

## 해석정밀형삽입원자방법에 의한 면심립방구조 Ni-X 2원합금들의 형성엔탈피와 미분용해열계산

허성남, 진학선

다원자계의 에너지를 원자들사이의 다체호상작용을 고려하여 수학적으로 모형화하는 삽입원자방법[1-3]이 처음으로 제기된 후 이 방법을 개선하는 과정에 Ag, Au, Cu의 구조안정성문제와 1개 원자가 차지하는 체적이 일정한 조건에서 체심립방, 면심립방, 조밀육방구조들에서의 결합에너지치의 계산결과와 실험결과와의 일치성을 훨씬 높일수 있는 해석정밀형삽입원자방법이 제기되었다.[4-6]

본문에서는 최근에 제기된 해석정밀형삽입원자방법[4]을 적용하여 면심립방구조 Ni-X 2원합금들의 형성엔탈피와 미분용해열을 계산하기 위한 연구를 진행하였다.

### 리론 및 방법

해석수정형삽입원자방법에서 면심립방금속에 대한 2체포텐셜의 형식은 다음과 같다.[4]

$$\phi(r) = \begin{cases} k_0 + k_1 \left( \frac{r}{r_1} \right) + k_2 \left( \frac{r}{r_1} \right)^2 + k_3 \left( \frac{r}{r_1} \right)^4 + k_4 \left( \frac{r}{r_1} \right)^{-12} + k_5 \left( \frac{r}{r_1} \right)^{-1} & (r \leq r_4) \\ \sum_{j=0}^7 l_j \left( \frac{r}{r_4} - 1 \right)^j & (r_4 < r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (1)$$

여기서  $r_i (i=1, 2, \dots)$ 는 가장 안정한 평형상태의 면심립방결정에서의  $i$ 번째 린접거리를 표시한다. 원자계의 총에너지표현식과 삽입에너지함수  $F(\rho)$ , 수정항함수  $M(P)$ , 전자밀도함수  $f(r)$ 의 형식은 선행연구[3]에서와 일치한다. 또한  $r_4$ 와  $r_c$ 에서의 강화된 연속원활조건을 리용하여  $k_j (j=0 \sim 5)$ 로부터  $l_j (j=0 \sim 7)$ 를 결정하는 식들은 선행연구[4]에서와 일치한다. 선행연구[3]에서와는 달리 면심립방-체심립방구조 혹은 면심립방-조밀육방구조사이의 결합에너지치를 입력파라미터로 더 받아들이었다.

선행연구[7]에서 제기된 합금포텐셜형식은 다음과 같다.

$$\phi^{ab}(r) = [\phi^a(r)f^b(r)/f^a(r) + \phi^b(r)f^a(r)/f^b(r)]/2 \quad (2)$$

여기서 첨자 a와 b는 각각 합금원소 a와 b를 의미한다. 전자밀도함수  $f^a(r)$ 와  $f^b(r)$ 에 들어가는 전자밀도파라미터  $f_e^a$ 와  $f_e^b$ 는 식  $f_e = [(E_c - E_{1f})/\Omega]^{3/5}$ 으로 결정한다.[8] 면심립방-면심립방 2원합금의 살창상수는 Vegard정리  $a = (1-x)a^a + xa^b$ 에 의하여 결정한다.[3]  $a^a$ ,  $a^b$ 는 각각 가장 안정한 평형상태에서 합금원소 a로만 이루어진 체심립방결정과 b로만 이루어진 체심립방결정의 살창상수이다. 해석수정형삽입원자방법을 리용하

여 체심립방-체심립방 2원합금의 형성엔탈피를 계산하는 공식은 다음과 같다.

$$\Delta H = \left[ E_c^a + \frac{1}{2} \Phi^a + F^a(\rho) + M^a(P) \right] (1-x) + \left[ E_c^b + \frac{1}{2} \Phi^b + F^b(\rho) + M^b(P) \right] x \quad (3)$$

여기서 포텐셜모형[4]에서 면심립방금속에 대한 2체포텐셜함수의 절단반경을  $r_c = r_5 + 0.6(r_6 - r_5)$ 로 설정한것을 고려하면 합금원소 a와 b의 2체포텐셜에너지들은 각각 다음과 같다.

