Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1939-1947, 2021
Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1939-1947, 2021

ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618

Fizik / Physics **DOI: 10.21597/jist.822402**

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Geliş tarihi / Received: 06.11.2020 **Kabul tarihi / Accepted: 26.03.2021**

Atıf İçin: Çelik FA, 2021. CuAu ve Cu_3Au Süper Alaşımların Bazı Termal Özelliklerinin Moleküler Dinamik Çalışması. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(2): 1939-1947.

To Cite: Celik FA, 2021. Molecular Dynamics Study of Some Thermal Properties of CuAu and Cu_3Au Super Alloys. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(2): 1939-1947.

CuAu ve Cu_3Au Süper Alaşımların Bazı Termal Özelliklerinin Moleküler Dinamik Çalışması

Fatih Ahmet ÇELİK[1,*]

ÖZET: Bu çalışmada, Parinello-Rahman (PR) Moleküler Dinamik (MD) benzetim (simülasyon) yöntemi kullanılarak CuAu ve Cu_3Au düzenli intermetalik ikili alaşım sistemleri modellendi. Atomlar arası etkileşimleri hesaplamak için potansiyel fonksiyonu olarak Sutton-Chen Gömülmüş Atom Metodu (GAM) kullanıldı. Potansiyel enerji fonksiyonunun ve Honeycutt-Andersen (HA) metodu ile elde edilen bağlı çiftlerin ısıtma sürecinde sıcaklıkla değişimleri incelendi. Ayrıca, model sistemlerin 300K sıcaklıkta ve sıvı fazdaki yapısal özellikleri Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF) ile analiz edildi. Yapılan analiz yöntemleri sonucunda, model sistemlerin erime sıcaklıkları, örgü parametreleri ve potansiyel enerji değerleri gibi bazı fiziksel parametreleri elde edildi. Sonuç olarak benzetim yöntemi ile elde edilen sonuçların deneysel veriler ile uyumlu olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Moleküler dinamik, benzetim, bağlı çiftler, gömülmüş atom metodu

Molecular Dynamics Study of Some Thermal Properties of CuAu and Cu3Au Super Alloys

ABSTRACT: In this study, the ordered CuAu and Cu3Au intermetallic binary alloy systems were modelled by Parinello-Rahman (PR) Molecular Simulation method. As potential function, Sutton-Chen Embedded Atom Method was used to calculate the interatomic interactions. The variations of potential energy function and the bonded pairs obtained with Honeycutt-Andersen (HA) method were investigated during the heating process for systems. Also, the structural properties of model systems at 300K temperature and liquid phase were analysed by using Radial Distribution Function (RDF). As a result of analysis methods, some physical parameters such as the melting temperatures, lattice parameters and potential energy values were obtained. The results demonstrated that the simulation results were compatible experimental data.

Keywords: Molecular dynamics, simulation, bonded pairs, embedded atom method

[1] Fatih Ahmet ÇELİK (**Orcid ID:** 0000-0001-7860-5550), Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Bitlis, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Fatih Ahmet ÇELİK, e-mail: facelik@beu.edu.tr

GİRİŞ

CuAu ve Cu_3Au düzenli intermetalik alaşımları elektronik teknolojisi, malzeme sanayisi gibi pek çok teknolojik alanda kullanımlarından dolayı oldukça tercih edilen malzemelerdir (Li ve ark., 2002; Artrith ve Kolpak 2015). Bununla bitlikte, bu tür alaşımlar tipik olarak düzenli-düzensiz geçiş sergilerler ve bu özellikleri bu tür alaşımların ilgi odağı olmasına neden olmuştur (Chen ve ark., 2016). Bu önemli özelliklerinden dolayı bu alaşımlar ile ilgili çalışmaların sayısı son zamanlarda oldukça artmıştır (Cleri ve ark., 1993). Fedorov ve Volkov (2016), CuAu alaşımının bakırın konsantrasyon oranına göre faz diyagramını elde ederek faz dönüşüm sıcaklıklarını ve bazı sıcaklıklarda kristal yapı özelliklerini belirlemişlerdir. Ayrıca, Lekka ve ark., (2001), Cu_3Au alaşımının titreşim ve yapısal özelliklerini benzetim metodu kullanarak incelemişlerdir. Celtek ve Dömekeli (2018), Cu_3Au alaşımının katı-sıvı faz geçişini farklı atomlar arası potansiyel fonksiyonları kullanarak araştırmışlardır. Kart ve ark., (2005), CuAu, Cu_3Au ve $CuAu_3$ alaşımlarını çok cisim etkileşimlerine dayalı farklı potansiyel enerji fonksiyonları kullanarak modellemiş ve birçok termodinamik parametreleri hesaplayarak deneysel sonuçlar ile karşılaştırmışlardır.

