

ナノ結晶分散アモルファス金属の力学特性* (粒子寸法効果発現についての分子動力学解析)

松本 龍介*¹, 中垣 通彦*¹

Mechanical Properties of Amorphous Metal with Dispersed Nanocrystalline Particles (Molecular Dynamics Analysis on Appearance of Particle Size Effects)

Ryosuke MATSUMOTO*² and Michihiko NAKAGAKI

*²Department of Mechanical Information Science and Technology,
Faculty of Computer Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology,
680-4 Kawazu, Iizuka-shi, Fukuoka, 820-8502 Japan

Molecular dynamics simulations of tensile deformation of amorphous metals with dispersed nanocrystalline particles were performed in order to reveal the particle size effects on Young's modulus and the flow stress through all crystal volume fraction from 0% (amorphous) to 100% (nanocrystalline metal). The analysis model used in this research contains 32 nano-scaled crystal-particles with random orientation in a unit cell. It became clear that the Young's modulus of the nano-composite is increased as the average particle radius and the crystal volume fraction increase. On the other hand, the flow stress is not affected by the particle size when the crystal volume fraction is lower than 60%. The particle size effects appear gradually for higher crystal volume fraction models. This phenomenon is caused by an increase of the fraction of the grain boundary to the entire interface. We also demonstrate that the elastic constants can be estimated with a higher accuracy by employing a self-consistent compliance model based on the equivalent inclusion method. The Lennard-Jones potential, modified to enforce the continuity at the cut off distance, was used as an interatomic potential. The potential parameters were defined based on Inoue's three basic principles.

Key Words: Molecular Dynamics, Computational Mechanics, Material Design, Size Effect, Plasticity, Amorphous Metal, Nanocrystalline Metal, Material Modeling, Nano-Composite, Equivalent Inclusion Method

1. はじめに

アモルファス金属や金属ガラス中にナノサイズの結晶粒子を分散させることで、延性や降伏応力が大きく変化することが示されている^{(1)~(4)}。これらの材料の内部構造と力学特性の関わりを解明することは、結晶相とアモルファス相からなる新材料の開発において、確かな指針を与えることにつながると考えられる。

一方で、金属ガラスの過冷却領域での流動を利用した超精密部品の成形技術^{(5) (6)}が注目されているが、材料組成や温度プロファイルによっては、熱処理や強変形に対する組織の不安定性^{(7) (8)}から成形過程において結晶組織が生成する可能性が考えられる。前述のように、結晶粒子の析出によって金属ガラスの力学特性は大きく変化するため、結晶相の影響を定量的に予測す

る必要がある。

しかしながら、粒子径と体積分率の個別制御や内部構造の観察が現在のところ実験的に困難であることから、ナノ結晶分散アモルファス金属の力学特性の結晶体積分率依存性や粒子径依存性、アモルファス相中の結晶相の変形メカニズムは十分に明らかにされていない。また、工学的応用を考えた場合には、内部構造から簡易に力学特性を予測できる力学モデルが重要になるが、ナノ結晶分散アモルファス金属に対しては、モデルの構築、及び、その精度検証はほとんど行なわれていない。

前報⁽⁹⁾では、ユニットセル内に一つの結晶粒子が含まれる非常に簡略化された問題を考え、結晶体積分率 $f = 0 \sim 34\%$ 、結晶粒子径 $d = 11 \sim 36 \text{ nm}$ の範囲での力学特性変化を分子動力学シミュレーションを用いて評価した。その結果、解析を行なった範囲では、結晶粒子径の影響が極めて小さいこと、ナノ結晶粒子の分散によって流動応力とヤング率が向上することを

* 原稿受付 2005年7月15日。

*¹ 正員, 九州工業大学情報工学部(〒820-8502 飯塚市川津 680-4)。

E-mail: matsumoto@mse.kyutech.ac.jp

示した。さらに、高延性が得られる理想的な結晶体積分率が存在すること、アモルファス-結晶界面では転位はパイルアップしないことを示した。本報では、ユニットセル内に多数の粒子がランダムに分散するより実際の解析モデルを用いて、0%(アモルファス)から100%(ナノ多結晶体)までの全結晶体積分率の範囲で、結晶粒子径の弾性定数と流動応力に与える影響を明らかにする。また、等価介在物理論⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に基づくSelf-consistent Compliance(SCC)モデル^{(12)~(14)}によりナノ結晶分散アモルファス金属の弾性特性を高精度に予測できることを示す。

2. 解析方法と解析モデル

2.1 分子動力学法 解析方法と原子間ポテンシャルについては、前報⁽⁹⁾に詳細を述べているため、本報では最低限の説明のみを行なう。本研究では応力一定条件下での計算を行なうために、Parrinello-Rahmanの応力制御法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾を用い、温度制御には速度スケールリング法を用いる。なお、全ての計算において全方向に周期境界条件を適用する。また、大規模な解析を実施するために領域分割法を用いて並列計算を行なう。

