

Simulación Monte Carlo de la correlación local y formación de clusters en las aleaciones binarias modelo de tipo fcc*

Justo Rojas^(1,2) irojas@ipen.gob.pe; Erich Manrique⁽²⁾ evmc@yahoo.com;
Irina Frants⁽³⁾ ilfrants@yahoo.es

(1) IPEN, Dirección de Promoción y Desarrollo Tecnológico, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

(2) Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas,
Av. Venezuela s/n Lima 14, Perú

(3) Instituto Pedagógico Superior Jesús el Maestro, Av. El Bosque N° 570, Lima 36, Perú

Resumen

Mediante la simulación con el método Monte Carlo se realizó una descripción atomística de la estructura en las aleaciones binarias $A - B$ modelo de tipo fcc que presentan a bajas temperaturas tendencias de ordenación. Usamos el modelo ABV de la aleación donde se asume la aproximación de interacción par a primeros vecinos con energía de ordenación constante. La dinámica fue introducida por medio de una vacancia que intercambia de lugar con los átomos vecinos más próximos. La simulación fue realizada en una red fcc con 256, 2048, 16384 y 62500 sitios, aplicando condiciones de frontera periódicas para evitar efectos de borde. Se determinó las probabilidades de formación de diferentes clusters atómicos $A_{13-m}B_m$ ($m = 0, 1, 2, \dots, 13$) que constan de 13 átomos como función de la concentración de los componentes y de la temperatura, así como los primeros parámetros de corto alcance de Warren-Cowley. Se encontró que en algunas regiones de temperatura y concentración se observa polimorfismo composicional y térmico de los clusters.

1. Introducción

Para entender y modificar las propiedades físicas de una aleación es necesario conocer las posibles fases termodinámicamente estables y los mecanismos de transición entre las mismas [1,2]. Las aleaciones binarias tales como Cu - Au, donde los átomos tienden a ordenarse debajo de cierta temperatura T_c , continúan siendo de interés en la comunidad científica debido a sus importantes propiedades y porque sirven para la validación de diferentes modelos atómicos en la física estadística [3]. En una aleación binaria un arreglo particular de los átomos de diferentes tipos representa una configuración que puede exhibir diferentes grados de orden de corto o largo alcance. La correlación local se manifiesta tanto en sistemas con tendencia a ordenación como en sistemas donde ocurre la descomposición espinodal que conduce a la segregación de fases. El problema de identificar las configuraciones atómicas en las soluciones sólidas con orden local es muy difícil usando cálculos desde primeros principios. Por esta

razón es de gran interés el desarrollo de diferentes modelos y reglas que permitan a partir de información inicial mínima determinar la estructura y propiedades de aleaciones de cualquier composición. Entre estos modelos cabe resaltar el modelo de las cuasipartículas [4], método de variación de clusters [5], método de variación de probabilidades [6]. Dentro de este contexto el estudio de la estructura y propiedades de las aleaciones mediante la simulación con el método Monte Carlo (MC) es sumamente útil y fructífera [7-12]. Los estudios mediante simulación MC de procesos de ordenación y difusión, tales como crecimiento de dominios [8], se basan usualmente en modelos de tipo Ising. Aplicada a las aleaciones metálicas el mecanismo estándar de intercambio de spin para simular la dinámica (dinámica de Kawasaki de intercambio de pares de átomos), es irrealista. Actualmente es conocido que el mecanismo principal de la difusión en aleaciones es por el movimiento de vacancias [9]. Flinn y McManus [13] implementaron el mecanismo de vacancias

* Publicado en: Internet Electrón. J. Nanocs. Moletron, 2, N2, 2004, p.291

en una primera simulación MC de una aleación binaria de tipo *bcc*. Posteriormente Beeler y Delaney [14] estudiaron las características del movimiento de las vacancias en las aleaciones; demostraron que para una concentración baja de vacancias, el camino de las vacancias durante el proceso de ordenamiento se concentra en las regiones ordenadas a diferencia de lo que ocurre en las regiones completamente desordenadas. Yaldram y Binder [15] estudiaron mediante la simulación MC las primeras etapas de la separación de fases (descomposición espinodal) en aleaciones modelo 2D introduciendo pequeña cantidad de vacancias móviles.

