

分子動力学計算の多成分系ガラスの機械的性質への応用

旭硝子株式会社 中央研究所

谷口 健英

Application of Molecular Dynamics Simulation to Mechanical Property of Commercial Soda-lime-silica Glass.

TANIGUCHI, Taketoshi

Asahi Glass Co.ltd.Research Center

1. はじめに

ガラスは窓やビンに代表されるように生活に密接な材料の一つである。さらに近年における光通信・情報処理産業の発達によりフォトニクスやエレクトロニクス材料としても注目されている。このように時代に対応したガラス材料の開発は目覚ましいが、ガラスに備わる“脆さ”が問題として伴いその解明が急務である。

ガラスの強度については多くの研究報告があるが、試験方法は押し込みや引っ掻き試験など多岐に亘り、試験方法により破壊のメカニズムが変わるので強度も異なる。そのためガラスの変形・破壊を本質的に知るために原子レベルでの解明が必要であるが実験的には困難である。なぜなら Zachariasen が示したようにガラス構造には原子の配列に周期性がなく、得られる情報は平均的な構造を反映したもので正確な原子配列の記載は不可能だからである。それでも X線解析や赤外、ラマン、NMR などの実験手法

を組み合わせるとかなり構造情報が得られるが、ガラス物性に大きく関わっている中・長距離構造の知見を得るのは難しい。さらに破壊のメカニズムは動的な観察が必要であるが AFM による観察 [1] が報告されている程度で研究数は少ない。

分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 計算はガラスの構造モデルを提供する手法として古くから用いられてきたが、温度・圧力の変化に伴う構造変化を動的に推測する強力な研究方法である。この計算の詳細は前掲の河村先生の総説を参照されたいが、原子間のポテンシャルを仮定して原子の移動についてニュートンの運動方程式を解くだけの素朴な手法である。この手法を用いてすでに Soules [2] が $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系のガラスの変形計算を Swiler [3] が歪み速度一定での SiO_2 ガラスの変形計算を報告している。一方、筆者らは多成分系ケイ酸塩ガラスの変形について詳細な記載を試みている。本稿では機械的性質のための MD 計算方法を述べたあと、MD 計算で明らかにしてきた多成分系ソーダライムガラスの構造とその変形 [4-6]、同じ組成の冷却過程が異なるガラスの変

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

TEL 045-374-7346

FAX 045-374-8867

Email: taketoshi-taniguchi@agc.co.jp

形 [7], さらに低脆性ガラスの変形 [8] について記す。

2. 計算方法

先に述べたように MD 計算は温度・圧力を変化させて時間の関数として原子を動かすシミュレーションである。プログラムは MXDORTO [9] を使用して行っている。系は融液やガラスの場合、物性は等方性なので立方体のセルが基本形状となる。独立な粒子数は計算結果に依存しないように通常は数百から数千のオーダーである。MD 計算の結果は原子間のポテンシャルに強く依存する。たとえば、溶融温度の場合、井戸が深いポテンシャルであれば原子同士の結合が強く初期配置から平衡状態に移行するのに時間がかかる。従ってポテンシャルが実際よりも硬いものを使用すると通常では考えられない 10000 K 以上の温度を与えて原子を動かして平衡状態に移行させる必要がある (例えば [10])。筆者らは松井が開発した 2 体間ポテンシャル [11] を使用している。このポテンシャルは緩やかなので溶融温度は 2000 K 以上で十分であり、結晶構造や体積弾性率にフィットするように経験的に求められているので物質の機械的性質を調べるのに適している。

シミュレーションの結果がどの程度実際の状態を再現しているのか確かめることは重要である。この確認には X 線動径分布のほかにも機械的性質に関しては体積弾性率やヤング率が適当である。結晶や融液の体積弾性率の MD 計算が行われている ([12] など) が、これらは力を加えると弾性変形するのに対しガラスは高分子のような粘弾性として振舞う。例として図 1 に引っ張り応力を加えたときのアルミノケイ酸塩ガラスの歪変化を示す。応力を加えた直後は弾性変形で歪みが急激に大きくなり、その後は遅延弾性変形と粘性変形により緩やかに変化する。この変化は Maxwell モデルと Voigt のモデルを組み合わせた粘弾性モデルにより以下の式のように示す時間 t における変形量 γ によ