原子間ポテンシャルには、次式で表される修正Lennard-Jonesポテンシャル ϕ_{MLJ} を用いる。

$$\begin{aligned}\phi_{MLJ}(r) &= \phi_{LJ}(r) - \phi_{LJ}(r_c) - \phi'_{LJ}(r_c)(r - r_c) \\ \phi_{LJ}(r) &= 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \\ \phi'_{LJ}(r) &= \frac{d\phi_{LJ}}{dr}\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 r は原子間距離であり、 σ 、 ϵ はそれぞれ平衡原子間距離、結合エネルギーを決定するポテンシャルパラメータである。式(1)中のパラメータはバルク金属ガラスを得るための井上の三原則⁽¹⁷⁾

- (i) 三成分以上の多元系合金であること
- (ii) 主構成元素間に12%以上の原子寸法差があること
- (iii) 主構成元素が互いに負の混合熱を有することを参考にして、表1に示す値に決定した。ここで、同種原子に対しては $\epsilon = 0.6 \times 10^{-19}$ Jとし、異種原子に対しては $\epsilon = 0.65 \times 10^{-19}$ Jとする。また、異種原子の場合、 σ には2原子の平均値を用いる。

2.2 解析モデルの作成と解析条件 本報では、ユニットセル内に複数の結晶粒子が分散する解析モデルを取り扱う。以下にモデルの作成手順と解析条件について示す(図1, 2, 表2, 3を参照)。なお、図1(i), (ii), (iii)では簡単のため2次元の図を用いて説明を行なっている。

Table 1 Potential parameters

Kind of atom	a	b	c
σ [nm]	0.25	0.3	0.35
ϵ [10^{-19} J]	0.6		
r_c [nm]	0.786		
m [10^{-25} Kg]	0.5787	1.000	1.5880

1. アモルファスブロックの作成

元素 a, b, c を同割合で含むアモルファス構造を持つブロック(アモルファスブロックと呼ぶことにする)を熔融凝固過程の分子動力学シミュレーション⁽⁹⁾⁽¹⁸⁾によって作成する。本研究では、一辺の寸法 L_0 が異なる9種類のアモルファスブロックを作成した。

2. 結晶中心位置の決定(図1(i)を参照)

アモルファスブロックの各辺を n 分割し、 n^3 個の立方体領域に分割し、各立方体領域の頂点、及び、各面の中心(fcc結晶格子の原子位置に対応する位置)に初期結晶中心を配置する。次に、各初期結晶中心を、半径 $e \times h$ の領域内(点線で描かれた円内)で乱数を用いてランダムに動かし、結晶中心位置を決定する。ここで、 h は隣接する初期結晶中心間の距離である。本研究では $n=2$ とし、ユニットセル内に32個の結晶粒子が含まれる場合を考える。また、 $e=0.5$ を用いる。このようにして得られた結晶中心間距離の分布を図2に示す。なお、本論文では、全ての解析モデルにおいて、ユニットセル内での相対的な結晶中心位置、及び、結晶方位は同じになるようにしている。

3. 結晶を挿入する領域の作成(図1(ii)を参照)

手順1で作成したアモルファスブロックに対して、手順2で決定した結晶中心位置から半径 $d_0/2$ の球領域内の原子を取り除く作業を行なう。

4. 結晶粒子の挿入とポロノイ分割(図1(iii)を参照)

これまでに行なったアモルファス金属の結晶化シミュレーションで、アモルファス金属中のナノ結晶粒はほとんど欠陥を含まないことを確認している⁽¹⁹⁾。実験的にも結晶相が球状であり、転位等の欠陥を含まないことが確認されている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。また、これまでに開発されている多くの材料において、結晶相は単元系であることが示されている^{(1)~(4)}。そこで、手順3で取り除いた領域に元素bからなる半径 $d_0/2$ のfcc構造の完全結晶をはめ込む。この際、結晶方位は乱数を用いてランダムに決定する。また、粒子中心間の距離 d_p が d_0 より小さく、結晶粒子が重なる場合には、ポロノイ分割を用いて領域を分割する。このような場合に

は、2粒子間の垂直二等分面に粒界が存在することになる。なお、前報⁽⁹⁾で述べた通り、本研究では元素bからなる結晶相を用いているため、結晶体積分率が高くなるほど全体での元素bの割合が高くなり、同組成での比較にはなっていない。しかしながら、元素aとcのみからなるアモルファスの応力-ひずみ曲線が、ここで用いているアモルファスのものとほぼ一致することを確認しており、元素bの割合がアモルファスの力学特性に与える影響は非常に小さいと考えられる。

5. 近接原子の消去

手順4で、人為的に結晶相を挿入したために、アモルファス-結晶界面と粒界には原子間距離が極めて近い原子の組合せが存在する。そこで、原子間距離が2原子の平衡原子間距離の0.73倍以下の場合にはどちらか片方の原子をランダムに消去する作業を行なう。

6. 緩和計算と引張シミュレーション(図1(iv)を参照)

