

# MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH CHUYỂN PHA CẤU TRÚC TRONG KIM LOẠI NIKEN

• CN. Lê Văn Đức (\*), TS. Phạm Hữu Kiên (\*\*),  
PGS, TS. Phạm Khắc Hùng (\*)

## Tóm tắt

*Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả mô phỏng động lực học phân tử (DLHPT) quá trình chuyển pha cấu trúc trong kim loại niken với thể tương tác cặp Pak-Doyama. Quá trình chuyển pha cấu trúc trong kim loại niken (Ni) được phân tích thông qua hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT), phân bố số phối trí, phân bố tỉ số Wendt-Abraham  $g_{min}/g_{max}$  theo nhiệt độ và phân bố độ dài khoảng cách giữa các biên của các đơn vị cấu trúc (ĐVCT). Kết quả mô phỏng chỉ ra nhiệt độ chuyển từ pha lỏng sang pha vô định hình (VDH) là  $T_g = 810$  K. Mô phỏng cho thấy rằng bản chất của quá trình chuyển cấu trúc từ pha lỏng sang pha VDH là kết quả của sự bóp méo các ĐVCT - chuẩn chứa trong pha lỏng.*

Từ khóa: Động lực học phân tử, đơn vị cấu trúc, niken, vô định hình, lỏng.

## 1. Giới thiệu

Kim loại niken là vật liệu có nhiều ứng dụng quan trọng trong lĩnh vực khoa học ứng dụng và khoa học vật liệu. Nhiều nghiên cứu về cấu trúc và sự biến đổi cấu trúc đã được thực hiện bằng cả thực nghiệm lẫn mô phỏng [9], [12], [13] và [14]. Sử dụng các phương pháp tán xạ như Tia-X, nhiễu xạ neutron, vi điện tử truyền qua..., các nghiên cứu thực nghiệm đã cung cấp nhiều dữ liệu quan trọng về cấu trúc của các vật liệu kim loại thông qua hàm phân bố xuyên tâm hoặc thừa số cấu trúc. Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm chỉ ra rằng, ở trạng thái VDH hàm phân bố xuyên tâm có sự tách đỉnh ở cực đại thứ hai, sự tách đỉnh này thường được cho là liên quan đến sự tồn tại của các khối đa diện 20 mặt (icosahedral) [2], [8], [10] [11], [13] và [14]. Bằng mô phỏng MD, R. S. Liu và cộng sự cho thấy khi giảm nhiệt độ từ nhiệt độ nóng chảy 943 K xuống 200 K, hàm phân bố xuyên tâm của kim loại nhôm bắt đầu có tách đỉnh ở cực đại thứ hai khi ở dưới nhiệt độ 500 K [5]. S. Ozgen và E. Duruk cho thấy trong quá trình làm lạnh chậm kim loại nhôm từ 700 K xuống 300 K thì xuất hiện ba trạng thái: lỏng, tinh thể yếu (weak-crystal) và trạng thái VDH [5], [7] và [6]. Tuy nhiên trong các nghiên cứu này chưa chỉ ra được cơ chế chuyển pha trạng thái lỏng-tinh thể, lỏng-VDH. Do đó cơ chế chuyển pha cấu trúc trong kim loại vẫn đang là một vấn đề còn nhiều tranh luận và cần thêm nhiều nghiên cứu mới.

Từ những vấn đề được phân tích ở trên, mục đích chính của bài báo này là chỉ ra nhiệt độ

(\*) Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

(\*\*) Trường Đại học Sư phạm Đại học Thái Nguyên.

chuyển pha lỏng-VĐH thông qua tỉ số Wendt-Abraham, sự phụ thuộc năng lượng theo nhiệt độ các mẫu xây dựng. Dựa trên các đặc trưng của ĐVCT chúng tôi giải thích cơ chế chuyển pha lỏng-VĐH.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

