説明を加えた．さらに，原子構造の解析手法として，動径分布関数と Voronoi 多面体解析について示した．最後に，弾性剛性係数による安定性評価と原子弾性剛性係数による局所格子不安定性解析について説明し，EAM ポテンシャルにおける具体的な原子弾性剛性係数の算出法について述べた．

第3章では，これまで結晶体に適用が限られていた局所格子不安定性解析をアモルファス金属に適用する第一歩として，溶融 - 急冷シミュレーションによって作成した

Ni-Alの2元系アモルファス合金に対して単軸引張シミュレーションを行い、変形時におけるクラスター構造の変化を調べるとともに、局所格子不安定性との関係について議論した。その結果、アモルファス変形においては、特有の短距離秩序構造が保たれたまま変形が進行しており、わずかな局所構造変化が各所で生じることによって全体の変形を吸収していること、アモルファス金属に特有とされる13原子20面体クラスターの中心原子における原子弾性剛性係数の行列式の値 ($\det B_{ij}^\alpha$) は高く、引張変形中に $\det B_{ij}^\alpha$ の値を追うことによってクラスター構造の崩壊、変化を把握できること、などを明らかにした。

第4章では、境界条件の違いによる系の不安定挙動(応力 - ひずみ応答の変化)と、系の安定性 ($\det B_{ij}$) および局所の安定性 ($\det B_{ij}^\alpha$) の関係を明らかにするために、第3章で用いたひずみ制御での引張り (Case(I)) に加え、応力制御による引張り (Case(II))、横方向変形を拘束したひずみ制御での引張り (Case(III)) の3通りのシミュレーションを行った。その結果、いずれの引張りにおいても、系の安定性 ($\det B_{ij}$) や局所の安定性 ($\det B_{ij}^\alpha$) の平均などによって不安定挙動を予測する統一的な傾向を見出すことはできなかった。ただし、アモルファスのシミュレーションではひずみ制御では $\dot{\epsilon} = 1.0 \times 10^9/s$ 、応力制御では $\dot{\sigma} = 1.0 \times 10^{10} \text{GPa/s}$ 以下でないと系の不安定挙動が不明確になり最大応力等を過大評価してしまうこと、また横方向に拘束を生じるとポイドが発生すること、などを明らかにした。実際のアモルファス金属がほとんど延性を示さないのに対し、多くのMDシミュレーションでは横方向の制御によって「水あめのように」流動変形している。Case(III) はその対極にあるが、実際の境界条件に近い可能性もある。

第5章では、アモルファス金属の内部不均一性に関して定量的な知見を得るために、立方体周期セルを細分化し結晶粒界の割合ならびに結晶寸法を変えたナノ多結晶と、アモルファス金属について種々の静力学・分子動力学解析を行い、系の安定性 ($\det B_{ij}$) ならびに局所の安定性 ($\det B_{ij}^\alpha$) による統一的な議論を試みた。その結果、 $\det B_{ij}^\alpha$ の平均は粒界割合に比例して単調に減少し、最終的にはアモルファスのそれと一致した。一方、系の $\det B_{ij}$ は、複数の方位を有することによる剛性上昇により立方体セルを $2 \times 2 \times 2$ 分割した系が完全結晶のそれより大きくなり、その後粒界割合による「軟化」で減少した。降伏直前の $\det B_{ij}$ 、 $\det B_{ij}^\alpha$ の平均および分布などを調べたが、系の不安

定挙動の開始を予測する統一的な傾向は見出せなかった。

第6章では、局所格子不安定性解析によってアモルファス中に見える、「欠陥の中の欠陥」とも言うべき $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子の力学状態および変形時の役割を明らかにするため、Ni 単元系モデルアモルファスの単軸引張、引張 - 除荷 - 再引張、単軸圧縮の分子動力学シミュレーションを行い、 $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子の割合変化を調べるとともに、安定原子に生じる応力と不安定原子のそれとに分けて評価した。その結果、Ni アモルファスでは、無負荷平衡状態において不安定原子は3軸圧縮応力状態にあること、引張初期の応力増加領域ではこの不安定原子の圧縮応力が変形バッファとして機能すること、応力一定で変形する流動変形領域では安定 → 不安定遷移を多数生じることで変形を吸収していること、等を明らかにした。

第7章では、Al 単元系アモルファスについて第6章と同様の引張・圧縮シミュレーションを行い、元素による不安定原子の力学状態および役割の違いについて検討した。無負荷平衡状態において不安定原子に生じる応力は、Ni では圧縮応力であったのに対して、Al では引張応力であった。Voronoi 多面体解析と動径分布関数によって安定、不安定原子の局所構造の違いについて詳細に検討した結果、Voronoi 多面体の面数が多い局所構造に不安定原子が多いこと、Voronoi 多面体（局所構造）毎に分けて評価しても安定、不安定原子の応力の大小関係は系のそれと同じであること、Ni の不安定原子は安定原子よりも密な構造であるのに対して Al は不安定原子の方が疎な構造であること、等が示された。また、単軸引張/圧縮下の安定、不安定原子それぞれに生じる応力の変化、および、不安定原子の割合の変化について検討した結果、Ni では安定 → 不安定遷移により、言わば新たに欠陥が導入されることによって変形が進行したのに対して、Al では反対の不安定 → 安定遷移が生じて変形を吸収していることが示された。これは、従来のアモルファス金属の変形メカニズムとして考えられてきた自由体積を消費して変形を吸収するという概念と一致する。

