

Gömülmüş Atom Potansiyeli Kullanarak CuNi Alaşımının Moleküler Dinamik Simulasyonu

Eşe ERGÜN AKPINAR, Seyfettin ÇAKMAK

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü / ISPARTA

Alınış tarihi: 29.01.2007, Kabul: 17.10.2007

Özet: Bu çalışmada, CuNi alaşımının moleküler dinamik simulasyonu, Sutton-Chen (SC) potansiyeli kullanılarak incelendi. Bu potansiyel Cu, Ni ve CuNi in deneysel bilgilerinin fonksiyon parametrelerine fit edilmesiyle elde edildi. CuNi alaşımının kristalizasyon sürecini atomik olarak tanımlamak için, gömülmüş atom yöntemini esas alan sabit basınç, sabit sıcaklık (NPT) moleküler dinamik simulasyonu uygulandı. Sıvı fazda iken 4×10^{11} K/s soğutma hızında soğutulan CuNi alaşımının yapısı ve kristalleşme oluşum yeteneği radyal dağılım fonksiyonuyla incelendi. Simulasyon, üç temel doğrultu boyunca periyodik sınır şartlarını sağlayan kübik bir hücrede 1024 atom içeren sistemle gerçekleştirildi. Hareket denklemleri Verlet algoritması kullanılarak sayısal olarak çözüldü. Soğutma deneyi için sıvı hal başlangıcı, katının sıvı sıcaklığına ısıtılmasıyla elde edildi. Sistem 1300-1550K sıvılaştırma bölgesi üzerindeki sıcaklıkta eritildi ve homojenize edildi ve hızla oda sıcaklığına soğutuldu.

Anahtar Kelimeler: Moleküler Dinamik Simulasyon, Gömülmüş Atom Yöntemi, Sutton-Chen Potansiyeli, CuNi Alaşımı

Molecular Dynamics Simulation in CuNi Alloy using Embedded Atom Method

Abstract: In this work, molecular-dynamics simulations in CuNi alloy have been performed using Sutton-Chen (SC) potential. This potential was obtained by a fit of parameterized functions to experimental data of copper, nickel and CuNi. Based on the embedded-atom method, a constant-pressure, constant-temperature (NPT) molecular dynamics technique is applied to obtain an atomic description of crystallization process in CuNi alloy. By using radial distribution function the structure and crystallization forming ability of this CuNi alloy is studied by quenching in the liquid at cooling rate 4×10^{11} K/s. The simulations were performed with the system consisting of 1024 atoms in a cubic box with periodic boundary conditions along all the three directions. Equations of motion are numerically integrated using the Verlet algorithm. For quenching experiment, the starting liquid state is obtained by heating the solid slowly through the liquids temperature. The system is melted and homogenized at a temperature above the liquids in the range of 1300-1550 K and then rapidly cooled down to room temperature.

Key Words: Molecular Dynamics Simulation, Embedded-Atom Method, Sutton-Chen Potential, CuNi Alloy.

Giriş

CuNi alaşımının teknolojiye çok geniş bir kullanım alanı vardır. Bakır yumuşak, şekil alabilen yüksek iletkenliğe sahip, aktif olmayan bir materyaldir ve 1358K de erir. Nikel ise bakıra göre, sert ve korozyona dayanıklı bir materyaldir, 1728K de erir. Bakır nikel alaşımı ise 1530K de erir (Martienssen ve Warlimont, 2005). CuNi alaşımı korozyona dayanıklıdır. Nikel, bakırın elektriksel iletkenliğini kısmen azaltır. Tekstil endüstrisinde de oldukça geniş kullanım alanı vardır. Asidik boya ve solüsyonlar, CuNi den yapılmış, aside karşı dayanıklı büyük kaplarda tutulur. Bakıra eklenen nikel, bakırın erime sıcaklığını yükseltir. CuNi alaşımı çevresel korozyona karşı dirençli olduğundan dolayı çok yüksek sıcaklığa sahip çevrelerde, bakır tellerin yerine kullanılabilir. Çünkü iyi karakteristik özelliklerinin yanı sıra benzer alaşımlara göre daha ucuzdur (Cong vd., 2002). Moleküler Dinamik Simulasyon (MDS) yöntemi, sistemdeki parçacıkların zamana bağlı davranışlarının incelenmesine izin vermesi nedeniyle önemli bir ayrıcalığa sahiptir. MDS hesaplamalarından doğru sonuçların elde edilmesi ise atomlar arasındaki fiziksel etkileşmelerin gerçeğe uygun olarak modellenmesine bağlıdır (Çağın vd., 1999; Çakmak vd., 2005). Atomik etkileşmelerin modellenmesinde çeşitli matematik fonksiyonlardan yararlanılır. Genel olarak potansiyel

