ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ЗАСТЪКЛЯВАНЕ НА СПЛАВИ ОТ СИСТЕМАТА Pd-Cu ЧРЕЗ МЕТОДИТЕ НА МОЛЕКУЛЯРНАТА ДИНАМИКА

ИВАЙЛО КАЦАРОВ¹, СТОЙКО ГЮРОВ², МИХАИЛ КОЛЕВ^{2*}
и ЛЮДМИЛ ДРЕНЧЕВ²

¹*Department of Physics, King's College London,
Strand, London WC2R 2LS, United Kingdom,
e-mail: ivaylo.katsarov@kcl.ac.uk*

²*Институт по металознание, съоръжения и технологии
с Център по хидро- и аеродинамика „Акад. Ангел Балевски“,
Българска академия на науките,
бул. Шипченски проход № 67, 1574 София, България,
e-mails: s_gyurov@ims.bas.bg; mihaillkolev@gmail.com; ljudmil.d@ims.bas.bg*

Резюме. В настоящата статия са описани проведените молекулярно-динамични симулации за изследване на Pd-Cu системата, използващи потенциал от Sutton-Chen (SC) тип, за моделиране на взаимодействията метал-метал. Ние изследваме двойни системи, включващи различни атомни съотношения, и сме анализирали локалния порядък и неговата еволюция при свръхбързо охлаждане. Структурата на течността и преохладените състояния се характеризират чрез техните сдвоени корелационни функции.

Ключови думи: застъкляване, молекулярно-динамични симулации, свръхбързо охлаждане.

1. УВОД

Въпреки интересните свойства на металните стъкла (MG), тяхното използване е силно ограничено, поради екстремните условия, необходими за тяхното получаване. В тази връзка е важно създаването на композиции, които правят възможно застъкляването на метални течности при по-ниски скорости на охлаждане. Изследователската работа, извършена през последните години, показва, че формирането на плътно опаковани атомни структури е ключов фактор за предотвратяване на кристализацията и за формирането на аморфна структура при охлаждане на течни метали [1–3].

*Corresponding author.

DOI: 10.7546/EngSci.LV.18.03.05

Една от ефективните плътно опаковани структури, формиращи клъстер на малки разстояния 1 nm (SRO) около един от разтворимите атоми, е т.н. “icosahedral” структура (ISRO). Тези клъстери, състоящи се от разтворим атом в центъра, заобиколен от атоми от разтворителя, не са идентични, но могат да се разглеждат като квази-еквивалентни. Подреждането на атомите в ISRO клъстери, което започва още в течната фаза, се свързва с увеличаване на вискозитета на разтопения метал, което ограничава потенциала за формиране на кристална структура и води до застъкляване. Приложимостта на този модел е предмет на дебати, тъй като експерименталните наблюдения са противоречиви. Още по-слабо изследвани са структурите, формирани от няколко IS клъстера, характеризиращи подреждането на атомите на средни разстояния 1 nm (MRO). Характеристиките на MRO са едни от най-важните въпроси при изследването на MG. Важен въпрос е как SRO клъстерите са свързани и плътно подредени за да формират MRO.

Съществува необходимост от проверка и изучаване на тези структурни концепции и установяване на реалистичната структурна картина на MG. Компютърните симулации, например чрез прилагане на молекулярната динамика (MD), са ефективен инструмент за изследване на различните свойства на материалите в допълнение към експерименталните наблюдения.

В настоящата работа се използва молекулярна динамика за да се изследват структурите, които се формират в системата Pd-Cu при температури над liquidus температурата и при охлаждане с изключително високи скорости. Целта е да се изучи потенциала за остъкляване на бинарната Pd-Cu система при различни концентрации и скорости на охлаждане.

2. РЕЗУЛТАТИ И АНАЛИЗ

Молекулярно-динамичните симулации в настоящата работа използват потенциал от Sutton-Chen (SC) тип за описание на междоатомните взаимодействия [4]. Удобната аналитична форма на SC потенциала за Pd-Cu системата прави възможно изчисляването на много от физичните свойства на материала. Пълната потенциална енергия има следния вид:

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} \frac{1}{2} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} - c_i \varepsilon_{ii} \left(\sum_{j \neq i} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{m_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (1)$$

ТАБЛИЦА 1. Стойности на използваните параметри при числените симулации за поведението на Pd-Cu системата

TABLE. 1. Values of the parameters used in numerical simulations for the behavior of the Pd-Cu system