$$\Phi^a(r) = [12\phi^a(r_1) + 6\phi^a(r_2) + 24\phi^a(r_3) + 12\phi^a(r_4) + 24\phi^a(r_5)](1-x) + [12\phi^{ab}(r_1) + 6\phi^{ab}(r_2) + 24\phi^{ab}(r_3) + 12\phi^{ab}(r_4) + 24\phi^{ab}(r_5)]x \quad (4)$$

$$\Phi^b(r) = [12\phi^b(r_1) + 6\phi^b(r_2) + 24\phi^b(r_3) + 12\phi^b(r_4) + 24\phi^b(r_5)]x + [12\phi^{ab}(r_1) + 6\phi^{ab}(r_2) + 24\phi^{ab}(r_3) + 12\phi^{ab}(r_4) + 24\phi^{ab}(r_5)](1-x) \quad (5)$$

$$\rho = (1-x)\rho^a + x\rho^b, \quad P = (1-x)P^a + xP^b \text{ 이고 전자밀도함수의 절단반경을 } r_{cf} = r_6 + 0.75(r_7 - r_6)$$

으로 설정한것을 고려하여  $\rho^a, \rho^b, P^a, P^b$ 에 대한 식을 유도한 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \rho^a &= N_1 f^a(r_1) + N_2 f^a(r_2) + N_3 f^a(r_3) + N_4 f^a(r_4) + N_5 f^a(r_5) + N_6 f^a(r_6) \\ P^a &= N_1 [f^a(r_1)]^2 + N_2 [f^a(r_2)]^2 + N_3 [f^a(r_3)]^2 + N_4 [f^a(r_4)]^2 + N_5 [f^a(r_5)]^2 + N_6 [f^a(r_6)]^2 \\ \rho^b &= N_1 f^b(r_1) + N_2 f^b(r_2) + N_3 f^b(r_3) + N_4 f^b(r_4) + N_5 f^b(r_5) + N_6 f^b(r_6) \\ P^b &= N_1 [f^b(r_1)]^2 + N_2 [f^b(r_2)]^2 + N_3 [f^b(r_3)]^2 + N_4 [f^b(r_4)]^2 + N_5 [f^b(r_5)]^2 + N_6 [f^b(r_6)]^2 \end{aligned} \quad (6)$$

여기서  $N_i (i=1, 2, \dots)$ 는 면심립방결정에서  $i$ 번째 린접원자수로서 12, 6, 24, 12, 24, 8이다.

미분용해열계산에서는 4가지 요인에 의한 에너지변화량을 고려한다. 면심립방금속에 대한 개선된 해석수정형삽입원자방법에서 2체포텐셜의 절단반경을  $r_5$ 와  $r_6$ 사이에서 설정하였으므로 용매금속 a에서 원자 하나를 이동시키는것으로 하여 생기는 에너지변화량은 다음과 같다.

$$E_1 = -F^a(\rho_e^a) - N_1 \phi^a(r_1^a) - N_2 \phi^a(r_2^a) - N_3 \phi^a(r_3^a) - N_4 \phi^a(r_4^a) - N_5 \phi^a(r_5^a) \quad (7)$$

여기서  $\rho_e^a$ 는 가장 안정한 평형상태에서의 용매금속 a에서 살창원자위치에서의 전자밀도이며 용매금속 a에 1개의 용질원자 b를 삽입하는것으로 하여 생기는 에너지변화량은

$$E_2 = F^b(\rho_e^a) + N_1 \phi^{ab}(r_1^a) + N_2 \phi^{ab}(r_2^a) + N_3 \phi^{ab}(r_3^a) + N_4 \phi^{ab}(r_4^a) + N_5 \phi^{ab}(r_5^a) \quad (8)$$

이다.

면심립방금속에 대한 개선된 해석수정형삽입원자방법에서 설정된 전자밀도함수의 절단반경을  $r_6$ 과  $r_7$ 사이에서 설정한것을 고려하면 용매금속 a에서 원자 하나가 용질원자 b로 교체된 후 주위원자들에서 전자밀도분포의 변화로 생기는 에너지변화량은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_3 &= -(N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6) F^a(\rho_e^a) + \\ &+ N_1 [F^a(\rho_1) + M^a(P_1)] + N_2 [F^a(\rho_2) + M^a(P_2)] + N_3 [F^a(\rho_3) + M^a(P_3)] + \\ &+ N_4 [F^a(\rho_4) + M^a(P_4)] + N_5 [F^a(\rho_5) + M^a(P_5)] + N_6 [F^a(\rho_6) + M^a(P_6)] \end{aligned} \quad (9)$$

