

分子動力学を用いた形状記憶合金の
変形・変態挙動に関する研究

2009年1月

平川 香林

目次

第1章 緒論	1
第2章 分子動力学法	4
2.1. 基礎方程式	5
2.2. 原子間ポテンシャル	5
2.3. 温度制御下でのシミュレーション	5
2.3.1. 速度スケーリングによる温度制御	5
2.3.2. 能勢法による温度制御	6
2.4. 圧力制御下でのシミュレーション	7
2.4.1. Anderson 法による圧力制御	7
2.4.2. Parrinello – Rahman 法による圧力制御	9
2.5. 温度と応力の同時制御下でのシミュレーション	11
2.6. 運動方程式の数値解法	12
2.7. 周期境界条件	16
第3章 形状記憶合金	20
3.1. 形状記憶合金の種類	21
3.2. マルテンサイト変態	24
3.3. 形状記憶合金の変形機構	25
3.4. NiAl 形状記憶合金におけるマルテンサイト変態	26

第4章 シミュレーション	30
4.1. シミュレーションモデル	30
4.2. シミュレーションモデルの検証	35
4.2.1. 原子間ポテンシャルの比較	35
4.2.2. マルテンサイト変態の再現性	36
4.2.3. 原子数の影響	38
第5章 Ni-Al 形状記憶合金における マルテンサイト変態の発現要因	39
5.1. 緒言	39
5.2. Ni-Al 形状記憶合金のポテンシャルエネルギー	39
5.3. マルテンサイト変態の発現要因に関する考察	45
5.4. 結言	49
第6章 バリエーション選択に及ぼす原子配置の影響	50
6.1. 緒言	50
6.2. シミュレーション	50
6.3. 原子配置に基づく結晶構造の予測	51
6.4. 過剰 Ni 原子をランダムに配置したモデル	55
6.5. 過剰 Ni 原子の配置を制御したモデル (その1)	62
6.6. 過剰 Ni 原子の配置を制御したモデル (その2)	66
6.7. 過剰 Ni 原子の配置を制御したモデル (その3)	68
6.8. 結言	71

第 7 章 巨視的応力ひずみ挙動とバリエーションの関係	72
7.1. 緒言	72
7.2. シミュレーション	72
7.3. 複合応力下での巨視的応力ひずみ挙動	73
7.4. 複合応力下でのバリエーション生成挙動	77
7.5. 結言	82
第 8 章 結 論	83
参考文献	85
謝 辞	

第1章 緒論

現代の材料研究では、材料の性質が平均的な化学的組成のみによって決定されるのではなく、微視的結晶構造の影響を受けるという経験に基づき、微視的結晶構造の研究が必要とされている。微視的結晶構造の変化や物性との関係を物理的に予測するためには、結晶を構成する膨大な要素と、多種の格子欠陥などによる相互作用現象の複雑さゆえに、数値シミュレーションが必要とされる。特に、解析的表現が不可能な問題や、実験が容易に行えない問題に適用される。数値シミュレーションを使用して、物理現象を予測することは、材料の最適化や新しい工程の設計に必要な、膨大な実験の数を減らすことを可能にする。原子レベルでの微視的結晶構造の現象予測を行う数値シミュレーションとして、モンテカルロシミュレーションと分子動力学シミュレーションが挙げられる。モンテカルロシミュレーションは、確率論的に位相空間を解析する手法であり、経路独立な平衡状態を扱う場合に有効な手法である。一方、分子動力学シミュレーションは、決定論的手法である。各原子の運動の追跡することで、原子レベルで生じる構造発展の経路依存性を扱うことができる。

巨視的挙動に大きく影響する微視的構造として、格子欠陥、転位、相変態などが挙げられるが、中でも形状記憶合金の相変態によって生じる微視的結晶構造の変化は、特殊で興味深い。形状記憶合金に現れる形状記憶効果と超弾性挙動は、通常の金属材料の塑性変形とは全く異なり、マルテンサイト変態に起因する。

形状記憶合金のマルテンサイト変態では、高温、低応力で安定な母相と、低温、高応力で安定なマルテンサイト相との間の相変態現象の一つであり、原子の三次元的な協調性のある動きによって発生する。母相とマルテンサイト相の結晶学的関係から、生成するマルテンサイト相は複数のバリエーションから構成される。バリエーションは局所的な応力に依存して選択され、形状記憶合金のマクロ挙動を決定する。

特に、ナノ・マイクロテクノロジーが注目されている近年において、形状記憶効果・超弾性の駆動源である温度と応力の制御パラメータにより複雑な挙動を示すナノデバイスとして形状記憶合金アクチュエータの利用が期待されている。それに伴い、複雑な挙動が制御可能な形状記憶合金の開発と実用化を目的として、熱・力学的負荷のもとで形状記憶合金の変形挙動、及びそれを支配するマルテンサイト変態のメカニズムに注目して、様々な実験的・理論的研究が行われている。形状記憶合金におけるマルテンサイト変態のメカニズムを解明することは、既存合金の挙動を予測することに役立つだけでなく、形状記憶合金の実用化を妨げる問題となっている諸問題の根本的な解決に対しても寄与することが期待できる。

形状記憶合金の微視的な現象のメカニズムを解明するための実験的な研究として、透過電子顕微鏡や X 線回折による結晶レベルの構造観察が行われている^{(1), (2)}。多結晶形状記憶合金の変形挙動に影響を及ぼす結晶粒の形成に関する研究として、Ni-Ti 合金では、変形後の熱処理により形状記憶特性を安定させるナノ結晶構造が形成される⁽³⁾ことが報告されている。Ni-Al 合金では、合金中の Ni を Co に置き換えることで、可逆性の妨げとなる Ni₅Al₃, Ni₂Al の形成が減少する⁽⁴⁾ことが報告されている。

変態前後の微視構造観察だけでなく、変態過程にある微視構造の動的変化を調査することにより、マルテンサイト変態のメカニズムを解明するために、分子動力学法を用いた研究も多く報告されている。Ni-Al 合金の合金組成がマルテンサイト変態に及ぼす影響を調査した研究として、Rubini, Ballone⁽⁵⁾による Ni-Al 合金のシミュレーションで変態温度、変態圧力、変態応力の測定が行われ、合金組成を変化させることで、変態温度、内部エネルギー、体積、変態時のエントロピーが変化することを報告している。しかし、形状記憶効果が現れるとされる合金組成の範囲内でのシミュレーションであり、過剰 Ni 原子が変態の発現にどのように関与するのかについては言及されていない。

マルテンサイト変態に及ぼす局所的な原子配置の影響を調査するため Ye, Chan, Ho, Wang によって超弾性挙動において欠陥付近でマルテンサイト相の核生成が容易になることが報告されている⁽⁶⁾。Wang, Wang, Schaublin, Abromeit, Gotthardt は、温度誘起マルテンサイト変態が点欠陥によって誘導され、欠陥の有無によって変態温度が変化することを報告している⁽⁷⁾。Lazarev, Abromeit, Schaublin, Gottarclt は、同じ合金組成であっても粒界の存在によって変態温度・応力が変化するという研究結果を示している⁽⁸⁾。これらの結果から、マルテンサイト変態が局所的な原子配置の影響を受けることが明らかにされているが、局所的な原子配置とマルテンサイト変態によって生じる結晶構造の変形との関連性については言及されていない。局所的な原子配置と結晶構造の変形との関連性を明らかにすることで、形状記憶合金の変形挙動を正確に把握し、精密な制御が期待できる。

形状記憶合金の巨視的な変形挙動と原子レベルでの変形挙動との関連性についての研究も行われている。報告では、Uehara, Tamai は、バリエーションの再配列挙動をシミュレートし、負荷過程におけるバリエーション境界の移動によって巨視的変形が生じることを報告している⁽⁹⁾。Sato, Saitoh, Shinke によって、原子間距離や結合角の分布によってマルテンサイト相を特定する手法が提案され、応力誘起マルテンサイト変態における構造解析が行われている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。しかし、一軸応力のみを負荷したときの結果しか報告されておらず、複雑な挙動を示すナノアクチュエータを実現するためには、多軸応力を負荷したときの変態挙動について調査する必要がある。

このような研究背景をふまえ、本論文では、複雑な挙動が制御可能な形状記憶合金の開発と実用化のため、マルテンサイト変態のメカニズム解明を目的とし、

- ・マルテンサイト変態の発現と過剰 Ni 原子との関連性

- ・温度誘起マルテンサイト変態における局所的な原子配置とバリエーションの選択との関連性
- ・多軸応力誘起マルテンサイト変態における応力ひずみ挙動と微視的機構との関連性

について論ずる。本論文の構成を以下に示す。

第2章では、分子動力学法の基礎方程式と原子間ポテンシャルについて概説した後、本研究で用いる温度と応力の同時制御方法を用いた運動方程式と数値解法、及び周期境界条件について説明する。

第3章では、形状記憶合金の種類を紹介し、形状記憶効果や超弾性挙動を引き起こすマルテンサイト変態について説明した後、形状記憶効果と超弾性の変形機構を説明する。最後に、本研究で考察対象とするNi-Al形状記憶合金について述べ、マルテンサイト変態に伴う結晶格子の変形とバリエーションの分類方法を示す。

第4章では、本研究で用いるNi-Al形状記憶合金のシミュレーションモデルを構築し、シミュレーションモデルの妥当性を検証する。

第5章では、Ni-Al形状記憶合金におけるマルテンサイト変態発現要因を調べるため、過剰Ni原子に注目し、Ni-Al形状記憶合金の原子1個あたりのポテンシャルエネルギーとNi-Al合金中に含まれる過剰Ni原子のポテンシャルエネルギーを比較し、マルテンサイト変態の発現と過剰Ni原子との関連について考察する。

第6章では、Ni-Al形状記憶合金の温度誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行い、過剰Ni原子が含まれることで生じる結晶中の原子の偏りに注目することで、局所的な原子配置と温度誘起マルテンサイト変態によって生成されるバリエーションの選択との関連性について考察する。

第7章では、NiAl形状記憶合金の応力誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行い、バリエーションの生成、成長過程とそれに伴う応力ひずみ挙動を調査する。様々な力学的負荷のもとでシミュレーションを行うことによって、応力ひずみ挙動と微視的機構との関連について考察する。

第8章では、結論として、各章で得られた結果を総括するとともに、本研究の意義と今後の展望について記述する。

第2章 分子動力学法⁽¹³⁾

原子レベルの微視的考察を行うために分子動力学法によるシミュレーションは有効な手段である。この方法は、シミュレーションモデル内の全原子の運動を求め、数原子の領域で起こる現象を再現することができる。さらに、周囲境界条件を用いることでバルクの性質を再現することもでき、各種の物性値を求めることが可能であり、本質的な現象の機構解明が行われることが期待できる。計算時間の問題から、扱う原子数や時間スケールに限界があるが、近年におけるコンピュータの計算能力の向上により注目され、広い分野で応用が試みられている。

2.1. 基礎方程式

分子動力学は、個々の原子に対する運動方程式を解くことで原子の位置を追跡する手法である。質量 m^α をもつ原子 α に力 \mathbf{F}^α が作用するとき、Newton の運動方程式は次式で与えられる。

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

ここで \mathbf{r}^α は原子 α の位置ベクトルを示す。

原子 β が原子 α に及ぼす力を $\mathbf{F}^{\alpha\beta}$ とすると、原子 α 以外の全原子からの寄与を重ね合わせたものが原子 α に作用する力 \mathbf{F}^α となる。 $\mathbf{F}^{\alpha\beta}$ は原子 α と原子 β の原子間ポテンシャル $\Phi^{\alpha\beta}$ を両原子の原子間距離 $r^{\alpha\beta}$ によって微分することで求められる。

$$\mathbf{F}^\alpha = \sum_{\alpha=1, \beta \neq 1}^N \mathbf{F}^{\alpha\beta} = \sum_{\alpha=1, \beta \neq 1}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (2.2)$$

ここで、 N は系の全原子数を表す。この式では、1つの原子に作用する力を系内の全原子との相互作用を考慮して求めているが、実際の計算では、原子間力の作用する範囲を適当に打ち切り、計算時間を短縮している。

式(2.2)を式(2.1)に代入すると

$$\frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} = \frac{1}{m^\alpha} \sum_{\alpha=1, \beta \neq 1}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

が得られる。この運動方程式(2.3)を全原子に対して順次解いていくことで全原子の運動の軌跡が得られる。

2.2. 原子間ポテンシャル

式(2.2)からわかるように分子動力学シミュレーションでは、原子間ポテンシャルが材料挙動を決定する。マルテンサイト変態の分子動力学シミュレーションでは、Fe⁽¹⁴⁾, NiAl^{(15), (16)}, TiNi⁽¹⁰⁾, Ag⁽¹⁷⁾合金などにおいて経験的、半経験的な原子間ポテンシャルが使われてきた。本研究では、経験的二体間ポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャル

$$\Phi^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) = 4\varepsilon^{\alpha\beta} \left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right)^6 \left[\left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right)^6 - 1 \right] \quad (2.4)$$

を使用する。ここで、 $\varepsilon^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\beta}$ はパラメータであり、原子 α , β のペアそれぞれについて与えなければならない。パラメータは、融点やヤング率をもとにフィッティングを行うことで経験的に求められる。上式を原子間距離で微分すると原子 $\alpha\beta$ 間に作用する力 $F^{\alpha\beta}$ は

$$F^{\alpha\beta} = -24 \frac{\varepsilon^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right)^6 \left[2 \left(\frac{\sigma^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right)^6 - 1 \right] \quad (2.5)$$

と表される。

2.3. 温度制御下でのシミュレーション

2.3.1. 速度スケーリングによる温度制御

系の温度 T は全原子の運動エネルギーの平均 $\langle K \rangle$ によって次式で表される。

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk} \quad (2.6)$$

ここで、 k はボルツマン定数である。系の運動エネルギーは、原子 α の運動量 \mathbf{p}^α を用いて

$$K = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha 2}}{2m^\alpha} = \left(\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m^\alpha \mathbf{v}^{\alpha 2} \right) \quad (2.7)$$

と表せるので、式 (2.7) を式 (2.6) に代入すると、系の温度は原子の速度の関数として表すことができる。したがって、系の温度を T_c にするためには、原子の速度 \mathbf{v}^α を次式にしたがって別の速度 $\mathbf{v}^{\alpha'}$ にスケーリングすればよい。

$$\mathbf{v}^{\alpha'} = \mathbf{v}^\alpha \left(\frac{T_c}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

この方法では、ある瞬間に求められた各原子の速度を一定割合で変化させて強制的に系の温度を設定値に一致させる方法である。しかし、人為的にシミュレーションに介入することは実際の原子のダイナミクスを阻害する可能性がある。よって、本研究では、拡張系の方法として、次節で説明する能勢法による温度制御を行う。

2.3.2. 能勢法による温度制御

系を熱浴と接触させて、系と熱浴の間のエネルギー移動によって系の温度を一定に保つことを考える。そこで、系とのエネルギーの授受を担う付加的な自由度 s を導入する。微小時間 dt はこの自由度 s によって

$$dt' = s dt \quad (2.9)$$

のように正準化微小時間 dt' に変換される。ここで、正準化した変数には「'」をつけて表している。原子 α の位置ベクトル \mathbf{r}^α と運動量ベクトル \mathbf{p}^α は次のように変換される。

$$\mathbf{r}^{\alpha'} = \mathbf{r}^\alpha \quad (2.10)$$

$$\mathbf{p}^{\alpha'} = \frac{\mathbf{p}^\alpha}{s} \quad (2.11)$$

このとき、系と熱浴をあわせた拡張系におけるハミルトニアン H は、

$$H = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha'} \cdot \mathbf{p}^{\alpha'}}{2m^\alpha s^2} + \Phi + \frac{p_s^2}{M_s} + 3NkT_c \log s \quad (2.12)$$

と書くことができる。ここで、 Φ は系のポテンシャルエネルギー、 M_s は熱浴の仮想的質量、 p_s' は熱浴の仮想的運動量である。式 (2.12) の第 1 項および第 2 項は、それぞれ対象とする系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーであり、第 3 項と第 4 項は熱浴の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーである。ここで、第 4 項のポテンシャルエネルギーは自明ではないことに注意する。このハミルトニアンが保存されるように計算を行うと、対象とする系は NVT 一定 (カノニカルアンサンブル) に従う。

ハミルトニアン H を変換すると原子位置と付加自由度に対する運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}^{\alpha'}}{dt'} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^{\alpha'}} = \frac{\mathbf{p}^{\alpha'}}{m^{\alpha} s^2} \quad (2.13)$$

$$\frac{d\mathbf{p}^{\alpha'}}{dt'} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}^{\alpha'}} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^{\alpha'}} \quad (2.14)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s'}{M_s} \quad (2.15)$$

$$\frac{dp_s}{dt'} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha'} \cdot \mathbf{p}^{\alpha'}}{m^{\alpha} s^3} - \frac{3NkT_c}{s} \quad (2.16)$$

と導くことができる。これら基準系で記述された方程式を現実系に変換すると

$$\frac{d\mathbf{r}^{\alpha}}{dt} = \frac{\mathbf{p}^{\alpha}}{m^{\alpha}} \quad (2.17)$$

$$\frac{d\mathbf{p}^{\alpha}}{dt} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} - S \mathbf{p}^{\alpha} \quad (2.18)$$

$$\frac{ds}{dt} = sS \quad (2.19)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{M_s} \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha} \cdot \mathbf{p}^{\alpha}}{m^{\alpha}} - 3NkT_c \right) \quad (2.20)$$

となる。ただし、

$$S = \frac{p_s}{M_s} \quad (2.21)$$

である。

この連立一次微分方程式を解くことによって、系は充分大きな熱浴と接していることになり、統計力学的に温度は一定になる。すなわち、温度は、瞬間的には変動しているが、熱浴からのエネルギー授受によって調整されて平均的には一定値に制御される。

2.4. 圧力制御下でのシミュレーション

2.4.1. Anderson 法による圧力制御

拡張系の方法によって系の体積 V を等方的に変動させて圧力を P_c 制御する。原子の位置ベクトルを $V^{1/3}$ で正準化した位置ベクトルを考える。

$$\mathbf{r}^{\alpha'} = \frac{\mathbf{r}^{\alpha}}{V^{1/3}} \quad (2.22)$$

$\mathbf{p}^{\alpha'}$ 原子 α の正準化した運動量ベクトル $\mathbf{p}^{\alpha'}$ は

$$\mathbf{p}^{\alpha'} = V^{1/3} \mathbf{p}^{\alpha} \quad (2.23)$$

と現実系の運動量ベクトルより変換できるものとする。

次に、系に仮想的なピストンがついているものと考え、これを介して系の体積を変動させ圧力を制御する。このピストンは x , y , z の各方向に同割合で系を伸縮させることができる特殊なものとする。ピストンの仮想的な質量を M_v とすると、ピストンの運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} M_v \left(\frac{dV}{dt} \right)^2 \quad \text{となり、ピストンのポテンシャルエネルギーは } P_c V \text{ となる。}$$

これらより、原子系とピストンをあわせた拡張系のハミルトニアン H は

$$H = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha'^2}}{2V^{2/3} m^{\alpha}} + \Phi + \frac{p_v'^2}{2M_v} + P_c V \quad (2.24)$$

と表される。ここで、 Φ は系のポテンシャルエネルギーであり、 p_v' はピストンの運動量である、

ハミルトニアン H を変換して基準系での原子の運動方程式を導く。

$$\frac{d\mathbf{r}^{\alpha'}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^{\alpha'}} = \frac{\mathbf{p}^{\alpha'}}{m^{\alpha} V^{2/3}} \quad (2.25)$$

$$\frac{d\mathbf{p}^{\alpha'}}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}^{\alpha'}} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^{\alpha'}} \quad (2.26)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_v'} = \frac{p_v'}{M_v} \quad (2.27)$$

$$\frac{dp_v'}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial V} = - \frac{1}{3V} \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha'^2}}{m^{\alpha} V^{2/3}} + \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^{\alpha'}} \mathbf{r}^{\alpha'} \right) - P_c \quad (2.28)$$

これらを現実系に変換すると

$$\frac{d\mathbf{r}^{\alpha}}{dt} = \frac{\mathbf{p}^{\alpha}}{m^{\alpha}} + \frac{\mathbf{r}^{\alpha}}{3V} \frac{dV}{dt} \quad (2.29)$$

$$\frac{d\mathbf{p}^{\alpha}}{dt} = - \frac{\mathbf{r}^{\alpha}}{3V} \frac{dV}{dt} - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}} \quad (2.30)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_v} = \frac{p_v}{M_v} \quad (2.31)$$

$$\frac{dp_v}{dt} = \frac{1}{3V} \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha 2}}{m^{\alpha}} - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}} \mathbf{r}^{\alpha} \right) - P_c \quad (2.32)$$

が得られる。しかし、この方法では、系の形状は等方的にしか変化することができないので、相変態などによって系の形状がせん断変形を伴う場合には使用できない。

2.4.2. Parrinello - Rahman 法による圧力制御

Parrinello - Rahman 法は、基本的な考え方は Andersen 法と同様であるが、系を平行六面体として扱い、平行六面体の基底ベクトルの独立な変化を許すように、系に付加されたピストンの自由度の数を増やした手法である。この方法により相変態のようにセル形状が変化する場合や、界面を含む物体のように圧力一定下でも等方的な形状変化が期待できない場合でも圧力制御下のシミュレーションができる。

図 2.1 に示すように系の基底ベクトルを $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ とし、次のような行列 \mathbf{h} を考える。

$$\mathbf{h} = (\mathbf{a}^T, \mathbf{b}^T, \mathbf{c}^T) \quad (2.33)$$

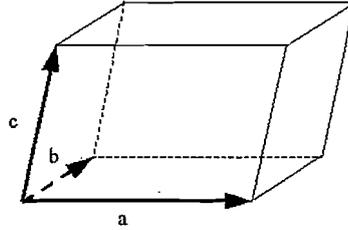


Fig.2.1 Basic cell of Parrinello - Rahman method

これを用いて、基準系における位置 $\mathbf{r}^{\alpha'}$ の現実系への座標変換は次式で定義される。

$$\mathbf{r}^{\alpha} = \mathbf{h} \mathbf{r}^{\alpha'} \quad (2.34)$$

このとき、現実系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^{\alpha} \cdot \mathbf{p}^{\alpha}}{2m^{\alpha}} + \Phi + \frac{M_v}{2} \text{tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) + P_c V \quad (2.35)$$

と表される。

ここで、 $\mathbf{r}^{\alpha'}$ と \mathbf{h} の正準共役な運動量 $\mathbf{p}^{\alpha'}$ と \mathbf{q} はそれぞれ

$$\mathbf{p}^{\alpha'} = m^{\alpha} \mathbf{h}^T \mathbf{h} \dot{\mathbf{r}}^{\alpha'} \quad (2.36)$$

$$\mathbf{q} = M_v \dot{\mathbf{h}} \quad (2.37)$$

となる。

このハミルトニアン H から運動方程式は次式のように導出できる。ここでは、ポテンシャル関数を二体間ポテンシャルとして表示する。

$$\frac{d\mathbf{r}^{\alpha'}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}^{\alpha'}} = \frac{1}{m^{\alpha}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p}^{\alpha'} \quad (2.38)$$

$$\frac{d\mathbf{p}^{\alpha'}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}^{\alpha'}} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta'}} \frac{\mathbf{G} \mathbf{r}^{\alpha\beta'}}{|\mathbf{h} \mathbf{r}^{\alpha\beta'}|} \quad (2.39)$$

$$\frac{d\mathbf{h}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}}{M_v} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{h}} = & -\sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m^{\alpha}} \left\{ (\mathbf{h}^T)^{-1} \mathbf{p}^{\alpha'} \right\}^T \otimes \left\{ (\mathbf{h}^T)^{-1} \mathbf{p}^{\alpha'} \right\} (\mathbf{h}^T)^{-1} \\ & - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{1}{|\mathbf{h} \mathbf{r}^{\alpha\beta'}|} \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta'}} \left(\mathbf{r}^{\alpha\beta'} \right)^T \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta'} - P_c V (\mathbf{h}^T)^{-1} \end{aligned} \quad (2.41)$$

ここで、

$$\mathbf{G} = \mathbf{h}^T \mathbf{h} \quad (2.42)$$

であり、

$$\mathbf{a}^T \otimes \mathbf{a} = \begin{pmatrix} \alpha_x \alpha_x & \alpha_x \alpha_y & \alpha_x \alpha_z \\ \alpha_y \alpha_x & \alpha_y \alpha_y & \alpha_y \alpha_z \\ \alpha_z \alpha_x & \alpha_z \alpha_y & \alpha_z \alpha_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}^T = \begin{pmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_z \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

である。式(2.38)~(2.41)を現実系に変換すると

$$\frac{d\mathbf{r}^{\alpha}}{dt} = \frac{\mathbf{p}^{\alpha}}{m^{\alpha}} + \frac{\mathbf{q} \mathbf{h}^{-1} \mathbf{r}^{\alpha}}{M_v} \quad (2.44)$$

$$\frac{d\mathbf{p}^{\alpha}}{dt} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} - \frac{(\mathbf{h}^T)^{-1} \mathbf{q}^T \mathbf{p}^{\alpha}}{M_v} \quad (2.45)$$

$$\frac{d\mathbf{h}}{dt} = \frac{\mathbf{q}}{M_v} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}}{dt} = & \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m^{\alpha}} \left(\mathbf{p}^{\alpha T} \otimes \mathbf{p}^{\alpha} \right) (\mathbf{h}^T)^{-1} \\ & - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta}} \left\{ \left(\mathbf{r}^{\alpha\beta} \right)^T \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta} \right\} (\mathbf{h}^T)^{-1} - P_c V (\mathbf{h}^T)^{-1} \end{aligned} \quad (2.47)$$

が得られる。

2.5. 温度と応力の同時制御下でのシミュレーション

温度と圧力を同時に制御するには両者を組み合わせて運動方程式を作成すればよい。両者を組み合わせたハミルトニアンから運動方程式を導出する方法もあるが、以下のように単純に能勢法と Parrinello-Rahman 法の運動方程式を組み合わせても良好に制御することができる。

したがって現実系の運動方程式は、式 (2.17)~(2.21) の能勢法と、(2.44)~(2.47) の Parrinello-Rahman 法を組み合わせることで、以下のように表される。

$$\frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} = \frac{\mathbf{p}^\alpha}{m^\alpha} + \frac{\mathbf{q}\mathbf{h}^{-1}\mathbf{r}^\alpha}{M_v} \quad (2.48)$$

$$\frac{d\mathbf{p}^\alpha}{dt} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{r}^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} - \mathbf{S}\mathbf{p}^\alpha - \frac{(\mathbf{h}^T)^{-1} \mathbf{q}^T \mathbf{p}^\alpha}{M_v} \quad (2.49)$$

$$\frac{ds}{dt} = s\mathbf{S} \quad (2.50)$$

$$\frac{d\mathbf{h}}{dt} = \frac{\mathbf{q}}{M_v} \quad (2.51)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{M_s} \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{p}^\alpha \cdot \mathbf{p}^\alpha}{m^\alpha} - 3NkT_c \right) \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}}{dt} = & \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m^\alpha} (\mathbf{p}^{\alpha T} \otimes \mathbf{p}^\alpha) (\mathbf{h}^T)^{-1} \\ & - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta}} \left\{ (\mathbf{r}^{\alpha\beta})^T \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta} \right\} (\mathbf{h}^T)^{-1} - P_c V (\mathbf{h}^T)^{-1} \end{aligned} \quad (2.53)$$

ここで、分子動力学法における系の応力テンソルが

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{1}{m^\alpha} (\mathbf{p}^{\alpha T} \otimes \mathbf{p}^\alpha) - \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{1}{r^{\alpha\beta}} \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta}} (\mathbf{r}^{\alpha\beta T} \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta}) \right\} \quad (2.54)$$

と定義される⁽¹⁸⁾ことを考えると、 $V\boldsymbol{\sigma}$ は式(2.53)の右辺第1項と第2項の右から $(\mathbf{h}^T)^{-1}$ をかけたものに他ならない。したがって、式(2.53)の右辺第3項の P_c を応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}_c$ に置き換えた

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}}{dt} = & \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m^\alpha} (\mathbf{p}^{\alpha T} \otimes \mathbf{p}^\alpha) (\mathbf{h}^T)^{-1} \\ & - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{\partial \Phi^{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha\beta}} \left\{ (\mathbf{r}^{\alpha\beta})^T \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta} \right\} (\mathbf{h}^T)^{-1} - V\boldsymbol{\sigma}_c (\mathbf{h}^T)^{-1} \end{aligned} \quad (2.55)$$

を用いると、系の応力が σ_c に等しいとき、系の形状を変化させる力がゼロとなることから、系の応力を系の応力を σ_c に制御することができる。

2.6. 運動方程式の数値解法

運動方程式の数値解法として Runge-Kutta 法、予測子・修正子法、Verlet 法などが良く用いられる。精度は落ちるが安定であり、計算時間も短くすむことから分子動力学法では、Verlet 法や予測子・修正子法が良く用いられる⁽¹⁸⁾。しかし、本研究では、精度が良く時間発展方程式を解く際に広く一般的に用いられている 4 次の Runge-Kutta 法を用いる。

一般的に連立常微分方程式

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_x(t, x, y) \\ \frac{dy}{dt} = f_y(t, x, y) \end{cases} \quad (2.56)$$

の解を、時間ステップ Δt で求めるためには、時刻 t における x と y の値である x_t , y_t を用いて、次式にしたがって計算を進めればよい。

$$\begin{aligned} k_{x1} &= \Delta t f_x(t, x_t, y_t) \\ k_{y1} &= \Delta t f_y(t, x_t, y_t) \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} k_{x2} &= \Delta t f_x\left(t + \frac{\Delta t}{2}, x_t + \frac{k_{x1}}{2}, y_t + \frac{k_{y1}}{2}\right) \\ k_{y2} &= \Delta t f_y\left(t + \frac{\Delta t}{2}, x_t + \frac{k_{x1}}{2}, y_t + \frac{k_{y1}}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} k_{x3} &= \Delta t f_x\left(t + \frac{\Delta t}{2}, x_t + \frac{k_{x2}}{2}, y_t + \frac{k_{y2}}{2}\right) \\ k_{y3} &= \Delta t f_y\left(t + \frac{\Delta t}{2}, x_t + \frac{k_{x2}}{2}, y_t + \frac{k_{y2}}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} k_{x4} &= \Delta t f_x(t + \Delta t, x_t + k_{x3}, y_t + k_{y3}) \\ k_{y4} &= \Delta t f_y(t + \Delta t, x_t + k_{x3}, y_t + k_{y3}) \end{aligned} \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} x_{t+\Delta t} &= x_t + \frac{1}{6}(k_{x1} + 2k_{x2} + 2k_{x3} + k_{x4}) \\ y_{t+\Delta t} &= y_t + \frac{1}{6}(k_{y1} + 2k_{y2} + 2k_{y3} + k_{y4}) \end{aligned} \quad (2.61)$$