	$\varepsilon(\text{meV})$	$a(\text{\AA})$	c	n	m
Pd-Pd	4.179	3.89	108.270	12	7
Cu-Cu	12.382	3.61	39.432	9	6
Pd-Cu	8.281	3.75	73.851	10	6

Първият член в уравнение (1) описва репулсивното взаимодействие на атоми от тип i и j , разделени от разстояние r_{ij} . Вторият член описва кохезионните взаимодействия, асоциирани с атом i ; параметърът a е с размерност на дължина и е свързан с размерите на кристалната решетка; c е безразмерен параметър, който характеризира големината на кохезионните членове; ε е параметър с размерност на енергия; n и m ($n > m$) са цели числа, които определят степента на компонентите на потенциала. Параметрите за чисти Pd и Cu са предложени в [4]. Съответните параметри за сплавта Pd-Cu се определят с помощта на следните правила за смесване:

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{\frac{1}{2}}; \quad a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2};$$

$$m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2}; \quad n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{2}.$$

Параметрите, използвани в проведените симулации, са дадени в табл. 1.

Молекулярно-динамичните симулации, в настоящата работа, се провеждат с използването на програмата DL-POLY [5]. Изчисленията са извършени с SC-потенциала за Pd-Cu сплав [4], който е интегриран в DL-POLY. Симулациите са проведени в NVT ансамбъл в кубичен блок, съдържащ 32 000 атоми с приложение на стандартните периодични гранични условия. Използван е Nose термостат с време за релаксация 0.2 ps. Уравненията за движение са интегрирани с използването на Verlet алгоритъм със стъпка по времето 0.001 ps. Сплавите, използвани в това изследване (Pd_3Cu и PdCu), имат fcc структура в тяхната твърда фаза. Първоначално се уравнива съответната идеална fcc кристална решетка на 300 K за 200 ps, след което се нагрява системата до 2000 K (температура над експерименталната liquidus температура) и се уравнива ансамбълът отново за 200 ps. Получените структури за твърдата и течната фаза на Pd_3Cu и PdCu са показани съответно на *фиг. 1* и *2*. На *фигури 3* и *4* са

Фиг. 1. Структури за твърда фаза: (a) Pd_3Cu ; (b) PdCu
Fig. 1. Structures for amorphous phase: (a) Pd_3Cu ; (b) PdCu

Фиг. 2. Структури за течна фаза: (a) Pd_3Cu ; (b) PdCu
Fig. 2. Structures for liquid phase: (a) Pd_3Cu ; (b) PdCu

демонстрирани съответните радиални дистрибутивни функции (rdf), които характеризират корелациите между Pd и Cu атомите за различните сплави и структури, формирани при разглежданите процеси.

Интересен резултат, от проведените симулации на нагряване до 2000 K и втечняване на първоначалните кристални структури, е появата на първия пик на Cu-Cu корелационната функция на разстояние $\sim 2.5 \text{ \AA}$ в

Фиг. 3. Радиални дистрибутивни функции за Pd_3Cu сплав:

(a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

Fig. 3. Radial distribution functions for Pd_3Cu alloy:

(a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

случая на Pd_3Cu сплав, *фиг. 3(c)*. Подобен пик, различен от корелацията, характерна за кристалната структура на Pd_3Cu , е по-характерен за $PdCu$, *фиг. 4(c)*. Това е индикация за формиране на SRO структура в течната фаза на Pd_3Cu , различна от ISRO. ISRO подреждането се характеризира с един Cu атом, обграден от Pd атоми. В разглеждания случай, Cu атомите не могат да се отделят в Cu центрирани клъстери и контактът между съседните Cu атоми става неизбежен. Интересен факт е, че този ефект се наблюдава при намаляване на концентрацията на Cu атоми.

На следващ етап се охлажда нагрятата до 2000 K стопилка моментално до температури от 1500 K, 1000 K, 500 K и 300 K. Първоначално се старти-

Фиг. 4. Радиални дистрибутивни функции за PbCu сплав:
(a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

Fig. 4. Radial distribution functions for PbCu alloy:
(a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

ра с добре уравновесена смес на 2000 K, след което моментално се охлажда до една от посочените температури и се уравновесява системата за период от 200 ps. Получените rdf функции, характеризиращи корелацията между Cu и Pd атомите в така формираните структури, са показани на *фиг. 5* и *6*. Формираните структури, при охлаждане на Pd₃Cu и PdCu стопилка до 300 K, са демонстрирани на *фиг. 7*. Анализът на корелационните функции показва:

1. Подреждането на Cu атоми на разстояния $\sim 2.5 \text{ \AA}$, формирано в Pd₃Cu стопилка, се запазва и при моментно охлаждане до 300 K, като корелационната зависимост се усилва с намаляване на температурата.

