

CuAg Sıvı Metalinde Amorf Oluşumunun Moleküler Dinamik Benzetimi

Burcu BOZKURT ÇIRAK*, Seyfettin ÇAKMAK

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

Alınış Tarihi:03.03.2010 Kabul Tarihi:19.10.2010

Özet: Çok cisim potansiyellerini tanımlamada yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan gömülmüş atom yöntemi (Embedded Atom Method, EAM), atomlar arasındaki fiziksel etkileşmeleri modellemek için kullanılır. EAM yaklaşımında kristal içindeki bir atomun enerjisi, itici ve çekici etkileşme fonksiyonuna bağlı olarak hesaplanmaktadır. Bu çalışmada, CuAg sıvı metalinin hızlı soğutulması sonucu elde edilen amorf yapı, moleküler dinamik benzetim yöntemi ile incelenmiştir. Cu, Ag ve CuAg için Sutton-Chen EAM fonksiyonlarının ϵ , c , a_0 , m ve n parametreleri kullanılmıştır. Benzetim çalışmasında, CuAg alaşımının 200-1600 K sıcaklık aralığında üç farklı soğutma hızı için bazı termodinamik özellikleri incelenmiştir. Bu işlemler sırasında meydana gelen yapısal değişimler radyal dağılım fonksiyonu (RDF) eğrileri yardımıyla analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal Camlar, Moleküler Dinamik Benzetim, Gömülmüş Atom Yöntemi, Sutton-Chen Potansiyeli.

Molecular Dynamics Simulation of Amorphous Formation in CuAg Liquid Metal

Abstract: Embedded Atom Method (EAM), which is one of the approaches widely used to describe the many-body interaction potentials, is used to model the physical interactions between the atoms. In EAM, the energy of an atom in a crystal has different applications and outcomes based on its impulsive and attractive interaction functions. In this study, the amorphous structure which resulted from the rapid cooling of CuAg liquid metal alloy was examined by molecular dynamics simulation method. The parameters of Sutton-Chen EAM potentials ϵ , c , a_0 , m ve n were used for Cu, Ag and CuAg. At the simulation process, some thermodynamic properties for three different quenching rates have been investigated on CuAg alloy at 200-1600 K temperature interval. The structural changes occurring with these processes were analyzed using radial distribution function (RDF) curves.

Keywords: Metal Glasses, Molecular Dynamics Simulation, Embedded Atom Method, Sutton-Chen Potential.

Giriş

Metal ve metal alaşımları genellikle katı fazda kristal özellik göstermelerine rağmen, sıvı fazdaki metal ve metal alaşımına hızlı soğutma tekniği uygulanarak amorf madde elde edilebilmektedir. Elde edilen bu madde kristal yapıli maddelerden farklı özelliklere sahip olmaktadır. Uzun mesafeli atomik düzene sahip olmayan metal ve metal alaşımına, amorf metalik alaşım denir. Bir başka deyişle, cam alaşımı veya kristal olmayan alaşım da denir (Duruk, 2004). Amorf metalik madde, denge dışı işlemlerle hazırlandığından numunelerin özellikleri kullanılan yöntemle sıkıca bağlıdır. Amorf metalik madde, donma noktasından daha düşük sıcaklıklara hızlı soğutma yöntemi ile üretilmektedir (Morigaki, 1999). Amorf maddenin moleküler dinamik (MD) benzetim yöntemi ile incelenmesi mümkündür. Bu yöntem, sistemdeki parçacıkların zamana bağlı davranışlarının incelenmesine izin vermesi nedeniyle önemli bir ayrıcalığa sahiptir. Model sistemin yapısal ve termodinamik özelliklerini sıcaklığın, basıncın ve zamanın fonksiyonu olarak üretebildiği için amorf sistemlerin incelenmesinde güvenle kullanılabilir (Çakmak vd., 2005).

Benzetim sürecinde atomlar, belirlenmiş bir uzay bölgesinde bulunurlar. Bu şartlara bağlı olarak, moleküler dinamik benzetim yöntemi kullanılarak herhangi bir element atomlarından oluşan topakların sıcaklığını, yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa düşürme işlemleriyle faz geçişlerini gözlemlemek mümkündür.