$T = 300$ Kの一定温度下で20 psの緩和計算を行なった後、セルのx方向の垂直応力 $\bar{\sigma}_x$ とz方向の垂直応力 $\bar{\sigma}_z$ が -0.1 MPaになるように応力制御を行ない、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_y$ で計算セルの寸法を強制的に伸ばすことで引張シミュレーションを行なう。ここで、ひずみ速度として、その瞬間でのセル寸法を基準とした真ひずみ速度を用いる。図1(iv)では、ユニットセル内の結晶粒子のみを示しており、粒子を区別しやすいように結晶方位に応じて色付けを行なっている。

計算モデルの寸法などを表3にまとめる。比較のために用いるナノ多結晶モデル(モデルM~O)は、 d_0 を十分に大きく取ることによって作成している。また、モデルPは結晶相を含まないアモルファス相のみの解析モデルである。表中で、 N は系に含まれる全原子数であり、 N_{cry} 、 N_{amo} はそれぞれ初期状態において、結晶相、アモルファス相に含まれる原子の個数である。 L は緩和計算後の平均辺寸法 $(L_x + L_y + L_z)/3$ である。 f は結晶体積分率、 d はポロノイ分割後の平均粒子直径であり、それぞれ次式により計算される。

$$f = \left(1 - \frac{N_{\text{amo}}}{N_{\text{amo}}^0}\right) \quad (2)$$

$$d = 2 \times \left(\frac{3V_{\text{cry}}}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

$$V_{\text{cry}} = V \times f$$

ここで、 N_{amo}^0 は、手順1で作成したアモルファスブロックに含まれる原子の数であり、 $V = L_x \times L_y \times L_z$

である。 N_{cry} には緩和計算後に粒界を形成する原子の数も含まれている。これ以降、必要に応じて解析モデル名に初期状態での結晶粒子径 d 、平均辺寸法 L 、結晶体積分率 f を簡略化して付加し、A(d6L43f5)などと表記することにする。この例では、モデルAの結晶粒子径 $d \approx 6$ nm、辺寸法 $L \approx 43$ nm、結晶体積分率 $f \approx 5\%$ を意味する。

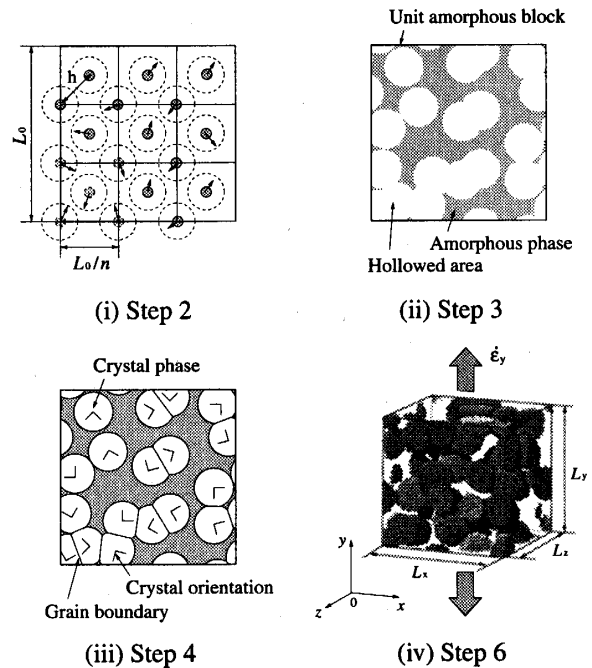


Fig. 1 Simulation model

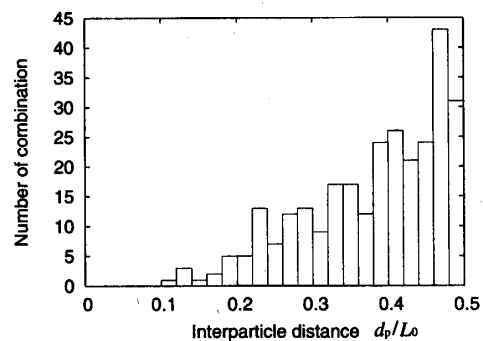


Fig. 2 Distribution of interparticle distance

Table 2 Simulation condition

Number of particle	32
Temperature T [K]	300
Time step Δt [fs]	2
External stress $\bar{\sigma}_x, \bar{\sigma}_z$ [MPa]	-0.1
Mass of virtual wall M [Kg]	2×10^{-24}
Strain rate $\dot{\epsilon}_y$ [1/s]	1.0×10^9