Deneysel ölçümlerden elde edilen fiziksel özelliklerinin yanından bu alaşımların tüm bu özelliklerini anlamanın en önemli araçlarından birisi de benzetim yöntemini kullanmaktır (Çelik, 2014; Jian ve ark., 2010). Bu yöntemler içinde en önemlilerinden biri de moleküler dinamik (MD) benzetim yöntemidir (Özgen, 1997). Bu yöntem, modellenen sistemi meydana getiren atom ve moleküllerin hareket denklemlerinin çözümünü gerçekleştirerek bazı fiziksel süreçler hakkında bilgiler edinmemizi sağlar (Faruq ve ark., 2018). Çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerini analitik olarak belirlemek zor olduğundan, bu yöntem sayesinde atomların belirli bir süre etkileşimlerine izin verilir ve sayısal yöntemler kullanılarak zor olan çözümler elde edilebilmektedir. Böylece modellenen sistemlerin termodinamik, optik, elektronik ve yapısal gibi birçok fiziksel özelliklerinin belirlenmesi mümkün olmaktadır (Dong ve ark., 2003). Bu nedenlerden dolayı özellikle nano-boyutta alaşımların fiziksel özelliklerini belirlemek için MD yöntemleri son zamanlarda oldukça sık kullanılmaktadır (Lu, 1996).

Bu çalışmada CuAu ve Cu_3Au ikili alaşım sistemlerinin bazı termodinamik ve fiziksel özellikleri MD yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Atomlar arası etkileşimleri hesaplamak için Sutton-Chen Gömülmüş Atom Metodu kullanılmıştır. Erime sıcaklıkları, örgü parametreleri ve potansiyel enerji fonksiyonları hesaplanmış ve katı fazdan sıvı faza dönüşüm sürecinde atomik topakların yapılarını oluşturan bağlı çiftlerin yapısal özellikleri incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Benzetim Yöntemi

MD yöntemi atomların ve moleküllerin fiziksel hareketleri ile ilgili bir tür benzetim yöntemidir. Böylece bir sistemin doğru şekilde modellenmesi sağlanarak deneysel olarak incelenmesi zor olan bazı ölçümlerin sayısal hesaplama yöntemleri ile elde edilmesini sağlar (Özgen, 1997). Sistemi oluşturan atom ve moleküllerin faz uzayında dengeye gelmesi sağlanır ve sistemin minimum enerjide dengede kalması beklenir (Özgen, 1997). Sistem içindeki atomik etkileşimler kullanılan potansiyel fonksiyonunun güvenirliliği bakımından oldukça önemlidir. Parrinello ve Rahman (PR) tarafından geliştirilen benzetim yönteminde hesaplama hücresinin kenar vektörleri zamana bağımlı olan üç vektörle temsil edilir (Garbacz ve ark., 2011). Sıcaklık ve zamanla genişleyebilen MD hücresi üzerinde hareket denklemleri çözülür ve sistemin kinetik ve potansiyel enerjileri hesaplanabilir.

Gömülmüş Atom Metodu (GAM)

GAM metodunda atomlararası etkileşimler ile meydana gelen sistemin toplam enerji,

$$E_{top} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ (i\neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_{i} F_i[\rho_i] \quad (1)$$

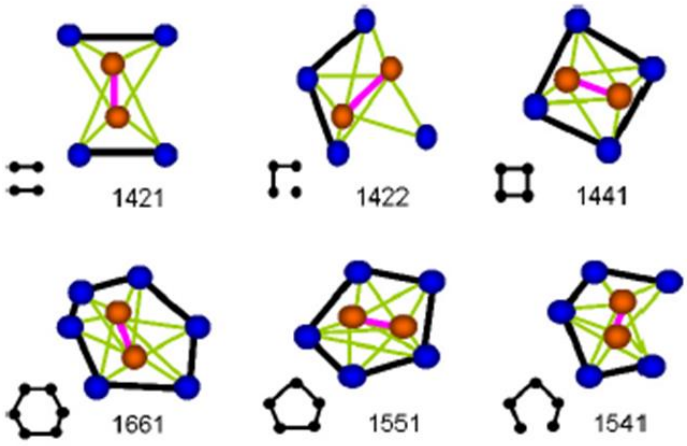
ile gösterilir. İlk terim iki cisim arasında itici etkileşimleri temsil ederken ikinci terim ise çekici etkileşimleri içeren yük yoğunluğuna bağlı gömme enerjisi fonksiyonudur (Daw ve Baskes, 1984).