enerji fonksiyonu (PEF) adı verilen bu fonksiyonlar ve fonksiyon parametreleri, deneysel, yarı deneysel ve teorik olarak belirlenmekte olup, modellenen sistemlerin özelliklerine göre çeşitlilik göstermektedir (Özgen ve Adıgüzel, 2005). Bununla birlikte, metalik sistemlerin modellenmesi amacıyla kurulan ve çok cisim etkileşmeleri içeren birkaç PEF bulunmaktadır. İlk defa 1984 yılında Daw ve Baskes (Daw ve Baskes, 1984) tarafından ortaya atılan Gömülmüş Atom Metodu (Embedded Atom Method, EAM), özellikle geçiş metallerinin modellenmesinde oldukça başarılı sonuçlar kaydetmiş ve günümüze kadar farklı bakış açılarıyla geliştirilmiştir. Bu metodun, geçiş metalleri dışındaki elementler için uygulamaları ise oldukça sınırlıdır (Parrinello ve Rahman, 1980; Daw ve Baskes, 1984; Çağın vd., 1999; Özgen ve Duruk, 2004; Özgen ve Adıgüzel, 2005).

Bu çalışmada, CuNi alaşımının MDS hesaplamaları, gömülmüş atom yöntemiyle SC potansiyeli (Sutton ve Chen, 1990) kullanılarak incelenmiştir. MDS hesaplamaları 4×10^{11} K/s soğutma hızıyla 1024 atom içeren periyodik sınır şartlarının sağlayan kübik hücrede gerçekleştirilmiştir.

Materyal ve Yöntem

MDS, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını amaçlar. Moleküler dinamik hesaplamalarında iyi tasarlanmış modeller kullanılarak, bir sistemin deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkansız davranışlarını incelemek mümkündür (Erkoç, 1997; Qi vd., 1999).

Gömülmüş Atom Yöntemi

Metalik sistemleri modellemek amacıyla kullanılan iki cisim etkileşme potansiyellerinin kolayca yorumlanabilme ve hızlı hesaplama avantajları yanında, küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi bir takım sınırlamalarının olması, araştırmacıları çok cisim potansiyellerini kullanmaya yöneltmiştir (Erkoç, 1997). EAM yaklaşımında kristal içindeki bir atomun enerjisi, elektrostatik itici enerjileri toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki elektronik yük yoğunluğundan kaynaklanan gömme enerjisi terimlerinin toplamı olarak tanımlanır. Sutton- Chen modeline göre, N atomlu bir kristalin toplam enerjisi,

$$E_T = \sum_i^N \left[\frac{1}{2} \varepsilon \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sqrt{\bar{\rho}_i} \right] \quad (1)$$

Çizelge 1. Cu ve Ni için belirlenen SC-EAM fonksiyon parametreleri (Çağın vd., 1999'den).

Metal	a (Å)	$\varepsilon(10^{-2}eV)$	n	m	c
Cu	3.61	1.2382	9	6	39.432
Ni	3.52	1.5707	9	6	39.432

Gömülmüş atom metoduna göre, tek atomlu bir sistem için tanımlanan gömme fonksiyonu ile alaşım sistemlerinde kullanılan gömme fonksiyonu aynıdır (Özgen ve Duruk, 2004).

Kristal yapılı katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ ile gösterilmek üzere, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \frac{\sum_i^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (3)$$

şeklinde verilir. Burada, birinci terim ikili etkileşmeyi, ikinci terim ise gömme enerjisini tanımlar. Gömme

fonksiyonunun argümanı $\bar{\rho}_i$, i noktasındaki elektronik yük yoğunluğu olarak tanımlanır ve i atomunu çevreleyen komşu atomların atomik yük yoğunluklarının i noktasındaki toplamı

$$\bar{\rho} = \sum_{j \neq i}^N \rho(r_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (2)$$

şeklinde hesaplanır (Qi vd., 1999; Özgen ve Duruk, 2003; Kazanç, 2006).