Table 3 Size of simulation models

Model	$N (N_{\text{cry}}/N_{\text{amo}})$	d_0 [nm]	d [nm]	L_0 [nm]	L [nm]	f [%]
A (d6L43f5)	2,915,295 (130,224 / 2,785,071)	6.0	6.0	43.70	43.63	4.5
B (d6L36f8)	1,686,888 (130,103 / 1,556,785)	6.0	6.0	36.42	36.33	7.7
C (d6L29f15)	863,349 (130,075 / 734,942)	6.0	6.0	29.13	29.01	14.9
D (d6L27f20)	666,936 (128,407 / 536,861)	6.0	6.0	26.69	26.65	19.5
E (d6L24f26)	501,873 (128,068 / 373,805)	6.0	5.9	24.12	24.15	25.5
F (d6L22f34)	366,454 (124,391 / 242,063)	6.0	5.9	21.82	21.66	33.9
G (d6L19f45)	256,116 (115,363 / 140,753)	6.0	5.8	19.43	19.20	45.0
H (d6L17f61)	173,844 (106,661 / 67,183)	6.0	5.6	17.01	16.70	61.4
I (d5L14f80)	108,614 (87,028 / 21,586)	6.0	5.2	14.57	14.30	80.1
J (d12L44f36)	2,976,648 (1,028,793 / 1,947,855)	12.0	12.0	43.70	43.52	35.6
K (d11L36f54)	1,743,277 (933,281 / 809,996)	12.0	11.4	36.42	36.21	53.5
L (d11L29f81)	909,557 (733,884 / 175,673)	12.0	10.6	29.13	28.91	80.7
M (d11L29f100)	833,240 (833,240 / 0)	—	11.2	29.13	28.00	100
N (d8L21f100)	350,202 (350,202 / 0)	—	8.2	21.82	20.98	100
O (d6L14f100)	101,657 (101,657 / 0)	—	5.5	14.57	13.95	100
P (d0L29f0)	864,000 (0 / 864,000)	—	—	29.13	29.13	0

3. 解析結果と考察

3.1 結晶体積分率の応力-ひずみ曲線への影響

図 3(i), (ii) にそれぞれナノ結晶分散アモルファスにおいて結晶粒子が小さい場合 ($d_0 = 6$ nm) と大きい場合 ($d_0 = 12$ nm) の応力-ひずみ曲線を示す。また、図中には、粒径がそれぞれの場合に近いナノ多結晶モデル O(d6L14f100), M(d11L29f100) の結果、及び、アモルファス相のみのモデル P(d0L29f0) の結果も比較のために示している。結晶粒子が小さい場合 (図 3(i)) には、振動はみられるものの $\epsilon_y > 0.1$ で応力がほぼ一定になるのがわかる。結晶粒子が大きい場合 (図 3(ii)) には、体積分率が高くなると、 $\epsilon_y \approx 0.05$ に応力の最大値が顕著に表れるようになり、降伏後は徐々に応力が低下するのがわかる。これは、粒子の変形によって結晶内に転位等の欠陥が導入されることが原因であると考えられる。変形初期の応力は、粒子径が小さい場合より高いが、最終状態 ($\epsilon_y \approx 0.48$) での応力は、粒径が小さい場合とほぼ同じになるのがわかる。結晶体積分率が低い場合には、前報⁽⁹⁾ で示した通り、結晶粒子径の最大応力と流動応力への影響はほとんど見られない。

3.2 縦弾性係数の結晶体積分率依存性 図 4 に、結晶体積分率 f と縦弾性係数 E の関係を示す。ここで、 E は図 3 に示した応力-ひずみ曲線において $\epsilon_y = 0 \sim 0.005$ での傾きの平均値から求めている。図中には粒径が近い解析モデルの結果に対する近似曲線

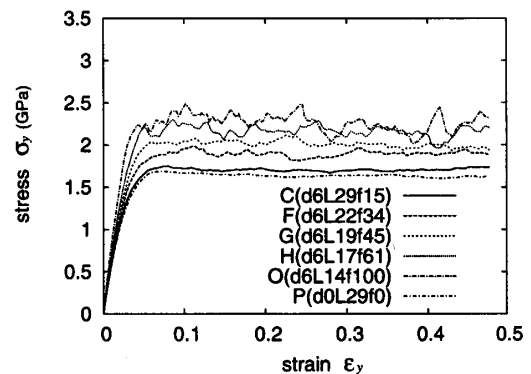
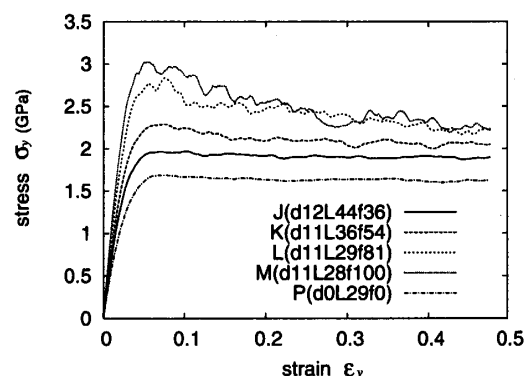
(i) Smaller crystal particle ($d_0 = 6$ nm)(ii) Larger crystal particle ($d_0 = 12$ nm)

