مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۰

بررسي خواص مكانيكي و گرمايي فلز كبالت با روش شبيه‌سازي ديناميك مولكولي

جمال داودي و محسن عسگري‌خواه

گروه فيزيك دانشگاه زنجان

پست الكترونيكي: jdavoodi@znu.ac.ir

(دريافت مقاله: ۱۳۸۹/۷/۲۰ ؛ دريافت نسخهٔ نهايي: ۱۳۹۰/۳/۱۰)

چكيده

در اين تحقيق ما با استفاده از روش شبيه‌سازي ديناميك مولكولي وابستگي دمايي خواص مكانيكي و گرمايي فلز كبالت را از دماي ۲۰۰ كلوين تا دماي ذوب بررسي كرده‌ايم. اين شبيه‌سازي در هنگرد NPT انجام شده است. براي محاسبهٔ انرژي برهم‌كنشي و نيروي وارد بر ذرات از پتانسيل كلري_روزاتو استفاده كرده‌ايم. در اين شبيه‌سازي دماي سيستم با ترموستات نوز_هوفر و فشار سيستم با باروستات برنسن كنترل مي‌شود. با اين تكنيك كميت‌هايي مانند انرژي بستگي، پارامتر نظم، ظرفيت گرمايي ويژه، ضريب انبساط طولي، مدول حجمي و ضرايب كشساني را براي فلز كبالت در دماهاي مختلف به‌دست آورده‌ايم. مقادير انرژي و پارامتر شبكه محاسبه شده در دماهاي مختلف را با تابعي درجهٔ دوم از دما برازش كرده و با استفاده از آنها ضريب انبساط طولي و ظرفيت گرمايي در فشار ثابت محاسبه شده است. نتايج به‌دست آمده از محاسبات توافق خوبي با مقادير آزمايشگاهي داشتند.

واژه‌هاي كليدي: فلز كبات، شبيه‌سازي ديناميك مولكولي، پتانسيل كلري_روزاتو، خواص مكانيكي، خواص گرمايي

۱. مقدمه

فلز کبالت و آلیاژهای وابسته به آن به علت کاربردهای مهم در صنایع مورد توجه محققان است. به‌ویژه با آلیاژ کردن کبالت با کرم، نیکل، تنگستن، کربن و سایر عناصر به‌تدریج ابر آلیاژهای پیچیده توسعه پیدا می‌کنند که کاربردهایی از جمله در پره‌های توربین گاز، تیغه‌های موتور جت، ورق‌ها و لوله‌های مقاوم در برابر خوردگی دارند [۱]. مطالعات زیادی روی خواص گرمایی، مکانیکی و ساختاری فلز کبالت و آلیاژهای تشکیل شده با این فلز انجام شده است از آن جمله می‌توان به شبیه سازی دینامیک مولکولی گذار فاز ساختاری فلز کبالت اشاره کرد که توسط مین جی یانگ و همکارانش انجام شده است [۲]. وین هو چین و همکارانش به روش تفاضلی محدود و تجربی مشخصه‌های گرمایی و مکانیکی نانو سیم کبالت و نانو کامپوزیت‌های شامل آن را مطالعه کرده‌اند [۳]. در کار پژوهشی دیگر خواص الکترو شیمیایی و مکانیکی آلیاژ کبالت- کرم با روش تجربی مطالعه شده است [۴]. شی و همکارانش در یک تحقیق تجربی نشان دادن که با وارد کردن مقداری کبالت به ترکیب Al_2O_3 / TiC خواص مکانیکی و مقاومت در برابر شک گرمایی به اندازهٔ قابل ملاحظه‌ای بهبود پیدا می‌کند [۵]. در هیچ‌کدام از کارهای پژوهشی انجام شده وابستگی دمایی خواص گرمایی و مکانیکی کبالت بررسی نشده است، لذا مطالعهٔ بنیادی خواص مکانیکی و گرمایی فلز کبالت به‌عنوان پایه آلیاژهای کبالت بسیار ضروری بوده و با توجه به اینکه این فلز در محل کاربردش تحت تأثیر تنش‌های گرمایی است لذا

جدول ۱. مقادیر انرژی $U(\mathrm{eV})$، $C_P\left(J/\mathrm{mol.K}\right)$ و $\lambda_p\times10^{-5}(K^{-1})$ از شبیه‌سازی و مقادیر آزمایشگاهی در ۲۹۸ کلوین.

