

高度計算科学技術共同研究制度による
「大規模原子モデルを用いた高機能共有結合性セラミックス
焼結体の焼結特性，機械的・熱的性質の評価」
成果報告書

第1章 はじめに

1.1 背景

窒化ケイ素焼結体は，室温および高温において強度，靱性，耐食性などの優れた機械特性を有するため，エンジン部品を始めとする機械部品に数多く使用されている．しかしながら， Si_3N_4 自体の物性については不明な点が多い．これは，窒化ケイ素は大きな単結晶を作ることが難しいことから，物性測定の多くは焼結体を用いて行われているためである．さらに，窒化ケイ素の焼結が酸化物焼結助剤を添加した液相焼結により行われ，得られた焼結体は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子と結晶あるいは非晶質の粒界相から構成される複雑な構造であることも物質本来の物性測定を難しくしている原因となっている．例えば，多結晶の焼結体に関してヤング率や破壊靱性値は数多く測定されているが，単結晶の基本物性である弾性定数や特定の結晶面に関する破壊靱性値の測定は少ない．コンピュータを用いた原子シミュレーションはこのような実験による物性測定が難しい場合に優れた手法である．

大阪大学，無機材質研究所，京都大学，日産自動車（株）は，平成10年度から平成12年度まで，高度計算科学技術共同研究制度に基づいた共同研究を実施した．研究の目的は，共有結合セラミックス焼結体における原子レベルの構造が機械的・熱的性質に及ぼす影響を解明することであり，主に窒化ケイ素を対象として，第一原理分子動力学法並びに大規模原子モデルを用いた古典的分子動力学法を用いて研究を進めてきた．平成13年3月で本プロジェクトは共同研究の目的を達成して終了するので，その間の研究成果を本報告書としてまとめた．

1.2 研究目標

構造材料として有望な窒化ケイ素等の液相焼結セラミックスでは，原子レベルの構造が機械的・熱的特性に大きな影響を及ぼす．これらの特性に関する計算による原子レベルからの詳細な予測は，大規模で長時間にわたる計算が必要となるためほとんど行われていない．これらの特性は構造材料として使用する際に重要であるにも係わらず，現状では実験による試行錯誤的研究が大部分であり不明確な点が多い．本研究では，共有結合セラミックス焼結体において原子レベルの構造が機械的・熱的性質に及ぼす影響を，並列計算機に適したアルゴリズムに基づく第一原理分子動力学法並びに大規模原子モデルを用いた古典的分子動力学法により予測し，影響の大きかった因子を実験で検証することにより，高機能構造材料の設計指針を明らかにするための計算技術を開発することを目的とする．

1.3 研究計画

【計算手法の開発】並列化に適した電子状態収束法と高度に最適化されたソフトな擬ポテンシャルを用いることにより，高速計算が可能な第一原理分子動力学計算プログラムを開発する．さらに，古典的分子動力学計算プログラムを領域分割法，力分割法等の技法を用いて並列化して大規模計算を可能にする．このようにして並列スーパーコンピュータの性能を十分に引き出すプログラムを完成させる．次に，第一原理分子動力学計算プログラムを用いて，物質の基本的な物性値並びに焼結助剤成分周辺や結晶粒界周辺の原子レベル構造及び機械的特性を解析し，その結果を再現できるように，古典分子動力学計算に用いる共有結合性を加味した原子間相互作用の関数表現を決定する．

【粒界構造および物性の計算】第一原理分子動力学法を用いて，セラミック結晶中の粒界や焼結助剤成分周辺の原子レベルの詳細な構造並びに力学特性を予測する．古典的分子動力学法を用いた大規模原子集合モデルによる焼結シミュレーションを行い，粒界部での原子拡散に着目した焼結のメカニズムと焼結助剤成分の働きについて明らかにする．次に，生成された焼結体に対する機械的特性及び熱的特性をシミュレーションにより予測する．機械的特性としては特に延性・脆性特性に着目し，微小圧子押し込み並びに引張りシミュレーションを実施する．熱的特性としては熱伝導率について着目し，粒界や焼結助剤成分の存在が熱伝導率に与える影響を調べる．

【実験による検証と材料開発】これらの計算結果を基に，焼結性，機械・熱物性に関して，影響の大きかった因子について，計算によって得られた指針を実験により検証することにより，効率よく高機能構造材料を開発する手法を確立する．液相焼結により製造される窒化ケイ素，サイアロン，窒化アルミニウム，炭化ケイ素等の共有結合性無機焼結体を実験のモデル材料として用いる．

1.4 研究体制

本研究は，下記のメンバーにより実施された．

- 大阪大学
 - － 大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻教授 北川 浩（研究代表者）
 - － 大学院工学研究科機械システム工学専攻講師 尾方成信
- 文部科学省無機材質研究所第3研究グループ主任研究官 広崎尚登
- 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学教室助教授 田中功
- 日産自動車（株）総合研究所材料研究所
 - － シニアリサーチャー 秋宗淑雄
 - － 主査 宗像文夫

	無機材研	阪大	京大	日産
担当者	第3グループ 主任研究官 広崎 尚登	(代表者) 教授 北川 浩 助手 尾方成信	助教授 田中 功	シニア リサーチャ 秋宗 淑雄
イ. 分子動力学法並列プログラム開発				
プログラムの並列化と評価		◎		
原子間相互作用の開発と評価	◎			
ロ. 窒化ケイ素の粒界構造と物性計算				
粒界構造の評価			◎	
機械物性の計算		◎		
熱物性の計算	◎			
ハ. 窒化ケイ素系材料に関する検証				
物性評価	◎			◎

Fig. 1.1 共同研究組織

第2章 研究成果の概要

【計算プログラムの開発】大阪大学において、並列化古典分子動力学コードの開発および第一原理分子動力学計算プログラムの高速化に取り組んだ。並列化古典分子動力学法としては、領域分割法によりワークステーションクラスで数100万~1000万粒子の大規模原子モデルを扱うことができるプログラムを開発した。さらに、SX-4等のスーパーコンピュータを用いるならば、現実的な時間内で数千万原子を扱うことができ、当初立てた目標である200万粒子を大きく上回った。第一原理分子動力学法としては、k点ループの分割とバンドループの分割の2種類の方法で並列化を試みた。前者は100%近い効率を達成することに成功した。後者は6CPUで50%程度の効率であるが、k点が少ない場合にも対応できる利点がある。さらにPAW(Projector Augmented Wave)法による高効率計算手法についても試みた。

【開発プログラムを用いた物性計算】開発した古典分子動力学コードおよび第一原理分子動力学コードを用いて、窒化ケイ素を対象として、無機材質研究所において亀裂進展特性と熱物性を、大阪大学においてせん断変形時の転位発生と理想強度計算を行った。

亀裂進展：窒化ケイ素単結晶中をき裂が進展する解析を行い、破壊靱性値および亀裂先端の応力分布を計算する手法を開発した。計算結果は、実験や第一原理計算の値と良い一致を示した。

せん断変形：窒化ケイ素単結晶にせん断変形を加え、せん断理想強度を計算し、すべり系の面と方位を特定することができた。また、主すべり系の変形では狭い領域でせん断帯が発生することがわかり、実験事実と対応する結果が得られた。

熱伝導解析：グリーンクボの手法により窒化ケイ素単結晶中の熱伝導率を計算した。これらの値は実験では求められておらず、シミュレーションの有効性が確認された。

理想強度：第一原理分子動力学法により型窒化ケイ素単結晶の理想強度を計算した。理想強度は実験的には求められない値であり、計算によるアプローチの有効性が確認された。

【計算結果の検証実験】京大、日産自動車においてポテンシャル等の初期データ検討および検証実験を行った結果、広範囲で有効なポテンシャルを決定することができ、弾性特性、破壊靱性、熱伝導の異方性に関して計算と実験との比較検討が有効に行われた。

【総合成果】大規模な系を取り扱うことができる高効率の古典および第一原理の分子動力学コードを開発に成功し、窒化ケイ素の諸物性の計算に適用して有効性を確認できた。今後、粒界構造や焼結などのより複雑な系への適用が検討されており、種々のセラミックスの材料科学への波及が期待される。

【成果発表】論文投稿11件を行い、研究成果を公表した。

第3章 分子動力学計算プログラムの作成と並列化

3.1 古典分子動力学計算プログラム

窒化ケイ素の分子動力学計算を実行するための、3体ポテンシャルを採用したプログラムコードを開発した。さらには、近年のコンピューターの並列化による計算の大規模化、高速化の流れに対応すべく、古典分子動力学計算プログラムを並列化処理に対応できるように発展させた。この並列化に当たっては、代表的な並列計算用ライブラリである、MPI(Message Passing Interface)を用いた。並列化アルゴリズムとしては、主に固体を対象とすることもあり、解析対象 ($L_x \times L_y \times L_z$) をCPU数および各CPUの能力に応じた空間領域で分割する空間分割法を採用した。(Fig. (3.1))

