

jdavoodi@znu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۷/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۳/۱۰)

NPT

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 دادند که با وارد کردن مقداری کبالت به ترکیب  $Al_2O_3/TiC$  خواص مکانیکی و مقاومت در برابر شک گرمایی به اندازه قابل ملاحظه‌ای بهبود پیدا می‌کند [۵]. در هیچ‌کدام از کارهای پژوهشی انجام شده وابستگی دمایی خواص گرمایی و مکانیکی کبالت بررسی نشده است، لذا مطالعه 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

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 به تدریج 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

جدول ۱. مقادیر انرژی  $C_p$ ،  $U$  (eV) و  $(J/mol.K)$  و  $\lambda_p \times 10^{-5} (K^{-1})$  از شبیه‌سازی و مقادیر آزمایشگاهی در ۲۹۸ کلین.

	U	$C_p$	$\lambda_p$
آزمایشگاهی	-۴/۴۳	۲۴/۸۱	۱/۳۰
شبیه‌سازی	-۴/۳۸	۱۶/۴۶	۱/۶۱

توسط پتانسیل کلری-روزاتو که شکل تابع آن در معادله‌های (۱)، (۲) و (۳) داده شده است مورد بررسی قرار می‌دهیم [۹].

$$\phi = \sum_i (E_b^i + E_r^i), \quad (1)$$

$$E_b^i = -\sqrt{\sum_{j \neq i}^{\infty} \zeta_j^2 \cdot \exp\left[-\gamma q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right]}, \quad (2)$$

$$E_r^i = \sum_j A \cdot \exp\left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)\right], \quad (3)$$

که در این معادلات  $r_{ij}$  فاصله دو اتم  $i$  و  $j$  از یکدیگر می‌باشد و  $A$ ،  $P$ ،  $\zeta_j$  و  $q$  ثابت‌های پتانسیل و  $r_0$  فاصله 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 شبیه‌سازی است. پتانسیل ندارد- جونز نیز برای شبیه‌سازی کبالت مورد استفاده قرار گرفته [۱۰]، اما این پتانسیل برای فلزات نتایج دقیقی نمی‌دهد. ثابت‌های پتانسیل برای کبالت در زیر آمده است:

$$A = 0.095 \text{ eV.}$$

$$P = 11/604,$$

$$\zeta_j = 1/488 \text{ eV,}$$

$$q = 2/286.$$

دما را با استفاده از حمام گرمایی (ترموستات) نوز-هوفر که با دادن تغییراتی در معادله حرکت ورله [۱۱] به‌دست می‌آید، اعمال می‌کنیم [۱۲].

با دادن تغییراتی در معادلات حرکت ورله، ترموستات

نوز-هوفر را به صورت زیر نوشتیم:

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 و ۷]. یکی از تکنیک‌هایی که می‌توان خواص گرمایی و مکانیکی مواد را محاسبه کرد، روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. شبیه‌سازی 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 شبیه‌سازی 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 مطالعه خواص مکانیکی و گرمایی برای فلز کبالت در دماهای مختلف می‌پردازیم.

در این کار ما فلز کبالت را که دارای ساختار hcp می‌باشد،

بستگی، پارامتر نظم، ظرفیت گرمایی ویژه، ضریب انبساط طولی، مدول حجمی و ضرایب سختی را محاسبه می‌کنیم.

ظرفیت گرمایی ویژه را با استفاده از معادله (۸) به دست می‌آوریم:

$$C_p = \left( \frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_p, \quad (8)$$

که در این رابطه  $H$  آنالپی سیستم می‌باشد و مقدار آن از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$H(T) = E(T) + PV, \quad (9)$$

بنابر این در فشار صفر داریم:

$$C_p = \left( \frac{\partial E(T)}{\partial T} \right), \quad (10)$$

ضریب انبساط طولی نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\alpha_p = \left( \frac{1}{L(T)} \right) \left( \frac{\partial L(T)}{\partial T} \right)_p, \quad (11)$$

پارامتر نظم که معیاری از نظم اتم‌ها در ساختار بلوری است با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید [۸]:

$$\lambda = \frac{1}{3} (\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z), \quad (12)$$

در این رابطه  $\lambda_x$ ،  $\lambda_y$  و  $\lambda_z$  از رابطه‌های زیر به دست می‌آیند:

$$\begin{aligned} \lambda_x &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \left( \frac{\pi x_i}{a} \right), \\ \lambda_y &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \left( \frac{\pi y_i}{\sqrt{3}a} \right), \\ \lambda_z &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \left( \frac{\pi z_i}{c} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

