

分子動力学法による CuNi 合金の物性

KATAOKA, Yosuke / 片岡, 洋右 / KIUCHI, Satomi / 木内, 聡
美

(出版者 / Publisher)

法政大学情報メディア教育研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告

(巻 / Volume)

22

(開始ページ / Start Page)

51

(終了ページ / End Page)

54

(発行年 / Year)

2009-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00003991>

分子動力学法による Cu-Ni 合金の物性

Physical Properties in Copper-Nickel Mixture

by Molecular Dynamics Simulation

木内 聡美 片岡 洋右
Satomi Kiuchi and Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

Phase transition in copper-nickel mixture is observed by NTP molecular dynamics simulation. The molecular interaction potential energy is GEAM function. The nickel is added 10% to the copper 100% so that the total number of atoms in the basic cell is 108. The calculation is performed on the 11 kinds of compositions. The internal energy, the coordination number and the pair-correlation functions are obtained to see the phase transition.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation, Phase Transition in Copper-Nickel Mixture

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、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。

本研究室では単体金属での計算を多く行ってきたが、より実社会で利用されている金属は合金である。

今回は今までの研究も参考にしながら、更に研究を進展させ、分子動力学シミュレーションによる計算を行い、相転移の様子を中心に Cu-Ni 合金の物性を調べる。

2. 理論

2.1 分子動力学法

気体や液体において原子・分子は絶えず分子間の力を受けながら運動している。分子動力学法はこの分子の運動を解く方法であり、以下のような特徴をもつ。

- ・時間に依存した現象を取り扱う
- ・シミュレーション対象は多数の原子や分子からなる系であり、マクロな情報を得ることができる。
- ・有機物から無機物まで幅広い材料に対して、固相や液相など、様々な状態をシミュレーションできる。

2.2 ヒューム-ロザリーの二元合金の溶解度に関する法則¹⁾²⁾

原子半径の差が15%以内で価電子の総数 e と総原子数 a の比 e/a が1.4以下、電気陰性度の差が小さく、結晶系が同じ。以上の条件が揃うと、金属同士は互いに溶け合い、均一の固相になりやすいという法則。Cu-Ni 合金は固相でも全体が均一に混じる。

補足：原子1つあたり $e/a = b + x(c-b)$ b, c : 物質 B, C の価数 x : C のモル濃度

原稿受付 2009年3月6日

発行 2009年3月31日

法政大学情報メディア教育研究センター

2.3 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述したもので、関数系とそれに含まれるパラメータ値を与えることで決定する。

本実験では GEAM ポテンシャルを使う。以下に GEAM ポテンシャルの適用範囲と式を示す。

[Target]

Cu, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Al, Pb, Fe, Mo, Ta, W, Mg, Co, Ti, Zr の単体および合金。

[関数系]

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

[二体項]

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right)$$

※異種原子間の結合の際には以下も用いる。

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) - \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right)$$

$$f(r) = \frac{f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}}$$

同種間の二体間エネルギーがわかれば異種原子間の二体間エネルギーを求められる事を示している。

[多体項]

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, & \rho < \rho_n = 0.85 \rho_e \\ \sum_{i=0}^3 F_{oi} \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, & \rho_e \leq \rho < \rho_o = 1.15 \rho_e \\ F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right]^n \left[\left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right], & \rho_o \leq \rho \end{cases}$$

3. シミュレーションの方法と条件

使用ソフト : Materials Explorer 4.0 pro

原子 : Cu, Ni

分子数 : 計 108 個

総ステップ数 : 10 万、50 万、500 万 steps

時間刻み幅 : 0.1fs

熱力学アンサンブル : NTP(粒子数、温度、圧力一定)

実験は Cu 原子 100% から計 108 個になるように 1 割ずつ Ni 原子に変え、計 11 種類の計算を行う。

初めに完全に融解する温度まで上昇させ、(この時のみ、粒子数、温度、体積一定の NTV アンサンブルを使う。) その後、10 万 steps、100K 刻みで温度を下げる。