Clapp [6] determinó las configuraciones atómicas más probables en algunas aleaciones del sistema Cu – Ni mediante la minimización de una funcional utilizando valores experimentales de los parámetros de corto alcance (PCA). Desafortunadamente los datos experimentales de los PCA son todavía escasos para muchas aleaciones, correspondientes a diferentes condiciones de temperatura y presión.

El objetivo del presente trabajo es estudiar mediante la simulación computacional MC, en base al modelo ABV, el comportamiento de los PCA y las probabilidades de formación (PF) de diferentes tipos de clusters en un amplio intervalo de concentraciones y temperatura. Los resultados obtenidos intentamos aplicar para la interpretación en el marco del modelo de cuasipartículas el comportamiento peculiar de las propiedades de las soluciones sólidas observadas experimentalmente [19, 21-22].

2. El modelo y la metodología de simulación

2.1 El Modelo ABV

Consideramos una aleación binaria como un conjunto de N_A átomos de tipo A y N_B átomos de tipo B, ubicados en los nudos de una red cristalina con N sitios. La red contiene N_V sitios vacíos representando las vacancias en el sistema ($N = N_A + N_B + N_V$). Cada nudo de la red puede estar ocupado por un átomo de cualquier tipo (A o B) o estar vacío, es decir las concentraciones de los átomos y vacancias satisfacen a la condición: $c_A + c_B + c_V = 1$.

En el marco de la aproximación de interacción de pares a primeros vecinos, el Hamiltoniano del Modelo ABV [16,17] de la aleación binaria se expresa como :

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} [K s_i^2 s_j^2 + J s_i s_j + U(s_i^2 s_j + s_i s_j^2)] + H_0 \quad (1)$$

donde

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{4}(u_{AA} + u_{BB} + 2u_{AB}) + u_{VV} - u_{AV} - u_{BV} \\ J &= \frac{1}{4}(u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB}) \\ U &= \frac{1}{4}(u_{AA} - u_{BB}) - \frac{1}{2}(u_{AV} - u_{BV}) \end{aligned} \quad (2)$$

donde u_{xy}^l son las energías de interacción efectiva entre los componentes x, y; la sumatoria se realiza por todos los vecinos mas próximos de cada sitio. Las vacancias son tratadas como un tercer tipo de átomo. La variable spin s_i toma los valores 1, -1, o 0 si el sitio i es ocupado por una especie del tipo A, B o V respectivamente. H_0 incluye los términos independientes de la configuración microscópica para una aleación dada. El termino U es el responsable del comportamiento de la vacancia. En particular, $U > 0$ significa mayor preferencia de intercambio de la vacancia con el átomo de tipo A. En el caso de $U = 0$, lo cual asumimos en el presente trabajo, la vacancia no tiene ninguna preferencia por un determinado tipo de átomo.

Como mostró Vives [17], en el caso cuando la concentración de las vacancias $c_V \ll 1$, el término K en la ecuación (1) es aproximadamente constante e independiente de la configuración, por tanto el único término relevante es el que contiene J :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad (3)$$

que es un Hamiltoniano tipo modelo de Ising. En el presente trabajo utilizamos el modelo estándar ABV, Ec. (3) con una vacancia, para la determinación y descripción de las propiedades en equilibrio de las aleaciones binarias. El signo del parámetro de intercambio J esencialmente determina la tendencia a segregación ($J < 0$) u ordenación química ($J > 0$). En ciertas

regiones de concentraciones a temperaturas menores que cierto valor crítico T_c ocurre la transformación de fase. Con la finalidad de comprobar el algoritmo y los programas hemos utilizado el valor de $J = 0.03$ eV, con el cual se reproduce correctamente los diagramas de fase experimentales para la estructura ordenada $L1_2$ en el sistema Cu_3Au . Usando el método MC simulamos la colectividad canónica del sistema definido por la ecuación (3). Toda la dinámica del sistema se introduce mediante el movimiento de una sola vacancia que intercambia de posición con cualquiera de los átomos más próximos con igual probabilidad. Los saltos de la vacancia a segundos vecinos se incluye con la finalidad de evitar el entrapamiento del sistema en estados meta estables. De acuerdo al algoritmo estándar de Metrópolis[18], la probabilidad de intercambio de la vacancia con un átomo vecino i escogido aleatoriamente está dada por :

$$P_i = \min \left\{ 1, \exp \left(\frac{-\Delta H}{kT} \right) \right\} \quad (4)$$

donde ΔH es la variación de la energía del sistema al realizar la vacancia un intercambio tentativo de lugar con un átomo vecino.

