

分子動力学法による Al-Cu 合金の相転移

Phase Transition of Alloy Al-Cu by Molecular Dynamics Simulation

藤本あろう¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Aro fujimoto, Yosuke Kataoka

¹⁾法政大学工学部物質化学科

²⁾法政大学生命科学部環境応用化学科

Phase transition of Al-Cu alloy (Al₃Cu) was studied by molecular dynamics simulation. Potential parameters were estimated by Lorentz-Berthelot rule. The heating and cooling process gave reasonable average transition temperature. The change of structure was examined by the pair correlation function. The phase transition was confirmed by the mean square displacement.

Keywords : Phase Transition, Al₃Cu , Molecular Dynamics

1. 緒言

本来、物質の物性を評価するためには大規模な実験装置を用いてきたが、近年、パソコンの処理能力向上に伴い、分子シミュレーションを利用することで、物質を評価することが研究手法の一つとして注目されている。¹⁾ 本実験では、分子動シミュレーションによる計算を行い、Al-Cu 合金の相転移²⁾の様子を調べる。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法とは、物質を構成する原子・分子を古典力学に従う質点又は剛体と見なし、目的に合った系について運動方程式を作り、その方程式の時間積分を行うことによって、分子の運動の軌跡を求める方法である。

2.2 ポテンシャル関数

分子動力学法によるシミュレーションを行うためには、ポテンシャル関数を設定する必要がある。ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するもので「関数形」とそれに含まれる「パラメーター値」を与えることで決定する。今回、Al-Cu 間の関数がないため、HaliciogluPound (LJ 型) をも

とに Al-Cu 間の関数をつくる。

HaliciogluPound (LJ 型) の関数³⁾

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

まず、HaliciogluPound (LJ 型) を用いて、NTP (圧力一定、1atm) アンサンブル、FCC モデルの条件のもと Al 単体、Cu 単体の融点を求めた。求めた結果は、文献値⁵⁾よりかなり高い融点となったため文献値に合うよう相互作用を調整した。

Al-Cu 間には、下記のローレンツ・ベルテロー則を使用した。

$$\varepsilon_{AlCu} = \sqrt{\varepsilon_{Al}\varepsilon_{Cu}} \quad \sigma_{AlCu} = \frac{1}{2}(\sigma_{Al} + \sigma_{Cu}) \quad (2)$$

このモデルポテンシャルを使用し、Al-Cu 合金のシミュレーションを行う。この時の Al-Cu のポテンシャルパラメーター値を以下に示す。

Table1 Potentila parametyes in Al-Cusystem

	EPS/J	S/A
Al-Al	1.95E-20	2.62
Cu-Cu	2.89E-20	2.338
Al-Cu	2.37E-20	2.479

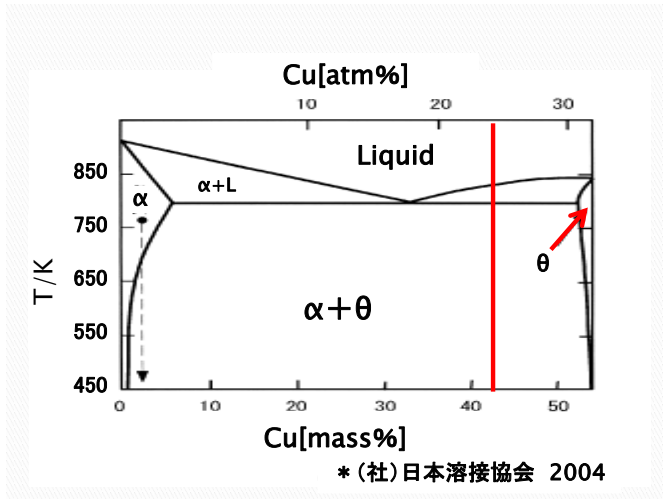


Fig.1 Phase diagram of Cu-Al alloy.⁴⁾⁵⁾⁶⁾

Cu-Al 系の状態図を上図 1 に示す。この図の赤線が今回の組成比である。

3. シミュレーションの方法と条件

使用ソフト：Material Explorer 5.0³⁾

原子：Al、Cu

分子数：Al (648)、Cu (216)、計 864 個

総ステップ数：100 万、200 万、300 万

時間刻み幅：1 fs、2 fs、3 fs

積分法：Hernandez(R)

熱力学アンサンブル：NTV (体積一定)、NTP (圧力一定、1atm)

積み重ね数：6*6*6

MD セルの形状：Keep Cubic

密度：3.882 g/cm³ (最適化構造の決定により)

