

# SIMULACIÓN DE ALEACIONES AMORFAS CON ESFERAS RÍGIDAS

## NUMERICAL SIMULATION OF AMORPHOUS ALLOYS WITH HARD SPHERES

A. N. Alcaraz<sup>1,2</sup>, R. S. Duhau<sup>2</sup>, J. R. Fernández<sup>2</sup>

1 Dpto. Física, Facultad Ingeniería, UBA

2 Unidad de Actividad de Materiales, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

Av. del Libertador 8250 – Buenos Aires – Argentina

e-mail : aalcaraz@fi.uba.ar, reneuhau@yahoo.com, julrfern@cnea.gov.ar

En las aleaciones conocidas como ‘vidrios metálicos’ la densidad atómica resultante es sólo del 0,3 al 0,5% menor que la fase cristalina correspondiente. Dicho resultado experimental sugiere que el apilamiento atómico es muy compacto. Basado en este hecho, D. B. Miracle ha propuesto recientemente un modelo para describir la estructura atómica que explicaría lo observado experimentalmente. Las estructuras sugeridas por este modelo se han simulado mediante mezclas de esferas rígidas de dos y tres tamaños diferentes. Las configuraciones finales obtenidas se caracterizaron mediante funciones de correlación de pares, números de coordinación y fracción de empaquetamiento. Se comparan los resultados obtenidos con datos experimentales de aleaciones amorfas.

In the alloys known as ‘metallic glasses’ the atomic density is only from 0.3 to 0.5% smaller than the corresponding crystalline phase. Such experimental result suggests a very compact array of atoms. Based on that fact, D. B. Miracle have proposed recently a model to describe the atomic structure that explains the experimental observation. The structures suggested by this model have been simulated through a mixture of hard spheres of two and three different sizes. The final configurations obtained are characterized by pair correlation functions, coordination numbers and packing fraction. The obtained results are compared with experimental data from amorphous alloys.

Palabras claves: esferas rígidas, vidrios metálicos, sistemas binarios y ternarios, empaquetamiento, función de correlación de pares, número de coordinación.

Keywords: hard spheres, metallic glasses, binary and ternary systems, packing, pair correlation function, coordination number

### I - INTRODUCCION

La estructura atómica de las aleaciones metálicas amorfas, conocidas en la literatura como ‘vidrios metálicos’, es difícil de estudiar en forma racional debido a que no posee orden de largo alcance, como en el caso de los cristales, pero tampoco es completamente desordenada, como en los líquidos, sino que posee un orden de alcance medio. Por otro lado, se observa que la densidad atómica de estas aleaciones amorfas es sólo entre 0,3 y 0,5% menor que la fase cristalina correspondiente, lo cual indica que se trata de estructuras muy compactas<sup>1</sup>.

El modelo de esferas rígidas es la interpretación más sencilla que se puede hacer al estudiar estas estructuras. Los átomos de las aleaciones que forman vidrios metálicos, tomados como esferas, poseen una diferencia de tamaños significativa entre el mayor y menor radio atómico. Esta diferencia de tamaños es uno de los factores fundamentales que influyen sobre la estabilidad de los metales amorfos frente a su cristalización<sup>1</sup>.

Basado en las altas densidades halladas experimentalmente, D. B. Miracle ha propuesto recientemente un nuevo modelo para la estructura de estas

aleaciones<sup>2</sup>. En este modelo, la aleación es una mezcla de esferas rígidas cuyos radios son proporcionales a los radios atómicos de los componentes. Para lograr la mayor compacidad posible, los átomos del componente mayoritario (solvente) rodean a los del componente minoritario (soluto) formando cúmulos. Al mismo tiempo, si se idealiza la forma de dichos cúmulos por esferas, la forma más compacta de disponerlos es siguiendo una estructura FCC o HCP. Tal orden solo se extendería a una distancia de algunos radios atómicos, pues las tensiones internas generadas por la no esfericidad de los cúmulos impedirían el orden de largo alcance. De esta manera, el modelo afirma que solo existirían cuatro componentes topológicamente distintos en estas aleaciones: los átomos de solvente, los solutos de mayor tamaño, que ocuparían los sitios de una red FCC, y otros dos solutos de tamaños sucesivos menores que se ubicarían en los intersticios octaédricos y tetraédricos de dicha red.

El presente trabajo se propone explorar el modelo mencionado para algunos casos de mezclas binarias y ternarias de esferas rígidas. En la siguiente sección se describe el algoritmo utilizado para obtener configuraciones compactas de esferas rígidas como sugiere el modelo. Luego, se presentan los resultados

obtenidos para dichos sistemas semiordenados y se comparan con resultados obtenidos de sistemas totalmente desordenados. Finalmente, se comentan dichos resultados y se comparan estos sistemas con algunas aleaciones reales amorfas de dos y tres componentes.