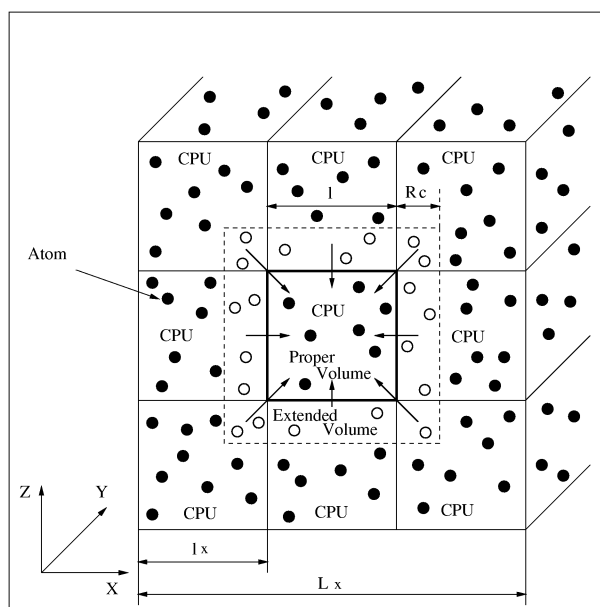


Fig. 3.1 Divided Model by the number of CPU

並列分子動力学計算のフローチャートを Fig. (3.2) に示す。

以上、並列化手法としては一般的な手法を取ったが、大型並列計算機およびWSクラスタそれぞれに対する専用チューニングにより、プロジェクト初期のプログラムに対して1CPU当り約10倍の高速化を実現することができた。

3.2 第一原理分子動力学プログラム

本研究ではまず一般的な密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学プログラムを作成した。波動関数は平面波で展開し、交換相関エネルギーは局所密度近似およびGGAにより表現した。さらにはTroulier-Matinsの擬ポテンシャルをKleinman-Bylanderの分離形で用いた。さらに、本プログラムを並列化した。並列化の手法としては、1)k

第3章 分子動力学計算プログラムの作成と並列化

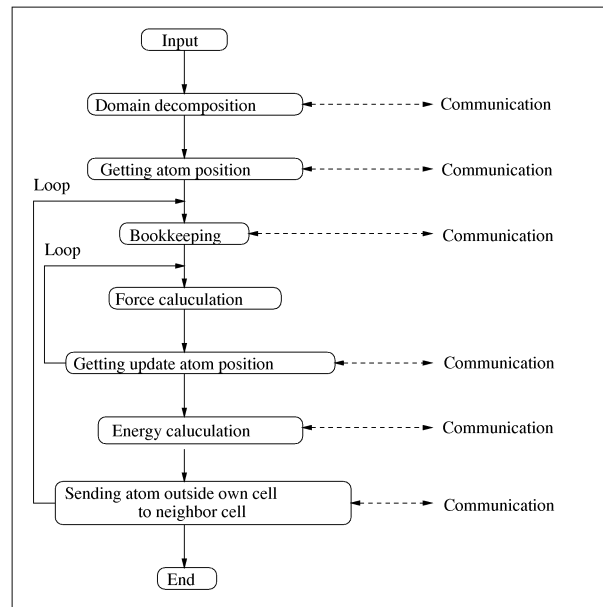


Fig. 3.2 Flow chart

点ループの分割，2) バンドループの分割，の2種類を試みた．前者は効率としてはほぼ100%を達成することに成功した．後者は固有ベクトルの直交化の段階でプロセッサ間の通信量が多くなるため，並列化の効率はさほど高くないが，大規模計算でk点がプロセッサ数に比べて少ない場合にも対応できることが利点である．実際の効率は，6CPUで50%程度であった．

さらに本研究では本質的な計算効率の向上を図るため，解析手法として，PAW(Projector Augmented Wave)法を導入した．擬ポテンシャルを用いた平面波展開による方法では，原子によっては波動関数の原子核近傍の激しい変化を表現するために多くの平面波が必要となり非常に計算が困難になる場合がある．さらには，この方法を用いた場合には，内核領域における真の波動関数を計算することは出来ない．これに対し，PAW法では内核領域(補強領域)の波動関数を部分波動関数(partial wave function)を用いて補強することにより，平面波数の削減に成功すると共に，真の波動関数の近似的な導出を可能としている．本課題ではプログラムが完成したにとどまり，十分なテストができておらず，PAW法を実用的な計算に使用することはできなかったが，特にN，O原子など，通常の擬ポテンシャルを用いた平面波法では計算規模が大きくなる対象に対してもメモリー容量，計算時間共に約半分となることがわかった．

第4章 古典分子動力学法による窒化ケイ素の亀裂進展シミュレーション

4.1 緒言

窒化ケイ素焼結体は、室温および高温で優れた機械特性を有するため、エンジン部品を始めとする機械部品に数多く使用されている。しかしながら、 Si_3N_4 自体の物性については不明な点が多い。これは、窒化ケイ素は大きな単結晶を作ることが難しいことから、物性測定の多くは焼結体を用いて行われているためである。さらに、窒化ケイ素の焼結が酸化物焼結助剤を添加した液相焼結により行われ、得られた焼結体は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子と結晶あるいは非晶質の粒界相から構成される複雑な構造であることも物質本来の物性測定を難しくしている原因となっている。

コンピュータを用いた原子シミュレーションはこのような実験による物性測定が難しい場合に優れた手法である。本研究では、まず $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 単結晶に亀裂を導入したモデルを作成し、線形弾性解に相当する変位を与えた後に周囲を拘束して緩和することにより亀裂進展挙動を調べ、そこから破壊靱性値を計算した。次に、亀裂が進展する臨界の K_I 条件において MD 計算を行い、亀裂先端近傍の応力分布を計算し、線形破壊力学から計算した応力分布と比較した。

4.2 モデルとポテンシャル

計算に用いた系のエネルギー (E) は、Vashishta ら⁽¹⁾ が提案したものをを用いた。これは、2 体間 ($V_{ij}^{(2)}(r_{ij})$) および 3 体間 ($V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$) の和として、

$$E = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i, j < k} V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \dots \dots \dots (4.2.1)$$

の式で記述される。ここで、 i, j, k を原子の番号としたとき、 r_{ij} は ij 結合の長さ、 θ_{jik} は ij 結合と ik 結合の間の角度である。2 体および 3 体の関数形は、

$$V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) = A_{ij} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{\eta_{ij}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_{s1}}\right) - \frac{\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2}{2r_{ij}^4} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_{s4}}\right) \quad (4.2.2)$$

および

$$V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = B_{jik} \exp\left(\frac{l}{r_{ij} - r_c} + \frac{l}{r_{ik} - r_c}\right) \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_{jik}^0) \dots \dots \dots (4.2.3)$$

で示され、 $A, \sigma, \eta, Z, r_{s1}, \alpha, r_{s4}, B, l, r_c, \theta^0$ は関数形を決めるパラメータであり、Vashishta らが窒化ケイ素に対して提案した値⁽¹⁾を用いた。

第4章 古典分子動力学法による窒化ケイ素の亀裂進展シミュレーション

4.3 弾性定数の計算

弾性定数 C_{ij} は全エネルギー E を微小ひずみで微分することにより,

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6 = xx, yy, zz, yz, zx, xy) \dots \dots (4.3.1)$$

で表される．ここで， ϵ_i と ϵ_j は微小ひずみであり， V はモデルの体積である．従って，系の全エネルギーをひずみで微分することにより弾性定数が求められる．

弾性定数の計算には224原子からなるセルを用いた．セルの大きさは $S_x = 1.52$ nm, $S_y = 1.32$ nm, $S_z = 1.16$ nm であり，周期境界条件を用いた．セルの大きさを変えることにより， 10^{-3} 程度のひずみ ϵ_i, ϵ_j を与えて式(4.2.1)により E を計算して， E の最小点を求めた．次に，最小点近傍にて E を ϵ_i, ϵ_j に関して数値微分することにより独立な5個の C_{ij} を計算した．表4.1に原子間相互作用から求められた β -Si₃N₄ 単結晶の弾性定数を示す．表には，Chingら⁽²⁾ が第一原理計算で求めた値

Table 4.1 Elastic constants of β -Si₃N₄

	3-body potential	Ching ¹⁾	Hay ³⁾
C_{11} (GPa)	591	409	343
C_{12} (GPa)	182	271	136
C_{13} (GPa)	162	201	120
C_{33} (GPa)	690	604	600
C_{44} (GPa)	377	108	120
G (GPa)	205	210	
ν	0.26	0.27	