Bu faz geçişinin belirlenmesinde, radyal dağılım fonksiyonu (RDF) kullanılmaktadır. Kristal yapıli bir katının RDF eğrileri en yakın komşu uzaklıklarında keskin pikler gösterir. Atomik etkileşmelerin modellenmesinde çeşitli matematik fonksiyonlarından yararlanılmaktadır. Metalik sistemlerin modellenmesi amacıyla kurulan ve çok cisim etkileşmelerini içeren birkaç potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) bulunmaktadır. EAM, ilk defa Daw ve Baskes tarafından önerilmiş olup, daha sonra çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilerek bilgisayar benzetim çalışmalarında verimli bir şekilde kullanılmıştır (Haile, 1992). Çok cisim potansiyellerinden biri olan gömülmüş atom potansiyeli, fcc yapıli geçiş metalleri olan Ag ve Cu alaşımlarını modellemede başarılı olduğu görülmüştür (Daw ve Baskes, 1984).

Bu çalışmada, EAM yaklaşımı ile MD benzetimi kullanılmıştır. 432 atomlu Ag60-Cu40 sıvı alaşımına üç farklı soğutma hızı uygulanmıştır ve bunlar sırasıyla 5×10^{11} K/s, 1×10^{12} K/s ve 4×10^{12} K/s şeklindedir. Bu işlemlerde katılaşma kinetikleri belirlenmiş ve katı faz ile sıvı faz arasında yapısal özellik bakımından ilişki kurulmuştur.

Bu çalışmada, EAM yaklaşımı ile MD benzetimi kullanılmıştır. 432 atomlu Ag60-Cu40 sıvı alaşımına üç farklı soğutma hızı uygulanmıştır ve bunlar sırasıyla, 5×10^{11} K/s, 1×10^{12} K/s ve 4×10^{12} K/s şeklindedir. Bu işlemlerde katılaşma kinetikleri belirlenmiş ve katı faz ile sıvı faz arasında yapısal özellik bakımından ilişki kurulmuştur. Üretilen katı fazların yapısal özellikleri, radyal dağılım fonksiyonları incelenerek çözümlenmiştir.

Materyal ve Metot

Metalik sistemleri modellemek için kullanılan metalik sistemlerin elastik sabitleri ve kohesif enerjisi gibi temel özelliklerinin en iyi şekilde tanımlanması, çok cisim potansiyellerinin en büyük avantajıdır. Bu çalışmadaki metalik sistemler, çok cisim potansiyeli olarak bilinen gömülmüş atom yöntemi ile modellenmiştir.

Gömülmüş Atom Yöntemi – EAM

Benzetim çalışmasında ilk adım, moleküller arasındaki etkileşmeyi tanımlayan bir potansiyel enerji fonksiyon (PEF) seçmektir. Metalik sistemleri modellemek için kullanılan iki cisim etkileşme potansiyellerinin hızlı hesaplama ve kolayca yorumlanabilme avantajları yanında, küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi birtakım sınırlamalar olması, araştırmacıları çok cisim potansiyellerini kullanmaya yöneltmiştir (Erkoç, 1997).

Kristal içindeki bir atomun enerjisi, elektrostatik itici enerjilerinin toplamı ile atomun bulunduğu koordinatlardaki elektronik yük yoğunluğundan kaynaklanan gömme enerjisi terimlerinin toplamı olarak tanımlanır. Elektrostatik itici kuvvetler, maddenin kendi üzerine çökmesini önlerken, uzun mesafeli çekici kuvvetler de maddenin dağılmasını önler. Bu kuvvetlerin mesafesi ve şiddeti n ve m sabitleri ile tanımlanan değerler ile belirlenir. Buna göre, N atomlu bir kristalin toplam potansiyel enerjisi,

$$E_T = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij}) + G_i(\bar{\rho}_i) \right] \quad (1)$$

