

SIMULACIÓN ATOMÍSTICA DE BORDES DE GRANO EN Zr

D. Corregidor, G. Simonelli

Laboratorio de Física del Sólido, Dpto. de Física – FCEyT - Universidad Nacional de Tucumán
Av. Independencia 1800 - (4000) – S.M. de Tucumán – Argentina
e-mail: diego_corregidor@hotmail.com, gsimonelli@herrera.unt.edu.ar

En este trabajo se estudian propiedades de bordes de grano simétricos y no simétricos en Zr mediante simulación por computadora. Se emplea la técnica de relajación estática y se utiliza un potencial semi-empírico del tipo "Átomo Embebido". Los bordes de grano tipo "tilt" simétricos de menor energía encontrados coinciden con resultados de otras simulaciones. Los bordes de grano tipo "twist" generados a partir de redes de sitios coincidentes resultan de energía relativamente baja y esta energía depende poco del ángulo de desorientación.

In this work, properties of symmetrical and non-symmetrical grain boundaries in Zr are studied by means of computer simulation. The static relaxation technique is used and an Embedded Atom Method-type semi-empirical potential is employed. The symmetrical "tilt" grain boundaries configurations of lower energy found are in agreement with other simulations results. "Twist" boundaries generated from coincident site lattices are of relatively low energy and this energy is only slightly dependent of the misorientation angle.

I. INTRODUCCIÓN

Es conocido que la presencia de imperfecciones en las redes cristalinas tienen gran influencia sobre las propiedades mecánicas y de transporte en los materiales. En particular, en los materiales policristalinos, los bordes de grano (BG) juegan un papel esencial en los mecanismos de deformación plástica (mediante el frenado de dislocaciones) y en los procesos de difusión. La difusión en los BG puede ser mucho más rápida que la difusión en el volumen del material⁽¹⁾ afectando los procesos de creep, corrosión, penetración de impurezas, entre otros. El estudio de estos fenómenos requiere tanto del conocimiento de las estructuras de los BG, como de las propiedades de los defectos lineales y puntuales ubicados en dichas estructuras.

Debido a que los BG son regiones en la que el desorden cristalino puede ser importante, las técnicas experimentales de microscopía difícilmente pueden determinar las posiciones de los átomos que constituyen el BG⁽²⁾. Es por esto que la simulación atomística constituye una de las herramientas más útiles para el estudio de estos defectos.

La mayoría de los estudios de BG mediante simulaciones atomísticas se realizaron sobre BG especiales como los de bajo ángulo, los "twist" puros, o los "tilt" simétricos, en materiales de estructura fcc y en aleaciones ordenadas⁽³⁾. Si bien se espera que los bordes de grano de interés (baja energía) no presenten estructuras muy desordenadas, interesa conocer con detalle las disposiciones atómicas y las energías correspondientes a los bordes de grano generales, que han sido poco estudiados. En particular, en materiales hcp, las simulaciones de estos defectos son escasas⁽¹⁾ a pesar de la importancia que materiales como el Zr tienen para diversas industrias.

En este trabajo se estudian mediante simulación por computadora, BG en Zr. Las configuraciones analizadas son bordes tipo "tilt" simétricos y no simétricos y bordes

tipo "twist" generados a partir del análisis de las redes de sitios coincidentes de la estructura hexagonal.

II. MÉTODO DE CÁLCULO

Las simulaciones se realizaron utilizando el programa DYNAMO⁽⁴⁾, que permite realizar simulaciones tanto de dinámica molecular como de relajación estática. En este caso, se utilizó la técnica de relajación estática. Esta técnica consiste en determinar la configuración de menor energía del cristal con defecto, desplazando los átomos respecto de sus posiciones de red perfecta. El programa DYNAMO minimiza la energía mediante el método de los gradientes conjugados.