여기서  $\rho_i (i=1\sim6)$ 와  $P_i (i=1\sim6)$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \rho_1 &= (N_1 - 1) f^a(r_1^a) + N_2 f^a(r_2^a) + N_3 f^a(r_3^a) + N_4 f^a(r_4^a) + N_5 f^a(r_5^a) + N_6 f^a(r_6^a) + f^b(r_1^a) \\ P_1 &= (N_1 - 1) [f^a(r_1^a)]^2 + N_2 [f^a(r_2^a)]^2 + N_3 [f^a(r_3^a)]^2 + N_4 [f^a(r_4^a)]^2 + N_5 [f^a(r_5^a)]^2 + N_6 [f^a(r_6^a)]^2 + [f^b(r_1^a)]^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rho_2 &= N_1 f^a(t_1^a) + (N_2 - 1) f^a(t_2^a) + N_3 f^a(t_3^a) + N_4 f^a(t_4^a) + N_5 f^a(t_5^a) + N_6 f^a(t_6^a) + f^b(t_2^a) \\
 P_2 &= N_1 [f^a(t_1^a)]^2 + (N_2 - 1) [f^a(t_2^a)]^2 + N_3 [f^a(t_3^a)]^2 + N_4 [f^a(t_4^a)]^2 + N_5 [f^a(t_5^a)]^2 + N_6 [f^a(t_6^a)]^2 + [f^b(t_2^a)]^2 \\
 \rho_3 &= N_1 f^a(t_1^a) + N_2 f^a(t_2^a) + (N_3 - 1) f^a(t_3^a) + N_4 f^a(t_4^a) + N_5 f^a(t_5^a) + N_6 f^a(t_6^a) + f^b(t_3^a) \\
 P_3 &= N_1 [f^a(t_1^a)]^2 + N_2 [f^a(t_2^a)]^2 + (N_3 - 1) [f^a(t_3^a)]^2 + N_4 [f^a(t_4^a)]^2 + N_5 [f^a(t_5^a)]^2 + N_6 [f^a(t_6^a)]^2 + [f^b(t_3^a)]^2 \\
 \rho_4 &= N_1 f^a(t_1^a) + N_2 f^a(t_2^a) + N_3 f^a(t_3^a) + (N_4 - 1) f^a(t_4^a) + N_5 f^a(t_5^a) + N_6 f^a(t_6^a) + f^b(t_4^a) \\
 P_4 &= N_1 [f^a(t_1^a)]^2 + N_2 [f^a(t_2^a)]^2 + N_3 [f^a(t_3^a)]^2 + (N_4 - 1) [f^a(t_4^a)]^2 + N_5 [f^a(t_5^a)]^2 + N_6 [f^a(t_6^a)]^2 + [f^b(t_4^a)]^2 \\
 \rho_5 &= N_1 f^a(t_1^a) + N_2 f^a(t_2^a) + N_3 f^a(t_3^a) + N_4 f^a(t_4^a) + (N_5 - 1) f^a(t_5^a) + N_6 f^a(t_6^a) + f^b(t_5^a) \\
 P_5 &= N_1 [f^a(t_1^a)]^2 + N_2 [f^a(t_2^a)]^2 + N_3 [f^a(t_3^a)]^2 + N_4 [f^a(t_4^a)]^2 + (N_5 - 1) [f^a(t_5^a)]^2 + N_6 [f^a(t_6^a)]^2 + [f^b(t_5^a)]^2 \\
 \rho_6 &= N_1 f^a(t_1^a) + N_2 f^a(t_2^a) + N_3 f^a(t_3^a) + N_4 f^a(t_4^a) + N_5 f^a(t_5^a) + (N_6 - 1) f^a(t_6^a) + f^b(t_6^a) \\
 P_6 &= N_1 [f^a(t_1^a)]^2 + N_2 [f^a(t_2^a)]^2 + N_3 [f^a(t_3^a)]^2 + N_4 [f^a(t_4^a)]^2 + N_5 [f^a(t_5^a)]^2 + (N_6 - 1) [f^a(t_6^a)]^2 + [f^b(t_6^a)]^2
 \end{aligned}$$

(10)

a원자를 b원자로 교체하는것으로 하여 생기는 결합에너르기변화량은 다음과 같다.

$$E_4 = -E_c^a + E_c^b \quad (11)$$

총에너르기변화량 즉 미분용해열은  $E_1, E_2, E_3, E_4$ 의 합으로 된다.