Fig. 3 Stress-strain relation

を示している。実線は、モデル A~I、及び、O に対する近似曲線、点線は、モデル J~M の近似曲線である。また、図中には、等価介在物理論に基づく SCC 法によって得られた縦弾性係数も示している。SCC 法では、図 5(i) に示した様な母相材料 (アモルファス金属) 中に複数の介在物 (結晶粒子) が分散した材料を、(ii) に示すように無限複合材料と等価な平均材料中に埋め込まれた一つの粒子によって表し、(iii) に示したように介在物に固有ひずみを与えて等価する。本解析では、結晶相の界面近傍では結晶構造の乱れから弾性テンソルが外部相と同程度にまで小さくなると仮定して、結晶体積分率には、結晶粒子径として $d_{\text{eff}} = d - 2r_c$ を用いて計算した f_{eff} を用いた。ここでは、ポテンシャルのカットオフ距離を基準に界面厚さを決定しているが、実験的に求められた値⁽²²⁾、他の解析で用いられた値⁽²³⁾もほぼ同じである。また、結晶相の弾性定数には、結晶粒子の方位が完全にランダムであると考え弾性テンソルの方位平均から求めた実効弾性定数 ($E_{\text{cry}} = 197.5$ GPa, $\nu_{\text{cry}} = 0.25$) を用いた⁽²⁴⁾。アモルファス相、結晶相、複合体の弾性コンプライアンスをそれぞれ、 L_{amo} 、 L_{cry} 、 \bar{L} とおくと、次式が成立することより、収束計算を用いて複合体の弾性定数を求める。

$$\begin{aligned} \bar{L} &= (1 - f_{\text{eff}}) L_{\text{amo}} + f_{\text{eff}} L_{\text{cry}} \\ &\quad + f_{\text{eff}} (L_{\text{cry}} - L_{\text{amo}}) : \bar{D}_0 : \bar{A}_0 \\ \bar{D}_0 &= \bar{D} : (\bar{S} - I) \\ \bar{A}_0 &= [(L_{\text{cry}} - \bar{L})^{-1} - \bar{D}_0]^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 \bar{S} は球状介在物に対する Eshelby テンソル⁽¹¹⁾、 \bar{D} は複合体の弾性テンソル、 I は 4 階の単位テンソルである。

分子動力学シミュレーションの結果から、結晶体積分率が高く粒子径が大きいほど縦弾性係数は大きくなることがわかる。結晶粒子径依存性は、微小粒子径になると界面の厚さを無視できなくなるために表れており、粒子径が大きくなるほど依存性は小さくなる。また、ナノ多結晶体に対しては 10% 程度の誤差を生じているものの、ナノ結晶分散アモルファス金属の弾性特性は、SCC 法によって高精度に近似できていることがわかる。つまり、ここで用いた結晶相の弾性テンソルを等方体のものに置き換え結晶相が球形状であるとする仮定、母材の Self-consistent 近似、及び、界面の厚さとその弾性定数についての仮定は十分に妥当であると言える。より厳密には、界面内部の母材側と結晶側のそれぞれに対して、母材とは異なる弾性テンソルを用いることができる Double-inclusion モデル⁽²⁵⁾ 等の利用

も考えられるが、その場合には、界面部の弾性定数や厚さの決定方法において新たな曖昧さが生じる。なお、非常に単純な混合則である Voigt モデルや Reuss モデルを用いた場合には大きな誤差を生じる。本結果から、結晶相が楕円形状で配向を持っている場合⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、界面剥離を生じる場合⁽²⁸⁾ などの等価介在物理論を用いて、ナノ結晶分散アモルファス金属のより広範囲の弾性特性を知ることが可能であると考えられる。

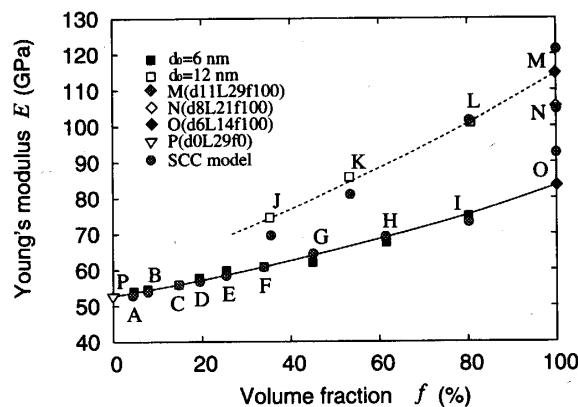


Fig. 4 Influence of the crystal volume fraction f and particle diameter d on the tensile elastic modulus E

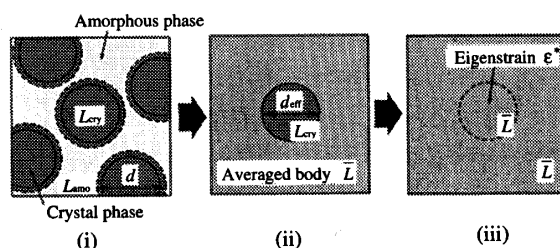


Fig. 5 Self-consistent compliance model based on equivalent inclusion method

3.3 流動応力の結晶体積分率依存性 図 6 に、結晶体積分率 f と流動応力 σ_f の関係を示す。ここで、流動応力は、図 3 に示した応力-ひずみ曲線で応力がほぼ一定値のまわりを振動するようになる $\epsilon_y = 0.25 \sim 0.48$ での平均応力から定義している。図中では、結晶相の平均応力 $\sigma_{f-\text{cry}}$ とアモルファス相の平均応力 $\sigma_{f-\text{amo}}$ も示している。図中の実線と点線は、図 4 と同様、結晶粒子径が近い解析モデルの結果に対する近似曲線である。また、図 7 に結晶体積分率と全界面 (アモルファス-結晶界面と粒界の和) に占める粒界の割合 f_{c-c} の