El espacio de simulación es un cubo que contiene $M = 4L^3$ nudos de una red *fcc* con L celdas por dimensión. En los nudos de esta red se ubican $N = M - 1$ átomos. Con la finalidad de minimizar los efectos de superficie se utilizan condiciones de frontera periódicas en las tres dimensiones. A fin de aclarar la posible dependencia de los efectos de correlación con el tamaño del sistema hemos trabajado con $M = 256, 2048, 16384$ y 62500 sitios. El equilibrio térmico se alcanza, dependiendo del tamaño del sistema, luego de $800 - 2000$ pasos de Monte Carlo (MCS). Los promedios de las magnitudes de interés (probabilidad de formación de clusters, parámetros de corto alcance, energía, etc) se calcularon utilizando $10000 - 20000$ MCS luego del alcanzar el equilibrio termodinámico.

2.2. Modelo de aleación en forma de cuasipartículas

De acuerdo al modelo de las cuasipartículas propuesto por Bogdanovich y Men [4], la aleación está constituida por un conjunto finito de diferentes cuasipartículas o

clusters atómicos $A_n B_m$. Los clusters de n átomos se diferencian por su composición y configuración, y como consecuencia por sus propiedades. En una aleación dada, cada tipo de cluster tiene cierta probabilidad de formación p_k , que depende de la temperatura y concentración de los componentes.

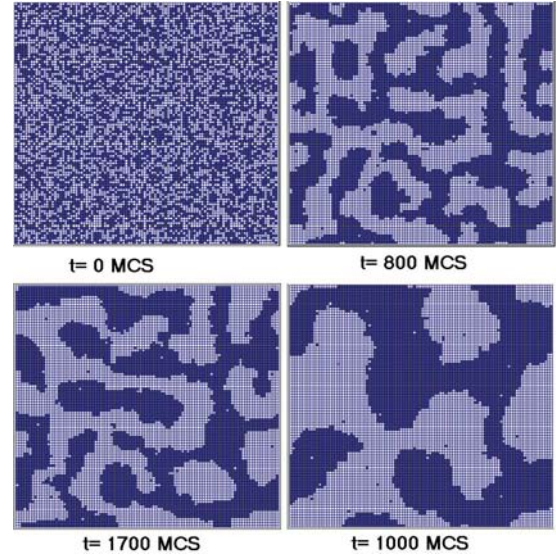


Figura 1. Evolución temporal del sistema bidimensional $A_{0.5}B_{0.5}$ con 10000 átomos desde una configuración inicial desordenada al estado de equilibrio a la temperatura de 380 K.

En el marco de este modelo, la propiedad $f(c)$ de la aleación se expresa como,

$$f(c) = \sum_k p_k(c, T) f_k \quad (5)$$

donde $p_k(c, T)$ es la probabilidad de formación del cluster de tipo k en la aleación de concentración c a temperatura T . Directamente de la simulación computacional se puede determinar numéricamente las PF de los clusters de cualquier tamaño, composición y configuración.

En una primera aproximación suponemos que en el modelo de aleación estudiado, el tamaño de los clusters está limitado solamente por las primeras esferas de coordinación, cuyo alcance se determina, fundamentalmente, por el valor del parámetro J . Por lo tanto en las aleaciones modelo de tipo *fcc* es posible la formación de 13, 19 diferentes tipos de clusters (C1, C2, ...) que se diferencian solo por sus composiciones, tales como: $C1 = A_{12}B_1$, $C2 = A_{11}B_{2,..}$

3. Resultados y discusión

3.1. Comportamiento del parámetro de orden local

Una etapa importante de la simulación involucra el proceso de equilibración del sistema a la temperatura requerida. En la Fig.1 se muestran 4 configuraciones representativas del sistema con $J < 0$, es decir con tendencia a segregación a temperaturas menores que la temperatura crítica T_c , correspondientes a diferentes etapas de la evolución temporal (pasos Monte Carlo) a partir de una configuración inicial desordenada.

