

Al-Cu 合金の 2 相共存状態

2-Phase state of Al-Cu alloy

久保田康平 片岡洋右

Kubota Kouhei, Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

Molecular dynamics simulations are performed on an Al-Cu alloy by GEAM (Generalized Embedded Atom Method) molecular interaction function. The number of Al is 648 and that of Cu is 216. The 2-phase state was found between 891 K and 600 K in the cooling process. Liquid part and solid one was observed by molecular configurations.

Keywords: 2-Phase state, Al-Cu alloy, Molecular Dynamics

1. 緒言

近年の目覚ましい IT の発展により、物性を評価する方法の 1 つとしてパソコン上での分子シミュレーションが注目されている。

本実験ではこのシミュレーションを行い、社会での需要の大きい Al-Cu 合金[1]-[4]を扱い、合金に対する理解を深めることを目的とする。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (MD 法) とは、物質を構成している全ての分子個々の運動を古典力学の運動方程式に従い、運動する剛体と見なして数値的に解くことにより、各時刻における軌跡を追跡するものである。

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、計算を行うにあたって必要となる原子・分子間の相互作用の位置の関数を記述するもので、関数形とそれに含まれるパラメータの値を与えることで決定される。分子動力学法は、互いに相互作用を及ぼし合う原子・分子の運動を追っていくものであるため、ポテンシャル関数の妥当性が計算の正確性に影響する。

ここでは対象原子が Cu と Al を含んだ 16 種類の単体原子と多元合金に適用可能である GEAM ライ

ブラリの以下の関数形を用いて計算を行った。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i)$$

$\phi_{ij}(r_{ij})$: 距離 r_{ij} にある i 原子と j 原子間の二体間エネルギー

$F_i(\rho_i)$: 電子密度 ρ_i を持つ i 原子の埋め込みエネルギー

2.3 二体相関関数

二体相関関数とは、ある原子を基準にしたとき隣の原子は何であるかという確率を示すもので、ある原子種 i に着目したときにそこから距離 r だけ離れた場所における原子種 j の単位体積当たりの平均原子数を、平均密度 N_j/V を単位として表している。系に含まれる i 番目の原子種の全原子数を N_i とし、 N_{ik} を距離 r の位置における厚さ Δr の球殻に含まれる k 番目の原子種の原子の数とすると、 $g_{ij}(r)$ は、次式で定義される。

・異種原子の場合

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i \cdot N_j} \sum_k \frac{n_{jk}(r - \Delta r / 2), r + \Delta r / 2}{4\pi r^2 \Delta r}$$

・同種原子の場合

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i(N_j - 1)} \sum_k^{N_i-1} \frac{n_{jk}(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r}$$

3. シミュレーションの方法と条件

3.1 計算条件(合金)

使用ソフト：Material Explorer 5.0

原子：Al, Cu 分子数：Al (648), Cu (216), 計 864 個

総ステップ数：10 万, 100 万

時間刻み幅：1 fs

熱力学アンサンブル：

NTV (体積一定), NTP (圧力一定; 1 atm)

MD セルの形状：Keep Cubic

密度：3.882 g/cm³ (最適化構造を決定)

実験では分子動力学法を用いて Al 原子 648 個と Cu 原子 216 個で Al-Cu 合金が作れるようモデリングを行い, NTV アンサンブルより最適化構造をとれる密度を求めた。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, かつ気体にならない程度に高い温度から, 100 K 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, 融点及び液・固の中間状態を探す。

3.2 計算条件(単体)

使用ソフト：Materials Explorer 5.0

原子：Al・Cu

原子数：Al (256)・Cu(256)

総ステップ数：10 万 (上昇時), 100 万 (下降時)

時間刻み幅：1 fs

熱力学アンサンブル：NTP (圧力一定, 1 atm)

MD セルの形状：Keep Cubic

密度：2.27 g/cm³ (Al)・8.80 g/cm³ (Cu)

合金をさらに詳細に見ていくために Al と Cu 単体をそれぞれ 3.1 と同様に計算していく。実験では分子動力学法を用いて各単体 256 個を NTP アンサンブルで文献値の密度を使って温度を上昇させ融点を求める。下降時はステップ数を 100 万ステップに変更してグラフの正確さを上げつつ温度を 100K 刻みで温度を下げて行き凝固点を求め, 二相共存状態を探す。

4. 結果及び考察

4.1 Al-Cu 合金の結果

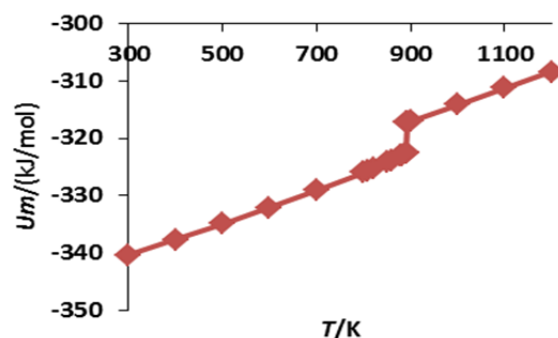


Fig.1 The plot of molar internal energy for Al-Cu alloy in heating process.