Фиг. 5. rdf функции, характеризирани корелацията между Cu и Pd атомите в така формираните структури за сплав Pb_3Cu : (a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

Fig. 5. rdf functions characterizing the correlation between Cu and Pb atoms in the structures thus formed for Pb_3Cu alloy: (a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

2. Наблюдава се формиране на SRO структура, изразено в разделяне на втория пик на разстояние $\sim 5 \text{ \AA}$ на два пика. Този процес е по-изразен при Pd-Pd корелацията.
3. Наблюдава се зараждане на MRO подреждане, изразено в появата на нови пикове в областта $r > 1 \text{ nm}$, фиг. 5 и 6.

4. ИЗВОДИ

За да се провери влиянието на скоростта на охлаждане върху формираната структура, са проведени MD-симулации с две крайни скорости на

Фиг. 6. rdf функции, характеризиращи корелацията между Cu и Pd атомите в така формираните структури за сплав PbCu:

(a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

Fig. 6. rdf functions characterizing the correlation between Cu and Pb atoms in the structures thus formed for PbCu alloy:

(a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

охлаждане: 0.2 K/ps и 0.05 K/ps. Първоначално уравновесената на 2000 K Pd_3Cu стопилка се охлажда до 1500 K, температура под *solidus* температурата, която е ~ 1650 K за разгледаната сплав. Анализът на корелационните функции (фиг. 8) не показва различия в структурите, формирани при моментно охлаждане и такова с разгледаните две крайни скорости.

Фиг. 7. Формирани структури при охлаждане на стопилки до 300 K: (a) Pd₃Cu; (b) PdCu

Fig. 7. Formed structures upon cooling of the melts to 300 K: (a) Pd₃Cu; (b) PdCu

Фиг. 8. Корелационни функции: (a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

Fig. 8. Correlation functions: (a) Pd-Pd; (b) Pd-Cu; (c) Cu-Cu

БЛАГОДАРНОСТИ

This work was supported by the European Regional Development Fund within the OP “Science and Education for Smart Growth 2014-2020”, Project CoE “National center of mechatronics and clean technologies”, No BG05M2OP001-1.001-0008-C01.

REFERENCES

- [1] G. W. LEE *et al.*, Local structure of equilibrium and supercooled Ti-Zr-Ni liquids, *Phys. Rev. B* (2008) **77**, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184102>.
- [2] H. W. SHENG *et al.*, Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses, *Nature* (2006) **439** 419, <http://dx.doi.org/10.1038/nature04421>.
- [3] P. H. GASKELL, Medium-range structure in glasses and low-Q structure in neutron and X-ray scattering data, *J. Non-Cryst. Solids* (2005) **351** 1003–1013.
- [4] A. P. SUTTON AND J. CHEN, Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Philosophical Magazine Letters* (1990) **61** 139–146, <https://doi.org/10.1080/09500839008206493>.
- [5] W. SMITH AND T. R. FORESTER, *DL_POLY package of molecular simulation routines*, copyright The Council for the Central Laboratory of the Research Councils, Daresbury Laboratory at Daresbury, Warrington, U.K (1996).

VITRIFICATION OF Pd-Cu ALLOYS DESCRIBED BY MOLECULAR DYNAMICS METHODS

IVAYLO KATSAROV¹, STOYKO GYUROV², MIHAIL KOLEV^{2*}
AND LUDMIL DRENCHIEV²

¹*Department of Physics, King's College London,
Strand, London WC2R 2LS, United Kingdom,
e-mail: ivaylo.katsarov@kcl.ac.uk*

²*Institute of Metal Science, Equipment and Technologies,
with Hydro- and Aerodynamics Centre "Acad. A. Balevski",
Bulgarian Academy of Sciences,
67, Shipchenski Prohod Blvd, 1574 Sofia, Bulgaria,
e-mails: s_gyurov@ims.bas.bg; mihail1kolev@gmail.com;
ljudmil.d@ims.bas.bg*

Abstract. Molecular dynamic simulations were carried out to study the formation of amorphous Pd-Cu alloy Sutton-Chen potential to model the metal-metal interactions. We study binary systems that involve different atomic ratios and analyze the local order and its evolution upon supercooling. The structure of the liquid and undercooled states is characterized through their pair-correlation functions.

Keywords: vitrification, molecular dynamic simulations, supercooling.

Received July 24, 2018