A temperaturas $T > T_c$ el grado de orden químico de Largo Alcance desaparece, sin embargo, la correlación de corto alcance se mantiene hasta altas temperaturas [18]. Con el fin de cuantificar la correlación local, determinamos los PCA de Warren-Cowley [6], definidos como,

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_i^{(A)}}{Nc_Ac_Bz_i} = 1 - \frac{p_i^{(BA)}}{c_A} \quad (6)$$

donde $n_i^{(A)}$ es el número de átomos de tipo A en la esfera i ; z_i es el número de coordinación de la esfera i ; $p_i^{(BA)}$ - la probabilidad de hallar un átomo de tipo A a una distancia \vec{r}_i del átomo B tomado como centro, promediado sobre todos los átomos B en la red.

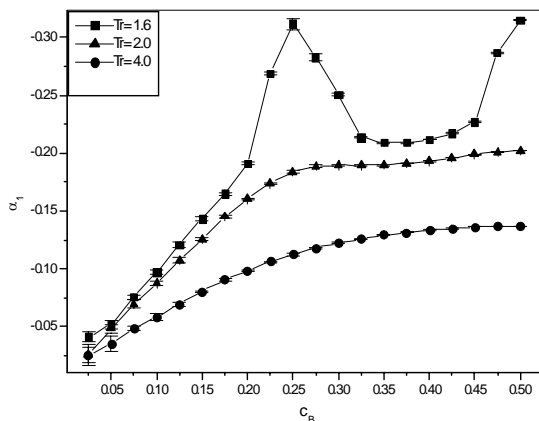


Figura 2. Variación del parámetro de corto alcance α_1 versus concentración. $J = 0.03$ eV, $M = 16384$, 20000 MCS.

La "medición" de los PCA, así como las PF de los clusters, se llevó a cabo partiendo de la configuración desordenada. Se ha notado

que una vez alcanzado el equilibrio térmico la vacancia recorre todo el espacio de simulación homogéneamente. Por lo tanto, en el intervalo de temperatura considerada no se observa el entrapamiento de la vacancia en regiones ordenadas como ocurre a bajas temperaturas y en sistemas con menor número de coordinación [11,17]. En la Fig.2 se presenta el comportamiento del parámetro α_1 como función de la concentración del componente B a diferentes temperaturas. El signo negativo de α_1 indica que los átomos tienen como primeros vecinos preferentemente átomos de otro género. El valor de α_1 en la aleación con $c_B = 0.25$ que se encuentra a $T = 600$ K, obtenido utilizando el valor de $J = 0.03$ eV, se encuentra en buena concordancia con el valor experimental disponible para el sistema Cu_3Au [20]. La dependencia de α_1 en función de la concentración a $T > 1.2T_c$ presenta un solo máximo bastante pronunciado en la región de $c_B = 0.5$. Sin embargo, como se aprecia en la Fig. 3, a temperaturas cercanas a T_c se observa una dependencia no monótona de α_1 con la concentración.

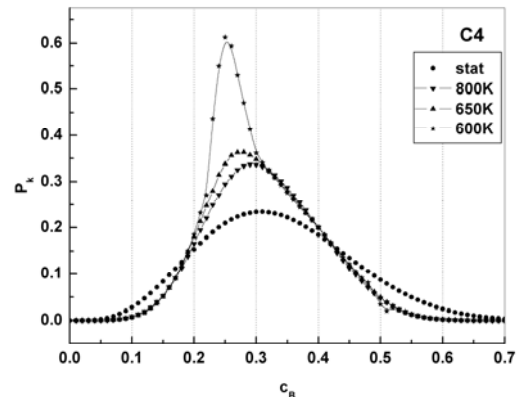


Figura 3. Probabilidad de formación del cluster C4 versus concentración a distintas temperaturas. $M = 2048$, 20000 MCS.