$$\rho_i = \sum_{j=(\neq i)}^{N} \rho_j(r_{ij}) \quad (2)$$

Honeycutt-Andeersen (HA) metodu

Honeycutt ve Andersen (HA) tarafından geliştirilen yöntem sayesinde herhangi bir faz içinde meydana gelen atomik topakların yapısal özelliklerini belirlemek mümkün olmaktadır (Honeycutt ve Andersen, 1984). Bu yöntemde kristal yapıları temsil eden veya amorf fazda meydana gelen bazı atomik topakları oluşturan geometrik yapılar bağlı çiftler olarak adlandırılmıştır. Burada atomik topaktaki bağlı çiftlerin geometrisi dört temel indis ile tanımlanır. Örnek olarak; 1441 bağlı çifti ideal bir bcc kristali topağının temel bağlı çifti olup; 1 indisi bir atom çifti arasında bağlanma olduğunu gösterir, sırasıyla 4 indisi bu atom çifti tarafından paylaşılan yakın-komşu sayısıdır, diğer 4 indisi yakın komşular arasında paylaşılan bağ sayısını ifade etmektedir. Son indis ise, atomik topaklar arasında geometrik farklılığı belirtir. Yukarıda belirtilen durumlara göre bazı bağ çiftlerinin şematik görünümü Şekil 1 de gösterilmiştir (Yuan ve ark., 2013).

HA analizine göre, 1551 bağ çiftleri icosahedral (icos) topağının 1541 ve 1431 ise kusurlu yapıdaki icos topağının temel bağlı çiftidir. 1421 bağlı çifti yüzey merkezli kübik (fcc), 1661 ve 1441 bağlı çiftleri ise cisim merkezli kübik (bcc) topağının temel yapısını oluşturur (Honeycutt ve Andersen, 1984).

