

# PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SISTEMAS METÁLICOS UTILIZANDO SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR

M. GARCÍA ORTEGA <sup>##</sup>, S. RAMOS DE DEBIAGGI <sup>##</sup> y A.M. MONTI <sup>#</sup>

<sup>#</sup> Dpto. de Materiales, Centro Atómico Constituyentes

<sup>##</sup> Dpto. de Física, Universidad Nacional del Comahue

Mediante simulaciones de dinámica molecular estudiamos el comportamiento térmico de diferentes sistemas metálicos tales como: Al, Cu, Ni, Ti y Zr, cohesionados con potenciales interatómicos de átomo embebido con excepción del Cu, para el que se utilizó un potencial de pares. En su mayoría, estos potenciales semiempíricos tomados de la literatura fueron ajustados a propiedades de volumen, sin considerar efectos térmicos. Analizamos aquí el comportamiento de los mismos a temperaturas finitas, evaluando propiedades termodinámicas tales como calor específico y coeficiente de expansión térmica. Para Al y Ni también estudiamos propiedades de la transición sólido-líquido.

The thermal behavior of different metallic systems, such as Al, Cu, Ni, Ti and Zr, is studied by molecular dynamic computer simulations using many-body and pair (only for Cu) interatomic potentials proposed in the literature. Most of them were fitted to volumen properties, without considering thermal effects. We analyse here the potentials behavior at finite temperatures, by calculating thermodynamic properties such as specific heat and thermal expansion coefficient. Besides, some properties of the solid-liquid transition are evaluated for Al and Ni.

## Introducción

Los métodos atomísticos de simulación por computadora juegan un papel importante en la investigación de la estructura y propiedades de los materiales y sus defectos microestructurales, si bien la bondad de los resultados depende directamente de la calidad de los potenciales interatómicos. Las técnicas normalmente utilizadas son Relajación Estática (RE) y Dinámica Molecular (DM). La primera, utilizada en la mayoría de nuestros trabajos previos<sup>1,2,3</sup>, no incluye explícitamente efectos térmicos a menos que se la utilice en la aproximación cuasi-armónica<sup>4</sup>, pero la segunda permite evaluar propiedades dependientes de la temperatura. En DM se resuelven simultáneamente las ecuaciones de movimiento acopladas para las partículas individuales, a fin de generar un segmento de la trayectoria del sistema en el espacio de las fases<sup>5</sup>. Dicho segmento es utilizado para evaluar los

promedios temporales de las propiedades termodinámicas correspondientes al tipo de ensamble implementado, por ejemplo. (T,V,N) ó (T,P,N).

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento térmico de siete potenciales semiempíricos, ajustados a propiedades de volumen a 0K para Al, Cu, Ni y Ti<sup>4,6,7,8,9,10</sup>, y un potencial para Zr ajustado a temperatura ambiente<sup>11</sup>. Sólo el de Ercolessi y Adams<sup>7</sup>, utilizado para el Al, incluye explícitamente propiedades térmicas en el ajuste. Todos los potenciales son del tipo átomo embebido (EAM) excepto el usado para Cu<sup>4</sup>, que es de pares. Veremos así la factibilidad de emplearlos en el estudio de propiedades de defectos microestructurales a temperaturas finitas.

## Procedimiento de cálculo

Utilizamos el código DYNAMO, en el ensamble (N,P,T), para los sistemas arriba

indicados sometidos a distintas condiciones de presión y temperatura.

Las simulaciones en la fase sólida fueron realizadas partiendo de redes cristalinas que contenían 256 partículas en el caso de la estructura fcc y 384 en el de la hcp, con condiciones periódicas de contorno para minimizar efectos de borde. Los tiempos de simulación fueron de 40 a 100 pseg. (20000 y 50.000 pasos, respectivamente), con un paso temporal de 0.002 pseg. Los promedios temporales de las variables termodinámicas fueron evaluados después de los primeros 10 pseg., esto es para el sistema equilibrado a la presión y temperatura deseada. Para Al y Ni también se analizaron propiedades de la fase líquida. En estos casos calentamos el cristal a una temperatura muy superior a la de fusión ( $T \approx 1.5 T_M$ ), a fin de remover cualquier cristalinidad residual, antes de enfriar para obtener los datos de la fase líquida.

## Resultados

### a) Titanio y Circonio:

Para simular Ti usamos dos potenciales, indicados como Ti1<sup>9</sup> y Ti2<sup>10</sup>, y uno para Zr<sup>11</sup>. Calculamos la variación, con la temperatura, de la energía de cohesión  $E_c$  y del coeficiente lineal de expansión térmica  $\alpha_l$ ; cantidad ésta para la cual no distinguimos entre las direcciones basal y axial de la estructura hcp. Los resultados mostrados en la Fig. 1 indican que, como es de esperar,  $E_c$  decrece con el aumento de T.