Fig.1 では温度とモル内部エネルギーの比較を行ったが, これは 881 K で融点が存在することを決定づけさせる目的で扱った。

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 881 K と文献値の 821-848 K (使用した原子の数から計算) と比べると温度が 33-60K 高い値となった。

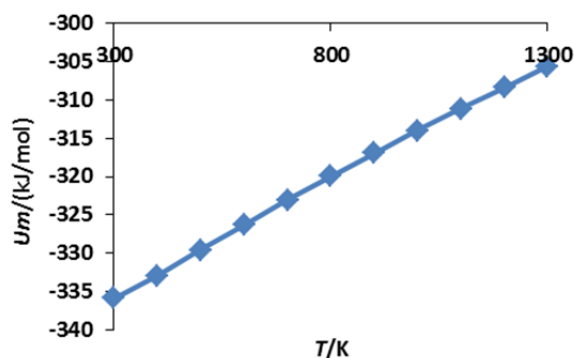


Fig.2 The plot of molar internal energy for Al-Cu alloy in cooling process.

Fig.2 ではステップ数が足りなかったため, Fig.1 で見られるようなグラフの明瞭な落差が見られず, 急速冷却曲線を描く結果となった。

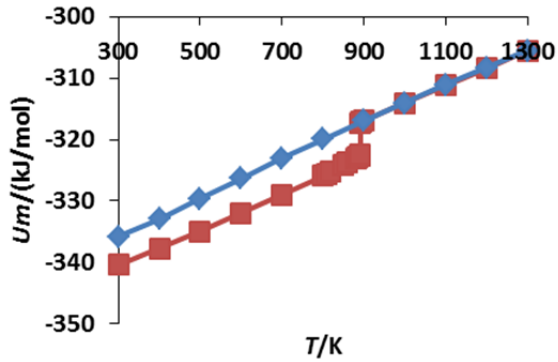


Fig.3 The plot of molar internal energy for Al-Cu alloy in heating (red) and cooling (blue) process.

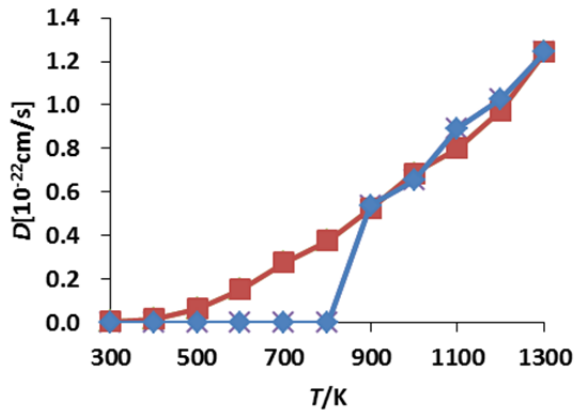


Fig.4 The plot of self-diffusion coefficient for Al-Cu alloy in heating (red) and cooling (blue) process.

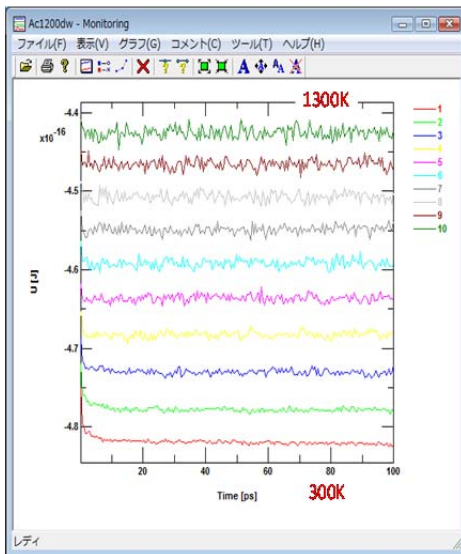


Fig.5 Internal energy vs. time of Al-Cu alloy. (1300 K-300 K, every 100 K)