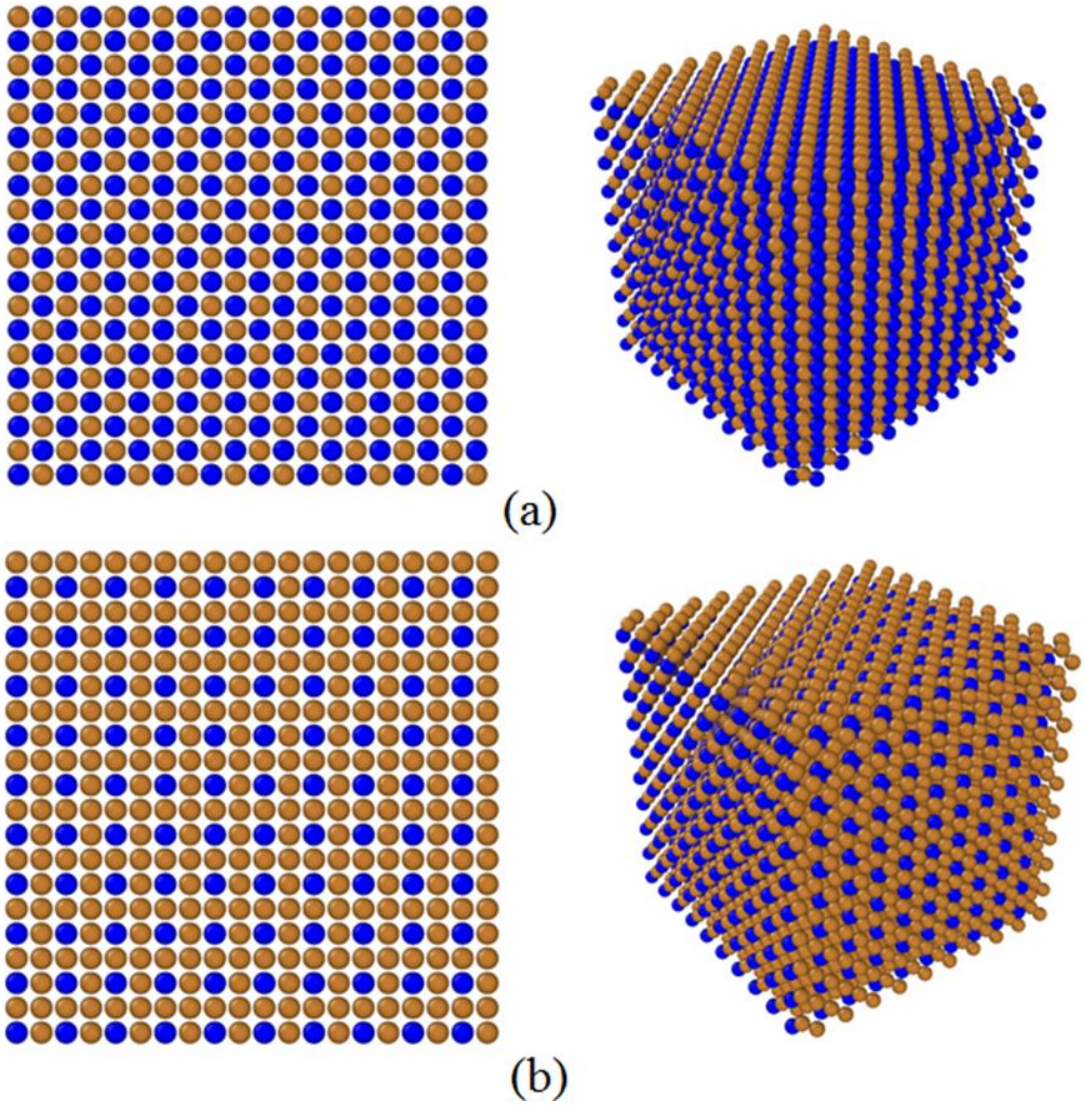


Şekil 1. Bazı bağlı çiftlerin gösterimi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

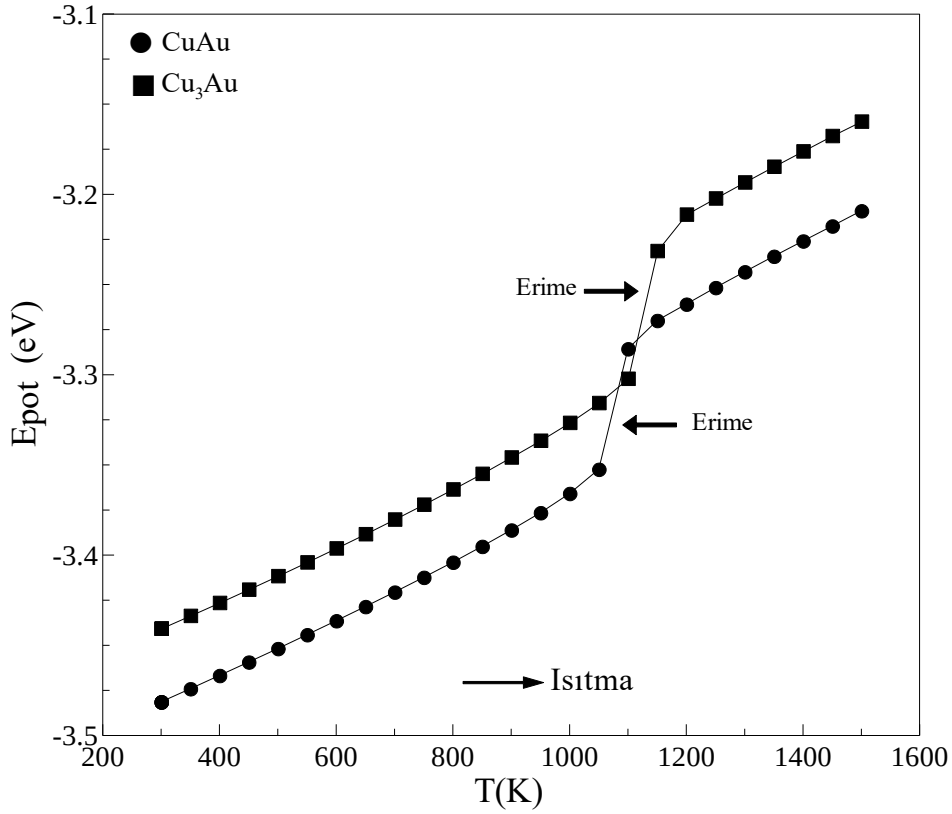
Bu çalışmada MD hücresi şekilce ve hacimce değişebilen PR (Parinello ve Rahman, 1980) benzetim yöntemi kullanılarak CuAu ve Cu_3Au sistemleri modellenmiştir. Atomlar arası etkileşimler için Sutton-Chen GAM metodu kullanılmıştır (Sutton ve Chen, 1990). Potansiyel fonksiyonu parametreleri daha önceki çalışmalardan elde edilen değerlerden üretilmiştir (Kart ve ark., 2005). Başlangıç MD hücresi 4000 atom olacak şekilde periyodik sınır şartlarına uygun olarak kurulmuştur ve hareket denklemleri Gear'ın 5. dereceden öngörücü-düzeltici algoritması kullanılarak çözülmüştür. Model sistemler için birim MD adımı 3.324 fs olarak belirlenmiştir. Atomlar süper örgü noktalarına

CuAu sistemi için $L1_0$ ve Cu_3Au sistemi için $L1_2$ fcc kristal hücrelerini oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Sistemlerin sıcaklıkları 300K sıcaktan 2800K sıcaklığa kadar yükseltilmiş ve erime sıcaklıkları elde edilmiştir. Şekil 2 de başlangıç MD hücresi olarak kurulan farklı düzlemlerde $L1_0$ ve $L1_2$ süper örgü yapılarına ait üç boyutta atomik dağılımları göstermektedir. MD hücrelerin içindeki atomik dağılımların görsel gösterimi ve düzlemler OVITO programı kullanılarak elde edilmiştir (Stukowski, 2009).