El análisis de los resultados de la dependencia de los PCA como función de la temperatura muestra, en primer lugar, que la disminución del valor de α_1 con el incremento de la temperatura no es lineal; en segundo lugar, en las aleaciones de composición cercana a la estequiométrica y a temperaturas cercanas al punto de transición, α_1 presenta una variación

* Rango de temperaturas que abarcan el punto crítico.

brusca, mientras que para otras concentraciones la transición es menos pronunciada y nítida. Se puede apreciar que el comportamiento de la correlación local en diferentes aleaciones no tiene el mismo carácter.

3.2. Dependencia composicional de las probabilidades de formación de los clusters

Las probabilidades de formación P_k de los clusters C0, C1,...C13 fueron determinados en un amplio rango de concentraciones y a diferentes temperaturas. Para una aleación dada $A_{1-c}B_c$ que se encuentra a cierta temperatura, la distribución de las PF P_k es tal que uno de los tipos de cluster siempre prevalece sobre el resto. A otra concentración cercana ocurre el intercambio de población con otro tipo de cluster. Además, a temperaturas mayores que la crítica T_c , la PF del cluster de cualquier tipo alcanza su valor máximo a una determinada concentración. La forma de $P_k(c, T = \text{const.})$ y su valor máximo para algunos clusters no varía, mientras que para otros clusters varía sustancialmente como se aprecia en la Fig. 3.

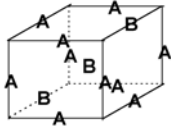
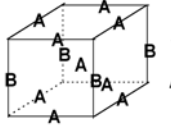
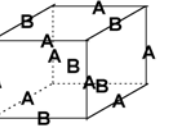
A altas temperaturas ($T > 2T_c$) la distribución de las PF de los clusters es semejante a la distribución estadística (binomial). La PF del cluster $A_{13-m}B_m$ que consta de 13 átomos, de los cuales m átomos de tipo B, en una aleación binaria $A_{1-c}B_c$, asumiendo la distribución atómica completamente desordenada o estadística, se calculó mediante la fórmula,

$$p_{nm}(c) = \frac{n!}{m!(n-m)!} (1-c)^{n-m} c^m \quad (7)$$

A temperaturas cercanas a T_c no solamente se modifica sustancialmente el perfil de la curva de la distribución si no que ocurre un desplazamiento del máximo en el eje de concentraciones (ver Fig. 3).

Los clusters C4, cuya configuración se muestra en la columna central de la Tabla 1, y la PF del cual alcanza su máximo valor en la aleación de concentración $c_B = 0.25$ a temperatura 600 K, representan la semilla de la superestructura $L1_2$ que se realiza a bajas temperaturas en la aleación A_3B .

Tabla 1. Representación de los 3 principales tipos de clusters que se forman en la aleación $A_{0.7}B_{0.3}$ a $T = 650$ K.

C3	C4	C5
		
20.9 %	34.8 %	23.8 %

En la tabla 1 se muestra esquemáticamente tres de las posibles configuraciones atómicas de los vecinos más próximos, correspondientes a tres tipos de clusters de mayor población en la aleación con $c_B = 0.30$ y sus respectivas PF. Otros tipos de clusters presentes en la misma aleación tienen las siguientes PF: C1 (2.9 %), C2 (10 %), C6 (6.6 %), C7 (0.7 %).

3.3. Variación de las PF de los clusters con la temperatura

Las PF de los clusters se determinaron en el rango de temperaturas desde debajo de T_c hasta valores significativamente mayores que el punto crítico. La temperatura se expresa en unidades reducidas, definida como $T_r = kT/J$, donde k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. El comportamiento de las PF como función de la temperatura en algunas aleaciones es peculiar.