これは変数が増えた場合でも単純に拡張することができる。

シミュレーションで解くべき式(2.48)~(2.52), (2.55)を、式(2.56)に対応させると \mathbf{r}^α , \mathbf{p}^α , \mathbf{s} , \mathbf{h} , \mathbf{S} , \mathbf{q} の関数として以下のように表すことができる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} = \mathbf{f}_r(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{p}^\alpha, \mathbf{h}, \mathbf{q}) \\ \frac{d\mathbf{p}^\alpha}{dt} = \mathbf{f}_p(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{p}^\alpha, \mathbf{h}, S, \mathbf{q}) \\ \frac{ds}{dt} = f_s(S) \\ \frac{d\mathbf{h}}{dt} = \mathbf{f}_h(\mathbf{q}) \\ \frac{dS}{dt} = f_S(\mathbf{p}^\alpha) \\ \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \mathbf{f}_q(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{p}^\alpha, \mathbf{h}) \end{array} \right. \quad (2.62)$$

したがって、式(2.56)~(2.61)における x, y を $\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{p}^\alpha, s, \mathbf{h}, S, \mathbf{q}$ に対応させることにより、次式を順次計算することで、時刻 $t+\Delta t$ における $\mathbf{r}^\alpha|_{t+\Delta t}, \mathbf{p}^\alpha|_{t+\Delta t}, s|_{t+\Delta t}, \mathbf{h}|_{t+\Delta t}, S|_{t+\Delta t}, \mathbf{q}|_{t+\Delta t}$ が求められる。

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{r1} = \Delta t \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} \right|_t = \Delta t \cdot \mathbf{f}_r(\mathbf{r}^\alpha|_t, \mathbf{p}^\alpha|_t, \mathbf{h}|_t, \mathbf{q}|_t) \\ k_{p1} = \Delta t \cdot \left. \frac{d\mathbf{p}^\alpha}{dt} \right|_t = \Delta t \cdot \mathbf{f}_p(\mathbf{r}^\alpha|_t, \mathbf{p}^\alpha|_t, \mathbf{h}|_t, S|_t, \mathbf{q}|_t) \\ k_{s1} = \Delta t \cdot \left. \frac{ds}{dt} \right|_t = \Delta t \cdot f_s(S|_t) \\ k_{h1} = \Delta t \cdot \left. \frac{d\mathbf{h}}{dt} \right|_t = \Delta t \cdot \mathbf{f}_h(\mathbf{q}|_t) \\ k_{S1} = \Delta t \cdot \left. \frac{dS}{dt} \right|_t = \Delta t \cdot f_S(\mathbf{p}^\alpha|_t) \\ k_{q1} = \Delta t \cdot \left. \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right|_t = \Delta t \cdot \mathbf{f}_q(\mathbf{r}^\alpha|_t, \mathbf{p}^\alpha|_t, \mathbf{h}|_t) \end{array} \right. \quad (2.63)$$

$$\left. \begin{aligned}
 k_{r2} &= \Delta t \cdot f_r \left(\mathbf{r}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{r1}}{2}, \mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p1}}{2}, \mathbf{h} \Big|_t + \frac{k_{h1}}{2}, \mathbf{q} \Big|_t + \frac{k_{q1}}{2} \right) \\
 k_{p2} &= \Delta t \cdot f_p \left(\mathbf{r}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{r1}}{2}, \mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p1}}{2}, \mathbf{h} \Big|_t + \frac{k_{h1}}{2}, S \Big|_t + \frac{k_{S1}}{2}, \mathbf{q} \Big|_t + \frac{k_{q1}}{2} \right) \\
 k_{S2} &= \Delta t \cdot f_S \left(S \Big|_t + \frac{k_{S1}}{2} \right) \\
 k_{h2} &= \Delta t \cdot f_h \left(\mathbf{q} \Big|_t + \frac{k_{q1}}{2} \right) \\
 k_{S2} &= \Delta t \cdot f_S \left(\mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p1}}{2} \right) \\
 k_{q2} &= \Delta t \cdot f_q \left(\mathbf{r}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{r1}}{2}, \mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p1}}{2}, \mathbf{h} \Big|_t + \frac{k_{h1}}{2} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (2.64)$$

$$\left. \begin{aligned}
 k_{r3} &= \Delta t \cdot f_r \left(\mathbf{r}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{r2}}{2}, \mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p2}}{2}, \mathbf{h} \Big|_t + \frac{k_{h2}}{2}, \mathbf{q} \Big|_t + \frac{k_{q2}}{2} \right) \\
 k_{p3} &= \Delta t \cdot f_p \left(\mathbf{r}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{r2}}{2}, \mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p2}}{2}, \mathbf{h} \Big|_t + \frac{k_{h2}}{2}, S \Big|_t + \frac{k_{S2}}{2}, \mathbf{q} \Big|_t + \frac{k_{q2}}{2} \right) \\
 k_{S3} &= \Delta t \cdot f_S \left(S \Big|_t + \frac{k_{S2}}{2} \right) \\
 k_{h3} &= \Delta t \cdot f_h \left(\mathbf{q} \Big|_t + \frac{k_{q2}}{2} \right) \\
 k_{S3} &= \Delta t \cdot f_S \left(\mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p2}}{2} \right) \\
 k_{q3} &= \Delta t \cdot f_q \left(\mathbf{r}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{r2}}{2}, \mathbf{p}^\alpha \Big|_t + \frac{k_{p2}}{2}, \mathbf{h} \Big|_t + \frac{k_{h2}}{2} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (2.65)$$

$$\left. \begin{aligned}
 k_{r4} &= \Delta t \cdot f_r(\mathbf{r}^\alpha|_t + k_{r3}, \mathbf{p}^\alpha|_t + k_{p3}, \mathbf{h}|_t + k_{h3}, \mathbf{q}|_t + k_{q3}) \\
 k_{p4} &= \Delta t \cdot f_p(\mathbf{r}^\alpha|_t + k_{r3}, \mathbf{p}^\alpha|_t + k_{p3}, \mathbf{h}|_t + k_{h3}, \mathbf{q}|_t + k_{q3}) \\
 k_{s4} &= \Delta t \cdot f_s(S|_t + k_{s3}) \\
 k_{h4} &= \Delta t \cdot f_h(\mathbf{q}|_t + k_{q3}) \\
 k_{s4} &= \Delta t \cdot f_s(\mathbf{p}^\alpha|_t + k_{p3}) \\
 k_{q4} &= \Delta t \cdot f_q(\mathbf{r}^\alpha|_t + k_{r3}, \mathbf{p}^\alpha|_t + k_{p3}, \mathbf{h}|_t + k_{h3})
 \end{aligned} \right\} \quad (2.66)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \mathbf{r}^\alpha|_{t+\Delta t} &= \mathbf{r}^\alpha|_t + \frac{1}{6}(k_{r1} + 2k_{r2} + 2k_{r3} + k_{r4}) \\
 \mathbf{p}^\alpha|_{t+\Delta t} &= \mathbf{p}^\alpha|_t + \frac{1}{6}(k_{p1} + 2k_{p2} + 2k_{p3} + k_{p4}) \\
 S|_{t+\Delta t} &= S|_t + \frac{1}{6}(k_{s1} + 2k_{s2} + 2k_{s3} + k_{s4}) \\
 \mathbf{h}|_{t+\Delta t} &= \mathbf{h}|_t + \frac{1}{6}(k_{h1} + 2k_{h2} + 2k_{h3} + k_{h4}) \\
 S|_{t+\Delta t} &= S|_t + \frac{1}{6}(k_{s1} + 2k_{s2} + 2k_{s3} + k_{s4}) \\
 \mathbf{q}|_{t+\Delta t} &= \mathbf{q}|_t + \frac{1}{6}(k_{q1} + 2k_{q2} + 2k_{q3} + k_{q4})
 \end{aligned} \right\} \quad (2.67)$$

2.7. 周期境界条件

シミュレーションセルを物質内部から取り出してきた部分とみなしてバルク特性を調べるため、周期境界条件を利用して物質の表面の影響を取り除く。ある大きさの立方体のシミュレーションセル内の原子の運動を計算する。この立方体を基本セルと呼び図 2.2 に赤線で示す。このセルと大きさ、形状が同じであり、内部の同じ位置に同じ原子をもつセルを考え、これをレプリカセルと呼ぶ。基本セル内で原子が移動すれば、レプリカセル内の対応する原子も同じように移動すると考える。すなわち、基本セルが基本的な単位であり、その中で原子の運動がわかれば自動的にレプリカセル内の原子の運動も知ることができる。

ここで、図 2.2 に示すように、基本セルの周囲に多数のレプリカセルを配置する。このようにすれば基本セルを単位として同じ原子配置を周期的に繰り返し、空間を埋め尽くすことができる。ここで、基本セル内の原子には、そのセル内に存在する原子からの力以外に、周囲に配置されたレプリカセル内の原子からの力も作用するが、ある一定距離 r_c 以上離れた原子からの影響は無視できる。基本セルの大きさを、この打ち切り距離 r_c を半径とした球より大きく設定すれば、基本セルに作用する原子間力は基本セル周囲のレプリカセルによるもののみを考慮すれば十分である。例えば、図 2.3 において原子 α に働く力は、 r_c 内の基本セルと周囲のレプリカセルにある原子、つまり図中における破線円内の原子との 2 体間力を合成したものになる。原子 α の運動方程式にはこの合力を用いる。

また、図 2.4 に矢印で示す原子のようにシミュレーション中に基本セルから飛び出すものがある場合は、反対側のレプリカセルから原子が飛び込んでくることになる。

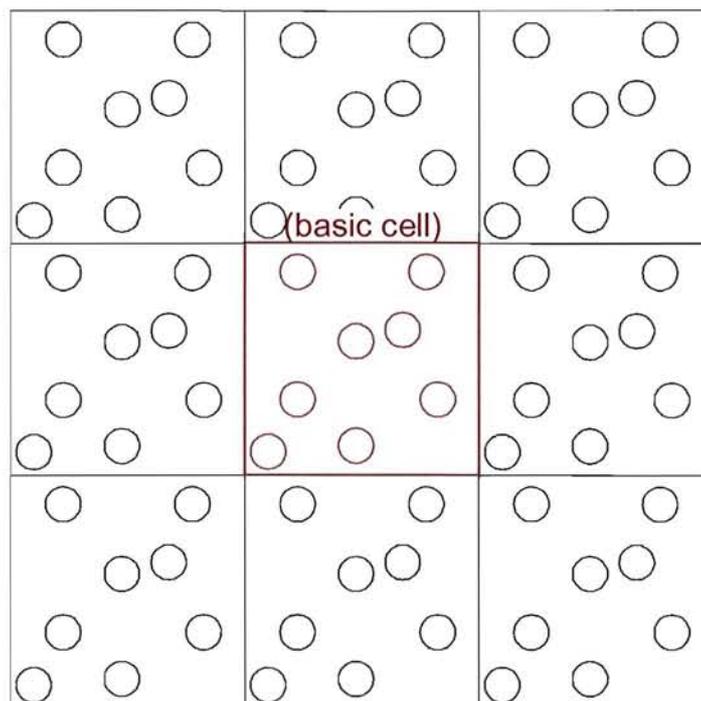


Fig.2.2 Configuration of basic cell and replica cells

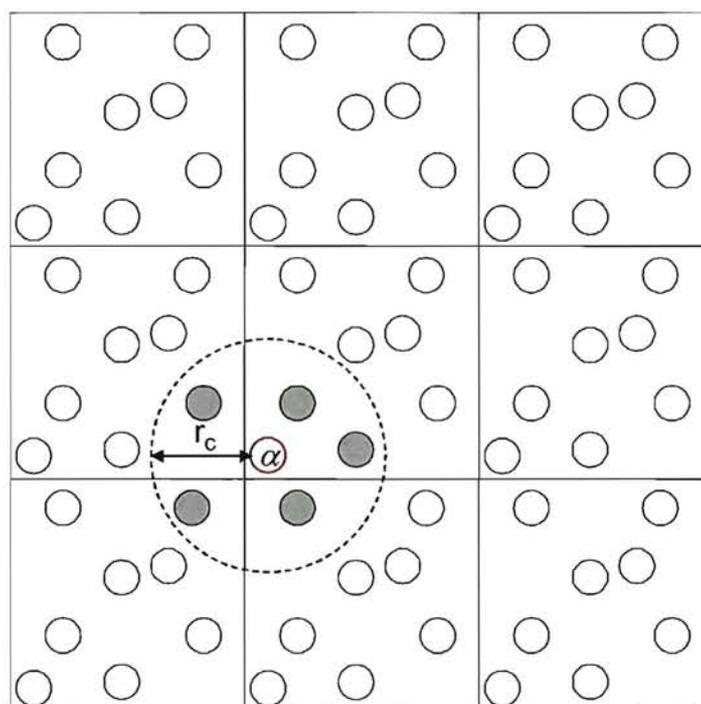


Fig.2.3 Calculation of resultant inter atomic force under periodic boundary condition

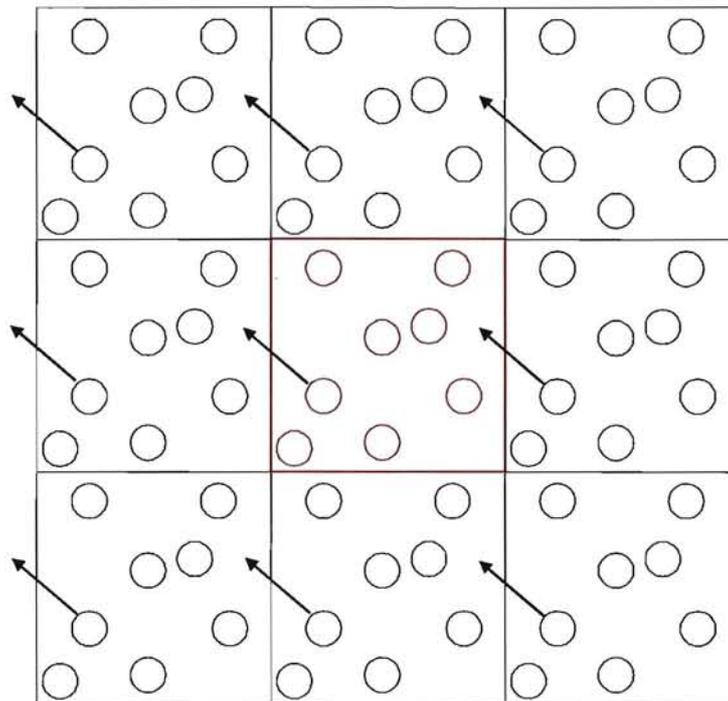


Fig.2.4 Motion of atoms under periodic boundary condition

ここでは、平行六面体を基本セル形状とする Parrinello - Rahman 法において、系に対し周期境界条件を適用する場合を考える。このとき、セル形状は行列 \mathbf{h} で表されるが、 \mathbf{h}^{-1} を用いて基準化することで、常に基本セルを 1 辺の長さが 1 となる立方体として考えることができる。以下では、原子 α に働く力と原子位置の計算手順について説明する。

現実系の原子位置 \mathbf{r}^α は、次式で基準系の位置 $\mathbf{r}^{\alpha'}$ に変換される。

$$\mathbf{r}^{\alpha'} = \mathbf{h}^{-1} \cdot \mathbf{r}^\alpha, \quad \mathbf{r}^\alpha = \begin{Bmatrix} r_x^\alpha \\ r_y^\alpha \\ r_z^\alpha \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{r}^{\alpha'} = \begin{Bmatrix} r_x^{\alpha'} \\ r_y^{\alpha'} \\ r_z^{\alpha'} \end{Bmatrix} \quad (2.70)$$

$0 > r_i^{\alpha'}$ または $r_i^{\alpha'} > 1$ ($i = x, y, z$) となる時基本セルから飛び出た原子と判断し、次式によりレプリカセルから入ってくる原子の原子位置を求める。

$$r_i^{\alpha'} > 1 \text{ のとき } r_i^{\alpha'} = r_i^{\alpha'} - 1 \quad (2.71)$$

$$r_i^{\alpha'} < 0 \text{ のとき } r_i^{\alpha'} = r_i^{\alpha'} + 1 \quad (2.72)$$

基準系における原子配置 $\mathbf{r}^{\alpha'}$ を逆変換することで現実系での位置 \mathbf{r}^{α} が得られる.

$$\mathbf{r}^{\alpha} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}^{\alpha'} \quad (2.73)$$

基準系において原子 α に作用する他の原子からの力を求めるとき, 原子 α を中心とした 1 辺の長さが 1 の立方体の内部に位置する原子のみを考えればよい. したがって, 現実系で原子 α の位置を原点とする座標系における原子 β の位置ベクトル $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$ は, 式(2.70)と同様に基準系における位置ベクトル $\mathbf{r}^{\alpha\beta'}$ に変換される.

$$\mathbf{r}^{\alpha\beta'} = \mathbf{h}^{-1} \cdot \mathbf{r}^{\alpha\beta}, \quad \mathbf{r}^{\alpha\beta} = \begin{Bmatrix} r_x^{\alpha\beta} \\ r_y^{\alpha\beta} \\ r_z^{\alpha\beta} \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{r}^{\alpha\beta'} = \begin{Bmatrix} r_x^{\alpha\beta'} \\ r_y^{\alpha\beta'} \\ r_z^{\alpha\beta'} \end{Bmatrix} \quad (2.74)$$

原子 α を中心とした基本セルからはみ出た原子は反対側のレプリカセルから入ってくるため, $|r_i^{\alpha\beta'}| > 0.5, (i = x, y, z)$ となる原子 β は基本セルから飛び出し, レプリカセルから入ってきた原

子として, 位置ベクトル $\mathbf{r}^{\alpha\beta'}$ を求める.

$$r_i^{\alpha\beta'} > 0.5 \text{ のとき } r_i^{\alpha\beta'} = r_i^{\alpha\beta'} - 1 \quad (2.75)$$

$$r_i^{\alpha\beta'} < -0.5 \text{ のとき } r_i^{\alpha\beta'} = r_i^{\alpha\beta'} + 1 \quad (2.76)$$

こうして得られた基準系における位置ベクトル $\mathbf{r}^{\alpha\beta'}$ を逆変換し現実系におけるベクトル $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$ が求められる.

$$\mathbf{r}^{\alpha\beta} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}^{\alpha\beta'} \quad (2.77)$$

原子間ポテンシャルの打ち切りは, 現実系における原子間距離 $|\mathbf{r}^{\alpha\beta}|$ で判断する.

第3章 形状記憶合金

形状記憶材料は、単一の機能だけでなく検知機能、判断機能、実行機能などを有するインテリジェント材料として注目されており、その機能特性は結晶構造の変化や、分子運動の形態が変化する相変態に基づいて現れる。形状記憶材料には金属、ポリマー、セラミックなどがある。中でも、形状記憶合金は、形状回復応力と形状回復ひずみが大きく、駆動温度範囲も広いことに加えて、金属材料であるので延性、加工性、強度のバランスが良く、耐食性や耐疲労特性に優れるため、実用的にも広く用いられている^{(19),(20)}。

形状記憶合金の基本特性として形状記憶効果と超弾性が挙げられる。図 3.1 に示すように、形状記憶効果は、逆変態終了温度 A_f 以下での負荷によって、容易に変形が生じ、除荷後に残留する変形は A_f 以上の加熱によって消滅することで形状が回復する。通常、金属の可逆変形である弾性ひずみが 0.1~0.2%程度であるのに対し、形状記憶合金の最大可逆変形ひずみ量は、Ti-Ni 合金で約 11%、銅系形状記憶合金で約 20%と極めて大きい。このとき、変形を拘束して加熱すると数百 MPa にも達する復元力が現れる。応用では、この復元力と形状回復を組み合わせることで大きな回復ひずみ・高い回復力が必要とされるシステムの駆動素子として広く利用され、研究開発が行われている⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾。応用例として混合水栓やエアコンのセンサーフラップなどが挙げられる⁽²⁶⁾。超弾性は A_f 以上の温度で生じる現象で、負荷することで生じた大きな変形が、除荷するだけで消滅する。通常の金属材料の弾性変形ひずみを遥かに上回る 5~10%にも及ぶ超弾性変形を示し、特に Ti-Ni 合金は、安定的に超弾性が出現し、疲労寿命に優れていることから広い分野で実用化と共に研究開発が行われている⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾。超弾性を利用した応用例として眼鏡フレームや歯列矯正ワイヤーなどが挙げられる⁽²⁶⁾。

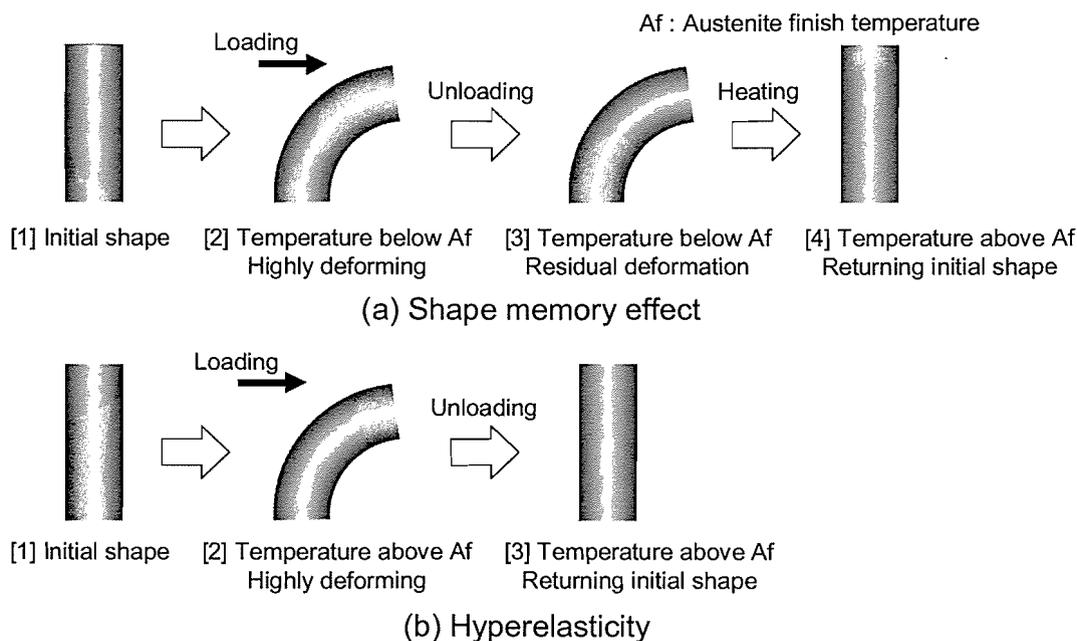


Fig.3.1 Fundamental characteristic of shape memory alloy⁽¹⁹⁾

3.1. 形状記憶合金の種類

表 3.1 にこれまでに報告されている形状記憶合金を示す⁽²⁶⁾。形状記憶合金として様々な合金の種類が存在するが、代表的なものとして Ni-Ti 合金、銅系合金、鉄系合金に分けられる。唯一実用化されている Ni-Ti 合金は、形状記憶・超弾性特性に優れるだけでなく、強度、耐食性など機械的特性にも優れている。問題点として、動作温度が低いこと、生体アレルギー性元素である Ni を含むことが挙げられる。銅系合金は、原材料は Ti-Ni 合金の 10 分の 1 と非常に安く、単結晶では形状記憶・超弾性特性に優れるが、多結晶状態で非常に脆いという問題点がある。鉄系合金は、原材料が銅系合金の約半分とさらに安いですが、完全な形状記憶効果の発現が難しく、変態ヒステリシスが大きいいため繰り返し動作が必要な機器への利用は困難である。

他にも、高温用形状記憶合金として、Ti-Pd, Ni-Al, Ir-Zr, Fe-Rh, Pt-Ir-Ti などが挙げられる。エンジンなど高温になる箇所での利用が期待されているが、高温で生じる拡散、クリープ変形、酸化や腐食など高温に起因した問題が未解決である。また、これまでの形状記憶合金では駆動法に熱を利用しており、Ti-Ni 合金などの形状記憶合金をアクチュエータとして利用する場合、

その駆動には温度を制御する必要がある。温度を上げることは通電による直接加熱により短時間でできるが、冷却には熱伝導-放熱のプロセスが必要なため限界がある。さらなる高速駆動のため、磁場駆動形状記憶合金が提案され、研究開発が行われている。磁場駆動形状記憶合金として期待されている合金系として、Ni-Mn-Ga, Fe-Pt, Fe-Pd, Ni-Co-Al 合金などが挙げられる。前述の Ti-Ni 合金の問題点として、生体アレルギー性元素である Ni を含むことについては、現在、実用化されている Ti-Ni 合金による生体アレルギーの報告例はない。しかし、絶対的な安全性の観点から、Ni を含まないチタン系合金の研究が行われている。

ここまでで注目すべきことは、多くの合金系において形状記憶効果・超弾性が見出されているにもかかわらず、実際に実用化されている形状記憶合金は Ti-Ni 合金の 1 種類しかないことである。その用途は非常に多く、コーヒーメーカーなどの家電製品、車のフォグランプ、交通標識など温度により稼働する部品に使用されるほか、眼鏡・ブラジャーなどの生活用品、ステントなどの医療用品、携帯電話のアンテナ、パイプの継ぎ手などにも利用されている^{(30),(26)}。また、このような実用化された製品の性能や信頼性の向上のため、多くの研究が行われている⁽³¹⁾。Ti-Ni 合金以外の形状記憶合金において実用上問題となっている、形状記憶・超弾性特性の発現が安定しないなどの問題を根本的に解決するために、形状記憶効果・超弾性を引き起こす微視的結晶構造変化のメカニズム解明の研究が行われている^{(1)-(4),(6)-(10),(32)}。

Table 3.1 Various shape memory alloy⁽²⁶⁾

Alloy	Composition (atom%)	Crystal Structure	Hysteresis (C°)	Regularity
Ag-Cd	44-49Cd	B2-2H	~15	order
Au-Cd	46.5-50Cd	B2-2H	~15	order
Cu-Zn	38.5-41.5Zn	B2-2H rhom.M9R	~10	order
Cu-Zn-X (Si, Sn, Al, Ga)	Several % X	B2(D03)-9R M9R(18R)	~10	order
Cu-Al-Ni	28-29Al, 3-4.5Ni	D03-2H, 18R	~35	order
Cu-Sn	~1.5Sn	D03-2H, 18R	-	order
Cu-Au-Zn	22-28Au, 45-47Zn	L21, 18R	~6	order
Ni-Al	36-38Al	B2-3R	~10	order
Ti-Ni	49-51Ni	B2-monoclinic B2-rhom	20~100 1~2	order
In-Tl	18-23Tl	fcc-fct	~4	disorder
In-Cd	4-5Cd	fcc-fct	~3	disorder
Mn-Cu	5-35Cu	fcc-fct	-	disorder
Fe-Pt	~2.5Pt	L12-order bct	few	order
Fe-Pd	~30Pd	fcc-fct	few	disorder
Fe-Ni-Co-Ti	30Ni, 10Co, 4Ti (weight%)	fcc-bct	few	disorder
Fe-Ni-Co-Ti	31Ni, 0.4C (weight%)	fcc-bct	large	disorder
Fe-Mn-Si	~30Mn, ~5Si (weight%)	fcc-hcp	large	disorder
Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co	~10Cr, <10Ni, <15Mn, <7Si, <15Co (weight%)	fcc-hcp	large	disorder

3.2. マルテンサイト変態⁽³³⁾

形状記憶合金の基本特性である形状記憶効果と超弾性挙動はマルテンサイト変態に起因する。マルテンサイト変態とは、熱活性化過程による原子の各個運動を伴わない無拡散変態でせん断変形によって結晶構造変化を起こす変態であり、その生成相をマルテンサイトという。鉄鋼材料のマルテンサイトは硬く実用上重要である。セラミックスの靱性向上にもマルテンサイト変態が利用されている。

このマルテンサイトの成長には2つの様式がある。1つは、冷却時に生成するマルテンサイト晶が瞬時に最終の大きさに達し、さらに冷却してもこのマルテンサイト晶は成長せず、母相の別なところから新しいマルテンサイト晶がつぎつぎと生成することにより変態が進行してゆくもので、これを非弾性型マルテンサイト変態という。この場合、マルテンサイトと母相の界面は移動する能力を失っており、加熱時に起こる逆変態はマルテンサイトの界面や内部で新しく核生成が起こることによって進行する。通常の鉄鋼材料に現れるfcc→bccマルテンサイト変態はこのタイプに属し、マルテンサイト相と母相の界面が整合性を保つように、塑性変形を行わなければならないため、変態温度ヒステリシスは400 Kと非常に大きい。例として、日本刀を硬くするために経験的に行われてきた焼入れ処理が挙げられる。一方、可逆的な変態挙動を示すものを熱弾性型マルテンサイト変態という。この場合、いったん生成したマルテンサイト晶は温度の低下に伴って冷却速度に応じた速さで徐々に厚さを増していく。またマルテンサイト相と母相の界面が整合しており、界面エネルギーが低く、塑性変形のためのエネルギーも要らないため、変態温度ヒステリシスは小さい。形状記憶合金に現れるマルテンサイト変態の多くは、この熱弾性型マルテンサイト変態である。

熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金の多くは規則格子を形成するが、規則構造を無視すれば、そのほとんどが体心立方晶(bcc)である。規則格子を形成せずに、熱弾性型マルテンサイト変態を起こすInTi, FePd, およびMnCu合金の母相は、例外的に面心立方晶(fcc)である。しかし、これら3つを除けば、熱弾性型マルテンサイト変態を起こす形状記憶合金の全ての母相は基本的には体心立方構造の規則格子合金で、 β 相合金として分類される。