	U	C_P	λ_P
آزمایشگاهی	−۴/۴۳	۲۴/۸۱	۱/۳۰
شبیه‌سازی	−۴/۳۸	۱۶/۴۶	۱/۶۱

بررسی تأثیر دما بر خواص گرمایی مثل انرژی بستگی، ظرفیت گرمایی، ضریب انبساط طولی و خواص مکانیکی مثل ضرایب کشسانی و مدول حجمی بسیار ضروری به‌نظر می‌رسد [۶ و۷].

یکی از تکنیک‌هایی که می‌توان خواص گرمایی و مکانیکی مواد را محاسبه کرد، روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. شبیه سازی دینامیک مولکولی یکی از ابزارهای قوی برای به‌دست آوردن خصوصیات ماکروسکوپی و میکروسکوپی مواد است. به‌ویژه برای کمیت‌هایی که دستیابی به مقادیر تجربی آنها در شرایط غیر متعارفی سخت است می‌توان از تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده کرد.

مهمترین بخش در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، پتانسیل برهم‌کنش مناسب است. در سال‌های اخیر دانشمندان استفاده‌های زیادی از انواع پتانسیل‌ها در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کرده‌اند تا بتوانند رفتار مواد را در اندازه‌ها و شرایط مختلف پیشگویی کنند. هرچه این پتانسیل دقیق‌تر باشد مسیرهای سیستم مورد شبیه‌سازی را در فضای فاز درست‌تر تولید کرده و نتایج شبیه سازی دقیق‌تر خواهد بود [۸].

یکی از مسائل مهم در فیزیک ماده چگال و مهندسی مواد، دانستن خصوصیات مکانیکی و گرمایی عناصر مختلف می‌باشد، تا بتوان بهترین ماده را برای استفاده در کارهای گوناگون انتخاب کرد. در این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و انتخاب پتانسیل بس‌ذره‌ای کلری_روزاتو به مطالعهٔ خواص مکانیکی و گرمایی برای فلز کبالت در دماهای مختلف می‌پردازیم.

۲. جزئیات شبیه‌سازی

۲. ۱. پتانسیل برهم‌کنش

در این کار ما فلز کبالت را که دارای ساختار hcp می‌باشد، توسط پتانسیل کلری–روزاتو که شکل تابع آن در معادله‌های (۱، ۲ و ۳) داده شده است مورد بررسی قرار می‌دهیم [۹].

$$\phi=\sum_i\left(E_b^i+E_r^i\right), \qquad (۱)$$

$$E_b^i=-\sqrt{\sum_{j\neq i}^{\infty}\zeta^{۲}\cdot\exp\left[-۲q\left(\frac{r_{ij}}{r_{\circ}}-۱\right)\right]}, \qquad (۲)$$

$$E_r^i=\sum_j A\cdot\exp\left[-p\left(\frac{r_{ij}}{r_{\circ}}\right)\right], \qquad (۳)$$

که در این معادلات r_{ij} فاصله دو اتم i و jاز یکدیگر می‌باشد و A، P، ξ و q ثابت‌های پتانسیل و $r_{\circ}$ فاصلهٔ نزدیک‌ترین همسایه می‌باشد. این پتانسیل انرژی بستگی کبالت را با خطای کمتر از ۱/۲ درصد تولید می‌کند (جدول ۱) لذا می‌توان استدلال کرد که پتانسیل به‌کار رفته پتانسیل خوبی برای شبیه سازی است. پتانسیل لنارد– جونز نیز برای شبیه سازی کبالت مورد استفاده قرار گرفته [۱۰]، اما این پتانسیل برای فلزات نتایج دقیقی نمی‌دهد. ثابت‌های پتانسیل برای کبالت در زیر آمده است:

A= ۰/۰۹۵ eV.

P=۱۱/۶۰۴,

ξ=۱/۴۸۸ eV ,

q=۲/۲۸۶.

۲. ۲. کنترل دما

دما را با استفاده از حمام گرمایی (ترموستات) نوز– هوفرکه با دادن تغییراتی در معادلهٔ حرکت ورله [۱۱] به‌دست می‌آید، اعمال می‌کنیم [۱۲].