て近似する。

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_\infty \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (1)$$

ここで γ_0 は弾性変形量で静水圧の場合は体積、一軸応力の場合は歪みとなる。また γ_∞ は $t = \infty$ の時の変形量、 τ は遅延時間である。

体積弾性率 K_0 は Birch-Murnaghan の状態方程式に従って求める。

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}} \right\} \left[1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) \left\{ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \quad (2)$$

ここで V は圧力 P の体積、 V_0 は 1 気圧の体積、 K' は体積弾性率の圧力微分である。

またヤング率については弾性変形量を 3 次元に近似して 0 GPa における変化量として算出した。

なお粘弾性の挙動は通常のスケーリングによる温度・圧力の制御では生じないので本研究での温度と圧力の制御はそれぞれ Nose [13] と Andersen [14] の方法で行った。

圧力の設定については、設定圧力を P^{set} とするとテンソル

$$\begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{xy} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{xz} & P_{yz} & P_{zz} \end{pmatrix}$$

で表現される圧力成分のうち、静水圧の場合は以下のように設定した。

$$\begin{aligned} P_{xx} &= P_{yy} = P_{zz} = P^{\text{set}} \\ P_{xy} &= P_{xz} = P_{yz} = 0 \end{aligned}$$

一軸応力の場合は P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} のうち 1 成分のみ P^{set} とした。

3. 多成分ソーダライムガラスの構造計算

最初に多成分ソーダライム (SL) ガラスの構造について述べる。ガラス組成は 6 章で述べる低脆性 (LB) ガラスの組成とともに表 1 に掲げる。このガラスの冷却過程は図 2 に示すが、原子をランダムに配置させたあと 3000 K

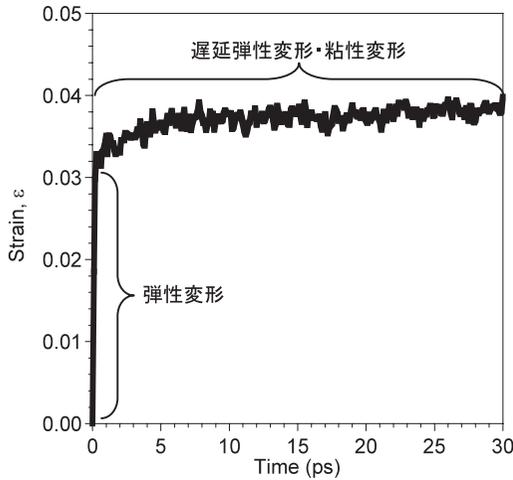


図1 引っ張り応力によるガラスの変形

で十分に平衡状態になるまで計算し徐々に 300 K まで温度を下げた。温度に対するネットワークのリング数は図3に示されるように変化した。このガラスの網目形成イオンを Si と Al としたときに架橋酸素数は 3.3 で組成から算出される値に等しかった。

図4に 300 K のガラス構造を示す。ネットワークは様々なサイズのリングで構成されており、河村ら [15] が報告しているリング数のカウント法に従うとサイズが大きくなるほど数は増える。また図から修飾イオンは不均質に分布していることがわかる。

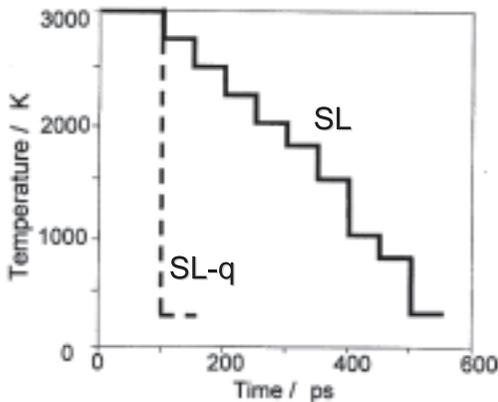


図2 SL ガラスと急冷 (SL-q) ガラスの冷却過程

表1. SLガラスとLBガラスの組成。

単位: mol%

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
SL	72.2	1.1	5.5	8.9	12.3
LB	79.4	2.0	4.1	1.0	13.5