この β 相は高温ではかなりの固溶範囲をもつが、温度が下がるにつれて次第に安定度が下がり固溶範囲も狭くなるので、多くは数百度以下になると分解せざるを得なくなる。しかし、急冷して原子の拡散を抑止すれば、分解せずにマルテンサイトになる。

β 相合金の母相には、B2(CsCl)型規則格子およびDO₃(Fe₃Al)型規則格子の2つがあり、いずれの場合も、マルテンサイト相は母相の(110)面を積み重ねることにより作られる。この積

層面は、Burgers の関係からみて、変態シアー面 $(110)_{\text{bcc}}$ と考えられる。シアーは 1 つの (110) 面に対して $\pm[110]$ の 2 方向に可能である。もし (110) 面に平行なすべての原子面で、同じ符号のシアーを生じれば結晶は fcc となり、1 原子面おきに反対のシアーをすれば hcp となる。異符号のシアーが不規則に混合して生ずれば、fcc または hcp の構造に積層欠陥が入ったものとみなされる。

3.3. 形状記憶合金の変形機構⁽³⁴⁾

マルテンサイト変態では、体積変化や外形変化のため発生するひずみが弾性的に保たれるとき熱弾性マルテンサイト変態が実現されると考えられ、形状記憶効果や超弾性は熱弾性マルテンサイト変態によって担われる。

形状記憶合金の持つ代表的な性質である形状記憶効果と超弾性の変形機構の模式図を図 3.2 に示す。図の(a)から(c)の冷却過程において、形状記憶合金にはマルテンサイト変態が起こりオーステナイト相からマルテンサイト相に変態する。マルテンサイト変態は、母相の原子が連携してせん断的に動き結晶構造を変化させるものであり、固相-液相変態のように原子がランダムに運動せず、相変態前後での原子位置の相対関係は保存される。原子のせん断的運動には 3 次元的に等価なものが多数あり、鏡像・双晶関係が存在する。これらをバリエントという。図 (b)には、2 種類のバリエント V1, V2 からなるマルテンサイト相を示しているが、どのバリエントもエネルギー的には等価であるため、どのバリエントが生成しても良いが、巨視的な変形は外力および内部応力に抵抗する仕事を必要とするため、通常は巨視的に形状を変えないよう、あるバリエントが生成するとその周りには変形を相殺する他のバリエントが生成する。これをマルテンサイトの自己調整機構といい、このために冷却してもマルテンサイト変態による形状変化は起こらない。しかし、図の(b)から(c)に示すように外力を加えるとその力を緩和するようにバリエントが他のバリエントに移り変わる再配列が起こり、巨視的に形状が変化する。バリエント再配列が起こっても原子の相対関係は変化しないため、図の(c)から(a)の過程における加熱により母相に戻ると元の形状を回復する。これが形状記憶効果である。

母相状態で外力を加えると、外力を緩和するマルテンサイトバリエントが応力により誘起され、巨視的に変形する。これを応力誘起マルテンサイト変態という。外力を除荷すると母相状態に逆変態し、元の形状に戻る。この(a)から(c)の過程で生じるのが、超弾性である。

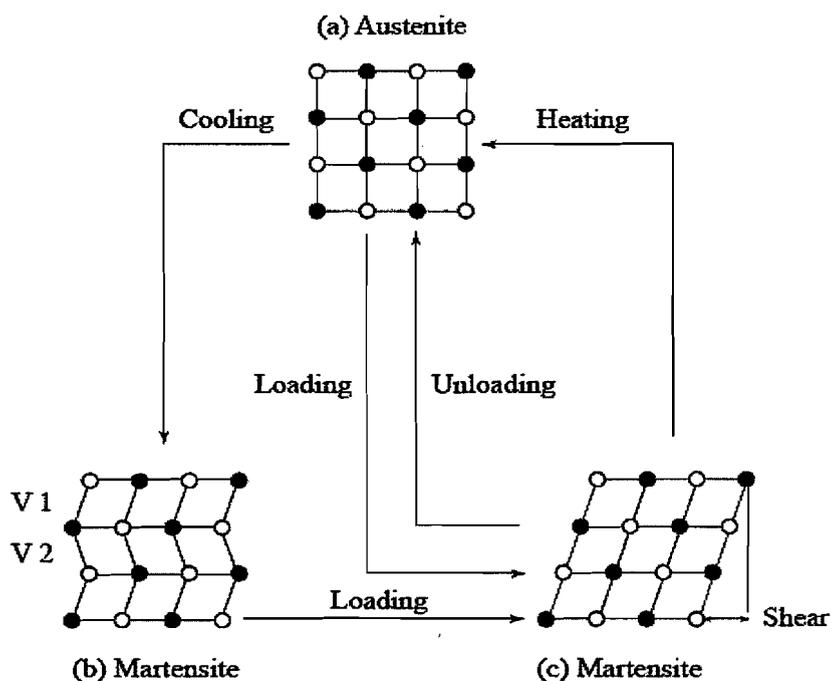


Fig.3.2 Mechanism of shape-memory effect and hyperelasticity⁽³⁵⁾

3.4. Ni-Al 形状記憶合金におけるマルテンサイト変態

本研究で考察対象とする Ni-Al 合金は、金属間化合物であり合金組成 Ni-36%atAl~Ni-38%atAl において、B2 型規則格子の母相からマルテンサイト変態が生じることが知られている^{(36), (26)}。図 3.3(a)に格子定数 a' の立方晶として B2 型構造を示す。B2 型構造は図(b), (c)に示す 2 種類の原子面の交互積み重ねから成る。マルテンサイト変態によって $(1\bar{1}2)_{B2}$ 面が $[\bar{1}11]_{B2}$ 方向にシアーすることで、図 3.4 に示す $(110)_{B2}$ 原子面の中心原子を含む 3 原子がなす角が $70^\circ 32'$ から 60° に変化し、それに伴い $(110)_{B2}$ 原子面の形状変化として、 $[001]$ 方向の収縮と、 $[1\bar{1}0]$ 方向の伸張が生じる。この $(110)_{B2}$ を変態シアー面と言う⁽³⁷⁾。図には変態シアー面の $[001]$ 方向の収縮によって、格子定数が a' から a に変化したことを示している。

変態シアー面 $(110)_{B2}$ に対して、その上下の積層原子面は $\pm[1\bar{1}0]_{B2}$ の 2 つの方向にずれることが可能である。ここで、図 3.5(b)に示すように、変態シアー面 $(110)_{B2}$ を基準としてこの面を挟む上下の面のずれる方向が同じ場合には双晶を形成するが、図 3.5(c)に示すように方向が異なる

る場合には非双晶となる。非双晶マルテンサイトが形成される場合、bcc 単位格子には図 3.4 に示した変態シア一面の収縮による $[001]$ 方向の収縮と、積層原子面のずれによる $[010]$ 方向の収縮および $[100]$ 方向の伸張が生じる。その結果、 $[001]$ 、 $[010]$ 方向の原子間距離は a' から a に収縮し $[100]$ 方向の原子間距離は a' から a に伸張する。すなわち、立方晶から正方晶への結晶構造変化を示す。

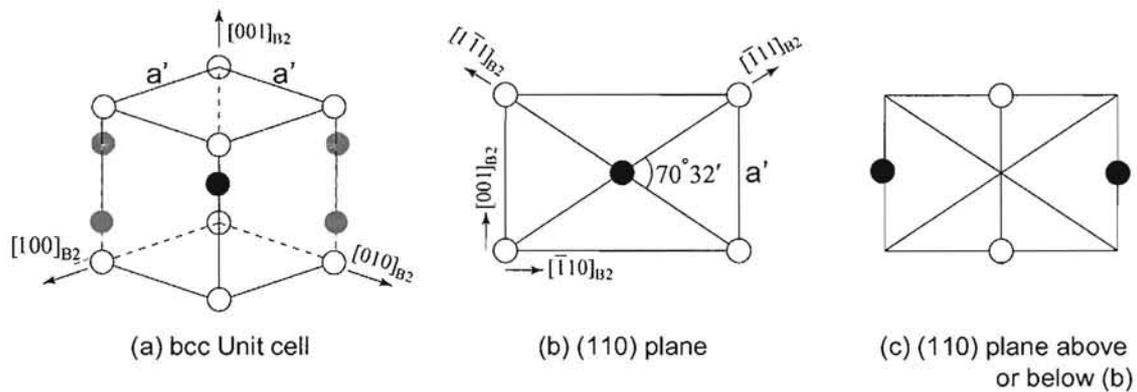


Fig. 3.3 Crystal structure of B2-type ordered lattice^{(34), (38)}

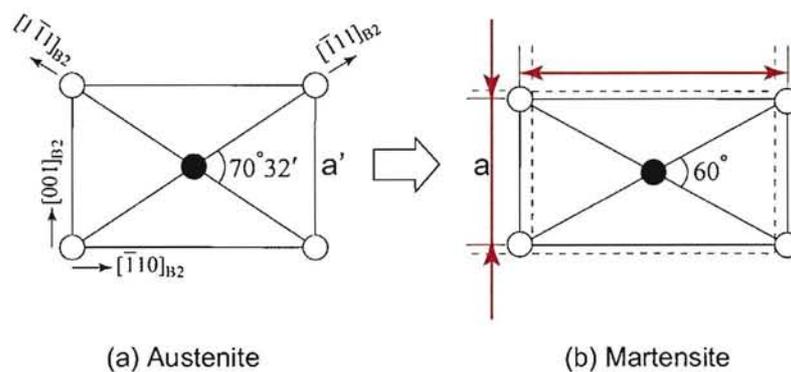


Fig. 3.4 Changes in interatomic distance and bonding angle of transformation shear plane^{(34), (38)}

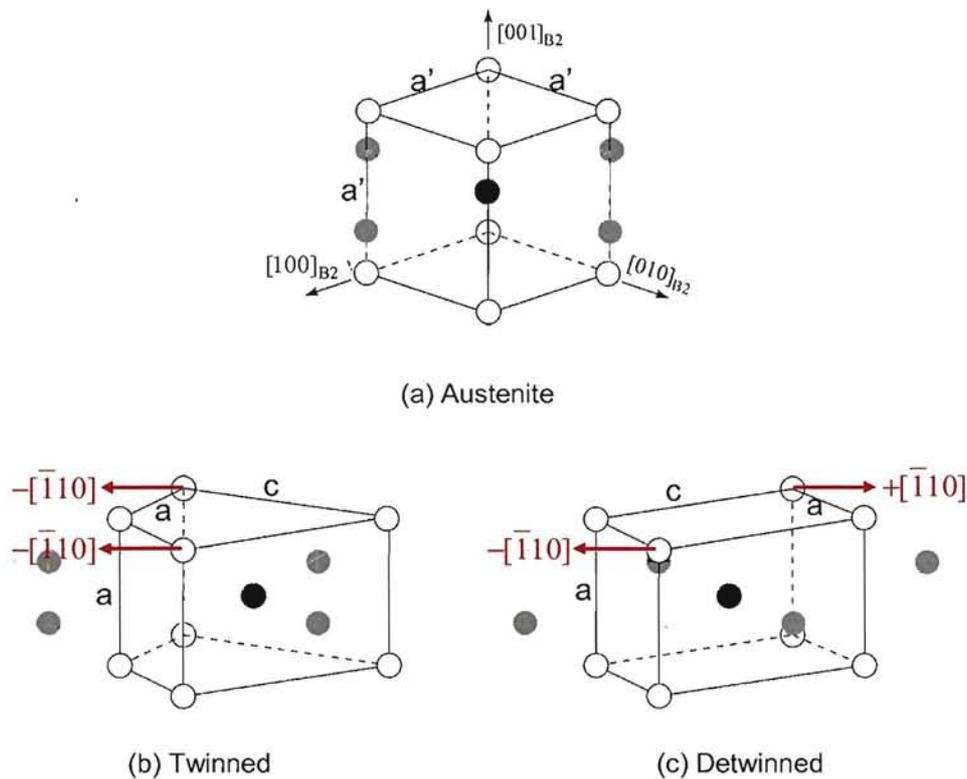


Fig. 3.5 Crystal structures of twinned and detwinned martensite

一般にマルテンサイトバリエントは、母相とマルテンサイト相の格子関係から定義され、立方晶から正方晶への変態では図 3.6 に示すように母相とマルテンサイト相の間に Bain の方位関係を有し、3 種類のバリエントが定義される。しかしながら、Ni-Al 形状記憶合金においては、マルテンサイト相は積層構造を持ち、変態による巨視的な変形には図 3.5(b)に示す双晶化マルテンサイトの寄与も含まれるため、本研究では非双晶マルテンサイトだけでなく双晶化マルテンサイトも異なるバリエントとみなし、変態シアー面とシアー方向に注目して微視構造を解析する。

マルテンサイト変態が生じると、図 3.7(a)に示す bcc 構造において積層した変態シアー面にずれが生じる。積層面のずれる方向に応じて決定される、双晶を形成しない場合とする場合の積層原子面の配置を、それぞれ(b),(c)に示す。実線は変態シアー面を示し、点線は注目する bcc 単体格子を示す。変態前に変態シアー面に直交する面の法線を $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ とすると、双晶の場合 $\mathbf{n}_1 \neq \mathbf{n}_2$ 、双晶にならない場合 $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2$ となる。

bcc 単体格子において、変態シアー面となりうるのは $(110)_{\text{bcc}}$ 面と結晶的に等価な 6 つの面であり、図 3.4 の角度変化を示す面が変態シアー面となる。双晶マルテンサイトを形成する場合には、bcc 単体格子において、1 つの面のみが変態シアー面となることから、双晶マルテンサイ

トバリエントは変態シアー面の方向を用いて $m(110)$, $m(1\bar{1}0)$, $m(011)$, $m(01\bar{1})$, $m(101)$, $m(\bar{1}01)$ と表記する。

しかし、非双晶マルテンサイトが形成される場合には、変態シアー面と同じ形状を示す等価な面が複数存在するため、変態シアー面の方向を1つに特定することができない。したがって、非双晶マルテンサイトバリエントは正方晶の c 軸の方向で分類し、 $m[100]$, $m[010]$, $m[001]$ と表記する。

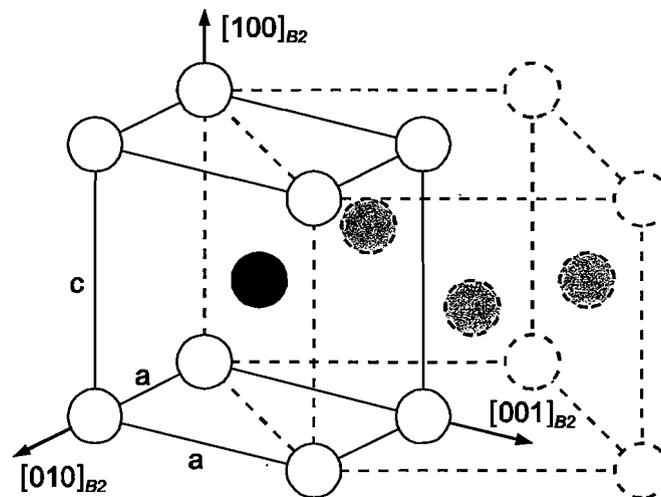


Fig. 3.6 Bain relation between tetragonal and cubic structure⁽³⁷⁾

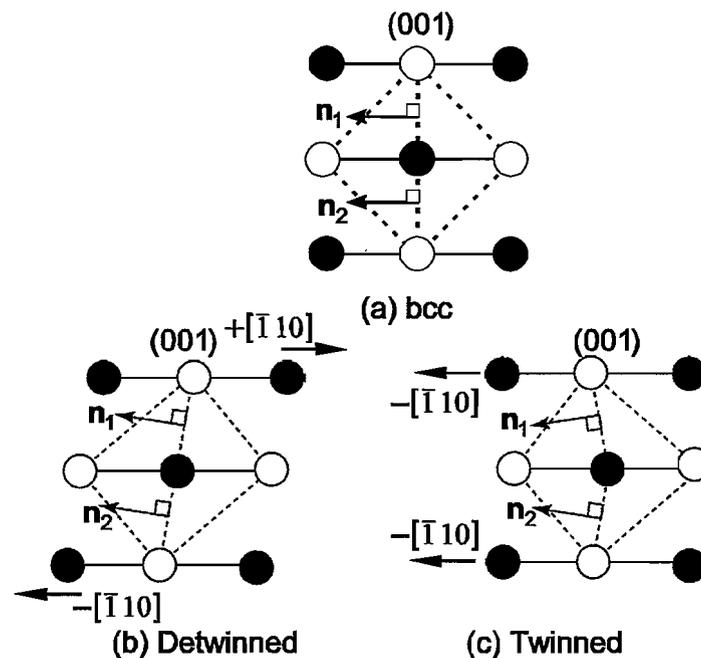


Fig. 3.7 Shear direction of stacking planes in twinned and detwinned martensite

第4章 シミュレーション

4.1. シミュレーションモデル

分子動力学シミュレーションでは、限られた大きさの領域の中での原子の運動を考える。結晶構造は、シミュレーションセルの中に基本となる原子配置を持つ unit cell を周期的に並べることによりつくられる。

unit cell を \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 を基底ベクトルとする平行六面体とする。この unit cell 内の原子の位置ベクトルを \mathbf{r}_i ($i=1, \dots, n$) とすると完全結晶の場合、シミュレーションセルにおける原子の位置ベクトル \mathbf{R}_j は

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_i + k_1 \mathbf{a}_1 + k_2 \mathbf{a}_2 + k_3 \mathbf{a}_3 \quad (i=1, \dots, n), (j=1, \dots, N), (k_1=1, \dots, m_1), (k_2=1, \dots, m_2), (k_3=1, \dots, m_3) \quad (4.1)$$

の形で表される。ここで、 n は unit cell 中の原子数、 N は全原子数を示す。 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 方向へそれぞれ m_1 , m_2 , m_3 個の unit cell を周期的に並べることで結晶構造を構築する。このとき全原子数は $N = n \times m_1 \times m_2 \times m_3$ である。

unit cell を辺の長さ 1 の立方体としたとき、単純立方格子の場合、この中に 1 つだけ原子が含まれる ($n=1$) ものもであり、 $\mathbf{r}_1 = (0.5, 0.5, 0.5)$ となる。体心立方格子は立方体内に 2 つの原子が含まれ立方体の頂点および重心に原子が位置する。したがって、体心立方格子の unit cell の原子配置は、 $\mathbf{r}_1 = (0.25, 0.25, 0.25)$ と $\mathbf{r}_2 = (0.75, 0.75, 0.75)$ となる。面心立方格子では立方体に 4 つの原子が含まれ、立方体の頂点および面の中心に原子が位置する。原子の位置は、
 $\mathbf{r}_1 = (0.25, 0.25, 0.25)$, $\mathbf{r}_2 = (0.75, 0.75, 0.25)$, $\mathbf{r}_3 = (0.75, 0.25, 0.75)$, $\mathbf{r}_4 = (0.25, 0.75, 0.75)$ となる。

本研究では、材料モデルとして形状記憶効果を示すことが知られている Ni62.5-Al 37.5 を考察対象とする。まず Ni50-Al50 bcc 構造を構築する。Ni50-Al50 bcc 構造は、Ni と Al の単純立方副格子から成り、各原子は異種原子がつくる副格子の中央に位置するように規則的に配置されている。次にランダムまたは意図的に選択した Al 格子点上の原子を Ni 原子で置き換え、目的の合金組成である Ni-Al 合金の 3 次元モデルを構築する。

この合金の変態シア一面 $(110)_{\text{bcc}}$ とモデルの (110) 面が一致するように構築した 1024 原子 (640Ni-384Al) モデルと、変態シア一面 $(110)_{\text{bcc}}$ とモデルの (010) 面が一致するように構築した 2048 原子 (1280Ni-768Al) モデルの 2 種類をそれぞれ Model 1, Model 2 としてシミュレーション

を行う。図 4.1, 図 4.2 に Model 1, Model 2 を示す。Model 1 は, bcc 単位格子の $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向がシミュレーションセルの x, y, z 軸と一致する立方体モデルであり, Model 2 は Model 1 を $[001]$ 軸周りに 45° 回転させたモデルに相当する。この立方体の 3 方向の面に周期境界条件を適用する。

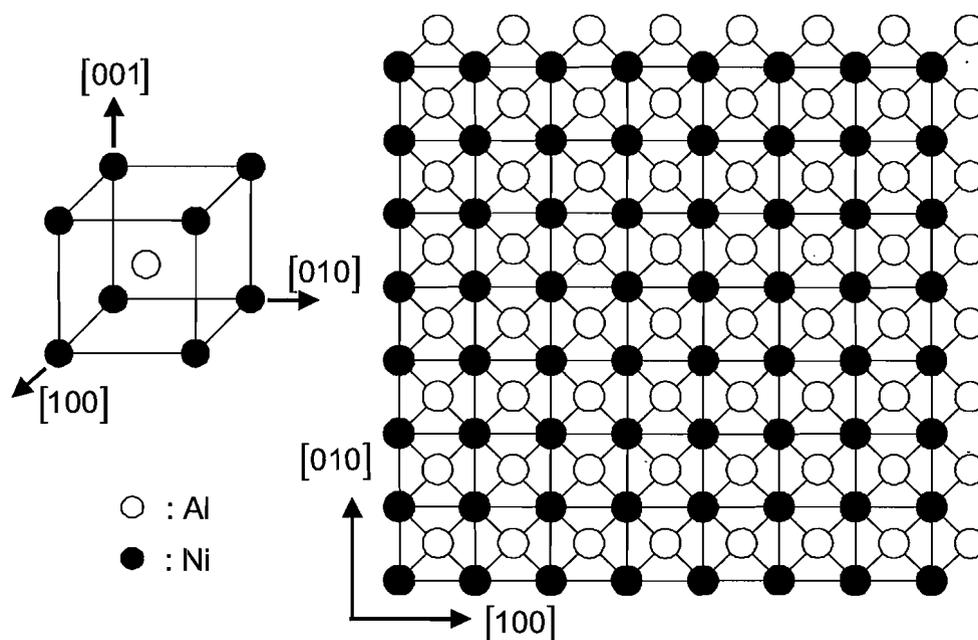


Fig. 4.1 Bcc unit cell and simulation model (Model 1)

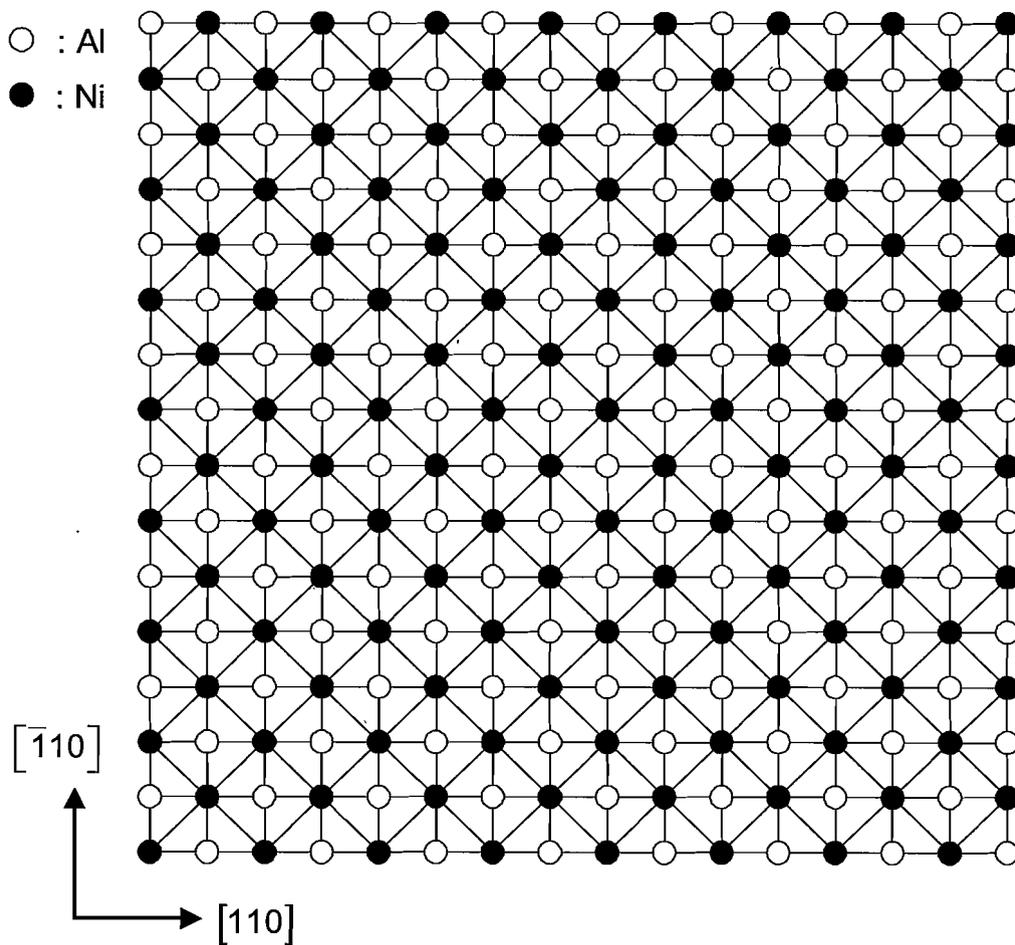


Fig. 4.2 Simulation model (Model 2).

原子間ポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャルを使用し、ポテンシャルパラメータの値は S.Ozgen, O.Adiguzel らの研究^{(15),(39)}における NiAl 合金の MD シミュレーションで用いられた値を使用する。各パラメータの値と安定な原子間距離を表 4.1 に示す。

図 4.3 の原子間距離とポテンシャルの関係を示したグラフを見ると、原子間距離 6.0×10^{-10} m 以上ではどのポテンシャルエネルギーもほぼ 0 となり、無視しても良いことがわかる。よって、ポテンシャル関数の打ち切り距離 r_c は、安定な原子間距離を r_e としたとき、 $r_c = 3.05r_e$ とする。それぞれのパラメータにおける打ち切り距離を図上の点線によって示す。

Table 4.1 Potential parameter

	$\epsilon(\text{J})$	$\sigma(10^{-10}\text{ m})$	$r_e(10^{-10}\text{ m})$
Ni-Ni	$0.3125810 \times 10^{-19}$	2.258	2.535
Ni-Al	$0.35171917 \times 10^{-19}$	2.229	2.502
Al-Al	$0.1663693 \times 10^{-19}$	2.553	2.866

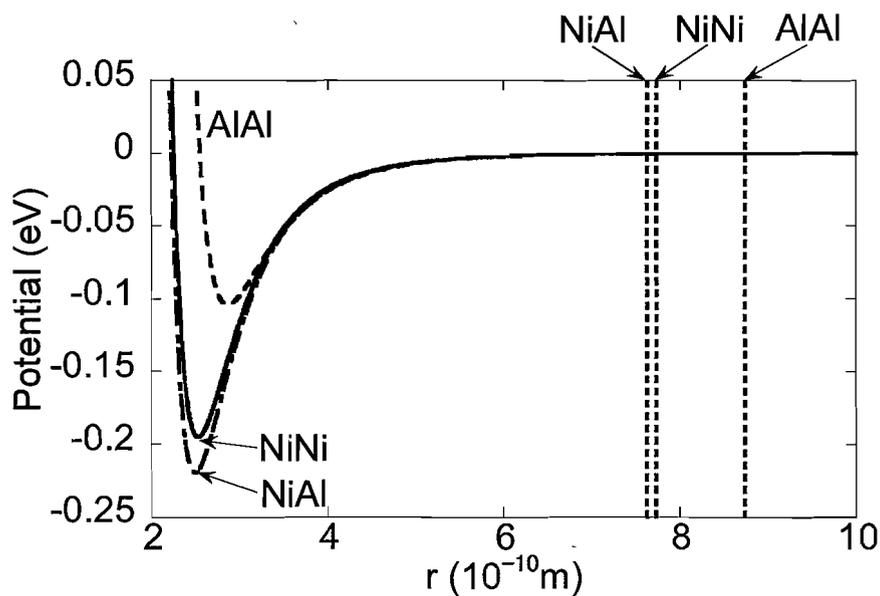


Fig.4.3 Lennard - Jones potential for NiAl alloy

打ち切り距離で原子間力をゼロにする際、打ち切り距離における原子間力の不連続の影響を少なくするため、打ち切り距離周辺での原子間力を3次スプライン曲線で平滑化する。本研究では、安定な原子間距離 r_e に対し、原子間力の打ち切り距離を $r_c = 3.05r_e$ と定め、 $3.0r_e$ から $3.05r_e$ の間の原子間力を、スプライン曲線を用いて平滑化する。図4.4に示すように、原子間距離 $r_0 = 3.0r_e$ のときの原子間力を F_0 とする。原子間距離 $r_1 = 3.05r_e$ において原子間力 $F_1 = 0$ 、 $r_2 = 4.0r_e$ において $F_2 = 0$ となるように平滑化した r_0 と r_1 の間の原子間力 $S_0(r)$ は式(4.2)で示される。