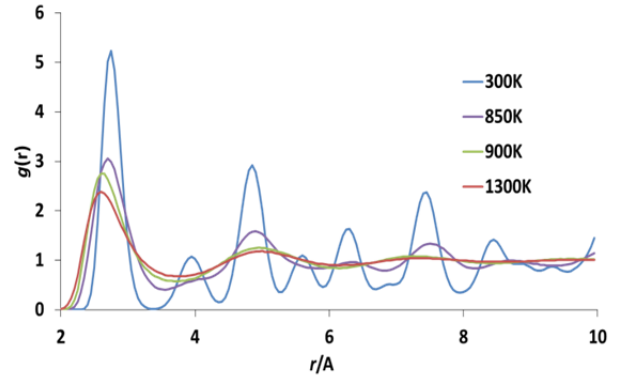


Fig.6 The plot of the pair correlation function $g_{\text{AlCu}}(r)$ of Al-Cu alloy in heating process.

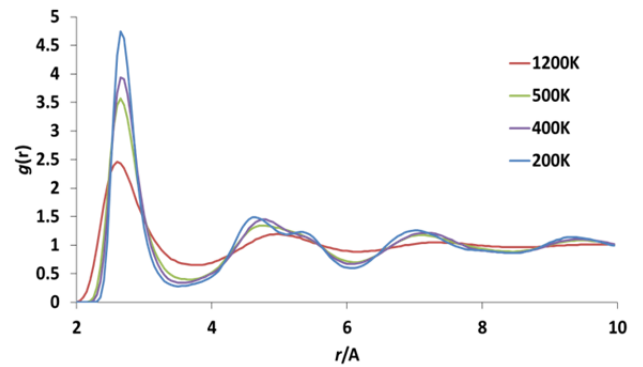


Fig.7 The plot of the pair correlation function $g_{\text{AlCu}}(r)$ of Al-Cu alloy in cooling process.

Fig.3 のグラフの結果では温度降下時は急速冷却状態となり、上昇時に見られたような明らかな状態変化のグラフが得られなかった。しかし Fig.5 のモル内部エネルギーでは 600 K の時点で固体へと変わったと見られる。すなわちこれを融点である 891 K と比較すると、2 相共存状態は 891 K から 600 K の間である。また、Fig.6 と Fig.7 では高温と低温で比較すると、双方で低温になるにつれ、ピークの数が多くなっており、これは温度が高いほど、 r の間隔が広くなり、原子が散在していることがわかる。

Fig.10 と Fig.11 の最終分子配置で確認できるように、低い温度の最終分子配置は原子が集合しており、固相と液相部分が共存しているのがわかる。

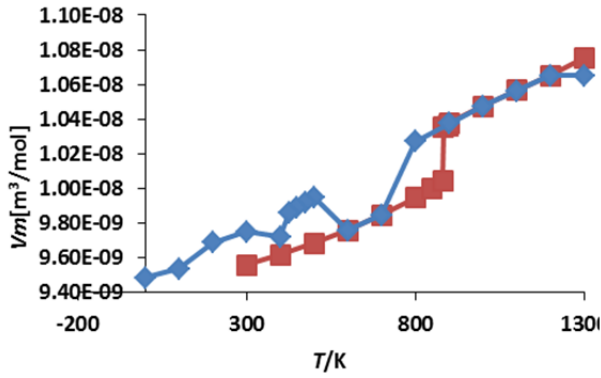


Fig.8 The plot of molar volume for Al-Cu alloy in heating (red) and cooling (blue) process

Fig.8では温度上昇時の881 Kにおいて急激に変化しており、これは融点と考えられる。また温度降下時においても500~600 Kで明瞭ではないが変化がみられ、凝固点と判断できる。