## II- DESCRIPCIÓN DEL ALGORITMO

El algoritmo utilizado es una variante del ideado por Clarke y Wiley<sup>3</sup>. Comparado con otros, el presente es un algoritmo muy eficiente que permite encontrar la configuración más compacta de un sistema de esferas rígidas.

Se describe a continuación el método utilizado para obtener un sistema semiordenado (SO) de acuerdo al modelo de Miracle. Para un sistema ternario de esferas A-B-C, de radios  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_C$ , dicho modelo establece que las esferas B ocupan sitios FCC con parámetro de red  $a$  y las esferas C los sitios intersticiales octaédricos. La estructura resultante es equivalente a la del CINA. Para el caso de un sistema binario A-B, las esferas C no existen y los espacios intersticiales se llenan en forma aleatoria con esferas de tipo A, como se describe más adelante.

La celda de simulación consiste en un cubo sometido a condiciones periódicas que está formado por  $n \times n \times n$  celdas cúbicas unidad de CINA. Así, los números  $N_B$  y  $N_C$  de sitios ocupados por esferas B y C son iguales ( $N_C = N_B = 4 \times n \times n \times n$ ). Posteriormente, se colocan  $N_A$  esferas de tipo A en posiciones aleatorias de manera de rellenar los espacios vacíos. Para ello, se genera una posición  $(x, y, z)$  al azar en la cual se colocará una esfera A siempre y cuando el solapamiento  $S$  entre dicha esfera y sus vecinas no supere un valor  $S_{\text{máx}}$ . Este proceso se repite un gran número de veces ( $\sim 10^6$ ). Si se desea tratar un sistema binario A-B, las posiciones ocupadas por C permanecerán vacantes y eventualmente serán ocupadas por esferas de tipo A si el solapamiento así lo permite. De esta manera, la configuración inicial es una estructura poco compacta y semiordenada que posee un orden de corto alcance: si el parámetro de red  $a$  es suficientemente grande, las esferas B y C estarán rodeadas exclusivamente por esferas de tipo A. La compacidad de un sistema libre de solapamiento ( $S_{\text{máx}}=0$ ) se mide a través de la fracción de empaquetamiento  $\eta$  que, en el presente caso, puede definirse como:

$$\eta = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A R_A^3 + N_B R_B^3 + N_C R_C^3}{V}$$

donde  $V$  es el volumen de la celda de simulación.

Luego de obtener la configuración inicial, el solapamiento se reduce moviendo la esfera  $i$  a lo largo del vector suma de solapamientos  $\mathbf{t}_i$ , tal como se muestra en la figura 1. Este criterio de movimiento elimina rápidamente la mayoría de los solapamientos en los pasos iniciales, cuando el sistema posee una fracción de empaquetamiento  $\eta$  bajo. Sin embargo, al aumentar  $\eta$ , el movimiento de una esfera a lo largo del vector  $\mathbf{t}_i$  reduce en general algún solapamiento a costa de incrementar otros. Para disminuir esta tendencia, se acepta el movimiento a lo largo de  $\mathbf{t}_i$  si no se crea un solapamiento mayor que  $S_{\text{máx}}$ . Así, el máximo solapamiento siempre decrece o se mantiene constante. Si el desplazamiento  $\mathbf{t}_i$  no es aceptado para una esfera en particular, se realizan

varios intentos de moverla en la misma dirección pero en fracciones cada vez menores del vector original. El proceso continúa hasta que  $S_{\text{máx}}$  cae por debajo de un valor  $\delta$  ( $\sim 10^{-5} R_A$ ). Luego, para intentar lograr una mayor compacidad, se reduce el tamaño de la celda de simulación en un factor  $f_1 < 1$  generando nuevos solapamientos. Si el valor de  $S_{\text{máx}}$  no decrece moviendo a las esferas por solapamiento, se realizan movimientos aleatorios siempre respetando la condición  $S \leq S_{\text{máx}}$ . Si luego de un cierto número de pasos no se logra disminuir el valor de  $S_{\text{máx}}$ , se incrementa el tamaño de la celda de simulación en un factor  $f_2$ , tal que  $f_1 f_2 < 1$ .

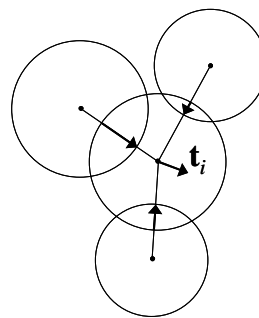


Figura 1: Movimiento de la esfera  $i$  a lo largo del vector suma de solapamientos  $\mathbf{t}_i$ .