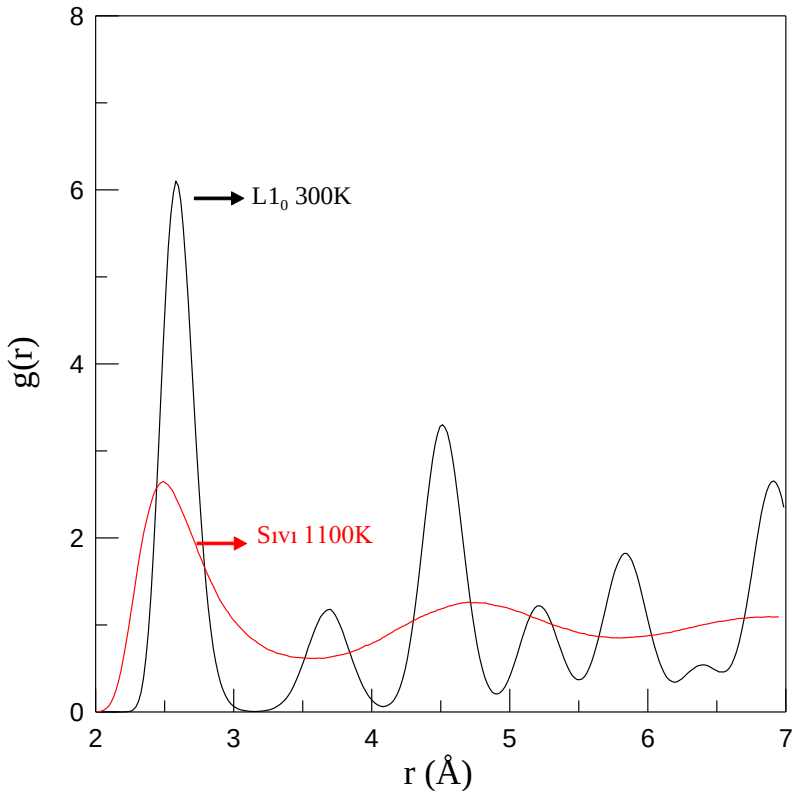
Şekil 2. Model sistemleri oluşturan farklı düzlemlere ait MD hücreleri a) $L1_0$ CuAu ve b) $L1_2$ Cu_3Au yapısını göstermektedir.

Şekil 3 model alaşım sistemlerinin 300K sıcaklıktan başlayarak 1500K sıcaklığına kadar ısıtma sürecinde elde edilen potansiyel enerji değerlerinin sıcaklık ile değişimini göstermektedir. Katı fazda ve erimeden sonraki sıvı fazda CuAu sistemi daha düşük potansiyel enerji değerlerine sahip olmuştur. Her iki siste içinde sıcaklık ile sürekli artan potansiyel enerji değerleri bir noktadan sonra süreksizlik davranışı göstermiştir. Süreksizliğin meydana geldiği noktalara karşılık gelen sıcaklık değerleri erime sıcaklıkları olarak değerlendirilebilir. Bu durumda CuAu sisteminin erime sıcaklığı 1100K ± 10K ve Cu_3Au sisteminin erime sıcaklığı ise 1150K ± 10K olarak belirlenmiştir. Bu değerler deneysel olarak belirlenen erime sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında oldukça uyumlu ve yakın değerler olduğu sonucuna varılmıştır (Kart ve ark., 2005).