以上のように、本論文では、アモルファス金属の変形メカニズムについて、局所格子不安定性の観点から新しい知見を得るべく様々な検討を行った。初めはアモルファスの局所構造変化、ならびに対応する系の不安定挙動（応力 - ひずみ曲線の変化）を、原子弾性剛性係数 $\det B_{ij}^{\alpha}$ の平均や分散などで統一的に議論できることを期待していた

が、最大静摩擦力とも言うべき「降伏点」の開始と、内部の挙動とを結びつけることは困難であった。しかしながら、 $\det B_{ij}^{\alpha} < 0$ の不安定原子の力学状態および変形時の役割を検討することによって、Ni と Al とで変形メカニズムが異なることなどが明らかとなった。すなわち、局所格子不安定性解析を用いて初めて、不均一なアモルファス構造中に「欠陥の中の欠陥」ともいうべき不安定原子を見出すことができ、その力学状態を議論することによって変形メカニズムの理解に繋がった。今後、他元素や合金系など様々な系での解析や第一原理計算による不安定原子の電子論的解釈などによる、不安定原子の役割についてのさらなる検討は必要であるが、アモルファス金属のような内部不均一な系において、局所変形メカニズムを議論する際の一つの基準として局所格子不安定性解析が適用されることが期待される。

参 考 文 献

- (1) 増本健, アモルファス金属の基礎, (1982), オーム社.
- (2) 増本健, 深道和明, アモルファス合金, (1982), アグネ.
- (3) Inoue, A., Bulk Amorphous Alloys -Preparation and Fundamental Characteristics-, (1998), *Trans Tech Publications Ltd.*
- (4) Inoue, A. and Nishiyama, N., Extremely Low Critical Cooling Rates of New Pd-Cu-P Base Amorphous Alloys, *Materials Science and Engineering A*, vol.226-228, (1997), pp.401-405.
- (5) Johnson, W. L., Bulk Metallic Glasses - a New Engineering Material, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol.1, (1996), pp.383-386.
- (6) Inoue, A., Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, *Acta Materialia*, Vol.48, (2000), pp.279-306.
- (7) Saida, J., Matsubara, M. and Inoue, A., Nano Icosahedral Phase in Zr-Pd and Zr-Pt Binary Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.342, (2002), pp.18-23.
- (8) Nasu, T., Sakurai, M., Kamiyama, T., Usuki, T., Uemura, O., Tokumitsu, K. and Yamasaki, T., Structural Comparison of M-W (M = Fe, Ni) Alloys Produced by Electrodeposition and Mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, Vol.375-377, (2004), pp.163-170.
- (9) Saida, J., Imafuku, M., Sato, S., Sanada, T., Matsubara, E. and Inoue, A., Comparative Study of Local Structure in $Zr_{70}Al_{10}Ni_{20}$ and Quasi-Crystal-Forming $Zr_{70}Al_9Ni_{20}Pd_1$ Metallic Glasses, *Philosophical Magazine Letters*, Vol.85, No.3, (2005), pp.135-144.

- (10) Saida, J., Imafuku, M., Sato, S., Sanada, T., Matsubara, E. and Inoue, A., Correlation between Local Structure and Stability of Supercooled Liquid State in Zr-Based Metallic Glasses, *Materials Science and Engineering A*, Vol.449–451, (2007), pp.90–94.
- (11) Matsubara, E., Sato, S., Imafuku, M., Nakamura, T., Koshiba, H., Inoue, A. and Waseda, W., Structural Study of Amorphous $\text{Fe}_{70}\text{M}_{10}\text{B}_{20}$ (M=Zr, Nb and Cr) Alloys by X-ray Diffraction, *Materials Science and Engineering A*, Vol.312, (2001), pp.136–144.
- (12) Matsubara, E., Ichitsubo, T., Saida, J., Kohara, S. and Ohsumi, H., Structural Study of Zr-Based Metallic Glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.434–435, (2007), pp.119–120.
- (13) Ichitsubo, T., Matsubara, E., Anazawa, K., Nishiyama, N., Naito, M. and Hirotsu, Y., Low-Temperature Crystallization Caused by Ultrasound in $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ and $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Bulk Metallic Glasses, *Materials Science and Engineering A*, Vol.442, (2006), pp.273–277.
- (14) Ichitsubo, T., Matsubara, E., Chen, H. S., Saida, J., Yamamoto, T. and Nishiyama, N., Structural Instability of Metallic Glasses under Radio-Frequency-Ultrasonic Perturbation and Its Correlation with Glass-to-Crystal Transition of Less-Stable Metallic Glasses, *Journal of Chemical Physics*, Vol.125, (2006), p.154502.
- (15) Hanada, T., Hirotsu, Y. and Ohkubo, T., Nanoscale Phase Separation in an $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ Glass Studied by advanced Electron Microscopy Techniques, *Materials Transactions*, Vol.45, No.4, (2004), pp.1194–1198.
- (16) Itoh, K., Miyajima, Y., Aoki, K. and Fukunaga, T., Structural Analysis for Crystalline and Amorphous RFe_2D_x (R: Ho, Tb) by X-ray/Neutron Diffraction