که در آن  $a$  و  $c$  پارامتر شبکه ساختار hcp می‌باشد. در یک جامد  $\lambda$  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 به دست می‌آید [۱۲]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl}, \quad (14)$$

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

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

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

$$\zeta \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) = \zeta(t) + \frac{\delta t}{2Q} \left[ \sum_i^N m_i \bar{v}_i^2(t) - g k_b T \right]$$

$$\zeta(t + \delta t) = \zeta \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) + \left[ \sum_i^N m_i \bar{v}_i^2 \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) - g k_b T \right]$$

$$\bar{v}_i(t + \delta t) = \frac{2}{2 + \delta t \zeta(t + \delta t)} \left[ \bar{v}_i \left( t + \frac{\delta t}{2} \right) + \frac{\delta t}{2} \frac{\bar{f}_i(t + \delta t)}{m_i} \right] \quad (4)$$

که در آن  $\zeta$  ضریب اصطکاک دینامیکی حمام گرمایی می‌باشد و مقدار آن ثابت نیست و می‌تواند مقادیر مثبت و منفی داشته باشد که می‌تواند به ترتیب باعث کاهش شتاب و افزایش شتاب اتم‌ها بشود. مقدار  $Q$  با رابطه زیر داده می‌شود:

$$Q = g k_b T \tau^2, \quad (5)$$

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

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

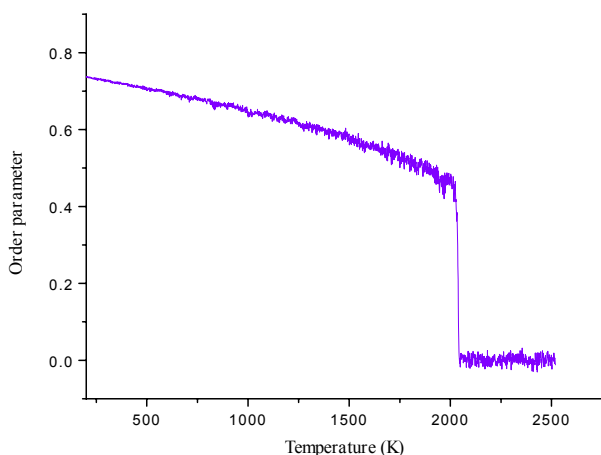
$$\begin{aligned} \bar{a}_i &\rightarrow \zeta \bar{a}_i, & i = 1, 2, 3 \\ \bar{r}_i &\rightarrow \zeta \bar{r}_i & i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (6)$$

ضریب  $\zeta$  به شکل زیر تعریف می‌شود:

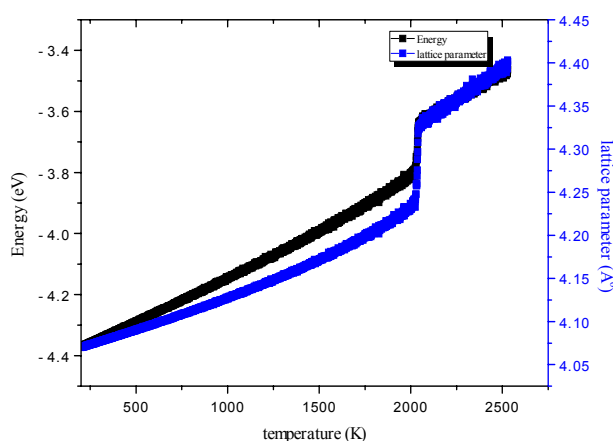
$$\zeta = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau} (P(t) - P_0) \right]^{-1}, \quad (7)$$

که در آن،  $\delta t$ ، گام زمانی و  $\tau$  زمان واهلش کنترل فشار است.  $P(t)$  فشار لحظه‌ای و  $P_0$  فشار مورد نظر می‌باشد که علاقت به آن هستیم.

در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کمیت‌هایی مانند، انرژی



شکل ۲. نمودار پارامتر نظم بر حسب دما.



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

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 دهنده 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.

نمودار انرژی و فشار به دست آمده در مرحله تعادل را در شکل ۳ نمایش داده‌ایم. همان طوری که از شکل ۳ دیده می‌شود این دو کمیت فیزیکی حول مقدار ثابت نوسان می‌کنند که نشان دهنده تعادل سیستم شبیه‌سازی است.

ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انبساط طولی را با برآزش منحنی درجه دوم بر نمودارهای انرژی کل و پارامتر شبکه در محدوده دمایی بین ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ کلوین به دست می‌آوریم. معادله‌های درجه دوم با رابطه‌های زیر داده می‌شود:

$$E(T) = (1.02 \times 10^{-7})T^2 + (1.09 \times 10^{-4})T - 4.38, \quad (17)$$

$$L(T) = (1 \times 10^{-8})T^2 + (6 \times 10^{-5})T + 4.05. \quad (18)$$

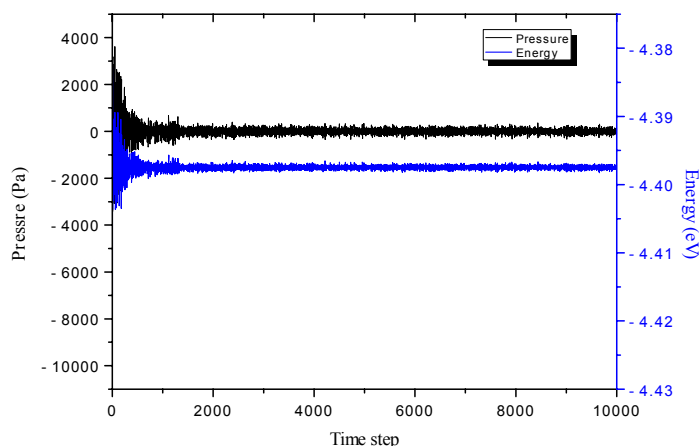
شبکه باعث کاهش ضرایب کشسانی می‌شود، طوریکه برای ساختار hcp ضرایب کشسانی به  $C_{11}$ ،  $C_{12}$ ،  $C_{13}$ ،  $C_{33}$  و  $C_{44}$  تقلیل می‌یابد [۱۵]. این ضرایب با استفاده از روابط زیر از تابع انرژی پتانسیل محاسبه می‌شود:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{v} \frac{\partial^2 U}{\partial e_{11}^2}, \\ C_{12} &= \frac{1}{v} \frac{\partial^2 U}{\partial e_{11} \partial e_{12}}, \\ C_{13} &= \frac{1}{v} \frac{\partial^2 U}{\partial e_{11} \partial e_{13}}, \\ C_{33} &= \frac{1}{v} \frac{\partial^2 U}{\partial e_{33}^2}, \\ C_{44} &= \frac{1}{v} \frac{\partial^2 U}{\partial e_{23}^2}, \end{aligned} \quad (15)$$

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

$$B_m = \frac{2}{9}(C_{11} + 2C_{12} + C_{13} + 0.5C_{33}). \quad (16)$$

جعبه شبیه‌سازی از ۲۰۴۸ ذره تشکیل شده است. برای ثابت نگه داشتن 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



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.

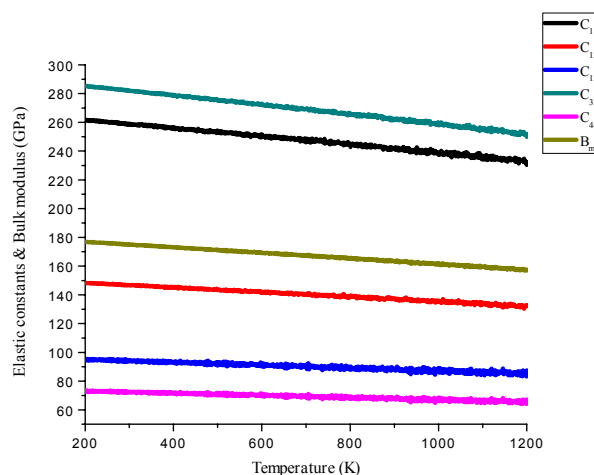
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{24}$	$B_m$
شبیه‌سازی	۲/۵۸۹	۱/۴۶۷	۰/۹۳۹	۲/۸۲۲	۰/۷۲۲	۱/۷۴۹
آزمایشگاهی	۳/۰۷۱	۱/۶۵۰	۱/۰۲۷	۳/۵۸۱	۰/۷۵۵	۱/۹۰۳

تابعی از دما به دست 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 دهنده توافقی قابل قبول مقادیر شبیه‌سازی و آزمایشگاهی می‌باشد.

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

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



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

با جایگذاری معادله‌های (۱۷) و (۱۸) به ترتیب در معادلات (۱۰) و (۱۱) می‌توان ظرفیت گرمایی و ضریب انبساط طولی را

3. W H Chen, H C Cheng, Y C Hsu, R H Uang, J S Hsu, *Composites Science and Technology* **68** (2008) 3388.

1. M Barakat, K Asgar, *Dental Materials* **2** (1986) 272.  
2. M Jiang, K Oikawa, and T Ikeshoji, *Metallurgical and Materials Transactions A* **36** (2005) 2307.

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. Chem. 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).
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.