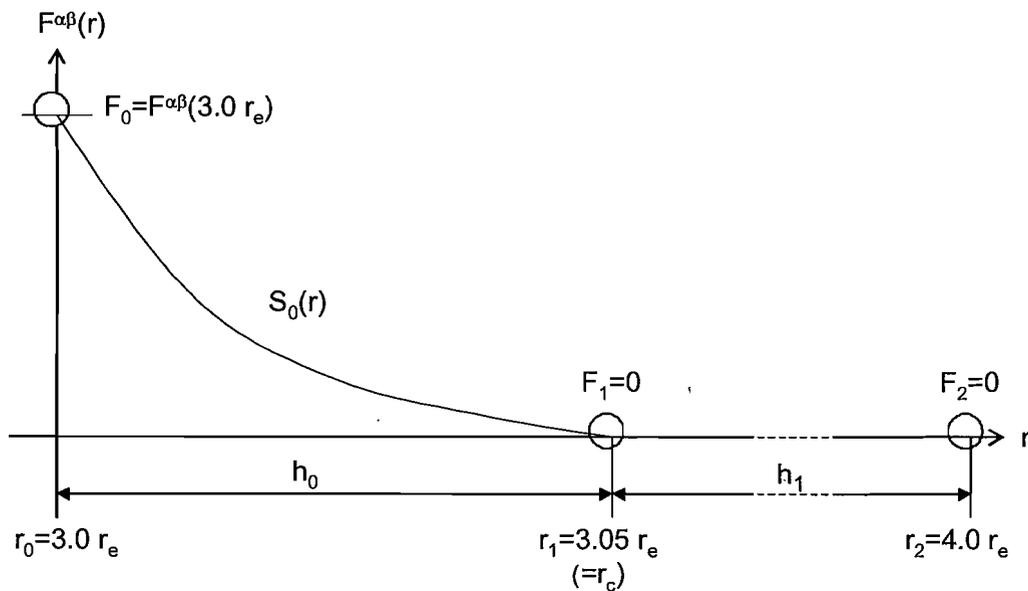


Fig. 4.4 Smoothing of atomic force around the cut off distance

$$S_0(r) = F_0 - \frac{F_0(3h_0 - 2h_1)}{2h_0(h_0 - h_1)}(r - 3.0r_e) + \frac{F_0}{2h_0^2(h_0 - h_1)}(r - 3.0r_e)^3$$

$$\begin{cases} h_0 = 0.05r_e \\ h_1 = 0.95r_e \end{cases} \quad (4.2)$$

4.2. シミュレーションモデルの検証

4.2.1. 原子間ポテンシャルの比較

本研究では、経験的2体間ポテンシャルである Lennard-Jones (LJ)ポテンシャルを用いる。経験的とは、量子力学の厳密な理論に基づいて決定されるのではなく、ポテンシャルを微分可能な未定係数を含む簡単な関数で仮定し、従来の実験的事実に合致するようにその未定係数が決められることを意味する。しかし、経験的2体間ポテンシャルでは、電子密度を考慮していないため、局所的な密度変化が本質である格子欠陥や表面、界面といった不均質構造を正確に扱うためには、量子力学の理論に基づいた第一原理計算を行う必要があるが、分子動力学法において、多くの原子系での計算を行う場合には、第一原理計算は計算コストの観点から現実的ではない。

そこで、簡便な式で量子力学的な視点を導入した原子埋め込みポテンシャル(EAMポテンシャル)が提案された。このポテンシャルは量子力学に基づいた関数形で定義されるが、そのポテンシャルパラメータは平衡状態でのマクロ的物性値や、あるいは第一原理計算により求められた値に対してフィッティングされる。

表 4.2 に LJポテンシャルと EAMポテンシャルを用いたシミュレーションから得られた Ni50Al50 の格子定数と弾性係数を示す。実験値との相対誤差を括弧の中に示している。本研究で使用している LJポテンシャルの実験値との相対誤差と、一般的に LJポテンシャルより精密であると言われている EAMポテンシャルの実験値との相対誤差を比較すると、格子定数 a_0 の誤差は、EAMポテンシャルの中で最も誤差が大きい Mishin の-0.9%と比べて、LJポテンシャルの誤差は大きいですが、-3.2%の誤差は許容できる。弾性係数 C_{11} に関しては、LJポテンシャルの誤差は 7.1%であり、EAMポテンシャルを用いた Song, Farkas, Voter の結果よりも良好と言える。 C_{12} , C_{44} における LJポテンシャルの誤差は、EAMポテンシャルの誤差より劣っているが、Voter の結果よりは良好な結果を示している。これらの結果から、EAMポテンシャルが常に LJポテンシャルよりも良い結果をもたらすとは言えず、計算時間を考慮すると LJポテンシャルでも十分であると判断できる。また、本研究では格子欠陥や表面、界面といった不均質構造を扱っていないため、Ozgen らの提案するパラメータを用いた LJポテンシャルを用いる。

Table 4.2 The characteristic properties of NiAl

		a_0 (10^{-10} m)	C_{11} (10^{11} Pa)	C_{12} (10^{11} Pa)	C_{44} (10^{11} Pa)
Experiment ⁽⁴⁰⁾		2.886	2.112	1.430	1.120
LJ	Ozgen	2.793 (-3.2%)	2.262 (7.1%)	1.728 (20.8%)	1.724 (53.9%)
EAM ⁽⁴⁰⁾	Song	2.906 (0.7%)	1.826 (-13.5%)	1.158 (-19.0%)	0.926 (-17.3%)
	Mishin	2.860 (-0.9%)	2.000 (-5.3%)	1.400 (-2.1%)	1.200 (7.1%)
	Farkas	2.880 (-0.2%)	1.856 (-12.1%)	1.232 (-13.8%)	1.232 (10.0%)
	Voter	2.870 (-0.6%)	2.780 (31.6%)	1.840 (28.7%)	1.776 (58.6%)
	Rao	2.880 (-0.2%)	1.888 (-1.06%)	1.264 (-11.6%)	1.280 (14.3%)

4.1.2. マルテンサイト変態の再現性

本研究では、原子間ポテンシャルとして簡易なモデルでありながらも、マルテンサイト変態のシミュレーションが可能である Lennard-Jones ポテンシャルを採用する。系の温度と応力を同時に制御するために、能勢法と Parrinello-Rahman 法を組み合わせた運動方程式を用いる。ここで、温度制御の仮想質量 $M_s = 1.0 \times 10^{-46}$ kg, 応力制御の仮想質量 $M_v = 1.0 \times 10^{-25}$ kg, 時間刻み $\Delta t = 1.0$ fs とし、運動方程式を 4 次の Runge-Kutta 法を用いて積分する。

Model 1 に対して、無応力に保った状態で、温度を 1000K から 10K まで下げる焼入れシミュレーションを行う。シミュレーション開始から 5000 ステップの間、無応力下で温度を 1000K に制御する。その後、無応力を保ったまま温度を 10K に制御し 5000 ステップのシミュレーションを行う。

図 4.5 に、焼入れ前後の 1000K と 10K における動径分布をそれぞれ実践と点線で示す。焼入れ前の 1000K ではオーステナイト相である bcc 構造を示す位置にピークが表れている。この状態から 10K への焼入れによってピークの位置が変化し、結晶構造が変化し変態したことがわかる。したがって、本研究のモデルで相変態が再現できることが確認できる。

シミュレーションで得られた変態前 1000K における結晶格子と変態後 10K における結晶格子を調査した結果、3.4 節の図 3.4, 3.5 で示すようにマルテンサイト変態前後で結晶格子に変形が確認された。変態前 1000K の結晶格子を基準としたとき、変態後 10K の結晶格子に生じるひずみを表 4.3 に示す。表 4.3 では、格子定数 a' から a の収縮変形によって生じたひずみを ε_a , 格子定数 a' から c の伸張変形によって生じたひずみを ε_c とし、シミュレーションで得られた結果

と実験値を示している。シミュレーション結果は、 ε_c を過小評価しているが実験値と良い一致を示している。

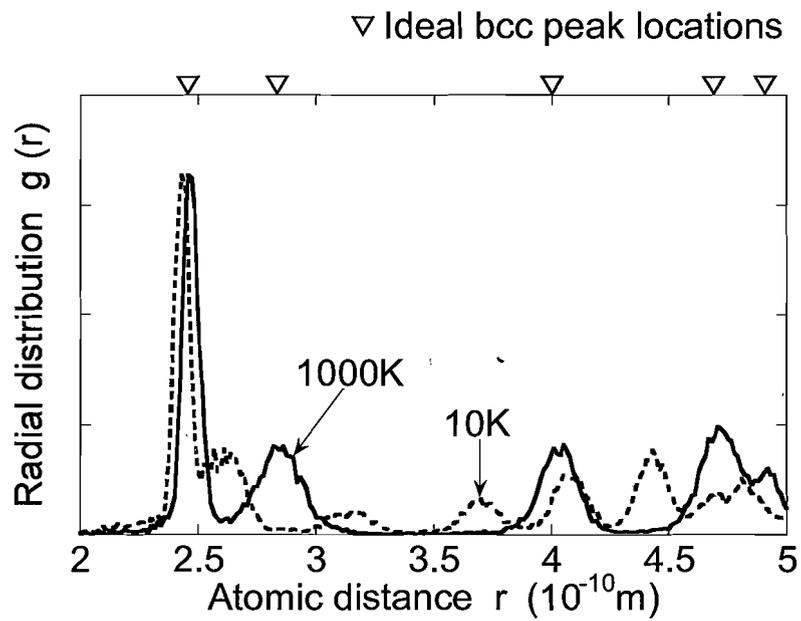


Fig.4.5 Radial distribution function at 1000K and 10K

Table 4.3 Strain of crystal lattice after transformation

	Simulation	Experiment ⁽⁴¹⁾
ε_a	-0.07	-0.0671
ε_c	0.09	0.1302

4.1.3. 原子数の影響

原子数の変態・変形挙動に及ぼす影響を調査するため、1024 原子(640 Ni - 384 Al) の Model 1 と Model 1 を等方的に拡大し、8 倍の原子数 8192 原子(5120 Ni - 3072 Al) をもつ立方体モデルを用いて、応力誘起マルテンサイト変態・逆変態シミュレーションを行った。

周期境界条件を適用した 1024 原子、8192 原子モデルにおいて、オーステナイト相が安定であることが確認された 700K に制御した状態で、引張応力の負荷、除荷による、応力誘起マルテンサイト変態、逆変態シミュレーションを行う。応力制御により 0GPa から 5GPa まで負荷を行い、その後、0GPa まで除荷する。このとき、応力増分は 0.1GPa とし、応力を変化させた後 4000 ステップの緩和を行う。

応力誘起マルテンサイト変態、逆変態シミュレーションによって引張応力を負荷、除荷したときの応力ひずみ曲線を図 4.6 に示す。計算時間はほぼ原子数に比例し、8192 原子モデルの計算時間は、1024 原子モデルの約 8 倍であったにもかかわらず、応力ひずみ挙動に原子数の影響は見られなかった。したがって、本研究ではこれ以降、特に断りのない限り、計算コストの低い 1024 原子(640 Ni - 384 Al)立方体モデルを採用する。

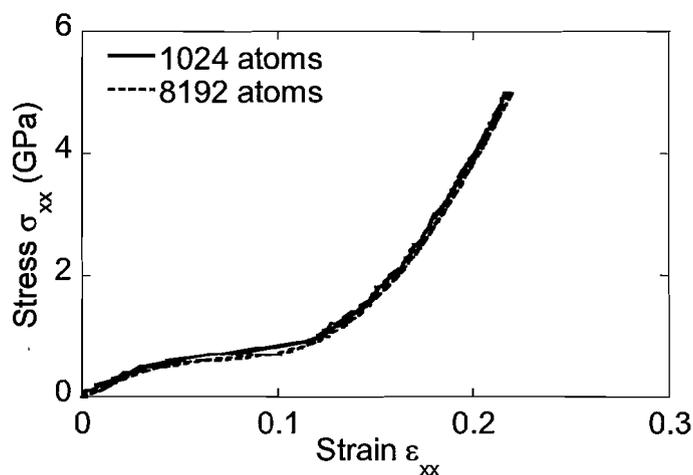


Fig.4.6 Stress-strain curve at 700K

第5章 Ni-Al 形状記憶合金における

マルテンサイト変態の発現要因

5.1. 緒言

Ni-Al 合金は、Ni-50%atAl の合金組成に対し、Ni の割合が増加すると Al 原子は Ni 原子で置換される⁽³⁶⁾。このとき、合金組成 Ni-36%atAl~Ni-38%atAl においてのみ、マルテンサイト変態が生じることが知られている⁽²⁶⁾。合金組成が変態挙動に及ぼす影響に関する研究報告はあるが、著者の知る限り、過剰 Ni 原子が変態の発現にどのように関与するのかについて言及した報告はない。分子動力学法では原子間ポテンシャルが材料挙動を決定するので、合金組成が異なる場合のポテンシャルエネルギーを解析することで、マルテンサイト変態の発現要因を明らかにできると考えられる。

そこで本章では、異なる合金組成を持つ Ni-Al 合金の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーに注目する。原子間ポテンシャルとして、原子間距離のみの関数である 2 体間ポテンシャルを用いれば、原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーは、格子定数と合金組成の関数として求められる。さらに、高温状態と低温状態における運動エネルギーを用いて、温度変化に伴う格子振動範囲の変化が求められることから、この格子振動範囲を、合金組成をパラメータとして評価することにより、マルテンサイト変態の発現と過剰 Ni 原子との関連について考察する。

5.2. Ni-Al 形状記憶合金のポテンシャルエネルギー

Ni-Al 形状記憶合金では、高温で安定する母相の結晶構造は、立方晶の B2 型規則格子を示し、低温で安定するマルテンサイト相の結晶構造は、L1₀ 型規則格子を示す。図 5.1 に示すように、母相からマルテンサイト相への変態によって単位格子には立方晶から正方晶への変形が生じる。格子定数 a 、 c で結晶構造が決定され、 $a=c$ となる場合、単位格子は立方晶であり、 $a < c$ となる場合は正方晶となる。

NiAl 合金について、格子定数 a , c の比率を立方晶から正方晶の間で変化させたときのポテンシャルエネルギー状態を調査する。ポテンシャルエネルギーは 2 原子の原子間距離から決まる 2 体間ポテンシャルの総和から求める。本研究では、2 体間ポテンシャルに Lennard-Jones ポテンシャルを用いている。規則的に原子が配置されている結晶の場合、格子定数から全ての原子間距離が求められる。

NiAl 合金は、Al と Ni の単純立方副格子から成り、各原子は異種原子がつくる副格子の中央に位置するように規則的に配置されている。Ni50-Al50 の場合、図 5.2 に示すように Al 原子によって構成される格子と Ni 原子によって構成される格子から成る。

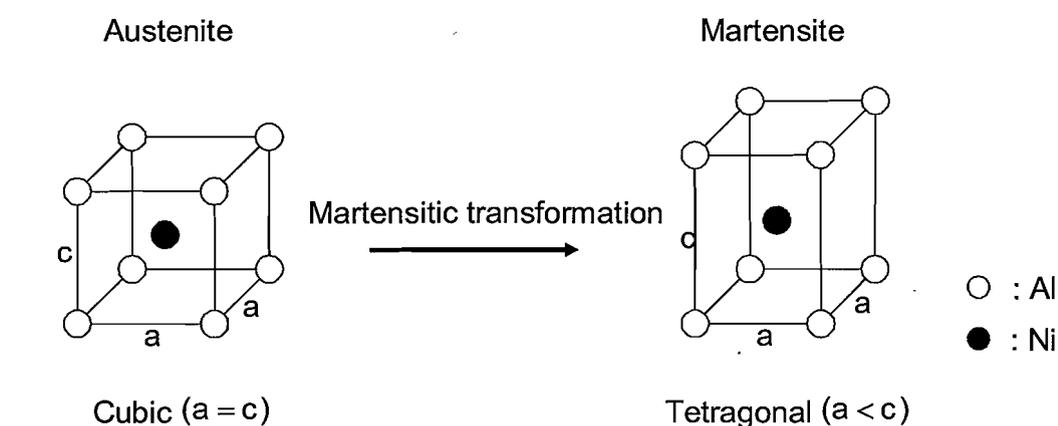


Fig. 5.1 Transition of unit lattice in martensitic transformation

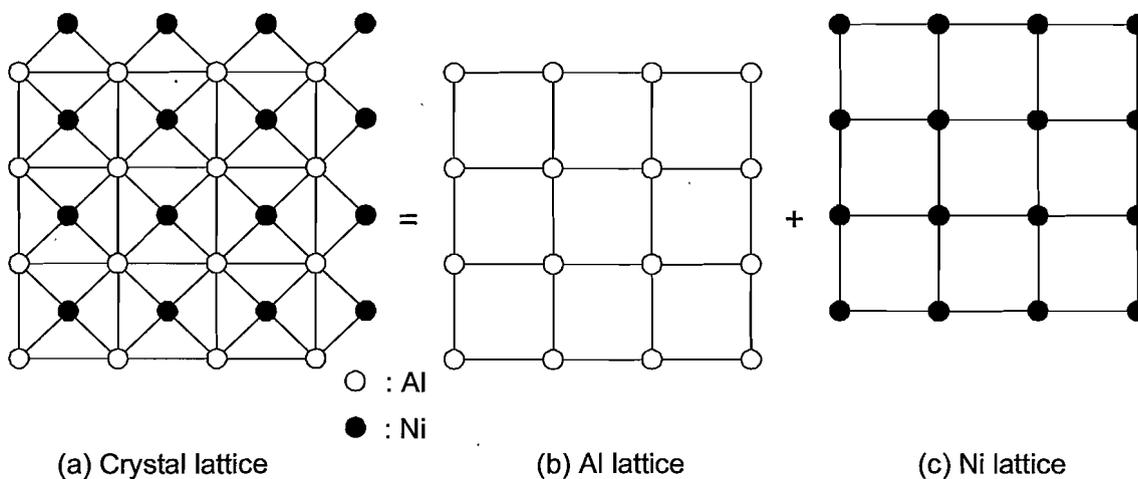


Fig. 5.2 Crystal structure of NiAl alloy

Ni50-Al50 の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni50-Al50}}$ は、次式で示すように、NiAl 合金中の Al 原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni50-Al50}}^{\text{Al}}$ と Ni 原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni50-Al50}}^{\text{Ni}}$ の平均として求められる。

$$E_{\text{Ni50-Al50}} = \frac{1}{2}(E_{\text{Ni50-Al50}}^{\text{Al}} + E_{\text{Ni50-Al50}}^{\text{Ni}}) \quad (5.1)$$

ポテンシャルエネルギーは、原子ペアの原子間距離によって決定する 2 体間ポテンシャルエネルギーの総和によって求められる。Al 原子のポテンシャルエネルギーを求める場合、NiAl 合金中で考えられる原子ペアは、AlAl, AlNi の 2 種類となり、Ni 原子のポテンシャルエネルギーを求める場合、NiNi, NiAl の 2 種類となる。したがって、Ni50-Al50 中の Al 原子と Ni 原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーは、

$$E_{\text{Ni50-Al50}}^{\text{Al}} = \Phi^{\text{AlAl}} + \Phi^{\text{AlNi}} \quad (5.2)$$

$$E_{\text{Ni50-Al50}}^{\text{Ni}} = \Phi^{\text{NiNi}} + \Phi^{\text{NiAl}} \quad (5.3)$$

と表される。ここで、 $\Phi^{\alpha\beta}$ は原子 α と β の 2 体間ポテンシャルエネルギーの総和を示す。

過剰 Ni 原子を $x\%$ 含んだ合金組成 Ni(50+x)-Al(50-x) の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni(50+x)-Al(50-x)}}$ を求める場合には、NiAl 合金中の Al 原子と Ni 原子のポテンシャルエネルギーに加えて過剰 Ni 原子のポテンシャルエネルギーを考える必要がある。過剰 Ni 原子は、Al 格子上的原子と置換されるため、Al 格子上的 Al 原子の割合は $(50-x)/50$ となり、Al 格子上的過剰 Ni 原子の割合は $x/50$ となる。よって、Ni(50+x)-Al(50-x) の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni50+x-Al50-x}}$ は、次式に示すように、Al 格子上に含まれる、Al 原子の割合と過剰 Ni 原子の割合を、それぞれの 1 原子あたりのポテンシャルエネルギーに乗じて加えたものと、Ni 原子のポテンシャルエネルギーの平均として得られる。

$$E_{\text{Ni(50+x)-Al(50-x)}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{50-x}{50} E_{\text{Ni(50+x)-Al(50-x)} }^{\text{Al}} + \frac{x}{50} E_{\text{Ni(50+x)-Al(50-x)} }^{\text{exNi}} \right) + E_{\text{Ni(50+x)-Al(50-x)} }^{\text{Ni}} \right\} \quad (5.4)$$

ここで、 exNi は過剰 Ni 原子を示し、右辺第 1,2 項は Al 格子上的原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーに相当する。

Al 原子のポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni(50+x)-Al(50-x)} }^{\text{Al}}$ を求める場合、考えられる原子ペアは、AlAl, AlNi, AlNi の 3 種類である。Al 格子上に存在する Al 原子の割合は $(50-x)/50$ 、Al 格子上的過剰 Ni 原子の割合は $x/50$ なので、原子ペア AlAl と AlNi の割合も、 $(50-x)/50$ と $x/50$ となる。過剰 Ni 原子のポテンシャルエネルギー $E_{\text{Ni(50+x)-Al(50-x)} }^{\text{exNi}}$ を求める場合、考えられる原子ペアは、 exNiAl , exNiexNi , exNiNi の 3 種類となるが、Al 原子のポテンシャルを求める場合において、基準となる Al 原子を過剰 Ni 原子で置き換えたペア構成となるため、 exNiAl の割合は AlAl の割合と同じ $(50-x)/50$ となり、 exNiexNi の割合は AlNi の割合と同じ $x/50$ となる。Ni 原子のポ

テンシャルエネルギー $E_{\text{Ni}(50+x)\text{-Al}(50-x)}^{\text{Al}}$ を求める場合、考えられる原子ペアは、NiNi, NiAl, NiexNi の3種類となり、原子ペア NiAl と NiexNi の割合は; Al 格子上に存在する Al 原子の割合と, Al 格子上の過剰 Ni 原子の割合より, それぞれ $(50-x)/50$ と $x/50$ となる. したがって, Ni(50+x)-Al(50-x)中の Al 原子, 過剰 Ni 原子, Ni 原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーは次のように表される.

$$E_{\text{Ni}(50+x)\text{-Al}(50-x)}^{\text{Al}} = \frac{50-x}{50} \Phi^{\text{AlAl}} + \frac{x}{50} \Phi^{\text{AlNi}} + \Phi^{\text{AlNi}} \quad (5.5)$$

$$E_{\text{Ni}(50+x)\text{-Al}(50-x)}^{\text{exNi}} = \frac{50-x}{50} \Phi^{\text{exNiAl}} + \frac{x}{50} \Phi^{\text{exNiexNi}} + \Phi^{\text{exNiNi}} \quad (5.6)$$

$$E_{\text{Ni}(50+x)\text{-Al}(50-x)}^{\text{Ni}} = \Phi^{\text{NiNi}} + \frac{50-x}{50} \Phi^{\text{NiAl}} + \frac{x}{50} \Phi^{\text{NiexNi}} \quad (5.7)$$

式(5.5)~(5.7)を式(5.4)に代入し, 原子ペア AlNi と NiAl, AlNi と exNiAl, NiexNi と exNiNi がそれぞれ同じであることを考慮すると次式が得られる.

$$E_{\text{Ni}(50+x)\text{-Al}(50-x)} = \frac{1}{2} \left(\frac{50-x}{50} \right)^2 \Phi^{\text{AlAl}} + \frac{1}{2} \Phi^{\text{NiNi}} + \frac{50-x}{50} \Phi^{\text{AlNi}} + \frac{x(50-x)}{50^2} \Phi^{\text{AlNi}} + \frac{x}{50} \Phi^{\text{NiexNi}} + \frac{1}{2} \left(\frac{x}{50} \right)^2 \Phi^{\text{exNiexNi}} \quad (5.8)$$

各原子ペアのポテンシャルエネルギー $\Phi^{\alpha\beta}$ は, 原子ペアの原子間距離から決定される 2 体間ポテンシャルエネルギーの総和である.

$$\Phi^{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^M n_i^{\alpha\beta} \phi^{\alpha\beta}(r_i^{\alpha\beta}) \quad (5.9)$$

ここで, α と β は原子の種類を示し, $\phi^{\alpha\beta}$ は原子 α と β の 2 体間ポテンシャル, $r_i^{\alpha\beta}$ は原子 α に対して第 i 隣接の原子 β までの原子間距離, $n_i^{\alpha\beta}$ は第 i 隣接原子の個数を表す.

原子ペア AlAl について n_i^{AlAl} と r_i^{AlAl} を求めるため, 図 5.3 のように Al 格子を実線で示して, $\pm[100]$, $\pm[010]$, $\pm[001]$ 方向に単位格子を 9 個ずつ並べた 729 個の単位格子から成る原子配置を考え, 中心原子からの原子間距離とその原子間距離に位置する原子数を求める. 本研究では, 4 章で示したように, ポテンシャル関数の打ち切り距離 r_c を, 第 1 隣接原子間距離を原子間距離を r_c としたとき, $r_c = 3.05 r_c$ と定めている. この原子配置は, 中心原子から表面原子まで単位格子 4 個以上の距離を持つため, 大きさは十分であることが分かる. 原子ペア AlAl について r_i^{AlAl} と n_i^{AlAl} を求める場合, Al 格子上の原子についてのみ考えれば良い. また, Ni 格子上の原子についてのみ考えれば良い原子ペア NiNi の r_i^{NiNi} と n_i^{NiNi} も同様に得られる. このように, 同じ格子上の原子との原子間距離とその原子間距離に位置する原子数を r_i^s と n_i^s とすると, 次式で示す各原子ペアの $r_i^{\alpha\beta}$, $n_i^{\alpha\beta}$ は, r_i^s , n_i^s で表すことができる.

$$r_i^s = r_i^{AlAl} = r_i^{AlNi} = r_i^{exNiexNi} = r_i^{NiNi} \quad (5.10)$$

$$n_i^s = n_i^{AlAl} = n_i^{AlNi} = n_i^{exNiexNi} = n_i^{NiNi} \quad (5.11)$$

原子ペア AlNi に関する r_i^{AlNi} と n_i^{AlNi} は、図 5.4 に示すように、Al 格子上的中心原子と Ni 格子上的原子との原子間距離とその距離に位置する原子数として求められる。このように、異なる格子上的原子との原子間距離と距離に位置する原子数を r_i^d と n_i^d とすると、次式で示す各原子ペアの r_i^{ab} 、 n_i^{ab} は、 r_i^d 、 n_i^d で表すことができる。

$$r_i^d = r_i^{AlNi} = r_i^{exNiNi} = r_i^{NiAl} = r_i^{NiexNi} \quad (5.12)$$

$$n_i^d = n_i^{AlNi} = n_i^{exNiNi} = n_i^{NiAl} = n_i^{NiexNi} \quad (5.13)$$

式(5.9)～(5.13)を式(5.8)に代入する。その際、原子 α と β の 2 体間ポテンシャル ϕ^{ab} において、Ni 原子と過剰 Ni 原子は同種の原子であるので、 $\phi^{AlNi} = \phi^{AlNi}$ 、 $\phi^{NiNi} = \phi^{NiexNi} = \phi^{exNiexNi}$ と表せる。式(5.8)は整理すると次式になる。

$$E_{Ni50+x-Al50-x} = \sum_i^{M^s} n_i^s \left(\frac{1}{2} \left(\frac{50-x}{50} \right)^2 \phi^{AlAl}(r_i^s) + \frac{1}{2} \phi^{NiNi}(r_i^s) + \frac{x(50-x)}{50^2} \phi^{AlNi}(r_i^s) + \frac{1}{2} \left(\frac{x}{50} \right)^2 \phi^{NiNi}(r_i^s) \right) \\ + \sum_i^{M^d} n_i^d \left(\frac{50-x}{50} \phi^{AlNi}(r_i^d) + \frac{x}{50} \phi^{NiNi}(r_i^d) \right) \quad (5.14)$$

式(5.14)から過剰 Ni 原子を $x\%$ 含んだ合金組成 Ni(50+x)-Al(50-x)の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー $E_{Ni50+x-Al50-x}$ を求めることができる。

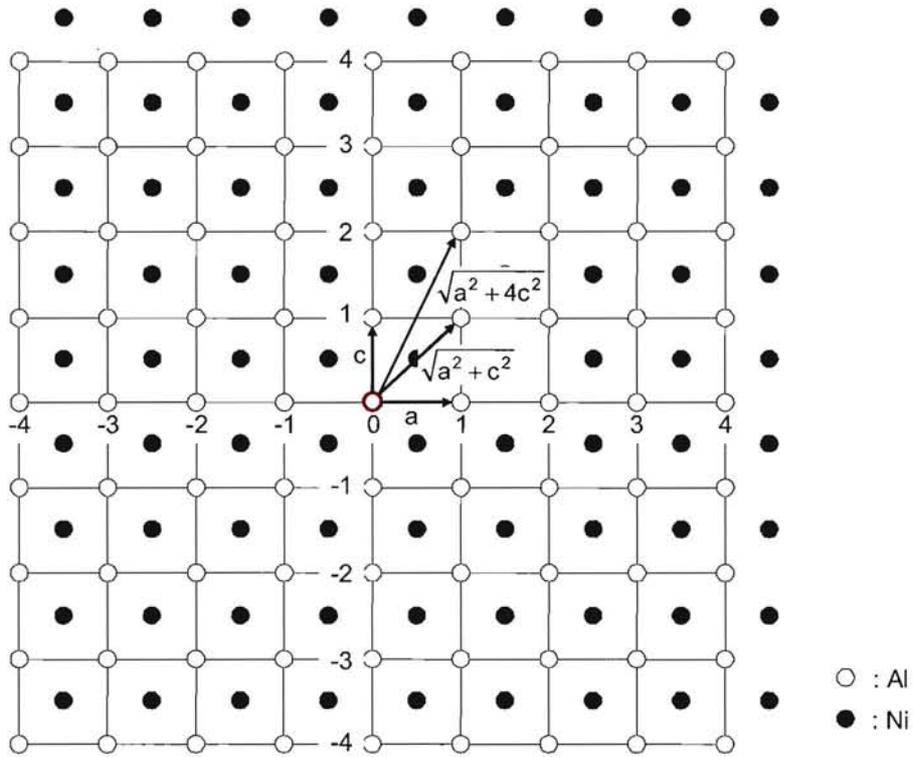


Fig. 5.3 Atomic distance of atomic pair on the same lattice

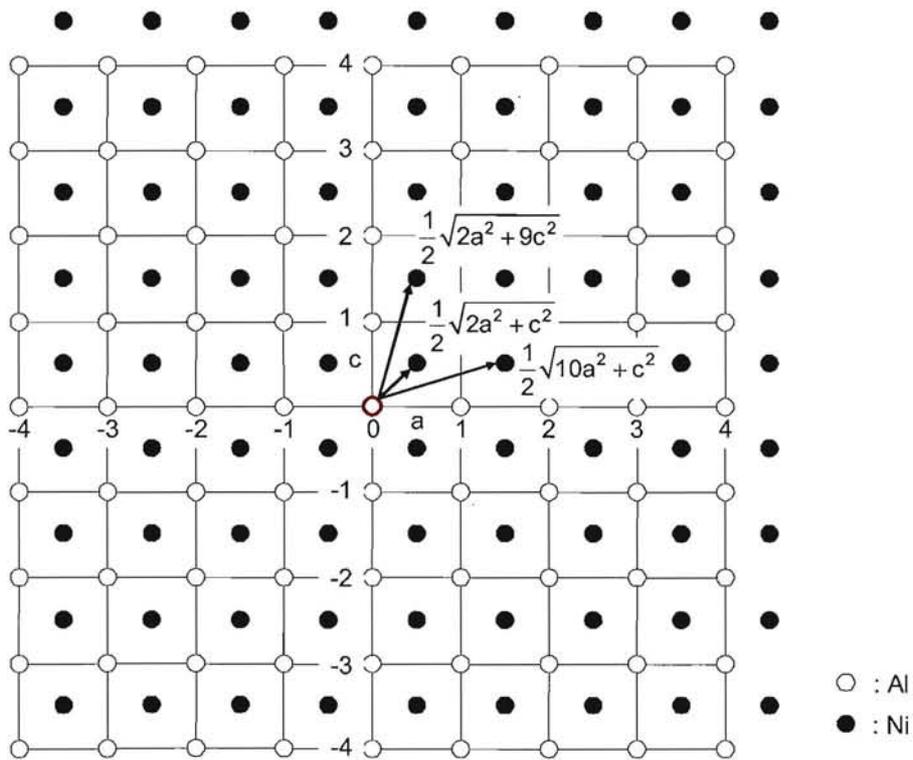


Fig. 5.4 Atomic distance of atomic pair on the different lattice

5.3. マルテンサイト変態の発現要因に関する考察

式(5.14)から Ni50-Al50 から Ni55-Al45, Ni62.5-Al37.5, Ni75-Al25 と合金組成を変化させ純 Ni に至るまで各合金における原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーを求める. 格子定数 a , c の比率を変化させ, 立方晶から正方晶の間のポテンシャルエネルギー状態を調査する. 図 5.5 に Ni50-Al50 の高温 1000K と低温 300K におけるポテンシャルエネルギー状態を示す. 格子定数 a を横軸, c を縦軸としたときの等ポテンシャルエネルギー線図であり, 色が濃いほどポテンシャルエネルギーが低いことを表している. 高温 1000K と低温 300K の線図で最も高いエネルギーを示す E_{1000} , E_{300} は, ポテンシャルエネルギーの最小値 E_{\min} に各温度 T における運動エネルギー $3kT/2$ を加えたエネルギーを示し, 結晶格子が持つ運動エネルギー分の格子振動の範囲を示している. いずれの温度でもエネルギーが最小となる格子定数は $a=c=2.79 \times 10^{-10} \text{m}$ であり, 立方晶が安定であるが, 格子振動により $a \neq c$ ともなり得ることがわかる.