با دادن تغییراتی در معادلات حرکت ورله، ترموستات نوز_هوفر را به صورت زیر نوشتیم:

$$\vec{r}_i(t+\delta t)=\vec{r}_i(t)+\delta t\vec{V}_i(t)+\frac{\delta t^2}{2}\left[\frac{\vec{f}_i(t)}{m_i}-\zeta(t)\vec{V}_i(t)\right]$$

$$\vec{V}_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)=\vec{V}_i(t)+\frac{\delta t}{2}\left[\frac{\vec{f}_i(t)}{m_i}-\zeta(t)\vec{V}_i(t)\right]$$

$$\zeta\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)=\zeta(t)+\frac{\delta t}{2Q}\left[\sum_i^N m_i\vec{V}_i^2(t)-gk_bT\right]$$

$$\zeta(t+\delta t)=\zeta\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)+\left[\sum_i^N m_i\vec{V}_i^2\left(t+\frac{\delta}{2}\right)-gk_bT\right]$$

$$\vec{V}_i(t+\delta t)=\frac{2}{2+\delta t\zeta(t+\delta t)}\left[\vec{V}_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)+\frac{\delta t}{2}\frac{\vec{f}_i(t+\delta t)}{m_i}\right] \quad (۴)$$

که در آن ζ ضریب اصطکاک دینامیکی حمام گرمایی می‌باشد و مقدار آن ثابت نیست و می‌تواند مقادیر مثبت و منفی داشته باشد که می‌تواند به‌ترتیب باعث کاهش شتاب و افزایش شتاب اتم‌ها بشود. مقدار Q با رابطهٔ زیر داده می‌شود:

$$Q=gk_bT\tau^2, \quad (۵)$$

جایی که τ زمان واهلش حمام گرمایی می‌باشد و معمولاً از مرتبهٔ بزرگی گام زمانی شبیه‌سازی، δt، است. تعداد درجات آزادی سیستم برابر با $g=3(N-1)$ است، که در آن، N تعداد ذرات کل دستگاه می‌باشد.

۲. ۳. کنترل فشار

یکی از روش‌های ساده برای کنترل فشار استفاده از باروستات برندسن [۱۳] است که در آن بردارهای شبکهٔ یاخته و مختصات ذرات را به گونه زیر تغییر دهیم:

$$\begin{aligned}&\vec{a}_i\to\zeta\vec{a}_i, && i=1,2,3\\ &\vec{r}_i\to\zeta\vec{r}_i && i=1,\ldots,N\end{aligned} \quad (۶)$$

ضریب ζ به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\zeta=\left[1+\frac{\delta t}{\tau}\left(P(t)-P_0\right)\right]^{\frac{1}{3}}, \quad (۷)$$

که در آن، δt، گام زمانی و τ زمان واهلش کنترل فشار است. $P(t)$ فشار لحظه‌ای و P_0 فشار مورد نظر می‌باشد که علاقند به آن هستیم.

۲. ۴. خواص مکانیکی و گرمایی

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کمیت‌هایی مانند، انرژی بستگی، پارامتر نظم، ظرفیت گرمایی ویژه، ضریب انبساط طولی، مدول حجمی و ضرایب سختی را محاسبه می‌کنیم.

ظرفیت گرمایی ویژه را با استفاده از معادلهٔ (۸) به‌دست می‌آوریم:

$$C_p=\left(\frac{\partial H(T)}{\partial T}\right)_p, \quad (۸)$$

که در این رابطه H آنتالپی سیستم می‌باشد و مقدار آن از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$H(T)=E(T)+PV, \quad (۹)$$

بنابر این در فشار صفر داریم:

$$C_p=\left(\frac{\partial E(T)}{\partial(T)}\right), \quad (۱۰)$$

ضریب انبساط طولی نیز از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$\alpha_p=\left(\frac{1}{L(T)}\right)\left(\frac{\partial L(T)}{\partial T}\right)_p, \quad (۱۱)$$

پارامتر نظم که معیاری از نظم اتم‌ها در ساختار بلوری است با استفاده از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید[۸] :

$$\lambda=\frac{1}{3}\left(\lambda_x+\lambda_y+\lambda_z\right), \quad (۱۲)$$

در این رابطه $\lambda_x+\lambda_y$ و λ_z از رابطه‌های زیر به‌دست می‌آیند:

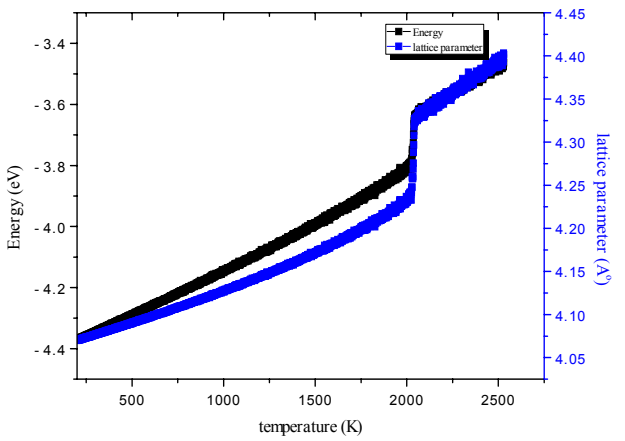
$$\begin{aligned}\lambda_x&=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N\cos\left(\frac{4\pi x_i}{a}\right),\\ \lambda_y&=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N\cos\left(\frac{4\pi y_i}{\sqrt{3}a}\right),\\ \lambda_z&=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N\cos\left(\frac{4\pi z_i}{c}\right),\end{aligned} \quad (۱۳)$$

که در آن a و c پارامتر شبکهٔ ساختار hcp می‌باشد. در یک جامد λ یک عدد مثبت کوچکتر از یک و در یک مایع $\lambda=0$ می‌باشد. پارامتر نظم معیار مناسبی برای تشخیص گذار فاز از مایع به جامد می‌باشد.

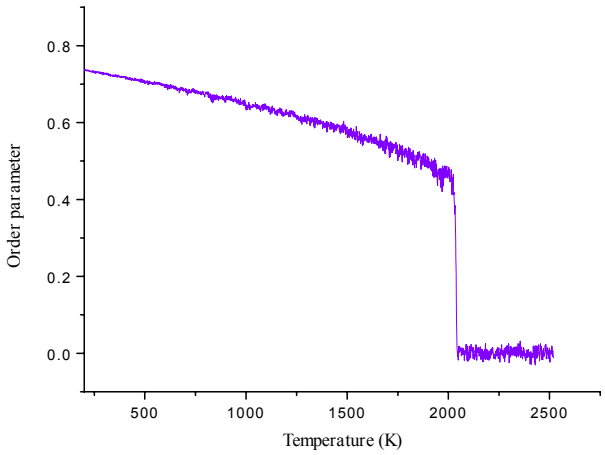
بنابر قانون هوک در جامدات برای کرنش‌های خیلی کوچک مؤلفه‌های تنش مستقیماً از مؤلفه‌های کشش به‌دست می‌آید [۱۲]:

$$\sigma_{ij}=C_{ijkl}e_{kl}, \quad (۱۴)$$

که در آن C_{ijkl} ضریب کشسانی می‌باشد. وجود تقارن در



شکل ۱. تغییرات انرژی و پارامتر شبکه بر حسب دما.



شکل ۲. نمودار پارامتر نظم بر حسب دما.

شبکه باعث کاهش ضرایب کشسانی می‌شود، طوریکه برای ساختار hcp ضرایب کشسانی به C_{11}، C_{12}، C_{13}، C_{33} و C_{44} تقلیل می‌یابد [۱۵]. این ضرایب با استفاده از روابط زیر از تابع انرژی پتانسیل محاسبه می‌شود:

$$C_{11}=\frac{1}{v}\frac{\partial^2 U}{\partial e_{11}^2},$$
$$C_{12}=\frac{1}{v}\frac{\partial^2 U}{\partial e_{11}\partial e_{22}},$$
$$C_{13}=\frac{1}{v}\frac{\partial^2 U}{\partial e_{11}\partial e_{33}},\qquad (۱۵)$$
$$C_{33}=\frac{1}{v}\frac{\partial^2 U}{\partial e_{33}^2},$$
$$C_{44}=\frac{1}{v}\frac{\partial^2 U}{\partial e_{23}^2},$$