- and Reverse Monte Carlo Modeling, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.376, (2004), pp.9–16.
- (17) Fukunaga, T., Itoh, K., Otomo, T., Mori, K., Sugiyama, M., Kato, H., Hasegawa, M., Hirata, A., Hirotsu, Y. and Hannon, A. C., Voronoi Analysis of the Structure of Cu-Zr and Ni-Zr Metallic Glasses, *Intermetallics*, Vol.14, (2006), pp.893–897.
- (18) Shimono, M. and Onodera, H., Molecular Dynamics Study on Formation and Crystallization of Ti-Al Amorphous Alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol.304–306, (2001), pp.515–519.
- (19) Shimono, M. and Onodera, H., Criteria for Glass-Forming Ability Accessible by Molecular Dynamics Simulations, *Materials Transactions*, Vol.45, No.4, (2004), pp.1163–1171.
- (20) Shimono, M and Onodera, H., Short-Range and Medium-Range Order in Supercooled Liquids of Alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol.449–451, (2007), pp.717–721.
- (21) Takeuchi, T., Nakano, S., Hasegawa, M., Soda, K., Sato, H., Mizutani, U., Itoh, K. and Fukunaga, T., Local Atomic Arrangements and Electronic Structure of Zr-Ni-Al Bulk Metallic Glass -Analysis by Use of the Relevant Crystals-, *Materials Science and Engineering A*, Vol.449–451, (2007), pp.599–604.
- (22) Sheng, H. W., Luo, W. K., Alamgir, F. M., Bai, J. M. and Ma, E., Atomic Packing and Short-to-Medium-Range Order in Metallic Glasses, *Nature*, Vol.439, No.26, (2006), pp.419–425.
- (23) Inoue, A., Zhang, W., Zhang, T. and Kurosaka, K., High-Strength Cu-Based Bulk Glassy Alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti Ternary Systems, *Acta Materialia*, Vol.49, (2001), pp.2645–2652.

- (24) Inoue, A., Shen B. L. and Chang C. T., Super-High Strength of Over 4000 MPa for Fe-Based Bulk Glassy Alloys in $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ System, *Acta Materialia*, Vol.52, (2004), pp.4093–4099.
- (25) Inoue, A. and Takeuchi, A., Recent Progress in Bulk Glassy, Nanoquasicrystalline and Nanocrystalline Alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol.375–377, (2004), pp.16–30.
- (26) Inoue A, Zhang T and Masumoto T, Preparation of Bulky Amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu Alloys by Copper Mold Casting and Their Thermal and Mechanical-Properties, *Materials Transactions*, Vol.36, No.3, (1995), pp.391–398.
- (27) Inoue, A., Zhang, W. and Saida, J., Synthesis and Fundamental Properties of Cu-Based Bulk Glassy Alloys in Binary and Multi-component Systems, *Materials Transactions*, Vol.45, No.4, (2004), pp.1153–1162.
- (28) Yoshikawa, T., Tokuda, M. and Inaba, T., Influence of Thermoplastic Deformation on Mechanical Properties of Zr-based Bulk Metallic Glasses at Room Temperature, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol.50, (2008), pp.888–896.
- (29) Kumar, G., Ohkubo, T., Mukai, T. and Hono, K., Plasticity and Microstructure of Zr-Cu-Al Bulk Metallic Glasses, *Scripta Materialia*, Vol.57, (2007), pp.173–176.
- (30) Spaepen, F., A Microscopic Mechanism for Steady State Inhomogeneous Flow in Metallic Glasses, *Acta Materialia*, Vol.25, (1977), pp.407–415.
- (31) Yavari, A. R., Moulec, A. L., Inoue, A., Nishiyama, N., Lupu, N., Matsubara, E., Botta, W., J., Vaughan, G., Michiel, M., D. and Kvick, A., Excess Free Volume in Metallic Glasses Measured by X-ray Diffraction, *Acta Materialia*, Vol.53, (2005), pp.1611–1619.

