

Vacancias en Bordos de Grano de Estructura HCP

J. R. FERNANDEZ*, A. M. MONTI* Y R. C. PASIANOT*[#]

*DPTO. MATERIALES - CAC - CNEA
AV. DEL LIBERTADOR 8250 - 1429 - CAPITAL FEDERAL
[#]CONICET
e-mail: monti@cnea.edu.ar

Aplicamos la técnica de estática molecular para obtener la estructura de menor energía de un borde de grano simétrico ($11\bar{2}1$) en redes hcp. Utilizamos potenciales de muchos cuerpos de tipo átomo embebido para representar las interacciones atómicas. A fin de cuantificar el transporte atómico a lo largo del borde de grano analizamos el efecto de su estructura sobre la formación y migración de vacancias.

Molecular Statics is applied to obtain the lowest energy structure of a symmetric tilt grain boundary ($11\bar{2}1$) in the hcp lattice. Many body potentials of EAM type are used to represent atomic interactions. To quantify the atomic transport along the grain boundary the effect of its structure on the formation and migration of a vacancy is analyzed.

INTRODUCCION

Los bordos de grano son regiones de estructura atómica distinta a la del volumen, razón por la cual ambos difieren en sus propiedades físicas. Una de ellas es el transporte atómico, usualmente órdenes de magnitud más rápido en interfases que en el volumen. Dichos cortocircuitos para la difusión determinan que el transporte pueda ocurrir a temperaturas a las cuales los materiales son usados en aplicaciones industriales, jugando así un papel crucial en un gran número de procesos metalúrgicos¹, tales como los tratamientos superficiales, la corrosión y la deformación plástica a altas temperaturas, las transformaciones en estado sólido y la estabilización de precipitados.

El entendimiento a nivel atómico del proceso de difusión en borde de grano requiere del conocimiento de la estructura atómica del borde y de las propiedades de los defectos puntuales intervinientes. Si bien es sabido que el borde modifica dichas propiedades, es difícil cuantificar la magnitud del efecto. A este fin resulta valiosa la información que puede obtenerse mediante técnicas de Simulación por Computadora, como la de Estática Molecular (EM) utilizada en este trabajo.

Estudiamos aquí un borde de grano tipo macla en Ti- α y Zr- α , materiales de estructura hcp en los cuales el maclado es un importante mecanismo de deformación plástica y la cristalografía de las maclas está bien documentada². Para ello utilizamos potenciales de interacción construidos siguiendo el modelo de átomo embebido (EAM). Una vez hallada la estructura de equilibrio del borde de grano analizamos el efecto del mismo sobre las energías y entropías de formación de vacancias. Finalmente simulamos los saltos atómicos a través y a lo largo del borde de grano a fin de calcular las energías asociadas y compararlas con los valores correspondientes a la difusión en volumen.

METODO DE CALCULO Y RESULTADOS

Borde de grano

Los planos y direcciones cristalográficas que caracterizan a la macla estudiada son³: plano de macla $K_1 = (11\bar{2}1)$, dirección de macla $\eta_1 = [\bar{1}\bar{1}26]$, plano conjugado $K_2 = (0001)$, dirección conjugada $\eta_2 = [11\bar{2}0]$. En la estructura hcp, configuraciones de macla no relajadas pueden tener simetría de reflexión en el plano de macla (tipo R) o simetría de rotación

de segundo orden en la dirección de macla (tipo D). La estructura inicial (no relajada) se construye a partir de una celda bicristalina, en la cual los monocristales guardan la relación de orientación indicada, y presenta simetría correspondiente a una macla R o una D. A partir de estas configuraciones, y mediante EM, hallamos estructuras relajadas correspondientes a mínimos locales de la energía.

