



# 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。



氏 名 西村 正臣  
博士の専攻分野の名称 博士（工学）  
学 位 記 番 号 博い第 4613 号  
学位授与の要件 学位規則第 5 条第 1 項該当  
学位授与の日付 平成 21 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

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

審 査 委 員

主 査 教 授 富田 佳宏  
教 授 保田 英洋  
教 授 磯野 吉正  
准教授 屋代 如月

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。ただし、これまでの製法では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、薄膜もしくは微小材に限られていた。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。これにより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。

アモルファス金属に対して、X線や中性子回折による詳細な構造解析が多数行われ、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がアモルファス化には重要であることが示されている。そのため、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。特に、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。分子動力学法などの原子シミュレーションによるアモルファス金属の検討はこれまでもいくつかあるが、アモルファス特有の短距離秩序構造の構造解析に重点を置いた研究が多く、それら微視的構造の力学特性や変形メカニズムへの寄与について検討している研究は少ない。一方で、分子動力学法における応力などの諸物性値はポテンシャルに強く依存しており、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。そこで、本研究では、局所格子不安定性解析を用いることによってアモルファス局所構造の力学的検討を試みた。局所格子不安定性解析とは、個々の原子のポテンシャルエネルギーの2次導関数にあたる原子弾性剛性係数  $B_{ij}^a$  の正值性に基づいて局所構造の安定性を評価するものである。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できる。

まず初めに、局所格子不安定性解析をアモルファス金属に適用するため、Ni, Alの二元系アモルファスを溶融・急冷シミュレーションにより作成した後、引張変形シミュレーションを行った。その結果、無負荷平衡状態においても原子弾性剛性係数が負となる不安定原子が多数存在すること、Voronoi多面体解析での局所構造の違いによって原子弾性剛性係数の値が異なり、特にアモルファス構造に特有な13原子20面体クラスター構造の中心原子は原子弾性剛性係数の値が非常に大きいこと、変形中にその値を追うことによってクラスター構造の崩壊や再生成を捉えることが出来ること、などを示した。

続いて、異なる外部境界条件下におけるアモルファス金属の変形挙動と系および局所の弾性剛性係数との関係について検討するため、ひずみ・応力制御による引張り、横方向

Poisson収縮の拘束、変形速度などを種々に変えたシミュレーションを行った。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 ( $\det B_{ij}^a$ ) 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が、アモルファスのシミュレーションにおいては、ひずみ制御ではひずみ速度  $1.0 \times 10\%/s$ 、応力制御では応力速度  $1.0 \times 10^{10} \text{GPa/s}$  以上になる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ボ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、多くの分子動力学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。横方向を拘束した条件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。

さらに、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 ( $\det B_{ij}^a$ ) による統一的な議論を試みた。その結果、 $\det B_{ij}^a$  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  $\det B_{ij}$ ,  $\det B_{ij}^a$  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。

以上の検討で、局所格子不安定性解析による新たな知見を多数得ることが出来たものの、降伏などの巨視的な系の応力-ひずみ応答と系および局所の弾性剛性係数の変化とを直接的に結びつけることは容易ではない。そこで、Ni単元系アモルファスについて、全原子を不安定原子とそれ以外の安定原子とに分け、それぞれの応力平均の変化を見ることによって、アモルファス金属における安定、不安定原子の力学状態ならびに役割について検討した。不安定原子の平均応力は、安定原子のそれより常に大きく、大きく変形している弱い部分であると解釈できること、流動変形へ遷移するまでの複雑な応力-ひずみ応答がこの不安定原子の横方向強度の異方性に起因していることなどを示した。すなわち、構造の幾何学関係では見いだすことのできないアモルファス中の「欠陥」を、局所格子不安定解析により明らかにすることが出来る。続いて、球状の価電子分布を持つNiとの比較として、電子分布に方向性を持ち共有結合(ボンド)的な性質を有するAlの単元系アモルファスについても同様に検討した。不安定原子の系全体における割合変化を検討した結果、Ni単元系アモルファスでは不安定原子が増加して変形を吸収するのに対して、Al単元系では、不安定原子が減少することによって変形を吸収していることが明らかとなった。すなわち、動径分布関数などの構造解析ではアモルファスと判断されても、NiとAlでは変形メカニズムがまったく異なることが局所格子不安定性解析によって示された。