En una primera etapa, y para conservar el ordenamiento de partículas B y C y el orden de corto alcance de la configuración inicial, se mueven secuencialmente todas las esferas de tipo A mientras que las B y C permanecen en sus posiciones de CINA. En una etapa posterior, y una vez lograda la máxima compacidad posible en las condiciones descritas, se mueven secuencialmente todas las esferas sin excepción.

## III- RESULTADOS

A modo de validación del algoritmo, se estudió un sistema de esferas de igual tamaño. Las fracciones de empaquetamiento alcanzadas oscilan entre 0,622 y 0,641. En general, para sistemas de  $10^2$  esferas se obtuvieron valores de  $\eta$  menores que para sistemas de  $10^3$  o mayores. En un caso, se obtuvo el ordenamiento espontáneo del sistema hacia una estructura compacta (figura 2).

Posteriormente, se generaron sistemas SO, dos binarios y uno ternario.

En los sistemas binarios simulados las esferas tienen una relación de tamaños  $R_B/R_A=0,80$  (correspondiente a un valor teórico de coordinación  $Z_{BA}=10$ ) y 1,12 ( $Z_{BA}=15$ ). El ternario está constituido por esferas con relación de radios  $R_B/R_A=0,80$  y  $R_C/R_A=0,62$  ( $Z_{CA}=8$ ).

Una vez armada la configuración inicial para los binarios A-B y los ternarios A-B-C, se mueven secuencialmente solo las esferas A hasta alcanzar una fracción de empaquetamiento  $\eta=0,59$ . A partir de este valor, se elimina la restricción sobre B y C y se mueven secuencialmente todas las esferas. Esta simulación en dos etapas evita la aparición indeseable de contactos tipo B-B tanto como fuera posible. Algunas de las composiciones simuladas no lograron alcanzar dicho valor de  $\eta$  sólo

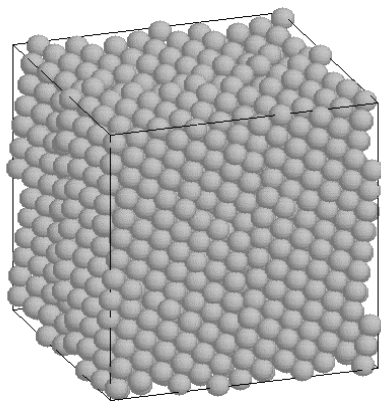


Figura 2: Configuración ordenada de esferas del mismo tamaño obtenida con el algoritmo descripto.

moviendo las esferas A y por lo tanto fue necesario permitir el desplazamiento de todas las esferas a valores de  $\eta$  menores. Para sistemas binarios, debió aplicarse este criterio para sistemas con valores de  $X_B$  mayores al rango 0,16 – 0,19.

Por otro lado, se generaron sistemas binarios y ternarios, con las mismas relaciones de tamaños, en los que la posición inicial de todas las esferas era completamente aleatoria, que denominamos totalmente desordenados (TD). Estos sistemas sirven de referencia para analizar los resultados de los sistemas SO.

En todos los sistemas estudiados SO y TD se calcularon la fracción de empaquetamiento  $\eta$ , las funciones de correlación de pares  $g_{ij}(r)$  y los números de coordinación  $Z_{ij}$  (número promedio de esferas  $j$  alrededor de  $i$ ) de las configuraciones finales obtenidas.

Partiendo del hecho que  $N_i Z_{ij} = N_j Z_{ji}$ , cualquiera sea el sistema tratado, se tiene que los números de coordinación  $Z_{ij}$  y  $Z_{ji}$  están vinculados por  $Z_{ji} = Z_{ij} X_j / X_i$ . Por lo tanto, en un sistema de  $n$  componentes, la cantidad de números de coordinación independientes es  $n(n + 1)/2$ . Para el binario se tomarán como independientes las cantidades  $Z_{AA}$ ,  $Z_{BA}$  y  $Z_{BB}$ , y para el ternario  $Z_{AA}$ ,  $Z_{BA}$ ,  $Z_{BB}$ ,  $Z_{CA}$ ,  $Z_{CB}$  y  $Z_{CC}$ .