- (32) Hori, F., Yano, T., Yokoyama, Y., Akeno, Y. and Konno, T. J., Free Volume Change in Crystallization Process of Zr-Cu-Al Metallic Glass Studied by Positron Annihilation Techniques, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.434–435, (2007), pp.207–210.
- (33) Yokoyama, Y., Yamasaki, T., Liaw, P. K., Buchanan, R. A. and Inoue, A., Volume Change in $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ Glassy Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.434–435, (2007), pp.160–163.
- (34) Haruyama, O., Sakagami, H., Nishiyama, N. and Inoue, A., The Free Volume Kinetics during Structural Relaxation in Bulk Pd-P based Metallic Glasses, *Materials Science and Engineering A*, Vol.449–451, (2007), pp.497–500.
- (35) Takahashi, T., Tanimoto, H. and Mizubayashi, H., Elasticity Study on Collective Motion in Metallic Glasses, *Materials Science and Engineering A*, Vol.442, (2006), pp.297–301.
- (36) Louzguine-Luzgin, D. V., Yavari, A. R., Fukuhara, M., Ota, K., Xie, G., Vaughan, G. and Inoue, A., Free Volume and Elastic Properties Changes in Cu-Zr-Ti-Pd Bulk Glassy Alloy on Heating, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.431, (2007), pp.136–140.
- (37) Louzguine-Luzgin, D. V., Fukuhara, M. and Inoue, A., Specific Volume and Elastic Properties of Glassy, Icosahedral Quasicrystalline and Crystalline Phases in Zr-Ni-Cu-Al-Pd Alloy, *Acta Materialia*, Vol.55, (2007), pp.1009–1015.
- (38) Chen, L. Y., Setyawan, A. D., Kato, H., Inoue, A., Zhang, G. Q., Saida, J., Wang, X. D., Cao Q. P. and Jiang, J. Z., Free-Volume-Induced Enhancement of Plasticity in a Monolithic Bulk Metallic Glass at Room Temperature, *Scripta Materialia*, Vol.59, (2008), pp.75–78.
- (39) Fujita, K., Okamoto, A., Nishiyama, N., Yokoyama, Y., Kimura, H. and Inoue,

- A., Effects of Loading Rates, Notch Root Radius and Specimen Thickness on Fracture Toughness in Bulk Metallic Glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.434–435, (2007), pp.22–27.
- (40) Li, X. F., Zhang, K. F., Wang, G. F. and Han, W. B., Plastic Deformation Behavior of Amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ Alloy at Elevated Temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.354, (2008), pp.1061–1065.
- (41) Nasu, T., Takahashi, S., Ajiki, I., Usuki, T., Onodera, Y., Sakurai, M., Wei, Z., Inoue, A., He, B., Zhong, W., Xie, Z. and Wei, S., Direct Observation of the Changes in Atomic Arrangement of Cu₅₀Zr₅₀ Metallic Glass during Tensile Deformation by EXAFS, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.434–435, (2007), pp.44–47.
- (42) 中谷敬子, 分子動力学法を用いたアモルファス金属の変形機構と強度評価, 学位論文, (1996), 大阪大学.
- (43) 中谷敬子, 北川浩, 中谷彰宏, 分子動力学法による単元系アモルファスの力学特性評価 - 原子構造変化が誘発する弾性定数および強度の低下の検討 -, 材料, Vol.46, No.3, (1997), pp.244–249.
- (44) 松本龍介, アモルファス金属の変形と破壊機構の分子動力学解析, 学位論文, (2003), 大阪大学.
- (45) 松本龍介, 北川浩, 中谷敬子, 中谷彰宏, アモルファス金属中を進展するき裂の分子動力学シミュレーション, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.67, No.653, (2001), pp.23–29.
- (46) 松本龍介, 北川浩, 中谷彰宏, アモルファス金属の変形誘起ナノ結晶化過程の分子動力学シミュレーション, 材料, Vol.52, No.3, (2003), pp.235–240.
- (47) Li, Q. K. and Li, M., Molecular Dynamics Simulation of Intrinsic and Estrin-

- sic Mechanical Properties of Amorphous Metals, *Intermetallics*, Vol.14, (2006), pp.1005–1010.
- (48) Li, Q. K. and Li, M., Surface Structure and Properties of NiZr Model Metallic Glasses: A Molecular Dynamics Simulation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.354, (2008), pp.2060–2065.
- (49) Ogata, S., Shimizu, F., Li, J., Wakeda, M. and Shibutani, Y., Atomistic Simulation of Shear Localization in Cu-Zr Bulk Metallic Glass, *Intermetallics*, Vol.14, (2006), pp.1033–1037.
- (50) Wakeda, M., Shibutani, Y., Ogata, S. and Park, J., Relationship between Local Geometrical Factors and Mechanical Properties for Cu-Zr Amorphous Alloys, *Intermetallics*, Vol.15, No.2, (2006), pp.139–144.
- (51) 譚田真人, 渋谷陽二, 尾方成信, アモルファス金属における多重せん断帯の原子論的形成メカニズム, *材料*, Vol.57, No.2, (2008), pp.119–125.
- (52) Aniya, M. and Shimojo, F., Atomic Structure and Bonding Properties in Amorphous $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ by ab Initio Molecular-Dynamics Simulations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.352, (2006), pp.1510–1513.
- (53) Hoshino, T., Asato, M. and Fujima, N., First-Principles Calculations for Stability of Atomic Structures of Al-rich AlX (X=Sc-Zn) Alloys, Including AlMn Quasicrystal: I. Solution Energies of X in Al, *Intermetallics*, Vol.14, (2006), pp.908–912.
- (54) Zhu, J.-B., Wnag, S., Qiao, M.-H., Wang, W.-N. and Fan, K.-N., First-Principle Molecular Dynamics Study of the Structural and Electronic Properties of Liquid and Amorphous Ni-Al Alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.353, (2007), pp.2638–2645.

