



## DISTRIBUCIONES ATÓMICAS EN LAS ALEACIONES MODELO CU-AL: SIMULACIÓN MONTE CARLO

Justo Rojas T.<sup>a,b\*</sup>, Erich Manrique C.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> IPEN, Dirección de Promoción y Desarrollo Tecnológico, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

<sup>b</sup> Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Av. Venezuela s/n, Lima 14, Perú

### Resumen

En el presente trabajo se presentan los resultados de simulación con el método Monte Carlo de las distribuciones atómicas en las soluciones sólidas del sistema Cu-Al. Se usa 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 mediante el movimiento de una vacancia que intercambia de lugar con los átomos vecinos más próximos. La simulación en una red *fcc* con 256,2048 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 temperatura, así como los primeros parámetros de corto alcance de Warren-Cowley. Se encontró que en la aleación Cu + 14 at %Al se observa el polimorfismo térmico en la formación de los clusters de tipo C1 y C2.

PACS: 61.48.+c; 65.40.Gr

**Palabras claves:** Monte Carlo, orden local, clúster, algoritmo de Metrópolis.

### Abstract

In the present work, simulation results are presented with the Monte Carlo method for the atomic distributions in the solid solutions of the Cu-Al system. The ABV model of the alloy is used where it is assumed the even interaction approach for the first neighbors with constant ordination energy. The dynamics was introduced through the vacancy movement that exchanges of place with the neighboring atoms more close. The simulation was made in a *fcc* net with 256,2048 places, applying periodic frontier conditions to avoid border effects. It was determined the formation probabilities for different atomic clusters  $A_{13-m}B_m$  ( $m = 0, 1, 2, \dots, 13$ ) that consist of 13 atoms as function of the temperature, as well as the first Warren-Cowley parameters of short reach. It was found that in the alloy Cu + 14 at %Al the thermal polymorphous is observed in the formation of the type clusters C1 and C2.

**Keywords:** Monte Carlo, local order, cluster, Metropolis algorithm.

### 1. Introducción

La correlación local en la distribución atómica de los componentes en las soluciones sólidas macroscópicamente homogéneas influyen sustancialmente sobre las propiedades de las aleaciones [1-3]. El establecimiento de la estructura, y en consecuencia de la propiedad final de las soluciones sólidas depende en gran medida de la dinámica de la correlación local, que a su vez es sensitiva a la temperatura, concentración, interacción

atómica entre los componentes [2,4]. La caracterización experimental de las aleaciones con correlación local se realiza fundamentalmente mediante la difracción difusa de los rayos-X y neutrones [2,5]. En tales experimentos las magnitudes estructurales como los parámetros de corto alcance es el resultado de promediación por regiones mucho mayores que la longitud de correlación, por lo que no caracterizan completamente la distribución atómica real. Por otra parte los métodos computacionales como Monte

\* Corresponding author. e-mail: [jrojas@ipen.gob.pe](mailto:jrojas@ipen.gob.pe)

Carlo (MC) basados en modelos atomísticos permiten obtener información muy útil acerca de la estructura y propiedades de las aleaciones modelo [6-9].

Las aleaciones binarias del sistema Cu-Al son importantes debido fundamentalmente por sus propiedades eléctricas y térmicas. Aumentando a la matriz de cobre pequeñas cantidades de aluminio se logra, por ejemplo, mejorar las propiedades anticorrosivos del cobre en calidad de alambres conductores. Las aleaciones Cu-Al, en los cuales la concentración de Al es menor que 18 at.%, son soluciones sólidas donde se observa el ordenamiento químico local de los componentes [2,10]. La aleación Cu-14 at.% Al presenta un comportamiento peculiar que consiste en la dependencia anómala de la resistividad eléctrica residual como función de la temperatura de recocido luego de la irradiación con electrones [11-12], la que en opinión de los autores se debe a la dinámica y particularidades de la ordenación local. El modelo de las cuasipartículas [13] es bastante promisorio para la descripción e interpretación de las propiedades de la aleación, el cual involucra el calculo de las probabilidades de formación de los diferentes clusters.

El objetivo del presente trabajo consiste en identificar las distribuciones atómicas mas probables y cuantificar la correlación local en las aleaciones  $Cu_{(1-x)}Al_x$  ( $x = 0.12-0.15$ ) como función de la temperatura. El estudio se realiza mediante la simulación con el método MC basado en el modelo ABV de la aleación.

## 2. Sistema de Control de Temperatura

### 2.1. Modelo ABV

Representamos la 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 par a primeros vecinos, el Hamiltoniano del modelo ABV [14] de la aleación binaria se expresa como :

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

donde

$$K = \frac{1}{4}(u_{AA} + u_{BB} + 2u_{AB}) + u_{VV} - u_{AV} - u_{BV}$$

$$J = \frac{1}{4}(u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB}) \quad (2)$$

$$U = \frac{1}{4}(u_{AA} - u_{BB}) - \frac{1}{2}(u_{AV} - u_{BV})$$

$s_i$  - toma los valores 1, -1 o 0 si el sitio  $i$  es ocupado por un átomo de tipo A, B o vacancia respectivamente.