4. 多成分ソーダ石灰ガラスの変形計算

次に SL ガラスの変形について述べる。このガラスに一軸応力の圧縮と引っ張り応力を加える (図5) と、それぞれ 3 GPa 以上で歪みが大きくなり応力解放後も変形は戻らなくなった。よって 3 GPa 付近が降伏応力と考えられる。Marsh の理論 [16] から得られるソーダ石灰ガラスの降伏応力は 3.3 GPa であるので MD 計算は応力に対する変形をよく再現しているといえる。また弾性変形領域の歪からヤング率を算出すると 68 GPa であった。さらに体積弾性率については静水圧をかけたときの弾性変形領域の体積変化から 47 GPa と得られた。これらの値も実験値 (ヤング率: 74 GPa, 体積弾性率: 46 GPa [17]) に近い。

SL ガラスに 5 GPa の引っ張り応力を加えると破壊した。図6に時間に対する歪と体積の変

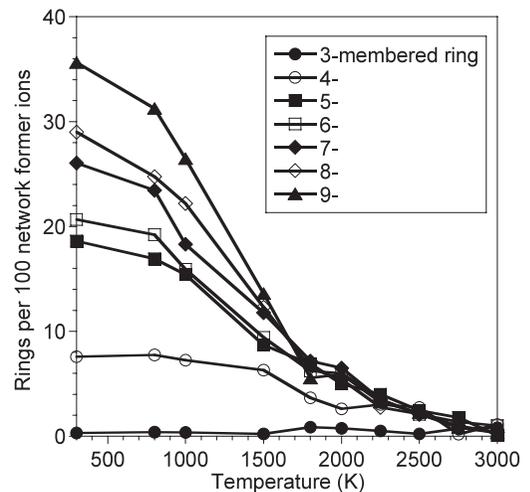


図3 冷却過程における SL ガラスのネットワークリングの変化

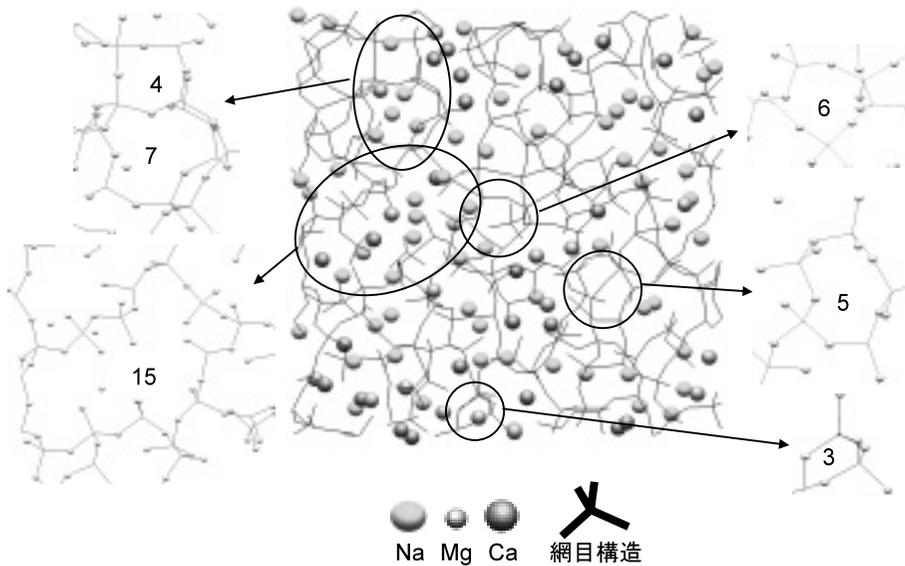


図4 SLガラスの構造 (3 x 3 x 1 nm) とネットワークリング

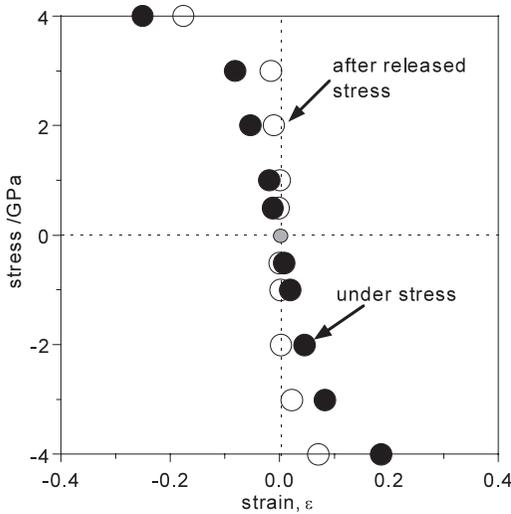


図5 SLガラスの一軸応力による歪み変化