- (55) Shimojo, F., Aniya, M., Hoshino, K. and Zempo, Y., Structure of Fluid Rb: Ab Initio Molecular-Dynamics Simulations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.353, (2007), pp.3492–3494.
- (56) Born, M. and Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (1954), Oxford UP.
- (57) Milstein, F., Theoretical Strength of a Perfect Crystal, *Physical Review B*, Vol.3, No.4, (1971), pp.1130–1141
- (58) Hill, R., On the Elasticity and Stability of Perfect Crystals at Finite Strain, *Mathematical proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol.77, (1975), pp.225–239
- (59) Thompson, J. M. T., and Shorrock, P. A., Bifurcational Instability of An Atomic Lattice, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.23, (1975), pp.21–37
- (60) Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. and Wolf, D., Crystal Instabilities at Finite Strain, *Physical Review Letters*, Vol.71, No.25, (1993), pp.4182–4185.
- (61) Wang, J., Li, J., Yip, S., Phillpot, S. and Wolf, D., Mechanical Instabilities of Homogeneous Crystals, *Physical Review B*, Vol.52, No.17, (1995), pp.12627–12635.
- (62) Wallace, P. C., *Thermodynamics of Crystals*, (1972), Wiley, Newyork.
- (63) 屋代如月, 富田佳宏, 転位の発生および運動時の局所格子不安定性に関する分子動力学研究, 日本機械学会論文集, A 編, Vol.67, No.656, (2001), pp.678–684.
- (64) 北村隆行, 梅野宜崇, 辻長知, 原子構造体の不安定性解析法とナノ薄膜の理想強度への適用, 日本機械学会論文集, A 編, Vol.68, No.665, (2002), pp.104–110.

- (65) Kitamura, T., Umeno, Y. and Fushino, R., Instability Criterion of Inhomogeneous Atomic System, *Materials Science and Engineering A*, Vol.379, (2004), pp.229–233.
- (66) Umeno, Y., Kitamura, T. and Tagawa, M., Mechanical Instability in Non-Uniform Atomic Structure: Application to Amorphous Metal, *Materials Science and Engineering A*, Vol.462, (2007), pp.450–455.
- (67) Li, J. and Yip, S., Order- N Method to Calculate the Local Density of State, *Physical Review B*, Vol.56, No.7, (1997), pp.3524–3527.
- (68) Jayanthi, C. S., Tang, M., Wu, S. Y., Cocks, J. A. and Yip, S., Local Analysis of Structural Instability in Stressed Lattices: Crack Nucleation in a Covalent Solid, *Physical Review Letters*, Vol.79, No.23, (1997), pp.4601–4604.
- (69) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 野田茂之, 面心立方晶の転位発生の分子動力学シミュレーションおよび前駆局所ひずみ集中の格子不安定条件による特性解析, 日本機械学会論文集, A 編, Vol.64, No.626, (1998), pp.2583–2589.
- (70) 屋代如月, 北村隆行, 大谷隆一, 引張軸に対して直角方向に拘束を受けるニッケル結晶のへき開破壊に関する原子レベル解析, 日本機械学会論文集, A 編, Vol.63, No.615, (1997), pp.2380–2386.
- (71) 屋代如月, 金属結晶の変形と破壊の分子動力学シミュレーション並びに局所格子不安定性解析, 学位論文, (1998), 京都大学.
- (72) Li, J., Van Vliet, K. J., Zhu, T., Yip, S. and Suresh, S., Atomistic Mechanisms Governing Elastic Limit and Incipient Plasticity in Crystals, *Nature*, Vol.418, (2002), pp.307–310.
- (73) Van Vliet, K. J., Li, J., Zhu, T., Yip, S. and Suresh, S., Quantifying the Early Stages of Plasticity through Nanoscale Experiments and Simulations, *Physical Review B*, Vol.67, No.10, (2003), p.104105.

- (74) 北川浩, 渋谷陽二, 北村隆行, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, (1997), 養賢堂.
- (75) 上田顯, コンピューターシミュレーション, (1990), 朝倉書店.
- (76) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 固体-構造と物性, (1994), 岩波書店.
- (77) 菅野暁 (監修), 里子允敏, 大平櫛平, 密度汎関数法とその応用, (1994), 講談社サイエンティフィック.
- (78) Daw, M. S. and Baskes, M. I., Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Physical Review Letters*, Vol.50, No.17, (1983), pp.1285–1288.
- (79) Daw, M. S. and Baskes, M. I., Embedded-Atom Method : Derivation and Application to Impurities, Surfaces and Other Defects in Metals, *Physical Review B*, Vol.29, No.12, (1984), pp.6443–6453.
- (80) Voter, A. F. and Chen, S. P., Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al and Ni₃Al, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.82, (1987), pp.175–180.
- (81) Voter, A. F., *Chapter 4* The Embedded Atom Method, John Wiley & Sons, (1994), pp.77–90.
- (82) Foiles, S. M., Calculation of the Surface Segregation of Ni-Cu Alloys with the Use of the Embedded-Atom Method, *Physical Review B*, Vol.32, No.12, (1985), pp.7685–7693.
- (83) Rose, J. H., Smith, J. R., Guinea, F. and Ferrante, J., Universal Features of the Equation of State of Metals, *Physical Review B*, Vol.29, No.6, (1984), pp.2963–2969.
- (84) Hansen, J. P. and McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*, (1976), Academic Press.