Assumiendo  $U = 0$ , que significa la vacancia intercambia de posición con igual probabilidad con los átomos de cualquier tipo, como mostró Vives [15], si además se cumple la condición que  $c_V \ll 1$ , 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 hemos asumido el valor del parámetro de intercambio  $J = 0.043$  eV, el cual reproduce correctamente el valor disponible de los parámetros de corto alcance  $\alpha_1 = -0.14$  y  $\alpha_2 = 0.12$  [2].

La dinámica del sistema se introduce mediante el movimiento de una sola vacancia que intercambia de posición con cualesquiera de los átomos más próximos con igual probabilidad.

De acuerdo al algoritmo estándar de Metrópolis [16], 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  $\Delta H$  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  $N = 4L^3$  nudos de una red fcc con  $L$  celdas por dimensión. En los nudos de esta red se ubican  $M = N - 1$  átomos. Con la finalidad de minimizar los efectos de superficie se utilizan condiciones de frontera periódicas en las tres dimensiones. 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 Clusterizada**

De acuerdo al modelo de las cuasipartículas propuesto por Bogdanovich y Men [13], la aleación está constituida por un conjunto finito de diferentes cuasi-partículas o clusters atómicos  $A_nB_m$ . 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.

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

$$f(c,T) = \sum_k p_k(c,T) f_k \tag{5}$$

donde  $p_k$  y  $f_k$  son respectivamente la probabilidad de formación y propiedad del cluster de tipo  $k$  en la aleación.

Los posibles tipos de clusters capaces de formarse en el sistema Cu–Al, cuyos tamaños están limitados por la primera esfera de coordinación y que se diferencian solo por composición representamos mediante:  $C1 = A_{12}B_1$ ,  $C2 = A_{11}B_2$ ,...

**3. Resultados**

Con el fin de cuantificar la correlación local, determinamos los PCA de Warren–Cowley [17], definidos como:

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_i^{(A)}}{N c_A c_B z_i} = 1 - \frac{p_i^{(BA)}}{c_A}$$

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.

La “medición” de los PCA, así como las PF de los clusters, se llevó a cabo partiendo de la configuración desordenada.

En la Fig. 1 se presenta el comportamiento de los parámetros de corto alcance como función de la temperatura. El signo negativo de indica que los átomos de Al tienen como primeros vecinos preferentemente a átomos de cobre.

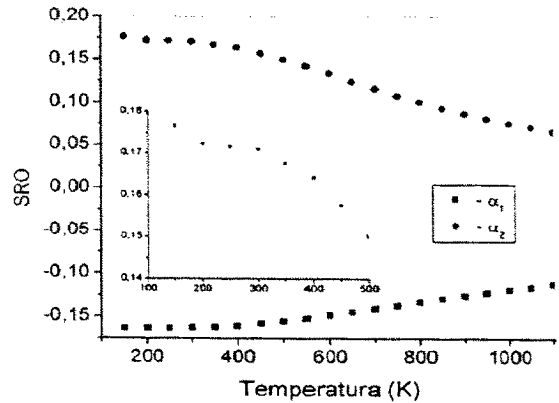


Fig. 1. Variación de los primeros dos parámetros de corto alcance versus temperatura en la aleación Cu–14 at.% Al,  $M=2048$ . El grafico insertado muestra el comportamiento de  $\alpha_2$  con mayor detalle.

Con el incremento de la temperatura los valores absolutos de los parámetros de orden local tienden lentamente a cero. El primer parámetro varía monótonamente, mientras que el segundo, como se aprecia de la Fig. 1 b), presenta peculiaridad en la región de 400 K.

Las PF de los clusters se determinaron en el rango de temperaturas desde 200 K hasta 1000 K. En la Fig. 2 se muestran los resultados de la simulación de probabilidades de formación de diferentes clusters. Como se puede observar, en la aleación Cu+14at%Al se forman, fundamentalmente, los clusters C1,C2,C3. La contribución de los otros tipos de clusters es prácticamente nula.

El aspecto mas resaltante en el comportamiento de las PF de los clusters con la temperatura consiste en el intercambio de población de ciertos clusters a una determinada temperatura. Como se aprecia de la Fig. 2 a), los clusters C1 y C2, intercambian de rol aproximadamente a 460 K. En consecuencia, a temperaturas mayores que 460K los clusters C2 determinan, fundamentalmente, las propiedades en la aleación Cu+14%Al. Un comportamiento completamente diferente de las PF de los clusters del mismo tipo se manifiesta en otras aleaciones, por ejemplo en la aleación Cu+12.5at%Al, como se muestra en la Fig. 2 b). En este caso los clusters de tipo C1 predominan en todo el intervalo de temperatura estudiada.