および Hayら⁽³⁾ が窒化ケイ素焼結体中の β -Si₃N₄ 粒子に対して実験的に求めた値も同時に示した． x 軸と y 軸間のポアソン比 ν_{xy} ， xy 面の横弾性定数 G_{xy} を表4.1の値を用いて計算した結果， $\nu_{xy} = 0.26$ ， $G_{xy} = 205$ GPa の値を得た．

4.4 初期亀裂の緩和による亀裂進展挙動

亀裂進展のシミュレーションでは，図4.1に示す直方体のセルを用いた． β -Si₃N₄ の a 軸と c 軸がセルの x 軸と z 軸方向になるように座標軸を設定した．セルの大きさは， $S_x = 9.2$ nm, $S_y = 9.3$ nm, $S_z = 1.2$ nm であり，4032個のSiと5376個のNからなる9408個の原子が含まれている．これに，セルの長さの半分 ($S/2$) の長さの亀裂を，亀裂先端が z 軸上 ($x=0, y=0$) になるように導入した．本モデルでは，亀裂を取り扱うために z 方向に対しては周期境界条件を， x 方向と y 方向に対してはセルの境界に端部領域を設けて，端部領域中の原子を特定位置に固定することによる境界条件を採用した．端部領域の大きさはセル長さの6% ($s/S = 0.06$) とし，

第4章 古典分子動力学法による窒化ケイ素の亀裂進展シミュレーション

端部領域中の原子位置は後述するように線形弾性変形によって決められる位置に固定した。それ以外の原子は通常のMDと同様に自由に運動させた。

亀裂を導入することによる xy 面内の変位を等方体の線形弾性理論に基づいて計算した。計算における全原子の初期配置は、モードIの開口による変位の位置とした。線形破壊力学によれば、モードIの開口の場合の点 $P(r, \theta, z)$ の変位 (u, v, w) は、

$$\begin{aligned} u &= \frac{K_I}{2G_{xy}} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \cos \frac{\theta}{2} \left(\kappa - 1 + 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \\ v &= \frac{K_I}{2G_{xy}} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \sin \frac{\theta}{2} \left(\kappa + 1 - 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \\ w &= 0 \dots\dots\dots (4.4.1) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで、 (u, v, w) は (x, y, z) 軸方向の変位であり、 G_{xy} はせん断弾性係数、 κ は、

$$\kappa = 3 - 4\nu_{xy} \dots\dots\dots (4.4.2)$$

で与えられる値、 ν_{xy} はポアソン比である。この式は、本来等方体に対して適用される式であるが、 β - Si_3N_4 は $P6_3$ の対称をもつため、 xy 面内を等方体とみなして式(4.4.1)を使用した。これにより、亀裂先端近傍の位置Pにある原子の変位は、 K_I 値、結晶の弾性定数から計算される G_{xy} 、 ν_{xy} で表される。以上より、 K_I 値を与えれば表4.1で計算した弾性係数を用いて各原子の変位を求めることができる。

次に線形弾性解に従って変位させた初期配置の原子をMDを用いて緩和することにより亀裂の進展挙動を調べた。ただし、モデルの周囲6%の厚さの原子に対しては初期配置の位置に拘束して、その内部の原子についてのみMDにより原子を移動させた。

100Kで1.2psのMD計算を行ったところ内部エネルギーがほぼ一定となり、亀裂周りの原子が安定位置に到達したものと判断した。図4.2に K_I の値が1.0から1.8 MPa $\sqrt{\text{m}}$ に対するMD緩和後の原子の安定位置を示す。 K_I 値が1.0と1.2 MPa $\sqrt{\text{m}}$ の場合は、緩和により亀裂は初期位置から後退した。一方、 K_I 値が1.4 MPa $\sqrt{\text{m}}$ の場合は、緩和によって亀裂先端は動かず、初期配置のままであり、これよりも K_I 値が大きい場合は緩和により亀裂は進展した。緩和により亀裂が進展し始める K_I の値を本シミュレーション手法による応力拡大係数 K_{IC}^{sim} と定義すると、 β - Si_3N_4 のプリズム面の K_{IC}^{sim} は約1.4 MPa $\sqrt{\text{m}}$ と計算された。

4.5 亀裂先端近傍の応力分布

亀裂が進展し始める状態における亀裂先端の応力分布をMDシミュレーション中の各原子の応力を使って計算した。多数の粒子からなる系を考える。 i 番目の粒子の質量を m_i 、 α と $\beta(\alpha, \beta = x, y, z)$ 軸の位置をそれぞれ x_α^i, x_β^i で、粒子の速度をそれぞれ v_α^i, v_β^i で表すと、MDモデル中の小さな体積中の応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ はビリアル定理より次のように定義できる。

第4章 古典分子動力学法による窒化ケイ素の亀裂進展シミュレーション

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial E_{V_0}}{\partial x_\alpha^i} x_\beta^i + \sum_{i \in V_0} m_i v_\alpha^i v_\beta^i \right) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \dots \dots \dots (4.5.1)$$

ここで、 V_0 は体積、 E_{V_0} は V_0 中の原子の全エネルギーで、

$$E_{V_0} = \sum_{i \in V_0, j \neq i} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i \in V_0, j \neq i, k \neq i, j > k} V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \dots \dots \dots (4.5.2)$$

で定義される。

本手法を用いて亀裂が進展し始める状態 ($K_I = 1.4 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$) における亀裂先端の応力分布を計算した。図4.3に σ_{11} , σ_{12} , σ_{22} の値を示す。図には線形弾性理論による応力解、

$$\begin{aligned} \sigma_{11}(r) &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \\ \sigma_{22}(r) &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \\ \sigma_{12}(r) &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right) \dots \dots \dots (4.5.3) \end{aligned}$$

より計算した値 (LES) も同時に示した。これらの線形弾性による応力分布の式は等方的な材料に適用される式であるが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は $P6_3$ の対称であるので直交異方性の性質を持つことから、 xy 面内を等方体とみなして、これらの式を用いた。図4.3の(a)(c)(d)(f)の σ_{11} および σ_{22} の応力分布では、亀裂先端から 1nm の領域では LES よりも小さく 15~20GPa の一定値をとり、1nm より大きい範囲では LES の値よりわずかに大きい値となった。今回評価しているのが亀裂のごく近傍の数 nm の範囲であり、数十 GPa のオーダーの応力集中がおこっている領域であることを考慮すると、MD 計算の結果は亀裂近傍の応力集中をよく表現していると考えられる。

4.6 結論

3体間原子間相互作用を用いた $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の分子動力学計算により、亀裂進展挙動を調べた。

1. プリズム面 (10 $\bar{1}$ 0) に亀裂を入れて、応力拡大係数を変化させて亀裂の進展を調べた結果、 K_I が $1.4 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ より小さいと亀裂は鈍化し、この値以上では成長した。従って、本計算による破壊靱性値を $1.4 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ と見積もった。
2. 亀裂が停止している条件 ($K_I=1.4 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$) における各原子に働く応力を計算し、その平均から亀裂先端近傍の応力分布を求めた。この応力分布は線形破壊力学により計算した値と良い一致を示した。

第4章 古典分子動力学法による窒化ケイ素の亀裂進展シミュレーション

文献

1. R. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, and I. Ebbsjö, Kluwer, Dordrecht, (1996) pp. 151-213.
2. W-Y Ching, Y-N Xu, J. D. Gale, and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [12] 3189-96 (1998).
3. J. C. Hay, E. L. Sun, G. M. Pharr, P. F. Becher, and K. B. Alexander, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10], 2661-69 (1998).