Dicha técnica consiste en un proceso numérico de minimización de la energía a expensas tanto de los desplazamientos atómicos individuales como de los desplazamientos rígidos relativos entre ambos bloques monocristalinos. La celda elemental de simulación es un paralelepípedo, esquematizado en la Figura 1, cuyas dimensiones en el plano del borde de grano corresponden a las mínimas

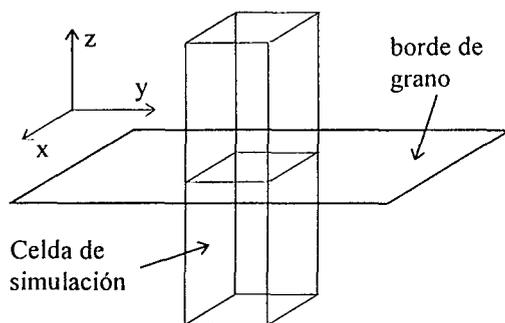


Figura 1: Celda de simulación

distancias de periodicidad. Las simulaciones se hacen bajo condiciones periódicas de contorno en el plano del borde de grano, mientras que en la dirección perpendicular los átomos conservan sus posiciones de red perfecta a partir de 10 planos de distancia desde el borde.

La energía a minimizar se describe mediante potenciales de interacción de muchos cuerpos del tipo EAM⁴⁻⁵. Estos potenciales, al considerar la "densidad electrónica local" explícitamente, son más adecuados que los clásicos potenciales de pares para tratar situaciones en las que hay importantes cambios de volumen. Utilizamos dos potenciales para Ti^{6,7} (Ti1 y Ti2) y uno para Zr⁸ (Zr1), ajustados de modo de reproducir razonablemente la relación de parámetros de red c/a , las energías

de cohesión E_c y de formación de vacancias E^F , y el comportamiento elástico del material.

Dentro de este esquema de cálculo hallamos varias configuraciones de bordes de grano correspondientes a mínimos locales. En la Tabla 1 indicamos para el potencial Ti2 los desplazamientos rígidos relativos entre ambos bloques que dan origen a cada configuración y la energía interfacial

$$E_s = \frac{1}{A} \sum_i (E_i + E_c)$$

donde A es el área de borde de grano considerada y E_i la contribución del átomo i a la energía total.

Tabla 1 : Desplazamientos según texto predichos por Ti2 (x : dirección de macla, y : coincidente con $[1\bar{1}00]$), energías en mJ/m^2 .

	Δx [a]	Δy [a]	Δz [a]	Energía [mJ/m^2]
R_0	1.291	0.9804	-0.04529	624.54
R_1	0.00006	-0.00001	0.1022	1029.69
D_0	0.1531	0.02304	-0.02085	150.23
D_1	1.002	1.519	-0.02085	150.23
D_2	1.443	0.7593	-0.03655	621.87
D_3	0.5774	2.428	-0.03655	621.87

Ti1 y Zr1 predicen también la configuración D_0 como la de menor energía con valores de 97.21 y 102.25 en mJ/m^2 respectivamente. Las estructuras R_0 y D_0 de Tabla 1 coinciden cualitativamente con las obtenidas por otros autores^{9,10} usando otros potenciales.

Vacancia en equilibrio en el borde de grano

Para estudiar la interacción de vacancias con el borde de grano utilizamos una supercelda de simulación, de geometría esférica, con un total de 4000 átomos libres de moverse y condiciones rígidas de contorno. Como consecuencia de las simetrías del borde D_0 , todos los sitios atómicos sobre un mismo plano ($11\bar{2}1$) son equivalentes, por lo tanto basta con simular una vacancia en cada plano de un solo monocristal para comprender todos los casos posibles. La energía de formación E^F de la vacancia resulta de la diferencia entre la energía relajada del sistema vacancia-borde de grano y

la correspondiente al borde de grano para igual número de átomos. Los valores obtenidos para los tres potenciales Ti1, Ti2 y Zr1 se muestran en la Figura 2 en función del índice de capa n ($n=0$ indica el plano de macla). Los valores para Ti2 son prácticamente coincidentes con los de Ti1. El gráfico muestra el decrecimiento de E^F con la proximidad al plano del borde de grano; a partir del quinto plano los valores son los típicos del volumen.

