

分子動力学法による Fe と Cu の非晶質の作製

藤田 和孝* 渡邊 匡史** 弘中 良† 大木 順司††
服部 勝己‡ Mahadevan Khantha¶ Vasek Vitek¶

Study on Making Amorphouses Using Molecular Dynamics Simulation of Cu and Fe Single Component Systems

by

Kazutaka FUJITA*, Masashi WATANABE**, Ryou HIRONAKA†, Junji OHGI††,
Katsumi HATTORI‡, Mahadevan KHANTHA¶, Vasek VITEK¶

* Department of Mechanical Engineering, Ube National College of Technology,
Tokiwadai, Ube 755-8555, Japan

** Advanced Course student, Ube National College of Technology,
Tokiwadai, Ube 755-8555, Japan

† Asanohaguruma kousakusyo Ltd. ,
Higasiikejiri, Osaka-Sayama 589-0004, Japan

†† Faculty of Engineering, University of Yamaguchi,
Tokiwadai 2557, Ube 755-8611, Japan

‡ Department of General Education, Ube National College of Technology

¶ Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania,
Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA

Abstract: Molecular dynamic simulations were carried out to study the making amorphouses using rapid cooling of liquids of single component atomic systems (Cu and Fe) under the constant pressure condition. The solids made through the quenching process were amorphouses because they showed almost the same relations between the temperature and the volume, the temperature and the enthalpy as the relation in the real amorphous, disordered three dimensional atomic structures like the liquid one, the same distribution of the radial distribution function as that of the real amorphous, and many Voronoi polyhedons which contain more than 5 pentagonal planes, when the quenching rate was more than $10^{14} K/second$. The value of the volume and the enthalpy per atom increased a little as the quenching rate became faster (10^{14} to $10^{15} K/second$). The solids were crystals when the quenching rate was less than $10^{13} K/second$.

Key words: Molecular Dynamics, Simulation, Amorphous, Melting, Glass, Voronoi Polyhedron, Enthalpy, Mean Square Displacement, Radial Distribution Function.

1 緒 言

計算機性能の飛躍的な向上に伴い、コンピュータシミュレーションを用いた現象の解明はある程度の成果を収めつつある。特に原子、分子レベルのミクロな世界においては実験困難な対象が数多く存在するため、計算機の中で現実の世界をある程度モデル化した計算モデルを駆使し、現象を解釈説明することで理解を深める方法が有効であるといえる。特にランダム構造を持つアモルファス状態への構造変化は、数ナノ秒程度の短い時間で起こるため¹⁾、実験でその過程を追跡す

ることは極めて困難であり、コンピュータシミュレーションが有力な手段となり得る可能性をもっている。

本研究では、圧力一定の分子動力学法を用いて、432個の Fe 原子と 500 個の Cu 原子の各単元素結晶を高温で融解させた後、急冷凝固させるまでの過程の原子レベルシミュレーションを行い、アモルファス作製について、平均二乗変位、3次元観察、エンタルピ、原子体積、動径分布関数、ポロノイ多面体率を基に検討した。

2 シミュレーション条件

分子動力学法は Parinello - Rahman のアルゴリズム⁴⁾による圧力一定の方法により行った。ポテンシャルは Finnis - Sinclair (F-S) ポテンシャル²⁾³⁾を用いた。基本セルの変形は、液体状態において妥当と考えられ

(1998年9月24日受理)

* 宇部工業高等専門学校機械工学科

** 宇部工業高等専門学校専攻科学生

† 株式会社浅野歯車工作所

†† 山口大学工学部機械工学科

‡ 宇部工業高等専門学校一般科

¶ ペンシルバニア大学材料科学工学科

Table I Model of analysis

| | Iron | Copper |
|-------------------|--|--|
| Number of atoms | N=432 | N=500 |
| Size of unit cell | $17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA} \times 17.199\text{\AA}$ | $18.075\text{\AA} \times 18.075\text{\AA} \times 18.075\text{\AA}$ |
| Lattice constant | 2.8665\text{\AA} | 3.615\text{\AA} |
| Mass of atom | 9.272×10^{-26} kg | 1.055×10^{-25} kg |
| Time step | 2.0×10^{-15} sec | 2.0×10^{-15} sec |
| External pressure | 0.1MPa | 0.1MPa |
| Mass of box | 9.272×10^{-28} | 1.055×10^{-27} |