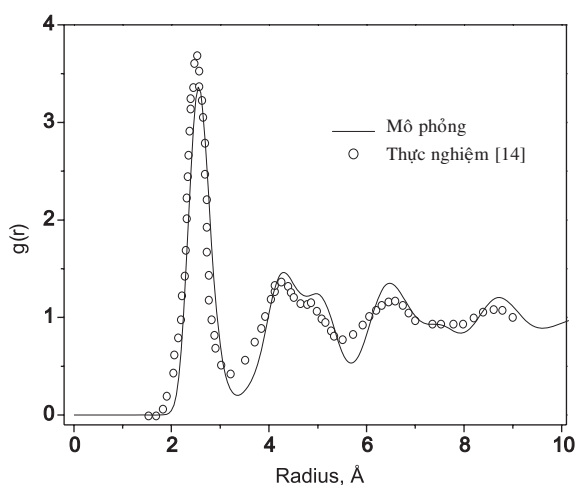
Trong bài báo này chúng tôi sẽ tiến hành mô phỏng cấu trúc và quá trình chuyển pha cấu trúc trong kim loại niken trên dải nhiệt độ từ 270-1900 K với thế tương tác cặp của Pak-Doyama. Thế cặp Pak-Doyama là thế tương tác đơn giản nhưng thực tế cho thấy việc thực hiện thế tương tác này cho phép mô phỏng được vật liệu kim loại và hợp kim có nhiều tính chất phù hợp với dữ liệu thực nghiệm ở các trạng thái hồi phục khác nhau. Thế tương tác này có dạng [3], [4], [6] và [7]:

$$U(r_{ij}) = -0.12929(r_{ij} - 1,82709)^4 + 1,16473(r_{ij} - 2,50849)^2 - 0,135705; r_{ij} < 3,44 \text{ \AA}$$

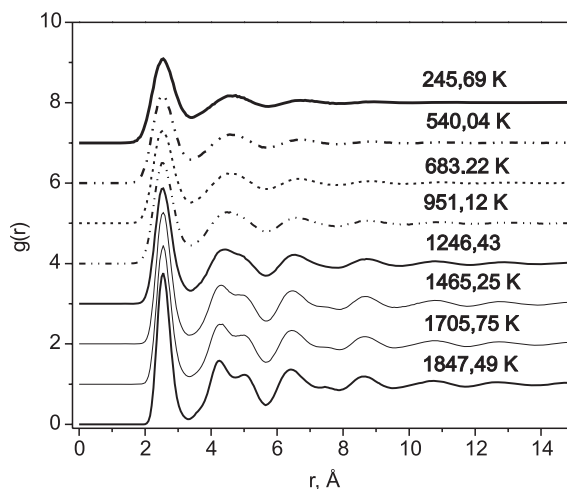
ở đây  $r_{ij}$  là khoảng cách giữa nguyên tử thứ  $i$  và thứ  $j$ ,  $U(r_{ij})$  có đơn vị eV.

Đầu tiên chúng tôi gieo ngẫu nhiên 10000 nguyên tử trong khối lập phương với điều kiện biên tuần hoàn và mật độ của mẫu là mật độ của mẫu niken VĐH thực ( $7,91 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Tiếp theo mẫu được đun nóng chảy lên tới nhiệt độ 5000 K, mẫu này thu được bằng cách hồi phục mô hình trên  $10^5$  bước ĐLHPT dưới áp suất và nhiệt độ không đổi. Bước ĐLHPT được chọn là 1,4 fs. Sau đó, chúng tôi dựng các mẫu 300, 600, 800, 1000, 1400, 1600 và 1900 K bằng cách làm lạnh từ mẫu nhiệt độ 5000 K. Cuối cùng, mẫu ở các nhiệt độ trên tiếp tục được hồi phục trong thời gian dài ( $3 \times 10^6$  bước ĐLHPT) để mẫu đạt được trạng thái cân bằng. Chương trình mô phỏng ĐLHPT được viết trên ngôn ngữ lập trình C++ bởi PGS, TSKH Phạm Khắc Hùng, các chương trình tính toán được thực hiện trên hệ thống máy tính tốc độ cao - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 1. Các dữ liệu mô phỏng được vẽ bằng phần mềm Origin 6.0.