Para calcular los números de coordinación  $Z_{ij}$  es necesario definir cual es la distancia máxima para la cual

Tabla I: Valores de distancias de corte calculados a partir del primer mínimo de las funciones de correlación de pares.

sistema binario						
$R_A:R_B$	$r_{AA}$	$r_{AB}$	$r_{BB}$			
1,0:0,8	2,7	2,5	2,25			
1,0:1,12	2,7	2,9	2,7/3,0*			
sistema ternario						
$R_A:R_B:R_C$	$r_{AA}$	$r_{AB}$	$r_{AC}$	$r_{BB}$	$r_{BC}$	$r_{CC}$
1,0:0,8:0,62	2,7	2,5	2,3	2,2	2,0	1,7

\*valor correspondiente al caso TD.

dos esferas  $i$  y  $j$  son consideradas vecinas. Esta distancia máxima de corte se define como la distancia para la cual se produce el primer mínimo en  $g_{ij}(r)$ . En la Tabla I se detallan los valores obtenidos para cada sistema estudiado. Se observa que dichos valores prácticamente no dependen de la composición  $X_B$  ni del tipo de sistema analizado, SO o TD.

### Sistemas binarios

Los tamaños de los sistemas binarios SO y TD simulados van desde  $1,5 \times 10^3$  hasta  $6,8 \times 10^3$  esferas. Todos los sistemas estudiados poseen 500 esferas de tipo B y un número variable de esferas de tipo A, lo cual se logra variando el parámetro de red  $a$  de la celda unidad. De esta manera, se cubre un rango de composiciones de  $X_B \sim 0,07 - 0,32$ .

En la figura 3 se muestran las tres funciones de correlación de pares  $g_{ij}(r)$  correspondientes a un sistema binario SO, para una relación de tamaños  $R_B/R_A=0,8$  y composición  $X_B=0,084$ . Del análisis de los sistemas binarios SO con distintas composiciones  $X_B$  estudiadas, se observa que la forma de las curvas y las posiciones de los picos de las funciones  $g_{AA}$  y  $g_{AB}$  no cambian con  $X_B$  para los sistemas SO. Por otro lado, los picos de  $g_{BB}$  corresponden a la subred FCC de partículas de tipo B en la estructura del CINA y sus posiciones cambian con el parámetro  $a$ . En  $g_{AA}$  y  $g_{AB}$  se aprecia, además, el desdoblamiento del segundo pico señalado por otros autores<sup>3</sup>. Debe destacarse que se observa orden cristalino para dos de los valores de  $X_B$  en el rango estudiado. El ordenamiento puede evidenciarse en las funciones  $g_{AA}$  y  $g_{AB}$  pero la inspección visual fue la prueba definitiva para asegurar su existencia. Las estructuras cristalinas formadas corresponden al  $Ca_7Ge$  ( $X_B=0,125$ ) y al  $AlFe_3$

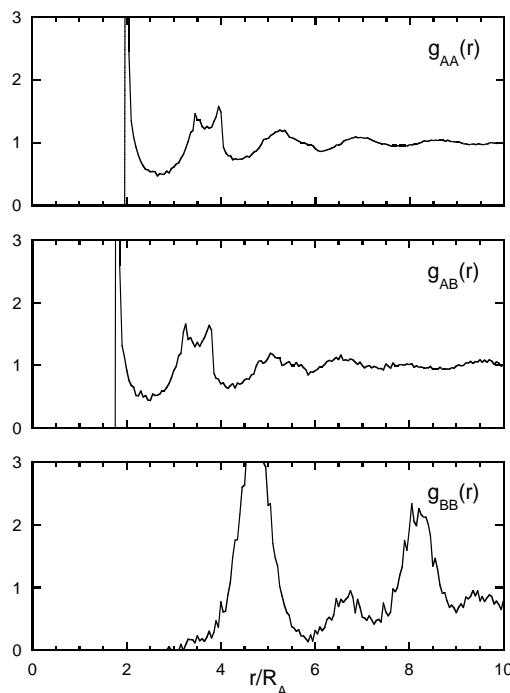


Figura 3: Funciones de correlación de pares para un sistema binario A-B ( $R_B/R_A=0,8$ ) con  $X_B=0,084$ .

( $X_B=0,25$ , notación strukturbericht:  $D0_3$ ). Ambas estructuras cristalinas se muestran esquemáticamente en la figura 4.

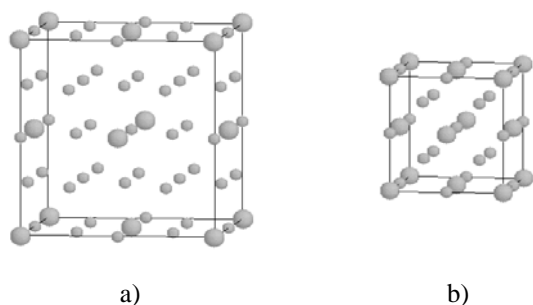


Figura 4: Esquemas de las estructuras cristalinas formadas en los sistemas estudiados de mezclas binarias de esferas rígidas: a)  $Ca_7Ge$  y b)  $AlFe_3$  ( $D0_3$ ). Las esferas de menor (mayor) tamaño son de tipo A (B).