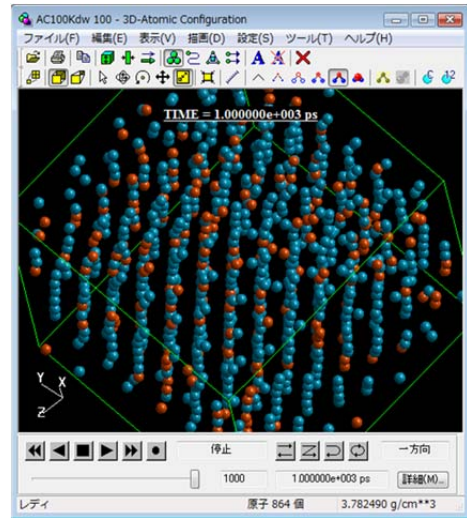


Fig.10 Final molecular configuration of Al-Cu alloy at 100K

4.2 Al 単体・Cu 単体の結果

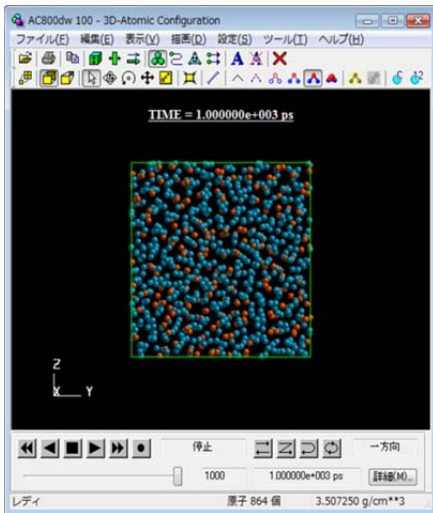


Fig.9 Final molecular configuration of Al-Cu alloy at 800K.

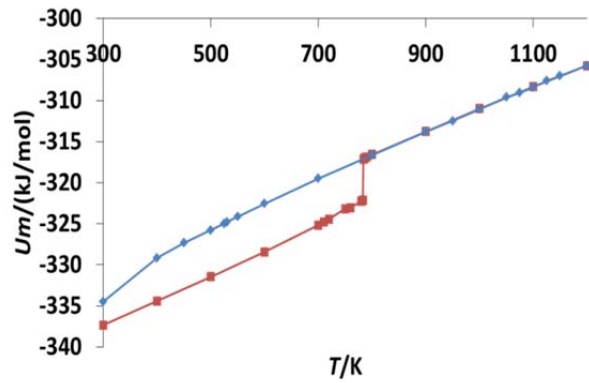


Fig.11 The plot of molar internal energy for Al in heating (red) and cooling (blue) process

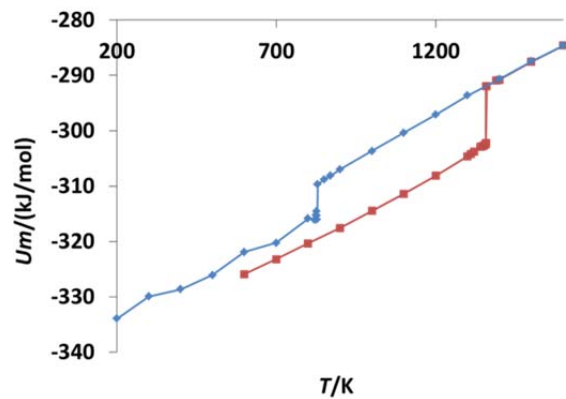


Fig.12 The plot of molar internal energy for Cu in heating (red) and cooling (blue) process

Fig.11 の Al 単体には温度降下時に過冷却となり中間状態が見つからず, Fig.12 の Cu 単体には 828~1358K の間に過冷却状態があり, 同様に中間状態は見られなかった。

文献値では Al 単体では 623K-953K に, Cu 単体では 1333K 付近に中間状態があるがこれらが実験の値と一致しなかったのは, ステップ数が足りなかったためと考えられる。

5. 結言

シミュレーションの結果より 600 K から 881 K の間に Al-Cu 合金の 2 相共存状態があると言えるが, 降下時の急速冷却の変化のグラフとなった。これには計算条件において総ステップ数を上げて計算するほか, Al の原子数を 70~95% の範囲で調節しつつ計算を行なっていくとさらに明瞭なグラフとなったであろう。

資料として, 計算に用いた input ファイル[5], 最終分子配置ファイル[6], 本文中のグラフと表のためのエクセルファイル[7]を添付する。

6. 参考文献

- [1] 横山亨, 「図解合金状態図読本」 オーム社, 1974 年
 - [2] 三島徳七 三島良績, 「合金学(下)」, 共立出版社, 1954 年
 - [3] 長崎誠三 平林眞, 「二元合金状態図集」 アグネ技術センター, 2001 年
 - [4] 渡辺啓, 「現代化学の基礎-物質科学へのアプローチ-」 サイエンス社, 1995 年
 - [5] [AC300K_ORIGIN.inp](#)
 - [6] [AC600Kdw_100.bdl](#)
 - [7] [1.24_Al.xlsx](#), [1.24_AlCu.xlsx](#), [1.24_Cu.xlsx](#)
-