- (85) Park, J. and Shibutani, Y., Weighted Voronoi tessellation technique for internal structure of metallic glasses, *Intermetallics*, Vol.15, (2007), pp.187–192.
- (86) Ichikawa, T., Electron diffraction study of the local atomic arrangement in amorphous iron and nickel films, *Physica Status Solidi (a)*, Vol.19, No.2, (1973), pp.707–716.
- (87) Parrinello, M. and Rahman, A., Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study, *Physical Review Letters*, Vol.45, No.14, (1980), pp.1196–1199.
- (88) Parrinello, M. and Rahman, A., Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *Journal of Applied Physics*, Vol.52, No.12, (1981), pp.7182–7190.
- (89) Ray, J. R. and Graben, H. W., Direct Calculation of Fluctuation Formulae in the Microcanonical Ensemble, *Molecular Physics*, Vol.43, No.6, (1981), pp.1293–1297.
- (90) Clarke, A. S. and Jonsson, H., Structural Changes Accompanying Densification of Random Hard-Sphere Packings, *Physical Review E*, Vol.47, No.6, (1993), pp.3975–3984.
- (91) 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 単軸引張下のナノ多結晶体およびアモルファス金属の不安定挙動: 局所格子不安定性解析, *材料*, Vol.57, No.2, (2008), pp.112–118.
- (92) Yashiro, K., Nishimura, M., Higuchi, M and Tomita, Y., Local Lattice Instability Analysis on Nano-Polycrystalline and Amorphous Metals: Role of Unstable Atoms under Tension and Compression, *Proceedings of 2nd International Conference on Heterogeneous Material Mechanics*, (2008), pp.308–311.

関連学術論文・学術講演

学術論文

- ▷ 屋代 如月, 西村 正臣, 富田 佳宏, 引張変形下のアモルファス金属における局所不安定性 : 分子動力学による検討, 材料, Vol.54, No.10, (2005), pp.1053-1059.
- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura and Yoshihiro Tomita, Deformation Analysis of Amorphous Metals Based on Atomic Elastic Stiffness Coefficients, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Vol.14, (2006), pp.597-605.
- ▷ 屋代 如月, 西村 正臣, 富田 佳宏, 不均一系の大域的・局所的安定性 : ナノ多結晶とアモルファス金属の局所格子不安定性解析, 日本機械学会論文集, A 編, Vol.73, No.726, (2007), pp.36-43.
- ▷ 屋代 如月, 西村 正臣, 久馬 雅彦, 富田 佳宏, 不均一系の大域的・局所的安定性 : 外部境界条件に関する局所格子不安定性解析日本機械学会論文集, A 編, Vol.73, No.725, (2007), pp.66-72.
- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura and Yoshihiro Tomita, Global vs. Local Stability of Polycrystalline and Amorphous metals: Molecular Dynamics Study, Key Engineering Materials, Vols.340-341, (2007), pp.991-996.
- ▷ 屋代 如月, 西村 正臣, 富田 佳宏, 単軸引張下のナノ多結晶およびアモルファス金属の不安定挙動 : 局所格子不安定性解析, 材料, Vol.57, No.2, (2008), pp.112-118.
- ▷ 屋代 如月, 西村 正臣, 富田 佳宏, アモルファス金属の局所格子不安定性解析 : I . 単元系アモルファスにおける不安定原子の役割, 材料, Vol.57, No.8, (2008), pp.755-760.

- ▷ 西村 正臣, 屋代 如月, 富田 佳宏, アモルファス金属の局所格子不安定解析 : II . NI と Al の不安定原子の違い, 材料, Vol.58, No.1, (2009), in press.

国際会議論文

- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura and Yoshihiro Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Nano-polycrystalline and Amorphous Metals: Deformation Limit of Weak Area, Proceedings of Third Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics, CD-ROM, MS31-5-1, (2007), pp.1-9.
- ▷ Masaomi Nishimura, Kisaragi Yashiro and Yoshihiro Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Deformation Localization in Amorphous Metal Sheet under Tension, Proceedings of Third Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics, CD-ROM, MS31-5-4, (2007), pp.1-8.

国外学術講演

- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura and Yoshihiro Tomita, A Molecular Dynamics Study on Deformation Behavior of Bulk Metallic Glasses: Evaluation of Local Stability by Atomic Elastic Stiffness Coefficients, International Anniversary Symposium on Molecular Dynamics Simulations, Osaka, August 29-30, (2005).
- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura and Yoshihiro Tomita, Global vs. Local Stability of Polycrystalline and Amorphous metals: Molecular Dynamics Study, AEPA'06, The 8th Asia-Pacific Symposium on Engineering Plasticity and Its Applications, Nagoya, September 25-29, (2006).
- ▷ Masaomi Nishimura, Kisaragi Yashiro and Yoshihiro Tomita, Local Lattice Instability on Amorphous Metals : Effect of External Loading Condition, The 5th International Conference on Bulk Metallic Glasses V Conference, Awaji, October 1-5, (2006).

- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura and Yoshihiro Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Nano-polycrystalline and Amorphous Metals: Deformation Limit of Weak Area, APCOM'07, Third Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics, Kyoto, December 3-6, (2007).
- ▷ Masaomi Nishimura, Kisaragi Yashiro and Yoshihiro Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Deformation Localization in Amorphous Metal Sheet under Tension, APCOM'07, Third Asian-Pacific Congress on Computational Mechanics, Kyoto, December 3-6, (2007).
- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura and Yoshihiro Tomita, Defects in Amorphous Structure: Local Lattice Instability Analysis, The 4th KU-KITECH Symposium on Bulk Metallic Glasses and Advanced Materials, Kumamoto, May 19-21, (2008).
- ▷ Kisaragi Yashiro, Masaomi Nishimura, Masahiro Higuchi and Yoshihiro Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Nano-polycrystalline and Amorphous Metals: Role of Unstable Atoms under Tension, Compression and Shear, ICHMM-2008, The 2nd International Conference on Heterogeneous Material Mechanics, Huangshan, China, June 3-8, (2008).
- ▷ Masaomi Nishimura, Kisaragi Yashiro and Yoshihiro Tomita, Different Characteristics of Unstable Atoms in Monatomic Amorphous Ni and Al: Local Lattice Instability Analysis, WCCM8, The 8th World Congress on Computational Mechanics, Venice, Italy, June 30- July 4, (2008).
- ▷ Masaomi Nishimura, Kisaragi Yashiro and Yoshihiro Tomita, Local Lattice Instability Analysis on Amorphous Metals: Effect of Free Surface, ICTAM2008, The 22nd IUTAM International Congress of Theoretical and Applied Mechanics, Adelaide, Australia, August 24-30, (2008).

国内学術講演

- ▷ 西村正臣, 田端康史, 屋代如月, 長谷部忠司, 富田佳宏, 分子動力学法による金属ガラスの変形挙動シミュレーション, 日本機械学会関西支部平成 16 年度卒業研究発表講演会, 京都大学, 2005 年 3 月 17 日.
- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 局所格子不安定性に基づく金属ガラスの変形挙動解析, 第 54 期第 1 回 日本材料学会分子動力学部門委員会, 仙台市民会館, 2005 年 5 月 20 日.
- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 引張変形下における短距離秩序クラスターの安定性: 分子動力学による検討, 科学研究費補助金・特定領域研究「金属ガラスの科学」A04 班「変形・破壊メカニクス」研究会, 熊本大学 百周年記念館, 2005 年 5 月 23 ~ 24 日.
- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, 北村隆行, 梅野宜崇, 原子弾性剛性係数の正値性によるアモルファス金属の変形挙動解析, 科学研究費補助金・特定領域研究「金属ガラスの科学」A03 班「金属ガラスの変形機構を考慮したマルチスケールモデリング」研究会, 大阪大学, 2005 年 7 月 22 ~ 23 日.
- ▷ 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, 引張変形時におけるアモルファス金属の局所格子不安定性, 日本機械学会 2005 年度年次大会講演会, 電気通信大学, 2005 年 9 月 20 ~ 22 日.
- ▷ 柏原正好, 西村正臣, 屋代如月, 長谷部忠司, 富田佳宏, 金属ガラスの変形挙動に対する MD シミュレーションとマルチスケールモデリング, 日本機械学会関西支部平成 17 年度卒業研究発表講演会, 同志社大学, 2006 年 3 月 16 日.
- ▷ 樋口昌宏, 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, 局所格子不安定性に基づく金属ガラス及びナノ多結晶体の変形挙動解析, 日本機械学会関西支部平成 17 年度卒業研究発表講演会, 同志社大学, 2006 年 3 月 16 日.

- ▷ 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, アモルファス金属の局所不安定解析: 合金組成の影響, 日本機械学会関西支部第 81 期定時総会講演会, 同志社大学, 2006 年 3 月 17,18 日 .
- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, ナノ多結晶体とアモルファス構造の違い: 局所格子不安定性に基づく検討, 日本機械学会関西支部第 81 期定時総会講演会, 同志社大学, 2006 年 3 月 17,18 日 .
- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 富田佳宏, ナノ多結晶体とアモルファス金属の局所格子不安定性解析, 特定領域研究「金属ガラスの材料科学」A04 主催、A01 班 A03 班共催「金属ガラスの変形・破壊のメカニクス」研究会, 宇部高専, 2006 年 3 月 30,31 日 .
- ▷ 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, アモルファス金属の局所格子不安定性解析: 局所構造と不均一変形, 特定領域研究「金属ガラスの材料科学」A04 主催、A01 班 A03 班共催「金属ガラスの変形・破壊のメカニクス」研究会, 大阪府立大学, 2006 年 6 月 15,16 日 .
- ▷ 樋口昌宏, 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, ナノ多結晶体とアモルファスの不安定現象 (降伏) に関する分子動力学解析, 特定領域研究「金属ガラスの材料科学」A04 主催、A01 班 A03 班共催「金属ガラスの変形・破壊のメカニクス」研究会, 大阪府立大学, 2006 年 6 月 15,16 日 .
- ▷ 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, アモルファス金属の内部構造と局所格子不安定性, 日本機械学会 2006 年度年次大会講演会, 熊本大学, 2006 年 9 月 18~22 日 .
- ▷ 樋口昌宏, 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, 不均一系の大域的・局所的安定性: ボロノイ・規則分割したナノ多結晶体の局所格子不安定性解析, 日本機械学会第 19 回計算力学講演会, 名古屋大学, 2006 年 11 月 3~5 日 .
- ▷ 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, 分子動力学法によるアモルファス合金の引張変形挙動解析: 局所格子不安定性による検討, 第 15 回 YSF, 千葉大学, 2007 年 3