şeklinde verilir. Burada, $\phi(r_{ij})$ ikili etkileşme fonksiyonu, $G_i(\bar{\rho}_i)$ ise i atomunu $\bar{\rho}_i$ elektronik yük yoğunluğunun bulunduğu bir örgü noktasına yerleştirmek için gereken ve gömme enerjisi olarak bilinen bir fonksiyon olup, çekici etkileşmeleri temsil eder. EAM yaklaşımında; $G_i(\bar{\rho}_i)$ gömme enerjisi fonksiyonu;

$$G_i(\bar{\rho}_i) = -c\sqrt{\bar{\rho}_i} \quad (2)$$

şeklinde tanımlanır (Finnis ve Sinclair, 1984). Burada c kristal özelliklerinden elde edilen boyutsuz bir sabittir. Orijinal EAM yaklaşımında, 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

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (3)$$

olarak ifade edilir. EAM yaklaşımında iki cisim etkileşmesini temsil eden PEF $\phi(r_{ij})$ ve yük yoğunluğu fonksiyonu $\rho(r_{ij})$ olmak üzere, atomik

koordinatlara bağlı iki fonksiyon tanımlanması gereklidir. Sutton-Chen modeli ile tanımlanan kristal toplam enerjisi;

$$E_T = \varepsilon \sum_i^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a_0}{r_{ij}} \right)^n - c\sqrt{\bar{\rho}_i} \right] \quad (4)$$

dir. Burada,

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a_0}{r_{ij}} \right)^m \quad (5)$$

olarak ifade edilir (Sutton ve Chen, 1990). Burada, ε enerji boyutunda bir parametre, a_0 kristalin örgü sabiti, c boyutsuz bir sayı, n ve m ise birer tam sayıdır. Ag ve Cu için Sutton-Chen potansiyel enerji fonksiyonunun parametre değerleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Ag ve Cu için Sutton-Chen potansiyel parametrelerinin değerleri (Çağın vd., 1999)

	ε (meV)	c	m	n	a_0 (Å)
Ag	2,5415	144,41	6	12	4,09
Cu	1,2382	39,432	6	9	3,61

Moleküler Dinamik Yöntemi

MD yöntemiyle, aralarındaki fiziksel etkileşmelerin potansiyel enerji fonksiyonlarıyla tanımlandığı ve Newton hareket denklemlerinin belirlendiği istatistik mekaniksel bir parçacıklar topluluğu için, hareket denklemlerinin sayısal çözümleriyle elde edilen bir faz uzayında minimum enerjili bir noktanın elde edilmesini amaçlar. Minimum enerjili noktanın elde edilmesinden sonra sistem gözlenebilirleri zaman ortalaması olarak hesaplanır (Çakmak vd., 2005). Benzetim sürecinde atomlar, belirlenmiş bir uzay bölgesinde bulunurlar. Bu şartlara bağlı olarak, MD benzetim yöntemi kullanılarak herhangi bir element atomlarından oluşan MD hücrelerin sıcaklığını, yüksek değerlerden düşük değerlere düşürme işlemleriyle yapısal faz geçişlerini gözlemek mümkündür. Bu faz geçişinin belirlenmesinde kullanılan radyal dağılım fonksiyonu (RDF) eğrileri, kristal yapı bir katının en yakın komşu uzaklıklarında keskin pikler gösterir. Bu keskin pikler, yüzey merkezli kübik (fcc) birim hücreli bir kristal için, r_0 en yakın komşu uzaklığının $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4} \dots$ katlarındaki uzaklıklarda keskin pikler gösterir.

Kristal yapı bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik mesafelerde komşulara sahiptir. Referans olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ koordinasyon sayısı ile gösterilmek üzere, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu,

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_i^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (6)$$

bağıntısından hesaplanır (Özgen ve Adıgüzel, 2004; Kazanç ve Özgen, 2005). Ayrıca, MD hesaplamalarıyla; potansiyel

ve kinetik enerjiler, hacim, basınç ve entalpi gibi termodinamik nicelikler doğrudan elde edilebilmektedir. Yapısal özelliklerin ve atomik hareketliliklerin incelenmesinde ise $g(r)$ radyal dağılım eğrileri ve kare ortalama yer değiştirme (mean square displacement - MSD) değerleri tercih edilen analiz yöntemleri arasındadır (Özgen, 1997).

Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, 432 atomlu Ag60-Cu40 sıvı alaşımı için yapılan soğutma işlemlerinde sistem sıcaklıkları, 3 farklı soğutma hızı kullanılarak 1600 K den 200 K e düşürülmüştür. Bu çalışmadaki birinci, ikinci ve üçüncü soğutma hızları 5×10^{11} K/s, 1×10^{12} K/s ve 4×10^{12} K/s dir. Bu işlemler sırasında alaşımda meydana gelen yapısal değişimler RDF eğrileri yardımıyla analiz edilmiştir. RDF grafiklerinin tamamında sıcaklığın azalmasıyla birlikte daha düzenli bir yapıya geçiş olduğundan, birinci pikin şiddetinin giderek arttığı görülmüştür.

AgCu alaşımı için 4×10^{12} K/s soğutma hızında sıcaklığa karşı potansiyel enerji, entalpi ve hacim eğrileri, sırasıyla, Şekil 1 ve Şekil 2 ve Şekil 3 de verilmiştir. Sıcaklığın azalmasıyla kırılmalar meydana gelmiştir. Bu değişimlerin görüldüğü sıcaklıklar erime ve kristalleşme sıcaklıklarıdır. Şekil 1'e bakıldığında, hacim sıcaklıkla doğru orantılı olarak artma gösterirken $T_m = 1050$ K' de erime olayı başlamıştır. Q_i ve arkadaşları ise (Q_i vd., 1999), MDS yöntemini kullanarak, 4×10^{12} K/s soğutma hızında Ag_6Cu_4 alaşımını incelemiştirler. Ag_6Cu_4 alaşımı için teorik erime sıcaklığı olarak $T_m = 1090$ K ve deneysel erime sıcaklığı olarak $T_m = 1053$ K değerlerini bulmuşlardır. Bulunan sonuç ile çalışmanın uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Sıcaklığa bağlı atomik hacim değişim eğrilerindeki kırılma, soğutma hızlarına bağlıdır. Yüksek soğutma hızlarında kırılmaya neden olan bu ani değişim faz geçişi olduğunu gösterir.

Hızlı soğutma şartlarında sistem sıcaklığı 1600 K de tutulmuş ve 200 K' e düşürülmüştür. Birinci soğutma hızı için farklı sıcaklıklarda AgCu alaşımının radyal dağılım fonksiyonu eğrileri Şekil 4 de verilmiştir. RDF grafiğinde ilk pik konumu, atomlar arasındaki en yakın komşu uzaklıklarını gösterir ve bu pik şiddeti, bağlı atomların sayısının bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir. Sıvı fazda bulunan maddelerde atomik yerleşimler periyodik özellik göstermediği için, 1600 K de sıvı fazda bulunan alaşımın RDF eğrisi keskin pikler vermez. Dolayısıyla, sıvı faz, moleküler dinamik benzetim ile gerçeğe yakın temsil edilmektedir. Sıcaklığın düşmesiyle birlikte birinci pikin şiddeti giderek artmaktadır. Soğutma işlemi boyunca düzen derecesi artarken düzensizlik derecesinin giderek azalmaktadır. Sıvı metal, katılarda bulunmayan çok düzensiz yapısal birimler içerir. Birinci pikteki değişim, sıvı içerisinde bulunan ve düzensiz yapıyı oluşturan atomik kümelerin sayısında

sıcaklığın azalmasıyla birlikte bir artış meydana geldiğini gösterir. Bu sonuca dayanarak, amorf katı içinde de kısa mesafe düzenine sahip atomik kümeler bulunduğu sonucu çıkarılabilir. Şekil 4 den 1000 K sıcaklığından 950 K sıcaklığına düşürüldüğünde kristalleşme gerçekleştiği görülmektedir.