仮定した。

0Kにおける基本セルは、table Iに示す直方体であり、各辺はx, y, z座標と一致し、それぞれ[100], [010], [001]方向を有する。初期原子配置はCuでは面心立方格子点、Feでは体心立方格子点上とし、原子の無次元化初速度は一様乱数(-0.5 ~ +0.5)によって与えた。境界条件は周期境界条件を用いた。温度制御は速度スケール法により行った。その他詳細は既報⁶⁾の通りである。

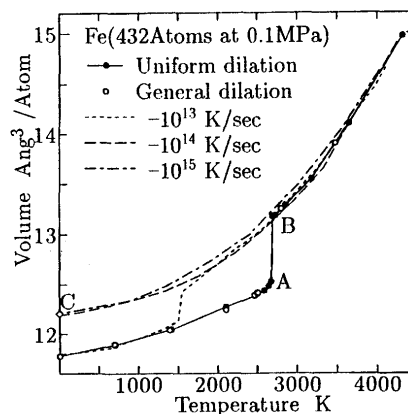
急冷は、冷却速度 $10^{13}K/sec$, $10^{14}K/sec$, $10^{15}K/sec$ で行った。FeもCuも温度上昇過程の最終制御温度(Feは約4600K, Cuは約3600K, いずれも液体状態)から0Kまで冷却後、0Kで温度をスケールしながら1万ステップ保持し、その後には、安定な原子配置を得るため、さらに2万ステップ緩和させた。冷却速度が $10^{14}K/sec$ のときは、500K, 1000K, 1500K, 2000K, 2500K, 3000K, 4000Kで冷却をとめて、その時のポロノイ多面体の割合⁶⁾を求めた。

またCuの $10^{14}K/sec$ で冷却したものについては0Kから100K, 200K, 300Kと100Kずつ温度を上昇させ再結晶化について検討した。

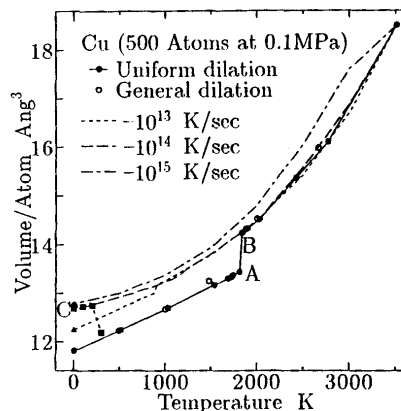
3 非晶質の作製と検討

3.1 原子体積・エンタルピー・3次元観察

まず原子体積⁶⁾、エンタルピー⁶⁾と温度の関係をそれぞれFig. 1, Fig. 2に示す。原子体積もエンタルピーも昇温過程(実線)ではAB間で不連続(融解)を生じていたのに対して、 $10^{14}K/sec$ で冷却をした場合は連続的に下がっておりCでは初期状態(結晶)のときよりもかなり高い値になっている。 $10^{15}K/sec$ で冷却した場合も連続的に下がっているが $10^{14}K/sec$ で冷却した場合よりもさらに若干高い値になっており、冷却速度が速いほど、より不安定状態にあるとみられる。これらの冷却曲線は、従来報告されている非晶質生成時のそれと同様であり^{1) 7)}、 $10^{14}K/sec$ 以上の冷却速度では非晶質が生成されていると考えられる。

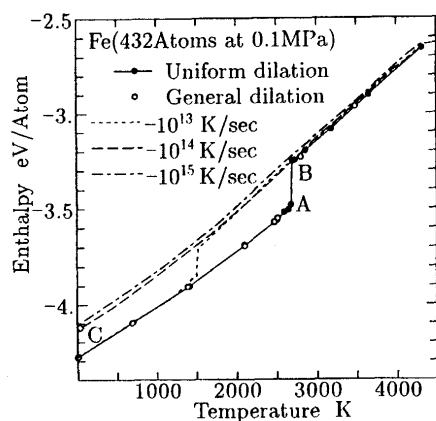


(a)Fe.