Para representar las interacciones atómicas, se utilizó un potencial de muchos cuerpos del tipo "Átomo Embebido" (EAM)^(5,6). En el modelo EAM la energía del cristal, E_{Total} , se expresa como suma de energías de sitios atómicos E_i :

$$E_{Total} = \sum_i E_i,$$

donde

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(R_{ij}) + F(\rho_i).$$

El primer término de E_i es una interacción entre pares de átomos y el segundo es una interacción efectiva de muchos cuerpos que representa la dependencia de la energía con la densidad atómica o electrónica en el sitio, ρ_i . Dicha densidad se calcula como la suma de las contribuciones de los átomos vecinos al sitio i :

$$\rho_i = \sum_k \Phi(R_{ik}).$$

El potencial utilizado en este trabajo⁽⁷⁾ fue ajustado a los valores experimentales de los parámetros de red a y c , la energía de cohesión, la energía de formación de vacancia y las constantes elásticas del material. Estas últimas no pueden ser reproducidas exactamente por el

potencial, pero la desviación respecto del valor experimental resulta menor al 15% en todos los casos.

Los BG son generados partiendo de un plano de referencia A (ver Fig. 1) y fijando direcciones de crecimiento diferentes para los granos superior e inferior. Se imponen condiciones periódicas de contorno en las dos direcciones paralelas al plano del borde (plano A) y condiciones de borde fijo en la dirección perpendicular.

El bloque generado tiene entonces el aspecto del de la Fig. 1, en el que la región central corresponde a los átomos libres de moverse durante el proceso de minimización de la energía y las regiones superior e inferior son zonas en las que los átomos están fijos en sus posiciones de red perfecta. El tamaño mínimo de la región periódica depende la geometría del BG y en la dirección perpendicular se tomaron al menos 10 parámetros de red c , por lo que los bloques utilizados fueron de entre 5000 y 60000 átomos libres.

El proceso de minimización se realiza en dos etapas: la primera consiste en encontrar el mínimo de energía desplazando rígidamente un grano respecto del otro y la segunda corresponde a la minimización mediante el desplazamiento individual de los átomos libres.

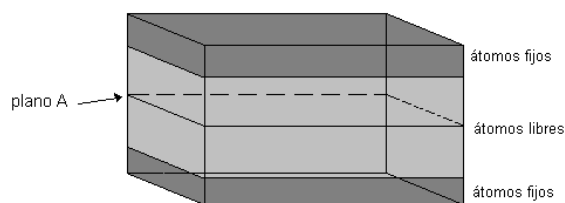


Figura 1: Esquema del bloque utilizado en las simulaciones.

Redes de sitios coincidentes

Si se tienen dos redes cristalinas equivalentes A y B, interpenetradas, y se rota la red A un ángulo θ alrededor de alguna dirección P , se podrá encontrar que para ciertos P y θ existen sitios del cristal A rotado que coinciden con sitios del cristal B no rotado. Estos *sitios coincidentes* forman una red que se denomina *red de sitios coincidentes* (CSL en inglés).

La relación de volúmenes entre la celda primitiva de la CSL y la celda primitiva de las redes A y B, se conoce como Σ , por lo que un bajo valor de Σ corresponde a gran densidad de sitios coincidentes.

Si se toma cualquier plano de la CSL se podrá formar un BG entre las redes A rotada y B, en el que las dos redes compartan algunos sitios de red sobre el borde. Se espera que una gran densidad de sitios coincidentes en el borde se correlacione con una baja energía de formación del mismo⁽⁸⁾.

En el caso de las redes hexagonales, el número de CSL que pueden generarse es menor que para las redes cúbicas y además la geometría de las mismas depende de manera determinante de la relación c/a ⁽⁹⁾.

III. RESULTADOS

Se estudiaron configuraciones de BG tipo “tilt” simétricas y no simétricas. Para la generación de los BG se partió de configuraciones en las que ambos granos tienen inicialmente un plano compacto (generado por las direcciones x e y de la Fig. 2), sobre el plano A. Para los BG simétricos, los granos se rotaron diferentes ángulos en forma simétrica alrededor del eje y (Twin Y) y alrededor del eje x (Twin X). Para los BG no simétricos, se varió únicamente la orientación del grano superior, rotando este último alrededor del eje y.