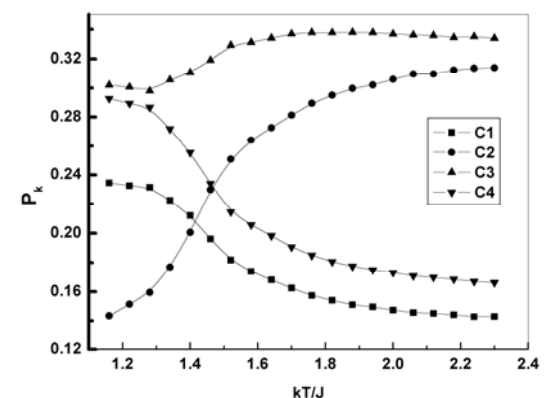


Figura 4. Variación con la temperatura de las PF de los clusters C1, C2, C3, y C4 en la aleación $A_{0.8}B_{0.2}$. $M = 16384$, 20000 MCS.

Comparando los valores de las PF de los clusters C1 - C4 en la aleación de concentración $c_B = 0.2$ a temperaturas 1.34 y 2.0 vemos, por ejemplo, que la PF del cluster C2 aumenta desde 17.7 % hasta

30.6 %, mientras que la PF del cluster C4 disminuye desde 27.1 % hasta 17.3 %. Para esta aleación el cluster C3 predomina en todo el intervalo de temperatura considerada, aumentando su población con velocidad más lenta que la del cluster C2. Un comportamiento similar se observa en la aleación $A_{0.25}B_{0.75}$, como se puede ver de la Fig. 5a, en donde presentamos los resultados de la variación de las PF de los 5 principales tipos de clusters capaces de formarse en dicha aleación.

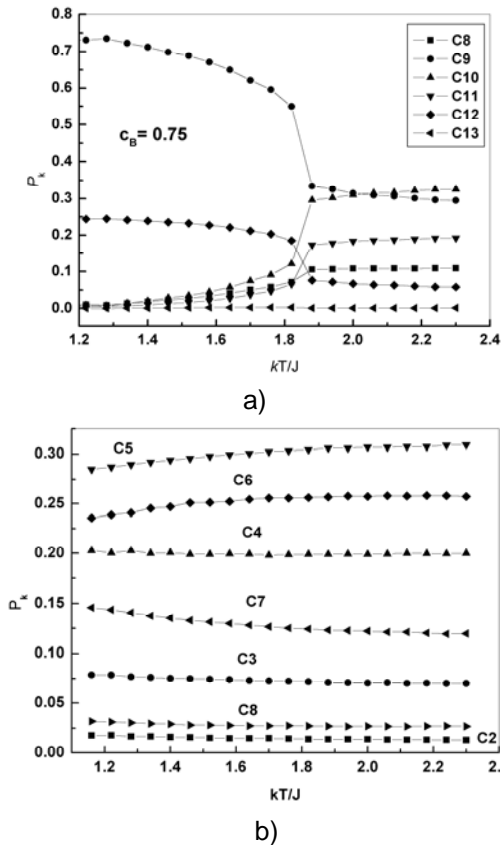


Figura 5. Variación con la temperatura de las PF de los clusters significativos en las aleaciones a) $A_{0.25}B_{0.75}$, y b) $A_{0.6}B_{0.4}$.

A temperaturas debajo de la crítica (en este caso $T_{rc} \approx 1.83$) prácticamente predominan los clusters C9 y C12. En las cercanías del punto de transición ocurre un intercambio de población entre los clusters C12 y C11; a $T_r > 2.08$ el cluster C10 se convierte en predominante. Un comportamiento completamente diferente de las PF de los clusters se manifiesta en otras aleaciones. En particular, como se observa de la Fig. 5b), en la aleación $A_{0.6}B_{0.4}$ las PF de los clusters significativos C3 – C8 son prácticamente constantes y no se observa ningún intercambio de población entre los distintos clusters. Cabe mencionar, que el

método usado en la simulación para determinar las PF de los clusters permite obtener información acerca de la transformación de fase (rango de temperatura de transición).

El conocimiento de las PF de diferentes tipos de clusters en una aleación de composición definida y a una temperatura dada puede ayudar a una mejor comprensión de las primeras etapas de las transiciones de fases, así como elegir los parámetros más óptimos del tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos relacionados con el comportamiento de PCA y PF de diferentes clusters como función de la temperatura evidencian la existencia del polimorfismo térmico, es decir, a medida que varía la temperatura de la aleación el predominio de un determinado tipo de cluster es reemplazado por otro tipo de cluster. Análogamente, con la variación de la concentración de la aleación ocurre polimorfismo composicional. Este efecto del polimorfismo térmico y composicional de los clusters, conjuntamente con las propiedades intrínsecas de los clusters podría ser la causa de la dependencia peculiar de ciertas propiedades de las soluciones metálicas homogéneas con la temperatura y concentración [19,21,22].