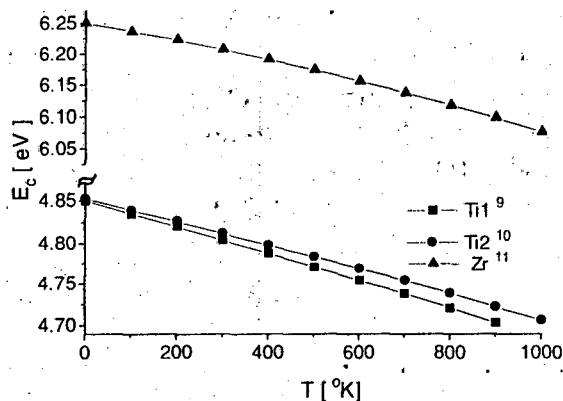


Figura 1: Energía de cohesión vs. temperatura para Ti y Zr.

Las Figs. 2 y 3 para Ti y Zr, respectivamente, muestran que  $\alpha_l$  depende fuertemente del potencial.

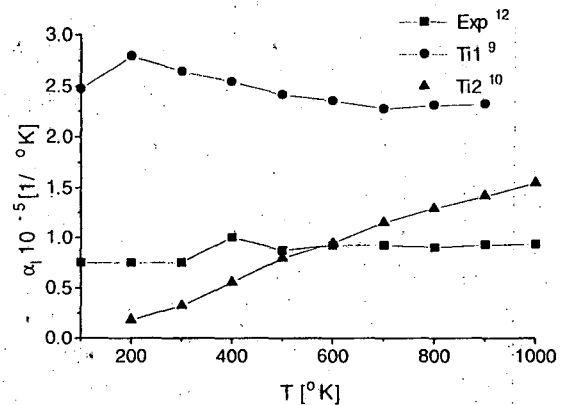


Figura 2: Coeficiente de expansión térmica lineal vs. temperatura para Ti.

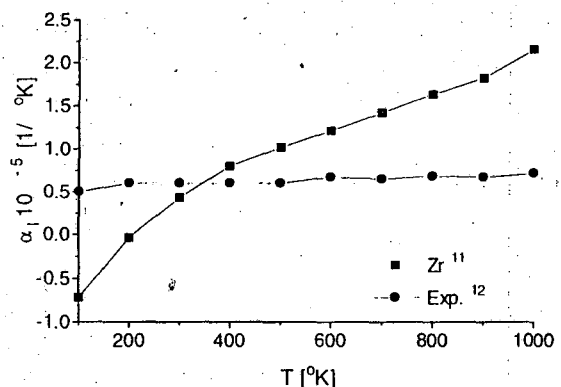


Figura 3: Coeficiente de expansión térmica lineal vs. temperatura para Zr.

### b) Aluminio:

Utilizamos dos potenciales diferentes, indicados aquí como Al1<sup>6</sup> y Al2<sup>7</sup>. En las Figs. 4 y 5 mostramos los resultados obtenidos para  $\alpha_l$  y el calor específico  $C_p$  en función de la temperatura, junto a resultados experimentales<sup>12,13</sup>. Observamos que Al2 provee una mejor descripción de las propiedades termodinámicas analizadas.

En la Tabla 1 se muestran la entalpía  $\Delta H_M$ , la entropía  $\Delta S_M$ , y el cambio de volumen  $\Delta V_M$  asociados a la transición sólido-líquido predichos por Al2. El acuerdo con los resultados experimentales es muy bueno.

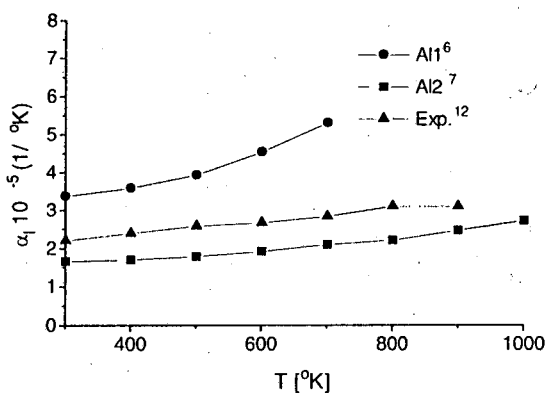


Figura 4: Coeficiente de expansión térmica lineal vs. temperatura para Al.