氏名	西村正臣		
論文題目	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		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	富田 佳宏
	副査	教授	保田 英洋
	副査	教授	磯野 吉正
	副査	准教授	屋代 如月
要 旨			
<p>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。ただし、これまでの製法では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、薄膜もしくは微小材に限られていた。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。これにより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。</p> <p>アモルファス金属に対して、X線や中性子回折による詳細な構造解析が多数行われ、13原子20面体クラスターやブリズムクラスターなどの短距離秩序構造がアモルファス化には重要であることが示されている。そのため、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。特に、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。分子動力学法などの原子シミュレーションによるアモルファス金属の検討はこれまでもいくつかあるが、アモルファス特有の短距離秩序構造の構造解析に重点を置いた研究が多く、それら微視的構造の力学特性や変形メカニズムへの寄与について検討している研究は少ない。一方で、分子動力学法における応力などの諸物性値はポテンシャルに強く依存しており、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。そこで、本論文では、局所格子不安定性解析を用いることによってアモルファス局所構造の力学的検討を試みている。局所格子不安定性解析とは、個々の原子のポテンシャルエネルギーの2次導関数にあたる原子弾性剛性係数 <math>B_{ij}^a</math> の正値性に基づいて局所構造の安定性を評価するものである。もちろん、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できる。</p> <p>まず初めに、局所格子不安定性解析をアモルファス金属に適用するため、Ni、Alの二元系アモルファスを溶融・急冷シミュレーションにより作成した後、引張変形シミュレーションを行っている。その結果、無負荷平衡状態においても原子弾性剛性係数が負となる不安定原子が多数存在すること、Voronoi多面体解析での局所構造の違いによって原子弾性剛性係数の値が異なり、特にアモルファス構造に特有な13原子20面体クラスター構造の中心原子は原子弾性剛性係数の値が非常に大きいこと、変形中にその値を追うことによってクラスター構造の崩壊や再生成を捉えることが出来ること、などを明らかにしている。</p> <p>続いて、異なる外部境界条件下におけるアモルファス金属の変形挙動と系および局所の弾性剛性係数との関係について検討するため、ひずみ・応力制御による引張り、横方向 Poisson 収縮の拘束、変形速度などを種々に変えたシミュレーションを行っている。いずれの引張りにおいても、系の安定性 (<math>\det B_{ij}^a</math>) や局所の安定性 (<math>\det B_{ij}^a</math>) 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</p>			

氏名	西村正臣		
氏名	西村正臣		
<p>を見出すことはできなかったが、アモルファスのシミュレーションにおいては、ひずみ制御ではひずみ速度 <math>1.0 \times 10^9/s</math>、応力制御では応力速度 <math>1.0 \times 10^{10} GPa/s</math> 以上になる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、などを明らかにしている。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、多くの分子動力学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。横方向を拘束した条件はその対極にあるが、実際の境界条件に近い可能性を示唆している。さらに、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 (<math>\det B_{ij}^a</math>) ならびに局所の安定性 (<math>\det B_{ij}^a</math>) による統一的な議論を試みている。その結果、<math>\det B_{ij}^a</math> 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 <math>\det B_{ij}^a</math> 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 <math>2 \times 2 \times 2</math> 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 <math>\det B_{ij}^a</math>、<math>\det B_{ij}^a</math> の平均および分布などを調べているが、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。</p> <p>これまでの検討で、局所格子不安定性解析による新たな知見を多数得ることが出来たものの、降伏などの巨視的な系の応力-ひずみ応答と系および局所の弾性剛性係数の変化とを直接的に結びつけることは容易ではない。そこで、Ni 単元系アモルファスについて、全原子を不安定原子とそれ以外の安定原子とに分け、それぞれの応力平均の変化を見ることによって、アモルファス金属における安定、不安定原子の力学状態ならびに役割について検討している。不安定原子の平均応力は、安定原子のそれより常に大きく、大きく変形している弱い部分であると解釈できること、流動変形へ遷移するまでの複雑な応力-ひずみ応答がこの不安定原子の横方向強度の異方性に起因していることなどを示している。すなわち、構造の幾何学関係では見いだすことのできないアモルファス中の「欠陥」を、局所格子不安定解析により明らかにすることが出来る。続いて、球状の価電子分布を持つ Ni との比較として、電子分布に方向性を持ち共有結合（ボンド）的な性質を有する Al の単元系アモルファスについても同様に検討している。不安定原子の系全体における割合変化を検討した結果、Ni 単元系アモルファスでは不安定原子が増加して変形を吸収するのに対して、Al 単元系では、不安定原子が減少することによって変形を吸収していることを明らかにしている。すなわち、動径分布関数などの構造解析ではアモルファスと判断されても、Ni と Al では変形メカニズムがまったく異なることが局所格子不安定性解析によって示された。</p> <p>以上のように、本論文は、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ている。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、局所格子不安定性解析 (LLIA) を用いることで、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が存在し、かつそれが Ni と Al で力学状態ならびに変形時の役割が全く異なること、などを明らかにしている。実験的アプローチが先行しているアモルファス金属の研究分野において、計算力学的手法に基づき内部構造の安定性および変形場における変化を検討した本研究の重要性は大きい。今後は、多元系アモルファスにおける不安定原子の力学状態および変形中の役割、ならびに第一原理計算による不安定原子の電子論的解釈などが期待される。よって、学位申請者の西村正臣は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。</p>			