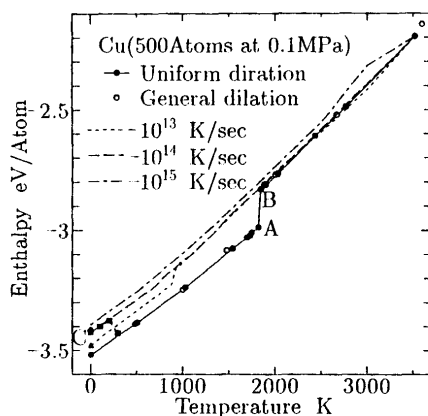


(b)Cu.

Figure 1: Relation between temperature and volume/atom. (a)Fe. (b)Cu.

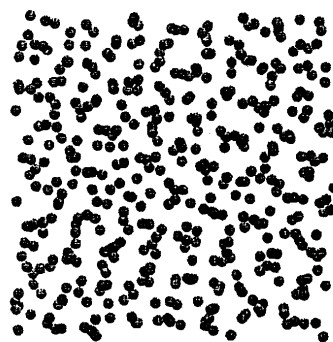


(a) Fe.



(b) Cu.

Figure 2: Relation between temperature and enthalpy/atom. (a) Fe. (b) Cu.

Figure 3: View of atom arrangement on amorphous Fe (quenching rate; 10^{14} K/second).

Fe を 10^{13} K/sec で冷却した場合は、約 1500K において融解時と同様な不連続を生じており、0K では原子体積もエンタルピも初期状態 (結晶) とほぼ同じ値になっている。Cu を 10^{13} K/sec で冷却した場合は約 1000K において融解時と同じ不連続が生じており、0K では 10^{14} K/sec, 10^{15} K/sec で冷却した場合よりは低い値を示しているが初期結晶状態よりも高い値を示している。

Fig. 3 は Fe を 10^{14} K/sec で冷却した 0K (点 C) の原子配置 (x 方向から見た 3 次元観察) である。液体と同様なランダムな構造を示しており、非晶質であることがわかる。 10^{15} K/sec で急冷した 0K の原子配置も同じようなランダム構造を示していた。

Fig. 4 は Fe を 10^{13} K/sec で冷却した 0K における 3 次元原子配置である。原子は規則的に並んでおり、詳細に調べるとこの配置は bcc 構造であった。不連続を生じた温度以下ではこのように結晶化しており、B から冷却過程の不連続が生じた温度までは過冷却液体であることがわかる。Cu の原子配列を 3 次元観察で見ると、原子体積、エンタルピの値は初期状態よりも幾分高くなっていたが、こちらも規則的に配置していて、fcc 結晶格子点上に配置していた。これらのことより 10^{13} K/sec 以下で冷却すると結晶化することがわかった。

3.2 平均二乗変位

Fe における平均二乗変位とステップ数の関係を Fig. 5 に、温度とステップ数の関係を Fig. 6 に示す。

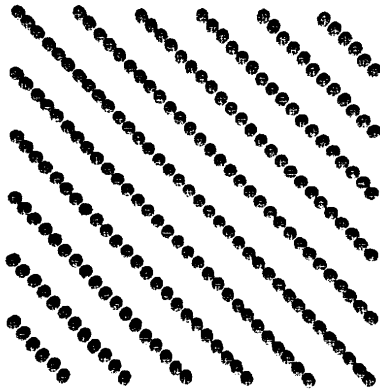


Figure 4: View of atom arrangement on amorphous Fe(quenching rate; 10^{13} K/second).