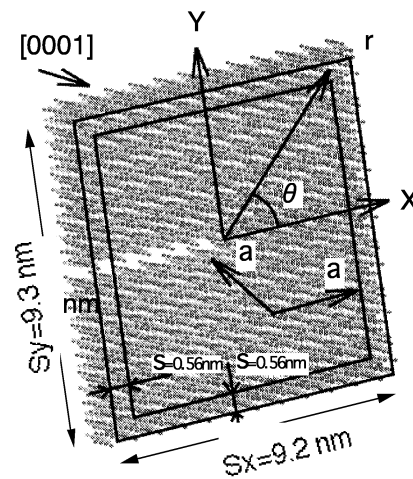


Fig. 4.1 MDモデル

第4章 古典分子動力学法による窒化ケイ素の亀裂進展シミュレーション

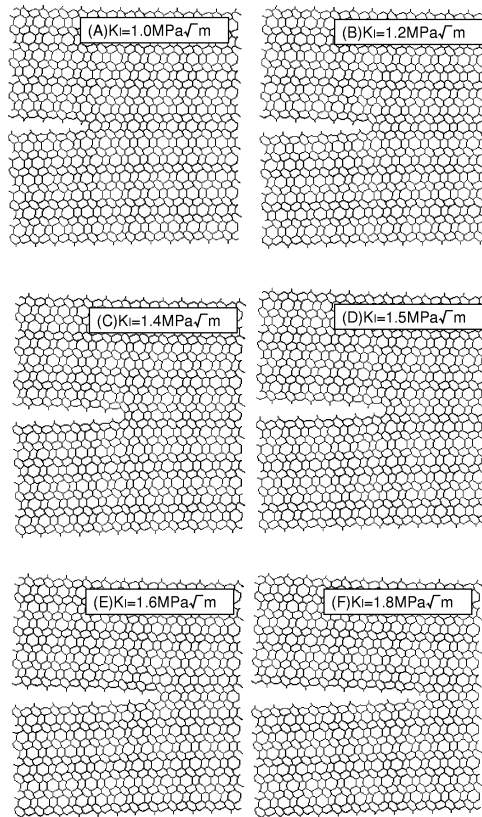


Fig. 4.2 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の亀裂進展シミュレーション結果

第4章 古典分子動力学法による窒化ケイ素の亀裂進展シミュレーション

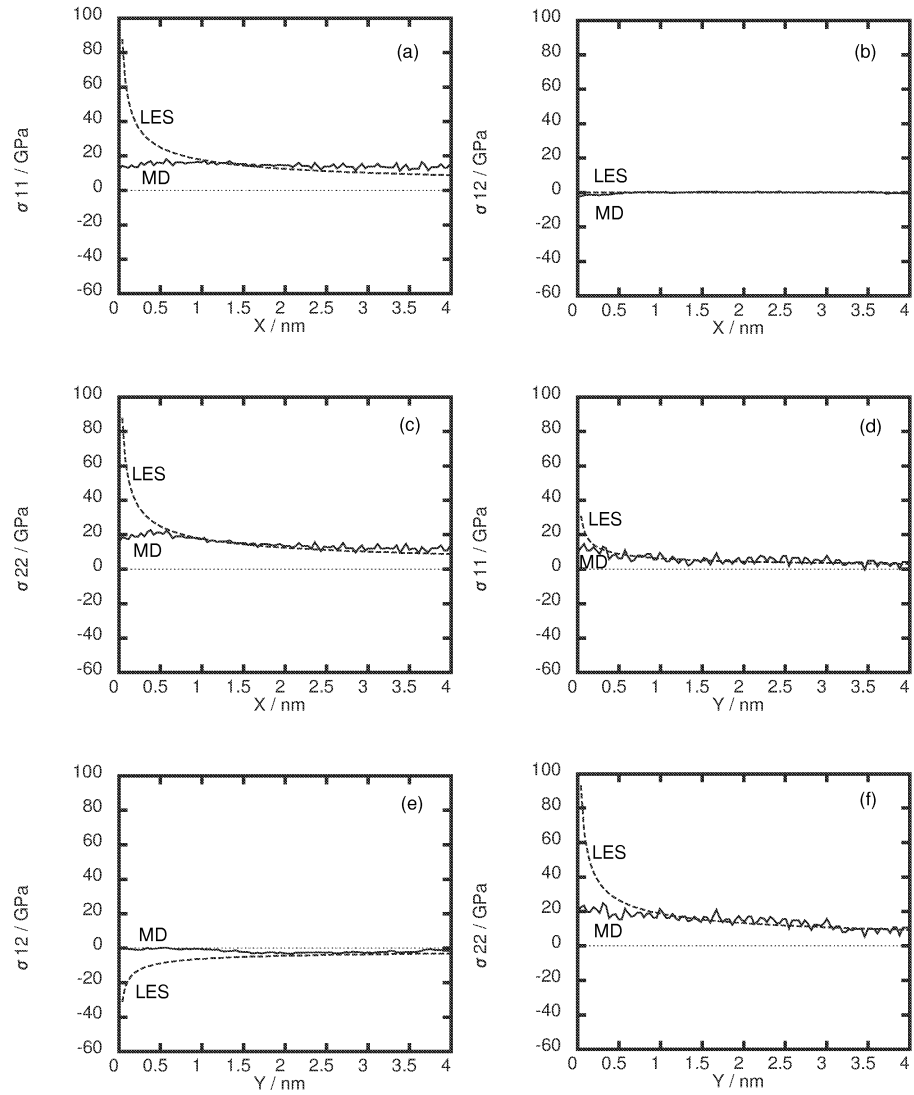


Fig. 4.3 β - Si_3N_4 の亀裂先端の応力分布

第5章 古典分子動力学法による窒化ケイ素のせん断変形シミュレーション

5.1 緒言

窒化ケイ素はそのほとんどが多結晶の形で用いられるが、その本質的な特性を理解するためには単結晶固有の強度や変形について詳細に知っておくことが必要である。ここでは、特にせん断強度、せん断変形過程について調べ、すべりのメカニズムについて議論する。

窒化ケイ素には α 、 β 型の結晶構造が存在することが知られている。新原ら⁽²⁾はヌーブ硬度試験を α 型結晶に対して行い、 $\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ が一次すべり系であると結論した。これに対し、末松らはヌーブ硬度試験および変形した単結晶のTEM観察から、 $\{1\bar{1}01\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ が一次すべり系であると主張しており、いまなお、十分有力な結論がもたらされていない。 β 型結晶に対してはある程度統一した見解が得られており、多くの実験結果⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾で $\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ が一次すべり系であるとされている。また、川原ら⁽⁴⁾は $\{10\bar{1}0\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ が二次すべり系であるとしている。ここでは、分子動力学計算により、これらのすべり系の妥当性とせん断強度、すべり変形挙動について調べる。

5.2 解析方法

$\alpha - \{1\bar{1}01\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ (Case 1), $\alpha - \{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ (Case 2), $\beta - \{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ (Case 3), $\beta - \{10\bar{1}0\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ (Case 4)の4種類のせん断変形解析を行った。ケース1と2は末松らおよび新原らによって報告されている α 型結晶の一次すべり系にそれぞれ対応している。ケース3はEvansら、Kawaharaら、Milhetらによって報告されている β 型結晶に一次すべり系に、ケース4はKawaharaらによって報告されている二次すべり系に対応している。

モデルの模式図および寸法をFigure 5.1, Table 5.1に示す。 z 軸はすべり面に対して垂直方向に取る。また、 x 軸はすべり方向に取る。 y 軸方向には周期境界条件を適用した。領域Bの原子は固定、Aの原子は x 軸方向に剛体並進運動させた。並進速度は10 m/sとした。領域Cの原子は x 軸方向にのみ運動できると仮定した。 l はいくつかシミュレーションを実施し、すべり挙動に影響を与えない程度に取った。(Table 5.1 参照)

モデルはせん断変形を付加する前に、0.6ps間温度一定のアンサンブルの下で緩和した。温度を一定に保つためにNoéの方法⁽⁶⁾を用いた。温度は300Kとした。その後、温度一定の条件を取り外し、すべり変形を加えた。

5.3 結果および考察

せん断変形下における原子配列のスナップショット (Case1) を Figures 5.2に示す。黒丸と灰丸はそれぞれ窒素、シリコン原子を表している。最上段の図は y 方向から見た原子配置を、下段の図は同様に y 方向から見たものであるが、完全結晶と配位数が異なる原子のみを示している。それぞれに対応する応力-ひずみ曲線および

エネルギー－ひずみ曲線を Figures 5.3~5.6 に示す．せん断ひずみ γ はモデルの有効高さとすべり変位の比で定義している．また，せん断応力は領域 B にかかる力をすべり面の初期面積で割ることで評価している．

【Case 1】 Figure 5.3 より，応力が 25GPa まで弾性的に変化し，その後応力およびエネルギーが急激に低下しているのがわかる．これは Figure 5.2 に見るように脆性的な破壊が起こっているものと考えられる．この変形過程ではすべり方向に対する延性的な変形は見られなかった．しかし，末松ら⁽³⁾はこの方向が一次すべり系の作動する方向だとしている．この不一致は静水圧の有無が原因であると考えられる．実験ですべり系を同定するために用いられているヌーブ硬度試験では，脆性材料において圧子直下において静水圧がかかるが，これが亀裂の進展を阻害することが知られている⁽³⁾．本シミュレーションでは静水圧を付加していないので，この差が生まれたものと考えられる．

【Case 2】 Figure 5.4 に示すように，応力が 20GPa に達するまでは Case1 と同様弾性的な挙動を示しているが，その後応力はひずみが 21% に達するまでゆっくり低下している．このひずみレベルを超えると再び弾性的な挙動が見られる．すべり変形を生じている領域はモデル中央部の狭い部分に限られている．応力が低下するにしたがって，原子が乱れた領域がモデル左側から右側に転位のように運動しているのがわかる．この速度は音速よりもかなり遅い．この乱れた領域がモデルの右に抜けたあとは，モデル中の原子構造はほぼ完全結晶のそれになっていることがわかる．よってこの方位はすべり系のひとつとして考えることができる．