実験は Al 原子 648 個と Cu 原子 216 個を Al₃Cu 結晶構造が作れるようモデリングを行い、初めに NTV アンサンブルより最適化構造をつきとめ、密度設定を行い、その後その構造から NTP アンサンブルより融解するまで温度を上昇させ、融点を定める。次に、完全に融解したと思われる点 (定めた融点から 200K 上の値) から 100K 刻みで温度を下げる。融点付近では、過冷却を考慮しながら、温度刻み、ステップ数をより細かくし、なるべく高い温度での融点及び液・固の中間状態を探す。

4. 結果及び考察

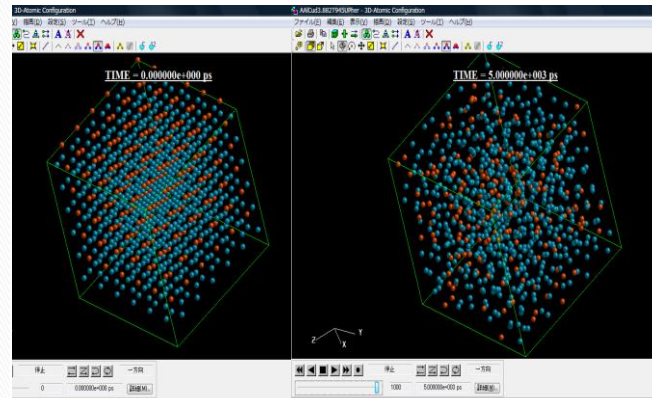
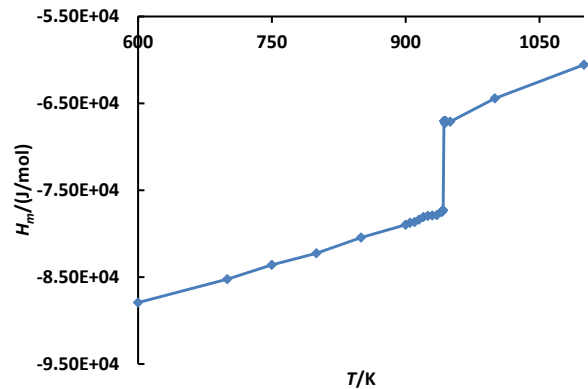
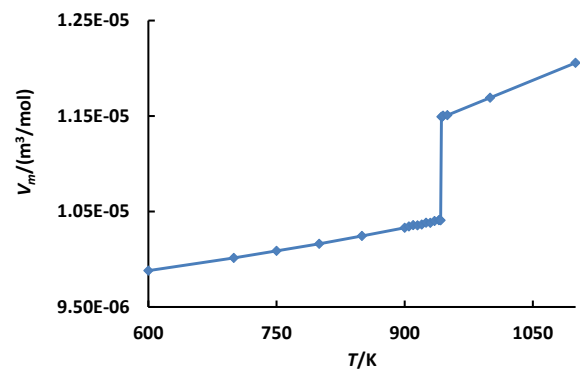


Fig.2 Initial molecular configuration (left) and final configuration(right) at $T = 942$ K.

温度上昇をさせた時、相転移変化が起こったと思われる地点、942K での初期分子配置と最終分子配置を上図 2 に示す。左右を比べると、左は分子が整列しているのに対し、右はランダムであることがわかる。



[Fig.3 Molar enthalpy vs. temperature.](#)



[Fig.4 Molar volume vs. temperature.](#)

Al-Cu 合金の温度上昇によるシミュレーションの変化によると、融点は 942K と文献値の 823K 程度⁴⁾ (使用した原子の数から換算)と比べると温度が 119K 高い。また、Al 単体の融点 (933K) よりも温度が高く、合金は各単体金属より融点が低くなるという特徴にも適していない。しかし、Cu と Al の融点を単純に合わせ、考えた時の融点(1050K)よりは低くなった。

次に、温度を下げ、計算を行う。

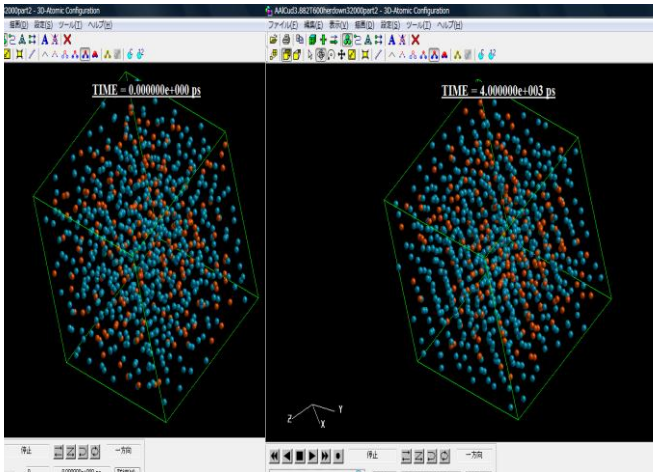


Fig.5 Initial molecular configuration (left) and final configuration (right) at $T = 615$ K..