両図の (a) は冷却速度が 10^{14} K/sec, (b) は 10^{15} K/sec の場合であり, いずれの冷却速度においても途中から一定となり固化していることが分かる. この構造は Fig.3 で見られた通り, 液体と同様なランダム構造であり, この固化はガラス転位であることが分かる. ガラス転位温度は 10^{14} K/sec では約 1600K, 10^{15} K/sec では約 1800K である. ここで平均二乗変位の値が一番高くなっている点をガラス転位温度と定義した. 冷却速度が速い方がガラス転位温度は高くなっており, 非晶質における実験結果と一致している¹⁾.

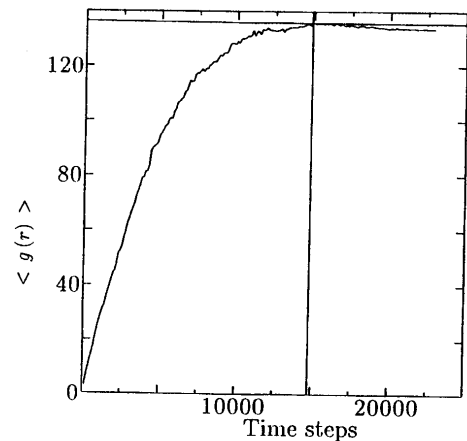
3.3 動径分布関数

次に, Fe を 10^{14} K/sec で冷却した 0K と液体 (昇温過程の 2700K) の動径分布関数の値を Fig. 7 に示す. 液体では, 第 1 ピークの幅は広く, 第 2 ピークは 1 つのピークで成り立っているが, 10^{14} K/sec で冷却したものは第 1 ピークは鋭くともなっており, 第 2 ピークは 2 つのサブピークに分かれていて前の方のピークの方が高くなっており, 従来報告されている非晶質の実験結果と一致している¹⁾. 10^{15} K/sec も同じ結果が得られ, Cu についても同様であった.

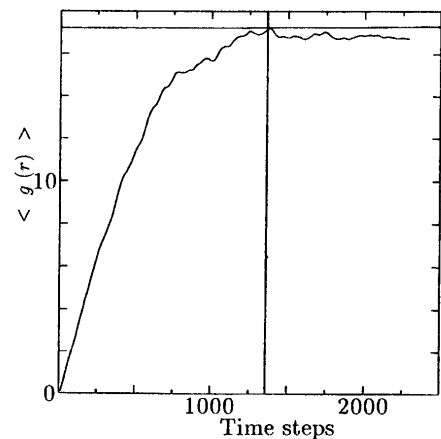
10^{13} K/sec で冷却した場合には Fe も Cu も初期の結晶と同じであった. これからも結晶化したことがわかる.

3.4 ポロノイ多面体解析

Fig. 8 は Fe を 10^{14} K/sec で冷却したときのポロノイ多面体率の変化である. ここでは 4000K 時 (液体) に多

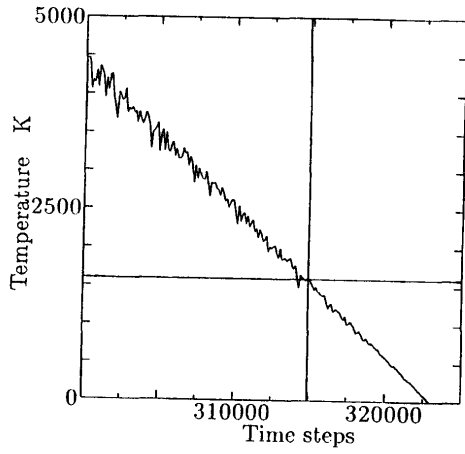


(a) 10^{14} K/second.

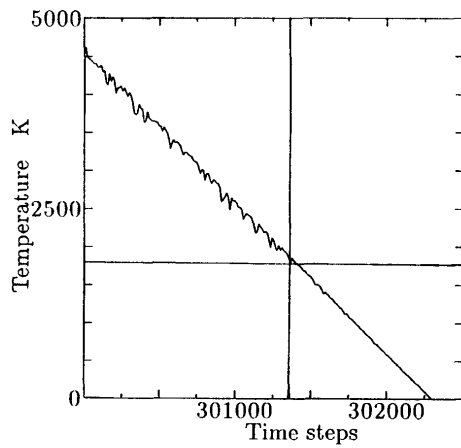


(b) 10^{15} K/second.