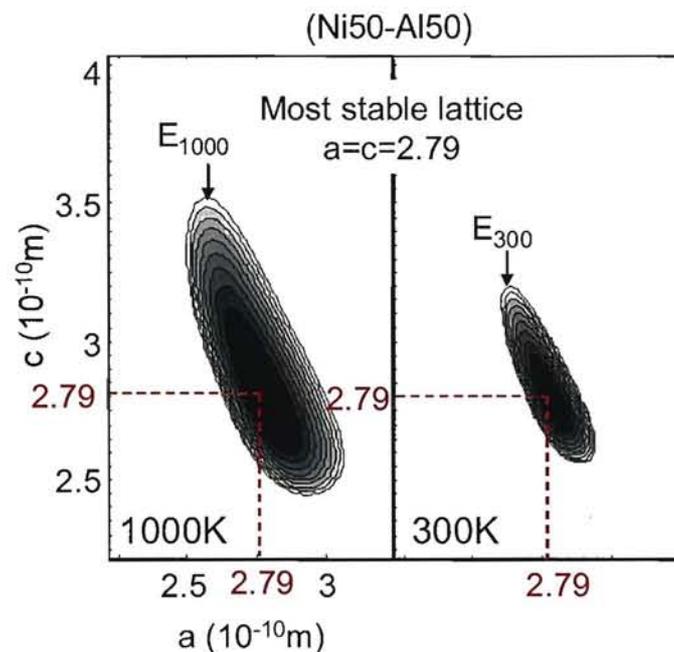


Fig. 5.5 Range of lattice vibration in Ni50-Al50 at 1000K and 300K

図 5.6 に Ni50-Al50 から Ni55-Al45, Ni62.5-Al37.5, Ni75-Al25 と合金組成を変化させ純 Ni に至るまで, それぞれ 1000K と 300K における格子振動の範囲とエネルギーが最小のときの格子定数 a , c を示す. 各合金組成の 300K における格子振動の範囲を比較すると, Ni50-Al50 から過剰 Ni 原子の割合が増加するにつれて, 格子振動の範囲は立方晶から正方晶にかけて広がっているが, Ni62.5-Al37.5 よりさらに過剰 Ni 原子の割合が増加すると, その範囲は正方晶側へ移行していき, 純 Ni では, 正方晶の範囲になる. 1000K では全ての合金組成において, 立方晶から正方晶にかけて広がっている.

Ni62.5-Al37.5 より過剰 Ni 原子が少ない Ni50-Al50 と Ni55-Al45 では, 最も安定する格子定数が $a=c$ の立方晶を示し, 1000K と 300K における格子形状は立方晶となる. Ni62.5-Al37.5 より過剰 Ni 原子が多い Ni75-Al25 と純 Ni では, 最も安定する格子定数が $a < c$ の正方晶を示し, 1000K と 300K における格子形状は正方晶となる. マルテンサイト変態が生じる Ni62.5-Al37.5 では, 最も安定する格子定数は $a=c$ の立方晶を示す. しかし, 1000K における格子形状は立方晶だが, 300K における格子形状は変態によって正方晶となることが知られている.

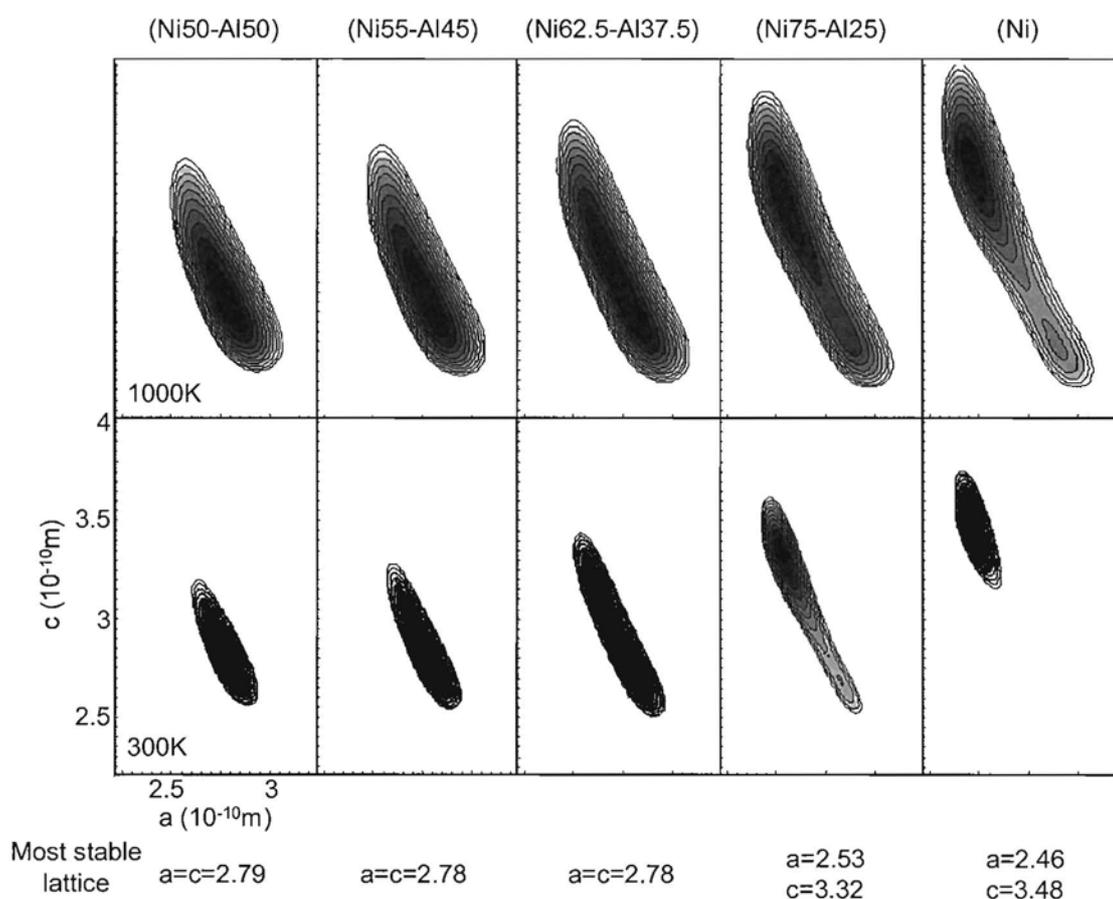


Fig. 5.6 Range of lattice vibration in various Ni-Al alloys at 1000K and 300K

Ni-Al 合金中の過剰 Ni 原子は Al 格子上的原子と置換されるため、過剰 Ni 原子の最隣接原子は常に Ni 原子である。原子の局所的なポテンシャルエネルギー状態には、最隣接原子が大きな影響を及ぼすことから、過剰 Ni 原子の 1 個のポテンシャルエネルギーは、純 Ni における原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーと同じであると仮定する。図 5.7 では、図 5.6 に示した Ni_{62.5}-Al_{37.5} と純 Ni について、それぞれ 1000K と 300K における格子振動の範囲とエネルギーが最小のときの格子定数 a , c を示す。純 Ni の格子振動の範囲を過剰 Ni 原子の格子振動の範囲と仮定し、点線によって Ni_{62.5}-Al_{37.5} の格子振動の範囲に重ね比較を行う。高温 1000K では、Ni_{62.5}-Al_{37.5} の格子振動の範囲と過剰 Ni 原子の格子振動の範囲が共に立方晶から正方晶の間で広がっていることから、Ni_{62.5}-Al_{37.5} の格子形状は Ni_{62.5}-Al_{37.5} のポテンシャルが最も低くなる立方晶となると考えられる。これに対し、低温 300K では、Ni_{62.5}-Al_{37.5} の格子振動の範囲は立方晶から正方晶の間で広がっているが、過剰 Ni 原子の格子振動の範囲は正方晶を示し、Ni_{62.5}-Al_{37.5} の格子振動の範囲と過剰 Ni 原子の格子振動の範囲で共存部分が存在する。このような共存部分は、マルテンサイト変態が起こらない Ni₅₀-Al₅₀, Ni₅₅-Al₄₅ には存在しないことから、この共存部分が立方晶から正方晶への変態を引き起こしていると考えられる。

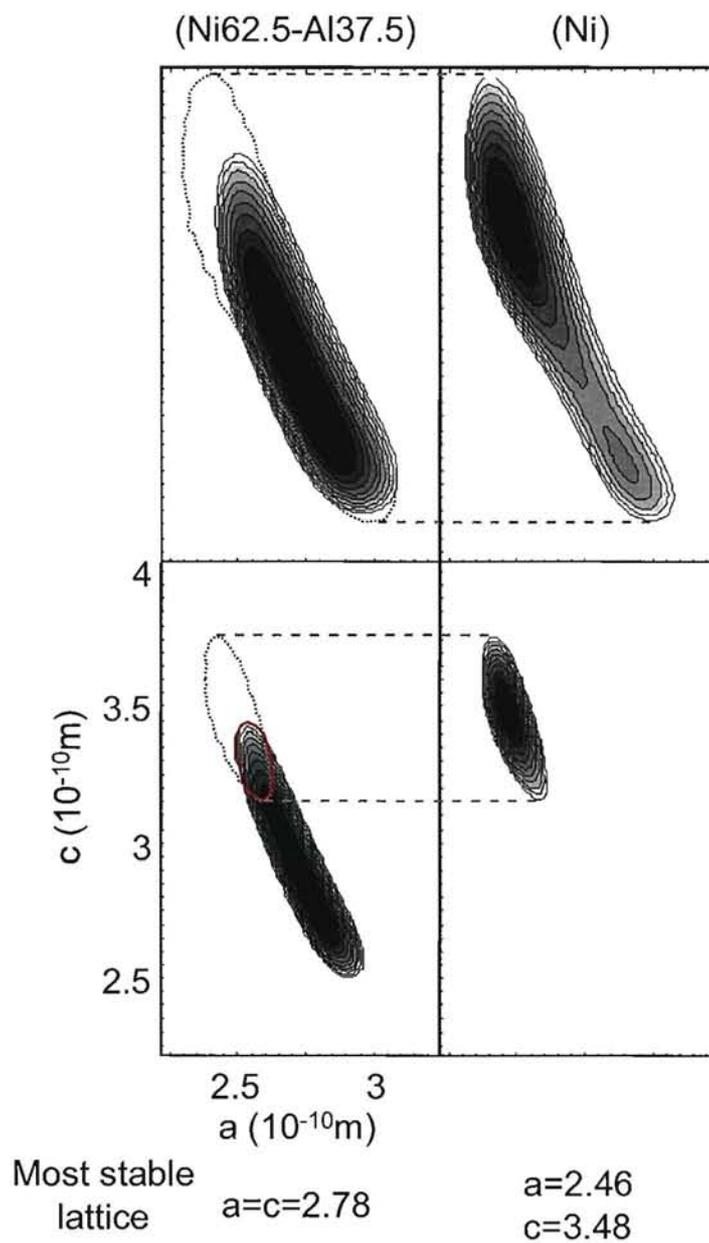


Fig. 5.7 Range of lattice vibration in Ni62.5-Al37.5 and pure Ni at 1000K and 300K

5.4. 結言

NiAl 合金中の過剰 Ni 原子が、ある範囲の割合で含まれる合金組成のときに生じるマルテンサイト変態の発現要因を考察した。合金組成の異なる Ni50-Al50, Ni55-Al45, Ni62.5-Al37.5, Ni75-Al25, 純 Ni の高温 1000K と低温 300K における格子振動の範囲を比較した結果、高温 1000K における格子振動の範囲には、大きな変化は見られないが、低温 300K における格子振動の範囲において、Ni50-Al50 から過剰 Ni 原子の割合が増加するにつれて、立方晶から正方晶の間で格子振動の範囲が広がっていくが、Ni62.5-Al37.5 よりさらに過剰 Ni 原子の割合が増加すると、格子振動の範囲が正方晶へ移行していき、純 Ni では、格子振動の範囲が完全に正方晶を示す。Ni62.5-Al37.5 より過剰 Ni 原子の割合が少ない Ni50-Al50, Ni55-Al45 と過剰 Ni 原子の割合が多い Ni75-Al25, 純 Ni の格子形状は、それぞれ立方晶と正方晶となり、共にポテンシャルが低く最も安定する格子形状となる。しかし、マルテンサイト変態が生じる Ni62.5-Al37.5 では、高温 1000K では立方晶となるが、低温 300K では、変態によって正方晶となることが知られており、ポテンシャルが低く最も安定する格子形状と異なることがわかった。

過剰 Ni 原子 1 個のポテンシャルエネルギーが純 Ni の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーと同じであると仮定し、マルテンサイト変態が生じる Ni62.5-Al37.5 のポテンシャルエネルギーと過剰 Ni 原子のポテンシャルエネルギーを比較した結果、低温 300K で、Ni62.5-Al37.5 の格子振動の範囲と過剰 Ni 原子の格子振動の範囲で、正方晶となる範囲で共存部分が存在することがわかり、このような共存部分は、他の合金組成では見られないことから、立方晶から正方晶への変態を引き起こす要因であると考えられる。

第6章 バリエント選択に及ぼす原子配置の影響

6.1. 緒言

形状記憶合金のマルテンサイト変態によって形成されるバリエントは局所的な応力に依存して選択されるため、結晶を構成する局所的な原子配置の影響を大きく受けると考えられる。マルテンサイト変態に及ぼす局所的な原子配置の影響を調査した研究では、点欠陥や粒界などの影響を受け変態温度・応力が変化することが報告されている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。しかし、これまでの研究では、局所的な原子配置とマルテンサイト変態によって生じる結晶構造の変形状との関連性について言及した報告はされていない。局所的な原子配置と結晶構造の変形との関連性を明らかにすることで、形状記憶合金の変形挙動を正確に把握し、精密な制御が期待できる。

そこで本章では、Ni-Al 形状記憶合金において、結晶を構成する局所的な原子配置から、マルテンサイト変態によって形成されるバリエントの選択を決定している要因を特定する。第5章では、Ni-Al 形状記憶合金の温度誘起マルテンサイト変態が、局所的な過剰 Ni 原子のポテンシャルエネルギー状態によって引き起こされていることについて考察した。そこで、Ni-Al 形状記憶合金の温度誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行い、過剰 Ni 原子が含まれることで生じる結晶中の原子の偏りに注目することで、局所的な原子配置と温度誘起マルテンサイト変態によって生成されるバリエントの選択との関連性について考察する。

6.2. シミュレーション

本研究では、材料モデルとして形状記憶効果を示すことが知られている Ni_{62.5}-Al_{37.5} を構築するために、まず初めに Ni₅₀-Al₅₀ bcc 構造を構築する。Ni₅₀-Al₅₀ bcc 構造は、Ni と Al の単純立方副格子から成り、各原子は異種原子がつくる副格子の中央に位置するように規則的に配置されている。Ni_{62.5}-Al_{37.5} に含まれる過剰 Ni 原子の原子配置と温度誘起マルテンサイト変態によって生じる結晶構造の変形との関連を調査するために、過剰 Ni 原子をランダムに配置した Model 1, 過剰 Ni 原子を意図的に配置した Model 1, Model 2 に対し、無応力下で 1000K から 10K まで温度を下げる、温度誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行う。その後、10K

から 1500K まで温度を上げることで、逆変態シミュレーションを行う。このとき、100K から 1500K までの温度増分を 100K とし、温度を変化させた後、4000 ステップの緩和を行う。

6.3. 原子配置に基づく結晶構造の予測

3.4 節で示したように、Ni-Al 形状記憶合金では、マルテンサイト変態によって変態シアー面の変形と積層する変態シアー面のずれが生じる。このような結晶格子の変形に伴い格子定数は、変態前の a' から変態後の a へ収縮変形、もしくは a' から c へ伸張変形が生じる。図 6.1 に本研究で用いている LJ ポテンシャルと原子間距離との関係を示す。図上に変態前の格子定数 a' と変態後の格子定数 a , c を点線で示す。原子ペア AlAl では、変態による格子定数に収縮変形 $a' \rightarrow a$ が生じると、ポテンシャルが上昇し不安定になるが、伸張変形 $a' \rightarrow c$ が生じた場合には、ポテンシャルはほぼ変化しない。したがって、原子ペア AlAl は、変態によって伸張変形 $a' \rightarrow c$ を生じる方が安定することがわかる。これに対し、原子ペア NiAl と NiNi では、伸張変形 $a' \rightarrow c$ の場合は、ポテンシャルが上昇し不安定になるが、収縮変形 $a' \rightarrow a$ の場合には、ポテンシャルが低くなり安定することから、原子ペア NiAl と NiNi は、変態によって収縮変形 $a' \rightarrow a$ を生じる方が安定することがわかる。NiAl 形状記憶合金は Al 原子が Ni 原子で置換されて作られるため、結晶を構成する過剰 Ni 原子の原子配置と隣接する原子の種類を調査することで、変態による結晶構造の変化を予測することができると考えられる。

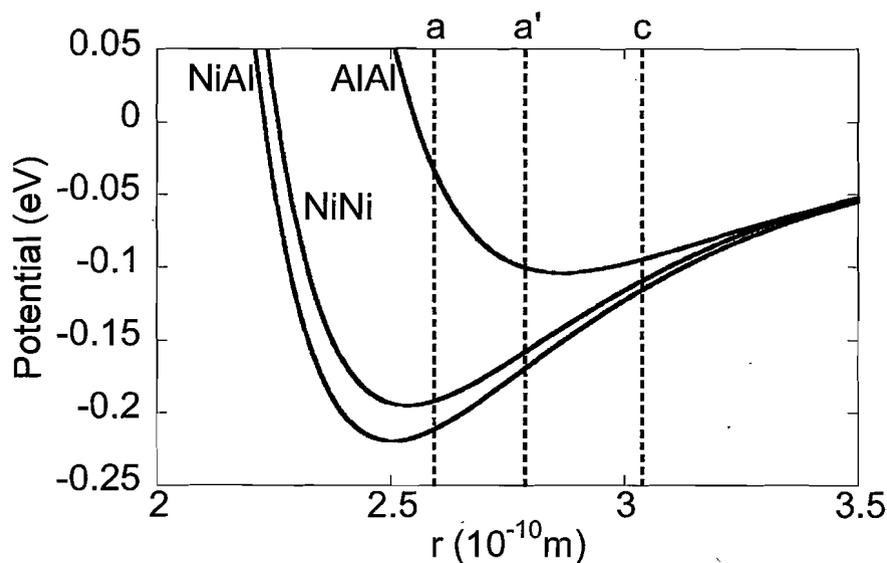


Fig. 6.1 Lennard - Jones potential for NiAl alloy

図 6.2 に示すように、シミュレーションモデル全体にわたって変態シアー面の短軸方向の原子ペア、つまり、単位格子の垂直方向 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ に対し、それぞれ原子ペア AlAl 、 NiAl 、 NiNi の割合を調査することで、変態シアー面の収縮方向の評価を行う。

変態シアー面の変形に加えて、変態による積層する変態シアー面のずれに伴い格子定数の収縮変形 $a' \rightarrow a$ と伸張変形 $a' \rightarrow c$ が生じる。積層する変態シアー面のずれる方向を評価するため、まず、図 6.3 (a)に示すように、積層面の積層順に番号を付ける。本研究では、シミュレーションモデルの $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 方向に対し周期境界条件を適用しているため、左下半分の積層面の番号を決めれば自動的に右半分の積層面の番号が決まる。図 6.3 では、注目する積層面のずれる方向を、常に右上に隣接する積層面を基準面とし、ずれる方向を評価する。例えば積層面 8 のずれる方向を評価する場合、積層面 1 を基準面とする。図 6.3 (c)に示すように、基準面上の原子に対し積層面のずれることが可能な 2 方向、この場合 $+[\bar{1}\bar{1}0]$ 側と $-[\bar{1}\bar{1}0]$ 側に位置する 2 原子との原子ペアを考える。シミュレーションモデル中の全ての積層面に対し、積層面のずれることが可能な 2 方向で分類し、それぞれ原子ペア AlAl 、 AlNi 、 NiNi の割合を調査することで、積層面のずれる方向の評価を行う。

図 6.3 (d)に示すように、変態によって積層面がずれた方向の原子ペアの原子間距離に伸張変形 $a' \rightarrow c$ が生じる。例えば、 $+[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向にずれた場合、 $+[\bar{1}\bar{1}0]$ 側の原子間距離に伸張変形 $a' \rightarrow c$ が生じ、 $-[\bar{1}\bar{1}0]$ 側の原子間距離に収縮変形 $a' \rightarrow a$ が生じる。したがって、図 6.1 に示すように収縮変形によって不安定になる原子ペア AlAl の割合が多い方向へ伸張変形が現れ、その方向へ積層面がずれると考えられる。

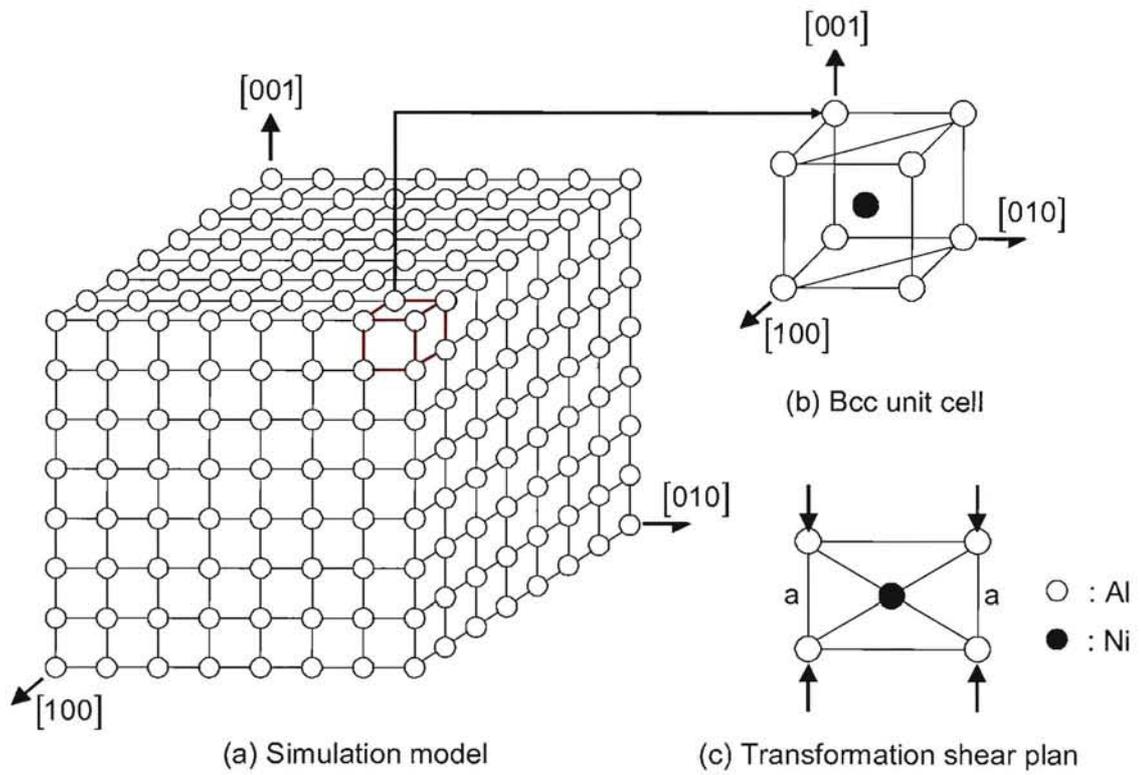


Fig. 6.2 Estimation of contraction direction of the transformation shear plane

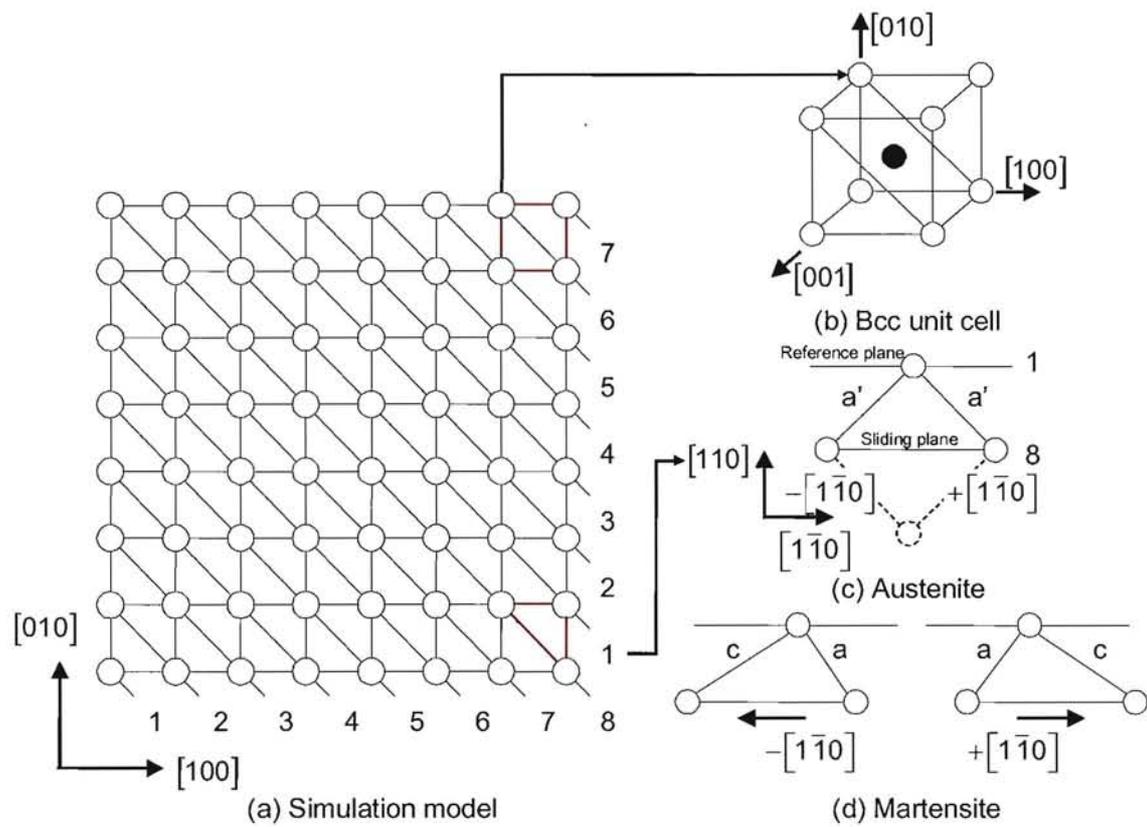


Fig. 6.3 Estimation of sliding direction relative to the reference plane

6.4. 過剰 Ni 原子をランダムに配置したモデル

過剰 Ni 原子をランダムに配置した Model 1 に対し、温度誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行った結果として、図 6.4 に温度変化に伴うシミュレーションセルの形状を表す \mathbf{h} の垂直成分 [100], [010], [001] の変化を示す。本研究で用いている NiAl 形状記憶合金のシミュレーションモデルは、高温で安定する bcc 立方格子の方向 [100], [010], [001] とモデルの方向 [100], [010], [001] が一致するように立方体モデルを構築しているため、変態前の高温状態では、セル形状の垂直成分 [100], [010], [001] が同じ値を示す。冷却によって温度が 500K 以下になると、マルテンサイト変態によって [001] 方向への伸張変形と、[010] 方向への収縮変形が現れる。その後、加熱によって温度が 500K 以上になると、逆マルテンサイト変態によって元の形状に戻る。

このような温度誘起マルテンサイト変態によって巨視的な変形挙動が生じている間における微視的なバリエーションの生成過程を図 6.5 に示す。マルテンサイト変態が生じる 500K 以下で $m[001]$ と $m(\bar{1}01)$ が増加している。 $m[001]$ が形成されると、[001] 方向への伸張変形と [100], [010] 方向への収縮変形が生じ、 $m(\bar{1}01)$ が形成されると、[010] 方向への収縮変形が生じる。この 2 種類のバリエーションがモデルに生じる巨視的な [001] 方向への伸張変形と [010] 方向への収縮変形に寄与していることがわかる。変態後の結晶構造が $m[001]$ と $m(\bar{1}01)$ で構成されていることから、積層面は $(\bar{1}01)$ 面、変態シアー面の収縮方向は [010] 方向、積層面のずれることが可能な方向は $\pm[101]$ 方向であることがわかる。