【Case 3】このケースでは明確に転位によるすべりが起こっている．転位芯の幅は約 8Å である．Figure 5.5 より 18.5GPa までは弾性的に変形し，そこで転位が発生して応力が急落する．転位が抜けたあとは再び弾性的な挙動となる．応力値が一時的に負の値になっているのはモデル下部の弾性変形が原因であり，結果の本質とは無関係である．

【Case 4】このケースでは最初のすべりが応力 17GPa (Figure 5.6) で起こった．すべり面近傍の 2, 3 原子層に属する原子の間の結合の組換え過程がモデルの左から右に移動することによりすべり変形が進展している．この組換えの現象がモデル右に抜けたあとは再び弾性変形を開始するが，次のすべりは応力が 10GPa で起こっている．これは，モデル中央部の結晶構造が乱れた領域の強度が低く，全体としての強度を低下させているからであると考えられる．

今回使用した原子間ポテンシャルの有効性を確認するために，ケース 3 のせん断変形を例にとり，密度汎関数法に基づく一原理計算により理想せん断強度，およびせん断変形途中のエネルギーの変化を求め，これを本原子間ポテンシャルを用いて計算した結果と比較した．結果として得られたポテンシャルエネルギー－ひずみ曲線を Figure 5.7 に示す．これより，今回使用した原子間ポテンシャル (3 体ポテンシャル) を用いて得られた曲線は第一原理計算結果と非常によく一致しており，ポテンシャルの有効性が見て取れる．また，第一原理計算結果より理想せん断強度は 22GPa と見積もられた．ポテンシャルにより計算された結果は 28GPa であり，十分良い一致を示している．

参考文献

- (1) A.G.Evans and J.V.Sharp: J. Mat. Sci., 6(1971), 1292-1302.

- (2) K.Niihara and T.Hirai: J. Mat. Sci., 14(1979), 1952-1960.
- (3) H.Suematsu, J.J.Petrvic and T.E.Mitchell: Mat. Sci. Eng. A, 209(1996), 97-102.
- (4) K.Kawahara, S.Tsurekawa and H.Nakashima, J. Japan Inst. Metals, 60(1996), 582-588.
- (5) X. Milhet, H. Garem, J. L. Demenet, J. Rabier, and T. Rouxel, J. Mat. Sci., 31(1997), 3733-3738.
- (6) S.Noše: J.Chem.Phys., 81(1984), 511-519.

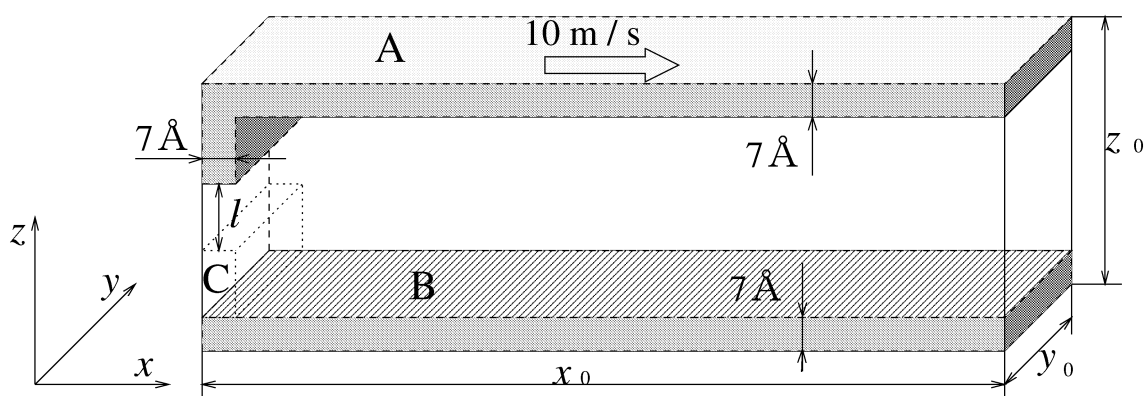


Fig. 5.1 Model for sliding simulation and boundary conditions

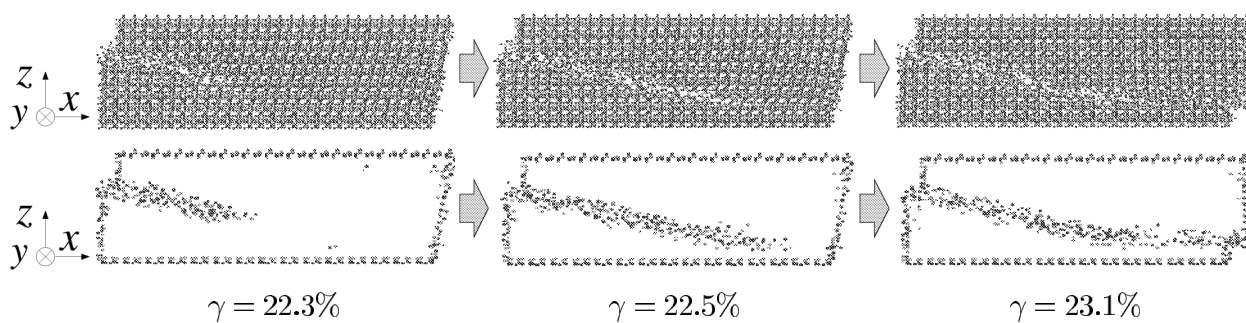
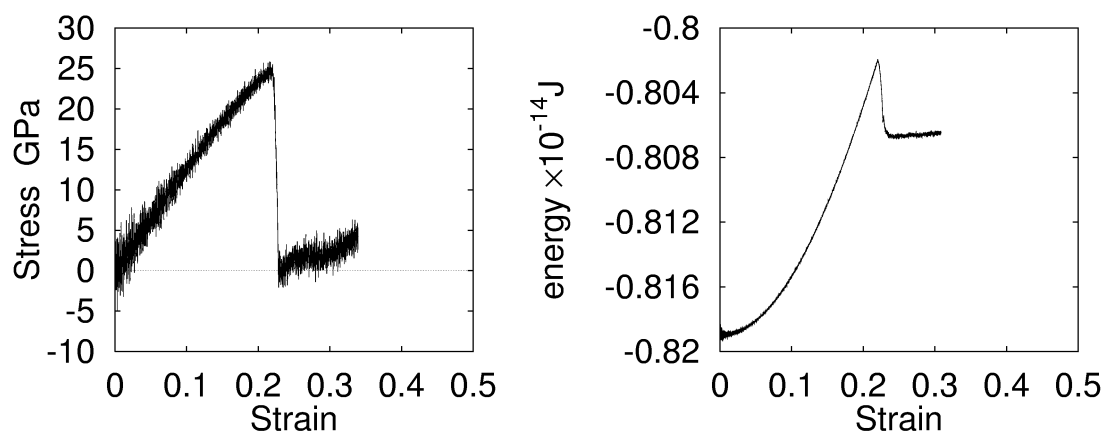


Fig. 5.2 Case 1



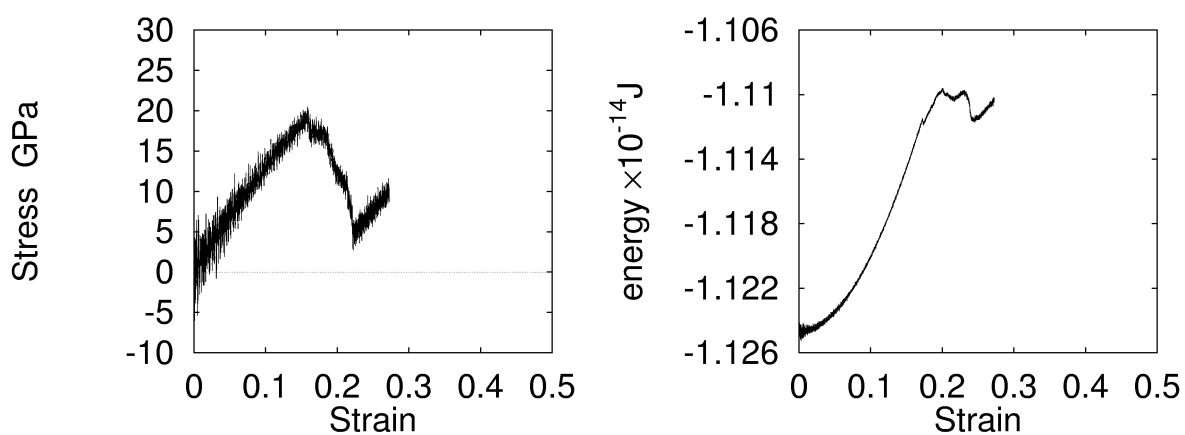
Stress-strain curve

Potential-strain curve

Fig. 5.3 Stress-strain curve and potential energy-strain curve of Case 1.