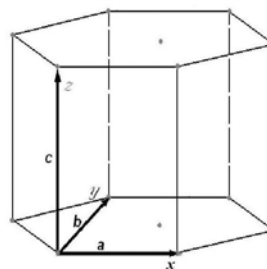


Figura 2: Celda hexagonal y sistema de referencia utilizado.

En el Gráfico 1, se muestran las energías de los BG en función del ángulo de rotación tanto para los BG simétricos como para los no simétricos. En el caso de los simétricos, la desorientación total es el doble este ángulo.

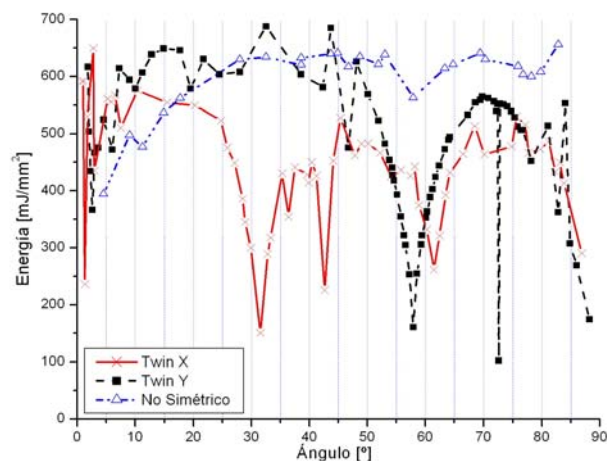


Gráfico 1: Energías de los BG en función del ángulo de rotación de los granos.

Tanto para los BG simétricos como para los no simétricos, las estructuras de energías altas presentan dislocaciones y/o distorsión significativa de los planos cristalinos.

Para la curva “Twin Y” se observan mínimos pronunciados de 102 mJ/m² y 160 mJ/m² que corresponden a maclas sobre los planos (11 $\bar{2}$ 1) y (11 $\bar{2}$ 2), respectivamente⁽¹⁰⁾. En la curva “Twin X” se encuentra un mínimo de 150 mJ/m² y otros de 260 y 221 mJ/m² correspondientes a estructuras similares a las anteriores,

en las que los planos cristalinos empalman en el BG con mínimas deformaciones.

Las curvas “Twin Y” y “Twin X” tienen tendencia a bajar cuando el ángulo de rotación se acerca a 90 grados (180 grados de desorientación neta) debido a que en estos casos se tienen BG de bajo ángulo, con el eje z paralelo al borde. Esta tendencia no se observa claramente para ángulos cercanos a cero, que también corresponden a BG de bajo ángulo. En este caso, se encuentra que para poder mantener el apilamiento ABAB... de la estructura hcp a través del BG, se genera un patrón de dos dislocaciones muy cercanas entre sí que introduce una distorsión significativa de la red, aún en regiones relativamente lejanas al BG. Estas estructuras deben ser estudiadas con mayor detalle, ya que las distorsiones pueden estar relacionados con las condiciones de simulación empleadas.

En el caso de BG no simétricos, no se encuentran configuraciones con muy bajas energías, pero se observa la tendencia a bajar la energía para bajos ángulos.

Por otro lado, se simularon BG tipo “twist” con desorientaciones que forman redes de sitios coincidentes. Se analizaron configuraciones independientes de la relación c/a (rotaciones alrededor del eje c) correspondientes a las CSL reportadas en⁽⁹⁾ y correspondientes a CSL determinadas por nosotros, para valores mayores de Σ que los reportados en⁽⁹⁾. En la Tabla 1 se muestran los valores de energías de estos bordes en función del ángulo de rotación θ y los valores de Σ de las CSL asociadas a dichas rotaciones.

Tabla 1: Ángulo de rotación, Σ y energía de los BG tipo “twist”.