Conociendo las propiedades concretas $f_k(n,m)$ de los diferentes clusters, calculadas, por ejemplo con Dinámica Molecular o a primeros principios, mediante la ecuación (5) se puede predecir la respectiva propiedad de la aleación. Este tipo de predicción será reportado en un trabajo futuro.

Las simulaciones realizadas indican también cierta tendencia a un pronunciamiento más notable de los efectos mencionados anteriormente con la disminución del tamaño del sistema. Para dilucidar mejor esta observación es necesario un estudio aparte.

4. Conclusiones

En este trabajo, usando un modelo simple ABV de la aleación binaria mediante la simulación computacional Monte Carlo se estudió el comportamiento de los parámetros de corto alcance y las probabilidades de formación de diferentes tipos de clusters tanto en función de la temperatura como de la concentración.

* Aparición de pequeños mínimos y máximos

El comportamiento peculiar de las propiedades de las soluciones sólidas en función de la concentración y temperatura [19,21,22] puede interpretarse como una consecuencia del polimorfismo composicional y térmico de la formación de diferentes clusters atómicos en las aleaciones. El conocimiento de las PF en una aleación concreta puede ser útil para comprender los mecanismos de las transiciones de fases, así como para los tecnólogos en tratamientos térmicos.

Bibliografía

1. J.W. Christian, *The theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
2. R. White, T. Geballe. *Long Range Order In Solids*, Acad. Press, 1979.
3. J. Ziman. *Models of Disorder*. Cambridge University Press, London, 1979.
4. M. Bogdanovich, A. Men, *Zhurnal Fis. Jim.* **54**, N 11, 1980, p. 2973.
5. R. Kikuchi. *Phys. Rev.* **81**, N 6, 1951, p.988.
6. Ph. C. Clapp. *Phys. Rev. B*, **4**, N 2, 1971, p.255.
7. K. Binder . D. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics_– An Introduction*, Springer Berlin, 1988.
8. A. Sadiq , K. Binder, *Phys. Rev. Letter*, **51**, 1983, p. 674.
9. R. Weinkamer, P. Fratzl, B. Sepiol G.Vogl, *Phys. Rev. B*, **58**, N 6, 1998, p. 3082.
10. Schmauder, P. Binkele. *Computational Materials Science*, **24**, N 1-2, 2002, p. 42.
11. A van de Walle, M. Asta, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **10**, 2002, p.521.
12. Z. Lu, B. Klein, A. Zumger , *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **3**, 1995, p.753.
13. P. Flinn, G. McManus, *Phys. Rev.* **54**, 124, 1961.
14. J. Beeler, A. Sadiq, K. Binder, *Phys. Rev. Letter*, **51**, 1983, p.674.
15. K. Yaldram, K. Binder, *Acta metal. Mater.* , **39**, N4, 1991, p. 707.
16. K. Yaldram, K. Binder, *Int. J. Mod. Phys. C*, **4**, 1993, p. 701.
17. E. Vives, A. Planes, *International J.of Modern Phys.* **4**, N 3, 1992, p. 701.
18. N. Metrópolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, *J. Chem. Phys*, **34**, N 3, 1953, p. 1087.
19. J. Rojas. *Tesis de PhD, Universidad Estatal de Jarkov*, Ucrania, 1985.
20. V. Iveronova, A. A. Kaztnelson. *Ordenación Local en Soluciones Sólidas*, Nauka, Moscú, 1977.
21. I. Ivanov, A. Syrenko, B. Andronov, J. Rojas, *Ukrainsky Fizichesky Zhurnal.* **30**, N 9, 1985, p. 1353.
22. E. Kharkov, B. Licov, B. Fedorov, *Física de los Metales líquidos*, Visha Sckola, Kiev, 1979.