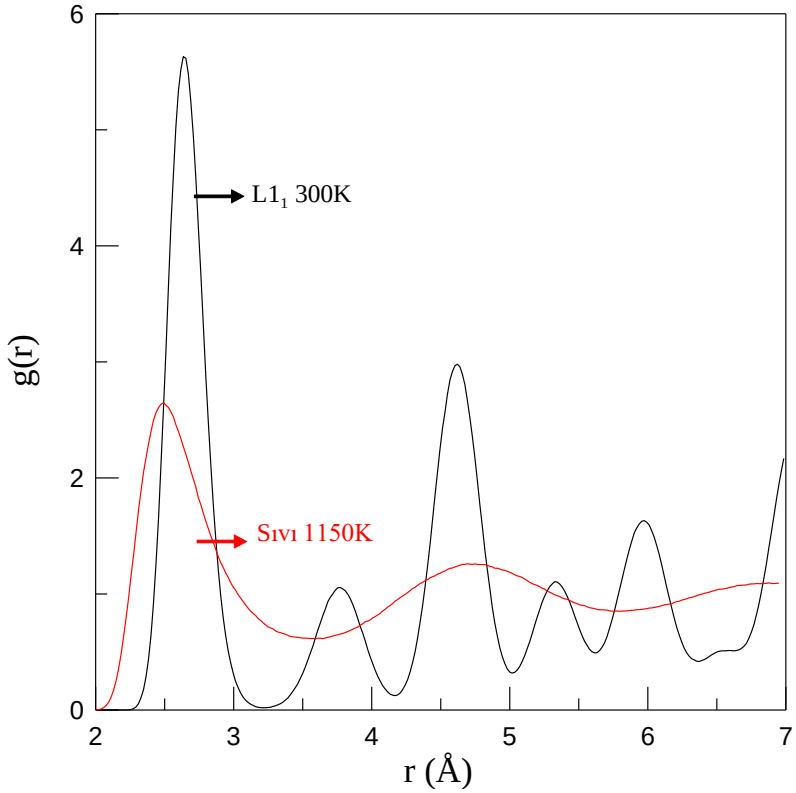


Şekil 3. Model sistemlerin ısıtma sürecinde potansiyel enerji fonksiyon değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Faz dönüşümleri sürecinde bir sistemin hangi fazda olduğu ve bulunduğu fazın yapısal özelliklerini belirlemek mümkündür. Radyal dağılım fonksiyonu (RDF) kullanılarak referans atomundan belirli bir uzaklıkta bulunan hacim elemanı içinde kalan komşu atomların dağılımı incelenerek faz sistemin hangi fazda olduğu hakkında bilgiler edinilebilir (Tanaka, 2005). Bu bağlamda Şekil 4 CuAu sistemi için 300K ve 1100K sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrilerini göstermektedir. Belirli atomik uzaklıklara karşılık gelen RDF eğrileri incelendiğinde eğrilerin piklerine karşılık gelen atomik uzaklıkların fcc kristal örgüsüne ait olduğu söylenebilir. CuAu sisteminin $L1_0$ fcc kristal yapılı süper örgü yapısında olduğu düşünülürse RDF dan elde edilen verilerin deneysel veriler ile uyumlu olduğu sonucuna varılır (Kart ve ark., 2005). Ayrıca 1100K sıcaklıkta sistemin sıvı fazda olduğu potansiyel enerji grafiğinden tespit edilmişti. RDF eğrileri ile karşılaştırıldığında, 1100K sıcaklıkta kristal piklerinin kaybolduğu ve tipik bir sıvı fazı temsil eden RDF piklerinin mevcut olduğu görülmüştür. Şekil 5 Cu_3Au sistemi için 300K ve 1100K sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrilerini göstermektedir. Yine benzer şekilde Cu_3Au sisteminin $L1_2$ fcc kristal yapılı süper örgü yapısında olduğu düşünülürse RDF sonuçlarının deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir (Lekka ve ark., 2001). RDF piklerinden elde edilen sonuçlara göre CuAu için örgü parametresi 3.77 Å ve Cu_3Au için de 3.70 Å olarak belirlenmiştir. Belirlenen örgü parametrelerin deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Kart ve ark., 2005).



Şekil 4. CuAu model sistemine ait 300K ve sıvı fazdaki RDF eğrileri.

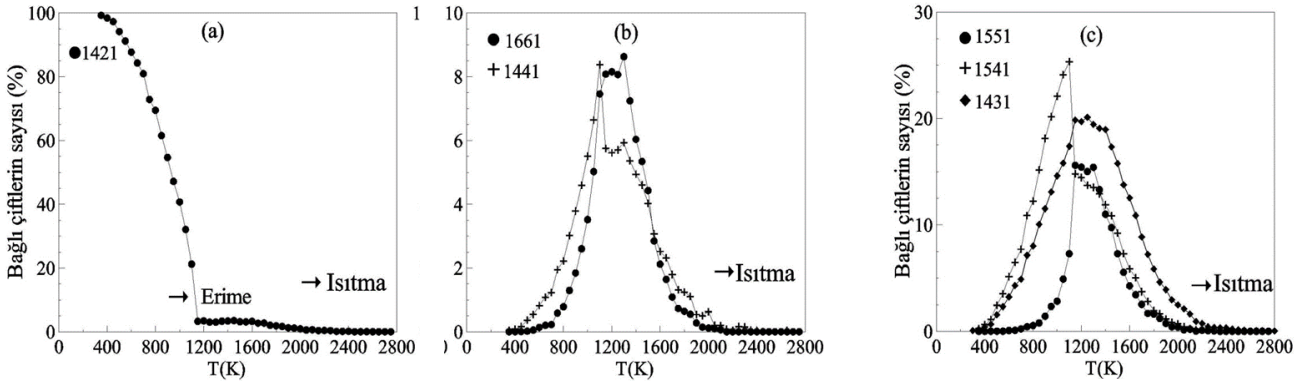


Şekil 5. Cu_3Au model sistemine ait 300K ve sıvı fazdaki RDF eğrileri.