各計算はそれより一つ高い温度での計算の最終配置を初期配置として連続的に行い一度凝固点を定めたと、過冷却を考慮し、得られた凝固点より 200K 上の計算に戻り 50 万 steps、10K 刻みで再び温度を下げる。ここでまた凝固点を定め、再度、状況に応じて数十 K 程度上の計算に戻り 500 万 steps、10K 刻みで再び温度を下げ、なるべく高い温度での凝固点・液-固の中間状態を探す。

さらに、できた固体を凝固点-10K から 10K 刻み、総ステップ数 400 万 steps で温度を上昇させ、固-液の中間状態ができないか調べる。

4. 結果

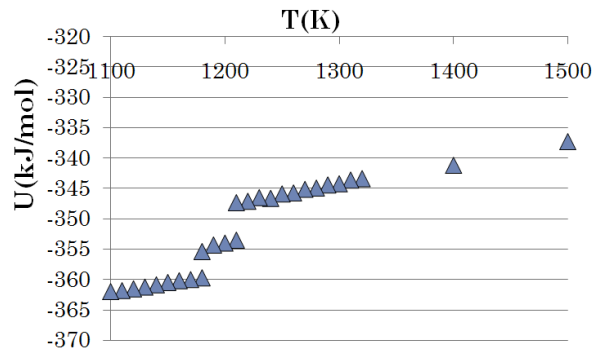


Fig.1 Internal energy, Cu(N)=43, Ni(N)=65.

Figure 1 をみると、1210K から 1180K の間で中間状態ができていると思われる。

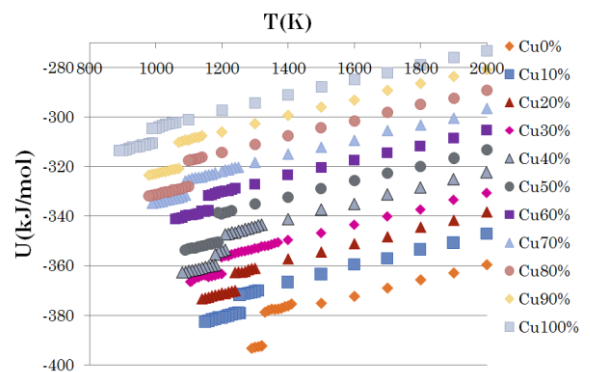


Fig.2 Internal energy in each molfraction.

内部エネルギーに顕著な落差のみられた点を相転移点とし、プロットする。

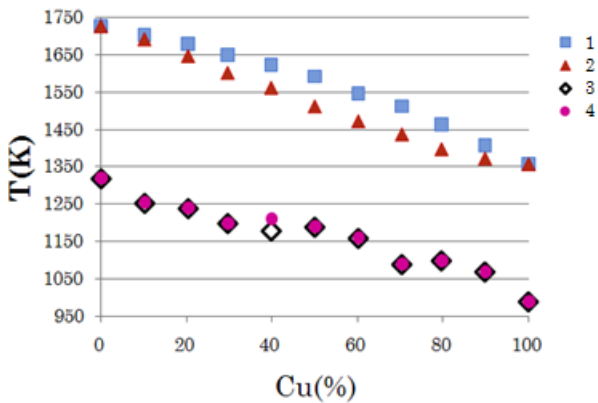


Fig.3 Freezing temperature vs. molfraction.

- 1.Coagulation beginning(Heat analysis) 2.Coagulation end(Heat analysis) 3.Coagulation end(MD).