(1) ve (2) denkleminde \mathcal{E} enerji boyutunda bir parametre, a kristalin örgü sabiti, c kristal özelliklerinden elde edilen boyutsuz bir sayı, n ve m değerleri ise birer tamsayıdır. Bu dört potansiyel parametresi, maddenin deneysel örgü sabiti a_0 , kohesif enerjisi E_c ve hacim modülü B_m değerleri kullanılarak belirlenmektedir.

Parametrelerin belirlenmesinde kullanılan madde özellikleri ve hesaplanan EAM fonksiyon parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir.

şeklinde tanımlanır (Parinello ve Rahman, 1980). Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir fcc yapı için $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \dots$ uzaklıklarda ve ideal bir bcc yapı için ise $1,$

$\sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}, \dots$ uzaklıklarda keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur (Gürler ve Özgen, 2003).

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Bu çalışmada, CuNi alaşımının termodinamik ve yapısal özellikleri moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Simülasyonda gömülmüş atom yöntemini esas alan algoritma oluşturulmuştur. Kullanılan SC potansiyelinin CuNi için uygun bir potansiyel olduğu bilinmektedir (Qi vd., 1999; Kazanç, 2006). Fortran programlama dilinde hazırlanan simülasyon programı kullanılmış ve 260000 adımda tamamlanmıştır.

Sistemin hacmi, potansiyel enerjisi ve entalpi incelenmiştir (Şekil 1). Eğrilerde meydana gelen ani değişimler sistemin erime ve kristal oluşturma sıcaklıklarına karşı gelmektedir. Hacim eğrisi incelendiğinde, ısıtma sürecinde sıcaklıkla doğru orantılı olarak artarken 1200K de süreksizlik gösterdiği, aynı şekilde soğutma sürecinde de sıcaklıkla doğru orantılı olarak azalırken 600-650K arasında süreksizlik göstermektedir. Sistemin iç enerjisinin bir ölçüsü olan entalpi sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. 600-650K ve 1200K sıcaklığında, sırasıyla, kristalizasyon oluşumu ve erime gözlenmiştir. Sistemin potansiyel enerjisi ısıtma sürecinde artarken, soğutma sürecinde azalmaktadır.

Katı ve sıvı fazların yapısal özelliklerinin incelenmesinde radyal dağılım fonksiyonu (RDF) eğrilerinden yararlanılmıştır. Eğrilerdeki piklerin genişliğine ve keskinliğine bakarak, faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklığı belirlemek mümkündür. Şekil 2 ısıtma sürecindeki farklı sıcaklıklardaki RDF eğrilerini göstermektedir. Şekil 2 de 1200-1250K sıcaklıkları arasında bir faz geçişinin meydana geldiği görülmektedir. Şekil 3 de ise soğutma sürecindeki RDF eğrileri verilmiştir. Burada 650K sıcaklıkta katı oluşumunun başladığı ve 600K den itibaren kristal yapının meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4, ısıtma ve soğutma sürecinde, 300K sıcaklıktaki RDF eğrilerini göstermektedir. 4×10^{11} K/s lik ısıtma ve soğutma hızlarında, oda sıcaklığında CuNi numunenin fcc kristal yapısında olduğu belirlenmiştir.

Bu alaşımın 4×10^{11} K/s ısıtma hızıyla 300K den, 1550K sıcaklığına ısıtıldığında 1200-1250K de sıvı faza dönüştüğünü, 1550K den 300K e soğutulduğunda 650K den itibaren katı faza geçişin başladığı ve 600K den daha düşük sıcaklıklarda kristal örgüsüne sahip olduğu gözlemlendi. Bir başka deyişle 650K de kristalizasyonun başladığı görülür. Aynı şekilde, ısıtma eğrisinden görüleceği gibi, yaklaşık 1200K sıcaklığında erimenin başladığı ve yaklaşık 1300K den itibaren sistemin sıvı fazda olduğu gözlemlendi.