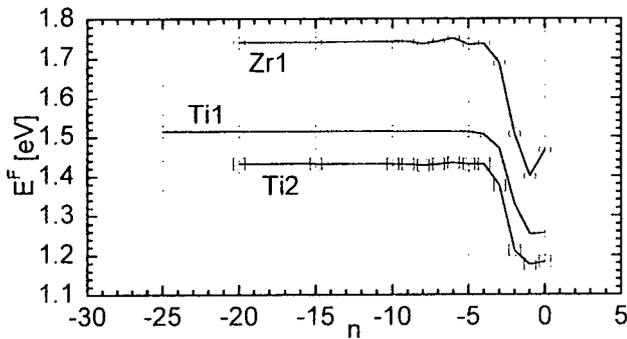


Figura 2: Energía de formación de la vacancia para los tres potenciales utilizados

En la Figura 3 mostramos la variación del volumen de relajación del sistema vacancia-borde de grano. Dicho volumen, obtenido a partir del cálculo del tensor dipolar¹¹ y expresado en unidades del volumen atómico Ω_0 , aumenta con la proximidad al borde.

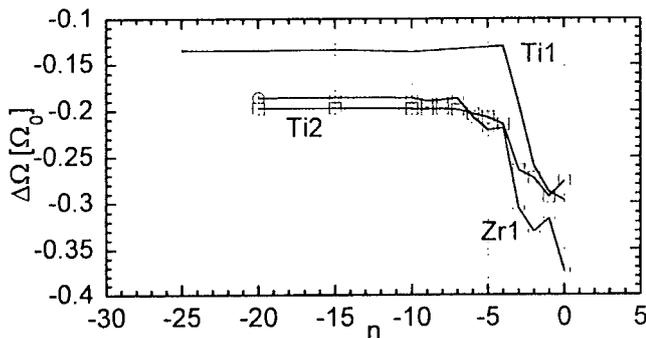


Figura 3: Volumen de relajación de la vacancia

Finalmente, la entropía vibracional de formación de la vacancia se calcula en la aproximación de osciladores independientes¹²:

$$S^F = k \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{3N} \omega_i^0}{\prod_{i=1}^{3N} \omega_i} \right)$$

donde ω_i^0 son las frecuencias atómicas del borde de grano, ω_i las frecuencias del sistema vacancia-borde de grano y el cálculo se extiende a todos los átomos, tanto de la supercelda como del contorno rígido, cuyas frecuencias son afectadas por la vacancia. La Figura 4 muestra el incremento de la entropía calculada a volumen constante con la proximidad al borde de grano.

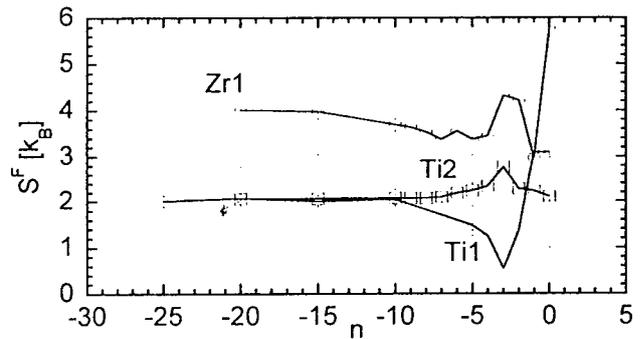


Figura 4: Entropía de formación de la vacancia

Migración de la vacancia en el borde de grano

Si bien en el volumen de la estructura hcp sólo existen dos saltos diferentes a primeros vecinos, basal y axial, en el entorno del borde de grano hay una gran cantidad de saltos posibles debido a la pérdida de simetrías propias del volumen. En la Figura 5 se muestra la configuración atómica del borde de grano proyectada en la dirección $[1\bar{1}00]$ y se indican los saltos más probables para el caso del potencial Zr1 listados por energía en la Tabla 2. Se observan valores inferiores hasta de un orden de magnitud con respecto a los de volumen.