## 3. Kết quả và thảo luận

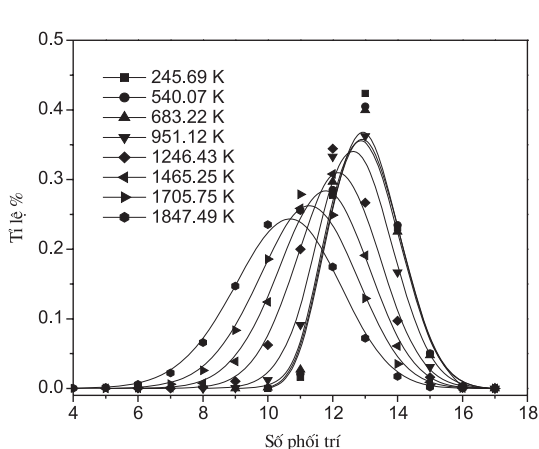


**Hình 1. HPBXT của mô hình niken ở 300 K so với số liệu thực nghiệm nhiều xạ tia-X [14]**

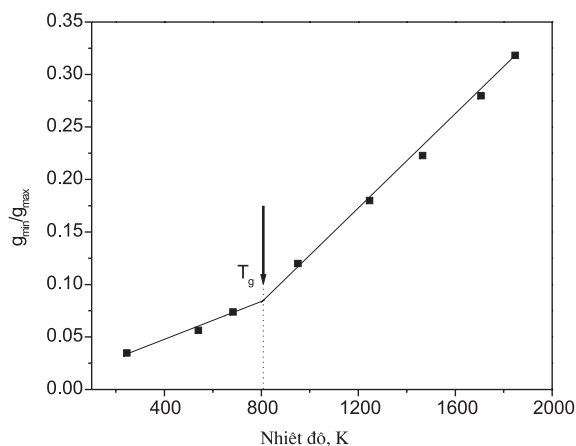


**Hình 2. HPBXT của mô hình niken tại các nhiệt độ khác nhau**

Trong mô phỏng, để đảm bảo mức độ tin cậy của mô hình xây dựng, người ta thường so sánh kết quả tính toán với dữ liệu nhận được từ thực nghiệm. Hình 1 cho thấy HPBXT của mô hình xây dựng tại 300 K phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm về hình dạng, kích thước, độ cao và vị trí các cực đại. HPBXT nhận được từ mô phỏng cũng tách đỉnh ở cực đại thứ hai giống như quan sát thấy trong thực nghiệm nhiều xạ tia-X [14], sự tách đỉnh ở cực đại thứ hai thường được giải thích thông qua sự tồn tại của các đa diện 20 mặt (icosahedrals) trong các kim loại và hợp kim ở trạng thái VĐH. Hình 2 cho thấy HPBXT nhận được ở các nhiệt độ khác nhau đối với các mẫu lỏng và VĐH. Chúng ta có thể thấy độ cao đỉnh thứ nhất của HPBXT tăng với sự giảm của nhiệt độ, điều này có nghĩa là số nguyên tử lân cận gần nhất tăng trong quá trình rắn hóa từ trạng thái lỏng. Tuy nhiên vị trí cực đại và cực tiểu thứ nhất của HPBXT không thay đổi theo nhiệt độ. Vị trí cực đại và cực tiểu thứ nhất lần lượt đặt tại 2,55 và 3,40Å. Hơn nữa, trong khoảng nhiệt độ dưới 850 K, HPBXT có dạng gần với HPBXT trạng thái VĐH; trên nhiệt độ 850 K, HPBXT có dạng gần với HPBXT trạng thái lỏng. Kết quả này cũng có thể nhận được từ việc phân tích phân bố số phối trí. Hình 3 cho thấy phân bố số phối trí trong mô hình niken, có thể thấy phân bố số phối trí phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng từ 245,69 đến 1847,49 K thì số phối trí giảm từ 13 xuống 10. Cần lưu ý rằng, số phối trí 13 gần với số phối trí của các vật liệu kim loại VĐH, còn số phối trí 10-12 tương ứng trong khoảng số phối trí của vật liệu kim loại lỏng. Câu hỏi đặt ra ở đây cần giải quyết là nhiệt độ chuyển pha từ trạng thái lỏng sang trạng thái VĐH,  $T_g$  xác định như thế nào?