İkinci hızlı soğutma işlemi sırasında, yaklaşık 500 K civarında ikinci pikin yavaş şekilde yarıldığı görülür. AgCu alaşımı 1×10^{12} K/s soğutma hızında amorf katıya dönüşür. Bu dönüşüm, Sutton-Chen EAM potansiyeli ile ikili alaşım sisteminin amorf yapı üretebildiğini gösterir. İkinci soğutma hızında, birinci ve ikinci pikler arasında sıcaklığın düşmesiyle kendini gösteren ve yapının değiştiğine işaret eden küçük bir pik vardır. AgCu için daha düşük soğutma hızlarında 200 K sıcaklıkta birinci pikin yüksekliğinin arttığı gözlenir. Birinci pikteki bu artış daha güçlü bir kimyasal kısa mesafe düzeni oluştuğu anlamına gelerek kristal yapıya işaret eder.

Yavaş soğutma hızında, kristal oluşumu esnasında, sıcaklığın azalmasıyla birlikte sistem periyodik bir yapıya sürüklenir. Aşırı soğuk sıvı içerisinde katılaşma girişimi olur. Ancak sistemin minimum enerjili yapılandırmaya yerleşememesi nedeniyle bu yapılaşma bozulur ve sistem tekrar sıvı forma döner. Sıcaklığın azalmaya devam etmesi sonucunda aşırı soğuk sıvı içerisinde kararlı yüzey merkezli kübik (fcc) kümeler oluşur. Bu kümelerin büyümesiyle kristal oluşur. Bu kristalin içinde oluşan düzensiz yapılar nedeniyle standart bir fcc kristali elde edilemez.

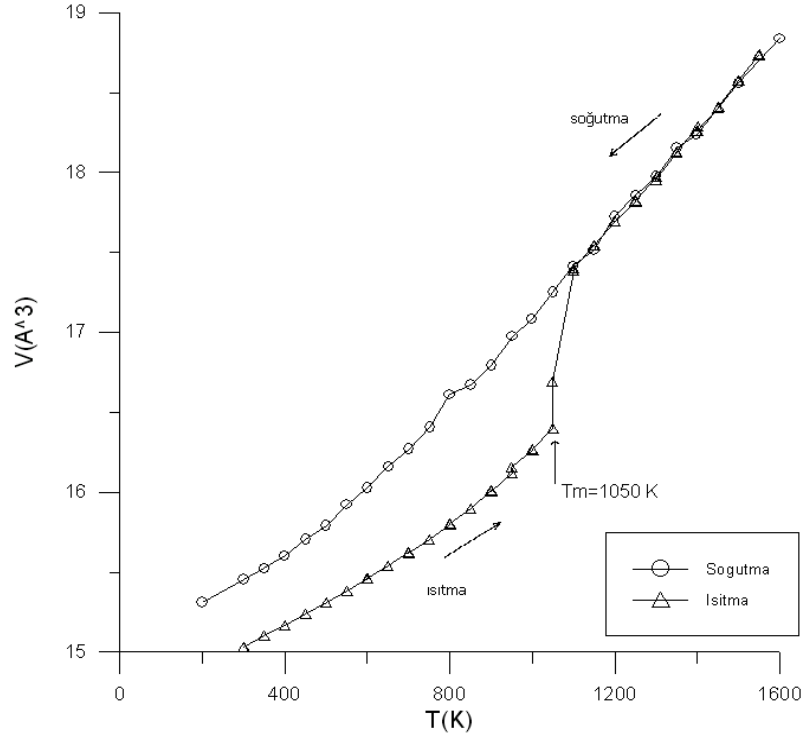
İkinci soğutma hızı için farklı sıcaklıklarda AgCu alaşımının radyal dağılım fonksiyonu eğrileri Şekil 5 de görülmektedir. Şekil 5 den görüldüğü gibi, 500 K civarında ikinci pik yarılır. İkinci pikteki bu yarılmanın metalik bir camın RDF deki karakteristik bir özelliği olduğu çok iyi bilindiğinden, AgCu alaşımı amorf katıya dönüşür (Özgen ve Duruk, 2004).

Üçüncü soğutma hızı için farklı sıcaklıklarda AgCu alaşımının radyal dağılım fonksiyonu eğrileri Şekil 6 da verilmiştir. İkinci soğutma hızındaki ısıl işlem sürecine benzer olarak amorf yapıya dönüşüm gözlenmiştir. Duruk (2004)'un MDS metoduyla Al, Fe ve AlFe alaşımını incelemiştir. Bu sonuçlar ile yapılan çalışmadaki sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiştir.