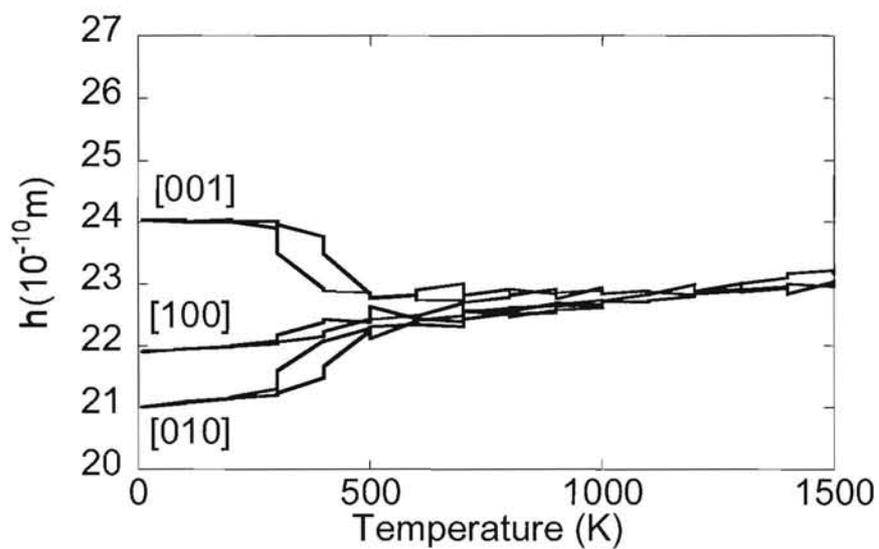


Fig. 6.4 Deformation of the simulation cell during thermally induced martensitic transformation

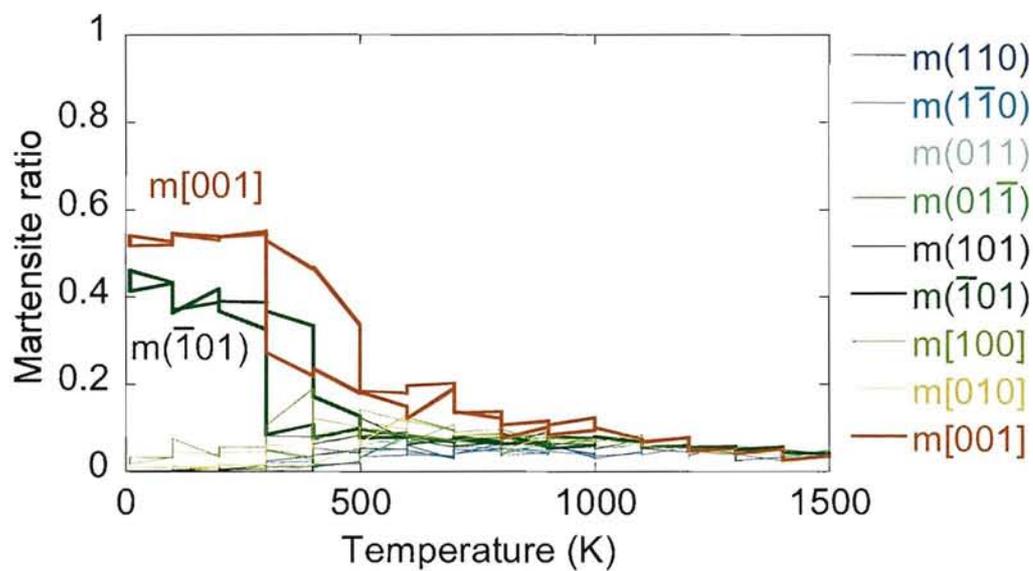


Fig. 6.5 Evolution of martensite variants during thermally induced martensitic transformation

過剰 Ni 原子をランダムに配置したモデルについて、原子配置をもとに変態シア一面の収縮変形が現れる方向を評価する。変態シア一面の収縮変形が現れ得る方向 [100], [010], [001] に対し、モデルの Al 格子上的にある原子のペアを数え上げた結果を、原子ペア AlAl, AlNi, NiNi の割合として表 6.1 に示す。各方向の Al 格子上的には $8^3=512$ 個の原子ペアが存在し、Ni50-Al50 であればそのすべてが AlAl ペアとなるが、Ni62.5-Al37.5 では Al 格子上的の 128 個の原子が Ni に置換されているため、AlNi, NiNi のペアも存在する。

表 6.1 からは、温度誘起マルテンサイト変態によって変態シア一面の収縮変形が現れた [010] 方向の原子ペア AlAl の割合が最も少ないことがわかる。図 6.1 に示したように原子ペア AlAl に収縮変形 $a' \rightarrow a$ が生じると、ポテンシャルが上昇し不安定になるため、原子ペア AlAl の割合が少ない方向へ収縮変形が現れたと考えられる。

図 6.6 に、変態後の 10K におけるシミュレーションモデルのスナップショットを示す。点線で示す積層面 ($\bar{1}01$) のずれた方向が観察できるように、(010) 面の原子配置を示している。また、過剰 Ni 原子の原子配置に注目するため、Al 格子上的の原子のみを表示している。さらに、注目原子を中心原子として分類したバリエーションを異なる色で表示している。各積層面には識別のための番号と、ずれた方向を記している。

このモデルの原子配置から積層面に生じるずれの方向を評価する。すべての積層面に対して、積層面のずれが生じる $+ [101]$, $- [101]$ 方向の原子ペアを数え上げた結果を、原子ペア AlAl, AlNi, NiNi の割合として表 6.2 に示す。この結果と図 6.6 の変態後のシミュレーションモデルに生じた積層面のずれの方向を比較すると、原子ペア AlAl の割合が多い方向に積層面のずれが生じる傾向があることがわかる。

Table 6.1 Ratio of atomic pair aligned with the contraction direction

Contraction direction	Al-Al (%)	Al-Ni (%)	Ni-Ni (%)
[100]	56.836	36.328	6.836
[010]	55.273	39.453	5.273
[001]	57.227	35.547	7.227

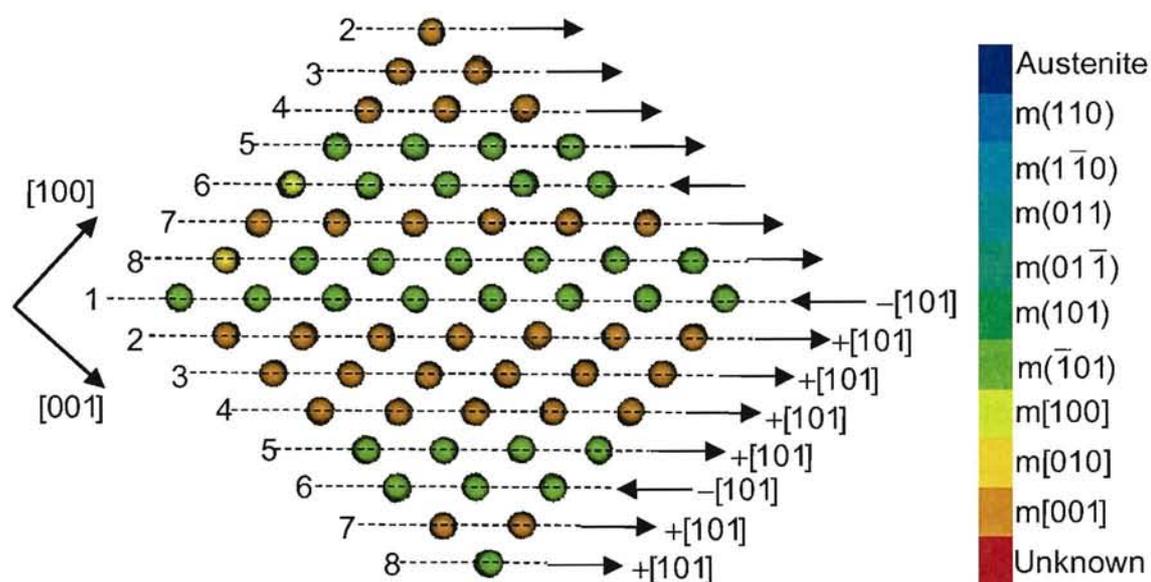


Fig. 6.6 Distribution of martensite variants and sliding directions at 10K

Table 6.2 Ratio of atomic pair aligned with the shear direction

Plane No.	Al-Al (%)		Al-Ni (%)		Ni-Ni (%)	
	+ $[101]$	- $[101]$	+ $[101]$	- $[101]$	+ $[101]$	- $[101]$
1	60.938	64.063	35.938	29.688	3.125	6.250
2	64.063	59.375	26.563	35.938	9.375	4.688
3	48.438	42.188	42.188	54.688	9.375	3.125
4	48.438	46.875	42.188	45.313	9.375	7.813
5	54.688	56.250	37.500	34.375	7.813	9.375
6	54.688	59.375	40.625	31.250	4.688	9.375
7	64.063	62.500	28.125	31.250	7.813	6.250
8	62.500	64.063	31.250	28.125	6.250	7.813

表 6.2 の中から、原子ペア AIAI の結果のみを抽出したものを、+[101] 方向と -[101] 方向の差とともに表 6.3 に示す。収縮変形 $a' \rightarrow a$ となるより伸張変形 $a' \rightarrow c$ となった方が安定する原子ペア AIAI の割合が多い方向に積層面のずれが生じると考えられるが、この予想に反して、積層面 5 と 8 は、原子ペア AIAI の割合が少ない方向に積層面のずれが生じている。他の積層面と比べて積層面 5, 8 においては、原子ペア AIAI の割合の+[101] と -[101] の差が小さい傾向にあることがわかる。

図 6.7 に予想通りに全ての積層面が、原子ペア AIAI の割合が多い方向にずれた場合に形成されるバリエーションを示す。実線は積層面を示し、点線はバリエーションの形状を示す。この図を見ると 2 種類の非双晶バリエーション $m[001]$ と $m[100]$ が形成されることがわかる。仮にこの 2 種類の非双晶バリエーションのみでシミュレーションセルが占められた場合の模式図を図 6.8 に示す。Parrinello-Rahaman 法では平行六面体のシミュレーションセルを用いるが、図の原子配置では平行六面体との差が大きく、周期境界条件下では原子の過度な疎密分布が生じることになり、周期境界条件による拘束を受けると考えられる。

よって、原子ペア AIAI の割合の+[101] と -[101] の差が小さく、非双晶バリエーション $m[100]$ の形成に関与している積層面 5, 8 は、周期境界条件からの拘束を緩和するために原子ペア AIAI の割合が少ない方向へずれたと考えられる。

Table 6.3 Ratio of atomic pair AIAI aligned with the shear direction

Plane No.	AI-AI (%)		
	+[101]	-[101]	Difference
1	60.938	64.063	3.125
2	64.063	59.375	4.688
3	48.438	42.188	6.250
4	48.438	46.875	1.563
5	54.688	56.250	1.563
6	54.688	59.375	4.688
7	64.063	62.500	1.563
8	62.500	64.063	1.563

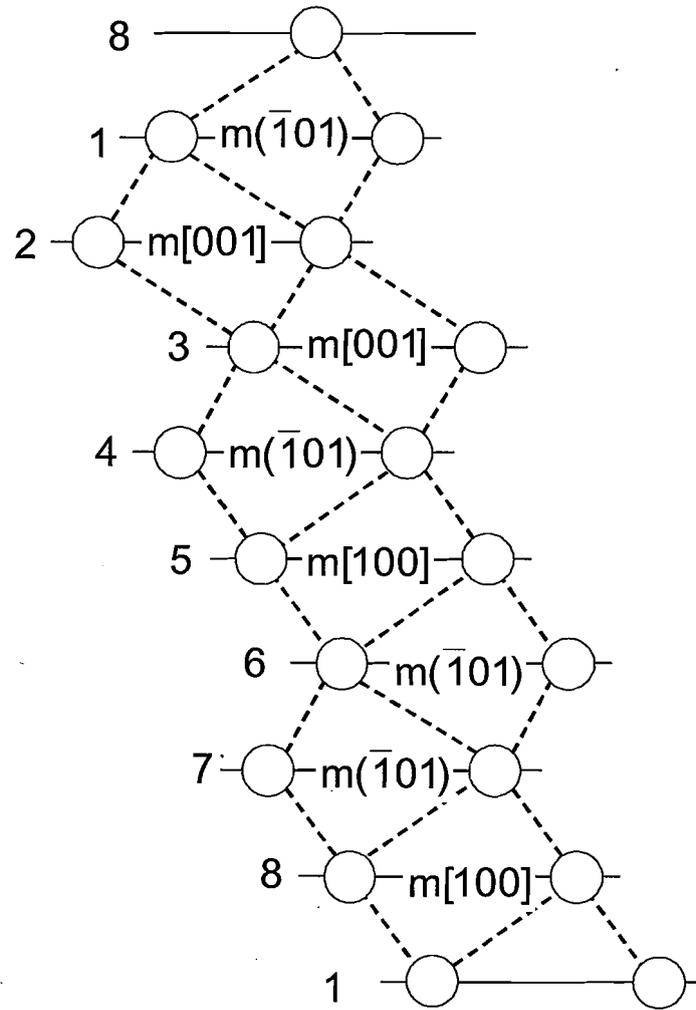


Fig. 6.7 Predicted arrangement of martensite variants

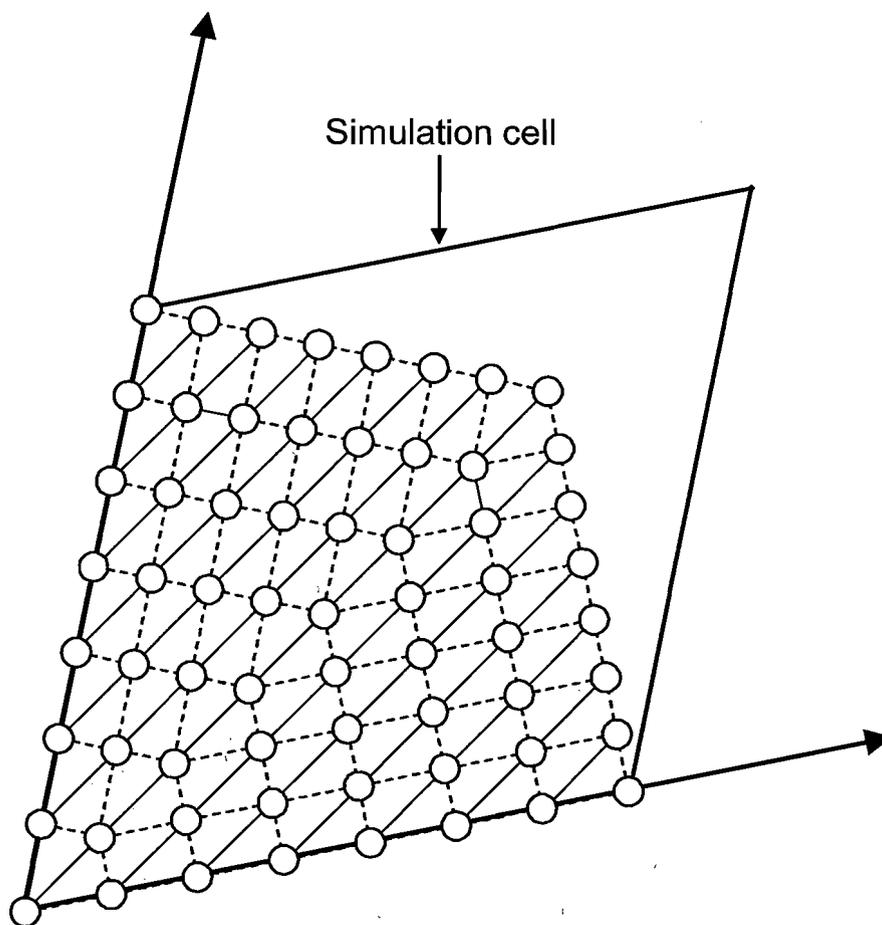


Fig. 6.8 Atomic configuration constructed by two type of detwinned martensite variant

6.5. 過剰 Ni 原子の配置を制御したモデル(その 1)

過剰 Ni 原子を意図的に配置することで、変態によって生じるバリエントを制御を試みる。前節の結果から、表 6.4 に示すように、収縮方向の原子ペア AlAl の割合が [010], [001] 方向に少ない場合、[010], [001] 方向に収縮し、表 6.5 に示すように積層面のすべり方向の原子ペア AlAl の割合が +[110] 方向に多い場合、非双晶バリエントである m[100] のみが生じる。その結果、全体として [100] 方向への伸張変形、[010], [001] 方向への収縮変形が生じることが予想される。

表 6.4, 6.5 のような原子ペアの割合を実現するために、図 6.9 のように過剰 Ni 原子を全く含まない原子面と、過剰 Ni 原子が [100] 方向に連続的に配置された原子面を、[001] 方向に交互に積み重ねて作成したモデルで温度誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行う。

Table 6.4 Ratio of atomic pair aligned with the contraction direction

Contraction direction	Al-Al (%)	Al-Ni (%)	Ni-Ni (%)
[100]	75.0	0.0	25.0
[010]	50.0	50.0	0.0
[001]	50.0	50.0	0.0

Table 6.5 Ratio of atomic pair aligned with the shear direction

Plane No.	Al-Al (%)		Al-Ni (%)		Ni-Ni (%)	
	+[110]	-[110]	+[110]	-[110]	+[110]	-[110]
1	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0
2	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0
3	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0
4	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0
5	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0
6	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0
7	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0
8	75.0	50.0	0.0	50.0	25.0	0.0

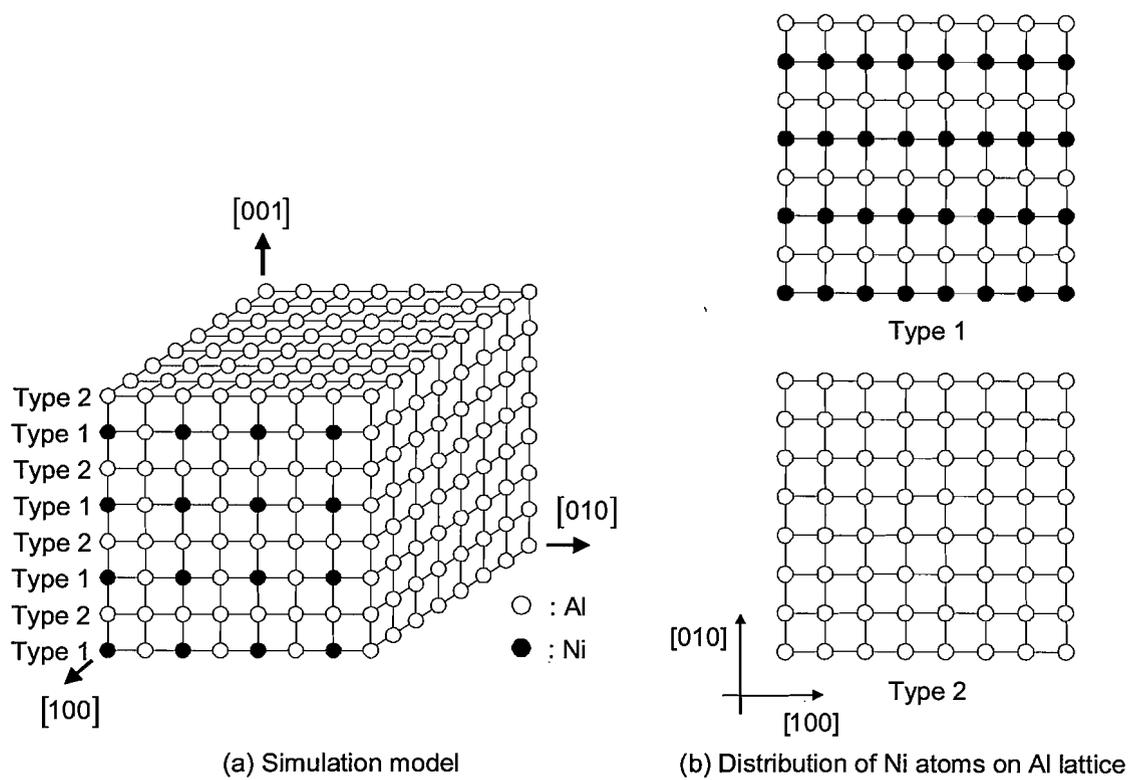


Fig. 6.9 Simulation model for controlled distribution of Ni atoms

図 6.10 に示す温度変化に伴うシミュレーションセルの形状を表すベクトル \mathbf{h} の垂直成分 $[100]$, $[010]$, $[001]$ の変化を見ると, 高温状態で $[100]$ 方向への伸張変形が現れている. 冷却に伴いマルテンサイト変態によって $[100]$ 方向への伸張変形が増加し, $[010]$, $[001]$ 方向への収縮変形が現れている. その後, 加熱による温度上昇に伴い逆マルテンサイト変態によって元の形状に戻る. また, 図 6.11 に示すバリエントの生成過程を見ると, 変態後の結晶構造が非双晶バリエントである $m[100]$ のみで構成されていることがわかる. 高温状態で存在している少量のバリエントは, $m(110)$, $m(1\bar{1}0)$, $m(101)$, $m(\bar{1}01)$, $m[100]$ であり, $[100]$ 方向へ収縮変形が生じるバリエントが含まれていないため, 図 6.10 において高温状態で $[100]$ 方向へ伸張変形が現れている. 図 6.12 に示す変態後の 10K におけるスナップショットでは, 積層面 $(1\bar{1}0)$ が全て $+ [110]$ 方向にずれていることがわかる. これらの結果は, 結晶を構成する過剰 Ni 原子の原子配置から, 変態による結晶構造の変化を予測した結果と一致する. したがって, 過剰 Ni 原子を意図的に配置することによって, 変態シアー面の収縮方向と積層面のずれる方向を決定できることがわかる.

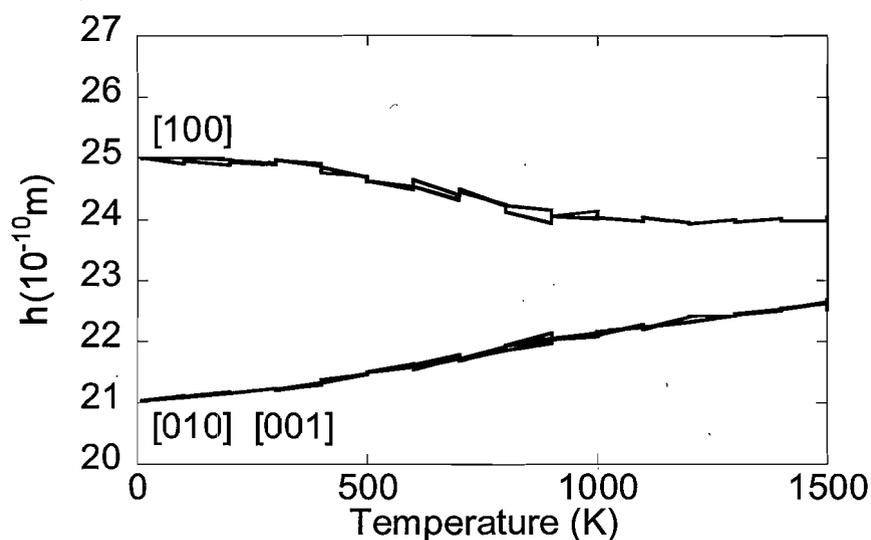


Fig.6.10 Deformation of the simulation cell during thermally induced martensitic transformation

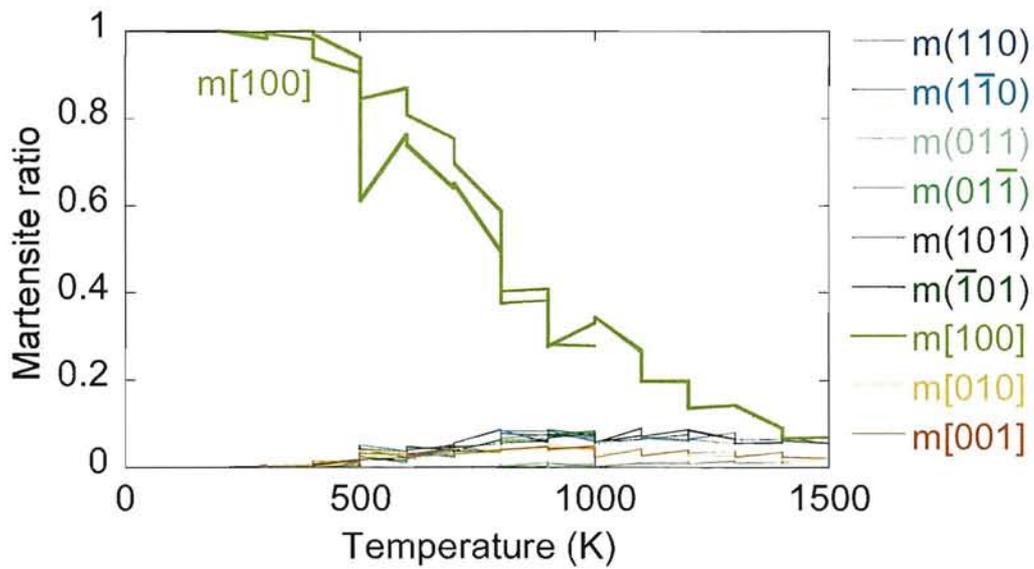


Fig. 6.11 Evolution of martensite variants during thermally induced martensitic transformation

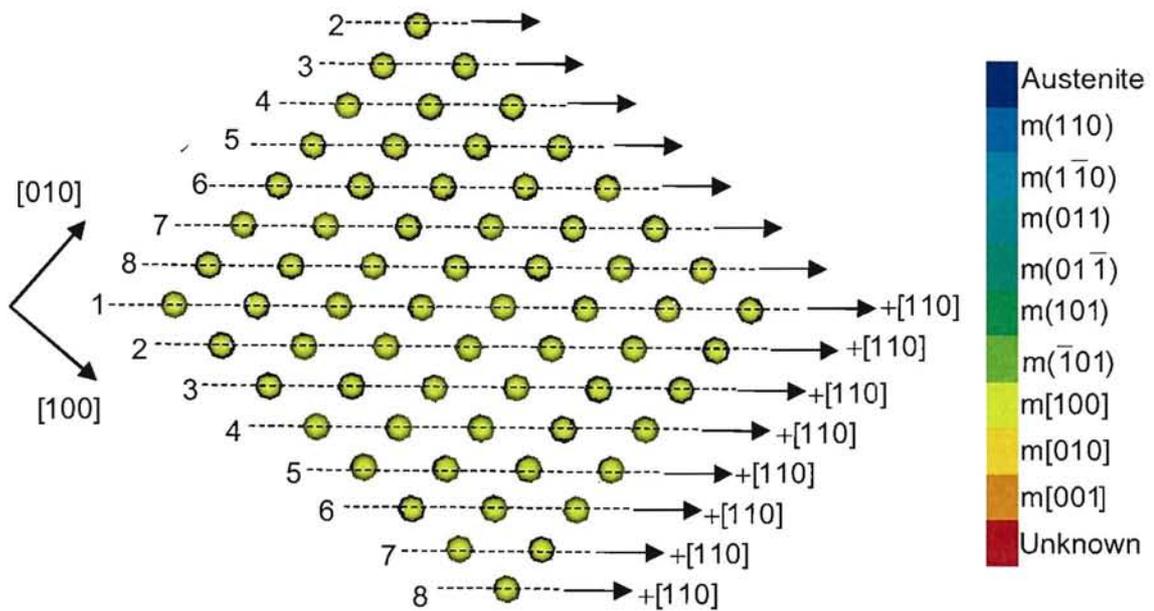


Fig. 6.12 Distribution of martensite variants and sliding directions at 10K

6.6. 過剰 Ni 原子の配置を制御したモデル (その 2)

前述のように, Model 1 を用いたシミュレーションでは, シミュレーションセル内に 2 種類の非双晶バリエントが形成されないため, Model 1 を (001) 面上で 45° 回転させた Model 2 を用いる. このとき, 前節で得られた知見を元に, 図 6.13 に示すように過剰 Ni 原子を意図的に配置した原子面と, 過剰 Ni 原子を含まず Al 原子のみの原子面の 2 種類の原子面を [001] 方向へ交互に積み上げるように原子を配置すると, モデルの上半分では積層面が $+[1\bar{1}0]$ 方向にずれることで, 非双晶バリエント $m[010]$ が形成され, 下半分では, 積層面が $-[1\bar{1}0]$ 方向にずれることで非双晶バリエント $m[100]$ が形成されることが期待できる.