Table 5.1 Dimensions of models

	Total number of atoms	$x_0 \text{ \AA} \times y_0 \text{ \AA} \times z_0 \text{ \AA}$	$l \text{ \AA}$
Model for Case 1	7740	117.2 \times 17.6 \times 40.0	16.8
Model for Case 2	10920	111.8 \times 23.4 \times 43.3	10.8
Model for Case 3	3920	87.1 \times 22.8 \times 21.0	1.0
Model for Case 4	10080	113.9 \times 17.4 \times 52.6	12.6



Stress-strain curve

Potential-strain curve

Fig. 5.4 Stress-strain curve and potential energy-strain curve of Case 2.

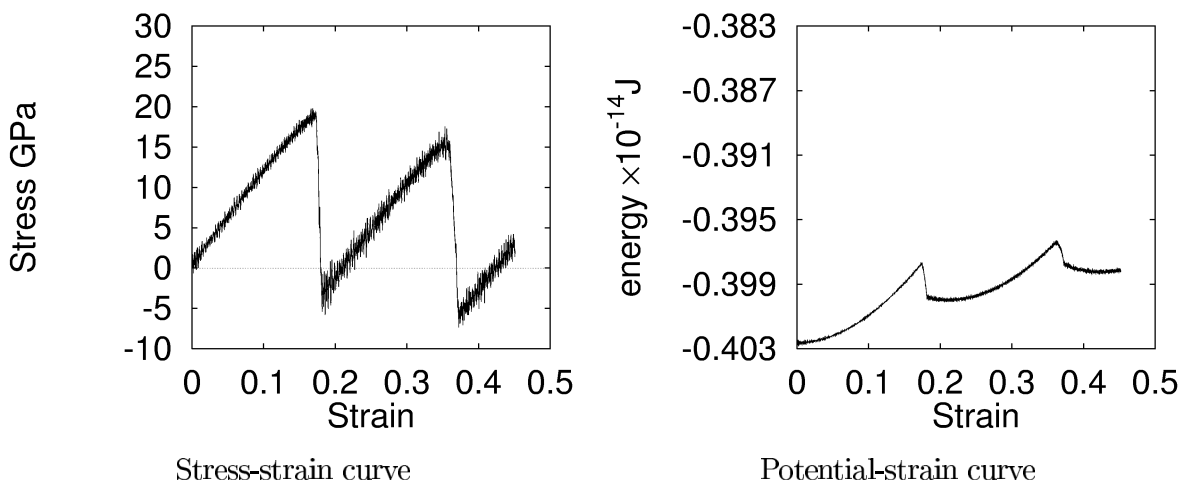


Fig. 5.5 Stress-strain curve and potential energy-strain curve of Case 3.

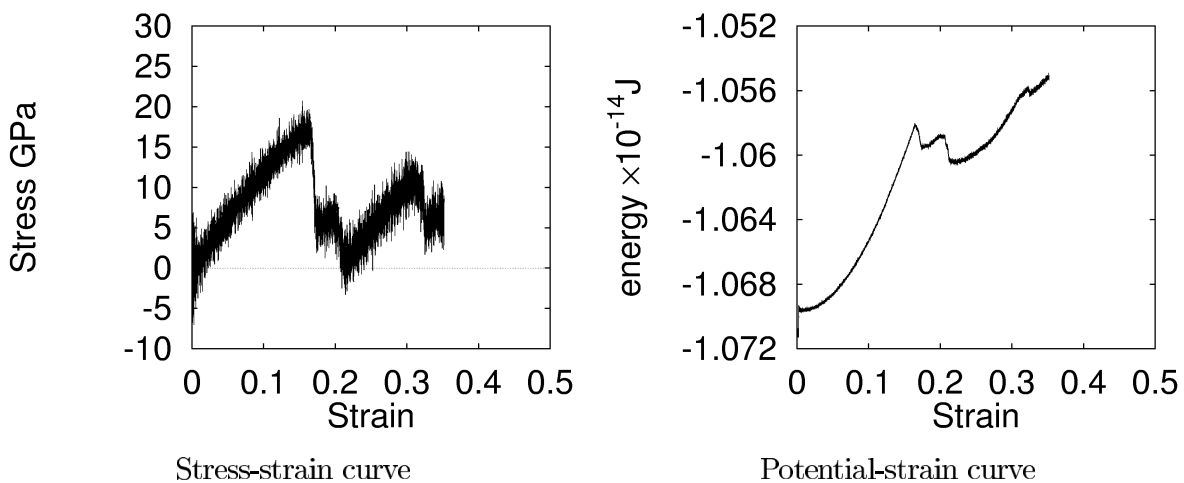


Fig. 5.6 Stress-strain curve and potential energy-strain curve of Case 4.

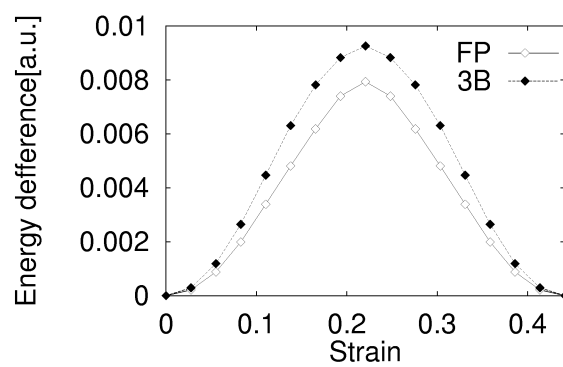


Fig. 5.7 Sliding process estimated by first principle calculator and 3-body potential.

第6章 古典分子動力学法による熱伝導率計算

6.1 緒言

代表的なセラミックスの一つである窒化ケイ素 (Si_3N_4) は耐熱性，耐酸化性に優れ，強度が高く，熱膨張係数が小さいなどの特徴をもち，高温構造材料として期待されている．そのため機械的な特性と加えて熱力学的特性についての実験的研究が盛んに行われている．しかし実験では無欠陥の単結晶を作成することが難しく，さらには熱伝導率は欠陥の存在に敏感であるため，単結晶の熱伝導率のデータについては不確定な要素が大きい．そこで本研究では完全結晶の窒化ケイ素セラミックスの熱伝導率を分子動力学法により評価し，熱伝導率の温度依存性を調べた．

6.2 解析方法

Green-Kubo によれば，熱伝導率 κ は以下のように平衡系の熱流束ベクトル $S(t)$ ゆらぎの減衰より求めることができる⁽¹⁾⁽²⁾．例えば x 方向の熱伝導率は

$$\kappa_x(T) = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^\infty dt \langle S_x(0) S_x(t) \rangle \dots \dots \dots (6.2.1)$$

と計算される．ここで， k_B ， V ， T は，それぞれ，Boltzmann 定数，系の体積，温度である．また熱流束ベクトル $S(t)$ は，分子動力学計算により以下のように求めることができる．

$$S(t) = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{r}_i \tilde{E}_i = \sum_i \mathbf{v}_i \tilde{E}_i + \sum_{i,j,i \neq j} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{r}_{ij} \dots \dots \dots (6.2.2)$$

ここで， \mathbf{r}_{ij} は j 原子から i 原子へのベクトル， \mathbf{F}_{ij} は i 原子が j 原子から受ける力を表している．また， \tilde{E}_i は次の通りである．

$$\tilde{E}_i = E_i - \bar{E}_i \dots \dots \dots (6.2.3)$$

ここで， E_i は i 原子のポテンシャルエネルギーで， \bar{E}_i はその時間平均である． E_i および \mathbf{F}_{ij} は，Vashishta ら⁽³⁾ が提案した Si_3N_4 に対する 3 体原子間ポテンシャルを用いて計算した．3 体原子間ポテンシャルにより求まるエネルギーの任意の i 原子への寄与を一意的に定めることはできないが，平衡系では温度勾配がほとんどないことと，3 体原子間のポテンシャルのカットオフ距離が短いことにより，その選び方による熱伝率の計算結果への影響は少ないと考えられる．

6.3 モデルおよび解析条件

表 6.1，表 6.2 のような総原子数が 672 個の α 型 β 型窒化ケイ素のモデルを用い，熱伝導率の温度依存性について検討した．ここで a 軸方向 ($[2\bar{1}\bar{1}0]$) を x 軸， c 軸

方向 [0001]) を z 軸とした。(3) の熱流束は NVE アンサンブルを定義した分子動力学計算の結果より求めた。シミュレーション時間はケースによって異なるが、3.06ns もしくは 4.08ns とする。なお、熱流束時間相関関数の積分は相関が十分小さくなった時点で打ち切った。