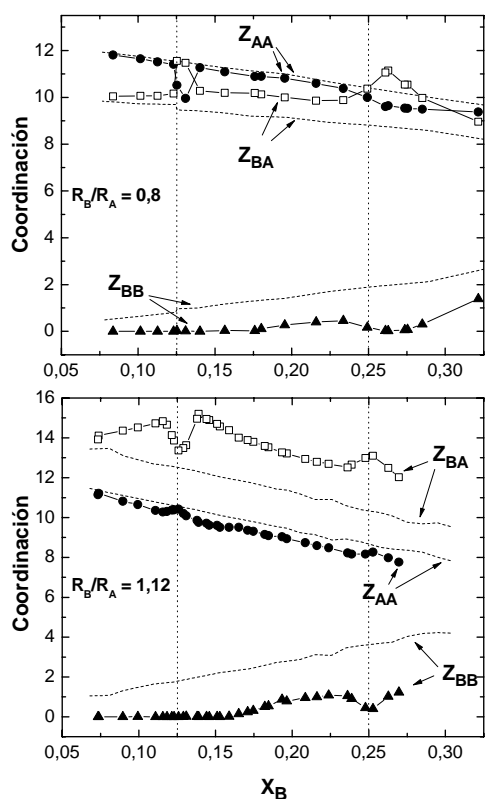


Figura 5: Números de coordinación promedio de los sistemas binarios SO (símbolos y líneas) y TD (línea punteada) estudiados, con  $R_B/R_A=0,8$  y  $R_B/R_A=1,12$

En la figura 5 se muestran los números de coordinación  $Z_{ij}$  en función de  $X_B$ . A excepción de los picos observados en  $X_B=0,125$  y  $0,25$  el comportamiento es el siguiente. Para  $X_B$  decrecientes,  $Z_{AA}$  y  $Z_{BA}$  tienden a valores que concuerdan en buena aproximación con la coordinación teórica calculada a partir de la relación de radios correspondiente al sistema analizado ( $Z_{AA} \approx 12$  y  $Z_{BA} \approx 10$  para  $R_B/R_A=0,8$  y  $14-15$  para  $R_B/R_A=1,12$ ).  $Z_{BB}$  se mantiene igual a cero hasta  $X_B = 0,16$  ( $R_B/R_A=1,12$ ) y  $0,18$  ( $R_B/R_A=0,8$ ), valores a partir de los cuales comienza a

incrementarse. Este es el rango de composiciones para el cual los sistemas no lograron la compacidad suficiente al término de la primera etapa de simulación (movimiento de esferas A), de manera que en la configuración final aparecen esferas B en contacto.

Los resultados anteriores fueron comparados con los obtenidos en sistemas TD de composiciones y tamaños similares. Las fracciones de empaquetamiento  $\eta$  de las configuraciones logradas fueron similares a las de los sistemas SO, excepto en las composiciones donde se observó la formación de cristales (figura 6). Las formas de las curvas para  $g_{AA}$  y  $g_{AB}$  obtenidas para los sistemas TD fueron idénticas a las que se observan en la figura 3.

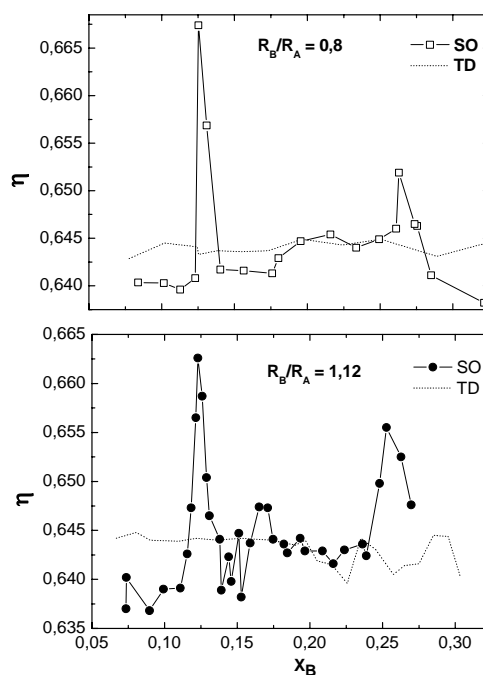


Figura 6: Fracción de empaquetamiento  $\eta$  para los sistemas binarios SO (símbolos y líneas) y TD (línea punteada) estudiados.

### Sistemas ternarios

El número total de esferas simuladas para los sistemas ternarios SO está comprendido entre  $1,7 \times 10^3$  y  $8,7 \times 10^3$ . Las cantidades de esferas de tipo B y C son iguales (es decir,  $X_B=X_C$ ), 500 de cada tipo, con lo cual el rango de composiciones es  $X_B \sim 0,06-0,25$ .