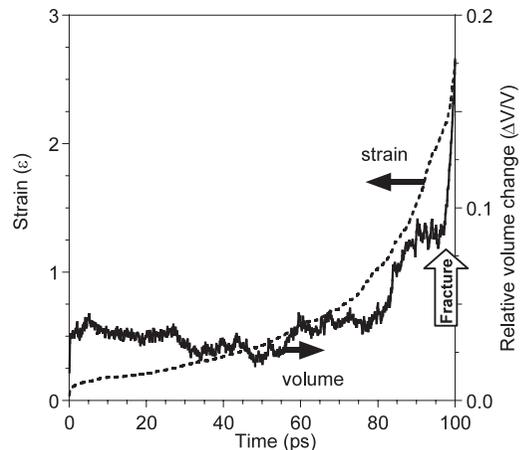


図6 SLガラスの引っ張り応力 (5 GPa) 下の体積と歪みの時間変化

化を示す。本研究での破壊は急激な体積膨張と定義しており SL ガラスの破壊時間は 95 ps であった。破壊に至るまでに弾性変形 (0 ~ 2.5 ps), 体積が変わらず歪が変化する流動変形 (2.5 ~ 82 ps), そして流動の伴った膨張 (82 ~ 95 ps) が生じた。このときに起こる主な構造変化として図7に Si-O-Si 角度, 非架橋酸素 (O_{nb}) 数およびネットワークリングの変化を示す。Si-O-Si 角度は弾性変形時には広がるが流動が起

こると緩和されて狭くなった。 O_{nb} は時間とともに徐々に増えていくが変動は大きい。これはネットワークの切断と再結合が繰り返されているためで、このようなネットワークの繋ぎ換えが流動の原因と考えられる。ネットワークリングは 3・4 員環が時間とともに増加するが 5 員環以上の大きなリングは膨張の開始とともに減少し骨格構造が崩壊していくことがわかる。図8に原子配列の変化と半径 1 nm の空隙を

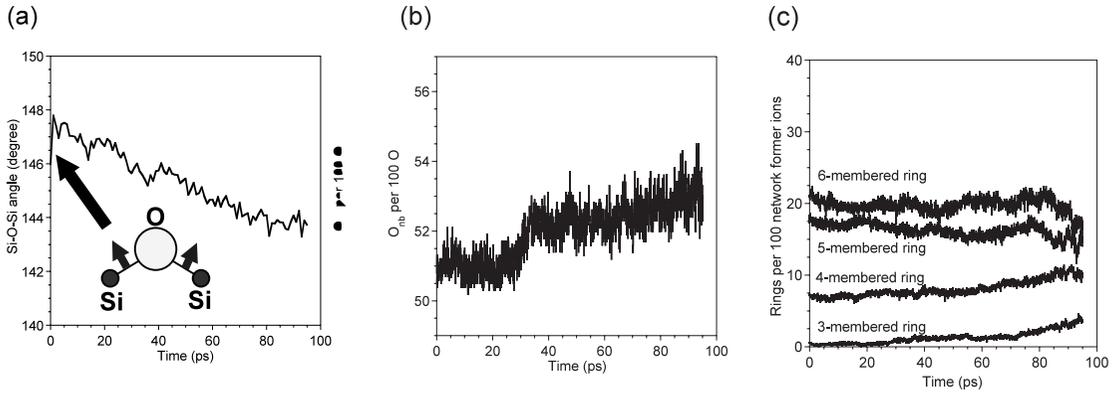


図7 引っ張り応力（5 GPa）下のSLガラスの(a)Si-O-Si角度，(b)酸素数100あたりの非架橋酸素，(c)網目形成（SiとAl）イオン100あたりのネットワークリングの変化