6.4 結果および考察

図 6.1 には 6.2.2 式の評価例を示す。横軸は 6.2.2 式の積分を数値積分する際の実際の積分範囲を示す。この場合には 15ps までの積分で値が十分収束しており、これを熱伝導率の評価値とした。その他のケースでも同様に積分値が収束した時点で熱伝導率を評価した。

以上のようにして評価した各温度における熱伝導率 κ をプロットしたものが図 6.2 (a 軸方向 [2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]) , 図 6.3 (c 軸方向 [0001]) である。 α 型の計算結果を白丸印で、 β 型の計算結果を黒丸印で示した。参考のため β 型単結晶の実験値⁽⁴⁾ を黒菱印で示し、また、おおよその参考として実験値を通る T^{-1} の線を示した。 α 型、 β 型とも温度の上昇と共に熱伝導率が下がる傾向がみられ、その傾きも理論的な変化率である T^{-1} に近くなっている。

α 型と β 型との比較では、 a 軸、 c 軸とも α 型の熱伝導率が β 型のそれよりも低くなっており、特に c 軸に関してはこの傾向が顕著である。

a 軸と c 軸との比較では、 α 型、 β 型とも c 軸の熱伝導率は a 軸のそれよりも高くなっている。これは c 軸の方が a 軸に比べて弾性定数が高く、また結晶の積層も比較的単純なためフォノンが進展しやすいことが原因と考えられる。また、 β 型の実験でも c 軸の方が熱伝導率は高くなっており、定性的に対応した結果であると思われる。

β 型単結晶の実験値と本計算結果との比較では、 β 型において a 軸、 c 軸とも計算結果は実験値をやや上回っている。これは、計算が理想的な結晶構造に対して行われているのに対して、実験では格子欠陥や不純物がわずかながら含まれており、その影響で熱伝導率が下がっていると考えられる。

6.5 結 言

本研究では、窒化ケイ素セラミックスの α 型と β 型双方の完全結晶の熱伝導率の温度依存性を分子動力学法により評価し、以下の結果を得た。

- α 型と β 型との比較では、 a 軸、 c 軸とも α 型の熱伝導率は β 型のそれよりも低くなった。特に c 軸に関してはこの傾向が顕著であった。
- a 軸と c 軸との比較では、 α 型、 β 型とも c 軸の熱伝導率は a 軸のそれよりも高くなった。 β 型の実験でも c 軸の方が熱伝導率は高くなっており、本計算結果は定性的に実験結果に対応している。
- β 型単結晶の実験値と本計算結果との比較では、 β 型において a 軸、 c 軸とも計算結果は実験値をやや上回っていた。これは、実験では格子欠陥や不純物の影響があり、熱伝導率が下がっているためと考える。

参考文献

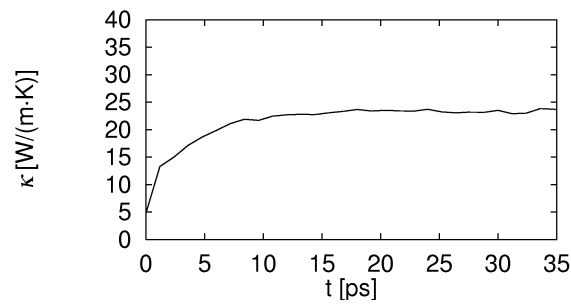
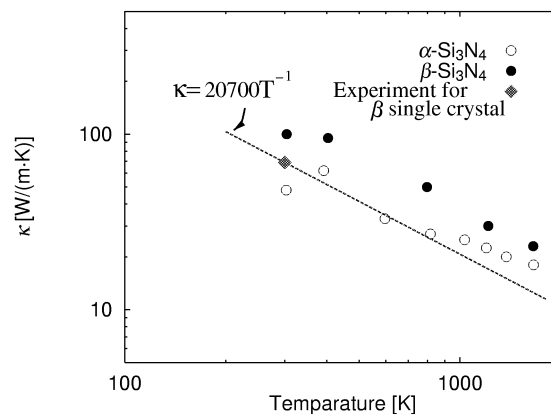
- (1) J.C.Anthony, B.Moran, and W.G.Hoover, *Phys.Rev., B*, **34-8**(1986),5058-5064.
- (2) H.L.Young, R.Biswas, C.M.Soukoulis, C.Z.Wang, C.T.Chan, and K.M.Ho, *Phys.Rev., B*, **43-8**(1991),6573-6580.
- (3) P.Vashishta, R.K.Kalia, A.Nakano, W.Li and I.Ebbsjo, Dynamics Method and Large-scale Simulation of amorphas Materials .
- (4) B.Li, L.Pottier, J.P.Roger, D.Fournier, K.Watari, and K.Hirao, *J.Euro.Cera.Soc.*, **19**(1999), 1631-1639.

Table 6.1 Simulation conditions for $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$

material	$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$
number of atoms	672
model dimensions	$31.2\text{\AA} \times 13.5\text{\AA} \times 16.8\text{\AA}$
periodic boundary conditions	x,y,z-axis
time step	0.3 fs

Table 6.2 Simulation conditions for $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$

material	$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$
number of atoms	672
model dimensions	$30.4\text{\AA} \times 13.2\text{\AA} \times 17.4\text{\AA}$
periodic boundary conditions	x,y,z-axis
time step	0.3 fs

Fig. 6.1 Thermal conductivity of $[2\bar{1}\bar{1}0]$ direction for $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ (1200K)Fig. 6.2 Thermal conductivity of $[2\bar{1}\bar{1}0]$ direction

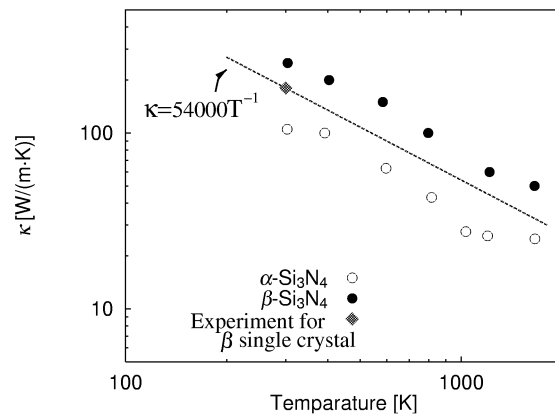


Fig. 6.3 Thermal conductivity of [0001] direction

第7章 第一原理分子動力学法による窒化ケイ素の理想強度計算

窒化ケイ素の諸特性を第一原理計算によって評価する研究が近年多数行われるようになってきており、たとえば、格子定数、電子構造、弾性定数などが調べられている。しかし、特に機械的な特性については幾つかの興味深い特性がまだ調べられていない。そのひとつが理想引張り強度である。ここでは、型窒化ケイ素の理想引張り強度を第一原理計算により決定する。

本計算では密度汎関数法にもとづく第一原理分子動力学法を用いた。波動関数は平面波により展開し、そのカットオフエネルギーを60Ryとした。また、k点は8点取った。交換相関エネルギーは局所密度近似により表現し、Troullier-Martins⁽¹⁾の擬ポテンシャルを用いた。応力テンソルはNielsen-Martins⁽²⁾の方法により計算し、Leeら⁽³⁾の対称表現を用いた。

本計算では型窒化ケイ素を対象とし、鏡面对称性がないP6₃構造の28個の原子を含む直方体スーパーセルをアニーリングすることによって引張りの初期構造とした(Figure 7.1)。この構造に対してz方向([001])に単軸引張りひずみを負荷した。なお、ひずみの増分は1から2%とし、ひずみを加えたあとは構造を緩和して、つぎのひずみはその構造に対して負荷した。なお、引張り軸に垂直な方向の格子定数は固定したままとした。この計算により、応力ひずみ曲線を描くことができ、その最大強度より理想引張り強度を評価することができる。

参考文献

- (1) N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- (2) O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. B 32, 3792 (1985).
- (3) I. H. Lee, S. G. Lee, and K. J. Chang, Phys. Rev. B 51, 14697 (1995).

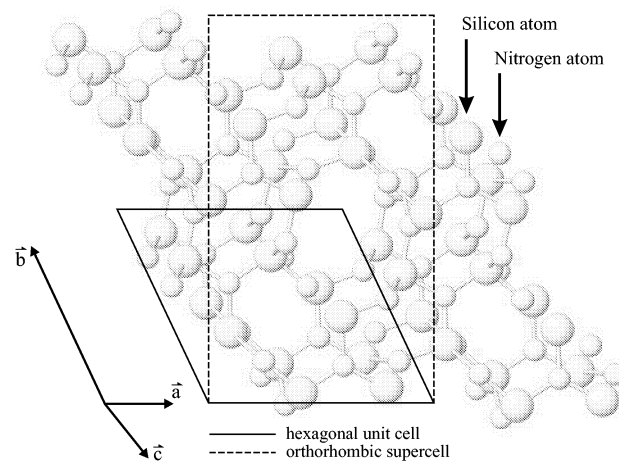


Fig. 7.1 The four unit cell β - Si_3N_4 lattice structure. A single hexagonal unit cell is marked by a box with a solid line and the orthorhombic supercell is marked by a box with a dashed line.