**Hình 3. Phân bố số phối trí của các mô hình niken theo nhiệt độ**



**Hình 4. Sự phụ thuộc của tỉ số Wendt-Abraham theo nhiệt độ**

Để xác định nhiệt độ chuyển pha tinh thể  $T_g$  trong mô phỏng chúng tôi sử dụng tỉ số Wendt-Abraham, nó được định nghĩa là  $g_{min}/g_{max}$ . Ở đây  $g_{min}$  là vị trí cực tiểu thứ nhất và  $g_{max}$  là vị trí cực đại thứ nhất trong HPBXT. Tỉ số  $g_{min}/g_{max}$  được tính toán tại các nhiệt độ khác nhau và dữ liệu thu được cho thấy trên hình 4. Từ hình 4, nhiệt độ chuyển pha  $T_g$  xác định là gần bằng 810 K, giá trị này phù hợp tốt với giá trị nhiệt độ ở đó bắt đầu có sự tách đỉnh ở cực đại thứ hai trong HPBXT (xem hình 2). Kết quả này cho thấy, trong khoảng nhiệt độ từ 250 đến 1900 K, kim loại niken có hai pha lỏng và VĐH, khoảng nhiệt độ của các pha này có thể nhận được

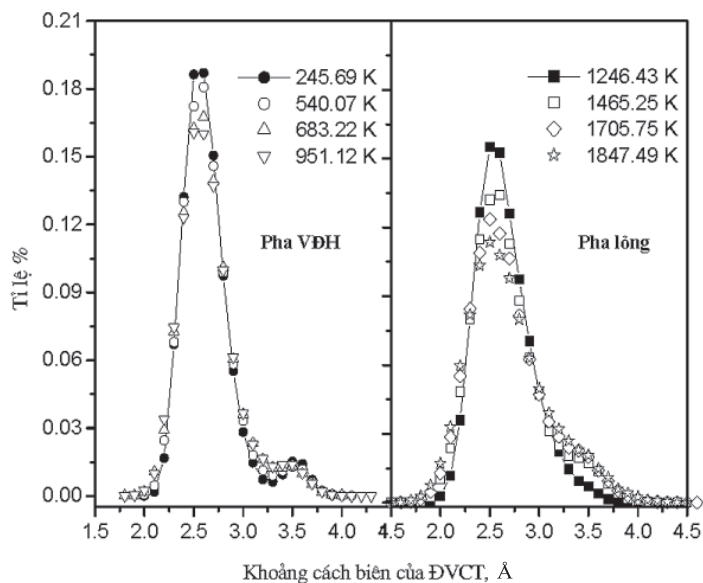
thông qua sự phụ thuộc của tỉ số  $g_{min}/g_{max}$  theo nhiệt độ [1], [2], [3], [4], [7] và [15]. Trong công trình [7], ngoài việc dựa vào tỉ số Wendt-Abraham, chúng tôi cũng đã xác định được nhiệt độ chuyển pha  $T_g$  của kim loại cô ban dựa trên sự phụ thuộc của năng lượng theo nhiệt độ. Kết quả nhận được giá trị nhiệt độ chuyển pha lỏng sang VĐH của kim loại cô ban đều bằng 800 K bằng hai phương pháp.