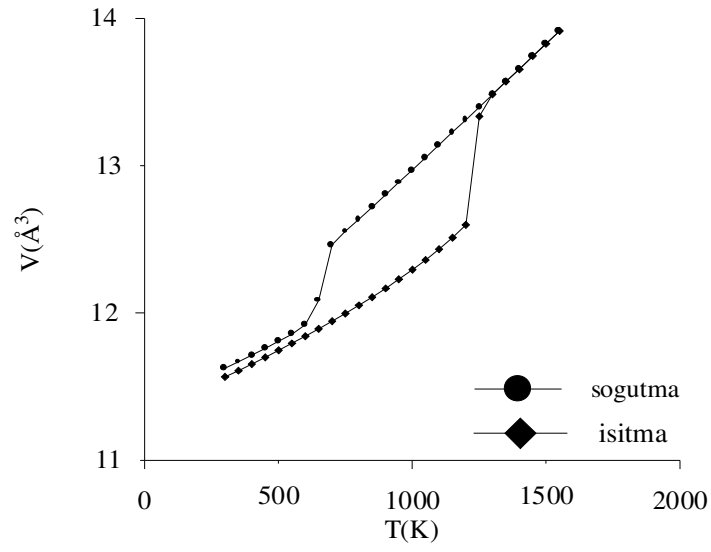
Qi ve arkadaşları (Qi vd., 1999), MDS metoduyla, Sutton-Chen potansiyelini kullanarak CuNi alaşımını alaşımı için 4×10^{12} K/s soğutma hızında incelemiştir. CuNi alaşımın, kristal yapı oluşturduğu, erime sıcaklığı, T_m , 1510K kristalizasyon sıcaklığı, T_c , 550K bulunmuştur. Bu sonuçlar ile bu çalışmada elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.

Potansiyel enerji, entalpi ve hacim grafiklerine bakıldığında aynı sıcaklık değerlerine karşılık gelen erime sıcaklığı ve kristalizasyonun başladığı kritik sıcaklık elde edilmiştir. Özellikle, hacim-sıcaklık grafiğinden yararlanarak T_m ve T_c değerlerinin hesaplanması daha önceki çalışmalarda kullanılan bir yöntemdir (Finnis ve Sinclair, 1984; Haile, 1992; Çağın vd., 1999; Qi vd., 1999; Gurler, ve Özgen, 2003; Kart vd., 2004a; Kart vd., 2004b; Kazanç, 2006)

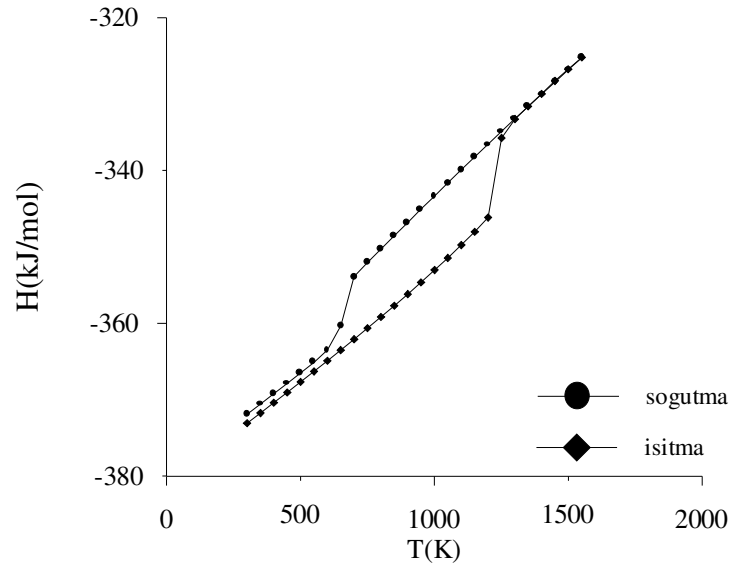
Sonuç olarak, 4×10^{11} K/s soğutma hızı ile soğutma süreci 1550K den başlatıldığında 650K sıcaklığında kristalizasyonun başladığı, 600K ve daha düşük sıcaklıklarda ise sistemin tamamen kristal özelliğe sahip olduğu, RDF eğrilerinden belirlenmiştir. Isıtma sürecinin, RDF eğrileri incelendiğinde alaşımın katı-sıvı faz geçişini 1200K-1250K arasında gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Deneysel erime sıcaklığı ise 1530K dir. Deneysel erime sıcaklığının, MDS ile elde edilen sıcaklıktan daha büyük olması beklenen bir durumdur.