که در آن v حجم به ازای هر اتم می‌باشد. مدول حجمی نیز با استفاده از رابطهٔ زیر برای یک ساختار hcp به‌دست می‌آید:

$$B_m=\frac{2}{9}\left(C_{11}+2C_{12}+C_{13}+0/5C_{33}\right).\qquad (۱۶)$$

۲. ۵. داده‌های شبیه‌سازی

جعبهٔ شبیه‌سازی از ۲۰۴۸ ذره تشکیل شده است. برای ثابت نگه‌داشتن تعداد ذرات از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده کرده‌ایم. گام زمانی ۱ فمتو ثانیه بوده و در اولین مرحله سیستم را طی ۱۰۰۰۰ گام زمانی در دمای ۲۰۰ کلوین به تعادل رساندیم.

پس از این مرحله دما را ۱ کلوین افزایش داده و سیستم را دوباره به تعادل می‌رسانیم. این کار را تا آنجا ادامه می‌دهیم که گذار فاز کبالت را مشاهده کنیم.

برای آشکار کردن گذار فاز از جامد به مایع، منحنی تغییرات انرژی و پارامتر شبکه (شکل ۱) بر حسب دما را رسم می‌کنیم، در نقطه ذوب یک تغییر ناگهانی که ناشی از جذب گرمای نهان است را مشاهده می‌کنیم.

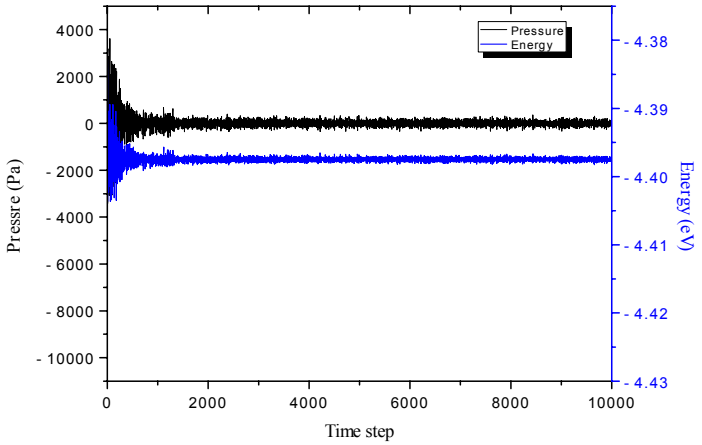
یکی دیگر از پارامترهایی که به خوبی نشان دهندهٔ گذار فاز می‌باشد، نمودار پارامتر نظم می‌باشد که می‌تواند با دقت خوبی نقطه ذوب را مشخص کند. شکل زیر نمودار پارامتر نظم بر حسب دما را نمایش می‌دهد.

۳. نتایج

نمودار انرژی و فشار به‌دست آمده در مرحلهٔ تعادل را در شکل ۳ نمایش داده‌ایم. همان‌طوری‌که از شکل ۳ دیده می‌شود این دو کمیت فیزیکی حول مقدار ثابت نوسان می‌کنند که نشان دهندهٔ تعادل سیستم شبیه‌سازی است.

ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انبساط طولی را با برازش منحنی درجهٔ دوم بر نمودارهای انرژی کل و پارامتر شبکه در محدودهٔ دمایی بین ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ کلوین به‌دست می‌آوریم. معادله‌های درجهٔ دوم با رابطه‌های زیر داده می‌شود:

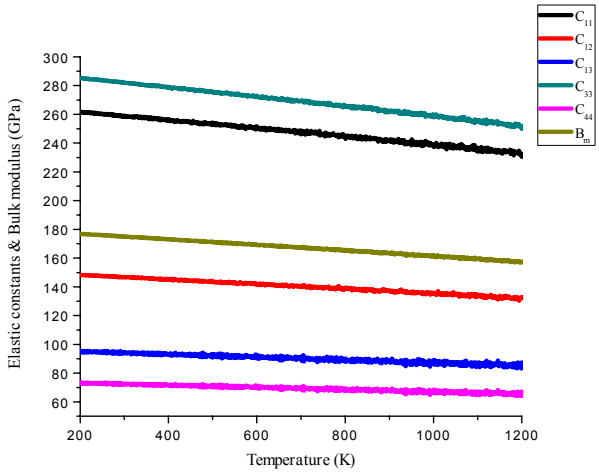
$$E(T)=\left(1/02\times10^{-7}\right)T^2+\left(1/09\times10^{-4}\right)T-4/38,\qquad (۱۷)$$
$$L(T)=\left(1\times10^{-8}\right)T^2+\left(6\times10^{-5}\right)T+4/05.\qquad (۱۸)$$



شکل ۳. تغییرات فشار و انرژی در مرحله تعادل.