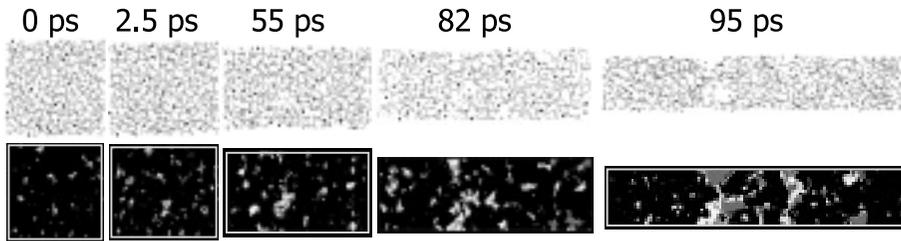


図8 引っ張り応力（5 GPa）下のSLガラスの原子配列（上図）と空隙（下図）の変化

最小とした時のガラス中の空隙変化を示す。82 psまでに形成された空隙が95 psまでに膨張する様子が伺える。この空隙の成長はCelarieら[1]がAFMでガラスに引っ張り応力を与えたときに観察された空隙変化と対応すると思われる。

5. 冷却過程が異なる多成分ソーダ石灰ガラスの変形

次にSLガラスと同組成で急冷した（SL-q）ガラスについての構造と変形について述べる。ガラスを急冷すると脆性が低くなることが知られている[18]。MD計算ではSLガラスよりさらに急冷したガラスを得るために3000 Kで緩和させた融液を300 Kまで-10000 K/fsで冷却した。SL-qガラスの架橋酸素数は3.3でSLガラスの値と等しい。しかしネットワークリングは3・4員環が多く5員環以上の大きいリングが少なくネットワークがSLガラスに比べ余り発達していないことが伺える（図9）。こ

のリング数分布はガラスを徐冷したときの1000 Kの分布に近く、SL-qガラスはこの温度の構造に近いと考えられる。SL-qガラスのヤング率は56 GPaと得られSLガラスより小さ