Teşekkür

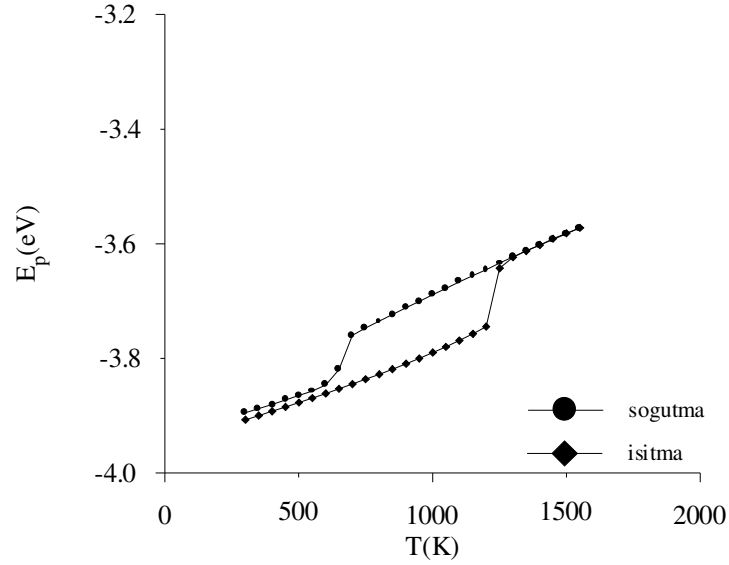
Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından 01002-YL-05 nolu proje olarak desteklenmiştir.



(a)

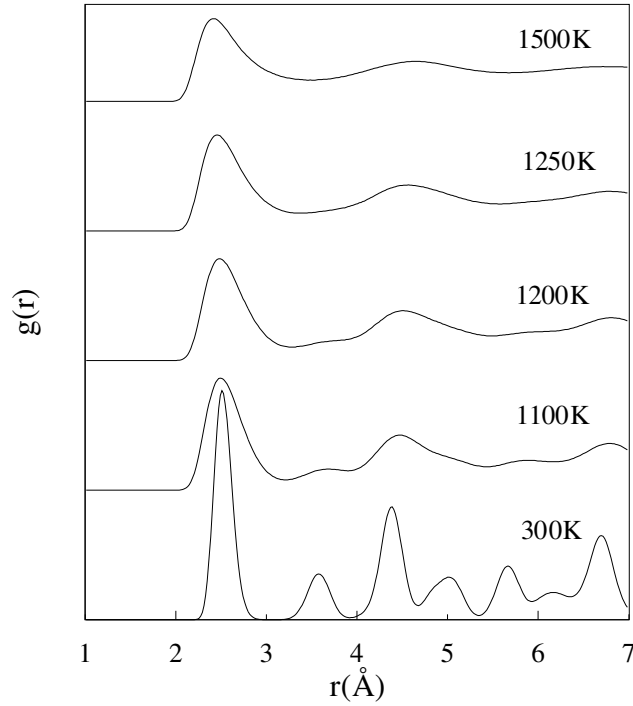


(b)

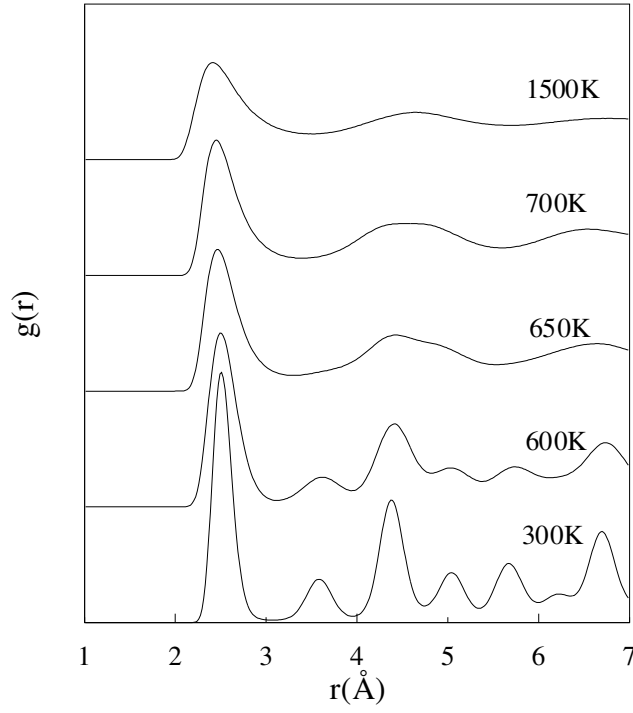


(c)