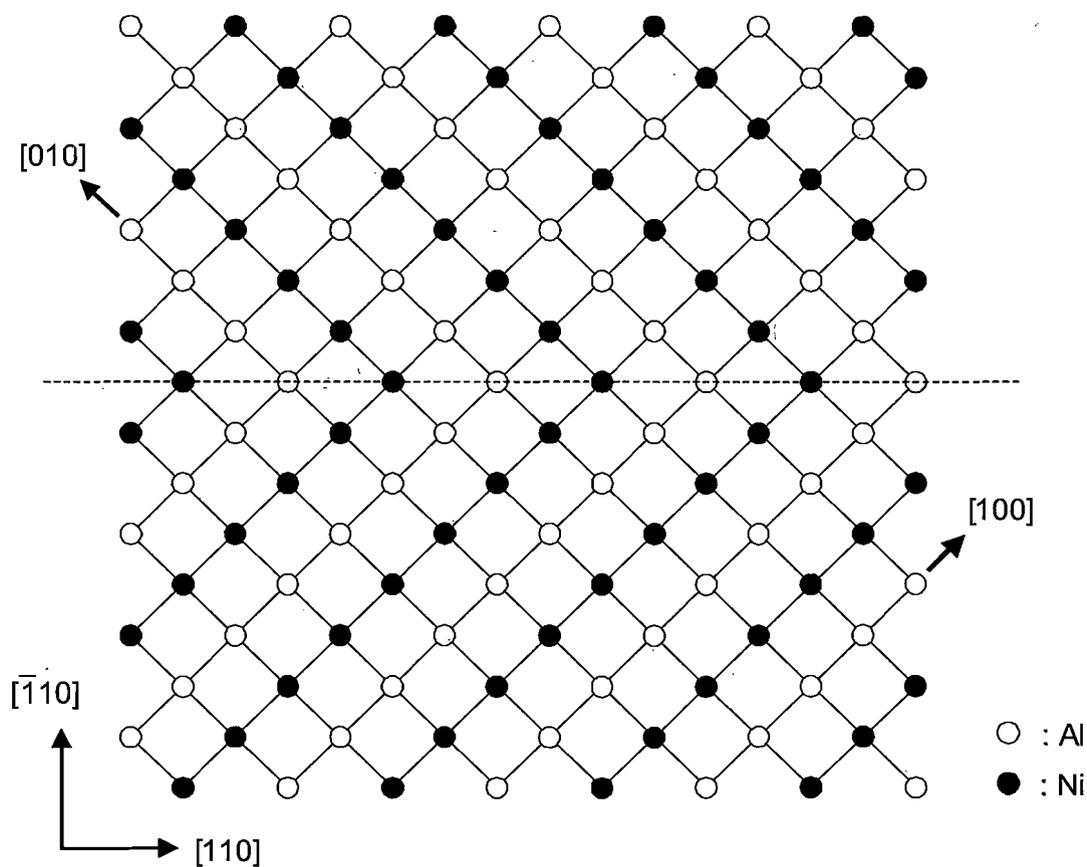


Fig. 6.13 Simulation model for controlled distribution of Ni atoms

図 6.14 に変態後の 10K におけるスナップショットを示す。モデルの上半分の積層面 (110) は $+[1\bar{1}0]$ 方向にずれ、非双晶バリエント $m[010]$ が形成されている。モデルの下半分の積層面 (110) は $-[1\bar{1}0]$ 方向にずれ、非双晶バリエント $m[100]$ が形成されている。Model 2 は $\pm[1\bar{1}0]$ 方向に周期境界条件を適用しているため、 $\pm[1\bar{1}0]$ 方向に生じるせん断変形が分り難いが、赤い点線で示したシミュレーションセルの表面に配置した原子列を見ると、モデルの上半分は $+[1\bar{1}0]$ 方向、下半分は $-[1\bar{1}0]$ 方向のせん断変形が生じていることがわかる。これらの結果から、過剰 Ni 原子を Al 格子に意図的に配置することでバリエントの種類と形成される場所をコントロールし、変態による形状変化を制御できることを示した。

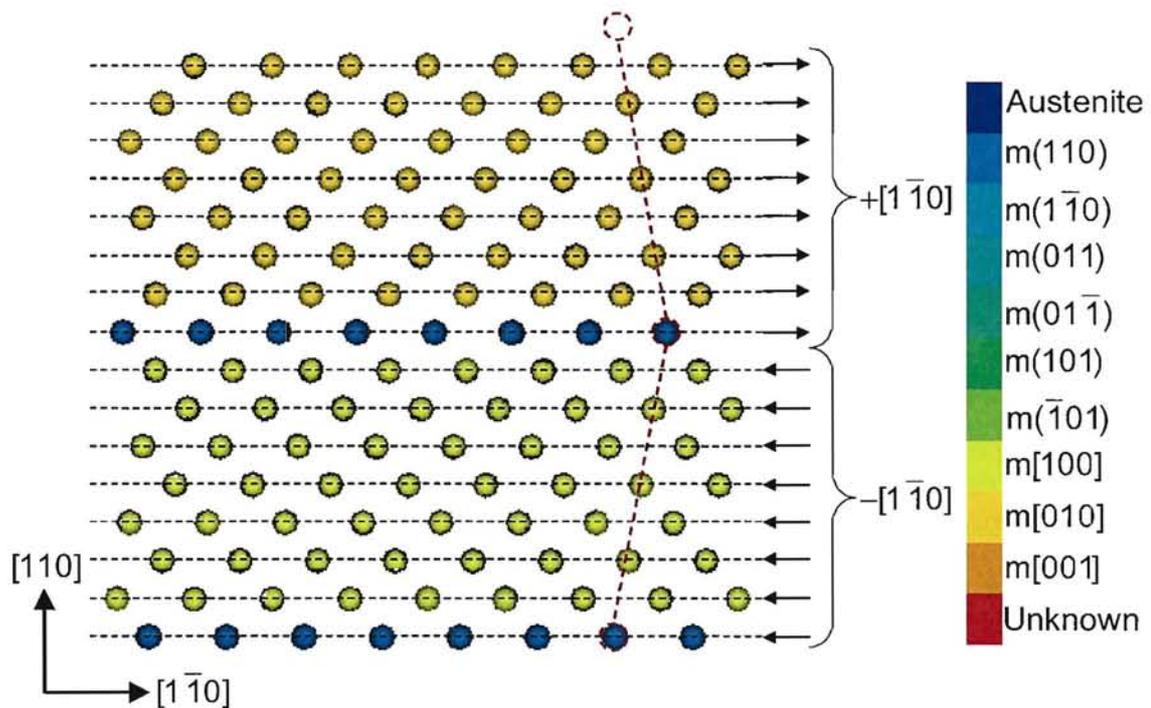


Fig. 6.14 Distribution of martensite variants and sliding directions at 10K

6.7. 過剰 Ni 原子の配置を制御したモデル(その 3)

図 6.15(b)に示すように過剰 Ni 原子を配置した 4 種類の原子面を [001] 方向へ順番に積み上げることで Model 1 を構築する。このとき、変態シア一面の収縮変形が現れ得る方向 [100], [010], [001] に対するそれぞれ原子ペア AlAl, AlNi, NiNi の割合は表 6.6 の値を示し、積層面 (1 $\bar{1}$ 0) のずれる方向 \pm [110] に対する原子ペア AlAl の割合は表 6.7 の値を示す。どちらの表においても、原子ペア AlAl の割合に方向による違いが無いことがわかる。したがって、この原子配置からでは、変態による結晶構造の変化を予測することができない。このような場合に生じる形状変化とバリエーション生成過程を調査するために、温度誘起マルテンサイト変態・逆変態シミュレーションを行う。

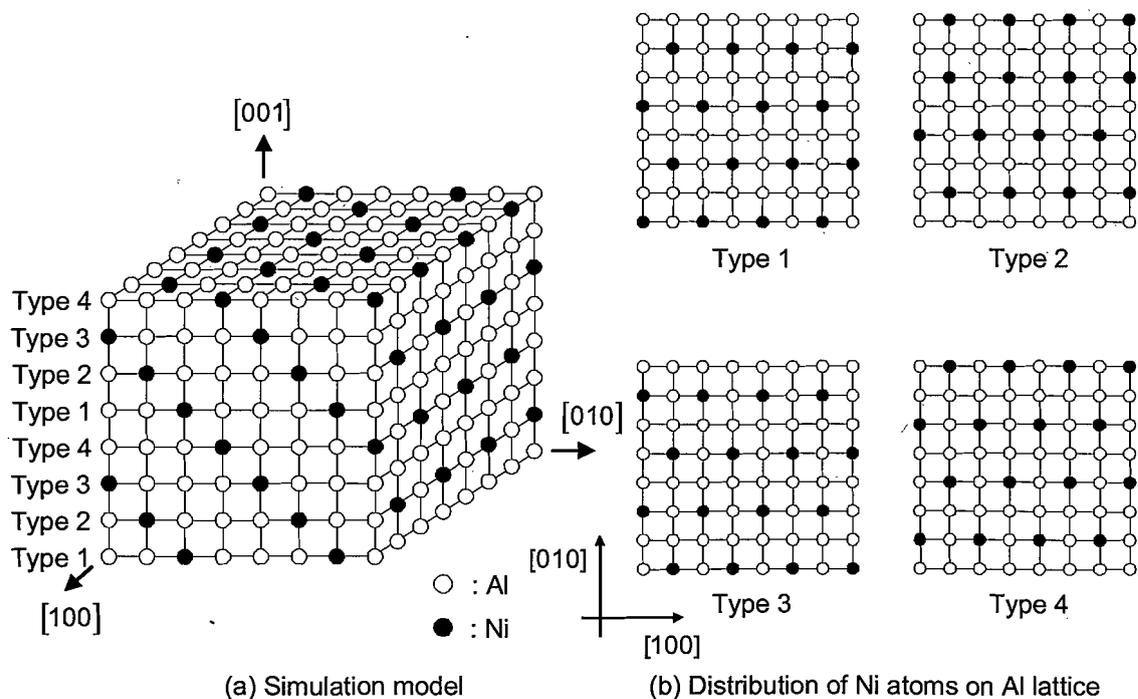


Fig. 6.15 Simulation model for controlled distribution of Ni atoms

Table 6.6 Ratio of atomic pair aligned with the contraction direction

Contraction direction	Al-Al (%)	Al-Ni (%)	Ni-Ni (%)
[100]	50.0	50.0	0.0
[010]	50.0	50.0	0.0
[001]	50.0	50.0	0.0

Table 6.7 Ratio of atomic pair aligned with the shear direction

Plane No.	Al-Al (%)		Al-Ni (%)		Ni-Ni (%)	
	+ [110]	- [110]	+ [110]	- [110]	+ [110]	- [110]
1	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0
2	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0
3	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0
4	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0
5	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0
6	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0
7	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0
8	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0	0.0

温度変化に伴うシミュレーションセルの形状変化を示す。冷却に伴いマルテンサイト変態によって[100]方向への伸張変形が増加し、[010]、[001]方向への収縮変形が現れている。その後、加熱による温度上昇に伴い逆マルテンサイト変態によって元の形状に戻る。また、図 6.17 に示したバリエントの生成過程を見ると、マルテンサイト変態後の結晶構造が非双晶バリエントである $m[100]$ のみで構成されている。

図 6.16 を見ると高温状態でのセル形状が等方的ではなく[100]方向へ伸張変形していることがわかる。高温状態で存在している少量のバリエントは、 $m(110)$ 、 $m(1\bar{1}0)$ 、 $m(101)$ 、 $m(\bar{1}01)$ 、 $m[100]$ であり、 $m(110)$ と $m(1\bar{1}0)$ は、[001]方向へ収縮し[100]、[010]方向へ伸張する。 $m(101)$ と $m(\bar{1}01)$ は、[010]方向へ収縮し[001]、[100]方向へ伸張する。 $m[100]$ は、[010]、[001]方向へ収縮し[100]方向へ伸張する。このように[100]方向へ収縮変形が生じるバリエントが含まれず、[100]方向へ伸張変形が生じるバリエントが含まれているため、高温状態で[100]方向へ伸張変形が現れている。

表 6.6 と表 6.7 からは変態シア一面の収縮方向と積層面のずれる方向を特定することができないが、図 6.15 に示す原子配置には[100]方向にだけ、原子ペア AlAl のみで構成された原子列が

あることがわかる。図 6.1 に示すように原子ペア AIAI は、変態によって伸張変形を生じるほうが安定するため、原子ペア AIAI のみで構成された原子列の存在が、シミュレーションセルに [100] 方向の伸張変形を生じさせた原因だと考えられる。したがって、結晶を構成する原子ペア AIAI の収縮方向のペア割合や積層面のすべり方向のペア割合だけでなく、原子ペア AIAI の局所的に集中して配置されることが、変態後の結晶構造の形状に大きく影響していると考えられる。

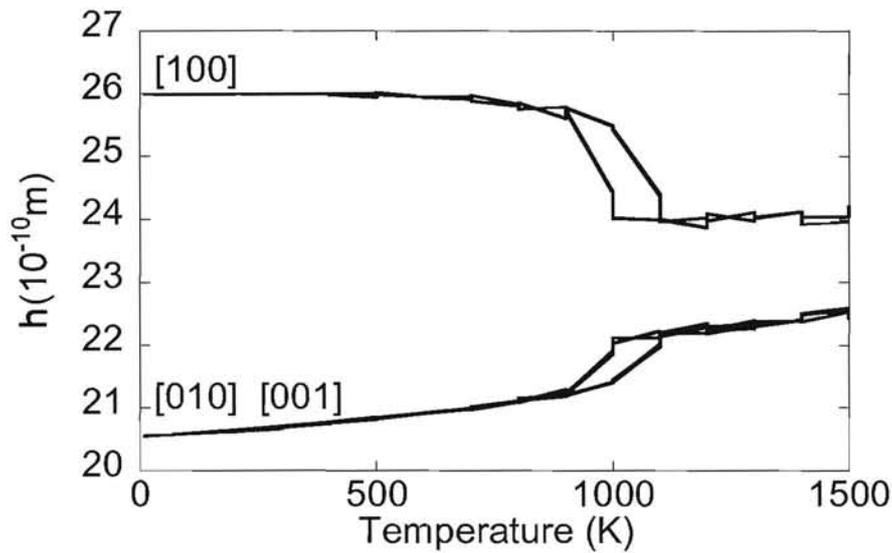


Fig.6.16 Relationship between normal component of simulation cell and temperature

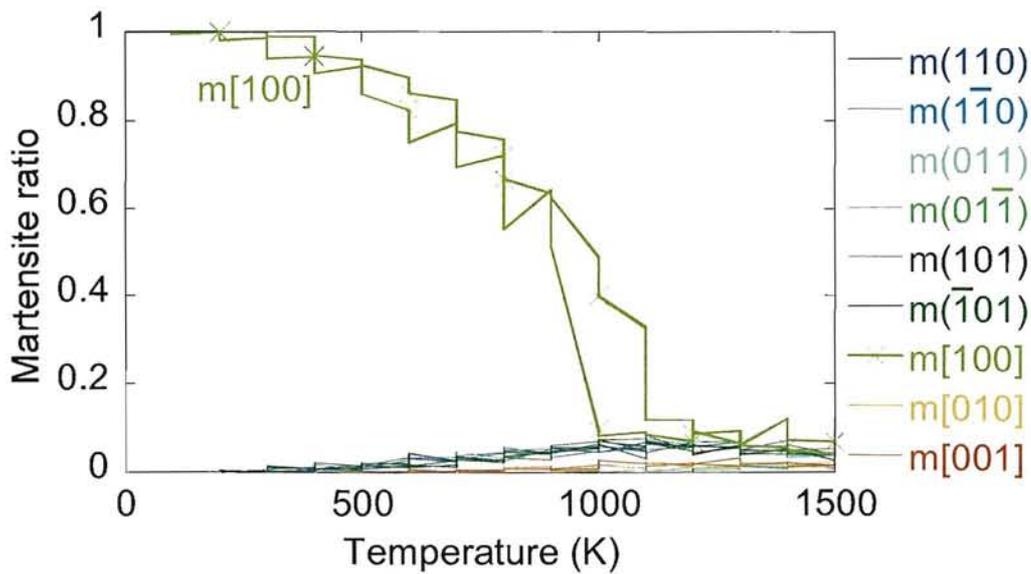


Fig. 6.17 Relationship between evolution of martensite variants and temperature

6.8. 結言

Ni-Al 形状記憶合金を考察対象として、無応力下で生じる温度誘起マルテンサイト変態・逆変態の分子動力学シミュレーションを行った結果、得られた結論を以下に示す。

(1) NiAl 形状記憶合金のマルテンサイト変態に伴う結晶格子の変形には、伸張変形と収縮変形の2種類の変形が生じる。原子ペア AlAl の原子間距離が格子定数として収縮するより伸張する方が低いポテンシャルエネルギーとなり安定する。よって、結晶内の原子ペア AlAl の割合を調査することで変態による結晶構造の変化を予測することができる。

(2) 過剰 Ni 原子をランダムに配置したモデルの原子配置において、原子ペア AlAl の割合が少ない方向へ変態シアー面の収縮変形が現れた。また、原子ペア AlAl の割合が多い方向へ積層面のずれが生じる傾向がある。しかし、結晶内に2種類の非双晶バリエントが形成されようとしたとき、周期境界条件からの拘束を受け原子ペア AlAl の割合が少ない方向へずれる場合もある。

(3) 過剰 Ni 原子を意図的に配置し、結晶内の原子ペア AlAl の割合を調整することで、温度誘起マルテンサイト変態によって1種類の非双晶マルテンサイトバリエントで構成され、モデル全体として1方向の伸張変形と2方向の収縮変形が現れた。よって、過剰 Ni 原子を意図的に配置することでバリエントの種類と形成される場所をコントロールし、モデルの形状を制御できることがわかった。

(4) 結晶内の原子ペア AlAl の割合に違いが無く、変態による結晶構造の変化を予測することができない場合、局所的に原子ペア AlAl のみで構成された原子列が存在する方向に伸張変形が現れた。したがって、結晶を構成する原子ペア AlAl の配置が、変態後の結晶構造の形状に大きく影響していると考えられる。

以上の結果から、Ni-Al 形状記憶合金中に含まれる過剰 Ni 原子の配置位置によって生じる結晶を構成する原子ペア AlAl の配置位置の偏りが、変態後の結晶構造を決定していることがわかった。

第7章 巨視的応力ひずみ挙動とバリエーションの関係

7.1. 緒言

複雑な挙動が制御可能な形状記憶合金の開発と実用化を目的として、熱・力学的負荷のもとで形状記憶合金の巨視的な変形挙動とそれを支配する原子レベルでの変形挙動との関連付けを行う必要がある。形状記憶合金の巨視的な変形挙動とバリエーションなど結晶構造の微視的な変形挙動との関連性についての研究では、バリエーション境界の移動によって変形が生じること⁽⁹⁾や、応力負荷方向が異なると結晶構造の変形経路が異なることが報告されている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。しかし、これまでの研究では、一軸応力のみを負荷した結果しか報告されておらず、複雑な挙動を考える場合、多軸応力を負荷したときの変形挙動を調査する必要がある。

そこで本章では、多軸応力下における応力誘起マルテンサイト変態によって形成されるバリエーションの微視的な変形挙動と巨視的な応力ひずみ挙動との関連付けを行う。また、負荷応力成分からマルテンサイト変態によって形成されるバリエーションの選択を決定している要因を特定することを目的として、Ni-Al 形状記憶合金の多軸応力による応力誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行い、原子個々の運動に注目したバリエーションの生成、成長過程とそれに伴う応力ひずみ挙動を調査し、応力ひずみ挙動と微視的機構との関連について考察する。

7.2. シミュレーション

NiAl 形状記憶合金に対し、様々な力学的負荷において応力負荷方向が変態開始、終了応力に及ぼす影響を調べる。Model 1 について、オーステナイト相が安定であることが確認された温度 700K に制御した状態で、引張、圧縮の軸応力 σ_x 、せん断応力 τ_{xy} 、軸応力とせん断応力の複合応力を負荷し、応力誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行う。複合応力負荷時の応力比 $\sigma_x:\tau_{xy}$ は $\sqrt{3}:1$ と $1:\sqrt{3}$ とし、応力制御により σ_x と τ_{xy} を独立に変化させ、その他の応力成分は 0 に保持する。応力増分は Mises の相当応力で 0.1GPa とし、応力を変化させた後 4000

ステップの緩和を行う。また、原子配置の異なる 3 つのモデルでシミュレーションを行い、結果が原子配置に依存しないことを確認する。

7.3. 複合応力下での巨視的応力ひずみ挙動

図 7.1 に応力比 $\sigma_{xx}:\tau_{xy} = 1:0, \sqrt{3}:1, 0:1, -\sqrt{3}:1, -1:0$ のときの曲線を示す。この図において、せん断応力のみを負荷した場合 ($\sigma_{xx}:\tau_{xy} = 0:1$) をみると、相当応力が 4.5GPa までは応力負荷と共にひずみが弾的に増加し、その後、ほぼ一定の応力でひずみが増加した後、再び弾性応答を示すことがわかる。引張応力のみを負荷した場合 ($\sigma_{xx}:\tau_{xy} = 1:0$) のように、応力ひずみ曲線に明確な遷移点がみられない場合もあるため、以後、マルテンサイト相の割合が 20% に達したときを変態開始、90% に達したときを変態終了と定義し、その間に生じる非弾性ひずみを変態ひずみと定義する。図中の○は、変態開始、終了点を示している。

図 7.2 に、引張応力のみを負荷した場合の変態開始時と変態終了時のスナップショットを示す。図において Ni 原子は黒、Al 原子は灰色で示されている。これらは図 7.1 における A 点、B 点における原子配置に対応し、結晶構造の変化により、応力負荷方向の x 方向に、大きなひずみが生じていることが確認できる。

ここで、各応力負荷経路について、軸方向成分の応力ひずみ曲線 $\sigma_{xx}-\varepsilon_{xx}$ を図 7.3 に示す。同時に負荷しているせん断応力の大きさに依らず σ_{xx} と ε_{xx} の関係は一定であることがわかる。引張応力を含む負荷の場合、約 0.11 の変態ひずみが生じるが、圧縮を負荷した場合の変態ひずみは約 -0.05 であり、引張と圧縮で非対称な挙動を示す。また、せん断応力のみを負荷した場合でも、軸方向へ 0.04 程度の変態ひずみが現れている。

図 7.4 に示すせん断成分の応力ひずみ曲線 $\tau_{xy}-\gamma_{xy}$ をみると、純せん断負荷の場合には、 $\tau_{xy} = 2.7\text{GPa}$ 付近で 0.01 のせん断変態ひずみが生じているが、それ以外の負荷経路では、せん断変態ひずみが生じていないことがわかる。

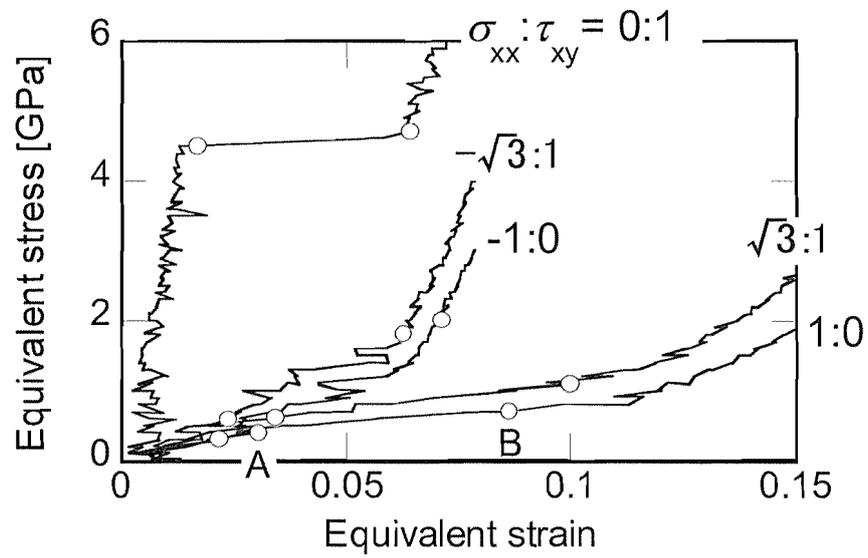


Fig. 7.1 Equivalent stress-strain curve under the proportional loading of various combined stress

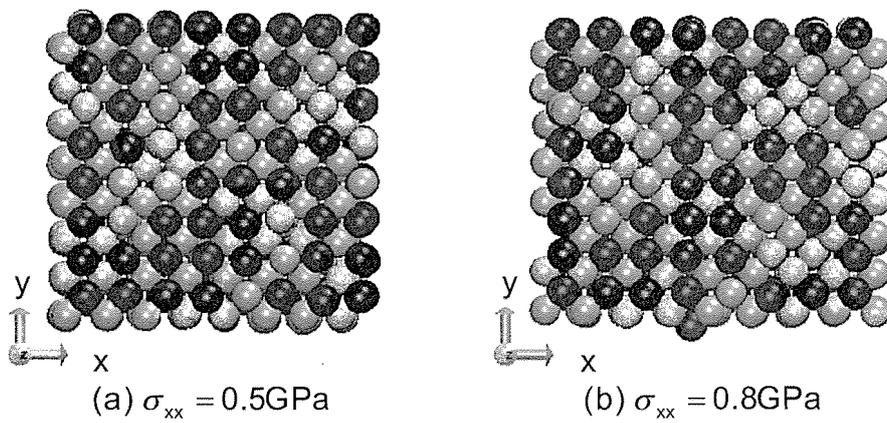


Fig. 7.2 Atomic configurations before and after transformation under tensile stress

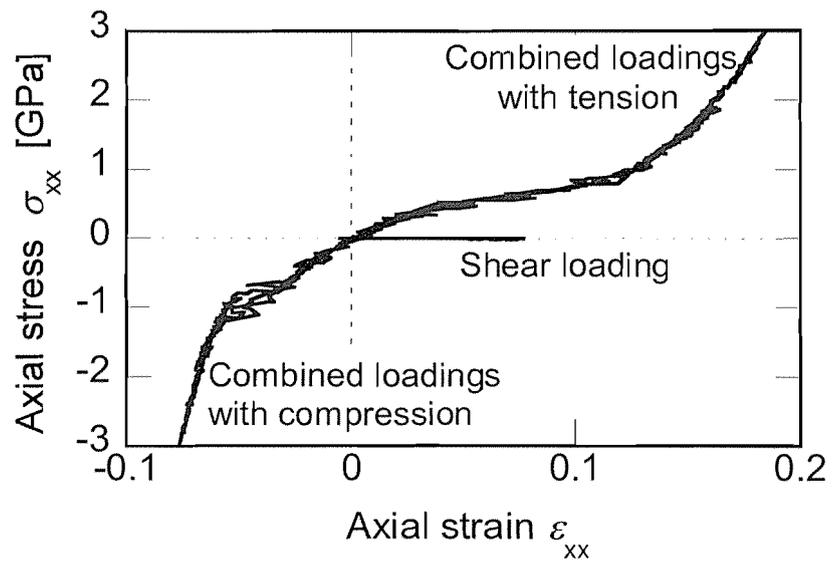


Fig. 7.3 Axial stress-strain curve under the proportional loading of various combined stress

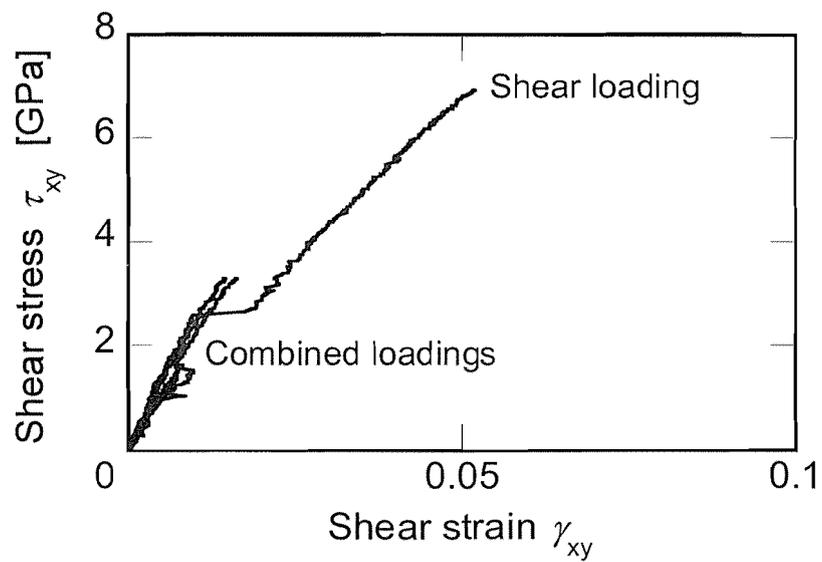


Fig. 7.4 Shear stress-strain curve under the proportional loading of various combined stress

図 7.5 に原子配置の異なる 3 つのモデルから求められた、各応力負荷経路における変態開始・終了応力を示す。点線は負荷経路を示し、点線上の○は変態開始応力(Ms), △は変態終了応力(Mf)を表す。全てのモデルに共通して、せん断応力のみを負荷した場合、他の負荷経路と比較して変態開始、終了応力が大きく、また、負荷経路が異なっても変態開始応力の軸応力成分がほぼ一定値になっており、せん断応力の影響が見られない。このことから、軸応力が変態に対し支配的であると考えられる。また、圧縮を含む応力負荷は引張を含むものと比較すると、変態開始応力に違いは見られないが、変態終了応力が大きいことから、圧縮は変態の進行に対し有効な負荷方向ではないと考えられる。図 7.3 で示したように引張負荷と比べて圧縮負荷で生じる変態ひずみが小さいことは、圧縮応力によって生じる変形が、応力を緩和し難いことを示しており、変態終了応力が大きくなった原因であると考えられる。

表 7.1 に、応力比の異なる負荷経路で生じた変態ひずみを成分毎に示す。引張応力のみを負荷した場合、負荷方向に $\epsilon_x = 0.132$ のひずみが生じるだけでなく、 $\epsilon_y = -0.060, \epsilon_z = -0.061$ のひずみが生じており、1 方向に伸び、2 方向に縮む変形が現れている。この傾向は、引張応力を含むすべての負荷経路で共通している。せん断応力のみ、および圧縮応力を含む負荷経路では、2 方向に伸び、1 方向に縮む変形が現れている。このことから、負荷経路が異なっても、変態後に生じるモデル形状変化は 2 種類に分類できることがわかる。すなわち、モデルが、図 3.4.3(a)に示す非双晶マルテンサイト格子で埋め尽くされるか、(b)の双晶化マルテンサイト格子で埋め尽くされるかによってモデル形状が変化すると考えられる。次節において、モデル形状を決定する微視的結晶格子の形状を調査する。

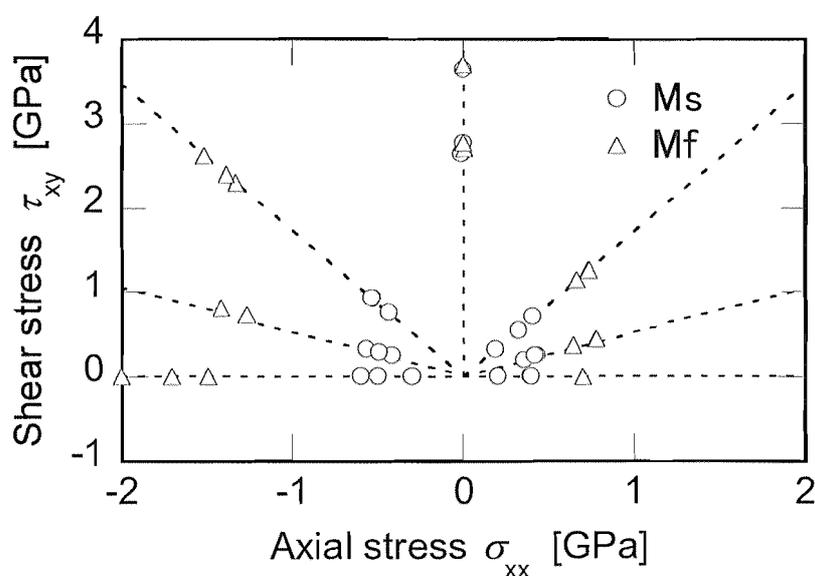


Fig. 7.5 Martensite start and finish stresses under the proportional loading of combined stress