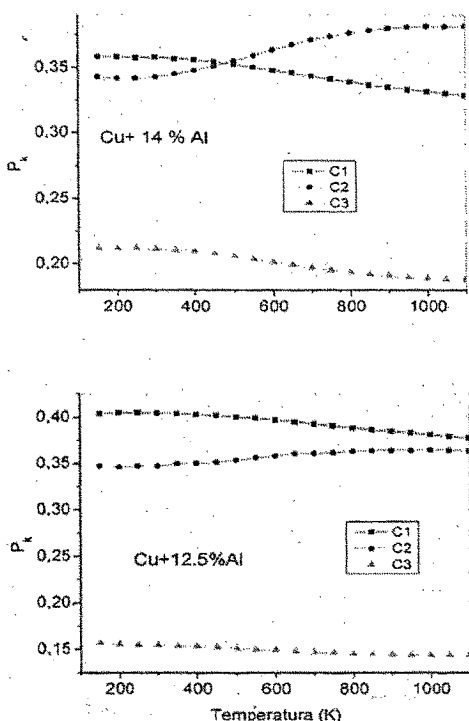


Figura 2. Probabilidades de formación de los clusters C1, C2 y C3 como función de la temperatura en las aleaciones: a) Cu+14at%Al, b) Cu +12.5at%Al M = 2048

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

Los resultados obtenidos relacionados con el comportamiento de las PF de diferentes clusters como función de la temperatura muestran la existencia en ciertas aleaciones y ausencia en otras 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. Este efecto del polimorfismo térmico de los clusters, conjuntamente con las propiedades intrínsecas de los clusters podría ser la causa de la dependencia peculiar de las propiedades eléctricas de la solución sólida Cu+14%Al como función de la temperatura [11,12].

#### 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 en función de la temperatura en el sistema Cu-Al.

El conocimiento de las PF en la aleación puede ser útil para comprender los mecanismos de las primeras etapas de transiciones de fases, así como para los tecnólogos en tratamientos térmicos.

Conociendo las propiedades de los clusters capaces de formarse en una determinada aleación, mediante la ecuación (5) es posible describir la dependencia peculiar de las propiedades.

En la curva experimental de las propiedades eléctricas versus temperatura de la aleación Cu+12.5%Al, es de suponer, no debe mostrar ninguna peculiaridad.

#### Referencias

- [1] B. Schönfeld, *Progress in Materials Science*, 44(5), 435 (1999).
- [2] V. Iveronova, A. Kaznelson, Vlishnie "Uporyadochenya vo Tverdiy Rastvoraj", Nauka, Moscu, 1975.
- [3] J. Ziman. "Models of Disorder", Cambridge University Press, London, 1979.
- [4] M. Yoshitake, S. Bera, Y. Yamauchi, and W. Song *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(4), 1290 (2003).
- [5] M. Mori, Y. Kashiwase, M.Kogiso, S. Sasaki, *Acta Cryst*, A46, 23 (1990).
- [6] K. Binder. D. Heermann. "Monte Carlo Simulation in Statistical Physics - An Introduction", Springer, Berlin, 1988.
- [7] A. Sadiq, K. Binder, *Phys. Rev. Letter*, 51, 674 (1983).
- [8] Schmauder, P. Binkele. *Computational Materials Science*, 24(1-2), 42 (2002).
- [9] A. Van de Walle, M. Asta, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 10, 521 (2002).
- [10] Varshavsky, *Materials Science and Engineering A*, 369(2), 1 (2004).
- [11] N. P. Kulish, P. V. Petrenko, N. A. Melnikova, E. Grabovskii, *The Physics of Metals and Metallography*, 5(4), 423 (1998).
- [12] N. P. Kulish, E. Grabovsky, V. M. Davidovsky, N. A. Melnikova, P. V. Petrenko, *Met. Phys. Adv. Tech.*, 4, 1369 (1999).
- [13] M. Bogdanovich, A. Men, *Zhurnal Fis. Jim.* 54(11), 2973 (1980).
- [14] K. Yaldram, K. Binder, *Acta metal. Mater.*, 39(4), 707 (1991).
- [15] E. Vives, A. Planes, *International J. of Modern Phys.*, 4(3), 701 (1992).
- [16] N. Metrópolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth,

- A. Teller, *J. Chem. Phys.* **34**(3), 1087 (1953).
- [17] C. Clapp, *Phys. Rev. B*, **4**(2), 255 (1971).
- [18] R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**(6), 988 (1951).
- [19] R. Weinkamer, P. Fratzl, B. Sepiol G. Vogl, *Phys. Rev. B*, **58**(6), 3082 (1998).
- [20] Z. Lu, B. Klein, A. Zumger, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. K.*, **3**, 735 (1995).
- [21] P. Flinn, G. McManus, *Phys. Rev.* **54**, 124 (1961).
- [22] J. Beeler, A. Sadiq, K. Binder, *Phys. Rev. Letter*, **51**, 674 (1983).
- [23] K. Yaldram, K. Binder, *Int. J. Mod. Phys. C*, **4**, 701 (1993).
- [24] A. Adorno, M. Guerreiro, A. Benedetti, *Journal of Alloys and Compounds*, **315**, 150 (2001).