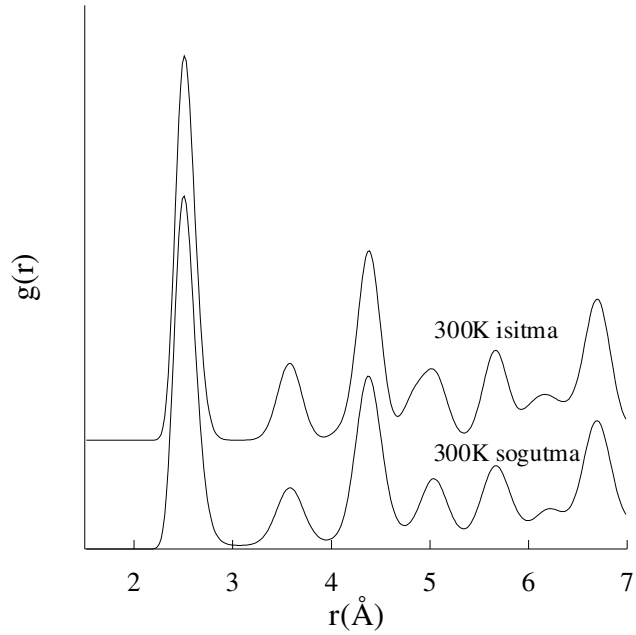
Şekil 1. CuNi alaşımının soğutma ve ısıtma sürecinde (a) hacmin sıcaklığa bağlı değişimi (b) entalpinin sıcaklığa bağlı değişimi (c) potansiyel enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 2. CuNi alaşımının, ısıtma sürecinde RDF eğrileri



Şekil 3. CuNi alaşımının, soğutma sürecinde RDF eğrileri



Şekil 4. CuNi alaşımının soğutma ve ısıtma sürecinde, 300K sıcaklığındaki RDF eğrileri

Kaynaklar

- Cong, H.R., Bian, X.F., Zhang, J.X., Li, H. 2002. Structure Properties of Cu-Ni Alloys at the Rapid Cooling Rate Using Embedded-Atom Method. *Material Science and Engineering A*, 326, 343-347.
- Çağın, T., Dereli, G., Uludoğan, M., Tomak, M. 1999. Thermal and Mechanical Properties of some Fcc Transition Metals. *Physical Rev. B*, 3468-3473.
- Çakmak, S., Artunç, E., Kara, İ., Çakmaktepe, Ş. 2005. Gömülmüş Atom Potansiyeli Kullanarak Nikelin Moleküler Dinamik Simulasyonu. *S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9, 28-32.
- Daw, M.S., Baskes, M.I. 1984. Embedded Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and other Defects in Metals, *Physical Rev. B*, 29, 6443-6453.
- Erkoç, Ş. 1997. Empirical Many-Body Potential Energy Functions Used in Computer Simulation of Condensed Matter Properties. *Physics Report*, 278, 79-105.
- Finnis, M.W., Sinclair, J.E. 1984. A Simple Empirical N-body Potential for Transition Metals. *Phil. Mag. A*, 50, 45-55.
- Haile, J. M. 1992. *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*. John Wiley and Sons, Inc. Canada.
- Gurler, Y., Özgen, S. 2003. The Calculations of P-T Diagrams of Ni and Al Using Molecular Dynamics Simulation. *Materials Letters*, 57, 4336-4343.
- Kart, H. H., Uludoğan, M., Çağın, T., Tomak, M. 2004a. Simulation of Crystallization and Glass Formation Processes for Binary Pd-Ag Metal alloys. *J. Noncryst. Sol.*, 342, 6-11.
- Kart, H.H., Uludoğan, M., Çağın, T., Tomak, M. 2004b. Thermodynamically and Mechanical Properties of Pd-Ag Alloys. *Computational Materials Science*, 32, 107-117.
- Kazanç, S. 2006. Molecular Dynamics Study of Pressure Effect on Glass Formation and Crystallization in Liquid CuNi Alloy. *Computational Materials Science*, 38, 405-409.
- Martienssen, W., Warlimont, H. 2005. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, Germany.
- Özgen, S., Adıgüzel, O. 2005. Investigation of the Thermoelastic Phase Transformation in a NiAl Alloy by Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Physics And Chemistry Of Solids*, 65, 861-865.
- Özgen, S., Duruk, E. 2004. Molecular Dynamics Simulation of Solidification Kinetics of Aluminium Using Sutton-Chen Version of EAM. *Materials Letters*, 58, 1071-1075.
- Parrinello, M., Rahman, A. 1980. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1196-1199.
- Qi, Y., Çağın, T., Kimura, Y., Goddard III, W. A. 1999. Molecular Dynamics Simulation of Glass Formation and Crystallization in Binary Liquid Metals: Cu-Ag and Cu-Ni. *Phy. Rev. B*, 59, 3527-3533.
- Sutton, A.P., Chen, J. 1990. Long-Range Finnis-Sinclair potentials. *Phil. Mag. Lett.*, 61, 139-146.