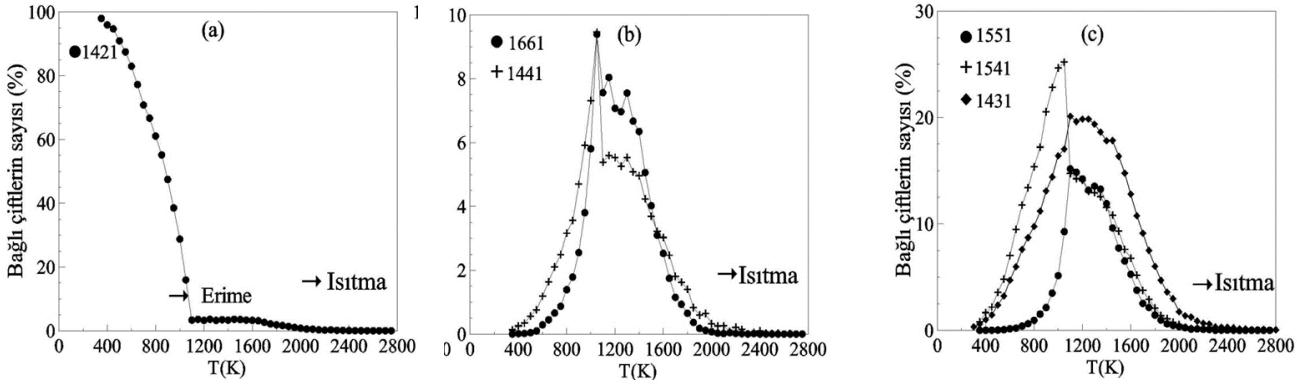
Şekil 6 CuAu model sistemi için 300K sıcaklıktan 2800K sıcaklığa kadar ısıtma sürecinde sistemde meydana gelen bazı bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil incelediğinde, 300K sıcaklıkta 1421 bağlı çiftlerin sistem içinde bulunma yüzdesi yaklaşık %100 iken, diğer bağlı çiftlerin sayısı sıfır olarak elde edilmiştir. Bu sonuç 300K sıcaklıkta CuAu sisteminin fcc

kristal yapısına sahip $L1_0$ süper örgüsüne sahip olması ile açıklanabilir. Bu çiftlerin sayısı erime sıcaklığı civarında ani bir azalma göstermiş ve daha sonra sıfıra doğru gitmiştir. Bununla birlikte, sıcaklığın artmasıyla birlikte 1421 bağlı çiftlerin sayısı azalırken 1441, 1661 bağlı çiftlerin sayısı artmaktadır. Bu çiftlerin sayısı erime noktası civarında sayısı maksimim değerler aldıktan sonra yüksek sıcaklıkla birlikte sayıları sıfıra doğru gitmiştir. Bu durum sıvı fazda fcc birim hücreli yapıların bcc birim hücreli yapılara dönüşümü ile açıklanabilir. Amorf ve sıvı fazlarda daha çok kendisini gösteren 1551, 1541 ve 1431 gibi ideal ve kusurlu icosahedral topakların yapısını oluşturan bağlı çiftlerin sayısı düşük sıcaklıklarda sıfırdır (Hui ve ark., 2002). Sıcaklığın artmasıyla birlikte kristal fazda görülen düzensizlikler bu tür bağlı çiftlerin oluşumunu sağlamaktadır (Hui ve ark., 2002). Sıvı faza dönüşüm bölgesinde fazın düzensiz yapısından dolayı bu tür bağlı çiftlerin oluşumu artmaktadır. 1551 ve 1541 bağlı çiftlerinin erime noktası civarında ani artış ve azalış sergilerken, 1431 bağlı çiftlerinin sayısı sıcaklık aralıklarında daha geniş bir dağılım davranışı göstermektedir. Bu durum sıvı faz bölgesinde dörtlü bağlı yapıların varlığının daha fazla olması ile açıklanabilir. Beşli bağlı çiftlerin erime noktasını belirlemede daha ayırt edici özellik sergilediği sonucuna varılabilir.