Để nghiên cứu cơ chế chuyển pha từ pha lỏng sang pha VĐH, chúng tôi phân tích các đặc trưng cơ bản của các ĐVCT (unikent-structure). ĐVCT được tạo ra bởi bốn nguyên tử trong mô hình xây dựng, bốn nguyên tử này sẽ tạo thành một tứ diện và với điều kiện tứ diện này không chứa nguyên tử nào bên trong. Chúng tôi gọi  $R_s$  và  $a_{s_i}$  ( $i=1, 2, \dots, 6$ ) lần lượt là bán kính và độ dài khoảng cách biên của các ĐVCT. Hiển nhiên, nếu bán kính  $R_s$  đủ lớn thì ĐVCT có một khoảng trống lớn tự do bên trong và nó sẽ giống như một lỗ hổng điểm trong các cấu trúc của hệ mất trật tự. Các tính chất của tất cả các ĐVCT trong các mô hình xây dựng được xác định bởi hai hàm: phân bố bán kính  $R_s$  và phân bố độ dài khoảng cách biên  $a_{s_i}$ . Hình 5 cho thấy phân bố độ dài khoảng cách biên của các ĐVCT theo nhiệt độ. Có thể thấy, ở trạng thái VĐH phân bố độ dài khoảng cách biên có hai đỉnh: Cực đại chính đặt tại vị trí 2.55 Å và cực đại thứ hai đặt tại 3.60 Å. Độ cao cực đại thứ nhất là 0.185 cao hơn đáng kể so với cực đại thứ hai (0.015). Trái lại trong trạng thái lỏng, phân bố độ dài khoảng cách biên chỉ có một đỉnh chính đặt tại 2.60 Å. Phân bố độ dài khoảng cách biên trong pha lỏng trải rộng hơn so với pha VĐH. Hình dạng của phân bố độ dài khoảng cách biên trong pha lỏng đều có dạng gần với dạng hàm Gauss ở các nhiệt độ 1246,43, 1465,25, 1705,75 và 1847,49 K. Thêm nữa, từ hình 5 chúng ta có thể nhận thấy hầu như vị trí và hình dạng của các hàm phân bố độ dài khoảng cách biên thay đổi không đáng kể theo nhiệt độ, chỉ có độ cao các đỉnh thay đổi theo nhiệt độ. Phân tích trên có thể thấy, việc xuất hiện cực đại thứ hai của phân bố độ dài khoảng cách biên trong pha VĐH có thể liên quan đến sự tách đỉnh ở cực đại thứ hai trong HPBXT. Hiện tượng xuất hiện cực đại thứ hai này có thể được giải thích như sau: trong pha lỏng tồn tại chủ yếu các ĐVCT chuẩn với khoảng cách biên khoảng 2.60 Å. Cần lưu ý rằng tứ diện chuẩn trong kim loại lỏng là 2.60 Å. Khi nhiệt độ giảm xuống dưới nhiệt độ tinh thể  $T_g$  (dưới 810 K đối với kim loại niken) kéo theo sự biến đổi của các ĐVCT chuẩn, cụ thể là bóp méo các ĐVCT chuẩn này. Sự xuất hiện của các ĐVCT bị bóp méo là nguyên nhân dẫn đến sự xuất hiện của cực đại thứ hai của phân bố độ dài khoảng cách biên trong pha VĐH. Qua nghiên cứu này, chúng tôi có thể đề xuất một phương pháp xác định và giải thích các pha cấu trúc trong vật liệu kim loại thông qua việc phân tích các đặc trưng của các ĐVCT trong các mô hình vật liệu.

#### 4. Kết luận

Mô phỏng động lực học (ĐLHPT) quá trình chuyển pha cấu trúc trong kim loại niken với thể tương tác cặp Pak-Doyama thu được một số kết quả chính như sau:

- Khoảng nhiệt độ của các pha khác nhau trong kim loại niken có thể xác định được dựa trên sự phụ thuộc của tỉ số Wendt-Abraham theo nhiệt độ. Kết quả mô phỏng đã chỉ ra nhiệt độ chuyển pha lỏng-VĐH của kim loại niken là 810 K.