Table 7.1 Transformation strain obtained by combined stress

	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}	γ_{xy}	γ_{yz}	γ_{zx}
1:0	0.132	-0.060	-0.061	-0.001	0.000	0.000
$\sqrt{3}:1$	0.108	-0.048	-0.050	-0.001	0.000	0.001
$1:\sqrt{3}$	0.093	-0.042	-0.043	-0.002	0.003	-0.001
0:1	0.040	0.020	-0.052	0.011	0.000	0.001
$-1:\sqrt{3}$	-0.041	0.024	0.020	-0.002	0.004	-0.002
$-\sqrt{3}:1$	-0.048	0.028	0.026	0.001	-0.005	0.000
-1:0	-0.051	0.030	0.027	0.000	-0.005	0.000

7.4. 複合応力下でのバリエーション生成挙動

図 7.6 にシミュレーションで得られた特徴的な原子配置を示す。図の(a), (b), (c)はそれぞれ、せん断応力のみでの負荷、引張応力を含む複合応力負荷、圧縮応力を含む複合応力負荷で得られた原子配置である。細い実線は、積層する変態シア一面を示し、点線は積層面の相対的なずれを表す。隣接する変態シア一面が同一方向にずれた場合には、図 7.6(b) に示すように点線は直線となり、そこでの局所的な結晶構造は、太線で描かれた非双晶マルテンサイトであることがわかる。一方、図 7.6 (a), (c) に示されるようなジグザグの点線は、変態シア一面のずれの方向が異なることを表し、双晶化マルテンサイトが形成されていることを意味する。

図 7.6(a) においてせん断応力 τ_{xy} は、 $[110]$ 方向の引張応力と $[1\bar{1}0]$ 方向の圧縮応力に分解できるので、この引張応力を緩和するために、 $[110]$ 方向の伸張を示す変態シア一面 ($1\bar{1}0$) が選択される。マルテンサイト変態は、変態シア一面の形成と積層する変態シア一面のずれによって生じる。本研究で用いたシミュレーションモデルでは、すべての積層面が同じ方向にずれた場合には、図 7.6(b) に示すような、軸方向の変形を示すため、どのようなずれが生じて、せん断応力に対応したマクロなせん断ひずみが生じない。圧縮応力によって生じる (c) の結晶構造をみると、応力負荷方向である $[100]$ 方向に収縮し、 $[01\bar{1}]$ 方向に伸長する変態シア一面 (001) が選ばれ、双晶化マルテンサイト格子が形成される。

ここで、図 7.6(a) と (c) のせん断応力と圧縮応力に起因する結晶構造を比較すると、変態シア一面の方向は異なるが、共に双晶で、同一形状であることがわかる。表 7.1 において、圧縮を

含む応力とせん断応力による変態で、変態後のマクロ形状が同じになるのは、同一の結晶構造であるためだということがわかる。

また、図 7.6 の各原子配置から、変態によって収縮が生じる変態シア一面の短辺、すなわち図 10 における b の方向が、表 1 において、各負荷経路で負の変態ひずみが現れる方向と一致している。これは、変態後の結晶構造が双晶になるか、ならないかに関係なく、モデルに生じる負の変態ひずみは、変態シア一面の短辺によって決まるため一定の値になることを示している。

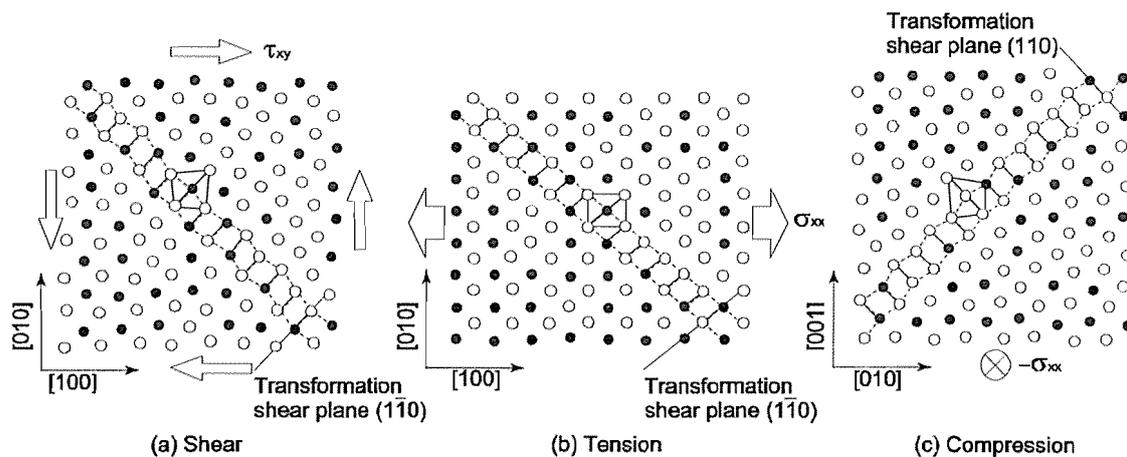


Fig. 7.6 Deformation of bcc unit cell and atomic configuration

次に、マルテンサイト変態過程における結晶構造の変形を調べるため、応力負荷に伴って形成されるバリエントの生成過程を調査した。図 7.7 から 7.10 に応力負荷に伴うマルテンサイト相の割合を異なる方位を持つバリエントで分類して示す。マルテンサイト相の割合は、モデルを構成する 1024 個の原子について、それぞれの原子を中心原子とした bcc 単位格子の各原子面の形状を測定し、変態シア一面が確認された単位格子をマルテンサイト相として数え上げることで算出した。同時に、3.4.1 節に示すように、変態シア一面の方向を用いて、それぞれ $m(110)$ 、 $m(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $m(101)$ 、 $m(\bar{1}01)$ 、 $m(011)$ 、 $m(01\bar{1})$ と表記し、双晶を形成しないマルテンサイト相は立方体の長軸の方向を用いて、それぞれ $m[100]$ 、 $m[010]$ 、 $m[001]$ と表記する。

図 7.7 は引張応力負荷によって生じたバリエントの生成過程である。負荷相当応力が 0.7GPa 程度までの間は $m(101)$ 、 $m(\bar{1}01)$ が生じているが、さらなる応力負荷により新たに $m[100]$ が現れ、 $m[100]$ の増加に伴い $m(101)$ 、 $m(\bar{1}01)$ が減少している。これは、負荷応力の影響を受け変態シア一面がずれることで双晶がなくなり均一なバリエントへ再配列したことを示す。 $m(011)$ 、 $m(01\bar{1})$ は負荷方向と逆の変形を示すが、それ以外のバリエントは負荷方向へ伸びる変形が生じ

るため応力が緩和される。中でも、 $m[100]$ は負荷方向に生じるひずみが最大となり、最も応力が緩和される変形である。最終的に、引張方向へ伸びる変形を示す $m[100]$ が全体の80%以上を占め、 $m(101)$ 、 $m(\bar{1}01)$ も各々10%程度含まれた状態となっている。

図 7.8 は、せん断応力負荷によるバリエントの生成過程を示したグラフである。変態応力 4.6GPa に達した後、急激に $m(\bar{1}\bar{1}0)$ が増加している。変態応力に達する前から、小さい割合であるが $m(\bar{1}\bar{1}0)$ が形成される傾向が観察される。変態後の最終的な結晶構造としては、変態前からそのような傾向が現れていた $m(\bar{1}\bar{1}0)$ が全体の70%以上を占めているが、他に $m[100]$ 、 $m(101)$ 、 $m(\bar{1}01)$ が生じている。

図 7.9 に示す引張とせん断の複合応力を負荷した場合のバリエントの生成過程を見ると、最終的な結晶構造は、せん断応力の有無に関わらず、引張を含む応力負荷の場合には全て引張に起因する変形が生じており、その結晶構造は図 7.7 の引張応力のみを負荷した場合の結果と同様に、 $m[100]$ が全体の70%以上を占め、 $m(101)$ が10%、 $m(\bar{1}01)$ が20%程度含まれた状態が観察される。しかし、変態過程において負荷応力が2GPaに達するまでの間、 $m(101)$ 、 $m(\bar{1}01)$ に加えて、せん断応力のみを負荷した場合に大部分を占めていた $m(\bar{1}\bar{1}0)$ が生じている。その後、 $m(\bar{1}\bar{1}0)$ は $m[100]$ の増加と共に減少する。これは、せん断応力に起因して形成される双晶を含む結晶構造から、双晶がなくなり負荷応力を緩和する方向へバリエントが再配列したことを示す。引張とせん断の複合応力による変態では、変態後の結晶構造にせん断応力の影響が見られないが、バリエントの生成過程をみると、局所的にせん断応力の影響を受け、引張応力のみを負荷した場合と異なる挙動を示すことがわかる。

圧縮応力を負荷した場合の結果を図 7.10 に示す。このグラフをみると、負荷応力が1GPaに達するまでの間、 $m(011)$ 、 $m(01\bar{1})$ が観察される。この2つの変態シアー面は共に、圧縮応力の負荷方向へ縮む変形を示すものであることから、負荷応力を緩和する方向に変態シアー面が選択されていることがわかる。その後、 $m(01\bar{1})$ の増加と共に $m(011)$ の減少が観察されるが、ある応力に達すると $m(01\bar{1})$ は減少し、最終的に $m(011)$ が90%以上を占めている。

圧縮応力を緩和するように結晶構造が変化するバリエントは $m(011)$ 、 $m(01\bar{1})$ 、 $m[010]$ 、 $m[001]$ であり、どのバリエントが選ばれるかは等価な現象である。実際に原子配置の異なるモデルでは、 $m(01\bar{1})$ が選ばれた結果も得られた。したがって、応力を緩和する等価なバリエントが混在していることが、図 7.5 に示したように、変態開始から変態終了までに大きな応力増分を必要とする原因だと考えられる。

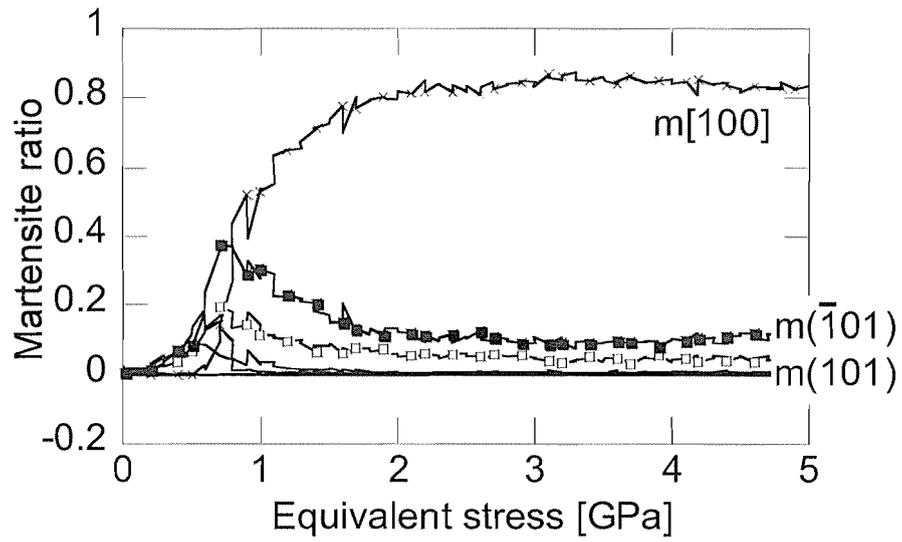


Fig. 7.7 Evolution of martensite variants under tensile stress σ_{xx}

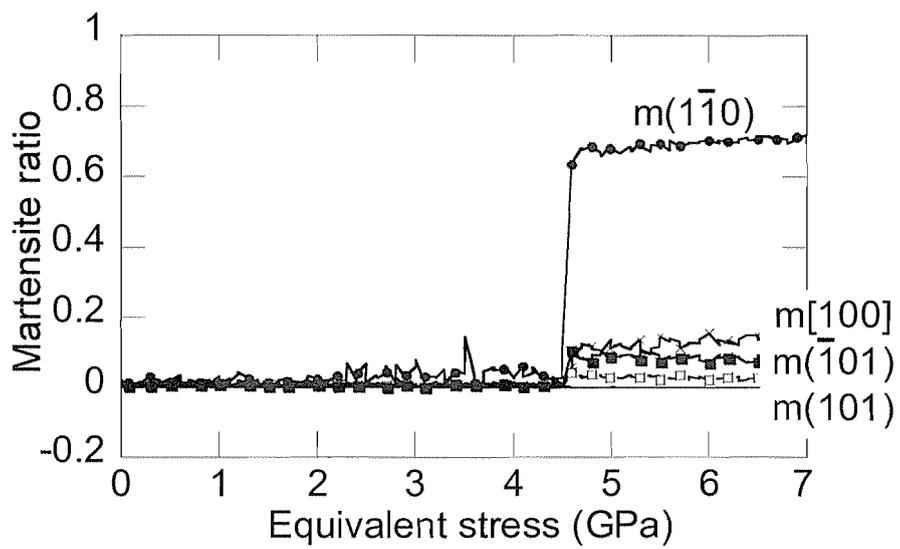


Fig. 7.8 Evolution of martensite variants under shear stress τ_{yy}

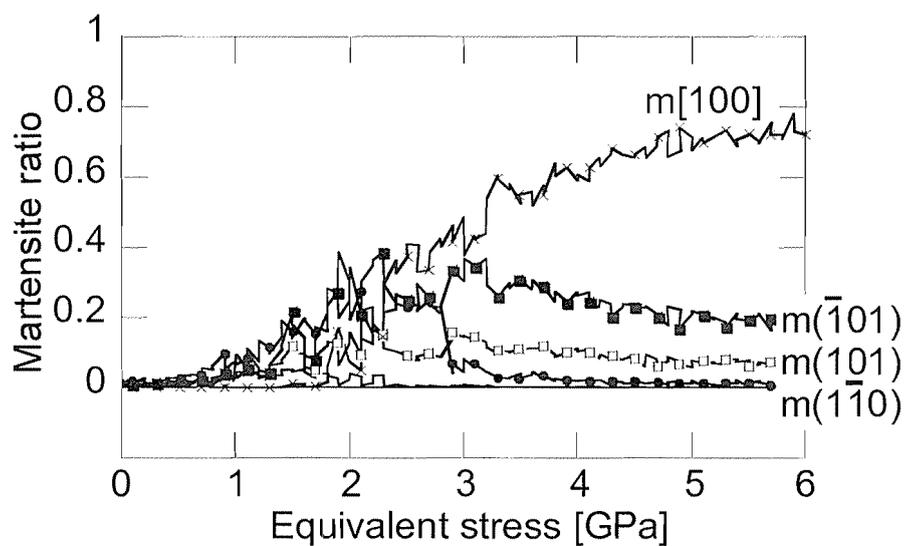


Fig. 7.9 Evolution of martensite variants under combined stress σ_{xx} and τ_{xy}

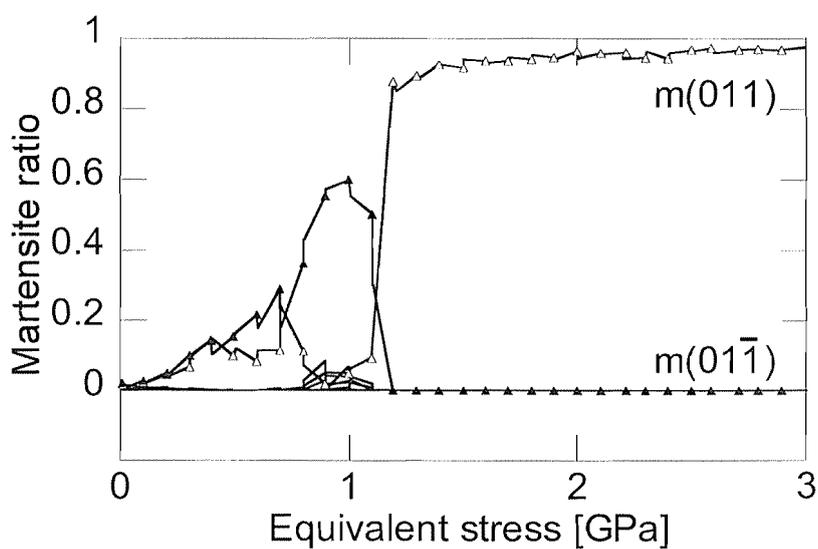


Fig. 7.10 Evolution of martensite variants under compressive stress $-\sigma$

7.5. 結言

NiAl 合金を考察対象として、複合応力下で生じる応力誘起マルテンサイト変態の分子動力学シミュレーションを行った結果、得られた結論を以下に示す。

(1) 引張応力に起因する変態では、負荷方向に生じる変態ひずみが大きく応力緩和しやすいため、変態応力が低くなったと考えられる。引張・せん断の複合応力を負荷した場合には、引張応力を緩和するバリエントと共にせん断応力を緩和するバリエントが形成されるが、負荷応力の増加とともに、引張応力を緩和するバリエントへ再配列することが観察された。

(2) 圧縮応力に起因する変態では、引張応力に起因する変態と比較して、変態開始応力に違いは見られないが、変態終了応力が大きくなった。圧縮応力を緩和する等価なバリエントが複数存在していることが、変態開始から変態終了までに大きな応力増分を必要とする原因だと考えられる。

(3) せん断応力に起因する変態では、せん断応力を緩和する変形が生じる変態シア一面が選択され、双晶化マルテンサイト格子が形成される。シミュレーションに用いた原子配置では、積層面のずれによって、マクロなせん断変形を実現できないため、応力緩和できずに変態応力が大きくなったと考えられる。

(4) 複合応力下で生じる応力ひずみ挙動は、引張応力、圧縮応力、せん断応力に起因するものに分類できるが、変態後の原子配置から、圧縮とせん断に起因した変態で得られる結晶構造は、同一となることが観察され、変態後の結晶構造は、引張応力に起因する非双晶マルテンサイトと圧縮およびせん断応力に起因する双晶化マルテンサイトの2種類に分類できる。

第 8 章 結 論

本研究では、Ni-Al 形状記憶合金を考察対象とし、合金組成の異なる Ni-Al 合金のポテンシャル状態を比較することで、マルテンサイト変態の発現要因を考察した。そして、形状記憶合金のマクロ挙動を決定するバリエーションに注目し、温度誘起マルテンサイト変態によって形成されるバリエーションの選択と局所的な原子配置との関連性について考察した。また、応力誘起マルテンサイト変態シミュレーションを行い、応力ひずみ挙動とバリエーションの生成過程との関連性について考察した。

本研究で得られた結果を各章ごとにまとめて示す。

第 5 章では、Ni-Al 合金に生じるマルテンサイト変態の発現要因を考察した。過剰 Ni 原子 1 個のポテンシャルエネルギーが純 Ni の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーと同じであると仮定し、マルテンサイト変態が生じる Ni_{62.5}-Al_{37.5} のポテンシャルエネルギーと過剰 Ni 原子のポテンシャルエネルギーを比較した結果、低温 300K で、Ni_{62.5}-Al_{37.5} の格子振動の範囲と過剰 Ni 原子の格子振動の範囲で、正方晶となる範囲で共存部分が存在する。このような共存部分は、他の合金組成では見られないことから、立方晶から正方晶への変態を引き起こす要因であると考えられる。

第 6 章では、無応力下で生じる温度誘起マルテンサイト変態・逆変態シミュレーションを行った結果、過剰 Ni 原子をランダムに配置したモデルにおいて、結晶内の原子ペア A1A1 の割合が少ない方向へ変態シアー面の収縮変形が現れ、原子ペア A1A1 の割合が多い方向へ積層面のずれが生じる傾向があることがわかり、結晶内の原子ペア A1A1 の割合を調査することで変態による結晶構造の変化を予測することができることを示した。さらに、過剰 Ni 原子を意図的に配置し、結晶内の原子ペア A1A1 の割合を調整することで、温度誘起マルテンサイト変態によってバリエーションの種類と形成される場所をコントロールし、モデルの形状を制御できることを示した。

第 7 章では、複合応力下で生じる応力誘起マルテンサイト変態の分子動力学シミュレーションを行った結果、複合応力下で生じる応力ひずみ挙動は、引張応力、圧縮応力、せん断応力に起因するものに分類でき、引張応力に起因する変態によって形成されるバリエーションに生じる負荷方向の変態ひずみが大きいことから、応力緩和しやすいため変態応力が低くなることを示した。圧縮応力に起因する変態では、圧縮応力を緩和する変形を示すバリエーションが複数存在しているため、変態開始から変態終了までに大きな応力増分を必要とすることを示した。また、シミュレーションに用いた原子配置では、結晶学的に変態による結晶格子の変形によってシミュ

レーションセルにせん断変形を実現できないため、せん断応力に起因する変対応力が大きくなることを示した。さらに、全ての複合応力下で生じた変態後の結晶構造は、引張応力に起因する非双晶マルテンサイトと圧縮およびせん断応力に起因する双晶化マルテンサイトの2種類に分類でき、異なる負荷方法で同じ変形形状が現れることを示した。

以上より、複雑な挙動が制御可能な形状記憶合金の開発と実用化のため、マルテンサイト変態のメカニズムを解明するという目的に対し、マルテンサイト変態の発現要因を特定し、温度誘起マルテンサイト変態と応力誘起マルテンサイト変態において、形成されるバリエーションの選択を決定している要因を明らかにした。さらに、Ni-Al形状記憶合金に含まれる過剰Ni原子の配置を制御し、温度変化のみで変態による結晶構造の変形をコントロールできることを示した。

本論文で得られた結果は、理想的な結晶のバルク状態における結果であり、現実の材料に存在する粒界、表面、欠陥の影響は考慮していないが、それ故に本質的な現象を理解する上で重要であるといえる。本研究で得られた知見が、形状記憶合金の性能向上と共に、複雑な挙動が制御可能な形状記憶合金の開発に寄与することを期待して本論を閉じる。

参考文献

- (1) Brinson, L.C., Schmidt, I., Lammering, R., Stress-Induced transformation behavior of a polycrystalline NiTi shape memory alloy: micro and macromechanical investigations via in situ optical microscopy, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 52, No. 7 (2004), pp. 1549-1571.
- (2) Waitz, T., Kazykhanov, V., Karnthaler, H.P., Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM, *Acta Materialia*, Vol. 52, No.1 (2004), pp. 137- 147.
- (3) Prokoshkin, S.D., Khmelevskaya, I.Yu., Dobatkin, S.V., Trubitsyna, I.B., Tatyatin, E.V, Stolyarov, V.V., Prokofiev, E.A., *Acta Materialia*, Vol. 53, No. 9 (2005), pp. 2703-2714.
- (4) Kataeva, N.V., Kositsyn, S.V., Valiullin, A.I., *Materials Science and Engineering, Series A*, Vol. 438-440, (2006), pp. 312-314.
- (5) Rubini, S., Ballone, P., Quasiharmonic and molecular-dynamics study of the martensitic transformation in Ni-Al alloys, *Physical Review, Series B*, Vol. 48, No. 1 (1993), pp. 99-111.
- (6) Ye, Y.Y., Chan, C.T., Ho, K.M., Wang, C.Z., Pseudoelastic behavior of hypostoichiometric NiAl alloys: A simple model, *Physical Review, Series B*, Vol. 49, No. 9 (1994), pp. 5852-5857.
- (7) Wang, J., Wang, Y., Schaublin, R., Abromeit, C., Gotthardt, R., The effect of point defects on the martensitic phase transformation, *Materials Science and Engineering, Series A*, Vol.438-440, No. 25 (2006), pp. 102-108.
- (8) Lazarev, N., Abromeit, C., Schaublin, R., Gotthardt, R., Atomic-scale simulation of martensitic phase transformations in NiAl, *Materials Science and Engineering, Series A*, Vol.481-482, (2008), pp. 205-208.
- (9) Uehara, T., Tamai, T., Molecular Dynamics Simulation on Shape-memory Effect in Ni-Al Alloy by Using EAM Potential, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 71, No. 705 (2005), pp. 717-723.
- (10) Sato, T., Saitoh, K., Shinke, N., Molecular Dynamics Study on Microscopic Mechanism for Stress Induced Phase Transformation of Ni-Ti Alloy, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 72, No. 714 (2006), pp. 76-82.
- (11) Sato, T., Saitoh, K., Shinke, N., Observation of Phase Transformation and Structural Analysis for Ni-Ti Alloy by Molecular Dynamics Simulation, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 54, No. 2 (2005), pp. 193-200.
- (12) Sato, T., Saitoh, K., Shinke, N., Atomistic modeling of reversible phase transformations in Ni-Ti alloys: A molecular dynamics study, *Materials Science and Engineering, Series A*, Vol.481-482, (2008), pp. 250-253.

- (13) 北川浩, 北村隆行, 渋谷陽二, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学, 養賢堂, 1997
- (14) Lee, K.Y., Ray, J.R., Mechanism of pressure-induced martensitic phase transformations: A molecular-dynamics study, *Physical Review, Series B*, Vol. 39, No. 1 (1989), pp. 565-574.
- (15) Ozgen, S., Adiguzel, O., Molecular dynamics simulation of diffusionless phase transformation in a quenched NiAl alloy model, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 64, No. 3 (2003), pp.459-464.
- (16) Kazanc, S., Ozgen, S., Adiguzel, O., Pressure effects on martensitic transformation under quenching process in a molecular dynamics model of NiAl alloy, *Physica, Series B: Condensed Matter*, Vol. 334, No.3-4 (2003), pp. 375-381..
- (17) Park, H., S., Ji, C., On the thermomechanical deformation of silver shape memory nanowires, *Acta Materialia*, Vol. 54, (2006), pp. 2+45-2654.
- (18) 上原拓也, 平成9年度 京都大学博士論文
- (19) 戸伏壽昭, 形状記憶材料とその応力, コロナ社, 2004.
- (20) 細田英明, 宮崎修一, 形状記憶材料の技術動向. 機械学会誌 Vol. 107 No. 1028, 2004
- (21) Tohgo, K., Tochigi, Y., Araki, H., Shimamura, Y., Deformation Behavior and Mechanical Response of Shape-Control Plate Using NiTi Shape Memory Alloy Wire, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 74, No. 738 (2008), pp. 86-93.
- (22) Tobushi, H., Sakuragi, T., Sugimoto, Y., Torsional Deformation Properties of Shape-Memory Alloy Thin Strip Element, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 73, No. 735 (2007), pp. 73-79.
- (23) Matsui, R., Makino, Y., Tobushi, H., Furuichi, Y., Yoshida, F., Bending Fatigue Properties of TiNi Shape-Memory Alloy Wires, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 72, No. 716 (2006), pp. 184-191.
- (24) Tanaka, H., Kimura, H., Akiniwa, Y., Tanaka, K., Fufiwara, M., Nakai, Y., Suppression of Delamination Crack Propagation in Laminated Composites by Using Thin SMA Plates, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 71, No. 706 (2005), pp. 25-32.
- (25) 加藤 勉, 堀川 宏, 形状記憶特性の利用, 機械学会誌 Vol. 107 No. 1028, 2004..
- (26) 宮崎修一, 佐久間俊雄, 渋谷壽一, 形状記憶合金の応用展開, シーエムシー出版, 2006
- (27) 堀川 宏, 加藤 勉, Ni-Ti超弾性合金の工業分野への応用, 機械学会誌 Vol. 107 No. 1028, 2004.
- (28) 大方 一三, 形状記憶合金の医療への応用, 機械学会誌 Vol. 107 No. 1028, 2004.
- (29) 森田 真史, 生体適合性, 機械学会誌 Vol. 107 No. 1028, 2004.
- (30) 浅沼 博, 航空・宇宙分野への応用, 機械学会誌 Vol. 107 No. 1028, 2004
- (31) 特許庁, 形状記憶合金とその応用, 社団法人 発明協会, 2001
- (32) Becquart, C.S., Clapp, P.C., Rifkin, J.A., Molecular-dynamics simulation of tweed structure and the ω phase in NiAl, *Physical Review, Series B*, Vol. 48, No. 1 (1993), pp. 6-13.

- (33) 高木節雄, 津崎兼彰, 材料組織学, 朝倉書店, 2000
- (34) 田中 喜久昭, 戸伏 壽昭, 宮崎 修一, 形状記憶合金の機械的性質, 養賢堂, 1993
- (35) 大久保隆, 平成 16 年度 岩手大学修士論文
- (36) 幸田成康, 金属物理学序論, コロナ社, 1973
- (37) 西山善次, マルテンサイト変態, 丸善, 1971.
- (38) 森田勝久, 形状記憶合金, 産業図書, 1984
- (39) 佐藤 弘之, 数値計算法, 森北出版株式会社, 1993.
- (40) Yu, S., Wang, C., Yu, T., Cai, J., Self-diffusion in the intermetallic compounds NiAl and Ni₃Al: An embedded atom method study, Physica, Series B, Vol. 396, (2007), pp.138-144.
- (41) Enami, K., Nenno, S., Memory effect in Ni-36.8 at. pct. Al martensite, Metall. Trans. 2, (1971), pp. 1487.

謝 辞

本研究を遂行し学位論文としてまとめるにあたり，岩手大学准教授 西村文仁先生には，終止懇切なる御指導と御鞭撻を賜り，ここに心から感謝申し上げます。

また本論文をまとめるにあたり，終止暖かい御指導，御教示をいただき，本論文の審査にもあたっていただきました岩手大学教授 菅野良弘先生，ならびに，お忙しい中，本論文の審査をしていただきました同大学准教授 笠場孝一先生に深く感謝いたします。

そして，色々お世話になりました技術専門職員の齊藤二三さんに深く感謝いたします。

さらに，分子動力学シミュレーションを行うにあたり，色々とお手本にさせて戴いた山形大学の上原拓也先生に深く感謝いたします。

研究室生活において，研究室の皆さんのおかげで，良い環境で研究を行うことができました。ありがとうございます。

本研究を遂行するにあたり協力して戴いた全ての人に改めて感謝の意を表すとともに，今後引き続きご指導，ご鞭撻をお願いいたします。

最後に，これまでの学生生活において，経済援助はもとより，精神面で常に温かく見守り，励まし続けてくれた両親をはじめ家族のみんなに，この場を借りて心から感謝の気持ちを伝えたいと思います。