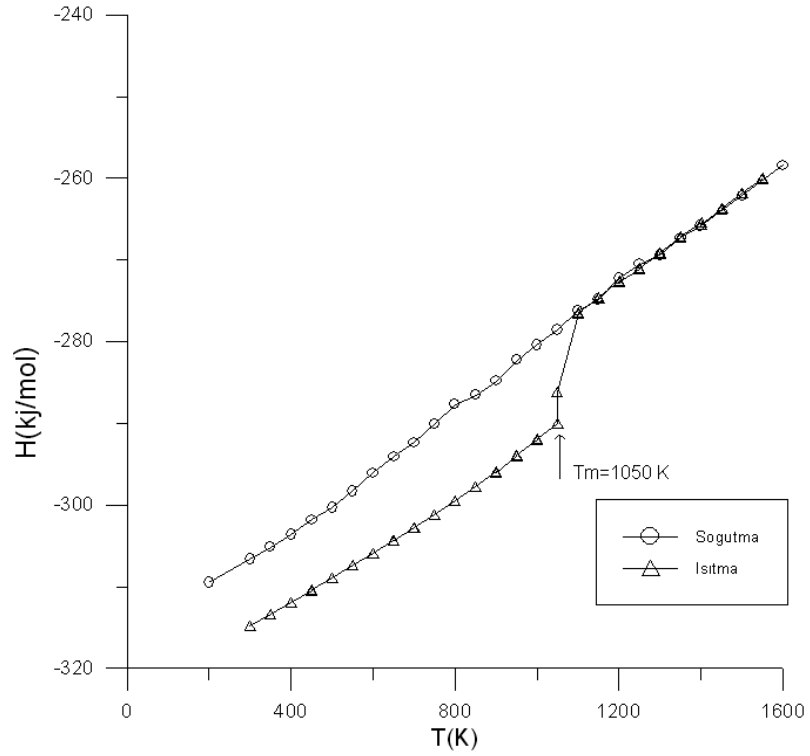
Sonuç olarak, AgCu alaşımında hızlı soğutma yapıldığında amorf yapıya geçiş olduğu, yavaş soğutma yapıldığında ise kristalleşme meydana geldiği görülmüştür. AgCu alaşımı üzerine yapılan hızlı soğutma benzetimlerinde, ikinci ve üçüncü soğutma hızları için atomlar kristalin örgü noktalarına yerleşemediğinden, amorf katı üretilmiştir. İkinci ve üçüncü soğutma hızlarının kristal oluşumunu engellediği görülmüştür.

Teşekkür

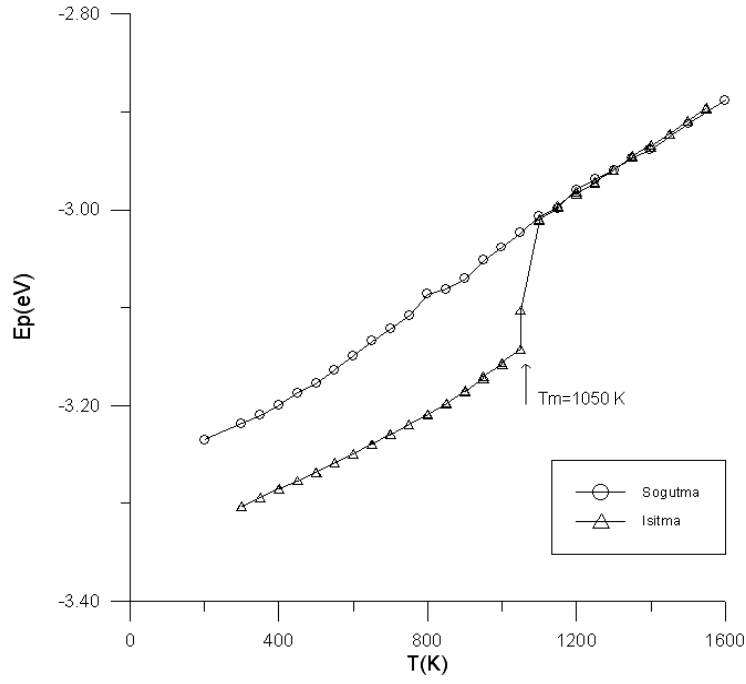
Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından (Proje No:01012-YL-05) desteklenmiştir.