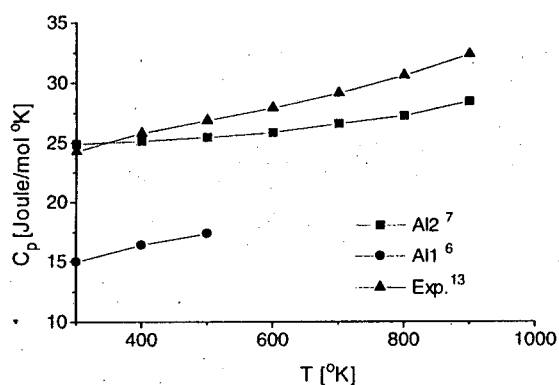


Figura 5: Calor específico vs. temperatura para Al.

TABLA 1: Propiedades calculadas para la transición sólido-líquido para Al.

	Al2 <sup>7</sup>	Exp. <sup>13,14</sup>
$\Delta H_M$ [eV/at]	0.114	0.111
$\Delta S_M$ [k <sub>B</sub> ]	1.41	1.38
$\Delta V_M$ %	8.04	6.5

### c) Níquel:

Para simular Ni también empleamos dos potenciales; el de Voter y Chen<sup>6</sup> indicado como Ni1 y el de Foiles y Daw<sup>8</sup> indicado como Ni2. Ambos describen cualitativamente bien las tendencias de  $C_p$  y  $\alpha_l$  con la temperatura, tal como muestran las Figs. 6 y 7. El cálculo de la compresibilidad isotérmica  $K$  a  $T=300K$  y  $P=10^3$  bar arroja los siguientes resultados:  $0.62 \cdot 10^{-6}$  1/bar para Ni1 y  $0.58 \cdot 10^{-6}$  1/bar para Ni2, en muy buen acuerdo con el resultado experimental de  $0.54 \cdot 10^{-6}$  1/bar.

La diferencia de calores específicos a volumen y presión constantes:  $C_p - C_v = 9\alpha_l^2 VT/K$  fue

calculada a  $T=300K$  y  $P=0$  obteniéndose valores muy próximos para los dos potenciales, 0.83 y 0.76 [Joule/mol<sup>0</sup>K] para Ni1 y Ni2 respectivamente.

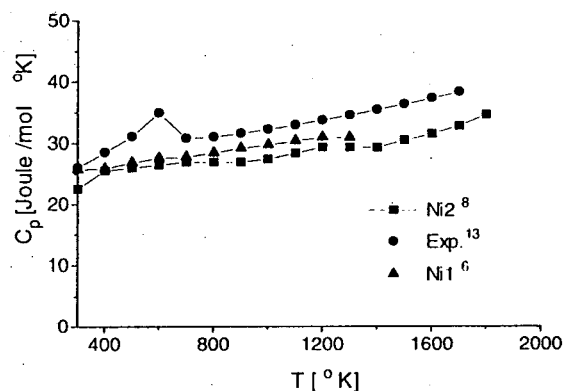


Figura 6: Calor específico vs. temperatura para Ni.

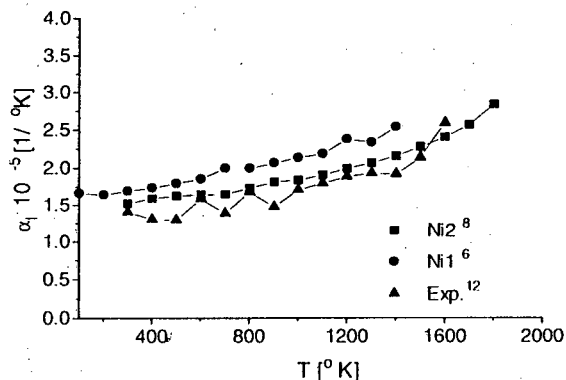


Figura 7: Coeficiente de expansión térmica lineal vs. temperatura para Ni.

La Tabla 2 muestra las propiedades asociadas a la transición sólido-líquido predichas por Ni2, en excelente acuerdo con medidas experimentales.

TABLA 2: Propiedades calculadas para la transición sólido-líquido para Ni.

	Ni2 <sup>8</sup>	Exp. <sup>13,14</sup>
$\Delta H_M$ [eV/at]	0.182	0.178
$\Delta S_M$ [k <sub>B</sub> ]	1.22	1.19
$\Delta V_M$ %	7.27	5.4

### d) Cobre:

En este material hemos utilizado el mismo potencial interatómico en dos técnicas de cálculo diferentes: DM y RE. Esta última, basada en la aproximación cuasiarmónica<sup>4</sup>,

permite obtener el parámetro de red que minimiza la energía libre a cada temperatura y es más restrictiva que DM en cuanto a las propiedades que debe satisfacer el potencial.