関係を示す。 f_{c-c} と f の関係は粒子半径と粒子位置の分散状態によって幾何学的に決定される。結晶体積分率が小さい解析モデルにおいては、粒子同士の接触はほとんど存在せず粒界の割合はほぼ 0 % であるが、60 % 以上では粒界の割合が急激に増加する。

図 6 より結晶相の平均応力 σ_{f-cry} は $f < 30\%$ では増加するが、その後は、ほぼ一定値を取り減少に転じることがわかる。 σ_{f-cry} の増加が止まるのは、 f が 30 % 以上になると、降伏応力に達し粒内変形が顕著に始まるためである。また、前報⁽⁹⁾ でアモルファス-結晶界面では応力集中をほとんど生じず粒内変形は生じにくいことを示したが、結晶体積分率が高くなると粒界の割合が増加し、粒界三重点などが変形の起点になるため、高体積分率において σ_{f-cry} が減少したと考えられる。一方、 σ_{f-am} は、結晶体積分率が高い場合を除いてほぼ一定であるのがわかる。結晶粒子径が大きい場合に高体積分率で値が大きくなる原因 (L(d11L29f81) でのアモルファス相の平均応力の増加) は十分に明らかではないが、結晶粒子による拘束が強くなるのが原因として考えられる。以上の結果から、複合体の流動応力 $\sigma_f (= f\sigma_{f-cry} + (1-f)\sigma_{f-am})$ は、粒子内の平均応力 σ_{f-cry} の増加と結晶体積分率の増大に伴い、 f が小さいときには傾きが増加する。その後、体積分率が $f \approx 60\%$ までは σ_{f-cry} と σ_{f-am} がほぼ一定になるため、流動応力は結晶体積分率の増加にしたがい直線的に増加する。さらに結晶体積分率が高いときには、 $f = 100\%$ のナノ多結晶体の流動応力に滑らかに漸近する。流動応力は縦弾性係数とは異なり、 $f < 60\%$ では粒子径の影響をほとんど受けないのがわかる。また、結晶粒子サイズの影響が表れるようになる結晶体積分率と図 7 において粒界の割合が急激に増加する結晶体積分率がほぼ一致しているのがわかる。前報でアモルファス-結晶界面では転位は減速することなく容易に界面を横切ることを示した。ところが、粒界は転位運動に対して大きな抵抗となることから、高結晶体積分率でのみ結晶粒子径依存性が顕著に現れたと考えられる。本結果から、一般的な多結晶材料においても粒径サイズ効果の大きさ (Hall-Petch の関係、及び、逆 Hall-Petch の関係の直線の傾き) は粒界特性の分布によって強く影響されることが推測される。

ナノ多結晶モデルの流動応力を比較すると、平均結晶粒径 d が中間の大きさの N(d8L21f100) の流動応力が最も大きくなっており、本解析結果でも結晶粒子径が極めて小さい場合に見られる逆 Hall-Petch の関係^{(29)~(31)} と通常の Hall-Petch の関係^{(32) (33)} の切り替わりを確認することができる^{(34) (35)}。つまり、本報で解析

を行なった範囲より大きい粒径を持つナノ多結晶体に対しては、粒径が大きくなるのに従い流動応力が低下する。本節では、 $f > 60\%$ では、ナノ結晶分散アモルファス金属の流動応力は結晶体積分率の増加に伴ってナノ多結晶体の流動応力に漸近するように変化することを明らかにした。一方、前報で示したように結晶体積分率が低い場合には $d > 30\text{ nm}$ でも、結晶粒子径の影響は見られない。つまり、粒径がさらに大きくなると、高結晶体積分率では流動応力が低下していき、ある値より大きくなると、ナノ多結晶体の流動応力が $f \approx 60\%$ における流動応力よりも低くなり、最大流動応力を与える結晶体積分率が現れることが予想される。

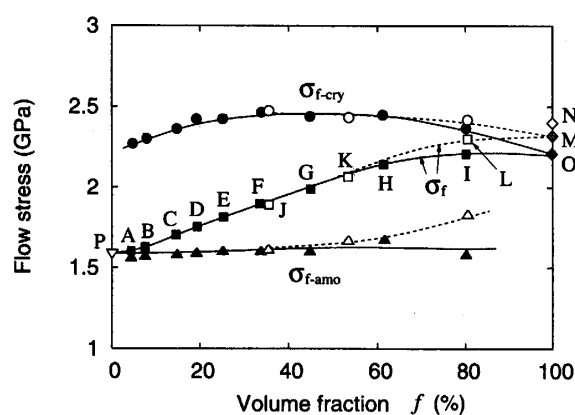


Fig. 6 Influence of the crystal volume fraction f and particle diameter d on the flow stress σ_f