温度下降をさせた時、相転移変化が起こったと思われる地点の 615K での初期分子配置と最終分子配置を上図 5 に示す。左右を比べると、左は分子配置がランダムであるのに対し、右は整列していることがわかる。

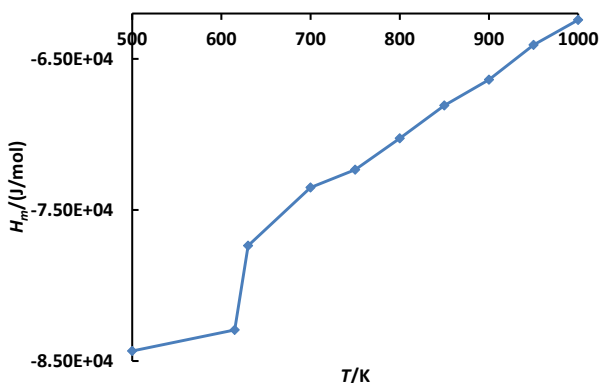


Fig.6 Molar enthalpy vs. temperature in the cooling process.

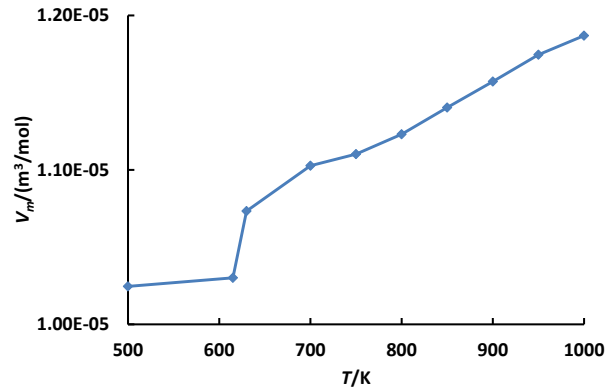


Fig.7 Molar volume vs. temperature in the cooling process.

ここで、2 つのアプローチから相転移の変化の様子を解析する。1 つ目は、平均二乗変位である。平均二乗変位 L_{msd} とは、原子がある一定時間 T 間に平均してどれだけ変位したかを表す。以下の式で表わすことができる。

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD} \quad (3)$$

D : 自己拡散係数 T : 時間

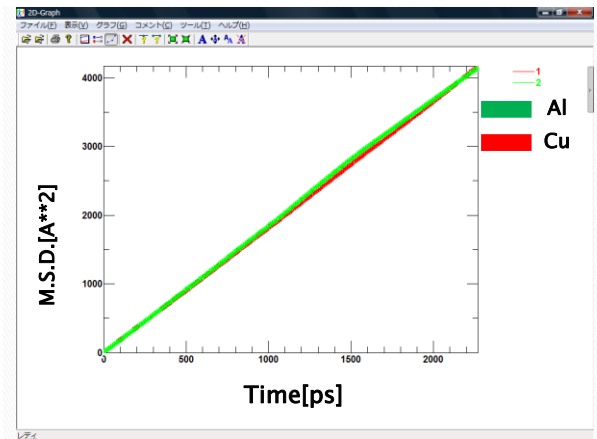


Fig.8 Mean square displacement vs. time at $T = 900$ K in liquid phase.

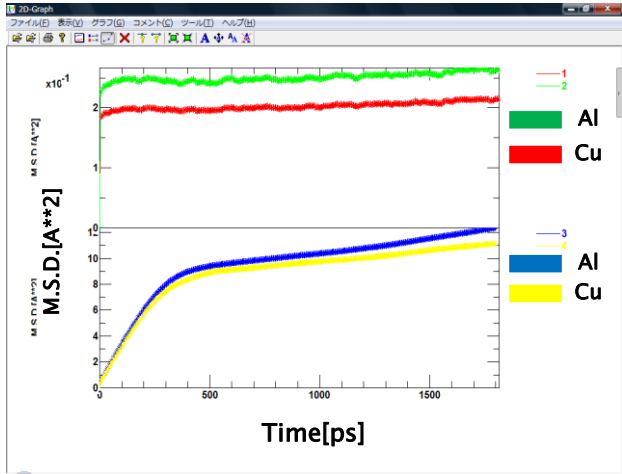


Fig.9 Mean square displacement vs. time at $T = 615\text{K}$ (upper) and 630K (lower) in the cooling process.