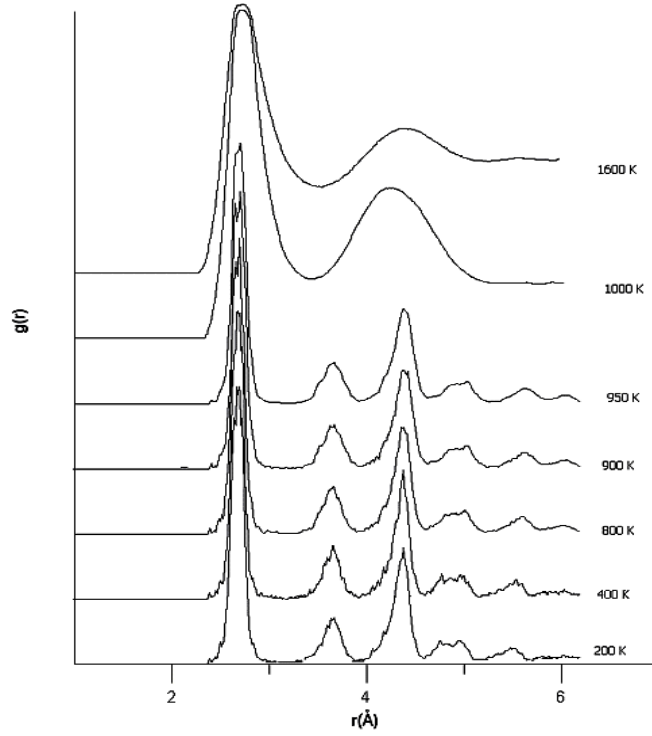
Şekil 1. AgCu alaşımının ısıtma-soğutma (4×10^{12} K/s) işleminden elde edilen sıcaklığa bağlı atomik hacim eğrisi



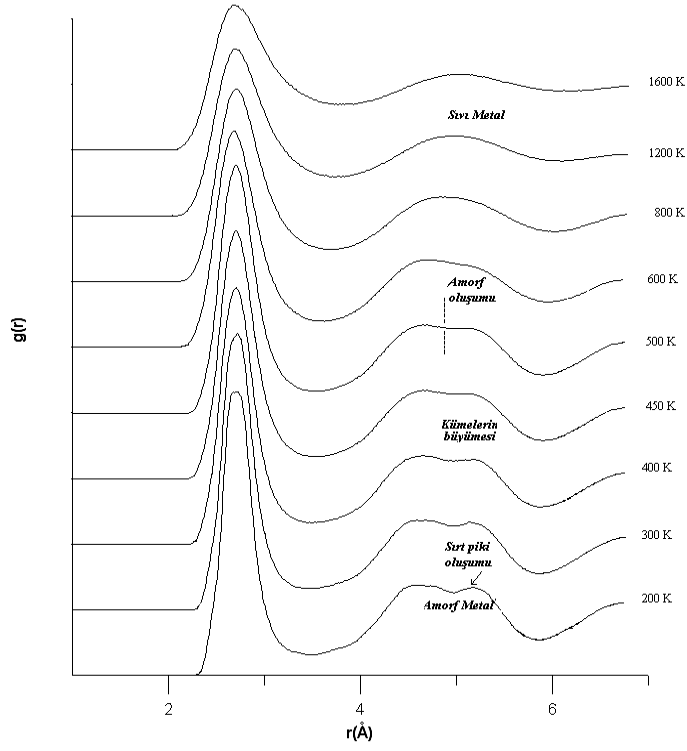
Şekil 2. AgCu alaşımının ısıtma-soğutma işleminden (4×10^{12} K/s) elde edilen sıcaklığa bağlı entalpi eğrisi