Al igual que para los sistemas binarios, se observó que la forma de las curvas y las posiciones de los picos de  $g_{AA}$ ,  $g_{AB}$  y  $g_{AC}$  no cambian con  $X_B$ . También, se observa en dichas curvas el desdoblamiento del segundo pico. Las posiciones de los picos de  $g_{BB}$ ,  $g_{BC}$  y  $g_{CC}$  cambian con el parámetro  $a$  y corresponden a la estructura  $CINa$ . En forma totalmente análoga al caso binario, se observa la formación de cristales para los mismos dos valores de  $X_B$ . En  $X_B=0,25$  la estructura formada corresponde al  $AlMnCu_2$  (notación strukturbericht:  $L2_1$ ) de la cual se obtiene la  $AlFe_3$  si se reemplazan los átomos de Mn por Cu. Para composiciones cercanas a  $X_B=0,125$  la forma de las funciones  $g_{AA}$  y  $g_{AB}$  difiere de las correspondientes a otras composiciones pero no hay indicios de una

estructura cristalina. Cabe destacar, que la inspección visual de dicha configuración sí muestra ordenamiento de las esferas. No ha sido posible identificar dicha estructura con ninguna conocida.

En la figura 7 se observan los números de coordinación  $Z_{ij}$  en función de  $X_B$ . Al igual que en los sistemas binarios SO, se observan picos en las cercanías de  $X_B = 0,125$  y  $0,25$  como consecuencia de la formación de las estructuras cristalinas.  $Z_{AA}$ ,  $Z_{BA}$  y  $Z_{CA}$  crecen hacia 12, 10 y 8, respectivamente, valores que concuerdan con la coordinación máxima teórica. El comportamiento de  $Z_{BB}$ ,  $Z_{CB}$  y  $Z_{CC}$  con  $X_B$  está relacionado con la relajación de la red inicial con el fin de maximizar el empaquetamiento. En dicha red, la distancia entre partículas vecinas del mismo tipo, B-B y C-C ( $\sqrt{2}a/2$ ), es mayor que la existente entre un par B-C ( $a/2$ ), por lo que dos partículas de distinto tipo tienen mayor probabilidad de entrar en contacto que dos del mismo tipo al incrementar  $X_B$ . Esto se ve reflejado en el comportamiento de  $Z_{CB}$  que se hace no nula para valores de  $X_B > 0,09$  mientras que  $Z_{BB}$  y  $Z_{CC}$  lo hacen para  $X_B > 0,15$ .

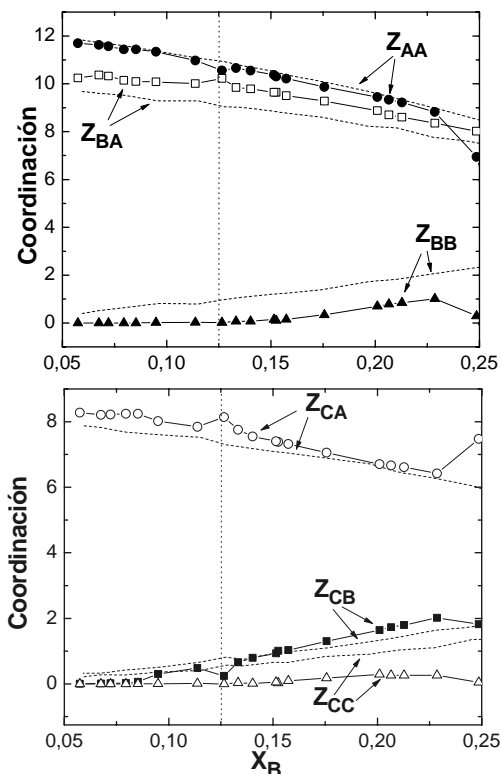


Figura 7: Números de coordinación promedio en los sistemas ternarios SO (símbolos y líneas) y TD (línea punteada) estudiados, con  $R_B/R_A=0,8$  y  $R_C/R_A=0,62$

Los resultados antes detallados fueron comparados con los obtenidos en sistemas TD de composiciones y tamaños similares, tal como se realizó en los sistemas binarios. Las fracciones de empaquetamiento  $\eta$  de las configuraciones logradas fueron similares a las de los sistemas SO, excepto para valores de composición donde se observó la formación de cristales (ver figura 8).