جدول ۲. ثابت‌های کشسانی و مدول حجمی $(\times 10^{11} Pa)$ برای کبالت با ساختار hcp در دمای ۲۹۸ کلوین.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	B_m
شبیه‌سازی	۲/۵۸۹	۱/۴۶۷	۰/۹۳۹	۲/۸۲۲	۰/۷۲۲	۱/۷۴۹
آزمایشگاهی	۳/۰۷۱	۱/۶۵۰	۱/۰۲۷	۳/۵۸۱	۰/۷۵۵	۱/۹۰۳



شکل ۴. نمودار ثابت‌های کشسانی و مدول حجمی برای کبالت با ساختار hcp.

با جایگذاری معادله‌های (۱۷) و (۱۸) به‌ترتیب در معادلات (۱۰) و (۱۱) می‌توان ظرفیت گرمایی و ضریب انبساط طولی را تابعی از دما به‌دست آورد. مقادیر انرژی، ظرفیت گرمایی و ضریب انبساط طولی در دمای ۲۹۸ کلوین محاسبه و با مقادیر تجربی [۱۶] مقایسه شده است(جدول ۱).

مقادیر محاسبه شده در جدول ۱ نشان دهندهٔ توافق قابل قبول مقادیر شبیه‌سازی و آزمایشگاهی می‌باشد.

در جدول ۲ مقادیر ثابت کشسانی و مدول حجمی به دست آمده از شبیه‌سازی کبات را با مقادیر آزمایشگاهی در دمای ۲۹۸ کلوین مقایسه می‌کنیم. همان‌طوری‌که دیده می‌شود نتایج با مقادیر تجربی توافق خوبی دارند.

با افزایش دمای نمونه در فشار ثابت (صفر) نمودار ثابت‌های سختی و مدول حجمی کبالت برای محدودهٔ دمایی بین ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ کلوین محاسبه و در شکل ۴ رسم شده است. همان‌طوری‌که دیده می‌شود با افزایش دما ضرایب کشسانی و مدول حجمی کاهش پیدا می‌کنند.

مراجع

1. M Barakat, K Asgar, *Dental Materials* **2** (1986) 272.
2. M Jiang, K Oikava, and T Ikeshoji, *Metallurgical and Materials Transactions* A **36** (2005) 2307.
3. W H Chen, H C Cheng, Y C Hsu, R H Uang, J S Hsu, *Composites Science and Technology* **68** (2008) 3388.

4. R Zupančič, A Legat, N Funduk, *Materials and technology* **41** (2007) 295.
5. R X Shi, Y S Yin, J Li, S G Chen, *Journal of Synthetic Crystals* (2009).
6. L D Sokolov, A N Gladkikh, V A Skudnov and V M Solenov, *Metal Science and Heat Treatment* **11** (1969) 37.
7. B Kamel, K Halim, *Physica Status Solidi* B **15** (1966) 63.
8. J M Haile, "*Molecular Dynamics Simulation*", John Wiley & Sons (1992).
9. F Cleri, V Rosato, *Phys. Rev*. B **48** (1993) 22.
10. Y Shibuta, S Maruyama, *Chem. Phys. Lett*. **437** (2007) 218.
11. M P Allen, D J Tildesley, "*Computer Simulation of Liquids*", Oxford Science Publications (1996).
12. A P Sutton, J B Pethica, H Rafii-Tabar, J A Nieminen, D G Pettifor, A H Cottrell (Eds.), *Institute of Materials* (1994) 191.
13. H J C Berendsen, J P M Postma, W F van Gunsteren, A DiNola, and J R Haak, *J. Chern. Phys*. **81** (1984) 3684.
14. G E Dieter, "*Mechanical Metallurgy*", McGraw-Hill, New York (1986).
15. R E Newnham, "*Properties of Materials*", Oxford University Press (1999).
16. D R Lide, "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", CRC Press (2002).