La Fig. 8 muestra las variaciones del parámetro de red con la temperatura predichas por ambas técnicas. La coincidencia es buena, observándose diferencias que no llegan a superar el 3% a altas temperaturas. Sin embargo, la Fig. 9 muestra importantes diferencias en el coeficiente de expansión térmica.

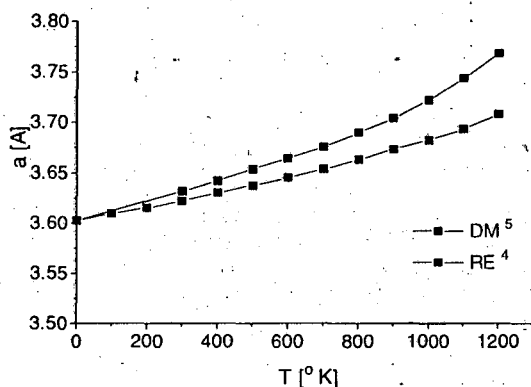


Figura 8: Parámetro de red vs. temperatura para Cu.

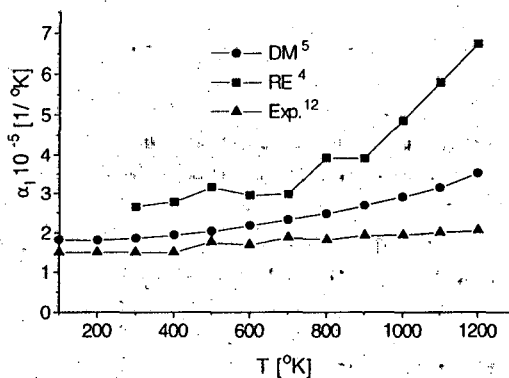


Figura 9: Coeficiente de expansión térmica lineal vs. temperatura para Cu.

### Conclusiones

♦ Del presente trabajo concluimos que los potenciales Al2, Ni1 y Ni2 proveen una descripción razonable del comportamiento térmico del Al y del Ni en el dominio de temperaturas analizado.

♦ En Cu, el coeficiente de expansión térmica calculado mediante Dinámica Molecular muestra buen acuerdo con los resultados experimentales, indicando así que dicha técnica

es más adecuada para describir efectos anarmónicos que la versión cuasiarmónica de Relajación Estática.

♦ En Ti, los dos potenciales utilizados predicen valores muy diferentes del coeficiente de expansión térmica. En cuanto al Zr, los valores predichos a bajas temperaturas son negativos, hecho que estaría relacionado con la imposibilidad de satisfacer las condiciones de ajuste de un potencial EAM para dicho material a temperaturas inferiores a los 300 °K<sup>11</sup>.

### Agradecimientos

Al Dr. R.C. Pasianot por el desarrollo de los potenciales Ti1 y Zr1. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Préstamo Bid 802-AC-OR, Proyecto PMT-PICT - 0362.

### Referencias

- <sup>1</sup> Decorte P., Ramos de Debiaggi S. y Monti A.M., Anales SAM'94, 261 (1994).
- <sup>2</sup> Ramos de Debiaggi S., Decorte P., Monti A.M., Phys. Stat. Sol (b), 195, 37 (1996).
- <sup>3</sup> Monti A.M. y Ramos de Debiaggi S., Anales SAM'96, 37 (1996).
- <sup>4</sup> Monti A.M., Phys. Stat. Sol. (B) 184, 81 (1994).
- <sup>5</sup> Heermann D.W., en "Computer Simulation Methods in Theoretical Physics", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988).
- <sup>6</sup> Voter A.F. and Chen S.P., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 82, 175 (1987).
- <sup>7</sup> Ercolessi F. and Adams J.B., Europhysics Lett., 26, 553 (1994).
- <sup>8</sup> Foiles S.M. and Daw M.S., J.Mater. Res. 2, 5 (1987).
- <sup>9</sup> Fernández R., Monti A.M., Pasianot R.C., J. Nucl. Mater., 229, 1 (1996).
- <sup>10</sup> Ackland G.J., Philos. Mag. A66, 925 (1991).
- <sup>11</sup> Pasianot R.C., Monti A.M., Anales SAM'96, 41 (1996).
- <sup>12</sup> "Handbook of Thermophysical Properties of Solids", eds. Goldsmith A., Waterman T.E., Hirschorn, Macmillan Company, N. York (1961).
- <sup>13</sup> "JANAF Thermochemical Tables", 2nd Ed. National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1971).
- <sup>14</sup> Ubbelohde A.R., en "The Molten State of Matter", Wiley, Chichester (1978).