月 27 ~ 29 日 .

- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 樋口昌宏, 富田佳宏, ナノ多結晶体およびアモルファス金属の局所不安定解析, 第 12 回分子動力学シンポジウム, 名城大学, 2007 年 5 月 18 日 .
- ▷ 西村正臣, アモルファス金属の局所格子不安定解析, 特定領域研究「金属ガラスの材料科学」A04 班研究会, 山形大学, 2007 年 6 月 21, 22 日 .
- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 樋口昌宏, 富田佳宏, せん断変形を受けるナノ多結晶体およびアモルファス金属の局所不安定性解析, M& M2007 材料力学カンファレンス, 東京大学生産技術研究所, 2007 年 10 月 24 ~ 26 日 .
- ▷ 樋口昌宏, 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, ナノ多結晶体の局所格子不安定性解析: 結晶粒形状の影響, 日本機械学会第 20 回計算力学講演会, 同志社大学, 2007 年 11 月 26 ~ 28 日 .
- ▷ 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, アモルファス金属の結晶化ならびに変形の局所化: 局所格子不安定解析, 第 13 回分子動力学シンポジウム, 鹿児島大学, 2008 年 5 月 23 日 .
- ▷ 屋代如月, 西村正臣, 樋口昌宏, 富田佳宏, 2 次元ナノ多結晶体の局所格子不安定解析: 0.2 % 耐力と不安定原子, 第 13 回分子動力学シンポジウム, 鹿児島大学, 2008 年 5 月 23 日 .
- ▷ 西村正臣, 屋代如月, 富田佳宏, Ni 単元系と Al 単元系アモルファスの変形メカニズムの違い: 局所格子不安定性解析, M& M2008 材料力学カンファレンス, 立命館大学, 2008 年 9 月 16 ~ 18 日 .

謝 辞

本論文は著者が神戸大学工学部機械工学科固体力学研究室に配属されて以来，同大学大学院博士前期および後期課程を通じて行ってきた研究をまとめたものであります．

神戸大学工学研究科 富田佳宏教授の固体力学の授業に感銘を受け，固体力学研究室の門をたたいて以来，富田佳宏教授には終始，懇切丁寧な御指導を賜るとともに，素晴らしい研究環境を提供して頂きました．心より感謝いたします．神戸大学工学研究科 屋代如月准教授には未熟な著者に対して一貫して熱心な御指導を賜り，研究者としての姿勢を学ばせて頂きました．深く感謝いたします．浅学非才の著者が本博士学位論文を完成することができましたのも，両先生のお陰であります．御二人に出会い，その下で研究を進めることができたことは，著者にとって無類の幸福とするところであります．

本論文の執筆に際しましては，御多忙中にも関わらず御校閲を賜り，有益な御教示を頂きました神戸大学大学院工学研究科 保田英洋教授，磯野吉正教授に心より厚く御礼申し上げます．

神戸大学大学院工学研究科 長谷部忠司准教授，京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 高木知弘准教授には貴重な御助言と有益な議論を賜りました．心より感謝の意を表します．また，日々の研究活動が円滑に行えるように数々の便宜をはかって頂いた古宇田由夫技術職員に御礼申し上げます．

研究生を送るにあたり，日頃から大変お世話になった固体力学研究室の先輩，同輩，後輩諸氏に御礼申し上げます．同輩として互いに切磋琢磨して研究に励んだ東京工業大学大学院理工学研究科 山中晃徳助教に感謝いたします．また，同じ研究グループの久馬雅彦君（現 三菱重工業株式会社），樋口昌宏君（現 株式会社日本航空），村上智宣君には，研究活動において多大な協力を頂きました．御礼申し上げます．

本研究では，平成 19 年度から 20 年度にわたり，日本学術振興会特別研究員 DC1 に対する文部省科学研究費補助金（特別研究員奨励費）の援助のもと行われました．こ

ここに記して謝意を表します。

最後に、9年間の長い学生生活を温かく見守ってくれた両親と研究活動を身近で支援してくれた妻 まやに、最大限の感謝と尊敬の意を表してここに記します。

ありがとうございました。

平成 21 年 1 月

西村 正臣