Figure 5: Change of the mean square displacement of Fe. (a) 10^{14} K/second. (b) 10^{15} K/second.



(a) 10^{14} K/second.



(b) 10^{15} K/second.

Figure 6: Change of the temperature of Fe. (a) 10^{14} K/second. (b) 10^{15} K/second.

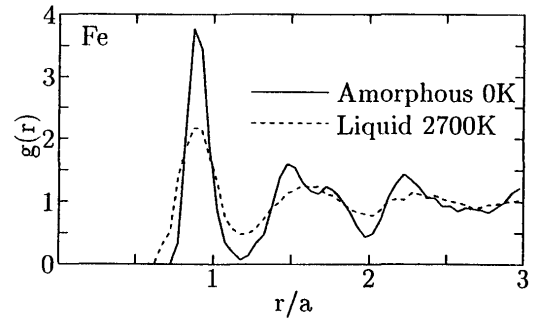


Figure 7: Radial distribution function on liquid Fe and Fe at 0K cooling rapidly.

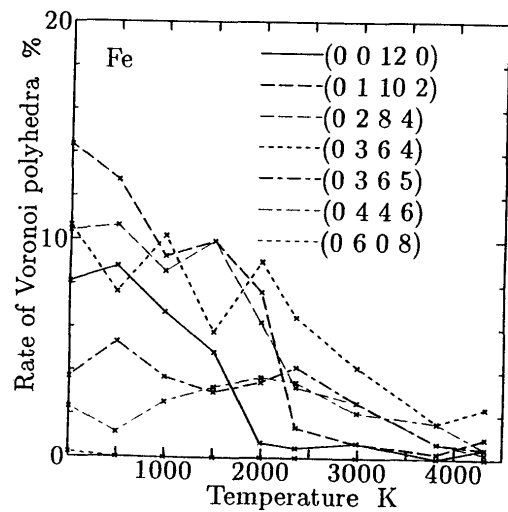


Figure 8: Rate of voronoi polyhedron under rapid cooling from liquid Fe.

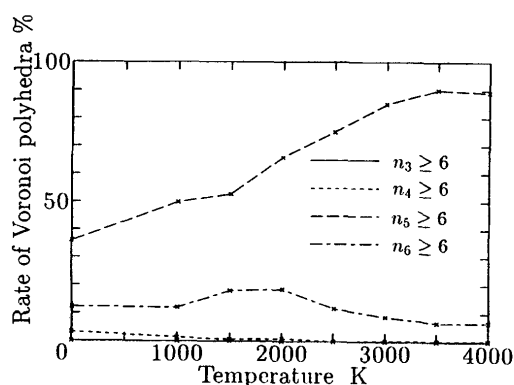


Figure 9: Rate of voronoi polyhedron containing more than 6 pentagons under rapid cooling from liquid Fe.

かったボロノイ多面体 [(0284), (0364), (0365), (0446)], 500K 時 (非晶質) に多かったボロノイ多面体 [(00120), (01102), (0284), (0364)] および初期状態 (結晶) で 100% だった (0608) 多面体について示した。すると, (0608) 多面体は初期状態は 100% だったのに, 急冷が終了した時点の 0K ではほんのわずかしかな存在しておらず (約 0.2%), これから初期状態のように体心立方構造ではなく, 全く別の構造になっていることが分かる。急冷により 5 角形面を 6 つ以上持つ多面体が増加すると言われている¹⁾⁷⁾。Fe においても, この現象が確認され (Fig. 9, 約 90%), このことから非晶質が作製できていることが分かる。