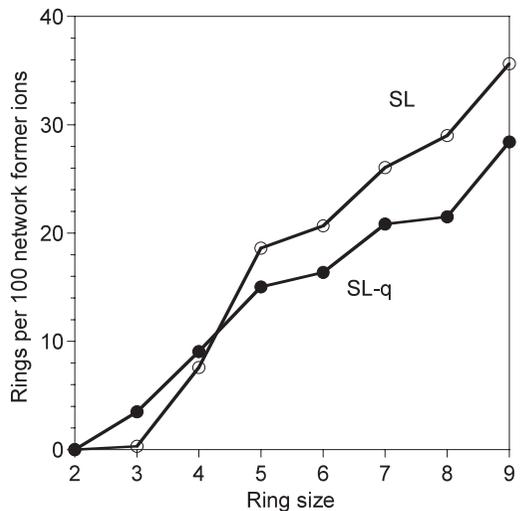


図9 300 KにおけるSL-qとSLガラスのネットワークリング

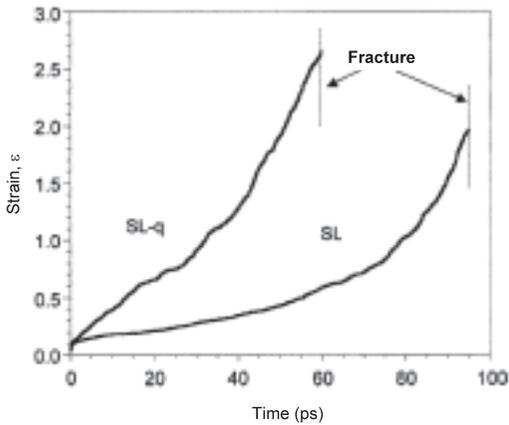


図10 5 GPaの引っ張り応力によるSL-qとSLガラスの歪み変化

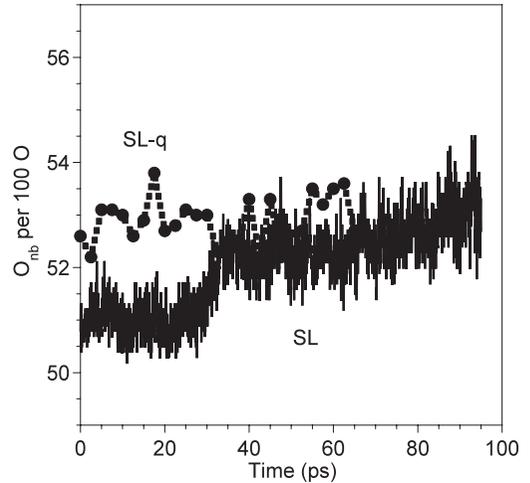


図11 5 GPaの引っ張り応力下のSL-qとSLガラスの非架橋酸素 (O_{nb}) の変化

くなった。これは大きなリングが少ないのでネットワークが柔らかくなったことを意味している。

SL-q ガラスはSL ガラス同様に 5 GPaの引っ張り応力を加えると破壊した(図10)が、破壊に至るまでの時間は短くなり歪みは大きくなった。図11にSL-qの O_{nb} の変化をSLガ

ラスの変化と共に示す。SL ガラスと同様に破壊までに大きく増減しているものの全体としては増加する傾向にない。さらに破壊直前の同じ歪みの構造を比較するとSL ガラスでは空隙が生じているのに対しSL-q ガラスでは空隙がほとんど生じなかった(図12)。これらの結果はSL-q ガラスがSL ガラスに比べ流動しやすい構造