3割程度の誤差が出ているが、全体的な形などは文献値と近いものになった。また、緩いS字を描いている図、もしくは単体金属と合金の部分とで分けられるようなグラフとも読める結果になった。

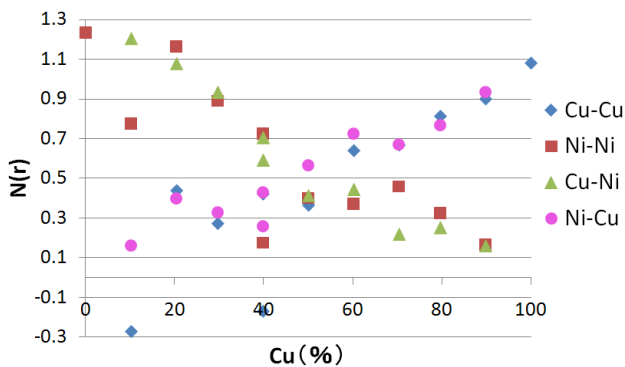


Fig.4 Difference between average number and calculation value of adjacent atom.(liquid last)

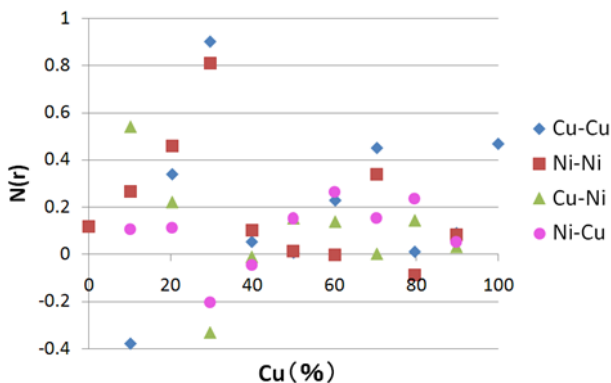


Fig.5 Difference between average number and calculation value of adjacent atom.(Immediately after coagulation)

FCCの最近接原子数は12個である。仮にCu100%とすると一つのCu原子の周りには平均で12個のCuが配位している事になる。Cu90%なら平均で $90 \times 0.12 = 10.8$ (個)とNi1.2個が配位している事になる。

この最近接原子平均を第一配位圏の積算配位数(ある原子の隣には何の原子が何個配位しているかを示す)から引いたものがFig.4、Fig.5になる。

イメージとして、液相より固相の方が隣の原子とより密に詰まっているかと思いきや、液相の方が隣接する原子の数が全体的に多かった。

これは、液相の方が原子が自由に動ける為と思われる、また、あくまで第一配位圏のみ注目したもので、固体の場合は系全体がある程度均一でなくてはならない為にゼロからの差が少なくなったのではないかとと思われる。

Figure 4をみるとCu-Cu, Ni-Niともに組成の比率が少ない程同種の原子と密に隣り合う傾向がある。また、Ni-NiとCu-Ni, Cu-CuとNi-Cuは似たような推移のしかたをみせる。

補足: Figure 4で中間状態の最後の積算配位数は4種全てで液体最後のものより低い

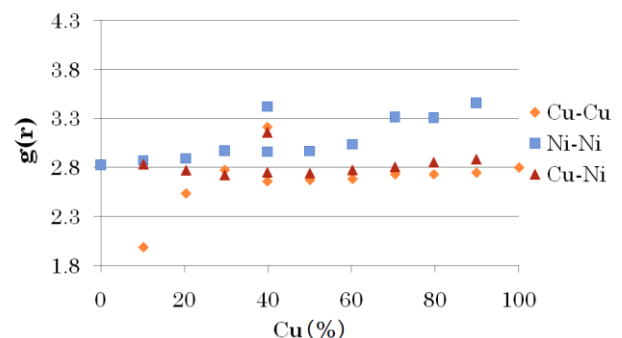


Fig.6 Pair correlation function at the lowest temperature in the liquid phase

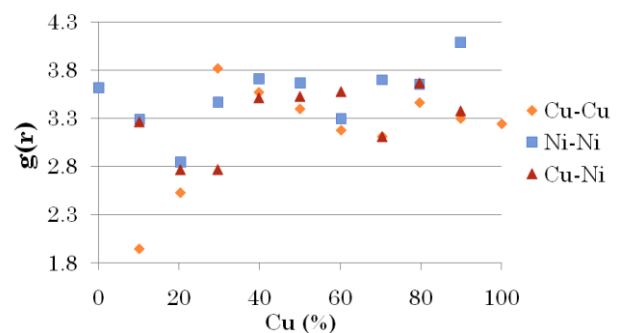


Fig.7 Pair correlation function at the freezing temperature.