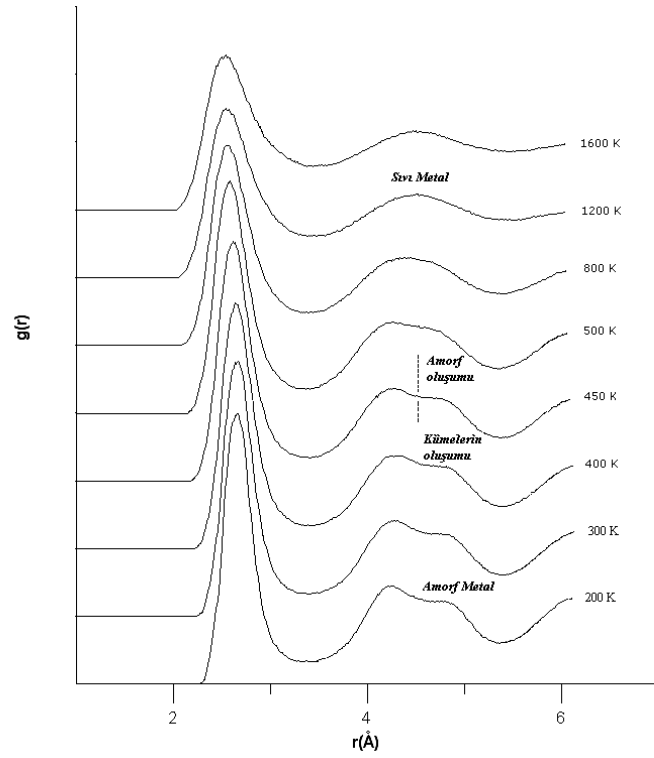
Şekil 3. AgCu alaşımının ısıtma- soğutma işleminden (4×10^{12} K/s) elde edilen sıcaklığa bağlı atom başına potansiyel enerji eğrisi



Şekil 4. Birinci soğutma hızı (5×10^{11} K/s) için farklı sıcaklıklarda AgCu alaşımının radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ eğrileri



Şekil 5. İkinci soğutma hızı (1×10^{12} K/s) için farklı sıcaklıklarda AgCu alaşımının radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ eğrileri



Şekil 6. Üçüncü soğutma hızı için (4×10^{12} K/s) farklı sıcaklıklarda AgCu alaşımının radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ eğrileri

Kaynaklar

- Çağın, T., Dereli, G., Uludogan, M., Tomak, M. 1999. Thermal and Mechanical Properties of some Fcc Transition Metals. *Physical Rev. B*, 3468-3473.
- Çakmak, S., Ertunc, E., Kara, İ., Çakmaktepe, Ş. 2005. Gömülmüş atom potansiyeli kullanarak nikelin moleküler dinamik simülasyonu. *S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9, 2.
- Daw, M.S., Baskes, M.I. 1984. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces another defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29(2), 6443-6453.
- Duruk, E. 2004. Amorf alaşımlarda kümeli yapıların moleküler dinamik benzetimi ile incelenmesi. Y.Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 36s.
- Erkoç, S. 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. *Philosophical Magazine A*, 50(1), 45-55.
- Haile, J.M. 1992. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- Kazanç, S., Özgen, S. 2005. Pressure effect on phonon frequency in some transition metals: A molecular dynamics study. *Physica B, Condensed Matter*, 365, 1-4, 185-192.
- Morigaki, K. 1999. *Physics of amorphous semiconductors*. Imperial College Press and World Scientific, Japan.
- Qi, Y., Çağın, T., Kimura, Y., Goddard, W.A. 1999. Molecular-dynamics simulation of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni. *Phys. Rev. B*, 59(5), 3527-3533.
- Özgen, S. 1997. Sayısal Hesaplama Yöntemlerinin Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Difüzyonsuz Faz Dönüşümlerine Uygulanması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Özgen, S., Adıgüzel, O. 2004. Investigation of the thermoelastic phase transformation in NiAl alloy by molecular dynamics simulation. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 65(5), 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.
- Sutton, A.P., Chen, J. 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Philos. Mag. Lett.*, 61, 139-146.