CONCLUSIONES

La Tabla 1 muestra que una misma estructura puede obtenerse para distintos desplazamientos Δx y Δy dentro de la celda periódica (estructuras D_0 y D_1 , D_2 y D_3). Además, la estructura de menor energía surge de una macla tipo D (con simetría de rotación en η_1).

Respecto de las propiedades de la vacancia en borde de grano, se observa que la energía de formación E^F disminuye casi un 20%

y el volumen de relajación $\Delta\Omega$ aumenta entre un 50 y un 100%, en valor absoluto, frente a los valores correspondientes al volumen. El comportamiento de la entropía vibracional S^v varía según el potencial y la distancia entre la vacancia y el borde de grano.

En cuanto a la migración de la vacancia, la ruptura de simetría traslacional en el borde de grano determina una gran variedad de geometrías de salto que deben considerarse. Los bajos valores de energías de formación y migración calculados, conducen a una energía de activación para la difusión considerablemente menor que la predicha en volumen, consistente con la evidencia experimental¹³.

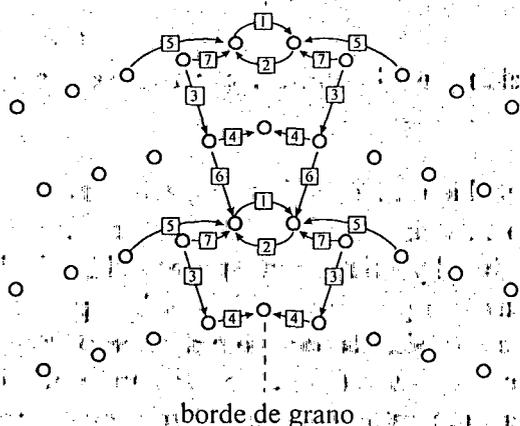


Figura 5: Saltos más probables de la vacancia para el potencial Zr1

Tabla 2: Primeras 7 energías de migración de vacancia halladas (en eV). Las dos últimas filas muestran los valores de migración en volumen.

Salto	Ti1	Ti2	Zr1
1	0.04438	0.35488	0.15030
2	0.04438	0.35488	0.15030
3	0.05632	0.38215	0.19361
4	0.12925	0.39771	0.22001
5	0.13006	0.41044	0.22609
6	0.14801	0.41602	0.22615
7	0.15219	0.42499	0.25781
basal	0.51	0.71	0.57
axial	0.48	0.72	0.59

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido parcialmente financiado por el Programa de Modernización Tecnológica de la ANPCyT, Proyecto PICT 0362.

Referencias

1. Kaur, I y Gust, W. in "Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion", Ziegler Press, Stuttgart (1988).
2. Yoo, M.H., Metall. Trans. A, 12, 49 (1981).
3. Christian, J.W. in "The Theory of Transformation of Metals and Alloys", Pergamon Press, Oxford (1965)
4. Daw, M.S. y Baskes, M.I., Phys. Rev. B29, 6443 (1984)
5. Finnis, M.W. y Sinclair, J.E., Philos. Mag. A50, 45 (1985)
6. Fernández, J.R., Monti, A.M. y Pasianot, R.C., J. Nucl. Mater. 229, 1 (1995).
7. Ackland, G.J, Philos. Mag. A66, 917 (1992)
8. Pasianot, R.C. y Monti, A.M., Anales SAM, 41 (1996).
9. Serra, A. y Bacon, D., Philos. Mag. A54, 793 (1986).
10. Farkas, D., Metall. and Mater. Trans. A25, 1337 (1994).
11. Schober, H.R. e Ingle, K.W., J. Phys. F: Metal Phys. 10, 575 (1980).
12. Hatcher, R.D., Zeller, R. y Dederichs, P.H., Phys. Rev. B19, 5083 (1979).
13. Herzig, C., Willecke, R., Vieregge, K., Phil. Mag. A63, 949 (1991).