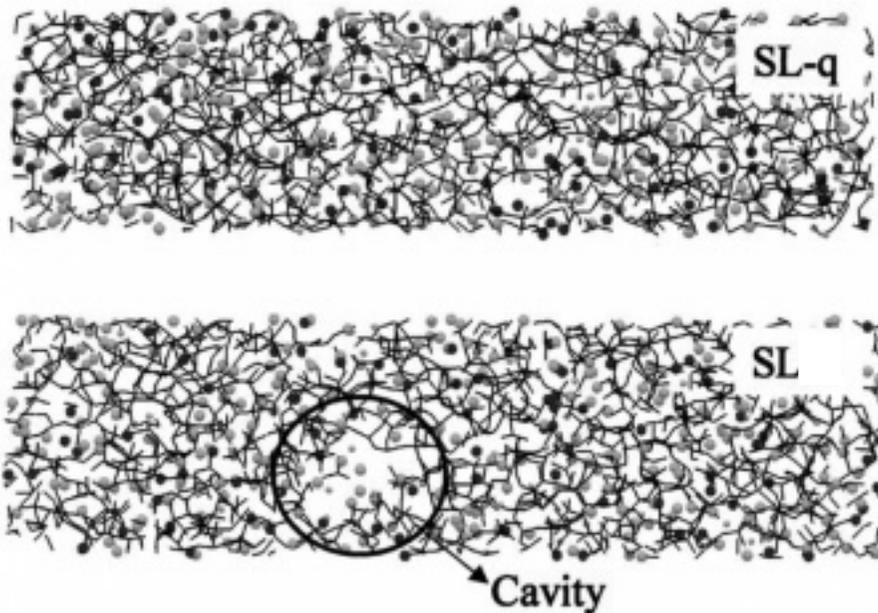


図12 歪み $\epsilon=2.0$ におけるSL-qとSLガラスの構造

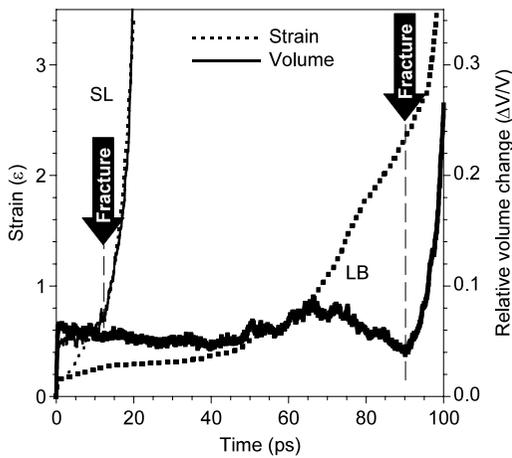


図 13 6 GPa の(a)圧縮と(b)引っ張り応力における LB と SL ガラスの歪みと体積変化

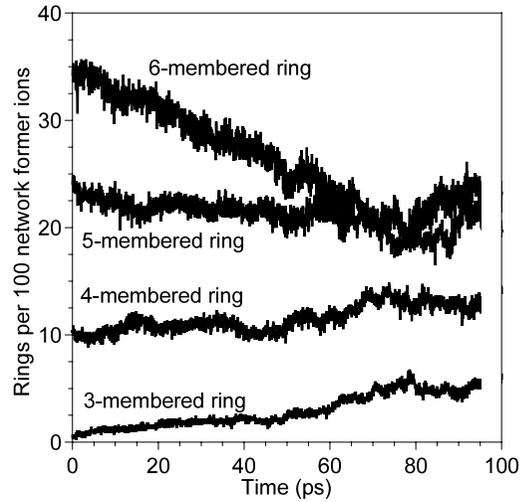


図 14 LB ガラスのネットワークリングの変化

をしていることを示している。

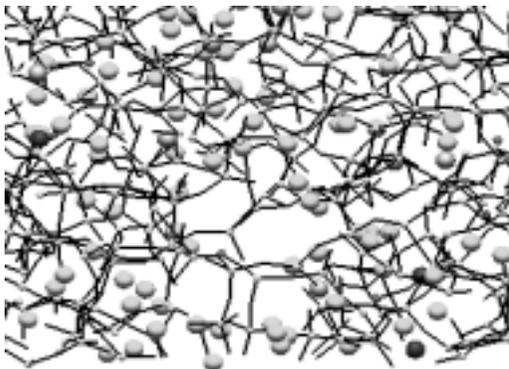
6. 低脆性ガラスの構造と物性

最後に $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系で開発された低脆性 (LB) ガラスの構造と変形を記す。このガラスは SL ガラスより SiO_2 量が多い組成で (表 1) プリトルネスが低い [17]。MD 計算で構造を描くと SiO_2 に富むためにネットワークリング数は SL ガラスに比べ多くネットワークが発達している。架橋酸素数は Si と Al を網目形成イオンとすると 3.9 であった。体積弾性率とヤング率を計算するとそれぞれ

れ 41 GPa と 61 GPa (実測は 39 GPa と 68 GPa [17]) となった。LB ガラスは packing density が小さいので柔らかい構造を持つと考えられる。

LB ガラスは 6 GPa 以上加えたときに破壊した。6 GPa の引っ張り応力を掛けた時の歪みと体積の変形を SL ガラスの変形とともに示す (図 13)。LB ガラスでは破壊時間が長く歪みも大きくなった。SL ガラスの歪みや体積は時間とともに大きくなるのに対し、LB ガラスでは歪みは大きくなるものの体積は 50 ps 付近から膨張したあと 70 ps 付近で体積が収縮し始