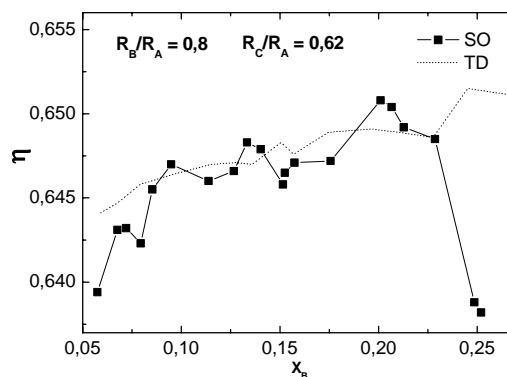


Figura 8: Fracción de empaquetamiento  $\eta$  para los sistemas ternarios SO (símbolos y líneas) y TD (línea punteada) estudiados.

En la figura 9 se detallan las diferentes composiciones simuladas en el sistema ternario totalmente desordenado TD. Se indica el máximo de la fracción de empaquetamiento  $\eta$  para cada una de secciones indicadas. Si bien no se realizó una búsqueda exhaustiva, se halló que la composición del máximo de  $\eta(X_B)$  es  $X_A \sim 0,19$ ,  $X_B \sim 0,38$  y  $X_C \sim 0,43$ .

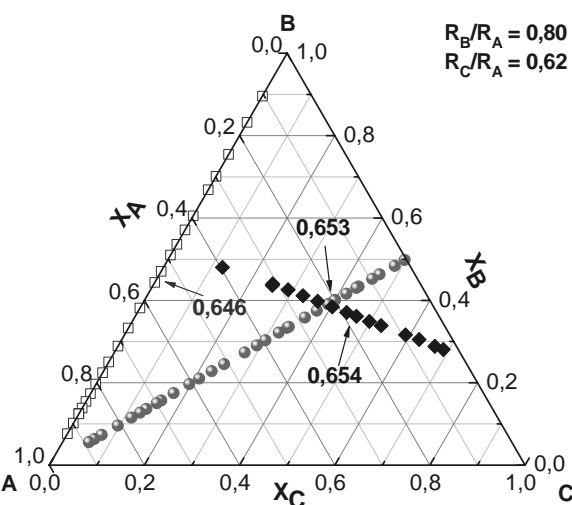


Figura 9: Sistema ternario totalmente desordenado TD.

#### IV- DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En las simulaciones efectuadas, hemos hallado que la red inicial FCC de esferas B en sistemas binarios y la de CINA de esferas B y C en los ternarios inducen la formación de estructuras cristalinas para  $X_B=0,125$  y  $0,25$ . Estas estructuras no surgen como consecuencia de un cálculo termodinámico y, por esta causa, no puede concluirse que las mismas correspondan a fases de equilibrio de los sistemas estudiados. Sin embargo, la estabilidad termodinámica puede analizarse en base a la compacidad. Murray y Sanders<sup>4</sup> han propuesto que para que una fase cristalina sea estable ésta debe poseer una

fracción de empaquetamiento  $\eta$  mayor que la correspondiente a la estructura FCC ( $\eta_{\text{FCC}}=0,7405$ ) en la cual se separarían sus componentes. Esta idea está basada en un argumento termodinámico aplicado a sistemas de cuerpos rígidos: la disminución de la entropía  $S$  por la aparición de la simetría de traslación es superada por el aumento de  $S$  debido al incremento de volumen libre por partícula<sup>5</sup>. Para las fases halladas, hemos calculado que para  $\text{AlFe}_3$  se tiene  $\eta > \eta_{\text{FCC}}$  cuando  $R_B/R_A < 0,626$  ó  $R_B/R_A > 1,426$ , con lo cual no existe la posibilidad de que esta fase sea estable en los dos sistemas binarios simulados. En cuando a la estructura  $\text{AlMnCu}_2$ , el valor máximo  $\eta=0,729$  se produce cuando  $R_B/R_A=R_C/R_A=1,366$ . Aún cuando este valor es relativamente próximo a  $\eta_{\text{FCC}}$ , esta fase puede descartarse como fase estable para el sistema ternario estudiado. Respecto a los antecedentes en la literatura, Cottin y Monson<sup>6</sup> han calculado que en sistemas binarios de esferas rígidas solo existen tres fases estables ordenadas de composiciones  $\text{AB}$  ( $\text{CINa}$ ),  $\text{AB}_2$  ( $\text{AlB}_2$ ) y  $\text{AB}_{13}$  ( $\text{NaZn}_{13}$ ) para distintos rangos de  $R_B/R_A$ , las cuales han sido observadas en suspensiones coloidales<sup>7</sup>. No tenemos conocimiento de estudios similares en sistemas ternarios de esferas rígidas.