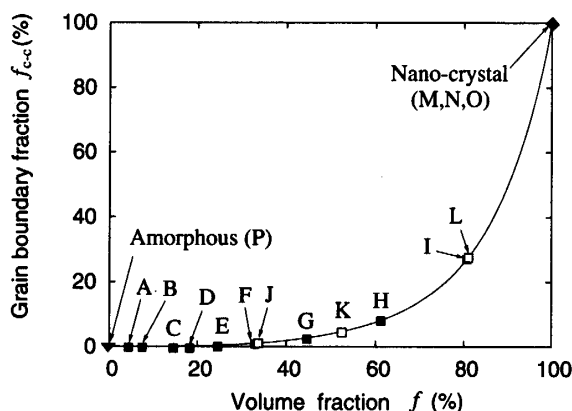


Fig. 7 Relationship between crystal volume fraction f and the fraction of the grain boundary to the entire interface f_{c-c}

4. お わ り に

本論文では、0%(アモルファス)から100%(ナノ多結晶体)までの結晶体積分率の全範囲でナノ結晶分散アモルファス金属の引張り分子動力学シミュレーションを実施し、結晶粒子径の弾性定数と流動応力に与える影響を評価し、次に示す知見を得た。

1. ナノ結晶分散アモルファス金属の縦弾性係数は、結晶粒子径が大きく、結晶体積分率が高いほど大きくなることがわかった。また、弾性特性は等価介在物理論を用いて高精度に予測できることを示した。金属ガラスの高降伏応力と低弾性率に起因する大弾性ひずみを利用した様々な応用が考えられており、本論文で示したモデル化は非常に有用であると考えられる。
2. 流動応力は、縦弾性係数とは異なり低体積分率時には結晶粒子径の影響を受けず、結晶体積分率が約60%以上になってはじめて影響が現れることがわかった。また、粒子径依存性の発現は全界面に占める粒界の割合の増加に一致していることが明らかになった。

本論文では、結晶粒子径と結晶体積分率の影響をそれぞれ明らかにした。実際には、それらの影響に加え、結晶相の成長に伴い排出された原子が界面部に高濃度に析出することで形成された界面相が、力学特性に影響を与えることが指摘されている⁽³⁶⁾。界面相が影響を与える場合にも、弾性特性については本文中で述べたように、等価介在物理論を用いて類推することが可能であると考えられる。ただし、界面相の弾性テンソルとしてバルク状態での値を用いること⁽²⁷⁾は適切ではなく、このようなナノスケール構造に対しては結晶相-界面相界面と界面相-アモルファス相界面の厚さと、それぞれの弾性テンソルを正しく評価して用いる必要がある。また、弾塑性問題に等価介在物理論を適用する研究も盛んに行なわれており⁽²³⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾、それらの方法に基づく高精度な構成則の構築が期待される。ただし、ナノ結晶分散アモルファス金属の変形メカニズムや界面特性等は十分に明らかにされておらず分子動力学シミュレーションによる研究との対比が不可欠である。内部構造変化の詳細、及び、界面に析出した原子の塑性変形挙動や延性への影響は別途議論する。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、新化学発展協会から平成17年度研究奨励金を受けた。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) Jiang, X. Y. et al., Particle-size Effects in Primary Crystallization of Amorphous Al-Ni-Y Alloys, *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **226-228** (1997), 789-793.
- (2) Kim, T.S. et al., Hardness Behavior of the Partially Crystallized Amorphous Al₈₆Ni₉Mn₅ Alloys, *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **363** (2003), 81-85.
- (3) Kim, Y.H. et al., Ultrahigh Mechanical Strengths of Al₈₈Y₂Ni_{10-x}M_x (M=Mn, Fe or Co) Amorphous Alloys Containing Nanoscale fcc-Al Particles, *Material Transactions JIM*, **32-7** (1991), 599-608.
- (4) Cantor, B., *Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials*, (2005), IOP.
- (5) Ishida, M. et al., Precision Die-Casting of Bulk Metallic Glasses and its Applications, *Materia (Materia Japan)*, **42-8** (2003), 585-589.
- (6) Saotome, Y., Present and Future Technologies of Microforming, *Seimitsu Kogakkaishi (Journal of the Japan Society of Precision Engineering)*, **69-9** (2003), 1221-1225.
- (7) Nieh, T. G. et al., Plasticity and Structural Instability in a Bulk Metallic Glass Deformed in the Supercooled Liquid Region, *Acta Materialia*, **49-15** (2001), 2887-2896.
- (8) Matsumoto, R. et al., Molecular-dynamics Study on Crack Growth Behavior Relevant to Crystal Nucleation in Amorphous Metal, *CMES: Computer Modeling in Engineering & Sciences*, **9-1** (2005), 75-84.
- (9) Matsumoto, R. and Nakagaki, M., Mechanical Property of Amorphous Metal with Dispersed Nanocrystalline Particle - Molecular Dynamics Study on Crystal Volume Fraction and Size Effects, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A (Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A)*, **72-713** (2006), 32-38.
- (10) Eshelby, J.D., The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems, *Proceeding of the royal society*, **A24** (1957), 376-379.
- (11) Mura, T., *Micromechanics of Defects in Solids*, (1982), Kluwer Academic Publishers.
- (12) Wu, Y. and Nakagaki, M., Constitutive Law for Particle Dispersed Composite and its Evaluation, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A (Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A)*, **64-622** (1998), 1646-1653.
- (13) Budiansky, B., On the elastic moduli of some heterogeneous materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **13** (1965), 223-227.
- (14) Kröner, E., On the Plastic Deformation of Polycrystals, *Acta Metallurgica*, **9-2** (1961), 155-161.
- (15) Parrinello, M. and Rahman, A., Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-dynamics Study, *Physical Review Letter*, **45-14** (1980), 1196-1199.
- (16) Parrinello, M. and Rahman, A., Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *Journal of Applied Physics*, **52-12** (1981), 7812-7190.