## 결과 및 분석

7종의 면심립방구조 Ni-X 2원합금들에 대한 합금원소의 물분률에 따르는 형성엔탈피 계산결과를 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 Ni-X에 대한 계산결과를 미에데마리론계산결과 및 실험결과들과 비교하면 Ni-Ag, Ni-Al, Ni-Au, Ni-Cu, Ni-Pd, Ni-Rh에서는 차이가 심하다. 그러나 이 합금에서는 해석수정형삽입원자방법계산결과에 비하여 미에데마리론계산결과 및 실험결과와의 일치정도가 훨씬 개선되었다. 특히 Ni-Pt합금에서는 계산결과가 실험결과와 잘 일치하며 해석수정형삽입원자방법계산결과에서 나타나던 진동특성도 기본적으로 없어진다. 이것은 해석정밀형삽입원자방법을 여러 물분률을 가진 Ni-X 2원합금들의 연구에 효과적으로 리용할수 있다는것을 보여준다.

해석수정형삽입원자방법계산결과에 비하여 계산결과의 정확성이 훨씬 높아진것은 해석정밀형삽입원자방법계산결과의 정확성과 더 먼 린접원자들의 영향까지 고려하여 유도된 공식들의 효과성에 의한것이다.

7종의 면심립방구조 Ni-X 2원합금들에 대한 미분용해열계산결과를 표에 주었다. 표에서 첫 행은 계산결과, 둘째 행은 해석수정형삽입원자방법계산결과, 셋째 행은 해석형삽입원자방법계산결과, 넷째 행은 수정형삽입원자방법계산결과, 다섯째 행은 미에데마리론계산결과, 여섯째 행은 실험결과[3]이다.

Ni-Al, Ni-Au합금들에 대하여 계산결과는 다른 계산결과들에 비하여 실험결과와 더 잘 일치하며 특히 해석수정형삽입원자방법계산결과[8]에 비하여 그 일치정도가 뚜렷이 개선되었다.