液体では粒子の流れが一定であることがわかる。また、図 8 の固体 (上) では粒子の流れが飽和状態となり、横一線となっている。一方、固化直前の $T = 630\text{K}$ では、液体と固体の間のような変位の仕方をしていることがわかる。

2 つ目のアプローチとして二体相関関数・積算配位数を考える。積算配位数とは、ある原子種 i に着目したときに距離 r までの間に原子種 j がいくつ存在するかという個数を表す。二体相関関数は以下の式で表わすことができる。

$$Z_{ij}(r) = \begin{cases} \sum_n \frac{N_j}{V} g_{ij}(n \cdot \Delta r) \\ \sum_n \frac{N_j - 1}{V} g_{ij}(n \cdot \Delta r) \end{cases} \quad (4)$$

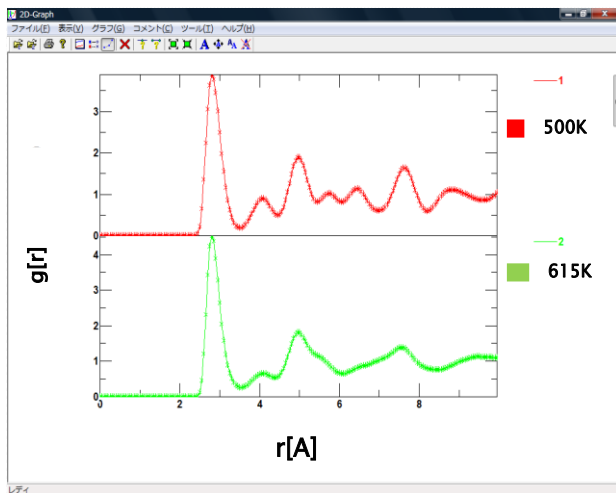


Fig.10 Pair correlation function at $T = 500\text{K}$ (solid phase) and 615K .

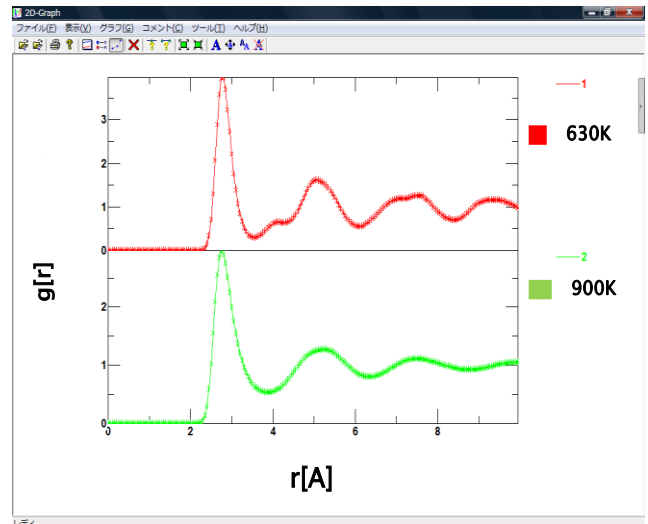


Fig.11 Pair correlation function at 630K (upper) and 900K (liquid phase, lower).

図 10 の固体 $T = 500\text{K}$ (上) と固化直後 $T = 615\text{K}$ (下) では大きなピークの他に細かいピークも出ていることがわかる。一方、図 11 の液体 $T = 900\text{K}$ (下) では大きなピークだけが出ている。固化直前 $T = 630\text{K}$ (上) では液体と固体の間状態のような二体相関関数を表わしている。

4. まとめ

グラフ、平均二乗変位、二体相関関数の結果から冷却過程では 615K の時点で固体へと変わったと見られる。これは、文献値と比べると 207K 低い値である。しかし、温度上昇での計算で得られた融点の値と合わせて割ると、 779K と文献値に近い値になる。また、 700K から固・液の間状態のようなものもいくつか見られた。

6. 結言

シミュレーションの結果から、設定を行ったモデルポテンシャルから温度上昇と温度下降の両方から、固体-液体間での相転移の変化を得ることができた。また、温度下降では液-固の間状態と見られるものも確認できた。今後、原子数を多くすることやステップ数を上げることで中間状態をより明確に解析し、Al-Cu 合金の物性をさらに詳しく探ることができると考える。

参考文献

- [1] 分子動力学法による物理化学実験 片岡 洋右
三井 崇志 竹内 宗孝 三共出版 2000 年
- [2] 三島徳七 三島良績、「合金学(下)」 共立出版社 1954 年
- [3] Materials Explorer V5, 富士通。
- [4] 横山亨、「図解合金状態図読本」オーム社 1974 年
- [5] 社会法人日本金属学会「金属データブック」丸善株式会社 1993 年
- [6] <http://www-it.jwes.or.jp/qa/category.jsp>