Şekil 7 Cu_3Au model sistemi için 300K sıcaklıktan 2800K sıcaklığa kadar ısıtma sürecinde sistemde meydana gelen bazı bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Benzer davranışlar Cu_3Au yapısı içinde görülmüş ve sonuç olarak bu tür yapıların modellenen sistemlerin bazı fiziksel özelliklerini belirlemede önemli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. Isıtma sürecinde CuAu sistemi için bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 7. Isıtma sürecinde Cu_3Au sistemi için bağlı çiftlerin sayısının sıcaklıkla değişimi

SONUÇ

Sunulan çalışmada Gömülmüş Atom Metodu temeline dayalı moleküler dinamik benzetim yöntemi kullanılarak düzenli intermetalik CuAu ve Cu_3Au ikili alaşım sistemleri modellenmiştir. Yapılan analiz yöntemleri sonuçlarına göre CuAu model sistemi için erime sıcaklık 1100K ve örgü parametresi 3.77 Å, Cu_3Au model sistemi için erime sıcaklığı 1150K ve örgü parametresi 3.70 Å olarak hesaplanmıştır. Ayrıca HA metodundan elde edilen bağlı çiftlerin ısıtma sürecindeki yapısal dönüşümleri incelenerek erime sıcaklıkları elde edilmiştir. Benzetim yönteminden elde edilen sonuçlar ile deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve birbirleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, PR benzetim yönteminin bu tür alaşım sistemlerinin modellenmesi için uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yazar Katkısı veya Author's Contributions

Makalede tüm katkı şahsıma aittir

KAYNAKLAR

Artrith N, Kolpak AM, 2015. Grand canonical molecular dynamics simulations of Cu–Au nanoalloys in thermal equilibrium using reactive ANN potentials. Computational Materials Science, 110: 20-28.

Chen G, Wang C, Zhang P, 2016. The non-equilibrium crystallization of Cu_3Au with cooling rate near criticality. Computational Materials Science, 112: 80-86.

Celik FA, 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions. Physics Letters A, 378(30-31): 2151-2156.

Cleri F, Mazzone G, Rosato V, 1993. Order-disorder transition in Cu_3Au: a combined molecular-dynamics and cluster-variation-method approach. Physical Review B, 47(21): 14541.

Celtek M, Dömekeli U, 2018. Molecular dynamic simulatıon Study of melting Point Of $L1_2$-Cu_3Au Alloy, Internatıonal Scıentıfıc Conference 16-17 November, Gabrovo.

Daw S, Baskes ML, 1984. Embedded-atom method: derivation and application to impuries, surfaces and other defects in metals. Physical Review B, 29: 6443-6453.

Dong KJ, Liu RS, Yu AB, Zou RP, Li JY, 2003. Simulation study of the evolution mechanisms of clusters in a large-scale liquid Al system during rapid cooling processes. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(6): 743.

Garbacz H, Mizera J, Laskowski Z, Gierej M, 2011. Microstructure and mechanical properties of a Pt–Rh alloy. Powder Technology, 208: 488–490.

Faruq M, Villesuzanne A, Shao G, 2018. Molecular-dynamics simulations of binary Pd-Si metal alloys: Glass formation, crystallisation and cluster properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 487: 72-86.

Fedorov PP, Volkov SN, 2016. Au–Cu phase diagram. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 61(6): 772-775.

Honeycutt JD, Andersen HC, 1987. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. Journal of Physical Chemistry, 91(19): 4950-4963.

Hui L, Feng D, Xiufang B, Guanhhou W, 2002. Molecular dynamics study of icosahedral ordering and defect in the Ni_3Al liquid and glasses, Chemical Physics Letters, 354: 466-473.

Jian ZY, Chen J, Chang FE, Zeng Z, He T, Jie W, 2010. Simulation of molecular dynamics of silver subcritical nuclei and crystal clusters during solidificatio, Sci China Tech Sci., 53: 3203-3208.

Kart HH, Tomak M, Çağin T, 2005. Thermal and mechanical properties of Cu–Au intermetallic alloys. Modelling And Simulation in Materials Science and Engineering, 13(5): 657.

Lekka CE, Papanicolaou NI, Evangelakis GA, 2001. Molecular dynamics study of the ordered Cu_3Au: I. Vibrational and structural properties of the low indexed surfaces. Surface science, 479(1-3): 287-305.

Li QK, Zhang Y, Chu WY, 2002. Molecular dynamics simulation of stress corrosion cracking in Cu_3Au. Computational Materials Science, 25(3): 510-518.

Lu K, 1996. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. Materials Science and Engineering, R16: 161-221.

Özgen S, 1997. Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz faz dönüşümlerine uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Parrinello M, Rahman A, 1980. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study, Physical Review Letters, 45 (14): 1196.

Stukowski A, 2009. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 18: 15012.

Sutton AP, Chen J, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials. Philosophical Magazine Letters, 61: 139-146.

Tanaka H, 2005. Relatioship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids. Journal Non-Crystalline Solids, 351: 678-690.

Yuan, YQ, Zeng XG, Chen HY, Yao AL, Hu YF, 2013. Molecular dynamics simulation on microstructure evolution during solidification of copper nanoparticles. Journal of the Korean Physical Society, 62(11): 1645-1651.