71 ps



82 ps

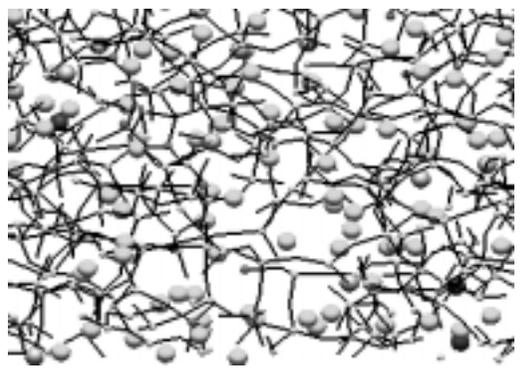


図 15 破壊直前の LB ガラスの構造変化

め 90 ps で再び膨張して破壊に至った。このときのネットワークリングの変化を図 14 に示す。時間とともに 3・4 員環が増加し 5 員環以上の大きなリングが減少したが 70 ps を越えると変化が小さくなった。これはネットワークの崩壊が緩やかになったことを示している。図 15 に膨張した時 (71 ps) の構造と収縮した時 (82 ps) の構造を示す。膨張時では空隙が形成されているが収縮時では Na が空隙を占めていることがわかる。LB ガラスでは SL ガラスより非架橋酸素が少なく Na は SL ガラスよりさらに動きやすくなっているために空隙形成によって発生した非架橋酸素へ移動して空隙を塞ぎ、体積が収縮したものと考えられる。

7. おわりに

本稿では MD 計算を用いて多成分系ソーダライムガラスの構造とその変形, および同組成で冷却過程が異なるガラスと組成が異なるガラスの変形計算結果を紹介した。MD 計算ではガラス構造は原子レベルでは不均質であることを示した。また引っ張り応力をかけると空隙が生じて破壊するが, 仮想温度の高いガラスではネットワークが融液構造に近く流動を起こしやすいので空隙が生じにくいこと, さらにネットワークが発達していても非架橋酸素が少ない構造では Na は動きやすく発生した空隙の自己修復して破壊時間を延ばすという様々な破壊過程を推測した。ヤング率などは実験でも求められるが, ガラスの不均質さや極短い時間で生じる破壊過程を実験的に証明するのは難しい。しかしこれらは MD 計算でしか導き出せない利点でもある。MD 計算が機械的性質のみならず様々なガラスの特性を明らかに出来れば構造的観点からの主要な材料開発の手法となる可能性は大きい。そのためにより速い計算処理を行う研究環境の構築とともに計算結果に左右する原子間のポテンシャルを充実させる必要である。

参考文献

- [1] F. Celarie, et al., Phys. Rev. Let., 90, 075504 (2003).
- [2] T. F. Soules, R. F. Busbey, J. Chem. Phys. 78, 6307 (1983).
- [3] T. S. Swiler, GlassResearcher 11, 10 (2002).
- [4] T. Taniguchi, S. Ito Phys. Chem. Glasses, 43 C, 493 (2002).
- [5] T. Taniguchi, S. Ito Phys. Chem. Glasses, 45, 183 (2004).
- [6] 谷口健英, 伊藤節郎 ガラス産業連合会共済企画第 1 回ガラスシンポジウム (2005).
- [7] S. Ito, T. Taniguchi, J. Non-Cryst. Solids, 349, 173 (2004).
- [8] S. Ito, T. Taniguchi, Proceedings of ICG Annual Meeting 2002 (2002 Glass ODYSSEY) Montpellier France, SC 2, C 2-6.
- [9] K. Kawamura MXDORTO. JCPE Program # 29 (1996).
- [10] T. F. Soules, "Stochastic and Molecular Dynamic Models of Glass Structure"; in Glass Science and Technology 4 A. Edited by Kreidl and Uhlmann, Academic Press, New York (1990).
- [11] M. Matsui, Geophysical Monograph 101. 145 (1998).
- [12] M. Matsui, Geophys. Res. Letters, 23, 395 (1996).
- [13] S. Nose, J. Chem. Phys., 84 [1] 511-519 (1984).
- [14] H. C. Andersen, J. Chem. Phys., 72 [4] 2384-2393 (1980).
- [15] X. Qiang, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids, 104, 261 (1988).
- [16] D. M. Marsh, Proc. Roy. Soc. A, 279, 420 (1964).
- [17] J. Sehgal, S. Ito, J. Am. Ceram. Soc., 81, 2485 (1998). 及び J. Sehgal 私信.
- [18] S. Ito, J. Sehgal, S. Deutschbein, Proceedings ICG Annual Meeting 2000.
- [19] J. Sehgal, S. Ito, J. Non-Cryst. Solids, 253, 126 (1998).