第8章 総括

8.1 当初の研究目標，研究計画の達成状況

当初の計画では，計算手法として，(1) 古典分子動力学法，(2) 第一原理分子動力学法，の2種類の高効率な並列コードの開発を目標としたが，これに関しては十分な高性能のコードが開発できて物性計算が迅速に進行した．物性計算に関しては，当初，(1) 力学特性の計算 (2) 粒界構造と焼結計算 (3) 熱物性計算の3種類の計算を予定した．プロジェクト進行に伴い，民間の参加メンバーから機械的・熱的物性への研究の重点化の要望が高まったため，力学特性と熱物性の計算を中心に研究を進めた．これらに関しては，当初の予定以上の成果を得ることができた．この結果，粒界構造と焼結に関しては着手したものの計算および初期データの設定に予想外の時間を要することが判明したため，本プロジェクト期間中には結果を得ることができなかった．検証実験に関しては，弾性率，破壊靱性，熱伝導率測定を中心に，当初予定した量の十分なデータを得ることができた．

8.2 研究成果による当該研究分野，社会・経済への波及効果

多くの構造用セラミックスは多結晶の焼結体として利用されており，その機械特性は焼結体を用いた実験により測定されている．一方，材料の本質的な特性である単結晶の物性に関しては，単結晶を得ることが難しいため，不明なまま利用しているのが現状である．近年，高熱伝導窒化ケイ素材料が開発され，高性能エンジン部品や半導体放熱基板への適用が検討されているが，理論物性が不明なため開発のターゲット設定が困難となっていた．本研究により，窒化ケイ素の基本物性である弾性率と熱伝導率の異方性を計算することができ，部品設計が容易になった．また，本手法はポテンシャルさえ設定できれば多種の材料への拡大が可能であるため，その波及効果は大きい．

8.3 研究成果により官民双方が得た利益，知見等

共同研究の計画段階において，民間より窒化ケイ素の機械的・熱的性質を明らかにする要望が指摘され，産業界に意義のある計算対象のテーマを選ぶことができた．民間では本材料の高熱伝導性を活かした新規自動車エンジン部品への適用化研究を進めているが，基本物性がわからないため材料開発の方向が不明確であったものが，本研究により材料開発の目標値が明確となり，多大なる利益を得た．

8.4 各参加機関が投入した研究資源

本プロジェクトは，大阪大学，無機材質研究所，京都大学，日産自動車（株）の緊密な連携の下に行われた共同研究であり，各機関においては文部科学省（旧科学技術庁）による予算措置以外に以下の研究資源を投入して進められた．

- 【無機材質研究所】共通計算サーバ1台
 【大阪大学】研究者2名，学生5名，ワークステーション2台，共通大型計算機
 【京都大学】研究者1名，ワークステーション1台
 【日産自動車】研究者1名，材料合成装置，機械特性測定装置

8.5 研究発表の実績

1. N.Hirosaki, S.Ogata, and H.Kitagawa, Molecular Dynamics Study of the Stress Distribution near a Crack Tip in β -Silicon Nitride, *Material Science Research International*, **5-4**(1999), 253-257 .
2. S.Ogata and H.Kitagawa, *Ab-initio* Tensile Testing Simulation of Aluminum and Aluminum Nitride Ceramics based on Density Functional Theory, *Computational Materials Science*, **15-4**(1999), 435-440.
3. N.Hirosaki, S.Ogata, and H.Kitagawa, Molecular Dynamics Simulation of Crack Propagation in β -Silicon Nitride, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **24-2**(1999), 257-260.
4. S.Ogata, H.Kitagawa, N.Hirosaki, and H.Yasumoto, Molecular Dynamics Estimation of Shearing Deformation Properties of α -Silicon Nitride Single Crystal, *Materials Transactions, JIM*, **40-11**(1999), 1262-1268 .
5. S.Ogata, H.Kitagawa, N.Hirosaki, and H.Yasumoto, Molecular Dynamics Study of Sliding Mechanisms in β - Silicon Nitride, *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, (1999), 1025-1030. (ed. Y.Furukawa, Y.Mori, and T.Kataoka The Japan Society for Precision Engineering, Tokyo, 1999.)
6. 尾方成信，北川浩，広崎尚登，安本弘昭， β -窒化ケイ素単結晶のせん断変形特性の分子動力学法による研究, *材料*, **49-3**(2000), 257-262 .
7. N.Hirosaki, S.Ogata, and H.Kitagawa, Molecular Dynamics Simulation of Fracture Toughness of Silicon Nitride Single Crystal, *Ceramics Transactions*, **118**(2000), 71-77.
8. S.Ogata, H.Kitagawa, N.Hirosaki, Y.Hatanaka, and T.Umezu, Molecular Dynamics Simulation of Shearing Deformation Process of Silicon Nitride Single Crystal, *Computational Materials Science*, 掲載決定.
9. S.Ogata, H.Kitagawa, and N.Hirosaki, First-principle and classical molecular dynamics study on tensile and shear strength of silicon nitride, *Proceedings of the 10th international conference of fracture*, 発表予定, Hilton Hawaiian Village, Honolulu, December 3-7, 2001.
10. 尾方成信，北川浩，広崎尚登，安本弘昭，窒化ケイ素のせん断変形の分子動力学シミュレーション, 日本機械学会 1999年度年次大会講演会講演論文集, **99-1**(1999), 47-48.

11. 尾方成信, 北川浩, 広崎尚登, 畑中祥成, 梅津崇, 窒化ケイ素単結晶中のすべりの分子動力学シミュレーション, 日本機械学会第12回計算力学講演会講演論文集, 99-5(1999), 35-36.

8.6 取得した特許等の知的所有権

本プロジェクトは計算機プログラムの開発およびそれを用いた基礎的な研究であり, 特許等の申請は行わなかった.

8.7 研究成果を踏まえた今後の研究計画

本プロジェクトの成果としては, (1) 古典および第一原理の2種類の分子動力学の手法に関して大規模・高効率計算のためのコードを作成したことと, (2) それを窒化ケイ素の材料科学に適用したことが挙げられる. 開発したプログラムは汎用性の高いものであり, 窒化ケイ素に限らず, 炭化ケイ素, 窒化アルミニウム, サイアロンなどの代表的なセラミックスに適用できる. 今後に関しても, 民間企業との連携を保ちながら実用面からの要望が大きいテーマに関して計算科学からのアプローチを進めていく予定である.

当面の研究課題としては, 計画で提案したにも係わらず期間内に終わることができなかった焼結と粒界相構造の問題がある. これに関しては, 計算のためのプログラムは既に関済済みであり, 初期構造と大規模計算データの解釈の部分を検討すれば, 研究は進むものと考えられる.

8.8 研究代表者の所感

本プロジェクトは, 実験的な物性評価難しいセラミックス材料である窒化ケイ素をターゲットして, 高機能構造材料の諸特性を評価し材料設計を行うための, 計算物理的計算技法を開発することを目的として実施した. 近年のコンピュータの高性能化と価格の低廉化は著しく, 大規模な原子・分子モデルを用いた物性評価, 場合によっては第一原理的な評価のための解析システムを研究室レベルで構築することが可能になっているとの見通しに基づいた研究目標が設定された.

本報告書に記述されているように, 目標はほぼ達成されたと考える. 特に, 窒化ケイ素の破壊靱性値, 転位の運動とすべり変形, 熱伝導率等が, 原子構造のダイナミックスを追跡することから適切に評価されたこと, および, 第一原理に基づく解析によりこの材料の理想強度が評価されたことは, 本研究の大きな成果である. 準備された計算機システムに応じて, 徹底した解析アルゴリズムの検討とプログラムの工夫がなされ, 当初の目標に向けたきわめて効率のよい古典分子動力学法および第一原理分子動力学法解析コードが開発された. そして, 解析結果を検証する実験が並行して進められ, 妥当性が実証されると共に, 計算技法の有効性が確認された.

ただし, 結晶粒界構造や転位発生・移動に伴って生じるより高次の結晶構造, あるいは粒界に析出する不純物等, いわゆるメゾスケールの複雑な構造がマクロ的特性に及ぼす影響や, 焼成プロセスの解明等については十分な追跡が行われなかつ

た．これらは，本研究によって得られた成果をもとに，今後大いに展開すべき重要な課題であると考える．