第一配位圏での二体相関関数とは、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、Fig.6 をみると、どの組成でも Ni の隣に Ni がきやすく、その確率は Ni が少ないほど顕著に表れる。また、一部を除き Cu の隣に Cu が来る確率が一番低い。Cu の隣に Ni が来る確率は組成を問わずほぼ一定である。

Figure 6 と Figure 7 を比べると、凝固後は必ずしも Ni 同士が隣り合う確率が一番高いわけではなくなったが、ヒューム-ロザリーの法則により、Cu-Ni 合金は固相でも均一に混じり合う筈であるが、偏りがみられるものがある。

しかし Cu 原子の比率が 40,50,80% の時などは均一に近い状態になっていると思われるので、温度上昇させ、固相から液相への相転移で中間状態ができなにか探る。

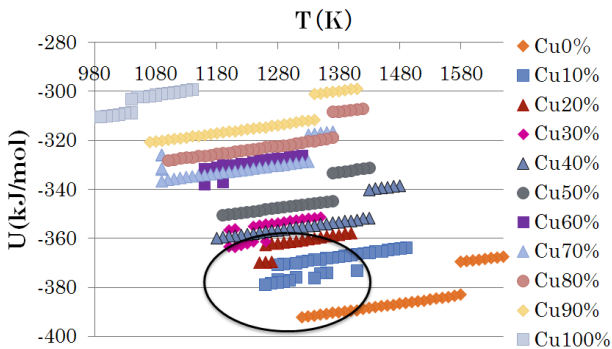


Fig.8 Internal energy vs. temperature in the heating process

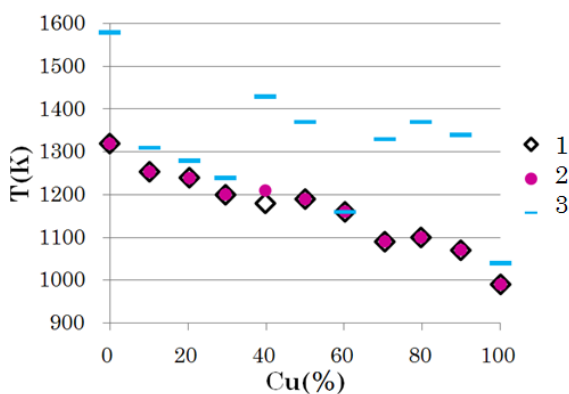


Fig.9 Comparison between fusibility temperature and coagulation temperature
 1.Coagulation end 2.Coagulation beginning
 3.Melted beginning-end

原子配置に偏りがあったせいか、液体を凝固させるより凝固したものを溶解させる方が内部エネルギーが不安定で、ひとつの計算中にいくつもの内部エネルギーの落差が見られるものがあつた。

凝固点からほぼ変わらない融点を示すものと、凝固点と比較して 200K 強上の融解温度を示すものと二分されるようなグラフになった。

5. 結言

本実験では、中間状態は 1 種類の計算でしか見つける事が出来ず、二体相関関数をはじめ様々な方法で調べたが、何が中間状態を作るきっかけになったのか解決しなかつた。

しかし今回の使用したポテンシャル関数、アンサンプルで、誤差はあつたものの熱分析で得られたグラフと似た形を描くことや、中間状態を作ること自体は成功した。

別の相が存在するためにはある程度の原子数が必要と思われ、今回、1 種類の計算でしか中間状態を見つけない事が出来なかつたのは原子の数が圧倒的に少なかつたためと思われる。

今後原子数を多くする事で、部分的に固体様の特性をもつような系が安定に存在しやすくなり、中間状態を作り比較する事で、何が中間状態を作るきっかけになったのか解決する糸口が見つかるのではないかとと思われる。

6. 参考文献

[1]横山亨”図解合金状図読本”オーム社 1974 年 6 月
 [2]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 3 月