**Hình 5. Phân bố khoảng cách biên các VCT trong các pha lỏng và VDH**

- Mô phỏng cho thấy rằng, khi nhiệt độ giảm từ 1900 xuống 250 K thì kim loại niken chuyển từ pha lỏng sang pha VDH, quá trình này kéo theo sự bóp méo các ĐVCT. Sự tồn tại của ĐVCT méo trong pha VDH được cho là liên quan đến sự tách đỉnh ở cực đại thứ hai trong HPBXT. Kết quả nghiên cứu này đã đề xuất ra một phương pháp xác định và giải thích cơ chế hình thành pha VDH trong kim loại./.

### Tài liệu tham khảo

- [1]. F. J. Cherne, P. A. Deymier (2001), "Calculation of the transport properties of liquid aluminum with equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics", *Scripta materialia*, (45), pp. 985-991.
- [2]. T. Egami and Y. Waseda (1984), "Atomic size effect on the formability of metallic glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, (64), pp. 113-134.
- [3]. Vo Van Hoang, Nguyen Hung Cuong (2006), "Local icosahedral order and thermodynamics of simulated amorphous Fe", *Physica B*, (404), pp. 340-346.
- [4]. Vo Van Hoang, Takashi Odagaki (2010), "Glass Formation and Crystallization of a Simple Monatomic Liquid", *The journal of physical chemistry B*, (20), (11page).
- [5]. P. K. Hung and P. H. Kien (2010), "New model for tracer-diffusion in amorphous solid", *European Physical Journal B*, (78), pp. 119-125.
- [6]. P. K. Hung, P. H. Kien and L. T. Vinh (2010), "Evidence of 'microscopic bubbles' and a new diffusion mechanism for amorphous", *J. Phys.: Condens. Matter*, (22), 035401 (5 page).
- [7]. P. H. Kien and P. K. Hung (2013), "The structural and dynamics properties of cobalt mater under temperature", *Moder Physics Letter B*, (30), 13502230 (10 page).
- [8]. R. S. Liu, D. W. Qi and S. Wang (1991), "Subpeaks of structure factors for rapidly quenched metals", *Physical Review B*, (45), pp. 451-456.

- [9]. J. M. Lopez and M. Silbert (1989), “Structural diffusion model calculations of the pair distribution function of aluminum: From the liquid to the amorphous phase”, *Solid State Communications*, (69), pp. 585-587.
- [10]. S. K. Nayak, et al. (1998), “Thermodynamics of small nickel clusters”, *Journal of Physics Condensed Matter*, (10), pp. 10853-10862.
- [11]. S. Ozgen, E. Duruk (2004), “Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminum using SuttonChen version of EAM”, *Mater. Lett.*, (58), pp. 1071-1075.
- [12]. A. Sarkar, P. Barat and P. Mukherjee (2008), “Molecular dynamics simulation of rapid solidification of Aluminum under pressure”, *International Journal of Modern Physics B*, (22), pp. 2781-2785.
- [13]. S. Solhjoo, A. Simchi and H. Aashuri (2012), “Molecular dynamics simulation of melting, solidification and remelting processes of aluminum”, *Transaction of Mechanical Engineering*, (36), pp. 13-23.
- [14]. Y. Waseda (1981), “The structure of liquids, amorphous solids and solid fast ion conductors”, *Progress in Materials Science*, (26), pp. 1-26.
- [15]. A. Zhu, G. J. Shiflet, S. J. Poon (2008), “Diffusion in metallic glasses: analysis from the atomic bond defect perspective”, *Acta Materialia*, (56), pp. 3550-3556.

### Summary

In this paper, we present the molecular dynamics simulation results of structural phase transition in nickel (Ni) with the binary interaction of Pak-Doyama. This transition is analyzed with the radial distribution function of coordinated numeral distribution and that of Wendt-Abraham ratio  $g_{\min}/g_{\max}$  in accordance with the temperature and edge-length distribution of simplexes. The simulation result reveals that the temperature change from the liquid to the amorphous is  $T_g = 810$  K. It shows the structural phase transition from liquid to amorphous is the result of distorting those standard simplexes found in the liquid phase.

Keyword: Molecular dynamics, simplex, nikenckel, amorphous, liquid.

Ngày nhận bài: 12/12/2013; ngày nhận đăng: 04/3/2014.