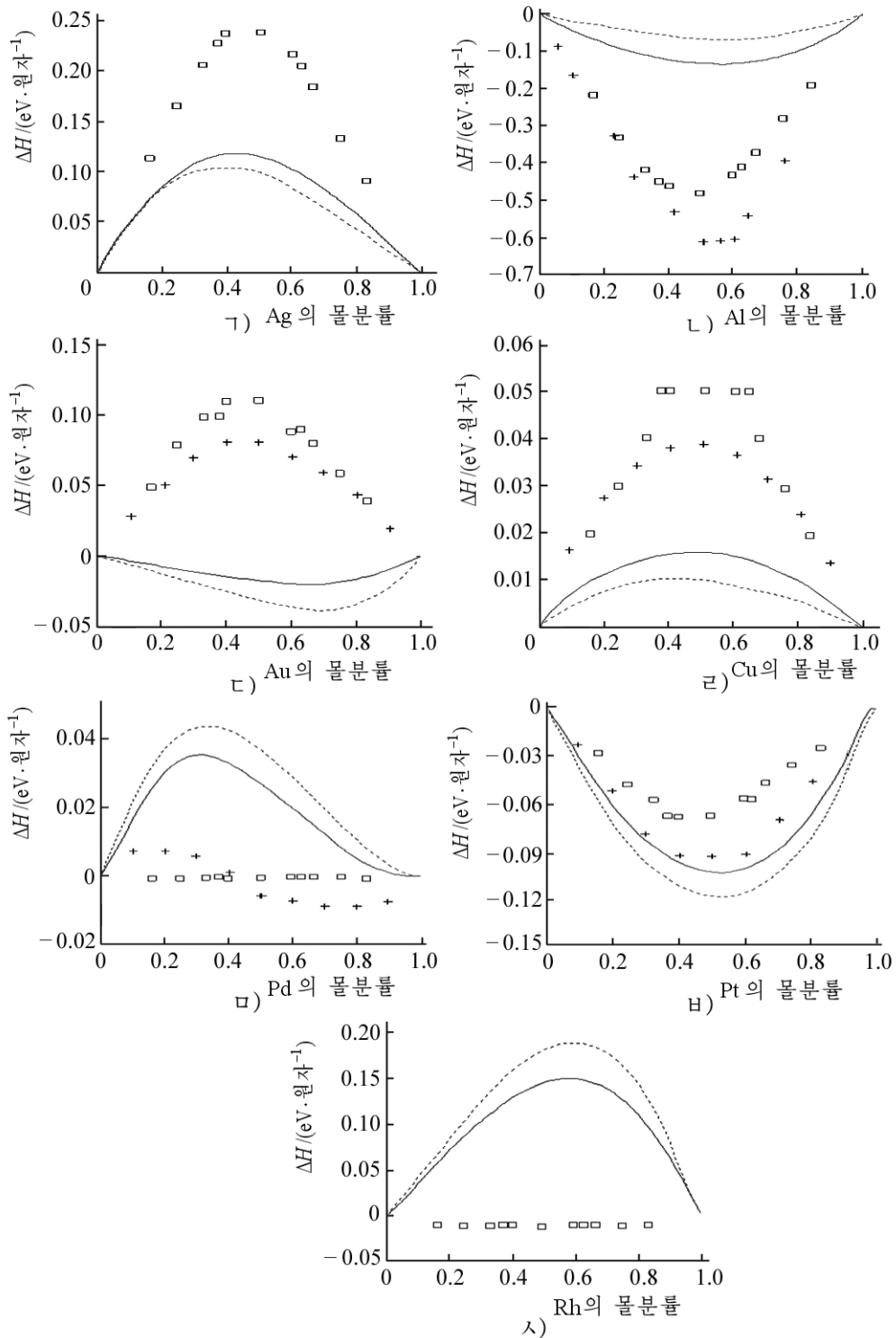


그림. 7종의 면심립방구조 Ni-X 2원합금들에 대한 합금원소의 몰분율에 따르는 형성엔탈피계산결과  
 실선은 계산결과, 점선은 해석수정형삼입원자방법계산결과,  
 □는 미에데마리론계산결과, +는 실험결과[3]

표. 7종의 면심립방구조 Ni-X 2원합금들에 대한 미분용해열계산결과

용질	Ag	Al	Au	Cu	Pd	Pt	Rh
용매(Ni)	0.66	-0.88	0.22	0.04	0.33	-0.10	0.61
	0.65	-0.27	0.21	0.05	0.33	-0.09	0.62
	1.95	—	0.78	0.10	0.72	-0.27	—
	1.20	-1.13	0.62	-0.12	0.04	-0.28	—
	0.68	-0.97	0.33	0.14	0	-0.22	-0.04
	—	-1.65	0.28	0.11	0.06	-0.28	—

표에서 보는바와 같이 Ni-Au에서 계산결과는 실험결과 및 미에데마리론계산결과, 해석수정형삽입원자방법계산결과와 아주 잘 일치하였다. 또한 Ni-Al, Ni-Cu, Ni-Pt에서 계산결과는 다른 선행계산결과와 거의 일치한다. 그리고 계산결과가 실험 및 미에데마리론에 의한 계산결과와 잘 일치한다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

면심립방구조 Ni-X 2원합금들의 형성엔탈피 및 미분용해열에 대한 해석정밀형삽입원자방법계산결과들은 선행계산결과들에 비하여 더 정확하며 이 합금재료들의 연구에서 이 방법은 효과적으로 적용될수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] W. Y. Hu et al.; *Comp. Mater. Sci.*, **23**, 175, 2002.
- [2] W. Y. Hu et al.; *J. Phys: Condens. Matter*, **13**, 1193, 2001.
- [3] B. Zhang et al.; *Theory of Embedded Atom Method and its Application to Materials Science-Atomic Scale Materials Design Theory*, Hunan University, 291~332, 2003.
- [4] H. Jin et al.; *Appl. Phys.*, **A 120**, 189, 2015.
- [5] H. Jin et al.; *Appl. Phys.*, **A 123**, 257, 2017.
- [6] C. Jon et al.; *Radiat. Eff. Defects Solids*, **142**, 575, 2017.
- [7] R. A. Johnson; *Phys Rev.*, **B 39**, 17, 12554, 1989.
- [8] F. Fang et al.; *Mater. Sci. Eng.*, **A 355**, 357, 2003.

주체108(2019)년 9월 5일 원고접수

## Calculation of Formation Enthalpies and Dilute Heats of Ni-X Binary Alloys for FCC Structure by Precised Analytic Embedded Atom Method

*Ho Song Nam, Jin Hak Son*

The results of the formation enthalpies and the dilute heats of Ni-X binary alloys for FCC structure by the precised analytic embedded atom method are more accuracy than the precedent calculation results, and we can effectively apply this method to the study on these alloy materials.

Keywords: embedded atom method(EAM), formation enthalpy, dilute heat