- (17) Inoue, A., Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, *Acta Materialia*, **48** (2000), 279-306.
- (18) Nakatani, K. et al., Molecular Dynamics Simulation of the Local Structure and Internal Stress of Single-Component Amorphous Metal, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A (Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A)*, **62-595** (1996), 847-852.
- (19) Matsumoto, R. et al., Molecular Dynamics Simulation of Deformation-induced Nanocrystallization in an Amorphous Metal, *Zairyo (Journal of the Society of Materials Science, Japan)*, **52-3** (2003), 235-240.
- (20) Inoue, A., Amorphous, Nanoquasicrystalline and Nanocrystalline Alloys in Al-based Systems, *Progress in Materials Science*, **43-5** (1998), 365-520.
- (21) Kim, H. S. et al., Mechanical Properties of Partially Crystallized Aluminum Based Amorphous Alloys, *Nanostructured Materials*, **11-2** (1999), 241-247.
- (22) Kirchheim, R. et al., Hydrogen in Amorphous and Nanocrystalline Metals, *Materials Science and Engineering*, **99** (1988), 457-462.
- (23) Jiang, B. and Weng, G. J., A Generalized Self-consistent Polycrystal Model for the Yield Strength of Nanocrystalline Materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **52** (2004), 1125-1149.
- (24) Onami, M., *Maikuro-mekanikkusu Nyumon (in Japanese)*, (1980), 107, Ohmsha.
- (25) Hori, M. and Nemat-Nasser, S., Double-inclusion Model and Overall Moduli of Multi-phase Composites, *Mechanics of Materials*, **14** (1993), 189-206.
- (26) Wu, Y. and Nakagaki, M., Constitutive Model for Fiber Dispersed Composite : 1st Report, Composite with Homogeneously Distributed Fibers, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A (Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A)*, **65-633** (1999), 1003-1009.
- (27) Liu, H.T. and Sun, L.S., Multi-scale Modeling of Elastoplastic Deformation and Strengthening Mechanisms in Aluminum-based Amorphous Nanocomposites, *Acta Materialia*, **53** (2005), 2693-2701.
- (28) Nakagaki, M. et al., Composite Material Model with Circular Inclusion under Imperfect Interface Conditions, *Advances in Computational & Experimental Engineering & Sciences (Proceedings of the 2004 International Conference on Computational & Experimental Engineering & Sciences (ICCES'04))*, (2004), 469-474.
- (29) Chokshi, A. et al., On the Validity of the Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials, *Scripta Metallurgica*, **23** (1989), 1679-1684.
- (30) Schiøtz, J. et al., Softening of Nanocrystalline Metals at Very Small Grain Sizes, *Nature*, **391** (1998), 561-563.
- (31) Shimokawa, T. et al., Mechanical Properties Depending on Grain Sizes of Fcc Nanocrystalline Metals by Using Molecular Dynamics Simulation (Investigation of Stacking Fault Energy's Influence), *JSME International Journal, Series A*, **47-2** (2004), 83-91.
- (32) Hall, E. O., The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society, Section B*, **B64** (1951), 747-752.
- (33) Petch, N. J., The Cleavage Strength of Polycrystals, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **174** (1953), 25-28.
- (34) Nakatani, A. et al., Atomistic Study on Ideal Strength of Nanocrystal and Deformation Induced Nanostructures, *IUTAM Symposium on Mesoscopic Dynamics of Fracture Process and Materials Strength*, (2003), 365-380, Kluwer Academic Publishers.
- (35) Schiøtz, J. and Jacobsen, K. W., A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper, *SCIENCE*, **301-5** (2003), 1357-1359.
- (36) Hono, K. et al., APFIM Studies on Nanocrystallization of Amorphous Alloys, *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **226-228** (1997), 498-502.
- (37) Wu, Y. and Nakagaki, M., Elastoplastic Constitutive Law for Particle Dispersed Composite Material Accounting for Mesoscopic Inhomogeneity, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A (Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A)*, **64-620** (1998), 1035-1042.
- (38) Liu, X. and Hu, G., A Continuum Micromechanical Theory of Overall Plasticity for Particulate Composite Including Particle Size Effect, *International Journal of Plasticity*, **21** (2005), 777-799.