Θ	Σ	Energía [mJ/m ²]
8.68	37	214.7207
12.12	19	227.8185
13.03	37	214.7152
16.57	19	228.0164
18.46	43	229.4328
19.86	43	229.4291
20.07	7	227.0645
24.66	7	227.0394
25.64	13	238.3231
29.74	13	238.2706

Se observa que todos los BG tipo “twist” resultaron con energía aproximada de 220 mJ/m². Las configuraciones de igual Σ presentan valores muy cercanos entre sí de energía y no se observa una tendencia clara de aumento de energía con el valor de Σ . En las Figuras 3 y 4 se muestran algunas de las estructuras estudiadas.

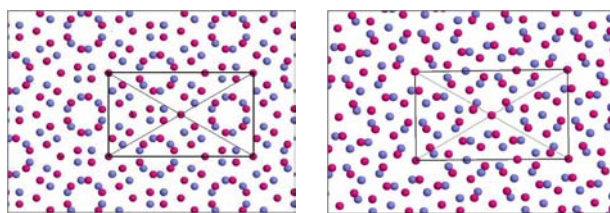


Figura 3: Proyección (0001) de la disposición de los átomos en dos BG tipo “twist” con el mismo Σ ($\Sigma = 7$), pero diferente ángulo de rotación. Se muestra una celda unidad de la CSL.

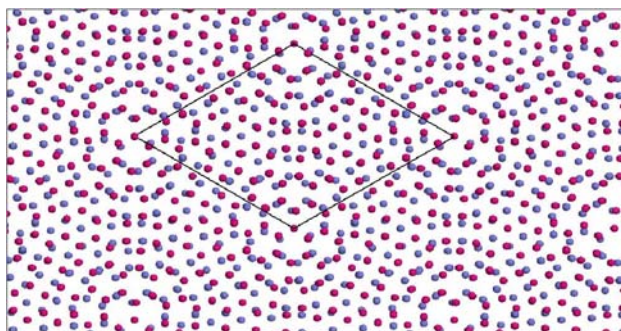


Figura 4: Proyección (0001) de los granos formando un BG tipo twist de $\Sigma = 37$. Dentro de la celda de la CSL marcada (celda primitiva) se observan 74 átomos.

IV. CONCLUSIONES

Entre los BG “Twin Y” resultan de baja energía las estructuras que coinciden con las ya estudiadas por otros autores⁽¹⁰⁾, correspondientes a maclas sobre los planos (11 $\bar{2}$ 1) y (11 $\bar{2}$ 2). Se encontraron algunas configuraciones de baja energía para los BG “Twin X”. Los BG no simétricos son muy energéticos, con tendencia a bajar la energía para los ángulos de desorientación pequeños.

Se determinaron CSL de valores de Σ mayores a los reportados en⁽⁹⁾. Los BG tipo “twist” analizados resultan de baja energía comparadas con las que se obtienen en promedio de los BG generales.

Referencias

- 1- J. R. Fernández, A. M. Monti, R. C. Pasianot, V. Vitek, Philos. Mag. A **80**, 1349 (2000).
- 2- Hidetaka Sawada et al., JEOL News **38** N^o1, 10 (2003).
- 3- D. Farkas, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R497 (2000).
- 4 -Versión modificada del DYNAMO 5.2, M. S. Daw, M. I. Baskes, S. M. Foiles, Sandia National Labs., (1985).
- 5- M.S. Daw, M.I. Baskes, Phys. Rev.B **44**, 6443 (1984).
- 6- M. W. Finnis, J. E. Sinclair, Philos. Mag.A **50**, 45 (1984).
- 7- R. Pasianot, A. M. Monti, J. Nucl. Mater. Vol.**264**, 198 (1998).
- 8- A. Sutton, Int. Metals Rev. **29**, 377 (1984).
- 9- G.L. Bleris, G.Nouet, S. Hagege, P. Delavignette, Acta. Cyst. **A38**, 550 (1982).
- 10- J. R. Fernández, A. M. Monti, R. C. Pasianot, Met. & Mater. Trans. **A33**, 791 (2002).