Fig. 10 は Cu を $10^{14} K/sec$ で冷却したときのボロノイ多面体率の変化である。ここでは 3000K 時 (液体) のときに多かったボロノイ多面体 [(0364), (1254), (0365), (0363)], 500K 時 (非晶質) のときに多かったボロノイ多面体 [(0364), (0446), (0365), (0284), (01102)] および初期状態 (結晶) で多く存在していたボロノイ多面体 [(0364), (0446)] について示した。Fe では初期の結晶で多く存在していたボロノイ多面体は, 冷却を終了した時点ではほんのわずかしかな存在していなかったのに対して, Cu の初期状態 (結晶) で多かった [(0364) (約 17%), (0446) (約 14%)] は冷却が終了した時点でもまだかなり多く存在していた (それぞれ約 11%, 8%)。しかし Fig.10 で見られるように急冷が終了した時点では, 存在しているほとんどの多面体が 5 角形を 6 個以上もっており, Cu におい

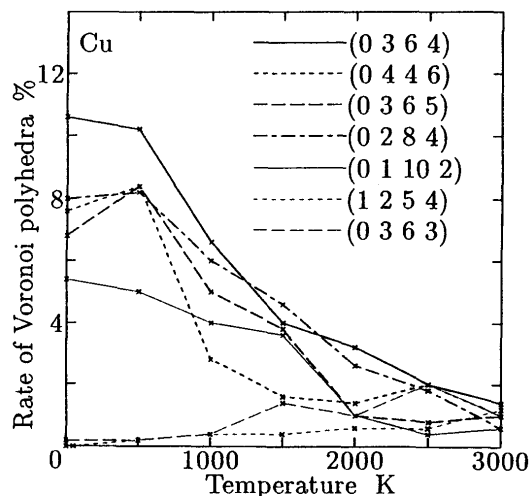


Figure 10: Rate of voronoi polyhedron under rapid cooling from liquid Cu.

ても非晶質が生成されていることがわかる。

$10^{13} K/sec$ で冷却した場合ボロノイ多面体の割合は, Fe では初期の結晶と同じであり, Cu でも初期の結晶とほぼ同じであった。これからも $10^{13} K/sec$ で冷却した場合には結晶化していることがわかる。

3.5 非晶質の再加熱

Cu の $10^{14} K/sec$ で冷却したものを 0K から 100K ずつ温度を上昇させていくと, 300K では原子体積もエンタルピも結晶と同じ値になった (Fig.1 (b), Fig.2 (b)) ことおよび 3 次元観察の検討から, この非結晶は 200 ~ 300K で結晶構造に移ることが確認された。

4 結 言

Parrinello - Rahman のアルゴリズムを基にした分子動力学法を用いて, Cu と Fe の各液体を急冷するシミュレーションを行い, 非晶質を作製した。その結果, いずれの金属においても冷却速度が $10^{14} K/second$ 以上では, 温度に対する原子体積およびエンタルピの変化が実際の非晶質と同様になること, 平均二乗変位で確認した固体の原子配置がランダムであること, 動径分布関数形状が実際の非晶質と同様になること, 5 角形を 6 個以上有するボロノイ多面体が増加したことから, 非晶質となることがわかった。また冷却速度が $10^{15} K/second$ 下で得られた非晶質は $10^{14} K/second$ 下で得られた非晶質よりも原子体積, エンタルピの値が幾分大きく, より不安定な構造を有しているとみられた。

冷却速度が $10^{13} K/second$ では結晶化した。また Cu については非晶質を再加熱したところ 300K で結晶化した。

参考文献

- 1) 増本 健, "アモルファス金属の基礎", オーム社, 38-82(1982).
- 2) M.W.Finnis J.E.Sinclair, Philosophical Magazine A., 50, 45(1983).
- 3) G.J.Acland, G.Tichy, V.Vitek, M.W.Finnis, Philosophical Magazine A., 56, 735 (1987).
- 4) M.Parinenello A.Rahman, J.Appl.Phys., 52, 7182 (1981).
- 5) 藤田和孝, 渡邊匡史, 弘中良, 大木順司, 服部勝巳, 宇部工業高等専門学校研究報告, 第 45 号掲載予定, (1999).
- 6) 中谷敬子, 北川 浩, 中谷彰宏, 機械学会論文集 A 編, 62, 259(1996).