En relación a la condición de compacidad máxima, los sistemas semiordenados (SO) no predicen un mayor valor de  $\eta$  respecto de los sistemas totalmente desordenados (TD), siempre que  $X_B$  no sea próximo a las composiciones correspondientes a formación de cristales. El máximo de  $\eta(X_B)$  para sistemas binarios TD se encuentra alrededor de  $X_B \sim 0,55-0,60$ , lo cual indica una mayor cantidad del componente de menor tamaño, en acuerdo con lo hallado por otros autores<sup>3</sup>. Para el sistema ternario estudiado,  $R_B/R_A=0,8$  y  $R_C/R_A=0,62$ , la composición a la cual el sistema TD es más compacto ocurre aproximadamente para  $X_A=0,19$ ,  $X_B=0,38$ ,  $X_C=0,43$ .

En los sistemas SO resulta de interés encontrar la composición a la cual cada una de las esferas que representan solutos se encuentra exacta y totalmente saturada de esferas A. Esto se logra para la mayor composición a la cual  $Z_{\text{BA}}$  es máximo y  $Z_{\text{BB}}=0$  en el caso de los binarios, y  $Z_{\text{BA}}$  y  $Z_{\text{CA}}$  son máximos y  $Z_{\text{CB}}=0$  para el caso del ternario. En esta situación, los valores de  $X_B$  obtenidos son mucho menores que los valores correspondientes a los sistemas TD más compactos: para los binarios se encuentra  $X_B=0,16$  ( $R_B/R_A=1,12$ ) y  $0,18$  ( $R_B/R_A=0,8$ ), y para el ternario  $X_B=X_C=0,09$ .

De acuerdo al modelo propuesto originalmente por Miracle<sup>2</sup>, la composición óptima para la cual cada soluto está completamente saturado de solventes ocurre cuando cada par de átomos de soluto comparten en promedio un sólo átomo de solvente. En este caso, la composición estará dada por  $X_B=1/(1+r)$ , donde  $r=Z_{\text{BA}}/(1+12/Z_{\text{BA}})$  es el número de átomos de solvente por soluto y 12 el número de coordinación de la red FCC de solutos<sup>2</sup>. Los valores óptimos de composición predichos por esta expresión son 0,18 y 0,11 para los binarios con  $R_B/R_A=0,8$  y 1,12, respectivamente, y 0,18 para el ternario. Las diferencias entre estas cantidades y las obtenidas por simulación se

deben a detalles de la relajación del sistema que no se consideran en el modelo original.

Por último, si se acepta que el modelo de esferas rígidas representa adecuadamente el comportamiento de una aleación metálica amorfa, es posible comparar los resultados de las simulaciones con algunos sistemas reales. En la aleación Co-P ( $R_P/R_{\text{Co}}=0,781$ )<sup>8</sup> la composición óptima de P se halla en  $X_P=0,18-0,22$ , mientras que para las aleaciones en base Fe como, por ej., (Fe,Ni)-P-B ( $R_B/R_{\text{Fe}}=R_B/R_{\text{Ni}}=0,609$ ,  $R_P/R_{\text{Fe}}=0,78$ )<sup>8</sup> dicha composición se encuentra en  $X_P \sim X_B \sim 0,10$ . Estos valores concuerdan en buena medida con lo hallado para el binario SO con  $R_B/R_A=0,8$  y para el ternario SO.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer los comentarios y fructíferas discusiones del Dr. P. Harrowell (Univ. de Sidney, Australia) y el Dr. D. B. Miracle (Air Force Res. Lab., EE.UU.). Este trabajo se realizó con el apoyo de la Comisión Nacional de Energía Atómica y en el marco de los proyectos PIP 5062 (CONICET) y AOARD-05-4036 (AFRL, EE.UU.).

## Referencias

- 1- A.Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, *Acta Mater.* **48**, 279 (2000)
- 2- D.B. Miracle, *A structural model for metallic glasses*, *Nature Mater.* **3**, 697 (2004)
- 3- A.S. Clarke y J.D. Wiley, *Numerical simulation of dense random packing of a binary mixture of hard spheres: Amorphous metal*, *Phys. Rev. B* **35**, 7350 (1987)
- 4- M.J. Murray, J.V. Sanders, *Close-packed structures of spheres of two different sizes. II. The packing densities of likely arrangements*, *Phil. Mag. A* **42**, 721 (1980)
- 5- D. Frenkel, *The simulation of entropic phase transitions*, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, A71 (1994)
- 6- X. Cottin, M.P. Monson, *Substitutionally ordered solid solutions of hard spheres*, *J. Chem. Phys.* **102**, 3354 (1995)
- 7- N. Hunt, R. Jardine, P. Barlett, *Superlattice formation in mixtures of hard-sphere colloids*, *Phys. Rev. E* **62**, 900 (2000)
- 8- D.B. Miracle, W.S. Sanders, O.N. Senkov, *The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses*, *Phil. Mag.* **83**, 2409 (2003)